

Лекція 4

ВЗАЄМОДІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ПУЧКА З РЕЧОВИНОЮ

Коли ми розглядали оптичну мікроскопію, то нехтували більшістю взаємодій між світлом і зразком. Для нас достатньо було, що світло проходить крізь зразок чи відбивається від нього, і зображення є чітким. Ми припускали, що зразок не змінюється під час його спостереження, і для багатьох зразків таке припущення є обґрунтованим. Однак у випадку електронів взаємодія з матеріалом, через який вони проходять, у деяких випадках призводить до негативних наслідків – електронний промінь може спричинити нагрівання зразка, хімічні зміни чи руйнування. Тому важливим з погляду розуміння принципу роботи електронного мікроскопа і трактування інформації, отриманої за його допомогою, є знання природи можливих взаємодій між електронним пучком та іншими частинами мікроскопа (наприклад, лінзами чи камерою) і між електронами та зразком. З огляду на це нам потрібно детальніше розглянути природу електрона і всі численні можливі взаємодії між електроном та атомом.

Властивості електронів

Два схематичні способи зображення будови типового ізольованого атома показано на рис. 1. Ядро має позитивний заряд й оточене негативно зарядженими електронами, які зрівноважують цей позитивний заряд. Коли атоми розташовані близько один до одного у твердому тілі, більшість електронів залишаються “локалізованими”, тобто можна вважати, що вони належать певному атому. Проте є і такі електрони (зовнішні), які будуть усупільнені, і їхня кількість залежить від того, яким зв'язком зв'язані сусідні атоми. Для опису станів та енергій локалізованих електронів розроблено низку позначень, ми опишемо два найпоширеніші.

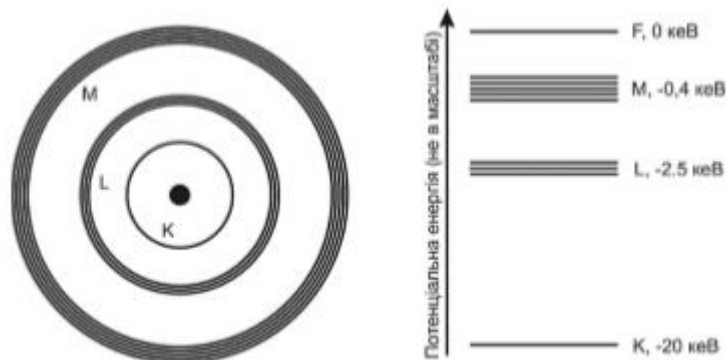


Рис. 1. Два альтернативні способи репрезентації перших трьох електронних оболонок ядра молібдену.

Потенціальну енергію вільного електрона, дуже віддаленого від атома (F), вважають нулем. Тоді енергії локалізованих електронів будуть негативні, як показано на рис. 1. Найглибші електрони (ті, що розташовані на К-оболонці), є найсильніше зв'язані, тому, щоб вони змогли покинути атом, їм необхідно надати енергію приблизно 20 кеВ. Натомість, у спектроскопії використовують поняття позитивної “енергії зв'язку електрона” (енергії атома, у якого немає цього заданого електрона), яка є протилежною за знаком до енергії, зображеної на рис. 2.1. Ми будемо використовувати позасистемні одиниці енергії – електрон-вольти (eV). Один електронвольт – це енергія, якої набуває електрон у разі проходження різниці потенціалів у 1 В. Перехід до одиниць системи SI (Дж) виконують множенням на $1.6 \cdot 10^{-19}$. У табл. 1 наведено дві поширені схеми (“KLM” і “spdf”) опису 16 найнижчих енергетичних рівнів, а також максимально можливу кількість електронів на кожному з них. Ці стани необов'язково заповнені електронами. Легкі елементи, такі як гелій, який має лише два електрони, матиме заповнену лише К-оболонку, а вищі оболонки – L, M і вище – будуть порожні. Уран, атомне число якого 92, тобто й електронів у нього 92, матиме електрони на оболонках К, L, M, N, P і Q.

