PRACTICAL
SCANNING
ELECTRON MICROSCOPY

ELECTRON AND ION MICROPROBE ANALYSIS

Edited by

Joseph I. Goldstein
Metallurgy and Materials Science Department
Lehigh University
Bethlehem, Pennsylvania

and

Harvey Yakowitz
U. S. Department of Commerce
National Bureau of Standards
Washington, D. C.

Foreword by T. E. Everhart

PLENUM PRESS • NEW YORK AND LONDON
1975

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Под редакцией
Дж. ГОУЛДСТЕЙНА и Х. ЯКОВИЦА

Перевод с английского
под редакцией
В. И. ПЕТРОВА

Издательство «Мир»
Москва 1978

Created by Universal Document Converter

УДК 621.385.833

В книге подробно изложены различные аспекты растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Рассмотрены электронная оптика приборов, взаимодействие электронов с твердым телом, формирование изображения и контраст, проблема разрешения, рентгеновские спектры и количественный микроанализ, методы приготовления образцов, а также ряд более специальных вопросов — рентгеновский микроанализ легких элементов и тонких пленок, использование мини-ЭВМ, сопряженных с микроанализатором, исследование биологических объектов и ионно-ионный микроанализ.

Книга представляет интерес для материаловедов, химиков, биологов, физиков. Она может служить справочным руководством для специалистов по электронной микроскопии.

Редакция литературы по новой технике

180400 0000
П $\frac{20506^{*}\text{-}162}{041(01)\text{-}78}$ 162-78

© 1975 Plenum Press, New York
© Перевод на русский язык, дополнение, «Мир», 1978

*) Книга имеет второй книготорговый индекс 30310.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Анализ объектов на микронном и субмикронном уровнях в последнее время стал проводиться в самых различных областях научных и технических исследований. Еще 20 лет назад едва ли не единственными распространенными приборами, позволявшими «заглянуть» в микромир, были обычный оптический микроскоп и просвечивающий электронный микроскоп. К электронно-зондовым системам интерес резко возрос за последнее десятилетие, и сейчас растровый электронный микроскоп стал настолько популярным, что редкая лаборатория может обойтись без него в своей работе.

Чем же вызван такой интерес к растровому микроскопу?

Во-первых, электронно-зондовая система и поточечный принцип формирования изображения оказались несравненно более гибкими, чем традиционная оптическая система обычного просвечивающего электронного микроскопа. Отсутствие отображающей оптики за объектом и наличие детекторов разнообразных сигналов позволяют извлечь богатейшую информацию об объекте. Прежде всего это расширило аналитические возможности, а именно возможности проведения рентгеноспектрального и катодолюминесцентного микроанализов, электронной спектрометрии и т. п. Теперь уже и обычные просвечивающие электронные микроскопы для расширения аналитических возможностей снабжаются специальными приставками для работы в растровом режиме.

Во-вторых, в наиболее широко используемом режиме вторичной электронной эмиссии в растровом микроскопе реализуется очень большая глубина фокуса — на 2—3 порядка выше, чем у оптического микроскопа. В сочетании с хорошей наглядностью изображения во вторичных электронах эта уникальная особенность растрового микроскопа сделала его незаменимым при исследовании массивных объектов с ярко выраженным рельефом поверхности.

В-третьих, растровый микроскоп позволяет наблюдать контраст магнитных и электрических микрополей. Изучение распределения потенциалов и измерение локальных потенциалов очень важно при исследовании объектов полупроводниковой микроэлектроники. В растровом микроскопе его можно проводить в статическом режиме, а в сочетании со стробоскопическим методом — и в динамическом.

Created by Universal Document Converter

В-четвертых, упростилась подготовка объектов для исследования.

Несмотря на широкое применение растровых микроскопов в лабораториях, имеющаяся литература по электронно-зондовым системам является далеко не полной. Дело в том, что многообразие режимов работы растрового микроскопа и обилие получаемой при его использовании информации требуют весьма большого объема для полного освещения материала. Ведь необходимо сказать о физических явлениях, происходящих при взаимодействии электронов зонда с объектом, о принципах растровой электронной микроскопии и теории формирования контраста изображения, об электронной оптике зондовых систем, о детекторных системах, о методах обработки сигналов и изображений и о возможностях растровой электронной микроскопии при исследовании объектов разных классов. Исследователь, применяющий растровый микроскоп, должен быть знаком со всем этим кругом вопросов, чтобы правильно оценить его возможности перед проведением эксперимента, а при разработке новых методов, расширяющих возможности прибора, он должен знать все эти вопросы досконально.

В предлагаемом переводе книги известных американских специалистов по растровой электронной микроскопии и рентгеновскому микроанализу читатель найдет огромное количество сведений, необходимых для правильного понимания работы и оценки возможностей растрового микроскопа и рентгеновского микроанализатора. Лицам, работающим с этими приборами, она послужит полезным справочным руководством, а студентам и тем, кто впервые знакомится с приборами,— хорошим учебным пособием.

Книга написана с большим методическим мастерством; немалую роль в этом, бесспорно, сыграло то, что ряд авторов наряду с научной деятельностью имеют опыт преподавательской работы.

С согласия редакторов американского издания русское издание дополнено списком литературы, содержащим работы ведущих лабораторий СССР, занимающихся растровой электронной микроскопией и рентгеновским микроанализом, в частности лаборатории проф. Г. В. Спивака в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, в которой был разработан ряд новых оригинальных методик, лабораторий проф. В. Н. Верцнера и покойного проф. Ю. М. Кущнира, где были разработаны модели отечественных растровых электронных микроскопов, и лаборатории проф. И. Б. Боровского. Кроме того, включены работы по вопросам, которые не нашли достаточно полного освещения в книге, а также те работы, которые появились после выхода книги в США.

Перевод выполнен В. Н. Соколовым (гл. I, II и VI), Р. С. Гвоздовер (предисловия, гл. IV и V) и С. Г. Конниковым и М. Х. Шейнеманом (гл. III, VII—XIV).

В. И. Петров

ПРЕДИСЛОВИЕ

Весной 1963 г. одним из известных исследовательских институтов было рассмотрено состояние рынка сбыта, чтобы выяснить, сколько растровых электронных микроскопов (РЭМ) могло бы быть продано в США. Из проведенного анализа следовало, что в первый год поступления в продажу коммерческого РЭМ могло быть продано от 3 до 5 приборов, а 10 приборов уже насытили бы рынок сбыта. Однако, когда в 1964 г. поступил в продажу прибор «Стереоскан» фирмы Cambridge Instruments, только в США за последующее десятилетие было продано свыше 1200 растровых электронных микроскопов при стоимости каждого по скромным оценкам от 50 до 100 тыс. долл. Почему же произошла такая ошибка при оценке состояния рынка сбыта? Возможно, по той причине, что исследователи запрашивали мнение не тех, кого следовало, а именно электронных микроскопистов, работавших на лучших для того времени просвечивающих электронных микроскопах с разрешением 5—10 Å. Эти специалисты не видели перспектив применения микроскопа, позволяющего наблюдать поверхности с разрешением всего лишь 200 Å.

С тех пор, однако, многие специалисты осознали, что информационное содержание изображения может оказаться более важным, чем разрешение само по себе. Большая глубина фокусировки, присущая РЭМ, и простота интерпретации изображений образцов, для наблюдения которых часто почти или совсем не требуется препарирование, позволяют получить важную информацию об объектах с явно выраженной топографией в диапазоне увеличений от 50 до 10 000×. Этот диапазон в значительной мере перекрывается с диапазоном увеличений светового микроскопа на нижней границе и просвечивающего электронного микроскопа на верхней границе.

РЭМ появился как раз в то время, когда предпринимались попытки изготовления интегральных схем с элементами микронных размеров и с допусками в доли микрона. Одна область применения вызывала эксперименты в других областях, пока вдруг не было осознано, как много времени и усилий может быть сэкономлено при наблюдении с помощью РЭМ объектов, которые ранее были вне досягаемости световой микроскопии и не подходили для наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе. Хотя эти объекты приходилось «рассматривать» в вакууме, они были

Created by Universal Document Converter

видимы с беспрецедентной для световой микроскопии глубиной фокуса и резкостью, и изображения, получаемые в РЭМ, несли значительную информацию. Поскольку наблюдаемые объекты не требовали препарирования, на изображениях отсутствовали вносимые препарированием артефакты. Позднее биологи разработали различные методы фиксации биологических объектов и изготовления реплик с их поверхности, так что и они стали «видимыми» в РЭМ. Новые морфологические детали, «увиденные» таким способом, при сопоставлении их с результатами исследований в световом и просвечивающем электронном микроскопах позволяют глубже заглянуть в биологический мир.

В определенном смысле РЭМ теперь уже достиг зрелости. Многие специалисты используют его в качестве хорошо изученного инструмента для решения своих проблем, другие заняты исследованиями в физике, химии и биологии, необходимыми для правильной интерпретации изображений в РЭМ. Необходимость количественного понимания процесса формирования сигнала в РЭМ особенно важна для специализированного РЭМ — рентгеновского микроанализатора, в котором в качестве сигнала используется рентгеновское излучение. Значение этого более старого по сравнению с РЭМ прибора для материаловедов трудно переоценить, так как он позволяет определить, какие химические элементы присутствуют в поверхностном слое твердого тела толщиной ~ 1 мкм. Поскольку большинство современных электронно-зондовых приборов для микроанализа имеют сканирование и позволяют получать изображение, а во многих из них в дополнение к рентгеновскому изображению можно получать изображение с помощью вторичной электронной эмиссии, я отношу их к системам РЭМ, использующим рентгеновское излучение в качестве информационного сигнала.

Многие научные работники и инженеры хотят научиться как можно разумнее использовать РЭМ. Это означает, что им необходимо разобраться в основных принципах работы прибора, включая процесс формирования изображения. Краткие курсы лекций, наподобие того, который послужил основой для написания этой книги, оказали ценную помощь научным работникам. Настоящая книга предоставляет информацию, доступную слушателю краткого курса лекций, в распоряжение любого исследователя, который имеет возможность использовать микроскоп или микроанализатор. Опыт работы на приборе поможет закрепить и лучше усвоить почерпнутый из книги материал. Я был бы счастлив, если бы имел в своем распоряжении такую книгу, когда впервые начал работать в области РЭМ около двадцати лет назад. Книга помогла бы мне сэкономить много часов, затраченных на изучение предмета и выяснение затруднительных вопросов, подобно тому как РЭМ сам по себе сэкономил много времени и труда бесчисленным

исследователям, позволив им по-новому «взглянуть» на вещи и глубже проникнуть в сущность явлений. Не все читатели сочтут нужным изучить все вопросы, рассматриваемые в книге, но благодаря широте охваченных в ней вопросов почти каждый читатель что-нибудь почерпнет из нее. На этом я и заканчиваю предисловие, чтобы дольше не отвлекать пытливого читателя от основного содержания книги. Приятного чтения.

Т. Е. Эверхарт

Беркли шт. Калифорния

Created by Universal Document Converter

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ АМЕРИКАНСКОГО ИЗДАНИЯ

На современном этапе стремительного развития техники ученым и инженерам часто необходимо наблюдать и правильно объяснять явления, происходящие на микронном и субмикронном уровнях. Приборами, которые на таком уровне позволяют охарактеризовать гетерогенные материалы и поверхности, являются два сравнительно новых и эффективных инструмента — растровый электронный микроскоп (РЭМ) и рентгеновский микроанализатор (РМА). К основным типам получаемой с их помощью информации относятся как качественная, так и количественная информация о составе объекта и информация о топографии поверхности, которая содержится в электронно-оптических изображениях со сравнительно высоким разрешением.

РЭМ и РМА в действительности являются одним и тем же прибором и могут рассматриваться как единое целое. За последние несколько лет значительно возросло использование РЭМ — РМА и увеличился спрос на эти сложные приборы (стоимость каждого от 20 до 150 тыс. долл.). Число научных публикаций по теории и практическим применениям этих двух приборов также возрастало, быть может, еще более быстрыми темпами. В печати появились прекрасные обзорные статьи по различным аспектам РЭМ — РМА. Тем не менее исследователи, пользующиеся этими приборами, часто приходят в замешательство от обилия литературных ссылок по различным интересующим их вопросам. Новичок же находится в еще более невыгодном положении.

Ясно, что с расширением использования РЭМ — РМА возникает потребность в изложении материала в форме учебника. Настоящая книга была написана с таким расчетом, чтобы дать в руки читателя пособие для непосредственного изучения принципов растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Мы сделали попытку расположить материал по единому принципу и изложить его в форме учебника. В основе такого изложения лежит опыт преподавания на летних курсах ускоренного обучения методам РЭМ и РМА в Лихайском университете в 1971, 1972 и 1974 гг., а также чтения различных циклов лекций на национальных конгрессах американского общества микрозондового анализа и симпозиумах по растровой электронной микроскопии, устраиваемых IITRI. Проф. Гоулдстейн использовал также значительную часть этих материалов в своих лекциях по электронной металлографии для студентов последнего курса, которые он читал в Лихайском университете в течение последних пяти лет. Поскольку нет человека, который являлся бы специалистом по всем аспектам анализа в РЭМ — РМА, для написания книги привлечен коллектив авторов. Опыт Лихайского летнего курса ускоренного обучения позволил нам соединить главы в единое целое.

Книга составлена следующим образом. Главы I—V и VII сообщают основную информацию, необходимую для понимания теории и практики растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Для их чтения не требуются ни предварительный опыт работы, ни специальная подготовка: предполагается, что читатель имеет уровень знаний в объеме первых двух лет высшего технического учебного заведения. В гл. VI и XI обсуждаются методы препарирования объектов и приводятся примеры их применения, иллюстрирующие возможности прибора в различных областях. В гл. IX и X подробно обсуждаются методы количественного рентгеноспектрального анализа и способы их практического использования. Некоторые специальные вопросы, такие, как анализ тонких пленок, статистика рентгеновского излучения, определение размера области генерации рентгеновского излучения и анализ легких элементов, изложены в гл. VIII и XII. Поскольку для биологических объектов весьма критичными являются методы препарирования, то применение РЭМ — РМА для их исследования рассмотрено отдельно в гл. XIII. Наконец, в гл. XIV обсуждается использование вторичного ионно-ионного микроанализа по массам. Мы надеемся, что книга окажется полезным пособием для применения приборов типа РЭМ — РМА. Она также может быть использована как учебное пособие слушателями краткого курса лекций или университетского курса для студентов и аспирантов. Техникам, инженерам и исследователям эта книга окажет помощь в ознакомлении с данной областью, а специалистам в области РЭМ — РМА она будет полезна в качестве справочника.

Редакторы благодарят М. Чиккарелли и Р. Болона за участие в написании гл. XII и XIII. Улучшению качества книги весьма способствовали дискуссии со студентами — слушателями курсов ускоренного обучения методам РЭМ — РМА в Лихае, и в частности со студентами Лихайского университета, использующими наши собственные приборы РЭМ — РМА. Один из редакторов (Дж. Гоулдстейн) благодарит NASA (контракты № NGR 39-007-056 и NGR 39-007-043) и NSF (контракт № GA 15349) за поддержку в исследовательской работе, что стимулировало его собственные исследования по использованию методов РЭМ — РМА. Кроме того, мы высоко ценим вдохновляющую поддержку д-ра Г. Конрада, декана факультета металлургии и материаловедения Ли-

Created by Universal Document Converter

хайского университета, способствовавшего написанию этой книги. Особой благодарности заслуживают Барбара Хайос, Луиза Валкенбург из Лихайского университета, Барбара Гоулдстейн, Барбара Ньюбари и Голди Яковиц, без чьих услуг эта книга не могла бы быть завершена. Мы также глубоко признательны Национальному бюро стандартов США за широкую поддержку.

Дж. Гоулдстейн
Х. Яковиц

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы хотели бы выразить нашу признательность следующим лицам: К. Ф. Дж. Хейприку, С. Е. Фиори, Р. Л. Майклбасту, С. Д. Расберри, А. У. Рафф, мл., Д. Б. Беллярду, А. А. Бойеру, Д. Л. Маску, К. Лорски, Р. А. Хермуту, В. Дж. Кири, К. О. Линди, Б. В. Кристу и Р. Боузну из Национального бюро стандартов США (National Bureau of Standards); Дж. Аррольду, У. С. Никсону, Л. Р. Петерсу и Г. Р. Пловсу из Кембриджского университета (Cambridge University); Д. Дэвидсону из Юго-Западного исследовательского института (Southwest Research Institute); Н. С. Ию из Корпорации ИТЕК (ETEC Corporation); Д. С. Джою, Р. Букеру, Д. У. Таполи и А. М. Б. Шоу из Оксфордского университета (Oxford University); профессору Б. З. Вейсу из фирмы «Технион» в Хайфе (Technion, Haifa); Дж. П. Баллантайну из лаборатории фирмы «Белл телефон» (Bell Laboratories); С. А. Эвансу из Иллинойсского университета (University of Illinois); Д. Бушу и Р. Хьюинсу из Лихайского университета.

Глава XIII частично основана на работе, выполненной по контракту с Комиссией по атомной энергии США в рамках проекта по атомной энергии в Рочестерском университете и приведенной в отчете №UR-3490-561, и частично на работе, финансировавшейся Службой национального здравоохранения США, контракты 1RO 1AM 14272 и 1RO 1AM 17074.

Created by Universal Document Converter

I

ВВЕДЕНИЕ

Дж. Гоулдстейн, Х. Яковиц, Д. Ньюбери

В век быстро развивающейся техники исследователю все чаще приходится наблюдать и требуется правильно объяснять явления, происходящие на микронном и субмикронном уровнях. Рентгеновский микроанализатор и растровый электронный микроскоп — приборы с большими возможностями, которые позволяют на таком высоком уровне характеризовать неоднородные материалы и поверхности. В обоих приборах исследуемая поверхность облучается тонко сфокусированным электронным пучком, который может либо покоиться, либо развертываться в растр по поверхности образца. В результате взаимодействия сфокусированного электронного пучка с поверхностью образца возникают вторичные электроны, отраженные электроны, характеристическое рентгеновское излучение, оже-электроны и фотоны различных энергий. Они рождаются в определенных объемах — областях генерации внутри образца — и используются для измерения многих его характеристик (состава, топографии поверхности, кристаллографической ориентации и т. д.).

В рентгеновском микроанализаторе (РМА), который часто называют электронным зондом, в первую очередь интерес представляет характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое в результате электронной бомбардировки образца. Анализ характеристического рентгеновского излучения, испускаемого из области, в которую попадает пучок электронов, дает как качественную, так и количественную информацию о составе объекта. В растровом электронном микроскопе (РЭМ) основной интерес представляет изменение вторичной электронной эмиссии, которое обусловлено разницей в топографии поверхности при развертке электронного пучка в растр по поверхности образца. Выход вторичных электронов ограничен областью вблизи площадки, на которую попадает пучок, и это позволяет получать изображения с относительно высоким разрешением. Впечатление трехмерности изображения происходит за счет большой глубины фокуса растрового электронного микроскопа. Другие режимы работы, которые возможны в этих двух приборах и которые во многих случаях оказываются весьма полезными, будут темой последующих глав.

Created by Universal Document Converter

Исторически сложилось так, что растровый электронный микроскоп и рентгеновский микроанализатор разрабатывались как два разных прибора. Однако даже при первом рассмотрении видно, что эти приборы весьма похожи и отличаются в основном различным их использованием. В настоящей главе обсуждаются развитие каждого из этих приборов и общие черты современных выпускаемых моделей.

1. Развитие растрового электронного микроскопа

Растровый электронный микроскоп является одним из наиболее универсальных приборов для исследования и анализа микроструктурных характеристик твердых тел. Основной причиной широкого использования растрового электронного микроскопа является высокое разрешение при исследовании массивных объектов, достигающее в серийных приборах 10 нм (100 Å). На лучших лабораторных приборах реализовано разрешение 2,5 нм (25 Å) [1]. На рис. 1 приводится микрофотография, демонстрирующая высокое разрешение. Она была получена на серийном растровом электронном микроскопе при обычных условиях работы.

Другой важной чертой получаемых с помощью растрового электронного микроскопа изображений является их объемность, обусловленная большой глубиной фокуса прибора. На рис. 2а показано изображение скелета небольшого морского животного (радиолярии), полученное на оптическом микроскопе, а на рис. 2б — изображение этого же объекта, полученное с помощью растрового электронного микроскопа. Большая глубина фокуса этого микроскопа дает возможность получить более полную информацию об образце. Действительно, из анализа литературы видно, что именно эта особенность является самой ценной для исследователей, использующих растровый электронный микроскоп. Большинство растровых электронных микрофотографий получено при увеличениях, не превышающих 8000×, т. е. при таких увеличениях, когда возможности растрового электронного микроскопа в смысле высокого разрешения не проявляются. Растровый электронный микроскоп позволяет также исследовать объекты при очень малых увеличениях, что особенно важно в криминалистике и ряде других областей. В качестве примера микрофотографии с малым увеличением на рис. 3 приводится снимок хорошо известного предмета.

Ряд источников информации в растровом электронном микроскопе, например рентгеновское излучение, оже-электроны, дают полезные данные о составе вблизи поверхности образца. Другие явления, которые могут изучаться путем взаимодействия электрона

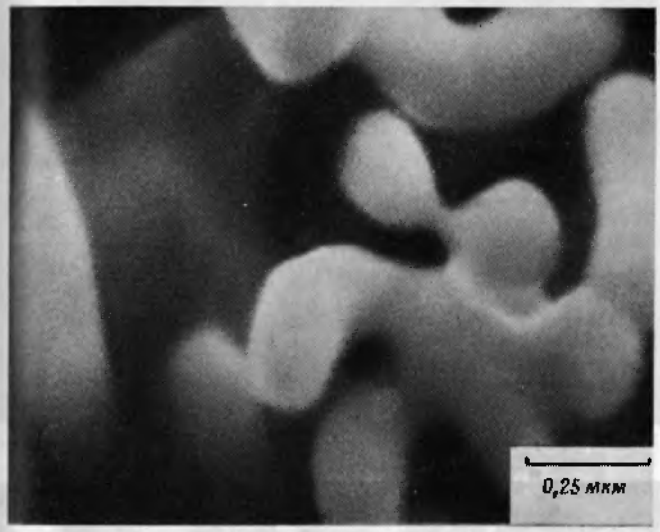


Рис. 1. Микрофотография с большим увеличением материала 100 (НБС, США), содержащего дендриты Al—W, получена на серийном растровом электронном микроскопе при обычных условиях работы.

с образцом, дают кристаллографические, магнитные и электрические характеристики объекта.

Основными частями растрового электронного микроскопа являются система линз, электронная пушка, коллектор электронов, электронно-лучевые трубки (ЭЛТ) для наблюдения и съемки и связанная с ними система электроники (рис. 8). Первая удачная промышленная установка, которая включала все эти части, появилась в 1965 г.— прибор марки I фирмы Cambridge Scientific Instruments. Принимая во внимание современную популярность растровой электронной микроскопии, кажется невероятным такой быстрый прогресс — прошло всего лишь 23 года после того, как были опубликованы основы современной растровой электронной микроскопии [2]. Цель этого краткого исторического обзора заключалась в том, чтобы отметить первых исследователей, занимавшихся растровой электронной микроскопией, и проследить процесс развития прибора.

Created by Universal Document Converter

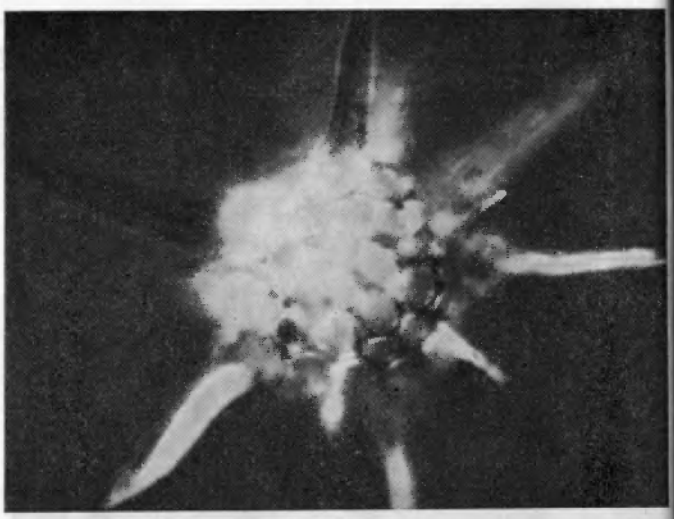


Рис. 2а. Микрофотография радиолярии, полученная в оптическом микроскопе.

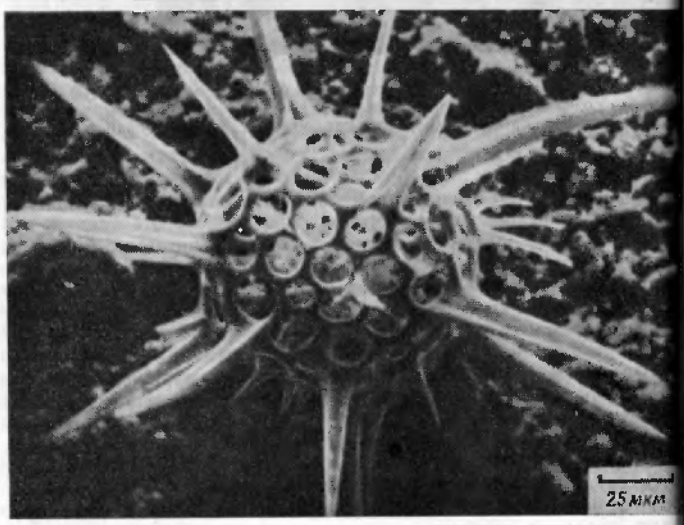


Рис. 2б. Микрофотография той же радиолярии, что и на рис. 2а, но полученная с помощью растрового электронного микроскопа. Изображение отличается большой глубиной фокуса и высоким разрешением.

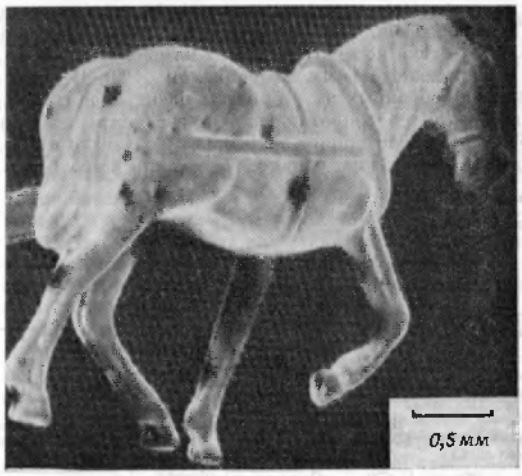


Рис. 3. Фотография игрушечной лошади с очень малым увеличением, иллюстрирующая глубину резкости и детали на поверхности лошади.

Первыми работами, в которых описывалось использование сканирования в электронной микроскопии, по-видимому, можно считать работы [3, 4]. Фактически к просвечивающему электронному микроскопу (ПЭМ) были добавлены отклоняющие катушки и, таким образом, положено начало первому просвечивающему растровому электронному микроскопу (ПРЭМ). В этих работах были детально обсуждены, даже с точки зрения современного подхода, как теоретические основы, так и практические аспекты ПРЭМ. Первой микрофотографией, полученной в просвечивающем растровом электронном микроскопе, была фотография кристалла ZnO. Рабочее ускоряющее напряжение было 23 кВ. Увеличение в приборе было 8000×, а разрешение находилось в пределах между 500 и 1000 Å. Фотография, которая содержала 400 × 400 линий сканирования, была получена в течение 20 мин [3], при этом фотопленка сканировалась синхронно с электронным пучком. Прибор имел две электростатические конденсорные линзы, между которыми были размещены отклоняющие катушки. В приборе имелась электронно-лучевая трубка, но она не использовалась для фотографирования изображения [4].

Первый РЭМ, использовавшийся для исследования толстых образцов, описан Зворыкиным и др. в 1942 г. [2]. Авторы этой

Created by Universal Document Converter

работы выявили, что вторичная электронная эмиссия несет информацию о топографии, и в соответствии с этим сконструировали прибор, блок-схема которого показана на рис. 4. Коллектор находился под положительным потенциалом +50 В относительно образца. Ток собранных им вторичных электронов создавал падение напряжения на сопротивлении, и это напряжение, проходя через обычное телевизионное устройство, создавало изображение. Достигнутое разрешение, однако, составляло всего 1 мкм. Такой

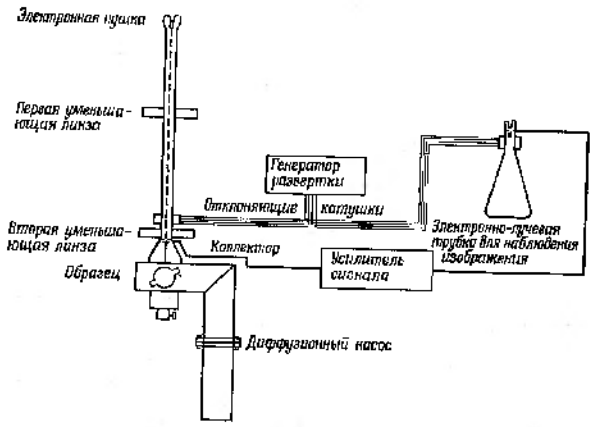


Рис. 4. Блок-схема РЭМ, разработанного в 1942 г [2].

результат был расценен как явно неудовлетворительный, поскольку предполагалось получить разрешение лучше, чем у оптического микроскопа (2000 Å).

В связи с этим Зворыкин и др. решили создать более совершенный прибор путем уменьшения размера пятна и улучшения отношения сигнала к шуму. Они учли все возможные вклады в соотношении между аберрациями линз, яркостью пушки и размером пятна и получили правильное выражение для минимального размера пятна как функции тока пучка [2]. Далее они пытались повысить яркость пушки за счет использования источника с автоэмиссией. Однако нестабильность работы таких источников с холодным катодом заставила их вернуться к термоэлектронному источнику. Тем не менее уже в 1942 г. острие с автоэмиссией использовалось для создания изображений с большим увеличением и высо-

ким разрешением [2]. Следующим шагом явилось использование электронного умножителя в качестве предусилителя тока вторичных электронов с образца. В варианте Зворыкина и др. вторичные электроны бомбардировали флуоресцирующий экран спереди электронного умножителя. Результирующий фототок соответствующим образом усиливался и использовался для формирования изображения, которое наблюдалось на экране электронно-лучевой трубки. Путем специального подбора получали совпадение областей максимальной чувствительности фосфорного сцинтиллятора и фотокатода умножителя. В результате были получены микрофотографии вполне хорошего качества, но с большим уровнем шума (по современным стандартам). Окончательный вариант прибора включал три электростатические линзы и отклоняющие катушки, размещенные между второй и третьей линзами. Электронная пушка размещалась внизу, таким образом, камера образцов находилась на достаточно удобной для оператора высоте. С этим первым модернизированным растровым электронным микроскопом было продемонстрировано разрешение по крайней мере 400 Å [2]. Вторая мировая война приостановила эти исследования. Зворыкин и др. не смогли окончательно доработать свой прибор. Фактически группа распалась и работа над этой проблемой в США была прекращена до 1960 г. В 1948 г. в Кембриджском университете К. Оутли заинтересовался конструированием электронных микроскопов. Вместе с Мак-Маллэном он создал в Кембридже первый РЭМ. Разрешение этого прибора к 1952 г. достигло 500 Å [5]. За Мак-Маллэном последовал Смит, который обнаружил, что качество микрофотографии может быть улучшено за счет обработки сигналов. С этой целью он ввел нелинейное усиление сигнала (γ-обработка). Электростатические линзы он заменил на электромагнитные и улучшил систему сканирования за счет введения двойного отклонения. Смит [6] первым ввел стигматор в РЭМ.

Следующим шагом вперед было усовершенствование детектора, описанного Зворыкиным и др. Эверхарт и Торнли [7] непосредственно соединили световодом сцинтиллятор с торцом фотоумножителя. Это усовершенствование привело к повышению сигнала и улучшению отношения сигнал/шум, что в свою очередь дало возможность лучше исследовать механизмы формирования слабого контраста. Оутли и Эверхарт [8] смогли впервые наблюдать так называемый вольтовый контраст.

Под руководством Никсона Пиз создал систему с тремя магнитными линзами, пушкой в нижней части прибора и детекторной системой Эверхарта — Торнли, известную как РЭМ V. Этот прибор был прототипом прибора марки I фирмы Cambridge Scientific Instruments и во многом был подобен прибору 1942 г. Естественно, что РЭМ V включал все вышеуказанные усовершенствования, которые были введены после 1952 г. [9, 10].

Created by Universal Document Converter

Промышленный прибор [1]) был сконструирован Стьюартом с сотрудниками в Cambridge Scientific Instrument Co. В последующем десятилетии свыше 1000 растровых электронных микроскопов были проданы рядом фирм-производителей США, Великобритании, Франции, Голландии, Японии и ФРГ, которые активно занимаются разработкой новых модернизированных приборов. Однако даже сейчас РЭМ в своей основе немного отличается от описанного в 1942 г.

Начиная с 1965 г. в конструкцию растрового электронного микроскопа было введено много новшеств. Одним из них был разработанный Броэрсом [1] источник электронов с катодом из гексаборида лантана — LaB_6. Электронная пушка с таким катодом обладает высокой яркостью, в результате чего стало возможным сконцентрировать больший электронный ток в меньшем по сечению пучке. Это может привести к эффективному улучшению разрешения (гл. 11). Источник электронов с автоэмиссионным острием, который использовался впервые в растровом электронном микроскопе в 1942 г., был доработан Крю, и его стало возможным использовать для получения изображений с высоким разрешением. Автоэмиссионная пушка превосходна для получения высоких разрешений из-за ее очень высокой яркости и чрезвычайно малых размеров источника. Вследствие этого даже при очень малых токах пучка, порядка 10^{-11} А, можно получить очень большую плотность тока, достигающую несколько тысяч ампер на квадратный сантиметр. Автоэмиссионные источники имеют два потенциальных недостатка, один из которых — быстрое ухудшение разрешения при работе с токами, превышающими несколько наноампер, и другой связан с тем, что источник не столь стабилен, как требуется. Из-за последнего для получения качественного изображения с такими источниками почти всегда необходимо работать с быстрой разверткой.

Другие усовершенствования связаны с механизмами контраста, которые нелегко реализовать в приборах других типов. Так, кристаллографический контраст, формирующийся за счет ориентации кристалла и взаимодействия его решетки с первичным пучком, был обнаружен Коутсом [12] и первоначально разработан сотрудниками Оксфордского университета [13]. Магнитный контраст в некоторых некубических материалах наблюдался одновременно, но независимо Бэпбари [14] (Кембридж) и Джоем [15] (Оксфорд). Магнитный контраст в кубических материалах впервые наблюдался Филибером и Тиксье [16], а механизм контраста был объяснен позже Фазерсом и др. [17, 18].

[1]) Наиболее полным источником информации по этому раннему прибору оказалась рекламная брошюра.

Часто контраст наблюдаемых деталей настолько незначителен, что оказывается незаметным для глаза, в связи с чем становилось необходимым усиление контраста за счет обработки сигнала. Вначале обработка сигнала включала нелинейное усиление сигнала и дифференциальное усиление (подавление уровня черного), как это было сделано в растровом электронном микроскопе в Кембриджском университете. Использование при обработке производной сигнала (дифференцирования) для подчеркивания мелких деталей было введено позже [19, 20]. Большинство серийных растровых электронных микроскопов, которые выпускаются в настоящее время, обладают всеми этими возможностями обработки сигнала.

Обработка изображения может проводиться либо в аналоговой, либо в цифровой форме. Были разработаны системы для запоминания изображений; таким образом, можно наблюдать изображение и работать с ним, выключив пучок [21, 22]. Такие устройства чрезвычайно полезны, стоимость их не слишком высока, но они не могут обеспечить такую универсальную обработку, как полная обработка изображения с помощью малой ЭВМ. Уайт с сотрудниками разработал серию программ для обработки изображений с помощью малой ЭВМ, которые называются CESEMI и с помощью которых можно получать большое количество информации, такой, как размер зерен, количество присутствующих фаз и т. д. [23]. Для использования всех возможностей этих программ требуется сканирование по точкам, при котором координаты точек изображения и интенсивность сигнала в точке подаются на ЭВМ. Фактически ЭВМ находится во взаимодействии с растровым электронным микроскопом и управляет его работой [24].

Большая глубина фокуса, присущая растровому электронному микроскопу, позволяет осуществлять стереонаблюдение трехмерных объектов. Разработаны приспособления, которые используют эту особенность прибора и позволяют получить количественные характеристики топографии поверхности [25]. Описаны также устройства для прямого стереонаблюдения образцов в растровом электронном микроскопе [26].

Добавление детектора рентгеновского излучения с дисперсией по энергии к рентгеновскому микроанализатору [27] послужило сигналом к возможному сопряжению таких приставок с растровым электронным микроскопом. Сейчас большинство растровых электронных микроскопов оснащено устройствами для рентгеновского анализа. Таким образом, зачастую быстро и эффективно может быть получена информация о топографии, кристаллографии и составе исследуемого образца.

Created by Universal Document Converter

II. Развитие рентгеновского микроанализатора

Рентгеновский микроанализатор (РМА) является одним из основных инструментов для микроанализа материалов. Метод



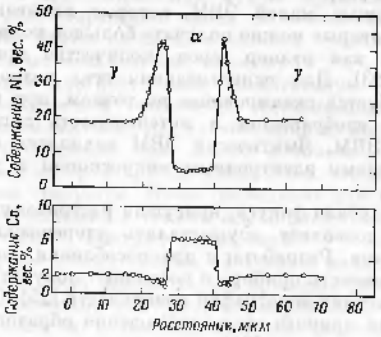


Рис. 5. Лунная частица F28,8, доставленная американским космическим кораблем «Аполлон-14», грунт 14003.

На фотографии показана микроструктура частицы. Включения α-феррита щепковидной или ромбовидной формы расположены в матрице γ-аустенита. Размер поля зрения 145×110 мкм². Сигнал рентгеновского излучения при линейном сканировании показывает распределение Ni и Co поперек наибольшей (~10 мкм) плоской частицы камасита. Линейное сканирование проводилось, как показано, перпендикулярно границе (α/γ)-фаз. Со концентрируется в α-фазе, а распределение Ni аналогично распределению, наблюдаемому в пластинках α-феррита в железных метеоритах [26].

рентгеновского микроанализа получил столь широкое распространение вследствие возможности исследовать состав образца с локальностью порядка 1 мкм по линиям характеристического рентге-

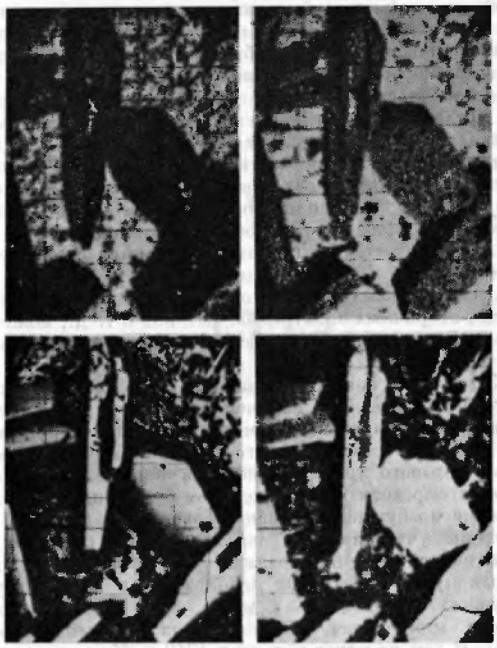


Рис. 6. Необработанная поверхность рекристаллизованного стоматологического сплава.

Вверху слева: картина распределения в $Ag L_{\alpha}$-лучах в режиме сканирования. *Вверху справа:* картина распределения в $Pt M_{\alpha}$-лучах в режиме сканирования. *Внизу слева:* изображение, полученное в режиме поглощенного тока. *Внизу справа:* картина распределения в $Sn L_{\alpha}$-лучах в режиме сканирования. Поверхность сканирования 275 × 220 мкм² [29].

новского излучения. Образец при анализе не разрушается, а точность количественного анализа может достигать 2% общего содержания исследуемого элемента. На рис. 5 приведены данные рентгеновского микроанализа элементов Ni и Co ферритной фазы (о. ц. к), которая зародилась и выросла за счет управляемого процесса диффузии в матрице аустенитной фазы (г. ц. к.) во время охлаждения металлической частицы на поверхности Луны [28]. Данные по Co и Ni были получены на серийном рентгеновском микроанализаторе при обычных условиях работы и иллюстрируют разрешение количественного рентгеновского микроанализа.

Created by Universal Document Converter

Другой важной чертой рентгеновского микроанализатора является возможность получать картины в рентгеновских лучах при сканировании поверхности образца электронным зондом. Эти картины показывают распределение химических элементов на интересующем нас участке. На рис. 6 показано распределение Ag, Hg и Sn среди различных фаз в стоматологическом сплаве [29]. Область сканирования составляет 275 × 220 мкм². Полезное увеличение прибора может достигать 2500×. Преимущество подобной формы получения данных заключается в прямом сопоставлении детальной информации о микросоставе образца с данными оптической металлографии. Эта особенность рентгеновского микроанализа, как отмечается в литературе, является наиболее ценной для исследователей. В дополнение к этому целый ряд других сигналов, используемых в рентгеновском микроанализаторе, таких, как эмиссия вторичных электронов, фотонов и т. д., может давать полезную информацию о топографии поверхности и составе малых участков образца.

В 1913 г. Мозли нашел, что частота испускаемого характеристического рентгеновского излучения является функцией атомного номера излучающего элемента [30]. Это открытие легло в основу методики рентгеновского спектрохимического анализа, с помощью которого присутствующие в образце химические элементы могли определяться посредством изучения спектра прямо или косвенно возбужденного рентгеновского излучения. Однако анализируемые участки имели довольно большие размеры (>1мм²). Идея рентгеновского микроанализатора, в котором тонко сфокусированный пучок электронов использовался для возбуждения малого участка образца (~ 1 мкм²), выбираемого с помощью оптического микроскопа, впервые была запатентована в 40-х годах [31]. И тем не менее только в 1949 г. Кастен под руководством Гинье описал и сконструировал прибор, названный рентгеновским микроанализатором или microsonde electronique [32—34]. В своей докторской диссертации Кастен показал возможность проведения на поверхности образца локального химического анализа. Одновременно с работой Кастена во Франции, но независимо от него Боровским [35] в Советском Союзе был создан рентгеновский микроанализатор.

В начале 50-х годов несколько рентгеновских микроанализаторов было сконструировано в лабораториях Европы и США [36—40]. Первый серийный РМА (Cameca, 1956 г.) базировался на конструкции, созданной Кастеном в Исследовательской лаборатории по аэронавтике [34]. На рис. 7 показана принципиальная блок-схема прибора. Его электронно-оптическая система состоит из электронной пушки и последующих уменьшающих линз, которые формируют электронный зонд на поверхности образца диаметром около 0,1—1 мкм. Так как электроны возбуждают рентгеновское излучение из объема, зачастую превышающего 1 мкм в диаметре и 1 мкм в глубину, то обычно нет необходимости использовать зонды с очень малым диаметром. Для точного выбора точки анализа прибор снабжается оптическим микроскопом, а набор спектрометров, входящих в его комплект, позволяет анализировать испускаемое рентгеновское излучение.

В 1956 г. впервые в Англии (Кембридж, Кавендишская лаборатория) Косслетом и Дайкамбом [41] был сконструирован растровый рентгеновский микроанализатор. В то время как все предыдущие модели рентгеновских микроанализаторов работали с неподвижным электронным зондом, Дайкамб и Косслет ввели в конструкцию прибора развертку электронного зонда в растр по поверхности образца, как это имеет место в современных растровых электронных микроскопах. Они использовали сигнал за счет отраженных электронов для модуляции яркости электронно-лучевой трубки, разверткой которой производилась синхронно с разверткой электронного зонда. Они также использовали рентгеновское излучение для модуляции яркости с целью получения картин пространственного распределения анализируемого элемента. Хотя

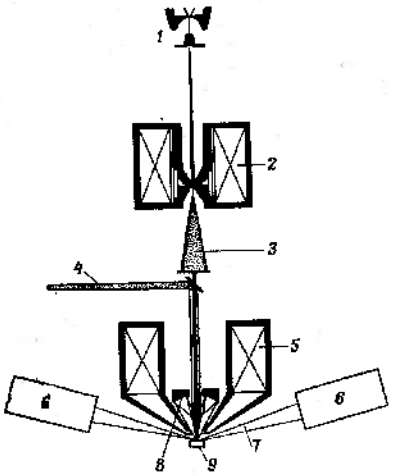


Рис. 7. Блок-схема французского микроанализатора [34].
1 — электронная пушка; 2 — магнитный конденсор; 3 — электроны; 4 — металлографический микроскоп и осветитель; 5 — магнитный объектив; 6 — спектрометр рентгеновского излучения; 7 — рентгеновские лучи; 8 — отражающий объектив; 9 — образец.

Created by Universal Document Converter

сама концепция локального рентгеновского анализа явилась мощным стимулом для широкого использования рентгеновского микроанализатора, добавление к ней возможности сканирования было чрезвычайно важным вкладом и, возможно, явилось причиной роста популярности рентгеновского микроанализатора впоследствии.

В докторской диссертации Кастен [33] развил физическую теорию, позволяющую исследователю переводить измеренные интенсивности рентгеновского излучения в химический состав. Он предложил метод анализа, основанный на сравнении интенсивностей,— интенсивность N_1 характеристической линии данного химического элемента, испускаемого образцом при определенных условиях электронной бомбардировки, сравнивается с интенсивностью N_2 того же самого характеристического рентгеновского излучения, испускаемого содержащим тот же элемент эталоном при аналогичных условиях электронной бомбардировки. Отношение двух отсчетов пропорционально весовой концентрации данного химического элемента в анализируемой области. Обнаружение сложности перевода интенсивностей рентгеновского излучения в химический состав привело многих исследователей [42—44] к развитию теоретического описания количественного анализа, предложенного Кастеном.

За время, прошедшее с момента появления первого растрового рентгеновского микроанализатора, его конструкция была существенно улучшена. Особенно важным было создание кристаллов с большим межплоскостным расстоянием [45, 46]. Кристаллы дали возможность измерять длинноволновое рентгеновское излучение, испускаемое легкими элементами. Возможность детектирования излучения фтора, кислорода, азота, углерода и бора позволила исследователям применить рентгеновский микроанализатор для решения многих новых проблем. Методы спектроскопии мягкого рентгеновского излучения были применены в рентгеновском микроанализаторе для установления характера химической связи элементов в образце. Эффект химической связи может наблюдаться как изменения в длине волны, форме или относительной интенсивности в спектрах поглощения и испускания.

Когда метод рентгеновского микроанализатора начали применять для изучения неметаллических образцов, оказалось, что другие виды возбуждаемых явлений, сопутствующих процессу формирования рентгеновского излучения, также могли бы быть весьма полезными. Например, цвет видимого света (катодолюминесценции), возбужденного электронным зондом, был связан с присутствием определенных примесей в образцах минералов [47]. В полупроводниках может изучаться излучение фотонов, возникающих за счет рекомбинации избыточных электронно-дырочных пар [48]. Как другое важное использование рентгеновского микроанализатора было разработано измерение сигнала катодолюминесценции в нем.

Качество и количество данных, получаемых с помощью рентгеновского микроанализатора, существенно улучшилось после широкого использования малых ЭВМ в соединении с рентгеновским микроанализатором. Было создано много программ для ЭВМ с целью перевода отношений интенсивностей рентгеновского излучения в химический состав в основном из-за того, что некоторые параметры коррекции были сами функциями концентрации и, следовательно, расчет получался методом последовательных приближений [49]. Некоторые из этих программ могут использоваться с мини-ЭВМ [50], и состав определяется непосредственно по цифровым данным, полученным из эксперимента. Преимущество быстрого расчета химических составов заключается в возможности оператора более рационально проводить анализ. Кроме того, автоматизация рентгеновского микроанализатора с помощью ЭВМ изменила степень сложности анализа. В связи с этим некоторыми лабораториями были разработаны малые ЭВМ с математическим обеспечением для управления электронным зондом, столиком для образцов и спектрометрами. Преимуществ автоматизации много: в частности, это существенно упрощает проведение массовых количественных анализов, повышает эффективность анализа и освобождает оператору время для оценки полученных результатов и планирования дальнейших экспериментов.

Добавление к рентгеновскому микроанализатору рентгеновского детектора с дисперсией по энергии [27] позволило быстро идентифицировать элементы. Этот тип детектора увеличил возможности рентгеновского микроанализатора и впервые позволил проводить рентгеновский анализ в растровом электронном микроскопе. В следующем разделе будут обсуждаться общие возможности обоих приборов и комбинированного прибора РЭМ — РМА.

III. Комбинированный прибор РЭМ—РМА

Понимание того факта, что изображение во вторичных электронах может быть получено в рентгеновском микроанализаторе, явилось причиной того, что некоторые фирмы-производители уменьшили диаметр электронного зонда до 100—1000 Å и снабдили прибор детектором вторичных электронов и столиком для наклона объекта. Полный переход к растровому электронному микроскопу непрост, так как многие рентгеновские микроанализаторы не имеют достаточной защиты от магнитных полей рассеяния и их столики объектов чувствительны к вибрациям.

В последнее время появились твердотельные детекторы рентгеновского излучения с высоким разрешением, которые сепарируют рентгеновский спектр не по длинам волн, а по энергии. Появле-

Created by Universal Document Converter

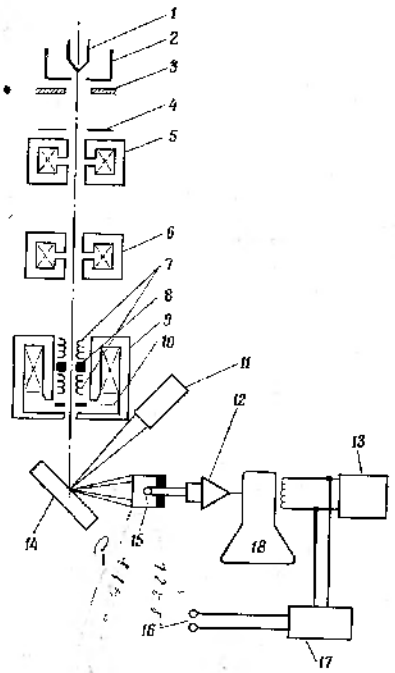


Рис. 8. Схема электронной и рентгеновской оптики комбинированного прибора РЭМ—РМА.

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 (кристалл-дифракционный или с дисперсией по энергии); *12* — усилитель фотоумножителя; *13* — генераторы развертки; *14* — образец; *15* — детектор вторичных электронов; *16* — к катушке двойного отклонения; *17* — управление увеличением; *18* — ЭЛТ.

ние детектора рентгеновского излучения с дисперсией по энергии вызвало новый прилив активности, так как детектор можно было легко подсоединить к растровому электронному микроскопу и, кроме того, он обладал достаточной чувствительностью, позволяющей получать рентгеновские спектры при характерных для растрового электронного микроскопа низких токах пучка. Поэтому сейчас можно проводить рентгеновский анализ в растровом электронном микроскопе высокого разрешения, обладающем возможностями хорошей визуализации объекта. Однако это не означает, что химические концентрации элементов могут быть определены на участках размером $\leqslant 100$ Å, так как диаметр области рассеяния электронов и соответственно источника рентгеновского излучения все еще порядка 1—5 мкм. Кроме того, разрешение детектора рентгеновского излучения с дисперсией по энергии немного хуже, чем у кристалл-дифракционного детектора, что может привести к перекрыванию рентгеновских пиков и уменьшению чувствительности. Кроме того, детектор рентгеновского излучения с дисперсией по энергии не способен измерять наличие легких элементов с номерами ниже Na, хотя недавно в литературе сообщалось о системе, позволяющей анализировать легкие элементы вплоть до углерода [51]. Кристалл-дифракционный спектрометр при желании может быть легко установлен в растровом электронном микроскопе.

Фактически РЭМ и РМА являются одним и тем же прибором. Поэтому вследствие их явного подобия некоторые фирмы сконструировали приборы, которые могут работать как рентгеновский микроанализатор и как растровый электронный микроскоп высокого разрешения. На рис. 8 показана схема электронной и рентгеновской оптики такого комбинированного прибора. В этом приборе как детектор вторичных электронов, так и детекторы рентгеновского излучения размещаются ниже конечной линзы. Для количественного рентгеновского анализа и для измерения интенсивности рентгеновского излучения легких элементов желательно иметь по крайней мере два кристалл-дифракционных спектрометра. Кроме этого, необходимо предусмотреть широкий диапазон рабочих токов: $\sim 10^{-12}$—10^{-6} А. Электронная система позволяет измерять как сигнал от вторичных электронов, так и сигнал рентгеновского излучения и визуализировать их на экране электронно-лучевой трубки. Такие комбинированные приборы пока еще находятся в стадии разработки. Имеется ряд статей, обзоров и монографий по общим вопросам растровых электронных микроскопов и рентгеновских микроанализаторов. Их перечень дан в библиографии в конце главы.

IV. Структура и цель книги

Так как РМА и РЭМ могут рассматриваться как один прибор, по-видимому, целесообразно обсуждать оба прибора и их возможности вместе. Электронно-оптическая система и процесс формирования сигналов во время электронной бомбардировки образца, которые являются подобными как в рентгеновском микроанализаторе, так и в растровом электронном микроскопе, обсуждаются в гл. II и III. Остальная часть книги посвящена подробностям измерения получаемых сигналов и методам их использования для опре-

Created by Universal Document Converter

деления конкретной информации о данном образце. В книге уделяется особое внимание выбору и использованию методик, предназначенных для решения проблем, которые часто ставятся заказчиками перед исследователями, работающими на растровом электронном микроскопе и рентгеновском микроанализаторе.

В гл. IV, V, VII и VIII рассматривается процесс детектирования и обработки сигналов вторичных электронов, отраженных электронов, катодолюминесценции и рентгеновского излучения, получаемых с помощью РЭМ — РМА. В гл. IX и X обсуждаются различные методы количественного рентгеновского анализа. Применение этих приборов, а также методика препарирования образцов рассматриваются в гл. VI и XI. Некоторые специальные методики рентгеновского микроанализа, такие, как анализ легких элементов, анализ мягкого рентгеновского излучения, анализ на границах раздела и т. д., детально обсуждаются в гл. XII. Анализ тонких пленок без подложек или с подложкой составляет важный класс исследований. Подробные методики, применяемые при выполнении этих анализов, описываются в гл. VIII и XII. Исследованию биологических образцов с помощью РЭМ и РМА посвящена гл. XIII; методика препарирования биологических образцов для такого анализа весьма критична. В гл. XIV обсуждается использование ионно-ионного микроанализатора. Этот прибор является очень важным дополнением для РЭМ — РМА, но он пока находится в стадии разработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brocrs A. N., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 9.
2. Zworykin V. K., Hillier J., Snyder R. L., *ASTM Bull.*, 117, 15 (1942).
3. Von Ardenne M., *Z. Phys.*, 109, 553 (1938).
4. Von Ardenne M., *Z. Techn. Phys.*, 19, 407 (1938).
5. McMullan D., Ph. D. Diss., Cambridge Univ., 1952.
6. Smith K. C. A., Ph. D. Diss., Cambridge Univ., 1956.
7. Everhart T. E., Thornley R.F.M., *J. Sci. Instr.*, 37, 246 (1960).
8. Oatley C. W., Everhart T. E., *J. Electron.*, 2, 568 (1957).
9. Pease R. F. W., Ph. D. Diss., Cambridge Univ., 1963.
10. Pease R. F. W., Nixon W. C., *J. Sci. Instr.*, 42, 81 (1965).
11. Crewe A. V., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1969, p. 11.
12. Coates D. G., *Phil. Mag.*, 16, 1179 (1967).
13. Booker G. R., in: Modern Diffraction Techniques in Materials Science (Amelincx S., ed.)., North Holland, Amsterdam, 1970, p. 647.
14. Bandury J. H., Ph. D. Diss., Cambridge Univ., 1970.
15. Joy D. C., Ph. D. Diss., Oxford Univ., 1969.
16. Philibert J., Tixier R., *Micron*, 1, 174 (1969).
17. Fathers D. J., Jakubovics J. P., Joy D. C., Newbury D. E., Yakowitz H., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 20, 535 (1973).

18. Fathers D. J., Jakubovics J. P., Joy D. C., Newbury D. E., Yakowitz H., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 22, 609 (1974).
19. Heinrich K. F. J., Fiori C. E., Yakowitz H., *Science*, 167, 1129 (1970).
20. Fiori C. E., Yakowitz H., Newbury D. E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 167.
21. Catto C. J. D., Ph. D. Diss., Cambridge Univ., 1972.
22. Yew N. C., Pease D. E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 191.
23. Lebiedzik J., Burke K. G., Troutman S., Johnson G. C., Jr., White E. W., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 121.
24. Herzog R. F., Lewis B. L., Everhart T. E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 175.
25. Boyde A., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 91.
26. Dinnes A. R., in: Scanning Electron Microscopy: Systems and Applications 1973, Conference Series 18, Institute of Physics, London, 1973, p. 76.
27. Fitzgerald R., Keil K., Heinrich K. F. J., *Science*, 159, 528 (1968).
28. Goldstein J. I., Axon H. J., *Naturwiss.*, 60, 313 (1973).
29. Heinrich K. F. J., in: Fifty Years of Progress in Metallographic Techniques, ASTM Special Tech. Publ. No. 430, 1968, p. 315.
30. Mosley H., *Phil. Mag.*, 26, 1024 (1913).
31. Hillier J., пат. США 2418029, 1947; Marton L. L., пат. США 2233286, 1941.
32. Castaing R., Guinier A., in: Proc. of the 1st Intern. Conf. on Electron Microscopy, Delft (1949), 1950, p. 60.
33. Castaing R., Thesis, Univ. of Paris, 1951, ONERA Publ. No. 55.
34. Castaing R., in: Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. 13, 1960, p. 317.
35. Боровский И. Б., Ильин Н. П., *ДАН СССР*, 106, 655 (1953).
36. Haine M. E., Mulvey T., *J. Sci. Instr.*, 26, 350 (1959).
37. Birks L. S., Brooks E. J., *Rev. Sci. Instr.*, 28, 709 (1957).
38. Fisher R. M., Schwartz J. C., *J. Appl. Phys.*, 28, 1377 (1957).
39. Wittry D. B., Thesis, California Institute of Technology, 1957.
40. Cuthill J. R., Wyman L. L., Yakowitz H., *J. Metals*, 15, 763 (1963).
41. Cosslett V. E., Duncumb P., *Nature*, 177, 1172 (1956).
42. Wittry D. B., in: ASTM Spec. Techn. Publ. 349, 1963, p. 128
43. Philibert J., in: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis (Pattee H. H., Cosslett V. E., Engström A., eds), Academic Press, New York, 1963, p. 379.
44. Duncumb P., Shields P. K., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds), Wiley, New York, 1966, p. 284.
45. Henke B. L., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 7, Plenum Press, New York, 1964, p. 460.
46. Henke B. L., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 8, Plenum Press, New York, 1965, p. 269.
47. Long J. V. P., Agrell S. O., *Min. Mag.*, 34, 318 (1965).
48. Kyser D. F., Wittry D. B., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds), Wiley, New York, 1966, p. 691.
49. Beaman D. R., Isasi J. A., *Anal. Chem.*, 42, 1540 (1970).
50. Yakowitz H., Myklebust R. L., Heinrich K. F. J., Nat. Bureau of Standards, Tech. Note 796, 1973.
51. Barbi N. C., Sandborg A. D., Russ J. C., Soderquist C. E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 151.

Created by Universal Document Converter

МОНОГРАФИИ ПО РЭМ И РМА

Castaing R., Application of Electron Probes to Local Chemical and Crystallographic Analysis, Ph. D. Thesis, Univ. of Paris, 1951.
Elion H. A., Instrument and Chemical Analysis Aspects of Electron Microanalysis and Macroanalysis, Pergamon Press, New York, 1966.
Heinrich K. F. J. (ed.), Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Spec. Publ. 298, 1968.
Thornton P. R., Scanning Electron Microscopy, Chapman and Hall, London, 1968.
Tousimis A. J., Marton L. L. (eds.), Electron Probe Microanalysis, Advances in Electronics and Electron Physics (Suppl. 6), Academic Press, New York, 1969.
Birks L. S., Electron Probe Microanalysis, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1971; есть русский перевод: Биркс Л. С., Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда, 1-е изд., изд-во «Металлургия», М., 1966.
Heywood V. H. (ed.), Scanning Electron Microscopy—Systematic and Evolutionary Applications, Academic Press, London, 1971.
Beaman D. R., Isasi J. A., Electron Beam Microanalysis, ASTM Special Tech. Publ. 506, 80 pp, 1972.
Hearle J. W. S., Sparrow J. T., Cross P. M., The Use of the Scanning Electron Microscope, Pergamon Press, Oxford, 1972.
Oatley C. W., The Scanning Electron Microscope, Univ. Press, Cambridge, 1972.
Andersen C. A. (ed.), Microprobe Analysis, Wiley, New York, 1973.
Woldseth R., X-Ray Energy Spectrometry, Kevex, Burlingame, Cal., 1973.
Holt D. B., Muir M. D., Grant P.R., Boswarva I.M. (eds.), Quantitative Scanning Electron Microscopy, Academic Press, London, 1974.
Wells O. C., Scanning Electron Microscopy, McGraw-Hill, New York, 1974.
Reed S. J. B., Electron Microprobe Analysis, Univ. Press, Cambridge, 1975.

Труды ежегодной конференции по РЭМ, проводимой с 1968 г. Иллинойсским технологическим исследовательским институтом (IITRI), представляют собой превосходные исследовательские работы по РЭМ. Собираемые и издаваемые каждый год д-ром О. Джохари материалы этих трудов полезны любой лаборатории, занимающейся РЭМ. Вновь издаваемые и уже изданные труды могут быть получены у д-ра Джохари в IITRI.

11

ЭЛЕКТРОННАЯ ОПТИКА

Дж. Гоулдстейн

Величина тока тонко сфокусированного электронного пучка, попадающего на поверхность образца, определяет интенсивность испускаемых сигналов (рентгеновское излучение, вторичные электроны и т. д.) при других постоянных параметрах. Кроме того, размер конечного пятна зонда определяет разрешение растрового электронного микроскопа (РЭМ) и рентгеновского микроанализатора (РМА) для многих механизмов формирования контраста. В связи с этим электронно-оптическая система этих приборов конструируется таким образом, чтобы получать максимально возможный ток при минимально возможном размере зонда. Для правильного использования прибора важно знать устройство оптической колонны, работу ее отдельных компонентов, какие компоненты являются определяющими с точки зрения величины конечного тока и размера пятна зонда. В этой главе рассматриваются различные компоненты электронно-оптической системы, определяется зависимость между током электронного зонда и размером пятна, а также обсуждаются факторы, определяющие эту зависимость.

I. *Электронные пушки*

A. Вольфрамовый термокатод

Как было показано в гл. I, электронно-оптические колонны рентгеновского микроанализатора и растрового электронного микроскопа состоят из электронной пушки и двух или более электронных линз. Электронная пушка является стабильным источником электронов и используется для формирования электронного пучка. Электроны обычно эмиттируются источником в результате процесса, называемого термоэлектронной эмиссией. Во время этого процесса при довольно высоких температурах определенный процент электронов приобретает энергию, достаточную для преодоления работы выхода φ материала катода, и покидает его. Плотность тока эмиссии J_0, выходящего из катода, описывается законом Ричардсона

$$J_0 = AT^2 \exp(-\varphi/kT) \text{ А/см}^2, \quad (1)$$

Created by Universal Document Converter

где A — постоянная, зависящая от материала катода, T — температура катода и φ — работа выхода.

Катод обычно представляет собой вольфрамовую нить диаметром ~100 мкм, согнутую по форме шпильки, причем V-образное острие имеет радиус порядка 100 мкм. Во время работы вольфрамовая нить находится под высоким отрицательным потенциалом (1—50 кВ) и раскаляется за счет пропускания через нее тока $i_н$ от источника питания катода. Для вольфрама при обычной рабочей температуре 2700 К плотность тока J_0, рассчитанная по формуле Ричардсона, равна 1,75 А/см^2 при $A = 60$ А/(см$^2 \cdot$К^2) и $\varphi = 4{,}5$ эВ. Время работы катода определяется скоростью испарения вольфрама и сокращается с повышением температуры. При токе эмиссии 1,75 А/см^2 время работы катода в среднем составляет 40—80 ч при вакууме 10^{-5} мм рт. ст. Хотя повышение рабочей температуры приводило бы к возрастанию J_0, это сопровождалось бы сокращением времени работы катода. При нормальных температурах нити (2650—2900 К) электроны эмиттируются с площадки 100 × 150 мкм V-образного острия и имеют максвелловское распределение по скоростям. Например, при температуре 2900 К максимум кривой распределения электронов по энергиям находится около 0,25 эВ, а разброс электронов по энергиям — в пределах от 0 до 2 эВ [1]. Электроны, испускаемые нитью, затем ускоряются к аноду (заземлен) за счет напряжения 1000—50 000 В, приложенного между анодом и катодом. Схема типичной электронной пушки приведена на рис. 1.

У катода располагается электрод сетки или модулятор с круглым отверстием, центр которого совпадает с острием катода. Модулятор находится под более отрицательным (0—500 В) потенциалом по отношению к катоду. Под действием электрического поля, сформированного в пушке с подобным расположением катода, модулятора и анода, электроны сходятся в точке с диаметром d_0, именуемой кроссовером. Такая конфигурация пушки эквивалентна наличию в системе электростатической иммерсионной линзы. На рис. 1 показаны также эквипотенциальные линии поля, создающегося между катодом, модулятором и анодом. Эквипотенциали нанесены в соответствии с потенциалом нити и изменяются от нуля на катоде до отрицательного потенциала (до —500 В) на модуляторе и до большого положительного потенциала (1—50 000 В) на аноде.

Эмиттируемые электроны ускоряются этим полем и стремятся двигаться в направлении максимального градиента поля, направленного перпендикулярно эквипотенциалям. Однако для отрицательных эквипотенциалей электроны отклоняются в обратную сторону. На рис. 1 показан ход электронов через эквипотенциали. Обратите внимание на их фокусирующее действие по мере приближения пучка электронов к модулятору, находящемуся под

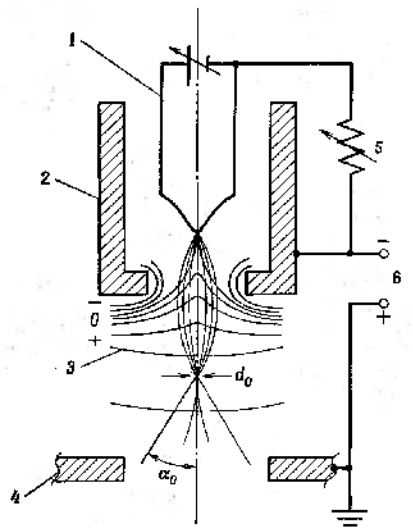


Рис. 1. Расположение основных частей электронной пушки с автоматическим смещением [2].

1 — катод; *2* — модулятор; *3* — эквипотенциальные линии; *4* — анодная пластина; *5* — сопротивление смещения; *6* — источник высоковольтного напряжения.

отрицательным потенциалом. За счет использования модулятора электроны фокусируются под ним в кроссовер с диаметром d_0 и расходимостью α_0. Обычно принимается, что интенсивность распределения электронов в кроссовере соответствует гауссовому. Окончательное формирование электронного пучка получается за счет создания конденсором и формирующей линзой уменьшенного изображения кроссовера.

Плотность тока электронного пучка в кроссовере соответствует току, который мог бы быть сконцентрирован в сфокусированном пятне на образце при отсутствии каких-либо аберраций электронных линз. Эта плотность тока $J_э$ (А/см^2) соответствует максимальной интенсивности электронного пучка в кроссовере и может быть определена как

$$J_э = 4i_э/\pi d_0^2, \qquad (2)$$

где $i_э$ — представляет ток всего пучка или ток эмиссии, измеренный на катоде. На практике, как правило, желательно получить

Created by Universal Document Converter

максимальную плотность тока на конечном изображении. Так как максимальный используемый угол расхождения сфокусированного электронного пучка ограничивается аберрациями последней линзы, наиболее важной характеристикой электронной пушки является плотность тока в единице телесного угла. Этот параметр называется электронной яркостью β и определяется как

$$\beta = 4i_a/(\pi d_0 \alpha_0)^2. \tag{3}$$

Как было показано Лангмюром [3], максимальная величина яркости для высоких напряжений определяется выражением

$$\beta = J_0 e V_0/\pi k T \ \text{А/(см}^2\cdot\text{ср)}, \tag{4}$$

где J_0 — плотность тока на поверхности катода, V_0 — ускоряющее напряжение, e — заряд электрона и k — постоянная Больцмана. Яркость может рассчитываться как $\beta = 11\,600\ J_0 V_0/\pi T$, где J_0 измеряется в амперах на квадратный сантиметр, а V_0 — в вольтах. После этого выражение для плотности тока пучка может быть представлено в виде

$$J_a = \pi\beta\alpha_0^2, \tag{5}$$

а максимальная плотность тока — в виде

$$J_a = J_0 e V_0 \alpha_0^2/kT. \tag{6}$$

Теоретическая плотность тока, приходящаяся на единицу телесного угла (яркость) для данной пушки, может быть достигнута при оптимальном напряжении смещения, приложенного между катодом и модулятором. В электронной пушке смещение создается с помощью переменного «сопротивления смещения», включенного последовательно между минусом высоковольтного источника питания и катодом (рис. 1). В этой схеме при протекании тока через катод к модулятору прикладывается отрицательное напряжение. При изменении величины сопротивления смещения в этом же направлении изменяется и величина отрицательного напряжения смещения. Основной эффект изменения напряжения смещения — это изменение электростатического потенциала у катода.

При низком смещении фокусирующее действие поля становится относительно слабым (рис. 1).

На электроны воздействует только ускоряющее поле анода, в результате чего ток эмиссии довольно высок. Ввиду того что фокусировка слабая либо совсем отсутствует, кроссовер имеет больший размер α_0 и полученная яркость β не является оптимальной. Однако если смещение слишком велико, то отрицательный потенциал катода становится большим и эмиттируемые нитью электроны будут попадать в тормозящее поле и возвращаться на нить. В этом случае как ток эмиссии, так и яркость уменьшаются до нуля. Рис. 2 показывает связь между током эмиссии, яркостью и напряжением смещения. Как следует из рис. 2, имеется некоторое оптимальное значение напряжения смещения, при котором яркость максимальна. Это может быть реализовано в каждой электронной пушке. Если можно изменить расстояние между катодом и модулятором, то может быть изменена и форма силовых линий электростатического поля. В зависимости от особенности

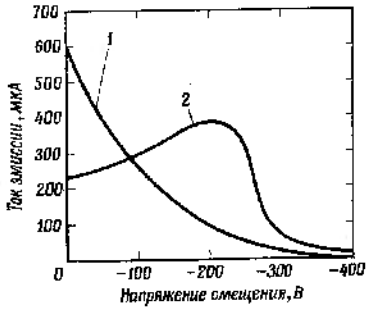


Рис. 2. Графики зависимости тока эмиссии и яркости от напряжения смещения.
1 — ток; 2 — яркость (в условных единицах).

прибора можно менять либо расстояние катод — модулятор, либо сопротивление смещения, либо оба параметра сразу. Для получения максимальной яркости электронной пушки должны быть выбраны надлежащим образом оба эти фактора.

Типичные значения d_0 и α_0 для электронных пушек, используемых в рентгеновском микроанализаторе и растровом электронном микроскопе, составляют $d_0 \sim 25$—100 мкм и $\alpha_0 \sim 3\cdot10^{-3}$—$8\cdot10^{-3}$ рад. Для вольфрамового катода, работающего при температуре 2700 К и при плотности тока на катоде $J_0 = 1{,}75$ А/см^2, яркость при ускоряющем напряжении 25 кВ, вычисленная по формуле (4), составляет около 60 000 А/(см$^2\cdot$ср), при этом ток пучка i_a обычно изменяется в пределах от 100 до 200 мкА. Для сравнения ток пучка i_a в обычных запаянных рентгеновских трубках значительно больше и составляет около 15—25 мА.

Важно также получать стабильный, хорошо регулируемый ток пучка. По мере возрастания от нуля тока накала $i_н$ через вольфрамовую нить катода ее температура растет и начинается эмиссия электронов. На рис. 3 показана эмиссионная характеристика электронной пушки с автоматическим смещением, на которой ток пучка i_a представлен в зависимости от тока накала катода $i_н$.

Created by Universal Document Converter

Если сопротивление смещения точно соответствует максимальной яркости, то при возрастании тока накала катода выше некоторой величины ток пучка остается постоянным. Этот режим насыщения появляется вследствие того, что с увеличением тока накала $i_н$ сыше значения, необходимого для эмиссии, увеличивается также напряжение смещения, что вызывает возрастание тормозящего поля у катода и тем самым ограничивает рост тока пучка $i_з$.

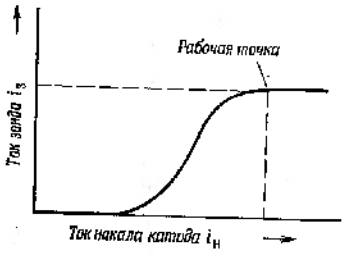


Рис. 3. Эмиссионная характеристика электронной пушки с автоматическим смещением. График зависимости тока зонда $i_з$ от тока накала катода $i_н$ [2].

За счет этого условия баланса, называемого насыщением, и создается пушка с авторегулировкой и со стабильным током пучка.

Плотность тока в кроссовере $J_з$ может возрастать при увеличении яркости пушки. В свою очередь повышенная яркость дает возможность либо увеличить ток для пучка того же размера, либо уменьшить диаметр пучка при том же значении тока. Поэтому за счет увеличения яркости пушки могут быть улучшены либо чувствительность, либо разрешение. Как следует из формулы Ленгмюра (4), яркость катода может быть увеличена или за счет повышения высокого напряжения V_0, или за счет увеличения плотности тока J_0 на катоде. Ввиду того что напряжение в пушке меняется в относительно узких пределах, яркость вольфрамого катода может быть повышена в основном за счет повышения температуры катода, в результате чего возрастает плотность тока эмиссии J_0. Например, если температура катода увеличится от 2700 до 3000 К, то плотность тока эмиссии и яркость могут возрасти более чем в 5 раз: от $J_0 = 1{,}75$ А/см^2 и $\beta = 60\,000$ А/(см^2·ср) при 25 кВ до $J_0 = 14{,}2$ А/см^2 и $\beta = 440\,000$ А/(см^2·ср). Однако, хотя яркость возросла более чем в 7 раз, время работы катода сократилось с 40—80 ч до неприемлемой величины в 1 ч.

Б. Стержневой катод из LaB_6

Недавно были разработаны электронные пушки с высокой яркостью со стержневым катодом из LaB_6 [4, 5]. Этот катод имеет намного большее отношение плотности электронной эмиссии к скорости испарения, чем обычный V-образный вольфрамовый катод с диаметром пити 0,1 мм. Трудности, препятствовавшие развитию пушки с катодом из LaB_6, были связаны, во-первых, с необходимостью лучшего вакуума в области пушки (10^{-6} мм рт. ст.), чем в обычных рентгеновских микроанализаторах и растровых электронных микроскопах, и, во-вторых, с невозможностью осуществить непосредственный нагрев катода LaB_6, как в случае вольфрамового катода. Обычно катод представляет собой маленький твердый стержень из LaB_6 с площадью поперечного сечения ~1 мм^2 и длиной 1,6 см. Конец стержня, с которого происходит эмиссия, заточен до острия радиусом ~10 мкм. Другой конец катода закреплен в теплопоглотителе, температура которого во время работы поддерживается гораздо более низкой. На рис. 4 показана схема такой пушки. Катод помещается в катушку из вольфрамовой проволоки и нагревается до высокой температуры за счет пропускания тока через нее. Тепло передается катоду за счет излучения или за счет комбинации излучения и электронной бомбардировки с катушки нагревателя. Вокруг нагревателя расположены экраны для защиты от нагрева и испарения. Обычно температура острия катода из LaB_6 находится в диапазоне 1700—2100 К. При этом напряжение смещения должно быть 1000 В или больше, обычно оно составляет 2500 В [6].

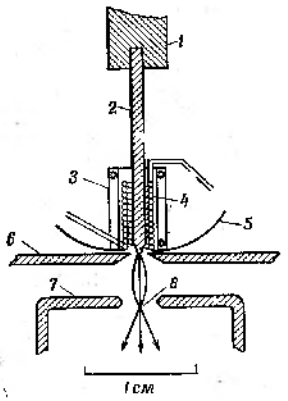


Рис. 4. Расположение основных частей электронной пушки с катодом из гексаборида лантана [5].
1 — подогреватель тепла с масляным охлаждением; *2* — стержень из LaB_6; *3* — двойной тепловой экран; *4* — катушка нагреватель; *5* — экран для защиты от испарения; *6* — модулятор; *7* — анод; *8* — кроссовер.

Измерение времени жизни и плотности тока эмиссии [7] показало, что катод из LaB_6 дает очень высокую плотность тока: приблизительно 65 А/см^2 при 1600 °С и 100 А/см^2 при 1680 °С. Такая плотность тока приблизительно на порядок выше, чем у обычного вольфрамового катода. По данным этой работы и закону Ричардсона (1), были найдены постоянная A, равная 40 А/(см^2·К^2), и работа выхода φ, равная 2,4 эВ. Поле у острия катода может быть весьма высоким и достаточным для того, чтобы снизить работу выхода φ на 0,1 эВ за счет эффекта Шоттки [6]. Работа выхода для LaB_6 намного ниже, чем для W, что является причиной более высокой эмиссии. При плотности тока менее 10 А/см^2 время жизни катода из LaB_6 превышает 10 000 ч, т. е. на два порядка больше, чем у стандартного вольфрамового катода. Даже при 50 А/см^2 срок службы катода составляет 200 ч. Согласно формуле Ленгмюра,

Created by Universal Document Converter

плотность эмиссии 65 А/см² при температуре 1600°С была бы достаточной для создания яркости около 10^7 А/(см²·ср) при напряжением 75 кВ, или $\sim 3 \cdot 10^6$ А/(см²·ср) при 25 кВ. Такая яркость по крайней мере в пять раз больше, чем у вольфрамового катода, работающего при максимальной температуре при 25 кВ. Как было показано экспериментально, удовлетворительные катоды из LaB_6 дают максимальную яркость порядка 10^7 А/(см²·ср) при 75 кВ [8]. Максимальная яркость часто снижается, однако после ~ 50 ч работы катод может работать удовлетворительно еще в течение нескольких сотен часов, находясь на уровне больше чем $5 \cdot 10^6$ А/(см²·ср) при 75 кВ.

Пушки с катодами из LaB_6 использовались в растровом электронном микроскопе высокого разрешения, сконструированном фирмой IBM [9], оценка минимального диаметра зонда составила 30—50 Å при токе пучка 10^{-11} А и ускоряющем напряжении 24 кВ. Недавно несколько фирм также применили LaB_6. Необходимость вакуума 10^{-6} мм рт. ст. и выше требует улучшения вакуумной системы пушки и ограничивает применение пушек с катодом из LaB_6 во многих современных приборах.

В. Автоэмиссионная пушка

Источником электронов, потенциально обладающим очень большой яркостью, является автоэмиссионная пушка. Подобный источник был разработан Крю и его группой [10]. В нем для получения электронов используется не описанный выше процесс термоэлектронной эмиссии, а процесс автоэлектронной эмиссии. Процесс автоэмиссии возникает за счет прикладывания отрицательного напряжения к очень тонкому металлическому острию, и это сильное электрическое поле вырывает электроны из острия. На рис. 5 показано устройство автоэмиссионной пушки [11]. Напряжение V_1 величиной около 3000 В, приложенное между автоэмиссионным острием и первым анодом, управляет током эмиссии с острия нитевидного кристалла вольфрама. Катоды этого типа имеют радиус острия 200—2000 Å и изготавливаются с помощью электролитического травления. Другое напряжение V_0, приложенное между острием и вторым анодом, определяет конечную энергию электронов, которая может достигать 100 кэВ (рис. 5). Отверстие во втором аноде определяет угловой разброс пучка. Между анодами оптическое действие электростатического поля фокусирует пучок электронов и формирует на некотором расстоянии (3—5 см) ниже второго анода действительное изображение автоэмиссионного острия. Для получения минимальных аберраций оба анода имеют специальную форму.

Автоэмиссионное острие позволяет получать очень высокую плотность тока порядка 10^6 А/см², причем истинный размер источника даже меньше, чем размер острия. Свойства подобной электронной пушки таковы, что она позволяет получать сфокусированное электронное пятно диаметром, меньшим 100 Å, с максимальным током пучка порядка 10^{-10} А без применения линз. По оценкам работы [12], яркость такой пушки при ускоряющем напряжении 23 кВ составляет около $2 \cdot 10^9$ А/(см²·ср), т. е. приблизительно на два порядка лучше, чем пушка с катодом из LaB_6. Автоэмиссионный источник без магнитных линз был использован в растровом электронном микроскопе, и было достигнуто разрешение 100—200 Å при токах пучка 10^{-11}—10^{10} А [11].

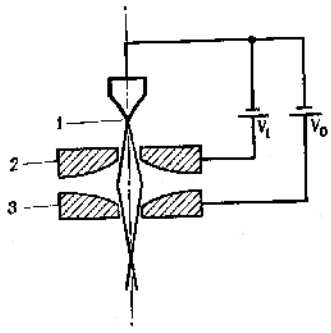


Рис. 5. Расположение основных частей автоэмиссионной электронной пушки [11].

1 — автоэмиссионное острие; *2* — первый анод; *3* — второй анод.

Основными проблемами использования автоэмиссионных пушек являются необходимость очень глубокого вакуума около 10^{-10} мм рт. ст. и относительная нестабильность работы острия катода. Как отмечалось в работе [13], вследствие очень малого размера источника и его ограниченного тока работа автоэмиссионной пушки становится хуже, чем пушки с термоэлектронной эмиссией, при размерах пучка больше 300 Å. При размерах пучка более 300 Å катоды с термоэмиссией позволяют получить больший ток пучка на образце.

II. Электронные линзы

А. Общие свойства магнитных линз

Для уменьшения электронного изображения, сформированного в кроссовере ($d_0 \approx 25$—100 мкм) электронной пушки, до конечного размера зонда на поверхности образца (50 Å — 1 мкм) используется система линз конденсора и объектива. Уменьшение при этом составляет 10 000×. Конденсорная линзовая система, состоящая из одной или нескольких линз, определяет ток пучка, попадающего на поверхность образца. Последняя линза, обычно называемая объективной, определяет размер конечного пятна электронного зонда. Используются обычные электромагнитные линзы, и электронный пучок фокусируется за счет взаимодействия магнитного поля линзы с движущимися электронами. Векторное

Created by Universal Document Converter

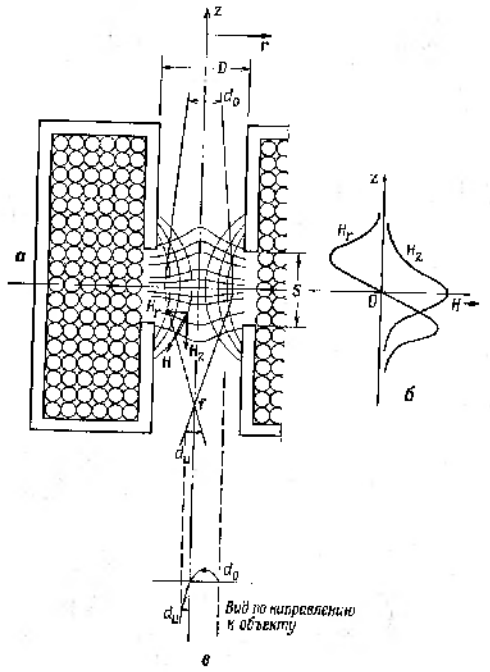


Рис. 6. Схематический разрез аксиально-симметричной электромагнитной линзы [2]. Магнитные силовые линии изображены вместе с составляющими магнитного поля.

уравнение, связывающее силу **F**, действующую на электрон со скоростью электрона **v** в магнитном поле напряженностью **H**, имеет вид

$$\mathbf{F} = -e\,[\mathbf{v} \times \mathbf{H}], \qquad (7)$$

где e — заряд электрона, а операция умножения — векторное произведение **v** и **H**. В обсуждаемых электронно-оптических приборах электрон движется со скоростью **v** в аксиально-симметричном магнитном поле **H**. На рис. 6 изображен схематический разрез цилиндрической электромагнитной линзы, обычно используемой в качестве конденсорных линз в этих приборах. Линза начерчена таким образом, что видны витки, создающие магнитное поле

в железном сердечнике. Канал электромагнитной линзы имеет диаметр D. В центре железного сердечника между северным и южным полюсами наконечника находится зазор шириной S, расположенный параллельно направлению движения электронов.

Напряженность магнитного поля, т. е. интенсивность магнитного поля в зазоре, пропорциональна NI — произведению числа витков в обмотке соленоида и тока, проходящего через линзу. Так как скорость электронов v определяется высоким напряжением V_0, то влияние линзы на электроны обратно пропорционально ускоряющему напряжению электронной пушки. Фокусным расстоянием линзы f является расстояние до точки на оси z, в которой луч, первоначально параллельный оси z, пересекает ось после прохождения через линзу. Величина фокусного расстояния обратно пропорциональна оптической силе линзы. Чем больше оптическая сила магнитной линзы, тем меньше ее фокусное расстояние. Такое аксиально-симметричное поле оказывает собирающее действие на входящий пучок электронов и может сфокусировать его в точку. Форма и напряженность магнитного поля определяют фокусное расстояние и величину уменьшения. Из рис. 6 также видно, что электронный пучок, расходящийся от изображения диаметром d_0, расположенного над линзой, фокусируется и уменьшается до диаметра $d_и$ вне магнитного поля линзы.

Более детальная картина фокусирующего действия электромагнитной линзы также может быть получена из рис. 6. На рис. 6, *а* для линзы с аксиальной симметрией изображены магнитные силовые линии **H**, образованные в зазоре. Магнитные силовые линии проходят между двумя параллельными железными полюсными наконечниками с аксиальной симметрией. **H** — вектор, направленный параллельно магнитному полю, $\mathbf{H}_r$ — вектор, перпендикулярный направлению электронно-оптической оси, и $\mathbf{H}_z$ — вектор магнитного поля, направленный параллельно электронно-оптической оси. Так как магнитное поле **H** меняется в зависимости от положения в электромагнитной линзе, то величины $\mathbf{H}_r$ и $\mathbf{H}_z$ тоже изменяются. На рис. 6, *б* приведен график величины напряженности магнитного поля H_z, параллельного данной электронно-оптической оси. Максимальное магнитное поле получается в центре зазора. H_r, являющаяся радиальной составляющей напряженности магнитного поля, равна нулю, когда напряженность магнитного поля параллельна оси z (т. е. в центре зазора электромагнитной линзы) и максимальна по обеим сторонам от центра зазора. Линии постоянной напряженности магнитного поля (эквипотенциальные линии) расположены нормально к магнитным силовым линиям и вытянуты поперек зазора (рис. 6 *а*). Они показывают сходимость образованного поля. На рис. 6, *а* и *в* также показано фокусирующее действие, производимое в электромагнитной линзе совместным действием магнитных полей $\mathbf{H}_r$ и $\mathbf{H}_z$. Перно-

Created by Universal Document Converter

начально отклоняющийся от оптической оси луч поворачивается к центру линзы (рис. 6, *а*) и разворачивается по отношению к сво ему первоначальному положению (рис. 6, *в*). Детально движени электронов может быть определено с помощью уравнения (7) в котором используются две составляющие магнитного поля H_r и H_z.

Б. Формирование пятна минимального размера

Уменьшение электронного пучка в кроссовере за счет фокусировки электронного зонда схематически показано на рис. 7

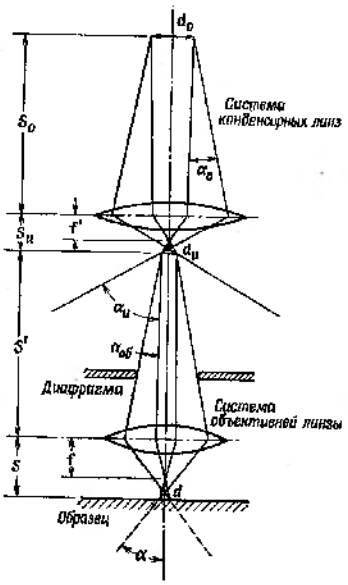


Рис. 7. Схематический ход лучей в электронно-оптической колонне типичного растрового электронного микроскопа или рентгеновского микроанализатора.

На этом рисунке приводится ход лучей электронов: электроны выходят из точки кроссовера и электронной пушки и проходят через конденсорную систему и формирующую зонд линзу в типичной электронно-оптической колонне растрового электронного микроскопа или рентгеновского микроанализатора. Электронное изображение в кроссовере диаметром d_0 и углом расхождения α_0 проходит через конденсорную линзу и фокусируется до диаметра $d_н$ с углом расхождения $\alpha_н$. В большинстве приборов входная апертура конденсорной линзовой системы имеет больший размер, чем угол расхождения пучка, давая возможность попадать в линзовую систему почти всему пучку. Расстояние между кроссовером и зазором в конденсорной линзе постоянно и соответствует S_0, тогда как расстояние, на котором электроны фокусируются по другую сторону конденсорной линзы, $S_н$ может меняться за счет изменения оптической силы конденсорной линзовой системы. Уменьшение M такой линзы дается уравнением $M = S_0/S_н$, и в приборах РЭМ — РМА оно больше единицы. Диаметр электронного пучка $d_н$ после прохождения его через конденсорную линзу равен размеру пятна кроссовера d_0, поделенному на уменьшение M, а угол расхождения электронов $\alpha_н$ в сфокусированном изображении, расположенном под конденсорной линзой на расстоянии $S_н$, равен α_0, умноженному на уменьшение M. Если, как часто бывает, толщина линзы ничтожно мала по сравнению с S_0 и $S_н$, то применительно к линзовым системам растрового электронного микроскопа — рентгеновского микроанализатора можно использовать формулу тонкой линзы в гауссовой форме, взятую из геометрической оптики. Это уравнение имеет вид [2]

$$(1/S_0) + (1/S_н) = 1/f', \qquad (8)$$

где f' — фокусное расстояние линзы. Мы можем применять это уравнение для конденсорной линзовой системы, как показано на рис. 7. Как уже отмечалось ранее, при возрастании тока I в конденсорной линзовой системе возрастает оптическая сила линзы и фокусное расстояние линзы уменьшается. Поэтому, согласно уравнению (8), $S_н$ будет уменьшаться. Также с ростом оптической силы будут расти величина уменьшения M и угол расхождения электронов $\alpha_н$ из сфокусированного пятна. Для двухлинзовой системы, которая показана на рис. 7, уравнение (8) можно применять для каждой из линз в отдельности. Общее уменьшение будет соответствовать произведению уменьшений отдельных линз.

Расстояние между промежуточным изображением и зазором объективной линзы соответствует S', и окончательно сфокусированный электронный пучок, попадающий на образец, находится на расстоянии S от объективной линзы (рис. 7). Расстояние от нижней плоскости полюсного наконечника объективной линзы до поверхности образца называется рабочим расстоянием и для большинства приборов составляет 5—25 мм. Такое большое рабочее расстояние необходимо для того, чтобы низкоэнергетические вторичные электроны и магнитные образцы находились вне магнитного поля линзы. Также в некоторых рентгеновских микроанализаторах увеличенное рабочее расстояние предотвращает поглощение полюсными наконечниками линзы испускаемого из образца рентгеновского излучения. Диафрагма объективной линзы (100—300 мкм в диаметре) размещается в электронно-оптической колонне ниже промежуточного изображения (рис. 7). Эта диафрагма уменьшает угол расхождения электронного пучка $\alpha_н$ от конденсорной линзовой системы, и для электронов, входящих в объективную, или конечную, линзу, получается меньший угол расхождения $\alpha_{об}$. Затем электроны фокусируются объективной линзой до окончательного пятна размером d на поверхности образца и с углом расхождения, соответствующим α. Уменьшение объективной линзы определяется как $M = S'/S$, а размер конечного пятна на поверх-

Created by Universal Document Converter

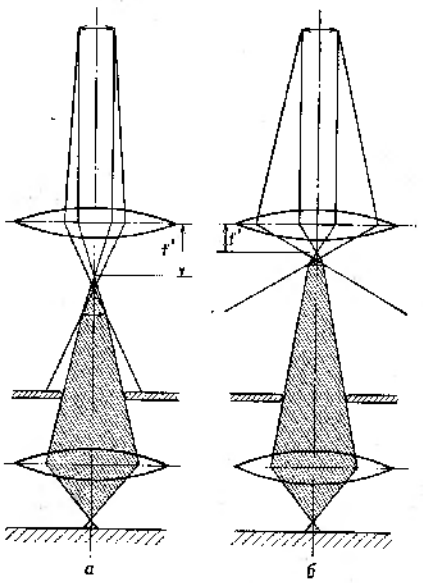


Рис. 8. Два режима фокусировки конденсорной линзы, регулирующей ток конечного электронного зонда на образце [14].

ности образца соответствует d_0, поделенному на произведение уменьшений M, получаемых в многолинзовой системе.

Режим работы конденсорной линзы и размер диафрагмы объективной линзы определяют ток зонда. С ростом уменьшения электронного изображения конденсорной линзы увеличивается $\alpha_и$. Однако ток, проходящий через объективную диафрагму, составляет лишь $(\alpha_{об}/\alpha_и)^2$ часть от тока в промежуточном изображении $d_и$. Поэтому с увеличением оптической силы конденсорной линзы $\alpha_и$ растет, а величина тока в сфокусированном конечном пятне уменьшается. На рис. 8 показано, как путем фокусировки конденсорной линзы можно регулировать интенсивность электронного пучка в зонде [14]. В одном случае (рис. 8, *а*) первая линза сфокусирована таким образом, что бо́льшая часть электронного пучка проходит через диафрагму объективной линзы, в то время как во втором случае (рис. 8, *б*) в первой линзе установлено меньшее фокусное расстояние и только незначительная часть пучка проходит

через диафрагму второй линзы. Промежуточное изображение $d_и$ больше в первом случае. Поэтому уменьшение размера зонда, осуществляемое посредством уменьшения промежуточного изображения, может быть достигнуто только за счет потери тока в конечном электронном зонде.

Можно рассчитать минимальный размер пятна d на образце для безаберрационной электронной линзовой системы. Последовательные изображения кроссовера, создаваемые различными уменьшающими линзами, формируются при одном и том же напряжении V_0, так что яркость конечного пятна все равно равна яркости β. Поэтому плотность тока, которую можно получить в конечном пятне J_A, равна

$$J_A = \pi\beta\alpha^2 = J_0 eV_0\alpha^2/kT, \tag{9}$$

а ток i в пятне равен

$$i = J_A k_0 \frac{\pi}{4} d^2 = \left(\frac{\pi k_0 d^2}{4}\frac{eV_0}{kT}\right) J_0\alpha^2, \tag{10}$$

где $k_0 = 0{,}62$, если размер пятна сфокусированного пучка ограничивать снижением плотности тока до $\sim J_A/5$. Используя эти зависимости, получаем

$$d = (i/B\alpha^2)^{1/2} = (4i/\beta\pi^2\alpha^2)^{1/2}, \tag{11}$$

где

$$B = (0{,}62\pi/4)\,(eV_0/kT)\,J_0.$$

Если система не имеет аберраций, то для увеличения тока при постоянном диаметре зонда будет достаточно увеличить только угол α. Однако из-за присутствия в реальных электронно-оптических системах аберраций нескольких типов угол α должен поддерживаться малым и ток зонда для пятна данного диаметра будет ограничен.

В. Аберрация в электронно-оптической колонне

1. Сферическая аберрация. Сферическая аберрация возникает вследствие того, что электроны, движущиеся по траекториям, удаленным от оптической оси, фокусируются сильнее, чем электроны, движущиеся вблизи оси. Иными словами, для лучей, проходящих через линзу, оптическая сила линзы тем больше, чем дальше они проходят от оптической оси. Эта аберрация показана на рис. 9. Электроны, расходящиеся из точки P и идущие, например, в направлении PA вблизи от оптической оси, будут фокусироваться в точке Q. Электроны, следующие по пути PB с максимальной расходимостью, допускаемой апертурой линзы, будут фокусироваться сильнее. Эти лучи фокусируются в точке, расположенной

Created by Universal Document Converter

на оси ближе к линзе, чем точка Q. Как показано на рис. 9, эти лучи (луч PB) пересекают плоскость изображения не в точке Q, а в точке Q'. Этот процесс вызывает появление от точки P в плоскости изображения кружка рассеяния $\delta r = QQ'$. Минимальный диаметр кружка рассеяния может быть записан в виде

$$d_{сф} = \frac{1}{2} C_{сф} \alpha^3, \qquad (12)$$

где α — угол расхождения в плоскости изображения, образующийся между BQ и оптической осью, а $C_{сф}$ — коэффициент сферической аберрации, связанный с энергией пучка E_0 и фокусным расстоянием линзы f. Вклад $d_{сф}$ в конечный диаметр электронного зонда можно уменьшить за счет уменьшения угла α. Однако для выполнения этого необходимо уменьшить размер объективной диафрагмы, и поэтому ток в конечном пятне также уменьшится. С другой стороны, это можно сделать за счет уменьшения рабочего расстояния, размещая образец вблизи полюсного наконечника конечной линзы. Это требует увеличения возбуждения последней линзы, таким образом эффективно уменьшая f, а также и $C_{сф}$.

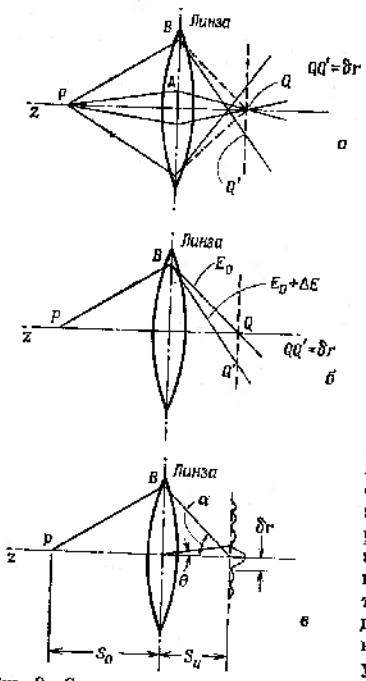


Рис. 9. Схемы, показывающие сферическую (*а*) и хроматическую (*б*) аберрации и дифракцию на апертуре линзы (*в*) [2, 15].

2. Хроматическая аберрация. Изменение энергии E_0, приводящее к изменению скорости v электронов, проходящих через линзу, или изменение магнитного поля H линзы приведет к смещению точки, в которой фокусируются электроны, испускаемые из точки P. На рис. 9 показано, что может произойти, если энергия электронов в отклоненном луче PB будет различна, и приводятся пути электронов с энергиями E_0 и $E_0 + \Delta E$. В плоскости изображения одни электроны будут фокусироваться в точке Q, а другие — в точке Q'. Этот процесс вызывает появление от точки P в плоскости изображения кружка рассеяния $\delta r = QQ'$. Диаметр наименьшего кружка рассеяния $d_{хр}$ обычно описывается как

$$d_{хр} = (\Delta E/E_0) C_{хр} \alpha, \qquad (13)$$

где α — угол расхождения в плоскости изображения между BQ и электронно-оптической осью, $\Delta E/E_0$ — относительное изменение энергии электронов зонда и $C_{хр}$ — коэффициент хроматической аберрации. Величина коэффициента хроматической аберрации прямо связана с фокусным расстоянием линзы.

Изменения как E_0, так и магнитного поля H (это не показано на рис. 9) могут происходить вследствие несовершенства стабилизации различных источников питания. Если ток линзы или высокое напряжение имеют стабилизацию порядка 10^{-6} за 1 мин, то эффект, обусловленный изменениями H и E_0, будет незначительным [15]. Несмотря на это, мы все же имеем изменение на ΔE энергии электронов, обусловленное максвелловским распределением начальных скоростей, т. е. разброс начальных скоростей (энергий) электронов, покидающих катод. Типичные величины такого разброса скоростей, выраженные в энергии электронов, составляют 2—3 эВ для вольфрамового V-образного катода [13], 2—3 эВ для катода из LaB_6 в зависимости от степени заостренности острия катода [6] и 0,2—0,5 эВ для электронов, эмиттируемых автоэмиссионным катодом [13]. Величину $d_{хр}$ можно свести к минимуму за счет уменьшения угла расхождения α на образце, как и в случае сферической аберрации.

3. Дифракция. Даже если оба отмеченных типа аберрации будут ничтожными, изображение точки P будет иметь конечные размеры вследствие волновой природы электронов и ограничения апертуры в объективной линзе. Этот эффект показан на рис. 9.

На этом рисунке показано распределение интенсивности от точечного источника в плоскости изображения, обусловленное дифракцией. Радиус первого минимума δr находится в направлении угла θ за линзой. Как было описано в работе [2], эффект дифракции также создает кружок рассеяния диаметром $d_д$, который может быть вычислен как

$$d_д = 1{,}22\lambda/\alpha; \qquad (14)$$

здесь λ — длина волны электронов, определяемая соотношением $\lambda = 12{,}26/E_0^{1/2}$, где λ дается в ангстремах, а E_0 — в электронвольтах, и α — угол между сходящимся лучом и электронно-оптической осью в радианах (рис. 9). Для этой аберрации чем больше угол α, тем меньше будет вклад от $d_д$.

4. Астигматизм. Хотя молчаливо предполагалось, что магнитные линзы имеют совершенную симметрию, на самом деле это не всегда так. Ошибки при механической обработке и возможные

Created by Universal Document Converter

неоднородности магнитных полей внутри железа, асимметрия обмоток и неровности, обусловленные наличием любых загрязнений, приводят к потере симметрии. Например, если линзовая система имеет не круговую, а эллиптическую симметрию, то электроны, расходящиеся от линейного фокуса, будут сходиться не к одному линейному фокусу, а к двум различным взаимно перпендикулярным линейным фокусам. Этот эффект астигматизма будет в итоге приводить к возрастанию эффективного размера конечного диаметра электронного зонда. К счастью, мы можем использовать стигматор в конечной линзе, создающий слабое корректирующее поле, необходимое для формирования в линзе нужного симметричного поля. Стигматор обычно имеет две ручки управления: одну для коррекции величины асимметрии, а другую для коррекции направления асимметрии основного поля. Коррекция астигматизма в системе обычно заключается в поочередной регулировке величины и ориентации поля стигматора и расфокусировке изображения при средних увеличениях (5000—10 000×).

Г. Устройство объективной линзы

Обычно считают, что все существенные аберрации вызваны объективной линзой. И это оправданно, так как изображения кроссовера, созданные предыдущими линзами, имеют намного большие диаметры, чем размер конечного пятна, вследствие чего эффекты аберраций в этих линзах относительно невелики по сравнению с размером промежуточных изображений. Поэтому конструкция объективной линзы чрезвычайно важна для создания малого размера пятна электронного зонда в приборах РЭМ — РМА. При создании объективной линзы необходимо учесть существенные аберрации линз, такие, как сферическая, хроматическая аберрация и астигматизм.

Другие рабочие характеристики также должны быть приняты во внимание при проектировании объективной линзы. В растровом электронном микроскопе вторичные электроны, эмиттированные в широком телесном угле, имеют энергии всего лишь в несколько электронвольт и для создания необходимого сигнала должны достичь детектора. Чтобы не мешать эффективному сбору вторичных электронов и не препятствовать созданию вольтового контраста, магнитного контраста, контраста за счет индуцированной пучком проводимости и т. д. (гл. VI), магнитное поле у образца должно быть достаточно малым. Конструкция линзы также должна обеспечивать беспрепятственный выход образованного в образце рентгеновского излучения, которое должно собираться коллектором без попадания на части объективной линзы. Кроме того, в канале линзы должно быть достаточно места для размещения отклоняющих катушек, стигматора и ограничивающей пучок

диафрагмы и при этом не должно быть препятствий прохождению электронов, значительно отклоненных от электронно-оптической оси во время сканирования. Так как аберрации линзы быстро возрастают с увеличением фокусного расстояния, последнее должно быть как можно короче.

Для выполнения всех этих требований и получения наилучшего разрешения образец следует устанавливать сразу под каналом линзы. Для того чтобы магнитное поле у образца было достаточно низким и позволяло эффективно собирать вторичные электроны и получить минимальное фокусное расстояние, объективная линза должна представлять собой разновидность линзы с малым отверстием в нижнем полюсном наконечнике, как показано на рис. 10. В этой конструкции диаметр наружного полюсного наконечника намного меньше внутреннего. В противоположность обычным конденсорным линзам (рис. 6) объективная линза сильно асимметрична, и в ней H_z достигает максимальной величины вблизи внутренней поверхности полюсного наконечника с малым отверстием [15]. В месте, где H_z максимальна, обычно размещается ограничивающая диафрагма. Для конструкции объективной линзы прибора высокого разрешения [16] коэффициент сферической аберрации $C_{сф} = 20 \pm 5$ мм, а коэффициент хроматической аберрации $C_{хр} = 8$ мм при рабочем расстоянии 5 мм. Для приборов высокого разрешения с пушкой с катодом из LaB_6 [9] расчетный коэффициент сферической аберрации объективной линзы $C_{сф} = 18$ мм, а коэффициент хроматической аберрации $C_{хр} = 11$ мм при рабочем расстоянии 7 мм.

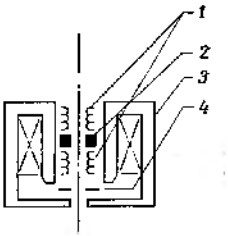


Рис. 10. Объективная линза с малым отверстием в нижнем полюсном наконечнике [13].
1 — двойные отклоняющие катушки; *2* — стигматор; *3* — конечная (объективная линза); *4* — диафрагма, ограничивающая пучок.

III. Зависимость диаметра электронного зонда d_0 от его тока i

А. Расчет $d_{мин}$ и $i_{макс}$

Следуя Смиту [17], можно определить диаметр d_0 электронного зонда с током i. При этом допускается, что все значительные аберрации вызываются конечной линзой. Принимаются во внимание хроматическая и сферическая аберрации и эффект дифракции. В используемой нами методике расчета отдельные оценки для диаметров зонда d, $d_{хр}$, $d_{сф}$, $d_д$ рассматриваются как функции

Created by Universal Document Converter

ошибок, и эффективный размер пятна $d_э$ получается равным корню квадратному из суммы квадратов отдельных диаметров, т. е.

$$d_э = (d^2 + d_{хр}^2 + d_{сф}^2 + d_д^2)^{1/2}. \quad (15)$$

Из уравнений (11) — (14) получаем

$$d_э^2 = \left[\frac{i}{B} + (1{,}22\lambda)^2\right]\frac{1}{\alpha^2} + \left(\frac{1}{2}C_{сф}\right)^2\alpha^6 + \left(\frac{\Delta E}{E_0}C_{хр}\right)^2\alpha^2. \quad (16)$$

Пиз и Никсон [16], следуя Смиту [17], получили теоретические пределы для тока зонда и его диаметра, учитывая только первые два члена уравнения (16), сферическую аберрацию и дифракцию. Они дифференцировали $d_э$ в уравнении (16) по апертурному углу α, чтобы получить оптимальное значение α. Для оптимальной величины α ток зонда будет максимальным, а размер зонда — минимальным. Используя эту процедуру, из уравнения (16) были получены значения $\alpha_{опт}$, $d_{мин}$ и $i_{макс}$. Это дало следующие выражения:

$$d_{мин} = 1{,}29\,C_{сф}^{1/4}\lambda^{3/4}\,[7{,}92\,(iT/J_0)\cdot 10^9 + 1]^{3/8}, \quad (17)$$

$$i_{макс} = 1{,}26\,(J_0/T)\,[(0{,}51\,d^{8/3}/C_{сф}^{2/3}\lambda^2) - 1]\cdot 10^{-10}, \quad (18)$$

$$\alpha_{опт} = (d/C_{сф})^{1/3}. \quad (19)$$

Как видно из уравнения (18), ток падающего зонда будет изменяться пропорционально его диаметру в степени $^8/_3$. Так как эмиссия вторичных электронов и рентгеновского излучения изменяется пропорционально величине тока зонда, их величины будут быстро падать по мере уменьшения диаметра зонда.

Однако есть несколько путей увеличения $i_{макс}$. Так, по мере возрастания ускоряющего напряжения λ уменьшается, величина $i_{макс}$ возрастает, а $d_{мин}$ будет уменьшаться. Тем не менее, для того чтобы область генерации рентгеновского излучения оставалась малой, как это будет обсуждаться в гл. III, максимальное ускоряющее напряжение, которое может быть успешно использовано при проведении рентгеновского анализа, составляет около 30 кВ. Величину $i_{макс}$ также можно увеличить за счет уменьшения коэффициента сферической аберрации $C_{сф}$ посредством уменьшения фокусного расстояния объективной линзы. Однако за счет того, что под линзой требуется адекватное рабочее расстояние, фокусное расстояние не может быть значительно уменьшено. Кроме того, существенные улучшения $C_{сф}$, требующие радикальных изменений в конструкции линзы, дают незначительное увеличение тока, так как $i_{макс}$ [пропорционален] $C_{сф}^{-2/3}$. В работе [18] рассмотрены конструкции мини-линз, разработанные специально для растрового электронного микроскопа и рентгеновского микроанализатора. Эти линзы имеют улучшенное охлаждение обмоток, что позволяет

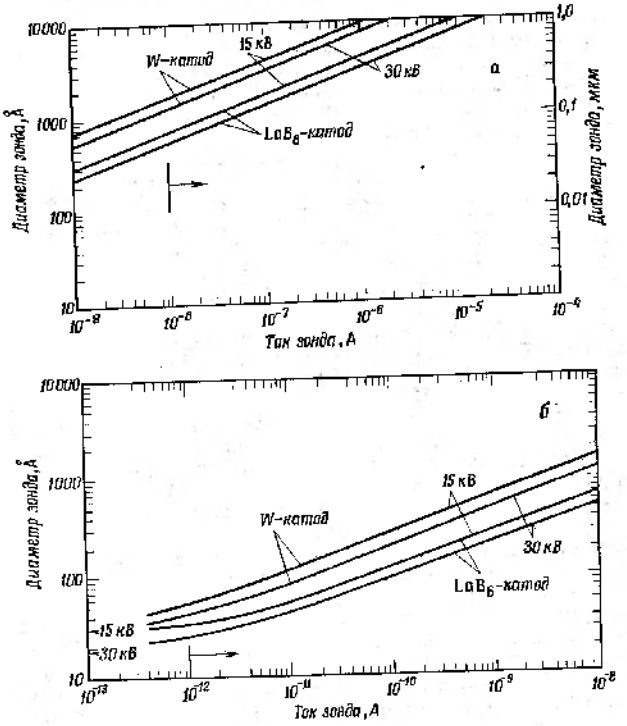


Рис. 11. Зависимость между током зонда $i_{макс}$ и размером электронного пучка $d_{мин}$. Расчеты выполнялись как для вольфрамового катода V-образной формы, так и для катода из гексаборида лантана; ускоряющие напряжения 15 и 30 кВ.

а — диапазон рентгеновского микроанализатора; *б* — диапазон растрового электронного микроскопа.

уменьшить количество намагничиваемого железа, необходимого для получения заданных параметров линзы. Отличительные признаки таких линз следующие: во-первых, распределение осевой составляющей поля H_z, сформированного катушкой с малым внутренним диаметром, будет иметь существенно более низкий коэффициент сферической аберрации (1—2 мм), чем лучшая линза с железными полюсными наконечниками (10—20 мм); во-вто-

Created by Universal Document Converter

рых, уменьшение $C_{сф}$ в 10 раз приведет к уменьшению $d_{мин}$ приблизительно в 2 раза или к увеличению $i_{макс}$ примерно в 5 раз. Эти линзы находятся еще на ранней стадии разработки, но они открывают интересные возможности в будущем. Однако, как уже отмечалось ранее, в настоящее время увеличение $i_{макс}$ или соответствующее уменьшение $d_{мин}$ в основном будут достигаться за счет повышения плотности тока в пушке J_0.

На рис. 11 приводены зависимости между током зонда и его диаметром, которые задаются уравнениями (17) и (18). Величины $C_{сф}$ (20 мм) и J_0 (4,1 А/см^2 для вольфрамового катода при температуре 2820 К и 25 А/см^2 для катода из LaB_6 при 1900 К), которые брались для расчета, являются типичными для работы приборов. Зависимости между током зонда и его диаметром приведены для двух рабочих ускоряющих напряжений 15 и 30 кВ. Соответствующие величины яркости β, рассчитанные из уравнения Ленгмюра (7), равны $8 \cdot 10^4$ и $1{,}6 \cdot 10^5$ А/(см^2·ср) для вольфрамового катода при 15 и 30 кВ и $6{,}9 \cdot 10^5$ и $1{,}37 \cdot 10^6$ А/(см^2·ср) для катода из LaB_6 при 15 и 30 кВ.

Как видно из рис. 11,*а*, для диапазона микроанализа с рентгеновским микроанализатором (для выбранных значений $C_{сф}$ и J_0) максимальный ток электронного зонда диаметром 1 мкм для обычного вольфрамового катода составил $\sim 10^{-8}$ А при 15 кВ и $2 \cdot 10^{-8}$ А при 30 кВ. Эта величина намного выше минимального тока ($1 - 5 \cdot 10^{-8}$ А), который обычно необходим для удовлетворительного количественного рентгеновского анализа с кристалл-дифракционным спектрометром. Согласно графику, приведенному на рис. 11, *а*, рентгеновский микроанализ можно проводить, используя вольфрамовый катод с минимальным размером зонда порядка 0,2 мкм (2000 Å). Подобный размер пятна существенно ниже диаметра области возбуждения рентгеновского излучения в образце ($\sim$1 мкм, гл. III). Такой малый размер пучка позволяет оператору получать электронные растровые изображения анализируемых участков без изменений условий работы. Пушка с катодом из LaB_6 дает дополнительные преимущества в диапазоне микроанализа, так как она позволяет исследователю успешно выполнять рентгеновский анализ с зондом, имеющим размер меньше 0,1 мкм. Следует отметить, что при нормальных для растровых электронных микроскопов размерах пучка порядка 100 Å (рис. 11, *б*) ток зонда для катодов из W или LaB_6 меньше 10^{-10} А и слишком мал для рентгеновского микроанализа с кристалл-дифракционным спектрометром. Однако это как раз диапазон значения токов для рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергиям (гл. VII).

В работе [13] были рассчитаны зависимости между током и размером зонда как для термокатодов, так и для простой автоэмиссионной пушки и автоэмиссионной пушки с магнитной линзой. Добавление линзы к автоэмиссионной пушке позволяет поддерживать оптимальное уменьшение кроссовера во всем диапазоне изменений условий работы пушки. На рис. 12 приведены эти зависимости. Кривая для $\beta = 10^5$ А/(см^2·ср) соответствует поведению вольфрамового катода, показанного на графике рис. 11,

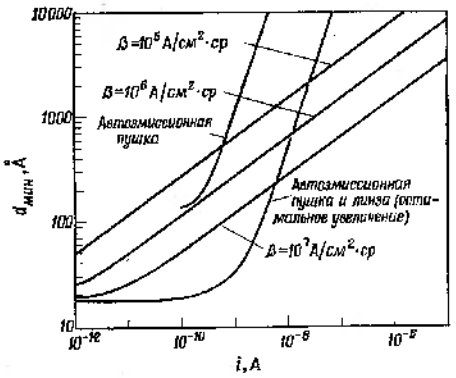


Рис. 12. Зависимость диаметра зонда от его тока для простой автоэмиссионной пушки и для автоэмиссионной пушки с магнитной линзой. Кривые наложены на рабочую характеристику для термокатодов ([13], рис. 6).

а кривая для $\beta = 10^6$ А/(см^2·ср) соответствует поведению катода из гексаборида лантана, также показанного на рис. 11. Было отмечено, что вследствие очень малого размера источника и ограниченного тока характеристика автоэмиссионной пушки размещается под кривыми для термокатодов (W, LaB_6) при размерах зонда выше 300 Å [13]. Этот факт может быть не столь важным для режима растрового электронного микроскопа, но показывает, что автоэмиссионные катоды в настоящее время не имеют преимуществ в том случае, когда требуются большие размеры зонда, как в рентгеновском микроанализаторе.

Б. Растровая электронная микроскопия высокого разрешения

В пределе, когда в уравнении (18) член $0{,}51\, d^{8/3}/C_{сф}^{2/3}\lambda^2$ равен единице, $i_{макс} = 0$, и в электронном зонде ток отсутствует. Исходя из этого, можно вычислить минимальный размер зонда (17)

$$d_{мин} = 1{,}29\, C_{сф}^{1/4}\lambda^{3/4}. \qquad (20)$$

Created by Universal Document Converter

Это уравнение аналогично формуле для расчета предела разрешающей способности обычного просвечивающего электронного микроскопа. Если $C_{сф} = 2$ см (рис. 11, *б*), то предельное разрешение такого микроскопа при ускоряющих напряжениях 15 и 30 кВ будет соответственно равно 30 и 18 Å. Если образец располагается внутри объективной линзы, как это имеет место в просвечивающем растровом электронном микроскопе (ПРЭМ), то вследствие более короткого фокусного расстояния $C_{сф}$ уменьшается и величина $d_{мин}$ будет приближаться к значению, характерному для стандартного просвечивающего электронного микроскопа. Так как для получения необходимой вторичной эмиссии или рентгеновского излучения необходим ток i существенно больше нуля, величина $d_{мин}$ должна быть больше теоретического разрешения прибора.

Обычно за минимальное значение тока электронного зонда принимают величину порядка 10^{-12} А, которая оказывается достаточной для формирования удовлетворительного растрового изображения во вторичных электронах. Из рис. 11, *б* видно, что электронный зонд диаметром 50 Å можно получить с помощью вольфрамового катода при ускоряющем напряжении 30 кВ, а использование катода из гексаборида лантана при 30 кВ дает возможность получить электронный зонд диаметром 30 Å. Растровый электронный микроскоп в работе [16] имел диаметр зонда порядка 50 Å при 30 кВ, и в нем использовался вольфрамовый термокатод V-образной формы, который формировал ток порядка $8 \cdot 10^{-13}$ А при откачке обычным диффузионным паромасляным насосом. Для электронной пушки с катодом из гексаборида лантана [6] был получен минимальный диаметр зонда 30—50 Å при 24 кВ. При этом ток пучка был приблизительно 10^{-11} А, а откачка проводилась безмасляной вакуумной системой с ионными насосами.

Интересно определить существенность различных аберраций $d_{хр}$, $d_{сф}$ и $d_{д}$ для размера конечного пятна электронного зонда. В качестве примера можно рассмотреть различные диаметры зонда d, $d_{сф}$ и $d_{д}$, которые, согласно уравнению (15), дают величину $d_{мин}$ порядка 50 Å. Для растрового электронного микроскопа с вольфрамовым катодом ($J_0 = 4{,}1$ А/см^2), работающим при 30 кВ, коэффициент сферической аберрации равен 20 мм и, пренебрегая эффектом хроматической аберрации согласно уравнениям (18) и (19), $\alpha_{опт} = 0{,}63 \cdot 10^{-2}$ рад и $i_{макс} = 1{,}64 \cdot 10^{-12}$ А. Из уравнений (11), (12), (14) различные вклады в конечный диаметр зонда 50 Å равны $d = 42$ Å, $d_{сф} = 25$ Å и $d_{д} = 14$ Å.

Эти расчеты предполагают, что хроматическая аберрация не влияет на конечный размер пучка ($d_{хр} \approx 0$). Для микроскопии высокого разрешения при низких ускоряющих напряжениях, когда используются вольфрамовый V-образный катод, влияние

хроматической аберрации не тривиально. Эффект хроматической аберрации может быть рассчитан из уравнения (13), $d_{хр} = (\Delta E/E_0)\, C_{хр}\alpha$ с типичным значением $C_{хр} = 0{,}8$ см [16]. Для термокатода величина ΔE, как отмечалось выше, составляет 2—3 эВ. Используя эти значения для зонда размером 50 Å при 30 кэВ и для $\alpha = 0{,}63 \cdot 10^{-2}$ рад, получим величину $d_{хр}$, равную 40 Å. Это существенный вклад, и, согласно уравнению (15), он приведет к увеличению d_s от 50 до 65 Å.

Эффект хроматической аберрации для V-образного вольфрамового катода при низких ускоряющих напряжениях становится более важным. Например, для пучка 50 Å величина $d_{хр}$ при 15 кВ будет 80 Å, как показывают расчеты, о которых говорилось выше. Эффект хроматической аберрации приводит к увеличению диаметра зонда до 95 Å. Так как энергетический разброс ΔE эмиттируемых электронов в пушке с катодом из LaB_6 почти такой же, как и для вольфрамового катода [6], то для нее нельзя ожидать существенного уменьшения эффекта хроматической аберрации. Однако яркость пушки с катодом из LaB_6 значительно выше, и с ней следует ожидать меньших значений $d_{мин}$. Тем не менее эффект хроматической аберрации достаточно важен при расчете предельного размера электронного зонда с такой электронной пушкой. Интересно отметить, что разброс энергий в автоэмиссионной пушке 0,2—0,5 эВ [13], т. е. намного ниже, чем в термоэлектронных пушках, которые обсуждались выше.

При любой попытке достичь в электронно-оптических приборах малого размера зонда $\leqslant 100$ Å необходимо не только достичь при конструировании электронной оптики минимальных величин $C_{сф}$ и $C_{хр}$ и максимального значения J_0, но и сам прибор должен быть правильно отцентрирован и предпринята попытка исключить ухудшающие эффекты за счет вибраций, влияния переменных магнитных полей рассеяния и загрязнения образца. Наиболее важным моментом является сохранение хорошей юстировки прибора. Со временем катод начинает коробиться и отходить от выставленного положения. Поэтому в течение работы необходимо повторное центрирование катода. Конечная диафрагма, определяющая конечную апертуру α и значение тока, также требует постоянного внимания. Она собирает бо́льшую часть тока зонда и может легко загрязняться. Диафрагмы должны часто чиститься и тщательно устанавливаться в прибор. Переменные магнитные поля рассеяния от расположенных недалеко других приборов и блоков питания также нарушают нормальную работу прибора при высоких увеличениях. Эти поля имеют частоты между 50 и 200 Гц, и вблизи электронной колонны они должны быть снижены до величин порядка 5—10 мГс. Попытка свести к минимуму все эти эффекты

Created by Universal Document Converter

описана в работе [9]. Для максимального снижения влияния загрязнений используют для высоковакуумной откачки ионный насос и сводят к минимуму соприкосновение системы с маслом. В том случае, когда столик образцов используется для работы с очень высоким разрешением, его устраивают таким образом, чтобы во время исследований образец не имел никакого механического контакта с основанием камеры, в результате чего уровень вибрации сводится ниже обнаружаемого предела. Низкочастотные механические вибрации (2—10 Гц) могут вызывать вибрацию всего прибора. Прибор должен быть изолирован от влияния этих вибраций, иначе высокого разрешения достичь нельзя. Все эти эффекты могут быть устранены при тщательном конструировании, и поэтому они не являются определяющими при рассмотрении предельного разрешения. Однако они достаточно существенны при эксплуатации прибора.

IV. Глубина фокуса

Одним из наиболее важных преимуществ приборов РЭМ — РМА является большая глубина фокуса. Глубину фокуса можно определить с помощью рис. 13. Рассмотрим идеальную линзу, а образец разместим на расстоянии Q от ее центра. Глубина фокуса

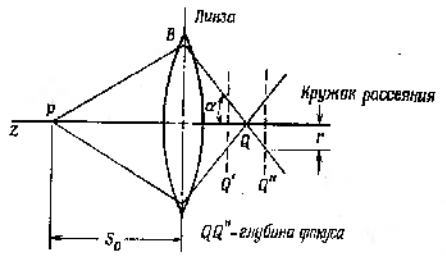


Рис. 13. Схематический рисунок, показывающий глубину фокуса [15].

определяется расстоянием, на которое образец может быть перемещен из точки Q без снижения рабочих параметров прибора, т. е. чтобы образец не выходил за пределы электронно-оптического фокуса. Если Q' и Q'' являются пределами такого удаления, тогда расстояние $Q'Q''$ определяет поле зрения или глубину фокуса. Иными словами, неровная поверхность может исследоваться в растровом электронном микроскопе и оставаться в фокусе до тех пор, пока все элементы рельефа лежат между точками Q' и Q''.

Можно считать, что в Q' или Q'' вместо точки получается кружок рассеяния с радиусом $r = Q'Q''\alpha$ (рис. 13). Если δ является минимальным расстоянием, которое глаз может разрешить на экране электронно-лучевой трубки или на фотографии в растровом электронном микроскопе, а M — общее увеличение изображения, то

$$Q'Q\alpha = QQ''\alpha = \delta/2M \tag{21}$$

и общая глубина фокуса $Q'Q''$ равняется $\delta/M\alpha$. В пределе, когда δ/M приближается к электронно-оптическому разрешению прибора d_s, мы имеем

$$Q'Q'' = [(\delta/M) - d_s]/\alpha_s \tag{22}$$

поскольку любая точка в положении Q должна быть менее d_s. Если разрешение глаза составляют 0,1 мм, увеличение фотографии 10 000×, угол α объективной линзы равен $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ рад и $d_s = 50$ Å, то глубина фокуса $Q'Q''$ будет равна 1 мкм. Это довольно большая величина при таком увеличении. Глубина фокуса для микрофотографий в растровом электронном микроскопе с малым увеличением намного больше, например 2 мм, при увеличении 10×. При сопоставимых увеличениях глубина фокуса растрового электронного микроскопа приблизительно в 100 раз больше, чем у светового микроскопа, так как величины угла α объективной линзы световых микроскопов гораздо больше. Это увеличение глубины фокуса по сравнению со световым микроскопом имеет большое значение для наблюдения образцов с неровными поверхностями.

При наблюдении образца в растровом электронном микроскопе часто идут на компромисс между глубиной фокуса и высоким разрешением. Глубина фокуса может быть увеличена за счет уменьшения угла α. Если последняя диафрагма имеет фиксированный размер, угол α может быть уменьшен с помощью увеличения расстояния между образцом и нижней частью объективной линзы, т. е. за счет увеличения рабочего расстояния. Однако это изменение будет ухудшать разрешение прибора и увеличивать d_s, так как величина уменьшения объективной линзы снижается (рис. 7). Если рабочее расстояние сохраняется постоянным, то глубину фокуса можно увеличить за счет уменьшения размера последней диафрагмы. Однако меньшее значение угла α может уже не быть оптимальным и может ухудшить разрешение прибора и увеличить d_s. Во многих приборах есть возможность варьировать как рабочим расстоянием, так и размером диафрагмы. Поэтому оператор растрового электронного микроскопа должен решать, какая информация ему более необходима, чтобы достичь наилучшего компромисса.

Created by Universal Document Converter

ЛИТЕРАТУРА

1. Zworykin V. K., Morton G. A., Ramberg E. G., Hillier J., Vance A. W., Electron Optics and the Electron Microscope, Wiley, New York, 1945.
2. Hall C. E., Introduction to Electron Microscopy, McGraw-Hill, New York, 1953.
3. Langmuir D. B., *Proc. IRE*, 25, 977 (1937).
4. Broers A. N., *J. Appl. Phys.*, 38, 1991 (1967).
5. Broers A. N., *J. Physics E*, 2, 273 (1969).
6. Broers A. N., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 10.
7. Ahmed H., Broers A. N., *J. Appl. Phys.*, 43, 2185 (1972).
8. Broers A. N., *J. Vac. Sci. Technol.*, 10, 979 (1973).
9. Broers A. N., *Rev. Sci. Instr.*, 40, 1040 (1969).
10. Crewe A. V., Eggenberger D. N., Wall J., Welter L. M., *Rev. Sci. Instr.*, 39, 576 (1968).
11. Crewe A. V., Isaacson M., Johnson D., *Rev. Sci. Instr.*, 40, 241 (1969).
12. Broers A. N., in: Scanning Electron Microscopy/1970, IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 3.
13. Broers A. N., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed), Wiley, New York, 1971, p. 83.
14. Birks L. S., Electron Probe Microanalysis, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1971; есть русский перевод: Биркс Л. С., Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда, 1-е изд., изд-во «Металлургия», М., 1966.
15. Oatley C. W., The Scanning Electron Microscope, Part I, The Instrument, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1972.
16. Pease R. F. W., Nixon W. C., *J. Sci. Instr.*, 42, 81 (1965).
17. Smith K. C. A., Ph. D. Diss., Univ. of Cambridge, 1956.
18. Mulvey T., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 44.

III

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ОБРАЗЦОМ

Дж. Гоулдстейн

При взаимодействии пучка электронов с твердой мишенью возникает большое число явлений, которые служат основой для формирования различного рода сигналов. К ним можно отнести вторичные и отраженные электроны, характеристическое и тормозное рентгеновское излучение, оже-электроны и фотоны различных энергий. Источниками этих сигналов в образце являются специфические области излучения, размеры которых сильно зависят от энергии пучка электронов и атомного номера бомбардируемой мишени. В действительности разрешающая способность в растровом электронном микроскопе или в рентгеновском микроанализаторе при использовании конкретного сигнала определяется в первую очередь не размерами электронного пучка, а размерами излучающей области. Для того чтобы заложить основы понимания взаимодействия электронов с образцом, в данной главе рассматриваются рассеяние электронов и проникновение их в твердые тела. Кроме того, по очереди обсуждаются перечисленные типы сигналов, а также разрешение, которое можно достигнуть при работе на этих приборах.

I. Рассеяние электронов в твердых телах

Электроны с энергией от 1 до 50 кэВ, падающие на поверхность твердого тела, ведут себя очень сложно. Прежде всего на высокоэнергетические электроны бомбардирующего пучка в твердой мишени оказывают влияние упругое рассеяние (изменение траектории движения электрона при незначительной потере энергии) и неупругое рассеяние (потери энергии при незначительном изменении траектории движения). Упругое рассеяние обусловлено главным образом взаимодействиями с ядрами, при этом возникают значительные отклонения траектории полета от первоначальной. Неупругое рассеяние вызывается двумя механизмами — неупругим взаимодействием с ядрами атомов и неупругим взаимодействием со связанными электронами.

Рассмотрим в первую очередь неупругое рассеяние. За исключением отражения электронов, все прочие явления, возникающие при взаимодействии пучка электронов с твердой мишенью, вызы-

Created by Universal Document Converter

ваются неупругим рассеянием. Если неупругое рассеяние происходит из-за взаимодействия с ядрами атомов, то проникающие в материал электроны теряют энергию в кулоновском поле ядра и генерируют тормозное, или, как еще его называют, непрерывное рентгеновское излучение. Если имеет место неупругое соударение между слабосвязанными внешними электронами атома и электронами падающего пучка, электроны пучка теряют энергию, а слабосвязанные внешние электроны эмиттируются. Эти электроны обычно имеют энергию меньше или равную 50 эВ и называются вторичными электронами. Если вторичные электроны возникают вблизи поверхности и их энергия больше энергии поверхностного барьера (2—6 эВ), то существует большая вероятность того, что вторичные электроны покинут поверхность. Однако вторичные электроны сильно поглощаются, и если они возникают гораздо глубже чем 100 Å от поверхности образца, то вероятность их выхода из образца становится чрезвычайно малой. Если вторичные электроны рекомбинируют с дырками, которые создаются в некоторых материалах в процессе рассеяния электронов, то возникают фотоны с длиной волны, лежащей в видимой и инфракрасной областях спектра. Эту видимую люминесценцию можно часто наблюдать в растровом электронном микроскопе с помощью оптического микроскопа при исследовании диэлектриков. При всех этих неупругих соударениях процесс сопровождается потерей части или всей энергии у падающих электронов. В результате неупругих соударений могут возникнуть многочисленные ионизационные процессы. Так, например, в результате неупругих соударений возникает характеристическое рентгеновское излучение. Если потери энергии первичного электронного пучка эквивалентны энергиям связи оболочек K, L или $M - E_K$, E_L или E_M, то испускается электрон и генерируется характеристическое рентгеновское излучение. Иногда следом за испусканием электрона процесс деионизации может вызывать испускание другого электрона, называемого оже-электроном, без эмиссии рентгеновского кванта.

Строгий расчет потерь энергии электронов пучка во время неупругого рассеяния в твердой мишени — процесс довольно сложный. Используя квантовую теорию, Бете [1] получил выражение скорости потери энергии пучком электронов в веществе, выразив его через среднюю энергию E_m и длину пробега X:

$$-\frac{dE_m}{dX} = 2\pi e^4 N_0 \frac{Z}{A}\frac{\rho}{E_m}\ln\frac{1{,}166\,E_m}{J}, \qquad (1)$$

где e — заряд электрона, ρ — плотность вещества, Z — атомный номер, A — атомный вес, N_0 — число Авогадро.

Параметр J называется средним потенциалом ионизации элемента, на котором происходит рассеяние, и представляет собой

среднюю потерю энергии на одно взаимодействие всех индивидуальных процессов потери энергии (неупругие взаимодействия). Таким образом, уравнение Бете позволяет описать дискретный процесс потери энергии с помощью непрерывных, средних потерь. Более удобную форму уравнение (1) принимает, если его выразить через тормозную способность S:

$$S = -\frac{1}{\rho}\frac{dE_m}{dX}, \qquad (2)$$

которая показывает потери энергии на единицу массовой толщины. Для алюминия было получено [2] значение $J = 11{,}5Z$ (эВ), которое широко используется для всех элементов периодической системы. Экспериментальные данные [3] показывают, что средний потенциал ионизации J растет с увеличением атомного номера выше $Z = 10$. Зависимость от плотности в выражении (1) исключается делением на ρ в уравнении (2). Поэтому тормозная способность S увеличивается с уменьшением атомного номера элемента и при энергии 20 кэВ, она для Al на ~50% больше, чем для Au [4]. Важно отметить, что уравнение Бете устанавливает зависимость потерь энергии на длине пробега X. В связи с этим уравнение (1) не дает зависимости скорости рассеяния энергии от глубины z в мишени и будет слишком быстро меняться с изменением Z и E. Рассеяние энергии с глубиной можно определить, если скомбинировать потери энергии с каким-либо методом, который учитывает поперечный разброс электронов пучка вследствие упругого рассеяния, которое будет рассмотрено ниже.

Упругое рассеяние электронов ядрами является наиболее вероятным механизмом рассеяния электронов под большими углами. Эффективное сечение (вероятность) неупругого рассеяния электронов на углы больше 10^{-2} рад значительно меньше, чем для упругого рассеяния для всех элементов, кроме элементов с малым атомным номером. Процесс упругого рассеяния удобно представить как происходящий двумя способами за счет резерфордовского рассеяния, происходящего на кулоновском поле ядра, при котором один акт рассеяния может приводить к сильному изменению направления (иногда больше 90°), и многократного рассеяния, которое состоит из большого числа актов рассеяния на небольшие углы. В каждом из этих актов рассеяния на небольшой угол электрон проходит через электронное облако атома, которое действует как экранирующее поле для ядра. Многократное рассеяние может также приводить к значительному изменению траектории электрона падающего пучка. Электроны пучка могут изменять несколько раз направления движения, двигаться обратно к поверхности и покидать ее. Этот процесс называется отражением электронов. Отраженные электроны покидают мишень с энергией, которая меньше энергии первичных электронов из-за неупругих

Created by Universal Document Converter

процессов. На некоторой глубине внутри мишени первоначальное направление электронного пучка теряется и электроны диффузно распространяются в материале случайным образом. Это положение на глубине может считаться глубиной полной диффузии z_d. Наиболее полно вопрос теории и эксперимента по рассеянию рассмотрен в статьях [5—7].

Сечение рассеяния при постоянной энергии пропорционально Z^2, а вероятность рассеяния под заданным углом пропорциональна Z^2/E^2. По расчетам в работе [8] средняя длина свободного пробега между актами рассеяния при энергии 30 кэВ уменьшается

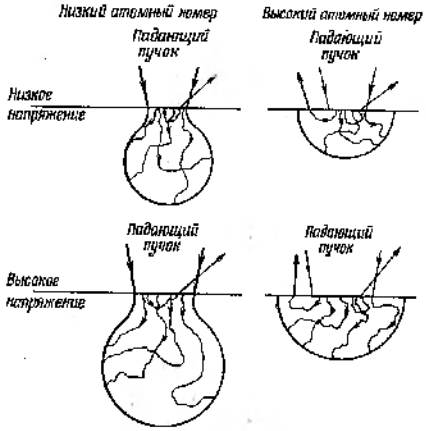


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая изменение рассеяния электронов при изменении ускоряющего напряжения и атомного номера [9].

с ростом атомного номера от 528 Å для Al до 131 Å для Cu и до 50 Å для Au. Для образца с низким атомным номером эффекты рассеяния электронов пучка вблизи поверхности объекта незначительны, поскольку вероятность рассеяния мала, а средняя длина свободного пробега велика. В этом случае только небольшое число электронов рассеивается на большие углы и покидает образец как отраженные электроны. Поэтому для образцов с низким атомным номером большинство электронов успевает проникнуть глубоко в мишень прежде, чем их направление движения изменится на угол больше 90°, и, следовательно, поглощается образцом. Однако в образце с большим атомным номером наблюдается значительное (однократное и многократное) рассеяние вблизи поверхности, и бо́льшая часть падающих электронов отражается. По мере продвижения электрона в образец его энергия уменьшается, количество рассеянных электронов увеличивается и наступает состояние полной диффузии. В случае тяжелого элемента, такого, как золото, состояние диффузии достигается гораздо ближе к поверхности, чем у легкого элемента, и большинство отраженных электронов появляется за счет многократного, а не однократного рассеяния. Поэтому форма области рассеяния электронов в мишени в зависимости от энергии пучка электронов и атомного номера может быть определена качественно [9]. На рис. 1 приведены сечения области рассеяния электронов в образце, показывающие изменение области с глубиной. Внешняя граница области рассеяния соответствует нулевой энергии электронов пучка. Из этого рисунка видно, что при одинаковой энергии оказывается, что электроны проникают глубже в элемент с низким атомным номером и область рассеяния электронов имеет форму, более близкую к грушевидной. Если энергия падающих электронов пучка возрастает, то увеличивается длина пробега каждого из электронов и область распределения расширяется, но при этом сохраняет свою форму. Доли же отраженных электронов изменяется незначительно, хотя электроны при отражении, очевидно, имеют более высокую энергию.

II. Длина пробега электронов и пространственное распределение электронов первичного пучка

Длина пробега электронов R определяется как среднее полное расстояние (измеренное от поверхности образца), которое электрон проходит в образце вдоль траектории. Пространственное распределение представляет собой размытие пучка электронов в поперечном направлении от точки падения его на образец. Для падающих электронов длина пробега и пространственное распределение подобны по величине, так как и то и другое определяется количеством актов упругого рассеяния. Имеется несколько способов определения длины пробега электронов R. В одном из них — в виде функции от энергии падающих электронов E_0 и получается путем интегрирования

$$R = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{1}{dE/dX}\, dE \qquad (3)$$

Если в уравнение (3) подставить выражение Бете для потерь энергии (1), то можно определить длину пробега по Бете R_B. Эта величина обратно пропорциональна плотности мишени, и поэтому удобно использовать так называемую массовую длину пробе-

Created by Universal Document Converter

га ρR_B (произведение длины пробега R_B на плотность), обычно выражаемую в миллиграммах на квадратный сантиметр:

$$\rho R_B = \int_{E_0}^{E=0} \frac{1}{(dE/dX)\,(1/\rho)}\,dE = \int_{E_0}^{E=0} \frac{dE}{S}. \qquad (4)$$

Массовая длина пробега по Бете зависит в основном от энергии падающих электронов, однако изменяется также с изменением материала мишени. Поскольку тормозная способность S уменьшается при увеличении атомного номера вследствие увеличения плотности ρ, массовая длина пробега по Бете обычно увеличивается при увеличении атомного номера. Величина массовой длины пробега электронов по Бете ρR_B определяется вдоль пути движения электронов X и не совпадает с глубиной проникновения электронов, измеренной от поверхности. Однако в первом приближении глубину проникновения и радиальное рассеяние электронов пучка в веществе можно приравнять длине пробега.

Величину глубины проникновения электронов можно измерить экспериментально при изучении прохождения электронов через тонкие пленки. Так, в работе [4] на тонких пленках различной толщины, изготовленных из материалов с разными атомными номерами, измерили так называемую практическую или экстраполированную массовую глубину проникновения ρR_x. Эта величина была определена путем экстраполяции до нуля прямолинейного участка экспериментальной кривой зависимости доли прошедших через пленку электронов от энергии падающих электронов для пленок различной толщины. В результате этих экспериментов было обнаружено, что при заданной энергии падающих электронов ρR_x имеет приблизительно одинаковую величину для всех элементов.

В работе [4] измерили также другую глубину проникновения, так называемую максимальную глубину проникновения $R_{макс}$, равную толщине тонкой пленки, для которой доля прошедших электронов падает до нуля. Величина $\rho R_{макс}$ имеет приблизительно одинаковое значение для всех элементов, для которых производилось измерение. Экспериментально установлено, что значение глубины проникновения находится в степенной зависимости от ускоряющего напряжения, где показатель степени n лежит в диапазоне от 1,2 до 1,7 в зависимости от выбранного определения глубины проникновения. Для экстраполированного значения массовой глубины проникновения ρR_x n равняется $\sim$1,5 для всех элементов.

В работе [10] выведено выражение для максимальной длины пробега R, исходя из уравнения потерь энергии (3) с использованием полного сечения рассеяния, которое учитывает как упругие, так и неупругие соударения. Выведенное выражение для ρR имеет вид

$$\rho R = 0{,}0276\,E_0^{1{,}67}A/Z^{8/9}, \qquad (5)$$

где E_0 выражается в кэВ, ρ — в г/см^3, а R — в мкм. По этому выражению величина ρR растет с увеличением атомного номера, увеличиваясь на 50% при переходе от Al к Au. В табл. I для

Таблица I

Сравнение экстраполированных значений длины пробега R_x [6] и максимальной длины пробега $R_{макс}$ [6] (выраженные в мкм), со значениями длины пробега по Бете R_B и максимальной длиной пробега R [10] при энергии падающих электронов E_0 от 2,5 до 15 кэВ

	R_x	$R_{макс}$	R_B	R	R_x	$R_{макс}$	R_B	R
	2,5 кэВ				5 кэВ			
Al	0,13	0,21	0,1	0,12	0,33	0,48	0,32	0,4
Cu	0,069	0,073	0,043	0,046	0,11	0,18	0,13	0,15
Au	0,021	0,032	0,037	0,027	0,05	0,08	0,10	0,088
	10 кэВ				15 кэВ			
Al	0,85	1,1	1,1	1,25	—	—	2,2	2,4
Cu	0,34	0,47	0,42	0,47	0,6	—	0,85	0,9
Au	0,15	0,22	0,31	0,28	0,26	·	0,6	0,54

сравнения приведены экспериментальные значения R_x [6] и $R_{макс}$ [6] и расчетные значения длины пробега по Бете R_B при различных значениях энергии электронов пучка.

Из таблицы видно, что отношение $R_{макс}/R_x$ приблизительно равно 1,5 для всех элементов. Кроме того, расчетные значения R_B и R близки по величине, однако для более тяжелых элементов значения R меньше значений R_B. Как обсуждалось выше, длину пробега по Бете R_B нельзя непосредственно сравнивать с глубиной проникновения, определяемой по трем другим методам, так как R_B представляет собой длину вдоль траектории движения электронов X. По мере возрастания атомного номера материала образца вклад рассеяния электронов на большие углы возрастает. Поэтому значительная часть траектории движения электронов уже больше не перпендикулярна поверхности. Это в конечном счете уменьшает максимальную глубину проникновения элек-

Created by Universal Document Converter

тронов, и поэтому R_B дает завышенное значение истинной глубины проникновения для элементов с бо́льшим атомным номером. С другой стороны, можно заметить хорошее согласование значений $R_{макс}$, R_B и R для легких и средних элементов при энергии выше 5 кэВ. Экстраполированные значения R_x и $R_{макс}$ выше значений длины пробега по Бете для Al и Cu при использовании электронов с малой энергией. Расчетные значения максимальной длины пробега, полученные в [10], довольно хорошо согласуются с измеренными значениями $R_{макс}$ и, видимо, могут быть использованы в практических целях для определения глубины проникновения электронов. При заданной энергии падающих электронов глубина проникновения электронов зависит от атомного номера. Эти значения длины пробега (табл. 1) подтверждают качественное представление о влиянии упругого рассеяния, которое было рассмотрено в разд. 1 и иллюстрировалось рис. 1. Таблица показывает, что пространственное разрешение можно улучшить, работая при низких ускоряющих напряжениях.

Подробную информацию о траекториях элементов в мишени можно получить, проводя расчеты по методу Монте-Карло. При использовании метода Монте-Карло [11] считается, что электрон

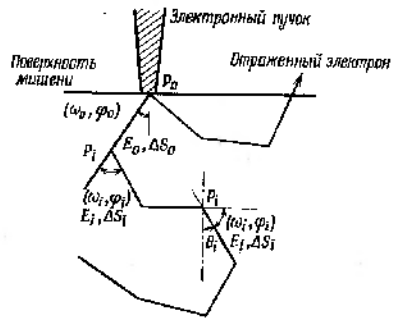


Рис. 2. Упрощенная модель траекторий движения электронов [11].

с энергией E_0 падает на поверхность образца в некоторую точку P_0 (рис. 2). Электрон может испытать упругие или неупругие соударения и может быть отражен обратно из образца. Методика расчета предполагает, что каждый электрон после рассеяния в точке P_i на углы ω_i, φ_i проходит в образце между случайными событиями рассеяния отрезок пути ΔS_i по прямой линии с энергией E_i.

При расчете определяются значения ω_i, φ_i, E_i в каждой последующей точке P_i, расположенной на расстоянии ΔS_i по траектории. Новое значение энергии и направление движения электрона после каждого атома рассеяния получают из соответствующих распределений с помощью случайных чисел. Расчет траектории и потерь энергии электроном на ее длине производится до тех пор, пока величина его энергии не станет такой, при которой электрон уже не может больше вызывать ионизацию, например ~500 эВ. Расчет проводится для траекторий большого числа электронов, пока не получится статистически верное описание процесса рассеяния электронов при выбранных моделях рассеяния электронов и потерь ими энергии.

Такое описание может быть сделано, пока угловое распределение рассеянных электронов, потери энергии и длина шага имеют физический смысл. Для этих расчетов в работе [8] были использованы сечение однократного рассеяния в виде экранированного резерфордовского сечения, закон непрерывных потерь энергии Бете (1) и длина шага, пропорциональная средней длине свободного пробега электронов. В расчетах для различных элементов число отдельных рассчитываемых траекторий доходило до 2000, а число шагов по траектории в некоторых случаях было больше 1000. Такие расчеты требуют очень больших затрат машинного времени ЭВМ. Как будет показано в последующих главах, точность расчетов количественного рентгеноспектрального микроанализа непосредственно зависит от точности физических констант, входящих в используемые расчетные уравнения.

На рис. 3 приведены траектории электронов, вычисленные для алюминия, меди и золота при бомбардировке мишеней электронным пучком с энергией 30 кэВ под углами 90 и 45°. Число траекторий в каждом случае равно 100, а расстояния выражены в единицах массовой толщины ρx (мг/см^2). Эти кривые согласуются с качественными данными, рассмотренными выше и показанными на рис. 1, в которых рассеяние электронов в боковом направлении увеличивается при возрастании атомного номера. Грушевидная форма распределения при низких номерах с ростом атомного номера постепенно превращается в полусферу. Для всех элементов массовая глубина проникновения практически одинакова, а глубина полной диффузии уменьшается с увеличением атомного номера. Если перейти от массовой глубины проникновения к обычной глубине проникновения R в мкм (рис. 3), то она имеет значительно большую величину для элементов с низкими атомными номерами, чем для элементов с высокими атомными номерами. Например, $\rho x = 1$ мг/см^2 соответствует $x = 4{,}3$ мкм для Al, $x = 1{,}2$ мкм для Cu и $x = 0{,}52$ мкм для Au. Кроме того, глубина полной диффузии x_d имеет меньшее значение для элементов с более высокими атомными номерами.

Created by Universal Document Converter

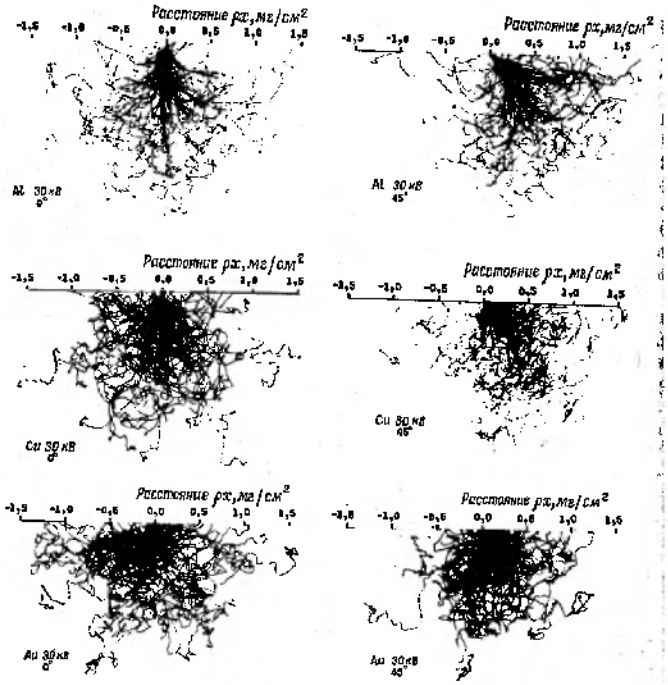


Рис. 8. Траектории электронов, вычисленные для алюминия, меди и золота при бомбардировке электронным пучком с энергией $E_0 = 30$ кэВ под углом 90° и под углом 45° [8].

III. Отраженные электроны

Отраженные электроны возникают при актах однократного упругого рассеяния под большими углами и актах многократного малоуглового упругого рассеяния. У элементов с низкими атомными номерами несколько более 50% общего числа отраженных электронов обусловлено актами многократного рассеяния [7], если энергия падающих электронов заключена в диапазоне 10—20 кэВ. Поскольку средняя длина свободного пробега между актами соударения велика, многократное рассеяние происходит на довольно большой глубине в мишени. У элементов с высокими

атомными номерами несколько меньше 50% общего числа отраженных электронов возникает в результате многократного, а не однократного рассеяния электронов для диапазона энергий 10—20 кэВ [7]. Здесь средняя длина свободного пробега между актами рассеяния мала и многократное рассеяние происходит вблизи поверхности. Поскольку с увеличением атомного номера Z растет упругое рассеяние (однократное плюс многократное), доля η электронов, которые отражаются, также увеличивается. Это показано на рис. 4, где приведена зависимость коэффициента отражения электронов от атомного номера материала мишени для энергии падающих электронов 30 кэВ [12]. Приведенный здесь график согласуется с графиками, приведенными другими авторами [13, 14]. Кроме того, наблюдалось небольшое изменение η при изменении ускоряющего напряжения. Этот результат совместим с концепцией, согласно которой огибающая электронов, рассеянных внутри образца, расширяется без изменения формы при повышении ускоряющего напряжения. Однако в работе [13] обнаружено незначительное уменьшение η с увеличением энергии падающих электронов, а также то, что коэффициент отражения имеет тенденцию к незначительному уменьшению с понижением ускоряющего напряжения [12, 13] по крайней мере для тяжелых элементов [15].

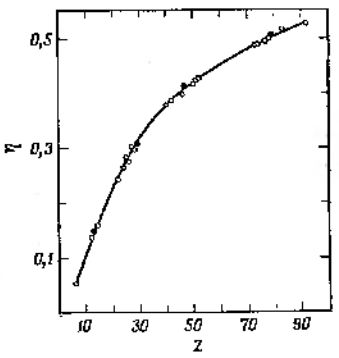


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения электронов η для $E_0 = 30$ кэВ от атомного номера Z мишени [12].

● центральная мишень; ○ массивная мишень.

Рассмотрим теперь распределение отраженных электронов по энергиям. Если бы все электроны отражались до того, как случатся какие-нибудь неупругие соударения, то энергия отраженных электронов равнялась бы энергии электронов пучка E_0. Однако значительное число отраженных электронов возникает после того, как имеет место некоторая потеря энергии. На рис. 5 приведено распределение отраженных электронов по энергиям, измеренное при угле рассеяния 135° для различных элементов. Нормированная энергия $W = E/E_0$ [13]. Величина $d\eta/dW$, которая отложена по оси ординат на рис. 5, представляет собой число отраженных электронов в расчете на падающий электрон и на единицу энергетического интервала. Измерения, результаты кото-

Created by Universal Document Converter

рых приведены на рис. 5, проводились для электронов, отраженных под углом 45° к поверхности образца. Для измерений, проводившихся при меньших углах падения, максимальная и средняя энергии отраженных электронов ближе подходят к E_0. Площадь под кривыми зависимости $d\eta/dW$ от W для золота, серебра, меди и углерода дает полное число отраженных электронов. При увеличении атомного номера материала образца не только возрастает

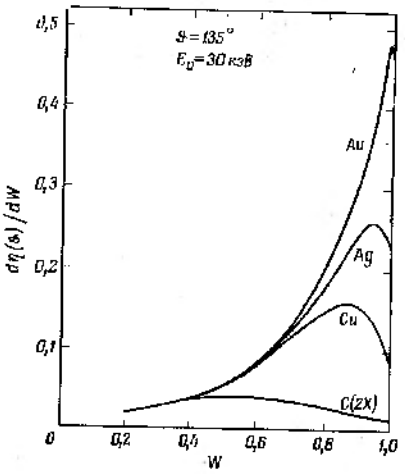


Рис. 5. Распределение отраженных электронов по энергиям при угле рассеяния $\theta=135°$ для различных элементов [13]. (Нормированная энергия $W = E/E_0$. Значения для углерода увеличены в два раза.)

число отраженных электронов, но и энергия отраженных электронов лежит ближе к энергии электронов пучка E_0. Это соответствует тому факту, что рассеяние происходит ближе к поверхности, где электрон теряет мало энергии. Число электронов, отраженных углеродом, мало и имеет максимум приблизительно при $W = 0{,}5$. Эти энергетические спектры почти одинаковы независимо от энергии пучка электронов [16].

По мере того как электроны пучка проникают в твердое тело, вероятность того, что они покинут это твердое тело в качестве отраженных электронов, быстро уменьшается с увеличением глубины. Таким образом, отраженные электроны появляются в первую очередь с глубины, составляющей малую часть длины пробега электронов R, что и является причиной высокого простран-

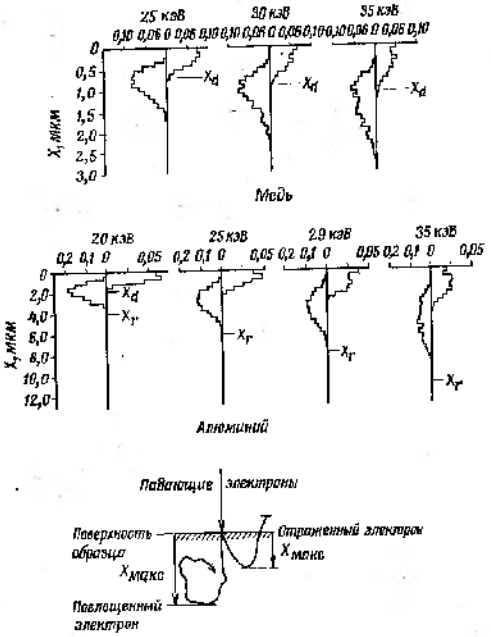


Рис. 6. Распределение максимальной глубины проникновения отраженных электронов (справа) и поглощенных электронов (слева) для меди и алюминия [11].

ственного разрешения в режиме отраженных электронов. Сравнение распределений по энергиям для отраженных электронов и для доли электронов, прошедших через тонкие пленки, показывает, что в твердой мишени, бомбардируемой электронами с энергией 25 кэВ, отраженные электроны поступают со средней глубины приблизительно $0{,}3R$ для Cu и $0{,}2R$ для Au [7]. На основании табл. I, в которой приведены значения R, эти «средние» глубины должны быть соответственно равны 0,4 и 0,1 мкм в Cu и Au.

Метод Монте-Карло также может быть применен для расчета коэффициента отражения электронов. Результаты, полученные при использовании этого метода, удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями коэффициента отражения электронов и распределением отраженных электронов по энергиям. На рис. 6 представлено распределение максимальной глубины

Created by Universal Document Converter

проникновения отраженных электронов и поглощенных электронов [11] для Cu и Al при нескольких значениях энергии падающих нормально на мишень электронов. Правая сторона графиков соответствует отраженным электронам, а левая — поглощенным электронам. На графиках максимальная глубина проникновения электронов R обозначена через x_r, а x_d обозначает расчетную глубину полной диффузии. Максимальная глубина проникновения электрона, согласно рис. 6, есть глубина, на которой среднее направление движения электрона становится перпендикулярным направлению падения пучка. Для поглощенных электронов максимум часто имеет место при x_d. Эти расчеты, выполненные для поглощенных электронов, еще больше подчеркивают ранее рассмотренные взаимосвязи в смысле влияния атомного номера и ускоряющего напряжения на значения x_d и R.

Рис. 6 показывает, что отраженные электроны рассеиваются главным образом вблизи поверхности и очень малое число электронов проникает с глубины, большей глубины полной диффузии. Для меди, облучаемой электронами с энергией 25 кэВ, средняя глубина выхода для отраженных электронов равна приблизительно 0,35 мкм, что близко согласуется с данными [7]. В работе [17] также было получено значение разрешающей способности в режиме отраженных электронов путем расчета поперечного распределения отраженных электронов для Cu и Al при нормальном падении пучка электронов с $E_0 = 30$ кэВ и 19,76 кэВ соответственно. Отраженные электроны выходят из круга на поверхности мишени с диаметром, почти равным длине пробега электронов R. Однако подавляющее большинство электронов отражается в поперечном направлении в пределах окружности с диаметром, приблизительно равным $R/2$, например 1 мкм для Cu и 2,5 мкм для Al. Коэффициент отражения электронов η также зависит от угла наклона поверхности образца относительно пучка падающих электронов. Как показывает рис. 7, *а*, измеренные и расчетные значения η для железа и сплава Fe — 3,22 вес.% Si увеличиваются с увеличением угла наклона. В этом примере угол наклона 0° соответствует нормальному падению пучка электронов на поверхность образца. При увеличении угла наклона образца относительно пучка электронов последний падает на образец под меньшими углами, что приводит к меньшему проникновению электронов в твердое тело (рис. 3).

Угловое распределение отраженных электронов значительно меняется с изменением угла наклона. При нормальном падении пучка электронов угловое распределение отраженных электронов близко к косинусоидальному (рис. 7, *б*). Происхождение косинусоидального распределения можно объяснить следующим образом. Если допустить, что отраженные электроны испускаются точечным источником, расположенным на глубине R ниже поверхности, то длина пути до поверхности увеличивается, как $R/\cos\theta$, где θ — угол между направлением выхода электронов и нормалью к поверхности. Допуская, что поглощение электронов пропорционально длине пути, доля электронов, покидающих образец, уменьшится пропорционально $\cos\theta$. При больших углах наклона угловое распределение становится сильно вытянутым вперед. Экспериментально показано, что при большом угле наклона (при почти скользящем падении) наиболее вероятное направление рассеяния лежит близко к поверхности (рис. 7, *б*). Наиболее вероят-

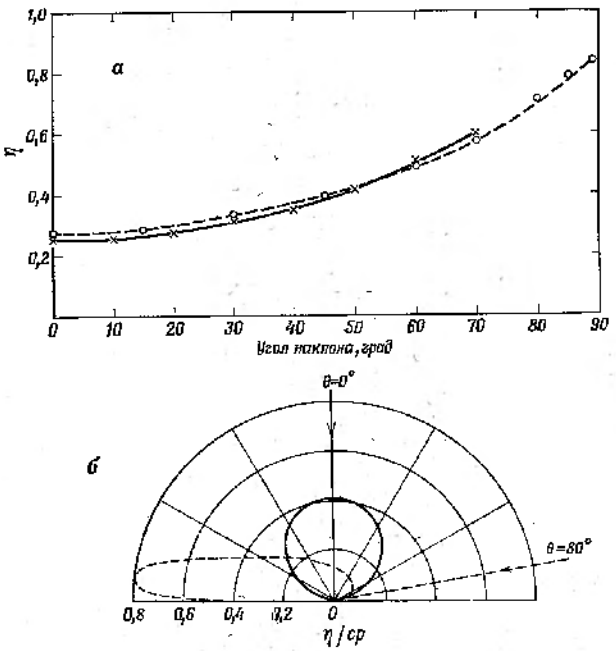


Рис. 7.

а — изменение коэффициента отражения электронов η в зависимости от угла наклона образца. Угол наклона 0° соответствует нормальному падению пучка на поверхность образца; x———x измеренные данные для Fe — 3,22% Si; o — — o расчетные по методу Монте-Карло данные для железа; б — диаграмма углового распределения отраженных электронов при различных углах падения пучка. Сплошная линия соответствует случаю нормального падения (угол наклона поверхности $\theta = 0°$), идеальное косинусоидальное распределение; пунктирная линия соответствует случаю большого угла наклона поверхности ($\theta = 80°$). (Координаты r и θ, по радиусу отложены значения коэффициента отражения в единицу телесного угла.)

Created by Universal Document Converter

ное направление рассеяния, нормаль к поверхности и направление падения пучка электронов лежат в одной плоскости. Доля отраженных электронов, испускаемых вдоль линии, которая не лежит в этой плоскости, быстро уменьшается по мере увеличения угла между ними. Таким образом, отраженные электроны с поверхности, наклоненной относительно падающего пучка электронов, имеют ярко выраженную направленность.

В работе [18] найдено, что разрешение по глубине в режиме отраженных электронов можно улучшить на порядок, если направить пучок электронов под углом 60° к образцу и если собирать электроны под скользящими углами к поверхности образца. Это улучшение разрешения происходит вследствие того, что значительное число отраженных электронов выходит из образца с незначительной глубины (приблизительно 500 Å для электронов с энергией 15 кэВ в Al). Было сделано предположение, что эти электроны выходят из образца вследствие одного акта однократного рассеяния (или самое большее нескольких (~10) актов и покидают образец под малым углом с небольшими потерями энергии. Поэтому эти электроны взаимодействуют лишь с небольшим объемом образца в отличие от электронов, которые достигают глубины, равной 0,3 длины пробега. Многократно рассеянные электроны покидают образец по случайным направлениям из-за проникновения на бо́льшую глубину. Это объяснение находится в соответствии с экспериментальными результатами по обсуждавшимся ранее кривым распределения по энергиям электронов, отраженных под углами меньше 45° к поверхности образца [16]. Кроме того, это указывает на то, что имеется увеличение числа актов однократного рассеяния, при которых рассеяние происходит близко к поверхности в небольшом объеме, и что электроны покидают образец с небольшими потерями энергии. На рис. 3 представлены траектории движения электронов для Al, Cu и Au при угле падения электронов 45°, которые были рассчитаны по методу Монте-Карло. Многие из электронов, которые подверглись однократному рассеянию или нескольким актам рассеяния, выходят из относительно небольшого объема образца. ■

Отражение электронов от массивной плоской мишени однозначно зависит от атомного номера материала мишени. В работе [13] имеется прямое подтверждение того, что изменение коэффициента отражения в зависимости от состава двойных сплавов системы Cu — Au носит линейный характер. Поэтому для мишеней из бинарных соединений эти результаты могут быть представлены в виде

$$\eta_{\text{сплав}} = C_A \eta_A + (1 - C_A)\,\eta_B, \qquad (6)$$

где η — коэффициент отражения электронов и C_A — доля по весу элемента A. В бинарных системах возможно, таким образом,

проведение количественного анализа на основе отражённых электронов. Если элементы имеют близкие атомные номера, то η_A и η_B будут почти одинаковыми и, следовательно, проведение анализа будет затруднено. Для сложных оксидов или сплавов, содержащих три и более элементов, количественный анализ вообще невозможен. Однако если измерить ток отраженных или поглощенных электронов, то можно легко определить средний атомный номер сложного материала. В качестве сравнительной эта информация может послужить основой идентификации.

Число отраженных электронов, которые выходят из одной точки на образце в направлении детектора отраженных электронов, также зависит от угла между первичным пучком, поверхностью образца и направлением выхода электронов. Если образец имеет грубую поверхность, то выход отраженных электронов может селективно уменьшаться или увеличиваться в зависимости от положения пучка. Поэтому интенсивность отраженных электронов также является функцией топографии образца. Однако если образец имеет плоскую отполированную поверхность, такую, как у образцов, подготовленных для количественного рентгеновского микроанализа, то можно определить средний атомный номер анализируемого участка образца. Если поверхность образца не отполирована, то в режиме отраженных электронов получают комбинированную информацию о топографии поверхности и о ее химическом составе.

IV. Эмиттированные электроны с малой энергией

Полное распределение вторичных электронов по энергии представлено на рис. 8 [19], где по оси ординат отложено число эмит-

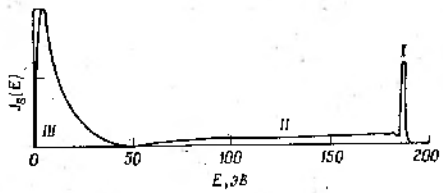


Рис. 8. Распределение вторичных электронов по энергиям. Энергия пучка $E_0 = 180$ эВ [19].

тированных мишенью в заданном интервале энергий электронов $J_s(E)$, а по оси абсцисс — энергия E этих электронов. Отметим, что энергия падающего пучка в этих экспериментах $E_0 = 180$ эВ была значительно ниже энергии электронных пучков, используе-

Created by Universal Document Converter

мых в растровых электронных микроскопах. На этом графике можно различить три группы элементов. Группу *I* составляют упруго отраженные электроны с энергией, близкой к энергии первичного пучка электронов. Группа *II* включает в себя большей частью электроны, подвергающиеся многократному рассеянию, которые были отражены к поверхности после того, как прошли через более или менее толстый слой материала мишени. При высоких значениях энергии электронных пучков, используемых в растровой электронной микроскопии, распределение отраженных электронов I и II групп по энергиям занимает гораздо более широкий энергетический интервал, чем показано на рис. 5.

Третья группа электронов (*III*) имеет энергию ниже 50 эВ, и максимум кривой распределения этой группы соответствует энергии в несколько электронвольт. Электроны группы *III* являются вторичными электронами с малой энергией, которые образуются в результате возбуждения первичным пучком электронов с высокой энергией слабосвязанных электронов атомов. Эти вторичные электроны с низкой энергией часто используются в растровой электронной микроскопии для получения изображения топографии поверхности. В принципе могут существовать диффундированные первичные электроны или электроны неупругого рассеяния, имеющие энергию меньше 50 эВ. Однако на практике обычно принято разделять эти две группы в точке 50 эВ. На положение максимума и форму распределения сильное влияние оказывает поверхностный барьер материала. При низком потенциальном барьере максимум расположен в области низких значений энергии. Вторичная электронная эмиссия зависит также от энергии падающих электронов, числа электронов во внешней оболочке и радиуса атома. Угловое распределение вторичных электронов при нормальном падении пучка подчиняется косинусоидальному закону. Происхождение этого распределения можно объяснить, пользуясь аналогичной аргументацией, как и в случае отраженных электронов (разд. III).

Суммарный коэффициент вторичной электронной эмиссии включает коэффициент отражения электронов η и коэффициент вторичной электронной эмиссии δ. Для электронов с энергией 30 кэВ значения δ и η приведены на рис. 9 [20]. Результаты получены на металлических образцах с различными атомными номерами. Систематической зависимости величины коэффициента вторичной электронной эмиссии от атомного номера для мишеней из чистого элемента не наблюдается, хотя его среднее значение несколько увеличивается с увеличением атомного номера. При энергии падающих электронов 30 кэВ коэффициенты вторичной электронной эмиссии из C и Au равны 6,7 и 13,6%. При увеличении энергии первичных электронов выше 2 кэВ для большинства материалов число генерируемых вторичных электронов увеличивается, так как вторичные электроны образуются во всем объеме распределения первичных электронов. Однако средняя глубина, на которой они образуются, также увеличивается, и поглощение истинно вторичных электронов при их движении к поверхности становится довольно сильным. Поэтому при увеличении энергии пучка электронов коэффициент вторичной электронной эмиссии δ уменьшается [15]. Как показали измерения, типичные значения

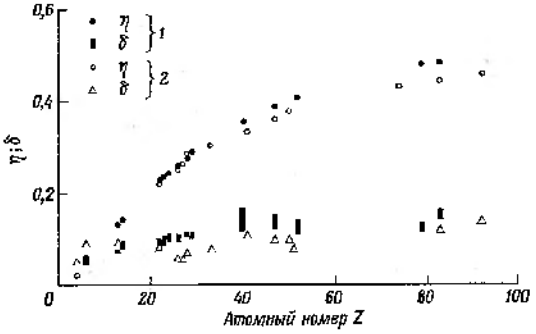


Рис. 9. Коэффициент отражения электронов η и коэффициент вторичной эмиссии вторичных низкоэнергетических электронов δ при $E_0 = 30$ кэВ; две группы данных [20].
1 — 30 кВ, по данным [20]; 2 — 28 кВ, по данным Вейнриба.

коэффициента вторичной электронной эмиссии составляют 0,1 при энергии первичных электронов 30 кэВ и 0,3—0,5 при энергии первичных электронов 5 кэВ [20]. По данным измерений, выполненных в работе [21], при энергии первичных электронов 50, 20 и 5 кэВ типичные значения коэффициента вторичной электронной эмиссии соответственно составляют 0,05, 0,1, 0,4 для алюминия и 0,1, 0,2, 0,7 для золота.

Вероятность того, что вторичные электроны с низкой энергией выйдут из образца, уменьшается экспоненциально с удалением в глубину от поверхности места их образования. Эта вероятность выхода вторичных электронов из образца равна $\exp(-z/\lambda)$, где z — глубина, λ — средняя длина свободного пробега вторичных электронов. По данным работы [22], максимальная глубина вторичной эмиссии равна 5λ. Для металлов $\lambda \approx 10$ Å, а для диэлектриков $\lambda \approx 100$ Å. Таким образом, несмотря на то, что первичные электроны могут проникать в образец на глубину

Created by Universal Document Converter

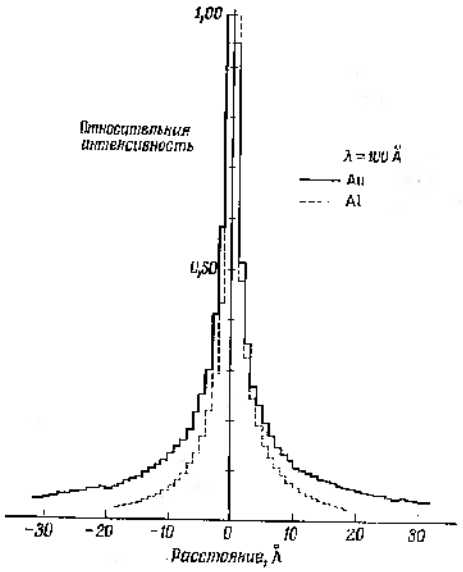


Рис. 10. Поперечное распределение вторичных электронов из золотой и алюминиевой мишеней, $E_0 = 20$ кэВ. Пучок первичных электронов падает нормально к поверхности образцов ($\varphi = 0$)° [24].

в несколько микрометров, почти все вторичные электроны, выходящие с поверхности образца, образуются очень близко от поверхности.

В пределах этой максимальной глубины рассеяние первичных электронов мало. Действительно, при прохождении этого рассеяния пучок первичных электронов теряет только незначительную долю своей первоначальной энергии. Как указано в [23], для точечного пучка первичных электронов более половины вторичных электронов эмиттируется в пределах расстояния $\lambda/2$ от точки падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Для металлов это расстояние равно ~5 Å. На практике падающий пучок будет иметь конечный размер поперечного сечения, и распределение электронов по этой площади в первом приближении будет соответствовать гауссову распределению. Однако по тем же соображениям большинство вторичных электронов

будет эмиттироваться из области, радиус которой будет превышать на $\lambda/2$ радиус падающего пучка электронов. На рис. 10 приведены результаты расчетов с помощью метода Монте-Карло [24] поперечного распределения вторичных электронов для Au и Al в предположении, что точечный пучок первичных электронов с энергией 20 кэВ падает нормально к поверхности образца. Использовавшееся большое значение $\lambda \sim 100$ Å привело к завышенному расширению пучка. Действительно, поскольку средняя длина свободного пробега λ электронов для Au меньше, чем для Al, пространственная разрешающая способность для Au должна быть несколько лучше. До тех пор пока радиус падающего пучка не будет равен $\lambda/2$ или меньше, рассеяние вторичных электронов, вероятно, не будет играть очень большого значения.

Другим фактором, который влияет на пространственное разрешение во вторичных электронах, является образование вторичных электронов с низкой энергией отраженными электронами с высокой энергией при их выходе из образца. Отраженные электроны будут вызывать образование вторичных электронов в том же объеме, в котором они образуются сами [17]. Доля вторичных электронов с низкой энергией, образуемых отраженными электронами, значительна и возрастает с увеличением атомного номера материала мишени [22]. Обычно число вторичных электронов, образуемых отраженными электронами, в три-четыре раза больше числа вторичных электронов, образуемых падающими электронами [22]. В работе [17] проведены расчеты по методу Монте-Карло для оценки поперечного и пространственного распределения вторичных электронов, образуемых отраженными электронами с высокой энергией. Информация, которую несут эти вторичные электроны, отличается от информации, которую несут вторичные электроны, образующиеся непосредственно в точке падения электронов первичного пучка, и обычно они дают вклад в шумовую компоненту на изображении в растровом электронном микроскопе (гл. IV). Этот фон генерируется из области размером, приблизительно равным размеру поперечного распределения отраженных электронов с высокой энергией (>1 мкм). Плотность тока вторичных электронов на поверхности образца, однако, значительно больше в области бомбардировки пучком, чем вне ее. Как будет подробно рассмотрено в гл. IV, вторичные электроны, образуемые отраженными электронами, дают вклад в шумовую компоненту на изображении и ограничивают высокую разрешающую способность. Только в отдельных случаях пространственное разрешение растрового электронного микроскопа определяется размером пучка электронов. Справедливость этого была экспериментально показана в [18, 25] для электронных пучков с разрешением 50 Å и выше, с помощью которых наблюдались детали поверхности различных образцов.

Created by Universal Document Converter

Контраст изображения во вторичных электронах получается вследствие изменения количества вторичных электронов и их траекторий при переходе от одной точки поверхности образца к другой. Основное влияние на количество вторичных электронов и их траектории оказывают топография поверхности образца и локальные электрические или магнитные поля, которые существуют на поверхности исследуемого объекта или над ней. Изменение среднего атомного номера по образцу оказывает незначительное влияние на коэффициент вторичной эмиссии, хотя некоторые сложные соединения, такие, как диэлектрики, могут обладать очень высоким коэффициентом вторичной эмиссии. Поэтому изображения во вторичных электронах могут дать информацию о топографии поверхности и локальных полях с разрешением, очень близким к размеру сфокусированного электронного пучка $d_в$. Как эти различия проявляются на конечном изображении в растровом электронном микроскопе, рассматривается в гл. IV.

Количество выходящих вторичных электронов очень сильно зависит от угла падения пучка электронов. По мере увеличения угла α между пучком и нормалью к поверхности образца в точке падения пучка количество выходящих вторичных электронов

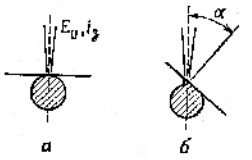


Рис. 11. Схема получения топографического контраста в растровом электронном микроскопе; α — угол падения электронов.

увеличивается (рис. 11). При увеличении угла падения пучка α область образования вторичных электронов под действием первичного пучка электронов в среднем смещается ближе к поверхности. По этой причине, поскольку большее число вторичных электронов образуется ближе к поверхности при той же энергии первичных электронов E_0 и токе пучка i, количество выходящих вторичных электронов увеличивается. Изменение наклона поверхности всего лишь на несколько градусов обычно бывает достаточным для того, чтобы вызвать заметное изменение яркости конечного изображения. Однако это справедливо только в том случае, когда такие изменения происходят на расстоянии, большем диаметра пучка.

V. Рентгеновское излучение

А. Генерация рентгеновского излучения

Имеются два вида взаимодействий электронного пучка с твердым телом, которые приводят к возникновению рентгеновских лучей: рассеяние на ядрах, которое приводит к излучению непрерывного рентгеновского спектра, и ионизация внутренних оболочек атома, сопровождающаяся появлением характеристического спектра. Рассмотрим вначале непрерывный спектр рентгеновских лучей. Энергия рентгеновских квантов, образующихся за счет неупругого рассеяния падающих электронов на ядрах атомов, может принимать различные значения вплоть до значения энергии падающего электрона E_0. Большинство электронов не расходует всю свою энергию сразу в результате одного акта, а теряет ее ступенчато в виде многочисленных неодинаковых по величине значений E. Связь между длиной волны λ и энергией рентгеновских квантов определяется формулой

$$\lambda = hc/eE = 12{,}398/E, \qquad (7)$$

где h — постоянная Планка, c — скорость света, e — заряд электрона, E — энергия рентгеновских лучей (кэВ), λ — длина волны рентгеновских лучей, выраженная в ангстремах.

Максимальная потеря энергии происходит, когда вся энергия поглощается при одном соударении. Поскольку длина волны рентгеновских лучей обратно пропорциональна энергии, рентгеновские лучи с максимальной энергией имеют минимальную длину волны $\lambda_{мин}$, которая также называется коротковолновым пределом. Вся энергия падающих электронов поглощается, и соответствующая энергия рентгеновских лучей равна энергии пучка падающих электронов E_0. На рис. 12 приведено распределение интенсивности непрерывного рентгеновского излучения из молибденовой мишени как функция по длинам волн при облучении пучком электронов с энергиями 5, 10, 15, 20 и 25 кэВ [26]. Более сложный спектр, полученный при энергии 25 кэВ, будет рассмотрен ниже. Минимальная длина волны непрерывного рентгеновского спектра, соответствующая коротковолновой границе, изменяется в зависимости от ускоряющего напряжения, смещаясь в сторону все более коротких длин волн по мере увеличения напряжения (7). Интенсивность непрерывного рентгеновского спектра достигает максимума приблизительно при $1{,}5\lambda_{мин}$ и постепенно уменьшается в сторону более длинных волн [27].

Интенсивность непрерывного спектра зависит как от атомного номера, так и от ускоряющего напряжения. При повышении ускоряющего напряжения непрерывный спектр смещается в сторону более коротких длин волн, а его интенсивность повышается.

Created by Universal Document Converter

Это повышение интенсивности связано с тем, что статистически электроны пучка могут претерпевать более сильное торможение. Кроме того, интенсивность непрерывного излучения увеличивается с увеличением атомного номера бомбардируемой мишени, так как у тяжелых элементов происходит более сильное рассеяние электронов ядрами и потери энергии в результате взаимодействий

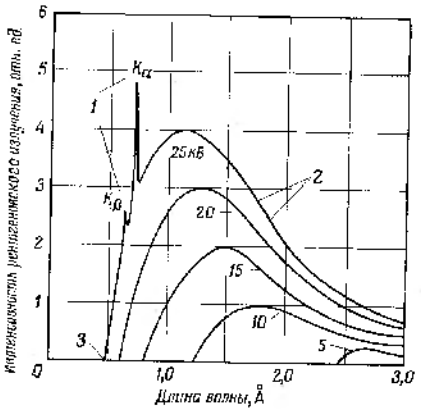


Рис. 12. Спектр рентгеновского излучения молибдена в зависимости от ускоряющего напряжения (схематический). Ширина линий не в масштабе ([124], рис. 1.4).

1 — характеристическое излучение; *2* — непрерывное излучение; *3* — коротковолновый предел.

между электронами имеют меньшую величину. Интенсивность непрерывного спектра для любой длины волны I_λ может быть рассчитана по выражению Крамерса [28]

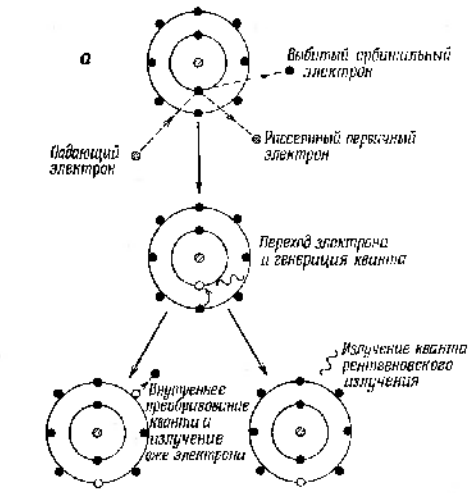
$$I_\lambda \sim i\bar{Z}\,(\lambda/\lambda_{\text{мин}} - 1) \sim i\bar{Z}\,(E_0 - E)/E, \qquad (8)$$

где i — ток пучка, $\bar{Z}$ — средний атомный номер образца, E — энергия, соответствующая определенной длине волны непрерывного спектра λ [формула (7)]. Величина интенсивности для данной длины волны I_λ изменяется прямо пропорционально току пучка электронов i и атомному номеру, а также энергии пучка электронов E_0, если λ значительно больше $\lambda_{\text{мин}}$ или $(E_0 - E)$ значительно больше единицы. Непрерывное излучение создает фоновое рентгеновское излучение в растровом электронном микроскопе — рентгеновском микроанализаторе. Интенсивность фона непрерывного излучения играет важную роль в определении предела чувствительности для определенного измеряемого элемента. Задача экспериментатора при проведении анализа — добиваться малой величины фона.

