

ПЕРМСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

А. Б. Шеин, А. Л. Габов

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

МЕТАЛЛОГРАФИЯ, МИКРОСКОПИЯ,  
ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Пермь 2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

А. Б. Шейн, А. Л. Габов

# ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## МЕТАЛЛОГРАФИЯ, МИКРОСКОПИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

*Допущено методическим советом  
Пермского государственного национального  
исследовательского университета в качестве  
учебного пособия для студентов, обучающихся  
по направлениям подготовки бакалавров  
«Химия», «Химия, физика и механика материалов»  
и по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*



Пермь 2023

УДК 620.179.1: 620.187(075.8)

ББК 24.5я73

Ш395

**Шеин А. Б.**

Ш395 Физические методы исследования. Металлография, микроскопия, электронная спектроскопия [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. Б. Шеин, А. Л. Габов ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2023. – 6,23 Мб ; 168 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/SHein-Gabov-Fizicheskie-metody-issledovaniya-Metallografiya-mikroskopiya-elektronnaya-spektroskopiya.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-4034-8

Цель издания – познакомить студентов химического факультета, изучающих дисциплины «Физические методы исследования» и «Методы локального анализа и анализа поверхности», с теоретическими основами, экспериментальными возможностями и аппаратурным оформлением микроскопических и спектроскопических методов исследования и анализа поверхности твердых тел. Особое внимание в учебном пособии уделяется методам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и Оже-электронной спектроскопии, широко применяемым в химических исследованиях для качественного и количественного анализа состава приповерхностных слоев материалов.

**УДК 620.179.1: 620.187(075.8)**

**ББК 24.5я73**

*Издается по решению ученого совета химического факультета  
Пермского государственного национального исследовательского университета*

*Рецензенты:* кафедра «Химия и химическая технология» Ижевского государственного технического университета им. М. Т. Калашникова (зав. кафедрой, д-р хим. наук, доцент **М. А. Плетнев**);

профессор кафедры экологии Пермского государственного аграрно-технологического университета им. Д. Н. Прянишникова, д-р хим. наук, профессор **А. Е. Леснов**

ISBN 978-5-7944-4034-8

© Шеин А. Б., Габов А. Л., 2023

© ПГНИУ, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Методы оптической микроскопии. Металлография.....	8
1.1. Общие положения.....	8
1.2. Методы исследования макро- и микроструктуры.....	10
1.3. Методы оптической (световой) микроскопии.....	24
Глава 2. Методы электронной микроскопии.....	31
2.1. Общие положения.....	31
2.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	32
2.3. Просвечивающая электронная микроскопия.....	49
Глава 3. Методы электронной спектроскопии.....	66
3.1. Общие положения.....	66
3.2. Общие требования к образцам и экспериментам.....	78
3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	79
3.4. Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС).....	86
3.5. Оже-электронная спектроскопия (ОЭС).....	87
3.6. Спектроскопия электронных потерь энергии (СПЭ).....	95
3.7. Дифракция медленных электронов (ДМЭ).....	102
3.8. Резерфордское обратное рассеяние (РОР).....	115
3.9. Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ).....	129
Глава 4. Методы зондовой микроскопии.....	140
4.1 Сканирующая туннельная микроскопия.....	140
4.2 Атомно-силовая микроскопия.....	153
Глава 5. Эллипсометрия.....	162
Список использованных источников.....	165

## ВВЕДЕНИЕ

Физические методы исследования широко используются химиками для определения структур молекул, исследования строения веществ и материалов. Они успешно решают традиционные химические задачи качественного и количественного анализа смесей, идентификации индивидуальных веществ. При этом основные аналитические характеристики: **чувствительность, точность, селективность и оперативность** (время получения количественной информации) имеют в этих методах исключительно высокое значение.

Так, чувствительность методов электронной спектроскопии может составлять  **$10^{-8}$  % и выше**, причем без предварительного концентрирования определяемого компонента. Такой же уровень предела обнаружения имеет метод масс-спектрометрии. При определении концентрации парамагнитных частиц с использованием электронного парамагнитного резонанса можно достичь и более высокой чувствительности.

**Масс-спектрометрия**, обладающая исключительной избирательностью, является практически единственным методом, который позволяет определять изотопный состав элементов и состав смесей простых веществ, содержащих **различные изотопы**.

**Микроволновая спектроскопия**, изучающая вращательные спектры молекул, способна контролировать состав многокомпонентных газовых смесей также с высокой чувствительностью ( $10^{-7}$  %) и избирательностью. Она является эффективным методом контроля как открытых экологических систем, так и закрытых систем для обеспечения нормальной жизнедеятельности человека в космосе, подводных аппаратах.

Уникальным является способность некоторых физических методов (таких как эмиссионная электронная и инфракрасная спектроскопия) решать аналитические задачи для удаленных (в том числе и космических) объектов, которые в общепринятом смысле не имеют «непосредственного» контакта с экспериментатором.

В последнее время особое значение приобретает количественный и качественный анализ определенных молекулярных (или ионных) форм данного химического соединения. Например, мышьяк обладает различной токсичностью в зависимости от степени его окисления:  $As^0$ ,  $As^{+3}$ ,  $As^{+5}$ . В какой форме он содержится в исследуемом объекте, **позволяют распознавать методы фотоэлектронной спектроскопии**. Известно, что многие органические вещества одинакового элементного состава могут существовать в форме различных химических стереоизомеров. Эти изомеры обычно отличаются по физико-химическим свойствам, реакционной способности, биологической активности и

могут быть идентифицированы с помощью **метода ядерного магнитного резонанса**. Кстати, этот метод используется в современных медицинских приборах (томографах) по диагностике различных заболеваний.

Во многих случаях при исследованиях твердых веществ требуется знание не только элементного и молекулярного составов, но и фазового состава образца. Эту задачу можно решить с использованием дифракционных методов исследования, прежде всего **рентгеновского фазового анализа**. Степень окисления железа (и некоторых других элементов) в оксидах и комплексных соединениях, например ферромагнетиках, можно найти с помощью **мессбауэровской спектроскопии** (метода ядерного гамма-резонанса).

В завершение короткого перечня аналитических возможностей ряда физических методов исследования следует отметить высокую скорость (малое время) получения визуальной информации в виде рисунков, таблиц и графиков на экране дисплея или в виде распечаток. Это время для разных методов и приборов составляет минуты, при этом характеристическое время самого метода, т.е. время фиксации физического явления (эффекта), может составлять микросекунды и меньше. Постоянное совершенствование инструментальной базы физических методов исследования, как правило, приводит и к повышению оперативности получения информации. **Физические методы исследования открывают возможность научного обоснования громких открытий прошлого века** – явлений селективного катализа и высокотемпературной сверхпроводимости, создание антикоррозионных покрытий, высокопрочных и высокотемпературных материалов, органических ферромагнетиков. Эти знания, в свою очередь, служат фундаментом для разработки современных технологий получения функциональных материалов, включая разработку новых нанотехнологий. Высокая чувствительность физических методов и малый объем пробы для анализа делают их привлекательными для исследования строения и анализа наноматериалов.

Большинство физических методов исследования не тривиальны как в аппаратном оформлении, так и при интерпретации полученной первичной информации. Физические принципы, на которых базируются данные методы, включают взаимодействие образца (вещества) с электрическим и магнитным полями, их комбинацией и требуют знания квантовой теории, теории строения вещества, кристаллохимии и других фундаментальных химических и физических дисциплин.

В нашем коротком курсе рассматриваются современные методы анализа как структурного, фазового состояния вещества, так и его химического состава. **Цель курса:** дать обзор современных диагностических методик, используемых для контроля различных параметров в современном материаловедении, микро-,

опто- и наноэлектронике, гетерогенном катализе, в условиях коррозии металлов и др.

В последние годы **поверхность твердого тела** привлекает к себе все возрастающее внимание исследователей, причем исследователей совершенно разных профилей. Прежде всего, это физики и инженеры, занимающиеся изготовлением полупроводниковых приборов. Все современное полупроводниковое приборостроение основано на использовании свойств поверхности. Действительно, качество полупроводниковых приборов, масштаб применения которых в промышленности возрастает с каждым годом, существенно зависит от свойств поверхности. Неустойчивость этих свойств, их неконтролируемые изменения под влиянием температуры и окружающей среды приводят к нестабильности в работе полупроводниковых приборов. **Научиться управлять свойствами поверхности**, протекающими на ней физико-химическими процессами – одна из первостепенных задач, стоящих перед полупроводниковой электроникой. Поверхность твердого тела привлекает к себе внимание исследователей и совсем иного профиля – физикохимиков и химиков, занимающихся электрохимией, коррозией, адсорбцией и гетерогенным катализом. **Поверхность твердого тела – это арена, на которой разыгрываются коррозионные, адсорбционные и каталитические процессы.**

Такие важнейшие современные технологии, как молекулярная эпитаксия, ионное легирование, лазерная обработка материалов, тесно связаны с явлениями на поверхности твердого тела. Перед промышленной химией стоит задача приготовления достаточно активных катализаторов для тех или иных конкретных реакций. Эта задача опять-таки связана с использованием свойств поверхности твердого тела. **Научиться управлять хемосорбционными и каталитическими свойствами поверхности – одна из первоочередных задач химической технологии.**

В связи с особой важностью проблемы поверхности последние годы характеризуются возрастанием интереса к науке о поверхности и значительным изменением существующих здесь представлений. Эти процессы порождены новыми достижениями как в области эксперимента, так и в теоретической области. Экспериментальные достижения связаны с появлением новых методов измерения поверхностных характеристик, а именно со **спектроскопическими** методами исследования поверхности. Такие экспериментальные исследования обеспечивают более глубокое проникновение в структуру поверхностных энергетических уровней, в частности уровней, отвечающих связывающим орбиталям в случае взаимодействия адсорбата с поверхностью. Теоретические достижения обусловлены введением новых квантовомеханических методов изучения поверхности и использованием «кластерных» моделей, которые

позволили получить количественное описание поверхностных орбиталей и соответствующих энергетических уровней.

Выделение науки о поверхности в отдельную область исследований связано с именем **Ирвинга Лэнгмюра**. В 1932 г. ему была присуждена Нобелевская премия за «выдающиеся открытия и изобретения в области химии поверхности». Подлинное рождение химии и физики поверхности произошло во **второй половине 1960-х гг.** в результате появления возможности выполнять эксперименты на надежно охарактеризованных поверхностях твердых тел и проводить их сопоставление с теоретическими предсказаниями, что в значительной мере определялось появлением новых методов исследования поверхности и границ раздела фаз.



# ГЛАВА 1

## МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ. МЕТАЛЛОГРАФИЯ

### 1.1. Общие положения

Г. Л. Келл, автор книги «Основы лабораторной практики по металлографии», определяет **металлографию** как «**науку о структурных особенностях и фазовом составе металлов и сплавов в связи с их химическими и механическими свойствами**». Позднее было предложено расширить это определение, добавив к нему слова «во всем интервале температур». В современном понимании **металлография – наука о структуре металлов и сплавов**; составная часть металловедения. Металлография изучает закономерности образования структуры, исследуя *макроструктуру* и *микроструктуру* металла (путём наблюдения невооруженным глазом либо с помощью светового и электронного микроскопов), а также изменения механических, электрических, магнитных, тепловых и других физических свойств металла в зависимости от изменения его структуры. Для изучения микроструктуры используют, кроме того, рентгеновскую дифракционную микроскопию. **Исследование структуры необходимо для нахождения связи «структура – свойство», а установление закономерностей образования структуры – для прогнозирования на основе этой связи свойств новых сплавов.** Например, прочность однофазных сплавов связана с размером зерна; при наличии включений второй фазы расстояние между включениями влияет на прочность и температуру рекристаллизации сплава; от размера и количества включений второй фазы зависят магнитные свойства ферромагнитных материалов. *Макроструктура* характеризуется формой и расположением крупных кристаллитов (зёрен), наличием и расположением различных дефектов металлов, распределением примесей и неметаллических включений. *Микроструктура* металлического материала определяется формой, размерами, относительным количеством и взаимным расположением кристаллов отдельных фаз или их совокупностей, имеющих однообразный вид. Под тонкой структурой (*субструктурой*) понимают строение отдельных зёрен, определяемое расположением дислокаций и других дефектов кристаллической решётки.

Для исследования фазового состава и структуры металлов и сплавов в металлографии используются многочисленные методы, включающие обычную оптическую (световую) микроскопию, а также электронную микроскопию, электронную, рентгеновскую и нейтронную дифракции, электронно-зондовый микроанализ. В общем случае исследование микроструктуры основано на взаимодействии некоторой формы излучения с тщательно подготовленным образ-

цом. Обычно для этого используют видимый свет, рентгеновское излучение или пучок высокоэнергетических электронов. Эти формы излучения соответствуют методам оптической микроскопии, рентгеновской дифрактографии и электронной микроскопии. Появившийся в результате взаимодействия сигнал обрабатывают для получения качественной или количественной информации. Как правило, микроскоп создает двумерное изображение образца, а методы микроанализа позволяют получить спектр, в котором интенсивность сигнала представлена в виде зависимости от энергии или длины волны. Сигнал может также иметь вид дифракционной картины или дифракционного спектра.

На рис. 1.1 и в табл. 1.1 приведено сравнительное описание принципов действия и характеристик различных типов микроскопов. Выбор конкретного типа микроскопа, безусловно, диктуется целями и задачами исследования.

Вначале мы рассмотрим методы оптической микроскопии, а также способы, приспособления и приборы, разработанные для изготовления образцов и их исследования.

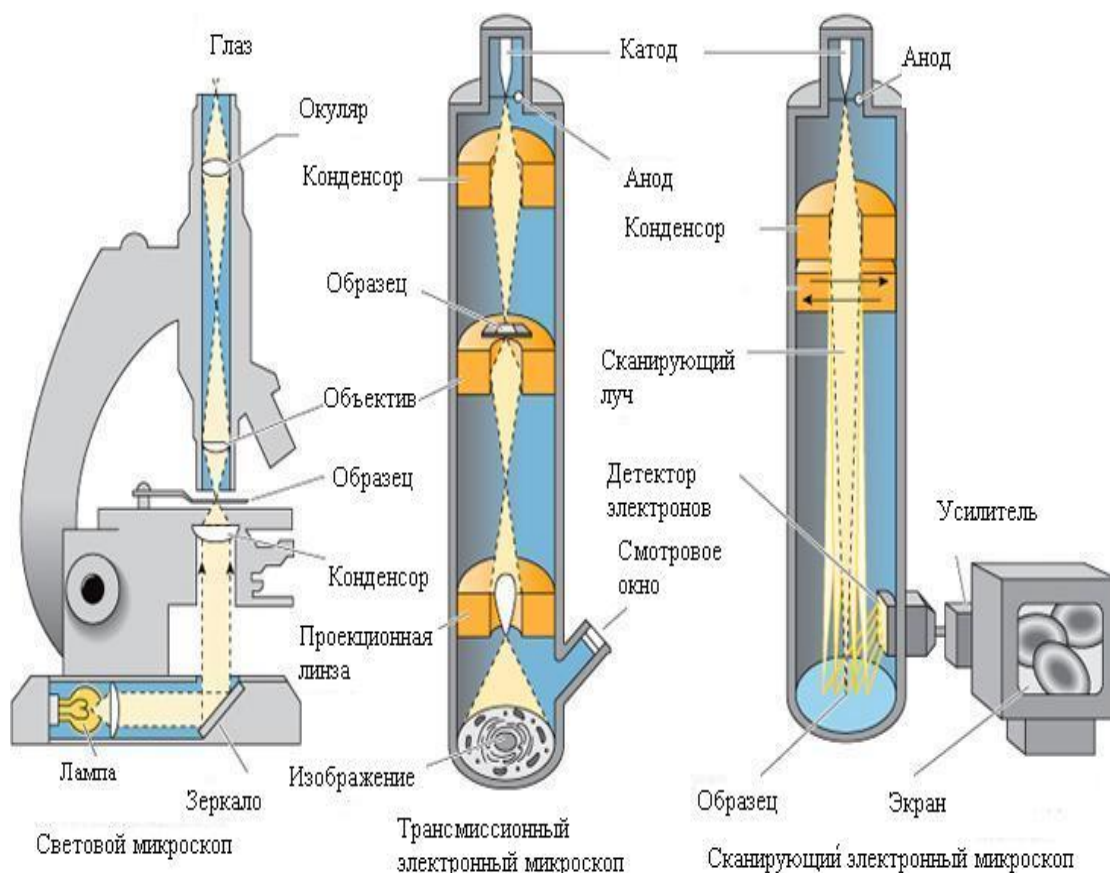


Рис. 1.1. Сравнительная характеристика микроскопов разных типов

**Сравнительная характеристика параметров микроскопов разных типов**

Характеристики	Оптический микроскоп	СЭМ (SEM)	ПЭМ (TEM)
Разрешение	5 мкм	0,02 мкм	10 нм
Глубина фокуса	Малая	Высокая	Умеренная
Подготовка образца	Простое	Простое	Сложное
Тип образцов	Разнообразный (оригинал) и его реплика		Только тонкий или реплика
Среда	Разнообразная	Вакуум	Вакуум
Полезное пространство	Маленькое	Большое	Маленькое
Стоимость	Низкая	Высокая	Сверхвысокая

**1.2. Методы исследования макро- и микроструктуры*****Исследование макроструктуры***

Макроструктуру металлов изучают путем просмотра поверхности специально подготовленных образцов (макрошлифов) или изломов невооруженным глазом или при небольших увеличениях (до 30 раз).

***Макроанализ*** дает представление об общем строении металла и позволяет оценить его качество после различных видов обработки.

Этот анализ не позволяет определить подробности строения и часто является предварительным видом исследования; однако он позволяет выбрать участки, которые требуют дальнейшего микроскопического исследования.

**С помощью макроанализа можно определить:**

1) нарушения сплошности металла – подусадочную рыхлость, центральную пористость, свищи, подкорковые пузыри, флокены, дефекты сварки, межкристаллитные трещины;

2) дендритное строение, зону транскристаллизации, размеры и ориентацию зерен в литом металле;

3) химическую неоднородность литого металла (ликвацию) и присутствие в нем грубых инородных включений;

4) волокнистую структуру деформированного металла;

5) структурную или химическую неоднородность металла, созданную термомеханической или химико-термической обработкой;

6) вид излома (вязкий, хрупкий, нафталинистый, камневидный и т.д.);

7) прокаливаемость (для инструментальных сталей, для которых требуется сохранение вязкой сердцевины).

## ***Приготовление образцов для макроанализа***

Макроанализ проводят на продольных и поперечных **макрошлифах** (темплетах) и изломах.

Поверхность макрошлифов перед травлением необходимо подвергать торцеванию, строганию или шлифованию. После механической обработки поверхность должна быть ровной и гладкой, без значительного поверхностного наклепа и прижога металла. На поверхности макрошлифа не должно быть загрязнений, следов масла и т.д., поэтому перед травлением ее промывают (протирают) специальными составами.

**Методы макротравления подразделяют на 3 основные группы: глубокого травления, поверхностного травления, отпечатков.** Структура, выявляемая глубоким травлением, сравнительно мало зависит от подготовки поверхности образца; поверхностное травление или метод отпечатков требуют более тщательной подготовки поверхности.

Способы макроанализа различны, зависят от состава сплава и задач, стоящих перед исследователем.

### **1. Выявление дефектов, нарушающих сплошность литой и деформированной стали**

Для этой цели макрошлифы (темплеты) подвергают глубокому и реже – поверхностному травлению. Операцию выполняют в вытяжном шкафу в ванне, изготовленной из материала, не вступающего в реакцию с применяемыми травильными растворами.

Наиболее широко применяемые **реактивы и режимы глубокого травления:**

1) Для коррозионностойких, жаропрочных и других сталей *аустенитного* класса:

(1) 100 мл HCl, 10 мл HNO<sub>3</sub>, 100 мл H<sub>2</sub>O T = 60 ÷ 70° C, τ = 5 ÷ 10 мин.

(2) 100 мл HCl, 100 мл HNO<sub>3</sub>, 100 мл H<sub>2</sub>O T = 60 ÷ 70° C, τ = 5 ÷ 10 мин.

(3) 100 мл HCl, 100 мл HNO<sub>3</sub>, 100 мл H<sub>2</sub>O, 11 г K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> T = 20° C τ = 5 ÷ 10 мин.

Коррозионностойкие, жаропрочные или другие стали *ферритного* класса: травление рекомендуется проводить протиркой тампоном, смоченным в реактиве: 100 мл HCl, 7 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 г CuSO<sub>4</sub> (б/в) T = 20° C, τ = 15 ÷ 25 мин., шлиф после травления промыть водой и 5 ÷ 10 %-ным раствором хромпика. Все остальные стали: 5 %-ный водный раствор HCl; T = 60 – 80° C, τ = 5 ÷ 45 мин.

Образцы перед травлением рекомендуется подогревать до температуры раствора. Время травления должно быть более продолжительным для легиро-

ванных и коррозионностойких сталей. После травления образцы промывают в проточной воде и просушивают.

После травления макрошлиф приобретает рельефную поверхность с отчетливо видимыми осями дендритов (для литой стали), ликвационной неоднородностью, пористостью, трещинами и другими дефектами.

Для выявления или уточнения природы дефектов макроструктуры также изучают изломы. Этот способ позволяет обнаружить грубые раскатанные поры и газовые пузыри, грубую ликвацию, флокены и другие дефекты.

## 2. Определение химической неоднородности стали

Для этих целей используют методы поверхностного травления и отпечатков.

Для выявления ликвации фосфора применяют реактивы Обергоффера и Стэда.

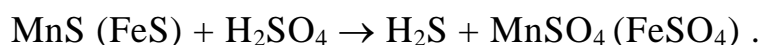
**Реактив Обергоффера** (3 мл HCl; 0,2 г CuCl<sub>2</sub> · 2 г H<sub>2</sub>O; 3 г FeCl<sub>3</sub>; 0,1 г SnCl<sub>2</sub>; 10 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 100 мл H<sub>2</sub>O) обеспечивает медленное и равномерное формирование картины травления. Обогащенные фосфором места остаются гладкими, в то время как обедненные им становятся шероховатыми из-за образования на них тонкой медной пленки.

В основу **реактива Стэда** положен тот же принцип. Состав **реактива Стэда** 5 мл HCl, 25 г CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O; 20 г MgCl<sub>2</sub>, 500 мл спирта, 100 мл H<sub>2</sub>O.

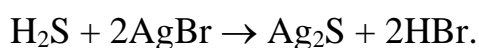
**Распределение серы определяют методом серного отпечатка** (метод Баумана). Поверхность макрошлифа обрабатывают на шлифовальных шкурках № 12 и 8 и протирают тампоном, смоченным в спирте, для удаления загрязнений.

Отпечатки снимают на бромсеребряную фотобумагу, соответствующую размерам темплета. Листы фотобумаги выдерживают 5–8 мин. на свету в 2–5%-ном водном растворе серной кислоты, слегка просушивают между листьями фильтровальной бумаги и накладывают эмульсионной стороной на поверхность макрошлифа. С обратной стороны фотобумагу непрерывно проглаживают резиновым валиком или тампоном, не допуская ее смещения, до полного удаления пузырьков газа, образующихся при реакции. Отпечатки снимают при T= 20° C в течение 3–15 мин. в зависимости от легирования стали и содержания в ней серы.

Сернистые включения (FeS, MnS), имеющиеся в поверхностных участках металла, реагируют с серной кислотой, оставшейся на фотобумаге:



Образующийся сероводород непосредственно против очагов выделения воздействует на кристаллики бромистого серебра фотоэмульсии:



Темные участки сернистого серебра, образующиеся на фотобумаге, показывают форму и характер распределения сульфидов.

Снятую с макрошлифа фотобумагу промывают в проточной воде и обрабатывают фиксажем 20–30 мин., после чего снова промывают 10 мин. в воде и просушивают.

### *Последовательность макроанализа*

При необходимости подробного макроаналитического исследования, а также определения нарушений сплошности металла и дефектов строения целесообразно придерживаться следующей последовательности: сначала травить образец реактивом поверхностного травления, затем снова шлифовать и определять распределение серы по отпечатку на фотобумаге, после чего производить глубокое травление для определения нарушений сплошности.

### *Исследование микроструктуры (микроанализ)*

**Микроанализ** – металлографические исследования металлов с помощью оптических микроскопов (методы электронной микроскопии мы рассмотрим позже), позволяющих наблюдать структуру специально подготовленных образцов (микрошлифов) при увеличениях от 30–50 до 1500–1800.

**Микроанализ проводят с целью определения микроструктуры и фазового состава сталей и сплавов, оценки количества, размеров, формы и распределения различных фаз и дефектов.**

### *Приготовление микрошлифов*

Процесс изготовления металлографических шлифов обычно включает следующие основные операции: **вырезка образца, шлифование, полирование, травление**. В некоторых случаях, например, при изучении неметаллических включений в сталях под микроскопом исследуют нетравленную поверхность шлифа.

При разрезании, полировке и травлении технических металлов зачастую обнаруживаются структурные особенности, характерные для данного материала. Некоторые из них видны либо невооруженным глазом, либо при помощи маломощного оптического прибора, напротив, наиболее мелкие детали видны лишь в мощном оптическом или электронном микроскопе. Многие свойства твердых тел непосредственно связаны с деталями микроструктуры. Это относится к так называемым **структурно-чувствительным** свойствам материала (предел текучести, тепло- и электропроводность, вязкость разрушения и др.). И достаточно часто можно выявить прямую связь микроструктуры и свойств материала.

Хорошо приготовленный шлиф должен отвечать ряду требований. Прежде всего, он должен быть представительным для структуры и свойств изучаемого объекта. Вырезка, шлифование и полирование образца должны осуществляться таким образом, чтобы на его поверхности оставался минимальный слой деформированного металла. На поверхности шлифа не должно быть царапин, рисок, ямок и загрязнений.

В процессе приготовления шлифа не должно происходить выкрашивания неметаллических включений карбидных и других фаз. Кроме того, поверхность шлифа должна быть достаточно плоской, чтобы его можно было рассматривать при больших увеличениях. Последнее требование особенно важно при изучении микрошлифов на автоматических количественных микроскопах, где анализ микроструктуры на сравнительно больших участках проводится без корректировки фокусировки.

### ***Вырезка образцов***

Выбор числа образцов, места их вырезки и сечения материала, по которому проходит плоскость микрошлифа, определяется целью металлографического исследования, размерами, формой и особенностями структуры изучаемого объекта.

При производственном контроле образцы следует отбирать из таких участков, которые дают наибольшую информацию о структурной неоднородности металла.

Для изучения микроструктуры слитка вырезают несколько образцов таким образом, чтобы можно было определить изменение микроструктуры в поперечном сечении и по высоте слитка.

При исследовании горяче- и холоднодеформированного металла шлифы обычно изготавливают в плоскости, параллельной направлению течения металла при формоизменении (**продольные шлифы**), реже – в перпендикулярном направлении (**поперечные шлифы**). На продольных шлифах определяют деформацию, которую претерпели зерна металла и неметаллические включения.

Если образец имеет тонкий поверхностный слой, отличающийся от основного металла по структуре и фазовому составу (например, при нанесении покрытий или при химико-термической обработке), то используют **косые шлифы**, плоскость которых расположена под острым углом к поверхности образца. Такие шлифы позволяют более детально исследовать структуру тонкого приповерхностного слоя, облегчают измерение его микротвердости или толщины.

Если требуется установить причину разрушения или природу дефекта в металле, то образцы обычно вырезают таким образом, чтобы плоскость шлифа

пересекала дефект или была вблизи места разрушения. Для сравнения исследуют также образцы из бездефектных участков металла.

Площадь поверхности образцов, используемых для приготовления шлифов, обычно составляет  $1 \div 4 \text{ см}^2$ . Высота образца определяется удобствами манипулирования при шлифовании и полировании и обычно составляет  $10 \div 15 \text{ мм}$ .

Вырезку образцов следует проводить, соблюдая определенные меры предосторожности, чтобы не вызвать изменения структуры из-за наклепа или нагрева. Наиболее часто для вырезки образцов в металлографических лабораториях используют отрезные станки с абразивными кругами.

Для резки сталей предпочтительнее использовать круги с абразивными частицами из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а для резки цветных металлов – круги с частицами  $\text{SiC}$ .

Во всех случаях резку абразивными кругами следует проводить с использованием охлаждающей жидкости.

### *Подготовка шлифа*

Образцы малых размеров (лента, проволока) или сплошной конфигурации после вырезки для изготовления шлифов помещают в пластмассы или легкоплавкие сплавы, используя заливку или запрессовку, в цилиндрические обоймы.

Материалы для заливки или запрессовки образцов должны быть химически стойкими по отношению к применяемым реактивам для травления и обладать достаточно плотным сцеплением с поверхностью образца, чтобы исключить образование шлифа зазора, в который может проникать травитель, абразивные частицы или загрязнения. Кроме того, эти материалы должны быть достаточно твердыми или износостойкими, чтобы обеспечить сохранение плоской поверхности шлифа в процессе его дальнейшей обработки и предохранить кромки шлифа от закругления (завала), что особенно важно при исследовании структуры поверхностных слоев металла.

Наиболее часто применяют термореактивные фенольные и эпоксидные смолы или термопластичные акриловые смолы. Иногда в смолы вводят различные наполнители, например, твердые частицы или короткие стеклянные волокна для придания износостойкости и сохранения кромок шлифа без завалов, или медный порошок для придания электропроводности, если образцы в дальнейшем подвергают электролитическому полированию.

Можно использовать и холодную заделку с помощью эпоксидных или других смол.

Изготовление шлифа заключается в установке образца в металлические, пластмассовые или стеклянные кольца и заливке смесью смолы с отвердителем.



## *Шлифование*

После получения плоской поверхности образец шлифуют бумажной или шлифовальной шкуркой вручную или на шлифовальных станках. При ручном шлифовании шкурку помещают на плоское твердое основание (обычно толстое стекло). Образец прижимают шлифуемой поверхностью к шкурке и ритмично перемещают вперед-назад по прямой линии.

Для **сухого шлифования** используют шлифовальную бумажную шкурку.

Маркировка шкурки включает ее тип (для металлов применяют шкурки типа I), способ нанесения абразивного материала, размеры листов (рулонов), марку бумаги – основы, марку абразивного материала, зернистость, тип связки и класс износостойкости.

Например, маркировка IЭ 620x50 П215А 25-НМА соответствует бумажной шлифовальной шкурке типа I с абразивным материалом, нанесенным электростатическим способом, шириной 620 мм, длиной 50 м; бумага – основа марки 0 – 200; абразивный материал – нормальный электрокорунд марки 15А, зернистостью 25-Н, на мездровом клее, класс износостойкости А.

Для **мокрого шлифования** используют водостойкую бумажную шкурку.

Шлифование проводят, используя шкурку нескольких номеров **с последовательно уменьшающейся зернистостью**. Во время шлифования на каждой шкурке следует сохранять одно и то же положение образца, чтобы все риски на его поверхности были параллельны. При переходе к шкурке следующего номера направление шлифования изменяют на 90° и проводят его до полного удаления всех рисок, образовавшихся во время предыдущей операции.



Рис. 1.2. Изображение шлифовального станка с возможностью мокрого шлифования

## Полирование

Для получения гладкой зеркальной поверхности используют полирование образцов. Полирование представляет собой конечную ступень в процессе подготовки поверхности. Применяют механическое, электрохимическое и химическое полирование.

Для механической полировки применяют покрытые сукном притирочные диски и соответствующие полировальные абразивы.

В настоящее время для полировки применяют специальные станки с держателями, которые не только прижимают образец, но и перемещают его автоматически в процессе полировки в различных направлениях.

После полировки образец промывают струей теплой воды, затем спиртом и сушат струей теплого воздуха.

При электрохимической полировке собирается установка с электрохимической ванной, в которой образец служит анодом (рис. 1.3).

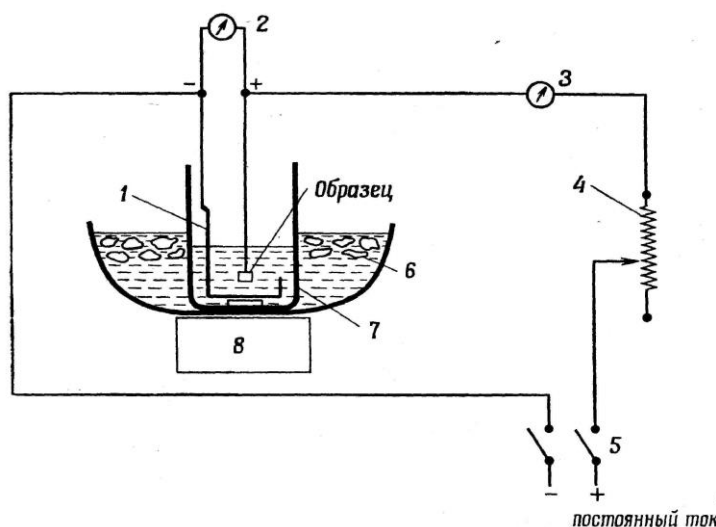


Рис. 1.3. Схема установки для электрохимического полирования: 1 – плоский катод; 2 – вольтметр; 3 – миллиамперметр; 4 – реостат; 5 – рубильник; 6 – охлаждающая ванна; 7 – стакан с электролитом; 8 – магнитная мешалка

Ток (постоянный) от внешнего источника подается на электролитическую ячейку, анодное растворение при определенных условиях приводит к образованию ровной и блестящей поверхности шлифа.

При электрохимическом полировании образуется вязкая пленка, состоящая из продуктов взаимодействия металла с электролитом. Сглаживание поверхности, обусловленное образованием этой пленки, связывается с различным электросопротивлением пленки на выступах и впадинах поверхности шлифа. В результате на выступах создается более высокая плотность тока (здесь пленка тоньше), что приводит к их предпочтительному растворению.

Кривая плотность тока – напряжение для электролита, образующего прианодную пленку, – имеет вид, как на рис. 1.4.

**Полирование осуществляется при любом напряжении в области плато ВГ, но лучшие результаты достигаются в области напряжений перед вторым максимумом плотности тока.**

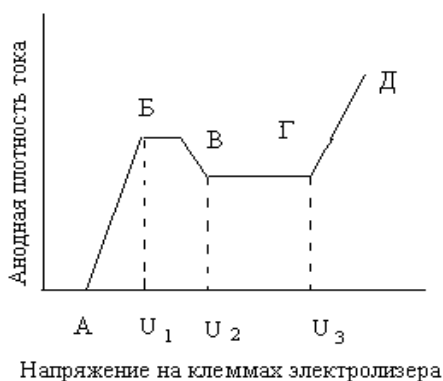


Рис. 1.4. Кривая зависимости «плотность тока – напряжение» при электрополировании

Полирующих электролитов – огромное множество (табл. 1.2). Есть специальные справочники с информацией о составах растворов для различных металлов. Наиболее известны смеси: хлорная кислота – уксусная кислота (для Fe), хлорная кислота – спирт, хромовая кислота – уксусная кислота, фосфорно-хромовый электролит и др.

Электрохимическое полирование не создает слоя искаженного металла на поверхности образца и поэтому идеально подходит для изготовления металлографических шлифов из мягких металлов, большинства однофазных сплавов.

Недостатки электрополирования заключаются в возможном химическом разъедании неметаллических включений электролитом и избирательном растворении отдельных фаз в многофазных системах вследствие разницы между потенциалами отдельных фаз.

### *Химическая полировка*

При химической полировке необходимая для исследования полированная поверхность создается путем непосредственного погружения металлического образца в соответствующий раствор. Полученные результаты аналогичны описанному электрохимическому полированию. В зависимости от применяемого раствора на поверхности шлифа образуется хорошо сформированная и отчетливо видимая пленка из продуктов реакции. При химической полировке продукты реакции образуют высоковязкий поверхностный слой, замедляющий скорость реакции. Углубления создают более толстый защитный слой, а высту-

пающие части защищены меньше и реагируют быстрее. В результате поверхность образца сглаживается и образуется плоская поверхность.

Хорошие результаты дает сочетание механической полировки с последующей непродолжительной химической полировкой.

Таблица 1.2

### Состав электролита и режим электрополирования

Металл	Состав электролита	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Температура, °С
Углеродистая сталь	Ортофосфорная кислота – 48 % Серная кислота – 40 % Вода – 12 %	$(1\div 6) \cdot 10^3$	35–50
Нержавеющая сталь	Ортофосфорная кислота – 38 % Глицерин – 53 % Вода – 9 %	$(2\div 20) \cdot 10^3$	20–115

### Травление

Некоторые сведения о травлении были приведены выше. Травление ведет к выборочному удалению материала и выявлению его микроструктуры. Операция травления металлографических шлифов включает все процессы, разработанные для выявления специфических структурных составляющих металла, невидимых на полированной нетравленной поверхности шлифа, т.е. травление необходимо для выявления структуры металла. Травление создает топографически развитую поверхность за счет ускоренного растворения по дефектам (границы зерен, дислокации и др.). Кроме того, травление позволяет распознать фазы, декорировать дислокации (выявление ямок травления) и изучить ориентацию фаз.

**Травление чаще всего бывает химическим и электрохимическим.**

Химическое травление осуществляется путем погружения образца в травящий раствор или путем протирания образца этим раствором до выявления структуры. После окончания травления образец промывают под струей теплой воды, затем в спирте и сушат струей теплого воздуха.

Существует множество справочников по реактивам металлографического травления практически для всех металлов.

Наиболее часто используемые реактивы приведены в табл. 1.3.

Микрошлиф погружают полированной поверхностью в реактив и через некоторое время (продолжительность травления зависит от состава изучаемого сплава и состава раствора и легко устанавливается экспериментально) вынимают; если полированная поверхность шлифа становится при этом слегка матовой, травление считают законченным и шлиф промывают водой; после этого высушивают шлиф спиртом, аккуратно прикладывая к нему лист фильтровальной бумаги. В случае быстрого окисления шлиф немедленно промывают спиртом.

Если же за время выдержки поверхность шлифа сохраняет блестящий вид или структура сплава не выявляется отчетливо, микрошлиф вновь погружают и выдерживают в реактиве. Методика электрохимического травления по существу не отличается от методики электрохимического полирования, за исключением лишь того, что при травлении применяются более низкие напряжения и плотности тока.

Таблица 1.3

### Реактивы для микроисследования структуры стали и чугуна

Реактив	Состав реактива (относительная плотность)	Назначение и особенности применения
<b>Для травления углеродистых, низко- и среднелегированных сталей и чугуна</b>		
Спиртовой раствор азотной кислоты (реактив Ржешотарского)	Азотная кислота (1,42) 1÷5 мл, этиловый спирт 100 мл	Реактивы окрашивают перлит в темный цвет, выявляют границы зерен феррита, структуру мартенсита и продуктов отпуска. Применяются также для выявления структуры азотированной и цементированной стали. С увеличением количества азотной кислоты возрастает скорость травления. Продолжительность травления – от нескольких секунд до минуты.
Спиртовый раствор пикриновой кислоты (реактив Ижевского)	Пикриновая кислота (кристаллическая) 4 г., этиловый спирт 100 мл	
<b>Для травления высоколегированных сталей</b>		
Раствор азотной и соляной кислот в глицерине	Азотная кислота (1,42) 10 мл, соляная кислота (1,19) 20–30 мл, глицерин 30 мл	Для выявления структуры высокохромистой, быстрорежущей и аустенитной марганцовистой стали в закаленном состоянии рекомендуется производить попеременное травление и полирование
Реактив	Состав реактива (относительная плотность)	Назначение и особенности применения
Царская водка	Соляная кислота (1,19) 3 части, азотная кислота (1,48) 1 часть	Для выявления структуры нержавеющих сталей и сплавов. Перед употреблением реактив надо выдержать 20–30 ч.
Раствор щавелевой кислоты	Щавелевая кислота 10 г., вода 100 мл	Для выявления карбидов и основной структуры аустенитной нержавеющей стали. Травление проводится электролитическим методом; анодом является шлиф, а катодом – пластинка нержавеющей стали. Напряжение 3÷6 В
<b>Для выявления карбидов, фосфидов, вольфрамов</b>		
Щелочной раствор красной кровяной соли	Красная кровяная соль 10 г., едкое кали 10 г., вода 100 мл	Применяется в горячем состоянии для выявления хромистых карбидов, вольфрамов в быстрорежущей и других сталях. Этот же реактив выявляет фосфиды в фосфидной эвтектике. Фосфид окрашивается в темный цвет.
Реактив	Состав реактива (относительная плотность)	Назначение и особенности применения
Щелочной раствор пикрата натрия	Пикриновая кислота 2 г., едкий натр 25 г., вода 100 мл	Для выявления цементита, который окрашивается в темный цвет; карбиды хрома и вольфрама не окрашиваются. Реактив применяется в кипящем состоянии.
<b>Для выявления линий напряжений</b>		
Солянокислый раствор хлорной меди	Соляная кислота 40 мл, хлорная медь 5 г., вода 30 мл, этиловый спирт 25 мл	Для выявления напряжений и дисперсионного твердения стали. Реактив применяется на холоде. Время травления – до 10 с.

Наиболее интересная область практической металлографии – выявление природы и распределения дефектов в кристалле. Это необходимо, поскольку дефекты оказывают вредное влияние на характеристики материалов, а также играют важную роль в процессе роста кристаллов. Дислокации, границы зерен – активные центры, поэтому они травятся в первую очередь.

К **специальным** методам травления относится выявление дислокаций методом ямок травления (ЯТ). Некоторые травители вызывают отчетливую точечную коррозию металлических кристаллов. Грани получающихся ямок травления ориентированы одинаковым образом на поверхности каждого кристаллика (рис. 1.5–1.7). Используя этот эффект, можно определить ориентацию кристалла (рис. 1.8).

Установлена **однозначная связь между ямкой травления и выходом дислокационной линии** на поверхность кристалла. Подсчет ямок травления дает возможность определить такую характеристику металла, как плотность дислокаций.

Чтобы образовались ямки травления, необходимы специальные условия, т.е. определенное соотношение между 3 скоростями растворения (рис. 1.9).

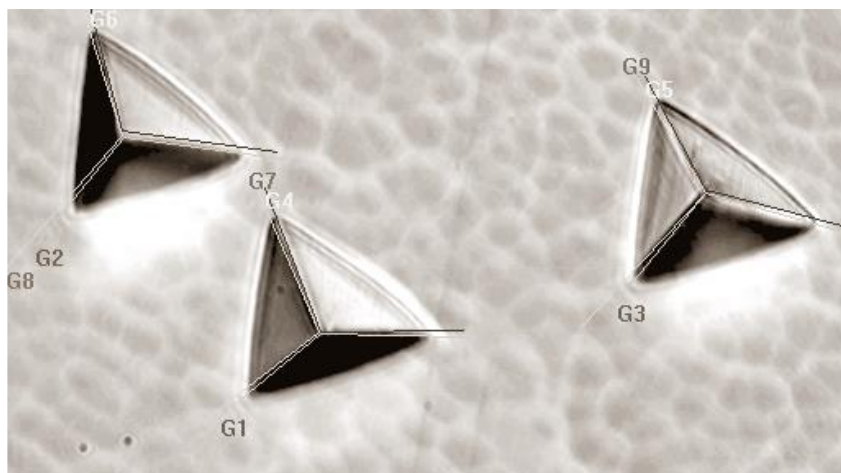


Рис. 1.5. Ямки травления на германии

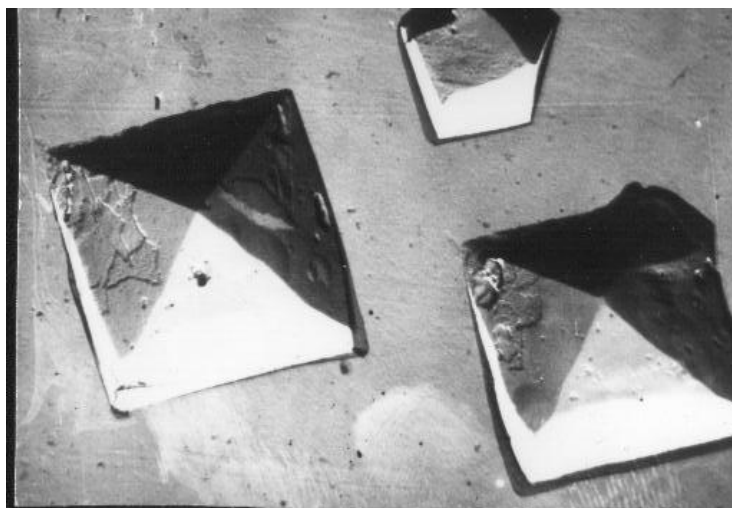


Рис. 1.6. Ямки травления на никеле

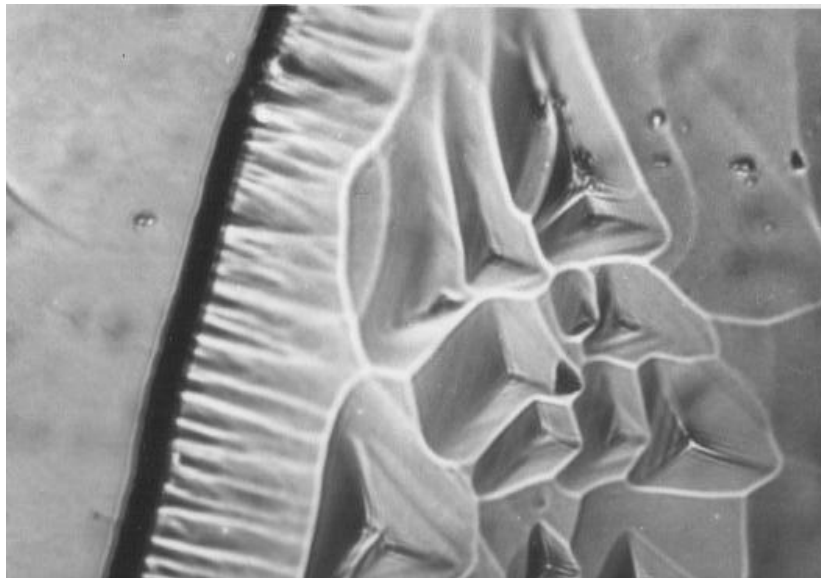


Рис. 1.7. Ямки травления вдоль границы зерна на железе

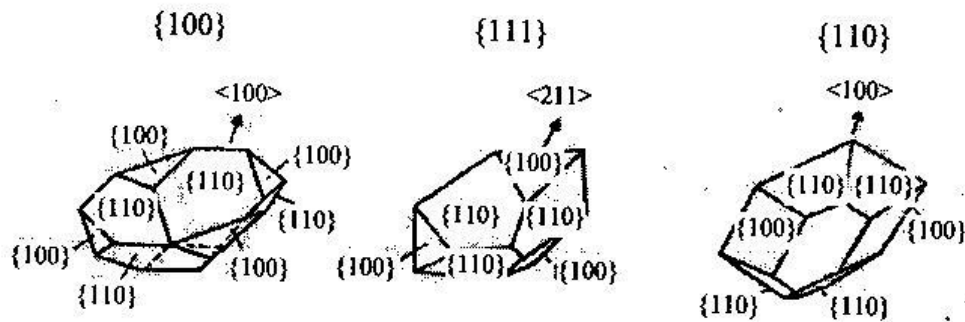


Рис. 1.8. Морфология экспериментально полученных ямок растворения на поверхностях  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  и  $\{110\}$  ОЦК-металлов

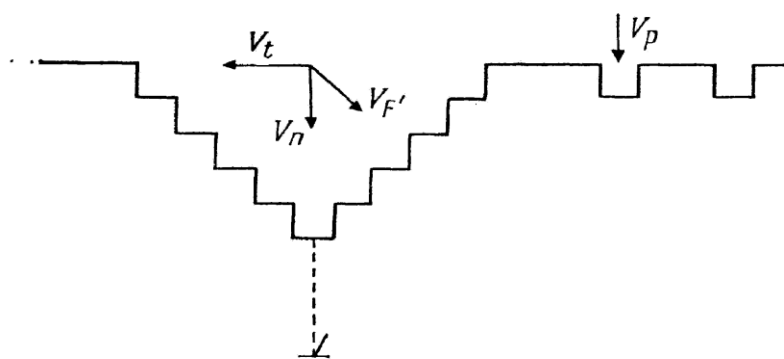


Рис. 1.9. Скорости травления, участвующие в образовании ямки травления на месте выхода дислокации:  $V_n$  – прямая (нормальная) скорость травления;  $V_t$  – тангенциальная (боковая) скорость (описывает скорость распространения элементарных ступеней вдоль поверхности);  $V_{F'}$  – скорость растворения поверхности ямки;  $V_p$  – растворение или полировка в областях, где нет дислокаций

## *Дислокационные травители*

В состав любого дислокационного травителя, как правило, входит несколько компонентов:

1. Реагент или окислитель.
2. Комплексообразующий реагент.
3. Разбавитель.
4. Примесь.

