

## ЛЕКЦІЯ 1

### Розсіяння електронів атомами

В електронних мікроскопах первинні електрони входять у зразок, і ті самі чи інші електрони покидають його, утворюючи сигнали, які використовують для формування зображення. Потрібно глибоко розуміти взаємодії, які можливі між високоенергетичними електронами пучка й атомами зразка. Без цього розуміння неможливо інтерпретувати зображення, дифрактограми чи аналітичні спектри, отримані за допомогою кожного з різновидів мікроскопів. Є низка термінів, спільних для всіх процесів розсіяння, тому охарактеризуємо їх. Імовірність того, що певна частинка у певний спосіб розсіється на іншій частинці, описують за допомогою перерізу взаємодії  $\sigma$  або середньої довжини вільного пробігу  $\lambda$ . Переріз має зміст площі частинки-мішені для частинки-снаряда в разі певного механізму розсіяння і визначений імовірністю розсіяння за цим механізмом. Пояснимо це за допомогою такого уявного експерименту. Кулька А налітає на кульку В (з площею перерізу  $S$ ) десять разів. Ситуація, коли А відбилася від В і полетіла у зворотному напрямі (відбулося пружне розсіяння), реалізувалася двічі, в інших восьми випадках напрям руху А змінювався не так радикально (відбулося непружне розсіяння). Це означає, що ефективний переріз кульки В для кульки А в разі пружного розсіяння становить  $0.2S$ , а ефективний переріз кульки В для кульки А в разі непружного розсіяння  $\approx 0.8S$ . Саме тому, що під час проведення експерименту площа перерізу частинки В фізично не змінювалася, і кажуть, що ефективний переріз має зміст площі. Крім того, можна зробити ще такий очевидний висновок: переріз взаємодії та її ймовірність є величинами прямо пропорційними. Якщо в одиниці об'єму зразка є  $N$  частинок і переріз певної взаємодії (наприклад, розсіяння) електрона з цими частинками рівний  $\sigma$ , то імовірність того, що окремий електрон розсіється під час проходження шляху  $dx$ , дорівнює  $N\sigma dx$ .

Очевидно, що ймовірність розсіяння електрона за певним механізмом обернено пропорційна до середньої довжини вільного пробігу електрона в разі цього механізму розсіяння.

Середні довжини вільного пробігу для багатьох механізмів розсіяння є порядку товщини зразка для просвічувальної електронної мікроскопії. Це означає, що під час проходження такого тонкого зразка електрони або зазнають лише одного акту розсіяння, або взагалі не розсіюються. З іншого боку, якщо ми маємо товстий зразок (як у випадку сканувальної електронної мікроскопії), то електрон зазнає багаторазового розсіяння, доки загальмує остаточно (термалізується). Термалізованими називають електрони, енергія яких є порядку кТ, тобто теплової енергії руху навколишніх електронів. Терміни одноразове розсіяння, численні розсіяння та багаторазові розсіяння часто використовують для опису ситуацій, у яких електрони розсіюються не більше одного разу, кілька разів чи багато разів, відповідно.

### **Пружне розсіяння**

Пружне розсіяння – це процес, унаслідок якого може змінитися напрям руху електрона, а його енергія залишиться незмінною (або зміниться настільки незначно, що ми не можемо зареєструвати цю зміну). Цей тип розсіяння є результатом кулонівських взаємодій (тобто у них беруть участь заряджені частинки) між первинним електроном і ядром та електронами навколо ядра. Воно відоме як резерфордівське розсіяння і дає розподіл розсіяних електронів з різким піком.

Тобто ймовірність розсіяння на маленький кут набагато більша, ніж на великий. Звернемо увагу також на те, що зі зростанням енергії електрона зменшується ймовірність пружного розсіяння на будь-який кут.

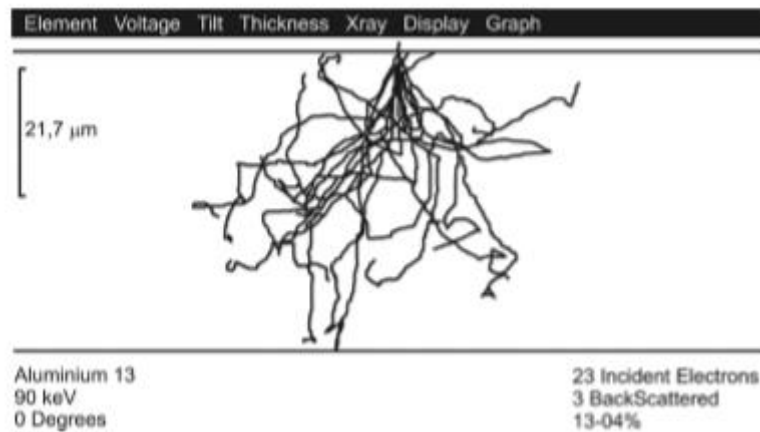


Рис. 2.7. Траєкторії електронів у алюмінії, розраховані методом Монте-Карло. Зображено 23 електрони, з яких 3 вийшли назад з твердого тіла і є зворотно розсіяними.