Характеристическое рентгеновское излучение образуется в результате взаимодействия падающих электронов с электронами внутренних оболочек атомов в образце. В том случае, когда падающий электрон имеет достаточную энергию, он может выбить электрон с внутренних K-, L- или M-оболочек и перевести атом в возбужденное или ионизованное состояние. Атом возвращается в обычное состояние в результате перехода электрона с наружной оболочки на вакансию во внутренней. Когда атом возвращается в свое обычное состояние, он теряет энергию на генерацию кванта рентгеновского излучения. Электроны атома находятся на дискретных энергетических уровнях, описываемых квантовыми числами атома. Ограничения, накладываемые на эти числа, допускают наличие одного энергетического уровня для $n = 1$ (оболочка K), трех энергетических уровней для $n = 2$ (оболочка L), пяти энергетических уровней для $n = 3$ (оболочка M) и т. д., где n — главное квантовое число. Поскольку электроны находятся на дискретных энергетических уровнях, излучаемый рентгеновский квант будет также иметь дискретную величину энергии, равную разности энергии между начальным и конечным состояниями атома. По этой причине длины волн характеристического излучения имеют определенные значения для атомов заданного атомного номера. Обнаруженные при анализе характеристические рентгеновские линии указывают на то, что данный элемент имеется в образце. Эти характеристические линии могут также быть использованы для определения состава исследуемого образца.

На рис. 13 схематически показан процесс, который происходит, когда внутренние электроны атома бомбардируются внешними электронами с высокой энергией. На рис. 13, *а* представлен процесс электронного возбуждения [29], а на рис. 13, *б* — электронные переходы, в результате которых возникают различные характеристические линии. Для простоты показано, что каждая электронная оболочка K, L, M и т. д. имеет только один энергетический уровень. При соударении электрона с электронами внутренних оболочек атома вылетает один фотоэлектрон и атом переходит из стационарного в возбужденное состояние. При уменьшении энергии атома до более низких энергетических уровней происходит переход электрона. Например, электрон может перейти с оболочки L и заполнить свободное место в оболочке K. Возможен также переход электрона с оболочки M на свободное место в оболочке K. Переходы электронов с оболочки L на оболочку K вызывают образование рентгеновского излучения K_α, с оболочки M на оболочку K — излучение K_β. Соответственно, когда внешний электрон выбивает внутренний электрон с оболочки L, то может

Created by Universal Document Converter



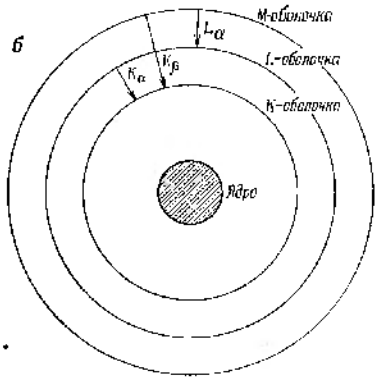


Рис. 13.
а — схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения или оже-электронов [29]; *б* — схема электронных переходов в атоме. Процессы излучения показаны стрелками ([28], рис. 1.7)

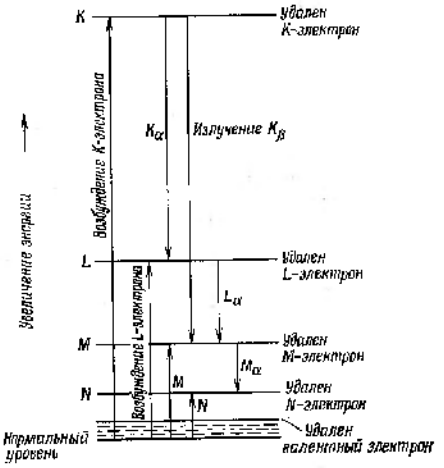


Рис.14. Диаграмма энергетических уровней атома. Процессы возбуждения и излучения показаны стрелками ([30], рис. 3.3).

произойти излучение L. В этом случае электрон с оболочки M переходит на свободное место в оболочке L.

Процесс генерации характеристического излучения можно легко себе представить, если использовать диаграмму энергетических уровней атома [30] (рис. 14). На рис. 14 представлена схема энергетических уровней атома, построенная в предположении, что в нормальном состоянии атом имеет нулевую энергию, как и нейтральный атом. Чтобы прилетающему электрону ионизировать оболочку K, т. е. выбить электрон из оболочки K, требуется определенное количество энергии. Эта величина энергии носит название критической энергии возбуждения E_K. В результате этого процесса в оболочке K остается вакансия, а энергия атома повышается до E_K. Для уменьшения энергии атома электрон переходит с оболочки L или M на вакансию в оболочке K. В результате уменьшения энергии с величины E_K до E_L или E_M (рис. 14) генерируется квант характеристического излучения K_α или K_β. Энергия характеристических линий E_{K_α} и E_{K_β} определяется из уравнений $E_{K_\alpha} = E_K - E_L$ и $E_{K_\beta} = E_K - E_M$. Длину волны характеристических линий можно подсчитать с помощью выражения (7). Критические потенциалы возбуждения, необходимые

Created by Universal Document Converter

для того, чтобы выбить электрон из оболочки L и оболочки M, соответственно равны E_L и E_M. Излучение L_α и M_α образуется аналогично рентгеновским лучам K_α или K_β. Важно отметить, что если электрон имеет достаточную энергию для того, чтобы выбить электрон с оболочки K, то он может также выбить любые электроны с оболочки L или M. Следовательно, одновременно появляются все спектральные линии, которые возникают в результате электронных переходов на самые глубокие оболочки атома и на более удаленные. Обычно одновременно появляются все линии серий K, L или M. Даже несмотря на то что оболочки L, M и K имеют больше одного энергетического уровня, правила отбора ограничивают число возможных переходов электронов [31] и вид спектра получается довольно простым с содержанием только нескольких важных линий для каждого элемента.

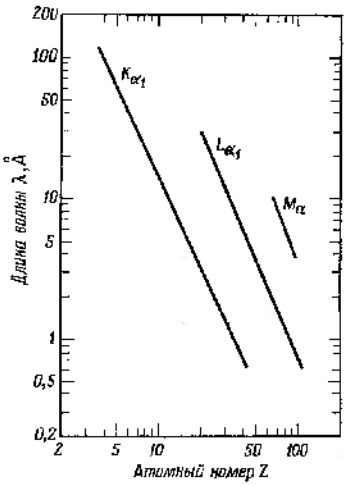


Рис. 15. Зависимость Мозли между λ и Z для характеристических линий $K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$, M_α.

Как показано на рис. 12, при напряжениях 20 кВ и ниже для Mo характеристических линий K_α не возникает. Для Mo_K критический потенциал возбуждения равен 20,01 кВ, и поэтому при напряжении 25 кВ в рентгеновском спектре молибдена наблюдаются как непрерывное рентгеновское излучение, так и характеристические линии Mo — K_α и K_β. За счет электронных переходов с четко определенных уровней излучаются спектральные линии, имеющие полуширину, равную приблизительно 0,001 Å. Однако внешние уровни в атомах твердых веществ могут под влиянием соседних атомов размываться. Электронные переходы, происходящие с таких уровней, вызывают появление широкополосных спектров; примерами таких спектров могут служить K-спектры самых легких элементов.

Длина волны генерируемого рентгеновского излучения уменьшается с увеличением атомного номера. Это явление описывается

Таблица IIA

Длины волн и энергия рентгеновского излучения K-серии [32]

Элемент	K_{α_1}		K_{β_1}		Край поглощения K-серии	
	λ, Å	E, кэВ	λ, Å	E, кэВ	λ, Å	E, кэВ
4Be	114,00	0,159	—	—	110,0	0,111
5B	67,6	0,183	—	—	—	—
6C	44,7	0,277	—	—	43,68	0,284
7N	31,6	0,392	—	—	30,99	0,400
8O	23,62	0,525	—	—	23,32	0,532
9F	18,32	0,677	—	—	—	—
10Ne	14,61	0,849	14,45	0,858	14,30	0,867
11Na	11,91	1,041	11,58	1,071	11,57	1,072
12Mg	9,89	1,254	9,52	1,302	9,512	1,303
13Al	8,339	1,487	7,96	1,557	7,948	1,560
14Si	7,125	1,740	6,75	1,836	6,738	1,84
15P	6,157	2,014	5,796	2,139	5,784	2,144
16S	5,372	2,308	5,032	2,464	5,019	2,470
17Cl	4,728	2,622	4,403	2,816	4,397	2,820
18Ar	4,192	2,958	3,886	3,191	3,871	3,203
19K	3,741	3,314	3,454	3,590	3,437	3,608
20Ca	3,358	3,692	3,090	4,103	3,070	4,038
21Sc	3,031	4,091	2,780	4,461	2,762	4,489
22Ti	2,749	4,511	2,514	4,932	2,497	4,965
23V	2,504	4,952	2,284	5,427	2,269	5,464
24Cr	2,290	5,415	2,085	5,947	2,070	5,989
25Mn	2,102	5,899	1,910	6,490	1,896	6,538
26Fe	1,936	6,404	1,757	7,058	1,743	7,111
27Co	1,789	6,930	1,621	7,649	1,608	7,710
28Ni	1,658	7,478	1,500	8,265	1,488	8,332
29Cu	1,541	8,048	1,392	8,905	1,381	8,980
30Zn	1,435	8,639	1,295	9,572	1,283	9,661
31Ga	1,340	9,252	1,208	10,26	1,196	10,37
32Ge	1,254	9,886	1,129	10,98	1,17	11,10

Таблица IIБ

Длины волн и энергия рентгеновского излучения L-серии [32]

Элемент	L_{α_1}		Край поглощения L_3	
	λ, Å	E, кэВ	λ, Å	E, кэВ
22Ti	27,42	0,452	—	—
23V	24,25	0,511	—	—
24Cr	21,64	0,573	20,7	0,598

Created by Universal Document Converter

Продолжение табл. IIB

Элемент	L_{α_1}		Край поглощения L_3	
	λ, Å	E, кэВ	λ, Å	E, кэВ
25Mn	19,45	0,637	—	—
26Fe	17,59	0,705	17,53	0,707
27Co	15,97	0,776	15,92	0,779
28Ni	14,56	0,852	14,52	0,854
29Cu	13,34	0,930	13,29	0,933
30Zn	12,25	1,012	12,31	1,022
31Ga	11,29	1,098	11,10	1,117
32Ge	10,44	1,188	10,19	1,217
33As	9,671	1,282	9,37	1,324
34Se	8,99	1,379	8,65	1,434
35Br	8,375	1,480	7,964	1,553
36Kr	7,817	1,586	7,392	1,677
37Rb	7,318	1,694	6,862	1,807
38Sr	6,863	1,807	6,387	1,941
39Y	6,449	1,923	5,962	2,079
40Zr	6,071	2,042	5,579	2,223
41Nb	5,724	2,166	5,230	2,371
42Mo	5,407	2,293	4,913	2,523
43Tc	5,115	2,424	4,630	2,678
44Ru	4,846	2,559	4,369	2,838
45Rh	4,596	2,697	4,130	3,002
46Pd	4,368	2,839	3,907	3,173
47Ag	4,154	2,984	3,699	3,351
48Cd	3,956	3,134	3,505	3,538
49In	3,772	3,287	3,324	3,730
50Sn	3,600	3,444	3,156	3,929
51Sb	3,439	3,605	3,000	4,132
52Te	3,289	3,769	2,856	4,342
53I	3,149	3,938	2,720	4,559
54Xe	3,017	4,110	2,593	4,782
55Cs	2,892	4,287	2,474	5,011
56Ba	2,776	4,466	2,363	5,247
57La	2,666	4,651	2,261	5,484
58Ce	2,562	4,840	2,166	5,723
59Pr	2,463	5,034	2,079	5,963
60Nd	2,370	5,230	1,997	6,209
61Pm	2,282	5,433	1,919	6,461
62Sm	2,200	5,636	1,846	6,717
63Eu	2,121	5,846	1,776	6,981
64Gd	2,047	6,057	1,712	7,243

Продолжение табл. IIB

Элемент	L_{α_1}		Край поглощения L_3	
	λ, Å	E, кэВ	λ, Å	E, кэВ
65Tb	1,977	6,273	1,650	7,515
66Dy	1,909	6,495	1,592	7,790
67Ho	1,845	6,720	1,537	8,068
68Er	1,784	6,949	1,484	8,358
69Tm	1,727	7,180	1,433	8,650
70Yb	1,672	7,416	1,386	8,944
71Lu	1,620	7,656	1,341	9,249
72Hf	1,57	7,899	1,297	9,558
73Ta	1,522	8,146	1,255	9,877
74W	1,476	8,398	1,216	10,20
75Re	1,433	8,653	1,177	10,53
76Os	1,391	8,912	1,141	10,87
77Ir	1,351	9,175	1,106	11,21
78Pt	1,313	9,442	1,072	11,56
79Au	1,276	9,713	1,040	11,92
80Hg	1,241	9,989	1,009	12,29
81Tl	1,207	10,27	0,979	12,66
82Pb	1,175	10,55	0,951	13,04
83Bi	1,144	10,84	0,923	13,43
84Po	1,114	11,13	—	—
85At	1,085	11,43	—	—
86Rn	1,057	11,73	—	—
87Fr	1,030	12,03	—	—
88Ra	1,005	12,34	0,803	15,44
89Ac	0,9799	12,65	—	—
90Th	0,956	12,97	0,761	16,30
91Pa	0,933	13,29	—	—
92U	0,911	13,61	0,722	17,17

Таблица IIB

Длины волн и энергия рентгеновского излучения *M*-серии [32]

Элемент	M_{α_1}		Край поглощения M_5	
	λ, Å	E, кэВ	λ, Å	E, кэВ
72Hf	7,539	1,645	—	—
73Ta	7,252	1,710	7,11	1,743
74W	6,983	1,775	6,83	1,814

Created by Universal Document Converter

Продолжение табл. IIB

Элемент	M_{α_1}		Край поглощения M_5	
	λ, Å	E, кэВ	λ, Å	E, кэВ
75Re	6,729	1,843	6,56	1,89
76Os	6,490	1,910	6,30	1,967
77Ir	6,262	1,980	6,05	2,048
78Pt	6,047	2,051	5,81	2,133
79Au	5,840	2,123	5,58	2,220
80Hg	5,645	2,196	5,36	2,313
81Tl	5,460	2,271	5,153	2,406
82Pb	5,286	2,346	4,955	2,502
83Bi	5,118	2,423	4,764	2,603
90Th	4,138	2,996	3,729	3,325
91Pa	4,022	3,082	—	—
92U	3,910	3,171	3,497	3,545

законом Мозли

$$\lambda = K/(Z - \sigma)^2, \tag{9}$$

где K и σ являются константами, которые будут разными для разных серий, а λ — длина волны характеристического рентгеновского излучения. Рис. 15 иллюстрирует закон Мозли и непосредственную связь между атомным номером и длиной волны для излучения K_α, L_α и M_α. В табл. IIA — IIB [32] представлены длины волн характеристического рентгеновского излучения и соответствующие им значения энергии (в кэВ) для излучения $K_{\alpha 1}$ K_β, L_α и M_α. В табл. IIA — IIB для каждого элемента даны также критические энергии возбуждения E_K, E_{L_3} и E_{M_5} и соответствующие длины волн рентгеновского K- и L-излучения. Линии K_α-излучения обычно выбираются для анализа элементов от бериллия ($Z = 4$) до германия ($Z = 32$), а линии L_α-излучения обычно используются для анализа элементов с более высоким атомным номером. Отметим по табл. IIB и рис. 15, что имеются элементы, которые можно анализировать как по L-, так и по K-сериям. В этом случае выбор характеристического излучения для проведения анализа основывается на том, что желательно использовать ту линию, которая обладает как высокой интенсивностью, так и низким уровнем фона непрерывного спектра.

Интенсивность пика $I_{макс}$ спектральной линии характеристического излучения зависит от рабочего напряжения, потенциала возбуждения и тока пучка i:

$$I_{макс} \sim i\,(E_0 - E_{кр})^n, \tag{10}$$

где E_0 — энергия электронов пучка, $E_{кр}$ — критическая энергия возбуждения, необходимая для того, чтобы выбить электрон из внутренних оболочек K, L или M.

Показатель степени n равен приблизительно 1,7 [31]. Уравнение (10) является важным, поскольку оно показывает, что максимальная интенсивность характеристического излучения прямо пропорциональна току электронного пучка и возникает лишь в том случае, когда $E_0 > E_{кр}$. Кроме того, интенсивность рентгеновского излучения зависит от разности между E_0 и $E_{кр}$. В большинстве случаев для обеспечения достаточной интенсивности излучения перенапряжение U, которое определяется как отношение $E_0/E_{кр}$, принимается равным двум или больше. Отношение величины интенсивности пика к фону, т. е. отношение интенсивности характеристической линии к интенсивности непрерывного фона с той же длиной волны, как правило, часто больше чем 100 : 1. На основании выражений (8) и (10) отношение интенсивности пика к фону можно представить в следующем виде:

$$P/B = I_{макс}/I_\lambda \sim (E_0 - E_{кр})^{1,7}/Z\,[(E_0 - E)/E]. \tag{11}$$

Как видно, это выражение не зависит от тока пучка.

Поскольку энергия характеристической линии E приблизительно равна критической энергии возбуждения для линии $E_{кр}$, выражение (11) можно упростить и записать в виде

$$P/B \sim (E_0 - E_{кр})^{0,7}\,E_{кр}/Z. \tag{12}$$

Тогда в заключение при увеличении ускоряющего напряжения E_0 отношение P/B и чувствительность анализа будут увеличиваться. С другой стороны, при увеличении E_0 длина пробега электронов и размер источника рентгеновского излучения увеличиваются. Как будет показано ниже, оптимальное рабочее напряжение соответствует максимуму отношения P/B и минимуму размера источника рентгеновского излучения.

Б. Поглощение рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение, возникающее в образце на некоторой глубине, частично поглощается в нем по мере прохождения к его поверхности. Поглощение рентгеновских лучей материалом мишени приводит к уменьшению интенсивности, которая измеряется по отношению к генерируемой в ее объеме. Доля рентгеновских лучей с данной длиной волны λ (характеристического или непрерывного излучения), которая проходит через образец, определяется уравнением

$$(I/I)_{образец} = \exp\,[-(\mu/\rho)_{образец}(\rho x)], \tag{13}$$

Created by Universal Document Converter

где I_0 — интенсивность рентгеновского излучения с длиной волны λ, генерируемая в объеме образца; I — интенсивность рентгеновского излучения с длиной волны λ при выходе его из образца; I/I_0 — доля прошедших рентгеновских лучей; $(\mu/\rho)_{\text{образец}}$ — массовый коэффициент поглощения рентгеновских лучей с длиной волны λ в образце; ρ — плотность образца; x — длина пути рентгеновских лучей. Для сложного образца коэффициент μ/ρ равен сумме весовых долей массовых коэффициентов поглощения анализируемого излучения в каждом из элементов исследуемого объекта. Массовый коэффициент поглощения для многокомпонентного образца определяется следующим уравнением:

$$(\mu/\rho)_{\text{образец}} = \sum_i (\mu/\rho)_i C_i, \qquad (14)$$

где $(\mu/\rho)_i$ — массовый коэффициент поглощения рентгеновского излучения с длиной волны λ, измеренный для i-го элемента; C_i — весовая доля i-го элемента в образце.

В процессе поглощения рентгеновских лучей участвует несколько механизмов, наиболее важный из которых происходит в результате переходов электронов внутри атома. Точно так же, как электрон с достаточной энергией может выбить из атома K-электрон и тем самым вызвать испускание K-излучения, то же самое может сделать квант рентгеновского излучения. Этот процесс может происходить до тех пор, пока падающие рентгеновские лучи имеют энергию больше энергии, соответствующей минимальному напряжению возбуждения $E_{\text{кр}}$ элемента, имеющегося в образце. Образующийся при этом процессе испускаемый электрон называется фотоэлектроном, а испускаемое характеристическое излучение — флуоресцентным или вторичным излучением.

Интенсивность рентгеновских лучей поглощаемого излучения уменьшается, в то время как интенсивность рентгеновских лучей элемента, поглощающего рентгеновские лучи, увеличивается. Примером флуоресцентного эффекта может служить эффект излучения K_α никеля, который возникает в образце, содержащем никель, а также марганец, железо и кобальт. В табл. III приведены атомные номера, длины волн излучения K_α, длины волн,

Таблица III

Длина волны и коэффициент поглощения для Mn, Fe, Co и Ni

Атомный номер и элемент	λ_{K_α}, Å	λ_{K_α} края поглощения, Å	$(\mu/\rho)_i^{\text{Ni}}{}_{K_\alpha}$, см²/г [33]
25Mn	2,102	1,896	344
26Fe	1,936	1,743	380
27Co	1,789	1,608	53
28Ni	1,658	1,488	59

эквивалентные минимальному напряжению возбуждения различных элементов в многокомпонентном сплаве, и массовые коэффициенты поглощения для излучения K_α никеля. Длина волны излучения K_α никеля меньше длины волны, необходимой для того, чтобы возникло излучение железа или марганца. Соответственно энергия кванта излучения K_α никеля больше E_K — энергии, необходимой для образования вакансии в оболочке K в железе и марганце. Поэтому более высокая энергия кванта K_α-излучения никеля дает ему возможность выбить K-электрон из железа и марганца и вызвать дополнительное K-излучение железа и марганца. Иными словами, излучение K_α никеля будет поглощаться при образовании флуоресцентного излучения железа и марганца. Флуоресцентное излучение возникает не в результате возбуждения атомов электронами, а в результате возбуждения рентгеновскими лучами. Коэффициент поглощения рентгеновских лучей, однако, значительно ниже коэффициента поглощения электронов, и по этой причине данное излучение может возникать в образце на гораздо большей глубине, чем при возбуждении электронами, поскольку поглощается рентгеновское излучение гораздо слабее, чем электроны. Коэффициенты массового поглощения для линий K_α элементов от Na ($Z = 11$) до U ($Z = 92$) и для линий L_α элементов от Ga ($Z = 31$) до U ($Z = 92$) приведены в работе [33], для поглотителей от Li ($Z = 3$) до U ($Z = 92$). Массовые коэффициенты поглощения для длинноволновых линий K_α с низкой энергией элементов Be, B, C, N, O, F, Na, Mg и Al и для линий L_α элементов Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn приведены в [34] для поглотителей в диапазоне от Li ($Z = 3$) до U ($Z = 92$). Как показано в главе по количественному анализу, приведенной ниже, массовые коэффициенты поглощения являются критическими параметрами при любой методике расчета данных микроанализа, когда требуется точное определение состава веществ.

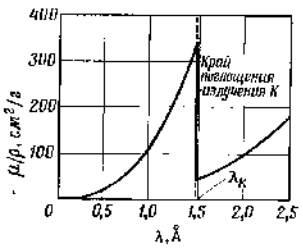


Рис. 16. Изменение коэффициента массового поглощения никеля в зависимости от длины волны рентгеновского излучения ([26], рис. 1.8).

На рис. 16 приведена зависимость массового коэффициента поглощения в чистом никеле от длины волны рентгеновских лучей. В общем коэффициент поглощения рентгеновских лучей, т. е. тормозная способность для рентгеновских лучей, увеличивается с увеличением длины волны рентгеновских лучей или уменьшением

Created by Universal Document Converter

их энергии. Этого следовало ожидать, поскольку чем короче длина волны, тем больше энергия и проникающая способность рентгеновского излучения. Резкие скачки поглощения на этих кривых называются краями полос поглощения. Для излучения K имеется один край полосы поглощения (рис. 16). Для излучения L имеются три скачка поглощения, для излучения M — пять и т. д., которые соответствуют более длинным волнам и на рис. 16 не показаны. Эквивалентные значения энергии этих границ соответствуют критическим потенциалам возбуждения для излучений K, L и M.

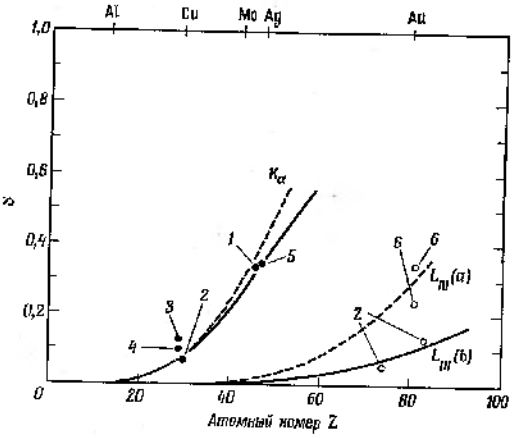


Рис. 17. Изменение отношения интенсивности образующегося косвенного рентгеновского излучения к полной интенсивности образующегося рентгеновского излучения в зависимости от атомного номера для линий K и L_α [35].

1 — Hansen, Stoddard (1933); *2* — Castaing, Descamps (1955); *3* — Stoddard (1934); *4* — Hanson, Cowan (1951); *5* — Webster (1928); *6* — Burbank (1943, 1944).

Например, если мы рассмотрим край поглощения полосы K (рис. 16 со стороны $\lambda > \lambda_K$), то рентгеновские кванты не имеют достаточной энергии для возбуждения K-излучения. По мере уменьшения λ и увеличения энергии рентгеновского кванта массовый коэффициент поглощения уменьшается. При граничном значении λ_K кванты обладают точно такой энергией, которая необходима для возбуждения вторичной флуоресценции, и возбуждаются K-линии. По мере того как λ становится короче, энергия рентгеновских квантов повышается и последние поглощаются в меньшей степени, отношение μ/ρ уменьшается и уменьшается

интенсивность K-излучения. Такое же рассуждение можно провести для возбуждения L- или M-излучения.

Несмотря на то что линии характеристического рентгеновского излучения имеют весьма высокую интенсивность по сравнению с интенсивностью непрерывного излучения, они могут не быть первопричиной появления вторичной флуоресценции. Наиболее интенсивная генерация вторичного рентгеновского излучения происходит на длине волны, чуть меньшей граничной длины волны λ_K. Непрерывное излучение происходит в большом интервале длин волн, и некоторая часть его спектра может лежать в диапазоне длин волн, очень эффективных в смысле возбуждения вторичной флуоресценции. Для обозначения отношения выхода вторичных рентгеновских лучей, возникающих под действием непрерывного рентгеновского излучения, к суммарному выходу рентгеновских лучей, возникающих под действием пучка первичных электронов и под действием непрерывного рентгеновского излучения, может быть использован параметр S. На рис. 17 приведены экспериментальные зависимости величины S от атомного номера Z для серий K_α и L_{III} (L_α), полученные разными авторами [35]; пунктиром отмечены данные, вычисленные в работе [36]. Эти данные показывают, что для легких элементов выход вторичной флуоресценции, обусловленный непрерывным рентгеновским излучением, велик. Однако, для таких элементов, как, например, Cu, величина S равна 10%, а для L-линий многих элементов с высокими атомными номерами S превышает 40%.

В. Глубина генерации рентгеновского излучения

Для определения глубины генерации рентгеновских лучей, а также поперечного размера области генерации (пространственного разрешения в рентгеновских лучах) необходимо иметь данные о проникновении электронов. Проблема определения проникновения электронов в твердое тело была рассмотрена ранее в разд. II. На основании экспериментальных результатов было показано, что зависимость массовой глубины проникновения ρR от энергии электронов пучка E_0 определяется уравнением вида $\rho R = KE_0^n$, где K — константа, а n изменяется от 1,2 до 1,7. При этом предполагается, что массовая глубина проникновения ρR включает все электроны с энергиями от E_0 до $E \simeq 0$. Для непрерывного рентгеновского излучения массовая глубина области генерации будет такой же, как и для электронов, так как непрерывное рентгеновское излучение может возникать даже при очень низких значениях энергии электронов. Массовая глубина области генерации для характеристического рентгеновского излучения обычно будет меньше массовой глубины проникновения для электронов, так как характеристические рентгеновские лучи могут возникать

Created by Universal Document Converter

только при энергиях выше энергии, соответствующей критическому потенциалу возбуждения $E_{кр}$. Поэтому величина массовой глубины области генерации рентгеновского излучения данной аналитической линии в конкретной матрице $\rho R(x)$ будет определяться выражением вида

$$\rho R(x) = K(E_0^n - E_{кр}^n). \quad (15)$$

Использовав упрощенное выражение для потерь энергии, Кастен [37] получил это выражение в виде

$$\rho R(x) = 0{,}033\,(E_0^{1,7} - E_{кр}^{1,7})\,A/Z, \quad (16)$$

где E_0 и $E_{кр}$ выражены в кэВ, ρ — в г/см^3, $R(x)$ — в мкм, а A и Z являются соответственно средним атомным весом и атомным номером бомбардируемого материала. Используя среднее значение A/Z, равное 2,3, так как в первом приближении ρR не зависит от материала мишени, получаем $\rho R(x) = 0{,}076 \times (E_0^{1,7} - E_{кр}^{1,7})$. Использование упрощенного выражения для потерь энергии по закону Виддингтона — Томсона позволило получить для массовой глубины области генерации рентгеновского излучения выражение [38]

$$\rho R(x) = 0{,}04\,(E_0^{2,0} - E_{кр}^{2,0}). \quad (17)$$

Однако авторы работы [6] показали, что глубина проникновения электронов подчиняется степенному закону с показателем степени меньше 2,0. Поэтому квадратичный закон использовать нельзя. На основании экспериментальных измерений размеров области рентгеновского излучения и глубины проникновения электронов было составлено следующее уравнение для расчета массовой глубины области генерации рентгеновского излучения [39]:

$$\rho R(x) = 0{,}064\,(E_0^{1,68} - E_{кр}^{1,68}). \quad (18)$$

При изучении вопроса о пространственном разрешении рентгеновского микроанализа [40] на основании экспериментальной зависимости глубины проникновения электронов от ускоряющего напряжения [6] (которое обсуждалось в разд. II) было получено следующее выражение для $\rho R(x)$:

$$\rho R(x) = 0{,}077\,(E_0^{1,5} - E_{кр}^{1,5}). \quad (19)$$

В работе [15] при анализе тонких пленок для высоких перенапряжений было выведено следующее уравнение для оценки массовой глубины области генерации:

$$\rho R(x) = 0{,}033\,(E_0)^{1,5}\,A/Z. \quad (20)$$

Было доказано экспериментально, что эта зависимость является удовлетворительной, когда перенапряжение $U = E_0/E_{кр}$ равно или больше 10 [15].

Для определения размеров источника рентгеновского излучения или пространственной разрешающей способности можно допустить, что поперечный размер области генерации рентгеновского излучения имеет такую же величину, как и продольный $R(x)$. Однако это допущение может быть принято при условии, что размер электронного пучка, бомбардирующего образец, предельно

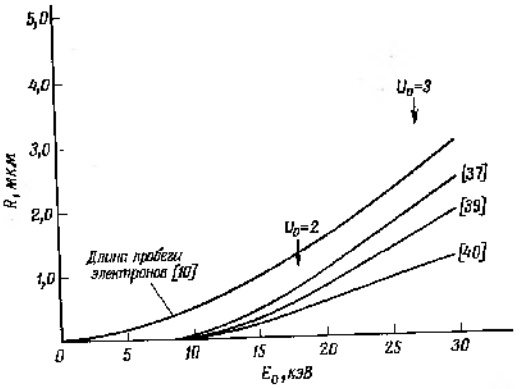


Рис. 18. Зависимость глубины области генерации рентгеновского излучения Cu_{K_α} в Cu от энергии электронов пучка E_0.

мал. Более корректно пространственное разрешение в рентгеновских лучах может быть определено величиной, равной сумме глубины области генерации рентгеновского излучения $R(x)$ и поперечного размера электронного пучка $d_э$, падающего на образец. В растровом электронном микроскопе и рентгеновском микроанализаторе размер электронного пучка $d_э$ обычно значительно меньше размера области генерации рентгеновского излучения [$d_э/R(x) \lesssim 0{,}2$].

На рис. 18 представлены зависимости глубины области генерации рентгеновского излучения Cu_{K_α} в Cu от энергии электронов пучка E_0, построенные с использованием выражений для расчета массовой глубины области генерации рентгеновского излучения (16), (18) и (19). Значения глубины области генерации рентгеновского излучения сильно отличаются друг от друга (в два раза). Расхождение в результатах можно частично объяснить

Created by Universal Document Converter

использованием различных аппроксимаций выражений потерь энергии. Выражение (18) для определения массовой глубины [39] основано на экспериментальных данных и, вероятно, является более правильным. В дальнейшем обсуждении мы будем пользоваться этим выражением. Мы полагаем, что погрешность расчетов по этому выражению составляет ±20%. На рис. 18 также представлена максимальная длина пробега электронов по данным [10]. Как и ожидалось, максимальная длина пробега электронов R

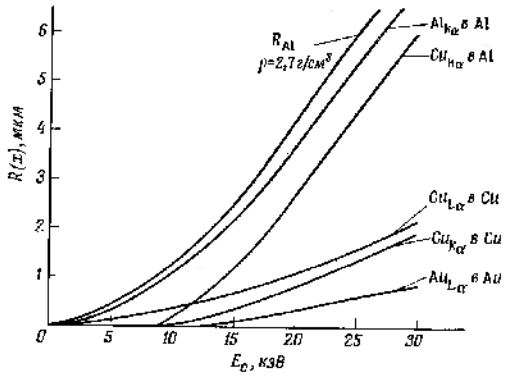


Рис. 19. Зависимость глубины области генерации рентгеновского излучения Al_{K_α}, Cu_{K_α}, Cu_{L_α} и Au_{L_α} в мишенях из чистых элементов Al, Cu и Au от энергии пучка E_0 [41].

больше глубины области генерации рентгеновского излучения $R(x)$, а следовательно, и размер источника рентгеновского излучения имеет меньшую величину.

На рис. 19 представлена зависимость глубины области генерации рентгеновского излучения для различных рентгеновских линий Al_{K_α}, Cu_{K_α}, Cu_{L_α} и Au_{L_α}, полученных в мишенях из чистых Al, Cu и Au, от энергии электронов пучка [41]. Материал мишени и аналитические линии были выбраны с таким расчетом, чтобы охватить диапазон изменения плотности образцов, с которыми встречаются при анализе, и диапазон длин волн рентгеновского излучения, обычно используемый в микроанализе. Глубина области генерации рентгеновского излучения $R(x)$ определялась по выражению (18) [39]. Для сравнения на рисунке показана максимальная длина пробега электронов R для Al. Глубина области генерации рентгеновского излучения зависит не только от плотности матрицы (Al = 2,7 г/см³, Cu = 8,93 г/см³, Au = 19,3 г/см³), но также и от величины критического потенциала возбуждения анализируемой линии рентгеновского излучения. Например, глубина области генерации рентгеновского излучения для излучения Cu_{L_α} (13,3 Å, $E_{кр}$ = 0,933 кэВ) в Cu значительно отличается от глубины рентгеновского излучения Cu_{K_α} (1,541 Å, $E_{кр}$ = = 8,98 кэВ) в Cu при одинаковой энергии E_0. Поэтому на рис. 19 можно видеть, что глубина области генерации рентгеновского излучения $R(x)$ также меняется при смене анализируемой линии рентгеновского излучения.

На практике кривая Al_{K_α} в Al пригодна для оценки глубины области генерации рентгеновского излучения K_α таких элементов, как Na, Mg, Al, Si, P и S (5—20 Å), или рентгеновского излучения L_α элементов Fe, Co или Ni в матрице плотностью около 3 г/см³. То есть эта кривая дает глубину области генерации рентгеновского излучения, которая может ожидаться при анализе алюминиевых сплавов или силикатных минералов. Кривая Cu_{K_α} в Al пригодна для оценки глубины области генерации рентгеновского излучения K_α таких элементов, как Fe, Co или Ni (1—2 Å), или глубины области генерации рентгеновского излучения L_α таких элементов, как Au, W и Ta, в аналогичных материалах с низкой плотностью. Кривая Cu_{K_α} в Cu дает возможность оценить глубину области генерации характеристического рентгеновского излучения K_α таких элементов, как Fe, Co, Ni, Cu и Zn (1—2 Å), в матрице плотностью 9 г/см³. Другими словами, кривая для Cu представляет глубину области генерации рентгеновского излучения, которую можно ожидать в металлургических объектах, таких, как ферритовые сплавы, специальные сплавы на основе Ni и Co и сплавы на основе Cu. Кривая Cu_{L_α} в Cu дает те же самые данные, но для K-серии легких элементов (5—20 Å) или L-серии элементов Fe, Co, Ni, Cu, Zn (5—20 Å) в матрице плотностью ~9 г/см³. Кривая Au_{L_α} дает глубину области генерации рентгеновского излучения в матрице тяжелых элементов с плотностью ~19 г/см³. В этом случае линии рентгеновского излучения находятся в диапазоне длин волн 1—2 Å.

Для получения размера области генерации рентгеновского излучения или пространственного разрешения ≤1 мкм необходимо в зависимости от материала матрицы и измеряемой линии регулировать ускоряющее напряжение электронного пучка. Для геологических образцов, таких, как силикаты (кривая Al_K в Al), рабочее напряжение должно быть меньше 10 кВ. Однако 10 кВ едва достаточно для возбуждения K-линий таких элементов, как Fe, Ni, Cu. Для обеспечения минимального перенапряжения, приблизительно равного двум, используют рабочее напряжение

Created by Universal Document Converter

15 кВ, и при этом размер области излучения составляет ~2,5 мкм (кривая Cu_{K_α} в Al). Если же анализ проводится по линии L таких элементов, как Fe, Ni и Cu, то напряжения 10 кВ достаточно. Для металлургических образцов с плотностью ~9 г/см³ размер области рентгеновского излучения в 1 мкм можно получить при работе с напряжением ~20 кВ, однако если используются линии L, то при работе с напряжением 10 кВ размер источника получается менее 0,5 мкм. Для матриц из тяжелых элементов при длинах волн рентгеновского излучения 1—2 Å размер области рентгеновского излучения ≤1 мкм можно получить при рабочих

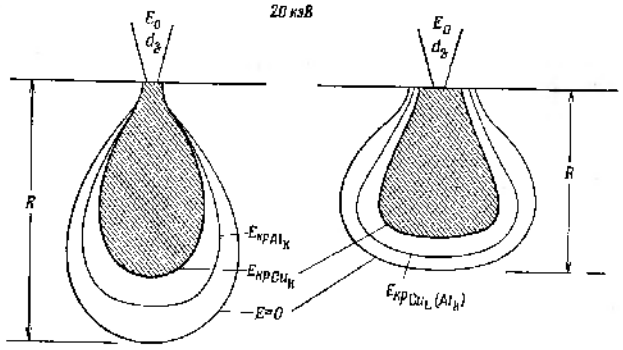


Рис. 20. Сравнение областей образования рентгеновского излучения в образцах с плотностями от ~ 3 г/см³ (слева) до ~ 10 г/см³ (справа).

напряжениях ниже 30 кВ. Рабочее напряжение 20 кВ часто необходимо для обеспечения соответствующего коэффициента перенапряжения. Для легких элементов, измеряемых в матрицах тяжелых элементов, размер области рентгеновского излучения будет больше. Для получения минимального размера области рентгеновского излучения и максимальной величины отношения пика интенсивности спектральной линии к фону часто лучше выбрать так энергию электронов пучка E_0, чтобы для наиболее коротковолнового анализируемого рентгеновского излучения обеспечить величину перенапряжения $U = E_0/E_{кр} = 2—3$.

В заключение сказанного рассмотрим рис. 20. На этом рисунке проводится сравнение формы и размеров областей генерации рентгеновского излучения для двух образцов: с плотностью ~3 г/см³ (Al) и с плотностью ~10 г/см³ (Cu), которые бомбардируются сфокусированным электронным пучком с энергией 20 кэВ.

Из рисунка видно, что глубина области генерации рентгеновского излучения R для Al_{K_α} в Al значительно больше глубины области генерации рентгеновского излучения для Cu_K в Cu. Кроме того, Cu_{K_α}-излучение в Al генерируется из области, по глубине расположенной ближе к поверхности в Al, чем Al_{K_α}-излучение. Однако Cu_{K_α}-излучение в Al генерируется со значительно большей глубины в образце, чем Cu_{K_α}-излучение в Cu. Al_{K_α}-излучение образуется значительно ближе к поверхности в Cu ($\rho \sim 10$ г/см³), чем в самом Al ($\rho \sim 3$ г/см³). Если энергия E_0 уменьшится ниже $E_{кр}$ для Cu_{K_α}-излучения, то L-линии будут продолжать еще возбуждаться и область их генерации будет несколько ближе к поверхности образца.

До сих пор предполагалось, что на размер области рентгеновского излучения влияет только длина пробега электронов, на которой генерируется характеристическое рентгеновское излучение данного элемента. Однако, как указывалось выше в этой главе, рентгеновское излучение может также возникать в результате вторичной флуоресценции, при которой характеристическое рентгеновское излучение другого элемента, имеющегося в образце, или непрерывное рентгеновское излучение с длиной волны $\lambda < \lambda_K$ поглощается, генерируя дополнительное характеристическое рентгеновское излучение. Характеристическое рентгеновское излучение, генерируемое в результате этого процесса, образуется в объеме, который значительно больше области первичного излучения. Поэтому пространственное разрешение в рентгеновских лучах ухудшается. К счастью, вклад флуоресценции обычно составляет довольно малую долю от общей интенсивности и ее влияние мало.

Влияние флуоресценции на разрешающую способность в рентгеновских лучах или размер области генерации излучения можно определить с помощью простого эксперимента, в котором создается искусственная граница между двумя чистыми элементами. Используемый метод заключается в измерении интенсивности излучения возбужденного элемента в ряде точек, расположенных на линии, перпендикулярной границе. Если измеряется интенсивность рентгеновского излучения при достаточном удалении от границы, так что возбуждение за счет электронов исключено, то эта измеренная интенсивность будет обусловлена флуоресценцией. Такие эксперименты были проведены [42—44] и была измерена доля флуоресцентного излучения на расстоянии 25 мкм и более от границы. По сравнению с величиной интенсивности излучения, возбужденного электронами, величина флуоресцентного излучения обычно составляла менее 5% на расстоянии 5 мкм от поверхности раздела и менее 1% на расстоянии 25 мкм от поверхности раздела.

Заранее трудно предсказать размер области рентгеновского излучения, когда присутствует эффект вторичной флуоресценции,

Created by Universal Document Converter

в большинстве случаев на практике область рентгеновского излучения имеет размеры, близкие к тем, которые приведены на рис. 19. Однако эффект вторичной флуоресценции очень важен, когда нужно выполнить точные измерения состава на границах раздела двух фаз с резким изменением концентрации (гл. XII).

VI. Оже-электроны

Когда электроны или рентгеновские лучи бомбардируют образец и ионизируют атом, во внутренних электронных оболочках образуются вакансии. Возбужденный атом перестраивается и переходит в невозбужденное состояние путем заполнения вакансии электроном оболочки с меньшей энергией связи и в результате

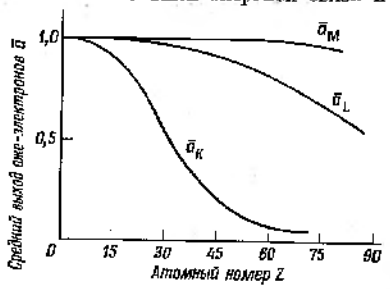


Рис. 21. Изменение среднего выхода оже-электронов в зависимости от атомного номера для вакансии, образовавшейся на атомном уровне K, L или M [45].

этого перехода выделяется энергия. Однако эта энергия не вся реализуется в виде рентгеновских квантов; некоторая часть энергии выделяется за счет эмиссии электрона вполне определенной энергией — эффект Оже (рис. 13, *а*). В любом случае энергия рентгеновского кванта или оже-электрона является характеристической для испускающего его элемента.

Относительные интенсивности генерирования рентгеновского излучения и оже-электронов можно описать посредством параметра, называемого выходом флуоресценции ω. Выход K-флуоресценции ω_K можно определить как отношение числа фотонов всех рентгеновских линий в серии K, испущенных в единицу времени, к числу вакансий в оболочке K, образовавшихся за то же время [31]:

$$\omega_K = \sum_i \frac{(n_K)_i}{N_K} = \frac{n_{K_\alpha} + n_{K_\beta} + \dots}{N_K}, \qquad (21)$$

где N_K — скорость, с которой образуются вакансии в оболочке K, а $(n_K)_i$ — скорость, с которой испускаются фотоны спектральной линии i.

Выходы L- и M-флуоресценции ω_L и ω_M определяются аналогичным образом. Выход оже-электронов a определяется как $1 - \omega$ для каждой оболочки. Если бы не существовало эффекта Оже, то ω всегда бы равнялось единице.

Изменение выхода оже-электронов в зависимости от атомного номера и серии показано на рис. 21 [45]. Следует отметить, что выход оже-электронов очень высок для легких элементов с $Z < 15$ в серии K и почти для всех элементов в сериях L и M. Значения энергии, необходимые для образования вакансий в оболочках K легких элементов с $Z < 15$ и в оболочках L элементов с $Z < 40$, когда a_K приближается к единице, будут меньше 2 кэВ. Тогда ясно, что выход рентгеновской флуоресценции ω_K сильно уменьшается как для легких элементов, так и для L- и M-излучений с большой длиной волны. Это уменьшение выхода рентгеновской флуоресценции приводит к соответствующему уменьшению чувствительности. По этой причине для легких элементов анализ по оже-электронам может оказаться более пригодным, чем рентгеновский анализ [6].

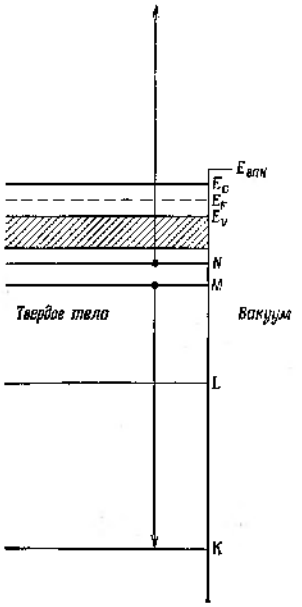


Рис. 22. Диаграмма, иллюстрирующая электронные переходы, связанные с образованием оже-электронов [46].

Электронные переходы, связанные с образованием оже-электронов, иллюстрируются на рис. 22 [46]. Вакансия образуется электронами или флуоресцентным рентгеновским излучением на внутреннем K-уровне. Атом может возвратиться в состояние равновесия с помощью оже-перехода. Электрон с M-уровня заполняет вакансию в уровне K. Высвободившаяся энергия в результате перехода электрона с M-уровня на K-уровень поглощается с испусканием N-электрона. Электрон, находящийся на N-уровне, испускается с энергией, приблизительно равной $E_K - E_M - E_N$.

Created by Universal Document Converter

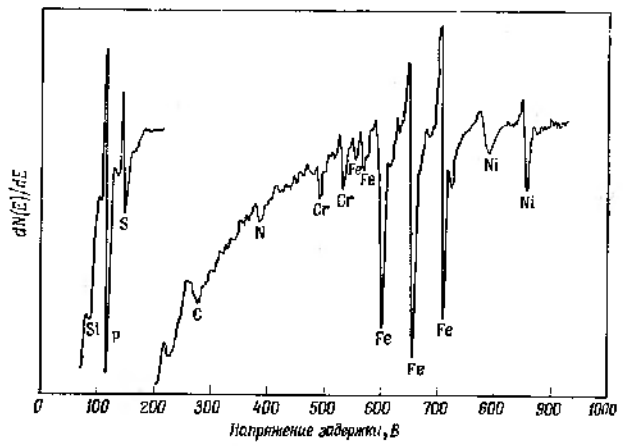


Рис. 23. Дифференцированный спектр, полученный для нержавеющей стали 304 [45].

Во время этого процесса образуется дважды ионизированный атом, имеющий две вакансии, в результате заполнения начальной вакансии и испускания одного электрона процессом Оже. Выход оже-электронов a_K выше у элементов с низкими атомными номерами, так как их электроны связаны слабее, и E_K имеет относительно низкое значение. То же объяснение справедливо для линий L и M.

Имеется большое число возможных электронных переходов, которые могут вызвать образование оже-электронов определенных энергий. На практике наиболее распространенные величины энергии оже-электронов соответствуют наиболее вероятным электронным переходам, тем электронным переходам, которые вызывают появление наиболее сильных спектральных линий рентгеновского излучения. У большинства элементов наблюдаются оже-переходы, которые приводят к испусканию электронов со значениями энергии, обычно лежащими в диапазоне от 50 до 2000 эВ. Эти значения энергии лежат как раз выше границы энергетического диапазона низкоэнергетических вторичных электронов, рассмотренных выше. Наблюдаемый спектр оже-электронов состоит из широких пиков, которые относительно слабые. Эти пики накладываются на спектр вторичных и отраженных электронов, и положение этих пиков очень трудно измерить из-за их относительной малости. Если

взять производную $dN\,(E)/dE$ кривой распределения электронов по энергии, то отношение сигнал/шум значительно увеличивается и можно более точно измерить положение пиков [47]. На рис. 23 приведен дифференцированный спектр, полученный для нержавеющей стали 304. На нем ясно видны пики Оже для Fe, Ni, Cr, P, S и Si (L-вакансии), а также для C и N (K-вакансии).

Интересно определить эффективный объем, из которого собираются оже-электроны. Этот объем определяется глубиной выхода оже-электронов и диаметром пучка. Экспериментальные данные, полученные в [48], показывают, что средняя глубина выхода для оже-электронов в Ag (без значительной потери энергии) колеблется между 4 и 8 Å соответственно для значений энергии 72 и 362 эВ. Если оже-электроны образуются на глубине, превышающей глубину их выхода, их характеристическая энергия до того, как они достигнут поверхности, частично изменяется или поглощается полностью, идя на образование вторичных электронов и т. д. Электроны с более высокой энергией будут соответственно иметь бо́льшую глубину выхода. Как показано в работе [45], средняя глубина, анализируемая с помощью оже-электронной спектроскопии, зависит от энергии пика Оже и обычно имеет величину от 1 до 10 Å для оже-электронов с энергией в диапазоне 10—1000 эВ. Пространственное разрешение в режиме Оже определяется теми же самыми факторами, которые влияют на разрешение в низкоэнергетических вторичных электронах. Для оже-электронов со значениями энергии меньше 1 кэВ пространственное разрешение определяется диаметром электронного пучка $d_в$. Глубина, с которой выходят оже-электроны, таким образом, не связана с пространственным разрешением в оже-электронах.

Поскольку оже-электронный анализ происходит со слоя глубиной менее 10 Å, он очень чувствителен к наличию даже нескольких монослоев поверхностных загрязнений. При наличии загрязнений будет измеряться их состав, а не состав основного материала поверхности. Поэтому оже-электронный анализ следует осуществлять в сверхвысоковакуумных условиях при давлении по крайней мере 10^{-7} мм рт. ст. Даже при давлениях $5 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. можно выполнять только полуколичественные исследования поверхности, так как электронный пучок приводит к разрыву связей в углеводородах и образованию на поверхности образца пленки загрязнений. Для обеспечения высокочувствительной оже-электронной спектроскопии необходим вакуум лучше 10^{-9} мм. рт. ст. и металлические уплотнения в системе. В настоящее время существует лишь несколько растровых электронных микроскопов, имеющих такой вакуум.

Created by Universal Document Converter

VII. Заключение — связь характерных размеров и пространственного разрешения

Взаимодействие электронного пучка с образцом порождает явления, сигналы которых можно использовать для выявления топографии и химического состава образца. Рис. 24 суммирует

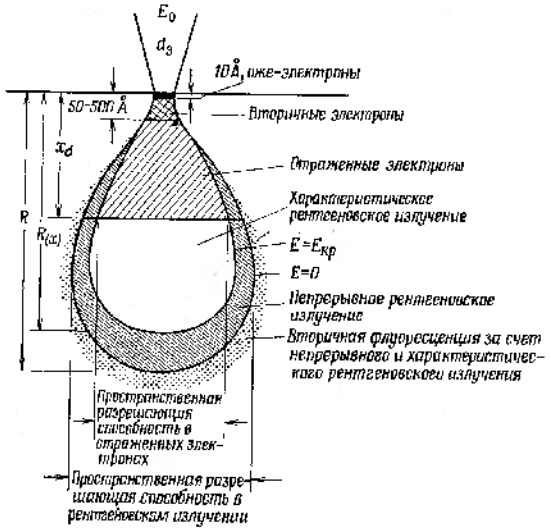


Рис. 24. Схематическое изображение области генерации и пространственного разрешения в отраженных электронах, вторичных электронах, рентгеновском излучении и оже-электронах, образующихся в растровом электронном микроскопе — рентгеновском микроанализаторе [41].

данные о глубине генерации и о пространственном разрешении в различных режимах, реализуемых в РЭМ — РМА для чистых элементов с низким и средним атомными номерами: во вторичных, отраженных и оже-электронах, в рентгеновском излучении. Пространственное разрешение для рентгеновского излучения и отраженных электронов приблизительно такое же, как соответствующие характерные размеры [R_x, x_d]. С другой стороны, пространственное разрешение во вторичных и оже-электронах не зависит от этих характерных размеров и приблизительно равно диаметру пучка d_0, в то время как разрешение в отраженных электронах и рентгеновских лучах обычно значительно больше чем d_0. Как

показано на рис. 19, разрешение в рентгеновских лучах равной длины волны, измеренное для одного и того же материала, различно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bethe H. A., *Ann. Phys.* (*Leipzig*), 5, 325 (1930).
2. Wilson R. R., *Phys. Rev.*, 60, 749 (1941).
3. Duncumb P., Reed S. J. B., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J., ed.), National Bureau of Standards, Special Publication 298, Washington, D.C., 1968, p. 133.
4. Cosslett V. E., Thomas R. N., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1966, p. 248.
5. Cosslett V. E., Thomas R. N., *Brit. J. Appl. Phys.*, 15, 883 (1964).
6. Cosslett V. E., Thomas R. N., *Brit. J. Appl. Phys.*, 15, 1283 (1964).
7. Cosslett V. E., Thomas R. N., *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 779 (1965).
8. Murata K., Matsukawa T., Shimizu R., *Jap. J. Appl. Phys.*, 10, 678 (1971).
9. Duncumb P., Shields P. K., *Brit. J. Appl. Phys.*, 14, 617 (1963).
10. Kanaya K., Okayama S., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 5, 43 (1972).
11. Shinoda G., Murata K., Shimizu R., in: Quantitatie Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J., ed.), National Bureau of Standards, Special Publication 298, Washington, D.C., 1968, p. 155.
12. Heinrich K. F. J., in: X-ray Optics and Microanalysis, IV Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 159.
13. Bishop H. E., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IV Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 153.
14. Pallud M. P., *C. R. Acad. Sci., Paris*, 224, 1492 (1947).
15. Colby J. W., Wise W. N., Conley D. K., in: Advances in X-Ray Analysis (Newkirk J. B., Mallett G. R., eds.), 10, 447, Plenum Press, New York, 1967.
16. Darlington E. F. H. St. G., in: V Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Tubingen, 1968 (Möllenstedt G., Gaukler K. H., eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1969, p. 76.
17. Shimizu R., Murata K., *J. Appl. Phys.*, 42, 387 (1971).
18. Wells O. C., *Appl. Phys. Letters*, 16, 151 (1970).
19. Hachenberg O., Brauer W., In: Advances in Electronics and Electron Physics (Marton L., ed.), Vol. 11, Academic Press, New York, 1959, p. 413.
20. Wittry D. B., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IV Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 168.
21. Reimer L., in: Scanning Electron Microscopy: Systems and Applications 1973, Conference Series 18, Institute of Physics, London, 1973.
22. Seiler H., *Z. Angew. Phys.*, 22, 249 (1967).
23. Everhart T. E., Wells O. C., Oatley C. W., *J. Electron. and Control*, 7, 97 (1959).
24. Murata K., in: Scanning Electron Microscopy/1973, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 267.
25. Broers A. N., in: Scanning Electron Microscopy/1970, IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 3.
26. Cullity B. D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1956.

Created by Universal Document Converter

27. Stephenson S. T., in: Handbuch der Physik (Flügge S., ed.), Springer-Verlag, Berlin, 1957, p. 337.
28. Kramers H. A. *Phil. Mag.*, 46, 836 (1923).
29. Lifshin E., in: Summer Course Notes — Electron Probe Microanalysis and Scanning Electron Microscopy, June 19—23, 1972 at Lehigh Univ., 1972.
30. Barrett C., Massalski T. B., Structure of Metals, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1966.
31. Bertin E. P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, 1970.
32. Bearden J. A., NYO-10586, US AEC, Oak Ridge, Tenn., 1964.
33. Heinrich K. F. J., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1966, p. 296.
34. Henke B. L., Ebisu E. S., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 17, Plenum Press, New York, 1974, p. 150.
35. Green M., in: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, III Intern. Symposium, Stanford Univ., Stanford, Cal., 1962 (Pattee H. A., Cosslett V. E., Engström A., eds.), Academic Press, New York, 1962, p. 361.
36. Green M., Cosslett V. E., *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 78, 1206 (1961).
37. Castaing R., in: Advances in Electronics and Electron Physics (Marton L., ed.), Vol. 13, Academic Press, New York, 1960, p. 317.
38. Duncumb P., in: Proc. of the Second Intern. Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis, Stockholm, 1960 (Engström A., Cosslett V. E., Pattee H., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 365.
39. Andersen C. A., Hasler M. F., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IV Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 310.
40. Reed S. J. B., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IV Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P. Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 339.
41. Goldstein J. I., in: Metallography — A Practical Tool for Correlating the Structure and Properties of Materials, ASTM Special Techn. Publ. 557, ASTM, 1974, p. 86.
42. Reed S. J. B., Long J. V. P., in: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, III Intern. Symposium, Stanford Univ., Stanford, Cal., 1962 (Pattee H. A., Cosslett V. E., Engström A., eds.), Academic Press, New York, 1963, p. 317.
43. Goldstein J. I., Ogilvie R. E., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IV Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 594.
44. Maurice F., Seguin R., Henoc J., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IV Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 357.
45. MacDonald N. C., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 91.
46. Stein D. F., Weber R. E., Palmberg P. W., *J. Metals*, 23, 39 (1971).
47. Harris L. A., *J. Appl. Phys.*, 39, 1419 (1968).
48. Palmberg P. W., Rhodin T. N., *J. Appl. Phys.*, 39, 2425 (1968).

IV

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Д. Ньюбери

1. Процесс формирования изображения в растровом электронном микроскопе

Для того чтобы понять процесс формирования изображения в РЭМ, мы должны рассмотреть составные части системы, формирующей изображение: систему сканирования, детекторы сигналов, усилители и видеоконтрольное устройство. При обсуждении этих вопросов нас в меньшей степени интересуют верхние части системы, формирующей электронный зонд, т. е. электронная пушка и верхние конденсорные линзы. Детально эти элементы микроскопа рассматривались в гл. II. Прибор же в целом подробно описан в работе [1]. Мы будем предполагать, что электронная пушка и линзы формируют электронный зонд диаметром d_s. Блок-схема системы, формирующей изображение, приведена на рис. 1. Проследим по ней последовательность этапов формирования изображения. Электронный луч, выходящий из пушки, движется вдоль электронно-оптической оси и проходит через две первые конденсорные линзы, причем каждая из линз существенно уменьшает размеры пучка. При прохождении через первую группу отклоняющих катушек пучок отклоняется от оптической оси. Вторая, нижняя группа отклоняющих катушек действует уже на отклонённый пучок и заставляет электронный луч снова пересечь оптическую ось. Отклоняющие катушки встроены в наконечник объективной линзы, и при прохождении их пучок дополнительно сужается за счет действия этой линзы, которая обычно является самой сильной линзой в микроскопе. Назначение «двойной отклоняющей системы» состоит в том, чтобы заставить луч перемещаться во времени в поперечном направлении перпендикулярно оптической оси в плоскости ниже отклоняющих катушек. Важно отметить, что это перемещение пучка происходит во времени. Лучи, обозначенные цифрами *1*—*9* на рис. 1, создаются последовательно, и в каждый данный момент времени электроны двигаются лишь по одному пути. После второго отклонения все пучки проходят через одну и ту же точку на оптической оси. В этом конечном кроссовере помещается апертурная диафрагма, которая и определяет угловую расходимость пучка α, равную

$$\alpha = r_a/D, \qquad (1)$$

Created by Universal Document Converter

где r_a — радиус этой конечной диафрагмы, а D — расстояние от диафрагмы до образца.

Если мы поместим плоский образец на уровне, показанном на рис. 1, то лучи *1—9* попадут на него в ряде дискретных точек *1—9*. Развертка электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) производится синхронно с разверткой зонда по образцу. Электромагнитные отклоняющие катушки микроскопа и ЭЛТ питаются от одного и того

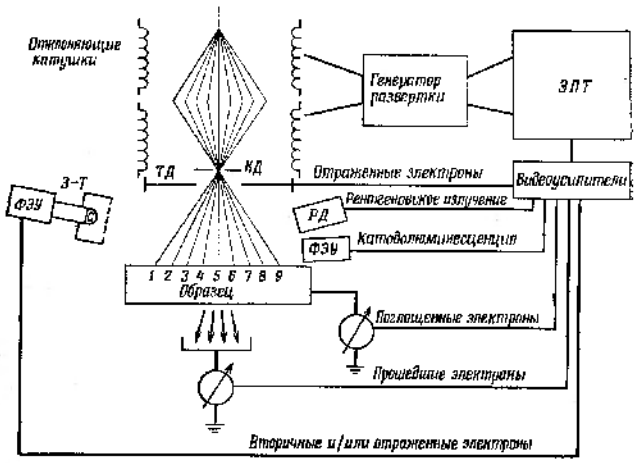


Рис. 1. Система формирования изображения в растровом электронном микроскопе.

КД — конечная диафрагма; ТД — твердотельный детектор электронов; Э — Т — детектор Эверхарта — Торнли; ФЭУ — фотоумножитель; С — сцинтиллятор; РД — рентгеновские детекторы (кристалл-дифракционные и/или с дисперсией по энергии); ЭЛТ — электронно-лучевые трубки, предназначенные для наблюдения и съемки изображения.

же генератора развертки, так что для каждого положения пучка на образце существует соответствующее ему единственное положение пучка ЭЛТ. Таким образом осуществляется однозначное соответствие между каждой точкой на образце и каждой точкой на экране ЭЛТ. Синхронизация развертки устроена так, что геометрическое расположение группы точек, пробегаемых при сканировании объекта, воспроизводится путем расположения соответствующих точек на экране ЭЛТ. Если образец сканируется по точкам по квадратному растру, то квадратный растр разворачивается на экране ЭЛТ. Точно так же, если образец сканируется по линии, то линия разворачивается и на экране ЭЛТ.

В каждой точке на образце пучок будет находиться в течение некоторого фиксированного времени τ, определяемого скоростью развертки. В течение времени τ электроны пучка взаимодействуют с образцом. Полное время взаимодействия каждого электрона гораздо меньше τ, так что, как только электронный пучок покидает данную точку, взаимодействие в этой точке прекращается. Подробно взаимодействие электронов больших энергий с образцом рассматривалось в гл. III. В результате взаимодействия происходит ряд явлений и возникают отраженные электроны больших энергий, низкоэнергетические вторичные электроны, рентгеновское излучение и излучение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Все это несет информацию о природе объекта и может регистрироваться (при желании) одновременно при использовании соответствующих детекторов. Сигналы, сформированные детекторами, усиливаются и используются для управления яркостью на экране ЭЛТ (модуляция интенсивности). Для каждой точки на образце существует точка на экране ЭЛТ, и яркость этой точки связана с сигналом детектора, получаемым за счет взаимодействия электронов зонда с образцом. Если бы это взаимодействие было одним и тем же в каждой точке образца, то на экране ЭЛТ создавалась бы равномерная яркость B. На самом деле в реальном образце взаимодействие пучка с образцом меняется от места к месту из-за изменения локальных свойств образца. На характер взаимодействия могут влиять топография, химический состав, кристаллическая структура, магнитные или электрические поля и другие свойства образца. Так как характер взаимодействия изменяется от точки к точке поверхности образца, сигналы, создаваемые детекторами, а следовательно, и яркость в соответствующих точках на экране ЭЛТ будут также изменяться. Так, сложная система, включающая отклоняющие катушки, генератор развертки, детекторы сигналов, усилители и видеоконтрольные электронно-лучевые трубки, может отображать область сканирования на образце в область сканирования на экране видеоконтрольного устройства. Геометрическое соотношение группы точек на поверхности образца воспроизводится на экране ЭЛТ, а интенсивность в каждой точке определенным образом связана с образцом. Увеличение прибора обусловлено процессом отображения и равно отношению размера сканирования на экране ЭЛТ к размеру сканирования на образце. Таким образом, при фиксированном размере растра на экране ЭЛТ уменьшение области сканирования на образце приводит к повышению увеличения. Информация, локализованная на малом участке, в процессе отображения занимает бо́льшую область на экране ЭЛТ. Обычно в растровом электронном микроскопе используются ЭЛТ с квадратным экраном со стороной 100 мм. При увеличении 10× область сканирования на поверхности образца является квадратом со стороной

Created by Universal Document Converter

10 мм, а при увеличении 10 000 × представляет собой квадрат со стороной 0,01 мм.

Важным понятием в растровой электронной микроскопии является «элемент изображения», или «точка изображения». В растровом электронном микроскопе изображение регистрируется на экране высококачественной ЭЛТ сфокусированным электронным пучком. В стандартной ЭЛТ с площадью экрана 100 × × 100 мм^2 можно сфокусировать пучок так, что будут различаться 1000 отчетливых и раздельных строк, а вдоль каждой строки смогут быть записаны без наложения 1000 отчетливых точек. Такое изображение является весьма высококачественным для невооруженного человеческого глаза, который не может различить 10 линий на 1 мм. Можно представить себе, что экран ЭЛТ разбит на 10^6 квадратных элементов площадью 0,1 × 0,1 мм^2; это — максимальное число элементов, которое может быть записано пучком на экране. Яркость каждого элемента приблизительно постоянна по площади элемента. Такой элемент является основой построения изображения — изображение нельзя уже разделить на более мелкие части. Этот основной элемент известен под названием элемента изображения. Из однозначного соответствия, существующего между областью сканирования на образце и на экране ЭЛТ, элементу изображения на экране ЭЛТ может быть поставлена в соответствие эквивалентная площадь на образце, которая определяется делением площади сканирования на 10^6 для ЭЛТ с 1000 строк. Так, при увеличении 1000 × площадь сканирования на образце составляет 100 × 100 мкм^2, а каждый элемент изображения, отнесенный к образцу, равен 0,1 × 0,1 мкм^2. Понятие величины элемента изображения на образце важно при определении оптимального размера зонда для данного увеличения. Для работы при оптимальном токе зонда размер зонда нецелесообразно делать меньше величины элемента изображения, так как при этом часть области сканирования на образце не освещается пучком и величина тока зонда оказывается меньше, чем это требуется. Если размер зонда больше величины элемента изображения, то число реальных элементов изображения на конечном изображении уменьшается, так как положение пучка на образце неоднозначно связано с одним элементом на экране ЭЛТ. Информация усредняется по нескольким элементам на экране ЭЛТ, и качество конечного изображения ухудшается. Если размер зонда равен величине элемента изображения, то реализуются самое высокое качество конечного изображения и максимальный ток зонда.

Элемент изображения, отнесенный к образцу, является также полезным понятием для понимания глубины фокуса растрового электронного микроскопа. Если пучок сфокусирован таким образом, что при данном рабочем отрезке и увеличении его величина меньше размера элемента изображения, то существует целый

диапазон значений рабочих отрезков, для которых изображение остается сфокусированным практически идеально. До тех пор пока размер пучка не превышает размера элемента изображения, перекрытия не возникает. Этот критерий может быть несколько ослаблен, так как невооруженный человеческий глаз не может в действительности разрешить 10 элементов на 1 мм. Качество изображения начинает существенно ухудшаться лишь тогда, когда пучок перекрывает три или более элемента изображения. Глубина фокуса может быть рассчитана, таким образом, как удвоенное расстояние, на котором диаметр пучка увеличивается от начального значения d_s до величины, равной, например, размеру трех элементов изображения. При увеличении 1000×, диаметре зонда 500 Å, угловой расходимости $5 \cdot 10^{-3}$ рад глубина фокуса равна по крайней мере 50 мкм (см. описание глубины фокуса в гл. 11).

Процесс формирования изображения в растровом электронном микроскопе, т. е. отображение области образца на экране ЭЛТ, очень непохож на процесс формирования изображения в оптическом и просвечивающем электронном микроскопах. В этих системах лучи, испускаемые объектом, проходят через линзы и формируют изображение, и точки в плоскости изображения и в плоскости объекта связаны ходом лучей. В растровом электронном микроскопе не существует изображения, понимаемого в обычном смысле, и не существует никаких лучей, идущих от объекта к изображению. Изображение в растровом электронном микроскопе является абстрактным построением; это просто результат отображения. Изображение представляет собой подобие объекта. Передает ли отображение образца в растровом электронном микроскопе информацию, которую можно интерпретировать как изображение? Ответ на этот вопрос утвердительный. Изображения с протяженной топографией образцов в растровом электронном микроскопе можно интерпретировать на основе имеющегося опыта работы с объектами, освещенными светом, несмотря на существенное различие между взаимодействием света и электронов с твердыми телами. Однако на формирование изображения влияет каждый аспект взаимодействия электронов с образцом. Для интерпретации изображений мы должны понять механизм, посредством которого сигнал на изображении меняется от точки к точке. Определим эти различия в сигнале как контраст C, который равен

$$C = \Delta S / S_{ср}, \qquad (2)$$

где ΔS — изменение сигнала между двумя любыми точками на изображении, а $S_{ср}$ — усредненный сигнал. Рассмотрим конкретный результат взаимодействия, например отраженные электроны, число которых может изменяться от точки к точке. В этом случае мы имеем дело с числовым эффектом, такой контраст известен как количественный контраст. Электроны, покидающие образец, могут

Created by Universal Document Converter

претерпевать возмущения при движении вдоль траектории по направлению к детекторам, внешним по отношению к образцу, например, они могут возмущаться магнитными или электрическими полями. Как будет показано, такие траекторные эффекты могут привести к формированию контраста изображения, который известен как траекторный контраст. Так как характеристики детекторов имеют большое значение при обсуждении данного материала, то, прежде чем перейти к вопросу формирования контраста изображения, мы рассмотрим детекторы сигнала.

II. Детекторы сигналов

Как пояснялось в гл. II, создание сфокусированного зонда диаметром 10 нм (100 Å) от источника диаметром 50 мкм приводит к потере почти всего тока, эмиттированного катодом. Так, при токе эмиссии 150 мкА ток сфокусированного зонда диаметром 10 нм будет составлять лишь около 0,01 нА (10^{-11} А). Полагая суммарный коэффициент эмиссии как отраженных, так и вторичных электронов равным единице, получим, что максимально достижимый ток сигнала составляет лишь 0,01 нА. Несмотря на некоторую направленность эмиссии отраженных и вторичных электронов, эффективная эмиссия в основном имеет место в телесном угле единичной полусферы (равном 2π стерадиан). Весь эмиттированный ток удается зарегистрировать только в особых случаях, поэтому величина собранного тока может быть ниже — от 0,001 нА (10^{-12}А) и менее. Чтобы использовать такой слабый сигнал для регистрации на видеоконтрольном устройстве, требуется очень большое усиление. Как мы увидим далее, основным препятствием при получении высокого разрешения является шум или случайный характер сигнала. В процессе усиления сигнала, подробно описанного в [1], происходит добавление шума. При необходимости усиления тока в несколько тысячных наноампер стандартные усилители могут внести неприемлемую величину шума. Кроме этого, должны учитываться требования к полосе пропускания (частотной характеристике). При размере зонда, равном размеру элемента изображения, максимальная частота регистрируемого сигнала реализуется в том случае, когда имеет место чередование черного и белого элементов. За время кадра $t_к$ происходит сканирование $N \times N$ точек изображения, и самая высокая по частоте составляющая при чередовании черно-белых точек будет равна $N^2/2t_к$. Самая низкая по частоте составляющая реализовывалась бы в том случае, когда изменение сигнала от уровня белого к черному происходило бы за время кадра. Эта составляющая имела бы частоту $1/t_к$. Отсюда требуемая ширина полосы пропускания Δf равна

$$f_{\text{выс}} - f_{\text{низ}} \approx N^2/2t_к. \qquad (3)$$

При $N = 500$ строк и $t_к = 4$ с (приемлемая для фокусировки скорость изображения) Δf составляет около 30 кГц. Для усиления малых токов необходим высокий коэффициент усиления, для получения которого требуются высокие входные сопротивления в стандартных усилителях. Сочетание требований большой полосы пропускания и малых токов является жестким условием для выбора стандартного усилителя. Как входное сопротивление, так и ширина полосы входят в выражение для шума, создаваемого усилителем:

$$V_ш = 4kTR\Delta f, \qquad (4)$$

где $V_ш$ — шумовое напряжение, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, R — входное сопротивление усилителя, а Δf — ширина полосы пропускания. При малых токах стандартные усилители приводят к существенной деградации сигнала. Это послужило причиной разработки детекторов, использующих непосредственное электронное умножение.

A. Детектор Эверхарта — Торнли

Наиболее широко используемым детектором в растровой электронной микроскопии является детектор типа сцинтиллятор — фотоумножитель, предложенный Зворыкиным и др. [2] и доработанный далее Эверхартом и Торнли [3]. Детектор общеизвестен под именем последних разработчиков. Основной частью детектора Эверхарта — Торнли, показанного на рис. 2, является сцинтиллирующий материал, который испускает свет при попадании в него электронов больших энергий. Световое излучение, создаваемое в материале сцинтиллятора, проходит по световоду (или

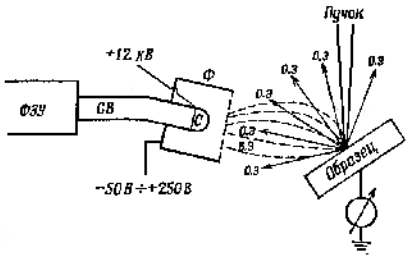


Рис. 2. Детектор эмиттированных электронов Эверхарта — Торнли.
о. э.— отраженные электроны (сплошные линии); в. э — вторичные электроны (пунктирные линии); Ф — цилиндр Фарадея; С — сцинтиллятор; СВ — световод; ФЭУ — фотоумножитель.

Created by Universal Document Converter

стеклянной трубке) с полным внутренним отражением, попадает на окно фотоумножителя и создает в фотоумножителе каскад электронов. При высокой эффективности сцинтиллятора такая система за счет малых шумов обладает очень большим коэффициентом усиления [4]. Для выбора оптимального положения сцинтиллятора относительно образца световод может быть изогнут под некоторым углом. Для большинства сцинтилляторов с целью эффективной генерации света необходимы электроны с энергией 10—15 кэВ. При энергии электронов падающего пучка 20 кэВ или выше бо́льшая часть отраженных электронов может возбудить сцинтиллятор. Однако величина энергии вторичных низкоэнергетических электронов недостаточна для активации сцинтиллятора. Для того чтобы использовать вторичные электроны, на сцинтиллятор для ускорения низкоэнергетических электронов до энергии, достаточной для возбуждения сцинтиллятора, подается потенциал около 12 кВ. Для предотвращения отклонения электронов падающего пучка, которое может произойти в камере образцов под действием незкранированной поверхности, находящийся под потенциалом 12 кВ сцинтиллятор окружается цилиндром Фарадея, который находится под низким относительно образца напряжением (обычно от —50 до +250 В), называемым напряжением коллектора. Низкий положительный потенциал служит для сбора вторичных электронов с образца. Затянутые цилиндром Фарадея вторичные электроны подвергаются воздействию 12 кВ-потенциала сцинтиллятора.

При выборе сцинтилляционных материалов должны учитываться эффективность сцинтиллятора, время гашения флуоресценции и продолжительность срока службы. Высокая эффективность генерации светового излучения является очевидным требованием. Также должно приниматься во внимание время послесвечения, вызванное электронами. Когда электронный пучок покидает данный элемент изображения, то, прежде чем пучок достигнет следующего элемента изображения, люминесценция сцинтиллятора должна упасть до малого уровня, иначе произойдет усреднение информации от отдельных элементов изображения и ухудшится качество изображения. Это особенно важно при телевизионных скоростях развертки, когда время формирования точки изображения чрезвычайно мало. Наконец, большинство сцинтилляционных материалов деградирует под действием электронов высоких энергий и должно периодически заменяться для получения максимальной эффективности [4]. Недавний обзор ряда сцинтилляционных материалов может служить руководством для правильного выбора сцинтиллятора при использовании его в различных рабочих условиях [5].

Детектор Э—Т представляет для микроскописта очень удобную систему для изучения как вторичных, так и отраженных электронов. Когда цилиндр Фарадея находится под напряжением 250 В, происходит эффективный сбор вторичных электронов с образца. Под действием этого потенциала траектории вторичных электронов отклоняются на большие углы, за счет чего улавливается большинство вторичных электронов, эмитированных не точно в направлении детектора. Таким образом, детектор Э — Т обладает большим телесным углом сбора вторичных электронов. Уменьшая напряжение на цилиндре Фарадея, оператор может непрерывно уменьшать долю собираемых вторичных электронов. Когда на цилиндре Фарадея устанавливается потенциал —50 В относительно образца, вторичные электроны почти полностью исключаются из формирования сигнала. Отраженные электроны, которые имеют гораздо большую энергию, не подвергаются воздействию потенциала —50 В и продолжают собираться коллектором. Таким образом, можно определить контраст, создаваемый лишь вторичными электронами, путем изучения изображения с использованием вторичных электронов и исключением вторичных электронов из сигнала. Отраженные электроны высоких энергий (рис. 2) не претерпевают существенного отклонения на пути к коллектору под действием потенциала 250 В. Собираются только те отраженные электроны, которые вылетают вдоль прямой, соединяющей образец с сцинтиллятором. В детекторе Э — Т телесный угол сбора отраженных электронов гораздо меньше, чем для вторичных электронов. Следует отметить, что если образец и детектор Э — Т можно соединить прямой, то отраженные электроны всегда будут давать вклад в сигнал. Если вторичные электроны можно исключить из сигнала подачей отрицательного напряжения на цилиндр Фарадея, то отраженные электроны исключить подобным образом нельзя. Они могут быть отсеяны, в то время как вторичные электроны будут улавливаться, если на пути прямолинейных траекторий отраженных электронов поставить экран, непрозрачный для отраженных электронов. Подача положительного напряжения на цилиндр Фарадея будет все еще обеспечивать достаточную эффективность сбора вторичных электронов вокруг экрана.

Детектор Э — Т обладает большой гибкостью в размещении его относительно образца. Световод может быть изогнут на значительный угол без существенных потерь проходящего света. Так, например, детектор Э — Т может быть расположен под тонким образцом для сбора проходящих электронов. Отраженные электроны обладают явной направленностью испускания с наклонных поверхностей. Иногда оказывается выгодным необычное расположение детектора и образца, например помещать детектор ниже нормали к поверхности сильно наклоненного образца. Такое расположение можно осуществить с помощью изогнутого соответствующим образом световода. Детектор Э — Т не свободен от недостатков. Большие токи пучка могут существенно ухудшать качество сцинтилля-

Created by Universal Document Converter

тора, в результате чего ухудшаются характеристики детектора при низких токах. В таких условиях должен использоваться сцинтиллятор, устойчивый к радиационным повреждениям, например фторид кальция, легированный европием [5].

Успех детектора Э — Т связан с тем, что магнитное поле в камере образца, обусловленное конечной конденсорной линзой, мало. Полюсный наконечник линзы конструируется с учетом этого обстоятельства (гл. II). В противном случае магнитное поле отклоняло бы вторичные электроны и уменьшало эффективность их сбора.

Б. Твердотельный детектор

Действие твердотельного, или полупроводникового, детектора основано на следующем. При взаимодействии электронов достаточной энергии с полупроводником возникают пары электрон — дырка. Если на противоположных поверхностях полупроводника располагаются электроды, к которым приложена разность потенциалов от внешнего источника, то свободные электроны будут притягиваться положительным электродом, а дырки будут перемещаться в противоположном направлении, за счет чего во внешней цепи потечет ток. Этот ток, усиленный соответствующим образом, может быть использован для формирования видеосигнала. В такой системе в цепи будет протекать ток даже в том случае, если электроны не попадают на детектор. Этот фон, или «темновой ток», не несет информации и тем самым приводит к деградации сигнала [1]. В противоположность этому, если в полупроводнике имеется p — n-переход, то существует электрическое поле через переход, на котором может происходить разделение образовавшихся электронно-дырочных пар без внешнего поля. В такой схеме (рис. 3) темновой ток минимален и используется полный сигнал. Вообще чем выше энергия падающих электронов, тем больше рождается электронно-дырочных пар. Детектор, таким образом, чувствителен к энергии. Воздействие вторичных электронов очень слабое, если только они не ускорены соответствующей

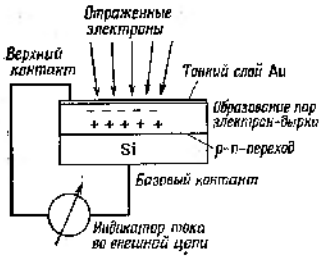


Рис. 3. Твердотельный, или полупроводниковый, детектор эмиттированных электронов.
Электроны больших энергий создают пары электрон–дырка, которые, разделившись на p — n-переходе, создают ток во внешней цепи.

разностью потенциалов, как в детекторе Э — Т. Такая система использовалась в работе [6].

Обычно твердотельный детектор используется для детектирования отраженных электронов. Полупроводниковые пластины могут быть сделаны достаточно большими, например диаметром 25 мм и более, и размещены вблизи образца. Если детектор расположен прямо над образцом, то угол сбора отраженных электронов почти равен 2π. Эффективность сбора отраженных электронов с помощью твердотельного детектора обычно на порядок лучше эффективности сбора детектором Э — Т. Для изучения угловой зависимости отраженных электронов вокруг образца может быть установлен ряд твердотельных детекторов. Стоимость твердотельного детектора много меньше, чем цена детектора Э — Т, поскольку простой планарный p — n-переход адекватен детектору. Однако твердотельный детектор обладает лучшими параметрами лишь при больших токах пучка. Усиление тока во внешней цепи может осуществляться лишь с помощью стандартных усилителей, которые пока еще не обеспечивают высококачественную работу при малых токах пучка и быстрой развертке. Усовершенствование методов усиления привело бы к более широкому использованию твердотельного детектора.

В. Детектирование поглощенного тока

Если пучок с током i падает на образец, то электроны пучка отражаются, создавая ток $i_{\text{о.э}} = \eta i$, где η — коэффициент отражения, и эмиттируются вторичные электроны, ток которых $i_{\text{в.э}} = \delta i$, где δ — коэффициент вторичной эмиссии. Если образец заземлен, то в цепи потечет ток $i_{\text{п.э}}$. Этот ток известен под названиями «ток образца», «ток поглощенных электронов» или «ток мишени». Величина этого тока находится из уравнения баланса токов, входящих и выходящих из образца:

$$i_{\text{п.э}} = i - i_{\text{о.э}} - i_{\text{в.э}}. \tag{5}$$

Взяв приращения этих членов, мы получаем

$$\Delta i_{\text{п.э}} = -\Delta i_{\text{о.э}} - \Delta i_{\text{в.э}}, \tag{6}$$

так как $\Delta i = 0$ при постоянном токе падающего пучка. Если обозначить суммарный ток отраженных и вторичных электронов как эмиссионный ток $i_{\text{эм}}$, то

$$\Delta i_{\text{п.э}} = -\Delta i_{\text{эм}}. \tag{7}$$

Приращение тока представляет собой изменение тока между двумя точками изображения. Выражение (7) показывает, что изменение на изображении, сформированном в токе поглощенных электронов, противоположно изменению, наблюдаемому на изобра-

Created by Universal Document Converter

жении в эмиссионном токе. Контраст в токе поглощенных электронов зависит от контраста в эмиссионном сигнале. Каждый электрон, покидающий образец, воздействует на поглощенный ток. Так, хотя существует сильная угловая зависимость отраженных электронов, влиять на поглощенный ток будет только факт вылета электрона. Действие только отраженных электронов на контраст может изучаться при подаче напряжения 50 В на образец. При этом медленные вторичные электроны не будут покидать образец и только отраженные электроны дают вклад в $\Delta i_{э.м}$. Так как угловая зависимость отраженных электронов не влияет на ток поглощенных электронов, то можно точно измерить контраст сигнала тока поглощенных электронов и сопоставить его с величиной контраста в отраженных электронах, исключая вклад вторичных электронов подачей напряжения смещения. Тогда получим следующие соотношения:

$$i_{п.э} = i - i_{о.э} = i - \eta i = (1 - \eta)\, i. \qquad (8)$$

Из выражений (6) и (8) получаем

$$\frac{\Delta i_{п.э}}{i_{п.э}} = \frac{-\Delta i_{о.э}}{(1-\eta)\, i}, \qquad (9)$$

$$\frac{\Delta i_{о.э}}{i} = -(1-\eta)\,\frac{\Delta i_{п.э}}{i_{п.э}}, \qquad (10)$$

$$\frac{\Delta i_{о.э}}{i_{о.э}} = \frac{-(1-\eta)}{\eta}\,\frac{\Delta i_{п.э}}{i_{п.э}} = \left(1 - \frac{1}{\eta}\right)\frac{\Delta i_{п.э}}{i_{п.э}}. \qquad (11)$$

Основное преимущество получения изображения в токе поглощенных электронов — это независимость сигнала от положения внешнего детектора. Так как образец сам является детектором, сигнал снимается при любых обстоятельствах, даже если образец находится вблизи конечной линзы или в полюсном наконечнике линзы. Основной недостаток этого способа регистрации сигнала — необходимость стандартного усиления сигнала, которая связана с ограничениями, описанными выше. В последних разработках, когда сигнал тока поглощенных электронов непосредственно подавался на вход операционного усилителя, удалось получить удовлетворительное изображение при токе пучка 10^{-11} А и времени кадра 100 с [7]. Наконец, поскольку покинувшие образец электроны далее не оказывают влияния на ток поглощенных электронов, в сигнале от тока поглощенных электронов нельзя наблюдать контраст, связанный с изменением траектории.

Г. Детектирование электромагнитного излучения

Детектирование рентгеновского излучения, возникающего при потерях энергии, которые претерпевают электроны падающего пучка, подробно описано в гл. VII и не будет обсуждаться здесь.

Достаточно отметить, что при соответствующем детектировании и усилении сигнала рентгеновское излучение может быть использовано для получения изображения.

Некоторые образцы под действием электронной бомбардировки испускают длинноволновое электромагнитное излучение в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. Это — явление катодолюминесценции. Излучение, создаваемое таким образом, может регистрироваться непосредственно фотоумножителем, направленным на образец, при условии, что окно фотоумножителя не слишком сильно поглощает излучение. Катодолюминесценция в видимой области обычно исследуется с тем же фотоумножителем, который используется в детекторе Э — Т. Можно использовать либо весь световой сигнал во всем диапазоне длин волн, либо поместить на оптическом пути между образцом и фотоумножителем устройство с дисперсией по длине волны [8]. Обычно интенсивность катодолюминесценции мала, и недавно был описан детектор, увеличивающий эффективность сбора светового излучения [9, 10]. Это устройство показано на рис. 4. Зеркало, выполненное в виде эллипсоида вращения, помещается над образцом. Просверленное в зеркале отверстие пропускает электронный пучок к образцу, который находится в одном из фокусов зеркала. Во втором фокусе помещается волоконный световод, на котором собирается почти весь свет, эмитированный образцом. По световоду излучение поступает на фотоумножитель, проходя, если требуется, через устройство с дисперсией по длинам волн.

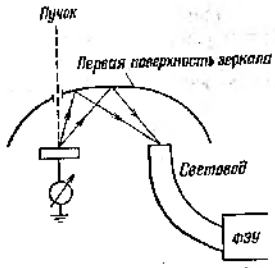


Рис. 4. Высокоэффективный детектор для катодолюминесценции.
Образец располагается в одном из фокусов эллиптического зеркала, а свет, испускаемый образцом, собирается световодом, расположенным во втором фокусе. Для одновременного получения электронного изображения должен использоваться сигнал поглощенного тока, так как зеркало окружает образец [9, 10].

III. Формирование контраста

После рассмотрения процесса формирования изображения в растровой электронной микроскопии, и в частности детекторов сигналов, мы можем перейти к изучению формирования контраста, т. е. к изучению причин, вызывающих изменения интенсивности на изображении. Если в двух точках P_1 и P_2 сигнал S различен по величине, то мы говорим, что существует контрастность изо-

Created by Universal Document Converter

бражения между этими точками и мерой контраста C является величина

$$C = (S_1 - S_2)/S_{ср} = \Delta S/S_{ср}, \qquad (12)$$

где S — величина сигнала, S_1 и S_2 — сигналы в точках 1 и 2, а $S_{ср}$ — общий или усредненный по всем точкам уровень сигнала. При измерениях $S_{ср}$ берется как $(S_1 + S_2)/2$.

А. Контраст, зависящий от атомного номера элемента

В общем случае сигнал между двумя точками на изображении будет различным из-за физического различия во взаимодействии электронов зонда с образцом или в последующем поведении результатов взаимодействия, после того как они покинут образец.

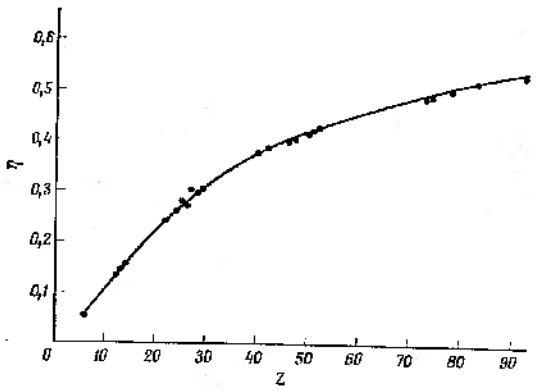


Рис. 5. К физической природе контраста за счет различия в атомном номере. Коэффициент отражения η возрастает с ростом атомного номера Z, $E_0 = 30$ кэВ, нормальное падение [11].

В качестве первого примера механизма формирования контраста рассмотрим плоский образец, расположенный перпендикулярно пучку. Пусть на образце имеются области, различающиеся по химическому составу; в качестве примера такого образца может служить многофазный сплав или минерал. Как было показано в гл. III, коэффициент отражения электронов увеличивается с возрастанием атомного номера (рис. 5). Таким образом, на изображении многофазного объекта, сформированном в отраженных электронах, мы рассчитываем увидеть области с большим

сигналом, соответствующие наибольшему атомному номеру, и области с малым сигналом, соответствующие наименьшему атомному номеру. Области с промежуточными атомными номерами создают сигналы промежуточных уровней. Различие в сигнале отраженных электронов между областями с различными атомными номерами зависит от точных значений атомных номеров элементов, входящих в состав образца. Для фиксированного значения ΔZ различие в коэффициенте отражения η уменьшается с ростом атомного номера Z. Если исследуемая область является сплавом различных элементов, то эффективный коэффициент отражения равен усредненным с весовыми коэффициентами коэффициентам отражения чистых элементов [11]. При регистрации сигнала на экране ЭЛТ мы обычно подбираем усиление и другие регулировки ЭЛТ таким образом, чтобы элемент с самым высоким атомным номером выглядел на экране белым, с самым низким атомным номером — черным, а с промежуточными значениями соответствовал бы разным градациям серого. В этом случае мы используем полный динамический диапазон ЭЛТ, т. е. все градации серого, от черного до белого, которые может воспроизвести ЭЛТ, будут представлены на изображении при условии, что сигнал имеет определенную величину. При трех фазах мы имели бы на экране только белый, черный цвета и одну градацию серого. Изображение многофазного сплава показано на рис. 6. Так как сигнал отраженных электронов влияет на поглощенный объектом ток, контраст, обусловленный атомным номером элемента, может быть также получен на изображении в режиме поглощенного тока. Однако из выражения (7) видно, что фаза, соответствующая самому низкому атомному номеру, будет выглядеть белой. Коэффициент вторичной эмиссии δ не имеет такой ярко выраженной зависимости от атомного номера, как коэффициент отражения. Поэтому если бы мы получили изображение показанного на рис. 6 образца только во вторичных электронах, то мы не получили бы заметного контраста.

Мы стремимся интерпретировать изображения, основываясь на имеющемся у нас опыте. Самой близкой аналогией для контраста, обусловленного атомным номером элемента, являются наши представления о цвете. При исследовании с помощью света образцы с различным химическим составом часто предстают перед нами в различных цветах. Так, при изучении изображения на рис. 6, поскольку тени имеют такую же регулярность, как и цвет, у нас не возникло бы никаких неожиданностей, несмотря на то что взаимодействие электронов с твердым телом представляет собой не то же самое, что взаимодействие света с веществом.

Как указывалось выше, контраст может возникать за счет различия в количестве электронов, покидающих образец. Это контраст, обусловленный лишь количеством вылетающих частиц,

Created by Universal Document Converter

в данном случае электронов; контраст, связанный с различием в атомном номере, является частным примером такого контраста. Если процесс взаимодействия приводит к направленности эмиссии результатов взаимодействия, как это имеет место в случае отраженных электронов, и если детектор электронов обладает

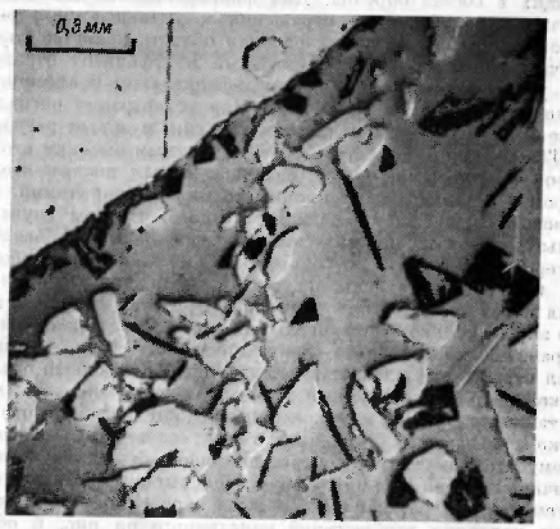


Рис. 6. Контраст, обусловленный различием в атомном номере.
Образец: соединение вольфрама в алюминии в алюминиевой матрице; образец находится в пластиковом блоке. Сигнал: ток поглощенных электронов (возрастание атомного номера приводит к уменьшению яркости). Черная фаза соответствует вольфраму; темно-серая — алюминию; светло-серая — окиси алюминия, а белые области — пластику (в основном углерод).

определенной направленностью, как это имеет место в случае детектора Э — Т, то тогда контраст может возникать за счет траекторий электронов. Такой контраст называется чисто траекторным контрастом. Некоторые механизмы контраста объединяют в себе аспекты как контраста, обусловленного количеством вылетающих частиц, так и траекторного контраста. В последующем изложении мы будем характеризовать механизмы формирования контраста изображения в терминах контраста, обусловленного количеством вылетающих частиц, и траекторного контраста.

Б. Топографический контраст

В растровом электронном микроскопе часто исследуются шероховатые объекты. Контраст от таких образцов обусловлен топографией, и мы будем называть его топографическим контрастом. Этот контраст получается за счет влияния топографии как на отраженные, так и на вторичные электроны. Так как большинство изображений, сформированных с помощью детектора Э — Т, содержит вклады в контраст от обоих сигналов, мы должны рассмотреть раздельно каждое взаимодействие, чтобы дать интерпретацию сложного изображения.

1. Топографический контраст в отраженных электронах. Установлено, что если плоский образец наклоняется в сторону от нормального положения к падающему пучку, то коэффициент отра-

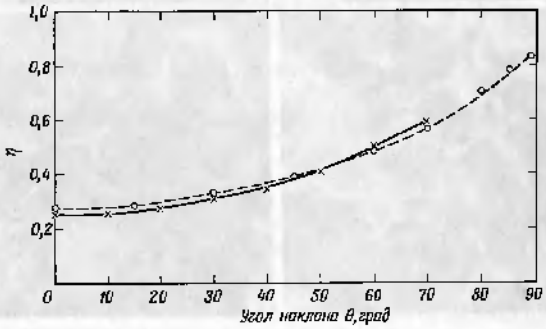


Рис. 7. Зависимость коэффициента отражения η от угла наклона θ (нормальное падение соответствует углу наклона θ = 0°).
Образец: сплав Fe — 3,22% Si, энергия пучка 30 кэВ; на образец подано напряжение +50 В для устранения вклада от вторичной электронной эмиссии. ×———× измеренные данные для сплава Fe— 3,22% Si; ○———○ расчетные данные для железа по методу Монте-Карло.

жения постепенно возрастает, достигая единицы при скользящем падении (рис. 7). Так, если образец имеет ограненную поверхность с различным углом наклона плоских поверхностей по отношению к первичному пучку, то мы ожидали бы, что те поверхности, которые расположены под углом, более близким к углу скольжения, дали бы наибольший сигнал, а следовательно, выглядели бы наиболее яркими на изображении. Такой контраст был бы связан только с эффектом количества вылетающих электронов. Однако второй эффект доминирует над зависимостью коэффициента отражения от угла падения. Отражение электронов обладает

Created by Universal Document Converter

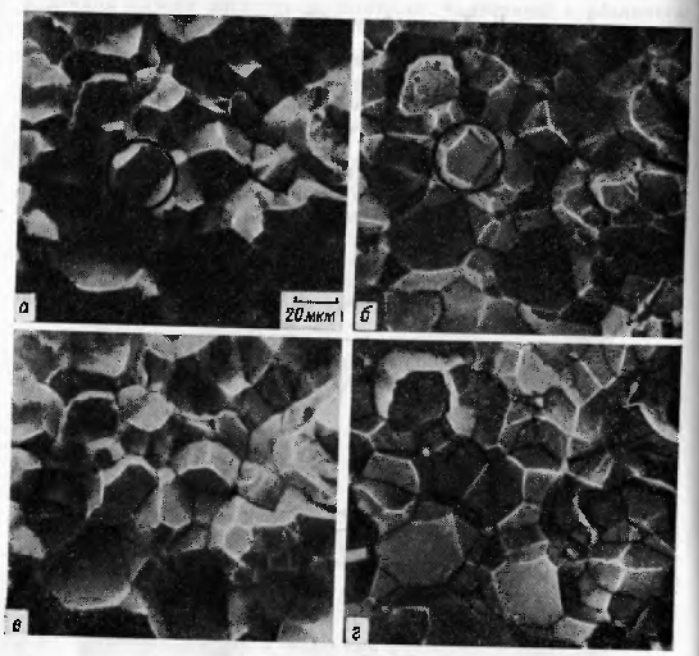


Рис. 8. Поверхность излома поликристаллического железа. Межкристаллический излом создает фасеточную поверхность. Приведены изображения, сформированные в различных сигналах.

а — сигнал отраженных электронов, детектор Э — Т. Наблюдается образование сильных теней, детектор находится сверху изображения; *б* — сигнал поглощенных электронов (обращенный сигнал), резких теней нет; *в* — сигнал вторичных и отраженных электронов, детектор Э — Т. Имеет место смягчение теней по сравнению с рис. *а*, информация получается со всех поверхностей; *г* — сигнал поглощенных электронов (исходный сигнал), изображение с обращенным контрастом по сравнению со случаями *а* — *в*.

сильной направленностью. Максимальное число отраженных электронов лежит в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности и направление падения первичного пучка. Более того, если изображение формируется с помощью детектора Э — Т, то высокая направленность этого детектора по отношению к отраженным электронам обеспечивает сбор только тех электронов, которые рассеиваются в направлении к детектору. В случае ограненного образца только те грани, рассеяние с которых идет по направлению к детектору, дадут вклад в сигнал. В образце со случайно ориентированными гранями многие из них будут выглядеть почти черными, так как высокая направленность ограничивает расположение плоскостей, с которых принимается сигнал, малым диапазоном ориентаций. Такое изображение приведено на рис. 8, *а*, где показаны грани на поверхности излома, имеющей гранулярную структуру. Топографический контраст в отраженных электронах, полученный с помощью детектора Э — Т, таким образом, является комбинацией траекторного и связанного с количеством вылетающих электронов эффектов, причем превалируют траекторные эффекты. Если же для формирования изображения используется поглощенный ток, то в этом случае траекторные эффекты исчезают, а топографический контраст проявляется только за счет эффекта, связанного с количеством вылетающих электронов (рис. 8, *б*). Сигнал поглощенного тока был инвертирован, поэтому грани, наклоненные под бо́льшими углами, выглядят яркими. Сравнивая изображения граней в обведенной кружком области на рис. 8, *а*, *б*, видим, что в режиме поглощенного тока (рис. 8, *б*) грани освещены одинаково. Это свидетельствует о том, что каждая из них наклонена приблизительно под одним и тем же углом к пучку. На изображении, полученном в отраженных электронах при использовании детектора Э — Т (рис. 8, *а*), на тех же самых гранях мы видим большой диапазон градаций яркости, и только та фасетка, которая обращена к детектору, дает большой сигнал. Важность траекторных эффектов при получении изображений в отраженных электронах с помощью детектора Э — Т должна всегда учитываться при интерпретации изображения.

2. Топографический контраст во вторичных электронах. Установлено, что коэффициент вторичной эмиссии δ существенно возрастает с увеличением угла наклона θ. Этот факт объясняется следующим образом. Как показано в гл. III, для большинства материалов вторичные электроны могут выходить только с глубины менее 10 нм (100 Å). При столь малых глубинах количество упругих соударений, которое претерпевает первичный пучок, минимально, так что большинство электронов пучка движется почти параллельно направлению падения. Таким образом, можно считать, что падающий пучок вблизи поверхности идет вдоль прямой линии. Как только образец отклоняется на некоторый угол от нормального расположения к пучку ($\theta = 0^\circ$), длина отрезка пути пучка R, который лежит в пределах $R_0 = 10$ нм от поверхности, возрастает (рис. 9), что видно из следующего соотношения:

$$R = R_0 \sec \theta. \tag{13}$$

Предположим, что скорость образования вторичного электрона постоянна вдоль этого отрезка пути, поэтому когда длина пути вблизи поверхности возрастает, то большее количество вторичных

Created by Universal Document Converter

электронов вылетает из образца. Если мы формируем в растровом электронном микроскопе изображение области, которая содержит грани, наклоненные под различными углами к пучку, то обнаружим, что большее количество электронов будет вылетать с поверхностей, имеющих больной угол наклона. Величина контраста была рассчитана на основе следующих рассуждений [12]. Сигнал вторичных электронов S от наклонных поверхностей пропорционален $\sec\theta$, что следует из выражения (13). Дифференцируя (13) по θ, получаем

$$dS = S_0 \sec\theta \operatorname{tg}\theta d\theta. \qquad (14)$$

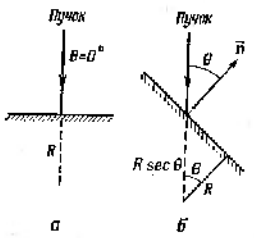


Рис. 9. Влияние наклона на вторичную эмиссию.
R — максимальная глубина выхода вторичных электронов. Если образец наклоняется, то длина пути в пределах расстояния R от поверхности возрастает.

Контраст dS/S тогда равен

$$\frac{dS}{S} = \frac{S_0 \sec\theta \operatorname{tg}\theta\, d\theta}{S_0 \sec\theta} = \operatorname{tg}\theta\, d\theta. \qquad (15)$$

Так, для данного угла θ изменение в контрасте, которое возникает из-за небольшого изменения угла, при сравнении контраста между двумя поверхностями, наклоненными под незначительно различающимися углами, дается выражением (15). При угле $\theta = 45°$ изменение угла на 1° создает контраст $dS/S = 0{,}0175 = 1{,}75\%$, а при угле $\theta = 60°$ $dS/S = 0{,}03 = 3\%$ для $d\theta = 1°$. Топографический контраст в режиме вторичной электронной эмиссии весьма чувствителен, таким образом, к геометрической конфигурации поверхности образца, и должны обнаруживаться малые изменения локального угла наклона.

Если пучок круглого сечения A пересекается плоскостью, лежащей под некоторым углом, отличным от прямого угла к оси пучка, то сечение пучка в этой плоскости представляет собой эллипс. Для постоянного тока пучка, несущего n электронов в единицу времени, плотность тока J_A, попадающая на образец, уменьшается:

$$n/A = J_A = J_{A_0} \cos\theta, \qquad (16)$$

где J_{A_0} — плотность тока пучка при $\theta = 0$. Этот эффект не приводит к изменению контраста, так как выход вторичных электронов пропорционален полному току, попадающему на образец, а не плотности тока.

В. Интерпретация топографических изображений

В основе интерпретации топографических изображений, получаемых с помощью детектора Э — Т в режиме отраженных и вторичных электронов, лежат рассуждения, приведенные выше. Одним из наиболее интересных аспектов изображений, получаемых в растровом электронном микроскопе с образцов с грубой топографией, является их поразительное сходство с изображениями аналогичных объектов, освещенных светом в определенном направлении и наблюдаемых глазом. Изображения малых областей при больших увеличениях в растровом электронном микроскопе могут быть проинтерпретированы на основе нашего опыта освещения светом больших объектов с грубой топографией, несмотря на различие во взаимодействии электронов и света с поверхностью твердых тел. Аналогия между случаями, когда поверхность освещается светом и электронами, иллюстрируется на рис. 10.

На рис. 10, *а* приведено поперечное сечение грубой поверхности, указано направление электронного луча и расположение детектора Э — Т. Отраженные электроны движутся в указанных направлениях; только те из них, которые движутся по направлению к детектору Э — Т, дают вклад в сигнал. На изображении в отраженных электронах проявляются затенения (рис. 8, *а*), светооптическая аналогия для этого случая приведена на рис. 8, *б*. Источник света помещается в месте расположения детектора, а наблюдение проводится извне вдоль направления электронного пучка. Такое освещение называется косым; освещение является существенно асимметричным, падает полностью с одной стороны образца и под скользящим углом к средней плоскости образца. Когда сигнал вторичных электронов накладывается на изображение в отраженных электронах, регистрируемое с помощью детектора Э — Т (рис. 10, *в*), то происходит эффективный сбор вторичных электронов со всех поверхностей, включая те, которые не обращены к детектору, и это смягчает резкость теней на изображении в отраженных электронах (рис. 8, *а*, *в*). Информация поступает со всех поверхностей образца, освещаемых падающим пучком. В терминах светового освещения добавление сигнала вторичной электронной эмиссии эквивалентно добавлению второго источника света, освещающего объект с грубой поверхностью вдоль линии наблюдения (рис. 10, *з*). Освещение вдоль линии наблюдения известно под названием вертикального освещения. Изображение, полученное наложением сигналов отраженных и вторичных электронов, имеет своим эквивалентом, таким образом, освещение, состоящее как из вертикальной, так и наклонной компонент. Такая ситуация может быть реализована с помощью второго источника света, расположенного под большим углом (рис. 10, *з*).

Created by Universal Document Converter

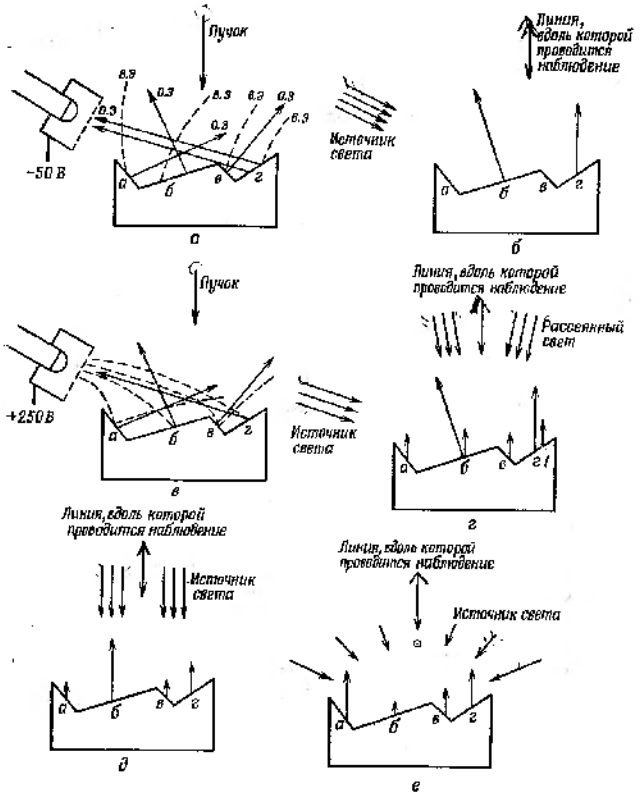


Рис. 10. Интерпретация топографического контраста с помощью оптической аналогии.

а — только отраженные электроны, детектор Э — Т. Сигнал поступает только с тех граней, которые рассеивают электроны в направлении детектора. Грань *г* будет выглядеть яркой, грань *б* — менее яркой, а грани *а* и *в* — совершенно темными; *б* — аналогия освещения светом для случая *а*. Когда наблюдение проводится вдоль указанной линии и используется косое освещение, то грани *б* и *г* отражают свет, в то время как грани *а* и *в* затенены; *в* — отраженные и вторичные электроны, детектор Э — Т. Сигнал собирается со всех граней, следовательно, образование теней значительно уменьшено; *г* — оптическая аналогия к случаю *в*. Совмещение косого и рассеянного вертикального освещения приводит к отражению от всех граней, грани *б* и *г* выглядят яркими из-за косого освещения; *д* — чисто вертикальное освещение. Поверхности, лежащие почти перпендикулярно к вертикали, выглядят наиболее яркими, это аналогия изображения в токе поглощенных электронов, например на рис. 5, *г*; *е* — наклонное освещение образца со всех сторон. Поверхности, наклонные по отношению к линии, вдоль которой ведется наблюдение, выглядят наиболее яркими, это аналогия инвертированного изображения в режиме поглощенного тока, например на рис. 5, *б*.

Освещение образца с грубой поверхностью в режиме поглощенного тока (рис. 8, *г*) эквивалентно чистому вертикальному освещению (рис. 10, *д*). Яркость каждой поверхности определяется только наклоном поверхности по отношению к пучку, поскольку η и δ являются плавно возрастающими функциями угла наклона. Так как исходное изображение в поглощенном токе инвертировано по отношению к изображениям, получаемым в эмиссионном режиме, как это следует из выражения (7), то те поверхности, которые расположены почти перпендикулярно пучку, оказываются самыми яркими. Таким образом, имеет место аналогия с вертикальным освещением, так как те поверхности, которые расположены перпендикулярно линии наблюдения, отражают больше света при вертикальном освещении и потому выглядят более яркими. На инвертированном изображении в режиме поглощенного тока (рис. 8, *б*) поверхности, наклоненные на большие углы по отношению к пучку, выглядят яркими. Такому изображению труднее всего найти светооптическую аналогию. Наиболее близкой оптической аналогией является косое освещение, осуществляемое с помощью источников света, окружающих образец со всех сторон, т. е. освещение с помощью светового кольца, расположенного над образцом (рис. 10, *е*). Такая ситуация чрезвычайно необычна в реальной действительности, а следовательно, интерпретация получаемых таким образом изображений затруднительна. Мы должны полагаться на наши знания о взаимодействии электронов с объектом и на характеристики детекторов при интерпретации изображений.

По нашему опыту работы с изображениями в видимом свете известно, что освещение является рассеянным и в какой-то мере асимметричным. Сцена обычно освещается с одной стороны, создавая тени. Отражение света — направленный процесс, и детектор, т. е. человеческий глаз, способен регистрировать лишь свет, отраженный в его направлении. При получении изображений в растровом электронном микроскопе с помощью детектора Э — Т мы имеем сильную направленность электронного освещения, т. е. вдоль пучка, но детектирование сигнала для вторичных электронов диффузное; электроны, движущиеся в направлении от детектора, еще могут быть зарегистрированы. Таким образом, интерпретация эмиссионных изображений в растровом электронном микроскопе на основе светооптической аналогии происходит подбором направленных и диффузных компонент каждой системы. Источник света располагается в положении детектора Э — Т, а детектор света, т. е. глаз, располагается в положении направленной компоненты электронной системы, т. е. электронного пучка. Для других механизмов контраста, за исключением топографического контраста и контраста за счет атомного номера, световая аналогия не имеет места. Мы должны интерпретировать изображе-

Created by Universal Document Converter

ния, образованные за счет других механизмов формирования контраста, например электронное каналирование, магнитный контраст и т. д., на основе наших знаний о физике взаимодействия электронов с образцом. Эти механизмы обсуждаются в гл. V.

IV. Характеристики сигналов и качество изображения

Предположим, что за счет одного из механизмов контраста в различных точках изображения создается сигнал различного уровня. Какие должны выполняться условия, чтобы такой контраст мог быть обнаружен человеческим глазом? Первое условие, которое должно удовлетворяться, связано с характеристиками сигнала. Мы можем изучать характеристики сигналов, вычерчивая сигнал на экране осциллографа как функцию положения зонда (*Y*-модуляция). Такая кривая схематически показана на рис. 11, *а*. Если мы наложим друг на друга большое число линий развертки на одно и то же место на образце (рис. 11, *б*), то обнаружатся следующие свойства сигнала. Из графика видно, что имеются регулярные изменения сигнала от точки к точке на образце, которые обусловлены свойствами образца. В каждой данной точке сигнал, записанный при последовательном сканировании, каждый раз не является точно одним и тем же. При последовательном сканировании происходят небольшие случайные изменения сигнала вблизи некоторой средней величины. Эти изменения сигнала происходят потому, что растровый электронный микроскоп по существу является считывающим устройством дискретных событий: электроны или фотоны считываются с помощью различных детекторов за время τ, т. е. время формирования элемента изображения, в течение которого формируется, а затем усиливается и регистрируется сигнал. Счет дискретных событий подвержен статистическим флуктуациям счета. Так, если пучок находится в определенной точке, то число электронов, попадающих на детектор и зарегистрированных за фиксированное время τ,

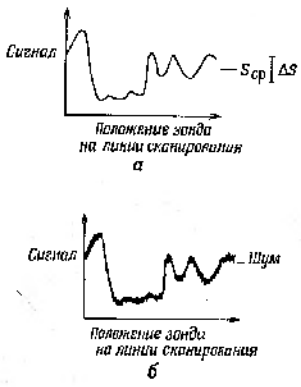


Рис. 11.

а — сигнал в зависимости от положения зонда на линии сканирования, однократное сканирование, указан сигнал и изменение сигнала при прохождении неоднородности; *б* — многократное сканирование с наложением, видна шумовая составляющая.

будет изменяться в последовательности номинально идентичных отсчетов.

Если $\bar{n}$ есть среднее число отсчетов, то можно считать, что отклонение от этого среднего значения для последовательности сигналов равно $\bar{n}^{1/2}$. Это случайное изменение сигнала известно как шум, и случайный характер процесса уменьшает полезную информацию, содержащуюся в сигнале S. Мерой качества сигнала является отношение сигнала к шуму S/N. Среднее значение сигнала в точке равно $\bar{n}$, а шум равен $\bar{n}^{1/2}$. Таким образом,

$$S/N = \bar{n}/\bar{n}^{1/2} = \bar{n}^{1/2}. \tag{17}$$

Из этого соотношения очевидно, что отношение сигнал/шум улучшается при увеличении полного числа электронов, регистрируемых в точке изображения. Случайные изменения составляют менее существенную часть больших чисел по сравнению с малыми числами. При фиксированном токе пучка отношение S/N уменьшается с увеличением скорости сканирования, так как уменьшается время пребывания зонда в каждой точке изображения. Если время, в течение которого зонд находится в каждой точке изображения, фиксировано, то отношение S/N уменьшается, когда уменьшается ток пучка и, следовательно, меньшее число электронов попадает на образец.

Отношение S/N связано с качеством изображения следующим образом. На основе изучения свойств зрительного восприятия Роуз [13] установил, что для того, чтобы человеческий глаз был способен различить изменение полезного сигнала за счет свойств образца от изменений сигнала за счет шума на изображении, сформированном с помощью сигнала, изменение полезного сигнала должно в пять раз превышать шум на изображении:

$$dS > 5\bar{n}^{1/2}. \tag{18}$$

Мы можем использовать этот критерий для определения минимального значения отношения S/N, которое необходимо для наблюдения данного контраста $C = dS/S$. Полагая $S \sim \bar{n}$, а $N \sim \bar{n}^{1/2}$, получим

$$C = dS/S > 5\bar{n}^{1/2}/\bar{n} = 5/\bar{n}^{1/2}, \tag{19}$$

что удовлетворяет критерию выражения (18).

Шум может появляться на всех участках пути прохождения сигнала от образца к экрану ЭЛТ. Однако в системе, основной частью которой является система сцинтиллятор — фотоумножитель Э — Т, количество носителей информации, электронов или фотонов минимально на стадии взаимодействия пучка с образцом и сбора электронов. На всех последующих стадиях в системе

Created by Universal Document Converter

с эффективным сцинтиллятором сигнал существенно возрастает и увеличивается отношение S/N [4]. Однако такое увеличение отношения S/N не может восстановить ту информацию, которая не содержалась в сигнале на более ранних стадиях. Это основное ограничение, накладываемое на сигнал, было удачно названо «узким шумовым местом» [14, 15].

Рассмотрим процесс счета электронов на этом участке. Предположим, что коэффициент вторичной электронной эмиссии приблизительно равен единице и что почти все вторичные электроны собираются коллектором. Тогда на каждый электрон пучка приходится один электрон — носитель сигнала. В такой ситуации выражение (19) показывает, что, для того чтобы наблюдать данный контраст C, на каждый элемент изображения на образце должно попадать число электронов, равное в соответствии с критерием Роуза (18)

$$\bar{n} > (5/C)^2. \tag{20}$$

Другой случайный процесс воздействует на носителей информации на стадии создание — сбор носителей. Процесс возникновения вторичного электрона подвержен случайным флуктуациям. При абсолютно постоянном токе первичного пучка, бомбардирующего образец в фиксированном месте, случайные флуктуации возникновения вторичных электронов приводят к шумам в сигнале, поступающим на детектор. Этот источник шума учитывается с помощью множителя перед цифрой 5 в критерии Роуза. Были сделаны различные оценки этого коэффициента, но мы последуем примеру Оутли и др. [16] и примем значение, равное 2. Тогда выражение (20) с учетом флуктуации в пучке и флуктуации вторичной эмиссии принимает вид

$$\bar{n} > (5 \cdot 2/C)^2 = 100/C^2. \tag{21}$$

Величина $\bar{n}$ дает пороговое значение среднего числа электронов, которые должны попадать на каждый элемент изображения, чтобы мог наблюдаться заданный контраст. Это число является лишь оценкой; критерий Роуза является в некотором роде субъективным, так как чувствительность глаза неодинакова у разных людей. Предположения, сделанные выше относительно коэффициента вторичной эмиссии и условий сбора, могут меняться с изменением рабочих условий.

Полагая, что отношение S/N не ухудшается на последующих этапах усиления и воспроизведения, можно преобразовать выражение (21) в выражение для тока пучка, рассматривая поток заряда, протекающий через элемент изображения за время формирования элемента изображения τ. Поток заряда равен среднему числу электронов в элементе изображения, помноженному на

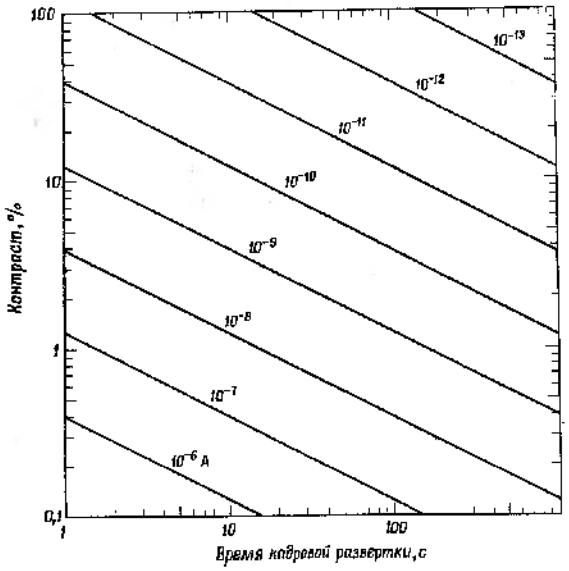


Рис. 12. Зависимость порогового тока пучка от естественного уровня контраста (контраст сигнала от образца) и времени кадровой развертки в предположении 10^6 элементов изображения.

заряд электрона $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Величина τ находится путем деления времени кадровой развертки $t_к$, т. е. времени сканирования по всему растру, на число элементов изображения. Для высококачественного изображения с 10^6 элементов изображения пороговый (предельный) ток пучка $i_{пр}$, необходимый для регистрации данного уровня контраста, равен

$$i_{пр} > \frac{\bar{n}e}{\tau}, \tag{22а}$$

$$i_{пр} > \frac{(100/C^2) \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{Кл}}{(t_к/10^6)\ \text{с}} \tag{22б}$$

$$i_{пр} > \frac{1{,}6 \cdot 10^{-11}\ \text{А}}{C^2 t_к}. \tag{22в}$$

Это выражение имеет весьма важное значение в растровой электронной микроскопии, так как оно накладывает принципиальное ограничение на параметры пучка, необходимые для успешной

Created by Universal Document Converter

работы. В следующем разделе будет показано, что наша способность различать тонкие детали часто ограничивается шумами в сигнале, а не принципиальной неспособностью электронных линз сформировать зонд достаточно малых размеров. Следуя [17],

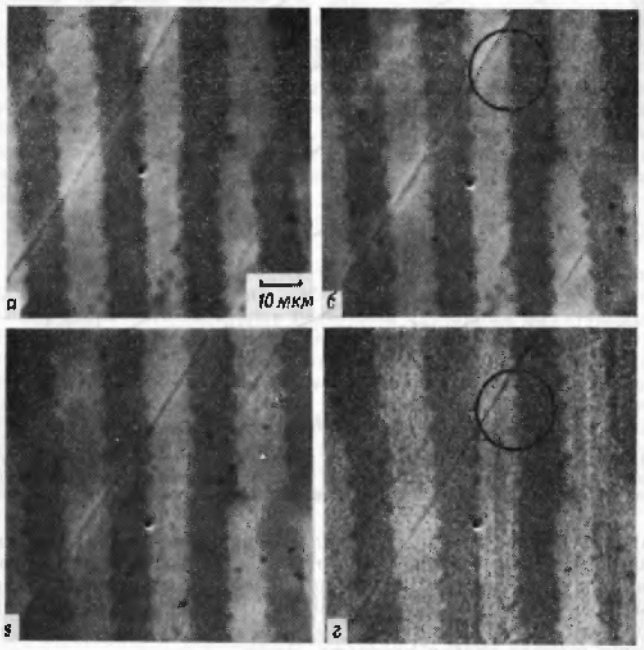


Рис. 13. Изображения магнитных доменов в сплаве Fe — 3,22% Si, наблюдаемые при работе вблизи порогового тока.

Ток пучка равен: $1 \cdot 10^{-7}$ (*а*), $5 \cdot 10^{-8}$ (*б*), $2 \cdot 10^{-8}$ (*в*) и $5 \cdot 10^{-9}$ А (*г*). Отмечается утрачивание мелкомасштабных деталей, размытие краев в области, обведенной кружком, в то время как протяженные детали и полосовые домены все еще видны. Для данных условий $i_{пр} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ А.

можно для удобства записать выражение (22) в графическом виде (рис. 12); для любого заданного контраста и времени кадровой развертки легко может быть получен пороговый ток. Пороговый ток, вычисленный с помощью выражения (22), является оценкой

минимально допустимого тока пучка. Для получения изображений удовлетворительного качества величина тока должна превышать пороговое значение, по крайней мере в два раза. Когда ток пучка равен своему пороговому значению, шумы составляют значительную часть изменений сигнала на изображении, создавая появление нежелательной «зернистости», которая маскирует изменения сигнала, связанные с образцом. Этот эффект иллюстрируется рис. 13.

V. Предел разрешения в растровом электронном микроскопе

Предел разрешения растрового электронного микроскопа, определяемый как минимальное расстояние между центрами двух четко разделенных объектов, является функцией как свойств сигнала, так и параметров взаимодействия электронного зонда с образцом. Сначала мы рассмотрим ограничения, обусловленные свойствами сигнала, которые были описаны выше.

A. Ограничения, накладываемые сигналом

В качестве примера того, каким образом свойства сигнала влияют на разрешение, мы рассмотрим случай, проиллюстрированный на рис. 14. На рис. 14, *а* приведена интенсивность сигнала в зависимости от положения зонда при проходе через маленькую частицу.

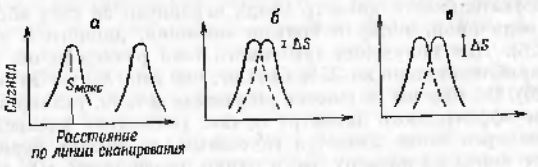


Рис. 14. Критерий для разрешения двух соседних подобных объектов.

а — профили сигналов хорошо разделяются; *б* — перекрытые профилей, профили не разделяются; *в* — перекрытые профилей, профили разделяются, $\Delta S = \frac{1}{2} S_{макс}$.

Если два таких объекта расположены близко друг к другу, то профили интенсивности начинают перекрываться (рис. 14, *б*). Можно воспользоваться критерием Рэлея, для того чтобы установить, насколько близко могут быть расположены точки, чтобы их еще можно было разрешить. По критерию Рэлея, точки разрешаются, если минимальная интенсивность между ними приблизительно равна $^1/_4$ максимального значения [18]. В предположении,

Created by Universal Document Converter

что максимальное значение сигнала равно единице, получим, по критерию Рэлея, следующее выражение для контраста:

$$C = dS \Big/ S = \frac{1}{4} \Big/ 1 = \frac{1}{4}. \qquad (23)$$

Пороговый ток для такого контраста при времени кадра 100 с равен

$$i_{\text{пр}} = 1{,}6 \cdot 10^{-14} \Big/ \left(\frac{1}{4}\right)^2 \cdot 100 = 2{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{А}. \qquad (24)$$

Таким образом, требуется пороговый ток зонда величиной $2{,}6 \times 10^{-12}$ А при условии, что эффективность сбора вторичных электронов достигает единицы, как предполагалось выше. Размер зонда с таким током определяется из выражения для яркости (гл. II)

$$\beta = 4i/\pi^2 d^2 \alpha^2, \qquad (25)$$

где β — яркость, А/(см^2·ср); i — ток зонда, d — диаметр зонда, α — расходимость пучка. Для стандартного шпилькового вольфрамового термокатода, используемого в пушке растрового электронного микроскопа, $\beta \approx 5 \cdot 10^4$ А/(см^2·ср) [19]. На основе приведенных ранее рассуждений о глубине фокуса положим, что угловая расходимость пучка равна $5 \cdot 10^{-3}$ рад (диафрагма диаметром 100 мкм и рабочее расстояние 10 мм). Подставляя $i_{\text{пр}}$ вместо i и решая уравнение относительно d, получим

$$d \approx 9\ \text{нм}\ (90\ \text{Å}). \qquad (26)$$

В действительности диаметр зонда ограничен за счет аберрации линз величиной, которая больше значения, данного в выражении (26). Для получения требуемого тока размер пучка должен быть приблизительно на 25% больше, чем это следует из выражения (26). Вообще мы не сможем разрешать детали, размер которых меньше эффективного диаметра пучка. Поскольку распределение тока поперек зонда является гауссовым, то обычно определяют диаметр зонда по размеру части пучка, содержащей 80% полного тока. По такому определению диаметр зонда составляют около $^7/_8 d$. Таким образом, в стандартном растровом электронном микроскопе разрешение по точкам ограничено 80—90 Å. Если точки располагаются друг к другу ближе, чем на 90 Å, то мы не сможем получить в пучке меньшего размера достаточный ток, удовлетворяющий величине порогового тока в критерии контраста Рэлея. Если пучок диаметром 90 Å используется для исследования объектов, разделенных на расстояние, меньшее 90 Å, то в этом случае профили интенсивности перекрываются сильнее и критерий Рэлея перестает выполняться. Предел разрешения в 90 Å находится

в хорошем соответствии с гарантировавшимися рабочими характеристиками большинства современных высококачественных растровых электронных микроскопов. Следует отметить, что эти характеристики не будут достигаться на всех образцах или даже на всех объектах в пределах одного и того же поля зрения данного образца. При выводе предела разрешения были сделаны два важных допущения: 1) эффективность сбора вторичной электронной эмиссии полагалась приблизительно равной единице и 2) образец способен создать контраст $C = 25\%$, необходимый для того, чтобы удовлетворялся критерий Рэлея. Если любое из этих предположений не выполняется, то пороговый ток не будет достигнут и интересующие нас детали не будут замотны. Многие образцы не создают сильного топографического контраста во вторичных электронах, и для таких образцов следует ожидать предельное разрешение 20 нм (200 Å) или более [1]. При определенном поле зрения некоторые детали на образце не будут находиться в оптимальном положении относительно детектора вторичных электронов, или топографический контраст во вторичных электронах может быть меньше для одних деталей, чем для других в этом же поле зрения. Таким образом, в то время как мы смогли бы разрешить некоторые определенные объекты, лежащие в поле зрения, в других местах в этом же поле зрения нельзя будет разрешить разделение объектов такого же размера. Оптимальное разрешение реализуется только на оптимальных объектах. В случае других механизмов контраста, таких, как контраст за счет каналирования электронов или магнитный контраст, уровень контраста часто значительно ниже, чем топографический контраст во вторичных электронах, что приводит к предельному разрешению 100 нм (1000 Å) или более. Эти механизмы контраста будут обсуждаться в гл. V.

Изменение критерия порогового тока для возможности наблюдения происходит в том случае, если рассматривается разрешение не по точкам, а по другим геометрическим фигурам. Если мы предсказываем возможность обнаружения объекта линейного типа, то величина $i_{\text{пр}}$, даваемая выражением (22), оказывается завышенной по отношению к действительному значению; примеры объектов такого вида включают в себя дислокации в кристаллах, выявляемые с помощью контраста за счет каналирования электронов [20], и острия, наблюдаемые во вторичных электронах. Причина этого изменения заключается в способности человеческого визуального восприятия сразу использовать информацию по всему изображению в целом. На рис. 15 представлено изображение объекта линейного типа, полученное при условиях, когда ток пучка близок к величине порогового тока. Шумовая компонента на изображении весьма велика; тем не менее наличие линейного объекта очевидно, поскольку в процессе визуального наблюдения на изображении распознаются протяженные области. На этом же изображении из-

Created by Universal Document Converter

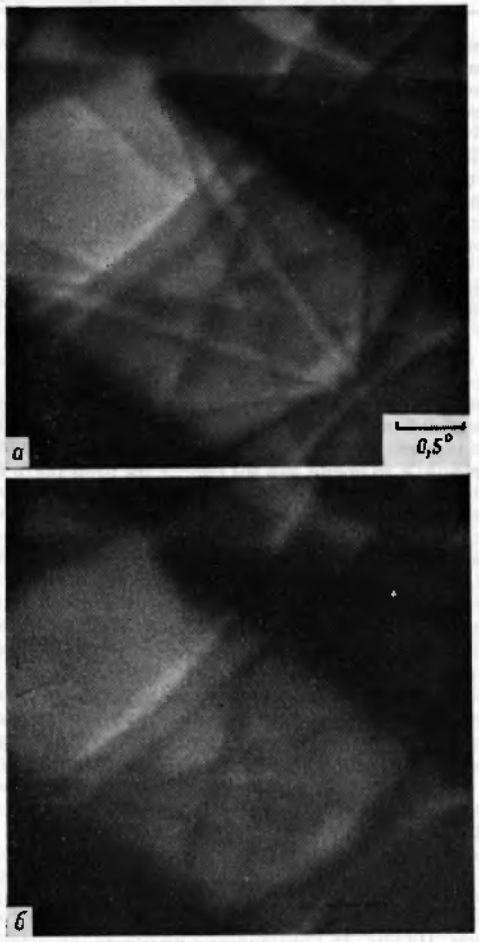


Рис. 15. Пример видимости при работе вблизи порогового тока за счет наличия протяженной структуры на изображении.

Несмотря на плохое отношение сигнал/шум на рис. (б), протяженные линии данной картины все еще видны. Картина электронного канализирования для кремния. Ток пучка равен $5 \cdot 10^{-9}$ А (а) и $5 \cdot 10^{-10}$ А (б).

ва большого шума было бы чрезвычайно трудно обнаружить разрешение по точкам.

Изучение выражения (25) показывает, что улучшенное разрешение может быть получено при использовании источников электронов большой яркости β. Был описан источник электронов большой яркости [$\beta = 4 \cdot 10^6$ А/(см^2·ср)] с эмиттером из гексаборида лантана (LaB_6), установленным в электронно-оптической колонне, параметры которого были оптимальными для получения высокого разрешения [15, 21]. В такой системе Броэрс получил разрешение по точкам на поверхности образца 2,5 нм (25 Å). В [22] описана система растрового электронного микроскопа, в которой используется острийный источник с холодной автоэмиссией [$\beta \approx 10^7$ А/(см^2·ср)]. Эта система использовалась для разрешения тяжелых атомов в молекулах с длинной цепью в просвечивающем растровом режиме [23]. В настоящее время производится интенсивная работа по созданию как этих, так и других источников электронов общего применения с большой яркостью [24]. На данном этапе автоэмиссионный источник дает наибольшую яркость, но нестабильности источника, которые были обнаружены некоторое время назад [2], приводят к необходимости создания сверхвысокого вакуума в источнике и использованию быстрой развертки с наложением линий сканирования друг на друга для получения микрофотографий. Более того, если необходимо удовлетворить лишь требованию получения больших токов, то было показано, что источник электронов на основе LaB_6 лучше источника с холодной автоэмиссией [25]. Непрерывное усовершенствование электронных источников дает надежды в смысле улучшения рабочих характеристик растрового электронного микроскопа.

Б. Предел разрешения, обусловленный характером взаимодействия электронного пучка с образцом

Предельное разрешение может также ограничиваться спецификой взаимодействия электронного пучка с образцом. Например, контраст из-за различия в атомном номере является результатом отражения электронов первичного пучка. Как показали расчеты, проведенные по методу Монте-Карло (гл. III), электроны первичного пучка, прежде чем выйти из образца (отразиться), за счет процессов рассеяния могут диффундировать на значительные расстояния от точки попадания в образец. Так, если пучок сфокусирован в пятно диаметром 20 нм (200 Å) и сканирует поперек границы раздела фаз, т. е. границы между областями с разным химическим составом (рис. 16), то электроны пучка уже начнут взаимодействовать с атомами области 2, в то время как центр пучка все еще находится на расстоянии 0,5 мкм или более от гра-

Created by Universal Document Converter

ницы. Коэффициент отражения будет, таким образом, изменяться плавно, начиная с расстояния ~ 0,5 мкм от границы, по мере приближения пучка к границе, тогда как скачкообразное изменение химического состава происходит на расстоянии 1 нм или менее. Поэтому положение границы определяется с плохой точностью, т. е. граница оказывается «размытой». Такого рода пример показан на рис. 17. Размер пучка значительно меньше, чем ширина изображения границы фаз, на что указывают резкие края лежащей на поверхности маленькой частицы в режиме топографического контраста во вторичной эмиссии.

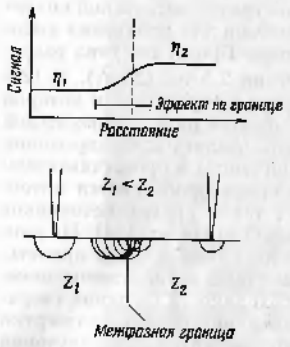


Рис. 16. Ограничение разрешения, обусловленное эффектами рассеяния электронов.

Пучок сканирует поперек резкой границы между фазами; сигнал изменяется на значительном интервале длин из-за большого объема взаимодействия первичных электронов с объектом.

Предел разрешающей способности, устанавливаемый взаимодействием электронов, может быть разным даже в двух различных направлениях на одном и том же изображении. Механизм магнитного контраста типа II, который подробно обсуждается в гл. V, основан на взаимодействии первичных электронов. Образец должен быть наклонен приблизительно на 50—60°, и при таких больших углах наклона область взаимодействия первичных электронов с объектом удлиняется от точки попадания пучка на образец в направлении падения, в то время как в направлении оси наклона область взаимодействия имеет меньшие размеры, чем в случае нормального падения. Так, если граница магнитного домена расположена параллельно или перпендикулярно оси наклона, то в зависимости от этого разрешение будет существенно меняться. Такой эффект проиллюстрирован на рис. 18.

С целью выяснения тех аспектов взаимодействия электронного пучка с образцом, которые могут существенно ограничивать разрешение, в работе [14] был проведен анализ механизмов формирования топографического контраста с учетом первичных и вторичных электронов. Вторичные электроны рождаются под действием электронов пучка; за счет чрезвычайно короткого пробега внутри образца область возникновения вторичных электронов ограничена областью соударений электронов пучка (рис. 19, *а*). Эти вторичные электроны несут информацию, которая связана только с областью попадания пучка на образец. Вторичные электроны также создаются отраженными электронами при выходе их из образца. Эти

вторичные электроны несут информацию с участков поверхности, которые удалены на расстояние 1 мкм от места попадания пучка на образец. Эта часть сигнала в сущности является шумовой составляющей по отношению к первой группе, поскольку нас интересует лишь информация от места соударения пучка с образцом.

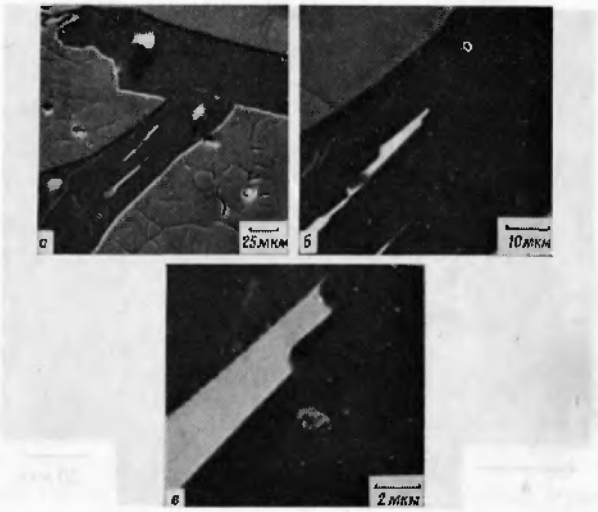


Рис. 17. Изображения с контрастом за счет различия в атомном номере, демонстрирующие потерю четкости изображения на межфазной границе из-за эффекта, проиллюстрированного на рис. 16.

На изображении, полученном при большом увеличении (*в*), маленькие частицы на поверхности, наблюдаемые в режиме вторичной электронной эмиссии, выглядят четче, чем межфазная граница. Образец: базальт.

Отношение вторичных электронов, образованных вне области соударения пучка с образцом, к числу вторичных электронов, рожденных внутри этой области, по проведенным оценкам для большинства элементов равно четырем [4]. Относительная поверхностная плотность информации выше для вторичных электронов, возбуждаемых падающими электронами, чем для вторичных электронов, возбуждаемых отраженными электронами, так как последние распределены по гораздо большей области. Если в месте соударения пучка с образцом происходит резкое изменение

Created by Universal Document Converter

топографии, то изменение сигнала за счет вторичных электронов в области падения пучка будет много больше, чем изменение сигнала за счет вторичных электронов, рожденных отраженными электронами, поскольку топографические эффекты усредняются по такой большой площади. Так маленькие частицы и острые

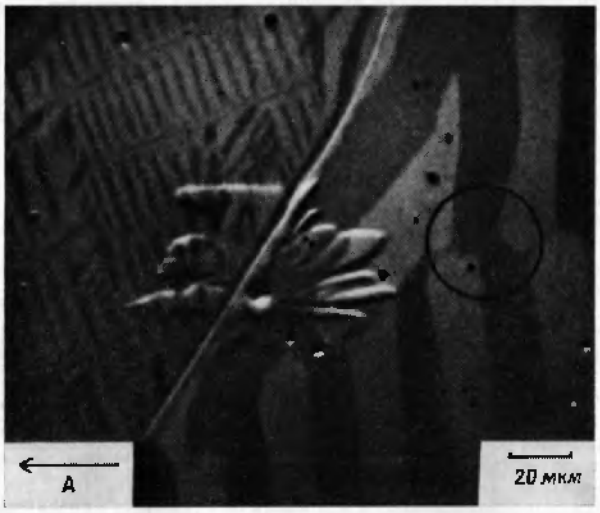


Рис. 18. Изображение магнитного контраста типа II, на котором демонстрируется различное разрешение на краях изображения в различных направлениях.

Образец наклонен на угол 55° по отношению к пучку, в результате чего разброс пучка увеличивается перпендикулярно оси наклона *A*. Изображения доменных границ, перпендикулярных оси наклона, выглядят более четко, чем доменные границы, параллельные оси наклона (область, обведенная кружком).

края создают сильный, четкий контраст в режиме вторичной эмиссии (рис. 19, *б*). Если на образце нет резких краев и угол наклона поверхности меняется плавно, то контраст во вторичных электронах сильно ухудшается из-за шумовой составляющей за счет эмиссии с большой области, так как сигнал, идущий из области соударения пучка с образцом, не сильно отличается от среднего сигнала, формирующегося интегрированием топографических эффектов по всей области эмиссии. Таким образом, механизм топографического контраста во вторичных электронах ограничен

с точки зрения разрешения некоторых деталей из-за слабого формируемого контраста и из-за того, что значительная часть собираемых вторичных электронов по существу является шумовой составляющей. Так как вторичные электроны, создаваемые за счет падающих электронов пучка, имеют приблизительно тот же энергети-

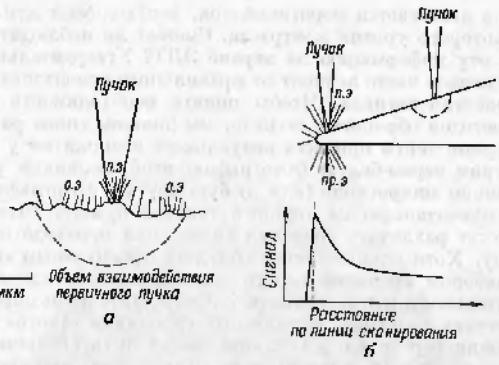


Рис. 19.

а — образование вторичных электронов под действием падающих первичных электронов (п. э.) и отраженных электронов о. э.; *б* — увеличение количества вылетающих вторичных электронов у тонкого края за счет дополнительного их образования проходящими электронами (пр. э). Сигнал больше у края и быстро спадает по мере увеличения толщины материала.

ческий спектр, что и вторичные электроны, образуемые отраженными электронами, то разделить эти две компоненты экспериментально невозможно.

Уэллс [14] показал, что существенное улучшение разрешения может быть достигнуто при использовании высокоэнергетической части отраженных электронов. Диффузия электронов пучка в образце в сторону от области соударения сопровождается потерями ими энергии вследствие происходящих процессов неупругого соударения. Те отраженные электроны, которые не потеряли значительной части начальной энергии, так называемые электроны с малой потерей энергии, покидают образец, не успев продиффундировать на значительные расстояния от места падения пучка. Так как эти электроны имеют энергию, отличную от энергии электронов, претерпевших большое число актов рассеяния, то они могут быть выделены методом фильтрации по энергиям [26]. Расчеты показали, что можно получить разрешение 1 нм (10 Å) по точкам, а практически было достигнуто разрешение 3 нм (30 Å)

Created by Universal Document Converter

при использовании источника большой яркости в комбинации с фильтрацией по энергиям сигнала отраженных электронов [14, 21].

VI. Методы обработки сигнала

Пусть достигается пороговый ток, необходимый для наблюдения некоторого уровня контраста. Сможет ли наблюдатель обнаружить эту информацию на экране ЭЛТ? Утвердительный ответ на этот вопрос часто зависит от правильного использования методов обработки сигнала. Чтобы понять необходимость использования методов обработки сигнала, мы должны снова рассмотреть характерные черты процесса визуального восприятия у человека. Рассмотрим черно-белую фотографию изображения в растровом электронном микроскопе (или любую другую фотографию такого рода), отпечатанную на хорошей тоновой бумаге. Человеческий глаз может различать градации серого при переходе от черного к белому. Хотя пленка может обладать эффективным «непрерывным» набором градаций серого (на макроскопическом уровне), чувствительность глаза позволяет обнаружить лишь определенное число четких градаций, называемых «уровнями серого» (рис. 20). Эти уровни серого на фотопленке могут быть связаны с видеосигналом растрового электронного микроскопа, как показано на рис. 21. Для данного уровня видеосигнала глаз способен зарегистрировать на изображении на экране ЭЛТ и на фотографии лишь единственную градацию серого. Интенсивность сигнала будет изменяться как функция точки на изображении из-за особенностей образца. Если интенсивность сигнала сильно меняется из-за естественного механизма формирования контраста, то все возможные градации серого будут экспонироваться на пленке (рис. 8, *в*) и изображение будет казаться наблюдателю высококачественным в отношении диапазона интенсивностей. В этой ситуации мы говорим, что используется полный «динамический диапазон» пленки. Такое условие часто достигается непосредственным использованием видеосигнала, т. е. немодифицированного видеосигнала, при формировании топографического контраста одновременно во вторичных и отраженных электронах с детектором Эверхарта — Торнли.

Если контраст по своей природе слабее, как, например, контраст за счет различия в атомном номере областей образца, имеющих малую разницу в атомном номере, то диапазон изменения сигнала будет соответствовать лишь ограниченному числу уровней серого на конечном изображении (рис. 22, *а*). Такое изображение будет восприниматься человеческим глазом как слабоконтрастное и будет весьма неудовлетворительным (например, рис. 23, *а*). В зависимости от индивидуального восприятия граничная чувствительность глаза лежит в интервале 3—5% контраста по яркости, т. е. $\Delta B/B$, где B — яркость [13]. Следовательно, любой механизм формирования контраста, не создающий контраст на конечном изображении по крайней мере в 5%, не будет проявляться для

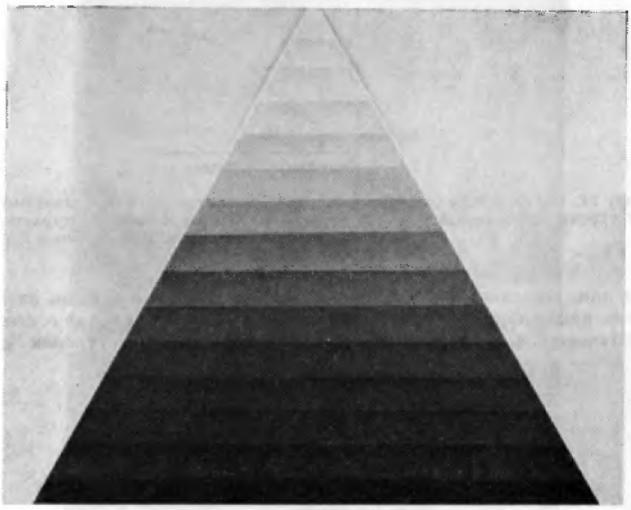


Рис. 20. Шкала уровней серого, образованная последовательным экспонированием пленки. Различимы почти 12 уровней.

наблюдателя, насколько бы пороговый ток не превышал значение, необходимое для регистрации этого контраста.

К счастью, видеосигнал в растровом электронном микроскопе разделен во времени, т. е. сигналы от различных элементов изображения поступают последовательно во времени один за другим, будучи отображаемыми последовательно в пространстве на экране ЭЛТ. Поэтому сигнал для каждой данной точки можно подвергнуть электронной обработке и перед отображением на экране ЭЛТ изменить до некоторого нового значения. Различные методы манипуляции с сигналом объединяются под названием обработки сигнала. Эти методы применяются в масштабе «реального времени», т. е. в процессе формирования изображения. Существует другой класс методов манипуляции с сигналом, когда изображение записывается в цифровой форме в виде функции

Created by Universal Document Converter

изображения $I = f(X, Y)$, где I_n — интенсивность в точке X_n, Y_n, и далее эта функция преобразуется численными методами с помощью компьютера в модифицированную функцию $I' = f'(X, Y)$. Модифицированная функция может быть использова-

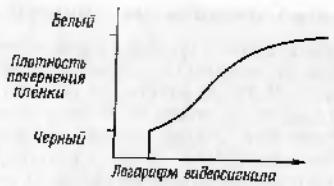


Рис. 21. Схема, иллюстрирующая степень почернения пленки в зависимости от уровня видеосигнала. Степень почернения является сверткой характеристик фосфора ЭЛТ и пленки.

на для восстановления изображения. Может быть также извлечена информация об изменении сигнала от точки к точке с целью получения количественной информации о числе ступенек или

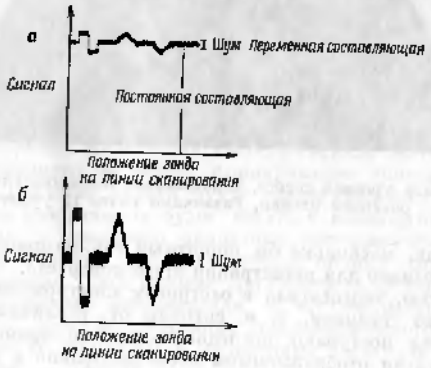


Рис. 22. Схема действия подавления постоянной составляющей. Контраст от деталей возрастает, но также возрастает и шумовая компонента.

о размере и частоте распределения неоднородностей. Такие методы с использованием компьютеров называют методами обработки изображения, но здесь они рассматриваться не будут. Информация об этих методах имеется в [27].

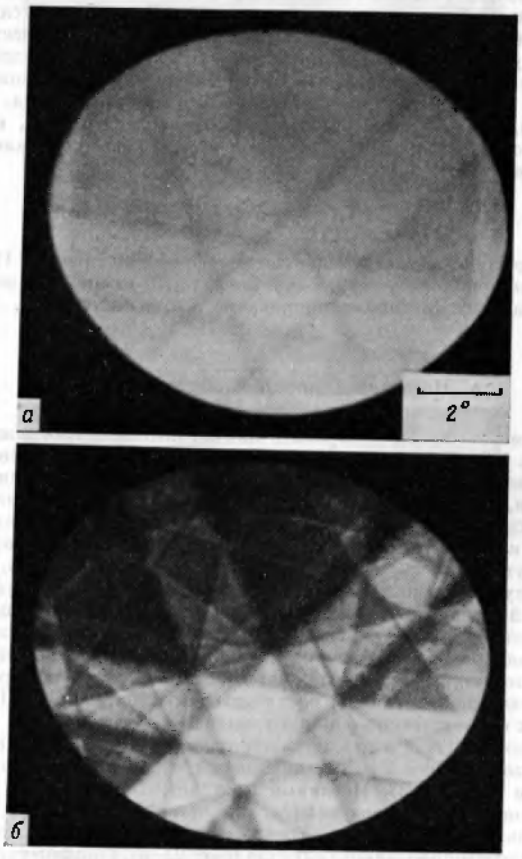


Рис. 23. Пример применения метода подавления постоянной составляющей для повышения контраста изображения.

Исходный контраст картины электронного каналирования составляет ~5% и едва виден на изображении, полученном с помощью исходного сигнала (а). Применение метода подавления постоянной составляющей значительно усиливает видимость деталей на картине электронного каналирования (б).

Created by Universal Document Converter

Обработка сигнала ставит своей целью повышение информативности изображения для исследователя. Это достигается путем избирательной обработки той части сигнала, которая несет интересующую нас информацию, так, чтобы получающийся диапазон изменения интенсивности на изображении соответствовал бы набору различных уровней серого. Обработка сигнала, таким образом, может рассматриваться как преобразование T, которое действует на функцию изображения $f(X, Y)$ для создания модифицированной функции изображения $f'(X, Y)$:

$$f'(X, Y) = T(f(X, Y)). \qquad (27)$$

Мы рассмотрим следующие методы обработки сигнала: 1) подавление постоянной составляющей сигнала; 2) гамма, или нелинейное, усиление; 3) дифференцирование и 4) Y-модуляция.

А. Подавление постоянной составляющей

Мы можем проанализировать сигнал, подобный изображенному на рис. 22, *а*, который имеет изменяющуюся во времени, или переменную, составляющую, наложенную на независящую от времени, или постоянную, составляющую. Информация, заложенная в сигнале, в основном содержится в переменной составляющей, и именно это и есть та часть сигнала, которую мы хотели бы растянуть на весь динамический диапазон пленки. Это может быть осуществлено с помощью метода обработки сигнала, известного под названием подавления постоянной составляющей, или дифференциального усиления. При таком методе обработки сигнала бо́льшая часть постоянной составляющей вычитается из сигнала, и этот разностный сигнал затем усиливается до перекрывания всего диапазона сигналов, воспроизводимых на экране ЭЛТ. Этот процесс схематически проиллюстрирован на рис. 22, *б*, а пример применения метода подавления постоянной составляющей к реальному изображению с целью повышения контраста на экране ЭЛТ показан на рис. 23. Истинный контраст, возникающий за счет электронного каналирования (гл. V), составляет около 5%, и, следовательно, он едва лишь виден на изображении при использовании немодифицированного сигнала (рис. 23, *а*). Применение метода подавления постоянной составляющей сигнала позволяет растянуть информацию, заложенную в контрасте за счет каналирования электронов, на весь динамический диапазон фотографии, чрезвычайно увеличивая информативность изображения (рис. 23, *б*). Подавление постоянной составляющей сигнала не может сделать видимым перепад контраста, пока не будет достигнут ток, необ-

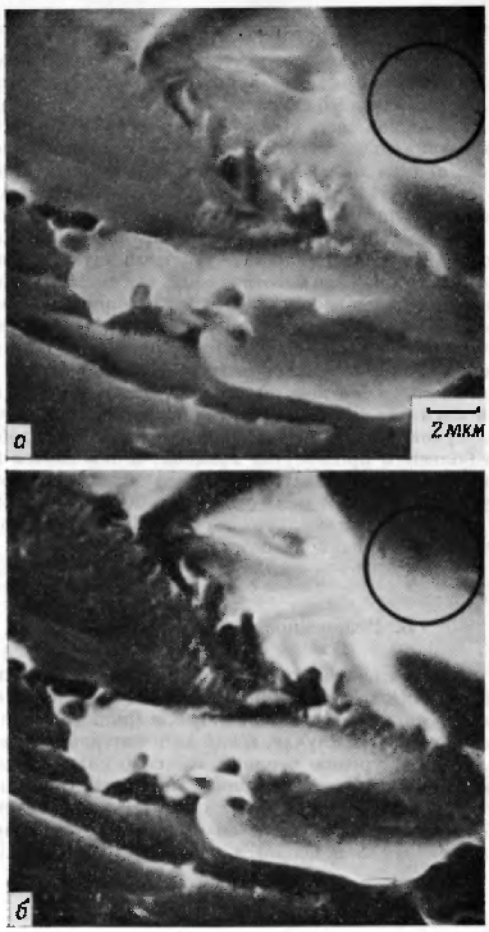


Рис. 24. Пример возрастания шума на изображении за счет подавления постоянной составляющей.

Ямки, обведенные кружком, видны лучше вследствие применения метода подавления постоянной составляющей, но шум (зернистость) становится более заметным на рис. *б*. *а* — исходный сигнал; *б* — постоянная составляющая подавлена. Образец: поверхность излома железа.

Created by Universal Document Converter

ходимый для регистрации контраста такого уровня. Интересуемая информация должна составлять статистически пригодную часть переменной составляющей сигнала. Так как шум в сигнале является также переменной составляющей, он также усиливается в процессе дифференциального усиления. В немодифицированном сигнале (рис. 22, *а*) шум на любом данном уровне сигнала может не изменить существенно уровень сигнала и не приводить к тому, что сигнал на конечном изображении неправильно воспроизводится на соседних (более высоких или низких) уровнях серого. Однако после дифференциального усиления шум увеличивается (рис. 22, *б*), и это может привести к тому, что сигнал в данной точке изображения будет воспроизведен на неверном уровне серого. Случайные изменения сигнала проявляются в виде зернистости, или гранулярности, на изображении (рис. 24). Это приводит к ухудшению видимости мелкомасштабных изменений яркости, происходящих за счет действительных, связанных с образцом изменений сигнала. Шум можно уменьшить в том случае, если заставить пучок находиться в каждом элементе изображения в течение большего промежутка времени, и тем самым повысить общее число регистрируемых носителей сигнала. Постоянная времени усилителя также может быть увеличена. Эти совместные действия приводят к тому, что шум становится статистически менее существенным на конечном изображении.

Б. Нелинейное усиление (гамма)

Часто интересуемая информация заключена в узком диапазоне изменении сигнала, в то время как сигнал в действительности перекрывает весь динамический диапазон (рис. 25). Такая ситуация возникает в том случае, когда нас интересуют детали на уровне, близком к уровню черного, где сбор сигнала мал. Пригодным методом обработки сигнала в такой ситуации является нелинейное усиление, которое называется гамма-преобразованием. Это преобразование осуществляется по простой степенной зависимости, где сигнал S изменяется следующим образом [1]:

$$S_{\text{вых}} = S_{\text{вх}}^{1/\gamma}. \qquad (28)$$

Обычно показатель степени γ является целочисленным и лежит в интервале от 1 до 4, хотя часто более полезным является непрерывное изменение γ [28]. Действие гамма-преобразования схематически представлено на рис. 26. Оператор гамма действует таким образом, чтобы расширить диапазон входных сигналов на больший диапазон выходных сигналов, вызывая преимущественное

усиление контраста на любом из концов кривой почернения за счет другого. Практический пример применения гамма-преобразования к изображению, на котором интересующие нас детали

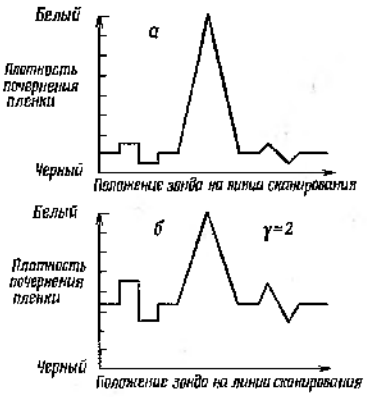


Рис. 25. Схематическая иллюстрация применения нелинейного (γ) усиления.
а — детали в области низкого уровня сигнала плохо различимы; *б* — нелинейное усиление при $\gamma = 2$ приводит к увеличению контраста деталей, создающих слабый контраст.

находятся вблизи уровня черного, приведен на рис. 27. Было установлено, что предпочтительнее расширять диапазон более низких уровней сигнала по сравнению с более высокими [28].

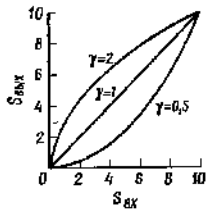


Рис. 26. Кривые гамма-усиления.
Целочисленные значения γ приводят к усилению деталей малого сигнала, а дробные значения γ приводят к усилению деталей большого сигнала. Выходной сигнал подвергался гамма-обработке с последующим расширением диапазона до 0—10 В.

Насыщение сигнала может происходить как на белом, так и на черном крае кривой почернения, но насыщение на белом конце может создавать нежелательное засвечивание пленки, при котором возможно экспонирование соседних точек по отношению к регистрируемой точке за счет большой интенсивности сигнала.

Created by Universal Document Converter

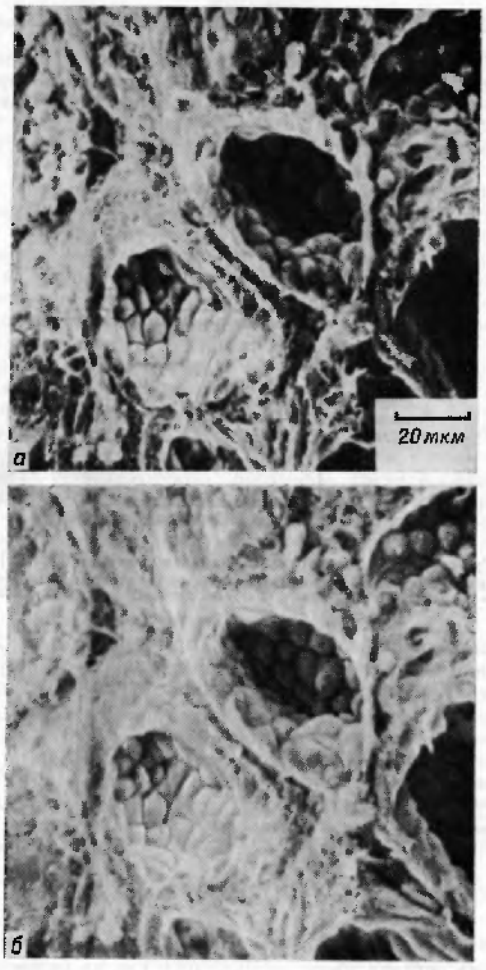


Рис. 27. Пример применения гамма-обработки к реальному изображению.
а — чечевицеподобные структуры в яичке плохо различимы; *б* — применение нелинейного усиления при $\gamma = 3$ улучшает видимость этих деталей. Образец: щитовидная железа мыши.

В. Дифференцирование сигнала

Оператор, работающий на растровом электронном микроскопе, может выбирать между низкой чувствительностью к контрасту во всем диапазоне интенсивностей сигнала при воспроизведении немодифицированного сигнала или использованием преобразования постоянной составляющей сигнала или гамма-преобразования для получения в ограниченном диапазоне интенсивностей сигнала

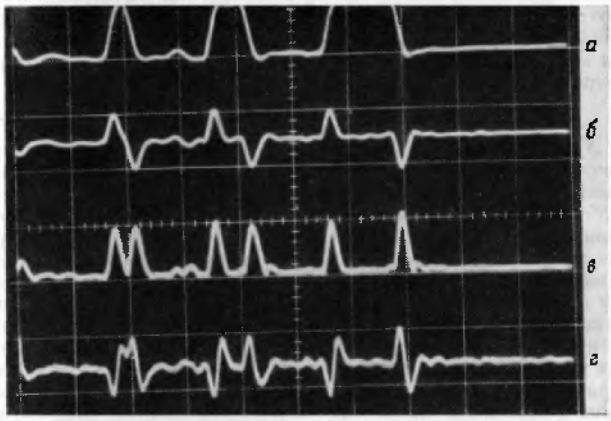


Рис. 28. Действие дифференцирования по времени на форму сигнала.
а — исходный сигнал; *б* — первая производная сигнала по времени; *в* — абсолютное значение первой производной по времени; *г* — вторая производная по времени, инвертированный сигнал. Отметим, что усиление при дифференцировании происходит там, где на рис. *а* имеет место изменение сигнала.

сильного контраста. Используя для модуляции яркости ЭЛТ сигнал, полученный путем дифференцирования по времени исходного сигнала, мы сможем повысить чувствительность к некоторым изменениям контраста на всех уровнях сигнала [29]. Производные по времени от сигнала, например первая производная по времени dS/dt, приводят к усилению высокочастотных компонент за счет низкочастотных компонент сигнала. Все области на изображении с постоянным сигналом воспроизводятся одним и тем же уровнем серого независимо от величины интенсивности постоянного сигнала. Изменения сигнала приводят к изменению яркости, а следовательно, и к изменению уровня серого. Действие преобразований дифференцирования по времени схематически

Created by Universal Document Converter

показано на рис. 28. Отметим, что продифференцированный сигнал пропорционален наклону зависимости исходного сигнала от времени. Если средний уровень устанавливается посредине шкалы почернения, то сигналы, соответствующие положительному наклону, воспроизводятся на белом конце шкалы почернения, в то время как сигналы, соответствующие отрицательному наклону,— вблизи черного конца шкалы. Дифференцированный сигнал, таким образом, связан с направлением, в котором зонд проходит через деталь объекта. Если пучок сканирует почти параллельно линейному объекту, то сигнал изменяется очень медленно при его проходе, и поэтому производная имеет малую величину. Если ξ — угол между линейным объектом и линией сканирования, то производная сигнала S' равна

$$S' = S'_{90} \sin \xi, \tag{29}$$

где S'_{90} — значение производной сигнала, когда сканирование происходит под прямым углом к линейному объекту. Если сканирование происходит в точности параллельно линейному объекту, то S' равно нулю. Таким образом, информация, параллельная линии сканирования, полностью утрачивается. Эти эффекты проиллюстрированы на рис. 29, где показаны исходные и продифференцированные по времени изображения простого объекта — отверстия в плоской пластине. На исходном изображении видны лишь освещенные края (рис. 29, *б*). На изображении, полученном путем однократного дифференцирования (рис. 29, *в*), противоположные края выглядят черными и белыми, и интенсивность сигнала асимметрична у края, а в тех местах, где линия сканирования касательна к отверстию, происходит потеря информации. Абсолютная величина первой производной повышает уровень сигнала от черного уровня к белому (рис. 29, *д*). Второе дифференцирование по времени создает эффект, подобный эффекту от абсолютной величины первой производной сигнала (рис. 29, *ж*). Если используется двойное (ортогональное) сканирование, при котором два последовательных растра, проходящие под прямым углом, накладываются на один и тот же кадр, то можно отметить следующие эффекты. Первая производная по времени дает лишь один темный квадрант, но потеря информации еще имеет место под углом 45° к осям сканирования (рис. 29, *з*). При использовании второй производной и абсолютного значения первой производной выявляется полный контур объекта (рис. 29, *е*, *з*). Потеря информации исключается. Было показано, что двукратное дифференцирование по времени при ортогональном сканировании является изотропным преобразованием [28], т. е. изображение не зависит от поворота осей сканирования. Изотропное преобразование, однако, не может сделать анизотропную функцию входного сигнала изотропной — оно просто не вносит никакой анизотропии.

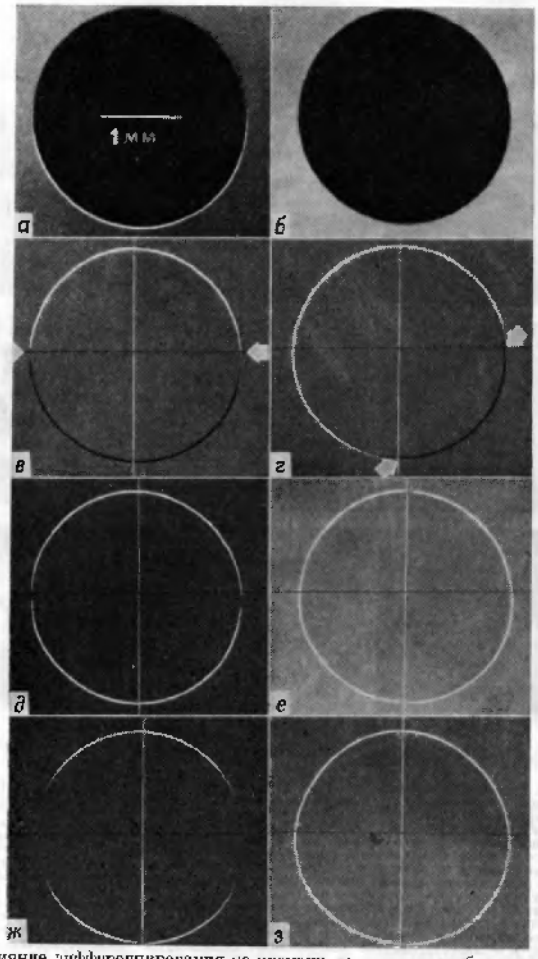


Рис. 29. Влияние дифференцирования по времени на простое изображение — алюминиевая пластинка с просверленным отверстием установлена перпендикулярно пучку.

а — изображение в эмиссионном режиме; *б* — изображение в режиме поглощенного тока, сигнал оцифрован. Все сигналы производных по времени получены из сигнала поглощенного тока; *в* — первая производная, сканирование в одном направлении (строки вертикальны), сигнал меняется вдоль окружности. Отметим потерю информации вдоль вертикальных линий, т. е. там, где окружность касается вертикальной линии (указано стрелками); *г* — первая производная, сканирование производится в двух направлениях. Потеря информации происходит по диагоналям (указано стрелками), отметим неоднородность сигнала вдоль окружности; *д* — абсолютное значение первой производной, сканирование в одном направлении. Потеря информации происходит вдоль вертикальной линии; *е* — как и в *д*, но сканирование производится в двух направлениях. Потери информации не происходит, интенсивность краев выглядит более однородной; *ж* — вторая производная, сканирование в одном направлении; *з* — то же, что и *ж*, но сканирование производится в двух направлениях. Потери информации не происходит, а интенсивность вокруг краев становится более однородной.

Created by Universal Document Converter

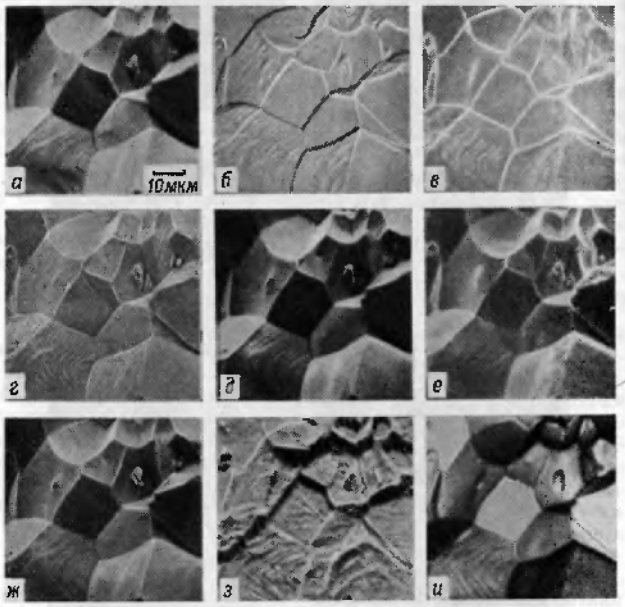


Рис. 30. Действие различных методов обработки сигнала на сложное изображение.

Образец: излом железа (энергия пучка 20 кэВ). *а* — сигнал вторичных и отраженных электронов, детектор Э — Т. Обработка сигнала не применялась; *б* — первая производная по времени от (*а*). Сканирование производилось в двух направлениях, изображение выглядит плоским; *в* — абсолютное значение первой производной по времени. Сканирование производится в двух направлениях, сильное очерчивание краев; *г* — вторая производная по времени. Сканирование производится в двух направлениях, появляется оконтуривание краев, и изображение выглядит менее плоским; *д* — то же, что и *б*, но смешивается в равных соотношениях с исходным сигналом, нет оконтуривания, и изображение выглядит объемным; *е* — то же, что и (*в*), но смешано в равных соотношениях с исходным сигналом; *ж* — то же, что и *г*, но смешано в равных соотношениях с исходным сигналом. Превосходное усиление контраста тонкой структуры на поверхности зерен и появление объемного эффекта; *з* — изображение в режиме *Y*-модуляции, видна дисторсия излома граней; *и* — инвертированное изображение, подвергнутое гамма-обработке, $\gamma = 4$.

Операторы дифференцирования подчеркивают изображение кромок и краев на образце и способствуют «оконтуриванию» изображения [30]. Такое оконтуривание может давать более приятное восприятие изображения, но оно должно применяться с осторожностью, так как кромки могут получиться более узкими, т. е. перекрывать меньше элементов изображения, чем сам пучок. В этом случае оконтуривание становится ложным и нежелательным эффектом.

Действие операторов дифференцирования на изображение поверхности излома показано на рис. 30. Преобразование дифференцирования оконтуривает края граней, но при этом утрачивается объемный эффект, потому что статические уровни (низкие частоты), ответственные за образование теней, исчезают (рис. 30, *б* — *г*).

Для создания модифицированного изображения может использоваться смешивание сигналов, когда воспроизводится суммарный сигнал, состоящий из исходного сигнала и его производной по времени. При этом статические уровни частично восстанавливаются, создавая впечатление затенения, в то время как резкость изображения краев сохраняется. Эти эффекты показаны на рис. 30, *д* — *ж*.

Г. *Y*-модуляция

При *Y*-модуляции пучок на экране ЭЛТ отклоняется в вертикальном направлении (*Y*) от нулевого положения на величину, пропорциональную интенсивности сигнала. Таким образом, изображение строится из ряда линий, вычерченных с помощью *Y*-модуляции, а не модуляцией по интенсивности. Это преобразование создает значительную дисторсию изображения, так как вертикальное отклонение является функцией как местоположения на растре, так и интенсивности сигнала. Пример такой дисторсии виден на рис. 30, *з*. *Y*-модуляция полезна для обнаружения малых уровней контраста, которые не были бы видны для глаза на изображении при модуляции интенсивности [31].

Каждый из описанных выше методов преобразования изображения имеет свои ограничения и недостатки, которые для успешного использования этих методов необходимо знать. Иначе на конечном изображении могут появиться артефакты и дать ошибочную информацию об объекте.

VII. Дефекты изображения

Следует учесть, что изображение в растровом электронном микроскопе имеет встроенную периодичность из-за регулярного расположения строк. Мы всегда рассматриваем объект сквозь сетку точек или линий. Если исследуемый объект также обладает периодичностью, то на изображении могут возникнуть муаровые картины. Этот эффект показан на рис. 31, где объектом является сетка, наблюдаемая при разных увеличениях. Когда периодичность объекта достигает периодичности на экране ЭЛТ, образуют-

Created by Universal Document Converter

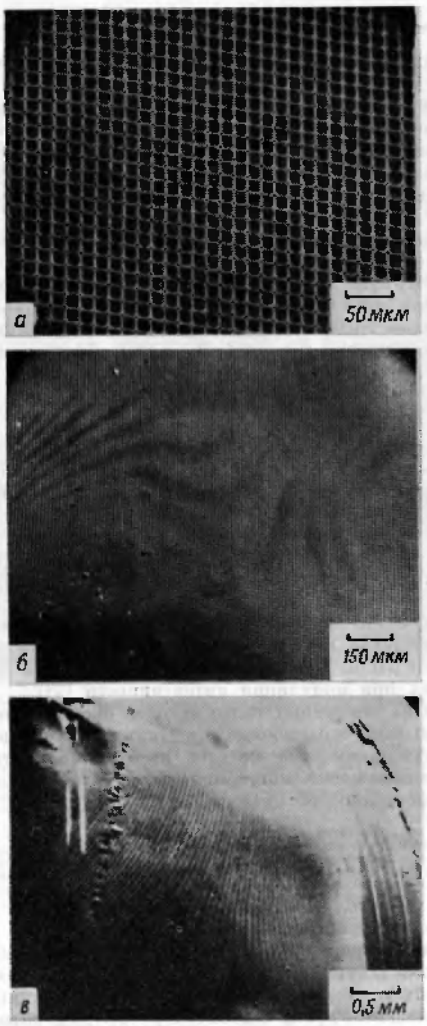


Рис. 31. Появление муаровых картин на изображении сетки.

а — регулярная картина сетки, большое увеличение. При малых увеличениях (б и в) происходит взаимодействие периодической структуры развертки и объекта, в результате чего на изображении создаются полосы.

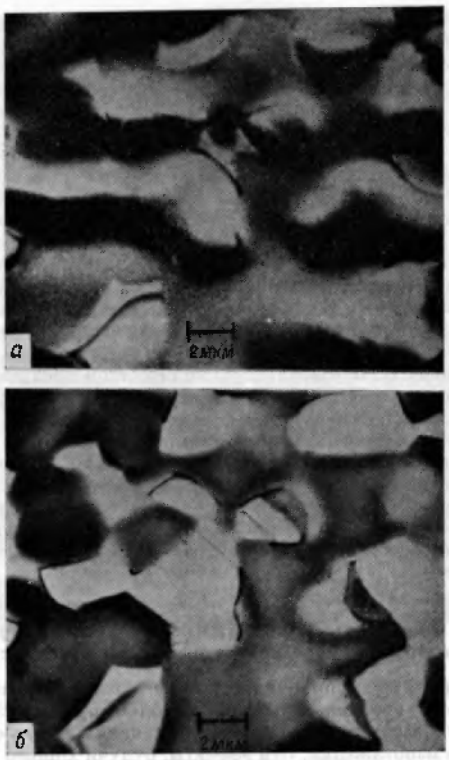


Рис. 32. Исключение траекторной компоненты из топографического контраста в отраженных электронах.

а — полученное с помощью детектора Э — Т изображение, на котором видны сильные тени, обусловленные шероховатостью поверхности, что приводит к подавлению контраста за счет различия в атомном номере; б — полученное в режиме поглощенного тока изображение, демонстрирующее хорошую видимость контраста за счет различия в атомном номере (светлое — фаза, обогащенная свинцом, темное — фаза, обогащенная оловом) благодаря исключению траекторных эффектов, которые не влияют на сигнал поглощенного тока. Отметим, что действие наклона образца, создающее топографический контраст, обусловленный изменением числа электронов, не исключено.

ся муаровые картины, вводя тем самым в изображение артефакт, который не должен интерпретироваться как свойство образца.

В некоторых случаях конкурирующие механизмы контраста могут рассматриваться как дефекты изображения. В основном,

Created by Universal Document Converter

если изменение сигнала между двумя точками происходит по разным причинам, то механизм, под действием которого создается более сильный контраст, маскирует механизмы более слабого контраста. Информация, передаваемая механизмом более слабого контраста, в действительности становится невидимой из-за того, что попадает в пределы одной или двух градаций серого. Конкурирующие механизмы формирования контраста в некоторых случаях могут быть разделены, если их характер существенно различен. Например, если траекторный контраст, такой, как топографический контраст в отраженных электронах с детектором Э — Т, преобладает над механизмом контраста, обусловленным количеством частиц, таких как контраст за счет различия в атомном номере элемента, то траекторный топографический контраст может быть устранен при работе в режиме поглощенного тока, который не чувствителен к траекторному эффекту. Однако, как указывалось ранее, топографический контраст в отраженных электронах имеет также компоненту, обусловленную количеством попадающих электронов. Эта компонента не может быть отделена от эффекта, обусловленного различием в атомном номере Z, поскольку невозможно различить отраженные электроны, обусловленные разницей в наклоне и разницей в атомном номере Z. Однако траекторный топографический эффект сильнее, чем эффект, обусловленный количеством вылетающих электронов, и устранение траекторных эффектов, как показано на рис. 32, оказывает большую помощь, например, при интерпретации контраста за счет различия в атомном номере.

VIII. *Эффекты проникновения электронов, проявляющиеся на изображениях*

Расстояние, на которое проникают в образец первичные электроны высокой энергии, и глубина выхода вторичных электронов в некоторых особых геометрических условиях могут определять контраст на изображении. Эти эффекты, будучи хорошо понятыми, могут быть использованы для расширения наших знаний об объекте.

Если образцы исследуются при очень больших увеличениях, например, как показано на рис. 1 в гл. I, то часто края деталей на изображении выглядят более яркими по сравнению с внутренними частями. Это явление может быть понято, если принять во внимание действие проникновения пучка (рис. 19, *в*). При попадании электронов пучка в образец вторичные электроны рождаются вблизи поверхности. Если образец тонок по отношению к проникновению первичных электронов, то часть первичных электронов может проходить через образец. При выходе этих электронов из образца возникают и эффективно собираются детектором Э — Т

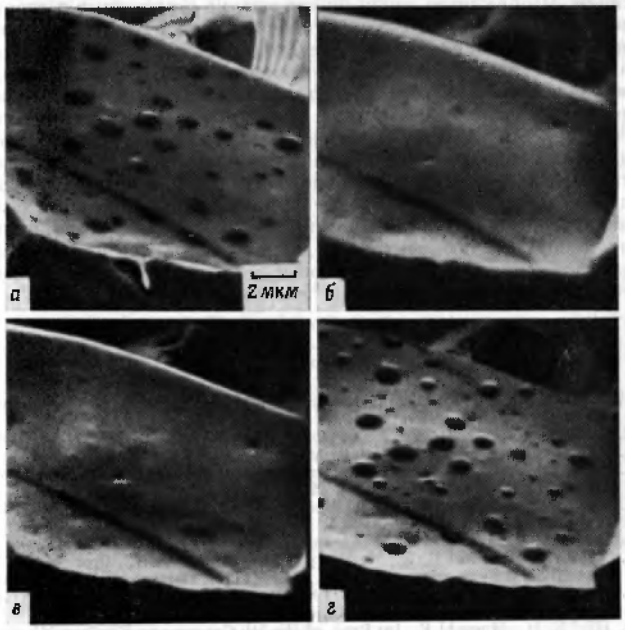


Рис. 33. Изображение хрупкого излома поликристаллического железа. Поверхность излома подвергалась атмосферному воздействию в течение шести месяцев. *а* — отраженные и вторичные электроны, 30 кэВ; *б* — только отраженные электроны, 30 кэВ; *в* — только отраженные электроны, 25 кэВ; *г* — только отраженные электроны, 5 кэВ.

дополнительные вторичные электроны. Рассеяние в поперечном направлении может также повысить число отраженных и вторичных электронов вблизи краев, что приводит к повышению контраста на краях. Из обсуждения ограничения разрешения в разд. V ясно, почему такие края становятся главной отличительной характеристикой изображений с высоким разрешением.