Електронні стани

Оболонка	Підоболонка		Максимально можлива кількість електронів
	KLM	spdf	
K	K	1s	2
L	L1	2s	2
	L2	2p	2
	L3	2p	4
M	M1	3s	2
	M2	3p	2
	M3	3p	4
	M4	3d	4
	M5	3d	6
N	N1	4s	2
	N2	4p	2
	N3	4p	4
	N4	4d	4
	N5	4d	6

Для зв'язаних атомів (як у твердому тілі) діаграму енергетичних рівнів треба модифікувати – через принцип Паулі усупільнені електрони не можуть займати однакові стани. Це приводить до утворення енергетичних зон, серед яких найважливішими є зона провідності та валентна зона. У металах зона провідності містить “море” електронів, які зумовлюють провідність. Для того щоб зрозуміти принцип дії електронного мікроскопа, нема потреби детально розглядати зв'язок в атомах, але потрібно розуміти значення таких термінів: 1) остовні електрони – електрони з найменшою енергією, найближчі до ядра, зазвичай, з K чи L-оболонки. Ці електрони мають чітко визначені енергії і є локалізовані; 2) зовнішні електрони – електрони з найбільшою енергією (тобто ті, які мають найменші енергії зв'язку). В ізольованому атомі вони розташовуються у найвіддаленіших заповнених оболонках;

3) зона провідності: діапазон, у якому лежать енергії усупільнених зовнішніх електронів. Ці електрони делокалізовані. Зовнішні електрони дуже легко відірвати від їхніх атомів, оскільки для цього потрібна лише невелика енергія. Саме ця доступність і мала маса “вільних” електронів дає змогу

використовувати їх в електронній мікроскопії. Тому розглянемо характеристики вільних електронів детальніше. Електрон, якщо розглядати його як частинку, несе одиничний негативний заряд $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл і має масу спокою m_e приблизно $9.1 \cdot 10^{-31}$ кг. Якщо окремий електрон проходить різницю потенціалів V вольтів, він прискорюється і набуває енергії eV . Якщо прискорювальна напруга V велика, то швидкість електрона може наблизитися до швидкості світла, і тоді стають помітні релятивістські ефекти.

Якщо розглядати електрон як хвилю, тоді її довжину описують співвідношенням де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}, \quad (2.2)$$

де h – стала Планка. Крім того, енергія eV , отримана електроном, може бути прирівняна до зміни релятивістської енергії

$$eV = (m - m_e)c^2. \quad (2.3)$$

Комбінування рівнянь засвідчує, що довжина хвилі електрона залежить від різниці потенціалів, чи прискорювальної напруги, у такий спосіб:

$$\lambda^2 = \frac{h^2}{2eVm_e + e^2V^2/c^2},$$

і після підстановки констант h , e , m_e та c набуває вигляду

$$\lambda_{(нм)} = \sqrt{\frac{1.5}{V + 10^{-6}V^2}}.$$

При значеннях прискорювальних напруг, найліпших з погляду електронної мікроскопії (20 кВ і вище), електрони прискорюються до швидкості, котра становить значну частину швидкості світла, тому релятивістські ефекти стають помітні. Відповідно, довжину хвилі потрібно розраховувати за формулою (2.4), а не за наближеним $\lambda_{(нм)} \approx 1.5 \sqrt{V}$. У табл. 2.2 бачимо, що вплив релятивістських ефектів у разі високих

прискорювальних напруг посилюється, і при 1 тис. кіловольтів релятивістська поправка може становити 25 %.

Таблиця 2.2

Довжини хвиль електронів

V, кВ	Довжина хвилі λ , нм	
	нерелятивістська	релятивістська
20	0.0086	0.0086
40	0.0061	0.0060
60	0.0051	0.0049
80	0.0043	0.0042
100	0.0039	0.0037
200	0.0027	0.0025
300	0.0022	0.0020
400	0.0019	0.0016
500	0.0017	0.0014
1000	0.0012	0.0009

2. Генерування електронних пучків

Існує багато способів змусити електрони покинути тверде тіло і прискорюватися під час руху до зразка, однак для використання у конструкції електронної гармати особливо корисними виявилися три. Найпоширеніша система джерела електронів використовує термоелектронну емісію розігрітої нитки. Наприклад, при температурах понад 2 700 К вольфрамова нитка випромінює багато світла

37

та електронів. В електричній жарівці використовують лише світло, а в термоемісійній електронній гарматі електрони прискорюються різницею потенціалів в десятки чи сотні кіловольтів й утворюють потік електронів контрольованої енергії (тобто відомої довжини хвилі). Будову термоемісійної гармати показано на рис. 2.2.

