

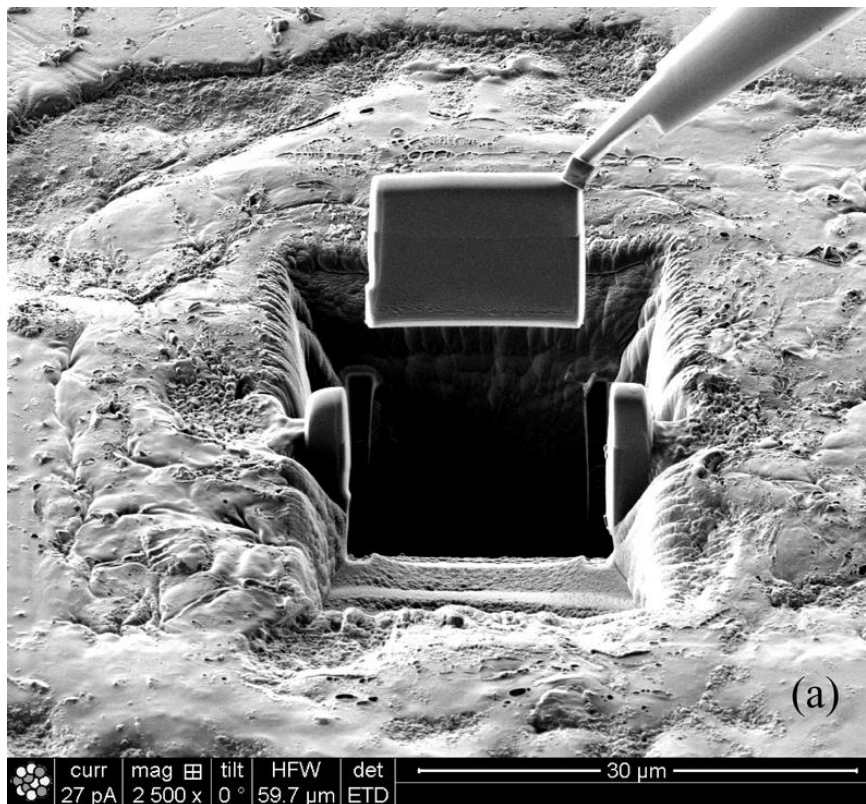
# Физические методы исследования состава и структуры вещества

## Лекция 8



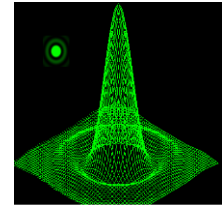
Павел В. Зинин

### Наномикроскопия: Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия: принципы работы

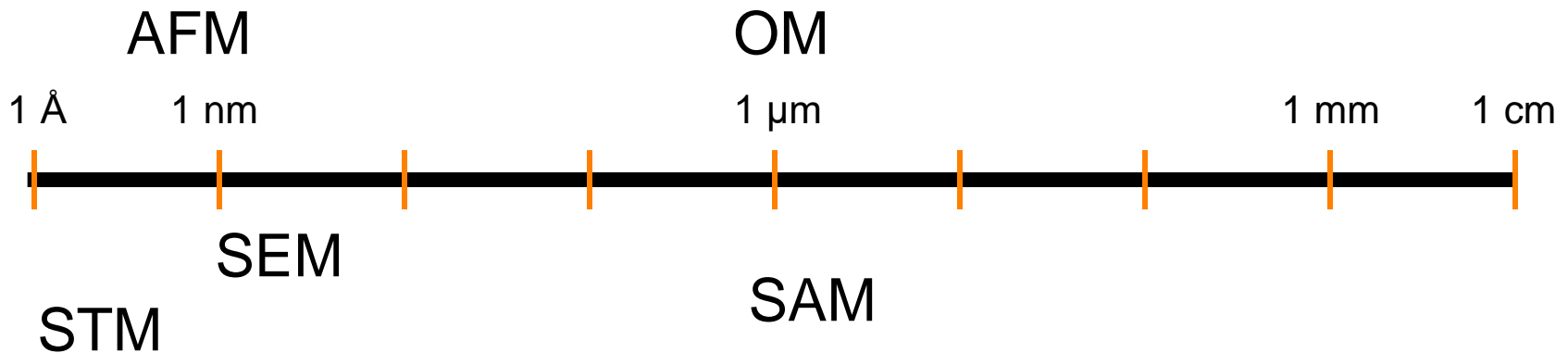


# Почему Электроны?

$$r_{Airy} = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0.61\lambda}{nNA}$$

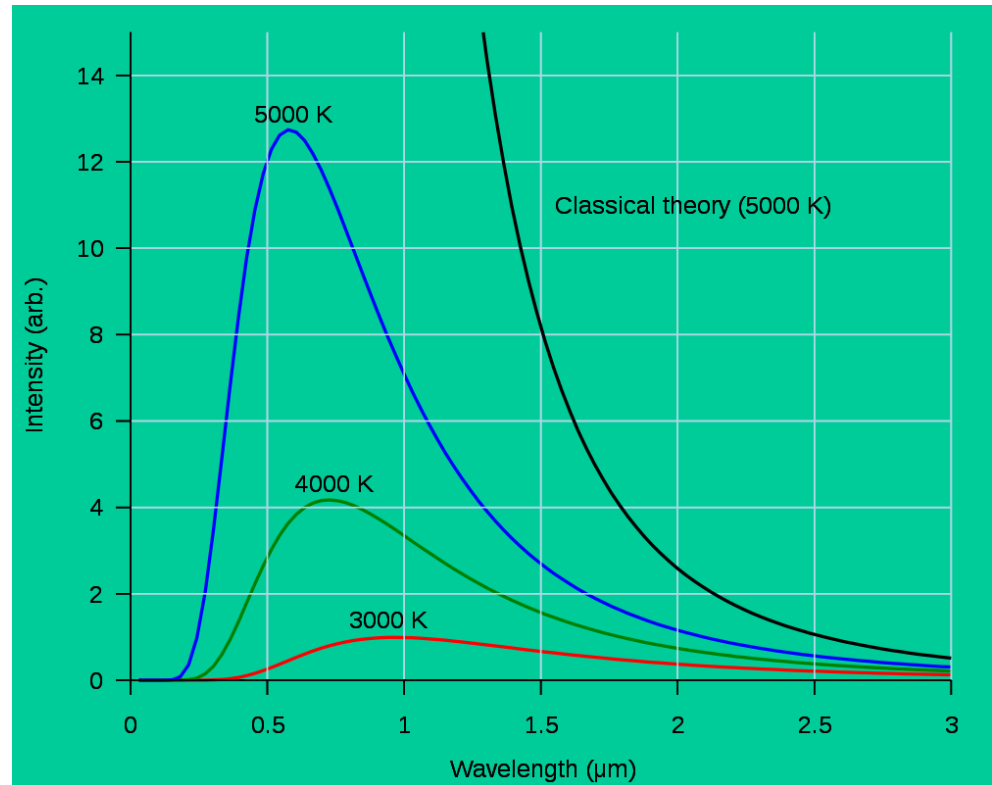


Все началось со света, но даже с лучшими линзами, масляным погружением и короткими длинами волн разрешение было всего около  $0,2 \text{ мм} / 1000\times = 0,2 \text{ }\mu\text{м}$ .



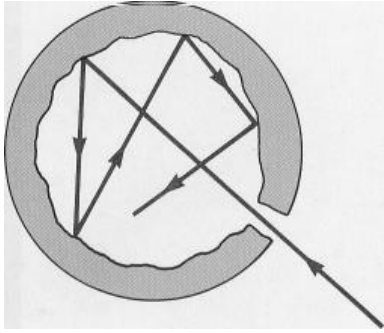
# Излучение черного тела

Излучение черного тела называется тепловым излучением. Характеристики этого излучения зависят от температуры и свойств объекта. При низких температурах длины волн теплового излучения находятся в основном в инфракрасной области и, следовательно, не наблюдаются глазом. Когда температура объекта повышается, то нагретое тело излучения начинает светиться красным цветом. При достаточно высоких температурах он кажется белым, как при накале горячей вольфрамовой нити накаливания электрической лампочки. Тщательное изучение теплового излучения показывает, что спектр этого излучения является непрерывным и распределен в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра.



По мере снижения температуры пик кривой излучения черного тела смещается к более низким интенсивностям и более длинным длинам волн. График излучения черного тела также сравнивается с классической моделью Рэлея и Джинса.

# Излучение Черного Тела



Эскиз черного тела: отверстие в полости тела является хорошим приближением к черному телу. По мере того как свет входит в полость через небольшое отверстие, часть отражается и часть поглощается на каждом отражении от внутренних стенок. После многих размышлений, по существу, вся падающая энергия поглощается.

Черное тело-это идеализированное физическое тело, которое поглощает все падающее электромагнитное излучение. Из-за этой идеальной поглощающей способности на всех длинах волн черное тело также является наилучшим возможным излучателем теплового излучения, которое оно излучает раскаленным добела в характерном непрерывном спектре, зависящем от температуры тела. При температуре окружающей среды Земли это излучение находится в инфракрасной области электромагнитного спектра и не является видимым. Объект кажется черным, так как он не отражает и не испускает никакого видимого света.

- Излучение черного тела является функцией его температуры.
- Излучательная способность тела при какой-либо температуре связана, кроме того, с его поглощательной способностью при той же температуре.
- Наиболее поглощающее тело (называемое черным телом) при каждой температуре имеет максимальную излучательную способность.

Л. Бриллюэн. Квантовая статистика. Киев. 1934.

# Постулаты Планка

Постулат Планка (или постулат Планка, 1900), один из фундаментальных принципов квантовой механики, является постулатом о том, что энергия осцилляторов в черном теле квантован. В своей теории Планк сделал предположение:

Атомные осцилляторы излучают энергию не непрерывно, а определенными порциями -- квантами, причем энергия кванта пропорциональна частоте колебания.

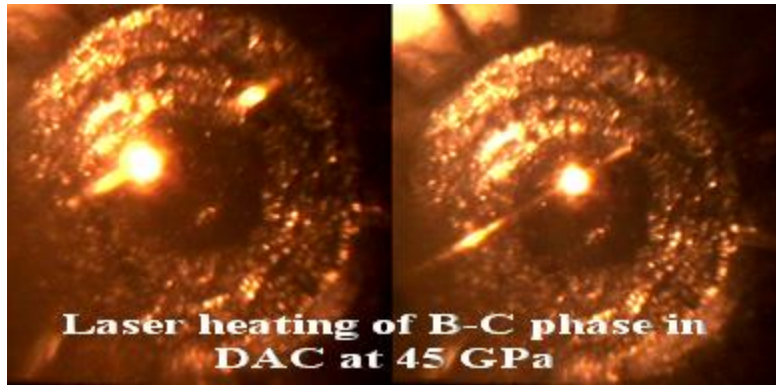
$$E = nh\nu$$

где  $n$ -целое число 1, 2, 3, ...,  $h$  - постоянная Планка, а  $\nu$  - частота осциллятора. Энергии молекулы считаются квантованными, а допустимые энергетические состояния называются квантовыми состояниями. Фактор  $h$  - это постоянная, известная как постоянная планка, заданная по формуле:  $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с

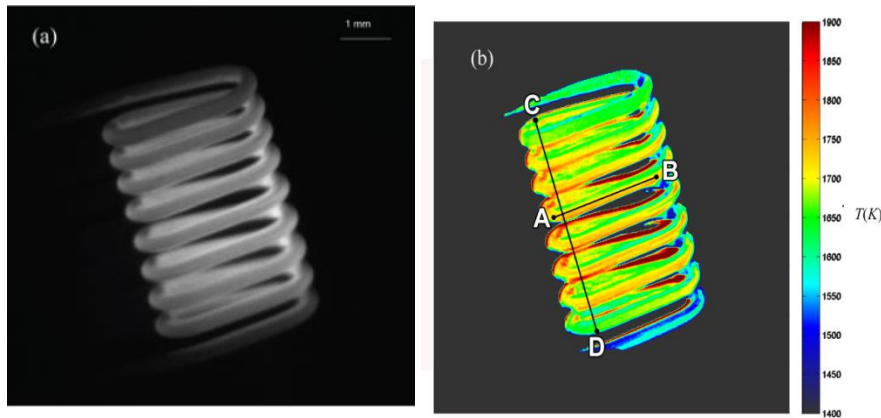


Max Planck (1858- 1947).  
Nobel Prize in Physics  
(1918.)

