

Электронная и зондовая микроскопия

Петров Юрий Владимирович

НИИФ корп. М комн. 125-131

МРЦ «Нанотехнологии»

428-44-77

petrov@nano.spbu.ru

<http://nano.spbu.ru>

- **Основная литература**

1) Практическая электронная растровая микроскопия. Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. Москва, «Мир», 1978, 656 с.

2) П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва, «Мир», 1968, 574 с.

3) В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Москва, «Техносфера», 2004, 143 с

- **Дополнительная литература**

4) Р. Хейденрайх. Основы просвечивающей электронной микроскопии. Москва, «Мир», 1966, 472 с.

5) J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer and J. Michael. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Third edition. Springer, 690 p.

6) David B. Williams, C. Barry Carter. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Springer, 2009, 757p.

7) Справочник по микроскопии для нанотехнологии под. ред. Н. Яо и Ч. Лин Ван. Москва, «Научный мир», 2011, 712 с.

История электронной и зондовой микроскопии

1931 г. Первый просвечивающий электронный микроскоп, Э. Руска и М. Кноль

1938 г. Сканирующий просвечивающий микроскоп, М. фон Ардене

1939 г. Первый коммерческий просвечивающий электронный микроскоп

1942 г. Сканирующий электронный микроскоп, В. Зворыкин

1948-1960 гг. Работы Ч. Отли по сканирующей электронной микроскопии

1960 г. Детектор Эверхарта-Торнли

1965г. Первый коммерческий сканирующий электронный микроскоп

1981г. Первый сканирующий туннельный микроскоп, Г.К. Биннинг и Г. Рорер

1982г. Атомно-силовой микроскоп, Г.К. Биннинг и др.

1986г. Нобелевская премия Э.Руска, Г.К. Биннинг и Г. Рорер

Микроскоп -

- Научно-исследовательский прибор
- Информация об объекте представлена в виде увеличенного изображения

Получение информации об объекте исследования – воздействие и регистрация результатов

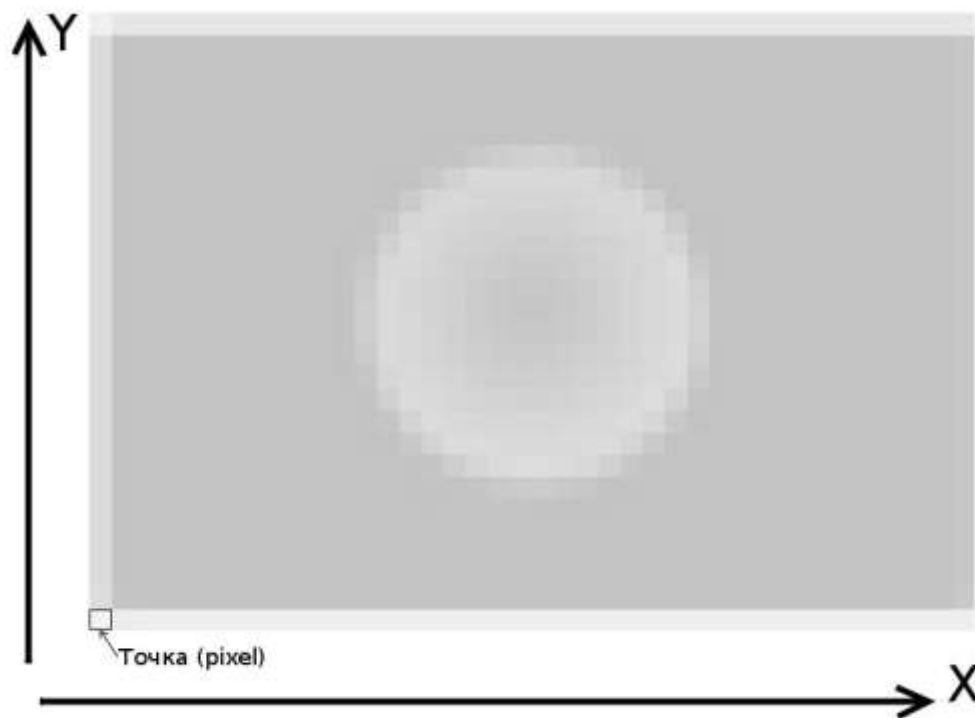
Способы воздействия на объект, используемые для получения изображения:

Видимый свет – глаз, оптическая микроскопия

Электроны – электронная микроскопия

Взаимодействие с близкорасположенным зондом – зондовая микроскопия

Изображение



Массив данных, описывающих функцию (набор функций) от двух переменных – координат в плоскости - $S(x,y)$

Способы получения изображения

- Параллельная (одновременная) регистрация координатно-чувствительным детектором

Примеры: Глаз, Оптический Микроскоп, Просвечивающий Электронный Микроскоп

- Последовательная (поточечная) регистрация (сканирование)

Примеры: Сканирующий Электронный Микроскоп, Сканирующий Зондовый Микроскоп, Конфокальный Лазерный Микроскоп

Электронная микроскопия

- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Transmission Electron Microscopy (TEM)

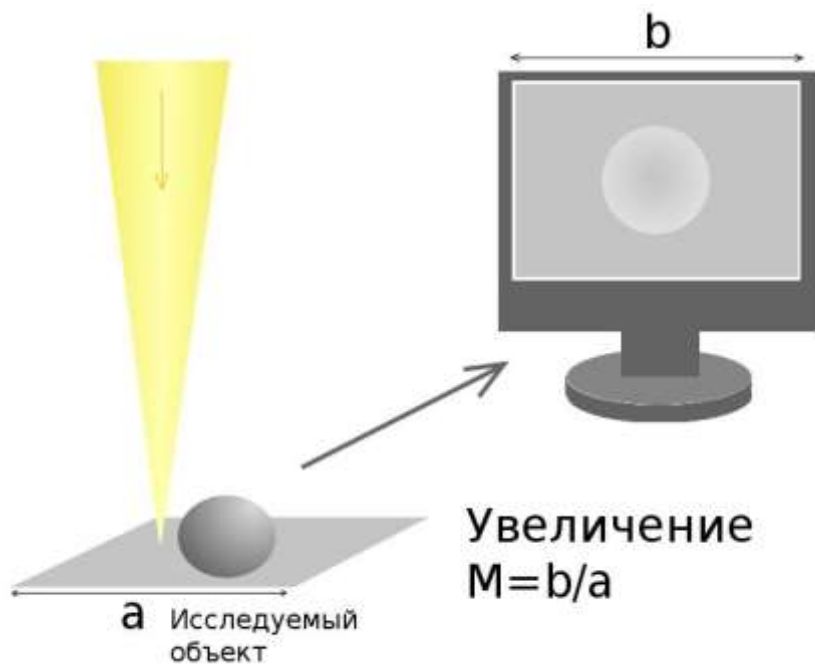
Метод получения увеличенного изображения объекта путем «просвечивания» электронами. Энергия электронов 40-300 кэВ

- Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ)

Scanning Electron Microscopy (SEM)

Метод получения увеличенного изображения объекта путем сканирования по поверхности сфокусированным электронным пучком. Энергия электронов (0,1-)1-30 кэВ

Увеличение



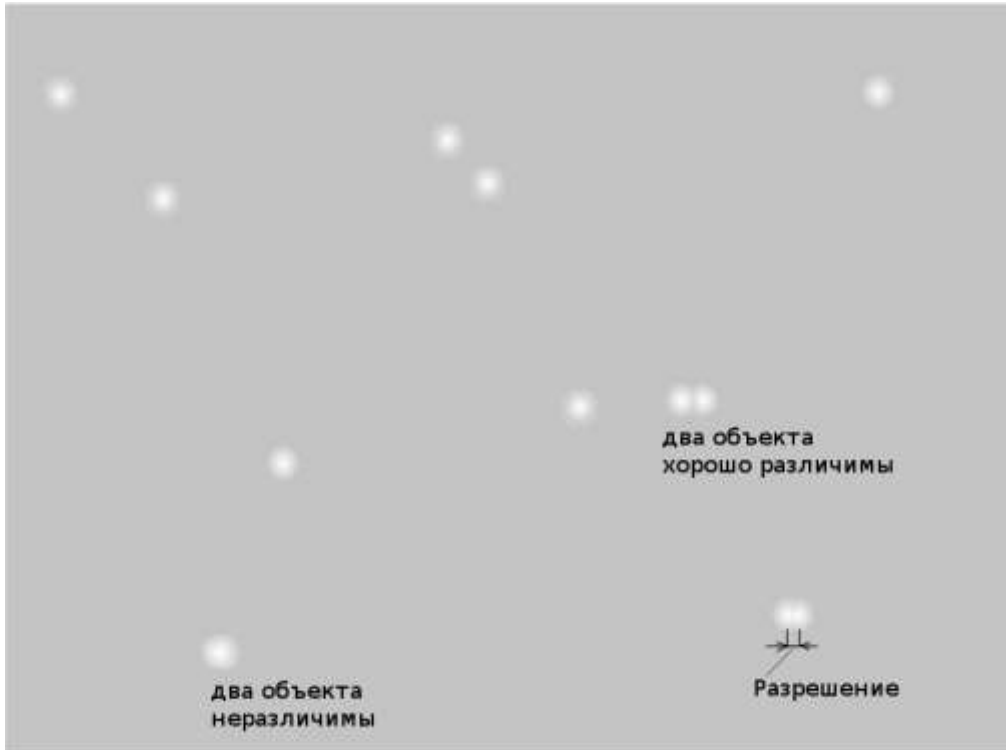
Увеличение - отношение размеров изображения к размеру объекта, точнее – к проекции объекта на плоскость.

Разный размер экрана компьютера дает разное увеличение того же изображения.

В электронной микроскопии часто приводят увеличение по отношению к пленке 4x5”

Какое увеличение принципиально достижимо?

Разрешение



Критерий Рэля
$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha}$$

Для светового микроскопа
 $\lambda=550\text{нм}$, $\delta\sim 300\text{ нм}$

Для электронов

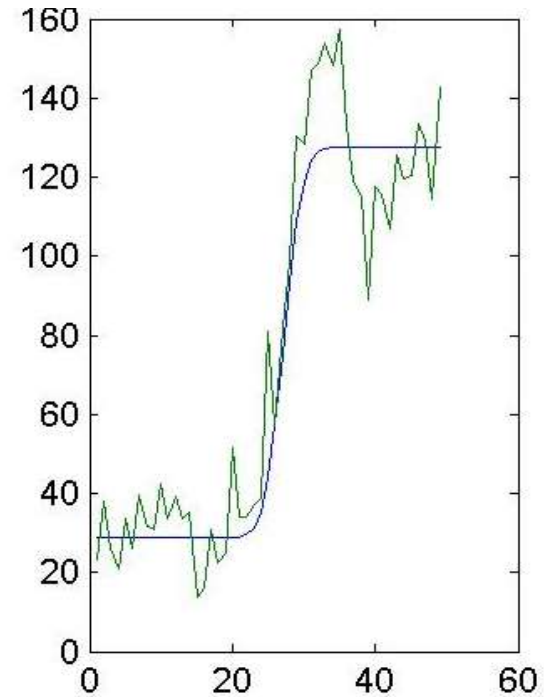
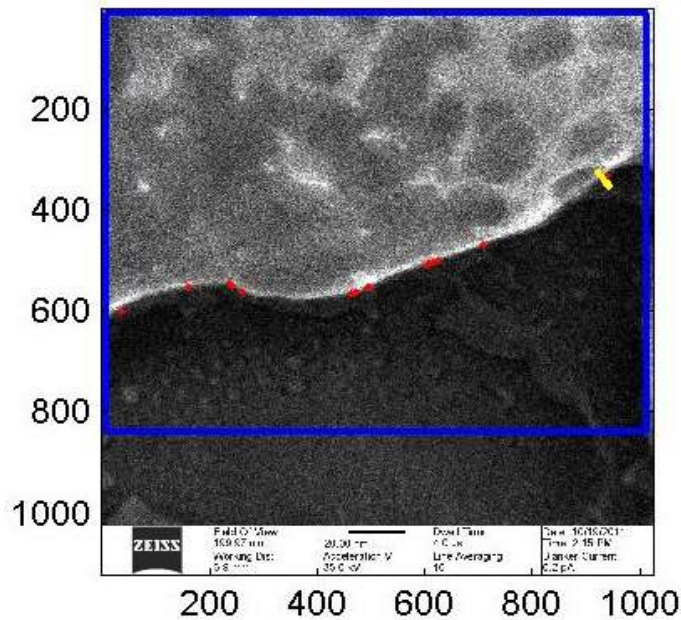
$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1.22}{\sqrt{E(\text{eV})}}$$

$4 \cdot 10^{-3}\text{нм}$ для 100 кэВ

Разрешение - минимальное расстояние между точечными объектами, при котором они различимы на изображении.

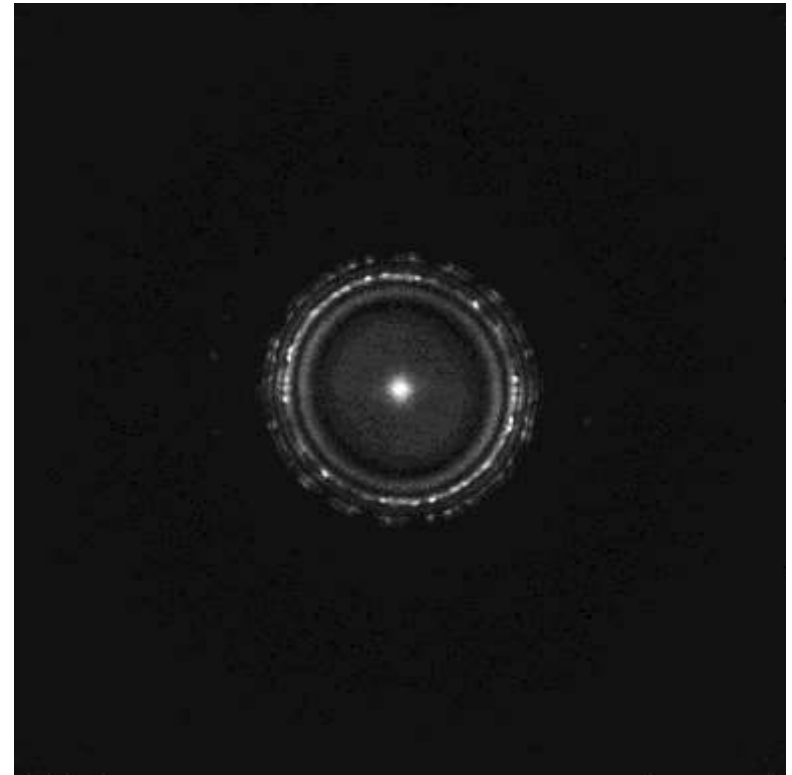
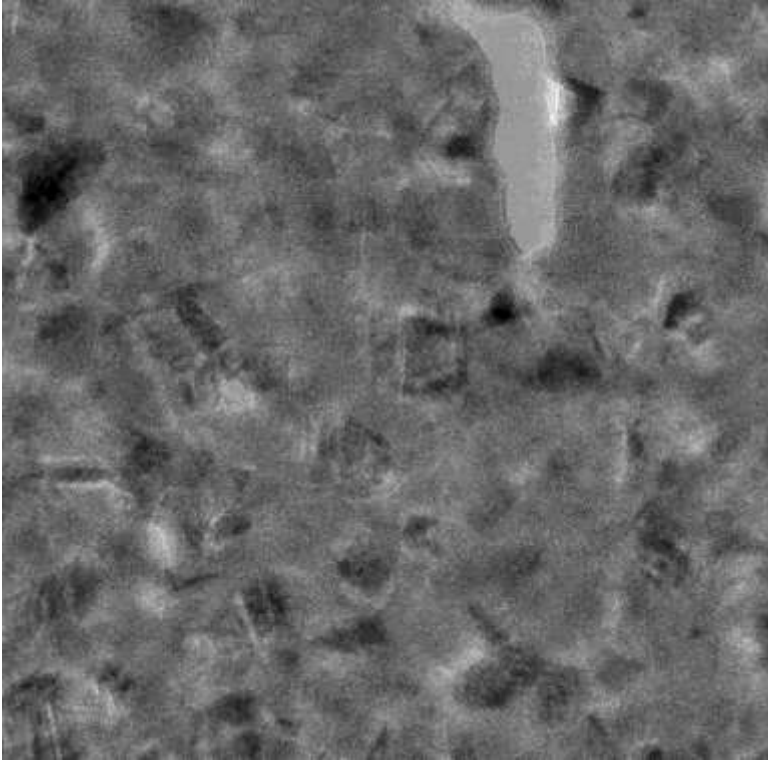
Не путать с цифровым разрешением или разрешением пленки!!!

Измерение разрешения в СЭМ



Определение по резкости края на образце золота на углероде

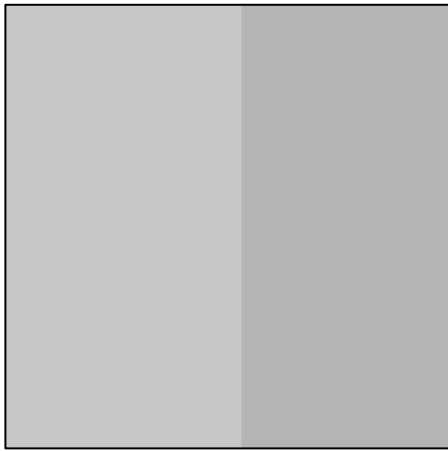
Измерение разрешения в ПЭМ



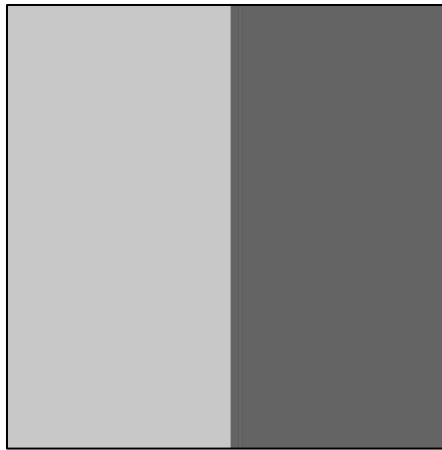
Определение максимальной пространственной частоты с помощью преобразования Фурье, поликристаллический образец платины

Контраст

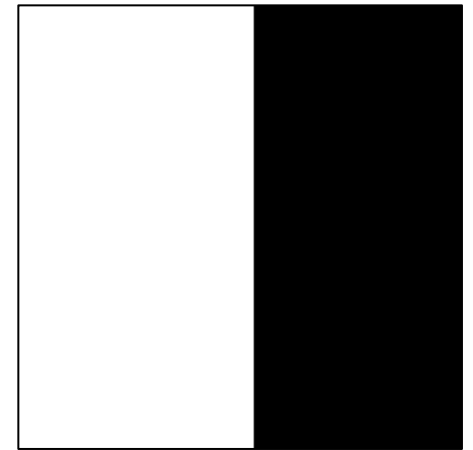
$$C = \frac{S_1 - S_2}{S_1} = \frac{\Delta S}{S_1}$$



C=0,1



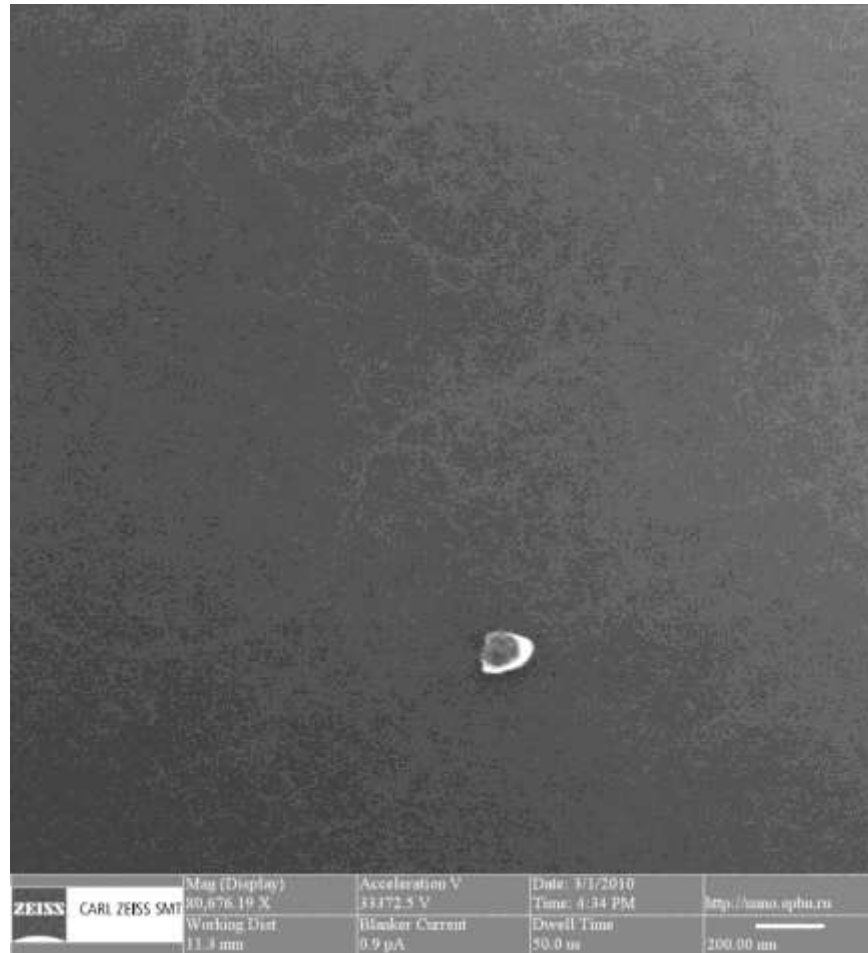
C=0,5



C=1

Минимально различимый контраст – 0,1

Пример минимального контраста



Соотношение сигнал/шум

- Регистрация независимых случайных событий
- Вероятность одного события в единицу времени – a
- Распределение Пуассона
- Среднее значение $\bar{S} = aT$
- Соотношение сигнал/шум $S / N = \sqrt{aT}$
- Критерий Роуза для различимости контраста на фоне шума $C > \frac{5}{\sqrt{S}}$

Описанное соотношение обусловлено статистическими флуктуациями тока электронов, на практике накладывается ряд процессов связанных со взаимодействием и регистрацией, ухудшающих соотношение сигнал/шум

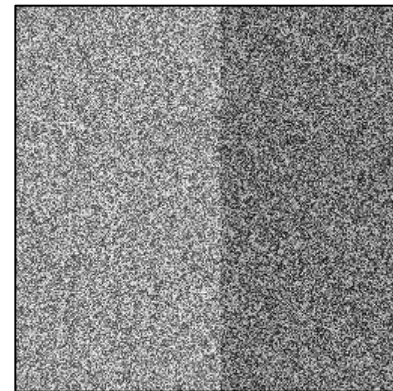
Динамический диапазон и цифровая обработка

- Диапазон значений сигнала S_{\min} – S_{\max}
- Соответствие между S и уровнем серого (0-255) однозначное
- Корректно $S_{\min} > 0$, $S_{\max} < 255$
- Увеличение контраста цифровой обработкой ухудшает соотношение сигнал/шум

$C=0,1$
 $S/N=3$



$C=0,3$
 $S/N=1$



Глубина фокуса

- Максимальное расстояние в направлении перпендикулярном плоскости изображения на котором физическое разрешение выше разрешения на устройстве отображения

Типичные параметры сфокусированного электронного пучка в СЭМ:

- Энергия 10 кэВ
- Ток 1 нА
- Диаметр 1 нм
- Плотность потока энергии 10^9 Вт/см²
- Лазер для резки металла и керамики - 10^6 - 10^7 Вт/см²
- Время накопления сигнала 10 мкс
- Энергия 10^4 Дж/см²

Элементы устройства электронных микроскопов

Источники электронов

- Термоэмиссионный
- Полевой (Автоэмиссионный)
- Термополевой

Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. Эмиссионная электроника. Москва, «Наука», 1966, 564 стр.

Термоэмиссия

Модель Зоммерфельда для твердого тела

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad n(E)dE = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} f(E)dE \quad j = ev_z = ep_z / m$$

$$j = \frac{ekT}{2\pi^2\hbar^3} \int_{\sqrt{2m(E_f + \varphi)}}^{\infty} \exp\left(\frac{E_f - p_z^2 / 2m}{kT}\right) p_z dp_z = \frac{e(kT)^2 m}{2\pi^2\hbar^3} \exp\left(\frac{-\varphi}{kT}\right)$$

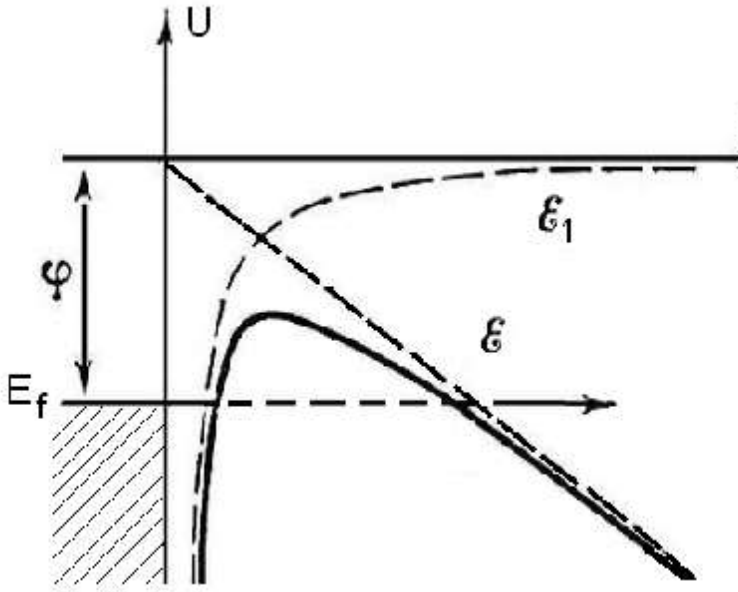
$$J_0 = AT^2 \exp(-\varphi / kT)$$

A – Постоянная Ричардсона
φ – работа выхода

Вольт-амперная характеристика
при небольших напряжениях

$$J_0 \sim V^{\frac{3}{2}}$$

АВТОЭМИССИЯ



$$j = e \int_0^{\infty} n(\delta) D(\delta, \epsilon) d\delta$$

$$\delta = E_z / E$$

$$D = \exp\left(-\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2} (V - E)} dx\right)$$

$$j = \frac{e\epsilon^2}{8\pi\hbar\phi} \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3\hbar e} \cdot \frac{\phi^{3/2}}{\epsilon} \mathcal{G}(y)\right)$$

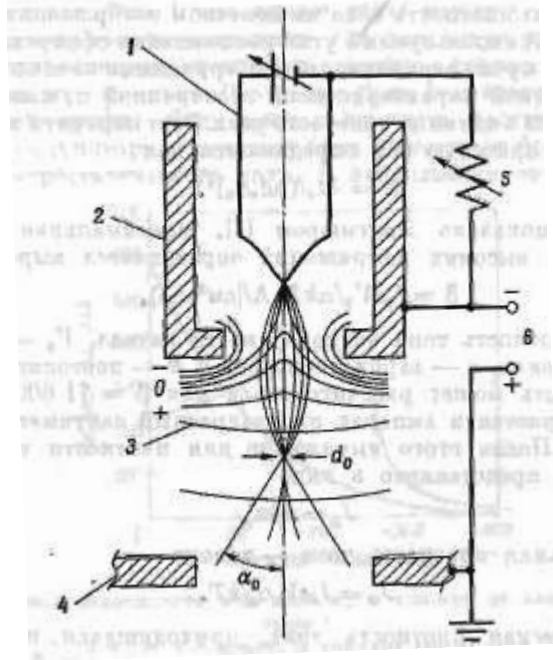
$$\mathcal{G}(y) \approx 0,95 - 1,03y^2 \quad y = e \sqrt{\frac{e\epsilon}{\phi}}$$

$$j = A\epsilon^2 \exp\left(-\frac{b}{\epsilon}\right)$$

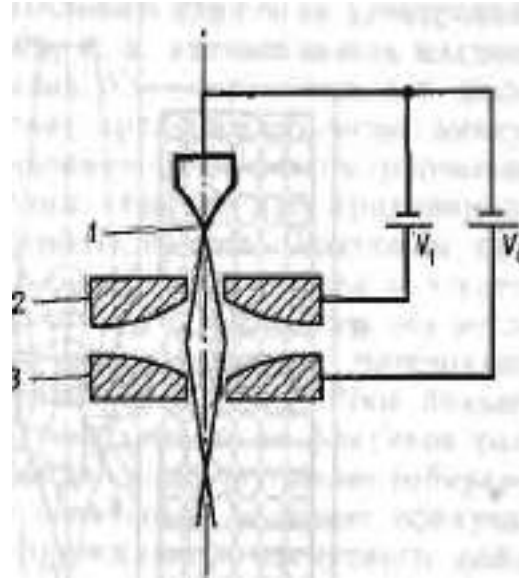
$$\frac{j(T) - j(0)}{j(0)} \sim \frac{\phi}{\epsilon} T^2$$

Электронная пушка

Термоэмиссионная пушка



Автоэмиссионная пушка



Диаметр кроссовера - d

Расходимость – угловая полуширина пучка - α

Электронная яркость источника – плотность тока в единице телесного угла, $(A/(cm^2 * sr))$

$$\beta = \frac{4i}{(\pi d \alpha)^2}$$

Параметры основных типов катодов

	W термокатод	LaB ₆ термокатод	Полевой катод Шоттки	Холодный полевой катод
Яркость, А/(см ² *ср)	10 ⁶	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁸ -10 ⁹	10 ⁹
Температура, К	2700	1800	1600	300
Диаметр кроссовера, нм	10 ⁵	10 ⁴	10-20	3
Разброс электронов по энергиям, эВ	3	1,5	0,7	0,3
Стабильность, %/ч	<1	<1	<1	5
Время работы, ч	100	1000	>5000	>5000

Линзы для электронов

Как сфокусировать пучок электронов?

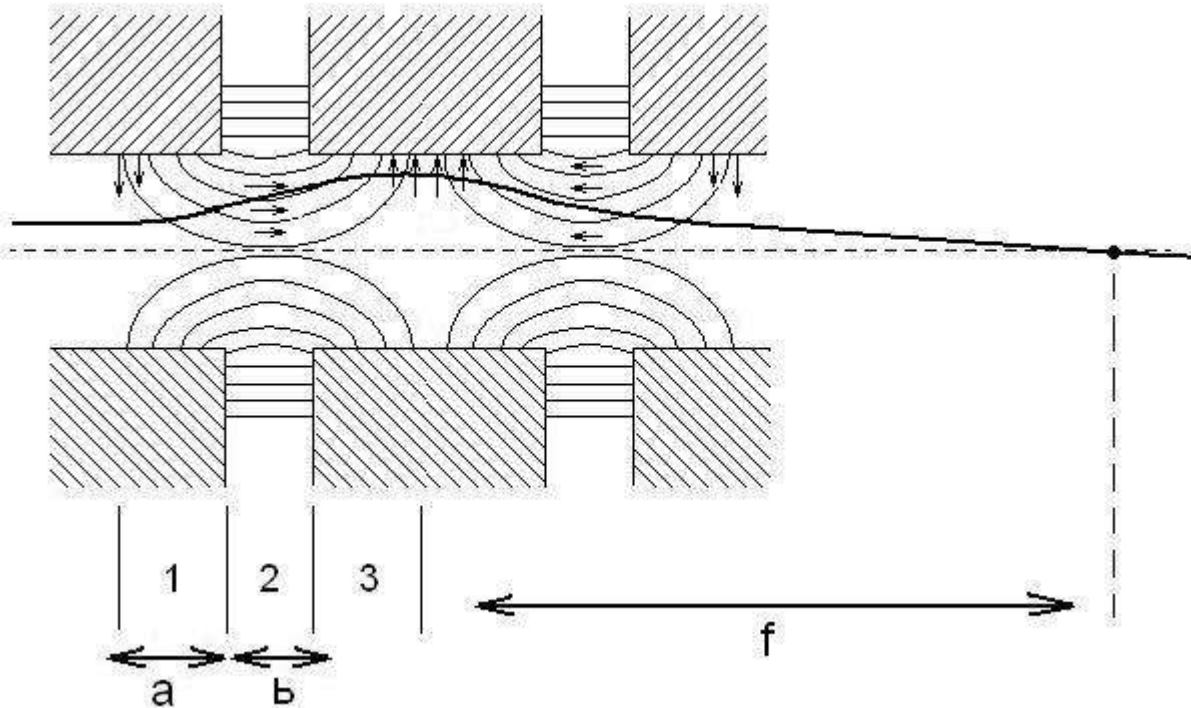
Задача линзы – изменение радиальной компоненты скорости частиц в аксиально-симметричном пучке

Типы линз:

Электростатические

Магнитные

Электростатическая линза



$$1 \quad v_{r1} = \frac{eE_1 a}{mv_0}$$

$$2 \quad v_z = \sqrt{v_0^2 - \frac{2eE_2 b}{m}}$$

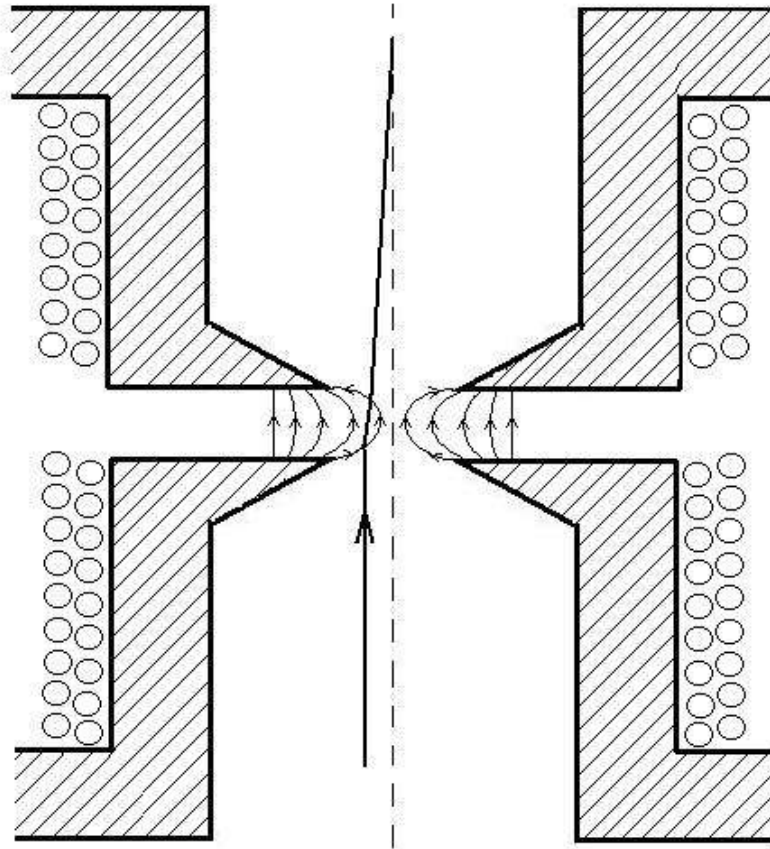
$$3 \quad v_{r3} = \frac{eE_1 a}{m} \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v_z} \right)$$

Упрощение:

В области **1** и **3** поле направлено по радиусу, в области **2** - вдоль оси

$$v_r = \frac{2eE_1 a}{mv_0} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{2eE_2 b}{mv_0^2}}} \right)$$

Магнитная линза



$$F = -e[v \times B]$$

$$v_{\varphi} = \frac{eB_r a}{m}$$

$$v_r = \frac{e^2}{m^2} \frac{abB_r B_z}{v_0}$$

a – размер области, в которой поле направлено по радиусу, b – вдоль оси

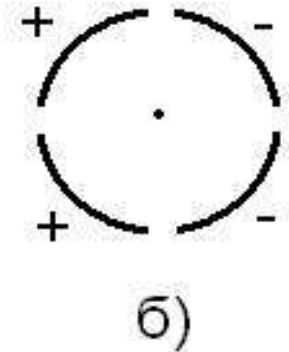
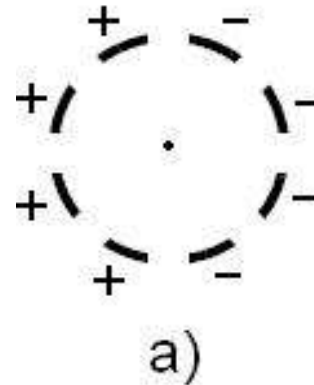
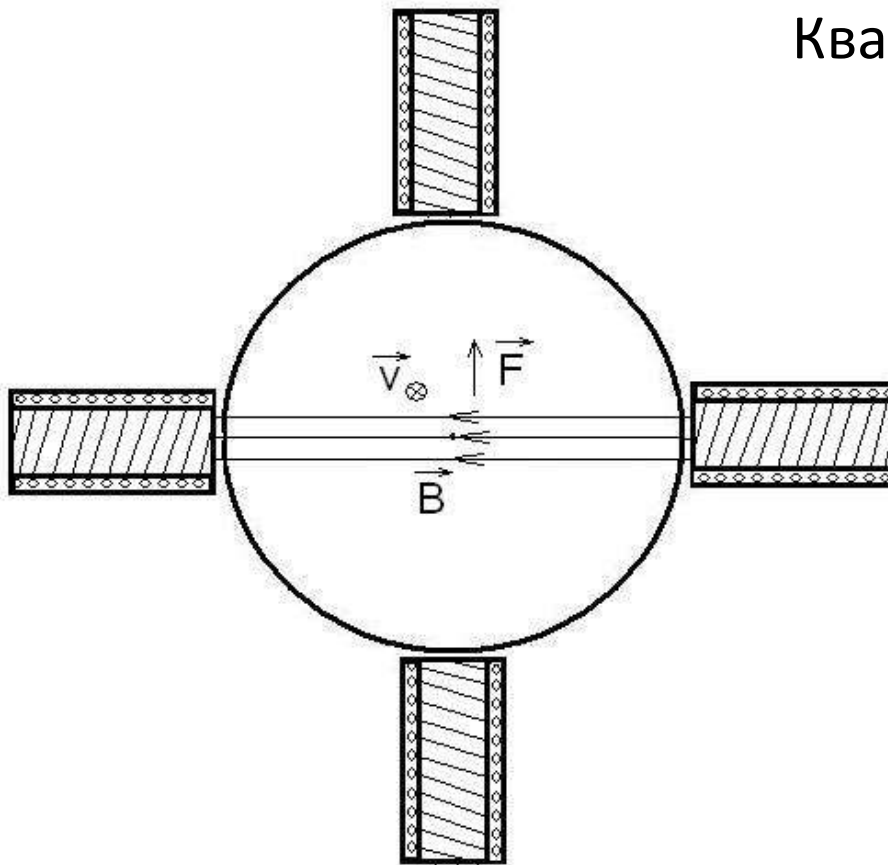
Магнитная линза



David B. Williams, C. Barry Carter. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Springer, 2009

Отклоняющие системы

Электростатические и магнитные
Квадрупольные и октупольные



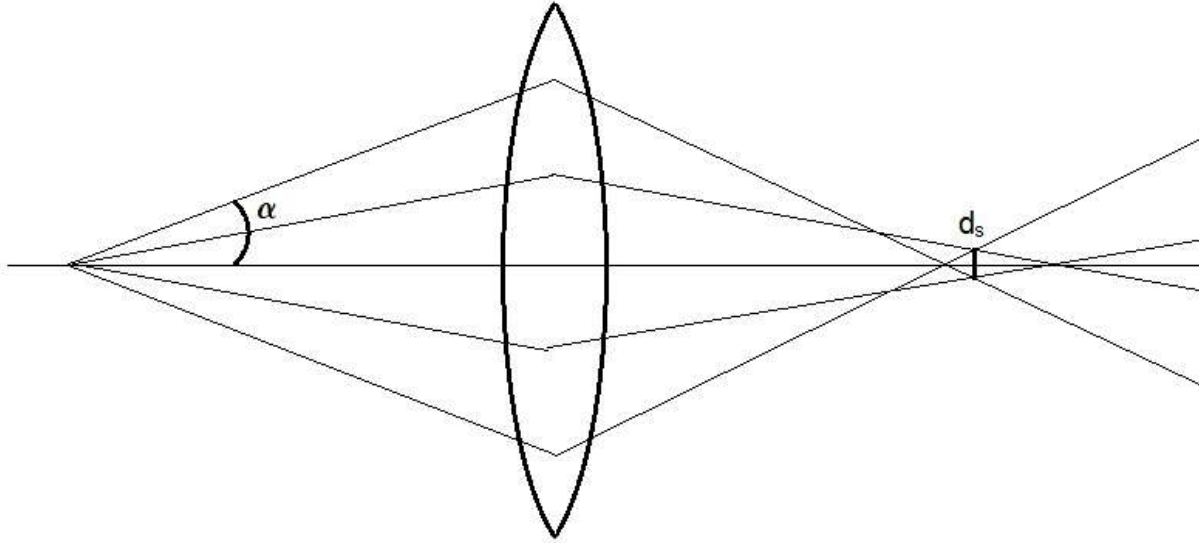
Апертура и диафрагма

- Апертура – линейный или угловой размер элемента оптической системы
- Диафрагма (апертурная) – механический элемент, предназначенный для ограничения апертуры

Несовершенство оптической системы

- Сферическая аберрация
- Хроматическая аберрация
- Астигматизм

Сферическая абберация

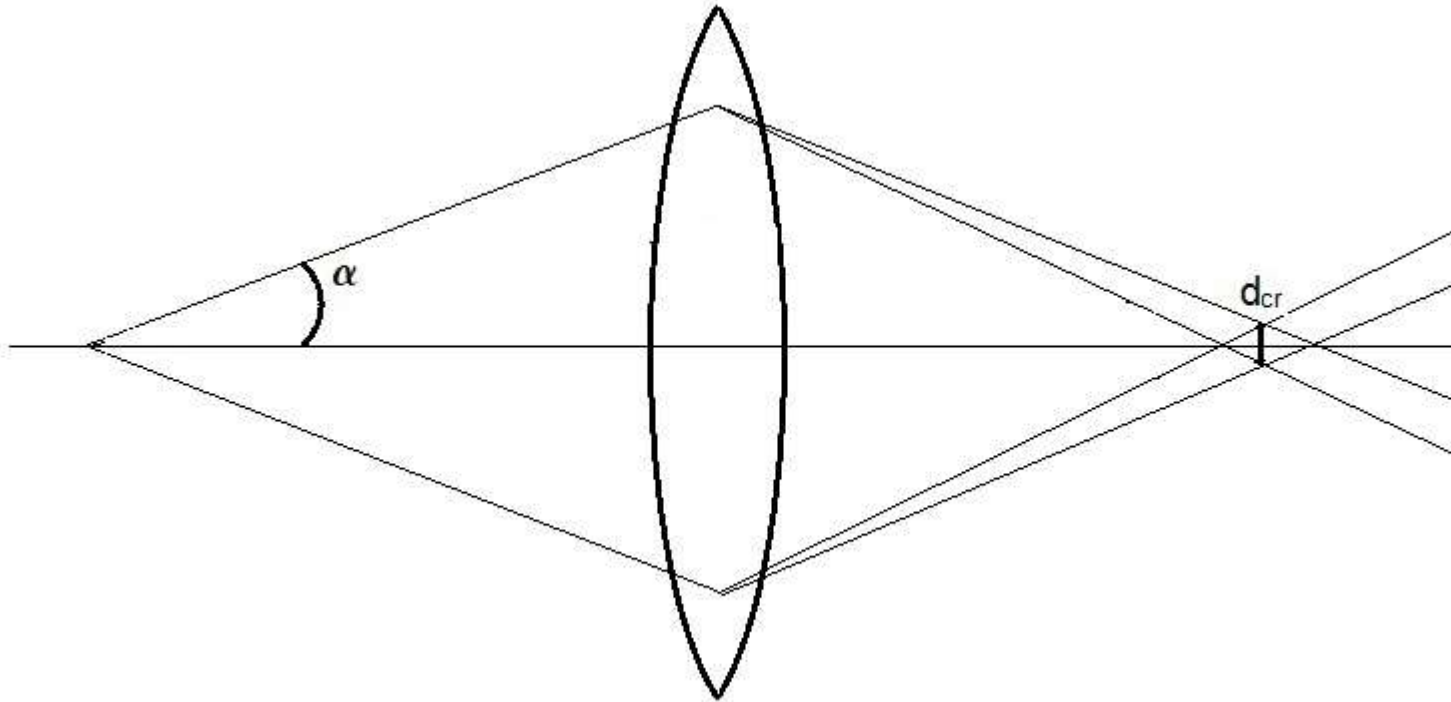


$$d_s = \frac{1}{2} C_s \alpha^3$$

C_s - Коэффициент сферической абберации

Типичное значение 1-3 мм

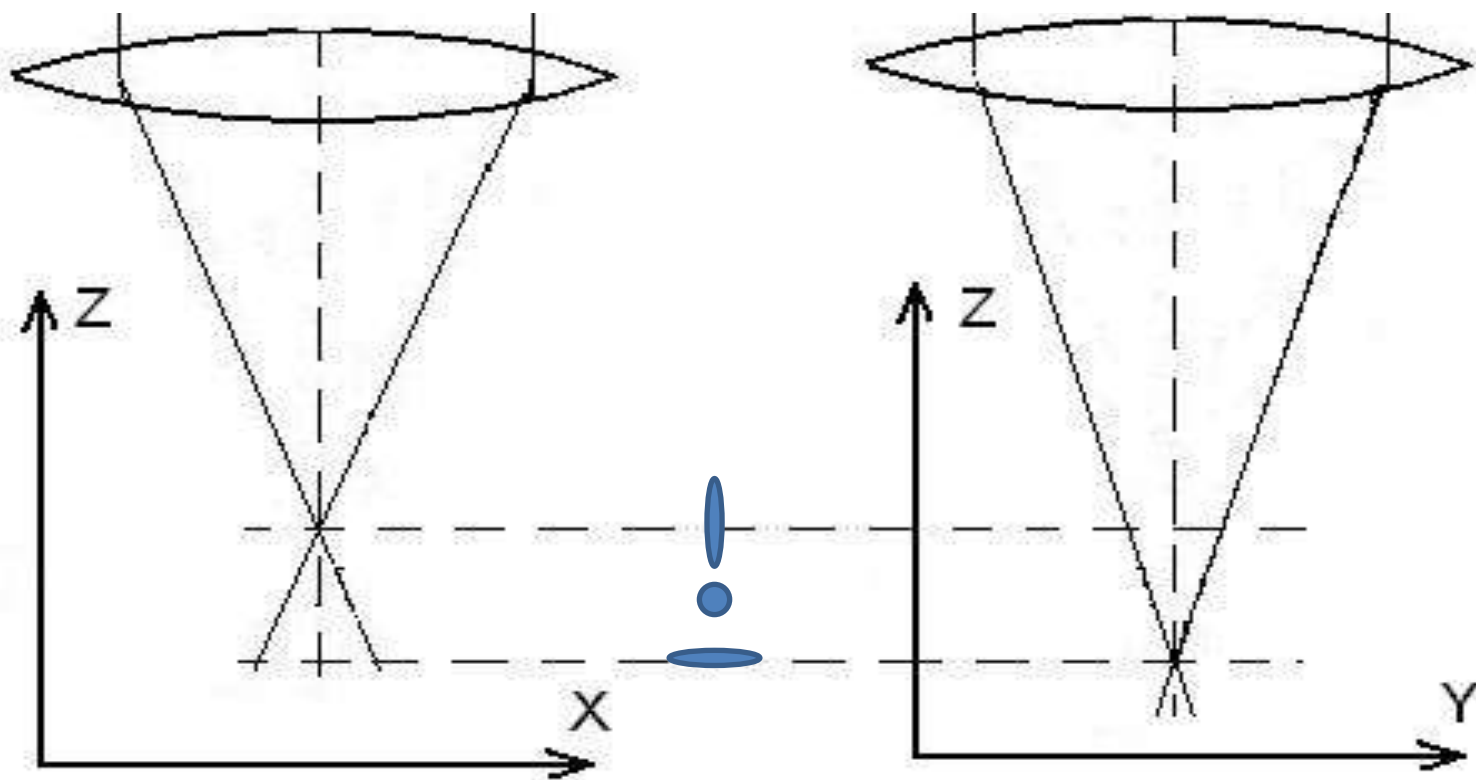
Хроматическая aberrация



$$d_{cr} = \frac{\Delta E}{E} C_{cr} \alpha$$

Астигматизм

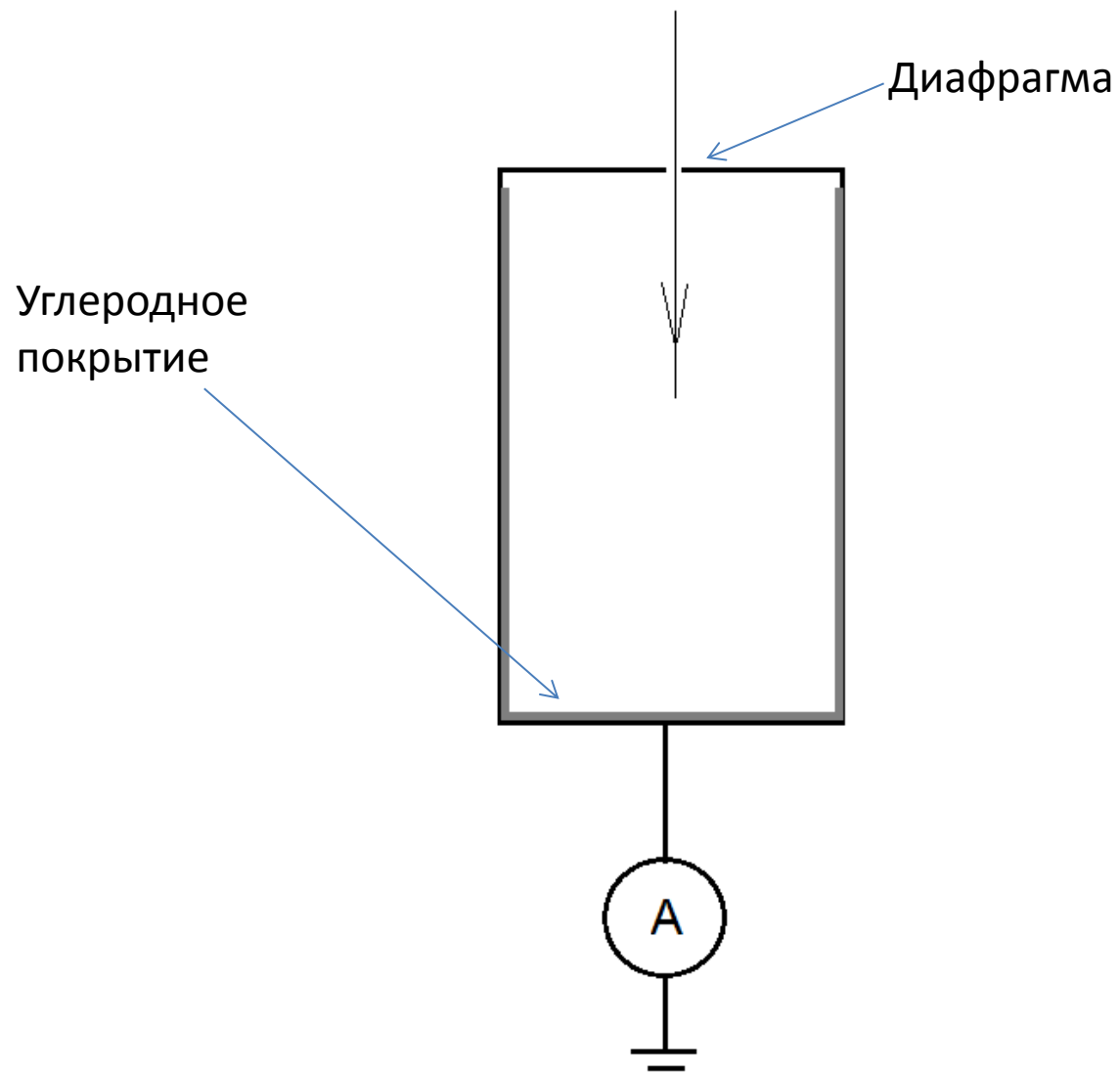
Нарушение аксиальной симметрии пучка вызванное несовершенством обработки линз и загрязнениями на их поверхности



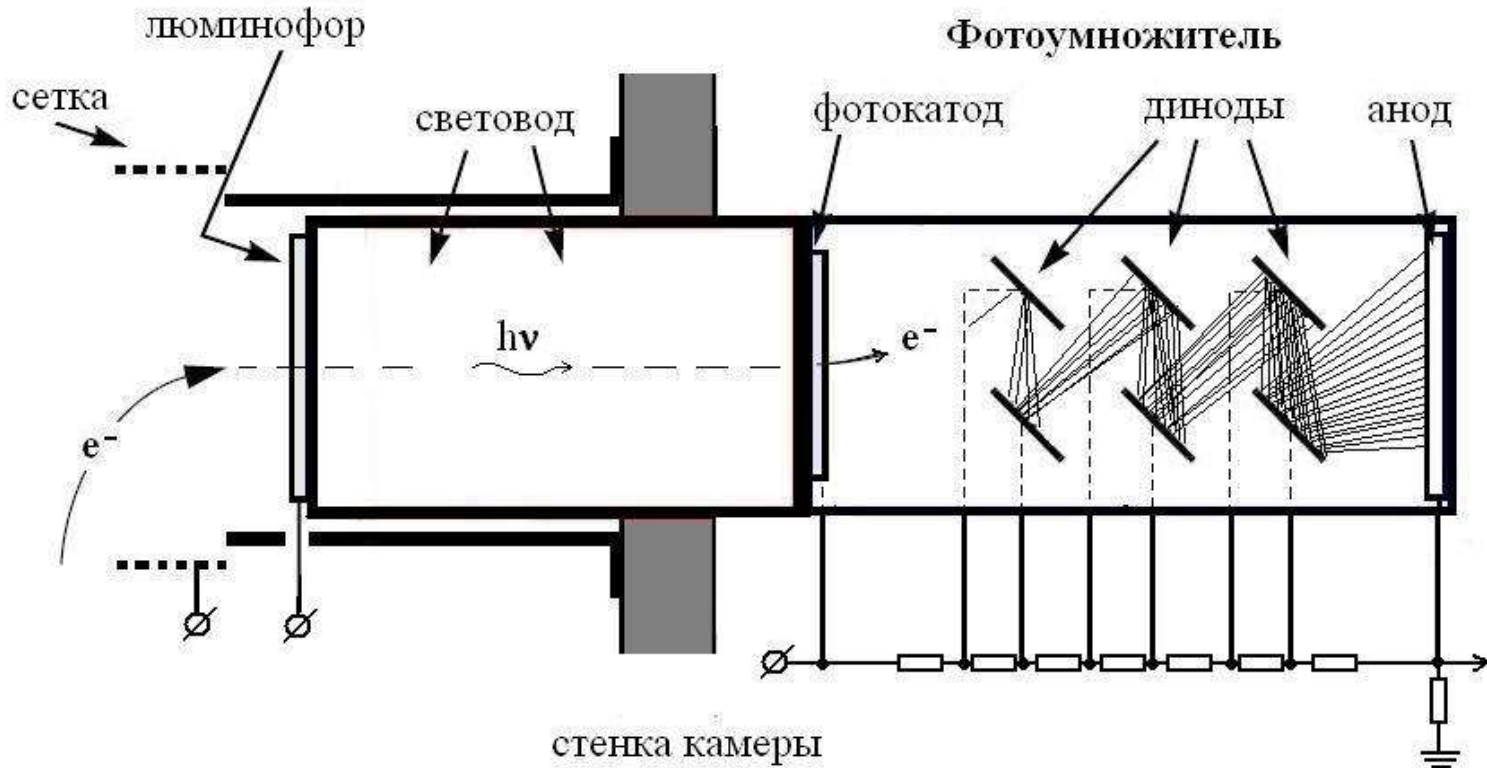
Детекторы

- Координатно-чувствительные
 - Экран со сцинтиллятором (ZnS)*
 - Фотопленка*
 - Цифровая камера (ПЗС, CCD)*
- Детекторы без разрешения по координатам
 - Сцинтилляционный (Эверхарта-Торнли)*
 - Полупроводниковый*
 - Чашка Фарадея*

Чашка Фарадея



Сцинтилляционный детектор Эверхарта-Торнли



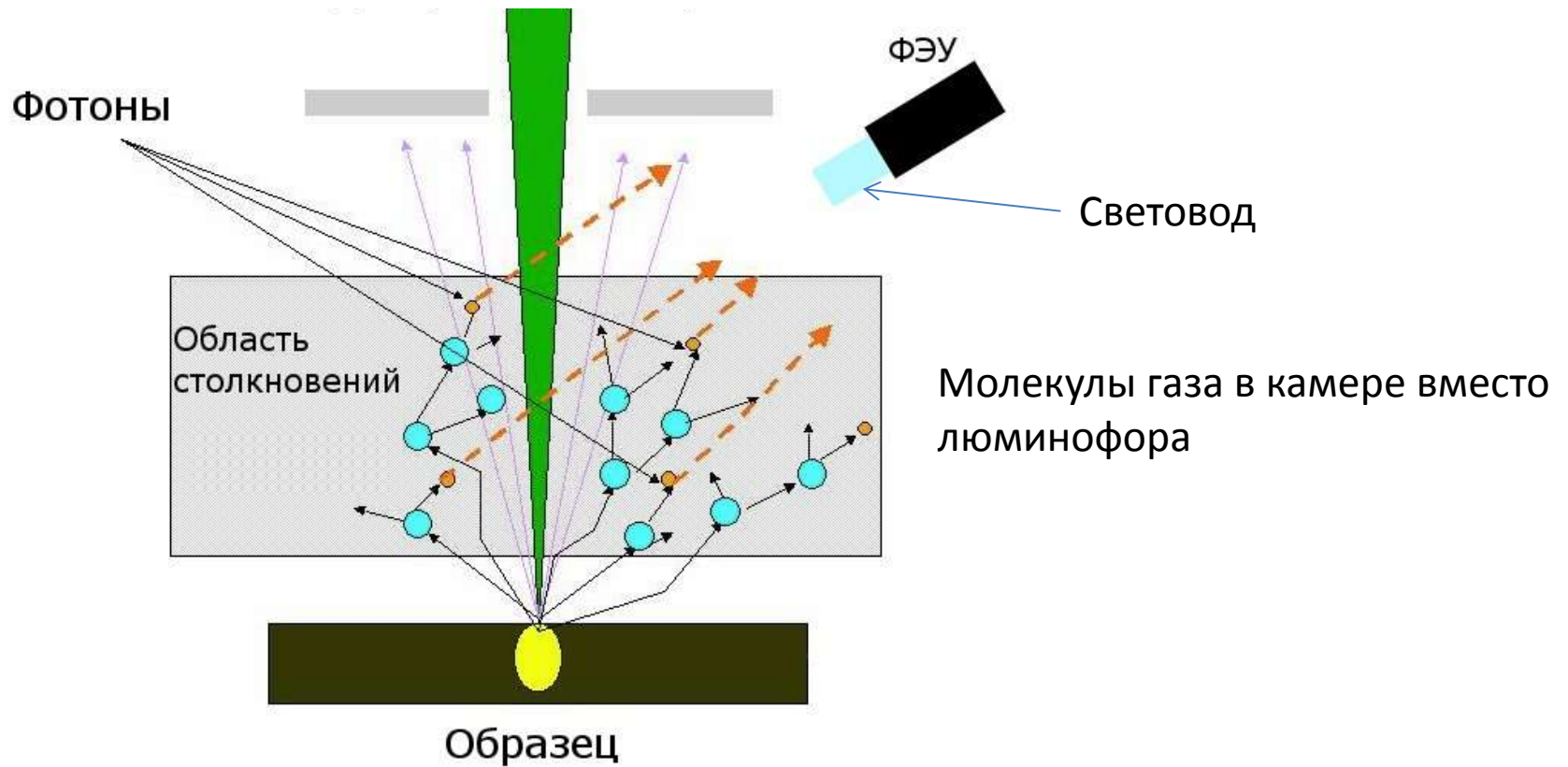
Люминофор – иттрий-алюминиевый гранат

Высокая эффективность и скорость отклика

Большой размер

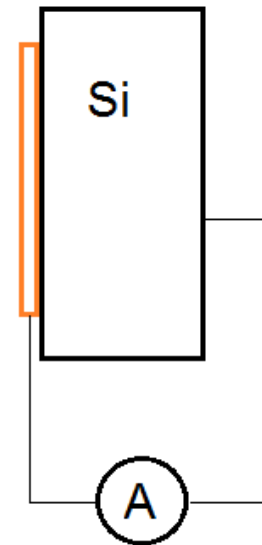
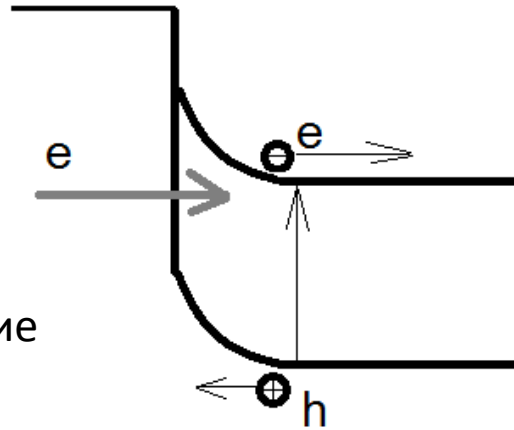
Регистрация электронов во всем энергетическом диапазоне

Низковакуумный детектор электронов низких энергий



Полупроводниковый детектор

3,8 эВ на образование одной e-h пары



Скорость отклика ниже, чем у сцинтиллятора (емкость)

Небольшие размеры и произвольная форма

Чувствительность пропорциональна энергии электронов

Регистрация высокоэнергетичных электронов

Элементы вакуумной техники

- 1 Торр=1 мм рт.ст.=133,3 Па
- Средняя длина свободного пробега молекул в воздухе

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi Pd^2} \approx \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P(\text{Torr})} (\text{cm})$$

- Вязкостный и молекулярный подходы
- Насосы

Форвакуумный насос

Предварительный вакуум
 10^{-3} 1 Торр

Насосы с выходом в предварительный вакуум

Диффузионные

Турбомолекулярные

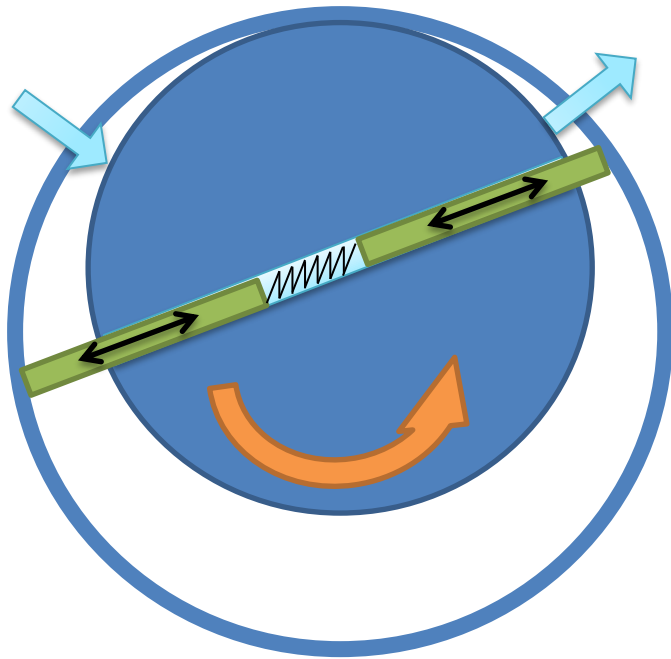
Сорбционные насосы

Криогенные

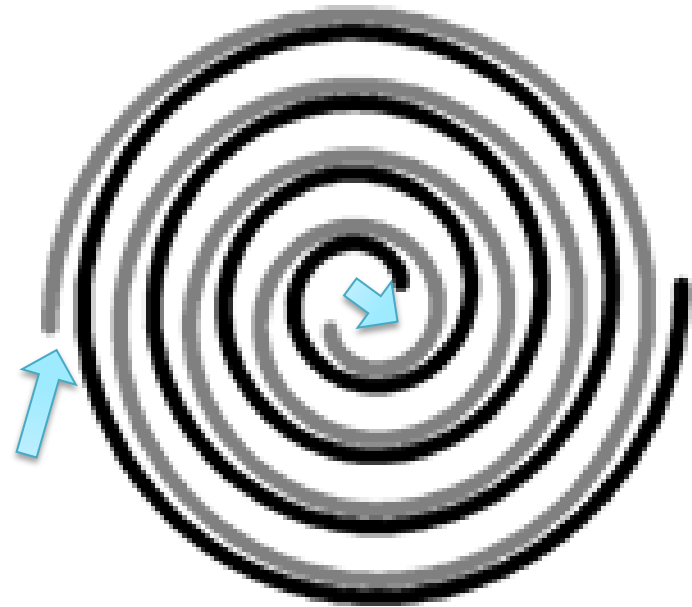
Ионно-гетерные

- Вакуумметры
- Уплотнения

Форвакуумный насос

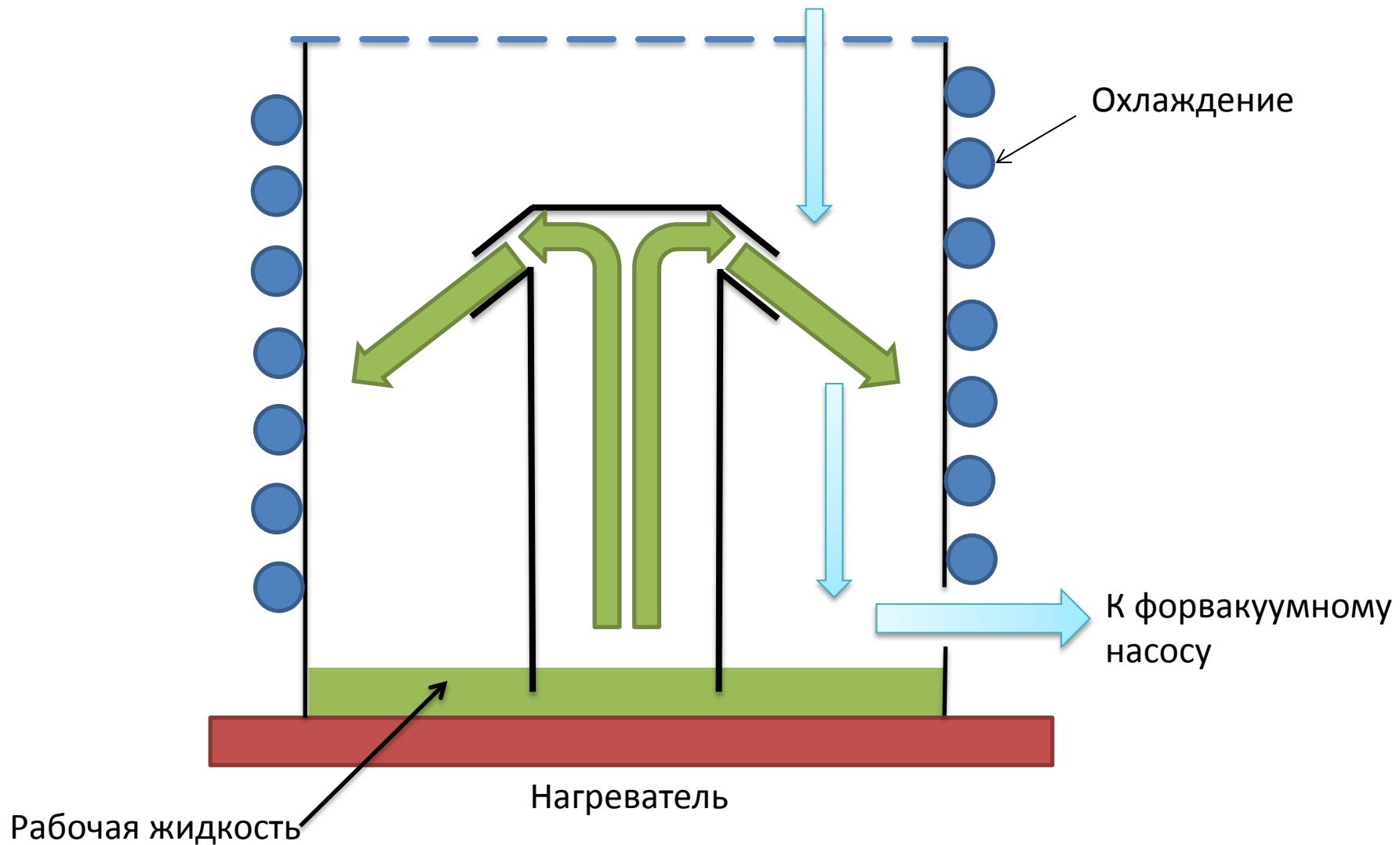


Пластинчато-роторный масляный насос

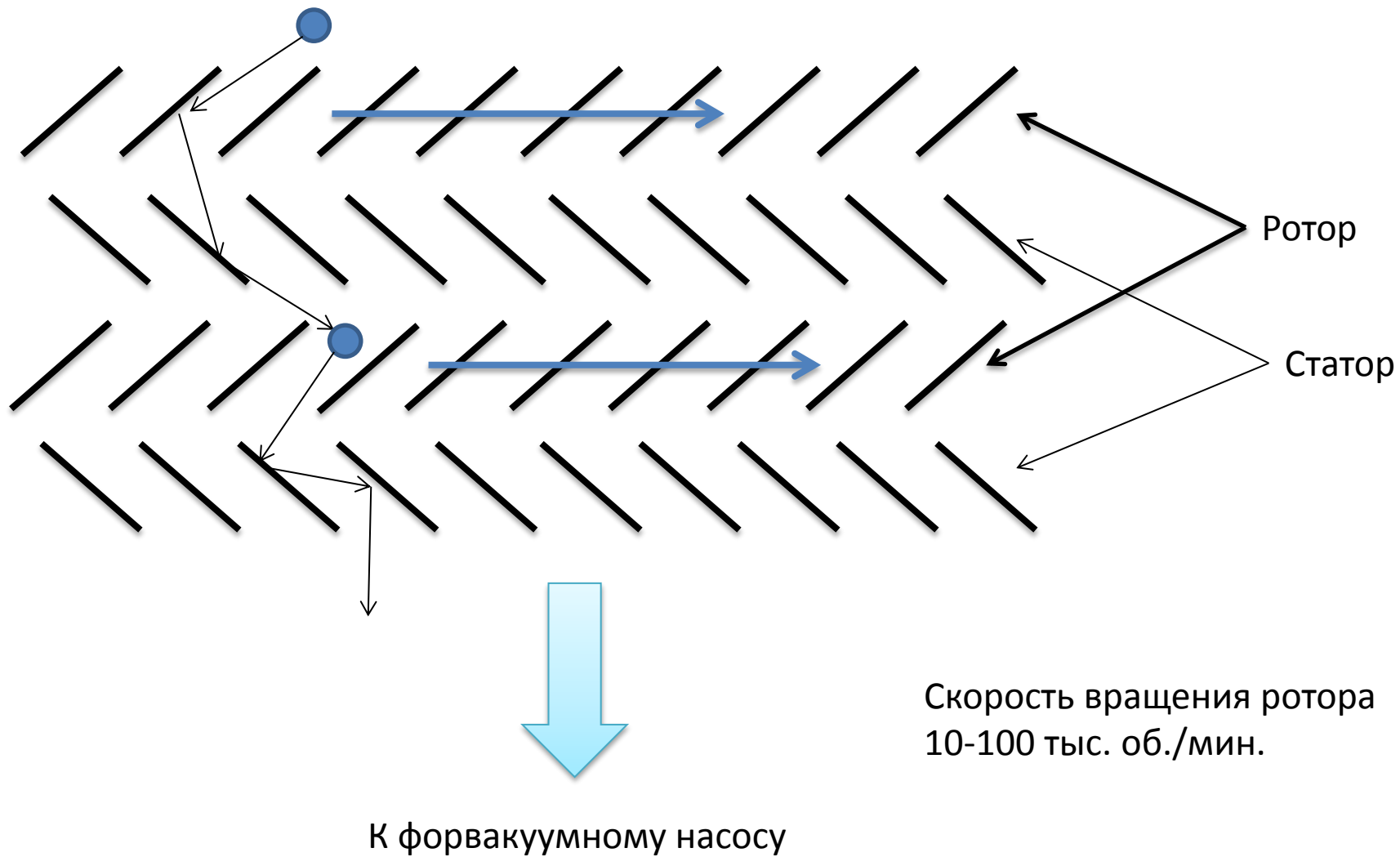


Безмасляный спиральный насос

Диффузионный насос



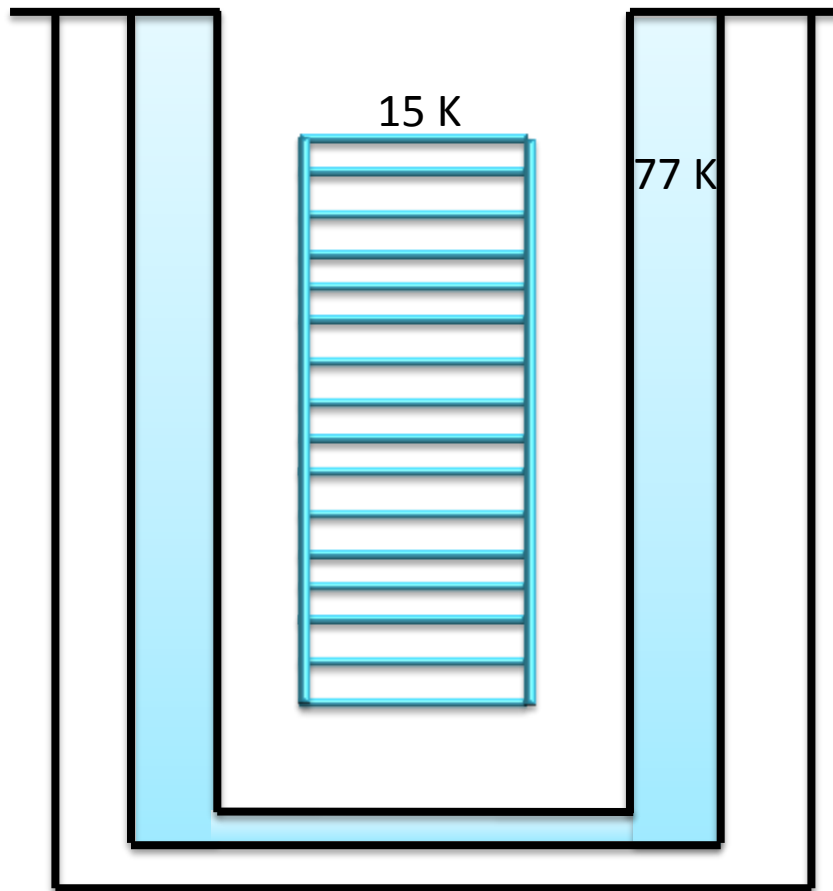
Турбомолекулярный насос



Турбомолекулярный насос
не терпит атмосферного давления во время работы!