Примеры дислокационных травителей для металлов ( $T = 20^\circ \text{C}$ ):

Ag:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + (5 \text{ г. CrO}_3 + 25 \text{ мл H}_2\text{O} + 0,5 \text{ мл HCl})$

50: 20:1

Cu: 3 мл  $\text{HBr} + 50 \text{ г. FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 80 \text{ мл HCl} + 100 \text{ мл H}_2\text{O}$

$\tau = 10 \text{ с}$

Ni: 5 мл  $\text{HNO}_3 + 80 \text{ мл H}_3\text{PO}_4 + 10 \text{ мл H}_2\text{O} + 5 \text{ г. FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zn: 15 г.  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 50 \text{ мл NH}_4\text{OH} + 50 \text{ мл H}_2\text{O}$

***Катодное вакуумное травление.*** Если металлографический шлиф использовать в качестве катода при тлеющем разряде в вакууме, то образец будет бомбардироваться положительными ионами со скоростью, достаточной для выбивания и удаления атомов с поверхности шлифа. Число удаленных атомов и скорость их удаления зависят от микроструктуры образца, так что конечная поверхность напоминает по виду химически или электрохимически травленую поверхность. При вакуумном травлении четко выявляются исключительно тонкие кристаллографические и структурные детали микроструктуры как в сильно-так и в слабо приготовленных шлифах. Это является основным преимуществом катодного вакуумного травления перед химическим, поскольку в условиях химического травления любая попытка глубоко потравить или перетравить шлиф приводит к потере тонких деталей структуры.

### ***Некоторые общие правила травления***

1. Время травления должно обеспечивать выявление важнейших деталей структуры. Чрезмерная длительность травления приводит или к разъеданию, или к смазыванию тонких деталей структуры.

2. Если возникает необходимость в усилении контрастности, что желательно при получении микрофотографий, то этого следует добиваться методом фотографии, а не перетравливанием структуры.

3. Если образец протравлен недостаточно, то его необходимо переполлировать для удаления протравленной поверхности и перетравить, т.к. вторичное травление без полировки часто дает плохие результаты.



4. После травления шлиф промывают, но нельзя касаться поверхности шлифа. Необходимо сразу же исследовать шлиф или фотографировать его, прежде чем он сможет загрязниться или окислиться.

### 1.3. Методы оптической (световой) микроскопии

Для изучения микроструктуры металлов используют металлографические оптические микроскопы.

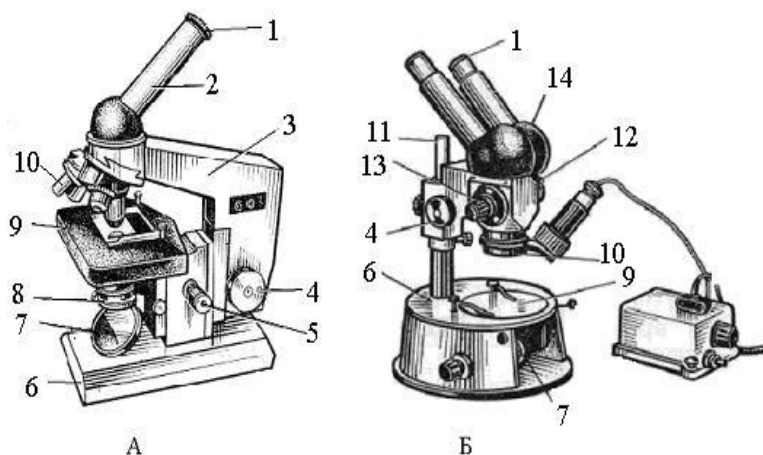


Рис. 1.10. Устройство микроскопов: А – БИОЛАМ; Б – МБС-1.

1 – окуляр, 2 – тубус, 3 – тубусодержатель, 4 – винт грубой наводки, 5 – микрометрический винт, 6 – подставка, 7 – зеркало, 8 – конденсор, ирисовая диафрагма и светофильтр, 9 – предметный столик, 10 – объектив, 11 – стойка, 12 – оптическая головка, 13 – рукоятка переключения увеличения, 14 – бинокулярная насадка



Рис. 1.11. Металлографический микроскоп Olympus BX51

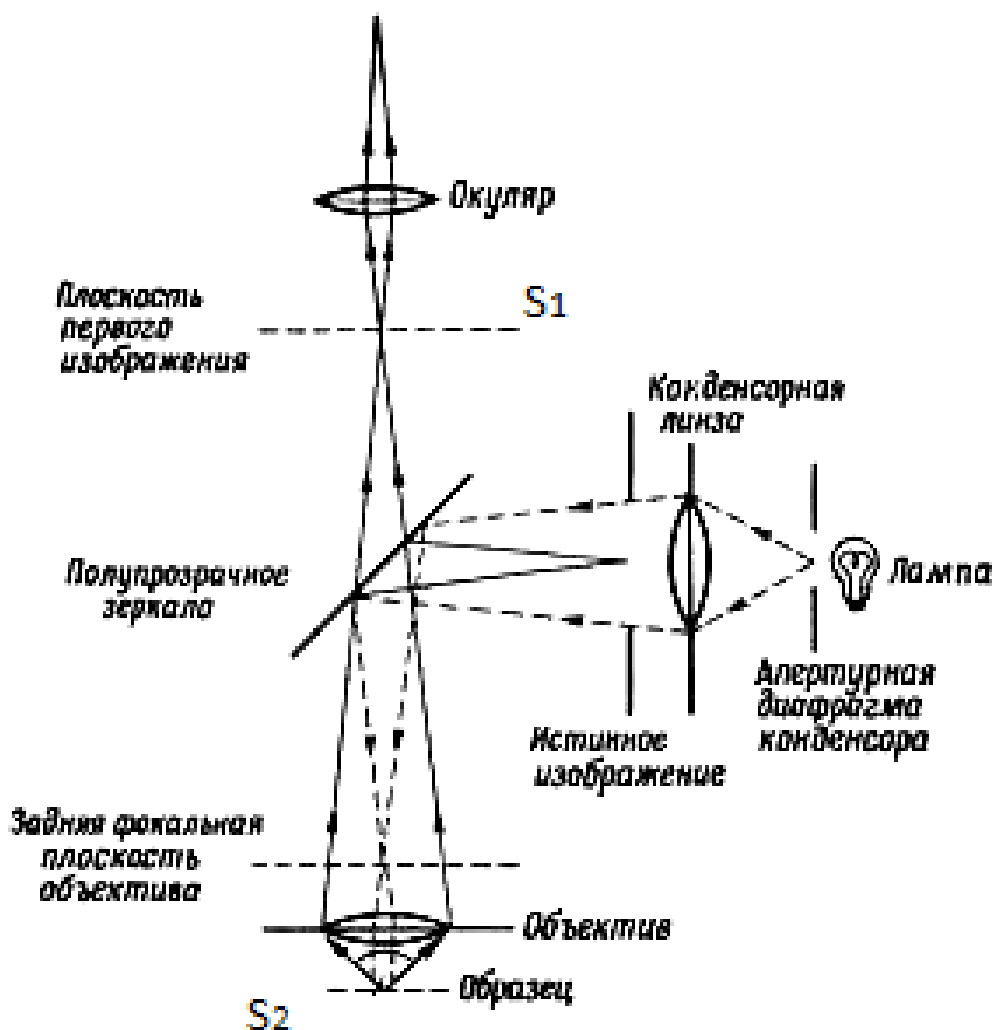


Рис. 1.12. Принципиальная схема оптического микроскопа

Подготовленный соответствующим образом шлиф помещают перпендикулярно оптической оси микроскопа в плоскости, совпадающей с передней главной фокальной плоскостью объектива. Шлиф освещается проходящим через объектив почти параллельным оптической оси пучком света, который формируется посредством осветительной системы, состоящей из источника (лампы), коллекторной линзы, апертурной и полевой диафрагм, вспомогательных линз и полупрозрачной пластины (зеркала). Световые лучи отражаются от участков поверхности шлифа (приблизительно по нормали к оптической оси микроскопа), попадают в объектив, а те лучи, которые отражаются от неровностей поверхности, не попадают в его поле. На конечном изображении поверхности шлифа, создаваемом окуляром, все отражающие свет участки, перпендикулярные оптической оси микроскопа, оказываются светлыми, а участки, наклоненные к оси – темными. Благодаря этому выявляются раз-

личные элементы структуры металла, например, границы зерен или частицы выделений, включения и поры (рис. 1.13).

Объектив создает обратное действительное увеличенное изображение образца в передней фокальной плоскости окуляра  $S_1$ . Окуляр дополнительно увеличивает это изображение и дает окончательное мнимое увеличение изображения образца  $S_2$  на расстоянии  $\approx 259$  мм от глаза наблюдателя.

**Увеличение** микроскопа равно произведению соответствующих увеличений объектива и окуляра. Основное увеличение обеспечивается объективом, оно может достигать 100. Увеличение окуляра обычно не превышает 20. Для точного определения увеличения изображения используют текст-объект: пластину с микрометрической шкалой.

Для металлографического микроскопа Olympus BX51 увеличение окуляра имеет значение 10.

**Разрешающая способность** характеризуется минимальным расстоянием  $d$  между двумя соседними деталями структуры объекта, которые еще могут быть различимы. Ограничения разрешающей способности оптических приборов связаны с дифракционными явлениями и аберрациями элементов оптических систем.

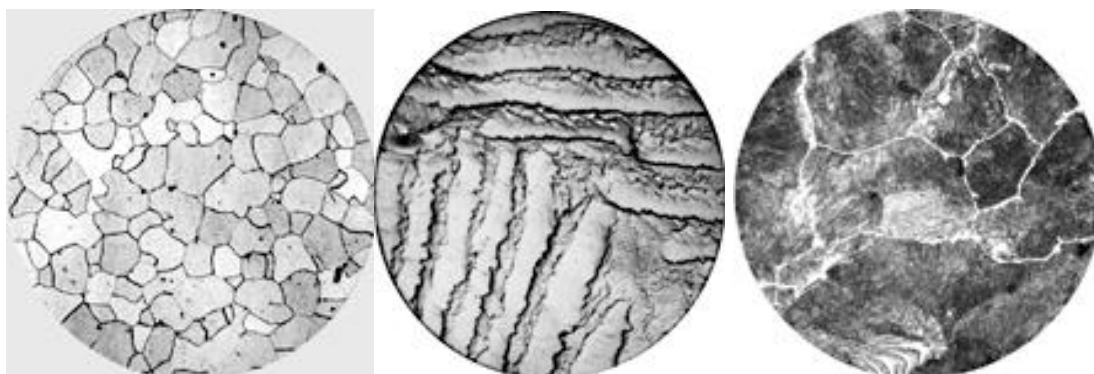


Рис. 1.13. Микроструктура сталей с различным содержанием углерода

**Максимальная разрешающая способность микроскопа соответствует условию:**

$$d = \lambda/2n \sin\alpha = \lambda/2A,$$

где  $\lambda$  – длина волны света,  $n$  – показатель преломления среды между объектом и объективом (для воздуха  $n = 1$ );  $\alpha$  – угловая **апертура** объектива, равная половине угла, под которым виден зрачок объектива из точки предмета, лежащей на оптической оси. Величина  $A = \sin \alpha$  называется **числовой апертурой** и является важнейшей характеристикой объектива. Числовую апертуру объектива можно увеличить, заполняя пространство между объективом и объектом (шлифом) иммерсионным маслом (обычно кедровым) с  $n = 1,52$ .

Поскольку величина  $\alpha$  практически не бывает больше  $\approx 72^\circ$  и максимальное значение  $\sin \alpha \approx 0,95$ , то максимальное значение числовой апертуры для «сухого» объектива составляет  $A = 1 \cdot 0,95$ , а для иммерсионного объектива –  $A = 1,52 \cdot 0,95 = 1,44$ .

Для освещения объекта наиболее часто применяют белый свет, для которого можно принять  $\lambda = 0,55$  мкм. Тогда максимальная разрешающая способность микроскопа такова:

$$d = 0,55 : 2 : 1,44 = 0,2 \text{ мкм.}$$

Следует учитывать, что в практике металлографических исследований иногда приходится в ущерб разрешающей способности заботиться и о повышении контрастности изображения, и об увеличении *глубины резкости*, **характеризуемой величиной вертикального смещения деталей микроструктуры, которое не приводит к потере фокусировки.**

**Объектив** микроскопа состоит из нескольких линз, установленных коаксиально. Система линз обеспечивает более или менее полное устранение дефектов изображения (аббераций), к которым относятся хроматическая и сферическая абберации, астигматизм, кривизна изображения, кома и др.

**Хроматическая абберация** обусловлена тем, что при использовании монохроматического света лучи с меньшей длиной волн преломляются линзой сильнее, чем лучи с большей длиной волн, в результате возникают изображения разной величины, располагающиеся в различных плоскостях.

**Сферическая абберация** связана с различным преломлением монохроматических лучей, проходящих через различные участки линзы.

**Кома** является дефектом асимметрии. Возникает этот дефект при использовании световых пучков большого диаметра. В результате проявления комы изображение отдельных деталей образца, располагающихся на некотором расстоянии от оси линзы, получается размытым.

Вследствие **астигматизма** при прохождении через линзу пучка лучей от светящегося точечного источника, расположенного вне оптической оси, образуются две фокусные линии, находящиеся в разных плоскостях. При наличии астигматизма изображение точки в промежуточных плоскостях имеет форму круглого или эллиптического пятна рассеяния.

**Окуляры** микроскопов, как и объективы, характеризуются собственным увеличением, а также степенью коррекции изображения.

Для четкого наблюдения микроструктуры важно создать определенные условия освещения шлифа. Контрастность изображения возрастает с увеличением интенсивности освещения. Поэтому с учетом сложного пути луча в микроскопе и значительных потерь света применяемые источники света должны быть достаточно мощными при сравнительно малых габаритах. Для этих целей

в металломикроскопах обычно используют кварцевые лампы с иодным циклом (галогеновые лампы), а для получения наибольшей интенсивности – ксеноновые лампы высокого давления.

Увеличение светопропускания и повышение контрастности изображения достигается также в результате применения просветленной оптики, обеспечивающей устранение рефлексов при отражении.

### ***Методы микроскопического исследования металлов***

Большинство металлографических исследований проводят с применением **светлопольного** (вертикального) освещения (рис. 1.12). Для дополнительного повышения контрастности применяют другие виды освещения.

**Метод косо́го освещения.** При этом методе в создании изображения участвуют преимущественно косые лучи, не параллельные оптической оси системы. Повышение контраста при косом освещении связано, во-первых, с увеличением роли дифрагированных на разных элементах структуры объекта лучей в формировании изображения и, во-вторых, с образованием теней от рельефа поверхности объекта. Поэтому косое освещение целесообразно применять при достаточно резком рельефе поверхности, т.к. только при этом условии выступающие участки будут отбрасывать тень на остальную поверхность, которая дает меньшее отражение лучей. Косое освещение достигается обычно включением между объективом и полупрозрачной пластинкой призмы косо́го освещения.

**Метод темнопольного освещения.** При темнопольном освещении, в отличие от светлопольного, свет не проходит через объектив. В этом случае используют специальный конденсор темного поля. Такая система создает косое освещение объекта, при котором освещающий пучок имеет большую апертуру, чем в случае светлопольного освещения. Темнопольное изображение является обратным по отношению к светлопольному (углубления и выступы становятся светлыми на однородном темном фоне), поскольку в объектив попадают лучи, отраженные неровностями поверхности. Этот тип освещения дает высококонтрастные изображения, четко выявляет структуру металла, границы между отдельными фазами, натуральный цвет неметаллических включений и дефекты на отполированной поверхности микрошлифа (царапины, поры, трещины).

**Исследование в поляризованном свете.** Поскольку большинство металлов, а также металлических и неметаллических фаз являются оптически анизотропными, то в металлографических исследованиях часто целесообразно использовать поляризованный свет. С этой целью перед коллекторной линзой помещают поляризатор (призму Николя или поляроид). Создающийся в поляризаторе плоскополяризованный свет после отражения от объекта проходит через анализатор, расположенный между объективом и окуляром или над окуляром.

Если объект оптически изотропен, то при соответствующем взаимном положении поляризатора и анализатора можно добиться полного поглощения света. Однако если кристаллиты одной или разных фаз оптически анизотропны, то при скрещенных полярофильтрах полного поглощения не происходит и отдельные кристаллы оказываются светлыми, т.е. получается видимое контрастное изображение.

С помощью поляризованного света на нетравленых образцах анизотропных материалов можно изучать их микроструктуру и определять размер зерна. Этот метод позволяет также наблюдать интерметаллические фазы в легированных сталях. Но наиболее часто металлографическое исследование в поляризованном свете применяют для идентификации неметаллических включений в стали.

**Метод фазового контраста.** Контрастность изображения рельефных структур может быть дополнительно повышена при использовании системы фазового контраста, имеющейся в некоторых металломикроскопах, или отдельной фазовоконтрастной приставки к микроскопу. Неровности поверхности шлифа создают разность фаз отраженных световых лучей, которая усиливается системой, состоящей из кольцевой диафрагмы и фазовой пластинки.

С помощью фазовоконтрастного метода удается обнаружить разность в уровнях рельефа поверхности до  $\approx 50\text{Å}$ . Этот метод особенно полезно использовать для изучения границ зерен, двойников, линий скольжения.

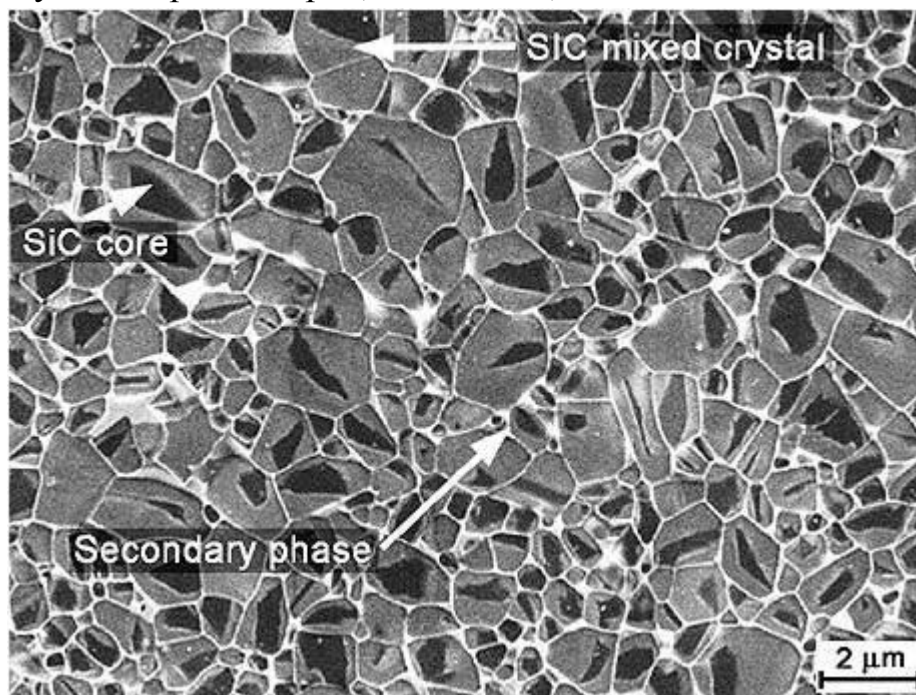


Рис. 1.14. Микрофотография многофазового образца SiC

Некоторые приборы сочетают в себе функции металломикроскопа и прибора для измерения **микротвердости** (советские ПМТ-3, ПМТ-5 и более совре-

менные варианты). Наиболее распространенный метод измерения микротвердости (метод Виккерса) основан на измерении линейной величины диагонали отпечатка  $d$  от вдавливания алмазной пирамиды с углом между гранями  $136^\circ$  и нагрузкой  $0,02 - 2\text{Н}$ .

В зависимости от твердости исследуемой фазы и величины нагрузки диагональ отпечатка может изменяться от нескольких до нескольких сот микрометров, что позволяет изучать структурные составляющие размером до  $\approx 10\text{ мкм}$ .

### ***Вопросы для самопроверки***

1. Макроанализ. Сущность исследования макроструктуры металлов. Методы и реактивы поверхностного и глубокого травления, отпечатков.
2. Основные операции подготовки образцов к микроанализу. Вырезка, шлифование, полирование, травление.
3. Устройство и принцип действия светового микроскопа.
4. Основные характеристики световых микроскопов (увеличение, предельное разрешение, глубина резкости).
5. Основные методы исследования в световой микроскопии.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

### 2.1. Общие положения

Строение вещества в конденсированном состоянии обычно рассматривается как иерархическая система некоторых структурных элементов, различающихся часто не только свойствами, но и внутренней (атомной) структурой. Многие свойства материалов находятся в строгой зависимости от характеристик атомно-кристаллической структуры и дефектов кристаллической решетки, от морфологических характеристик зерен и характеристик гетерогенности.

*Электронная микроскопия* – совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.), которая использует электронные микроскопы (ЭМ) – приборы, в которых для получения увеличенных изображений используют электронный пучок. Электронная микроскопия включает также методики подготовки изучаемых объектов, обработки и анализа результирующей информации. Различают два главных направления электронной микроскопии: трансмиссионную (просвечивающую) и растровую (сканирующую), основанных на использовании соответствующих типов ЭМ. Они дают качественно различную информацию об объекте исследования и часто применяются совместно. Известны также отражательная, эмиссионная, Оже-электронная, Лоренцова и иные виды электронной микроскопии, реализуемые, как правило, с помощью приставок к трансмиссионным и растровым ЭМ.

Основное различие принципов работы просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов связано со способом сбора данных и формированием изображения. Как и в оптическом микроскопе, в просвечивающем электронном микроскопе информацию собирают непрерывно со всей изучаемой области, а увеличенное изображение фокусируют при помощи линз. Другими словами, информация со всех точек изображения собирается одновременно. В сканирующем электронном микроскопе информация собирается последовательно для каждой точки по мере движения первичного пучка. На это требуется время, необходимое для получения статистически значимого сигнала от каждой точки. Скорость сканирования должна быть не слишком большой, чтобы гарантировать статистическую значимость сигнала для каждой точки, а время формирования изображения ограничено скоростью сканирования и числом точек. Таким образом, различие состоит в том, что оптическое изображение формируется одновременно всей областью, а растровое изображение создается последовательно – точка за точкой.



В настоящее время методы электронной микроскопии (просвечивающей и сканирующей) перекрывают весь диапазон необходимых в исследовательской и аналитической практике увеличений: от фрактографии изломов до атомной структуры. Наиболее важным (и обязательным) в практике научных исследований является метод сканирующей электронной микроскопии. Универсальность этого метода определяется не только уникальной шириной диапазона увеличений, но и тем, что характеристики микроструктуры дополняются характеристиками элементного состава в самых малых объемах и кристаллоструктурными характеристиками для тех же объемов.

Метод сканирующей электронной микроскопии особенно важен в связи с тем, что соединяет решение собственно микроскопических задач с анализом химического состава в микрообъемах.

Разрешающая способность обычного микроскопа ограничена длиной волны видимого света. В электронном микроскопе, где вместо световых лучей используются электроны, достигается радикальное увеличение разрешающей способности. Соответствующая электронам волна де Бройля  $\lambda = \frac{h}{mv}$  при ускоряющем напряжении 10 кВ равна  $10^{-10}$  м, что уже меньше размеров атома ( $\sim 10^{-10}$  м). В электронных микроскопах для получения изображения используются узкие параксиальные пучки электронов (электронные лучи, зонды). Можно отрегулировать ЭМ так, чтобы диаметр пятна в нем не превышал 0,2 нм, но, как правило, он составляет единицы или десятки нанометров. Диаметр зонда в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и, прежде всего, электронной оптики. В современных ЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5...10 нм.

## 2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Взаимодействие электронов с энергиями от единиц до 1000 кэВ с атомами образца лежит в основе нескольких наиболее важных методов локального анализа, анализа поверхности и межфазных границ.

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) формирует изображение объекта при сканировании его поверхности электронным зондом (поэтому на Западе используют термин «сканирующий микроскоп» или SEM). Это один из наиболее универсальных и перспективных приборов для исследования микроструктурных характеристик металлов. По темпам развития и количеству моделей СЭМ опережает просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ).

По степени увеличения СЭМ занимает промежуточное положение между оптическими микроскопами и просвечивающими электронными микроскопами.

Можно указать следующие преимущества СЭМ, определяющие бурное развитие электронной микроскопии:

- высокая разрешающая способность;
- большая глубина фокуса в сочетании с наглядностью изображения (во вторичных электронах), что дает возможность исследовать объекты с ярко выраженным рельефом поверхности;
- простота подготовки объектов исследования, которая обеспечивает высокую производительность СЭМ и почти исключает артефакты;
- простота изменения увеличений от малых до больших обеспечивает высокую прицельность исследования;
- возможность проведения РСА, электронной спектроскопии, изучения дифракционных эффектов и др;
- возможность проведения исследований в статическом и динамическом режимах (например исследование влияния деформации);
- возможность автоматизации количественного анализа изображения и обработки результатов измерений.

К недостаткам СЭМ можно отнести высокую стоимость, ограниченную (в сравнении с ПЭМ) разрешающую способность, невозможность выявления структуры внутри образца, необходимость помещения образца в вакуум, радиационное повреждение некоторых материалов и др.

### ***Принцип работы СЭМ***

В СЭМ поверхность исследуемого массивного образца облучается стабильным во времени тонко сфокусированным (диаметр до 5–10 мкм) электронным зондом, совершающим возвратно-поступательное движение по линии или развертывающимся в *растр* (совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых зонд обегает выбранный участок на поверхности образца). При взаимодействии зонда с веществом образца в каждой точке поверхности происходит ряд эффектов, которые регистрируются соответствующим датчиками. Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного пучка с веществом и используемые для формирования изображения в СЭМ, приведены на рис. 2.1.

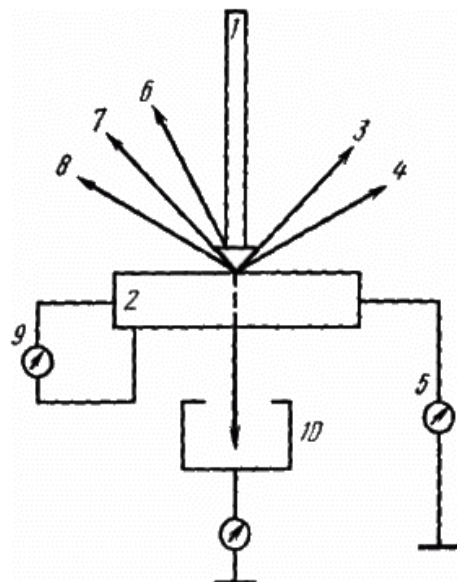


Рис. 2.1. Эффекты, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом:  
 1 – электронный пучок; 2 – образец; 3 – отраженные электроны; 4 – вторичные электроны;  
 5 – ток поглощенных электронов; 6 – катодо-люминесценция; 7 – рентгеновское излучение;  
 8 – Оже-электроны; 9 – наведенный ток; 10 – прошедшие электроны

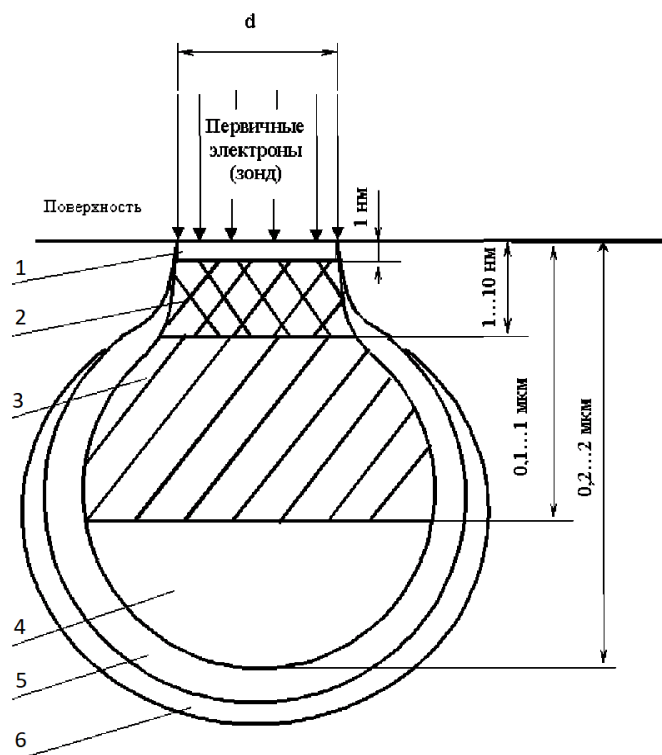


Рис. 2.2. Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд). Области генерации: 1 – Оже-электронов; 2 – вторичных электронов; 3 – отраженных электронов; 4 – характеристического рентгеновского излучения; 5 – тормозного рентгеновского излучения; 6 – флуоресценции

Эти эффекты служат основой для получения разнообразной информации о внутреннем строении исследуемых объектов. Сигналы от датчика после усиления модулируют локальную яркость электронно-лучевой трубки, развертка которой синхронна со смещением электронного пучка. При этом каждой точке

на поверхности образца соответствует определенная точка на экране трубки, а ее яркость определяется интенсивностью сигнала из соответствующей точки образца. Увеличение СЭМ определяется соотношением амплитуд развертки луча по экрану трубки и зонда на поверхности образца.

Вторичные, отраженные и Оже-электроны, а также рентгеновское излучение генерируются в определенных объемах внутри образца и несут разнообразную информацию о рельефе, химическом составе и кристаллографической ориентации объемов, прилегающих к поверхности. Зона выхода вторичных электронов, с помощью которых обычно формируется изображение в СЭМ, ограничена малой областью вокруг места падения зонда. Это позволяет достигать довольно высокой разрешающей способности.

Области генерации и пространственное разрешение в отраженных, вторичных и Оже-электронах, а также в рентгеновском излучении, образующихся в СЭМ, приведены на рис. 2.2.

Для получения информации о приповерхностном слое образца используются вторичные, отраженные и поглощенные электроны (рис. 2.3). Остальные излучения применяются в СЭМ как дополнительные источники информации.

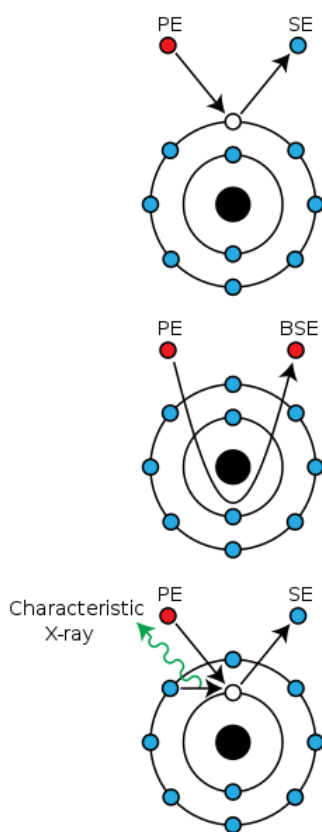


Рис. 2.3. Механизмы эмиссии вторичных, отраженных электронов и характеристического рентгеновского излучения

**Отраженные электроны или (BSE).** Они образуются при рассеивании первичных электронов на большие (до  $90^\circ$ ) углы в результате однократного упругого рассеивания или в результате многократного рассеивания на малые углы.

В конечном итоге первичные электроны, испытав ряд взаимодействий с атомами образца и теряя при этом энергию, изменяют траекторию своего движения и покидают поверхность образца. Размеры области генерации отраженных электронов значительны и зависят от длины пробега электронов в материале образца. Протяженность области возрастает с увеличением ускоряющего первичные электроны напряжения и уменьшения среднего атомного номера  $Z$  элементов, входящих в состав образца. Протяженность области может изменяться от 0,1 до 1 мкм. Электроны, потерявшие в процессе отражения часть энергии, покидают образец на относительно больших расстояниях от места падения электронного зонда. Соответственно, сечение, в пределах которого формируется поток отраженных электронов (сигнал), будет существенно больше сечения зонда. Поэтому разрешение СЭМ в режиме регистрации отраженных электронов небольшое и изменяется от десятков нанометров при работе с невысокими ускоряющими напряжениями и тяжелыми материалами до сотен нанометров при работе с большими ускоряющими напряжениями и легкими материалами. Важной особенностью эмиссии отраженных электронов является ее зависимость от атомного номера элементов. Если атомный номер атомов материала в точке падения первичного пучка электронов мал (легкие атомы), то образуется меньшее количество отраженных электронов с малым запасом энергии. В областях образца, содержащих высокую концентрацию атомов с большим атомным номером (тяжелые атомы), большее число электронов отражается от этих атомов и на меньшей глубине в образце, поэтому потери энергии при их движении к поверхности меньше. Эти закономерности используются при регистрации изображений в отраженных электронах (рис. 2.4).

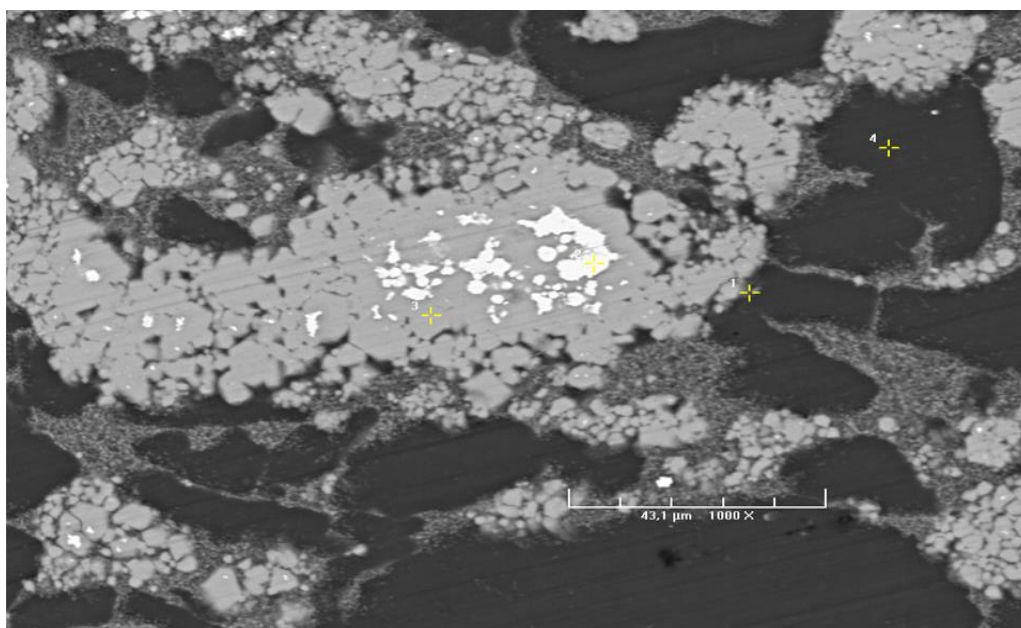


Рис. 2.4. Микрофотография в режиме BSE. Черный цвет – магний, белый цвет – никель, серый цвет – интерметаллид  $Mg_2Ni$ . Увеличение в 1000 раз

**Вторичные электроны или (SE).** Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией (до 50 эВ) и поэтому выходят из участков образца, очень близких к поверхности. Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1...10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется, прежде всего, диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную, в сравнении с другими сигналами, разрешающую способность порядка 5... 10 нм. Поэтому они являются в СЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов (сигнал) слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов (рис. 2.5). Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности.

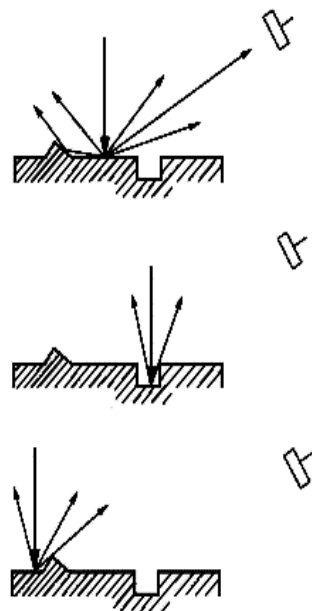


Рис. 2.5. Получение изображения поверхностного рельефа в СЭМ

То есть регистрируемая детектором интенсивность потока рассеянных электронов зависит от того, в какое место по отношению к неровностям поверхности образца падает пучок в процессе сканирования.

С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения – его размытее по краям. Для ее исправления в СЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удастся.

**Поглощенные электроны.** При воздействии зонда часть генерируемых электронов остается в объеме образца. Так, при энергиях первичного пучка 10...20 кэВ примерно 50 % от общего числа образующихся вторичных и отраженных электронов достигают поверхности образца и покидают ее. Оставшиеся электроны образуют ток поглощенных электронов. Его величина равна разности между током зонда и токами отраженных и вторичных электронов. Эта разность является сигналом для получения изображения, на которое оказывают влияние как топографический, так и композиционный эффекты.

### **Классификация СЭМ**

Классификация СЭМ возможна по нескольким признакам. СЭМ различают в зависимости от разрешающей способности и ускоряющего напряжения. В зависимости от количества дополнительных приспособлений микроскопы делятся на универсальные, к которым есть многочисленные приспособления, и специализированные.

### **Конструкция СЭМ**

На принципиальной схеме СЭМ (рис. 2.6) можно выделить следующие основные системы: электронно-оптическую, формирующую электронный зонд и обеспечивающую его сканирование по поверхности образца, систему, формирующую изображение, вакуумную автоматизированную систему, устройства точной механики (шлюзы держатели образцов и др.).

Эмитированные катодом электроны формируются в пучок, проходящий через линзы и падающий на образец.

В каждой точке на поверхности образца электронный пучок находится в течение ограниченного времени, определяемого скоростью развертки. В результате взаимодействия образца с пучком возникают: отраженные электроны больших энергий ( $> 50$  эВ); низкоэнергетические вторичные электроны, рентгеновское излучение. Формирование изображения в СЭМ происходит в результате улавливания специальными детекторами электронов и излучений, испускаемых образцом, усиления этих сигналов и использования их для управления яркостью на экране электронно-лучевой трубки.

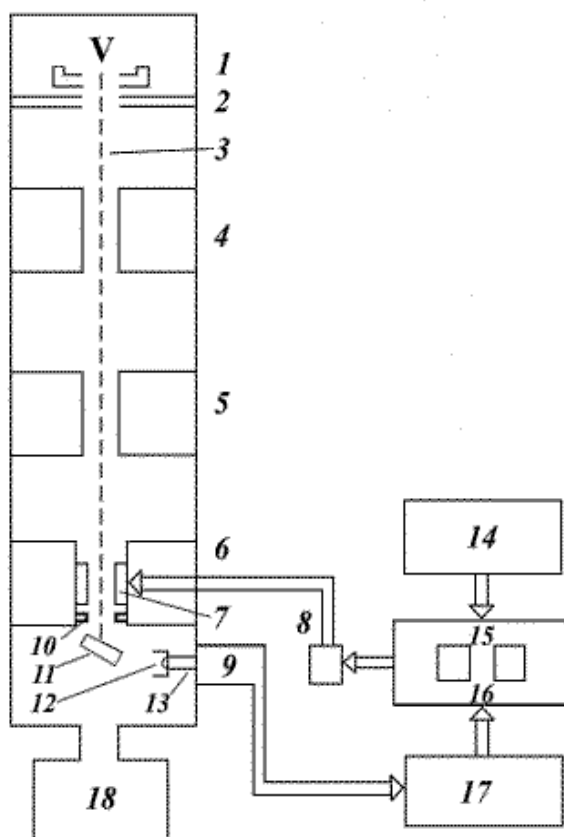


Рис. 2.6. Схема растрового электронного микроскопа: 1 – катод; 2 – анод; 3 – электронный луч; 4 – конденсорная линза I; 5 – конденсорная линза II; 6 – последняя конденсорная линза; 7 – отклоняющие катушки; 8 – блок регулировки увеличения; 9 – фотоумножитель; 10 – апертурная диафрагма; 11 – образец; 12 – сцинтиллятор; 13 – световод; 14 – отклоняющие устройства; 15 – устройство для наблюдения; 16 – съемка; 17 – усилитель сигнала; 18 – вакуумная система

Из информации, получаемой с помощью СЭМ, основными являются сведения о локальных изменениях топографии и химического состава поверхности.

### Методика исследования металлов с помощью СЭМ

Основное требование к образцу – соответствие его размеров размерам камеры образца, чтобы его можно было передвигать по всем 3 осям, вращать и наклонять по отношению к электронному зонду. Такое перемещение обеспечивает обследование всех поверхностей образца, кроме той, которой он приклеен специальным токопроводящим клеем к предметному столику.

Образцы должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании непроводящих ток материалов (диэлектриков) на их поверхность



наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, медь, графит и т.д. Толщину пленки выбирают такой, чтобы обеспечить хорошую проводимость и в то же время не слишком снизить интенсивность характеристической линии. При работе с органическими материалами нужно учитывать, что при длительном контакте зонда с образцом возможно его термическое разрушение.

Поверхность образцов, исследуемых в СЭМ, должна быть чистой, т.к. неэлектропроводные окислы и разнообразные загрязнения под действием электронного зонда заряжаются.

Большая глубина фокуса, высокая разрешающая способность и обилие полутонов на изображении, полученном в СЭМ, создают впечатление объемности и часто позволяют правильно представить себе пространственную конфигурацию деталей исследуемого объекта. Путем изменения угла наклона образца можно получать стереопары и еще больше усиливать впечатление объемности.

Кроме рассмотренного выше топографического контраста (рис. 2.5), в СЭМ часто наблюдают контраст состава. Этот контраст связан с тем, что коэффициент вторичной электронной эмиссии (отношение числа выбитых электронов к числу падающих) зависит от атомного номера элемента и, следовательно, от химического состава образца в данной точке.

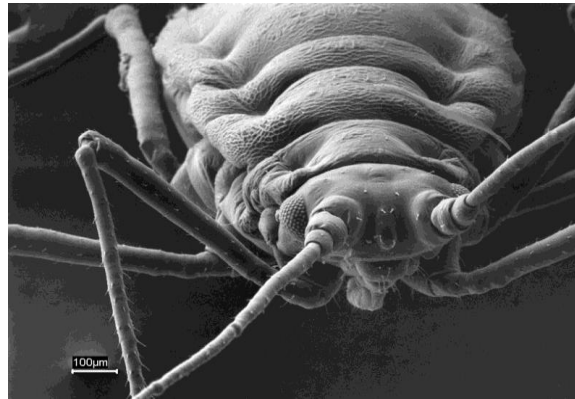
Наряду с топографическим контрастом и контрастом состава в СЭМ используют также и другие: кристаллический и магнитный. Методы создания дифракционных картин в СЭМ достаточно просты и дают обширную информацию о кристаллическом строении и совершенстве образцов. При исследовании в электронном микроскопе магнитных образцов для доменов с различным намагничиванием наблюдается контраст, обусловленный тем, что магнитные поля доменов в значительной степени влияют на траектории движения вторичных электронов.

Благодаря высокой разрешающей способности СЭМ целесообразно использовать для металлографического исследования сплавов, обладающих дисперсными структурами. При этом четко выявляется строение эвтектических и эвтектоидных смесей; размеры, форма и распределение дисперсных частиц второй фазы и др.

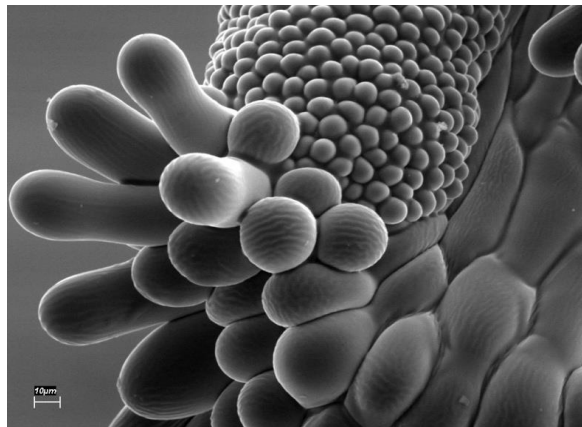
В сканирующей электронной микроскопии успешно применяется ионное травление, обеспечивающее высокую чистоту получаемой поверхности и выявление тонких деталей структуры. Ионное травление осуществляется с использованием ионов инертных газов (аргон, гелий), бомбардирующих поверхность образца (ускоряющее напряжение 10–15 кВ).