Если в качестве объекта исследуется поверхностная пленка, то сравнение изображений, полученных в режиме отраженных и вторичных электронов и полученных только в режиме отраженных электронов при различных энергиях пучка, выявляет поразительные различия. На рис. 33 приведена серия изображений поверхности излома железа, подвергнутого атмосферным воздей-

Created by Universal Document Converter

ствием. Изображение, полученное в режиме отраженных и вторичных электронов (рис. 33, *а*) при энергии пучка 20 кэВ, содержит множество похожих на пятна деталей, которые проявлялись при наблюдениях спустя несколько месяцев после излома. Наблюдение той же самой области в режиме только отраженных электронов при энергиях 30 и 20 кэВ (рис. 33 *б*, *в*) не выявляет этих пятен. Очевидно, эти области настолько тонки, что электроны больших энергий проникают сквозь пленку без существенного взаимодействия. Однако на изображении в отраженных электронах при энергии пучка 5 кэВ эти пятна становятся видимыми. При более низких энергиях пучка взаимодействие вблизи поверхности приводит к образованию контраста. Если известна средняя глубина проникновения пучка в зависимости от энергии, то можно произвести грубую оценку толщины пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oatley C. W., The Scanning Electron Microscope, Part 1, The Instrument, Univ. Press, Cambridge, 1972.
2. Zworykin V. K., Hillier J., Snyder R. L., *ASTM Bull.*, **117**, 15 (1942).
3. Everhart T. E., Thornley R. F. M., *J. Sci. Instr.*, **37**, 246 (1960).
4. Everhart T. E., in: Proc. of the 3rd Stereoscan Colloquium, Morton Grove, Ill., Kent Cambridge Scientific, 1970, p. 1.
5. Pawley J. B., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 27.
6. Crewe A. V., Isaacson M., Johnson D., *Rev. Sci. Instr.*, **41**, 20 (1970).
7. Yakowitz H., Fiori C. E., Newbury D. E., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 173.
8. Muir M. D., Holt D. B., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 135.
9. Hörl E. M., Mugseld E., in: Proc. of the 5th Congress on Electron Microscopy, Conference Series No. 14, Institute of Physics, London, 1972, p. 502.
10. Van Essen C. G., *J. Phys. E*, **7** (2), 98 (1974).
11. Heinrich K. F. J., in: *X*-Ray Optics and Microanalysis (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), 1966, p. 159.
12. Everhart T. E., Wells O. C., Oatley C. W., *J. Electron. Control*, **7**, 97 (1959).
13. Rose A., Advances in Electronics (Marton L., ed.), Vol. 1, Academic Press, New York, 1948, p. 131.
14. Wells O. C., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 1.
15. Broers A. N., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley, New York, 1973, p. 83.
16. Oatley C. W., Nixon W. C., Pease R. F. W., in: Advances in Electronics and Electron Physics (Marton L., ed.), Academic Press, New York, 1965, p. 181.
17. Joy D. C., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 743.
18. Longhurst R. S., Geometrical and Physical Optics, Longmans, London, 1957, p. 207.
19. Woolf R. J., Joy D. C., in: Proc. of the 25th Anniversary Meeting of EMAG, Institute of Physics, 1971 (Nixon W. C., ed.), Institute of Physics, London, 1971, p. 34.

20. Booker G. R., Joy D. C., Spencer J. P., Humphreys C. J., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O, ed.), IITRI, Chicago, Ill, 1973, p. 251.
21. Broers A. N., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill. 1974, p. 9.
22. Crewe A. V., Eggenberger D. N., Wall J., Welter L. M., *Rev. Sci. Instr.*, 39, 576 (1968).
23. Isaacson M., Langmore J., Wall J., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 19.
24. Le Poole J. B., Kramer J., van der Mast K. D., in: Proc. of the 5th European Congress on Electron Microscopy, 1972, Conference Series No. 14, Institute of Physics, London, 1972, p. 8.
25. Broers A. N., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley, New York, 1973, p. 100 and Fig. 6.
26. Wells O. C., *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 232 (1971).
27. Lebiedzik J., Burke K. G., Trontman S., Johnson G. G., Jr., White E. W., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill. 1973, p. 121.
28. Fiori C. E., Yakowitz H., Newbury D. E., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 167.
29. Heinrich K. F. J., Fiori C. E., Yakowitz H., *Science*, **167**, 1129 (1970).
30. Goldmark P. C., Hollywood J. J., *Proc. IRE*, 39, 1314 (1951).
31. Oron M., Tamir V., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 207.

Created by Universal Document Converter

V

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТА ИЗОБРАЖЕНИЯ

Д. Пьюбэри, Х. Яковиц

I. Введение

Многосторонность растрового электронного микроскопа обусловлена в большой степени огромным разнообразием механизмов взаимодействия электронов с твердыми телами. Эти механизмы взаимодействия могут быть использованы для формирования контраста изображения в растровом электронном микроскопе, с помощью которого выявляются различия в физической природе объекта от точки к точке. В данной главе будут рассмотрены шесть механизмов формирования контраста изображения, представляющие определенный интерес: 1) контраст за счет каналирования электронов, связанный с кристаллографической природой объекта; 2) магнитный контраст типа I и 3) магнитный контраст типа II (с помощью этих контрастов можно выявлять магнитные домены как в кристаллических, так и в искусственных магнитных структурах); 4) вольтовый контраст, который возникает из-за наличия разности электростатического потенциала в образце; 5) контраст наведенного тока, связанный с явлением образования электронно-дырочных пар в полупроводниковых приборах, и 6) катодолюминесценции, которая возникает из-за испускания длинноволнового электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Что касается этих механизмов, то механизмы 1—5 связаны с физическими приложениями, а механизм 6 находит применение в физике, минералогии и биологии.

II. Контраст за счет каналирования электронов

А. Введение

Изучение кристаллических материалов в растровом электронном микроскопе получило существенное развитие благодаря открытию в объемных кристаллах эффектов каналирования электронов [1]. С помощью картин каналирования электронов можно получать информацию об ориентации кристалла и его совершенстве с поверхностных слоев толщиной менее 50 нм (500 Å). Разработка специальных экспериментальных методик сделала возможным

получение картин каналирования электронов с выбранных участков диаметром ~ 1 мкм (картины каналирования электронов с выбранного участка) [2—4]. Контраст за счет каналирования электронов может быть использован на изображениях при обычных способах развертки для отображения зерен в микроструктурах, двойников и других кристаллографических особенностей [5]. Кроме механизмов формирования контраста за счет каналирования электронов, в этом разделе будут рассмотрены методы получения картин каналирования электронов с выбранного участка.

Б. Механизм формирования контраста за счет каналирования электронов

Как подробно объяснялось в гл. III, в результате взаимодействия первичного пучка электронов с атомами твердого тела происходит отклонение электронных траекторий от первоначального направления падения за счет упругого рассеяния на большие углы и потери энергии за счет неупругого рассеяния. Часть первичных электронов с уменьшенной энергией покидает кристалл, а остальные электроны поглощаются в случае массивного, бесконечно толстого образца. Механизмы энергетических потерь включают создание низкоэнергетических вторичных электронов (с энергией менее 50 эВ), генерацию рентгеновского излучения и возбуждение светового длинноволнового излучения (катодолюминесценции). Вторичные электроны проходят в твердом теле расстояние ~ 2 нм (20 Å), в то время как длина пути высокоэнергетических первичных электронов обычно составляет 100—2000 нм (1000—20 000 Å). В кристаллическом твердом теле периодичность расположения атомов может оказывать влияние на то, как происходит взаимодействие первичных электронов, в особенности на начальном этапе взаимодействия вблизи поверхности. В частности, мы рассмотрим эффект каналирования электронов, который упрощенно показан на рис. 1. Эффект каналирования электронов возникает из-за различия в плотности упаковки атомов вдоль различных кристаллографических направлений. Так, если первичный электронный пучок падает таким образом, как это показано на рис. 1, *а*, то в этом направлении плотность упаковки атомов велика и взаимодействие электронов преимущественно происходит вблизи поверхности образца. Если пучок падает под несколько отличным от этого направления углом по отношению к кристаллу (рис. 1, *б*), то электроны проникают более глубоко в кристалл, проходя между рядами атомов вдоль «каналов». Для первичных электронов с ростом глубины от поверхности вероятность выхода из твердого тела уменьшается почти экспоненциально. Таким образом, те электроны, которые первоначально проникли в кри-

Created by Universal Document Converter

сталл, имеют более низкую вероятность выхода из кристалла, чем те электроны, которые провзаимодействовали в первом слое атомов.

При сравнении доли отраженных электронов η для рис. 1, *а* и *б* мы увидим различие, причем большее количество вылетевших электронов будет в том случае, когда не выполняются условия для каналирования (рис. 1, *а*). Вторичные электроны, которые

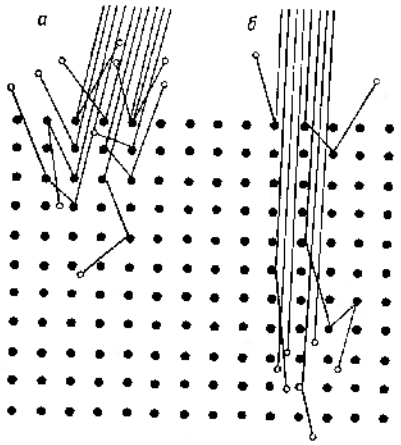


Рис. 1. Простая модель эффекта каналирования электронов.
При угле падения, указанном на рис. *а*, происходит сильное взаимодействие электронов у поверхности; при угле падения, указанном на рис. *б*, электроны проникают в кристалл, проходя между рядами атомов вдоль каналов.

создаются непрерывно вдоль траектории первичных электронов, испытывают сильное поглощение, и лишь электроны, рождающиеся вблизи поверхности, имеют большую вероятность выхода. Поэтому, если сравнить коэффициент вторичной эмиссии δ для взаимного расположения пучок — кристалл, изображенного на рис. 1, *а* и *б*, то мы вновь увидим различие, и более высокие значения δ будут соответствовать сильному взаимодействию вблизи поверхности (рис. 1, *а*). Следует отметить, что для нас представляет интерес эффект каналирования вблизи поверхности. Периодическое расположение атомов может оказывать влияние на электрон в любом месте траектории. Однако лишь для взаимодействий, происходящих вблизи поверхности, где форма пучка еще хорошо определена и мала расходимость, эффекты каналирования приведут к существенным изменениям η и δ. Отклонение первичных электронов от направления падения за счет рассеяния очень быстро увеличивает расходимость пучка, так что эффекты каналирования становятся несущественными, поскольку лишь очень малая часть первичных электронов движется параллельно в некотором данном направлении. Глубина среднего проникновения в канал изменяется с атомным номером, но для большинства элементов вклад в контраст с глубин более 50 нм (500 Å) очень мал.

Представленная на рис. 1 простая модель эффекта каналирования электронов может быть рассмотрена более строго, если для описания свойств высокоэнергетических первичных электронов внутри кристалла использовать модель блоховских волн [6]. Для любого взаимного расположения кристалла и первичного пучка свойства быстрых электронов могут быть описаны суперпозицией блоховских волн, а именно волнами типа *I*, которые слабо взаимодействуют с атомами и узлы которых соответствуют положению атома, и волнами типа *II*, сильно взаимодействующими, пучности которых соответствуют положению атомов (рис. 2). При взаимодействии с данной группой кристаллических плоскостей соотношение между волнами типа *I* и *II* различно и зависит от ориентации пучка относительно кристалла. Для частного случая кристаллических плоскостей с межплоскостным расстоянием d соотношение между волнами типа *I* и *II* одинаково при выполнении условия Брэгга

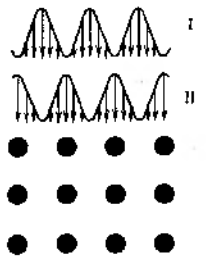


Рис. 2. Блоховская модель эффекта каналирования электронов.
Блоховская волна типа *I* является слабо взаимодействующей волной, а типа *II* — сильно взаимодействующей волной.

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \qquad (1)$$

где n — целое число, обозначающее порядок отражения; λ — длина волны электрона, а θ — угол между пучком и плоскостями. Для заданного значения λ, определяемого ускоряющим напряжением, и для заданного значения d величина θ должна принимать определенное значение, которое удовлетворяет выражению (1) и называется углом Брэгга θ_B. Для углов меньше θ_B преобладает волна типа *II* и электроны имеют тенденцию взаимодействовать ближе к поверхности, за счет чего возрастают значения η и δ. Для углов больше θ_B преобладают волны типа *I* и большее количество электронов каналирует внутрь кристалла, приводя к уменьшению значений η и δ. Профиль результирующей интенсивности в зависимости от угла θ показан на рис. 3. Для $-\theta_B < \theta < 0_B$

Created by Universal Document Converter

интенсивность высока за счет преобладания волны типа *II*. При $\theta = \theta_Б$ происходит резкое изменение интенсивности за счет возрастающего вклада волны типа *I*. Для $\theta > \theta_Б$ влияние рефлексов первого порядка на пучок становится пренебрежимо малым и интенсивность достигает уровня фона. При угле 0, равном $2\theta_Б$, $3\theta_Б$ и т. д., снова происходит резкий переход. Отме-

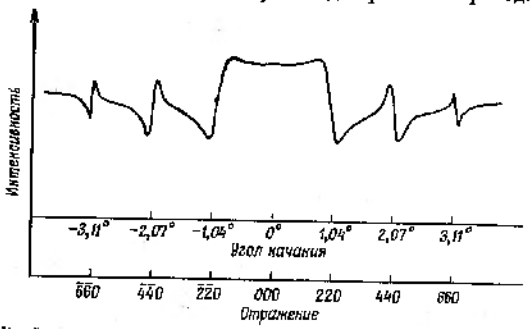


Рис. 3. График интенсивности отраженных электронов в зависимости от угла по отношению к кристаллу (кривая качания). Кривая начерчена для отражений типа $(nn0)$ в кремнии при энергии падающего пучка 30 кэВ.

тим, что ширина перехода уменьшается с увеличением порядка n в выражении (1).

Для того чтобы получить на изображении в растровом электронном микроскопе контраст, обусловленный описанным выше эффектом каналирования электронов, необходимо выполнение условий $\theta < \theta_Б$ и $\theta > 0_Б$ в последовательных точках изображения в растровом электронном микроскопе. Если эти условия выполняются для данного набора плоскостей кристалла, то контраст будет формироваться за счет разницы в числе эмиттированных электронов (как отраженных, так и вторичных) от точки к точке. Контраст за счет каналирования электронов, таким образом, является разновидностью чисто эмиссионного контраста, обусловленного количеством вылетающих частиц.

Контраст за счет каналирования электронов может быть получен в сигналах вторичных и отраженных электронов как в отдельности, так и при их смешении. Так как контраст за счет каналирования электронов связан с количеством вылетающих частиц, то требование выполнения условия баланса токов приводит к соответственному изменению поглощенного тока. Как отмечалось в гл. IV, контраст в режиме поглощенного тока противоположен по знаку контрасту в эмиссионном режиме (вторичные и отраженные электроны).

В. Картина каналирования электронов

Для получения контраста изображения в растровом электронном микроскопе за счет каналирования электронов должна быть создана ситуация, при которой взаимная ориентация пучка и кристалла изменяется таким образом, что области, в которых выполняются условия $0 < \theta_Б$ и $\theta > \theta_Б$, находятся внутри одного и того же поля зрения. Одна из таких ситуаций соответствует случаю, когда большой (площадью ~ 5 мм²) монокристалл исследуется в растровом электронном микроскопе при малом увеличении (порядка 20×). При малом увеличении обычное сканирование приводит к угловому отклонению пучка от оптической оси приблизительно на $\pm 8°$. При энергии первичных электронов, составляющей 30 кэВ, угол Брэгга для низкоиндексных плоскостей, например (200) в железе, равен приблизительно 2°. Таким образом, для тех плоскостей, которые составляют угол меньше 8° с оптической осью, т. е. почти параллельных пучку, при обычном сканировании могут выполняться условия $\theta < \theta_Б$ и $\theta > \theta_Б$. Отметим, что плоскость поверхности не влияет на плоскости, взаимодействие которых с пучком приводит к явлению каналирования электронов. Только те кристаллические плоскости, которые почти параллельны падающему пучку, могут давать вклад в эффект каналирования.

При использовании метода формирования картин каналирования при малых увеличениях образец должен представлять собой большой монокристалл, так как большое угловое отклонение приводит к сдвигу точки попадания пучка на образец на несколько миллиметров от оптической оси. Пучок сканирует по обычному растру, состоящему из сетки точек, в результате чего формируется стандартное изображение (гл. IV). Однако сканирование создает также однозначное соответствие между углом, который составляет пучок с кристаллом, и положением на конечном экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ). Таким образом, получается обычное топографическое изображение поверхности кристалла с наложенными эффектами за счет каналирования электронов, которые являются результатом изменения взаимной ориентации пучка и кристалла (рис. 4, *а*). Для случая, представленного на рис. 4, *а*, кристалл кремния был умышленно выбран меньше, чем область сканирования, с целью подчеркнуть тот факт, что эффекты за счет каналирования электронов накладываются на обычное изображение с малым увеличением. Эффект каналирования электронов приводит к образованию картины, состоящей из ярких полос на темном фоне (эмиссионный режим) и тонких линий. Эта картина называется картиной каналирования электронов (в литературе также используются названия «картины Коутса» или «картины псевдо-Кикучи линий»). В образование картины дают вклад многие кристаллические плоскости, так как в реальном кристалле

Created by Universal Document Converter

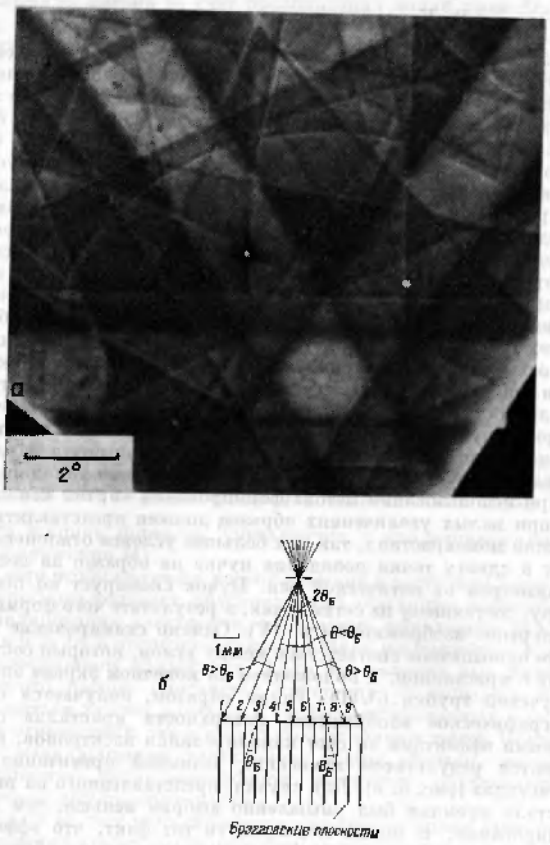


Рис. 4.

а — картина канализирования электронов, полученная путем сканирования при малом увеличении по поверхности большого монокристалла. Материал: кремний, ориентированный вблизи оси [111]. Параметры пучка: $E_0 = 30$ кэВ, $d \simeq 1 \cdot 10^{-6}$ А, расходимость $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ рад; эмиссионный сигнал (отраженные и вторичные электроны); б — получение картины канализированных электронов (а) за счет сканирования.

атомы расположены периодически в трех измерениях. Так, в каждой точке на изображении в интенсивность дают вклад различные плоскости («режим многих пучков»), и зависимость интенсивности

от угла θ для каждого вклада («кривая качания») имеет вид, показанный на рис. 3. Так как значительные эффекты канализирования и резкие переходы наблюдаются только вблизи углов Брэгга, то на изображении отчетливо проявляются эффекты определенных отражений. Как показано на рис. 4, *б*, полосы наблюдаются в областях, где $\theta < \theta_Б$, тонкие линии соответствуют резкому изменению контраста при брэгговских углах для плоскостей более высокого порядка.

Проекция картины за счет канализирования электронов является гномонической, и расстояние D на картине канализирования электронов связано с углом отклонения θ соотношением

$$D \propto \operatorname{tg} \theta, \tag{2}$$

Расстояние в поле зрения и угловое отклонение связаны линейным соотношением при углах менее 5°, где $\theta \simeq \operatorname{tg} \theta$. След плоскости решетки на картине канализирования электронов разделяет пополам полосу, к которой он относится. Как видно из рис. 3, ширина полос равна $2\theta_Б$ и обратно пропорциональна межплоскостному расстоянию d и ускоряющему напряжению. Если полный угол отклонения при сканировании уменьшать, повышая увеличение, то полосы на картине канализирования электронов становятся более широкими, так как данное расстояние в поле зрения теперь соответствует меньшим изменениям угла. Увеличение может быть сделано таким большим, что полный угол отклонения при сканировании станет намного меньше чем $2\theta_Б$, и полоса больше не будет видна (рис. 5, *в*).

Набор картин канализирования электронов, полученных при наклоне кристалла во всех возможных направлениях относительно пучка, может быть объединен в «карту канализирования», которая демонстрирует все возможные картины. Такая карта канализирования для меди показана на рис. 6. Для кубических кристаллов полная карта получается внутри стереографического треугольника, определяемого полюсами [001], [011] и [111], а все остальные возможные ориентации получаются поворотом и зеркальным отражением этих областей. В литературе приводятся некоторые из таких карт [3, 8]. Когда «неизвестная» карта получается при произвольной ориентации кристалла того же материала, то полосы могут быть проиндицированы путем сравнения изображения с картой. Определение ориентации становится проблемой распознавания изображений. Индицирование неизвестной картины может быть проверено сравнением углов между полосами, угловой ширины полос, свойств симметрии у неизвестной картины и той области карты, которая соответствует той же ориентации. Так как расстояния между полосами и углы изменяются с изменением кристаллической структуры, межплоскостных расстояний и ускоряющего напряжения первичных электронов, то казалось бы, что

Created by Universal Document Converter

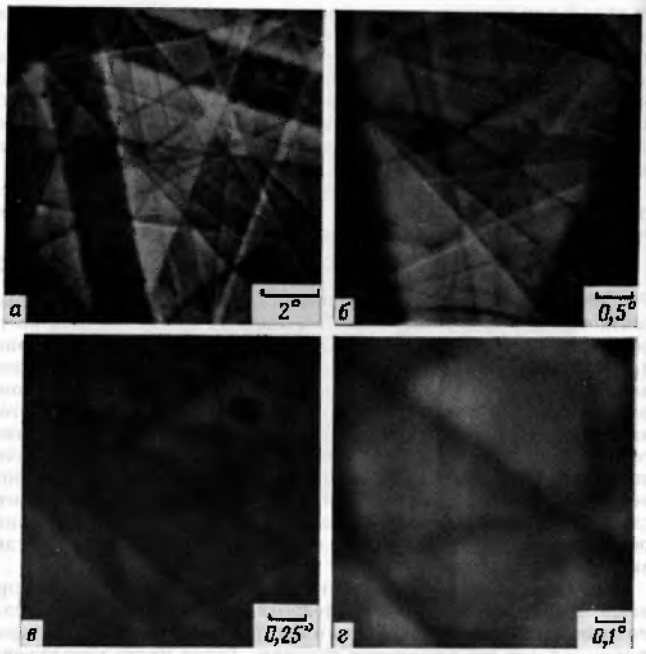


Рис. 5. Серия картин каналирования электронов при разном увеличении при работе в режиме, приведенном на рис. 4.

Увеличение: *а* — 20×; *б* — 50×; *в* — 100×; *г* — 200×. Материал: кремний, ориентированный вблизи оси [111]. Параметры пучка: те же, что для рис. 4; сигнал: поглощенный ток. С ростом увеличения угол отклонения при сканировании уменьшается и уменьшается наблюдаемая часть картины каналирования электронов.

для каждой кристаллической структуры необходима новая карта. К счастью, в кубической системе углы между полосами и осями не зависят от межплоскостного расстояния. Следовательно, все кубические кристаллы обладают геометрически подобными картами каналирования, хотя ширина полос изменяется в соответствии с параметрами решетки. Карта каналирования электронов для меди (г. ц. к.-решетка) может быть использована для определения индексов на картине каналирования электронов для никеля (г. ц. к.-решетка). Для картин каналирования выполняются правила запрещенных отражений [9], и карты каналирования для

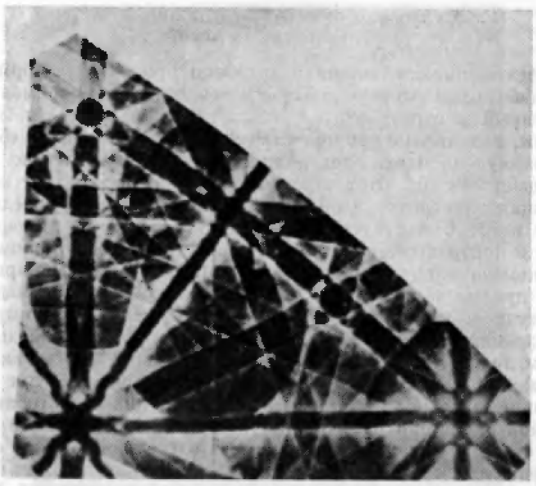


Рис. 6. Карта каналирования электронов для меди (кубическая гранецентрированная кристаллическая структура), покрывающая основной повторяющийся кристаллографический треугольник. (С разрешения C. G. van Essen.)

E_0 = 30 кэВ; сигнал: поглощенный ток.

кристаллов с г. ц. к.- и о. ц. к.-решеткой и кристаллов с кубической структурой алмаза отличаются друг от друга из-за наличия или отсутствия определенных отражений. Так, рефлекс [111] имеется на карте г. ц. к.-решетки и отсутствует на карте о. ц. к.-решетки, в то время как рефлекс [222] имеется на обеих картах. Поэтому для индицирования картины каналирования электронов от кубических кристаллов полезно иметь отдельно карты для кристаллов с о. ц. к.- и г. ц. к.-решеткой и кристаллов с кубической решеткой алмаза. Для некубических кристаллов карты каналирования сложнее из-за более низкой симметрии, и как ширина полос, так и угловое расстояние между полосами изменяются с изменением параметров решетки. Ориентацию таких кристаллов обычно можно проводить, сравнивая картины каналирования электронов с геометрически подобными картами линий Кикучи, получаемыми в просвечивающей электронной микроскопии [10]. Могут быть полезными карты, полученные путем расчета на ЭВМ, хотя такие карты состоят лишь из линий и границ полос и не дают никакой информации об интенсивности [10].

Created by Universal Document Converter

Г. Электронно-оптические условия и методы обработки сигнала

Эффекты каналирования электронов приводят к формированию слабого контраста от массивных объектов. Экспериментально измеренный контраст $(S_{макс} - S_{мин})/S_{ср}$, где $S_{макс}$ и $S_{мин}$ — сигналы, получаемые при ориентациях, соответствующих «белому» и «черному» на карте электронного каналирования (рис. 6), не превышает 8% [6]. Этот контраст почти не зависит от энергии падающих электронов в области, где проводились исследования (5—30 кэВ). Существует зависимость от атомного номера элемента, и контраст незначительно снижается с возрастанием атомного номера элемента. Оператор, работающий на микроскопе, почти при всех экспериментальных условиях может надеяться на получение контраста величиной 1—5%. Так как контраст за счет каналирования электронов по своей природе оказывается слабым, то для успешной работы необходимо принять во внимание два важных обстоятельства. Во-первых, пороговый ток пучка, т. е. минимальный ток пучка, необходимый для регистрации данного контраста при наличии статистических флуктуаций в процессе счета электронов, имеет большую величину. Как следует из выражения (22) гл. IV, пороговый ток для получения 5%-ного контраста при времени кадра 10 с равен приблизительно $6 \cdot 10^{-10}$ А. Для получения качественного изображения эта величина тока должна быть значительно превышена. На первом этапе подбора правильных условий для получения контраста за счет каналирования электронов должен быть установлен ток пучка по крайней мере $5 \cdot 10^{-9}$ А. Во-вторых, при воспроизведении изображения нужно применять адекватный метод обработки сигнала.

Как обсуждалось в гл. IV, человеческий глаз относительно нечувствителен к контрасту величиной менее 5%. На рис. 7, *а* приведено изображение картины каналирования электронов, полученное без применения методов обработки сигнала, т. е. исходный сигнал подвергался линейному усилению, а затем воспроизводился на экране ЭЛТ. Полосы на изображении картины каналирования электронов едва заметны. Однако в растровом электронном микроскопе чрезвычайно удобно производить обработку сигнала и усиливать слабый контраст. Различные виды обработки сигнала подробно рассматривались в гл. IV. Контраст за счет каналирования электронов с успехом может быть визуализирован при использовании оператора подавления постоянной составляющей (дифференциальное усиление). На рис. 7, *б* показано то же самое, что и на рис. 7, *а*, но в этом случае для преобразования сигнала был использован оператор подавления постоянной составляющей. Сразу на картине каналирования электронов стали видны тонкие детали. Так, вторым шагом в выборе правильных условий

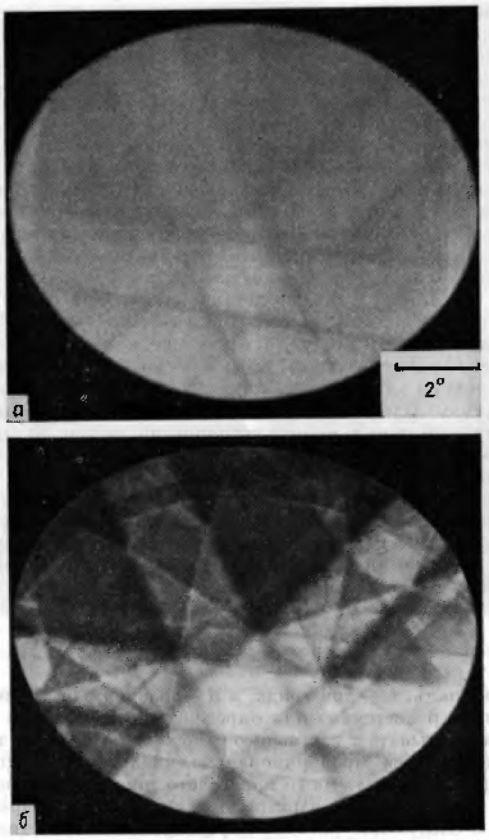


Рис. 7. Пример применения обработки сигнала по методу подавления постоянной составляющей для повышения контраста изображения картины каналирования электронов на конечном экране ЭЛТ.

а — исходный сигнал в эмиссионном режиме; *б* — применение метода подавления постоянной составляющей. Материал: кремний; E_0 = 30 кэВ.

для получения контраста за счет каналирования электронов является установка уровня черного на бо́льшую величину с последую-

Created by Universal Document Converter

щим повышением коэффициента усиления усилителя. Это приводит к тому, что информация, содержащаяся в картине каналирования электронов, теперь растянута на весь динамический диапазон возможных градаций серого.

Третье, последнее условие для успешной работы с контрастом каналирования связано с расходимостью пучка α на образце. Контраст за счет каналирования электронов зависит от угла между пучком и кристаллом. Резкие изменения контраста, которые происходят при угле Брэгга для данной группы плоскостей, часто имеют место в очень узком диапазоне изменения углов, обычно $0{,}2^\circ$ вблизи θ_B. В реальном пучке электроны движутся не по идеально параллельным траекториям, отклонение траекторий электронов определяется расходимостью. Если расходимость пучка больше, чем тонкие угловые детали на картине каналирования электронов, то изображение этих деталей будет утеряно. При любой ориентации пучок — кристалл изменение контраста усредняется в диапазоне углов, соответствующих расходимости пучка, так что интенсивность в каждой точке картины не связана с точно определенным углом. Влияние расходимости на качество картины каналирования электронов проиллюстрировано на рис. 8, где с возрастанием расходимости пучка происходит исчезновение тонкой структуры на картине каналирования электронов.

При очень большой расходимости наблюдаются лишь полосы более низкого порядка (рис. 8, *г*). Таким образом, желательно на практике иметь малую расходимость. В идеальном случае хотелось бы иметь превосходно сколлимированный пучок. Реальное ограничение на условие коллимации пучка вытекает из выражения для яркости (гл. II)

$$\beta = 4i/\pi^2 d^2 \alpha^2, \qquad (3)$$

где β — яркость, i — ток зонда, а d — размер электронного зонда; величина β постоянна для определенного источника электронов. Если уменьшать α с помощью одного из методов, то ток зонда будет уменьшаться пропорционально квадрату α. Однако ток зонда не должен падать ниже порогового тока $i_{пр}$. Для получения картины каналирования электронов при времени кадровой развертки 2 с следующие рабочие параметры являются типичными: ток зонда 5 нА ($5 \cdot 10^{-9}$ А) и расходимость пучка $3 \cdot 10^{-3}$ рад. Для источника с обычной вольфрамовой нитью накаливания, которая обладает яркостью $5 \cdot 10^4$ А/(см^2·ср) при ускоряющем напряжении 30 кВ, указанные выше условия, налагаемые на i и α, приводят к тому, что диаметр составляет приблизительно 400 нм (4000 Å).

На практике ток зонда может быть выставлен по току образца (поглощенному току) во время юстировки конденсорных линз.

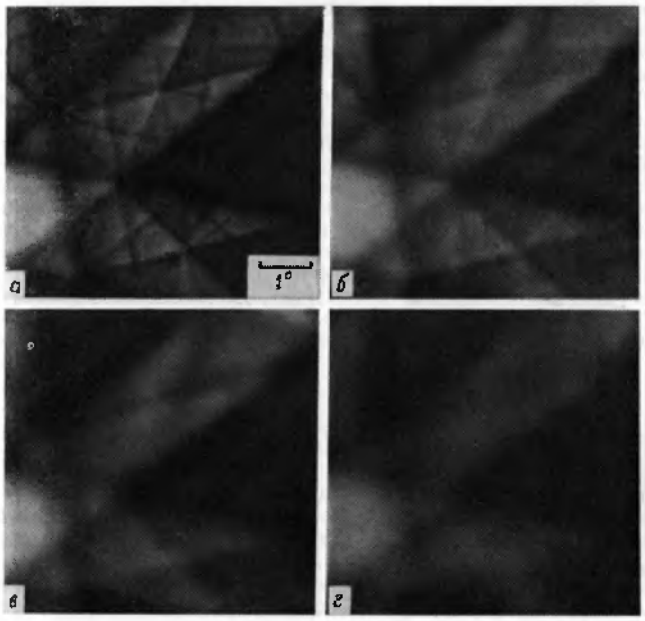


Рис. 8. Влияние возрастания расходимости пучка (деколлимации) на качество картины каналирования электронов.
Расходимость (оценочная величина) изменяется от $2 \cdot 10^{-4}$ рад на рис. *а* до 10^{-3} рад на рис. *г*.

Расходимость определяется диаметром конечной диафрагмы. Для данного расстояния D от образца до диафрагмы расходимость α связана с радиусом r_a конечной диафрагмы соотношением

$$\alpha = r_a/D. \qquad (4)$$

Для рабочего расстояния 10 мм и диаметра конечной диафрагмы 50 мкм расходимость составляет $2{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Вторым видом обработки сигнала, который может быть весьма полезен при работе с картинами каналирования электронов, является дифференцирование сигнала по времени (оператор дифференцирования, гл. IV). Этот оператор повышает резкость переходов на краях и исключает постоянную составляющую сигнала в поло-

Created by Universal Document Converter

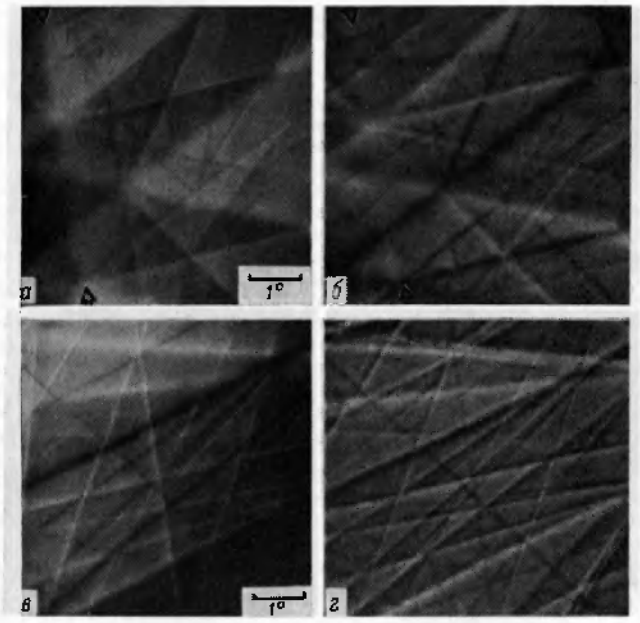


Рис. 9. Пример применения для картины каналирования электронов метода обработки сигнала с помощью первой производной сигнала по времени (*а*, *б*). Пример использования первой производной по времени для восстановления утраченной информации. Образец наклонен на угол 35° от положения нормального падения (*в*, *г*).

а — изображение в сигнале поглощенного тока с использованием метода подавления постоянной составляющей; *б* — полностью продифференцированный сигнал при использовании развертки в одном направлении, сканирование по вертикали. Изображения краев полосы почти полностью отсутствуют в местах, отмеченных стрелками. Эта линия почти параллельна линии сканирования; *в* — произведена лишь обработка сигнала по методу подавления постоянной составляющей, изменение уровня фона, связанного с зависимостью η от θ, вызывает уменьшение сигнала ниже предела чувствительности пленки; *г* — продифференцированное изображение видно во всем поле зрения, так как медленное изменение фона сильно ослаблено.

сах низкого порядка (рис. 9, *а*, *б*). Дифференцирование по времени особенно целесообразно в том случае, когда необходимо получить картину каналирования электронов с наклонного образца. Коэффициент отражения возрастает с увеличением угла наклона, причем этот эффект проявляется при углах наклона свыше 30°. Если картина каналирования электронов формируется либо методом получения изображения монокристалла при малых увеличениях, либо методом качания пучка, который будет описан ниже, то угол пучка по отношению к объекту изменяется на $\pm 8°$ относительно угла наклона, т. е. от 53 до 37° по мере того, как пучок сканирует от верхней до нижней части поля зрения. Коэффициент отражения, за счет которого создается средний уровень сигнала, изменяется приблизительно на 15% в этом диапазоне углов наклона. Так как для наблюдения контраста каналирования электронов необходимо подавление значительного уровня постоянной составляющей, то изменение среднего сигнала за счет изменения коэффициента отражения будет также усиливаться. Картина каналирования электронов, получающаяся с наклонным образцом, показана на рис. 9, *в*. Оператор дифференцирования восстанавливает информацию, утраченную на рис. 9, *в*, путем подчеркивания высокочастотных деталей, подавляя при этом низкочастотные изменения сигнала, такие, как постепенное изменение среднего уровня сигнала (рис. 9, *г*).

Д. Контраст за счет каналирования электронов от поликристаллов

Если поликристаллический материал, состоящий из очень крупных зерен ($\sim$1 мм), исследуется с помощью растрового электронного микроскопа в условиях, пригодных для обнаружения контраста за счет каналирования электронов, то получается изображение, аналогичное приведенному на рис. 10. Под действием сканирующего пучка вновь создаются полосы каналирования, но разрыв непрерывности ориентации кристалла на границах зерен приводит к тому, что полосы имеют конечные размеры, поскольку кристаллические плоскости обрываются на границах. Так как изменение угла сканирования поперек каждого зерна составляет всего лишь несколько градусов, то на каждом зерне может быть видна лишь небольшая часть картины каналирования. При более высоких увеличениях изменение угла при сканировании поперек поля зрения меньше, так как пучок меньше отклоняется от оптической оси. Изменение угла при сканировании φ_M при увеличении M равно

$$\varphi_M = \varphi_{20}\,(20/M), \qquad (5)$$

где φ_{20} — изменение угла при сканировании поперек поля зрения при данном увеличении, в этом случае 20×. Так, при увеличении 200× φ_{200} составляет лишь 1,5° по сравнению с $\varphi_{20} = 15°$. При исследовании поликристаллов с мелкими зернами на больших увеличениях изменение угла при сканировании поперек зерна обычно меньше угла Брэгга и полосы видны быть не могут.

Created by Universal Document Converter



Рис. 10. Эффект уменьшения размера зерна для условий сканирования, указанных на рис. 4, *б*.

Наблюдается небольшая часть картины каналирования электронов от каждого зерна. Материал: Fe — 3,22% Si; $E_0 = 30$ кэВ; сигнал: поглощенный ток.

На рис. 11 показан поликристаллический никель с размерами зерен ~300 мкм. Сигнал изменяется поперек большинства зерен за счет изменения угла при сканировании, но отчетливых полос не видно. Для сравнения на рис. 11, *б* приведена оптическая микрофотография той же самой области (след индентора как реперная точка). Образец имеет зеркальную поверхность, полученную методом электрополировки, а затем слегка протравленную для выявления границ. На изображении в растровом электронном микроскопе (рис. 11, *а*) обнаруживается сильный контраст на всех границах, поскольку изменение кристаллической ориентации приводит к сильным изменениям эффектов каналирования электронов. Если размер зерна еще меньше и для изучения объекта необходимо еще более высокое увеличение, то изменение угла при сканировании поперек зерна намного меньше угла Брэгга и по всех точках зерна создается однородный сигнал. Однако из-за изменения ориентации от зерна к зерну каждому из них соответствует свой уровень сигнала, что приводит к такому изображению, как на рис. 12. Контраст возникает на любой кристаллографической неоднородности, например границе двойникования. Тон на изображении определенного зерна соответствует тону картины каналирования

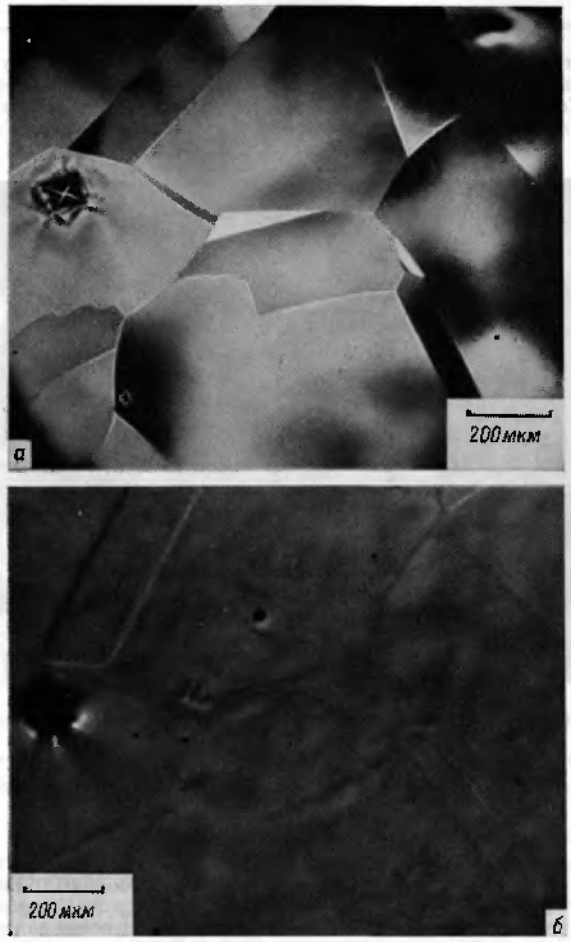


Рис. 11. Дальнейшее уменьшение размера зерна по сравнению с рис. 10, приводящее к необходимости получения изображения с большим увеличением и меньшим изменением угла при сканировании поперек поля.

Изменение угла при сканировании на каждом зерне меньше $2\theta_B$ недостаточно для образования распознаваемых полос на картине каналирования электронов. Пятна образуются вследствие изменений контраста на ярких полос. Материал: никель, $E_0 = 30$ кэВ; сигнал: поглощенный ток. *а* — изображение в растровом электронном микроскопе; *б* — оптическое изображение.

Created by Universal Document Converter

электронов в точке, которая соответствует тому же угловому расположению зонда и решетки, что и зерно на микрофотографии.

Контраст канализации, наблюдаемый на зерне малых размеров, обычно однороден, но он может быть неоднородным при неко-

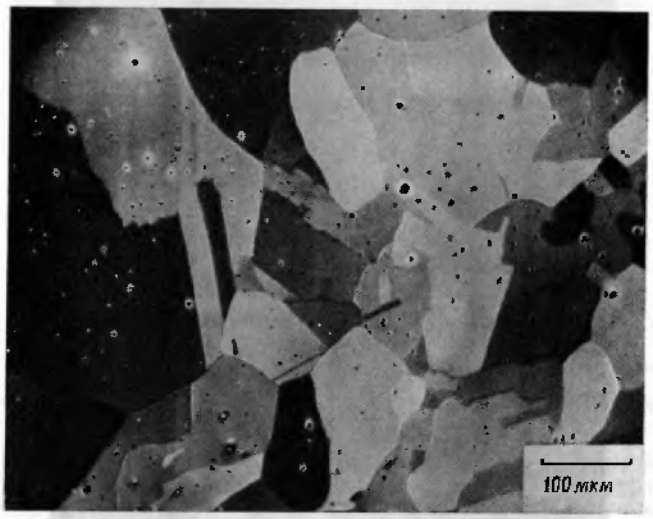


Рис. 12. Кристаллографический контраст, полученный на мелкозернистом материале.

Размер зерна здесь настолько мал, что при увеличениях, необходимых для наблюдения зерен, изменение угла при сканировании поперек поля составляет лишь около 2°. Изменение угла при сканировании поперек любого зерна недостаточно для перехода через угол Брэгга, и контраст постоянен в пределах каждого зерна.

торых специфических обстоятельствах в двух различных случаях. При некоторых ориентациях кристалла относительно пучка малое изменение угла поперек зерна, например 0,3°, может оказаться достаточным для перехода через брэгговское положение для определенного набора кристаллических плоскостей, т. е. для края полосы низкого порядка или линии более высокого порядка и для создания изменения сигнала (рис. 13). Зерно *C* ориентировано таким образом, что край полосы очень близок к центру картины канализации электронов (рис. 13, *г*). Таким образом, небольшое изменение угла при сканировании, отмеченное маленьким кружком на рис. 13, *г*, достаточно для того, чтобы вызвать значительное изменение сигнала. Второй тип неоднородного контраста канализации возникает, если кристалл упруго или пластически изо-

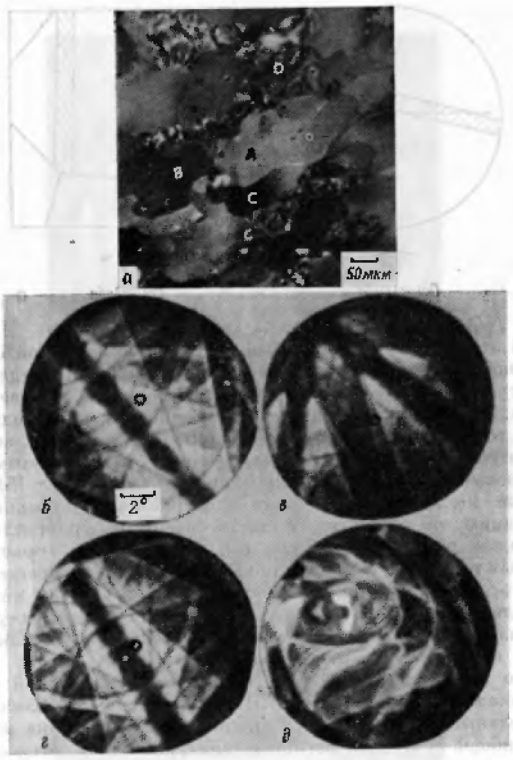
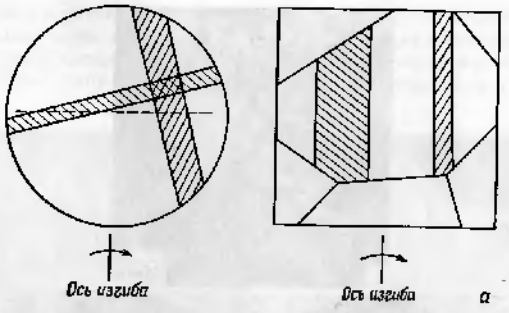


Рис. 13. Однородный и неоднородный контраст канализации, возникающий на мелких зернах.

На зернах *A* и *B* наблюдается однородный контраст. На картинах канализации электронов для этих зерен (*б* и *в*) наблюдается постоянный контраст в указанном кружком диапазоне изменения угла при сканировании, соответствующем микрофотографии. На зерне *C* наблюдается изменяющийся от темного к светлому контраст. На картине канализации электронов для этого зерна (*г*) виден край полосы в диапазоне изменения углов при сканировании. На зерне *D* виден полосообразный, нерегулярный контраст, что индицировано как изгибной контур, проявленный за счет контраста канализации. На картине канализации для зерна *D* (*д*) видны искривленные полосы, соответствующие изогнутому кристаллу. Материал: Fe — 3,22% Si; E_0 = 30 кэВ; сигнал: поглощенный ток.

Created by Universal Document Converter



гнут. В этом случае относительное изменение взаимной ориентации пучка и решетки происходит даже в том случае, когда наклон пучка существенно не изменяется по отношению к поверхности образца. Если кристалл изогнут по крайней мере на один угол Брагга, то наблюдается контраст на контурах (рис. 13, *а*, зерно *D*). Эти контрастные контуры аналогичны изгибным контурам в просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг [5]. Такие изгибные контуры в растровом электронном микроскопе дают информацию об областях с несовершенным кристаллическим материалом в микроструктуре [5]. Связь между ориентацией и простым изгибным контуром показана на рис. 14. Простой изгиб вокруг оси эквивалентен линейному следу на картине каналирования электронов (рис. 14, *а*); если этот линейный след пересекает любое изменение контраста, такое, как полоса, то на микрофотографии появляется контрастный контур (рис. 14, *б*). Пример простого изгиба в применении к поликристаллической золотой пластинке показан на рис. 14, *в*. На зернах видны приблизительно параллельные изгибные контуры, поскольку все зерна изогнуты вокруг общей оси. Тона изгибных контуров изменяются от зерна к зерну вследствие их различной ориентации. Простой изгиб каждого зерна создаст контрастные контуры, соответствующие линейному следу в некоторой точке на картине каналирования электронов, которая зависит от точной ориентации каждого зерна.

Предел разрешения в обычной микроскопии с контрастом каналирования в большей степени определяется диаметром зонда, чем механизмом формирования контраста. Диаметр зонда зависит от выбора тока пучка и расходимости на основе выражения для яркости (3). При используемых режимах работы пушки с вольфрамовым термоэмиттером минимальный диаметр зонда приблизительно равен 0,4 мкм. При отдельных обстоятельствах эти рабочие условия могут быть изменены и предел разрешения улучшен. После

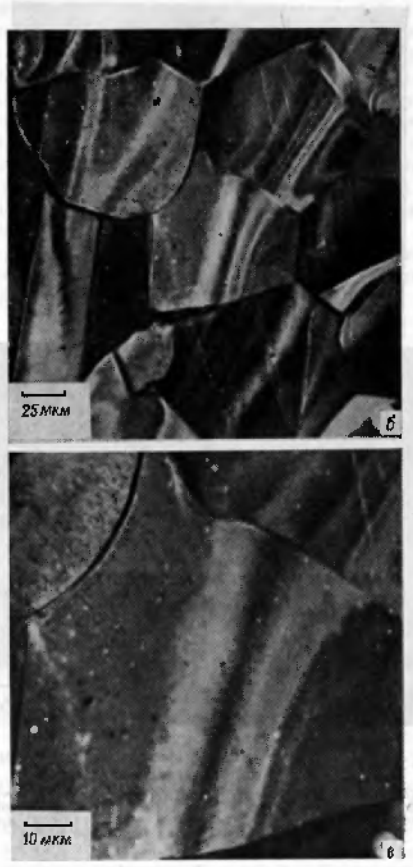


Рис. 14. Связь изгибного контура на микрофотографии с ориентацией.

а — схематическое представление: простой изгиб вокруг указанной оси эквивалентен линейному следу на картине каналирования электронов с выбранного участка (слева). Полосы, пересекаемые этим следом, появляются на зерне, изображенном на микрофотографии (справа); *б*, *в* — изгибные контуры, наблюдавшиеся в поликристаллическом золоте после простого изгиба вокруг вертикальной оси. Материал: золото; $E_0 = 30$ кэВ; сигнал: поглощенный ток.

Created by Universal Document Converter

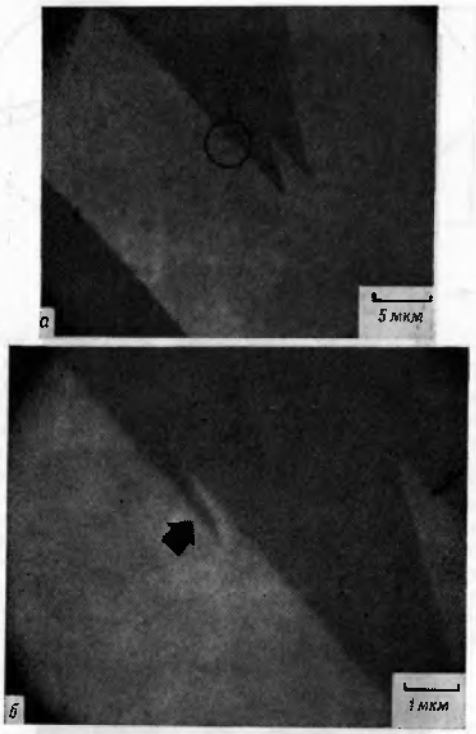


Рис. 15. Предел пространственного разрешения с контрастом за счет канализирования электронов.

Расстояние между зубчиками на границе двойникования составляет ~200 нм (2000 Å). Источник электронов: обычный вольфрамовый шпильковый термокатод; $E_0 = 30$ кэВ; сигнал: эмиссионный режим; материал: никель; *а* — $i = 5 \cdot 10^{-9}$ А, время кадра 40 с; *б* — $i = 5 \cdot 10^{-10}$ А, время кадра 100 с.

выбора интересуемой области фотографирование изображения можно производить в течение длительного времени, например за время кадра 100 с или более. Пороговый ток падает по мере того, как время формирования элемента изображения возрастает, так как большее количество электронов накапливается в каждом элементе изображения и случайные флуктуации счета (шум) становятся менее значительными. Таким образом, при более длительном времени кадра могут использоваться более низкие значения тока зонда и, согласно соотношению (3), может быть получен меньший диаметр зонда. На рис. 15 предел разрешения выступообразной структуры на границе двойникования в плоском полированном никелевом образце лучше 0,2 мкм. Область на рис. 15 сначала была обнаружена при работе прибора с током зонда 5 нА ($5 \cdot 10^{-9}$ А), и наклоном объекта при наблюдении был реализован максимальный контраст на интересуемой границе двойникования. Затем ток пучка был уменьшен до значения 0,5 нА ($0{,}5 \cdot 10^{-9}$ А) и произведена съемка при времени кадра 100 с, в результате чего было получено изображение, приведенное на рис. 15, *б*. Возможно даже еще большее увеличение времени кадровой развертки, но подобное увеличение времени в действительности ограничивается стабильностью прибора.

Е. Картины каналирования электронов с выбранного участка

Как объяснялось выше, минимальная площадь, с которой может быть получена информация относительно ориентации с помощью картин каналирования электронов, построенных таким же образом, как на рис. 4, составляет около 4 мм², так как увеличение должно быть низким. Это ограничение, связанное с необходимостью иметь большой образец, было устранено в методе получения картин каналирования электронов с выбранного участка. В этом методе пучок качается в требуемом диапазоне углов, занимая очень малую площадь на поверхности образца, обычно внутри окружности диаметром 10 мкм или меньше [2, 3]. Основной принцип этого метода, проиллюстрированный на рис. 16, состоит в смещении ниже уровня конечной диафрагмы точки пересечения сканируемых пучков так, чтобы она попала на поверхность образца. Это условие можно осуществить в системе сканирования с двойным отклонением, отключая нижние отклоняющие катушки. Верхние отклоняющие катушки смещают пучок относительно оси, и за счет действия конечной линзы точка пересечения сканируемых пучков образуется ниже конечной диафрагмы. Обычно в этом методе одиночного отклонения угол качания пучка составляет 12° при установке увеличения 20×. По мере возрастания увеличения отклонение от оси уменьшается и уменьшается угол качания. Поскольку в положении конечной диафрагмы лучи находятся далеко от оси, то для того, чтобы не мешать проходу лучей, обычно используемую диафрагму с малым отверстием следует заменить диафрагмой диаметром по крайней мере 2 мм. В этом случае расходимость пучка уже не определяется конечной диафрагмой. Для ограничения расходимости нужно использовать маленькую диафрагму диаметром ~100 мкм в месте расположения одной из боль-

Created by Universal Document Converter

щих ограничивающих пучок диафрагм, находящихся выше в колонне. Эта диафрагма помещается либо в положении ограничивающей пучок диафрагмы во второй конденсорной линзе, либо в месте, где расположена ограничивающая пучок диафрагма над отклоняющими катушками.

Второй способ, с помощью которого можно сделать так, чтобы точка пересечения лучей совпадала с поверхностью образца,

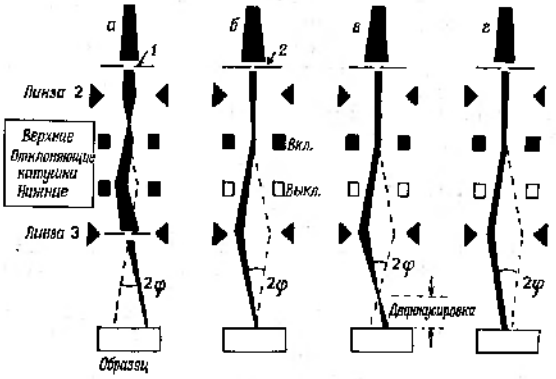


Рис. 16. Диаграммы лучей, схематически иллюстрирующие возможные варианты осуществления сканирования в режиме получения картин каналирования электронов с выбранного участка.

а — обычное сканирование для получения стандартных микрофотографий; запитываются обе отклоняющие катушки; *б* — сканирование в режиме получения картин каналирования электронов с выбранного участка; нижняя катушка развертки отключена, точка схождения сканируемых лучей находится на поверхности образца; *в* — сканирование в режиме получения картин каналирования электронов с выбранного участка; точка схождения сканируемых лучей находится над поверхностью образца; *г* — сканирование в режиме получения картин каналирования электронов с выбранного участка; точка схождения сканируемых лучей находится ниже поверхности образца.

1 — ограничивающая диафрагма; *2* — диафрагма для получения картины каналирования электронов с выбранного участка.

состоит в использовании отклоняющей катушки, расположенной ниже конечной линзы. Пучок сканирует обычным образом, и точка пересечения сканируемых пучков находится на уровне конечной диафрагмы (рис. 16, *а*), а отклоняющие катушки, стоящие за линзой, отклоняют расходящиеся пучки назад к оси до пересечения их на образце. Поскольку сканируемые пучки пересекаются на конечной диафрагме, эта диафрагма выполняет свои обычные функции, ограничивая расходимость пучка. В обоих методах получения картин каналирования электронов с выбранного участка положение точки пересечения сканируемых пучков по вертикали может быть изменено. В методе одиночного отклонения положение кросс-

овера является функцией оптической силы конечной линзы, а в методе послелинзового отклонения положение точки пересечения зависит от возбуждения стоящих после линзы отклоняющих катушек. Варьирование вертикального положения точки пересечения изменяет площадь сканирования в режиме получения картины каналирования электронов с выбранного участка (рис. 16, *б*—*г*). Для положений точки схождения пучков вблизи образца на некотором фиксированном уровне над ним изменение угла при сканировании за счет изменения оптической силы линзы пренебрежимо мало. Изменение области сканирования в зависимости от положения места схождения пучков может быть использовано для создания «серий, проходящих через фокус» в которых точка схождения пучков расположена соответственно над поверхностью, на ней и ниже поверхности образца (рис. 16 и 17).

На рис. 17, *а* показана микрофотография при большом увеличении (1000×) группы зерен в сплаве Fe—3,22% Si; пучок почти перпендикулярен образцу во всех точках. В режиме получения картины каналирования электронов с выбранного участка, когда точка схождения пучков находится над поверхностью образца, происходит сканирование большой площади, и в этой области за счет качания происходит изменение угла между пучком и образцом приблизительно на 12° (рис. 16, *б*). Таким образом, на изображении имеется как пространственная информация, так и информация об углах, и зерна, обозначенные буквами *A* и *B* на обычном изображении (рис. 17, *а*), можно различить на картине каналирования электронов с выбранного участка (рис. 17, *б*). При приближении точки пересечения пучков к поверхности образца сканируемая площадь уменьшается, а эффективное увеличение изображения возрастает.

Бо́льшая часть картины каналирования электронов, соответствующая расположенному в центре зерну *A*, наблюдается как зерно *A*, заполняющее бо́льшую часть поля зрения. Когда точка пересечения пучков совпадает с поверхностью образца, увеличение на изображении максимально, и сканируемая область полностью лежит внутри зерна *A*. В этом случае картина каналирования электронов с выбранного участка получается с зерна *A*, и было найдено, что ориентация зерна *A* по отношению к пучку электронов лежит вблизи полюса [001]. Когда точка схождения пучков передвигается ниже поверхности образца, площадь сканирования увеличивается, и снова наблюдаются зерна вокруг зерна *A*. Заметим, что теперь изображение перевернуто на 180° по сравнению с изображением на рис. 17, *б*, поскольку теперь сканируемый луч сначала попадает на левую сторону поля зрения, а не на правую (рис. 17, *б*, *в*). Серия, проходящая через фокус, может быть легко получена, поскольку все, что было связано с изменением картин в последовательности, показанной

Created by Universal Document Converter

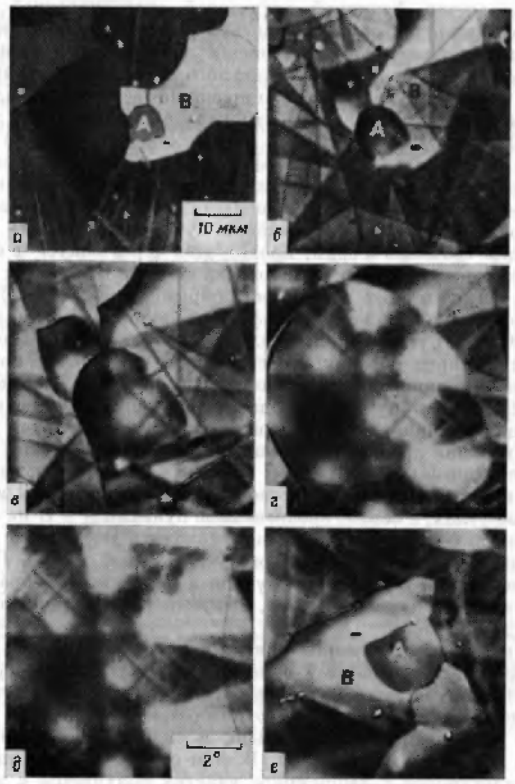


Рис. 17. Серия картин каналирования электронов с выбранного участка при прохождении через фокус.

а — обычная микрофотография, требуется получить картину каналирования электронов с зерна *A*; **б** — сканирование в режиме получения картин каналирования с выбранного участка, точка схождения лучей находится над образцом (ср. с рис. 16), имеется как угловая, так и пространственная информация. Видны части картин каналирования от зерна *A* и соседних зерен; **в**, **г** — кроссовер перемещается ближе к поверхности образца, увеличение изображения возрастает, и увеличивается размер картины от зерна *A*; **д** — сканирование происходит полностью внутри зерна *A*, и получается картина каналирования электронов лишь для этого зерна (ср. с рис. 16, *б*). Ориентация близка к оси [100]; **е** — кроссовер находится ниже поверхности образца (ср. с рис. 16, *г*). Увеличение изображения уменьшается, и наблюдается картина каналирования от зерна *A* и окружающих зерен. Изображение повернуто на 180° по сравнению с *б* из-за изменения последовательности сканирования. Материал: сплав Fe — 3,22% Si; E_0 = 30 кэВ; сигнал: поглощенный ток.

на рис. 17, *б* — *е*, заключается в изменении тока возбуждения объектива приблизительно на 0,1 А. Таким образом, серии, проходящие через фокус, являются быстрым способом точной идентификации области, с которой получают картину каналирования электронов с выбранного участка.

Два основных параметра, представляющие интерес в методе получения картин каналирования электронов с выбранного участка,— это размер выбираемой области, который хотелось бы сделать наименьшим, и угол качания, который хотелось бы сделать наибольшим для распознавания картин каналирования электронов. Выбираемая область минимальна, когда кроссовер совпадает с поверхностью образца. Если бы осуществлялась идеальная фокусировка, то кроссовер практически представлял бы собой геометрическую точку, а эффективное увеличение было бы почти бесконечным. Однако дефекты линз, в основном сферическая аберрация, приводят к тому, что кроссовер имеет конечный поперечный размер. Минимальный получаемый диаметр $d_{\text{мин}}$ этой области равен

$$d_{\text{мин}} = \frac{1}{2} C_{\text{сф}} \varphi^3, \qquad (6)$$

где $C_{\text{сф}}$ — коэффициент сферической аберрации, а φ — половина угла качания, т. е. половина раствора угла конуса, изображенного на рис. 16, *б*. Соотношение (6) показывает, что выбираемая область может быть сделана меньше лишь уменьшением угла качания, что нежелательно, либо уменьшением $C_{\text{сф}}$. Коэффициент сферической аберрации $C_{\text{сф}}$ является убывающей функцией в зависимости от возбуждения линзы, и, следовательно, предпочтительнее работать так, чтобы образец находился на возможно более близком расстоянии от полюсного наконечника конечной линзы и можно было бы максимально увеличить возбуждение. Взаимосвязь между углом качания, минимальным размером выбираемой области и рабочим расстоянием от конечной линзы была точно определена для конкретной системы в работе [11]. При рабочем расстоянии 2 мм может быть получен диаметр выбранной области 8 мкм при угле качания $2\varphi = 10°$ [11]. Поскольку $d_{\text{мин}}$ может быть уменьшено при уменьшении φ, то в условиях, когда можно использовать малый угол, например когда картина каналирования электронов с выбранного участка используется для оценки совершенства кристаллов, а не для определения ориентации, информация, содержащаяся в картине каналирования электронов, может быть получена с областей менее 1 мкм в диаметре.

Перечисляя параметры системы для получения картины каналирования электронов с выбранного участка, важно указывать как минимальный размер выбираемой области, так и соответствующий угол качания. Следовало бы отметить, что работа в режиме

Created by Universal Document Converter

получения картин каналирования электронов с выбранного участка зависит лишь от работы системы линза — отклоняющая катушка, а не от яркости источника электронов. Повышение яркости источника будет давать возможность получать меньший размер зонда при данной расходимости и токе, что является важным преимуществом для микрофотографий высокого разрешения с контрастом каналирования, но более высокая яркость не будет приводить к улучшению характеристик картины каналирования электронов с выбранного участка в отношении минимальной выбираемой области. Характеристики картины каналирования электронов с выбранного участка могут быть улучшены при использовании методов коррекции сферической аберрации, таких, как метод динамической фокусировки [12], который был использован для получения картины каналирования электронов с выбранного участка при угле $2\varphi = 10°$ с областей диаметром 1 мкм [13].

Подробное исследование точности определения ориентации с помощью картины каналирования электронов с выбранного участка не проводилось. Метод картин каналирования электронов с выбранного участка был сравнен с рентгеновскими картинами Косселя, и было показано, что точность метода картин каналирования электронов с выбранного участка «лучше 1°» при определении нормали кристалла, параллельной оптической оси [14]. В принципе точки на картине каналирования электронов могут быть локализованы в пределах ~0,15°, что ограничивается расходимостью пучка. Однако точность определяется дисторсией, присущей системе регистрации растрового электронного микроскопа, генератору развертки, отклоняющим катушкам и системе воспроизведения на экране электронно-лучевой трубки. Такая дисторсия может вносить неопределенности порядка 5% или более в относительное расположение точек на картине каналирования электронов. Считая, что обычный угловой диаметр картины каналирования электронов составляет 10°, этот фактор, обусловленный дисторсией, ограничивает точность определения ориентации минимальным значением 0,5°. Усовершенствование линейности и ортогональности развертки может уменьшить это значение.

Ж. Влияние совершенства кристаллической структуры на картины каналирования электронов

Два наиболее важных свойства картин каналирования электронов состоят в том, что 1) качество картины каналирования электронов сильно зависит от совершенства кристалла и 2) информация, содержащаяся в картине каналирования электронов, исходит из тонкого поверхностного слоя толщиной менее 500 Å. Значительное количество исследований было выполнено для выяснения связи качества картины каналирования электронов с мерой совершенства кристалла [15—18]. Качество картины каналирования электронов выражалось в терминах ширины линии, минимальных наблюдаемых угловых деталей и максимального контраста. Было установлено, что все эти факторы существенно изменяются в зависимости от совершенства кристалла. Совершенство кристалла оценивалось в терминах деформации или накопления дефектов по измерению плотности дислокаций в просвечивающем электронном микроскопе.

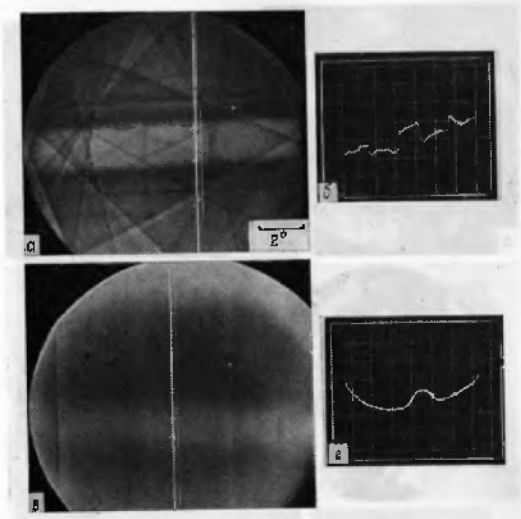


Рис. 18. Влияние деформации на качество картины каналирования электронов при холодной обработке.

а — картина каналирования электронов с отожженного монокристалла алюминия; *б* — осциллограмма зависимости интенсивности от угла сканирования вдоль линии, указанной на *а*; *в* — тот же кристалл, подвергнутый деформации при комнатной температуре и претерпевший в результате прокатки уменьшение в толщине на 5%; *г* — осциллограмма вдоль указанной линии. Видно, что тонкие детали исчезают и уменьшается контраст после деформации. $E_0 = 30$ кэВ; сигнал: эмиссионный.

Отмечаются два разных типа поведения картин каналирования электронов в зависимости от деформации. Деформация при относительно низких температурах ($T/T_{пл} < 0{,}3$, где $T_{пл}$ — абсолютная температура плавления) обычно приводит к тому, что тонкие линии на изображении исчезают, линии уширяются, контраст

Created by Universal Document Converter

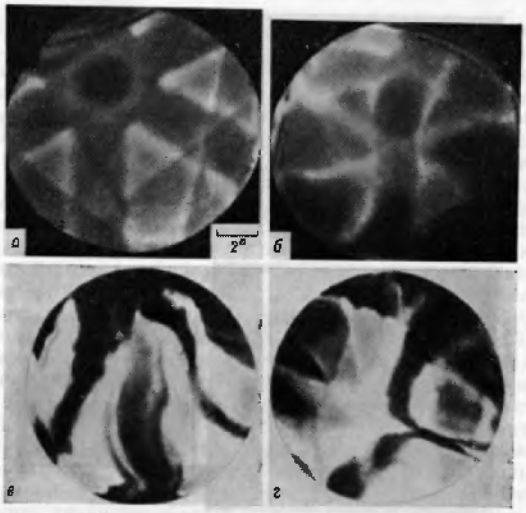


Рис. 19. Влияние деформации на качество картины каналирования электронов при горячей обработке.

а — отожженный сплав Pb — 1,5% Sn; б — то же зерно после 2,5%-ной общей деформации образца простым растяжением при комнатной температуре. Видны изгиб и искажение полос; в, г — тот же образец, картины каналирования электронов с выбранного участка, полученные после 25%-ной деформации образца растяжением, произведена переполировка для устранения поверхностной топографии. Видно сильное искривление полос. $E_0 = 20$ кэВ; сигнал: поглощенный ток.

полос по отношению к фону уменьшается, полосы же остаются прямыми. Пример такого поведения проиллюстрирован на рис. 18, где сравниваются картины каналирования электронов, полученные с кристалла алюминия до и после деформации кристалла при прокатке. Резкое ухудшение качества картины каналирования электронов наблюдается после 5%-ного уменьшения толщины в результате прокатки. Деформация при относительно высоких температурах ($T/T_{пл} > 0{,}5$) снова приводит к тому, что тонкие линии исчезают, линии уширяются, а контраст полос уменьшается, но в этом случае полосы часто искривляются, ширина полосы становится нерегулярной и происходит изгиб полос. Такое поведение показано на рис. 19, где сравниваются картины каналирования электронов после последовательных деформаций растяжения сплава Pb — 1,5% Sn. Искривление полос становится чрезвычайно сильным после больших деформаций (рис. 19, в). Было пока-

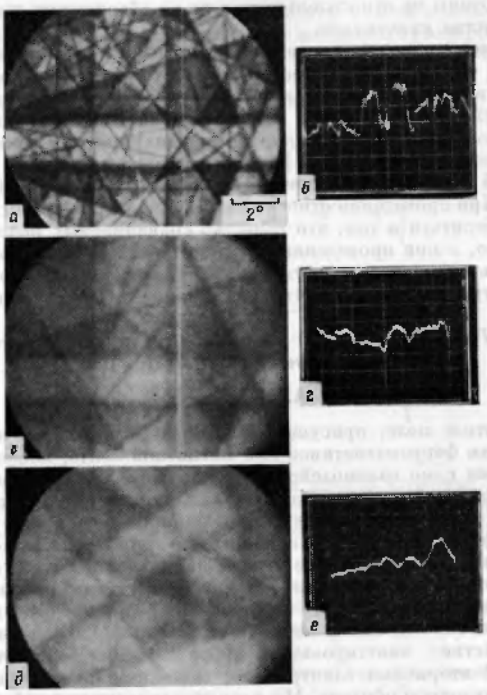


Рис. 20. Влияние состояния поверхности на качество картин каналирования электронов.

Образец: электрополированный ниобий. а, б — после полировки; в, г — тот же кристалл после напыления в вакууме пленки толщиной 100 нм (1000 Å); д, е — тот же кристалл после нанесения путем анодирования пленки окисла толщиной 75 нм (750 Å). Видно ухудшение качества картины каналирования за счет наличия поверхностного слоя.

зано, что искривление полосы возникает за счет полигонизации и развития подъячеек с последующим вращением векторов от ячейки к ячейке. Точное поведение картины каналирования электронов в зависимости от совершенства кристалла обусловлено сложным взаимодействием многих факторов, которые интенсивно сейчас изучаются. В настоящее время применения картин каналирования электронов для исследования материалов в основном

Created by Universal Document Converter

сосредоточены на относительных, а не на абсолютных измерениях совершенства кристаллов.

Наконец, проводя исследования, связанные с зависимостью качества картины каналирования электронов от совершенства кристалла, следует иметь в виду, что подготовка поверхности может существенно влиять на качество картины каналирования электронов. На примере картины каналирования электронов с отожженного ниобия на рис. 20 проиллюстрировано влияние аморфной поверхностной пленки на картину каналирования электронов. При проведении относительных измерений, таким образом, важно убедиться в том, что качество сравниваемых поверхностей одинаково, а при проведении абсолютных измерений нужно либо устранить вклад поверхности в деградацию картины каналирования электронов, либо принять во внимание при измерениях.

III. Магнитный контраст в растровом электронном микроскопе

А. Введение

Магнитное поле, присущее некоторым материалам, например кристаллам ферромагнетиков или магнитной ленте, может воздействовать на само взаимодействие первичного электронного пучка высокой энергии с этими материалами или на результат взаимодействия. В растровом электронном микроскопе (РЭМ) эти магнитные эффекты могут быть использованы для создания контраста изображения областей с различным направлением намагниченности, известных как магнитные домены. Существуют два различных механизма формирования изображения. Магнитный контраст типа I, названный так в порядке обнаружения, возникает из-за взаимодействия эмиттированных образцом низкоэнергетических (< 50 эВ) вторичных электронов с внешними полями рассеяния над поверхностью образца. Магнитный контраст типа II является результатом взаимодействия высокоэнергетических электронов пучка с внутренним полем образца. В этом разделе мы обсудим характерные особенности магнитного контраста типа I и II, а также магнитные материалы, которые можно изучать с помощью каждого типа контраста.

Б. Классы магнитных материалов

Для целей настоящего обсуждения мы разделим магнитные материалы на два основных класса, как показано на рис. 21. Первый класс (рис. 21, *а*) включает те материалы, которые имеют над поверхностью образца сильные магнитные поля рассеяния, или размагничивающие поля. Такие внешние поля служат для замыкания магнитного потока между магнитными доменами в объеме

материала. Примерами материалов этого класса являются одноосные кристаллические материалы — кобальт и ортоферрит иттрия ($YFeO_3$). В таких материалах вектор намагниченности лежит либо параллельно, либо антипараллельно нивкоиндексному направлению пивкой мультиплетности, как, например, [0001] в кобальте.

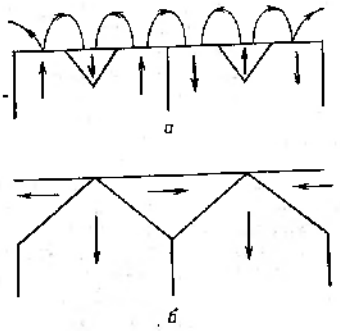


Рис. 21. Схематическая иллюстрация двух классов магнитных материалов. *а* — одноосные материалы с сильными полями рассеяния (размагничивающие поля) над поверхностью. Образцы: кобальт, $YFeO_3$, магнетоплюмбит; *б* — материалы с кубической анизотропией, замыкающие домены на поверхности, препятствуют созданию значительных полей рассеяния. Примеры: железо, никель.

Таким образом, в таких материалах сильно ограничен выбор направлений намагниченности. В первый класс входят также материалы для магнитной записи, такие, как магнитные ленты, покрытые железом или окисью хрома.

Материалы второго класса характеризуются ничтожно малыми магнитными полями рассеяния вне образца. Замыкание магнитного потока происходит полностью внутри образца за счет образования у поверхности доменов, намагниченность которых параллельна поверхности (рис. 21, *б*). Материалы такого класса обладают кубической анизотропией, к ним относятся железо и никель. Намагниченность может лежать вдоль любого из направлений (100), и наличие этих направлений за счет высокой мультиплетности делает возможным образование замыкающих доменов на большинстве поверхностей.

В. Магнитный контраст типа I

Первое наблюдение магнитного контраста в приборе со сканирующим электронным пучком было сделано в работе [19], где исследовалась магнитная лента с записанным сигналом. Используя

Created by Universal Document Converter

сигнал вторичных электронов и поворачивая надлежащим образом образец относительно детектора, было получено изображение с периодической структурой, соответствующей записанному сигналу. Эта работа легла в основу получения изображения магнитных доменов кристаллических материалов в более поздних работах [20, 21].

Простая иллюстрация механизма такого магнитного контраста, который известен как магнитный контраст типа I, приведена на рис. 22, *а*, а характерное изображение магнитного контраста типа I показано на рис. 22, *б*. Стандартный детектор вторичных электронов, обычно детектор Эверхарта — Торнли, притягивает вторичные электроны за счет положительного потенциала (~ + 250 В) на цилиндре Фарадея (рис. 22, *а*). Потенциал коллектора вызывает сильное возмущение траекторий низкоэнергетических вторичных электронов, и эти траектории могут быть существенно искривлены. Детектор, таким образом, собирает вторичные электроны с образца в большом телесном угле. Если над образцом существует магнитное поле с индукцией B, то при прохождении электрона через такое поле он подвергается воздействию силы со стороны поля (силы Лоренца F), равной

$$\mathbf{F} = -|e|[\mathbf{v} \times \mathbf{B}], \qquad (7)$$

где v — скорость электрона, а e — заряд. За счет ускорения под действием этой силы траектория электрона отклоняется от траектории, которая бы существовала в отсутствие магнитного поля. Путем правильной ориентации образца относительно детектора можно добиться того, что некоторые вторичные электроны, которые обычно попадают на детектор, теперь не будут улавливаться им. Вторичные электроны, вылетающие с соседнего домена с противоположной намагниченностью, отклоняются в противоположную сторону, т. е. по направлению к детектору. Таким образом, имеется разница в числе вторичных электронов, попадающих с этих двух доменов на детектор. Число вторичных электронов, эмиттированных образцом, одинаково для соседних доменов. Контраст возникает из-за воздействия на траектории электронов после их вылета из образца. Обычно для нормального падения пучка угловое распределение вторичных электронов по косинусу оказывается наклоненным в противоположные стороны в соседних доменах (рис. 22). Магнитный контраст типа I является, таким образом, разновидностью траекторного контраста, при котором воздействие на электроны осуществляется вне образца, в отличие от контраста, обусловленного числом вылетающих частиц, при котором из различных областей объекта вылетает различное число электронов.

Отраженные первичные электроны, большинство которых имеет энергию по порядку величины более 20 кэВ (энергия падающего

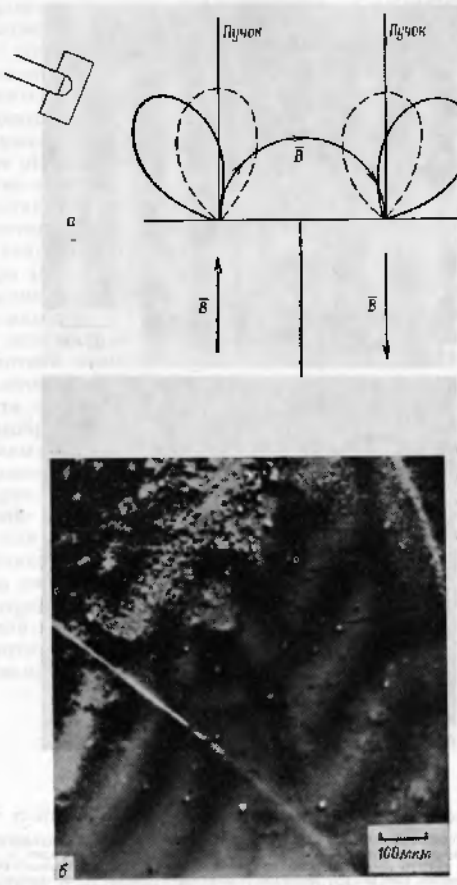


Рис. 22.

а — схематическая иллюстрация механизма магнитного контраста типа I. Поле рассеяния над поверхностью образца отклоняет траектории вторичных электронов. Правильный поворот относительно детектора создает отклонение в направлении детектора для доменов с одним направлением намагниченности и от детектора для доменов с противоположным направлением намагниченности; б — пример доменной структуры, наблюдаемый в магнитных материалах типа I.

Created by Universal Document Converter

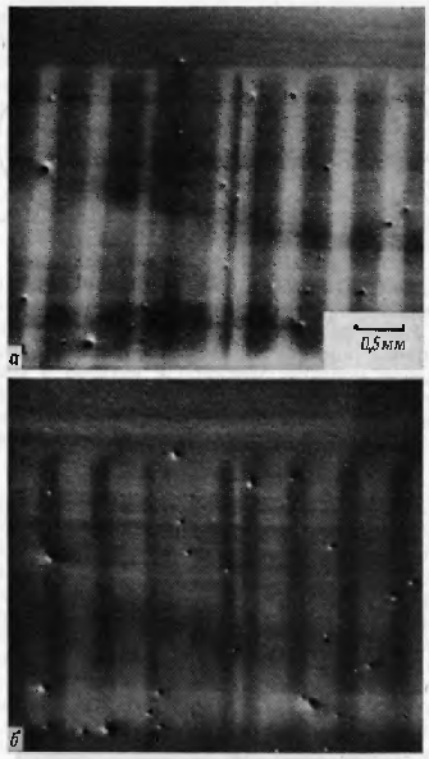


Рис. 23. Влияние поворота образца на магнитный контраст типа I.

Образец: магнитофонная лента с записанными прямоугольными импульсами. *а* — для большинства записанных участков действие полей рассеяния приводит к улучшению сбора вторичных электронов, создавая светлый контраст (большой сигнал) относительно фона; *б* — поворот на 180° вокруг нормали к образцу приводит к обращению контраста, ранее белые области выглядят теперь темными. Для расположения, соответствующего *б*, вторичные электроны отклоняются в сторону от детектора.

пучка 30 кэВ), при прохождении полей рассеяния отклоняются незначительно, чтобы повлиять на сбор электронов с помощью детектора Э — Т.

Следовательно, при использовании отраженных электронов значительного контраста не возникает. Поскольку во всех точках образец покидает одинаковое число электронов, то в сигнале поглощенного тока, или тока образца, контраст не наблюдается.

Магнитный контраст типа I зависит от направления, в котором производится сбор вторичных электронов детектором Эверхарта — Торнли. Если бы улавливались все вторичные электроны, то контраст отсутствовал бы. Механизм контраста связан с тем, что некоторые вторичные электроны не попадают на коллектор. Действительная величина контраста сильно зависит от направленности детектора. Некоторые исследователи добились успеха в повышении величины контраста путем увеличения направленности детектора [21—23] с помощью таких способов, как уменьшение входной апертуры сцинтиллятора (отверстие в цилиндре Фарадея).

Для материалов с большими полями рассеяния, например кобальта, контраст может составлять от 2 до 20% в зависимости от точной геометрии системы сбора вторичных электронов. Направленность детектирования приводит также к зависимости контраста от угла поворота относительно детектора. Так, контраст изображения доменной структуры в виде чередующихся черно-белых полос обращается при повороте образца на 180°, т. е. домен, выглядевший раньше черным, теперь становится белым (рис. 23). При повороте на 90° контраст исчезает, так как отклонение электронов над доменами с противоположным направлением намагниченности происходит теперь параллельно поверхности детектора и не вносит различия в сбор вторичных электронов.

Была развита теория, устанавливающая связь между величиной контраста и размагничивающими полями (полями рассеяния) [24]. Если предположить, что сигнал с образца i равен единице в отсутствие магнитного поля, то сигнал при наличии магнитного поля с напряженностью H равен

$$i = 1 - (2/\pi)\,[\arcsin \mu + \mu\,(1 - \mu^2)^{1/2}], \qquad (8)$$

где

$$\mu = \frac{|e|}{mv} \int_0^\infty H_x\,dz, \qquad (9)$$

e/m — отношение заряда электрона к его массе, v — скорость электрона, а H_x — составляющая магнитного поля, параллельная поверхности и направленная вдоль линии, перпендикулярной оси образец — детектор. В большинстве случаев $\mu \ll 1$, и выражение (8) упрощается:

$$i = 1 - \frac{4\mu}{\pi} = 1 - \frac{4|e|}{\pi mv} \int_0^\infty H_x\,dz. \qquad (10)$$

Created by Universal Document Converter

Интеграл берется вдоль траектории электрона от точки вылета до детектора. Отметим, что скорость электрона v входит в знаменатель в множителе, стоящем перед интегралом (10), и, следовательно, малые скорости, которыми обладают вторичные электроны, приводят к большому отличию i от единицы.

Пример использования выражения (10) для оценки величины контраста, создаваемого цилиндрическими доменами, приведен в работе [25]. Из выражения для скалярного магнитного потенциала может быть определен интеграл от поля [выражение (10)]. Изучая график этой функции (рис. 24), можно предсказать свойства контраста. По мере движения к домену вдоль оси детектор — образец контраст возрастает, достигая максимального значения на доменной границе. При прохождении через домен контраст падает до нуля в центре, обращается и возрастает до максимального отрицательного значения на противоположной доменной границе, а затем спадает при удалении от домена. Поведение контраста, предсказываемое этой теорией, хорошо согласуется с результатами, наблюдаемыми на практике (рис. 25).

Магнитный контраст типа I возникает только за счет воздействия на вторичные электроны. В числовом отношении распределение вторичных электронов по энергиям фактически не зависит от энергии падающих первичных электронов, по крайней мере в диапазоне ускоряющих напряжений, обычно используемых при работе в растровом электронном микроскопе, т. е. 10—50 кВ. Следовательно, величина магнитного контраста типа I по существу не зависит от ускоряющего напряжения. При очень низких ускоряющих напряжениях, т. е. меньше 3 кВ, количество создаваемых вторичных электронов, приходящееся на один отраженный электрон, возрастает (гл. III). Это оказывает влияние на величину сигнала i, т. е. на постоянное число эмиттированных вторичных электронов, но не на контраст, и при низких ускоряющих напряжениях, несмотря на уменьшение яркости пушки (гл. II), отношение сигнал/шум увеличивается и качество изображения улучшается.

Изучение изображения, полученного с помощью магнитного контраста типа I (рис. 22, *б*), показывает, что резкое изменение намагниченности, которое наблюдается на доменной границе (обычно ширина доменной границы меньше 100 нм), не создает резких изменений контраста. Изображение границы практически размыто на расстоянии в несколько микрометров или более и определяется с трудом. Это происходит в результате того, что над поверхностью образца утрачивается резко очерченная форма поля рассеяния; силовые линии поля рассеяния не изменяются резко на доменной границе. Предельное разрешение при работе с магнитным контрастом типа I не является, таким образом, функцией размера электронного зонда. Предел разрешения сигнал

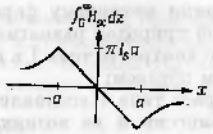


Рис. 24. К расчету магнитного контраста типа I для цилиндрического домена. (С разрешения D. C. Joy, Oxford Univ.)

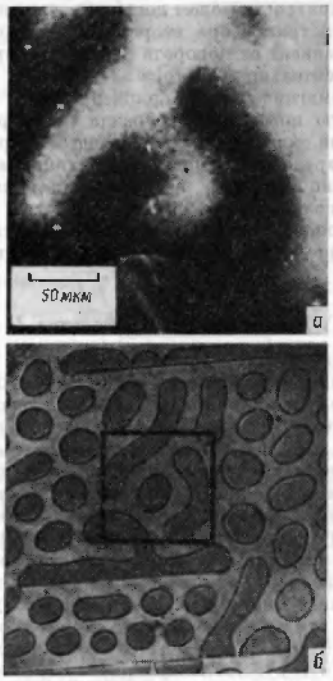


Рис. 25.
а — магнитный контраст типа I от цилиндрических доменов в ортоферрите иттрия. Видно изменение контраста от черного к белому поперек диаметра домена, что следует из расчетов, представленных на рис. 24; *б* — та же область, что и на *а*, при наблюдении магнитооптическим методом. (С разрешения D.C. Joy, Oxford Univ.)

Created by Universal Document Converter

со свойствами, присущими механизму формирования контраста, в частности с диффузной природой размагничивающих полей.

Свойства магнитного контраста типа I в итоге могут быть сформулированы следующим образом:

1. Магнитный контраст типа I возникает лишь в режиме вторичной электронной эмиссии и не возникает в режиме работы с высокоэнергетическими отраженными электронами или в режиме поглощенного тока.

2. Контраст представляет собой чисто траекторный контраст, возникающий из-за отклонения эмиттированных вторичных электронов внешними магнитными полями рассеяния над образцом.

3. Величина контраста может достигать значения $dS/S = 20\%$ и зависит от геометрии сбора вторичных электронов.

4. Контраст зависит от поворота образца (направления намагниченности) относительно детектора электронов.

5. Вектор намагниченности должен иметь составляющую, перпендикулярную поверхности образца (поля рассеяния).

6. Контраст не зависит от ускоряющего напряжения.

7. Предел разрешения зависит от механизма формирования контраста и обычно составляет несколько микрометров из-за диффузных свойств полей рассеяния.

8. Контраст поперек домена является функцией интеграла от поля и неоднороден в зависимости от положения относительно домена.

Г. Магнитный контраст типа II

Контраст от магнитных доменов в материалах второго класса, т. е. в тех материалах, которые имеют пренебрежимо малые поля рассеяния, был получен в работе [26], где наблюдались иглообразные домены в железе. Недавно была объяснена природа механизма этого контраста, который возникает при взаимодействии первичных электронов с внутренними магнитными полями [27—30]. Механизм магнитного контраста типа II иллюстрируется на рис. 26. По мере того как первичные электроны взаимодействуют с атомами твердого тела, претерпевая упругое рассеяние и теряя энергию (гл. III), эти электроны отклоняются за счет действия силы Лоренца [выражение (7)], возникающей из-за наличия внутреннего магнитного поля. Для частного случая положения намагниченности относительно пучка, показанного на рис. 26, магнитное отклонение в доменах с противоположной намагниченностью приводит к тому, что коэффициент отражения будет либо больше, либо меньше по сравнению со случаем, когда магнитное поле отсутствует. Таким образом, домены будут создавать светло-темный контраст за счет изменения коэффициента отражения. При этом должны выполняться специфические условия относительно геометрии эксперимента: 1) образец должен быть наклонен по отношению к пучку и 2) вектор намагниченности должен лежать параллельно оси наклона. В таких условиях (рис. 26, *а*) «циклотронное действие» магнитного поля приводит к тому, что электро-

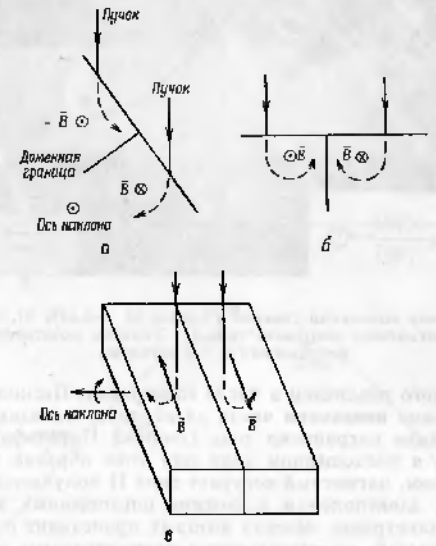


Рис. 26. Механизм магнитного контраста типа II.

а — правильные условия: большой наклон (55°) и намагниченность параллельна оси наклона. Сила Лоренца, действующая на электроны пучка, сносит их ближе к поверхности в одном домене и глубже в образец в домене с противоположной намагниченностью, создавая разницу в коэффициенте отражения; *б* — плохие условия: при нормальном падении циклотронное действие силы Лоренца не приводит к изменению глубины проникновения электронов пучка в доменах с противоположными направлениями намагниченности. Происходит вращение либо по часовой стрелке, либо против часовой стрелки; *в* — неправильные условия: большой наклон, но намагниченность перпендикулярна оси наклона. Циклотронное действие не приводит к изменению глубины проникновения электронов, а вызывает лишь в доменах с противоположной намагниченностью вращение либо по часовой стрелке, либо против часовой стрелки.

ны подходят ближе к поверхности при одном направлении намагниченности и уходят от поверхности при противоположном направлении намагниченности. Контраст, полученный в таких условиях, показан на рис. 27.

Контраст возникает из-за различия коэффициентов отражения или числа электронов, выходящих из доменов с противоположной намагниченностью. Следовательно, это одна из форм контраста,

Created by Universal Document Converter

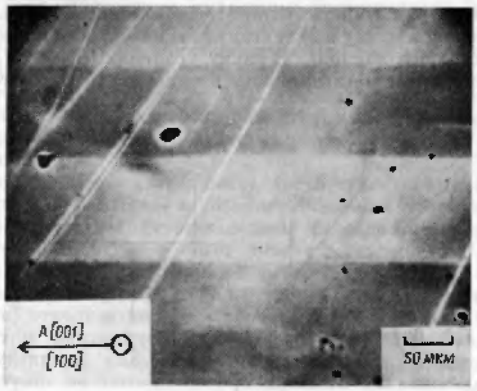


Рис. 27. Пример выявления доменов в сплаве Fe —3,22% Si, наблюдаемых с помощью магнитного контраста типа II. Указаны кристаллографические направления и ось наклона.

обусловленного различием в числе электронов. Поскольку происходят реальные изменения числа электронов, покидающих образец, требование сохранения тока (теорема Кирхгофа) приводит к различию в поглощенном токе или токе образца в доменах. Таким образом, магнитный контраст типа II получается в режиме отраженных электронов и в режиме поглощенных электронов. Вторичные электроны, эмиссия которых происходит с приповерхностных областей, не подвергаются существенному воздействию со стороны внутренних магнитных полей, и, следовательно, в режиме вторичной электронной эмиссии значительного магнитного контраста типа II не получается.

При нормальном падении пучка (т. е. нулевом угле наклона) циклотронное действие магнитного поля не приводит к различному изменению глубины проникновения электронов в домены с противоположной намагниченностью (рис. 26, *б*). Следовательно, коэффициент отражения между доменами не изменяется и контраст не возникает. Таким образом, контраст зависит от угла наклона относительно пучка. Вид этой зависимости показан на рис. 28, на котором для сравнения приводятся экспериментальные результаты, расчеты траекторий по методу Монте-Карло и аналитические вычисления [28—30]. С увеличением угла наклона, отсчитываемого от нормального падения, контраст возрастает, при угле наклона $\theta \approx 55°$ достигает максимального значения, а затем при дальнейшем увеличении угла наклона падает.

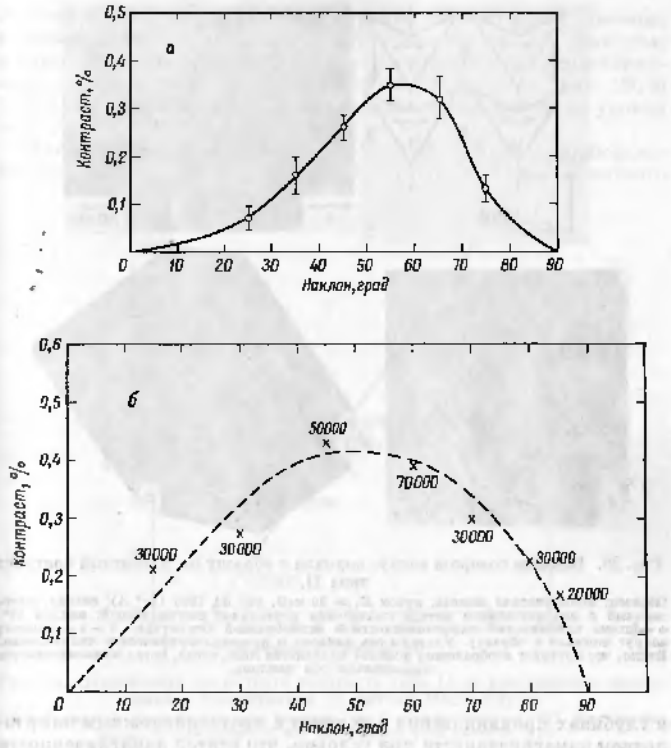


Рис. 28.

а — магнитный контраст типа II, измеренный в зависимости от угла наклона для сплава Fe — 3,22 % Si; E_0 = 30 кэВ. Для измерений использовался сигнал поглощенного тока. По вертикали указаны интервалы 95%-ной достоверности; *б* — расчет магнитного контраста типа II в зависимости от угла наклона, полученный путем моделирования электронных траекторий по методу Монте-Карло. Числа в каждой точке указывают число вычисленных электронных траекторий. Для железа $B_{макс}$ = 2,16 Вб/м² (21 600 Гс); ось наклона параллельна $B_{макс}$; напряжение 50 кВ.

Так как механизм магнитного контраста типа II зависит от взаимодействия отраженных электронов с внутренним магнитным полем, вектор намагниченности должен полностью лежать в плоскости поверхности или иметь в ней большую составляющую. Циклотронное действие магнитного поля приводит к различию

Created by Universal Document Converter

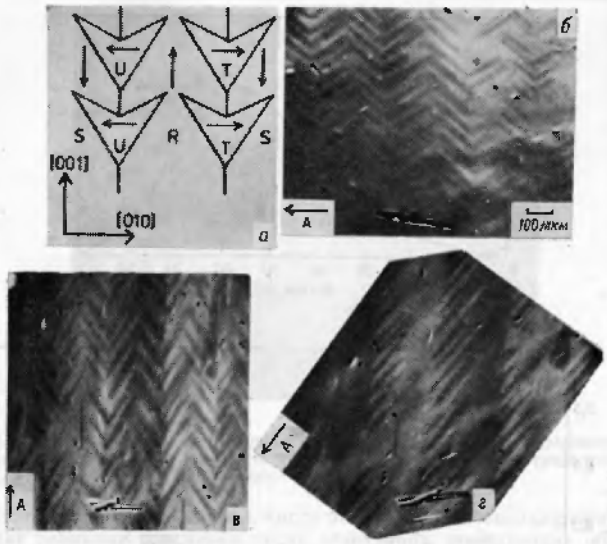


Рис. 29. Влияние поворота вокруг нормали к образцу на магнитный контраст типа II.

Образец: монокристалл железа; пучок E_0 = 30 кэВ, 200 нА (200·10⁻⁹ А); сигнал: эмиссионный с использованием метода подавления постоянной составляющей; наклон 55°. а — схема направлений намагниченности в иглообразной структуре; б — з — поворот вокруг нормали к образцу. Указаны ось наклона и кристаллографические направления. Видно, что контраст изображения доменов появляется лишь тогда, когда намагниченность параллельна оси наклона.

в глубинах проникновения в доменах с противоположным направлением намагниченности при условии, что вектор намагниченности параллелен оси наклона (рис. 26, *а*). Поворот образца на 180° вокруг нормали к поверхности от положения, показанного на рис. 26, *а*, приводит к обращению контраста. Поворот на 90° от положения, показанного на рис. 26, *а*, приводит к случаю, представленному на рис. 26, *в*, когда глубина проникновения рассеянных электронов в доменах с противоположным направлением намагниченности одинакова, а контраст равен нулю. Контраст, таким образом, зависит от поворота вектора намагниченности относительно пучка и максимален, когда направление намагниченности параллельно оси наклона образца. На рис. 29 показано влияние поворота образца вокруг нормали к поверхности на наблюдаемый контраст от иглообразных доменов. Контраст максимален

для тех секций доменной конфигурации иглообразных доменов, в которых вектор намагниченности параллелен оси наклона, и равен нулю там, где направление намагниченности перпендикулярно оси наклона. В промежуточных положениях (рис. 29, *г*) составляющие вдоль оси наклона создают промежуточные уровни контраста.

Так как действующая на электроны сила Лоренца пропорциональна скорости электрона [уравнение (17)], величина магнитного

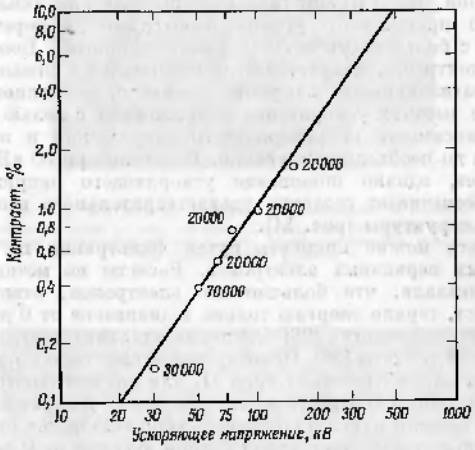


Рис. 30. Зависимость магнитного контраста типа II от ускоряющего напряжения, рассчитанная по методу Монте-Карло.

Намагниченность параллельна оси наклона, угол наклона образца 60°. Для железа $B_{макс}$ = 2,16 Вб/м² (21 000 Гс); тангенс угла наклона 1,44.

контраста типа II сильно зависит от ускоряющего электроны напряжения. Эта зависимость была получена путем расчета траекторий по методу Монте-Карло, и была установлена связь между контрастом C и энергией электронов пучка E_0 (рис. 30):

$$C \propto E_0^{1,44}. \qquad (11)$$

Таким образом, контраст резко возрастает с ростом ускоряющего напряжения. Сила Лоренца зависит также линейно от величины индукции **B**, и расчеты, проведенные по методу Монте-Карло, подтверждают линейную зависимость магнитного контраста типа II от намагниченности.

Created by Universal Document Converter

Величина контраста при реализации оптимальных условий в растровом электронном микроскопе (ускоряющее напряжение 30 кВ, часто — максимально возможное, угол наклона 55° и вектор намагниченности, параллельный оси наклона) составляет лишь $C = 0{,}3\%$ для железа, индукция насыщения которого равна 21 000 Гс. Для наблюдения столь слабого контраста необходим очень высокий пороговый ток, обычно $5 \cdot 10^{-8}$ А при времени кадровой развертки 10 с, как было показано в гл. IV. Более того, уровень контраста значительно ниже минимальной величины, различаемой человеческим глазом, и поэтому для усиления контраста до приемлемого уровня необходимо дифференциальное усиление с большим уровнем («уровень черного»). Более низкий уровень контраста, получаемый на материалах с меньшим значением намагниченности, например в никеле, заставляет работать при более высоких ускоряющих напряжениях с целью использования зависимости от ускоряющего напряжения и повышения контраста до необходимого уровня. В никеле при 30 кВ контраст отсутствует, однако повышение ускоряющего напряжения до 50 кВ обеспечивает создание удовлетворительного изображения доменной структуры (рис. 31).

Контраст можно повысить путем фильтрации по энергиям собираемых первичных электронов. Расчеты по методу Монте-Карло показали, что большинство электронов, ответственных за контраст, теряло энергию только в диапазоне от 0 до 20% их первоначальной энергии [28]. Экспериментальные результаты подтвердили эти расчеты [29]. Поэтому при исследовании материалов, создающих слабый контраст типа II, для значительного повышения наблюдаемого контраста нужно увеличить ускоряющее напряжение первичного пучка и обеспечить сбор только тех рассеянных электронов, которые претерпели потери энергии от 0 до 20% их первоначальной энергии.

Изучение изображения доменов, полученного с помощью магнитного контраста типа II при больших увеличениях (рис. 32), выявило то обстоятельство, что доменная граница определяется более четко, чем на изображениях с магнитным контрастом типа I. Вектор намагниченности постоянен везде внутри домена и изменяется только в зависимости от положения внутри доменной границы, толщина которой составляет 100 нм и менее. Разрешение местоположения доменной границы, таким образом, не ограничено магнитными эффектами, по крайней мере до значений, превышающих 100 нм, как при магнитном контрасте типа I, а ограничено размерами зонда или областью взаимодействия. Это, однако, может быть серьезным ограничением, так как для обнаружения слабого контраста типа II необходимы высокие пороговые токи пучка. Вычисление размера зонда по выражению яркости (гл. IV) для контраста типа II при работе с электронной пушкой с воль-

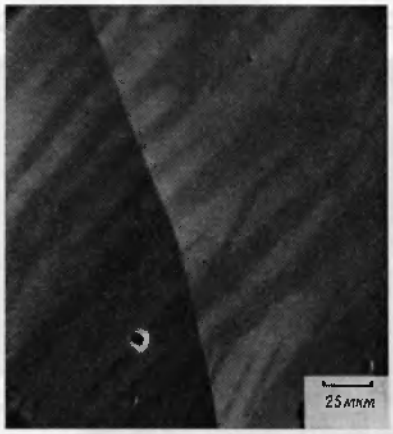


Рис. 31. Магнитные домены, наблюдаемые в никеле.

Энергия падающего пучка 50 кэВ, ток пучка 200 нА; граница между зернами видна из-за контраста за счет каналирования электронов, домены пересекают малоугловую границу без существенного разрыва.

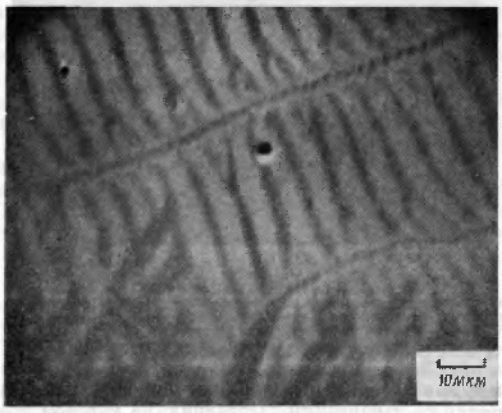


Рис. 32. Изображение магнитных доменов в сплаве Fe — 3,22% Si с высоким разрешением.

Видны домены шириной 1 мкм и менее. Пучок: 30 кэВ, 100 нА.

Created by Universal Document Converter

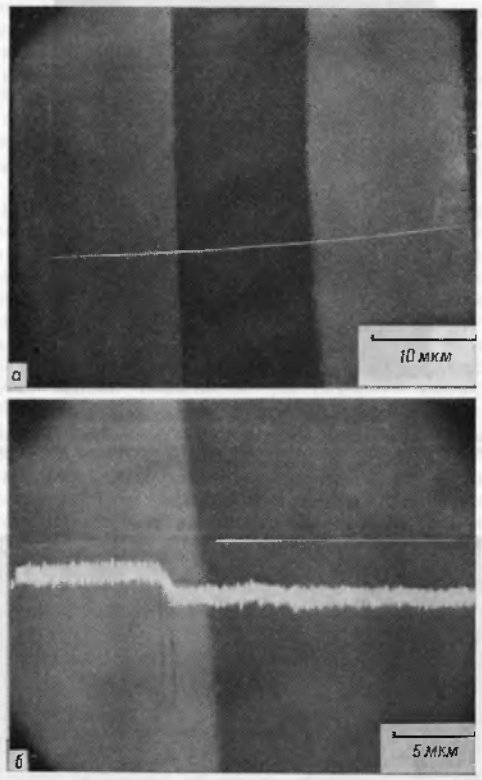


Рис. 33.
а — изображение полосовых доменов в сплаве Fe — 3,22% Si с высоким разрешением; б — осциллограмма интенсивности поперек доменной границы, указывающая на то, что размер пучка равен ~0,5 мкм. Пучок: 30 кэВ, 100 нА.

фрамовым термокатодом дает приближенное значение 400 нм, что и наблюдается по измерениям расстояний, на котором происходит нарастание сигнала при сканировании поперек границ (рис. 33). Это значение можно уменьшить, если работать при более высоких ускоряющих напряжениях, когда пороговый ток уменьшается

за счет увеличения контраста либо путем использования фильтрации по энергиям для повышения контраста до получения такого же результата. Расплывание пучка в образце может также ограничивать разрешение. Фильтрация по энергиям должна в принципе уменьшать влияние расплывания пучка.

Свойства магнитного контраста типа II в итоге могут быть сформулированы следующим образом:

1. Магнитный контраст типа II возникает за счет воздействия внутреннего магнитного поля на первичные электроны. Это контраст, обусловленный количеством вылетающих частиц.

2. Магнитный контраст типа II можно получить, используя сигнал отраженных и поглощенных электронов; во вторичных электронах контраст не возникает.

3. Вектор намагниченности должен лежать в плоскости образца или иметь значительную составляющую в этой плоскости.

4. Контраст сильно зависит от угла наклона и максимален при угле наклона 55° по отношению к пучку.

5. Контраст зависит от поворота намагниченности по отношению к пучку; максимальный контраст достигается в случае, когда вектор намагниченности параллелен оси наклона.

6. Контраст зависит от энергии электронов пучка, изменяясь как $C \propto E_0^{1.44}$.

7. Контраст является «слабым», например, для железа при 30 кВ, угле наклона 55° и векторе намагниченности, параллельном оси наклона; контраст между изображениями доменов составляет лишь 0,3%. Большие пороговые токи и высокий уровень чернот должны быть использованы для наблюдения магнитного контраста типа II.

8. Контраст создается за счет наиболее высокоэнергетических отраженных электронов. Улучшение контраста может быть достигнуто за счет использования фильтрации по энергиям и отсева низкоэнергетических отраженных электронов.

9. Предел разрешения определяется размерами зонда или области взаимодействия, по крайней мере вплоть до значений, соответствующих толщине доменной границы, т. е. менее 100 нм.

IV. Вольтовый контраст

Траектории вторичных электронов, обладающих энергиями $0 < E \leqslant 50$ эВ, чувствительны к воздействию поверхностных потенциалов и градиентов электрических полей вблизи поверхности образца. Например, если образец находится под положительным потенциалом 5 В относительно земли, то вероятность того, что вторичные электроны с энергией менее 5 эВ не попадут на детектор Эверхарта — Торнли, очень велика; эти электроны не покинут образец. С другой стороны, отрицательное смещение порядка

Created by Universal Document Converter

нескольких вольт будет способствовать вылету вторичных электронов, следовательно, бо́льшая часть таких электронов, по-видимому, достигает детектора. Например, на интегральной схеме, где некоторые части образца могут находиться под более отрицательным потенциалом, чем остальные, мы ожидали бы увидеть отрицательно заряженные области в светлом контрасте по сравнению с областями, находящимися под положительным потенциалом, так как бо́льшая часть электронов попадает на детектор именно с отрицательно заряженных областей. Такой контраст обычно называют вольтовым контрастом. Ясно, что такой контраст возникает из-за изменения числа вторичных электронов, достигающих детектора. Из каждой точки на образце вылетает одинаковое число вторичных электронов, но число электронов, достигающих коллектора, различно для разных точек из-за траекторных эффектов. Вольтовый контраст является одним из типов чисто траекторного контраста. Следовательно, в режиме поглощенного тока, когда к образцу приложено обычное напряжение, например меньше 10 В, эффекты контраста не наблюдаются.

Вольтовый контраст используется для непосредственного изучения полупроводниковых схем и приборов, поскольку могут непосредственно наблюдаться эффекты, связанные с подачей напряжения смещения на образец. Кроме того, этот метод применяется для анализа отказов, и часто с помощью растрового электронного микроскопа могут быть быстро обнаружены неисправные части интегральных схем и установлен источник неисправности. Этот метод исследования чрезвычайно полезен, и поэтому было предпринято много попыток для улучшения его чувствительности, т. е. для наблюдения очень малых разностей потенциалов на поверхности. Возможно, самая ранняя попытка состояла в том, что перед детектором помещался экран со щелью и, таким образом, максимально увеличивалась вероятность сбора вторичных электронов, траектории которых близки одна к другой, за счет электронов с другими траекториями. Следует отметить, что вторичные электроны, не сильно отличающиеся по энергии, движутся по подобным траекториям [32, 33].

Вопрос об абсолютном измерении потенциала находится, однако, на уровне дискуссий. Причина этого состоит в том, что интересующие нас траектории вторичных электронов также чрезвычайно чувствительны к воздействию поперечного электрического поля [34]. Поэтому, хотя наличие однородного поля не влияет на определение относительного потенциала, оно существенно осложняет попытки проведения абсолютных измерений [34]. Действие поперечных полей может быть ослаблено за счет прикладывания высокого ускоряющего напряжения перпендикулярно поверхности образца, но это не всегда практически применимо [35]. Поперечное поле на поверхности образца ускорит вторичные электроны в направлении, параллельном поверхности образца. За счет действия такого поперечного поля угловое отклонение вторичных электронов с энергией — 4 эВ составляет 3,5 град/В [33]. В настоящее время в реальной интегральной схеме пиковое значение поля обычно составляет 10^4 В/см, так что при некотором расположении образца относительно коллектора вторичные электроны с образца из-за наличия поперечного поля могут вовсе не попасть на детектор Эверхарта — Торнли [33]. Поэтому попытки создания более чувствительных методов определения относительного потенциала

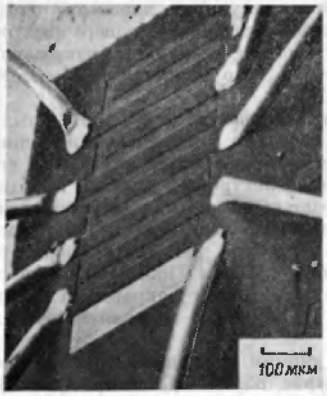


Рис. 34. Изображение с вольтовым контрастом каскада МОП-транзисторов. К затвору приложено напряжение —5 В, все остальные электроды заземлены.

связаны с разработкой специальных детекторов для сбора всех вторичных электронов [34, 36, 37] и проведения анализа по энергиям.

На рис. 34 приведен пример вольтового контраста, наблюдаемого на реальном полупроводниковом приборе. Прибор представляет собой МОП-транзистор (металл — окисел — полупроводник) многокаскадного типа. Электроды (снизу вверх) являются истоком 1, затвором 1, стоком 1, истоком 2 (общий), затвором 2 и т. д. для четырех приборов, соединенных последовательно на пластине. Рис. 34 также демонстрирует эффект подачи на затвор 1 (внизу) напряжения — 5 В относительно всех остальных заземленных электродов. Так как отрицательный потенциал усиливает сбор

Created by Universal Document Converter

вторичных электронов с этих областей, то электрод автора 1 выглядит ярким по сравнению со всеми остальными электродами [38].

Было сконструировано большое число специальных детекторных систем, предназначенных для увеличения чувствительности к вольтовому контрасту. Первой из них был цилиндрический анализатор электронов по скоростям, состоящий из коаксиальных цилиндров и расположенный таким образом, что его ось перпендикулярна плоскости симметрии камеры образцов [34]. Этот детектор сортирует вторичные электроны по нормальной к поверхности образца составляющей скорости. Более существенным является тот факт, что может быть определено распределение электронов по скоростям перпендикулярно плоскости симметрии, т. е. то, которое подвергается воздействию поперечных полей. С помощью этого детектора можно измерять напряжение с точностью ± 500 мВ, или $+5\%$, что является наибольшей точностью для таких систем [34].

Другие попытки улучшить измерения малых значений разности потенциалов состояли в изготовлении специального сферического экрана или цилиндрических детекторов, способных улавливать все вторичные электроны, а также производить их анализ по энергиям в точке сбора. Это достигается подачей напряжения смещения на электроды, являющиеся конструктивными элементами детектора. В работе [36] была разработана сферическая система, а авторы работы [39] получили чувствительность $+250$ мВ, просто помещая пару экранов между образцом и детектором Эверхарта — Торнли и подавая на них напряжение смещения.

В работе [37] описан цилиндрический детектор, схематически изображенный на рис. 35. Этот детектор давал 13%-ное изменение видеосигнала на 1 В напряжения смещения на образце, находящемся под потенциалом, близким к нулю. Последующие исследования цилиндрических детекторов показали, что в детекторах с большими радиусами достигается более высокая чувствительность к напряжению, чем в детекторах с меньшими радиусами цилиндров. Измеренная чувствительность в диапазоне от $-0{,}5$ до $+0{,}5$ В на образце составляла 20% на 1 В при радиусе цилиндра R, равном 19 мм [40]. Подобный цилиндрический детектор, сконструированный с целью получения максимальной чувствительности по напряжению, обладал чувствительностью 33% на 1 В и имел линейную зависимость по логарифмической шкале в области напряжений от -5 до $+5$ В на поверхности образца [40].

При проведении любых измерений потенциалов на поверхности с высокой чувствительностью необходимо учитывать влияние поверхностного загрязнения, создаваемого электронным пучком. При наблюдении загрязнений, создаваемых при развертке

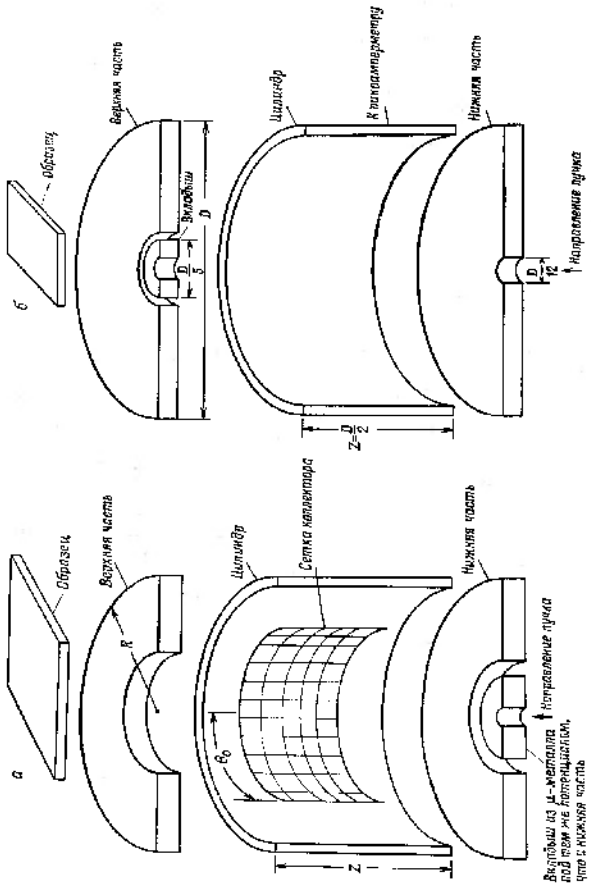


Рис. 35.

а — измерительная приемная цилиндрического детектора вторичных электронов радиусом R и высотой Z. Каждый электрод изолирован от других; б — изометрическая проекция цилиндрического детектора вторичных электронов, разработанная для получения максимальной чувствительности контраста по напряжению. Изменения тока на цилиндре составляли 33% на 1 В подаваемого на образец напряжения смещения в диапазоне напряжений смещения от -1 до $+1$ В.

по растру с экспонированием около 10^{-4} Кл/см^2, оказалось, что они создают сильный вольтовый контраст [40]. Следовательно, пленка загрязнений представляет собой непроводящий материал, и на поверхности накапливается поверхностный заряд. Подобные наблюдения указывают на то, что если слой загрязнения и образец обладают неодинаковыми поверхностными свойствами, то при измерении напряжения могут возникнуть эффекты, не имеющие отношения к изучаемой поверхности. Следовательно, для наиболее тщательного определения разности потенциалов необходимо принять меры для исключения влияния эффектов загрязнений, например установить охлаждаемые стержни или использовать вакуумные системы с безмасляной откачкой.

V. Ток, индуцированный электронным зондом (наведенный ток)

Если p — n-переход расположен в непосредственной близости от сфокусированного электронного пучка, то падающие электроны создают избыточные электронно-дырочные пары или носители. Поле p — n-перехода собирает эти носители в процессе их диффузии в образце. Таким образом, наведенный ток может создаваться во внешней цепи, в которую входит p — n-переход. Сигнал этого тока также можно использовать для создания видеосигнала в растровом электронном микроскопе. Если носители генерируются на расстоянии от n — p-перехода, превышающем несколько диффузионных длин, то рекомбинация будет давать либо малый вклад, либо вообще не будет давать вклад в выходной сигнал. В работе [41] была предложена модель области генерации электронно-дырочных пар. В этой модели предполагалось, что пучок проникает по прямой в вещество на некоторую глубину. При проникновении электроны теряют некоторую часть средней энергии и претерпевают упругие соударения. Затем электроны диффундируют из этой точки во всех возможных направлениях. Во время диффузии энергетические потери происходят за счет неупругих соударений, и таким образом рождаются пары электрон — дырка. Следовательно, в этой простой модели зона генерации пар электрон — дырка представляет собой сферу. В то время как моделирование по методу Монте-Карло, по-видимому, могло бы дать теоретически более точную картину области генерации пар, эта модель может использоваться для предсказания с хорошей точностью таких физических величин, как время жизни неосновных носителей и скорость поверхностной рекомбинации [42].

Диффузия примесей p- или n-типа приводит к появлению средней или сильной локальной пластической деформации за счет искажения решетки, вызванной введением на поверхность большой концентрации примеси при изготовлении исходного p — n-

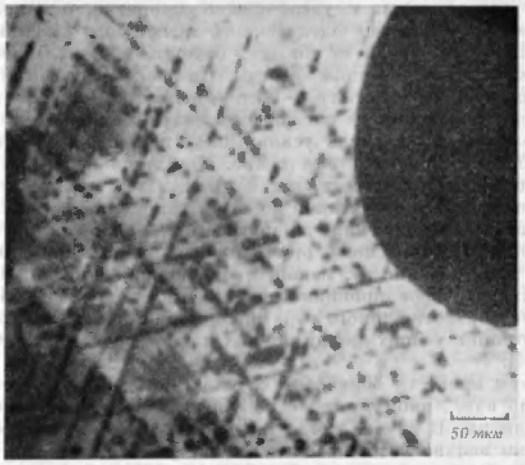


Рис. 36. Контраст наведенного тока.

Образец: диффузионная площадка в кремнии, видны дефекты кристаллической структуры. Последние образовались при диффузии бора. Вблизи линейных дефектов, уменьшающих проводимость по сравнению с окружающими областями, имеет место повышенная рекомбинация электронно-дырочных пар. (С разрешения A. M. B. Shaw, G. R. Booker.)

перехода. Поэтому вблизи p — n-перехода часто образуются дислокации. Метод наведенного тока может быть использован для получения изображения таких дислокаций. Механизм формирования контраста, вероятно, связан с повышением на дислокациях уровня рекомбинации избыточных носителей, созданных электронным пучком. На рис. 36 показано такое изображение дислокаций. Этот метод исследования дефектов кристаллической решетки, разумеется, применим лишь для полупроводников, так как для получения изображения необходимо наличие области поля внутри образца [43].

Метод наведенного тока может быть использован для получения из эксперимента значительной информации о диффузионных длинах и временах жизни неосновных носителей в полупроводниковом приборе. Для того чтобы сделать это, измеряют ток одного из переходов эмиттер — база или коллектор — база при изменении ускоряющего напряжения первичного пучка в колонне растрового электронного микроскопа. Активные области в полупроводниках обычно разделяются слоями окислов либо могут лежать под внутренними слоями алюминиевой металлизации. Следова-

Created by Universal Document Converter

тельно, возрастающая с увеличением ускоряющего напряжения глубина проникновения электронного пучка может служить для индикации того, какая из областей ответственна за наблюдаемые в режиме наведенного тока эффекты. На рис. 37 [1]) показаны изображения перехода эмиттер — база в цепи транзистора (эмиттер заземлен), полученные в растровом электронном микроскопе при трех различных значениях ускоряющего напряжения первичного пучка 5 ,10 и 20 кВ соответственно. При напряжении 5 кВ края перехода выглядят яркими, так как почти все избыточные носители, созданные в обедненной области, дают вклад в наведенный ток. По мере увеличения ускоряющего напряжения растрового электронного микроскопа становится заметным проникновение в слой металлизации, и, наконец, при напряжении 20 кВ имеет место значительное проникновение в базовую область. Количественная обработка такого рода информации приводит к определению соответствующих диффузионных длин и времен жизни в приборе [44].

Можно провести обработку сигнала, получаемого в эксперименте по наведенному току, с помощью дифференцирования или Y-модуляции. В случае когда используется дифференцирование, возможно получение большей видеоинформации, так как из сигнала $p-n$-перехода может быть исключена постоянная составляющая. Y-модуляция применима в том случае, когда смещение луча пропорционально интенсивности сигнала наведенного тока и, следовательно, области с сильным сигналом наведенного тока будут явно видны по отношению к областям с неким заданным уровнем сигнала. Кроме того, использование режима Y-модуляции может упростить проведение сравнения микрофотографий, получаемых с одного и того же прибора при различных параметрах первичного пучка растрового электронного микроскопа.

V.I. Катодолюминесценция

Кроме рассеяния электронов и образования рентгеновского излучения при бомбардировке твердого тела электронным пучком, возникает электромагнитное излучение в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Взаимодействие высокоэнергетических первичных электронов с образцами некоторых типов приводит к образованию пар электрон — дырка. Если происходит рекомбинация электронно-дырочных пар, то энергия выделяется в виде длинноволнового излучения. Обычно такое излучение называется катодолюминесценцией (КЛ). Сигнал катодолюминесценции может быть зарегистрирован с помощью фотоумножителя и использован для модуляции яркости ЭЛТ, и, таким образом, можно получить изображение излучающей поверхности. Количественные данные могут быть получены с помощью записи спектров интенсивности излучения в зависимости от длины волны или энергии фотона. Ширина полос излучения, возникающего при электронных переходах с возбужденных уровней, существенно меняется с температурой, становясь уже при уменьшении температуры.

[1]) Рис. 37 и 38 приведены на цветной вклейке.

Трудность изучения катодолюминесценции, возбуждаемой электронным пучком в растровом электронном микроскопе, связана с низкой интенсивностью сигнала из-за относительно малой мощности пучка и малости возбуждаемого объема. Поэтому для сбора светового излучения необходима очень эффективная коллекторная система, способная собирать максимально возможную долю излучаемой люминесценции на фотоумножитель растрового электронного микроскопа, для того чтобы наблюдать относительно малое количество фотонов, излучаемых в единицу времени. Один из способов получения чрезвычайно эффективного сбора фотонов состоит в том, что над образцом помещают половину эллипсоидального зеркала, для того чтобы собрать все излучение, испускаемое образцом. Электронный пучок проходит через небольшое отверстие в зеркале и попадает на образец по нормали. Образец располагается в одном из фокусов эллипсоидального зеркала, а испускаемый свет собирается с помощью линзы, помещенной в другом фокусе. Собранный свет коллимируется и попадает на гибкий волоконный светопровод по нормали к его торцу. По этой волоконной оптике свет поступает на фотоумножитель или на входную щель монохроматора [45—47] (гл. IV, рис. 4). Эффективность сбора системы, состоящей из эллипсоидального зеркала, сильно зависит от положения образца по вертикали, и, следовательно, перед началом проведения экспериментов необходимо проводить юстировку образца по высоте до получения максимальной интенсивности сигнала. Кроме того, когда электронный луч сканирует по растру размером 200 мкм или более, интенсивность на краях поля зрения заметно падает [46]. Чтобы получить достаточную интенсивность в любом случае, ток пучка в растровом электронном микроскопе должен быть приблизительно равен 1—10 нА ($10^{-9} \div 10^{-8}$ А). Это приводит к увеличению размера зонда вплоть до 0,5 мкм, и, таким образом, пространственное разрешение в режиме катодолюминесценции имеет величину такого же порядка.

Был сформулирован перечень особенностей конструкции для оптимальной работы в режиме катодолюминесценции в растровом электронном микроскопе [48]:

1) наличие высокоэффективной коллекторной системы для сбора фотонов, такой, как описана выше;

2) наличие оптического спектрометра в совокупности с многока-

Created by Universal Document Converter

пальным анализатором, например таким, который используется обычно с детектором рентгеновского излучения с дисперсией по энергии;

3) наличие легко взаимозаменяемых фотоумножителей, имеющих различные спектральные характеристики;

4) наличие оборудования для изучения процесса гашения катодолюминесценции во времени;

5) наличие устройства для охлаждения образца до температуры жидкого азота или (предпочтительнее) до температуры жидкого гелия;

6) наличие приспособления для полного исключения попадания на образец или коллектор светового излучения от источника первичных электронов;

7) наличие устройств для смешения сигнала, позволяющих наблюдать катодолюминесценцию в комбинации, например, с сигналом вторичной электронной эмиссии;

8) наличие системы фильтров для подсоединения выхода детектора катодолюминесценции к цветной ЭЛТ.

Очевидно, выполнение всех этих пунктов представляет наибольшее затруднение при работе в режиме катодолюминесценции. Однако для простого изучения излучающих областей на поверхности образца необходимо выполнение лишь п. 1 и 6, хотя выполнение п. 7 также весьма желательно. На следующем этапе было бы желательно выполнение п. 3. При наличии столика для охлаждения коллекторную систему можно смонтировать на нем, обеспечив тем самым выполнение п. 5.

В органических материалах катодолюминесценция обычно создается малыми количествами примесей или дефектами кристаллической решетки [49]. Наблюдаемый цвет наиболее часто определяется природой примеси. Следовательно, резкие изменения цвета могут указывать на изменения кристаллической структуры или на деформацию решетки [50]. В случае когда материалы исследуются с помощью рентгеновского микроанализатора, испускаемое видимое излучение можно рассматривать непосредственно с помощью встроенного светового микроскопа и наблюдаемые цвета можно коррелировать с данными рентгеновского анализа. Например, было показано, что чередование полос, наблюдаемое в режиме катодолюминесценции на образцах касситерита, обусловлено различием в химическом составе [51]. Следуя по этому пути далее, можно в месте расположения окуляра оптического микроскопа поместить фотоумножитель. Затем выходной сигнал с этого ФЭУ можно использовать для модуляции яркости ЭЛТ. Такая система была использована для индикации распределения покрытых никелем сапфировых (Al_2O_3) усов в композиционном материале из сапфировых усов и алюминиевой матрицы. Сочетание этих результатов, полученных в режиме катодолюминесценции,

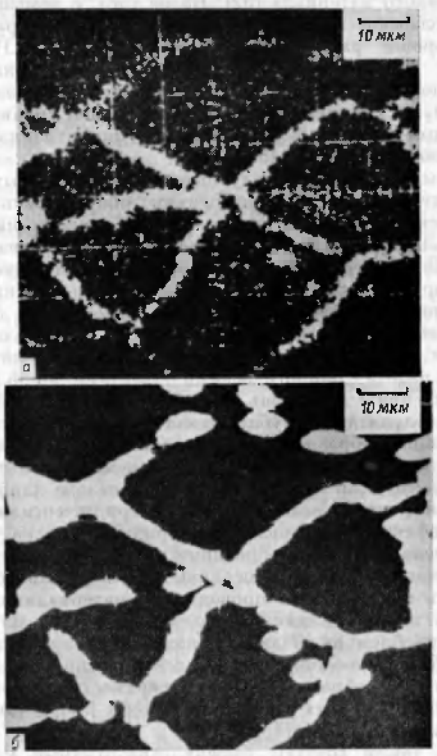


Рис. 39. Картины распределения в рентгеновском излучении и в лучах катодолюминесценции для высокотемпературного сплава, в котором ZrO_2 находился на границах зерен.

а — картина распределения Zr в рентгеновских лучах L_{α} при энергии пучка 20 кэВ; *б* — изображение той же области, что и на *а*, в лучах катодолюминесценции.

с рентгеновскими снимками, соответствующими распределению никеля, привело к заключению, что имеет место плохая связь между сапфиром и матрицей. Эта плохая связь была в свою очередь причиной неприемлемых непостоянных механических свойств

композиционного материала [52]. Более того, с помощью результатов катодолюминесцентных исследований было обнаружено недостаточно хорошее распределение сапфировых усов. На рис. 38, полученном в режиме катодолюминесценции, показаны усы в этом композиционном материале. На рис. 39 показано распределение ZrO_2 по границам зерен в жаропрочном сплаве, полученное описанным способом в рентгеновском микроанализаторе в режиме катодолюминесценции [53].

Проблемы, связанные с получением количественных результатов по спектрам катодолюминесценции, обсуждались в работах [54, 55]. Основной вопрос состоит в том, какова минимальная величина КЛ-излучения, которая может быть оценена. В случае исследования объекта с сильной катодолюминесценцией примеси можно обнаружить при более низком их содержании, чем при использовании рентгеновского микроанализа. Так, было обнаружено изменение концентрации Te в GaAs с помощью катодолюминесценции, а не методами рентгеновского микроанализа [56]. Возможна и работа с биологическими объектами, но до настоящего времени были приведены лишь качественные спектры [46], а количественных результатов опубликовано не было. Ко всем работам с непроводящими образцами надо относиться с осторожностью — угольное покрытие толщиной 200 Å уменьшает интенсивность катодолюминесценции на 50% во всем диапазоне длин волн [46]. Следовательно, необходимо избегать потери интенсивности и возможных артефактов, обусловленных зарядкой образца, и пытаться работать с ненапыленными образцами при более низких ускоряющих напряжениях и токах первичного электронного пучка, а не прибегать к напылению проводящего материала на образцы.

Примеры использования катодолюминесценции для решения различных проблем включают распознавание анатаза и рутила в красках [48], наблюдение сегнетоэлектрических доменов в ниобате натрия [48], образование приповерхностных трещин в ледниковых песках и других осадочных породах [57], а также оценки стекол в криминалистике [45].

Металлы также создают эффект, аналогичный катодолюминесценции и известный как излучение Лилиенфельда. Это излучение вызывается в основном тормозным излучением и плазмонными эффектами на поверхности [58]. В работе [47], в которой использовалось устройство, состоящее из эллипсоидального зеркала и оптического световода, очень похожее на описанную систему для регистрации катодолюминесценции, было показано, что могут быть получены микрофотографии в световом излучении от металлических образцов. Авторы этой работы утверждают, что такие микрофотографии могут быть полезными в тех случаях, когда за счет других механизмов контраст может оказаться слабым, где обычная катодолюминесценция слаба, что часто

случается, когда присутствуют примеси переходных металлов, и, наконец, для получения изображений сильно радиоактивных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coates D. G., *Phil. Mag.*, 16, 1179 (1967).
2. Van Essen C. G., Schulson E. M., *J. Mat. Sci.*, 4, 336 (1969).
3. Van Essen C. G., Schulson E. M., Donaghay R. H., *J. Mat. Sci.*, 6, 213 (1971).
4. Joy D. C., Newbury D. E., *J. Mat. Sci.*, 7, 714 (1972).
5. Joy D. C., Newbury D. E., Hazzledine P. M., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 97.
6. Booker G. R., Shaw A. M. B., Whelan M. J., Hirsch P. B., *Phil. Mag.*, 16, 1185 (1967).
7. Hirsch P. B., Humphreys C. J., in: SEM/1970, Proc. of the 3rd Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 449.
8. Joy D. C., Booker G. R., Fearon E. O., Bevis M., in: SEM/1971, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 497.
9. Barrett C. S., Massalski T. B., Structure of Metals, McGraw-Hill, New York, 1966.
10. Thomas G., in: Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science (Amelinckx S. et al., eds.), North-Holland, Amsterdam, 1970, p. 159.
11. Booker G. R., Stickler R., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 225.
12. Van Essen C. G., in: Proc. of the 25th Anniversary Meeting of EMAG, Institute of Physics, London, 1971, p. 314.
13. Joy D. C., Newbury D. E., *J. Mat. Sci.*, 7, 714 (1972).
14. Joy D. C., Booker G. R., Fearon E. O., Bevis M., in: SEM/1971, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 497.
15. Joy D. C., Newbury D. E., in: SEM/1971, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 113.
16. Stickler R., Hughes C. W., Booker G. R., in: SEM/1971, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 473.
17. Davidson D. L., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 927.
18. Spencer J. P., Booker G. R., Humphreys C. J., Joy D. C., In: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 919.
19. Dorsey J. R., In: Advances in Electrons and Electron Physics, Suppl. 6, Electron Probe Microanalysis (Tousimis A. J., Marton L., eds.), Academic Press, New York, 1969, pp. 291—312.
20. Banbury J. R., Nixon W. C., *J. Sci. Instr.*, 44, 889—892 (1967).
21. Joy D. C., Jakubovics J. P., *Phil. Mag.*, 17, 61—69 (1968).
22. Wardley G. A., *J. Appl. Phys.*, 42, 376—386 (1971).
23. Kamlott G. W., *J. Appl. Phys.*, 42, 5156—5160 (1971).
24. Joy D. C., Jakubovics J. P., *J. Phys. D.*, 2, 1367—1372 (1969).
25. Fathers D. J., Joy D. C., Jakubovics J. P., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 259.
26. Philibert J., Tixier R., *Micron*, 1, 174 (1969).

Created by Universal Document Converter

27. Fathers D. J., Jakubovics J. P., Joy D. C., *Phil. Mag.*, **27**, 765 (1973).
28. Newbury D. E., Yakowitz H., Myklebust R. L., *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 488 (1973).
29. Fathers D. J., Jakubovics J. P., Joy D. C., Newbury D. E., Yakowitz H., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 20, 535 (1973).
30. Fathers D. J., Jakubovics J. P., Joy D. C., Newbury D. E., Yakowitz H., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 22, 609 (1974).
31. Newbury D. E., Yakowitz H., Yew N., *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 98 (1974).
32. Everhart T. E., Ph. D. Diss., Cambridge Univ., 1958, Ch. 7.
33. Everhart T. E., in: SEM/1968, Proc. of the 1st Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1968, p. 1.
34. Wells O. C., in: SEM/1969, Proc. of the 2nd Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1969, p. 397.
35. Plows G. S., Ph. D. Diss., Cambridge Univ, 1969.
36. Driver M. C., in: SEM/1969, Proc. of the 2nd Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1969, p. 403.
37. Banbury J. R., Nixon W. C., in: SEM/1970, Proc. of the 3rd Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 473.
38. Plows G. S., Nixon W. C., *J. Sci. Instr.*, 1, 595 (1968).
39. Fleming J. P., Ward E. W., in: SEM/1970, Proc. of the 3rd Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 465.
40. Yakowitz H., Ballantyne J. P., Munro E., Nixon W. C., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 33.
41. Kanaya K., Okayama S., *J. Phys. D.*, 5, 43(1972).
42. Bresse J. F., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium: (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 106.
43. Czaja W., Patel J. R., *J. Appl. Phys.*, **36**, 1476 (1965).
44. MacDonald N. C., Everhart T. E., *Appl. Phys. Lett.*, 7, 267 (1965).
45. Carlsson L., van Essen C. G., *J. Phys. E*, 7(2), 98 (1974).
46. Muir M. D., Holt D. B., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 135.
47. Hörl E. M., Mügschl E., in: Electron Microscope 1972, Proc. of the 5th European Congress of Electron Microscopy, Institute of Physics, London, 1972, p. 502.
48. Pfefferkorn G., Blaschke R., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 143.
49. Garlick G. F. J., in: Luminescence of Inorganic Solids (Goldberg A., ed.), Academic Press, New York, 1966, p. 685.
50. Holt D. B., Culpan M., *J. Mat. Sci.*, 5, 546 (1970).
51. Reymond G., Kimoto S., Okuzumi H., in: SEM/1970, Proc. of the 3rd Annual SEM Symposium (Johari O. ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 33.
52. Yakowitz H., Jenkins W. D., Hahn H., *J. Res. NBS*, **72A**, 269 (1970).
53. Heinrich K. F. J., Newbury D. E., Yakowitz H., in: Proc. of the 1973 Army Materials Research Conference at Sagamore, New York (в печати).
54. Muir M. D., Grant P. R., in: Quantitative Scanning Electron Microscopy (Holt D. B., Muir M. D., Grant P. R., Boswarva I. M., eds.), Academic Press, New York, 1974.
55. Holt D. B., in: Quantitative Scanning Electron Microscopy (Holt D. B., Muir M. D., Grant P. R., Boswarva I. M., eds.), Academic Press., New York, 1974.
56. Wittry D. B., *Appl. Phys. Lett.*, 8, 142 (1966).
57. Krinsley D. H., Hyde P. W., in: SEM/1971, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 409.
58. Boersch H., Radeloff C., Sauerbrey G., *Z. Physik*, 165, 464 (1961).

VI

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ, СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Д. Ньюбери, Х. Яковиц

В течение первых десяти лет со времени появления первого коммерческого растрового электронного микроскопа (РЭМ) этот прибор применялся во многих областях физики и биологии. В этой главе мы представим наглядные примеры таких задач материаловедения, для решения которых исследователи смогли получить ценную информацию с помощью растрового электронного микроскопа. Следует отметить, однако, что эти примеры ни в коем случае не дают полного описания областей применения такого микроскопа. Более полную оценку широкого круга исследований, выполненных с помощью этого микроскопа, можно получить из трудов ежегодной конференции по растровой электронной микроскопии [1, 2].

Перед описанием конкретных примеров применения растрового электронного микроскопа уместно рассмотреть некоторые аспекты общих методик исследования в таком микроскопе, которые являются основными во многих исследованиях. Так, нами будет описана подготовка образцов, стереомикроскопия, а также методики динамических экспериментов. После рассмотрения этих общих методик мы остановимся на некоторых специальных методиках, подчеркивающих характерные особенности растрового электронного микроскопа, включая разрешение, глубину фокуса, механизмы контраста.

1. Подготовка образцов для исследования материалов в растровом электронном микроскопе

Одно из основных достоинств растровой электронной микроскопии состоит в том, что большое число образцов может быть исследовано без предварительной подготовки. Растровый электронный микроскоп является инструментом для исследования поверхности; эта информация переносится отражеными и вторичными электронами и другими эмиттируемыми сигналами. Толщина образца не играет особого значения, как это имеет место в просвечивающей электронной микроскопии, где информация переносится прошедшими электронами, которые проникают по бо-

Created by Universal Document Converter

лее чем на 1 мкм. Таким образом, размер исследуемого в растровом электронном микроскопе образца ограничен только возможностью его установки на столике объектов. При исследовании изображений с топографическим контрастом от проводящих образцов единственной необходимой подготовкой объекта является тщательное обезжиривание образцов с целью исключения углеводородных загрязнений. Если исследуется поверхность материала, то очень важно удалить загрязнения, которые могут неблагоприятно повлиять на вторичную электронную эмиссию. Электронный зонд может

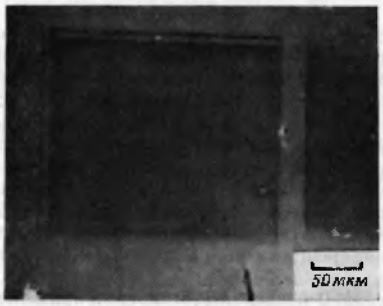


Рис. 1. Образование пленки загрязнения за счет электронной бомбардировки.
Темная площадка — результат разложения углеводорода во время сканирования при большом увеличении. Углеводородный слой изменяет характеристики вторичной электронной эмиссии. Материал $YFeO_3$; энергия электронов пучка 30 кэВ.

вызвать разложение углеводородов, в результате чего на поверхности образца во время исследования может откладываться углерод и другие продукты разложения. Загрязнение на поверхности образца во время работы часто можно обнаружить, делая серию снимков с разным увеличением, от большого (малая область сканирования) до малого (большая область сканирования). При большом увеличении осаждение пленки происходит быстро из-за повышенной скорости экспонирования. Затем, когда мы проводим наблюдения при малом увеличении, виден «квадрат сканирования» загрязнений (рис. 1). Таким образом, очень важно избегать внесения летучих соединений в растровый электронный микроскоп. Остаточные углеводороды паров масла диффузионного насоса также могут под влиянием зонда вызывать загрязнение. В большинстве случаев этого можно избежать за счет использования ловушек с охлаждением жидким азотом для конденсации углеводородных паров. В случае повышенной чувствительности к загрязнениям, как при оже-электронном анализе, по-видимому,

нужно использовать систему безмасляной откачки с помощью ионных насосов.

В определенных условиях подготовка образцов становится очень важной и требует специального рассмотрения. Как объяснялось в гл. IV, механизм образования слабого контраста, такой, как каналирование электронов, часто трудно уловить в присутствии механизма сильного контраста, такого, как топографический. Поэтому, когда мы должны работать с контрастом за счет каналирования электронов, с магнитными контрастами типа I и II и другими механизмами слабого контраста, необходимо устранить влияние топографии образца. Химическая полировка или электрополировка дает почти лишенную топографии зеркальную поверхность образца, которая и требуется для получения удовлетворительного изображения при работе с механизмами слабого контраста. В литературе есть большое число работ, описывающих такие методы полировки металлов и сплавов [3]. Металлографическая механическая полировка также удаляет топографию и дает высококачественную зеркальную поверхность, но в результате такой механической полировки в большинстве металлов образуются неглубокие нарушенные слои ~100 нм (1000 Å) интенсивного наноса [3]. Такой слой полностью устраняет контраст за счет каналирования электронов, а в магнитных материалах остаточные напряжения в слое приводят к образованию поверхностных магнитных доменов, характеризующих именно это напряженное состояние. Если нас интересуют доменные характеристики в объеме материала, то нужно удалить слой с остаточными напряжениями. Механическая полировка для получения плоской поверхности с последующей кратковременной электрополировкой для удаления нарушенного слоя часто дает оптимальные результаты, так как одна электрополировка иногда дает полированную, но волнистую поверхность. В общем приготовление образца требует большого мастерства, причем каждый материал ставит различные проблемы перед исследователем. Однако соответствующая методика подготовки образца крайне необходима лишь для определенных видов исследований в растровом электронном микроскопе, особенно там, где имеются конкурирующие механизмы контраста.

Особую сложность при исследовании в таком микроскопе представляют диэлектрические материалы, например Al_2O_3. Когда электронный зонд попадает на диэлектрик, на его поверхности из-за отсутствия стекания заряда на землю накапливаются поглощенные электроны. Накопление электронов приводит к появлению на поверхности образца заряженных областей, которые при последующем сканировании могут нерегулярным образом отклонять первичный пучок, приводя к серьезным искажениям изображения [4]. Кроме того, наличие поверхностного заряда сильно изменяет вторичную электронную эмиссию. Эффект зарядки зависит также

Created by Universal Document Converter

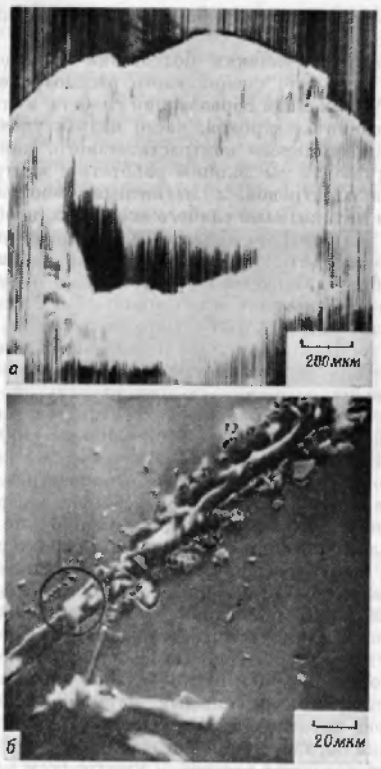


Рис. 2. Эффекты зарядки при исследовании диэлектриков.

а — явные эффекты зарядки при исследовании ненапыленного тефлона; энергия электронов пучка 30 кэВ; б — незначительные эффекты зарядки. Образец — стекло, напыленное углеродом, с процарапанным проводящим слоем. Видны эффекты локальной зарядки (в кружке), которая возникает за счет того, что открытые участки стекла под царапиной подвергаются воздействию электронов зонда.

от времени, так как поверхностный заряд часто накапливается до такой величины, при которой происходит разряд обычно вдоль некоторого проводящего пути по поверхности, после чего опять идет накопление заряда. Примеры изображения в растровом электронном микроскопе при наличии эффектов зарядки приведены на рис. 2.

Существуют три методики, с помощью которых исследователи, занимающиеся изучением диэлектриков в растровом электронном микроскопе, могут избежать эффекта зарядки: 1) нанесение проводящего покрытия; 2) работа при низком ускоряющем напряжении; 3) использование методики однокадровой экспозиции. Из этих методик наиболее широкое применение получила методика нанесения проводящего покрытия [5—8], где термическим испарением в вакууме или катодным распылением на поверхность образца наносится тонкая проводящая угольная или металлическая (Al, Au, Au — Pd) пленка. Проводящий слой делают как можно тоньше, но при этом необходимо, чтобы он был сплошным для обеспечения хорошего соединения с землей. Обычно для этой цели пригодны слои толщиной 10—100 нм (100—1000 Å), однако желательно, чтобы слой был как можно тоньше, чтобы не мешал наблюдению тонких деталей на поверхности образца. Контроль толщины напыления может проводиться непосредственно внутри вакуумного испарителя с помощью пьезоэлектрических кристаллических датчиков, которые измеряют количество напыленного материала по изменению частоты колебания кристалла из-за увеличения его массы при напылении. Критерием выбора материала для напыления обычно является получение максимального количества вторичных электронов. Основываясь на рассмотрении физических аспектов вторичной электронной эмиссии, Эверхарт сделал вывод, что покрытие из золота толщиной 8—10 нм (80—100 Å) должно дать оптимальную вторичную электронную эмиссию [9]. Поэтому для получения высококачественного изображения образец лучше всего покрывать пленкой из золота. Часто возникает необходимость провести качественный или количественный рентгеновский анализ образца или оба анализа сразу. Рассеяние электронов заметно возрастает с увеличением атомного номера элемента. Таким образом, для сведения к минимуму эффекта рассеяния желательно наносить проводящее покрытие из элемента с низким атомным номером. С этой целью при проведении рентгеновского анализа на поверхность образца обычно наносят углеродную или алюминиевую пленку (гл. XI).

При исследовании диэлектрических материалов без нанесения пленки можно использовать вторую или третью из вышеперечисленных методик. Согласно [10], снижение зарядки поверхности при низких ускоряющих напряжениях обусловливается характерными особенностями электронной эмиссии с поверхности твердого тела. Зависимость коэффициента электронной эмиссии, учитывающего как первичные отраженные электроны, так и вторичные электроны, от энергии электронов падающего пучка E_0 изображена на рис. 3. Для диэлектриков существует область, в которой число эмиттируемых электронов превышает число падающих электронов, т. е. где $\delta + \eta > 1$. Эта область ограничена двумя

Created by Universal Document Converter

величинами энергии падающих электронов E_0^1 и E_0^2, для которых $\delta + \eta = 1$ и которые называются первой и второй критическими точками соответственно. E_0^1 имеет величину порядка нескольких сотен электронвольт, а E_0^2 в зависимости от материала изменяется от 1 до 10 кэВ. Если энергия электронов падающего пучка меньше E_0^1, то $\delta + \eta < 1$ и образец покидает меньшее количество электронов, чем попадает на него, в результате чего на образце

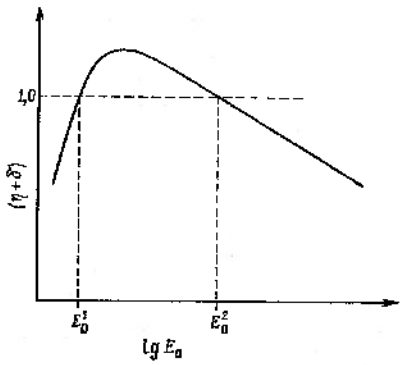


Рис. 3. График зависимости коэффициента полной электронной эмиссии (отраженные и вторичные электроны) от энергии E_0 падающего зонда.
E_0^1 и E_0^2 — первая и вторая характерные точки.

накапливается отрицательный заряд. Этот заряд понижает эффективную энергию падающих электронов, способствуя дальнейшему уменьшению $\delta + \eta$. Такая ситуация продолжается до тех пор, пока образец не зарядится до уровня, достаточного для полного отклонения пучка. Если энергия электронов пучка находится в пределах между E_0^1 и E_0^2, то образец покидает большее число электронов, чем попадает на него, т. е. $\delta + \eta > 1$. Это приводит к положительной зарядке образца, которая уменьшает эффективное значение δ, так как низкоэнергетические вторичные электроны притягиваются обратно к образцу. За счет этих процессов эффективное значение $\delta + \eta$ становится равным 1, и при малой положительной зарядке поверхности образца устанавливается динамическое равновесие и эмиттированный ток становится равным току зонда. Незначительные изменения кривой на рис. 3 в разных местах поля зрения несущественны, так как проявляются в небольшом различии равновесного потенциала поверхности. Работа в режиме $E > E_0^2$ опять приводит к отрицательной зарядке поверхности, которая уменьшает эффективное значение E и увеличивает

$\delta + \eta$ до установления равновесия с эффективным значением E, равным E_0^2. Это равновесие является неудовлетворительным, поскольку E_0^2 может значительно изменяться на поверхности образца, приводя к большим вариациям конечного поверхностного потенциала от точки к точке [10]. Слабая утечка из-за наличия поверхностной проводимости может в значительной степени нарушить такую ситуацию, создавая сложное поведение изображения во времени. Таким образом, желательно работать при $E_0^1 < E < E_0^2$, что обычно достигается при значениях энергии E, близких к 1 кэВ. В таких условиях диэлектрики могут исследоваться без напыления. Однако при таких низких ускоряющих напряжениях параметры растрового электронного микроскопа существенно хуже, так как значительно снижается электронная яркость источника. Недавно были получены изображения вполне хорошего качества с помощью автоэмиссионного источника при ускоряющем напряжении в диапазоне 1 кВ [11].

Однокадровая выдержка является другой методикой, которую следует принимать во внимание, когда нужно исследовать диэлектрики без напыления. Эта методика требует использования высококачественного электронного осциллографа с запоминанием изображения, который может быть недоступным для многих исследователей. Методика заключается в одноразовом сканировании исследуемого поля и записи изображения на экране запоминающей электронно-лучевой трубки. Затем пучок убирается с объекта. Обычно первый проход пучка является удовлетворительным. В течение этого сканирования формируется поверхностный заряд, который отклоняет зонд при последующем сканировании. Запись только одноразового сканирования и запирание пучка дают возможность поверхностному заряду стечь за то время, пока оператор изучает изображение. Такая запоминающая электронно-лучевая трубка позволяет обрабатывать сигнал записанного изображения таким образом, что оператор может оптимизировать изображение после его записи [12]. Через несколько минут заряд с образца стекает и можно снимать другой кадр. Несмотря на некоторую утомительность, такая процедура позволяет работать с высокоэнергетическими пучками при исследовании ненапыленных диэлектриков. В большинстве аналитических случаев такая методика не дает достаточного времени для регистрации адекватного числа рентгеновских квантов.

11. Стереомикроскопия

Большая глубина фокуса, обычно равная или большая ширины поля зрения, и хорошее разрешение, присущие растровому электронному микроскопу, позволяют эффективно использовать методику стереосъемки при исследовании неровных поверхностей.

Created by Universal Document Converter

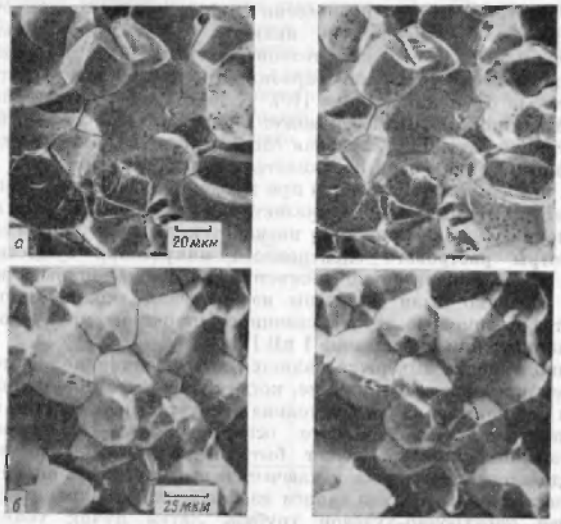


Рис. 4. Стереопары излома стали.

а — ось наклона перпендикулярна оси детектор Э — Т — образец. При расположении для стереонаблюдения отчетливо видно освещение с левой стороны; б — ось наклона параллельна оси детектор Э — Т — образец. При расположении для стереонаблюдения отчетливо видно освещение со стороны верхней части. Это — предпочтительное направление видимого освещения

Методика получения стереопар микрофотографий заключается в повторной съемке одного и того же участка образца, наклоненного под разными углами по отношению к пучку. Разница углов наклона изображений в стереопаре составляет 5—10° в зависимости от увеличения [13]. Изменение угла обычно осуществляется механическим наклоном образца с помощью гониометра, однако эту операцию также можно проводить посредством наклона пучка при фиксированном положении образца. Затем стереопару исследуют с помощью специальной оптической системы (стереоскопа), которая создает суммарное изображение с двух фотографий, дающее впечатление глубины за счет эффекта параллакса. Следует отметить, что эффект глубины является иллюзией. Третье измерение, перпендикулярное плоскости фотографии, образуется у исследователя в процессе визуального наблюдения. Для наблюдения стереоэффекта обычно требуется небольшая тренировка в работе с оптическим оборудованием, однако не все могут наблюдать стереоэффект из-за особого физиологического устройства своих глаз. Пример стереопары, полученной с неровной поверхности, показан на рис. 4. При исследовании этих изображений в стереоскопе на поверхности образца можно легко увидеть участки возвышенностей и впадин. Подобная информация является неоценимой при определении уровня участков объекта — выше они или ниже соседних элементов рельефа. При наличии одного изображения подобная интерпретация часто очень затруднена. Для правильной интерпретации стереоэффекта изображение, полученное при меньшем угле наклона, должно размещаться в стереоскопе слева.

В растровом электронном микроскопе с обычным расположением образца относительно детектора эмиттируемых электронов Эверхарта — Торнли освещение оказывается падающим со стороны верхней части фотографии. Такая направленность освещения является желательной при представлении изображений в растровом электронном микроскопе. Однако, когда стереопары получаются путем изменения угла наклона за счет поворота вокруг оси, перпендикулярной детектору Эверхарта — Торнли, освещение в конечном изображении стереопары оказывается падающим сбоку. Эффективное освещение с верхней части стереопары можно получить путем поворота образца относительно оси, параллельной линии детектор — образец. Такой поворот обычно не реализуется в столиках объекта растрового электронного микроскопа. Для достижения верхнего освещения в стереопаре при использовании обычного гониометрического столика (ось наклона перпендикулярна линии детектор — образец, вращение объекта вокруг нормали к поверхности держателя образца) было предложено [13] использовать вращение вместо изменения наклона. Угол поворота столика R, угол его наклона θ и требуемый угол параллакса P связаны соотношением

$$\sin R = (\sin P)/\sin \theta. \qquad (1)$$

Например, если угол наклона θ должен быть равен 34°, а параллакс P равен 6°, то угол поворота должен составлять 11°. Для столиков, поворачивающихся по часовой стрелке, с увеличением угла поворота левым изображением в стереопаре берется изображение, полученное при большем угле поворота. Кроме этого, для совмещения полей зрения левая фотография должна быть повернута на тот же самый угол относительно правой. Можно исключить поворот левого изображения в стереопаре, если компенсировать механический поворот столика разворотом изображения с помощью электронных схем.

Количественная оценка топографических деталей на микрофотографиях в растровом электронном микроскопе может быть получена путем обмера стереопар. Методика получения и обработки данных является продолжительной процедурой, и более подробно

Created by Universal Document Converter

с ней читатель может ознакомиться в литературе [14—17]. В работах [18—20] описан метод наблюдения стереоизображений в растровом электронном микроскопе в реальном масштабе времени. В этом случае для визуализации двух стереоизображений используются два экрана, а реализация двух различных углов наблюдения объекта достигается за счет двойного отклонения пучка с помощью набора отклоняющих катушек, размещенных между объективной линзой и образцом. Стереоскопический угол для наблюдения стереопары составляет 0—8°; фотографирование при ускоряющем напряжении 20 кВ можно производить при углах до 13°. В этих условиях, по утверждению автора, реализуется разрешение 500 Å [19].

III. Динамические эксперименты в растровом электронном микроскопе

РЭМ может быть легко применен для проведения динамических экспериментов in situ, т. е. таких экспериментов, в которых за время наблюдения меняется один или несколько параметров. При этом интерес представляют отображаемые на изображении конечные изменения структуры. С этой целью были разработаны специальные устройства, которые позволяют изменять условия среды, окружающей образец in situ, включая температуру [21, 22], приложенную нагрузку [23], магнитное поле [24], электрическое поле [25] и жидкую среду, окружающую объект [26], и в то же время дают возможность проводить непрерывное наблюдение образца. Конструирование таких столиков облегчается при наличии большого свободного объема в пространстве камеры образцов. Создание такого свободного объема оказалось возможным за счет использования объективной линзы с небольшим отверстием в нижнем полюсном наконечнике и с большим фокусным расстоянием (есть во всех стандартных растровых электронных микроскопах), так что образец отстоит от линзы по крайней мере на 10 мм. За счет применения такой конструкции магнитное поле у образца получается очень малым, что дает возможность проводить эксперименты по действию прикладываемого магнитного поля (гл. 11).

Когда изменяемый параметр меняется до нового постоянного значения скачкообразно и сопровождаемые изменения в образце происходят достаточно быстро, изображения различных состояний образца довольно просто могут быть зарегистрированы с помощью обычного процесса последовательного фотографирования. Случаи подобных экспериментов иллюстрируются на следующих трех примерах. На рис. 5 (первый пример) показано появление группы зерен в сверхпластичном эвтектическом сплаве свинца и олова в процессе последовательной деформации [27]. В ненапряженном состоянии зерна наблюдались за счет контраста из-за различия

в атомном номере (светлые области богаты свинцом, а темные — оловом). Слабый топографический контраст, обусловленный различием скоростей полировки двух фаз, также виден на рис. 5, *а*. Неровность поверхности явно растет с ростом растягивающего усилия (рис. 5, *б*, *в*). Эта неровность является результатом скольжения вдоль границ зерен в направлении, перпендикулярном исходной поверхности. Интересно отметить, что контраст за счет различия в атомном номере, наблюдавшийся на рис. 5, *а*, теряется на изображениях с ярко выраженной топографией (рис. 5, *в*). Топографический контраст сильнее контраста за счет различия в атомном номере. На этих микрофотографиях, полученных с помощью обычного дифференциального усиления эмиссионного сигнала и без ограничения сигнала, контраст за счет различия в атомном номере занимает только один или два уровня серого, в результате чего он делается практически незаметным.

Второй пример (рис. 6) демонстрирует in situ эксперимент по растяжению, в котором конфигурация магнитных доменов в сплаве Fe — 3,22% Si, наблюдаемая за счет магнитного контраста типа II, изменяется в зависимости от приложенного упругого напряжения. Доменная конфигурация определяется сложным энергетическим балансом, в котором приложенные напряжения оказывают влияние через энергию магнитострикции [22]. На рис. 6, *а*

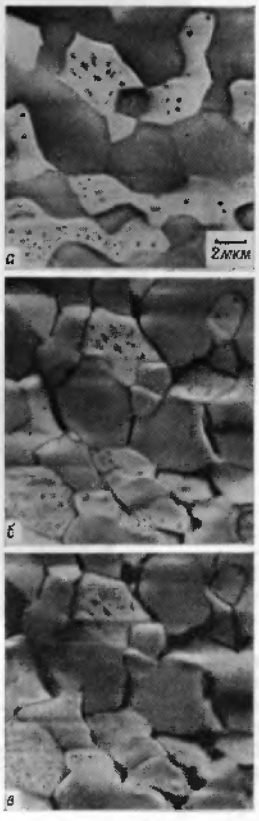
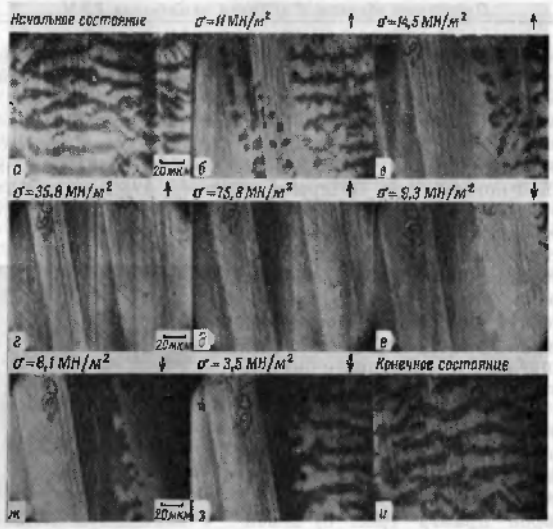


Рис. 5. Деформация in situ сверхпластичного эвтектического сплава свинца и олова.
а — деформация растяжения 0%. Видеоконтраст за счет различия атомного номера (светлые участки богаты свинцом, а темные — оловом), а также включения внутри фазы, богатой свинцом; *б* — деформация растяжения 12%. Топография поверхности проявляется за счет скольжения зерен по границам; *в* — дальнейшее развитие топографии поверхности при деформации растяжения 90%. Имеет образование пор между скользящими относительно друг друга зернами. На рис. *б* и *в* видно ослабление контраста из-за различия в атомном номере за счет развития топографического контраста.



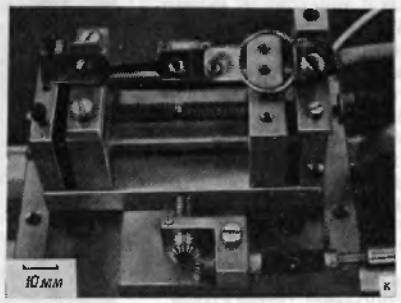


Рис. 6.

а — *к* — серия микрофотографий, на которых показана реакция магнитной доменной структуры на растяжение в сплаве Fe — 3,22% Si с ориентацией (100) [001], т. е. поверхность соответствует плоскости (110), а [001] — направлению прокатки. Величины нагрузки получались с помощью динамометрического датчика мостикового типа. Стрелки показывают увеличение или уменьшение приложенного усилия. Поперечные домены преобразуются в домены удлиненной формы, их границы параллельны оси растяжения. После снятия нагрузки поперечные домены появляются опять, но измененной формы за счет эффекта гистерезиса. Все микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 30 кВ, угол наклона образца 55°, ток образца $2 \cdot 10^{-7}$ А; *к* — столик для растяжения с установленными образцом и динамометрическим датчиком.

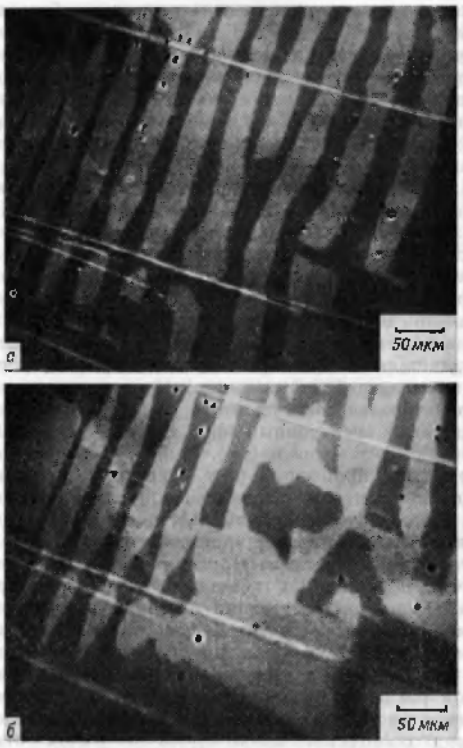


Рис. 7. Эксперимент по перемагничиванию in situ.

а — при отсутствии поля; *б* — после приложения и снятия поля 100 Э. Поле прикладывалось перпендикулярно поверхности образца. Цветной монтаж, составленный из рис. *а* и *б*, показан на рис. *в* (см. цветную вставку): зеленоватый оттенок соответствует отсутствию поля; красноватый — после приложения и снятия поля 100 Э.

показана начальная доменная конфигурация, характеризуемая остаточными напряжениями в материале. По мере приложения усилия в направлении, которое указано, происходит реорганизация доменов в полосовые домены, направленные почти параллельно прикладываемому усилию. Величина напряжений получалась по измерениям нагрузки с помощью динамометриче-

Created by Universal Document Converter

ского датчика, соединенного последовательно с образцом. После образования полосовых доменов дальнейший рост напряжений вызывает уширение полосовых доменов. При уменьшении растяжения полосовые домены продолжают существовать при более низких напряжениях, указывая на существование эффекта гистерезиса. Когда все приложенное усилие полностью снято (рис. 6, *и*), в образце видны домены первоначальной формы. Тщательное изучение рис. 6, *а* и *и* показывает, что первоначальная доменная структура восстанавливается неполностью после снятия усилия, что опять является результатом эффекта гистерезиса напряжений.

Третий эксперимент с несколькими стадиями показан на рис. 7. В этом эксперименте in situ к образцу из сплава Fe — 3,22% Si прикладывается магнитное поле. Как уже отмечалось выше, конструкция объективной линзы с небольшим отверстием в нижнем полюсном наконечнике с рабочим расстоянием 10 мм снижает магнитное поле вблизи образца до малых значений. Эксперименты in situ по действию магнитного поля были выполнены с электромагнитом, замыкающей частью железного магнитопровода которого являлся образец. За счет этого прикладываемое к образцу поле не влияло на электронный зонд. На рис. 7 показан участок образца до (рис. 7, *а*) и после (рис. 7, *б*) приложения магнитного поля. Как видно, произошел рост некоторых доменов за счет соседних доменов с противоположным направлением намагниченности. Так может изучаться взаимодействие движущихся доменов с включениями и остаточными напряжениями.

Результаты последовательных экспериментов могут быть представлены очень эффективно комбинацией нескольких черно-белых изображений с помощью методики цветной фотографии. Детали этой методики объясняются в гл. XI. Некоторые примеры цветного представления серии изображений приведены на рис. 7, *в* [1]) и рис. 8—11 гл. XI. В таких наложенных изображениях легко наблюдаются различия между двумя состояниями образца.

В действительности эксперименты, где образец последовательно занимает ряд состояний, имеют дело с рядом статических состояний образца и образец не подвергается каким-либо изменениям в процессе фотографирования. В тех случаях, когда желательно изучать явления, подвергающиеся значительным изменениям в течение времени минимальной экспозиции при фотографировании (10 с — хороший критерий минимальной выдержки при фотосъемке), должна применяться методика быстрого сканирования. Регистрация при этом производится непосредственной записью сигнала на магнитную видеоленту. Практически все серийные растровые электронные микроскопы сейчас снабжены

[1]) Рис. 7, *в* этой главы и рис. 8—11 гл. XI являются цветными иллюстрациями и располагаются на цветной вклейке.

немерцающими (телевизионного типа) системами развертки, и выпускаемые промышленностью видеомагнитофоны могут непосредственно подключаться к выходу видеосигнала телевизионной системы растрового электронного микроскопа. Помимо записи быстропроисходящих динамических процессов, подобная система быстрой телевизионной развертки оказывает большую помощь при фокусировке и поиске интересных участков образца. Вследствие того что при телевизионной развертке уменьшается время формирования элемента изображения, для получения приемлемых изображений с низким уровнем шума необходимо значительно увеличивать ток пучка. Увеличение тока зонда приводит к увеличению размера зонда и ухудшению разрешения прибора (гл. II). Поэтому динамические эксперименты при телевизионных скоростях развертки ограничены относительно низкими увеличениями, обычно менее 10 000×. Несмотря на эти трудности, при работе с механизмами сильного контраста могут получаться высококачественные изображения с телевизионной разверткой. Даже режим магнитного контраста типа II (контраст 0,3%) с успехом использовался в динамических экспериментах при телевизионных развертках [29].

Явления, происходящие за время, меньшее времени кадра телевизионной развертки, т. е. 0,04 с, в большинстве случаев изучать нельзя. Последующее увеличение скорости развертки возможно лишь до определенного предела, поскольку при дальнейшем уменьшении времени формирования элемента изображения получаются неприемлемые изображения с большим уровнем шума. Исключением в этой ситуации является случай, в котором исследуемое явление циклически изменяется с высокой частотой. При применении метода стробоскопии растровый электронный микроскоп был успешно использован для изучения процессов, происходящих с частотой 9 ГГц [30].

Основной принцип стробоскопии состоит в том, что сигнал стробируется в фазе с исследуемым процессом. Повторяя стробирование в каждом элементе изображения, формируют изображение с достаточно высоким отношением сигнала к шуму. Принцип такой работы показан на рис. 8. Если интересуемое нас явление имеет место между π и $3\pi/2$ периодического процесса, то сигнал, формирующий изображение, должен либо создаваться, либо стробироваться в промежутке между π и $3\pi/2$ цикла. Например, при времени формирования элемента изображения 1 мкс (10^6 элементов изображения, время кадра 1 с) и частоте исследуемого процесса 10^6 Гц в каждом элементе изображения сигнал должен стробироваться 1000 раз в одной и той же фазе. Есть два разных подхода к реализации стробоскопического режима. В стробоскопическом растровом электронном микроскопе со стробированием видеосигнала образец непрерывно освещается сканирующим зон-

Created by Universal Document Converter

дом и сигнал от одного из детекторов стробируется синхронно с интересующим нас процессом. В стробоскопическом растровом электронном микроскопе со стробированием пучка сигнал от детектора поступает непрерывно, в то время как электронный зонд включается и выключается синхронно с исследуемым процессом. В общем стробоскопический режим растрового электронного микроскопа со стробируемым видеосигналом ограничен исследованием более низкочастотных процессов, чем стробоскопический режим

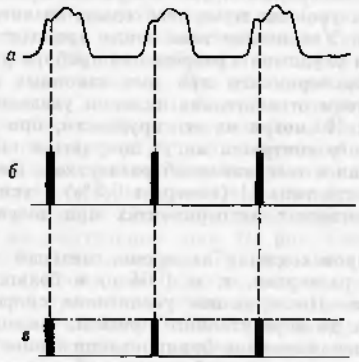


Рис. 8. Принцип стробоскопического эксперимента; видеоканал открывается во время действия строб-импульса.
а — периодическое напряжение на образце; б — строб-импульсы отпирания видеотракта; в — видеоимпульсы в тракте.

со стробированием пучка из-за искажений, связанных с видеосигналом и усилителями, в то время как стробирование пучка может успешно применяться при частотах в несколько гигагерц. По обеим этим методикам опубликованы обзоры [30, 31]. Стробоскопические исследования были выполнены на твердотельных схемах, устройствах, работающих на эффекте Ганна, и тонкопленочных резисторах [31]. На рис. 9 показана серия стробоскопических микрофотографий МОП-транзистора. В этом случае искаженный синусоидальный сигнал с частотой 7 МГц и амплитудой 1,5 В был приложен к затвору 1 (электроды на пластине снизу вверх: исток 1, затвор 1, сток 1, исток 2, затвор 2 и т. д. для четырех устройств на пластине) и серия микрофотографий была получена при разных фазах в цикле. На рис. 9, *а* показан момент, когда затвор 1 имеет наибольший отрицательный потенциал и, следовательно, выглядит наиболее ярким. На рис. 9, *б* в момент $\omega t = 0{,}5\pi$ затвор 1 находится приблизительно под потенциалом земли, и поэтому

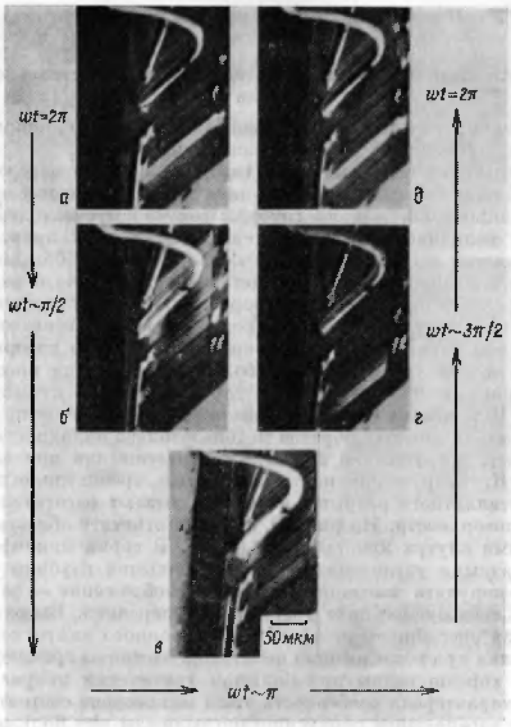


Рис. 9. Стробоскопия МОП-транзистора.
Фаза указана. Стробирование искаженной синусоидальной волной с частотой 7 МГц и амплитудой 5,5 В.

контраст отсутствует. На рис. 9, *в* в момент $\omega t = \pi$ затвор 1 находится под наибольшим положительным потенциалом и выглядит более темным по сравнению с общим фоном. На рис. 9, *г* изображена ситуация, аналогичная рис. 9, *б*, а на рис. 9, *д* — аналогичная рис. 9, *а*. Таким образом, единственным изменением было изменение фазы приложенного синусоидального сигнала по отношению к фазе периодического напряжения на образце [32].

Created by Universal Document Converter

IV. Примеры применения растрового электронного микроскопа

А. Исследование поверхностей излома поликристаллической стали

Особые преимущества растрового электронного микроскопа: большая глубина фокуса и высокое разрешение.

Исследование неровных поверхностей, особенно поверхностей излома, стало возможным за счет двух характерных особенностей такого микроскопа: большой глубины фокуса и превосходного разрешения мелкомасштабных деталей. Из этих двух приведенных характеристик часто наибольшую пользу приносит большая глубина фокуса. Мелкомасштабные детали часто сильно изменяются от места к месту на образце, и их корреляция с макроскопическими свойствами затруднительна. В результате при исследованиях в растровом электронном микроскопе большинство изображений получается при увеличениях не более 5000×, когда предельное разрешение не достигается, но глубина фокуса существенна. На рис. 10 показана серия микрофотографий типичной поверхности излома. В качестве образца использовалась поликристаллическая сталь, разрушенная в результате растяжения при температуре 78 К. Разрушение почти полностью происходило за счет межкристаллитного разрыва, на что указывают фасетчатые огранённые поверхности. На рис. 10, *а* можно отметить области с разрушениями внутри кристаллитов (скол). В серии микрофотографий с разными увеличениями за счет большой глубины фокуса удается получить высококачественное изображение — по существу все исследуемое поле хорошо сфокусировано. Высокая разрешающая способность растрового электронного микроскопа особенно ценна при исследовании небольших частиц на границе зерен, которые хорошо видны при большом увеличении на рис. 10, *г*. Другая характерная особенность этого микроскопа состоит в том, что если изображение сфокусировано однажды при большом увеличении (например, рис. 10, *г*), то изображения при меньших увеличениях (рис. 10, *а—в*) можно получить простым поворотом ручки переключателя увеличения и при этом не требуется подфокусировки. Неровность поверхности образца может приводить к нежелательной потере информации с затененных или очень ярких участков, где сигнал ограничен. Как детально рассматривалось в гл. IV, обработка сигнала в реальном масштабе времени обычно может уменьшить или полностью исключить подобную потерю информации. Исследование с помощью растрового электронного микроскопа образцов с крупными топографическими деталями обеспечивает правильный выбор каждой функциональной особенности прибора и является хорошим примером его гибкости.

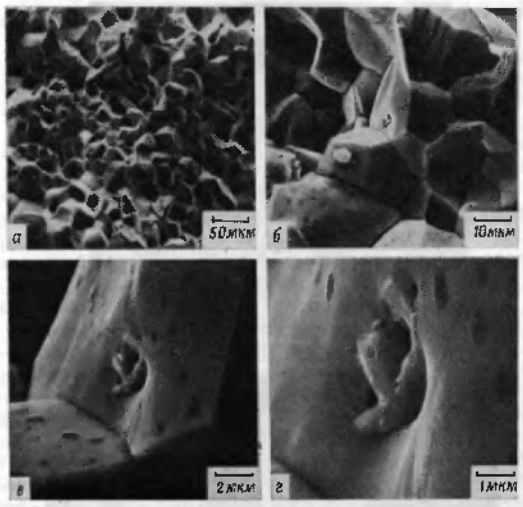


Рис. 10. Серия микрофотографий поверхности излома с различным увеличением.

Образец: поликристаллическая сталь, разрушенная посредством упругого нагружения при температуре 78 К. *а* — большая часть образца разрушена за счет механизма межкристаллитного разрыва (малое увеличение); *б* — хорошо развитые фасетки, являющиеся результатом межкристаллитного разрушения; *в* — деталь на межкристаллитной поверхности, показывающая частицу карбида, частично уменьшившуюся во время водородного отжига; *г* — частица карбида (увеличена). Видны куполообразные структуры на границе, которые могут быть преципитатами.

Б. Исследование излома композиционного материала, включающего стержни из боросиликатного карбида, расположенные в матрице плазменно-распыленного алюминия

Особое преимущество растрового электронного микроскопа: большая глубина фокуса.

Для улучшения механических свойств алюминия, но с сохранением низкого общего веса в квадратную матрицу плазменно-распыленного алюминия помещают стержни из боросиликатного карбида. Основным желаемым результатом было значительное увеличение отношения прочности к весу для материала плотностью ~3 г/см³. Одной из причин применения плазменного распыления было стремление обеспечить прочное сцепление между алю-

Created by Universal Document Converter

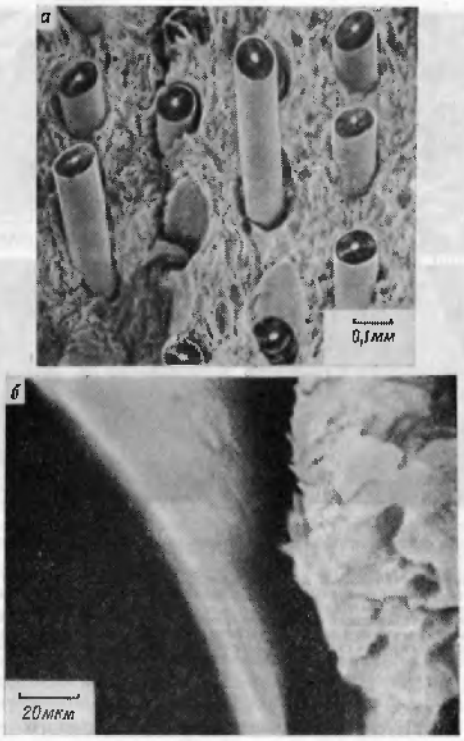


Рис. 11. Поверхность излома композиционного материала, состоящего из стержней боросиликатного карбида, расположенных в матрице плазменно-распыленного алюминия.