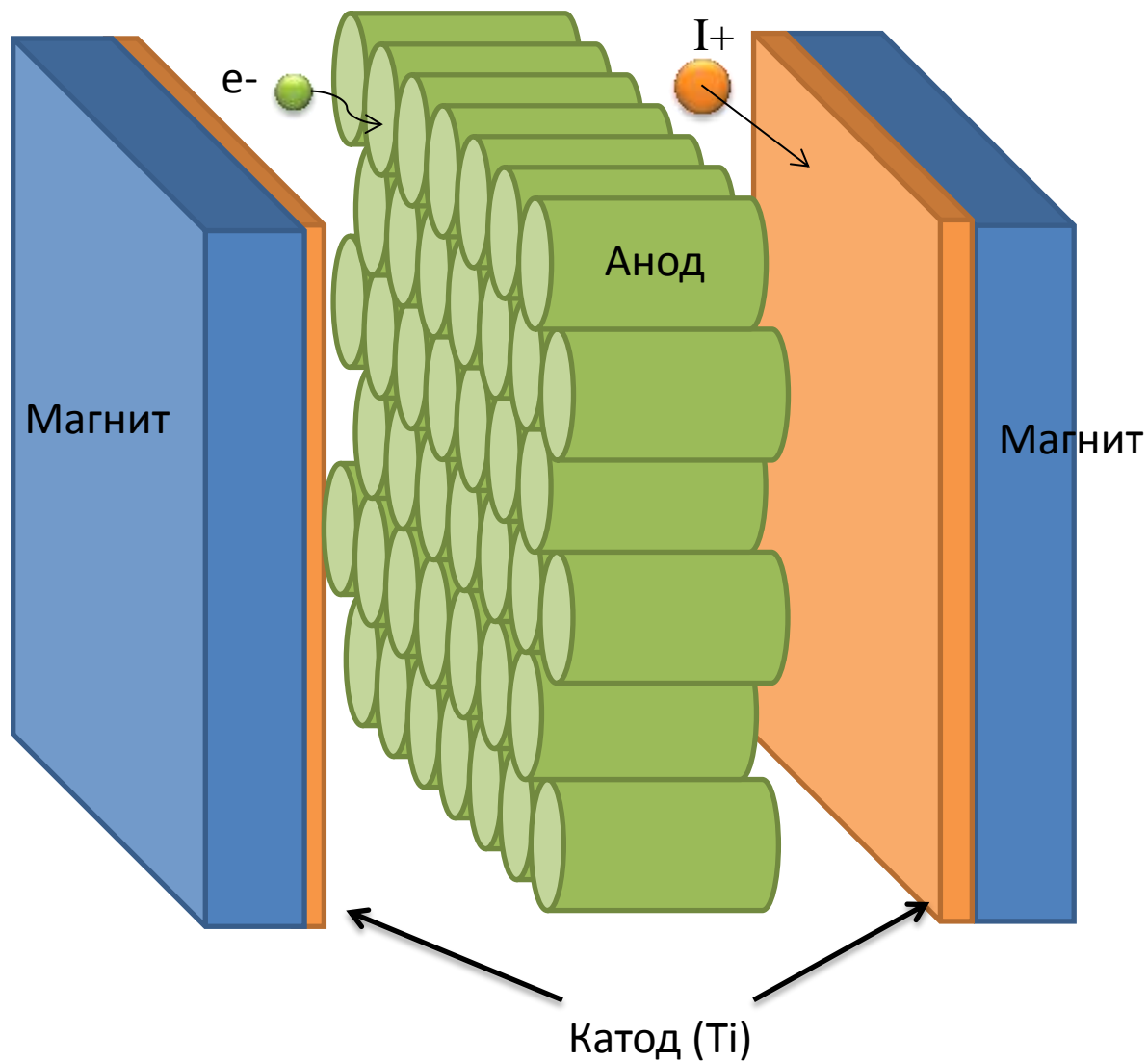
Криогенный насос



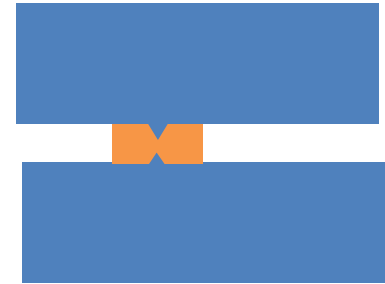
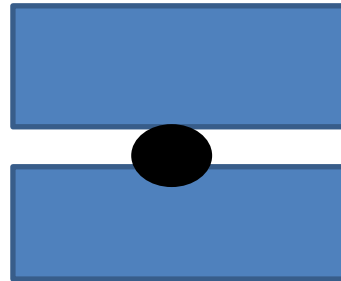
$$P = nkT$$

$$T \downarrow, n \downarrow \Rightarrow P \downarrow$$

Ионно-гетерный (магниторазрядный) насос

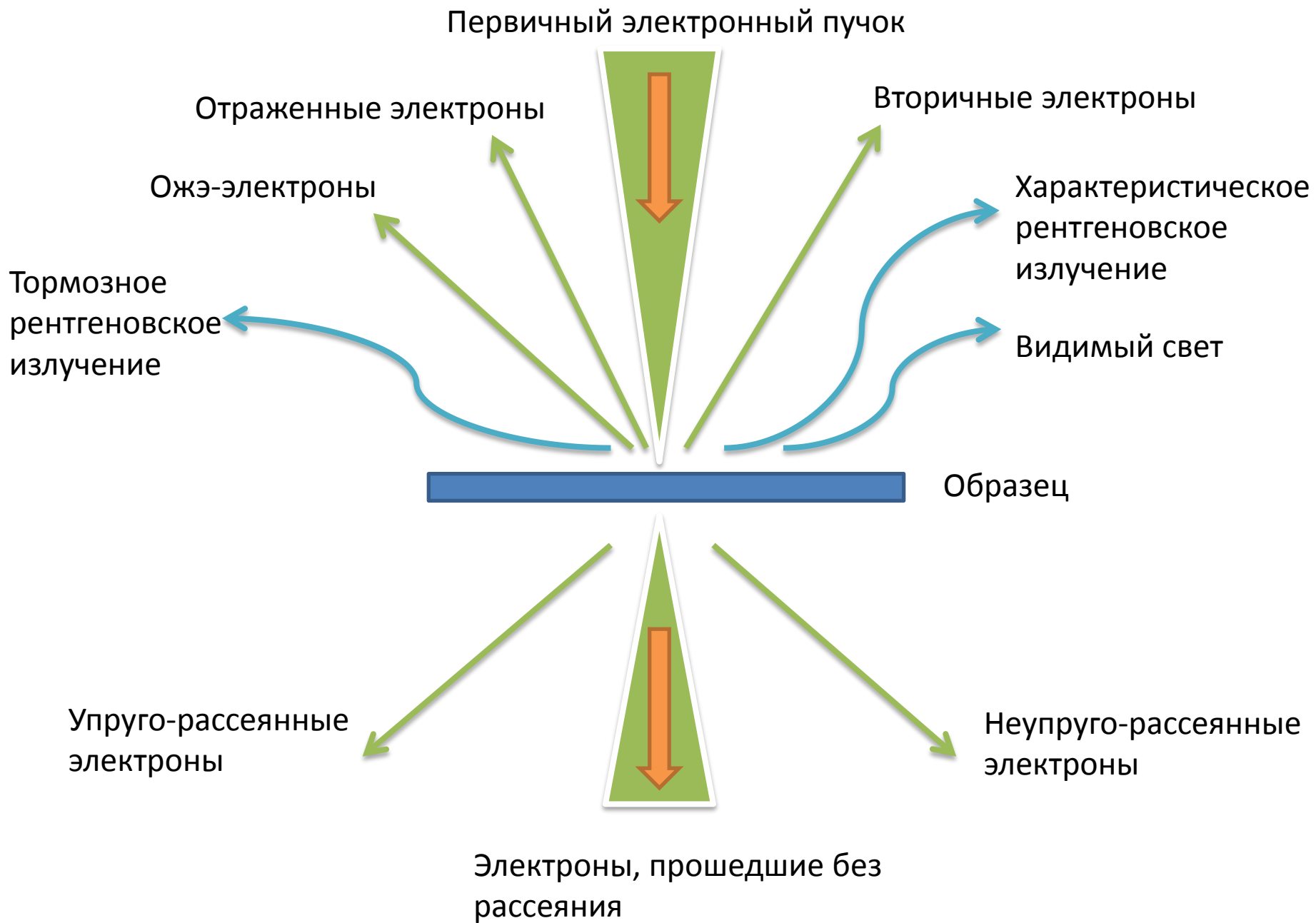


- Уплотнения
Металлические
Полимерные



- Вакуумметры
Термоэлектрические
Ионизационные

Взаимодействие электронов с веществом



Сечение рассеяния и длина пробега

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Theta} 2\pi \sin \Theta d\Theta \quad \frac{d\sigma}{d\Theta} \quad \text{Дифференциальное сечение рассеяния}$$

Количество электронов, рассеянных на слое толщиной dx $dn = -nN\sigma dx$

$$n = n_0 e^{-x/\lambda} \quad \text{Количество электронов прошедших без рассеяния на глубину } x$$

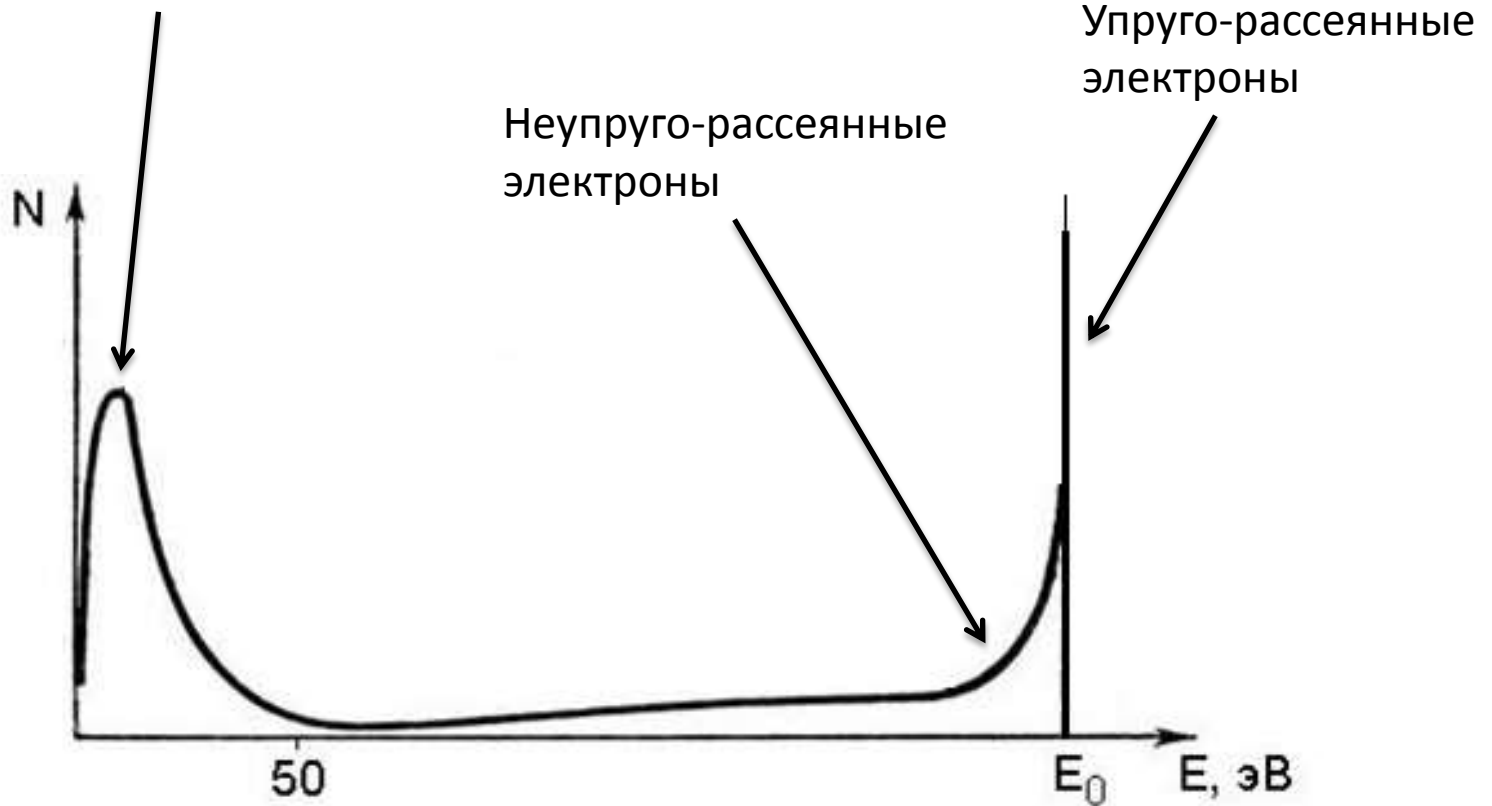
$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad \text{Длина свободного пробега}$$

$$R = \frac{KE^n}{\rho} \quad \text{Полная длина пробега (мкм), } E \text{ (кэВ)}$$

$$n = 1.2 - 1.7$$

Распределение электронов по энергиям

Вторичные электроны



Упругое рассеяние на одиночном ядре

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}$$

Формула Резерфорда, не учитывает экранировку ядра электронами

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{[\sin^2(\theta/2) + (\theta_0/2)^2]^2}$$

Модификация с учетом экранировки, при углах больше нескольких градусов переходит в обычную

$$\theta_0 = \frac{0.117Z^{1/3}}{E^{1/2}} \sim 10^{-2} \div 10^{-1}$$

$$\psi = \psi_0 e^{ikz} + \psi_0 f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

Суперпозиция плоской и сферической волн

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \sim (Z - f_x)^2 \frac{\lambda^4}{\sin^4 \theta/2}$$

Многократное рассеяние и дифракция

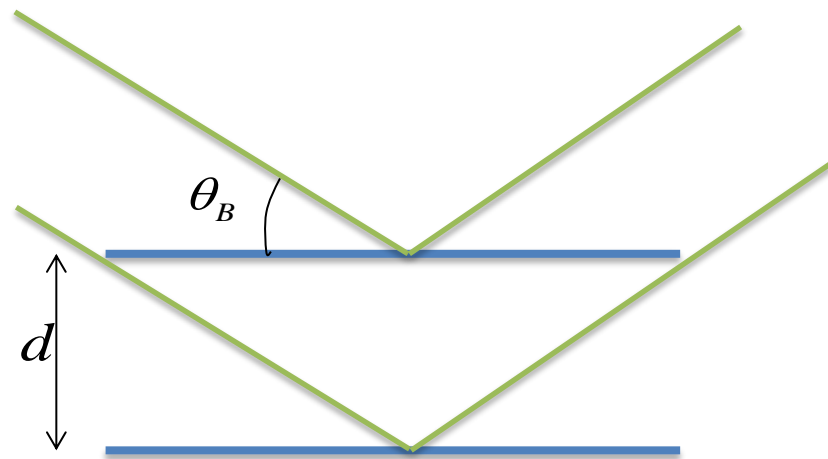
$$F(\theta) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i(\theta) e^{i(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

Структурный фактор рассеяния на кристалле

h, k, l – индексы Миллера

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

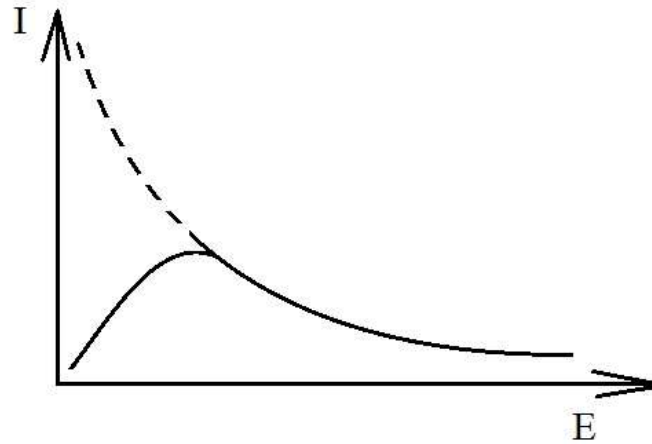
Закон Брэгга



Неупругое рассеяние

Тормозное излучение

$$I(E) = KZ(E_0 - E)/E$$



Рассеяние на фононах – типичные энергии < 0.1 эВ,
углы $\sim 10^{-2}$
растет с температурой

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim Z^{3/2}$$

Радиационные повреждения: выбивание атомов и распыление материала

Рассеяние на электронах

Возбуждение электронов из основного состояния

$$\psi_{n,0} = a_{n,0} e^{i\vec{k}_{n,0}\vec{r}} \quad \Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k_n^2)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \left| \langle \psi_n | V(r) | \psi_0 \rangle \right|^2 \sim \frac{1}{\theta^2 + \theta_e^2} \quad \theta_e = \frac{\Delta E}{2E} \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$$

$$V(r) = \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|}$$

Играет роль при малых углах

Плазмоны

$$\vec{P} = ne\vec{x}$$

Смещение электронов на x вызывает поляризацию

$$\vec{\varepsilon} = -4\pi\vec{P}$$

$$m\ddot{\vec{x}} = -4\pi ne^2\vec{x}$$

Гармонические колебания с частотой

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$$

Характеристическая энергия
10-30 эВ

$$E_p = \hbar\omega_p$$

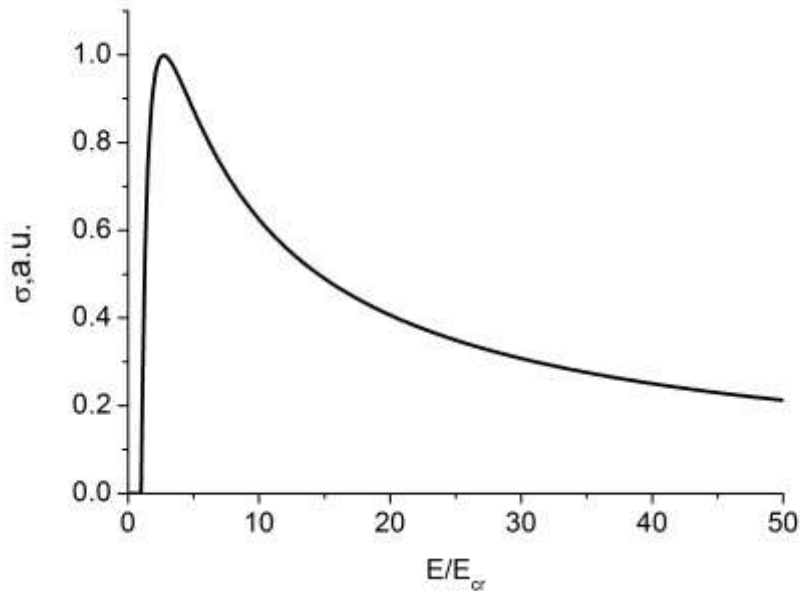
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{\theta_e}{\theta^2 + \theta_e^2}$$

$$\theta_e = \frac{E_p}{2E} \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$$

Играет роль при малых углах

Возбуждение внутренних оболочек

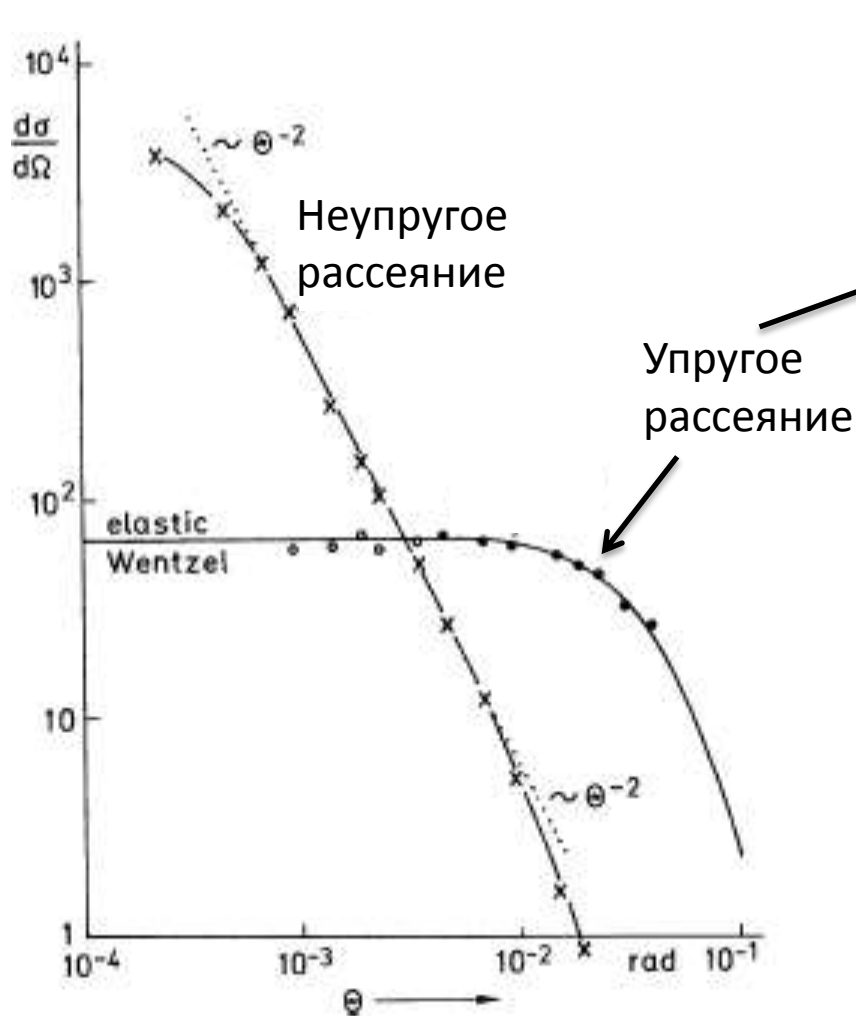
Сечение ионизации имеет максимум при энергии примерно $3 \div 5 E_{cr}$



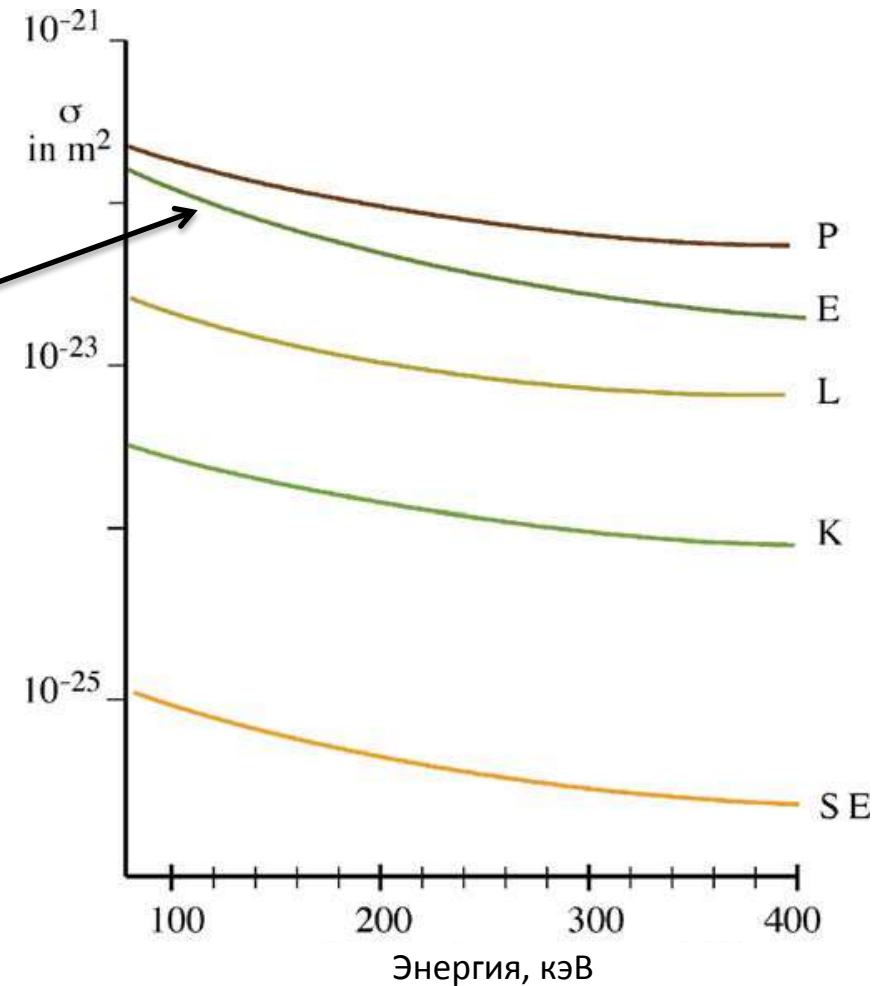
$$\sigma \sim \frac{1}{E_0 E_{cr}} \ln \left(\frac{E_0}{E_{cr}} \right)$$

Рассеяние на малые углы $\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$

Сечения рассеяния для различных процессов

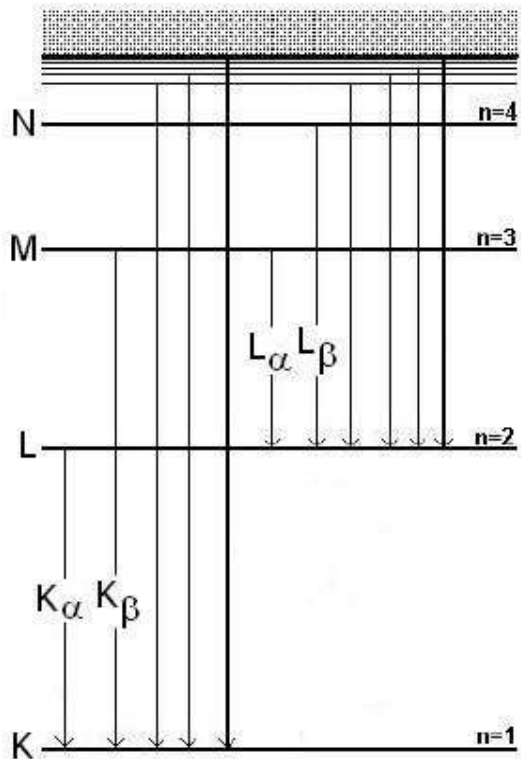


Дифференциальное сечение рассеяния электронов с энергией 25 кэВ на атомах аргона в зависимости от угла рассеяния (L.Reimer, H. Kohl. Transmission electron microscopy, Springer, 2008)

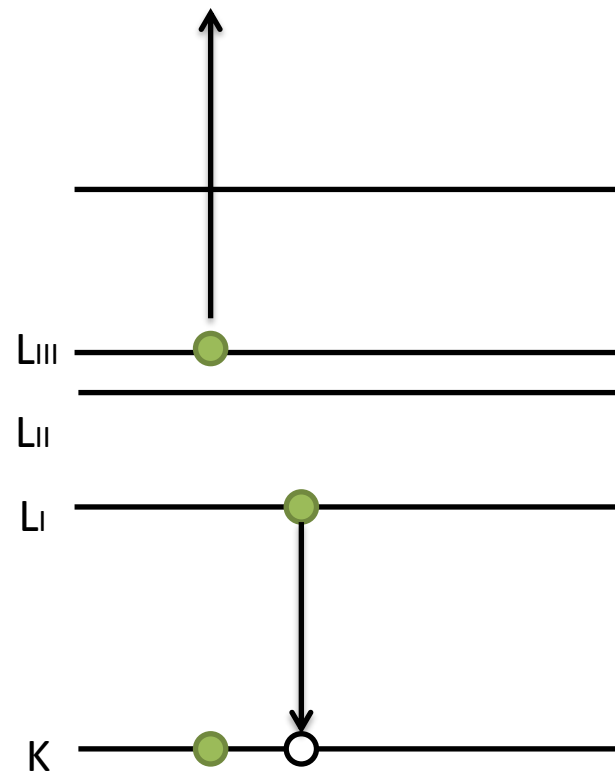


Полное сечение рассеяния электронов в алюминии при малых углах рассеяния. (David B. Williams, C. Barry Carter. Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science. Springer, 2009)

Характеристическое рентгеновское излучение и Ожэ-электроны



$$\lambda = \frac{B}{(Z - C)^2}$$



Глубина выхода Ожэ-электронов около 1 нм, энергия 0.1-1 кэВ

Вторичные электроны

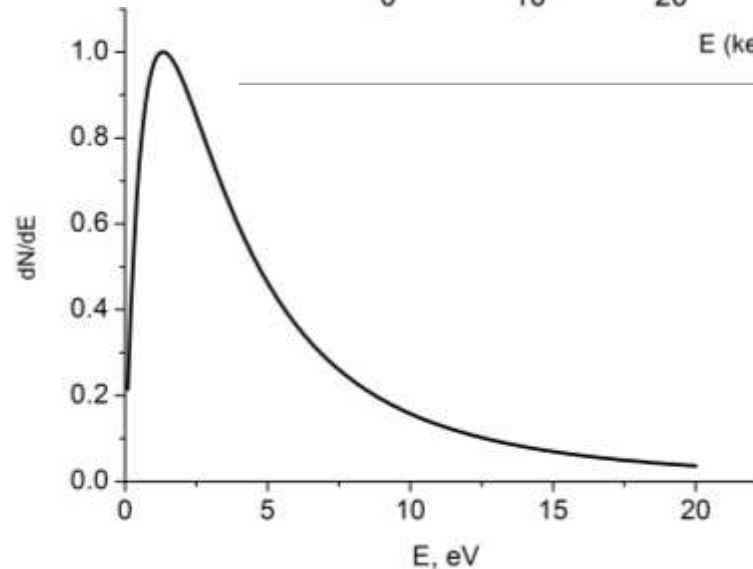
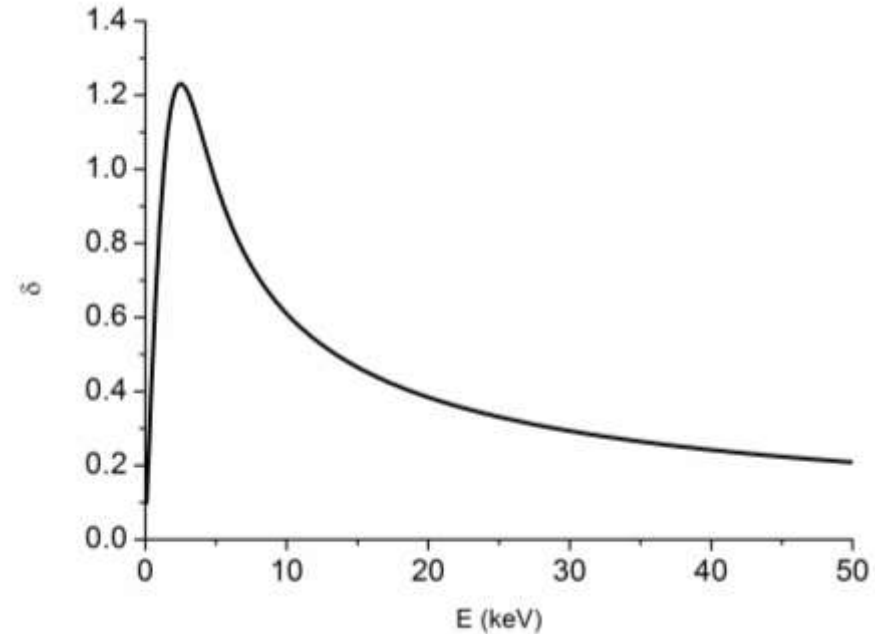
Выход вторичных электронов

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_P} \approx$$
$$\approx 1.28 \delta_m \left(\frac{E}{E_m} \right)^{-2/3} \left(1 - \exp \left\{ -1.614 \left(\frac{E}{E_m} \right)^{-5/3} \right\} \right)$$

Глубина выхода 1-10 нм

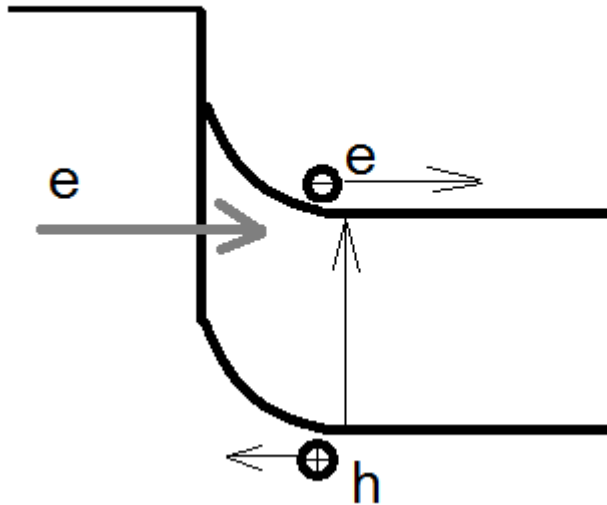
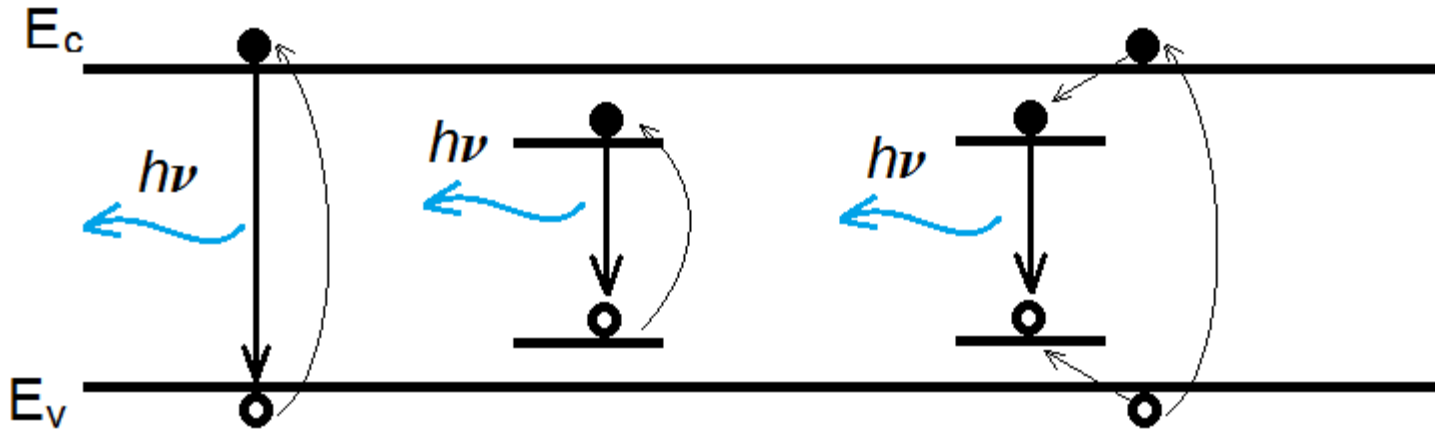
Распределение по энергиям –
модель Чанга-Эверхарта

$$\frac{dN}{dE} \sim \frac{E_{SE}}{(E_{SE} + \varphi)^4}$$



Зависимость выхода от угла падения $\delta \sim \frac{1}{\cos \theta}$

Катодолюминесценция и ток наведенный электронным пучком



Программное обеспечение

- Сечения рассеяния электронов
www.nist.gov
- Моделирование методом Монте-Карло
 - 1) CASINO www.gel.usherbrooke.ca/casino
 - 2) D.C. Joy software <http://web.utk.edu>

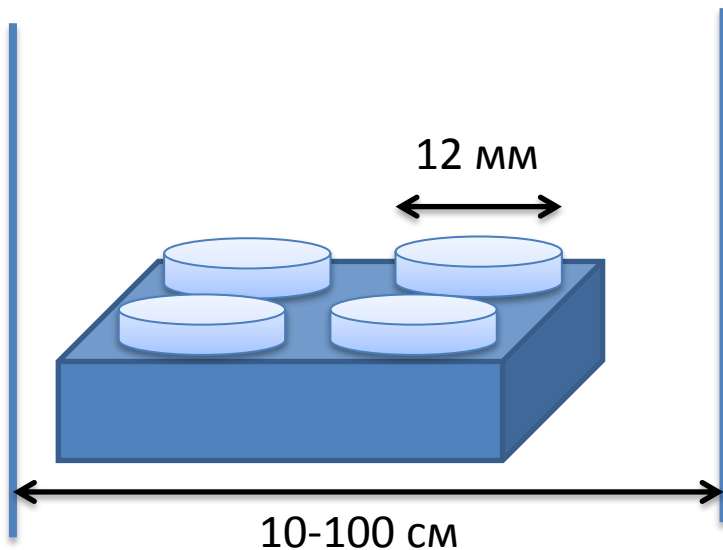
Подготовка материалов для исследования методами электронной микроскопии

Материалы

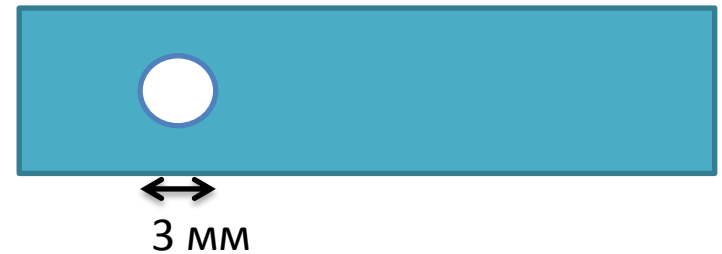
- Металлы и сплавы
- Неорганические полупроводники
- Неорганические диэлектрики (стекла, минералы,...)
- «Мягкие» органические материалы (полимеры, углеводороды,...)
- Жидкости

Свойства образцов

- Давление насыщенных паров
- Электропроводность
- Размеры



СЭМ



Толщина < 0,5 мкм

ПЭМ

Подготовка образцов для СЭМ

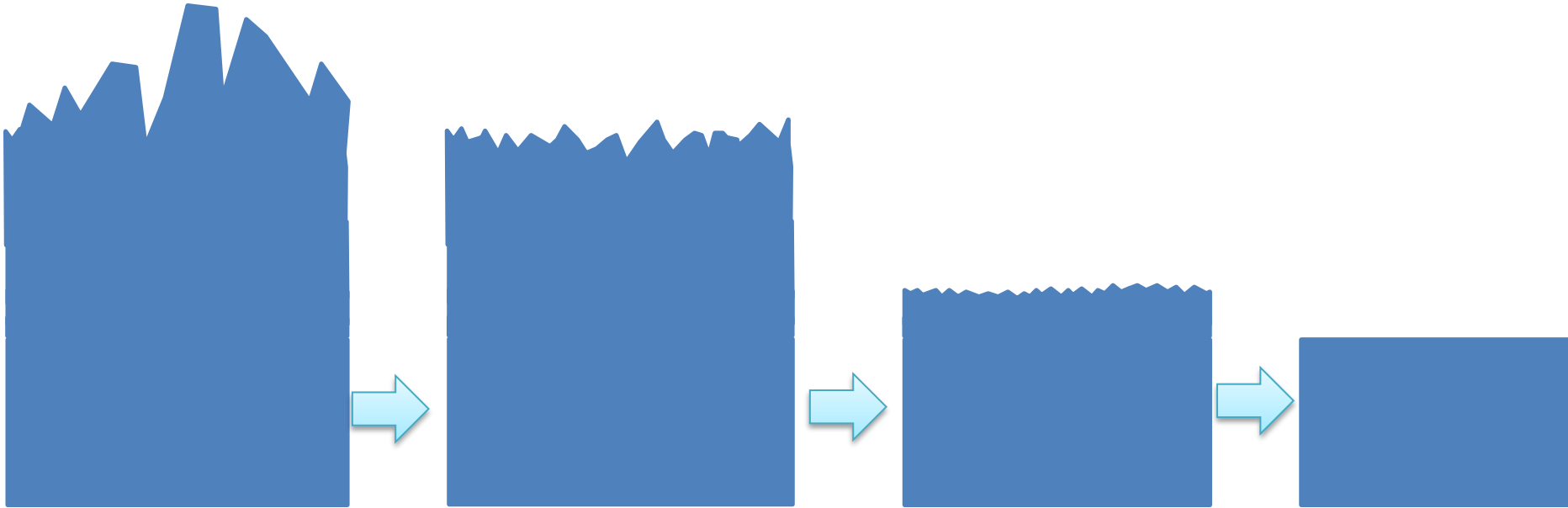
- Выбор и подготовка поверхности
- Очистка поверхности
- Механическая фиксация к столику микроскопа
- Электрический контакт с заземлением

Выбор и подготовка поверхности

- Исследование морфологии исходной поверхности
- Исследование поперечного среза образца
- Исследование полированной поверхности или поперечного среза (исключение контраста от морфологии)

Полировка поверхности

- Последовательное уменьшение диаметра абразивного зерна
- Контроль качества поверхности в оптический микроскоп
- Глубина нарушенного слоя - 3-5 диаметров абразивного зерна



Фиксация образца в полимерной матрице

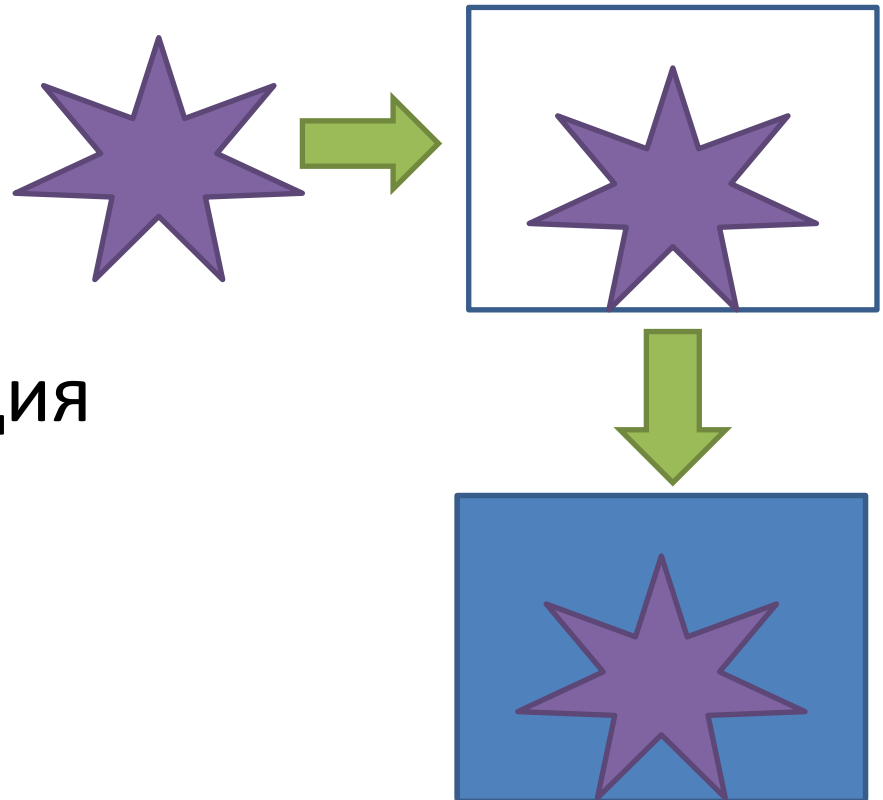
- Фиксация образцов сложной формы для полировки, сохранение краев

- Горячая запрессовка

Металлические детали
Керамики
Минералы

- Вакуумная импрегнация

Минералы (хрупкие)
«Мягкие» материалы
Пористые материалы



Очистка поверхности

Удаление органических и неорганических загрязнений

- Отмывка (ультразвуковая) в органических растворителях (ацетон, этанол, изопропанол, гептан, четыреххлористый углерод, ...)
- Отмывка (ультразвуковая) в деионизованной воде
- Очистка плазмой (кислород, водород)
- Травление расфокусированным ионным пучком

Фиксация к столику микроскопа и электрический контакт

- Механическая фиксация зажимами, винтами, ...
- Фиксация на проводящий (серебряный) клей
- Фиксация на двустороннюю липкую ленту (проводящую)
- Вакуумное напыление проводящего покрытия (благородные металлы, углерод)

Методы напыления покрытий

- Термическое распыление
- Распыление электронным или ионным пучком
- Индукционное распыление
- Магнетронное распыление

Подготовка образцов для ПЭМ

- Выбор направления просвечивания (plan view, cross-section)
- Ограничение диаметра 3 мм
Вырезание из объемного материала
Фиксация на сетку ПЭМ
- Уменьшение толщины (утонение)

Ограничение диаметра образца

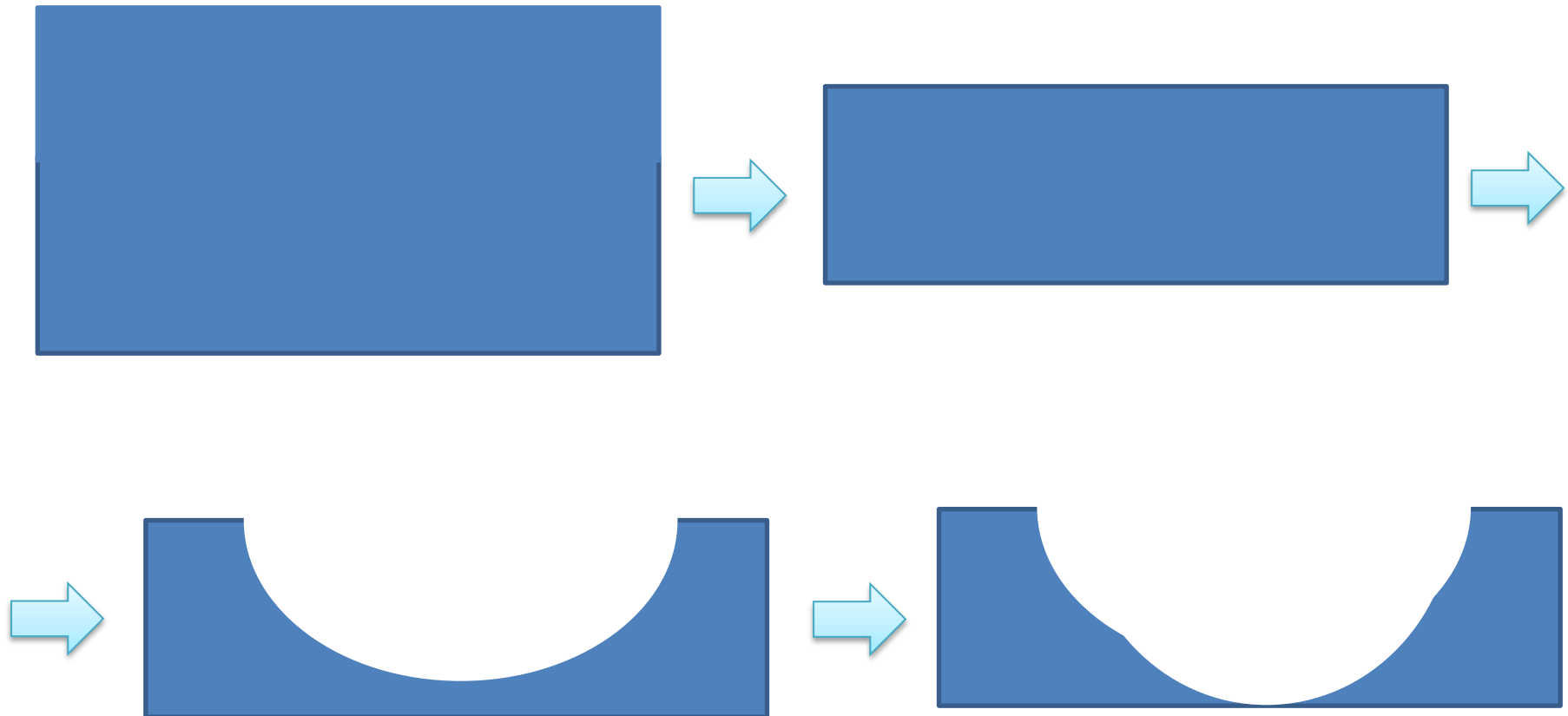
- Механическое вырезание вращающимся инструментом
- Ультразвуковое вырезание
- Фиксация на сетку
- Фиксация в кольце



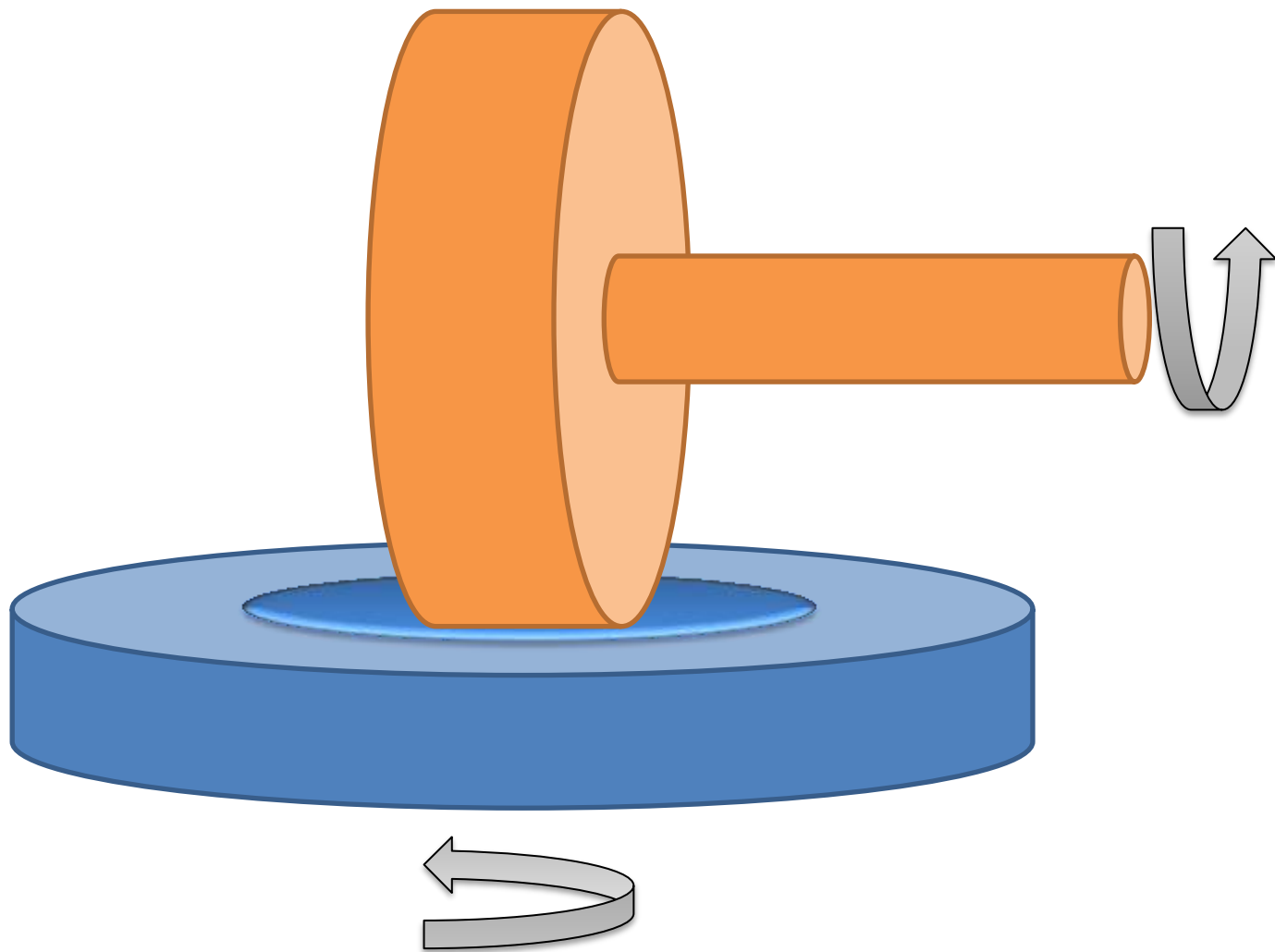
Фиксация со «спутниками» для поперечных срезов

Уменьшение толщины образца

- Шлифовка и полировка < 200 мкм
- Вырезание «лунки»
- Финишная полировка (химическая, электрохимическая, ионами)

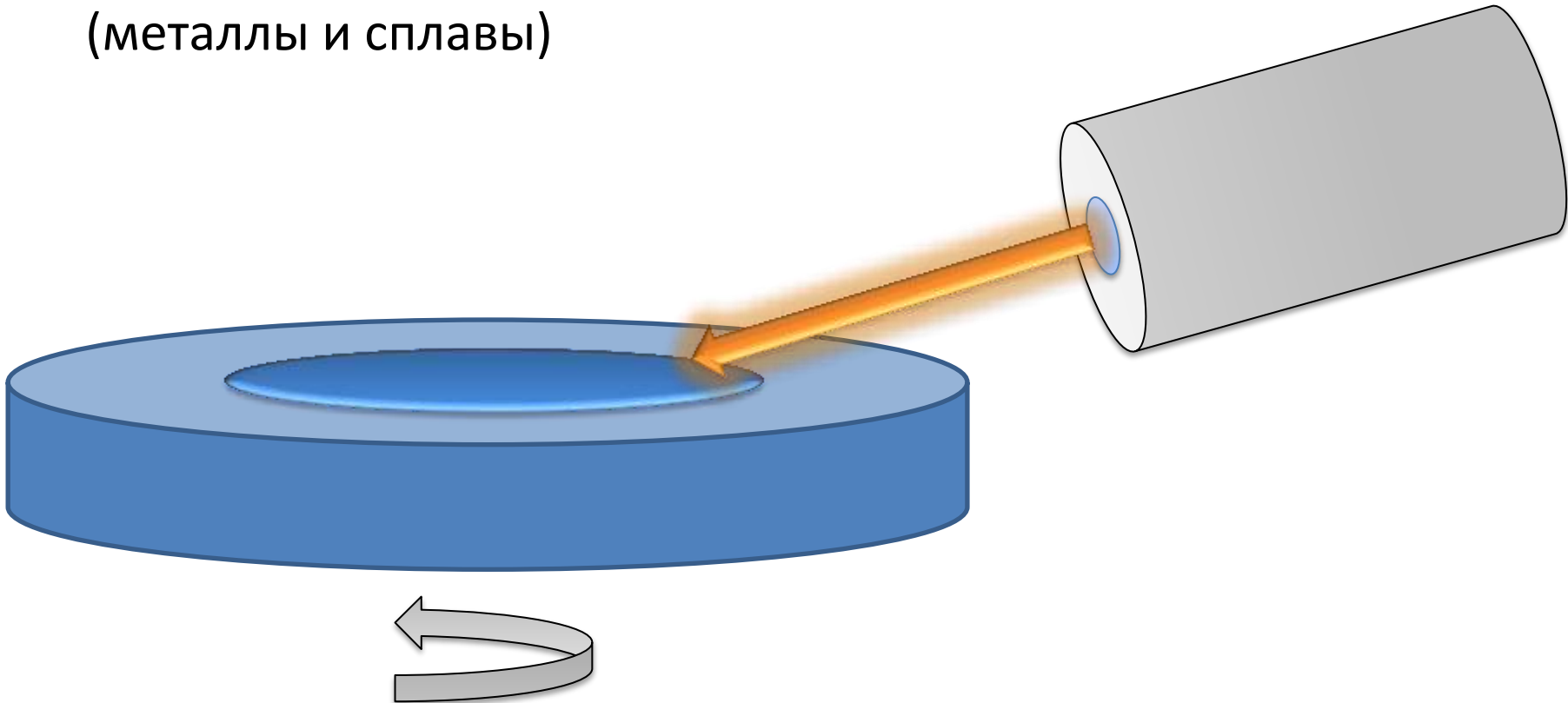


Вырезание лунки

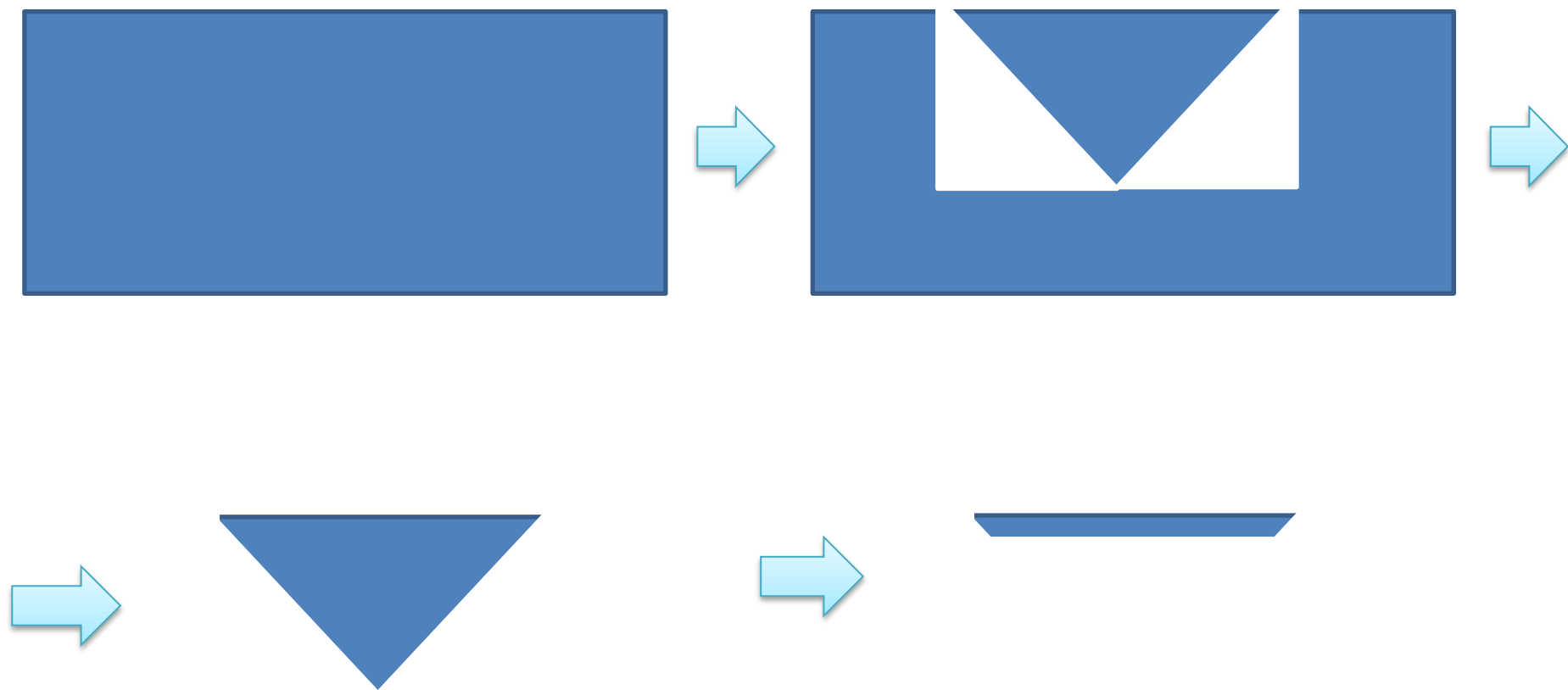


Финишная полировка

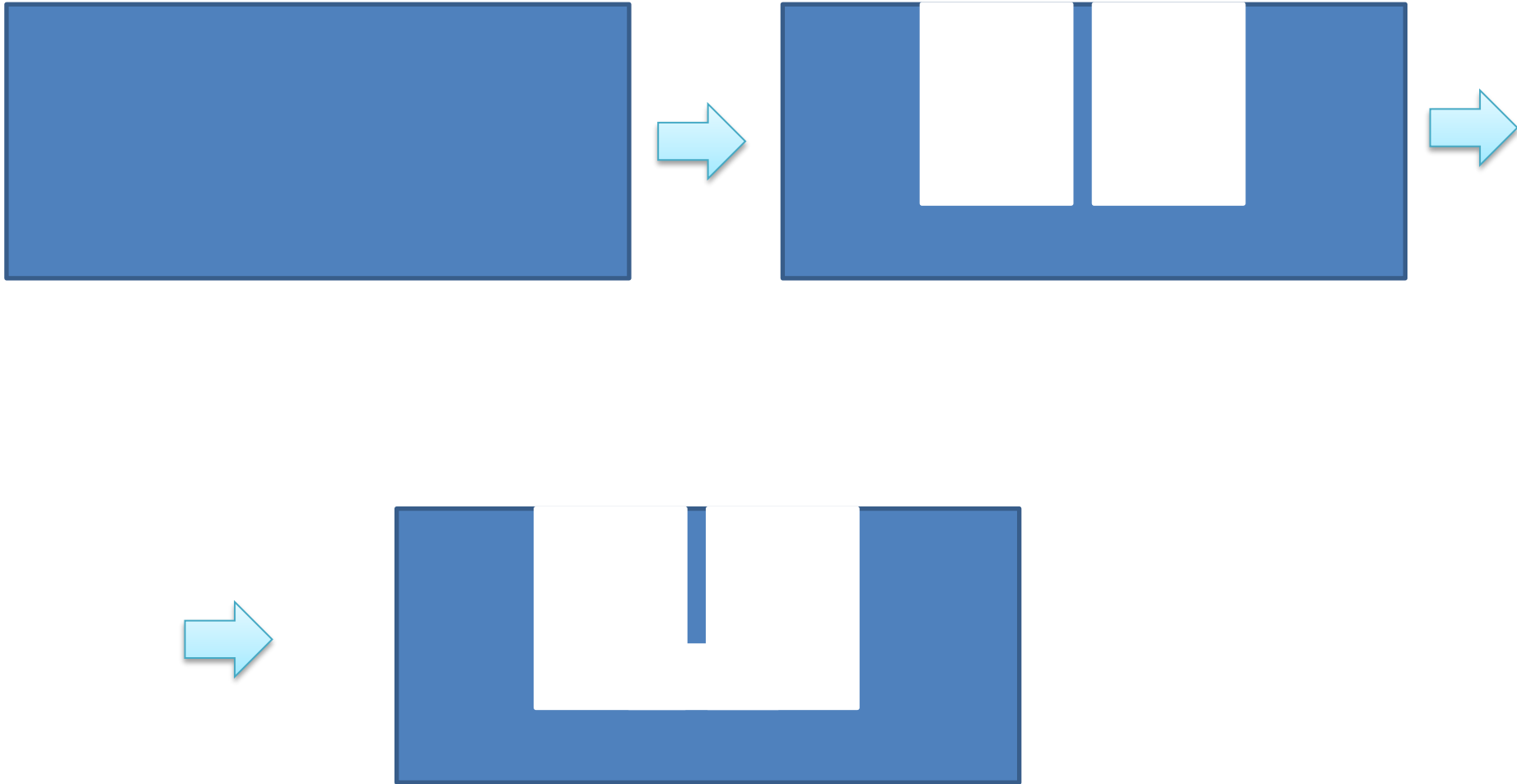
- Ионная
- Химическая
(полупроводники)
- Электрохимическая
(металлы и сплавы)



Подготовка ПЭМ-образцов с помощью сфокусированного ионного пучка



Подготовка ПЭМ-образцов с помощью сфокусированного ионного пучка (поперечный срез)



Подготовка порошков

- Диспергирование (ультразвуковое) в жидкости (спирты, эфиры, ...)
- Осаждение на подложку
Для СЭМ – полированный металл, кремний, углерод
Для ПЭМ – сетка с углеродной пленкой
- Сушка
- Альтернатива – фиксация в полимерной матрице или прессование

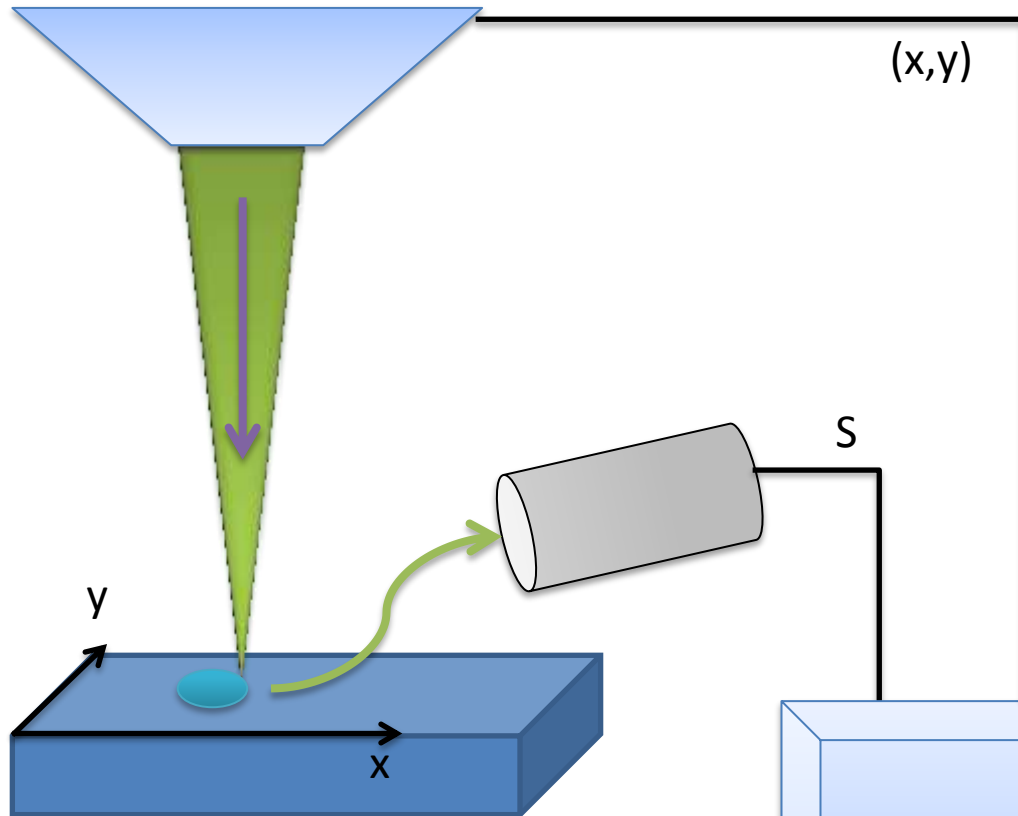
Подготовка жидкостей

- Сушка
- Криофиксация (жидкий этан, азот)
- Криосушка
- Замещение жидкости
- ...