На рис. 2.7 и 2.8 представлены примеры снимков различных объектов, полученных на сканирующем электронном микроскопе. На СЭМ успешно изу-

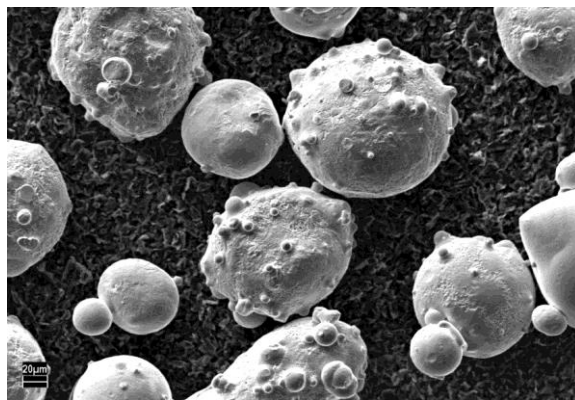
чают композитные материалы, вкрапления, порошки, в которых важно оценить морфологию частиц, их дисперсию и другие параметры, требующие получения объемной информации. Большая глубина фокуса СЭМ позволяет отчетливо и одновременно наблюдать частицы, сильно отличающиеся по размерам, например с радиусом частиц 0,05 мкм и 1 мм. В качестве примера приведены фотографии порошков, отличающихся химическим составом и технологией получения (рис. 2.9).



а

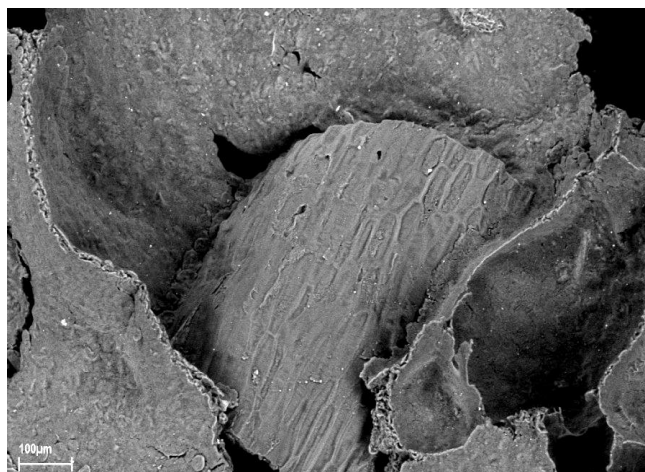


б

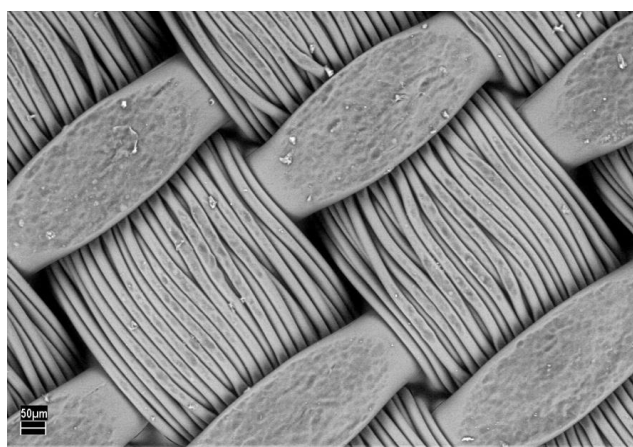


в

Рис. 2.7. Снимки биологических (а, б) объектов и капель расплава металла (в), выполненные на сканирующем электронном микроскопе

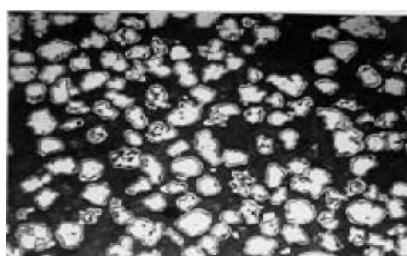


а



б

Рис. 2.8. Структура хлеба (а) и ткани (б). Снимки получены на СЭМ



WC, плакированный Ni



Cr-Ni, гидридный метод



Дендрит Zn

Рис. 2.9. Фотографии мелкодисперсных покрытий

Эффект композиционного контраста позволяет на СЭМ наблюдать и ранжировать по среднему атомному номеру имеющиеся в образце фазы. Метод не требует предварительного травления шлифа, что позволяет одновременно осуществлять локальный микрорентгеноспектральный анализ химического состава образца. В настоящее время практически все СЭМ имеют приставки-микроанализаторы. Используя композиционный контраст, выявляют фазы, границы зерен и, исследуя их с помощью микроанализатора, устанавливают харак-

тер распределения элементов по сечению зерна, химический состав различных включений.

## Фрактография

Это одна из основных областей применения СЭМ в металловедении. *Фрактографический* метод исследования предусматривает получение качественной или количественной информации о строении изломов с использованием различных микроскопов и других приборов. Именно в области фрактографии преимущества СЭМ перед другими микроскопами проявляются наиболее заметно. Основные области применения РЭМ во фрактографии: контроль качества металлов, изучение механизмов разрушения при различных видах нагружения, установление причин эксплуатационных разрушений деталей машин и элементов конструкций.

При контроле качества металлов очень важно кроме прочностных, пластических и энергетических параметров определить характер разрушения и сопоставить его с эталонными шкалами изломов. Фрактографический метод – основной при определении критических температур вязко-хрупкого перехода. Важной инженерной задачей является установление продолжительности развития усталостной трещины и условий нагружения по фрактографическим показателям (расстоянию между бороздками), а также определение места и причины зарождения разрушения (характера технологических и эксплуатационных дефектов).

Метод электронной микроскопии позволяет изучать микрофотографию различных поверхностей материалов изделий, в частности изучать микрофотографию (фрактографию) поверхностей разрушенных образцов (изломов) после испытания и, проведя классификацию видов разрушения, в дальнейшем по виду излома судить об энергоемкости процесса разрушения. В зависимости от температуры разрушения и прочности границ зерен различают два вида разрушения: по границам зерен (интеркристаллитное разрушение, рис. 2.10: хрупкое – а, вязкое – б) и разрушение по телу зерен (транскристаллитное разрушение, рис. 2.10, в-ж). При транскристаллитном разрушении по мере увеличения затрат энергии, расходуемой системой на разрушение, виды изломов можно расположить в следующей последовательности: скол (рис. 2.10, в); микроскол (рис. 2.10, г); квазискол (рис. 2.10, д); чашечный (рис. 2.10, ж). Все качественные машиностроительные материалы после кратковременных испытаний на растяжение, как правило, имеют вязкий характер разрушения, ямочный («чашечный») излом (рис. 2.10, ж). Ямки – это микроуглубления на поверхности, соответствующие участкам, на которых в процессе разрушения происходили образование, рост и слияние микропор (микротрещин). На двух половинках

разрушенного образца ямки должны быть симметричны. При хрупком транскристаллитном разрушении участки поверхности, которые при визуальном осмотре казались плоскими и блестящими, под микроскопом имеют характерный рельеф ручьистого узора (рис. 2.10, в). Каждая линия ручьистого узора представляет собой ступеньку на поверхности излома. Хрупкое разрушение на двух половинках образца всегда оставляет симметричные элементы поверхностей.

По современной классификации в любом изломе испытуемого образца или конкретной детали можно выделить очаг разрушения, зону зарождения трещины, зону развития трещины и зону долома. Участок излома, в котором произошло зарождение трещины, называют очагом разрушения. Участок излома, прилегающий к очагу зарождения трещины, называют зоной зарождения трещины.

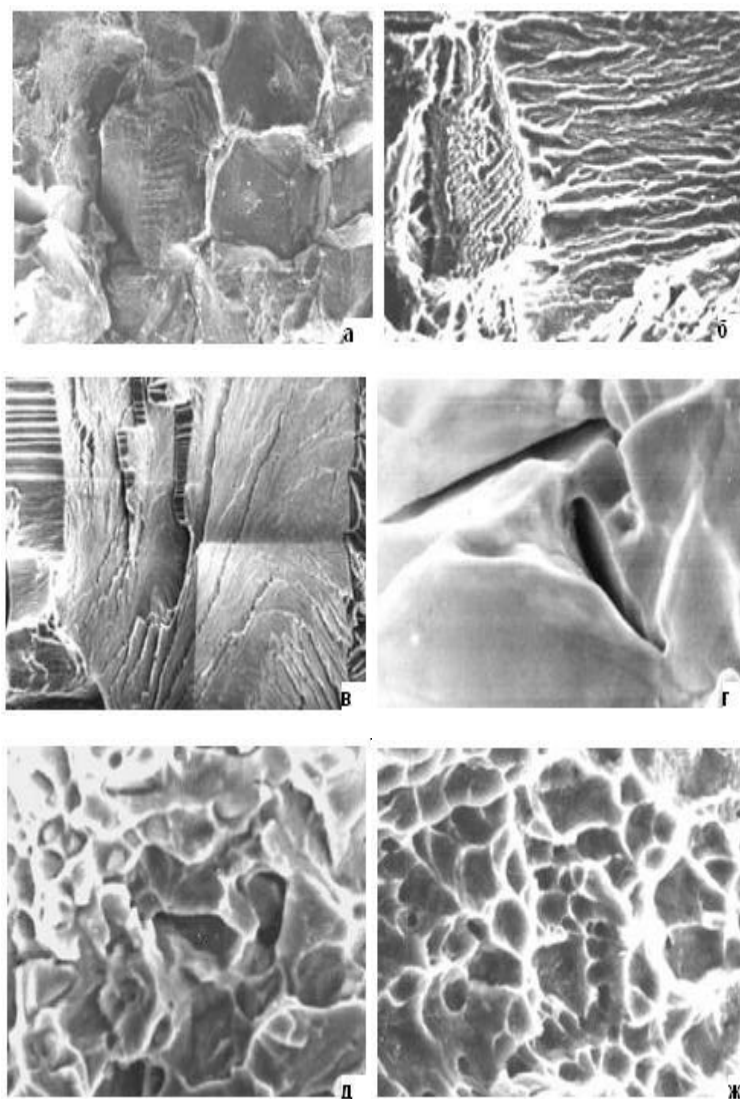
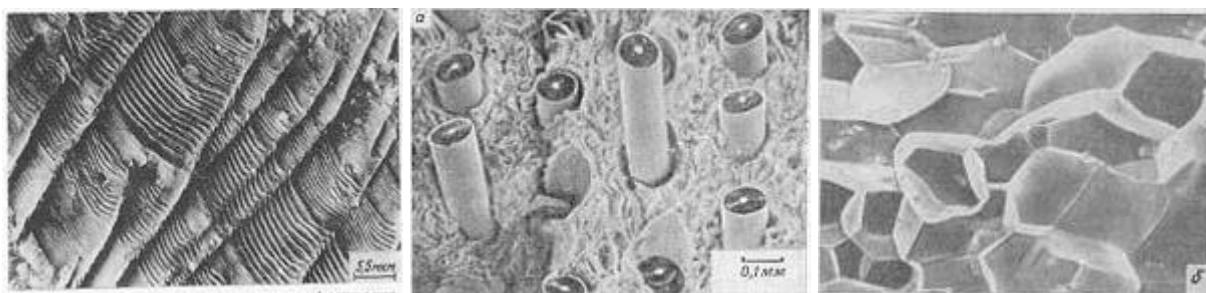


Рис. 2.10. Изображения изломов при межзеренном хрупком (а) и вязком (б) разрушении; скол (в), микроскол (г), квазискол (д), чашечный (ж) излом при внутризеренном разрушении (x 3000)



Вязкий излом

Излом композитного материала

Хрупкий излом

Рис. 2.11. Изображения изломов

Участок излома, находящийся вдали от очага зарождения трещины, называют зоной развития трещины. Участок излома, прилегающий к окончанию трещины у поверхности, противоположному очагу зарождения трещины, называют зоной долома. Различают трещины первичные, распространяющиеся из очага разрушения и образующие поверхность разрушения, а также вторичные, распространяющиеся из отдельных центров разрушения, расположенных на поверхности излома. Поверхность излома характеризуется наличием следующих элементов: фасетки скола, ямки, ступеньки, ручьистого излома, язычков, гребней отрыва. Для описания микростроения изломов используют следующие понятия.

*Скол* – механизм хрупкого разрушения, при котором происходит разделение металла по плоскостям, совпадающим с кристаллографическими плоскостями зерен (внутризеренный скол) или плоскими участками границ зерен (межзеренный скол). Характеризуется поверхностью разрушения, состоящей из фасеток, соизмеримых с размерами зерен, и практически не имеет признаков пластической деформации.

*Квазискол* – механизм внутризеренного квазихрупкого разрушения, характеризующийся разделением металла по плоскостям, не совпадающим с кристаллографическими плоскостями зерен. Характеризуется поверхностью разрушения, состоящей из фасеток, имеющих размеры меньше размеров зерен, со слабо выраженными признаками локальной пластической деформации.

*Слияние микропустот* – механизм внутризеренного или межзеренного вязкого разрушения, характеризующийся разделением металла путем зарождения, роста и слияния микропор при пластическом течении металла. Характеризуется поверхностью разрушения, имеющей ямочный микрорельеф с разной степенью развития ямок и значительной пластической деформацией всей поверхности.

Особенность современного состояния фрактографии заключается в переходе от качественного описания изломов к количественному. Наиболее часто производят измерение линейных размеров (шаг бороздок, ширина зоны вытя-

гивания, размер ямок, фасеток, граней в вязком, хрупком, межзеренном и внутривязком изломах) и измерение доли той или иной составляющей от общей поверхности излома.

Перспективные направления фрактографии:

- расширение использования методов фотограмметрии, определение размеров в третьем направлении, а также построение профилей и карт методом стереопар;
- повышение прицельности метода, исследование соответствующих мест на смежных частях изломов (метод сопряжения двух профилей);
- автоматизация измерений с применением анализаторов изображений.

### **Локальный анализ**

Наибольшие аналитические возможности СЭМ связаны с определением локальной химической неоднородности исследуемых материалов с помощью отраженных электронов, Оже-электронов и локального рентгеноспектрального анализа.

Рентгеноспектральные микроанализаторы появились независимо от СЭМ, однако сейчас уже трудно представить себе СЭМ без приставок для рентгеновского микроанализа. Оба прибора очень хорошо дополняют друг друга.

Электрон можно выбить с внутренней оболочки атома, если энергия первичного электрона выше энергии, требуемой для такого процесса. В результате этого атом ионизируется, а его энергия увеличивается на величину энергии ионизации. Затем начинается релаксация возбужденного состояния путем перехода на образовавшийся уровень более высоко лежащих электронов. Такие переходы сопровождаются излучением фотона. Если электрон был выбит с внутренней оболочки атома, то энергия фотона будет соответствовать рентгеновской области спектра.

Интересные данные можно получить, используя Оже-электроны. Этот метод особенно перспективен для анализа легких металлов с  $Z < 15$ , когда рентгеновский анализ затруднен. Локальность по глубине при этом составляет  $\alpha - 10 \text{ \AA}$  (т.е. порядка нескольких атомных слоев), а по поверхности –  $200 \div 300 \text{ \AA}$ .

С помощью Оже-электронов можно получить информацию о строении тонких поверхностных слоев объекта (например сегрегации элементов у границ зерен при межзеренном разрушении). Особая чувствительность Оже-электронной спектроскопии вызывает необходимость получения сверхвысокого вакуума ( $10^{-7} \div 10^{-9} \text{ Па}$ ).



## Изучение кристаллографической и дислокационной структуры металлов

Такого рода исследования с помощью СЭМ возможны благодаря эффекту *каналирования* электронов.

Эффект каналирования основан на аномальной адсорбции электронов при определенных углах наклона электронного зонда к кристаллографическим плоскостям. При этом электроны проникают глубоко в кристалл, проходя между рядами атомов (вдоль «каналов»); выход вторичных электронов снижается, и образуются темные линии. Используя различные углы наклона электронного зонда к поверхности образца, можно получить картины каналирования – сетку темных линий, пересекающих светлый фон в различных направлениях. Сравнивая экспериментально полученные картины каналирования с атласом карт, рассчитанных на ЭВМ, определяют кристаллографическую ориентировку зерна и параметры кристаллической решетки.

При определенных углах сканирования можно обнаружить дефекты кристаллической решетки и их плотность, выявить границы пластически деформированной зоны вблизи вершины трещины и т.д.

### Другие области использования СЭМ

СЭМ успешно применяют для изучения послойной структуры оксидов вплоть до границы раздела металл-оксид, изменений поверхности в результате эрозии, коррозии, кавитации, контактной усталости и других внешних воздействий.

Широкие возможности имеет СЭМ для исследования порошков и композиционных материалов на разных стадиях их изготовления. Кроме обычных статических наблюдений, СЭМ может быть успешно применен для проведения динамических экспериментов (*in situ*), когда непосредственно в микроскопе протекают различные процессы (пластическая деформация, усталость, износ, коррозия, воздействие полей и т.д.) и изменяется строение поверхности образца. При этом используют электронно-лучевые трубки с быстрой разверткой и видеомагнитофоны.

Основные тенденции развития СЭМ:

- повышение разрешающей способности (достигла 30–100 Å в режиме вторичных электронов);
- увеличение числа специальных приставок (в лучших микроскопах до 60), расширение использования стереоизображения;
- слияние электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа;
- автоматизация анализа изображений для повышения скорости обработки данных и увеличения точности полученных результатов.





Рис. 2.12. Внешний вид сканирующего напольного микроскопа

### Вопросы для самопроверки

1. Опишите принцип работы растрового электронного микроскопа. Почему его еще называют «сканирующим» микроскопом?
2. Какие эффекты возникают при взаимодействии пучка электронов с веществом?
3. Чем определяется увеличение электронного микроскопа?
4. Что такое первичные электроны, вторичные электроны, отраженные электроны? В каких из них обеспечивается наилучшая работа сканирующего электронного микроскопа? Почему?
5. Какие преимущества имеет СЭМ по сравнению с просвечивающим (трансмиссионным) микроскопом?
6. Прокомментируйте блок-схему устройства СЭМ.
7. Какую основную информацию об объектах получают на СЭМ?
8. Что такое фрактография?
9. Что такое эффект каналирования электронов? Какую информацию он дает?

### 2.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия – один из наиболее информативных методов исследования структуры металлов и сплавов, в котором сочетаются возможности получения в одном эксперименте изображений с высоким разрешением (вплоть до 1 Å) и дифракционных картин одного и того же участка образца (этот участок, как правило, монокристаллический).

Применение дифракционной электронной микроскопии (метода тонких фольг) оказало решающее влияние на формирование современных представлений о механизмах фазовых превращений, строении границ, о процессах пластической деформации, разрушения, о тонкой химической неоднородности сплавов и т.д.

#### *Конструкция электронного микроскопа и принципы его работы*

Просвечивающий электронный микроскоп (рис. 2.13, 2.14) состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз, заключенных в колонну, откачиваемую до остаточного давления не выше  $10^{-3}$  Па. Электроны имеют малую длину свободного пробега в воздухе, и поэтому колонна микроскопа находится в условиях вакуума. Оптическая система микроскопа такая же, как у оптического микроскопа, но содержит дополнительные ступени увеличения (дополнительные линзы). Осветительная система микроскопа состоит из электронной пушки и, как правило, двухлинзового конденсора.

Электронная пушка (трехэлектродная электростатическая линза) состоит из *катода*, которым служит раскаленная вольфрамовая нить – источник электронов, *фокусирующего электрода*, имеющего отрицательный потенциал относительно катода и *анода* с высоким положительным потенциалом по отношению к катоду. Силовое поле между катодом и фокусирующим электродом работает как собирающая линза, а силовое поле между этим электродом и анодом – как рассеивающая линза. В результате в целом пушка работает как слабо рассеивающая линза. Первая электромагнитная линза двухлинзового конденсора создает уменьшенное изображение источника электронов, вторая перебрасывает это изображение в плоскость, близкую к плоскости объекта, что позволяет освещать на объекте лишь минимально необходимый участок. Малый апертурный угол падающего электронного пучка обеспечивается конденсорными диафрагмами.

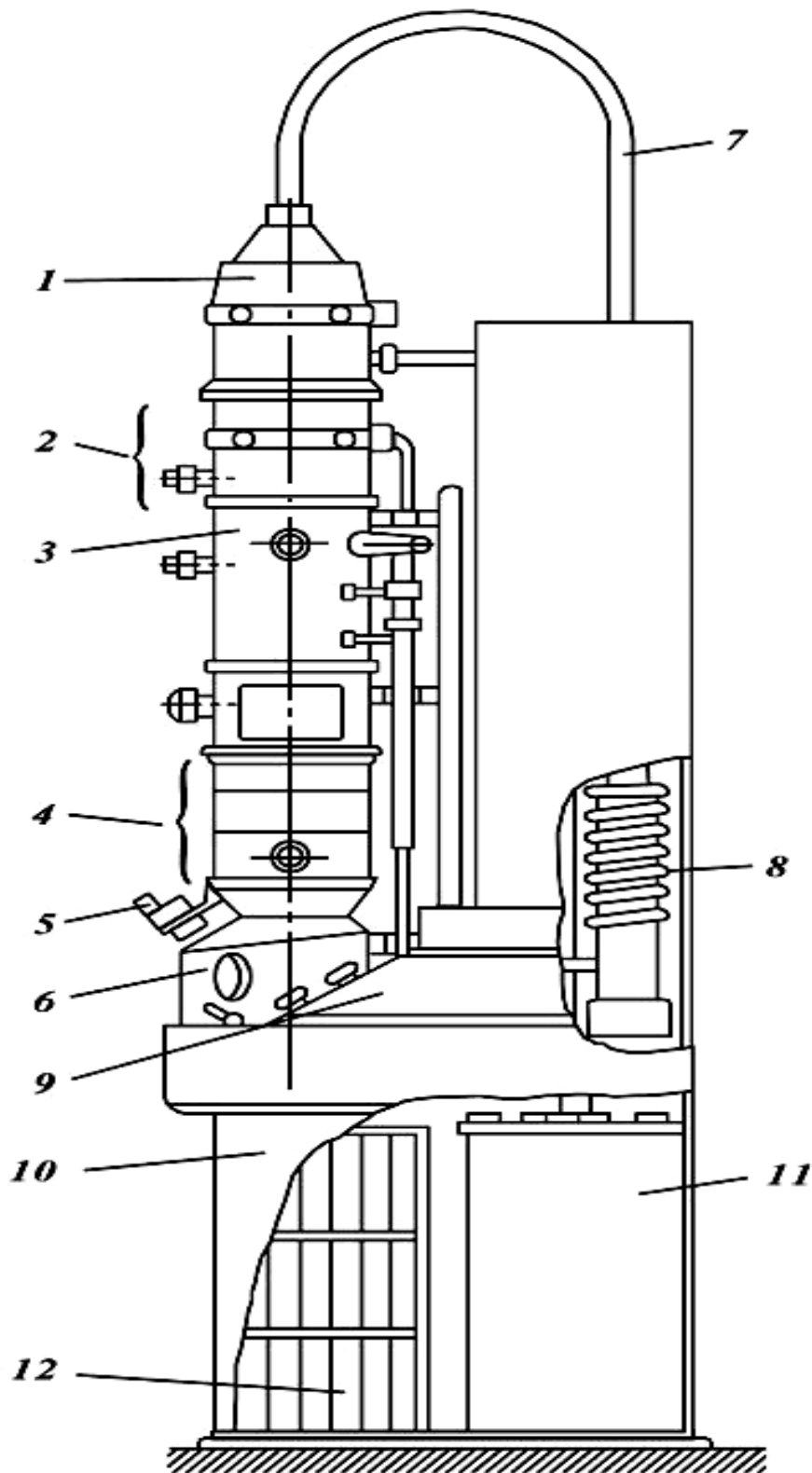


Рис. 2.13. Электронный микроскоп просвечивающего типа: 1 – электронная пушка с ускорителем; 2 – конденсорные линзы; 3 – объективная линза; 4 – проекционная линза; 5 – световой микроскоп, дополнительно увеличивающий изображение, наблюдаемое на экране; 6 – тубус со смотровыми окнами, через которые можно наблюдать изображение; 7 – высоковольтный кабель; 8 – вакуумная система; 9 – пульт управления; 10 – стенд; 11 – высоковольтное питающее устройство; 12 – источник питания линз



Рис. 2.14. Внешний вид просвечивающего электронного микроскопа

Необходимым условием перемещения электронов в виде пучка на большое расстояние является создание на их пути вакуума, поскольку в этом случае средняя длина свободного пробега электронов между столкновениями с газовыми молекулами будет значительно превышать расстояние, на которое они должны перемещаться. Для этих целей достаточно поддерживать в рабочей камере вакуум приблизительно  $10^{-4}$  Па.

Схема управления потоком электронов представлена на рис. 2.15. Источником электронов служит подогреваемый катод К. Управляющая сетка 4 формирует и ускоряет (или замедляет) поток электронов.

Объективная линза, расположенная ниже плоскости объекта, фокусирует рассеянные объектом электроны в плоскости изображения этой линзы, формирующей первичное изображение. Следующая, промежуточная, линза перебрашивает это изображение в предметную плоскость проекционной линзы, а та в свою очередь формирует конечное изображение объекта на флюоресцирующем экране, фотопластинке или детекторе (рис. 2.16).

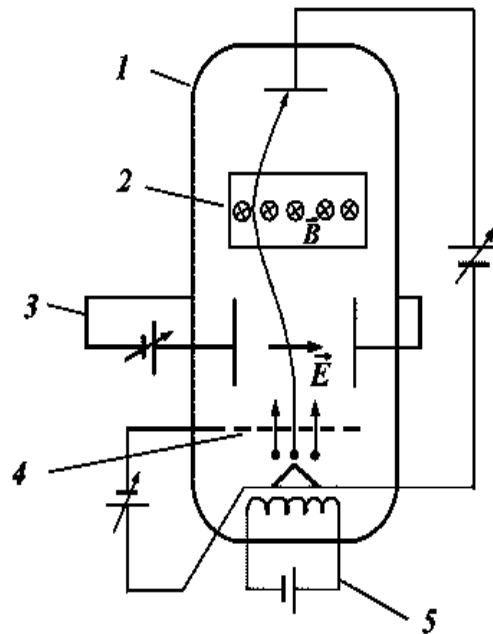


Рис. 2.15. Схема управления потоком электронов:  
 1 – вакуумная камера; 2 – магнитная отклоняющая система; 3 – электростатическая отклоняющая система; 4 – управляющая сетка; 5 – подогрев катода

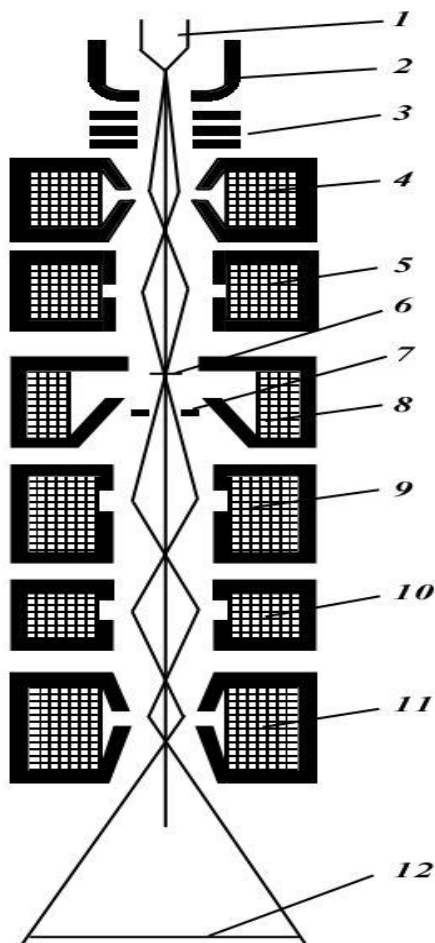


Рис. 2.16. Электронно-оптическая схема электронного микроскопа просвечивающего типа:

- 1 – катод; 2 – фокусирующий цилиндр;
- 3 – ускоритель электронов;
- 4 – первый (короткофокусный) конденсор, создающий уменьшенное изображение источника электронов;
- 5 – второй (длиннофокусный) конденсор, который переносит уменьшенное изображение источника электронов на объект;
- 6 – объект исследования;
- 7 – апертурная диафрагма объектива;
- 8 – объектив;
- 9, 10, 11 – система проекционных линз;
- 12 – катодолуминесцентный экран

Подвижная апертурная диафрагма с отверстием 10–50 мкм расположена в задней фокальной плоскости объективной линзы; она позволяет выделить из всех рассеянных электронов более или менее узкий пучок и лишь его использовать для формирования изображения, что обеспечивает контраст изображения (как абсорбционный, так и дифракционный). Кроме того, апертурная диафрагма способствует получению большей резкости изображения, уменьшая влияние сферической аберрации. Малая угловая апертура объективной линзы обеспечивает и большую глубину резкости, необходимую для получения резких снимков на носителях, расположенных значительно ниже экрана, на котором фокусируется изображение. Наличие подвижной апертурной диафрагмы позволяет получать темнопольные изображения путем смещения падающего электронного пучка или диафрагмы таким образом, чтобы через нее проходили рассеянные электроны. Тогда те участки объекта, которые сильнее рассеивают электроны, будут на изображении более светлыми. При исследованиях необходимо выбирать оптимальные размеры апертурной диафрагмы, поскольку с их уменьшением возрастают контрастность и резкость изображения, но падает его яркость.

Фокусировка изображения осуществляется путем изменения фокусного расстояния объективной линзы, изменение увеличения – путем изменения фокусных расстояний промежуточной и проекционной линз.

**Общее увеличение микроскопа определяется произведением увеличений объективной, промежуточной и проекционной линз и может варьироваться от нескольких тысяч до примерно 1000000 и более.**

Для юстировки электронной пушки, конденсорных и изображающих линз, т.е. выведения их на единую оптическую ось микроскопа, в современных электронных микроскопах предусмотрены электромагнитные отклоняющие системы; эти системы позволяют быстро юстировать пучок и получать резкие светло- и темнопольные изображения. Особенно это важно при исследовании ферромагнитных материалов, поскольку собственное магнитное поле образца – фольги – влияет на магнитное поле объективной линзы, и ее юстировку приходится проводить при каждом изменении положения данного образца в процессе наблюдения в микроскопе.

В современных электронных микроскопах имеется приставка для уменьшения загрязнения объекта (металлической фольги) продуктами разложения электронами паров углеводородов, неизбежно присутствующих в колонне микроскопа (вакуумные масла, смазки). Загрязнения возникают на облучаемом электронами участке объекта так быстро, что уже через 2–3 минуты дальнейшее наблюдение и получение качественных снимков становится невозможным.

Приставка для криогенного охлаждения представляет собой наполняемый жидким азотом металлический сосуд Дьюара, расположенный вблизи камеры

объекта. Внутренняя стенка сосуда Дьюра соединена с помощью медного стержня – хладопровода – со специальным экраном той или иной формы, находящимся внутри колонны микроскопа в непосредственной близости от объекта. Использование такой приставки позволяет в несколько десятков раз уменьшить скорость роста углеродного (почти аморфного) слоя на объекте, поскольку конденсация паров углеводородов на холодных поверхностях экранов резко снижает парциальное давление этих паров в камере объекта.

Основными видами искажений электронных линз в просвечивающих микроскопах являются сферическая и хроматическая аберрации, а также дифракция и приосевой астигматизм. Не останавливаясь на происхождении различных видов искажений, связанных с нарушениями симметрии полей и взаимным расположением элементов электронной оптики, упомянем лишь о хроматической аберрации. Последний вид искажений аналогичен возникновению окрашенных изображений в простых биноклях и лупах. Использование спектрально чистого монохроматического света в оптике (вместо белого) устраняет такой вид искажений. Аналогично этому в электронной микроскопии используют по возможности пучки электронов, скорости которых отличаются мало. Этого достигают применением высокостабильных источников электрического питания.

Для металловедческих исследований обычно используют микроскопы с ускоряющим напряжением 100–200 кВ. Такие микроскопы позволяют просматривать объекты **толщиной до  $\approx 0,2\text{--}0,6$  мкм**, причем предельная толщина зависит от типа материала (его атомной массы). Существуют также сверхвысоковольтные электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 500, 1000 и даже 3500 кВ. Такие микроскопы обеспечивают изучение объектов толщиной до нескольких микрометров и, кроме того, обладают рядом других преимуществ.

Благодаря тому, что в конструкции электронного микроскопа имеется промежуточная линза и специальная селекторная диафрагма, расположенная в плоскости изображения объективной линзы, можно получать микродифракционные картины от участка, выделяемого этой диафрагмой. После установки селекторной диафрагмы уменьшают силу тока в промежуточной линзе до такой величины, при которой предметная плоскость этой линзы совпадает с задней фокальной плоскостью объективной линзы (т.е. с плоскостью, в которой формируется дифракционная картина от кристаллического объекта), и удаляют апертурную диафрагму. В результате на конечном экране с помощью проекционной линзы фокусируется дифракционная картина от выбранного селекторной диафрагмой участка объекта.

Электронную микрофотографию почти невозможно характеризовать числовыми данными, однако ей можно приписать некоторые параметры, которые необходимо учитывать в процессе анализа микрофотографий. Чаще всего микроскопы и электронные фотографии характеризуют *предельным разрешением*. Это основной рабочий параметр оптических приборов. Как уже говорилось, предельное разрешение – это минимальное расстояние между двумя точками объекта, которые еще можно видеть раздельно на сформированном в микроскопе изображении. Таким образом, предельное разрешение имеет размерность длины. **Предельное разрешение светового микроскопа составляет обычно доли микрона, а электронного микроскопа – несколько ангстрем.**

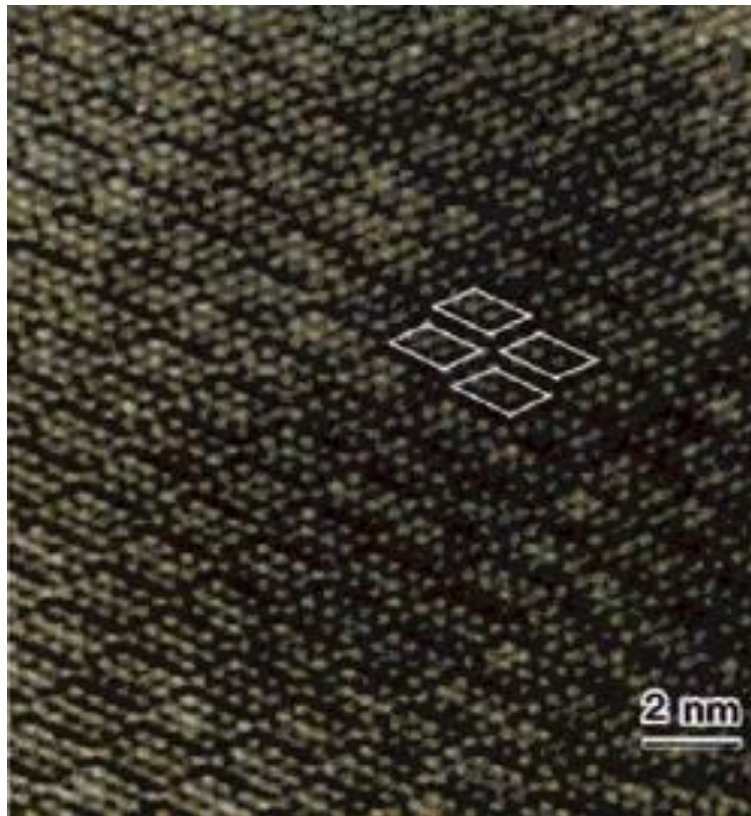
Учитывая, что расхождение пучка в электронном микроскопе не превышает  $1^\circ$ , критерий разрешения Рэля для точечного источника записывается в виде  $\delta = 0,61 \lambda / (\mu \sin \alpha) = 0,61 \lambda / \alpha$ . При энергии электронов 100 кэВ длина волны  $\lambda = 0,0037$  нм и предельное разрешение электронного микроскопа имеет порядок 0,2 нм. При более высоких ускоряющих напряжениях разрешающая способность еще выше.

В электронных микроскопах последних конструкций (японская фирма JEOL) удалось получить рекордное разрешение  $\approx 1 \text{ \AA}$ , которое позволило прямо «видеть» атомы таких металлов, как медь и золото. Паспортное разрешение лучших отечественных и зарубежных микроскопов 2–10  $\text{ \AA}$ , однако «рабочее» разрешение несколько хуже (20–30  $\text{ \AA}$ ) и зависит от ряда факторов: типа объекта, механической устойчивости прибора, его юстировки, наличия загрязнений и т.д.

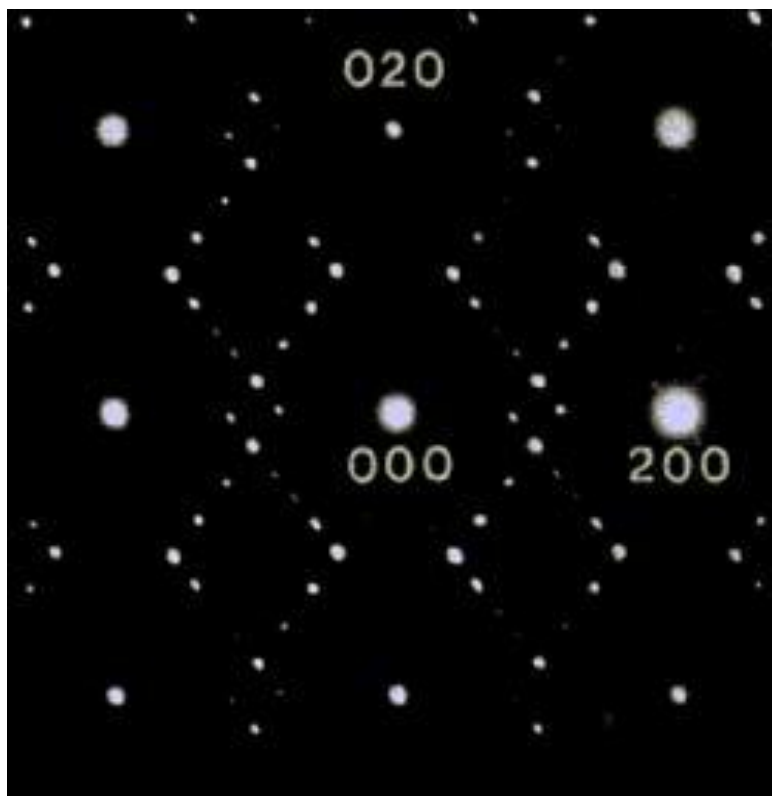
Чтобы обе поверхности пленки в просвечивающем микроскопе были в фокусе, ее толщина не должна превышать 20–200 нм.

Типичный результат исследований, выполненных методами электронной микроскопии, представлен на рис. 2.17. На рис. 2.17, а приведен вид структуры сплава золота и марганца, полученный с помощью электронного микроскопа высокого разрешения. На рис. 2.17, б представлены результаты исследований изучаемого образца методом дифракции электронов. Структурная модель расположения атомов в сплаве, полученная на основании проведенных исследований, приведена на рис. 2.17, в.

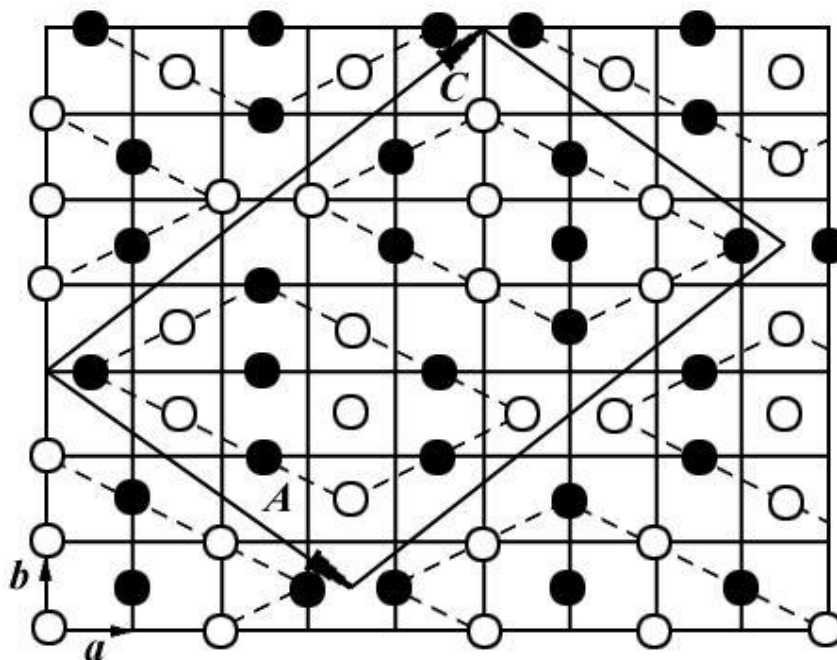




a



б



В

Рис. 2.17. Результаты исследования структуры сплава золота и марганца с помощью электронного микроскопа: а) вид структурного упорядочения атомов в сплаве; б) картина дифракции электронов на исследуемом образце; в) модель структуры сплава, полученная на основании проведенных исследований

### *Сведения, получаемые при исследовании металлов и сплавов методом тонких фольг*

Объект – это тонкая металлическая фольга.

#### 1. Микродифракционный фазовый анализ

Поскольку обычно, зная химический состав и режим обработки исследуемого материала, можно заранее предположить возможность присутствия фаз с известными кристаллическими структурами, типичная задача фазового микродифракционного анализа – экспериментальная проверка таких предположений, т.е. соответствия микродифракционной картины (МДК) какому-то сечению обратной решетки одной или нескольких из ожидаемых фаз.

Обычно для идентификации фазы по кольцевым электронограммам достаточно приблизительно оценить периоды ее решетки, а затем, вычислив отношения периодов, надежно определить кристаллическую симметрию исследуемой фазы.

2. Определение ориентировки кристаллов, разориентировки зерен и субзерен и ориентационных соотношений.

3. Определение дислокационной структуры объекта.

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет изучать внутреннюю структуру исследуемых металлов и сплавов, в частности:

- определять тип и параметры кристаллической решетки матрицы и фаз;

- определять ориентационные соотношения между фазой и матрицей;
- изучать строение границ зерен;
- определять кристаллографическую ориентацию отдельных зерен, субзерен;
- определять углы разориентировки между зернами, субзернами;
- определять плоскости залегания дефектов кристаллического строения;
- изучать плотность и распределение дислокаций в материалах изделий;
- изучать процессы структурных и фазовых превращений в сплавах;
- изучать влияние на структуру конструкционных материалов технологических факторов (прокатки,ковки, шлифовки, сварки и т.д.).

Все перечисленные выше задачи постоянно встречаются в практической деятельности исследователей металлов и сплавов. Главной из них является задача выбора материала конструкций с заданными механическими свойствами, такими, чтобы готовая конструкция смогла стабильно работать в условиях дальнейшей ее эксплуатации. Эту задачу можно решить только совместными усилиями кристаллографов, металлосведов и технологов.

Успех ее решения зависит:

- от правильного выбора металла основы с нужным типом кристаллической решетки (ОЦК, ГЦК, ГПУ) – это область кристаллографии;
- легирования и термопластической обработки металла с целью формирования в нем заданной структуры – это область металлосведения;
- разработки технологических процессов изготовления конструкции – это область технологии.

Задача создания сплава с заданными механическими свойствами подразумевает создание материала с нужной внутренней структурой, поскольку практически все механические свойства являются структурно-чувствительными. Все без исключения изменения свойств металлов и сплавов в глубинных или поверхностных слоях – это отклик на изменение их внутреннего строения на макро-, микро- и субмикроскопическом уровнях. Изучение микротопографии поверхности и внутренней структуры конструкционных материалов является одним из наиболее эффективных приложений мощных современных и быстро развивающихся методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Остановимся подробнее на *методах трансмиссионного электронно-микроскопического исследования металлов и сплавов.*

Условно их можно разделить на 3 типа:

Прямой метод (тонкие фольги в качестве объекта);

Полупрямой метод;

Косвенный метод.

## *Косвенный метод*

*Косвенный метод* исследования с помощью тонких реплик (слепков), полученных с поверхности образца, методически более прост, чем прямой метод. В данном случае объект исследования – это тонкая реплика с поверхности исследуемого материала. Поскольку микрорельеф протравленного шлифа отражает микроструктуру образца и его химическую неоднородность, изучение такого рельефа при больших электроннооптических увеличениях дает определенную информацию о тонких деталях микроструктуры.

Метод реплик спасает тогда, когда невозможно утончить исследуемый материал до состояния тонкой фольги. В этом случае с исследуемого объекта снимаются прозрачные отпечатки – *реплики*, изготавливаемые из материала, отличного от материала самого объекта. При этом о химической и кристаллической идентичности объекта и препарата, разумеется, не может быть и речи, и, следовательно, анализ электронограмм не дает непосредственной информации о структуре объекта. По реплике можно получить данные только о рельефе поверхности исследуемого объекта.

*Одноступенчатые* (негативные) реплики готовят путем конденсации из паров углерода, кварца, титана и других веществ непосредственно на поверхность исследуемого образца, а *двухступенчатые* (позитивные) – на предварительно изготовленный оттиск (обычно из полистирола) исходного рельефа образца.

Конденсацию (напыление) проводят в вакууме. В качестве реплик для ряда исследуемых материалов (меди, алюминия) можно использовать оксидную пленку, которая образуется при электролитическом или химическом оксидировании поверхности образца. Неплохие результаты дает применение лаковых реплик, получаемых путем нанесения на поверхность шлифа тонкого слоя лака (4%-ного раствора коллодия в амилацетате).

Негативные реплики отделяют либо механически (с использованием желатина), либо травлением образца под репликой, предварительно рассеченной на квадратики. Первичные оттиски двухступенчатых отпечатков отделяют от образца механически, а позитивные реплики от оттиска – растворением его.

В практике электронно-микроскопических исследований косвенным методом наиболее широко применяются негативные реплики, полученные конденсацией из паров, поскольку они лучше всего воспроизводят рельеф шлифа. При этом чаще всего используют углеродные реплики, обладающие высокой прочностью, устойчивостью под электронным пучком, отсутствием собственной структуры и хорошей контрастностью.