# Применение теория излучения черного тела



Лазерный нагрев в алмазной наковальне



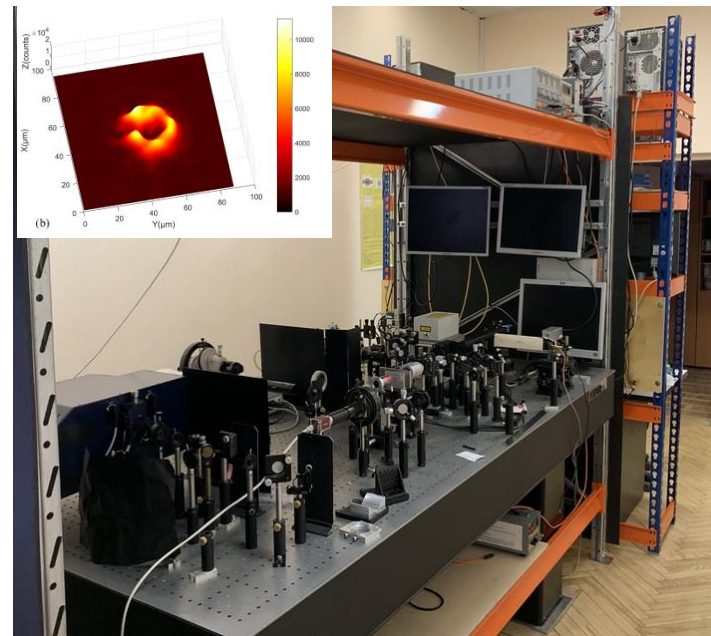
(a) Акустооптическое спектроскопическое изображение при  $\lambda = 800$  нм; (b) полученное 2-D распределение температуры.

A. S. Machikhin, P. V. Zinin, A. V. Shurygin, D. D. Khokhlov. "Imaging system based on a tandem acousto-optical tunable filter for in-situ measurements of the high temperature distribution". *Optics Letters*, **41**(5), 901-904 (2016)

Температура рассчитывается по излучению, испускаемому материалом, используя уравнение Планка для черного тела :

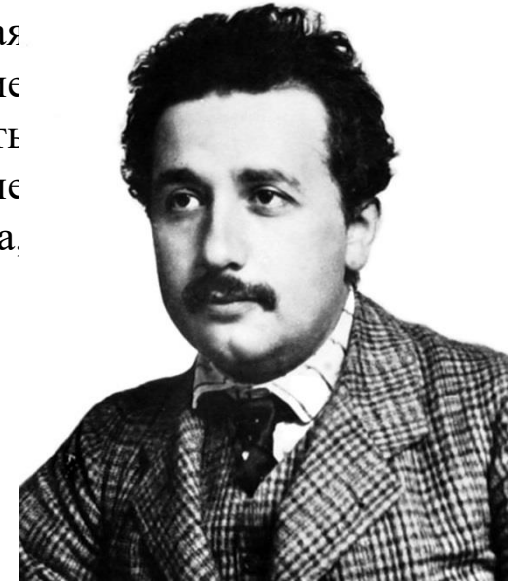
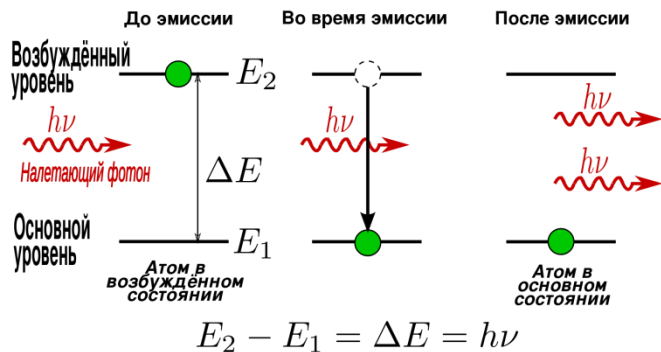
$$I_{\lambda} = \frac{\varepsilon c_1}{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]}$$

где  $I_{\lambda}$  - интенсивность теплового излучения,  $\varepsilon$  излучательная способность,  $\lambda$  - длина волны,  $c_1$  and  $c_2$  - константы, и  $T$  - температура.



# ФОТОНЫ

В 1905 году Эйнштейн предположил, что квантование энергии — свойство самого электромагнитного излучения. Признавая справедливость теории Максвелла, Эйнштейн указал, что многие аномальные в то время результаты экспериментов могут быть объяснены, если энергию световой волны поместить в подобные частицам кванты, которые движутся независимо друг от друга, даже если волна непрерывно распространяется в пространстве:



Albert Einstein (1879-1955)

В 1916 году Эйнштейн показал, что закон излучения Планка для абсолютно чёрного тела может быть выведен исходя из следующих статистических полуклассических представлений:

1. Электроны в атомах находятся на дискретных энергетических уровнях;
2. При переходе электронов между этими уровнями, атомом поглощаются или излучаются

На этой же основе им был теоретически описан фотоэлектрический эффект, за эту работу Эйнштейн получил в 1921 году Нобелевскую премию по физике.

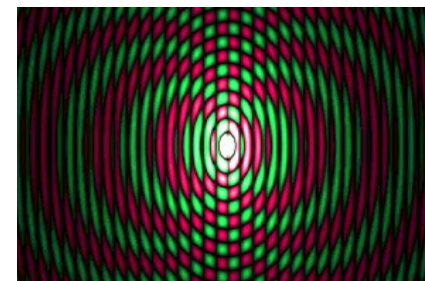
# Волновые свойства частиц

В 1924 году французский физик Луи де Бройль написал докторскую диссертацию. "Основная идея [моего тезиса 1924 года] была следующей: тот факт, что после введения Эйнштейном фотонов в световые волны стало известно, что свет содержит частицы, которые являются концентрациями энергии, включенной в волну, предполагает, что все частицы, как и электрон, должны переноситься волной, в которую он включен... Моя основная идея состояла в том, чтобы распространить на все частицы принцип сосуществования волн и частиц, открытый Эйнштейном в 1905 году в случае света и фотонов.« С каждой частицей материи с массой  $m$  и скоростью  $v$  должна быть "связана" реальная волна, связанная с импульсом уравнением::

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

где  $\lambda$  - это длина волны частицы,  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса частицы, и  $v$  – скорость частицы.

<http://www.youtube.com/watch?v=DfPeprQ7oGc>



From CHEM 793, 2008 Fall



# Почему электроны

Электроны имеют заряд и могут ускоряться в электрическом потенциальном поле, а также фокусироваться электрическими или магнитными полями. Если электрон ускоряется через потенциал  $eV$ , он приобретает кинетическую энергию

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad \text{где } V \text{ (в вольтах) – электрический потенциал.}$$

Тогда момент движения равен

$$mv = \sqrt{2meV} \quad \lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Электрон, ускоренный в потенциале  $V$ , имеет кинетическую энергию  $mv^2/2 = eV$ , где  $e$ -заряд на электроне. Решение для  $v$  и подстановка в уравнение де Бройля (и расширение для учета того факта, что масса электрона при движении отличается от массы покоя):

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \Rightarrow \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2m \times e \times V}}$$

# Разрешение в электронном микроскопе

Используя значения известных констант в уравнении для длины волны:

$h = 6.6 \times 10^{-27}$ ;  $m = 9.1 \times 10^{-28}$ ;  $e = 4.8 \times 10^{-10}$ ; e.s.u., получим:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2meV}} = \frac{12.2}{\sqrt{V}} \text{ \AA}$$

Тогда, для радиуса Айри имеем

$$r_{Airy} = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0.61 \times 12.3}{n \sin \alpha \sqrt{V}}$$

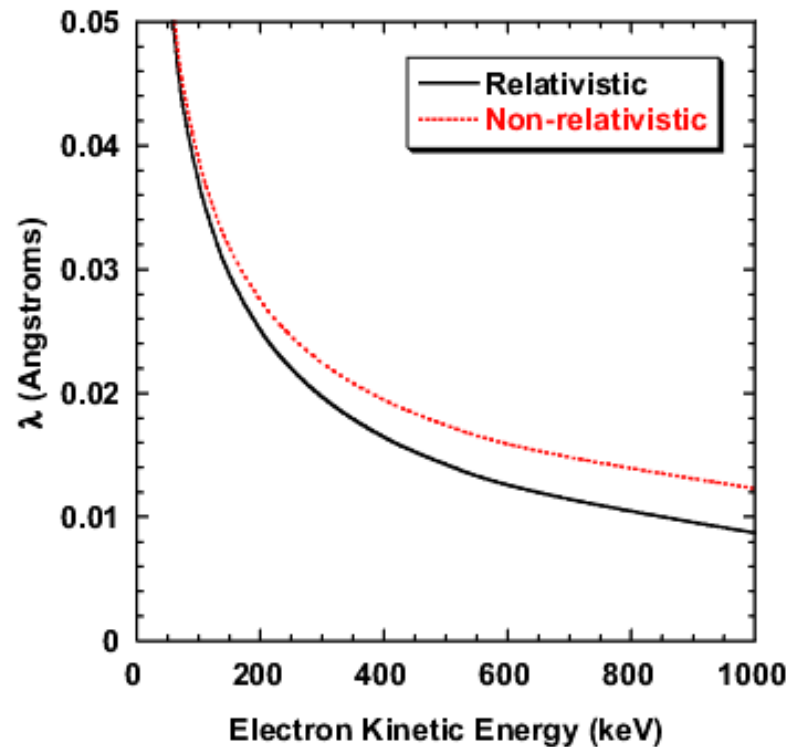
Поскольку апертурные углы электронного микроскопа всегда очень малы  $\sin \alpha \sim \alpha$ , а объект и изображение находятся в свободном от поля пространстве в электронном микроскопе, то показатель преломления  $n = 1$ . Тогда

$$r_{Airy} = \frac{7.5}{\alpha \sqrt{V}}$$

$\alpha = 10^{-2}$  radians,  $V = 10^5$  volts  
 $r \sim 2.4 \text{ \AA}$  (Wischnitzer, 1970)

# Разрешение в электронной микроскопии

## *Electron Wavelength vs. Accelerating Voltage*



Accelerating Voltage	$v/c$	$\lambda$ (Å)
1 V	0.0019784	12.264
100 V	0.0062560	1.2263
1 keV	0.062469	0.38763
10 keV	0.019194	0.12204
100 keV	0.54822	0.037013
200 keV	0.69531	0.025078
300 keV	0.77653	0.019687
1 MeV	0.81352	0.0087189

# Электронная микроскопия

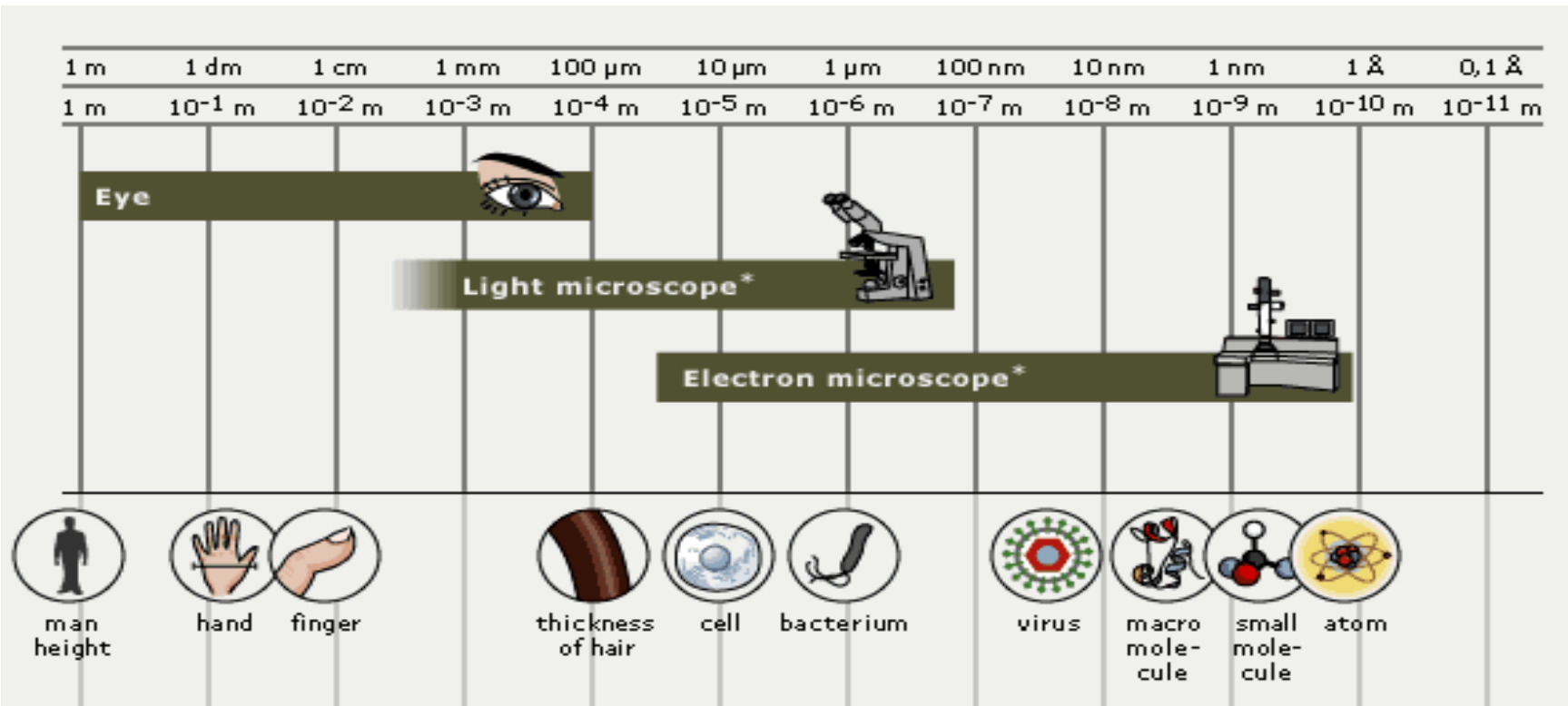
Растровый электронный микроскоп (РЭМ, англ. Scanning Electron Microscope, SEM) — прибор класса электронный микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 0,4 нанометра) пространственным разрешением, также информации о составе, строении и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом.