Сканирующий электронный микроскоп

Устройство и принцип работы

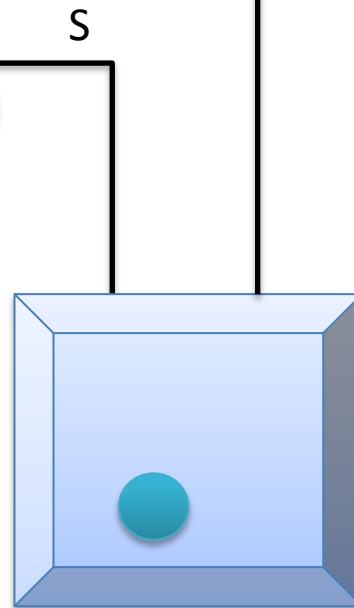
Принцип работы СЭМ



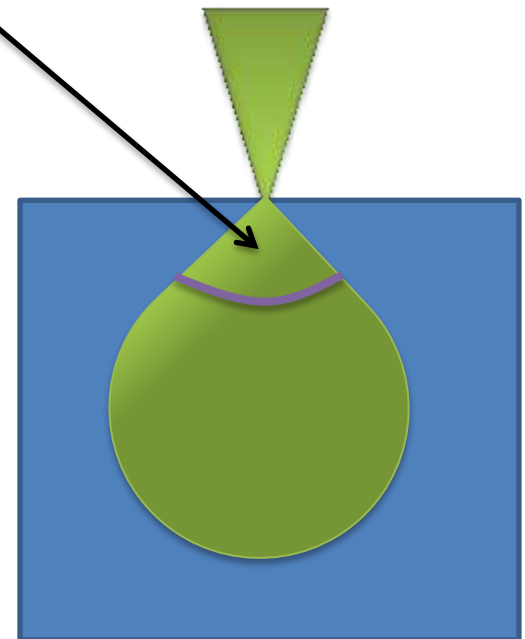
Увеличение – размер области сканирования

Разрешение – диаметр зонда

Зонд – область выхода регистрируемого сигнала



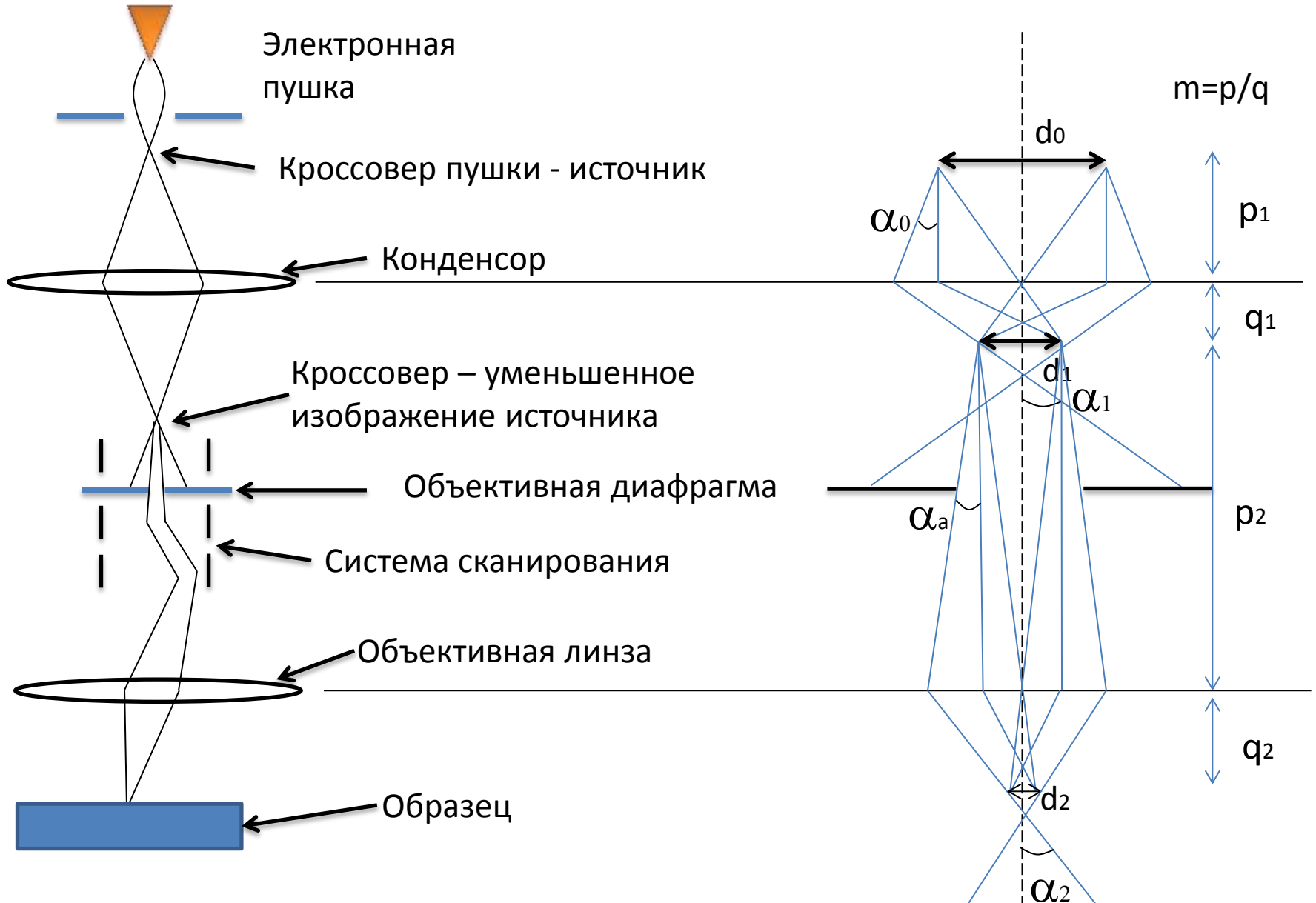
$S(x,y)$



Элементы устройства СЭМ

- Электронная пушка
- Колонна электронной оптики
- Камера для образца
- Детекторы
- Вакуумная система
- Интерфейс и система управления

Электронная оптика СЭМ



Параметры электронного пучка

- Диаметр зонда – d
- Ток – i_p
- Угол сходимости – α

$$d_{\min} = \sqrt{(d_G^2 + d_s^2 + d_d^2 + d_c^2)}$$

$$d_G^2 = \frac{4i_p}{\beta\pi^2\alpha^2}$$

$$d_s = \frac{1}{2}C_s\alpha^3 \quad C_s \sim f$$

$$d_c = C_c\alpha\left(\frac{\Delta E}{E}\right) \quad C_c \sim f$$

$$d_d = \frac{0.61\lambda}{\alpha}$$

Пренебрегаем хроматической aberrацией
Верно для 10-30 кэВ

$$d_{\min} = KC_s^{1/4}\lambda^{3/4}\left(\frac{i_p}{\beta\lambda^2} + 1\right)^{3/8}$$

$$i_{\max} \sim \beta \frac{d^{8/3}}{C_s^{2/3}}$$


Для низких энергий (ускоряющих напряжений)
электроны в кроссовере расталкиваются

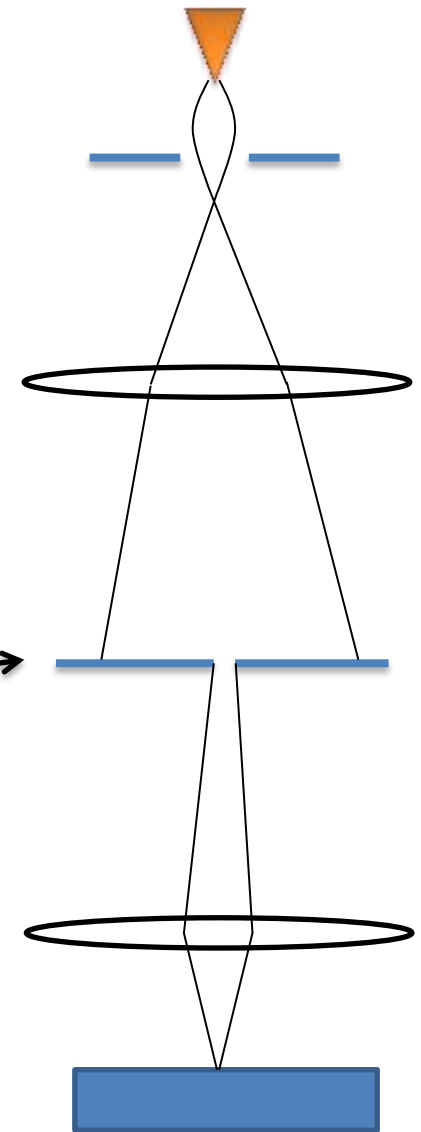
$$\beta \downarrow, \lambda \uparrow, \frac{\Delta E}{E} \uparrow$$

Изменение параметров электронной ОПТИКИ

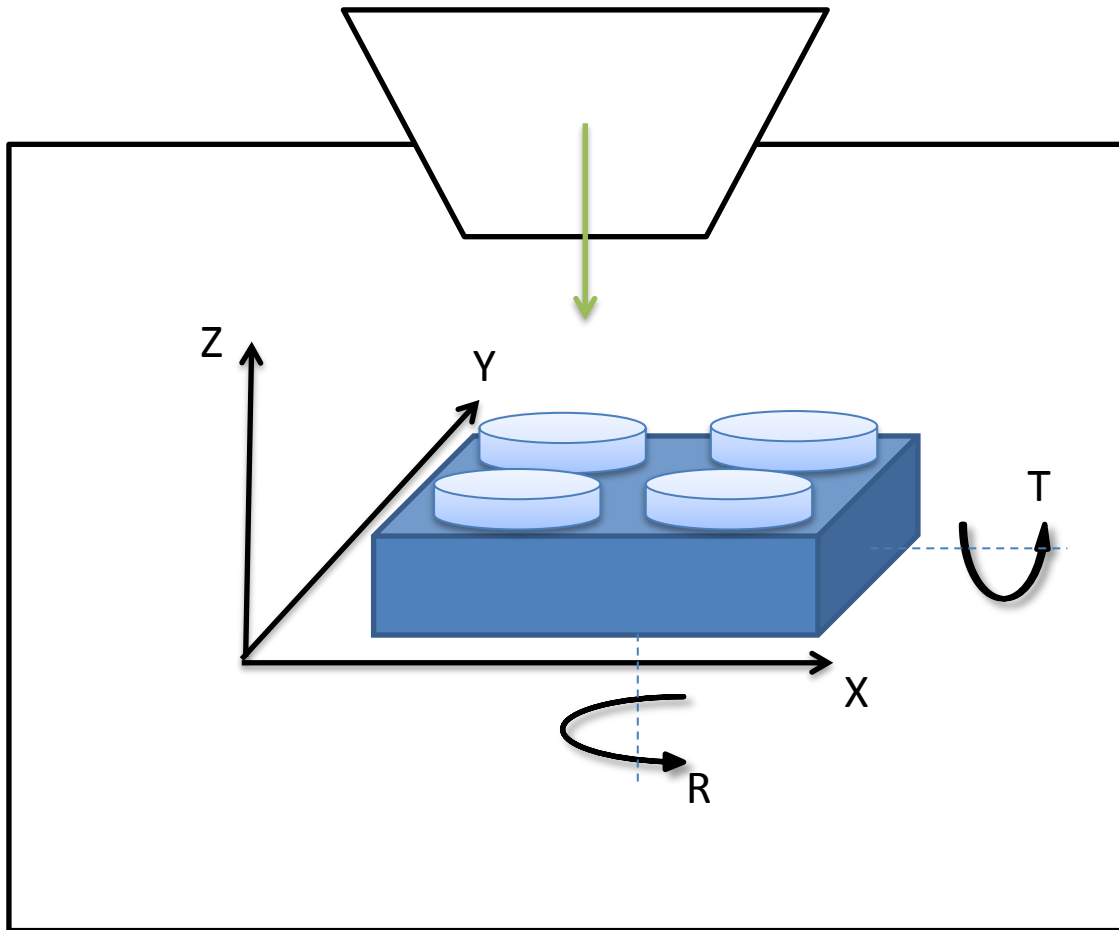
- Изменение оптической силы (фокусного расстояния) конденсора
Уменьшение f – увеличение $m_{1,2}$, уменьшение C_s, C_c – уменьшение $d_{1,2}$, но уменьшение i_p
- Изменение размера диафрагмы (механическое или электронное перемещение)
Уменьшение α_2
Уменьшение d_a – уменьшение d_s, d_c , - уменьшение d_2 , но уменьшение i_p
- Изменение оптической силы (фокусного расстояния) объектива
Уменьшение f – увеличение m_2 , уменьшение C_s, C_c – уменьшение d_2 , но увеличение α_2

Режимы использования электронной оптики в СЭМ

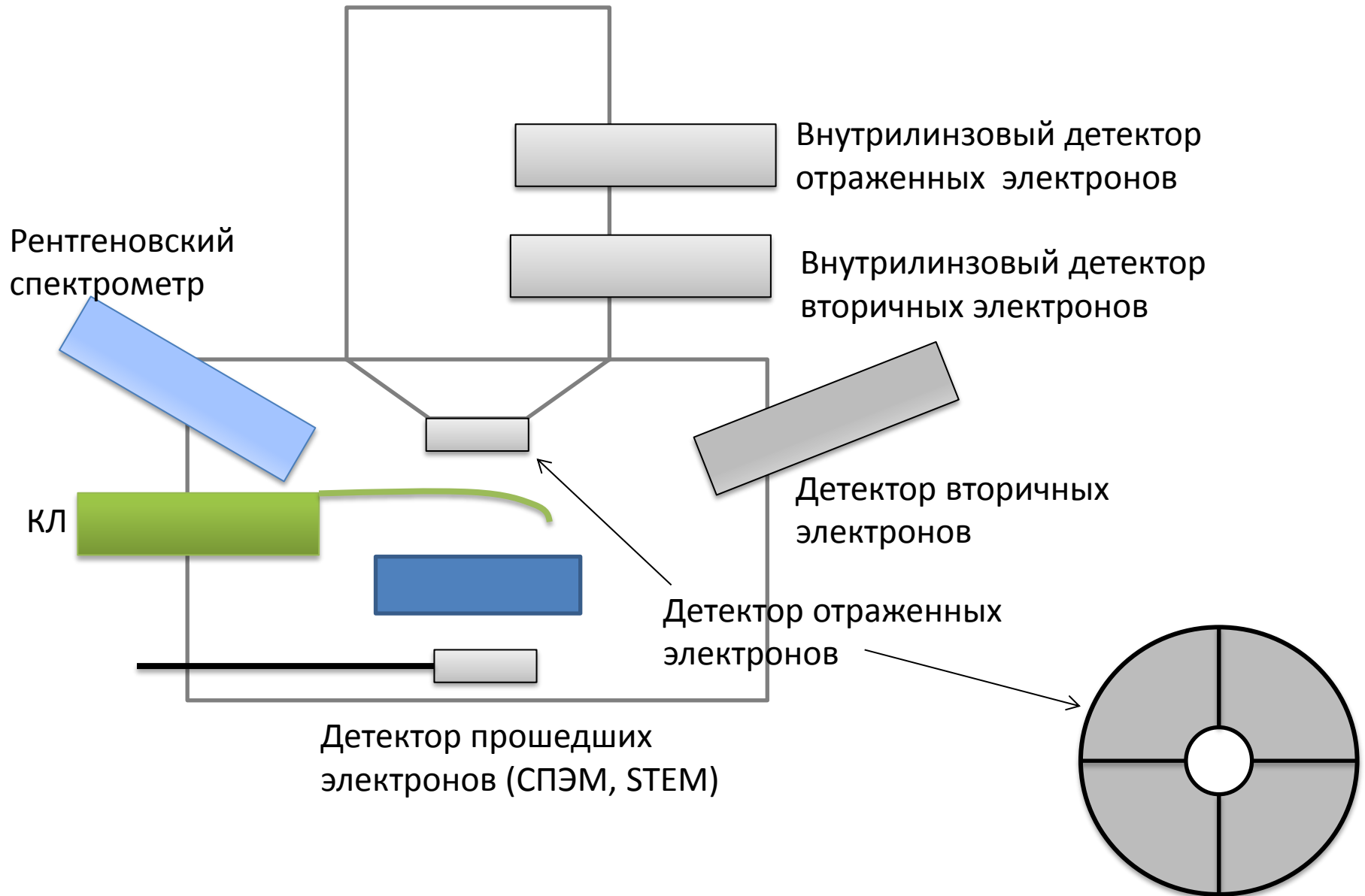
- Получение максимального разрешения (маленькие фокусные расстояния конденсора и объектива, маленькая апертура)
- Получение максимального тока (кроссовер приближен к диафрагме, большая апертура)
- Получение максимальной глубины фокуса (маленькая апертура, большое рабочее расстояние)
- Режим без кроссовера 



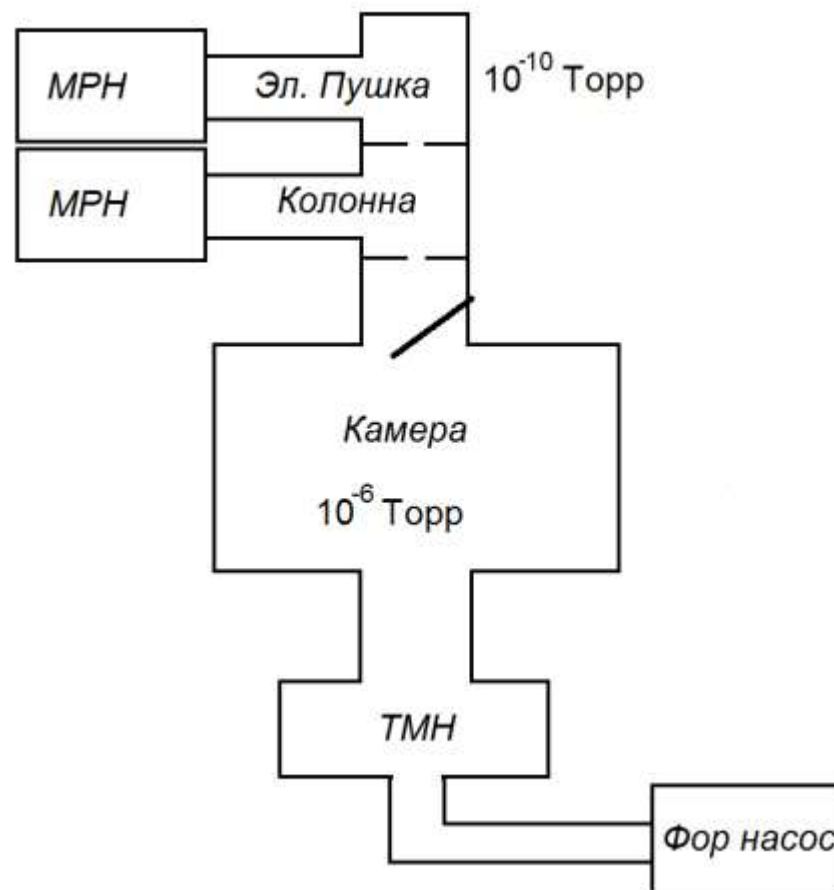
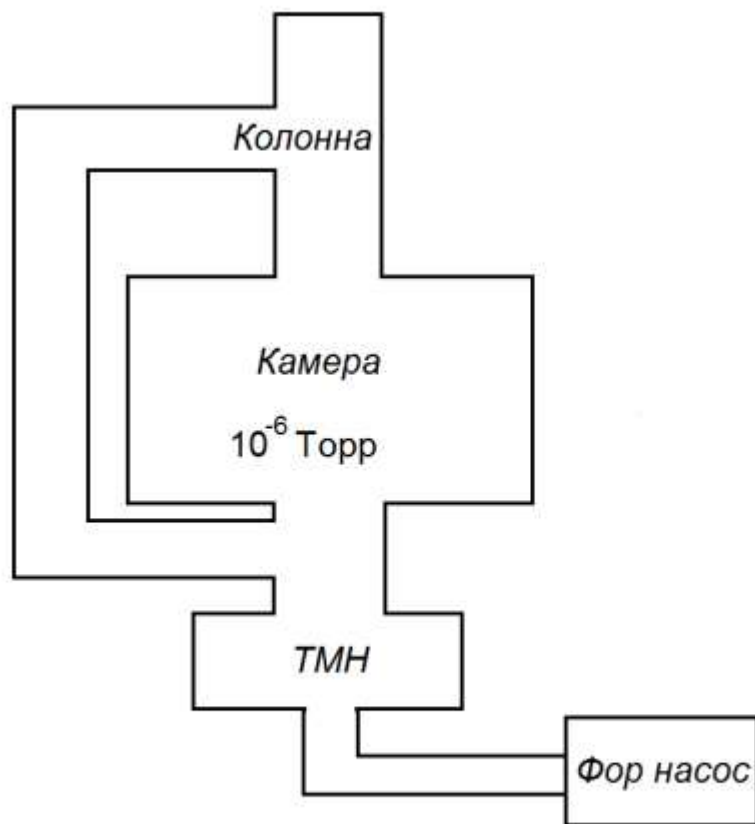
Камера для образца



Детекторы

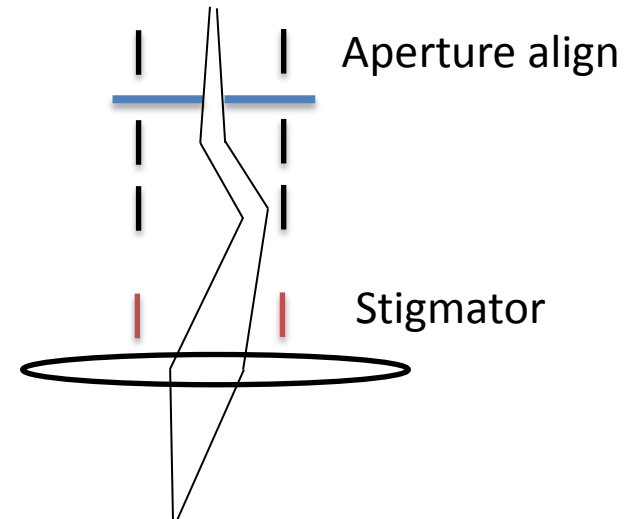


Вакуумная система

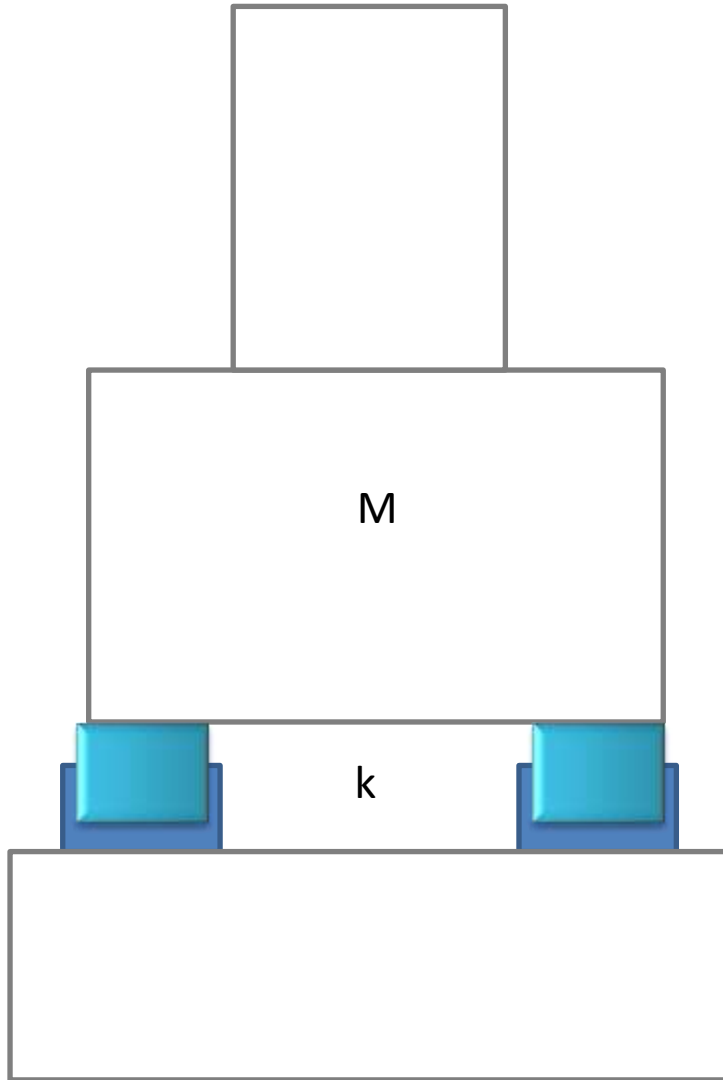


Система управления

- Focus
- Magnification
- Contrast
- Brightness
- Stigmator X,Y
- Aperture align X,Y
- Scan speed (dwell time)
- Beam shift
- Scan rotation



Система подавления вибраций



$$x = A \cos(\omega' t + \delta)$$

$$A = \frac{F}{M \sqrt{(\omega'^2 - \omega_0^2)^2 + 4\omega'^2 \lambda^2}}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M}}$$

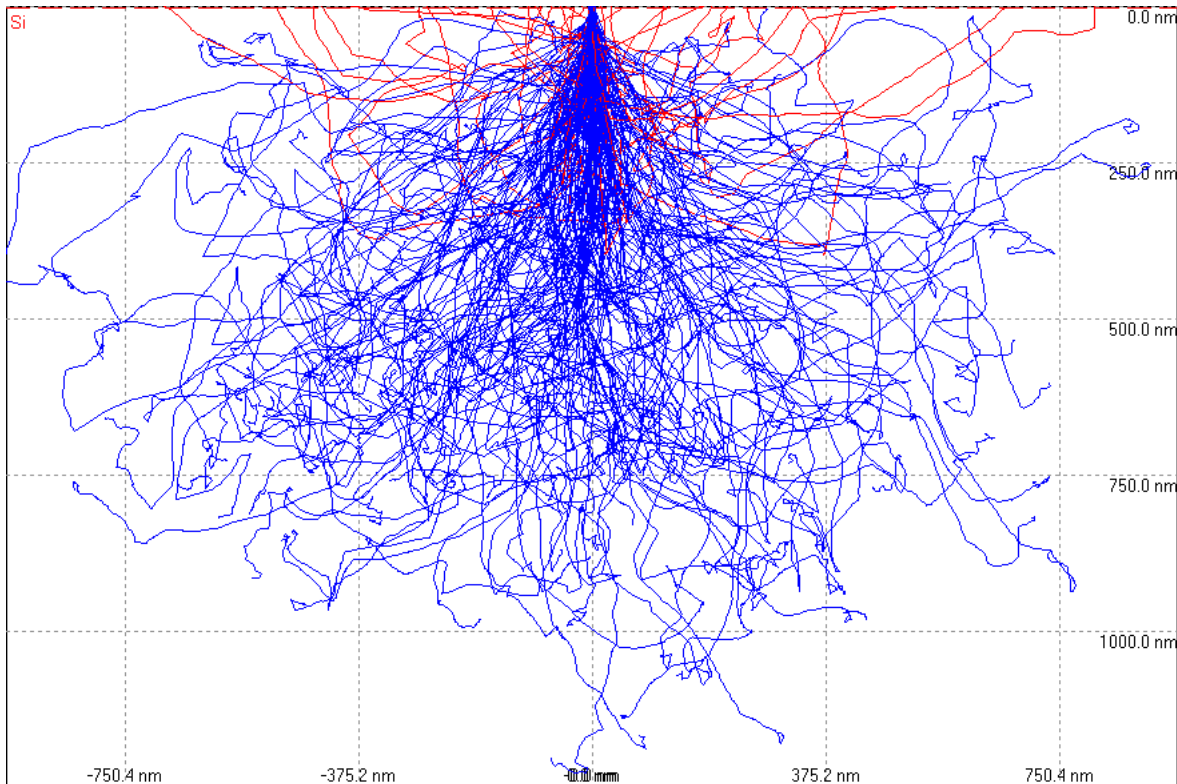
Для минимизации амплитуды вынужденных колебаний необходимо увеличивать массу уменьшать собственную частоту – уменьшать жесткость

Формирование контраста вторичных и отраженных электронов

Отраженные электроны

Коэффициент отражения – выход отраженных электронов

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_p} = \frac{i_{BSE}}{i_p} \quad \eta = \eta(E_0, \theta, Z)$$



Зависимость выхода отраженных электронов от энергии первичных электронов

Размер области взаимодействия $\sim E^{5/3}$

Средние потери энергии на единицу длины пробега убывают с увеличением энергии – вероятность выхода с заданной глубины растет

В среднем выход отраженных электронов слабо зависит от энергии первичных

В диапазоне 5-40 кэВ

$$\eta \sim E^m$$

$$m = 0.1382 - (0.9211 / \sqrt{Z})$$

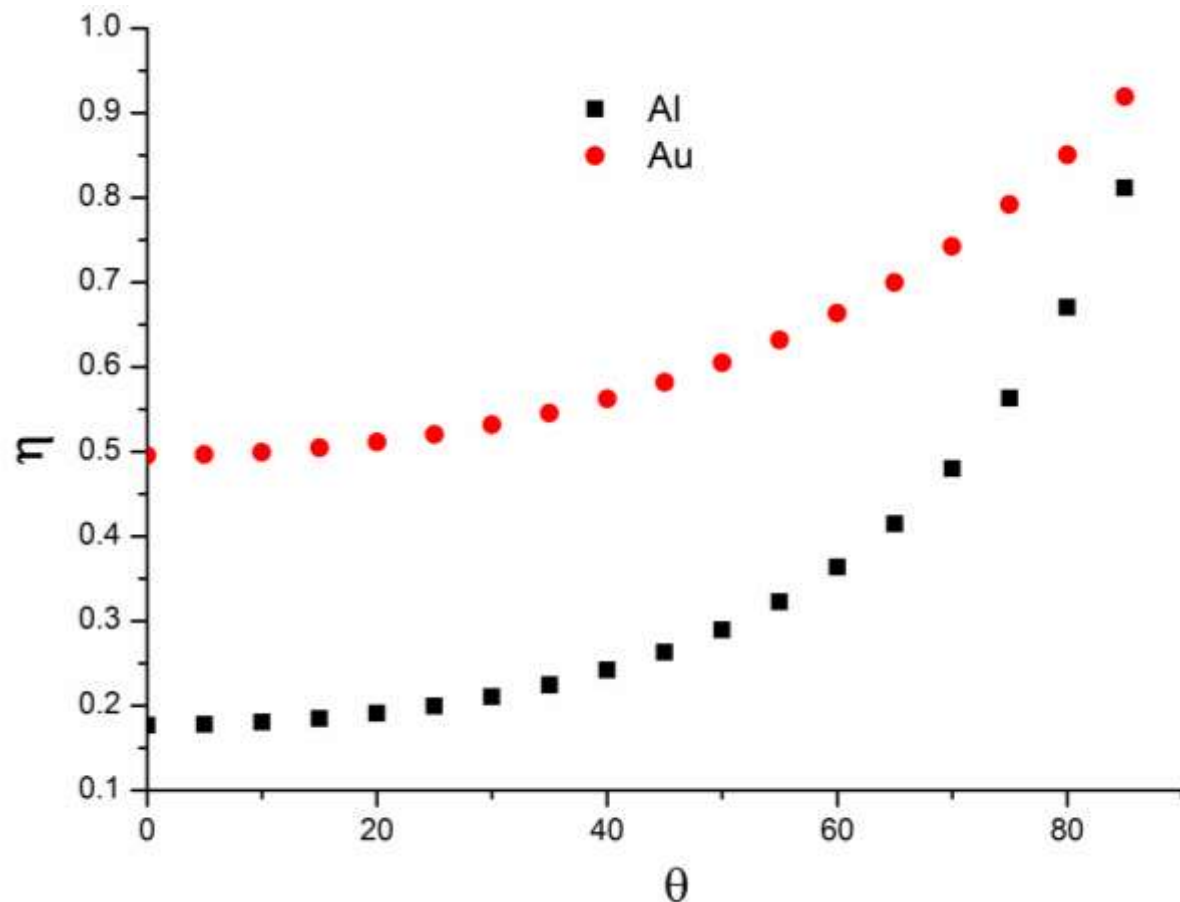
Показатель степени

$$m = -0.1 \div 0.05$$

Зависимость выхода отраженных электронов от угла падения

$$\eta(\theta) = \frac{1}{(1 + \cos \theta)^p}$$

$$p = 9 / \sqrt{Z}$$

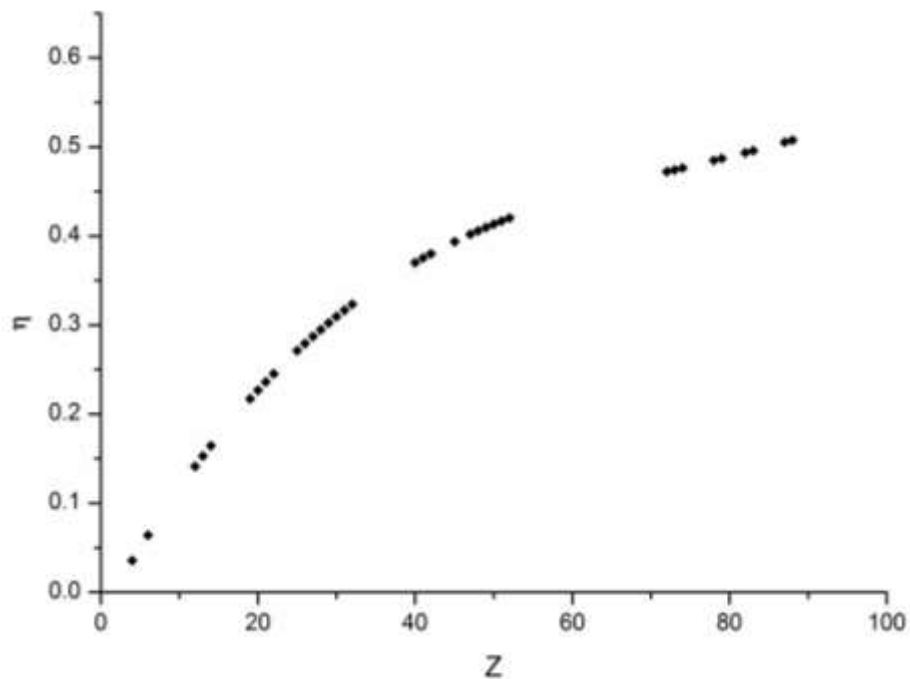


Зависимость выхода отраженных электронов от атомного номера мишени

$$\frac{d\sigma}{d\Theta} \sim Z^2$$

Выход отраженных электронов
растет монотонно с увеличением Z

Для чистых элементов
при 20 кэВ и нормальном падении



$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7} Z^3$$

Для соединений

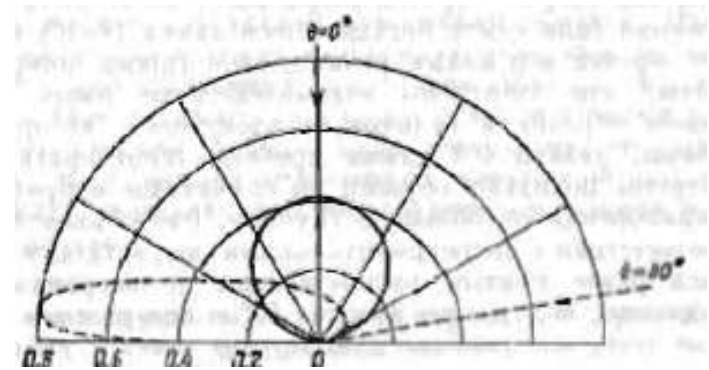
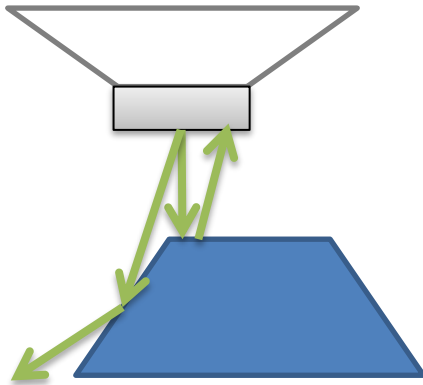
$$\eta = \sum_i C_i \eta_i$$

Угловое распределение отраженных электронов

Для нормального падения

$$\eta(\phi) = \eta_n \cos \phi$$

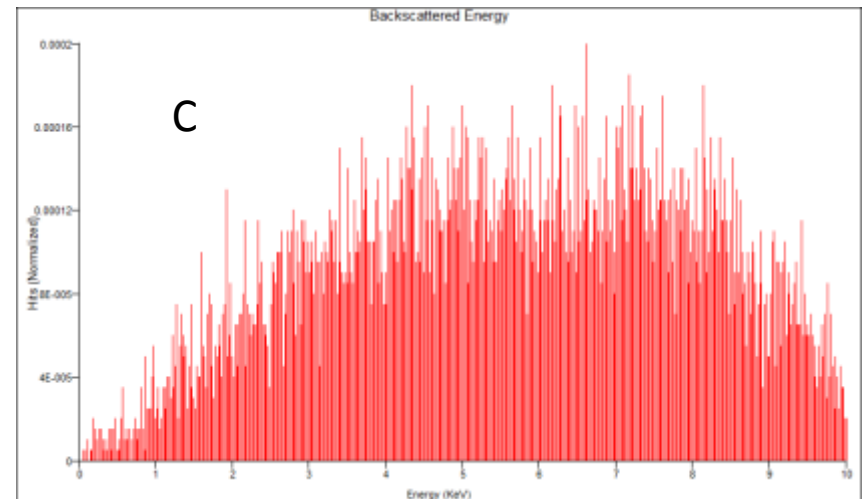
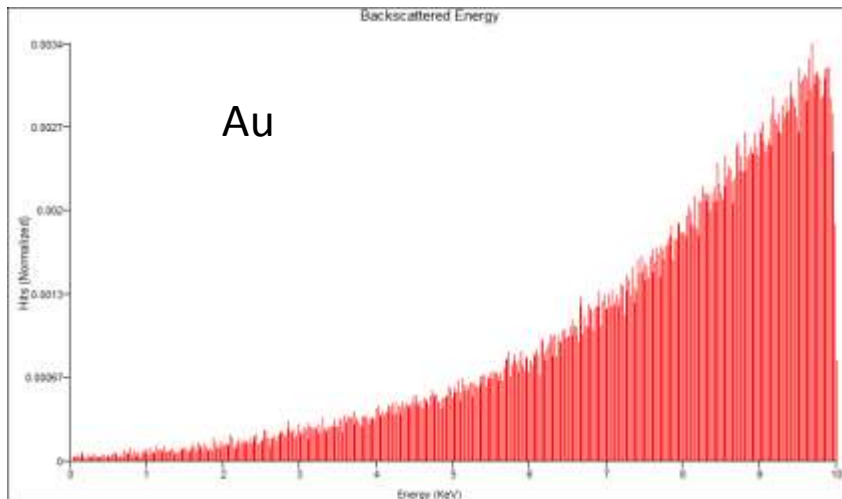
При увеличении угла падения распределение становится асимметричным, максимум в направлении зеркального отражения



Практическая электронная растровая микроскопия. Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. Москва, «Мир», 1978, 656 с.

Энергетическое распределение отраженных электронов

- Большой разброс по энергиям от $0,2 E_0$ до E_0
- Форма распределения зависит от атомного номера
- Форма распределения зависит от угла падения



Электроны отраженные атомами с большим Z в среднем имеют большую энергию

Объем выхода отраженных электронов

- Размеры области выхода отраженных электронов зависят от атомного номера и рассчитываются относительно размеров области взаимодействия
- Для углерода $R_{BSE}/R=0.5-0.6$, $D_{BSE}/R=0.2-0.3$
- Для золота $R_{BSE}/R=0.1-0.3$, $D_{BSE}/R=0.1-0.2$

- Для золота при 10 кэВ: $R_{BSE}=100$ нм, $D_{BSE}=65$ нм - размер зонда при регистрации отраженных электронов

Контраст материалов (атомного номера, КОМПОЗИЦИОННЫЙ)

$$S = f_{BSE} \eta \quad f_{BSE} \text{ - чувствительность детектора}$$

Контраст двух материалов с различным Z

$$C = \frac{S_1 - S_2}{S_1} = \frac{f_{BSE} \eta_1 - f_{BSE} \eta_2}{f_{BSE} \eta_1} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1}$$

При условии: f_{BSE} не зависит от атомного номера

Вторичные электроны

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_p} = \frac{i_{SE}}{i_p}$$

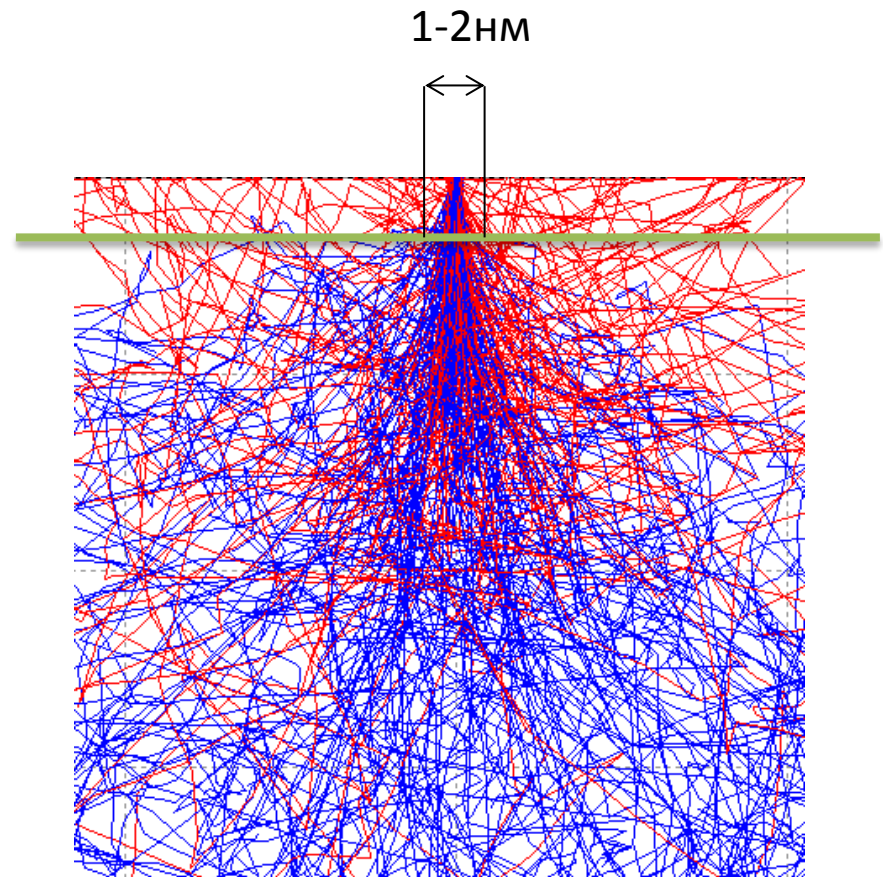
$$\delta = \delta(E_0, \theta)$$

Низкоэнергетичные электроны

Глубина выхода порядка нескольких нм,
не зависит от энергии первичного пучка

Угловое распределение независимо от
угла падения описывается

$$\delta(\phi) = \delta_n \cos \phi$$



Истинно-вторичные электроны

- SE1 – низкоэнергетичные электроны, возбуждаемые первичным пучком в образце
- SE2 – низкоэнергетичные электроны, возбуждаемые отраженными электронами в образце

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 \eta$$

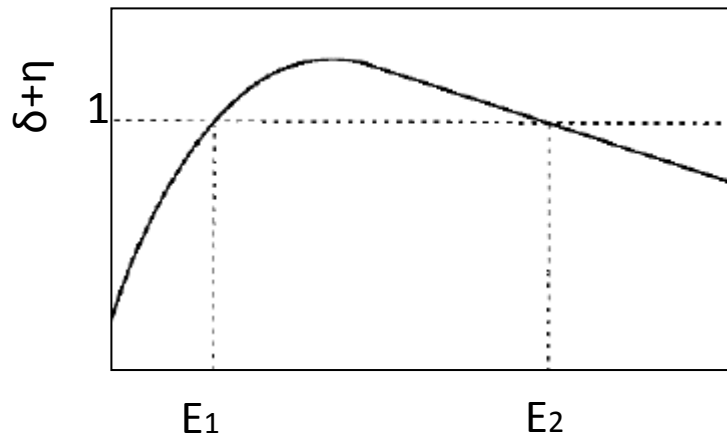
$$\delta_2 \approx 3\delta_1$$

SE2/SE1

C	0.2
Au	1.5

Зависимость выхода вторичных электронов от энергии первичного пучка

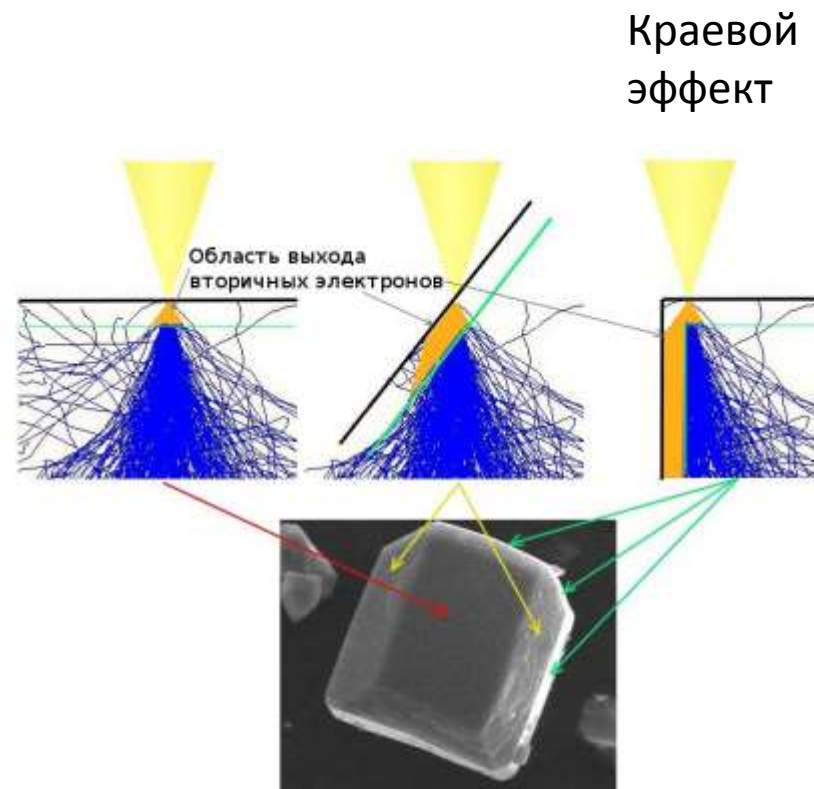
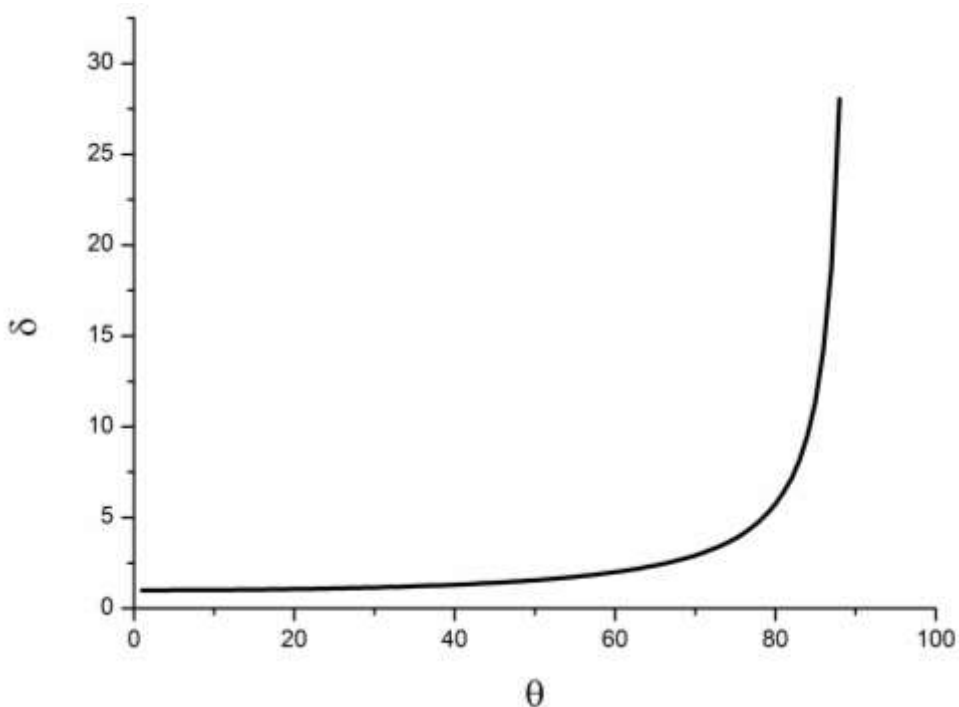
- В диапазоне 10-30 кэВ δ убывает с увеличением энергии



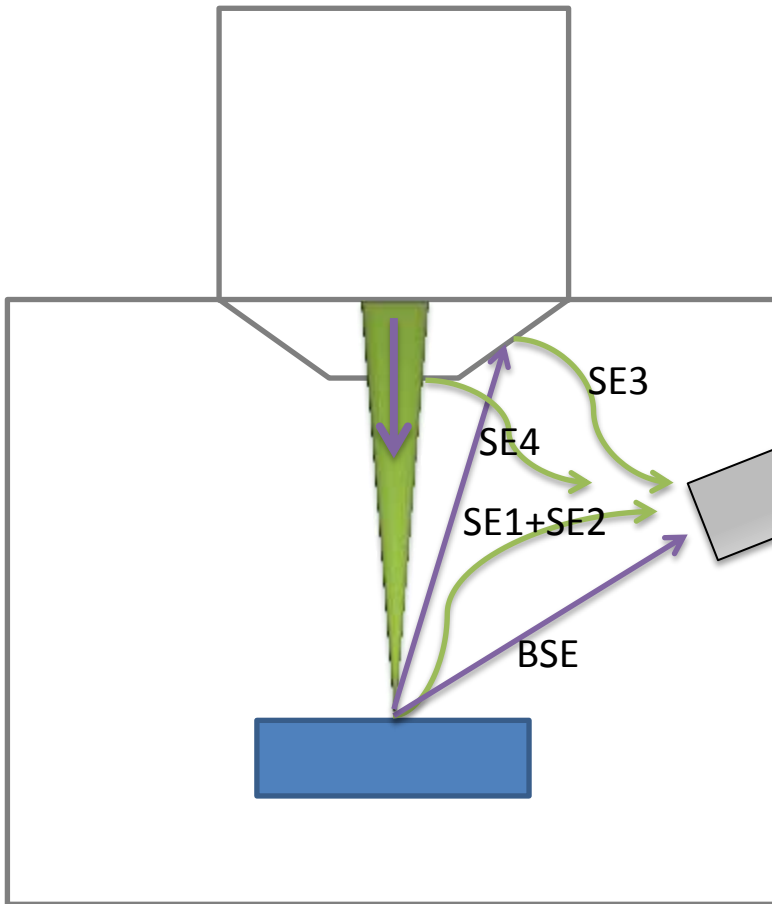
$E_{1,2}$ в диапазоне 1-5 кэВ

Зависимость выхода вторичных электронов от угла падения

$$\delta(\theta) = \frac{\delta_0}{\cos \theta}$$



Формирование контраста при регистрации ЭТ-детектором



$$S_{SE1,2} = f_1(\delta_1 + \delta_2\eta)$$

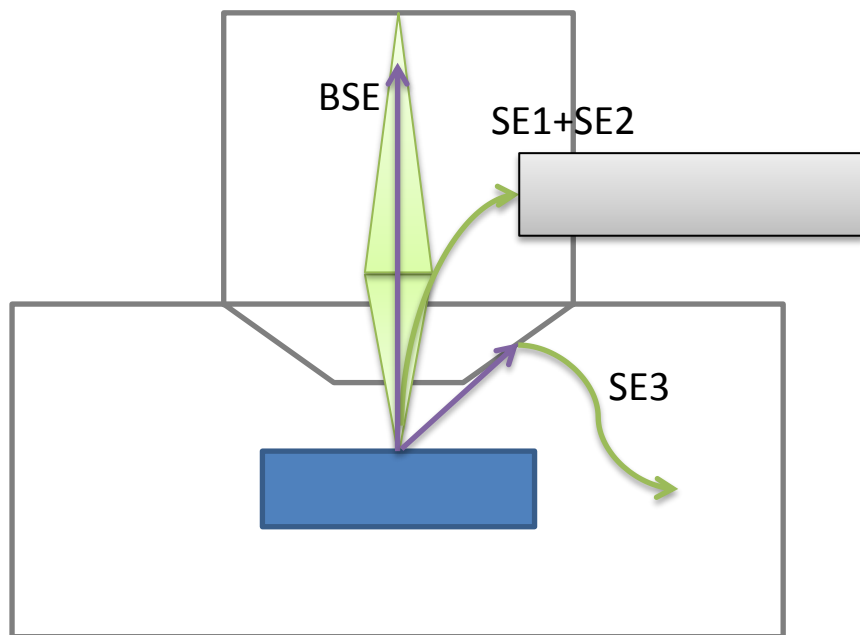
$$S_{BSE} = f_2\eta$$

$$S_{SE3} = f_3\delta_c\eta$$

Комбинированный контраст
вторичных и отраженных
электронов

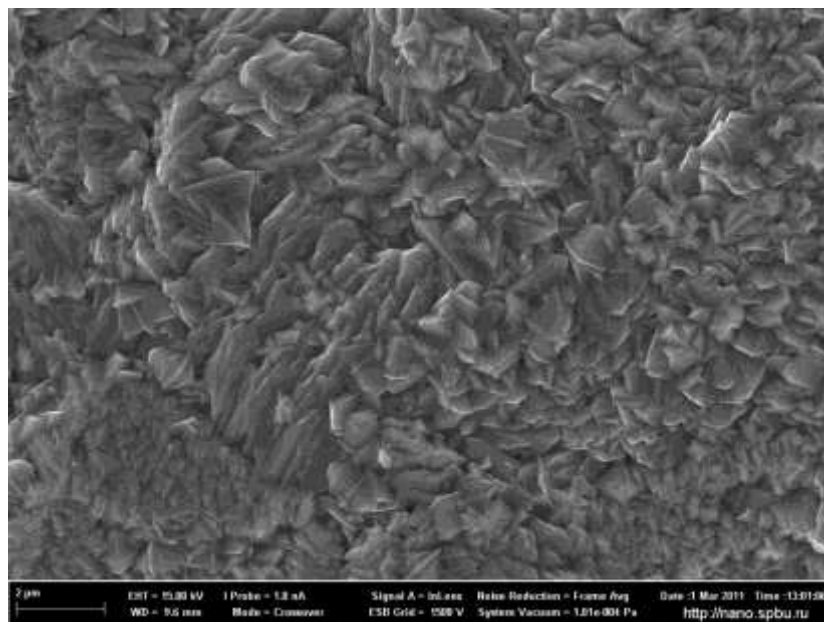
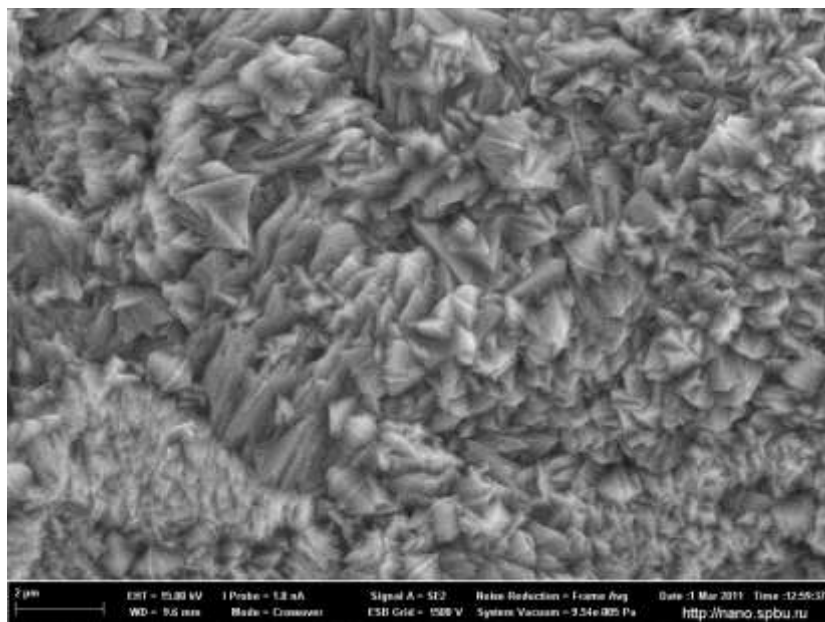
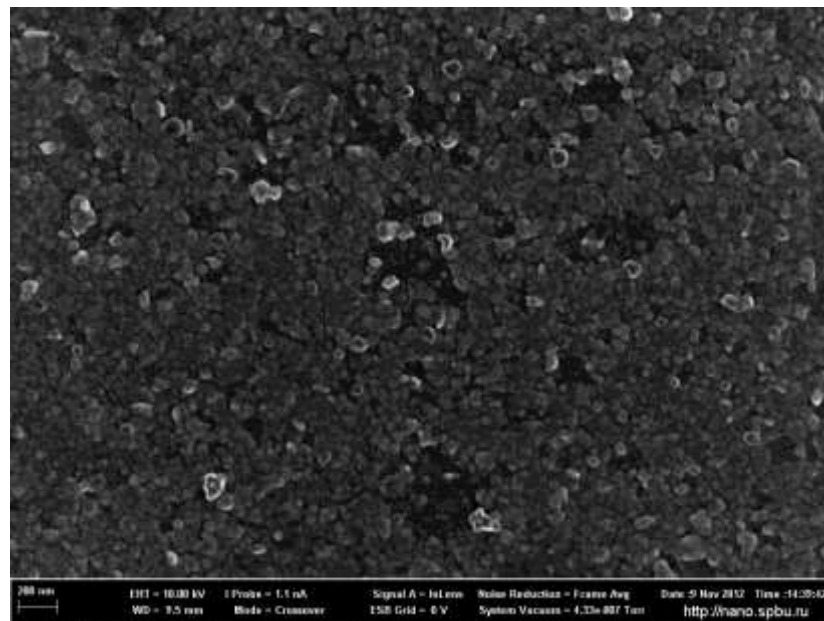
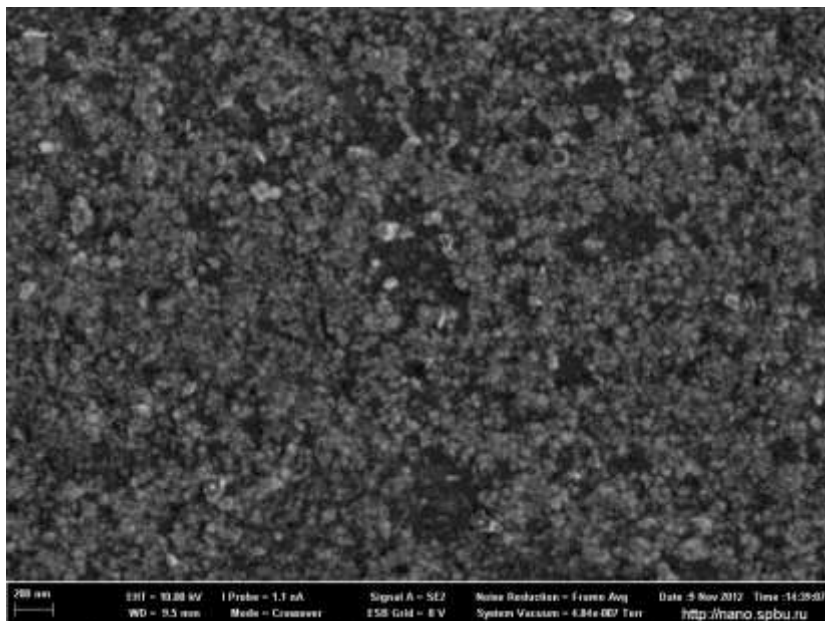
При отрицательном смещении
сетки детектора $f_1=0$ и $f_3=0$
Контраст отраженных электронов

Внутрилинзовый детектор



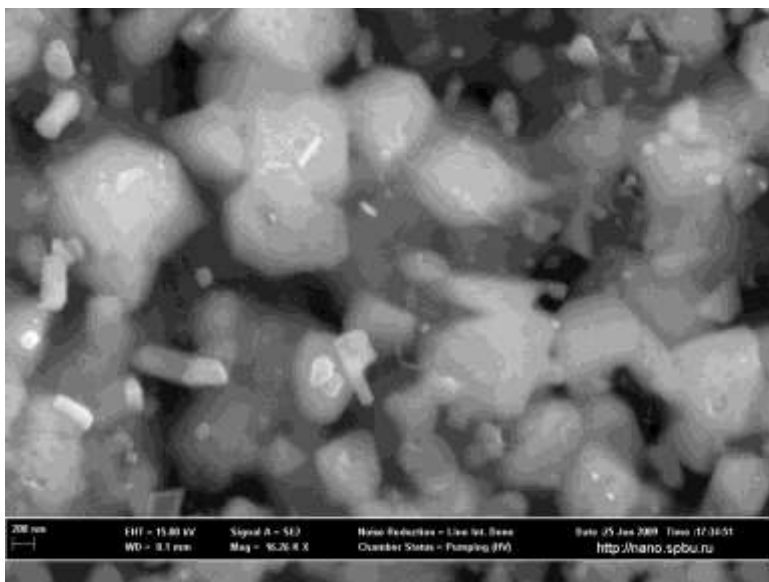
Вторичные электроны
затягиваются полем (магнитным
или электрическим) объективной
линзы в колонну
Вклад SE3 отсутствует

Стандартный и внутрилинзовый детекторы

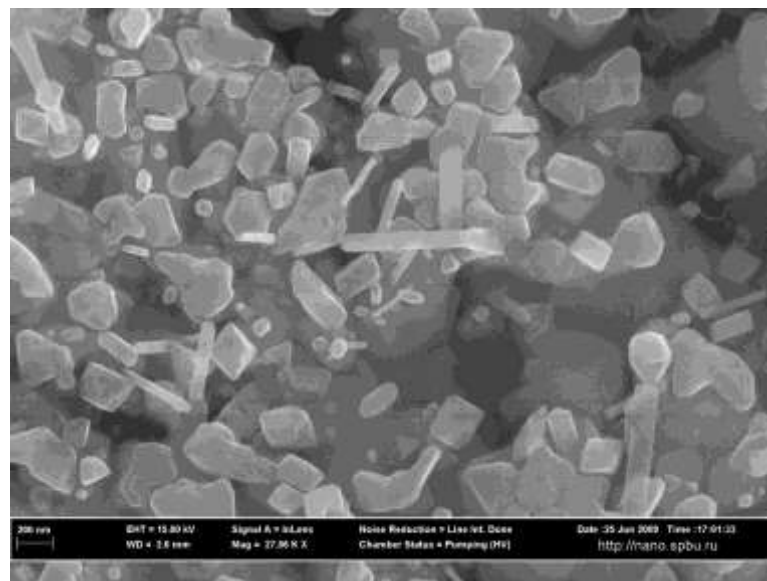
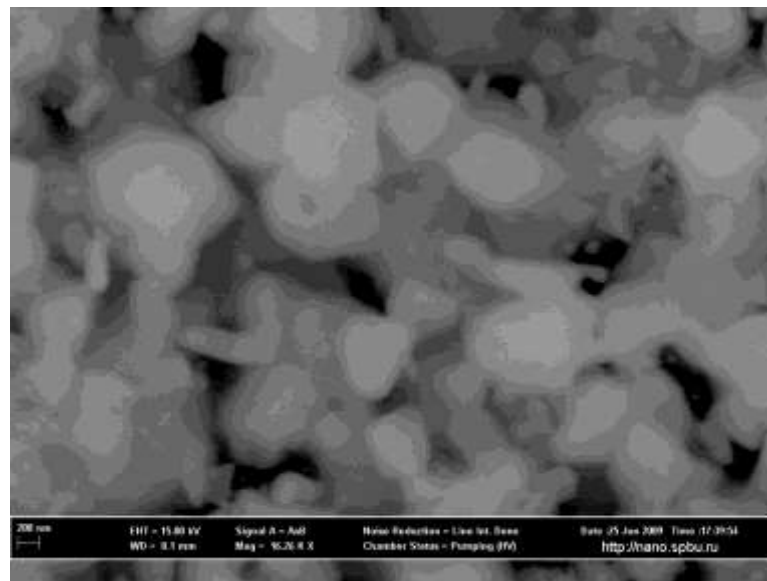