Середня довжина вільного пробігу в разі пружного розсіювання значно залежить від атомного номера того атома, який розсіює. Наприклад, для електронів з енергією 100 кеВ вона становить близько 5 нм для золота (атомний номер  $Z=79$ ) і 150 нм для вуглецю ( $Z=6$ ). Пружне розсіювання є важливим з погляду електронної мікроскопії, оскільки це основний механізм, за яким з'являються відбиті (зворотно розсіяні) електрони, а також оскільки саме пружно розсіяні електрони формують дифрактограми.

### Непружне розсіювання

Непружне розсіювання – це дуже загальний термін, яким позначають процеси, що відбуваються з такою втратою енергії первинного електрона, яку можливо зареєструвати. Межа реєстрації втрат енергії: 0.1 еВ і більше. Є багато процесів, які спричиняють втрату енергії первинного електрона і передавання її електронам чи атомам зразка. Ми розглянемо лише чотири найімовірніші механізми розсіювання. Важливо розуміти, що саме непружне розсіювання (точніше, комбінація різних механізмів непружного розсіювання) є причиною того, що електрон у твердому тілі зрештою термалізується (зупиняється). Майже вся кінетична енергія, яку мав первинний електрон, перейде у тепло. Маленька частка її вийде у вигляді Х-променів, світла чи

вторинних електронів. Це може виявитися дуже корисним для аналізу зразка, як показано у розділах 5 і 6.

**1. Розсіяння на фононах.** Фонони – це кванти пружних коливань атома у твердому тілі. Первинний електрон може втрачати енергію, збуджуючи фонон, і в такий спосіб трохи нагрівати тверде тіло. Енергія, що втрачається в цьому разі, є досить мала – зазвичай, менше 1 eV, відповідно, довжина вільного пробігу для високоенергетичних електронів досить велика, порядку мікрометрів. Ці факти не означають, що розсіяння на фононах є несуттєвим. Поперше, всі електрони, що залишилися у твердому тілі, імовірно, збуджуватимуть фонони після того, як втратять основну частину енергії внаслідок інших механізмів розсіяння, і саме у такий спосіб електронний пучок нагріває тверде тіло. По-друге, під час розсіяння на фононах електрони розсіюються на досить великі кути до  $10^\circ$ . Це дуже суттєво для контрасту зображення.

**2. Розсіяння на плазмонах.** Плазмон – це колективне коливання (хвиля у “морі”) електронів у зоні провідності металу. У разі збудження плазмонів первинний пучок втрачає  $3 \times 50$  eV і середня довжина вільного пробігу для такої взаємодії є малою – сотні нанометрів для більшості матеріалів. Відповідно, розсіяння на плазмонах часто відбувається під час взаємодії електронів пучка з твердим тілом. У розділі 6 доведено, що ці втрати енергії визначають спектри енергетичних втрат, але не є корисними для аналізу, оскільки вони не дають змоги з’ясувати природу елемента, на атомах якого відбулося розсіяння. Рівняння Пуасона (2.7) можна використати для розрахунку кількості плазмонів, яку може збудити електрон під час проходження тонкого зразка.

**3. Збудження одного валентного електрона.** Можливо, однак менш імовірно, що первинний електрон передасть частину енергії одному валентному електрону, а не всьому “морю” електронів провідності. Середня довжина вільного пробігу для цього процесу досить велика (мкм), втрати

енергії малі (близько 1 eV), і типовий кут розсіювання теж малий, тому цей процес не є інформативним з погляду електронної мікроскопії.