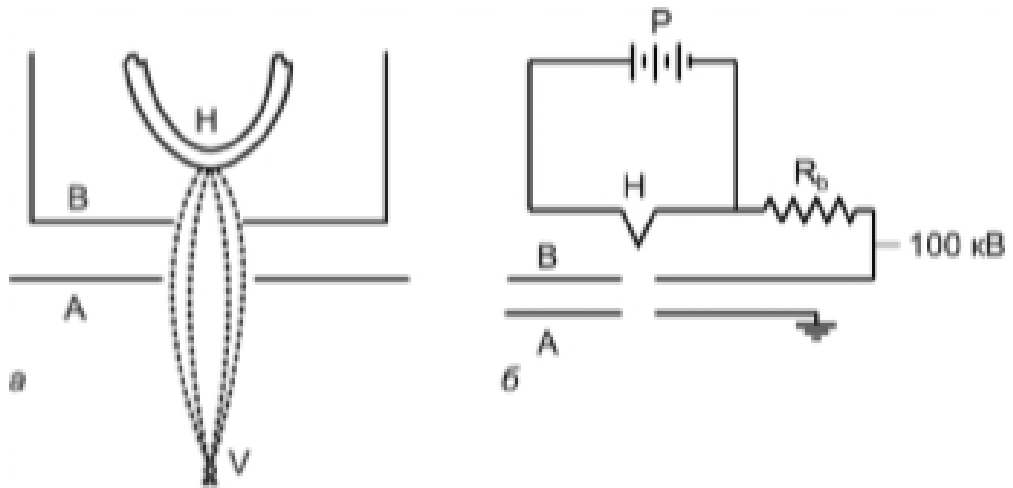


Рис. 2.2. Геометрична та електрична схема термоемісійної гармати: а – електрони емітуються з маленької області на вістрі розігрітої вольфрамової нитки (Н) і прискорюються до анода (А). Поля, створювані між ниткою і анодом, модифікуються циліндром Венельдта (В), що діє як сітка. Вони призводять до того, що електрони фокусуються у точці V, яку називають віртуальним джерелом; б – нитка нагрівається внаслідок проходження струму від джерела P, і напруга на сітці визначена опором Rb. У вольфрамі електрони з найвищою енергією перебувають на вершині зони провідності. Ці електрони провідності не можуть вийти за межі твердого тіла, оскільки для цього їм потрібно надати енергію, яка дорівнює роботі виходу – це енергія нерухомого вільного електрона на малій відстані від поверхні. З підвищенням температури ядра атомів починають коливатися зі щораз більшою амплітудою. Оскільки електрони провідності перебувають у термодинамічній рівновазі з атомами, їхня кінетична енергія також зростає, а частина отримує настільки велику енергію, що її достатньо для виходу за межі твердого тіла – відбувається термоелектронна емісія.

Шматок вольфраму (зігнута дротина) відіграє роль катода. Ця нитка (Н) нагрівається до 2 800 К завдяки проходженню струму і володіє негативним потенціалом відносно анода й решти мікроскопа. Зазначимо, що коли прикладений до нитки потенціал є недостатнім для виникнення термоемісії, то формується слабкий пучковий струм (рис. 2.3). Його називають темновим струмом Ітемновий, оскільки він протікає до того, як