а — отчетливо видна слабая связь усиливающих стержней с плазменно-распыленной матрицей; б — при охлаждении матрица отходит от стержня, освобождая пространство. Светлый центральный сердечник на рис. а — вольфрам, на котором рос стержень основы.

минием и стержнями из боросиликатного карбида без введения любого другого материала, способствующего смачиванию этих стержней алюминием. Кроме того, поскольку не было необходимости расплавлять алюминий, легко сохранять точное расположение стержней боросиликатного карбида в виде перпендикулярных рядов, пока вокруг них формируется матрица. Следует также

отметить, что плотности боросиликатного карбида и алюминия почти одинаковы.

Предварительные механические испытания этого композиционного материала не были полностью обнадеживающими. На рис. 11 показан один из разрушенных испытываемых образцов. Отчетливо видна слабая связь между стержнями боросиликатного карбида диаметром 0,1 мм и матрицей Al. Стержни, так же как и окружающий их алюминий, очень гладкие. Данные на рис. 11 указывают, что при плазменном распылении Al не смачивает стержни из боросиликатного карбида, и результате чего при охлаждении Al, по-видимому, дает усадку и легко отстает от поверхности стержня. Таким образом, в итоге композиционный материал состоял из стержней, помещенных в цилиндрические отверстия, диаметр которых немного больше, чем у стержней. Отсутствие сильной связи снижает механическую прочность материала. Из рис. 11 также видно, что сама матрица пористая.

С помощью оптической микроскопии оценка не выдержавшего испытания композиционного материала была практически невозможна. Дело в том, что некоторые из сломанных стержней приблизительно на 0,5 мм выше поверхности матрицы. Сами стержни также искривлены. Поэтому малая глубина фокуса оптического микроскопа являлась серьезной помехой проведения этого исследования. РЭМ же в короткое время помог найти несколько причин снижения прочности композиционного материала.

В. Исследование лунного материала (стеклянных сферолитов), доставленного космическим кораблем «Аполлон-11»

Особые преимущества растрового электронного микроскопа: неразрушающее испытание, возможность рентгеновского микроанализа, большая глубина фокуса.

На рис. 12 показан стеклянный шарик диаметром 0,31 мм, на поверхности которого видны металлические частицы, образовавшиеся, по-видимому, в результате того же удара, который сформировал и шарик. Другие соударения, вероятно, вызвали образование кратеров на поверхности. На поверхности шарика также видны трещины. Они, возможно, образовались во время процесса затвердевания, когда поверхность сжималась внутрь по мере затвердевания центральных частей.

Эта частица была разрезана, а металлические участки (размером 10 × 20 мкм) с наружной стороны частицы исследовались с помощью рентгеновского микроанализа. Металл содержал 3,5 — 4% Ni, 95 ± 2% Fe, 0,3% Co и 0,15% P. Самой интересной особенностью этого металлического участка, так же как и большинства других проанализированных, было то, что он окружен

Created by Universal Document Converter

FeS (троилитом). Вероятно, металл и троилит первоначально были частью каменного метеорита, который ударился о Луну. После удара расплавленный металл и троилит, по-видимому, выплеснулись на поверхность стеклянного шарика. Вначале затвердел Fe — Ni и выдавил жидкий FeS на внешнюю поверхность металлического участка. Состав стекла этой частицы не определялся, так что его происхождение неизвестно [33].

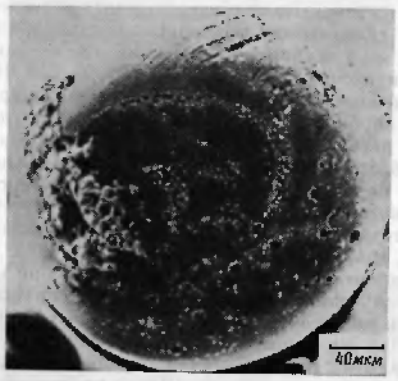


Рис. 12. Лунный стеклянный сферолит, доставленный экипажем космического корабля «Аполлон-11».

Частицы слева — железо-никелевый сплав метеоритного происхождения. Другие частицы содержат кремний, кальций и титан.

Г. Исследование механизма коррозии в трубе парового котла

Особые преимущества растрового электронного микроскопа: способность исследовать корродированные участки, возможность рентгеновского микроанализа.

Продукты коррозии, образующиеся на трубах конденсора парового котла из стали марки SAE-1020, значительно ухудшают его эффективность. Исследования, проведенные с помощью растрового электронного микроскопа, выявили большие группы наростов, отложенных на внутренней поверхности трубы. Изображения в рентгеновских лучах при сканировании по растру, полученные с помощью детектора рентгеновского излучения с дисперсией

по энергиям (гл. XI), подсоединенного к растровому электронному микроскопу, показали, что эти наросты богаты медью (рис. 13). Эта находка была несколько неожиданной, но позволила выявить причину. Дело в том, что в стальных трубах использовалась циркуляция специального препарата, замедляющего появление ржавчины, а стальные трубы в свою очередь соединялись с медными трубками. Сочетание Fe — Cu создавало гальванический элемент, и ионы меди откладывались на внутренней части стальной трубы. Замедлитель ржавчины являлся переносчиком ионов Cu в стальную трубу. Изолирующий переход между стальными и медными трубами положил конец этой проблеме.

Д. Быстрое выявление различных фаз в минеральных образцах

Особые преимущества растрового электронного микроскопа: способность выявлять фазы в тонких минеральных шлифах за счет разницы в поглощенном токе (контраст за счет различия в атомном номере).

В задачу входило определение количества и состава фаз в образце базальта. Для определения количества существующих фаз в образце и расположения их в порядке возрастания атомного номера можно использовать сигнал поглощенного тока. Коэффициент отражения первичных электронов η прямо пропорционален атомному номеру Z, и ток отраженных электронов является допол-

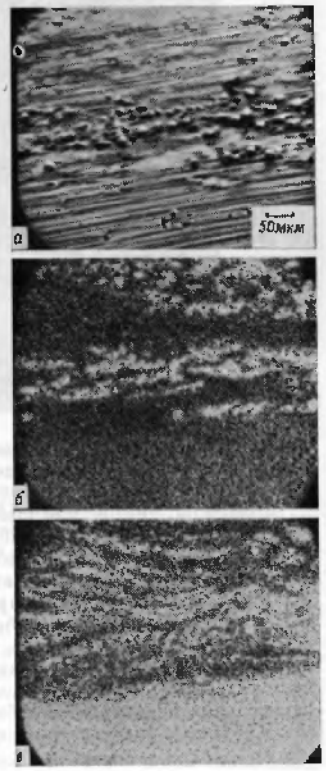


Рис. 13. Продукт коррозии в трубе конденсора парового котла из стали марки SAE-1020.

а — фотография во вторичных электронах; б — картина распределения меди, полученная с помощью системы анализа рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям; в — картина распределения железа, полученная с помощью системы анализа рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям.

Created by Universal Document Converter

нительным к току поглощенных электронов $i_{п.э}$ (гл. III). Следовательно, на изображении в режиме поглощенного тока области, имеющие самый низкий атомный номер, будут самыми яркими, а области с самым высоким атомным номером — самыми темными. На рис. 14 показано изображение базальта, полученное в режиме

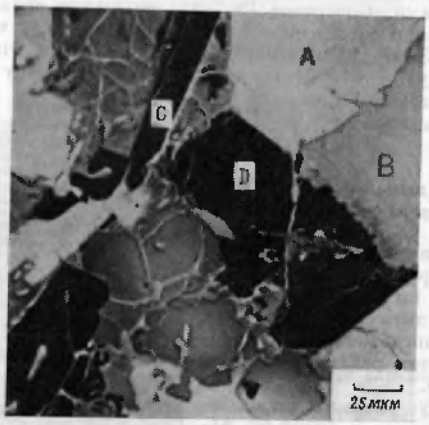


Рис. 14. Изображение образца базальта с острова Диско в режиме поглощенного тока.

За счет контраста из-за разницы в атомном номере различимы четыре фазы. В порядке возрастания атомного номера они имеют белый, светло-серый, серый и почти черный тона.

поглощенного тока [34]. На нем отчетливо видны четыре серых тона, указывающие на присутствие в образце четырех фаз существенно различного состава.

Минералог, знающий основной состав базальта, смог идентифицировать самый светлый серый тон (область A) как рудные минералы, бледно-серую область (область B) как пироксен и область C как плагиоклаз, а также сделать вывод, что самая темная область (область D) представляет продукт изменения минерала [35]. Более детальное изучение образцов с помощью приставки для рентгеновского микроанализа, установленной в РЭМ, позволило бы получить полную характеристику этого базальта. Тем не менее количество фаз, их микроструктурные характеристики и их предварительная идентификация были проведены опытным минералогом с помощью растрового электронного микроскопа за несколько минут.

Е. Характеристика продуктов износа и деградации поверхности при износе во время испытаний подшипников и зубчатых колес

Особые преимущества растрового электронного микроскопа: высокое разрешение, хорошая глубина фокуса и возможность проведения рентгеновского микроанализа.

Изучение обломков частиц, извлеченных из смазочной жидкости в контактных системах при износе, проводится для определе-

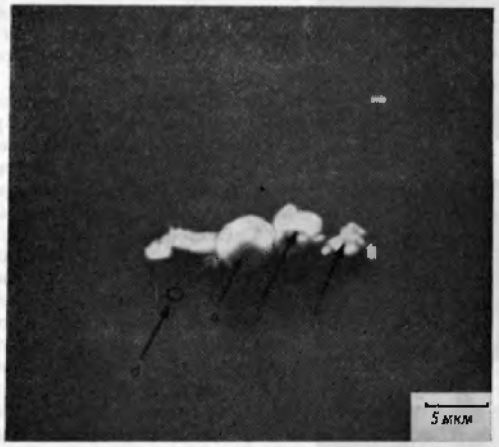


Рис. 15. Цепочка частиц, полученных при стендовом испытании на износ шарикового подшипника.

Сфероидальная частица имеет диаметр ~4,5 мкм; видно различие в контрасте между частицами. Для отмеченных частиц были получены рентгеновские спектры с помощью системы анализа рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям. Сфероидальная частица состоит из железа, частица с содержит кислые остатки. (С разрешения A. W. Ruff, Jr.)

ния особенностей износа в процессе эксплуатации. Один из способов получения образцов, пригодных для непосредственного исследования в растровом электронном микроскопе, заключается в выделении из смазки частиц, обладающих магнитным моментом, тем самым сокращая анализ за счет устранения немагнитных частиц. В итоге образец состоит из групп (цепочек) изношенных частиц, причем самые большие частицы (с большим магнитным моментом) откладываются первыми на стеклянной подложке.

Created by Universal Document Converter

Изучение таких образцов в растровом электронном микроскопе может дать сведения о размере частиц, их форме, степени окисления, загрязнения и деформации.

На рис. 15 показана цепочка частиц, полученных при стендовом испытании на износ шарикового подшипника. Видна сферическая частица диаметром ~4,5 мкм, а также частицы с произвольной морфологией. Для идентификации частиц использовались спектры рентгеновского излучения, полученные с помощью подсоединенной к растровому электронному микроскопу системы анализа рентгеновского излучения с дисперсией по энергии (результаты приведены на рис. 16).

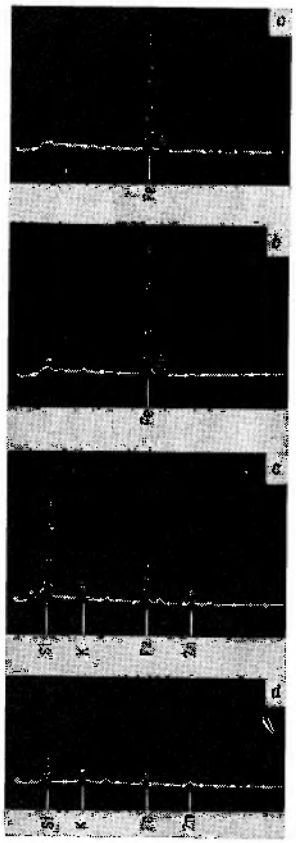


Рис. 16. Спектры рентгеновского излучения, полученные в системе с дисперсией по энергиям от частиц (*a* — *c*) и от подложки (*d*), показанных на рис. 15.

Необходимо отметить, что на рис. 15 частица *c* дает изображение с существенно более низким контрастом (изображение получено во вторичных электронах). Сферическая частица, а также частица *b* оказались очень богатыми железом, в то время как в составе частицы *c* железа содержится меньше, а преобладают значительные количества кремния, калия и цинка. Последние три элемента были обнаружены в осадке масла. Таким образом, частица *c* может быть окислом железа, на которую адсорбировалось смазочное масло. Отмеченные выше различия в контрасте, которые показаны на рис. 15, могут зависеть от соотношения содержания железа и окиси железа в этих частицах [36].

При попытке проведения однозначного рентгеновского микроанализа близко расположенных маленьких частиц исследователи сталкиваются с рядом трудностей. Например, при проведении рентгеновского микроанализа из точки может возбуждаться излучение от небольших частиц загрязнений, лежащих сверху частиц больших размеров. Пучок также может проникать сквозь интересуемую частицу и возбуждать излучение от подложки. Так, для железных сфер диаметром 0,5 мкм интенсивность рентгеновского излучения составляет около 75% интенсивности излучения массивного материала, для сфер диаметром 1,5 мкм эта величина достигает 95% [36]. В работе [37] обсуждаются детали анализа частиц. Несмотря на трудности, можно за короткое время получать много полезной информации о частицах износа.

Ж. Исследование зубов человека

Особые преимущества растрового электронного микроскопа: большая глубина фокуса, формирование контраста, способность получать изображение при малых увеличениях.

В ряде случаев часто желательно наблюдать весь интересуемый объект в целом, прежде чем переходить к увеличению малых и поэтому, возможно, малопредставительных участков объекта. РЭМ без значительных изменений можно использовать для получения изображения объектов при очень малых увеличениях. В литературе описан столик для малых увеличений [38], который имеет вакуумный фланец с серийным вакуумплотным шаровым соединением. Через это соединение пропущена ось манипулятора, позволяющего вращать образец вокруг оси на 360°, а также перемещать его во всех плоскостях по дуге до 75°. Это приспособление заменяет стандартный столик образца. При всем этом остаются неизменными возможности формирования сигнала в растровом электронном микроскопе, т. е. режим телевизионной развертки, сбор вторичных электронов и т. д. Способ получения малых увеличений заключается в увеличении рабочего расстояния от объективной линзы и в уменьшении ускоряющего напряжения первичного пучка. В экспериментах с этим столиком использовалось рабочее расстояние 13 см, и в этом режиме работы РЭМ имел меньшую дисторсию изображения. За счет уменьшения ускоряющего напряжения до 1,5 кВ получалось увеличение 1,5×.

На рис. 17 показано несколько нижних коренных зубов, извлеченных у взрослого человека. Для удаления загрязнений эти зубы протравливались растворами фосфорной кислоты. Затем перед исследованием в растровом электронном микроскопе на них напылялись угольная и палладиевая пленки. Большое количество зубного камня (кальцитизированная пища) отчетливо видно на двух зубах. Видны характерные особенности зубной анатомии, такие, как глубокие щели и трещины,— зубы подобного типа удерживают больше пищи и поэтому имеют склонность к образованию

Created by Universal Document Converter



Рис. 17. Микрофотография коренных зубов взрослого человека с малым увеличением.
Трещины типичны для зубов, склонных к кариесу. Серое вещество на одном зубе — кальцинированные изношенные участки.

каверн. Стоматологи стремятся найти способ пропитывать зубы с помощью пластмасс непосредственно в организме, чтобы сократить тенденцию к образованию таких каверн у пациентов с подобными зубами. Коренные зубы, показанные на рис. 17, будут использоваться для пробного изучения возможности такой пропитки.

3. Применение контраста за счет каналирования электронов для решения проблем материаловедения

Особые преимущества растрового электронного микроскопа: определение ориентации и совершенства кристалла.

1. Определение ориентации. Картина каналирования электронов с выбранного участка может использоваться для определения ориентации отдельных элементов микроструктуры. Пример применения этой методики для анализа отожженного двойного кристалла Pb — 1,5% Sn показан на рис. 18. Контраст за счет каналирования электронов выявляет отожженный двойниковый кристалл на микрофотографии (рис. 18, *а*). Картина каналирования электронов с выбранного участка, полученная с каждой стороны двойникового кристалла, показывает одну и ту же ориента-

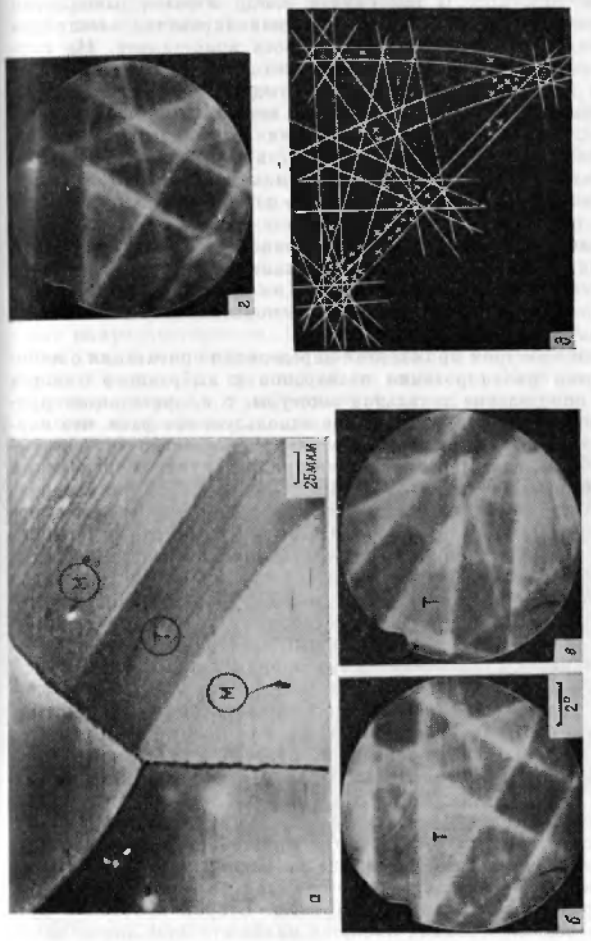


Рис. 18. Использование картины каналирования электронов с выбранного участка для изучения ориентации.
а — *г* — частный анализ отожженного двойникового кристалла Pb — 1,5% Sn. Картины каналирования получены с отмеченных участков. Картины *б* и *г* идентичны, тогда как картина *в* является зеркальным отражением *б*. Буквой Г на картинах каналирования отмечены подобные треугольники. *д* — картина локальной текстуры отожженного кристалла Fe — 3,25% Si. Кристаллографические нормали группы 50 зерен, нанесены на чертеж единичного кристаллографического треугольника. Нормали имеют тенденцию группироваться вблизи [001], [111] и [110].

Created by Universal Document Converter

цию (рис. 18, *б*, *г*). В том случае, когда образец расположен перпендикулярно пучку, эти картины каналирования электронов дают ориентацию плоскости поверхности кристаллита. На картине каналирования электронов, полученной с отожженного двойникового кристалла (рис. 18, *в*), наблюдается зеркальное отражение относительно плоскости этого сечения. Полное решение проблемы, связанной с особенностями строения отожженного двойникового кристалла, требует анализа двух поверхностей, так как необходимо определить след границы двойникования, лежащей вне плоскости разреза через зерно на рис. 18, *а*. Детали проведения такого кристаллографического анализа можно найти в описании рентгеновского дифракционного анализа [39]. Такой анализ при наличии правильно вырезанного и отполированного образца может быть быстро выполнен по картине каналирования электронов с выбранного участка с использованием гониометрического столика для наклона.

Вторым примером применения определения ориентации с помощью картин каналирования электронов с выбранного участка является определение локальной текстуры, т. е. ориентации группы соседних зерен. Это применение использует тот факт, что картина каналирования электронов может быть быстро зарегистрирована (обычно одна картина в 1 мин при 30-секундной экспозиции кадра) и быстро проанализирована с помощью карты каналирования (гл. V). Для кубических систем с помощью карты каналирования ориентация часто может быть определена непосредственно по экрану для наблюдения. Таким образом можно быстро получить данные по ориентации каждого зерна в группе из 25 или более зерен. Простое определение текстуры может быть выполнено нанесением только нормалей каждого зерна на основную единицу стереограммы, например на единичный треугольник для кубических материалов [39]. Такая эпюра нормалей для группы соседних зерен в Fe — 3,22% Si приведена на рис. 18, *д*. Из него следует, что зерна ориентированы не беспорядочно, а их нормали ассоциируются с полосами (110), и это указывает, что направление [110] должно лежать в плоскости образца. Эту методику можно использовать при изучении локальной текстуры в конкретных системах.

2. Изучение совершенства кристалла. Как отмечалось в гл. V, абсолютное измерение совершенства кристалла с помощью картин каналирования электронов еще не нашло широкого практического использования вследствие сложной природы влияния дефектов кристалла на качество картины. Второй проблемой при подобного рода измерениях является количественное определение качества картины, являющегося фактором, который сложно определить [40]. Несмотря на эти трудности, осложняющие абсолютные измерения, относительные измерения с помощью картин каналирования используются на практике и очень полезны. Следующие два примера указывают типы проблем, которые изучались до сих пор.

С помощью картин каналирования может успешно изучаться излом поверхностей при условии, что поверхность не сильно искривлена, так как в этом случае картина каналирования электронов деградирует и не может быть обнаружена. Удачное исследование с помощью картин каналирования электронов было выполнено на изломах поликристаллической стали [41]. Сталь с малым содержанием примесей разрывалась растяжением в жидком азоте (77 К). Разрыв происходил под действием номинально упругого нагружения. Разрывное напряжение было на 20% меньше экстраполированного напряжения предела пластичности, определенного при высокотемпературных испытаниях, и зависимость напряжения от деформации не давала никаких доказательств существования макропластичности. Поверхность излома (рис. 19, *а*) показывает, что в основном излом происходил за счет межзеренного излома и редко — за счет излома по спайности. Картины каналирования электронов с выбранного участка получались с участков излома по спайности и с участков с межзеренным изломом. В общем картины каналирования электронов от поверхностей спай-

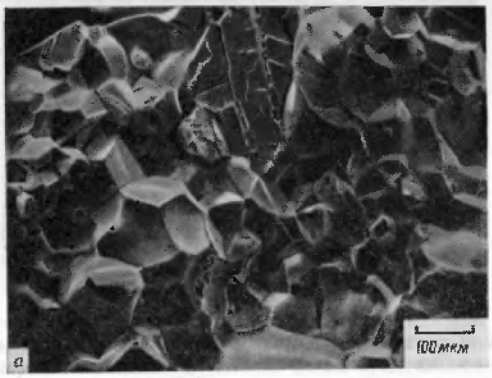
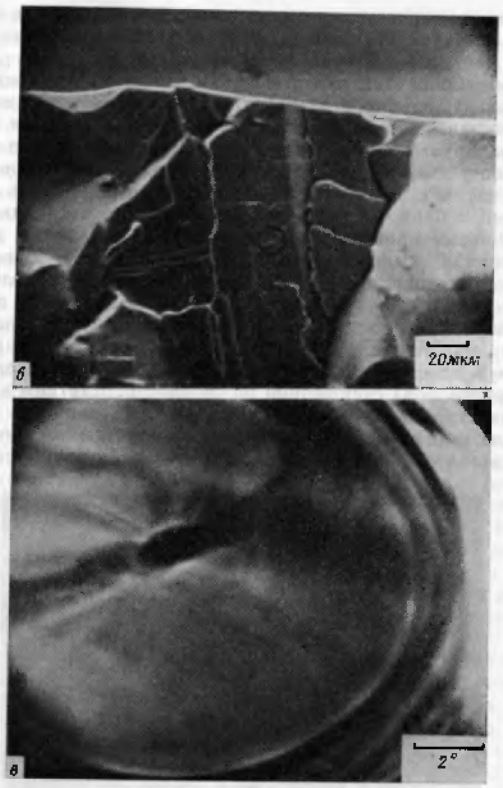


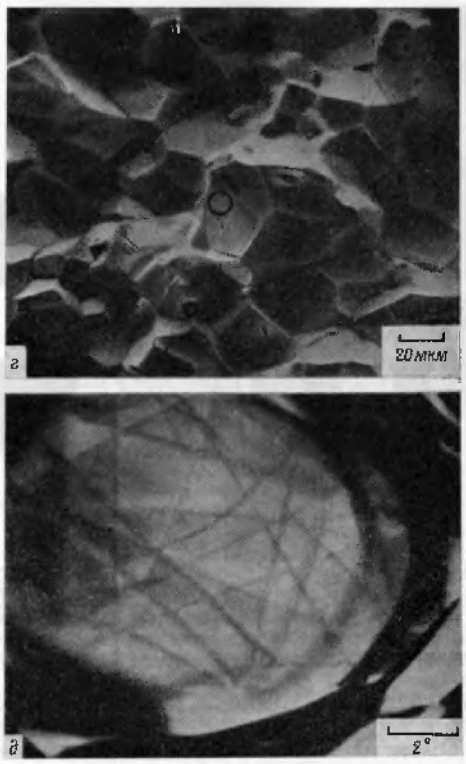
Рис. 19. Применение картин каналирования электронов для изучения деформации.

Образец: поликристаллическая высокочистая сталь, разломанная при упругом нагружении при температуре 77 К. *а* — вид поверхности при малом увеличении, показывающий процессы межзеренного излома и излома по спайности; *б*, *в* — участок спайности и деградированная картина каналирования, полученная с отмеченного участка. Тонкие линии на картине каналирования утрачены, и контраст более низкий; *г*, *д* — участок межзеренного излома и его картина каналирования. По качеству картина каналирования соответствует картине, полученной для отожженной стали.

Created by Universal Document Converter



ности были сильно деградированы (рис. 19, *б*, *в*) и в некоторых случаях вообще не наблюдались. Картины каналирования электронов от межзеренных поверхностей были высококачественными (рис. 19, *г*, *д*) и неотличимы от картин, полученных от электрополированных поверхностей хорошо отожженной стали. В некоторых случаях (например, рис. 19, *б*) на межзеренных поверхностях были найдены участки локальной деформации, явно связанные с выделением фазы на границе зерен. Картины каналирования электронов таких участков межзеренных поверхностей были



в значительной степени деградированы. Эти результаты указывают, что поверхности излома за счет действия механизмов излома по спайности и межзеренного излома сильно различаются по совершенству. Межзеренные поверхности существенно не нарушаются в процессе разрушения, по крайней мере в пределах чувствительности к деградации картин каналирования электронов, где минимальный предел обнаружения составляет ~1% пластической деформации [40]. Процесс формирования излома по спайности, несомненно, приводит к намного большей деградации поверхности.

Created by Universal Document Converter

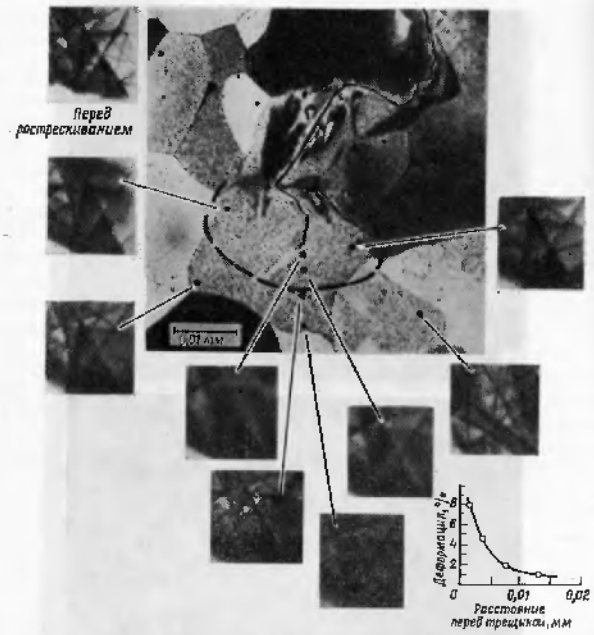


Рис. 20. Применение картин каналирования электронов для изучения деформации.

Остановившаяся трещина в сплаве Fe — 3% Si. Трещина видна на микрофотографии с исходящими из нее изгибными контурами. Картины каналирования электронов получались для отмеченных участков. Деформация как функция положения перед трещиной может быть оценена за счет сравнения качества картины с картинами калибровочной серии. (С разрешения Dr. D. Davidson, Southwest Research Inst.)

С помощью картин каналирования электронов была исследована пластическая зона, окружающая корни остановившихся трещин [40, 42]. Пример, взятый из работы [40], приводится на рис. 20. Микрофотография с контрастом за счет каналирования электронов показывает расположение трещины в интересующем нас зерне. Картины каналирования электронов с выбранного участка получались в местах, отмеченных на рис. 20. Качество картин интерпретировалось визуальным сравнением с серией калибровочных картин каналирования, полученных для набора значений деформаций, созданных простым растяжением [40]. Эта процедура сравнения использовалась для построения графика зависимости деформации от расстояния от трещины. Так с помощью этого способа могут быть получены полезные инженерные данные.

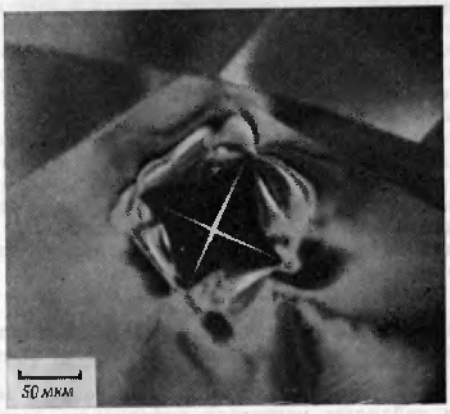


Рис. 21. Испытание прочности вдавливанием алмазного индентора в электрополированный, поликристаллический, чистый никель.

Контраст за счет каналирования электронов зарегистрирован в поглощенном токе и показывает изгибные контуры, отмечающие протяженность и расположение деформаций, появившихся за счет процесса индентирования.

В дополнение к методике картин каналирования электронов информация о совершенстве кристалла может быть получена из микрофотографий за счет контраста каналирования. Изгибные контуры определяют наличие упругих и пластических деформаций изгиба [43]. Так как при малых увеличениях можно исследовать большие поля зрения и большие участки могут исследоваться с помощью перемещения образца, то можно быстро проводить приблизительную оценку доли деформированного материала в микроструктуре. Пример составления карты полей деформаций с помощью прямого наблюдения изображения приведен на рис. 21. Отожженный поликристаллический никель подвергался электрополировке до получения зеркальной поверхности, затем на поверхности образца нажимом алмазного индентора создавалось углубление, как при проверке на твердость. На изображении в контрасте за счет каналирования электронов наблюдаются изгибные контуры, проходящие на значительном расстоянии от точки индентирования (рис. 21). В образце с остановившейся трещиной [40] изгибные контуры наблюдались вдоль трещины (рис. 20). Такое применение контраста каналирования дает уникальный

Created by Universal Document Converter

метод прямого наблюдения полей деформаций в массивных образцах. Однако следует отметить, что как картины каналирования электронов, так и изгибные контуры на микрофотографии чувствительны только к деформациям изгиба. Простые растягивающие деформации не оказывают достаточного влияния на контраст каналирования, так как кривые качания (интенсивность электронов в зависимости от угла относительно кристалла) фактически оказываются нечувствительными к небольшим изменениям параметров кристаллической решетки. Деформации изгиба, однако, приводят к увеличению расходимости пучка (гл. V) и, таким образом, к деградации качества картины каналирования. На микрофотографии изгиб кристаллической решетки непосредственно приводит к образованию контраста на контурах.

И. Исследование с помощью магнитного контраста типа I информации, записанной магнитным способом

Особое преимущество растрового электронного микроскопа: способность наблюдать магнитную информацию, записанную на пленках или дисках памяти без нарушения записи.

Поля рассеяния, связанные с магнитной записанной информацией, могут изменять траектории вторичных электронов, приводя



Рис. 22. Меандровый сигнал с большим периодом, записанный на обычную магнитофонную ленту.

Контраст обусловлен магнитным контрастом типа I, визуализируется за счет сигнала вторичных электронов. Образец ненапылен, ускоряющее напряжение 2 кВ.

таким образом к возникновению магнитного контраста типа I (гл. V). Окончательная цель такой процедуры — получить и прочесть записанную магнитную информацию без ее нарушения. Исследования минимально различимого магнитного объекта, который можно было бы изучать при помощи магнитного контраста

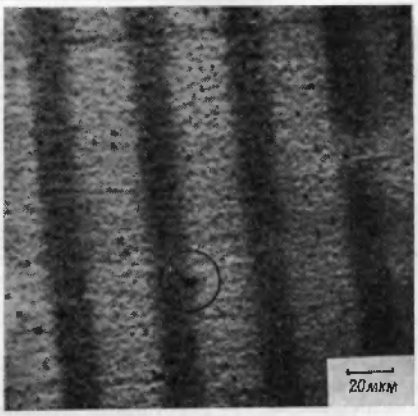


Рис. 23. Магнитный контраст типа I на том же образце, что и на рис. 22, сфотографированный при тех же условиях.

Топографический контраст сильно конкурирует с магнитным контрастом, см. частицу, расположенную ниже центра.

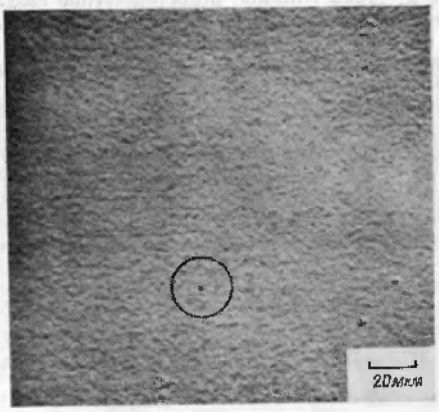


Рис. 24. Тот же участок, что и на рис. 2, но сфотографированный при использовании сигнала отраженных электронов.

Сравните, как выглядят частица, расположенная ниже центра; частица, вероятно, является магнитным окислом.

Created by Universal Document Converter

типа I, показали, что можно различать немного более 300 изменений потока на 1 мм ленты [44]. В настоящее время такие успешно могут исследоваться диски памяти.

На рис. 22 показан записанный на промышленной магнитофонной ленте низкочастотный меандр. Никакой подготовки образца не проводилось, лента просто помещалась на столик образца в РЭМ и закреплялась на нем серебряной пастой. Режим работы: ускоряющее напряжение 2 кВ, ток образца $4 \cdot 10^{-11}$ А, в качестве детектора использовалась немодифицированная детекторная система Эверхарта — Торнли, образец располагался перпендикулярно к электронному пучку. Для получения изображения требовалась очень незначительная обработка сигнала: $\gamma = 1{,}0$ и незначительное дифференциальное усиление.

На рис. 23 показан образец той же ленты при большем увеличении. На этом уровне контраст за счет топографии сильно конкурирует с магнитным контрастом. Тем не менее магнитные детали отчетливые и могут изучаться. На рис. 24 изображен тот же участок, что и на рис. 23, но сфотографированный в сигнале отраженных электронов. Магнитный контраст исчезает, так как вся магнитная информация получается из траекторий вторичных электронов, которые изменяются под действием поля рассеяния над образцом. Особенно отметим изображение очень маленькой центральной частицы. Эта частица может быть кусочком магнитного окисла и, таким образом, непосредственно создает избыточный контраст на фотографии во вторичных электронах. Так как магнитные поля не играют никакой роли, на рис. 24 указанная частица проявляется в своей действительной геометрической форме на поверхности ленты.

При изучении реальных систем, несущих информацию, желательно по возможности улучшить магнитный контраст. Для увеличения магнитного контраста за счет полного собранного сигнала было предложено использовать два детектора Эверхарта — Торнли и схему вычитания [45]. Чтобы достичь достаточной чувствительности и успешно исследовать устройства дисковой памяти, к такой системе был приспособлен [48] цилиндрический детектор вторичных электронов [46, 47]. Перед помещением этих устройств в РЭМ, необходимо только удалять все поверхностные пленки [48].

К. Применение магнитного контраста типа II

Особое преимущество растрового электронного микроскопа: способность наблюдать магнитные домены в материалах.

Магнитный контраст типа II обеспечивает новую методику исследования магнитных доменов в материалах [49]. Изображения доменов в массивных образцах железа и его сплавов могут быть

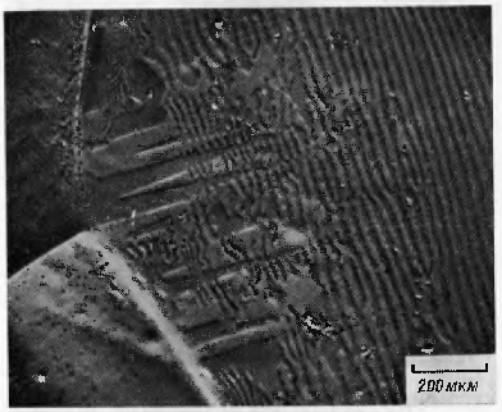


Рис. 25. Магнитный контраст типа II от сплава Fe — 3,22% Si.
Энергия электронов пучка: 30 кэВ, $i_p = 2 \cdot 10^{-7}$ А; наклон образца 35°; сигнал: поглощенный ток с дифференциальным усилением. Правильная доменная картина внутри зерна нарушается вблизи соединения трех зерен, вероятно, за счет остаточных напряжений.

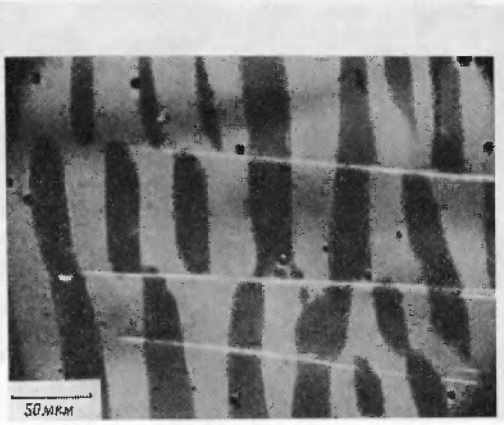


Рис. 26. Магнитный контраст типа II.
Условия аналогичны рис. 25, но использован сигнал отраженных электронов. Наблюдается сдвиг доменов, обусловленный полями напряжений наклепа на поверхности.

Created by Universal Document Converter

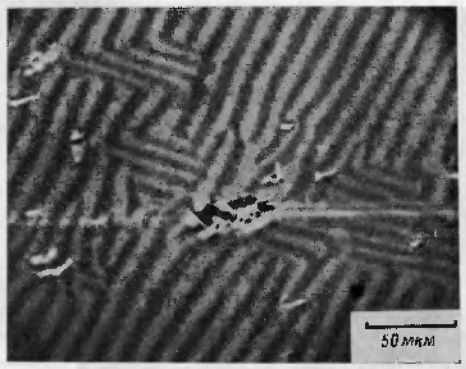


Рис. 27. Магнитный контраст типа II.

Условия аналогичны рис. 25. Вблизи включения наблюдается нарушение правильной структуры полосовых доменов. Формируются островковые домены под прямым углом к основной структуре.

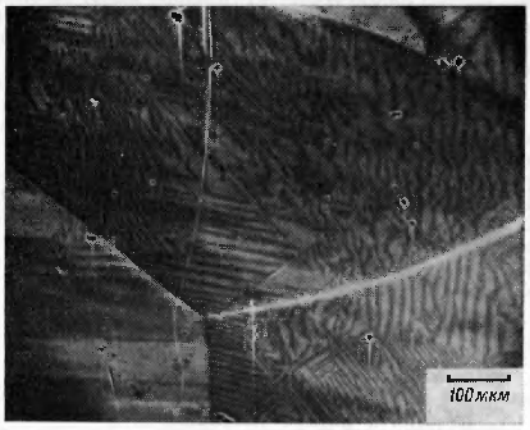


Рис. 28. Магнитный контраст типа II.

Условия аналогичны рис. 25. В одном зерне наблюдается сильно меняющаяся доменная картина, что обусловлено преимущественно остаточными напряжениями.

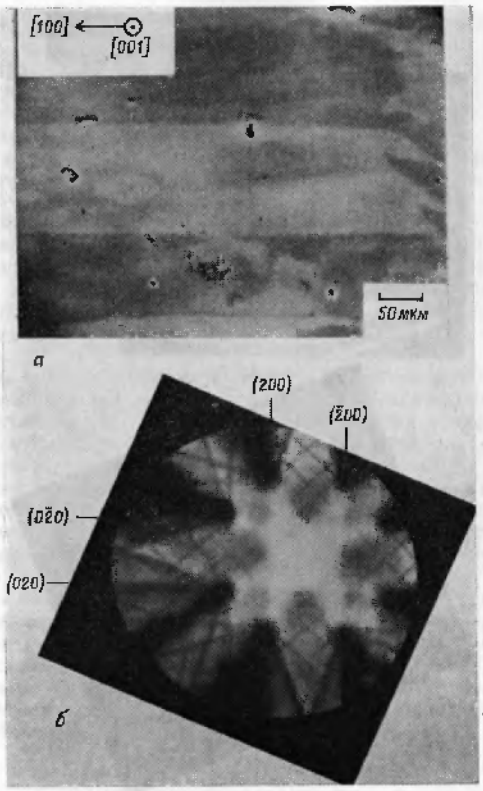


Рис. 29. Использование картин каналирования электронов с выбранного участка для идентификации доменных границ.

Ориентация участка определяет границы полосового домена как 180°-ные границы. Плоскость поверхности (100).

получены с разрешением 400 нм (4000 Å); модификация прибора позволяет значительно улучшить эту величину до 100 нм (1000 Å) или ниже. Дифференциальное усиление (подавление уровня чёрного) может повысить контраст конечного изображения до легко наблюдаемого уровня. На рис. 25—28 приведены примеры типов

Created by Universal Document Converter

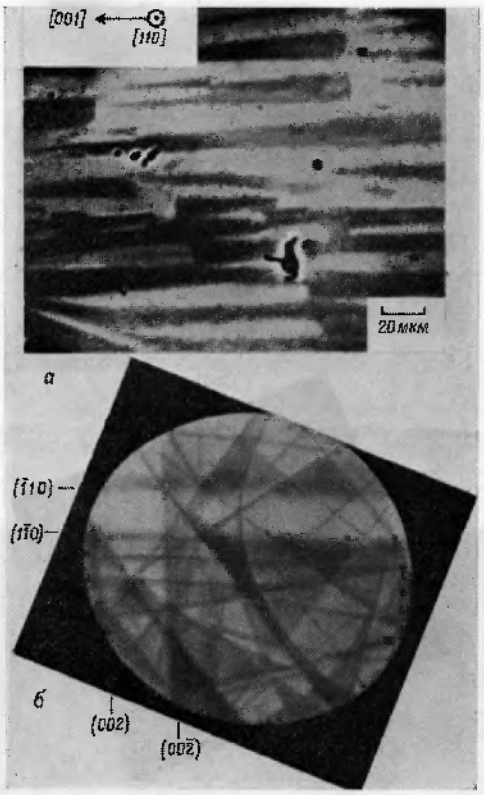


Рис. 30. Использование картин каналирования с выбранного участка для идентификации доменной структуры.
Плоскость поверхности ориентирована под углом 5° к (110), что приводит к образованию «сопряженных доменов».

доменных конфигураций, которые наблюдались в промышленном сердечнике из трансформаторной стали Fe — 3,22%Si. На рис. 25 показана доменная конфигурация вблизи границы соединения трех зерен. Полосовые домены правильной формы внутри основного зерна нарушаются вблизи соединения трех зерен. Наиболее вероятно, что подобная ситуация является результатом остаточных напряжений, обусловленных различным кристаллическим сжатием трех соседних зерен во время отжига. Остаточные напряжения вблизи царапины на поверхности (рис. 26) и частицы-включения (рис. 27) также образуют неоднородности в очертаниях регулярной полосовой доменной структуры. Домены в двух из трех зерен, видных на рис. 28, существенно изменяются в зависимости от положения, что опять является результатом изменения дальнодействующих полей напряжений [50]. Такие остаточные напряжения в сердечниках из трансформаторной стали могут приводить к потерям трансформируемой энергии за счет влияния доменов [28]. РЭМ обеспечивает прекрасный способ изучения мелкомасштабных деталей доменной конфигурации, в то же время сохраняя способность исследовать большие участки массивных образцов.

Путем анализа контраста как функции поворота образца вокруг его нормали можно определить локальное направление намагниченности (гл. V). Этот факт в сочетании с информацией об ориентации, получаемой из картин каналирования электронов с выбранного участка, дает информацию, необходимую для определения типа доменных границ на локальном участке. На рис. 29 и 30 представлены примеры таких определений. В каждом случае поворотом образца достигается максимальный контраст, так что вектор намагниченности лежит вдоль оси наклона или по крайней мере его наибольшая составляющая направлена по этой оси. Затем образец устанавливается нормально пучку и с участка снимается картина каналирования электронов, что дает ориентацию плоскости поверхности и кристаллографические направления в этой плоскости. Таким образом было найдено, что домены на рис. 29, *а* имеют 180°-ные доменные границы на поверхности (100), а «сопряженные домены» на рис. 30, *а* характеризуются ориентацией вблизи полюса [110] (рис. 30, *б*).

Л. Изучение надежности пластин для интегральных схем — контроль качества

Особое преимущество растрового электронного микроскопа: способность наблюдать эффекты вольтового контраста и обеспечивать получение микрофотографий структуры микросхем с высоким разрешением.

Площадь, занимаемая отдельной интегральной схемой, часто меньше 1 мм². Следовательно, более чем 50 таких схем могут быть размещены на поверхности 6 см². РЭМ дает практический путь

Created by Universal Document Converter

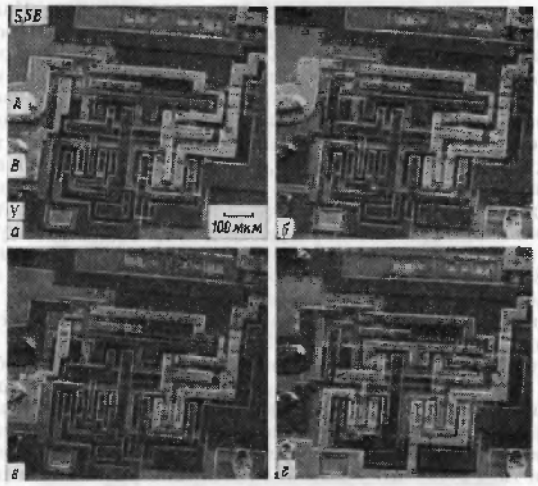


Рис. 31. Работа интегральной схемы, наблюдаемой в вольтовом контрасте.
В качестве микросхемы использовалась интегральная схема положительной логики НЕ-И с двойным входом (SN74H00). Темные участки находятся под положительным потенциалом относительно светлых участков. Таблица истинности, описывающая работу этого устройства, дана в табл. I. «Нуль» на входе означает, что вход находится под потенциалом земли, а «единица» указывает, что вход находится под потенциалом +5,5 В. Ясно проявляются предсказываемые изменения потенциала. (С разрешения K. J. Kerry, K. O. Leedy, Inst. of Applied Technology, NBS).

статистической проверки такого множества объектов с целью их качественного контроля. С помощью вольтового контраста можно визуализировать работу интегральной схемы по мере включения различных частей схемы. На рис. 31 показана интегральная схема НЕ — И положительной логики с двойным входом (SN74H00). Темные участки находятся под положительным потенциалом относительно светлых участков. Таблица истинности, описывающая работу этого устройства, дана в табл. I. «Нуль» на входе означает, что вход находится под потенциалом земли, а «единица» указывает на то, что вход находится под потенциалом +5,5В. Ясно выявляются предсказываемые изменения потенциала. Таким образом, конкретная логическая ячейка НЕ-И работала правильно во время испытания. Отметим, что площадь, занятая схемой, составляет всего около 0,75 мм².

Таблица I

Таблица истинности для логической ячейки НЕ-И

Состояние	Вход		Выход
	A	Б	Y
a	0	0	1
b	0	1	1
c	1	0	1
d	1	1	0

М. Наблюдение сегнетоэлектрических доменов

Особое преимущество растрового электронного микроскопа: способность наблюдать эффекты вольтового контраста, возможность проводить динамические эксперименты.

Механизм вольтового контраста может использоваться для непосредственного наблюдения сегнетоэлектрической доменной



Рис. 32. Микрофотография в растровом электронном микроскопе, показывающая сегнетоэлектрические домены в ниобате лития.
Образец не напылялся и исследовался при ускоряющем напряжении 30 кВ. Контраст становился видимым за счет формирования носителей зарядов (обусловленных падающими электронами) в различных участках.

структуры, связанной с изменением поверхностных зарядов, наведенных электрической поляризацией. Применение этого метода к исследованию триглицинсульфата показано в работе [51].

На рис. 32 показаны сегнетоэлектрические домены в ниобате лития. Образец не напылялся, ускоряющее напряжение состав-

Created by Universal Document Converter

ляло 30 кВ. Контраст становился видимым за счет накопления носителей заряда вследствие падения электронов на различные участки. Динамические эксперименты, в которых менялись ускоряющее напряжение и ток зонда, позволили непосредственно наблюдать рост доменов, переключение их границ и миграцию доменов. Такая информация полезна для характеризации состояний поляризации в образце.

Н. Запись с помощью электронного зонда

Особое преимущество растрового электронного микроскопа: способность создавать компоненты микросхем за счет экспонирования электронным зондом, ширина компонентов может быть меньше 1 мкм.

Есть два основных пути использования растрового электронного микроскопа для изготовления электронных схем: засветка электронным зондом фоторезиста и прямое осаждение металла. Первое направление используется в производстве, в то время как прямое осаждение металла еще находится на экспериментальной стадии. Обе методики используют РЭМ для создания тонкого, управляемого записывающего устройства, формирующего требуемый рисунок микросхемы.

Процесс прямого осаждения металла основан на способности электронного зонда вызывать диссоциацию молекул металлического соединения. Практически металлическое соединение обычно представляет собой тонкую пленку, нанесенную на подложку. Когда электронный зонд попадает на тонкую пленку, молекулы в соединении за счет соударения с электронами могут переходить в диссоциированное состояние. Молекулы диссоциируют на металлический компонент, который остается на подложке, и на летучий компонент, который откачивается. После достаточного процесса диссоциации остающаяся пленка может стать электрическим проводником, имеющим конечное сопротивление. Величина сопротивления такой пленки зависит от времени экспонирования электронным зондом. Размер и форма картины созданного резистора будут определяться картиной, по которой сканирует зонд. Далее, если незасвеченный материал удалить растворителем, то на подложке остается рисунок с заданными размерами и электрическими свойствами.

Если электронный зонд является единственным источником энергии в течение этого процесса, то требуется большая выдержка, обычно 0,1—1 Кл/см^2, по сравнению с существующими электронными резистами (10^{-5} Кл/см^2) и фотографическими эмульсиями высокого разрешения (10^{-9} Кл/см^2). Повышенная экспозиция, необходимая для прямого осаждения металла, происходит из-за наличия большого количества связей, которые необходимо разорвать с помощью электронного пучка для появления проводимости.

Качество пленки осажденного металла может снижаться, если имеет место реакция с остаточными газами в камере образцов. В частности, когда необходима большая экспозиция (1 Кл/см^2), для получения высококачественной пленки нужно избегать полимеризации остаточных углеводородов. В связи с этим парциальные давления остаточных газов должны быть как можно ниже.

Если прямое осаждение металла найдет широкое применение при производстве микросхем, то этот процесс должен быть быстрым, воспроизводимым, пригодным для автоматического контроля и должен позволять получать высокое разрешение. До сих пор резисторы шириной меньше чем 1 мкм получались с помощью метода прямого осаждения металла в высоком вакууме (10^{-8} мм рт. ст.) [52].

Для достижения воспроизводимости процесса прямого осаждения металла необходимо описать функциональную зависимость между сопротивлением и временем экспозиции. Эта зависимость исследовалась с помощью контроля величин сопротивления во время прямого осаждения металла. Также изучалась зависимость между составом и сопротивлением во время осаждения серебра из AgCl путем одновременного контроля интенсивности рентгеновского излучения и величины сопротивления. Была получена четкая

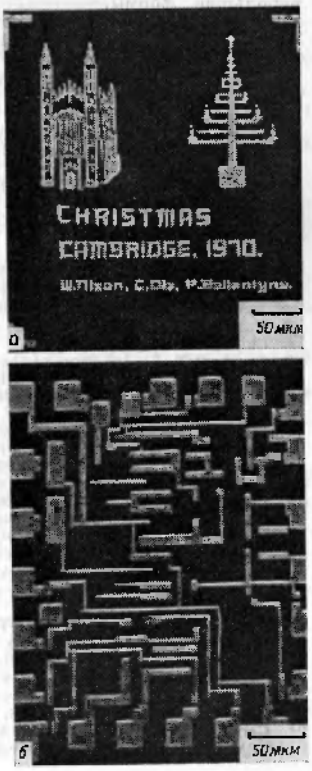


Рис. 33.

а — рисунок серебра на кремниевой подложке, осажденного из AgCl с помощью электронного зонда, управляемого автоматически перфолентой. Толщина проводящего серебряного слоя ~ 1 мкм, резкость краев ~ 0,3 мкм; *б* — рисунок серебряных резисторов на кремниевой подложке приготовлен тем же образом, что и *а*. Ширина самой тонкой серебряной линии ~ 3 мкм.

Created by Universal Document Converter

корреляция вида зависимостей сопротивления от экспозиции и содержанием хлора от экспозиции [52, 53].

На рис. 33 приведены два примера осаждения серебра из пленки AgCl. Рисунок схемы был сформирован с помощью электронного зонда, управляемого перфолентой. Толщина слоя электропроводного серебра ~1 мкм. Тонкие детали на изображении часовни Королевского колледжа ясно видны на рис. 33, *а*; вся новогодняя открытка (серебро по кремнию) от верхней части до нижней имела размер 325 мкм [54, 55]. Самые тонкие линии имеют ширину ~2 мкм. Этот пример указывает, что с помощью методики записи электронным зондом могут изготавливаться чрезвычайно небольшие формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Johari O. (ed.), Proc. of the Annual SEM Symposium, 1968—1974, IITRI, Chicago, Ill., 1968—1974.
2. Scanning Electron Microscopy: Systems and Applications 1973, Conference Series No. 18, Institute of Physics, London, 1973.
3. Kehl G. L., The Principles of Metallographic Laboratory Practice, McGraw-Hill, New York, 1949.
4. Pawley J. B. in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 153.
5. Pfefferkorn G. E., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 751.
6. Echlin P., Hyde P. J. W., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 137.
7. Pfefferkorn G. E., Gruter H., Pfautsch M., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 147.
8. Echlin P., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 1019.
9. Everhart T. E., in: Proc. of the 3rd Annual Stereoscan Colloquium, Morton Grove, Ill., Kent Cambridge Scientific, 1970, p. 1.
10. Oatley C. W., The Scanning Electron Microscope, Univ. Press, Cambridge, 1972, p. 165.
11. Welter L. M., Coates V. J., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 59.
12. Yew N. C., Pease D. E., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 191.
13. Lane W. C., in: Proc. of the 3rd Annual Stereoscan Colloquium, Morton Grove, Ill., Kent Cambridge Scientific., 1970, p. 83.
14. Wells O. C., *Brit. J. Appl., Phys*, 11, 199 (1960).
15. Lane G. S., *J. Phis. E*, 2, 565 (1969).
16. Boyde A., *J. Microscopy*, 98, 452 (1973).
17. Boyde A., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 93.
18. Dinnis A. R., in: SEM/1971, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 41.
19. Dinnis A. R., in: Electron Microscopy 1972, Proc. of the 5th European Congress of Electron Microscopy, Institute of Physics, London, 1972, p. 178
20. Dinnis A. R., in: Scanning Electron Microscopy: Systems and Applications 1973, Conference Series No. 18, Institute of Physics, London, 1973, p. 76.
21. Griffiths B. W., Venables J. A., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 9.

22. Fulrath R. M., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 17.
23. Dingley D. J., *Micron*, 1, 206 (1969).
24. Newbury D. E., Yakowitz H., in: Proc. of the 19th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, New York, Vol. II, American Institute of Physics, New York, 1974, p. 1372.
25. Driver M. C., in: SEM/1969, Proc. of the 2nd SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1969, p. 405.
26. Morgan B. S., Lebiedzik J., White E. W., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 205.
27. Newbury D. E., An Investigation into Mechanisms of Superplasticity, Ph. D. Thesis, Univ. of Oxford, 1972.
28. Craik D. J., Tebble R. S., in: Ferromagnetism and Ferromagnetic Domains, Wiley, New York, 1965, p. 1.
29. Newbury D. E., Yakowitz H. (не опубликовано).
30. Copinath A., Hill M. S., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 197.
31. Gopinath A., Hill M. S., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 235.
32. Plows G. S., Nixon W. C., *J. Sci. Inst.* (*J. Phys. E*), Ser. 2, 1, 595 (1968).
33. Goldstein J. I., Henderson E. P., Yakowitz H., in: Proc. of the Apollo 11 Lunar Science Conference, 1970, Vol. 1, p. 499.
34. Yakowitz H., Fiori C. E., Newbury D. E., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 173.
35. Melson W. G., Switzer G., *Am. Mineralogist*, 51, 644 (1968).
36. Ruff A. W., Jr., National Bureau of Standards Report, NBSIR 74-474, 1974, p. 15.
37. Bayard M., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley, New York, 1973, p. 323.
38. Ballard D., Proc. Electron Microscope Soc. Am., 1974, p. 446.
39. Barrett C. S., Structure of Metals, McGraw-Hill, New York, 1952.
40. Davidson D. L., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 927.
41. Newbury D. E., Christ B. W., Joy D. C., *Met. Trans.*, 5, 1505 (1974).
42. Stickler R., Hughes C. W., Booker G. R., in: SEM/1971, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 473.
43. Joy D. C., Newbury D. E., Hazzledine P. M., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 97.
44. Ferrier R. P., Kyser D. F., in: Proc. EPASA, Vol. 8, 1973, Paper 49.
45. Joy D. C., Ph. D. Thesis, Univ. of Oxford, 1969, Ch. 4.
46. Banbury J. R., Nixon W. C., *J. Phys. E.*, 2, 1055 (1969).
47. Ballantyne J. P., Yakowitz H., Munro E., Nixon W. C., in: Proc. of the 25th Anniversity Meeting of E.M.A.G. 1971, Conference Series No. 10, Institute of Physics, London, 1971, p. 194.
48. Ferrier R. P., Univ. of Glasgow, 1973 (частное сообщение).
49. Fathers D. J., Jakubovics J. P., Joy D. C., Newbury D. E., Yakowitz H., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 20, 535 (1973).
50. Yakowitz H., Strain Contours in Iron-3 wt % Silicon Transformer Sheet, Ph. D. Thesis, Univ. of Maryland, 1970.
51. Michel C., Sicignano A., in: Proc. EPASA, Vol. 8, 1973, Paper 48.
52. Ballantyne J. P., Ph. D. Thesis, Cambridge Univ., 1972.
53. Ballantyne J. P., Yakowitz H., Nixon W. C., in: Proc. of the Sixth Intern. Conference, *X*-Ray Optics and Microanalysis, Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1972, p. 219.
54. Ballantyne J. P., Dix C., Nixon W. C., in: 29th Annual Proc. of the Electron Microscope Society of America, Boston, Mass. 1971.
55. Ballantyne J. P., Nixon W. C., *J. Vac. Sci. Technol.*, 10, 1094 (1973).

Created by Universal Document Converter

VII

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Е. Лифшин, М. Чиккарелли, Р. Болон

I. Введение

В растровой электронной микроскопии и рентгеноспектральном микроанализе химический анализ осуществляется путем измерения энергии и интенсивности рентгеновского излучения, генерируемого при бомбардировке исследуемого объекта сфокусированным пучком электронов. Вопросы генерирования рентгеновского излучения были рассмотрены в гл. III, посвященной взаимодействию пучка электронов с веществом образца, где описаны механизмы образования как характеристического, так и непрерывного рентгеновского излучения. В данной главе обсуждаются методы обнаружения и измерения рентгеновского излучения и преобразования соответствующих сигналов в форму, пригодную для проведения качественного и количественного анализа.

II. Кристаллические спектрометры

A. Основы конструкции

Первое применение полупроводниковых детекторов в микроанализаторах относится к 1968 г. До этого времени рентгеноспектральные измерения проводились исключительно с помощью кристалл-дифракционного спектрометра, или, как его еще называют, спектрометра с дисперсией по длинам волн. Основные элементы схемы регистрации рентгеновского излучения спектрометром с дисперсией по длинам волн приведены на рис. 1. Небольшая часть рентгеновского излучения, генерируемого образцом, выходит из электронно-оптической камеры и падает на поверхность кристалла-анализатора, дифрагирует в соответствии с законом Брегга

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \qquad (1)$$

где n — целое число (1, 2, 3, . . .), λ — длина волны рентгеновского излучения, d — межплоскостное расстояние в кристалле, θ — угол падения рентгеновского излучения на поверхность кристалла, и регистрируется пропорциональным счетчиком.

Сигнал с детектора усиливается, преобразуется в одноканальном анализаторе в импульс со стандартными характеристиками и затем или подается на счетчик, который производит счет импульсов, или регистрируется с выхода интенсиметра на самописец. Поэтому обычно качественный анализ заключается в непрерывной записи на диаграммной ленте интенсивности рентгеновского излучения как функции от угла поворота кристалла-анализатора

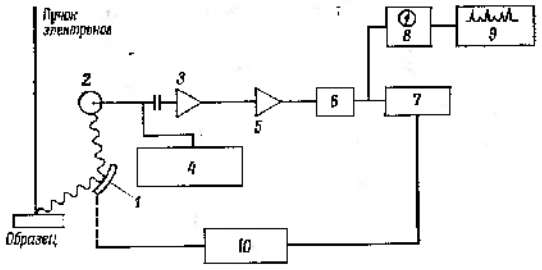


Рис. 1. Основные компоненты системы с кристалл-дифракционным спектрометром.

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* — ЭВМ.

с последующим переводом положения пиков в длины волн в соответствии с законом Брагга и применением закона Мозли [гл. III, выражение (9)] для связи длин волн пиков рентгеновского излучения с наличием определенных элементов в объекте. На практике шкала кристалл-дифракционного спектрометра проградуирована либо непосредственно в длинах волн, либо в величинах, пропорциональных длинам волн, и идентификация элементов производится с помощью стандартных таблиц.

Соотношение Брэгга можно легко вывести при помощи схемы рис. 2. Пусть когерентный пучок рентгеновских лучей зеркально отражается от параллельных плоскостей кристалла, отстоящих друг от друга на расстояние d. На рис. 2 показан ход двух рентгеновских лучей, на пути выхода из образца нижний луч пройдет дополнительное расстояние $ABC = 2d \sin \theta$. При условии, что это расстояние равно целому числу длин волн $n\lambda$, отраженные лучи будут совпадать по фазе, и пропорциональный счетчик зарегистрирует максимум интенсивности.

В микроанализаторах с сфокусированным пучком электронов сигнал рентгеновского излучения довольно слабый, и можно предположить, что он исходит из точечного источника. Поэтому рент-

Created by Universal Document Converter

геновские спектрометры с полной фокусировкой, работающие с изогнутым кристаллом, находят более широкое применение по сравнению с спектрометрами, имеющими плоские кристаллы. Последний тип спектрометров применяют обычно в эмиссионном анализе при возбуждении с помощью рентгеновской трубки. В спектрометре с полной фокусировкой по методу Иогансона (рис. 3) точечный источник рентгеновского излучения, образец, кристалл-анализатор и детектор одновременно перемещаются по кругу радиусом R, называемому кругом фокусировки. Более того, кристалл

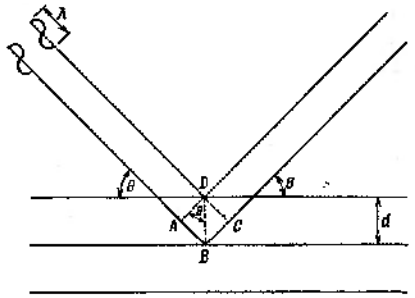


Рис. 2. Схема дифракции рентгеновского излучения согласно закону Вульфа — Брэгга.

изгибают так, чтобы кристаллические плоскости имели радиус кривизны $2R$, а поверхность кристалла шлифуют до кривизны радиуса R. При такой геометрии все исходящие из точечного источника лучи будут падать на поверхность кристалла под одинаковым углом θ и фокусироваться в плоскости детектора в одной и той же точке. Этим обеспечивается максимальная эффективность сбора рентгеновского излучения в спектрометре без понижения хорошей разрешающей способности по длинам волн. Очевидно, что в случае плоского кристалла угол падения рентгеновского излучения изменяется по длине кристалла, что приводит к уширению максимумов и их возможному наложению друг на друга, в результате чего значение пика интенсивности и величина отношения пика к фону понижаются. Применение щелей Соллера дает возможность получить более параллельный пучок рентгеновских лучей, падающих на поверхность кристалла. Однако и в этом случае по сравнению с изогнутым кристаллом абсолютное значение интенсивности ниже.

Рис. 3 также иллюстрирует дополнительное геометрическое требование постоянства угла выхода рентгеновского излучения

ф. Это требование вызвано малыми размерами окна между камерой электронно-оптической системы и рентгеновским спектрометром. Требование полной фокусировки обеспечивается за счет движения кристалла-анализатора по прямой линии в направлении от образца (с одновременным поворотом кристалла) и перемещения детектора по весьма сложному пути, в результате чего круг фокусировки поворачивается вокруг точечного источника. Особенность

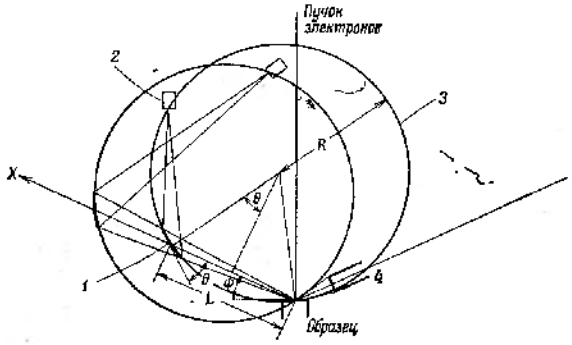


Рис. 3. Геометрия кристалл-дифракционного спектрометра с полной фокусировкой.
1 — кристалл-анализатор; 2 — пропорциональный счетчик; 3 — круг фокусировки; 4 — полупроводниковый детектор рентгеновского излучения.

такой геометрии состоит в том, что расстояние между кристаллом и источником L прямо пропорционально длине волны. Это можно показать с помощью рис. 3. Записываем $L/2 = R \sin\theta$, или $L/2R = \sin\theta$. При совместном использовании этого выражения и уравнения (1) (закон Брэгга) получаем

$$n\lambda = 2d \sin\theta = 2dL/2R$$

или для отражений первого порядка

$$\lambda = (d/R)\, L.$$

Отражения более высоких порядков имеют место при значениях L, кратных его значению для отражений первого порядка. Обычно у большинства спектрометров показания считываются непосредственно в значениях L. В действительности в большинстве спектрометров с полной фокусировкой используются преимущественно кристаллы, лишь изогнутые по радиусу кривизны $2R$, но при этом поверхность самого кристалла не шлифуют до полного совпадения с кругом фокусировки, так как шлифовка кристалла приво-

Created by Universal Document Converter

дит обычно к понижению разрешающей способности вследствие увеличения количества дефектов и зон с мозаичной структурой. Этот компромиссный вариант, известный как оптика Иоганна, приводит к некоторой расфокусировке изображения в плоскости детектора, но не вызывает значительного ухудшения разрешающей способности. В другом типе спектрометра по методу Иоганна обеспечиваются постоянная величина расстояния между кристаллом и источником и такой изгиб кристалла, при котором изменение λ с R происходит по уравнению (2). Несмотря на то что спектрометр этого типа несколько проще по механическому устройству, чем линейный спектрометр, лишь небольшое число кристаллов, например слюда и LiF, допускает повторный изгиб без значительного повреждения. По этой причине спектрометры с изгибаемым кристаллом обычно не применяются в микроанализе. Метод Иоганна реализован в другом варианте — в «спектрометре с полуфокусировкой», в котором расстояние между источником и кристаллом также остается постоянным. Но в этой конструкции спектрометра на карусельном устройстве смонтировано несколько изогнутых кристаллов с различными фиксированными радиусами кривизны, поэтому можно производить анализ с помощью любого из этих кристаллов, устанавливая его в рабочее положение, вместо применения только одного изгибаемого кристалла. Однако условие фокусировки строго выполняется только для одной длины волны для каждого кристалла, поэтому на длинах волн, отличных от оптимальной, происходит некоторая расфокусировка с ухудшением разрешающей способности и уменьшением величины максимума интенсивности. Преимущество изложенного конструктивного решения заключается в том, что положение источника рентгеновского излучения на круге фокусировки приобретает менее критическое значение. Изображения в рентгеновских лучах, получаемые при сканировании поверхности образца пучком электронов, оказываются в этом случае менее чувствительными к эффекту расфокусировки, так как уже расфокусировано изображение в целом.

В спектрометрах с полной фокусировкой, в которых пучок электронов находится в плоскости круга фокусировки (рис. 3), точное положение источника на круге фокусировки критично с точки зрения получения оптимальной разрешающей способности и точного определения длин волн. В спектрометрах с коаксиальной световой оптикой требуемое расположение источника достигается за счет установки образца в плоскости оптического фокуса в предварительно отъюстированном положении (с помощью ручки для регулировки положения столика с образцом по оси Z). В приборах же без световой оптики необходимо произвести предварительную настройку кристаллического спектрометра на длину волны известного элемента в анализируемом образце и отрегулировать положение столика с образцом по оси Z, добиваясь максимальной интенсивности рентгеновского излучения. В приборах, где плоскость круга фокусировки может поворачиваться на 90° около оси X (рис. 3), положение образца по вертикали не столь критично. Однако смещение пучка электронов в плоскости $X - Y$ быстрое приведет к явлениям расфокусировки изображений при сканировании.

Большинство рентгеноспектральных микроанализаторов и растровых электронных микроскопов может быть снабжено несколькими кристаллическими спектрометрами. Несколько спектрометров, каждый из которых имеет несколько кристаллов, необходимо не только для того, чтобы одновременно проводить анализ по нескольким элементам, но также и для того, чтобы иметь разнообразие кристаллов, требующееся для оптимизации условий анализа в различных диапазонах длин волн. В табл. I приведены параметры наиболее распространенных типов кристаллов-анализаторов: сравнительное разрешение, отражательная способность и величина межплоскостного расстояния $2d$. Так как $\sin\theta$ не может быть больше 1, то, согласно закону Брэгга, верхний предел максимальной длины волны, дифрагируемой на любом данном кристалле, составляет $2d$. Практически пределы устанавливаются геометрией самого спектрометра. Из рис. 3 очевидно, что при $\sin\theta = 1$ и, следовательно, $\theta = 90°$ детектор должен был бы располагаться в точке источника рентгеновского излучения внутри

Таблица I

Кристаллы-анализаторы

Название	$2d$, Å	Нижний предел анализируемого диапазона	Разрешение	Отражательная способность
α кварц ($10\bar{1}1$)	6,687	K_{α_1} 15-P L_{α_1} 40-Zr	Высокое	Высокая
KAP ($10\bar{1}0$)	26,632	K_{α_1} 8-O L_{α_1} 23-V	Среднее	Средняя
LiF (200)	4,028	K_{α_1} 19-K L_{α_1} 49-In	Высокое	Высокая
PbSt	100,4	K_{α_1} 5-B	Среднее	Средняя
PET	8,742	K_{α_1} 13-Al L_{α_1} 36-Kr	Низкое	Высокая
RAP	26,121	K_{α_1} 8-O L_{α_1} 33-As	Среднее	Средняя

Created by Universal Document Converter

электронно-оптической колонны. Уравнение (2) дает нижнее предельное значение анализируемой длины волны, так как становится физически невозможным придвигать кристалл-анализатор слишком близко к образцу.

Б. Детекторы рентгеновского излучения

На рис. 4 приведена схема газового пропорционального счетчика, который наиболее часто используется в качестве детектора в кристаллических спектрометрах рентгеновских микроанализаторов. Детектор этого типа состоит из газонаполненной трубки

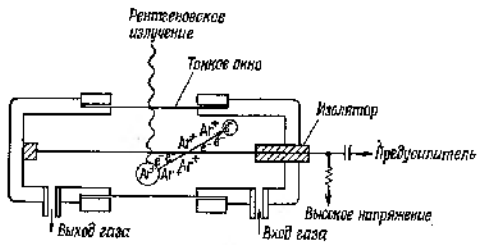


Рис. 4. Газовый проточный пропорциональный счетчик.

с натянутой по середине тонкой проволокой, обычно вольфрамовой, на которую подается потенциал 1—3 кВ. Когда фотон рентгеновского излучения проникает в трубку через тонкое окно на боковой стороне детектора, он вызывает испускание фотоэлектрона из газовой среды, который затем теряет свою энергию, ионизируя другие атомы газа. Освободившиеся в этом процессе электроны притягиваются к центральной проволоке и создают импульс тока. Если в качестве газового наполнителя используется смесь P10 (90% Ar и 10% метана), то на образование пары электрон — ион расходуется ~27 эВ. Для излучения Cu_{K_α} с энергией немного более 8 кэВ при поглощении одного фотона образуется около 300 фотоэлектронов. Однако эта величина заряда чрезмерно мала и не может быть обнаружена без специального криогенного предусилителя (низкотемпературного, малошумящего). Но если положительный потенциал анодной проволоки достаточно высокий, то возникает явление вторичной ионизации, приводящее к увеличению полного собираемого заряда на несколько порядков по величине.

На рис. 5 схематически показан эффект увеличения приложенного к трубке напряжения смещения на коэффициент газового усиления. Начальный подъем соответствует увеличению сбора первичного заряда, пока он не будет собран полностью (коэффициент газового усиления равен 1), а затем появляется горизонтальный участок, соответствующий области ионизации. Дальнейшее повышение потенциала приводит к возникновению вторичной ионизации, полный собираемый заряд резко увеличивается, и теперь

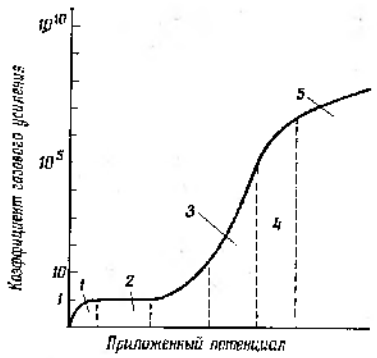


Рис. 5. Влияние приложенного к счетчику напряжения смещения на коэффициент газового усиления. (С разрешения E. Bertin.)

1 — область неонасыщения; *2* — область ионизации в камере; *3* — область работы счетчика в пропорциональном режиме; *4* — область ограниченной пропорциональности; *5* — область работы счетчика в режиме Гейгера.

счетчик работает в так называемой пропорциональной области, в пределах которой величина заряда остается пропорциональной энергии падающего фотона. Дальнейшее повышение напряжения смещения на счетчике приводит к тому, что последний переходит в область Гейгера, в которой каждый фотон вызывает разряд, приводящий к возникновению импульса определенной величины, независимо от начальной энергии фотона, в результате чего утрачивается информация, необходимая для анализа импульсов по амплитуде. Другой недостаток связан с тем, что мертвое время счетчика — время, которое требуется для восстановления счетчика для того, чтобы он мог принять следующий импульс,— возрастает от нескольких микросекунд до нескольких сотен микросекунд. Любое увеличение напряжения смещения на счетчике выше области Гейгера на рассматриваемой кривой приводит к его повреждению. Практически выбирают рабочий режим, соответствующий нижней части пропорционального участка кривой для

Created by Universal Document Converter

снижения до минимума эффекта изменения величины усиления с изменением скорости счета.

Пропорциональный счетчик проточного типа, показанный на рис. 4, используется для регистрации мягкого рентгеновского

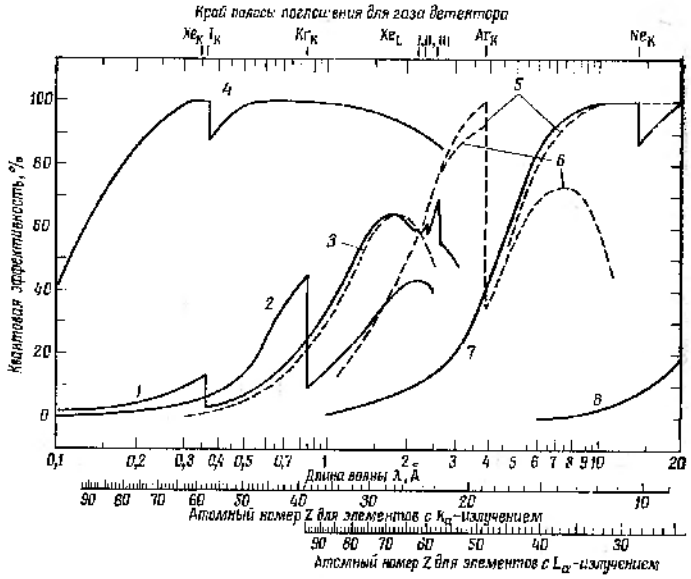


Рис. 6. Эффективность работы пропорционального счетчика с различными газовыми наполнителями. (С разрешения E. Bertin.)

1 — пропорциональный счетчик с ксеноновым наполнителем; *2* — пропорциональный счетчик с криптоновым наполнителем; *3* — счетчик Гейгера с аргоновым наполнителем; *4* — сцинтилляционный NaI (Tl) счетчик; *5* — проточный пропорциональный аргон-метановый счетчик (формвар толщиной 250 Å); *6* — проточный пропорциональный аргон-метановый счетчик (майлар толщиной 0,0064 мм); *7* — проточный пропорциональный неон-метановый счетчик; *8* — проточный пропорциональный He — C_4H_{10}-счетчик.

излучения (>3 Å). Использование проточного газа (обычно P10) обусловлено трудностями достижения постоянной герметичности тонких входных окон, которые необходимы для нижения потерь на поглощение. Показано, что коэффициент пропускания окна для Al_{K_α} при использовании бериллиевой фольги толщиной 124 мкм составляет 1,2%, а при толщине ее 25,4 мкм равен 55%. Для майларовой пленки толщиной 5 мкм этот коэффициент составляет

30%, а для пленки формвар с достаточно малой толщиной, при которой не образуются интерференционные полосы, 84% [1]. Так как с целью исключения возможности поглощения рентгеновского излучения в воздухе кристалл-дифракционные спектрометры обычно работают в условиях вакуума, то для того, чтобы окна из сверхтонких материалов, например формвара или нитрата целлюлозы, выдержали перепад давления в 1 атм, их укрепляют тонкой проволочной сеткой. Однако это вызывает дополнительное понижение эффективности детектора. В последнее время успешно применяются полипропиленовые пленки без подложки. В области коротковолнового рентгеновского излучения используются отпаянные счетчики с криптоновым или ксеноновым наполнителем, поскольку, как показано на рис. 6, они обладают более высоким квантовым выходом (доля зарегистрированных входных импульсов $\times 100\%$) по сравнению с детекторами с аргоновым наполнителем при давлении 1 атм. Однако квантовую эффективность детекторов с аргоновым наполнителем для коротковолновой области рентгеновского излучения можно увеличить путем повышения давления газа до 2—3 атм.

В. Детекторная электроника

Так как высокое напряжение подается непосредственно на анод счетчика, необходимо обеспечить развязку входа усилителя по постоянной составляющей, как показано на рис. 1. Обычно для преобразования накопленного заряда в импульс напряжения используются электрометрические предусилители, которые для снижения шумов размещаются как можно ближе к детектору. Накопленный заряд в них преобразуется в импульс отрицательного напряжения с малым временем нарастания импульса и относительно большим временем спада (обычно более 50 мкс). Амплитуда импульса на выходе предусилителя регулируется приложенным к счетчику напряжением с таким расчетом, чтобы она значительно превышала уровень фона и импульс мог быть подан по коаксиальному кабелю длиной ~1 м на вход главного усилителя. Здесь он подвергается дальнейшему формированию и усилению, в результате чего на выходе усилителя получают импульс почти колоколообразной формы с амплитудой в диапазоне от нескольких десятых долей вольта до 10 В и длительностью не более нескольких микросекунд. В этой связи важно отметить, что импульсы на выходе главного усилителя остаются пропорциональными энергии падающих на детектор фотонов, так как система регистрации обладает линейной характеристикой усиления по всему тракту. Это подчеркнуто на рис. 7, где показан выходной сигнал главного усилителя на экране многоканального анализатора (рассматриваемого ниже) при регистрации нескольких тысяч фотонов излуче-

Created by Universal Document Converter

ния Cr_{K_α}. Каждый последующий импульс, поступающий на детектор, обрабатывается индивидуально и направляется в накопитель того канала многоканального анализатора, который соответствует амплитуде импульса на выходе главного усилителя. Результирующая гистограмма распределения импульсов по энергиям показывает существование ярко выраженного основного пика и меньшего пика потерь, соответствующего меньшей величине напряжения. Естественное расширение основного пика обусловлено тем, что моноэнергетические фотоны, падающие на детектор, при-

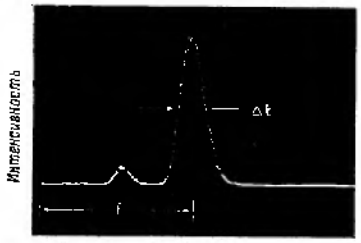


Рис. 7. Полученное с многоканального анализатора распределение амплитуды импульсов Cr_{K_α} от проточного пропорционального счетчика кристалл-дифракционного спектрометра.

водят к образованию неодинакового количества пар электрон — ион, так как имеется несколько возможных конкурирующих механизмов рассеяния энергии первоначального фотоэлектрона. Аналогичное заключение будет также сделано в связи с полупроводниковыми детекторами рентгеновского излучения. Разрешение детектора в процентах определяется как ширина кривой распределения импульсов на половине максимума (полуширина), деленная на среднее напряжение пика и умноженная на 100. Относительное разрешение исправно действующего счетчика составляет 15—20%. Распределение импульсов должно иметь приблизительно гауссову форму и не содержать больших, асимметричных хвостов. Пик потерь появляется, когда начальный фотоэлектрон ионизирует электрон внутренней оболочки атома газового наполнителя в счетчике и вновь образовавшийся ион вызывает испускание рентгеновского фотона, который выходит из счетчика, не подвергаясь вторичному поглощению. Поэтому данный пик будет иметь место при напряжении, пропорциональном напряжению рентгеновского излучения с энергией, равной разности значений энергии первоначального рентгеновского фотона и энергии возбуждения газа

в счетчике. В случае, представленном на рис. 7, это будет разность значений энергии Cr_{K_α} и потенциала возбуждения линии K аргона. Уменьшение величины пика потерь связано с трудностями, потому что химические элементы обычно обладают низкими значениями массового коэффициента поглощения собственного излучения.

Одноканальный анализатор, подключенный к выходу главного усилителя, выполняет две функции. Во-первых, он может быть использован как дискриминатор, подавляющий импульсы, которые находятся за пределами заданного диапазона напряжений выше выбранной базовой линии. Во-вторых, любой прошедший импульс преобразуется в выходной импульс с постоянной фиксированной амплитудой и длительностью независимо от его первоначальной величины и в соответствии с требованиями к входным параметрам счетчика или интенсиметра. Что касается способности к энергетической дискриминации одноканального анализатора, то в этом вопросе всегда имела место некоторая путаница. Одноканальный анализатор не может улучшить отбор по энергии спектрометрической системы на длинах волн, близких к длине волны измеряемой характеристической линии, так как эту задачу выполняет сам кристалл-анализатор, обладающий значительно более высоким разрешением по энергиям по сравнению с проточным пропорциональным счетчиком. Однако одноканальный анализатор может исключить низко- и высокоэнергетические шумы в электрической схеме детектора, а также отражения более высоких порядков ($n > 1$ в законе Брагга), которые возникают из-за дифракции более высокоэнергетических характеристических линий или непрерывного рентгеновского излучения и которые могут иметь место при той же установке спектрометра, что и для измеряемой линии. Установка одноканального анализатора должна производиться с осмотрительностью, так как, несмотря на то что в некоторых случаях он может улучшить отношение пик/фон, сдвиги распределения импульсов за пределы энергетического «окна» с изменением скорости счета могут привести к потере импульсов и серьезным ошибкам измерения интенсивности линий при количественном анализе.

Типичные спектрограммы, показывающие зависимость сигнала на выходе интенсиметра от длины волны, полученные при анализе специального сплава на основе никеля с использованием кристаллов LiF и RAP, приведены на рис. 8. На рис. 8, *а* разделение пиков K_{α_1} и K_{α_2} (6 эВ в случае ванадия) для основных элементов показывает высокое разрешение по энергиям, которое можно ожидать с кристалл-дифракционным спектрометром. Две другие возможности, а именно регистрация легких элементов и измерение сдвига пика, иллюстрируются на рис. 9, где приведены наложенные друг на друга линии B_{K_α}, полученные в режиме управления от ЭВМ, при анализе чистого бора, кубического нитрида бора и

Created by Universal Document Converter

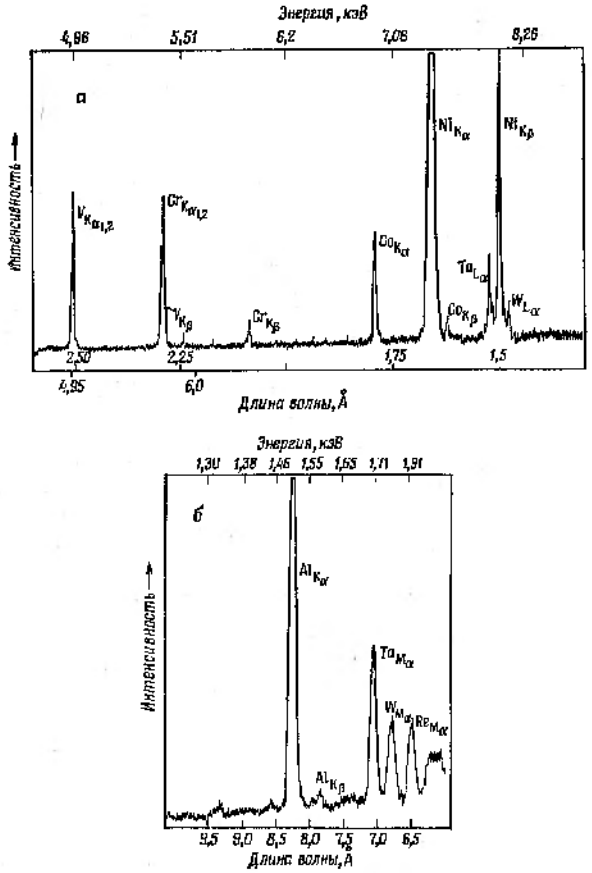


Рис. 8. Сканирование по длинам волн при анализе специального сплава на основе никеля при помощи кристалл-дифракционного спектрометра. *а* — кристалл LiF; *б* — кристалл KAP.

гексагонального нитрида бора. Сдвиги пиков и линий-сателлиты обусловлены сдвигами в энергетических состояниях внешних электронов, связанных с различиями в химической связи. Изме-

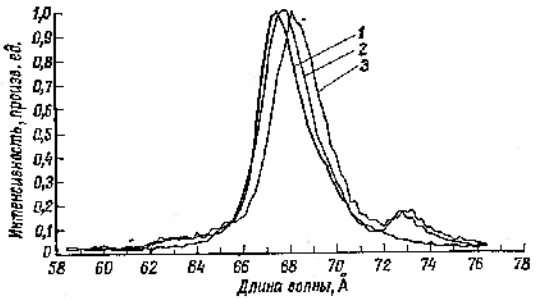


Рис. 9. Запись спектра рентгеновской линии $B_{K\alpha}$ при анализе образцов. *1* — чистый бор; *2* — кубический нитрид бора; *3* — гексагональный нитрид бора.

рения этого типа могут быть также использованы для регистрации различных состояний окисления катионов в окислах металлов [2]. Подробнее этот вопрос рассматривается в гл. XII.

III. Полупроводниковые детекторы рентгеновского излучения

А. Принцип действия

В 1968 г. была опубликована важная статья [3], в которой впервые было описано использование полупроводникового детектора рентгеновского излучения в рентгеновском микроанализаторе. Хотя предложенная система сама обеспечивала возможность разрешения соседних по периодической таблице элементов, она все же показала возможность совместного использования этих двух приборов. В последующие несколько лет разрешение детектора было значительно улучшено—для Fe_{K_α} (6,4 кэВ) с 500 до менее чем 150 эВ, что позволило полнее удовлетворить требования, предъявляемые при микроанализе. В настоящее время применение полупроводниковых детекторов для спектроскопии низкоэнергетического рентгеновского излучения уже не является новшеством, и они широко используются в растровых электронных микроскопах и рентгеновских микроанализаторах.

На рис. 10 приведена схема, иллюстрирующая действие полупроводникового детектора. Рентгеновское излучение от образца проходит через тонкое бериллиевое окно в откачанную камеру, в которой содержится охлаждаемый смещенный в обратном направлении кремниевый p — i — n-детектор, легированный

Created by Universal Document Converter

литием. Поглощение рентгеновского излучения в области собственной проводимости приводит к образованию пар электрон — дырка, которые под действием приложенного напряжения смещения формируют зарядный импульс. В предусилителе, чувствительном к величине заряда, этот импульс преобразуется в импульс напряжения. Дальнейшее усиление и формирование сигнала происходит в главном усилителе, откуда сигнал поступает в многоканальный анализатор, где происходит разделение импульсов по напряжению (последнее остается пропорциональным энергии падающего излучения). Распределение по энергии воспроизводится затем на экране электронно-лучевой трубки, или регистрируется с помощью двухкоординатного самописца, или передается на ЭВМ для дальнейшей обработки.

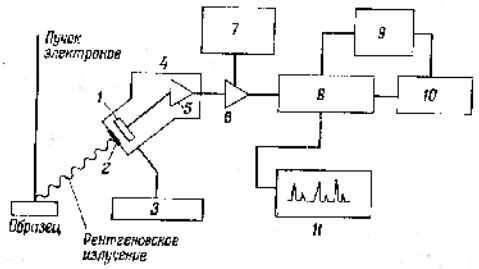


Рис. 10. Схема работы системы с Si (Li)-детектором.
1 — Si (Li)-детектор; *2* — бериллиевое окно; *3* — источник смещения; *4* — криостат; *5* — предусилитель на полевом транзисторе; *6* — усилитель; *7* — схема подавления наложения импульсов; *8* — многоканальный анализатор; *9* — устройство вывода данных; *10* — ЭВМ; *11* — устройство визуальной индикации.

Как и в случае пропорционального счетчика, энергия падающего фотона идет на образование полезного заряда и на другие диссипативные процессы. Поэтому поток почти моноэнергетических фотонов будет вызывать разброс распределения импульсов по амплитуде на выходе детектора. Ширина наблюдаемой линии может быть найдена путем учета составляющей электрических шумов и собственной ширины линии по выражению

$$\text{Полуширина (эВ)} = \{(\text{Полуширина})^2_{\text{шум}} + [2{,}35\,(F\varepsilon E)^{1/2}]^2\}^{1/2}, \tag{3}$$

где F — коэффициент Фано, ε — энергия образования электронно-дырочной пары, в эВ (для Si $\varepsilon \sim 3{,}6$ эВ), E — начальная энергия

рентгеновского фотона. На рис. 11 приведены значения полуширины спектральной линии (на половине максимума) в зависимости от энергии фотонов рентгеновского излучения, вычисленные по выражению (3) для различных величин электрических шумов [4]. В настоящее время для понижения шумов используются два основных метода: охлаждение детектора и предусилителя на полевом транзисторе до температуры, близкой к температуре жидкого азота, и использование систем импульсной оптической обратной связи (рис. 12). Используя последний метод, шумы, связанные с резистивной обратной связью в предусилителях, исключаются благодаря тому, что обратная связь осуществляется только тогда, когда напряжение на выходе усилителя достигает заданного максимального уровня. Затем включается светодиод, вызывающий появление тока утечки в полевом транзисторе, в результате чего он возвращается к первоначальное рабочее состояние. При замыкании цепи оптической обратной связи возникают значительные шумы, поэтому на этот промежуток времени многоканальный анализатор запирается. В настоящее время предусилители с импульсной оптической обратной связью применяются большинством

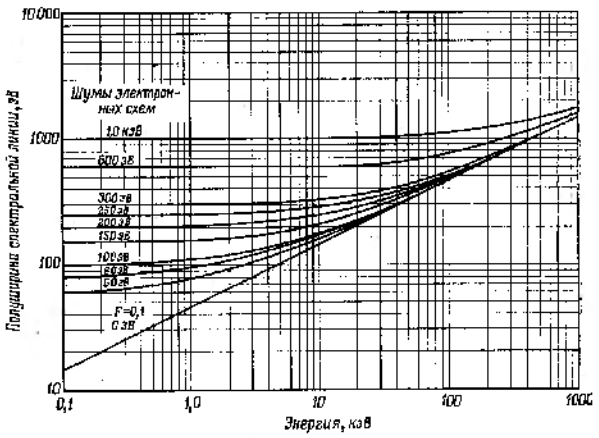


Рис. 11. Разрешение по энергии Si (Li)-детектора с учетом собственных шумов и шумов электронных схем в зависимости от энергии ([4], стр. 2.6).
$\varepsilon = 3{,}9$ эВ (средняя энергия образования пары электрон — дырка при температуре 77 К).

Created by Universal Document Converter

фирм-изготовителей. Исключение представляет фирма ORTEC, которая достигает того же эффекта в своей аппаратуре с помощью так называемого метода динамического восстановления заряда, не требующего специального запирания многоканального анализатора.

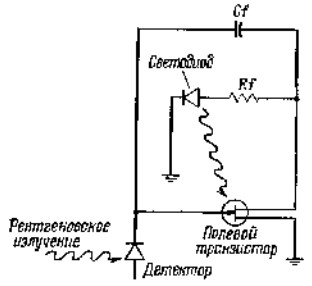


Рис. 12. Схема импульсной оптической обратной связи в системе предусилителя Si(Li)-детектора.

Рабочие характеристики главного усилителя в системе Si(Li)-детектора имеют более критическое значение, чем при использовании кристалл-дифракционного спектрометра, так как вся спектральная дисперсия осуществляется в электронной системе. Для обеспечения максимальной линейности характеристики, низкого уровня шумов, быстрого восстановления при перегрузке и стабильной работы при высоких скоростях счета должны использоваться специальные схемы. Большинство промышленных усилителей снабжено схемами для компенсации выброса после импульса, когда используется внутренняя связь по переменному току, и схемами восстановления постоянной составляющей для привязки основания импульсов к стабильному эталонному напряжению.

Б. Наложение импульсов

Эффекты, возникающие при высоких скоростях счета импульсов, также более серьезны в системах с Si(Li)-детекторами. За счет наложения импульсов могут иметь место потеря разрешения и сдвиг пиков, приводящие к увеличению перекрытия пиков, к ошибкам в скорости счета и определении энергии. Более того, в отличие от кристалл-дифракционных спектрометров предельная скорость счета определяется полной скоростью счета системы для всех значений энергий или, точнее, суммой произведений энергий на скорости счета. Это может оказаться серьезной проблемой при попытках получить оптимальную чувствительность для слабого пика, так как максимально допустимая скорость счета будет определяться соответствующими более сильными пиками от других элементов образца.

Проблема получения высокой скорости счета без серьезного ухудшения разрешения и точности счета стала главной заботой изготовителей детекторов в настоящее время, когда погоня за разрешением замедлилась. Двумя важными нововведениями являются

использование схемы подавления наложения импульсов и применение схемы коррекции рабочего времени. Наложение импульсов происходит, когда интервал времени между импульсами приближается к времени обработки сигнала в схеме главного усилителя. Это наложение проявляется либо в виде изменения величины энергии второго из близко расположенных друг от друга импульсов, либо в виде изменения величины энергии обоих импульсов, если второй импульс приходит до того, как первый достиг своего пикового значения. В результате эти импульсы попадают не в соответствующие им каналы, а в каналы с большей энергией. Это проиллюстрировано на рис. 13 [5], где приведен спектр железа, полученный при использовании схемы подавления наложения импульсов и без применения этой схемы. Наибольшая разница наблюдается между пиками Fe_{K_α} и $2Fe_{K_\alpha}$. Подавление наложения импульсов осуществляется при помощи схемы, подключаемой параллельно главному усилителю, которая запирает вход многоканального анализатора, если второй импульс приходит в пределах заранее выбранного интервала времени после начала обработки предыдущего импульса в схеме главного усилителя. $2Fe_{K_\alpha}$ и $Fe_{K_\alpha} + Fe_{K_\beta}$ — это также ложные сигналы из-за наложения импульсов, так как при одновременном поступлении на вход детектора двух импульсов их нельзя отличить от одного импульса с их суммарной энергией. При проведении количественного анализа следует к интенсивности пика K_α добавлять интенсивность пика $K_\alpha + K_\beta$ и удвоенную интенсивность пика $2K_\alpha$.

Рабочим временем называют долю времени анализа, в течение которого система в состоянии принимать и обрабатывать импульсы рентгеновского излучения. В большинстве многоканальных анализаторов имеется возможность выбора либо рабочего времени, либо интервала между тактовыми импульсами. Если выбирается рабочее время, то периоды счета будут удлиняться за пределы тактового интервала, компенсируя любой процесс, который приводит к временному запиранию многоканального анализатора (импульсная оптическая обратная связь, подавление наложения импульсов, измерение импульсов и накопление импульсов в анализаторе). Любые точные сравнительные измерения, такие, как при количественном анализе, необходимо выполнять с учетом рабочего времени.

На рис. 14 приведено несколько кривых зависимости скорости счета на входе многоканального анализатора от скорости счета на входе главного усилителя для выбранных значений постоянных времени в системе с Si(Li)-детектором при использовании схем подавления наложения импульсов и коррекции рабочего времени. Конечные точки различных кривых соответствуют предельно допустимым скоростям счета импульсов до появления значитель-

Created by Universal Document Converter

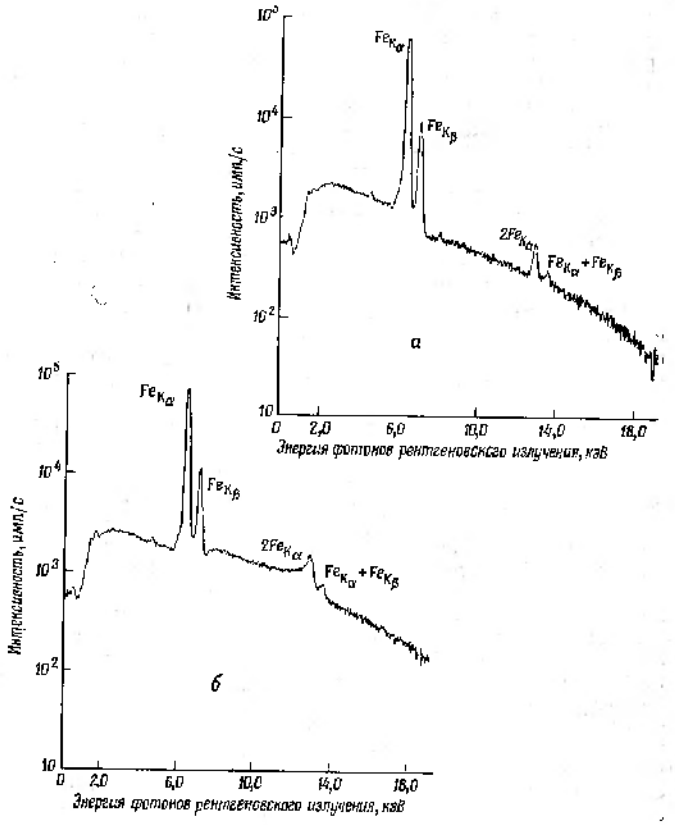


Рис. 13. Улучшение качества спектрограммы от железа при использовании схемы подавления наложения импульсов [5].

а — с использованием схемы подавления наложения импульсов; б — без схемы подавления наложения импульсов.

ного снижения разрешения, когда усилитель не может более сохранять требуемый постоянный опорный уровень. Практически работать в этом режиме нецелесообразно потому, что максимальная скорость счета на выходе для каждой кривой достигается при

более низком значении скорости счета на входе. Рис. 14 также иллюстрирует неизбежный компромисс между хорошим раз реше

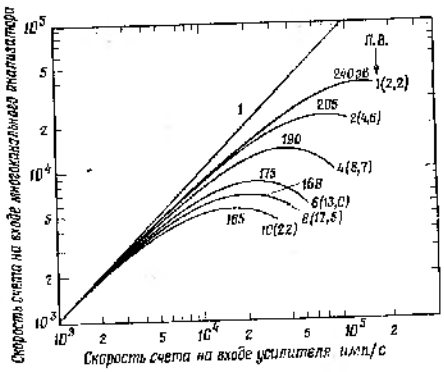


Рис. 14. Кривые зависимости скорости счета на входе многоканального анализатора от скорости счета на входе главного усилителя для нескольких значений постоянной времени главного усилителя [5]. (С разрешения Princeton Gamma-Tech.)

1 — мертвый период отсутствует; цифры на кривых — полуширина спектральной линии, эВ; П.В. — постоянная времени системы; цифры в скобках — ширина импульса на полувысоте.

нием, достигаемым при большой постоянной времени усилителя, и высокой скоростью счета, достигаемой при малой постоянной времени.

В. Многоканальный анализатор

Назначение многоканального анализатора состоит в том, чтобы накапливать, сортировать, хранить и воспроизводить импульсы, полученные от главного усилителя. Практически это сопровождается с использованием аналого-цифрового преобразователя данных, подсоединенного к запоминающему устройству ЭВМ. Первоначально импульсы проходит предварительный отбор на дискриминаторе по верхнему и нижнему уровню с целью выяснения, находятся ли они в установленном энергетическом интервале, а также для выяснения, занята ли система за счет каких-либо внутренних процессов. Если импульсы проходят, то далее они подвергаются стандартному преобразованию амплитуды импульса во временной интервал. Это осуществляется путем заряда специального конденсатора-расширителя до напряжения, пропорциональ-

Created by Universal Document Converter

ного пиковому значению входного сигнала, и счета тактовых импульсов в течение разряда конденсатора до первоначального уровня. Таким образом, например, входной сигнал от 0 до 10 В может быть линейно преобразован в некоторое число между 0 и 512. Затем это число служит адресом ячейки запоминающего устройства, в которой производится операция прибавления единицы. Так, в предыдущем примере импульс амплитудой 5 В вызвал

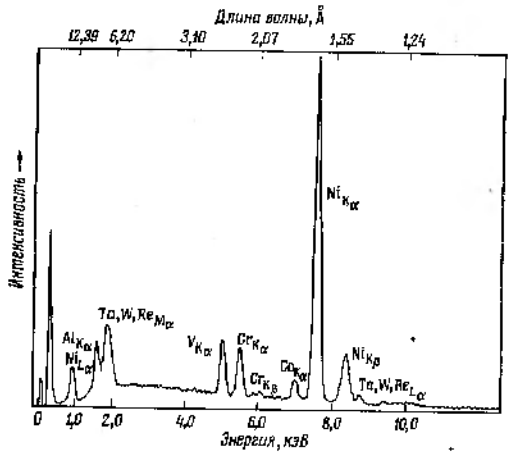


Рис. 15. Полученный с помощью Si(Li)-детектора спектр рентгеновского излучения того же самого специального сплава на основе никеля, что и на рис. 8.

бы прибавление единицы в канале 256. Большинство анализаторов дает широкие возможности сбора данных за счет различного сочетания коэффициентов усиления при преобразовании (разрешение аналого-цифрового преобразователя может составлять $^1/_{256}$, $^1/_{512}$, $^1/_{1024}$ и т. д.), выбора диапазона энергии анализируемых импульсов и выбора числа ячеек памяти. Иными словами, можно взять анализатор с системой памяти на 1024 канала и поделить ее на две или четыре части для хранения или воспроизведения сложных спектров.

Хотя ранее выпускавшиеся многоканальные анализаторы выдавали информацию в виде точечной гистограммы, представляющей зависимость интенсивности рентгеновского излучения от атомного номера, в большинстве новейших приборов информация выводится

в комбинированной, графической и буквенно-цифровой формах, показывая сразу энергию, а в некоторых случаях и непосредственно элементы. На рис. 15 в качестве примера представлена спектрограмма, полученная с помощью полупроводникового детектора на образце, ранее исследованном с кристалл-дифракционным спектрометром (рис. 8).

IV. Сравнение кристалл-дифракционных спектрометров с полупроводниковыми детекторами рентгеновского излучения

Идеальные детекторы рентгеновского излучения должны иметь малые размеры, быть дешевыми и простыми в эксплуатации, работать в широком диапазоне рентгеновских длин волн, иметь разре-

Таблица II

Сравнительные характеристики спектрометров

	Спектрометры	
	кристалл-дифракционные	с дисперсией по энергии Si(Li)
Энергетическое разрешение при 5,9 кэВ	<10 эВ	150 эВ
Телесный угол	$\sim 0{,}001$ ср (регулируемая величина)	0,01 ср (постоянная величина)
Эффективность детектора	$<30\%$	100 % (для ~ 3—15 кэВ)
Требования к фокусировке	Нахождение на круге фокусировки	Минимальные
Механическая конструкция	Сложная	Без подвижных деталей
Сканирование	Требуется	Не требуется
Скорость анализа	От нескольких минут до нескольких часов	Минуты

шение лучшее, чем ширина измеряемой спектральной линии (несколько электронвольт), обеспечивать высокую скорость сбора спектральных данных без потерь информации. Как показано в табл. II, ни кристалл-дифракционные спектрометры, ни Si(Li)-

Created by Universal Document Converter

детекторы каждый в отдельности не отвечают всем этим требованиям, но при совместном использовании эти две методики фактически взаимно дополняют друг друга. Превосходное энергетическое разрешение кристалл-дифракционного спектрометра приводит к существенно более высокому отношению сигнал/фон и лучшей спектральной дисперсии, тем самым сводя к минимуму возможность наложения спектральных линий друг на друга. Это можно легко видеть на сравнения спектров рентгеновского излучения одного и того же эталона специального сплава, полученных с помощью кристалл-дифракционного спектрометра (рис. 8) и Si(Li)-детектора (рис. 15). На рис. 8, *а* отчетливо различаются линии Ta_{L_α}, Ni_{K_β}, W_{L_α}, тогда как на рис. 15 та же область рентгеновского спектра плохо разрешается. Подобно этому линии Ta, W, Re M_α-серии легко разрешаются при анализе с кристаллом-анализатором RAP и не разрешаются Si(Li)-детектором. Невысокое спектральное разрешение полупроводникового детектора часто делает необходимым установление наличия серии спектральных линий данного элемента, когда невозможна однозначная идентификация данного пика или пик ожидаемой линии скрыт в излучении другого элемента. Общепринятым в таких случаях является получение спектров от одного или нескольких чистых элементов и их воспроизведение одновременно со спектром образца с неизвестным составом для проведения прямого сравнения.

В областях спектра, полученного с Si(Li)-детектором, где линии легко разделяются, низкая величина отношения пик/фон не обязательно означает низкую чувствительность для данного элемента. Показано [6], что минимально обнаруживаемая концентрация определенного элемента в данной системе может быть оценена по формуле

$$C_{\text{пред}} = 3{,}29a/[(P/B)\,Pt]^{1/2}, \qquad (4)$$

где P/B — отношение пик/фон; P — интенсивность рентгеновской линии, имп./с·нА; t — полное время счета импульсов, с; a — параметр, зависящий от общего состава анализируемой системы [гл. IX, выражение (34)]. Для эквивалентных периодов счета можно использовать коэффициент $1/[(P/B)\,P]^{1/2}$ в качестве указателя характеристики относительной чувствительности двух методов регистрации рентгеновского излучения. В табл. III сравниваются данные, полученные при 25 кВ на определенном стандартном микроанализаторе. Видно, что эти два метода практически обладают одинаковой чувствительностью.

Низкая величина отношения пик/фон Si(Li)-детектора компенсируется более высоким отношением числа импульсов в секунду на наноампер за счет расположения полупроводникового детектора ближе к объекту исследования и тем самым повышения телес-

ного угла сбора рентгеновского излучения. В табл. III приведены значения отношения пик/фон, полученные двумя различными путями: 1) измерением по каналу максимального пика и делением на величину фона в соседнем канале; 2) интегрированием вели-

Таблица III

Сравнение чувствительностей спектрометров с дисперсией по энергии и кристалл-дифракционных при $E_0 = 25$ кэВ

Элемент	P/B (для спектрометра с дисперсией по энергии) [1]	P/B (для спектрометра с дисперсией по энергии) [2]	Число имп./(с·нА) [3]	$1/(P^2/B)^{1/2}$
Mg	104	23,2	9367	0,0016
Al	148	14,0	18669	0,0014
Si	112	25,1	18109	0,0011
S	76	21,3	19997	0,0014
Ti	52	13,4	18006	0,0016
Fe	44	17,4	7805	0,0022
Cu	41	12,5	8421	0,0026

Элемент	Кристалл	P/B (для кристалл-дифракционного спектрометра)	Число имп./(с·нА) [4]	$1/(P^2/B)^{1/2}$
Mg	RAP	1970	1680	0,0005
Al	RAP	1280	2180	0,0006
Si	RAP	570	1670	0,0010
Ti	LiF	1260	330	0,0016
Fe	LiF	986	1010	0,0010
Cu	LiF	352	1230	0,0015
Si	PET	570	1670	0,0013
Ti	PET	795	2130	0,0008

[1] P/B измерено на максимуме линии.
[2] P/B — интегрированное значение.
[3] Измерено при 10^{-10} А.
[4] Измерено при 10^{-8} А.

чины, полученной путем деления суммарного числа импульсов в пиках на суммарное число импульсов фона. Именно эта последняя более низкая величина должна использоваться при расчете коэффициента чувствительности, если используется также интегрированный счет импульсов. В работе [7] показано, что оптимальная чувствительность будет получена при использовании всего

Created by Universal Document Converter

числа импульсов в пределах 1,2-кратного значения полуширины спектральной линии. Следует также отметить, что данные табл. III, хотя и нормированы по числу импульсов в секунду на наноампер, получены при различных значениях тока зонда для каждого метода регистрации. Это сделано потому, что при высоких скоростях счета с Si(Li)-детектором может быть серьезное понижение разрешения и искажение спектра (рис. 14). Поэтому, хотя сравнение в табл. III может иметь место при величине тока зонда 10^{-10} А, что соответствует малому размеру пучка электронов, значения P/B и числа имп./(с·пА), полученные при использовании Si(Li)-детектора, будут хуже указанных в таблице, если в конкретном случае применения мог бы использоваться больший ток пучка электронов, а следовательно, и больший его размер.

Одним из наибольших преимуществ Si(Li)-детектора является возможность одновременной регистрации рентгеновского излучения от всех элементов с атомным номером выше, чем у фтора. В кристалл-дифракционных спектрометрах, с другой стороны, качественный анализ должен осуществляться сканированием кристалла, таким образом ограничивая время сбора информации данного элемента частью времени полного сканирования. При использовании Si(Li)-детектора спектрограмма, которая показана на рис. 15, может быть получена за несколько минут, в то время как при использовании кристалл-дифракционного спектрометра получение спектрограммы, показанной на рис. 8, требует свыше 30 мин.

Более высокое значение приведенной скорости счета импульсов [имп./(с·нА)] для Si(Li)-детекторов частично получается из-за большей геометрической эффективности сбора излучения и частично из-за более высокого квантового выхода, присущего самому детектору. Как показано на рис. 16 [4], при использовании Si(Li)-детектора толщиной 3 мм с бериллиевым окном толщиной 7,6 мкм может быть зарегистрировано почти 100% падающих на детектор фотонов рентгеновского излучения с энергией в диапазоне 2,5—15 кэВ. При более высоких энергиях фотонов часть их пройдет через кристалл кремния, а при более низких энергиях часть их поглотится бериллиевым окном. Значительное поглощение мягких рентгеновских лучей происходит также в тонком поверхностном «мертвом» слое или в слое золотого контакта на кристалле детектора. Поглощение и собственный шум детектора в основном ограничивают анализ легких элементов фтором, хотя в литературе приводятся сведения о регистрации рентгеновского излучения углерода с помощью полупроводникового детектора без окна [8]. Для сравнения квантовая эффективность счета кристалл-дифракционных спектрометров обычно меньше 30%, что происходит частично из-за потерь в трубке пропорционального счетчика (рис. 6) и частично из-за потерь в кристалле-анализаторе.

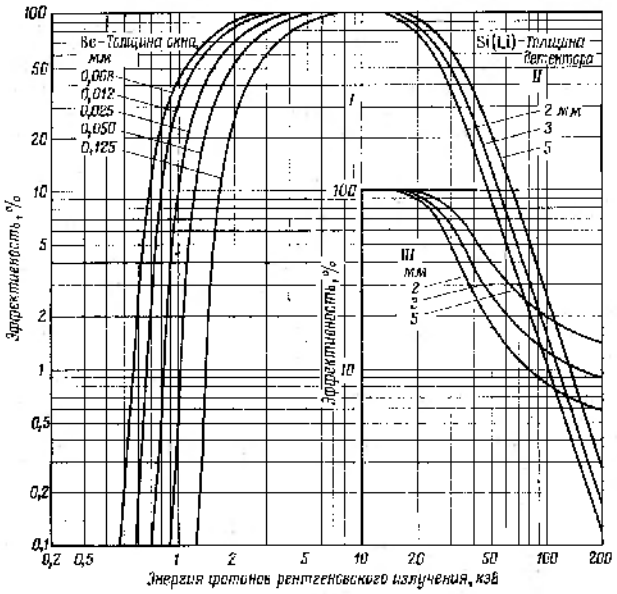


Рис. 16. Расчетная эффективность Si(Li)-детектора в функции энергии фотонов рентгеновского излучения ([4], стр. 2.8).

I — суммарная эффективность детектора в зависимости от энергии рентгеновских фотонов (без учета эффективности за счет геометрии системы); *II* — эффективность в максимуме фотопика; *III* — фотоэффективность плюс комптоновская эффективность.

При использовании кристаллов с большим d и пропорциональных счетчиков с тонким окном можно обнаруживать элементы вплоть до бериллия.

V. Анализ спектральных данных рентгеновского излучения

А. Общие замечания

Ранее в этой главе уже было показано, что качественный анализ основан на возможности измерять с помощью спектрометрической системы энергию характеристических линий рентгеновского излучения и связывать эти энергии с наличием определенных эле-

Created by Universal Document Converter

ментов в анализируемом образце. Это осуществляется относительно просто, если: 1) правильно откалибрована спектрометрическая система; 2) адекватен режим работы с точки зрения обеспечения достаточного количества фотонов рентгеновского излучения, так что данный пик может быть легко выделен из соответствующего уровня фона, и 3) отсутствуют выраженные явления наложения сигналов.

С другой стороны, при количественном анализе в одинаковом режиме выполняют точные измерения интенсивности спектральных линий, соответствующих заранее выбранным элементам в образце и эталоне, вычисляют отношения интенсивностей и преобразуют эти данные в значения химической концентрации по методам, изложенным в гл. IX. Поскольку в настоящее время количественный анализ может выполняться с относительной точностью 2—5%, то, очевидно, необходимо позаботиться о том, чтобы детектор рентгеновского излучения имел линейную характеристику в широком интервале скоростей счета и также чтобы полезный сигнал мог легко быть выделен из фона. На практике обычно не требуется знать абсолютную эффективность счетчика спектрометра, так как влияние последней сводится на нет при использовании отношений интенсивностей. Необходимо проводить регулировки для изменения эффективности спектрометра при изменении скорости счета и, следовательно, вводить поправки на мертвое время для пропорциональных счетчиков [гл. IX, выражение (42)] и поправки на рабочее время для Si(Li)-детекторов. Как и следовало ожидать, с уменьшением отношения пик/фон измерения уровня фона приобретают все большее значение. Например при отношении пик/фон, равном 100, ошибка измерения фона на 100% вызывает 1%-ную ошибку измеренного значения интенсивности, в то время как при отношении пик/фон, равном 2, указанная выше ошибка измерения фона приведет к ошибке определения величины интенсивности сигнала на 50%.

Большое отношение пик/фон не всегда получается даже при использовании кристалл-дифракционных спектрометров, и точное измерение уровня фона становится важной задачей, особенно при низких концентрациях анализируемых элементов. Наиболее часто используемый метод измерения фона с помощью кристалл-дифракционного спектрометра заключается в небольшой расстройке по длине волны, измерении уровня фона справа и слева от пика характеристической линии и определении далее уровня фона в месте расположения пика с помощью линейной интерполяции. Следует подчеркнуть, что настройка спектрометра при измерениях на образце и эталоне должна оставаться неизменной, чтобы исключить трудности, связанные с необходимостью точного воспроизведения положения спектрометра и режима работы. Эти трудности связаны с наличием «свободного хода» в механической системе, и поэтому обычно невозможно точно воспроизвести положение спектрометра, отвечающее ранее найденной максимальной величине сигнала. Также трудно добиться воспроизведения измеренных величин интенсивности с точностью 2%, наблюдая максимальный сигнал интенсиметра и регулируя спектрометр вручную.

Измерения уровня фона с помощью Si(Li)-детекторов обычно гораздо более критичны, чем при использовании кристалл-дифракционных спектрометров из-за более низких отношений пик/фон и трудностей, связанных с выбором спектральных участков фона, близких к измеряемому пику. Это проиллюстрировано на рис. 15, где многочисленные пики оказались расположенными очень близко и уровень фона между ними является отчасти неопределенным. В работах [9, 10] был разработан другой подход, использующий теорию рентгеновского излучения для характеристики формы фона в более широком энергетическом диапазоне, чем в областях, непосредственно смежных с максимумом спектральной линии. Последующее изложение этой главы посвящено исследованию этого метода и его применениям в микроанализе.

Б. Форма фона

Основным источником фона является непрерывный рентгеновский спектр, обусловленный торможением электронов пучка в исследуемом образце. Ранние теоретические исследования [11] и экспериментальные работы [12] показали, что спектральное распределение непрерывного рентгеновского излучения описывается выражением

$$I_{Eg} = KZ\,(E_0 - E), \tag{5}$$

где I_{Eg} — интенсивность генерированного рентгеновского излучения в единичном энергетическом интервале на один падающий электрон, E_0 — энергия электронов пучка (кэВ), E — энергия фотона (кэВ), Z — атомный номер образца и K — постоянная (кэВ$^{-1}$), часто называемая постоянной Крамерса, которая полагается не зависящей от Z, E_0 и $(E_0 - E)$. В действительности выражение для интенсивности по соотношению (5) относится к энергии рентгеновского излучения, а не к числу фотонов в единичном энергетическом интервале на один падающий электрон N_{Eg}. Эта последняя величина рассчитывается по выражению

$$N_{Eg} = KZ\,(E_0 - E)/E. \tag{6}$$

Данное обстоятельство явилось причиной значительной путаницы в литературе, так как выражение (5) часто неправильно применяют для описания формы спектрального распределения фона,

Created by Universal Document Converter

наблюдаемого с помощью полупроводникового детектора. Выр
жение (6) для интенсивности непрерывного рентгеновского изл
чения I_λ обсуждалось также в гл. III. Это неправильное понима
ние определения интенсивности усугубилось, несомненно, по т
причине, что первые ионизационн
детекторы суммировали полную э
бранную энергию излучения, а
проводили счета отдельных рент
новских фотонов. Различие в фор
двух соответствующих кривых по
зано на рис. 17.

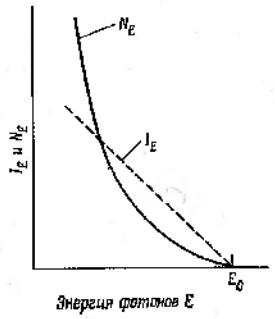


Рис. 17. Форма спектра непрерывного рентгеновского излучения, рассчитанная по уравнению Крамерса [13].

Для определения величины
стоянной Крамерса необходимо в
полнить абсолютные измерения спе
трального распределения непрер
ного рентгеновского излучения. Ос
ществление таких измерений на м
кроанализаторе с кристалл-дифра
ционным спектрометром — зада
чрезвычайно трудная, потому ч
эффективность спектрометра измен
ется с энергией и, более того, об
по неизвестна. В диссертации Гр
на [13], опубликованной за
сколько лет до появления полупроводниковых детекторов ре
генового излучения, описана последовательность измерен
эффективности генерирования как непрерывного, так и характер
стического рентгеновского излучения, в которых был исполь
ван пропорциональный счетчик с известной эффективностью сб
для прямого определения спектров рентгеновского излучени
Рис. 18, взятый из этой работы, показывает спектр, полученн
с образца из меди. Из-за того что широкие пики характеристи
ских линий и пики потерь маскируют распределение фона, Гр
не пытался измерить распределение, а предположил, что урав
ние Крамерса является корректным, и рассчитал K по выражени
в котором величина площади A под пунктирной кривой приравн
вается к проинтегрированному выражению (5):

$$A \approx \frac{1}{2} KZE_0^2. \qquad (6)$$

Как показано на рис. 23, найденные им значения K зависят
атомного номера. Эффективность генерирования характерист
ческого рентгеновского излучения была затем определена пут
вычитания расчетной величины фона из полного спектра. Недав
этот эксперимент был повторен [10] с использованием Si(Li)-дете

тора, обладающего лучшим энергетическим разрешением и более высокой эффективностью сбора. На рис. 19 приведена аналогичная спектрограмма, полученная на эталоне из чистой меди с помощью Si(Li)-детектора толщиной 3 мм и диаметром 6 мм с разрешением 165 эВ (на линии Fe_{K_α}). Максимальные значения Cu_{K_α} и Cu_{K_β} не показаны с целью детально выявить тонкую структуру фона. Понижение интенсивности в области малых энергий обусловлено поглощением в окне детектора. Резкий разрыв непрерывности интенсивности фона при величине энергии несколько больше 9 кэВ обусловлен явлениями самопоглощения из-за скачкообразного изменения коэффициента поглощения меди при величине энергии, соответствующей потенциалу возбуждения серии K для меди. Однако при точно определенной величине энергии (8,979 кэВ) фон маскируется за счет расширения пика Cu_{K_β} в детекторе. Здесь уместно указать, что любая попытка применить методы подгонки с помощью ЭВМ для описания формы наблюдаемого спектра с целью последующего вычитания фона сталки-

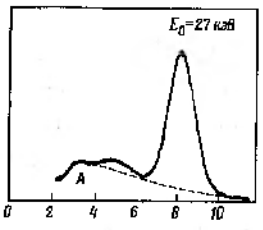


Рис. 18. Кривая распределения импульсов Cu_{K_α} для измерения эффективности генерации рентгеновского излучения, полученная при использовании пропорционального счетчика [13].

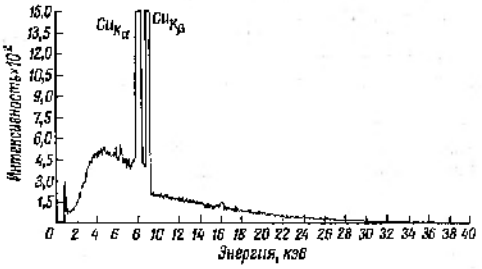


Рис. 19. Спектр рентгеновского излучения эталона из чистой меди, полученный с помощью Si(Li)-детектора, при E_0 = 40 кэВ.

вается с этими деталями, которые в случае образца, состоящего из многих элементов, могут быть весьма сложными. Как указано ранее, выражение Крамерса применимо не к наблюдаемому распределению фона, а к непрерывному спектру рентгеновского

Created by Universal Document Converter

излучения, генерированного в образце. Спектр генерированного рентгеновского излучения можно непосредственно рассчитать из наблюдаемого спектра по следующему выражению:

$$I_{Eg} = 4\pi n_E E/\Omega f(\chi) R_E i C, \quad (8)$$

где I_{Eg} — интенсивность фотонов генерированного непрерывного рентгеновского излучения на один падающий электрон на интервал в 1 кэВ, n_E — количество фотонов наблюдаемого непрерывного рентгеновского излучения на интервал в 1 кэВ. Для характеристического рентгеновского излучения

$$N_A/4\pi = n_A/\Omega f(\chi_A) i C, \quad (9)$$

где $N_A/4\pi$ — количество фотонов генерированного рентгеновского излучения в стерадиан на один падающий электрон, n_A — наблюдаемая скорость счета для характеристической линии элемента A. В этих уравнениях Ω — телесный угол, в пределах которого улавливается рентгеновское излучение, $f(\chi)$ — фактор поглощения (гл. IX), R — фактор обратного рассеяния (гл. IX), i — ток образца, C — переводной коэффициент для пересчета тока пучка в электроны. Подстрочные индексы E и A относятся к определенным величинам энергии непрерывного спектра или характеристических линий рентгеновского излучения соответственно. Хотя это относительно прямые измерения, они будут точными только при выполнении следующих условий: 1) измерения тока пучка производятся в цилиндре Фарадея с помощью калиброванного измерителя поглощенного тока; 2) искажение спектра минимальное благодаря поддержанию низкой скорости счета (рис. 14); 3) вводятся поправки на рабочее время; 4) величина телесного угла детектора задается при помощи диафрагмы известного диаметра, установленной на известном расстоянии от образца (диаметр диафрагмы должен быть меньше диаметра Si(Li)-кристалла); 5) значения n_E и n_A скорректированы на поглощение в окне и в детекторе, а также на потери при передаче (рис. 16); 6) приняты меры, предотвращающие проникновение к детектору постороннего рентгеновского излучения и электронов. Некоторые, возникающие в этой связи проблемы, иллюстрируются рис. 20. Отраженные образцом электроны могут вызвать рентгеновское излучение из объектива, стенок камеры образцов и столика объекта. Уменьшение или подавление этих сигналов может быть осуществлено за счет коллимации и нанесения угольного покрытия на поверхность возможных источников такого излучения. Отраженные электроны также могут возвращаться к образцу и возбуждать рентгеновское излучение, которое не удается устранить коллимацией. В этом случае нанесение угольного покрытия на поверхность возможных источников этого излучения значительно понижает долю таких

электронов благодаря низкому коэффициенту отражения электронов для углерода. Электроны могут также проникать в детектор непосредственно через бериллиевое окно толщиной 7,62 мкм, особенно при использовании ускоряющих напряжений выше

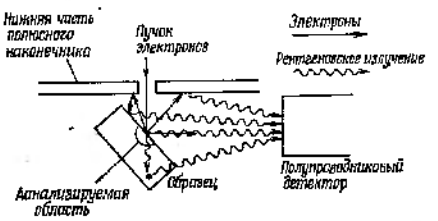


Рис. 20. Возможные источники сигналов, регистрируемых Si(Li)-детектором.

30 кВ. Их можно исключить электростатической фильтрацией или использованием более толстого окна. Рентгеновское излучение, возбуждаемое электронами при их непосредственном падении на поверхность исследуемого образца, способно также вызывать

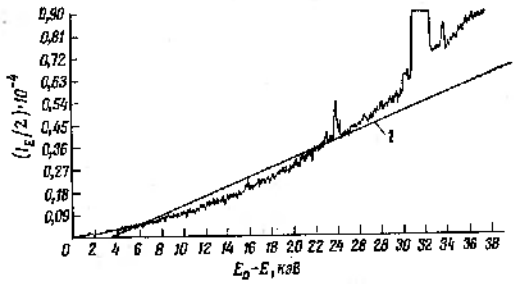


Рис. 21. Линейная аппроксимация экспериментальной кривой спектрального распределения фона для образца из меди при $E_0 = 40$ кэВ.
1 — линейная аппроксимация $I_E/Z = 1{,}80\cdot10^{-5}(E_0 - E)$.

флуоресценцию других участков образца и его окружения. Этот вопрос рассматривается ниже в данной главе и в гл. VIII.

На рис. 21 приведены результаты, полученные путем расчета спектра генерированного рентгеновского излучения по данным рис. 19 в соответствии с выражением (8) и построением зависимости I_{Eg}/Z ($= N_{Eg} E/Z$) от $(E_0 - E)$. Опять для более четкого выявления деталей структуры фона шкала по оси ординат была

Created by Universal Document Converter

растянута. Как и следовало ожидать, видно, что скачок на краю поглощения K устранен, но полученная кривая, которая должна соответствовать уравнению (5), не является линейной. При подгонке

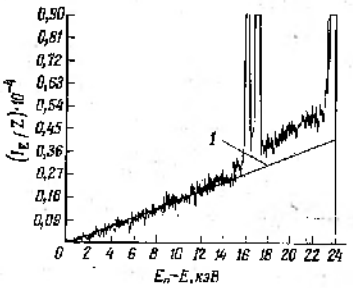


Рис. 22. Линейная аппроксимация экспериментальной кривой спектрального распределения фона для образца из меди при $E_0 = 25$ кэВ.
1 — линейная аппроксимация $I_E/Z = 1{,}73\cdot10^{-6}\ (E_0 - E)$.

результатов к выражению Крамерса методом наименьших квадратов получаем для Cu значение $K = 1{,}89\cdot10^{-6}$, которое, как показано на рис. 23, несколько меньше величины, измеренной Грином,

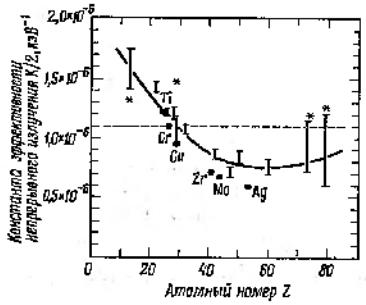


Рис. 23. Константа Крамерса ($K/2$) в зависимости от атомного номера.
* из [14]; — — — из [15]; доверительный интервал — из [17]; ● из [10].

Следует вновь подчеркнуть, что превосходное разрешение Si(Li)-детектора по сравнению с пропорциональным счетчиком, использованным в экспериментах Грина, дает возможность непосредственно наблюдать действительную форму распределения непрерывного рентгеновского излучения. На рис. 23 также даны значения K, полученные для других элементов при 40 кВ, и они

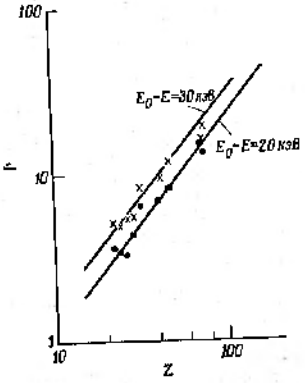


Рис. 24. Интенсивность непрерывного спектра в зависимости от атомного номера для заданных значений $E_0 - E$, $E_0 = 40$ кэВ.

сравниваются с данными, приведенными в работах [13—15]. Ясно видно, что «постоянная» Крамерса зависит от атомного номера.

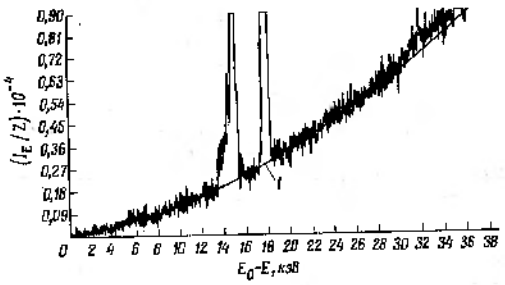


Рис. 25. Параболическая аппроксимация экспериментальной кривой спектрального распределения фона для образца из серебра при $E_0 = 40$ кэВ.
1 — параболическая аппроксимация $I_E/Z = 4{,}652\cdot10^{-6}\ (E_0 - E)^2 + 7{,}857\cdot10^{-7}\ (E_0 - E) - 7{,}838\cdot10^{-6}$.

Другой путь проверить справедливость выражения (8) — это построить график зависимости $I_E s$ от Z для заданных значений

Created by Universal Document Converter

$E_0 - E$, как показано на рис. 24. Из выражения Крамерса следует, что величина наклона графика должна быть равна 1, однако она оказывается ближе к 1,3. Похожий результат был получен [16] при использовании кристалл-дифракционного спектрометра, настроенного на постоянную длину волны, и изменении атомного номера материала образца.

На рис. 22 приведены результаты, полученные для меди при 25 кВ. В этом случае подгонка методом наименьших квадратов в диапазоне между 25 кВ и краем полосы поглощения ~9 кВ при изменении $(E_0 - E)$ в интервале между 0 и 16 кВ дает достаточно хорошее совпадение с прямой линией. Однако, как ясно видно из рис. 21 и 25, на последнем из которых приведены результаты для Ag при 40 кВ, введение члена второго порядка значительно улучшает подгонку в более широком энергетическом диапазоне. Для Ag при 40 кВ выражение имеет вид

$$I_{E\delta}/Z = 4{,}682 \cdot 10^{-8}(E_0 - E)^2 + 7{,}657 \cdot 10^{-7}(E_0 - E) - 7{,}838 \cdot 10^{-8}. \qquad (10)$$

Кроме того, как показано на рис. 26, для различных рабочих напряжений применяются различные значения коэффициентов.

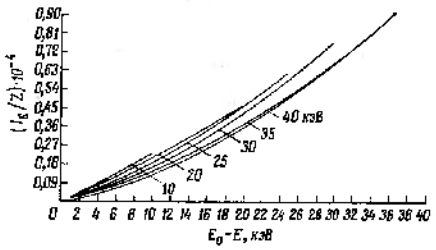


Рис. 26. Экспериментальные кривые спектрального распределения фона в зависимости от $E_0 - E$ для образца из серебра.

Подведем итоги. На основе представленных на рис. 21—26 результатов можно, по-видимому, сделать вывод, что подгонка данных к параболе математически лучше описывает непрерывный спектр рентгеновского излучения, чем применение выражения Крамерса. Если же использовать уравнение Крамерса, то необходимо учитывать, что K зависит от Z, E_0 и $(E_0 - E)$.

На рис. 27 показаны результаты подгонки к параболе данных, определенных для медного образца при 40 кВ (рис. 21). Полученная парабола была затем вычтена из наблюдаемого спектрального

распределения рентгеновского излучения и произведено обратное преобразование к более привычной зависимости интенсивности

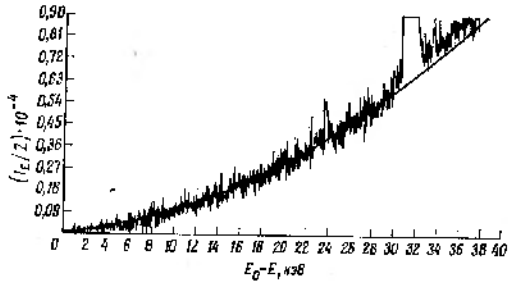


Рис. 27. Параболическая аппроксимация экспериментальной кривой спектрального распределения фона для образца из меди при $E_0 = 40$ кэВ.

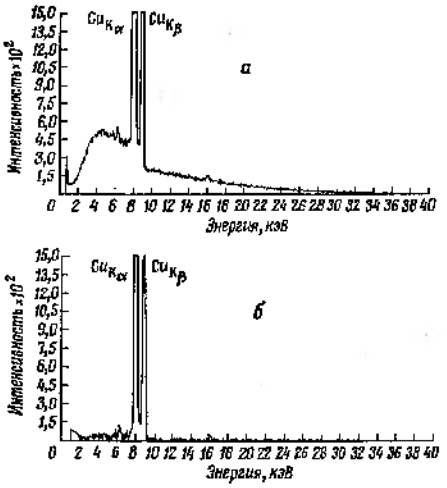


Рис. 28. Спектр рентгеновского излучения меди при $E_0 = 40$ кэВ с фоном и при его вычитании.
а — форма спектра при наличии фона; б — форма спектра после вычитания фона.

рентгеновского излучения от величины энергии (рис. 28). На рис. 28 очевидно, что примененный метод вычитания фона чрезви-

Created by Universal Document Converter

чайно эффективен. Малый остаточный фон, появляющийся ниже пика Cu_{K_α}, возможно, обусловлен погрешностями, связанными с применением одинаковой поправки на поглощение для непрерывного рентгеновского излучения и для характеристических рентгеновских линий. Это допущение эквивалентно постулированию одинакового распределения генерированного непрерывного рентгеновского излучения и характеристического. Однако это предположение справедливо лишь приблизительно из-за некоторого различия в сечениях ионизации непрерывного рентгеновского излучения и характеристического. Эти различия будут более значительными в области низких энергий, где эффекты поглощения выражены сильнее.

В. Эффективность генерирования характеристического рентгеновского излучения

Дополнительное преимущество метода анализа, описанного в предыдущем разделе, состоит в том, что интенсивности характеристических линий, получающиеся после вычитания фона, представлены в абсолютной форме и могут быть легко переведены в значения эффективности генерирования рентгеновского излучения. На рис. 29 приведены результаты, полученные как для K_α-, так и L_α-линий ряда элементов при энергии пучка электронов 40 кэВ.

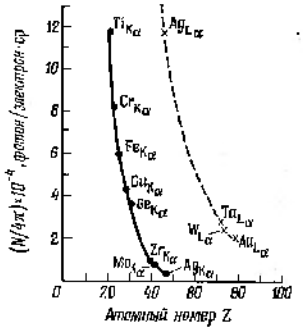


Рис. 29. Эффективность генерирования рентгеновского излучения при $E_0 = 40$ кэВ.

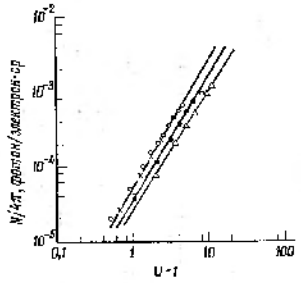


Рис. 30. Эффективность генерирования рентгеновского излучения линий Cu_{K_α}, Ti_{K_α}, Ag_{L_α} в зависимости от перенапряжения.
× Cu_{K_α}, ● Ti_{K_α} и △ Ag_{L_α} — по данным [10]; ○ Cu_{K_α} и □ Ti_{K_α} — по данным [17].

На рис. 30 показана зависимость выхода рентгеновского излучения Cu_{K_α}, Ti_{K_α}, Ag_{L_α} от $U-1$, где U — коэффициент перенапряжения, равный величине отношения энергии пучка электронов E_0 к энергии $E_{кр}$, соответствующей критическому потенциалу возбуждения. Данные находятся в хорошем согласии с результатами работы [17]. Если режим работы для таких измерений окажется легко воспроизводимым, разумно предположить, что когда-нибудь в будущем количественные измерения будут проводиться с использованием табулированных значений интенсивностей эталонов.

Г. Отношение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения за счет косвенного и прямого возбуждения

Приведенные на рис. 30 интенсивности характеристических линий обусловлены частично прямым возбуждением первичным электронным пучком (прямое возбуждение) и частично вторичной флуоресценцией за счет непрерывного излучения (косвенное возбуждение). Так как размеры области косвенного возбуждения

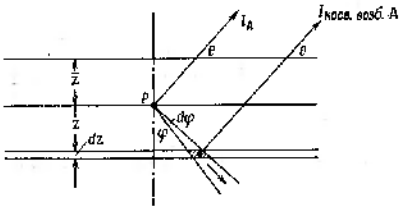


Рис. 31. Модель, используемая для вывода уравнений генерации рентгеновского излучения за счет косвенного возбуждения (гл. IX).

$$dI_{\text{косв. возб.}, A} = \frac{1}{2} C_A \frac{r_k - 1}{r_k} W_k \frac{M_E^A}{M_E} \exp(-\bar{\varkappa} M_A \operatorname{cosec}\theta) \frac{\ln(1+\chi)}{\chi} N(E)\, dE;$$

$$\chi = \frac{M_A}{M_E} \operatorname{cosec}\theta,\ N(E) = KZ(E_0 - E)/E \text{ (обозначения см. гл. 9).}$$

больше, чем области прямого возбуждения, важно знать относительный вклад прямого и косвенного возбуждения в наблюдаемую интенсивность рентгеновского излучения, особенно при анализе тонких структур. Этот вопрос подробно рассматривается в гл. VIII, где показано, что рентгеновское излучение от частиц малых размеров неизвестного состава может быть обусловлено почти полностью прямым возбуждением. Отношение интенсивно-

Created by Universal Document Converter

стей за счет косвенного и прямого возбуждения необходимо также знать при введении поправки на флуоресценцию за счет непрерывного спектра (гл. IX). Обычно величина этой поправки мала, но в некоторых случаях она становится значительной. В моделях поправки на вторичную флуоресценцию, обусловленную непрерывным спектром, используются теоретические выражения, описывающие прямое и косвенное возбуждение [18, 19]. В каждом случае для описания непрерывного фона используется выражение Крамерса (рис. 31), и рентгеновское излучение за счет косвен-

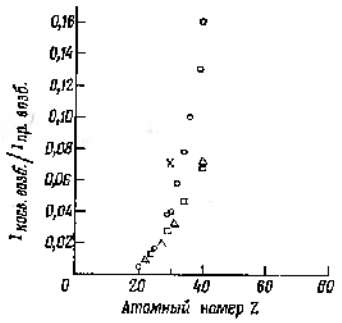


Рис. 32. Отношение составляющих рентгеновского излучения за счет косвенного и прямого возбуждения в зависимости от атомного номера.
□ данная работа; ○ из [19]; △ из [18]; × из [17].

ного возбуждения суммируется для всех значений энергии выше края полосы поглощения характеристического излучения.

Отношение косвенного и прямого возбуждения может быть определено также экспериментально с помощью методов, описанных в данной главе. На рис. 32 приведены отношения интенсивностей рентгеновского излучения за счет косвенного и прямого возбуждения, вычисленные путем подстановки в выражение к рис. 31 экспериментально определенных значений функции распределения непрерывного фона. Полученное выражение было проинтегрировано по энергии с использованием ЭВМ и, наконец, разделено на разность измеренных интенсивностей характеристических линий и теоретически вычисленной интенсивности за счет косвенного возбуждения. Результаты находятся в хорошем согласии с теорией, но не показывают значительного увеличения с атомным номером, как следует из работы [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hendee C. F., Fine S., Brown W. B., *Rev. Sci. Instr.*, **27**, 531 (1956).
2. Holliday J. E., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1963, p. 3.
3. Fitzgerald R., Keil K., Heinrich K., *Science*, 159, 528 (1968).
4. Woldseth R., in: X-Ray Energy Spectrometry, Kevex Corp., Burlingame, 1973.
5. Lifshin E., Ciccarelli M. F., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 89.
6. Ziebold T. O., *Anal. Chem.*, 39, 858 (1967).
7. Sutfin L. V., Ogilvie R. E., in: Energy Dispersion X-Ray Analysis: X-Ray and Electron Probe Analysis (Russ J. C., ed.), ASTM, Philadelphia, Penn., 1971, p. 197.
8. Barbi N. C., Sandborg A. O., Russ J. C., Soderquist C. E., in: SEM/1974, Proc. of the 7th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 151.
9. Ware N. G., Reed S. J. B., *J. Phys. E*, **6**, 286 (1973).
10. Lifshin E., Ciccarelli M. F., Bolon R. B., in: Proc. Eighth National conference on Electron Probe Analysis, New Orleans, 1973, p. 29.
11. Kramers H. A., *Phil. Mag.*, 46, 836 (1923).
12. Kulenkampff H., *Ann. Phys.*, 69, 548 (1922).
13. Green M., Ph. D. Thesis, Univ. of Cambridge, 1962.
14. Dyson N. A., Ph. D. Thesis, Univ. of Cambridge, 1956.
15. Compton A. H., Allison S. K., in: X-Rays in Theory and Experiment, D. Van Nostrand, New York, 1943, p. 106.
16. Rao-Sahib T. S., Wittry D. B., in: Proc. of the Sixth Intern. Conference on X-Ray Optics and Microanalysis (Shinoda G., Kohra K., Ichinokawa T., eds.), Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1972, p. 131.
17. Green M., Cosslett V. E., *J. Phys. E.*, **1**, 425 (1968).
18. Henoc J., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Special Publ. 298, Washington, D. C., 1968, p. 197.
19. Springer G., *N. Jb. Miner. Abh.*, **106**, 241 (1967).

Created by Universal Document Converter

VIII

МИКРОАНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МЕЛКИХ СТРУКТУР

Р. Болон, Е. Лифшин, М. Чиккарелли

I. Введение

Традиционно количественный рентгеновский микроанализ почти всегда выполнялся при нормальном падении пучка электронов на плоские образцы, содержащие фазы достаточно большого размера (5—10 мкм), чтобы полностью вместить область генерации рентгеновского излучения. Такие ограничения выбирались для того, чтобы получить симметричное распределение регистрируемого рентгеновского излучения относительно электронно-оптической оси, упрощая тем самым форму выражений для поправок при количественном микроанализе, приведенных в гл. IX. Однако в настоящее время рентгеновские микроанализаторы превратились в приборы двойного назначения РЭМ — РМА с высоким разрешением, в которых столик образца, помимо перемещения его по осям X, Y и Z, можно наклонять и поворачивать. Поэтому возникает вопрос, как малы могут быть размеры исследуемой по химическому составу области, какой метод анализа должен быть применен и какой метод сбора информации является оптимальным. Ниже будет показано, что основными факторами, влияющими на пространственное разрешение рентгеновского излучения, являются: 1) положение и стабильность зонда; 2) связь диаметра зонда с током зонда; 3) проникновение и рассеяние электронов и 4) косвенное возбуждение рентгеновского излучения. Перечисленные факторы будут рассмотрены в связи с анализом тонких пленок и мелких структур.

II. Факторы, влияющие на пространственное разрешение рентгеновского излучения

А. Положение и стабильность зонда

Несмотря на то что анализ объектов с размерами порядка микрометров и долей микрометра всегда представлял большой интерес в металлургии и биологии, ранние конструкции микроанализаторов не обеспечивали достаточных возможностей для наблюдения таких объектов, так как разрешение коаксиальной световой оптики и сканирующих систем в этой аппаратуре обычно ограничивалось ~ 1 мкм. В настоящее время, однако, проблемы наблюдения подобных образцов менее существенны благодаря появлению нового поколения приборов, которые сочетают возможности наблюдения изображения с высоким разрешением (<200 Å) во вторичных электронах с кристалл-дифракционными спектрометрами и полупроводниковыми детекторами рентгеновского излучения. Как будет показано ниже, простая возможность наблюдать специфическую деталь не обязательно означает возможность определить ее химический состав. Для этого предварительно следует выполнить ряд требований: наличие возможности физически локализовать электронный пучок на интересуемой детали и наличие достаточно высокой стабильности электронных схем и столика образцов, исключающие возможность смещения пучка электронов за пределы выбранной точки в течение времени, необходимого для регистрации рентгеновского излучения.

Б. Связь диаметра зонда с током зонда

В приборе с фокусируемым пучком электронов генерация рентгеновского излучения представляет собой относительно неэффективный процесс, поскольку на тысячу электронов, падающих на образец из чистого элемента, генерируется менее одного фотона характеристического рентгеновского излучения. Это означает, что при величине телесного угла 0,01 ср полная эффективность полупроводникового детектора составляет $\sim 10^{-5}$ фотонов на электрон ($5 \cdot 10^4$ фотонов на 1 нА), тогда как соответствующий показатель для кристалл-дифракционного спектрометра обычно на два порядка величины ниже. В гл. VII (табл. III) приведены данные скорости счета импульсов на 1 нА для чистых элементов. При 25 кВ току зонда 1 нА (10^{-9} А) соответствует размер зонда ~ 2000 Å. Поэтому, если исследуемого элемента содержится в образце меньше 1%, суммарное рентгеновское излучение, регистрируемое за разумный период времени, может быть с точки зрения статистики недостаточным для установления его существования в присутствии фона. На практике ограничения по времени налагаются скоростью загрязнения образца и скоростью дрейфа в приборе. Однако, поскольку генерация рентгеновского излучения прямо пропорциональна величине тока зонда, скорость счета можно всегда повысить путем увеличения тока зонда. Как показал Смит [1] (гл. II), при учете только дифракции и сферической аберрации зависимость между диаметром зонда d и максимальным током зонда $i_{\text{макс}}$ имеет вид

$$i_{\text{макс}} = 1{,}26 \frac{J_0}{T} \left(\frac{0{,}51 d^{8/3}}{C_{\text{сф}}^{2/3} \lambda^2} - 1 \right) \cdot 10^{-10}, \qquad (1)$$

где J_0 — плотность тока эмиссии катода, А/см²; $C_{сф}$ — коэффициент сферической аберрации, см; T — температура катода, К; λ — длина волны электрона, равная $12{,}4/\sqrt{E_0}$, где E_0 — энергия пучка падающих электронов, эВ. Из этого выражения следует, что с уменьшением размера зонда максимальная величина тока зонда, а следовательно, и генерация рентгеновского излучения резко понижаются. Единственный способ увеличить $i_{макс}$ при постоянном размере зонда заключается в повышении яркости источника или в увеличении ускоряющего напряжения падающего пучка электронов. В работе [2] было показано, что катоды из LaB_6 могут обеспечить десятикратное повышение яркости по сравнению с обычными вольфрамовыми источниками, а использование источников с автоэлектронной эмиссией для случая очень малых размеров зонда может дать повышение яркости на несколько порядков. Практически важный результат, который следует из выражения (1), заключается в том, что при уменьшении вдвое размера зонда для исследования тонких структур интенсивность рентгеновского излучения падает почти в 10 раз. Выражение (1) определяет зависимость между диаметром зонда и величиной тока зонда для идеальных условий, т. е. при отсутствии астигматизма, обусловленного загрязнением колонны, полей рассеяния и механических вибраций. Более реальное представление о характере этой зависимости можно получить путем прямого измерения диаметра зонда, как показано на рис. 1. Для этого пучок электронов сканирует поперек ножевой диафрагмы и воспроизводится распределение вдоль линии сканирования сигнала от прошедших электронов. Если принять для плотности тока зонда гауссово распределение

$$j = (i/0{,}36\pi d^2)\exp(-r^2/0{,}36d^2), \qquad (2)$$

где d — диаметр зонда, определяемый по полувысоте; i — полный ток зонда, измеренный цилиндром Фарадея; r — расстояние от центра зонда, то значение d можно найти из соотношения

$$i_x/i = \frac{1}{2}[1 + \operatorname{erf}(x/0{,}36d)], \qquad (3)$$

где i_x — зарегистрированный ток для случая, когда край ножевой диафрагмы находится на расстоянии x от центра пучка электронов. На основании этого распределения можно показать, что d равно умноженному в 1,1 раза расстоянию по горизонтали между точками кривой распределения, соответствующими 10 и 90% интенсивности. Результаты измерений приведены в табл. I для значений ускоряющего напряжения зонда 10, 20 и 30 кВ и величин рабочего расстояния объективной линзы 13 и 37 мм. Полученные данные позволяют сделать три вывода:

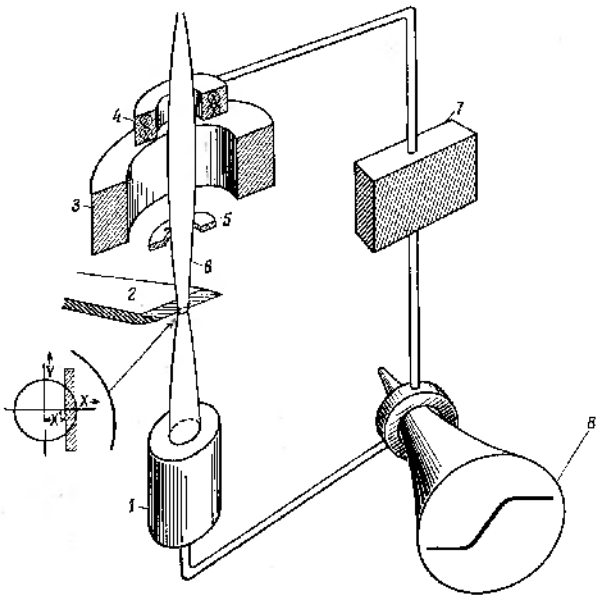


Рис. 1. Схема измерения диаметра пучка электронов.
1 — детектор прошедших электронов; *2* — край ножевой диафрагмы; *3* — объективная линза; *4* — отклоняющие катушки; *5* — конечная диафрагма; *6* — пучок электронов; *7* — генератор развертки; *8* — профиль сигнала прошедших электронов.

1. Бо́льшие токи зонда и меньшие ускоряющие напряжения, требующиеся при анализе легких элементов и, начиная с некоторого атомного номера, тяжелых элементов по L- и M-сериям, не совместимы с получением пучка с наименьшим возможным для данного тока значением d.

2. Увеличение рабочего расстояния с целью размещения световой оптики, вводимой в камеру образцов во время анализа, и ловушек электронов также приводит к ухудшению разрешения.

3. В реальных рабочих условиях разрешение часто оказывается хуже предсказанного по выражению (1), так как обычно распределение электронов в зонде отличается от гауссова из-за конструктивных особенностей прибора и загрязнения колонны. Поэтому практически реальное распределение может быть в несколько раз больше предполагаемого значения d.

Created by Universal Document Converter

Таблица I

Диаметр электронного пучка для различных величин тока пучка, ускоряющего напряжения и рабочих расстояний [1]

Ток пучка, А	Диаметр пучка [2], Å		
	10 кВ	20 кВ	30 кВ
10^{-11}	720/830	333/736	405/736
10^{-10}	1124/3030	405/630	343/540
10^{-9}	1730/3420	1062/2250	594/1260
10^{-8}	14 400/23 850	3960/5004	1530/4780

[1]) Диафрагма 200 мкм.
[2]) Первое значение для рабочего расстояния 13 мм, второе — для 37 мм.

В. Проникновение электронов и их рассеяние

Глубина проникновения электронов и их рассеяние — эт наиболее критичные факторы, определяющие пространственно разрешение в рентгеновских лучах на субмикронном уровне. Ш рис. 3 в гл. III показано, что даже при падении электронног пучка бесконечно малого размера на поверхность исследуемог объекта электроны могут проходить во всех направлениях на рас стояние до нескольких микрометров, прежде чем они полностью утратят свою первоначальную энергию, либо, как в данном случае их энергия окажется ниже энергии, соответствующей критическому потенциалу возбуждения рентгеновского излучения. Как показано в табл. II, размер области генерации рентгеновского излучения увеличивается с повышением ускоряющего напряжения зонда. Значения глубины проникновения электронов для генерации рентгеновского излучения (приведенные в последней колонке табл. II) вычислены по выражению Рида [3]. Из таблицы также видно, что повышение ускоряющего напряжения зонда улучшает отношение пик/фон и увеличивает интенсивность рентгеновского излучения, отнесенную к единичному току зонда. Чувствительность в соответствии с гл. VII задается в виде $1/(P^2/B)^{1/2}$. Заранее трудно точно предсказать изменения в интенсивности пика и в отношении пик/фон при изменении ускоряющего напряжения. Как показано в гл. III, для некоторых элементов интенсивность пика изменяется пропорционально $(E_0 - E_{кр})^{1,6}$ [4] в пределах ограниченного интервала значений E_0, где $E_{кр}$ — энергия, соответствующая критическому потенциалу возбуждения, тогда как соответствующий фон изменяется почти пропорционально E_0.

Таблица II

Влияние энергии электронов пучка на чувствительность спектрометра с дисперсией по энергии и на размер области генерации рентгеновского излучения

	Спектрометр с дисперсией по энергии		Число имп./(с·нА)	$1/(P^2/B)^{1/2}$	Размер области [3], мкм
	P/B [1])	P/B [2])			
10 кэВ					
Al	47	16,1	5,697	0,0024	0,850
Ti	31	11,1	2,197	0,0050	0,376
Cu	5	2,9	85	0,0460	0,076
20 кэВ					
Al	146	28,0	17,144	0,0011	2,499
Ti	53	12,9	13,583	0,0019	1,364
Cu	28	10,8	5,154	0,0036	0,572
30 кэВ					
Al	205	31,2	22,789	0,0009	4,634
Ti	62	12,1	24,728	0,0020	2,642
Cu	51	14,4	13,084	0,0020	1,216
40 кэВ					
Al	68	13,0	29,001	0,0012	7,168
Ti	36	5,8	43,925	0,0016	4,156
Cu	18	4,2	29,822	0,0025	1,978

[1]) Измерено на максимуме интенсивности.
[2]) Интегрированная величина.
[3]) Размер области $= 0{,}077\ (E_0^{1,5} - E_{кр}^{1,5})/\rho$ [3].

Измерения такого рода выполнялись почти исключительно на образцах из чистых элементов, и их результаты не всегда могут быть применены для сплавов из-за поглощения и сдвига распределения непрерывного рентгеновского излучения, что может привести к понижению чувствительности при повышении ускоряющего напряжения. Особую важность эти эффекты приобретают при анализе легкого элемента в матрице тяжелого элемента.

Правильное понимание зависимостей, представленных в табл. I и II, является важным условием выполнения количественного микроанализа микронных и субмикронных структур, поскольку при использовании наиболее распространенного метода — метода трех поправок — необходимо, чтобы не только область генерации

Created by Universal Document Converter

рентгеновского излучения находилась бы в пределах анализируемой фазы, но и генерируемое рентгеновское излучение выходило бы через эту фазу. Практически в настоящее время предел пространственного разрешения в рентгеновских лучах при использовании стандартных методов анализа редко поэтому составляет величину менее 1 или 2 мкм, и исследователь часто не уверен, попадает или не попадает полностью падающий электронный пучок в пределы анализируемой области.

Г. Косвенное возбуждение рентгеновского излучения

В гл. VII излагалось, что измеренный сигнал характеристического рентгеновского излучения от чистого элемента обусловлен как прямым возбуждением под действием падающего пучка электронов, так и косвенным возбуждением за счет непрерывного рентгеновского излучения. В многокомпонентных системах также возможен дополнительный вклад от вторичной флуоресценции, обусловленной характеристическим рентгеновским излучением других содержащихся в образце элементов. В связи с анализом тонких структур важно отметить, что область генерации рентгеновского излучения за счет прямого возбуждения, определяемая степенью проникновения электронов и их рассеянием, может быть значительно меньше области, в которой рентгеновское излучение возбуждается как за счет непрерывного излучения, так и других характеристических линий. Это различие схематически представлено на рис. 20 в 31 в гл. VII, где показано, что область прямого возбуждения рентгеновского излучения служит источником рентгеновских лучей, распространяющихся по всем направлениям на расстояния до нескольких микрометров, пока они не поглотятся с возникновением вторичной флуоресценции.

Это явление приводит к двум нежелательным последствиям. Первым из них является неправильная идентификация в данной фазе элементов, которые в действительности содержатся в смежных фазах. Так, на образце, представляющем собой контакт чистой меди с чистым железом, в котором взаимная диффузия отсутствовала, было зарегистрировано излучение Fe_{K_α} при положении электронного пучка на чистой меди на расстоянии 30 мкм от границы раздела [5]. Второй нежелательный результат заключается в следующем: количественный микроанализ усложняется тем обстоятельством, что в одних и тех же рабочих условиях интенсивности линии характеристического излучения, измеренные от частицы малого размера, меньше величин интенсивности линий от фазы такого же состава, но больших размеров, потому что отсутствует вклад от косвенной флуоресценции. Это будет проиллюстрировано ниже. Обычно относительный вклад прямого и косвенного возбуждения экспериментально не измеряется и должен вычисляться теоретически. В гл. VII (рис. 32) показано, например, что для чистой меди приблизительно 4% наблюдаемой интенсивности характеристической линии Cu_{K_α} обусловлено возбуждением за счет непрерывного спектра. Оценки величины аффектов вторичной флуоресценции за счет характеристических линий могут быть сделаны на основании методов, изложенных в гл. IX.

III. Характерные параметры рентгеновского излучения

А. Профиль распределения по глубине

В основе количественного рентгеновского микроанализа лежит перевод измеренных отношений интенсивностей характеристического рентгеновского излучения от исследуемого образца и эталона с использованием либо эмпирических, либо теоретических

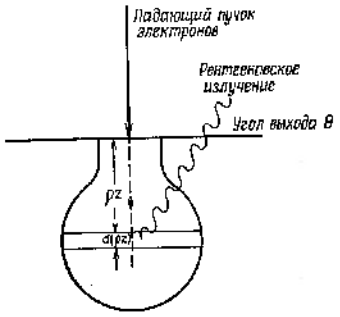


Рис. 2. Схематическое изображение области генерации рентгеновского излучения и излучения от слоя $d(\rho z)$ на глубине ρz.

методов в химический состав. Любая теоретическая схема предполагает определение отношения интенсивностей генерированного рентгеновского излучения, что требует коррекции наблюдаемых значений интенсивности на поглощение. Однако это осуществимо только при том условии, что пространственное распределение генерации рентгеновского излучения является известным. В случае массивного образца достаточно описать распределение генерации рентгеновского излучения по глубине функцией $\varphi(\rho z)$. Интен-

Created by Universal Document Converter

сивность рентгеновского излучения, генерированного в тонком слое толщиной $d(\rho z)$ на массовой глубине ρz, равна

$$dI = \varphi(\rho z)\, d(\rho z), \tag{4}$$

откуда полная интенсивность генерированного рентгеновского излучения находится путем интегрирования:

$$I = \int_0^\infty \varphi(\rho z)\, d(\rho z). \tag{5}$$

Если ввести поправку на поглощение, то наблюдаемую интенсивность можно представить в виде

$$I' = \int_0^\infty \varphi(\rho z) \exp\left[(-\mu/\rho)\, \rho z \operatorname{cosec} \psi\right] d(\rho z). \tag{6}$$

Геометрическое рассмотрение показано на рис. 2. Первые измеренные значения кривых $\varphi(\rho z)$ были получены для Al, Cu и Au [6].

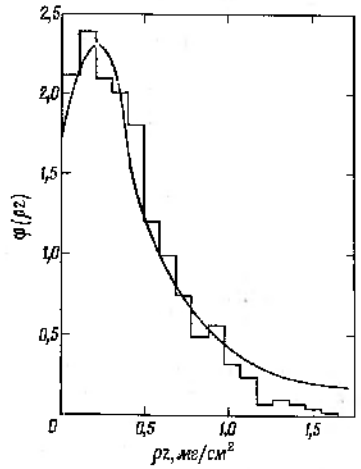


Рис. 3. Сравнение экспериментальной зависимости $\varphi(\rho z)$ от ρz для $Au_{L\alpha}$ [6] и гистограммы, рассчитанной по методу Монте-Карло. $E_0 = 29$ кэВ.

В основе эксперимента лежало измерение интенсивности характеристического рентгеновского излучения от тонкого слоя известной толщины, расположенного на различной известной глубине в мат-

рице, относительно интенсивности излучения от такого же, но изолированного в пространстве слоя. Для этого эксперимента требовалось использование в качестве материала индикаторного слоя элемента, излучение которого имеет иную длину волны, но в котором те же самые условия генерации рентгеновского излучения, что и у элемента матрицы. На рис. 3 в качестве примера приведена кривая $\varphi(\rho z)$ для Au_{L_α}. Практически кривые $\varphi(\rho z)$ были измерены для относительно небольшого количества образцов из чистых элементов и никогда не измерялись для сплавов. Вместо этого для массивных материалов обычно применяются методы, изложенные в гл. IX.

Б. Расчеты по методу Монте-Карло

Другим методом определения распределения генерации рентгеновского излучения являются расчеты по методу Монте-Карло. Преимущество этого метода (см. также гл. III) состоит в том, что он описывает генерацию рентгеновского излучения в трех измерениях и его применение более не ограничено однофазными материалами. Таким образом, метод может с успехом использоваться для анализа тонких пленок и малых частиц. Хотя в настоящее время имеется несколько различных вариантов расчета по методу Монте-Карло [7—9], все они обладают некоторыми общими особенностями. Прежде всего находится средний пробег электронов для данной величины энергии и материала мишени, который затем разбивается на ряд сегментов постоянной или переменной длины. И наконец, используя случайные числа совместно с выражениями для вычисления вероятности рассеяния, получают (сегмент за сегментом) большое число моделированных траекторий.

Общепринятым, но ошибочным является мнение о том, что эти траектории представляют возможные пути электронов. Это неправильно прежде всего по той причине, что уравнение Бете [10] для потерь энергии электронов (гл. III), обычно используемое для вычисления длины пробега электронов, определяет лишь средние потери энергии большого числа электронов, а не индивидуальные потери энергии отдельного электрона. Далее, выбор сегментов либо с постоянной, либо с переменной длиной также является произвольным, поскольку выражения для среднего свободного пути также выведены на основе коллективного, а не индивидуального поведения электронов. Размеры анализируемой структуры, однако, накладывают ограничение, в соответствии с которым размер шага должен быть значительно меньше размера анализируемой структуры.

Иными словами, уравнения, характеризующие коллективное поведение большого числа электронов, прежде всего используются для описания потерь энергии и рассеяния отдельных электронов

Created by Universal Document Converter

в образце определенной геометрии. Затем результаты многочисленных траекторий используются для определения коллективного поведения большого числа электронов. В процессе этого двойного преобразования некоторое количество информации утрачивается. Это обстоятельство наряду с неточностями, присущими используемым теоретическим выражениям, является причиной необходимости вводить в большинство моделей эмпирические параметры для согласования результатов теоретических вычислений с экспериментальными данными. Окончательно наиболее полезной будет та модель, которая обеспечит наилучшее описание для наибольшего числа материалов мишеней разной геометрии и разных рабочих режимов. Такая модель будет, возможно, использовать несколько эмпирических факторов для того, чтобы согласовать расчетные результаты с большим набором экспериментальных данных.

Рассмотрим вычисления по методу Монте-Карло для случая анализа малых включений и тонких пленок из одного элемента на примере работы [11], где используется модифицированный вариант модели, предложенной в [12]. Применительно к однофазным материалам эта модель может быть обобщена следующим образом. Предполагается, что электроны, падающие на поверхность исследуемого образца, теряют свою энергию в соответствии с законом торможения Бете

$$-\frac{dE_m}{dX} = 7{,}85 \cdot 10^4 \frac{Z}{A}\frac{\rho}{E_m}\ln\left(\frac{1{,}166\,E_m}{J}\right), \qquad (7)$$

где E_m — средняя энергия электрона, X — длина пути пробега, Z — атомный номер образца, A — атомный вес, J — средний потенциал ионизации.

Длина пробега электрона в единицах массовой толщины может быть вычислена из выражения

$$R = -\int_{E_R}^{E_0} \frac{1}{dE/d(\rho X)}\,dE, \qquad (8)$$

где E_R — пороговая энергия электронов (электроны с более низкой энергией не рассматриваются). Однако средняя глубина проникновения будет значительно меньше R, так как в действительности пути электронов в образце не совпадают с прямыми линиями прежде всего за счет упругого рассеяния на ядрах атомов. Моделированные траектории электронов рассчитываются путем деления максимальной длины пробега на 100 частей и вычисления рассеяния на каждом шаге по формуле Резерфорда

$$\operatorname{ctg}\frac{\beta}{2} = \frac{2P_0\sqrt{Y}}{b}, \qquad (9)$$

где β — угол рассеяния, Y — случайное число в интервале от 0 до 1, P_0 — прицельный параметр взаимодействия (в Å), выбранный таким образом, чтобы получить правильное значение коэффициента отражения, и, наконец, $b = 1{,}44 \cdot 10^{-2}Z/E$. Направление рассеяния по азимуту выбирается в пределах 2π радиан с использованием случайных чисел. Генерация рентгеновского излучения вдоль траектории вычисляется путем сравнения сечения ионизации Q, вычисленного в средней точке каждого шага по уравнению Бете в модифицированной форме [13], со случайным числом для всех $E_0 > E_{кр}$, где

$$Q = \text{const} \times (\ln U)/UE_{кр}^2 \qquad (10)$$

и $U = E/E_{кр}$.

Для описания электронных траекторий и распределения генерации рентгеновского излучения в двухфазных системах в программы для расчета по методу Монте-Карло [12] были внесены следующие изменения:

1. Для обеих фаз были вычислены максимальные длины пробега электронов, полученные значения были разделены на 100 частей и табулированные данные зависимости энергии от пробега были помещены в память ЭВМ.

2. Уравнения, описывающие границы фаз, были использованы для определения того, в какой фазе находился рассматриваемый электрон в конце каждого шага. Затем для расчета следующего шага использовались соответствующие данной фазе величины шага и выражения для рассеяния и ионизации.

3. Дополнительно учитывалось влияние конечного размера электронного зонда в предположении, что плотность тока j в зонде описывается гауссовым распределением по выражению (2).

4. Когда было обнаружено, что выражение Резерфорда (9) не адекватно описывает экспериментальные данные, то было введено другое выражение для рассеяния [14]:

$$\sin\frac{\beta}{2} = \frac{-\Delta s}{\lambda}\ln\left[e^{-\lambda/\Delta s} + (1 - e^{-\lambda/\Delta s})\,Y\right]^{1/2}, \qquad (11)$$

где β — угол рассеяния, Δs — размер шага, λ — средняя длина свободного пробега электрона, которая согласно [10]:

$$1/\lambda = 1{,}964 \cdot 10^4 (Z^2/AE^2)\ln(1{,}3E^{1/2}/Z^{1/3}). \qquad (12)$$

Однако для получения правильного значения коэффициента отражения электронов оказалось необходимым среднюю длину свободного пробега умножить на эмпирически определенный коэф-

Created by Universal Document Converter

фициент:

$$F = 1 + [Z/2\ (N_s F_0)^{1/2}], \qquad (13)$$

где N_s — число шагов.

5. Для определения $\varphi(\rho z)$ строилась гистограмма в координатах глубина ρz — сечение ионизации, нормированное к его значению на первом шаге и к числу траекторий. Благодаря этому оказалось возможным отказаться от преобразования от вероятности ионизации к событиям с использованием случайных чисел и затем обратного преобразования к вероятности по окончании расчетов. На рис. 3 приведена в качестве примера гистограмма $\varphi(\rho z)$, рассчитанная по методу Монте-Карло, и для сравнения приведены экспериментальные данные, полученные по методу меченых слоев [6]. Резко выраженный ступенчатый характер кривой обусловлен малым числом траекторий электронов, использованных при расчете (500 траекторий). Отметим, что начальное значение функции $\varphi(\rho z)$ превышает единицу, далее функция достигает максимального значения 2,3 и затем резко спадает. Такая форма кривой является результатом бокового рассеяния электронов, а также отражения от нижних уровней.

IV. Анализ тонких пленок

С точки зрения рентгеновского микроанализа тонкая пленка может быть определена как слой материала с толщиной, недостаточной для того, чтобы включить все рассеянные в направлении падения электроны, способные возбуждать измеряемое характеристическое рентгеновское излучение. Другими словами, для случая тонкой пленки измеренная интенсивность рентгеновского излучения будет меньше, чем измеренная интенсивность излучения данного элемента от массивного образца такого же состава при одинаковом режиме работы микроанализатора. Это определение можно даже распространить и на слои с толщиной, меньшей глубины области косвенного возбуждения рентгеновского излучения, поскольку, как это отмечено в предыдущих разделах, интенсивность рентгеновского излучения от них также должна быть меньше интенсивности от массивных эталонов. Хотя еще большая работа должна быть проделана в этом направлении, сейчас уже есть разработанные эмпирические и теоретические методы определения толщины и состава тонких пленок на подложке и без нее.

В эмпирическом методе строится калибровочная кривая интенсивности рентгеновского излучения от тонкой пленки, обычно нормируемая по массивному эталону, в зависимости от толщины пленки. На рис. 4 приведено семейство калибровочных кривых

относительной интенсивности рентгеновского излучения, измеренных для пленок золота на различных подложках при угле выхода рентгеновского излучения $\psi = 18°$ [11]. Вполне очевидно, что для пленок данной толщины относительная интенсивность увеличивается как с ростом толщины пленки, так и с увеличением атомного номера подложки. Последнее явление обусловлено увеличением возбуждения рентгеновского излучения отраженными электронами, число которых увеличивается с ростом атомного номера подложки. Рис. 5 демонстрирует влияние ускоряющего напряжения пучка на калибровочные кривые, полученные для пленок золота на кремниевых подложках. Как и следовало ожидать, относительная интенсивность для пленок данной толщины уменьшается с увеличением ускоряющего напряжения за счет большей глубины проникновения электронов зонда в образец. Одна из наибольших трудностей получения хороших калибровочных кривых заключается в необходимости знать толщину осаждаемой пленки. Данные, приведенные на рис. 4 и 5, были получены на пленках, одновременно напыленных с помощью специальной вращающейся маски. Такая маска позволяет получать за один процесс семь пленок, толщина которых изменяется от пленки к пленке в два раза. После этого необходимо было лишь определить толщину самой толстой пленки, что производилось методом оптической интерференционной микроскопии, который обладает наилучшей точностью. В работе [15] для подобных исследований использовались кварцевые микровесы с водяным охлаждением и измерялись толщины пленок из W, Nb, Al, Mo на подложках из различных тугоплавких металлов. Полученные результаты были использованы при построении калибровочных кривых в диапазоне толщин 2—300Å. Обычно для большинства практических задач такого рода калибровочные кривые отсутствуют, и поэтому необходимо пользоваться теоретическими методами.

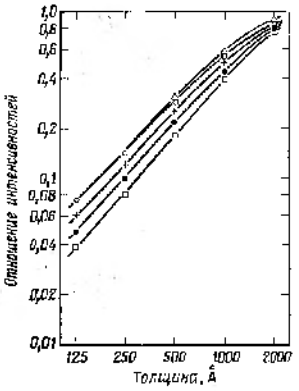


Рис. 4. Калибровочные кривые для пленок золота на различных подложках. Угол выхода $\psi = 18°$, $E_0 = 20$ кэВ [11].
Подложка: △ W, ○ Mo, + Ni, ● Si, □ пленка C.

Один из первых теоретических подходов рассмотрен в работе [16]. Он основан на расчете относительной интенсивности по фор-

Created by Universal Document Converter

муле

$$k=\frac{I_A^f}{I_A^b}=\frac{C_A\int_0^{\rho t}\varphi'(\rho z)\exp\left[(-\mu/\rho)_A\,\rho z\,\mathrm{cosec}\,\psi\right]d(\rho z)}{\int_0^{\infty}\varphi(\rho z)\exp\left[(-\mu/\rho)_A^{\cdot}\,\rho z\,\mathrm{cosec}\,\psi\right]d(\rho z)}, \qquad (14)$$

где k — отношение интенсивности I_A^f элемента A, измеренной на тонкой пленке, к интенсивности I_A^b, измеренной на массивном

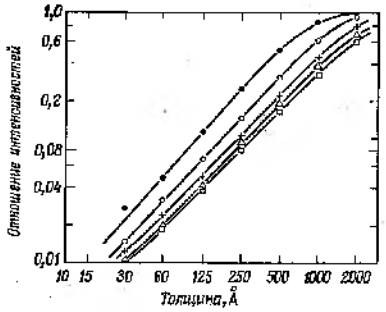


Рис. 5. Калибровочные кривые для пленок золота на кремниевой подложке для различных энергий электронов падающего пучка. Угол выхода $\psi = 18°$ [11].

E_0 (кэВ): ●10,3, ○15,0, + 20,0, △ 25,0, □ 30,0.

эталоне элемента A; C_A — концентрация элемента A; $(\mu/\rho)_A$ — массовый коэффициент поглощения излучения элемента A в образце, $(\mu/\rho)_A^{\cdot}$ — массовый коэффициент поглощения излучения элемента A в эталоне; ρt — массовая толщина пленки. Однако точность этого метода довольно ограниченна, поскольку криная $\varphi'(\rho z)$ для тонкой пленки будет отличаться от кривой $\varphi(\rho z)$ для массивного эталона вследствие различия в эффектах рассеяния и торможения электронов. Как уже отмечалось выше, количество кривых $\varphi(\rho z)$, полученных экспериментальным путем, относительно невелико. Авторы работы [16] не описали, как вычислить такие кривые, и предположили, что функции $\varphi(\rho z)$ и $\varphi'(\rho z)$ не отличаются друг от друга. Позднее, однако, в работе [17] был предложен точный метод расчета кривых $\varphi(\rho z)$ для пленок из чистых элементов на подложках и для массивных эталонов. Пользуясь этим методом, автору удалось рассчитать величины отношений интенсивностей с точностью лучше чем 10% для различных комбинаций материалов пленки и подложки.

Таблица III

Сравнение рассчитанных по методу Монте-Карло данных и экспериментальных данных для пленки золота толщиной 500 Å на различных подложках [1]

Подложка	$k_{\text{расч}}$	$k_{\text{измер}}$
Без подложки	0,202	0,183
Si	0,220	0,221
Ni	0,290	0,257
Mo	0,311	0,290
W	0,361	0,310

[1]) Рабочий режим: $E_0 = 20{,}6$ кэВ, $\psi = 18°$, Au_{M_α}.

Таблица IV

Сравнение рассчитанных по методу Монте-Карло данных и экспериментальных данных для пленок золота, выращенных на кремниевой подложке [1]

Толщина пленки, мкм	$k_{\text{расч}}$ (сечение Резерфорда)	$k_{\text{измер}}$	$k_{\text{расч}}$ [14]
0,025	0,074	0,104	0,096
0,05	0,22	0,22	0,23
0,10	0,50	0,44	0,50
0,20	0,90	0,78	0,77
0,40	1,0	1,0	1,0

[1]) Режим работы: Au_{M_α}, $E_0 = 20{,}2$ кэВ, $\psi = 18°$.

На рис. 6 и 7 представлены полученные на ЭВМ данные расчетов по методу Монте-Карло для массивного образца и тонкой пленки золота (~ 500 Å) на различных подложках для некоторых случаев, приведенных на рис. 4 и 5. Эта программа была использована для получения профилей $\varphi'(\rho z)$ и $\varphi(\rho z)$ для тонкой пленки и массивного образца соответственно. Затем эти результаты были использованы для расчета отношений интенсивностей k путем интегрирования выражения (6) до известного значения толщины пленки, а не до бесконечности, и делении его на интенсивность излучения от массивного образца. В табл. III приводится сравнение экспериментальных данных и результатов вычислений по ме-

Created by Universal Document Converter

Таблица V

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по методу Монте-Карло значений отношения интенсивностей рентгеновского излучения k [1]

E_0, кэВ	Мишень	Толщина, мкм	Размер шага, мкм	k	
				измеренное	расчетное
30	Au на Pt	0,400	0,026	0,276	0,200
10	Cu на Au	0,093	0,0056	0,590	0,613
30	Cu на Au	0,093	0,056	0,104	0,077
4	Au на B	0,0537	0,0027	0,407	0,509

[1] $\psi = 52{,}5°$.

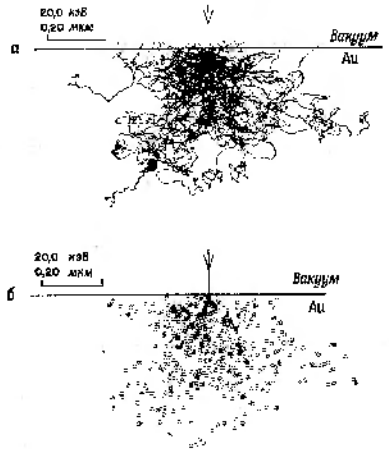


Рис. 6. Рассчитанное на ЭВМ по методу Монте-Карло распределение электронов и характеристического рентгеновского излучения в массивном образце золота для $E_0 = 20$ кэВ.

тоду Монте-Карло для пленок золота толщиной 500 Å, напыленных на различные подложки. В табл. IV приведены данные для пленок золота различной толщины на подложках из кремния при ускоряющем напряжении 20 кВ. Хотя экспериментальные и теоретические

данные в табл. III находятся в хорошем согласии, значительные расхождения для пленки толщиной 0,2 мкм в табл. IV заставили авторов попробовать применить выражение для рассеяния, предложенное в работе [14].

В табл. V проводится дополнительное сравнение рассчитанных по методу Монте-Карло значений со значениями, полученными экспериментально в работе [17]. Данные находятся в хорошем согласии для пленок Au на Pt при $E_0 = 30$ кэВ и для пленок Cu на Au при $E_0 = 10$ кэВ, однако для случая пленки Cu на Au при $E_0 = 30$ кэВ расчетное значение существенно ниже экспериментального. Этого и следовало ожидать, так как имеется сильный эффект вторичной флуоресценции Cu за счет Au, который при расчете по методу Монте-Карло не учитывался. Расхождение в случае для бора объяснить значительно труднее, оно может быть вызвано либо неточностью принятой теоретической модели, либо экспериментальными трудностями, связанными с анализом при низких ускоряющих напряжениях (4 кВ).