Важный методический прием, повышающий контрастность изображения реплики, оттенивание рельефа достаточно тяжелым металлом – хромом, титаном, золотом, платиной. Оно, прежде всего, необходимо для таких слабоконтрастных реплик, как лаковые. Оттенивание проводят путем напыления в вакууме небольшого количества металла с таким расчетом, чтобы средняя толщина слоя не превышала нескольких сотен ангстремов. Объектом напыления может быть либо готовая реплика, либо поверхность шлифа еще до получения с нее реплики. Этот методический прием называется *декорирование*.

Было установлено, что образование кристаллических зародышей при напылении металлов на поверхность твердых тел весьма чувствительно к нерегулярностям этой поверхности. Так, зародыши преимущественно образуются на ступеньках, в местах выхода дислокаций на поверхность, на линиях скольжения и других дефектах. При использовании этого явления следует принять меры для того, чтобы во время образования зародышей и последующей кристаллизации атомы напыляемого металла обладали достаточно большой поверхностной подвижностью. Это может быть достигнуто, в частности, подогревом подложки.

После нагрева до необходимой температуры производят напыление незначительного количества золота или какого-либо другого благородного металла. Затем обычным путем напыляют опорную угольную реплику, которую в воде (или кислоте) отделяют вместе с декорирующими кристалликами золота.

Косвенный метод исследования применяется ограниченно из-за трудности однозначно интерпретировать эффекты контраста на изображении и идентифицировать различные структурные составляющие из-за частого возникновения артефактов, связанных с деформацией реплики при ее отделении от объекта, и при различных манипуляциях с ней. Кроме того, разрешение электронно-микроскопических изображений лимитируется разрешением самой реплики, которое в лучшем случае достигает нескольких десятков ангстремов. В то же время развитие растровой (или сканирующей) электронной микроскопии (об этом речь пойдет дальше) позволяет примерно с тем же разрешением прямо изучать поверхностный рельеф металлического образца, по рентгеновскому характеристическому излучению определять химический состав различных структурных составляющих, а также наблюдать картину распределения того или иного химического элемента по поверхности объекта. Поэтому практическая значимость косвенного метода в настоящее время все уменьшается.

## *Полупрямой метод*

При исследовании гетерофазных сплавов используют *полупрямой* метод, т.е. косвенное (с помощью реплик) электронномикроскопическое исследование основной фазы (матрицы) и прямое электронно-микроскопическое и микродифракционное исследование второй фазы, частицы которой извлекаются из матричной фазы в реплику.

Для получения реплики с извлеченными частицами шлиф исследуемого сплава протравливают таким образом, чтобы растворялась только матричная фаза, после этого на шлиф наносят пленку (например углеродную), как при изготовлении негативного отпечатка. Далее образец с напыленной пленкой, насеченной лезвием на квадратики, протравливают по режиму, обеспечивающему растворение основы и сохранение второй фазы, до полного отделения пленки с частицами этой фазы (частицы фиксируются в пленке в тех положениях, которые они занимали в образце). Изготовленная таким способом реплика позволяет изучать поверхностный рельеф шлифа, как и в случае косвенного метода и, кроме того, получать четкие электронно-микроскопические изображения частиц второй фазы, определять их размеры, форму, распределение и (с помощью микродифракции) атомно-кристаллическую структуру.

Преимущества полупрямого метода по сравнению с косвенным привели к его широкому применению для исследования гетерофазных сплавов. С помощью полупрямого метода получены важные результаты об особенностях карбидообразования при отпуске легированных сталей, о процессах разрушения металлов и сплавов.

Полупрямой метод незаменим при исследованиях, связанных с идентификацией различных дисперсных фаз (например неметаллических включений в стали).

Отсутствие собственной структуры у реплики (в дифракционном смысле) позволяет получать картины от отдельных частиц, находящихся в такой «бесструктурной» реплике; подобные дифракционные картины весьма сложно выявить и зафиксировать, если частица находится в металлической матрице (при прямом исследовании), поскольку интенсивное рассеяние электронов матрицей «забивает» слабые рефлексы от малой частицы.

На рис. 2.18 приведена сводная схема получения электронно-микроскопических препаратов различными методами.

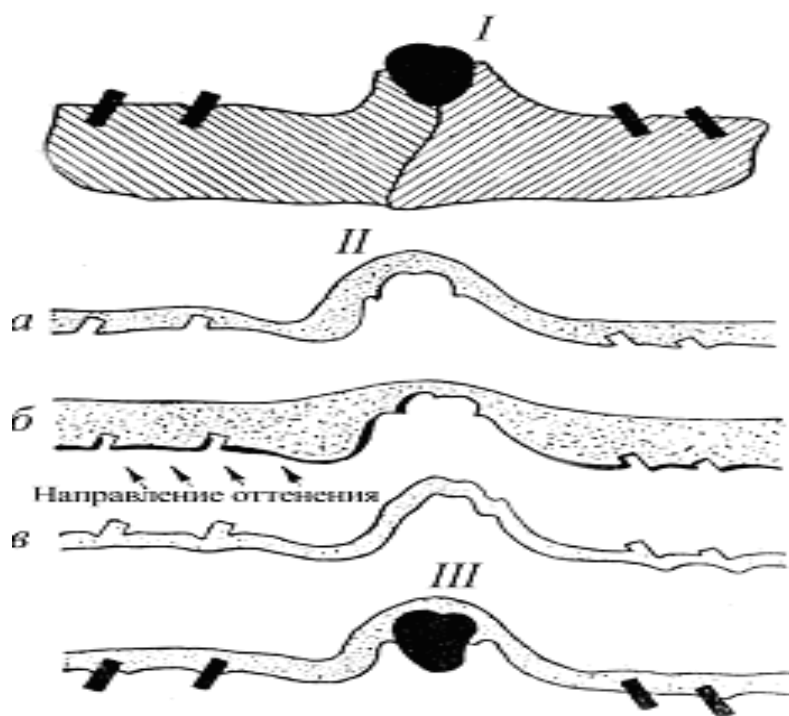


Рис. 2.18. Схема получения электронно-микроскопических препаратов различными методами: *I* – исходный образец (поперечное сечение); *II* – виды слепков: *a*) пленка, сконденсированная из паров; *б*) лаковая пленка; *в*) пленка, полученная двухступенчатым методом; *III* – препарат с фиксированными в нем частицами второй фазы

### ***Прямой метод***

*Прямой* метод дает наибольшую информацию о структуре объекта, которым служит тонкая металлическая пленка (фольга), прозрачная или полупрозрачная для электронов. Получают ее либо осаждением из паров в вакууме (или электролитически из раствора), либо путем утонения массивных образцов.

Метод получения тонких металлических пленок конденсацией в вакууме аналогичен методу получения реплик напылением (например углеродных). Металл, из которого необходимо получить тонкую пленку, помещают в испаритель (обычно это свернутая в спираль вольфрамовая проволока, через которую пропускают электрический ток). Пар конденсируется на специальной подложке, в качестве которой обычно используют легкорастворимые в воде кристаллы NaCl или KCl. После отделения от подложки, пленки готовы для исследования. Они однородны по толщине и практически свободны от загрязнений, неизбежно присутствующих в массивных металлических образцах.

Использование пленок, конденсированных в вакууме, ограничено чистыми металлами, редко – однофазными сплавами.

Структура и свойства тонких пленок, полученных путем конденсирования в вакууме, иные, чем у массивных образцов. Поэтому результаты наблюдений, проводимых на тонких пленках, имеют значение, прежде всего, для пленочных материалов, используемых в блоках на ЭВМ.

Другим, причем более распространенным, объектом прямого электронно-микроскопического исследования является тонкая фольга, получаемая утонением массивных образцов. *Методы утонения*: механическое многократное расщепление по плоскости спайности (для слоистых материалов); ионное травление (ионная бомбардировка); расплющивание капли расплава на холодной полированной поверхности, химическая или электрохимическая полировка. Последний метод наиболее универсален, его используют чаще всего.

Исходной заготовкой для химического или электрохимического утонения могут быть прокатная лента толщиной до  $\approx 0,5$  мм или вырезаемая из массивного образца пластинка толщиной 0,2–0,5 мм. Наиболее удобны для изготовления заготовок цилиндрические образцы  $\phi$  3–4 мм.

Заготовки-диски сошлифовывают на тонкой абразивной бумаге до толщины 0,1–0,15 мм, а затем подвергают химической или электролитической полировке. Химическую полировку чаще используют для предварительного утонения. Преимущество химической полировки перед электролитической – возможность получать более протяженные и однородные по толщине участки фольги.

Электролитическая полировка основана на анодном растворении металлов, образец в форме диска – анод – устанавливают в специальном пинцете с отверстием, диаметр которого несколько меньше диаметра диска, и опускают в электролит между двумя металлическими пластинами – катодами. Пинцет предохраняет края образца от растворения. Процесс утонения ведут при таком режиме, чтобы поверхность образца сохранялась блестящей, без видимых на ней продуктов растворения. При электрополировке образец нагревается до 200–250°C, поэтому следует использовать электролиты с низкой электропроводностью, в которых электрополировка идет при небольших плотностях тока.

Электрополировку ведут до тех пор, пока в центральной части утоняемого образца не образуется отверстие  $\phi$  0,2–0,8 мм. По краям таких отверстий находятся более или менее протяженные участки фольги, пригодные для просмотра в электронном микроскопе. При меньших размерах отверстий в готовой фольге площадь пригодных для исследования участков мала, а при больших – тонкие участки, как правило, «съедаются» электролитом и края таких отверстий непрозрачны для электронов.

При исследовании методом тонких фольг чрезвычайно богатую информацию дает *микродифракция*. Микродифракционная картина позволяет проводить фазовый анализ, определять кристаллографические и кристаллометрические особенности наблюдаемых структур.

В заключение отметим основные тенденции и перспективы развития метода просвечивающей микроскопии.



## ***Высоковольтная электронная микроскопия***

Создание высоковольтных микроскопов (более 1000 кВ) дало следующие преимущества, связанные с повышением ускоряющего напряжения:

а) увеличение проникающей способности электронов, что позволило просвечивать более толстые фольги;

б) уменьшение размеров участка на образце, от которого можно получить электронограмму;

в) получение более богатых рефлексами картин и повышение яркости изображения;

г) возможность получения электронограмм от более грубых включений;

Улучшение разрешающей способности электронных микроскопов в сочетании с увеличением их ускоряющего напряжения обуславливает возможность широкого применения метода прямого разрешения для исследования кристаллических, в том числе металлических объектов. Использование прямого разрешения позволит выяснить детали атомного строения границ зерен, межфазных поверхностей, дислокаций и т.д.

### ***Развитие аналитических методов в электронной микроскопии***

Современный электронный микроскоп становится все более аналитическим прибором благодаря разработке и применению различных приставок и, прежде всего, приставок для локального химического анализа. Наиболее распространена приставка для анализа характеристического спектра рентгеновских лучей, возникающих при взаимодействии быстрых электронов с исследуемым образцом.

Другой весьма перспективный метод локального химического анализа – анализ спектра энергетических потерь электронов, прошедших через исследуемый объект. Спектр потерь является индивидуальным для каждого элемента Периодической системы. Но о спектральных методах подробно мы будем говорить дальше.

Таким образом, современным и перспективным можно считать высоковольтный электронный микроскоп с ускоряющим напряжением 1000 кВ и более и с разрешением порядка 1–2 Å, снабженный электронно-оптической системой для сканирования электронного пучка и приставками для высоколокального и высокочувствительного химического анализа.

## Вопросы для самопроверки

1. Что используется в качестве источника «освещения» в электронных микроскопах?
2. Какие 2 вида электронной микроскопии выделяют, в чем их различие?
3. Охарактеризуйте метод просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии.
4. Опишите общее устройство просвечивающего электронного микроскопа?
5. Чему равно увеличение трансмиссионного электронного микроскопа?
6. Что такое разрешающая способность трансмиссионного электронного микроскопа, чему она равна?
7. Что такое «юстировка» микроскопа?
8. Что такое «абберации»?
9. Какие сведения об объекте можно получить при помощи трансмиссионного микроскопа?
10. Опишите косвенный метод подготовки объектов для трансмиссионной электронной микроскопии. В чем его достоинства и недостатки?
11. Что такое «декорирование»?
12. Опишите полупрямой метод подготовки объектов для трансмиссионной электронной микроскопии. В чем его достоинства и недостатки? Для каких объектов он применяется?
13. Опишите прямой метод подготовки объектов для трансмиссионной электронной микроскопии. В чем его достоинства и недостатки?

# ГЛАВА 3 МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

## 3.1. Общие положения

Одной из основных задач анализа поверхности твердых тел является определение элементного состава поверхности или поверхностного слоя некоторой толщины. Под поверхностью, как правило, понимают часть объема материала толщиной  $1 \div 10$  атомных слоев. В общем случае анализа поверхности можно выделить восемь основных видов зондирующего воздействия на образец, в результате которого **возникают один или несколько из четырех видов частиц**, несущих информацию о поверхности на соответствующий детектор. Представление об этом дает «диаграмма Пропста» (рис. 3.1).

Для зондирования поверхности используются пучки частиц (электронов, ионов, фотонов, нейтральных атомов) и другие виды воздействий (нагревание, электрическое или магнитное поле, звуковые поверхностные волны).

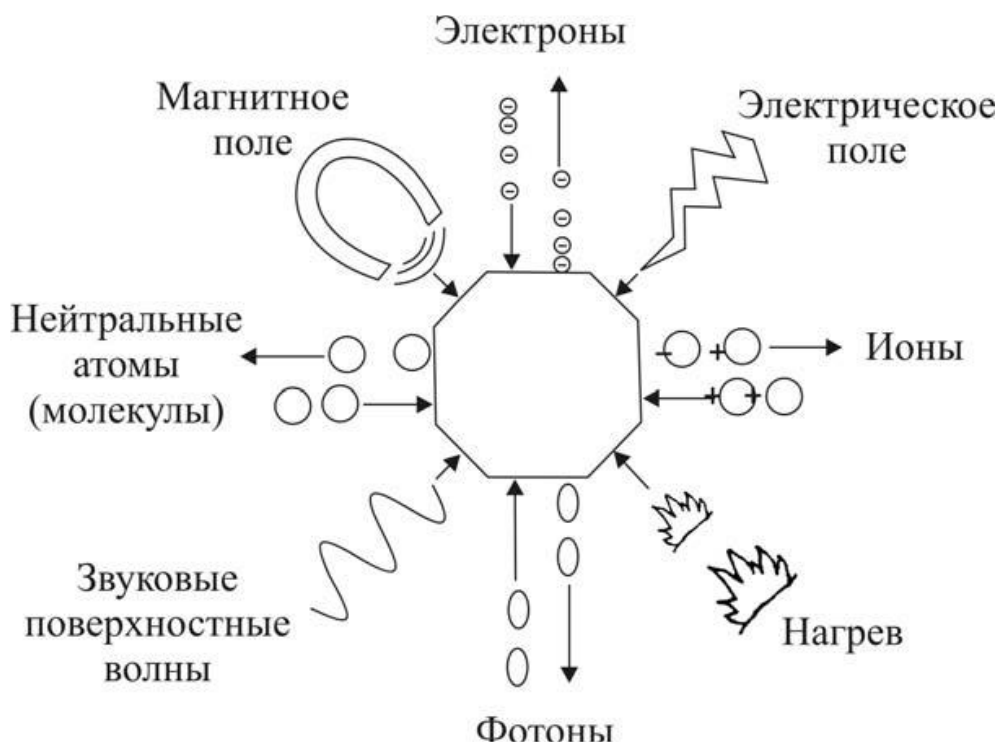


Рис. 3.1. Методы анализа поверхности

Все они, кроме магнитного поля, вызывают эмиссию вторичных частиц: электронов, ионов, фотонов или нейтральных атомов. Поэтому разные методы анализа поверхности можно классифицировать в соответствии с видом зондирующего воздействия и типом испускаемых частиц. Анализ последних позволяет получать информацию четырех видов: природа частиц, их пространствен-

ное и энергетическое распределение и количество. Вся эта информация (с учетом природы зондирующего пучка) или часть ее используется для того, чтобы установить, что происходит на поверхности во время измерений. Рассмотрим зондирование поверхности твердых тел пучками электронов, ионов и фотонов, а также основные методы анализа частиц, покидающих поверхность и несущих информацию о ней.

### Зондирование электронами

Электронные пучки начали использоваться раньше и в настоящее время используются значительно шире других основных видов зондирующих потоков частиц. Это объясняется тем, что электронные пучки с заданной энергией и плотностью можно получать относительно просто. Облучение поверхности электронами вызывает эмиссию всех четырех видов вторичных частиц.

Зондируя поверхность электронным пучком и анализируя электроны, покидающие эту поверхность, можно определять число испускаемых электронов, их энергию и пространственное распределение. В некоторых случаях достаточно лишь одного из этих видов информации, в других необходимы два или все три. Если регистрируют только отраженные первичные частицы (задерживая все электроны, потерявшие энергию, при помощи тормозящих электродов) и рассматривают пространственное распределение этих электронов, то такой метод называют **дифракцией медленных электронов**. При помощи этого метода на поверхности выявляют периодическую структуру, которой и обусловлено возникновение пространственной дифракционной картины. Метод дает сведения о пространственном размещении атомов материала, но не позволяет судить об их химической природе.

Электроны вызывают самые разнообразные переходы как в атомах облучаемого материала, так и в адсорбированных частицах. Поэтому анализ энергий вторичных электронов может дать сведения о взаимодействии первичной частицы с материалом и о его электронных состояниях.

Один из самых известных таких методов – **Оже-электронная спектроскопия**. Электрон с достаточно высокой энергией, взаимодействующий с атомом, может привести к испусканию атомом Оже-электрона. Анализ этих частиц по энергиям позволяет определить химическую природу атомов точно так же, как и анализ характеристического рентгеновского излучения. Глубина детектирования составляет  $1 \div 3$  нм. При сочетании этого метода с послойным распылением материала можно построить распределение элементов по глубине. Благодаря своей чувствительности к поверхности Оже-электронная спектроскопия стала одним из самых распространенных методов анализа элементного состава поверхности.

Электроны могут испытывать неупругие столкновения с атомами или молекулами, переводя их в различные возбужденные или ионизованные состояния. Так как отношение массы электрона к массе атома очень мало, обмен кинетической энергией минимальный. Сечение же возбуждения электронных переходов довольно велико и возбуждение происходит в диапазоне энергий от нуля до 50 эВ. Следовательно, бомбардировка атомов или молекул электронами с энергиями 75–100 эВ будет вызывать почти все возможные электронные переходы. Если на поверхности образца адсорбируются атомы или молекулы, то бомбардирующие электроны будут взаимодействовать и с ними, вызывая различные электронные переходы. Если адсорбированный компонент переходит в возбужденное или ионизованное состояние, он еще будет оставаться связанным с поверхностью. Но если адсорбированная молекула перейдет в диссоциативное состояние, то ее фрагменты будут обладать достаточной избыточной кинетической энергией для того, чтобы покинуть поверхность. При диссоциативной ионизации осколок молекулы может быть десорбирован и в виде иона. Можно либо измерять полное число десорбирующихся ионов, либо направлять в масс-спектрометр для определения их природы и количества. У данного **метода электронно-стимулированной десорбции** имеются два основных недостатка. Во-первых, не все адсорбированные частицы вносят вклад в *электронно-стимулированную десорбцию ионов*. Во-вторых, метод не дает сведений непосредственно об основном материале. Электроны, переводящие адсорбированные молекулы в состояние диссоциации, наряду с десорбцией ионов должны вызывать и десорбцию нейтральных фрагментов. Следовательно, для получения информации об адсорбированном мономолекулярном слое можно изучать и десорбирующиеся нейтральные частицы, определяя их природу и количество.

Регистрация *фотонов*, испускаемых атомами поверхности, при зондировании электронным пучком, связана с двумя основными трудностями. Во-первых, для фотонов, поскольку они нейтральны, остаются те же проблемы, что и для десорбирующихся нейтральных атомов: они выходят с поверхности во всех направлениях и, как правило, лишь малая доля их может быть выделена и зарегистрирована. Вторая проблема связана с уровнем шумов. Если испускаемые фотоны лежат в видимой или ближней ультрафиолетовой части спектра, то требуется очень тщательно сконструированная система, чтобы рассеянный свет от накаливаемых нитей и других источников не создавал больших шумов. Можно регистрировать фотоны рентгеновского диапазона. Но для их создания необходимы зондирующие электроны более высоких энергий, которые будут проникать в твердое тело столь глубоко, что рентгеновское излучение не будет давать информации о поверхности. Кроме того, первичный электронный пучок создает интенсивный фоновый сигнал, обусловленный тормозным излучением. Тем не

менее группа методов анализа поверхностей нашла широкое применение для анализа элементного анализа приповерхностных слоев толщиной порядка микрометра, например *электронный микроанализ*.

### **Зондирование ионами**

Как и электронные пучки, пучки ионов могут вызывать эмиссию всех четырех видов частиц. Основное отличие методов зондирования ионами от методов зондирования электронами заключается в том, что в первом случае может происходить значительный обмен кинетической энергией между частицами, так как масса ионов сравнима с массой атомов мишени. Это приводит к значительному распылению, а следовательно, и к большим изменениям поверхности во время измерений.

При зондировании ионами, как и электронами, можно измерять число, энергетическое и пространственное распределение эмитируемых ионов. Кроме того, при эмиссии ионов существует дополнительная возможность их анализа по массе, которая отсутствует в случае электронов. Так, зондирующий ионный пучок может образовывать отраженные первичные ионы и вторичные положительные и отрицательные ионы материала мишени. Поскольку при этом образуются положительные и отрицательные ионы с разным отношением массы к заряду, а также много отраженных первичных частиц, измерение лишь полного числа вторичных ионов не дает определенной информации. Следовательно, в этой группе методов измерение числа частиц всегда сопровождается по крайней мере еще одной характеристикой. Из пространственного распределения испускаемых ионов, при анализе монокристаллов, можно извлечь информацию о дефектах кристалла (тип, количество, пространственное распределение).

Таким образом, при ионном зондировании поверхности определяют число ионов и одновременно проводят их анализ по энергии или массе (или то и другое). **Резерфордовское обратное рассеяние** является основным методом, использующим анализ по энергиям. Этот метод предполагает, что бомбардирующий ион претерпевает упругое столкновение с атомом мишени и теряет энергию в результате простого обмена кинетической энергией. Исходя из этого, можно рассчитать энергию рассеянного первичного иона как функцию массы рассеивающего атома и угла рассеяния. Кроме того, анализ энергии рассеянного иона позволяет определить глубину, на которой произошло рассеяние. Таким образом, данный метод позволяет построить концентрационные профили атомов мишени по глубине.

Несмотря на то, что при ионном облучении поверхность разрушается, сам процесс распыления может быть использован для достижения определенных целей. Так, можно провести анализ поверхности при помощи минимально воз-

можной плотности зондирующего пучка. После того как спектр получен, можно увеличить плотность ионного тока и удалить путем распыления один или более атомных слоев, затем вновь снизить плотность пучка до уровня, необходимого для анализа, и получить спектр, характеризующий состав новой поверхности. Чередую такие операции, можно получить профиль концентрации того или иного элемента.

Таким образом, данный метод позволяет определять состав поверхности и снимать профили концентрации по глубине с одним источником зондирующих ионов и с весьма простым анализатором. Вместо анализа по энергиям отраженных первичных частиц можно проводить анализ по массе распыленных ионов методом **вторично-ионной масс-спектропии**. В таком эксперименте определяется число и вид как положительных, так и отрицательных ионов, выбитых из поверхности. Существует ряд отличий данного метода от метода Резерфордского обратного рассеяния. Во-первых, это наличие различных видов вторичных ионов; во-вторых, значительно более высокое разрешение усложняет спектр, но в то же время несет более детальную информацию о химических процессах на поверхности. Данный метод дает больше информации о составе поверхности и позволяет определять очень малые концентрации примесей.

Ионная бомбардировка поверхности приводит к заметной десорбции нейтральных атомов и осколков молекул. Эти компоненты можно анализировать также с помощью масс-спектрометра. Однако тогда сложность эксперимента значительно возрастает. Необходим дополнительный источник ионизации распыленного (десорбированного) вещества. В качестве такого источника могут использоваться лазерное излучение, плазма и электронный пучок.

Хотя ионные пучки и вызывают эмиссию электронов из атомов поверхности, такой метод для анализа элементного состава поверхности практически не применяется. Это объясняется главным образом тем, что для возбуждения вторичных электронов проще использовать электронные пучки. Однако спектроскопия вторичных электронов, эмитируемых при ионной бомбардировке, может дать информацию об электронной структуре изучаемой поверхности. При таком методе поверхность облучают медленными ионами. Когда ион приближается к поверхности, он нейтрализуется и передает электрону энергию, которая может оказаться достаточной для того, чтобы он вышел в вакуум.

Существуют два основных метода анализа, в которых регистрируются выбиваемые ионами фотоны – **анализ рентгеновских лучей и оптических эмиссионных спектров**. В первом случае рентгеновские кванты возникают в результате облучения ионами, как правило, протонами. При анализе протоны не приводят к сильному разрушению поверхности. О сечениях рассеяния и неупругих столкновений протонов известно больше, чем о сечениях большинства

других реакций. Поэтому можно использовать количественные данные, что значительно облегчает анализ полученных результатов. Основным недостатком метода (для анализа поверхности) заключается в том, что глубина проникновения протонов в образец велика и, следовательно, рентгеновское излучение возникает в большом объеме материала. Таким образом, метод весьма полезен для объемного анализа, но имеет ограниченные возможности для получения информации о самой поверхности.

Во втором случае регистрируются фотоны видимого диапазона спектра, испускаемые возбужденными ионами или атомами, распыленными с поверхности материала ионным пучком или ионами из плазмы. В настоящее время методы, основанные на регистрации фотонов оптического диапазона, считаются одними из наиболее чувствительных.

Отдельно можно выделить метод, основанный на анализе продуктов ядерных реакций, возбуждаемых ионами водорода и гелия. В этом случае могут регистрироваться как фотоны, так и ионы (протоны,  $\alpha$ -частицы) в зависимости от реакции. Данный метод является методом определения концентрации легких элементов в материале, качественный состав которого уже известен.

### **Зондирование нейтронами**

Методы с применением зондирующих пучков нейтральных частиц распространены меньше, чем методы, использующие другие типы частиц. Это обусловлено сравнительно большой сложностью получения и контроля потоков нейтральных частиц и небольшим объемом информации, получаемой в конкретных опытах. Основным недостатком такого зондирующего пучка частиц является то, что он в отличие от других зондирующих пучков не позволяет контролировать энергию частиц.

### **Зондирование фотонами**

Применение фотонов в качестве зондирующего пучка для изучения поверхности имеет определенные преимущества. Во-первых, у фотонов пренебрежимо малый импульс по сравнению с импульсом изучаемых частиц и, следовательно, они лишь минимально возмущают поверхность. Во-вторых, это нейтральные частицы, и поэтому существенно упрощается задача поддержания оптимальных электрического и магнитного полей вблизи мишени. Кроме того, при работе с фотонами значительно меньше трудностей, связанных с зарядкой изучаемой поверхности. Однако сечения реакций очень малы, поэтому при анализе одного-двух поверхностных моноатомных слоев и интенсивность регистрируемого сигнала очень мала. Наиболее распространены методы, в которых



поверхность облучается фотонами и анализируется отраженный фотонный сигнал. Опыты с использованием фотонов обычно делят на четыре группы в соответствии с четырьмя диапазонами длин волн: инфракрасное, видимое, ультрафиолетовое и рентгеновское излучение. Фотоны различных диапазонов несут информацию о разных аспектах поверхности.

*Фотоны инфракрасного диапазона* могут взаимодействовать с поверхностным мономолекулярным слоем, поскольку они способны возбуждать колебательные состояния. Метод сводится к облучению поверхности фотонами с варьируемой длиной волны, регистрации отраженного сигнала и наблюдению за полосами поглощения. Сведения о колебательных состояниях позволяют получить определенную информацию о молекулярной структуре адсорбированного мономолекулярного слоя.

В области *видимого света* для анализа поверхности используются главным образом два метода: **комбинационное рассеяние света и эллипсометрия**. В последнем случае на поверхность направляется луч хорошо контролируемого света и при его отражении анализируется изменение поляризации, фазы и т.д. Сведения о состоянии поверхности извлекаются из измеряемого показателя преломления. Основная трудность здесь состоит в том, что один или два моноатомных слоя материала дают крайне слабый эффект, выражающийся в очень малых изменениях фазы и направления поляризации в световом луче.

**Комбинационное рассеяние** – метод, в котором свет взаимодействует с материалом, вызывая все возможные допустимые переходы. При рассеянии фотоны теряют или приобретают квант энергии в зависимости от соответствующего перехода. Анализ изменения частоты испускаемых фотонов позволяет определить энергию переходов и таким образом дать сведения об изучаемом материале. С появлением лазеров этот метод привлек к себе большое внимание и сейчас широко применяется.

В области *ультрафиолетового излучения* проделано много опытов по измерению рассеянных фотонов, в основном относящихся к полосам поглощения. Здесь сложность для анализа поверхности состоит в том, что ультрафиолетовое излучение, как правило, проникает в материал на значительную глубину и, следовательно, информация относится к объему, а не к поверхности.

Широко применяются методы, основанные на анализе рентгеновских фотонов. **Метод рентгеноструктурного анализа**, в котором анализируются фотоны, испытавшие дифракцию на атомах мишени. Данный метод позволяет определить фазовый состав образца. Менее распространен метод, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения (*метод флюо-*

*ресцензии*), несущий информацию об элементном составе образца. В настоящее время он практически вытеснен **методом электронного микроанализа**.

Процесс эмиссии электронов при облучении образца фотонами – это хорошо известный фотоэффект (**фотоэлектронная эмиссия**). Он изучался в течение многих десятилетий, причем главным образом использовались фотоны ультрафиолетовой и коротковолновой видимой областей спектра. Метод состоит в следующем: определяются число и энергия испускаемых электронов как функция длины волны падающего излучения.

С появлением сложных электронных анализаторов с высоким разрешением по энергии такой метод начал весьма широко применяться. Чтобы получить больше информации об исследуемом материале и особенно сведения для химической идентификации, применяются также фотоны высоких энергий рентгеновского диапазона. Это метод **рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**. Он применяется для определения электронной структуры поверхности твердого тела, а также для химической идентификации поверхностных компонентов.

Таким образом, методы анализа элементного состава представляют достаточно большую группу среди других методов анализа поверхности.

\*\*\*

Итак, в общем виде эксперимент по исследованию поверхности любым методом можно представить следующим образом. Поверхность образца подвергается возбуждению некоторого фактора (факторы воздействия), при этом возникают некоторые физические явления. Если такого рода воздействия приводят, например, к испусканию электронов, а информацию о свойствах поверхности получают при анализе электронных спектров, то говорят о методах электронной спектроскопии. Анализ конкретных параметров возникающих явлений позволяет определить изотопный и химический состав, а также атомную и электронную структуру поверхности (распределении заполненных и незаполненных энергетических поверхностных уровней, степени окисления поверхностных молекул и химической активности поверхности или молекул, расположенных на поверхности, о характеристике связей системы «твердое тело – адсорбат»). Причем в одном эксперименте все сразу из перечисленного определить невозможно.

Глубина анализа обычно определяется тем сортом частиц, которые используются в конкретном эксперименте, и меняется от десятых долей нанометра до  $10^3$  нм.

Перечислим еще раз методы исследования:

### I. Фактор воздействия – электроны, отклик – электроны

Основные методы, реализованные на основе этой комбинации: электронная Оже-спектроскопия, дифракция медленных электронов или дифракция электронов низких энергий и дифракция отраженных быстрых электронов.

В отличие от других частиц электроны не изменяют состава остаточной атмосферы сверхвысоковакуумных камер, в которых проводятся исследования, легко регистрируются и поддаются счету. Последнее обстоятельство позволяет достаточно просто проводить количественный анализ поверхности, то есть получать, например, данные о концентрациях атомов различных элементов.

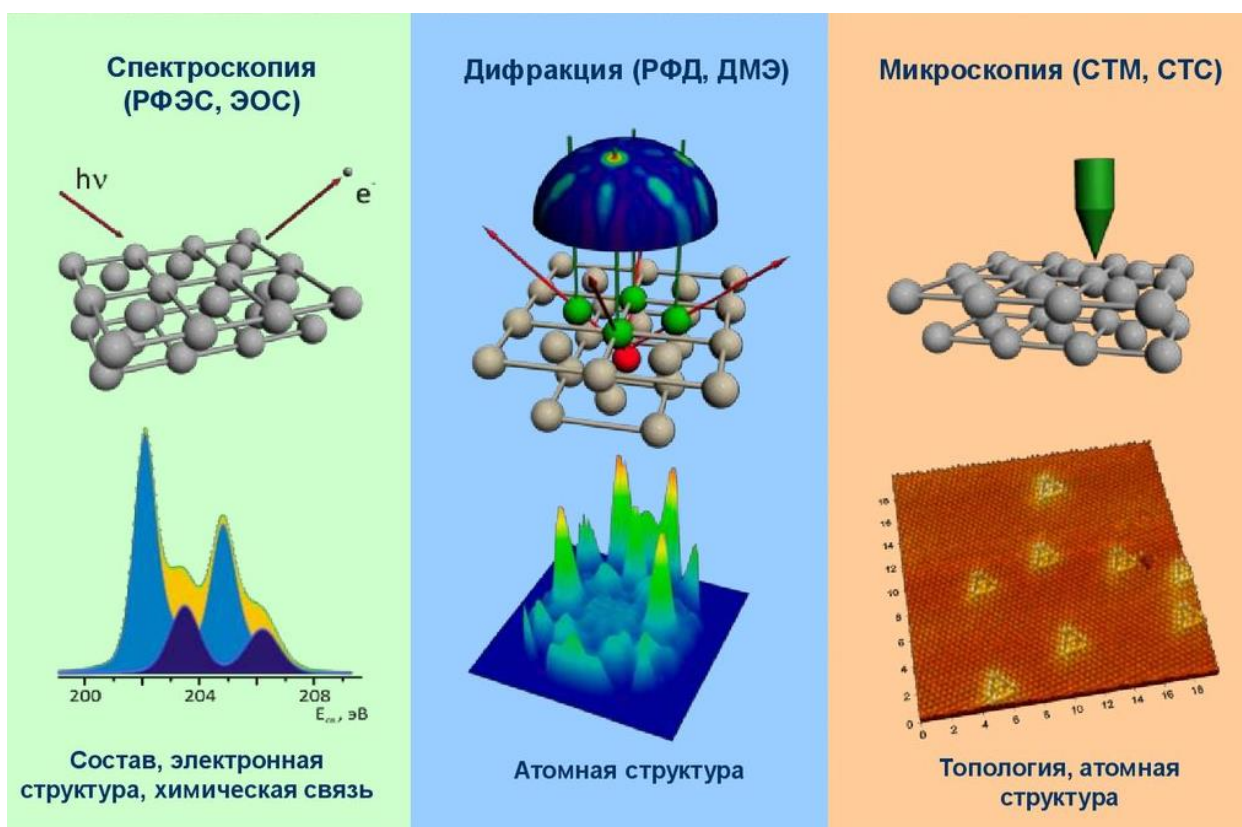


Рис. 3.2. Методы исследования поверхности и результаты этих исследований

### II. Фактор воздействия – электроны, отклик – фотоны

К комбинации «фактор–отклик» относятся методы спектроскопии потенциала появления и спектроскопии потенциала появления в мягком рентгеновском излучении. Суть их заключается в определении энергетического порога ионизации уровней атомов на поверхности твердого тела падающими электронами. Обнаруживается этот порог по появлению рентгеновского излучения, которое является следствием переходов электронов с верхнего уровня на нижний, опустошенный вследствие ионизации. Такое мягкое рентгеновское излучение слабо поглощается в твердом теле. Поэтому поверхностная чувствительность этих методов определяется неупругим рассеянием первичных электронов.

### **III. Фактор воздействия – фотоны, отклик – электроны**

Совокупность методов, основанных на комбинации «фактор–отклик», носит название фотоэлектронной спектроскопии. Различают (по типу источников фотонов) ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию, использующую источники с фиксированной энергией фотонов  $h\nu$  в области 10–40 эВ, и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), где применяются источники мягкого рентгеновского излучения ( $h\nu$  в области 1,2–1,4 кэВ). В каждом из этих методов поперечное сечение фотоионизации достаточно мало, так что глубина проникновения фотонов велика по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов, испускаемых в результате фотоэффекта на атомах мишени, поэтому поверхностная чувствительность определяется электронами.

### **IV. Фактор воздействия – ионы, отклик – электроны**

При указанном факторе воздействия может возбуждаться Оже-электронная эмиссия и в принципе может быть реализован метод Оже-спектроскопии с ионным возбуждением. Однако до промышленного производства спектрометры такого типа не дошли в силу малой изученности закономерностей указанного типа Оже-электронной эмиссии. Вместе с тем Оже-электронные спектры могут давать дополнительную информацию в экспериментах по рассеянию ионов высокой энергии (порядка мега-электронвольт); поверхностную чувствительность при этом определяет средняя длина свободного пробега Оже-электронов.

Еще одним методом, относящимся к названной комбинации «фактор–отклик», является *ионно-нейтрализационная спектроскопия*, при которой роль фактора воздействия выполняет пучок ионов низкой энергии, который обеспечивает создание дырок на атомных уровнях вблизи поверхности. В эксперименте фиксируются электроны, испущенные с валентных и связанных уровней поверхностных атомов в результате Оже-релаксации. Типичные энергии электронов в этом методе сравнимы с энергиями электронов в УФЭС, так что глубина выхода электронов достаточно мала. Часто полагают, что в действительности Оже-процесс инициируется падающим ионом еще до того, как он достигнет поверхности; в этом случае сам механизм процесса, вызываемого зондирующим пучком, обеспечивает чрезвычайно высокую поверхностную чувствительность.

### **V. Фактор воздействия – ионы, отклик – ионы**

Наиболее развитыми методами, относящимися к комбинации «фактор–отклик», являются спектроскопия ионного рассеяния (или рассеяния медленных ионов) и энерго-масс-спектрометрия вторичных ионов (ЭМСВИ). Как ясно из названия, в основе первой группы методов лежат процессы рассеяния

(больше известного, как резерфордовское обратное рассеяние) первичных ионов на атомах поверхности. В основе ЭМСВИ лежит ионное распыление поверхности, при этом более распространенное название метода – ВИМС – **вторичная ионная масс-спектрометрия**, поскольку энергоанализ вторичных ионов не всегда целесообразен.

В ВИМС в качестве зондирующих используются ионы практически всех сортов (инертных и химически активных газов, щелочных металлов и пр.) и любой зарядности. Энергия при этом выбирается в диапазоне 1–10 кэВ, который соответствует наиболее эффективному распылению. Информация об элементном и химическом составе извлекается из состава спектра масс и энергетических спектров продуктов распыления поверхности. Из состава спектра масс получают информацию об изотопном и химическом составе поверхности. Из энергетических спектров вторичных ионов (ЭСВИ) может быть получена информация об энергии связи атомов и работе выхода электронов.

Кроме вышеперечисленных, к методам электронной спектроскопии относят ряд методов, использующих физические (полевые) воздействия на поверхность твердого тела.

## **VI. Фактор воздействия – электростатическое поле, отклик – электроны**

Сочетание «фактор–отклик» породило один самых эффективных методов исследования поверхности, основанный на явлении «полевой электронной эмиссии», которую называют также туннельной, холодной, автоэлектронной эмиссией. Данное явление лежит в основе работы разнообразных микроскопов, например туннельного электронного микроскопа, имеющего лучшее на сегодняшний день пространственное разрешение (менее 1 нм). Для возникновения полевой электронной эмиссии (туннельного тока) вблизи поверхности необходимо создать электростатическое поле напряженностью  $10^7$ – $10^8$  В/см. Одним из последних достижений в создании туннельных микроскопов является сканирующий туннельный микроскоп (изобретенный в 1986 г. и отмеченный Нобелевской премией), способный работать в условиях атмосферы (нет необходимости в создании высоковакуумных систем).

## **VII. Фактор воздействия – электростатическое поле, отклик – ионы**

Под сочетанием «фактор–отклик» прежде всего подразумевается эмиссионное явление, возникающее при приложении к поверхности электростатического поля напряженностью  $10^7$ – $10^8$  В/см – полевая ионная эмиссия (ПИЭ). ПИЭ лежит в основе микроскопии поверхности, получившей название **полевой ионной микроскопии** (ПИМ). Микроскопы этого вида впервые позволили

приблизиться к идеалу микроскопии, дав возможность не только наблюдать поверхность в масштабе, близком к шкале атомных размеров, но и одновременно следить за быстрыми изменениями атомной топографии поверхности. Кроме того, ПЭМ впервые предоставил возможность непосредственного определения чистоты поверхности. **Полевая ионная микроскопия** – практическое воплощение явления полевой ионизации. Вместе с тем ПИМ – это одно из наиболее простых в техническом отношении устройств для исследования поверхности. Первый ПИМ был создан Э. В. Мюллером в 1951 г. и представлял из себя просто ПЭМ, работающий «наоборот», то есть с противоположными по отношению к ПЭМ знаками потенциала на электродах.

### **VIII. Фактор воздействия – температура, отклик – электроны**

Метод определения работы выхода электрона, основанный на использовании сочетания «фактор–отклик», известен уже около 100 лет и считается классическим. Явление, на котором данный метод основан, – **термоэлектронная эмиссия** (ТЭЭ) – испускание электронов нагретыми телами (эмиттерами) в условиях вакуума. Теоретической основой метода является формула (предложенная О. У. Ричардсоном, открывшим ТЭЭ, и уточненная на основе квантовой теории С. Дэшманом), определяющая величину плотности  $j$  тока насыщения термоэлектронной эмиссии от температуры образца и работы выхода электрона.

### **IX. Фактор воздействия – температура, отклик – ионы**

Наиболее развитым и популярным методом на основе комбинации «фактор–отклик» является **термодесорбционная спектроскопия** (ТДС). В основе метода явления: 1) термической десорбции (термодесорбции (ТД) – процесса, в котором атом или молекула адсорбата получает от тепловых колебаний атомов поверхности энергию, достаточную, чтобы уйти из адсорбционной потенциальной ямы и покинуть поверхность; 2) поверхностной ионизации (ПИ) – процесса образования ионов в процессе термической десорбции частиц с поверхности. Информация об энергии активации десорбции извлекается из интенсивности десорбирующихся атомов в зависимости от температуры при линейном увеличении температуры поверхности ( $Y = f(T)$ ). Если производится нагрев всего объема образца, растворенные в нем газы диффундируют к поверхности и покидают образец. В этом случае из зависимости  $Y = f(T)$  можно получить информацию об энергии активации диффузии и энергии связи изучаемых атомов; сам метод при этом называют термостимулированным газовыделением (ТСГВ).

### 3.2. Общие требования к образцам и экспериментам

В заключение рассмотрим некоторые общие экспериментальные требования, которые всегда должны выполняться при изучении свойств поверхности на атомном уровне. Из общих соображений ясно, что в течение всего эксперимента (например одного часа) состав поверхности должен оставаться неизменным. При исследовании поверхности ситуация осложняется тем, что к ней непрерывно происходит подвод частиц из газовой фазы и их адсорбция. Поэтому одно из требований может состоять в том, что в течение часа число атомов, достигающих поверхность из газовой фазы, должно составлять не более нескольких процентов монослоя.

Основными компонентами высоковакуумных камер являются  $H$  и  $CO$ , которые легко реагируют со многими поверхностями. Если принять для них коэффициент прилипания равным единице, то приходим к выводу, что для выполнения этого требования необходим вакуум  $10^{-10}$  мм рт.ст. или лучше.

Заметим, что бурное развитие исследований в области поверхности началось в 60-е гг. XX в. и связано именно с созданием методов достижения сверхвысокого вакуума (СВВ). Причем стимулом для разработки таких методов послужили космические исследования. В настоящее время сверхвысоким вакуумом принято считать значения вакуума ниже  $10^{-9}$  мм рт.ст. При таком давлении средний свободный пробег молекул между столкновениями их друг с другом составляет около 50000 км!

Выполнение первого требования гарантирует лишь то, что поверхность не будет загрязнена в течение эксперимента, однако ничего не говорит о тех загрязнениях, которые возникли, например, во время подготовки образца.

Чтобы избежать их появления, можно готовить образец непосредственно в вакууме. Этот способ подходит для материалов, которые легко расщепляются (оксиды, галогениды щелочных металлов, полупроводники, слоистые соединения).

Если же образец не удастся приготовить в вакууме, то необходимо иметь оборудование для очистки его поверхности в камере до уровня, сравнимого с ограничениями, установленными для загрязнений в вакууме. Для этого используют следующие основные способы:

- нагрев;
- ионную бомбардировку (обычно ионами  $Ar$ );
- химическую обработку.

Очевидно, что нагрев поверхности может привести к десорбции адсорбированных частиц. Однако этот способ имеет естественное ограничение – температура, до которой можно нагреть образец, не должна превышать его темпе-

ратуру плавления. К сожалению, таким способом, как правило, не удастся удалить сильно связанные хемосорбированные частицы. Исключение составляют вольфрам и другие тугоплавкие материалы.

Для удаления слоя поверхности посредством распыления, особенно в случае металлов, наиболее широко используется метод бомбардировки поверхности ионами  $Ar$ . Этот метод можно использовать для удаления большого числа атомных монослоев, в состав которых могут входить и сильно связанные частицы примеси. Одним из недостатков ионной бомбардировки является сильное радиационное повреждение поверхности, так что для восстановления упорядоченной структуры поверхность приходится отжигать.

Химический метод очистки состоит в напуске в вакуумную камеру при низком давлении газов, реагирующих с примесями на поверхности с образованием слабо связанных адсорбатов. Эти адсорбаты могут быть затем термически десорбированы. Наиболее широко этим методом используется для удаления  $C$  с тугоплавких металлов, таких как  $W$ . В отличие от остальных примесей  $C$  так тесно связан с подложкой из  $W$ , что его не удастся удалить простым нагреванием.

### 3.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Широкое распространение в настоящее время получила **электронная спектроскопия**, основанная на анализе электронов, рассеянных или эмитированных поверхностью твердого тела. Электронная спектроскопия лишь сравнительно недавно нашла применение для исследования поверхностей твердых тел, хотя электронно-спектроскопические исследования молекул газов весьма активно проводятся в течение последних десятков лет.

Процессы, характерные для электронной спектроскопии, можно проиллюстрировать с помощью схем, представленных на рис. 3.3.