Пример контраста полученного с помощью различных детекторов

ET-detector

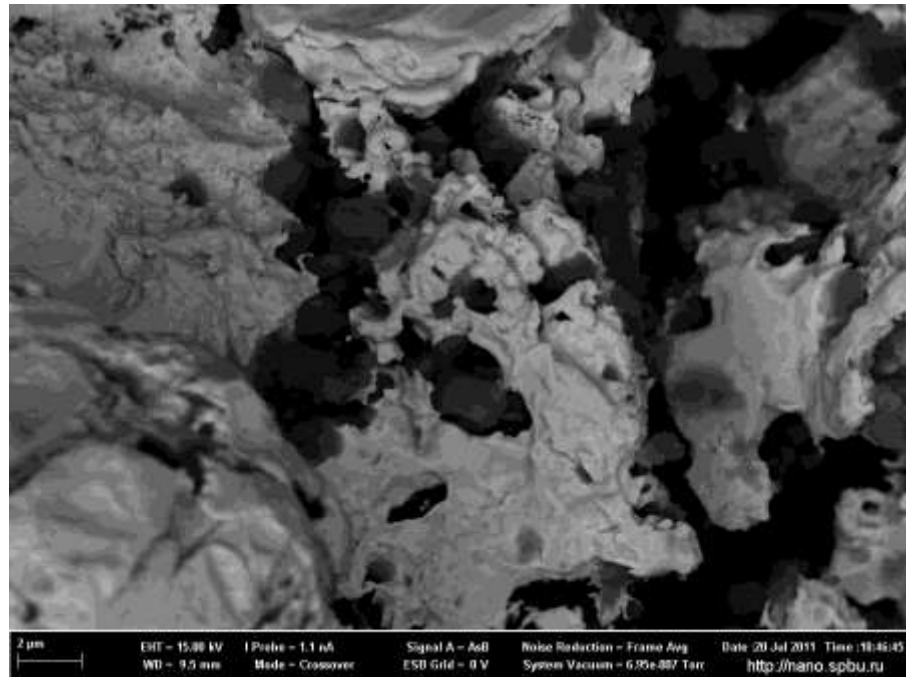


BSE detector

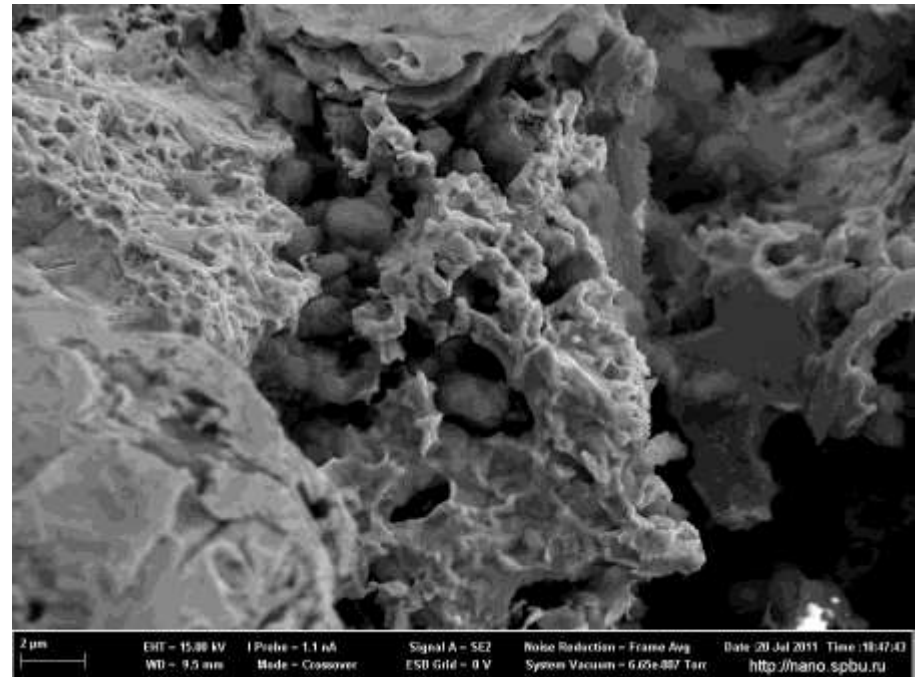


In-lens detector

Контраст материалов и топографический контраст



BSE detector

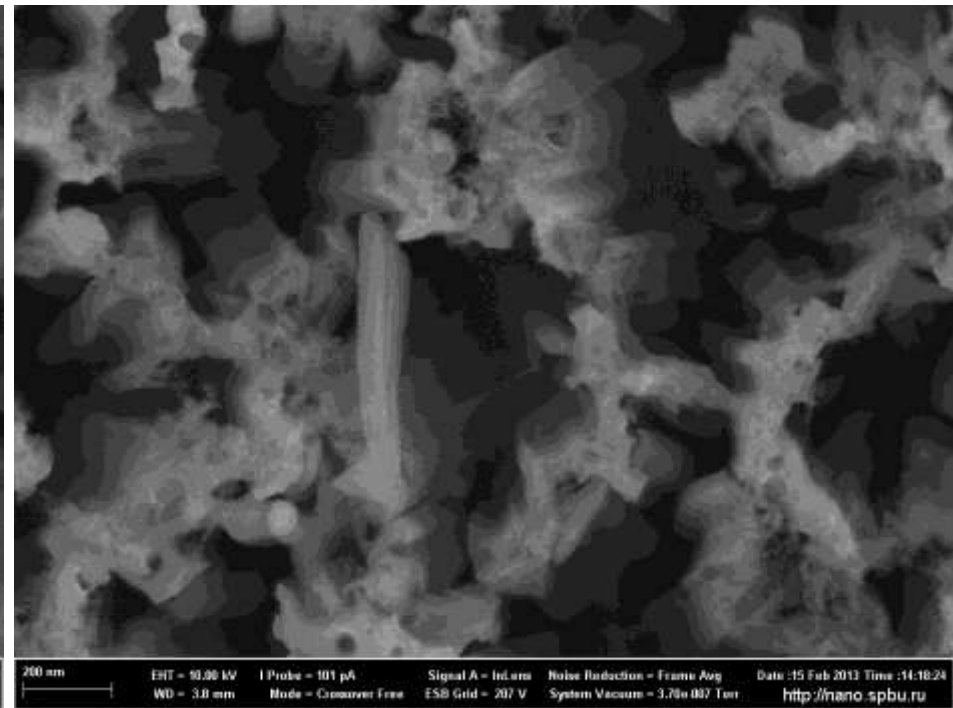


ET-detector

Контраст материалов и топографический контраст



BSE detector



In-lens-detector

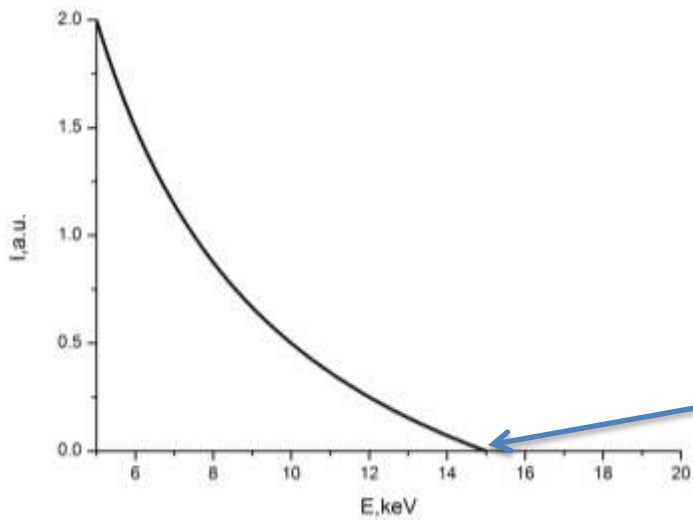
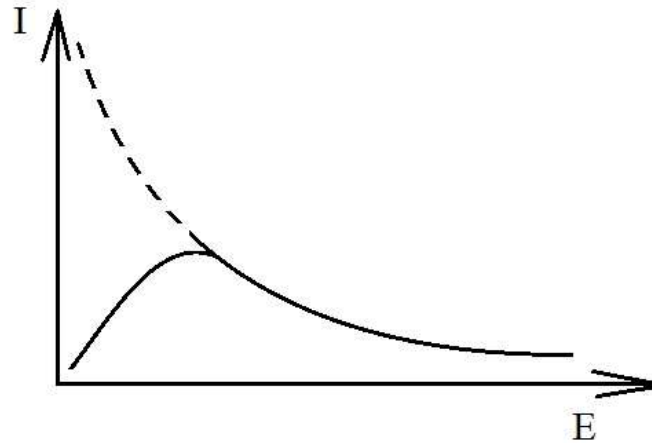
Рентгеновский микроанализ и дифракция отраженных электронов

Генерация рентгеновского излучения

- Генерация тормозного излучения
- Генерация характеристического излучения
- Поглощение рентгеновского излучения
- Рентгеновская флуоресценция

Генерация тормозного излучения

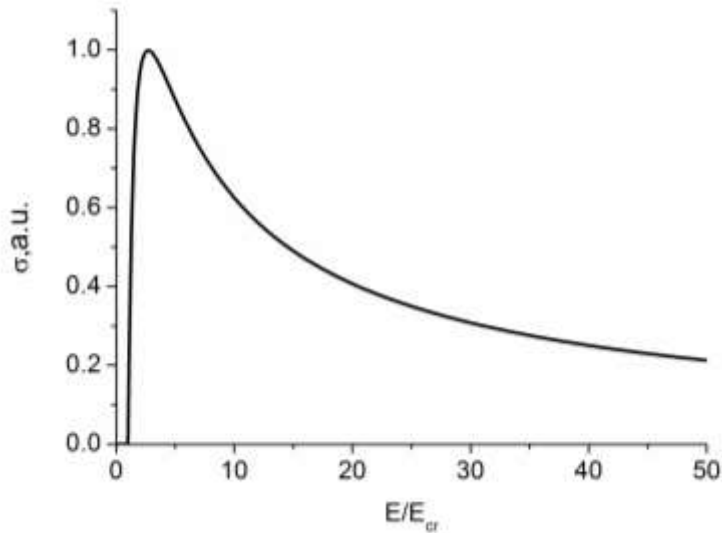
$$I_b(E) \sim i_p \bar{Z} (E_0 - E) / E$$



Duane-Hunt limit
 $E = E_0$

Генерация характеристического излучения

Сечение ионизации внутренних оболочек



Закон Мозли

$$E = A(Z - C)^2$$

Полуширина линий \sim эВ

Выход флуоресценции

$$\omega = \frac{n_{hv}}{n^*}$$

n^* - число ионизованных уровней

Выход флуоресценции растет с увеличением Z

Генерация характеристического излучения

Интенсивность характеристической линии
(в объемном материале)

$$I_c \sim i_p \left(\frac{E_0 - E_c}{E_c} \right)^n \quad n = 1.5 - 2.0$$

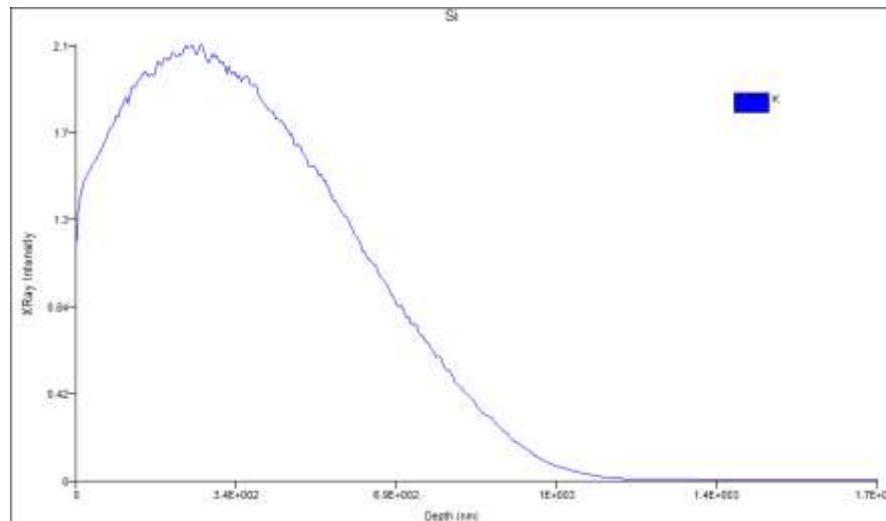
Соотношение интенсивностей
характеристического и тормозного
излучения

$$\frac{I_c}{I_b} \sim \frac{1}{Z} \left(\frac{E_0 - E_c}{E_c} \right)^{n-1}$$

Область генерации характеристического излучения

$$R = \frac{K(E_0^n - E_c^n)}{\rho} \approx \frac{0.064(E_0^{1.67} - E_c^{1.67})}{\rho}$$

Размер области генерации
определяет разрешение
изображения



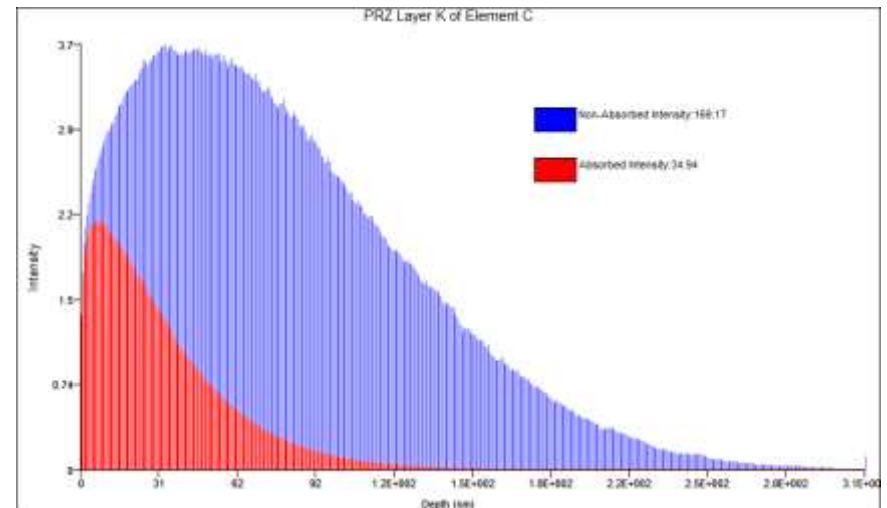
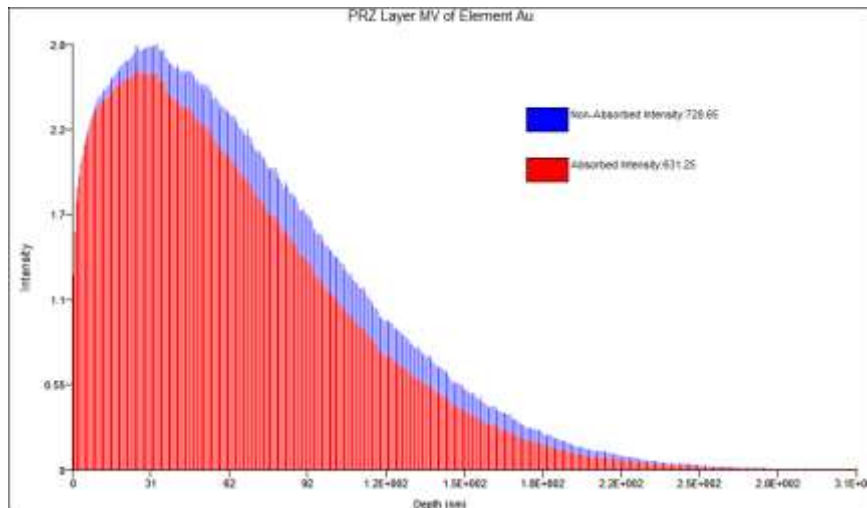
Поглощение рентгеновского излучения

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad \mu/\rho \text{ - массовый коэффициент поглощения}$$

$$\mu/\rho \sim \frac{1}{E^3} \quad \text{Вблизи } E_c \text{ наблюдается скачок коэффициента поглощения}$$

Для соединения

$$\mu/\rho = \sum_i C_i (\mu/\rho)_i$$



Рентгеновская флуоресценция

Поглощение рентгеновских квантов приводит к генерации вторичного излучения

Для возбуждения характеристическими линиями необходимо $E_{x1} > E_{c2}$

Пример: $E_c(\text{Co}) < E(\text{CuK}\alpha) < E_c(\text{Ni})$

Возбуждение флуоресценции тормозным излучением имеет место при

$E_0 > E_c$

Глубина проникновения рентгеновского излучения больше, чем электронов, объем генерации для флуоресценции больше, чем для генерации излучения первичным пучком

Детекторы рентгеновского излучения

- Энергодисперсионный
- Волнодисперсионный

Энергодисперсионный детектор

- Кремний-литиевый или кремний-дрейфовый
- Полупроводниковый диод
- Генерация электронно-дырочных пар – импульс тока
- Амплитуда импульса – энергия рентгеновского кванта
- Число импульсов в единицу времени – интенсивность излучения
- «Мертвое» время
- Разрешение ~ 150 эВ

Артефакты детектирования ЭДС

- Уширение линии
Статистический разброс числа сгенерированных носителей
Тепловой шум усилителя
- Искажение формы линии
«Неполный сбор заряда»
- Флуоресценция детектора
Escape peak
- Наложение импульсов
Pileup peak
- Поглощение материалами детектора

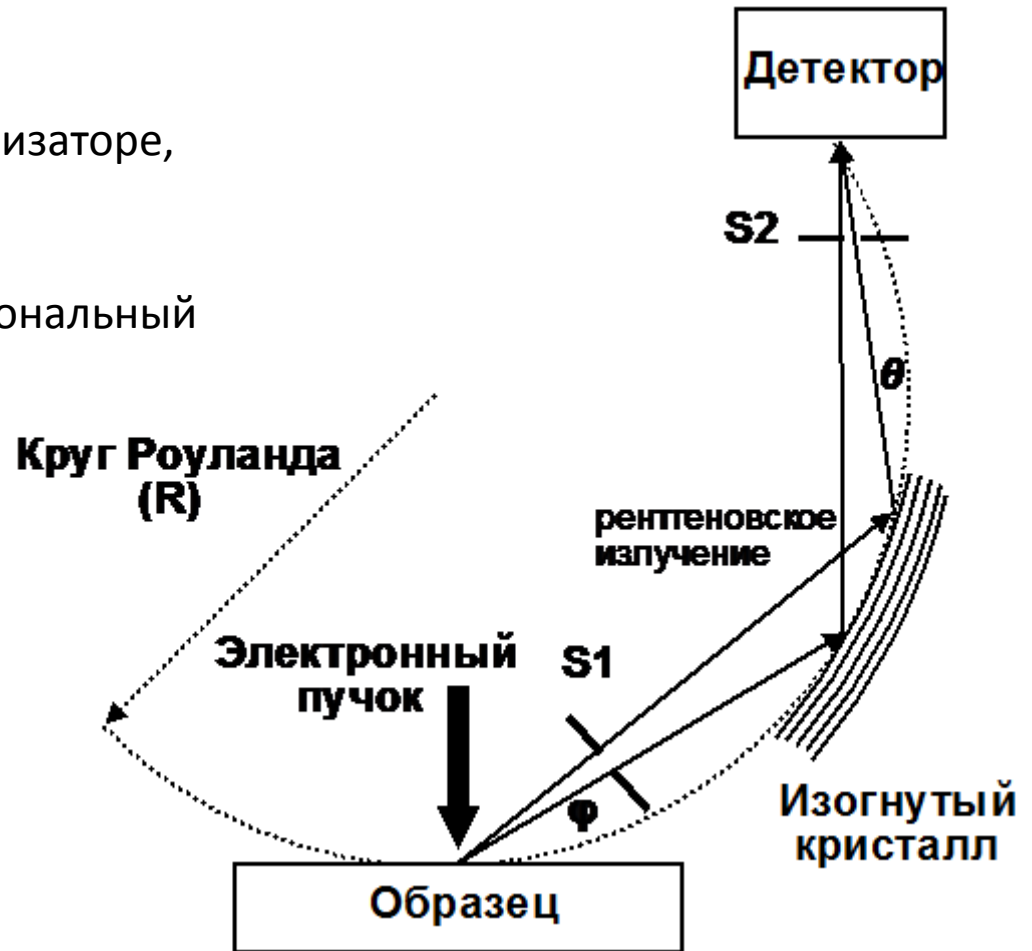
Волнодисперсионный спектрометр

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

Дифракция на кристалле-анализаторе,
используется $n=1$

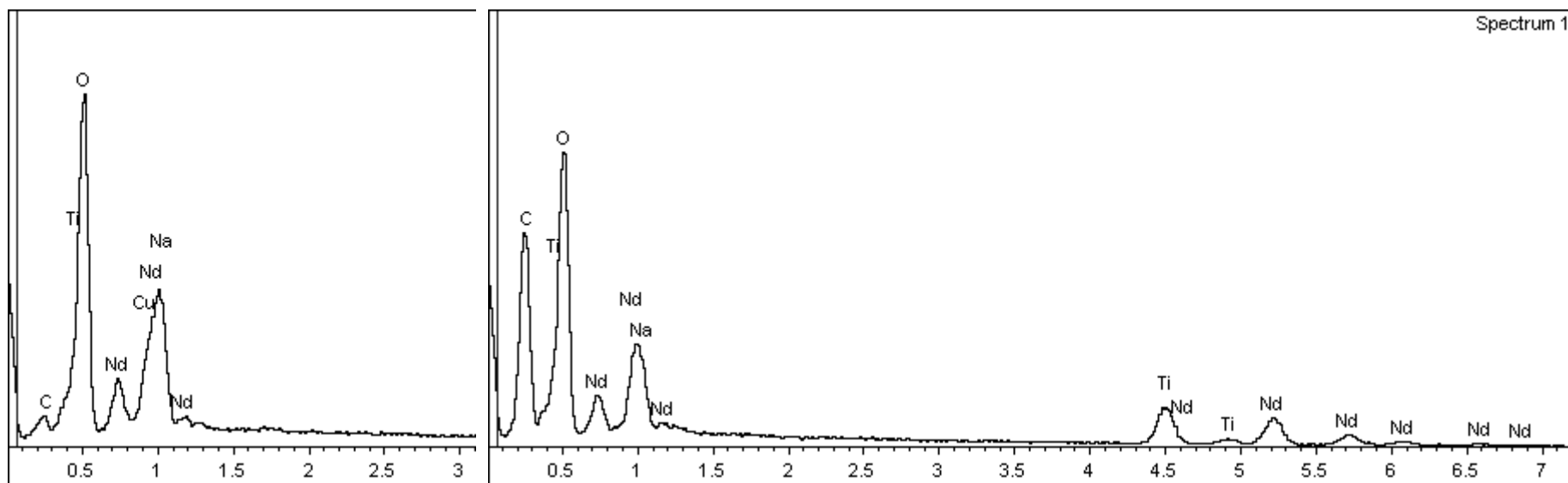
Детектор – газовый пропорциональный
счетчик

Разрешение ~ 10 эВ



Качественный рентгеновский микроанализ

- Определение положения максимума наблюдаемых линий – определение элементного состава
- Сравнение соотношения интенсивностей в серии с теоретическим – выявление неидентифицированных элементов
- Минимальная высота пиков для анализа – в 3 раза больше статистического шума
- Подгонка формы линий и вычитание пиков – выявление перекрывающихся линий



Количественный рентгеновский микроанализ

Точность определения концентрации 0,1-1%

Образец однородный и плоско-полированный

1) Отношение интенсивности пика в образце к интенсивности пика в стандарте примерно равно отношению концентраций.
Ошибка до 10%

$$k_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} \approx \frac{C_i}{C_{(i)}}$$

2) Вводится корректировка на эффекты атомного номера Z, поглощение – A и флуоресценцию – F.

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = \frac{I_i}{I_{(i)}} [ZAF]_i = [ZAF]_i k_i$$

$$C_i = C_{(i)} k_i k_Z^i k_A^i k_F^i$$

Поправка на эффекты атомного номера

- Отражение электронов и потери энергии электронов
- Генерация рентгеновских переходов в зависимости от глубины

1)

$$k_z = \frac{R/S}{R^*/S^*}$$

$$R = \frac{n_{h\nu}}{n_0}$$

$$S = -1/\rho \frac{dE}{dS}$$

$$R^* = \sum_i C_i R_i$$

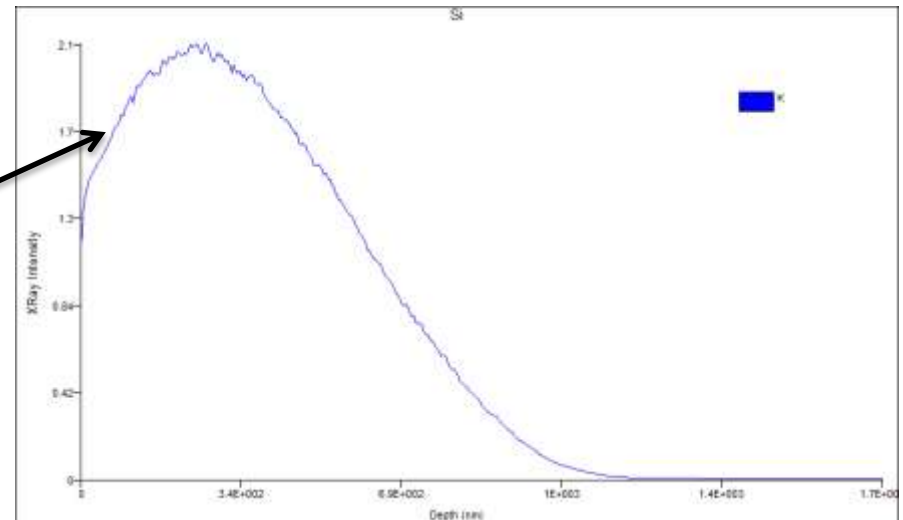
$$S^* = \sum_i C_i S_i$$

2)

$$k_z = \frac{\int \phi(\rho z) d(\rho z)}{\int \phi^*(\rho z) d(\rho z)}$$

$\phi(x)$

Распределение интенсивности генерируемого излучения по глубине



Поправка на поглощение

$$I = \int \phi(\rho z) d(\rho z)$$

интенсивность без учета поглощения

$$I' = \int \phi(\rho z) \exp \left\{ -\frac{\mu(\rho z)}{\rho \sin \psi} \right\} d(\rho z)$$

интенсивность с учетом поглощения

$$f(\chi) = \frac{I'}{I}$$

$$\chi = \frac{\mu / \rho}{\sin \psi}$$

← Угол отбора детектором

$$k_A = \frac{f(\chi)}{f^*(\chi)}$$

Поправка на флуоресценцию

Число ионизованных уровней

$$n^*(\vec{r}) = \int \phi(\vec{r}') \exp \left\{ -\frac{\mu(E_x)}{\rho} (\rho |\vec{r} - \vec{r}'|) \right\} Q(E_c, E_x) d\vec{r}'$$

Сечение возбуждения

Интенсивность с учетом флуоресценции

$$I' = I + \int \omega n^*(\rho z) \exp \left\{ -\frac{\mu(\rho z)}{\rho \sin \psi} \right\} d(\rho z)$$

Выход флуоресценции

$$r = \frac{I'}{I}$$

$$k_A = \frac{r}{r^*}$$

Безстандартный количественный анализ

- Интенсивность для стандарта рассчитывается из «первых принципов» или используется значение из базы данных прибора

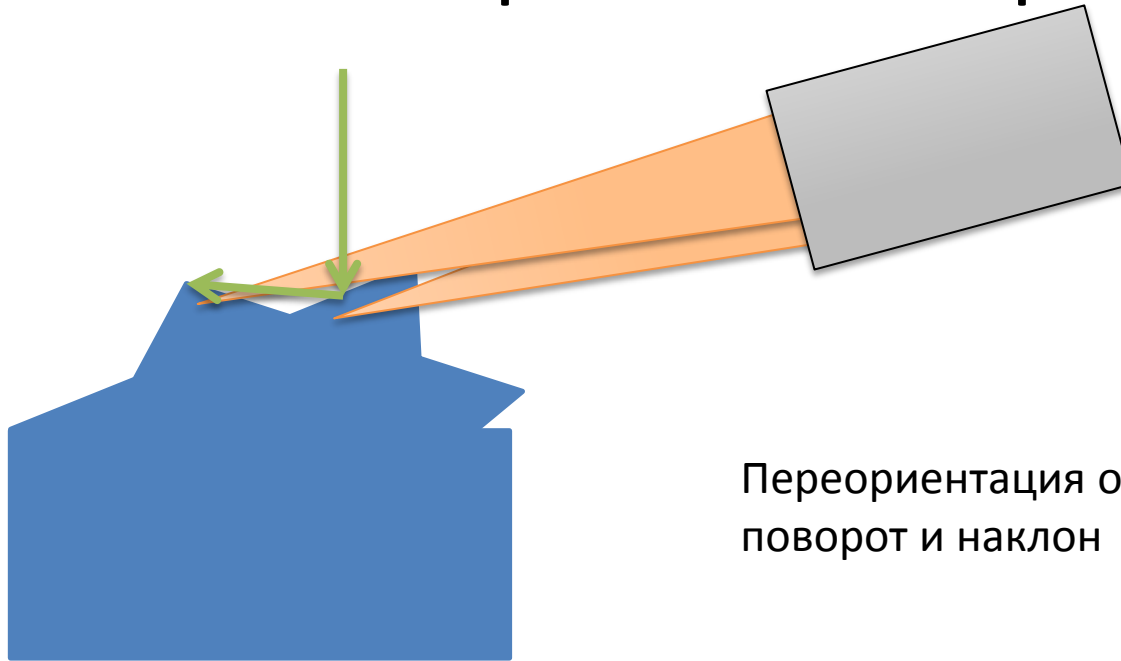
$$I = i_p \left(\frac{\rho N_0}{A} \omega \int_{E_0}^{E_c} \frac{Q}{dE / dS} dE \right) Rf(\chi) \varepsilon(E_x)$$

Количественный анализ тонких пленок

- Уменьшение энергии и наклон образца back-to-bulk
- Анализ тонкой пленки

$$k_{film} = \frac{\int_0^{\rho z_{max}} \phi(\rho z) \exp\left\{-\frac{\mu(\rho z)}{\rho \sin \psi}\right\} d(\rho z)}{\int_0^{\rho t} \phi'(\rho z) \exp\left\{-\frac{\mu(\rho z)}{\rho \sin \psi}\right\} d(\rho z)}$$

Анализ неровной поверхности



Переориентация образца:
поворот и наклон

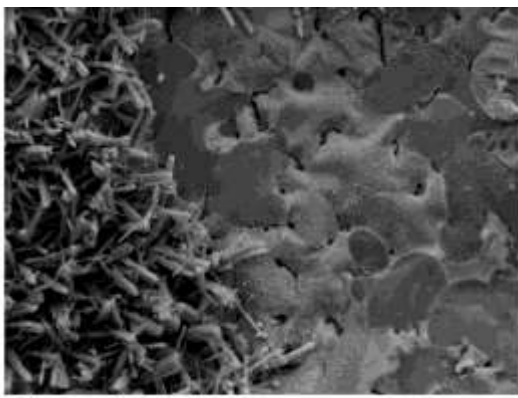
Метод отношения пика к фону (peak to background)

$$\frac{I}{I_b} = \frac{I_{flat}}{I_{b,flat}}$$

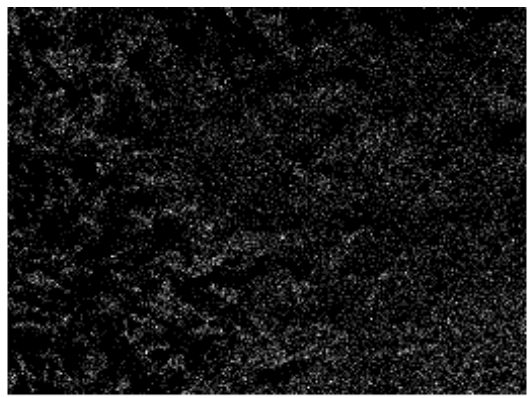
$$\frac{I_{b,flat}}{I_b} I = I_{flat}$$

Для соединения $I_{b,flat} = \sum_j C_j I_{b,j}$

Карты рентгеновского микроанализа



Electron Image 1



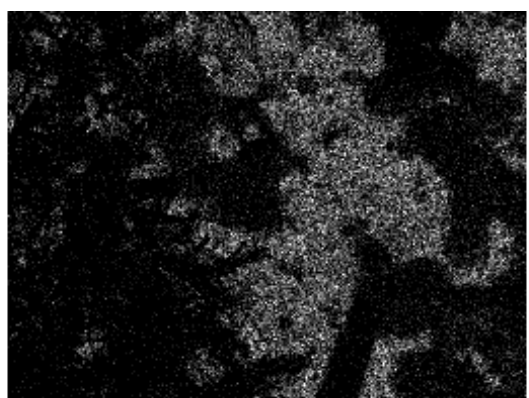
O Ka1



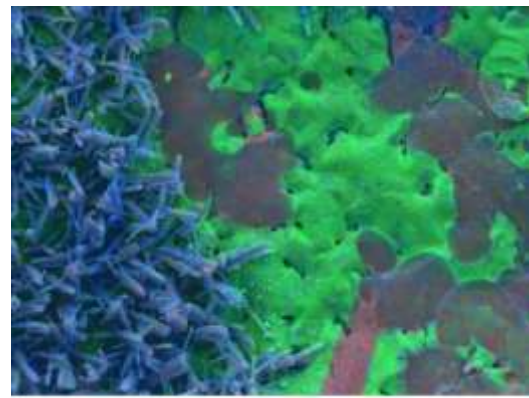
Se La1_2



In La1

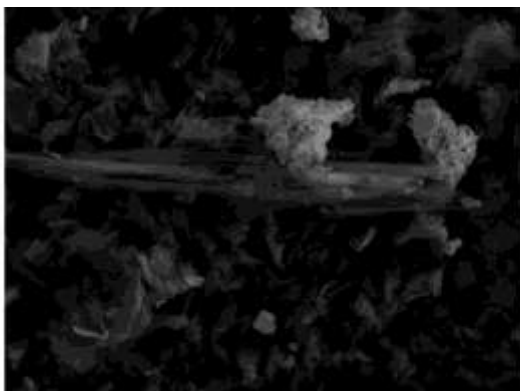


Pb Ma1

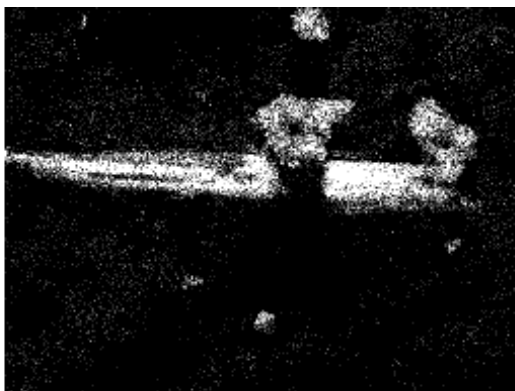


10µm

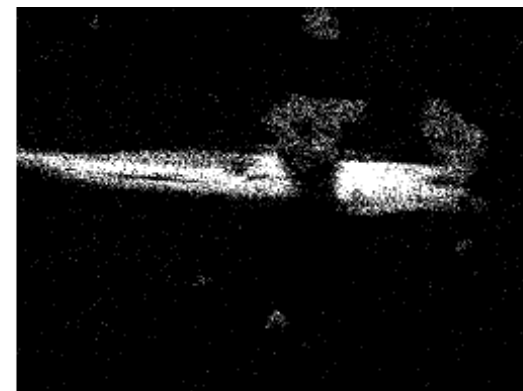
Карты рентгеновского микроанализа



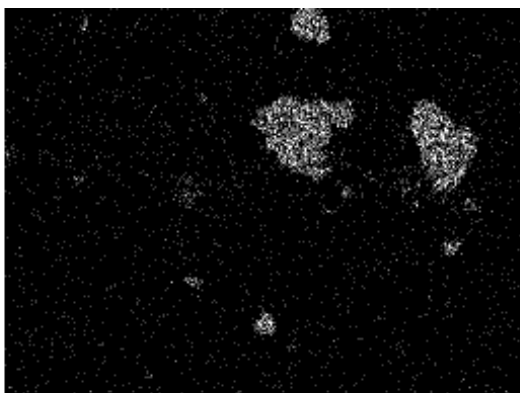
Electron Image 1



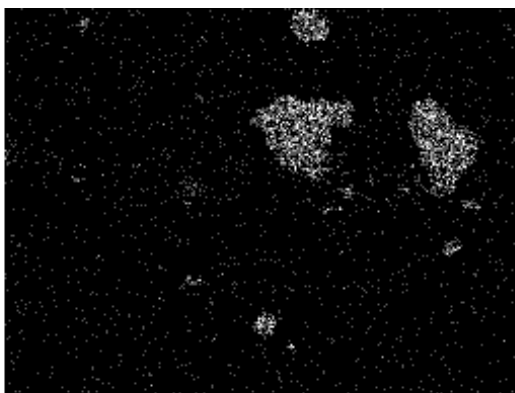
O Ka1



Na Ka1_2



Ti Ka1

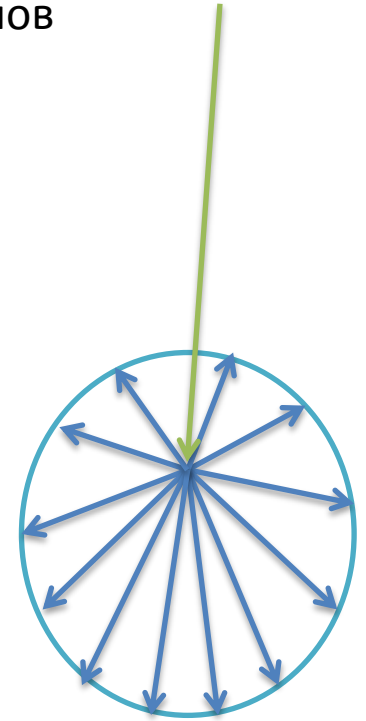
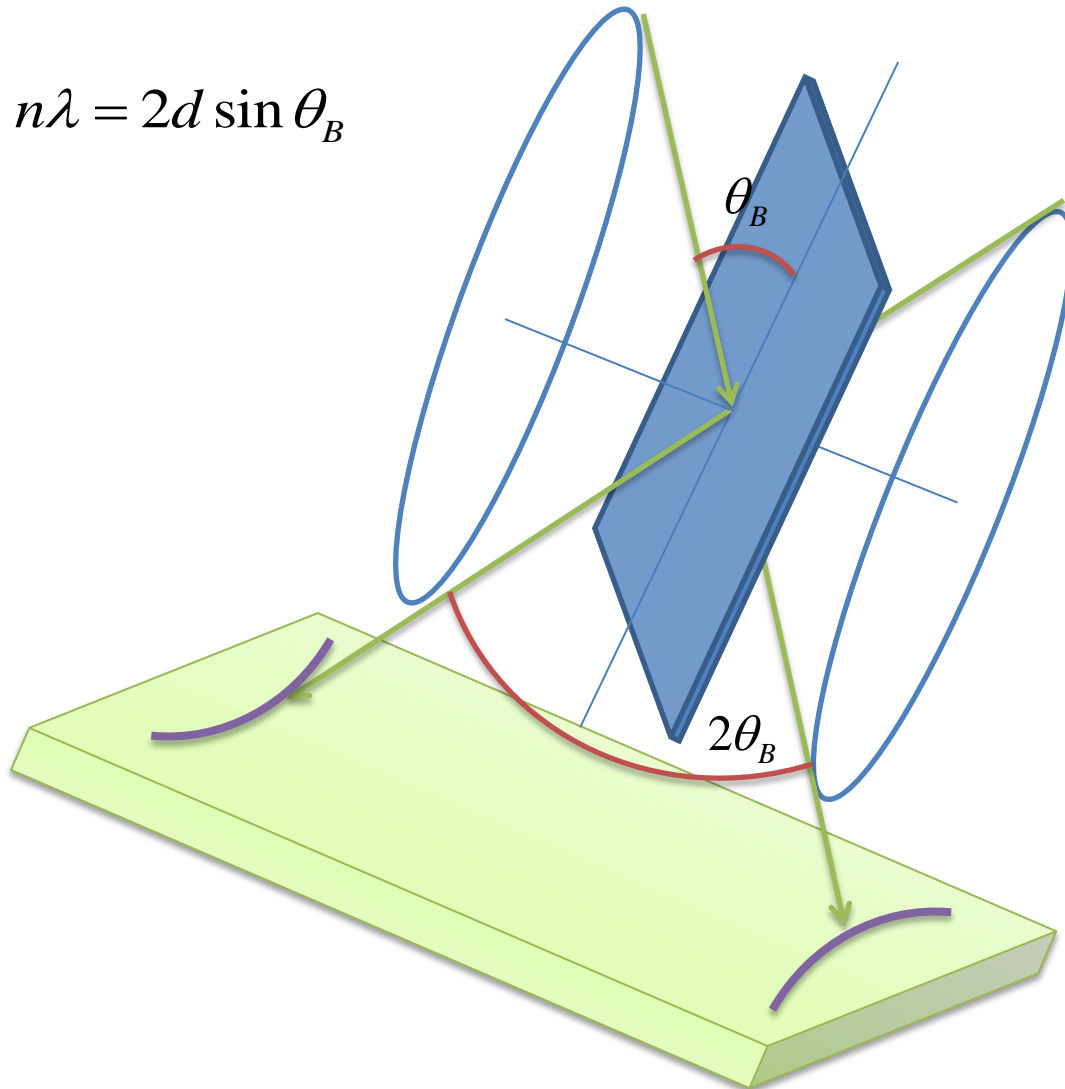


Nd La1

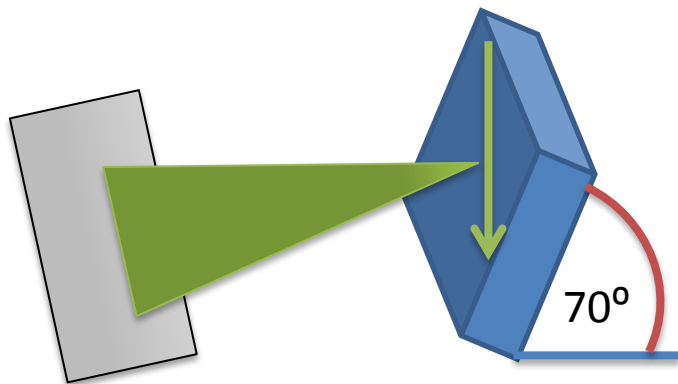
Дифракция отраженных электронов

Дифракция по Кикучи – дифракция диффузно-рассеянных электронов

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$



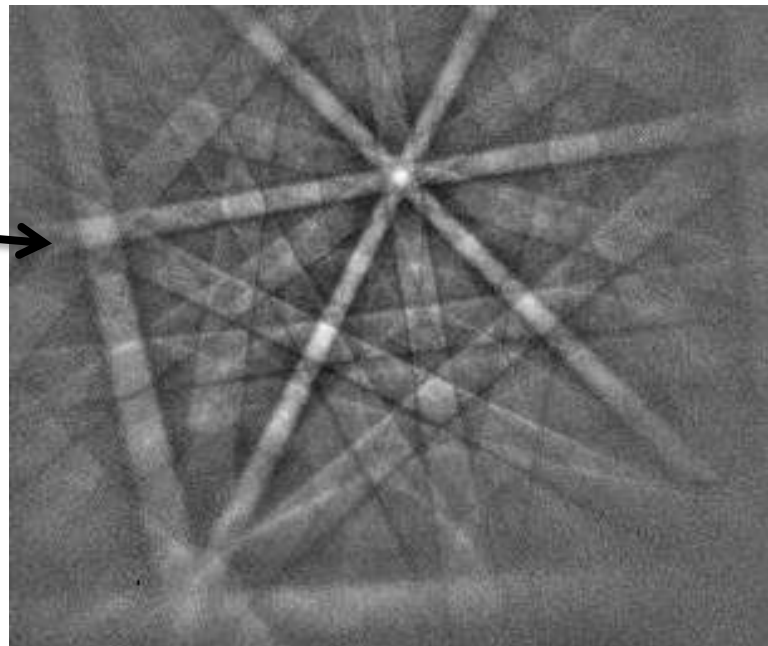
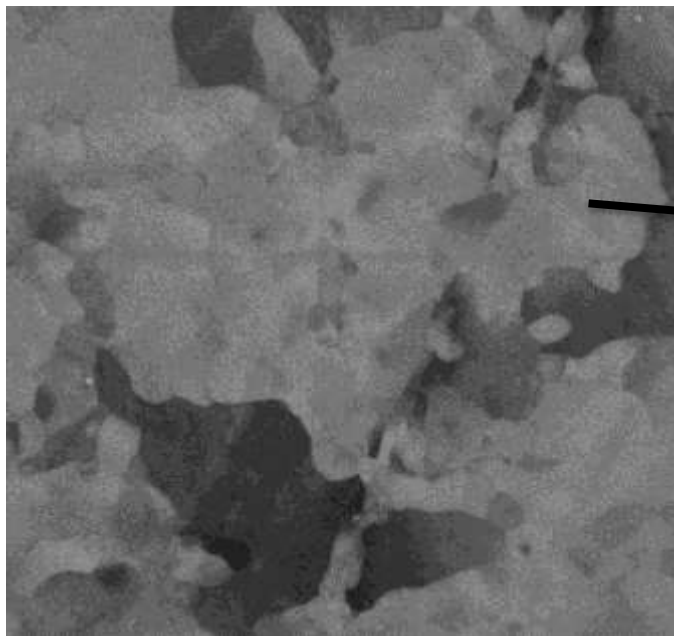
Дифракция отраженных электронов в СЭМ



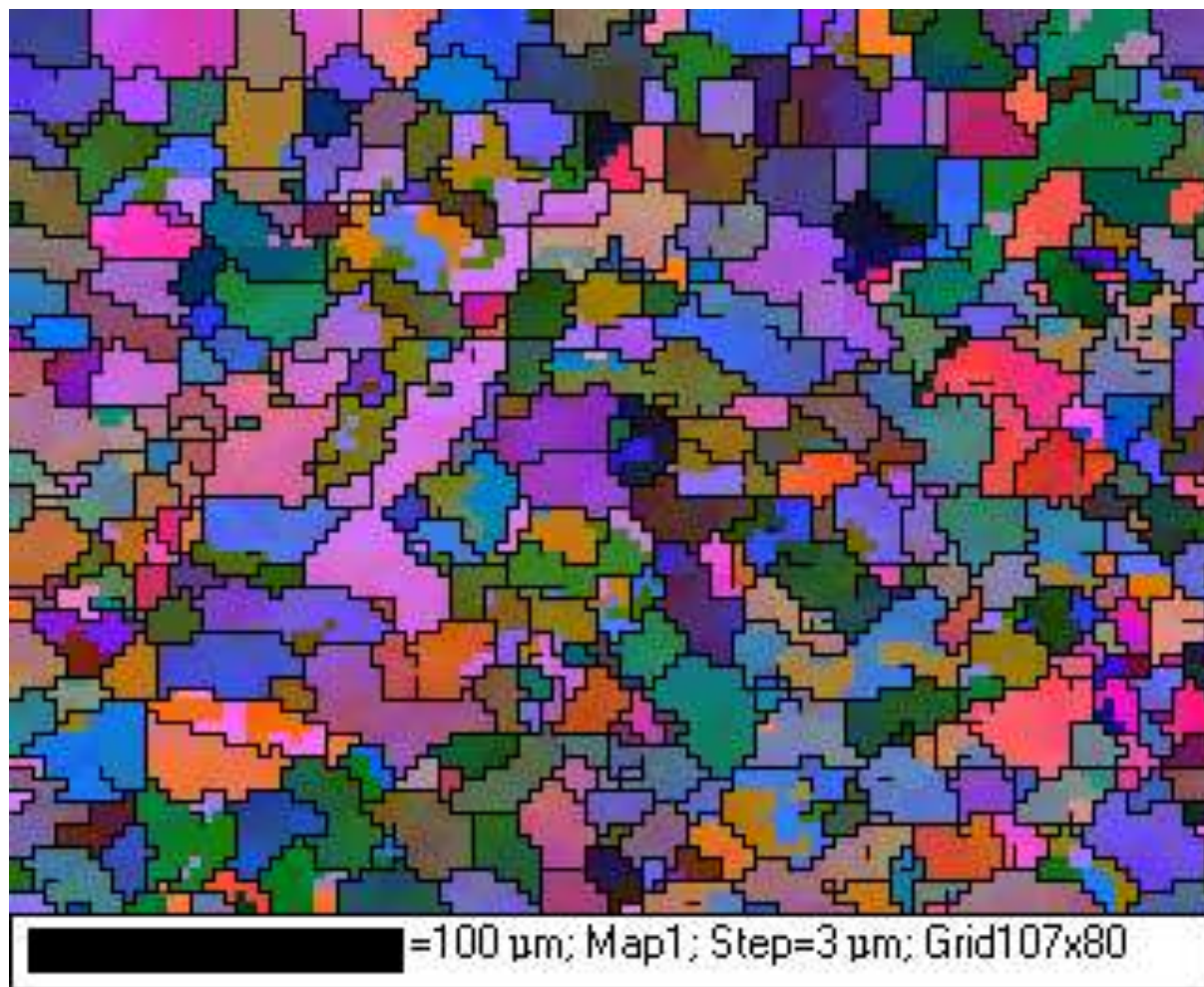
Глубина выхода сигнала порядка 10-100 нм

Детектор – люминофор и ПЗС-камера

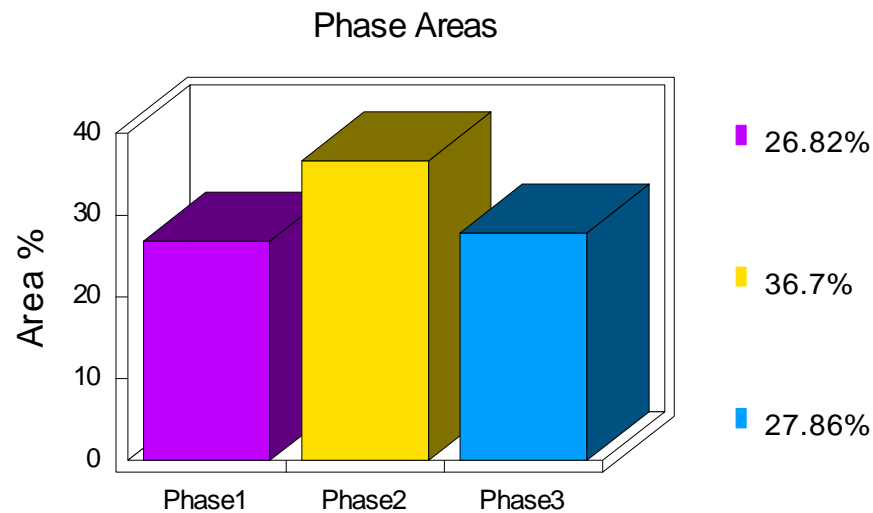
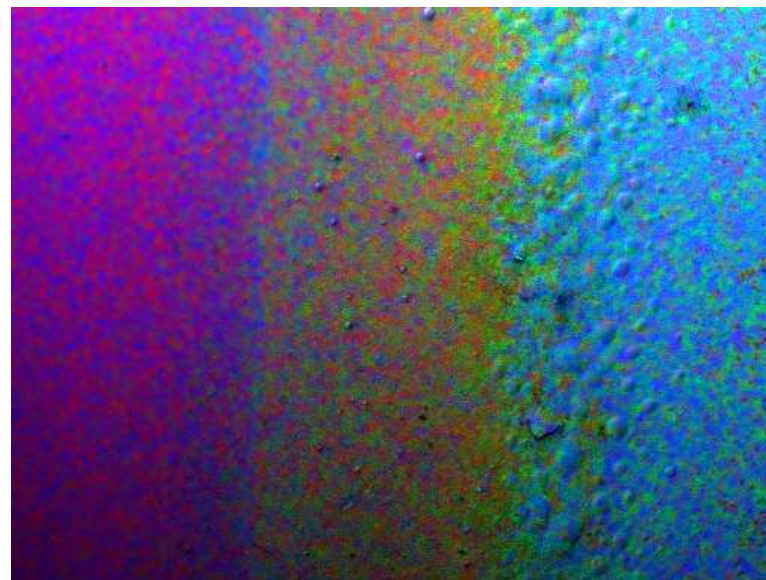
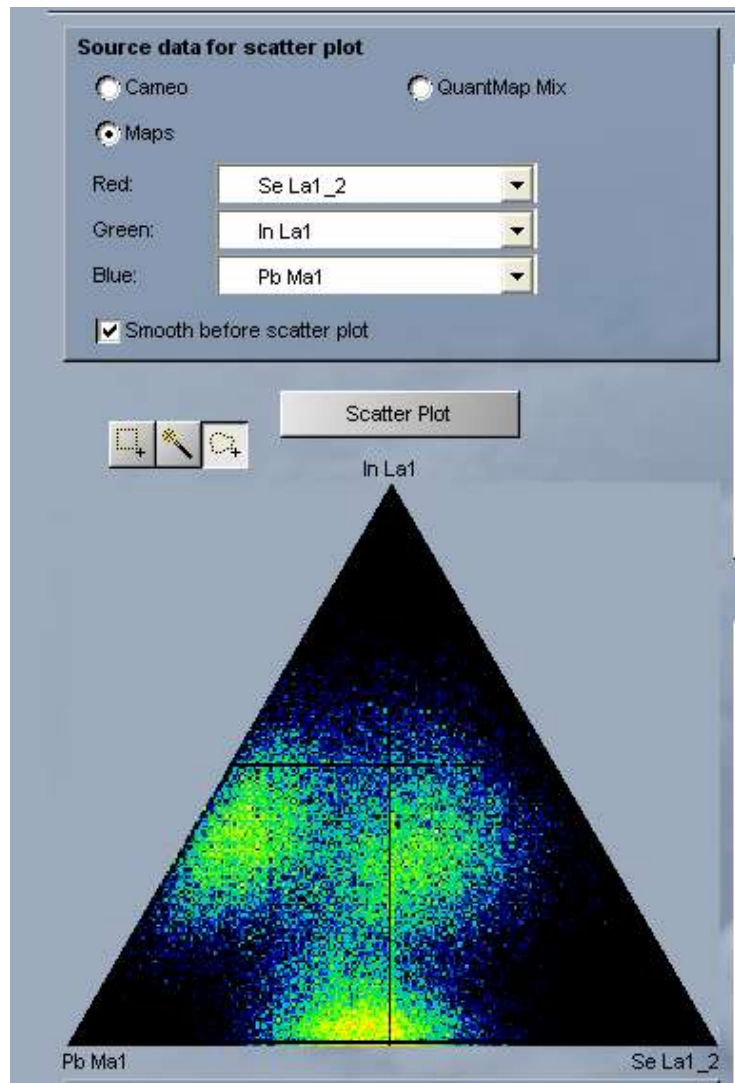
Анализ с помощью преобразования Хафа (Hough)



Карта дифракции отраженных электронов



Анализ распределения фаз по цветным картам



Исследование диэлектриков в СЭМ

Заряд на поверхности образца

Ток образца

$$i_s = i_p - i_{SE} - i_{BSE}$$

$$Q = -i_s t$$

Заземленный образец

$$V = -i_s R$$

Незаземленный образец

$$V = \frac{Q}{C}$$

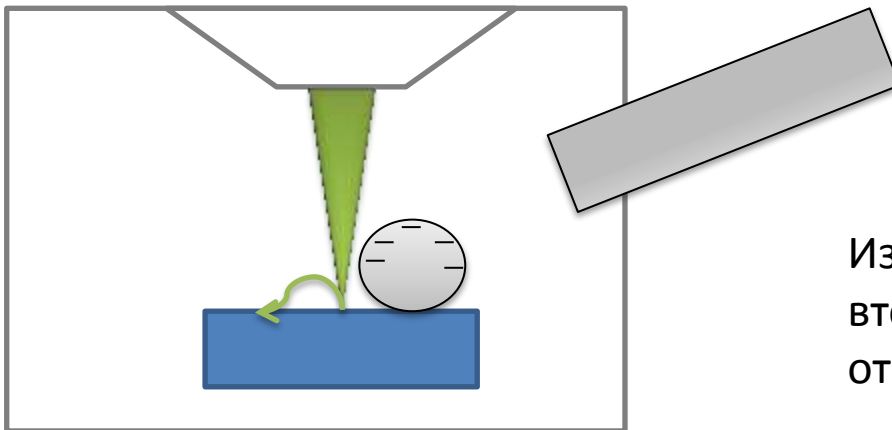
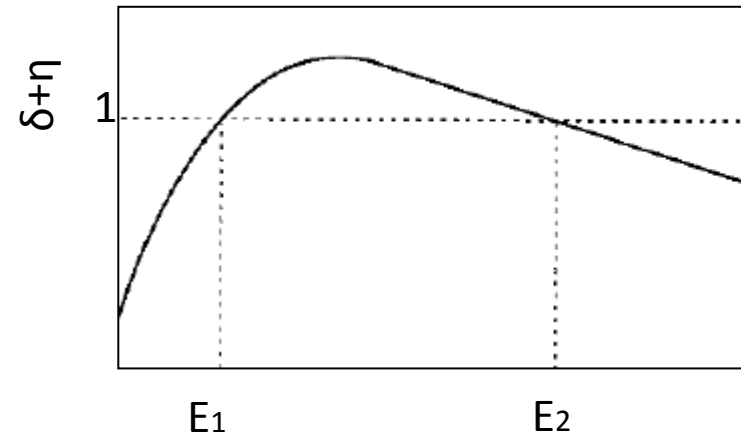
В общем случае

$$V = -i_s R(1 - e^{-t/RC})$$

- Торможение и изменение траектории электронов первичного пучка
- Локальное изменение выхода вторичных и отраженных электронов

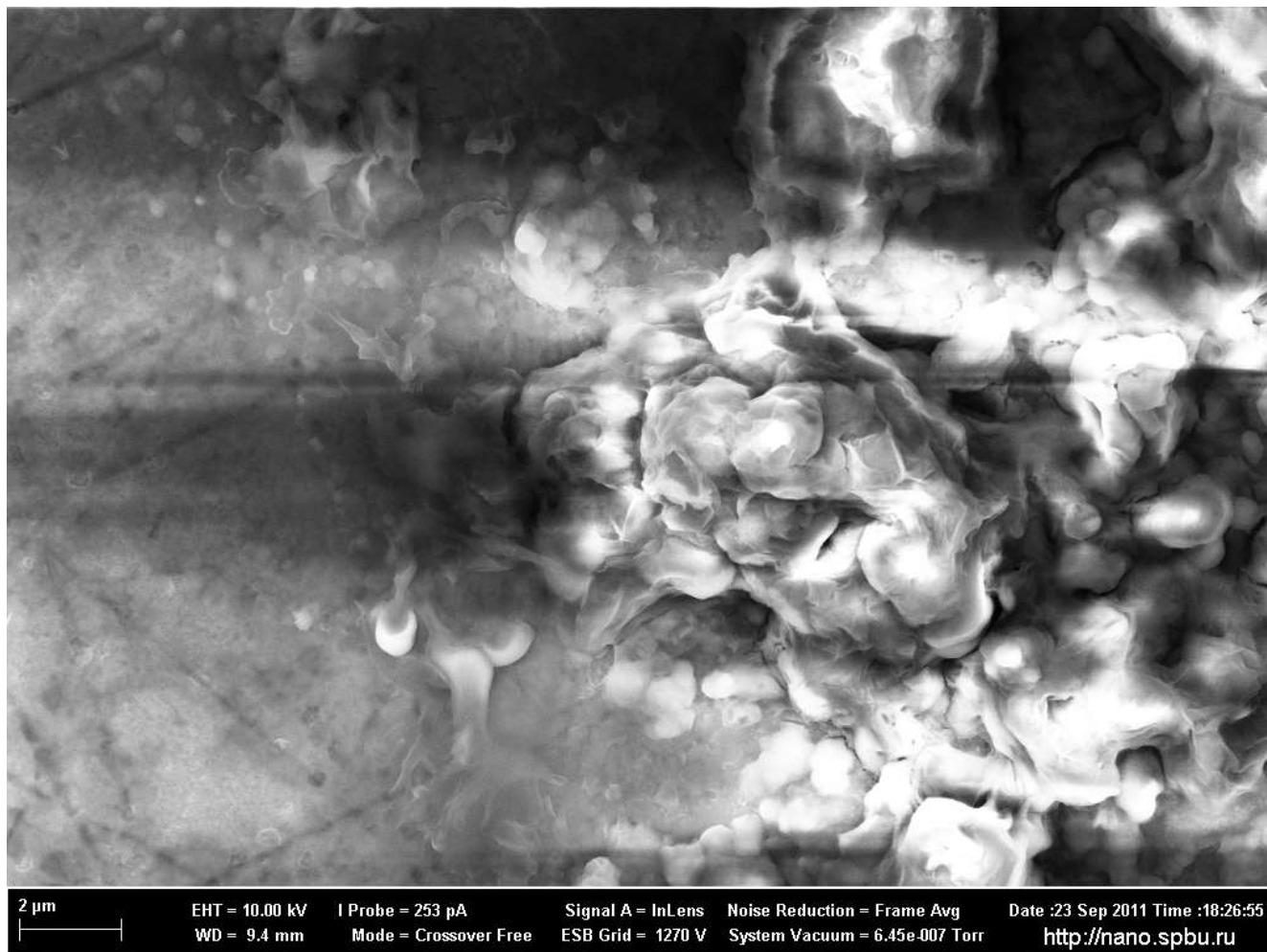
Изменение выхода и эффективности регистрации вторичных и отраженных электронов

Накопление отрицательного заряда –
торможение первичных электронов –
увеличение выхода – уменьшение
отрицательного заряда, накопление
положительного



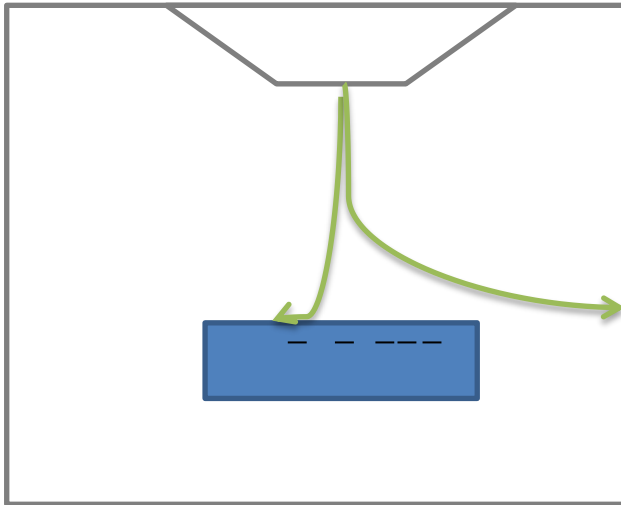
Изменение эффективности сбора
вторичных электронов, влияние на
отраженные меньше

Зарядовый контраст на изображении



Зарядовый контраст меняется при изменении скорости и направления сканирования

Изменение траектории первичных электронов



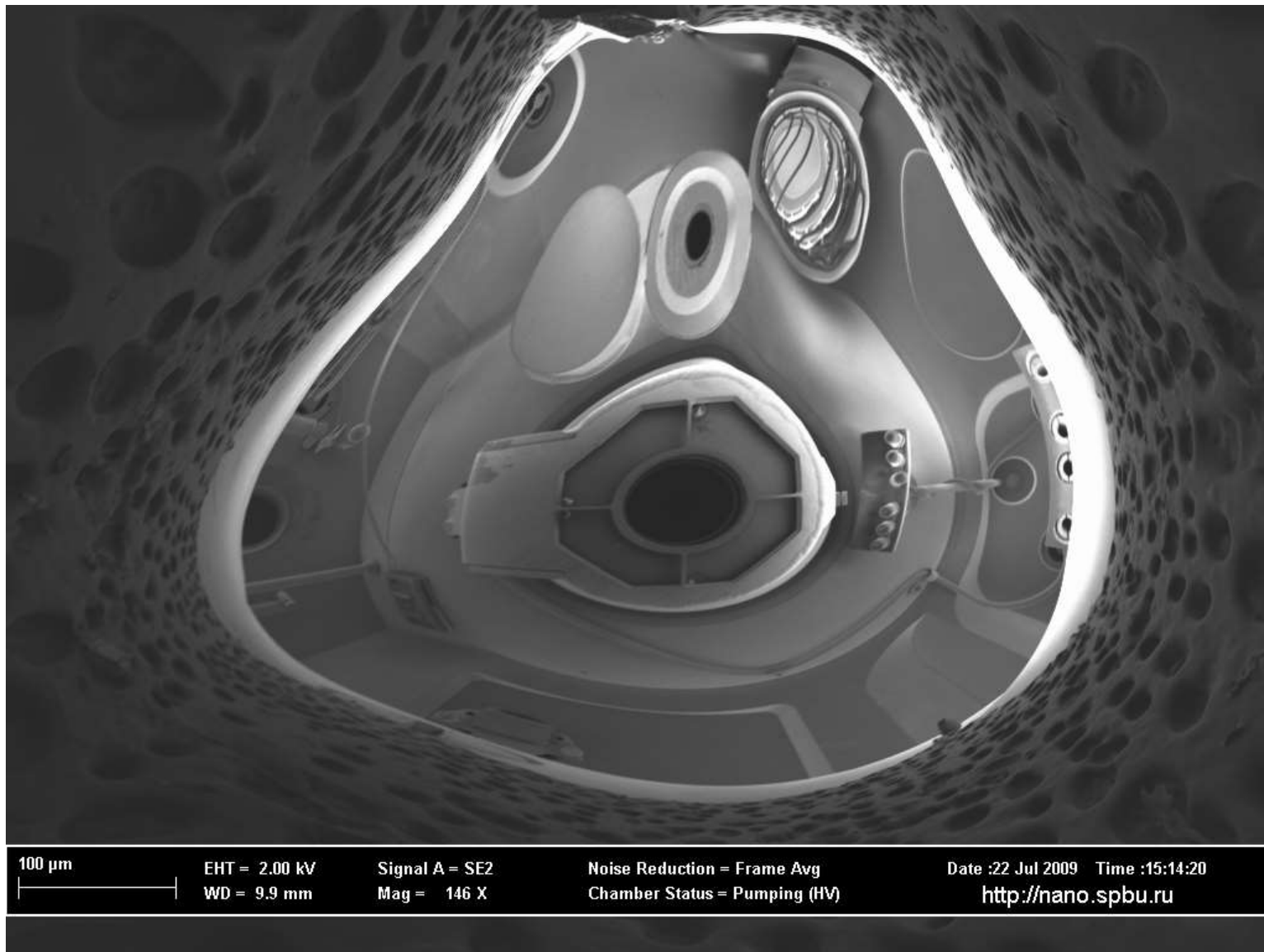
Дрейф изображения (обратимый)

Искажение формы объекта

Отражение от

«электростатического зеркала»

Отражение электронов от заряженной поверхности



Способы компенсации накопления заряда

$$V = -i_s R(1 - e^{-t/RC})$$

- Уменьшение t - изменение скорости сканирования
- Уменьшение поглощенного тока $i_s = i_p - i_{SE} - i_{BSE}$
- Уменьшение R – нанесение проводящего покрытия
- Компенсация противоположным зарядом $i_s = i_p - i_{SE} - i_{BSE} - i_{ion}$

Изменение скорости сканирования

$$V = \begin{cases} -i_s R(1 - e^{-t/RC}), & t < T \\ -i_s R(1 - e^{-T/RC})e^{-(t-T)/RC}, & t > T \end{cases}$$

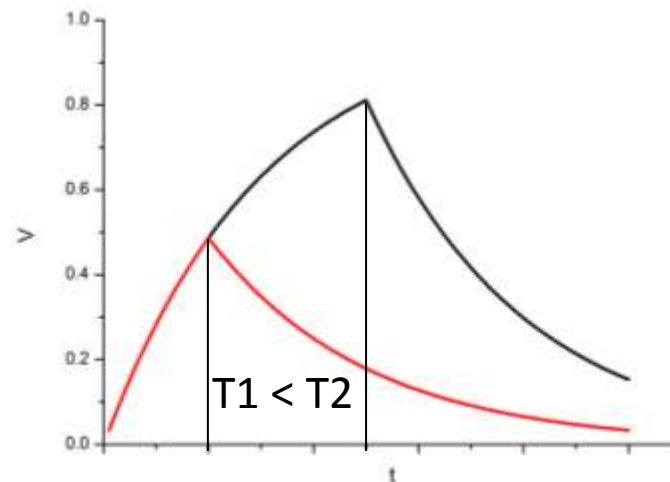
T – время воздействия электронным пучком

$$S/N = \sqrt{aT}$$

Увеличение скорости сканирования – уменьшение соотношения сигнал/шум

Необходимо усреднение по строкам или кадрам

Применимо при небольшом R



Уменьшение поглощенного тока

$$i_s = i_p - i_{SE} - i_{BSE}$$

Уменьшение тока пучка – ухудшение соотношения сигнал/шум

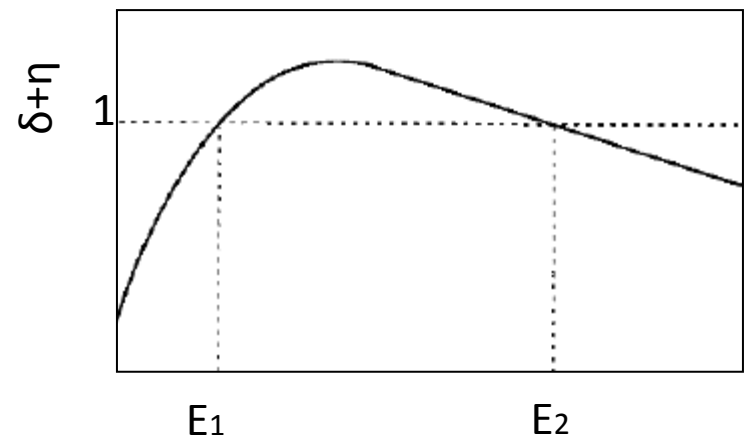
Увеличение выхода вторичных и отраженных электронов до 1

$$i_p = i_{SE} + i_{BSE}, i_s = 0$$

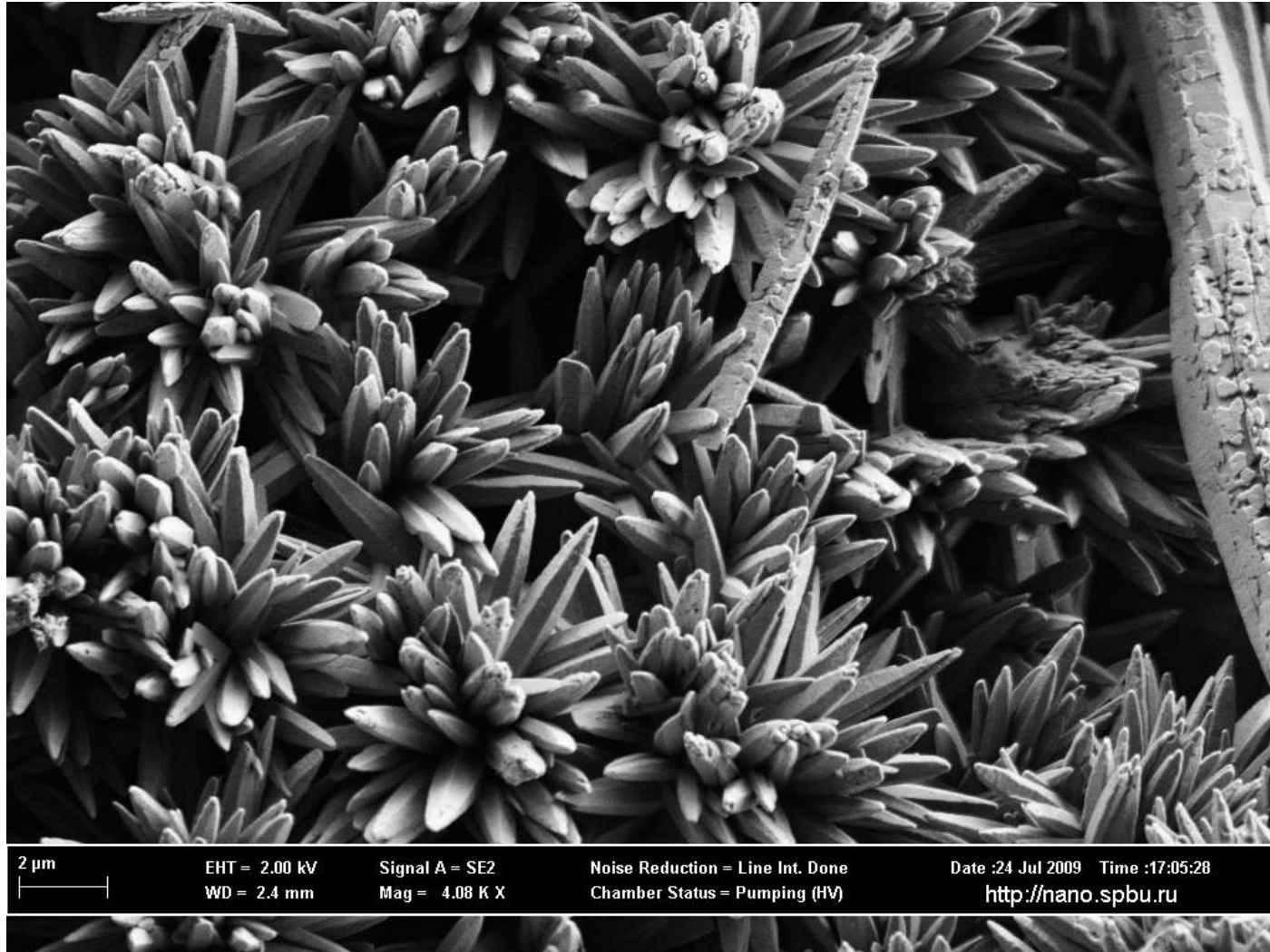
Использование низких ускоряющих напряжений