нитка розігріється достатньо для випромінювання світла. Зі зростанням струму нитки струм пучка різко зростає, однак коли струм через нитку досягає критичного значення I_c , пучковий струм виходить на насичення. Термоемітовані електрони з нитки прискорюються до анода, і пучок високоенергетичних електронів проходить крізь круглий отвір у його центрі в колону мікроскопа. Встановлення циліндра Венельдта, який має потенціал, трохи більш негативний, ніж нитка, дає змогу контролювати площу на кінці нитки, звідки виходять електрони. Циліндр Венельдта діє як сітка у вентильному тріоді (чи база у біполярному транзисторі), тому цю гармату ще називають тріодною. Важливою рисою цієї гармати є те, що траєкторії емітованих електронів, зазвичай, перетинаються в одній просторовій точці – кросовері, тобто гармата діє також як лінза. Діаметр пучка у кросовері залежить від площі нитки, з якої емітуються електрони, і може контролюватися різницею потенціалів між ниткою і сіткою (тобто значенням опору R_b на рис. 2.2). Діаметр кросовера, за аналогією з диском найменшого розсіяння, який ми ввели раніше, є ефективним розміром електронного джерела, його величина дуже суттєва в разі розрахунку роздільної здатності електронного мікроскопа. Коло з тріодом, показане на рис. 2.2, б, обмежує струм емітованого електронного пучка. Зі зростанням струму емісії збільшується також напруга сітки і це зменшує подальшу емісію. Це явище відоме під назвою самоконтрольованого механізму. Ним пояснюють специфічну форму кривої емісії, показану на рис. 2.3.

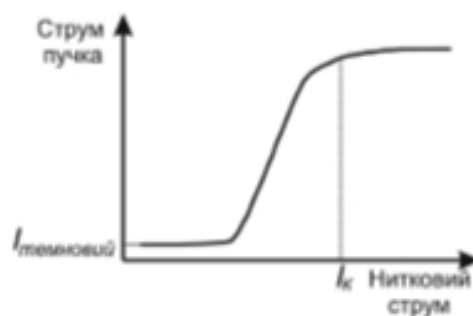


Рис. 2.3. Крива струму електронної емісії для тріодної гармати.

Коли струм через нитку зростає, відбувається початкове зростання емісійного струму пучка. Однак згодом він перестає зростати, тому немає змісту пропускати через нитку струм понад I_k – це просто підвищує температуру нитки (тобто зменшує час її життя), а струм емісії залишається на тому ж рівні. Термоемісійну гармату можна застосовувати для дуже широкого кола завдань, коли яскравість генерованого пучка є визначальною. В електронній мікроскопії яскравість – це густина струму пучка в одиничному тілесному куті, її вимірюють у $[A/(m^2 \cdot \text{стерадіан})]$. Тобто яскравість є мірою того, скільки електронів за секунду може бути спрямовано на задану ділянку зразка.

Вольфрам має високу температуру плавлення (3 653 K) і роботу виходу, характерну для більшості металів (4.5 eV), він є найпоширенішим матеріалом для нитки. Вольфрамові нитки дають яскравість порядку $10^9 A/(m^2 \cdot \text{стерадіан})$. Яскравість можна збільшити на порядок і більше, якщо використати стрижень гексабориду лантану (LaB₆), робота виходу якого ≈ 2.7 eV. Термоелектронні гармати з LaB₆ потребують вищого вакууму і працюють в електронних мікроскопах, які використовують для аналітичних досліджень з високою роздільною здатністю, де необхідний яскравий електронний пучок. Іншим різновидом електронної гармати є гармата Шоткі. Термоелектронну емісію можна посилити, приклавши електростатичне поле до поверхні катода. Поле знижує висоту потенціального бар'єра, який утримує електрони в межах катода – у цьому й полягає ефект Шоткі. У підсумку густина струму емісії зростає приблизно на порядок порівняно зі струмом термоемісії. На цьому ефекті ґрунтується робота електронної гармати Шоткі. Схема гармати зображена на рис. 2.4. Емітером є гостре (радіус кривини $\approx 0.4 \approx 1.0$ мкм) вістря, що виступає на 0.3 мм з отвору у циліндрі Венельдта (В), котрий придушує термоемісійний струм з плечей вістря. На поверхні циліндра є прискорювальне поле, створене тягнучим електродом з позитивним знаком відносно вістря (А). Гармата Шоткі