При облучении поверхности фотонами баланс энергии в упрощенном виде может быть записан следующим образом:

$$E_{кин} = h\nu - \varepsilon_{св}, \quad (1)$$

где  $E_{кин}$  – кинетическая энергия электронов, испускаемых из молекулы под действием фотона с энергией  $h\nu$ ;  $\varepsilon_{св}$  – энергия связи электрона.

Зная энергию первичного излучения  $h\nu$  и определяя экспериментально кинетическую энергию эмитированных электронов  $E_{кин}$ , можно найти энергию связи данного атома или молекулы с поверхностью.

Принципиальная схема электронного спектрометра представлена на рис. 3.4.

Спектроскопические методы можно условно разделить на группы: методы исследования структурных и энергетических характеристик поверхности,



методы анализа химического состава поверхности и методы исследования кинетики поверхностных реакций. Прежде всего, рассмотрим методы исследования структурных и энергетических характеристик поверхности.

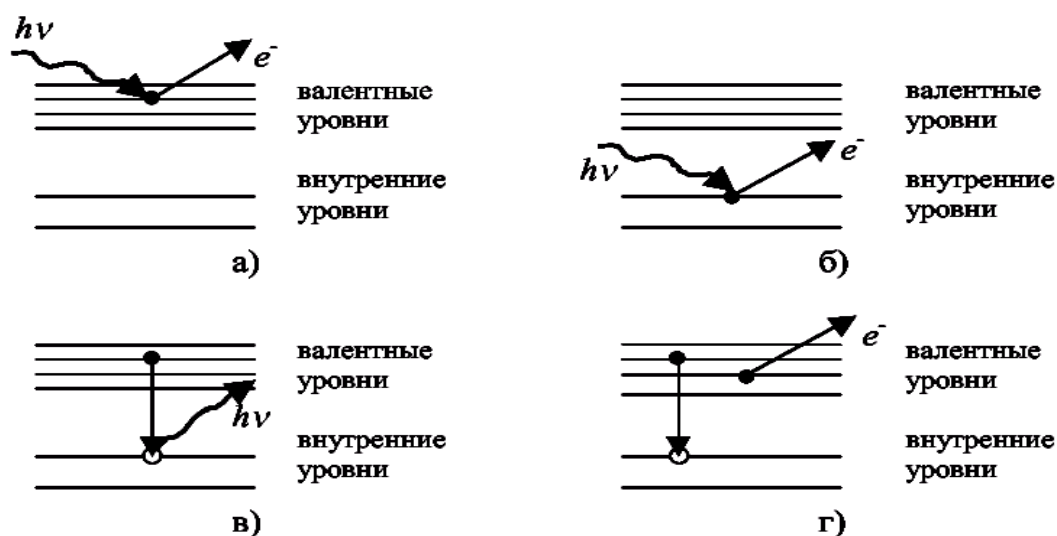


Рис. 3.3. Процессы, характерные для электронной спектроскопии: а) УФС; б) РФЭС; в) рентгеновская флуоресценция; г) Оже-процесс

При облучении поверхности вещества фотонами могут протекать различные процессы, в том числе образование фотоэлектронов, рассеяние фотонов, фотодесорбция атомов и молекул с поверхности (рис. 3.5).

Суть метода РФЭС состоит в получении фотоэлектронных спектров, т.е. измерении кинетической энергии внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии электромагнитного излучения. Теория метода основана на уравнении для фотоэффекта, которое А. Эйнштейн вывел в 1905 г. В 1914 г. Робинсон в Англии сформулировал основные идеи метода РФЭС и провел первые работы по измерению спектров рентгеновских фотоэлектронов. В 1921 г. де Бройль провел аналогичные работы во Франции. Однако технические возможности того времени не позволили создать прибор с хорошим разрешением, а точность измерений не соответствовала требованиям диагностики поверхности.

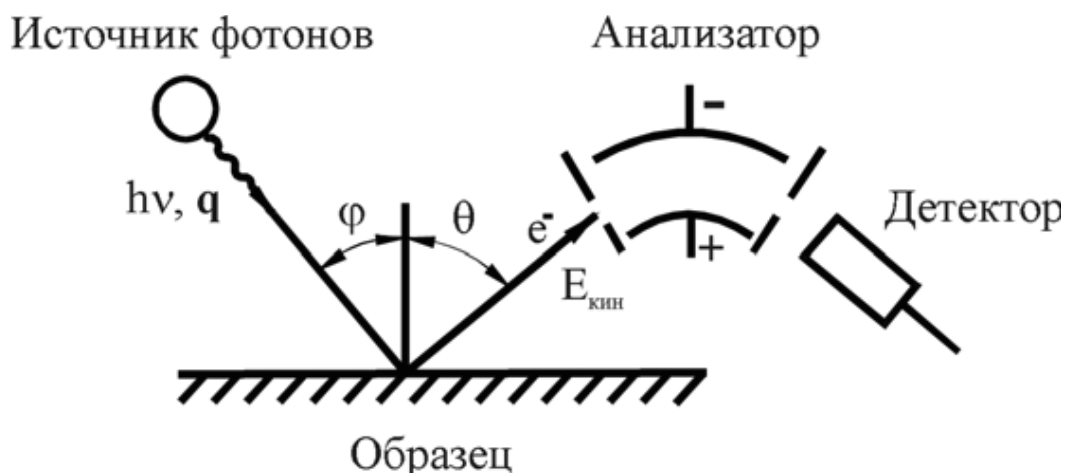


Рис. 3.4. Принципиальная схема спектрометра РФЭС

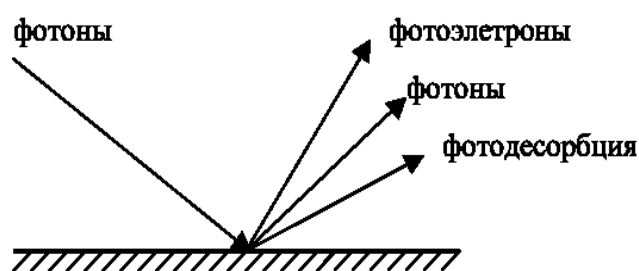


Рис. 3.5. Процессы на поверхности при облучении ее фотонами

В 1954 г. группа шведских ученых во главе с К. Зигбаном создала рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, с которого и началось развитие метода РФЭС. В 1958 г. была опубликована классическая работа К. Зигбана и его коллег, которая показала, что с помощью РФЭС можно отличить медь от ее оксидов. Поскольку метод позволял наблюдать химические эффекты, шведские ученые назвали его «электронной спектроскопией для химического анализа» (ЭСХА). В настоящее время этот термин принято употреблять только в отношении метода РФЭС, хотя первоначально под ЭСХА понималась вся фотоэлектронная спектроскопия (УФС и РФЭС).

В 1966 г. было показано, что РФЭС характеризует поверхностный слой образца толщиной до 10 нм. Глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов относительно неупругих столкновений и составляет 0,5÷2,5 нм для металлов и 4÷10 нм для органических и некоторых полимерных материалов.

Физические принципы метода основаны на явлении фотоэффекта. В спектрометре монохроматический пучок рентгеновских лучей с энергией фотонов  $h\nu$  падает на исследуемое вещество, атомы которого поглощают фотоны. Связанный электрон переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца с энергией, которая в идеальном случае должна удовлетворять уравне-

нию (1). Однако на практике при работе с твердыми образцами необходимо еще учитывать работу выхода спектрометра  $\varphi_S$ , поэтому уравнение (1) примет вид

$$\varepsilon_{св} = h\nu - E_{кин} + \varphi_S \quad (2)$$

Электроны возбуждаются со всех уровней атома, на которых  $\varepsilon_{св} < h\nu$ . Зная величину  $h\nu$  и  $E_{кин}$ , которую измеряют с помощью электронного спектрометра, можно определить энергию связи электрона на том или ином уровне атома. Для каждого элемента Периодической системы Менделеева характерно свое строение атома, поэтому по спектрам фотоэлектронов можно провести соответствующую классификацию. Энергетическая диаграмма РФЭС при выбивании электрона с  $K$ -оболочки атома представлена на рис. 3.6.

Глубина выхода выбитых электронов из образца определяется длиной свободного пробега электрона относительно неупругих столкновений и составляет  $1 \div 10$  нм (рис. 3.7).

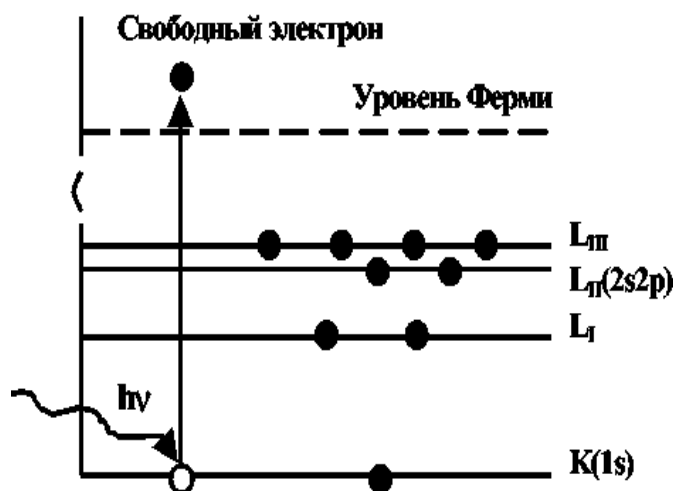


Рис. 3.6. Энергетическая диаграмма РФЭС

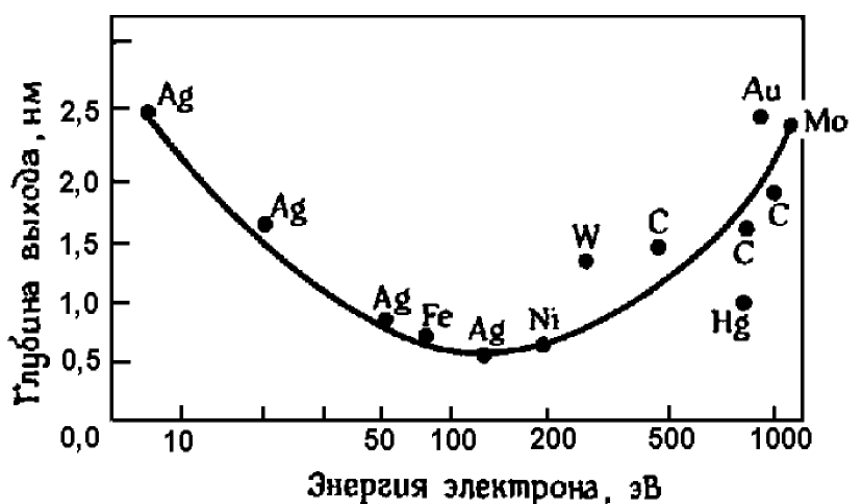


Рис. 3.7. Зависимость средней длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии

Источником излучения в спектрометре является рентгеновская трубка, которая генерирует рентгеновское излучение, состоящее из тормозного и характеризующего излучений (рис. 3.8). Идеальный рентгеновский источник для РФЭС должен давать монохроматическое излучение с энергией, достаточной для ионизации внутренних электронов всех химических элементов Периодической системы. Монохроматичность необходима, поскольку ширина линии рентгеновского излучения, падающего на образец, влияет на ширину фотоэлектронной линии, от которой зависит разрешающая способность спектрометра.

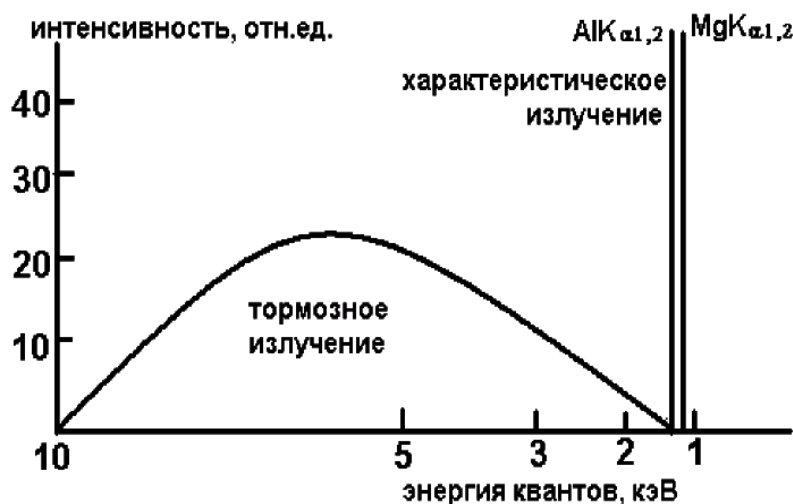


Рис. 3.8. Спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки (алюминиевый или магниевый анод при 10 кВ)

В РФЭС обычно применяют  $K_{\alpha}$  – рентгеновское излучение Al или Mg. Оно дает самые узкие линии. В табл. 3.1 приведены данные по некоторым источникам, используемым в РФЭС. Для поглощения тормозного излучения рентгеновские лучи направляют на образец через алюминиевый или магниевый экран. Применяют также монохромацию излучения. Дополнительная монохромация излучения позволяет уменьшить полуширину линии до 0,2 эВ.

Таблица 3.1

#### Рентгеновские источники РФЭС

Рентгеновские лучи	Энергия, эВ	Ширина линии, эВ
$CuK_{\alpha}$	8048	2,5
$TiK_{\alpha}$	4511	1,4
$AlK_{\alpha}$	1487	0,9
$MgK_{\alpha}$	1254	0,8

Исследуемые образцы могут находиться в твердом или жидком состоянии (жидкость требует особой методики измерений). Образец должен быть установлен достаточно близко к оптической системе анализатора, чтобы испущен-

ные электроны попадали в анализатор с большей эффективностью. Вещество образцов не должно разлагаться в вакууме и под действием рентгеновского излучения. При исследовании адсорбированных процессов требования по вакууму достаточно высокие – до  $10^{-8}$  Па.

Для выделения и фокусировки фотоэлектронов определенной энергии используются магнитные или электростатические энергоанализаторы. С целью уменьшения рассеяния электронов на молекулах остаточных газов в анализаторе требуется поддерживать вакуум не хуже  $10^{-3}$  Па. Необходима также компенсация рассеянных магнитных полей, для чего применяют катушки Гельмгольца или магнитные экраны.

Энергоанализаторы подразделяются на два типа: с задерживающим потенциалом (с тормозящей сеткой) и дисперсионные. В спектрометре с тормозящей сеткой анализ кинетической энергии электрона проводится методом задерживающего потенциала, согласно которому электроны до их регистрации проходят через тормозящее поле. В случае дисперсионных анализаторов электроны могут быть диспергированы или сепарированы по энергиям в магнитном или электростатическом поле. Большинство современных спектрометров являются дисперсионными приборами с электростатическим полем. В них используются анализаторы различной геометрии: отклоняющий сферический секторный конденсатор, отклоняющее цилиндрическое зеркало и бездисперсионный энергетический фильтр. Схематическое изображение анализаторов первых двух типов представлены на рис. 3.9 и 3.10.

В качестве детекторов фотоэлектронов применяют различные электрометры и электронные умножители.

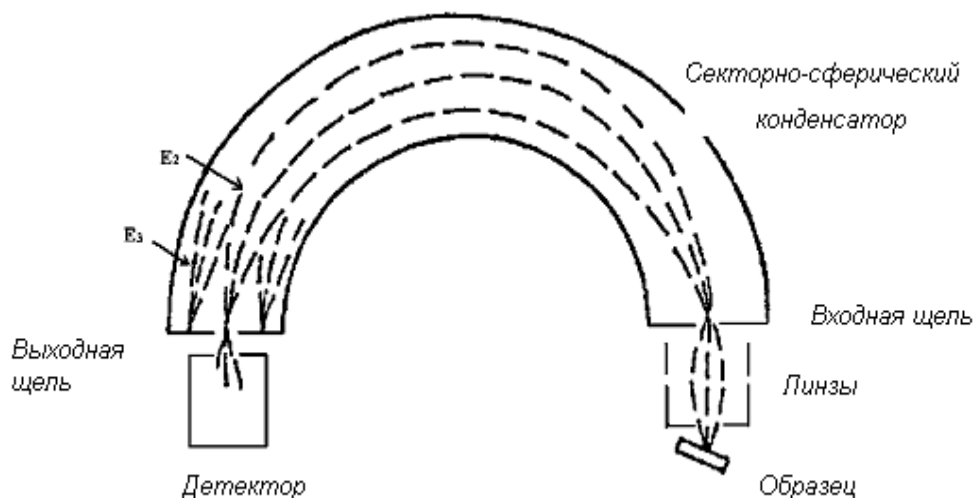


Рис. 3.9. Схема секторного сферического анализатора

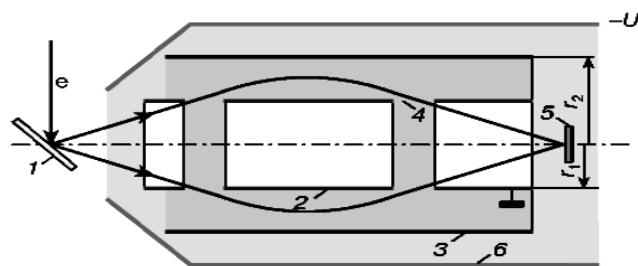


Рис. 3.10. Схематическое изображение энергоанализатора типа «цилиндрическое зеркало»: 1 – образец; 2 – внутренний цилиндр; 3 – внешний цилиндр; 4 – окна для входа и выхода электронов; 5 – коллектор; 6 – магнитный экран

С помощью РФЭС по спектру фотоэлектронов можно проводить качественный и количественный анализ состава поверхности. Спектр фотоэлектронов представляет собой зависимость числа фотоэлектронов, попадающих в детектор, от величины их кинетической энергии. По кинетической энергии, учитывая поправку на работу выхода спектрометра, находят энергию связи. Окончательный анализ химического состава образца проводится по спектру интенсивности фотоэлектронов от энергии связи. На рис. 3.11 в качестве примера представлен спектр золотой фольги, на которой адсорбировано некоторое количество ртути. С помощью РФЭС-спектрометра можно определить менее чем 0,1% монослоя *Hg* на поверхности *Au*.

Положение пика, характерного для определяемого элемента, зависит от взаимодействия атомов этого элемента с атомами других элементов. В результате изменения валентности, координации, типа или энергии связи незначительно изменяется энергия электронов внутренних оболочек, что проявляется в фотоэлектронных спектрах в виде химического сдвига (рис. 3.12). Сравнивая величины химических сдвигов в различных химических соединениях, можно определить характер функциональных групп в соединениях.

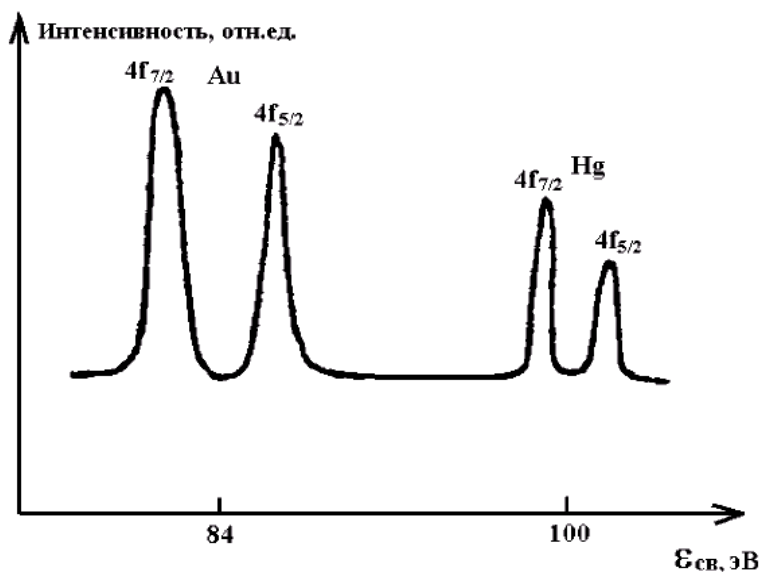


Рис. 3.11. Спектр фотоэлектронов золотой фольги

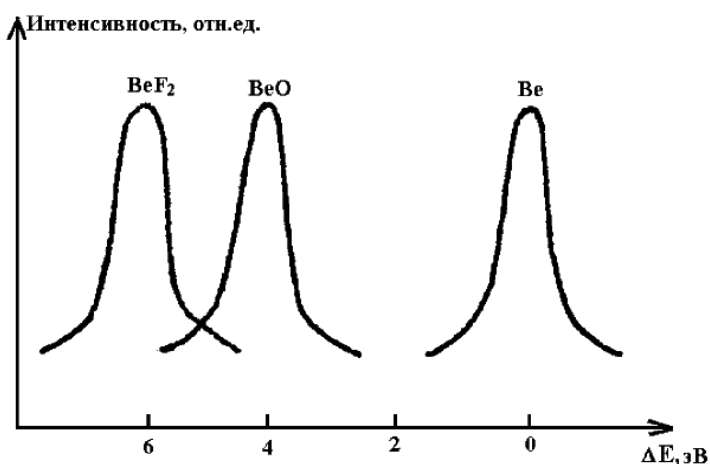


Рис. 3.12. Химический сдвиг энергии связи 1s-электронов бериллия в соединениях

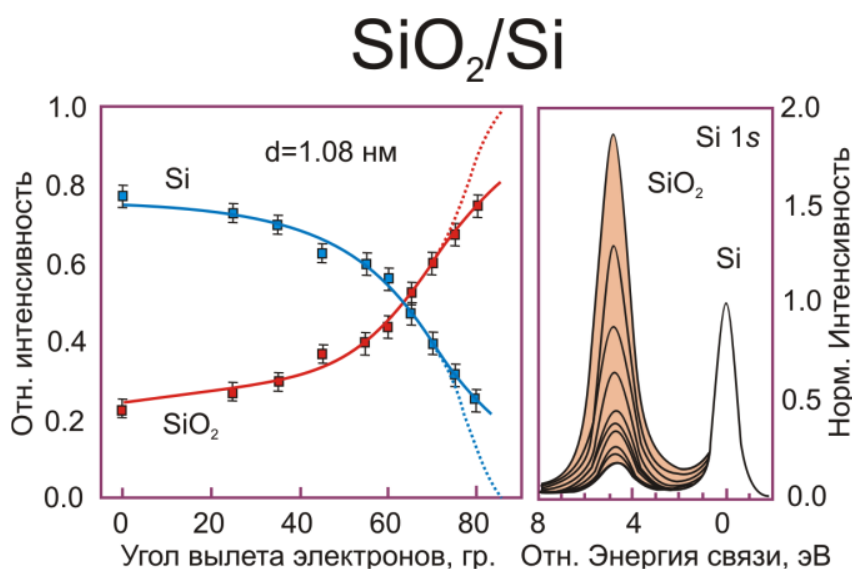


Рис. 3.13. Si2p поверхности кремния, покрытой тонким слоем оксида

### 3.4. Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС)

В этом методе на поверхность падает ультрафиолетовое излучение и исследуются эмитированные фотоэлектроны. Основной переменной является длина волны ультрафиолетового излучения, две другие переменные – угол падения и поляризация света. В процессе измерений регистрируется энергетический спектр эмитированных фотоэлектронов, а в некоторых экспериментах также их угловое распределение.

Для появления фотоэлектронов должна быть обеспечена возможность электронного перехода с некоторого заполненного энергетического уровня на уровень, находящийся выше уровня свободного электрона, при этом измеренное распределение фотоэлектронов по энергиям отражает плотность заполненных энергетических уровней как объемных, так и поверхностных.

Метод УФС применяется при исследовании поверхностных состояний, связанных с взаимодействием в системе «адсорбат – твердое тело», и позволяет получить ценную информацию о хемосорбции. Важным преимуществом метода является малое возмущение поверхности (практически неразрушающий метод диагностики).

Приблизительная глубина анализа составляет 5 нм.

### 3.5. Оже-электронная спектроскопия (ОЭС)

Среди всех электронно-спектроскопических методик особое место занимает Оже-электронная спектроскопия (ОЭС), которая, пожалуй, является самой распространенной методикой.

Эффект, на котором основана ОЭС, был открыт в 1925 г. французским физиком Пьером Оже (P. Auger), отсюда и название метода. Суть его состоит в следующем.

На рис. 3.14 показан фрагмент электронной структуры атома, в состав которого входят три электронных уровня, частично или полностью занятые электронами (на рисунке они обозначены как  $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ).

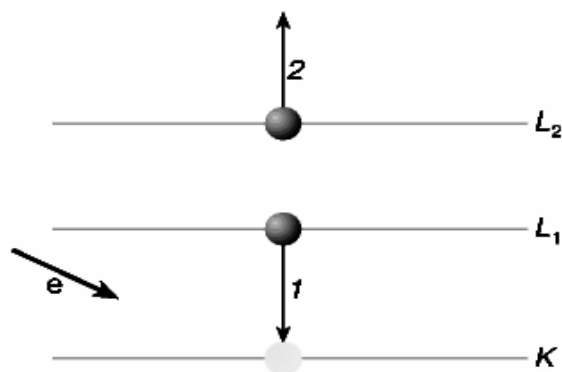


Рис. 3.14. Схематическое изображение Оже-процесса в атоме

Если атом обстреливается ускоренными электронами  $e$ , энергия которых выше потенциала ионизации уровня  $K$ , то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком).

Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня  $L_1$  (переход обозначен стрелкой  $1$ ). При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях  $K$  и  $L_1$ . В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безизлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся, например, на уровне  $L_2$ . Если этой энергии будет достаточно, то



произойдет ионизация уровня  $L_2$ , в результате чего будет испущен электрон (стрелка 2). Реализация второй возможности и есть собственно Оже-процесс, а эмитируемый электрон называют Оже-электроном.

Измерив энергию такого электрона, можно определить, какому элементу Периодической таблицы Менделеева соответствуют обстреливаемые электронным пучком атомы. Такая возможность объясняется тем, что энергия Оже-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.

Если обозначить Оже-процесс обычным образом через последовательность уровней, принимающих в нем участие,  $KL_1L_2$ , то в первом приближении энергия Оже-электронов  $E(KL_1L_2)$  определяется формулой

$$E(KL_1L_2) = E(K) - E(L_1) - E(L_2), \quad (3)$$

где  $E(K)$ ,  $E(L_1)$  и  $E(L_2)$  – энергии связи электронов на уровнях  $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ .

При более строгом подходе для энергии Оже-электронов вводят поправку  $\Delta E$ , связанную с тем, что после Оже-процесса в атоме образуются две дырки. Существуют различные способы определения  $\Delta E$ . Самым простым является способ, при котором наличие дырок учитывается привлечением данных для соседнего элемента с более высоким атомным номером. Тогда в общем случае для любого Оже-процесса  $ABC$ , происходящего в атоме с порядковым номером  $Z$ , можно записать

$$E^Z(ABC) = E(A)^Z - E(B)^Z - E(C)^{Z+1}, \quad (4)$$

где через  $A$ ,  $B$  и  $C$  по-прежнему обозначены уровни, участвующие в процессе.

В твердых телах наличие двух дырок приводит к перераспределению зарядов, и возникающая при этом поляризация увеличивает энергию эмитируемых электронов по сравнению со свободными атомами. Этот сдвиг в некоторых случаях может достигать 10–20 эВ.

### *Глубина выхода Оже-электронов*

Главным преимуществом ОЭС по сравнению с многими другими методами является очень малая глубина анализа, что делает эту методику пригодной для исследования поверхности. В свою очередь, глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в смысле неупругих взаимодействий. Если зародившийся в твердом теле Оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие (например совершит ионизацию атома), то он потеряет часть энергии и не будет зарегистрирован в интересующем нас месте энергетического спектра вторичных электронов, который формируется при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами.

ми. Иными словами, Оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта. Длина свободного пробега в большей степени зависит от скорости движения, а следовательно, и от энергии электронов. Обычно исследуются Оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электронвольт до нескольких килоэлектронвольт. Во всех материалах длина свободного пробега (и глубина анализа) таких электронов не превышает 2–3 нм, т.е. величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. При этом львиная доля информации поступает с глубины 0,5–1,0 нм, что и делает ОЭС уникальным методом исследования поверхности.

### *Регистрация Оже-электронов*

Если Оже-эффект был открыт в 1925 г., то первые приборы, в которых он был использован для исследования поверхности, появились лишь в 60-х гг. XX в. Для того чтобы объяснить такую большую задержку во времени, надо знать, что представляет собой спектр вторичных электронов, образующихся при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами (рис. 3.15). Оказывается, что в области энергий, в которой находятся Оже-электроны, существует большое количество неупругорассеянных первичных электронов, которые образуют сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять Оже-электроны. Ток неупругорассеянных электронов на несколько порядков превышает ток Оже-электронов, поэтому возникает обычная труднорешаемая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона. Эта задача впервые была решена в 1962 г. Л. А. Харрисом, после чего начался период бурного развития Оже-электронной спектроскопии.

Для реализации метода ЭОС требуется вакуумная система, электронная пушка для бомбардировки образца и анализатор энергий эмитированных электронов. Требования к вакууму зависят от конкретной задачи. Например, если исследуется химический состав чистой поверхности образца, то (как и в методе РФЭС) вакуум должен быть не хуже  $10^{-7} \div 10^{-8}$  Па. Если же изучается адсорбция газов на поверхности твердого тела, то верхний предел давления в камере зависит от рода газа, вероятности электрических пробоев в газе и ограничен возрастающим с ростом давления рассеянием электронов на молекулах газа. Блок-схема Оже-спектрометра с анализатором энергий электронов методом тормозящего поля представлена на рис. 3.16.

На рис. 3.17, а изображен участок энергетического спектра ( $N$  – число электронов,  $E$  – их энергия) вторичных электронов, в который попадают и Оже-электроны с энергией  $E_1$ .

Как видно из рис. 3.17, а, Оже-электроны образуют однополярный пик очень малой интенсивности, который накладывается на большой фоновый ток неупругорассеянных электронов, при этом последний относительно слабо зависит от энергии. Харрис предложил продифференцировать спектр  $N(E)$ , то есть превратить его в  $dN/dE$ , в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого Оже-сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двухполярный пик с амплитудой  $A$  (рис. 3.17, б), который легко может быть зарегистрирован. При этом дифференцирование осуществляется электрическими методами непосредственно в процессе записи спектра.

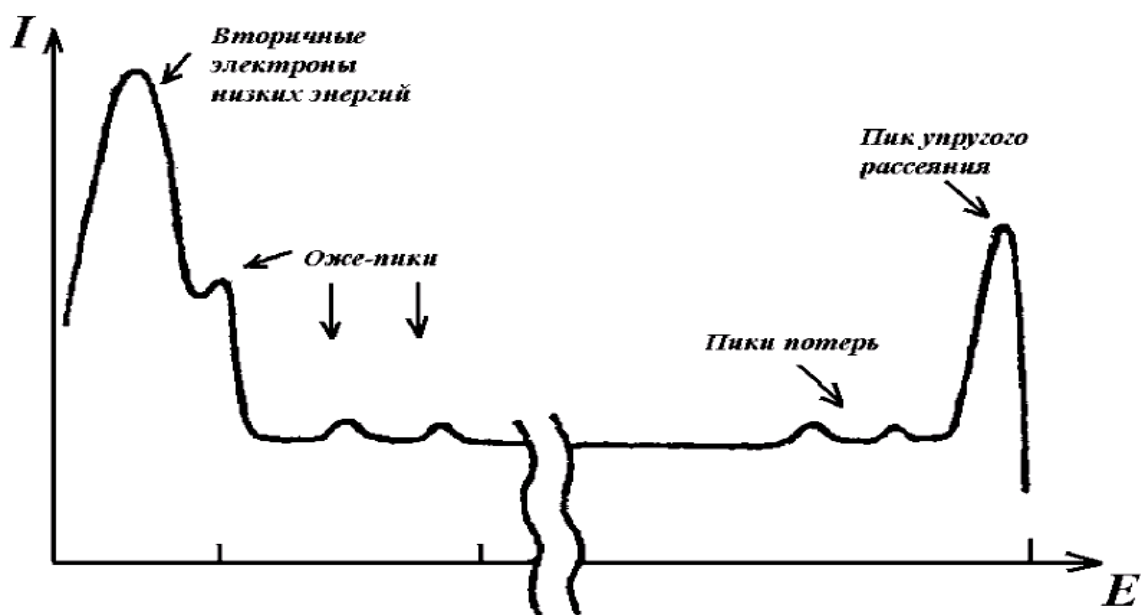


Рис. 3.15. Спектр вторичных электронов:  $I$  – вторичный электронный ток

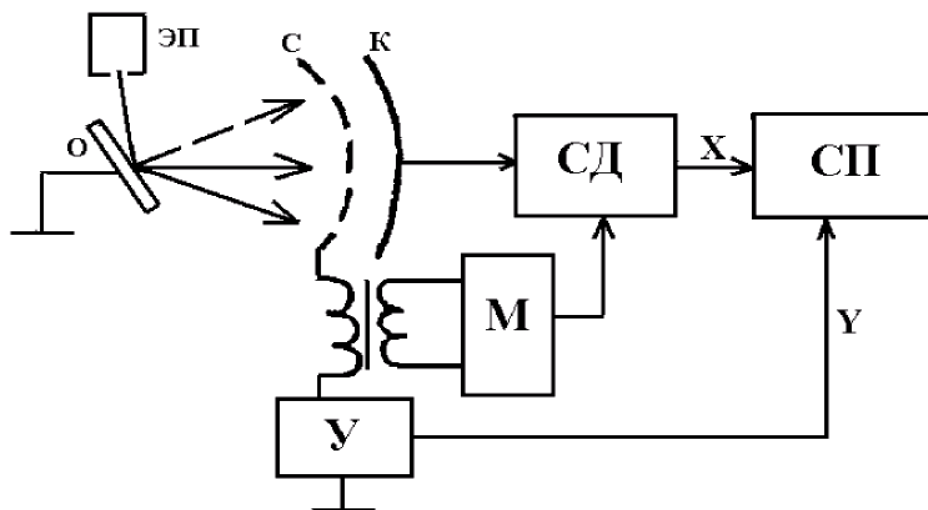


Рис. 3.16. Блок-схема Оже-спектрометра:  
 ЭП – электронная пушка; СД – синхронный детектор; СП – самописец;  
 М – модулятор; К – коллектор; С – задерживающая сетка; О – образец

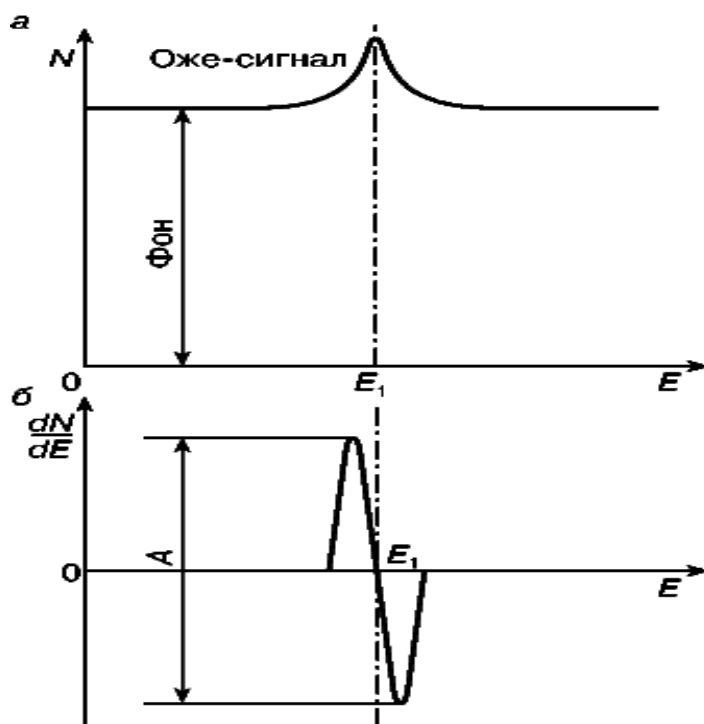


Рис. 3.17. Участок энергетического спектра вторичных электронов:  
 $a$  – до дифференцирования,  $N(E)$ ,  $b$  – после дифференцирования,  $\frac{dN}{dE}(E)$

### Применение ОЭС

Традиционные области применения ОЭС – изучение процессов адсорбции и десорбции на поверхностях твердых тел, коррозии, явлений, происходящих при поверхностном гетерогенном катализе, контроль за чистотой поверхности в различных технологических процессах.

С появлением сканирующих Оже-спектрометров ОЭС широко используется и в микроэлектронике, в том числе для выявления причин отказа различных элементов микросхем.

Этот список применений можно продолжать сколько угодно, поскольку буквально с каждым днем у этой уникальной методики открываются новые возможности.

Современные приборы дополнительно снабжены источниками ускоренных ионов, которые могут послойно стравливать образцы. Благодаря этому появилась возможность проводить трехмерный анализ состава объектов. Следует отметить, что в настоящее время удается получать недифференцированные Оже-спектры, что существенно упрощает изучение тонкой структуры самих Оже-линий, которая связана с наличием химических связей. Таким образом, ОЭС в перспективе может превратиться из метода анализа элементного состава в количественный метод анализа химического состава поверхности, что сделает его еще более универсальным инструментом.

На рис. 3.18 представлен общий вид прибора для исследования методом Оже-электронной спектроскопии.

Современная аппаратура для исследований может сочетать в одном устройстве несколько методов электронной спектроскопии (рис. 3.19).



Рис. 3.18. Внешний вид электронного спектрометра

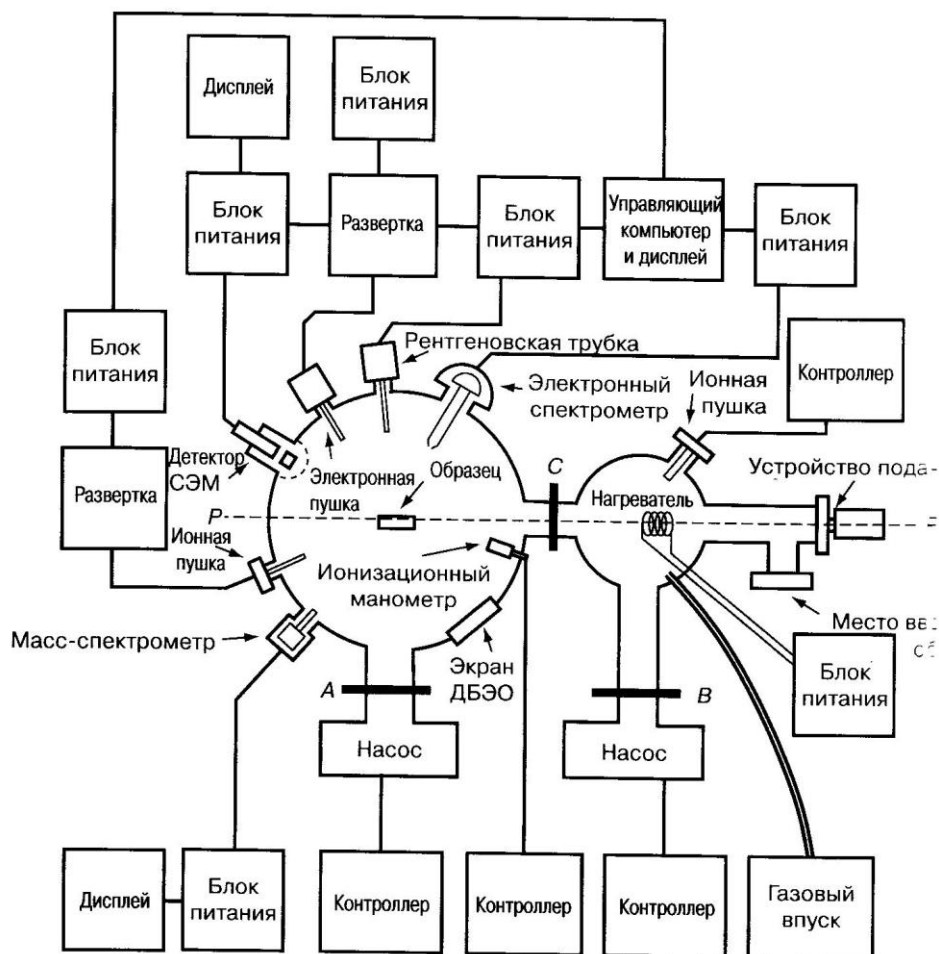


Рис. 3.19. Примерная схема анализа поверхности, включающая РФЭС, ОЭС и МСВИ

Несколько слов следует сказать об абсолютной чувствительности метода ОЭС. Если говорить о минимально регистрируемой объемной концентрации атомов ( $\sim 10^{-19} \text{ см}^{-3}$ ), то ОЭС по этому параметру сильно уступает другим методикам. Главное преимущество Оже-электронной спектроскопии заключается в другом – в возможности обнаружения малых примесей на поверхности (точнее, в слое толщиной 0,5–1,0 нм). В массовом измерении чувствительность метода составляет  $< 10^{-14}$  г. Если распределить столь малое количество вещества на поверхности в один слой атомов, то оно будет соответствовать  $10^{-3}$  монослоя.

На рис. 3.21 представлены результаты анализа распределения элементов по глубине исследуемого образца.

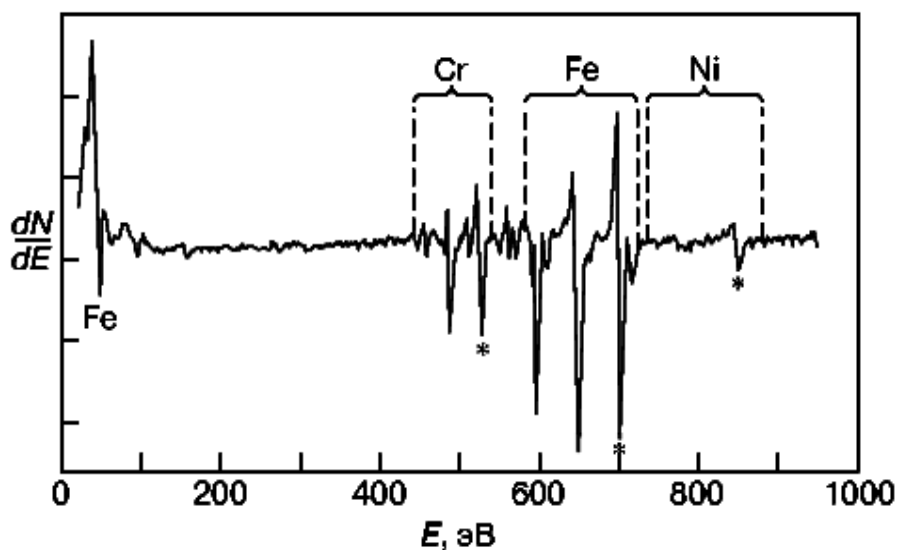


Рис. 3.20. Оже-спектр нержавеющей стали

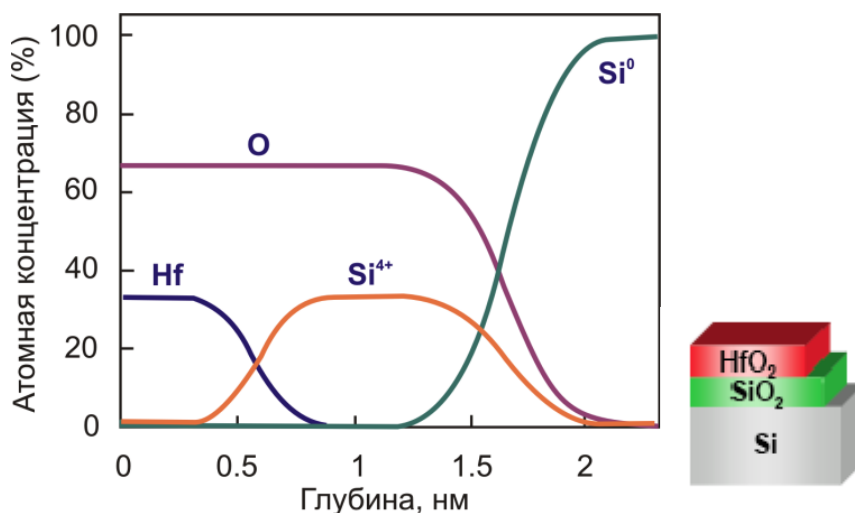


Рис. 3.21. Результаты анализа распределения элементов по глубине

## Схема оже процесса

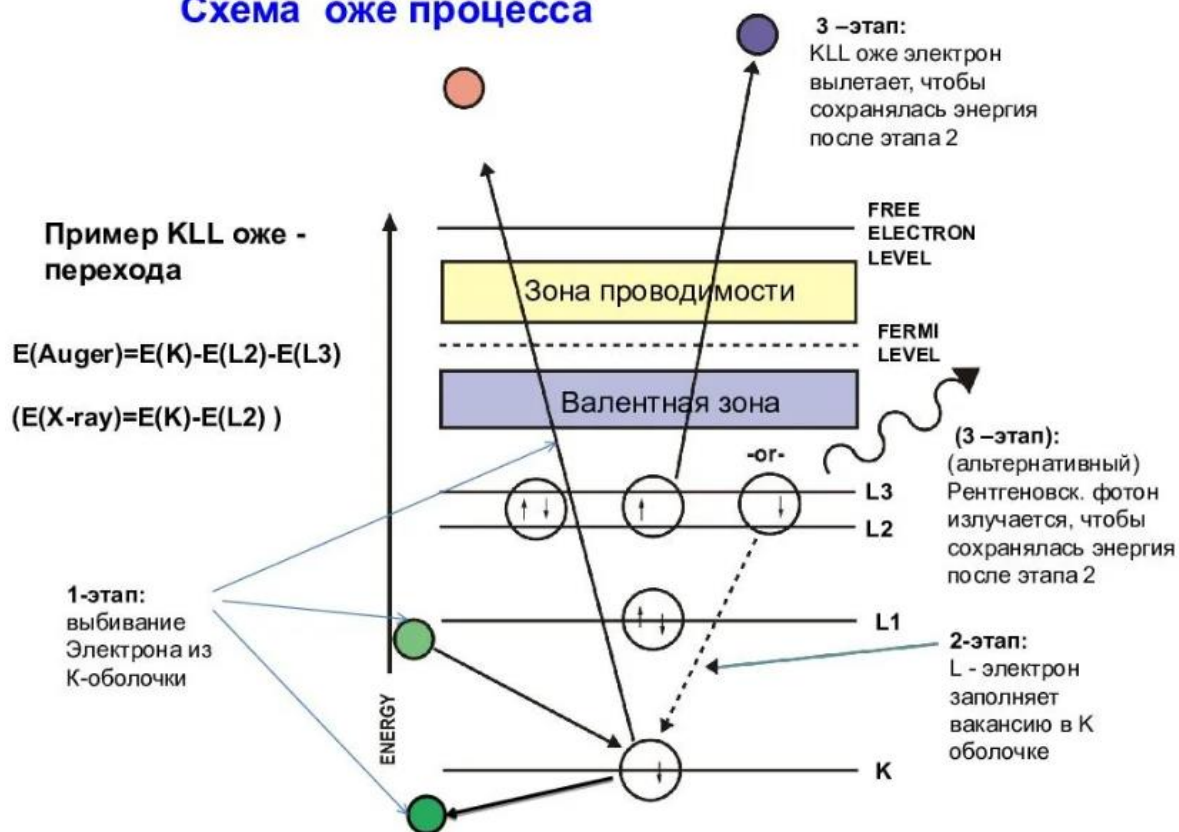


Рис. 3.22. Образование Оже-электрона

### Вопросы для самопроверки

1. Что такое методы электронной спектроскопии? Какую информацию можно получать с их помощью?
2. Нарисуйте и прокомментируйте диаграмму Пропста.
3. В чем суть метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии? Какую информацию дает этот метод?
4. Как с помощью метода РФЭС рассчитать энергию связи электрона?
5. Какова глубина анализа поверхностного слоя с помощью метода РФЭС.
6. Опишите аппаратную реализацию метода РФЭС.
7. Зачем в методах электронной спектроскопии необходим высокий вакуум? Какова его величина?
8. Охарактеризуйте кратко метод ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии? В чем его принципиальное отличие от метода РФЭС?
9. Нарисуйте и прокомментируйте Оже-электронный переход и образование Оже-электрона.
10. В чем суть метода Оже-электронной спектроскопии? Какую информацию дает этот метод? Перечислите области применения этого метода.
11. Опишите аппаратную реализацию метода РФЭС.