Современный РЭМ позволяет работать в широком диапазоне увеличений приблизительно от 3-10 крат (то есть эквивалентно увеличению сильной ручной линзы) до 1 000 000 крат, что приблизительно в 500 раз превышает предел увеличения лучших оптических микроскопов.

Сегодня возможности растровой электронной микроскопии используются практически во всех областях науки и промышленности, от биологии до наук о материалах. Существует огромное число выпускаемых рядом фирм разнообразных конструкций и типов РЭМ, оснащённых детекторами различных типов. (Wikipedia)



# Разрешающая способность



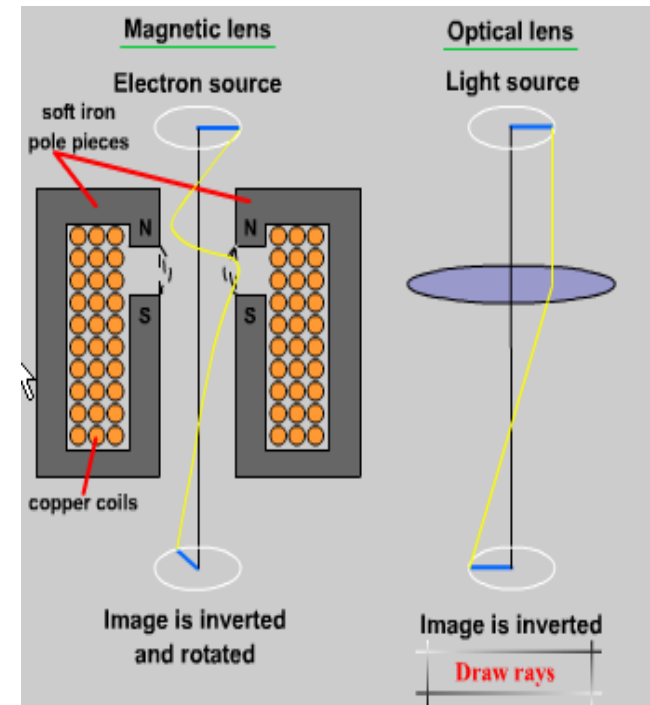
\* Light microscope includes phase contrast and fluorescence microscopes. Electron microscope includes transmission electron microscope.

# История создания электронного микроскопа

История электронной микроскопии началась с теоретических работ немецкого физика Ганса Буша о влиянии электромагнитного поля на траекторию заряженных частиц. В 1926 году он доказал, что такие поля могут быть использованы в качестве электромагнитных линз, установив таким образом основополагающие принципы геометрической электронной оптики.



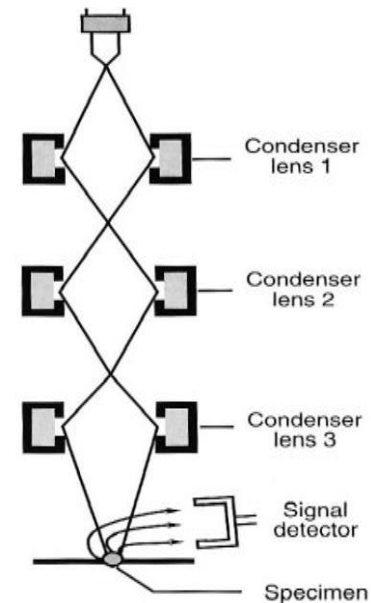
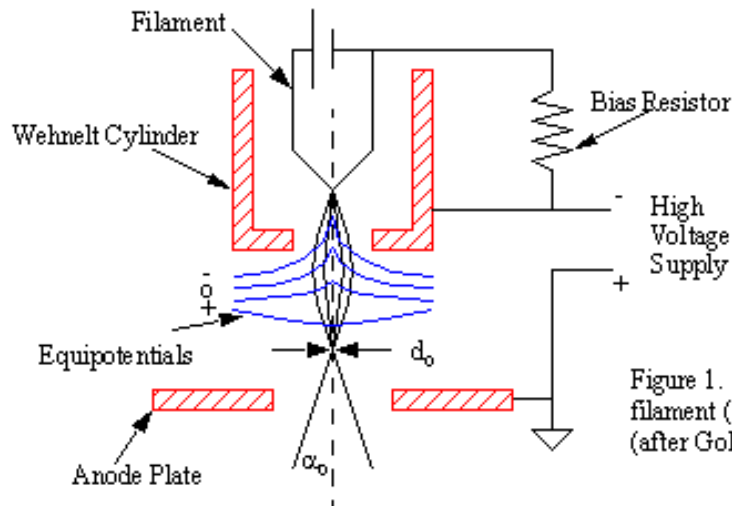
В 1986 году половину Нобелевской премии получил немецкий физик Эрнст Руска «За работу над электронным микроскопом».



В ответ на это открытие возникла идея электронного микроскопа. Две команды — Макс Кнолл и Эрнст Руска (1906 - 1988) из Берлинского технического университета и Эрнст Бруш из лаборатории EAG, попробовали реализовать эту идею на практике. И в 1932 году Кнолл и Руска создали первый просвечивающий электронный микроскоп.

# Источник электронов

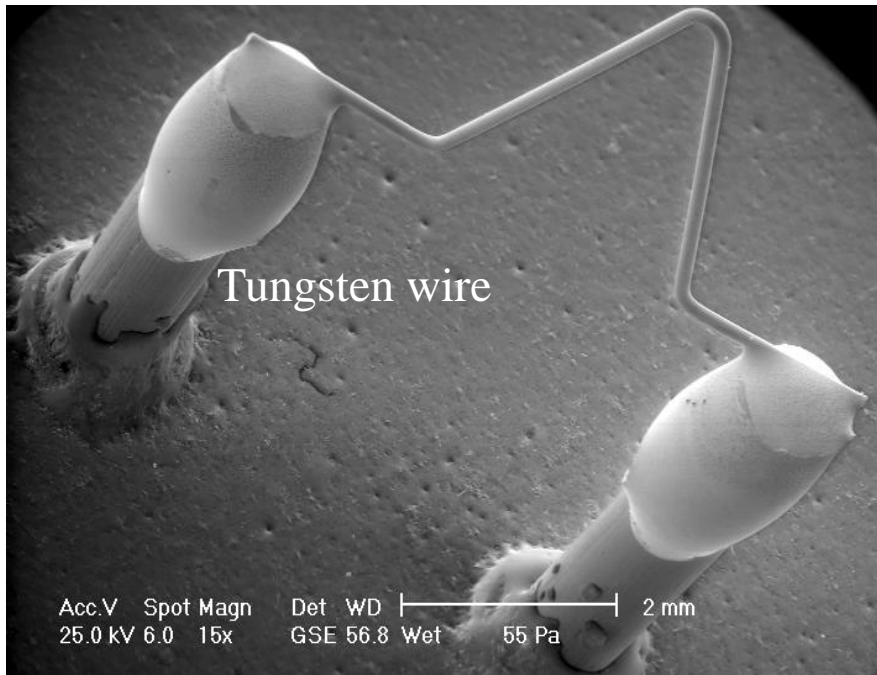
Электронная пушка (также называемая электронным излучателем) - это электрический компонент, который производит электронный пучок с точной кинетической энергией и чаще всего используется в телевизорах и мониторах, использующих технологию электронно-лучевых трубок, а также в других приборах, таких как электронные микроскопы и ускорители частиц (Wikipedia, 2009).



## Принцип:

- На вольфрамовую нить (катод) подается напряжение: она нагревается и образуются электроны
- Электроны ускоряются до анода.
- Электроны могут выходить из небольшого ( $<1$  мм) отверстия, чтобы двигаться вниз по столбцу ЭМ (в вакууме) для получения изображения

# Нагрев, излучение и термоэмиссия

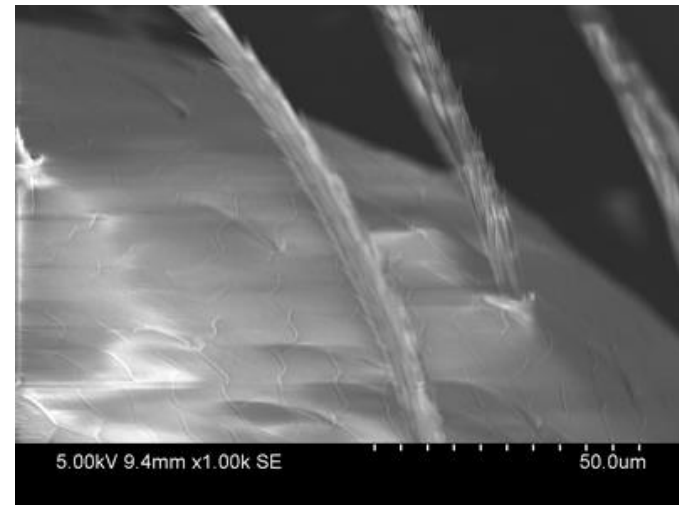
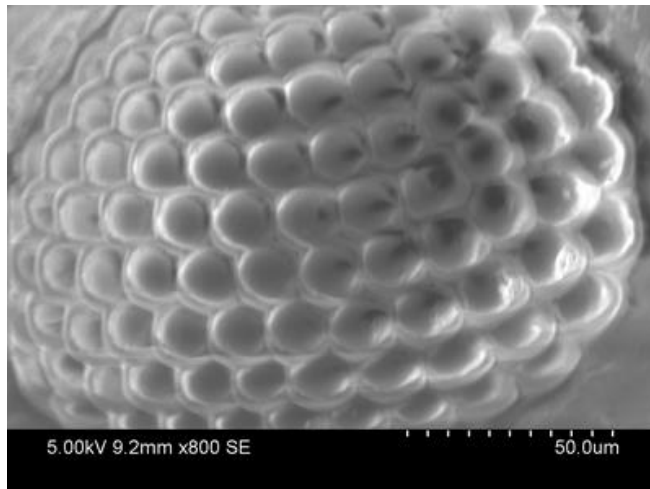
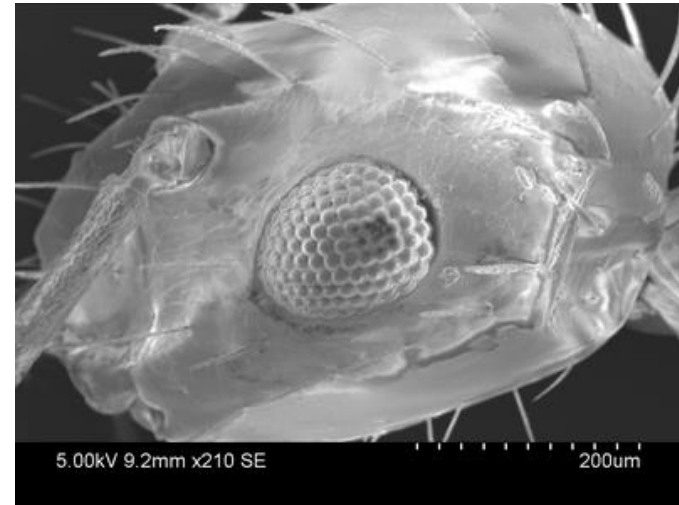
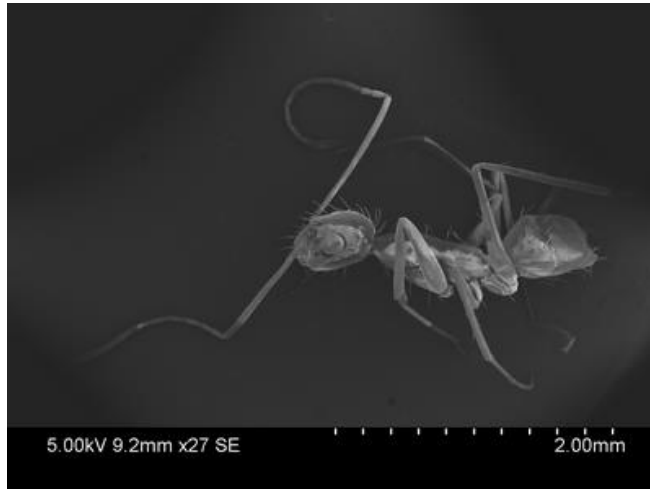


Вольфрамовый катод представляет собой тонкую проволоку диаметром около 100 мкм, которая была согнута в форме шпильки с V-образным наконечником. Наконечник нагревается путем пропускания через него тока; обычно наконечник нагревается примерно до 2400°C. При этой температуре можно ожидать плотности тока примерно 1,75 А/см<sup>2</sup>. Электроны будут иметь распределение потенциала от 0 до 2 вольт. При напряжении смещения от 0 до 500 вольт электроны могут ускоряться по направлению к аноду. На рисунках показано изображение СЭМ и принципиальная схема вольфрамового катода.