**4. Збудження основних орбіталей.** Рідкісним, тобто малоймовірним, однак дуже інформативним різновидом непружного розсіювання є вибивання електронним пучком електрона з внутрішньої оболонки атома. Оскільки енергія зв'язку такого К- чи L-електрона дуже велика, то втрата енергії первинного електрона буде дуже значною. Наприклад, потрібно 283 eV, щоб вибити К-електрон з вуглецю, 69 508 eV – з вольфраму і 1 100 eV – L-електрон з міді. Середня довжина вільного пробігу для цього механізму розсіювання досить велика (мкм), так що процес відбувається набагато рідше, ніж, скажімо, розсіювання на плазмонах. Однак вторинні ефекти, які виникають унаслідок релаксації збудженого в такий спосіб атома, практично ідеальні для аналізу, як показано у розділах 6 та 7.

**5. Непружне розсіювання і поглинання.** Зрозуміло, що у всіх зразках, окрім найтоншого, відбуватиметься більше ніж один акт непружного розсіювання. У твердому зразку відбудеться багато таких подій, доки електрон зупиниться чи покине поверхню, у яку проник. Траєкторії руху кількох вибраних електронів, розраховані методом Монте-Карло, де враховані кути розсіювання та ймовірності такого розсіювання, показані на рис. 2.7. Можна бачити, що більшість електронів гальмує і залишається у твердому тілі, проте певна кількість є зворотно розсіяними – вони покидають зразок. Об'єм, у якому термалізується близько 95 % первинних електронів, називають об'ємом взаємодії, детальніше він описаний у розділах 5 і 6. Схематично залежність розміру цієї області від атомного номера та енергії первинних електронів зображена на рис. 2.8. У випадку товстого зразка зрозуміло, що називають поглинанням. Якщо ж ми говоримо про тонкий зразок, через який багато чи більшість електронів проходять, то цей термін треба уточнити. Типова геометрія системи для реєстрації електронів зображена на рис. 2.9. Під словом “абсорбовані” ми маємо на увазі “не зареєстровані у нашому

експерименті”. Для цієї геометрії це означає, що вони розсіялися на кут понад  $\square$ .



Рис. 2.8. Схематична залежність об'єму взаємодії та глибини проникнення первинних електронів як функція їхньої енергії  $E_0$  та атомного номера зразка  $Z$ .



Рис. 2.9. Геометрія системи для детектування електронів.

## Вторинні ефекти

Вторинні ефекти можна означити як ефекти, спричинені первинним пучком високоенергетичних електронів, які можна зареєструвати зовні зразка. Вторинні ефекти, з якими матимемо справу,  $\square$  це електрони або електромагнітне випромінювання. Їх схематично зображено на рис. 2.10 (ВЕ – вторинні електрони, ЗРЕ – зворотно розсіяні електрони, ОЕ – оже-електрони, Д – електрони, що продифрагували). Для наших цілей їх зручно розділити на п'ять типів залежно від природи кожного ефекту.

**1. Вторинні електрони.** Цей термін використовують, щоб описати електрони, які виходять зі зразка з енергіями нижче 50 еВ. Це можуть бути і первинні електрони, які на кінці траєкторії досягли поверхні з енергією у кілька електрон-вольтів. Однак імовірніше, що це електрони, яким передалася незначна енергія (через один з процесів, описаних раніше) в області, розміщеній у безпосередній близькості до поверхні. Вихід вторинних електронів, тобто відношення кількості емітованих електронів до кількості первинних, може бути 1 і більше. Отже, вторинні електрони є дуже численними, тому їх найчастіше використовують для формування зображення у сканувальній електронній мікроскопії. Детальніше про їхнє генерування та реєстрацію йтиметься у розділі 5.

**2. Зворотно розсіяні (пружно відбиті) електрони.** Як показано на рис. 2.7, деякі первинні електрони можуть покинути поверхню до того, як віддадуть усю свою енергію. Виявляється, що це найімовірніше, коли вони все ще мають більшу частину своєї початкової енергії. Зворотно розсіяні електрони, зазвичай, є не такими численними, як вторинні, однак більшість з них має високі енергії. Їх використовують для формування зображення, дифракції й аналізу у СЕМ (розділ 5).

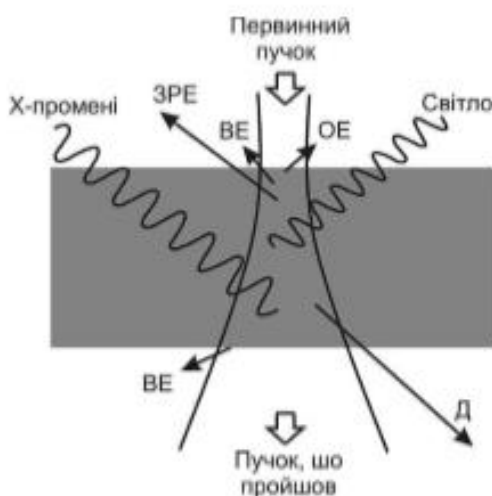


Рис. 2.10. Короткий перелік проявів процесів розсіяння.