### 3.6. Спектроскопия электронных потерь энергии (СПЭ)

При прохождении высокоэнергетических электронов сквозь тонкий образец существует вероятность неупругого и упругого рассеивания электронов. Эта вероятность определяется, по существу, энергией электронов, толщиной образца и атомным номером возбужденных атомов. В обычной просвечивающей электронной микроскопии неупруго рассеянные электроны не требуются, потому что они приводят к дефокусировке изображения. Однако эти электроны могут использоваться для получения детальной информации о химическом составе материала, через который они проходят – его электронной структуре, химических связях элементов внутри.

Физический метод, используемый для измерения потерь энергии электронов, рассеянных в определенном угловом диапазоне, называется спектроскопией характеристических потерь энергии электронов. Он может использоваться в аналитической просвечивающей электронной микроскопии для химического анализа при высоком латеральном разрешении, а также в режиме отражения для исследования поверхности. В последнем случае поверхность образца бомбардируется электронами относительно низкой энергии (от нескольких сот эВ до приблизительно 3 кэВ) и анализируются энергетическое и угловое распределения отраженного пучка. Аппаратура, необходимая для отраженной спектроскопии, обычно комбинируется с Оже-электронной спектроскопией, так как спектрометры для ЭОС могут обычно использоваться и как спектрометры энергетических потерь. Потери энергии электронами связаны с различными процессами на поверхности твердого тела или в тонкой пленке. Это возбуждение в твердом теле квазичастиц фононов и плазмонов, колебания адсорбированных на поверхности атомов и молекул, одночастичные возбуждения валентных электронов (внутризонные и межзонные переходы), ионизация внутренних атомных уровней. Характеристические потери охватывают большой диапазон энергии от нескольких миллиэлектронвольт до  $10^3$  эВ и выше. Поэтому для реализации этого метода во всем интервале энергии требуются различные экспериментальные методики, чтобы достичь требуемого разрешения как при очень малых, так и при достаточно больших энергиях возбуждения.

Итак, характеристические потери энергии электронных пучков при прохождении через пленку или при отражении от поверхности могут дать важную информацию о природе твердого тела и соответствующих энергиях связи. Спектроскопия электронных потерь энергии (EELS – от англ. Electron Energy Loss Spectroscopy), как правило, применяется в диапазоне энергий электронов от  $\leq 1$  кэВ до  $\sim 100$  кэВ. Конкретный выбор обуславливается требованиями эксперимента и интересующим интервалом энергий. Режим низких энергий используется главным образом в исследованиях поверхности, где основное вни-



мание уделяется колебательным уровням энергии адсорбированных молекул. В этом случае спектр потерь энергии содержит дискретные пики, соответствующие колебательным состояниям адсорбированных молекул.

При более высоких энергиях главный пик в спектре потерь энергии порождается плазмонными потерями (в физике, плазмóн – квазичастица, отвечающая квантованию плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа). Подробное исследование спектра позволяет выявить дискретные ступеньки, соответствующие возбуждению и ионизации уровней атомного остова. Изучение этих особенностей спектра составляет суть метода идентификации элементов.

Рассмотрим основные процессы, которые сопровождают взаимодействие налетающего электрона с атомом (рис. 3.23). При столкновении электрона с атомом существует вероятность как упругого, так и неупругого рассеяния. Неупругое рассеяние является результатом взаимодействия налетающего электрона с электронами внутренней оболочки атома, валентной зоны или зоны проводимости. Энергия, передаваемая возбужденному электрону, уменьшает кинетическую энергию налетающего электрона и определяет его потери энергии. Электроны внутренних оболочек, или валентные электроны, могут перейти в зону проводимости или покинуть атом, что приведет к формированию дырки и ионизации атома. Через некоторое время возбужденный атом релаксирует и дырка заполняется электроном внешней оболочки. Этот процесс сопровождается эмиссией Оже-электронов или фотонов, несущих дополнительную информацию о химическом составе исследуемого образца.



Рис. 3.23. Схема процессов, протекающих при взаимодействии падающего электрона с атомом

Спектр электронных потерь энергии представляет собой зависимость количества неупругорассеянных электронов, попавших в детектор, расположенный под определенным углом к поверхности образца, от величины потерь энер-

гии. Типичный спектр представлен на рис. 3.24. В общем случае на спектре можно выделить две области: область низких потерь в диапазоне энергий от 0 до  $\sim 50$  эВ и высокоэнергетическую область от  $\sim 50$  до  $\sim 2000$  эВ. Верхний предел потерь энергии определяется интенсивностью сигнала, которая уменьшается экспоненциально с увеличением потерь. Характеристические потери, дающие информацию об элементном составе, связаны с ионизацией атомов на внутренних электронных уровнях, проявляющейся в виде пиков (краев поглощения) на спектре.

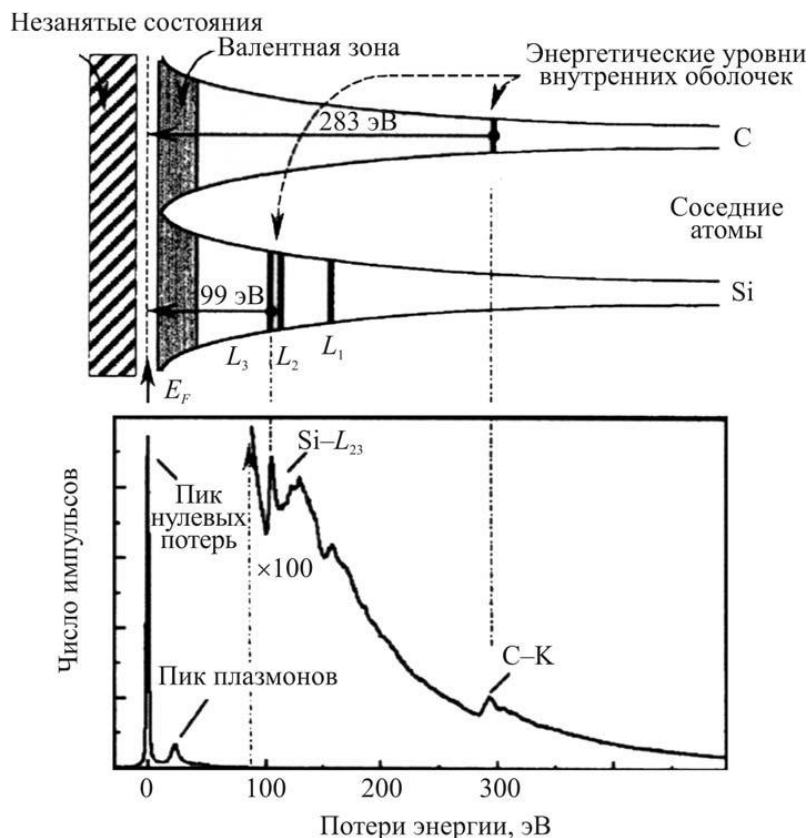


Рис. 3.24. Спектр электронных потерь энергии в SiC и соответствующая схема электронных уровней

Область низких потерь содержит пик так называемых нулевых потерь. Он образован электронами, испытавшими упругие соударения, или электронами, прошедшими через образец без соударений (в случае, если детектор размещается с обратной от облучаемой стороны). Кроме того, в интенсивность пика вносят вклад электроны, рассеянные на фонах. Потери для таких электронов составляют  $\sim 0,1$  эВ. Этот пик не представляет интереса для анализа, однако является характеристикой разрешения спектрометра. Ширина пика на его полувысоте принимается за величину энергетического разрешения спектрометра.

Анализ элементного состава образца связан с анализом высокоэнергетической области спектра, содержащей информацию о потерях энергии, обусловленных ионизацией атома на внутренних электронных уровнях. В этой области

(до 2 кэВ) могут быть определены почти все элементы. Туда попадают серии переходов с  $K$ -уровней (от Li до Si), с  $L$ -уровней (от Al до Sr) и  $M$ -уровней (от Rb до Os). Форма пика определяется оболочкой ( $K, L, M$ ), с которой происходит переход, а также электронной структурой и ближайшим атомным окружением (химической связью). Как правило,  $K$ -переход ( $1s \rightarrow 2p$ ) приводит к появлению пика с так называемой водородоподобной формой, которая характеризуется резким увеличением сигнала в области пороговой энергии (рис. 3.25).  $L$ -переходы ( $p \rightarrow s$  и  $p \rightarrow d$ ) проявляются как пики округлой формы или как пики с водородоподобной формой, но с дополнительными интенсивными линиями (так называемые белые линии) в начале пика. Последние наблюдаются для элементов с атомными номерами  $19 \leq Z \leq 28$  и  $38 \leq Z \leq 46$ .  $M$ -переходы также могут проявляться с присутствием белых линий, если наблюдаются незанятые  $d$ - или  $f$ -состояния (рис. 3.25).

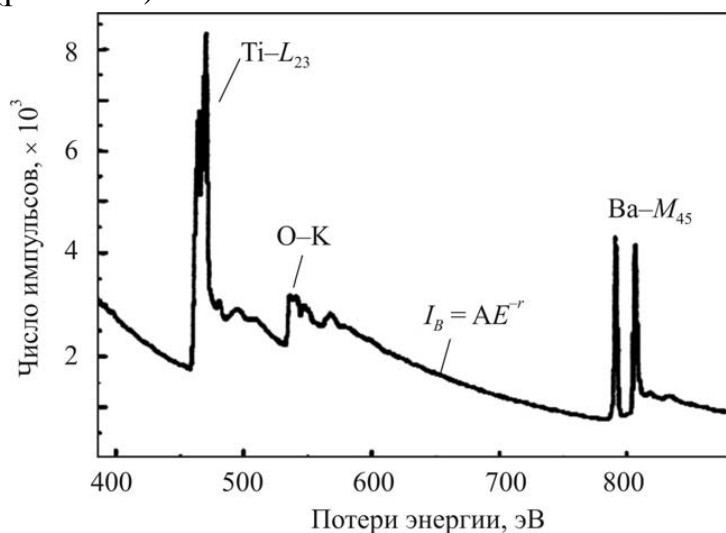


Рис. 3.25. Спектр электронных потерь энергии в BaTiO<sub>3</sub>

Помимо качественного элементного анализа, метод EELS позволяет определить концентрацию элемента в анализируемом объеме. Как и в большинстве спектральных методов, для определения интенсивности пика, соответствующего возбуждению  $N$  атомов, необходимо из общей интенсивности сигнала вычесть сигнал фона. Тогда интенсивность пика  $I_A$ , обусловленная выходом электронов, теряющих энергию при ионизации  $N_A$  атомов, равна

$$I_A(\Delta, \Omega) = N_A \sigma_A(\Delta, \Omega) I_0, \quad (5)$$

где  $\sigma_A$  – сечение возбуждения электрона, находящегося на данном уровне энергии атомного остова  $A$ ;  $\Delta$  – энергетическая ширина окна, в котором происходит интегрирование сигнала;  $\Omega$  – угол захвата детектора;  $I_0$  – интенсивность падающего электронного пучка. В формуле (5) предполагается, что регистрируемые электроны испытывают только однократное неупругое рассеяние. В тех случа-

ях, когда представляет интерес относительная концентрация двух элементов  $A$  и  $B$ , получаем приближенное отношение концентраций элементов  $A$  и  $B$  в виде

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \sigma_B}{I_B \sigma_A},$$

где  $I_A$  и  $I_B$  могут быть экспериментально измерены как площади сигналов над фоном в энергетическом окне справа от края поглощения. Поэтому точность полученного отношения концентраций чувствительна к вычислению сечений и зависит от точности определения относительных площадей, получаемых подгонкой фона за краями поглощения. Такая оценка относительной концентрации элементов наиболее часто используется в данном методе, поскольку позволяет избежать точного определения таких величин, как  $\Omega$ .

Точность нахождения относительной концентрации элементов в данном методе составляет  $\pm 5$ – $10$  ат.% при условии, что для анализа используются края поглощения одного типа, т.е.  $K$ - или  $L$ -типа. Иначе погрешность определения может достигать  $20$  ат.%. Однако при использовании эталонов возможно снижение погрешности определения концентрации элемента до  $1$  ат.%.

Аппаратура для исследований методом СПЭ представлена на рис. 3.26. Метод EELS используется, как правило, в сочетании с другими методами исследования. Могут анализироваться как отраженные электроны (детектор размещается со стороны исследуемой поверхности объемного образца), так и электроны, прошедшие через тонкий образец (детектор размещается с обратной от облучаемой электронами стороны образца). В первом варианте спектроскопия электронных потерь энергии часто комбинируется с Оже-электронной спектроскопией, во втором – с просвечивающей электронной микроскопией. Данный метод анализа является существенным дополнением к электронному микроанализу, используемому в электронных микроскопах, поскольку спектроскопия электронных потерь энергии, в отличие от электронного микроанализа, более чувствительна к легким элементам. Спектроскопия электронных потерь энергии в сочетании с электронной микроскопией позволяет получать карты распределения элементов на изображении, а также карты распределения химических связей.

Спектрометры характеристических потерь энергии электронов устанавливаются на колонну ПЭМ (рис. 3.27) в качестве аналитической приставки и применяется для построения карт распределения элементов и фаз, а также:

- в металловедении – для обнаружения малых примесей легких элементов и выявления их влияния на свойства металлов и сплавов;
- в физике полупроводников и электронике – для исследования электронных свойств различных полупроводниковых и металлических материалов;

- в химии, биологии и биохимии – для анализа химических связей в органических и неорганических соединениях;
- в физике наноструктур – для изучения фононных и плазмонных свойств наноматериалов, а также особенностей строения их электронной структуры.

В СХПЭЭ упруго (без потерь) и неупруго (с потерей энергии) рассеянные электроны из интересующей области в образце направляются в спектрометр, прикрепленный к нижней части колонны ПЭМ. Спектрометр состоит из секторного магнита и системы детектирования. Секторный магнит отклоняет прошедший электронный пучок на 90 градусов (рис. 3.27 и 3.28). Во время этого процесса электроны с разными энергиями отклоняются в разной степени магнитным полем. Процесс приводит к получению спектра потерь энергии электронов.

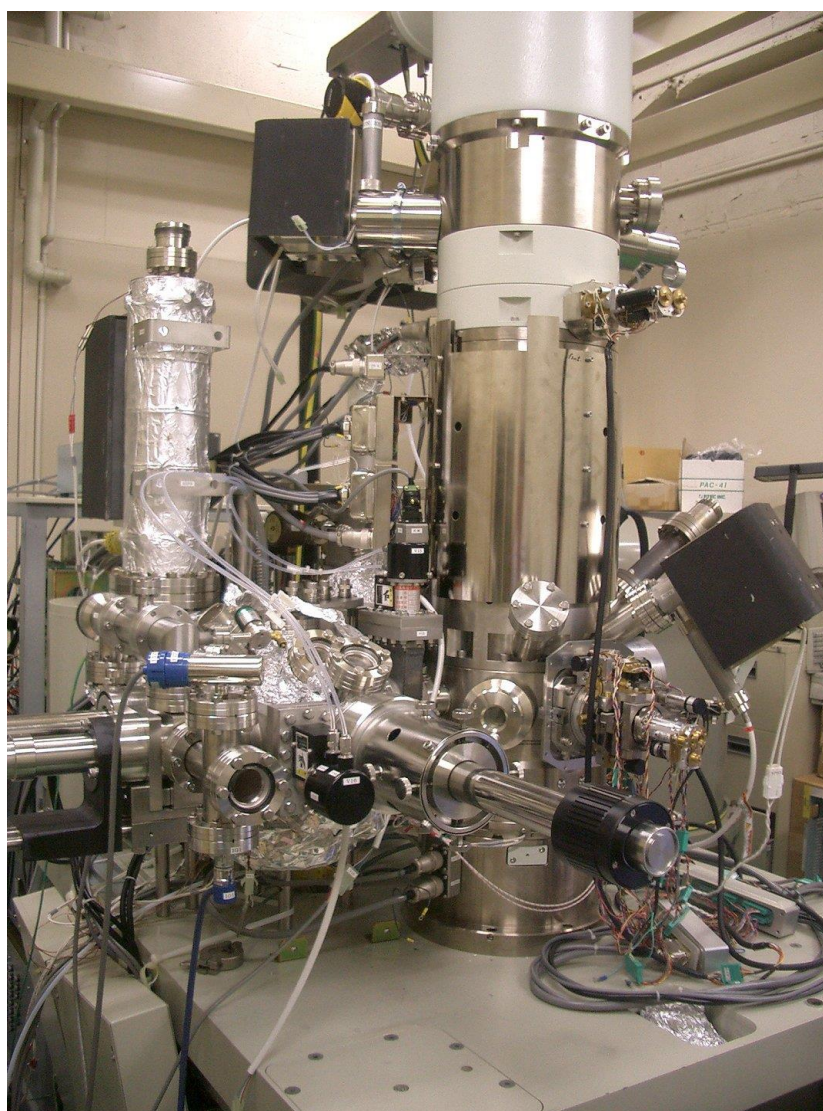


Рис. 3.26. Аппаратура для исследований методом СПЭ

Спектроскопия потерь энергии электронов – не самый прямой или самый чувствительный метод определения средних концентраций или следов примесей. Ее главное достоинство состоит в возможности анализа локальных участ-

ков поверхности ( $<100$  нм) с целью обнаружить микроосадки или изменение состава. Как правило, спектроскопия потерь энергии электронов позволяет анализировать поверхностные слои толщиной  $\sim 10$  нм и менее. В настоящее время разрабатываются спектрометры с энергетическим разрешением  $\sim 1$  эВ и пространственным разрешением  $\sim 0,1$  нм.

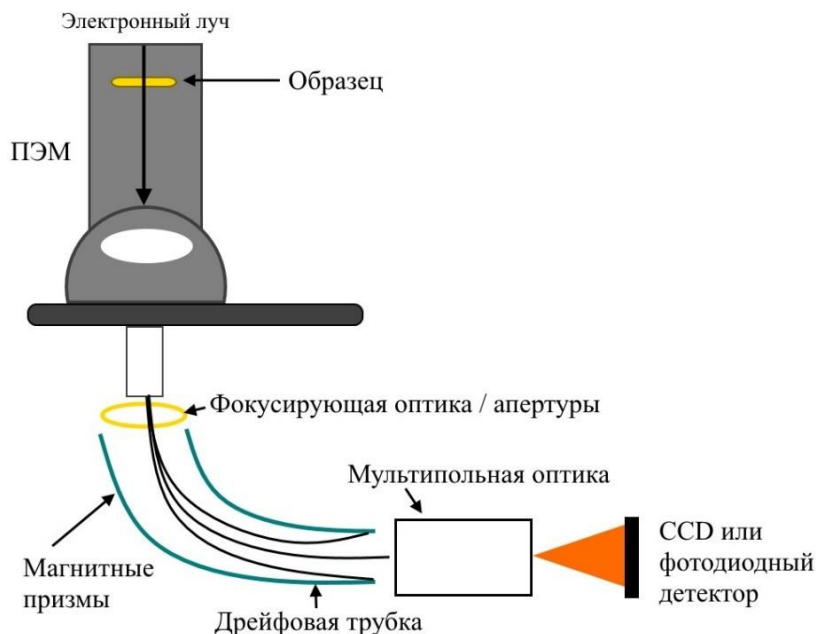


Рис. 3.27. Пример сочетания просвечивающего микроскопа и приставки для СПЭ

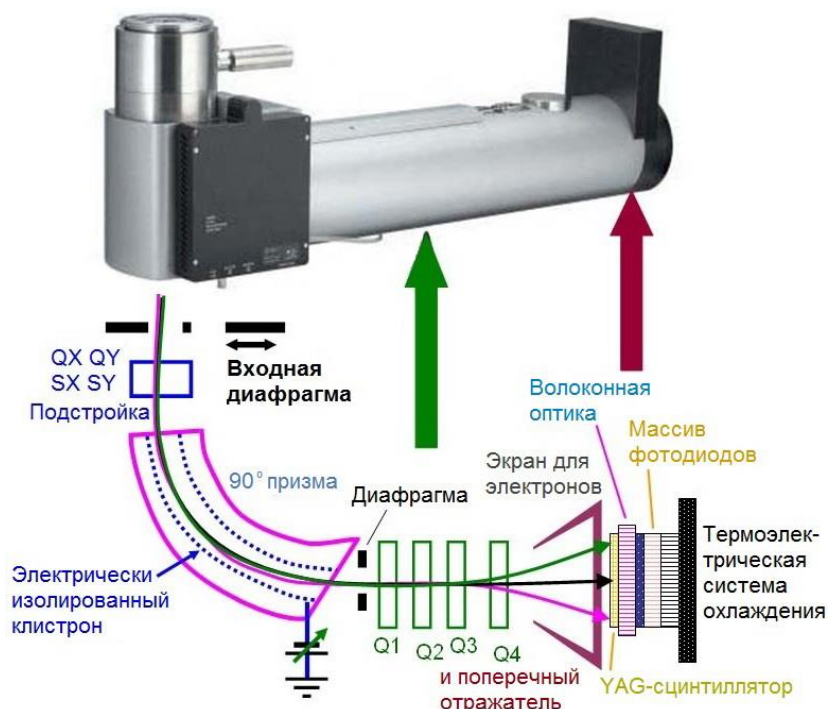


Рис. 3.28. Устройство приставки для реализации метода СПЭ

Итак, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов – сложный метод, предназначенный для работы с тонкой структурой спектров и определения не только атомного состава, характера химических связей, валент-



ности атомов, свойств валентной зоны и полосы проводимости, но и поверхностных свойств различных материалов. СХПЭЭ прекрасно себя показала при анализе легких элементов, аналитические пики которых лежат в области энергий до 2 кэВ. Пространственное разрешение при анализе методом СХПЭЭ определяется диаметром электронного пучка и может достигать долей нанометра.

### 3.7. Дифракция медленных электронов (ДМЭ)

Метод дифракции медленных электронов (ДМЭ, англ. – low energy electron diffraction LEED) – это метод исследования структуры поверхности твердых тел, основанный на анализе картин дифракции низкоэнергетических электронов, например с энергией 30–200 эВ, упруго рассеянных от исследуемой поверхности. Это наиболее простой способ исследования кристаллической структуры поверхности кристалла.

Использование для анализа поверхности электронов именно низких энергий обусловлено двумя основными причинами:

1. Длина волны де Бройля для электронов с энергией 30–200 эВ составляет примерно 0.1–0.2 нм, что удовлетворяет условию дифракции на атомных структурах, а именно длина волны равна или меньше межатомных расстояний.

2. Средняя длина пробега таких низкоэнергетических электронов составляет несколько атомных слоев. Вследствие этого большинство упругих рассеяний происходит в самых верхних слоях образца, следовательно, они дают максимальный вклад в картину дифракции.

Дифракция медленных электронов (ДМЭ) – это старейший из современных методов исследования поверхности. Начало этому методу положили классические опыты К. Дэвиссона и Л. Джермера, проведенные в 1927 г. и послужившие первым доказательством волновой природы электрона. Открытие интерференционных явлений при рассеянии электронов на кристаллах тесно связано с развитием и становлением квантовой механики. После того, как в 1924 г. Луи Де-Бройль постулировал в своей знаменитой работе волновые свойства материи, было предпринято несколько безуспешных попыток подтвердить это экспериментально. Помогла, как часто бывает, случайность. Авторы открытия – Дэвиссон и Джермер – проводили в апреле 1925 г. эксперименты по изучению углового распределения электронов, отраженных от поликристаллического никеля. Такие исследования были довольно популярны в то время, так как незадолго до этого на основе подобных опытов с альфа-частицами Резерфорду удалось получить фундаментальный результат – обнаружить существование у атома положительно заряженного ядра и определить его заряд. Во время одного из опытов при заливке жидкого воздуха в стеклянную ловушку произошла авария

и в разбитый вакуумный прибор попал атмосферный кислород. Это привело к сильному окислению никелевого образца, который как раз в тот момент прогревался в вакууме при высокой температуре для очистки поверхности от загрязнений. Для удаления оксида авторы провели длительный отжиг образца в водородной печи, во время которого, скорее всего, произошла рекристаллизация никеля с образованием крупных кристаллитов. В результате при повторных опытах была обнаружена резкая, не наблюдавшаяся ранее немонотонность углового распределения рассеянных электронов, указывающая на наличие дискретных преимущественных направлений их отражения от кристалла. Заслуга Дэвиссона и Джермера, впоследствии оцененная Нобелевской премией, заключается в том, что они не списали этот эффект на погрешности эксперимента, а сумели установить его истинные причины. В своей классической статье «Дифракция электронов на кристалле никеля», опубликованной в апреле 1927 г., авторы открытия не только привели доказательства дифракции электронных волн на кристаллической решетке, но и указали на возможность применения этого явления для изучения двумерных упорядоченных структур на поверхности твердых тел. Схема эксперимента, описанного в статье, была вкратце такова. Слаботочный пучок термоэмиссионных электронов направлялся нормально на поверхность среза монокристалла никеля. Монокристалл можно было поворачивать вокруг линии падения пучка, детектор же рассеянных электронов позволял проводить их селекцию по углу рассеяния. Таким образом, имелась возможность сканировать, по отношению к монокристаллу, почти всю заднюю полусферу рассеяния, не затенённую электронной пушкой. Детектор настраивался так, чтобы отсекались электроны с малой энергией и регистрировались только те, которые испытали упругое или почти упругое рассеяние. Выводы о картинах рассеяния делались на основе величины тока с детектора в зависимости от трёх параметров: энергии падавших электронов и двух углов, определявших направления рассеяния. Однако широкое применение ДМЭ, как и остальных методов исследования поверхности, началось с 60-х гг. в связи с развитием современной техники сверхвысокого вакуума.

В своей современной модификации метод ДМЭ появился в 1962 г., когда Лэндер с сотрудниками реализовал идею, предложенную Эренбергом еще в 1934 г. и оставшуюся тогда не замеченной, и использовал полусферический экран с нанесенным на него люминофором для визуального наблюдения дифракционных картин.

К настоящему времени с помощью этого метода, который стал основным в поверхностной кристаллографии, выполнены тысячи исследований и разработан обширный теоретический аппарат для расшифровки атомной структуры.



На рис. 3.29 представлена схема экспериментальной установки для прямого наблюдения картин ДМЭ. В электронной пушке электроны, испускаемые катодом (находящимся под отрицательным потенциалом  $-V$ ), ускоряются до энергии  $eV$ , а затем движутся и рассеиваются на образце в бесполовом пространстве, поскольку первая сетка дифрактометра и образец заземлены. Вторая и третья сетки, находящиеся под потенциалом  $-(V-DV)$ , служат для отсеечения неупруго рассеянных электронов. Четвертая сетка заземлена и экранирует другие сетки от флуоресцентного экрана, находящегося под потенциалом около  $+5$  кВ. Таким образом, электроны, упруго рассеянные на поверхности образца, после прохождения тормозящих сеток ускоряются до высоких энергий, чтобы вызвать флуоресценцию экрана, на котором и наблюдается дифракционная картина. В качестве примера на рисунке показана картина ДМЭ от атомарно чистой поверхности  $\text{Si}(111)7\times 7$ .

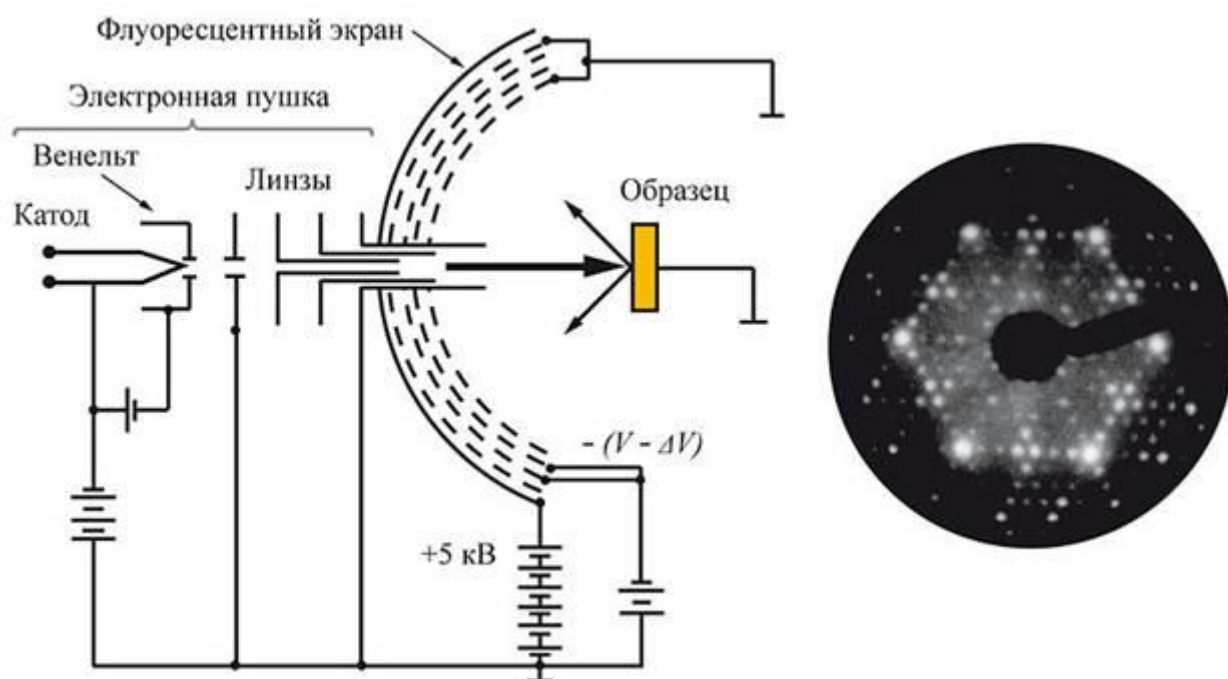


Рис. 3.29. Экспериментальная установка в методе ДМЭ

Важно понять, что картина дифракции электронов низких энергий отображает периодичность атомов поверхности и общую ее симметрию, но не конкретные положения атомов. Это можно показать на очень простом примере. Рассмотрим в геометрии сигналы, соответствующие нулевому порядку ( $\theta=0^\circ$ ) и первому порядку дифракции  $n = 1$ . Разность углов между двумя дифракционными порядками дается соотношением

$$\Delta\theta = \arcsin(\lambda / a).$$

Если  $\lambda / a = 1/3$ , то  $\Delta\theta = 19.5^\circ$ . Заменим  $a \rightarrow 2a$ , уменьшив плотность атомов вдоль ряда в 2 раза. Теперь  $\Delta\theta = 9.59^\circ$ , а для  $n=0$  и  $n=2$  разность составит  $\Delta\theta$

$= 19.5^\circ$ . В результате между первоначальными пятнами появляется семейство дополнительных пятен. Любая структура, приводящая к периодичности, будет давать пятна порядка  $1/2$ . Примеры таких структур приведены на рис. 3.30, где показаны первоначальная структура с периодом  $a$ , структура с периодом  $2a$ , возникающая за счет вакансий в каждом втором узле, и структура с тем же периодом  $2a$ , возникающая за счет сдвигивания прилежащих атомов. Структуры б и в состоят из атомов, имеющих весьма различные положения, а результатом являются одни и те же картины ДМЭ.

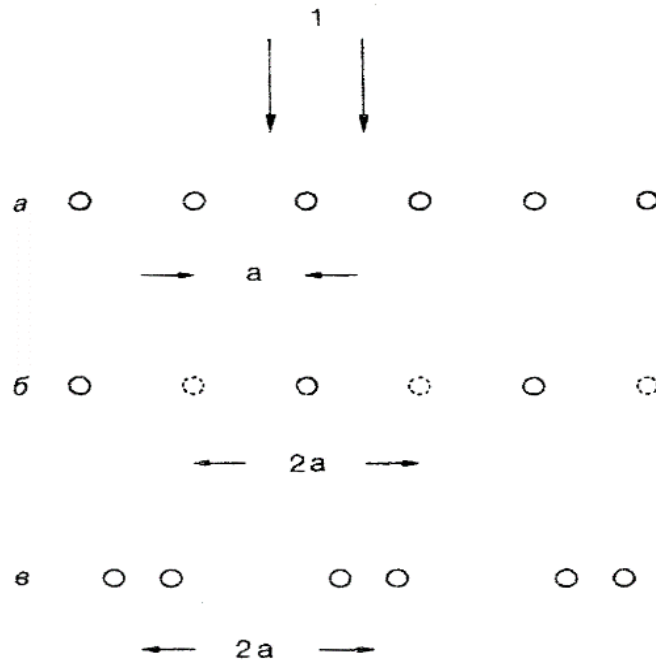


Рис. 3.30. Атомные ряды с периодичностью: а –  $a$ , б –  $2a$  и в –  $2a$ . В случаях б и в возникает одна и та же картина ДМЭ для максимумов порядка  $1/2$  при различных расположениях самих атомов; 1 – направление падающего пучка

Хотя определение положений атомов с помощью дифракции электронов низких энергий не является однозначным, можно предсказать симметрию дифракционного изображения, исходя из расположения атомов в реальном пространстве. На рис. 3.31 показаны примеры наружных слоев на поверхности (100) кубического кристалла. Буква р на рис. 3 указывает, что элементарная ячейка является примитивной, а картина дифракции электронов низких энергий для р ( $2 \times 2$ ) имеет дополнительные пятна полуцелого порядка. Буква с на рис. 3.31 указывает, что элементарная ячейка имеет дополнительный рассеиватель в центре, дающий пятна  $1/2, 1/2$  на дифракционной картине.

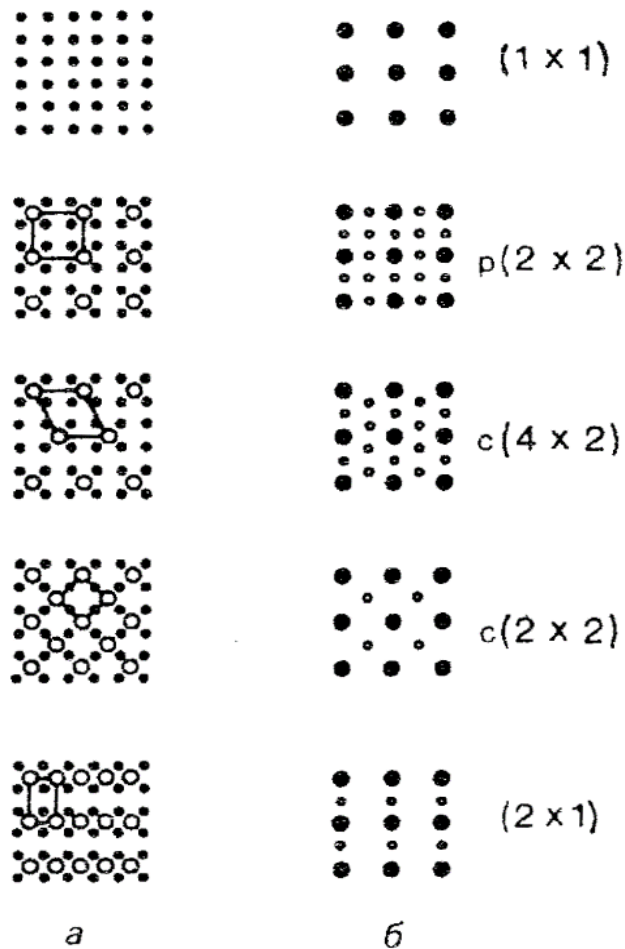


Рис. 3.31. Верхние слои поверхности (100) кубического кристалла (а) в реальном пространстве и соответствующие им картины ДМЭ в пространстве обратных векторов (б)

Более количественный анализ экспериментальных данных ДМЭ может быть достигнут путем анализа так называемых I-V кривых, которые представляют собой измерения интенсивности и энергии налетающего электрона (рис. 3.32). Кривые I-V можно записать, используя камеру, подключенную к управляемой компьютером обработке данных или путем прямого измерения с помощью подвижной чаши Фарадея. Затем экспериментальные кривые сравниваются с компьютерными расчетами, основанными на предположении конкретной модели системы. Модель изменяется в итеративном процессе до тех пор, пока не будет достигнуто удовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими кривыми.

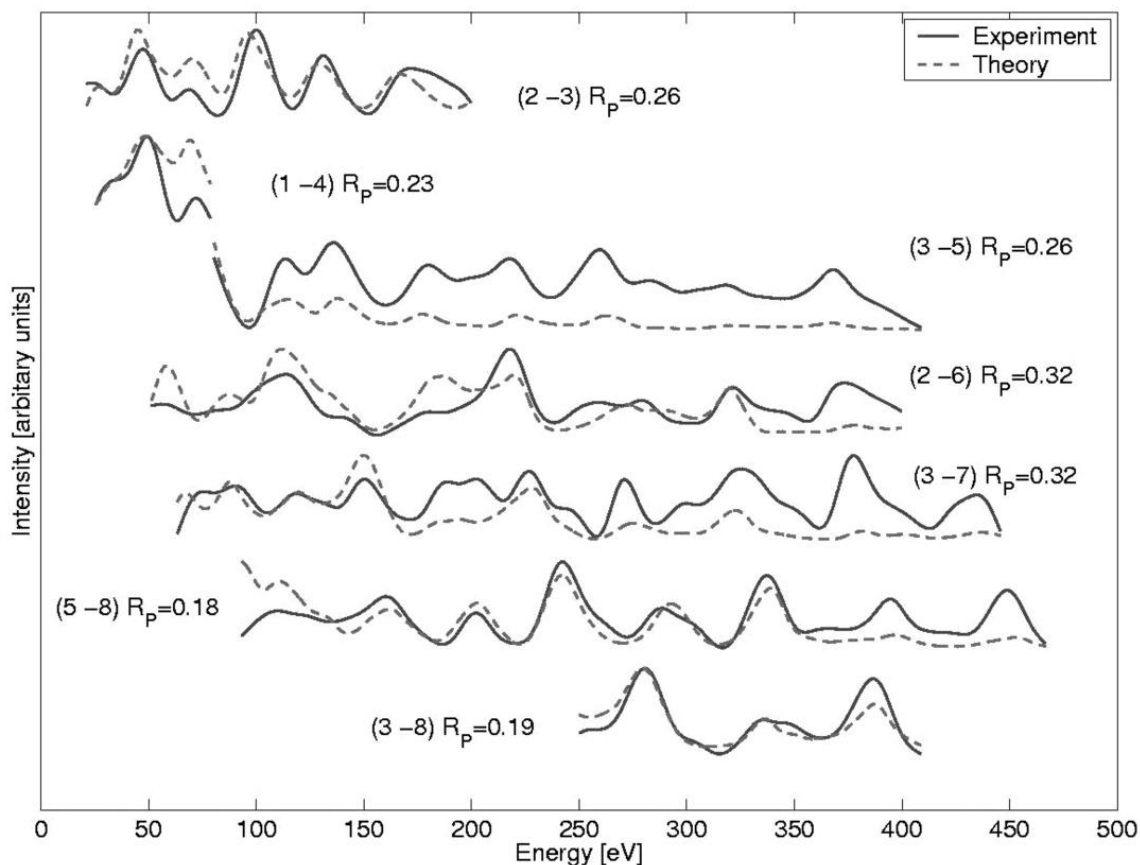


Рис. 3.32. Пример сравнения экспериментальных данных с теоретическим расчетом (поверхность квазикристалла AlNiCo)

В ДМЭ точная атомная конфигурация поверхности определяется процессом проб и ошибок, где измеренные кривые I-V сравниваются с компьютерно-рассчитанными спектрами в предположении модельной структуры. Из исходной ссылочной структуры набор пробных структур создается путем изменения параметров модели. Параметры изменяются до тех пор, пока не будет достигнуто оптимальное согласие между теорией и экспериментом. Однако для каждой структуры исследования должен быть проведен полный расчет ДМЭ с множественными корректировками рассеяния. Для систем с большим пространством параметров потребность в вычислительном времени может стать значительной. Это относится к сложным поверхностным структурам или при рассмотрении больших молекул в качестве адсорбатов.

Тензор ДМЭ – попытка уменьшить вычислительные усилия, необходимые для избежания полных расчетов для каждой структуры исследования. Схема выглядит следующим образом: сначала определяют структуру опорной поверхности, для которой вычисляется спектр I-V. Затем пробная структура создается путем смещения некоторых атомов. Если смещения малы, пробная структура может рассматриваться как небольшое возмущение эталонной струк-

туры, и теория возмущений первого порядка может быть использована для определения кривых I-V большого набора пробных структур.

Метод ДМЭ позволяет:

- качественно оценить структурное совершенство поверхности – от хорошо упорядоченной поверхности наблюдается картина ДМЭ с четкими яркими рефлексами и низким уровнем фона;
- определить обратную решетку поверхности из геометрии дифракционной картины;
- оценить морфологию поверхности по профилю дифракционного рефлекса;
- определить атомную структуру поверхности путем сравнения зависимостей интенсивности дифракционных рефлексов от энергии электронов (I-V кривых), рассчитанных для структурных моделей, с зависимостями, полученными в эксперименте.

Вообще говоря, под дифракцией в оптике понимается явление огибания препятствий световой волной. При этом в процессе дифракции волны, испытывающие дифракцию, несут информацию о структуре препятствия. Аналогичные явления можно наблюдать (с применением более чувствительной аппаратуры) для электронных волн и рентгеновских лучей.

Для исследования объектов очень малого размера необходимо использовать коротковолновые излучения, а для объектов атомных размеров (несколько десятков долей нанометров) можно использовать только рентгеновские лучи и электроны. Действительно, рентгеновское излучение, например соответствующее  $K_{\alpha}$ -линии меди, имеет длину волны  $\lambda = 0,154$  нм, а электрон в зависимости от энергии имеет длину волны

$$\lambda(\text{нм}) = (1,5/V)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $V$  – разность потенциалов в вольтах.

Если  $V = 20$  В, то  $\lambda \cong 0,27$  нм, а если  $V = 100$  кэВ, то  $\lambda \cong 0,004$  нм. Однако при использовании таких излучений возникает трудность создания подходящих линз. Для рентгеновских лучей создание таких линз вообще невозможно. Электроны, как известно, можно фокусировать с помощью электрических и магнитных полей.

Быстрые электроны проникают вглубь твердого тела на значительную глубину. Так, в просвечивающем микроскопе, в котором используются электроны с энергией 100 кэВ, можно исследовать твердые тела толщиной 100 нм. Однако при этом поверхностные атомы, дающие информацию о структуре поверхности, вносят лишь малый вклад в общую картину. Поэтому для исследования структуры поверхности используют два подхода. Первый – это дифракция отраженных быстрых электронов с энергией 30–50 кэВ. Поскольку в этом

методе электроны падают на твердое тело под углом скольжения, они рассеиваются преимущественно в поверхностном слое. Второй подход – дифракция медленных электронов (ДМЭ). Энергия электронов в этом методе лежит в интервале 10–300 эВ. Амплитуда рассеяния таких электронов атомами твердого тела велика. Поэтому даже при нормальном падении эти медленные электроны полностью рассеиваются в нескольких первых атомных слоях вблизи поверхности.

ДМЭ позволяет получить данные о периоде кристаллической решетки. Поскольку используются очень медленные электроны, которые не проникают глубоко в твердое тело, полученная информация относится главным образом к одному или двум верхним слоям поверхностных атомов.

ДМЭ еще используется:

а) при очистке поверхности для качественного наблюдения за устранением остаточных слоев чужеродных атомов (критерием служит появление достаточно четкой структуры, связанной с кристаллической решеткой основного материала);

б) для получения данных о реконструкции поверхности;

в) для получения информации о порядке величины расстояний между адсорбированными частицами;

г) для получения информации о регулярных ступеньках на поверхности (например вследствие разрезания образца).

Недавно было показано, что ДМЭ можно также использовать для определения амплитуды колебаний поверхностных атомов чистого кристалла по размытию дифракционных пятен.

Качественная интерпретация дифракционной картины достаточно проста. Однако полное описание процессов дифракции представляет собой чрезвычайно сложную проблему, которая требует рассмотрения взаимодействия поля падающей волны со всей дифракционной решеткой. Методы дифракции медленных и быстрых электронов различаются энергией используемых электронов и, соответственно, различной геометрией (в ДМЭ пучок электронов падает на исследуемую поверхность практически перпендикулярно, а в ДБЭ под скользящим углом порядка  $1-5^\circ$ ). Оба метода дают сходную информацию о структуре поверхности. Преимуществом ДМЭ является более простая конструкция, а также более наглядная и удобная для интерпретации получаемая информация. Преимущество ДБЭ заключается в возможности проведения исследований непосредственно в ходе наращивания пленок на поверхности образца.