# СЭМ - и что же мы получаем?

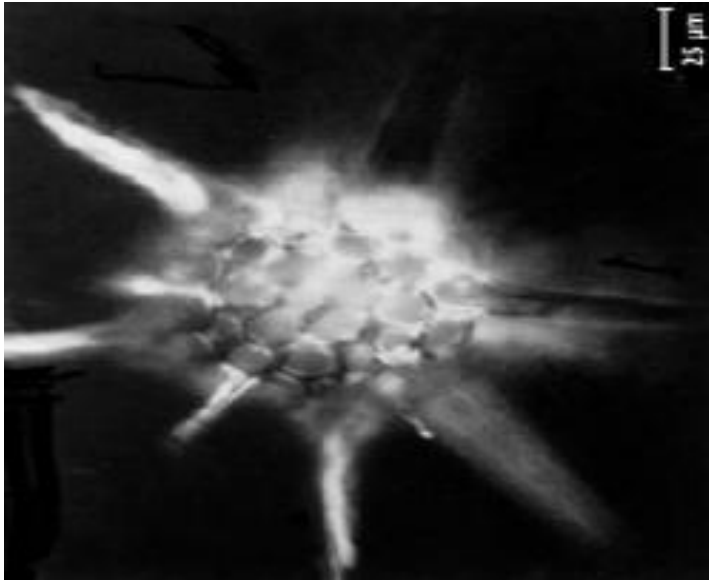
Топография (изображение поверхности) – обычно усиливается путем "напыления" (покрытия) образца золотом или углеродом



АСМ изображения Гавайского муравья

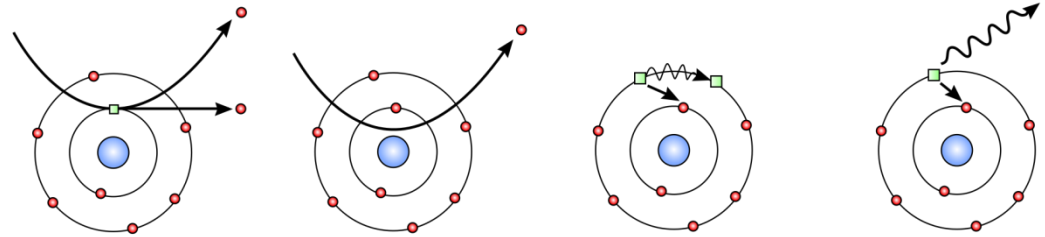
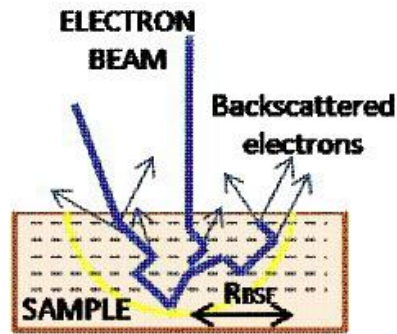
(courtesy to Shruti Tiwari)

## Преимущества использования СЭМ по сравнению с оптической микроскопией



- СЭМ позволяет получать изображения с высоким разрешением, близко расположенные объекты можно рассмотреть при большом увеличении.
- \* Сочетание более высокого увеличения, большей глубины резкости, большего размера разрешения делает SEM одним из наиболее часто используемых инструментов

# Отражённые (обратно-рассеянные) электроны.

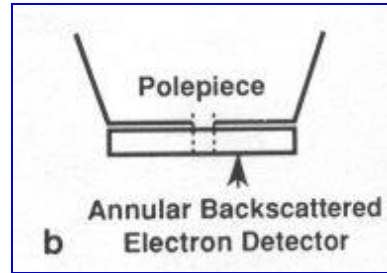
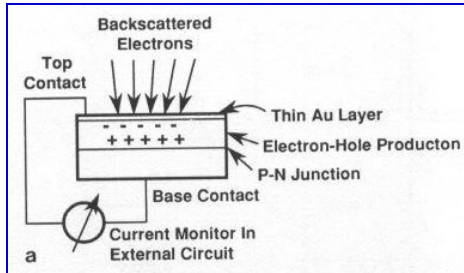


Виды взаимодействия электронов с веществом

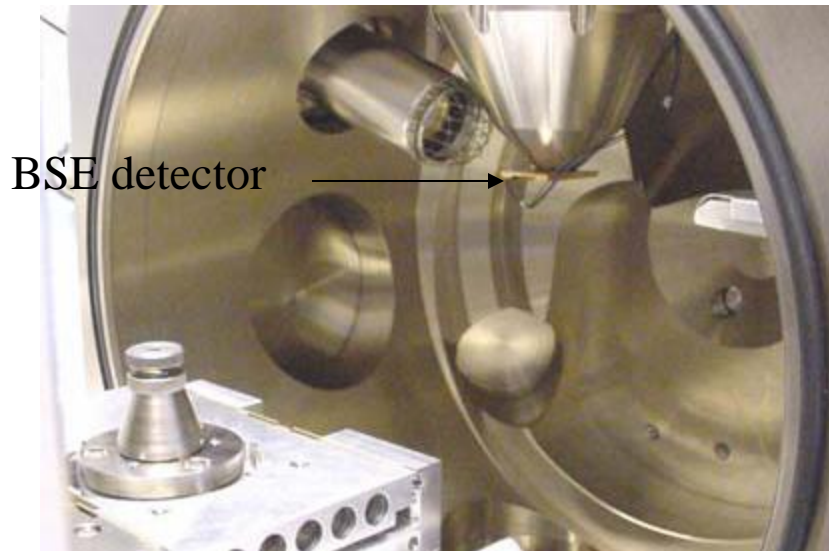
Для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отражённые электроны несут информацию о распределении электронной плотности (области, обогащённые элементом с бóльшим атомным номером выглядят ярче). Поэтому обратно-рассеянные электроны, которые генерируются одновременно со вторичными, кроме информации о морфологии поверхности содержат дополнительную информацию и о составе образца. .

Электроны рассеянием в обратном направлении (BSE) состоят из высокоэнергетических электронов, возникающих в электронном пучке, которые отражаются или обратно рассеиваются из объема взаимодействия образца за счет упругих рассеивающих взаимодействий с атомами образца. Поскольку тяжелые элементы (с высоким атомным номером) рассеивают электроны обратно сильнее, чем легкие элементы (с низким атомным номером), и поэтому они кажутся более яркими на изображении, БСЭ используются для обнаружения контраста между областями с различным химическим составом.

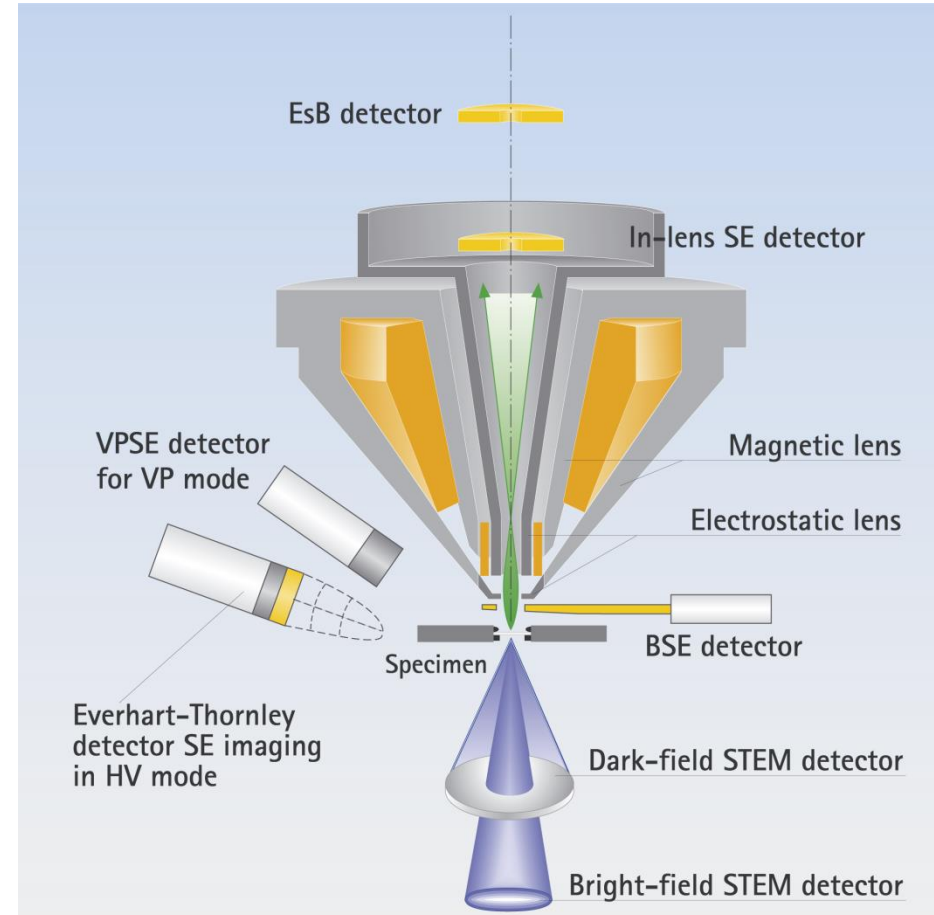
# Детектирование отраженных электронов



Твердотельный (полупроводниковый) детектор электронов с обратным рассеянием (а) питается падающими электронами высокой энергии (~90% E<sub>0</sub>), при этом пары электрон-дырка генерируются и перемещаются к противоположным полюсам приложенным напряжением смещения



## In-Lens and Energy Selective BSE



# Упругое рассеяние электронов: рассеяние назад

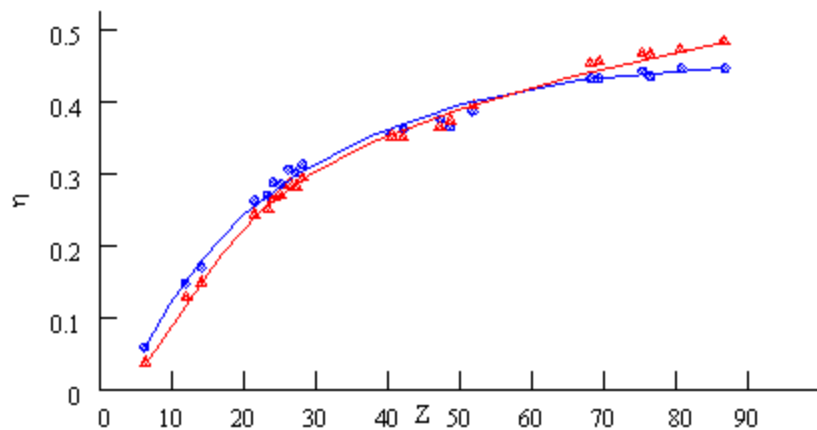
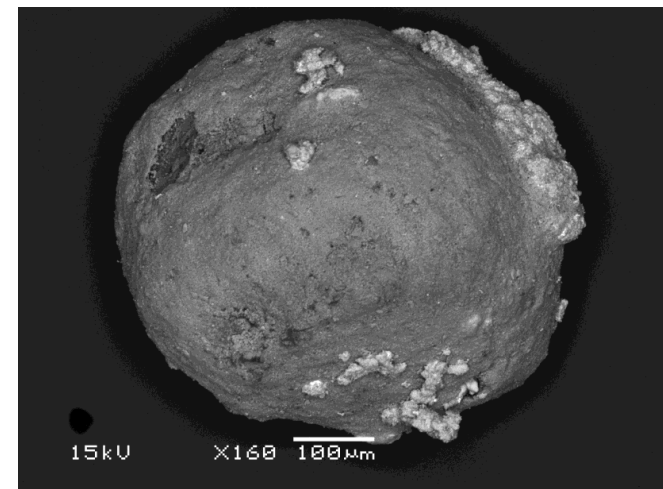
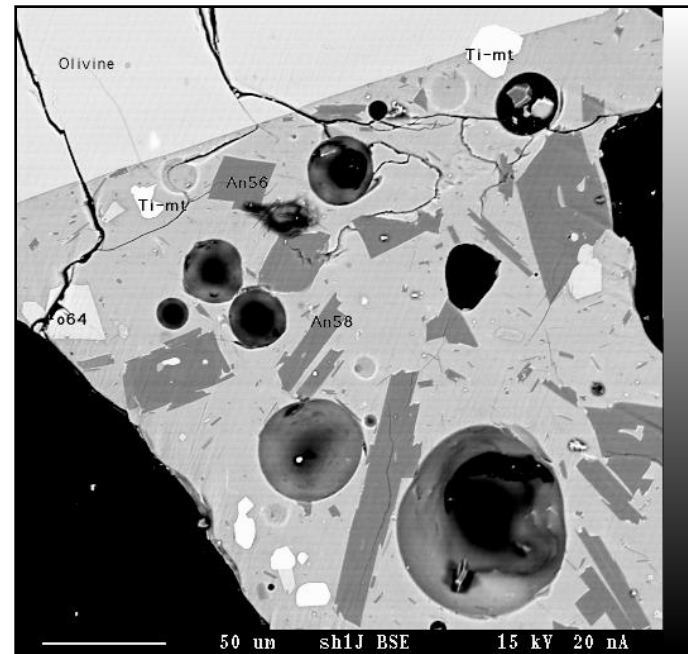
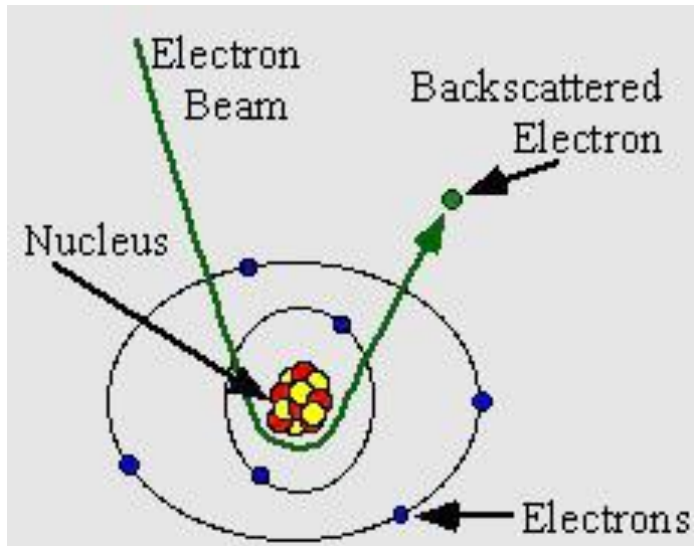


Figure 8. Variation of the backscatter coefficient as a function of atomic number at  $E_0 = 10 \text{ keV}$  (blue) and  $E_0 = 49 \text{ keV}$  (red) (after Heinrich).