**3. Релаксація збуджених атомів.** Якщо локалізований електрон був вибитий з атома, то цей атом переходить у збуджений високоенергетичний стан. Через певний час цей порожній електронний стан (вакансія) заповнюється і атом релаксує, виділяючи надлишок енергії. Є три головні шляхи релаксації. Якщо вакантний електронний стан є на зовнішній оболонці, то енергія, яка виділиться назовні, буде мала і виділиться у вигляді світіння (фотона), яке може бути видимого діапазону. Цей ефект відомий під назвою катодолюмінесценції. З іншого боку, якщо електронна вакансія з'являється в основній оболонці (глибока вакансія), то під час релаксації виділятиметься більша енергія, і є дві можливості: або вона виділиться у вигляді кванта характеристичного Х-випромінювання (фотон

рентгенівського діапазону, ми вживатимемо ці терміни паралельно), або будуть емітовані характеристичні оже-електрони. Ці два процеси схематично зображені на рис. 2.11.

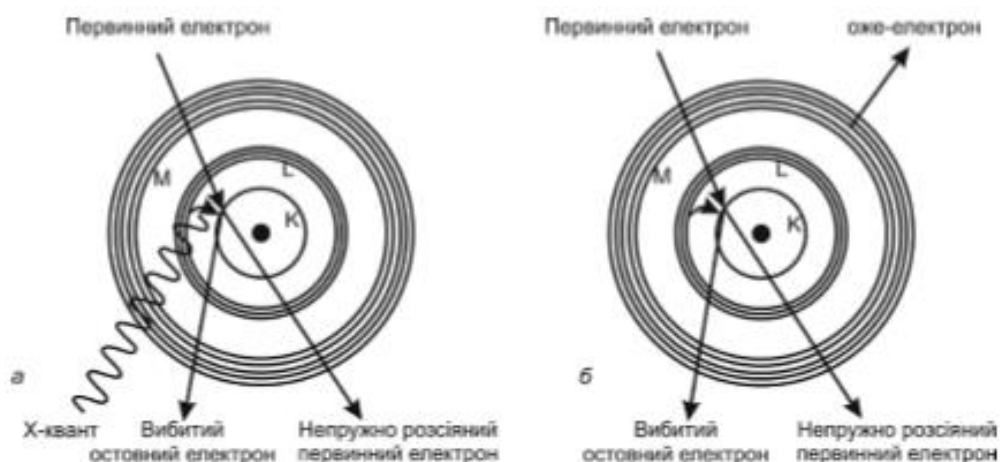


Рис. 2.11. Два шляхи, якими може релаксувати атом зі збудженою внутрішньою оболонкою.

В обох випадках вибито електрон з К-оболонки, однак у випадку а емітується Х-квант (у цьому конкретному випадку  $K\alpha$  випромінювання), а у випадку б емітується оже-електрон (у цьому випадку – KLM оже-електрон). Якщо виділився Х-квант, то це означає, що один зовнішній електрон перейшов на цю внутрішню вакансію (рис. 2.11, а). Енергію кванта випромінювання визначають як різницю енергій двох збуджених станів, вона є величиною, характерною для певного виду атома (звідси і назва – характеристичне випромінювання). Наприклад, якщо було вибито електрон з К-оболонки атома молібдену (рис. 2.1), і на його місце перейшов електрон з L-оболонки, то різниця енергій становитиме 17 400 еВ і може емітуватись у вигляді Х-кванта, який на рентгенівському спектрі формуватиме лінію  $K\alpha$  молібдену. Довжину хвилі цього Х-випромінювання можна розрахувати за формулою  $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$ , вона дорівнює 0.071 нм. Якщо б вакансію заповнив електрон з Моболонки, то різниця енергій була б більшою – 19 600 еВ, і тоді емітоване Х-випромінювання було б  $K\beta$ -лінією молібдену з довжиною хвилі 0.063 нм. Ці енергії і довжини хвиль є різними для кожного виду атома



(різних хімічних елементів), тому, реєструючи їх, ми можемо визначити, які хімічні елементи були в досліджуваному зразку. Завдяки цій однозначній відповідності можлива аналітична електронна мікроскопія та електронний мікроаналіз.