В методе ДМЭ измеряют угловое распределение максимумов, зависимость распределения от начальной энергии электрона, изменение интенсивности максимумов в зависимости от температуры или наличия на поверхности ад-

сорбированных атомов. Измеряют также поляризацию спина дифрагированных электронов. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими расчётами различных вариантов структуры позволяет установить истинную структуру приповерхностного слоя.

С помощью метода ДМЭ обнаружено явление реконструкции поверхностей полупроводников и металлов, состоящее в различии структуры параллельных внутриобъёмных и поверхностных кристаллографических плоскостей. Так, внутри объёма кристаллического золота плоскость (100) имеет квадратичную структуру, а поверхностная грань (100) – гексагональную. Реконструкция поверхности имеет место для всех граней кремния, причём поверхностная структура при различных температурах неодинакова.

Представление о ДМЭ как о дифракции на двумерной решетке является лишь первым приближением, так как нижележащие слои твердого тела тоже участвуют в когерентном рассеянии электронов. Однако вклад этих слоев из-за сильного поглощения медленных электронов в приповерхностной области относительно невелик и их роль сводится к перераспределению интенсивности между различными рефлексами, но не к изменению положения самих рефлексов. Таким образом, все выводы о геометрии дифракционных картин остаются справедливыми и при учете объемного характера отражения электронов.

Дополнительную информацию о поверхностных свойствах твердого тела можно получить, если контролировать интенсивность рефлексов при различных условиях эксперимента, в частности при изменении энергии электронов.

Если удалить половину бесконечного трехмерного кристалла, то получится идеальная поверхность, расположение атомов на которой остается таким же, как и в объеме. В действительности на поверхностные атомы, которые не имеют соседей с одной стороны, действуют силы, отличающиеся от сил в объеме. Под действием этих сил может происходить смещение поверхностных атомов из исходных положений в узлах объемной решетки. Если при этом эквивалентные атомы в различных элементарных ячейках смещаются одинаковым образом, то трансляционная симметрия в плоскости поверхности останется прежней, хотя структура каждой ячейки может измениться. Такой процесс называется релаксацией поверхности (рис. 3.33). Если же в результате перестройки поверхностных атомов меняется трансляционная симметрия, то говорят о реконструкции поверхности (рис. 3.34). К такому же результату может привести и нанесение на нереконструированную поверхность одного слоя инородного вещества, образующего свою собственную двумерную упорядоченную структуру.

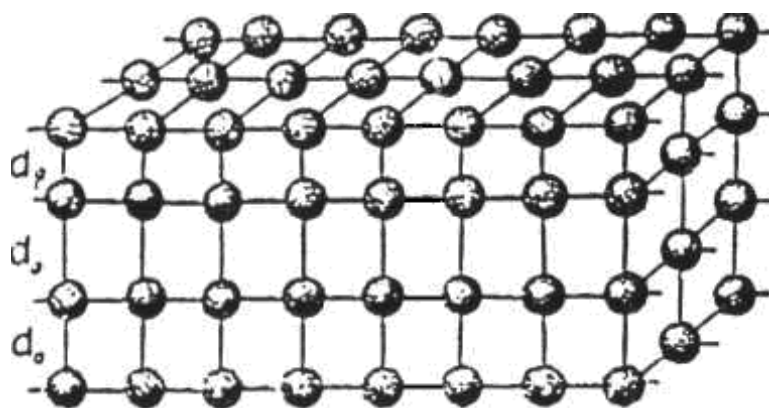


Рис. 3.33. Релаксация поверхности. Верхний (поверхностный) слой атомов приближен к следующему слою внутри кристалла



Рис. 3.34. Рельеф участка реконструированной поверхности кремния (7x7), снятый с помощью сканирующего туннельного микроскопа: каждый холмик объединяет группу атомов кремния. Ромбом выделена перестроенная (1x1 – 7x7) ячейка кремния

Прямой задачей низковольтной электронографии является определение структуры поверхности. Основой такого анализа является установленная выше закономерность: для упорядоченных поверхностных структур дифракционная картина является сечением обратной решетки сферой Эвальда. Это позволяет однозначно определить форму и размеры поверхностной элементарной ячейки по геометрии картины. Вместе с тем, если поверхностные решетки имеют одинаковую элементарную ячейку, но различаются количеством, сортом и взаимным расположением атомов в этой ячейке, их невозможно отличить описанным способом, так как угловое положение рефлексов определяется только трансляционной симметрией. Поэтому для проведения более детального структурного анализа необходимо изучать не только геометрию дифракционной картины, но и распределение интенсивности между различными рефлексами.

Наблюдая картины ДМЭ при различных энергиях, можно не только определить основные параметры двумерных упорядоченных структур, но и оценить характер и степень их дефектности.

Использование ДМЭ для анализа плёнок на поверхностях кристаллов позволило непосредственно количественно изучать межатомные взаимодействия в адсорбционных монослоях, что привело к появлению нового направле-



ния – физики двумерных поверхностных структур. Изучение двумерных фазовых переходов газ – жидкость – кристалл даёт ценную информацию о свойствах адсорбированных атомов, измерение поляризации спина при ДМЭ – возможность изучения магнитных свойств поверхности.

## Использование метода ДМЭ в исследовании наноструктур и поверхности твердого тела

### 1. Исследование адсорбции In на поверхности Si (111)

Структура поверхностной решетки, образуемой адсорбированными атомами на поверхности подложки, отображается в виде дополнительных рефлексов в дифракционной картине (рис. 3.35). В ряде случаев симметрия подложки допускает существование нескольких доменов с различной структурой.

Так, при адсорбции In на поверхности Si (111) при комнатной температуре атомы In образуют поверхностную структуру  $3 \times 3$ , которая при увеличении степени покрытия переходит в структуру  $2 \times 2$ . На промежуточной стадии осаждения обе структуры сосуществуют, что проявляется в дифракционной картине (рис. 3.35).

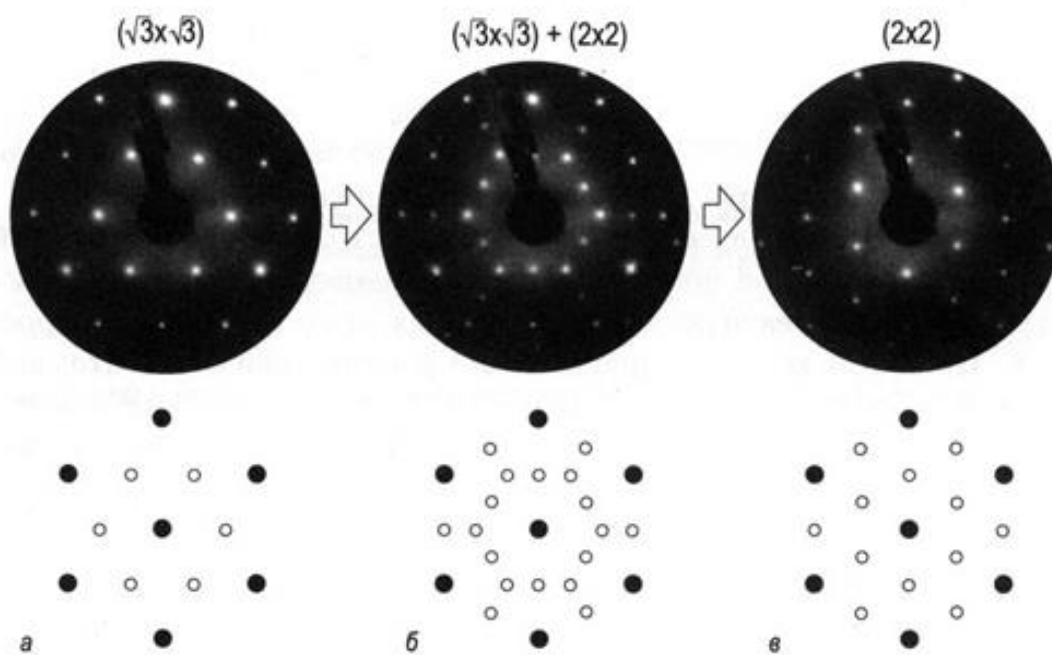


Рис. 3.35. Схематическое изображение дифракционных рефлексов и экспериментальные дифракционные картины, полученные при исследовании адсорбции атомов In на поверхности Si (111)

### 2. Исследование ансамбля нанокластеров на поверхности

Метод ДМЭ может использоваться для исследования ансамбля нанокластеров на поверхности подложки. В этом случае анализируют не всю дифракционную картину, а распределение интенсивности электронного сигнала внут-

ри одного точечного рефлекса. Профиль рефлекса ДМЭ несет информацию о таких статистических параметрах ансамбля нанокластеров, как размер и расстояние, из которых можно найти значения среднего размера кластеров и среднего расстояния между ними. Схематически процедура анализа профиля показана на рис. 3.36.

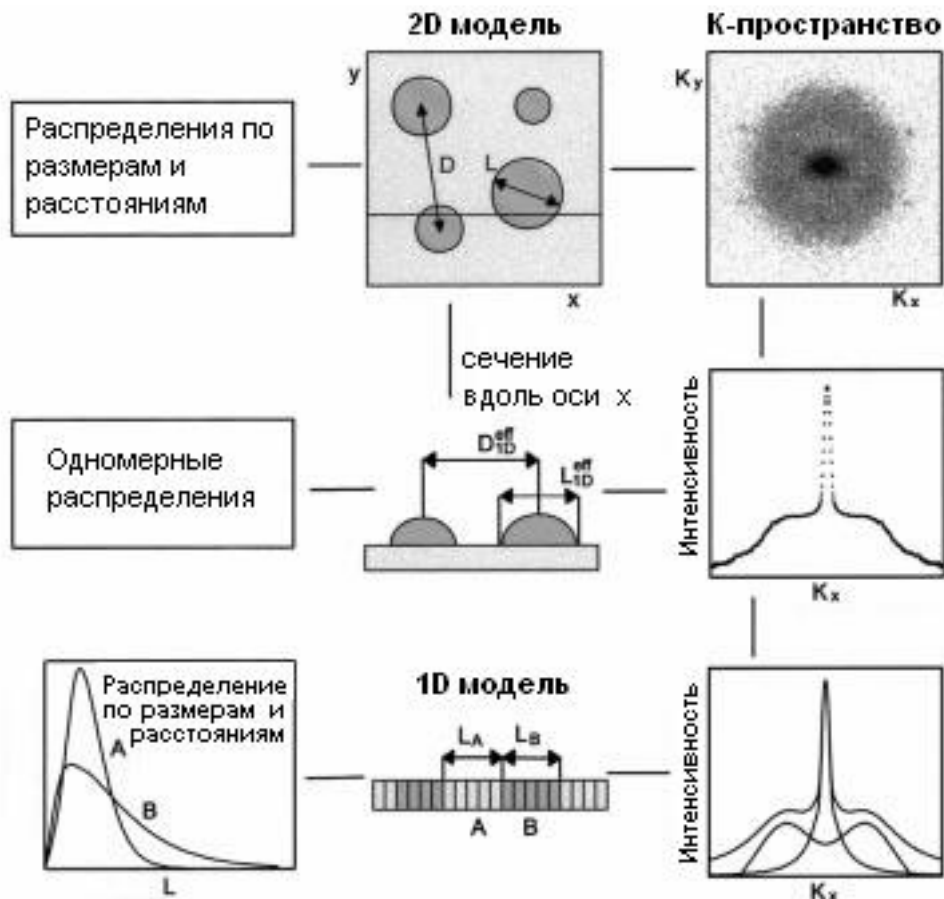


Рис. 3.36. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая применение метода анализа профиля рефлекса ДМЭ для системы кластеров В на подложке А

Картину распределения интенсивности в дифракционном рефлексе в пространстве волновых векторов  $k$  можно трактовать как фурье-преобразование изображения поверхности в реальном пространстве. В случае изотропного распределения интенсивности оно может быть сведено к одномерной зависимости  $I(k)$ , которая соответствует фурье-преобразованию системы одномерных кластеров. В этом случае, зная степень покрытия поверхности островками и функциональный вид распределения в определенном приближении, можно рассчитать зависимость  $I(k)$ .

Аппроксимация экспериментальных данных расчетной зависимостью позволяет определить такие параметры распределения, как средний размер кластеров и среднее расстояния между ними, а также сделать вывод о степени пространственного упорядочения в ансамбле нанокластеров.

Схема прибора для наблюдения дифракции медленных электронов представлена на рис. 3.37. Электронная пушка эмитирует на поверхность первичные электроны с энергией 10–300 эВ и длиной волны 0,388–0,071 нм. Сила тока в электронном пучке луча составляет  $\sim 1\text{--}2$  мкА, а диаметр пучка –  $\sim 1$  мм. Плотность тока при этом оказывается достаточно большой, чтобы вызвать изменения в адсорбированных поверхностных слоях, и это необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

Для детектирования рассеянных электронов используется либо цилиндр Фарадея, либо флуоресцентный экран, на котором наблюдается и фотографируется вся дифракционная картина одновременно.

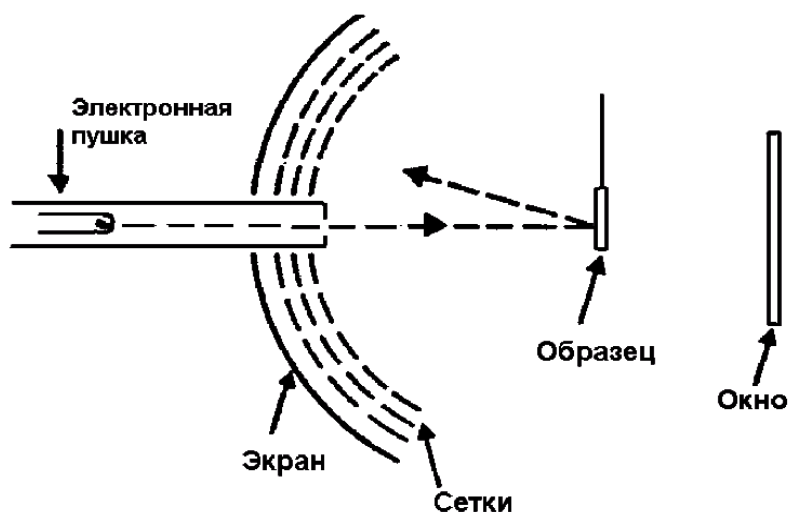


Рис. 3.37. Схема прибора для ДМЭ



Рис. 3.38. Фотография установки для исследований методом ДМЭ

В заключение хочется отметить, что качественная интерпретация дифракционной картины достаточно проста. Однако полное описание процессов дифракции представляет собой чрезвычайно сложную проблему, которая требует рассмотрения взаимодействия поля падающей волны со всей дифракционной решеткой.

## Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение метода дифракции медленных электронов.
2. Почему для исследования поверхностных структур используются именно медленные электроны? Что это дает?
3. Из чего состоит установка для исследований методом ДМЭ? Принцип ее работы.
4. Что позволяет исследовать метод ДМЭ?

### 3.8. Резерфордовское обратное рассеяние (РОР)

В настоящее время для исследования состава и свойств поверхности твердого тела широко применяются пучки быстрых ионов. Для аналитических целей используются как рассеяние ионов, так и вторичные процессы, происходящие при взаимодействии ионов с атомами исследуемого вещества: характеристическое рентгеновское излучение, электроны, продукты ядерных реакций. Эти методы позволяют производить неразрушающий анализ элементного состава и структуры образца в приповерхностной области. Это делает их незаменимыми при решении ряда практических задач, связанных с модификацией свойств твердых тел в приповерхностной области, например при исследовании профилей распределения примесей в полупроводниковых материалах, состава и геометрии тонких пленок, а также для изучения модификации структуры кристаллических материалов, включая кинетику накопления радиационных дефектов при ионном облучении.

Рассмотрим методы исследования элементного состава и структуры твердых тел, основанные на Резерфордовском обратном рассеянии (РОР) быстрых заряженных частиц и анализе ионно-индуцированного характеристического рентгеновского излучения (ИИХРИ).

Представление об атомах как неделимых мельчайших частицах вещества возникло еще в античные времена, но только в XVIII в. трудами А. Лавуазье, М. В. Ломоносова и других ученых была доказана реальность существования атомов. Но вопрос об их внутреннем устройстве даже не возникал, и атомы по-прежнему считались неделимыми частицами. В XIX в. изучение атомистического строения вещества существенно продвинулось вперед. В 1833 г. при исследовании явления электролиза М. Фарадей установил, что ток в растворе электролита это упорядоченное движение заряженных частиц – ионов. Фарадей определил минимальный заряд иона, который был назван элементарным электрическим зарядом. Его приближенное значение оказалось равным  $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$  К.

На основании исследований Фарадея можно было сделать вывод о существовании внутри атомов электрических зарядов. Большую роль в развитии атомистической теории сыграл выдающийся русский химик Д. И. Менделеев, разработавший в 1869 г. Периодическую систему элементов, в которой впервые был поставлен вопрос о единой природе атомов. Важным свидетельством сложной структуры атомов явились спектроскопические исследования, которые привели к открытию линейчатых спектров атомов. В начале XIX в. были открыты дискретные спектральные линии в излучении атомов водорода в видимой части спектра. Впоследствии (в 1885 г.) И. Бальмером были установлены математические закономерности, связывающие длины волн этих линий. В 1896 г. А. Беккерель обнаружил явление испускания атомами невидимых проникающих излучений, названное радиоактивностью.

В последующие годы явление радиоактивности изучалось многими учеными (М. Склодовская-Кюри, П. Кюри, Э. Резерфорд и др.). Было обнаружено, что атомы радиоактивных веществ испускают три вида излучений различной физической природы (альфа-, бета- и гамма-лучи). Альфа-лучи оказались потоком ионов гелия, бета-лучи – потоком электронов, а гамма-лучи – потоком квантов жесткого рентгеновского излучения. В 1897 г. Дж. Томсон открыл электрон и измерил отношение  $e / m$  заряда электрона к массе. Опыты Томсона подтвердили вывод о том, что электроны входят в состав атомов.

Таким образом, на основании всех известных к началу XX в. экспериментальных фактов можно было сделать вывод о том, что атомы вещества имеют сложное внутреннее строение.

Они представляют собой электронейтральные системы, причем носителями отрицательного заряда атомов являются легкие электроны, масса которых составляет лишь малую долю массы атомов. Основная часть массы атомов связана с положительным зарядом. Перед наукой встал вопрос о внутреннем строении атомов.

### **Модель атома (пудинг с изюмом). Модель Резерфорда**

Первая попытка создания модели атома на основе накопленных экспериментальных данных (1903 г.) принадлежит Дж. Томсону.

Он считал, что атом представляет собой электронейтральную систему шарообразной формы радиусом, равным примерно  $10^{-10}$  м. Положительный заряд атома равномерно распределен по всему объему шара, а отрицательно заряженные электроны находятся внутри него (рис. 3.39).

Для объяснения линейчатых спектров испускания атомов Томсон пытался определить расположение электронов в атоме и рассчитать частоты их колебаний около положений равновесия.

Однако эти попытки не увенчались успехом. Через несколько лет в опытах великого английского физика Э. Резерфорда было доказано, что модель Томсона неверна.

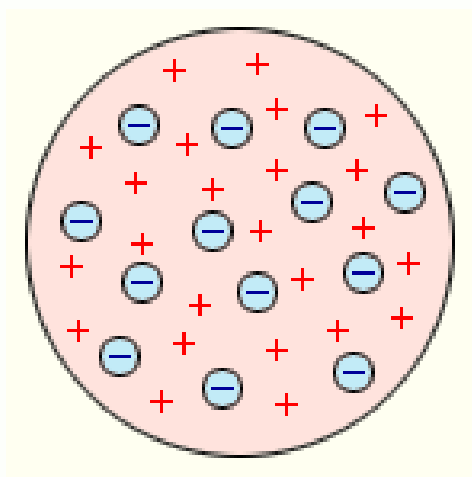


Рис. 3.39. Модель атома Дж. Томсона

Первые прямые эксперименты по исследованию внутренней структуры атомов были выполнены Э. Резерфордом и его сотрудниками Э. Марсденом и Х. Гейгером в 1909–1911 гг. Резерфорд предложил применить зондирование атома с помощью  $\alpha$ -частиц, которые возникают при радиоактивном распаде радия и некоторых других элементов. Масса  $\alpha$ -частиц приблизительно в 7300 раз больше массы электрона, а положительный заряд равен удвоенному элементарному заряду. В своих опытах Резерфорд использовал  $\alpha$ -частицы с кинетической энергией около 5 МэВ (скорость таких частиц очень велика – порядка  $10^7$  м/с, но все же значительно меньше скорости света).  $\alpha$ -частицы – это полностью ионизированные атомы гелия. Они были открыты Резерфордом в 1899 г. при изучении явления радиоактивности. Этими частицами Резерфорд бомбардировал атомы тяжелых элементов (золото, серебро, медь и др.). Электроны, входящие в состав атомов, вследствие малой массы не могут заметно изменить траекторию  $\alpha$ -частицы. Рассеяние, то есть изменение направления движения  $\alpha$ -частиц, может вызвать только тяжелая положительно заряженная часть атома. Схема опыта Резерфорда представлена на рис. 3.40.

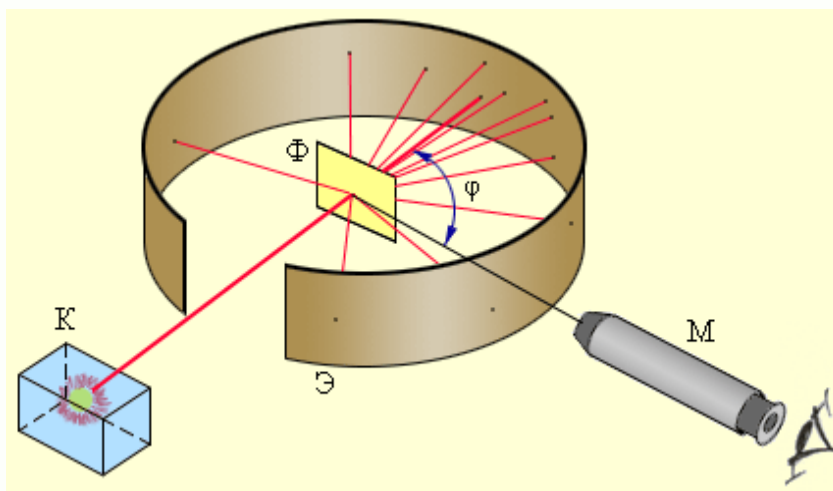


Рис. 3.40. Схема опыта по рассеянию  $\alpha$ -частиц. К – свинцовый контейнер с радиоактивным веществом; Э – экран, покрытый сернистым цинком; Ф – золотая фольга; М – микроскоп

От радиоактивного источника, заключенного в свинцовый контейнер,  $\alpha$ -частицы направлялись на тонкую металлическую фольгу. Рассеянные частицы попадали на экран, покрытый слоем кристаллов сульфида цинка, способных светиться под ударами быстрых заряженных частиц. Сцинтилляции (вспышки) на экране наблюдались глазом с помощью микроскопа. Наблюдения рассеянных  $\alpha$ -частиц в опыте Резерфорда можно было проводить под различными углами  $\varphi$  к первоначальному направлению пучка. Было обнаружено, что большинство  $\alpha$ -частиц проходит через тонкий слой металла, практически не испытывая отклонения. Однако небольшая часть частиц отклоняется на значительные углы, превышающие  $30^\circ$ . Очень редкие  $\alpha$ -частицы (приблизительно одна на десять тысяч) испытывали отклонение на углы, близкие к  $180^\circ$ . Этот результат был совершенно неожиданным даже для Резерфорда. Его представления находились в резком противоречии с моделью атома Томсона, согласно которой положительный заряд распределен по всему объему атома. При таком распределении положительный заряд не может создать сильное электрическое поле, способное отбросить  $\alpha$ -частицы назад. Электрическое поле однородного заряженного шара максимально на его поверхности и убывает до нуля по мере приближения к центру шара. Если бы радиус шара, в котором сосредоточен весь положительный заряд атома, уменьшился в  $n$  раз, то максимальная сила отталкивания, действующая на  $\alpha$ -частицу, по закону Кулона возросла бы в  $n^2$  раз. Следовательно, при достаточно большом значении  $n$   $\alpha$ -частицы могли бы испытать рассеяние на большие углы вплоть до  $180^\circ$ . Эти соображения привели Резерфорда к выводу, что атом почти пустой и весь его положительный заряд сосредоточен в малом объеме. Эту часть атома Резерфорд назвал *атомным ядром*. Так возникла **ядерная**



**модель атома.** Рис. 3.41 иллюстрирует рассеяние  $\alpha$ -частицы в атоме Томсона и в атоме Резерфорда.

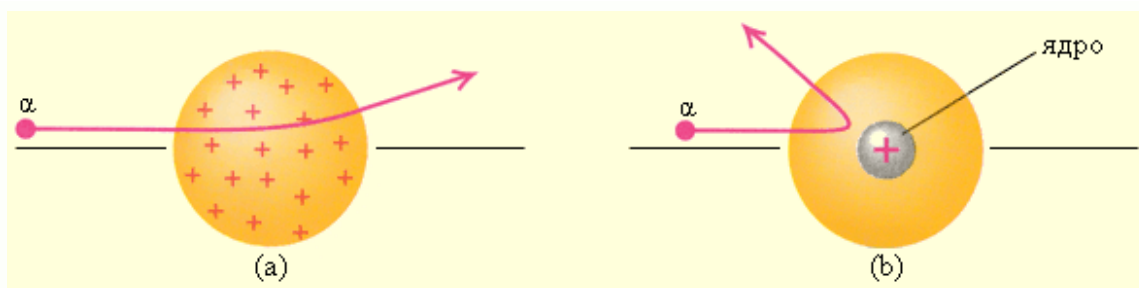


Рис. 3.41. Рассеяние  $\alpha$ -частицы в атоме Томсона (a) и в атоме Резерфорда (b)

Таким образом, опыты Резерфорда и его сотрудников привели к выводу, что в центре атома находится плотное положительно заряженное ядро, диаметр которого не превышает  $10^{-14} \div 10^{-15}$  м. Это ядро занимает только  $10^{-12}$  часть полного объема атома, но содержит весь положительный заряд и не менее 99,95 % его массы. Веществу, составляющему ядро атома, следовало приписать колоссальную плотность порядка  $\rho \approx 10^{15}$  г/см<sup>3</sup>. Заряд ядра должен быть равен суммарному заряду всех электронов, входящих в состав атома. Впоследствии удалось установить, что если заряд электрона принять за единицу, то заряд ядра в точности равен номеру данного элемента в таблице Менделеева. Радикальные выводы о строении атома, следовавшие из опытов Резерфорда, заставляли многих ученых сомневаться в их справедливости. Не был исключением и сам Резерфорд, опубликовавший результаты своих исследований только в 1911 г. – через два года после выполнения первых экспериментов. Опираясь на классические представления о движении микрочастиц, Резерфорд предложил **планетарную модель атома**. Согласно этой модели, в центре атома располагается положительно заряженное ядро, в котором сосредоточена почти вся масса атома. Атом в целом нейтрален. Вокруг ядра, подобно планетам, под действием кулоновских сил со стороны ядра вращаются электроны (рис. 3.42). Находиться в состоянии покоя электроны не могут, так как они упали бы на ядро.



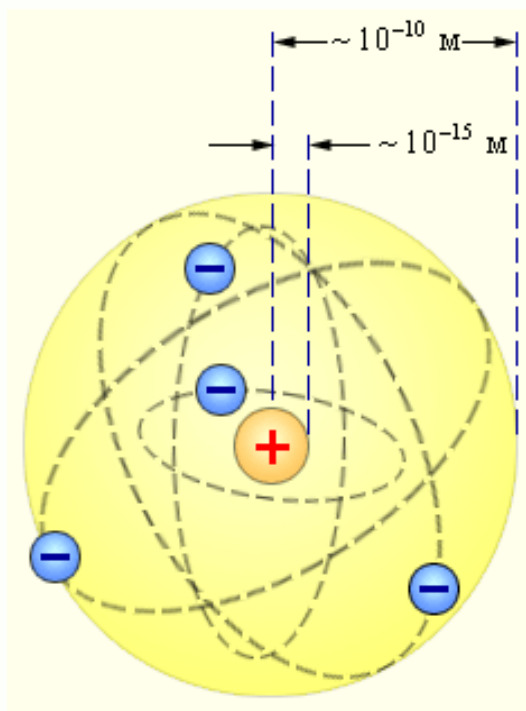


Рис. 3.42. Планетарная модель атома. Показаны круговые орбиты четырех электронов

Планетарная модель атома, предложенная Резерфордом, несомненно, явилась крупным шагом вперед в развитии знаний о строении атома. Она была совершенно необходимой для объяснения опытов по рассеянию  $\alpha$ - частиц, однако оказалась неспособной объяснить сам факт длительного существования атома, т.е. его устойчивость. По законам классической электродинамики, движущийся с ускорением заряд должен излучать электромагнитные волны, уносящие энергию. За короткое время (порядка  $10^{-8}$  с) все электроны в атоме Резерфорда должны растратить всю свою энергию и упасть на ядро. То, что этого не происходит в устойчивых состояниях атома, показывает, что внутренние процессы в атоме не подчиняются классическим законам.

### **Физические основы метода обратного Резерфордовского рассеяния**

Итак, ядерно-физический метод исследования твердых тел, так называемый метод обратного резерфордовского рассеяния, основан на применении физического явления – упругого рассеяния ускоренных частиц на большие углы при их взаимодействии с атомами вещества.

Этот метод достаточно давно используется в ядерной физике для определения состава мишеней путем анализа энергетических спектров обратно рассеянных частиц.

Аналитические возможности резерфордовского рассеяния легких частиц получили широкое применение в различных областях физики и техники,

начиная от электронной промышленности и заканчивая исследованиями структурных фазовых переходов в высокотемпературных соединениях.

Рассмотрим принципиальные особенности метода обратного резерфордовского рассеяния. Возможная схема применения метода показана на рис. 3.43. Коллимированный пучок ускоренных частиц с массой  $M_1$ , порядковым номером  $Z_1$  и энергией  $E_0$  направляется на поверхность объекта исследования.

В качестве объекта исследования может быть достаточно тонкая пленка, масса и порядковый номер атомов которой равны, соответственно,  $M_2$  и  $Z_2$ .

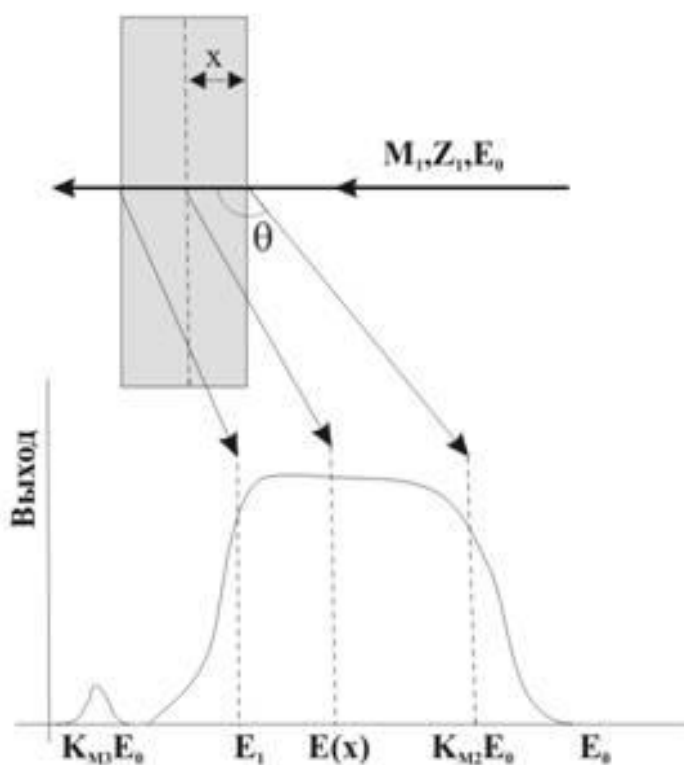


Рис. 3.43. Схема применения метода обратного резерфордовского рассеяния

Часть ионов в пучке будет отражаться от поверхности с энергией  $K_{M_2} E_0$ , а часть пройдет вглубь, рассеиваясь затем на атомах мишени. Здесь  $K_M$  – кинематический фактор, определяемый как отношение энергии частицы  $K_M E$  после упругого рассеяния частицы на угол  $\theta$  на атоме мишени  $M$  к ее значению до столкновения  $E$ . Понятно, что кинематический фактор является функцией угла рассеяния. Рассеянные частицы, имеющие определенную энергию, выходят из мишени в разных направлениях, в одном из которых под углом  $\theta$  к направлению первоначального движения регистрируется их число и энергия. Если энергии частиц анализирующего пучка достаточно для того, чтобы достичь задней поверхности мишени, то рассеянные атомами этой

поверхности частицы будут иметь энергию  $E_1$ . Общая картина рассеянных от пленки ионов представляет собой энергетический спектр обратно рассеянных частиц. В случае присутствия на поверхности пленки примеси, масса атомов которой равна  $M_3$ , на энергетических спектрах обратного рассеяния появится пик в области энергий  $K_{M_3} E_0$ . Пик будет расположен в низкоэнергетической области спектра, если  $M_3 < M_2$  и в высокоэнергетической, если  $M_3 > M_2$ .

Как следует из вышеизложенного, метод обратного резерфордовского рассеяния предполагает передачу энергии при процессах упругих взаимодействий двух тел. Это означает, что энергия налетающей частицы  $E_0$  должна быть намного больше энергии связи атомов в твердых телах. Поскольку последняя составляет величину порядка 10–20 эВ, то это условие всегда выполняется, когда для анализа используются ускоренные ионы с энергией в диапазоне от нескольких сотен кэВ до 2–3 МэВ. Верхняя граница энергии анализирующего пучка определяется таким образом, чтобы избежать возможных резонансных ядерных реакций при взаимодействии пучка с атомами мишени и примеси. Для экспериментальных исследований используются различные ускорители ионов, например ускорители Ван-де-Граафа.

Кинематический фактор  $K_M$  может быть вычислен из модели упругого столкновения двух частиц с массами  $M_1$  и  $M_2$ . Как следует из законов сохранения импульса и энергии, кинематический фактор зависит только от угла рассеяния  $\theta$  и отношения масс частицы и атома мишени  $M_1/M_2$ :

$$K_{M_2} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (7)$$

Таким образом, из зависимости кинематического фактора (7) следует, что, во-первых, измеряя угол рассеяния и энергию рассеянных частиц, можно определить массу рассеивающих частиц, во-вторых, для достижения хорошей чувствительности метода угол рассеяния должен быть достаточно большим, а масса налетающих частиц не слишком малой. Поскольку энергетическое разрешение используемых детекторов обычно не менее 20 кэВ, то для наиболее оптимальных условий экспериментов выбирают угол рассеяния порядка  $160^\circ$ , а в качестве анализирующего пучка обычно используют ускоренные ионы гелия.

## Сечение Резерфордского рассеяния

Основной характеристикой процесса упругого рассеяния ионов является дифференциальное сечение  $d\sigma/d\Omega$ , которое определяется как отношение числа ионов, упруго рассеянных в единицу времени в единичный телесный угол, к потоку падающих ионов. Величина  $d\sigma/d\Omega$  пропорциональна вероятности рассеяния ионов в заданный телесный угол. На рис. 3.44 приведен пример энергетического спектра обратного рассеянных ионов. Стрелками на рисунке отмечены положения пиков тех элементов, которые содержатся на поверхности исследуемого образца. Вместе с тем обнаружение той или иной примеси связано не только с энергетическим разрешением детектора, но и с количеством этой примеси в мишени, иными словами, с величиной сигнала от данной примеси на энергетическом спектре.

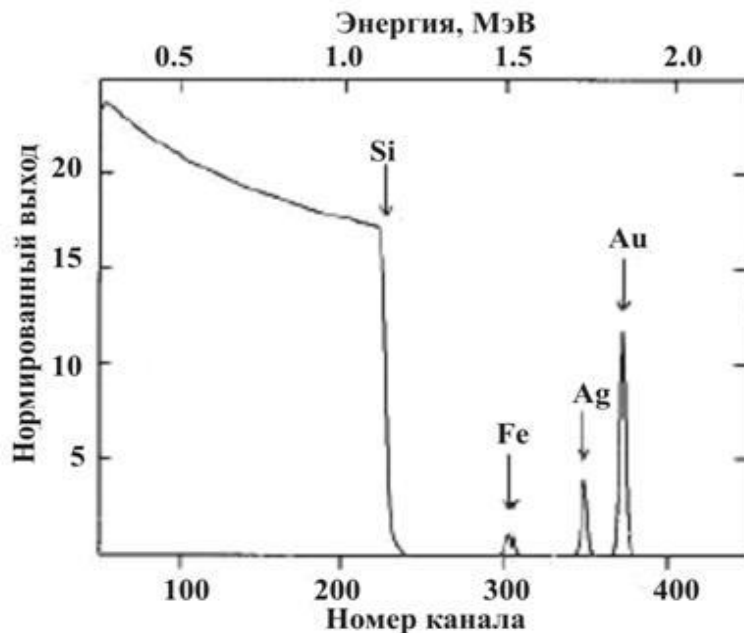


Рис. 3.44. Энергетический спектр ионов гелия с энергией 2 МэВ обратно рассеянных от кремниевой мишени

Изложенные представления о возможностях метода в элементной избирательности и чувствительности к малым количествам примесных атомов касались лишь атомов, локализованных на поверхности мишени. Применение метода для определения пространственного распределения примесей и дефектов основано на возможности регистрировать разницу в энергии частиц  $\Delta E$ , рассеянных атомами, находящимися на разной глубине. Частица, попадающая в детектор, претерпев акт упругого рассеяния на некоторой глубине  $x$ , имеет меньшую энергию, чем частица, рассеянная атомами вблизи поверхности. Это связано, во-первых, с потерями энергии на пути в мишень и из нее, во-вторых, из-за различий в потерях энергии при упругом

взаимодействии частицы с атомами, находящимися на поверхности и на глубине  $x$  (рис. 3.45).

Таким образом энергия обратнорассеянных ионов зависит от двух параметров – массы рассеивающего атома и глубины, на которой произошло рассеяние.

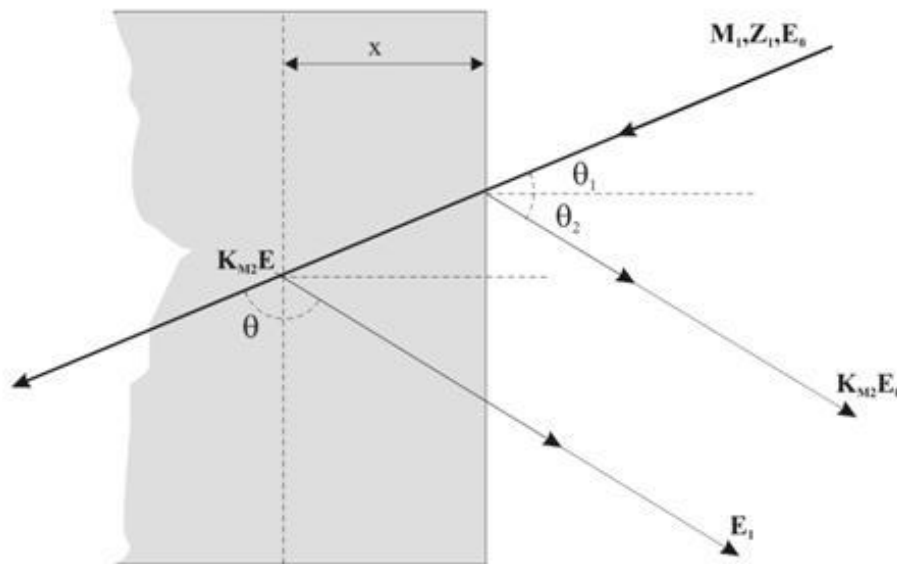


Рис. 3.45. Геометрия рассеяния частиц от мишени

### Аналитические характеристики метода РОР

Основные метрологические характеристики, рекомендованные к применению в аналитической практике, чувствительность и предел обнаружения, избирательность и массовое разрешение, глубина анализа и разрешение по глубине, точность и достоверность результатов анализа, которые в совокупности определяют возможность и ограничения метода, а также области его приложений.

Под чувствительностью метода понимается его способность обнаружить разницу между близкими концентрациями атомов определяемого элемента. Предел обнаружения характеризует наименьшее содержание элемента, которое можно обнаружить с заданной достоверной вероятностью. Предел обнаружения является в общем случае превышением полезного сигнала фона и ограничивает применимость метода со стороны низких концентраций. Чувствительность метода обратного рассеяния быстрых ионов зависит от массы, порядкового номера глубины залегания атомов определяемого элемента в матрице. При нахождении предела обнаружения  $C_{\text{мин}}$  в различных по составу образцах следует выделить два случая.

1. Спектр ионов, обратнорассеянных от исследуемых атомов, перекрывается со спектром ионов, рассеянных атомами матрицы. Это встречается, когда легкие атомы находятся в тяжелой матрице или когда атомы тяжелых примесей находятся на больших глубинах в легкой матрице.

2. Спектр ионов, обратнорассеянных атомами тяжелой примеси, определяется от спектров ионов, рассеянных атомами легкой матрицы. В том случае, когда в состав образца входят атомы нескольких химических элементов и масса определяемого элемента (i) меньше, чем масса атомов хотя бы одного из оставшихся элементов, определение содержания i-элемента возможно, если высота ступеньки  $H_i$  в спектре обратного рассеяния больше, чем флуктуации выхода обратнорассеянных ионов с энергией в окрестности этой ступеньки. Выход ионов, рассеянных атомами более тяжелых элементов, в рассматриваемом случае является фоном, мешающим определению атомов i-элемента. Величина  $C_{i\text{мин}}$  в случае толстого образца рассчитывается с помощью выражения

$$C_{i\text{мин}} \geq \frac{\sum_{j=1}^n C_j S_j(E) [S]_j Z_j^2}{S_i(E) Z_i^2 [S]_i} \frac{1}{\varepsilon}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_{j=1}^n H_j}$$

Здесь  $\varepsilon$  – дисперсия числа отсчетов в той области спектра, где находится ступенька (или пик) атомов определяемого элемента.

Суммирование производится по всем элементам с атомной массой  $M_i > M_j$ .

Погрешность определения концентрации атомов i-сорта в пленке или тонком приповерхностном слое, в состав которых входят атомы i и j-элементов, находится из соотношения, полученного С. Кампизано и др.

$$\frac{\Delta C_i}{C_i} = \left\{ \frac{c_i [K_i \varepsilon_i(E_o) - \varepsilon_j(E_o)] + \sec \theta [\varepsilon_i(K_i E_o) - \varepsilon_i(K_j E_o)]}{[S]_i^{ij}} \right\} \frac{\Delta H_i}{H_i}$$

где  $c_i = \frac{C_i}{N}$  – относительная концентрация атомов i-сорта в образце;  $\Delta H_i$  – погрешность измерения высоты ступеньки.

Наиболее удобным для анализа является случай, когда масса атомов i-элемента является наибольшей в образце или образец является таким тонким, что пики, принадлежащие атомам разных элементов, входящим в состав образца, разделяются между собой.

Выход обратного рассеяния ионов возрастает пропорционально  $Z_2^2$ , поэтому наибольшая чувствительность достигается, когда масса атомов

определяемого элемента намного больше, чем масса оставшихся элементов. Например, с помощью обратного рассеяния ионов гелия с энергией 2 МэВ можно определять содержание атомов мышьяка и сурьмы в кремнии с объемной концентрацией выше  $10^{18}$  и  $10^{17}$  ат/см<sup>3</sup> соответственно, находить слоевую концентрацию атомов золота в кремнии не ниже  $10^{10}$  ат/см<sup>3</sup>. Для сравнения укажем, что порог обнаружения объемной концентрации легких атомов кремния в железе составляет  $3 \cdot 10^{20}$  ат/см<sup>3</sup> (3.3 ат. %)

### Избирательность метода, массовое разрешение

Избирательность является важнейшей характеристикой многоэлементных методов анализа, к числу которых относится обратное рассеяние атомов. Она характеризуется массовым разрешением  $\frac{\Delta M_2}{M_2}$ , где  $\Delta M_2$  – минимальная разница в массе атомов соседних элементов, которые еще можно различить по спектру. Как было показано выше, масса атомов определяется по результатам измерения величины кинематического коэффициента  $K_i$ , который зависит от соотношения  $M_1/M_2$  и угла рассеяния  $\theta$ . Различие энергии ионов, испытавших обратное рассеяние на атомах заданной массы, увеличивается с ростом  $M_1$  и  $\theta$ . Массовые разрешение определяется выражением

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} = \frac{\Delta E (M_1 + M_2)^3}{2EM_1M_2(M_2 - M_1)},$$

где  $\Delta E$  – минимальное расстояние по энергии между двумя линиями (ступеньками) в спектре, при котором эти линии (ступеньки) разделяются между собой. Для случая рассеяния ионов назад ( $\theta = 180^\circ$ ) выражение принимает вид

$$\frac{\Delta M_2}{M_2} \frac{E}{\Delta E} = \frac{(M_1 + M_2)^3}{4M_1(M_2 - M_1)}.$$

Для повышения массового разрешения следует использовать более тяжелые ионы и регистрацию рассеянных ионов производить при углах, близких к  $180^\circ$ .

### Глубина анализа, разрешение по глубине

Глубина анализа  $x_{\text{макс}}$  представляет собой максимальную глубину образца, на которой еще возможно определение его состава. Обычно глубина анализа для быстрых протонов и ионов гелия составляет 1–10 мкм. Она зависит от начальной энергии ионов, тормозной способности вещества, геометрии рассеяния и массы атомов определяемого элемента. Основным критерий оценки

$x_{\text{макс}}$  – возможность анализа энергетического спектра обратнорассеянных ионов. Опытным путем установлено, что энергия ионов при этом должна быть выше, что  $j$  ( $E_0$ ). Используя это условие, можно получить для глубины анализа следующее выражение:

$$x_{\text{макс}} = 3K_i E_0 / 4[S]_i$$

Например, для ионов гелия и протонов с энергией 1 МэВ в кремнии величина  $x_{\text{макс}}$  составляет 1 и 4.5 мкм при использовании геометрии рассеяния, когда  $\varphi_0=0^0$  и  $\theta=170^0$ . В опытах, где определяются профили атомов примеси, величина  $x_{\text{макс}}$  рассчитывается по формуле

$$X_{\text{макс}} = (K_{\text{пр}} - K_{\text{м}}) E_0 / [S]_i$$

Разрешение по глубине является важнейшей характеристикой метода, определяющей возможность его использования для послойного анализа. Его можно выразить через энергетическое уширение спектра обратнорассеянных ионов

$$dx = dE_c / [S]$$

Если учесть все факторы, способствующие уширению спектра, то

$$dE_c = [(dE_{\text{п}})^2 + (dE_{\text{д}})^2 + (dE_{\text{ст}})^2 + (dE_{\Omega})^2 + (\delta E_{\text{мр}})^2]^{\frac{1}{2}}$$

где  $\delta E_{\text{п}}$  – энергетический разброс в падающем пучке;  $\delta E_{\text{д}}$  – энергетическое разрешение детектора;  $\delta E_{\text{ст}}$  – энергетический разброс за счет страгглинга;  $\delta E_{\Omega}$  – энергетический разброс, связанный с геометрией рассеяния и конечным телесным углом детектирования;  $\delta E_{\text{мр}}$  – энергетический разброс, обусловленный многократным рассеянием ионов.