Применимо для относительно однородного материала

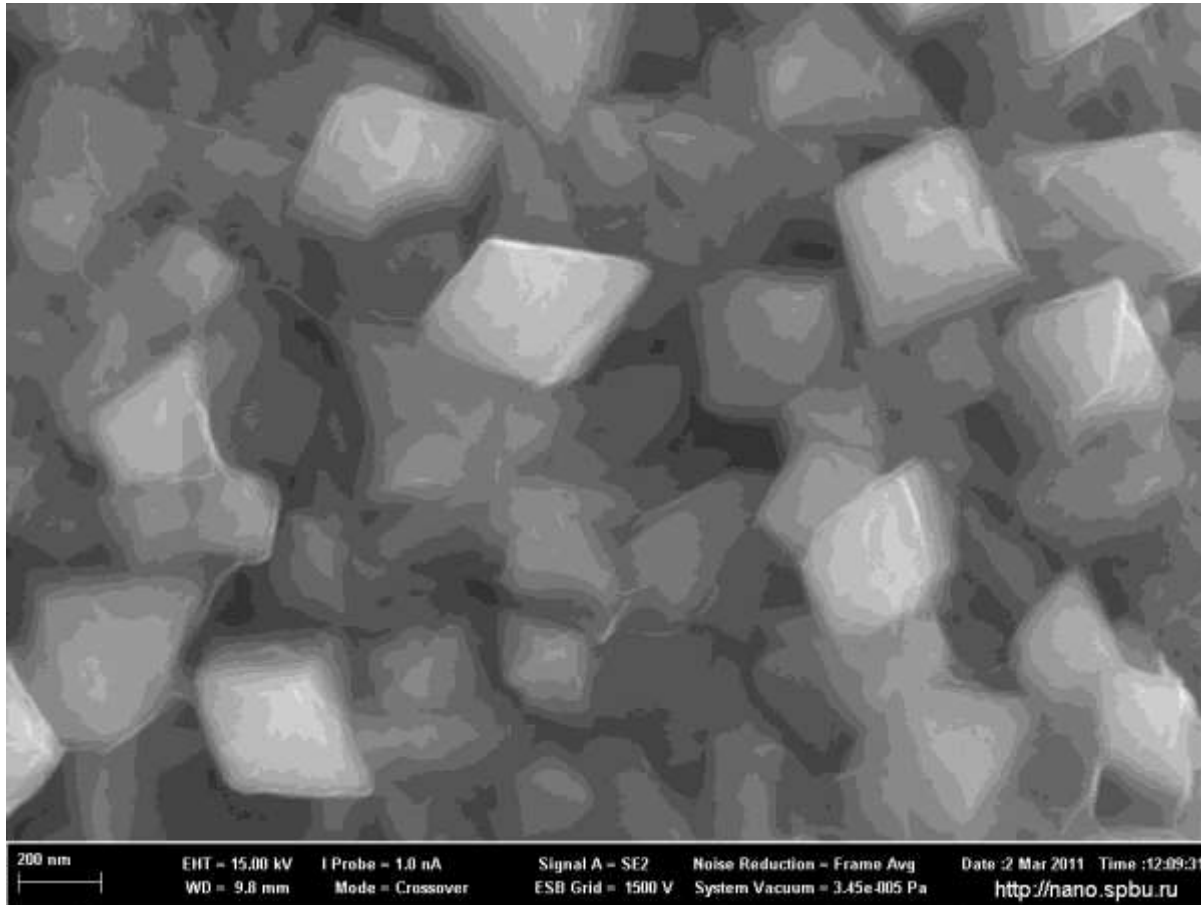
Слабое возбуждение характеристического рентгеновского излучения $E < 5 \text{ кэВ}$



Пример использования низкого ускоряющего напряжения - кальцит



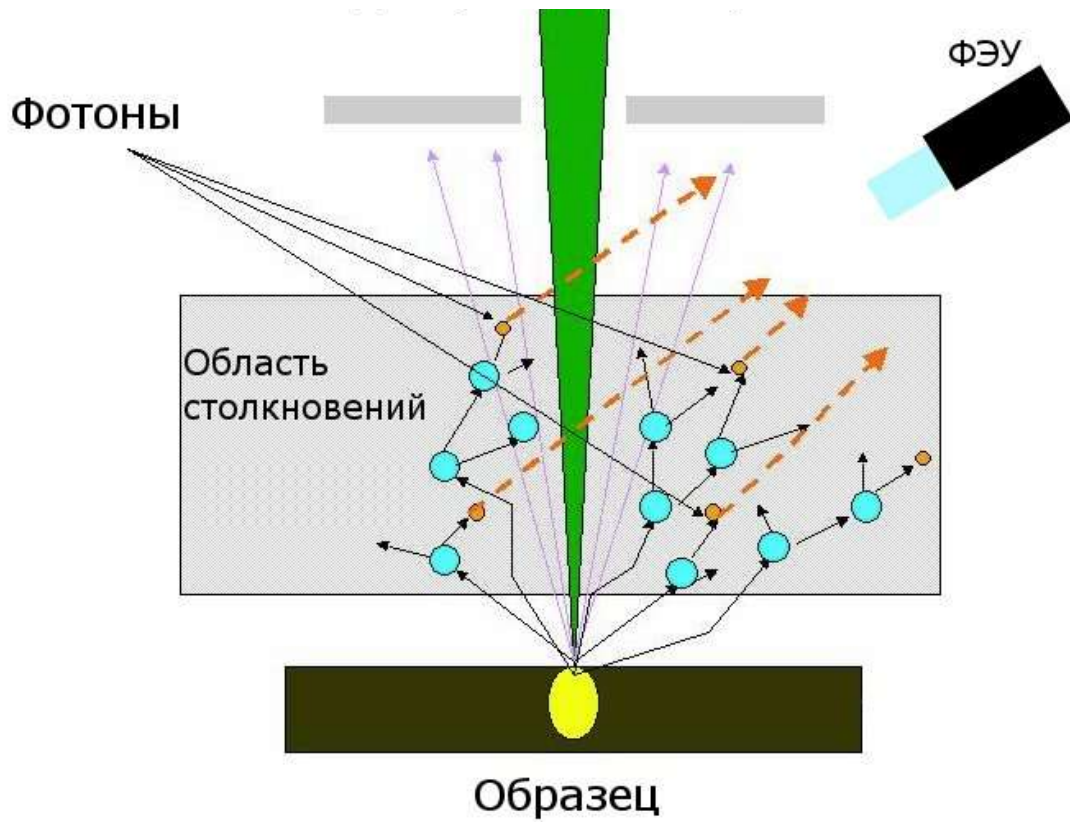
Уменьшение сопротивления - нанесение проводящего покрытия



Изменение морфологии поверхности

Изменение элементного состава поверхности

Компенсация противоположным зарядом – режим низкого вакуума

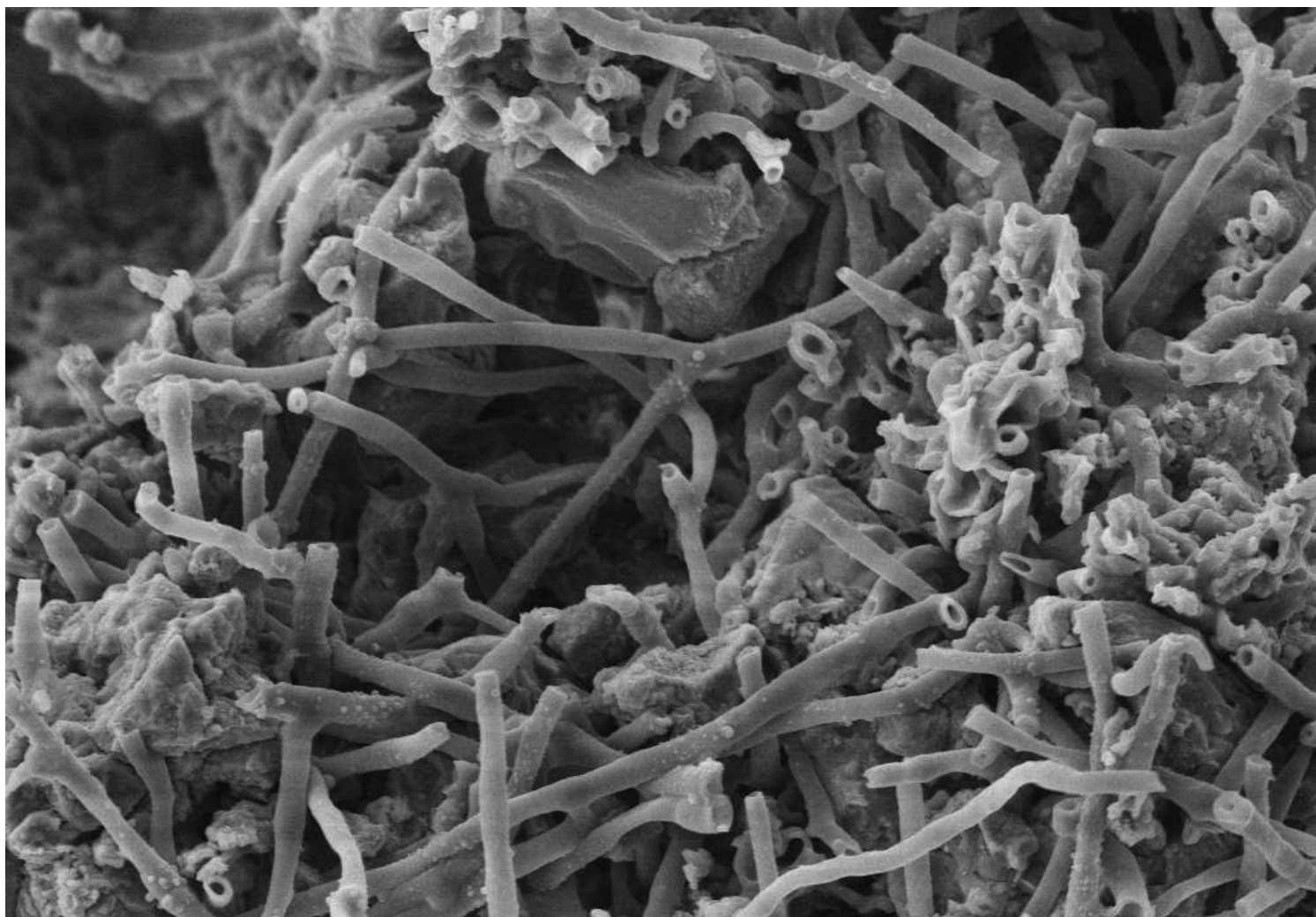


Дополнительное
рассеяние на молекулах
газа

Снижение эффективности
регистрации вторичных
электронов

Неэффективно при
низких ускоряющих
напряжениях

Пример использования режима низкого вакуума



10 μm

EHT = 10.00 kV
WD = 9.6 mm

Signal A = VPSE
Mag = 3.01 K X

Noise Reduction = Frame Avg
Chamber Status = At VP

Date :30 Jun 2010 Time :13:43:57

<http://nano.spbu.ru>

Сканирующая электронная микроскопия и аналитические методы

Регистрируемый сигнал	Информация	Разрешение
SE	Морфология, контраст материалов (для SE3)	1 нм
BSE	Контраст материалов, морфология	10 нм – 1 мкм
EBSD	Тип решетки, ориентация кристалла	10 - 100 нм
X-ray	Элементный состав	100 нм - 1 мкм
CL	Энергетические уровни (в запрещенной зоне)	100нм – 10 мкм

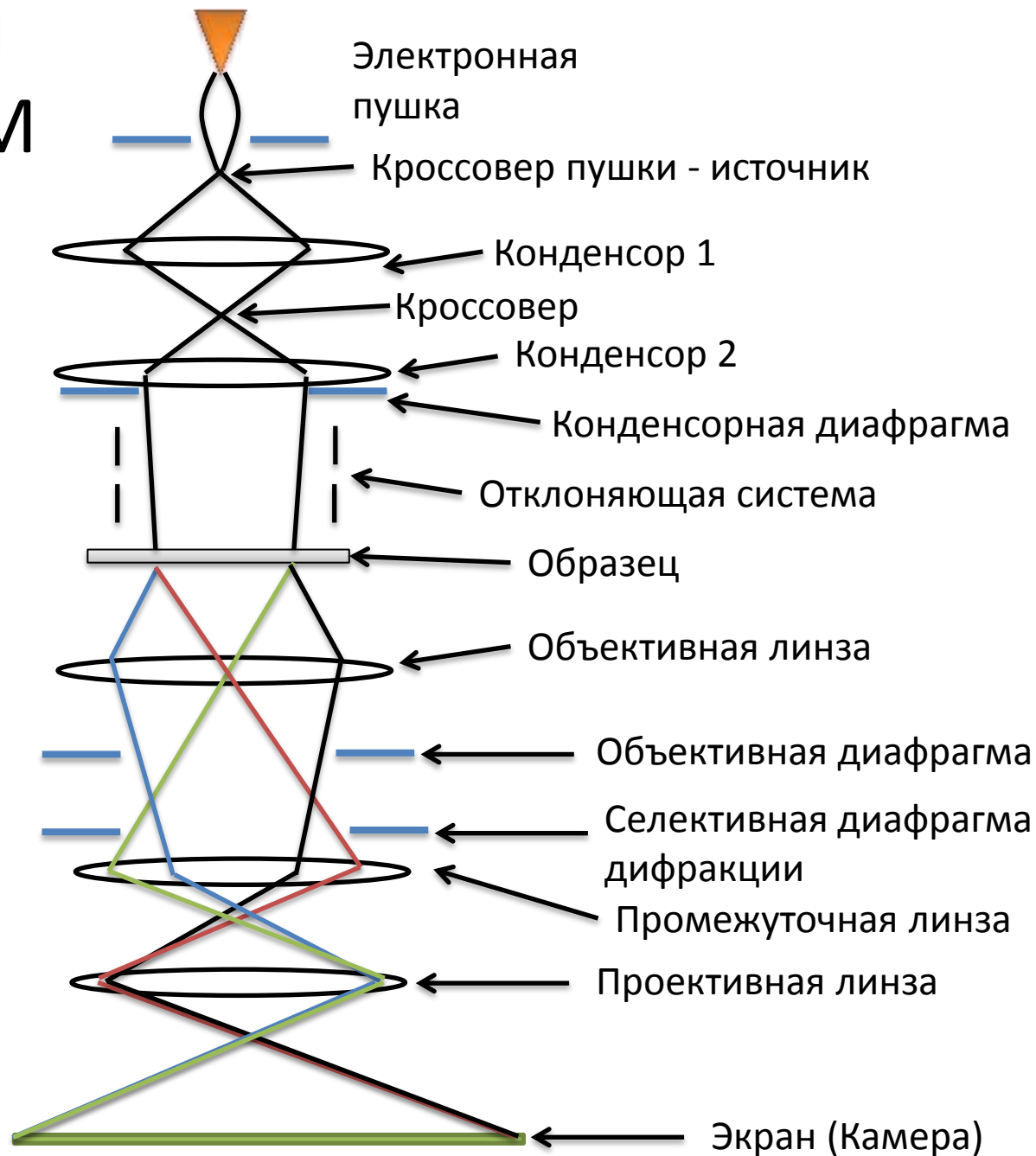
Просвечивающий электронный микроскоп

Устройство и принцип работы

Элементы ПЭМ

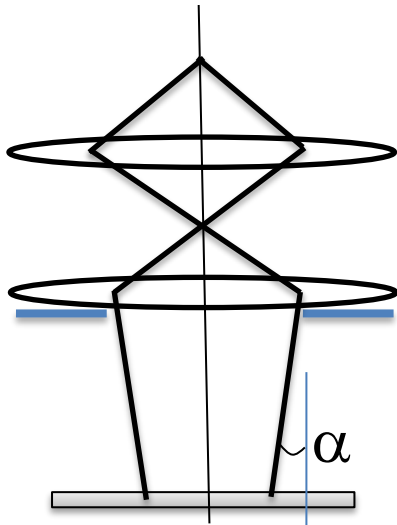
- Электронная пушка
- Колонна электронной оптики
 - Система конденсоров
 - Объективная линза и держатель образца
 - Система построения изображения
- Детекторы
- Вакуумная система
- Интерфейс и система управления

Оптическая система ПЭМ



Дополнительно
устанавливают
отклоняющие системы
для юстировки и
компенсаторы
астигматизма

Система конденсоров (освещения образца)

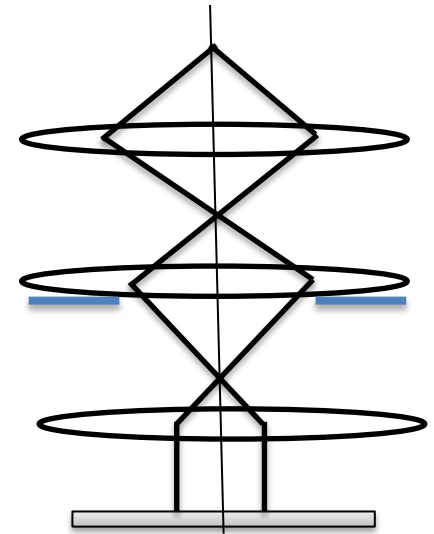
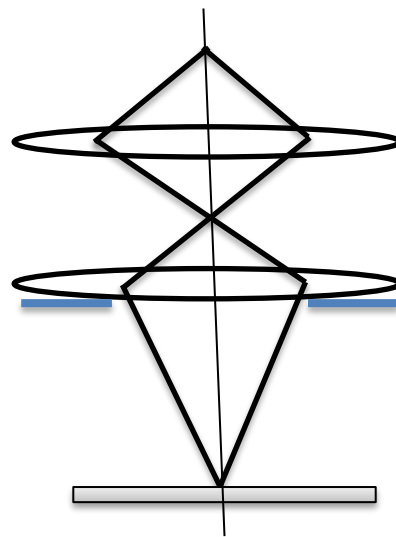


Источник

Конденсор 1

Конденсор 2

Образец



Освещение параллельным пучком
(с малым углом сходимости)

Сходимость определяется
диафрагмой и оптической силой
второго конденсора

Для увеличения яркости при
больших увеличениях угол
сходимости увеличивают

Освещение
сходящимся пучком
Для СПЭМ и
аналитики

Верхний полюсный
наконечник
объективной линзы
играет роль
третьего
конденсора

Держатель образца



Дополнительные опции:

Вращение образца

Наклон образца по одной или двум осям

Охлаждение жидким азотом или нагрев

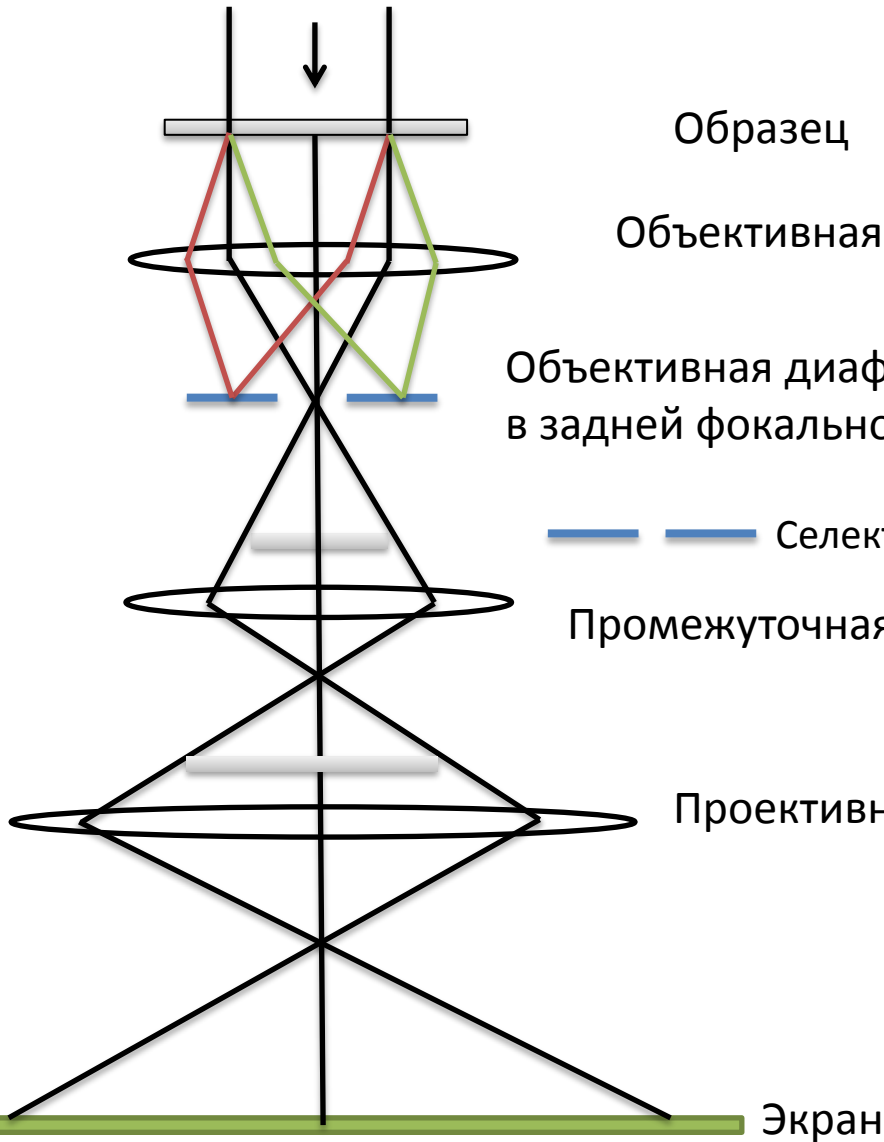
Бериллиевый наконечник для задач рентгеновского анализа

...

Режимы работы системы построения изображения

- Светлопольный режим
- Темнопольный режим
- Режим дифракции

Светлопольное ПЭМ-изображение



Образец

Объективная линза

Объективная диафрагма –
в задней фокальной плоскости объектива

— — Селективная диафрагма дифракции не используется

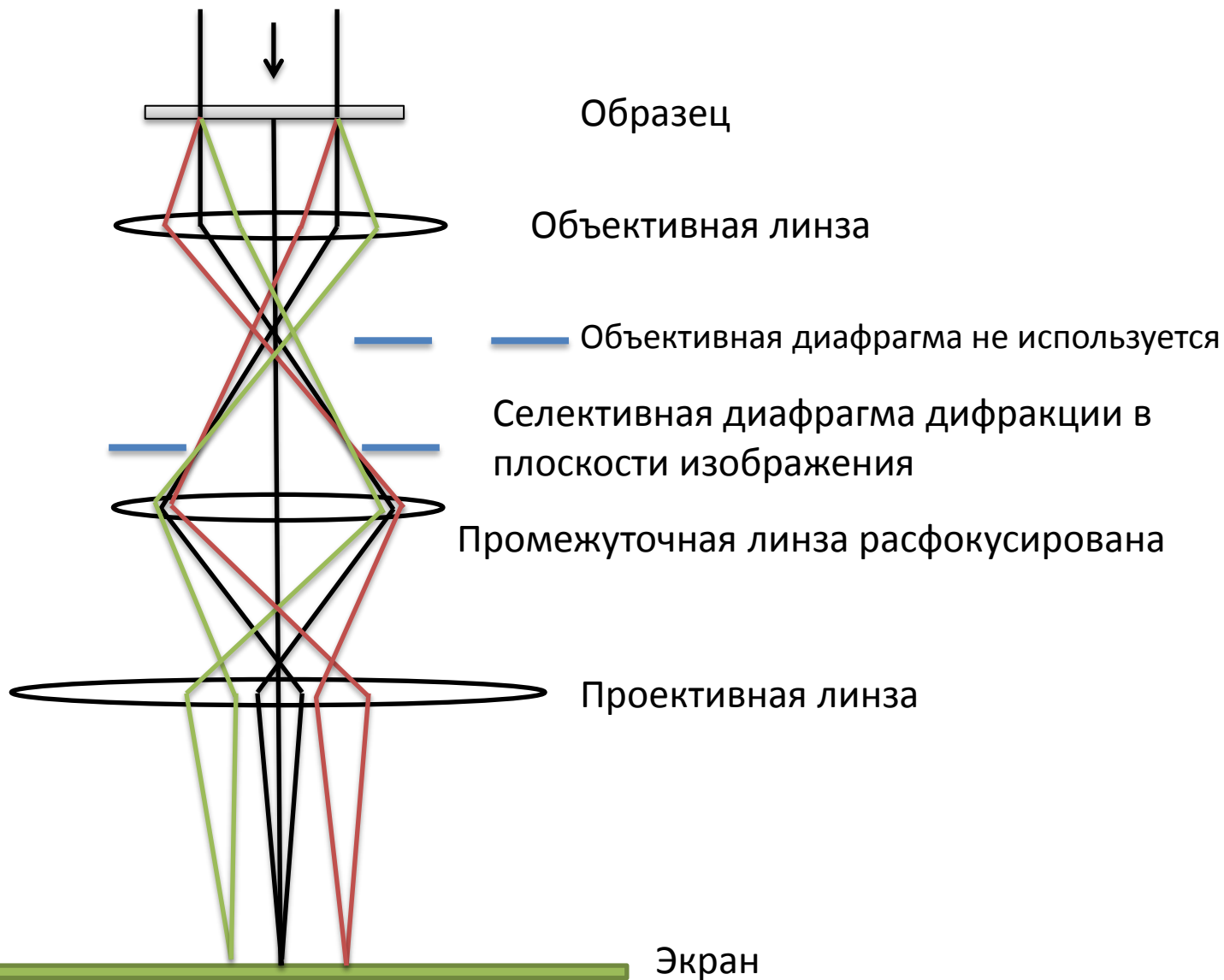
Промежуточная линза сфокусирована

Проективная линза

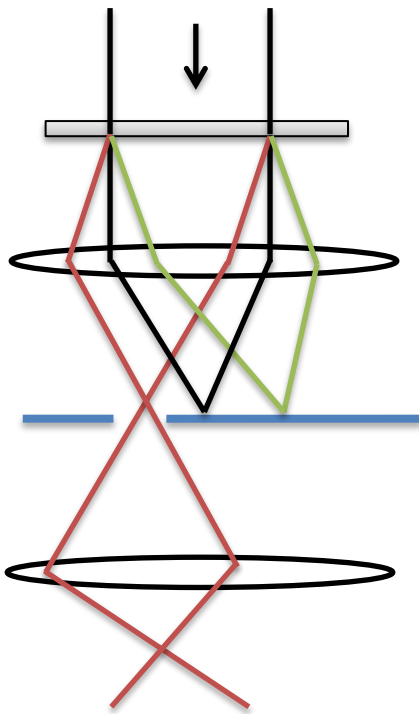
Экран

Изображение формируют
электроны, отклонившиеся на
малый угол от
первоначального направления

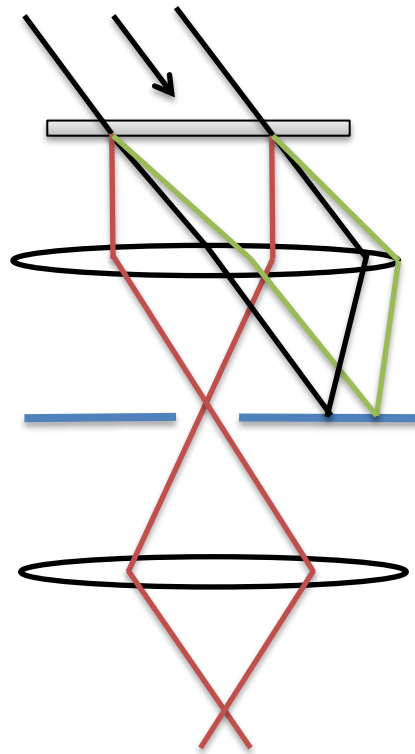
Режим дифракции



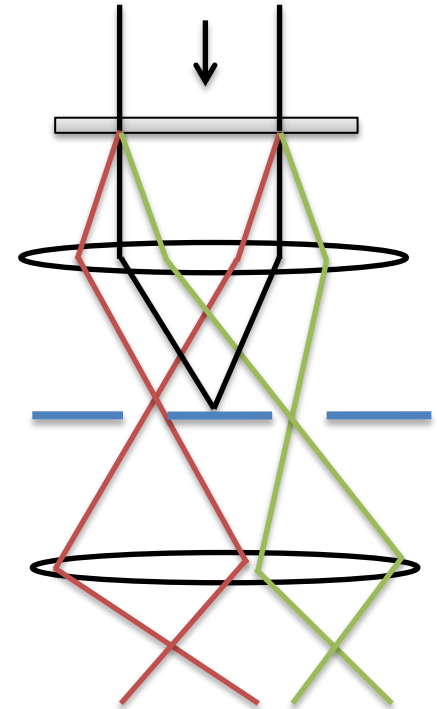
Темнопольное ПЭМ-изображение



Темнопольное изображение со смещенной диафрагмой



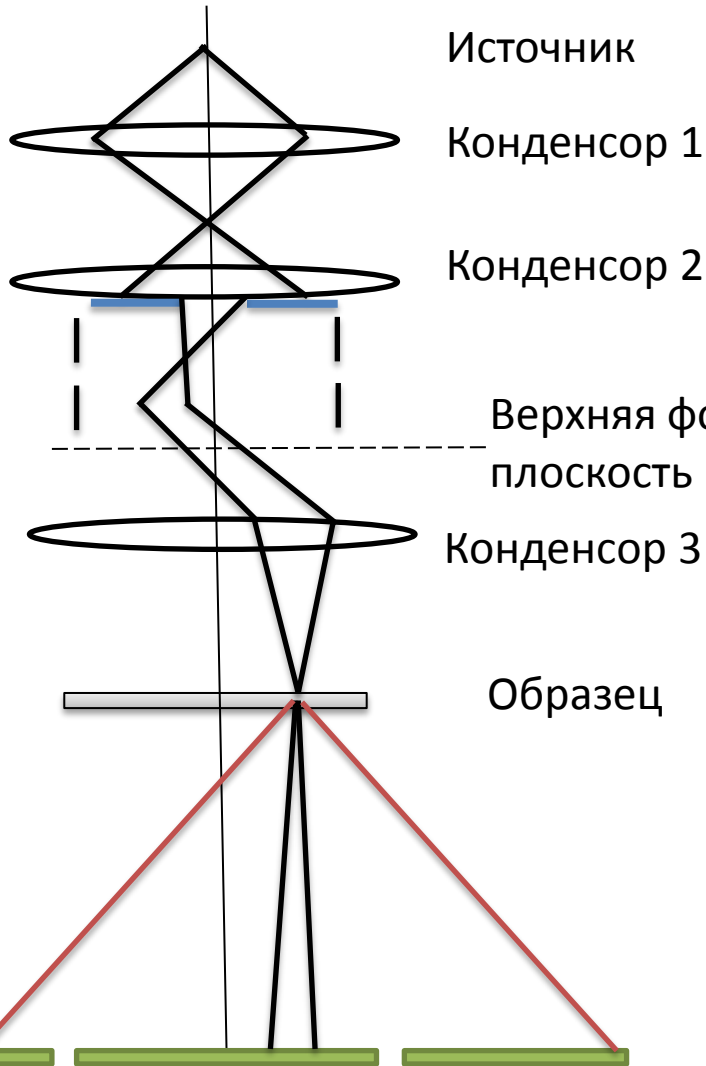
Темнопольное изображение с освещением наклонным (коническим) пучком



Темнопольное изображение с вырезанием пучка кольцевой диафрагмой

Изображение формируют электроны, отклонившиеся на значительный угол от первоначального направления

СПЭМ-режим



Источник

Конденсор 1

Конденсор 2

Верхняя фокальная
плоскость конденсора 3

Конденсор 3

Образец

Детектор
BF

Детектор
ADF

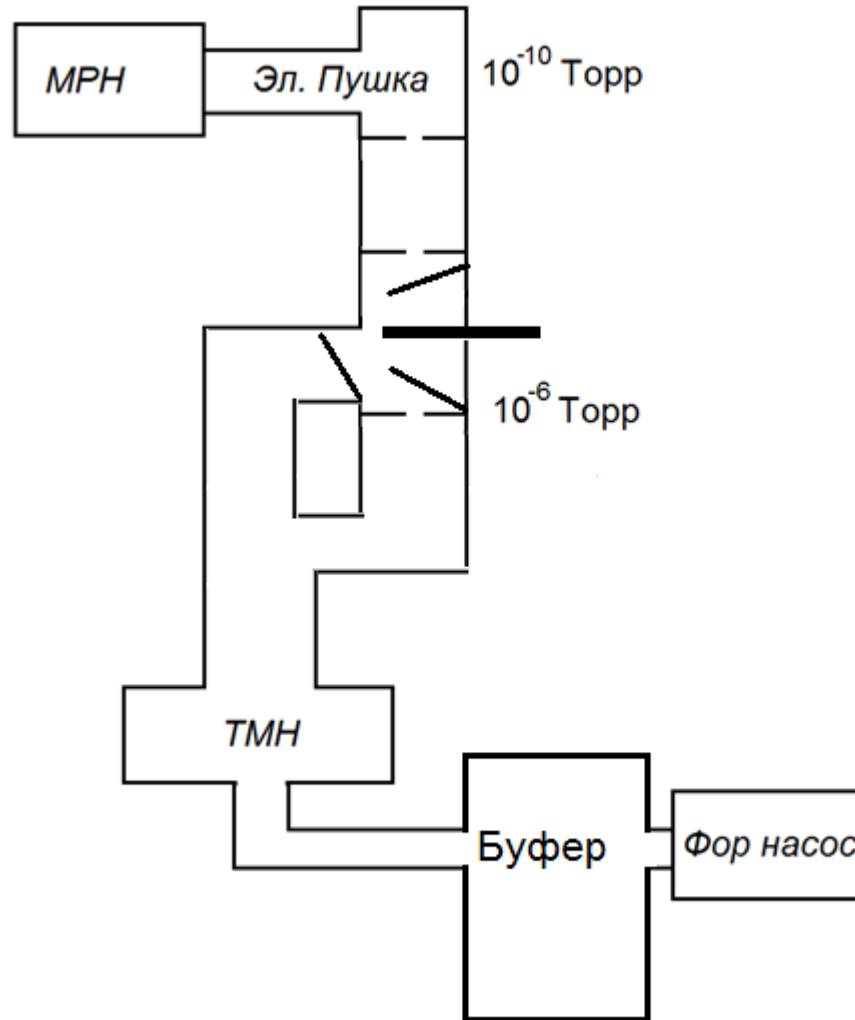
Детектор может располагаться, как за образцом, так и после системы построения изображения, под экраном

Темнопольное изображение можно получить аналогично ПЭМ или используя кольцевой детектор

Дополнительные детекторы

- Детектор отраженных электронов
- Рентгеновский спектрометр (ЭДС)
- Спектрометр характеристических потерь энергии электронов
- Система регистрации катодолюминесценции
- ЭТ-детектор

Вакуумная система



Интерфейс и система управления



Переключение режимов Image/Diff

Переключение режимов TEM/Spot

Focus

Magnification

Brightness

Stigmation, Alignment

Промежуточная линза

Конденсорная линза

Объективная линза

Проективная линза

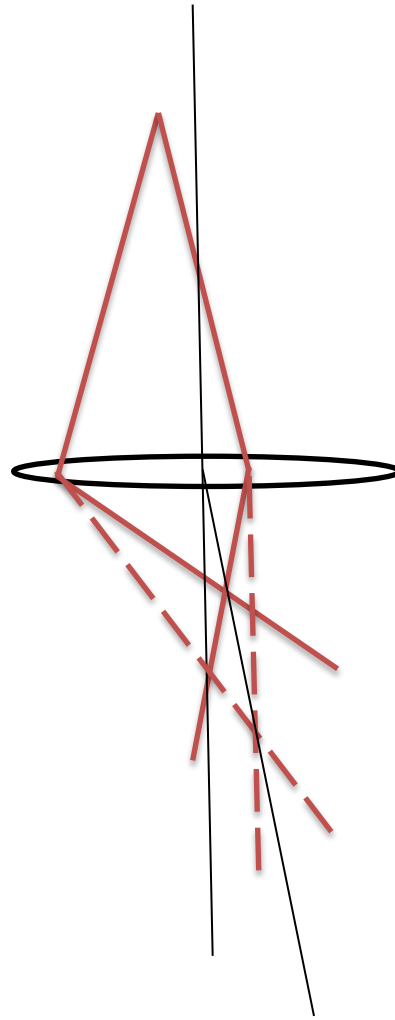
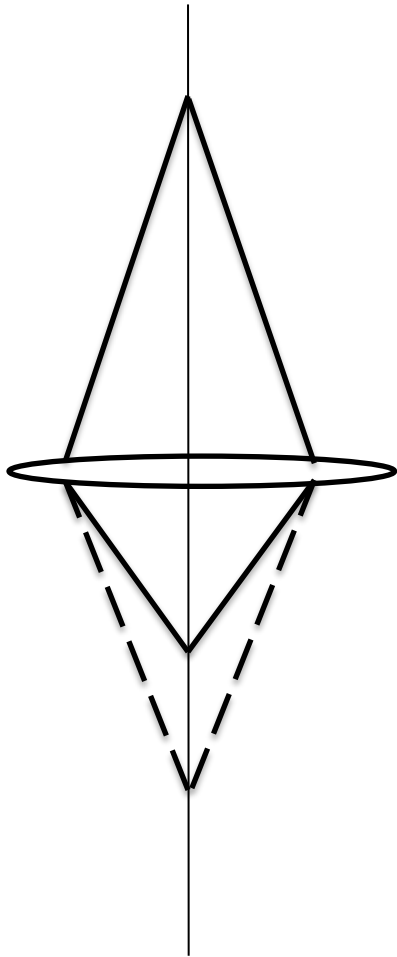
Конденсорная линза

Стигматоры и отклоняющие системы для юстировки

Юстировки и калибровки

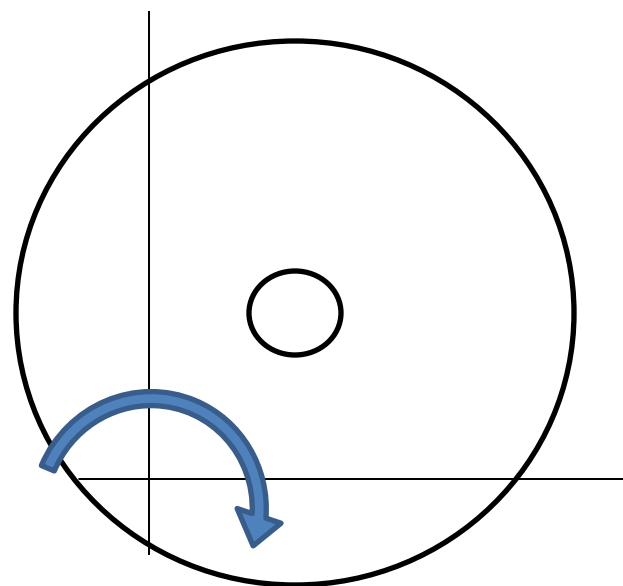
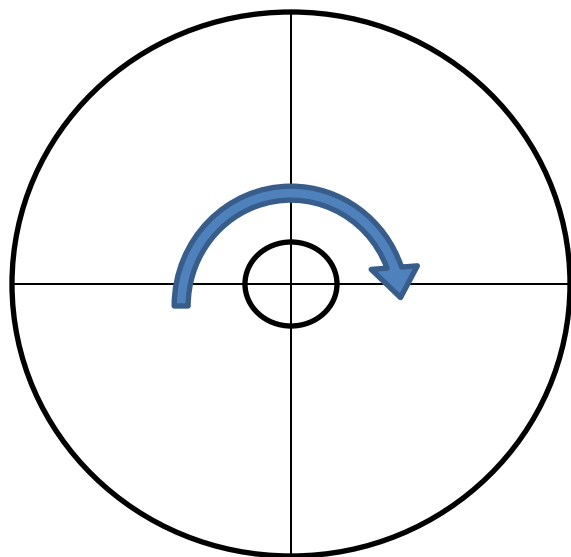
- Юстировка системы освещения образца
- Установка образца в эвцентрической плоскости и юстировка гониометра
- Юстировка центра вращения объектива
- Калибровка угла поворота изображения
- Калибровка увеличения
- Калибровка длины камеры

Wobbling

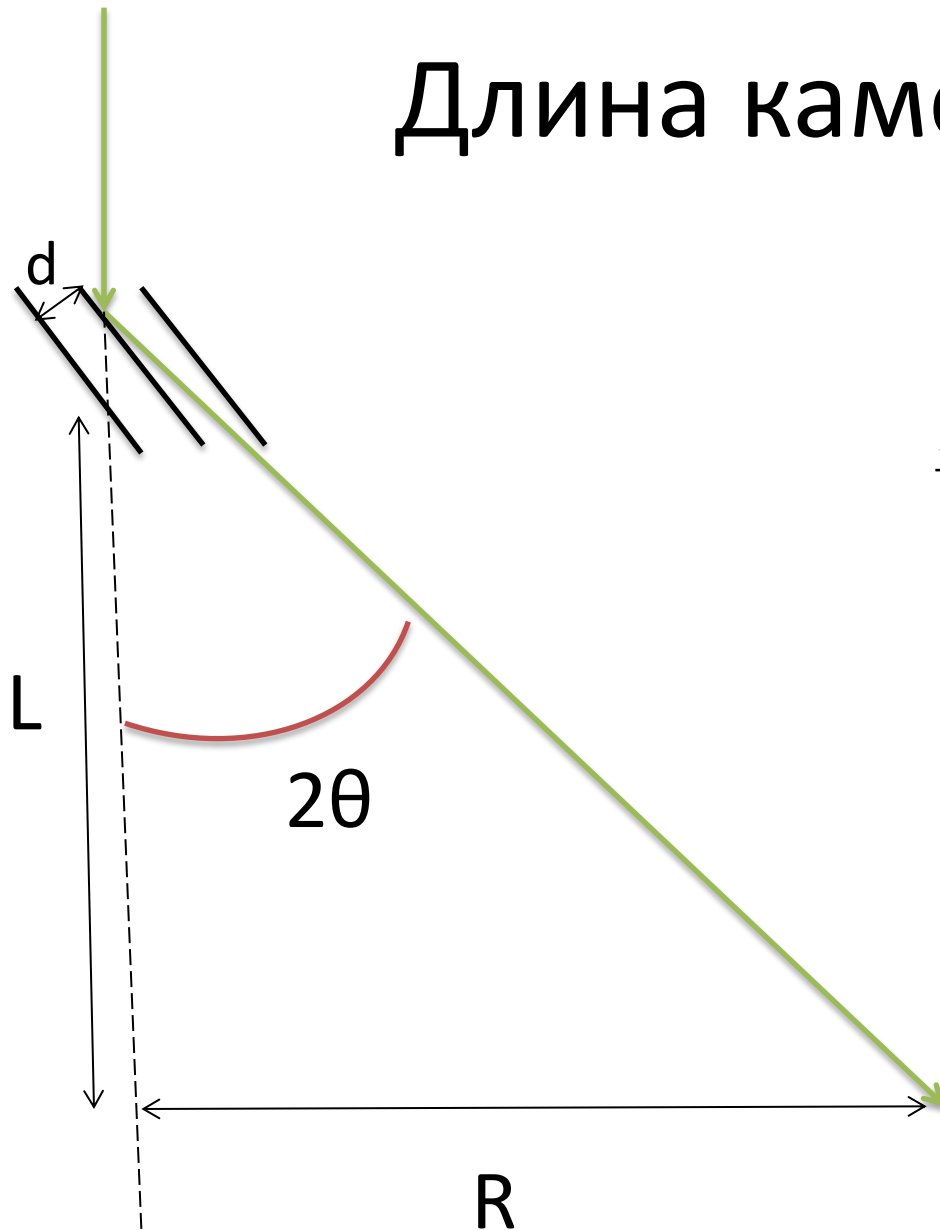


Периодическое изменение
оптической силы линзы –
расфокусировка и смещение
изображения в плоскости

Поворот изображения



Длина камеры



$$\lambda = 2d \sin \theta \approx 2d\theta$$

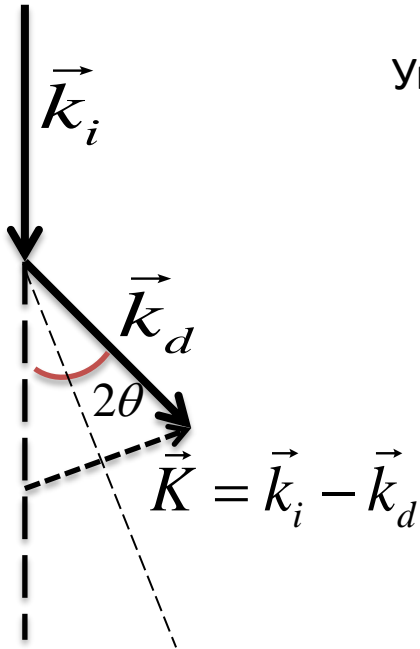
$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta \approx 2\theta$$

$$\frac{\lambda L}{R} = d$$

Длина камеры зависит от параметров системы построения изображения, нужна калибровка

Дифракция электронов в
просвечивающей электронной
микроскопии

Вектор дифракции



Упругое рассеяние $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = \frac{1}{\lambda}$

$$\frac{|\vec{K}|}{2|\vec{k}_i|} = \sin \theta$$

$$|\vec{K}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B$$

$$|\vec{K}| = \frac{n}{d} = ng$$

$$\Rightarrow |\vec{K}_B| = \frac{1}{d} = g$$

Дифракция по Лауэ и сфера Эвальда

Условие максимума для
амплитуды рассеянной волны

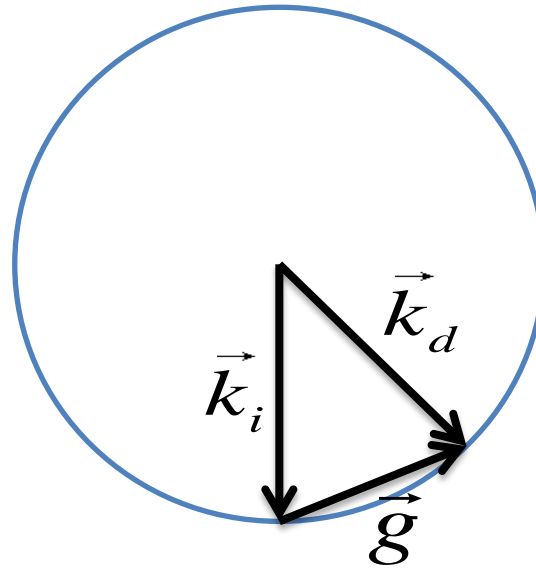
$$\vec{g} \cdot \vec{a}_i = 2\pi N$$

$$\vec{g} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h$$

$$\vec{g} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k$$

$$\vec{g} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l$$

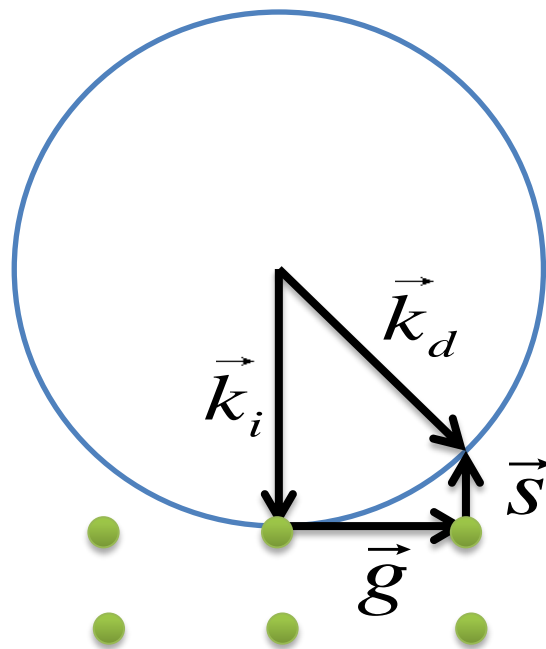
$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$



Для всех точек на сфере энергия
электрона сохраняется при рассеянии

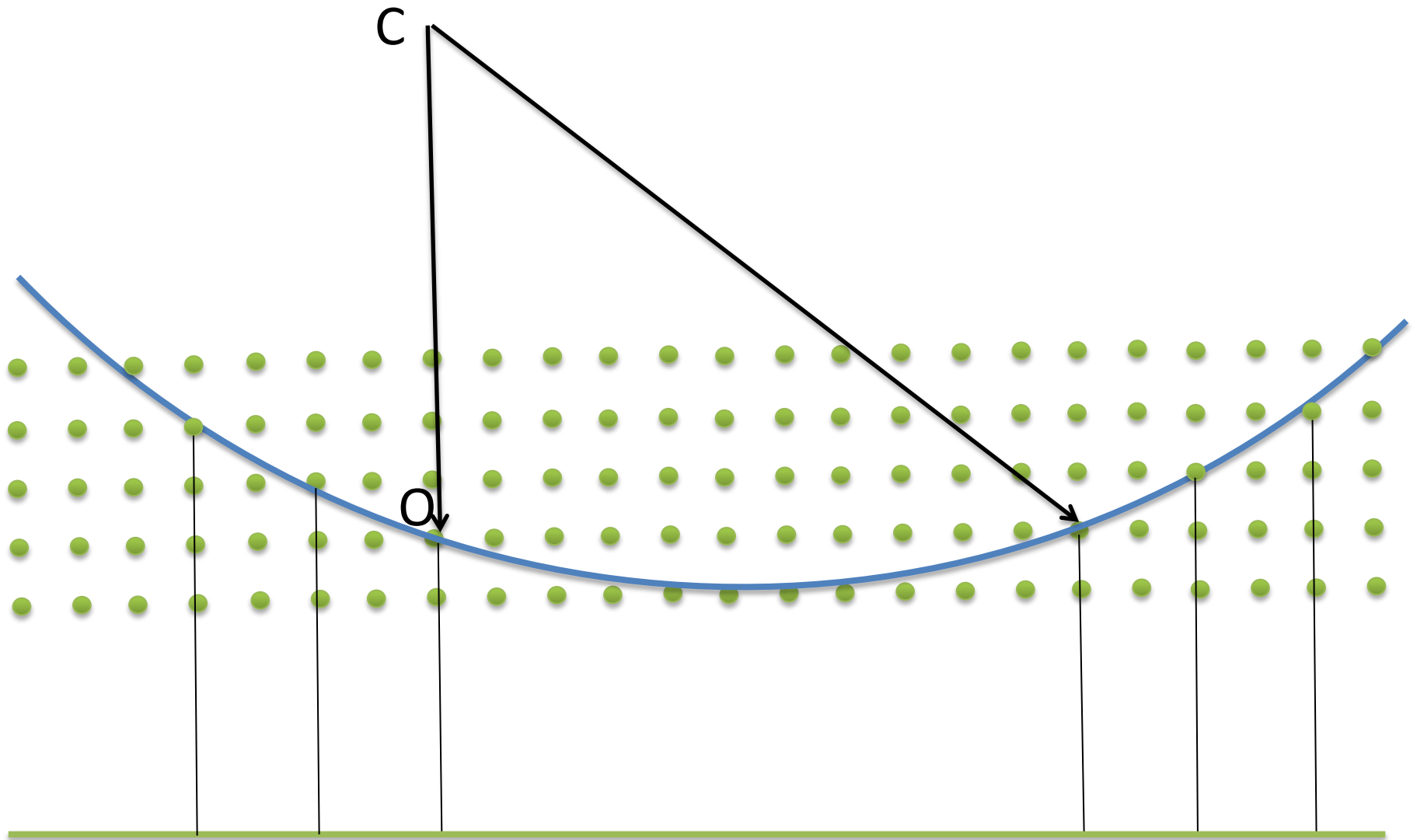
$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = \frac{1}{\lambda}$$

Вектор отклонения



\vec{s} - вектор отклонения

Зоны Лауэ



Кинематическое приближение

$$F = \sum_n \sum_{k=1}^M f_k(\theta) e^{2\pi i \vec{K}(\vec{r}_n + \vec{r}_k)} = \sum_{k=1}^M f_k(\theta) e^{2\pi i \vec{K} \vec{r}_k} \sum_n e^{2\pi i \vec{K} \vec{r}_n} = F_{cell} \sum_n e^{2\pi i \vec{K} \vec{r}_n}$$

$$\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{g} + \vec{s} \quad F = F_{cell} \sum_n e^{2\pi i \vec{s} \vec{r}_n} \approx \frac{F_{cell}}{V_{cell}} \int_V e^{2\pi i \vec{s} \vec{r}} d\vec{r}$$

$$\frac{1}{V_{cell}} \int_V e^{2\pi i \vec{s} \vec{r}} d\vec{r} = \frac{1}{a_1 a_2 a_3} \iiint_V e^{2\pi i (s_x x + s_y y + s_z z)} dx dy dz = \prod_{i=1,2,3} \frac{\sin(\pi s_i N_i a_i)}{\pi s_i a_i}$$

$$V = N_1 a_1 N_2 a_2 N_3 a_3$$

$$I_g = |F|^2 = |F_{cell}|^2 \frac{\sin^2(\pi s_x N_1 a_1)}{(\pi s_x a_1)^2} \frac{\sin^2(\pi s_y N_2 a_2)}{(\pi s_y a_2)^2} \frac{\sin^2(\pi s_z N_3 a_3)}{(\pi s_z a_3)^2}$$

Для тонкого образца

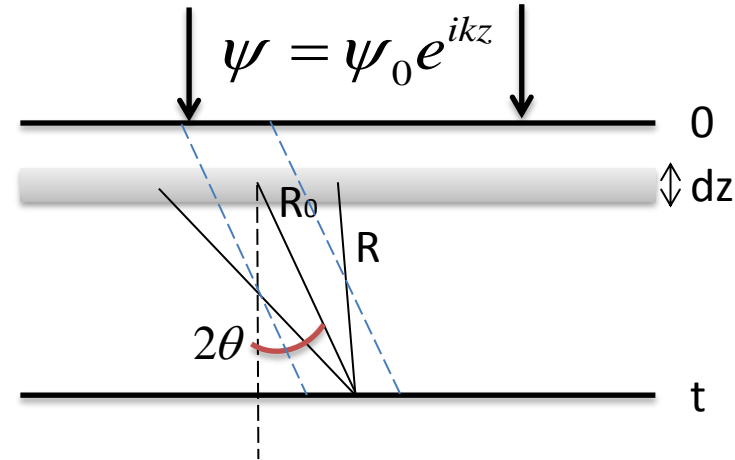
$$s_x = s_y = 0$$

$$I_g \approx |F_{cell}|^2 \frac{\sin^2(\pi s t)}{(\pi s a_3)^2}$$

Колонковое приближение

Оцениваем интенсивность в точке на нижней поверхности образца

$\frac{dzF_{cell}}{V_{cell}}$ - амплитуда рассеяния
единицей площади в слое dz



$$d\psi_g = \int_S \frac{\psi_0}{\cos \theta} \frac{dzF_{cell}}{V_{cell}} \frac{e^{ikR}}{R} dS =$$

$$= 2\pi \frac{\psi_0}{\cos \theta} \frac{dz}{V_{cell}} \int_{R_0}^{\infty} F_{cell} e^{ikR} dR$$

$$dS = 2\pi \frac{rR}{r+R_0} dR \approx 2\pi R dR$$

Интегрирование по
первой зоне Френеля $R \leq \sqrt{\lambda R_0} \sim 1nm$

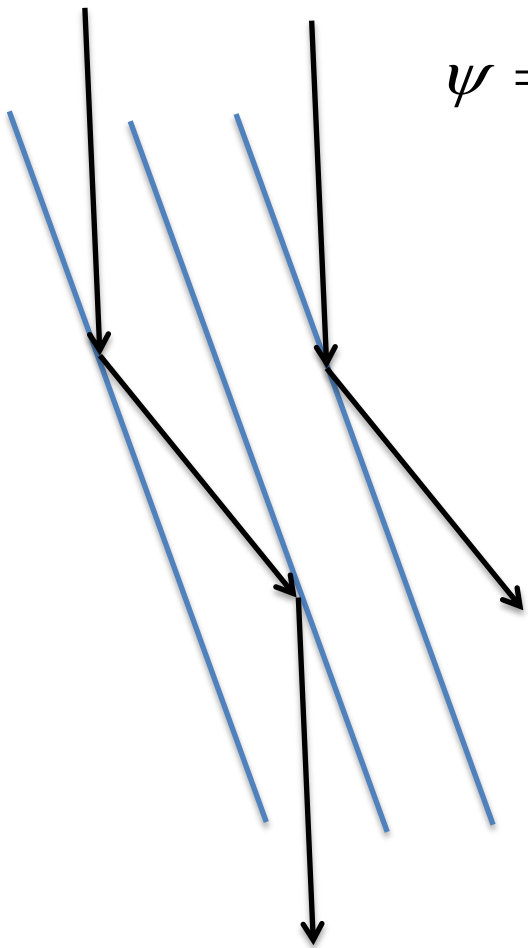
$$\frac{d\psi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \psi_0 e^{ikR_0} \quad \xi_g = \frac{\pi V_{cell} \cos \theta_B}{\lambda F_{cell}(\theta_B)} \quad \text{характеристическая (экстинкционная) длина}$$

Для малых углов $R_0 = t - z$

Интегрируем по толщине

$$I_g = |\psi_g|^2 = \left(\frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s)}{(\pi t s)^2}$$

Динамическая теория дифракции



$$\psi = \phi_0 e^{i\bar{\chi}\bar{r}} + \sum_i \phi_i e^{i\bar{\chi}_i\bar{r}}$$

$$\psi = \phi_0 e^{i\bar{\chi}\bar{r}} + \phi_g e^{i\bar{\chi}_d\bar{r}}$$

Двухлучковое приближение

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 e^{2\pi i(\bar{\chi} - \bar{\chi}_d)\bar{r}} + \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_g$$

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g e^{2\pi i(\bar{\chi} - \bar{\chi}_d)\bar{r}} + \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_0$$

ξ_g - характеристическая (экстинкционная) длина

Уравнения Хэви-Уэлана

$$\vec{\chi} - \vec{\chi}_d = \vec{k}_i - \vec{k}_d = \vec{g} + \vec{s}$$

$$\begin{cases} \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 e^{2\pi i s z} + \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_g \\ \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g e^{2\pi i s z} + \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_0 \end{cases}$$

$$\phi_0' = \phi_0 e^{-i\pi z / \xi_0}$$

$$\phi_g' = \phi_g e^{-i2\pi s z - i\pi z / \xi_0}$$

Howie-Whelan equations

Ищем решение

$$\frac{d^2 \phi_0}{dz^2} - 2\pi i s \frac{d\phi_0}{dz} + \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \phi_0 = 0$$

$$\phi_0 = C_0 e^{2\pi i \gamma z}$$

$$\phi_g = C_g e^{2\pi i \gamma z}$$

Решение уравнений Хэви-Уэлана

$$\phi_0 = C_0 e^{2\pi i \gamma z}$$

$$\phi_g = C_g e^{2\pi i \gamma z}$$

$$\frac{C_g}{C_0} = 2\xi_g \gamma \quad \text{обозначим } w = s\xi_g$$

$$\gamma^2 - s\gamma - \frac{\xi_g^{-2}}{4} = 0$$

$$\gamma^{(1,2)} = \frac{s \pm \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}}{2}$$

2 решения для фазы

$$\frac{C_g^{(1,2)}}{C_0^{(1,2)}} = 2\xi_g \gamma^{(1,2)} = w \pm \sqrt{w^2 + 1}$$

подставим $w = ctg \beta$

$$C_0^2 + C_g^2 = 1$$

получим

$$C_0^{(1)} = \cos \beta / 2, C_g^{(1)} = -\sin \beta / 2$$

$$C_0^{(2)} = \sin \beta / 2, C_g^{(2)} = \cos \beta / 2$$

Волновая функция

$$\psi = A_1 \left(\cos \frac{\beta}{2} e^{i\vec{k}^{(1)}\vec{r}} - \sin \frac{\beta}{2} e^{i(\vec{k}^{(1)} + \vec{g})\vec{r}} \right) + A_2 \left(\sin \frac{\beta}{2} e^{i\vec{k}^{(2)}\vec{r}} + \cos \frac{\beta}{2} e^{i(\vec{k}^{(2)} + \vec{g})\vec{r}} \right)$$

Над поверхностью образца $\phi_0 = 1, \phi_g = 0 \Rightarrow A_1 = \cos \frac{\beta}{2}, A_2 = \sin \frac{\beta}{2}$

Для z-компоненты $\phi_0 = (\cos(\pi z \Delta k) - i \cos \beta \sin(\pi z \Delta k)) e^{\pi i s z}$

$$\phi_g = i \sin \beta \sin(\pi z \Delta k) e^{\pi i s z}$$

где $\Delta k = \left| \vec{k}^{(1)} - \vec{k}^{(2)} \right|_z = \gamma^{(2)} - \gamma^{(1)} = \frac{\sqrt{w^2 + 1}}{\xi_g}$

Интенсивность дифракционного пучка

Рассмотрим образец конечной толщины t

$$I_g = |\phi_g(z=t)|^2 = \sin^2 \beta \sin^2(\pi t \Delta k) = \frac{1}{w^2 + 1} \sin^2 \frac{\pi t \sqrt{w^2 + 1}}{\xi_g}$$

Обозначим $s_{eff} = \frac{\sqrt{w^2 + 1}}{\xi_g} = \sqrt{s^2 + 1} / \xi_g$

$$I_g = \left(\frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s_{eff})}{(\pi t s_{eff})^2}$$

$$I_0 = 1 - I_g$$

При $s=0$

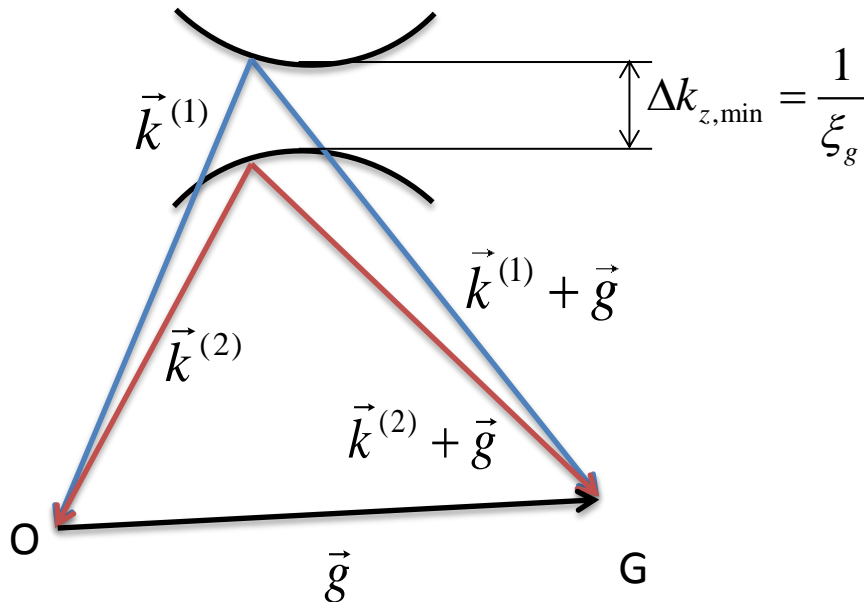
$$I_g = \sin^2 \left(\frac{\pi t}{\xi_g} \right)$$

Дисперсионная зависимость

2 решения $\vec{k}^{(1)}, \vec{k}^{(2)}$ соответствуют Блоховским волнам для разных ветвей дисперсионной зависимости

$$\Delta k_{z,\min} = \frac{1}{\xi_g} \text{ соответствует ширине запрещенной зоны}$$

При увеличении s (удалении от границы зоны Бриллюэна) ширина запрещенной зоны растет, соотношение амплитуд зависит от знака s



Структурный фактор ячейки

$$I_g \sim |F_{cell}|^2 \quad F_{cell} = \sum_{i=1}^N f_i(\theta_B) e^{2\pi i \vec{K} \vec{r}_i} = \sum_{i=1}^N f_i e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)}$$

$$F_{BCC} = f(1 + e^{\pi i (h+k+l)}) \neq 0, \text{ при четной сумме } h+k+l$$

$$F_{FCC} = f(1 + e^{\pi i (h+k)} + e^{\pi i (h+l)} + e^{\pi i (l+k)}) \neq 0, \text{ если все индексы четные или нечетные}$$

Включение базиса – разные f для разных атомов в элементарной ячейке и т.д.