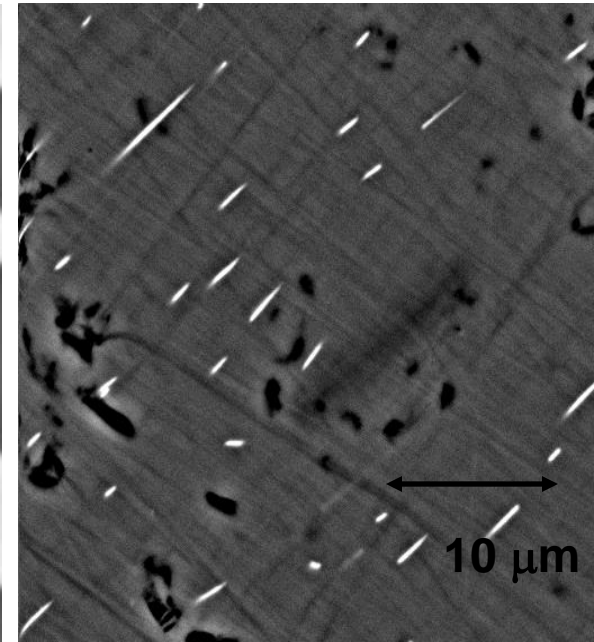
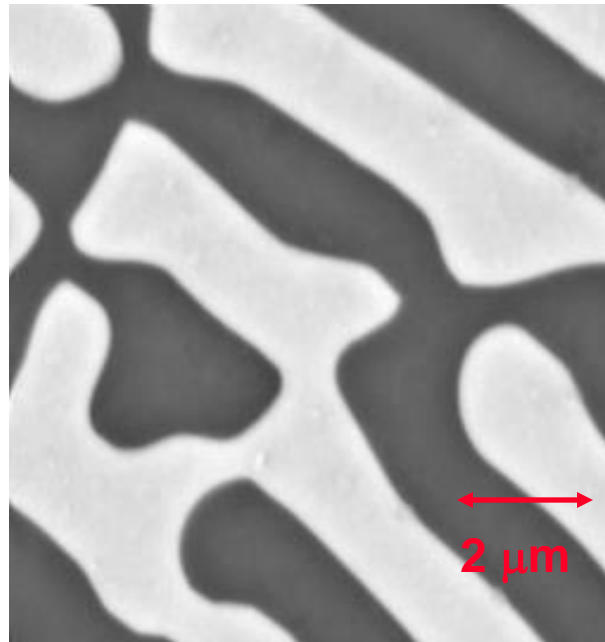
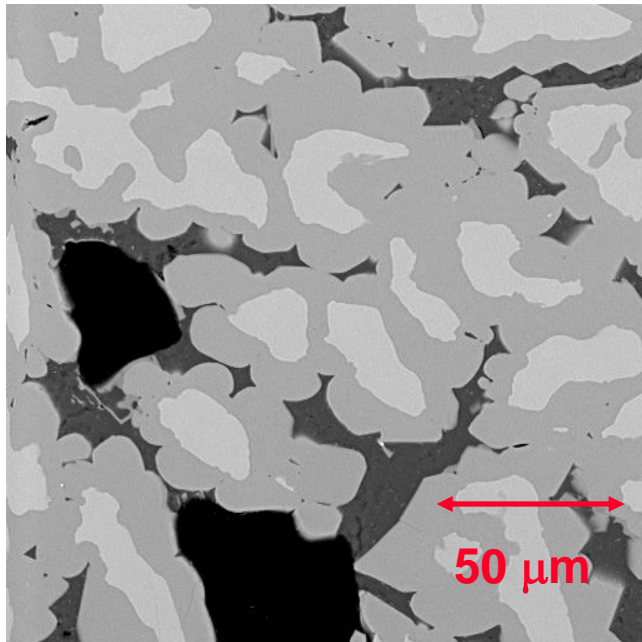
SEM image (Backscattering Electrons) of the single not used ICPG granule

# Электронное изображение при помощи отражённых электронов: Контраст Атомных Номеров

Ni-Al

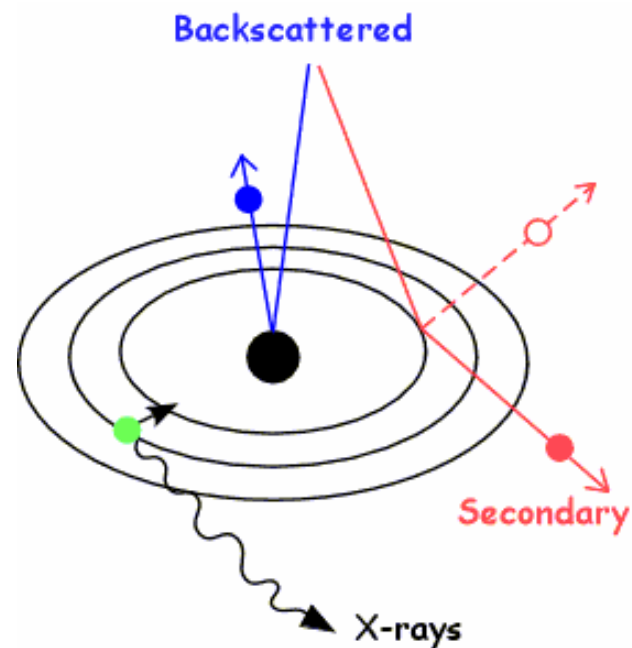
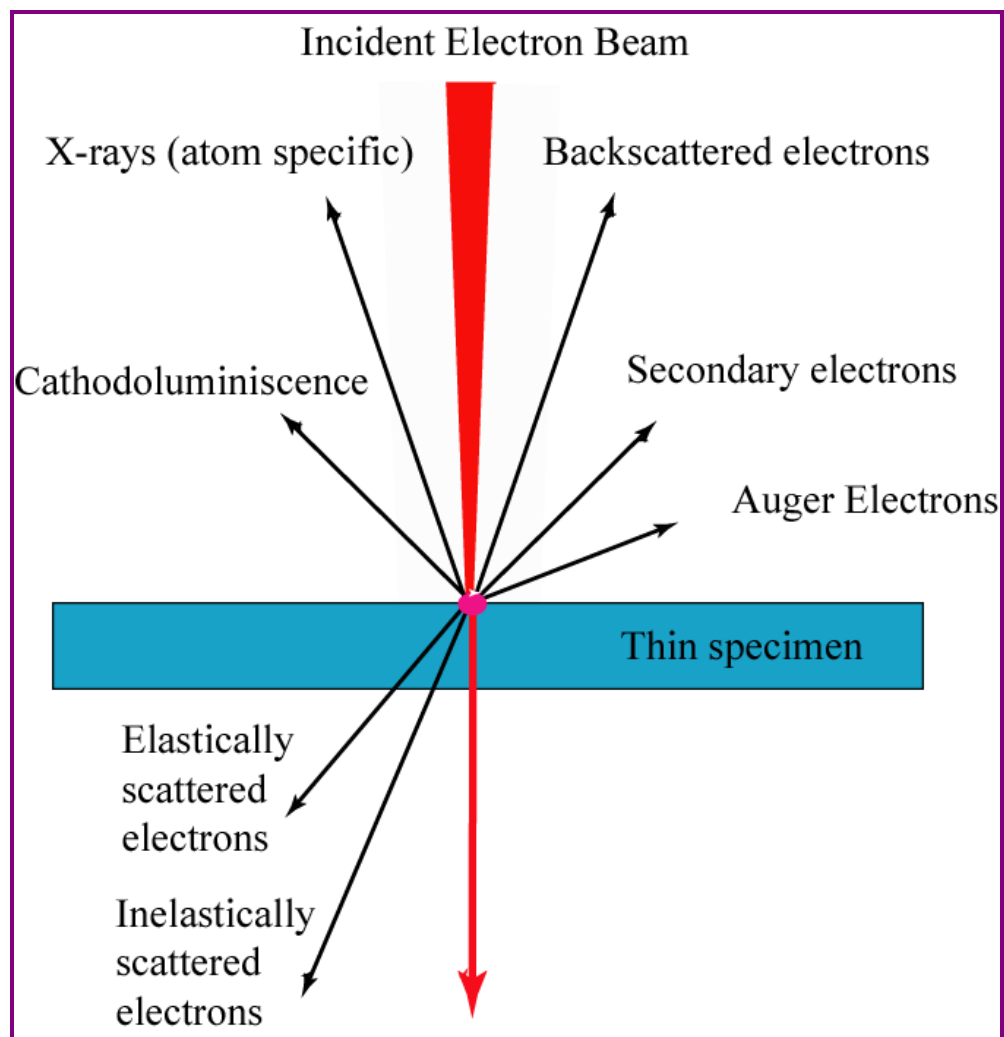
Al-Cu

Обсидиан



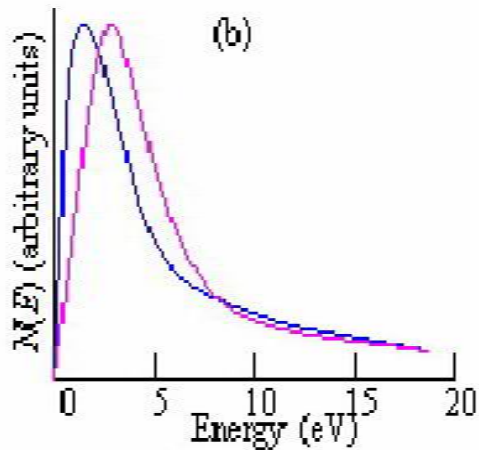
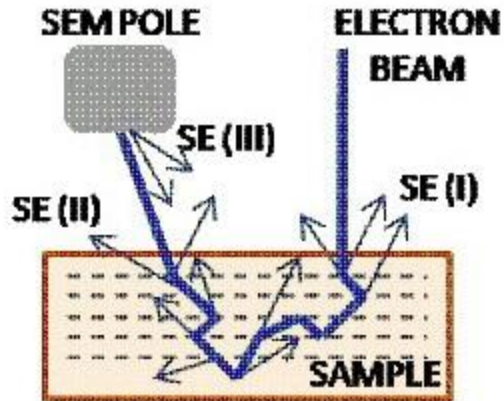
Обратное рассеяние возникает при взаимодействии электронов с ядром: атомы с большей массой рассеиваются сильнее

# Взаимодействие электронов с веществом в электронном микроскопе



- Электроны обратного рассеяния-композиционные
- Вторичные электроны-топография
- Рентгеновские лучи-химия