Изложенные методы анализа тонких пленок до сих пор были в основном посвящены определению толщины пленки, если известен ее состав. Другие разработанные методы позволяют определить состав пленки даже в том случае, если ее толщина неизвестна. Как было показано в работе [18] для очень тонких пленок, когда эффекты вторичной флуоресценции и поглощение пренебрежимо малы, отношение скорректированных относительных интенсивностей ($k = I^A/I^B$) для двух элементов A и B в тонкой пленке без подложки можно найти из выражения

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{C_A}{C_B}\frac{P_A}{P_B}, \qquad (15)$$

где

$$P_A = \frac{\log U_A}{E^A_{\text{кр}} R_A/S_A}, \quad \frac{1}{S_A} = \int_1^{U_A} \frac{\log U dU}{M_A \log U W_A},$$

$$M_A = Z_A/A_A, \quad U_A = E_0/E^A_{\text{кр}}, \quad W_A = 1{,}166\, E^A_{\text{кр}}/J_A,$$

E_0 — энергия пучка электронов, $E^A_{\text{кр}}$ — энергия, соответствующая критическому потенциалу возбуждения элемента A, R_A — фактор обратного рассеяния для элемента A, J_A — средний ионизационный потенциал элемента A (эти параметры подробно рассмотрены в гл. IX). Авторы работы [18] применяли этот метод для исследования выделений никеля и алюминия, экстрагированных из нержавеющей стали на угольную реплику. Они показали, что при $E_0 = 30$ кэВ отношение $P_{\text{Al}}/P_{\text{Ni}} = 0{,}63$. Поэтому, подставляя в выражение (15) $k_{\text{Ni}}/k_{\text{Al}} = 3{,}27$, получаем $C_{\text{Ni}}/C_{\text{Al}} = 2{,}1$ и анализируемое выделение имеет состав NiAl. Однако при использовании

Created by Universal Document Converter

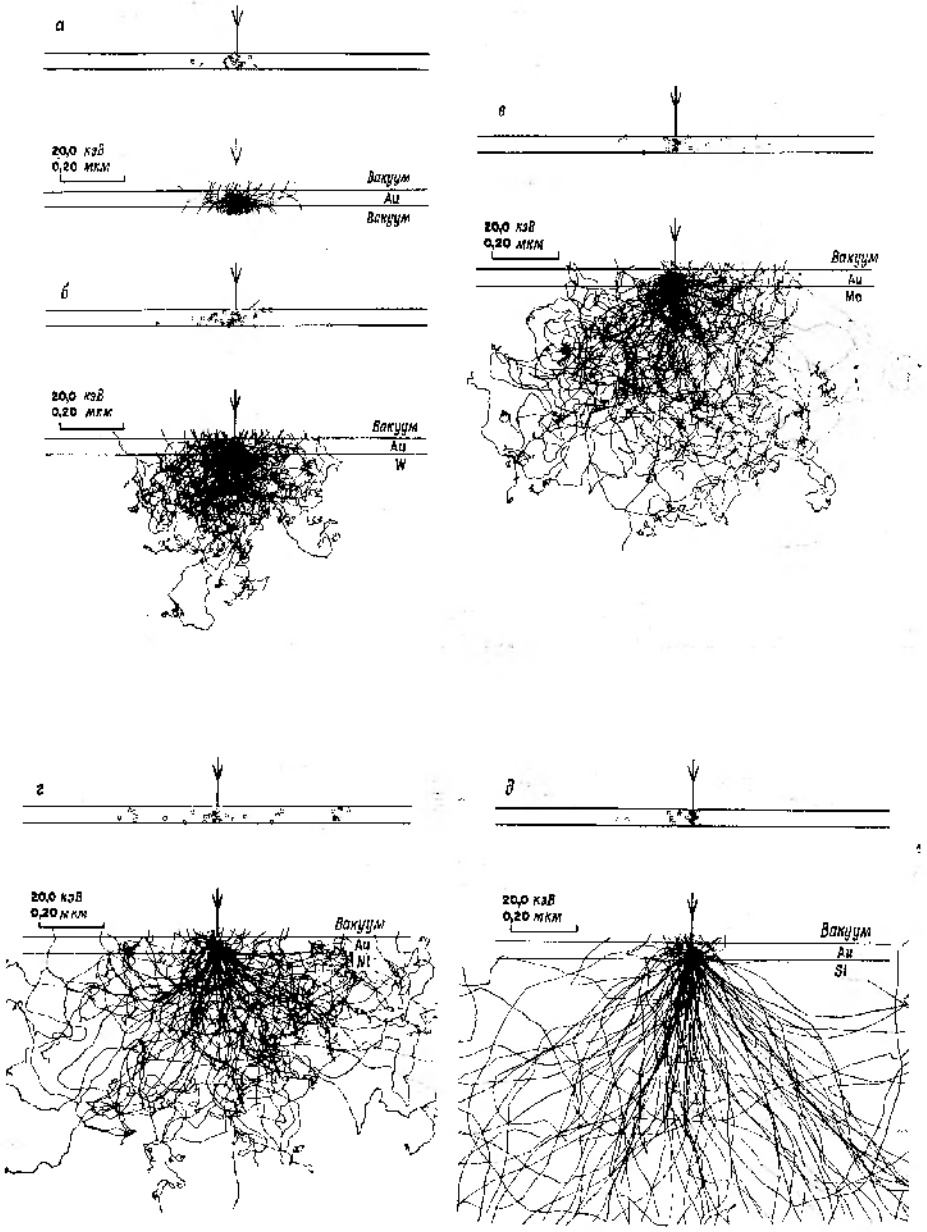


Рис. 7. Рассчитанное на ЭВМ по методу Монте-Карло распределение электронов и характеристического рентгеновского излучения для пленки золота толщиной 500 Å на различных подложках.

Created by Universal Document Converter

некорректированного отношения значений k состав данной фазы был бы идентифицирован как Ni_2Al или Ni_3Al.

Другой метод, успешно применяемый для количественного анализа тонких пленок, был предложен в работе [19]. Подробно этот метод рассматривается в гл. XIII, посвященной анализу биологических объектов. По этому методу регистрируемая интенсивность рентгеновского излучения от тонкой пленки предполагается пропорциональной массе элемента на единицу площади S_x и непрерывное рентгеновское излучение может служить в качестве меры полной массы на всей площади S образца. Таким образом, концентрация определяется по выражению

$$C_x = S_x/S. \tag{16}$$

В основе этой модели лежит предположение, что интенсивность характеристического излучения связана с S_x, а величина S определяется путем измерения интенсивности непрерывного рентгеновского излучения. В работе [19] интенсивность характеристического рентгеновского излучения измерялась с помощью кристалл-дифракционного спектрометра. Непрерывное рентгеновское излучение измерялось непосредственно с помощью пропорционального счетчика с использованием анализа импульсов по амплитуде для исключения пиков характеристического излучения. В настоящее время, однако, оба эти измерения можно выполнить одновременно, применяя одну систему с Si (Li) - детектором.

В работе [20] был успешно выполнен с помощью метода Монте-Карло количественный анализ пленок на подложках. Метод состоит в получении семейства калибровочных кривых в координатах относительная интенсивность — состав для различных толщин пленок каждого элемента с последующим графическим анализом и подбора толщины и состава по наилучшему совпадению с экспериментальными данными (см. гл. XII).

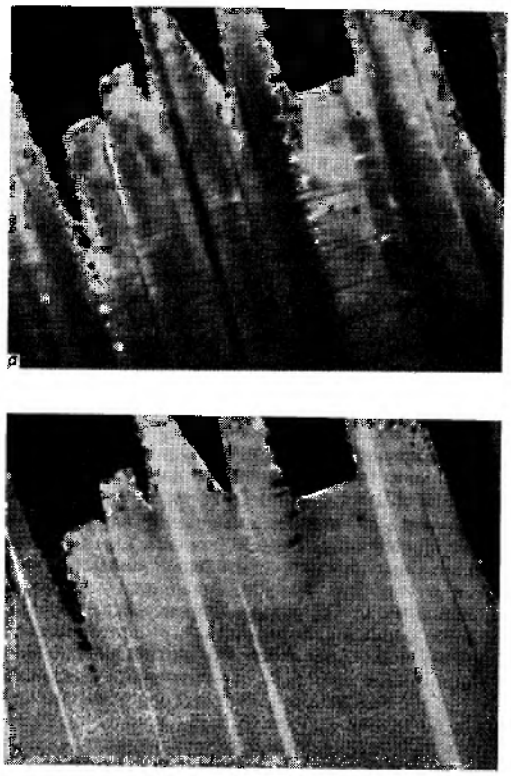
V. Анализ частиц, включений и тонких структур

Анализ малых частиц, включений и выделений второй фазы с размерами меньше области генерации рентгеновского излучения, возбужденного электронным зондом, представляет круг проблем, с которыми практически время от времени имеет дело каждый специалист в области микроанализа. Типичными примерами являются идентификация взвешенных в воздухе частиц, включений в отливках, частиц осадков, выделений второй фазы и мелких деталей тонких биологических срезов. Как говорилось ранее, качественный анализ такого рода объектов обычно представляет сложность, поскольку зачастую трудно определить, генерируется ли регистрируемое характеристическое рентгеновское излучение

от элементов исследуемой области или от близлежащих фаз. Эту проблему можно разрешить путем применения метода реплик с экстракцией для отделения частиц от матриц. Если частицы с самого начала не входят ни в какую матрицу как частицы загрязнения воздуха, то они могут быть собраны на фильтр и перенесены на подложку, создающую малый фон, такую, как угольная поддерживающая пленка. Например, в работе [21] описана методика сбора частиц на специальный бумажный фильтр, покрытый угольной пленкой толщиной 200 Å. Собранные таким образом частицы покрывают другой угольной пленкой, фильтровальную бумагу разрезают на мелкие квадраты и помещают ее угольной стороной вниз на пейлоновые сеточки с угольным покрытием, предназначенные для просвечивающей электронной микроскопии. Таким образом приготовленные для анализа объекты хранятся на нескольких слоях фильтровальной бумаги в чашке Петри. На каждый отдельный квадратик разрезанной фильтровальной бумаги наносят каплю хлороформа, фильтровальная бумага насыщается, чашку Петри прикрывают и оставляют на несколько часов, пока поликарбонатная основа не растворится и предназначенные для анализа частицы не останутся в сандвиче между угольными слоями на электронно-микроскопических сетках. После этого возможно проведение микроанализа на растровом электронном микроскопе с Si (Li)-детектором. Этот метод позволяет проводить качественный анализ частиц размером ~ 500 Å, не осложняя исследования проблемой наличия дополнительных линий.

Часто анализ частиц связан с исследованием и идентификацией многих сотен частиц. В работе [22] описано использование РЭМ — РМА, управляемых от ЭВМ, для определения, помимо попытки идентификации, размеров, формы и массы частиц. Диспергированные частицы наносились на подложку из германия, и электронный пучок сканировал по площади, захватывая большое число этих частиц. Когда на видеоконтрольное устройство приходил сигнал вторичных электронов, сообщающий, что пучок натолкнулся на частицу, пучок останавливался, производилась запись координат этой частицы и осуществлялось шаговое перемещение столика образца с одновременным измерением интенсивности характеристического рентгеновского излучения. Когда пучок покидал частицу, ее координаты вновь регистрировались и возобновлялось быстрое сканирование электронного пучка по площади. Наряду с регистрацией характеристического излучения от частиц также измерялась интенсивность рентгеновского излучения от матрицы. Уменьшение интенсивности излучений от матрицы служило мерой потерь энергии электронами из-за взаимодействия с частицей и, следовательно, было связано с ее массовой толщиной. Обработка на ЭВМ большого объема полученных данных дает, помимо

Created by Universal Document Converter



попытки определения состава частиц, распределение частиц по размерам, форме и массе.

В том случае, когда частицы невозможно извлечь из матрицы, подготовка тонких слоев методами электролитического утонышения или ионного травления позволяет улучшить геометрическое разрешение по сравнению с тем разрешением, которое получается с массивным объектом. На рис. 8 представлены фотографии изображений утонышего слоя направленно затвердевшего эвтектического сплава CoCr — TaC, полученные во вторичных электронах

и в темнопольном просвечивающем режиме растрового электронного микроскопа, а также спектрограммы рентгеновского излучения от фазы стержней TaC и матрицы, полученные с помощью Si(Li)-детектора при энергии пучка электронов 45 кэВ. Отметим, что, несмотря на то что диаметр электронного пучка меньше $^1/_{10}$ диаметра стержня и область прямого возбуждения рентгеновского излучения, по-видимому, полностью заключена внутри стержня, на спектрограммах все еще видны пики Co и Cr. Это могло бы быть интерпретировано как присутствие Co и Cr в твердом растворе, однако такое объяснение не согласуется с известными данными по растворимости. По-видимому, эти сигналы обусловлены эффектами вторичной флуоресценции и отражения электронов.

Если исследуются частицы малых размеров в массивных образцах, единственная возможность для оператора повысить пространственное разрешение в рентгеновском излучении — это уменьшить ускоряющее напряжение и ток пучка электронов. При этом жертвуют интенсивностью рентгеновского излучения в надежде достигнуть того, что объем прямого возбуждения рентгеновского излучения попадает внутрь интересуемой фазы. Однако более систематическим подходом оказывается определение объема прямого возбуждения рентгеновского излучения с помощью расчетов по методу Монте-Карло.

Рис. 9, *а–г* иллюстрирует эффект изменения энергии электронов от 15 до 30 кэВ для пучка с гауссовым распределением и диаметром

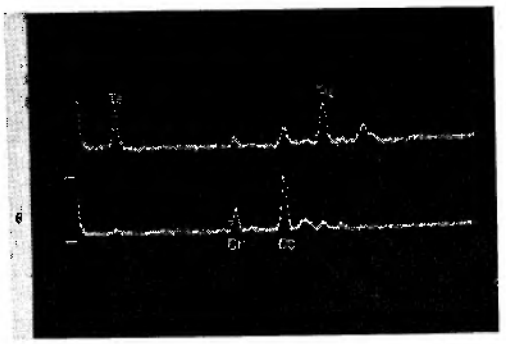


Рис. 8. Тонкий срез полученного в режиме направленного затвердевания эвтектического сплава CoCr — TaC.

а — темнопольное изображение в просвечивающем растровом режиме; *б* — изображение во вторичных электронах; *в* — спектр рентгеновского излучения из стержня TaC (вверху) и матрицы на расстоянии 1 мкм от границы стержня (внизу).

Created by Universal Document Converter

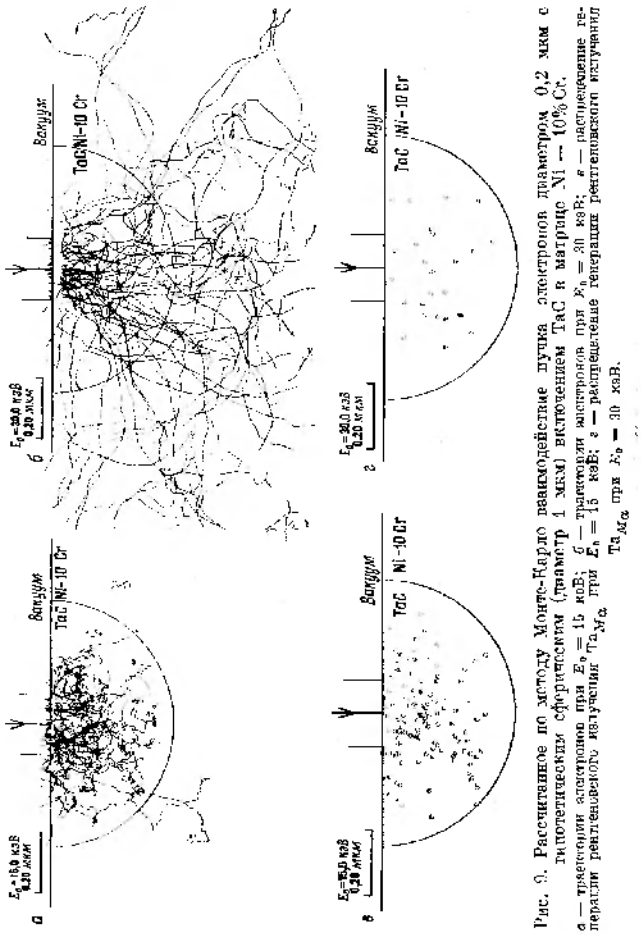


Рис. 9. Рассчитанное по методу Монте-Карло взаимодействие пучка электронов диаметром 0,2 мкм с гипотетическим сферическим (диаметр 1 мкм) включением TaC в матрице Ni — 10% Cr.
а — траектории электронов при $E_0 = 15$ кэВ; *б* — траектории электронов при $E_0 = 30$ кэВ; *в* — распределение генерации рентгеновского излучения $Ta_{M\alpha}$ при $E_0 = 15$ кэВ; *г* — распределение генерации рентгеновского излучения $Ta_{M\alpha}$ при $E_0 = 30$ кэВ.

на полувысоте 0,2 мкм, который падает на гипотетическую полусферическую частицу TaC диаметром 1 мкм в матрице Ni—10 %Cr. Отметим, что при $E_0 = 15$ кэВ область рассеяния электронов находится в пределах интересуемой фазы, в то время как при $E_0 = 30$ кэВ размер этой области значительно больше размеров фазы. Меньшее количество кружков, обозначающих возможную генерацию рентгеновского излучения, отражает тот факт, что в действительности генерируется лишь часть того рентгеновского

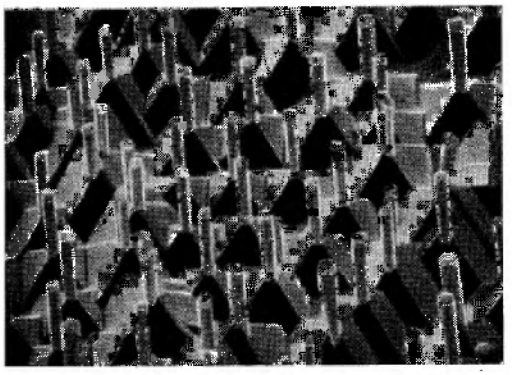


Рис. 10. Эвтектический сплав NiCr — TaC, полученный в режиме направленного затвердевания, после травления. Выявлены детали структуры в форме стержней TaC.

излучения, которое возбуждалось бы в массивном образце. Конечно, реально за счет перенапряжения можно зарегистрировать большее число рентгеновских квантов, но относительно массивного образца это было бы еще меньше. Хотя геометрия тонких деталей обычно неизвестна, в работе [11] сделана попытка достичь успеха, применив разработанный метод к количественному анализу стержней TaC в специальных сплавах на основе Ni. Экспериментальные данные получались на рентгеновском микроанализаторе JXA50A фирмы JEOL, оснащенном как кристалл-дифракционными спектрометрами, так и спектрометром с дисперсией по энергиям фирмы Princeton Gamma-Tech. Селективное травление сплава для выявления стержней показало, что они имеют легко измеряемое, довольно однородное квадратное сечение, как показано на рис. 10.

Created by Universal Document Converter

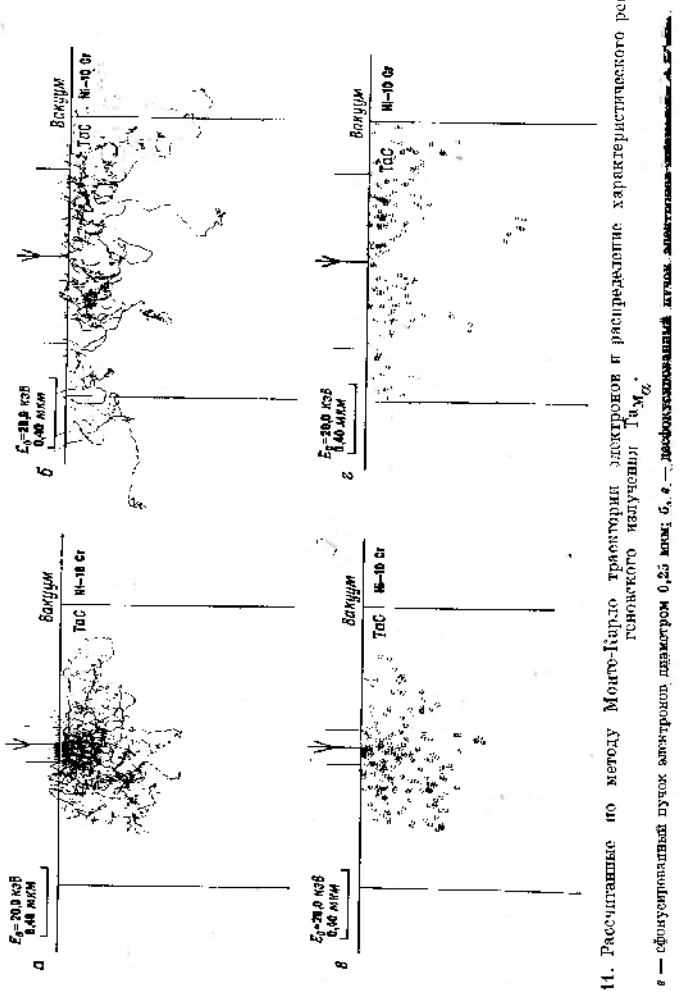


Рис. 11. Рассчитанные по методу Монте-Карло траектории электронов и распределение характеристического рентгеновского излучения Ta_{M_α}.

а, в — сфокусированный пучок электронов диаметром 0,25 мкм; б, г — расфокусированный пучок электронов диаметром 1,5 мкм.

Диаметр электронного пучка определялся, как описывалось выше, путем сканирования электронного пучка поперек ножевой диафрагмы и регистрации сигнала от детектора прошедших электронов. Рентгеновское излучение регистрировалось со стержней размером 1,5 мкм для диаметров пучка 0,25 и 1,5 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка $5 \cdot 10^{-10}$ А. Использовался

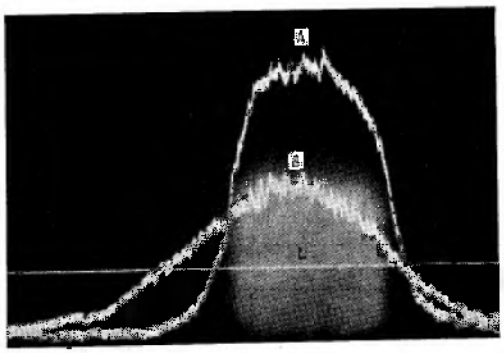


Рис. 12. Кривая интенсивности рентгеновского излучения Ta_{M_α}, полученная при сканировании поперек стержня TaC (1,5 мкм) вдоль линии L сфокусированным пучком электронов диаметром 0,25 мкм (A) и расфокусированным пучком диаметром 1,5 мкм (B).

детектор с дисперсией по энергии из-за его большей чувствительности при токах, необходимых для получения требуемого размера зонда. В соответствии с данными расчетов по методу Монте-Карло, подобным тем, которые представлены на рис. 11, объем прямого возбуждения рентгеновского излучения должен находиться внутри стержней TaC для пучка размером 0,25 мкм; для пучка размером 1,5 мкм объем прямого возбуждения превышает размеры стержня. Этот вывод экспериментально подтвержден наблюдением профиля концентрации при линейном сканировании электронного пучка поперек стержней по полированной поверхности (рис. 12). Кривая A соответствует изменению интенсивности Ta_{M_α} вдоль линии L при размере пучка 0,25 мкм. Кривая начинает возрастать на расстоянии около 0,5 мкм от границы карбида и $\sim$ 1 мкм в пределах стержня. Горизонтальный участок кривой свидетельствует о том, что область прямого возбуждения рентгеновского излучения Ta_{M_α} находится внутри стержня даже несмотря на то, что, как показано в табл. VI, среднее отношение относительных

Created by Universal Document Converter

Таблица VI

Карбид тантала: относительные интенсивности рентгеновского излучения из стержней TaC размером 1,5 мкм

Номер стержня	Диаметр пучка электронов 0,25 мкм		Диаметр пучка электронов 1,5 мкм	
	Ta_{M_α}	Ta_{L_α}	Ta_{M_α}	Ta_{L_α}
Экспериментальные данные				
1	0,85	0,81	0,44	0,44
2	0,83	0,79	0,47	0,46
3	0,84	0,77	0,44	0,40
4	0,86	0,82	0,45	0,43
Среднее значение	0,84	0,80	0,45	0,43
Расчетные значения по методу Монте-Карло	0,97	0,93	0,47	0,55

Данные для массивного образца TaC

	Ta_{M_α}	Ta_{L_α}
Средние измеренные значения	0,92	0,89
Расчетные значения по методу трех поправок	0,92	0,90

интенсивностей 0,84 (в качестве эталона использовался чистый Ta) меньше, чем для массивного образца TaC (0,92). Это расхождение обусловлено тремя причинами. Во-первых, при анализе Ta в стержне отсутствует вклад вторичной флуоресценции, который имел бы место при наличии материала вокруг стержня. Во-вторых, и, что, вероятно, более важно, имеется значительный хвост распределения электронов за счет эффектов, описанных ранее. И наконец, в-третьих, было обнаружено, что флуоресценция конечной диафрагмы из молибденовой фольги является неожиданным источником возбуждения вторичного рентгеновского излучения.

Кривая *B* показывает изменение интенсивности Ta_{M_α} при диаметре пучка 1,5 мкм. В этом случае, как предсказывалось и расчетами по методу Монте-Карло, размеры области генерации рентгеновского излучения Ta_{M_α} превышают размеры стержня, поскольку кривая *B* не содержит горизонтального участка и не достигает максимального значения кривой *A*. Некоторый сдвиг кривой *B* относительно кривой *A* обусловлен смещением изображения в результате дефокусировки пучка до размера 1,5 мкм. В табл. VI приводится также сравнение измеренных и расчетных значений отношений интенсивностей для Ta_{L_α} и Ta_{M_α} в центре стержней. Экспериментальные результаты для пучка электронов размером 1,5 мкм также ниже вычисленных по методу Монте-Карло. Более значительное расхождение для линий L_α показывает опять возможное влияние косвенной флуоресценции, которая, по оценке, значительна и составляет 20% интенсивности излучения, возбужденного прямым образом [4]. Хотя метод Монте-Карло позволил достичь определенных успехов для характеризации мелких структур известной геометрии, основная проблема проведения точного количественного анализа частиц неправильной формы in situ (в процессе воздействия на образец) остается нерешенной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith K. C. A., Ph. D. Diss., Univ. of Cambridge, 1956.
2. Broers A. N., in: SEM/1970, Proc. of the 3rd Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 3.
3. Reed S. J. B., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IVth Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Orsay, 1965 (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 339.
4. Green M., Cosslett V. E., *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 78, 1206 (1961).
5. Duke M. B., Brett R., *Geol. Surv. Res.*, *B*, 101 (1965).
6. Castaing R., Deschamps J., *J. Phys. Radium*, 16, 304 (1955).
7. Bishop H. E., Ph. D. Diss., Univ. of Cambridge, 1966.
8. Shinoda G., Murata K., Shimizu R., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J., ed.), NBS Special Publ. No. 298, 1968, p. 135.
9. Shimizu R., Ikuta T., Murata K., *J. Appl. Phys.*, 43, 4233 (1972).
10. Bethe H. A., Rose M. E., Smith L. P., *Proc. Am. Phil. Soc.*, 78, 573 (1938).
11. Bolon R. B., Lifshin E., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 285.
12. Curgenven L., Duncumb P., TI Research Lab. Report No. 303, July 1971.
13. Worthington C. R., Tomlin S. G., *Proc. Phys. Soc.*, A69, 401 (1956).
14. Roth Laura, Dept. of Physics, MIT, 1972 (частное сообщение).
15. Butz R., Wagner H., *Surface Science*, 34, 693 (1973).
16. Sweeney W. E., Seebold R. E., Birks L. S., *J. Appl. Phys.*, 31, 1061 (1960).
17. Reuter W., in: Proc. of the Sixth Intern. Conference on X-Ray Optics and Microanalysis, Osaka, 1971 (Shinoda G., Kohra K., Ichinokawa T., eds.), Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1972, p. 121.
18. Philibert J., Tixier R., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J., ed.), NBS Special Publ. No. 298, 1968, p. 13.
19. Hall T. A., in: Physical Techniques in Biological Research (Oster G., ed.), Academic Press, New York, 1971, Vol. 1A, p. 157.
20. Kyser D. F., Murata K., *IBM J. Res. Dev.*, 18, 352 (1974).
21. Maggiore C. J., Rubin I. B., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 129.
22. Lebiedzik J., Burke K. G., Troutman S., Johnson G. G., White E. W., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 121.

Created by Universal Document Converter

IX

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РЕНТГЕНОВСКОМ МИКРОАНАЛИЗЕ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Х. Якоеиц

1. Введение

Кастен [1] в диссертации предположил, что количественный микроанализ может быть осуществлен с использованием чистых элементов в качестве эталонов. Эта идея принята большинством исследователей путем свободного выбора или по необходимости; однако точность метода остается предметом дискуссий. Далее Кастен указал, что отношение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения, генерируемого в образце от элемента A, и излучения, генерируемого в эталоне из чистого элемента A, эквивалентно концентрации элемента A в образце. Это положение лежит в основе количественного рентгеновского микроанализа.

Рассмотрим теорию метода Кастена. Среднее число ионизации n на электрон первичного пучка с энергией E_0 составляет [1]

$$n = \frac{N_0 C_A}{A_A} \int_{E_0}^{E_{кр}} \frac{Q}{dE/dX}\, dE, \qquad (1)$$

где dE/dX — средние потери энергии электрона на расстоянии X, N_0 — число Авогадро, ρ — плотность материала, A_A — атомный вес элемента A, C_A — концентрация элемента A, $E_{кр}$ — критическая энергия возбуждения любой интересуемой линии характеристического рентгеновского излучения, Q — сечение ионизации, определяемое как вероятность ионизации определенной оболочки атома (K, L или M) электроном данной энергии на единице длины пути пробега. Влияние эффекта отражения электронов можно учесть путем введения фактора R, равного величине отношения интенсивности действительно генерируемого рентгеновского излучения к интенсивности рентгеновского излучения в том случае, если бы все падающие электроны остались в образце. Теперь

интенсивность I_A рентгеновского излучения элемента A пропорциональна n:

$$I_A = \text{const} \times C_A R\rho \int_{E_{кр}}^{E_0} \frac{Q}{dE/dX}\, dE. \qquad (2)$$

В первом приближении R, ρ, Q и dE/dX можно принять одинаковыми для исследуемого образца и для чистого элемента A. Следовательно,

$$I_A / I^{(A)} = C_A, \qquad (3)$$

где $I^{(A)}$ — интенсивность излучения, генерируемого в чистом элементе A. Для того чтобы получить отношение интенсивностей генерированного излучения в образце и эталоне, как в выражении (3), и, следовательно, величину C_A, измеренные интенсивности излучения из образца и эталона необходимо откорректировать путем введения поправок на поглощение рентгеновского излучения в твердом веществе и на различия в значениях R, ρ, Q и dE/dX. Применение таких процедур введения поправок для большого количества экспериментальных данных из разных источников, к сожалению, показало большое отклонение расчетных результатов от ожидаемых «истинных» значений концентраций [2]. Понимание сложности этой проблемы привело многочисленных исследователей [3—5] к развитию теории количественного микроанализа, предложенной Кастеном.

Очень трудно, однако, проверить правильность теоретических моделей, пока не выяснено влияние неопределенности значений входных параметров. Существующая путаница в отношении количественных аспектов рентгеновского микроанализа во многом обусловлена пренебрежением этим важным фактором. Такими входными параметрами являются физические постоянные — массовые коэффициенты поглощения характеристического рентгеновского излучения, величины выхода флуоресценции, поправочные коэффициенты на отражение и т. д., а также условия эксперимента — ускоряющее напряжение, угол выхода рентгеновского излучения, чувствительность регистрирующей системы и прочее.

Все методики количественного микроанализа основаны на использовании эталона известного состава. Во многих случаях, особенно для металлов, в качестве эталонов используют чистые элементы. При исследовании минералов и петрологических проб обычно выбираются сложные, гомогенные эталоны со средним атомным номером входящих в них элементов, близким к среднему атомному номеру исследуемых объектов. При проведении количественного анализа определяется величина отношения интенсивностей рентгеновского излучения исследуемого элемента в образце и эталоне. Измерение интенсивности рентгеновского

Created by Universal Document Converter

излучения как в образце, так и в эталоне проводится в одинаков экспериментальных условиях. Отношение измеряемых интенси ностей, обычно обозначаемое через k, должно определяты точно. Иначе любая методика количественного анализа приведе к погрешности. Пиковые значения интенсивности рентгеновско излучения обычно можно измерить проще и с более высок точностью, чем площадь под определенным пиком. Использов ние пиковых значений интенсивности дает ту же точность коне ных результатов, что и использование интегральных интенсивно тей [6], поэтому в последующем мы будем пользоваться пик выми интенсивностями. Для получения точных значений k сл дует учитывать статистику Пуассона данного процесса, потер за счет совпадения (мертвое время детектора) [7], возможно влияние загрязнений образца и эталона [8] и должна быть прои дена коррекция на фон непрерывного рентгеновского излуч ния [9, 10].

После того как значения k получены, необходимо провести к коррекцию на несколько эффектов, включающих: 1) различи в рассеянии и торможении электронов в образце и эталоне, т. е. та называемый эффект атомного номера, выраженный фактором k_Z 2) поглощение генерируемого рентгеновского излучения в обра це k_A; 3) эффект флуоресценции из-за характеристического рен геновского излучения k_F и 4) эффект флуоресценции из-за непр рывного рентгеновского излучения k_C. В общем случае выраже ние для поправок имеет вид

$$C = kk_Zk_Ak_Fk_C, \qquad (4$$

где C — весовая доля исследуемого элемента. Этот метод част называют в литературе методом ZAF (методом трех поправок) Каждый из перечисленных выше эффектов далее будет обсуждаться в деталях.

В этой главе количественный микроанализ рассматривается с классической точки зрения, а также на основе так называемого эмпирического подхода. Выражения, использованные для пере вода необработанных данных в данные по концентрации, буду обсуждены и тщательно исследованы с точки зрения источников ошибок в конечных результатах анализа. Для показа ожидаемых результатов приведены гистограммы, иллюстрирующие типичный разброс результатов. В качестве примера подробно описывается количественный анализ бинарного сплава Si—Fe. Рассматри ваются эффекты, связанные с влиянием мертвого времени детек тора, вычитанием фона и нестабильной работой аппаратуры В следующей главе будут рассмотрены вычислительные схемы для получения результатов анализа непосредственно под управле нием малой ЭВМ или без сопряжения малой ЭВМ с микроана лизатором для быстрого обсчета уже полученных результатов.

II. Поправка на поглощение k_A

A. Вывод формулы

Так как рентгеновское излучение, генерируемое первичным пучком, создается в образце на некоторой глубине, отличной от нулевой (рис. 1), то на пути к детектору оно должно пройти

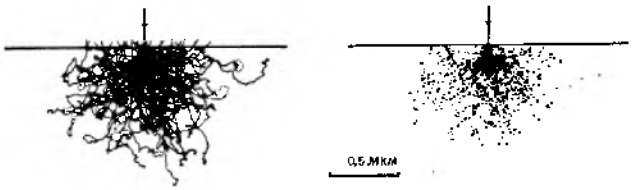


Рис. 1. Схематическое представление траекторий 100 электронов в медном образце.
Ускоряющее напряжение 20 кВ. В правой части рисунка — распределение плотности генерации рентгеновского излучения (А.Ш.).

определенный путь в образце. На этом пути рентгеновское излучение претерпевает поглощение из-за взаимодействия с атомами образца, как с атомами элемента, эмиттирующего интересуемое нас излучение, так и с атомами других элементов, содержащихся в образце. Поэтому интенсивность рентгеновского излучения, достигающего детектора, по величине уменьшается. Согласно Кастену [1], интенсивность dI характеристического излучения, генерируемого в слое толщиной dz с плотностью ρ на глубине z под поверхностью образца без учета поглощения, равна

$$dI = \varphi(\rho z)\, d(\rho z), \qquad (5)$$

где $\varphi(\rho z)$ — распределение генерируемого характеристического рентгеновского излучения по глубине. Форма кривой $\varphi(\rho z)$ для излучения Cu_{K_α} показана на рис. 2. Эта форма типична для всех элементов [1].

Таким образом, в отсутствие поглощения полный поток генерируемого и детектируемого спектрометрической системой рентгеновского излучения определялся бы выражением

$$I = \int_0^\infty \varphi(\rho z)\, d(\rho z). \qquad (6)$$

Created by Universal Document Converter

Но в действительности имеет место поглощение генерируемого рентгеновского излучения, и поэтому фактический поток излучения I' определяется следующим выражением:

$$I' = \int_0^\infty \varphi(\rho z) \exp\{-(\mu/\rho)(\rho z)\operatorname{cosec}\psi\}\, d(\rho z), \qquad (7)$$

где μ/ρ — массовый коэффициент поглощения рентгеновского излучения данной аналитической линии, $\rho z \operatorname{cosec}\psi$ — длина пути

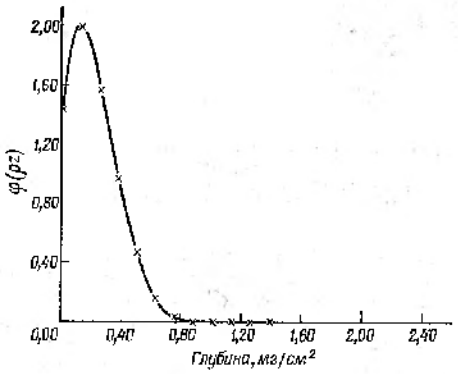


Рис. 2. Расчетная кривая $\varphi(\rho z)$ для Cu при ускоряющем напряжении 20 кВ. $\varphi(\rho z)$ — число квантов Cu_{K_α}, генерируемых в образце на указанной глубине в расчете на один падающий электрон.

поглощения и ψ — угол между детектором рентгеновского излучения и поверхностью образца (угол выхода рентгеновского излучения). Величина $\chi = (\mu/\rho)\operatorname{cosec}\psi$. Филибер [4] определяет I как $F(0)$, когда $\chi = 0$, и I' как $F(\chi)$. Отношение $F(\chi)/F(0)$ называется функцией $f(\chi)$, что эквивалентно I'/I. Тогда для определения элемента, обозначенного через A, в любом сложном образце

$$k_A = f(\chi)_{эт}/f(\chi)_{обр}, \qquad (8)$$

где индексы «эт» и «обр» обозначают эталон и образец соответственно. В дальнейшем все величины, относящиеся к сплаву или образцу, будут обозначены звездочкой, а все величины, относящиеся к эталону, не будут иметь дополнительного индекса. Таким образом, можно записать

$$k_A = f(\chi)/f(\chi)^*. \qquad (9)$$

Величина $f(\chi)$ может быть записана как f_p, чтобы отличать поглощение первичного рентгеновского излучения.

Б. Выражение для расчета f_p

Фактор поглощения f_p зависит от соответствующего массового коэффициента поглощения μ/ρ, угла выхода рентгеновского излучения ψ, энергии электронов пучка E_0, критической энергии возбуждения $E_{кр}$ линий K, L или M, среднего атомного номера образца Z^* и среднего атомного веса образца A^*. Отсюда получаем

$$f_p = f(\chi) = f[(\mu/\rho)\operatorname{cosec}\psi, E_0, E_{кр}, Z^*, A^*]. \qquad (10)$$

Имеется несколько прямых определений $\varphi(\rho z)$. Для эмпирических кривых $\varphi(\rho z)$ Филибер [4] нашел выражение для f_p в виде

$$\frac{1}{f_p} = \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right)\left(1 + \frac{h}{1+h}\,\frac{\chi}{\sigma}\right), \qquad (11)$$

где $h = 1{,}2A/Z^2$, A и Z — атомный вес и атомный номер образца соответственно. Множитель 1,2 — подгоночный параметр. Параметр поглощения $\chi = (\mu/\rho)\operatorname{cosec}\psi$ и ψ — угол между осью детектора и поверхностью образца, т. е. угол выхода рентгеновского излучения. Параметр σ учитывает зависимость поглощения электронов от ускоряющего напряжения. При более высоких ускоряющих напряжениях электроны проникают глубже в образец и путь в образце, на котором поглощается рентгеновское излучение, удлиняется. На рис. 3, *а* представлено распределение электронов и рентгеновского излучения в медном образце при изменении напряжения первичного пучка. На рис. 3, *б* приведено распределение электронов и рентгеновского излучения в образцах из Al и Au. Рис. 4 схематически показывает путь, на котором происходит поглощение рентгеновского излучения в мишени из Al для различных условий эксперимента. С увеличением ускоряющего напряжения и уменьшением угла выхода рентгеновского излучения длина этого пути быстро возрастает.

После перемножения и преобразования выражение (11) может быть записано в более часто используемой форме

$$1/f_p = a_0 + a_1\chi + a_2\chi^2. \qquad (12)$$

Created by Universal Document Converter

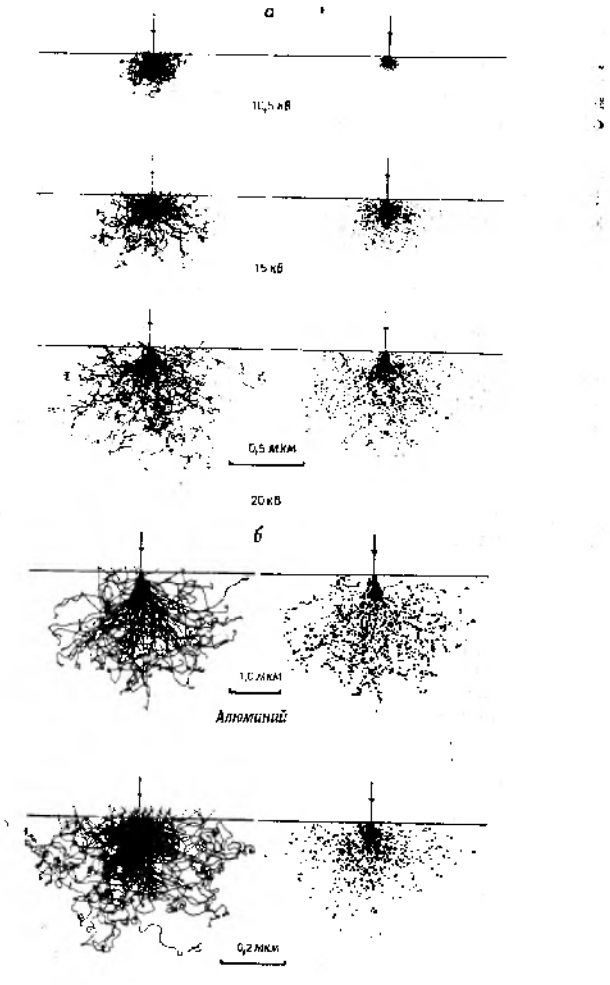


Рис. 3.
а — схематическое представление изменения траекторий 100 электронов в зависимости от ускоряющего напряжения (слева). Обратите внимание на пространственное распределение генерируемого под действием этих электронов рентгеновского излучения [43] (справа); *б* — схематическое представление изменения траекторий 100 электронов в образцах из Al и Au (слева). Ускоряющее напряжение 20 кВ. Показаны также области генерации рентгеновского излучений Al_{K_α} и Au_{L_α} (справа). (Обратите внимание на различие в пространственном распределении [43].)

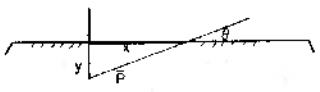
Если подставить в выражение (12) оригинальные формулы Филибера, то получим

$$\begin{aligned} a_0 &= 1{,}0, \\ a_1 &= 2\cdot 10^{-6}\,\frac{1+2h}{1+h}, \\ a_2 &= 4\cdot 10^{-12}\,\frac{h}{1+h} = \frac{h\,(1+h)}{(1+2h)^2}\,a_1^2, \\ \gamma &= E_0^{1{,}65}. \end{aligned} \tag{13}$$

Так учтены все параметры выражения (10), за исключением $E_{кр}$. В работе [5] предложено выражение, которое дает

$$\begin{aligned} a_0 &= 1{,}0, \\ a_1 &= 4{,}18\cdot 10^{-6}\,\frac{1+2h}{1+h}, \\ a_2 &= \frac{h\,(1+h)}{(1+2h)^2}\,a_1^2, \\ \gamma &= E_0^{1{,}5} - E_{кр}^{1{,}5}. \end{aligned} \tag{14}$$

Это выражение известно как уравнение Филибера — Дашкамба.



$x = y\,\mathrm{ctg}\,\theta$
$P = y\,\mathrm{cosec}\,\theta$

Al (Z=13)

E_0, кэВ	θ, град	x, мкм	y, мкм	P, мкм
10	15	1,12	0,3	1,16
10	60	0,17	0,3	0,35
30	15	7,5	2	7,7
30	60	1,2	2	2,3

Рис. 4. Влияние энергии электронного пучка E_0 и угла выхода рентгеновского излучения θ на поглощение при выходе из алюминиевого образца.

Позднее Хейнрих [11] на основании критического анализа имеющихся экспериментальных данных по f_p предложил

$$\begin{aligned} a_0 &= 1{,}0, \\ a_1 &= 2{,}22\cdot 10^{-6}\,\frac{1+2h}{1+h}, \\ a_2 &= \frac{h\,(1+h)}{(1+2h)^2}\,a_1^2, \\ \gamma &= E_0^{1{,}65} - E_{кр}^{1{,}65}. \end{aligned} \tag{15}$$

Created by Universal Document Converter

Это выражение, известное как уравнение Филибера — Данкам ба — Хейнриха, в настоящее время наиболее широко применяется для расчета f_p в количественном микроанализе.

Незадолго до появления работы Филибера, в которой он предложил уравнение (11), Биркс [12, 13] указал, что можно пренебречь зависимостью f_p от $E_{кр}$, Z^*, A^*. Иными словами, если $h = 0$ и влияние $E_{кр}$ мало, то можно получить универсальную кривую

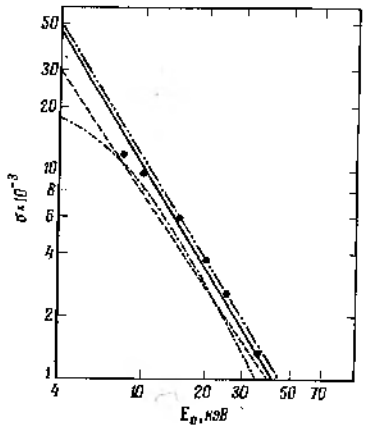


Рис. 5. Сравнение предложенных выражений для зависимостей σ от E_0, демонстрирующее их хорошее совпадение.

——σ = 4,5·10⁵/E^1,65; —·—·— σ = 5·10⁵/E₀^1,65; — — — σ = 2,39·10⁵/E₀^1,60; ——·——·—— ($h = 0$) по данным Биркса; ● ● по данным Филибера (1962).

f_p для каждого значения ускоряющего напряжения. Фактически предложение Биркса может быть представлено в виде выражения (12) лишь с небольшим изменением. Тогда

$$a_0 = 1{,}0,$$
$$a_1\gamma = 4\cdot 10^{-5} + 8\cdot 10^{-7}E_0^2, \qquad (16)$$
$$a_2\gamma^2 = 0{,}07\,(a_1\gamma)^2.$$

В действительности выражения (13) — (16) не очень сильно отличаются друг от друга. Рис. 5 показывает величину σ из выражения (11), построенную в зависимости от ускоряющего напряжения. Сходство кривых очевидно. Однако на рис. 5 не учтено влияние $E_{кр}$. Выражения (13) и (16) практически не применяются, и авторы этих выражений никогда не приводили их в аналитической форме.

Выведенное на основе (14) выражение (15), как упоминалось, получило широкое применение. Исследование экспериментальных результатов помогает оценить обоснованность формы выражения (15) и его точность.

В. Экспериментальные результаты и выражения для расчета f_p

Попытки получить чисто эмпирические выражения для вычисления f_p связаны с некоторыми трудностями. Прежде всего в литературе имеется очень мало прямых экспериментальных данных и для φ (ρz), и для f_p. Однако имеющиеся данные должны быть приведены к единому виду, т. е. должно быть учтено косвенное, вызванное флуоресценцией излучение и использованы одни и те же значения массовых коэффициентов поглощения. В результате имеем семейство из 37 кривых, представляющих зависимость $1/f_p$ от χ для 11 элементов: C, Al, Ti, Fe, Cu, Ge, Mo, Nd, Ta, Au и U.

В выражении (12) влияние $a_2\gamma^2\chi^2$ мало по сравнению с $a_1\gamma\chi$ (для невысоких значений χ часто принимают $a_2 = 0$ с небольшой потерей точности). Следовательно, желательно иметь выражение для f_p, с помощью которого можно получить точно воспроизводимые экспериментальные значения $a_1\gamma$. В области низких значений χ наклон зависимости $1/f_p$ от χ может быть взят как экспериментальные значения $a_1\gamma$.

На рис. 6 экспериментальные значения $a_1\gamma$ построены в зависимости от энергии пучка. Атомный номер, серия линий K, L, M и критический потенциал возбуждения не учтены. На рис. 6 приведены три различных выражения для $a_1\gamma$ с целью определения наиболее пригодного коэффициента в выражении для γ. Как можно видеть, значение 1,65 лучше согласуется с экспериментальными данными, чем значения 1,5 или 2. Следовательно, основываясь на имеющихся экспериментальных данных, можно сказать, что наиболее удовлетворительным значением показателя степени в выражении для γ оказывается 1,65, т. е. $\gamma = E_0^{1,65} - E_{кр}^{1,65}$, как это и было первоначально предложено Хейнрихом [11].

Хейнрих и др. [14] при критическом анализе расчета f_p пришли к выводу, что в настоящее время для такого рода вычислений нет необходимости учитывать зависимость от атомного номера Z и атомного веса A. Этот вывод основан на критическом сравнении имеющихся в настоящее время экспериментальных кривых, представляющих зависимость f_p от χ. Следовательно, член $h = 1{,}2A^*/Z^{*2}$ можно отбросить при вычислении f_p (в любом случае можно показать, что h зависит только от Z^*). При вычислении f_p члены, содержащие h, были заменены множителем 1,35. Эта заме-

Created by Universal Document Converter

на лишь незначительно улучшает результаты вычислений (оценка по результатам 500 анализов) по сравнению с расчетами по выражению Филибера — Данкамба — Хейнриха, однако процедура вычисления несколько упрощается. Полученные результаты сравниваются на рис. 7 и 8. На каждой из этих пар рисунков применены одинаковые методы введения поправок k_χ и k_F.

Значение показателя степени 1,65 в числах выражения, зависящих от энергии электронов, хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Следовательно, использование этого значения показателя степени оправданно. Введение критической энергии возбуждения в члены уравнения, зависящие от энергии, приводит к незначительному, но полезному уточнению результатов. Отказ от учета критической энергии возбуждения обычно не ведет к большим погрешностям при вычислении поправок на поглощение.

Исследования в работе [14] дают следующую формулу:

$$1/f_p = 1 + 3\cdot10^{-6}\,|E_0^{1,65} - E_{\text{кр}}^{1,65}|\,\chi + \\ + 4{,}5\cdot10^{-12}\,[E_0^{1,65} - E_{\text{кр}}^{1,65}]^2\,\chi^2, \qquad (17)$$

Этим выражением пользовались почти в течение двух лет. Результаты расчета по этому уравнению не уступают по точности результатам вычислений по уравнению Филибера — Данкамба — Хейнриха.

Вычисления зависимостей $1/f_p$ от χ по методу Монте-Карло обычно точно не согласуются с экспериментальными данными. В настоящее время применение метода Монте-Карло для рутинных вычислений значений поправок на поглощение неоправданно. Однако, как будет показано ниже, метод Монте-Карло представляет значительный интерес при анализе специальных объектов, например тонких пленок на подложках.

Результаты сравнения различных выражений для поправки на поглощение с помощью хорошо известных сплавов приводят в известной степени к разочарованию. Оказывается, что в трети случаев может ожидаться ошибка в пределах ±1%, в половине — в пределах ±2,5% и в большинстве случаев — в пределах ±5 отн.%. Это показывает, что в количественном рентгеновском микроанализе крайне необходимо располагать большим объемом экспериментальных данных по f_p как для сплавов, так и для чистых элементов.

Относительная погрешность определения f_p по выражению (17) составляет

$$\frac{\Delta f_p}{f_p} = (1 - f_p)\left[\operatorname{ctg}\psi\Delta\psi - \frac{\Delta(\mu/\rho)}{\mu/\rho} + \frac{1{,}65E_0^{0,65}\,\Delta E_0}{E_0^{1,65} - E_{\text{кр}}^{1,65}}\right]. \qquad (18)$$

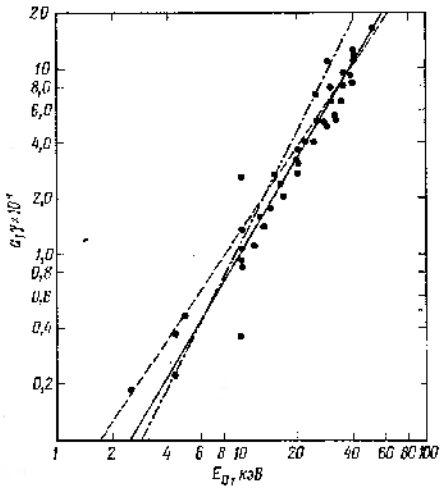


Рис. 6. Зависимость коэффициента $a_1\gamma$ в выражении для расчета поправки на поглощение от энергии электронного пучка.

Данные, рассчитанные по различным выражениям для $a_1\gamma$, сравниваются с экспериментальными результатами (●); — — — $a_1\gamma = 4{,}18\cdot10^{-6}\,E_0^{1,5}$; ——·—·— $a_1\gamma = 1{,}15\cdot10^{-6}E_0^2$; —— $a_1\gamma = 2{,}22\cdot10^{-6}\,E_0^{1,65}$.

В работе [15] было подробно рассмотрено влияние погрешности этих входных параметров и сделаны следующие основные выводы:

1. В результате неопределенности входных параметров могут возникать серьезные аналитические погрешности.

2. Для уменьшения влияния этих погрешностей величина произведения $a_1\gamma\chi$ не должна превышать 0,25.

3. Как следствие величина функции поглощения $f(\chi)$ должна быть не менее 0,7.

4. При условии $f(\chi) > 0{,}7$ расхождение между различными способами вычисления $f(\chi)$ уменьшается до минимума.

5. Для выполнения этих условий в эксперименте приборы должны обладать стабильной и высокой скоростью счета импульсов при низких значениях коэффициента перенапряжения и иметь большие углы выхода рентгеновского излучения.

6. Для дальнейшего повышения точности рентгеновского микроанализа, особенно анализа элементов с низкими атомными номерами, должна быть увеличена точность экспериментального определения массовых коэффициентов поглощения и функции

Created by Universal Document Converter

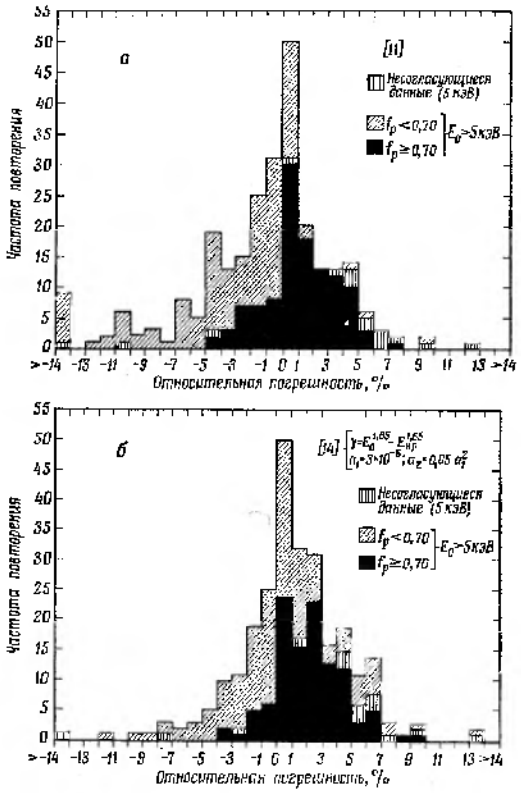


Рис. 7.

а — гистограммы результатов количественного рентгеновского микроанализа бинарного сплава при расчете поправки на поглощение по Филиберу — Дайкамбу — Хейнриху (результаты 264 анализов, выполненных в Национальном бюро стандартов США; средний ионизационный потенциал J из [25]); б — гистограммы результатов количественного рентгеновского микроанализа бинарного сплава с расчетом поправки на поглощение по Хейнриху и др. [14] (результаты 264 анализов, выполненных в Национальном бюро стандартов США; средний ионизационный потенциал J из [25]).

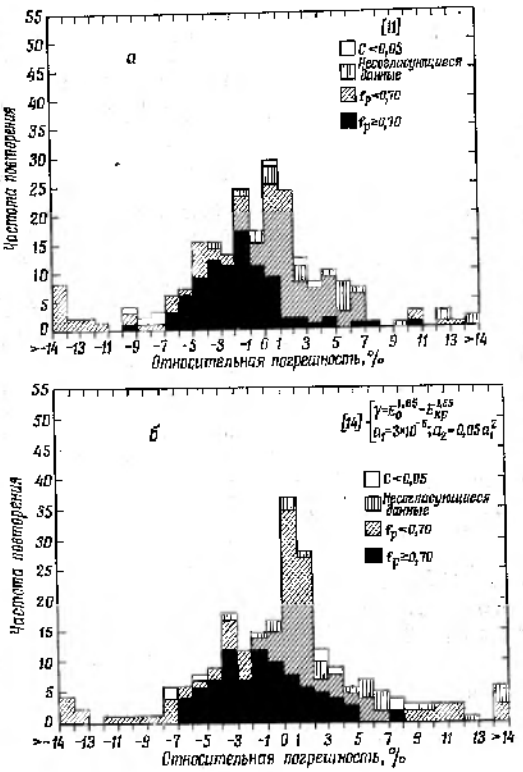


Рис. 8.

а — гистограммы результатов по данным 228 анализов [2] при расчете поправки на поглощение по Филиберу — Дайкамбу — Хейнриху [14]. Средний ионизационный потенциал J из [25]; б — гистограммы результатов по данным 228 анализов [2] с расчетом поправки на поглощение по [14]. Средний ионизационный потенциал J [25].

Created by Universal Document Converter

$f(\chi)$. В качестве примера трудностей, связанных с неопределенностью значений массовых коэффициентов поглощения, на рис. 9 приведены значения $M(A, A_{L_\alpha})$, где $M = \mu/\rho$ и A относятся к элементам в интервале $22 \leqslant Z \leqslant 30$ [16]. Легко видеть очень большие расхождения. Проблемы спектроскопии мягкого рентгеновского излучения подробно рассматриваются в гл. XII. На рис. 10 приведены вычисленные по выражению (18) зависимости $\Delta f_\mu/f_\mu$ от μ/ρ. Как можно видеть, погрешности, обусловленные влиянием μ/ρ и $\Delta\mu/\rho$, $\Delta\theta$ ($\Delta\psi$) и ΔE, уменьшаются, если выбирать низкие ускоряющие напряжения и большие углы выхода рентгеновского излучения. Далее следует рассмотреть случай анализа с использованием смонтированного в обычном растровом электронном микроскопе полупроводникового детектора. Если поверхность исследуемого образца плоская и гладкая, то имеется лишь несколько препятствий проведения количественного микроанализа. Наиболее важными из них являются коррекция фона, подробно рассмотренная в гл. VII, и необходимость знать точное значение величины угла выхода рентгеновского излучения.

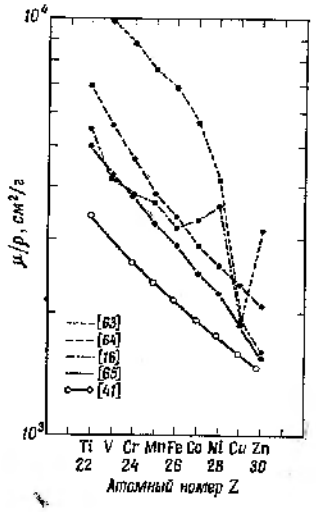


Рис. 9. Предложенные значения (μ/ρ) (A, A_{L_α}) для элементов с атомным номером $22 \leqslant Z \leqslant 30$ [16]. Для сравнения использованы данные из работ [41, 63—65].

Чтобы получить в растровом электронном микроскопе приемлемое значение угла выхода, образец обычно наклоняют. Неопределенность в значении ψ в основном влияет на вычисление поправки на поглощение. Она увеличивается с уменьшением ψ в связи с тем, что погрешность изменяется как $\operatorname{ctg}\psi$ [15]. Таким образом, необходимо иметь значение $\psi > 30°$. Кроме того, крайне важно, чтобы измерения на образце и эталоне проводились при одинаковых значениях угла выхода рентгеновского излучения.

Во многих растровых электронных микроскопах Si(Li)-детектор располагается относительно образца так, как показано на рис. 11. Для случая, показанного на рис. 11, образец наклонен под углом θ соответственным поворотом ручки управления наклоном на панели прибора. Центр полупроводникового кристалла расположен на расстоянии x от места падения электронного пучка на образец. Расстояние между точкой падения зонда на образец

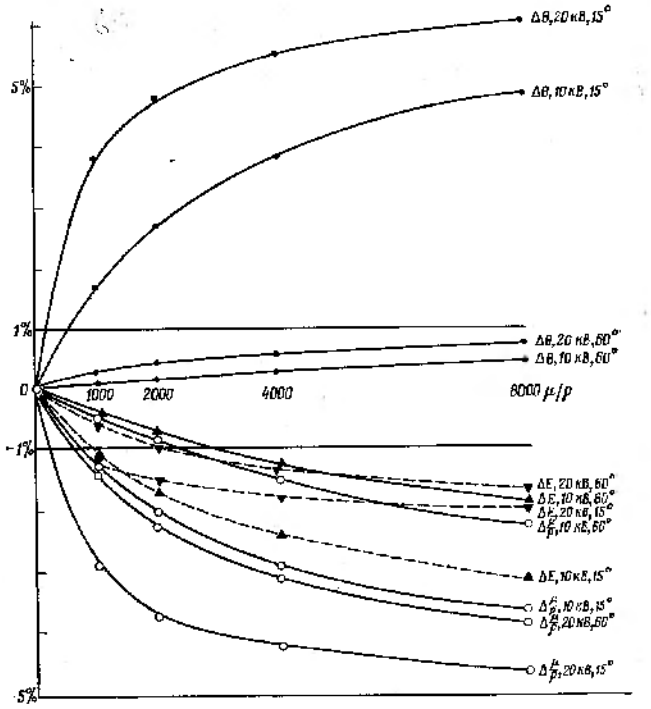


Рис. 10. Обобщенные кривые погрешности поправки на поглощение в зависимости от неопределенности входных параметров ($\Delta\mu/\rho = 5\%$, $\Delta\theta = 1°$, $\Delta E_0 = 250$ эВ). По оси абсцисс отложены значения μ/ρ.

и осью детектора, когда образец выше последней (случай I) или ниже (случай III), обозначено через Δz. Тогда имеем

$$\text{случай I:}\quad \psi = \theta - \operatorname{arctg}(\Delta z/x), \tag{19а}$$

$$\text{случай II:}\quad \psi = \theta, \tag{19б}$$

$$\text{случай III:}\quad \psi = \theta + \operatorname{arctg}(\Delta z/x). \tag{19в}$$

Created by Universal Document Converter

Поэтому обычно целесообразно попытаться отрегулировать высоту положения образца так, чтобы реализовать случай II, тем самым исключая необходимость точно знать значения Δz и x. Чем ближе расположен образец к детектору (т. е. чем меньше x), тем больше неопределенность в значении ψ. Кроме того, так как значение телесного угла сбора детектора возрастает с уменьшением расстояния x, то расчет ψ с использованием центра детектора в качестве отправной точки становится приближенным.

Для кристалл-дифракционных спектрометров, смонтированных в рентгеновских микроанализаторах или растровых электрон-

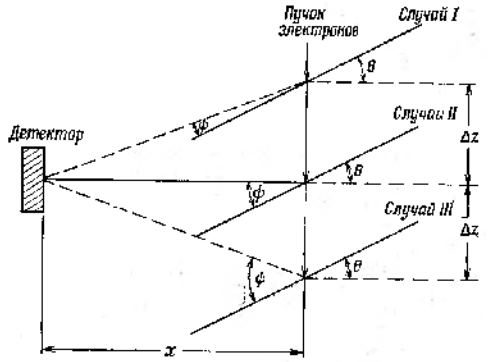


Рис. 11. Геометрическая схема для определения угла выхода рентгеновского излучения ψ при наклонном образце и фиксированном детекторе с дисперсией по энергии.

ных микроскопах, значение ψ может быть вычислено из схемы расположения кристалла, детектора и образца. Небольшие отклонения плоскости образца от требуемого уровня могут приводить к разнице в интенсивности, которая возрастает с отклонением источника рентгеновского излучения от круга Роуланда. Поэтому важно, чтобы положение образца по высоте при всех измерениях было бы одно и то же и для получения точных значений k при измерениях интенсивности на образце и эталоне их положение по высоте было бы также одним и тем же. Один из способов установки соответствующего положения образца по высоте относительно спектрометра заключается в измерении положения образца до получения максимальной интенсивности рентгеновского излучения данной аналитической линии. Эта процедура может быть повторена также и для эталона.

III. Поправка на атомный номер k_Z

Поправка на атомный номер в рентгеновском микроанализе определяется двумя явлениями: отражением и торможением электронов первичного пучка. Оба эти явления зависят от среднего атомного номера исследуемого объекта. Таким образом, если существует различие между значением среднего атомного номера анализируемого образца

$$\bar{Z} = \sum_i C_i Z_i \tag{20}$$

и эталона, необходимо вводить поправку на атомный номер. Например, для образца Fe — 3% Si средний атомный номер $\bar{Z}$ составляет 25,64, и поэтому эффект атомного номера больше при анализе на Si ($Z = 14$), чем при анализе на Fe ($Z = 26$). Обычно, если не вводить поправку на эффект атомного номера, то при анализе тяжелых элементов в легкой матрице получают существенно заниженные значения определяемой концентрации, а при анализе легких элементов в тяжелой матрице обычно получают существенно завышенные значения концентрации исследуемого элемента. Следовательно, при анализе на Si в сплаве Fe—Si действие поправки на атомный номер противоположно действию поправки на поглощение.

В настоящее время поправка на атомный номер рассчитывается с наибольшей точностью по уравнению Данкамба — Рида [17]

$$k_Z = \frac{R \int_{E_{кр}}^{E} (Q/S)\, dE}{R^* \int_{E_{кр}}^{E} (Q/S^*)\, dE}, \tag{21}$$

где R и R^* — факторы обратного рассеяния для эталона и образца соответственно; при этом R определяется в виде

$$R = \frac{\text{Полное число фотонов, действительно генерированных в образце}}{\text{Полное число фотонов, генерируемых в образце, когда нет отражения электронов}}$$

Q — сечение ионизации, определяемое как вероятность ионизации некоторой внутренней электронной оболочки атома мишени электроном данной энергии на единицу длины пути пробега [18], и S — тормозная способность электронов (гл. III) в интервале $1 \leqslant E \leqslant 50$ кэВ, определяемая по Бете [19] в виде

$$S = \text{const} \times \frac{Z}{A} \frac{1}{E} \ln \frac{C_1 E}{J}, \tag{22}$$

Created by Universal Document Converter

где $C_1 = 1{,}166$ для электронов (E в кэВ) и J — средний ионизационный потенциал, эВ.

Чтобы избежать необходимости интегрирования в уравнении (21), было предложено пользоваться средним значением энергии $E = 0{,}5\ (E_0 + E_{кр})$, что мало влияет на точность [20, 21].

Из экспериментальных данных следует

$$S^* = \sum_i C_i S_i, \qquad (23)$$

и Данкамб и Рид приняли, что

$$R^* = \sum_i C_i R_i. \qquad (24)$$

Противоречащих выражениям (23) и (24) экспериментальных данных в настоящее время нет.

Составлено несколько таблиц расчетных значений R в зависимости от Z [17, 22, 23], но экспериментально R определено лишь в работе [24]. Табличные значения находятся в хорошем согласии с экспериментально найденными значениями R. Для таблиц, составленных другими авторами, такое соответствие не наблюдается [21]. Таким образом, чаще всего используется значение R, определенное по Данкамбу и Риду.

В литературе имеется несколько выражений для расчета Q, и все они имеют вид

$$Q = \mathrm{const}_4 (\ln U)/U^{\mathrm{const}_5} E_{кр}^2, \qquad (25)$$

где $U = E_0/E_{кр}$.

Значения Q различаются на несколько процентов в зависимости от величины констант, входящих в выражение для расчета Q. Однако, как было показано в [21], это различие оказывает пренебрежимо малое влияние на конечное значение концентрации. Значение Q для K-серии характеристического рентгеновского излучения часто берут из работы [19] в виде

$$Q = 7{,}92 \cdot 10^{-20} (\ln U)/U E_{кр}^2. \qquad (26)$$

Величина J в выражении (22) остается предметом споров. Это связано с тем, что значение J непосредственно не измерялось, а определялось на основе экспериментальных данных, полученных в диапазоне мегаэлектронвольт. Наиболее полное обсуждение этого вопроса содержится в работе [25], где показано, что «оптимальная» кривая зависимости J от Z с учетом всех имеющихся данных описывается выражением

$$J = 9{,}76Z + 58{,}8Z^{-0{,}19}. \qquad (27)$$

После сравнения результатов рентгеновского микроанализа и различных расчетных выражений для J специалисты американских

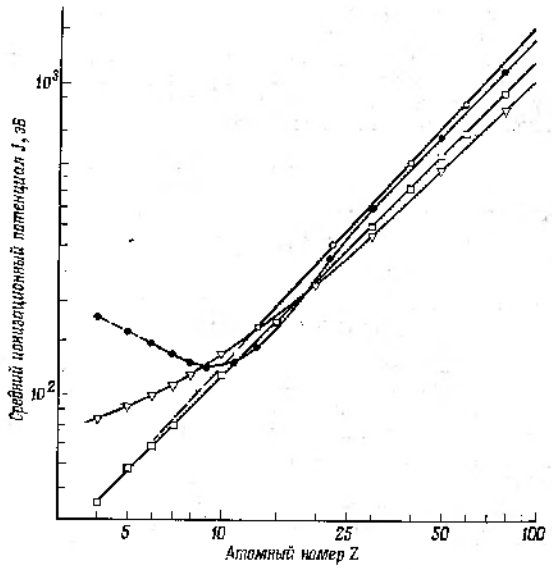


Рис. 12. Сравнение нескольких выражений среднего ионизационного потенциала J как функции Z.
● [17], ○ Колдуэлл, ▽ [23], □ $J = 11{,}5\ Z$.

лабораторий, работающих в этой области, пришли к выводу, что выражение (27) дает наиболее точное значение J. Такого же мнения придерживаются французские специалисты. Однако большинство английских специалистов пользуются значениями J, табулированными Данкамбом и Ридом [17]. В настоящее время проводятся работы, направленные на повышение точности определения значения J. На рис. 12 представлены зависимости J от Z по данным различных авторов.

Хейнрих и Яковиц [21] оценили ошибку в определении k_Z. Обычно величина k_Z убывает с увеличением U, но очень медленно (5% для десятикратного увеличения U). Однако неопределенность значений k_Z остается с изменением U по существу постоянной. Это связано с тем, что неопределенности в значениях R и S обычно взаимно компенсируют друг друга. Таким образом, при низких значениях U величина отношения $\Delta k_Z/k_Z$ не будет возрастать, и, следовательно, выбор низких ускоряющих напряжений остается

Created by Universal Document Converter

целесообразным для достижения наибольшей точности результатов. Можно выполнить интегрирование в выражении (21) и получить результат в явном виде [26]. Следовательно, интегрирование можно легко выполнить на ЭВМ, не прибегая к численным методам. При обработке данных на мини-ЭВМ показано, что значение k_Z удовлетворительно аппроксимируется выражением

$$k_Z = RS^*/R^*S. \qquad (28)$$

Использование выражения (28) приводит почти всегда к очень малым погрешностям в определении k_Z [21].

IV. Поправка на флуоресценцию за счет характеристического излучения k_F

Вторичная флуоресценция должна учитываться путем введения поправки при определении концентрации элемента A, если энергия характеристического рентгеновского излучения E_i (например, $E_{K\alpha}$, $E_{K\beta}$, $E_{L\alpha}$) от элемента B в образце такова, что $0 < (E_i - E_{кр}) < 5$ кэВ, где $E_{кр}$ — критическая энергия возбуждения электронов с внутренних оболочек K, L или M атомов элемента A. Такая поправка необходима по той причине, что энергия рентгеновского фотона от элемента B достаточна для возбуждения вторичного рентгеновского излучения элемента A. В связи с этим интенсивность регистрируемого рентгеновского излучения A оказывается выше, чем в случае только электронного возбуждения.

Электроны претерпевают более сильное ослабление, чем рентгеновское излучение с такой же энергией. Таким образом, вторичное рентгеновское излучение может возникать на более значительном расстоянии от точки падения электронного пучка, чем первичное излучение; следовательно, средняя глубина вторичного излучения больше, чем первичного. Поэтому с увеличением угла выхода рентгеновского излучения интенсивность флуоресцентного излучения относительно первичного излучения возрастает. Однако ошибка в определении k_F не возрастает с увеличением угла выхода рентгеновского излучения, так что режим работы с низкими значениями U и большими ψ в целом удовлетворителен даже в случаях, требующих значительной поправки на эффект вторичной флуоресценции [27].

Эта поправка имеет вид

$$k_F = 1/(1 + r'_f),$$

где r'_f — учитывает вторичную флуоресценцию из-за характеристического рентгеновского излучения. Наибольшее распространение получило выражение для r'_f, выведенное Ридом [28] для бинарных сплавов:

$$r'_f = C_B Y_0 Y_1 Y_2 Y_3 P_{ij}. \qquad (29)$$

Здесь C_B — концентрация элемента, возбуждающего паразитную флуоресценцию; Y_0 — константа, определяемая в виде

$$Y_0 = 0{,}5\,\frac{r_A - 1}{r_A}\,\omega_B\,\frac{A_A}{A_B},$$

где r_A — величина скачка поглощения для элемента A (с очень малой ошибкой для K-линии $(r_A - 1)/r_A = 0{,}88$, для L-линии $(r_A - 1)/r_A = 0{,}75$), ω_B — выход флуоресценции для элемента B (гл. III), A_i — атомный вес i-элемента,

$$Y_1 = [(U_B - 1)/(U_A - 1)]^{1{,}67},$$

где $U = E_0/E_{кр}$,

$$Y_2 = M(A, B_{K\alpha})/M(*, B_{K\alpha}),$$

т. е. отношение массовых коэффициентов поглощения излучения $B_{K\alpha}$ в элементе A к $B_{K\alpha}$ в сплаве. Другие члены выражения (29) определяются в виде

$$Y_3 = \frac{\ln(1+u)}{u} + \frac{\ln(1+v)}{v},$$

где

$$u = \operatorname{cosec}\psi\,\frac{M(A, A_{K\alpha})(1 - C_B) + C_B[M(B, A_{K\alpha})]}{M(A, B_{K\alpha})(1 - C_B) + C_B[M(B, B_{K\alpha})]},$$

$$v = \frac{3{,}3\cdot 10^5}{E_0^{1{,}65} - E_{кр}^{1{,}65}\{M(A, B_{K\alpha}) - C_B[M(A, B_{K\alpha}) - M(B, B_{K\alpha})]\}}$$

и P_{ij} — фактор, учитывающий тип возникающей вторичной флуоресценции. А именно, если возникает K — K-флуоресценция (излучение линии K возбуждает излучение K-линии) или L — L-флуоресценция, то $P_{ij} = 1$. Для случая L — K-флуоресценции $P_{ij} = 4{,}76$, для K — L-флуоресценции $P_{ij} = 0{,}24$.

Выражение Рида применяется в большинстве случаев для расчета поправок на ЭВМ. Как установлено, это выражение обладает достаточно высокой точностью в реальных рабочих режимах рентгеновского микроанализа [29]. Хейнрих и Яковиц [27] исследовали влияние неопределенности входных параметров на точность расчетов по выражению Рида. Они нашли, что наибольшей неопределенностью обладает значение выхода флуоресценции ω_B; погрешности, связанные с другими параметрами, пренебрежимо малы. Этот вывод можно распространить и для случая анализа образцов, отличных от бинарных систем. Но при этом необходимо C_B в выражении r'_f заменить суммой концентраций всех элементов, вызы-

Created by Universal Document Converter

вающих вторичную флуоресценцию элемента A. Более точный подход к расчету r_j содержится в работе [30]. В этой работе число фотонов n линии рентгеновского излучения, генерированных за счет ионизации электронной оболочки m, находят путем умножения числа ионизаций $n_A R$ на выход флуоресценции ω_m и на величину отношения интенсивности анализируемой линии к интенсивности излучения всех линий, возникающих при возбуждении этой оболочки (все линии p_{mn}):

$$I_{Ap} = n_A R \omega_m p_{mn}. \qquad (30)$$

Далее величина отношения интенсивности излучения от элемента, вызывающего флуоресценцию, к интенсивности флуоресцирующего элемента может быть полностью рассчитана подобно тому, как вычисляется поправка на атомный номер по выражению (35) для интенсивности первичного излучения. Это повышает точность расчета для случая флуоресценции K-линий за счет L-линий и наоборот, а также вычисление флуоресценции K_α-линии за счет K_β-линий, которое может быть выполнено раздельно. Как указано в [31], экспоненциальная аппроксимация распределения по глубине первичного рентгеновского излучения, использованная Кастеном для вычисления ν в выражении (29), может быть заменена более точной моделью. В работе [4] использовали модель расчета, применяемую Филибером при вычислении функции $f(\chi)$. При имеющихся в настоящее время возможностях использования мини-ЭВМ этот более точный подход может быть использован без значительного увеличения стоимости вычислений.

V. Поправки на флуоресценцию из-за непрерывного рентгеновского излучения

Всякий раз, когда для возбуждения рентгеновского излучения используются электроны, характеристические пики, используемые в качестве аналитических линий, всегда сопровождаются непрерывным рентгеновским излучением, начинающимся с длины волны $\lambda_{мин} = 12{,}398/E_0$. Этот непрерывный фон возникает из-за того, что проходящие электроны взаимодействуют с атомами образца, и результате чего по мере их прохождения в твердом теле образуются фотоны различных энергий.

Непрерывное рентгеновское излучение содержит фотоны с энергией, достаточной для возбуждения характеристического излучения, интенсивность которого была рассчитана Хеноком [32]:

$$I_c' = 0{,}5\, C_A K \omega_A \left(\frac{r_A - 1}{r_A}\right) P_A \frac{Z^*}{\chi^*} F(\lambda), \qquad (31)$$

где I_c' — интенсивность характеристических линий, возбужденных непрерывным спектром; C_A — концентрация элемента A; K — постоянная Крамерса; ω_A — выход флуоресценции элемента A; $(r_A - 1)/r_A$ — отношение скачка поглощения элемента A; P_A — вклад анализируемой характеристической линии элемента A, т. е. отношение величины энергии под пиком данной характеристической линии к полной энергии излучения всего спектра, Z^* — средний атомный номер образца, χ^* — среднее значение χ для образца и

$$F(\lambda) = \int_{\lambda_{гр}}^{\lambda_{мин}} M(A, \lambda) \left(\frac{1}{\lambda_{мин}} - \frac{1}{\lambda}\right) \frac{1}{\lambda} \ln\left\{1 + \operatorname{cosec}\psi \frac{M(*, A_{K\alpha})}{M(*, \lambda)}\right\}, \qquad (32)$$

где $M(A, \lambda)$ — массовый коэффициент ослабления излучения длиной волны λ в элементе A; $\lambda_{мин}$ — длина волны, соответствующая коротковолновой границе непрерывного излучения; $\lambda_{гр}$ — длина волны края поглощения анализируемого характеристического излучения; $M(*, A_{K\alpha})$ и $M(*, \lambda)$ — массовые коэффициенты ослабления $A_{K\alpha}$ и длины волны λ непрерывного спектра в образце соответственно.

Для вычисления $F(\lambda)$ необходима ЭВМ, а также требуются значительные затраты машинного времени и достаточная емкость памяти ЭВМ [30]. Поэтому были проведены исследования коррекции на флуоресценцию за счет непрерывного рентгеновского излучения, с тем чтобы выявить те случаи, когда этой поправкой можно пренебречь [33]. При этом были получены следующие выводы:

1. Величиной поправки на флуоресценцию за счет непрерывного излучения нельзя пренебречь в тех случаях, когда $f(\chi) > 0{,}95$. Это соответствует случаям анализа жесткого рентгеновского излучения в легкой матрице, например анализа тяжелого компонента в окисле.

2. Неопределенность в значениях E_0, ψ, ω_A, $(r_A - 1)/r_A$ не оказывает существенного влияния на точность рассматриваемой поправки.

3. Поправкой на флуоресценцию за счет непрерывного рентгеновского излучения можно пренебречь, когда $f(\chi) \leqslant 0{,}95$ и концентрация исследуемого элемента $C_A > 0{,}5$.

4. Полученные результаты подтверждают целесообразность проведения количественного анализа при малом перенапряжении и большом угле выхода рентгеновского излучения [5].

Возможно, наиболее существенное значение имеет первый из этих выводов (рис. 13). Влияние неопределенностей может проявляться при использовании жесткого излучения тяжелых элементов, таких, как Zn, Hg и т. д., существующих в виде следов

Created by Universal Document Converter

в легких матрицах, таких, как B (рис. 13). При анализе следов меди в биологических объектах наблюдаемая интенсивность излучения меди обусловлена в основном эффектом флуоресценции за счет непрерывного рентгеновского спектра. Следовательно, при анализе малых количеств тяжелых элементов в легких матр

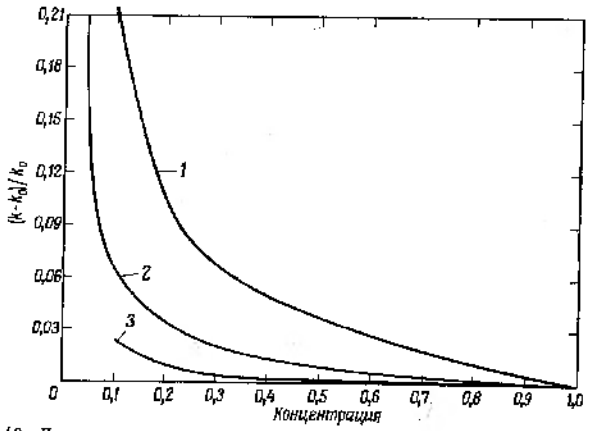


Рис. 13. Доля интенсивности характеристического излучения, обусловленная непрерывным фоном, для анализа с использованием характеристических линий для Zr, Zn, Hg в матрице бора.

По оси ординат отложена величина отношения расчетного k с поправкой на вторичную флуоресценцию, обусловленную непрерывным фоном, и расчетного k без учета этой поправки. *1* — ZrK_α; *2* — $ZnK\alpha$; *3* — $Hg_{L\alpha}$, $C_k = 3 \cdot 10^{-2}$.

цах необходимо выбирать по возможности в качестве аналитической линии наиболее длинноволновую линию характеристического рентгеновского излучения.

VI. Обсуждение метода трех поправок

Рассмотрим теперь процедуру введения отдельных поправок в реальном случае расчета состава образца. Обычно в эксперименте определяется ряд значений k, представляющих отношение интенсивностей от образца и эталона известного состава. Но значения k_Z, k_A и k_F зависят от истинного состава образца, который неизвестен. Проблема разрешается путем использования значений k в качестве первого приближения оценки состава для расчета величины поправок. Затем полученные в результате новые значе-

ния концентрации применяются для нового расчета более точных значений поправок и т. д., пока не будет достигнута сходимость результатов.

Этот метод итераций, предложенный Криссом и Бирксом [34], применяется чаще всего и основан на том предположении, что кривые зависимости C от k имеют форму гиперболы [1, 35]. (Эта аппроксимация подробно рассматривается в следующем разделе.) Для каждого шага в процессе итераций последующая оценка массовой концентрации C_m, соответствующей величине отношения измеренных интенсивностей k_m, может быть рассчитана по формуле

$$C_m = \frac{k_m C (1-k)}{k_m (C-k) + k (1 - C)}, \qquad (33)$$

поскольку произведение $[(1-k)/k]\,[C/(1-C)]$ есть величина постоянная для гиперболы. Так, для использования выражения (33) задаются разумным значением C в первом приближении. Значение k, соответствующее этой величине C, можно вычислить, поскольку можно определить величины k_Z, k_A и k_F. Затем измеряют действительное значение k_m и находят из выражения (33) C_m. На практике измеренную величину отношения k обычно применяют в качестве первого приближения C, затем C и рассчитанное на основе его значение k подставляют в выражение (33) в качестве C и k.

Эта процедура итераций прошла широкую проверку. Она обеспечивает быструю сходимость результатов, так как гиперболическая аппроксимация почти всегда представляет с хорошей точностью кривую зависимости C от k. Как правило, число необходимых шагов итераций редко превышает три.

Метод трех поправок часто применяют для получения количественных результатов микроанализа, исходя из измеренных значений относительных интенсивностей. Этот метод, по-видимому, может быть применен к любому классу образцов. Однако он не всегда дает хорошие результаты при анализе легких элементов, в основном из-за неопределенности знания входных параметров и неточности физических моделей, лежащих в основе метода. По этим причинам ни один из других методов не может обеспечить полностью надежные результаты, за исключением случаев, когда имеются эталоны, близкие по составу к исследуемому образцу.

В качестве примера точности, которую можно ожидать при хороших образцах, на рис. 7 приведены гистограммы, показывающие относительную погрешность результатов анализа для группы из 264 гомогенных, хорошо исследованных образцов бинарных сплавов металлов, утвержденных Национальным бюро стандартов США в качестве эталонов. Указанные сплавы были исследованы на промышленном микроанализаторе с кристалл-дифракционными

Created by Universal Document Converter

спектрометрами при работе в различных режимах. Значения относительных интенсивностей корректировались по специальной разработанной вычислительной программе COR2 [30], которая, по-видимому, является наилучшей программой для количественного микроанализа из числа имеющихся. Некоторые экспериментальные измерения проводились при рабочих напряжениях выше оптимальных или в качестве аналитических линий использовались более длинноволновые линии рентгеновского излучения, чем в оптимальном случае, например Cu_L вместо Cu_K или Au_M вместо Au_L. Результаты, полученные в тех случаях, когда использовались неоптимальные экспериментальные условия, показывают, что получается, когда природа объекта делает затруднительным для исследователя достичь условия $f(\chi) > 0{,}7$. Поправка на поглощение является единственным фактором в выражении (7), который может легко контролироваться исследователем. Поправка на атомный номер фактически мало зависит от рабочего режима, а поправка на флуоресценцию в основном связана с самим объектом исследования [21]. Единственный способ уменьшить величину поправки на атомный номер заключается в подборе эталона, средний атомный номер которого почти такой же, как у образца, однако получить такой эталон очень трудно [36]. В качестве другого примера проведенные в различных лабораториях [21] 228 анализов были скорректированы с использованием программы COR2. Эти данные приведены на гистограммах рис. 8 с вероятностью 2 : 1, что результаты анализа находятся в пределах 1 отн. % (1% от имеющегося количества), что результаты находятся в пределах 5 отн. %. Эти вероятности являются оценками точности для почти оптимальных образцов, т. е. правильно подготовленных образцов [36] и при нормальном падении пучка на образец в стандартном рентгеновском микроанализаторе.

VII. Эмпирический метод количественного анализа

В начале 60-х годов метод трех поправок еще не был достаточно хорошо разработан, как в настоящее время. Следовательно, гистограммы, такие, как представленные на рис. 7 и 8, давали гораздо больший разброс ошибок [20]. Кроме того, применение мини-ЭВМ для обработки экспериментальных данных было менее доступным. В связи с этим Зиболд и Огилви [35] разработали метод, получивший название гиперболического или эмпирического метода введения поправок и опубликованный впервые в 1964 г. В действительности Кастен заложил основы для разработки этого метода в своей диссертации [1] под названием «второе приближение». Это второе приближение гласило, что истинная весовая

доля C и измеренная относительная интенсивность k связаны между собой таким образом, что график зависимости C от k представляет собой гиперболу.

Зиболд и Огилви выразили эту зависимость в виде

$$\left(\frac{C}{1-C}\right)\frac{1-k}{k} = a. \tag{34}$$

Ясно, что если имеется гомогенный на микронном уровне образец, для которого известно C, то по измеренной величине k можно определить a. Например, Национальное бюро стандартов США удостоверяет, что эталон SRM-480 является гомогенным и содержит 0,215 Mo и 0,785 W. Значения k, найденные при ускоряющем напряжении 20 кВ, составляли 0,143 для Mo и 0,772 для W. Находя из выражения (34) соответствующие значения a, получаем $a = 1{,}649$ для Mo в Mo—W и $a = 1{,}078$ для W в Mo—W. Эти значения справедливы только для ускоряющего напряжения 20 кВ. Решение относительно C в случае бинарного сплава имеет вид

$$C = \frac{ka}{1+k(a-1)}. \tag{35}$$

Поэтому анализ образца любого состава системы W—Mo может быть произведен путем тщательного определения значения k при ускоряющем напряжении 20 кВ и вычислением по формуле (35) с помощью настольной вычислительной машины.

Однако здесь необходимо отметить две трудности: во-первых, часто целесообразно получить желаемые эталоны; во-вторых, распространение метода на случай содержания более чем двух компонентов не является сразу очевидным. Подробно применение этого метода в последнем случае и точность гиперболического приближения рассмотрены в работе [37]. При этом основная задача заключалась в разработке быстрого и точного метода исследования геологических образцов. Минералогические и петрологические образцы могут быть гетерогенными и часто содержат 6—8 элементов с весовыми концентрациями, превышающими 1%. По соображениям простоты и экономичности при исследовании многих таких образцов метод трех поправок не применяют. Желательно, чтобы обработка информации на мини-ЭВМ производилась в реальном масштабе времени, так как знание состава и рассчитанная формула фазы часто необходимы предварительно исследователю для решения, что делать далее в анализе. Как отмечено в [37], график зависимости C/k от C или k для малых значений C в любой бинарной системе должен иметь вид прямой с наклоном a. Необходимо отметить, что если анализируется ряд сплавов в системе, то график зависимости k/C от k должен быть прямой линией; в случае же

Created by Universal Document Converter

отклонения сказывается внутреннял несогласованность данных [37]. Такие графики построены на рис. 14; данные, полученные при ускоряющем напряжении 5 кВ, являются внутренне несогла-

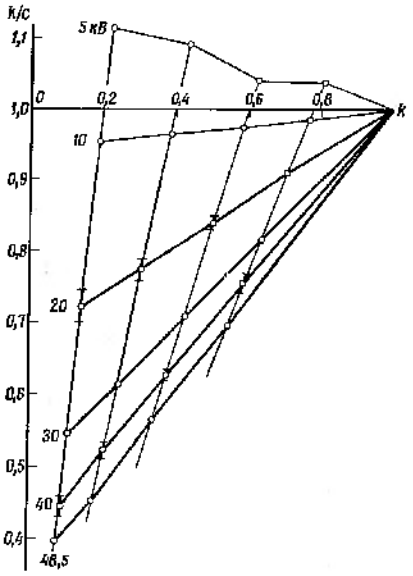


Рис. 14. Зависимость k/C от k для серебра в сплавах Ag — Au.
Анализ проводился по линии $Ag_{L\alpha}$. Ускоряющее напряжение равно 5, 10, 20, 30, 40, 48,5 кВ и отмечено на рисунке. Данные, полученные при 5 кВ, являются несогласованными, что проявляется в отклонении полученной зависимости от линейной.

сованными. Далее, Зиболд и Отгливи показали, [35] что для тройной системы справедливы соотношения

$$\left(\frac{C_1}{1-C_1}\right)\frac{1-k_1}{k_1}=a_{123}, \tag{36}$$

$$a_{123}=\frac{a_{12}C_2+a_{13}C_3}{C_2+C_3}. \tag{37}$$

Иначе говоря, эмпирический коэффициент для тройной системы может быть определен исходя из отдельных бинарных систем, т. е. необходимо располагать эталонами для каждой бинарной

системы. Расширяя это на систему с n компонентами, было показано, что для n-й компоненты [37]

$$C_n=k_n\beta_n,$$

где

$$\beta_n=\frac{k_1a_{n1}+k_2a_{n2}+k_3a_{n3}+\ldots+k_na_{nn}}{k_1+k_2+k_3+\ldots+k_n}. \tag{38}$$

Здесь a_{n1} — значение a для бинарной системы $n:1$, т. е. для определения элемента n в бинарной системе, состоящей из элемента n и элемента 1. Таким образом, a_{n2} — значение a для бинарной системы, состоящей из элемента n и элемента 2, и т. д. до значения a_{nn}, относящегося к n в n и равного, следовательно, 1. Аналогично a_{1n} представляет значение a для элемента 1 в бинарной системе, состоящей из 1 и n.

Значение k_1 есть найденное отношение относительных интенсивностей элемента 1 в образце и эталоне, использованном для элемента 1. Такая запись может быть применена и далее, так что k_n обозначает отношение относительных интенсивностей элемента n в образце и эталоне, использованном для элемента n.

Для того чтобы получить полное решение для системы из n компонентов, необходимо иметь $n(n-1)$ значений для a (как отмечено выше, для каждого из n чистых элементов $a=1$). Итак, требуется иметь $n(n-1)$ эталонов. Был создан ряд пригодных эталонов для исследования геологических образцов и определены их соответствующие значения a [37]. Если имеется необходимая матрица значений a, то выбирают аналитические эталоны и определяют $k_1, k_2, \ldots, k_n$. Далее можно рассчитать $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$. Отсюда находят первое приближение для $C_1', C_2', \ldots, C_n'$. Затем вычисляют новую совокупность значений β, записываемых как $\beta_1', \beta_2', \ldots, \beta_n'$,

$$\beta_n'=\frac{C_1'a_{n1}+C_2'a_{n2}+\ldots+C_n'a_{nn}}{C_1'+C_2'+\ldots+C_n'}. \tag{39}$$

Итерации могут быть продолжены до получения произвольно малых значений разностей между расчетными значениями β. Практически результат зависит от качества используемого эталона; при геологических исследованиях выбирают обычно эталоны, имеющие почти такой же атомный номер, что и образец. Тем самым уменьшается влияние атомного номера. В силикатных породах и других сходных материалах влияние флуоресценции мало. Следовательно, основная вводимая поправка — поправка на поглощение.

В 1972 г. японские геологи из 20 лабораторий приняли участие в совместном исследовании десяти петрологических образцов, включая натуральные базальтовые стекла, борнит и бурнонит,

Created by Universal Document Converter

синтетические силикаты и синтетические сульфиды [39]. Поправки вводились различными методами — методом трех поправок [40] и методом, изложенным в работе [37]. Разброс измеренных значений k для данного образца составлял приблизительно ± 5 отн. %, но для данного значения k результаты введения поправок двумя методами совпадали с точностью $\pm 2\%$. Как показали другие исследования точности метода, изложенного в работе [37], он дает результаты, близкие к результатам, получаемым по методу трех поправок. Основное препятствие для широкого применения этого метода связано с необходимостью иметь много гомогенных хорошо исследованных эталонов. Поэтому метод с коэффициентами a иногда применяют совместно с методом трех поправок. В этом случае задаются значением C и рассчитывают необходимую матрицу значений a, а затем применяют метод трех поправок для вычисления соответствующих значений k. Затем a может быть вычислено по выражению (34). Найденное значение a подвержено влиянию всех неопределенностей, связанных с методом трех поправок (см. выше). Однако, как будет подробно показано в главе, посвященной методам расчета при экспресс-анализах, применение метода трех поправок для получения матрицы значений a дает возможность производить анализ с использованием подключенных к прибору малых вычислительных устройств.

VIII. Замечания по анализу элементов с атомным номером 11 и ниже

Кратко рассмотрим проблему анализа образцов с атомным номером $Z \leqslant 11$ (Na). Основные трудности связаны с получением достаточно высокой интенсивности рентгеновского излучения и соответствующих эталонов для легких элементов. До настоящего времени проведение анализа с дисперсией по энергии на легкие элементы было сопряжено с большими затруднениями. Для дифракции мягкого (низкоэнергетического) рентгеновского излучения, создаваемого этими элементами, в кристалл-дифракционных спектрометрах требуется применять специальные кристаллы. В том случае, когда трудности получения высокой интенсивности рентгеновского излучения преодолены, главным препятствием остается проблема, связанная с тем, что массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения для легких элементов имеют бо́льшую величину и известны с недостаточной точностью (рис. 9). Эти коэффициенты определены в работах [16, 41]. Имеется большая неопределенность в отношении точных значений коэффициентов, и работы в этой области должны быть продолжены. При анализе легких элементов критическое значение может иметь выбор ускоряющего напряжения. С повышением ускоряющего напряжения

усиливается рентгеновское излучение, но также растет глубина, с которой происходит излучение (рис. 3). Следовательно, при анализе легких элементов существует некоторое оптимальное значение ускоряющего напряжения, при котором увеличение интенсивности рентгеновского излучения компенсируется возросшим его поглощением; иначе говоря, в случае легких элементов кривая зависимости интенсивности от ускоряющего напряжения проходит через явно выраженный максимум [16] (гл. XII).

Неопределенность, связанная с поправкой на атомный номер, может играть важную роль, когда в состав образца входят легкие элементы, даже в том случае, если они непосредственно не являются объектом анализа. Например, при анализе Ti в TiC с ускоряющим напряжением 10 кВ неопределенность составляла ~ 2 отн. % [21].

Эффекты химической связи могут приводить к смещению положения максимума спектральной линии данного элемента [42]. Величина сдвига максимума спектральной линии возрастает с уменьшением атомного номера. Следовательно, необходимо обеспечить измерение интенсивности рентгеновского излучения в положении действительного максимума, а не в какой-либо другой точке справа или слева от максимума линии; другими словами, при переходе от измерения интенсивности на образце к измерению ее на эталоне следует повторить настройку спектрометров на максимум анализируемой линии.

При любом анализе на легкие элементы необходимо учитывать образование слоя углеводородных загрязнений из-за взаимодействия электронного пучка с маслом и пылью в электронной колонне, поскольку толстый слой загрязнений может сильно поглощать исследуемое излучение. Полезно использовать некоторые средства для уменьшения или полного исключения слоя загрязнений, например помещать охлаждаемый жидким азотом стержень (гл. XII).

Анализ биологических материалов независимо от того, представляют ли они кальцинированный материал или мягкую ткань, можно произвести при помощи вышеуказанных методов (т. е. эмпирического метода или метода трех поправок) при условии, что образец имеет достаточную толщину и пучок не вызывает изменения образца. Последнее обстоятельство имеет, разумеется, критическое значение для любого анализа. При анализе биологических объектов также необходимо принять меры, снижающие до минимума образование слоя загрязнений. Одной из таких мер является уменьшение ускоряющего напряжения и величины тока пучка. Однако при этом режиме понижается интенсивность рентгеновского излучения и требуется увеличить время счета рентгеновских квантов для получения статистически надежных данных. С целью получения оптимальных условий рентгеновского микро-

Created by Universal Document Converter

анализа требуется разумный компромисс между увеличением времени счета рентгеновских квантов и повышением интенсивности электронного зонда (гл. XIII).

IX. Количественный рентгеновский микроанализ при наклонном падении пучка электронов на образец

Одна из трудностей анализа связана с тем, что все модели поправок разработаны в предположении, что электронный пучок падает на образец под углом 90°. Однако в растровом электронном микроскопе для получения необходимого значения угла выход

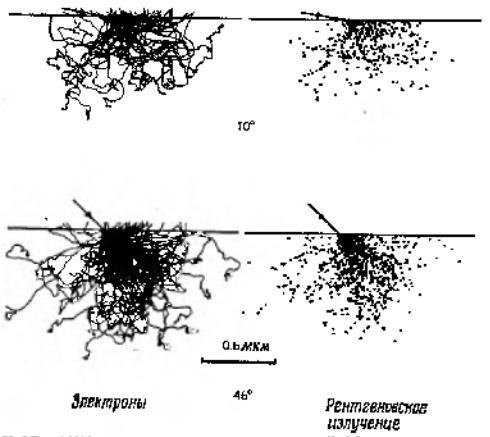


Рис. 15. Схематическое представление траекторий 100 электронов в образце из меди.

Ускоряющее напряжение 20 кВ. Видно влияние наклона образца на карандаш траекторий электронов и соответствующую область генерации рентгеновского излучения (ср. с рис. 1).

рентгеновского излучения образец обычно устанавливается в наклонном положении. Влияние наклона образца на точность количественного анализа было исследовано путем проведения теоретических расчетов взаимодействия электронов с твердой мишенью с помощью метода Монте-Карло, которые ясно показали изменения в распределении рентгеновского излучения и его интенсивности в зависимости от наклона образца [43, 44] (рис. 15). Однако опыт работы с наклоненными образцами показывает, что если образец и эталон имеют одинаковый угол наклона не более 70°,

то в количественном анализе не возникает больших ошибок [45, 46].

Основная трудность связана с тем, что в основе метода трех поправок лежит предположение о нормальном падении пучка на образец. Влияние наклонного падения пучка электронов на точность результатов, полученных при расчете по методу трех поправок, детально не изучено. Рид [47] выяснил, что при исследовании образца, установленного под углом 45° относительно направления падения пучка, фактор обратного рассеяния R претерпевает значительные изменения. Введение поправки на поглощение вполне удовлетворительно при условии точного знания угла выхода рентгеновского излучения ψ для данной геометрии системы. При анализе с наклонным падением пучка электронов трудно рассчитать априори величину тормозной способности S и поправку на вторичную флуоресценцию. Для количественной оценки влияния наклона образца на точность результатов микроанализа потребуется, вероятно, выполнить большой объем теоретических расчетов по методу Монте-Карло и экспериментальных работ. Однако практический опыт показывает, что погрешности, вносимые наклоном образца и эталона, не являются определяющими.

X. Анализ образцов особой геометрической формы

При анализе тонких пленок (с подложкой или без нее), сфер малого радиуса, цилиндров и включений различных форм требуется разработка специальной методики, для того чтобы учесть эффекты от электронов, проходящих сквозь объект, рассеивающихся вне объекта через его боковые стороны или отражающихся от подложки в объект (см. также дискуссию по этому вопросу в гл. VIII). Метод Монте-Карло в таких случаях является, возможно, наиболее очевидным способом получения количественных результатов. Однако метод Монте-Карло лишь дает возможность учитывать особенности геометрической формы исследуемого образца, но не гарантирует точность. Расчет по методу Монте-Карло даже на больших быстродействующих ЭВМ связан со значительными затратами. Поэтому метод Монте-Карло обычно применяют для нахождения ограниченного числа калибровочных кривых для исследуемой системы. Применение же методов Монте-Карло для рутинных анализов оказывается нерациональным.

При любых расчетах по методу Монте-Карло необходимо выбрать модель рассеяния электронов. Для этого строят математическую модель и рассчитывают ряд траекторий неупорядоченного движения электронов в веществе. Значения углов рассеяния и координаты электрона выбираются по методу случайных чисел, отсюда название метода «Монте-Карло». Образование фотона рентгеновского излучения на каждом шаге вычисляется ис

Created by Universal Document Converter

вероятностных соображений путем использования сечения ионизации. Для любой такой программы требуются входные параметры, включающие массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения, средние потенциалы ионизации и т. п. [14]. Поэтому не следует ожидать, что точность расчета по методу Монте-Карло будет лучше, например, чем по методу трех поправок. Тем не менее программы Монте-Карло могут быть очень универсальными в том отношении, что они позволяют учесть широкий диапазон изменения условий анализа, например наклонные образцы, тонкие пленки на подложках, сферы микронных размеров. В последнее время появилось много работ, посвященных применению метода Монте-Карло [43, 44, 48—50] [1]).

В Национальном бюро стандартов США разработана программа расчетов по методу Монте-Карло, основанная на оригинальных формулах работы [43]. Для взаимодействия первичных электронов с твердой мишенью в этой работе использовалась простая модель рассеяния Резерфорда. Так как неупругие столкновения вызывают потерю энергии электронами при малых угловых отклонениях, то неупругое рассеяние можно описать уравнением потерь энергии Бете, не учитывая при этом сопутствующего изменения направления движения электронов. Для экономии машинного времени при расчете каждой траектории число упругих столкновений ограничивалось 60. Следует отметить, что метод Монте-Карло в большей части является эмпирическим по природе и модели рассеяния электронов и потерь энергии включают много допущений. Используется переменный шаг между соударениями, определяемый энергией электрона в данный момент времени. Сумма длин 60 шагов равна длине пробега электрона, вычисленной по уравнению Бете для начальной энергии электронов. Влияние конечного размера пучка и распределения электронов в пучке было учтено моделированием распределения электронов в пучке по Гауссу (рис. 16) путем использования генератора случайных чисел. Размер области, в пределах которой содержится 80% электронов, принимался за диаметр пучка [51]. Для расчета могли выбираться такие параметры, как диаметр пучка электронов, величина ускоряющего напряжения, состав, размер и ориентация образца и положение центра пучка на образце. Коэффициенты отражения электронов, данные о прохождении электронов сквозь пленки, зависимости $\varphi(\rho z)$, $f(\chi)$ и данные по генерации рентгеновского излучения, полученные в результате расчетов по этой программе, хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Особый интерес представляют тонкие образцы без подложек или расположенные на сетке и, следовательно, не имеющие подложки в местах прохождения электронного пучка, поскольку

[1]) Работа [50] содержит несколько статей по методу Монте-Карло.

валовой анализ биологических объектов проводится на таких образцах. Поэтому для анализа этого важного класса образцов было разработано несколько других схем расчетов. Основные допущения, принимаемые в этих схемах расчетов, заключаются в том, что вызываемое пучком электронов рентгеновское излучение покидает объект, подвергаясь пренебрежимо малым эффектам со стороны поглощения и флуоресценции. Следовательно, зависимость между наблюдаемым рентгеновским излучением и реальной

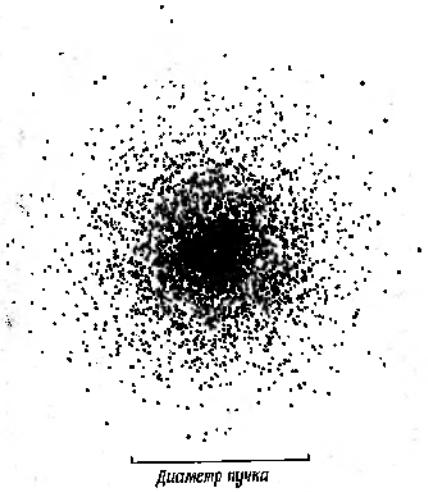


Рис. 16. Гауссово распределение электронов в пучке. За диаметр пучка принимается размер области, содержащей 80% электронов от общего их количества.

концентрацией имеет линейный характер. Если это допущение справедливо, то получение требуемого уравнения или калибровочной кривой является эмпирическим процессом, который зависит от присутствующих в образце элементов, типов связи этих элементов в образце, толщины исследуемого объекта и выбранных экспериментальных условий [52—55]. В работе [56] был разработан метод, основанный на нормировании наблюдаемого непрерывного спектра рентгеновского излучения. При использовании этого метода не нужно знать ни вариации толщины образца, ни действительную толщину тонких эталонов (гл. XIII, анализ биологических объектов).

Created by Universal Document Converter

Многие образцы, которые нужно исследовать в растровом электронном микроскопе, не имеют плоской и гладкой поверхности. При качественном анализе, используя различный наклон образца, можно идентифицировать все имеющиеся в образце элементы

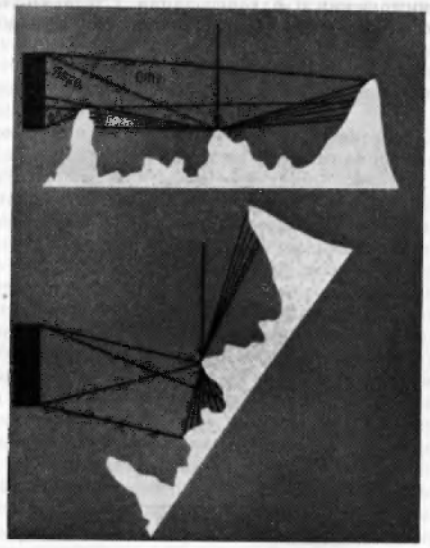


Рис. 17. Схематическое представление процессов, которые могут происходить при анализе поверхности излома. Пояснения смотри в тексте.
Отр. — отраженные электроны; Перв. — первичное рентгеновское излучение; Погл. — поглощение; Фл. — флуоресценция.

(рис. 17). При проведении количественного анализа для того, чтобы получить точное значение ψ, должна быть известна локальная ориентация образца. Кроме того, детали поверхности образца за пределами анализируемой области могут препятствовать прохождению рентгеновского излучения и влиять на регистрируемую интенсивность. В работе [57] описан метод, сочетающий стереоскопический метод с мини-ЭВМ для переориентации плоских участков на грубых поверхностях анализируемых объектов в некоторое стандартное положение. По оценкам [57], при работе по этому методу относительная ошибка измерения интенсивности рентгеновского излучения не превышает 10%. Стереоскопические методы выявляют затеняющее действие удаленных препятствий. Однако вторичное излучение удаленных областей учесть невозможно.

На рис. 17 схематически представлен пример объекта с неплоской поверхностью. При использовании детекторов с дисперсией по энергии источники вторичного излучения могут привести к значительным трудностям. Например, эффект затеняющего действия мог бы быть причиной путаницы при проведении качественного анализа с детектором с дисперсией по энергии, если бы излучение бомбардируемой электронами области возбудило излучение от удаленных препятствий на грубой поверхности образца или где-либо еще в поле зрения детектора. Помощь в этом отношении можно получить путем изменения наклона или поворачиванием образца. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра эти трудности менее серьезны, так как в этом случае детектируется лишь рентгеновское излучение от источника, расположенного на круге Роуланда.

Основной проблемой является определение угла выхода рентгеновского излучения ψ. Возможным способом ее решения является измерение отношения тока поглощенных электронов $i_{\text{п.э}}$ к току зонда $i_{\text{з}}$. Коэффициент отражения находится в виде

$$\eta = 1 - (i_{\text{п.э}}/i_{\text{з}}). \tag{40}$$

Значение η в зависимости от угла наклона измерено для Al, Fe и Pt. Как показано на рис. 18, зависимость η от угла наклона θ является линейной в пределах $40° \leqslant \theta \leqslant 70°$.

Таким образом,

$$i_{\text{п.э}}/i_{\text{з}} = 1 - \eta = a + b\theta, \tag{41а}$$

$$\theta = \frac{1}{b}\left(a - \frac{i_{\text{п.э}}}{i_{\text{з}}}\right), \tag{41б}$$

где a и b — эмпирические постоянные. Для Fe имеем $a = 0{,}97$ и $b = 0{,}008$ при $E_0 = 30$ кэВ.

Используя такие данные, можно определить угол наклона данного участка образца при условии, что на образец подано напряжение смещения для устранения вторичных электронов и приняты меры предосторожности, исключающие попадание на образец электронов первичного пучка, вторично отраженных от окружающих деталей. При известном наклоне образца можно

Created by Universal Document Converter

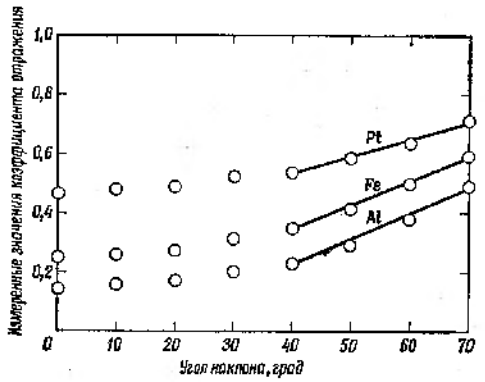


Рис. 18. Экспериментальные значения коэффициента отражения электронов для Al, Fe, Pt в зависимости от угла наклона образца. Ускоряющее напряжение 30 кВ.

рассчитать значение угла выхода рентгеновского излучения. Тем не менее анализ с грубых поверхностей можно рассматривать в лучшем случае как полуколичественный.

XI. Заключение

Выше изложены основы проведения количественного анализа по элементам в рентгеновских микроанализаторах или растровых электронных микроскопах. В действительности обсчет результатов почти неизменно выполняется на малых ЭВМ. В следующей главе мы рассмотрим методы расчета, причем особое внимание уделено мини-ЭВМ (емкость памяти 8К слов). Неопределенности, возникающие при применении метода трех поправок, связаны с входными параметрами, такими, как массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения, потенциалы ионизации и коэффициенты отражения. Также играют роль экспериментальные трудности, такие, как необходимость наклона образца, неопределенность угла выхода рентгеновского излучения или неточное определение ускоряющего напряжения. Сами модели имеют допущения. Тем не менее предложенная методика почти всегда дает результат с точностью до 5 отн. % и примерно в трети всех случаев с точностью до 1 отн. %.

Эмпирический метод базируется на аналитической кривой, которая с хорошей точностью описывается гиперболой. Как показал опыт, это часто выполняется. Однако не всегда легко обеспечить требуемыми для применения этого метода эталонами. Поэтому данный метод часто применяют в комбинации с методом трех поправок для получения необходимой матрицы значений a. Но в этом случае эмпирический метод становится подверженным всем трудностям, которые связаны с методом трех поправок.

Для анализа объектов особой геометрической формы разработаны специальные методики, некоторые из которых основаны на расчетах по методу Монте-Карло, другие эмпирические. Результаты расчета по методу Монте-Карло подвержены влиянию неопределенностей, вносимых входными параметрами, таким же образом, как и метод трех поправок. Однако метод Монте-Карло в отличие от метода трех поправок может быть использован при анализе объектов сложной геометрической формы.

В любом случае конечная точность результатов анализа зависит не только от неопределенностей в схемах коррекции, но и от точности определения отношения интенсивностей k. Поэтому при измерениях и разработке плана проведения анализа необходимо принять специальные меры для получения значений k с хорошей точностью.

В приложении описывается процедура анализа бинарного Fe—Si-сплава (SRM-484), начиная от стадии планирования и до окончательной обработки данных.

Приложение

Анализ сплава Fe — Si

Для анализа использован образец SRM-484 Национального бюро стандартов США из железа, содержащий 3,22 ± 0,04 вес. % Si. Этот сплав обозначается Fe — 3% Si. Анализ в Национальном бюро стандартов был произведен на приборе с углом выхода рентгеновского излучения 52,5°. Ниже приводится типичная процедура количественного анализа.

В основе эксперимента, производимого с помощью рентгеновского микроанализатора, лежат измерения интенсивности рентгеновского излучения от образца. При использовании двух спектрометрических каналов можно одновременно исследовать оба пика как Fe_{K_α}, так и Si_{K_α}, регистрируя число рентгеновских квантов за определенный выбранный интервал времени. Затем измеряется интенсивность рентгеновского излучения от эталонов Si и Fe по тем же каналам. В рентгеновском микроанализе принято обозначать величину отношения интенсивностей излучения от образца и эталона через k. Для определения k полученные данные должны быть скорректированы на приборные эффекты, такие, как фон.

Created by Universal Document Converter

Преобразование значений k в значения C подробно рассматривается ниже. Основная забота теперь разработать последовательность действий для получения по возможности наиболее точного значения k. Как только опишем эти действия, будет обрисована схема типичного рентгеновского микроанализа. Наконец, будут полностью фиксированы условия эксперимента для исследования сплава Fe—3% Si. Исследователь надеется оптимизировать все факторы так, чтобы можно было выполнить наиболее точный анализ.

План действия:

1. Выбор экспериментальных параметров.
2. Подготовка образца.
3. Выбор соответствующих эталонов.
4. Получение данных, включая коррекцию инструментальных ошибок и фона рентгеновского излучения.
5. Преобразование данных в количественный состав анализируемой области, т. е. определение имеющихся концентраций Fe и Si.

Осуществление п. 1 зависит исключительно от той информации, которую мы имеем заранее об анализируемом образце. В случае Fe — 3% Si анализируются элементы Fe и Si, предполагаемое содержание Si составляет 3%. Как было показано, точность количественного рентгеновского микроанализа повышается с уменьшением ускоряющего напряжения и с увеличением угла выхода рентгеновского излучения из образца ψ. Однако ускоряющее напряжение не может быть уменьшено ниже ~1,5-кратного значения критического потенциала возбуждения анализируемой характеристической линии. Ниже значения $U = E_0/E_{кр} = 1{,}5$ интенсивность рентгеновского излучения резко уменьшается. Кроме того, при напряжениях 6 кВ и ниже возможна нестабильная работа микроанализатора. Критический потенциал ионизации для Fe_{K_α} 7,1 кВ, для Si_{K_α} 1,84 кВ. Таким образом, допустимый нижний предел составляет ~10 кВ. При анализе на Fe и Si единственными приемлемыми линиями являются K_α; энергия других линий слишком мала для практического использования.

Выбор кристаллов, используемых для дифракции рентгеновского излучения исследуемого образца, ограничен, так как необходимо подобрать подходящие кристаллы для Fe_{K_α} (1,936 Å) и Si_{K_α} (7,110 Å). Единственным практически применимым кристаллом для первого является LiF, что касается Si_{K_α}, то здесь удовлетворительные результаты могут быть достигнуты при использовании как кристаллов-анализаторов на основе дигидрогенфосфата аммония (ADP), так и этилендиамин-*d*-тартрата [58].

Подготовка образца для рентгеновского микроанализа подробно рассмотрена в [36]. Для сплава Fe — 3% Si вполне удовлетворительное качество поверхности достигается при электролитическом полировании. Электрополировка в данном случае удовлетворительна, так как не приводит к размазыванию компонентов сплава, а наличие мелких дефектов поверхности не влияет на результаты анализа [36].

Единственными подходящими эталонами в данном случае являются чистое железо и кремний. Применение эталона необходимо, потому что невозможно точно определить абсолютные интенсивности рентгеновского излучения. Поэтому все измерения, выполненные на микроанализаторе, должны относить интенсивность характеристической линии рентгеновского излучения от образца к интенсивности той же характеристической линии от эталона известного состава. Чистые элементы обычно используются в качестве эталонов по нескольким причинам: 1) очень трудно получить для использования в качестве эталонов сплавы или соединения, которые были бы действительно гомогенными на субмикронном уровне [59—60]; 2) при использовании в рентгеновском микроанализе эталонов из чистых элементов полученные данные могут быть переведены в концентрации с помощью довольно строгих физических моделей; 3) эталоны из чистых элементов часто легче получить. Вопросы, связанные с эталонами в рентгеновском микроанализе, рассмотрены в [36]. Описание эталонов — довольно утомительное занятие и требует значительных затрат времени [38]. Дальнейшее обсуждение эталонов и подготовки образцов проводится в гл. XI.

Имеются два основных источника инструментальных ошибок: «мертвое время» и нестабильность работы прибора. Мертвое время — это интервал времени, в течение которого система не регистрирует последующий импульс после регистрации предыдущего. Мертвое время обусловлено инерционностью электронных регистрирующих схем и работой детекторов (отпающие пропорциональные счетчики в случае анализа сплава Fe — 3% Si). Вопрос поправки на мертвое время при проведении рентгеновского микроанализа рассмотрен в работе Хейнриха и др. [7], и показано, что уравнение

$$N = N'/(1 - \tau N'), \tag{42}$$

где N' — измеренное число импульсов, N — истинное число импульсов, τ — мертвое время (в секундах), справедливо по крайней мере до $N' \approx 5 \cdot 10^4$ имп./с. При анализе Fe — 3% Si значение τ многократно определялось для двух использованных спектрометрических каналов (методика и первые результаты приведены в работе [7]). Значение τ составляет $2{,}3 \pm 0{,}05$ мкс (1σ) для первого спектрометрического канала и $\tau = 2{,}3 \pm 0{,}13$ мкс (1σ) для второго спектрометрического канала. Таким образом, если

Created by Universal Document Converter

$N' = 20\,000$ имп./с, то $N = 21\,000$ имп./с. Реальная работа при рентгеновском микроанализе состоит из определения отношения истинного числа импульсов от образца N^* и истинного числа импульсов от эталона N:

$$k = \frac{N^*}{N} = \frac{N'^*}{N'} \frac{(1 - \tau N')}{(1 - \tau N'^*)}. \quad (43)$$

Из выражения (43) получаем путем дифференцирования

$$\Delta k/k = (N^* - N)\,\Delta\tau. \quad (44)$$

Это выражение дает ожидаемую ошибку в определении k за счет ошибки мертвого времени $\Delta\tau$ (для первого спектрометрического канала $\Delta\tau = 0{,}05$ мкс). Таким образом, для уменьшения ошибки, обусловленной неопределенностью значения τ, разница абсолютного числа импульсов от образца и эталона должна быть малой.

Однако при содержании в образце 3% кремния и использовании в качестве эталона 100% Si единственной возможностью уменьшить величину отношения $\Delta k/k$ является уменьшение скорости счета импульсов для эталона. Уменьшение величины N приводит к уменьшению общего числа зарегистрированных импульсов $N_{\text{общ}}$ и, следовательно, возрастает статистическая ошибка счета, определяемая как $\sqrt{N_{\text{общ}}}$.

Для анализа данного сплава из компромиссных соображений целесообразно выбрать $N \sim 20\,000$ имп./с. При $\Delta\tau = 0{,}1$ мкс получаем для Si относительную ошибку $\Delta k/k = 0{,}2\%$. Так как $k_{\text{Si}} \approx 0{,}03$, получаем за счет ошибки в τ $k_{\text{Si}} \approx 0{,}03 \pm 0{,}00006$. Такой погрешностью в определении k можно пренебречь. Можно установить $N_{\text{общ}} \approx 25\,000$, так что $3\sqrt{N_{\text{общ}}} \approx 500$. Величина $3\sqrt{N_{\text{общ}}}$ эквивалентна доверительному интервалу 99% для $N_{\text{общ}}$. Величина отношения $3\sqrt{N_{\text{общ}}}/N_{\text{общ}}$ определяет относительный разброс в определении $N_{\text{общ}}$. Для рассматриваемых условий эта величина составляет 2 отн. %. Отсюда неопределенность в значении $k_{\text{Si}} \approx 0{,}03 \pm 0{,}0007$ или $3 \pm 0{,}07\%$.

Для Fe разность значений N^* и N будет мала, так как образец и эталон почти одного состава. При работе микроанализатора в режиме, обеспечивающем $N_{\text{Si}} = 20\,000$ имп./с, величина N_{Fe} будет иметь близкое значение. Отсюда следует, что при анализе железа величина $3\sqrt{N_{\text{общ}}}/N_{\text{общ}}$ будет очень мала.

Другой существенный источник экспериментальных погрешностей связан с нестабильностью работы микроанализатора в процессе проведения анализа (дрейф). Одна из основных причин дрейфа — деформация нити катода электронной пушки в ходе анализа. Долговременный дрейф в приборе при анализе сплава

Fe — 3% Si вызывал изменение скорости счета импульсов рентгеновского излучения около 0,5% в час. Однако проблему дрейфа можно решить, если предусмотреть постоянное приращение управляющего тока $i_{\text{упр}}$ для контроля времени проведения анализа. В качестве управляющего тока используется ток электронов, задержанных диафрагмой объективной линзы. Для конкретно рассматриваемого прибора постоянство отношения действительного тока пучка электронов $i_э$ к управляющему току устанавливалось экспериментально [14]. Отношение $i_э/i_{\text{упр}} = 3{,}5 \pm 0{,}1$ для интервала токов $10^{-9} \leqslant i_э \leqslant 10^{-6}$ А.

В экспериментальном устройстве управляющий ток преобразуется в напряжение, которое подается на преобразователь напряжения в частоту, и управляет частотой импульсов времени, идущих на счетчики интенсивности рентгеновского излучения Fe_{K_α} и Si_{K_α}. Время также может регистрироваться. Таким образом, регистрируемая скорость счета для Fe и Si всегда будет обусловливаться одним и тем же количеством падающих электронов. Изменения времени, если они будут, являются мерой степени дрейфа.

Следующая проблема связана с вкладом от фона в регистрируемую интенсивность. В рентгеновском микроанализе наиболее важным источником фона является рентгеновское излучение с непрерывным спектром, возникающее тогда, когда высокоэнергетические электроны падают на образец и теряют свою энергию при торможении (тормозное излучение). Рентгеновское излучение с непрерывным спектром возникает всегда, когда для возбуждения характеристического рентгеновского излучения используются электроны. Полная интенсивность непрерывного рентгеновского излучения зависит от ускоряющего напряжения, величины тока пучка и атомного номера образца и растет с возрастанием этих величин. Дополнительный вклад в величину интенсивности фона дают также космическое излучение, рассеянное рентгеновское излучение и электроны, шумы схем и флуоресцентное излучение, возникающее в кристалле-анализаторе.

Для анализа сплава Fe — 3% Si был применен метод поправки на фон, изложенный в работе [9]. По этому методу, не меняя положения спектрометров, настроенных на максимумы рентгеновских линий Si_{K_α} и Fe_{K_α}, измеряют рентгеновское излучение от образцов из соседних по таблице Менделеева элементов с меньшим атомным номером. Так, для Fe_{K_α} фон определяют на марганце, а для Si_{K_α} — на алюминии.

При анализе сплавов можно предположить с достаточной точностью, что уровень фона от образца складывается из средних значений фона, измеренного для каждого элемента по отдельности с учетом их весовой доли [9].

Created by Universal Document Converter

Например, фон от кремния на образце состава Fe — 3% Si может быть найден по выражению

$$B(\mathrm{Si}_{K_\alpha}) = C_{\mathrm{Si}} B_{\mathrm{Al}}(\mathrm{Si}_{K_\alpha}) + C_{\mathrm{Fe}} B_{\mathrm{Fe}}(\mathrm{Si}_{K_\alpha}), \quad (45)$$

где $B_{\mathrm{Al}}(\mathrm{Si}_{K_\alpha})$ и $B_{\mathrm{Fe}}(\mathrm{Si}_{K_\alpha})$ — значения интенсивности, измеренные на длине волны Si_{K_α} на чистом алюминии и чистом железе соответственно. Аналогично фон от Fe в сплаве Fe — 3% Si находится из выражения

$$B(\mathrm{Fe}_{K_\alpha}) = C_{\mathrm{Fe}} B_{\mathrm{Mn}}(\mathrm{Fe}_{K_\alpha}) + C_{\mathrm{Si}} B_{\mathrm{Si}}(\mathrm{Fe}_{K_\alpha}). \quad (46)$$

Другой метод поправки на фон заключается в изменении настройки спектрометра и измерении на анализируемом образце величины фона справа и слева от спектрального пика. Среднее значение этих двух величин принимается за величину фона. Если точная форма рентгеновского спектра неизвестна, такая методика определения фона может привести к ошибке. Окончательное значение k вычисляется теперь в виде

$$k = (N^* - B^*)/(N - B). \quad (47)$$

Таким образом, полная схема анализа образца Fe — 3% Si может быть представлена в следующем виде.

1. Электрополировка (и слабое травление) образца.
2. Выбор ускоряющего напряжения 10 кВ; эта величина является наименьшей, до которой можно опускаться, с точки зрения получения достаточной интенсивности Fe_{K_α}, но достаточно малой для сведения к минимуму погрешностей количественного микроанализа при определении кремния.
3. Управляющий ток установлен так, чтобы обеспечить на чистом эталоне кремния интенсивность 20 000 имп./с. При этом величина интенсивности рентгеновского излучения по кремнию в образце составляет ~600 имп./с.
4. Требуемое для определения концентрации кремния в образце состава Fe — 3% Si число импульсов равно 25 000; оно может быть получено за время анализа 40—45 с.
5. Автоматическая схема стабилизации тока пучка электронной пушки сводит к минимуму влияние дрейфа.
6. В качестве эталонов используется чистый Si и Fe.
7. Поправка на фон вводится по [9]; при этом фон замеряется на чистом Al и Mn.

На основании вышеизложенных обсуждений в этих условиях анализа мы можем ожидать значения k для Si с точностью 3 отн. %, что соответствует ~0,001 абс. ед. Точность значения k для Fe тоже около 0,001. Теперь рассмотрим преобразование значений k в величины концентрации C.

Прежде всего выясним, требуется ли введение поправки на флуоресценцию. Будут ли в этом случае линии Fe_K возбуждать $\mathrm{Si}_{K_{\alpha 1,2}}$ и будут ли линии Si_K возбуждать $\mathrm{Fe}_{K_{\alpha 1,2}}$? Энергия максимума спектра Si_{K_α} около 2 кэВ, и он не может возбуждать никакую из линий Fe. Максимум спектра Fe_K вблизи 7 кэВ и фотоны рентгеновского излучения Fe_K могут возбуждать излучение $\mathrm{Si}_{K_{\alpha 1,2}}$.

Однако Хейнрих и Яковиц [27] показали, что для разности атомных номеров не менее 8 (в рассматриваемом случае $Z_{\mathrm{Fe}} - Z_{\mathrm{Si}} = 12$) можно пренебречь поправкой на флуоресценцию, что приводит к пичтожной ошибке в определении концентрации. Таким образом, для сплава Fe — 3% Si можно принять $k_F = 1$ и $\Delta k_F/k_F = 0$. Поправкой на флуоресценцию за счет непрерывного фона при анализе данного сплава также можно пренебречь, что очень мало снижает точность.

Рассмотрим теперь поправку на поглощение k_A. Для точного определения k_A необходимо выполнить условие $f_p \geqslant 0{,}7$. Следовательно, предварительно необходимо проверить, выполняется ли оно для выбранного режима анализа.

Было выбрано ускоряющее напряжение 10 кВ, $\psi = 52{,}5°$, $\mathrm{cosec}\,\psi = 1{,}260$, значения μ/ρ взяты из [61] (табл. I). Для сплава

Таблица 1

Значения массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения для Si и Fe

Поглотитель	Излучатель Si_{K_α}, $\lambda = 7{,}13$ Å	Излучатель Fe_{K_α}, $\lambda = 1{,}936$ Å
Si	328	115,5
Fe	2502	71,4

Fe — 3% Si расчетное значение $f(\chi)$ для Si составляет 0,757, а для Fe $f(\chi) = 0{,}906$. При анализе данного сплава при 15 кВ значение $f(\chi)$ для Si понижается до 0,602. Так, выбор 10 кВ удовлетворяет 1%-ному критерию точности для Si и, конечно, для Fe.

Для сплава Fe — 3% Si неопределенность поправки на атомный номер $k_Z \sim 3$ отн. %, что обусловлено в основном неопределенностью входных параметров J и R. Итак, при анализе Si в сплаве Fe — 3% Si $\Delta k/k \approx 3\%$, $\Delta k_F/k_F = 0$, $\Delta k_A/k_A = 1\%$ и $\Delta k_Z/k_Z = 3\%$, тогда $\Delta C/C = 7\%$ или ~0,2 вес. %. Поэтому если результаты любых двух анализов по кремнию различаются на 0,3 вес. %, то можно считать, что две исследуемые области действительно различаются по содержанию кремния.

Created by Universal Document Converter

При анализе ряда образцов данного сплава на Si существенного отклонения от гомогенности не наблюдалось [6]. Проведено свыше 100 отдельных анализов одновременно на Si и Fe, двигаясь поперек нескольких зерен сплава систематическим образом. Кроме того, проводился анализ на границе зерен и на стыке трех зерен. В пределах способности рентгеновского микроанализатора измерять изменения состава не было обнаружено существенного изменения состава по Si при перемещениях по образцу [62]. Результаты анализа сплава Fe — 3% Si следующие.

1. Содержание Si приблизительно равно 3,14% (по результатам 105 анализов).

2. Концентрации Si варьировалась в пределах 2,89—3,29%.

3. Средняя концентрация Si составляет 3,12—3,16% (в пределах доверительного интервала 99%).

4. Коэффициент вариации для кремния составляет 2,74% ($CV = 100\ s/C_{Si}$).

5. Концентрация Fe составляет 96,87% (по результатам 106 анализов).

6. Содержание железа варьировалось в пределах 94,4—99,4%.

7. Средняя концентрация железа составляет 96,6—97,2% (в пределах доверительного интервала 99%).

8. Коэффициент вариации для железа составляет 1,20%.

Истинное содержание кремния в сплаве 3,22%, так что рентгеновский микроанализ дал слишком низкий результат — ниже на 2,5 отн. %, для железа результат был завышен на 1 отн. %.

В заключение интересно рассчитать эмпирические значения для a_{Si} и a_{Fe} в системе Fe–Si, так чтобы их можно было сравнить с полученными методом трех поправок. Для a_{Si} получается значение 1,149 по сравнению с расчетным 1,134. Соответствующие расчеты для Fe дали значение 1,158, а по методу трех поправок 1,196.

ЛИТЕРАТУРА

1. Castaing R., Thesis, Univ. of Paris, 1951, ONERA Publ. No. 55.
2. Poole D. M., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis, (Heinrich K. F. J., ed.), NSB Special Publ. 298, 1968, p. 93.
3. Wittry D. B., ASTM Special Technical Publ. No. 349, 1963, p. 128.
4. Philibert J., in: *X*-Ray Optics and *X*-Ray Microanalysis, Proc. of the Third Intern. Symposium, Stanford Univ. (Pattee H. H., Cosslett V. E., Engstrom A., eds.), Academic Press, New York, 1963, p. 379.
5. Duncumb P., Shields P. K., in: The Electron Microprobe, Proc. Symp. Electrochem. Soc., Washington, D. C., 1964 (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1966, p. 284.
6. Myklebust R. L., Heinrich K. F. J., ASTM-STP 485, 1971, p. 232.
7. Heinrich K. F. J., Vieth D. L., Yakowitz H., in: Advances in *X*-Ray Analysis, Vol. 9, 1966, p. 208.

8. Ong P. S., in: Advances in Electronics and Electron Physics, Suppl. 6, Electron Probe Microanalysis (Tousimis A. J., Marton L., eds.), 1969, p. 137.
9. Ziebold T. O., The Electron Microanalyzer and Its Applications, MIT Press, Boston, Mass., 1965, p. S-5.
10. Lifshin E., Ciccarelli M. F., Bolon R. B., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, New Orleans, 1973, Paper 29.
11. Heinrich K. F. J., NBS Techn. Note 521, 1969.
12. Birks L. S., *J. Appl. Phys.*, 32, 387 (1961).
13. Birks L. S., *J. Appl. Phys.*, 33, 233 (1962).
14. Heinrich K. F. J., Yakowitz H., Vieth D. L., in: Proc. of the 7th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, San Francisco, 1972, Paper. 3.
15. Yakowitz H., Heinrich K. F. J., *Mikrochim. Acta*, 183 (1968).
16. Kyser D. F., in: Proc. of the 6th Intern. Conference on *X*-Ray Optics and Microanalysis (Shinoda G., Kohra K., Ichinokawa T., eds.), 1972, p. 147.
17. Duncumb P., Reed S. J. B., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J., ed.), NBS Special Publ. 298, 1968, p. 133.
18. Green M., Cosslett V. E., *Proc. Phys. Soc. (London)*, 78, 1206 (1961).
19. Bethe H., *Ann. Phys.*, 5, 325 (1930).
20. Thomas P. M., UK Atomic Energy Authority Report AERE-R 4593, 1964.
21. Heinrich K. F. J., Yakowitz H., *Mikrochim. Acta*, 123 (1970).
22. Green M., Thesis, Cambridge Univ., 1964.
23. Springer G., *Mikrochim. Acta*, 587 (1966).
24. Derian J. D., Castaing R., in: Optique des Rayons X et Microanalyse (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds), Hermann, Paris, 1966, p. 193.
25. Berger M. J., Seltzer S. M., National Academy of Science, National Research Council Publ. 1133, Washington, D. C., 1964, p. 205.
26. Philibert J., Tixier R., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J., ed.), NBS Special Publ. 298, 1968, p. 13.
27. Heinrich K. F. J., Yakowitz H., *Mikrochim. Acta*, 905 (1968).
28. Reed S. J. B., *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 913 (1965).
29. Colby J. W., National Lead Co., Ohio Report NLCO-969, 1965.
30. Henoc J., Heinrich K. F. J., Myklebust R. L., NBS Techn. Note 769, 1973, p. 127.
31. Criss J. W., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K.F.J. ed.), NBS Special Publ. 298, 1968, p. 52.
32. Henoc J., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K.F.J., ed.), NBS Special Publ. 298, 1968, p. 197.
33. Myklebust R. L., Yakowitz H., Heinrich K. F. J., in: Proc. of the 5th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, New York, 1970, Paper 11.
34. Criss J. W., Birks L. S., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1966, p. 217.
35. Ziebold T. O., Ogilvie R. E., *Anal. Chem.*, 36, 322 (1964).
36. Yakowitz H., ASTM-STP 430, 1968, p. 353.
37. Bence A. E., Albee A., *J. Geol.*, 76, 382 (1968).
38. Heinrich K. F. J., Myklebust R. L., Rasberry S. D., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-28, 1971.
39. Hirokawa K., Tohoku Univ., Sendai, Japan.
40. Sweatman J., Long J. V. P., *J. Petrology*, 10, 332 (1969).
41. Henke B. L., Ebisu E. S., in: Advances in *X*-Ray Analysis, vol. 17, Plenum Press, New York, 1974, p. 150.
42. White E. W., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 349.

Created by Universal Document Converter

43. Curgenven L., Duncumb P., Tube Investments Research Labs. Report 303, 1971.
44. Duncumb P., in: Proc. EMAG, Conference Series No. 10, Institute of Physics, London, 1971, p. 132.
45. Bolon R. B., Lifshin E., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, New Orleans, 1973, Paper 31.
46. Colby J. W., Wonsidler D. R., Conley D. K., in: Proc. of the 4th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1969, Paper 9.
47. Reed S. J. B., *J. Phys. D.*, 4, 1910 (1971).
48. Bolon R. B., Lifshin E., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 285.
49. Kyser D. F., Murata K., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, New Orleans, 1973, Paper 28.
50. Preuss E. (ed.), Quantitative Analysis with Electron Microprobes and Secondary Ion Mass Spectroscopy, Kernforschungsanlage, Jülich, W. Germany, 1972.
51. Broers A. N., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley, New York, 1973, p. 83.
52. Buss J. C., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 113.
53. Duncumb P., *J. de Microscopie*, 7, 581 (1968).
54. Jacobs M. H., Baborovska J., in: Proc. of the 5th European Conference on Electron Microscopy, Institute of Physics, London, 1972, p. 136.
55. Cliff G., Lorimer G. W., in: Proc. of the 5th European Conference on Electron Microscopy, Institute of Physics, London, 1972, p. 140.
56. Hall T. A., in: Proc. EMAG, Conference Series No. 10, Institute of Physics, London, 1971, p. 146.
57. Bomback J. L., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 97.
58. Birks L. S., Electron Probe Microanalysis, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 41; есть русский перевод: Биркс Л. С., Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда, 1-е изд., изд-во «Металлургия», М., 1966.
59. Michaelis R. E., Yakowitz H., Moore G. A., *J. Res. NBS*, 68A, 343 (1964).
60. Goldstein J. I. Majeske F. J., Yakowitz H., in: Advances in *X*-Ray Analysis, Vol. 10, Plenum Press, New York, 1967, p. 431.
61. Heinrich K. F. J., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1966, p. 296.
62. Yakowitz H., Fiori C. E., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-22, 1971.
63. Bracewell B. L., Veigele W. J., Developments in Applied Spectroscopy, Vol. 9, Plenum Press, New York, 1971, p. 357.
64. Colby J. W., Advances in *X*-Ray Analysis, Vol. 11, Plenum Press, New York, 1968, p. 287.
65. Cooke B. A., Stewardson E. A., *Brit. J. Appl. Phys.*, 15, 1315 (1964).

X

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА — АНАЛИЗ НЕПОСРЕДСТВЕННО ПОД УПРАВЛЕНИЕМ МАЛОЙ ЭВМ

Х. Яковиц

I. Введение

Данная глава посвящена преимущественно быстрым средствам обработки информации для количественного рентгеновского микроанализа с помощью малых вычислительных машин (от настольной счетной машины до малой ЭВМ с емкостью памяти 8К слов). Два основных метода введения поправок — метод трех поправок и метод гиперболической аппроксимации — уже обсуждались в гл. IX, поэтому ниже основное внимание будет уделено вычислительным схемам. Будет подробно обсуждена программа вычислений по методу трех поправок, составленная для обработки данных непосредственно под управлением малой ЭВМ, а также основания для применения метода гиперболической аппроксимации при аналогичной обработке данных. Для лабораторий, где количественный анализ проводится эпизодически, даются краткие указания по обработке данных количественного микроанализа с помощью настольной счетной машины за приемлемый период времени; для шестикомпонентной системы требуется приблизительно 2 ч, а для бинарной системы 30 мин, начиная от момента ввода информации.

II. Обзор вычислительных программ для количественного анализа

Машинные методы численной обработки данных рентгеновского микроанализа получили широкое распространение начиная с 1963 г. В 1970 г. было критически рассмотрено свыше пятидесяти вычислительных программ и проведено их сравнение [1]. В общем это были программы, рассчитанные на обработку в пакетном режиме, которые могли применяться только после получения данных микроанализа. Следовательно, необходимые исследователю коррекции с утомительными вычислениями обычно могли быть получены лишь после завершения аналитических измерений. Наиболее популярной из этого поколения программ является

Created by Universal Document Converter

программа, составленная Колби [2] и известная под названием MAGIC. Эта основанная на методе трех поправок программа к вычислительной машине, предназначенной для переработки большого объема числовой информации, способна обеспечить статистическую оценку входных данных, а также вычисленных концентраций. Программа MAGIC переодически обновлялась для ввода входных параметров, таких, как массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения, которые в то время рассматривались как наиболее точные. Кроме того, сами модели, лежащие в основе метода трех поправок, в программе MAGIC менялись в пользу тех, которые, как считалось, лучше отражают физику процесса. Программа MAGIC все еще является наиболее широко применяемой вычислительной программой для обработки в пакетном режиме; она давала результаты, которые в течение нескольких лет оценивались потребителями как удовлетворительные. MAGIC представляет собой тип программы, которая может быть построена на классическом методе трех поправок, изложенном в гл. IX.

Хеноком [3] был разработан другой тип программы, в которой все «классические поправки» вводятся с той точностью, какую могут обеспечить используемые при этом основные законы генерации рентгеновского излучения при бомбардировке электронами поверхности твердой мишени. Эта программа получила название COR2. Она включает вычисление всех составляющих и наблюдаемую интенсивность рентгеновского излучения от образца и эталона, включая вторичную флуоресценцию за счет непрерывного рентгеновского излучения. Программа COR2 считается наиболее точной из имеющихся схемой численной обработки данных рентгеновского микроанализа. Эта программа рассчитана на обработку в пакетном режиме и требует больших машинных возможностей (50К слов). Если численная обработка данных в пакетном режиме удовлетворяет всем целям лабораторий, то можно выбрать подходящую программу и применить ее.

Однако большие программы, предназначенные для обработки в пакетном режиме, полностью не удовлетворяют многих исследователей. Например, при анализе минералогических и петрологических образцов желательно производить численную обработку данных на ЭВМ в реальном масштабе времени, так как исследователь часто должен знать состав и расчетную формулу анализируемой фазы прежде, чем решить, какой должна быть следующая процедура анализа. До недавнего времени не было основанной на методе трех поправок программы, которая позволяла бы осуществлять такой быстрый анализ непосредственно под управлением ЭВМ на экономически оправданной основе. Поэтому для упрощения задачи применяли эмпирический метод, предложенный Зиболдом и Огилви.

Недавно Яковиц, Майклбаст и Хейнрих [4] разработали процедуру применения малой ЭВМ для непосредственного введения поправок в данные рентгеновского микроанализа во время проведения анализа. Эта программа, получившая название FRAME, позволяет рассчитывать концентрации методом трех поправок, проводя анализ под управлением ЭВМ. Помимо значений интенсивности рентгеновского излучения, требуются только следующие входные данные: 1) атомные номера элементов, присутствующих в образце; 2) используемая аналитическая линия и 3) рабочее напряжение. Другие требуемые параметры, такие, как атомные веса и массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения, хранятся в памяти или вычисляются в соответствии с программой. Программа FRAME не обязательно предусматривает проведение анализа непосредственно под управлением ЭВМ. При необходимости она может быть использована как программа для обработки результатов любых анализов в пакетном режиме или режиме разделения времени. Эта программа является гибкой, короткой, простой в применении и точной. Программа FRAME составлена на языке FORTRAN IV и требует применения ЭВМ с емкостью памяти на магнитных сердечниках около 4К слов. Результаты, получаемые по вычислительной программе FRAME, очень близки к результатам расчетов по программе COR2.

Ниже будет показано применение эмпирического метода введения поправок и будет дано полное описание вычислительной программы FRAME. Так как параметры, применяемые в эмпирическом методе или методе гиперболической аппроксимации, часто вычисляются на основе метода трех поправок или другого классического метода, опишем вначале программу FRAME.

III. Программа FRAME

По программе FRAME, которая здесь описывается, в простой вычислительной модели [4] объединены принятие решений и внутренние расчеты параметров, которые первоначально были разработаны для программы COR2. Этим путем была получена достаточно простая программа для использования при анализе непосредственно под управлением малой ЭВМ, которая включала корректировку наблюдаемых интенсивностей рентгеновского излучения на мертвое время и фон; при этом сигналы от счетчиков рентгеновского излучения могли быть непосредственно использованы в качестве входных данных для ЭВМ. Упрощения, принятые в программе FRAME, не снижают заметно точности расчетов, если придерживаться определенных рабочих режимов при проведении анализа. Правила, касающиеся выбора анализируемых

Created by Universal Document Converter

линий и ускоряющего напряжения, рассматриваются в конце данной главы. Существенные особенности вышеупомянутых программ приведены в табл. 1А—1В.

Таблица 1А

Сравнение программ для количественного микроанализа, разработанных Национальным бюро стандартов США Общие характеристики

	COR2	FRAME3
Память	50К	4К
Предлагаемый режим работы	Пакетный	В режиме разделения времени или только по данной программе
Ввод данных	На перфокартах и магнитной ленте	Телетайп или непосредственно в режиме управления анализом
Вывод результатов	Построчно печатающее устройство	Телетайп

Таблица 1Б

Сравнение программ для количественного микроанализа, разработанных Национальным бюро стандартов США Входные данные

	COR2	FRAME3
Число элементов	Да	Да
Атомные номера	Да	Да
Атомные веса	Массив данных	В памяти
Ускоряющее напряжение	Да	Да
Аналитическая линия	Да	Да
Критический потенциал возбуждения	Массив данных	Рассчитанный
Выход флуоресценции	Массив данных	Рассчитанный
Значение μ/ρ	Рассчитанное	Рассчитанное
Принятие решения об учете вторичной флуоресценции	Принимается в процессе расчета по программе	Принимается в процессе расчета по программе
Валентности	Да (если используются)	Да (если используются)
Интенсивность рентгеновского излучения	Абсолютные значения либо значение k	Абсолютные значения либо значение k

Таблица 1В

Сравнение программ для количественного микроанализа, разработанных Национальным бюро стандартов США Содержание и варианты

	COR2	FRAME3
Фон	Да	Да
Мертвое время	Да	Да
Поправка на атомный номер	По Филиберу—Тиксье	По модифицированному выражению Томаса
Поправка на поглощение	По Филиберу—Дашкамбу с коэффициентом по Хейнриху	По Хейнриху—Яковицу
Поправка на флуоресценцию за счет характеристического рентгеновского излучения	По Хеноку	По Гиду
Поправка на флуоресценцию за счет непрерывного рентгеновского излучения	По Хеноку	Нет
Значение k	Да	Да
Определение концентрации элемента по разности	Да	Да
Определение концентрации элемента из стехиометрического соотношения	Да	Да
Элемент с постоянной концентрацией	Да	Пока еще нет

А. Основы программы FRAME

В основе программы (рис. 1) лежит допущение, что зависимость между концентрацией и величинами отношений интенсивностей с поправкой на фон и мертвое время может быть выражена, как показано в гл. IX, в виде

$$C = kk_Zk_Ak_F, \qquad (1)$$

где C — концентрация анализируемого элемента; k — отношение интенсивностей рентгеновского излучения, измеренных при проведении микроанализа и скорректированных на мертвое время и фон; k_Z — поправка на атомный номер; k_A — поправка на поглощение; k_F — поправка на флуоресценцию, обусловленную характеристическим рентгеновским излучением. Вторичная флуоресценция, обусловленная непрерывным рентгеновским излучением, не учитывается.

Created by Universal Document Converter

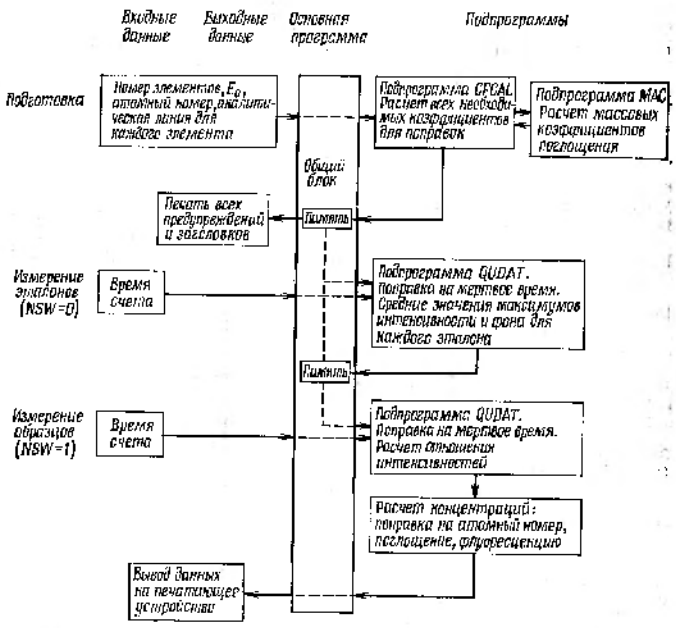


Рис. 1. Схема операций, выполняемых по программе FRAME.

Программа FRAME имеет следующие особенности:

1. В качестве входного параметра в программе FRAME могут быть использованы сигналы от счетчиков фотонов рентгеновского излучения, накопленные за фиксированные периоды времени. Поправка на фон осуществляется путем вычитания из интенсивности спектральной линии интенсивности фона, зарегистрированного теми же счетчиками за тот же период времени. Оператор должен определить, где должны быть измерены значения фона. В данном варианте измерение фона производится на эталонах и программа FRAME выделяет фон из показаний для линий эталона по интенсивностям наблюдаемого излучения.

2. В наблюдаемые величины интенсивностей от образцов и эталонов вводится поправка на мертвое время [5]. Метод определения постоянной мертвого времени τ изложен в работе [6]. Для каждого измерения отношение интенсивностей рентгеновского излучения k вычисляется путем деления откорректированного значения интенсивности рентгеновского излучения от образца на соответствующую величину для эталона.

3. Энергии краев полос поглощения K, L и M вычисляются путем подбора на основе закона Мозли. Таким же образом вычисляются энергии линий K_α, L_α и M_α. Одна из этих линий почти всегда выбирается в качестве аналитической линии. Если выбранная оператором линия приводит к неблагоприятным для результатов анализа условиям, программа предусматривает вывод соответствующего предупреждения. В таком случае оператор может использовать другую линию либо изменить величину ускоряющего напряжения в зависимости от характера возникших затруднений.

4. Поправка на поглощение первичного рентгеновского излучения в образце вводится путем применения поправочного коэффициента f_p, предложенного Хейнрихом и др. [7] [1]):

$$1/f_p = 1 + 3\cdot10^{-6}(E_0^{1,65} - E_{кр}^{1,65})\chi + 4{,}5\cdot10^{-13}(E_0^{1,65} - E_{кр}^{1,65})^2\chi^2, \quad (2)$$

где $\chi = (\mu/\rho)\ \mathrm{cosec}\ \psi$; ψ — угол выхода рентгеновского излучения; E_0 — энергия пучка электронов, кэВ, $E_{кр}$ — критическая энергия, возбуждешая данной аналитической линией, кэВ.

Поправка на поглощение имеет вид

$$k_A = f_p/f_p^* \quad (3)$$

(здесь и ниже звездочкой отмечены значения для анализируемого образца, а значения, указашные без звездочки, относятся к эталону).

Расчетные значения массовых коэффициентов поглощения взяты из работы Хейнриха [8]. Для уменьшения требуемой емкости памяти был применен метод наименьших квадратов для подгонки значений логарифма коэффициента C и показателя степени n в общем выражении

$$\mu/\rho = C\lambda^n,$$

где λ — длина волны, Å.

Сравнение расчетных значений со значениями, приведенными в работе [8], показало совпадение в пределах нескольких процентов. Для того чтобы избежать неопределенностей, возникающих при использовании близких к краю полосы поглощения линий, печатается предупреждение, если аналитическая линия расположена в пределах 100 эВ от края полосы поглощения другого имеющегося в образце элемента.

---

[1]) Показатель степени —13 в третьем члене выражения (2) правильный. В работе [7] эта величина была ошибочно указана как —14.

Created by Universal Document Converter

5. Поправка на атомный номер, используемая в программе FRAME, имеет вид

$$k_Z = (R^*/R)\,(\bar{S}/\bar{S}^*). \qquad (4$$

Использовались факторы обратного рассеяния R и R^*, полученные Данкамбом и Ридом [9] с помощью метода Монте-Карло и откорректированные с учетом перенапряжения U и среднего атомного номера Z следующим образом:

$$R = R_1' - R_2' \ln (R_3'\bar{Z} + 25), \qquad (5$$

где

$$R_1' = 8{,}73 \cdot 10^{-3} U^3 - 0{,}1669\,U^2 + 0{,}9662\,U + 0{,}4523,$$
$$R_2' = 2{,}703 \cdot 10^{-3} U^3 - 5{,}182 \cdot 10^{-2} U^2 + 0{,}302\,U + 0{,}1836,$$
$$R_3' = (0{,}887\,U^3 - 3{,}44\,U^2 + 9{,}33\,U - 6{,}43)/U^3$$

и

$$U = E_0/E_{\text{кр}}, \quad \bar{Z} = \sum C_i Z_i,$$

C_i — весовая доля i-го элемента. Если $U > 10$, то принимается $U = 10$.

На рис. 2 приведены значения фактора обратного рассеяния R, вычисленные Данкамбом и Ридом, а также кривые, вычисленные по выражению (5). Отметим, что на рис. 2 $W = 1/U$. Значение R^* получено из выражения

$$R^* = \sum_i C_i R_i. \qquad (6)$$

Выражение (5) проще, чем часто применяемое приближение пятого порядка для перенапряжения и атомного номера [10]; при этом расчеты по нему дают очень близкие результаты.

Величина $\bar{S}$ в выражении (4) — это средняя тормозная способность, рассчитанная по Бете [11] [гл. IX, уравнение (22)]. При расчете тормозной способности находят среднюю энергию электронов по выражению, предложенному в работе [12] в виде

$$\bar{E} = (E_0 - E_{\text{кр}})/2.$$

Это приближение является достаточно точным, исключая экстремальные значения перенапряжения, которых следует избегать для получения точных результатов анализа [13].

Значения атомных весов, необходимые для расчета тормозной способности, хранится в программе. Поправка на флуоресценцию из-за характеристического излучения рассчитывается по Риду [14]. В программе FRAME выход флуоресценции для K- и L-оболочек вычисляется при помощи эмпирических подгоночных выражений. Поправка на вторичную флуоресценцию, обусловленную

излучением M-серии, не вводится. Величина скачка поглощения принимается равной 0,88 для K-края и 0,75 для L_3-края полосы поглощения.

Программа FRAME содержит следующие условия, которые определяют, требуется или нет поправка на флуоресценцию. Обозначим энергию возбуждающей линии (K или L) через E_i, а критические энергии возбуждения K- и L-линий через E_K, E_L.

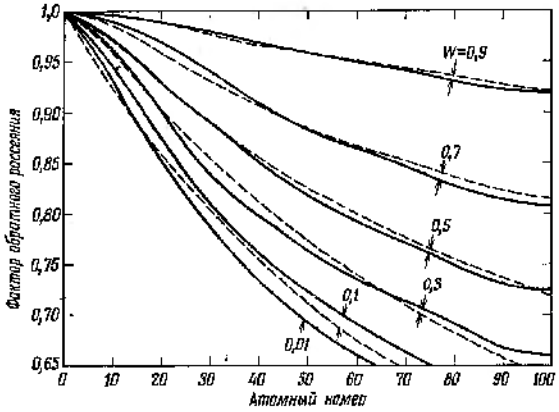


Рис. 2. Подбор аналитического выражения для зависимости фактора обратного рассеяния от атомного номера.
—— данные по Данкамбу и Риду; — — — приближение третьего порядка.

Если $0 < (E_i - E_K) \leqslant 5$, то косвенно возбуждается K-линия. Если $0 < (E_i - E_L) \leqslant 3{,}5$, то косвенно возбуждается L-линия. Если имеет место вторичная флуоресценция, то программа печатает сообщение о наличии этого эффекта. Затем по программе производятся вычисления новых значений массовых коэффициентов поглощения, необходимых для выражения Рида [14], и выполняются все требуемые для расчета эффекта флуоресценции процедуры. Этот автоматический выбор поправок на вторичную флуоресценцию освобождает оператора от операции оценивать необходимость введения такой поправки.

Как указывалось в гл. IX, процедура гиперболических итераций, применяемая в программе COR2, а также в программе FRAME, отличается быстрой сходимостью. По этой причине для уменьшения времени вычислений процесс итераций заканчивают после трех циклов. Результирующие погрешности меньше ошибок измерения. При использовании других ЭВМ потребуется изменить

Created by Universal Document Converter

секторы входа и выхода. Эти изменения должны быть легко осуществимыми.

Взаимодействие основной программы с подпрограммами можно рассмотреть на схеме программы (рис. 1). Емкость памяти 2,8 К слов требуется для подпрограмм CFCAL и MAC, которые выполняют все предварительные вычисления, не зависящие от состава образца и эталона (рис. 1). Преобразование отношений интенсивностей в значения концентрации производится по подпрограмме QUDAT (емкость памяти 1,5К слов).

Б. Ограничения программы FRAME

Как упоминалось выше, ограничения по емкости памяти потребовали внесения нескольких упрощений (например, исключение поправки на вторичную флуоресценцию за счет непрерывного рентгеновского излучения). Эти упрощения не приводят к значительному увеличению погрешности анализа, пока поддерживается следующий режим работы прибора:

1. Перенапряжение $E_0/E_{кр}$ не должно быть меньше 1,5.
2. Фактор поглощения первичного рентгеновского излучения f_p должен быть не меньше 0,75.
3. Если анализируемая линия рентгеновского излучения находится в пределах 100 эВ с высокоэнергетической стороны края поглощения или в пределах 30 эВ с низкоэнергетической стороны края поглощения любого присутствующего в образце элемента, то этой линией не следует пользоваться из-за неопределенности массовых коэффициентов поглощения вблизи края поглощения.

Ограничения, накладываемые этими условиями, не являются серьезными или специфическими для программы FRAME, так как несоблюдение этих правил нецелесообразно даже при использовании другой более детально составленной вычислительной программы. Программа FRAME печатает предупреждение, когда расчет данных анализа производится с нарушением вышеприведенных правил. В случае f_p критерий предупреждения применяется к фактору поглощения для эталона. Для дальнейшего контроля условий значения f_p для образца печатаются в выходных данных программы FRAME.

В варианте программы FRAME, разработанном Национальным бюро стандартов США, угол выхода рентгеновского излучения равен 52,5°. Значение этого угла может быть изменено с помощью одного оператора программы, кроме того, без особых трудностей в программу можно было бы ввести различные значения углов выхода рентгеновского излучения для каждого спектрометра.

В настоящее время число элементов в образце ограничено шестью. Так как программа предназначена в основном для использования в анализе под непосредственным управлением от ЭВМ,

предполагается, что шесть значений интенсивности считаются одновременно. Однако число одновременно анализируемых в приборе рентгеновских линий не может быть больше числа кристалл-дифракционных спектрометров, если часть информации не поступает от спектрометра с дисперсией по энергии. Так как это ограничение играет существенную роль при анализе минералов, можно осуществить модификацию, которая позволила бы считывать рентгеновское излучение в два этапа во времени, так что спектрометры можно было бы перестроить для регистрации за время анализа более чем одной линии.

Предполагается, что в каждом случае все измерения проводятся при одном и том же ускоряющем напряжении. При регистрации данных в два этапа это положение меняется, и, если необходимо, регистрация некоторых линий может быть проведена при более низком ускоряющем напряжении, чем в остальных случаях. Одна-

Таблица II

Анализ сплавов: эталонные материалы № 481 и 482 (Cu — Ag и Cu — Au)

Элемент и анализируемая линия	Ускоряющее напряжение, кВ	$k_{изм}$	C_{FRAME} [1]			C_{COR2}	C неспартизованные	$f(\chi)$
			I	II	III			
$Au_{M\alpha}$	10	0,201	0,227	0,227	0,227	0,234	0,2243	0,84
$Au_{M\alpha}$	10	0,362	0,399	0,399	0,399	0,409	0,4003	0,84
$Au_{M\alpha}$	10	0,559	0,598	0,598	0,598	0,608	0,6005	0,84
$Au_{M\alpha}$	10	0,771	0,799	0,799	0,799	0,806	0,8005	0,85
$Ag_{L\alpha}$	10	0,764	0,778	0,776	0,776	0,764	0,7758	0,89
$Ag_{L\alpha}$	10	0,584	0,600	0,598	0,598	0,582	0,5993	0,86
$Ag_{L\alpha}$	10	0,386	0,399	0,398	0,398	0,382	0,3992	0,83
$Ag_{L\alpha}$	10	0,191	0,198	0,197	0,197	0,187	0,1996	0,80
$Cu_{K\alpha}$	25	0,240	0,206	0,205	0,205	0,203	0,1983	0,90
$Cu_{K\alpha}$	25	0,453	0,413	0,411	0,411	0,402	0,3964	0,91
$Cu_{K\alpha}$	25	0,651	0,619	0,618	0,617	0,604	0,5992	0,93
$Cu_{K\alpha}$	25	0,834	0,818	0,817	0,817	0,805	0,7985	0,95
$Au_{L\alpha}$	25	0,745	0,788	0,795	0,795	0,794	0,8015	0,92
$Au_{L\alpha}$	25	0,529	0,592	0,598	0,598	0,598	0,6036	0,91
$Au_{L\alpha}$	25	0,331	0,391	0,395	0,395	0,396	0,4010	0,90
$Au_{L\alpha}$	25	0,154	0,192	0,193	0,193	0,194	0,2012	0,89

[1] Римскими цифрами I — III обозначены последовательные итерации.

Created by Universal Document Converter

но такое проведение эксперимента неудобно и используется нечасто. Таким образом, ограничение режима работы одним значением ускоряющего напряжения не является строгим.

Все варианты программы FRAME позволяют определить один элемент по разности. В варианте программы FRAME 4 предусмотрено использование стехиометрических отношений для определения концентрации одного элемента; это может быть также легко осуществлено и в других вариантах программы.

В настоящее время вычисление массовых коэффициентов поглощения по программе не может быть заменено вводом извне таблиц

Таблица III

Расчет результатов анализа силиката диопсид 65 — жадеит 35 по программе FRAME4 [1])

(кислород определяется из стехиометрического соотношения)

	Na	Mg	Al	Si	Ca
k_m	0,0281	0,0593	0,0363	0,236	0,111
C, итерация I	0,0392	0,0730	0,0439	0,270	0,121
C, итерация II	0,0384	0,0716	0,0433	0,268	0,121
C, итерация III	0,0384	0,0718	0,0433	0,268	0,121
C, химический анализ	0,0398	0,073	0,0467	0,266	0,120
P	0,69	0,77	0,81	0,86	0,97

[1]) $E_0 = 10$ кэВ, k_m — измерение отношения интенсивностей с учетом фона и мертвого времени, C — концентрация.

ных значений этих коэффициентов. Такая возможность будет введена позднее как дополнение, предполагающее, что концентрации некоторых элементов известны. Количество итераций, которые в настоящее время ограничены тремя, можно было бы изменить с помощью простого указания. Однако, как показывают приведенные в табл. II и III данные, увеличение числа итераций больше трех не приводит к сколько-нибудь значительному повышению точности.

B. Сравнение результатов, полученных при использовании программ FRAME и COR2

Мы сравнили результаты введения поправок по программам FRAME и COR, используя данные измерений 228 бинарных сплавов [15], а также данные 16 анализов бинарных сплавов Au—Ag и Au—Cu, которые являются соответственно эталонными материа-

лами № 481 и 482 Национального бюро стандартов США [16]. Анализы [15] были выполнены в лабораториях разных стран на многих системах при различных условиях эксперимента.

На рис. 3 сравниваются результаты, полученные при использовании программ FRAME и COR 2 [15]. Отметим, что расхождение между результатами COR 2 и FRAME мало по сравнению

Таблица IVA

Расчет результатов анализа силикатов джонстаунского гиперстена и диопсида 65—жадеита 35 по программе FRAME

Химический состав использованных минералов [1])

Минерал	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe
NaCl	0,393	—	—	—	—	—	—
SiO_2	—	—	—	0,467	—	—	—
Файялит	—	—	—	0,137	—	—	0,525
Диопсид — 2% TiO_2	—	0,110	—	0,254	1,181	0,012	—
Гранит 110752	—	0,043	0,120	0,188	0,129	0,002	0,088
Диопсид 65 — жадеит 35	0,0398	0,073	0,0467	0,266	0,120	—	—
Джонстаунский гиперстен	—	0,164	0,002	0,251	0,0099	0,0013	0,121

[1]) Использованные эталоны:
NaCl для Na в минералах диопсид 65 — жадеит 35; SiO_2 для Si в обоих минералах; файялит для Fe в джонстаунском гиперстене; диопсид — 2% TiO_2 для Mg, Ca, Ti в джонстаунском гиперстене; гранит 110752 для Mg, Al, Ca и диопсиде 65 — жадеите 35. В качестве эталона фона для Na, Al, Ca использован MgO; в качестве эталона фона для Fe, Si, Mg, Ca, Ti использован Al_2O_3 (схема I). Измерения фона справа и слева от максимума анализируемой линии для всех элементов (схема II).

с ошибками, указанными на гистограмме для COR 2. Отметим также, что расхождения возрастают, когда выбран такой режим работы, что $f(\chi)$ лежит за пределами рекомендуемого интервала.

Результаты анализов, выполненных в Национальном бюро стандартов, приведены в табл. II—IVB. Эти результаты показывают, что программа FRAME применима для проведения микроанализа разнообразных объектов. Они показывают также, что применительно к двум рассмотренным минералам метод определения уровня фона не имел критического значения.

В табл. V приведен пример входных и выходных данных в случае анализа минерала диопсид 65 — жадеит 35. Все требуемые

Created by Universal Document Converter

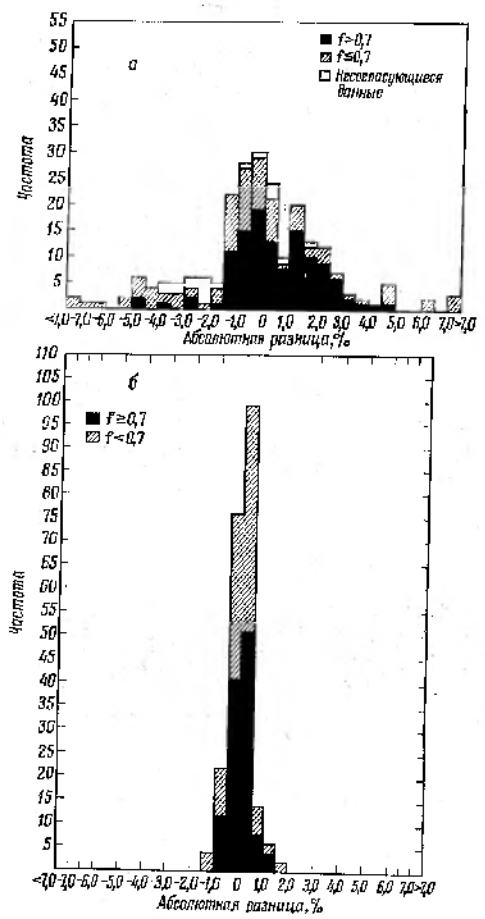


Рис. 3.

а — результаты анализа сплавов [15] по программе COR с использованием выражения $f(\chi)$ по Хейнриху — Яновицу, истинный процент — процент по COR; б — сравнение результатов анализа тех же сплавов [15] по программе FRAME и COR2.

константы и директивы следуют после знаков двоеточия или вопроса. Этот вариант программы носит название FRAME 4. Данные в табл. V показывают, что значения концентраций, полученные

Таблица IVБ [1])

Анализ джонстаунского гиперстена [2])

$E_0 = 15$ кэВ

	Mg	Si	Ca	Ti	Fe
$k_{эл}$, схема I	0,114	0,202	0,011	0,0008	0,104
$k_{эл}$, схема II	0,117	0,202	0,010	0,0007	0,104
C расчет, схема I	0,165	0,260	0,0110	0,0009	0,121
C расчет, схема II	0,169	0,260	0,0110	0,0008	0,121
C, химический анализ	0,164	0,251	0,0099	0,0013	0,121

Анализ диопсида 65 — жадеита 35

$E_0 = 10$ кэВ

	Na	Mg	Al	Si	Ca
$k_{эл}$, схема I	0,0281	0,0593	0,0363	0,236	0,111
$k_{эл}$, схема II	0,0275	0,0585	0,0363	0,236	0,111
C расчет, схема I	0,0384	0,0716	0,0433	0,268	0,121
C расчет, схема II	0,0375	0,0718	0,0433	0,268	0,121
C, химический анализ	0,0398	0,073	0,0467	0,266	0,120

1) Схема I, фон измерен на Al_2O_3 или MgO; схема II, фон измерен справа и слева от максимума анализируемой линии; $k_{эл}$ — измеренное отношение интенсивностей излучения с учетом фона и мертвого времени; C — концентрация.

2) Результаты анализа по кислороду, полученные из стехиометрического соотношения и по разности, одинаковые.

путем вычисления содержания кислорода по разности и по стехиометрическим соотношениям, являются одинаковыми. Программа FRAME4 была использована при расчетах на малой ЭВМ в режиме разделения времени с уже рассчитанными отношениями интенсивностей k с поправкой на фон и мертвое время. Приведенные значения k отнесены к эталонам из чистых элементов (вычислены по эталонам минералов, указанным в табл. IVA).

Created by Universal Document Converter

Таблица V

Входные и выходные данные для программы FRAME4.
Анализ диопсида 65 — жадеита 35

а) Определение содержания кислорода по разности

```
Число элементов и E0: 6 10
Атомный номер и линия для каждого элемента 11 1 12 1 13 1 14 1 20 1 8 0
Предупреждение — линия элемента 11 близка к краю полосы поглощения 11
Элемент  11  Возбуждается элементом  12
Элемент  11  Возбуждается элементом  13
Элемент  11  Возбуждается элементом  14
Элемент  11  Возбуждается элементом  20
Элемент  12  Возбуждается элементом  13
Элемент  12  Возбуждается элементом  14
Элемент  12  Возбуждается элементом  20
Элемент  13  Возбуждается элементом  14
Элемент  13  Возбуждается элементом  20
Элемент  14  Возбуждается элементом  20
Валентность: 0 0 0 0 0 0
Данные эталонов?      Нет

Значение k: 0,0281  0,0593  0,0363  0,2364  0,111
```

Атомный номер	Значение k	Концентрация	$f(\chi)$
11	0,0281	0,0384	0,6867
12	0,0593	0,0718	0,7690
13	0,0363	0,0433	0,8121
14	0,2364	0,2685	0,8555
20	0,1110	0,1207	0,9670
8	0,0000	0,4573	1,0000

б) Определение содержания кислорода из стехиометрического соотношения

```
Число элементов и E0: 6 10
Атомный номер и линия каждого элемента: 11 1 12 1 13 1 14 1 20 1 8 0
Предупреждение — линия элемента 11 близка к краю полосы поглощения 11
Элемент  11  Возбуждается элементом  12
Элемент  11  Возбуждается элементом  13
Элемент  11  Возбуждается элементом  14
Элемент  11  Возбуждается элементом  20
Элемент  12  Возбуждается элементом  13
Элемент  12  Возбуждается элементом  14
Элемент  12  Возбуждается элементом  20
Элемент  13  Возбуждается элементом  14
Элемент  13  Возбуждается элементом  20
Элемент  14  Возбуждается элементом  20
Валентность: 1 2 3 4 2 2
Данные эталонов?      Нет
Значение k:  0,0281  0,0593  0,0363  0,2364  0,111
```

Атомный номер	Значение k	Концентрация	$f(\chi)$
11	0,0281	0,0384	0,6871
12	0,0593	0,0718	0,7693
13	0,0363	0,0433	0,8123
14	0,2364	0,2685	0,8557
20	0,1110	0,1207	0,9671
8	0,0000	0,4534	1,0000

Суммарное $C = 0,9957$

Г. Пример расчета по программе FRAME результатов анализа непосредственно под управлением ЭВМ

Объектом анализа служил сплав железо — кремний состава 3,22% Si и 96,8% Fe (эталонный материал № 483). Эталонный материал обладает высокой гомогенностью по железу и кремнию [17]. Было выполнено пять отдельных анализов. В табл. VI приведены результаты, выданные буквенно-цифровым печатающим устройством во время анализа. Среднее содержание кремния составляет 3,34%, а среднее содержание железа 96,2%.

Таблица VI

Результаты анализа непосредственно под управлением ЭВМ эталонного материала № 483 состава 0,0322 Si — 0,968 Fe, выполненного в Национальном бюро стандартов США

```
FRAME3 1118 NBS 187 Дата анализа ... 1973
Рентгеновский микроанализ 15,0 кэВ
Элемент 14 возбуждается элементом 26
```

Z-линия	Z-поглотитель	Массовый коэффициент поглощения	
14	14	330,0	
14	26	2495,8	
26	14	113,8	
26	24	70,9	
Атомный номер	Значение k	Концентрация	$f(\chi)$
14	0,0237	0,0337	0,5544
26	0,9532	0,9595	0,9834
	Суммарное $C = 0,9932$		
14	0,0233	0,0332	0,5543
26	0,9583	0,9640	0,9834
	Суммарное $C = 0,9972$		
14	0,0238	0,0339	0,5544
26	0,9530	0,9593	0,9834
	Суммарное $C = 0,9932$		
14	0,0234	0,0333	0,5543
26	0,9578	0,9635	0,9834
	Суммарное $C = 0,9968$		
14	0,0236	0,0337	0,5544
26	0,9552	0,9612	0,9834
	Суммарное $C = 0,9949$		

Created by Universal Document Converter

Д. Выводы

Программа FRAME полностью пригодна для обработки данных, полученных с микроанализатора, с целью вычисления концентраций элементов, которые содержатся в анализируемом объекте, как непосредственно при проведении анализа под управлением ЭВМ, так и после выполнения анализа. В программе FRAME применяется аналитический метод трех поправок, но при этом используется лишь 4К слов памяти ЭВМ. Программа FRAME должна легко подходить для большинства малых ЭВМ, применяемых во многих лабораториях микроанализа.

Выполненные сравнения показали, что программа FRAME дает в действительности такие же результаты, что и значительно более сложная программа COR с пакетным режимом обработки, при условии, что можно пренебречь эффектами вторичной флуоресценции за счет непрерывного спектра. К этой категории относятся все данные, рассмотренные в настоящей главе, включая данные, приведенные в работе [15]. Требуемые входные данные для программы FRAME фактически те же самые (табл. IБ). Данные рентгеновского микроанализа двух минералов (джоистаунского гиперстена и диопсида 65 — жадеита 35) близки к результатам химического анализа (табл. III—V). Более того, эти результаты лишь незначительно зависели от метода определения величины фона или от использованного способа определения содержания кислорода — по разности или по стехиометрическим соотношениям.

IV. Обработка результатов при использовании гиперболического метода

Гиперболический, или эмпирический, метод, впервые описанный Зиболдом и Огилви, был рассмотрен в гл. IX. Этот метод может быть рекомендован для целей составления малой вычислительной программы. Выражение, лежащее в основе гиперболического метода, для бинарной системы имеет следующий вид:

$$C_1/k_1 = a_{12} + (1 - a_{12})\, C_1, \tag{7}$$

где C_1 — концентрация элемента 1 в бинарной системе, состоящей из элементов 1 и 2; k_1 — отношение интенсивностей излучения от элемента 1 в образце и эталоне после введения поправок на фон и мертвое время и a_{12} — коэффициент a для определения элемента 1 в бинарной системе, состоящей из элементов 1 и 2.

Из выражения (7) видно, что коэффициент a_{12} может быть определен при условии, что C_1 стремится к нулю. Исследования показали, что поправочный коэффициент для многокомпонентной системы из n элементов может быть выражен для n-го элемента в виде [18]

$$C_n = k_n \beta_n, \tag{8}$$

$$\beta_n = \frac{k_1 a_{n1} + k_2 a_{n2} + \ldots + k_n a_{nn}}{k_1 + k_2 + \ldots + k_n}. \tag{9}$$

В выражении (9) a_{n1} — значение коэффициента a для определения элемента n в бинарной системе, состоящей из элементов n и 1; a_{n2} — значение a для определения элемента n в бинарной системе, состоящей из элементов n и 2, и т. д. до a_{nn}, который равен 1. Таким образом, обозначение a_{1n} представляет значение a для определения элемента 1 в бинарной системе, состоящей из элементов n и 1. $k_1, k_2, \ldots, k_n$ представляют отношения измеренных интенсивностей излучения от элемента 1, 2, . . ., n в образце к соответствующим интенсивностям от эталонов для этих же элементов. Для вычисления конечного значения C_n методом итераций рассчитывается совокупность значений β_n до тех пор, пока разности результатов последовательных расчетов не станут произвольно малыми. Обычно необходимо не более трех-четырех итераций.

Основное условие успешного применения гиперболического метода — это располагать соответствующей совокупностью значений a. Такая совокупность значений a была определена для каждого из десяти элементов Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe в окислах H_2O, Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, Cr_2O_3, MnO, FeO, представляющих интерес при анализе геологических объектов [18]. Эта матрица из 110 значений a полезна при условии, что анализ производится всегда в режиме, идентичном режиму, при котором была получена данная матрица. Кроме того, число эмпирических значений a, имеющихся для других систем, мало — обычно так же трудно составить матрицу значений a из-за отсутствия приемлемых гомогенных эталонов для этой цели. Поэтому зачастую целесообразно воспользоваться расчетным методом для получения требуемой матрицы значений a.

Для четырехкомпонентной системы необходимая матрица значений имеет вид

$$\begin{pmatrix} a_{11}=1 & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22}=1 & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33}=1 & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44}=1 \end{pmatrix}.$$

Для вычисления необходимых значений β выбирается соответствующая совокупность значений a и вычисление производится по выражению

$$\beta_3 = \frac{k_1 a_{31} + k_2 a_{32} + k_3 + k_4 a_{34}}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}.$$

Created by Universal Document Converter

Другими словами, в вычислительной схеме типа MAGIC, COR2 или FRAME задаются значением C и вычисляют соответствующие значения k и a. На первый взгляд преимущество этой методики не вполне очевидно. Это преимущество состоит в том, что в случае, когда известен качественный состав образца и производится его количественный анализ, матрицу значений a можно быстро получить путем использования большой ЭВМ. В дальнейшем для хранения этой матрицы и введения поправок непосредственно во время анализа может быть использована малая вычислительная машина. Для работы ЭВМ непосредственно во время анализа необходимо:

1. Получать и хранить поступающие от счетчиков данные интенсивности излучения от анализируемого объекта, эталонов и фона, а также время анализа.
2. Подставить полученную от счетчиков информацию (имп./с).
3. Ввести поправку на мертвое время в полученные данные по скорости счета.
4. Соответственно вычесть величину фона.
5. Обработать статистические данные по выбранной методике.
6. Вычислить значения k: $k_1, k_2, \ldots, k_n$.
7. Найти соответствующее значение a по матрице a.
8. Вычислить $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$ по выражению (9).
9. Определить $C_1, C_2, \ldots, C_n$ по выражению (8).
10. Повторить процесс итераций до получения сходимости результатов вычислений β, а следовательно, и C.
11. Вывести на печатное устройство значения k, C и статистические данные для каждого элемента.

При желании можно включить также условия, необходимые для определения концентрации элемента по разности или исходя из стехиометрического соотношения.

Очевидно, что при наличии матрицы значений a для выполнения расчетов достаточно малой вычислительной машины. Практически вычисления можно произвести, подключив к счетному устройству необходимые блоки. Расчеты могут быть даже произведены оператором на настольном калькуляторе непосредственно у микроанализатора. Наличие матрицы значений a исключает необходимость вычислять с помощью ЭВМ такие параметры, как массовые коэффициенты поглощения, тормозные способности и и т. д. При задании матрицы значений a не требуется даже вводить в ЭВМ данные об ускоряющем напряжении или аналитической линии.

Поэтому, если лаборатория не может или не хочет иметь вычислительную систему, способную использовать программу FRAME для вычисления непосредственно во время анализа, у нее все-таки имеется возможность проведения быстрого анализа. Программа для работы в пакетном режиме, например MAGIC, или даже

FRAME, или COR2, может быть использована в режиме разделения времени для обработки результатов анализа после его проведения. С помощью такой программы для работы в пакетном режиме могут быть обработаны данные рутинного анализа. Для обработки результатов анализа непосредственно во время анализа составляется пакетная программа для вычисления матрицы значений a, соответствующей анализируемому образцу и выбранному режиму работы прибора. Затем исследователь вводит эту матрицу значений a в малое вычислительное устройство, способное осуществлять вышеуказанные функции. Эти расчеты можно выполнить и на настольном калькуляторе с программным управлением, при этом время, необходимое для обработки результатов одного измерения, в случае шестикомпонентной системы составляет около 3 мин. Следовательно, лаборатория может иметь в своем распоряжении средства как для быстрой обработки результатов анализа, так и для их обработки в пакетном режиме.

Кратко рассмотрим теперь ситуацию, когда лаборатории недоступна никакая вычислительная схема. Такая ситуация может сложиться в лаборатории, оснащенной для проведения анализа с дисперсией по энергии, в которой редко проводится количественный анализ. Вопрос заключается в том, каким образом эта лаборатория может провести эпизодический анализ? Один из способов заключается в том, чтобы подготовить рабочую ленту с записью некоторой программы, такой, как MAGIC или FRAME, и использовать систему с разделением времени при необходимости выполнения количественного анализа либо заключить договор с организацией, уже имеющей такую программу в своей библиотеке. Но предположим, что малая ЭВМ не работает, а заказчику срочно требуются результаты анализа в лаборатории. Что тогда?