складається із загостреного кристала вольфраму, припаяного до V-подібної вольфрамової нитки. Вістря покривають оксидом цирконію, який має малу роботу виходу, а також дає достатню термоемісію вже при 1 800 К. Оскільки вістря дуже гостре, то електрони емітуються з дуже малої ділянки, що приводить до відносно високої густини струму на поверхні (107 A/m^2) та, відповідно, вищої яскравості джерела. Оскільки ZrO швидко забруднюється газами з атмосфери, то гармата Шоткі потребує вакууму навіть ліпшого, ніж термоемісійна гармата з LaB6. Це джерело електронів, що використовує і нагрівання, і тягнуче електричне поле, є своєрідним перехідним етапом між термоемісійною (для роботи якої потрібна лише висока температура) та автоемісійною (для роботи якої потрібно лише сильне електричне поле) електронними гарматами.

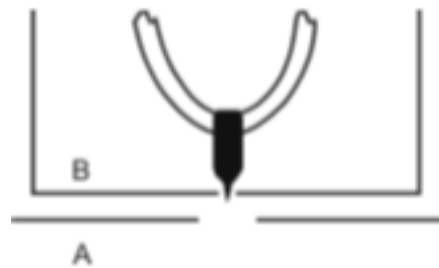


Рис. 2.4. Будова гармати Шоткі

Автоемісійну електронну гармату (або гармату з холодною польовою емісією) використовують, коли потрібна дуже висока яскравість джерела. Якщо металева поверхня зазнає дії електричного поля високої напруженості ($> 10^9 \text{ V/m}$), то є висока ймовірність того, що електрон покине поверхню, навіть не отримавши енергії, що дорівнює роботі виходу. Це можливе тому, що виникатиме передбачений квантовою механікою ефект, відомий як тунелювання (про нього детальніше йтиметься у розділі 7). Він, до речі, виникає і в гарматі Шоткі. У ході автоелектронної емісії зі шматка вольфраму можна отримати набагато більше електронів, ніж у разі термоемісії □ яскравість можна збільшити на порядки до значення понад $10^{13} \text{ A/(m}^2 \cdot \text{стерадіан)}$.

Емітер, зазвичай, з вольфраму, виготовляють у формі гострого вістря. Діаметр його повинен становити приблизно 0.1 мкм, що у десятки разів менше, ніж діаметр звичайної голки, тобто вістря автоемісійної гармати – дуже тонка річ. Щоб ця структура перебувала в робочому стані, потрібен надвисокий вакуум. Вакуум у гарматі повинен бути ліпшим 10⁻⁸ Па, тобто вищим, ніж у термоемісійній гарматі чи гарматі Шоткі. Будова автоемісійної гармати нагадує будову гармати Шоткі, однак суттєво відрізняється від будови термоемісійного джерела (рис. 2.5). Тут електрони витягує з тонкого вістря перший анод, а під час руху їм надає прискорення другий анод зі значно вищим потенціалом.

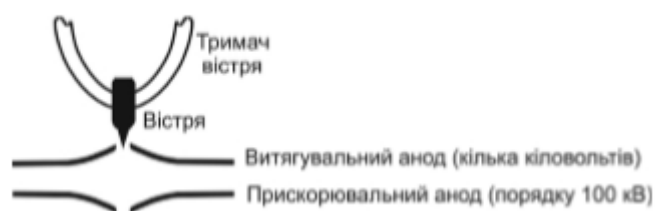


Рис. 2.5. Будова автоемісійної гармати.

Важливою рисою автоемісійних джерел є чітко визначені енергії емітованих електронів. Термоемісійні гармати, на відміну від гармат з холодною польовою емісією, мають більший енергетичний розкид емітованих електронів. Це особливо важливо, як буде показано у розділі 6, для інтерпретації спектрів енергетичних втрат електронів. Отже, автоемісійні гармати є важливими в аналітичних застосуваннях та в електронній мікроскопії високого розділення не лише завдяки високій яскравості цих джерел, а також тому, що вони дають практично “чистий” монохроматичний пучок електронів