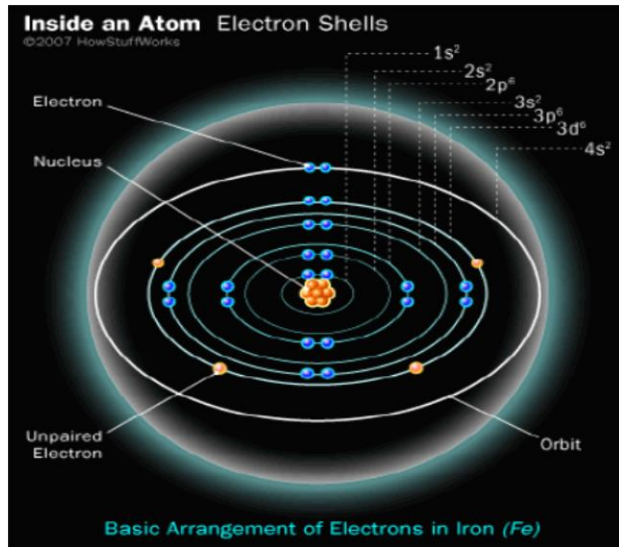
# Вторичные электроны



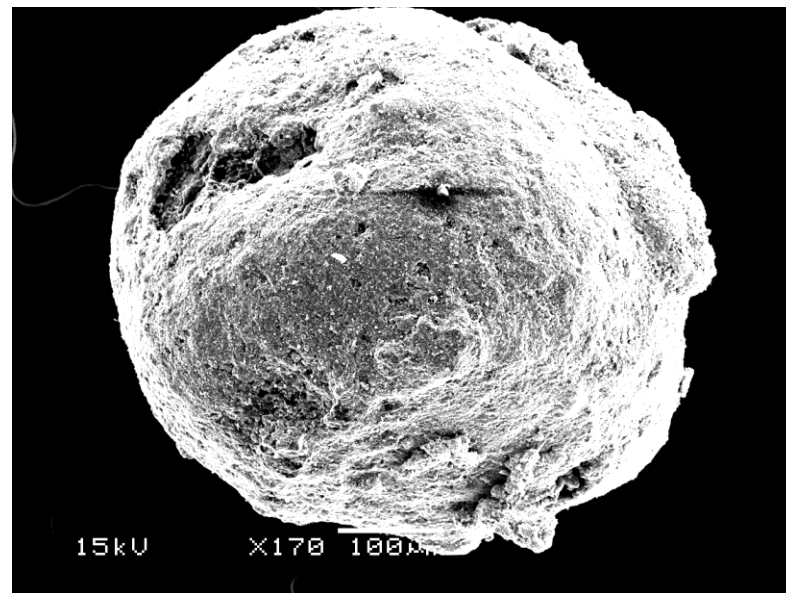
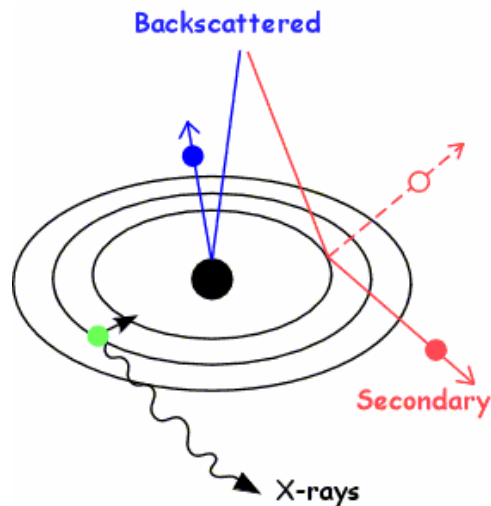
Вторичные электроны определяются как те электроны, испускаемые с энергией менее 50 эВ. Вторичные электроны поступают из верхней части от 1 до 10 нм материала в образце, причем 1 нм является более характерным для металлов, а 10 нм-более характерным для изоляторов. Коэффициент вторичных электронов имеет тенденцию быть нечувствительным к атомному номеру. Однако коэффициент вторичных электронов зависит от энергии пучка. Начиная с нулевой энергии, коэффициент вторичных электронов растет с увеличением энергии, достигая единицы около 1 кэВ. Затем кривая достигает максимума чуть более 1 для металлов и достигает 5 для изоляторов, а затем падает ниже единицы между 2 и 3 кэВ. Эта область выше единицы имеет тенденцию быть хорошей энергией пучка для выполнения контраста напряжения.



# Структура атома и вторичные электроны



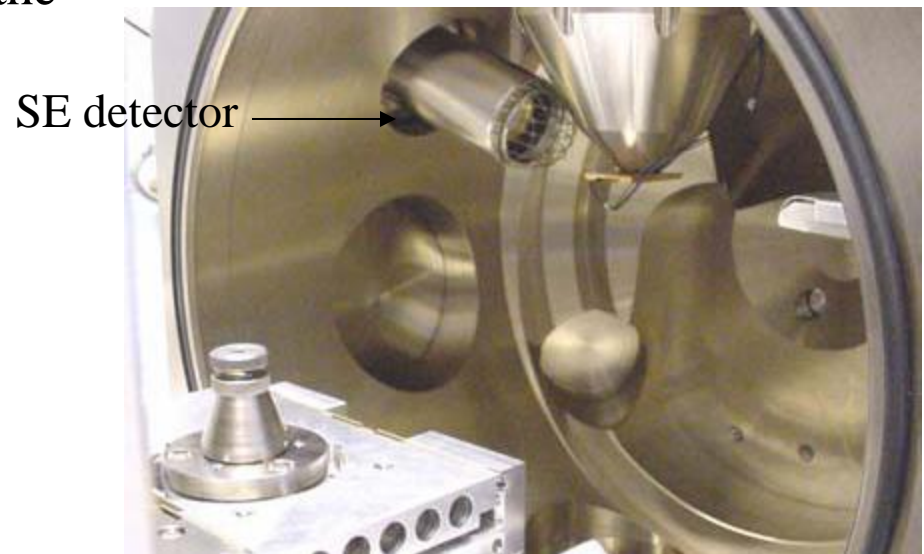
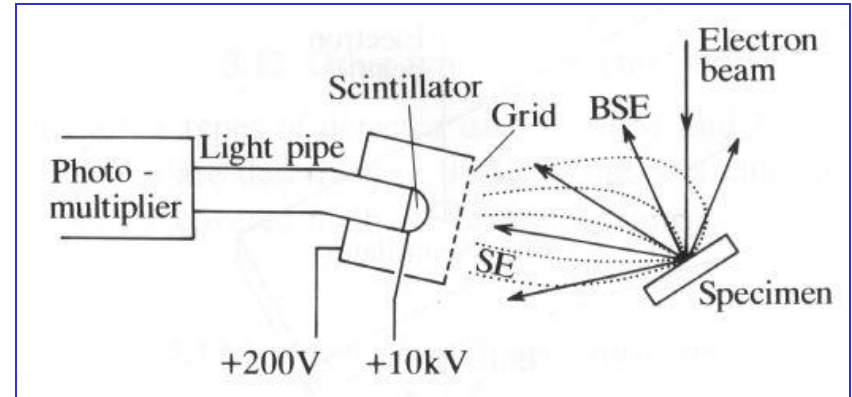
The most popular SEM imaging is done by interpreting secondary electrons. When the electron beam scans the sample surface, high-energy electrons from the incident beam interact with valence electrons of the sample atoms. The valence electrons are released from the atom and emerge from the surface, often after traveling through the sample. The emergent electrons with energies less than 50 eV are called *secondary* electrons.



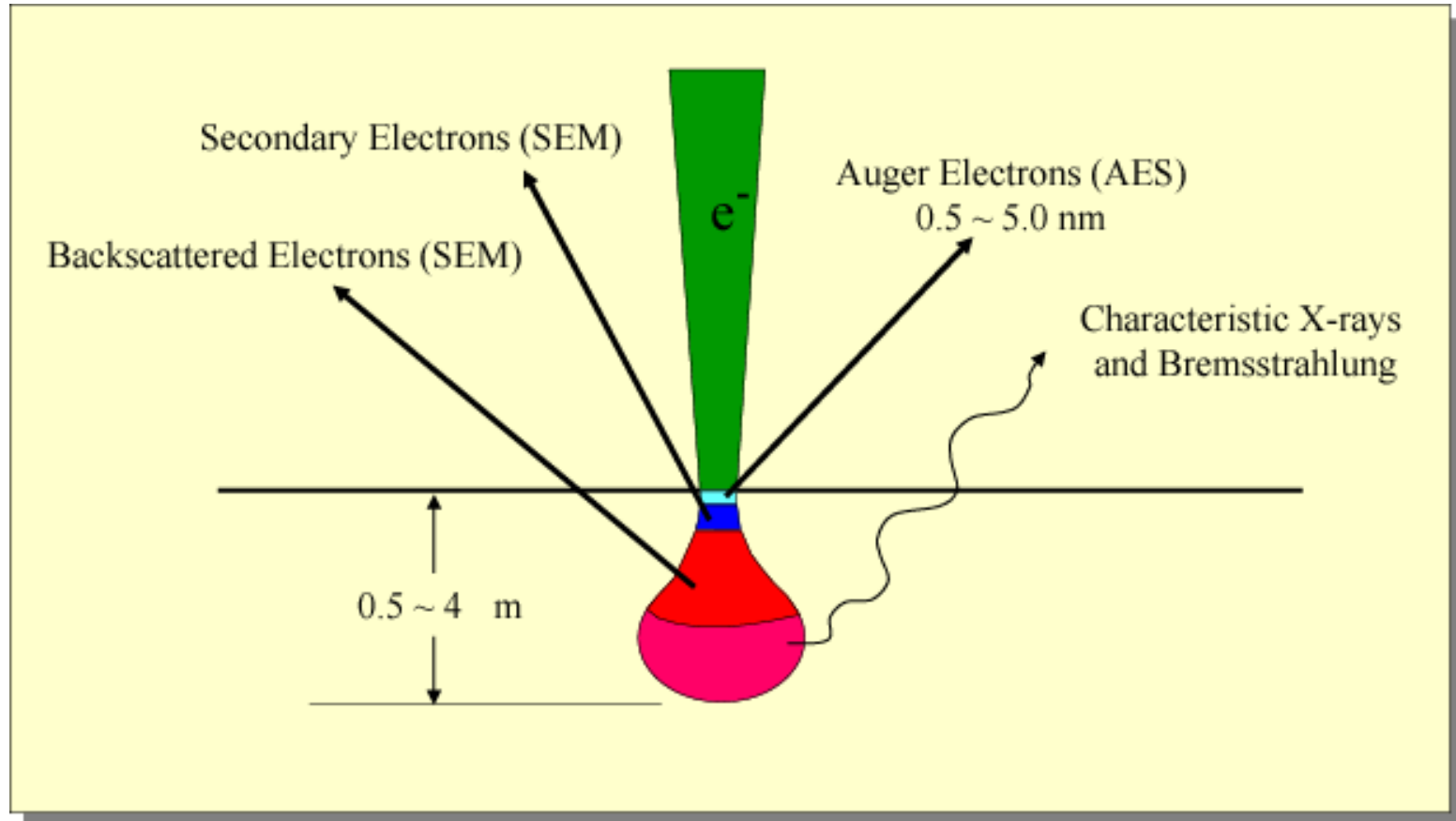
# Генерация и детектирование вторичных электронов

**SE imaging:** the signal is from the top 5 nm in metals, and the top 50 nm in insulators. Thus, fine scale surface features are imaged. The detector is located to one side, so there is a shadow effect – one side is brighter than the opposite.

**Detection:** Electrons → Scintillator → photons → photomultiplier → conversion into electric current → detection

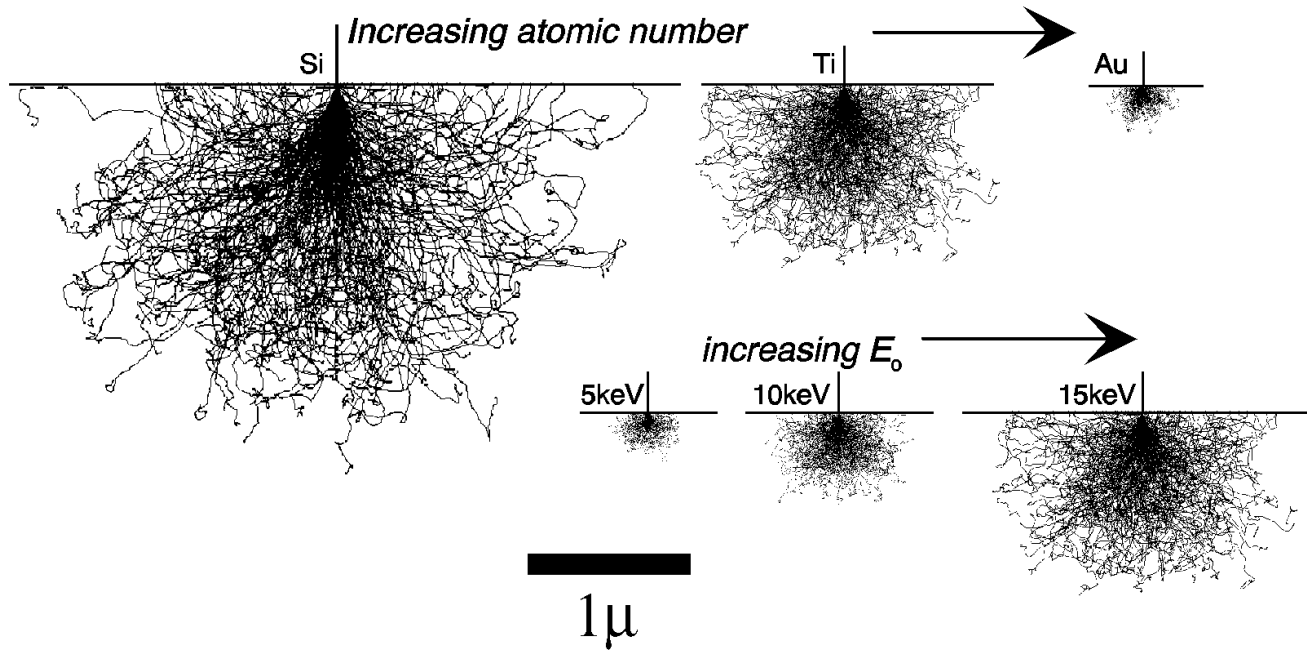


## Взаимодействие электронов с веществом внутри образца



In theory, a higher voltage should give better resolution because of reduction in wavelength of the beam of electrons. However, the volume of the interaction increases with increase accelerating voltage. Therefore, the increase in volume of the region of interaction results in a decrease in resolution. In practice, balance must be achieved in selecting the optimum acceleration voltage.