В этом предельном случае соответствующую a-матрицу для эксперимента можно рассчитать быстро вручную, если не требуется введение поправок на эффект вторичной флуоресценции, или с большими затратами времени, когда такие поправки необходимы. Для этой цели используются выражения вида

$$\frac{C_1}{k_1} = \frac{f_1}{f_2}\frac{R_1}{R_2}\frac{S_2}{S_1}\frac{1}{1+r'_{f,2}}, \tag{10}$$

и

$$\frac{C_2}{k_2} = \frac{f_2}{f_1}\frac{R_2}{R_1}\frac{S_1}{S_2}. \tag{11}$$

Значения могут быть сгруппированы попарно следующим образом:

$$\begin{aligned} r'_{f,1} &= 0, & r'_{f,2} &= 0, \\ r'_{f,1} &> 0, & r'_{f,2} &= 0, \\ r'_{f,1} &= 0, & r'_{f,2} &> 0. \end{aligned} \tag{12}$$

Created by Universal Document Converter

Необходимые значения R могут быть получены из выражения (5). В табл. VII представлены расчетные значения параметров R'_1, R'_2 и R'_3 для выражения (5) в зависимости от перенапряжения U. Значения тормозной способности S могут быть получены из соотношения

$$S = \frac{Z}{A(E_0 + E_{кр})} \ln \frac{583\,(E_0 + E_{кр})}{J}. \qquad (13)$$

В табл. VIII приведены значения величины отношения $583/J$, рассчитанные по выражению Бергера — Зельцера. Отметим, что в выражении (13) значения E_0 и $E_{кр}$ выражаются в киловольтах, а J — в электронвольтах.

Фактор поглощения f может быть вычислен по соотношению (2). При условии, что U или χ (либо то и другое) малы, удовлетворительный результат даст выражение

$$1/f = 1 + 3 \cdot 10^{-6} (E_0^{1,65} - E_{кр}^{1,65})\,\chi. \qquad (14)$$

И наконец, r'_f должно быть вычислено по выражению (31) гл. IX. В табл. VIII приведены также значения ω_K и ω_L в зависимости от атомного номера.

Для исследуемого объекта из n элементов необходимо получить n $(n-1)$ значений для a, n значений для U, для $E_{кр}$ и, возможно, для r'_f и по n^2 значений для R, S, f и μ/ρ.

Для иллюстрации этой процедуры в табл. IX приведен пример расчетов результатов анализа эталонного материала № 480 состава 0,215Mo и 0,785W. Эти данные были получены при следующих экспериментальных условиях: $E_0 = 20$ кэВ, $\psi = 52{,}5°$, аналитические линии W_{L_α} и Mo_{L_α}. Отношения измеренных интенсивностей излучения дали $k_{Mo} = 0{,}143$ и $k_W = 0{,}772$. Эффекты вторичной флуоресценции не требуют расчета, а приведенные в гл. IX критерии не выполняются [19].

Конечные расчетные результаты имеют следующие значения:

$$C_{Mo} = 0{,}226, \qquad C_{истинное} = 0{,}215,$$

$$C_W = 0{,}797, \qquad C_{истинное} = 0{,}785.$$

Расчетное значение C_{Mo} завышено на 5,1%, а C_W — на 1,5%. Эти результаты можно сравнить с результатами, полученными при обработке данных на ЭВМ, которые, согласно работе [19], составляют

$$C_{Mo} = 0{,}202, \quad C_W = 0{,}812.$$

При наличии данных, приведенных в табл. VII и VIII, и табулированных значений μ/ρ и $E_{кр}$ расчеты для бинарного сплава с помощью настольного калькулятора с момента получения значений k потребовали ~40 мин. Очевидно, такие же расчеты были

Таблица VII

Расчетные значения параметра R — фактора обратного рассеяния по Данкамбу и Риду [1]

U	R'_1	R'_2	R'_3
1	1,26	0,069	0,347
1,1	1,32	0,089	0,639
1,2	1,38	0,108	0,778
1,3	1,44	0,127	0,834
1,4	1,50	0,145	0,846
1,5	1,55	0,161	0,835
1,6	1,60	0,178	0,811
1,7	1,65	0,193	0,783
1,8	1,70	0,207	0,752
1,9	1,74	0,221	0,723
2,0	1,78	0,234	0,695
2,1	1,82	0,247	0,670
2,2	1,86	0,258	0,647
2,3	1,89	0,269	0,626
2,4	1,93	0,280	0,608
2,5	1,96	0,289	0,592
2,6	1,98	0,298	0,578
2,7	2,01	0,307	0,566
2,8	2,04	0,315	0,555
2,9	2,06	0,322	0,546
3,0	2,08	0,329	0,538
3,1	2,10	0,335	0,532
3,2	2,12	0,340	0,526
3,3	2,13	0,345	0,522
3,4	2,15	0,350	0,518
3,5	2,16	0,354	0,515
3,6	2,17	0,358	0,513
3,7	2,18	0,361	0,511
3,8	2,19	0,364	0,510
3,9	2,19	0,366	0,509
4,0	2,20	0,368	0,509
4,1	2,20	0,369	0,509
4,2	2,21	0,370	0,510
4,3	2,21	0,371	0,510
4,4	2,21	0,372	0,511
4,5	2,21	0,372	0,512
4,6	2,21	0,372	0,514
4,7	2,21	0,371	0,515

Created by Universal Document Converter

Продолжение табл. V

U	R_1'	R_2'	R_3'
4,8	2,21	0,370	0,517
4,9	2,20	0,370	0,518
5,0	2,20	0,368	0,520
5,1	2,19	0,367	0,522
5,2	2,19	0,365	0,524
5,3	2,18	0,363	0,526
5,4	2,17	0,361	0,529
5,5	2,17	0,359	0,531
5,6	2,16	0,354	0,533
5,7	2,15	0,357	0,535
5,8	2,14	0,352	0,538
5,9	2,13	0,349	0,540
6,0	2,12	0,346	0,543
6,1	2,11	0,343	0,545
6,2	2,10	0,341	0,547
6,3	2,09	0,338	0,550
6,4	2,08	0,335	0,552
6,5	2,07	0,332	0,555
6,6	2,06	0,329	0,557
6,7	2,05	0,326	0,560
6,8	2,05	0,323	0,562
6,9	2,04	0,321	0,564
7,0	2,03	0,318	0,567
7,1	2,02	0,315	0,569
7,2	2,01	0,313	0,571
7,3	2,00	0,311	0,574
7,4	2,00	0,308	0,576
7,5	1,99	0,306	0,578
7,6	1,98	0,305	0,581
7,7	1,98	0,303	0,583
7,8	1,97	0,301	0,585
7,9	1,97	0,300	0,588
8,0	1,97	0,299	0,590
8,1	1,96	0,299	0,592
8,2	1,96	0,298	0,594
8,3	1,96	0,298	0,596
8,4	1,96	0,298	0,598
8,5	1,96	0,299	0,600
8,6	1,97	0,300	0,603
8,7	1,97	0,301	0,605

Продолжение табл. VI[1]

U	R_1'	R_2'	R_3'
8,8	1,97	0,303	0,607
8,9	1,98	0,305	0,609
9,0	1,99	0,307	0,611
9,1	2,00	0,310	0,613
9,2	2,01	0,313	0,615
9,3	2,02	0,317	0,616
9,4	2,03	0,321	0,618
9,5	2,05	0,326	0,620
9,6	2,07	0,331	0,622
9,7	2,08	0,337	0,624
9,8	2,10	0,343	0,626
9,9	2,13	0,350	0,628
10,0	2,15	0,357	0,629

[1]) См. выражение (5).

Таблица VIII

Значение J по Бергеру — Зельцеру [20], значение величины отношения $583/J$, значение выхода флуоресценции [21]

Z	J, эВ	$583/J$	ω_K	ω_{L_3}
1	68,2	8,54	—	—
2	70,8	8,23	—	—
3	76,7	7,59	—	—
4	83,9	6,94	—	—
5	91,8	6,34	—	—
6	100,0	5,81	0,0009	—
7	108,0	5,36	0,0015	—
8	117,0	4,96	0,0022	—
9	126,0	4,61	0,004	—
10	135,0	4,30	0,008	—
11	144,0	4,03	0,01	—
12	153,0	3,79	0,028	—
13	162,0	3,58	0,038	—
14	172,0	3,38	0,038	—
15	181,0	3,21	0,084	—
16	190,0	3,05	0,098	—
17	200,0	2,91	0,113	—

Created by Universal Document Converter

Продолжение табл. VIII

Z	J, эВ	583/J	ω_K	ω_{L_3}
18	209,0	2,78	0,130	—
19	218,0	2,66	0,147	—
20	228,0	2,55	0,166	—
21	237,0	2,45	0,187	—
22	247,0	2,35	0,209	—
23	256,0	2,27	0,232	—
24	266,0	2,18	0,257	—
25	275,0	2,11	0,284	—
26	285,0	2,04	0,310	—
27	294,0	1,97	0,339	—
28	304,0	1,91	0,370	—
29	313,0	1,85	0,402	—
30	323,0	1,80	0,436	—
31	333,0	1,75	0,471	—
32	342,0	1,70	0,508	—
33	352,0	1,65	0,546	—
34	361,0	1,61	0,586	—
35	371,0	1,56	0,628	—
36	380,0	1,53	0,660	—
37	390,0	1,49	0,680	0,01
38	400,0	1,45	0,702	—
39	409,0	1,42	0,719	—
40	419,0	1,39	0,737	—
41	429,0	1,35	0,754	—
42	438,0	1,32	0,770	—
43	448,0	1,30	0,785	—
44	457,0	1,27	0,799	—
45	467,0	1,24	0,812	—
46	477,0	1,22	0,822	—
47	486,0	1,19	0,833	0,05
48	496,(	1,17	0,843	—
49	506,0	1,15	—	—
50	515,0	1,13	—	0,089
51	525,0	1,10	—	0,095
52	535,0	1,08	—	0,100
53	544,0	1,07	—	0,106
54	554,0	1,05	—	0,112
55	564,0	1,03	—	0,118
56	573,0	1,01	—	0,125

Продолжение табл. VIII

Z	J, эВ	583/J	ωK	ω_{L_3}
57	583,0	0,999	—	0,131
58	593,0	0,982	—	0,138
59	602,0	0,967	—	0,146
60	612,0	0,951	—	0,153
61	622,0	0,937	—	0,160
62	631,0	0,922	—	0,168
63	641,0	0,908	—	0,177
64	651,0	0,895	—	0,185
65	660,0	0,882	—	0,194
66	670,0	0,869	—	0,202
67	680,0	0,857	—	0,212
68	689,0	0,845	—	0,221
69	699,0	0,833	—	0,231
70	709,0	0,821	—	0,241
71	718,0	0,810	—	0,251
72	728,0	0,800	—	0,262
73	738,0	0,789	—	0,272
74	748,0	0,779	—	0,284
75	757,0	0,769	—	0,295
76	767,0	0,759	—	0,307
77	777,0	0,750	—	0,319
78	786,0	0,740	—	0,331
79	796,0	0,731	—	0,344
80	806,0	0,723	—	0,357
81	815,0	0,714	—	0,370
82	825,0	0,706	—	0,384
83	835,0	0,697	—	0,398
84	845,0	0,689	—	0,412
85	854,0	0,682	—	0,427
86	864,0	0,674	—	0,442
87	874,0	0,666	—	0,457
88	883,0	0,659	—	0,472
89	893,0	0,652	—	0,488
90	903,0	0,645	—	0,505
91	912,0	0,638	—	0,522
92	922,0	0,631	—	0,539
93	932,0	0,625	—	0,556
94	942,0	0,618	—	0,574
95	951,0	0,612	—	—

Created by Universal Document Converter

Продолжение табл. VIII

Z	J, эВ	583/J	ω_K	ω_{L_3}
96	961,0	0,606	—	—
97	971,0	0,600	—	—
98	980,0	0,594	—	—
99	990,0	0,588	—	
100	1000,0	0,583	—	

Таблица IX

Константы, необходимые для расчета

Mo	W
$E_{кр}=2{,}525$ кэВ, $U=7{,}92$	$E_{кр}=10{,}2$ кэВ, $U=1{,}96$
M (Mo, $Mo_{L\alpha}$) $=728$, $\chi_1=918$	M (W, $W_{L\alpha}$) $=151$, $\chi_3=190{,}3$
M (W, $Mo_{l\alpha}$) $=3145$, $\chi_2=3964$	M (Mo, $W_{L\alpha}$) $=140$, $\chi_4=176{,}5$
$Z=42$	$Z=74$
$A=95{,}94$	$A=183{,}85$
$583/J_{Mo}=1{,}329$	$583/J_W=0{,}779$

бы выполнены на ЭВМ за время порядка нескольких секунд. Тем не менее в исключительных случаях расчеты можно производить вручную с приемлемой точностью. Полезно проиллюстрировать на примере, как в действительности работает схема расчетов при проведении тех же самых арифметических действий аналогичным образом. Единственное различие состоит в том, что данные атомных весов хранятся в системе памяти. Значения μ/ρ, а также J, R_1', R_2', R_3' вычисляются. Значение $E_{кр}$ также вычисляется как функция атомного номера по закону Мозли.

Требуемые вычисления

$$1/f=1+3\cdot10^{-6}(E_0^{1,65}-E_{кр}^{1,65})\,\chi+4{,}5\cdot10^{-12}\,(E_0^{1,65}-E_{кр}^{1,65})^2\,\chi^2.$$

Для Mo

Расчет поправки на поглощение:

$$E_0^{1,65}-E_{кр}^{1,65}=135{,}6$$
$$1/f_{Mo}=1/f_1=1{,}380,\quad f_1=0{,}724,$$
$$1/f_W=1/f_2=2{,}743,\quad f_2=0{,}365.$$

Тормозная способность:

$$E_0+E_{кр}=22{,}525,$$
$$(Z/A)_{Mo}=0{,}4377,\quad (Z/A)_W=0{,}4025,$$
$$S=[z/A\,(E_0+E_{кр})]\ln[583\,(E_0+E_{кр})/J],$$
$$S_1=S_{Mo}=0{,}0660,\quad S_2=S_W=0{,}0512.$$

Фактор обратного рассеяния при $U=7{,}92$ (из табл. VII):

$$R_1'=1{,}97,\quad R_2'=0{,}300,\quad R_3'=0{,}589,$$
$$R=R_1'-R_2'\ln(R_3'Z+25),$$
$$R_1=R_{Mo}=0{,}798,\ R_2=R_W=0{,}702,$$
$$a_{12}=\frac{f_1R_1S_2}{f_2R_2S_1}=1{,}749.$$

Для W

Расчет поправки на поглощение:

$$E_0^{1,65}-E_{кр}^{1,65}=140{,}2-46{,}2=94,$$
$$1/f_{Mo}=1/f_1=1{,}050,\quad f_1=0{,}952,$$
$$1/f_W=1/f_2=1{,}054,\quad f_2=0{,}949.$$

Тормозная способность:

$$E_0+E_{кр}=30{,}2,$$
$$(Z/A)_{Mo}=0{,}4377,\quad (Z/A)_W=0{,}4025,$$
$$S_1=S_{Mo}=0{,}0535,\quad S_2=S_W=0{,}0421.$$

Фактор обратного рассеяния при $U=1{,}96$ (из табл. VII):

$$R_1'=1{,}76,\quad R_2'=0{,}228,\quad R_3'=0{,}706,$$
$$R_1=R_{Mo}=0{,}848,\quad R_2=R_W=0{,}769,$$
$$a_{21}=\frac{f_2R_2S_1}{f_1R_1S_2}=1{,}149,$$
$$\beta_1=\frac{k_1+k_2a_{12}}{k_1+k_2}=\frac{0{,}143+(0{,}772)\,(1{,}749)}{0{,}143+0{,}772}=1{,}632,$$
$$C_1'=C_{Mo}'=(0{,}143)\,(1{,}632)=0{,}233,$$
$$\beta_2=\frac{k_1a_{21}+k_2}{k_1+k_2}=\frac{(0{,}143)\,(1{,}149)+0{,}772}{0{,}143+0{,}772}=1{,}023,$$
$$C_2'=C_W'=(0{,}772)\,(1{,}023)=0{,}790.$$

Created by Universal Document Converter

Первая итерация:

$$\beta_1' = \frac{0{,}23 + (0{,}790)(1{,}749)}{0{,}790 + 0{,}233} = 1{,}578,$$

$$C_1' = (1{,}578)(0{,}143) = 0{,}226,$$

$$\beta_2' = \frac{0{,}233(1{,}149) + 0{,}790}{0{,}790 + 0{,}233} = 1{,}034,$$

$$C_2' = 0{,}798.$$

Вторая итерация:

$$\beta_1'' = \frac{(0{,}226) + (0{,}798)(1{,}749)}{0{,}226 + 0{,}798} = 1{,}584,$$

$$C_{\mathrm{Mo}} = (1{,}584)(0{,}143) = 0{,}226,$$

$$\beta_2'' = \frac{(0{,}226)(1{,}149) + 0{,}798}{0{,}226 + 0{,}798} = 1{,}033,$$

$$C_{\mathrm{W}} = 0{,}797.$$

V. Заключение

Подробно описаны методы обработки результатов рентгеновского микроанализа на малых вычислительных машинах. Любой лаборатории, проводящей или планирующей выполнение такого рода анализов, требуется схема обработки данных на ЭВМ. Оказывается, что обработка результатов на малых вычислительных машинах обеспечивает получение расчетных значений концентрации, близких к расчетным значениям, полученным с помощью значительно более крупных программ для работы в пакетном режиме, таких, как MAGIC или COR2. Кроме того, объем входных данных, используемых в программах для малых вычислительных машин, сокращен до минимума (табл. I). Поэтому программы, основанные на FRAME и на комбинации FRAME с методом гиперболической аппроксимации, следует рекомендовать к использованию в лабораториях, проводящих рентгеновский микроанализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beaman D. R., Isasi J. A., *Anal. Chem.*, **2**, 1540 (1970).
2. Colby J. W., in: Advances in X-Ray Analysis(Newkirk J. B., Mallett G. R., Pfeiffer H. G., eds.), Vol. 11, Plenum Press, New York, 1968, p. 287.
3. Henoc J., Heinrich K. F. J., Myklebust R. L., NBS Techn. Note 769, 1973.
4. Heinrich K. F. J., Myklebust R. L., Yakowitz H., Rasberry S. D., A Simple Correction Procedure for Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Techn. Note 719, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1972.
5. Ruark A., Brammer F. E., *Phys. Rev.*, **52**, 822 (1937).

6. Heinrich K. F. J., Vieth D. L., Yakowitz H., in: Advances in X-Ray Analysis (Mallett G. R., Fay M. J., Mueller W. M., eds.), Vol. 9, Plenum Press, New York, 1966, p. 208.
7. Heinrich K. F. J., Yakowitz H., Vieth D. L., in: Proc. of the 7th National Conference on Electron Probe Microanalysis, San Francisco, 1972, Paper 3.
8. Heinrich K. F. J., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.) Wiley, New York, 1966, p. 296.
9. Duncumb P., Reed S. J. B., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J., ed.), NBS Special Publ. 298, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1968, p. 133.
10. Heinrich K. F. J., in: Present State of the Classical Theory of Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Techn. Note 521, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1970, p. 5.
11. Heinrich K. F. J., *Anal. Chem.*, **44**, 350 (1972).
12. Thomas P. M., UK Atomic Energy Authority, AERE Report 4593, 1964.
13. Heinrich K. F. J., Yakowitz H., *Mikrochim. Acta*, 123 (1970).
14. Reed S. J. B., *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 913 (1965).
15. Poole D. M., in: Quantitative Electron Probe Microanalysis (Heinrich K. F. J ed.), NBS Special Publ. 298, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1968, p. 93.
16. Heinrich K. F. J., Myklebust R. L., Rasberry S. D., Preparation and Evaluation of SRM's 481 and 482 Gold-Silver and Gold-Copper Alloys for Microanalysis, NBS Special Publ. 260-28, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1971.
17. Yakowitz H., Fiori C. E., Michaelis R. E., Homogeneity Characterization of Fe-3 Si Alloy, NBS Special Publ. 260-22, US Government Printing Office, Washington, D. C., 1971.
18. Bence A. E., Albee A., *J. Geol.*, **76**, 382 (1968).
19. Yakowitz H., Michaelis R. E., Vieth D. L., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 12, Plenum Press, New York, 1969, p. 418.
20. Berger M. J., Seltzer S. M., National Academy of Science, National Research Council Publ. 1133, Washington, D. C., 1964, p. 205.
21. Fink R. W., Jopson R. C., Mark H., Swift C. D. *Rev. Mod. Phys.*, 38, 513 (1966).

Created by Universal Document Converter

XI

ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА

Х. Яковиц, Дж. Гоулдстейн

Для решения многих практических задач необходимо лишь произвести идентификацию микрокомпонентов. Например, инородное вещество могло оказаться каким-то образом внедренным на границе зерен основного материала, что привело к неблагоприятным последствиям. В этом случае анализ сводится к идентификации инородного включения, чтобы определить источник его появления.

Следующий этап усложнения — требование установить распределение идентифицированных компонентов. Эта задача обычно решается построением изображения в рентгеновских лучах при сканировании по площади. В результате получают возможность наблюдать распределение состава по поверхности образца. Получение таких карт распределения элементов представляет собой значительный вклад в окончательное решение многих проблем науки и промышленности.

И наконец, может требоваться количественный рентгеновский микроанализ для решения ряда задач, связанных с получением различного рода материалов и при исследовании, например диффузии и построении фазовой диаграммы состояния. Для достижения наибольшей точности необходимы соответствующие эталоны, причем как образец, так и эталон должны быть надлежащим образом подготовлены. Обычно преобразование необработанных данных в информацию о составе производится с помощью малых ЭВМ.

В настоящей главе будут описаны методы идентификации и определения распределения элементов, а также отдельные примеры применения этих методов для показа возможных путей решения различных проблем. Далее будут обсуждены вопросы приготовления образцов и эталонов для количественного микроанализа. И наконец, будет рассмотрено много примеров, когда для решения исследуемой проблемы потребовалось произвести количественный микроанализ. Во всех случаях примеры применения подбирались специально и не предпринималось попытки дать исчерпывающий обзор литературы.

I. Анализ неизвестных образцов

А. Идентификация элементов

Большинство растровых электронных микроскопов и рентгеновских микроанализаторов оборудовано рентгеновскими спектрометрами с дисперсией по энергиям. Все микроанализаторы и многие растровые электронные микроскопы имеют также рентгеновские спектрометры с дисперсией по длинам волн, или, как еще их называют, кристалл-дифракционные спектрометры. Спектрометр первого типа позволяет произвести идентификацию элементов с атомным номером $Z \geqslant 11$ за несколько минут [1, 2]. Что касается кристалл-дифракционных спектрометров, то имеются системы как для идентификации элементов с атомным номером $Z < 11$, так и системы для исследования в области $Z \geqslant 11$. (Подробно системы спектрометров с дисперсией по энергии и кристалл-дифракционных спектрометров рассмотрены в гл. VII.) Поэтому здесь будет дан лишь краткий обзор идентификации элементов с помощью обоих типов спектрометров.

Детектор с дисперсией по энергии улавливает весь спектр рентгеновского излучения, и для разделения спектра по энергии используется многоканальный анализатор, прокалиброванный таким образом, что каждый канал соответствует некоторой определенной величине энергии, например 25 или 50 эВ на канал. Характеристическая энергия пика рентгеновского излучения и атомный номер элемента, обусловившего это излучение, связаны между собой законом Мозли. Следовательно, определяя номера каналов (энергию) пиков в спектре, можно установить атомные номера элементов, имеющихся в бомбардируемой электронами области. Элементы с атомным номером $Z < 10$ обычно не идентифицируются и не анализируются с помощью спектрометра с дисперсией по энергии из-за поглощения рентгеновского излучения в окне детектора (как правило, пластинка бериллия толщиной около 10 мкм) и в самом Si(Li)-кристалле. Кроме того, характеристические энергии этих элементов обычно различаются всего лишь на 100—150 эВ. Подавляющее большинство современных приборов для анализа с дисперсией по энергии не может четко разрешать пики смежных элементов в интервале $4 \leqslant Z \leqslant 11$. Поэтому анализ с дисперсией по энергии полезен для идентификации и анализа элементов с $Z \geqslant 11$. На рис. 1, *а* приведен типичный спектр рентгеновского излучения минерала, зарегистрированный с помощью системы с детектором с дисперсией по энергии.

Для индикации, какие именно элементы обнаружены в данном спектре и выводе этой информации на экран, могут быть собраны специальные устройства, что экономит время оператору. Один из способов определения элементов связан с определением коэффи-

Created by Universal Document Converter

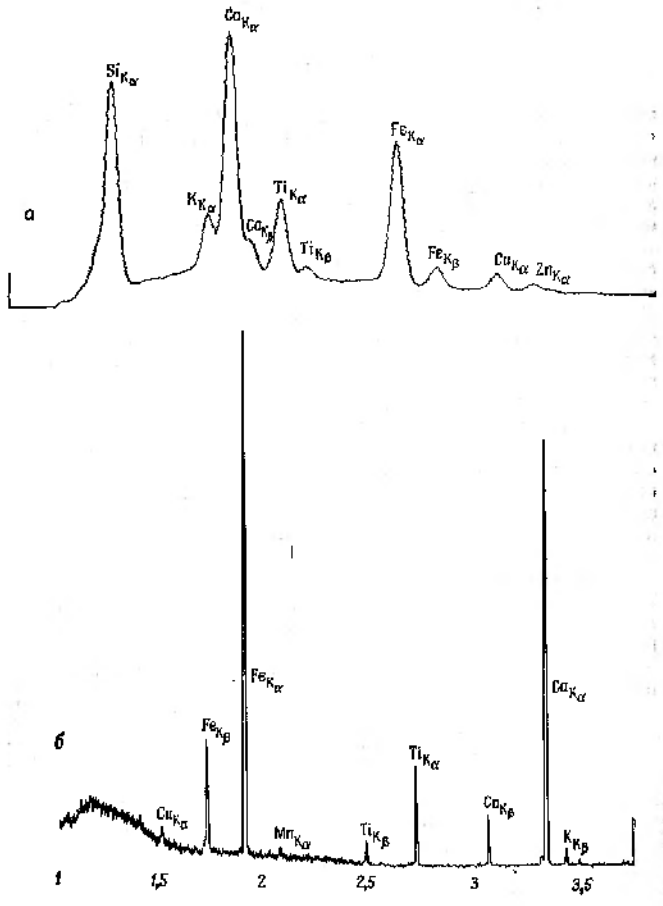


Рис. 1.

а — типичный спектр, полученный с помощью спектрометра с дисперсией по энергии. Указаны все имеющиеся в образце элементы с атомным номером больше 11. Образец: роговая обманка; *б* — типичный спектр того же образца, полученный с помощью кристалл-дифракционного спектрометра с кристалл-анализатором LiF. E_0 — 20 кэв.

циентов для пиков K_α, K_β, L_α, L_β, L_γ и $M_{\alpha,\beta}$ для конкретной калибровки, используемой в многоканальном анализаторе, т. е.

$$Z = \exp\,[A\,(\ln C_n + B)], \qquad (1)$$

где C_n — номер канала пика рентгеновского излучения, A и B — числовые коэффициенты, зависящие от калибровки. Соотношение (1) представляет одну из формулировок закона Мозли (гл. III, рис. 15). Для определения C_n можно подобрать параболу для пиков, используя не менее трех экспериментальных точек. Следовательно, Z может быть определено автоматически. Неопределенности можно уменьшить путем проверки пиков β-серии или обеих K- и L-линий излучения данного элемента, имеющегося в спектре. Можно также произвести процедуру сглаживания данных и применить чувствительные методы для выделения пиков из фона [3].

Вычитание интенсивности фона при анализе с дисперсией по энергии должно проводиться аккуратно, если необходимо правильно идентифицировать элементы, имеющиеся в концентрациях менее 0,1%. Почти с самого начала разработки методики анализа с дисперсией по энергии поправка на фон представляла определенные трудности. В последнее время [3—5] в этом направлении были достигнуты значительные успехи (гл. VII).

Подытоживая, можно прийти к выводу, что с помощью приборов для анализа с дисперсией по энергии элементы с $Z \geqslant 11$ обычно могут быть легко идентифицированы за время в несколько минут или менее. При наличии только следов элементов требуется большее время счета, но практически стабильность прибора ограничивает время счета 10 или 15 мин. Трудности идентификации элементов, имеющихся в малых количествах, обсуждены в работе [2]. К их числу относится то обстоятельство, что мертвое время детектора есть величина постоянная. Следовательно, предотвращение наложения импульсов или их потерь подразумевает ограничение полной скорости счета. При высоких скоростях счета могут иметь место уширение пика и его сдвиг в другой канал (подробно этот вопрос рассмотрен в гл. VII).

Б. Системы с кристалл-дифракционными спектрометрами

Согласно Бирксу [6], четырьмя наиболее важными моментами, характеризующими работу спектрометра, являются: 1) интенсивность, 2) разрешение, 3) отношение пик — фон, 4) механическая часть и конструкция. Механическая часть и конструкция спектрометра оказывают заметное влияние на первые три характеристики. Следовательно, в случае возможного использования кристалл-дифракционных спектрометров необходимо тщательно оценить конструкцию, расположение и работу спектрометрической систе-

Created by Universal Document Converter

мы в широком интервале рабочих условий. Однако даже при наличии кристалл-дифракционных спектрометров оказывается фактически необходимым иметь возможность проводить рентгеновский анализ с дисперсией по энергии.

Для качественного анализа с помощью спектрометра перемещением детектора по углам отыскивается лишь положение, при котором выполняется закон Брэгга. Всякий раз, когда угол и длина волны λ рентгеновского излучения, испускаемого образцом, удовлетворяют закону Брэгга, возникает пик сигнала. Так как значения длины волны λ есть характеристическая функция атомного номера, качественная идентификация может быть осуществлена путем сравнения каждого найденного значения λ с табулированными значениями для каждого элемента (гл. III). Этот процесс связан с большими затратами времени, чем анализ с дисперсией по энергии. Идентификация слабых максимумов, однако, может быть облегчена за счет увеличения интенсивности электронного пучка. Разрешение спектрометра составляет менее 5 эВ, и поэтому неопределенности из-за наложения пиков могут быть снижены. В работе [7] разработаны детальные методы анализа спектров для более надежной идентификации элементов, содержащихся в исследуемом образце. Типичный спектр приведен на рис. 1, *б* для того же минерала, что и на рис. 1, *а*.

Следует отметить, что рис. 1, *а* представляет собой полный спектр, получаемый при использовании современной системы с дисперсией по энергии, тогда как на рис. 1, *б* представлена часть спектра, полученная с помощью дифракции на кристалле LiF. Для получения полного спектра потребовались бы другие дифракционные кристаллы: EDDT, ADP или RAP. При наличии в приборах нескольких спектрометров можно одновременно регистрировать несколько спектров и получать полную картину. Однако растровый электронный микроскоп может иметь только один кристалл-дифракционный спектрометр в комбинации с системой с дисперсией по энергии. Тогда, используя в качестве примера спектр рентгеновского излучения образца роговой обманки (рис. 1), из данных анализа с дисперсией по энергии ясно видно, что для детального исследования распределения кремния и цинка требуется другой кристалл. Кроме того, для определения присутствия элементов с атомным номером меньше 11 можно было бы применить кристалл RAP. Отметим, что на рис. 1, *б* наблюдается линия излучения Mn, а на рис. 1, *а* пик марганца Mn_{K_α} утерян на «хвосте» спектра излучения линии Fe_{K_α}. По таким причинам, как эта, комбинация кристалл-дифракционного спектрометра с системой для анализа с дисперсией по энергии фактически необходима для лаборатории, ставящей целью проводить разнообразные, но в большой части рутинные исследования с помощью рентгеновского микроанализа. Например, если желательно получить карту распределения как Ca, так и K, то для удовлетворительного разделения этих двух элементов необходимо использовать кристалл-дифракционный спектрометр. (Разрешение спектрометра с дисперсией по энергии, использованного для регистрации спектра рис. 1, *а*, составляло 211 эВ на линии Fe_{K_α}.) Кроме того, при проведении анализа с помощью кристалл-дифракционного спектрометра для получения карты распределения элементов можно было бы использовать более высокий ток электронного пучка при условии, что такой режим анализа не повредит исследуемый образец. Более высокий ток пучка может вызвать перегрузку системы с дисперсией по энергии, и поэтому одновременный анализ с использованием кристалл-дифракционного спектрометра и спектрометра с дисперсией по энергии невозможен. Для преодоления этой трудности, чтобы снизить полное число регистрируемых импульсов, перед спектрометром с дисперсией по энергии можно поместить поглощающую пластинку.

По оси абсцисс на рис. 1, *а* отложены значения в ангстремах. «Горб» между 1 и 1,5 Å обусловлен частично близостью расположения детектора к источнику рентгеновского излучения и частично тем обстоятельством, что отношение пика характеристического рентгеновского излучения к уровню непрерывного рентгеновского излучения убывает с возрастанием энергии, т. е. с уменьшением длины волны. За счет этого пик Zn_{K_α} теряется на фоне шума, в то время как детектор с дисперсией по энергии отчетливо указывает на присутствие цинка.

Сравним соотношение высоты пиков железа и кальция на рис. 1, *а* и *б*. Наблюдаемые различия обусловлены неодинаковой эффективностью детекторных систем. Действительное отношение для анализируемого образца составляет 1,15Fe : 1,0Ca. При сравнении пиков в пределах данного спектра могут быть получены данные, приводящие к ошибочным выводам; этим путем, однако, можно контролировать изменения соотношения.

Идентификация легких элементов ($Z \leqslant 11$) возможна при использовании соответствующих дифракционных сред, таких, как кислый фталат рубидия (RAP) или стеарат додеканоат свинца (LSD). В качестве детектора в таких случаях обычно применяется проточный пропорциональный счетчик с ультратонким окном ($\sim$1 мкм). Однако интенсивности рентгеновского излучения обычно низки из-за поглощения и из-за того, что легкие элементы имеют малую величину выхода рентгеновской флуоресценции. Дополнительные трудности могут возникнуть из-за наложения спектральных линий друг на друга. Тем не менее, если идентификация легких элементов должна быть основной задачей рентгеновского микроанализа, то практически невозможно обойтись без соответственно оснащенного кристалл-дифракционного спектрометра.

Created by Universal Document Converter

При прочих равных условиях эксперимента отношение пик — фон обычно выше при использовании кристалл-дифракционного спектрометра. Имеются сравнительные данные о применении системы с дисперсией по энергии и кристалл-дифракционного спектрометра для разнообразных образцов из чистых элементов и различных условий эксперимента [2]. С помощью системы с дисперсией по энергии легко осуществлять идентификацию элементов с $Z \geqslant 11$. Однако однозначная идентификация слабо выраженных пиков характеристического рентгеновского излучения от следов элементов или при их очень низкой концентрации может быть затруднительной. Возможно также и взаимное наложение пиков. Объяснение всех наблюдаемых пиков, например посторонних пиков из-за наложения импульсов, может потребовать специальных мер [2, 5]. Кристалл-дифракционный спектрометр фактически необходим, если должны проводиться обширные исследования по элементам с $Z < 11$. Для однозначной идентификации всех элементов достаточным оказывается ускоряющее напряжение 30 кВ. При использовании системы с дисперсией по энергии можно отказаться от применения многоканального анализатора и соответствующие операции выполнять с помощью малой вычислительной машины по специально составленной программе. Такая приобретающая популярность процедура расширяет возможности оператора и повышает гибкость применения приборов как при идентификации элементов, так и при выполнении количественного анализа.

В. Распределение элементов (изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади)

Метод получения изображения в рентгеновских лучах при сканировании по площади представляет собой по существу растровую рентгеновскую микроскопию. Усиленный сигнал от детекторной системы (спектрометра с дисперсией по энергии или кристалл-дифракционного спектрометра) используется для модуляции яркости электронно-лучевой трубки, которая сканируется синхронно с электронным пучком. Таким образом, изображение на экране электронно-лучевой трубки получают за счет изменения интенсивности рентгеновского излучения с поверхности анализируемого образца. Такая система схематически изображена на рис. 2. Здесь применена такая же система развертки с регулировкой увеличения и такой же усилитель, что и в растровом электронном микроскопе (гл. VI). Изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади может содержать тона от черного до белого в зависимости от условий эксперимента. Места с высокой концентрацией элемента в пределах области сканирования на изображении будут почти белыми, серыми, когда концентрация

элемента ниже, и черными там, где элемент отсутствует. Пример, иллюстрирующий результаты анализа галенита, приведен на рис. 3.

Когда изображение в рентгеновских лучах получают с помощью системы с дисперсией по энергии, следует принять меры, исключающие влияние на сигнал исследуемого элемента пиков других элементов. Пик исследуемого элемента должен быть тщательно выделен с помощью одноканального анализатора (такая

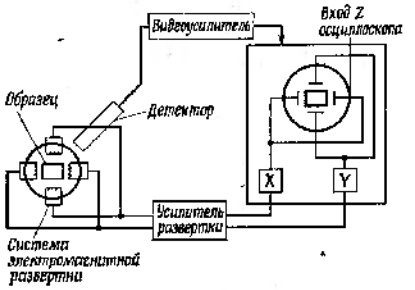


Рис. 2. Функциональная схема получения изображения в рентгеновских лучах. В схеме показана взаимная связь систем разверток электронно-лучевой трубки и колонны прибора.

схема часто предусматривается в многоканальных анализаторах). Аналогичным образом можно выделить сигнал в системе, управляемой по программе. Усиленный сигнал с выхода одноканального анализатора воспроизводится на экране электронно-лучевой трубки, обеспечивая требуемую информацию о распределении элементов. Увеличение можно менять обычным образом. Микроснимки распределений всех представляющих интерес элементов в пределах области сканирования могут быть совмещены для получения полной информации о распределении элементов. Метод получения изображения в рентгеновских лучах при сканировании по площади подробно рассмотрен в работе [8].

При использовании детектора с дисперсией по энергии время, требуемое для получения удовлетворительного микроснимка, может быть очень большим. Это связано с тем, что, согласно статистике Пуассона, требуемое число фотонов на микроснимок должно быть не меньше 20 000. Часто необходимо иметь 200 000 фотонов, а иногда даже 500 000 фотонов. Так как растровый электронный микроскоп часто работает с величиной тока электронного пучка 10^{-10} или 10^{-11} А, полное число генерируемых фотонов довольно низкое ($\sim 10^4$/с). Поскольку из всего спектра излучения

Created by Universal Document Converter

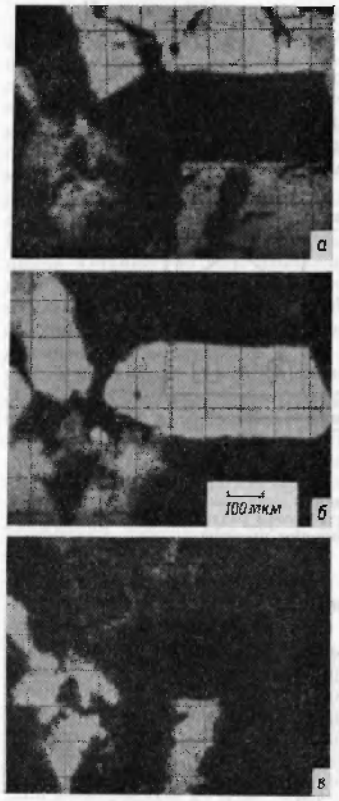


Рис. 3. Изображение в рентгеновских лучах при сканировании по поверхности образца, показывающее распределение трех элементов в галените.

$а$ — $S_{K\alpha}$; $б$ — $Si_{K\alpha}$; $в$ — $Ag_{L\alpha}$.

интерес представляет лишь один лик, время для получения удовлетворительного микроснимка оказывается соответственно большим. При получении изображения в рентгеновских лучах длительность съемки свыше 15 мин не является необычной. На рис. 4 приведены микроснимки, полученные в рентгеновских лучах с помощью системы с дисперсией по энергии.

Если образец не повреждается пучком, то целесообразно использовать более высокие токи электронного пучка и не только при определении распределения элементов, но также и на всех стадиях рентгеновского анализа. Ухудшение разрешения, вызванное увеличением тока пучка, не имеет особого значения, так как область генерации рентгеновского излучения определяется преимущественно диффузией электронов, а не размером диаметра пучка электронов [9]. Поскольку уменьшить размер эффективной области генерации рентгеновского излучения ниже 1 мкм затруднительно, допустимое увеличение изображения в рентгеновских лучах составляет ~ 3000х.

Из-за требования, согласно которому в кристалл-дифракционном спектрометре источник рентгеновского излучения должен точно находиться на круге фокусировки Роуланда, сканирование по большой площади поверхности может вызвать спад интенсивности излучения на краях области сканирования. Это явление проявляется сильнее с повышением разрешения кристалл-дифракционного спектрометра. Такая трудность



Рис. 4. Изображение в рентгеновских лучах при сканировании по поверхности образца композиционного материала Al—W, полученное в растровом электронном микроскопе с помощью спектрометра с дисперсией по энергии.

Вверху — $W_{L\alpha}$, посередине — $Al_{K\alpha}$, внизу — снимок поверхности образца во вторичных электронах. Подробные данные анализа смотри в тексте.

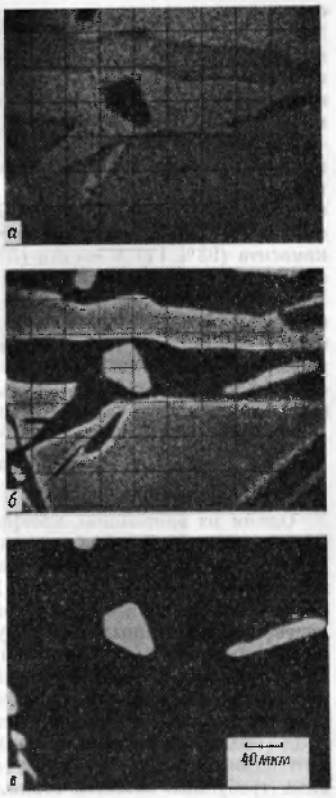


Рис. 5. Изображение в рентгеновских лучах поверхности образца железного метеорита Тэйлуэлл (Теннесси).

Обращает на себя внимание обогащение никелем границ фаз. Содержание железа составляет приблизительно 93% в камасите (темные участки на картине распределения Ni) и 50—85% в тените (светлые участки на картине распределения Ni). Различие в содержании железа этих фаз демонстрируется на картине распределения Fe. $а$ — $Fe_{K\alpha}$; $б$ — $Ni_{K\alpha}$; $в$ — $P_{K\alpha}$.

Created by Universal Document Converter

отсутствует при использовании системы с дисперсией по энергии. Можно проконтролировать, насколько серьезно влияние спада интенсивности рентгеновского излучения, если получить снимки в рентгеновских лучах образца из чистого элемента для различных размеров растра. Это может быть выполнено для каждого кристалла в каждом спектрометре.

Минимальная разница в контрасте, которую различает человеческий глаз, составляет около 2%. Следовательно, интерес представляет разница в составе, приводящая к 2%-ному изменению контраста на изображении в рентгеновских лучах. На рис. 5 приведены снимки, показывающие распределение компонентов камасита (93% Fe) и тэнита (50– 85% Fe) в метеорите Тайгуэлл (Теннесси). Хорошо видна граница раздела фаз камасита и тэнита. В этом случае отношение концентраций составляет приблизительно 1,5 Fe (камасит) : 1,0 Fe (тэнит). При соотношении концентраций 1,1 : 1,0 или 1,2 : 1,0 будет, вероятно, очень трудно однозначно разделить фазы на изображении в рентгеновских лучах. В таких случаях положительный результат достигается при использовании методов электрического усиления контраста [8].

Г. Примеры идентификации элементов и определения их распределений

Одним из важнейших материалов, используемых промышленностью для изготовления режущего инструмента, является быстрорежущая сталь — сложный сплав на основе железа, содержащий добавки C, Cr, W, Mo, V, Mn и Fe. Особое значение имеет способность быстрорежущей стали сохранять твердость и износостойкость при повышенных температурах, развивающихся, когда механическая обработка проводится на высоких скоростях. По существу эта способность обеспечивается за счет включения больших количеств углерода и карбидообразующих элементов. Таким образом, в микроструктуре содержится значительная объемная доля (типичные значения 0,1—0,3) избыточных карбидов сплава; их твердость и стабильность при высоких температурах обусловливают требуемые свойства стали.

Распределение карбидов в эвтектике или положение границы твердое вещество — жидкость оказывает большое влияние на свойства быстрорежущей стали после дальнейшей обработки. Металлография этих карбидов и распределение элементов между эвтектикой и матрицей описаны по результатам исследования процесса затвердевания расплава инструментальной стали M2 [10]. На рис. 6 приведены полученные в рентгеновских лучах распределения W, Mo, Cr, V и Fe для типичной эвтектической области. Все эвтектические карбиды содержат существенную концентрацию W и Mo. Изолированные частицы карбида имеются в большом количестве в местах распределения V и в значительно меньшем количестве в местах распределения W и Fe. Хром по сравнению с W и Mo довольно равномерно распределен между матрицей и эвтектикой, однако картины распределения V и Fe демонстрируют заметные различия в концентрации. Дальнейший количественный рентгеновский анализ может установить состав карбида.

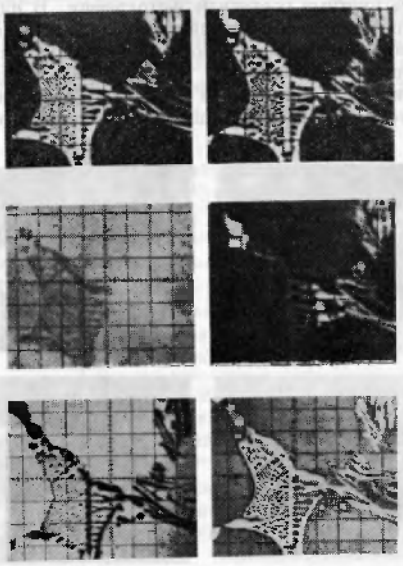


Рис. 6. Изображение в рентгеновских лучах поверхности шлифа из инструментальной стали M2.

Размер области сканирования 90 × 80 мкм. Изображение в рентгеновских лучах $W_{L\alpha}$ (вверху слева), $Mo_{L\alpha}$ (вверху справа), $Cr_{K\alpha}$ (посередине слева), $V_{K\alpha}$ (посередине справа), $Fe_{K\alpha}$ (внизу слева) и изображение поверхности в отраженных электронах (внизу справа).

Для показа топографического распределения отдельных элементов широко используют черно-белые фотоснимки. Однако часто трудно показать корреляцию сигналов от двух или более линий характеристического рентгеновского излучения, не прибегая к цветному изображению. Используя изображения в рентгеновских лучах, полученные в рентгеновском микроанализаторе,

Created by Universal Document Converter

были созданы цветные составные фотографии. В одном из таких методов черно-белые изображения используются в качестве цветоделенных позитивов и цветные отпечатки получают при помощи соответствующих светофильтров [11]. На рис. 7 приведен полученный в оптическом микроскопе снимок трещины в специальном сплаве на основе никеля, возникшей при эксплуатации в условиях

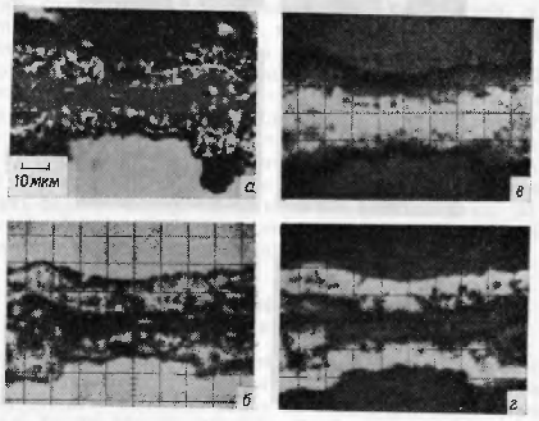


Рис. 7.
а — изображение трещины в специальном сплаве на основе никеля при наблюдении в оптическом микроскопе. Трещина образовалась при работе в условиях высоких температур; б — $Ni_{K\alpha}$; в — $Cr_{K\alpha}$; г — $Al_{K\alpha}$.

высоких температур. На рис. 7 приведены также снимки, полученные в рентгеновских лучах Ni, Cr и Al. Точное определение соотношений этих элементов затруднительно. Кроме того, разделение структуры на три составные части может привести к недоразумениям. Если, однако, эти три черно-белых снимка совместить в виде одного цветного, то можно видеть особенности структуры образца, обусловленные его составом (рис. 8) [1]).

Этот цветной снимок получен наложением (совмещением) трех фотоснимков рис. 7 с использованием светофильтров основных цветов, т. е. красного, зеленого и синего. Красный и зеленый цвета дают при сложении желтый, зеленый и синий — сине-зеленый,

[1]) Цветные иллюстрации (рис. 8—11) помещены на вклейке.

красный и синий — пурпурный и красный, зеленый и синий — белый. Черно-белые отпечатки используются в качестве цветоделенных позитивов. Они должны быть точно совмещены для получения составного снимка на полироидной цветной пленке. Требуемые светофильтры и продолжительность экспонирования указаны в табл. I.

Таблица I

Продолжительность экспонирования для изготовления цветных совмещенных снимков [1])

Шкала светофильтров Kodak Wratten	Цвет	Время, с
Условие съемки [2])		
92	Красный	1/4
93	Зеленый	12
94	Синий	60 [3])
25	Красный	1/8
58	Зеленый	5/8
47	Синий	5
33	Красный	1/5
93	Зеленый	10
45	Синий	3 [4])
Условие съемки II [5])		
33	—	1,5
93	—	40
45	—	7,5 [4])

[1]) Служит только в качестве руководства; приведенные величины дают приблизительно одинаковую яркость.
[2]) Источники света: четыре лампы с рефлекторами, установленные на расстоянии 60 см друг от друга и на расстоянии 90 см от объекта съемки. Расстояние от съемочной камеры до объекта 515 мм. Относительное отверстие объектива 1 : 5,6.
[3]) Добавить 1/30 белого.
[4]) Добавить 1/60 белого.
[5]) Источники света: две холодные люминесцентные лампы белого света длиной около 37 см, расположенные на расстоянии 45 см от объекта съемки. Расстояние между съемной камерой и объектом 9 см. Относительное отверстие объектива 1 : 5,6.

Первым условием получения удовлетворительного совмещенного цветного снимка является хорошее качество набора черно-белых изображений в рентгеновских лучах. Необходимо учитывать следующие основные соображения:

1. Участки с высокой интенсивностью рентгеновского излучения должны быть белыми, а неэкспонированные участки — черными. При изготовлении совмещенного снимка коррекция эффек-

Created by Universal Document Converter

тов серого фона (например, вследствие слишком короткого времени проявления черно-белого снимка) сопряжена с трудностями.

2. Интерпретация цветного снимка часто упрощается, если одинаковая яркость цветоделенных позитивов соответствует равным концентрациям представленных элементов.

3. Должно быть зарегистрировано достаточное число импульсов рентгеновского излучения.

4. Необходимо принять меры, предотвращающие изменение положения растра на образце вследствие электростатических зарядов или механического сдвига в промежутки времени между последовательными процессами экспонирования.

Возвратимся к рис. 7. Ясно видно, что при использовании только изображений в рентгеновских лучах необходимы терпение и интуиция, чтобы реконструировать точное положение фаз в микроструктуре. К тому же трудно различить локализацию наложенных элементов. Цветной совмещенный снимок с красным Al, зеленым Cr и синим Ni (рис. 8) точно показывает положения фаз в микроструктуре. Смешанные цвета указывают на наложение элементов. Совмещенный снимок топографически аналогичен оптическому микроснимку, но при этом идентифицированы основные компоненты структуры. В отношении данного образца металлурги пришли к выводу, что в процессе эксплуатации образовались оксиды Cr и Al. Размеры решетки этих оксидов больше, чем решетки никелевой основы специального сплава, и это привело к разрушению решетки Ni. По мере образования оксидов происходило дальнейшее распространение трещины. Совмещенный снимок показывает, что Cr быстро окисляется и после окисления большей части имеющегося Cr происходит окисление Al. Этот механизм иллюстрируется наличием алюминиевой оболочки около Cr.

Следующая область применения связана с композиционными материалами. Возможность существования сапфира (α-Al_2O_3) в виде волокон (усов) — в монокристаллической форме, которые обладают очень высокой прочностью, вызвала большой интерес к вопросу внедрения таких нитевидных кристаллов в металлические матрицы. Надеялись, что такие композиционные материалы будут сочетать требуемые свойства пластичных металлов со свойствами сверхпрочных нитевидных кристаллов, которые должны быть ориентированы таким образом, чтобы обеспечить усиление прочности в направлении приложенных напряжений. В одном из исследований нитевидные кристаллы сапфира диаметром 1—30 мкм были добавлены в количестве 15 об.% к матрице состава Al — 10% Si с помощью горячего прессования жидкой фазы при температуре 580°C. В результате в нескольких случаях было достигнуто повышение предела прочности при растяжении на 60% при одновременном повышении модуля упругости на 50%. Высокие значения параметров сохранялись вплоть до 426 °C, и некоторые образцы были прочнее при этой температуре, чем любой промышленный алюминиевый сплав, обработанный давлением. Однако воспроизводимость результатов упрочнения от образца к образцу была неудовлетворительной. Полагали, что такая невоспроизводимость результатов обусловлена, возможно, плохой связью нитевидных кристаллов с матрицей.

В попытке улучшить эту связь между матрицей и сапфиром были приготовлены образцы, в которых использовались волокна, покрытые никелем. Выбор никеля был обусловлен той причиной, что осаждение его могло быть осуществлено относительно просто при термическом разложении тетракарбонила никеля $Ni(CO)_4$. Следовательно, представлялась возможность получить вещество из нитевидных кристаллов с покрытием из никеля и затем внедрить его в матрицу горячим прессованием жидкой фазы. При этом, очевидно, будет образовываться шпинель $NiO — Al_2O_3$, которая и будет обеспечивать соединение Ni с Al_2O_3. В отсутствие этой шпинели адгезия Ni с Al_2O_3 могла быть плохой или вообще отсутствовать. Наличие шпинели воспринималось как указание на вероятность хорошей адгезии Ni с волокном. Кроме того, ожидалось, что диффузия во время горячего прессования жидкой фазы приведет к соединению волоконного вещества с матрицей. Следовательно, ожидалось, что соединение с матрицей нитевидных кристаллов, имеющих покрытие из никеля, будет лучше, чем таких же кристаллов, но без покрытия [12].

Однако результаты механических испытаний оставались все еще невоспроизводимыми даже после введения никеля. Чтобы определить причину этого явления использовали рентгеновский микроанализ. Полученный в рентгеновских лучах снимок, приведенный на рис. 9 [13], позволил объяснить ситуацию. Никель (красный цвет) прореагировал с алюминием и распределен по всей матрице. Нитевидные кристаллы сапфира были выявлены с помощью катодолюминесценции (гл. V) и сфотографированы с использованием зеленого светофильтра. Кремний в сплаве состава 10% Si—Al был сфотографирован с применением синего светофильтра.

Питтистый внешний вид (желтый и зеленый цвет нитевидных кристаллов) указывает на происходящий процесс. Если бы произошло полное соединение, эти нитевидные кристаллы были бы полностью желтыми (при сложении красного цвета с зеленым получают желтый). Неполное соединение вызвано тем, что связующий Ni-агент прореагировал с матрицей на основе Al. Следовательно, нитевидные кристаллы точечно приварены к матрице случайным образом, чем в основном и объясняется невоспроизводимость результатов механических испытаний. Кремний распределен в матрице также неравномерно (рис. 9). Более того, плохим оказывается и распределение нитевидных кристаллов. Таким

Created by Universal Document Converter

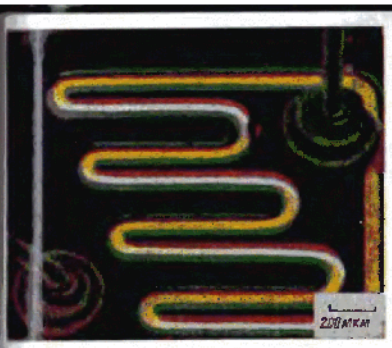
образом, на основании рис. 9 можно сделать вывод о причинах трудностей, связанных с данным композиционным материалом.

На рис. 10 показан образец галенита. Смещение фаз произошло в незначительной степени. Необходимый для промышленности свинец содержится в сульфиде свинца и очерчен светло-голубым полем. Так может быть показано местоположение требуемого компонента. Отметим также, что часть серы не связана со свинцом. Дальнейшие исследования показали, что эта сера связана в действительности с серебром (рис. 3).

В последние годы было выполнено несколько исследований металлов, соединенных с помощью взрыва. Как было установлено, основным условием образования соответствующей металлургической связи является абсолютная чистота поверхностей соединяемых металлов. Для получения хорошего соединения отношение скорости соударения пластин и угла соударения не должно значительно превышать скорость звука в свариваемых металлах. В этих условиях впереди ударного фронта образуется волна сжатия и поверхностные слои обоих взаимодействующих металлов, если они покрыты оксидами и другими загрязнениями, вытесняются в пространство между пластинами. Существование такого выброса при соединении взрывом было установлено экспериментально [14]. Этот метод соединения взрывом используется для осуществления металлургического соединения чрезвычайно широкого ряда металлов с весьма различными физическими и механическими свойствами. Такие композиционные материалы нашли разнообразное практическое применение в ряде областей техники.

Как было установлено, причина неудовлетворительных механических свойств композиционного материала связана с явлениями, происходящими на границе раздела титана и стали марки 1008 при сварке взрывом. На рис. 11 показана «волна» вытесняемого поверхностного слоя на границе раздела Fe — зеленый, Ti — красный. Наложено также топографическое изображение (сигнал тока поглощенных электронов). Отметим, что зерна стали вытянутыми в этой волне в длинные цепочки, указывая на высокие местные напряжения. Главной особенностью является наличие желтого (Fe + Ti) покрытия на границе раздела. Данные количественного микроанализа свидетельствуют о том, что желтая полоса — это TiFe и Ti_2Fe, хрупкие интерметаллические соединения. Образование этих интерметаллических соединений вызвано слишком низкой скоростью формирования связи. Трудности, с которыми приходится сталкиваться при использовании этого композиционного материала, обусловлены в основном присутствием интерметаллических соединений [15].

На рис. 4 приведен пример изображения в рентгеновских лучах, полученного в системе с дисперсией по энергии. Образец представляет собой композиционный материал, состоящий из



Глава V, рис. 37.
(слева) Цветное изображение промежутка эмиттер–база p–n–p-транзистора (2п 2905 А, обычный усилитель, небольшое переключающее устройство), полученное в режиме наведенного тока при трех различных установившихся напряжениях растрового электронного микроскопа. Голубой цвет соответствует изображению эмиттер — база при энергии пучка 5 кэВ, зеленый цвет соответствует изображению эмиттер — база при энергии пучка 10 кэВ, и красный цвет соответствует изображению эмиттер — база при энергии пучка 20 кэВ. Эффект проникновения зонда в активные слои может быть выведен из рассмотрения цветного изображения; белая область является активной при всех трех значениях рабочих напряжений, желтая – активная область при 10 и 20 кВ, синяя область активна при 5 и 10 кВ, красная область активная лишь при 20 кВ. Отсутствие синего цвета указывает на то, что активная при 5 кВ область также активна при 10 и 20 кВ.



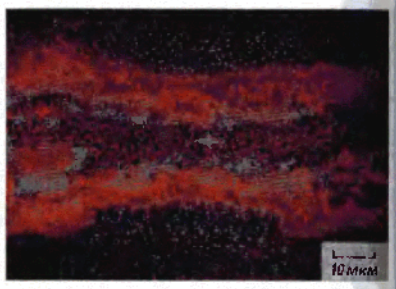
Глава V, рис. 38.
Глава XI, рис. 9.
(справа) Карта распределения по составу композиционного материала, содержащего 15 об.% нитевидных кристаллов Al_2O_3, покрытых Ni, в матрице из сплава Al—10% Si, полученная из фотографий в рентгеновском микроанализаторе. Материал находится в спрессованном состоянии. Желто-зеленые области соответствуют нитевидным кристаллам и получены в режиме катодолюминесценции. Красный цвет показывает распределение никеля, бледно-синий цвет — Si. Отметим, что никель скапливается (сплошные красные полосы) очень близко к краям нитевидных кристаллов. Остальной никель распределен в матрице независимо от скоплений Si. При совмещении отдельных фотографий в режиме катодолюминесценции, распределении Ni в рентгеновских лучах K_α и распределении Si в лучах K_α одной и той же области использовались методы дополняющих цветов. Более полное описание образца см. гл. XI. [13].



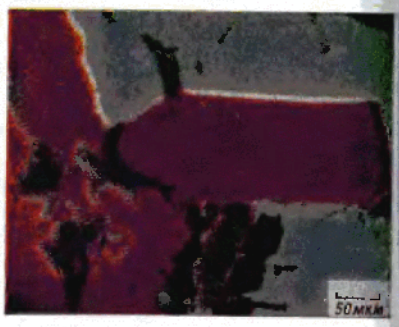
Глава VI, рис. 7, *а*.

Created by Universal Document Converter

Глава XI, рис. 8. Цветной снимок, полученный путем совмещения изображений на рис. 7,*б-г* (гл. XI): Ni—синий, Cr—зеленый, Al—красный.

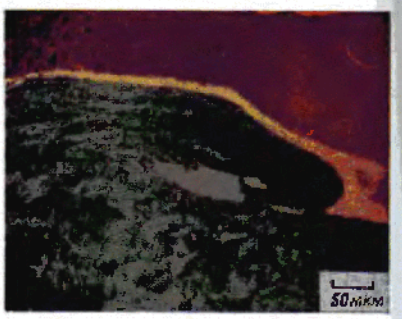


Глава XI, рис. 10. Цветной совмещенный снимок, показывающий распределение элементов Pb (голубой), S (зеленый) и Si (красный) в галените. (Ср. с рис. 3, гл. XI.)



Глава XI, рис. 11.

Цветной совмещенный снимок, показывающий неметаллический компонент на границе раздела титана металл, сваренных взрывом: Fe (зеленый) и Ti (красный), желтый цвет —это TiFe и Ti_2Fe, крупные интерметаллические соединения. Видна также зернистая структура стали. Обратите внимание, что в процессе сварки зерна вытянулись в длинные цепочки [15].



вольфрамовых проволочек, погруженных в расплавленный алюминий при температуре 1100 °С в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. Изображение в рентгеновских лучах показывает отсутствие Al в W и отсутствие W в Al. Микроснимки были получены на растровом электронном микроскопе при напряжении 20 кВ и величине тока образца 10^{-10} А; продолжительность экспонирования составляла в каждом случае 12 мин. Ручка управления контрастом (гамма) была в положении 4, и на экране регистрирующей электронно-лучевой трубки был установлен максимальный контраст. Данные, приведенные на рис. 4, находятся в хорошем согласии с аналогичной информацией, полученной при использовании кристалл-дифракционной системы. Однако в случае применения кристалл-дифракционной системы информация, данная на рис. 4, может быть получена быстрее и проще.

II. Приготовление образцов для количественного анализа

А. Шероховатость поверхности и полировка

Так как рентгеновский микроанализ является по существу анализом подготовленного поверхностного слоя образца, то необходимо, чтобы эта подготовленная поверхность правильно представляла образец. С течением времени был разработан ряд критериев для оценки качества подготовки поверхности. Эти критерии требуют, чтобы поверхность образца после полировки была возможно более плоской и образец не имел царапин. Кроме того, перед анализом поверхность образца не рекомендуется подвергать травлению, чтобы не изменить топографию или состав поверхностного слоя. Такие критерии были разработаны первоначально для металлургических образцов, но их можно применить почти без изменения к петрографическим образцам. Однако для биологических исследований такие критерии в действительности не имеют смысла, так как при такого рода исследованиях редко используется «полированный» образец (гл. XIII).

Яковиц и Хейнрих [16] показали, что относительная погрешность в выражении поправки на поглощение в количественном микроанализе пропорциональна $\operatorname{ctg}\psi\Delta\psi$, где ψ — угол выхода рентгеновского излучения (гл. IX). Следовательно, целесообразно работать с высокими значениями ψ, чтобы свести к минимуму влияние наклона локальных участков поверхности $\Delta\psi$. Этот подход предполагает, что измеренная величина отношения интенсивностей рентгеновского излучения от образца и эталона, обычно обозначаемая через k, определяется без погрешности, т. е. $\Delta k = 0$. Однако влияние разницы в подготовке поверхности образца и эталона будет, несомненно, давать вклад в ошибку при определении k.

Created by Universal Document Converter

Различия в наклоне локальных участков поверхности влияют на точность рентгеновского микроанализа и суммируются со статистической неопределенностью процесса генерации рентгеновского излучения. Аппаратурные погрешности, такие, как дрейф пучка электронов, принимаются пренебрежимо малыми.

Для оценки влияния качества подготовки поверхности образцов на точность результатов количественного анализа были использованы образцы из чистого золота и латунная отливка С110 Национального бюро стандартов США, которая была гомогенной в пределах 0,8% имеющегося количества меди и цинка [17]. Можно предположить, что наименее удовлетворительное качество поверхности для рентгеновского микроанализа имеют образцы с царапинами, образовавшимися при обработке шлифовальной бумагой из карбида кремния (SiC) с показателем шероховатости 600. Образцы из золота и латуни исследовались после шлифовки с помощью шлифовальной бумаги (SiC) с показателем шероховатости 600 (было две стадии шлифовки — предварительная и окончательная); образец из латуни, кроме того, подвергся травлению. Микроанализ образца из золота проводился одновременно по линиям L_α и M_α при $E_0 = 20$ кэВ. Анализ латуни проводился по линиям Cu_{K_α} и Zn_{K_α} при E_0, равном 15 и 30 кэВ соответственно. На основании результатов эксперимента были сделаны два вывода [17]: а) чем мягче рентгеновское излучение, тем сильнее возможное влияние неровностей поверхности образца для данного ускоряющего напряжения и б) указанное влияние возрастает с уменьшением номинального угла выхода рентгеновского излучения ψ.

Аналогичный эксперимент был произведен на образцах сплава 50% Cu — 50% Ni после сильного травления, слабого травления, после полировки и после обработки абразивной бумагой Al_2O_3 с размером зерен 16 мкм [18]. Используемые приборы имели угол выхода рентгеновского излучения 15,5 и 35°. Было установлено, что при обоих значениях угла ψ результаты анализа мало зависят от характера подготовки поверхности в первых трех случаях. Однако после обработки абразивной бумагой с размером зерен 16 мкм результаты анализа при $\psi = 35°$ оставались неизменными, в то время как при $\psi = 15{,}5°$ наблюдался разброс результатов в пределах 2—3%. После обработки абразивной бумагой появились различия в высотах между царапинами порядка 2—4 мкм. Для анализа использовались только относительно высокоэнергетические линии Cu_{K_α} и Ni_{K_α}. Значения $f(\chi)$ для данного сплава составляют 0,96 и 0,91 при $\psi = 35°$ и $\psi = 15{,}5°$ соответственно. Поэтому даже в тех случаях, когда $f(\chi) \geqslant 0{,}9$, т. е. при очень слабом поглощении излучения анализируемой линии, малые значения угла выхода рентгеновского излучения могут привести к трудностям при различии в высотах рельефа порядка 2—4 мкм.

Существование царапин само по себе не оказывает какого-то неблагоприятного влияния на анализ участков поверхности, удаленных от этих царапин. Для определения влияния царапин на поверхность образца вблизи от нее угол образца из латуни глубоко прорезали иглой. Снимок этого участка образца в интерференционном микроскопе показал, что поверхность остается по существу неискаженной уже на расстояниях приблизительно 50 мкм от глубокого прореза. Поэтому, если анализ может быть произведен на участках поверхности образца, где царапины отсутствуют, то последние не приносят вреда.

Хорошая плоская поверхность образца и эталона — это первое требование. В случае чистых элементов и гомогенных материалов можно приготовить образцы с относительно плоскими поверхностями, так как твердость материала не меняется существенно по образцу. Это приводит к довольно равномерному снятию материала. К сожалению, большинство подвергаемых анализу образцов не относится к этим двум категориям. В случаях когда сосуществуют фазы различной твердости, на границах фаз могут появляться резко выраженные ступени. При необходимости провести анализ участков вблизи границы раздела фаз необходимо учитывать возможное наличие таких ступеней. Один из способов устранить влияние этих ступеней заключается в том, что образец поворачивают на 180° и проводят повторное измерение интенсивности рентгеновского излучения.

Более сложной и более распространенной проблемой, чем образование ступеней, является проблема рельефа, возникающего при полировке, травлении и переполировке. Это приводит к переменному профилю поверхности образца, т. е. к формированию неровной поверхности. Эти профили могут существовать как в одной и той же фазе, так и на границах фаз. Хотя на границах зерен этот эффект выражен в наибольшей степени, изменение в пределах зерна может тоже быть большим. Зачастую изменение рельефа поверхности в пределах зерен столь же велико или больше, чем на границах зерен. Поэтому количественный анализ такого образца может быть затруднителен — нельзя исключить возможность ошибок за счет топографии.

Рельеф от полировки часто сводится к минимуму при использовании полировальных полотен с коротким ворсом и больших скоростей вращения полировального круга. Если применяется схема полировка — травление — полировка, то наиболее целесообразно использовать травитель, создающий наименее выраженный рельеф. Учитывая возможное влияние рельефа полировки и изменения твердости на интенсивность рентгеновского излучения, регистрируемого спектрометром, была бы желательна разработка способа идентификации или сведения к минимуму таких эффектов. Один из способов заключается в том, что проводится

Created by Universal Document Converter

анализ по одной и той же линии рентгеновского излучения с по мощью двух спектрометров, установленных под углом 180° отно сительно друг друга, затем образец поворачивают на 180° и повто ряют измерения. Путем сравнения полученных результатов можн отделить влияние топографии поверхности. К сожалению, некото рые промышленные микроанализаторы не имеют пригодной дл этой цели геометрии спектрометр — образец.

Другой проблемой является анализ включений в различны матрицах. Фактически это повторение проблемы анализа двух смежно расположенных фаз переменной твердости. Основное отли чие состоит в том, что включение мало́ по размеру и, следовательно может быть удалено во время подготовки образца. Общепринятый способ подготовки поверхности образца, при котором включени сохраняются, состоит в том, что при полировке используют нов можно меньшее количество полировальной пасты или проводя электрополировку образца. Вся область перехода между матрицей и включением обычно может быть исследована при большом уве личении способами металлографии. Если образец правильно под готовлен, то как матрица, так и включение точно находятся в фокусе во всем поле зрения микроскопа. Вопросы полировки и идентификации включений подробно рассмотрены в работах [19, 48].

Иной проблемой является внедрение полировального абразива в исследуемый материал. Например, после полировки образца из латуни С1102 на абразивной бумаге с SiC наблюдалось большое количество включений. Они содержали преимущественно кремний. При повторной полировке на абразивной бумаге с Al_2O_3 наблюдалось меньшее число включений и они содержали преимущественно алюминий. И наконец, при электрополировке поверхности только что полученного образца было найдено небольшое количество включений, содержащих свинец, серу, кремний, алюминий и цинк. Нужно быть внимательным к включениям, которые содержат элементы, присутствующие в составе полировочных материалов. Это справедливо особенно тогда, когда должны исследоваться образцы с трещинами или пористые образцы. В таких случаях зачастую оправданно применение другого способа подготовки поверхности образца, чтобы определить, являются или нет такие включения артефактами.

Вопрос о применении электрополировки может встать при подготовке образцов из чрезвычайно мягких материалов, например сплавы на основе свинца или индия, где локальное намазывание компонентов может привести к ошибочным результатам микроанализа. Также необходимо принять все меры для получения возможно более плоской поверхности образца. Кроме того, когда образец содержит несколько различных фаз, более сильному воздействию подвергается анодная (менее инертная) фаза [20], что в некоторых случаях может оказаться преимуществом при качественной идентификации фазы. Например, матрица может быть подвергнута более сильному воздействию, чем межзеренные границы, тем самым выявляя меньшую фазу. Иногда ионы металла анода добавляются в электролитический раствор для повышения проводимости — в этих случаях следует принять меры предосторожности, чтобы не допустить осаждения этих или других компонент электролитического раствора на поверхность образца. По этой же причине следует с осторожностью применять способы химической полировки [18].

При исследовании влияния намазанных слоев было установлено, что пленки толщиной порядка 100—1000 Å могут, несомненно, влиять на результаты анализа [18]. В таких случаях, по-видимому, следует подвергать образец слабому травлению, чтобы удалить намазанный слой. Такая процедура может быть оправданной при анализе материалов с $f(\chi) > 0{,}9$ и при работе на микроанализаторах с большими значениями угла выхода рентгеновского излучения. Необходимо убедиться, что травление не вызывает вредного химического изменения поверхности.

Подобные результаты намазывания побудили рассмотреть влияние анодной пленки, преднамеренно помещенной на поверхность образца. На такой анодной пленке образуются цвета интерференции, которые при надлежащем контроле и для данного сплава могут отражать состав и напряжение, приложенное к образцу в процессе анодирования [18]. Этот метод был применен к сплавам, содержащим титан, гафний, цирконий, уран, вольфрам, тантал, ниобий. С помощью этого метода можно получить цветовую картину границ фаз, градиентов сегрегации и фаз [21]. Анодированные пленки могут быть успешно применены в микроанализе при условии, что толщина анодированной пленки, осажденной на эталон и образец, одинакова. Кроме того, желательно также использовать анодные пленки минимальной толщины, которые пригодны для дифференциации цветов [18].

Опубликован целый ряд работ, посвященных специальным методам подготовки металлографических и петрографических шлифов [22—27]. Достаточно указать здесь, что фактически имеется столько методов подготовки микрошлифа, сколько есть микрошлифов. Целесообразно отметить несколько полезных приспособлений, обеспечивающих правильную подготовку поверхности образца. Микроскопы с приставкой для наблюдения объекта в поляризованном свете полезны для дифференцирования фаз и определения различий в их ориентации. Зная, что зерна или фазы имеют различную ориентацию, исследователь, поворачивая образец, может установить, обусловлены ли наблюдаемые различия в интенсивности отраженного поляризованного света эффектами ориентации или различиями в составе. И наконец, необходимо найти некото-

Created by Universal Document Converter

рые детали для осуществления визуальной фокусировки. Это чрезвычайно важно, так как положение образца по высоте относительно рентгеновского спектрометра весьма критично. Если спектрометр не будет идеально юстирован и геометрическое расположение образца и спектрометра не будет отвечать необходимым требованиям, то небольшие различия в уровне образца могут приводить к разнице в интенсивности, которая будет возрастать с удалением источника рентгеновского излучения от круга Роуланда. Таким образом, крайне необходимо, чтобы уровень фокусировки был один и тот же в процессе всего исследования. Поэтому желательно, чтобы микроскоп позволял наблюдать объект при большом увеличении и имел объектив с большой апертурой, а также для выбора участка имел бы режим малого увеличения. Так как глубина резкости уменьшается с увеличением апертуры, объектив, имеющий большую апертуру, сведет к минимуму возможность ошибки из-за отклонения поверхности образца от уровня фокусировки.

Подчеркнем еще раз необходимость иметь действительно плоскую поверхность образцов для любой процедуры микроанализа, будь то линейное или ступенчатое сканирование, при котором образец механически перемещается относительно падающего пучка электронов. В таких случаях регистрируемый поток рентгеновского излучения может измениться как в зависимости от положения образца относительно уровня фокусировки, так и в результате неровности его поверхности. При некоторых геометрических схемах расположения спектрометра и образца этот эффект может привести к аномальным изменениям потока рентгеновского излучения исследуемых элементов и к трудностям интерпретации полученных результатов.

Б. Выбор материала покрытия

Для получения требуемой электропроводности и теплопроводности при анализе большинства неметаллических образцов встает вопрос о выборе соответствующего типа покрытия. Кроме того, целесообразно также иметь покрытие на металлических образцах, содержащих малые неметаллические включения. В качестве материала покрытий чаще всего используются углерод, алюминий, золото и сплав золота с палладием. Обычное эмпирическое правило для рентгеновского микроанализа гласит: необходимо иметь минимальную толщину покрытия, обеспечивающего стабильность тока поглощенных электронов и потока рентгеновского излучения. Это справедливо, поскольку чем тоньше покрытие, тем меньше поглощение анализируемого рентгеновского излучения и меньше потери энергии первичного пучка электронов, падающего на образец. Кроме того, чем тоньше покрытие, тем меньше возбуждается

рентгеновское излучение в самом покрытии. В случае покрытий из золота и сплава золота с палладием, которые часто применяются в растровой электронной микроскопии для получения достаточной эмиссии вторичных электронов, генерированное характеристическое и непрерывное рентгеновское излучение могло бы мешать анализу интересуемых рентгеновских линий. Особые проблемы могут возникнуть, если исследуемый элемент присутствует в малых количествах или в виде следов.

Осаждение материала покрытия может осуществляться обычным методом вакуумного напыления (гл. VI). Толщина осаждаемого покрытия обычно составляет 50—500 Å. Для пленок углерода, алюминия, золота и сплава золота с палладием толщиной 50—100 Å потери энергии первичного пучка, оказывается, не имеют большого значения даже при низких ускоряющих напряжениях [28]. Однако отраженные образцом электроны могли бы возбуждать рентгеновское излучение в пленке. Этот процесс может, в частности, принять серьезный характер в случае покрытий из золота и сплава золота с палладием при анализе образцов со средним атомным номером больше 10.

Исследование массового коэффициента поглощения μ/ρ для линий рентгеновского излучения в диапазоне от 8 до 40 Å показало, что у алюминия он наименьший и далее в процессе возрастания идут углерод, золото и сплав золота с палладием. В области ниже 8 Å значение μ/ρ для углерода ниже, чем для алюминия, золота и сплава золота с палладием. Однако с точки зрения электропроводности и теплопроводности золото является наилучшим материалом для покрытий; алюминий по этим свойствам примерно в три раза хуже, а углерод неудовлетворителен. По-видимому, для общих целей алюминий по своим физическим свойствам заслуживает предпочтение при анализе в диапазоне 8—40 Å, а за пределами этого диапазона предпочтение следует отдать углероду.

Иногда такой выбор невозможен из-за специфических свойств самого образца. При анализе образца флюорита, покрытого алюминиевой пленкой, были получены неудовлетворительные результаты вследствие нестабильности тока образца и интенсивности рентгеновского излучения [29]. Было высказано предположение, что под действием электронного пучка флюорит подвергается разложению и выделяющийся при этом фтор вступает в реакцию с алюминием, образуя непроводящий фторид. Это явление было устранено напылением углеродного покрытия.

Экспериментально показано, что эталоны и исследуемые образцы должны покрываться пленкой одновременно и по возможности располагаться как можно ближе друг к другу. Дальнейшее рассмотрение в связи с введением поправки при количественном анализе указывает, что может оказаться необходимым иметь одина-

Created by Universal Document Converter

ковую толщину покрытия для всех образцов. При этом правильно подчеркивается, что толщина используемых углеродных покрытий имела чрезвычайно важное значение при рассмотрении процедур введения поправок во время анализа породообразующих минералов [30].

В. Эталоны в рентгеновском микроанализе

Как было рассмотрено в гл. IX, количественный рентгеновский микроанализ основан на определении интенсивности рентгеновского излучения от неизвестного образца по отношению к интенсивности излучения от эталона известного состава. Легче всего получить эталоны из чистых элементов. Затем можно применить процедуру введения поправок, чтобы из отношения измеренных интенсивностей определить количественный состав образца. Однако модели, лежащие в основе введения поправок, остаются спорными. Иногда входные параметры, как-то массовые коэффициенты поглощения и выход флуоресценции, известны с недостаточной точностью. Кроме того, даже если бы имелись идеальные процедуры введения поправок, некоторые элементы, например сера, хлор, калий, галлий и т. д., не могли бы быть получены в чистом виде для использования в качестве эталонов в рентгеновском микроанализе.

По этим причинам получило широкое распространение использование эталонов промежуточного состава. Имеются три основных подхода: 1) приготовление полной серии эталонов, с помощью которых можно построить эмпирическую калибровочную кривую для исследуемой системы; 2) получение одного эталона для анализа определенного соединения и 3) получение отдельных эталонов для контроля работы микроанализатора или в качестве «реперных точек» для процедур введения поправок в применении к подобным системам.

Ко всем таким эталонам предъявляются следующие основные требования: они должны быть гомогенными на микронном уровне пространственного разрешения, стабильными во времени и устойчивыми к воздействию среды, правильно подготовленными для использования в микроанализаторе и тщательно проанализированными независимыми методами. При этом целесообразно проводить химический анализ на кусочке материала, взятого от используемого эталона.

Обычно наиболее строгим является требование гомогенности. Гомогенность эталона должна тщательно контролироваться с помощью линейного сканирования, сканирования по площади и анализа по точкам. Таким способом можно непосредственно установить пределы допуска для эталона, а следовательно, и для анализа. Влияние инструментального дрейфа может быть определено

при использовании в качестве контрольных образцов чистых элементов, которые входят в состав сложного эталона. Приготовление полных наборов эталонов, необходимых при анализе образцов одной системы, обычно требуется только при применении рентгеновского микроанализа в металлургии. Это оправданно, если требуется провести детальное исследование системы, например, в случае построения конкретной диаграммы состояния. При использовании надлежащих эталонов точность анализа может приближаться к пределам, обусловленным статистикой счета квантов

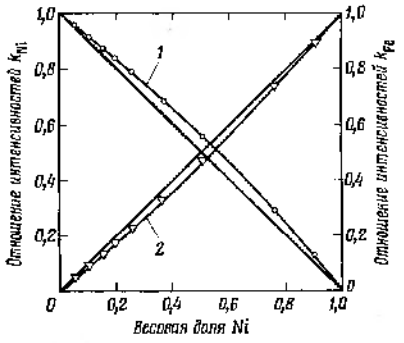


Рис. 12. Калибровочные кривые зависимости k от C для системы Fe—Ni. Экспериментальные результаты получены на девяти тщательно проанализированных гомогенных эталонах: ○ Fe; △ Ni.

рентгеновского излучения для таких систем. Затраты, связанные с приготовлением и анализом шести эталонов данной системы, не намного больше, чем связанные с приготовлением одного эталона, тем более, что для этого требуется около одного грамма вещества. На рис. 12 приведены эмпирически определенные калибровочные кривые для анализа Fe и Ni в бинарных сплавах Fe — Ni при $E_0 = 30$ кэВ и угле $\psi = 52{,}5°$. Эти кривые были получены с помощью девяти тщательно проанализированных гомогенных эталонов [31]. Излучение Ni_{K_α} сильно поглощается в никеле, а излучение Fe_{K_α} возрастает за счет эффекта вторичной флуоресценции, обусловленной характеристическим рентгеновским излучением Ni_{K_α}.

В том случае, когда нельзя приготовить эталоны из чистых элементов, можно использовать один эталон для анализа определенного соединения. До применения материала в качестве эталона следует определить его гомогенность и состав. Обычно данные,

Created by Universal Document Converter

полученные при использовании такого эталона, требуют такой же введения поправок, как и данные, полученные при использовании эталонов из чистых элементов.

Например, пирит (FeS_2) часто применяется в качестве эталона серы. Данные микроанализа показывают, что это вещество является стехиометрическим и гомогенным. Используя сульфид железа (FeS_2) в качестве эталона для серы в сульфиде цинка (ZnS) находим, что средний атомный номер будет равен 22 для FeS_2 и 22,5 для ZnS; следовательно, эффект за счет различия в атомном номере был бы, по-видимому, малым. Паразитная флуоресценция также не создает трудностей. Но поправка на поглощение составляет 27% при ускоряющем напряжении 20 кВ и 10% при 10 кВ. Эти значения приведены для угла выхода рентгеновского излучения $\psi = 41°$. Следовательно, такой анализ связан с погрешностью, которая может несколько превысить погрешность, обусловленную статистической природой процесса рентгеновского излучения. Можно показать, что полная погрешность при анализе серы в ZnS при ускоряющем напряжении 20 кВ составляет при близительно 50% относительной погрешности величины массового коэффициента поглощения для серы в ZnS [16].

Одиночные эталоны очень полезны для контроля работы прибора. Особенно удобна для этой цели латунь, так как поправка для цинка вообще не требуется, а для меди необходима лишь незначительная поправка. Были приготовлены эталоны для систем с числом элементов более двух, например для сплавов из железа, никеля и хрома. Эталоны также целесообразно использовать при анализе следов элементов.

Для приготовления эталонов был предложен ряд материалов. К их числу относятся интерметаллические соединения, полностью упорядоченные сплавы, предположительно стехиометрические неорганические соединения, природные и синтетические минералы, органометаллические соединения и гомогенизированные твердые растворы. Такие материалы, как интерметаллические соединения, могут и не быть гомогенными — одиночная вертикальная линия на диаграмме состояния не является достаточным критерием. Подобные материалы нуждаются в тщательном контроле на гомогенность, предпочтительно в трех измерениях. Первостепенное значение имеет также тщательный химический анализ. В полностью упорядоченных сплавах, например Cu_3Au, изменения концентрации могут быть в пределах ± 5 отн. %. Все соединения и минералы должны быть тщательно проверены оптически, методом микроанализа и химическими методами. Непригодность некоторых материалов может быть установлена уже при наблюдении под микроскопом. С целью приготовления образцов для микроанализа был предложен метод охлаждения, при котором расплавленная капля жидкого сплава подвергается настолько быстрому охлаждению, что замораживается «жидкая структура». Описано относительно простое, недорогое оборудование, с помощью которого могут быть приготовлены такие быстро охлажденные образцы любых веществ, имеющих точку плавления ниже примерно 1000 °С и смешивающихся в жидком состоянии. Успешное применение этого метода было продемонстрировано на образцах из сплавов золота с кремнием, а также алюминия с магнием [32].

Национальное бюро стандартов США приготовило несколько бинарных сплавов и один тройной металлический сплав, пригодных для использования в качестве эталонов. В настоящее время имеются следующие эталоны: низколегированная сталь [33], сплавы Au — Ag и Au — Cu [34], сплав W — 20% Mo, сплав Fe — 3,22% Si [36], две марки патронной латуни [37] и сплав Fe — Cr — Ni [38].

III. Примеры, включающие анализ по составу

В данном разделе будет приведено несколько типичных примеров проблем, связанных с определением состава образцов. Эти примеры иллюстрируют характер проблем, которые могут быть исследованы данным методом. Фосфиды и сульфиды являются обычными неметаллическими включениями, обнаруживаемыми в металлических и неметаллических (каменных) метеоритах, а также в пробах лунных пород. Фосфиды $(FeNiCo)_3P$ формируются путем образования зародышей в процессе быстрого охлаждения от твердого состояния, когда предел растворимости P в металле превышен. Рост фосфида определяется скоростью переноса массы основных элементов Fe, Ni, Co и P. На рис. 13 показано распределение Co, Fe и Ni в фосфидном включении, содержащемся в матричной (α-FeNi) фазе камасита железного метеорита [39]. Эти данные были получены в течение нескольких минут при перемещении с помощью мотора столика образцов по оси X или Y и одновременной регистрации интенсивности рентгеновского излучения Co, Fe и Ni с помощью самописца. Хотя такой анализ является качественным по своей природе, он показывает относительную гомогенность фосфида и влияние имевшихся в фосфиде трещин. Градиент концентрации Ni в окружающем камасите возникает в процессе роста фосфида, когда Ni диффундирует в растущие выделения. Детальный анализ данных может привести к оценке скорости роста фосфида, его конечной температуры охлаждения и даже размера материнского тела, в котором он образовался.

Структуры железных метеоритов сформировались во время медленного охлаждения этих образцов в их материнских метеоритных телах. Наблюдаемая удивительно регулярная октаэдрическая структура получила название видманштеттовой структуры и выявлена у сотен железных метеоритов. Эта октаэдрическая

Created by Universal Document Converter

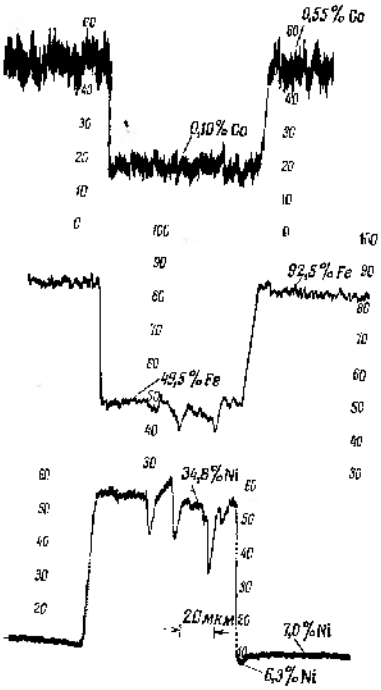


Рис. 13. Распределение Co, Fe и Ni поперек фосфидного включения в фазе камасита (α) железного метеорита [39].

структура обнаруживается чаще всего у железных метеоритов, которые содержат 7—11% Ni в качестве основного растворенного элемента в Fe. Такая двумерная структура состоит из относительно широких, ориентированных полос камасита-α (твердого раствора с кубической объемноцентрированной решеткой, содержащего до ~7,5% Ni в Fe), разделенных геометрически регулярными областями тэнита-γ (твердого раствора, имеющего кубическую гранецентрировавшую решетку и зональное распределение концентрации никеля, содержание которого колеблется в пределах 20—50%). Истинные данные о концентрационном профиле распределения получают, когда микроанализ производится путем

сканирования по поверхности шлифа перпендикулярно фронту роста камасита. Такой концентрационный профиль распределения поперек видманштеттовой структуры приведен на рис. 14 для метеорита Гранта. При этом было осуществлено шаговое перемещение образца с микронным размером шага, а падающий пучок электронов оставался неподвижным. Концентрационный профиль рас-

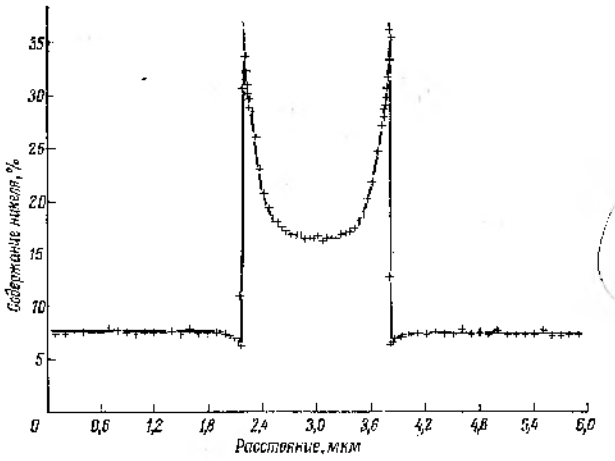


Рис. 14. Концентрационный профиль распределения Ni на границах фаз камасит — тэнит — камасит в метеорите Гранта.

Обращает на себя внимание обеднение содержания Ni в камасите на границе α/γ и обогащение содержания Ni выше концентрации его в матрице образца (C_0 = 9,4% Ni в тэните [40].

пределения Ni может быть получен путем измерения соответствующих отношений k для Ni на образце и использования калибровочной кривой Fe — Ni (рис. 12) для правильного определения концентраций. Поэтому количественный анализ может быть выполнен непосредственно без применения схем вычисления количественных поправок. Наблюдаемые профили диффузии можно объяснить образованием зародышей и диффузионным ростом камасита-α, когда первоначально гомогенный материнский тэнит-γ медленно охлаждается через двухфазную α + γ-область фазовой диаграммы Fe — Ni.

Можно установить историю охлаждения, соответствующую наблюдаемой структуре этого определенного образца [40].

Created by Universal Document Converter

При исследовании методом микроанализа каменного метеорита, относящегося к классу энстатитных ($MgSiO_3$) хондритов, был открыт новый минерал, содержащий кремний, азот и кислород [41]. Наличие нового минерала синоита (Si_2N_2O) имеет, по-видимому, особое значение для специфических и необычных условий среды, в которых образовалась эта порода. Очевидно, этот тип метеорита необычен в том отношении, что он сформировался в сильно восстанавливающей среде, и присутствие синоита указывает на то, что количество кислорода было недостаточным, чтобы связать весь избыточный кремний в виде SiO_2. Результаты количественного микроанализа приведены на рис. 15. Эти данные были получены при перемещении микрошлифа после выполнения каждого анализа шагами в 3 мкм. Анализы синоита были осуществлены с эталонами из чистого Si, SiO_2, $MgSiO_3$ и BN для Si, N и O. Эти анализы относятся к числу первых анализов легких элементов азота и кислорода.

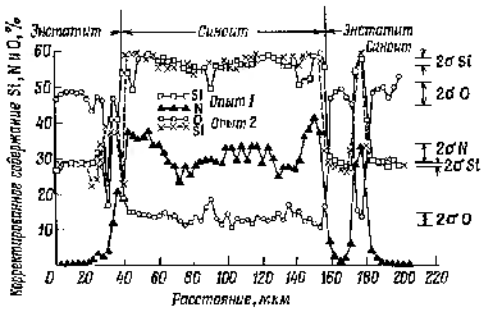


Рис. 15. Концентрационный профиль распределения Si, N, O в зерне синоита (Si_2N_2O) энстатитного хондрита [41].

Для того чтобы выяснить, как обрабатывать быстрорежущую сталь с таким расчетом, чтобы она сохранила твердость и износостойкость при повышенных температурах, необходимо исследовать ее микроструктуру после отливки. Такое исследование микроструктуры было выполнено для промышленной стали марки М2 [42]. Методом металлографии при низком увеличении выявлены три основных компонента стали М2 после отливки. Когда сталь затвердевает, первичный элемент затвердевания, называемый дендритом, первоначально затвердевает как δ-феррит с кубической объемноцентрированной решеткой. По мере понижения температуры за первичной кристаллизацией δ-феррита около первоначальных дендритовых ядер или феррита следует образование

γ-аустенита с кубической гранецентрированной решеткой. При более низких температурах последние остатки жидкости затвердевают в виде эвтектики, содержащей большое количество карбидов (рис. 6). Для более полного исследования явления образования δ-феррита и γ-аустенита были получены концентрационные профили, проходящие через дендрит (эвтектика — дендрит — эвтектика), для основных растворенных элементов W, Mo, Cr и V. Данные микроанализа приведены на рис. 16. Наблюдаются незначительное обогащение сплава у дендритного ядра и относительно

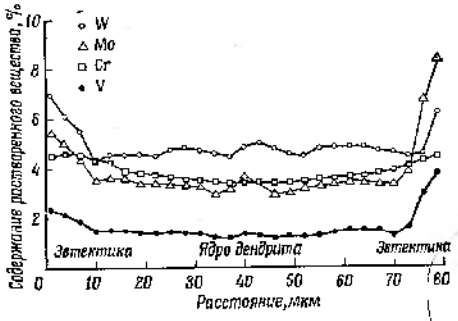


Рис. 16. Концентрационные профили распределения вольфрама, молибдена, хрома и ванадия поперек оси первичного дендрита в стали М2 в состоянии после направленной кристаллизации [42].

равномерное распределение хрома по сравнению с более выраженной сегрегацией вольфрама, молибдена и ванадия. Градиенты сегрегации существуют вследствие баланса между ферритообразующими и аустенитостабилизирующими элементами [42].

Многие процессы, как, например, гомогенизация, рост фазы, окисление в полупроводниках, металлах и керамических материалах, управляются переносом масс в твердом теле, т. е. диффузией. Во многих случаях постоянная скорости данного материала, называемая коэффициентом диффузии D, может быть найдена по методу Матано [43]. С помощью микроанализа определяется концентрационный профиль, сформировавшийся на некоторой заданной границе с учетом начальных условий. На рис. 17 приведен концентрационный профиль распределения, образовавшийся в результате термообработки в течение одной недели при 875 °С диффузионной пары Au и Au — 6,1 % Ni. Концентрационный профиль распределения был получен в результате перемещения образца относительно пучка падающих электронов, а концентрация была

Created by Universal Document Converter

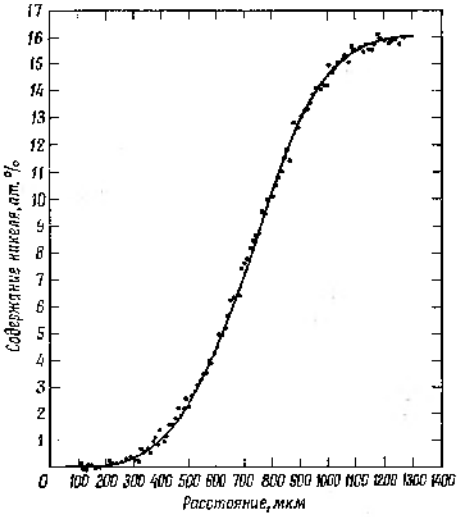


Рис. 17. Диффузионный профиль, образовавшийся при термообработке диффузионной пары Au и Au — 6,1% Ni.

Термообработка проводилась при 875° С в течение одной недели [44]. Условия анализа: 30 кэВ, угол выхода рентгеновского излучения 20°, ток сконцентрированных электронов $1 \cdot 10^{-7}$ А, интенсивность $Ni_{K\alpha}$ регистрировалась при шаговом сканировании.

определена путем сравнения с эталонами, представляющими собой тщательно проанализированные сплавы Au — Ni [44]. Обе стороны пары имели кубическую гранецентрированную решетку. Полученные данные о градиенте обработали для определения значений коэффициентов диффузии с помощью метода Матано. Данные о коэффициенте диффузии в Au — Ni-системе представляют интерес при изготовлении Au — Ni-контактов к полупроводниковым приборам.

Рентгеновский макроанализ обладает рядом важных преимуществ по сравнению с другими обычными методами (количественная металлография, дифракция рентгеновских лучей и т. д.), применяемыми для изучения диаграммы фазового равновесия. Если фазы сплава находятся в равновесии при исследуемой температуре, то состав этих фаз можно непосредственно определить методом рентгеновского микроанализа. Характерные линии на диаграмме состояния могут быть определены непосредственно путем измерения состава двух сосуществующих фаз в равновесном

состоянии. Кроме того, в трехфазных областях можно непосредственно измерить состав трех сосуществующих фаз, и для определения фазового поля требуется только один сплав. Даже в том случае, когда различные фазы не находятся полностью в равновесии, данные о фазовом равновесии могут быть все же получены путем измерения составов сосуществующих фаз на границе раздела [45]. Эта процедура применима до тех пор, пока на границах раздела фаз поддерживается равновесие.

Характер данных, получаемых при исследовании фазовой диаграммы системы Fe — Ni — P методом микроанализа, иллюстрируется рис. 18 [46]. Сплав с номинальным составом 92% Fe,

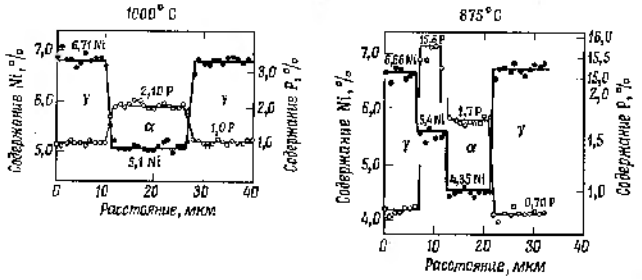


Рис. 18. Данные рентгеновского микроанализа тройного сплава состава 92% Fe, 6% Ni, 2% P.

Сплав был подвергнут термообработке при температуре 1000 °С в течение 93 ч и при 875° С в течение 168 ч. Анализ проводился по линиям $Ni_{K\alpha}$ и $P_{K\alpha}$ при 20 кВ [46].

6%Ni, 2% P был подвергнут отжигу при двух различных температурах: 1000 и 875 °С. Как можно видеть из рис. 18, α- и γ-фазы при 1000 °С и α-, γ- и Ph [фосфид, $(FeNi)_3P$]-фазы при 875 °С находятся в хорошем равновесии. Поэтому измерения составов для двухфазной области при 1000 °С и трехфазной области при 875 °С были выполнены довольно точно. Повторные измерения на границах фаз показали воспроизводимость результатов, что позволяет осуществить измерения равновесных составов. Фазовая диаграмма системы Fe — Ni — P может быть использована для изучения процесса образования зародышей и роста фосфида $(FeNi)_3P$ в сплавах Fe — Ni, как это обсуждалось выше (рис. 13).

Последний пример применения микроанализа для определения состава исследуемых объектов связан с изучением перераспределения никеля при серпентинизации оливина Mg_2SiO_4 [47]. Минерал оливин из ультраосновных пород содержит в незначительных количествах (0,2—0,3%) Ni, замещающий Mg. В на-

Created by Universal Document Converter

стоящее время экономически нецелесообразно извлекать Ni из минерала в этой его форме для промышленных целей. Однако, если произойдет перераспределение Ni или концентрация его возрастет, положение могло бы измениться. При старении в результате гидратаций до серпентина $Mg_6Si_2O_5(OH)_4$ происходит перенос Ni в другую фазу, сульфид или оксид, но он редко замещает

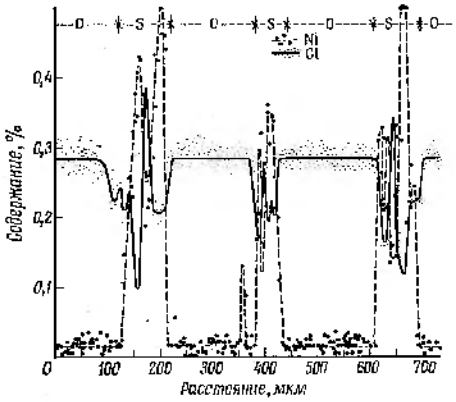


Рис. 19. Концентрационный профиль распределения Ni и Cl между оливином (O) и серпентином (S) в частично серпентинизированном дуните [47].

Mg в силикате [47]. На рис. 19 показано распределение Ni и Cl между оливином и серпентином в частично серпентинизированном дуните. По-видимому, Ni сегрегирует в центральную зону серпентина. Эта центральная зона, если рассматривать ее в трех измерениях, представляет собой в действительности поверхность, через которую серпентинизирующие жидкости входят в кристалл и с которыми Ni и Fe выходят из него. Никель может концентрироваться в очень мелких зернах сульфида. Представляется, однако, вероятным, что во многих случаях определяющим фактором при переносе металлов служит хлор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fitzgerald R., Keil K., Heinrich K. F. J., *Science*, 159, 528 (1968).
2. Lifshin E., Ciccarelli M. F., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 89.
3. Short J. M. in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 106.

4. Lifshin E., Ciccarelli M. F., Bolon R. B., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, New Orleans, 1973, Paper 29.
5. Reed S. J. B., Ware N. G., *X-Ray Spectrometry*, 2, 69 (1973).
6. Birks L. S., Electron Probe Microanalysis, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 41; есть русский перевод: Бирке Л. С., Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда, 1-е изд., изд-во «Металлургия», М., 1966.
7. Heinrich K. F. J., Giles M. A., NBS Techn. Note 406, 1967.
8. Heinrich K. F. J., NBS Techn. Note 278, 1967.
9. Curgenven L., Duncumb P., Tube Investments Research Labs. Report No. 303, 1971.
10. Barkalow R. H., Kraft R. W., Goldstein J. I., *Met. Trans.*, 3, 919 (1972).
11. Yakowitz H., Heinrich K. F. J., *J. Res. NBS, A. Phys. Chem.*, 73A, 113 (1969).
12. Hahn H., Divecha A. P., Lare P., Dennison B., Melpar Report. 5192, 1966 (не опубликовано).
13. Yakowitz H., Jenkins W. D., Hahn H., *J. Res. NBS, A. Phys. Chem.*, 72A, No. 3 (1968).
14. Bergman O. R., Cowan G. R., Holzman A. H., *Trans Met. Soc. AIME*, 236, 646 (1966).
15. Weiss B. Z., *Z. Metallkunde*, 62, 159 (1971).
16. Yakowitz H., Heinrich K. F. J., *Mikrochim. Acta*, 5, 182 (1968).
17. Yakowitz H., in: Fifty Years of Progress in Metallographic Techniques, ASTM-STP 430, Am. Soc. Testing Materials, 1968, p. 383.
18. Picklesimer M. L., Hallerman G., Report ORNL-TM-1591, 1966.
19. Kiessling R., Lange N., Non-Metallic Inclusions in Steel, Special Report 90, The Iron and Steel Institute, London, 1964.
20. Perryman E. C. W., *Metal Industry, London*, 79, 23, 71, 111, 131 (1951).
21. Picklesimer M. L., Report ORNL-2296, 1957.
22. ASTM, Methods of Metallographic Specimen Preparation, ASTM-STP 285, 1960.
23. Anderson R. L., Revealing Microstructures in Metals, Westinghouse Research Labs, Scientific Paper 425-COOO-P2, 1961.
24. Cadwell D. E., Weiblen P. W., *Economic Geology*, 60, 1320 (1965).
25. Kehl G. L., Principles of Metallographic Laboratory Practice, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, 1949.
26. Taylor C. M., Radtke A. S., *Economic Geology*, 60, 1306 (1965).
27. Tegart W., Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in Research and Industry, 2nd rev. ed., Pergamon Press, London and New York, 1959.
28. Nelms A. T., Energy Loss and Range of Electrons and Positions, National Bureau of Standards, Circular 577, 1956.
29. Adler I., in: X-Ray and Electron Probe Analysis, ASTM-STP 349, Am. Soc. Testing Materials, 1963, p. 183.
30. Smith J. V., Production of X-Rays, Notes of a Course Taught at California Institute of Technology, Pasadena, Cal., 1965.
31. Goldstein J. I., Hanneman R. E., Ogilvie R. E., *Trans. Met. Soc. AIME*, 233, 812 (1965).
32. Goldstein J. I., Majeske F. J., Yakowitz H., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 10, Plenum Press, New York, 1967, p. 431.
33. Michaelis R. E., Yakowitz H., Moore G. A., *J. Res. NBS*, 68A, 343 (1964).
34. Heinrich K. F. J., Myklebust R. L., Rasberry S. D., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-28, 1971.
35. Yakowitz H., Michaelis R. E., Vieth D. L., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 12, Plenum Press, New York, 1969, p. 418.
36. Yakowitz H., Fiori C. E., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-22, 1971.

Created by Universal Document Converter

37. Yakowitz H., Vieth D. L., Heinrich K. F. J., Michaelis R. E., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 9, Plenum Press, New York, 1966, p. 289.
38. Yakowitz H., Ruff A. W., Jr., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-43, 1972.
39. Goldstein J. I., Ogilvie R. E., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 623 (1963).
40. Goldstein J. I., Axon H. J., *Naturwiss.*, 60, 313 (1973).
41. Keil K., Andersen C. A., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 621 (1965).
42. Barkalow R. H., Kraft R. W., Goldstein J. I., *Met. Trans.* 3, 919 (1972).
43. Matano C., *Japan. J. Phys.*, 8, 109 (1932—1933).
44. Lifshin E., Hanneman R. E., General Electric Research Lab. Reports 65-RL-3944M, 1965, and 66-C-250, 1966.
45. Goldstein J. I., Ogilvie R. E., in: X-Ray Optics and Microanalysis (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., ed.), Hermann, Paris, 1966, p. 594.
46. Doan A. S., Jr., Goldstein J. I., *Met Trans.*, 1, 1759 (1970).
47. Rucklidge J., in: Proc. of the Sixth Intern. Conference on X-Ray Optics and Microanalysis (Shinoda G., Kohra K., Ichinokawa T., eds.) Univ. of Tokyo Press, 1972, p. 743.
48. Yakowitz H., Heinrich K. F. J., Metallography, 1,55 (1968).

XII

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ

Дж. Гоулдстейн, Дж. Колби

Регистрируемое в растровом электронном микроскопе — рентгеновском микроанализаторе рентгеновское излучение чаще всего используется либо для идентификации присутствующих в образце элементов, либо для измерения их относительного или абсолютного содержания в локализованных областях образца. В предыдущих главах были описаны методы определения присутствия данных элементов с использованием дифракции рентгеновских лучей на кристаллах или дисперсии рентгеновских квантов по энергиям. В гл. IX и XI были детально рассмотрены методы рентгеновского анализа при сканировании по площади и методы количественного анализа.

В некоторых случаях, однако, получение количественной информации при проведении рентгеноспектрального микроанализа сопряжено с рядом трудностей. Поэтому зачастую приходится прибегать к более сложным методам подготовки образцов и обработки данных. Сюда относятся анализ легких элементов, оценка точности и чувствительности, измерение на границах раздела фаз, вопросы спектроскопии мягкости рентгеновского излучения и анализ тонких пленок.

В данной главе по очереди рассматриваются все перечисленные методики, их использование и приводятся примеры их применения.

I. Анализ легких элементов

Количественный рентгеновский микроанализ длинноволновых линий K_α легких элементов Be, B, C, N, O, F и длинноволновых линий L_α таких элементов, как Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, представляет значительную трудность. Эта трудность обусловлена значительным поглощением низкоэнергетического, длинноволнового рентгеновского излучения. Кроме того, модели поправок, разработанные для количественного анализа, могут оказаться неприемлемыми в области легких элементов. Обычно величина поправки на поглощение значительна, а значение массовых коэффициентов поглощения для длинноволнового рентгеновского излучения, к сожалению, известно недостаточно точно.

Created by Universal Document Converter

Влияние эффекта поглощения может быть уменьшено путем проведения анализа при низких ускоряющих напряжениях и большом угле выхода рентгеновского излучения ψ. С увеличением угла выхода рентгеновского излучения уменьшается длина пути, на котором рентгеновское излучение испытывает поглощение в образце. В режиме низких ускоряющих напряжений уменьшается глубина проникновения электронов пучка в образец и область генерации рентгеновского излучения располагается ближе к поверхности (гл. III). На рис. 1 показано изменение интенсивности линии B_{K_α} в зависимости от ускоряющего напряжения для нескольких образцов боридов [1]. Максимум интенсивности для образцов с различным содержанием бора лежит в интервале значения ускоряющего напряжения 10—15 кВ в зависимости от образца. Появление максимума обусловлено действием двух противоположных факторов: 1) повышением интенсивности рентгеновского излучения с возрастанием ускоряющего напряжения и 2) усилением поглощения из-за того, что с ростом энергии электронов пучка рентгеновское излучение генерируется глубже в образце. В максимуме интенсивности эти противодействующие факторы взаимно компенсируются. Анализ легких элементов на данном образце можно проводить при величине ускоряющего напряжения, соответствующей этому максимуму интенсивности излучения. Однако даже при оптимальном значении E_0 и ψ эффект поглощения остается все еще значительным. При анализе легких элементов необходимо учитывать наложение линий рентгеновского излучения, смещение спектральной линии за счет химической связи, поверхностное загрязнение образца и наличие эталонов. Подробно эти проблемы рассматриваются ниже.

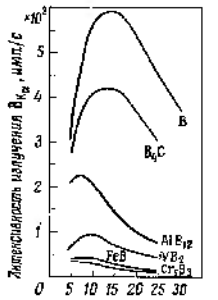


Рис. 1. Зависимость интенсивности рентгеновского излучения B_{K_α} от ускоряющего напряжения для нескольких образцов боридов [1].

Надежные количественные данные могут быть получены при проведении анализа с эталонами, близкими по составу к образцу. На рис. 2 приведены калибровочные кривые для количественного анализа углерода по линии C_{K_α} при $E_0 = 10$ кэВ, полученные экспериментально на образцах Fe, Fe — 10%Ni, Fe — 20%Ni с известным содержанием углерода [2]. В качестве кристалла-анализатора использовали стеарат свинца с межплоскостным расстоянием $d = 50{,}15$ Å. Отношение интенсивностей характеристического излучения углерода представляет собой отношение интенсивностей линий C_{K_α} от заданного сплава и от эталона углерода Cr_3C_2 в обоих случаях за вычетом фона. При данной концентрации углерода в образцах, используемых для построения калибровочных кривых, увеличение содержания никеля приводит к уменьшению величины отношения интенсивностей линий C_{K_α}. Наличие Ni в железе, возможно, снижает интенсивность линии C_{K_α} из-за того, что значение массового коэффициента поглощения углерода

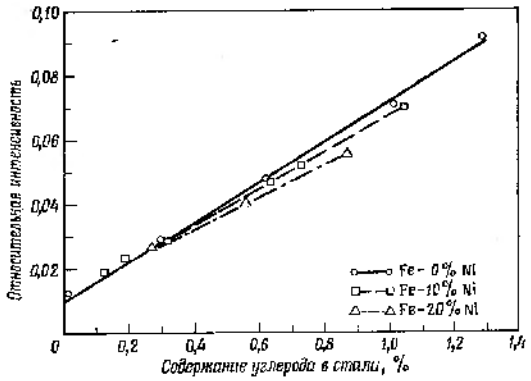


Рис. 2. Калибровочные кривые для рентгеновского микроанализа углерода в никелевых сталях [2].

в никеле больше, чем в железе. На рис. 3 приведено распределение углерода по глубине образца цементованной конструкционной стали, содержащей около 3,5%Ni [2]. Сталь была подвергнута термообработке при 925° С в течение 3 ч в атмосфере с высоким содержанием углерода. При этом процессе углерод проникает в стальной образец с поверхности вглубь за счет массопереноса. Распределение углерода было определено при шаговом перемещении образца под пучком с одновременной регистрацией интенсивности рентгеновского излучения как функции расстояния от поверхности. Для определения концентрации углерода использовали калибровочные кривые (рис. 2). Диффузионная область имела размеры порядка 1200 мкм; на этом расстоянии от поверхности достигалось первоначальное содержание углерода (0,18%), как и до проведения термообработки. Обогащение стали углеродом приводит к повышению ее твердости — необходимого свойства наружной поверхности такой детали, как шестерня.

Created by Universal Document Converter

Трудности при анализе легких элементов могут возникнуть из-за наличия L-линий более тяжелых элементов. В работе [3] показано, что, даже если такое наложение линий имеет место, то не менее можно проводить качественный анализ. Так, например, в сталях были обнаружены включения TiNC, которые, по-видимому, представляют собой твердые растворы TiN — TiC. Н

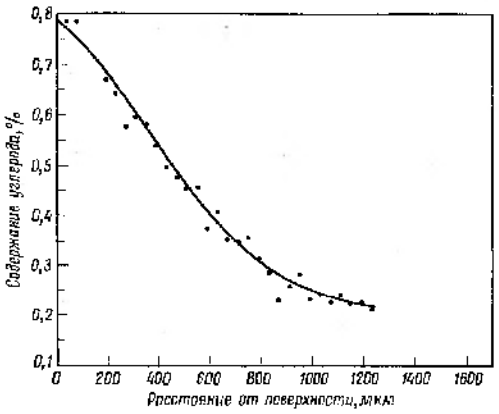


Рис. 3. Распределение углерода в цементованной конструкционной стали для изготовления шестерен. Измерения на содержание углерода проводились начиная от максимально науглероженного поверхностного слоя стали вглубь [2].

рис. 4 сравниваются спектры рентгеновского излучения Ti_{L_1}, полученные на TiN, TiC и чистом Ti. Интенсивность линии Ti_{L_1} (31,4 Å, $\theta = 18{,}3°$) от фазы TiNC больше, чем от чистого Ti. Этот пик (рис. 4) состоит в основном из пика Ti_{L_1} (31,4 Å, $\theta = 18{,}3°$) с наложенным неразличаемым пиком N_{K_α} (31,6 Å, $\theta = 18{,}5°$). Излучение линии Ti_{L_α} (27,4 Å, $\theta = 16°$) сильно поглощается азотом, и ее интенсивность равна приблизительно одной трети интенсивности этой же линии от чистого Ti. Однако излучение Ti_{L_1} поглощается азотом лишь незначительно. Анализ этого типа включений может оказаться невозможным, однако в работе [3] определение содержания Ti было произведено путем использования излучения Ti_{K_α}, а анализ углерода был проведен путем использования эталона TiC (рис. 4). Результаты показывают, что содержание Ti $\approx 80\%$ и C $\approx 4\%$. По уже изложенным причинам корректно

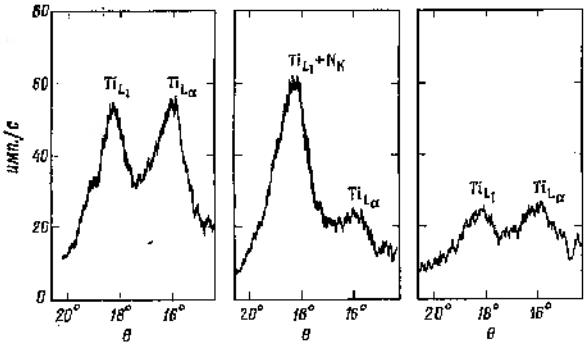


Рис. 4. Сравнение спектров Ti_L (интенсивность излучения в зависимости от угла дифракции θ), полученных на образцах из чистого Ti (слева), TiN (в середине) и TiC (справа) при ускоряющем напряжении 10 кВ [3].

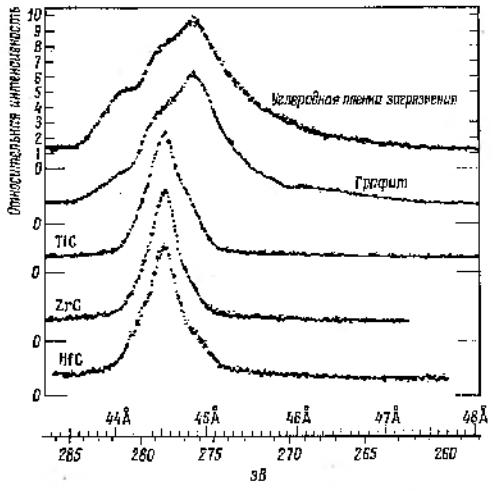


Рис. 5. Спектры C_K, полученные при 4 кВ от углеродной пленки загрязнения, образовавшейся в результате электронной бомбардировки, графита электродной марки и различных карбидов [5].

Created by Universal Document Converter

ный анализ на азот был невозможен и его содержание определялось вычитанием из 100% суммарного содержания остальных измеренных элементов. Такая процедура анализа может применяться в том случае, если имеется наложение линий и если такие помехи не могут быть исключены с помощью анализатора импульсов по амплитуде (гл. VII).

Для легких элементов спектры рентгеновского излучения состоят преимущественно из одной полосы, обусловленной переходом валентного электрона на вакансию в K-оболочке. Как показано в работе [4], именно валентные электроны в наибольшей степени подвержены влиянию того, в каком сочетании находятся химические элементы, и полоса спектра рентгеновского излучения, может быть, и действительно отражает зачастую большое влияние изменений химической связи между атомами. Эти изменения проявляются в смещении длины волны максимума излучения, в увеличении или уменьшении относительных интенсивностей различных линий или полос спектра и в изменении их формы. Такие сдвиги могут создать проблемы при проведении количественного анализа на легкие элементы.

На рис. 5 представлена полоса рентгеновского излучения C от углеродной пленки, осажденной распылением электронным пучком, от электродного графита и от различных карбидов [5]. Сдвиг длины волны максимума излучения в карбидах относительно графита существен и может легко наблюдаться с помощью кристалл-дифракционного спектрометра. Этот сдвиг имеет важное значение, так как при проведении количественного анализа измерение интенсивности рентгеновской линии K_α должно осуществляться на максимуме как для образца, так и для эталона. Поэтому эталон должен иметь пренебрежимо малый сдвиг максимума излучения по отношению к другим эталонам и анализируемым образцам. В том случае, когда это невозможно, настройка спектрометра на максимум анализируемой линии должна быть проведена заново на образцах и эталонах, для того чтобы обеспечить в каждом случае получение максимальной интенсивности.

Выбор первичного эталона для анализа легких элементов должен основываться не только на том, что смещение длины волны максимума излучения пренебрежимо мало, но и на том, что эталон дает линию с большой стабильной и воспроизводимой интенсивностью. Например, при анализе на углерод применение спектрографического или пиролитического графитов в качестве эталонов не обеспечивает получение воспроизводимых спектров рентгеновского излучения углерода. В то же время различные металлические карбиды с успехом могут быть использованы в качестве эталонов для анализа на углерод. Для стали удовлетворительным эталоном является цементит Fe_3C. Он может быть получен ступенчатым охлаждением углеродного сплава высокой степени чистоты (Fe — ~1% C) из высокотемпературной области аустенита. Феррит α-о. ц. к. в этом образце может быть также использован в качестве эталона железа. Вопросы подготовки образцов, как показано в гл. XI, должны также приниматься во внимание. В дополнение при подготовке поверхности образцов необходимо избегать применения абразивных материалов, содержащих легкие элементы, или, в случае если это практически неосуществимо, полностью удалить остатки абразивного материала с поверхности образца тщательной его очисткой. После окончательной полировки полировальный материал может быть устранен ультразвуковой очисткой. Травление может оказаться нежелательным, так как возникнет слой остаточных загрязнений. В идеальном случае образцы следует помещать в прибор сразу же после их подготовки. Если это неудобно, следует хранить образцы в вакуумном эксикаторе.

Образец, подвергаемый электронной бомбардировке в вакуумной камере, откачиваемой с помощью диффузионного насоса, постепенно покрывается слоем загрязнений в результате полимеризации под действием электронного пучка органических веществ, адсорбированных на поверхности образца [6]. Источниками молекул органических веществ являются пары масла вакуумных насосов и газение любого органического материала, имеющегося в приборе. Образующийся слой загрязнений не создает больших трудностей при анализе, если он не сильно поглощает анализируемое рентгеновское излучение. Для излучения от легких элементов, в особенности от бериллия, бора и углерода, поглощение длинноволнового рентгеновского излучения может быть значительным. Трудности увеличиваются при анализе на углерод, так как слой загрязнений содержит большое количество углерода. Это приводит к тому, что с увеличением времени электронной бомбардировки образца наблюдается увеличение интенсивности рентгеновского излучения C_{K_α}.

Для предотвращения образования слоя загрязнений применялись два метода. Еще в 1954 г. было показано [7], что если направить струю газа низкого давления на образец в область, бомбардируемую электронным пучком, то образование загрязнений подавляется. При подаче струи воздуха к образцу происходит окисление горячих продуктов осаждения углерода и пучок электронов с высокой энергией создает условия распыления, как при ионной бомбардировке. Устройства для подачи воздуха были установлены на различных растровых микроскопах — рентгеновских микроанализаторах, причем установка не требует больших затрат. Конструкция такого устройства для подачи воздуха подробно описана в работе [8]. Это устройство позволяет не только уменьшить почти до нуля скорость образования загрязнений, но и зачастую удалить ранее адсорбированные поверхностные слои. На

Created by Universal Document Converter

рис. 6 приведена кривая изменения интенсивности излучения углерода во времени для образца железа, бомбардируемого пучком электронов. Интенсивность углерода со временем возрастает, но после включения подачи воздуха слой загрязнений устраняется и интенсивность углерода понижается до уровня фона. Прямая линия, проведенная через экспериментальные точки на рис. 2 для эталонов Fe — Ni — C, не проходит через начало координат. Величина отношения интенсивностей излучения углерода (после вычитания фона) не принимает значения, равного нулю, как это

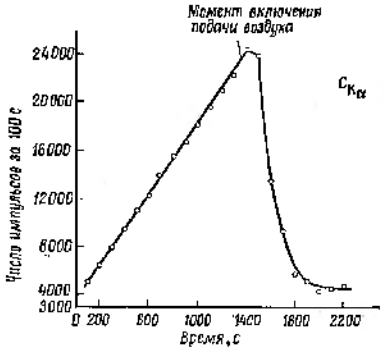


Рис. 6. Влияние подачи струи воздуха на устранение образования углеродной пленки загрязнений на образце из чистого Fe при 20 кВ и 0,05 мкА. Изменение интенсивности излучения углерода во времени.

ожидалось. Вероятно, причиной является наличие на эталоне очень тонкой углеродной пленки. По-видимому, рост углеродной пленки вследствие разрушения углеводородов пучком электронов точно компенсируется скоростью устранения этой пленки струей воздуха [1]. Эта пленка углерода может достигать различной толщины в зависимости от чистоты вакуума в конкретной системе. Оказалось, что использование комнатного воздуха, сушка которого производится пропусканием его через осушитель, дает очень хорошие результаты. Инертные газы также эффективны [9, 10]. Для нормальной работы устройства для обдува с использованием комнатного воздуха оператор впускает достаточное количество воздуха в рабочую камеру рентгеновского микроанализатора, ухудшая вакуум до $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Хотя уровень вакуума в рентгеновском микроанализаторе в результате этого процесса ухудшается, срок службы нити катода при этом уменьшается незначительно. Другой способ уменьшения загрязнения заключается

во введении внутрь РЭМ—РМА поверхности, температура которой ниже температуры поверхности исследуемого образца. В этом случае молекулы органических соединений будут иметь тенденцию собираться на более холодной поверхности, а не на образце. Холодная поверхность или так называемый охлаждаемый стержень, однако, должны размещаться очень близко к образцу. Охлаждаемые стержни были установлены в различных приборах и эффективно снижали скорость образования загрязнений почти до нуля. В одном случае [11] были использованы как устройство для подачи воздуха, так и охлаждаемый жидким азотом стержень. Количественный анализ легких элементов, вероятно, не следует предпринимать без использования противозагрязняющего устройства того или иного типа или применения сверхвысоковакуумной системы откачки. Рассмотренные методы борьбы с загрязнениями могут быть также использованы для уменьшения влияния загрязняющей углеродной пленки при работе на растровом электронном микроскопе.

В многокомпонентных сплавах определение точного содержания легких элементов сопряжено с трудностями. Это связано со сложностями получении многокомпонентных эталонов и недостаточной точностью знания величин основных входных параметров при проведении расчетов, например массовых коэффициентов поглощения легких элементов в матрицах из тяжелых элементов.

Таблица 1

Массовые коэффициенты поглощения для C_{K_α}

Поглотитель	μ/ρ для C_{K_α}, г/см²		
	[12]	[1]	[13]
Fe	15 000	14 300	13 300
W	18 000	—	18 750
Mo	19 000[1])	—	32 420
Cr	10 000	11 000	10 590
V	15 000	9 300	8 840
C	2 300	2 270	2 373

[1]) Оценочное значение.

В качестве примера этой проблемы в табл. I приведены значения массовых коэффициентов поглощения C_{K_α}, использованных при анализе карбидов в инструментальных сталях [12], бинарных карбидов [1] и значения массовых коэффициентов поглощения C_{K_α}

Created by Universal Document Converter

из таблиц работы [13]. Расхождения значительные, особенно для Mo и V. Точность определения состава сложных сплавов при анализе в длинноволновой области рентгеновского излучения редко бывает лучше чем ±10 отн. %.

II. Точность и чувствительность рентгеновского анализа

При проведении количественного рентгеновского микроанализа важно не только определить химический состав образца, но также знать, с какой точностью проведены измерения или какова в данном случае чувствительность анализа. Под точностью анализа мы понимаем разброс экспериментальных результатов испытаний, которые имеют место при отсутствии каких-либо предварительных допущений, касающихся исследуемой совокупности. Этот разброс обусловлен природой процесса измерения рентгеновского излучения. Допустимо предположить, что можно было бы получить результат, при котором ошибки, связанные с расчетом состава (гл. IX и X), меньше ошибок самого измерения. Поэтому количество измерений и продолжительность измерения для конкретного анализа должны выбираться так, чтобы обеспечить более высокую точность по сравнению с аналитической точностью, ожидаемой от той или иной схемы вычисления результатов анализа. Ниже обсуждаются методы, применяемые для определения точности и чувствительности в количественном микроанализе. Цель данного раздела — показать стратегию практического анализа, т. е. методы, с помощью которых специалист может оценить (до проведения анализа) степень точности и чувствительности, ожидаемую при данном методе анализа.

A. Статистическая основа расчета точности и чувствительности

Генерация рентгеновского излучения — процесс по своей природе статистический. Число рентгеновских фотонов, генерированных от данного образца и регистрируемых детекторами излучения, является полностью случайным во времени, но имеет фиксированное среднее значение. Распределение, или гистограмма, зарегистрированного числа импульсов от одной точки образца в зависимости от зарегистрированного числа импульсов за фиксированный интервал времени может быть хорошо аппроксимировано непрерывным нормальным (гауссовым) распределением. Результаты счета при каждом измерении лежат на характерной кривой гаусса распределения, для которой среднеквадратичное отклонение есть корень квадратный из среднего значения ($\sigma_c = \bar{N}^{1/2}$). На рис. 7 приведена такая кривая гаусса распределения для эмиссионной рентгеновской спектрографии и показано среднеквадратичное отклонение $\sigma_c = \bar{N}^{1/2}$, полученное при идеальных условиях. Здесь $\bar{N}$ является наиболее вероятным значением N — полного числа импульсов за данный период времени t. Так как σ_c является результатом флуктуаций, которые не могут быть исключены, пока идет процесс счета квантов, это среднеквадратичное отклонение σ_c в эмиссионной рентгеновской спектрографии является предельным минимумом, ниже которого снижаться нельзя. Это не только минимум, но, к счастью, минимум, который можно предсказать. Изменение в процентах полного числа импульсов может быть дано в виде $(\sigma_c/\bar{N}) \times 100$. Например, для получения минимального отклонения от N на 1% должно быть зарегистрировано по крайней мере 10 000 импульсов.

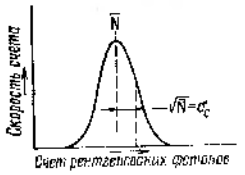


Рис. 7. Кривая распределения Гаусса для рентгеновской эмиссионной спектрографии и среднеквадратичное отклонение ($\sigma_c = \bar{N}^{1/2}$), полученные для идеального случая [14].

Как указано в работе [14], действительное среднеквадратичное отклонение в эксперименте S_c определяется соотношением

$$S_c = \left[\sum_{i=1}^{n} (N_i - \bar{N}_i)^2/(n-1)\right]^{1/2}, \quad (1)$$

где N_i — число импульсов в каждом i-м определении и

$$\bar{N}_I = \sum_{i=1}^{n} N_i/n, \quad (2)$$

где n — количество определений i. Среднеквадратичное отклонение S_c равно σ_c только тогда, когда рабочие условия оптимизированы. В большинстве РЭМ — РМА дрейф в схемах и сдвиг образца (механические смещения столика образца) создают рабочие условия, которые не являются идеальными. Дрейф во времени может иметь место в высоковольтном источнике, источнике питания нити накала, источниках питания линз и в другом используемом электронном оборудовании. После того как образец, вновь устанавливается под электронный пучок, может иметь место изменение измеренной интенсивности рентгеновского излучения, если: 1) эффективная «глубина фокуса» кристалл-дифракционных рентгеновских спектрометров меньше «глубины фокуса» светооптической системы рентгеновского микроанализатора или 2) изме-

Created by Universal Document Converter

няется угол выхода рентгеновского излучения с образца ψ, как это легко может произойти, когда анализ производится на растровом электронном микроскопе с помощью детектора с дисперсией по энергии. Практически для типичной продолжительности времени счета импульсов 10—100 с на точку действительное среднеквадратичное отклонение S_c часто превышает σ_c приблизительно вдвое. При использовании более длительного времени счета S_c/σ_c увеличивается из-за дрейфа прибора. Значение S_c приближается к σ_c только тогда, когда время счета мало и электронные схемы прибора стабильны. Помимо сигнала с образца, источники вариаций могут также возникать, если требуются данные измерений с эталонных образцов и эталонов фона [15]. Это, как и неудовлетворительная подготовка образцов, также может влиять на точность анализа. Поэтому при определении точности анализа необходимо учитывать как факторы, связанные с прибором, так и изменения в сигнале.

Б. Гомогенность образца

Часто задают вопрос, является ли тот или иной образец или фаза гомогенными. Для ответа на него данные рентгеновского микроанализа на РЭМ — РМА должны быть получены в форме, дающей возможность произвести их статистическую обработку. Можно либо установить критерии гомогенности и применять их, либо измерить пределы изменения состава образца и привести этот доверительный уровень. Любой из этих методов на вопрос о гомогенности позволяет сделать заключение с большим количественным содержанием, чем просто «да» или «нет». Ниже обсуждаются методы получения данных рентгеновского микроанализа, некоторые применимые критерии гомогенности, вычисление степени и уровня гомогенности и, наконец, метод выбора рабочих условий, необходимых для определения уровня гомогенности.

1. Методы получения данных рентгеновского микроанализа. Обычная процедура исследования гомогенности данного образца или фазы заключается прежде всего в определении любым приемлемым способом присутствия включений и вторых фаз. После этого может быть произведена предварительная проверка на гомогенность матрицы путем регистрации интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от положения образца при механическом перемещении его относительно падающего пучка электронов (механическое сканирование). Эти результаты выявят любые крупные неоднородности (>10 отн. %) на уровне 1—100 мкм. Возможность существования крупных неоднородностей размером от 1 мм до 1 см может быть исследована обычным способом, например с помощью методов рентгеновской флуоресценции. Для того чтобы выявить наличие неоднородностей менее 10 отн. %, используют статический зонд и накапливают кванты рентгеновского излучения в каждой точке. При такой процедуре обычно накопление данных производится на большом количестве точек (10—200), разбросанных по всему образцу.

Для получения таких данных было разработано несколько различных методов. Во всех этих случаях цель состоит в том, чтобы накопить данные от достаточного количества точек и зарегистрировать минимально допустимое число импульсов на точку анализа для каждого исследуемого элемента. Это должно быть выполнено в пределах разумного интервала времени, чтобы избежать возникновения проблем, связанных с нестабильностью из-за дрейфа в приборе. Разработаны системы автоматического перемещения пучка электронов [16, 17] или столика образца с помощью автоматического оборудования, такого, как генератор матрицы и программируемые шаговые моторы. Таким образом, может быть получена матрица в виде одного ряда точек вдоль прямой или в пределах квадратной или прямоугольной области. Данные должны быть эффективно обработаны (ЭВМ, многоканальный анализатор или вывод на перфоленту). Обычно для преобразования массива данных в форму, которая позволяет осмысленно интерпретировать результаты, необходимо выполнить большой объем вычислений.

Анализ, как правило, проводят с помощью кристалл-дифракционных спектрометров. Если пучок электронов смещен достаточно далеко от электронно-оптической оси РЭМ — РМА, то источник рентгеновских лучей не будет больше находиться на окружности фокусировки рентгеновского спектрометра, в результате чего будут иметь место потери интенсивности излучения. Обычно смещения пучка электронов более чем на 50 мкм вызывают эффекты расфокусировки. По сравнению с кристалл-дифракционным спектрометром полупроводниковый детектор отличается той интересной особенностью, что скорости счета не изменяются за счет смещения электронного пучка по поверхности образца. Поэтому применение полупроводникового детектора для анализа точек в таком большом по размеру растре, как 1 мм^2, упрощает и управление прибором, и интерпретацию данных благодаря исключению основного источника ошибок [16].

2. Критерии гомогенности. Упрощенный критерий, который был использован для установления гомогенности фазы или образца, состоит в том, что все данные в n точках должны попадать в пределы $\bar{N} \pm 3\bar{N}^{1/2}$ [18—20]. Если этот критерий удовлетворен, то данный образец считают гомогенным. Изменение

$$(\pm 3\bar{N}^{1/2}/N)\,100\% \qquad (3)$$

для анализируемого элемента в образце представляет уровень гомогенности в процентах, который измерен для данного образца с учетом того, что из-за статистической природы генерации рент-

Created by Universal Document Converter

геновского излучения должен существовать не поддающийся дальнейшему снижению минимальный уровень. Если накоплено 100 000 импульсов в каждой точке образца и все эти точки попадают в пределы $\bar{N} \pm 3\bar{N}^{1/2}$, то образец является гомогенным, а уровень гомогенности, согласно выражению (3), составляет $\pm 0{,}95\%$. Уровень гомогенности $< \pm 1\%$ часто достаточен. Если концентрация в образце C составляет 10%, то степень гомогенности, т. е. минимальное изменение концентрации, которое может быть корректно измерено, будет $\pm 0{,}1\%$.

Если определено действительное среднеквадратичное отклонение S_c, то могут быть применены более четкие критерии гомогенности. Опыт анализа многочисленных гомогенных образцов различных типов, полученный путем выполнения повторных исследований небольших участков, с повторной фокусировкой в каждой точке и регистрацией импульсов в каждой точке в течение 10—100 с показал, что обычно $S_c \approx 2\sigma_c$. Если образец с неизвестными характеристиками исследуется с помощью изложенных выше методов получения данных рентгеновского излучения, то, вероятно, можно было бы считать образец гомогенным при $Sc \leqslant 2\sigma_c = 2\bar{N}^{1/2}$. Был выведен [21] критерий гомогенности, основанный на этом наблюдении: при $S_c/2\sigma_c \leqslant 1$ кристалл гомогенный, при $1 \leqslant S_c/2\sigma_c \leqslant 2$ гомогенность является неопределенной, а при $S_c/2\sigma_c > 2$ кристалл негомогенный.

Уровень и степень гомогенности могут быть рассчитаны статистическими методами, как это рассматривается в следующем разделе.

3. Степень и уровень гомогенности. Более точное определение степени (отн. %) и уровня (отн. %) гомогенности связано с использованием среднеквадратичного отклонения S_c измеренных значений и статистической доверительной вероятности при определении $\bar{N}$. Среднеквадратичное отклонение включает эффекты, обусловленные изменением условий эксперимента, например дрейф прибора, погрешность фокусировки рентгеновских лучей и процесс генерации рентгеновского излучения. Доверительная вероятность, используемая в измерениях, указывает, что мы хотим избежать риска (α) исключения хорошего результата в большом числе случаев (скажем, 95 или 99%). Доверительная вероятность выражается как $1 - \alpha$ и обычно выбирается равной 0,95 или 0,99, т. е. 95 или 99%. Использование доверительной вероятности означает, что мы можем определить ожидаемую степень гомогенности в весовых процентах, в среднем всего лишь α (5 или 1%) от числа повторных случайных результатов будут лежать за пределами этой степени гомогенности.

Таблица II

Значения распределения Стьюдента t для доверительной вероятности 95 и 99% [23]

n	$n-1$	t^{95}_{n-1}	t^{99}_{n-1}
2	1	12,71	63,66
3	2	4,304	9,92
4	3	3,182	5,841
8	7	2,365	3,499
12	11	2,201	3,106
16	15	2,131	2,947
30	29	2,042	2,750
∞	∞	1,960	2,576

Степень гомогенности в весовых процентах для доверительной вероятности $1 - \alpha$ равна

$$W_{1-\alpha} = \pm C \left(\frac{t^{1-\alpha}_{1-n}}{n^{1/2}} \right) \frac{CV}{100} = \pm C \left(\frac{t^{1-\alpha}_{1-n}}{n^{1/2}} \right) \frac{S_n}{\bar{N}}, \qquad (4)$$

где C — истинная весовая доля анализируемого элемента; n — число измерений; $\bar{N}$ — среднее число импульсов, зарегистрированных при каждом измерении; CV — коэффициент вариации, %, и $t^{1-\alpha}_{1-n}$ — коэффициент Стьюдента t для доверительной вероятности $1 - \alpha$ и для $n - 1$ степеней свободы [22]. Значения коэффициента Стьюдента t для t^{95}_{n-1} и t^{99}_{n-1} и различных степеней свободы $(n-1)$ приведены в табл. II [23]. Из табл. II ясно видно, что для установления степени гомогенности требуются по меньшей мере четыре измерения, $n = 4$. Если число выполненных измерений меньше 4, величина $W_{1-\alpha}$ не будет иметь смысла.

Уровень гомогенности для данной доверительной вероятности $1 - \alpha$ равен

$$\pm W_{1-\alpha}/C = \pm (t^{1-\alpha}_{n-1})\, S_c\, (100)/(n^{1/2}\bar{N})\%. \qquad (5)$$

Труднее измерить эквивалентный уровень гомогенности, когда концентрация элемента в образце убывает. Хотя $W_{1-\alpha}$ прямо пропорционально C, значение $S_c/\bar{N}$ будет возрастать, когда C и число импульсов рентгеновского излучения на точку объекта будут уменьшаться. Для получения одинакового числа импульсов рентгеновского излучения на точку анализа необходимо увеличить время анализа.

Пример применения статистических выражений для определения степени гомогенности, выражение (4), и уровня гомогенности, выражение (5), по аустенитному железохромоникелевому сплаву можно найти в изданном Национальным бюро стандартов

Created by Universal Document Converter

США справочнике № 479 [21]. Выбран интервал счета импульсов от образца в 40 с, в каждой точке было зарегистрировано 900 000 импульсов для Fe, 340 000 импульсов для Cr и 270 000 импульсов для Ni. Ни в одном из случаев коэффициент вариации $(S_c/\bar{N}) \times 100$ не превышал 1,5% для любого имеющегося элемента. Поэтому, если принять для коэффициента вариации с некоторой осторожностью значение 1,5% и положить в выражении (5) $n = 16$, то доверительный интервал для $1 - \alpha = 0{,}99$ (99%) соответствует

$$W_{99} = \pm C\,(2{,}947/\sqrt{16})\,(0{,}015) = \pm 0{,}011\,C \text{ вес.\%}$$

или уровень гомогенности составляет ±1,1% весовой доли C исследуемого элемента. Время, в течение которого проводились измерения в 16 точках, было допустимым — около 30 мин.

4. Рабочие процедуры — предсказание уровня гомогенности. Применяя статистический анализ, изложенный в предыдущем разделе, можно теперь разработать метод выбора рабочих процедур для измерения ожидаемого уровня гомогенности. Ожидаемый уровень гомогенности для образца можно рассчитать, если значение S_c может быть определено точно или приближенно до начала анализа. Принимая, что для большинства случаев справедливо $S_c \approx 2\sigma_c$, уровень гомогенности $W_{1-\alpha}$ можно вычислить следующим образом:

$$W_{1-\alpha} = \pm \frac{Ct_{n-1}^{1-\alpha} S_c}{n^{1/2}\bar{N}} \simeq \pm \frac{Ct_{n-1}^{1-\alpha} 2\sigma_c}{n^{1/2}\bar{N}} \simeq \pm \frac{2Ct_{n-1}^{95}}{n^{1/2}\bar{N}^{1/2}}. \qquad (6)$$

Поэтому предполагаемый уровень гомогенности составляет

$$\pm W_{1-\alpha}/C \simeq \pm (2t_{n-1}^{95}/n^{1/2}\bar{N}^{1/2})\,(100)\%. \qquad (7)$$

Итак, можно построить графики зависимости ожидаемого уровня гомогенности от зарегистрированного числа импульсов на точку анализа для различного числа проанализированных точек n и доверительной вероятности $1 - \alpha$. На рис. 8 такие графики построены для доверительной вероятности 95%. Как видно, для получения ожидаемого уровня гомогенности в 1% необходимо зарегистрировать ~ 100 000 импульсов на каждую точку анализа, если $n = 4$, 28 000 импульсов на точку при $n = 8$ и 11 500 импульсов на точку при $n = 16$. Оказывается, что с увеличением числа анализируемых точек n уменьшается полное число импульсов рентгеновского излучения за время измерений $n\bar{N}$, которое должно быть зарегистрировано для получения такого же уровня гомогенности. Поэтому целесообразно, чтобы число анализируемых точек на образце было больше, так как при этом больше анализируемая площадь и общая продолжительность анализа может быть уменьшена. Действительно, если имеется желание провести измерения в течение достаточно длительного времени, чтобы зарегистрировать суммарно 10^6 импульсов ($n\bar{N}$),

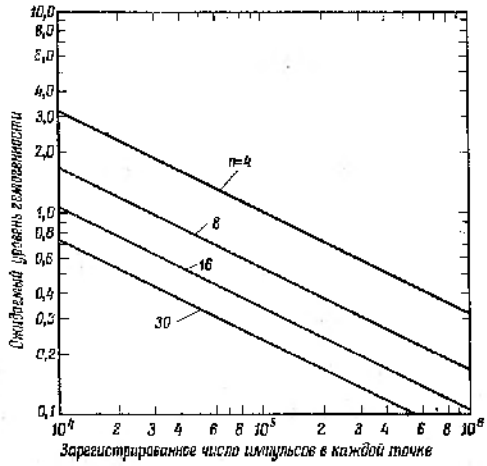


Рис. 8. Ожидаемый уровень гомогенности в зависимости от зарегистрированного числа импульсов в точке для доверительной вероятности 95%.

то ожидаемая степень гомогенности может быть улучшена (уменьшена), чем больше будет число анализируемых точек. Например, 0,65% при $n = 4$, 0,47% при $n = 8$, 0,43% при $n = 16$ и т. д. При измерениях гомогенности было бы, по-видимому, достаточно для большинства целей выполнять анализ в 16—30 точках.

В. Аналитическая чувствительность

Под аналитической чувствительностью понимают способность различать для данного элемента две почти одинаковые концентрации C и C'. Число импульсов счета для обеих концентраций $\bar{N}$ и $\bar{N}'$ поэтому имеет одну и ту же статистическую вариацию. Если две концентрации C и C' определяются повторениями n раз каждого измерения, проводимого в течение одного и того же фиксированного интервала времени, то эти две величины значительно

Created by Universal Document Converter

различаются при определенной доверительной вероятности $1-\alpha$, если

$$\bar{N}-\bar{N}' \geqslant \sqrt{2}\, t_{n-1}^{1-\alpha} S_c/n^{1/2} \tag{8}$$

и

$$\Delta C = C - C' \geqslant \frac{\sqrt{2}\, C t_{n-1}^{1-\alpha} S_c}{n^{1/2}\,(\bar{N}-\bar{N}_B)}, \tag{9}$$

где C — концентрация одного элемента в образце; $\bar{N}$ и $\bar{N}_B$ — среднее число импульсов рентгеновского излучения анализируемого элемента в образце и фона непрерывного рентгеновского излучения на образце соответственно; $t_{1-n}^{1-\alpha}$ — коэффициент Стьюдента, зависящий от доверительной вероятности $1-\alpha$ (табл. II), и n — число повторений. Как показано в работе [15], аналитическая чувствительность для доверительной вероятности 95% может быть приближенно записана в виде

$$\Delta C = C - C' \geqslant \frac{2{,}33}{n^{1/2}} \frac{C\sigma_c}{(\bar{N}-\bar{N}_B)}. \tag{10}$$

Вышеприведенное выражение представляет оценку максимальной чувствительности, которая может быть достигнута, когда сигналы от обоих составов имеют свои собственные ошибки, при этом аппаратурные ошибки не принимались во внимание. Так как действительное среднеквадратичное отклонение S_c обычно приблизительно вдвое больше, чем σ_c, то ΔC практически приблизительно вдвое больше величины, вычисляемой по выражению (10).

Если $\bar{N}$ намного больше $\bar{N}_B$, то выражение (10) может быть переписано в виде

$$\Delta C = C - C' \geqslant 2{,}33 C/(n\bar{N})^{1/2} \tag{11}$$

и предельная аналитическая чувствительность в процентах может быть записана как

$$\Delta C/C(\%) = 2{,}33\,(100)/(n\bar{N})^{1/2}. \tag{12}$$

Для получения аналитической чувствительности в 1% необходимо зарегистрировать от образца $\geqslant 54\,290$ импульсов — $n\bar{N}$ из выражения (12). Если концентрация C составляет 25%, то $\Delta C = 0{,}25\%$, а если концентрация $C = 5\%$, то $\Delta C = 0{,}05\%$. Хотя аналитическая чувствительность улучшается с понижением концентраций, следует сказать, что и интенсивность рентгеновского излучения понижается пропорционально убыванию концентрации. Таким образом, для поддержания уровня чувствительности в 1% оказывается необходимым увеличить продолжительность счета.

Выражение (12), в частности, полезно для предварительного определения необходимых условий с целью достижения желаемой чувствительности в данном анализе. Если градиент концентрации в образце необходимо контролировать в пределах заданной области, то важно предварительно рассчитать, во скольких точках требуется провести анализ и сколько импульсов рентгеновского излучения должно быть получено в каждой точке. Например, если в пределах области в 25 мкм имеет место градиент концентрации от 5 до 4% и в направлении градиента сделано 25 шагов по 1 мкм, то изменение концентрации на шаге составляет 0,04%. Поэтому аналитическая чувствительность ΔC при доверительной вероятности 95% должна быть $\leqslant 0{,}04\%$. Используя выражение (11), поскольку $\bar{N}$ намного больше $\bar{N}_B$, получим, что число зарегистрированных импульсов на шаг $n\bar{N}$ должно составлять не менее 85 000. Если сделать только 10 шагов по 2,5 мкм в пределах градиента, то изменение концентрации на шаге составит 0,1% и необходимое число зарегистрированных импульсов на шаг составит $n\bar{N} \geqslant 13\,600$. При выполнении измерений только в 10 точках вместо 25 продолжительность анализа уменьшается гораздо больше, чем в ожидаемые 2,5 раза, поскольку уменьшается также требуемое для достижения нужной чувствительности число регистрируемых импульсов на шаг.

Г. Анализ следов элементов

Как только при проведении рентгеновского микроанализа концентрация C достигнет порядка 0,1%, $\bar{N}$ уже не будет значительно превышать величину $\bar{N}_B$. Эту область концентраций ниже 0,1% часто называют областью анализа следов элементов. Для легких элементов эта область начинается примерно на уровне 1%. При анализе следов элементов требование анализа состоит в том, чтобы зарегистрировать существенное различие между интенсивностью характеристического рентгеновского излучения из образца и фона.

Для того чтобы развить пригодную процедуру обнаружения следов, нам нужен критерий, который гарантировал бы присутствие в образце данного элемента. Этот критерий можно назвать и минимальным количеством элемента, гарантирующим его обнаружение, и как предел обнаружения. Этот предел обнаружения зависит от минимальной разности $\bar{N}-\bar{N}_B$, которая может быть измерена в статистическом смысле. Детально этот вопрос рассмотрен в работе [24]. Авторы использовали рабочее правило, которое гласит, что при гарантировании результата анализа можно безболезненно пренебречь ошибками, превышающими трех-

Created by Universal Document Converter

кратную величину среднеквадратичного отклонения. При гауссовом распределении только 0,135% всех величин будет превышать среднее значение более чем на $3S_c$. Для того чтобы гарантировать присутствие элемента, необходимо при оптимальном рабочем режиме иметь $\bar{N} - \bar{N}_B + 3\bar{N}_B^{1/2}$. Однако, поскольку значения $\bar{N}$ и $\bar{N}_B$ сравнимы, каждый результат счета подвержен одинаковым статистическим флуктуациям. Для определения влияния этих флуктуаций на разность $\bar{N} - \bar{N}_B$ необходимо учесть ошибки как при измерении $\bar{N}$, так и $\bar{N}_B$. Полное среднеквадратичное отклонение S_c для двух измерений $\bar{N}$ и $\bar{N}_B$ может быть получено из среднеквадратичного отклонения для разности [24]:

$$S_c = (\bar{N} + \bar{N}_B)^{1/2}, \tag{13}$$

где каждый член под знаком квадратного корня есть квадрат среднеквадратичного отклонения для каждого измерения при оптимальных режимах работы микроанализатора. Так как при анализе следов значения $\bar{N}$ и $\bar{N}_B$ очень близки, то

$$S_c \simeq (2\bar{N}_B)^{1/2}. \tag{14}$$

Принимая во внимание, что предел обнаружения равен $3S_c$, получаем

$$\text{Предел обнаружения (ПО)} = 3(2\bar{N}_B)^{1/2}. \tag{15}$$

По аналогии с выражением (8) мы можем определить предел обнаружения при анализе следов, записанный как $(\bar{N} - \bar{N}_B)$ по, в виде

$$(\bar{N} - \bar{N}_B)_{\text{по}} \geqslant \sqrt{2}\, t_{n-1}^{1-\alpha} S_c / n^{1/2}, \tag{16}$$

где S_c имеет по существу одно и то же значение, как для измерения интенсивности характеристического излучения анализируемого элемента, так и для измерения фона. В этом случае можно определить предел обнаружения при любой выбранной исследователем доверительной вероятности $1 - \alpha$ (табл. II). Практически обычно выбирают доверительную вероятность 95 или 99%. В большинстве случаев выражения (15) и (16) дают вполне близкие значения предела обнаружения. Если предположить, что при анализе следов элементов калибровочная кривая зависимости интенсивности рентгеновского излучения от состава представляет собой линейную функцию, то искомая концентрация C в неизвестном составе может быть связана с $\bar{N}$ выражением

$$C = [(\bar{N} - \bar{N}_B)/(\bar{N}_S - \bar{N}_{SB})]\, C_S, \tag{17}$$

где $\bar{N}_S$ — среднее значение зарегистрированного числа импульсов рентгеновского излучения от эталона, $\bar{N}_{SB}$ — среднее значение зарегистрированного числа импульсов фона для эталона, C_S — концентрация данного элемента в эталоне, %. Предел обнаружения $C_{\text{по}}$, т. е. минимальная концентрация, которая может быть измерена, вычисляется по выражениям (16) и (17):

$$C_{\text{по}} = \frac{C_S}{\bar{N}_S - \bar{N}_{SB}} \frac{\sqrt{2}\, t_{n-1}^{1-\alpha} S_c}{n^{1/2}}. \tag{18}$$

Относительная погрешность или точность при анализе следов элементов равна $C/C_{\text{по}}$ и достигает $\pm 100\%$, когда C подходит к $C_{\text{по}}$. Для выполнения анализа следов элементов необходимо точно определять интенсивность фона $\bar{N}_B$ [выражение (17)]. Обычно лучше всего измерять интенсивность непрерывного фона прямо на образце. Другие эталоны фона могут иметь другие легирующие элементы или иной состав, что приведет к изменению поглощения по сравнению с анализируемым образцом. Также такие эталоны фона могут иметь различные количества остаточных загрязнений на поверхности, что особенно вредно при анализе следов легких элементов. Интенсивность фона измеряют после тщательного сканирования по длинам волн основного пика рентгеновского излучения, чтобы точно установить интенсивность фона по обе стороны от него. Сканирование по длинам волн в спектрометре должно установить, что в этом фоновом спектре нет других мешающих пиков для всех анализируемых образцов. Чрезвычайно трудно измерить фон при помощи спектрометра с дисперсией по энергии с точностью, необходимой для выполнения анализа следов элемента (измерение фона с помощью спектрометра с дисперсией по энергии рассмотрено в гл. VII). Поэтому анализ следов элементов почти всегда проводят на РЭМ — РМА с кристалл-дифракционными спектрометрами. Трудности, связанные с определением величины фона и, следовательно, с выполнением точных анализов следов элементов, иллюстрируются на последующих примерах

Для изучения распределения Ni и Co между металлической фазой (гранецентрированный кубический γ-Fe — Ni) и минералом оливином $(MgFe)_2SiO_4$ в лунных базальтовых породах потребовалось провести анализ следов этих элементов [25]. Для анализов Ni и Co в оливине был выбран следующий режим работы: $E_0 = 15$ кэВ, ток образца 0,2 мкА. Измерения максимума интенсивности $Ni_{K\alpha}$ проводились четыре раза, фон определялся по обе стороны от этого максимума, время счета импульсов составляло 100 с. По результатам этих измерений установлено, что предел обнаружения составлял для Ni ~ 0,0036% и для Co ~ 0,0025%. При исследовании кристаллов оливина осуществляли шаговое

Created by Universal Document Converter

перемещение образца под электронным пучком, чтобы проанализировать металлические включения и смежные с ним области оливина. В каждой точке производили счет импульсов рентгеновского излучения Fe и Mg и соответственно Ni и Co, а также импульсов фона.

На рис. 9 приведены значения интенсивности пиков Ni и интенсивности фона по обе стороны от пика в зависимости от расстояния в лунном минерале оливине из пробы лунной породы 12004,8

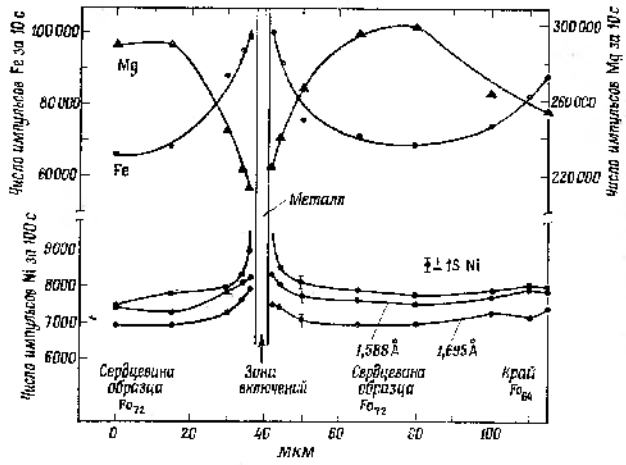


Рис. 9. Число импульсов в пике зарегистрированного излучения и фона в зависимости от положения пучка электронов на образце оливина $(MgFe)_2SiO_4$ в лунной породе 12 004,8. Приведено также распределение Fe и Mg в кристалле оливина [25].

доставленной космическим кораблем «Аполлон-12». Как можно видеть, скорость счета на линии Ni_{K_α} больше средней скорости счета фона. Однако отметим, что фон непрерывного излучения значительно меняется с длиной волны излучения. Это изменение указывает на необходимость полного описания фона непрерывного излучения (гл. VII). Величины концентраций Ni в этом сложном кристалле достигают 0,03%. Когда содержание Fe и средний атомный номер оливина возрастают, интенсивность фонового излучения Ni также увеличивается (рис. 9). Из-за этого увеличения фона за счет Ni с ростом содержания Fe — Mg оказалось необходимым измерять фон в каждой точке. После того как были

проведены тщательные измерения фона, расчеты показали, что содержание Ni убывает от $0{,}0312 \pm 0{,}0036\%$ в средней зоне кристалла оливина, имеющей высокое содержание Mg, до $0{,}0207 \pm 0{,}0036\%$ на краю кристалла, где содержание Mg низкое. При анализе Co фон измерялся также в каждой точке, причем измерение проводилось очень близко от максимума интенсивности излучения Co, чтобы устранить влияние пика Fe_{K_β}, интенсивность которого изменялась в зависимости от положения точки в кристалле. При анализе следов элементов могут иметь место различного рода тонкие эффекты, которые должны быть изучены прежде, чем смогут быть проведены достоверные измерения.

Как было показано [15], аналитическая чувствительность следов элементов или предел обнаружения могут быть записаны в виде

$$C_{\text{по}} \geqslant 3{,}29a/(n\tau P \cdot P/B)^{1/2}, \qquad (19)$$

где τ — время счета импульсов в каждом измерении; n — число повторений каждого измерения; P — скорость счета на чистом элементе; P/B — отношение пика к фону при измерении на чистом элементе, т. е. отношение скорости счета на чистом элементе к скорости счета фона на чистом элементе, и a — эмпирический коэффициент, связывающий концентрацию элемента в образце и интенсивность рентгеновского излучения от этого элемента по соотношению Зиболда — Огилви [26] (гл. IX).

Для расчета предела обнаружения Ge в железных метеоритах [27] были использованы следующие значения параметров выражения (19) и параметров рабочего режима: ускоряющее напряжение 35 кВ, $\tau = 100$ с, ток образца 0,2 мкА, $n = 16$, $P = 150\,000$ имп./с, $a = 1$, $P/B = 200$. При этих значениях из выражения (19) получаем $C_{\text{по}} \geqslant 0{,}0015\%$. Предел обнаружения, установленный экспериментальным путем после расчета S_c и решения уравнения (18), составляет $\sim 0{,}002\%$ [27]. Установлено, что для достижения этого предела обнаружения необходимо было иметь время счета импульсов порядка 30 мин. При измерении содержания углерода в сталях обычно предел обнаружения порядка 0,03% при времени счета 30 мин, ускоряющем напряжении 10 кВ и токе образца 0,05 мкА. Основная проблема в отношении предела обнаружения легких элементов связана с очень большим поглощением анализируемого рентгеновского излучения внутри образца.

При попытках проведения измерений интенсивности рентгеновского излучения с помощью кристалл-дифракционного спектрометра в области концентраций, соответствующих анализу следов элементов, т. е. $\leqslant 0{,}1\%$, необходимо принять во внимание ряд факторов. Предел обнаружения $C_{\text{по}}$ должен быть сделан минимально возможным за счет тщательного выбора параметров

Created by Universal Document Converter

рабочего режима. Для предварительного расчета параметров рабочего режима при анализе следов элементов можно использовать выражение (19). Анализ нужно проводить при большом времени счета импульсов, больших интенсивностях в пиках и высоком отношении пик/фон. Из-за дрейфа в приборе и загрязнений образца практический предел времени счета импульсов составляет 15—30 мин. Интенсивность в пике можно повысить за счет увеличения тока пучка, однако при значении его больше 0,2 мкА может иметь место локальный нагрев образца, а также увеличение размера пучка. К сожалению, величина отношения пик/фон не может быть снижена ниже определенного предела, так как всегда генерируется непрерывное рентгеновское излучение. Анализ импульсов по амплитуде не дает дополнительных преимуществ, если нет других близлежащих мешающих пиков. Величина отношения пик/фон часто для чистых элементов достаточно высока (> 100). При обычно используемых токах образца интенсивность в пике для чистых элементов также велика ($> 10^4 \div 10^6$ имп./с).

В качестве критерия, который часто используется при сравнении результатов, полученных с помощью кристалл-дифракционных спектрометров и спектрометров с дисперсией по энергии, служит произведение $P \cdot P/B$ в выражении (19). Для обоих типов спектрометров значения этого произведения P^2/B близки. (Эти два типа спектрометров и критерий P^2/B рассмотрены в гл. VII.) Это могло бы привести к заключению, что предел обнаружения для обоих типов спектрометров также одинаков и что анализ следов элементов может проводиться на растровом электронном микроскопе при значительно меньших токах пучка. Однако, как было указано выше, при работе со спектрометром с дисперсией по энергии трудно выполнять точные измерения интенсивности фона $\overline{N}_B$ (гл. VII). Поэтому разумный практический предел обнаружения для спектрометра с дисперсией по энергии составляет 0,1%.

III. Рентгеновский микроанализ на границах раздела

Одна из основных областей применения рентгеновского микроанализатора — определение количественного состава на границах фаз или вблизи от них. Результаты этих измерений дают возможность определить предельную температуру равновесия данной системы, состав различных фаз в соответствии с фазовой диаграммой состояния и ступенчатое изменение концентрации компонент вблизи границы раздела. Как было показано [28], при проведении измерений на границах раздела и вблизи от них необходимо учитывать три основных эффекта:

1. Пространственное разрешение — размер области генерации рентгеновского излучения. Если имеются изменения концентрации анализируемого элемента в пределах области генерации рентгеновского излучения, то, очевидно, измеряемая концентрация будет представлять собой среднее значение концентрации этого элемента в пределах данной области. Поэтому трудно проводить точные измерения на границах фаз в случае, когда область рентгеновского излучения захватывает обе фазы.

2. Поглощение рентгеновского излучения. В количественном микроанализе поправка на поглощение (гл. IX) может быть рассчитана однозначно только для гомогенных образцов. Когда область, через которую проходит генерируемое рентгеновское излучение, отличается по составу от анализируемого участка, то это может внести неопределенность.

3. Рентгеновская флуоресценция. При измерениях вблизи границ раздела, помимо характеристического и непрерывного рентгеновского излучения основной фазы, возникающего под действием бомбардировки электронным пучком, может возникать также вторичная флуоресценция элементов соседней фазы, обусловленная рентгеновским излучением из основной фазы. Эта вторичная флуоресценция таким образом может влиять на результаты измерения интенсивности анализируемого рентгеновского излучения.

Для проведения рентгеновского микроанализа на границах раздела необходимо должным образом учитывать каждый из этих трех эффектов. Ниже подробно описывается каждый из этих эффектов и предлагаются различные методы уменьшения влияния их на результаты анализа.

A. Пространственное разрешение

Так как область генерации первичного рентгеновского излучения значительно больше диаметра сфокусированного электронного пучка, то прямое измерение состава на границе фаз в области, по размерам меньшей размера области генерации рентгеновского излучения, невозможно. При больших градиентах концентраций вблизи границ раздела фаз также невозможно сделать разумную экстраполяцию. Поэтому размер области генерации рентгеновского излучения должен быть сделан как можно меньшим. Подробно вопрос о размерах области генерации рентгеновского излучения для различных элементов в матрицах с различным атомным номером уже был рассмотрен в гл. III. На рис. 19 в гл. III показаны ожидаемые размеры области генерации рентгеновского излучения в микронах в зависимости от энергии падающего пучка электронов E_0, среднего атомного номера образца и характеристической линии рентгеновского излучения. Размер области генерации

Created by Universal Document Converter

рентгеновского излучения может быть уменьшен до величины менее 1 мкм путем уменьшения E_0 и выбора для измерения соответствующей линии рентгеновского излучения. При анализе геологических образцов, например силикатов, энергия пучка электронов должна быть меньше 10 кэВ, чтобы размер области генерации Al_K, Mg_K, Si_K и т. д. был меньше 1 мкм. Хотя K-линии таких элементов, как Fe, Ni, Cu и т. д., едва возбуждаются электронами с энергией 10 кэВ (гл. III, табл. II), для анализа этих элементов можно использовать линии L-серии. Однако рентгеновское излучение L-серии элементов Fe, Ni, Cu лежит в длинноволновой области спектра. Следовательно, проведение точного анализа сопряжено с трудностями и необходимо учитывать все меры предосторожности, обычно рассматриваемые при анализе легких элементов (разд. I настоящей главы). При анализе металлургических образцов можно получить размер области генерации рентгеновского излучения менее 1 мкм для многих интересуемых элементов, работая при ускоряющем напряжении 20 кВ и менее. Размер области генерации рентгеновского излучения меньше 0,5 мкм можно получить при анализе по L-линии таких элементов, как Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu. Размер области генерации рентгеновского излучения менее 1 мкм можно получить при анализе по K-линии и при ускоряющем напряжении 10 кВ таких элементов, как Na, Mg, Al, Si, P, S.

В случае резких изменений концентрации компонента, например на границе фаз, конечный размер области генерации рентгеновского излучения в анализируемом образце вызывает «размытие» истинного концентрационного профиля. На рис. 10 представлена схема этого процесса размытия на графике изменения интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от положения пучка электронов на поверхности образца [29]. В этом примере область генерации рентгеновского излучения (функция пучка) описывается треугольной функцией $f(x)$, тогда как истинный концентрационный профиль имеет форму ступеньки $g(x)$. Кривая $h(x)$ представляет профиль, который был бы получен в результате измерений. Пронумерованные точки соответствуют нескольким положениям скачка концентрации относительно электронного пучка с функцией $f(x)$ при перемещении его по поверхности образца.

Математически зависимость между регистрируемой интенсивностью рентгеновского излучения $h(x)$ и «функцией пучка» $f(x)$, когда электронный пучок перемещается по участку образца с истинной функцией концентрации $g(x)$, выражается в виде [29, 30]

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x - x_0) f(x)\, dx. \qquad (20)$$

Таким образом, измеренный профиль $h(x)$ представляет математическую свертку функции пучка и функции истинного концентрационного профиля. На практике поперечное распределение электронов в материале образца можно рассматривать как гауссово аксиально-симметричное распределение в двумерном пространстве вокруг оси электронного пучка [31]. При условии малой величины эффектов поглощения рентгеновского излучения и флуоресценции можно предположить, что поперечное распределение рентгеновского излучения имеет такую же форму.

Один из методов экспериментального определения функции пучка основан на измерении профиля по мере перемещения электронного пучка по участку с известным скачком концентрации. Если принять, что функция пучка имеет гауссову форму [31], то результирующий профиль должен иметь форму математической функции ошибок. На рис. 11 представлены значения концентрации никеля и фосфора на границе раздела феррита (α-фаза) и стехиометрического фосфида $(FeNi)_3P$, измеренные при величине шага 0,25 мкм [32]. Составы двух фаз не изменяются с удалением от границы раздела и хорошо известны по результатам ранее выполненных измерений. Анализ производился по линиям Ni_{K_α} и P_{K_α} при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе образца 0,05 мкА. Граница раздела располагалась параллельно спектрометру, используемому для регистрации излучения фосфора, так что рентгеновское излучение фосфора достигло детектора, пройдя только через ту фазу, в которой оно было генерировано. Это дало возможность представить функцию пучка в виде двумерной функции. На рис. 11 функция ошибок построена как для Ni_{K_α}-излучения, так и для P_{K_α}-излучения. Гауссова функция пучка может быть

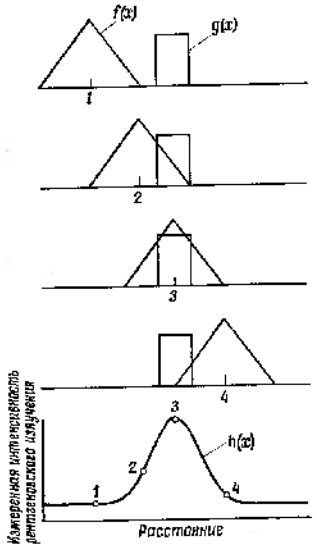


Рис. 10. Метод свертки.

Изменение концентрации $g(x)$, измеряемое при треугольной форме распределения интенсивности рентгеновского излучения $f(x)$, приводит к получению наблюдаемого профиля $h(x)$, когда электронный пучок проходит через область изменения концентраций [29].

Created by Universal Document Converter

описана в виде [30, 33]

$$f(x) = \frac{1}{d} \exp\left[-\frac{\pi}{4} \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right]. \quad (2$$

Функция пучка может рассматриваться как пространственное распределение интенсивности исследуемой линии характеристического рентгеновского излучения, нормированное таким образом, чтобы оно не зависело от концентрации. Так как функция пучка будет зависеть от анализируемого материала, то после выбора линии спектра рентгеновского излучения и величины ускоряющего напряжения электронного пучка определение этой функции должно производиться на материалах, близких по составу к анализируемым образцам.

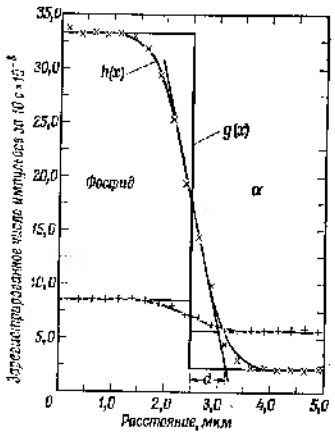


Рис. 11. Измеренные концентрации Ni и P поперек границы раздела равновесной α-фазы и фосфида.

Приведенные данные использованы для определения параметра d в функции пучка $f(x)$ [32]. + измеренная интенсивность излучения никеля; × измеренная интенсивность излучения фосфора.

Параметр d функции пучка можно определить путем построения касательной к кривой в средней точке и измерения отсекаемого отрезка на оси абсцисс (рис. 11). Когда функция пучка $f(x)$ известна, $g(x)$ можно определить после измерения $h(x)$. Практическое применение этого метода, названного операцией, обратной свертке, сопряжено с очень большими трудностями. Наилучший имеющийся метод заключается в использовании известной функции пучка и прогнозируемого истинного концентрационного профиля $g(x)$ для вычисления ожидаемого профиля $h(x)$. Сравнение $h(x)$ с экспериментальными данными далее позволяет оценить концентрационный профиль $g(x)$.

Этот метод свертки может быть выполнен математически путем представления функций $f(x)$ и $g(x)$ их ординатами, взятыми через небольшие интервалы (причем этот интервал одинаков для обеих функций), и умножения значений этих ординат друг на друга, как если бы они были коэффициентами многочлена. Для многочленов высокого порядка это может быть осуществлено на ЭВМ по стандартной подпрограмме умножения многочленов [30]. Однако предварительно необходимо произвести нормирование функции пучка, чтобы сумма ее ординат — при выбранной величине интервала — равнялась единице. На рис. 12 показана функция пучка $f(x)$, нормированная для интервалов 0,2 мкм, которая определена от границы раздела двух фаз. На рис. 11 представлен результат свертки, выполненной с помощью численных методов на цифровой вычислительной машине, для Ni и P для границы раздела α-фазы и фосфида при $d = 0{,}65$ мкм. Это значение $d = 0{,}65$ мкм является приемлемым при сравнении его с размерами областей генерации рентгеновского излучения, указанными в настоящем разделе выше.

В одном случае метод свертки был применен для определения максимальных концентраций никеля в фазе γ-тэнита на границе раздела α — γ в Туксонском метеорите [34]. Этот метеорит подвергся быстрому охлаждению и из-за того, что не хватило времени для диффузии никеля в тэнитовую фазу, образовались большие градиенты концентрации никеля. При ускоряющем напряжении 20 кВ и величине тока пучка 0,01 мкА среднее значение d, измеренное от границы раздела, составляло 0,45 мкм. Моделированием на ЭВМ была построена функция пучка [выражение (21)] и наложена на предсказанный истинный концентрационный профиль, как показано на рис. 13, где построен также профиль $h(x)$, полученный в результате свертки. Эти профили находятся в хорошем согласии, и поэтому можно считать, что профиль предсказан верно. В результатах анализа, представленных на рис. 13, максимальная измеренная концентрация никеля составляла 21,7%, в то время как истинная концентрация никеля на поверхности раздела была 24,6%. Принимая во внимание, что экспериментально измеренные значения концентрации на границе раздела γ — α близки к расчетному профилю, полученному при свертке, можно предположить, что истинное содержание никеля в тэните в равновесии с камаситом составляет ~ 25%. Исходя из составов α и γ, на границе раздела и фазовой диаграммы тройной системы Fe—Ni—P был сделан вывод, что предельная равновесная температура фаз была около 500°C. В рассмотренном примере оказалось

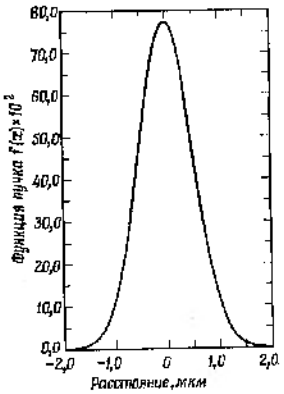


Рис. 12. «Функция пучка» $f(x)$, нормированная для интервалов 0,2 мкм [32].

Created by Universal Document Converter

возможным точно определить равновесный состав на границе раздела. Таким образом, применение метода свертки приводит к явному увеличению пространственного разрешения рентгеновского микроанализатора. При правильном применении метод

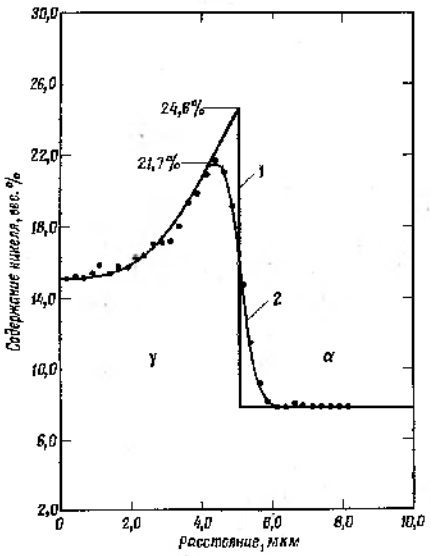


Рис. 13. Применение преобразования, обратного свертке, для определения градиента концентрации никеля в фазе тэнита Тусконского метеорита [34].
● измеренные концентрации в Тусконском метеорите; *1* — предсказанный «истинный» концентрационный профиль; *2* — расчетный профиль.

свертки можно с помощью рентгеновского микроанализатора более точно измерить составы фаз на границе раздела и большие величины градиента концентрации. Однако этот метод может быть непосредственно применен только в том случае, если эффект флуоресценции мал. Влияние флуоресценции рассматривается в настоящей главе ниже.

Б. Поглощение рентгеновского излучения

Результаты анализа могут страдать большой неточностью, когда область, через которую проходит генерированное рентгеновское излучение, отличается по составу от анализируемой

области образца. Ошибки анализа можно уменьшить, используя большие углы выхода рентгеновского излучения ψ, чтобы уменьшить путь, на котором происходит поглощение в образце, и выбирая такую ориентацию образца относительно спектрометра, чтобы рентгеновское излучение, генерированное в данной фазе, выходило бы параллельно границе раздела фаз в материале сходного состава. Так как поправка на поглощение возрастает с увеличением массового коэффициента поглощения, особенно важно

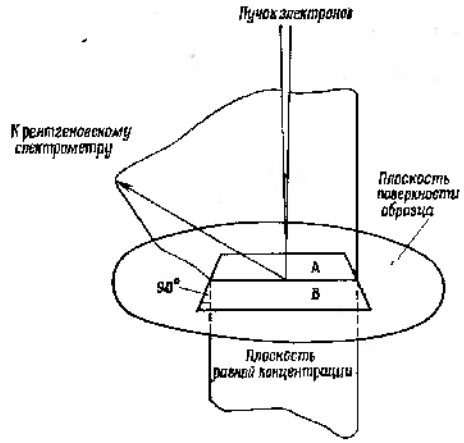


Рис. 14. Ориентация образца, при которой сведено до минимума влияние эффекта поглощения рентгеновского излучения [35].

удостовериться в том, что часть характеристического рентгеновского излучения, которая подвергается сильному поглощению, поглощалась бы только в материале сходного состава. При анализе образцов с одномерным градиентом концентрации, как, например, диффузионная пара, или с градиентом концентрации, нормальным к границе раздела двух фаз, необходимо ориентировать образец таким образом, чтобы улавливаемое спектрометром генерируемое рентгеновское излучение лежало бы в плоскости с постоянным составом, т. е. в плоскости, перпендикулярной градиенту концентрации. Такая конфигурация образца показана на рис. 14 [35]. Когда требуется одновременная регистрация нескольких элементов, условие правильной ориентации образца при данном угле выхода рентгеновского излучения может быть удовлетворено путем использования двух спектрометров, распо-

Created by Universal Document Converter

ложенных друг против друга. В случае проведения анализа на границе раздела α-фазы и фосфида (рис. 11) производилось одновременное измерение P_{K_α} и Ni_{K_α}. Излучение P_{K_α} обладает меньшей энергией и сильнее поглощается в образце. Поэтому образец ориентировали таким образом, чтобы граница раздела α-фазы и фосфида располагалась параллельно пути распространения рентгеновского излучения к детектору P_{K_α}. В использованном рентгеновском микроанализаторе рентгеновские спектрометры не были расположены друг против друга, и правильная ориентация могла быть реализована только для одного элемента. Поскольку длинноволновое рентгеновское излучение от легких элементов подвергается более сильному поглощению, особое внимание должно быть уделено именно этим линиям рентгеновского спектра.

В. Рентгеновская флуоресценция

Необходимо считаться с возможностью возбуждения характеристического рентгеновского излучения за счет непрерывного излучения и линий характеристического излучения от других элементов, расположенных на значительном расстоянии от места падения электронного пучка на поверхность анализируемого образца. Значение этого эффекта возрастает в том случае, когда анализируемый элемент содержится в большой концентрации в смежной фазе, как показано на рис. 15. На нем приведены результаты микроанализа полированного образца, представляющего контакт пары чистое железо — чистый никель, в котором отсутствует взаимная диффузия. Исследование проводилось путем записи интенсивности рентгеновского излучения по линиям Fe_{K_α} и Ni_{K_α} в направлении, перпендикулярном границе раздела, при двух значениях угла выхода рентгеновского излучения θ (ψ) 15,5 и 52,5° [36]. Левая часть от границы раздела Fe—Ni — чистое железо, правая — чистый никель. На рисунке построены в зависимости от положения зонда относительно границы раздела отношения интенсивностей k_{Fe} и k_{Ni}. Излучение Ni_{K_α} вызывает вторичную флуоресценцию Fe_{K_α}. В идеальном случае при перемещении зонда через границу раздела должен наблюдаться резкий перепад интенсивности, определяемый лишь размерами области генерации рентгеновского излучения. В рассматриваемом примере, когда пучок электронов падает на чистый Ni (рис. 15), как непрерывное рентгеновское излучение, так и характеристическое излучение Ni_K распространяются через границу раздела и вызывают вторичную флуоресценцию излучения Fe_{K_α}, которое регистрируется рентгеновским спектрометром. Этот эффект наблюдается в Ni на расстоянии до 30 мкм от границы раздела, однако

на расстоянии свыше 10 мкм он очень мал ($k_{Ni} = 0{,}01$). Когда пучок электронов падает на Fe (рис. 15), непрерывное рентгеновское излучение распространяется через границу раздела Fe—Ni и вызывает вторичную флуоресценцию линии Ni_{K_α}, которая также регистрируется спектрометром. Аналогичный эффект вторичной флуоресценции показан на рис. 9 при измерении Ni в оливине $(FeMg)_2SiO_4$. Так как в оливине содержится 25% Fe, а содержание Ni в металле менее 30%, эффект вторичной флуоресценции выражен значительно меньше, чем в случае образца Fe—Ni (рис. 15). Влияние флуоресценции в случае анализов Ni на границе раздела α-фаза — фосфид (рис. 11) и α-фаза — γ-фаза (рис. 13) очень мало, так как перепад концентрации Fe на границах раздела мал.

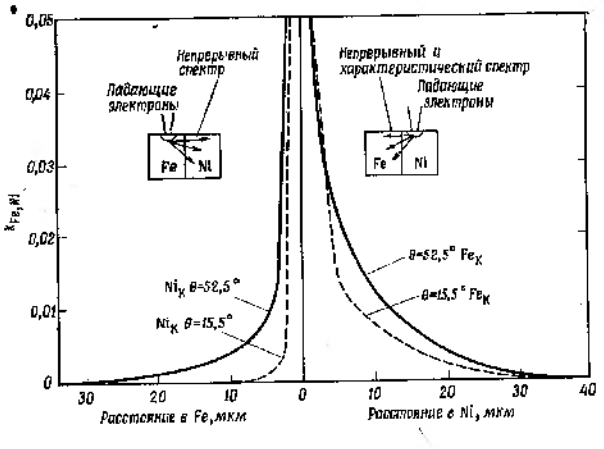


Рис. 15. Влияние рентгеновской флуоресценции. Интенсивность излучения Ni_{K_α} и Fe_{K_α} от пары Fe—Ni при отсутствии взаимной диффузии [36].

Влияние эффекта вторичной флуоресценции трудно рассчитать, хотя и было предпринято несколько попыток [28, 37]. При проведении количественного анализа у границы раздела необходимо рассчитать возможный эффект флуоресценции. Приготовление таких не продиффундировавших пар не представляет трудности, и поэтому в некоторых случаях экспериментальные измерения могут быть оправданны.

Created by Universal Document Converter

IV. Спектры мягкого рентгеновского излучения

Спектроскопия мягкого рентгеновского излучения — это логичный и чрезвычайно полезный вспомогательный метод рентгеновского микроанализа, который дает возможность определять химическую и структурную роль элементов в сложных материалах, как, например, коррозионные слои, тонкие пленки, стекла, сложные минеральные фазы. В качестве примера на рис. 16 показана полоса излучения K_β алюминия от металлического алюминия, α-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3 [38]. Хорошо заметно различие между спектрами металла и двух полиморфных модификаций. Запись спектра

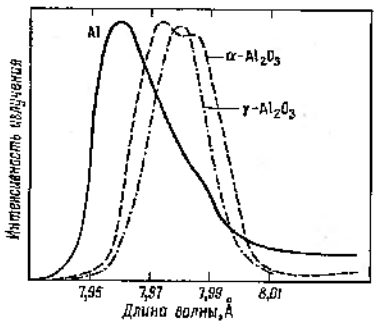


Рис. 16. Спектры рентгеновского излучения K_β от алюминия, α-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3, показывающие значительные различия в положении пика и форме спектра [38].