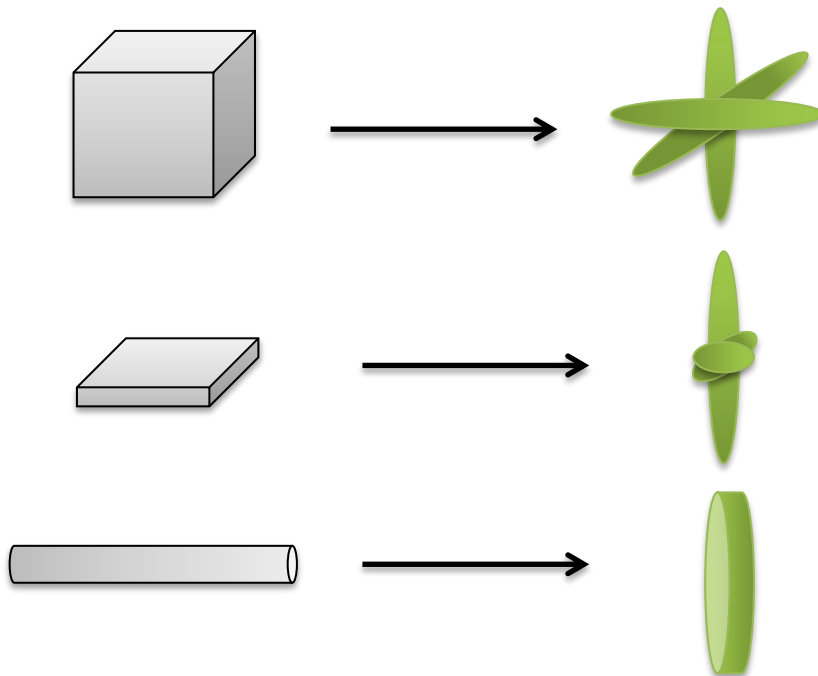
$$F_{cell} = 0 \text{ - запрещенные рефлексы (в кинематическом приближении)}$$

Дифракция на частицах

$$I_g \sim \frac{\sin^2(\pi s_x N_1 a_1)}{(\pi s_x a_1)^2} \frac{\sin^2(\pi s_y N_2 a_2)}{(\pi s_y a_2)^2} \frac{\sin^2(\pi s_z N_3 a_3)}{(\pi s_z a_3)^2}$$

Каждый узел обратной решетки заменяется на объем, описываемый поверхностью постоянной интенсивности

Чем больше размер в заданном направлении N_i , тем меньше расстояние до первого минимума по s_i



Сечение сферой Эвальда определяет распределение интенсивности на дифракционной картине

Дифракционная картина от аморфного материала

Все атомы рассеивают независимо

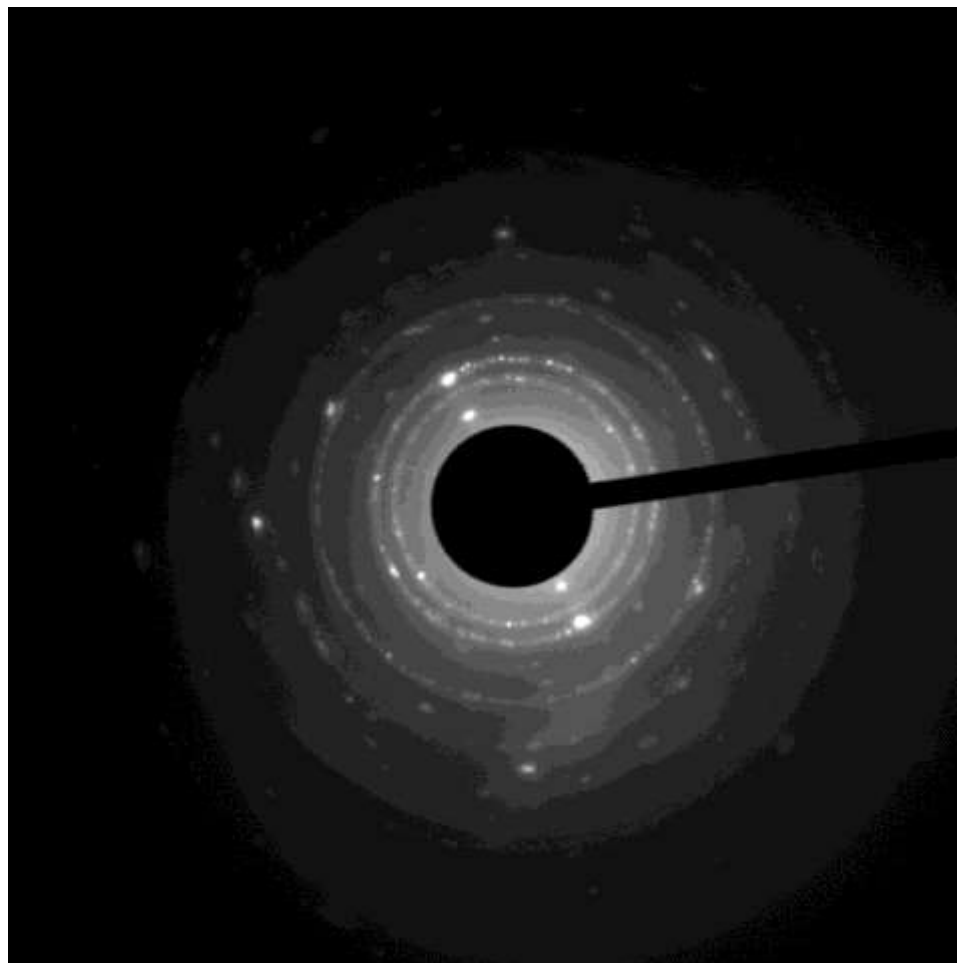
$$I \sim N |f(\theta)|^2$$

На практике наблюдаются осцилляции

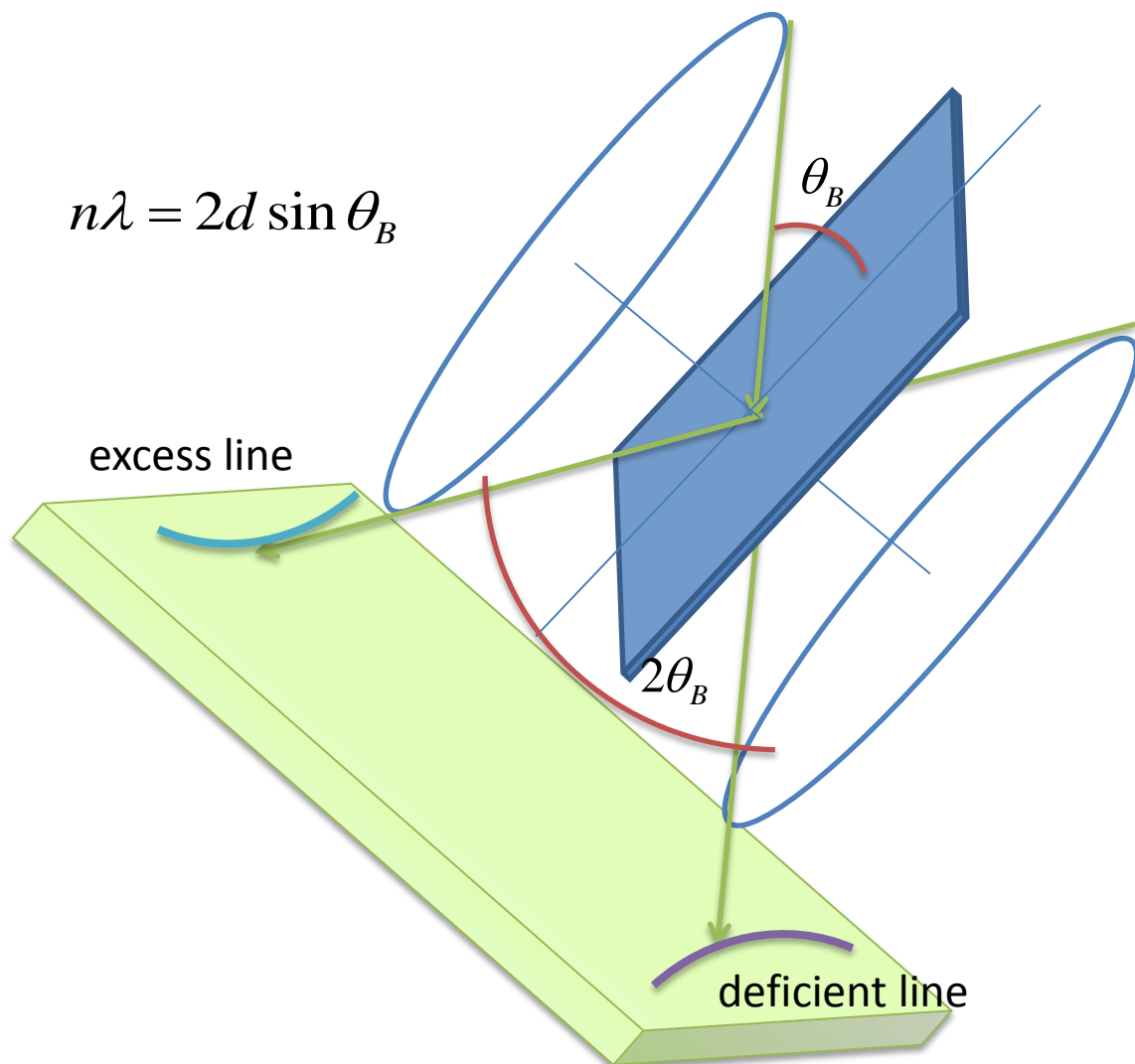
$$\frac{1}{I_0} \frac{dI}{d\Omega} = N |f(\theta)|^2 \left(1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(2\pi \frac{\theta}{\lambda} r)}{2\pi \frac{\theta}{\lambda} r} dr \right) + \frac{1}{I_0} \frac{dI_{incoh}}{d\Omega}$$

Из экспериментальной картины дифракции можно определить радиальное распределение плотности (ближний порядок) $\rho(r) - \rho_0$

Дифракционная картина от поликристалла



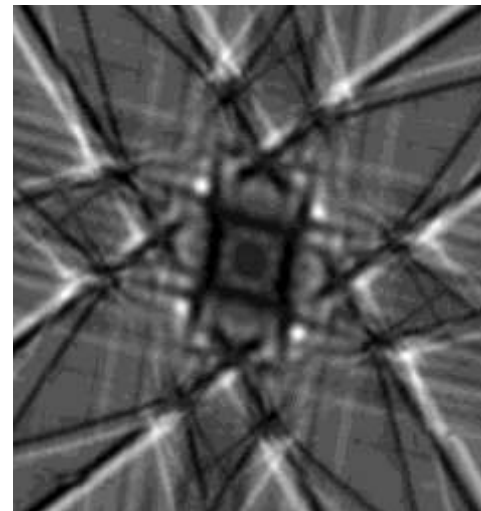
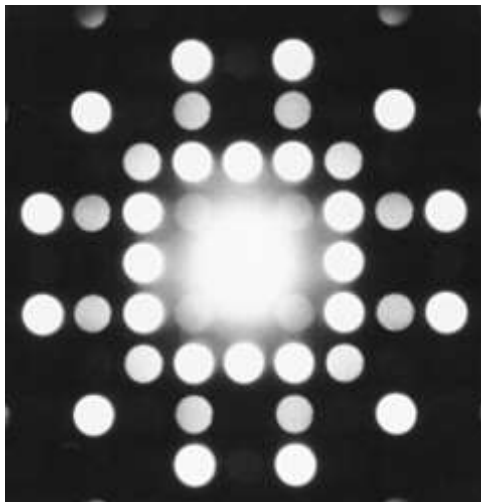
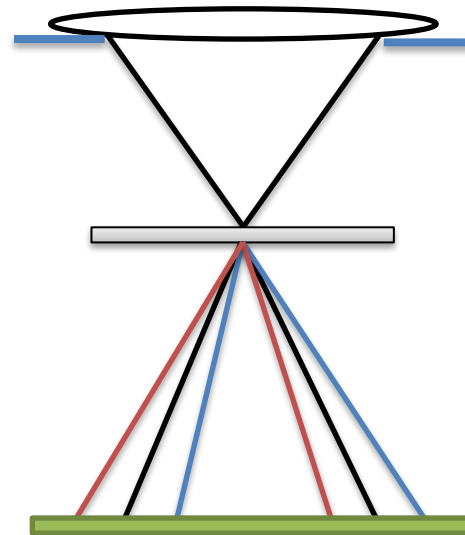
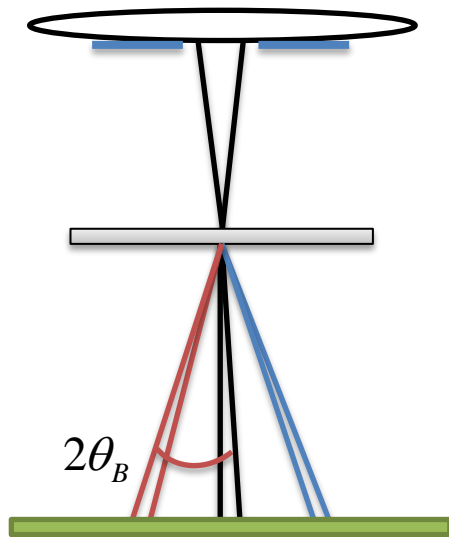
Дифракция в сходящемся пучке



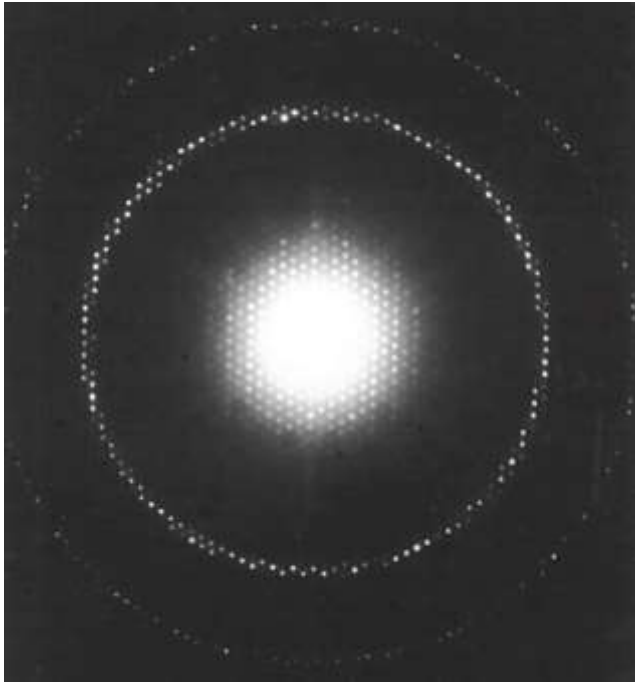
Кикучи-линии позволяют ориентировать образец с точностью $\pm 1^\circ$

Расстояние между точечным рефлексом и Кикучи-линией позволяет определить отклонение s

Дифракция в сходящемся пучке

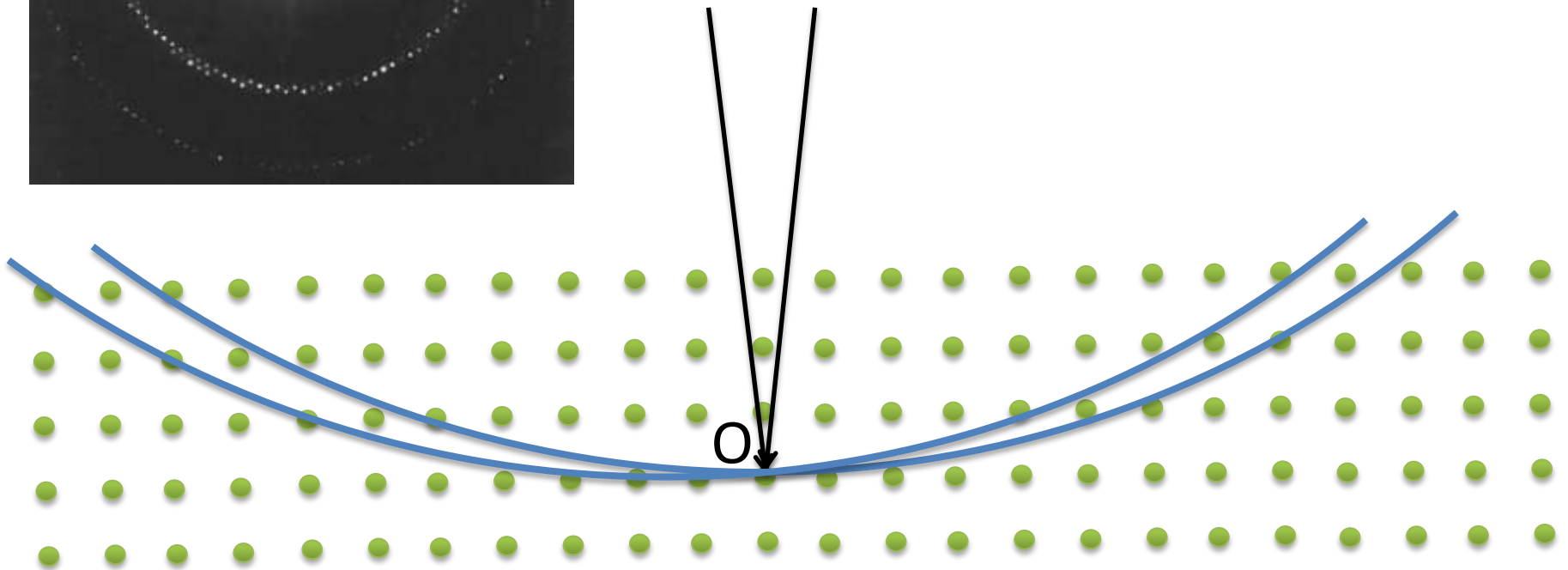


Зоны Лауэ высших порядков



Каждый диск – набор пересечений сферы Эвальда со стержнем в узле обратной решетки

Для наблюдения необходима большая длина камеры

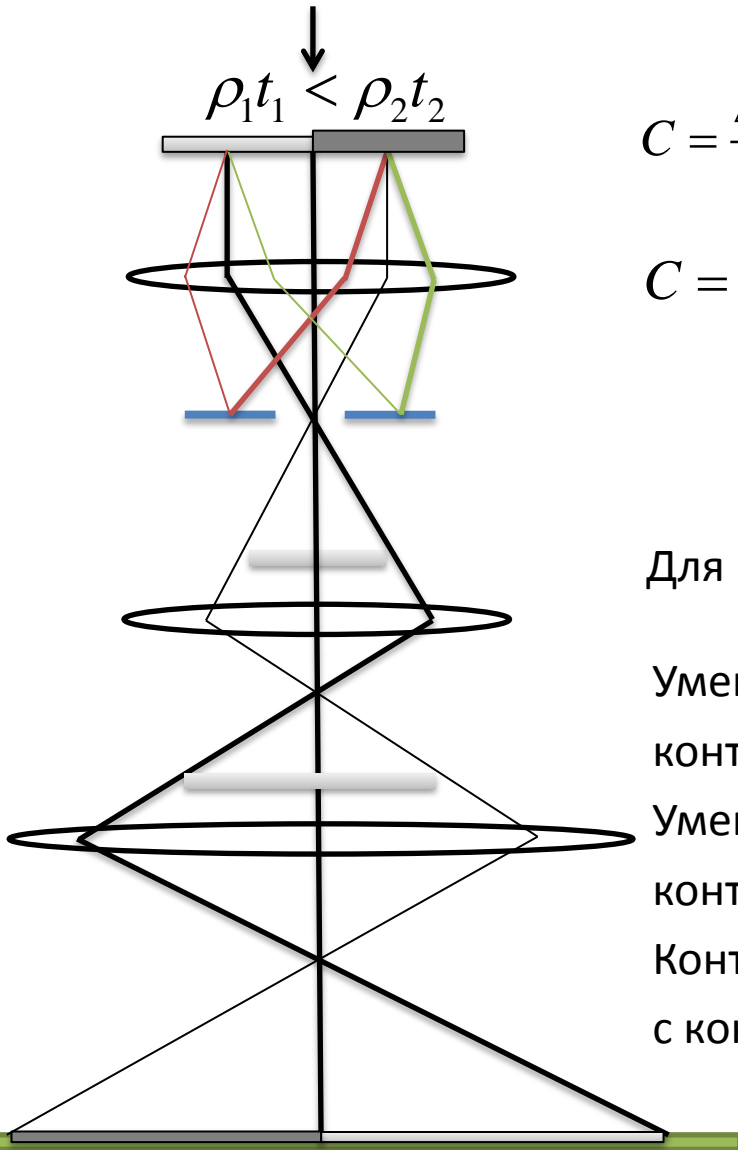


Типы контраста в ПЭМ

Seeing is not believing

- **Амплитудный контраст**
Контраст массовой толщины
Z-контраст
Дифракционный контраст
- **Фазовый контраст**
Интерференционные полосы
Френелевский контраст
- **Контраст дефектов и полей напряжения**
- **ПЭМ высокого разрешения**

Контраст массовой толщины



$$C = \frac{\Delta I}{I}$$

$$n = n_0 e^{-N\sigma(\beta)\rho t}$$

$$C = 1 - e^{-N\sigma\rho t}$$

$$\sigma(\beta) = 2\pi \int_{\beta}^{\infty} |f(\theta)|^2 d\theta$$

$$|f(\theta)|^2 \sim \frac{\lambda^2}{\sin^2 \theta/2} (Z - f_x)^2$$

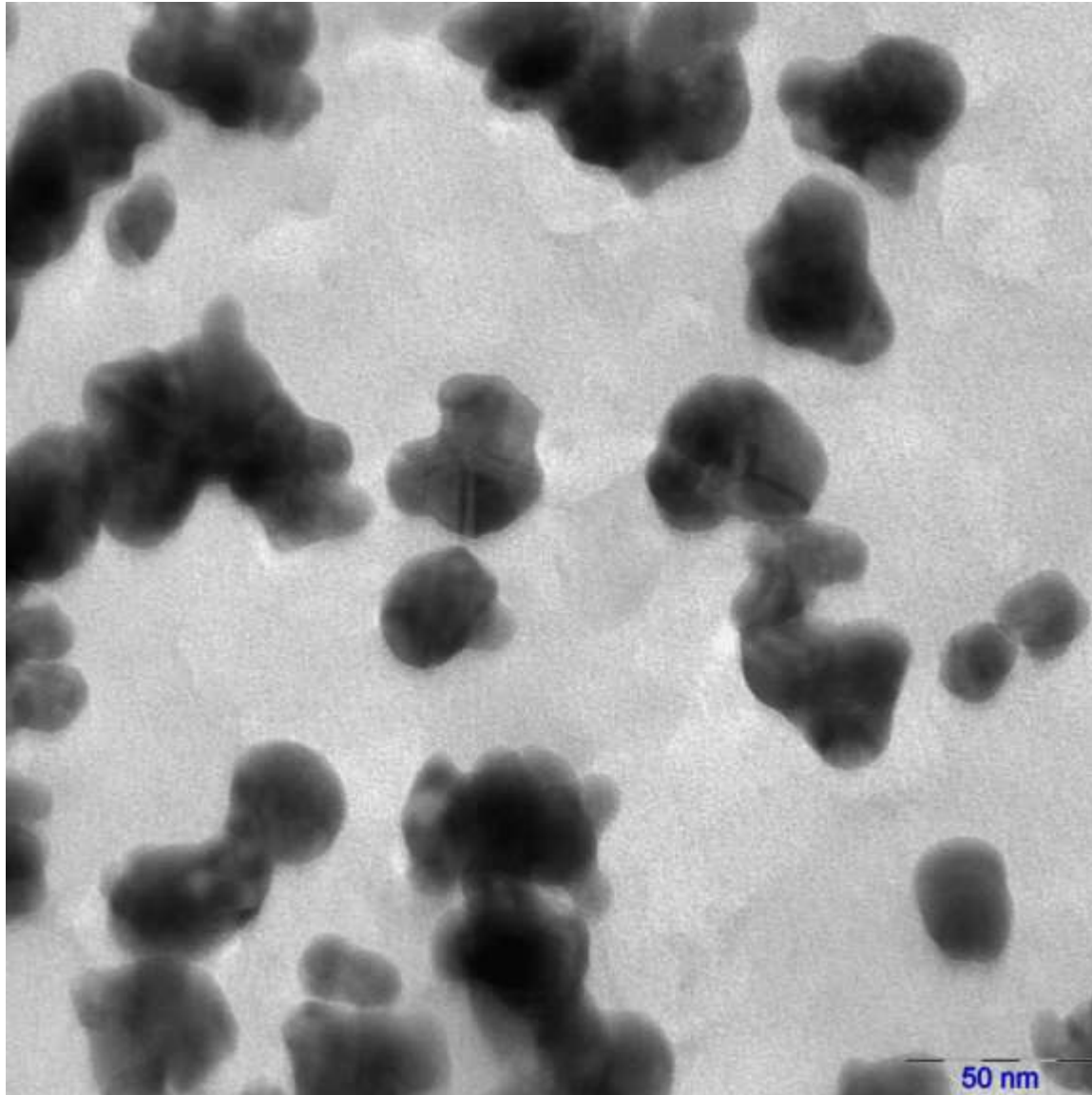
Для DF инвертируется диапазон углов $\sigma(\beta)$

Уменьшение объективной диафрагмы – увеличение контраста

Уменьшение ускоряющего напряжения – увеличение контраста

Контраст для всех материалов (полимеры, биообъекты с контрастированием, реплики)

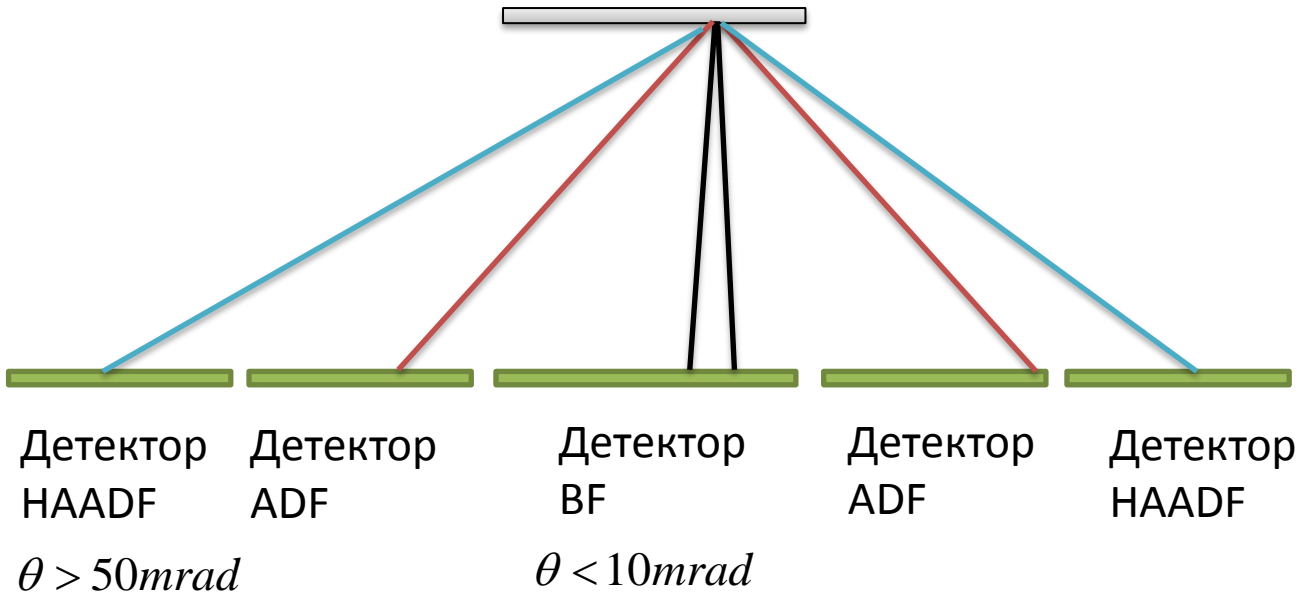
Пример контраста массовой толщины: металлические частицы в полимерной матрице (изображение в светлом поле)



Z - контраст

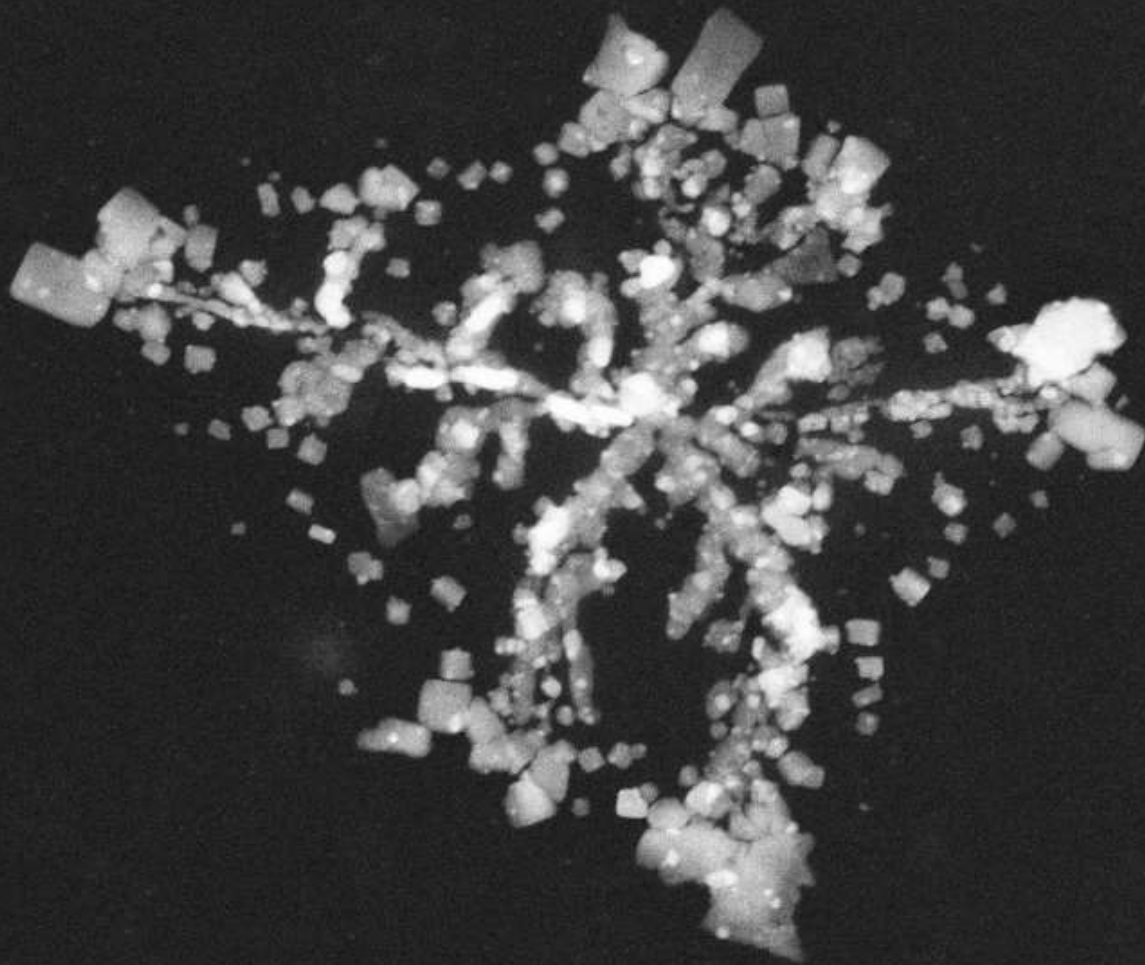
СПЭМ контраст массовой толщины для высокого разрешения
Большие углы для получения сигнала резерфордского рассеяния

$$C \sim \frac{\sigma_A}{\sigma_B} C_B$$

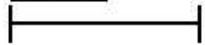


При разрешении менее 1 нм контраст содержит информацию об амплитудах рассеяния

Для реализации в режиме ПЭМ нужна кольцевая диафрагма



200 nm



Signal A = HAADF

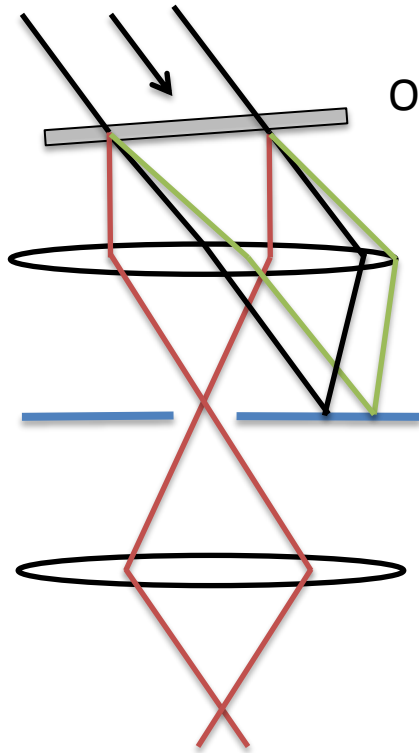
Photo No. = 231

Date :16 Jul 2012

Time :20:41:54



Дифракционный контраст

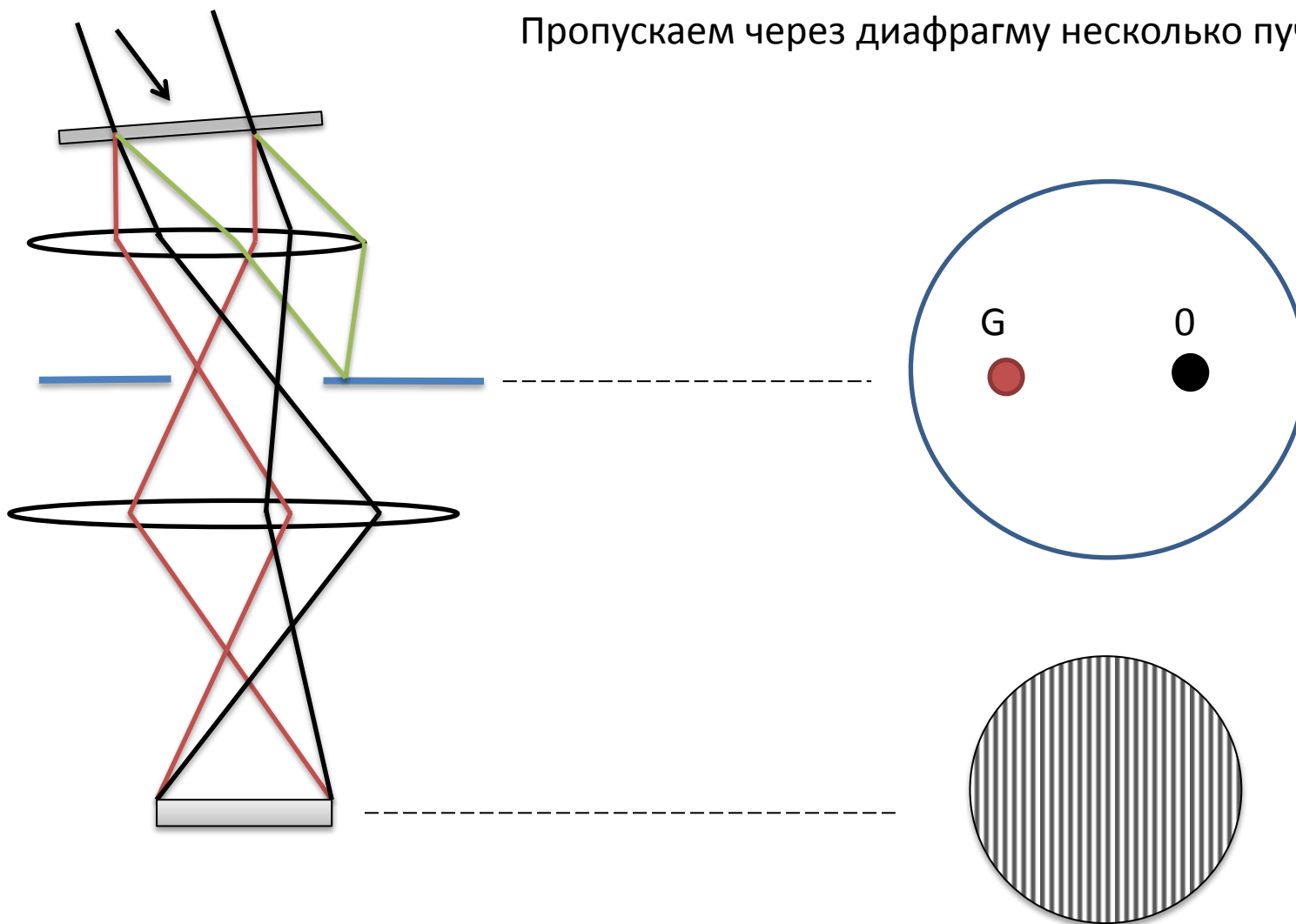


Образец наклоняется для выполнения двухпучковых условий

В СПЭМ используется объективная апертура для выделения нужного рефлекса на ADF-детекторе или выведение рефлекса на BF-детектор

Фазовый контраст

Пропускаем через диафрагму несколько пучков



Фазовый контраст

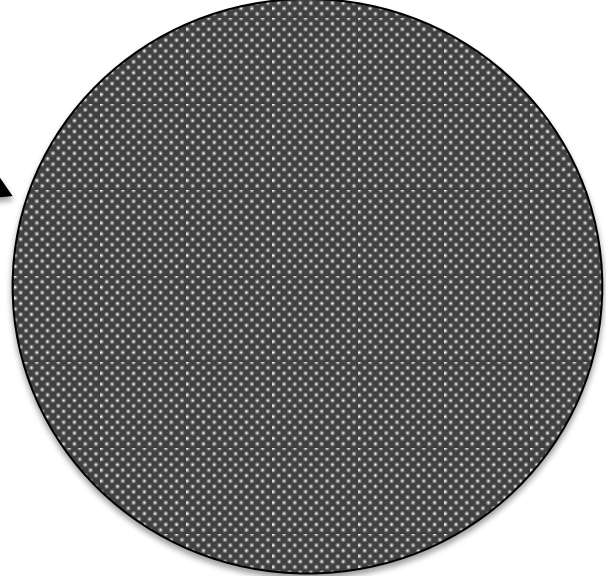
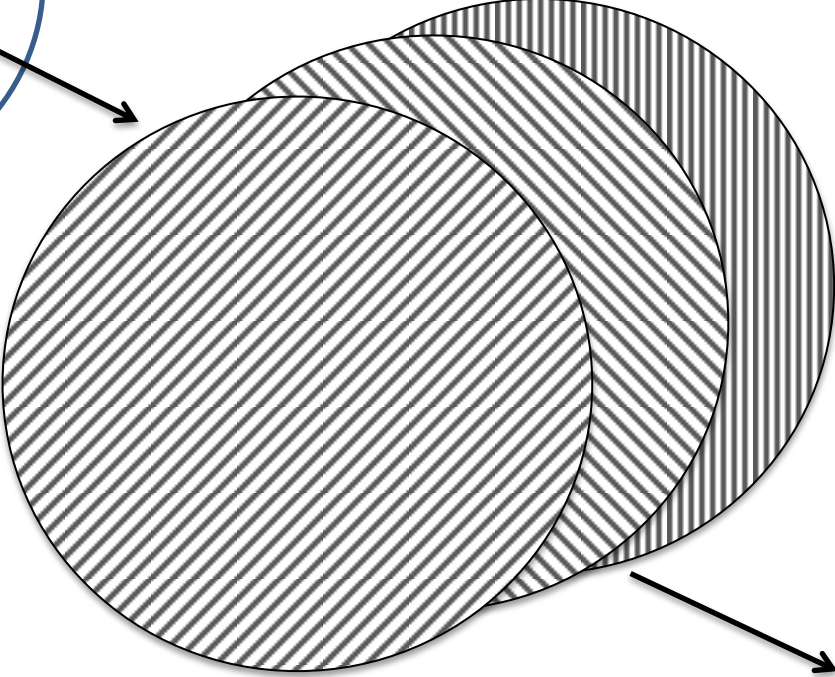
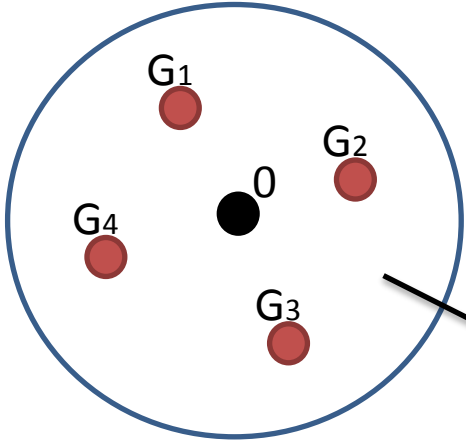
$$\psi = \phi(z)_0 e^{i\vec{k}_i \vec{r}} + \phi_g(z) e^{i\vec{k}_d \vec{r}} \quad \text{Пропускаем через диафрагму 2 пучка}$$

$$I = |\psi|^2 = \phi_0^2 + \left(\frac{\pi}{\xi_{\xi_g}} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s)}{(\pi s)^2} - 2\phi_0 \frac{\pi}{\xi_{\xi_g}} \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s} \sin(2\pi(g + s)x - \pi t s)$$

↑
интерференционные полосы

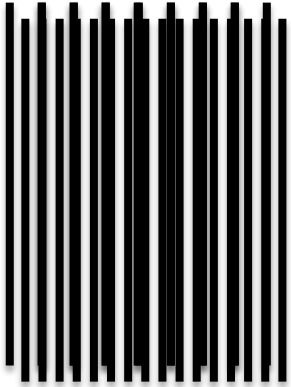
При $s=0$ период полос $1/g$ соответствует межплоскостному расстоянию

Фазовый контраст



Муар (Moire)

Периодические полосы, возникающие при наложении двух периодических структур

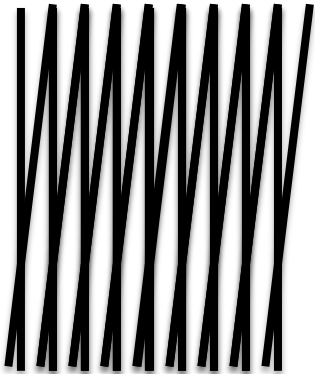


Трансляционный муар – две параллельных решетки с разным периодом

$$\vec{g}_{tm} = \vec{g}_1 - \vec{g}_2, \vec{g}_1 \parallel \vec{g}_2$$

$$d_{tm} = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2}$$

Пленка на подложке с разным параметром решетки



Поворотный муар – две решетки с одинаковым периодом, повернутые на угол α

$$d_{rm} = \frac{d}{2 \sin \alpha / 2}$$

Граница зерен

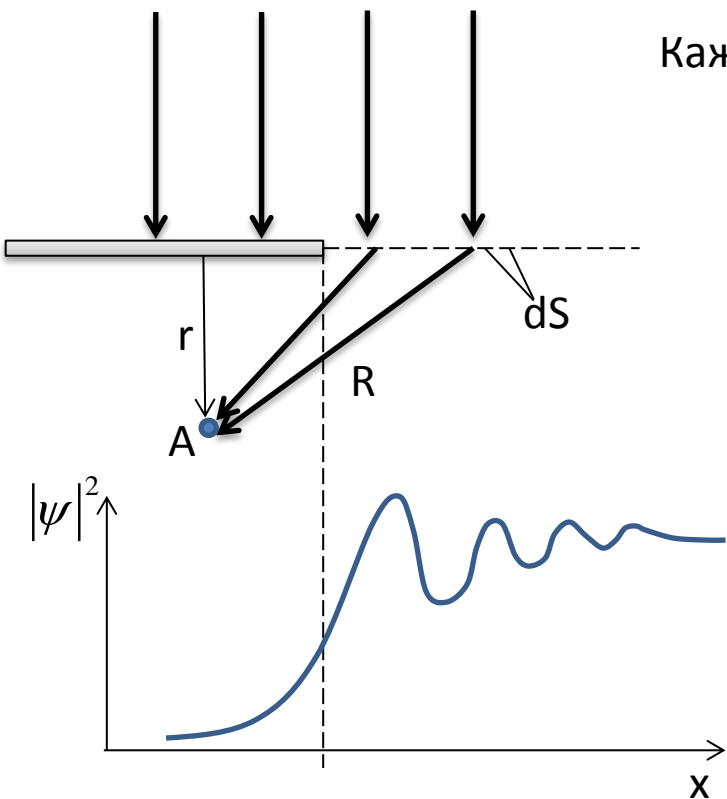
Френелевский контраст

Каждая точка – источник вторичной сферической волны

$$\psi(A) \sim \int_S \frac{e^{ikR}}{R} dS$$

Расфокусируем объектив на небольшое расстояние r от плоскости образца – ближнеполевые или Френелевские условия

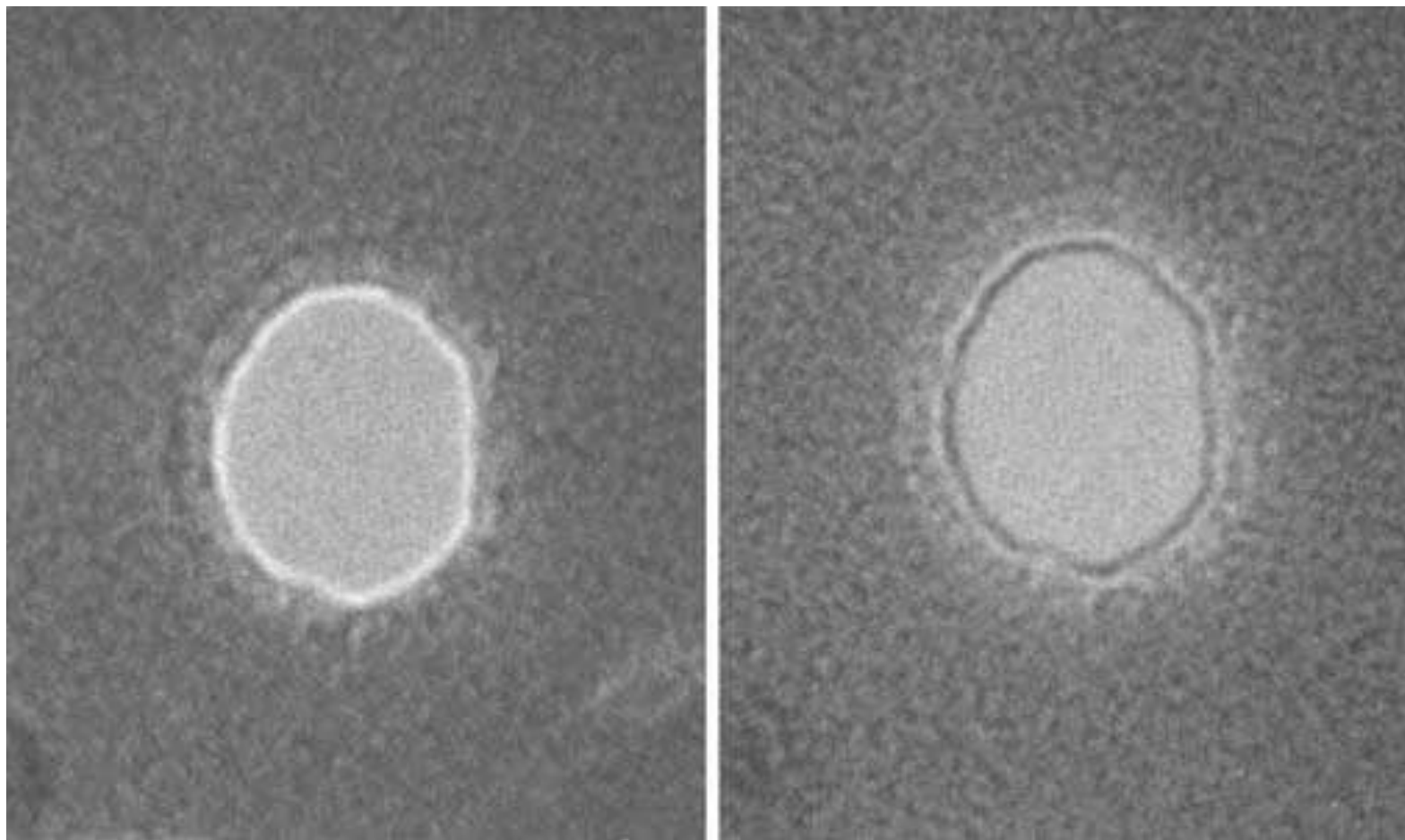
Любое резкое изменение рассеяния на границе в плоскости (край) приводит к образованию интерференционной картины в параллельной плоскости



«Край» для электронов – граница зерна, внутренняя полость, стенка магнитного домена, ...

При перефокусировке объектива интерференционная картина инвертируется, фокальные серии используются для анализа

Френелевский контраст на краях отверстия



Толщинный контраст и толщинные контура

$$I_g = \left(\frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s_{eff})}{(\pi t s_{eff})^2}$$

$$I_0 = 1 - I_g$$

$$s_{eff} = \sqrt{s^2 + 1/\xi_g^2}$$

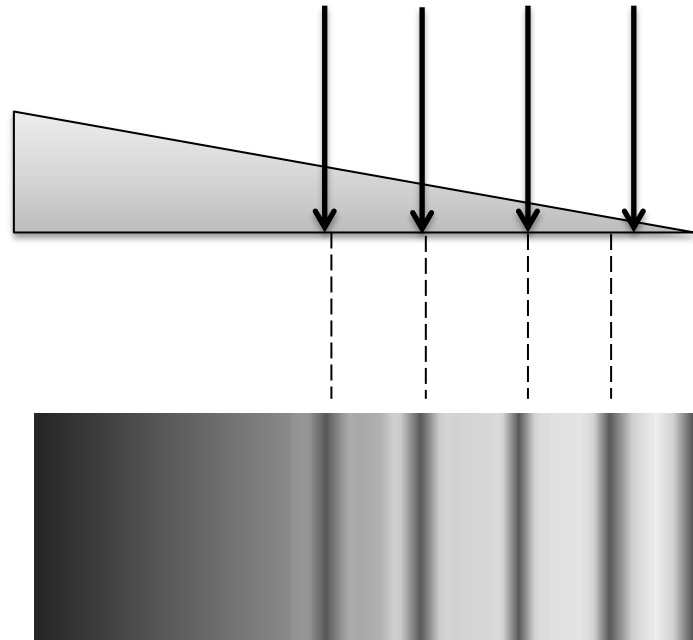
$$\xi_g = \frac{\pi V_{cell} \cos \theta_B}{\lambda F_{cell}(\theta_B)}$$

$$t = \frac{(2n+1)/2}{s_{eff}}$$

Соответствует максимальной интенсивности для дифрагировавшего пучка (DF) и минимальной для прямого (BF)

При $s=0$ полосы соответствуют значениям толщины $0, \frac{\xi_g}{2}, \frac{3\xi_g}{2}, \dots$

На светлопольном изображении участки с большей толщиной могут быть светлее!

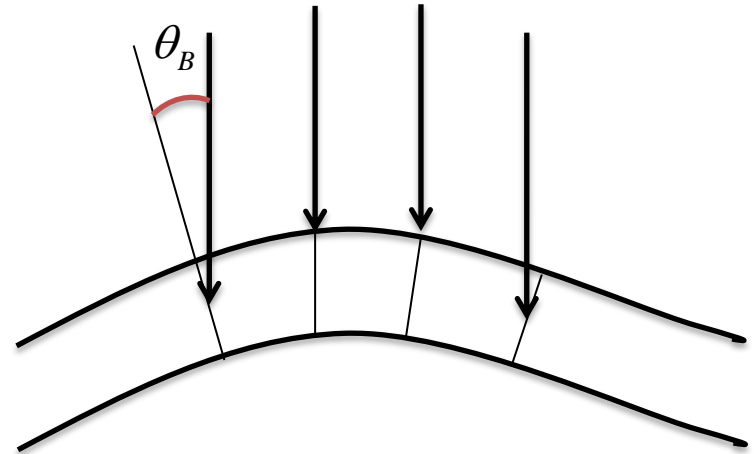


Изгибный контраст и изгибные контура

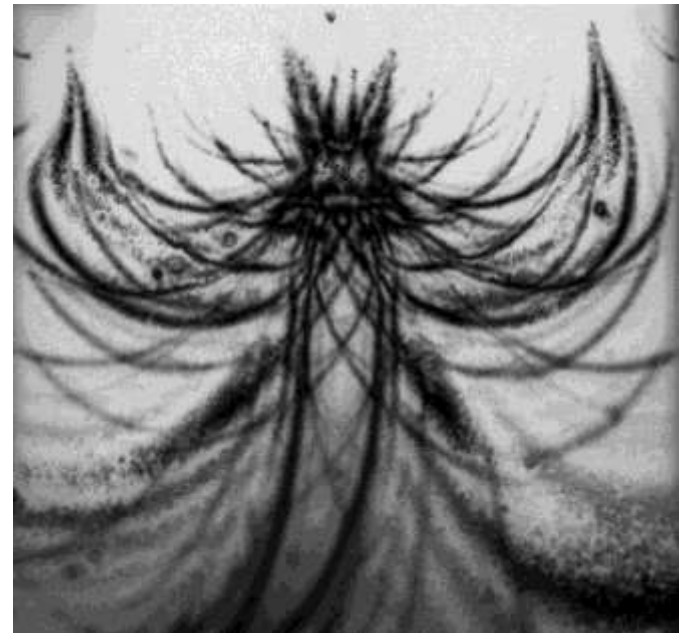
$$I_g = \left(\frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s_{eff})}{(\pi t s_{eff})^2}$$

Изгиб приводит к изменению вектора отклонения s

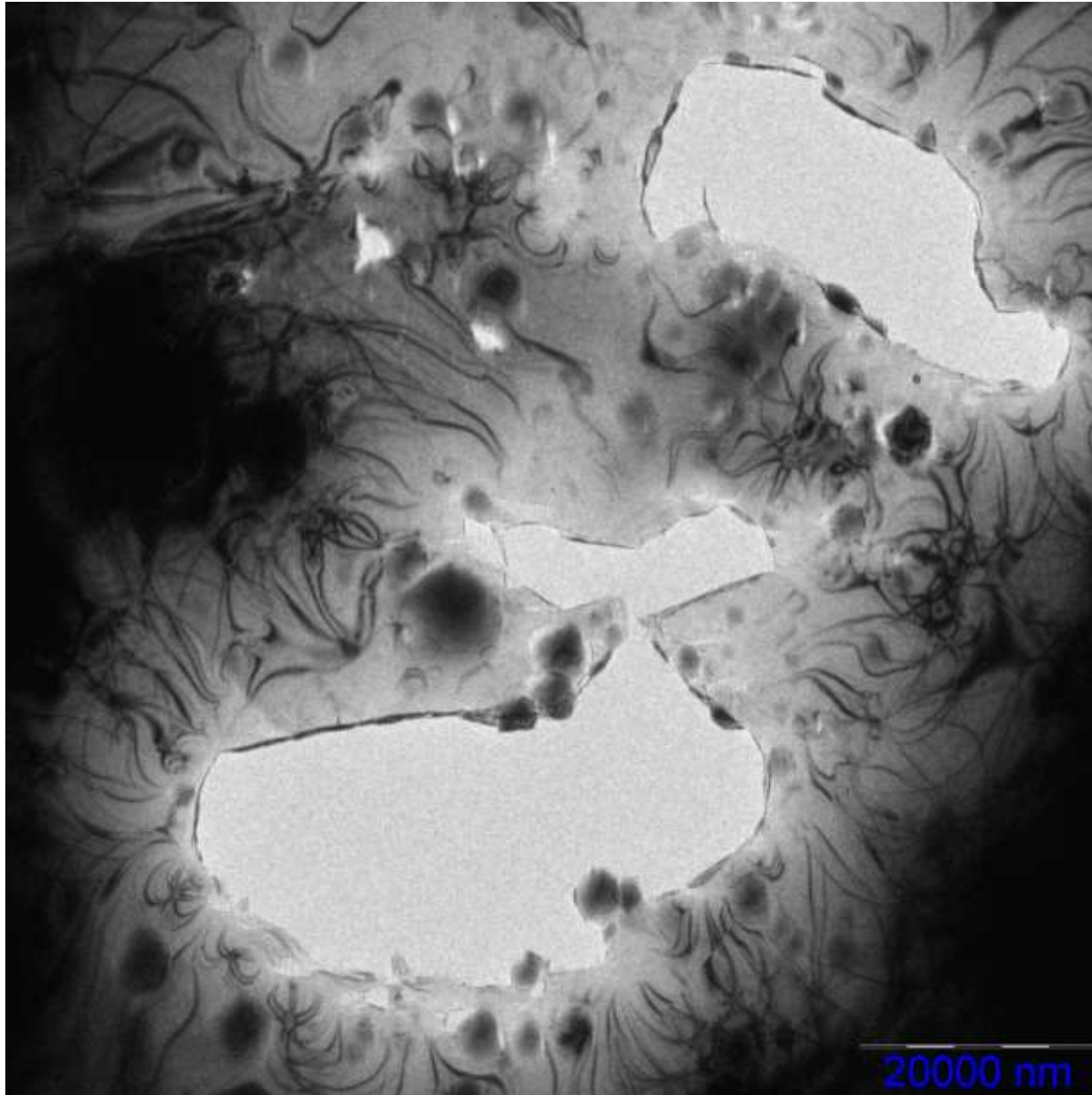
$t = const$



Контура соответствуют выполнению условия Брэгга, картина аналогична дифракции в сходящемся пучке, но в прямом пространстве



Пример толщинных и изгибных контрастов (кремний)



Контраст дефектов и деформаций решетки

Координаты элементарной ячейки в области дефекта

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}$$

$$\vec{K}\vec{r}' = (\vec{g} + \vec{s})(\vec{r} + \vec{R}) \approx \vec{g}\vec{r} + \vec{s}\vec{r} + \vec{g}\vec{R}$$

$$\begin{cases} \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 e^{2\pi i(sz + \vec{g}\vec{R})} + \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_g \\ \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g e^{2\pi i(sz + \vec{g}\vec{R})} + \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_0 \end{cases}$$

Появляется дополнительный фазовый член в уравнениях Хэви-Уэлана, который исчезает, при $\vec{g}\vec{R} = 0$

В общем случае вектор смещения зависит от координат ячейки $\vec{R}(\vec{r})$

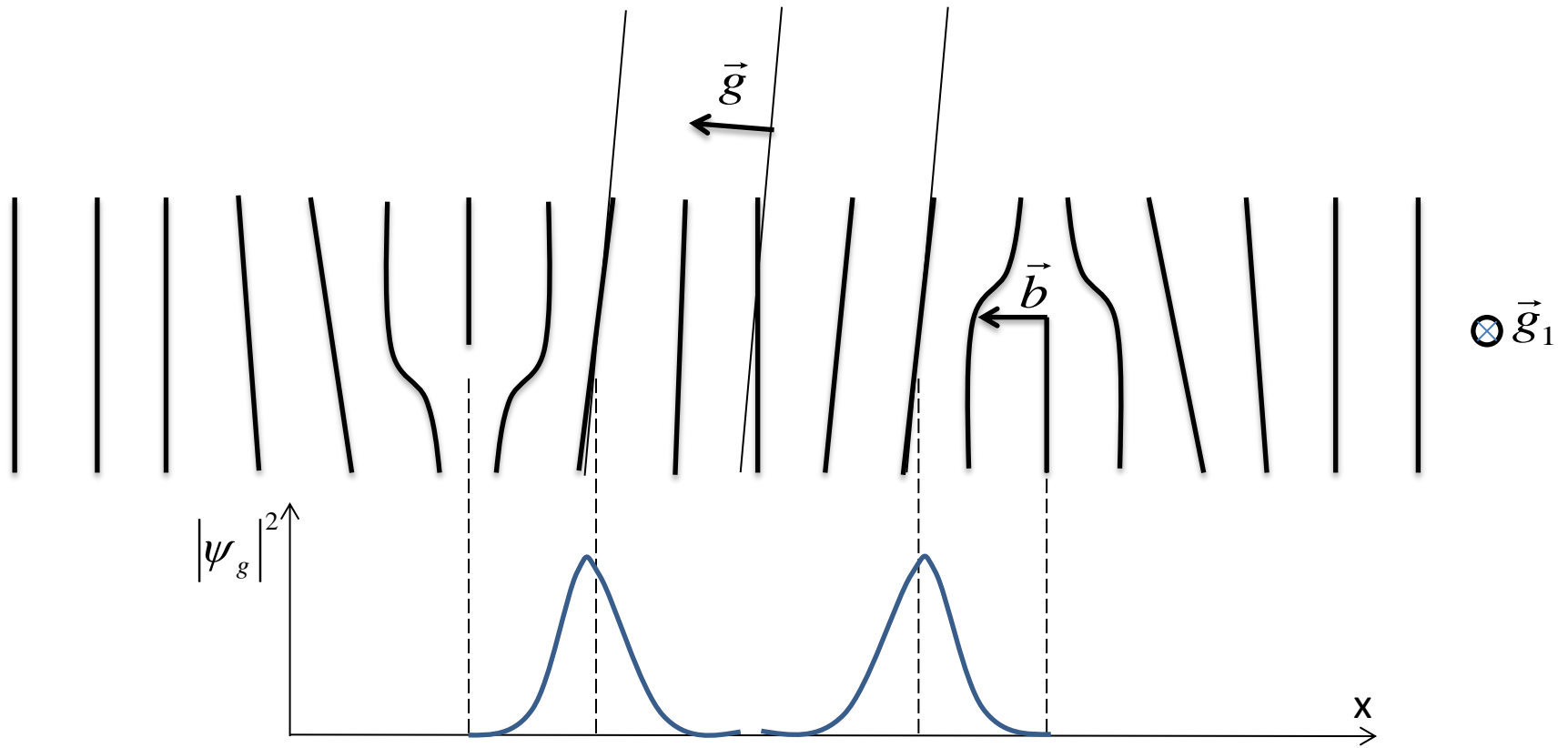
$$\begin{cases} \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 + \left(2\pi i \left(s + \vec{g} \cdot \frac{d\vec{R}}{dz} \right) \right) \phi_g \end{cases}$$

$$s_R = s + \vec{g} \cdot \frac{d\vec{R}}{dz}$$

Колонковое приближение

$$\vec{R}(\vec{r}) = \vec{R}(z)$$

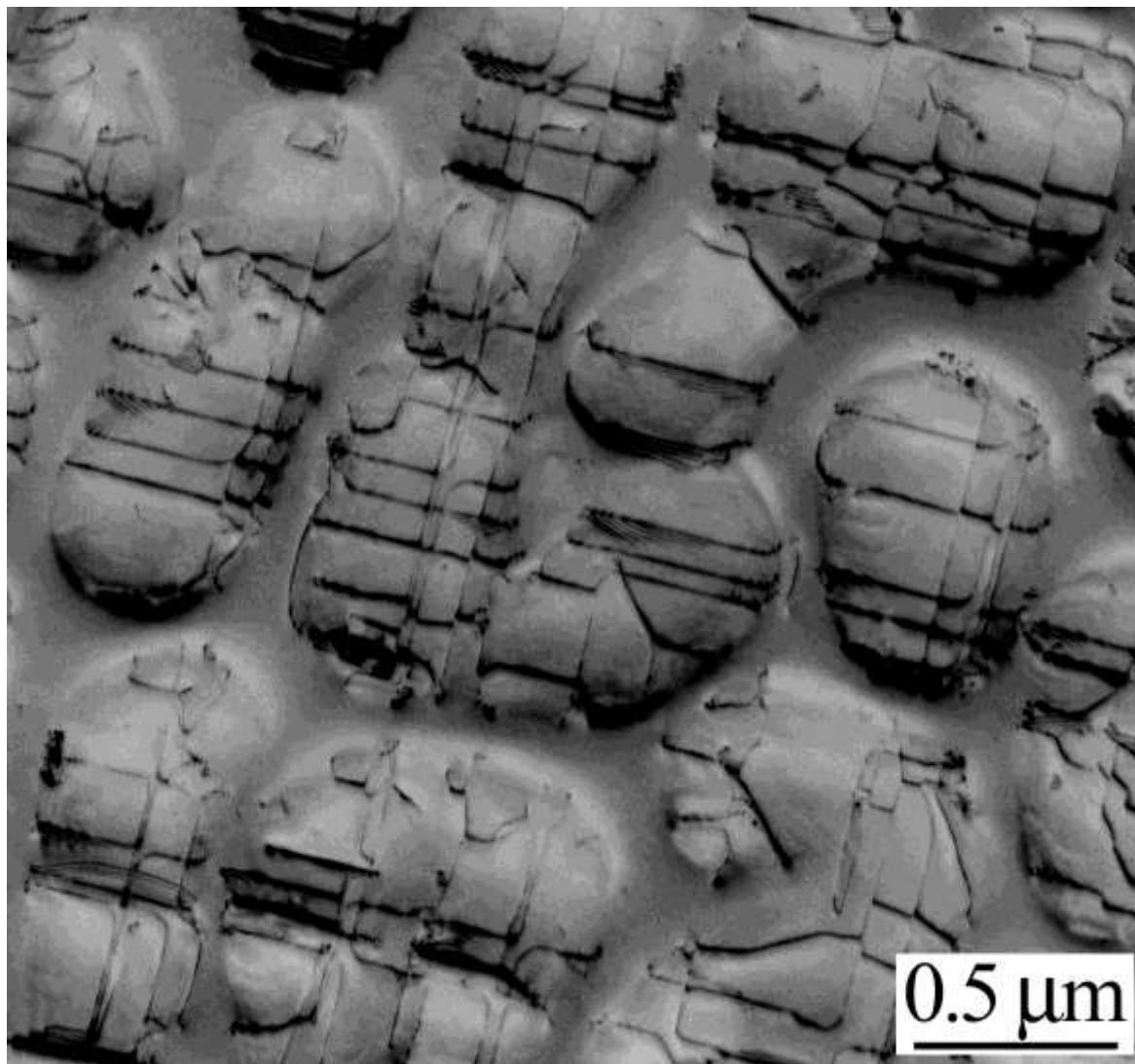
Контраст от дислокаций



Положение линии на изображении зависит от знака $(\vec{g} \cdot \vec{b})_s$

$(\vec{g}_1 \cdot \vec{b}) = 0$ Плоскости на которых идет дифракция для вектора \vec{g}_1 не смещены

Пример контраста от дислокаций

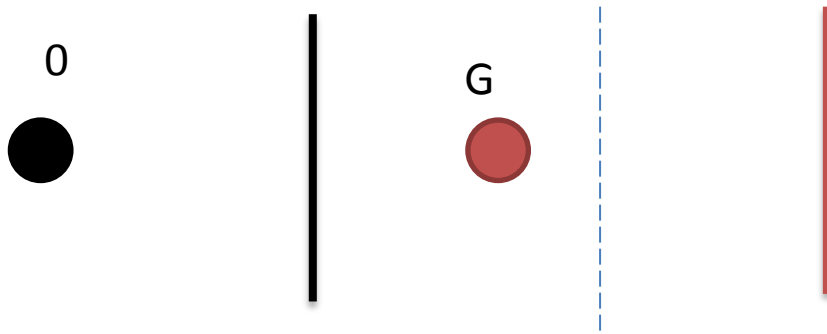


Контраст в «слабом пучке»

Используется сильное нарушение условия Брэгга (большой вектор отклонения),
при этом интенсивность дифрагировавшего пучка мала

$$s_{eff} = \sqrt{s^2 + 1/\xi_g^2} \approx s$$

Отклонение определяется по расстоянию от рефлекса до Кикучи-линии



Вблизи протяженных дефектов решетка сильно деформирована – вектор отклонения уменьшается – появляется контраст

ПЭМ высокого разрешения (HRTEM)

Дифракционная картина – амплитуда компонент потенциала решетки кристалла

Построение ВРПЭМ-изображения – обратное преобразование Фурье (с учетом фазы)

Интенсивность на изображении $g(\vec{r}) = \int f(\vec{r}')h(\vec{r} - \vec{r}')d\vec{r}'$

$f(\vec{r}')$ - сигнал от объекта, $h(\vec{r} - \vec{r}')$ - отклик микроскопа

Для Фурье-образов $G(\vec{k}) = F(\vec{k})T(\vec{k})$

$$T(\vec{k}) = 2A(\vec{k}) \sin \chi(\vec{k})$$

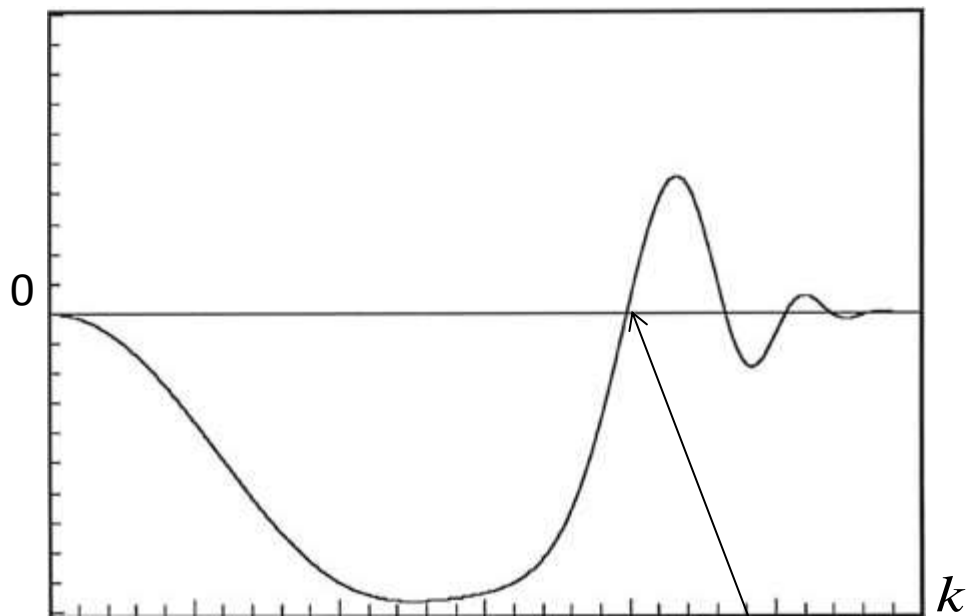
$A(\vec{k})$ - ограничение объективной диафрагмой

$$\chi(\vec{k}) = \pi \Delta f \lambda k^2 + 1/2 \pi C_s \lambda^3 k^4$$

↑
дефокусировка

Аппаратная функция микроскопа

$$T(\vec{k}) = 2A(\vec{k}) \sin \chi(\vec{k})$$



$$\chi(\vec{k}) = \pi \Delta f \lambda k^2 + 1/2 \pi C_s \lambda^3 k^4$$

Для идеальной аппаратной функции

$$\frac{d\chi}{dk} = 0, T(k) = \text{const} \Rightarrow$$

$$\Delta f = -\left(\frac{4}{3} C_s \lambda\right)^{1/2}$$

дефокус Шерцера

$$k_{\max}$$

$$r_{\min} = 1/k_{\max}$$

Информационный предел разрешения

Приближение слабого фазового объекта

$f(\vec{r}) = e^{i\phi(x,y) - \mu(x,y)}$ - функция пропускания образца, приближение «фазового» объекта

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me(E+V)}}$$

$$\phi(x, y) = \frac{\pi}{\lambda E} \int V(x, y, z) dz = \sigma V_t(x, y)$$

Для тонкого образца:

$f(\vec{r}) = 1 - i\sigma V_t(x, y)$ - приближение слабого «фазового» объекта

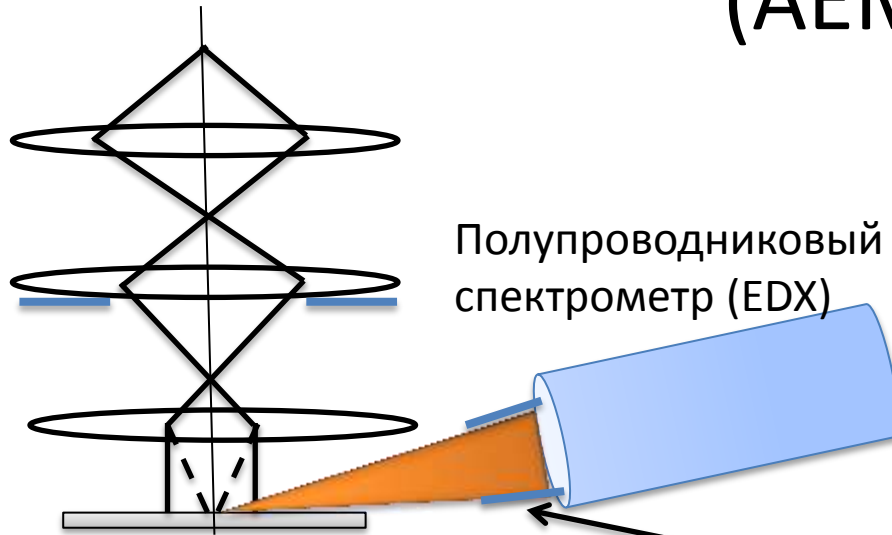
Для монослоя атомов урана – не выполняется

Элементный анализ и спектроскопия в ПЭМ

Анализ и спектроскопия

- Рентгеновский микроанализ
- Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов

Рентгеновский микроанализ в ПЭМ (АЕМ)



Полупроводниковый
спектрометр (EDX)

Регистрируется спектр со всей
освещенной области,
рекомендуется использовать
СПЭМ, разрешение выше, чем в
СЭМ

Образец в бериллиевом
держателе

Для защиты от паразитного излучения деталей микроскопа используют коллиматор

Большие интенсивности рентгеновского излучения приводят к необратимым процессам в детекторе – рекомендуется защитный экран и систематическая калибровка, не используется объективная апертура