# Глубина проникновения пучка электронов



- Проникновение луча уменьшается с увеличением  $Z$
- Проникновение луча увеличивается с увеличением энергии
- Электронный диапазон  $\sim$  неупругие процессы
- Рассеяние электронов (аспект)  $\sim$  упругие процессы

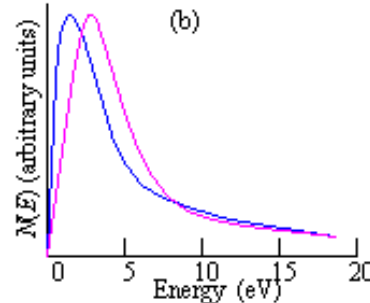
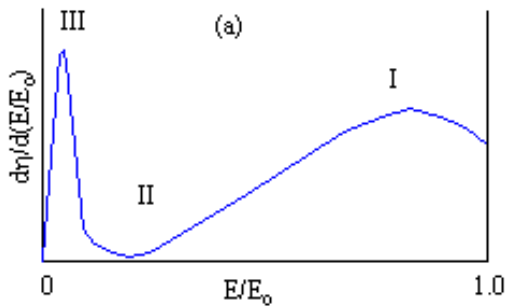
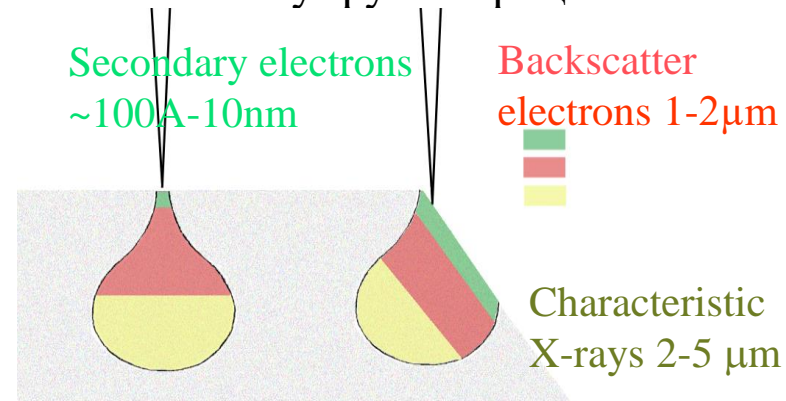
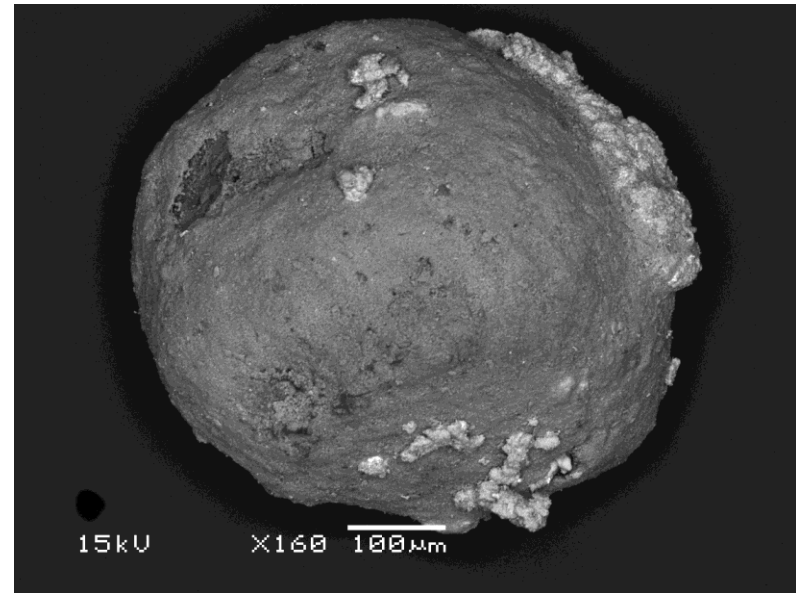
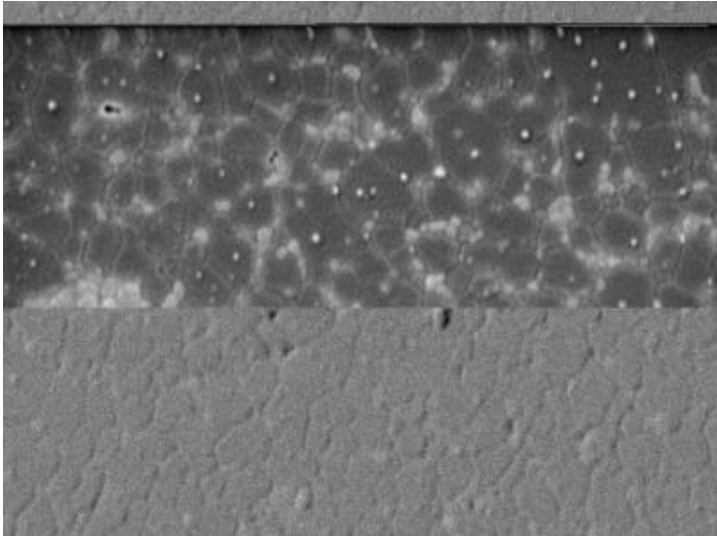


Figure 9. (a) Energy distribution of electrons emitted from a target over the entire energy range including backscattered electrons (regions I and II) and secondary electrons (region III). (b) Energy distribution both measured (blue) and as calculated (magenta). After Goldstein et. al.

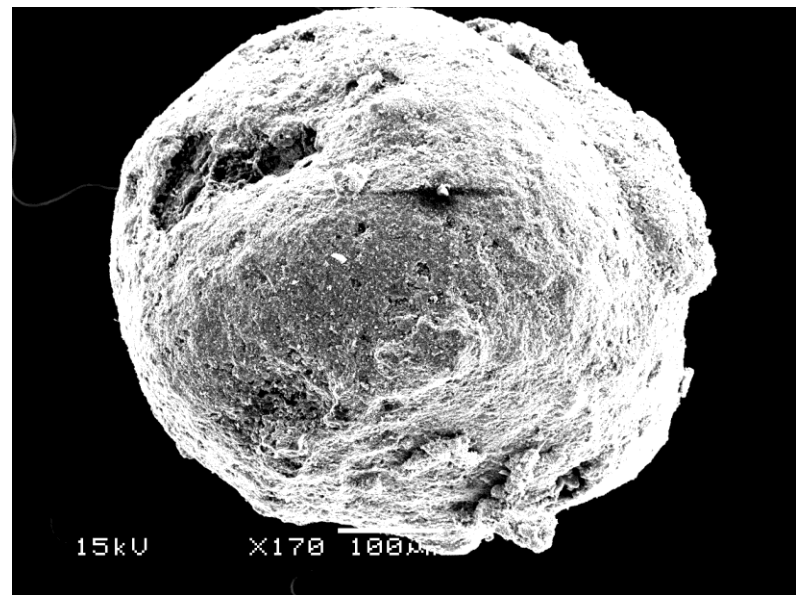


# Сравнение контраста отражённых и вторичных электронов в СЭМ



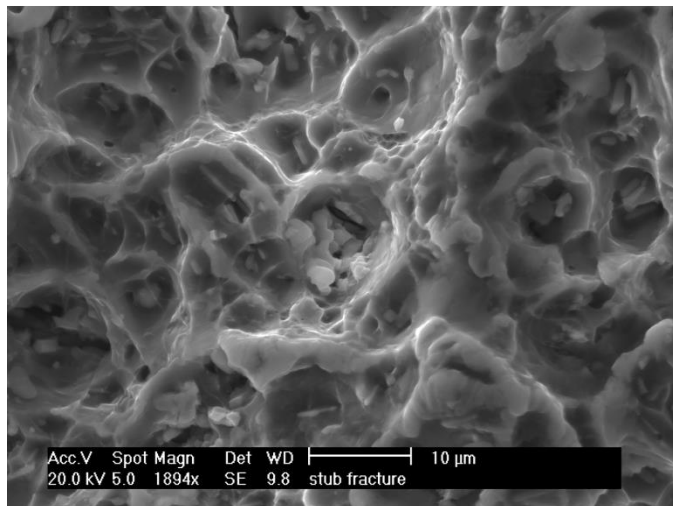
Top: backscattered electron analysis - composition

Bottom: secondary electron analysis - topography

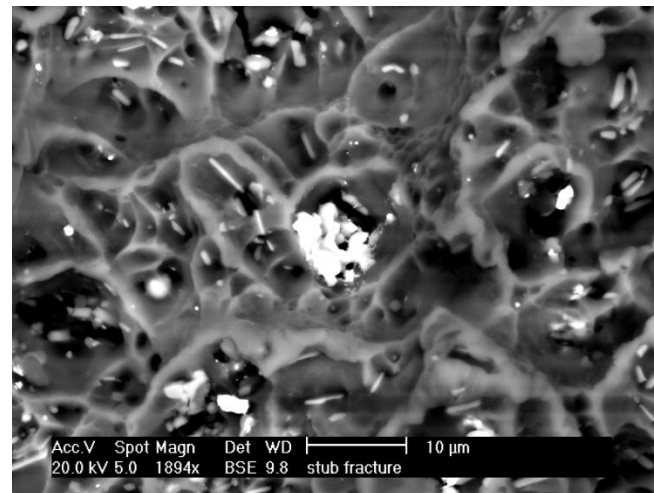


# Изображения с использованием вторичных и отражённых электронов

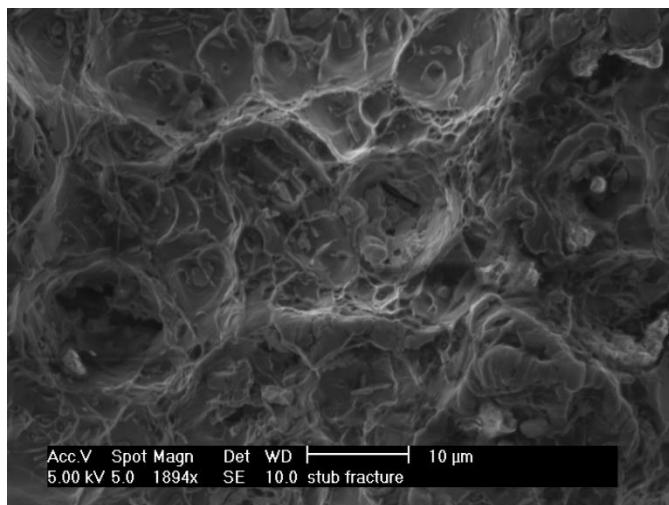
SE  
20kV



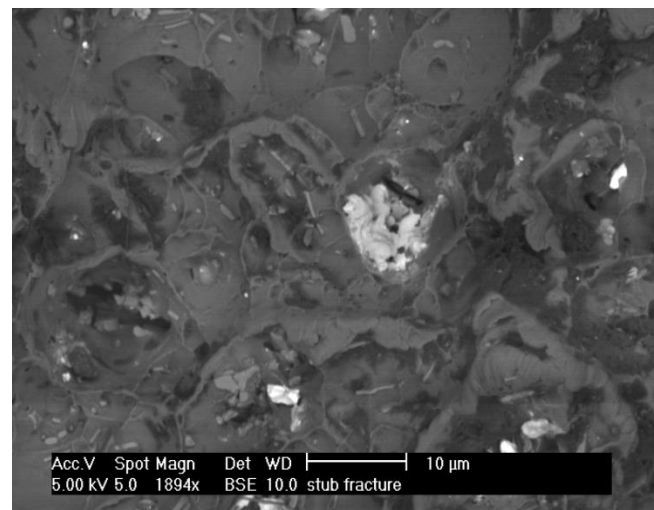
BSE



SE  
5kV

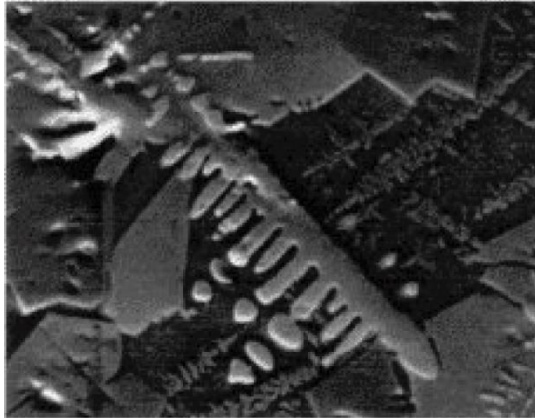


BSE

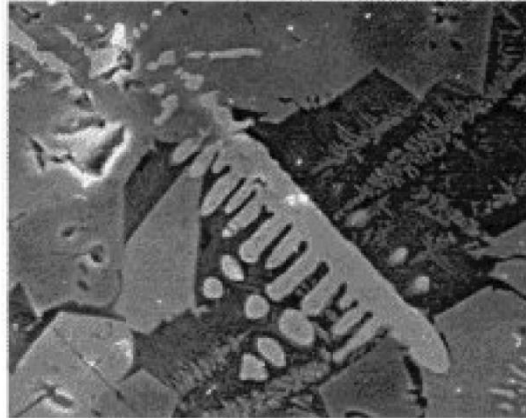


# Контраст поверхности сплава Fe-Si в СЭМ

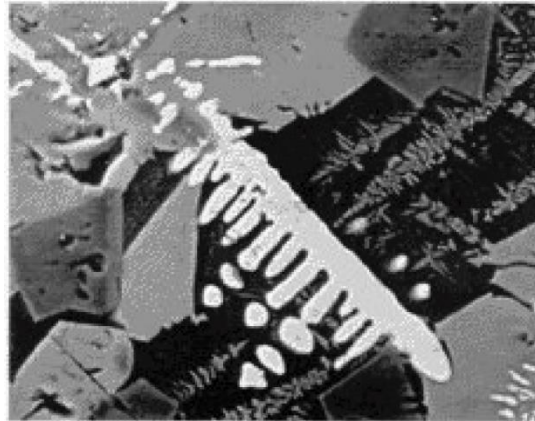
-ve Biased E-T  
Noisy Backscattered Signal