на диаграммную ленту осуществлялась при автоматическом сканировании спектрометра. По форме и положению максимума спектральных линий рентгеновского излучения можно точно определить фазы, содержащиеся в образце.

Другой пример использования спектров мягкого рентгеновского излучения относится к корреляции между положениями максимумов и средней длиной связи Si—O и Al—O в алюмосиликатах [39]. Эта корреляция настолько устойчива, что она может быть полезной для предсказывания длин подобных связей для образцов неизвестного состава. В некоторых образцах положение сателлитного пика K_β в области низких энергий (больших длин волн) полосы излучения K_β характерно для лиганда (оксид, нитрид или карбид), а интенсивность максимума указывает на относительное содержание имеющихся лигандов [40]. Кроме того, отношение содержания двухвалентного и трехвалентного железа в минералах было определено путем установления корреляции между соотношениями интенсивностей излучения Fe_{L_β} и Fe_{L_α} [41].

Эти изменения положения максимумов и формы спектров мягкого рентгеновского излучения являются естественным следствием самого процесса излучения. В рентгеновском микроанализе сфокусированный пучок электронов, падающий на образец, обладает достаточной энергией, чтобы выбивать электроны с внутренних оболочек атомов. Атом, у которого удален K-электрон с K-оболочки, представляет собой однозарядный положительный ион, однако он отличается от иона, у которого отсутствует валентный электрон. Если электрон удален за пределы атома, то образовавшийся таким образом ион находится в высокоэнергетическом состоянии. Переход электрона с одной из внешних оболочек на вакансию приводит к восстановлению основного состояния и излучению рентгеновского фотона. Энергия фотона зависит от разности энергий K- и L-состояний (излучение K_α) или состояний K и M (излучение K_β). Переходы с M-оболочек на K-оболочку (излучение K_β) соответствуют более высоким энергиям, чем переходы с L-оболочки на K-оболочку (излучение K_α). Таким образом, излучение K_β будет иметь более короткую длину волны, чем излучение K_α (гл. III, рис. 14).

Например, для элементарного кристаллического кремния спектры рентгеновского излучения этих длин волн постоянны и хорошо известны. Однако когда атомы кремния химически связаны с кислородом, валентные электроны M-оболочки в зависимости от природы связи могут быть фактически ближе по энергии к электронам K-оболочки, чем электроны L-оболочки. Следовательно, M-электрон, падающий с M-оболочки и заполняющий вакансию K-оболочки, может в некоторых случаях обладать большей энергией, чем при переходе L — K, в результате чего излучение будет иметь более короткую или более длинную длину волны излучения, чем это имело бы место в несвязанном атоме. Это служит основой явления химического сдвига или смещения длины волны максимума излучения. Величина наблюдаемого смещения зависит от природы химической связи или от валентного состояния атома. В кремнии L-оболочка не участвует в химической связи, а наблюдаемое смещение максимума полосы излучения K_α обусловлено экранированием внутренних оболочек M-оболочкой.

Хотя эти эффекты встречаются чаще всего в спектрах рентгеновского излучения мягких элементов, они наблюдаются и в спектрах более тяжелых элементов при изучении формы и положения максимумов рентгеновских спектров в зависимости от типа химической связи. Так как эти эффекты обычно весьма малы, то для их обнаружения требуются высоко прецизионные кристалл-дифракционные спектрометры. Спектрометры должны быть с полной фокусировкой (гл. VII), тщательно съюстированы, и скани-

Created by Universal Document Converter

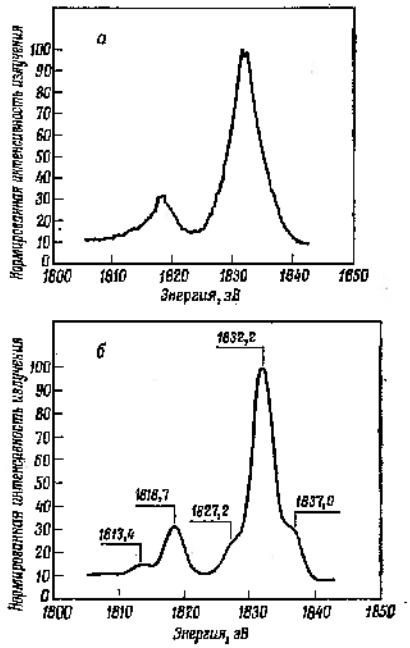


Рис. 17.
а — зарегистрированный спектр рентгеновского излучения K_β от двуокиси кремния [42]; *б* — спектр двуокиси кремния после фильтрации и повышения разрешения с идентификацией пиков.

рование при регистрации пиков излучения должно всегда производиться в одном и том же направлении (обычно от более длинных волн к коротким). Электронные схемы прибора должны работать стабильно (не иметь дрейфа), и для уменьшения вероятности повреждения образца пучок должен быть дефокусирован либо уменьшен ток пучка. В рентгеновском микроанализе образец должен быть «оптически» как можно точнее сфокусирован с помощью оптического микроскопа с возможно более коротким фокусным расстоянием (гл. XI).

Получение результатов в вышеприведенных примерах не требует специальных экспериментальных устройств; эти результаты просто иллюстрируют сдвиг максимума интенсивности излучения.

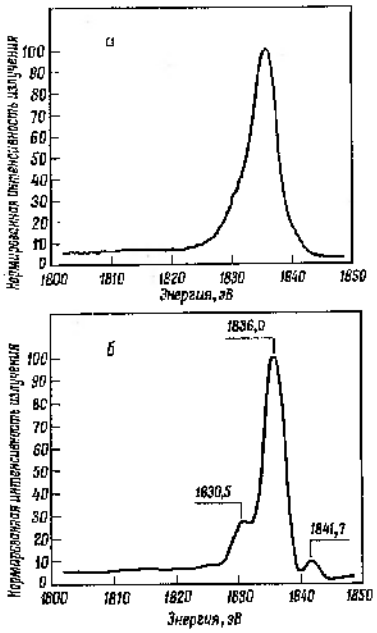


Рис. 18. Спектры $Si_{K\beta}$ от элементарного кремния.
а — необработанные данные; *б* — после фильтрации и повышения разрешения [42].

В других случаях, однако, требуется разрешить тонкую структуру спектров. Обычный метод регистрации не всегда может обеспечить требуемое разрешение. В таких случаях необходимы процедуры сглаживания и применение операции, обратной свертке, к спектрам излучения [42], искажения которых обусловлены аппаратурными эффектами.

Искажения, которые вносятся в спектр излучения, включают в себя размытие спектра за счет системы регистрации, составляющую фона и составляющую шумов. Хотя для уменьшения шумов могут быть применены методы усреднения сигналов (для этой цели развертка спектрометров осуществляется повторно), все же такая процедура не может исключить шумы полностью. На рис. 17, *а* показан типичный спектр рентгеновского излучения

Created by Universal Document Converter

Si_{K_β} от SiO_2. На спектрограмме ясно видна шумовая компонента.

На рис. 17,*б* приведен тот же спектр после фильтрации шумов и применения операции, обратной свертке, для устранения дей-

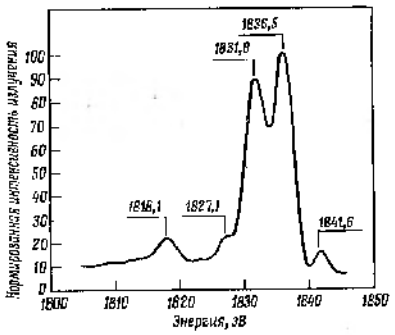


Рис. 19. Спектр Si_{K_β} от моноокиси кремния [42].

ствия функции передачи системы. Устранение уширения привело к очевидному повышению разрешения, что облегчает сравнение спектров. Детали процесса, обратного свертке, описаны в приложении. Для сравнения на рис. 18 приведен спектр излучения

Таблица III

Положение пика спектральных полос K_β и низкоэнергетических сателлитов

Материал	Основная полоса		Сателлит	
	эВ	Å	эВ	Å
Кремний	1835,99	6,7628	—	—
Нитрид кремния	1834,48	6,7584	1823,35	6,7996
Плавленый кварц	1832,13	6,7670	1818,37	6,8182
Двуокись кремния, полученная из паровой фазы [1])	1831,92	6,7678	1817,91	6,8200
Двуокись кремния, полученная из паровой фазы [2])	1831,91	6,7679	1818,72	6,8169
Алюминий	1557,13	7,9621	—	—
Кремнезем	1553,78	7,9793	1538,43	8,0589

[1]) Возраст менее 2-х недель.
[2]) Возраст не менее 2-х недель.

от элементарного кремния, а на рис. 19 — спектр излучения от моноокиси кремния. При сравнении рис. 17—19 можно легко установить, что моноокись кремния является смесью Si и SiO_2. Высокая четкость и точность метода не дают повода для сомнений. Другим примером, когда необходимо точно определить положение пиков рентгеновского излучения, является анализ двуокиси кремния, выращенной из газовой фазы. Этот оксид формируется при температуре газовой фазы ~ 1200 °C, и на поверхности кремния образуется слой двуокиси кремния. После образования пленка является в основном аморфной, однако после относительно короткого промежутка времени (около двух недель) она начинает кристаллизоваться. В результате этой кристаллизации (которая начинается на границе раздела) низкоэнергетический сателлит K_β смещается приблизительно на 1 эВ от максимума основной полосы Si_{K_β} кремния, которая не смещается. Такое высокое разрешение может быть достигнуто только при использовании цифровых методов, рассмотренных выше. В табл. III приведены данные, указывающие положения максимумов основных полос излучения K_β и сателлитов K_β. Точность измерений обычно $\pm 0{,}1$ эВ.

V. Тонкие пленки

Зачастую возникает необходимость произвести анализ очень тонких пленок. В ряде случаев ускоряющее напряжение может быть существенно понижено или массовая толщина пленки может быть достаточно большой, так что электроны пучка не могут пройти сквозь пленку. В этом случае может быть применен стандартный метод трех поправок (гл. IX). Часто, однако, требуется провести анализ пленок, которые не удовлетворяют этим граничным условиям, и поэтому применяют специальные методики. Одна из них, предложенная Колби [43, 44], была успешно использована рядом исследователей. Эта методика была модифицирована для биологических объектов [45] и недавно была усовершенствована [46]. Оригинальный метод Колби [43, 44] требовал предварительного знания массовой толщины. Однако усовершенствование метода в работе [46] позволяет рассчитать массовую толщину и состав подложки.

Последующее изложение предполагает знакомство с содержанием гл. III и IX настоящей книги. Вначале предположим, что подложка, на которую осаждена интересуемая нас пленка, не содержит ни одного из элементов, анализируемых в пленке. Тогда часть электронов, падающих на поверхность пленки, претерпевает отражение (электрон типа *3* на рис. 20), а электроны, кото-

Created by Universal Document Converter

рые проникают в пленку, могут вести себя двояко. Число n ионизаций, вызываемых электронами типа 2 (рис. 20), будет

$$n = (C_A N_0/A) \int_{E_L}^{E_0} (Q/S^*)\, dE, \qquad (22)$$

где C_A — весовой процент элемента A, N_0 — число Авогадро, A — атомный вес, E_0 — энергия электронов пучка, Q — сечение ионизации (гл. IX), S — тормозная способность электронов

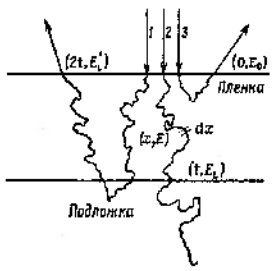


Рис. 20. Траектории электронов в тонкой пленке на толстой подложке [43].

(гл. IX), E_L — средняя энергия электронов на границе пленка — подложка. Звездочкой отмечены значения для тонкопленочного образца.

Как Q, так и S зависят от энергии электронов (этот вопрос обсуждался в гл. IX). Число ионизаций, вызываемых электронами типа I (рис. 20), вычисляется по выражению

$$n = (N_0 C_A/A) \int_{E_L}^{E_0} (Q/S^*)\, dE + (N_0 C_A/A) \int_{E_L'}^{E_L} (Q/S^*)\, dE, \qquad (23)$$

где E_L' — энергия электронов в момент выхода их с верхней поверхности пленки. Число отраженных от подложки электронов дается коэффициентом отражения электронов от подложки, и число не состоявшихся актов ионизаций вследствие отражения электронов может быть учтено введением фактора потерь на отражение R (гл. IX). Следовательно, полное число ионизаций в пленке находится по выражению

$$n = (N_0 C_A/A) \left[R^* \int_{E_L}^{E_0} (Q/S^*)\, dE + \eta_s \int_{E_L'}^{E_L} (Q/S^*)\, dE \right], \qquad (24)$$

где η_s — доля отраженных электронов из подложки, а звездочкой отмечены величины, относящиеся к пленке. Если отношение интенсивности рентгеновского излучения от пленки к интенсивности излучения от массивного эталона из чистого элемента обозначим через k_A, то при отсутствии других эффектов имеем

$$k_A = C_A \frac{R^* \int_{E_L}^{E_0} (Q/S^*)\, dE + \eta_s \int_{E_L'}^{E_L} (Q/S^*)\, dE}{R_A \int_{E_{кр}}^{E_0} (Q/S_A)\, dE}. \qquad (25)$$

Предложенные Кастеном [6] выражения для расчета области генерации рентгеновского излучения (гл. III) с учетом критической энергии ионизации $E_{кр}$ имеют вид

$$\rho R(x) = \text{const} \times (A/Z)(E_0^n - E_{кр}^n), \qquad (26)$$

где ρ — плотность, г/см³, и $R(x)$ — предполагаемый размер области генерации рентгеновского излучения. Выражение (26) позволяет также вычислить глубину проникновения электронов, когда их средняя энергия понизилась от E_0 до $E_{кр}$. Далее, с учетом того, что при проникновении электронов на массовую толщину $\rho R(x)$ их средняя энергия понизилась от E_0 до E_L, где E_L — средняя энергия электронов на границе раздела пленка — подложка, можно записать

$$\rho t = \text{const} \times (A/Z)(E_0^n - E_L^n), \qquad (27)$$

где t — толщина пленки. Как показано в работах [47, 48], средняя длина пробега электронов пропорциональна энергии первичного пучка электронов в степени $^3/_2$ а постоянная в уравнении (27) равна 330, когда толщина пленки t дана в ангстремах [43, 44]. Следовательно, можно записать

$$E_L = [E_0^{3/2} - (\rho t Z/330A)]^{2/3}, \qquad (28)$$

$$E_L' = [E_0^{3/2} - (\rho t Z/165A)]^{2/3}. \qquad (29)$$

Значение постоянной может изменяться в зависимости от наклона образца относительно пучка электронов. При вычислении величины $f(\chi)$ используется коэффициент поглощения электронов из работы [49], который учитывает тот факт, что генерация рентгеновского излучения в пленке происходит на меньшей глубине и поэтому поглощается в меньшей степени. Например, при использовании этой модели в случае анализа алюминиевой пленки толщиной 100 Å, осажденной на подложку из Si, при энергии падающего пучка электронов 20 кэВ величина $f(\chi)$ (гл. IX) составляет

Created by Universal Document Converter

0,991. Для массивного образца из алюминия при тех же условиях анализа $f(\chi) = 0{,}836$.

Предложенная модель была испытана при анализе пленок из чистого алюминия, осажденных на подложку из кремния, и получено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных. Результаты, полученные при использовании модели тонкой пленки, сильно зависят от толщины и плотности анализируемой пленки, и точность определения состава пленки ограничивается точностью значений толщины и плотности пленки, используемых в выражениях (28) и (29). Это может быть использовано как преимущество. Рассматриваемая методика может быть успешно применена в том случае, если пленки достаточно толстые (~ 2500 Å) и позволяют проводить обычный анализ, и значение толщины известно с приемлемой точностью. Таким образом, проводя анализ при двух значениях ускоряющего напряжения, можно определить как состав, так и плотность пленки. В табл. IV приведены

Таблица IV

Результаты рентгеновского микроанализа, полученные при использовании модели тонкой пленки

Пленка	Толщина, Å	Анализируемый элемент	Отношение интенсивностей	Массовая концентрация	
				расчетная	теоретическая
Андалузит (Al_2O_3—SiO_2)	1800	Al	0,039	34,5	31,8—32,4
Нитрид алюминия	2800	Al	0,124	66,9	65,8
Al_2O_3	540	Al	0,024	52,9	52,9

результаты, полученные для этой модели «тонкой пленки» при $E_0 = 20$ кэВ и глубине проникновения 1—2 мкм. Расчетные и теоретически найденные значения массовых концентраций находятся в хорошем согласии. Табл. V иллюстрирует использование модели «тонкой пленки» для определения плотности пленок, осажденных при различных температурах. Оказывается, что плотность пленки и показатель преломления пропорциональны температуре осаждения. Таким образом, этот метод может быть применен для определения либо состава, либо массовой толщины пленки.

Однако недостатком этого метода является невозможность проводить точный анализ тонких пленок, если неизвестна их массовая плотность и нет информации о составе подложки. Для того чтобы распространить методику в этих случаях, энергия

Таблица V

Плотность пленки Al_2O_3

Температура, °С	Плотность	Показатель преломления
550	2,44	1,59
650	2,25	1,61
750	2,62	1,65
850	3,04	1,73
900	3,05	1,73
1000	3,24	1,75

в выражении (22) была заменена средним значением $\overline{E'} = (E_0 + E_{кр})/2$ [46] (см. аналогичное допущение при введении поправки на атомный номер в гл. IX). Это допущение позволяло устранить процедуру интегрирования в выражениях (22) — (25) и получить

$$k_A = C_A (R^*/R_A)(\overline{S}_A/\overline{S}^*), \tag{30}$$

где $\overline{S}_A$ и $\overline{S}^*$ [гл. IX, выражение (22)] представляют поправки на ионизацию — проникновение в массивном эталоне и тонкой пленке соответственно,— полученные при использовании средней энергии $\overline{E'}$. Однако в [46] интегрирование было выполнено по отношению к потерям на поглощение и аппроксимация [43] не использовалась:

$$I_A = C_A (R^*/\overline{S}^*) \int_0^{\rho t} \varphi(\rho z) \exp[(-\mu/\rho)\rho t \cos\psi]\, d(\rho z), \tag{31}$$

где I_A — измеренная интенсивность рентгеновского излучения от элемента A в пленке, $\varphi(\rho z)$ — распределение рентгеновского излучения по глубине, μ/ρ — массовый коэффициент поглощения излучения элемента A в пленке, ρt — массовая толщина пленки, ψ — угол выхода рентгеновского излучения, z — переменная интегрирования по глубине.

Выражение, аналогичное (25), может быть выведено для эталона, причем величина отношения k непосредственно выражается через интегральное уравнение для каждого элемента. Подобная система выражений может быть выведена для подложки, но интегрирование должно проводиться тогда в пределах от ρt до бесконечности. Также можно воспользоваться тем обстоятельством, что суммарное содержание всех элементов как в пленке, так и в подложке равно единице (100%). Следовательно, имеются $(N + n + 1)$ неизвестных и $(N + n + 2)$ уравнений, где n — число элементов

Created by Universal Document Converter

в пленке и N — число элементов в подложке. Избыточная система уравнений может быть решена совместно методом наименьших квадратов (путем образования системы нормальных уравнений) с использованием обычных матричных методов.

Таблица VI

Пленки Ag — Cu на подложках Fe — Ni

Образец		Ag	Cu	Fe	Ni	Толщина, Å	
						метод многих пучков	электронный пучок
A	*k*	0,562	0,061	0,261	0,086	4800	4700
	C	0,908	0,092	0,753	0,247	—	—
B	*k*	0,023	0,018	0,768	0,244	400	420
	C	0,510	0,490	0,743	0,257	—	—

В табл. VI приведены результаты анализа [46] двух пленок состава Ag — Cu на подложках состава 25% Ni — 75% Fe. Состав пленки *A*, определенный с помощью рентгеноструктурного анализа, следующий: 90% Ag, 10% Cu, а пленки B — 50% Ag, 50% Cu. Результаты определения количественного состава и толщин пленок с помощью рентгеновского микроанализа находятся в хорошем согласии с данными других методов.

Вышеописанные аналитические методы оказываются адекватными с практической точки зрения — они дают результаты с приемлемой точностью. Применение метода Монте-Карло для анализа тонких пленок описано в гл. VIII и IX. Ниже обсуждаются результаты исследований с помощью метода Монте-Карло в работах [50, 51].

На рис. 21 изображена последовательность актов для траектории одного электрона при моделировании с помощью метода Монте-Карло. Электрон с энергией E_0 падает нормально на поверхность полубесконечного твердого тела в точку, принятую за начало координат. Предполагается, что первый акт рассеяния происходит в начале координат. Угол рассеяния θ_0 и длина шага Λ_0 вычисляются по методу Монте-Карло, как описано в гл. VIII. Так как резерфордовское рассеяние обладает симметрией относительно направления падения электрона, участвующего в акте рассеяния, задание значения азимутальному углу φ_0 производится с помощью случайных чисел с равномерным распределением. Затем определяется положение в пространстве следующего акта рассеяния и вычисляют значение энергии электрона в этой точке (точка *1*) вычитанием потерь энергии из значения энергии в точке 0. В точке *1* эту последовательность действий повторяют, чтобы вычислить новые значения Λ_1, 0_1 и φ_1, и вновь понижают энергию.

Этот процесс непрерывно повторяют до тех пор, пока величина энергии не уменьшится до значения, близкого к среднему ионизационному потенциалу, после чего процесс прерывают. Затем

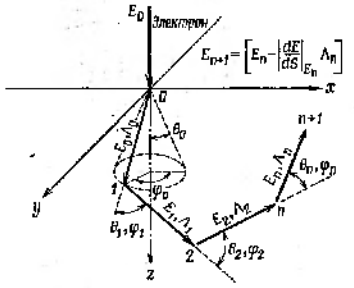


Рис. 21. Геометрическая схема начальных шагов при моделировании траектории одного электрона в толстой мишени с помощью метода Монте-Карло [51].

вычисления повторяются для других электронов до получения статистически приемлемого результата.

Для случая, когда мишень образована тонкой пленкой с массовой толщиной ρt, осажденной на поверхность толстой подложки,

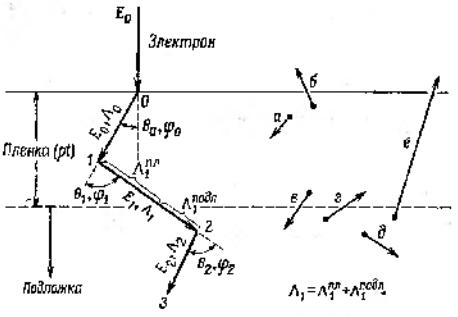


Рис. 22. Геометрическая схема начальных шагов при моделировании траекторий электронов в тонкой пленке на толстой подложке с помощью метода Монте-Карло [51].

последовательность актов описывается схемой, показанной на рис. 22. В момент, когда электрон пересекает границу между пленкой и подложкой, такие параметры, как атомный номер,

Created by Universal Document Converter

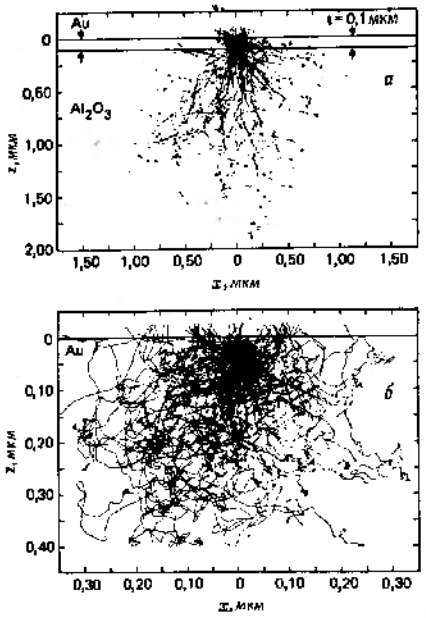


Рис. 23. Моделированные траектории 100 электронов, падающих по нормали к поверхности образца при $E_0 = 20$ кэВ.

а — пленка из золота толщиной 1000 Å на подложке из Al_2O_3; б — толстая мишень из золота. Увеличение масштаба на рис. б 5× [51].

атомный вес, средний потенциал ионизации и т. д., необходимо изменить для описания соответствующего рассеяния и потерь энергии. Кроме того, необходимо учесть различия в направлении потоков рассеянных электронов, как это показано стрелками a — e на рис. 22. Когда электрон пересекает границу для вычислений θ_i, Λ_i и φ_i, используются параметры рассеяния и потери энергии, соответствующие начальной точке до пересечения границы. Однако при следующем вычислении используются параметры, соответствующие точке после пересечения границы.

На рис. 23 показано распределение 100 моделированных траекторий электронов при нормальном падении пучка электронов ($E_0 = 20$ кэВ) на поверхность пленки из золота толщиной 1000 Å на толстой подложке из Al_2O_3 и на поверхность массивной мишени

из золота. На рис. 24 показано распределение рентгеновского излучения $\varphi(\rho z)$ по глубине ρz (гл. IX) для тех же самых случаев. Отметим, что область распределения излучения M_α золота резко оканчивается у границы пленки и подложки, как это и должно быть. Отметим также, что построенные на рис. 24 кривые различаются по форме вследствие уменьшения отражения от подложки из Al_2O_3.

Для преобразования экспериментальных данных в значения весовой доли элементов C_i и полной массовой толщины пленки ρt применяют вычислительную программу по методу Монте-Карло,

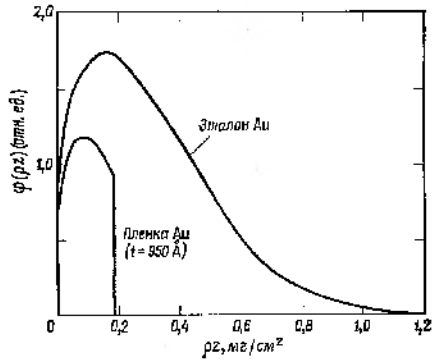


Рис. 24. Моделированное распределение по глубине генерации рентгеновского излучения Au_{M_α} в пленке из золота на подложке из Al_2O_3 и в толстой мишени из золота при падении пучка электронов по нормали к поверхности образца, $E_0 = 20$ кэВ [51].

моделирующую рассеяние электронов и потери энергии, и получают калибровочные кривые зависимости k_i от C_i с использованием в качестве параметра ρt [50, 51]. Программа Монте-Карло не предусматривает итерацию эффектов в матрице и сходимость к единственному решению как модель трех поправок для толстых мишеней. Следовательно, данные, полученные методом Монте-Карло, должны использоваться для получения числовых точек на калибровочной кривой для конкретных экспериментальных условий. Результаты таких вычислений приведены на рис. 25 для случая пленок из Mn_xBi_y на подложке из SiO_2 при $E_0 = 20$ кэВ и $\psi = 52{,}5°$. Вычисления $k\,(Mn_{K_\alpha})$ и $k\,(Bi_{M_\alpha})$ были выполнены для конкретных комбинаций C_{Mn}, $C_{Bi} = 1 - C_{Mn}$

Created by Universal Document Converter

и ρt. Через соответствующие точки с общими значениями ρt была проведена плавная кривая. Отметим, что кривые нелинейны относительно C_i, что является следствием различия в рассеивающих свойствах и характере потерь энергии у атомов Mn и Bi. Анализ данных сводится далее к графической итерации и интерполяции $k\,(\mathrm{Mn}_{K_\alpha})$ и $k\,(\mathrm{Bi}_{M_\alpha})$, экспериментально измеренных для каждой пленки в пределах калибровочных кривых рис. 25, для достижения наилучшей подгонки как для C_i, так и для ρt. Это можно

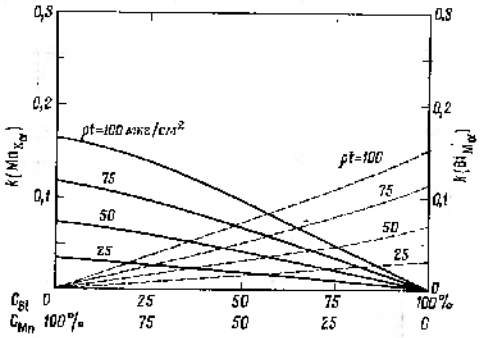


Рис. 25. Теоретические калибровочные кривые, учитывающие эффект флуоресценции при анализе тонких пленок из Mn и Bi на подложках из SiO_2 [51].

$E_0 = 20$ кэВ, $\psi = 52{,}5°$, — Mn_{K_α}, — — — Bi_{M_α}.

осуществить благодаря тому, что имеются две неизвестные величины (ρt и C_{Mn} или C_{Bi}) и две известные величины (k_{Mn}, k_{Bi}).

Графическая сходимость легко достигается, если приведенные на рис. 25 калибровочные кривые перестроить, как показано на рис. 26. Для этого нужно поменять параметры местами и построить калибровочные кривые $k\,(\mathrm{Mn}_{K_\alpha})$ и $k\,(\mathrm{Bi}_{M_\alpha})$ в зависимости от ρt для определенных значений C_i. Экспериментально полученные величины отношения интенсивностей рентгеновского излучения для каждой пленки сравниваются затем с рис. 26, и точки пересечения с кривыми дают два раздельных значения ρt. Цель заключается в нахождении определенного значения C_{Mn}, для которого эти два значения ρt совпадут. Тогда найдено единственное решение. В табл. VII приведены полученные таким образом результаты для нескольких пленок из $\mathrm{Mn}_x\mathrm{Bi}_y$ и содержатся результаты, полученные с помощью метода обратного ядерного рассеяния [52].

Метод Монте-Карло дает также возможность получить данные по составу и массовой толщине тонких пленок. Он отличается большим изяществом по сравнению с методом Колби [43], но тре-

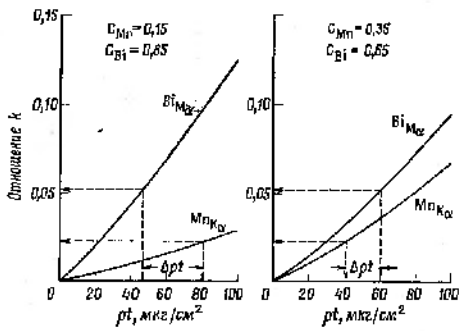


Рис. 26. Теоретические калибровочные кривые, учитывающие эффект флуоресценции при анализе двух тонких пленок из Mn и Bi определенного состава [51].

$E_0 = 20$ кэВ, $\psi = 52{,}5°$, подложка SiO_2 (кривые получены на основании рис. 25).

бует значительно больших затрат средств и времени; кроме того, всегда необходимо использовать большую ЭВМ, чтобы можно было исследовать достаточное число траекторий для получения

Таблица VII

Образец	Метод Монте-Карло		Метод обратного ядерного рассеяния	
	C_{Mn}, %	ρt, мкг/см²	C_{Mn}, %	ρt, мкг/см²
X115-4	0,0	54	0,0	48,6
X115-3	25,5	53	26,6	48,2
X115-5	51,0	38	53,5	33,6
X115-7	80,0	29	80,1	26,2
X115-9	100,0	42	100,0	40,1

существенных результатов. При использовании вышеописанного метода [50, 51] можно производить анализ бинарных пленок неизвестной толщины на известных подложках.

Created by Universal Document Converter

Приложение

Преобразование, обратное свертке

Прежде всего необходимо исключить из спектра фон путем подгонки с помощью метода наименьших квадратов многочлена первой или второй степени к минимумам в обеих боковых частях спектра излучения. Затем рассчитывают величину фона в каждой точке и вычитают ее из имеющихся данных, в результате чего остается только сигнал, состоящий из размытого спектра излучения и шума. Математически это может быть описано в виде

$$y(E) = s(E) + n(E), \tag{32}$$

где $y(E)$ — зарегистрированный спектр (после вычета фона), $s(E)$ — размытый спектр излучения и $n(E)$ — шум. Фактически размытый спектр излучения представляет собой свертку истинного спектра излучения $t(E')$ и функции отклика регистрирующей системы $r(E - E')$ [42], т. е.

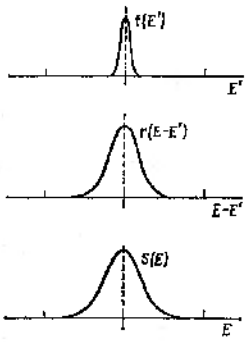


Рис. 27. Схема процесса свертки эмиссионного спектра $t(E')$ и функции отклика прибора $r(E-E')$, дающей регистрируемый спектр $S(E)$.

$$s(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} r(E - E')\, t(E')\, dE'. \tag{33}$$

Выражение (33) можно рассматривать как преобразование, при котором берут функцию $t(E')$ в E'-пространстве и отображают ее в E-пространство, получая $s(E)$. В практических случаях $s(E)$ определяют как существующую в пределах определенного интервала (a, b) и как положительную, вещественную и непрерывную в этом интервале. Эти ограничения означают, что $s(E)$ обращается в 0 в точках $E = a$ и $E = b$. Теперь можно принять, что r и t есть функции, определяемые таким же образом, что и $s(E)$, и тогда выражение (33) принимает вид

$$s(E) = \int_{a}^{b} r(E - E')\, t(E')\, dE'. \tag{34}$$

Свертка, описываемая выражением (34), схематически изображена на рис. 27.

Практически, если исключать частные случаи, функция отклика системы в конечном виде неизвестна и должна быть определена эмпирически. Далее задача сводится к численному решению уравнения (34). В этом случае $s(E)$ и $r(E - E')$ должны быть описаны с помощью конечного числа точек и решение получается тоже для конечного числа точек, описывающих $t(E')$. Если взять N равномерно распределенных точек в интервале (a, b), в котором определена $s(E)$, и заменить интеграл суммой, то выражение (34) можно переписать в виде

$$S_n = K \sum_{m=1}^{N} R_{nm} T_m. \tag{35}$$

Уравнение (35) представляет собой матричное уравнение, которое может быть использовано для описания системы из N совместных линейных уравнений с N неизвестными, T_m представляет N неизвестных вектора N, R_{nm} — элементы матрицы с числом элементов $M \times N$, а S_n — элементы измеренного вектора M. Уравнение (35) и рис. 28 иллюстрируют процесс свертки в цифровой и графической форме соответственно.

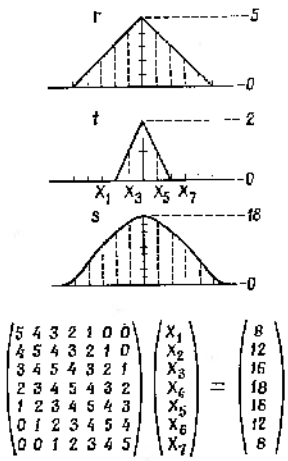


Рис. 28. Числовой пример свертки с использованием дискретных точек и матричного метода.

Для того чтобы получить решение относительно T, необходимо произвести инверсию матрицы R_{nm} и умножить обе части уравнения (35). С возрастанием порядка R уравнение (35) приобретает более выраженную сингулярность и объем вычислений становится чрезвычайно большим. Следовательно, на практике необходимо применять другие методы. Наибольшее распространение получило быстро осуществляемое цифровое преобразование данных с использованием метода дискретного быстрого преобразования Фурье [53], экономично использующего емкость памяти ЭВМ. Преобразование Фурье значительно уменьшает объем требуемых вычислений [54] и исключает в значительной степени ошибку усечения, возникающую вследствие сингулярности уравнения (35), когда M становится большим.

В вышеприведенном представлении спектры находятся в энергетической области, аналогичной временной области, говоря на языке обычной обработки сигналов (гл. IV). Если данные пре-

Created by Universal Document Converter

образуются затем в область частот с использованием дискретного быстрого преобразования Фурье [53], то можно пользоваться обычными методами обработки сигналов. Итак,

$$Y(\omega) = S(\omega) + N(\omega), \tag{36}$$

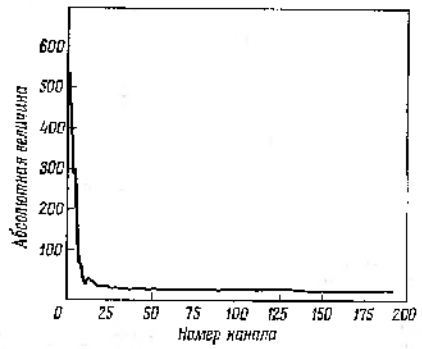


Рис. 29. Фурье-преобразование спектра, приведенного на рис. 17,*а*.

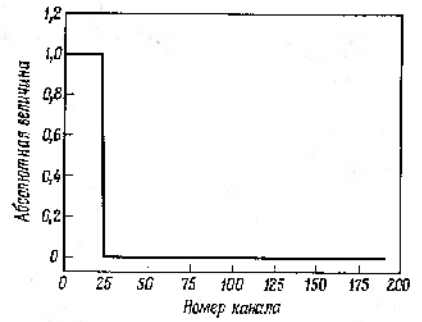


Рис. 30. Идеальный фильтр с прямоугольной функцией передачи.

где $Y(\omega)$ — теперь спектр, преобразованный в область частот; $S(\omega)$ — полезный сигнал и $N(\omega)$ — шум. На практике полезный сигнал $S(\omega)$ является полностью низкочастотной составляющей, а шум — высокочастотной составляющей, и, следовательно, могут быть легко разделены. Чтобы исключить шум из спектра, необходимо лишь использовать фильтр нижних частот для преобразованных данных.

Затем к анализируемому спектру применяют теорему свертки [55]. Преобразование Фурье свертки двух функций есть произведение преобразований Фурье индивидуальных функций. Таким образом,

$$S(\omega) = T(\omega)\, R(\omega), \tag{37}$$

где $T(\omega)$ — преобразование Фурье истинного спектра излучения и $R(\omega)$ — преобразование Фурье функции отклика системы. Для того чтобы найти истинный спектр из регистрируемого спектра

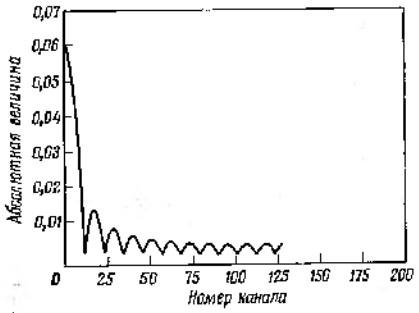


Рис. 31. Фурье-преобразование функции передачи идеального фильтра (импульсного отклика), приведенного на рис. 30.

(после исключения шума и вычитания фона), необходимо разделить преобразование Фурье регистрируемого спектра на преобразование Фурье функции отклика системы и произвести обратное преобразование.

На рис. 17, *а* приведен спектр рентгеновского излучения от SiO_2, записанный в цифровой форме [42, 56]. Спектр содержит искажения за счет прибора и имеет шумовую составляющую. Преобразование Фурье этого спектра приведено на рис. 29. Можно отметить, что вся полезная информация спектра содержится по существу в первых 25 каналах; в остальных каналах содержится шум. Для удаления шума можно умножить преобразованные данные (рис. 29) на характеристику идеального фильтра, показанную на рис. 30. Коэффициент пропускания этого фильтра равен единице до некоторой граничной частоты. Чтобы не вносить искажения в каналы передачи полезного сигнала, в области шума коэффициент пропускания фильтра равен нулю. После фильтрации

Created by Universal Document Converter

необходимо произвести обратное преобразование Фурье спектра. Преобразование Фурье характеристики идеального фильтра приведено на рис. 31, где видны значительные осцилляции. Преобразование прямоугольной функции (импульсный отклик) (рис. 31) имеет вид $(\sin x)/x$ [42, 54] с затухающими осцилляциями, и, следовательно, с практической точки зрения рассматриваемый фильтр

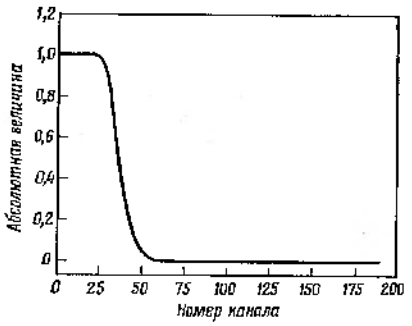


Рис. 32. Фильтр с экспоненциальным спадом.

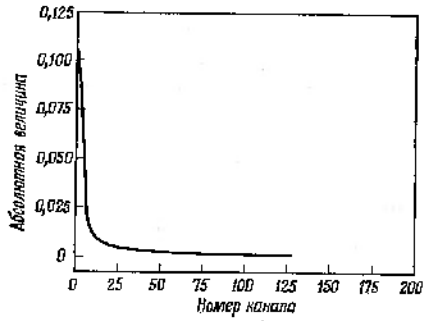


Рис. 33. Фурье-преобразование функции передачи фильтра с экспоненциальным спадом.

не является удовлетворительным. Фильтр с более удовлетворительным импульсным откликом показан на рис. 32, а соответствующее преобразование — на рис. 33. Этот фильтр имеет коэффициент пропускания, равный 1, с экспоненциальным спадом после достижения граничной частоты [41, 55].

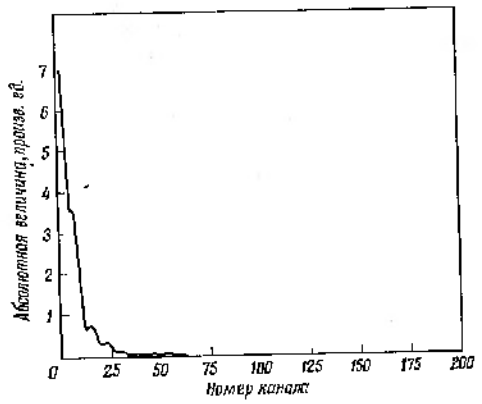


Рис. 34. Преобразованный спектр излучения двуокиси кремния после фильтрации.

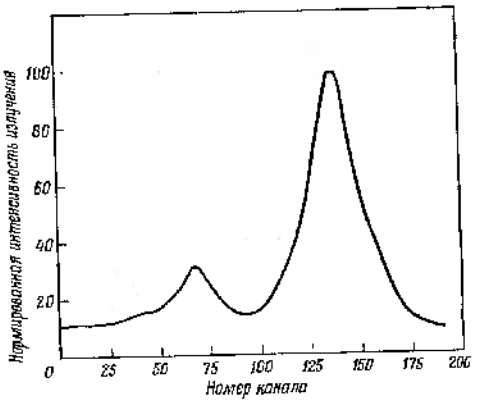


Рис. 35. Полученный в результате фильтрации спектр излучения двуокиси кремния. Составляющая шума исключена.

Created by Universal Document Converter

Умножая по точкам преобразованный спектр (рис. 29) на функцию фильтра (рис. 32), получаем отфильтрованный преобразованный спектр (рис. 34). После обратного преобразования получают спектр, полностью свободный от шумов (рис. 35). Однако прежде чем произвести обратное преобразование, желательно исключить функцию отклика прибора (выполнить операцию, обратную свертке). Функция отклика системы может быть аппроксимирована с помощью гауссова распределения [42], а преобразование Фурье

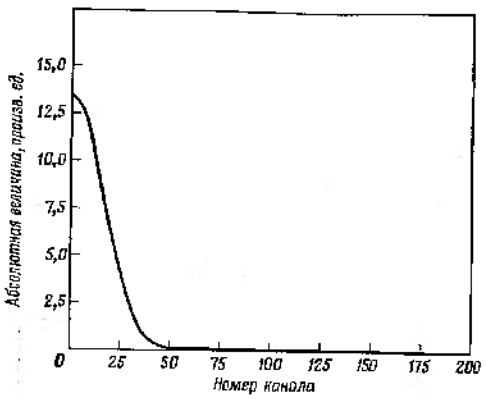


Рис. 36. Фурье-преобразование (амплитудный спектр) функции отклика прибора.

этой функции приведено на рис. 36. Отфильтрованные и преобразованные данные (рис. 34) делят (по точкам) на преобразование Фурье функции отклика системы (рис. 36). Так как эти преобразования являются в действительности комплексными (вещественная и мнимая составляющие), частное от деления также должно быть комплексным. Затем выполняется обратное преобразование данных и производится обозначение максимумов (см. ниже), в результате чего получают спектр с более высоким разрешением (рис. 17, *б*).

Метод определения положения максимумов либо по спектрам излучения, либо по спектрам поглощения разработан в работе [57]. Этот метод носит общий характер и дает возможность точно определять положения максимумов, которые появляются только в виде выступов на более сильных максимумах. В положениях

максимумов существуют следующие условия [57]:

$$dy = 0,\ d^2y < 0,\ d^3y = 0,\ d^4y > 0. \qquad (38)$$

Было проверено, что смежные максимумы оказывают значительно меньшее влияние на третью и четвертую производные, чем на первую и вторую. Таким образом, использование третьей и четвертой производных должно привести к получению более точных результатов. Было показано [57], что эти критерии применимы к функциям, имеющим распределения Лоренца, Гаусса и Стьюдента, и определены их пределы применимости. Была проверена ценность данного метода на примере анализа искусственного спектра с достаточно выраженными явлениями перекрытия и маскирования пиков. Применение этого метода позволило успешно определить девять из десяти пиков. Единственный не обнаруженный пик лежал, как и предполагалось, за пределами области применения данного метода (слишком близко к значительно более интенсивной полосе).

Данные численно дифференцируются, и ряды производных просматриваются. Когда встречаются условия (38), это подтверждает положение пика и он обозначается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shiraiwa T., Fujino N., Murayama J., in: Proc. of the Sixth Intern. Conference on *X*-Ray Optics and Microanalysis (Shinoda G., Kohra K., Ichinokawa T., eds.), Univ. of Tokyo Press, 1972, p. 213.
2. Fisher G. L., Farningham G. D., Quantitative Carbon Analysis of Nickel Steels with the Electron Probe Microanalyzer, ASM Materials Engineering Congress, Cleveland, Ohio, October, 1972.
3. Duncumb P., Melford D. A., in: *X*-Ray Optics and Microanalysis, Fourth Intern. Conference on *X*-Ray Optics and Microanalysis (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 240.
4. Fisher D. W., Baun W. L., *Norelco Reporter*, 14, 92 (1967).
5. Holliday J. E., *Norelco Reporter*, 14, 84 (1967).
6. Castaing R., in: Advances in Electronics and Electron Physics (Marton L., ed.), Academic Press, New York, 1960, p. 317.
7. Castaing R., Deschamps J., *Compt. Rend.*, 238, 1506 (1954).
8. Duerr J. S., Ogilvie R. E., *Anal. Chem.*, 44, 2361 (1972).
9. Bruno G. W., Moll S. H., Second National Microprobe Conference, Boston, Mass., 1967, Paper 57.
10. Theisen R., Quantitative Electron Microprobe Analysis, Springer, Berlin, 1965.
11. Kohlhaas V. E., Scheiding F., *Arch. Eisenhüttenwessen*, 40, 1 (1969).
12. Barkalow R. H., Kraft R. W., Goldstein J. I., *Met Trans.*, 3, 919 (1972).
13. Henke B. L., Ebisu E. S., in: Advances in *X*-Ray Analysis, Vol. 17, Plenum Press, New York, 1974, p. 150.
14. Liebhafsky H. A., Pfeiffer H. G., Zemany P. D., *Anal. Chem.*, 27, 1257 (1955).
15. Ziebold T. O., *Anal. Chem.*, 39, 858 (1967).

Created by Universal Document Converter

16. Yakowitz H., Fiori C. E., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-22, 1971.
17. Kunz F., Eichen E., Varshneya A., in: Proc. of the Sixth National Conference on Electron Probe Analysis EPASA, Pittsburgh, 1971, Paper 20.
18. Michaelis R. E., Yakowitz H., Moore G. A., *J. Res. NBS*, A68, 343 (1964).
19. Yakowitz H., Vieth D. L., Heinrich K. F. J., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-10, 1965.
20. Goldstein J. I., Majeske F. J., Yakowitz H., in: Applications of X-Ray Analysis, Vol. 10 (Newkirk J. B., Mallett G. R., eds.), Plenum Press, New York, 1967, p. 431.
21. Buseck P. R., Goldstein J. I., *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80, 2141 (1969).
22. Yakowitz H., Ruff A. W., Michaelis R. E., NBS Special Publ. 260-43, 1972.
23. Bauer E. L., A Statistical Manual for Chemists, 2nd ed., Academic Press, New York, 1971, p. 189.
24. Liebhafsky H. A., Pfeiffer H. G., Zemany P. D., in: X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis (Engström A., Cosslett V., Pattee H., eds.), Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 321.
25. Hewins R. H., Goldstein J. I., Metal-Olivine Associations and Ni-Co Contents in Apollo 12 Mare Basalts, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 24, 59 (1974).
26. Ziebold T. O., Ogilvie R. E., *Anal. Chem.*, 36, 322 (1964).
27. Goldstein J. I., *J. Geophys. Res.*, 72, 4989 (1967).
28. Reed S. J. B., Long J. V. P., in: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, Academic Press, New York, 1963, p. 317.
29. Rapperport E. J., in: Advances in Electronics and Electron Physics, Suppl. 6, Academic Press, New York, 1969, p. 117.
30. Gilmour J. B., The Role of Manganese in Formation of Proeutectoid Ferrite, Ph. D. Thesis, McMaster Univ., 1970.
31. Gupta P. K., *J. Phys. D.*, 3, 1919 (1970).
32. Norkiewicz A. S., Dissolution of Phosphides in the Ternary Fe-Ni-P System, M. S. Thesis, Lehigh Univ., 1972.
33. Gilmour J. B., Purdy G. R., Kirkaldy J. S., *Met. Trans.*, 3, 3213 (1972).
34. Miyake G. T., Goldstein J. I., *Geochim et Cosmochim. Acta*, 38, 1201 (1974).
35. Koffman D. M., *Norelco Reporter*, 11, 59 (1964).
36. Goldstein J. I., Ogilvie R. E., in: X-Ray Optics and Microanalysis, IVth Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 594.
37. Henoc M. J., Maurice F., Zemskoff A., in: Fifth Intern. Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (Möllenstedt G., Gaukler K. H., eds.), Springer-Verlag, Berlin, 1969, p. 187.
38. White E. W., in: Tutorial Session, 7th National Conference on Electron Probe Analysis, 1972.
39. White E. W., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley, New York, 1973, p. 349.
40. Colby J. W., Wonsiddler D. R., Androshuck A., in: Proc. of the 4th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1969, p. 26.
41. Albee A. L., Chodos A. A., *Am. Mineral.*, 55, 491 (1970).
42. Colby J. W., in: Proc. of the 6th Intern. Conference on X-Ray Optics and Microanalysis (Shinoda G., Kohra K., Ichinokawa T., eds.), Univ. of Tokyo Press, 1972, p. 247.
43. Colby J. W., in: Advances in X-Ray Analysis, Vol. 11, Plenum Press, New York, 1968, p. 287.
44. Colby J. W., in: Thin Film Dielectrics (Vratny F., ed.), The Electr. Chem. Soc., New York, 1969.
45. Warner R. R., Coleman J. R., *Micron*, 4, 61 (1973).
46. Oda Y., Nakajima K., *J. Jap. Inst. Met.*, 37, 673 (1973).
47. Cosslett V. E., Thomas R. N., in: Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1966, p. 248.
48. Cosslett V. E., Thomas R. N., *Brit. J. Appl. Phys.*, 15, 1283 (1964).

49. Duncumb P., Shields P. K., in: The Electron Microprobe (McKinley T. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds.), Wiley, New York, 1966, p. 284.
50. Kyser D. F., Murata K., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1973, p. 28.
51. Kyser D. F., Murata K., *IBM J. Res. Dev.*, 18, 352 (1974).
52. Nicolet M. A., Mayer J., Mitchell I., *Science*, 177, 844 (1972).
53. Bergland G. D., *IEEE Trans., Audio and Electroacoustics*, AU-17, 138 (1969).
54. Bergland G. D., *IEEE Spectrum*, 6, 41 (1969).
55. Bracewell R., in: The Fourier Transform and Its Applications, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 108.
56. Colby J. W., in: Tutorial Session, 7th National Conference on Electron Probe Analysis, 1972.
57. Morrey J. R., *Anal. Chem.*, 40, 905 (1968).

Created by Universal Document Converter

XIII

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ. ПОДГОТОВКА И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ

Дж. Коулман

I. Подготовка образцов

При использовании электронно-зондовых аналитических методов для исследования биологических объектов наиболее частым источником неопределенности является методика приготовления образцов — действия, лежащие между естественным состоянием образца и состоянием, в котором производится его анализ. Обычно эти действия включают в себя изъятие объекта из водной среды при атмосферном давлении и перенос его в сухую среду при относительно глубоком вакууме, а также могут содержать расчленение, распиливание или разламывание объекта, чтобы открыть доступ к представляющим интерес участкам. При такой обработке не должно происходить утраты материала, его перераспределения или увеличения и в материале должны быть сохранены первоначальные структурные связи. Эти требования накладывают довольно жесткие ограничения и обычно удовлетворяются только частично. Действительно, определить, в какой степени эти требования удовлетворены, часто само по себе является трудной задачей. Возможно, универсальной, пригодной для всех случаев методики подготовки образцов не существует, хотя некоторые из методов замораживания приближаются к универсальным. Поэтому обычно сам исследователь устанавливает критерии подготовки образцов для решения интересуемой проблемы. В общем именно свойства образца определяют выбор той или иной методики подготовки объекта. Таким образом, если возникает необходимость проанализировать жидкие составляющие тканей, кристаллические включения или органеллы клеток, то, по-видимому, потребуются различные методы. Ниже дается краткий обзор некоторых из имеющихся методов с указанием их достоинств, а также опасностей, которые, по всей вероятности, с ними связаны. Общий обзор этих методов приведен в работе [1].

А. Жидкие образцы

Рентгеновский микроанализ был использован [2—6] для определения состава очень малых объемов жидкостей, например в объемах в сто пиколитров. Капли анализируемого водного раствора наносятся на поверхность отполированной бериллиевой пластинки, разлинованной на квадраты для облегчения идентификации образцов. Пластинку погружают в ванну с нагретым парафиновым маслом. Для установки микропипетки над квадратами пластинки используют микроманипулятор, наблюдая за действиями в микроскоп. Водные растворы не смешиваются с гидрофобным парафиновым маслом и остаются на пластинке в виде отдельных капель. После того как все образцы будут размещены на пластинке, пластинка промывается ксилолом или хлороформом для удаления парафинового масла. При такой промывке вымывания материала из капель не происходит. Затем капли быстро замораживаются и лиофилизуются. Во время этого процесса нелетучий материал образца высыхает без образования крупных кристаллов, которые могли бы осложнить геометрию измерения рентгеновского излучения и сделать измерения невоспроизводимыми. Было показано, что эта методика обладает достаточно высокой воспроизводительностью и точностью. Нет сомнения, что она будет более широко применяться в будущем для анализа биологических жидкостей, которые находились в контакте с несколькими клетками, или жидкостей, которые были извлечены из одной или самое большее из нескольких клеток. Дополнительное достоинство этой методики заключается в том, что она дает возможность легко автоматизировать рентгеновский микроанализ, так как капли наносятся в виде регулярного определенного рисунка.

Б. Толстые образцы

Некоторые толстые образцы, в которых представляет интерес состав уже обозначенной поверхности, можно исследовать при минимальной подготовке. К таким образцам относятся, например, скорлупа, зубы, микрокаменелости. Они обычно требуют разрезания или раскалывания для получения размера образца, удобного для установки в прибор или на столик образца. Если интерес представляют только минеральные участки такого образца, то органические вещества можно удалить путем обработки слабым раствором (2—5%) хлорноватистокислого натрия или путем озоления в низкотемпературной кислородной плазме. Образцы можно заключить в термопластик или приклеить на подложку с помощью электропроводящего клея. Эти образцы обычно имеют достаточную толщину и требуют покрытия электропроводящим

Created by Universal Document Converter

материалом. Таким покрытием могут быть нанесенные вакуумным испарением алюминий и углерод или водная суспензия коллоидного графита — аквадаг.

Такие образцы могут быть пригодны для количественного анализа, однако геометрия их поверхности так нерегулярна, что возникает неопределенность при измерении интенсивности рентгеновского излучения. Последнее является более серьезной проблемой, когда используется несколько кристалл-дифракционных спектрометров, чем при использовании одного спектрометра с дисперсией по энергии. При работе с кристалл-дифракционными спектрометрами, расположенными под разными углами вокруг образца, рентгеновские лучи, идущие к разным спектрометрам, могут по-разному поглощаться, проходя в образце с грубой поверхностью разные пути. В результате этого элементы с низкой концентрацией, находящиеся в углублениях, могут генерировать рентгеновские лучи, которые будут почти полностью поглощаться выступами, окружающими впадины, в то время как рентгеновские лучи, генерируемые элементами с более высокой концентрацией, будут все же обнаруживаться. При использовании спектрометров с дисперсией по энергии все рентгеновские лучи на пути к единственному детектору одинаково поглощаются в образце, поэтому разница в поглощении не представляет такой большой опасности. Однако, если концентрация исследуемого элемента мала и, кроме того, он расположен в углублении на поверхности образца так, что выходящее рентгеновское излучение поглощается выступающими деталями поверхности на пути от анализируемого объема до детектора, можно сделать неправильный вывод об отсутствии этого элемента в объекте.

Прежде всего исследование изображения во вторичных электронах обеспечит хорошую индикацию: грубая или нет поверхность образца. Затем можно оценить степень поглощения рентгеновских лучей за счет неровностей поверхности, поворачивая образец при неизменном положении пучка на образце и определяя, меняется ли сигнал (на величину, превышающую два или три среднеквадратичных отклонения для максимальной скорости счета) при повороте образца. Данная проверка не даст надежных результатов в случае, когда отсутствует прецизионный поворот столика образцов, так что поворот приводит к изменению положения образца относительно точки падения пучка или круга фокусировки. Если имеются кристалл-дифракционные спектрометры, то можно настроить два спектрометра на обнаружение одной и той же длины волны и проверить, будут ли сравнимы на обоих спектрометрах отношения интенсивностей в пике для образца и эталона (отношение k). Если они не будут сравнимы, то необходимо учитывать различное поглощение из-за неровностей поверхности.

При использовании спектрометра с дисперсией по энергии путем наклона образца можно уменьшить влияние неровности поверхности, хотя это усложняет геометрию измерения рентгеновского излучения. Для уменьшения влияния неровности поверхности нужно чаще применять полировку. Для этого образец можно заключить в термопластик и полировать по любой существующей методике. Конечно, используемые абразивные материалы и сосуды для абразивных материалов не должны содержать анализируемых элементов. Кроме того, перед анализом с образца следует тщательно удалить частицы абразивного материала. Для этой цели обычно производят несколько промывок органическими растворителями или водными растворами, однако необходимо следить за тем, чтобы растворители не допускали дифференциальной экстракции, в результате которой один элемент удаляется в большей степени, чем другой [7].

В. Частицы

Частицы можно смешать с 1—2%-ным раствором коллоида в амилацетате и нанести в виде тонкой пленки на подложку. После того как растворитель испарится, частицы окажутся прикрепленными к подложке образовавшейся пленкой коллоида. Такой способ обработки предполагает, что частицы, которые будут удалены в результате обработки амилацетатом, являющимся относительно хорошим растворителем для многих органических материалов, не представляют какого-либо интереса и что в данной партии коллоида и амилацетата не содержится элементов, которые могут создать помехи для анализа. Если время ограниченно, то существуют два экспресс-метода. Частицы рассыпают на тонкий слой сохнущей электропроводящей пасты или используют липкую с обеих сторон целлофановую ленту, которую одной стороной приклеивают к подложке, а на другую сторону помещают частицы. Липкая лента имеет высокое давление паров, и во втором случае требуется более длительная откачка для достижения рабочего вакуума. Затем эти препараты можно покрыть проводящим слоем и исследовать.

С помощью таких препаратов можно получить полуколичественные или даже количественные данные для относительно малых частиц (например, частиц размером до 6—7 мкм). Частицы большего размера целесообразнее располагать в более однородной матрице. Для получения такой матрицы вначале следует прикрепить частицы к подложке, а затем полимеризовать матрицу из эпоксидной смолы в слой, толщина которого по крайней мере не меньше высоты частиц на подложке. После этого препарат подвергается полировке обычным способом до тех пор, пока на поверхности не будут видны отполированные поверхности образцов.

Created by Universal Document Converter

Встречаются частицы, в которых органическое вещество является нежелательной составляющей. Для удаления органического вещества можно применить озоление в низкотемпературной кислородной плазме, после которого остается только интересуемый неорганический материал. Следует отметить, что при микрозоолении также происходит окисление любого органического вещества, используемого в качестве клея при приготовлении препарата; кроме того, оно может также вызвать окисление поверхности подложки, в результате чего снижается ее электропроводность. По этой причине после микрозоления может потребоваться нанесение дополнительного проводящего покрытия и понадобится более осторожное обращение с образцом, чтобы избежать потери частиц с подложки.

В некоторых случаях частица может не встречаться в свободном виде, а обнаруживается в некоторой ткани, как, например, асбест в легких. В этом случае может оказаться желательным для анализа изъять частицу из окружающих ее материалов. Для выделения отдельных частиц из срезов ткани легких для анализа использовалась микроманипуляция [8, 9]. Перед анализом органическое вещество легких удалялось от частиц как низкотемпературным озолением, так и методом гидролиза, используя 40%-ный раствор КОН при температуре 100 °С. Одновременно было показано, что частицы асбеста известного состава не изменялись при этих видах обработки, и были представлены доказательства того, что состав волокон асбеста, выделенных этим способом, будет отражать состав волокон, встречающихся в естественных условиях, и не будет артефактом способа приготовления препарата.

Г. Отдельные клетки и клеточные органеллы

Хотя клетки и частицы могут быть приблизительно одного размера, между ними имеется ряд важных различий, которые необходимо учитывать при подготовке их для анализа. Во-первых, клетки и их органеллы довольно эластичны, а поэтому легче деформируются, чем большинство частиц. Во-вторых, различные химические фазы клеток и органелл разграничиваются липопротеиновыми мембранами, которые являются довольно хрупкими, и их целостность зависит от гидрофобных связей и поэтому от наличия воды. Эти характеристики накладывают ряд жестких ограничений на любую методику подготовки препаратов для анализа.

Простые клетки без внутренних фаз, разграниченных мембранами, такие, как бактерии и безъядерные эритроциты, перед анализом можно высушивать на воздухе на кремниевом диске [10]. Эта же методика была использована и для клеток с ядрами, выращенных в культуре, и для клеток, выделенных из различных тканей. На такую подготовку оказывают влияние два главных фактора. Во-первых, необходимо высушить клетку без загрязнения материалом окружающей среды, которая часто имеет элементный состав, сильно отличающийся от элементного состава клетки. Многие виды ионов, имеющихся в этом материале, осаждаются как в виде солей, так и в виде продуктов испарения воды, а клеточные мембраны часто служат центрами происходящей кристаллизации, так что высушенные на воздухе клетки могут быть окружены матрицей из высохшего материала среды. Кристаллы хлористого натрия образуются легко и могут почти полностью покрыть поверхность клетки. Образование этого окружающего слоя высушенного материала среды можно уменьшить промывкой клеток изотонической сахаровой [11], растворами ацетата аммония или буферным раствором «Трис» — HCl. Достоинством ацетата аммония является то, что в вакууме электронно-оптической колонны он улетучивается, а трисбуфер в этих условиях не кристаллизуется. Сушка на воздухе, видимо, не вызывает разрушения плазмамембраны. Если бы это происходило, то можно было бы ожидать вытекания калия (которого внутри клетки имеется ~150 ммоль) и его обнаружения в области вокруг клетки. Однако этого не было обнаружено для эритроцитов, клеток почек детенышей хомяка, выделенных клеток кишечного эпителия или клеток черепа эмбрионов. Кроме того, методом сушки на воздухе были приготовлены митохондрии, выделенные из клеток печени.

В упомянутых выше случаях цель анализа заключалась в определении состава вещества во всем объеме клетки независимо от числа и типа фазовых границ, которые могла содержать клетка. Таким образом, если даже в процессе подготовки для анализа внутриклеточная система мембран была разрушена, то это не имело никакого значения для интерпретации результатов. Однако целью экспериментов может являться определение состава таких фаз. В этих случаях необходимо применять методы подготовки образцов для анализа, обеспечивающие целостность мембран, а также необходимо наличие доказательств того, что их целостность сохранена. Именно последнее требование часто очень трудно удовлетворить обычно вследствие того, что рентгеновский микроанализ является единственно пригодным методом для определения состава этих фаз, а вместе с тем необходимо применять такую методику подготовки образцов, которая сама по себе является проблематичной. Известно, что при наличии ядросодержащих клеток в мазках крови сохраняется распределение макромолекул, ответственных за окраску этих клеток, и с помощью оптического микроскопа можно наблюдать определенные внутриклеточные органеллы, например ядра, митохондрии и гранулы. Не известно, сохраняют ли свое первоначальное распределение молекулы меньшего размера, которые могут диффундировать более быстро. Некоторые

Created by Universal Document Converter

более крупные клетки — Tetrahymena pyriformis и Amoeba proteus — плохо реагируют на простую сушку на воздухе [13—15]. При сушке на воздухе эти клетки имеют тенденцию к делению на части, в результате которого происходит совершенно очевидное разрушение клеток. Такие клетки значительно лучше реагируют на быструю сушку с нагревом. При нанесении в капле на поверхность кремниевого диска с последующим внесением в пламя пропановой горелки эти клетки высыхают, становясь плоскими, но при этом не разрушаются. Их целостность подтверждается отсутствием утечки калия. Кроме того, неповрежденными остаются ядра, о чем можно судить по наблюдению в оптическом микроскопе в отраженном свете и по изображению в режиме поглощенного тока; также ведут себя богатые кальцием липоидные капли в цитоплазме. Предполагается, что сушка с нагревом является успешной вследствие относительно хорошей теплопроводности кремниевого диска и благодаря свойству клеток, заставляющему их распределяться по поверхности кремния. Это может быть также обусловлено тем, что плазмамембрана относительно проницаема для воды. Какая бы ни была причина, данная методика не дала положительных результатов, когда вместо кремниевых дисков были применены тонкие стеклянные покровные пластинки.

Для сохранения тонкой поверхностной структуры клеток применялось несколько методов. Было доказано, что простая сушка на воздухе и, по-видимому, также сушка с нагревом нарушают детали тонкой структуры отдельных клеток. Довольно хорошо эти особенности обычно сохраняются при использовании сушки в критической точке [16—18]. По этой методике клетки фиксируются обычно с помощью 3%-ного раствора глутарового альдегида в буфере с pH = 7,4 (0,05-мольный раствор какодилата) в солевом растворе (солевом растворе Пака G), а затем после фиксации обрабатываются в 1%-ном растворе четырехокиси осмия в 0,2-мольном какодилатном буфере с pH = 7,2 и дегидратируются в нескольких сменах ацетона. После этого клетки высушиваются в аппарате для сушки в критической точке и затем покрываются слоем золота толщиной 200 Å, наносимого методом вакуумного напыления [19].

Маловероятно, чтобы фиксация и дегидратация могли сохранить нормальное внутриклеточное распределение растворимых, способных диффундировать элементов и в немногих исследованных случаях подобные процедуры фиксации вызывали артефакты сильного перераспределения [15, 20, 21]. Однако распределение элементов, входящих в макромолекулы или тесно связанных с макромолекулами (например, P в ДНК, Fe в гемоглобине), вероятно, будет сохраняться. Несмотря на этот недостаток, не позволяющий применять эту методику для исследования элементов, подверженных диффузии, она все же обеспечивает сохранение

хорошего качества структуры поверхности и пригодна для изучения морфологии с помощью растрового электронного микроскопа. Основной механизм, связанный с сохранением структуры поверхности, заключается в устранении при сушке поверхностей раздела жидкость — газ. Этот механизм был недавно рассмотрен в работе [18]. При перемещении поверхности раздела жидкости в высыхающей ткани на нежные клеточные структуры могут оказывать воздействие относительно большие силы поверхностного натяжения, вызывая в них очень сильные нарушения. Сушка в критической точке устраняет поверхность раздела следующим образом.

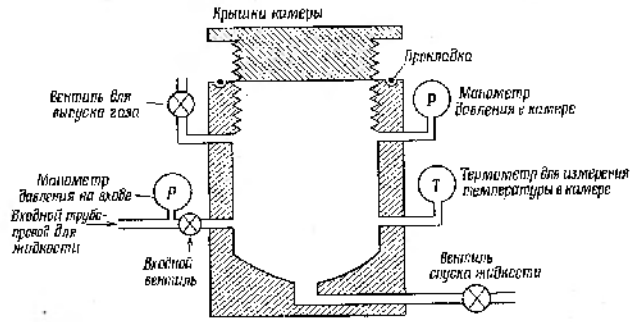


Рис. 1. Схема типичного аппарата для сушки в критической точке [18].

При любой заданной температуре в состоянии равновесия в замкнутом сосуде пространство над жидкостью будет насыщено молекулами жидкости в соответствии с парциальным давлением жидкости. Если температура повысится, то из жидкой фазы в парообразную перейдет большее число молекул, в результате чего плотность парообразной фазы увеличится, а плотность жидкой фазы уменьшится. При дальнейшем повышении температуры в так называемой критической точке плотность двух фаз будет одинаковой и фазовая граница между жидкостью и паром исчезает. При температурах и давлениях выше критической точки будет существовать только одна фаза — парообразная.

Сушка в критической точке производится следующим образом. Образец, погруженный в жидкость, такую, как ацетон или амилацетат, помещается в толстостенную камеру высокого давления (рис. 1). Данная жидкость заменяется сжиженным газом (таким, как двуокись углерода или один из фреонов), который называется «переходной жидкостью», до тех пор, пока камера не будет почти или полностью заполнена. Закрывают крышку и вентили выпуска

Created by Universal Document Converter

газа и спуска жидкости, при этом камера находится при комнатной температуре. Затем толстостенную камеру нагревают, увеличивая в ней давление и температуру до критической точки. В этой точке в камере имеется только пар. После этого пар выпускают через вентиль выпуска газа и в камере остается высушенный образец, не испытавший нарушений, которые возникают при проходе через поверхность раздела пар — жидкость.

Если до повышения температуры камера была заполнена только частично, то фазовая граница будет существовать, но по мере повышения температуры эта граница вначале станет ослабляться, затем станет плохо различимой и, наконец, исчезнет совсем. Таким

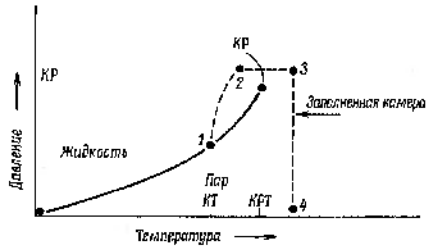


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы жидкость — пар при сушке в критической точке.

КР — критическая точка; *КТ* — комнатная температура; *КРТ* — критическая температура. Сплошная линия — вначале камера заполнена частично; пунктирная линия — вначале камера заполнена полностью [17].

образом, необходимо следить за тем, чтобы в камере было достаточно жидкости, которая должна закрывать образец, для того чтобы переходная исчезающая поверхность раздела жидкости и пара не находилась в контакте с образцом и не разрушала его. С другой стороны, если камера будет заполнена полностью, то температура и давление будут увеличиваться в соответствии с графиком, показанным на рис. 2. При этом график зависимости давления от температуры не пройдет через критическую точку; зависимость будет описываться линией, проходящей через точки *1*, *2*, *3*, *4* на рис. 2. В этом случае вначале произойдет превышение критического давления, а затем оно будет поддерживаться постоянным за счет выпуска пара через вентиль выпуска газа. Температуру в камере повышают до тех пор, пока не будет превышена критическая температура. В этой точке камера будет полностью заполнена паром без образования поверхности раздела между жидкостью и паром; пар можно выпустить через вентиль выпуска газа.

Вода не используется в качестве переходной жидкости из-за ее высокой критической температуры (374 °С). При такой температуре вода не только будет разрушать ткань, но может вызвать коррозию и разрушение камеры сушки, изготовленной из алюминия. Вследствие этого воду следует удалить из ткани перед сушкой в критической точке. Для дегидратации образец можно погружать в растворы ацетона или этилового спирта с постепенно увеличивающейся концентрацией до тех пор, пока образец не окажется в чистом растворителе. Некоторые исследователи рекомендуют использовать промежуточную жидкость между дегидратирующей жидкостью и переходной жидкостью. Если в качестве переходной жидкости применяется фреон-13, то в качестве промежуточной жидкости выбирается фреон-TF (также известный под названием фреон-113, или дженетрон), а амилацетат используется в том случае, когда в качестве переходной жидкости берется двуокись углерода.

В интересах удобства и экономии дегидратацию и замену промежуточными жидкостями не производят в толстостенной камере сушки в критической точке, а используют для этой цели отдельные меньшие сосуды. Образец переносится в толстостенную камеру для выдержки в переходной жидкости. Однако в этом случае необходимо проявлять осторожность, чтобы не допустить испарения промежуточных жидкостей, которые очень летучи, высыхания ткани ниже критической точки и, таким образом, ее разрушения. Охлаждение толстостенной камеры позволяет ввести в нее промежуточные или переходные жидкости без излишне быстрого испарения. Затем толстостенную камеру можно герметизировать и заполнить переходной жидкостью. Двуокись углерода и фреон используются, так как они имеют низкие критические температуры (соответственно около 31 и 29 °С) и всегда имеются в продаже. После заполнения переходной жидкостью и герметизации камеры температуру в ней поднимают либо посредством встроенного нагревательного элемента или горячей пластины, либо посредством контакта с горячей водой или погружения в нее. Критическое давление для двуокиси углерода равно приблизительно 68,5 кг/см², для фреона-13 оно равно приблизительно 36,8 кг/см². Если толстостенная камера заполнена двуокисью углерода при комнатной температуре, то при нагревании давление в ней поднимается до 89—102 кг/см² или несколько выше, если камера была переохлаждена при заполнении. Если в качестве переходной жидкости используется фреон-13, то давление поднимается выше 63,5 кг/см², а если камера была переохлаждена, то даже еще выше. Большинство толстостенных камер рассчитано на величину давления порядка 159 кг/см², поэтому нет необходимости регулировать давление внутри камеры путем выпуска пара через выпускной вентиль при сушке с помощью двуокиси углерода. При исполь-

Created by Universal Document Converter

зовании двуокиси углерода повышение давления выше 89 кг/см² мало что дает, но это повышенное давление может вызвать вредные эффекты. По той же причине при сушке с помощью фреона рекомендуется регулировать давление таким образом чтобы оно не поднималось выше 54 кг/см².

Выбор температур для сушки производится исходя из тех же соображений. Низкие критические температуры двуокиси углерода и фреона позволяют производить сушку при относительно низких температурах, причем 45—50 °С достаточно для обеспечения интервала безопасности 15—20 °С, который необходим для предупреждения конденсации, если переходная жидкость является чистой. Сушка при более высоких температурах создает угрозу повреждения образца под действием тепла. Когда температура в камере достигнет величины, при которой производится сушка, выпуск пара из толстостенной камеры можно производить через вентиль выпуска газа. Скорость снижения давления должна быть небольшой, приблизительно равняться 6,35 кг/см² в минуту, чтобы исключить конденсацию при высоких давлениях и большие градиенты давления при низких давлениях. Если жидкость конденсируется в трубопроводе выпуска газа, то она может испариться и вызвать адиабатическое охлаждение. По этой причине может оказаться также необходимым нагревать вентиль выпуска газа до температуры, при которой производится сушка.

Несмотря на то что фиксация посредством альдегида глутаровой кислоты сохраняет многие макромолекулы, этот фиксатор не обеспечивает хорошего сохранения большинства липидов. Поэтому значительные потери липидов происходит, вероятно, при последующей обработке осмием, дегидратации, воздействии промежуточной и переходной жидкостей. Липиды и элементы, растворяемые в этих агентах, вероятно, экстрагируются из ткани. Стабилизация структур клеток, в результате которой эти структуры не реагируют на повышенные температуру и давление, наблюдаемые в процессе подготовки образцов, вероятно, обусловлена способностью альдегида глутаровой кислоты образовывать поперечные связи. Это, по-видимому, правильный вывод, так как микроканалы, которые ответственны за сохранение многих особенностей поверхности, деполимеризуются под давлением, и все же эти особенности поверхности оказываются видимыми в материале, который подвергся сушке в критической точке. Также справедливо, что микроканалы более стабильны при более высокой температуре, так как их структура зависит от наличия гидрофобных связей, однако не известно, в какой степени сохранение структуры микроканалов обусловлено теплом.

В настоящее время, по-видимому, нельзя решить дилемму — сохранить ли истинное распределение растворимых, способных диффундировать элементов с помощью методов подготовки образцов, которые нарушают тонкую структуру поверхности, представляющую интерес при исследованиях в растровом электронном микроскопе, или сохранить с помощью других методов эту поверхностную структуру, но допустить потерю и перераспределение элементов, представляющих интерес при исследованиях с помощью рентгеновского микроанализа. Дополнительная трудность заключается в том, что методы подготовки образцов для анализа в растровом электронном микроскопе сохраняют неровность поверхности, которую стараются избежать при рентгеновском микроанализе.

Компромисс между этими противоречащими друг другу требованиями обеспечивает метод подготовки образцов, предусматривающий исследование замороженных или подвергнутых сублимационной сушке образцов. Несколько исследователей приспособили столики объектов имеющихся приборов таким образом, чтобы их можно было держать в достаточно холодном состоянии, которое допускает исследование замороженного материала без удаления воды. Замороженные образцы исследовались в растровом электронном микроскопе при токах пучка $(10—100)\cdot10^{-12}$ А и ускоряющих напряжениях 1—15 кВ без проводящего покрытия, и не было обнаружено каких-либо признаков плавления образцов [22]. Однако было установлено, что в растровом электронном микроскопе замороженный образец действует как конденсор и быстро загрязняется парами масла и воды. Для устранения этого явления между вакуумным насосом и местом расположения образца могут быть дополнительно установлены другие холодные поверхности, например экраны, охлаждаемые жидким азотом. Описано приспособление [23], которым можно пользоваться для быстрого замораживания ткани, напыления на ткань проводящего покрытия и перемещения ткани на столик для охлаждения растрового электронного микроскопа, не допуская повышения температуры образца выше —130 °С. Эти образцы использовались как для исследования в растровом электронном микроскопе, так и для рентгеновского микроанализа.

При применении такой методики основная проблема состоит в трудности определения того, остается ли ткань замороженной под действием электронного пучка. Использовать для этой цели термопары нельзя вследствие их слишком больших размеров, однако необходимую информацию может обеспечить наблюдение замороженного образца в оптический микроскоп. Например, наша лаборатория пожелала провести анализ замороженных красных кровяных телец. Эритроциты были нанесены на кремниевую дисковую подложку монослоем и быстро заморожены в жидком азоте. Подложка была прикреплена к большому алюминиевому блоку, охлажденному до температуры жидкого азота и имеющему термопару. Блок с подложкой был перенесен в рентгеновский микро-

Created by Universal Document Converter

анализатор, а температура препарата контролировалась с помощью термопары. С помощью оптического микроскопа было видно, что клетки заморожены. Когда электронный пучок (рабочее напряжение 22 кВ, ток образца $3 \cdot 10^{-8}$ А) стал бомбардировать клетки, клетки и окружающая их матрица мгновенно высохли. Термопара не зарегистрировала повышения температуры. Видимо, процесс сушки завершился так быстро, что его было невозможно заметить в электронном микроскопе. При наблюдении за клетками до воздействия электронного пучка и во время его воздействия было продемонстрировано, что клетки фактически высохли до того, как появилось их изображение. К сожалению, большинство растровых электронных микроскопов не позволяют получать одновременно оптического и электронного изображения образца.

Сушка образца, наиболее вероятно, явилась результатом локализованного нагрева электронным пучком (разд. 7К.) Следует отметить, что в этом эксперименте рабочие условия были более жесткими, чем при исследовании замороженных красных кровяных телец в работе [22].

При сублимационной сушке образцов клетки быстро замораживаются в криогенной среде, например в пропане или фреоне-13, охлажденном жидким азотом, или в самом жидком азоте. Предпочтение отдают двум первым веществам, несмотря на то что их точки кипения выше точки кипения жидкого азота [24]. Когда клетки или образцы ткани помещаются в один жидкий азот, азот закипает, образуя газовую оболочку вокруг образца. Газообразный азот является относительно плохим проводником тепла, а следовательно, образец оказывается окруженным пузырем из теплоизолирующего газа и замораживается медленно. При использовании пропана и фреона скорости отвода тепла значительно выше (табл. 1). Это значит, что несмотря на то, что пропан и фреон-13

Таблица 1

Криогенные среды и скорость теплопередачи при температуре −79 °С [1])

Вещество	Скорость теплопередачи, °С/с
Пропан	5860
Изопентан	2415
Смесь пропана с изопентаном в соотношении 2 : 1	4330
Фреон-13	1200
Фреон-14	473
Джентрон-23	5410

[1]) Заимствовано из работы [24] с переработкой.

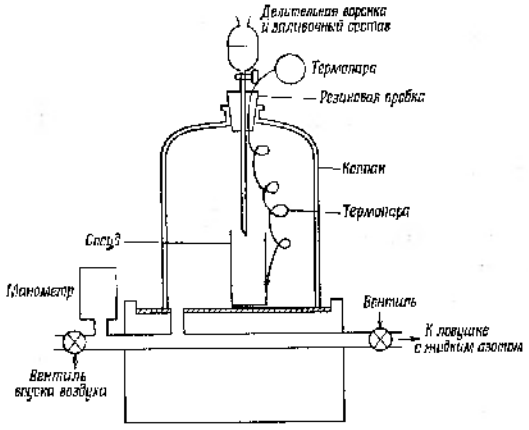


Рис. 3. Схема простого аппарата сублимационной сушки.

используются при температурах выше температуры жидкого азота, образцы, погруженные в эти жидкости, замерзают быстрее.

После замораживания образцы быстро переносятся в замороженном состоянии в аппарат для сублимационной сушки, который состоит из камеры, соединенной с вакуумным насосом и охлаждаемой ловушкой (рис. 3). При пониженном давлении, которое создают вакуумный насос, вода сублимирует из замороженного образца и осаждается на стенках охлаждаемой ловушки. Охлаждаемая ловушка обычно выдерживается при температуре −50 °С или ниже, однако чем ниже температура ловушки, тем больше будет тенденция молекул воды, находящихся на стенках ловушки, оставаться на этих стенках и не переходить вновь в газовую фазу системы. По этой причине обычно используются ловушки, охлаждаемые жидким азотом. Замороженный образец остается замороженным за счет испарения. Температура образца должна быть выше температуры охлаждаемой ловушки, так как между водой, находящейся в образце, и водой на стенках охлаждаемой ловушки устанавливается равновесие, причем более холодное тело конденсирует больше воды, количество которой пропорционально разности температур этих двух тел. Наконец, испарение воды из образца прекращается, когда парциальное давление воды в образце становится равным парциальному давлению воды в остальной части вакуумной системы. Когда будет достигнуто

Created by Universal Document Converter

это состояние, давление в системе будет минимальным и дальнейшая откачка не будет вызывать понижения давления.

Хотя вследствие испарения образец, находящийся в аппарате для сублимационной сушки, будет оставаться в замороженном состоянии, некоторые исследователи считают, что температура сохнущего образца не должна превышать температуры перехода воды в стекловидное состояние (приблизительно —130 °С). Было установлено [25], что в процессе сушки ткань необходимо держать при температуре от —60 до —85 °С, чтобы предупредить артефакты, обусловленные образованием кристаллов льда. Наш опыт показывает, что термопары, помещенные в замороженные образцы, подвергаемые сублимационной сушке в аппарате, показанном на рис. 3, остаются такими же холодными или становятся еще холоднее в течение большей части периода сушки предположительно вследствие потери тепла при испарении. Недостаток метода сушки образца при такой низкой температуре заключается в том, что время сушки даже относительно небольшого образца может растянуться с нескольких часов до недели, что связано с сильно пониженной способностью молекул воды покидать образец при этих температурах. Аналогично, когда охлаждаемая ловушка (диаметр 12,5 см, глубина 15,5 см, площадь поверхности $\sim 10^3$ см^2) заполняется жидким азотом, то для обеспечения сушки достаточным оказывается конечное давление 0,4—0,5 мм рт. ст. Эти условия должны определяться для каждой детали аппарата. При изъятии высушенного образца из аппарата его следует защищать от атмосферной влаги, сохраняя в эксикаторе, так как многие такие образцы имеют склонность поглощать воду из атмосферы. Если для получения срезов образец должен быть заключен в какой-то материал, то его можно погрузить в жидкий заливочный материал перед извлечением из камеры. Для инфильтрации ткани ее можно погрузить на ночь в смесь окиси пропилена и мономера эпоксидной смолы с соотношением 1:1. Затем образец переносят в свежий аралдит, который полимеризуется при температуре 60 °С в течение 1—3 дней (табл. II).

Методы замораживания используются для фиксации воды образца в стеклообразном состоянии и тем самым лишения подвижности больших и малых молекул в твердой матрице. Следовательно, к образцу не добавляются несвойственные ему агенты, которые могут изменить структуру или состав образца, и ничего не удаляется из образца, пока он не будет высушен в замороженном состоянии. В этом случае образец теряет только воду и аналогичные летучие материалы. Сублимационная сушка в замороженном состоянии обладает тем же достоинством, что и сушка в критической точке, а именно отсутствием исчезающей поверхности раздела жидкость — пар и связанными с ней возмущающими силами, обусловленными поверхностным натяжением. В материале, подвергнутом сублимационной сушке, имеется исчезающая поверхность раздела твердое вещество — пар, которая, видимо, не разрушает тонкие детали структуры. Однако, по мере того как испаряются опорная матрица из замороженной воды, материалы, взвешенные в ней, могут перераспределяться. Этот процесс может быть аналогичен процессу осаждения растворенной в воде соли, которая при испарении воды не остается взвешенной в пространстве, а оседает на стенках и дне контейнера. Несмотря на то что принципы, лежащие в основе этого метода, являются разумными, имеются трудности, с которыми приходится сталкиваться при попытке заморозить биологические образцы достаточно быстро, чтобы получить воду в стеклообразном, а не в кристаллическом состоянии. Для получения воды в стеклообразном состоянии необходимо быстро понизить температуру во всем образце и выдерживать ее ниже температуры, при которой происходит переход воды из стеклообразного в кристаллическое состояние. Исследования, проведенные на клетках дрожжей и красных кровяных тельцах, показали, что скорость снижения температуры должна быть 2000 °С/с или выше, чтобы получить стеклообразный (а не кристаллический) лед. Клетки, очевидно, необходимо замораживать в веществах, имеющих довольно высокий коэффициент

Таблица II

Процедура фиксации с помощью альдегида глутаровой кислоты, дегидратации и заливки образцов в эпоксидную смолу

4%-ный раствор альдегида глутаровой кислоты в 0,1-молярном какодилатном буфере (pH = 7,2)	60 мин
0,1-молярный какодилатный буфер	5 мин
0,1%-ный раствор четырехокиси осмия в 0,1-молярном какодилатном буфере (pH = 7,2)	30 мин
50%-ный раствор EtOH	5 мин
70%-ный раствор EtOH	5 мин
95%-ный раствор EtOH	4×15 мин
Окись пропилена (P.O.)	4×15 мин
Смесь окиси пропилена со смесью Спурра (соотношение 1 : 1)	1—4 ч
Смесь Спурра	В течение ночи
Заключение в свежую смесь Спурра с полимеризацией в течение 8 ч в печи при температуре 70 °С	8 ч
Стандартная заливочная смесь Спурра с низкой вязкостью. Приготавливается гравиметрически путем добавления компонентов по одному в контейнер следующим образом:	
Двуокись винилциклогексана (VCD)	10,0 г
Диглицидный эфир полипропиленгликоля (D.E.R. 736)	6,0 г
Нонениловый янтарный ангидрид (NSA)	26,0 г
Диметиламиноэтанол	0,4 г
Тщательно перемешать. Можно хранить в течение нескольких месяцев в глубоком холоде	

Created by Universal Document Converter

теплопередачи. Какое бы вещество не применялось, в крупных образцах нельзя обеспечивать такие скорости теплопередачи во всем образце от центра до периферии. В результате этого стеклообразный лед не получается и образуются кристаллы льда. По мере того как эти кристаллы формируются и растут, они разрывают окружающие структуры и перераспределяют даже крупные молекулы. Было показано, что рост таких кристаллов может концентрировать частицы полистирола диаметром до 2000 Å в точках соединений, где сходятся соседние кристаллы [26]. Вредное влияние этих кристаллов льда вынуждает поддерживать температуру образцов ниже точки, в которой стеклообразный лед переходит в кристаллический лед, и тем самым вызывать разрушение образца.

Клетки и частицы можно также исследовать в гидратированном состоянии. Описана [27] камера растрового электронного микроскопа, в основании которой расположен электронный детектор. Стенки камеры предназначены для крепления поддерживающей сетки 200 меш для тонкой прозрачной пленки из формвара. Резервуар с водой обеспечивает насыщение атмосферы в камере влагой при любом заданном давлении. Кроме того, камера имеет дифференциальную откачку извне колонны, поэтому давление в ней выше давления в колонне, но ниже атмосферного давления. Клетки помещаются на верхнюю пленку из формвара изнутри и исследуются. Электронный пучок проникает через пленку из формвара и облучает клетки при малых потерях энергии или малом увеличении размера пучка. Рентгеновское излучение, образующееся в результате воздействия пучка, проходит через верхнюю пленку из формвара к спектрометрам, а рассеянные электроны пучка продолжают движение через клетки к детектору электронов, расположенному в основании, и используются для получения изображения в режиме растрового просвечивающего электронного микроскопа.

Д. Срезы образцов

Многие образцы, размеры которых слишком велики, чтобы их можно было исследовать непосредственно, имеют представляющие интерес внутренние участки. Эти образцы необходимо разрезать на части. В зависимости от цели анализа срезы удобно разбить на две группы: толстые и тонкие. Срезы образцов относят к толстым или тонким в зависимости от величины ρt (произведения плотности на толщину) и используемого ускоряющего напряжения. При исследовании биологических объектов, как это можно видеть из табл. III, значения плотности анализируемых объектов лежат в диапазоне от ~0,8 до ~3,0. Как видно из рис. 4, срез с плотностью 1 г/см^3 и толщиной 15 мкм пропускает некоторую

Таблица III

Значения плотности наиболее распространенных биологических материалов: безводных и эпоксидных [1])

Материал	Плотность
Желатин	1,27
Шелк	1,56
Кристаллы аминокислоты	1,4—1,8
Жир	0,9
Нуклеиновые кислоты	1,6—1,8
Крахмал	1,5
Целлюлоза	1,3—1,6
Сахароза	1,6
Кость	1,7—2,0
Скорлупа (карбонат кальция)	2,8
Бутилполиметакрилат	1,0
Метилполиметакрилат	1,2
Эпоксидные смолы	1,2—1,3
Полиэфир	1,3—1,4
Карбовакс	1,2
Парафин	0,9—1,0
Коллодий	1,7

[1]) Заимствовано с переработкой из работы [30].

часть электронов пучка с энергией 20 кэВ и считается тонким. Тот же срез может полностью поглотить пучок с энергией 10 кэВ, и тогда его называют толстым. Следовательно, термины «толстый» и «тонкий» можно использовать только тогда, когда указываются плотность образца, используемое ускоряющее напряжение и действительная толщина [28].

1. Толстые срезы. Толстые срезы, например небольшой кусок сломанной кости или скорлупы, могут иметь только одну подготовленную поверхность. Если поверхность излома не отполирована, то она может быть настолько неровной, что проведение точного рентгеновского анализа окажется невозможным, а высота неровностей будет даже превышать глубину фокусировки электронного пучка в растровом электронном микроскопе. По этой причине перед анализом поверхности изломов обычно полируют. Поверхности резки твердых образцов также могут требовать полировки перед анализом [29]. Толстые срезы можно получить с помощью метода микротомии, однако этот метод чаще применяется для получения тонких срезов и поэтому будет рассмотрен в разделе, посвященном тонким срезам. Реплики материала, разломанного в замороженном состоянии, и материала, подвергнутого травлению

Created by Universal Document Converter

в замороженном состоянии, могут также исследоваться с помощью растрового электронного микроскопа, однако реплики не пригодны для рентгеновского анализа. Как метод разлома в замороженном состоянии, так и метод травления в замороженном состоянии имеют много одинаковых операций, причем метод травления в замороженном состоянии является вариантом более общей методики разлома в замороженном состоянии (рис. 5). При обоих методах подлежащий анализу образец быстро замораживают в небольшом контейнере (часто образец сперва выдерживают в защитной среде, такой, как 2%-ный глицерин, который препятствует при замораживании образованию разрушительных кристаллов льда). После замораживания образец переносят на холодный столик вакуумного испарителя и производят откачку до давления $\sim 10^{-4}$ мм рт.ст. После этого образец ломается или раскалывается любым из известных способов. Для этой цели можно использовать нож микротома или скальпель. Сам контейнер для образца может крепиться на шарнирах, что дает возможность получить излом образца вблизи центра, чтобы сохранить обе дополняющие поверхности излома. При травлении в замороженном состоянии после излома перед получением реплики температуру образца можно несколько повысить, чтобы испарить тонкий слой воды. Таким образом, можно добиться обнажения участков образца, которые были покрыты замороженной водой. Затем как для разломанных в замороженном состоянии, так и для подвергнутых травлению в замороженном состоянии препаратов изготавливается реплика замороженной поверхности. На образец обычно напыляется под одним и тем же углом тонкий слой платины и углерода, создающий сильный теневой эффект. Вслед за напылением непосредственно сверху или при вращении образца наносится толстый первый слой покрытия из углерода, образующий реплику, которая еще прикреплена к образцу. Образец вынимают из вакуума и растворяют обычно путем погружения всего препарата в 5%-ный раствор гипохлорита натрия. Для анализа реплику устанавливают на медную сетку или алюминиевый держатель. Эти препараты

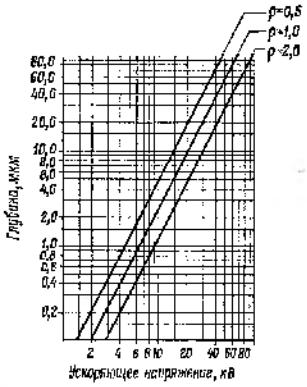


Рис. 4. Зависимость глубины проникновения электронного пучка от ускоряющего напряжения и плотности (рассчитано по данным [57]).

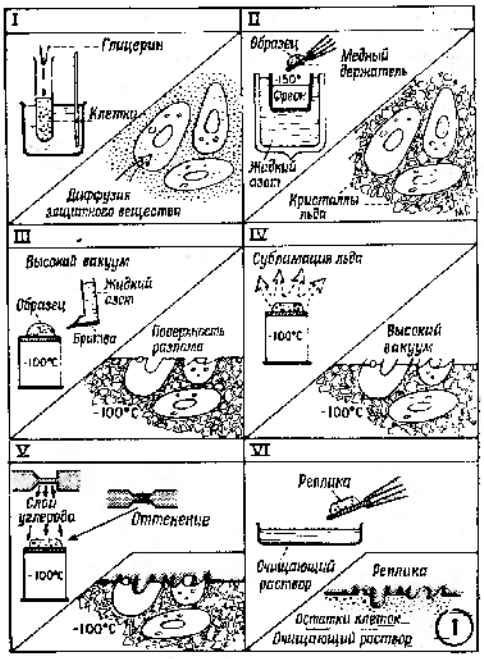


Рис. 5. Схематическое представление методики разлома образца в замороженном состоянии [60].

I — обработка перед замораживанием; *II* — замораживание; *III* — разлом образца; *IV* — травление; *V* — получение реплики; *VI* — очистка реплики.

можно анализировать с помощью как просвечивающего, так и растрового электронного микроскопа; они очень полезны для оценок поверхностей, которые нельзя различить внутри клеток и тканей. Благодаря сильному теневому эффекту эти препараты при исследовании с помощью просвечивающего электронного микроскопа выглядят так же, как препараты, рассматриваемые в растровом электронном микроскопе.

2. Тонкие срезы. Рис. 4 показывает, что большинство тонких срезов образцов могут иметь толщину менее 15 мкм. Для получения таких тонких срезов необходимо использовать микротомию. Главная трудность, которая возникает при использовании микро-

Created by Universal Document Converter

томии, заключается в том, что большинство тканей животных и растений слишком мягкие, а поэтому не могут сопротивляться огромным разрушающим усилиям, возникающим при получении тонких срезов. По этой причине ткань приходится усиливать пропиткой укрепляющими веществами. Из ткани можно удалить воду и заменить ее другой жидкостью, которая может затвердеть и стать, таким образом, укрепляющим веществом. Ткань можно также заморозить; в этом случае укрепляющими веществами становится содержащая воду цитоплазма и внеклеточная жидкость.

Биологические материалы, наиболее часто употребляемые в виде тонких срезов, имеют различные значения плотности (табл. III) и обладают низкой упругостью и пластичностью. Сухая ткань необратимо деформируется под действием давления, создаваемого проходящим через нее лезвием ножа. Кроме того, деформация имеет весьма различную величину: будет малой в твердых жестких областях и относительно сильной в мягких, пластичных областях. Применение заливочного материала устраняет эти трудности. Заливочный материал заполняет все полости ткани. Это препятствует вдавливанию жестких областей в более мягкие. Кроме того, благодаря упругости заливочного материала восстанавливается любая деформация, которая возникает в срезе при резке. Исчерпывающий обзор механических свойств различных заливочных материалов дан в работе [30] и выходит за рамки данной главы. Достаточно указать, что эпоксидные смолы, такие, как эпон, аралдит и смесь Спурра с низкой вязкостью [31], оказались вполне пригодными и надежными при приготовлении срезов толщиной от 50—60 нм до нескольких микрометров.

Замораживание применяется в трех общих видах методик получения срезов: при сублимационной сушке, замещении в замороженном состоянии и получении срезов в замороженном состоянии. Сублимационная сушка, как указывалось выше, обычно предусматривает замораживание ткани в криогенной среде, помещение ткани в вакуум для испарения воды, имеющейся в ткани, и, наконец, пропитку сухой ткани жидким безводным заливочным веществом, которое затем затвердевает. Пример процедуры сублимационной сушки приведен в табл. IV.

При замещении в замороженном состоянии вода удаляется из замороженной ткани путем ее замещения растворителем, способным смешиваться с водой, с последующей пропиткой и заливкой материалом, способным смешиваться с этим растворителем. В качестве такого растворителя при замещении в замороженном состоянии часто применяют ацетон. Ткань замораживается путем быстрого погружения во фреон-22 или джонетрон-23, охлажденный жидким азотом. После замораживания образцы переносят в сосуды с жидким азотом. Сосуды закрывают резиновыми пробками, смазанными тонким слоем вазелина. В пробки вставляют

Таблица IV

Процедура сублимационной сушки с последующей заливкой

1. Образец разрезается на небольшие кусочки размером менее 1 мм
2. Кусочки быстро погружаются в джонетрон-23 или фреон-22, охлажденный жидким азотом
3. Кусочки переносят в криогенной смеси в камеру аппарата сублимационной сушки, и герметизируют камеру
4. Откачка камеры с малой скоростью, при которой не происходит сильного кипения криогенной смеси
5. Продолжение откачки камеры до тех пор, пока давление в камере не станет постоянным
6. Образец ткани можно выдержать в атмосфере паров осмия в течение нескольких часов
7. В вакуум вносят смесь из состава Спурра с низкой вязкостью и окиси пропилена (в соотношении 1 : 1)
8. Через 1 ч образец удаляют из вакуума и дают возможность окиси пропилена испариться в течение ночи
9. Переносят образец в свежий состав Спурра, производят полимеризацию при температуре 70 °С в течение 8 ч

две иглы для подкожных инъекций, одна из которых служит для вентиляции, а другая дает возможность добавлять жидкость. Игла тоньше, чем № 20, затрудняет добавление жидкости. Затем закрытый пробкой сосуд помещают в холодную ванну, содержащую либо CO_2 — этанол, CO_2 — ацетон, либо в ящик для льда, содержащий твердую углекислоту. Испаряющийся азот заменяется ацетоном, предварительно охлажденным в шприце для подкожных инъекций. (В этот момент можно добавить ацетон, содержащий осмий или другой фиксатор.) Через две недели или больший срок в сосуд добавляют свежий, холодный ацетон, чтобы вытеснить старый ацетон, а затем сосуд переносят в помещение с комнатной температурой. После этого можно добавить и смешать с ацетоном эпоксидный мономер. Ацетону дают возможность испариться в течение ночи, а на следующий день образец переносят в свежий эпоксидный мономер с ускорителем и полимеризуют при температуре 60 °С от одного до трех дней [24].

Получение срезов в замороженном состоянии предусматривает быстрое замораживание ткани и поддержание ее в замороженном состоянии для того, чтобы иметь опорную матрицу для микротомии [32, 33]. Затем сам срез обычно подвергают сублимационной сушке в замороженном состоянии или исследуют в замороженном состоянии. Для предупреждения образования кристаллов льда температура образца должна поддерживаться ниже —60 °С. Обычные криостаты не отвечают этому требованию. Промышленность выпускает несколько приставок к ультрамикротомам, которые могут выполнять эту задачу. Эти приставки обычно охлаждаются жидким азотом или газообразным азотом, полученным испарением жид-

Created by Universal Document Converter

кого азота в резервуарах. В этих приборах обычно можно поддерживать температуры —140 °С. Срезы микротомируются с помощью сухих стеклянных или алмазных ножей и переносятся на подложки с помощью щетки, изготовленной из одного волоса, прикрепленного к стеклянному стержню, или с помощью тонких вольфрамовых иголок. Рекомендуется также прикреплять срезы к поддерживающей сетке «прокаткой» закругленного конца охлажденного медного стержня по сетке. Участки среза, которые входят в контакт с нитями сетки, будут прикрепляться к сетке за счет разрушения. Эта методика не дает положительных результатов при использовании непрозрачных подложек, таких, как кремниевые диски. Оказалась трудной разработка удовлетворительного надежного метода крепления большинства срезов толщиной 1—4 мкм к таким подложкам. В настоящее время единственный выход заключается в том, чтобы нарезать больше срезов, чем требуется, и прижимать углы и края срезов к кремниевой подложке с помощью тонких вольфрамовых игл. Из 10—15 срезов, подвергнутых такой обработке, обычно один или два будут ровными и иметь достаточно хороший контакт с подложкой, так что проводящее покрытие не требуется.

Затем срезы, находящиеся в замороженном состоянии на кремниевой подложке, переносят на массивный алюминиевый блок, находящийся при температуре жидкого азота. После этого блок помещают в вакуумную камеру аппарата сублимационной сушки, который показан на рис. 3. Камеру быстро откачивают и за 30 мин достигают устойчивого давления 5 мм рт. ст.

Перед заливкой и получением срезов ткань можно также зафиксировать. Целью фиксации являются предупреждение изменений в структуре ткани после ее гибели во время любых последующих операций. При фиксации, очевидно, имеют значение два процесса: лишение активности катаболических энзимов и образование поперечных связей макромолекул между собой. Первый процесс предупреждает разрушение ткани под действием протеаз, нуклеаз, липаз, фосфатаз и т. д., которые находятся внутри клетки, но обычно находятся под контролем до тех пор, пока не прекратится выполнение жизненно важных функций. Второй процесс вызывает образование структурной матрицы из соседних макромолекул путем образования химических связей между ними. Наиболее часто химическая фиксация осуществляется посредством глутаральдегида. Типичная методика фиксации с использованием этого фиксатора приведена в табл. II. Для обеспечения законченной фиксации после глутаральдегида часто добавляют четырехокись осмия. Кроме того, OsO_4 представляет собой материал с высоким атомным номером, который создает и усиливает контраст в просвечивающем электронном микроскопе, а также контраст изображений в отраженных и поглощенных электронах.

Сравнение результатов, полученных при использовании трех рассмотренных методов, дано в табл. V. Эти результаты подробно рассматриваться не будут, однако следует отметить, что обычная методика подготовки образцов приводит к потери большей части

Таблица V

Результаты анализа минерализованных участков тонких срезов (1 мкм) черепа трехдневного цыпленка

	Альдегид глутаровой кислоты [1] ($N = 8$)	Сушка в замороженном состоянии [1] ($N = 12$)	Криосрез [1] ($N = 12$)	Весовый анализ [2]
Ca, вес.%	21,22±0,37	23,70±1,40	18,93±1,50	25,0
P, вес.%	12,39±0,25	11,94±0,66	10,60±0,87	12,4
K, вес.%	0,03±0,01 [3]	0,02±0,01 [3]	0,14±0,01	0,06
Na, вес.%	0,11±0,01 [3, 4]	0,27±0,03 [3]	0,45±0,09	0,55
Ca/P, ат.%	1,33±0,01 [3, 4]	1,52±0,01 [3]	1,45±0,01	1,56

[1] Рентгеновский микроанализ; коррекция данных в соответствии с методикой HASIC.
[2] Для целового анализа были взяты 16 черепов вместе с тканью (надкостницей и окружающей тканью), а поэтому его результаты нельзя непосредственно сравнивать с результатами микроанализа полностью минерализованных участков.
[3] Значительное отличие ($p < 0,05$) по сравнению с криосрезом.
[4] Значительное отличие ($p < 0,05$) по сравнению с сушкой в замороженном состоянии.

калия, а также значительной части натрия, что обнаруживается при криосрезе. Так, препарат, приготовленный с помощью сублимационной сушки, теряет большую часть калия и ~40% натрия, обнаруживаемых при криосрезе. Содержание кальция и фосфора оценить значительно труднее, и, вероятно, оно отражает кажущееся увеличение этих элементов вследствие потери липида и других материалов во время подготовки образца.

Е. Микроозоление

Полезным вспомогательным методом для рентгеновского микроанализа является микроозоление [34]. При этом методе срез или частица «озоляется» для окисления и улетучивания органических материалов и остаются только неорганические остатки из нелетучих материалов. Так, можно взять относительно толстый образец, озолить его и получить тонкий неорганический скелет. Эта методика эффективно увеличивает концентрацию неорганического материала, а также «утоняет» образец, что в свою очередь может способствовать повышению разрешающей способности или проникновения пучка. Типичным примером использования этой методики может служить подготовка срезов, слишком толстых, чтобы их

Created by Universal Document Converter

можно было просматривать в просвечивающем электронном микроскопе при обычных ускоряющих напряжениях (<100 кВ); однако имеющих достаточно материала для проведения рентгеновского микроанализа. Распределение элементов в срезе можно получить с помощью методов рентгеновского микроанализа. Затем срез можно озолить и исследовать с помощью просвечивающего электронного микроскопа для определения субклеточных структур, которые имеются в местах концентрации элементов. Эта методика использовалась [35] для исследования переноса кальция в скорлуповой железе цыпленка. Микрозоление подробно рассмотрено в работе [34].

Методика микрозоления существует очень много лет; по данным работы [34], она впервые была использована в 1833 г., однако имела серьезный недостаток, что препятствовало ее широкому использованию. До последнего времени микрозоление проводилось путем нагрева. Для полного озоления образец обычно нагревался в печи до температуры 500 °С в течение от нескольких минут до нескольких часов. Под действием тепла в образцах происходило перемещивание, которое приводило к разрушению тонкой структуры пепла и сопровождалось сильными артефактами перемещения вследствие кристаллизации или эруптивного кипения. Этот недостаток был устранен посредством применения низкотемпературного озоления с помощью кислородной плазмы. Коротко говоря, типичное устройство для микрозоления состоит из окруженной высокочастотной катушкой камеры, в которую помещается образец. Камера герметизирована и соединена с вакуумным насосом и источником кислорода. Кислород подается в камеру со скоростью ~50 см³/мин, вакуумный насос обеспечивает в камере

Таблица VI

Количество различных элементов, полученных из цельной крови, озоленной посредством микрозоления низкотемпературной кислородной плазмой (I) и тепловым микрозолением (II) [34]

Элемент	I	II
Сурьма	99	35
Мышьяк	100	0
Кобальт	102	67
Медь	101	87
Хром	100	85
Золото	70	0
Железо	101	52
Марганец	99	85
Серебро	72	45
Цинк	99	69

вакуум около 1 мм рт. ст. В плазме, заполняющей камеру, образуются атомарный кислород, а также другие весьма реактивные вещества. При окислении органических молекул летучие продукты отсасываются вакуумным насосом. Дополнительное достоинство этого метода заключается в том, что материалы, которые улетучиваются под действием тепла, при этом методе сохраняются. Это достаточно хорошо иллюстрируется в табл. VI.

Ж. Напыление пленок на поверхность

Цель напыления пленки на образец состоит в том, чтобы уменьшить его разрушение под действием тепла, выделяющегося при бомбардировке электронным пучком, и устранить поверхностные заряды, являющиеся источниками помех при проведении рентгеновского микроанализа и получении картины изображения поверхности.

Величину нагрева, вызываемого электронным пучком, можно оценить с помощью формулы, приведенной Ридом [36] и приписываемой Кастену:

$$\Delta T = 4{,}8\, E_0 i/k d_3, \qquad (1)$$

где ΔT — повышение температуры образца в точке падения пучка, °С; E_0 — рабочий потенциал, кВ; i — ток пучка, мкА; k — теплопроводность, Вт/см·°С; d_3 — диаметр зонда, мкм.

Металлы часто имеют теплопроводность $k = 1$, в этом случае повышение температуры составляет величину порядка 10 °С, для пластмассы $k \approx 2 \cdot 10^{-3}$, и, следовательно, повышение температуры составит величину порядка 500—1000 °С. Без сомнения, этот тепловой эффект, по крайней мере частично, является причиной потери массы образцом, который подвергается бомбардировке электронным пучком. В виде примера укажем, что наличие алюминиевого покрытия толщиной 20 нм (200 Å) может уменьшить для некоторых непроводящих образцов ΔT с 1430 до 515 °С [37]. Сильное влияние отсутствия электропроводности образца можно легко выявить по сильным флуктуациям скорости счета в одном и том же месте, появлению «вспышек» или «полосок» при наблюдении изображения поверхности объекта на экране электронно-лучевой трубки и даже на самом флюоресцентном образце при наблюдении в оптический микроскоп.

Полезно напомнить, что любая проводящая пленка, нанесенная на образец, будет поглощать рентгеновское излучение. Величину этого поглощения можно рассчитать по выражению

$$I = I_0 \exp\left[-(\mu/\rho)\, \rho x\right], \qquad (2)$$

Created by Universal Document Converter

где I_0 и I — интенсивность рентгеновского излучения до и после прохождения через поглотитель, x — толщина поглотителя, ρ — плотность поглотителя и μ/ρ — массовый коэффициент поглощения.

Тонкие образцы, установленные таким образом, что находятся в тесном контакте с токопроводящей подложкой, часто дополнительного покрытия не требуют. В нашей лаборатории успешно подвергались анализу срезы ткани, заключенные в эпоксидную смолу, толщиной до 2 мкм, установленные на кремниевых дисках или кварцевых пластинках с алюминиевым покрытием. Однако если образец имеет большую толщину или является непроводящим, то поверхностное покрытие может оказаться необходимым. Толщину напыления можно точно измерить с помощью кварцевых генераторов, хотя после того, как будет однажды определена толщина удовлетворительного покрытия, могут оказаться достаточными более простые методы оценки толщины. К числу таких методов относятся измерение сопротивления покрытия на пластинке, расположенной около образца, а также наблюдения за интерференционными цветами на полированной металлической поверхности. Чтобы получить ровное покрытие даже на относительно гладких поверхностях, при напылении рекомендуется поворачивать образец, и несколько фирм-изготовителей разработали приспособления для этой цели.

Недавно были рассмотрены методы нанесения покрытий на образцы [38]. Указывалось, что любое покрытие должно быть: а) сплошным и не в аггрегатной форме; б) равномерным по толщине и плотности, и особенно для исследований в растровом электронном микроскопе; в) свободным от структурных особенностей, свойственных ему самому, и г) толще 100 Å с тем, чтобы сигнал изображения в растровом электронном микроскопе полностью создавался бы в этом металлическом слое. В работе [39] составлена таблица различных покрытий и их свойств. Обычно применяемый метод нанесения покрытий заключается в следующем: вначале напыляется тонкая пленка углерода толщиной около 5—10 нм (50—100 Å), после чего напыляется слой золота толщиной 10 нм (100 Å) и, наконец, последний слой углерода толщиной приблизительно 5—10 нм (50—100 Å). Первый слой углерода, видимо, способствует адгезии золота, а последний слой уменьшает загрязнение. Также полезным признано одинарное покрытие из платины и углерода толщиной около 20 нм (200 Å) [17, 38].

Всякий раз, когда проводится термическое напыление пленки, то рекомендуется, чтобы образец находился в вакууме при давлении $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. и на расстоянии ~ 20 см от испарителя. Если напыляемый металл прогревается перед испарением, то перед образцом помещают жалюзи или экран для защиты его от тепла.

Перед началом испарения металла экран убирают. Второй экран, расположенный вблизи испарителя, остается на месте во время испарения металла. Назначение этого экрана в том, чтобы обеспечить отсутствие попадания на образец атомов, рассеянных стенками испарительной камеры и газами, оставшимися в камере. Это будет препятствовать возникновению явлений затенения и способствовать получению сплошного покрытия.

II. Анализ

С помощью рентгеновского микроанализа наиболее часто проводятся три вида исследований: качественные, при которых выявляется наличие элемента в образце или на определенном участке образца; полуколичественные, при которых устанавливают, содержит ли один участок образца больше, меньше или такое же количество определенного элемента, чем другой участок или образец, и количественные, при которых определяется в весовых или атомных процентах имеющееся количество элемента. При использовании спектрометров с дисперсией по энергии и кристалл-дифракционных спектрометров принципы, лежащие в основе анализа, одни и те же, но процедура может несколько отличаться. Это будет указано в соответствующих разделах.

A. Качественный анализ

С точки зрения выполнения качественный анализ является наиболее простым. Ситуация, обычно наблюдаемая при качественном анализе, заключается в следующем: имеется образец и необходимо определить, имеются или нет в нем один или несколько элементов. В большинстве случаев целесообразно вначале выполнить валовый анализ материала. Такой анализ позволяет грубо оценить, имеется ли достаточное количество материала, превышающее минимальный предел обнаружимости, приблизительно равный 0,01%. Однако если интересуемый элемент сконцентрирован в какой-то одной части образца, то его концентрация, рассчитанная по данным валового анализа, не будет соответствовать действительности. Валовый анализ предполагает, что элемент равномерно распределен по объему образца. Если элемент равномерно распределен в образце, то следует провести серию анализов в точках. При использовании кристалл-дифракционных спектрометров выбранный участок располагается под пучком и измеряется интенсивность интересуемого пика рентгеновского излучения. В качестве критерия наличия или отсутствия элемента часто принимают превышение интенсивности в пике не менее чем на утроенное среднеквадратичное отклонение интенсивности фона (гл. XII).

Created by Universal Document Converter

Для измерения интенсивности фона спектрометр настраивают таким образом, чтобы можно было подсчитать интенсивность излучения на двух участках спектра (при отклонении в сторону больших длин волн и при отклонении в сторону меньших длин волн), а затем берут среднее этих двух значений интенсивности. Эти положения выбирают несколько произвольно, обычно путем исследования спектра в области пика излучения, а затем отходят от пика на 0,01 — 0,05 Å в области спектра, в которых нет характеристических пиков.

При использовании спектрометров с дисперсией по энергии пучок фокусируют на эталоне и регистрируют весь спектр рентгеновского излучения. После этого подставляют под пучок образец и сравнивают спектр, полученный для образца, со спектром, полученным для эталона. Если пики в обоих спектрах совпадают, то можно сделать заключение, что интересуемый элемент имеется в образце с той же оговоркой, как и раньше, что интенсивность пика должна превышать интенсивность фона не менее чем на утроенное среднеквадратичное отклонение. Интенсивность фона обычно можно оценить по экрану для наблюдения спектрометра с дисперсией по энергии. Там, где имеет место наложение пиков друг на друга, может оказаться необходимым для установления существования элемента искать несколько его характеристических пиков. Если другие такие пики обнаружить нельзя, то следует применить метод выделения спектра, применяемый в спектрометрах с дисперсией по энергии. Факторы, влияющие на измерение фона в спектрометрах с дисперсией по энергии, подробно рассмотрены в гл. VII.

Если нет твердой уверенности в том, что интересуемый элемент сконцентрирован в локальных участках, то можно перемещать образец под пучком регулярным образом и контролировать выходной сигнал детектора рентгеновского излучения, что наиболее удобно делать прослушиванием звукового сигнала интенсиметра. При относительно низких концентрациях элементов этот способ не позволяет их локализовать. Тогда лучше фотографировать изображения в рентгеновских лучах за максимальное время, которое допускает стабильность прибора (например, 30—45 мин). Если эти снимки покажут возможную локализацию элементов, то эти участки можно проверить с неподвижным пучком. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра изображения в рентгеновских лучах следует получать при больших увеличениях, чтобы уменьшить смещение пучка с круга Роуланда, которое приводит к снижению чувствительности.

Может возникнуть необходимость определить полуколичественным образом, содержится ли больше одного элемента в одном образце по сравнению с другим образцом или в одной области образца по сравнению с другой. Если два образца или две области одного образца, которые должны быть подвергнуты анализу, одинаковы по толщине, плотности и среднему атомному номеру, то анализ проводится просто. Вначале по методике, указанной выше, устанавливают наличие пика, а затем в каждом случае определяют относительную интенсивность рентгеновского излучения. Обычно более целесообразно для каждого образца или каждой области сравнивать отношения пика к фону, чем сами интенсивности рентгеновского излучения. Тогда можно считать, что образец или область, имеющая более высокое отношение пика к фону, имеет более высокую концентрацию интересуемого элемента.

Если два образца или две области одного образца имеют разную толщину (а потому один из них пропускает больше электронов пучка, чем другой) или разные плотности, то рентгеновское излучение может исходить из объемов, отличающихся значительно по размерам, и непосредственное сравнение интенсивностей рентгеновского излучения может дать неправильные результаты. Аналогично, если один образец или область содержит больший процент элементов с более высоким атомным номером, чем другие, то количество генерируемых рентгеновских лучей анализируемого элемента может быть другим, несмотря на то, что в обеих областях или образцах его количество будет одинаковым. Если эти различия между образцами действительно имеют место, то может оказаться необходимым провести полный количественный анализ.

Б. Количественный анализ

1. Модели. Метод, требующий наименьших вычислений, заключается в изготовлении эталонов со свойствами, аналогичными свойствам образца, и подборе эталона, который дает интенсивности рентгеновского излучения, идентичные (с точностью, приемлемой для оператора) интенсивностям рентгеновского излучения, которые дает образец. Образец и эталон с одинаковыми интенсивностями рентгеновского излучения будут иметь одинаковые концентрации элементов. Конкретный пример применения этого метода был описан в работах [25, 41], где целью измерений являлось определение количества натрия и калия в эритроцитах. Суспензии эритроцитов были высушены в замороженном состоянии и заключены в пластик. Были приготовлены растворы желатина, которые содержали разные количества натрия и калия; они были высушены в замороженном состоянии и заключены в пластик точно так же, как и эритроциты. Как с образцов эритроцитов, так и с эталонов желатина были сделаны срезы одинаковой толщины и сравнены интенсивности рентгеновского излучения. Достоинство этого метода заключается в том, что он не требует много вычислений и мало зависит от теории и моделирования. Его недостаток заключается в том, что точность зависит от того, насколько близко

Created by Universal Document Converter

достигнуто подобие между образцом и эталоном. Если образец сложный и содержит много элементов, например Na, K, P, Mg, Cl, Ca, C, N, O, Fe, и если образец по однороден и имеет фазы с разными плотностями и составами, то число эталонов может быть столь велико, что сведет на нет достоинства, обусловленные малым количеством вычислений и независимостью от теории. Аналогичные методы были применены другими исследователями и дали довольно хорошие результаты [42, 43].

2. **Методы Холла.** В своих работах Холл [44—46] сообщил о методике, которая может использоваться для анализа тонких срезов, помещенных на подложках из материала с низким атомным номером и достаточно тонких, в силу чего их тормозное излучение очень мало. На практике в качестве подложки используется пленка из формвара, углерода, полученного методом вакуумного напыления, или пеймона толщиной менее 2000 Å. Срез также должен быть тонким с точки зрения массовой толщины ρt. На практике верхним пределом допустимой толщины считается толщина 5—7 мкм.

Применяемый принцип определения количественного содержания элементов основан на взаимосвязи между массовой толщиной и непрерывным спектром излучения, которая первоначально была предложена Крамерсом [47]. Эта взаимосвязь гласит, что между массовой толщиной ρt и интенсивностью непрерывного излучения I_λ существует прямая пропорциональность:

$$I_\lambda \propto \rho t. \tag{3}$$

Эта зависимость очень важна, так как означает, что измерение I_λ обеспечивает контроль любых изменений ρ или t от места к месту в срезе и что нет необходимости измерять непосредственно ни ρ, ни t.

Другой важной зависимостью является известное соотношение, которое гласит, что интенсивность характеристического излучения I_p пропорциональна концентрации C (в процентах по весу) интересуемого элемента:

$$I_p \propto C. \tag{4}$$

Комбинируя эти две зависимости, можно оценить концентрацию элемента, уже скорректированную на изменение массовой толщины, и вычислить относительную концентрацию от участка к участку:

$$I_p/I_\lambda \propto C/\rho t. \tag{5}$$

Для применения этого метода необходимо только измерить характеристическое излучение с помощью кристалл-дифракционного спектрометра или спектрометра с дисперсией по энергии, а затем с помощью спектрометра с дисперсией по энергии измерить достаточную часть непрерывного спектра без характеристических пиков.

Для вычисления абсолютной концентрации используется аналогичное соотношение. К сожалению, теоретическая основа этого соотношения поставлена под сомнение Филибером и Тиксье [28, 48] и Лифшиным и др. [49], которые доказали, что между I_λ и ρt имеется переменная, а не постоянная зависимость. Однако если использовать эталон с матрицей, аналогичной по среднему атомному номеру и средней плотности матрице образца, то можно применить следующую модификацию этого метода.

Допустим, что для образца и эталона зависимость между I_λ и ρt будет одинаковой, если образец и эталон имеют одинаковый средний атомный номер (рис. 23, гл. VII). Такое допущение, хотя и теоретически необоснованное, подтверждается полученными результатами. Таким образом, для ограниченных условий

$$I_\lambda = F\rho t, \tag{6}$$

где F — произвольный коэффициент пропорциональности. Также допускают, и это также подтверждается практическими результатами, что характеристические рентгеновские лучи будут возникать в образце и эталоне и регистрироваться одинаковым образом при условии, что образец и эталон в значительной мере подобны друг другу:

$$I_p = F'C, \tag{7}$$

где F' — коэффициент пропорциональности для ограниченной совокупности условий.

Следовательно, можно записать

$$\frac{I_p^*/I_\lambda^*}{I_p/I_\lambda} = \frac{F'C^*/F\,(\rho t)^*}{F'C/F\,(\rho t)} \tag{8}$$

где I_p^* и I_λ^* — соответственно интенсивность характеристического излучения и фона в образце, I_p и I_λ — то же для эталона, C^* и $(\rho t)^*$ — соответственно концентрации интересуемого элемента и массовая толщина образца и C и (ρt) — то же для эталона. Преобразование этого соотношения дает

$$\frac{I_p^*/I_\lambda^*}{I_p/I_\lambda} = \frac{C^*/\rho t}{C/(\rho t)^*} \tag{9}$$

Этот метод называют «относительным методом», так как он требует сравнения с тонким эталоном аналогичного состава. Разработан также и «абсолютный метод», который имеет некоторые отличия в зависимости от используемого эталона.

При применении этого метода вначале измеряют интенсивности интересуемых пиков рентгеновского излучения. Затем спектрометры перестраивают для определения средних интенсивностей

Created by Universal Document Converter

фона, которые необходимо вычесть из интенсивностей пиков, для того, чтобы получить истинную интенсивность характеристического рентгеновского излучения. С помощью спектрометра с дисперсией по энергии измеряется интенсивность непрерывного излучения, при этом пучок находится на интересуемом участке. Затем пучок перемещают на любой участок подложки образца и вновь измеряют интенсивность непрерывного излучения. Эту интенсивность вычитают из интенсивности непрерывного излучения, измеренной для образца, чтобы определить истинное значение интенсивности непрерывного излучения образца. Это требует, конечно, однородности подложки образца при ее изготовлении. Данные измерения позволяют получить истинное отношение интенсивности характеристического излучения к интенсивности непрерывного излучения. При этом известно, что интенсивность I_p характеристического излучения пропорциональна числу атомов n интересуемого элемента. Используя оспариваемое уравнение Крамерса [47], можно допустить, что интенсивность I_λ непрерывного излучения пропорциональна массовой толщине, т. е. сумме произведений числа атомов каждого элемента на квадрат их атомных номеров или

$$I_p/I_\lambda = n/\sum_r n_r Z_r^2, \tag{10}$$

где n — число атомов элемента, представляющего интерес; n_r — число атомов каждого из r элементов в образце и Z — атомный номер каждого из r элементов в образце.

Сравнение образца с эталоном дает

$$\frac{(I_p/I_\lambda)^*}{I_p/I_\lambda} = \frac{\left(n/\sum_r n_r Z_r^2\right)^*}{n/\sum_r n_r Z_r^2}; \tag{11}$$

звездочкой обозначены параметры, относящиеся к образцу.

Для того чтобы ввести весовые доли, применяется следующее тождество:

$$C = nA/\sum_r n_r A_r, \tag{12}$$

где C — весовая доля интересуемого элемента. Подстановка соотношения (12) для $(n/\sum_r n_r Z_r^2)^*$ в выражение (11) дает

$$\frac{(I_p/I_\lambda)^*}{I_p/I_\lambda}\left(\frac{A\sum_r n_r Z_r^2}{\sum_r n_r A_r}\right)^* = \frac{C}{n/\sum_r n_r Z_r^2}, \tag{13}$$

которое можно переписать в форме

$$C = A^* \frac{(I_p/I_\lambda)^*}{I_p/I_\lambda} \frac{n}{\sum_r n_r Z_r^2} \left(\frac{\sum_r n_r Z_r^2}{\sum_r n_r A_r}\right)^*. \tag{14}$$

Величину $\sum_r (n_r Z_r^2)^* / \sum_r (n_r A_r^2)^*$ можно вычислить, если допустить обычный состав для биологических тканей, и Холл [46] для этого выражения дает значение 3,28. Величину $n/\sum_r n_r Z_r^2$ можно рассчитать по стехиометрии эталона, а значение A^* известно. Таким образом, чтобы применить данную методику, необходимо лишь измерить отношение интенсивностей пикового и непрерывного излучений для образца и эталона.

Достоинство данной методики заключается в том, что ее можно относительно просто применять, причем при наличии только спектрометров с дисперсией по энергии, и она дает относительно точные результаты. Недостатки проистекают из неопределенности выражения Крамерса для непрерывного излучения и толщины, а также обусловлены необходимостью использовать эталоны, которые либо имеют малую толщину, либо их можно разрезать на тонкие части. Наконец, образец должен быть помещен на тонкую однородную подложку. Часто такие подложки трудно приготовить и трудно прикрепить к ним тонкие срезы таким образом, чтобы образцы были плоскими и имели хороший тепловой и электрический контакт с подложкой. Тем не менее несколько исследователей сообщили о получении хороших результатов при применении этого метода [50].

3. Методики BASIC и BICEP. В нашей лаборатории мы применили две методики коррекции — BICEP и BASIC [51, 53]. Метод BICEP фактически является модификацией тонкопленочной модели Колби [54] и первоначально был разработан для расчета отношений количеств присутствующих элементов. Использование отношений часто полезно при биологических исследованиях, так как анализируемый объем в тонкой пленке бывает трудно определить, а использование отношений атомных процентов сходно с использованием молярных отношений, часто применяемых при биологических исследованиях. Программа вычислительной машины, используемая для этой цели, является обширной, и обычно расчеты ведутся на вычислительной машине IBM-360. Коррекция данных основана на введении поправки на атомный номер по методу Колби [54] [гл. XII, выражение (25)]. В этой формулировке в соотношении (15) концентрация C_A анализируемого элемента пропорциональна отношению откорректированной интенсивности характеристического рентгеновского излучения толстого эталона известного состава,

Created by Universal Document Converter

представленной числителем, и откорректированной интенсивности характеристического рентгеновского излучения образца, представленной знаменателем:

$$C_A = \frac{k_A R_A \int_{E_L}^{E_0} (Q/S_A)\, dE}{R^* \int_{E_L}^{E_0} (Q/S^*)\, dE + \eta_s \int_{E'_L}^{E_L} (Q/S^*)\, dE}. \qquad (15)$$

В этом уравнении A обозначает интересуемый элемент, звездочкой обозначены значения для тонкопленочного образца, R — фактор обратного рассеяния, Q — сечение ионизации, S — тормозная способность, η_s — коэффициент отражения электронов для материала

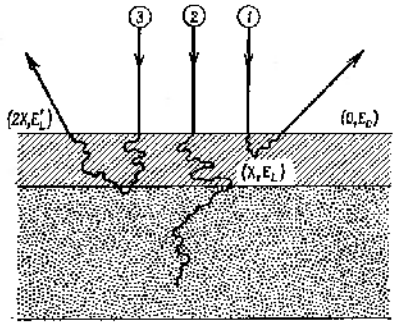


Рис. 6. Траектория электронов в тонком образце, помещенном на непрозрачную для электронов подложку [55].

подложки. Кроме того, E — энергия электрона, E_0 — энергия падающих электронов, $E_{кр}$ — критическая энергия возбуждения, E_L — средняя энергия электронов на поверхности раздела подложка — образец и E'_L — средняя энергия электронов, отраженных подложкой при их выходе из верхней поверхности образца. На рис. 6 схематически показаны траектории электронов в тонкой пленке, помещенной на толстой подложке. Электроны могут быть отражены пленкой (траектория *1* на рис. 6) или могут войти в тонкую пленку с энергией E_0, пройти через тонкую пленку и войти в подложку с уменьшенной энергией E_L (траектория *2* на рис. 6). Для того чтобы учесть это, выражение $\int_{E_L}^{E_0} (Q/S^*)\, dE$ интегрируется

в пределах от E_0 до E_L. Некоторые электроны, прошедшие через тонкую пленку, будут отражены подложкой (траектория *3* на рис. 6). Для того чтобы учесть это, введен дополнительный член $\eta_s \int_{E'_L}^{E_L} (Q/S^*)\, dE$, а интегрирование производится в пределах от E_L до E'_L (энергия, с которой электроны выходят из тонкой пленки). Значения E_L и E'_L вычисляются из выражений для длины пробега [56] (гл. III):

$$\rho t = 0{,}032\,(A/Z)\,(E_0^{1{,}68} - E_L^{1{,}68}). \qquad (16)$$

Однако это выражение требует, чтобы были известны плотность и толщина или их произведение. Применение методики коррекции ограниченно для нахождения абсолютных значений концентрации, если ρ, t или ρt неизвестны, хотя она по-прежнему пригодна для расчета отношений.

По методу BICEP корректируется поглощение в образце и эталоне в соответствии с уравнением Филибера — Дацкамба — Хейнриха (гл. IX), за исключением коэффициента σ. Этот коэффициент учитывает влияние ускоряющего напряжения на глубину образования рентгеновского излучения. В поправке для эталонов он определяется как $4{,}5 \cdot 10^5/E_0^{1{,}65}$. Однако для образца σ берется в виде $4{,}5 \cdot 10^5/[E_0^{1{,}65} - (E_L)^{1{,}65}]$, чтобы скомпенсировать то, что рентгеновское излучение в образце не будет возникать на такой же большой глубине, как в эталоне, и поэтому до выхода с поверхности образца будет претерпевать меньшее поглощение. Характеристическая флуоресценция в образце и эталоне корректируется по методу Рида [56]. Флуоресценция за счет непрерывного спектра не рассматривается. Для использования этой программы необходимы измерения интенсивностей пиков и фона для всех элементов, содержащихся в количестве до 1—2%, для образцов и эталонов. Один элемент можно рассчитать в отношении по сравнению с любым другим и можно рассчитать по разности. На практике делают допущение, что органическая матрица вся состоит из углерода и расчет ведется по разности. В программу BICEP необходимо ввести следующие данные: интенсивности пиков и фона для всех элементов и эталонов, химические символы для элементов, которые анализируются, материал подложки, времена счета, ускоряющее напряжение и угол выхода излучения ψ.

Этот метод имеет следующие достоинства: в нем используются обычные толстые эталоны, он основан на хорошо апробированной методике коррекции ZAF (гл. IX) и точность его приблизительно $\pm 10\%$. Основной недостаток данного метода заключается в том, что необходимо знать ρt. Погрешности определения ρt будут

Created by Universal Document Converter

влиять на концентрацию, вычисленную для каждого элемента. Другой недостаток метода заключается в том, что в отличие от методики Холла, по которой требуется проводить измерения только для одного элемента, по методу BICEP требуется проводить измерения для всех элементов, присутствующих в концентрациях более 1—2%. Наконец, данную программу можно выполнить только на большой вычислительной машине.

Для того чтобы устранить необходимость знания ρt, была сформулирована другая методика. Характеристический сигнал подложки зависит от энергии падающих электронов. Таким образом, если можно измерить интенсивность характеристического рентгеновского излучения подложки, находящейся под образцом, то можно узнать энергию электронов, которые прошли через образец и попали в подложку, т. е. E_L для траектории 2 на рис. 6. Величина E_L будет определяться плотностью и толщиной образца, через который прошел электрон. Таким образом, величину ρt можно рассчитать по длине пробега электрона [выражение (5)].

Иначе говоря, когда пучок электронов попадет на подложку, возникнет характеристическое рентгеновское излучение в соответствии с выражением

$$N_C = F(E_0 - E_{кр})^{exp}, \tag{17}$$

где N_C — интенсивность характеристического излучения подложки, F — эффективность образования рентгеновского излучения [57] (гл. IX). Величина показателя степени определяется коэффициентом перенапряжения $E_0/E_{кр}$. По экстраполяции данных Грина [57], при напряжении 22 кВ для кремниевой подложки этот показатель степени равен 1,63. Данная величина показателя степени позже была подтверждена расчетами по методу Монте-Карло [58]. Если затем переместить пучок электронов на участок подложки, закрытой образцом, то генерируемое характеристическое излучение будет определяться выражением

$$N'_C = F(E_L - E_{кр})^{exp}, \tag{18}$$

где N'_C — интенсивность характеристического излучения подложки, покрытой образцом, а величина показателя степени для тонкого среза будет такой же, как и в выражении (17). Отношение этих двух уравнений позволяет вычислить E_L:

$$\frac{N_C}{N'_C} = \frac{F(E_0 - E_{кр})^{exp}}{F(E_L - E_{кр})^{exp}} \tag{19}$$

и

$$E_L = E_{кр} + \left(\frac{N'_C}{N_C}\right)^{1/exp}(E_0 - E_{кр}). \tag{20}$$

Таким образом, данный расчет может обеспечить внутреннюю компенсацию изменений плотности или толщины.

Интенсивность характеристического излучения подложки будет уменьшаться за счет поглощения в образце, находящемся на верхней поверхности подложки. По методу BASIC поглощение, вызванное этой причиной, корректируется с помощью эмпирического соотношения

$$\{\exp[-(\mu/\rho)\,\rho t\,\mathrm{cosec}\,\psi]\}^{0,8}. \tag{21}$$

Выражение (21) было проверено на ряде пленок из алюминия с известной толщиной ρt; было установлено, что оно дает оптимальные результаты [53].

При применении данного метода измеряется характеристическое и фоновое излучение от подложки. Затем пучок передвигают на области, которые должны быть подвергнуты анализу, и измеряют интенсивность характеристического и фонового излучения в этом месте. После этого анализируют интенсивности пиков и фона для каждого элемента, имеющегося на этом участке. Как и при применении метода BICEP, один элемент можно анализировать по разности или по отношению к другому элементу. Интенсивности пиков и фона измеряются для обычных толстых эталонов. Поправки по атомному номеру, флуоресценции и поглощению рассчитываются так же, как и по методу BICEP. В программу вычислительной машины вводятся только следующие данные: интенсивности пиков и фона для голой подложки и подложки с образцом, химические символы элементов, которые анализируются, интенсивности пиков и фона для элементов, подвергаемых анализу, времена счета, ускоряющее напряжение и угол выхода излучения ψ.

Достоинства этой методики заключаются в собственной компенсации изменений ρ и t, относительной точности ($\pm 12\%$), возможности проводить анализ до 12 элементов и использовании массивных эталонов при расчетах. Было показано [61], что поправки к плотности и толщине имеют первостепенную важность при анализе толстых срезов. Эмпирический характер поправки на поглощение излучения подложки расположенным на ней образцом и необходимость анализа фактически всех элементов находящихся на выбранном участке, являются недостатками данного метода. Кроме того, для его реализации требуются большие вычислительные машины. Однако на практике элементы, имеющиеся в малых концентрациях, можно отнести к органической матрице, и их можно не измерять.

III. Заключение

Для подготовки биологических объектов для рентгеновского микроанализа и растровой электронной микроскопии имеется большое число разных методов. Однако в настоящее время не пред-

Created by Universal Document Converter

ставляется возможным прогнозировать, как повлияет определенный метод препарирования на любой данный образец. Это возлагает бремя проверки пригодности методики подготовки образца непосредственно на плечи специалиста, проводящего анализы. Как минимум, выбранную методику следует проверить с целью выявления следующих факторов: 1) до какой степени при ней сохраняется естественная морфология образца; 2) не меняется ли при подготовке элементный состав образца и 3) не нарушается ли естественное распределение элементов в образце. Для выявления этих факторов часто приходится затрачивать много труда. Однако до тех пор, пока эти факторы не будут известны, ценность результатов анализа сомнительна.

Обычные методы качественного и полуколичественного анализа могут быть применены к биологическим образцам, подготовленным соответствующим образом. Существует несколько хорошо апробированных количественных методов для анализа толстых биологических образцов. Каждый из имеющихся и подвергнутых широкой проверке методов количественного анализа тонких биологических образцов, как было установлено, имеет ряд характерных достоинств и недостатков. Тем не менее можно ожидать, что анализ тонких биологических образцов можно выполнить с точностью ~10%. Таким образом, нам приходится сталкиваться с неблагоприятной ситуацией, при которой имеются точные количественные методы анализа, использование которых ограничивается неопределенностями, связанными с подготовкой объектов к анализу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coleman J. R., Terepka A. R., in: Principles and Techniques of Electron Microscopy; Biological Applications (Hayat M. A., ed.), Vol. IV. Van Nostrand-Rheinhold, New York, 1974.
2. Ingram M. J., Hogben C. A. M., *Anal. Biochem.*, 18, 54 (1967).
3. Lechene C., Morel F., Guinnebault M., deRouffignac C., *Nephron*, 6, 457 (1969).
4. Morel F., deRouffignac C., Marsh D., Guinnebault M., Lechene C., *Nephron*, 6, 553 (1969).
5. deRouffignac C., Lechene C., Guinnebault M., Morel F., *Nephron*, 6, 643 (1969).
6. Lechene C., in: Microprobe Analysis Applied to Cells and Tissues (Hall T. A., Kaufmann W., eds.), Academic Press, London, 1974, p. 351.
7. Boyde A., Switsur V. R., in: *X*-Ray Optics and *X*-Ray Microanalysis (Pattee H. H., Jr., Cosslett V. E., Engstrom A., eds.), Academic Press, New York, 1963, p. 499.
8. Langer A. M., Rubin I. B., Selikoff I. J., *J. Histochem. Cytochem.*, 20, 723 (1972).
9. Langer A. M., Rubin I. B., Selikoff I. J., Pooley F. D., *J. Histochem. Cytochem.*, 20, 735 (1972).
10. Carroll K. G., Tullis J. L., *Nature*, 217, 1172 (1968).
11. Kimzey S. L., Burns L. C., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 204, 486 (1973).

12. Barrett E. J., Coleman J. R., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1973, p. 60A.
13. Coleman J. R., Nilsson J. R., Warner R. R., Batt P., *Exptl. Cell. Res.*, 74, 207 (1973).
14. Coleman J. R., Nilsson J. R., Warner R. R., Batt P., *Exptl. Cell. Res.*, 76, 31 (1973).
15. Coleman J. R., Terepka A. R., *J. Histochem. Cytochem.*, 20, 401 (1972).
16. Anderson T. F., in: Physical Techniques in Biological Research (Pollister A. W., ed), Academic Press, New York, 1965, p. 319.
17. Boyde A., Wood C., *J. Microscopie*, 90, 221 (1969).
18. Lewis E. R., Nemanic M. K., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., Corvin I., eds.), 1973, p. 767.
19. Porter K. R., Fonte V. G., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., Corvin I., eds.), 1973, p. 683.
20. Warner R. R., Coleman J. R., in: Microprobe Analysis Applied to Cells and Tissues (Hall T. A., Kaufmann R., eds.), Academic Press, London, 1974, p. 249.
21. Warner R. R., Coleman J. R., *J. Cell. Biol.*, 54, 64 (1975).
22. Boyde A., Echlin P., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., Corvin I., eds.), 1973, p. 759.
23. Echlin P., Moreton R., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., Corvin I., eds.), 1973, p. 325.
24. Rebhun L. I., in: Principles and Techniques of Electron Microscopy Biological Applications (Hayat M. A., ed.), Vol. II, Van Nostrand-Rheinhold, New York, 1972, p. 3.
25. Ingram F. D., Ingram M. J., Hogben C. A. M., *J. Histochem. Cytochem.*, 20, 716 (1972).
26. Zingsheim H. P., *Biochem. Biophys. Acta*, 265, 339 (1972).
27. Morgan R. S., Liebedzik J., Whyte E. W., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., Corvin I., eds.), 1973, p. 205.
28. Philibert J., Tixier R., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1973, p. 27A.
29. Wergedal J. E., Baylink D. J., *Am. J. Physiol.*, 226, 345 (1974).
30. Wachtel A. W., Gettner M. E., Ornstein L., in: Physical Techniques in Biological Research (Pollister A. W., ed.), Academic Press, New York, 1966, p. 173.
31. Spurr A. R., *J. Ultrastr. Res.*, 26, 31 (1969).
32. Christensen A. K., *J. Cell. Biol.*, 51, 772 (1971).
33. Appleton T. C., *Micron*, 3, 101 (1971).
34. Thomas R. S., in: Advances in Optical and Electron Microscopy (Barer R., Cosslett V. E., eds.), Vol. III, Academic Press, London, 1969, p. 99.
35. Schraer H., Hohman W., in: Biological Calcification. Cellular and Molecular Aspects (Schraer H., ed.), Appleton Century Crofts, New York, 1970, p. 313.
36. Reed S. J. B., in: Microprobe Analysis (Anderson C. A., ed.), Wiley, New York, 1973.
37. Friskney C. A., Haworth C. W., *J. Appl. Phys.*, 38, 3796 (1976).
38. Pfefferkorn G. E., in: SEM/1973, Proc. of the 6th Annual SEM Symposium (Johari O., Corvin I., eds.), 1973, p. 757.
39. Schlin P., Hyde P. J. W., in: SEM/1972, Proc. of the 5th Annual SEM Symposium (Johari O., ed.), 1972, p. 137.
40. Andersen C. A., in: Methods of Biochemical Analysis (Glick D., ed.), Vol. XV, Interscience, New York, 1967, p. 147.
41. Ingram F. D., Ingram J. J., Hogben C. A. M., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1973, p. 62A.
42. Lehrer B., Rubin I., *J. Histochem. Cytochem.*, 20, 722 (1972).
43. Lechene C., in: Electron Probe Analysis as Applied to Cells and Tissues (Hall T. A., Kaufmann R., eds.), Academic Press, London, 1974.

Created by Universal Document Converter

44. Hall T. A., in: Quantitative Electron Probe Analysis (Heinrich K. F. J., ed.), NBS Special Publ. 298, 1968, 298.
45. Marshall D. J., Hall T. A., in: X-Ray Optics and Microanalysis (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 374.
46. Hall T. A., in: Physical Techniques in Biological Research (Oster G. ed.), 1971, Vol. I, Part A., p. 157.
47. Kramers H. A., *Phil. Mag.*, **46**, 836 (1923).
48. Philibert J., Tixier R., IRSID, Met. Phy. 805-RT/CC, 1972.
49. Lifshin E., Ciccarelli M. F., Bolon R. B., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1973, p. 29A.
50. Marshall A. T., in: Principles and Techniques of Electron Microscopy: Biological Applications (Hayat M. A., ed.), Vol. IV, Van Nostrand-Rheinhold, New York (в печати).
51. Warner R. R., Coleman J. R., *Micron*, 4, 61 (1973).
52. Warner R. R., Ph. D. Thesi, Univ. of Rochester, 1972.
53. Warner R. R., Coleman J. R., in: Electron Probe Analysis as Applied to Cells and Tissues (Hall T. A., Kaufmann R., eds.), Academic Press, London, 1974.
54. Colby J., in: Advances in X-Ray Analysis (Newkirk J. B., Mallett G. R., Pfeiffer H. G. eds.), Vol. 11, Plenum Press, New York, 1968, p. 287.
55. Andersen C. A., Hasler M. F., in: X-Ray Optics and Microanalysis (Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds.), Hermann, Paris, 1966, p. 310.
56. Reed S. J. B., *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 913 (1965).
57. Green M., in: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis (Pattee H. H., Cosslett V., Engstrom A., eds.), Academic Press, New York, 1963, p. 185.
58. Kyser D. F., Murata K., in: Proc. of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, 1973, p. 28A.
59. Andersen C. A., in: Methods of Biochemical Analysis (Glick D., ed.), Interscience Publishers, New York, 1967, p. 147.
60. Koehler J. K., in: Advances in Biological and Medical Physics (Lawrence J. H., Gofman J. W., eds.), Academic Press, New York, 1968, p. 1.
61. Eshel A., *Micron*, 5, 41 (1974).

XIV

ИОННО-ИОННЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ПО МАССАМ

Дж. Колби

В то время как все предыдущие главы данной книги посвящены электронно-оптическим приборам, в этой главе будет рассмотрен прибор с ионным зондом — один из новейших и, возможно, один из наиболее мощных аналитических приборов. Он позволяет проводить непосредственный анализ по массам из микрообъема твердого образца и является исключительно мощным методом анализа в дополнение к рентгеновскому микроанализу. Такой локальный анализ весьма полезен при исследовании и изготовлении полупроводниковых приборов и изучении основных технологических процессов диффузии, кинетики роста, явлений перераспределения примесей, поверхностного катализа и различных минералогических и металлургических процессов. Уникальное применение ионный микроанализатор нашел также при исследованиях отдельных зерен образцов лунного грунта.

К факторам, которые отличают ионный микроанализатор от рентгеновского микроанализатора, относятся: 1) лучшая чувствительность обнаружения, типичное значение которой может быть менее одной миллионной доли; 2) более высокая чувствительность к легким элементам, таким, как бор, углерод, кислород и даже водород; 3) возможность использования для изотопного анализа; 4) возможность получения профиля распределения элементов по глубине. В отличие от прибора с электронным зондом, который не разрушает объект, прибор с ионным зондом разрушает объект и это отражается на выборе образца и обращении с ним. Ниже рассматриваются основы конструкции и использование таких приборов.

1. Основные принципы и конструкция прибора

Во вторичной ионной масс-спектроскопии, к которой относится ионно-ионный микроанализ по массам, пучок ионов (первичный пучок) ускоряется, фокусируется и падает на анализируемый образец. При соударении первичных ионов высокой энергии с поверхностью образца их кинетическая энергия передается атомам образца (мишени), в результате чего происходит выбивание последних. Часть выбитых атомов становится положительно или отри-

Created by Universal Document Converter

чательно заряженными ионами, которые затем собираются и анализируются с помощью масс-спектрометров. Большинство выбитых частиц выходит в виде нейтральных атомов, и вероятность того, что ионы останутся ионами и, следовательно, будут уловлены, связана сложной зависимостью с работой выхода мишени [1, 2] и кинетической энергией ионов. Работа выхода, которая влияет на выход вторичных ионов, может значительно меняться при изменении состава первичного пучка [3, 4] или, иначе, за счет изменения химического состава поверхностного слоя.

Из краткого обзора, приведенного выше, должно быть ясно, что метод ионно-ионного микроанализа уникально сочетает в себе несколько различных аналитических методов и как следствие этого оборудование для ионно-ионного микроанализа является более сложным и дорогим. Во-первых, вакуум должен быть значительно лучше, чем в рентгеновских микроанализаторах, так как поглощенные остаточные загрязняющие вещества могут в значительной мере менять химический состав поверхности [1, 2], а следовательно, и выход вторичных ионов. В зависимости от проводимого анализа должен быть предусмотрен ввод различных газов в ионный источник. Если нужна информация о распределении вещества в образце, то должна иметься система формирования изображения. Для гарантии получения требуемого разделения анализируемых изотопов должна быть обеспечена достаточно высокая разрешающая способность по массе. Последнее соображение обычно сводится к компромиссу с чувствительностью и более подробно будет рассмотрено ниже. Типичные значения скорости счета в ионном микроанализаторе при фокусировке пучка на элементе матрицы могут быть порядка 10^7 имп./с при фоне 10 имп./с. Такие высокие скорости счета требуют применения специальных счетных устройств с очень малым мертвым временем детектора. Имеются два существенно различных подхода к конструированию таких ионных микроанализаторов. Третий вариант находится в процессе разработки.

II. Ионный микроскоп

Первый прибор для микроанализа с использованием ионной бомбардировки впервые был описан Кастеном и Слодзианом [5, 6]. Позднее [7, 8] они устраняют некоторые недостатки, присущие этому первому прибору, и новый прибор начинает выпускаться промышленностью. Схема такого прибора, изготовленного фирмой Cameca, изображена на рис. 1. Источником первичных ионов служит дуоплазматрон с полым катодом. Образец может бомбардироваться либо положительными, либо отрицательными ионами. Типичные значения энергии первичных ионов составляют 5,5—14,5 кэВ. В качестве первичных ионов обычно используются ионы

$^{16}O_2^+$, $^{16}O^-$ и $^{40}Ar^+$, хотя также могут применяться и другие ионы. Анализ по массам первичных ионов не предусмотрен. В вакуумной системе используются паромасляные диффузионные насосы и охлаждаемые жидким азотом ловушки.

Первичный пучок фокусируется двухлинзовой конденсорной системой, которая позволяет изменять диаметр пучка от ~30 до ~400 мкм. Система электростатических отклоняющих пластин, расположенная после второй конденсорной линзы, служит для выставления первичного ионного пучка на наблюдаемый участок,

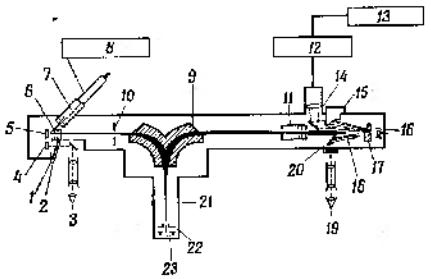


Рис. 1. Схема ионного микроскопа фирмы Cameca [50].

1 — ионов системы откачки; *2* — шлюз ввода образца; *3* — наблюдение за образцом (70×); *4* — образец в положении для наблюдения; *5* — образец в положении для анализа; *6* — иммерсионная линза; *7* — первичный ионный пучок; *8* — дуоплазматрон; *9* — масс-спектрометр; *10* — диафрагма, определяющая разрешение по энергии; *11* — система проекционных линз; *12* — усилитель; *14* — самописец; *14* — фотоумножитель; *15* — фотоаппарат; *16* — преобразователь изображения; *17* — магнитная призма; *18* — электронное изображение; *19* — наблюдение за изображением (500×); *20* — флуоресцирующий экран; *21* — пучок вторичных ионов; *22* — диафрагма, определяющая разрешение по массам; *23* — электростатическое зеркало.

коррекции астигматизма первичного пучка, а также может использоваться для быстрого сканирования пучка по поверхности образца. Образец находится под потенциалом 4,5 кВ, полярность которого зависит от того, какие вторичные ионы (положительные или отрицательные) анализируются.

Иммерсионная линза, расположенная около образца, образует во вторичных ионах действительное изображение участка поверхности образца, подвергаемого ионному распылению первичным пучком ионов. Это изображение образуется на входе магнитной призмы, используемой для анализа по массам. Входящие в призму ионы отклоняются на угол 90° и направляются к электростатическому зеркалу. Зеркало отражает ионы низких энергий обратно во вторую половину магнитной призмы. Хроматическая аберрация этой половины компенсирует хроматическую аберрацию первого сектора узла призмы, в результате чего окончательное изображение является ахроматическим. Потенциал зеркала может

Created by Universal Document Converter

регулироваться извне и обеспечивает хорошее разделение по энергии. Перед зеркалом расположены регулируемые снаружи щели, которые можно использовать для повышения разрешающей способности по массе приблизительно до 1000 (обсуждение ниже). Такое повышение разрешающей способности по массе приводит к снижению светосилы системы и уменьшению чувствительности.

Разделенные по массе вторичные ионы, использующиеся далее для формирования изображения, по выходе из призмы подвергаются послеускорению и направляются в преобразователь изображения для визуального наблюдения либо в стандартный детектор [9] для получения выходного сигнала в цифровой форме. Перед детектором может быть установлена диафрагма с механическим управлением, позволяющая производить счет только для части изображения. Такой избирательный по площади анализ необходим для получения профиля по глубине. Позднее [10] была добавлена система цифровой обработки информации, которая значительно повысила эффективность прибора. В настоящее время в ионный микроскоп встраивается малая ЭВМ.

III. Ионный микроанализатор

На рис. 2 показан второй тип прибора. Прибор этого типа был впервые сконструирован Лайблом [11] и был выпущен в продажу фирмой ARL [12]. Источником первичных ионов в этом приборе также служит дуоплазматрон с полым катодом, от которого можно получать либо положительные, либо отрицательные ионы. Первичные ионы можно ускорить до энергии 22,5 кэВ. До попадания на образец они разделяются по массам. Система из двух электростатических линз, установленная после 90°-ного магнита, фокусирует пучок на поверхность образца. Диаметр пучка на образце может достигать 1,5 мкм. Система отклоняющих пластин, расположенная между линзами, используется для сканирования пучка по поверхности образца.

Вторичные ионы, вылетающие из образца, ускоряются до энергии 1,5 кэВ и поступают для анализа в сдвоенный масс-спектрометр с двойной фокусировкой. Полоса пропускания по энергиям такой системы относительно велика (~100 эВ), за счет чего получается большая светосила прибора. В этой системе входная щель не нужна и, следовательно, чувствительность прибора не ухудшается за счет ограничения интенсивности сигнала щелью.

Проанализированные по массам вторичные ионы регистрируются модифицированной детекторной системой [13, 14], аналогичной описанной в работе [13]. Типичное разрешение этой детекторной системы по паре импульсов составляет менее 30 нс, тем самым сведя к минимуму потери за счет мертвого времени. Регистрируемые вторичные ионы могут быть использованы для получения изображений распыляемой поверхности или могут быть численно обработаны в многоканальном анализаторе или вычислительной машине. Изображения получают путем сканирования первичного ионного пучка малого диаметра (~1,5 мкм) по поверхности образца. Ток вторичных ионов, полученный от образца,

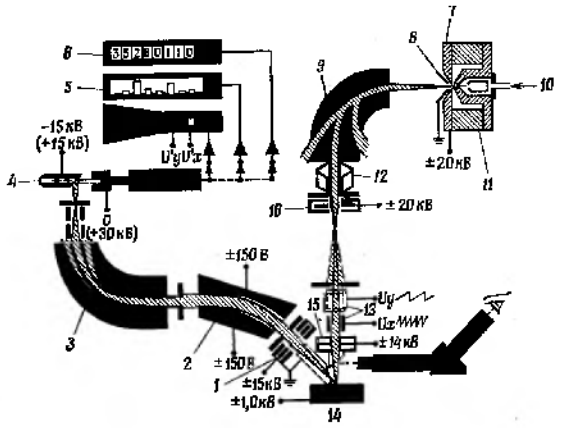


Рис. 2. Схема ионного микроанализатора по массам фирмы ARL [15].
1 — ретрофокальная линза; *2* — электростатический анализатор; *3* — секторный магнит; *4* — мишень; *5* — самописец; *6* — счетчик; *7* — анод; *8* — вытягивающий электрод; *9* — магнит призмы; *10* — газ; *11* — дуоплазматрон; *12* — юстировка; *13* — отклоняющие пластины; *14* — образец; *15* — объективная линза; *16* — конденсорная линза.

Таблица 1

Тип прибора	Фирма-изготовитель	Стоимость (1974 г.), долл.	Выпуск
Ионный микроскоп	Cameca	~ 240 000	Выпускается
Ионный микроанализатор	ARL, Inc.	~ 240 000	Выпускается
	AEI Scientific Apparatus Inc.	~ 300 000	»
	Hitachi	~ 175 000	»
Ионный микроанализатор с квадрупольным масс-спектрометром	ARL, Inc.	< 100 000	1975 г.
	Etec Corp.	< 100 000	1975 г.

Created by Universal Document Converter

используется для модуляции яркости электронно-лучевой трубки, электронный пучок которой сканируется синхронно с пучком первичных ионов. Этот способ получения изображения полностью аналогичен способу, применяемому в растровом электронном микроскопе или рентгеновском микроанализаторе. В приборе этого типа для избирательного наблюдения или анализа любой

Таблица 11

Особенности приборов для ионно-зондового массового микроанализа

Фирма-изготовитель	AKI	AEI	Hitachi	Cameca
Тип	Микроанализатор	Микроанализатор	Микроанализатор	Микроскоп
Диаметр пучка, мкм	1,5—300	2—300	2—300	30—300
Анализ по массам первичных ионов	Предусмотрен	Предусмотрен	Возможен (по дополнительному заказу)	Отсутствует
Угол падения	90°	45°	90°	~ 45°
Вакуумная система	Ионный насос	Ионный насос	Паромасляный диффузионный насос	Паромасляный диффузионный насос
Давление в камере образца, мм рт. ст.	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Охлаждаемая поверхность вокруг образца	Имеется	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Непосредственное наблюдение образца во время анализа	Предусмотрено	Не предусмотрено	Предусмотрено	Не предусмотрено
Масс-спектрометр	С двойной фокусировкой	С двойной фокусировкой	С двойной фокусировкой	Призма — зеркало — призма
Разрешающая способность по массам (максимальная)	1500	3000 (по электрическому сигналу) 10 000 (при фотографировании)	600	1000
Детекторная система	Электрическая (типа [9])	Электрическая/фотографическое отображение	Электрическая (типа [9])	Электрическая/фотографическое отображение
Отображение	По точкам	По точкам	По точкам	Прямое
Разрешающая способность, мкм	~ 1	2	2	~ 1

части сканируемой площади применяется «электронная апертура». Электронное диафрагмирование получается за счет стробирования электронных счетных схем, которые открываются только тогда, когда пучок находится на заранее выбранном участке. Этот участок можно сделать по желанию маленьким или большим и переместить в любую часть области сканирования.

Система отклоняющих пластин, помещенная между выходом масс-спектрометра и детекторной системой, может быть использована для разделения изотопов. Такая методика вполне пригодна для получения профиля распределения по глубине или данных об изотопах. Проанализированный по массам пучок вторичных ионов быстро периодически сканируется поперек щели. Выходной сигнал детектора соответствующим образом стробируется и подается на два счетчика импульсов, которые накапливают счет по каждому из двух изотопов.

Ионный микроанализатор в настоящее время изготавливается тремя фирмами (табл. 1). По сведениям автора, в настоящее время две американские фирмы ведут разработку третьего типа приборов на основе квадрупольного масс-спектрометра, однако эти приборы пока промышленностью не выпускаются. Последние приборы имеют практические преимущества: они дешевле, проще в работе и обслуживании. Данные о выпуске и стоимости этих приборов приведены в табл. 1. Поскольку в данной главе не ставится задача подробно сравнивать приборы, в табл. 11 лишь кратко приведены основные характеристики выпускаемых промышленностью приборов. Более полное рассмотрение этих приборов можно найти в работах [15, 16].

IV. Механизмы вторичной ионной эмиссии

Оказывается, что образование ионов в процессе распыления происходит за счет двух отдельных процессов. Это «кинетический» процесс [17—21] и «химический» процесс [1—4]. Оба процесса могут действовать фактически все время, в течение которого происходит распыление, однако их относительный вклад может быть существенно разным. Кинетический процесс доминирует, когда поверхности чистых элементов бомбардируются ионами химически инертных веществ. Эти падающие ионы проникают через поверхность твердого вещества и рассеиваются во многом подобно электронам, прежде чем остановятся на некоторой глубине. В процессе рассеяния ионов разрываются связи в кристаллической решетке и электроны могут перейти в зону проводимости, оставляя атомы мишени в возбужденном метастабильном состоянии. Когда эти ионы покидают твердое тело, вероятность их выхода зависит от их кинетической энергии и поверхностного потенциального барьера, который они должны преодолеть. Для бом-

Created by Universal Document Converter

бардировки ионами инертных газов характерно, что большинство ионов нейтрализуется в результате рекомбинации с электронами зоны проводимости и, таким образом, оказываются потерянными для анализа.

При химическом процессе образования ионов химический состав поверхности обычно изменяется в результате бомбардировки ионами химически реактивных веществ, таких, как кислород или азот [1—4]. Однако реактивные вещества могут также присутствовать в самом образце, в остаточной среде или могут быть введены с помощью контролируемого натекания [22, 23]. Суммарный эффект заключается в образовании химических соединений, которые сильно связаны за счет хемосорбции этих газов с электроотрицательным сродством. Эти соединения повышают поверхностную работу выхода и, следовательно, высоту барьера, которую должен преодолеть электрон, чтобы иметь возможность нейтрализовать положительно заряженный ион. Иначе говоря, общий эффект образования химических соединений заключается в уменьшении числа электронов проводимости, способных нейтрализовать положительные ионы.

Если образец бомбардируют ионами элементов с электроположительным сродством [3, 4], то работа выхода уменьшается и для элементов с высоким электронным сродством получаются оптимальные условия для высокого выхода отрицательно заряженных ионов. Этот факт был продемонстрирован в работах [3, 4], хотя с источниками первичных ионов элементов с электроположительным сродством фактически была проделана весьма малая работа. На практике большинство работ с ионным микроанализатором проводится с использованием в качестве источника первичных ионов кислорода, и в механизме образования ионов преобладает химический процесс. Результатом этого является значительно повышенный и стабильный выход ионов, позволяющий проводить анализ следов элементов и количественный анализ.

Вследствие сложности процессов распыления и образования ионов в интерпретации результатов имеется ряд проблем, которые будут рассмотрены более подробно после обсуждения механизма распыления и методики количественного анализа. Однако при попытке интерпретировать изображения в ионах проявляется один эффект, который можно понять и из приведенного выше описания химического процесса образования ионов. Как отмечалось выше, если в качестве источника первичных ионов используется инертный газ, то изменение интенсивности ионов на изображении может отражать не изменение химического или элементного состава, а только изменения потенциала окисления или работы выхода. Изменения с глубиной могут быть вызваны изменением вакуума, остаточного давления газа или даже изменениями газа источника первичных ионов. Если анализу подвергаются поликристаллические мишени, то на выход ионов могут оказать влияние различия в работе выхода из-за разной ориентации зерен [24], различия в скоростях окисления из-за ориентации [25] и в меньшей степени различия в каналировании [24]. Следовательно, изображения в ионах могут потребовать большой осторожности при интерпретации, вероятно, большей осторожности, чем валовый химический анализ или профили распределения по глубине.

По-видимому, большинство анализов проводится с положительно заряженными вторичными ионами, хотя имеются определенные случаи, когда предпочтительными являются отрицательно заряженные вторичные ионы. При использовании положительно заряженных ионов преобладающими оказываются однозарядные ионы присутствующих элементов. Присутствуют также двухзарядные и трехзарядные ионы тех же веществ, но их сигналы имеют значительно меньшую интенсивность. В спектре также имеются ионы димеров и других более высокомолекулярных соединений, которые могут иметься в довольно большом количестве. В частности, при использовании реактивного газа, такого, как кислород, в спектре обнаруживается большое число окислов основных матричных элементов (которые в природе могут быть нестабильны). Если в вакуумной системе содержатся пары масла, то в спектре могут наблюдаться углеводороды, в результате анализ значительно осложняется. Использование ионных насосов и охлаждаемого колпака или охлаждаемой поверхности вокруг образца значительно снижает количество высокомолекулярных углеводородов вблизи образца и поэтому весьма полезно для упрощения сложности спектра.

V. Распыление

Здесь уместно рассмотреть более подробно явление распыления, так как оно определяет скорость разрушения образца и является источником вторичных ионов. Коэффициент распыления — число распыленных атомов на один падающий ион — зависит от от состава образца, используемых первичных ионов и их энергии, угла падения пучка первичных ионов и ориентации кристалла.

При прочих равных условиях коэффициент распыления зависит от концентрации электронов на d-оболочке [26]. Для иллюстрации этого на рис. 3, *а* приведена зависимость коэффициента распыления S от атомного номера [27], а на рис. 3, *б* — зависимость числа электронов [28] на самой внешней оболочке от атомного номера. Между ними нет точного соответствия, но корреляция определенно имеет место и более или менее объясняет особенности распыления элементов периодической таблицы. Эту связь можно объяснить вариацией длины пробега первичных ионов от степени, до которой открыта электронная структура матрицы. Чем больше

Created by Universal Document Converter

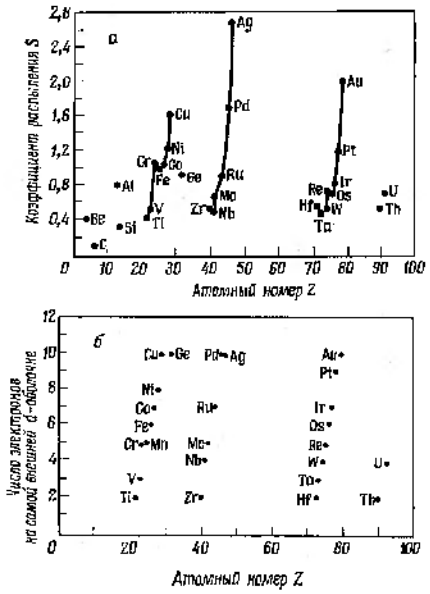


Рис. 3.
а — изменение коэффициента распыления в зависимости от атомного номера материала мишени для ионов аргона, падающих с энергией 400 эВ [26]; *б* — число электронов d-оболочки атома в зависимости от атомного номера [26].

открыта эта структура (меньше заполнена электронами *d*-оболочка), тем больше длина пробега и меньше вероятность (в приближении модели твердых сфер) того, что цепочка столкновений будет распространяться назад к поверхности, вызывая выбивание атомов.

В монокристаллических материалах вариации могут иметь место из-за изменения ориентации кристалла [24]. Это связано со степенью канализирования падающих первичных ионов в монокристалле. Вдоль определенных кристаллографических направлений кристаллическая решетка относительно открыта, и падающие ионы могут двигаться вдоль каналов до очень больших глубин фактически беспрепятственно (испытывая только расстояние под небольшими углами). В таких условиях можно было бы ожидать, что очень малое возмущение, достаточное для того, чтобы выбить атомы, могло бы распространяться обратно к поверхностным слоям.

Зависимость коэффициента распыления от состава первичных ионов также носит интересный периодический характер. На рис. 4 [29] видно, что в пределах одной данной группы коэффициент распыления увеличивается довольно устойчиво, достигает максимума для инертных элементов группы, а затем довольно резко падает почти до нуля. Эта картина затем повторяется, увеличиваясь по абсолютной величине по мере увеличения массы первичных ионов.

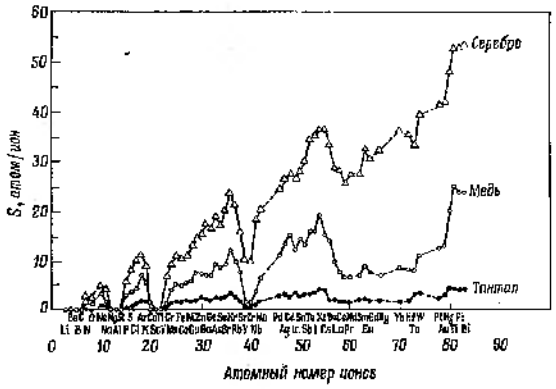


Рис. 4. Изменение коэффициента распыления в зависимости от атомного номера первичных бомбардирующих ионов, падающих с энергией 45 кэВ [26].

Для данного типа первичных ионов, угла падения и мишени в диапазоне низких энергий коэффициент распыления увеличивается с энергией первичных ионов по параболическому закону [27, 30—32]. Затем он растет почти по линейному закону приблизительно до 10 кэВ [26—33]. При более высоких энергиях коэффициент распыления достигает максимума, а затем снижается, так как ионы проникают глубже внутрь кристаллической решетки, теряя свою энергию слишком глубоко, чтобы это могло оказать влияние на поверхностные слои. Эти зависимости иллюстрируются на рис. 5.

Альмен и Брюс [33] и Венер [34] измерили также коэффициент распыления в зависимости от угла падения пучка первичных ионов. Полученные ими результаты приведены на рис. 6, из которого видно, что по сравнению с нормальным падением пучка коэффициент распыления при наклонном падении пучка увеличивается с ростом угла падения приблизительно до 45°. При дальнейшем

Created by Universal Document Converter

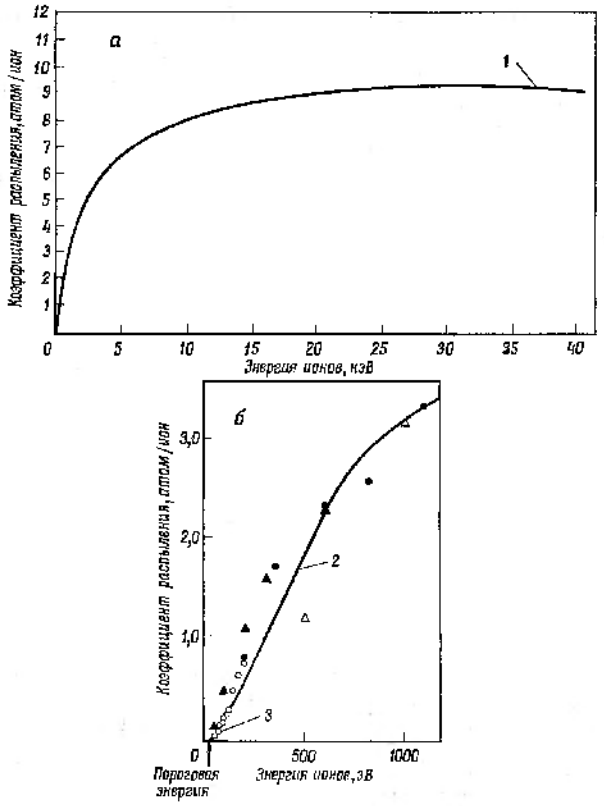


Рис. 5.

а — изменение коэффициента распыления меди в зависимости от энергии ионов аргона [26]; *б* — изменение коэффициента распыления меди в зависимости от энергии ионов аргона в области низких энергий [26]. ● данные [30]; ○ данные [31]; ▲ данные [27]; △ данные [32]; *1* — пальняя часть кривой распыления; *2* — линейная область; *3* — перегиб кривой.

увеличении угла коэффициент распыления быстро падает. Коэффициент распыления для наклонного падения пучка можно аппроксимировать следующим выражением [35]:

$$S_\theta \approx S_0/\cos\theta, \qquad (1)$$

где S_θ — коэффициент распыления при угле падения пучка θ (относительно нормали к мишени), а S_0 — коэффициент распыления при нормальном падении пучка. Вероятная причина такой зависимости заключается в том, что при нормальном падении первичные ионы глубже проникают в твердое тело, а направление передачи импульса неблагоприятно для выбивания атомов с поверхности. С возрастанием угла падения передача импульса становится более благоприятной и глубина проникновения ионов по нормали к поверхности уменьшается. При еще больших углах падения пучок лишь слегка касается поверхности и большое число падающих ионов упруго отражается от поверхности.

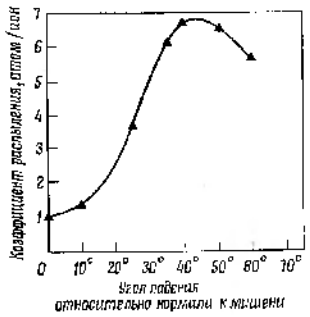


Рис. 6. Изменение коэффициента распыления в зависимости от угла падения [26].

Знание коэффициента распыления при микроанализе, безусловно, важно, особенно для получения профиля распределения элементов по глубине, так как позволяет производить расчет скорости распыления, которая в свою очередь обеспечивает калибровку по глубине для профиля распределения. Объем распыленного вещества можно связать с током первичных ионов соотношением [36]

$$i_\text{п} = n_a e v/tS, \qquad (2)$$

где $i_\text{п}$ — ток первичных ионов, n_a — число атомов в единице объема, e — заряд электрона, v — объем распыленного вещества, t — время распыления и S — коэффициент распыления.

Число атомов в единице объема равно $N_0\rho/\Lambda$, где N_0 — число Авогадро, ρ — плотность, а Λ — средний атомный вес. Обозначая $v = za$, где z — толщина распыленного слоя, а a — площадь равномерного распыления, получаем из выражения (2)

$$z/t = \dot{z} = (1/N_0 e)\,(jAS/\rho), \qquad (3)$$

где $\dot{z}$ — скорость распыления и j — плотность тока, равная $i_\text{п}/a$. Если плотность тока выразить в миллиамперах на 1 см^2, а скорость распыления — в ангстремах в 1 с, то выражение (3) приобретает вид

$$\dot{z} = 1{,}04\, jAS/\rho. \qquad (4)$$

Created by Universal Document Converter

Таким образом, если известно S, то можно измерить j и точно рассчитать скорость распыления. Выражение (4) также показывает, что для данной мишени при заданном ускоряющем напряжении скорость распыления зависит только от плотности тока и, следовательно, скоростью распыления можно управлять путем изменения плотности тока. Это можно сделать за счет изменения либо тока пучка первичных ионов, либо эффективной площади области распыления (например, путем сканирования пучка по большей или меньшей площади). В связи с этим следует отметить, что при сканировании пучка первичных ионов плотность тока есть отношение тока пучка первичных ионов (измеренного цилиндром Фарадея) к эффективной площади сканирования (измеренной путем исследования эрозионного кратера в калиброванном оптическом или растровом электронном микроскопе или с помощью профилометра). Измерив глубину эрозии с помощью профилометра, либо с помощью растрового электронного микроскопа, либо с помощью интерференционной микроскопии, также можно определить скорость распыления, а следовательно, и коэффициент распыления. Ее также можно измерить по распылению слоев известной толщины.

Несмотря на то что имеется несколько моделей для непосредственного расчета коэффициента распыления [4, 29, 37, 38], в общем они довольно сложны или применимы только при использовании в первичном пучке ионов инертных газов. При использовании в качестве бомбардирующих ионов ионов других веществ уже нельзя не учитывать количества первичных ионов, захваченных мишенью [39], и захваченные ионы могут в действительности изменить свойства материала мишени [40—42]. Поэтому лучше непосредственно измерять коэффициент распыления одним из приведенных выше методов, а затем по выражению (4) вычислить скорость распыления для эффективной плотности используемого тока. Процесс распыления будет рассмотрен позже в связи с вопросом получения профилей распределения по глубине.

VI. Качественный анализ

В ионном микроанализаторе распыленные вторичные ионы собирают и анализируют с помощью масс-спектрометра для определения их отношения массы к заряду m/e. Типичный спектр масс для кремния приведен на рис. 7, *а*. Если отношение m/e известно, то обычно этого достаточно для выявления наличия изотопов или элементов в образце. Однако анализ по массам вторичных ионов на образцах, содержащих большое количество элементов, дает спектры масс с пиками почти на каждом целом числе единиц массы. Обнаруживаются сигналы, соответствующие элементам и всем их изотопам, а также оксидам, гидридам и т. д. На рис. 7, *б* приведен

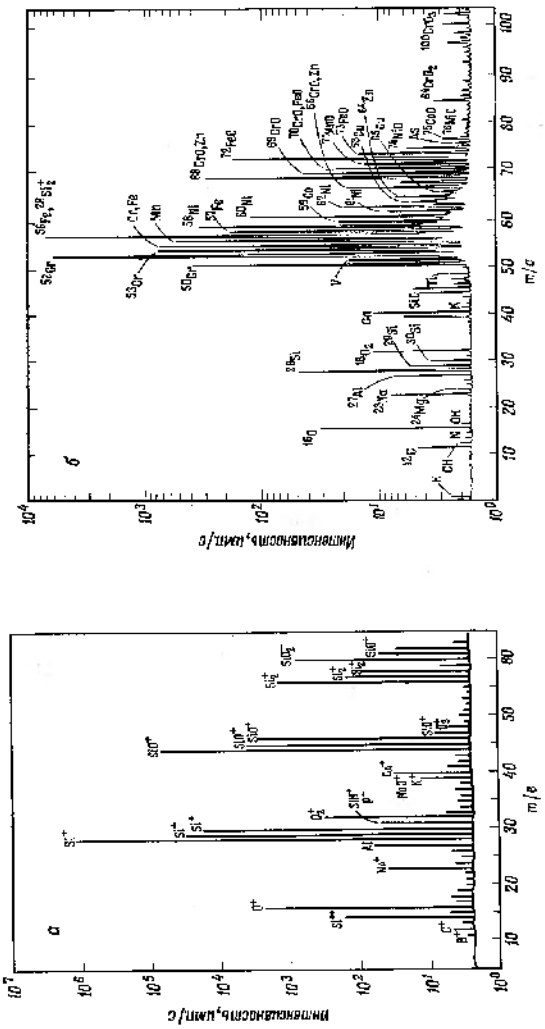


Рис. 7.

а — типичный масс-спектр кремниевого полупроводника, бомбардированного ионами кислорода с энергией 18,5 кэВ; б — масс-спектр вторичных ионов (положительно заряженные ионы) коммерческого образца марганца (98% +). Режим пучка первичных ионов: $^{16}O_2$, 20 кВ, 10 нА.

Created by Universal Document Converter

спектр, полученный для коммерческого марганца чистоты 98%+. Этот спектр имеет сложный характер, особенно в диапазоне 50—70. Следует отметить, что соответствующий марганцу сигнал даже не является наиболее выраженным, несмотря на то, что марганец — основной компонент. Очень большие пики железа и хрома обусловлены загрязнением поверхности марганца от держателя из нержавеющей стали, который использовался при полировке. Этот тонкий слой поверхностных загрязнений было невозможно обнаружить с помощью оптической микроскопии или рентгеновского микроанализа. Присутствие слоя загрязнений — дальнейшая иллюстрация той осторожности, с которой должен проводиться ионный микроанализ.

При ионном микроанализе возникает ряд помех. Помехи создают особенно большие трудности при анализе элементов, не имеющих изотопов, таких, как V и Mn, для которых сигнал получают только в одном окне по массам. Пики 51 (V) и 55 (Mn) испытывают помехи от пиков гидрида хрома. Пики в диапазоне от 56 до 60 могут содержать составляющие сигнала от димера Si_2. Сигналы от оксидов хрома, титана и ванадия накладываются на пики цинка (64, 66, 67, 68, 70), затрудняя его анализ. Образование ряда оксидов [^{52}Cr, ^{68}(CrO), ^{84}(CrO_2), ^{100}(CrO_3)] сильно затрудняет выполнение анализов при больших массовых числах (> 75). Проблема наложения сигналов носит серьезный характер, и следует признать трудности, с которыми приходится сталкиваться при анализе сложных образцов.

Во многих ионных микроанализаторах разрешающая способность по массе [43] довольно низкая, типичные ее значения лежат между 200 и 1500 в зависимости от установки щелей или энергетических фильтров. Под разрешающей способностью по массе в том смысле, в котором она применяется здесь, понимается мера способности прибора различать соседние массы, и она определяется как отношение измеряемой массы к «массовому промежутку» ΔM между соседними массовыми числами, соответствующими сигналу в 5% от высоты пика (10%-ная оценка). Это иллюстрируется на рис. 8. Если два или более компонента имеют одну и ту же изобару (компоненты, имеющие одну и ту же целочисленную массу, но незначительно различающиеся по их истинным изотопным массам), то их нельзя отличить один от другого, если разрешающая способность по массе не является достаточно высокой. Хотя изотопы обычно обозначаются целыми числами, истинные массы незначительно отличаются от целочисленных значений масс, и это небольшое отличие по массе называется дефектом массы. Если разрешающая способность по массе больше отношения массы к дефекту массы, то два изотопа можно отличить друг от друга. Так, например, двухзарядный кремний имеет изотопы с массовыми числами 14, 14,5 и 15, в то время как азот имеет изотопы с массовыми числами 14 и 15. Истинные изотопные массы для двухзарядового кремния равны 13,992911, 14,492851 и 14,991644, а истинные изотопные массы для азота равны 14,0075263 и 15,0048793. Два изотопа с массой 14 отличаются друг от друга на 0,0146153, и, следовательно, для того чтобы отличить их друг от друга, необходима разрешающая способность по массе не крайней мере 14/0,0146153 или 960. В приборах прежних конструкций получение такой разрешающей способности по массе было связано с потерей чувствительности из-за ослабления сигнала вследствие применения более узких щелей, определяющих разрешение. (Новые приборы имеют более высокую разрешающую способность по массе и не подвержены значительной потере чувствительности [44].) Кроме того, если такая разрешающая способность по массе достаточна для легких элементов, то разрешающая способность по массе 1000 недостаточна для того, чтобы отличить друг от друга более тяжелые изобары. Например, для того чтобы отличить фосфор (масса 31) от гидрида кремния (образованного изотопом кремний-30 и водородом), требуется разрешающая способность по массе приблизительно 3500. Для решения этих проблем ряд специалистов по спектроскопии [45, 46] снимали масс-спектры для различных

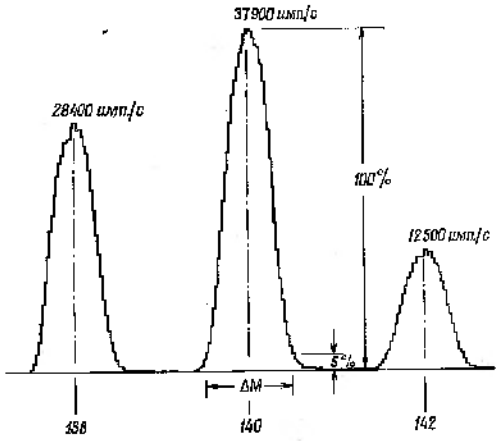


Рис. 8. Зарегистрированный масс-спектр димера галлия, иллюстрирующий определение разрешающей способности по массе и масс-спектр димера галлия. Разрешающая способность $M/\Delta M = 140/0{,}96 \approx 145$.