Артефакты микроанализа в ПЭМ

- Рассеяние пучка над образцом
Излучение конденсорной диафрагмы
- Рассеяние пучка под образцом
Излучение объективной линзы и окружающих элементов
- Паразитное излучение от держателя образца
- Когерентное тормозное излучение

Количественный микроанализ в ПЭМ

$$k_i = \frac{I_i}{I_{(i)}} \approx \frac{C_i}{C_{(i)}} \quad C_i = C_{(i)} k_i k_Z^i k_A^i k_F^i$$

Для тонкого образца $k_A^i \approx 1, k_F^i \approx 1$

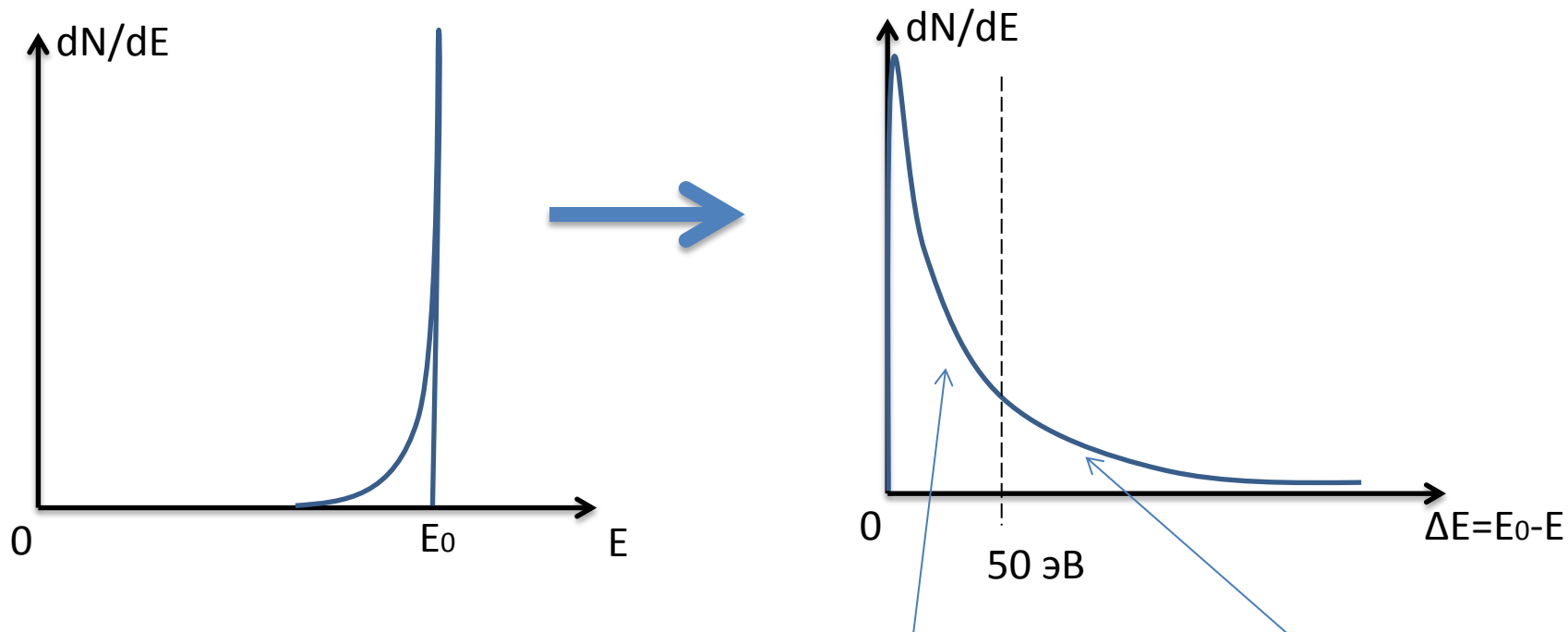
$$C_i = C_{(i)} k_i k_Z^i \quad \text{- приближение Клиффа-Лоримера}$$

Коэффициенты измеряются на стандартах или рассчитываются

Метод ζ -фактора $C_i = \frac{I_i \zeta_i}{\rho t} \quad \zeta_i \sim \frac{A_i}{N_A Q_i \omega_i i_p}$

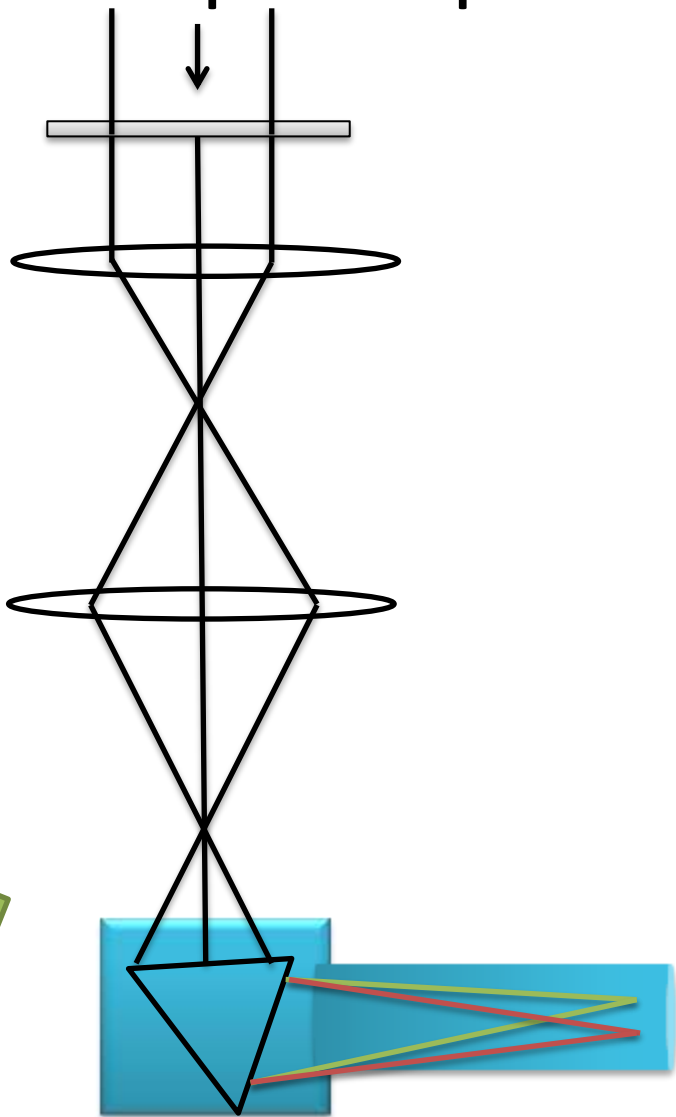
При увеличении толщины образца вводят поправки на поглощение и флуоресценцию

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS)



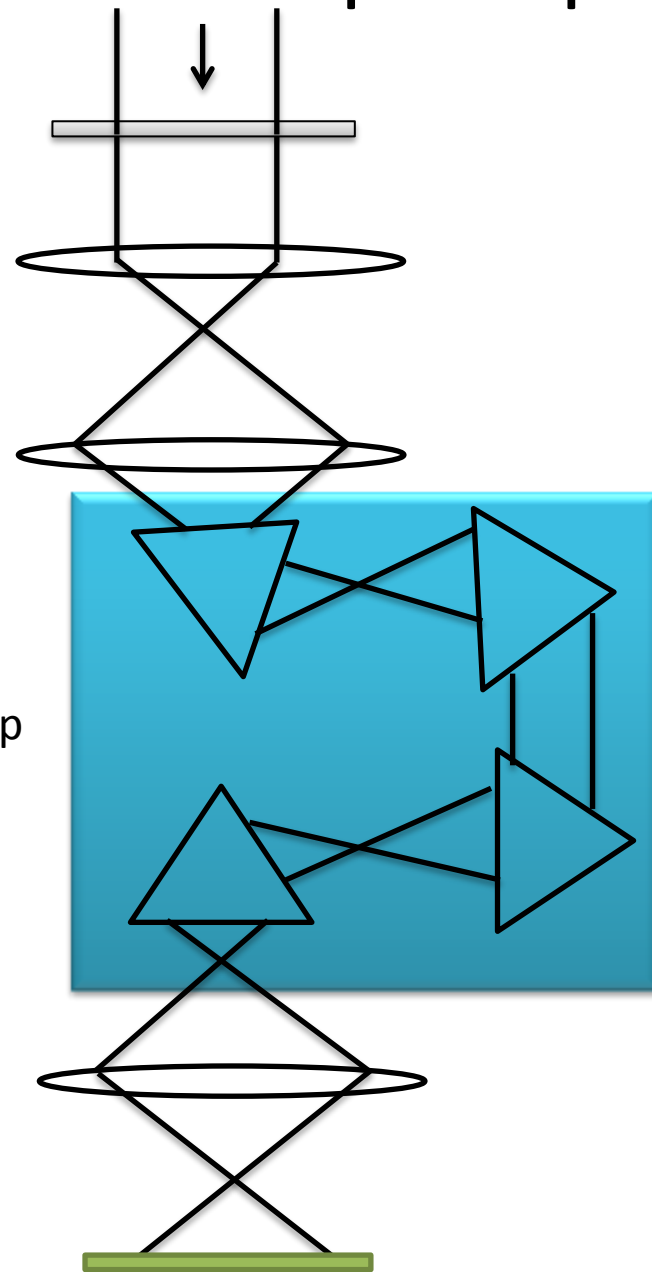
Характеристические потери условно делят на малые (low-loss) и большие (high-loss)

Спектрометры и энергетические фильтры

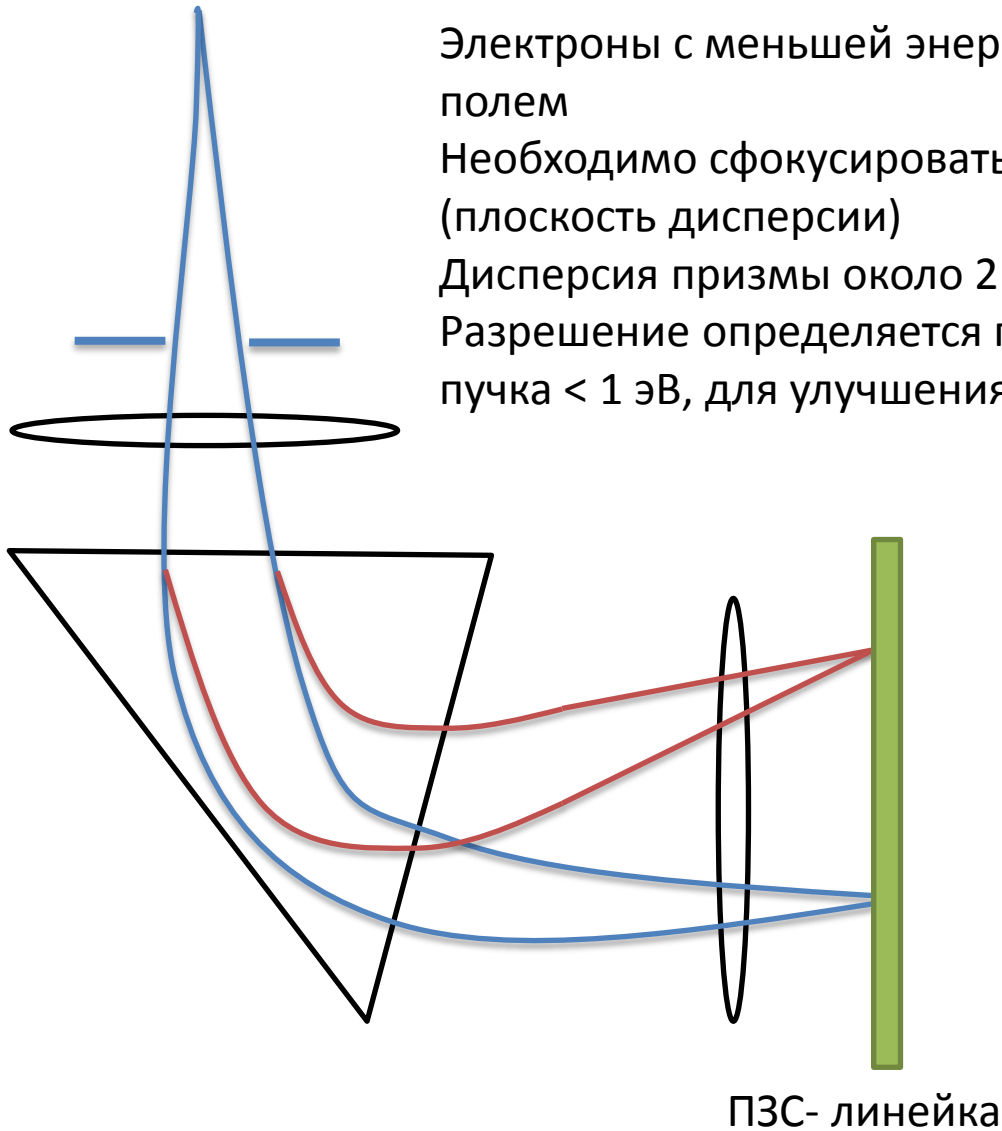


PEELS - спектрометр

Ω - фильтр



Магнитный спектрометр



Электроны с меньшей энергией сильнее отклоняются магнитным полем

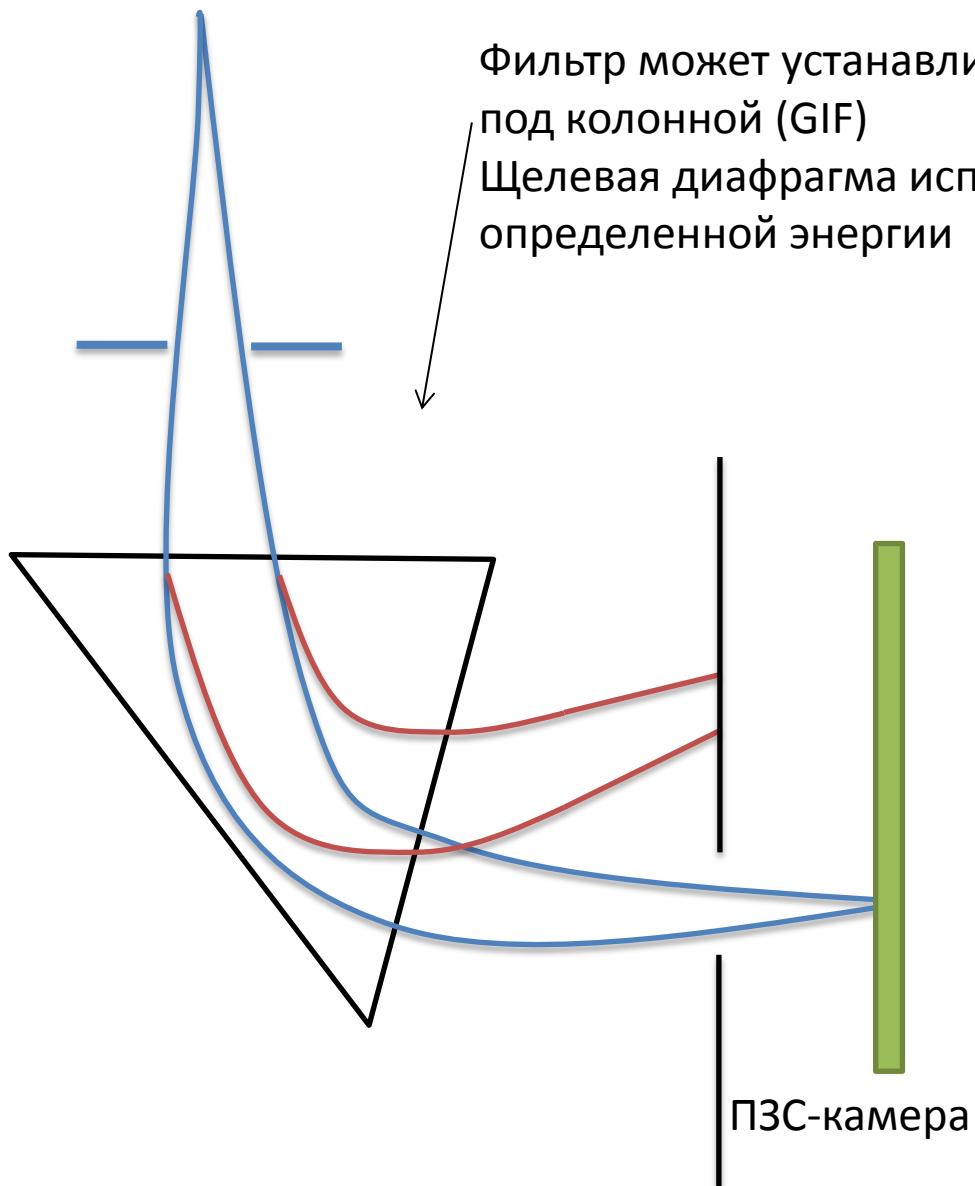
Необходимо сфокусировать все отклоненные пучки на детекторе (плоскость дисперсии)

Дисперсия призмы около 2 мкм/эВ

Разрешение определяется полушириной спектра первичного пучка < 1 эВ, для улучшения используются монохроматоры

Энергетические фильтры

Фильтр может устанавливаться в колонне (Ω - фильтр) или под колонной (GIF)
Щелевая диафрагма используется для выделения определенной энергии



Потери энергии электрона (при однократном рассеянии)

- Рассеяние на фононах - <0,1 эВ
- Рассеяние на электронах (внутризонные и межзонные переходы) - 2-20 эВ
- Рассеяние на плазмонах – 5-30 эВ
- Ионизация внутренних оболочек - 50-2000 эВ
($\Delta E > 2$ кэВ – слабый сигнал)

Характеристический угол рассеяния $\theta_e = \frac{\Delta E}{2E}$ Диапазон углов сбора спектрометром

Максимальный угол рассеяния $\theta_c = \sqrt{2\theta_e}$

Пик нулевых потерь (Zero-Loss Peak)

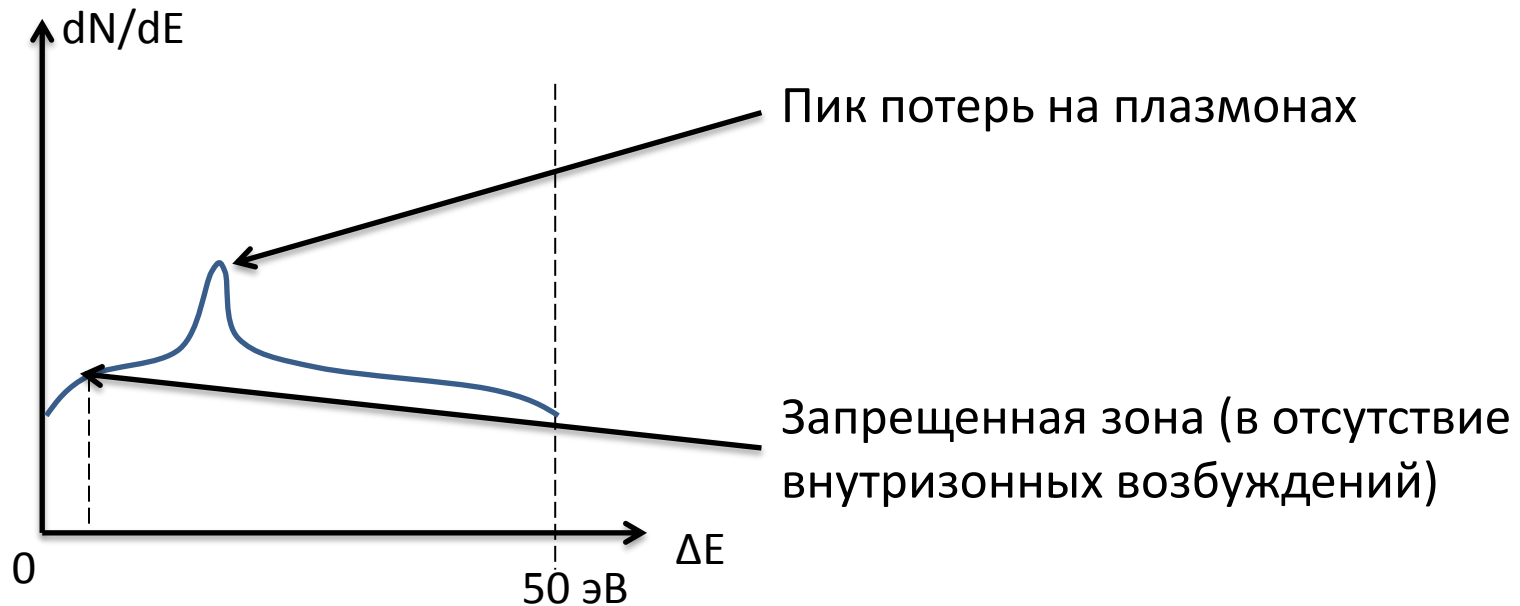
Имеет конечную полуширину и включает электроны,
рассеянные на фононах

Для изучения малых потерь необходимо исключить нулевой пик

Фильтрация электронов с нулевыми потерями улучшает
дифракционную картину (монохроматизация) и изображение
(хроматические aberrации, дифракционный и фазовый
контраст)

Малые потери энергии

Спектр с малыми потерями отражает электронную структуру валентной зоны и зоны проводимости, содержит пики плазмонов – может использоваться для идентификации материала (после удаления нулевого пика)



Определение диэлектрической проницаемости

В модели свободных электронов распределение интенсивности в спектре характеристических потерь (до 20 эВ)

$$I(\Delta E) = I_0 \frac{t}{k} \operatorname{Im}(-1/\varepsilon) \ln \left(1 + \left(\frac{\beta}{\theta_e} \right)^2 \right)$$

I_0 - интенсивность нулевого пика

β - угол сбора спектрометром

Наибольший интерес представляет область 1,5-3 эВ (видимый диапазон)

Плазмонные пики

$$\Delta E = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

Длина свободного пробега при рассеянии на плазмонах

$$\lambda_p \sim 100 \text{ nm}$$

Изменение концентрации элемента в соединении приводит к сдвигу плазмонных пиков

$$\Delta E_p(C) = \Delta E_p(0) + C \frac{d\Delta E_p}{dC}$$

Оценка толщины образца, для тонких образцов

$$t \approx \lambda_p \frac{I_P}{I_0}$$

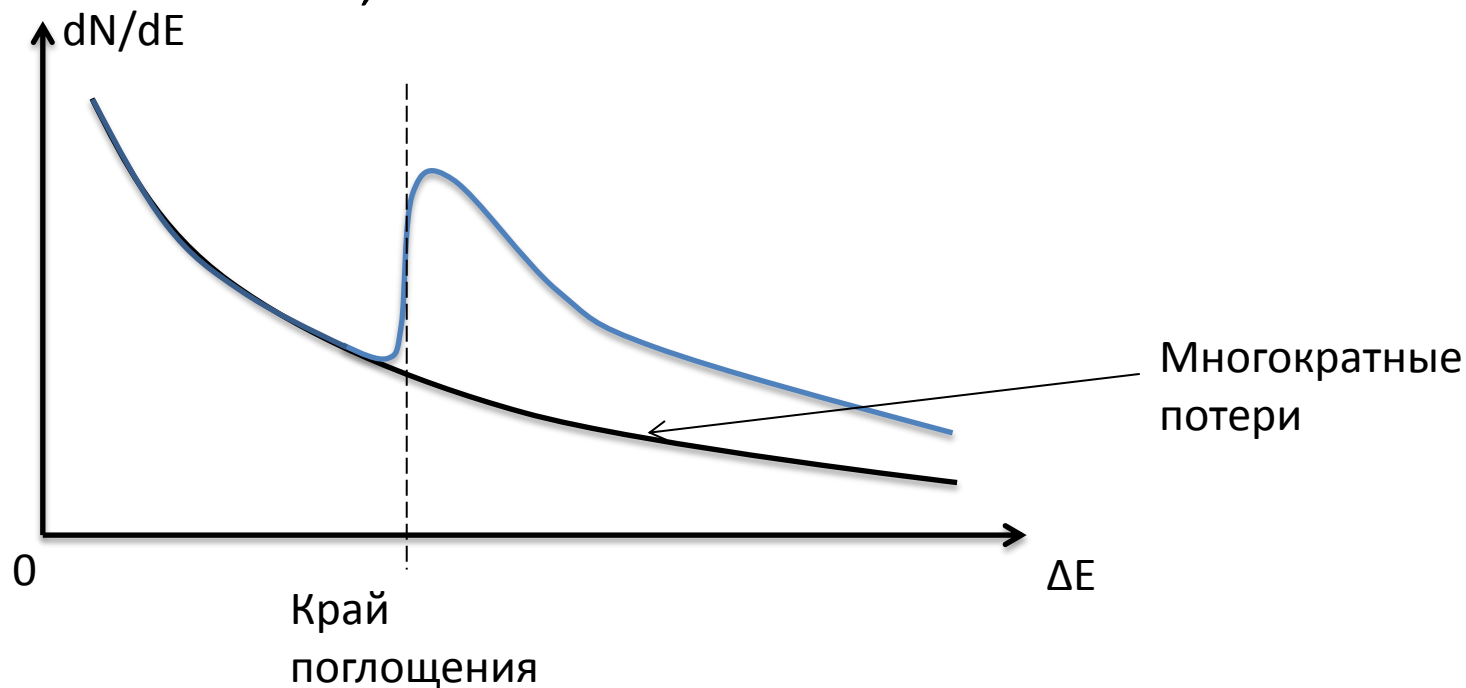
Оценка толщины по всему спектру малых потерь

$$t = \lambda \ln \frac{I_t}{I_0}$$

$$\lambda = \lambda(E_0, Z, \beta)$$

Большие потери энергии (ионизационные)

- Ионизационные потери на краях поглощения
- Многократные потери на электронах валентной зоны, плазмонах, ...



Фон многократного рассеяния уменьшается с увеличением ускоряющего напряжения

Рассеяние на ионизации глубоких уровней

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{1}{\theta^2 + \theta_e^2}$$

$$\theta_e = \frac{\Delta E}{2E} \sim 10^{-2} \text{ для } \Delta E=2\text{кэВ, } E=100 \text{ кэВ}$$

Большинство неупруго рассеянных электронов попадают во входную апертуру спектрометра, эффективность сбора выше, чем для рентгеновского детектора

Анализ ионизационных потерь

- Положение края поглощения – характеристическая энергия – качественный анализ
- Интенсивность пика потерь – количественный анализ

$I = P_i I_0$ - интенсивность характеристического пика

В случае однократного неупругого рассеяния $P_i = N \sigma_i e^{-\frac{t}{\lambda}}$

$I \approx N \sigma_i I_0$ $N \approx \frac{I}{\sigma_i I_0}$ - число атомов на единицу площади

Введем интегрирование по интервалу энергий Δ и учет угла сбора детектором β $I(\beta, \Delta) \approx N \sigma_i(\beta, \Delta) I_0(\beta, \Delta)$

$$N \approx \frac{I(\beta, \Delta)}{\sigma_i(\beta, \Delta) I_0(\beta, \Delta)}$$

Для двух элементов $\frac{N_A}{N_B} \approx \frac{I_A(\beta, \Delta) \sigma_i^B(\beta, \Delta)}{I_B(\beta, \Delta) \sigma_i^A(\beta, \Delta)}$

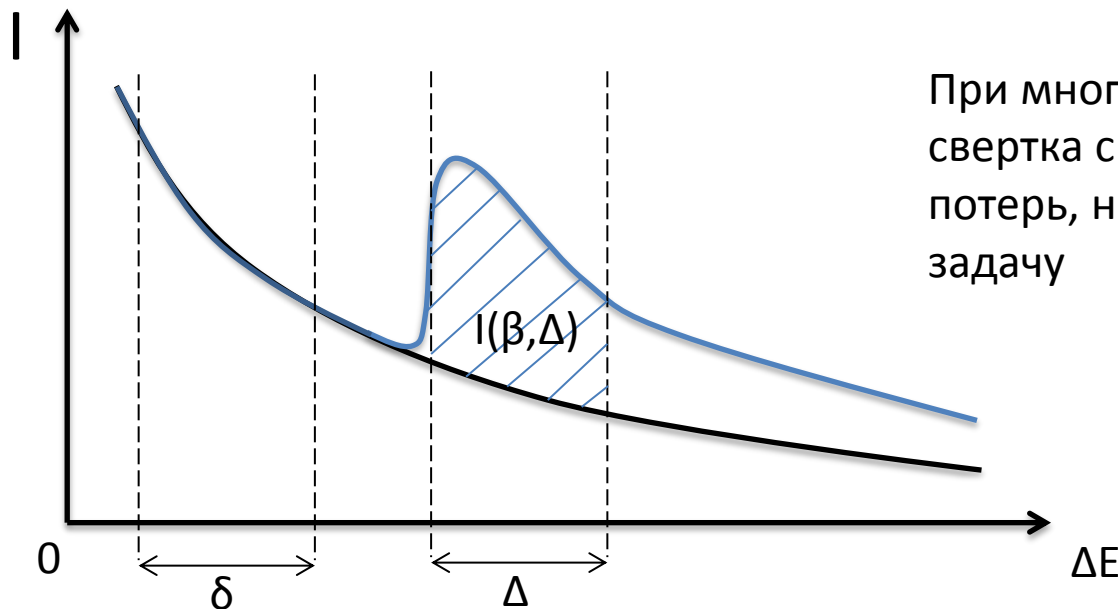
Анализ ионизационных потерь

$$\frac{N_A}{N_B} \approx \frac{I_A(\beta, \Delta) \sigma_i^B(\beta, \Delta)}{I_B(\beta, \Delta) \sigma_i^A(\beta, \Delta)}$$

Необходимо вычесть фон для определения интенсивности пика и определить частичные сечения ионизации

- 1) Определение фона подгонкой на интервале δ и экстраполяция под пик $I = A\Delta E^r$
- 2) Разностный спектр спектров со сдвигом – дифференцирование спектра

Частичные сечения ионизации рассчитываются численно (в водородоподобной модели) или измеряются на стандартах



При многократном рассеянии спектр – свертка спектров ионизационных и малых потерь, необходимо решать обратную задачу

Детали края ионизационных потерь

- Околопороговая структура потерь энергии (Energy-Loss Near-Edge Structure – ELNES)

Возбуждение электронов на незаполненные состояния

Отражает плотность состояний выше уровня Ферми

Зависит от локального окружения

- Тонкая структура характеристических потерь энергии (Extended Energy-Loss Fine Structure – EXELFS)

Осцилляции вероятности поглощения, связанные с влиянием

ближайшего окружения на в.ф. электрона в конечном состоянии

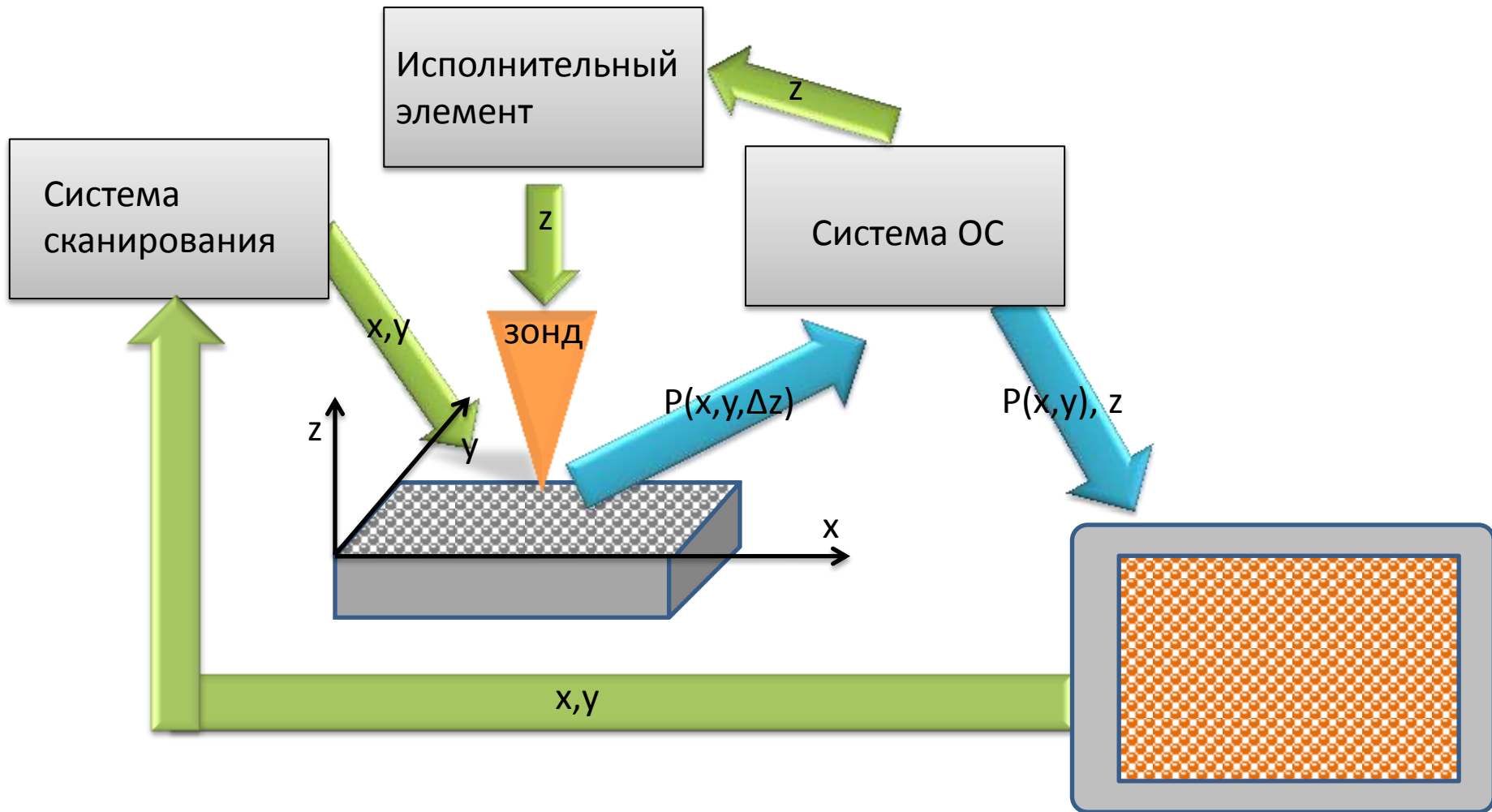
Зависит от локального окружения

Сканирующая зондовая микроскопия

Принципы работы и элементы
устройства

Принцип работы СЗМ

$P(x,y,\Delta z)$ – параметр, описывающий взаимодействие зонд-образец



- 1) $P = \text{const}$, изображение $z(x,y)$
- 2) $z = \text{const}$, изображение $P(x,y)$

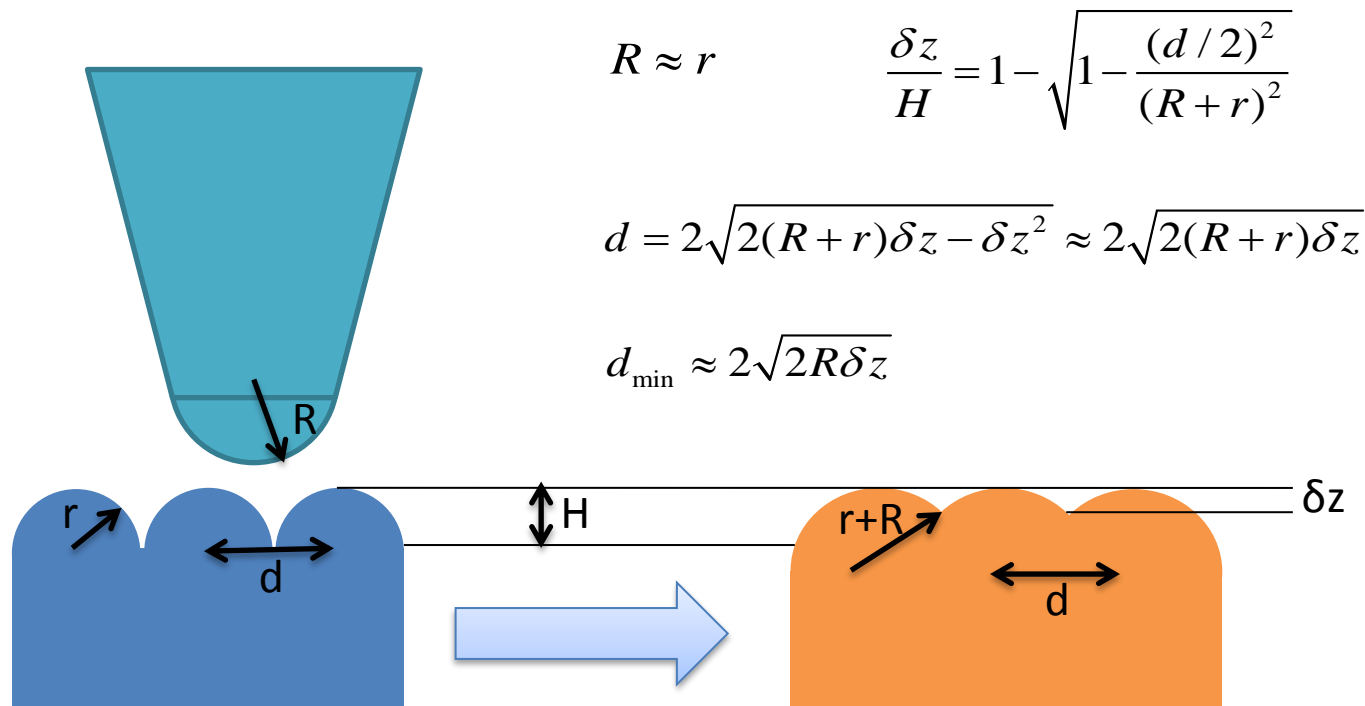
Изображение поверхности
постоянного взаимодействия

Типы СЗМ	Взаимодействие
Сканирующая туннельная микроскопия	Туннелирование электронов $j = j_0(V) \exp\left(\frac{-2\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \Delta z\right)$
Атомно-силовая микроскопия	Межатомное взаимодействие $W = \int U(\vec{r} - \vec{r}') n_p(\vec{r}) n_s(\vec{r}') dV dV'$
Электро-силовая микроскопия	Электростатическое взаимодействие $E = \frac{CU^2}{2}, \vec{F} = -\nabla E$
Магнитно-силовая микроскопия	Магнитное взаимодействие $W = -(\vec{m}\vec{H})$
Ближнепольная оптическая микроскопия	Электромагнитное излучение (эванесцентные моды вблизи диафрагмы)

Разрешение СЗМ

Разрешение по высоте определяется исполнительным элементом и системой обратной связи, зависит от уровня шумов, величина порядка 0,01 нм

Разрешение в плоскости определяется радиусом закругления зонда и разрешением по высоте



Элементы устройства СЗМ

- Устройства сканирования
- Устройства грубого подвода
- Системы защиты от внешних факторов
- Зонды
- Системы регистрации сигнала
- Интерфейс управления и обработки изображения

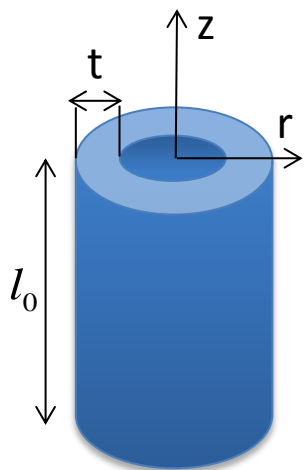
Устройства сканирования

Обратный пьезоэффект $u_{ij} = d_{ijk} E_k$

Пьезоэлектрические элементы – керамика, титанат-цирконат свинца

Возможны продольные, поперечные и сдвиговые деформации

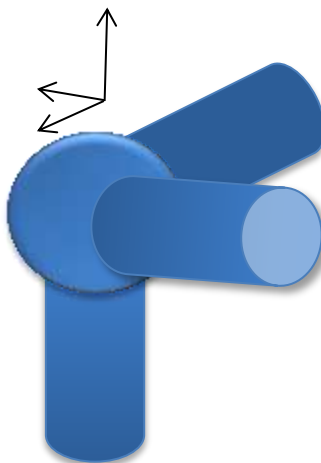
Трубчатый пьезоэлемент



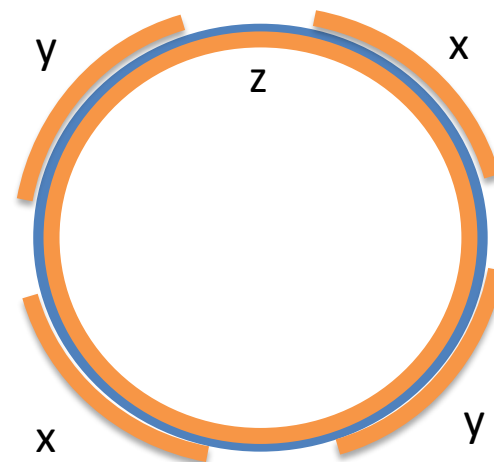
$$u_{zz} = \frac{\Delta z}{l_0} = d_1 E_r =$$
$$= d_1 V / t$$

$$\Delta z = d_1 \frac{l_0}{t} V$$

Трипод



Трубчатый пьезосканер



Недостатки пьезоэлементов

- **Нелинейность**

рабочий диапазон <10-100 мкм

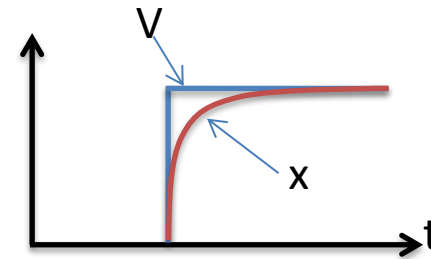
неточность калибровки

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k + \alpha_{ijkl} E_k E_l + \dots$$

- **Ползучесть (запаздывание)**

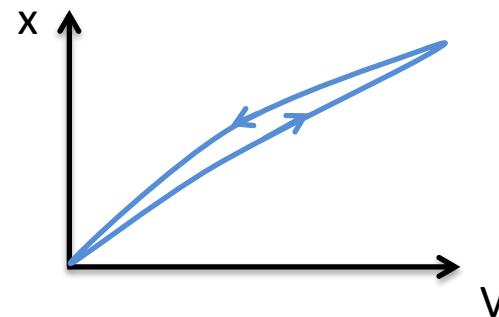
характерное время 10-100 с,

зависит от амплитуды смещения



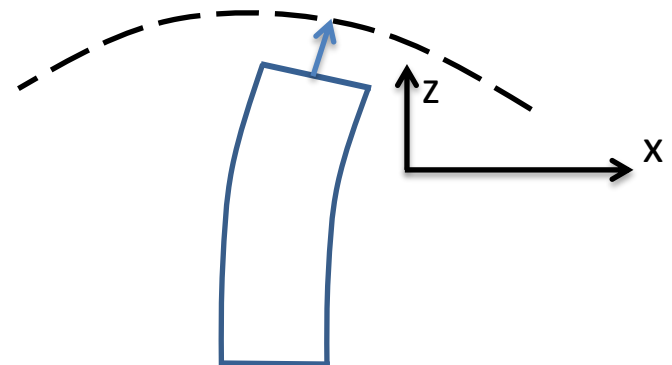
- **Гистерезис**

сканирование только в одном направлении



- **Перекрестные помехи**

искажение формы поверхности

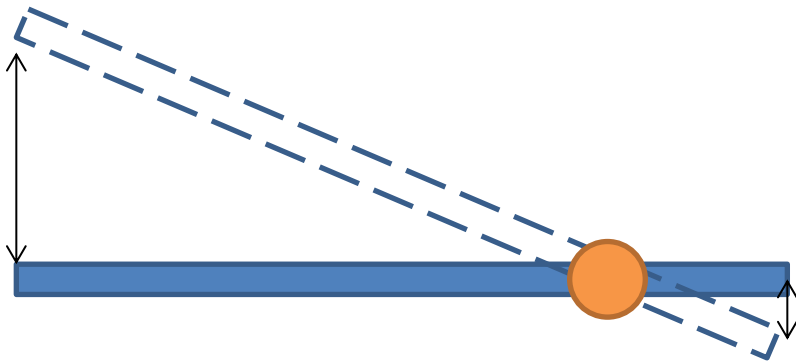


- **Старение**

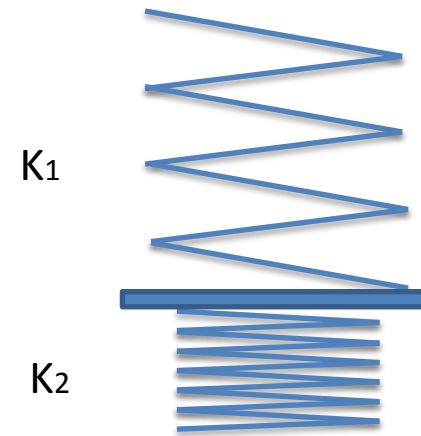
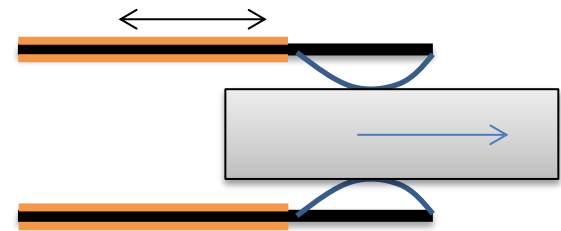
неточность калибровки

Устройства грубого подвода

- Шаговые электродвигатели
- Шаговые пьезодвигатели
- Редукторы перемещений (рычажные и пружинные)



$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} = \frac{L_2}{L_1}$$



$$\frac{\Delta l_1}{\Delta l_2} = \frac{K_2}{K_1}$$

Системы защиты от внешних факторов

- Система компенсации вибраций
(пассивная или активная)
- Компенсация дрейфа при изменении температуры

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T$$

условие компенсации $\sum_i \Delta l_i = \sum_i l_i \alpha_i \Delta T = 0$

- Акустическая защита
- Стабилизация внешних условий

Зонды для силовой микроскопии

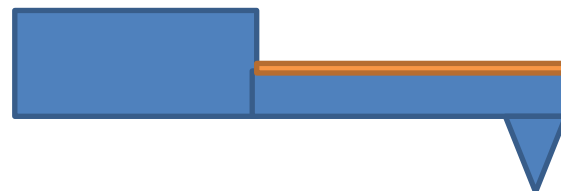
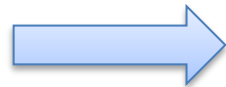
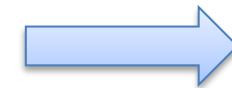
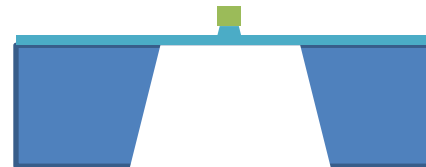
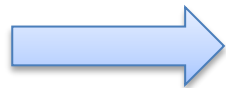
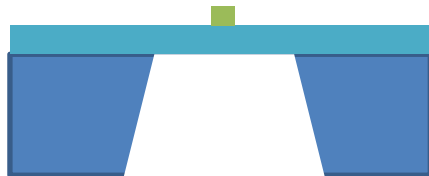
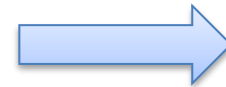
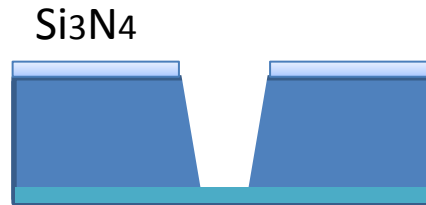
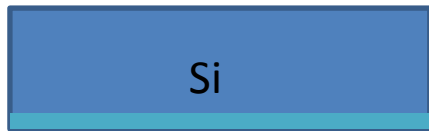
Основание



Кантилевер

Для изготовления кантилевера и зонда используют фотолитографию и селективное травление

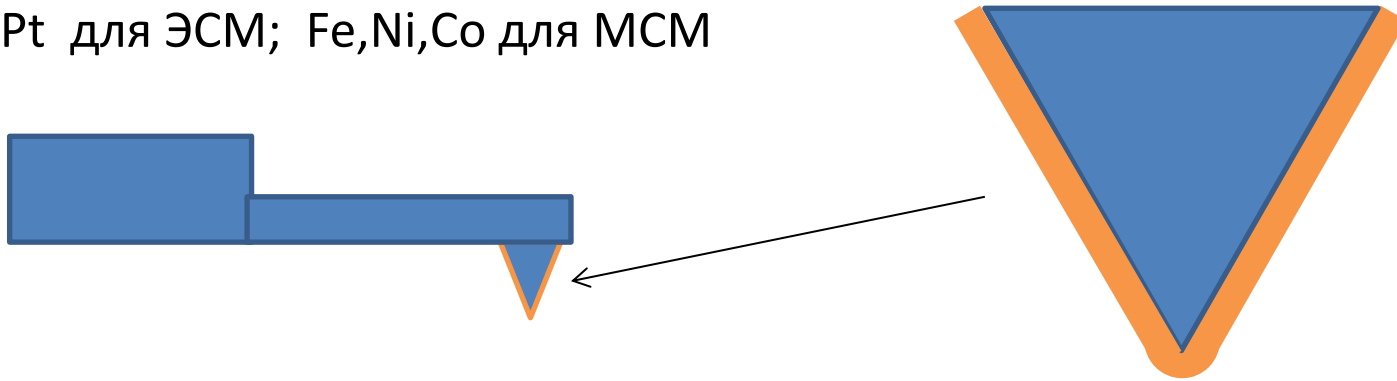
Зонд



Зонды для силовой микроскопии

Для ЭСМ и МСМ используются зонды с металлическим покрытием

Au, Pt для ЭСМ; Fe, Ni, Co для МСМ



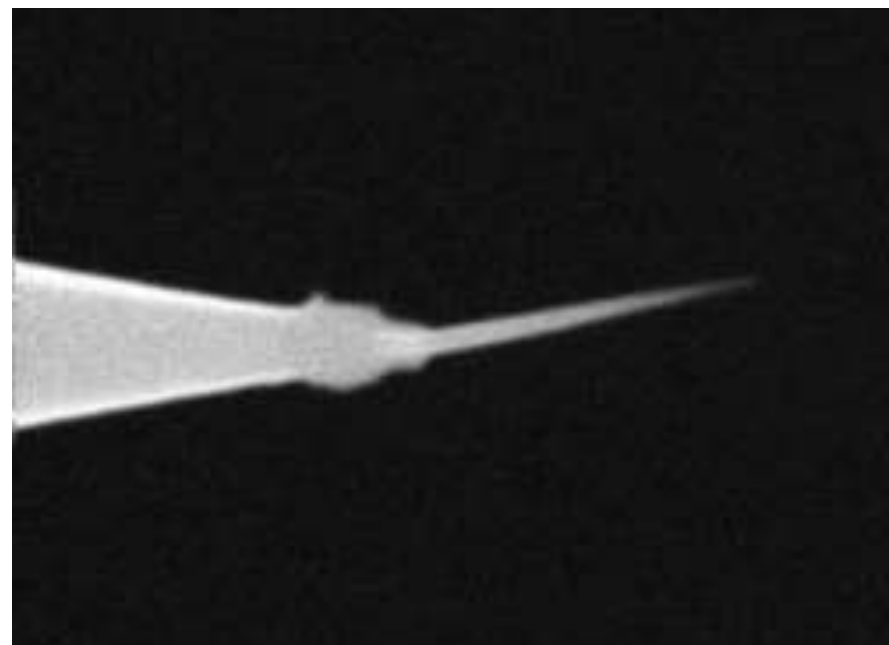
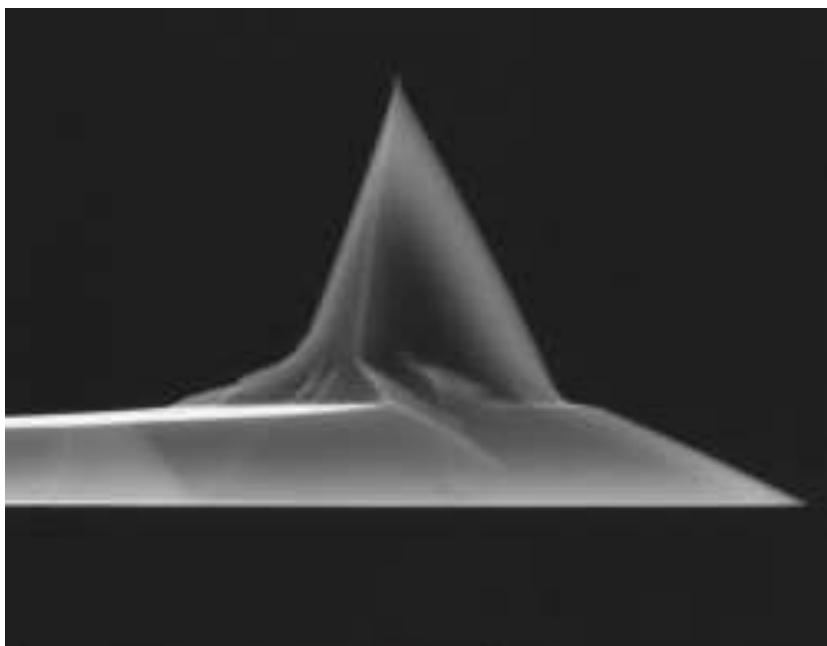
В зависимости от задачи используют прямоугольные и треугольные кантилеверы различной жесткости

Типичный радиус закругления для кремниевого зонда 5-10 нм, для зонда с проводящим покрытием – 30-40 нм, для зонда с магнитным покрытием – 20-50 нм

Специальные зонды с углеродной «иглой», радиус закругления 1-3 нм

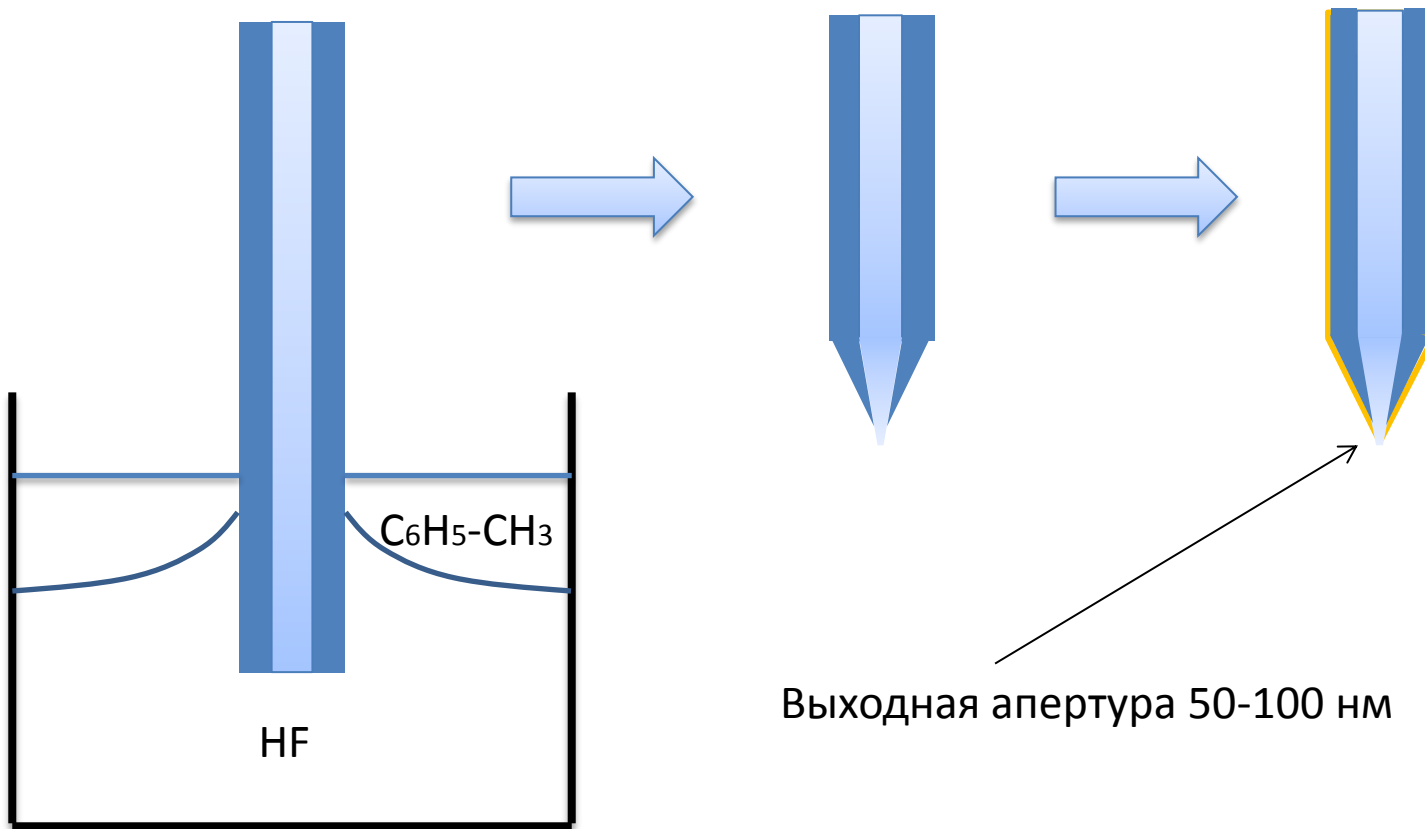
Зонды с проводящим алмазным покрытием для модификации поверхности

Зонды для силовой микроскопии

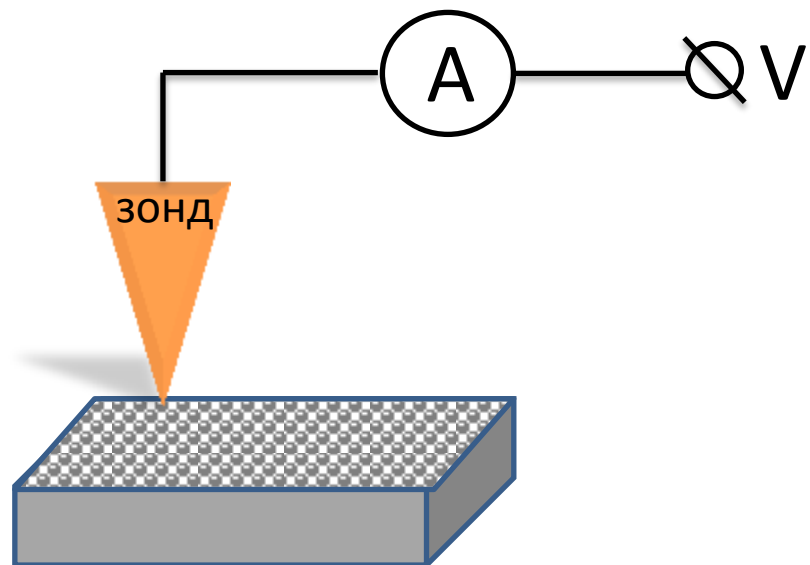


Зонды ближнеполевой оптической микроскопии

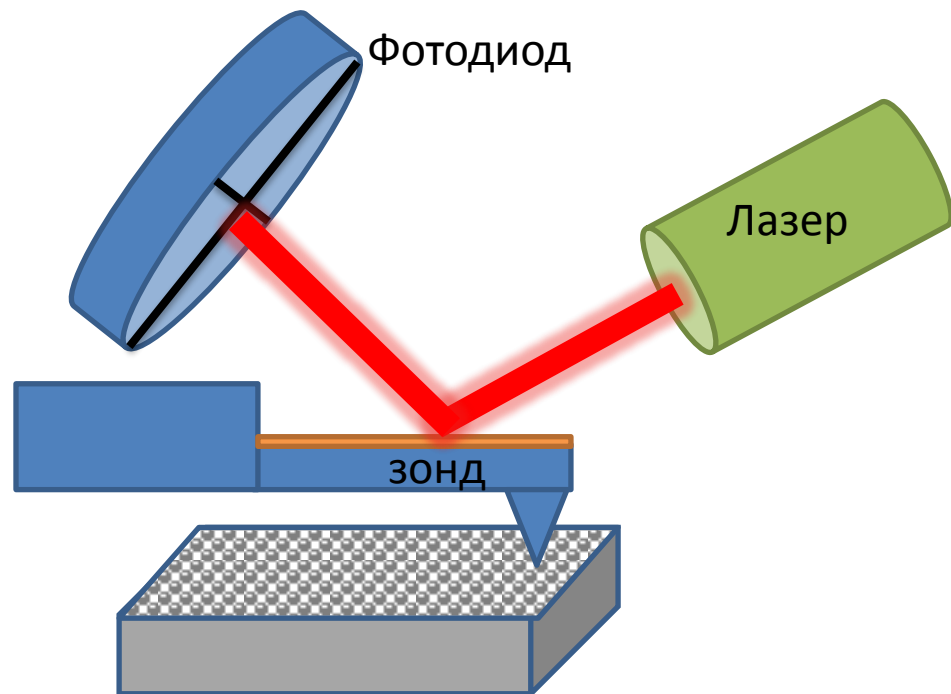
Зонды на основе оптоволокна, травление и напыление металла



Системы регистрации сигнала

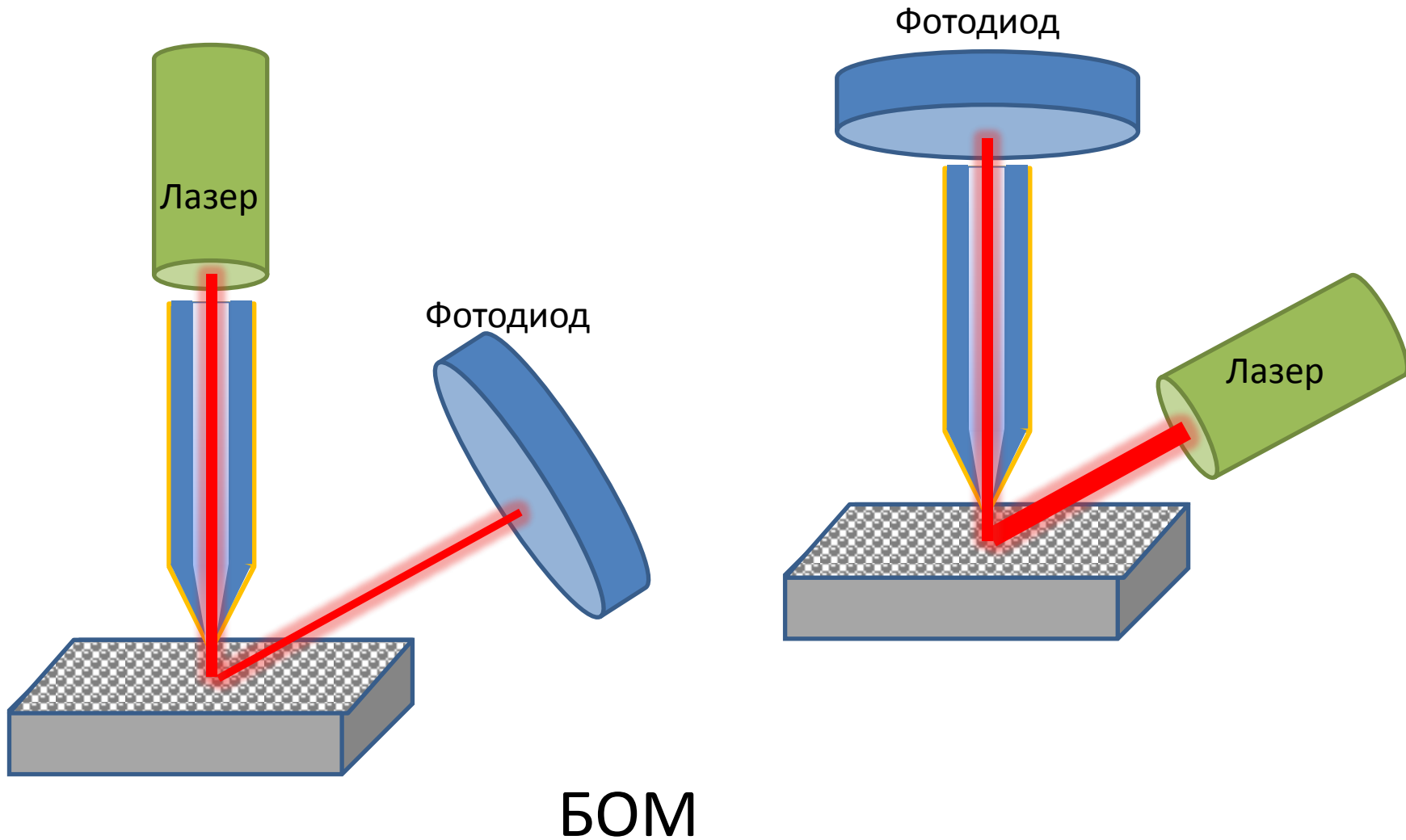


СТМ



АСМ

Системы регистрации сигнала



Искажения изображения и программные способы корректировки

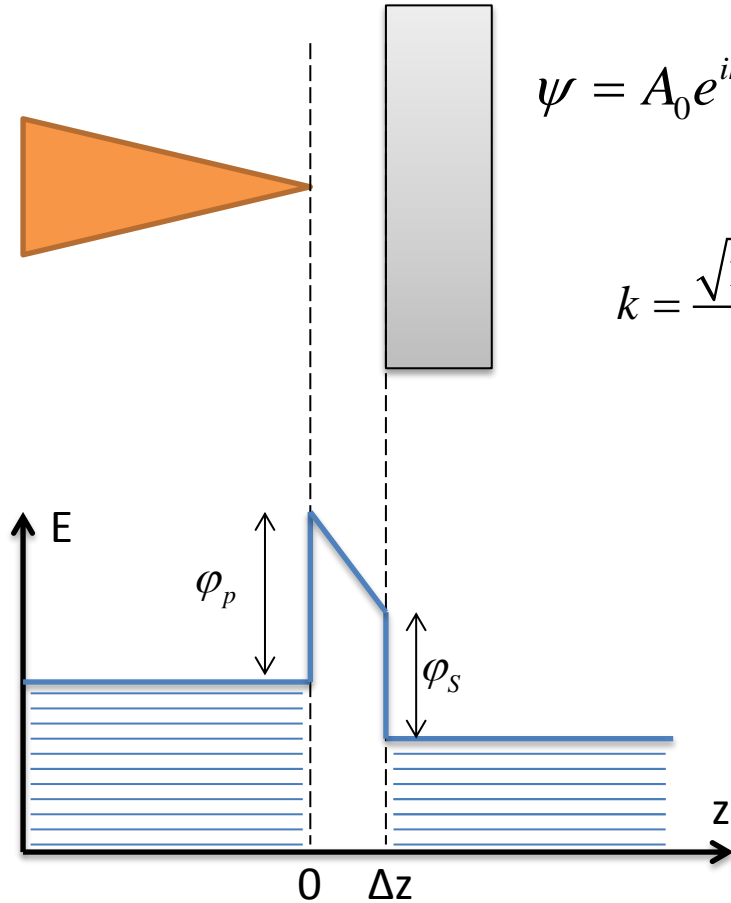
Причина	Искажение	Способ устранения
Неточность подвода зонда	Постоянная подставка (плоскость)	Вычитание постоянной составляющей
Неточность установки на плоскость, тепловой дрейф	Наклонная подставка	Вычитание постоянного наклона
Перекрестные помехи	Изгиб поверхности	Вычитание поверхности второго порядка
Сложная форма зонда	Искажение формы объектов из-за формы зонда	Решение обратной задачи о свертке

Сканирующая туннельная микроскопия

Туннелирование электронов

$$\psi = A_0 e^{ik_1 z} \theta(-z) + B e^{ik_2 z} \theta(\Delta z - z) \theta(z) + A_t e^{ik_3 z} \theta(z - \Delta z)$$

$$k = \frac{\sqrt{2m(V(z) - E)}}{\hbar} \quad D = \frac{|A_t|^2}{|A_0|^2}$$



Вероятность туннелирования через барьер в квазиклассическом приближении

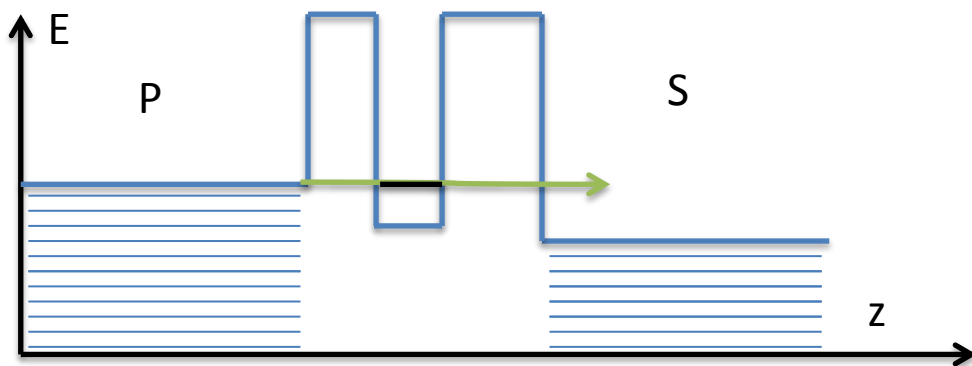
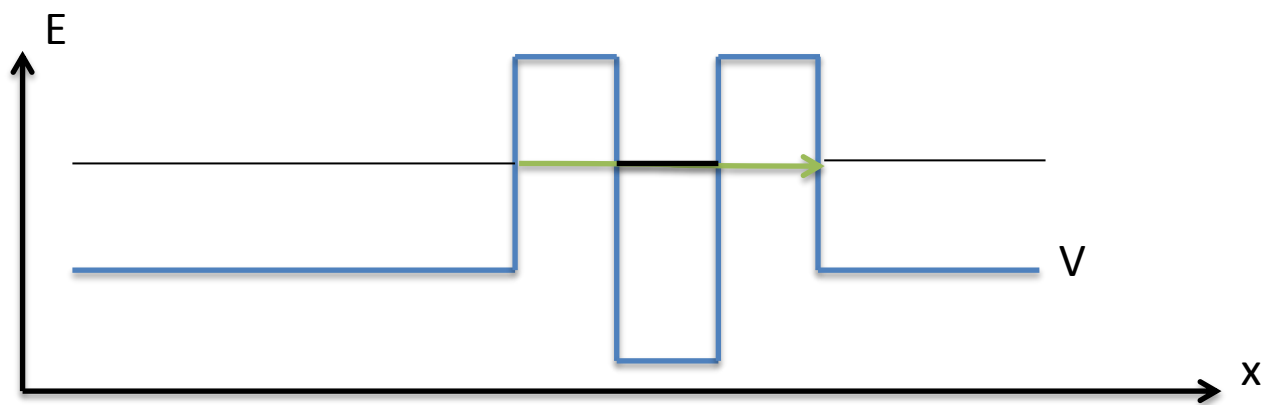
$$D(E) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_0^{\Delta z} \sqrt{2m(V(z) - E_z)} dz \right\}$$

$$V(z) = \varphi_p + \frac{\varphi_s - \varphi_p + eV}{\Delta z} z$$

$$eV \ll (\varphi_s + \varphi_p) / 2$$

$$V(z) = \frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} \quad \text{- прямоугольный барьер}$$