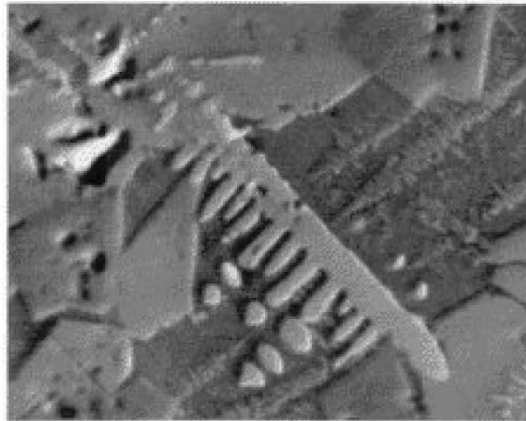
-ve Biased E-T  
Secondary Electron Signal



Backscattered A+B "Composition" Signal



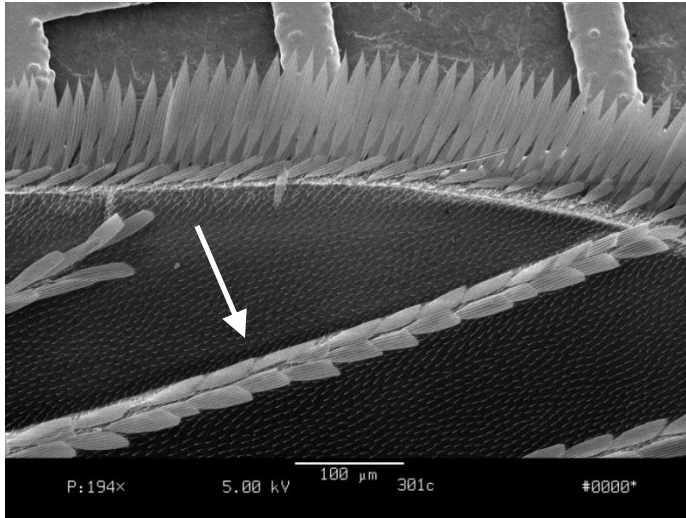
Backscattered A-B "Topographic" Signal



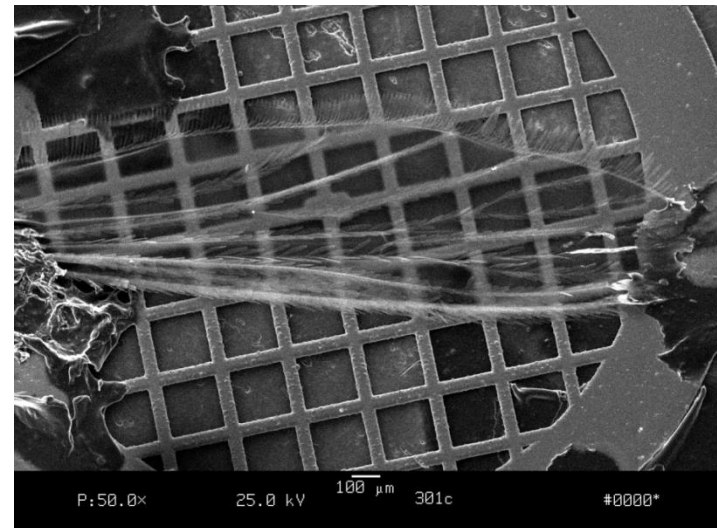
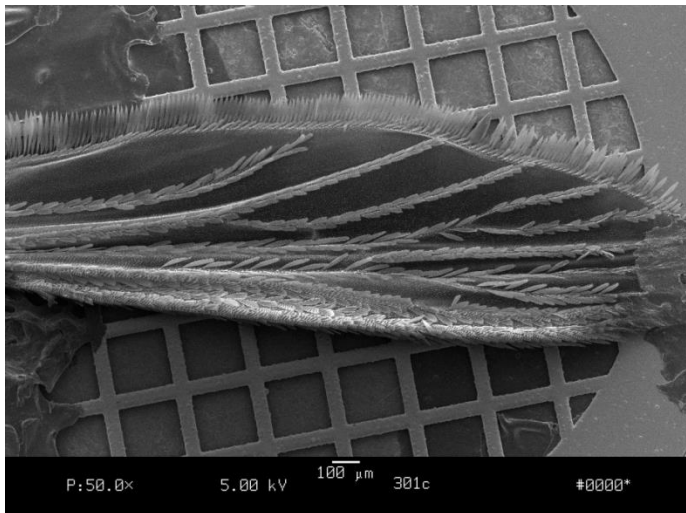
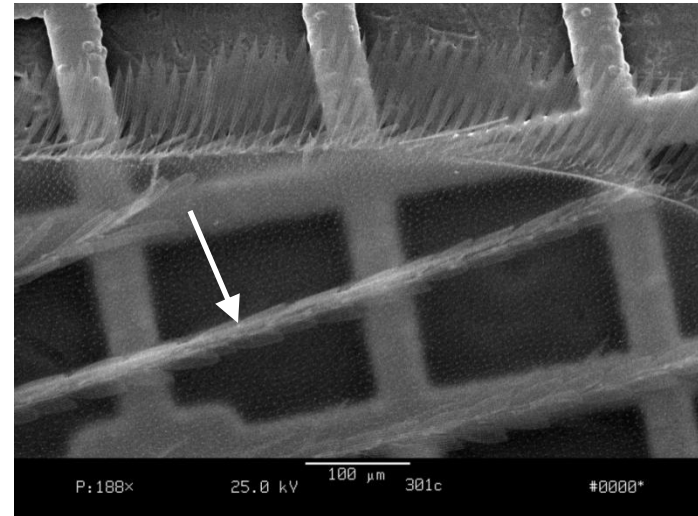
David Muller 2008

# kV и тонкая структура

5 kV

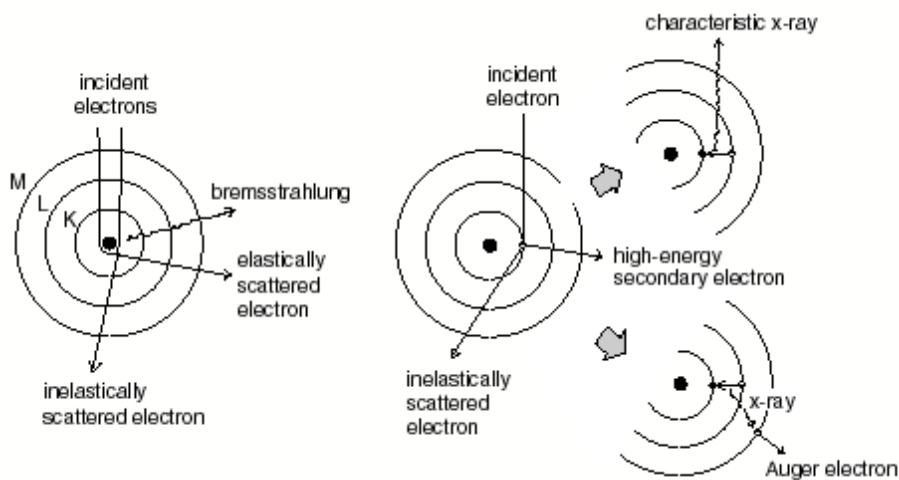
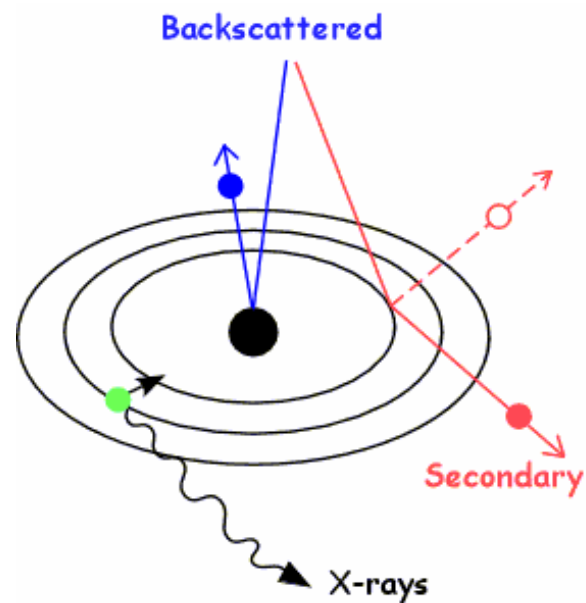


25 kV





# Генерация и детектирование рентгеновских лучей



# Разрешение СЭМ и ПЭМ

Пространственное разрешение СЭМ зависит от размера электронного пятна, которое, в свою очередь, зависит как от длины волны электронов, так и от электронно-оптической системы, производящей сканирующий луч. Разрешение также ограничено размером объёма взаимодействия, или степенью, в которой материал взаимодействует с электронным пучком. Размер пятна и объём взаимодействия велики по сравнению с расстояниями между атомами, поэтому разрешение СЭМ недостаточно высоко для изображения отдельных атомов, как это возможно при более короткой длине волны (т. е. более высокой энергии) (ТЭМ). В зависимости от аппаратуры, разрешение может упасть где-то между менее чем 1 нм и 20 нм. К 2009 году с помощью Hitachi S-5500 было получено самое высокое в мире разрешение СЭМ при высоких энергиях пучка (0,4 Нм при 30 кВ).

В ПЭМ монохроматический пучок электронов ускоряется через потенциал от 40 до 100 киловольт (кВ) и проходит через сильное магнитное поле, которое действует как линза. Разрешение современной ПЭМ составляет около 0,2 Нм. Это типичное разделение между двумя атомами в твёрдом теле. Это разрешение в 1000 раз больше, чем у светового микроскопа, и примерно в 500 000 раз больше, чем у человеческого глаза..

## Увеличение в сканирующей электронной микроскопии

Увеличение в СЭМ можно контролировать в диапазоне до 6 порядков величины примерно от 10 до 500 000 раз. В отличие от оптических и просвечивающих электронных микроскопов, увеличение изображения в СЭМ не является функцией мощности объектива. СЭМ с могут иметь конденсаторные и объективные линзы, но их функция заключается в фокусировке луча на пятно, а не в изображении образца. При условии, что электронная пушка может генерировать пучок с достаточно малым диаметром, СЭМ в принципе может работать полностью без конденсатора или объективных линз, хотя он может быть не очень универсальным или достигать очень высокого разрешения. В СЭМ, как и в сканирующей зондовой микроскопии, увеличение является результатом соотношения размеров растра на образце и растра на устройстве отображения. Если предположить, что экран дисплея имеет фиксированный размер, то более высокое увеличение является результатом уменьшения размера растра на образце, и наоборот. Таким образом, увеличение контролируется током, подаваемым на сканирующие катушки  $x$ ,  $y$ , или напряжением, подаваемым на deflectорные пластины  $x$ ,  $y$ , а не мощностью объектива.

# Home Work

1. Describe the Principle of Scanning Electron(SO).
2. Derive Lateral resolution of SEM (KK).
3. Provide a definition of Backscattering Electrons. Explain the contrast of SEM image obtained by backscattered electrons (SO).
4. Provide a definition of Secondary Electrons. Explain the contrast of SEM image obtained by secondary electrons (KK).
5. Estimate the maximal resolution and magnification of SEM (KK).