Created by Universal Document Converter

рассматриваемых компонентов, а затем подгоняли эти результаты к неизвестным спектрам по методу наименьших квадратов.

По этим причинам для уменьшения наложения изобар при сохранении чувствительности были применены математические методы. Применяемые методы были с математической точки зрения простыми, а физические допущения, которые были необходимы для их применения, оправданны.

Операция основана на следующих физических допущениях: 1) ионные токи достаточно стабильны или скорости счета в статистическом отношении точны; 2) отдельные изотопы объединяются линейно аддитивным образом и 3) может быть получена избыточная система. Кроме того, требуется, чтобы для всех компонентов были известны масс-спектры или имелась бы методика для их вычисления. Масс-спектр выражает относительную зависимость между изотопами для определенного компонента; например, выпускаемый промышленностью кремний всегда содержит изотопы с массами 28, 29 и 30 с относительным содержанием 0,9227, 0,0468 и 0,0305. Этот масс-спектр, отражающий естественное относительное содержание изотопов, можно получить непосредственно из таблиц распространенности изотопов. Масс-спектры более сложных веществ можно рассчитать биномиальным разложением значений относительного содержания изотопов [47] отдельных компонентов. Например, галлий имеет два изотопа с массами 69 и 71, относительное содержание которых соответственно составляет 0,602 и 0,398. Для вычисления масс-спектра для димера галлия Ga_2 замечаем, что изотоп с массой 69 может объединиться с другим изотопом с массой 69 и образовать димер с массой 138; кроме того, изотоп с массой 69 может объединиться с изотопом с массой 71, и получится масса 140. Аналогично изотоп с массой 71 может объединиться с изотопом с массой 69 или с другим изотопом с массой 71, в результате образуется масса 140 или масса 142 соответственно. Относительные содержания выражаются через произведения различных сочетаний, в результате чего получается простое биноминальное разложение. Например, для димера галлия масс-спектр вычисляют по формуле

$$(a \mid b)^2, \tag{5}$$

где a и b — относительное содержание изотопов галлия с массами 69 и 71 соответственно. Таким образом, относительное содержание изотопов с массами 138, 140 и 142 для димера галлия должно быть 0,362, 0,497 и 0,158 соответственно. Справедливость этих значений можно видеть на рис. 8, на котором изображен зарегистрированный масс-спектр димера галлия.

В табл. III измеренное относительное содержание (измерено с помощью масс-спектрометра ионного микроанализатора) сравнивается с рассчитанным для димера кремния. Небольшие различия между ними обусловлены неточностями измерений. Эту методику аналогичным образом можно распространить на другие комбинации, такие, как оксиды кремния. Следовательно, относительное содержание комбинации можно легко рассчитать независимо от каких-либо допущений, за исключением того, что точно известно относительное содержание отдельных компонентов.

Таблица III

Масс-спектр димера кремния

Изотоп	Относительное содержание	
	расчетное	измеренное
56	0,85138	0,851
57	0,08636	0,0864
58	0,05847	0,0578
59	0,00285	0,00327
60	0,00093	0,00109

Поскольку масс-спектр можно рассчитать, теперь покажем, каким образом можно разделить компоненты. Допустим, что имеется простая трехкомпонентная смесь, компоненты которой имеют некоторые общие изотопы. Например, можно выбрать смесь, состоящую из Si_2, Fe и CaO. Обозначим полную интенсивность (сумму интенсивностей всех изотопов) для каждого компонента I (Si), I (Fe) и I (CaO). Теперь если нас интересуют только изотопы с массами от 56 до 60, то Fe имеет изотопы с массами 56—58, Si_2 — с массами 56—60, а CaO — также с массами 56—60. Обозначим измеренные интенсивности для каждой массы Y_{56}, Y_{57}, Y_{58}, Y_{59} и Y_{60} и относительное содержание каждого компонента через r^{Fe}_{56}, r^{Fe}_{57}, r^{Fe}_{58}, r^{Si}_{56} и т. д. Тогда измеренная интенсивность при массе 56 равна сумме произведений относительного содержания на полную интенсивность каждого из трех компонентов, т. е.

$$Y_{56} = r^{Fe}_{56} I\,(Fe) + r^{Si_2}_{56} I\,(Si_2) + r^{CaO}_{56} I\,(CaO). \tag{6}$$

Аналогично имеем

$$Y_{57} = r^{Fe}_{57} I\,(Fe) + r^{Si_2}_{57} I\,(Si_2) + r^{CaO}_{57} I\,(CaO), \tag{7}$$

$$Y_{58} = r^{Fe}_{58} I\,(Fe) + r^{Si_2}_{58} I\,(Si_2) + r^{CaO}_{58} I\,(CaO), \tag{8}$$

$$Y_{59} = 0 + r^{Si_2}_{59} I\,(Si_2) + r^{CaO}_{59} I\,(CaO), \tag{9}$$

$$Y_{60} = 0 + r^{Si_2}_{60} I\,(Si_2) + r^{CaO}_{60} I\,(CaO). \tag{10}$$

Created by Universal Document Converter

В последних двух выражениях первые члены равны нулю, так как не имеется изотопов железа с массами 59 и 60. Эти уравнения удобно переписать в матричной форме

$$[Y] = [R]\cdot[I], \tag{11}$$

где $[Y]$ — вектор измеренных интенсивностей, $[I]$ — вектор полных интенсивностей и $[R]$ — матрица содержания изотопов.

Обычная матричная алгебра дает решение этого уравнения в виде

$$[I] = [R]^{-1}\cdot[Y]. \tag{12}$$

Если желательно, то теперь можно определить вклад каждой массы для каждого компонента путем умножения полной интенсивности для этого компонента на относительное содержание изотопов для этого компонента.

Поскольку матрица $[R]$ является неквадратной (по определению), обратную ей матрицу обычным способом получить нельзя, однако решение (в смысле наименьших квадратов) можно получить из уравнения

$$[I] = ([R]^T\cdot[R])^{-1}\cdot[R]^T\cdot[Y]. \tag{13}$$

Это значит, что вектор $[I]$ равен величине, обратной произведению транспонированной матрицы $[R]$ и $[R]$, умноженному на произведение транспонированной матрицы $[R]$ и вектора $[Y]$. Получив вектор интенсивностей $[I]$, можно теперь заранее умножить этот вектор на матрицу содержания изотопов для получения вектора расчетных интенсивностей для каждой массы $[Y']$. Соответствие между $[Y]$ и $[Y']$ является мерой качества подгонки и может быть рассчитано по разностям. Среднеквадратичное отклонение σ_0 определяется соотношением

$$\sigma_0 = \left[\frac{\sum (Y_i - Y_i')^2}{N_1 - N_2}\right]^{1/2}, \tag{14}$$

где N_1 — число уравнений и N_2 — число неизвестных. Среднеквадратичное отклонение для каждой из компонент I_i равно

$$\sigma_i = \sigma_0\sqrt{D_{ii}}, \tag{15}$$

где D_{ii} есть i-й член главной диагонали матрицы $([R]^T\cdot[R])^{-1}$.

Эти расчеты совершенно не зависят от метода возбуждения, методики измерений или материала матрицы. Они предполагают только, что имеются масс-спектры и что компоненты линейно аддитивны. Многочисленные примеры [45, 46] применимости последнего условия содержатся в литературе по масс-спектрометрии. Эти принципы объединены в программе вычислительной машины,

составленной на языке Фортран IV и предназначенной для использования на ЭВМ IBM-360.

Эффективность этой программы иллюстрируется табл. IV и V. В табл. IV расчетные значения интенсивности не согласуются с измеренными, а значение сигмы довольно велико как следствие

Таблица IV

Масса	$I_{изм}$	$I_{расч}$	Si
28	225,00	225,11	225,11
29	13,50	11,42	11,42
30	7,50	7,44	7,44
			Итого: 243,97
			Сигма 1,60

Таблица V

Масса	$I_{изм}$	$I_{расч}$	Si	SiH
28	225,00	225,00	225,00	0,0
29	13,50	13,50	11,41	2,09
30	7,50	7,54	7,44	0,11
			Итого: 243,85	2,20
			Сигма 0,05	

допущения, что весь спектр $m/e = 28$—30 обусловлен только кремнием. В табл. V получено значительно более хорошее согласование между измеренными и расчетными значениями интенсивности за счет того, что часть спектра приписана SiH. При этом также наблюдается значительное уменьшение величины сигма.

Применение такой методики особенно целесообразно до проведения количественного ионного микроанализа и абсолютно необходимо при интерпретации спектров, подобных показанным на рис. 7. Как указывалось ранее, при использовании реактивного газа в качестве первичного источника ионов и благодаря наличию присутствующих везде ионов молекул и гидридов спектры масс даже простых образцов становятся довольно сложными.

Created by Universal Document Converter

VII. Количественный анализ

В настоящее время имеется несколько моделей количественного ионного микроанализа, из которых наиболее успешно применяется и наиболее распространена модель Андерсена [1—4, 48—51]. Преобладающее использование кислорода в качестве источника первичных ионов позволило получить высокие стабильные значения выхода ионов и, как следствие, буквально сделало возможным проведение количественного анализа. Значение использования кислорода нельзя недооценить. Оно, вероятно, является одним из наиболее существенных вкладов в область ионного микроанализа.

В 1965 г. Лонг [36] вывел соотношения для оценки максимальной чувствительности, точности, объема распыляемого вещества, тока первичных ионов, необходимого для распыления с заданной скоростью, и выраженные через основные измеряемые параметры способы получения количественных анализов. Однако некоторые из этих параметров было трудно оценить, и они точно не были известны. К таким параметрам, например, относилась светосила прибора, которая могла принимать значения от ~ 1 до $\sim 100\%$ в зависимости от того, как ее оценивать. Абсолютные коэффициенты ионизации (отношение числа положительно или отрицательно заряженных испущенных ионов к числу распыленных атомов) трудно измерить, и, кроме того, они зависят от матрицы, поэтому такие коэффициенты, измеренные для одного элемента или соединения, нельзя использовать для анализа в другой системе. Вернер [52] развил эти расчеты, переведя измерения на относительную основу (т. е. стал измерять интенсивность изотопов неизвестного элемента относительно интенсивности изотопов матрицы). В результате этого светосила прибора была исключена из расчета, а абсолютные эффективности ионизации были заменены относительными. Вернер по-прежнему использовал аргон в качестве источника первичных ионов, однако неопределенности из-за изменяющихся вакуумных условий и нестабильности выхода ионов несколько умалили значение его подхода. Тот же подход был применен в работе [53], в которой уравнения по существу такие же, как у Вернера [52]. Предложенные в [53] относительные выходы относятся к конкретному прибору, должны выставляться на любом другом ионном микроанализаторе эмпирическим путем и зависят от рабочего режима.

Был предложен более простой подход [54—56], который можно применить в случае, когда анализируемые вещества находятся в малых концентрациях в основной матрице, подобно бору, фосфору, мышьяку и др. элементам, легирующим кремний, или когда элементы находятся в очень малых количествах в минерале. Этот метод основан на использовании известных эталонов, и можно показать, что для каждого элемента, который анализируется, требуется только один эталон. Если построить отношение интенсивности вторичных ионов анализируемого вещества к интенсивности вторичных ионов матрицы в зависимости от концентрации атомов, то полученный график для бора в кремнии будет линейным, как показано на рис. 9. В этом случае взято отношение изотопа $^{11}B^+$ к изотопу $^{28}Si^{2+}$ и построен график его зависимости

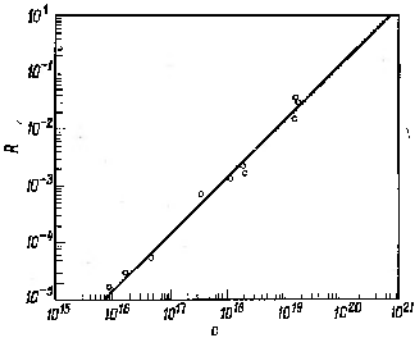


Рис. 9. Калибровочный график для бора в кремнии, показывающий линейную зависимость интенсивности бора от концентрации [54].
Бор в кремнии ($^{16}O_2$); $R = {}^{11}B^+/{}^{28}Si^{2+}$; $C = 6{,}75 \cdot 10^{23}\, R^{1.01}$ атом/см^3.

от концентрации. Концентрации бора определялись по результатам измерения удельного электрического сопротивления, измерений эффекта Холла и измерений с помощью рентгеновского микроанализатора (при более высокой концентрации). Для большинства легирующих добавок или анализируемых элементов рентгеновскому микроанализу эталонов отдают предпочтение по сравнению с электрическими измерениями по простой причине, что электрическими методами измеряется суммарная некомпенсированная электрическая активность образца, которая может представлять истинный состав, а может и не представлять. Можно также отметить, что метод Вернера [52] (и [53]) фактически сводится к этой методике после того, как будут эмпирически выставлены их факторы для основной матрицы и все коэффициенты сведены к один множитель.

Более сложная и более широко применимая методика количественного анализа была предложена в работах [1—4, 51], [48—50, 57—59] и [60, 61]. Однако только модель Андерсена [1—4, 51] была использована для большого числа соединений, сплавов

Created by Universal Document Converter

и минералов и оказала возможность своего широкого применения.

Модель Андерсена основана на использовании реактивных газов в качестве источников первичных ионов для управления химическим составом поверхности, а следовательно, для усиления и стабилизации выхода вторичных ионов [1—4]. Эта модель предполагает, что область, подвергаемая распылению, напоминает плотную плазму в местном тепловом равновесии. Плазма состоит из возбужденных атомов и ионов, которые распыляются. В условиях равновесия энергетические состояния всех частиц, находящихся в пределах возбуждаемого объема, можно описать термодинамически, и можно вычислить отношение ионов к атомам для каждого элемента с помощью уравнения ионизации Саха — Эггерта [62—64]

$$K_{n+} = \left(\frac{2\pi}{h^2}\frac{m_{M_+}m_{e^-}}{m_{M_0}}kT\right)^{3/2}\frac{B_{M_+}B_{e^-}}{B_{M_0}}e^{-E/kT}, \qquad (16)$$

где h — постоянная Планка; k — постоянная Больцмана, m — масса; T — абсолютная температура; B — функции внутренних состояний; E — энергия диссоциации веществ, о которых идет речь, и в данном случае она равна первому ионизационному потенциалу атома; K_{n+} — постоянная диссоциации реакции диссоциации процесса ионизации в предположении теплового равновесия:

$$K_{n+} = n_{M_+}n_{e^-}/n_{M_0}, \qquad (17)$$

где n_{M_+}, n_{M_0}, n_{e^-} — концентрации в единице объема однозарядных положительных ионов, атомов элемента M и электронов соответственно. После объединения выражений (16) и (17) получим отношение числа положительно заряженных ионов к числу нейтральных атомов. Эти объединенные выражения можно преобразовать к виду

$$\log\frac{n_{M_+}}{n_{M_0}} = 15{,}38 + \log\frac{2B_{M_+}}{B_{M_0}} + 1{,}5\log T - \frac{5040\,(I_p - \Delta E)}{T} - \log n_{e^-}, \qquad (18)$$

где n_{M_+} и n_{M_0} — плотности атомов в двух соседних зарядовых состояниях; B_{M_+} и B_{M_0} — функции внутренних состояний для этих зарядовых состояний; множитель 2 учитывает функцию распределения свободного электрона; I_p — потенциал ионизации более низкого зарядового состояния; ΔE — снижение потенциала ионизации, обусловленное кулоновским взаимодействием заряженных частиц; n_{e^-} — плотность электронов.

Если потенциалы ионизации, функции внутренних состояний и снижение потенциала ионизации известны, то отношение числа однозарядных ионов к числу нейтральных атомов является функцией температуры и плотности электронов. Снижение потенциала ионизации ΔE можно рассчитать с помощью модели Дебая — Хюккеля [65], а функция состояний и потенциалы ионизации для многих элементов имеются в литературе. Если концентрации атомов двух элементов в образце известны, то для каждого элемента можно написать уравнение, подобное уравнению (18), и решить систему из этих двух уравнений относительно плотности и температуры электронов. Затем плотность и температуру электронов можно использовать для вычисления концентраций других элементов, имеющихся в образце. Более полно эта методика описана в литературе [48—51] и объединена в программе CARISMA для вычислительной машины.

Эта модель подверглась критике главным образом вследствие того, что она не является точной для всех систем и, кроме того, предсказывает температуры, которые нереальны (например, 10^4 К). Эти температуры, хотя и являются высокими, не совместимы с температурами теплового клина. Неточности конечных результатов могут быть за счет несоответствующих функций внутренних состояний и потенциалов ионизации, которые требуются выражением (18), а также за счет того, что во многих случаях разброс по энергии некоторых распыленных вторичных ионов из образца может оказаться настолько большим, что их все невозможно зарегистрировать даже с помощью прибора, имеющего полосу пропускания 100 эВ. Для улучшения количественного анализа необходимо усовершенствовать прибор. Недавняя работа, выполненная другими исследователями [66—69] с помощью совершенно разных приборов, подтвердила правильность анализа по программе CARISMA на нескольких примерах.

Если попытаться подвергнуть анализу структуры многофазных сплавов или зоны диффузии с большими градиентами концентраций, в которых образуются вторые фазы, то такой анализ будет особенно трудным. Применение эталонов или других эмпирических методик было бы весьма сложным. Очевидно, что «абсолютный» коэффициент ионной эмиссии или «относительный» коэффициент ионной эмиссии для данного вещества колеблется весьма значительно в зависимости от матрицы. Если сама матрица содержит несколько фаз, то любые методики анализа, основанные на относительных коэффициентах ионной эмиссии, не смогут дать положительных результатов, включая подход, предусматривающий применение эталонов. Однако если работать с малыми концентрациями исследуемых веществ, содержащихся в малых количествах в известной матрице, то все методики дают положительные результаты. Если эталонов нет, то модель Андерсена может быть использована для вычисления коэффициента коррекции.

Статистическую точность можно рассчитать для ионного микро-

Created by Universal Document Converter

анализа точно таким же способом, как для интенсивности рентгеновского излучения. Это значит, что точность [36] можно связать со среднеквадратичным отклонением счета σ, которое равно корню квадратному из общего числа счетов N:

$$CV = 100\sigma/N = 100\sqrt{N}/N, \tag{19}$$

где CV — коэффициент вариации. Чтобы точность была выше 1%, N должно быть больше $10^4/(CV)^2$ счетов. Минимальный обнаруживаемый предел обратно пропорционален корню квадратному из произведения полной интенсивности N на отношение пика к фону N/B. Коэффициент пропорциональности можно определить по известным эталонам, как это описано Зиболдом [70] (см. также гл. XII).

VIII. Потери, обусловленные мертвым временем

Потери, обусловленные мертвым временем, могут происходить в детекторной системе или в электронных схемах счета импульсов. В любом случае суммарный эффект заключается в потерях в скорости счета и, как следствие, может влиять на попытки проведения количественного анализа. Скорость счета обычно корректируется на потери, обусловленные мертвым временем, с помощью следующего выражения:

$$N = N'/(1 - N'\tau), \tag{20}$$

где N — «истинная» скорость счета, N' — «наблюдаемая» скорость счета, τ — мертвое время. Это соотношение справедливо для $N'\tau \leqslant 0{,}1$.

Для определения мертвого времени, если оно неизвестно, можно применить две различные методики. Согласно первой методике, можно отметить, что, если мертвого времени нет и все остальные параметры постоянны, скорость счета пропорциональна току падающих первичных ионов, т. е. [71]

$$N = \alpha j, \tag{21}$$

где j — ток падающих ионов и α — коэффициент пропорциональности.

После объединения выражений (20) и (21) получаем

$$\alpha j = N'/(1 - N'\tau) \tag{22}$$

или

$$N'/j = \alpha - \alpha\tau N'. \tag{23}$$

Следовательно, изменяя ток падающих первичных ионов, регистрируя интенсивность данного изотопа в зависимости от ионного тока и затем строя зависимость наблюдаемой интенсивности

на единицу ионного тока от наблюдаемой интенсивности, получаем прямую линию, пересечение которой с осью Y дает коэффициент пропорциональности α, а ее крутизна есть $\alpha\tau$. Мертвое время, вычисленное этим способом фирмой ARL, равнялось 32 нс, а фирмой Cameca 140 пс.

Эти значения мертвого времени относительно малы. Однако при регистрируемой скорости счета 12,5 млн. имп./с и мертвом времени 32 нс истинная скорость счета равна по крайне мере 21 млн. имп./с, т. е. соотношение почти 2 : 1[1]). Это типичные значения скорости счета, полученные на изотопе ^{30}Si, обычно используемом для количественных анализов при токе пучка 30 нА.

Второй метод, который можно применить для определения мертвого времени, заключается в измерении интенсивности двух различных изотопов (если они имеются) или отношения изотопов. Отношение «истинных» скоростей счета друг к другу определяется просто отношением содержания двух изотопов. Таким образом,

$$N_1 = N_1'/(1 - N_1'\tau) \text{ и } N_2 = N_2'/(1 - N_2'\tau) \tag{24}$$

или

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N_1'/(1 - N_1'\tau)}{N_2'/(1 - N_2'\tau)} = R, \tag{25}$$

N_1/N_2 — отношение содержания изотопов и

$$\frac{R(1 - N_1'\tau)}{(1 - N_2'\tau)} = \frac{N_1'}{N_2'} \tag{26}$$

или

$$\tau = \frac{N_1' - RN_2'}{N_1'N_2'(1 - R)}. \tag{27}$$

Если измеренное отношение изотопов равно R', где $R' = N_1'/N_2'$, то

$$\tau = (R' - R)/N_1'(1 - R). \tag{28}$$

Мертвое время, определенное по соотношению (28), затем может быть использовано в выражении (20) для коррекции скорости счета на потери из-за мертвого времени. На практике первый метод дает более устойчивые результаты и является предпочти-

[1]) Фактически данная коррекция неприменима для этих значений мертвого времени и скорости счета. Если произведение скорости счета на мертвое время велико, то в ряд следует включить другие члены [72], т. е. наблюдаемая скорость счета N' равна $N[1 + N\tau + (N\tau)^2/2! + (N\tau)^3/3! + \ldots]$, что является приближением в виде ряда и $Ne^{-N\tau}$ — фактической коррекции, которую следует применить. Этот вопрос подробно рассмотрен в [72].

Created by Universal Document Converter

тельным. Второй метод можно применять в тех случаях, когда точность не обязательна, или в тех случаях, когда требуется определить, является ли мертвое время значительным. При применении второго метода серьезная проблема может возникнуть в том случае, если в спектре присутствуют мешающие массовые пики, которые могут значительно изменить измеренное отношение изотопов. Поэтому предпочтение отдают первому методу, описание которого приведено выше.

IX. Получение профиля распределения по глубине

В дополнение к микроанализу элементов, содержащихся в малых количествах, одной из наиболее полезных особенностей ионного микроанализа по массам является его способность давать профиль распределения по глубине [54, 55, 73-79]. Однако при-

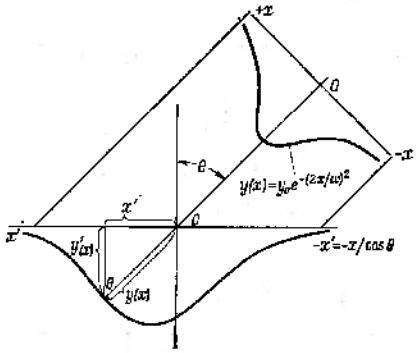


Рис. 10. Схематическое изображение кратера распыления, образованного пучком ионов с распределением энергий по закону Гаусса [54].

$x' = x/\cos 0 + y_0 \sin\theta e^{-[x/(w/2)]^2}, y' = y_0 \cos\theta e^{-[x/(w/2)]^2}$.

рода ионного микроанализа накладывает несколько ограничений на метод получения профиля распределения по глубине, которые необходимо учитывать.

Получение такого профиля связано с непрерывным распылением интересуемой области на образце при непрерывном контроле за одним или несколькими интересуемыми изотопами. Если скорость распыления известна точно и остается постоянной во времени, то можно получить профиль зависимости интенсивности от глубины. Такой профиль по глубине особенно полезен в полупроводниковой промышленности для определения профиля легирования и зон реакции или сплавления.

Пучок первичных ионов имеет распределение по интенсивности, соответствующее идеальному гауссову распределению. Это означает, что распределение плотности тока в пучке является гауссовым, так что неподвижный пучок, падающий на образец под некоторым углом 0, будет образовывать кратер, поперечное сечение которого, как показано на рис.10, представляет собой деформированное распределение Гаусса. Это чисто геометрическая интерпретация в предположении, что скорость распыления является функцией только плотности тока в пучке первичных ионов. По мере того как угол падения пучка на образец приближается к нормальному, форма кратера приближается к гауссовой

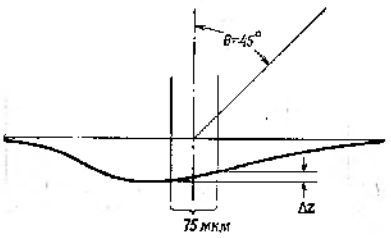


Рис. 11. Кратер распыления, образованный пучком первичных ионов с полушириной 250 мкм, падающих под углом 45°, и объем, с которого поступает информация через диафрагму размером 75 мкм [54].

кривой. Если детектируются все выходящие из этого кратера вторичные ионы в зависимости от глубины, то можно легко заметить, что результирующий профиль не будет точно отражать истинный вследствие непрерывного вклада от боковых стенок кратера. Если на пути вторичных ионов поставить механическую диафрагму так, чтобы детектировался только сигнал, поступающий из центральной части кратера, то получаемый профиль распределения по глубине будет лучше аппроксимировать истинный профиль. Однако, как видно из рис. 11, на котором изображена форма такого кратера, построенного с помощью вычислительной машины для угла падения 45°, диафрагма, представленная двумя вертикальными линиями около центра, все же захватывает ионы, поступающие из области с конечной толщиной Δz. Это явление также приводит к потере разрешающей способности, которая не постоянна, а зависит от глубины, на которой измеряется. Эта потеря разрешающей способности зависит от глубины D, на которой измеряется, угла падения пучка первичных ионов, полуширины ионного пучка (диаметра пучка) W, а также диа-

Created by Universal Document Converter

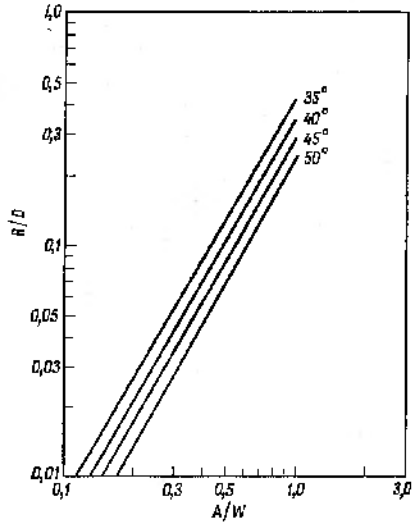


Рис. 12. Кривые, показывающие уменьшение разрешающей способности R в зависимости от глубины D при изменении размера пучка W и диаметра диафрагмы A при различных углах падения пучка.

метра диафрагмы A. На рис. 12 приведена зависимость отношения разрешающей способности к глубине от отношения размера диафрагмы к размеру пучка для нескольких значений угла падения. Например, из рис. 12 для диаметра пучка $W = 250$ мкм, размера диафрагмы $A = 50$ мкм и угла падения 45° $A/W = 0{,}2$ и $R/D = 0{,}017$. Таким образом, на глубине 1 мкм разрешающая способность по глубине равна приблизительно 170 Å, а на глубине 2 мкм она равна приблизительно 340 Å и т. д. Это означает, что на глубине 1 мкм вторичные ионы собирают из области, толщина которой равна 170 Å, а на глубине 2 мкм — из области, толщина которой равна 340 Å.

Было высказано предположение [22, 23], что этих геометрических ограничений можно избежать, если пучок первичных ионов также пропускать через диафрагму. Однако такое диафрагмирование первичного пучка только делает боковые стенки более крутыми за счет устранения хвостов распределения с низкой плотностью тока, но не изменяет центральной части кратера

распыления, от которой получается сигнал. Была применена другая методика [80, 81], при которой производилась расфокусировка линзы объектива так, что плотность тока в пучке первичных ионов становилась почти постоянной. Такая методика, хотя и дает вполне хорошие результаты, требует тщательной калибровки и скрупулезной установки линзы объектива.

Наиболее широко применяемая методика заключается в сканировании пучка первичных ионов по поверхности, как это делается

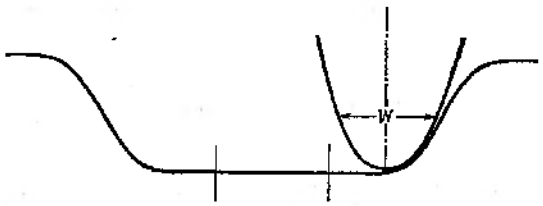


Рис. 13. Схематическое изображение кратера с плоским дном, образовавшегося в результате распыления под действием сканируемого пучка первичных ионов, и «вырезаемой» диафрагмой участок [54].

в РМА — РЭМ. За счет этого распыляемая область подвергается равномерному распылению в центре и является плоской в пределах точности измерения (~ 50 Å). Если теперь использовать диафрагму, как показано на рис. 13, то можно получить профиль распределения, который значительно лучше аппроксимирует истинный профиль. С одинаковым успехом можно использовать для этой цели как механическую, так и электронную диафрагмы. Электронная диафрагма [82] создается путем стробирования электронных схем детектора синхронно со сканируемым пучком так, что счет сигнала производится только тогда, когда пучок находится в центральной части растра. За счет этого устраняются распыленные ионы со стенок кратера. Различие между профилями, полученными с помощью неподвижного пучка, сканируемого пучка и сканируемого пучка с электронным диафрагмированием, можно видеть на рис. 14. Это профиль распределения по глубине слоя титана толщиной приблизительно 300 Å под другими слоями меди и никеля и сверху двуокиси кремния. Другой пример различия между профилями, полученными с помощью неподвижного пучка и сканируемого пучка с электронным диафрагмированием, показан на рис. 15 [83]. На этом рисунке показан профиль распределения доз бора, имплантированного в кремний при энергии 50 кэВ, полученный с применением диафрагмирования и без него.

Created by Universal Document Converter

Второй эффект, который ограничивает разрешающую способность вблизи поверхности (а также анализ поверхности), связан с динамикой распыления и имплантации. Типичный ненормирован-

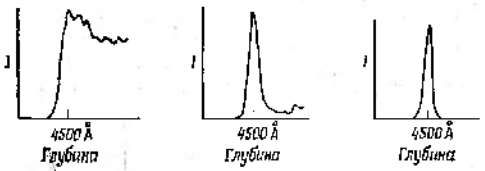


Рис. 14. Профили распределения титана-48 по глубине при неподвижном пучке без диафрагмирования (слева), при сканировании пучка без диафрагмирования (в центре), при сканировании пучка и электронном диафрагмировании (справа) [54].

ный профиль показан на рис. 16. Вблизи поверхности интенсивность вторичных ионов довольно высока. Эта интенсивность проходит через минимум, а затем быстро увеличивается до некото-

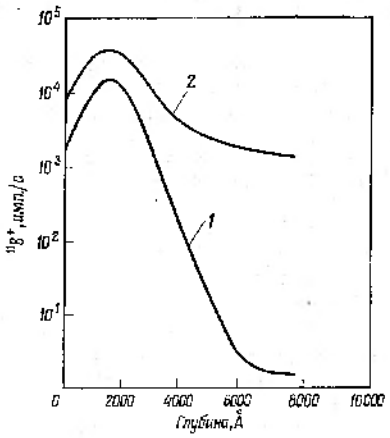


Рис. 15. Профили распределения по глубине бора, имплантированного в кремний, при электронном диафрагмировании (*1*) и без него (*2*) [83].

рого установившегося значения. Такое поведение объясняется довольно легко следующим образом. На поверхности имеется естественная окись [1, 2], толщина слоя которой может быть

~30 Å. Выход вторичных ионов из окиси (сильно связанных, с низкой вероятностью нейтрализации), как известно, довольно высок. По мере того как эта окись распыляется, выход падает до величины, соответствующей выходу для чистого металла [1, 2]. Однако в течение этого времени кислород (из пучка первичных ионов) непрерывно внедряется в образец, в конечном счете достигая значения устойчивого состояния насыщения [1, 2, 84]. По мере

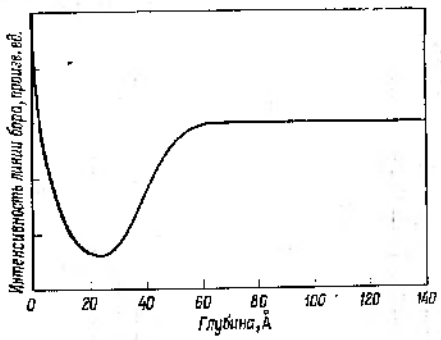


Рис. 16. Типичная реакция детектора на бор, равномерно распределенный в кремнии. На рисунке видно изменение интенсивности до достижения насыщения.

приближения к величине насыщения фронт распыления непрерывно двигается внутрь до тех пор, пока не столкнется с фронтом имплантации. Это иллюстрируется на рис. 17 и 18 [84].

Этот эффект подразумевает, что при бомбардировке образца ионами эти два процесса (сбор ионов образцом и распыление) идут одновременно и что при увеличении сбора ионов образцом до некоторого значения насыщения выход вторичных ионов также увеличивается за счет собранного кислорода. Таким образом, имеет место непрерывная конкуренция между сбором имплантируемого вещества (повышение выхода) и распылением, которая в конечном счете приводит к насыщению образца падающими ионами и, следовательно, к устойчивому распылению [84]. Наличие этого эффекта недавно было подтверждено в работе [85].

Такой эффект можно свести к минимуму, если вторичные ионы от исследуемого вещества и от матрицы можно последовательно очень быстро собирать, например, с помощью квадрупольного масс-спектрометра, имеющего слабый гистерезис и поэтому способного переключаться быстро с одного канала на другой в режиме временного разделения каналов, или с помощью обычного масс-

Created by Universal Document Converter

спектрометра, если скорость распыления сделать очень низкой. В таких условиях отношение интенсивности вторичных ионов анализируемого вещества и матрицы в значительной степени неизменно с глубиной при равномерном распределении исследуемого вещества.

Было также сделано предположение, что использование натекания кислорода вблизи образца сводит к минимуму такой эффект вследствие непрерывного восстановления поверхностной окиси

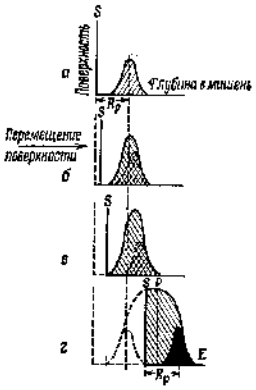


Рис. 17. Этапы процесса сбора ионов [84].

а — профиль имплантации за счет первичных ионов; б и в — увеличение концентрации имплантируемого вещества при перемещении поверхности мишени во внутрь и г — конечный профиль концентрации имплантируемого вещества, достигаемый в состоянии равновесия.

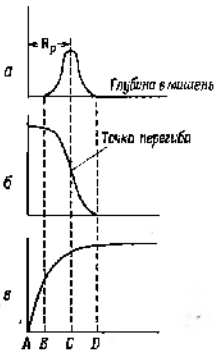


Рис. 18. Поточечное соответствие между профилем мгновенной имплантации (*а*), профилем концентрации имплантируемого вещества (*б*) и кривой сбора ионов (*в*) [84].

[22, 23]. Кроме того, было высказано предположение, что натекание кислорода должно свести к минимуму аномальные эффекты, которые иногда наблюдаются на поверхностях раздела. Хотя это могло бы быть в действительности, но оказалось не более эффективным, чем метод отношений, и не дает улучшения разрешающей способности по глубине. Однако применение натекания кислорода желательно, так как это повышает выход вторичных ионов и улучшает чувствительность.

Эффект насыщения, рассмотренный выше, также ограничивает разрешающую способность по глубине, но другим образом [86]. Измерение длины пробега внедренных атомов бора с энергией 20 кэВ в кремнии в зависимости от энергии пучка первичных

ионов показало, что измеренная длина пробега увеличивается с увеличением энергии пучка первичных ионов, в то время как разброс длины пробега (т. е. распределение имплантированного вещества) остается относительно постоянным при изменении энергии пучка [86]. Это показано на рис. 19. Результаты были объяснены изменением коэффициента распыления в начале распыления, пока еще не достигнуто насыщение имплантированными ионами. Это согласуется с подходом и экспериментальными результатами других работ [40—42]. Увеличение коэффициента распыления на заключительном этапе по сравнению с начальным значением коэффициента распыления довольно значительно и поэтому может привести в действительности к значительным ошибкам в определении профиля распределения по глубине.

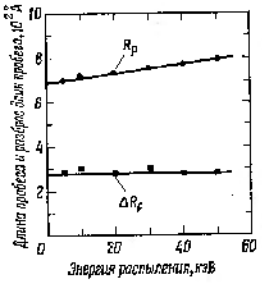


Рис. 19. Зависимость измеренной длины пробега R_p и разброса длин пробега ΔR_p от энергии пучка первичных ионов аргона для имплантированного при 20 кэВ бора в кремний [86].

Ниже приводятся уравнения, которые служат основой для коррекции профилей распределения по глубине, полученных с помощью ионного микроанализатора [86]. Полагая постоянной скорость распыления по среднему значению коэффициента распыления, вместо истинной глубины z получается кажущаяся глубина z^*. Если полная глубина, с которой удален материал во время распыления, равна t, то при $z \gg R_x$, где R_x — длина пробега первичного иона,

$$z = z^*(1 + \delta R/t) - \delta R \tag{29}$$

и

$$\Delta z = \Delta z^*(1 + \delta R/t). \tag{30}$$

Для определения δR необходимо измерить действительную и кажущуюся глубину некоторой характерной детали (например, поверхности раздела, длины пробега имплантации). Это достигается измерением глубины или длины пробега R^* как функции энергии пучка первичных ионов, как показано на рис. 19, и экстраполяцией до нулевой энергии пучка первичных ионов для определения действительной или истинной глубины R. Тогда при любой заданной энергии пучка первичных ионов

$$\delta R = (R^* - R)/(1 - R^*/t). \tag{31}$$

В виде примера (рис. 19 [86]) укажем, что R (при нулевой энергии) равно 690 Å, а при энергии 50 кэВ R^* равно 790 Å.

Created by Universal Document Converter

Полная глубина распыления была 5000 Å, и из выражения (31) $\delta R = 120$ Å. Затем это значение δR можно использовать в выражении (29) для корректировки масштаба глубины в каждой точке. В этом случае величина полной поправки составляла 2,4%, но могла бы быть больше при меньших коэффициентах распыления. Поэтому для точных исследований необходимо учитывать δR. Коэффициент распыления, не зависящий от эффектов насыщения, является функцией энергии пучка первичных ионов, поэтому поправка, рассмотренная выше, является по сути общей поправкой, учитывающей оба эффекта. Однако, поскольку при низких значениях энергии пучка первичных ионов коэффициент распыления уменьшается нелинейно, линейная экстраполяция к нулевой энергии имеет тенденцию немного завышать «истинную» глубину, чем, вероятно, объясняется небольшое различие между экспериментальными результатами [86] и теоретическим значением.

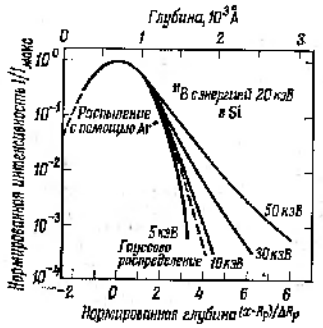


Рис. 20. Влияние энергии распыления на наблюдаемое распределение бора на хвосте распределения с низкой концентрацией. Иллюстрируются эффекты вбивания [86].

Оставшейся проблемой, которую необходимо рассмотреть в связи с получением профилей распределения по глубине и которая, вероятно, меньше всего понята, является эффект «вбивания» или отдачи. Как показано на рис. 20, с увеличением энергии пучка первичных ионов все большее число атомов бора «вбивалось» глубже в образец. Несмотря на то что эффекты вбивания можно в принципе рассчитать по методу Монте-Карло [87], для таких расчетов до настоящего времени не существовало классической или аналитической методики. Предполагается также, что непосредственное вбивание первичными ионами маловероятно из-за их ограниченной длины пробега, ограниченной длины пробега самих атомов бора и относительно низкой концентрации атомов бора. В данном случае оно более вероятно за счет некоторых повторяющихся низкоэнергетических процессов отдачи, так как потребовалось бы несколько таких событий [88], для того чтобы продвинуть атомы бора так глубоко, как они были продвинуты.

Также возможно, что имелась некоторая радиационно-стимулированная диффузия бора, даже несмотря на то, что во время распыления температура образца не повышалась значительно выше комнатной температуры. Ранее было показано, что радиационно-стимулированная диффузия может иметь место при низких температурах. Эти результаты также находятся в соответствии с увеличением количества и протяженности поврежденного слоя при увеличении энергии пучка первичных ионов.

Было показано также [83], что эффекты вбивания или отдачи можно частично объяснить, если допустить, что измеренный профиль является сверткой истинного профиля и распределения имплантированных первичных ионов. Простое распределение Гаусса свертывалось с известным истинным профилем, и было показано, что результирующий профиль достаточно хорошо согласуется с измеренным профилем при использовании значений разброса длин пробега из работы [89]. В настоящее время разрабатывается методика, обратная свертке [90], которая эмпирически устранит эффекты вбивания или отдачи.

По данным работ [86] и [83], оптимальными условиями для получения имеющих реальный смысл профилей по глубине являются: во-первых, как можно более низкий ускоряющий потенциал, который возможен с точки зрения статистики счета и скорости распыления; во-вторых, почти касательное падение пучка первичных ионов и, в-третьих, применение для получения первичных ионов веществ, имеющих довольно высокое значение отношения массы к заряду.

X. Применение ионного микроанализа

Ионный микроанализатор по массам используется для решения различных проблем в области минералогии [91, 92], технологии полупроводников [54, 55, 73—77, 90, 93], металлургии [94], ядерного топлива [95, 96] и анализа частиц [97]. Однако, по данным литературы, главное применение он находит в области геологии и полупроводников. Чтобы проиллюстрировать потенциальные возможности прибора в различных областях, ниже будет приведено описание нескольких его применений.

В полупроводниковой промышленности легирующие примеси в типичных транзисторах могут быть равномерно распределены, введены посредством диффузии или имплантации и обычно содержатся в малых концентрациях (0,02% или менее 10^{19} атом/см^3). Такие низкие концентрации не позволяют производить их исследование методами рентгеновского микроанализа, особенно если легирующей примесью является бор. Можно использовать электрические методы, однако они дают только информацию об общем уровне электрически активной примеси. Для того чтобы полностью понять и улучшить рабочие характеристики транзисторов, часто необходимо измерять уровни и профили распределения отдельных легирующих примесей.

Created by Universal Document Converter

Например, если бор имплантируется в кремний, то результирующий профиль распределения бора по глубине, как показано на рис. 21, имеет форму гауссовой кривой. Если после того как будет имплантирован бор, в ту же структуру диффузией вводится фосфор, то бор «проталкивается» глубже в кремний в результате перемещения вакансий, как показано на рис. 22. Это «вталкивание» бора может значительно изменить рабочие характеристики

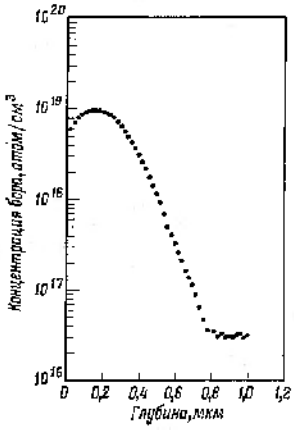


Рис. 21. Профиль распределения бора, имплантированного в кремний при энергии 50 кэВ. Типичный профиль для базы.

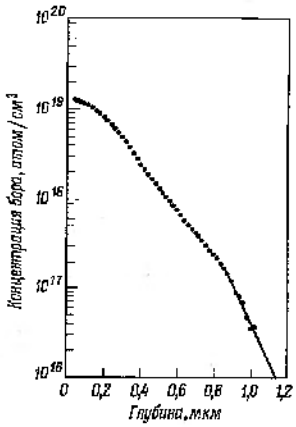


Рис. 22. Профиль распределения бора, имплантированного в кремний. Тот же образец, что и на рис. 21. После имплантации бором диффузией был введен фосфор (образование эмиттера). На рисунке видно изменение формы профиля вследствие совместной диффузии.

транзистора за счет изменения положения перехода (положения, где профили фосфора и бора пересекаются) относительно того положения, в котором он должен был находиться, если бы не было этого совместного диффузионного эффекта. Обратный эффект, или эффект выгнивания, может возникнуть, если вместо фосфора используется мышьяк. Сопоставление профилей распределения бора и профиля фосфора приведено на рис. 23.

Еще один эффект, который может возникнуть под действием другого механизма, показан на рис. 24. В этом случае вначале с помощью диффузии в кремний вводится фосфор, после чего имплантировался бор. Затем образец был подвергнут отжигу

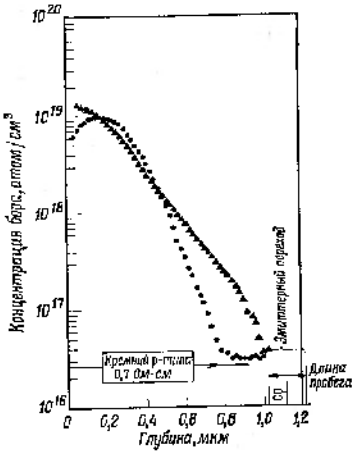


Рис. 23. Комбинация рис. 21 и 22.

На рисунке видно, каким образом хвост распределения бора внедряется глубже, а пик распределения подтягивается в направлении к поверхности под действием эффектов совместной диффузии. ▲ при наличии фосфора; ● без фосфора; положение эмиттерного перехода измерено на интерферометрической установке.

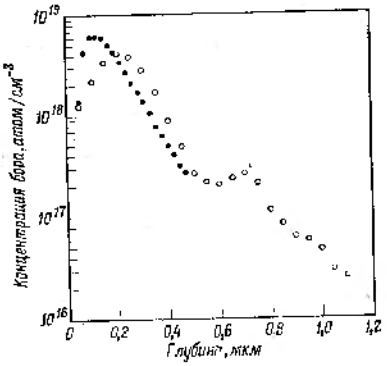


Рис. 24. Эффект «подтягивания» эмиттера.

На рисунке видно, каким образом электрическое поле, образованное фосфором, подтягивает пик распределения бора в направлении к поверхности. В этом случае фосфор был введен с помощью диффузии по внедрения бора. Перераспределение бора произошло в результате отжига при температуре 900° С в течение 15 мин. ○ база; ● эмиттер.

Created by Universal Document Converter

в течение 15 мин при температуре 900 °С для устранения повреждений, вызванных имплантацией ионов. Обычно в течение такого промежутка времени и при такой температуре бор заметно не диффундирует. Однако из-за электрического поля, создаваемого фосфором, бор подтягивается к поверхности, в результате чего происходит значительное смещение профиля распределения. Такая аномальная диффузия до конца не понята, а поэтому особенно полезно иметь возможность характеризовать транзистор таким образом.

Существуют обширные таблицы [98] для расчета длины пробега и разброса длин пробега при внедрении ионов, которые основаны на теории, описанной в работе [99]. Если эта теория [99] дает

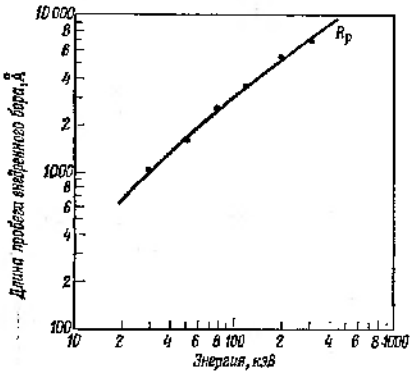


Рис. 25. Длина пробега R_p в зависимости от энергии имплантации ионов для бора, имплантированного в кремний.

Длина пробега (точки) была определена с помощью ионного микроанализатора; кривая получена с помощью теории [99] с использованием модифицированной тормозной способности электронов.

довольно хорошие результаты при расчете этих параметров длины пробега по крайней мере качественно, фактические значения в сильной мере зависят от использованной тормозной способности электронов, и было показано, что эти таблицы являются неточными и дают систематическое завышение длины пробега и ее разброса. Поэтому ионный микроанализатор дает отличные возможности для калибровки кривой распределения имплантированных ионов, как показано на рис. 25, на котором изображена зависимость длины пробега имплантируемых атомов бора от энергии имплантации. Бор имплантировался в плоскость (111) кремния, наклонную под углом 7°.

При окислении легированного кремния на движущейся поверхности раздела окиси возникает сегрегация примеси. Если в качестве легирующей примеси используется бор, то он вытесняется из кремния в образующуюся окись. Такая сегрегация приводит к снижению поверхностной концентрации бора, как показано на рис. 26. Отношение концентраций бора в окиси на поверхности раздела и в кремнии на поверхности раздела называется коэффициентом сегрегации. Коэффициенты сегрегации и коэффициенты

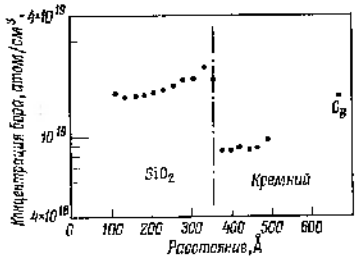


Рис. 26. Перераспределение бора в равномерно легированном кремнии после термического окисления; ориентация кристаллов (100), температура 1100°С

диффузии имеют очень большое значение для прогнозирования поверхностных концентраций легирующих примесей и профилей распределения легирующих примесей в полупроводниках. Эффекты сегрегации были подробно изучены Колби и Катцем [93], которые обнаружили, что эти эффекты зависят как от ориентации кристалла, так и от температуры. Полученные ими результаты в обобщенном виде представлены на рис. 27. Они также определили коэффициенты диффузии путем применения модели диффузии к своим данным. Полученные коэффициенты диффузии приведены на рис. 28.

Ионный микроанализатор широко применяется в геологии для анализа ископаемых минералов, метеоритов и лунных пород [91]. В этих случаях ионный микроанализатор использовался главным образом для локального анализа (отдельных зерен) и показал превосходную чувствительность к элементам, содержащимся в весьма малых количествах. В одном уникальном эксперименте прибор использовался для определения данных фаз лунных минералов, доставленных во время полета космического корабля «Аполлон» [92]. На ряде различных фаз было измерено отношение $^{207}Pb/^{206}Pb$, а затем это отношение было использовано для датирования этих фаз. Было установлено, что некоторые

Created by Universal Document Converter

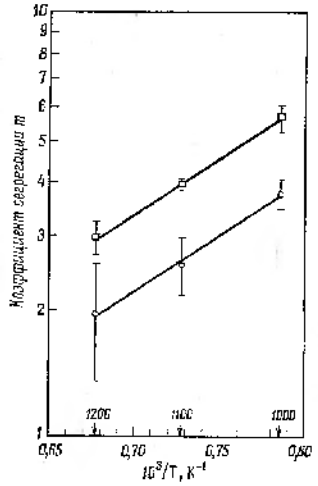


Рис. 27. Зависимость коэффициента сегрегации m для бора от ориентации кристалла и температуры окисления при сухом окислении.

$m_{(111)} = 0{,}05\, e^{0{,}52/kT}$, $m_{(100)} = 0{,}03 e^{0{,}52/kT}$, | | (111), C (100).

фазы значительно отличались от других, однако их состав дал очевидный их возраст 4,1 млрд. лет, что хорошо согласуется с другими результатами.

Ионный микроанализатор использовался также для анализа порошкового материала [97] и для решения металлургических проблем. Одно применение прибора заключалось в исследовании распределения калия в вольфрамовой проволоке, полученной методом выдавливания. На рис. 29 приведено распределение калия в вольфрамовой проволоке как в поперечном направлении, так и по глубине. Этот рисунок также иллюстрирует чрезвычайно высокую разрешающую способность по глубине и разрешающую способность в поперечном направлении $\sim$ 1,0 мкм, которые можно получить при использовании растрового ионного микроанализатора без значительного снижения чувствительности.

Если описанные выше применения ионного микроанализатора никак не являются исчерпывающими, то они должны дать представление о возможностях и эффективности прибора. Ионный микроанализатор по массам, рентгеновский микроанализатор и растровый электронный микроскоп, собранные в одной лабора-

тории, открывают исключительно широкие возможности для микроанализа и анализа повреждений. Ионный микроанализатор еще находится на ранней стадии своего развития. Ожидается, что ионный микроанализатор по массам станет еще более мощным аналитическим средством, когда будет соединен с вычислительной машиной и большее число лабораторий начнет его использовать. В настоящее время он находится на том участке пути, на котором

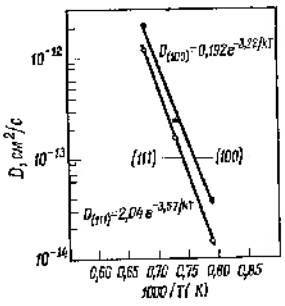


Рис. 28. Зависимость коэффициента диффузии бора в кремнии от ориентации кристалла и температуры.

$D_{(111)} = 2{,}04 e^{-3{,}57/kT}$, $D_{(100)} = 0{,}192 e^{-3{,}22/kT}$.

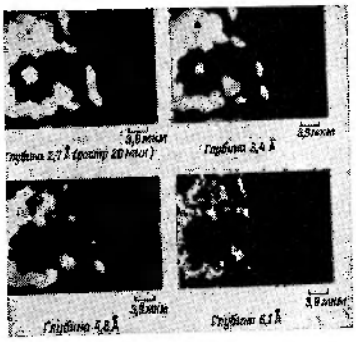


Рис. 29. Изменение с глубиной распределения калия в вольфраме. Поверхность разлома вольфрамовой проволоки, изображения в ионах $^{39}K^+$.

рентгеновский микроанализатор был десять лет назад. Ожидается, что на протяжении некоторого времени еще будут вестись значительные обсуждения количественной интерпретации результатов. Другая большая трудность в применении ионного микроанализатора, вызванная его относительно низкой разрешающей способностью по массе, заключается в ряде помех за счет наложения, которые имеют место в довольно сложных сталях и минералах, что делает выявление наличия веществ и количественную интерпретацию результатов в лучшем случае затруднительными. Однако это не должно умалить достоинств прибора, а должно рассматриваться как вызов, как это было с рентгеновским микроанализатором. Методика учета изотопов, описание которой приведено здесь, применение программы CARISMA или эталонов являются только началом и позволяют получить полезные результаты, которые другим способом получить невозможно.

Created by Universal Document Converter

ЛИТЕРАТУРА

1. Andersen C. A., in: Third National Conference on Electron Microprobe Analysis, EPASA, 1968, p. 27.
2. Andersen C. A., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 61 (1969).
3. Andersen C. A., in: Fourth National Conference on Electron Microprobe Analysis, 1969, p. 19.
4. Andersen C. A., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 3, 413 (1970).
5. Castaing R., Jouffrey B., Slodzian G., *C. R. Acad. Sci.*, (*Paris*), 251, 1010 (1960).
6. Castaing R., Slodzian G., *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*), 255, 1893 (1962).
7. Castaing R., Henry L., *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*), 255, 76 (1962).
8. Slodzian G., *Ann. Phys.*, 9, 591 (1964).
9. Daly N. R., *Rev. Sci. Instr.*, 31, 264 (1960).
10. Rouherol J. M., Basseville P. H., Lenoir J. P., *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 59 (1972).
11. Liebl H. J., *J. Appl. Phys.*, 38, 5277 (1967).
12. Robinson C. F., Liebl H. J., Andersen C. A., in: Third National Conference on Electron Microprobe Analysis, EPASA, 1968, p. 26.
13. Bernhard F., Krebs K. H., Rotter L., *Z. Phys.*, **16**, 103 (1961).
14. Tyrrell A. C., Ridley R. G., Daly N. R., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **1**, 69 (1968).
15. Robinson C. F., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 507.
16. Liebl H. J., *Anal. Chem.*, **46**, 22A (1974).
17. Joyes P., Castaing R., *C. R., Acad. Sci.* (*Paris.*), **B263**, 384 (1966).
18. Joyes P., Hennequin J. F., *J. Phys.*, 29, 483 (1968).
19. Joyes P., *J. Phys.*, 29, 774 (1968).
20. Joyes P., *J. Phys.*, 30, 224 (1969).
21. Joyes P., *J. Phys.*, 30, 365 (1969).
22. Blanchard B., Hilleret N., Monnier J., *Mat. Res. Bull.*, 6, 1283 (1971).
23. Blanchard B., Hilleret N., Quoirin J. B., *J. Radioanal. Chem.*, **12**, 85 (1972).
24. Bernheim M., *Rad. Effects*, 18, 231 (1973).
25. Bernheim M., Slodzian G., *Int. J. Mass, Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 93 (1973).
26. Carter G., Colligon J. S., Ion Bombardment of Solids, American Elsevier, New York, 1968, p. 313.
27. Laegried N., Wehner G. K., *J. Appl. Phys.*, 32, 365 (1961).
28. Rosenburg D., Wehner G. K., *J. Appl. Phys.*, 33, 1842 (1962).
29. Almen O., Bruce G., *Nucl. Inst. Methods*, **11**, 279 (1961).
30. Bader M., Wittebern F. C., Snouse T. W., NASA Report TR-R-105, 1961.
31. Henschke E. B., Derby S. E., *J. Appl. Phys.*, 34, 2458 (1963).
32. Keywell F., *Phys. Rev.*, 97, 1611 (1955).
33. Almen O., Bruce G., *Nucl. Inst. Methods*, **11**, 257 (1961).
34. Wehner G. K., *J. Appl. Phys.*, 30, 1762 (1959).
35. Молчанов В. А., Телковский В. Г., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **26**, 1359 (1963).
36. Long J. V. P., *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1277 (1965).
37. Sigmund P., *Phys. Rev.*, 184, 383 (1969).
38. Kanya K., Ilojou K., Kuya K., Tuki K., *Jap. J. Appl. Phys.*, 12. 1297 (1973).
39. Whitton J. L., Carter G., Baruah J. M., Grant W. A., *Rad. Effects*, 16, 101 (1972).
40. Smith H. J., *Rad. Effects*, 18, 55 (1973).
41. Smith H. J., *Rad. Effects*, 18, 65 (1973).
42. Smith H. J., *Rad. Effects*, 18, 73 (1973).
43. Roboz J., Introduction to Mass Spectrometry, Interscience, New York, 1968, p. 11.

44. Colby B. M., Evans C. A., Jr. *Appl. Spectrosc.*, **27**, 274 (1973).
45. Monteiro L. Fraser, Reed R. I., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 2, 265 (1969).
46. Crotch S. L., *Anal. Chem.*, 43, 1362 (1971).
47. Roboz J., Introduction to Mass Spectrometry, Interscience, New York, 1968, p. 290.
48. Andersen C. A., Hinthorne J. R., *Science*, 175, 853 (1972).
49. Andersen C. A., Hinthorne J. R., in: Seventh National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1972, p. 39.
50. Andersen C. A., Hinthorne J. R., *Anal. Chem.*, 45, 1421 (1973).
51. Andersen C. A., in: Microprobe Analysis (Andersen C. A., ed.), Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 531.
52. Werner H. W., in: Developments in Applied Spectroscopy, Vol. 7A, Plenum Press, New York, 1969, p. 239.
53. Morabito J. M., Lewis R. K., *Anal. Chem.*, 45, 869 (1973).
54. Colby J. W., in. Proc. of 11th Annual Reliability Physics Symposium, IEEE Cat. No. 73 CHO 755-9-PHY, 1973, p. 194.
55. Colby J. W., in: Eighth National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1973, p. 6.
56. Croset M., *J. Radioanal. Chem.*, 12, 69 (1972).
57. Schroeer J. M., Rhodin T. N., Bradly R. C., *Surf. Sci.*, 34, 571 (1973).
58. Jurella Z., *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, **12**, 33 (1973).
59. Joyes P., Toulouse G., *Phys. Lett.*, 39A, 267 (1972).
60. Blaise G., Slodzian G., *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*), B266, 1525 (1968).
61. Blaise G., Slodzian G., *J. Physique*, 31, 93 (1970).
62. Saha M. N., *Phil. Mag.*, 40, 472 (1920).
63. Saha M. N., *Z. Phys.*, 6, 40 (1921).
64. Eggert J., *Z. Phys.*, 20, 570 (1919).
65. Drawin H. W., in: Reactions Under Plasma Conditions (Venugopalan M., ed.), Wiley, New York, 1971, p. 94.
66. Rudenauer F. G., Steiger W. (будет опубликовано).
67. Shimizu R., Ishitani T., Ueshimu Y., *Jap. J. Appl. Phys.*, 13, 250 (1974).
68. Lodding A., Larssun S. J., Goungout J.-M., Petersson L. G., Frostell G., *Zeit. Naturforsch.*, 29A, 897 (1974).
69. Petersson L. G., Frostell G., Lodding A., *Zeit. Naturforsch.*, 29C, 417 (1974).
70. Zinbold T. O., *Anal. Chem.*, 39, 858 (1967).
71. Heinrich K. F. J., Vieth D., Yakowitz H., Adances in X-Ray Analysis, Vol. 9 (Mallett G. R., Fay M. J., Mueller W. H., eds.), Plenum Press, New York, 1966, p. 208.
72. Schiff L. I., *Phys. Rev.*, 50, 88 (1936).
73. Colby J. W., Miller P., Bridges A. D., Paper presented at ECS Meeting in San Francisco, Cal., 1974.
74. Hofker W. K., Werner H. W., Oosthoek D. P., de Grefte H.A. M., *Rad. Effects*, 17, 83 (1973).
75. Schwartz G., Trapp M., Schimko R., Batzke G., Rogge K., *Phys. Status Solidi*, 17, 653 (1973).
76. Evans C. A., Jr., Pemsler J. P., *Anal. Chem.*, 42, 1060 (1970).
77. Gittins R. P., Morgan D. V., Dearnaley G., *J. Phys. D.*, 5, 1054 (1972).
78. Liebl H., *J. Vac. Sci. Technol.* (Jan. 1975).
79. Evans C. A., Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* (Jan. 1975).
80. Guthrie J. W., Blewer R. S., *Rev. Sci. Instr.*, 43 (1972).
81. Blewer R. W., Guthrie J. W., *Surf. Sci.*, 32, 743 (1972).
82. Whatley T. A., Slack C. B., Davidson E., in: Proc. of the 6th Intern. Conference on X-Ray Optics and Microanalysis (Shinoda G., Kohra K., Ichinokawa T., eds.), Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1972, p. 417.
83. Andersen C. A., Colby J. W., Dobrott R., Whatley T. A., Comaford D. J., Paper presented at 25th Pittsburg Conference on Analytical Chemistry, 1974.

Created by Universal Document Converter

84. Carter G., Baruah J. N., Grant W. A., *Rad. Effects*, 16, 107 (1972).
85. Lewis R. K., Morabito J. M., Tsai J. C. C., *Appl. Phys. Lett.*, 23, 260 (1973).
86. Schulz F., Wittmaack K., Maul J., *Rad. Effects*, 18, 211 (1973).
87. Ishitani T., Thesis, Osaka Univ., 1972.
88. McHugh J. A., *Rad. Effects*, 21, 209 (1974).
89. Domeij B., Brown F., Davies J. H., McCargo M., *Can. J. Phys.*, 42, 1724 (1964).
90. Colby J. W., Paper presented at 24th Pittsburg Conference on Analytical Chemistry, 1973.
91. Andersen C. A., Hinthorne J. R., Fredriksson K., in: Proc. of the Apollo 11 Lunar Science Conference, 1970, Vol. 1, p. 159.
92. Fredriksson K., Nelen J., Noonan A., Andersen C. A., Hittinthorne J., in: Proc. of the Second Lunar Science Conference, MIT Press, Cambridge, Mass, 1971. Vol. 1, p. 727.
93. Colby J. W., Katz L. E., Paper presented at ECS Meeting, San Francisco, Cal., 1974.
94. Walsh J. M., in: Ninth National Conference on Microbeam Analysis, 1974, p. 51.
95. Johnson C. E., in: Eighth National Conference on Microbeam Analysis, 1973, p. 68.
96. Johnson I., Johnson C. E., Crouthamel C. E., Seils C. A., *J. Nucl. Mater.*, 48, 21 (1973).
97. McHugh J. A., Stevens J. F., *Anal. Chem.*, 44, 2187 (1972).
98. Johnson W. S., Gibbons J. F., Projected Range Statistics in Semiconductors, Stanford Univ. Press., Palo Alto, Cal., 1969.
99. Lindhard J., Scharff M., Schiott H., *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid., Selsk*, 33, 1 (1963).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА [1])

К главе I

1. Боровский И. Б., в сб. «Проблемы металлургии», АН СССР, М., 1953, стр. 135.
2. Боровский И. Б., Ильин Н. П., *Заводская лаборатория*, 23, 1234 (1957).
3. Верцнер В. Н., Ченцов Ю. В., *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 180 (1963).
4. Ильин М. М., Соловьев А. М., Верцнер В. Н., Дутов Г. Г., Колчев Е. С., Топорков С. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 27, 3 (1963).
5. Ильин Н. П., в сб. «Современные методы анализа», изд-во «Наука», М., 1965, стр. 59.
6. Фетисов Д. В., Кушнир Ю. М., Дицман С. Д., Дер-Шварц Г. В., Постников Е. Б., Почтарев Б. И., Распletин К. К., Юрченко Г. Я., Безленкин С. В., Самойлов А. И., Степанов С. С., Гурова Р. П., Спектор Ф. У., Паршина О. К., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 32, 942 (1968).
7. Верцнер В. Н., Гарбарец Л. А., Говоруха М. И., Кейс В.Н., Кисель Г. Д., Крытин В. М., Ченцов Ю. В., *Оптико-механическая промышленность*, № 1, 66 (1969).
8. Брапополиский М. В., Верцнер В. Н., Иванов М. Г., Крупчаткин В. Д., Куркин В. Ф., Модель Н. М., Сердюков Н. М., Соловьев А. М., Топорков С. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 34, 1455 (1970).
9. Кисель Г. Д., Постников Е. Б., Капличный В. Н., Пелешук Л. П., Трегубов М. И., Фетисов Д. В., Дицман С. А., Кушнир Ю. М., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 34, 1452 (1970).
10. Верцнер В. Н., Крытин В. М., Ченцов Ю. В., *Оптико-механическая промышленность*, № 1, 38 (1971).
11. Постников Е. Б., Фетисов Д. В., Кушнир Ю. М., Почтарев Б. И., Голубев В. П., Гурова Р. П., Федотов Г. Г., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1865 (1972).
12. Фетисов Д. В., Кушнир Ю. М., Постников Е. Б., Юрченко Г. Я., Степанов С. С., Почтарев Б. И., Голубев В. П., Гурова Р. П., Поляков В. Г., Михайлова О. К., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1860 (1972).
13. Кушнир Ф. Ф., Гомолова Л. Ф., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Быков М. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1880 (1972).
14. Гоганов Д. А., Жижин И. П., Крупчаткин В. Д., Розов С. П., Соловьев А. М., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 13, изд-во «Машиностроение», Л., 1974, стр. 182.
15. Ильин Н. П., Бочкарев Ф. И., в сб. «Успехи аналитической химии», изд-во «Наука», М., 1974, стр. 74.
16. Козлинков А. И., Богданов В. Г., Боровский И. Б., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 156.
17. Кисель Г. Д., Кабанов А. Н., Фетисов Д. В., Васичев Б. Н., Веприк В. Г., Юрченко Г. Я., Постников Е. Б., Голубев В. П., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 848 (1977).
18. Васичев Б. Н., Кабанов А. Н., Кафафов А. А., Фетисов Д. В., Почтарев Б. И., Постников Е. Б., Голубев В. П., Абрамов Г. Л., Юрченко Г. Я., Воробков В. П., Зильберштейн Н. М., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 851 (1977).
19. Васичев Б. Н., Кабанов А. Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 1513 (1977).
20. Гелевер В. Д., Ченцов Ю. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 2272 (1977).

[1]) Составлена В. И. Петровым.

Created by Universal Document Converter

Монографии, сборники и обзоры

Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Быков М. В., *Успехи физических наук*, 99, 635 (1969).

Reimer L., Pfefferkorn G., Rasterelektronenmikroskopie, Springer Verlag, Berlin, 1973.

Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черепин В. Т., Локальные методы анализа материалов, изд-во «Металлургия», М., 1973. Сб. «Физические основы рентгеноспектрального локального анализа», перевод с англ., изд-во «Наука», М., 1973.

Хокс П., Электронная оптика и электронная микроскопия, изд-во «Мир», М., 1974.

Деркач В. П., Киящко Г. Ф., Кухарчук М. С., Электронно-зондовые устройства, изд-во «Наукова думка», Киев, 1974.

Сб. «Электронно-зондовый микроанализ», перевод с англ., изд-во «Мир», М., 1974.

Черепин В. Т., Васильев М. А., Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов, изд-во «Наукова думка», Киев, 1975.

Сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 1—17, изд-во «Машиностроение», Л., 1967—1975.

Крымский Л. Д., Нестайко Г. В., Рыбалов А. Г., Растровая электронная микроскопия сосудов и крови, изд-во «Медицина», М., 1976.

Оптика рентгеновских лучей и микроанализ. Материалы VII Международной конференции по оптике рентгеновских лучей и микроанализу, Москва — Киев, 1974, изд-во «Машиностроение», Л., 1976.

Проблемы аналитической химии, т. IV. «Современные методы анализа микрообъектов и тонких пленок», изд-во «Наука», М., 1977.

Сергеева Н. Е., Введение в электронную спектроскопию минералов, изд-во МГУ, М., 1977.

Добровольский Г. В., Шоба С. А., Растровая электронная микроскопия почв, изд-во МГУ, М., 1978.

К главе II

1. Деркач В. П., Киящко Г. Ф., Кухарчук М. С., Электронно-зондовые устройства, изд-во «Наукова думка», Киев, 1974.
2. Хокс П., Электронная оптика и электронная микроскопия, изд-во «Мир», М., 1974.
3. Дутов Г. Г., Соловьев А. М., *Оптико-механическая промышленность*, № 6, 39 (1963).
4. Ченцов Ю. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **34**, 1460 (1970); *Оптико-механическая промышленность*, № 4, 31 (1971).
5. Дер-Шварц Г. В., Игнатьев А. Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **34**, 1473 (1970).
6. Дер-Шварц Г. В., Гайдукова И. С., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **34**, 1477 (1970).
7. Любчик Я. Г., Мохнаткин А. В., Ченцов Ю. В., Ипор С. Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **36**, 1873 (1972); *Оптико-механическая промышленность* № 11, 7 (1971).
8. Воробьев Ю. В., Жуков В. А., *Радиотехника и электроника*, **17**, 845 (1972); *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1869 (1972).
9. Любчик Я. Г., Мохнаткин А. В., *Оптико-механическая промышленность*, № 2, 19 (1972).
10. Росляков Ю. В., Вольфсон Л. Ю., Кабанов А. Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.* 38, 1496 (1974).
11. Дер-Шварц Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 38, 1505 (1974).
12. Pfiffer H. C., in: Scanning Electron Microscopy/1972, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 113.

13. Munro E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 35.
14. Siegel B., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 647.
15. Broers A. M., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 661.
16. Welter L. M., in: Principles and Techniques of Scanning Electron Microscopy, vol. 3, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1975, p. 195.
17. Vudimsky B. G., *Analytical Lett.*, 9, 521 (1976).
18. Munro E., Wells O. C., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 27.
19. Wiesner J. C., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 675.
20. Verhoeven J. D., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago Ill., vol. 1, 1977, p. 581.
21. Hainfeld J. F., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 591.

К главе III

1. Bethe H. A., Rose M. E., Smith L. P., *Proc. Am. Phil. Soc.*, 78, 573 (1938).
2. Spenser L. V., *Phys. Rev.*, 98, 1597 (1955).
3. Everhart T. E., *J. Appl. Phys.*, 31, 1483 (1960).
4. Archard G. D., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1505 (1961).
5. Ehrenberg W., King D. E. N., *Proc. Phys. Soc.*, 81, 751 (1963).
6. Вятскин А. Я., Трунов В. В., *Радиотехника и электроника*, 9, 1936 (1967).
7. Дицман С. А., Пущиннова Т. А., Кулаева Т. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **32**, 1130 (1968).
8. Wittry D. B., in: Scanning Electron Microscopy/1970, IITRI, Chicago, Ill., 1970, p. 409.
9. Everhart T. E., Hoff P. H., *J. Appl. Phys.*, **42**, 5837 (1971).
10. Possin G. E., Norton J. F., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 457.
11. Reimer L., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 1.
12. Seiler H., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 9.
13. Russ J. C., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 143.
14. Morabito J. M., Hall P. M., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 221.

К главе IV

Детекторные системы

1. Saller J. E., *Rev. Sci. Instrum.*, 38, 837 (1967).
2. Knox W. P., Cathbert J. D., *Rev. Sci. Instrum.*, 39, 1181 (1968).
3. Reid L. B., Smith J. P., *Rev. Sci. Instrum.*, 40, 316 (1969).
4. Varon J. *J. Phys. E.* 3, 333 (1970).
5. Седов Н. Н., Галстян В. Г., Фадюков Е. М., *Радиотехника и электроника*, 16, 1745 (1971).
6. Marciniak H. C., Wittry D. B., *Rev. Sci. Instrum.*, 42, 1810 (1971).
7. Лукьянов А. Е. Рау Э. И., Спивак Г. В., Городецкий Д. Д., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1896 (1972).
8. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Кузовкин Е. Н., Фистуль В. И., *Заводская лаборатория*, 38, 769 (1972).

Created by Universal Document Converter

9. Дюков В. Г., Седов Н. Н., Рау Э. И., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 37, 2518 (1973).
10. Ishikawa A., Mizuno F. Uchikawa Y., Marase S., *Jap. J. Appl. Phys.*, 12, 286 (1973).
11. Judge F. J., Stubbs J. M., Philp J., *J. Phys. E*, 7, 173 (1974).
12. Lebiedzik J., White E. W., Bhalla R. J. R. S. B., *Rev. Sci. Instrum.*, 45, 451 (1974).
13. De Mets M., *J. Phys. E.*, 7, 971 (1974).
14. Говорков А. В., Гимельфарб Ф. А., *Заводская лаборатория*, 40, 1490 (1974).
15. Ando I., *JEOL News*, 12e, 28 (1974).
16. Лукьянов А. Е., Рау Э. И., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 38, 1406 (1974).
17. Валуев Н. Н., Ченцов Ю. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 38, 1403 (1974).
18. Semo J., *Rev. Phys. Appl.*, 9, 355 (1974).
19. Bond B. F., Beresford D., Haggis G. F., *J. Microscopy*, 100, 271 (1974).
20. Robinson V. N. E., *J. Phys. E.*, 7, 650 (1974).
21. Hindermann D. K., Davis P. H., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 183.
22. Menninger H., Zscheile H., Raidt H., Lange C. H., *Exp. Techn. Phys.*, 23, 91 (1975).
23. Robinson V. N. E., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 51.
24. Robinson V. N. E., *J. Microscopy*, 103, 71 (1975).
25. Robinson V. N. E., *J. Microscopy*, 104, 287 (1975).
26. Robinson V. N. E., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 191.
27. Дюков В. Г., Емельянов А. В., Седов Н. Н., Коломийцев М. И., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 891 (1977).
28. Кузьмин В. А., Бочко Р. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 2413 (1977).
29. Спивак Г. В., Рау Э. И., Карелин П. М., Мишустина И. Е., *Изв. АН СССР, сер. физич.* 41, 2238 (1977).
30. Hill M. S., Gopinath A., *Rev. Sci. Instr.*, 48, 806 (1977).

Формирование контраста и разрешение

1. Ильин Н. П., Киракосян А. Е., Федоров О. П. *Журнал аналитической химии*, 28, 1683 (1973).
2. Robinson V. N. E., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 51.
3. George E. P., Robinson V. N. E., *J. Microscopy*, 105, 289 (1975).
4. Newbury D. E., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 111.
5. Robinson V. N. E., George E. P., *J. Microscopy*, 107, 85 (1976).
6. George E. P., Robinson V. N. E., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 17.
7. Seiler H., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 9.
8. Bolon R. B., McConnell M. D., in.: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 163.

Обработка изображения

1. White E. W., McKnistry H. A., Johnson G. G., Jr., in: Scanning Electron Microscopy/1968, IITRI, Chicago, Ill., 1968, p. 95.
2. McMillan R. E., Johnson G. G., Jr., White E. W., in: Scanning Electron Microscopy/1969, IITRI, Chicago, Ill., 1969, p. 439.

3. Simon R., in: Scanning Electron Microscopy/1969, IITRI, Chicago, Ill., 1969, p. 445.
4. Афанасьев Н. Ф., Бочко Р. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 34, 1594 (1970).
5. Вяль Л. Ф., Пузанова В. П., Ченцов Ю. В., *Оптико-механическая промышленность*, № 3, 67 (1970).
6. Stroke G. W., Halioua M., Saffir A. J., Evans D. J., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 57.
7. Catto C. J. D., Smith K. C. A., in: Scanning Electron Microscopy/1972, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 41.
8. Васичев Б. Н., Мурашко Г. М., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1885 (1972).
9. Ушаков О. С., Петров В. Н., Лукьянов А. Е., Рау Э. И., *Радиотехника и электроника*, 18, 2443 (1973).
10. Васичев Б. Н., Мурашко Г. М., *Изв. АН СССР, сер. физич.* 38, 1398 (1974).
11. Herzog R. F., Lewis B. L., Everhart T. E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 175.
12. Yew N. C., Pease D. E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 191.
13. Baggett M. C., Glassman L. H., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 199.
14. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., *Успехи физических наук*, 113, 695 (1974).
15. Кононов О. В., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Шестеров И. В., Бородаев Ю. С., *Изв. АН СССР. сер. физич.*, 38, 2234 (1974).
16. Tarhay E. J., Lebiedzik J., in. Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 119.
17. Howell P. G. T., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 199.
18. Maime D. F., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 207.
19. Newbury D. E., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 727.
20. Swift J. A., Brown A. C., *J. Microscopy*, 105, Pt. 1, 1 (1975).
21. Lewis B. L., Sakrison D. J., *IEEE Trans. on Circuits and Systems*, CAS-22, 267 (1975).
22. Oron M., Gilbert D., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 121.
23. De Groot P. B., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 179.
24. Pawley J. B., Hayes T. L., Falk R. H., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 187.
25. Ekelund S., Werlefors T., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol., 1, 1976, p. 417.
26. Голубев В. П., Силаев Л. Н., Васичев Б. Н., Огурцовский Ю. Г., Коркунов Ю. Ф., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 909 (1977).
27. Smith K. C. A., Unitt B. M., Holburn D. M., Tee W. J., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 49.
28. Heinrich K. F. J., in. Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 605.
29. Пытьев Ю. П., Задорожный С. С., Лукьянов А. Е., Антонюк В. А., *Изв. АН СССР, сер. физич...*, 41, 2436 (1977).
30. Pawley J. B., Fisher G. L., *J. Microscopy*, 110, Pt. 2, 87 (1977).

Created by Universal Document Converter

К главе V

Магнитный контраст

1. Верцнер В. Н., Лагунов Р. И., Ченцов Ю. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **30**, 778 (1966).
2. Сапарин Г. В., Седов Н. Н., Спивак Г. В., Галстян В. Г., *Радиотехника и электроника*, **13**, 2278 (1968).
3. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Седов Н. Н., Комолова Л. Ф., *Изв. АН СССР сер. физич.*, **32**, 962 (1968).
4. Сапарин Г. В., Спивак Г. В., Сбежнев Г. Т., Песоцкий П. Ф., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **32**, 967 (1968).
5. Thornley R. F. M., Hutchison I. D., *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 249 (1968); *IBM J. Res. Develop.*, **20**, 20 (1969); *IEEE Trans. Magn.*, MAG-5, 271 (1969).
6. Speth A., *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 1636 (1969).
7. Рау Э. И., Петров В. И., Дюков В. Г., Спивак Г. В., Наумцева Т. Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **36**, 1876 (1972).
8. Hothersall D. C., Jones G. A., Grundy P. J., *J. Phys. D*, **5**, 440 (1972).
9. Shimizu R., Ikuta T., Yamamoto T., Kinoshita M., Murayama T., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **26**, K87 (1974).
10. Chapman J. N., Darlington E. H., *J. Phys. E.*, **7**, 181 (1974).
11. Рау Э. И., Лукьянов А. Е., Мелик-Оганджанян П. Е., Гусев В. Н., Ретюнский Б. П., Иванников В. П., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **38**, 1417 (1974).
12. Рау Э. И., Лукьянов А. Е., Спивак Г. В., Жукова Е. Н., *Приборы и техника эксперимента*, № 4, 209 (1975).
13. Yamamoto T., Tsuno K., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **28**, 479 (1975).
14. Dunk P., Jones G. A., Sukiennicki A., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-11, 1394 (1975).
15. Jones G. A., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **36**, 647 (1976).
16. Yamomoto T., *JEOL News*, **14e**, No. 2, 11 (1976).
17. Fathers D. J., Jakubovics J. P., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **36**, K13 (1976).
18. Рау Э. И., Иванников В. П., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **41**, 928 (1977).
19. Иванников В. П., Лукьянов А. Е., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **41**, 1468 (1977).
20. Рау Э. И., Спивак Г. В., Голубков В. В., Назаров М. В., *Радиотехника и электроника*, **22**, 2365 (1977).
21. Спивак Г. В., Рау Э. И., Карслин Н. М., Пожидаев В. Н., *Радиотехника и электроника*, **22**, 2437 (1977).
22. Голубков В. В., Петров В. И., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **41**, 2408 (1977).

Электрический контраст

1. Верцнер В. Н., Ченцов Ю. В., Крыгин В. М., *Физика твердого тела*, **9**, 512 (1967).
2. Сапарин Г. В., Спивак Г. В., Седов Н. Н., Комолова Л. Ф., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **32**, 947 (1968).
3. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Седов Н. Н., Комолова Л. Ф., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **32**, 1124 (1968).
4. Wells O., Bremer C., *J. Phys. E.*, **1**, 902 (1968).
5. Gopinath A., Sanger C., *J. Phys. E*, **4**, 334 (1971).
6. Дюков В. Г., Рау Э. И., Спивак Г. В., Соловьев А. А., *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 200 (1974).
7. Рау Э. И., Петров В. И., Лукьянов А. Е., *Радиотехника и электроника*, **19**, 1796 (1974).
8. Дюков В. Г., *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 214 (1975).

9. Седунов Б. Н., Александров О. В., *Микроэлектроника*, **4**, 152 (1975).
10. Tee W. J., Gopinath A., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 595.
11. Gopinath A., Tee W. J., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 603.
12. Дюков В. Г., Емельянов А. В., Седов Н. Н. Коломийцев М. И., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **41**, 891 (1977).
13. Гаврилов С. И., Седов Н. Н., Дюков В. Г., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **41**, 896 (1977).
14. Штербек Ф., Бартель Х., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **41**, 2285 (1977).
15. Спивак Г. В., Рау Э. И., Карслин Н. М., Пожидаев В. Н., *Радиотехника и электроника*, **22**, 2437 (1977).
16. Gopinath A., Tee W. J., *J. Phys. E.*, **10**, 660 (1977).
17. Иванников В. П., Лукьянов А. Е., Новожилов В. П., Спивак Г. В., *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 191 (1977).

Наведенный ток

1. Gergely G. Y., *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 112 (1960); **21**, 105 (1961).
2. Lander J. J., Schreiber H., Buck T. M., Mathews J. R., *Appl. Phys. Lett.*, **3**, 206 (1963).
3. Everhart T. E., Wells O. C., Matta R. K., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 929 (1964); *Proc. IEEE*, **52**, 1642 (1964).
4. Wittry D. B., Kyser D. F. *J. Appl. Phys.*, **35**, 2439 (1964).
5. Czaja W., Wheatley G. H., *J. Appl. Phys.*, **35**, 2782 (1964).
6. Higuchi H., Tamura H., *Jap. J. Appl. Phys.*, **4**, 316 (1965).
7. Higuchi H., Maki M., *Jap. J. Appl. Phys.*, **4**, 1021 (1965).
8. Green D., Nathanson H. C., *Proc. IEEE*, **53**, 183 (1965).
9. Munakata C., *Jap. J. Appl. Phys.*, **4**, 697 (1965); **4**, 756 (1965).
10. Wittry D. B., Kyser D. F., *J. Appl. Phys.*, **36**, 1387 (1965).
11. Czaja W., *J. Appl. Phys.*, **37**, 918 (1966); **37**, 4236 (1966).
12. Sulway D. V., Davies I. G., Hughes K. A., Thornton P. R., Holeman B. R., *Microelectronics and Reliability*, **5**, 323 (1966).
13. Davies I.G ., Hughes K. A., Sulway D. V., Thornton P. R., *Solid State Electronics*, **9**, 275 (1966).
14. Sulway D. V., Hughes K. A., Evans W. A., Thornton P. R., *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 296 (1966).
15. Neve N. F. B., Hughes K. A., Thornton P. R., *J. Appl. Phys.*, **37**, 1704 (1966).
16. Gaylord J. W., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 753 (1966).
17. Munakata C., *Jap. J. Appl. Phys.*, **5**, 756 (1966); **5**, 1251 (1966).
18. Casey H. C., Kaiser R. H., *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 149 (1967).
19. Munakata C., *Jap. J. Appl. Phys.* **6**, 963 (1967).
20. Munakata C., *Microelectronics and Reliability*, **6**, 27 (1967).
21. Kyser D. F., Wittry D. B., *Proc. IEEE*, **55**, 733 (1967).
22. Holt D. B., Chase B. D., *J. Mater. Sci.*, **3**, 178 (1968).
23. Munakata C., *Jap. J. Appl. Phys.*, **7**, 1051 (1968).
24. Munakata C., *J. Phys. E.*, **1**, 639 (1968).
25. Shaw D. A., Thornton P. R., *J. Mater. Sci.*, **3**, 507 (1968).
26. Trelola A. R., Irvin J. C., *J. Appl. Phys.*, **39**, 3563 (1968).
27. Дицман С. А., Куприянова Т. А., Кропотова О. Д., Глазунов А. Г., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **32**, 953 (1968).
28. Дицман С. А., Куприянова Т. А., Кулаева Т. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **32**, 1130 (1968).
29. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Быков М. В., Седов Н. Н., Комолова Л. Ф., *Физика и техника полупроводников*, **3**, 1559 (1969).

Created by Universal Document Converter

30. Thornton P. R., Sulway D. B., Shaw D. A., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-16**, 360 (1969).
31. Munakata C., *Jap. J. Appl. Phys.*, 8, 1307 (1969).
32. Matare H. F., Laakso G. W., *J. Appl. Phys.*, **40**, 476 (1969).
33. Shaw A. M. B., Booker G. R., in: Scanning Electron Microscopy/1969, IITRI, Chicago, Ill., 1969, p. 453.
34. Hoff P., Everhart T. E., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-17**, 458 (1970).
35. Короб Е. Б., Дицман С. А., *Приборы и техника эксперимента*, № 3, 236 (1970).
36. Gopinath A., *J. Phys. D.*, **3**, 467 (1970).
37. Gopinath A., de Monts de Savasse T., *J. Phys. D.*, **4**, 2031 (1971).
38. Becherer G., Stave J., Hopp H. H., Müller H., *Exp. Techn. Phys.*, 19, 495 (1971).
39. Hackett W. H., *J. Appl. Phys.*, **42**, 3249 (1971).
40. Hwang G. J., Haszko S. E., Bergh A. A., *J. Appl. Phys.*, **42**, 5417 (1971).
41. Rakshit S., Biswas S. N., Chakraverti A. N., *Phys. Stat., Sol.* (*a*), **4**,249 (1971).
42. Acket G. A., Scheer J., *Solid State Electronics*, **14**, 167 (1971).
43. Goldstein B., *J. Appl. Phys.*, **42**, 2570 (1971).
44. Svoboda V., Davies L. V., *Solid State Electronics*, **14**, 428 (1971).
45. Галстян В. Г., Носиков С. В., Пресс Ф. П., *Электронная техника, сер. Полупроводниковые приборы*, вып. 6, 48 (1971).
46. Varker C. J., Ehlenberger G., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 441.
47. Lukianoff G. V., *Solid State Technology*, 14, 39 (1971).
48. Avan M., Devine J. Z., Bolon R. B., Ludwig G. W., *J. Appl. Phys.*, **43**, 4136 (1972).
49. Hackett W. H., *J. Appl. Phys.*, **43**, 1649 (1972).
50. Биленко Д. И., Новикова Е. А., Смоляр В. А., *Изв. вузов, физика*, № 8, 16 (1972).
51. Hackett W. H., Saul R. H., Dixon R. W., Kammlott G. W., *J. Appl. Phys.* **43**, 2857 (1972).
52. Munakata C., *J. Phys. D.*, 5, 1000 (1972).
53. Zimmermann W., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 12, 671 (1972).
54. Короб Е. Б., Миргаловская М. С., Раухман М. Р., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **36**, 1890 (1972).
55. Ryan R. D., Eberhardt J. E., *Solid State Electronics*, 15, 865 (1972).
56. Галстян В. Г., Носиков С. В., *Электронная промышленность* № 6, 100 (1972).
57. Галстян В. Г., Носиков С. В., Пресс Ф. П., Пастушков В. В., *Радиотехника и электроника*, 17, 1911 (1972).
58. Galstyan V. G., Nosikov S. V., Press F. P., Pastushkov V. V., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **12**, 381 (1972).
59. Дицман С. А., Спектор Ф. У., Куприянова Т. А., Расплетин К. К., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1911 (1972).
60. Короб Е. Б., Миргаловская М. С., Раухман М. Р., Сорокина Н. Г., *Неорганические материалы*, 8, 2108 (1972).
61. Chase B. D., Holt D. B., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 19, 467 (1973).
62. Holt D. B., Chase B. D., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **20**, 135 (1973).
63. Захаров В. П., Лешков В. А., *Дефектоскопия*, № 4, 55 (1973).
64. Ravi K. V., Varker C. J., Volk C. E., *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 533 (1973).
65. Kajimura T., Nakamura M., *J. Phys. D.*, 6, 1597 (1973).
66. Dapkus P. D., Hackett W. H., Lorimor O. G., Kammlott G. W., Haszko S. E., *Appl. Phys. Lett.*, **22**, 227 (1973).
67. Комиков С. Г., Никитин В. Г., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 12, изд-во «Машиностроение», Л., 1973, стр. 56.

68. Губенко А. Я., Бутылкина Н. А., Лукьянов А. Е., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР сер. физич.*, **38**, 2403 (1974).
69. Болтовец Н. С., Лешков В. А., Конакова Р. В., *Микроэлектроника*, 3, 561 (1974).
70. Van Opdorp C., Reiers R. C., Klerk M., *Appl. Phys. Lett.*, 24, 125 (1974).
71. Varker C. J., Ravi K. V., *J. Appl. Phys.*, 45, 272 (1974).
72. Kato T., Koyama H., Matsukawa T., Shimizu R., *J. Appl. Phys.*, **45**, 3732 (1974).
73. Gonzales A. J., in.: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 941.
74. Schick J. D., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 949.
75. Stringfellow G. B., Lindquist P. F., Cass T. R., Burmeister R. A., *J. Electron. Mater.*, **3**, 497 (1974).
76. Reith T. M., Schick J. D., *Appl. Phys. Lett.*, 25, 524 (1974).
77. Селезнева М. А., Куприянова Т. А., Дицман С. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 38, 2328 (1974).
78. Селезнева М. А., Дицман С. А., *Краткие сообщения по физике* (ФИАН СССР), № 11, 33 (1974).
79. Галстян В. Г., Носиков С. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 38, 1413 (1974).
80. Kato T., Matsukawa T., Shimizu R., *Appl. Phys. Lett.*, **26**, 415 (1975).
81. Гвоздовер Р. С., Дюков В. Г., Петров В. И., Рау Э. И., Седунов Б. Н., *Микроэлектроника*, 4, 76 (1975).
82. Селезнева М. А., Филиппов С. С., Препринт № 38, Институт прикладной математики АН СССР, 1975.
83. Селезнева М. А., Филиппов С. С., Препринт № 60, Институт прикладной математики АН СССР, 1975.
84. Максимовский С. Н., Ренокатова И. П., Сальман В. М., Дицман С. А., Селезнева М. А., *Краткие сообщения по физике* (ФИАН СССР), № 2, 9 (1975).
85. Короб Е. Б., *Приборы и техника эксперимента*, № 3, 233 (1975).
86. Balk L. J., Kubalek E., Menzel E., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-22, 707 (1975).
87. Kawado S., Hayafuji Y., Adachi T., *Jap. J. Appl. Phys.*, 14, 407 (1975).
88. De Kock A. J. R., Ferris S. D., Kimerling L. C., Leamy H. J., *Appl. Phys. Lett.*, 27, 313 (1975).
89. Berz. F., Kuiken K. H., *Solid State Electronics*, 19, 437 (1976).
90. Kuiken K. H., *Solid State Electronics*, 19, 447 (1976).
91. Leamy H. J., Kimerling L. C., Ferris S. D., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 529.
92. McMullin P. G., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 543.
93. Bach K., Mühle R., *Exper. Techn. Phys.*, 24, 255 (1976).
94. Ормонт А. Б., *Приборы и техника эксперимента*, № 2, 193 (1976).
95. Спивак Г. В., Комолова Л. Ф., Сапарин Г. В., *Радиотехника и электроника*, 21, 414 (1976).
96. Апексимова И. Л., Мамедова А. З., Михайлов Н. И., Руденок Т. В., Короб Е. Б., Стафеев В. И., *Физика и техника полупроводников*, 10, 1593 (1976).
97. Kamm J. D., *Solid State Electronics*, 19, 921 (1976).
98. Weizer V. G., Andrews C. W., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 183.
99. Roitman P., Bottoms W. R., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 731.
100. Bresse J. F., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 683.

Created by Universal Document Converter

101. Spivak G. V., Saparin G. V., Komolova L. F., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 191.
102. Jastrzebski L., Gatos H. C., Lagowski J., *J. Appl. Phys.*, 48, 1730 (1977).
103. Donolato C., Merli P. G., Vecchi I., *J. Electrochem. Soc.*, 124, 473 (1977).
104. Kamm J. D., Müller R., *Solid State Electronics*, 20, 105 (1977).
105. Bach K., Kaiser N., Mühle R., *Exp. Techn. Phys.*, 25, 205 (1977).
106. Oakes J. J., Greenfield I. G., Partain L. D., *J. Appl. Phys.*, 48, 2548 (1977).
107. Дицман С. А., Селеznева М. А., Филиппов С. С., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 942 (1977).
108. Селезнева М. А., Филиппов С. С., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 951 (1977).
109. Короб Е. Б., Дицман С. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 1039 (1977).
110. Комолова Л. Ф., Клейнфельд Ю. С., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 1043 (1977).
111. Бутыликина И. А., Губенко А. Я., Иванников В. П., Лукьянов А. Е., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 2420 (1977).
112. Kimerling L. C., Leamy H. J., Patel J. R., *Appl. Phys. Lett.*, 30, 217 (1977).
113. Leamy H. J., Kimerling L. C., *J. Appl. Phys.*, 48, 2795 (1977).
114. Van Opdorp C., Philips Res. Repts., 32, 192 (1977).
115. Назарцев В. П., Короб Е. Б., *Заводская лаборатория*, 43, 559 (1977).

Катодолюминесценция

1. Gergely G. Y., *J. Phys. Chem. Solids*, 17, 112 (1960); 21, 105, (1961).
2. Cusano D. A., *Solid State Commun.*, 2, 353 (1964).
3. Wittry D. B., Kyser D. F., *J. Appl. Phys.*, 35, 2439 (1964).
4. Wittry D. B., Kyser D. F., *J. Appl. Phys.*, 36, 1387 (1965).
5. Shaw D. A., Wayte R. C., Thornton P. R., *Appl. Phys. Lett.*, 8, 289 (1966).
6. Casey H. C., *J. Electrochem. Soc.*, 114, 153 (1967).
7. Korda E. J., Pruden H. L., Williams J. P., *Appl. Phys. Lett.*, 10, 205 (1967).
8. Shaw D. A., Sulway D. V., Wayte R. G., Thornton P. R., *J. Appl. Phys.*, 38, 887 (1967).
9. Sulway D. V., Kyaw H., Thornton P. R., *Solid State Electronics*, 10, 545 (1967).
10. Weber J. N., Greer R. T., Vard V., *Planet. Space Sci.*, 15, 633 (1967).
11. Casey H. C., Kaiser R. H., *J. Electrochem. Soc.*, 114, 149 (1967).
12. Wittry D. B., Kyser D. F., *J. Appl. Phys.*, 38, 375 (1967).
13. Shaw D. A., Thornton P. R., *J. Mater Sci.*, 3, 507 (1968).
14. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Стучебников В. М., Юнович А. Э., *Физика и техника полупроводников*, 2, 1791 (1968).
15. Williams P. M., Yoffe A. D., *Phil. Mag.*, 18, 555 (1968).
16. Hunton G. V., *Solid State Electronics*, 12, 977 (1969).
17. Kniseley R. N., Laabs F. C., Fassel V. A., *Anal. Chem.*, 41, 50 (1969).
18. Rao-Sahib T. S., Wittry D. B., *J. Appl. Phys.*, 40, 3745 (1969).
19. Williams P. M., Yoffe A. D., *Nature*, 221, 952 (1969).
20. Williams P. M., Yoffe A. D., *Radiation Effects*, 1, 61 (1969).
21. Bhalla R. J. R. S. B., White E. W., *J. Appl. Phys.*, 41, 2267 (1970).
22. Kyser D. F., *J. Vac. Sci. Technol.*, 7, 309 (1970).
23. Mander W. M., Bessis M., *Microscopie Electronique*, 1, 483 (1970).
24. Opton A., Chicotka R. J., *J. Appl. Phys.*, 41, 4205 (1970).
25. Shaw D. A., Thornton P. R., *Solid State Electronics*, 13, 919 (1970).
26. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Стучебников В. М., Юнович А. Э., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 34, 1492 (1970).
27. Calverley A., White D. R., *Solid State Electronics*, 13, 382 (1970).

28. Bateson J. E. G., Dagnall R. M., Smith D. J., *Spectroscop. Lett.*, 4, 155 (1971).
29. De Mets M., Lagasse A., *J. Microscopy*, 94, 151 (1971).
30. Gopinath A., Sanger C. C., Firacchini C., Jones G. A., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 457.
31. Hall M. R., Ribbe P. H., *Amer. Min.*, 56, 31 (1971).
32. Holm R., *Angew. Chemie*, 83, 652 (1971).
33. McCoy J. H., Wittry D. B., *J. Appl. Phys.*, 42, 1174 (1971).
34. Muir M. D., Grant P. R., Hubbard G., Mondell J., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 401.
35. Casey H. C., Jayson J. S., *J. Appl. Phys.*, 42, 2774 (1971).
36. Aven M., Devine J. Z., Bolon R. B., Ludwig G. W., *J. Appl. Phys.*, 43, 4136 (1972).
37. Bhalla R. J. R. S. B., White E. W., *J. Electrochem., Soc.*, 119, 740 (1972).
38. Brümmer O., Schreiber J., *Ann. Phys. Lpz.*, (7), 28, 105 (1972).
39. Brümmer O., Schreiber J., *Krist. Techn.*, 7, 683 (1972).
40. Cateaud J. P., Muir M. D., Grant P. R., *Sabouraudia*, 10, 143 (1972).
41. Falk R. H., in: Scanning Electron Microscopy/1972, IITRI, Chicago, Ill., 1972, p. 35.
42. Фистуль В. И., Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Орлов П. Е., Ухорская Т. А., *Электронная промышленность*, № 7, 30 (1972).
43. Hackett W. H., Saul R. H., Dixon R. W., Kammlott G. W., *J. Appl. Phys.*, 43, 2857 (1972).
44. Holm R., Heyl G., Orth H., *Melliand Textilb.*, 53, 366 (1972).
45. Hörl E. M., *Micron*, 3, 540 (1972).
46. Lidgard G., *Solid State Electronics*, 15, 159 (1972).
47. Remond G., *Vide*, 158, 29 (1972).
48. Антошин М. К., Брохина А. И., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1915 (1972).
49. Антошин М. К., Спивак Г. В., Юнович А. Э., *Физика и техника полупроводников*, 6, 2123 (1972).
50. Heath D. A., Stewart C. E. E., *Solid State Electronics*, 15, 21 (1972).
51. Chase B. D., Holt D. B., Censlive M., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 19, 467 (1973); 20, 135 (1973); 20, 459 (1973).
52. Esquivel A. L., Lin W. N., Wittry D. B., *Appl. Phys. Lett.*, 22, 414 (1973).
53. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Фистуль В. И., Шленский А. А., *Физика и техника полупроводников*, 7, 55 (1973).
54. Jones G. A. C., Nag B. R., Gopinath A., in: Scanning Electron Microscopy/1973, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 309.
55. Norris C. B., Barnes C. E., Beezhold W., *J. Appl. Phys.*, 44, 3209 (1973).
56. Окунев В. Д., Захаров Б. Г., Гаман В. И., *Радиотехника и электроника*, 18, 2133 (1973).
57. Ong B. Y., Falk R. H., Bayer D. E., *Plant. Physiol. USA*, 51, 415 (1973).
58. Padawer J., *J. Histochem. Cytochem.*, 21, 414 (1973).
59. Remond G., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 96, 183 (1973).
60. Wight D. R., Birbeck J. C. H., Trussler J. W. A., Young M. L., *J. Phys. D.*, 6, 1622 (1973).
61. Yoffe A. D., Howlett K. J., Williams P. M., in: Scanning Electron Microscopy/1973, IITRI, Chicago, Ill., 1973, p. 301.
62. Спивак Г. В., Антошин М. К., Сапарин Г. В., Добровольский Г. В., Шоба С. А., *Вестник МГУ, сер. биол.*, № 3, 81 (1973).
63. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Шестеров И. В., Нарсавов Г. П., *Вестник МГУ, сер. геолог.*, № 6, 40 (1973).
64. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Бочко Р. А., *Вестник МГУ, сер. геолог.*, № 6, 48 (1973).
65. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Бочко Р. А., Ладыгин В. П., *Вестник МГУ, сер. геолог.*, № 6, 44 (1973).

Created by Universal Document Converter

66. Ishikawa A., Mazuno F., Uchikawa Y., Maruse S., *Jap. J. Appl. Phys.*, **12**, 286 (1973).
67. Atkinson D. I. H., McMillan P. W., *J. Mater. Sci.*, 9, 692 (1974).
68. Bhalla R. J. R. S. B., *J. Appl. Phys.*, 45, 3703 (1974).
69. Bond E. F., Beresford D., Haggis G. H., *J. Microscopy*, **100**, 271 (1974).
70. Brümmer O., Schreiber J., *Krist. Techn.*, 9, 817 (1974).
71. De Mets M., Howlett K. J., Yoffe A. D., *J. Microscopy*, **102**, 125 (1974).
72. De Mets M., Verplanken M., *J. Chromatography*, 92, 267 (1974).
73. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Фистуль В. И., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 38, 1409 (1974).
74. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Гришина С. П., Мильвидский М. Г., Фистуль В. И., Шиффрин С. С., *Кристаллография*, 19, 1115 (1974).
75. Jones G. A. C., Nag B. R., Gopinath A., *J. Phys. D*, 7, 183 (1974).
76. Padawer J., *Histochem.*, **38**, 351 (1974).
77. Schiller C., Bois D., *Rev. Phys. Appl.*, 9, 361 (1974).
78. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. Е., *Успехи физических наук*, **113**, 695 (1974).
79. Кононов О. В., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., Нестеров И. В., Бородаев Ю. С., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 38, 2234 (1974).
80. Антошин М. К., Ильин Н. П., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., в сб. «Глубинный грунт дна моря Изобилия», изд-во «Наука», М., 1974, стр. 529.
81. Барсанов Г. П., Сергеева Н. Е., Юпитов Н. П., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К., *Вестник МГУ, сер. геолог.*, № 5, 80 (1974).
82. Ольхопникова Т. И., Виданов А. П., Сафонова Г. П., Хашимов Ф. Г., *Физика твердого тела*, **16**, 2813 (1974).
83. Kiflawi I., Lang A. R., *Phil. Mag.*, **30**, 219 (1974).
84. Schiller C., Boulou M., *Philips Tech. Rev.*, 35, 239 (1975).
85. Balk L. J., Kubalek E., Menzel E., *IEEE Trans. Electron. Devices*, **ED-22**, 707 (1975).
86. Balk L. J., Kubalek E., Menzel E., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 447.
87. Bröcker W., Schmidt E. H., Pfefferkorn G., Beller F. K., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 243.
88. De Mets M., *Microscopica Acta*, 76, 405 (1975).
89. Davidson S. M., Iqbal M. Z., Northrop D. C., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), **29**, 571 (1975).
90. Гимельфарб Ф. А., Говорков А. В., Мильвидский М. Г., Фистуль В. И., *Неорганические материалы*, **11**, 1516 (1975).
91. Соловьева Е. В., Каратаев В. В., Мильвидский М. Г., Говорков А. В., Фистуль В. И., *Неорганические материалы*, 11, 1733 (1975).
92. Hanusiak W. M., White E. W., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 125.
93. Kasano H., Hosoki S., *J. Appl. Phys.*, 46, 394 (1975).
94. Marciniak H. C., Wittry D. B., *J. Appl. Phys.*, **46**, 4823 (1975).
95. Pankove J. I., Levin E. R., *J. Appl. Phys.*, **46**, 1647 (1975).
96. Schlam E., Pucilowski J. J., Reingold I., *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 655 (1975).
97. Schmidt E. H., Bröcker W., Wanger H., Pfefferkorn G., Beller F. K., *Amer. J. Pathology*, 81, 43 (1975).
98. Soni S. L., Kalninsand V. I., Haggis G. H., *Nature*, 255, 717 (1975).
99. Stringfellow G. B., Kerps D., *Solid State Electronics*, 18, 1019 (1975).
100. Спивак Г. В., Комолова Л. Ф., Слуев В. И., Сапарин Г. В., Антошин М. К., *Письма в ЖЭТФ*, 21, 38 (1975).
101. Антошин М. К., Красавина Е. М., Крюкова И. В., Слуев В. И., Спивак Г. В., *Квантовая электроника*, **2**, 1969 (1975).
102. Giles P. G., *J. Microscopie Biol. Cell.*, **22**, 357 (1975).
103. Rehme H., Wolfgang E., *Siemens-Zeitschrift*, 49, 732 (1975).

104. Schiller C., Boulou M., *Philips Techn. Rev.*, 35, 239 (1975).
105. Velednitskaja M. A., Rozhanskij V. N., Saparin G. V., Komolova L. F., Schreiber J., Brümmer O., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 32, 123 (1975).
107. Коронопский Н. В., Сапарин Г. В., Слуев В. И., Спивак Г. В., *ДАН СССР*., 225, 667 (1975).
107. Woods G. S., *Phil. Mag.*, 34, 993 (1976).
108. Спивак Г. В., Комолова Л. Ф., Сапарин Г. В., Мазур В. В., Черепнин В. А., *Вестник МГУ, сер. физ., астроном.*, 17, 442 (1976).
109. Виданов А. П., Воробьев В. П., Ольховникова Т. И., Соколов Е. Б., Хашимов Ф. Г., *Электронная техника, сер. Материалы*, вып. 7, 100 (1976).
110. Голубев Ю. А., Петров В. И., Спивак Г. В., Юнович А. Э., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 40, 2334 (1976).
111. Komolova L. F., Efremenkova V. M., Saparin G. V., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 35, K5 (1976).
112. Balk L. J., Kubalek E., Menzel E., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., 1976, vol 1, p. 257.
113. Steyn J. B., Giles P., Holt D. B., *J. Microscopy*, **107**, 107 (1976).
114. Hough P. V., McKinney W. R., Ledbetter M. C., Pollack R. E., Moons W. H., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 73, 317 (1976).
115. Esquivel A. L., Sen S., Lin W. N., *J. Appl. Phys.*, 47, 2588 (1976).
116. Lin W. N., Wittry D. B., *J. Appl. Phys.*, 47, 4129 (1976).
117. Perez A., Davenas J., Thevenard P., Dupuy C. H. S., Monle P., Vicario E., *Rev. Phys. Appl.*, 11, 127 (1976).
118. Pierce B. J., Hengehold R. L., *J. Appl. Phys.*, 47, 644 (1976).
119. Voigt G., Raidt H., Peibst H., Menninger H., Hildisch L., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 36, 173 (1976).
120. Слуев В. И., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., *Радиотехника и электроника*, 21, 312 (1976).
121. Слуев В. И., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., *Вестник МГУ, сер. физ., астроном.*, 17, 486 (1976).
122. Сапарин Г. В., Слуев В. И., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 40, 2402 (1976).
123. Антошин М. К., Красавина Е. М., Крюкова И. В., Спивак Г. В., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 84.
124. Wittry D. B., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 201.
125. Коронопский Н. В., Быков М. В., Сапарин Г. В., Слуев В. И., *ДАН СССР*, 230, 190 (1976).
126. Кононов О. В., Слуев В. И., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., *Геология рудных месторождений*, № 1, 118 (1976).
127. Слуев В. И., Сергеев В. М., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., Дунин В. П., Бобруков Г. П., *Алмазы и сверхтвёрдые материалы*, № 8, 1 (1976).
128. Комолова Л. Ф., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., Обыден С. К., Талат Г. Х., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 880 (1977).
129. Боровик Л. Н., Лудунова А. В., Попов Ю. М., Талат Г. Х., Комолова Л. Ф., Сапарин Г. В., Спивак Г. В., *Квантовая электроника*, 4, 58 (1977).
130. Спивак Г. В., Комолова Л. Ф., Ефременкова В. М., Сапарин Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 933 (1977).
131. Спивак Г. В., Филиппов М. Н., Антошин М. К., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 876 (1977).
132. Антошин М. К., Епифанова Л. В., Спивак Г. В., Чукичев М. В., Брага Э. Да С, *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 939 (1977).
133. Говорков А. В., Пружинина Л. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 987 (1977).

Created by Universal Document Converter

134. Бржезинский В. А., Добрынина Е. С., Петров В. И., Чукичев М. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 991 (1977).
135. Spivak G. V., Saporin G. V., Komolova L. F., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 191.
136. Vale B. H., Greer R. T., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 241.
137. Davidson S. M., Rasul A., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 225.
138. Rasul A., Davidson S. M., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 233.
139. Balk L. J., Kubalek E., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 739.
140. McKinney W. R., Hough P. V. C., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 251.
141. Hough P. V. C., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 257.
142. Davidson S. M., Rasul A., *J. Phys. E.*, 10, 43 (1977).
143. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Слуев В. И., Еловиков С. С., Быков М. В., *Микроэлектроника*, 6, 64 (1977).
144. Бржезинский В. А., Голубев Ю. А., Петров В. И., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 2319 (1977).
145. Голубев Ю. А., Кулицкий В. П., Мелешкин Б. П., Петров В. И., Пидырайло Н. В., Пидырайло Н. С., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 2397 (1977).
146. Гимельфарб Ф. А., в сб. «Проблемы аналитической химии», т. IV, «Современные методы анализа микрообъектов и тонких пленок», изд-во «Наука», М., 1977, стр. 255.
147. Knauer U., Wolfgang E., *Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber.*, 6, 236 (1977).
148. Boulou M., Bois D., *J. Appl. Phys.*, 48, 4713 (1977).
149. Stringfellow G. B., Case T. R., Buttmeister R. A., *J. Electronic Materials*, 6, 295 (1977).

К главе VI

Исследование диэлектриков

1. Сапарин Г. В., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 30, 787 (1966).
2. Спивак Г. В., Быков М. В., Сапарин Г. В., Андреенко Ю. А., *Радиотехника и электроника*, 16, 1530 (1971).
3. Спивак Г. В., Рау Э. И., Петров В. И., Лукьянов А. Е., Быков М. В., Сидоренко В. И., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1312 (1972).
4. Спивак Г. В., Рау Э. И., Петров В. И. Лукьянов А. Е., Айрапетов А. Ш., *Радиотехника и электроника*, 17, 2237 (1972).
5. Киреенко О. Ф., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Чеишов Ю. В., *Высокомолекулярные соединения*, 15А, 706 (1973).
6. Echlin P., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 217; p. 679.
7. DeNee P. B., Warker E. R., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 225.
8. Shaffner T. J., Hearle J. W. S., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 61.
9. Holland V. F., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 71.
10. Ingram P., Morosoff N., Pole L., Allen F., Tisher C., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., Vol. 1, 1976, p. 75.

11. Boyde A., in: Scanning Electron Microsopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 683.
12. Munger B. L., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago Ill., vol. 1, 1977, p. 481.
13. Галстян В. Г., Носиков С. В., Фетисова Т. Д., Стоянова И. Г. *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 2325 (1977).

Стереомикроскопия

1. Chatfield E. J., More J., Nielsen V. H., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 117.
2. Leboidzik J., White E. W., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 181.
3. Boyde A., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 189.
4. Howell P. G. T., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 697.
5. Kato Y., Fukuhara S., Komoda T., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 41.
6. Туник А. А., Васичев Б. Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 900 (1977).
7. Карелин Н. М., Рау Э. И., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 922 (1977).
8. Boyde A., Howell P. G. T., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 571.
9. Мельник В. Н., Любимов И. Н., *Заводская лаборатория*, 43, 288 (1977).

Динамические исследования (стробоскопический режим)

1. Спивак Г. В., Дубинина Е. М., Дюков В. Г., Лукьянов А. Е., Седов Н. Н., Петров В. И., Павлюченко О. П., Сапарин Г. В., Невзоров А. Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 32, 1098 (1968).
2. Галстян В. Г., Спивак Г. В., Седов Н. Н. Комолова Л. Ф., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 34, 1469 (1970).
3. Гвоздовер Р. С., Лукьянов А. Е., Спивак Г. В., Рау Э. И., Быков М. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 34, 1483 (1970).
4. Спивак Г. В., Антошин М. К., *Радиотехника и электроника*, 16, 1742 (1971).
5. Антошин М. К., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1901 (1972).
6. Антошин М. К., Спивак Г. В., Лукьянов А. Е., Рау Э. И., Ушаков О. А., Акишин А. И., Токарев Г. А., Лямов В. Е., Бартель И., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1954, (1972).
7. Thomas P. R., Gopinath K. G., Gopinath A., Owens A. R., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., 1976, vol. 1, p. 609.
8. Balk L. J., Feuerbaum H. P., Kubalek E., Menzel E., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 615.
9. Wolfgang E., Otto J., Kantz D., Lindner R., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 625.
10. Wolfgang E., Otto J., Kantz D., *Siemens Forsch.-u.* Entwickl.-Ber., 5, 33 (1976).
11. Lindner R., Otto J., Wolfgang E., *Siemens Forsch.-u.* Entwickl.-Ber., 6, 39 (1977).
12. Hosokawa T., Fujioka H., Ura K., *Appl. Phys. Lett.*, 31, 340 (1977).
13. Touw T. R., Herman P. A., Lukianoff G. V., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 177.

Created by Universal Document Converter

14. Ripplinger H. E., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 241.
15. Gopinath A., Hill M. S., *J. Phys. E.*, **10**, 229 (1977).

Исследование металлов, включений и отдельных частиц

1. Кацлер В. Д., Зильберман А. Г., Шор Ф. И., *Заводская лаборатория*, **40**, 1102 (1974).
2. Pelloux P. M., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill, 1974, p. 851.
3. Ferrar J. C. M., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago Ill., 1974, p. 859.
4. Scully J. C., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 867.
5. Leonard D., Meakin J. D., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 875.
6. Scott D., Mills G. H., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 883.
7. Abrahamson E. P., Jahanmir S., Colling D. A., Suh N. P., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 889.
8. Зильберман А. Г., Горушкина Л. И., Веселянский Ю. С., Писарев Ю. М., Веселянский В. С., *Литейное производство*, № 3, 4 (1975).
9. Brown J. A., Teetsov A., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 385.
10. Chen Y., Banin A., Schnitzer M., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 425.
11. Мошкевич Л. Д., Кашапиева Н. Е., Бабенко И., Грабовский В. Н., Курасов А. Н., *Заводская лаборатория*, **43**, 836 (1977).
12. Основин В. А., Шапоренко С. У., Ляпина Э. Я., *МИТОМ*, № 3, 58 (1977).

Исследование полупроводниковых материалов

1. Ефременкова В. М., Глебкин А. А., Ильин М. И., Юрасова В. Е., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **36**, 1366 (1972).
2. Тютиков А. М., Козырев В. К., Пузанова В. П., Чепцов Ю. В., *Оптико-механическая промышленность*, № 1, 11 (1972).
3. Фирсова Т. Д., Кузьмин А. М., Козлов А. Н., Набатников А. И., Дергунова В. С., в сб. «Физическая химия конденсированных фаз сверхтвердых материалов и их границ раздела», изд-во «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 128.
4. Дергунова В. С., Филин В. С., Фролов В. И., Шарова А. В., Набатников А. И., *Порошковая металлургия*, № 6, 5 (1976).
5. Бабаян Г. Г., Петров В. И., Голубев Ю. А., Асатрян С. Г., Добрынина Е. С., Научное сообщение ЕФИ-179(25)-76, Ереванский физический институт, 1976.
6. Borziak P., Dyukov V., Kastenko A., Kulyupin Yu., Nepijko S., *Thin Solid Films*, **36**, 21 (1976).
7. Кац А. З., Карелин Н. М., Петров В. И., Рау Э. И., *Научно-техническая информация*, сер. 1, № 1, 34 (1977).
8. Кац А. З., Петров В. И., Рау Э. И., Спивак Г. В., *Радиотехника и электроника*, **22**, 1525 (1977).
9. Йогансон Х., Пашов Н., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **41**, 2428 (1977).
10. Nakashima K., Kao K. C., *Thin Solid Films*, **41**, L29 (1977).
11. Панфилов Б. А., Степанов Г. В., Елисеев М. И., Сабликов В. А., Ормонт А. Б., Воробьев А. В., *Микроэлектроника*, **6**, 20 (1977).
12. Васильев А. Д., Горбач Т. Я., Котова П. В., Свечников С. В., *Микроэлектроника*, **6**, 249 (1977).

Исследование геологических объектов

1. Афанасьев Н. Ф., Бочко Р. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, **34**, 1594 (1970).
2. Афанасьев Н. Ф., Бочко Р. А., Чигирев А. А., *Вестник МГУ, сер. физ., астроном.*, **13**, 263 (1972).
3. Грицаенко Г. С., Сидоренко А. В., Лукина О. И., Ильин М. И., Сидоренко С. А., Петрова Т. Л., *Советская геология*, № 11, 9 (1973).
4. Апполонов В. Н., Варсанов Г. П., Блинов В. А., Борисенков В. И., Иванов А. Г., Соколов В. П., *ДАН СССР*, 225. 908, (1975).
5. Грицаенко Г. С., Ильин М. И., *Изв. АН СССР, сер. геологич.*, № 7, 21 (1975).
6. Woods G. S., *Philosophical Mag.*, **34**, 993 (1976).
7. Котельников Д. Д., Солодкова Н. А., *Вестник МГУ, сер. геологич.*, № 6, 34 (1977).

Исследования лунного грунта

1. Ballard D. B., Yakowitz H., Goldstein J. I., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 169.
2. McKay D. S., Ladle G. H., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 177.
3. Антошин М. К., Ильин Н. П., Спивак Г. В., *Геохимия*, № 5, 610 (1972).
4. Антошин М. К., Ильин Н. П., Спивак Г. В., в сб. «Лунный грунт из моря Изобилия», изд-во «Наука», М., 1974, стр. 225.
5. Антошин М. К., Ильин Н. П., Спивак Г. В., Сапарин Г. В., в сб. «Лунный грунт из моря Изобилия», изд-во «Наука», М., 1974, стр. 529.
6. Антошин М. К., Ильин Н. П., Спивак Г. В., *Геохимия*, № 8, 1263 (1974).
7. Родэ О. Д., Иванов А. В., Флоренский К. П., Бочко Р. А., Кузьмин В. А., *Изв. АН СССР, сер. геологич.*, № 3 18 (1975).

Медико-биологические исследования

1. Крымский Л. Д., Нестайко Г. В., Рыбалов А. Г., Растровая электронная микроскопия сосудов и крови. изд-во «Медицина», М., 1976.
2. Елизаров Ю. А., Чайка С. Ю., *Зоологический журнал*, 51, 1665 (1972); *Вестник МГУ, сер. биол. почвовед.*, № 2, 87 (1973); *Вестник МГУ, сер. биол. почвовед.*, № 3, 3 (1975).
3. Крымский Л. Д., Рыбалов А. Г., *Арх. пат.*, № 11, 79 (1973).
4. Крымский Л. Д., Нестайко Г. В., Голосовская М. А., *Кардиология*, № 9, 44 (1974); *Кардиология*, № 12, 67 (1974); *Грудная хирургия*, № 1, 46 (1975).
5. Крымский Л. Д., Нестайко Г. В., Станишенский Ю. А., *Вестник АМН СССР*, № 7, 89 (1973); *Экспер. хир.*, № 3, 82 (1974), *Арх. пат.*, № 7, 23 (1975).
6. Елизаров Ю. А., Синицина Е. Б., *Зоологический журнал*, 53, 557 (1974); *Вестник МГУ, сер. биол. почвовед.*, № 1, 63 (1976).
7. Чайка С. Ю., *Журнал общей биологии*, 36, 870 (1975).
8. Куанг-Хок Чыонг. *Вестник МГУ, сер. биол. почвовед.*, № 4, 12 (1975).
9. Елизаров Ю. А., Грицай О. Б., *Журнал эволюц. физиол. и биохимии*, 11, 164 (1975).
10. Крымский Л. Д., Нестайко Г. В., Яроцинский Ю. Н., *Кардиология*, № 10, 24 (1975).
11. Фаворская Ю. Н., Крымский Л. Д., Нестайко Г. В., *Арх. пат.*, № 8, 32 (1975).
12. Елизаров Ю. А., *Журнал общей биологии*, 37, 103 (1975); *Вестник МГУ, сер. биол. почвовед.*, № 3, 135 (1975).

Created by Universal Document Converter

13. Boyde A., Baily E., Jones S. J., Tamarin A., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 507.
14. de Harven E., Lampen N., Pla D., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 519.
15. Cohen A. L., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 525.

Исследование интегральных схем

1. Галстян В. Г., Носиков С. В., *Зарубежная электронная техника*, вып. 9, 55 (1971).
2. Дюков В. Г., Рау Э. И., Спивак Г. В., *Микроэлектроника*, **11**, 18 (1973).
3. Crosthwait D. L., Ivy F. W., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 935.
4. Christou A., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 971.
5. Clifford J. R., Sega R. M., Foos G. D., Throckmorton A. A., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 979.
6. Meieran E. S., Crosthwait D. L., Devaney J. R., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 715.
7. Иноземцев С. А., Попов В. Г., Сидоренко В. И., *Электронная промышленность*, № 6, 50 (1975).
8. Thomas G., Evans K., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 557.
9. Reimer L., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 551.
10. Попов В. Г., Иноземцев С. А., Тезисы докладов X Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, Ташкент, 1976, т. I, М., 1976, стр. 70.
11. Wolfgang E., Otto J., Kantz D., *Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber.*, 5, 33 (1976).
12. Lindner R., Otto J., Wolfgang E., *Siemens Forsch.-u. Entwickl.-Ber.*, 6, 39 (1977).
13. Алексенко А. Г., Гаврилов А. Г., Иванников В. П., Крохина А. И., Лукьянов А. Е., Передерсев В. А., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 884 (1977).
14. Reimer L., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 167.
15. Touw T. R., Herman P. A., Lukianoff G. V., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 177.
16. Ripplinger R. E., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 211.
17. Hieke E., Sofronijevic D., Widmann D., *J. Phys. E*, **10**, 183 (1977).

Исследования сегнетоэлектриков

1. Жданова А. Г., Ченский Е. В., Артоболевская Е. С., Гиздовер Р. С., Рау Э. И., Петров В. И., *Письма в ЖЭТФ*, **14**, 161 (1971).
2. Спивак Г. В., Антонец М. К., *Радиотехника и электроника*, **16**, 1742 (1971).
3. Антонец М. К., Спивак Г. В., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 36, 1901 (1972).
4. Артоболевская Е. С., Ченский Е. В., Гиздовер Р. С., Петров В. И., *Физика твердого тела*, **14**, 2236 (1972).
5. Задорожная Л. А., Галстян В. Г., Дяховицкая В. А., *Рост кристаллов*, **10**, 185 (1974).
6. Кираков В. А., Шувалов Л. А., Желудев И. С., Гиздовер Р. С., Петров В. И., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 39, 1015 (1975).

7. Shuvalov L. A., Kirikov V. A., Gvosdover R. S., Zheludev I. S., Petrov V. I., *Phys. Stat. Sol.* (a), 28, 677 (1975).
8. Michel C., *Philips Tech. Rev.*, 36, 18 (1976).
9. Сотр А. А., Бородин В. З., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 41, 1498 (1977).

Микрозапись электронным пучком

1. Hatzakis M., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1033 (1969).
2. Thornley R. F. M., Hatzakis M., Dhaka V. A., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-17, 961 (1970).
3. Chang T. H. P., in: Scanning Electron Microscopy/1971, IITRI, Chicago, Ill., 1971, p. 417.
4. Magdo S., Hatzakis M., Ting C. H., *IBM J. Res. Develop.*, 15, 446 (1971).
5. Brewer G. R., *IEEE Spectrum*, 8, 23 (1971).
6. Hatzakis M., *Appl. Phys. Lett.*, 18, 7 (1971).
7. Ozdemir F. S., Wolf E. D., Buckey C. R., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-19**, 624 (1972).
8. Fang F., Hatzakis M., Ting C. H., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1082 (1973).
9. Ozdemir F. S., Perkins W. E., Vim R., Wolf E. D., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1008 (1973).
10. Pasiecznik J., Frey J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1042 (1973).
11. Piwczyk B. P., McQuhae K. G., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1016 (1973).
12. Spicer D. F., Rodger A. C., Varnell G. L., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1052 (1973).
13. Pickar K. A., Thibault L. R., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1074 (1973).
14. Sopira M. M., Malmberg P. R., Meiksin Z. H., *J. Vac. Sci., Technol.*, **10**, 1086 (1973).
15. Shackle P. W., Payne R. S., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1090 (1973).
16. Pease R. F. W., Henderson R. C., Dalton J. V., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1082 (1973).
17. Owen G., Nixon W. C., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 983 (1973).
18. Wardly C. A., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 975 (1973).
19. Lin L. H., Blauchamp H. L., *J. Vac. Sci. Technol.*, 10, 987 (1973).
20. Varnell G. L., Spicer D. F., Rodger A. C., *J. Vac. Sci. Technol.*, **10**, 1048 (1973).
21. Ostrowsky D. B., Papuchon M., Roy A. M., Trotel J., *Appl. Optics*, **13**, 636 (1974).
22. Кандратьев Ю. П., Сутырин В. М., Иноземцев С. А., Латовкина Т. С., Авт. свид. № 446237, Кл. H. 01.e. 7/68 (1968).
23. Henderson R. C., Pease R. F. W., Voshchenkow A. M., Mallery P., Wadsack R. L., *IEEE J. Solid State Circuits*, **SC-10**, 92 (1975).
24. Herriott D. R., Collier R. J., Alles D. S., Stafford J. W., *IEEE Trans. Electron Devices.*, **ED-22**, 385 (1975).
25. Pfeiffer H. C., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1170 (1975).
26. Speth A. J., Wilson A. D., Kern A., Chang T. P. H., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1235 (1975).
27. Wilson A. D., Chang T. P. H., Kern A., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1240 (1975).
28. Chang T. H. P., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1271 (1975).
29. Hatzakis M., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1276 (1975).
30. Pease R. F. W., Ballantyne J. P., Henderson R. C., Voshchenkov A. M., Yau L. D., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-22, 393 (1975).
31. Thompson L. F., Ballantyne J. P., Feit E. D., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1280 (1975).
32. Heidenreich R. D., Ballantyne J. P., Thompson L. F., *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 1284 (1975).

Created by Universal Document Converter

33. Yu H. N., Dennard R. H., Chang T. H. P., Osburn C. M., Dilonardo V., Luhn H. E., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1297 (1975).
34. Kruger J. B., Wu You-Sun, Yuan Han-Tzong, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1301 (1975).
35. Kyser D. F., Viswanathan N. S., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1305 (1975).
36. Lin L. H., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1289 (1975).
37. Ballantyne J. P., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1257 (1975).
38. Thomson M.G.R., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1156 (1975).
39. Ozdemir F. S., Buckey C. R., Wolf E. D., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1246 (1975).
40. Alles D. S., Ashley F. B., Johnson A. M., Townsend R. L., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1252 (1975).
41. Wolf E. D., Coane P. J., Ozdemir F. S., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1266 (1975).
42. Jones G. A. C., Ahmed H., Nixon W. C., *Electronics Lett.*, 11, 214 (1975).
43. Beasley J. P., Squire D. G., *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-22, 376 (1975).
44. Amboss K., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1152 (1975).
45. Munro E., *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 1146 (1975).
46. Шуман Г., «Основные возможности и ограничения методов фотолитографии и электронолитографии», МЭП СССР, *Обзоры по электронной технике*, сер. 2, вып. 8 (307), ЦНИИ Электроника, М. (1975).
47. Брусалимчик И. Г., Иноземцев С. А., Крейман Р. И., Кривенко А. Ф., Кораблин А. С., Левин Д. М., Сокольская О. Е., *Электронная техника*, сер. 2, вып. 5, 79 (1975).
48. Soychak F. J., Warley S. D., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 647.
49. Thomson M. G. R., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 633.
50. Yew N. C., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 641.
51. Wilson A. D., Chang T. H. P., Speth A. J., Kern A., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 659.
52. Amboss K., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 699.
53. Blecker T., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 653.
54. Broers A. N., Molzen W. W., Cuomo J. J., Wittels N. D., *Appl. Phys. Lett.*, 29, 596 (1976).
55. Вилесова Б. А., Иноземцев С. А., Кораблин А. С., Плещенко Е. Г., *Электронная техника*, сер. 2, вып. 2, 42 (1976).
56. Иноземцев С. А., в сб. «Итоги науки и техники», сер. Электроника и ее применение, т. 7, М., 1976, стр. 5.
57. Chang T. H. P., Hatzakis M., Wilson A. D., Speth A. J., Kern A., Luhn H., *IBM J. Res. Develop.*, 20, 376 (1976).
58. Сатаров Г. Х., *Электронная промышленность*, № 5, 38 (1976).
59. Беляков М. М., Котенев Б. И., Осипов В. Н., Сатаров Г. Х., Соколов В. М., *Электронная промышленность*, № 5, 41 (1976).
60. Рыбаков Ю. Л., Васичев Б. Н., *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 193 (1977).
61. Yew N. C., *Solid State Technology*, 20, № 8, 86 (1977).
62. Chang T. H. P., Hatzakis M., Wilson A. D., Broers A. N., *Electronics*, 50, № 10, 89 (1977).
63. Orloff J., Swanson L. W., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 57.
64. Zingsheim H. P., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., 1977, vol. 1, p. 357.

К главе VII

1. Смирнов В. П., Васичев Б. Н., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, изд-во «Машиностроение», Л., 1967, стр. 44.
2. Гоганов Д. А., Лошинский Б. С., Сенухин А. Г., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, изд-во «Машиностроение», Л., 1967, стр. 111.
3. Гоганов Д. А., Цветова Н. Б., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, изд-во «Машиностроение», Л., 1967, стр. 133.
4. Соловьев А. М., Крупчаткин В. Д., Топорков С. А., *Оптико-механическая промышленность*, № 9, 50 (1974).
5. Statham P. J., *J. Phys. E.*, 9, 1023 (1976).
6. Афонин В. П., Егоров А. И., Лебедь В. И., Парадина Л. Ф., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 16.
7. Wendt M., Hergt R., Krajewski Th., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 313.
8. Russ J. C., *X-Ray Spectrometry*, 6, 37 (1977).
9. Statham P. J., *X-Ray Spectrometry*, 6, 94 (1977).
10. Еритенко А. Н., Волков В. Ф., *Заводская лаборатория*, 43, 673 (1977).

К главе VIII

1. Заславский А. И., Дедегкаев Т. Т., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 184.
2. Grant G., Hall J. S., Reid A. F., Zuiderwyk M., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 401.
3. Ekelund S., Werlefors T., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 417.
4. Flickinger J. S., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 433.
5. Brody A. R., Vallyathan N. V., Graighead J. F., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 477.
6. Годлинник Т. Б., Гунько Н. А., Коников С. Г., Тронь З. А., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 20.
7. Pawley J., Statham P., Menzel T. in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 297.

К главе IX

1. Ильин Н. П., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 25, 929 (1961).
2. Ильин Н. П., Лосева Л. Е., *Заводская лаборатория*, 32, 543 (1966).
3. Ильин Н. П., Лосева Л. Е., *Заводская лаборатория*, 33, 951 (1967).
4. Заславский А. И., Дедегкаев Т. Т., Сидоров А. Ф., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд.-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 163.
5. Лосева Л. Е., Ильин Н. П., *Заводская лаборатория*, 35, 1056 (1969).
6. Штройбель Н., Боровский И. Б., *Физика металлов и металловедение*, 28, 57 (1969).
7. Никольский А. П., Тронева Н. В., *Заводская лаборатория*, 35, 939 (1969).
8. Сидоров А. Ф., Коников С. Г., Лукьяненко Е. М., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 7, изд-во «Машиностроение», Л., 1970, стр. 217.
9. Куприянов Т. А., Дицман С. А., *Заводская лаборатория*, 36, 1340 (1970).
10. Батырев В. А., Рыдник В. И., *Заводская лаборатория*, 36, 672 (1970).

Created by Universal Document Converter

11. Боровский И. Б., Матыскин В. И., *ДАН СССР*, 192, 631 (1970); в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 180.
12. Куприянова Т. А., Дицман С. А., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 171.
13. Тронева Н. В., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 186.
14. Куприянова Т. А., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 193.
15. Рыдник В. И., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд.-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 200, 207.
16. Андрущенко Н. С., Самсонов Ю. Г., *Изв. АН СССР, сер. физич.*, 30, 1267 (1971).
17. Ильин Н. П., Лосева Л. Е., *Журнал аналитической химии*, 27, 2314 (1972).
18. Тронева Н. В., Игамбердиев Ш. Х., Цепин А. И., Орлова Е. Г., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 11, изд-во «Машиностроение», Л., 1972, стр. 180.
19. Бердичевский Г. В., Чернявский Л. И., Лаврентьев Ю. Г., *Заводская лаборатория*, 40, 407 (1974).
20. Андрущенко Н. С., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 17, изд-во «Машиностроение», Л., 1975, стр. 179.
21. Mulligan T. J., Lapi L. A., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 195.
22. Лукьянченко Е. М., Эдельштейн Г. Б., Жижин Г. Б., Рудиев И. П., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 25.
23. Белов В. Т., Цветянский А. Л., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 31.
24. Бердичевский Г. В., Лаврентьев Ю. Г., Чернявский Л. И., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 35.
25. Игамбердиев Ш. Х., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 160.
26. Heinrich K. F. J., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 187.

К главе X

Применение ЭВМ в рентгеновском микроанализе

1. Васичев Б. Н., Мурашко Г. М., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 10, изд-во «Машиностроение», Л., 1972, стр. 181.
2. Васичев Б. Н., Кабузенко С. Н., Мурашко Г. М., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 10, изд-во «Машиностроение», Л., 1972, стр. 158.
3. Лукьянченко Е. М., Рудиев А. В., Басс И. И., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 13, изд-во «Машиностроение», Л., 1974, стр. 209.
4. Лаврентьев Ю. Г., Афонин В. П., Бердичевский Г. В., Чернецкая Ш. А., Поспелова Л. П., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 13, изд-во «Машиностроение», Л., 1974, стр. 215.
5. Комяк Н. И., Гоганов Д. А., Жижин И. П., Лукьянченко Е. М., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 151.
6. Heinrich K. F. J., Myklebus R. L., Newbury D. E., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 169.

7. Springer G., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 182.
8. Servant J. M., Meny L., Champigny M., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 273.

К главе XI

1. De Groot P. B., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 179.
2. Pawley J. B., Hayes T. L., Falk R. H., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 187.
3. Shelburne J. D., Ingram P., Hawkins H. K., Waters M. D., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 485.

Рентгеновский микроанализ металлов и сплавов

1. Бердичевский Г. В., Соболенко Г. М., Тесленко Т. С. в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 226.
2. Ронами Г. Н., Кузнецова С. М., в сб. «Теоретические и экспериментальные методы исследования диаграмы состояния металлических систем», изд-во «Наука», М., 1969.
3. Ронами Г. Н., Милай А. К., Тутова Л. И., в сб. «Химическая связь в кристаллах,» изд-во «Наука и техника», Минск, 1969, стр. 173.
4. Ронами Г. Н., Милай А. К., Михеев Н. Н., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 252.
5. Ронами Г. Н., Грызунов В. И., *Физика металлов и металловедение*, 30, 1110 (1970).
6. Ронами Г. Н., Грызунов В. И., Соколовская Е. М., Татаркина А. Л., *Вестник МГУ, сер. физ. астроном.*, 11, 251 (1970).
7. Федотов С. Г., Ронами Г. Н., Константинов К. М., *ДАН СССР*, 201, 628 (1971).
8. Ронами Г. Н., Грызунов В. И., Баранов И. А., Коновалов П. Т., Соколов В. И., Воробьева Н. С., *Неорганические материалы*, 7, 1490 (1971).
9. Зильберман А. Г., Васильев Е. А., Эксанов В. А., Староложев Б. С., Дубцов В. Е., Витман Д. В., *Автомобильная промышленность*, № 4, 43 (1971).
10. Ронами Г. Н., Березина В. П., в сб. «Химическая связь в полупроводниках и полуметаллах», изд-во «Наука и техника», Минск, 1972, стр. 153
11. Ronami G. N., *Krist. Technik*, 7, 615 (1972).
12. Бадер Э. И., Васильев Е. А., Зильберман А. Г., Эксанов В. А., *Литейное производство*, № 3, 7 (1973).
13. Галкин В. И., Жентунов П. П., Зильберман А. Г., Богословский И. Д., *Литейное производство*, № 12, 19 (1974).
14. Рыжонков Д. И., Зильберман А. Г., *Изв. вузов, черная металлургия*, № 5, 158 (1975).
15. Бадер Э. И., Мицхун А. С., Сидоров А. Ф., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 100.
16. Савицкий Е. М., Михайлов Б. П., Эйман В. К., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 104.
17. Лютцау В. Г., Малов Е. С., Цепин А. И., Штейн Л. М., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 108.

Created by Universal Document Converter

18. Лютцау Н. Г., Малов В. С., Варенков А. Н., Штейн Л. М., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 112.
19. Левин Е. Е., Ртищев В. В., Рыбников А. И., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 116.
20. Мозаров М. В., Серховец С. И., Петриченко А. М., Жаботинский Н. Н., *МИТОМ*, № 5, 28 (1977).
21. Жуков А. А., Борисова О. М., Карасева В. А., *МИТОМ*, № 5, 32 (1977).
22. Сошкин С. М., *МИТОМ*, № 9, 41 (1977).
23. Сайкин В. Т., *МИТОМ*, № 9, 61 (1977).
24. Зильберман А. Г., Козорезов К. И., *МИТОМ*, № 9, 20 (1977).
25. Топилин В. В., Верзина В. К., *МИТОМ*, № 11, 10 (1977).

Рентгеновский микроанализ полупроводников

1. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Конников С. Г., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 10, изд-во «Машиностроение», Л., 1972, стр. 179.
2. Конников С. Г., Никитин В. Г., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 12, изд-во «Машиностроение», Л., 1973, стр. 56.
3. Alferov Ž. I., Konnikov S. G., Misurnyj V. A., Tret'jakov D. M., Godlinnik T. B., *Krist. Technik*, 8, 1029 (1973).
4. Alferov Ž. I., Andreev V. M., Konnikov S. G., Kolyškin V. I., Larionov V. R., Šelovanova G. N., *Krist. Technik*, 8, 1037 (1973).
5. Конников С. Г., Сидоров А. Ф., в сб. «Физические свойства сложных полупроводников», изд-во «Штиинца», Кишинев, 1973, стр. 143.
6. Алферов Ж. И., Конников С. Г., Мизурный В. А., Третьяков Д. Н., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 13, изд-во «Машиностроение», Л., 1974, стр. 194.
7. Аммосов Г. М., Виданов А. П., Литвинов Ю. М., Приходько Т. Л., *Электронная техника, сер. Материалы*, вып. 6, 108 (1974).
8. Дицман С. А., Куприянова Т. А., Селезнева М. А., *Неорганические материалы*, 11, 537 (1975).
9. Konnikov S. G., Ogorodnikov V. K., Sydorchuk P. G., *Phys. Stat. Sol.* (*a*), 27, 43 (1975).
10. Брянцева Т. А., Кухта Н. П., Любченко В. Е., Ормонт А. Б., *Микроэлектроника*, 5, 39 (1976).
11. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Годлинник Т. Б., Конников С. Г., Ларионов В. Р., Шелованова Г. Н., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 90.
12. Бердичевский Г. В., Демин В. Н., Румянцев Ю. М., Лисейван В. И., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 97.
13. Yamaguchi K., Nakayama N., Matsumoto H., Ikegami S., *Jap. J. Appl. Phys.*, 16, 1203 (1977).

Рентгеновский микроанализ геологических объектов и лунного грунта

1. Шаркин О. П., Стульчиков В. А., Самойлович Л. Г., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 2, изд-во «Машиностроение», Л., 1967, стр. 68.
2. Бердичевский Г. В., Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 245.
3. Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., в сб. «Вопросы однородности и неоднородности минералов», изд-во «Наука», М., 1971, стр. 118.

4. Ильин Н. П., в сб. «Очерки современной геохимии и аналитической химии», изд-во «Наука», М., 1972, стр. 355.
5. Ильин Н. П., Лосева Л. Е., Сенин В. Г., в сб. «Лунный грунт из моря Изобилия», изд-во «Наука», М., 1974, стр. 209.
6. Лосева Т. И., Гладышев Г. Д., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 17, изд-во «Машиностроение», Л., 1975, стр. 159.
7. Бородаев Ю. С., в книге: Лабораторные методы исследования минералов, руд и пород, изд-во МГУ, М., 1975, стр. 5.
8. Krutov G. A., Garanin V. K., Kudrjavtseva G. P., Soshkina L. T., *JEOL News*, 13e, № 2, 24 (1976).
9. Bocherova G. I., Garanin V. K., Kudrjavtseva G. P., Krutov G. A., *JEOL News* 13e, № 2, 29 (1976).
10. Лапин А. В., Гаранин В. К., Маршинцев В. К., *ДАН СССР*, 228, 1434 (1976).
11. Стасюк Н. В., Федоров К. Н., Кудрявцева Г. П., Сошкина Л. Т., *Почвоведение*, № 8, 122 (1976).
12. Ильин Н. П., Лосева Л. Е., Сенин В. Г., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 80.
13. Ивойлов А. С., Завьялова Л. Л., Лицкая В. И., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 127.
14. Краснобаев А. А., Тралнова М. В., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 131.
15. Martin H. O., Neybergh H. N., Wautier J., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 234.
16. Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Сошкина Л. Т., *Вестник МГУ, сер. геология.*, № 4, 55 (1977).
17. Таварин И. А., *ДАН СССР*, 234, 677 (1977).
18. Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Округин В. М., *ДАН СССР*, 234, 681 (1977).
19. Барсанов Г. П., Гаранин В. К., Жилнева В. А., Кудрявцева Г. П., Лапин А. В., *Изв. АН СССР, сер. геологич.*, № 4, 97 (1977).
20. Виноградова Р. А., Вялцев Л. П., Крутов Г. А., Михайлов П. П., Рудашевский Н. С., Сидоров А. Ф., *Вестник МГУ, сер. геологич.*, № 3, 50 (1977).

К главе XII

Анализ легких элементов

1. Боровский И. Б., Лукирский А. П., *Оптика и спектроскопия*, 24, 267 (1968).
2. Топорков С. А., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 154.
3. Borovsky I. B., Kozlenkov A. I., Bogdanov V. G., Mirkin A. E., Sabitov V. G., *J. de Microscopie*, 8, 889 (1969).
4. Чернобережский Ю. М., Янклович А. И., Кузьмина Т. А., Соловьев А. М., Топорков С. А., *Вестник ЛГУ, сер. физ., хим.*, 4, вып. 1, 163 (1970).
5. Янклович А. И., Чернобережский Ю. М., Кузьмина Т. А., Топорков С. А., Астраханцева П. П., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 8, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 74.
6. Топорков С. А., Соловьев А. М., Чернобережский Ю. М., Янклович А. И., Крупчаткин В. Л., Кузьмина Т. А., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 8, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 82.
7. Миркин А. Е., Козленков А. И., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 214.

Created by Universal Document Converter

8. Козленков А. И., Миркин А. Е., Боровский И. Б., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 222.
9. Иванов А. В., Соловьев А. М., Тимакова Л. Д., Топорков С. А., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа». вып. 11, изд-во «Машиностроение», Л., 1972, стр. 156.
10. Franks A., Stodman M. S., Braybrood B. F., *J. Phys. E.*, **6**, 233 (1973).
11. Barbi N. C., Sandborg A. O., Russ J. C., Soderquist C. E., in: Scanning Electron Microscopy/1974, IITRI, Chicago, Ill., 1974, p. 151.
12. Смирнов В. Н., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 17, изд-во «Машиностроение», Л., 1975, стр. 168.
13. Barbi N. C., Russ J. C., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 85.
14. Козленков А. И., Белов Ю. И., Богданов В. Г., *Приборы и техника эксперимента*, № 1, 202 (1976).
15. Козленков А. И., Богданов В. Г., Белов Ю. И., *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 261 (1976).
16. Козленков А. И., Белов Ю. И., Богданов В. Г., *Журнал аналитической химии*, 31, 2454 (1976).
17. Топорков С. А., Сулабе Н. А., *Оптика и спектроскопия*, 40, 1009 (1976); 1081 (1976).
18. Pichoir F., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 211.
19. Козленков А. И., Белов Ю. И., *Оптика и спектроскопия*, 42, 567 (1977).
20. Russ J. C., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 289.

Чувствительность и локальность микроанализа

1. Боровский И. Б., Рыдник В. И., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 141.
2. Васичев Б. Н., Мурашко Г. М., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 5, изд-во «Машиностроение», Л., 1969, стр. 235.
3. Смирнова В. А., Батырев В. А., *Заводская лаборатория*, 39, 699 (1973).
4. Лукьянченко Е. М., Эдельштейн Г. Б., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 13, изд-во «Машиностроение», Л., 1974, стр. 203.
5. Nomura S., Todokoro H., Komoda T., Nagatani T., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 103.
6. Ryder P. L., in: Scanning Electron Microscopy/1975, IITRI, Chicago, Ill., 1975, p. 111.
7. Ancey M., Bastenaire F., Tixier R., *J. Microscopie*, 24, 135 (1975).
8. Bolon R. B., McConnell M. D., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 163.
9. Middleman L. M., Geller J. D., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 171.
10. Statham P. J., *X-Ray Spectroscopy*, 5, 16 (1976).
11. Тронева Н. В., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 49.
12. Ancey M., Bastenaire F., Tixier R., *J. Phys. D*, 10, 817 (1977).
13. Ryder P. L., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 273.
14. Geller J. D., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 281.

Анализ тонких пленок

1. Куприянова Т. А., Дицман С. А., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 9, изд-во «Машиностроение», Л., 1971, стр. 233.
2. Рыдник В. И., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 10, изд-во «Машиностроение», Л., 1972, стр. 170.
3. Смирнов В. Н., в сб. «Аппаратура и методы рентгеновского анализа», вып. 17, изд-во «Машиностроение», Л., 1975, стр. 204.
4. Yakowitz D., Newbury D. E., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1976, p. 151.
5. Russ J. C., in: Scanning Electron Microscopy/1976, IITRI, Chicago, Ill., vol., 1, 1976, p. 143.
6. Barbi N. C., Foster M., Goldman L., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 307.
7. Goldstein J. I., Costley J. L., Lorimer G. W., Reed S. J. B., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicagoв Ill., vol. 1, 1977, p. 315.
8. Joy D. C., Maher D. M., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 325.
9. Russ J. C., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 335.
10. Goldstein J. I., Williams D. B., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 651.

К главе XIII

Микроанализ биологических объектов

1. Коган А. Б., Загускин С. Л., Лидер В. В., Рожанский В. Н., *ДАН СССР*, 172, 1191 (1967).
2. Загускин С. Л., Коган А. Б., Лидер В. В., Рожанский В. Н., *Цитология*, 9, 741 (1967).
3. Коган А. Б., Загускин С. Л., Лидер В. В., Рожанский В. Н., *Биофизика*, 13, 642 (1968).
4. Буровина И. В., Сидоров А. Ф., *Журнал эволюц. биохим. физиол.*, 7, 576 (1971).
5. Буровина И. В., Гаузова Э. Н., Говардовский В. И., Сидоров А. Ф., *Цитология*, 14, 1057 (1972).
6. Буровина И. В., Говардовский В. И., Сидоров А. Ф., *ДАН СССР*, 206, 222 (1972).
7. Kirk R. G., Crenshaw M. A., Tosteson D. C., *J. Cell Physiol.*, 84, 29 (1974).
8. Аллахвердов Б. Л., Буровина И. В., Говардовский В. И., Койчев К. А., *ДАН СССР*, 220, 746 (1975).
9. Буровина И. В., Чмыхова Н. М., Шаповалов А. И., *Журнал эволюц. биохим. физиол.*, 11, 282 (1975).
10. Govardovskij V. I., Allakhverdov B. L., Burovina I. V., Natochin YU. V., *Folia Morphologica*, 24, 277 (1974).
11. Грибакин Ф. Г., Погорелов А. Г., Буровина И. В., *Цитология*, 18, 1176 (1976).
12. Cobet U., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 209.
13. Suga S., Kawagoe M., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализа», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 243.
14. Shuman H., Somlyo A. V., Somlyo A. P., Ultramicroscopy, 1, 317 (1976); in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977), p. 663.
15. Leclaire C. P., Bronner C., Kirk R. G., *J. Cell Physiol.*, 90, 117 (1977).

Created by Universal Document Converter

16. Yeo A. R., Läuchli A., Kramer D., Gullasch J., *Planta*, 134, 35 (1977).
17. Meyer G. W., Stewart W. N., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 341.
18. Echlin P., Saubermann A. J., in: Scanning Electron Microscopy/1977, IITRI, Chicago, Ill., vol. 1, 1977, p. 621.

К главе XIV

1. Черепин В. Т., Васильев М. А., Вторичная ионно-ионная эмиссия металлов и сплавов, изд-во «Наукова думка», Киев, 1975.
2. Векслер Б. И., Вторичная ионная эмиссия атомных частиц, Ташкент, 1970.
3. Петров Н. Н. *Физика твердого тела*, 2, 940 (1960); 2, 949 (1960).
4. Фогель Я. М., Слабоспицкий Р. П., Растрепин А. Б., *Журнал технической физики*, 30, 63 (1960).
5. Панин Б. В., *Журнал эксперим. теорет. физики*, 41, 3 (1961); 42, 313 (1962).
6. Аброян И. А., Лавров В. П., *Физика твердого тела*, 4, 3254 (1962).
7. Аброян И. А., Лавров В. П., Федорова И. Г., *Физика твердого тела*, 7, 3660 (1966).
8. Фогель Я. М., *Успехи физических наук*, 91, 75 (1967).
9. Векслер Б. И., *Физика твердого тела*, 12, 1682 (1970).
10. Буханов В. М., Юрасова В. Е., Сысоев А. А., Самсонов Г. В., Николаев Б. И., *Физика твердого тела*, 12, 395 (1970).
11. Танцырев Г. Д., Николаев Е. Н., *Письма в ЖЭТФ*, 13, 473 (1971).
12. Векслер Б. И., Шишпик Б. А., *Журнал экспер. теорет. физики*, 60, 1393 (1971).
13. Васильев М. А., Иващенко Ю. Н., Черепин В. Т., *ДАН УССР*, № 2, 135 (1971); *Металлофизика*, вып. 45, 91 (1973).
14. Черепин В. Т., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 74.
15. Bernheim M., Slodzian G., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 254.
16. Vastel J., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», Л., 1976, стр. 258.
17. Seran J. L., Maurice F., Beyeler M., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во «Машиностроение», 1976, стр. 262.
18. Heinrich K. F., Myklebus R. L., Newbury D. E., в сб. «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ», изд-во Машиностроение», Л., 1976, стр. 266.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

Белон Р. — Belon R. B., General Electric Corporate Research and Development, Schenectady, New York
Гоулдстейн Дж. — Goldstein J. I., Metallurgy and Materials Science Department, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania
Колби Дж. — Colby J. W., Bell Telephone Laboratories, Allentown, Pennsylvania
Коулмэн Дж. — Coleman J. R., Department of Radiation Biology and Biophysics, University of Rochester Medical Center, Rochester, New York
Лифшин Е. — Lifshin E., General Electric Corporate Research and Development, Schenectady, New York
Ньюбэри Д. — Newbury D. E., Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D. C.
Чиккарелли М. — Ciccarelli M. T., General Electric Corporate Research and Development, Schenectady, New York
Яковиц Х. — Yakowitz H., Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington, D. C.

Created by Universal Document Converter

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аберрация 38, 49—52
— хроматическая 50, 571
абсолютное измерение потенциала 220
абсолютные коэффициенты ионизации 590
автоматизации преимущества 29
автоматическое оборудование 481
автоэмиссионная пушка 42
альдегид глутаровой кислоты 538
анализ биологических объектов 383, 387, 556
— качественный 352, 401, 555, 582
— количественный 557, 590
— на границах раздела 469, 492
— отказов 220
— пород 609
— с дисперсией по энергии 421
— следов элементов 487
— сплавов 411
— химический 456
аналого-цифровой преобразователь 301
Андерсена модель 592
анод 36
анодная пленка 453
асбест 532
асимметрия 52
астигматизм 51
аустенитостабилизирующие элементы 463
ахроматическое изображение 571

Базальтовые стекла 381
базальтовый образец 255
бериллиевое окно 295, 306
Бете закон торможения 332
— уравнение 65
бинарные сплавы 412
биологические срезы 342
бор чистый 295
бора гексагональный нитрид 295
— кубический нитрид 295
борцит 381
Брэгга закон 282
бурнонит 381

Величина фона 418
вероятность выхода 81
видеоконтрольное устройство 113
включение 332, 452
внедрение 452
возбуждение косвенное 319
— прямое 319
высокая скорость счета 298
высота барьера 576
вычислительные схемы для количественного анализа 401—430

Галенит 448
Гаусса кривая распределения 479
гауссова функция пучка 495—496
гауссово распределение 324
геометрия кристалл-дифракционного спектрометра с полной фокусировкой 285
гиперболический метод 418
глубина выхода 109
— генерации рентгеновского излучения 99
— кажущаяся 603
— истинная 603
— полной диффузии 76
— среднего проникновения в канал 173
— фокуса 60, 479
гномоническая проекция 177
гомогенизация 463
гомогенности критерии 481
— степень 482
— уровень 474
гомогенность образца 480
градиент концентрации 486, 498
граница раздела пленка — подложка 509

Дегидратация 534
действие электромагнитной линзы 45
дендрит 463
детектор полупроводниковый 295
— рентгеновского излучения 228
— сигналов 118
— цилиндрический 222
— эмитированных электронов 119
детекторная система модифицированная 572
дефект массы 584
диоптаупский гиперстен 413
диаметр зонда 324
— — схема измерения 325
диафрагма 48, 572, 597
— последняя 61
димер 577
— галлия 586
— кремния 586
динамические эксперименты в растровом электронном микроскопе 242
диопсид 65 - жадеит 35, 413, 415
диски памяти 270
дифракция 51
дифференцированные сигнала 159
диффузионный профиль 464
— совместный эффект 606
диффузия 463, 497
длина пробега 68, 369
— — электрона по Бете 67, 386
доверительная вероятность 486
доля отраженных электронов 73
доменная структура 274
доменные границы 275
домены сопряженные 275
дрейф 594, 481
дунит частично серпентинизированный 466
дуоплазматрон 573

Жидкие образцы 529

Заливочный материал 548
значение *k* 354
загрязнения 234, 477

Идеальный фильтр 520
изгибный контур 191, 267
измерения уровня фона 308
изобара 586
изображение дислокаций 224
— качество 137
— контраст 214
— топографическое 448
— формирование 113 168
изотропное преобразование 160
иммерсионная линза 571
имплантация 600
импульсный отклик 522
интегральная схема 276
интенсивность непрерывного излучения 560
— рентгеновского излучения 554
— фона 435
интерференционный микроскоп 451
Ионина оптика 286
ионный микроанализатор 572, 609
— микроскоп 570
истинные значения концентрации 353
источники вторичного излучения 389
итерация 373, 418

Калибровочная кривая 355, 471, 515
кальцинированный материал 383
камасит 442
каналирование 577
карта каналирования 177
картина каналирования электронов 175
кассетерит 228
катод 36, 37
катодолюминесценция 28, 125, 226, 447
клеточные органеллы 532
когерентный пучок рентгеновских лучей 283
количество вылетающих частиц 174
коллимации 312
комбинированные приборы 31
композиционные материалы 446
конденсора линзы 43
— трубы 254
контраст вольтовый 52, 219
— зависящий от атомного номера элемента 126, 180
— за счет индуцированной пучком проводимости 52, 224
— каналирования электронов от монокристаллов 185
— кристаллографический 22, 188
— магнитный 52, 203, 209
— механизм 22
— усиление 23
— формирование 125
косинусоидальный закон 80
Кортса картины 175
Крамерса постоянная 375
— уравнение 310
края полос потопщения 98
ϕ (ρz)-кривые 330
криогенные среды 540
кристалл LiF 293
— RAP 294
— ZnO 16
кристаллический лед 544
кристаллы-анализаторы 287

Created by Universal Document Converter

критическая температура 536
— точка 535
— энергия возбуждения 89
критические потенциалы возбуждения 89
критическое давление 537
кроссовер 37
— положение 194
круг фокусировки 284
кружок рассеяния 60
коэффициент вариации 594
— газового усиления 289
— отражения 73, 389
— пропускания 290
— распыления 581
— сегрегации 609

Латунь 459
лед стеклообразный 543
Лилиенфельда излучение 230
линейное усиление 180
линейность характеристики 298
липиды 538
Лоренца распределение 525
— сила 204
лунный материал 253
Лэнгмюра уравнение 56

Магнитные линзы 43
— призма 571
магнитное поле 44
— — действие 45
— — напряженность 44
— — форма 45
магнитный контраст типа I 202, 268
— — — II 203, 270
Малая ЭВМ 23
массовая длина пробега 68
массовый коэффициент поглощения 96—97, 366, 471
масс-спектр 582, 587
масс-спектрометр ионного микроанализатора 586
Матано метод 463
матрица значений *a* 381, 419
— содержания изотопов 588
— транспонированная 588
мертвое время 393
мертвый слой 306
металлургические образцы 104
метеориты 457
метод вакуумного напыления 534
— динамического восстановления заряда 298
— итераций 377
— металлографии 462
— обратного ядерного рассеяния 517
— поправки на фон 354, 396
— реплик с экстракцией 343
— сушки на воздухе 533
методы борьбы с загрязнениями 476, 477
— замораживания 542
механизмы вторичной ионной эмиссии 575
— формирования контраста изображения 170—231, 260
микроозоление 551
микротомия 548
мини-линзы 54
мишени из бинарных соединений 78
многоканальный анализатор 296
модель блоховских волн 173
модифицированная тормозная способность электронов 608
модулятор 38
— модуляции 163
Мозли закон 94, 283
МОП-транзистор 221
мягкая ткань 383

Наведенный ток 219
наклон кристалла 177
— образца 509
наложение импульсов 298
намагниченность 275
направленность освещения 241
напряжение коллектора 120
— смещения 41, 296
напряженность магнитного поля 45
напыление пленок 230, 553
настольный калькулятор с программным управлением 421
нелинейное усиление 21, 156
непрерывное излучение 86, 328, 374
— — форма спектра 310
неупругое рассеяние 64

d-Оболочка 577
K-оболочка 87
L-оболочка 87
M-оболочка 87
образец массивный 171
обратная свертка 604
объективная линза 61
объем распыленного вещества 581
Оже-электроны 64, 106
окисление в полупроводниках 463
— — керамических материалах 463
— — металлах 463
оконтуривание 102
ориентация кристалла 177
одежда 501
оптическая сила линзы 45
органические материалы 551
ориентация плоскости поверхности 275
освещение видимое 240
— косое 134
осмий 538
остаточные напряжения 275
осцилляции 522
отжиг 606, 275
отклоняющие катушки 113, 242
отношение массы к заряду 582
отношение пика к фону 95, 298, 491
отожженный двойниковый кристалл 260
отражения более высоких порядков 285
— первого порядка 285
отраженные электроны 63, 74, 78, 369
охлаждаемая ловушка 541
охлаждаемый стержень 477
оценка точности 469, 594

Пара Fe — Ni 501
параметры рассеяния 514
передача импульсов 581
перекрытие пиков 298, 470
перемещения 552
перенапряжение 95, 422
p — *n*-переход 224
пик потерь 292
плазма 592
плазмонные эффекты 230
плотность тока 37, 49, 581
поверхность излома 250
поглощение рентгеновского излучения 296, 354, 470, 498
— — — путь 498
поглощенные электроны 74
погрешность аналитическая 363, 478, 497
— относительная 362, 489
подавление постоянной составляющей 155
— уровня черного 23
полевой транзистор 297
полировка 449
— химическая 235
полупирина 296
полюсы 177
поля магнитные 84
— электрические 84, 608
поляризованный спот 453
поправка на атомный номер 369, 378, 383, 408
— — флуоресценцию из-за непрерывного рентгеновского излучения 374
— — — характеристического излучения 372, 408
последняя диафрагма 61
потенциалы ионизации 592
потенциальный барьер 80
потери, обусловленные мертвым временем 354, 594
правила запрещенных отражений 478
предел обнаружения 488
предусилитель 297
преобразование, обратное свертке 518
преобразователь напряжения в частоту 395
примеси переходных металлов 231
прицельный параметр взаимодействия 333
программа для вычисления во время анализа 420
— — работы в пакетном режиме 421
— на языке Фортран IV 589
— CARISMA 593
— COR2 402, 420
— FRAME 401—418
— MAGIC 402, 420
продукты коррозии 254
промежуточные жидкости 537
пропорциональный счетчик 282
просвечивающий растровый электронный микроскоп (ПРЭМ) 19, 58
— электронный микроскоп (ПЭМ) 19
профили распределения ванадия 463
— — вольфрама 463
— — молибдена 463
— — хрома 463
профили распределения по глубине 596

Работа выхода 35
рабочее время 299
радиодария 16
разделение по энергии 572
разрешающая способность 286
разрыв межкристаллитный 250
распределение отраженных электронов по энергиям 74
— сапфировых усов 230
рассеяние многократное 73, 79
— однократное 73
растровый электронный микроскоп (РЭМ) 35, 233—280.

Created by Universal Document Converter

расфокусировка изображения 286
расходимость 37, 182, 183
расчет по методу Монте-Карло 75, 83, 331, 333, 390
расчет I_p 360
реальный масштаб времени 242
режим многих пучков 176
-- насыщения 40
Резерфорда формула 332
рельеф 451
рентгеновское излучение 85
— — генерация 85
— — — глубина 99
— — поглощение 95, 498
рентгеновский микроанализатор (РМА) 15, 35
риск 483
Ричардсона закон 35
роговая обманка 436
рост фазы 463
Роуза критерий 138
Рэлея критерий 142
РЭМ — РМА: управляемые от ЭВМ 343

Сака — Эберта уравнение ионизации 592
свертка 494, 518
световод 119
световой микроскоп 61
светосила прибора 590
светофильтры 444
сдвиг пиков 298
серпентин 466
синонт 462
системы развертки немерцающие (телевизионного типа) 247
сканирование 23
скорость распыления 581
скачок поглощения 373
соединение металлов взрывом 448
сопротивление смещения 38
спектральные линии 90
спектр излучения 518—524
спектрометр с коаксиальной световой оптикой 286
— — полной фокусировкой 285
спектрометры кристаллические 282—295, 323, 368
— с дисперсией по длинам волн (кристалл-дифракционные) 433
— — — — энергии 433
спектры мягкого рентгеновского излучения 502
сплав алюминия с магнием 459
— — — кремнием 447
сплав золота с никелем 464
— — — палладием 455
— меди с никелем 450
сплавы на основе никеля 347
сплав Fe — 3,22% Si 195, 391
среднеквадратичное отклонение 479, 483
средний ионизационный потенциал 370
средняя длина свободного пробега 73, 333
срезы образцов 544
— толстые 545
— тонкие 547
сталь быстрорежущая 442
стекла 502
стержни из боросиликатного карбида 251
стереографический треугольник 177
стереомикроскопия 239
стереопара 240
стереоскоп 240
стробирование видеосигнала в РЭМ 247
Стьюдента коэффициент 483
— распределение 525
сублимационная сушка 541
— схема аппарата 541
сушка в критической точке 535
— на воздухе 534
— с нагревом 534
счетчик интенсивности 395

Тактовые импульсы 299
твердотельный детектор 122
текстура локальная 262
теорема свертки 521
ток, индуцированный электронным зондом 219
толстые образцы 529
толщина пленки 509
тонкие пленки из алюминия 510
тормозная способность 85, 422
тормозное излучение 230
точка изображения 116
точные оценки 377
травление 475
трехфазные области 465
тройной сплав Fe — Ni — P 465
тэнит 442

Углеводородных загрязнений слой 383
углерод в никелевых сталях 471
углеродная пленка 476
угловое распределение 80
угол апертурный 54
— выхода рентгеновского излучения 284, 366, 499
— качания 197
— наклона 76
— падения электронов 74, 84
узкое шумовое место 138
уменьшение электронного изображения 43
управляющий ток 395
упругое рассеяние 63
уровней серого шкала 151
усиление 291
усиле 246
усилители 114
ускоряющее напряжение 85, 392, 470
условия равновесия 592
устройство для подачи воздуха 475

Фазовая диаграмма системы жидкость пар 536
фактор поглощения 375, 422
— расчет 357, 368
факторы обратного рассеяния 369, 408
Фано коэффициент 296
Фарадея цилиндр 119
феррит 462
фиксация клеток 534
Филибера — Данкамба — Хейнрика уравнение 360
фильтрация по энергиям 216
фильтр идеальный 521
флуктуации статистические 180
флуоресцентное излучение 96, 105
флуоресценция вторичная 105, 345, 500
— выход 106
— паразитная 373
— поправка на 372, 408
флюорит 455
фокус 45
фокусировка полная 285
фокусирующее действие поля 38
фокусное расстояние линзы 45
фон непрерывного излучения 86, 486
— форма 309
формвар 291, 544
формула тонкой линзы 47
фонтоны 85
фотоумножитель 21
фосфиды 456
функция распределения свободного электрона 592
— состояний 593
Фурье преобразование 517

Характеристические линии 90
характеристический спектр 85, 90
характеристическое рентгеновское излучение 15, 63
химический процесс в течение распыления 575, 602
Холла методы 558

Царапины 451
цвета интерференции 453
цветные совмещенные снимки 445
цилиндрические домены 208

Частицы 531
частотная характеристика 118
число ионизаций 508
чувствительность аналитическая 486
— — предельная 486

Шероховатость поверхности 449
ширина полосы пропускания 118
шумовое напряжение 119

Эверхарта Торнли детектор 114
Эвтектика 463
эвтектический сплав CoCr — TaC 344
эквипотенциальные линии 45
эксперименты по действию магнитного поля 246
экстракция дифференциальная 531
электромагнитная линза 44
электронно-лучевая трубка (ЭЛТ) 17, 114
электронное изображение 571
электронные линзы 43
— пушки 35
электронный зонд 15
— пучок 100
— — глубина проникновения 470
— — диаметр 101, 349
— — пороговый ток 139
— — расходимость 113
электронный умножитель 114
электроны, источники 42
— внутренняя оболочка 87
— диаграмма энергетических уровней 89
— длина пробега 67, 332
— отражение 73
— распределение 67
— рассеяние 66
— траектории 72, 346
электрополировка 452
электропроводящий материал 530

Created by Universal Document Converter

электростатическая иммерсионная линза 36
электростатический потенциал 38
электростатическое зеркало 571
элемент изображения 116
эллипсоидальное зеркало 227
эмиссионная характеристика электронной пушки с автоматическим смещением 40
эмпирический метод количественного анализа 378
энергетические уровни 87, 592
энергия диссоциации 592
— нормированная 74
эритроциты 533
эталон 353
эталоны в рентгеновском микроанализе 456
эффекта зарядки снижение 237
эффект вбивания 604
— вытягивания 606
— гистерезиса напряжений 246
— загораживающего действия 389
— параллакса 240
эффективность сбора 227, 306
эффекты химической связи 383, 470

Ядра 534
яркость 38, 49

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие 7
Предисловие редакторов американского издания 10

ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ. *Дж. Гольдстейн, Х. Яковиц, Д. Ньюбери* 15

I. Развитие растрового электронного микроскопа 16
II. Развитие рентгеновского микроанализатора 24
III. Комбинированный прибор РЭМ — РМА 29
IV. Структура и цель книги 31
Литература 32

ГЛАВА II. ЭЛЕКТРОННАЯ ОПТИКА: *Дж. Гольдстейн* 35

I. Электронные пушки 35
А. Вольфрамовый термокатод 35
Б. Стержневой катод из LaB_6 40
В. Автоэмиссионная пушка 42
II. Электронные линзы 43
А. Общие свойства магнитных линз 43
Б. Формирование пятна минимального размера 46
В. Аберрация в электронно-оптической колонне 49
Г. Устройство объективной линзы 52
III. Зависимость диаметра электронного зонда d_s от его тока i . . 53
А. Расчет $d_{мин}$ и $i_{макс}$ 53
Б. Растровая электронная микроскопия высокого разрешения 57
IV. Глубина фокуса 60
Литература 62

ГЛАВА III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА С ОБРАЗЦОМ. *Дж. Гольдстейн* 63

I. Рассеяние электронов в твердых телах 63
II. Длина пробега электронов и пространственное распределение электронов первичного пучка 67
III. Отраженные электроны 72
IV. Эмиттированные электроны с малой энергией 79
V. Рентгеновское излучение 85
А. Генерация рентгеновского излучения 85
Б. Поглощение рентгеновского излучения 93
В. Глубина генерации рентгеновского излучения 99
VI. Оже-электроны 106
VII. Заключение — связь характерных размеров и пространственного разрешения 110
Литература 111

Created by Universal Document Converter

ГЛАВА IV. ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ В РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ. *Дж. Пьюбери* 113

I. Процесс формирования изображения в растровом электронном микроскопе 113
II. Детекторы сигналов 118
А. Детектор Эверхарта — Торнли 119
Б. Твердотельный детектор 122
В. Детектирование поглощенного тока 123
Г. Детектирование электромагнитного излучения 124
III. Формирование контраста 125
А. Контраст, зависящий от атомного номера элемента 126
Б. Топографический контраст 129
В. Интерпретация топографических изображений 133
IV. Характеристики сигналов и качество изображения 136
V. Предел разрешения в растровом электронном микроскопе 141
А. Ограничения, накладываемые сигналом 141
Б. Предел разрешения, обусловленный характером взаимодействия электронного пучка с образцом 145
VI. Методы обработки сигнала 150
А. Подавление постоянной составляющей 154
Б. Нелинейное усиление (гамма) 156
В. Дифференцирование сигнала 159
Г. *Y*-модуляция 163
VII. Дефекты изображения 163
VIII. Эффекты проникновения электронов, проявляющиеся на изображениях 166
Литература 168

ГЛАВА V. МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТРАСТА ИЗОБРАЖЕНИЯ. *Д. Ньюбери, Х. Яковиц* 170

I. Введение 170
II. Контраст за счет каналирования электронов 170
А. Введение 170
Б. Механизм формирования контраста за счет каналирования электронов 171
В. Картина каналирования электронов 175
Г. Электронно-оптические условия и методы обработки сигнала 180
Д. Контраст за счет каналирования электронов от поликристаллов 185
Е. Картины каналирований электронов с выбранного участка 193
Ж. Влияние совершенства кристаллической структуры на картины каналирования электронов 198
III. Магнитный контраст в растровом электронном микроскопе 202
А. Введение 202
Б. Классы магнитных материалов 202
В. Магнитный контраст типа I 203
Г. Магнитный контраст типа II 210
IV. Вольтовый контраст 219
V. Ток, индуцированный электронным зондом (наведенный ток) 224
VI. Катодолюминесценция 226
Литература 231

ГЛАВА VI. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ, СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА. *Д. Ньюбери, Х. Яковиц* 233

I. Подготовка образцов для исследования материалов в растровом электронном микроскопе 233
II. Стереомикроскопия 239
III. Динамические эксперименты в растровом электронном микроскопе 242
IV. Примеры применения растрового электронного микроскопа 250
А. Исследование поверхностей излома поликристаллической стали 250
Б. Исследование излома композиционного материала, включающего стержни из боросиликатного карбида, расположенные в матрице плазменно-распыленного алюминия . 251
В. Исследование лунного материала (стеклянных сферолитов), доставленного космическим кораблем «Аполлон 14» 253
Г. Исследование механизма коррозии в трубе парового котла 254
Д. Быстрое выявление различных фаз в минеральных образцах 255
Е. Характеристика продуктов износа и деградации поверхности при износе во время испытаний подшипников и зубчатых колес 257
Ж. Исследование зубов человека 259
З. Применение контраста за счет каналирования электронов для решения проблем материаловедения 260
И. Исследование с помощью магнитного контраста типа I . 268
информации, записанной магнитным способом 270
К. Применение магнитного контраста типа II 270
Л. Изучение надежности пластин для интегральных схем — контроль качества 275
М. Наблюдение сегнетоэлектрических доменов 277
Н. Запись с помощью электронного зонда 278
Литература 280

ГЛАВА VII. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ. *Е. Лифшин, М. Чикарелли, Р. Болон* 282

I. Введение 282
II. Кристаллические спектрометры 282
А. Основы конструкции 283
Б. Детекторы рентгеновского излучения 291
В. Детекторная электроника 295
III. Полупроводниковые детекторы рентгеновского излучения 295
А. Принцип действия 298
Б. Наложение импульсов 301
В. Многоканальный анализатор 303
IV. Сравнение кристалл-дифракционных спектрометров с полупроводниковыми детекторами рентгеновского излучения . . 307
V. Анализ спектральных данных рентгеновского излучения . . 307
А. Общие замечания 309
Б. Форма фона 318
В. Эффективность генерирования характеристического рентгеновского излучения 319
Г. Отношение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения за счет косвенного и прямого возбуждения 321
Литература 321

Created by Universal Document Converter

ГЛАВА VIII. МИКРОАНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МЕЛКИХ СТРУКТУР. *Р. Волон, Е. Лифшин, М. Чиккарелли* 322

I. Введение 322
II. Факторы, влияющие на пространственное разрешение рентгеновского излучения 322
А. Положение и стабильность зонда 322
Б. Связь диаметра зонда с током зонда 323
В. Проникновение электронов и их рассеяние 326
Г. Косвенное возбуждение рентгеновского излучения . . . 328
III. Характерные параметры рентгеновского излучения 329
А. Профиль распределения по глубине 329
Б. Расчеты по методу Монте-Карло 331
IV. Анализ тонких пленок 334
V. Анализ частиц, включений и толстых структур 342
Литература 351

ГЛАВА IX. МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РЕНТГЕНОВСКОМ МИКРОАНАЛИЗЕ И РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ. *Х. Яковиц* 352

I. Введение 352
II. Поправка на поглощение k_a 355
А. Вывод формулы 355
Б. Выражение для расчета f_p 357
В. Экспериментальные результаты и выражения для расчета f_p 361
III. Поправка на атомный номер k_Z 369
IV. Поправка на флуоресценцию за счет характеристического излучения k_F 372
V. Поправка на флуоресценцию из-за непрерывного рентгеновского излучения 374
VI. Обсуждение метода трех поправок 376
VII. Эмпирический метод количественного анализа 378
VIII. Замечания по анализу элементов с атомным номером 11 и выше 382
IX. Количественный рентгеновский микроанализ при наклонном падении пучка электронов на образец 384
X. Анализ образцов особой геометрической формы 385
XI. Заключение 390
Приложение. Анализ сплава Fe—Si 391
Литература 398

ГЛАВА X. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА — АНАЛИЗ НЕПОСРЕДСТВЕННО ПОД УПРАВЛЕНИЕМ МАЛОЙ ЭВМ. *Х. Яковиц* 401

I. Введение 401
II. Обзор вычислительных программ для количественного анализа 401
III. Программа FRAME 403
А. Основы программы FRAME 405
Б. Ограничения программы FRAME 409
В. Сравнение результатов, полученных при использовании программ FRAME и COR2 412

Г. Пример расчета по программе FRAME результатов анализа непосредственно под управлением ЭВМ 417
Д. Выводы 418
IV. Обработка результатов при использовании гиперболического метода 418
V. Заключение 430
Литература 430

ГЛАВА XI. ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА. *Х. Яковиц, Дж. Гоулдстейн* . . . 432

I. Анализ неизвестных образцов 433
А. Идентификация элементов 433
Б. Системы с кристалл-дифракционными спектрометрами 435
В. Распределение элементов (изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади) 438
Г. Примеры идентификации элементов и определения их распределений 442
II. Приготовление образцов для количественного анализа 449
А. Шероховатость поверхности и полировка 449
Б. Выбор материала покрытия 454
В. Эталоны в рентгеновском микроанализе 456
III. Примеры, включающие анализ по составу 459
Литература 466

ГЛАВА XII. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ. *Дж. Гоулдстейн, Дж. Колби* 469

I. Анализ легких элементов 469
II. Точность и чувствительность рентгеновского анализа . . . 478
А. Статистическая основа расчета точности и чувствительности 478
Б. Гомогенность образца 480
В. Аналитическая чувствительность 485
Г. Анализ следов элементов 487
III. Рентгеновский микроанализ на границах раздела 492
А. Пространственное разрешение 493
Б. Поглощение рентгеновского излучения 498
В. Рентгеновская флуоресценция 500
IV. Спектры мягкого рентгеновского излучения 502
V. Тонкие пленки 507
Приложение. Преобразование, обратное свертке 518
Литература 525

ГЛАВА XIII. ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ. ПОДГОТОВКА И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ. *Дж. Коулмен* 528

I. Подготовка образцов 528
А. Жидкие образцы 529
Б. Толстые образцы 529
В. Частицы 531
Г. Отдельные клетки и клеточные органеллы 532
Д. Срезы образцов 544
Е. Микрозоление 551

Created by Universal Document Converter

Ж. Напыление пленок на поверхность 553
II. Анализ 555
А. Качественный анализ 555
Б. Количественный анализ 557
III. Заключение 565
Литература 566

ГЛАВА XIV. ИОННО-ИОННЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ПО МАССАМ
Дж. Колби 569
I. Основные принципы и конструкция прибора 569
II. Ионный микроскоп 570
III. Ионный микроанализатор 572
IV. Механизмы вторичной ионной эмиссии 575
V. Распыление 577
VI. Качественный анализ 582
VII. Количественный анализ 590
VIII. Потери, обусловленные мертвым временем 594
IX. Получение профиля распределения по глубине 596
X. Применение ионного микроанализа 605
Литература 612
Дополнительная литература 615
Именной указатель авторов 643
Предметный указатель 644

ПРАКТИЧЕСКАЯ РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Старший научный редактор *Н. Серегина*
Младший научный редактор *Е. Орлова*
Художник *А. Шкловская*
Художественный редактор *Л. Безрученков*
Технический редактор *Л. Бирюкова*
Корректор *В. Соколов*

ИБ № 955

Сдано в набор 25.04.78. Подписано к печати 17.10.78. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага типографская № 1. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая.
Объем 20,56 бум. л. Усл. печ. л. 41,13. Уч.-изд. л. 41,57 в т/ч 1 цв. вкл.
Тираж 4800 экз. Заказ № 0706. Цена 4 р. 70 к.

Издательство «Мир», Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Московская типография № 7
«Искра революции» Союзполиграфпрома при Государственном комитете
СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

Created by Universal Document Converter