Резонансное туннелирование



Туннельный ток

$$j = \int_0^{\infty} e v_z n(E_z) D(E_z) dv_z = \frac{e}{m} \int_0^{\infty} n(E_z) D(E_z) dE_z$$

$$n(E_z) = 2\pi \int_0^{\infty} \rho(E) f(E) dE_r$$

В модели Зоммерфельда $\rho(E) \sim \sqrt{E}$

Малая разность работ выхода, при $V=0$ прямоугольный барьер высотой $\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2}$

$$V(z) = \frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} + \frac{eV}{\Delta z} z$$

Выражение для туннельного тока

$$j = \frac{e}{2\pi\hbar\Delta z^2} \left\{ \frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} e^{-\frac{2\sqrt{2m\left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2}\right)}\Delta z}{\hbar}} - \left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} + eV \right) e^{-\frac{2\sqrt{2m\left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} + eV\right)}\Delta z}{\hbar}} \right\}$$

Туннельный ток

Для малых напряжений $eV \ll (\varphi_s + \varphi_p)/2$

$$j \approx \frac{e^2 \sqrt{2m \left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} \right)}}{h^2} \frac{V}{\Delta z} e^{-\frac{2\sqrt{2m \left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} \right)}}{\hbar} \Delta z} \approx j_0(V) e^{-\alpha \Delta z}, \quad \alpha = \frac{2\sqrt{2m(\varphi_s + \varphi_p)/2}}{\hbar}$$

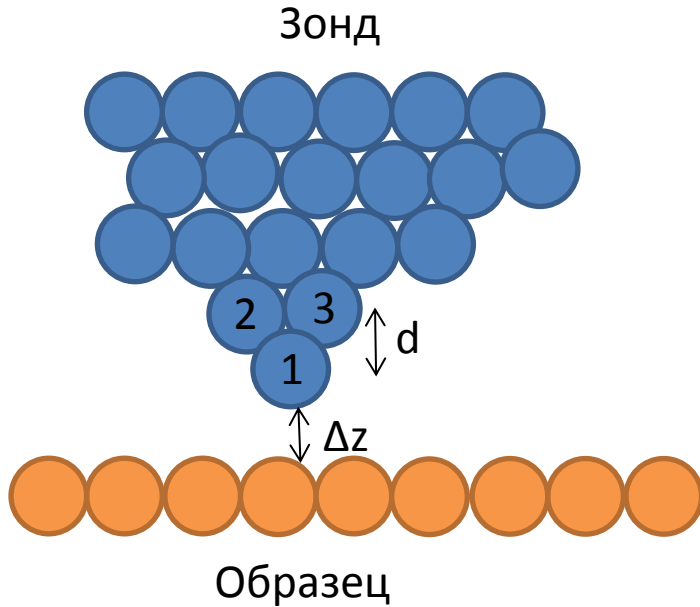
Типичное значение $\alpha \approx 20 \text{ nm}^{-1}$

Для больших напряжений $eV \gg (\varphi_s + \varphi_p)/2$

$$j \approx \frac{e^3}{8\pi\hbar \left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} \right)} \left(\frac{V}{\Delta z} \right)^2 e^{-\frac{4\sqrt{2m \left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} \right)}^{3/2}}{3e\hbar} \frac{\Delta z}{V}}$$

- Закон Фаулера-Нордгейма

Разрешение СТМ



$$j_1 \approx j_0(V) e^{-\alpha \Delta z}$$

$$j_2 \approx j_0(V) e^{-\alpha(\Delta z + d)}$$

$$\frac{j_2}{j_1} \approx e^{-\alpha d}$$

$$\alpha \approx 20 \text{ nm}^{-1}$$

$$d \approx 0.5 \text{ nm}$$

$$\frac{j_2}{j_1} \approx 5 \cdot 10^{-5}$$

Основной вклад дает туннелирование с единичного атома

Метод модуляции расстояния

На исполнительный элемент (Z-ось пьезосканера) подается переменное напряжение

$$U = U_0 + U_m \sin \omega t \quad \longrightarrow \quad z = z_0 + z_m \sin \omega t$$

$$j \approx j_0(V) e^{-\alpha(\Delta z_0 + \Delta z_m \sin \omega t)} = j_0(V) e^{-\alpha \Delta z_0} e^{-\alpha \Delta z_m \sin \omega t}$$

Амплитуда колебаний мала $j \approx j_0(V) e^{-\alpha \Delta z_0} (1 - \alpha \Delta z_m \sin \omega t)$

Амплитуда переменного сигнала $j(\omega) \sim e^{-\alpha \Delta z_0} \alpha \quad \frac{j(\omega)}{j(0)} \sim \alpha$

$$\alpha = \frac{2 \sqrt{2m \left(\frac{\varphi_s + \varphi_p}{2} \right)}}{\hbar}$$

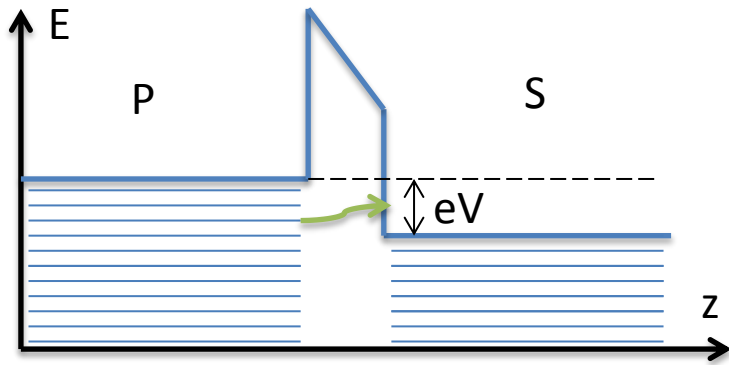
Переменный сигнал содержит информацию о локальной работе выхода

Туннельная спектроскопия

$$j \sim \int_0^{eV} \rho_p(E) f_p(E) D(E) \rho_s(E) (1 - f_s(E)) dE$$

$$\frac{dj}{dV} \sim \rho_p(eV) f_p(eV) D(eV) \rho_s(eV) (1 - f_s(eV))$$

$$\rho_s(eV) \sim \frac{\frac{dj}{dV}}{\rho_p(eV) f_p(eV) D(eV) (1 - f_s(eV))}$$



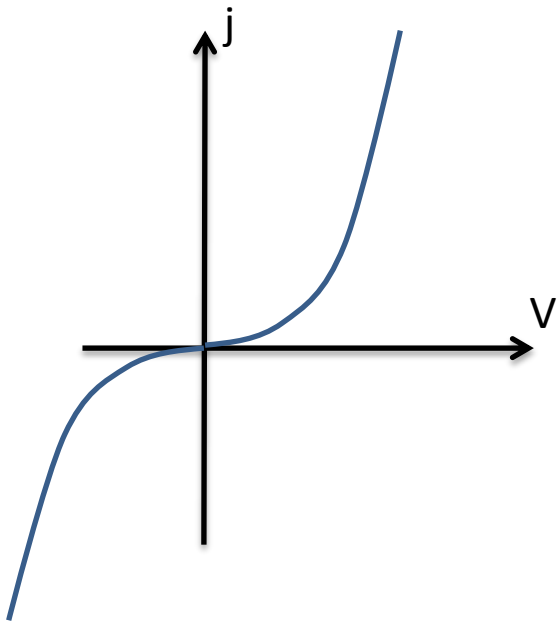
При небольших напряжениях $D(eV) = const$

При низкой температуре $f_p(eV) = const,$
 $(1 - f_s(eV)) = const$

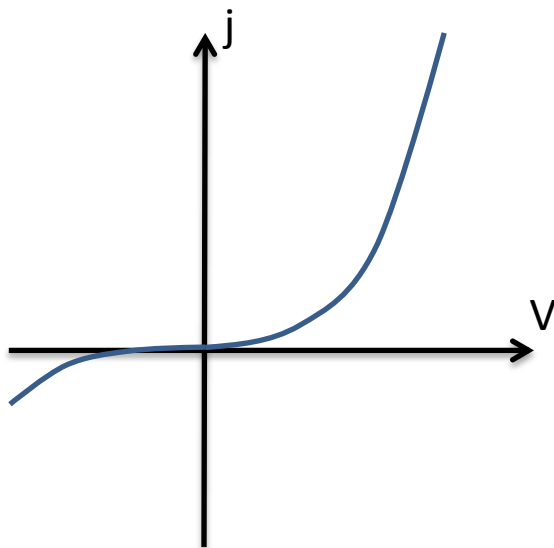
Вблизи уровня Ферми $\rho_p(eV) = const$

Дифференцируя ВАХ получаем
 распределение плотности состояний $\rho_s(eV) \sim \frac{dj}{dV}$

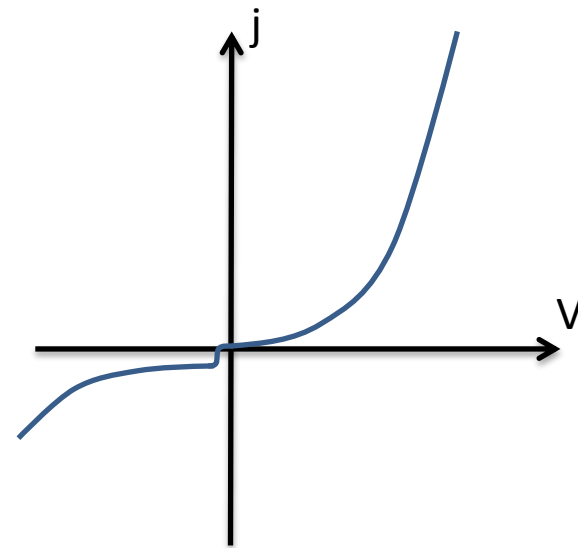
ВАХ туннельного промежутка



Металл-металл

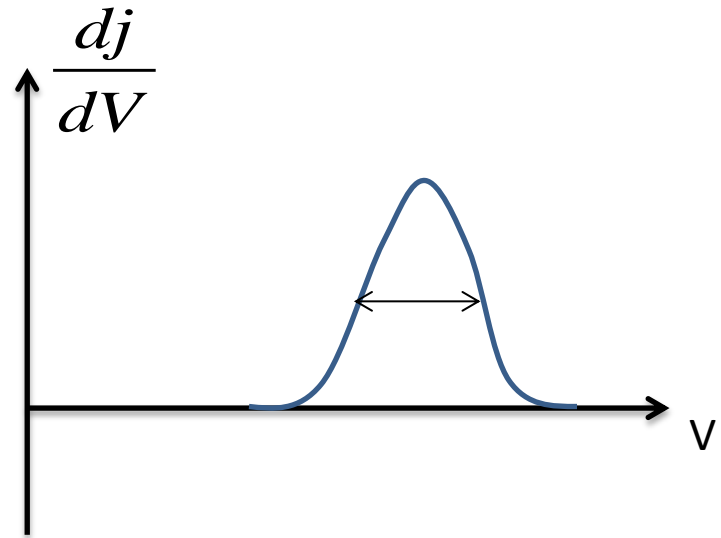
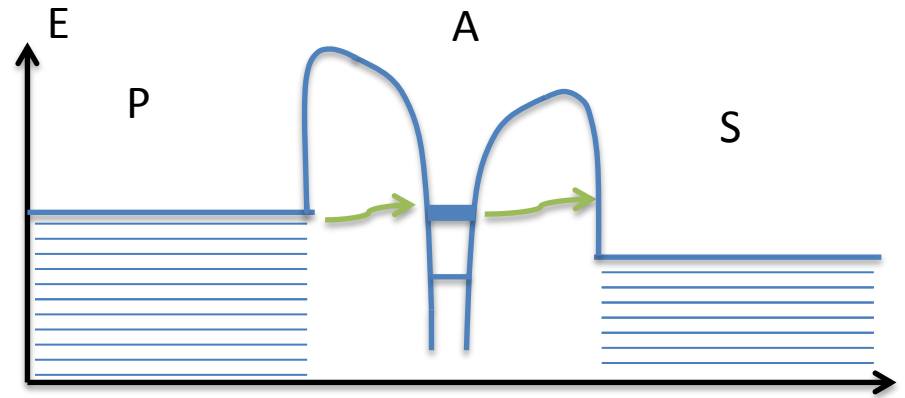
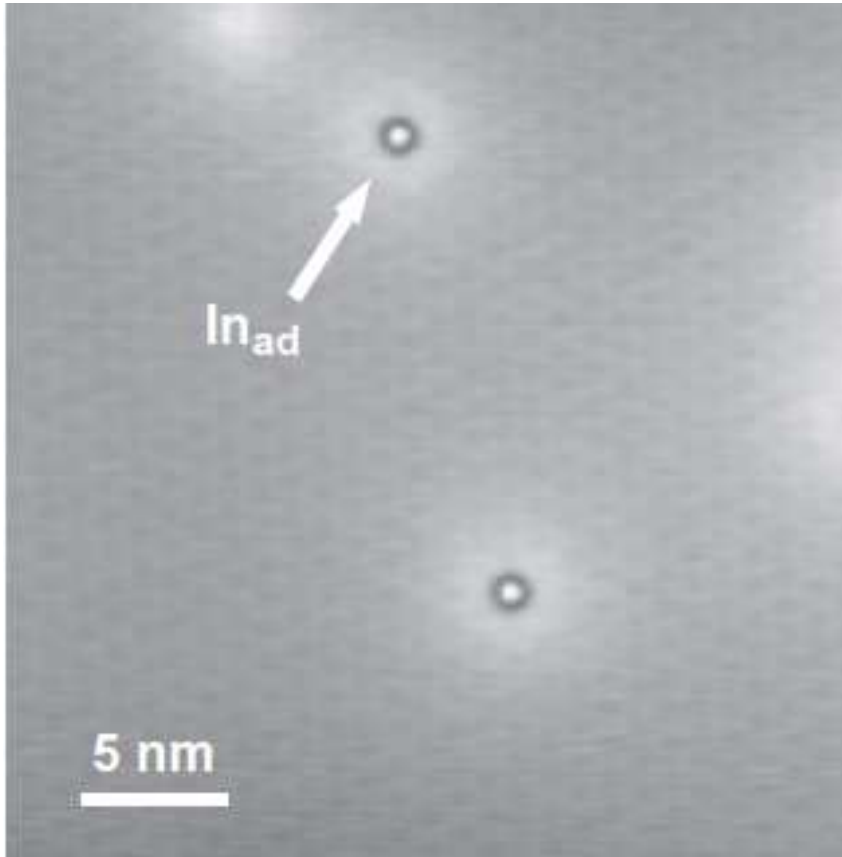


Металл-полупроводник

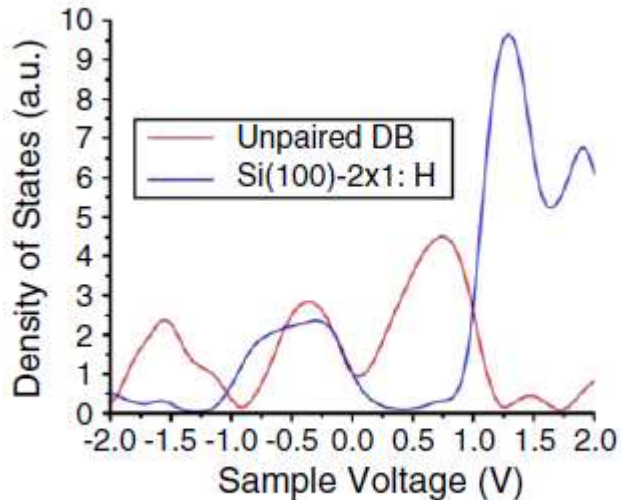
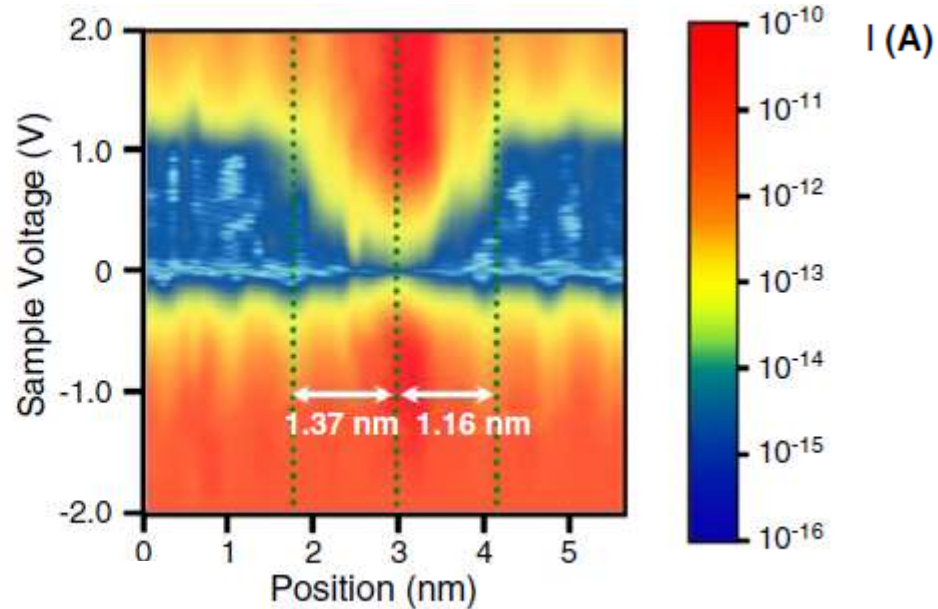
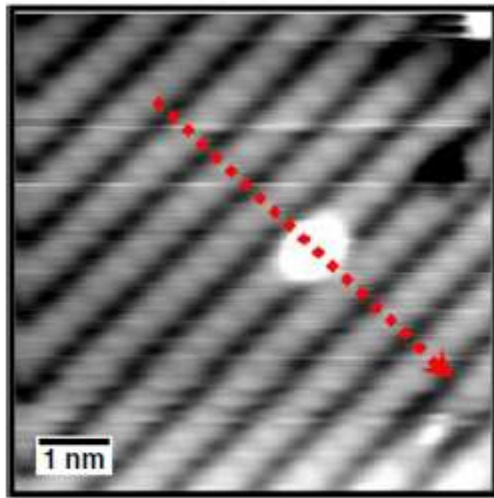


Металл-полупроводник
с уровнем в запрещенной
зоне

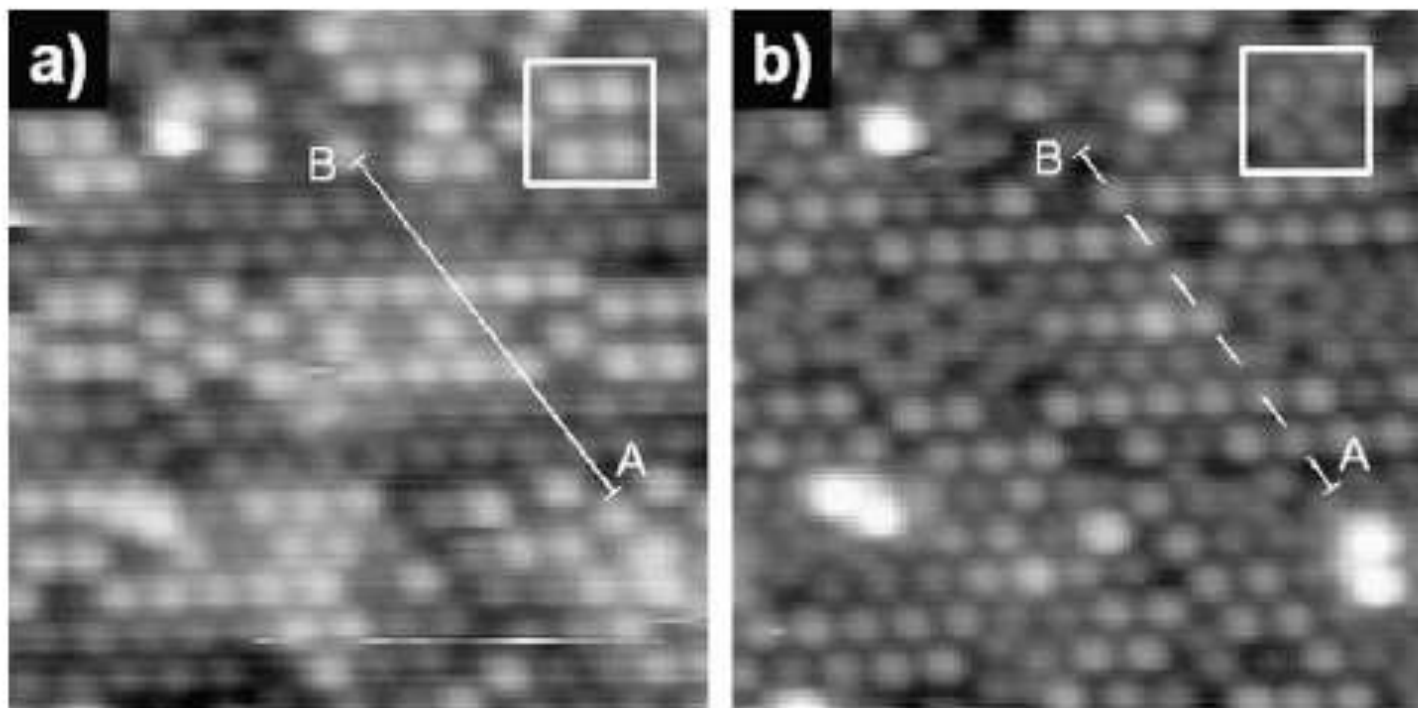
Пример: Наблюдение адатомов In на InAs



Пример: Наблюдение оборванных связей на поверхности кремния



Пример: Заполненные и незаполненные состояния Ge

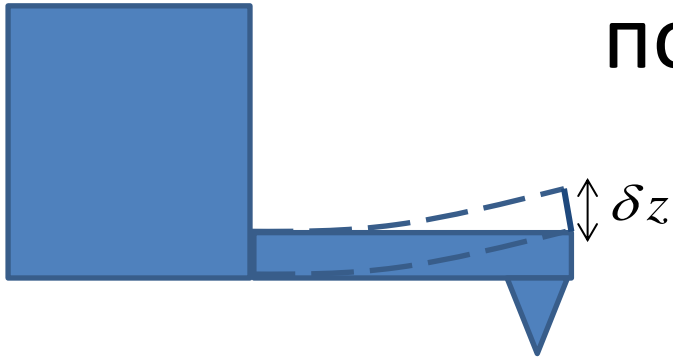


+2V

-2V

Атомно-силовая микроскопия

Силовое взаимодействие зонда с поверхностью

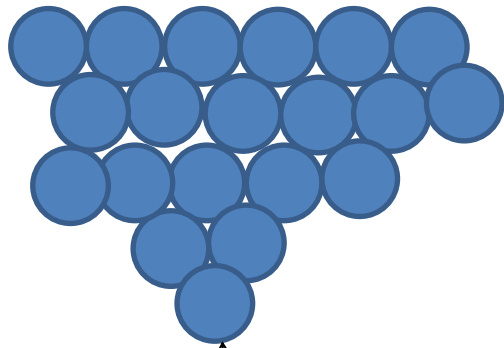


$$U(\vec{r}) = U_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$$

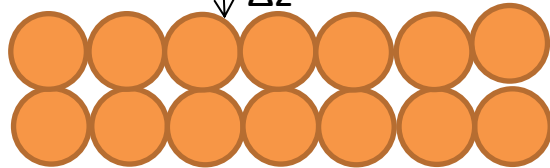
$$W = \int U(\vec{r} - \vec{r}') n_p(\vec{r}) n_s(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'$$

$$\vec{F} = -\nabla W = k \delta z \quad k = 10^{-3} \div 10 N/m$$

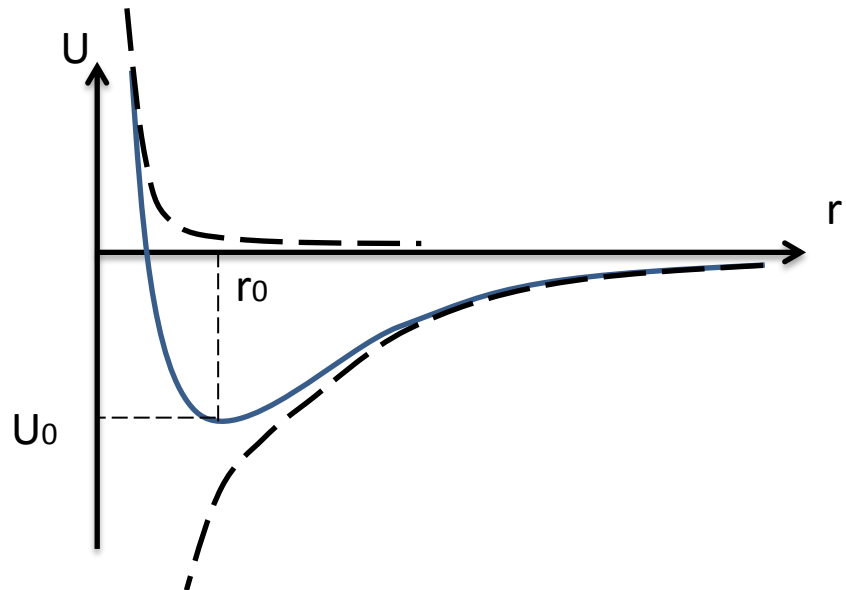
Зонд



Δz

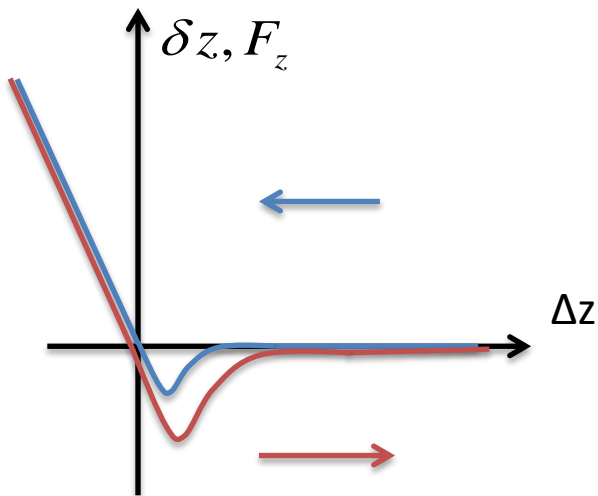


Образец

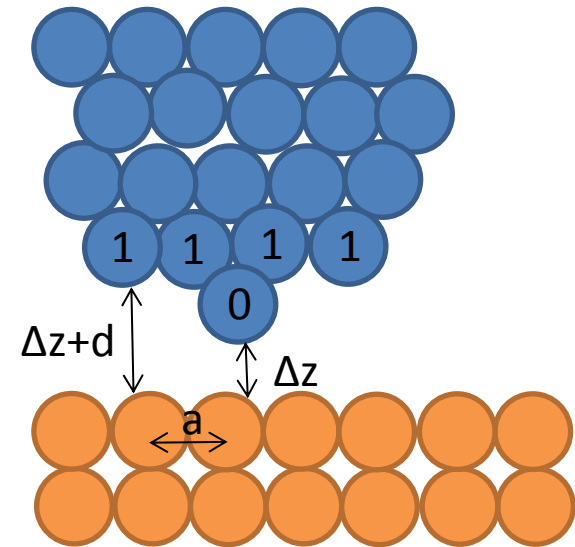
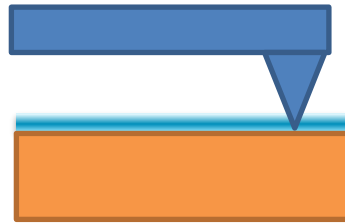


АСМ в контактном режиме

$$U(\vec{r}) \approx U_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \quad W \approx U_0 \left(\frac{r_0}{\Delta z} \right)^{12} + n_1 U_0 \left(\frac{r_0}{\Delta z + d} \right)^{12} + \dots + m U_0 \left(\frac{r_0}{\sqrt{\Delta z^2 + a^2}} \right)^{12} + \dots$$



Кривая подвода-отвода

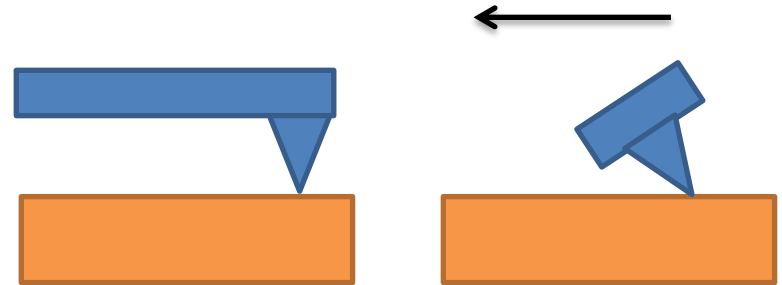


Используется режим постоянной силы или постоянной высоты

Зонд оказывает воздействие на образец

Исследование «механических» свойств

Микроскопия латеральных сил



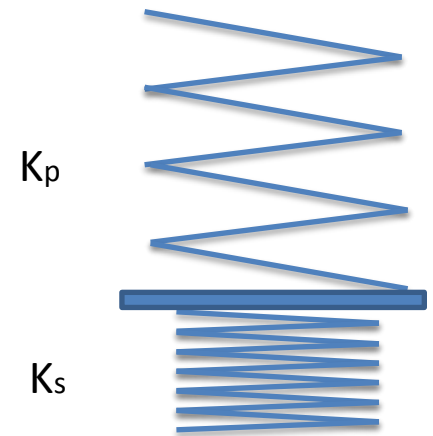
Силовая модуляционная спектроскопия

$$\Delta z = \Delta z_0 + \Delta z_1 \cos \omega t,$$

$$\Delta z_1 > \Delta z_0$$

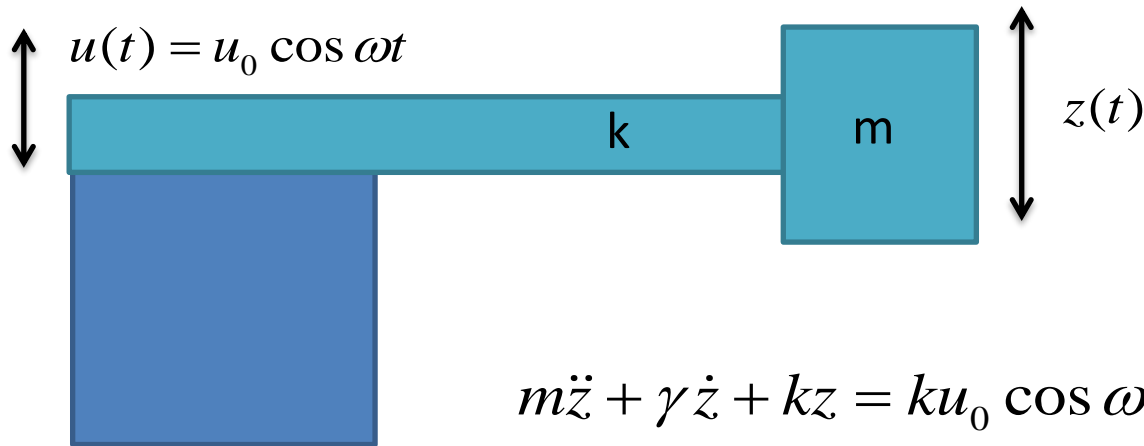
$$\delta z = \frac{K_s}{K_p} \Delta z$$

$$K_s \Delta z = \text{const}$$



Амплитуда отклонения определяется упругими свойствами поверхности

АСМ в колебательном режиме



$$m\ddot{z} + \gamma\dot{z} + kz = ku_0 \cos \omega t$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 u_0 \cos \omega t$$

$$Q = \frac{\omega_0 m}{\gamma}$$

$$z = A \cos(\omega t + \varphi)$$

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}$$

$$\varphi(\omega) = \arctg \left(\frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)} \right)$$

АСМ в бесконтактном режиме

Амплитуда колебаний около 1 нм

Зонд находится в области притяжения

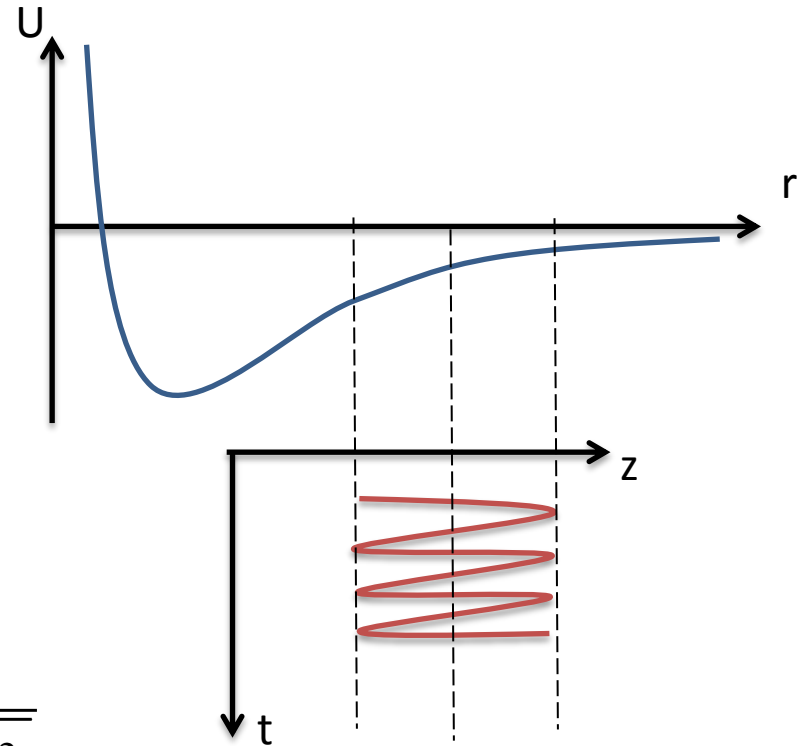
$$z = z_0 + z_1(t)$$

$$F(z) \approx F(z_0) + \frac{\partial F}{\partial z} z_1(t)$$

$$m\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \left(k - \frac{\partial F}{\partial z} \right) z = ku_0 \cos \omega t$$

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z} \right)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}$$

$$\varphi(\omega) = \arctg \left(\frac{\omega \omega_0}{Q \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z} \right)} \right)$$



Сдвиг резонансной частоты

$$\omega_r^2 - \omega_r'^2 = \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}$$

Дополнительный сдвиг фазы

$$\Delta\varphi(\omega_0) \approx \frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z}$$

АСМ в полуконтактном режиме

Амплитуда колебаний 10-100 нм

Силу нельзя разложить в ряд по величине смещения

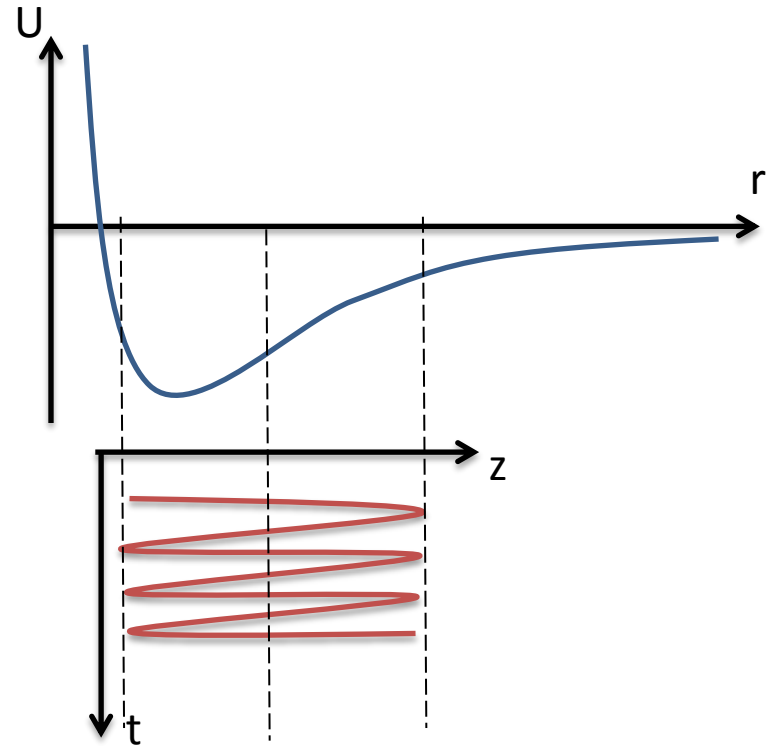
$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 \left(u_0 \cos \omega t + \frac{F(z(t))}{k} \right)$$

Взаимодействие с образцом изменяет амплитуду и фазу колебаний

Из условия баланса энергии можно рассчитать фазовый сдвиг

$$\varphi = \arcsin \left(\frac{\omega A}{\omega_0 u_0} + \frac{QE}{\pi k u_0 A} \right)$$

$$E = \int_0^T F \frac{dz}{dt} dt$$



Электро-силовая микроскопия

Между зондом и образцом подается напряжение $U_0 + U_1 \sin \omega t$

С учетом распределения поверхностного потенциала $U = U_0 + U_1 \sin \omega t + \varphi(x, y)$

$$E = \frac{CU^2}{2}, \vec{F} = -\nabla E$$

$$F_z = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}(U_0 + U_1 \sin \omega t + \varphi(x, y))^2 \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$F_z(0) = -\frac{1}{2} \left[(U_0 + \varphi(x, y))^2 + \frac{1}{2}U_1^2 \right] \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$F_z(\omega) = - \left[(U_0 + \varphi(x, y))U_1 \sin \omega t \right] \frac{\partial C}{\partial z}$$

Метод зонда Кельвина

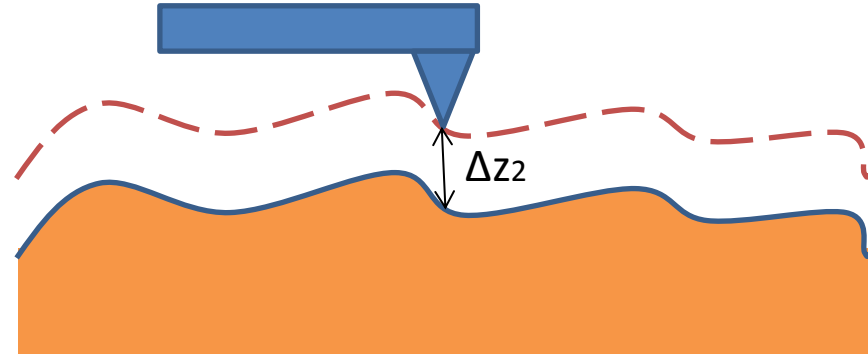
$$F_z(2\omega) = \frac{1}{4}U_1^2 \cos(2\omega t) \frac{\partial C}{\partial z}$$

Ёмкостная микроскопия

Электро-силовая микроскопия

Двухпроходная методика

$$\Delta z_2 \gg \Delta z_1$$



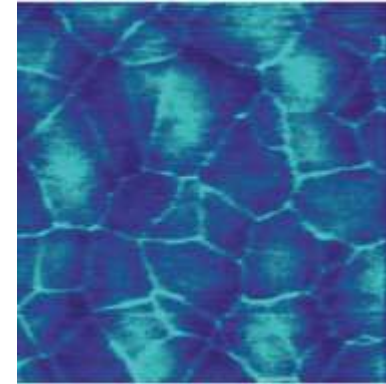
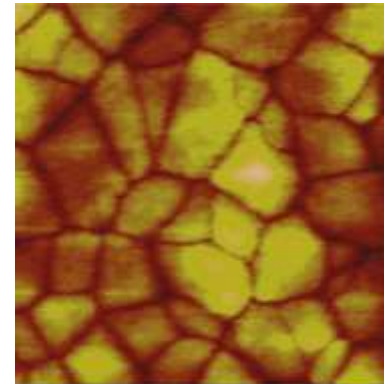
Метод Кельвина

$$F_z(\omega) = - \left[(U_0 + \varphi(x, y)) U_1 \sin \omega t \right] \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$A(\omega) = 0 \quad \text{при условии} \quad U_0 + \varphi(x, y) = 0$$

$$U_0(x, y)$$

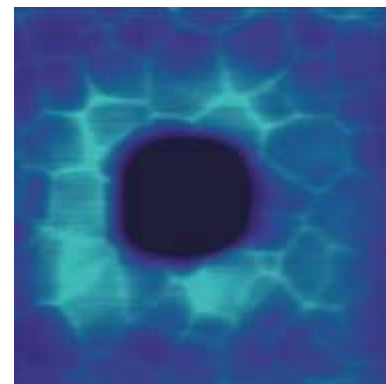
Карта распределения
поверхностного потенциала



Пример: пленка $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$

B.J. Rodriguez and S.V. Kalinin

Copyright 2002, American Physical Society



Электро-силовая микроскопия

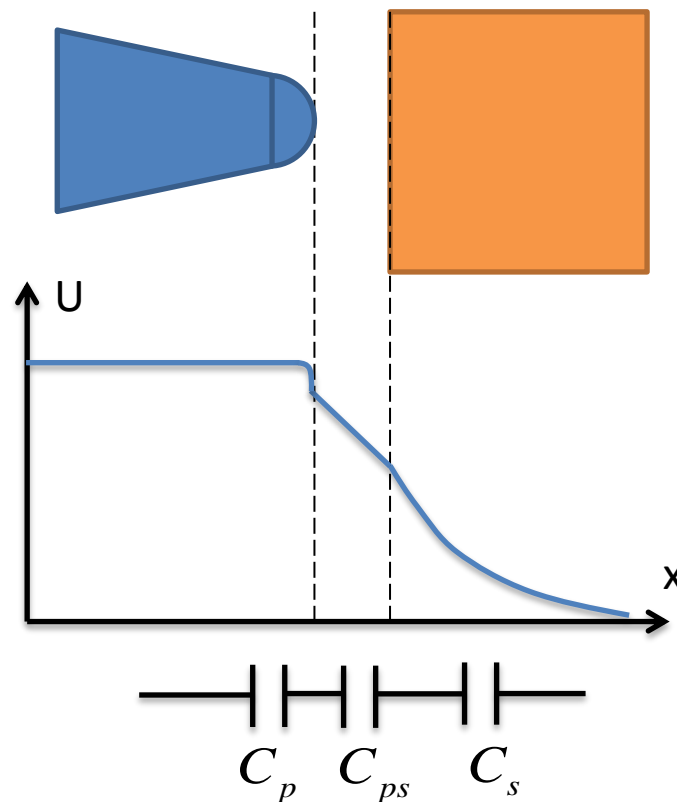
Сканирующая емкостная микроскопия

$$F_z(2\omega) = \frac{1}{4} U_1^2 \cos(2\omega t) \frac{\partial C}{\partial z}$$

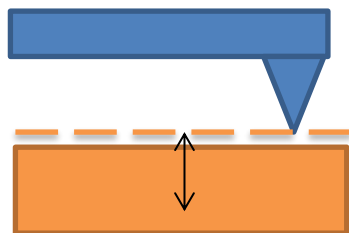
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_{ps}} + \frac{1}{C_s} \quad \frac{\partial C}{\partial z} \approx \frac{\partial C_{ps}}{\partial z} \frac{C_s^2}{(C_{ps} + C_s)^2}$$

$$C_s = \frac{dQ}{dV} \quad \Delta\varphi = 4\pi\rho$$

$$Q = \int \rho d\vec{r}$$



Сканирующая микроскопия пьезоотклика



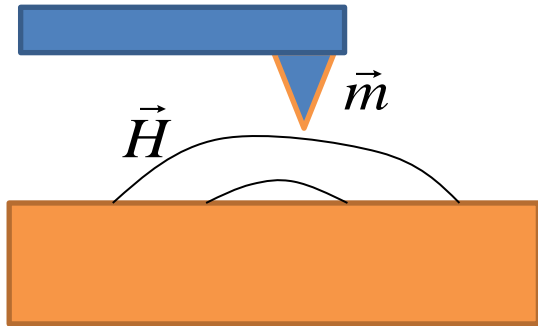
$$U = U_0 + U_1 \sin \omega t$$

$$\Delta z = \Delta z_0 + \Delta z_1 \sin \omega t$$

контактный режим

$$\Delta z_1 \sim d_1 U_1$$

Магнитно-силовая микроскопия



Для одиночного диполя в магнитном поле

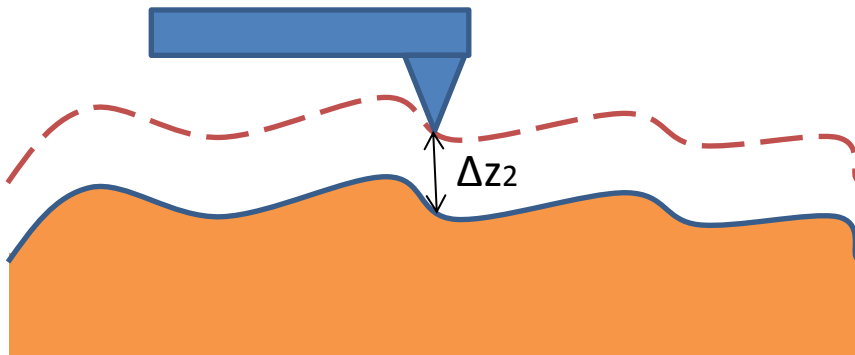
$$W = -(\vec{m}\vec{H})$$

$$F = \nabla(\vec{m}\vec{H})$$

В общем случае $W = -\int_{V_p} (\vec{M}(\vec{r}_p) \cdot \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}_p)) d\vec{r}_p$

$$F_z = \frac{\partial W}{\partial z} = -\int_{V_p} (M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z}) d\vec{r}_p$$

Квазистатическая МСМ



$$F_z = const$$

Отражает локальное распределение магнитного поля

Магнитно-силовая микроскопия

Колебательная МСМ

Сдвиг резонансной частоты

$$\omega_r^2 - \omega_r'^2 = \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}$$

Дополнительный сдвиг фазы

$$\Delta\varphi(\omega_0) \approx \frac{Q}{k} \frac{\partial F}{\partial z}$$

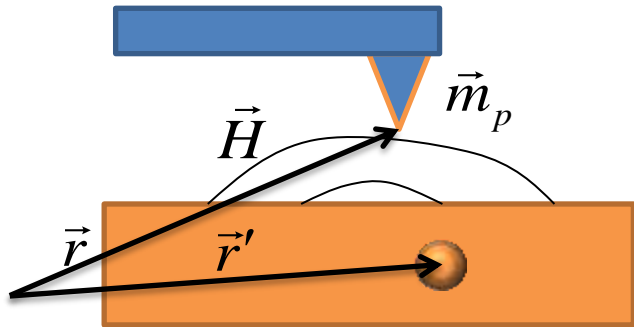
Изменение амплитуды

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}\right)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}$$

$$\frac{\partial F_z}{\partial z} = - \int_{V_p} \left(M_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + M_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + M_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right) d\vec{r}_p$$

Если силы изменяется вдоль поверхности медленно используют разложение в ряд для амплитуды колебаний

Магнитно-силовая микроскопия



$$W = - \int_{V_s} (\vec{m}_p \cdot \vec{H}'(\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{r}'$$

Магнитное поле элемента объема образца

$$\vec{H}'(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$\Delta\varphi(\omega_0) \approx \frac{Q}{k} \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad \frac{\partial F_z}{\partial z} = - \frac{\partial}{\partial z} \int_{V_s} (\vec{m}_p \cdot \frac{\partial}{\partial z} \vec{H}'(\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{r}'$$

$$\vec{H}'(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{3(\vec{r} - \vec{r}')(\vec{M}(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|^5} - \frac{\vec{M}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3}$$

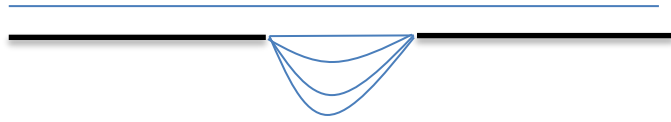
В общем случае

$$\frac{\partial F_z}{\partial z} = - \int_{V_p} \int_{V_s} (\vec{M}_p(\vec{r}_p) \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{H}'(\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{r}' d\vec{r}_p$$

Оптическая микроскопия ближнего поля

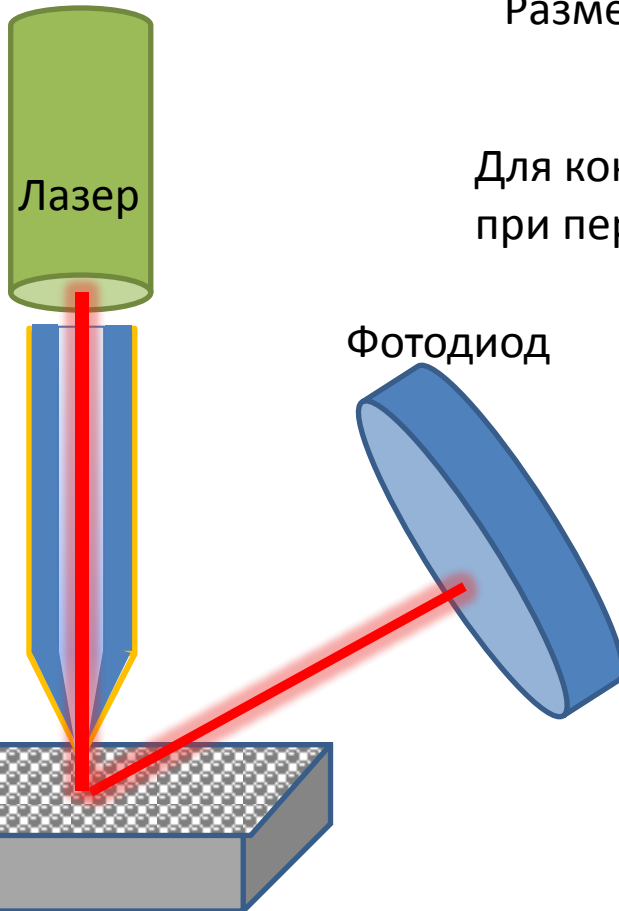
Оптическая микроскопия ближнего поля

Вблизи субволновой диафрагмы распространяются затухающие эванесцентные моды



Размер выходной диафрагмы световода 50-100 нм

Для контроля высоты используются «сдвиговые» силы, при перемещении зонда параллельно поверхности



Контрасты БОМ

- «Обычные» оптические контрасты

Контраст поглощения

Поляризационный контраст

Люминесцентный контраст

Рамановская спектроскопия

- Ближнеполевые контрасты

«Неоднородные» волны за пределом полного внутреннего отражения

Локальные эванесцентные моды

Угловая зависимость излучения

Модификация поверхности с использованием зондовых микроскопов

Способы модификации поверхности

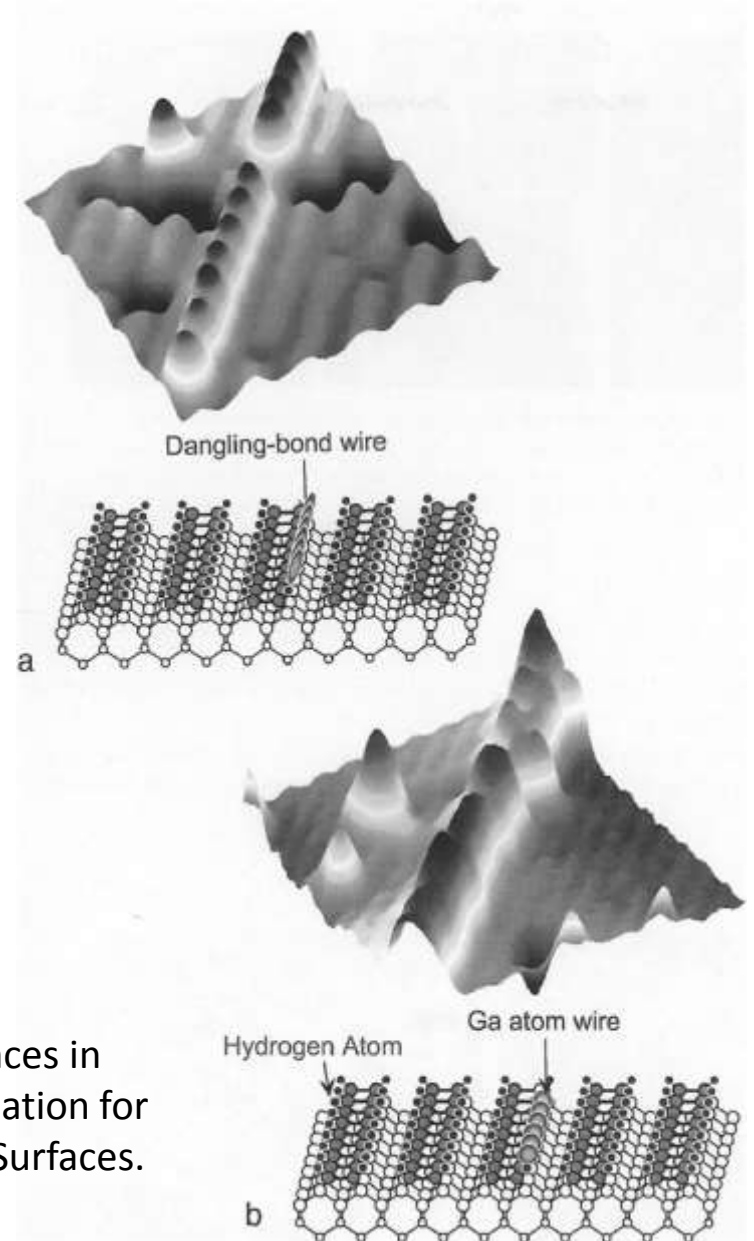
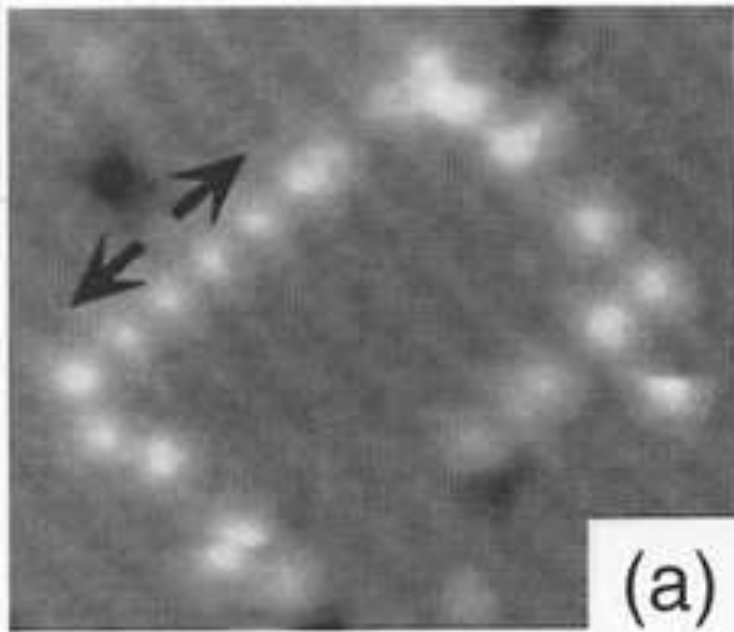
- Манипулирование атомами в СТМ
- Наноиндентирование в АСМ
- Анодное окисление в АСМ
- Нанофотолитография в БОМ

Манипулирование атомами в СТМ

Управление адсорбцией-десорбцией.

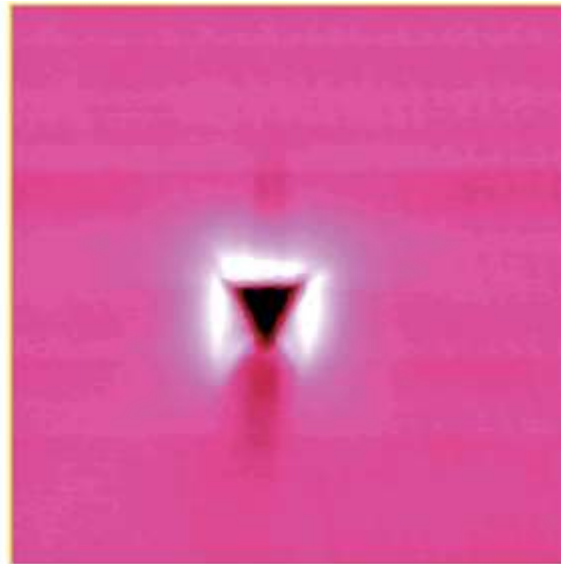
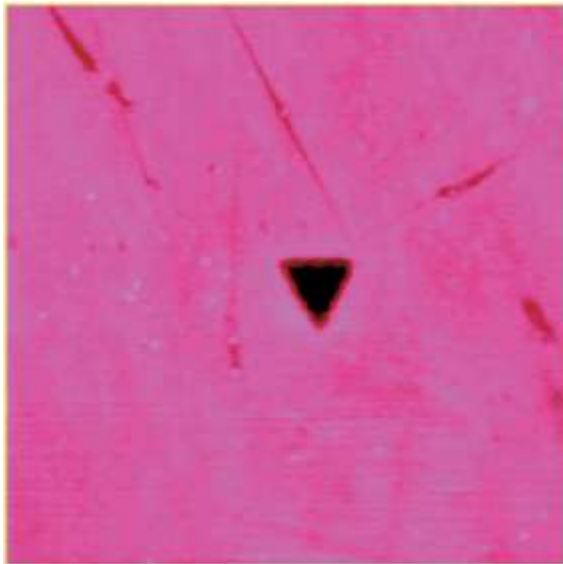
Импульсное увеличение напряжения,

пропускание большого тока.

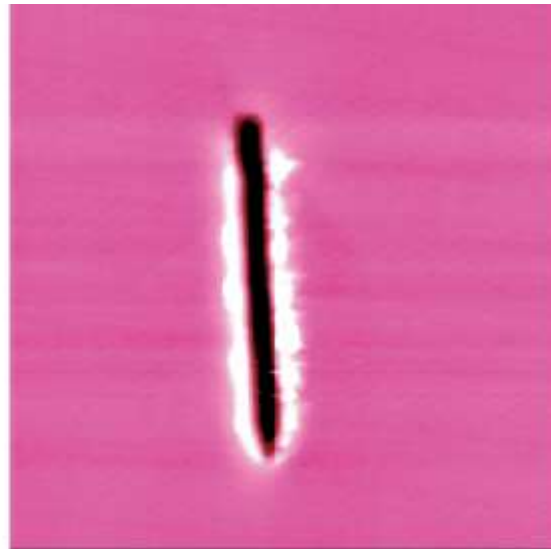
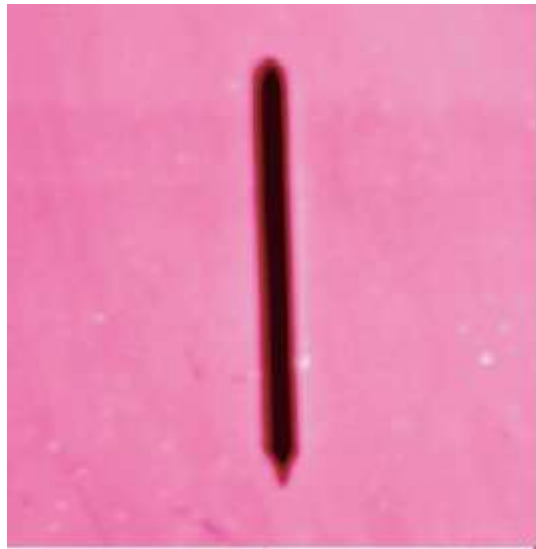


T. Hashizume, S. Heike, T. Hitosugi and K. Kitazawa. Advances in scanning probe microscopy: Application of Atom Manipulation for Fabricating Nanoscale and Atomic-Scale Structures on Si Surfaces. Springer, 2000

Наноиндентирование АСМ

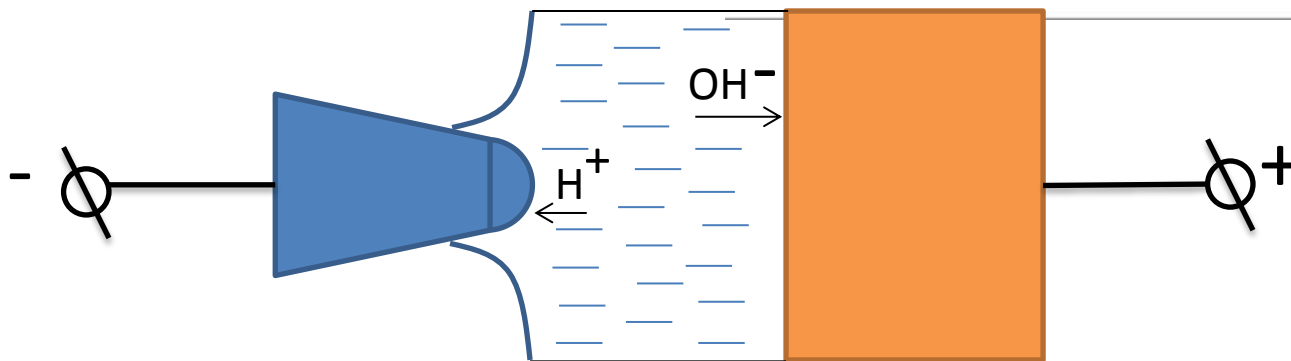
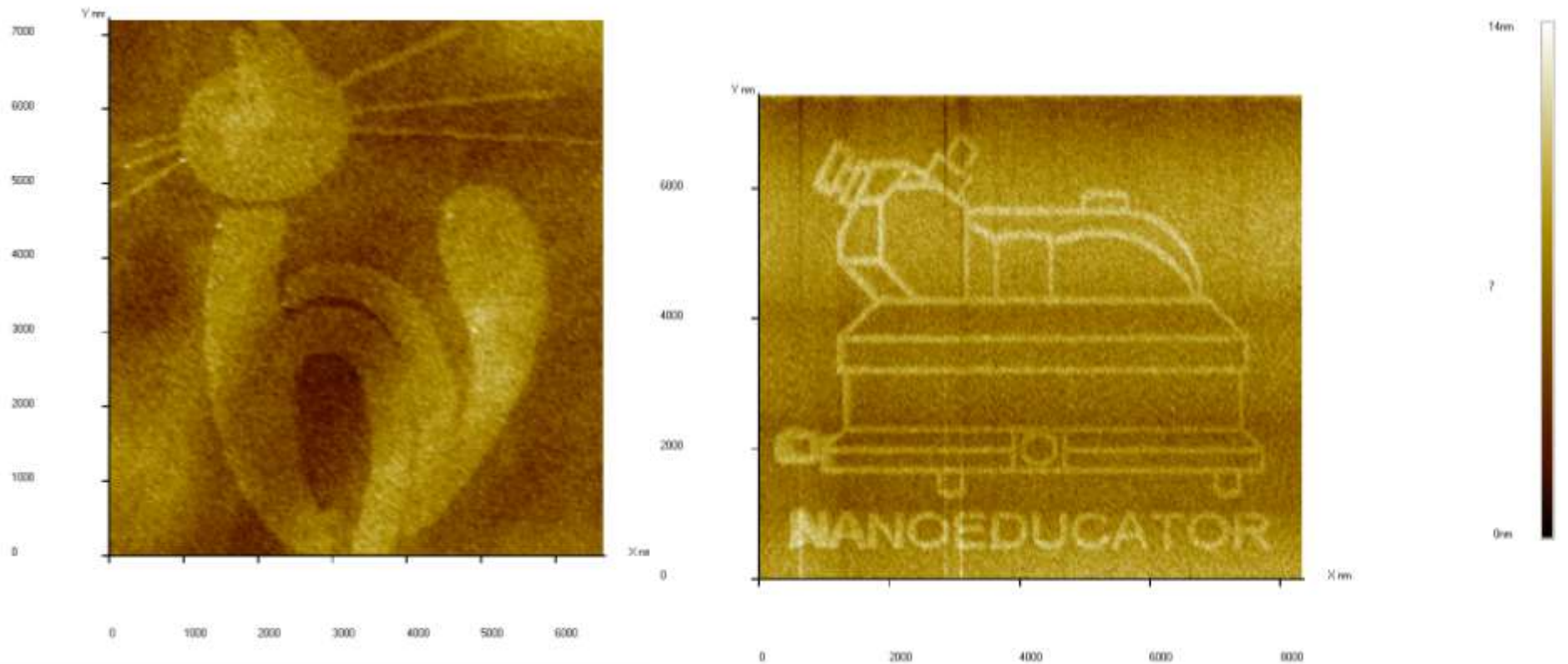


5μm

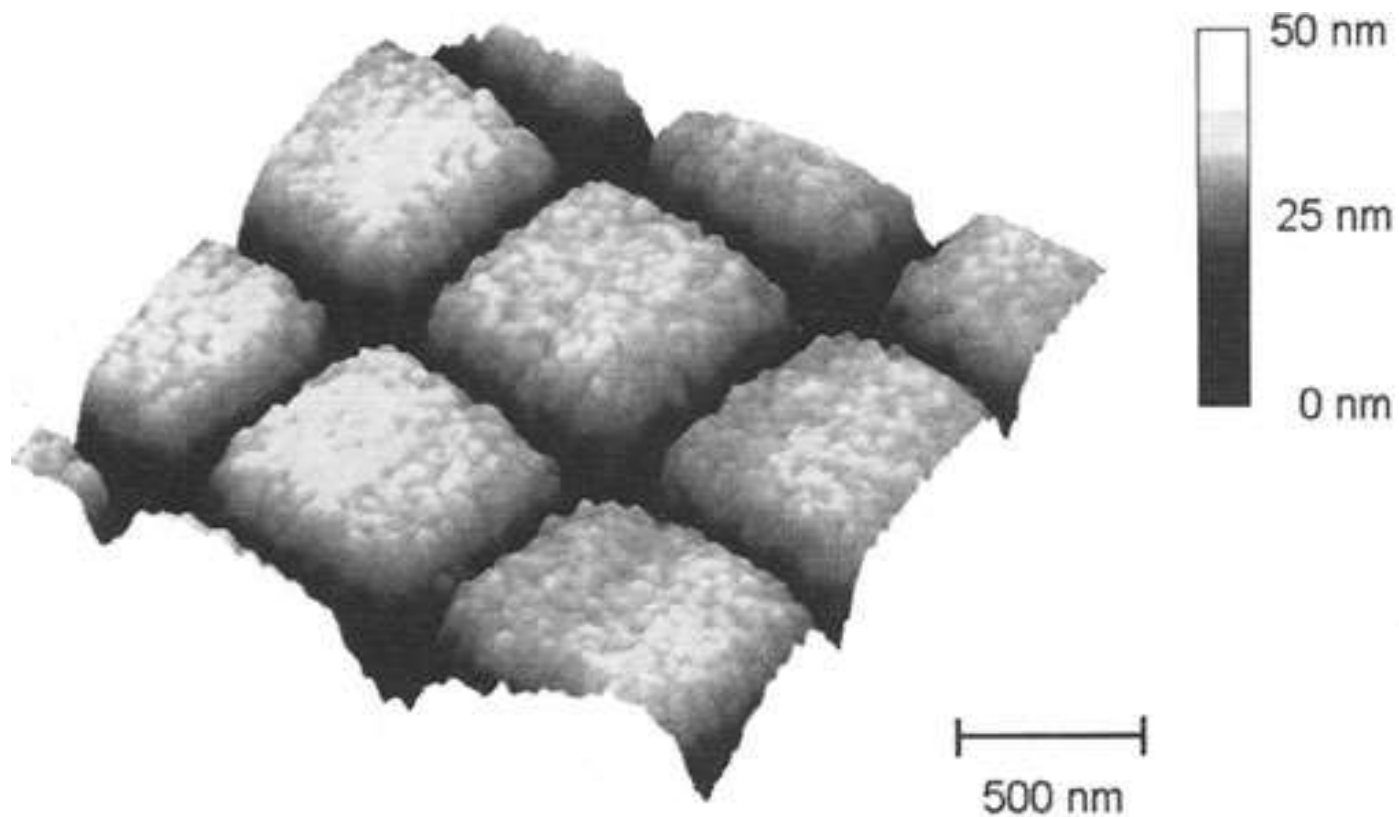


Gerd Kaupp. Atomic Force
Microscopy, Scanning
Nearfield Optical
Microscopy and
Nanoscratching. Springer,
2006

Локальное анодное окисление



Нанофотолитография в БОМ



U. C. Fischer. Scanning Near-Field Optical Microscopy (in Scanning Probe Microscopy, R. Wiesendanger (ed.)). Springer, 1998