### Точность, образцы сравнения

Метод обратного рассеяния быстрых ионов позволяет производить абсолютные измерения величин концентрации атомов и толщины пленок различного состава. Погрешность измерения выхода обратнорассеянных ионов зависит от точности определения начальной энергии ионов  $E_0$ , числа ионов попадавших на образец за время получения спектра –  $D$ , геометрии рассеяния и телесного угла детектора –  $d\Omega$ , эффективности и энергетического разрешения спектрометрического тракта  $\delta E_{\text{д}}$ . Калибровка энергии первичного ионного пучка по ядерным реакциям позволяет определять величину  $E_0$  с точностью 0.1 %.

Погрешность мониторинга пучка обычно составляет 5 %, но при использовании специальных устройств, обеспечивающих наиболее полный сбор заряда с образца (при размещении образца внутри цилиндра Фарадея и



подавлении вторичной эмиссии электронов с помощью антикатада) точность измерения величины  $D$  может быть доведена до 1.5 %.

Неточность измерения угла рассеяния  $\theta$  в  $\pm 0.2$  % приводит к ошибке в определении выхода приблизительно в 0,2 %. Погрешность в определении площади чувствительной области счетчика рассеянных ионов обычно составляет  $\pm 0.5$  %. При нормальной геометрии эксперимента ( $\varphi_1=0^\circ$ ,  $\theta=130-170^\circ$ ,  $d\Omega=(1-5)\cdot 10^{-3}$  ср) ошибка за счет геометрии детектора может составлять  $\pm 1$  %. В том случае, когда производится анализ распределения примеси по глубине, шкала энергий рассеянных ионов преобразуется в шкалу глубин. Тормозная способность ионов гелия в различных материалах известна (точность 3–5 %). Вследствие дискретности шкалы анализатора величина граничной энергии для атомов примеси и матрицы находится в спектрах с неопределенностью  $\delta E/2$ . Наличие на поверхности образца пленки загрязнений вносит дополнительную погрешность в определении  $K_i E_0$ .

\*\*\*

К настоящему времени обратное рассеяние быстрых ионов изучено как теоретически, так и экспериментально. Для всех элементов Периодической системы известны сечения упругого рассеяния, кинематические коэффициенты и сечения торможения ионов. Это облегчает расшифровку аппаратурных спектров и обеспечивает необходимую точность анализа. Совершенствование экспериментальной техники, разработка конкретных аналитических методик и применение ЭВМ для обработки экспериментальных данных увеличивают возможности метода и расширяют область его приложений.

Метод РОР является уникальным методом неразрушающего контроля поверхности. В основе метода лежит явление кулоновского рассеяния быстрых ионов атомами исследуемого вещества на углы больше  $90^\circ$ . Зависимость энергии рассеянного иона от массы рассеивающего атома обеспечивает принципиальную возможность элементного анализа мишени, а ориентационная зависимость рассеяния при взаимодействии ионов с монокристаллами позволяет оценивать их структурное совершенство (кристалличность).

Основной особенностью метода является использование высокоэнергетических ионов, проникающих глубоко внутрь твердого тела и рассеивающихся обратно от глубоко лежащего атома. Энергия, потерянная ионом в этом процессе, представляет собой сумму двух вкладов. Во-первых, это непрерывные потери энергии при движении иона вперед и назад в объеме твердого тела (так называемые потери на торможение). Скорость потери энергии на торможение (stopping power,  $dE/dx$ ) для большинства материалов хорошо известна, что позволяет перейти от шкалы энергий к шкале глубин. Во-вторых, это разовая поте-

ря энергии в акте рассеяния, величина которой определяется массой рассеивающего атома.

Для исследования структуры монокристаллических образцов с помощью спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния используется эффект каналирования. Эффект заключается в том, что при ориентации пучка ионов вдоль основных направлений симметрии монокристаллов те ионы, которые избежали прямого столкновения с атомами поверхности, могут проникать глубоко в кристалл на глубину до сотен нм, двигаясь по каналам, образованным рядами атомов. Сравнивая спектры, полученные при ориентации пучка ионов вдоль направлений каналирования и вдоль направлений, отличных от них, можно получить информацию о кристаллическом совершенстве исследуемого образца. Из анализа величины так называемого поверхностного пика, являющегося следствием прямого столкновения ионов с атомами поверхности, можно получить информацию о структуре поверхности, например о наличии на ней реконструкций, релаксаций и адсорбатов.

### **3.9. Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)**

Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) – наиболее распространенный ионно-зондовый метод локального анализа состава твердых тел по спектрам вторичной ионной эмиссии. Сфокусированный пучок первичных ионов, попадая на исследуемый образец, вызывает эмиссию вторичных ионов, тип которых определяется масс-спектрометром. При этом может быть получено увеличенное изображение поверхности в сфокусированных вторичных ионах выбранного типа, подобно тому, как осуществляется наблюдение поверхности объектов в сканирующем электронном микроскопе или рентгеновском микроанализаторе. Поскольку вторичная ионная эмиссия (ВИЭ) сопровождается физическим распылением материала, метод МСВИ позволяет производить послойный анализ состава образцов. С этой целью при форсированном режиме бомбардировки первичным пучком удаляются поверхностные слои требуемой толщины, а анализ проводится при низкой скорости распыления. Для возникновения ВИЭ необходимо, чтобы энергия ионов, бомбардирующих образец, превышала пороговое значение, определяемое типом этих ионов и составом образца. Коэффициенты ВИЭ, энергия и угловое распыление вторичных ионов зависят от параметров первичного пучка и угла падения его на мишень, а также от структурного состояния, состава и температуры образца.

Первые эксперименты по вторично-ионной масс-спектропии (ВИМС или МСВИ, от англ. SIMS – Secondary Ion Mass Spectroscopy) были проведены в 1936 г. Ф. Арно, а в 1949 г. Р. Херцог и Ф. Фибек описали ионные источники для масс-спектрометров. В 1967 г. были сделаны попытки использовать SIMS

для анализа тонких пленок и появилось сообщение о получении количественного распределения примеси по глубине в поверхностных слоях различных материалов. С тех пор интерес к SIMS стал возрастать. В настоящее время более десятка фирм поставляют промышленные приборы SIMS самого различного назначения.

Бомбардирующие ионы (рис. 3.46) с энергией в несколько килоэлектронвольт вследствие рассеяния способны вызвать эмиссию вторичных ионов из слоя образца толщиной около 1 нм и диаметром порядка 10 нм, что характеризует предельное пространственное решение, обусловленное физическими факторами. Коэффициент вторичной ионной эмиссии  $S_A^\pm$ , т.е. число (положительных или отрицательных) ионов на один падающий ион, для элемента  $A$  в матрице образца дается выражением

$$S_A^\pm = \gamma_A^\pm C_A S,$$

где  $\gamma_A^\pm$  – отношение числа вторичных ионов (положительных или отрицательных) элемента  $A$  к полному числу нейтральных и заряженных распыленных частиц данного элемента;  $C_A$  – атомная концентрация данного элемента в образце;  $S$  – полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион). В него входят все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы. Величины  $\gamma_A^\pm$  и  $S$  сильно зависят от состава матрицы образца. Типичные значения параметров  $\gamma_A^\pm = 10^{-5} \div 10^{-1}$ ;  $S = 1 \div 10$ .

Среди вторичных частиц содержатся одноатомные ионы основного материала (преимущественно однозарядные), ионы кластеров (комбинаций) атомов основных элементов, ионы химических соединений и примесей.

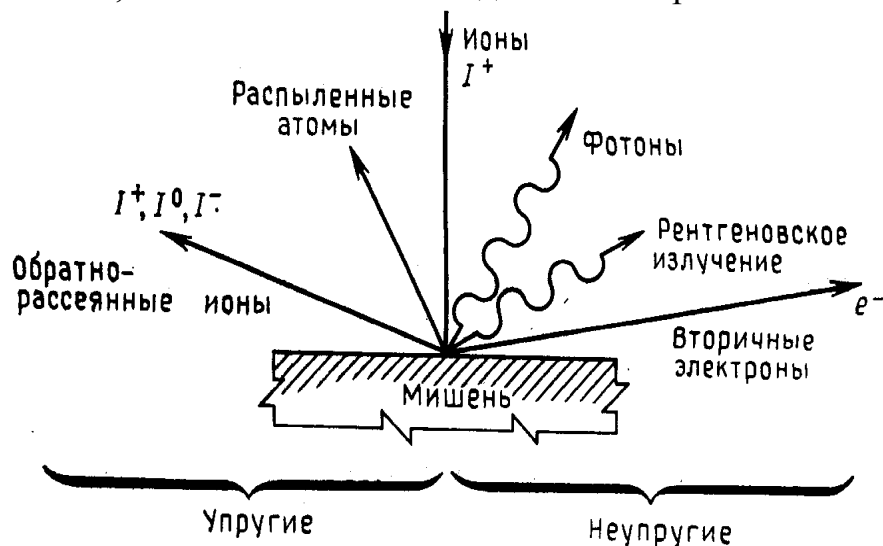


Рис. 3.46. Схематическое представление взаимодействия ионов с мишенью

Первым этапом анализа в МСВИ является идентификация пиков масс-спектра, т.е. установление их соответствия ионам указанных типов. Количественный анализ производится по величине ионного тока, фиксируемого детек-

тором. В результате определяются коэффициенты вторичной эмиссии ионов каждого типа для исследуемого образца ( $K_i$ ) и для эталона ( $K_{Эi}$ ) с известной концентрацией элементов ( $C_{Эi}$ ). Неизвестная концентрация  $i$ -го элемента при ее линейной связи с  $K_i$  находится по формуле

$$C_i = x(K_i / K_{Эi}) C_{Эi},$$

где  $x$  – поправочный коэффициент, учитывающий экспериментальные условия. В случае нелинейной зависимости  $K_i$  от  $C_i$  необходимо построение градуировочных кривых.

Получение спектра масс пучка заряженных частиц основано на их отклонении электрическими и (или) магнитными полями. Величина отклонения поперечным электрическим полем обратно пропорциональна  $(m/q)v^2$ , а поперечным магнитным полем –  $(m/q)v$ , где  $m$ ,  $q$ ,  $v$  – масса, заряд и скорость частицы. Измерив эти отклонения, можно вычислить отношение  $m/q$  и  $v$ . Векторы электрического и магнитного полей могут быть либо параллельными, либо перпендикулярными друг к другу. Масс-спектры представляют собой зависимость интенсивности выделенного пучка частиц от величины отношения  $m/q$ . Ион с массой  $m_1$  и зарядом  $q_1$  дает в спектре такую же линию, как и ион с массой  $m_2 = nm_1$  и зарядом  $q_2 = nq_1$  ( $n$  – целое число).

Масс-спектры многих веществ изучены достаточно подробно и собраны в специальных атласах.

Налетающая частица (ион), сталкиваясь с атомом мишени вследствие упругих взаимодействий, передает ему кинетическую энергию. Если переданная первичному атому энергия достаточно велика, то он может, в свою очередь, прежде чем полностью остановиться, сместить другие атомы, и так до тех пор, пока энергия движущегося атома остается больше энергии, необходимой для смещения атома. Таким образом, налетающий ион, обладающий высокой энергией, может вызывать каскад атомных смещений. Смещенные атомы, находящиеся близко к поверхности, имеют возможность вылететь с поверхности, т.е. происходит распыление. На рис. 3.47 показано схематическое изображение процесса распыления атомов мишени вследствие образования каскада близко у поверхности.

В процессе распыления атомы и молекулы выбиваются из наружных поверхностных слоев в виде нейтральных частиц, находящихся в нейтральном (возбужденном) состоянии, либо в виде положительных или отрицательных ионов. Процесс распыления включает сложную последовательность соударений (каскад столкновений) с изменением направления движения и обменом энергией между большим числом атомов твердого тела.

Выход продуктов распыления зависит от структуры, состава материала мишени, параметров ионного пучка и геометрии эксперимента. Самым важным

параметром процесса является количество энергии, поглощаемой на поверхности. При распылении передача энергии атому поверхности и его последующее удаление определяются потерей энергии ионом в упругом столкновении с атомным ядром – механизмом ядерных потерь энергии. Именно этот механизм передачи импульса и энергии атомам твердого тела приводит к образованию вторичных частиц с высокой энергией и к распылению.

Выход продуктов распыления должен быть пропорционален числу смещенных атомов. При линейном каскаде, характерном для ионов средней массы (таких, как Ar), число атомов отдачи пропорционально ядерным потерям энергии на единицу глубины.

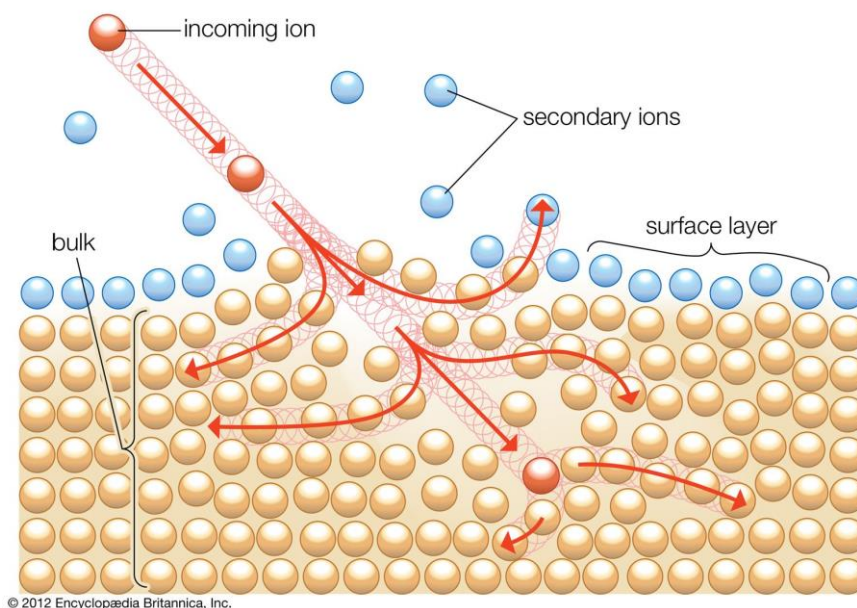
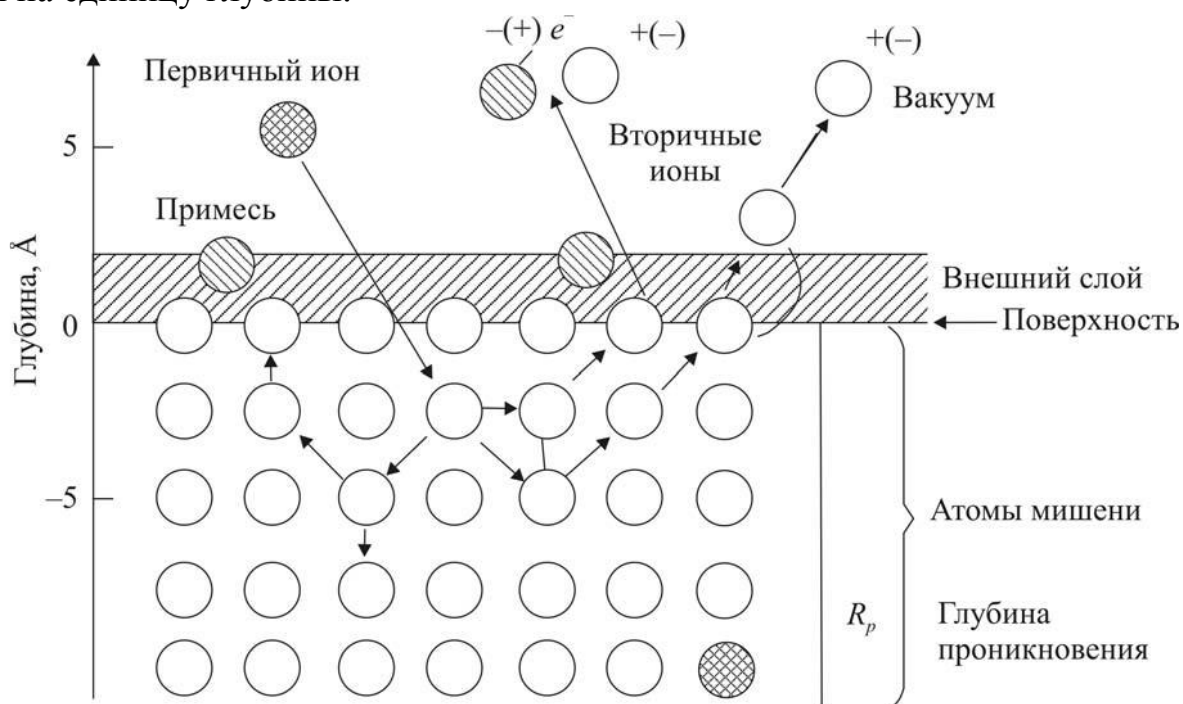


Рис. 3.47. Схематическое изображение процесса распыления

## Аппаратная реализация

Установки для ионного микроанализа содержат источник и систему фокусировки пучка первичных ионов; устройства для сбора и фокусировки вторичных ионов; масс-спектрометр с системой регистрации тока вторичных ионов; устройства для формирования, наблюдения и документирования изображений поверхности, исследуемых объектов во вторичных ионах выбранного типа (рис. 3.48, 3.49).

В качестве ионных источников чаще всего применяются дуоплазматроны, дающие интенсивные пучки как положительных, так и отрицательных ионов. При бомбардировке образца ионами поверхностные слои разрушаются, поэтому измерение относительного содержания продуктов распыления представляет собой прямой метод определения состава разрушенного слоя. Распыленные частицы испускаются в виде нейтральных атомов, находящихся в различных возбужденных состояниях, в виде положительных и отрицательных ионов, заряженных однократно и многократно, а также в виде кластеров. Отношение числа ионов к числу нейтральных частиц может изменяться для одного и того же образца на несколько порядков в зависимости от состояния поверхности. Анализ продуктов распыления является самым чувствительным методом исследования поверхности. Обычно он используется при измерениях малых концентраций чужеродных атомов в твердых телах.

В зависимости от способа получения и обработки ионного сигнала можно выделить три типа устройств для МСВИ: ионные масс-спектральные микроскопы, ионные микрозонды и растровые ионные микроскопы.

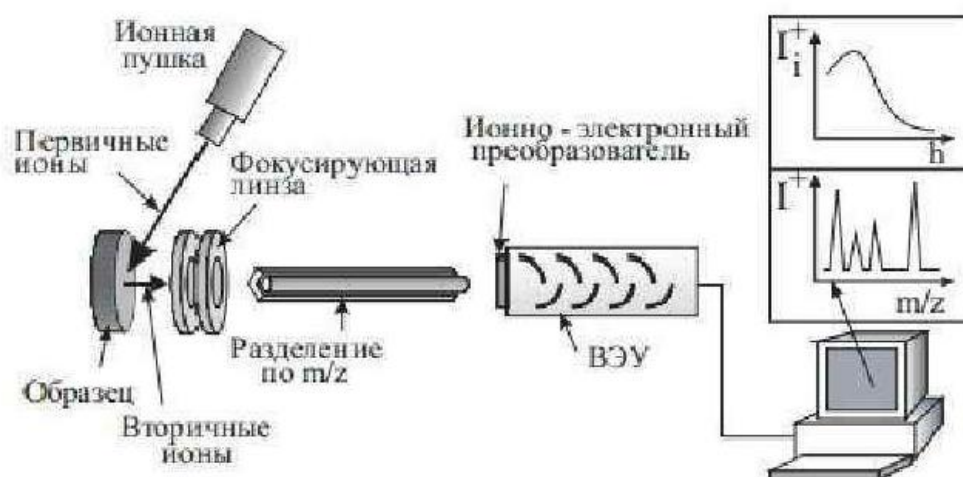


Рис. 3.48. Принципиальная схема установки МСВИ





Рис. 3.49. Установка для исследования методом МСВИ

Вторичные ионы различных сортов, испускаемые образцом, ускоряются и фокусируются фильтром. Увеличенное ионное изображение бомбардируемой поверхности фильтруется масс-спектрометром, на выходе из которого получается изображение, сформированное ионами уже только одного выбранного сорта. Это изображение передается в систему, преобразующую его сначала в электронное изображение, которое затем проецируется на флуоресцентный экран или фотопластинку для регистрации. Таким образом, микроскоп дает увеличенную картину распределения элемента выбранного сорта по поверхности образца. Перестраивая масс-спектрометр, можно получить картину распределения любого интересующего элемента.

В ионных микроскопах первичный ионный пучок фокусируется на возможно меньшем участке поверхности образца. Первичный пучок ионов перемещают по поверхности исследуемого образца синхронно с разверткой луча кинескопа. Таким образом осуществляется исследование локальной концентрации элементов в различных точках образца. Чувствительность детекторов, устанавливаемых в современных приборах для МСВИ, достаточно велика (например, существуют вторичные электронные умножители, способные заре-

гистрировать практически каждый ион). При фото- или визуальной регистрации повышение чувствительности достигается с помощью накопления заряда.

Пределы обнаружения элементов определяются не только чувствительностью регистрирующей аппаратуры, но и масс-спектральным разрешением установки, а также коэффициентом вторичной ионной эмиссии.

Для МСВИ используются масс-спектрометры с высокой разрешающей способностью  $R = (m/q)/\Delta(m/q) > 1000$ . В некоторых случаях требуется разрешение до 19500.

В установках для изучения поверхностных явлений (адсорбции, окисления) создается сверхвысокий вакуум ( $10^{-7} \div 10^{-8}$  Па), обеспечивается чистота первичного пучка и поверхности образца, что предупреждает возникновение неконтролируемых химических процессов и имплантации примесей. В приборах для общего, послойного и локального поверхностного анализа вакуум должен быть не хуже  $10^{-4} \div 10^{-6}$  Па.

### **Основные характеристики и применение МСВИ**

МСВИ является наиболее универсальным и прямым методом анализа элементного состава твердых тел. С его помощью могут быть определены все элементы Периодической системы, включая водород, а также их изотопы. Наиболее перспективная область применения МСВИ – контроль слоистых композиций. Главная особенность МСВИ – очень высокая чувствительность. Пределы обнаружения по концентрации элементов достигают  $10^{-7}$  %, по массе –  $10^{-16}$  г. Минимальный анализируемый объем вещества –  $10^{-14}$  см<sup>3</sup>.

Пространственное разрешение ограничено рассеянием первичных ионов в образце, хроматическими aberrациями ионной оптики и зависит от задаваемой чувствительности анализа. Поверхностная локальность определяется аппаратными факторами и не превышает 1 мкм, а послойное разрешение в пределе достигает 1 нм.

МСВИ применяется для исследования распределения интересующих частиц по поверхности и глубине образца (рис. 3.50), определения коэффициентов диффузии, влияния изотопного замещения состава на свойства твердых тел.

Спектры как положительных, так и отрицательных вторичных ионов имеют сложную структуру, так как создаются не только однократно или многократно заряженными ионами, но и всеми другими ионизированными кластерами.

Как показано на рис. 3.51, спектр масс, полученный при бомбардировке Al ионами Ag, образован не только однократно, но и трехкратно ионизированными атомами, а также кластерами из двух, трех и четырех атомов. Однако в большинстве случаев преобладает выход однократно ионизированных атомов.



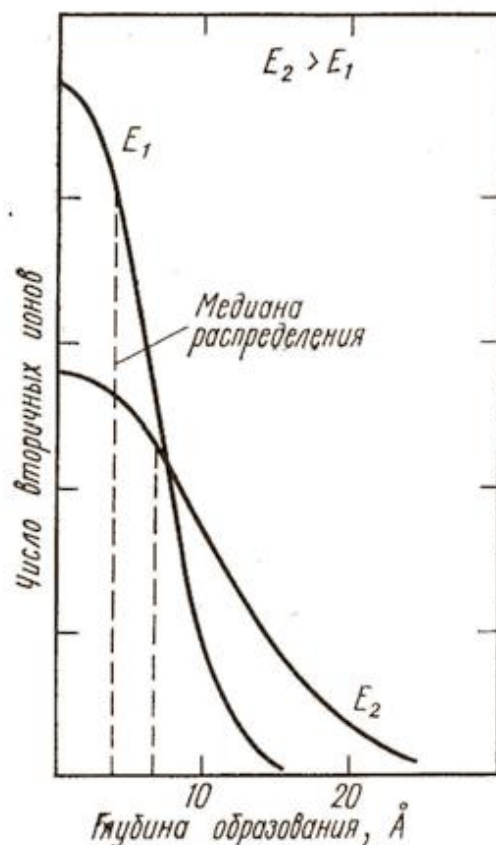


Рис. 3.50. Кривая распределения выхода вторичных ионов с различной глубины (результат моделирования взаимодействия ионов с твердым телом по методу Монте-Карло). Из рисунка видно, что хотя медиана распределения, т.е. глубина, с которой выходит половина вторичных частиц, не превышает 6 Å, значительная часть ионов выходит из гораздо более глубоких слоев

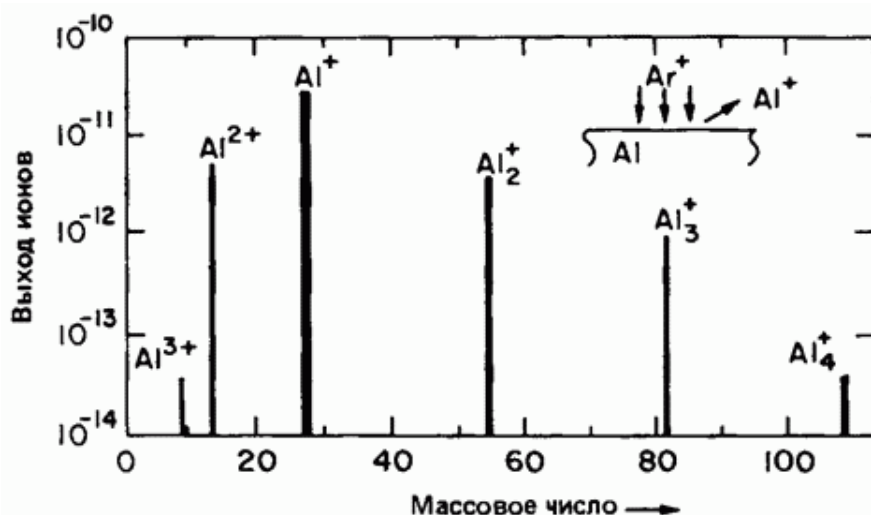


Рис. 3.51. Спектр вторичных ионов, получаемый при бомбардировке Al ионами Ar

Методом МСВИ можно проводить количественный и полуколичественный анализ всех элементов от водорода до урана. Минимально обнаруживаемые концентрации, в зависимости от определяемого элемента матрицы, в которой он определяется, и используемого первичного пучка, могут меняться на не-

сколько порядков. На рис. 3.52 приведен вторичный ионный масс-спектр для нержавеющей стали.

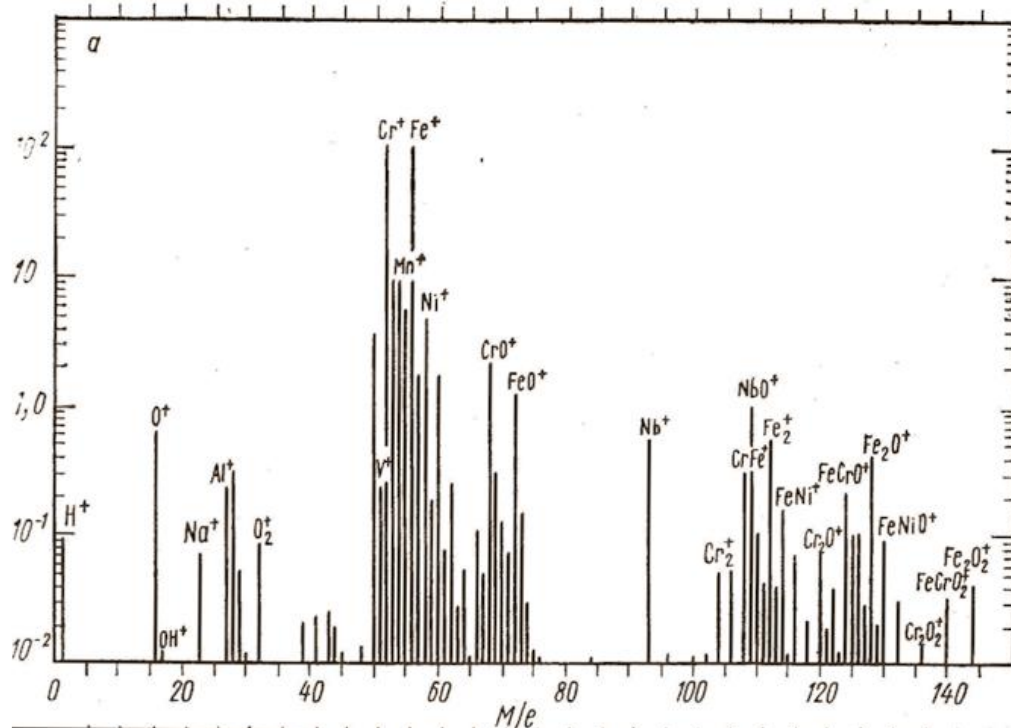


Рис. 3.52. Вторичный ионный масс-спектр для нержавеющей стали

МСВИ имеет гораздо большую чувствительность по сравнению с рентгеновским микроанализом или Оже-спектроскопией, и обычно она позволяет обнаружить примеси или допирующие добавки концентрацией порядка 10 промилей. Однако этот метод является разрушающим, поскольку с поверхности последовательно удаляются атомные слои. Имеется проблема калибровки SIMS-спектрометра, так как выход определенного иона ощутимо зависит от концентрации других элементов. Кроме того, поскольку измеряется отношение массы к заряду иона, а большинство элементов имеет несколько изотопов и часто несколько валентностей, для расшифровки спектра иногда требуется знать изотопный состав и заряд ионов. Так как обычно регистрируется не очень большое количество ионов, разрешение спектрометра не превышает 10 мкм. Хотя при помощи сигнала вторичных ионов вполне можно получить изображение, в стандартном методе МСВИ это достигается за счет потери разрешения по глубине и ухудшения поперечного разрешения. Недавно был развит метод МСВИ высокого разрешения, достигающий разрешения приблизительно 50 нм.

Приложения МСВИ можно разбить на пять широких, частично перекрывающихся областей: исследование поверхности, профилей распределения элементов по глубине, распределение по поверхности, микроанализ и анализ объема твердого тела. При этом анализ поверхности можно проводить в **двух** разных режимах: при малой и большой плотности тока распыляющего ионного

пучка. В режиме малой плотности тока изменяется состояние лишь малой части поверхности, благодаря чему почти выполняется основное требование, предъявляемое к методам анализа самой поверхности. В режиме высоких плотностей токов и соответствующих больших скоростей распыления проводится измерение профилей распределения элементов по глубине, микроанализ и определение следовых количеств элементов.

В области анализа поверхности МСВИ применяется в основном для идентификации поверхностных атомов и молекул и для изучения динамики поверхностных явлений. В благоприятных условиях порог чувствительности SIMS приближается к  $10^{-8}$  моноатомного слоя. Кроме того, динамику поверхностных процессов можно изучать, не внося заметных возмущений, поскольку для полного анализа достаточно удалить всего лишь  $10^{-3}$  внешнего атомного слоя вещества. Методом ВИМС исследуются такие поверхностные явления, как катализ, коррозия, адсорбция и диффузия. В установках ВИМС, в которых предусмотрено все необходимое для напуска газа и нагревания образцов, можно изучать поверхностные процессы *in situ*. Информация, содержащаяся в масс-спектрах положительных и отрицательных вторичных ионов, дает некоторое представление о характере поверхностной связи и механизмах взаимодействия между газом и поверхностью. МСВИ – один из самых эффективных методов диагностики поверхности среди применяемых для измерения распределения концентрации элементов по глубине образца (рис. 3.53). Этот метод используется для того, чтобы установить распределение концентрации примесей и изотопов при анализе тонких пленок, при изучении диффузии и ионного легирования. Высокая чувствительность к большинству элементов, возможность регистрации атомов с малыми  $Z$  и анализа изотопов, высокое разрешение по глубине при измерении профилей концентрации и возможность изучения распределения элементов по поверхности делают МСВИ методом трехмерного анализа изотопного и «следового» (определение элементов с малой концентрацией или содержащихся в локальных областях) состава твердого тела. Метод также эффективен при исследовании быстрых продуктов реакций и определении содержания газов в металлах.

Во многих случаях высокая чувствительность и широкие возможности метода МСВИ компенсируют недостаточную количественную точность, позволяя извлекать качественные или полуколичественные сведения (особенно в плане качественного контроля при изготовлении и обработке поверхности – «инженерии поверхности»), которые невозможно получить в настоящее время другими методами.

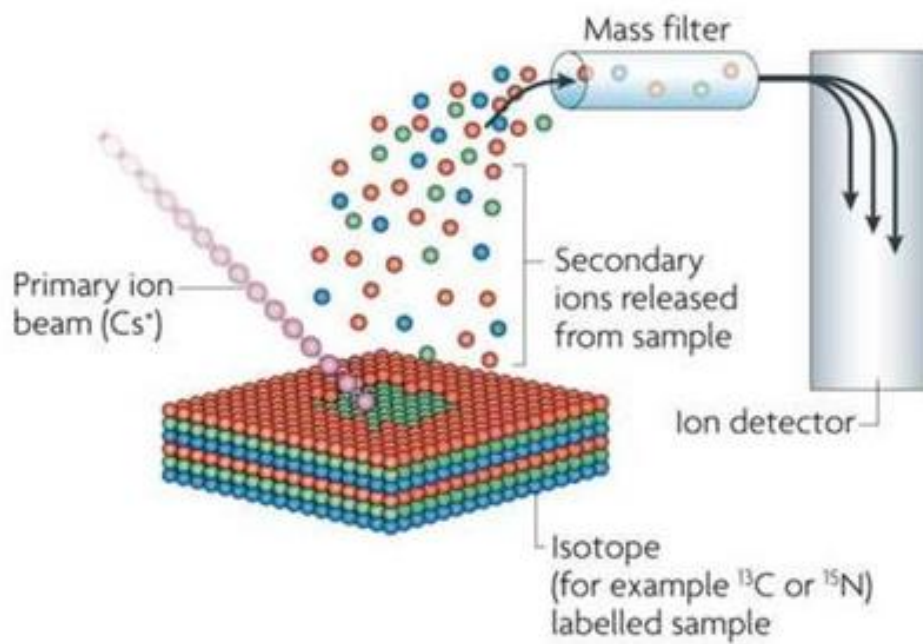


Рис. 3.53. Анализ состава распыленной мишени

# ГЛАВА 4 МЕТОДЫ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

## 4.1. Сканирующая туннельная микроскопия

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился **сканирующий туннельный микроскоп (СТМ)**. Сканирующий туннельный микроскоп в современном виде изобретен в 1981 г. (принципы этого класса приборов были заложены ранее другими исследователями) Гердом Карлом Биннигом и Генрихом Рорером из лаборатории ИВМ в Цюрихе (Швейцария). В 1986 г. Бинниг и Рорер за изобретение СТМ и Э. Руск за изобретение просвечивающего электронного микроскопа были удостоены Нобелевской премии.

Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле (рис. 4.1).

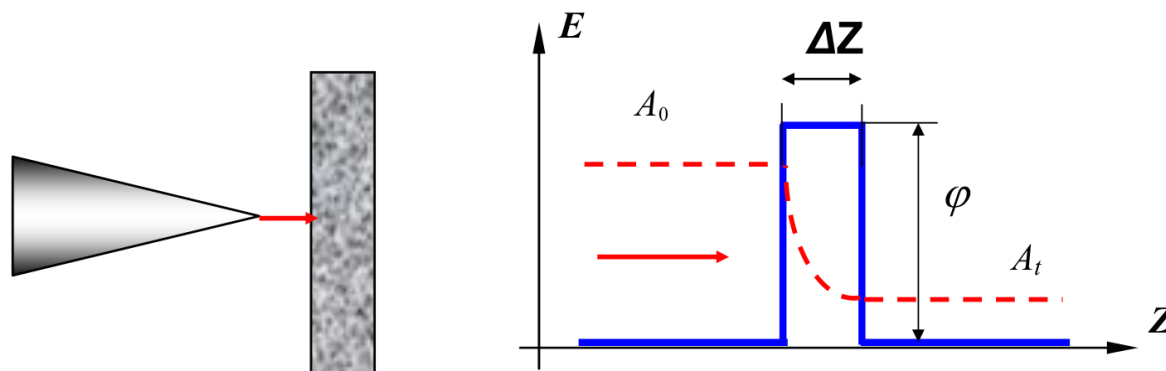


Рис. 4.1. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

В СТМ-зонд подводится к поверхности образца на расстояние в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется в основном значениями работы выхода электронов из материала зонда  $\varphi_p$  и образца  $\varphi_s$ . При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_p + \varphi_s)$$

При приложении к туннельному контакту разности потенциалов  $V$  между зондом и образцом появляется туннельный ток.

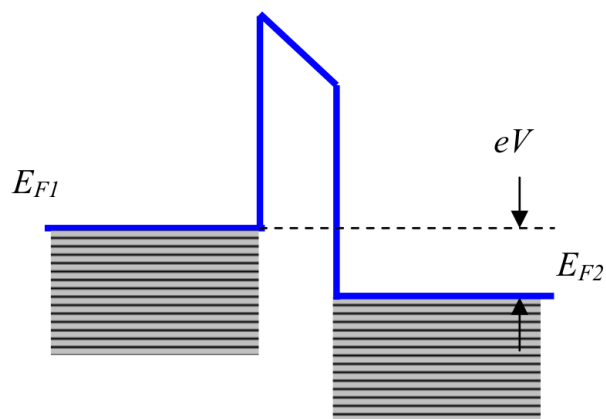


Рис. 4.2. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов

В процессе тунnelирования участвуют в основном электроны с энергией в окрестности уровня Ферми  $E_F$  (рис. 4.2).

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электро-механическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне ( $I_0$ ), выбираемом оператором. Контроль величины туннельного тока, а следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси  $Z$  с помощью пьезоэлектрического элемента (рис. 4.3).

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. По методу **постоянного туннельного тока** (рис. 4.4, а) зонд перемещается вдоль поверхности, осуществляя растровое сканирование; при этом изменение напряжения на  $Z$ -электроре пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца) записывается в память компьютера в виде функции  $Z = f(x,y)$ , а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

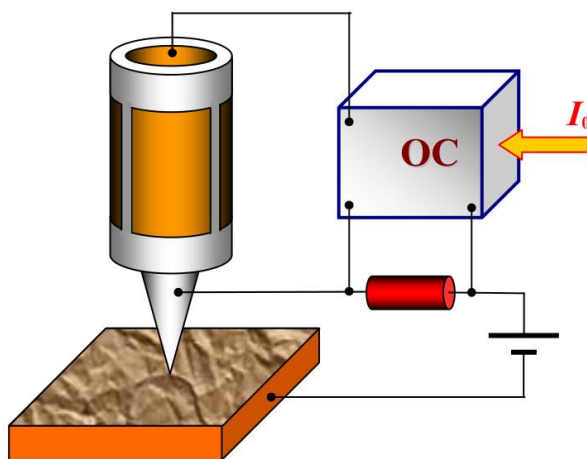


Рис. 4.3. Упрощенная схема организации обратной связи по туннельному току

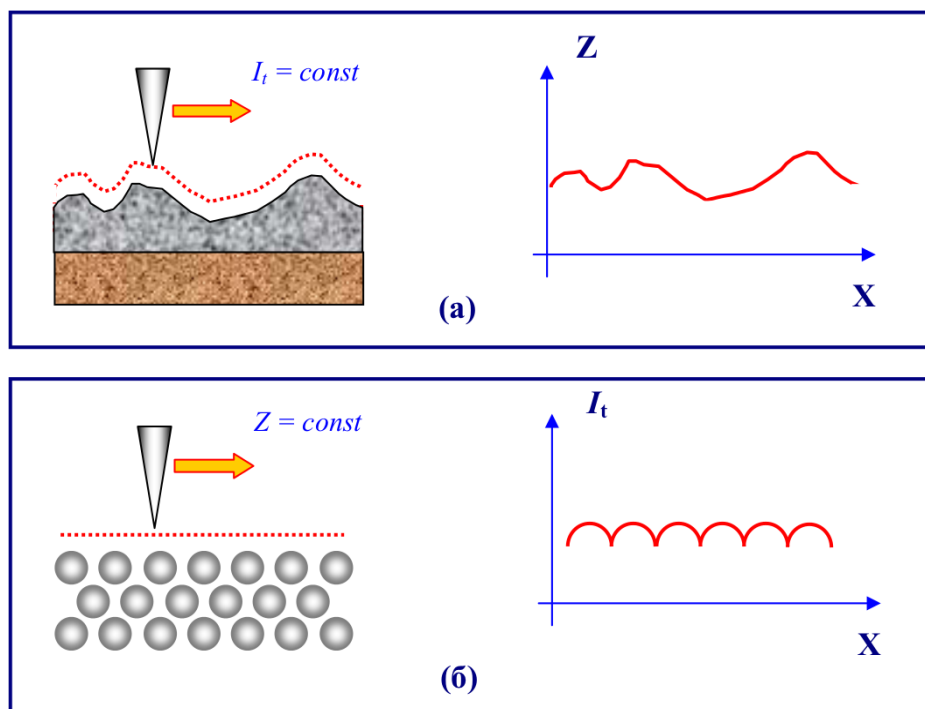


Рис. 4.4. Формирование СТМ-изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б)

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ-изображения поверхности по **методу постоянной высоты**  $Z = \text{const}$ . В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ-изображения поверхности (рис. 4.4, б). Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ-изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется в основном не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстоянии, равном



величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет в основном между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда (рис. 4.5).

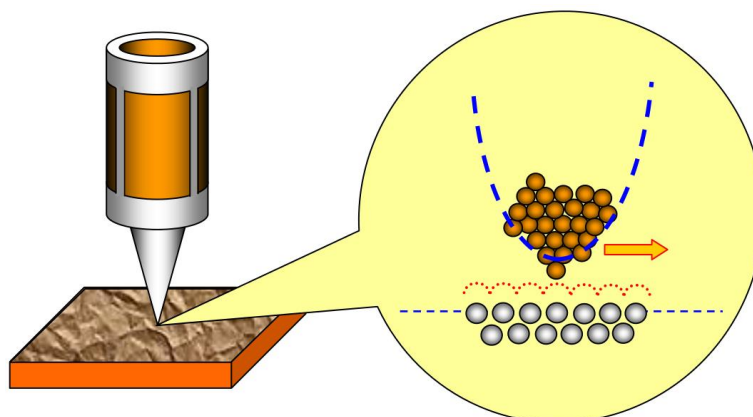


Рис. 4.5. Реализация атомарного разрешения в сканирующем туннельном микроскопе

С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов. В сканирующих туннельных микроскопах используются зонды нескольких типов. В первое время широкое распространение получили зонды, приготовленные из вольфрамовой проволоки методом электрохимического травления. Данная технология была хорошо известна и использовалась во время приготовления миттеров для автоионных микроскопов. Процесс приготовления СТМ-зондов по данной технологии выглядит следующим образом. Заготовка из вольфрамовой проволоки укрепляется так, чтобы один из ее концов проходил сквозь проводящую диафрагму (Д) и погружался в водный раствор щелочи КОН (рис. 4.6). Контакт между диафрагмой и вольфрамовой проволокой осуществляется посредством капли КОН, расположенной в отверстии диафрагмы.

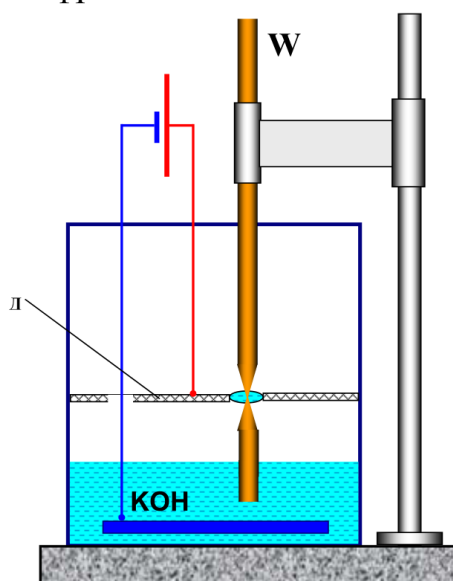


Рис. 4.6. Схема изготовления СТМ-зондов из вольфрамовой проволоки с помощью электрохимического травления



При пропускании электрического тока между диафрагмой и электродом, расположенным в растворе КОН, происходит перетравливание заготовки. По мере травления толщина перетравливаемой области становится настолько малой, что происходит разрыв заготовки за счет веса нижней части. При этом нижняя часть падает, что автоматически разрывает электрическую цепь и останавливает процесс травления.

Другая широко применяемая методика приготовления СТМ-зондов – перерезание тонкой проволоки из Pt-Ir сплава с помощью обыкновенных ножниц. Перерезание производится под углом порядка  $45^\circ$  с одновременным натяжением  $P$  проволоки на разрыв (рис. 4.7).

Процесс формирования острия в этом случае отчасти сходен с процессом изготовления острия из вольфрама. При перерезании происходит пластическая деформация проволоки в месте резки и обрыв ее под действием растягивающего усилия  $P$ . В результате в месте разреза формируется вытянутое острие с неровным (рваным) краем с многочисленными выступами, один из которых и оказывается рабочим элементом СТМ-зонда.

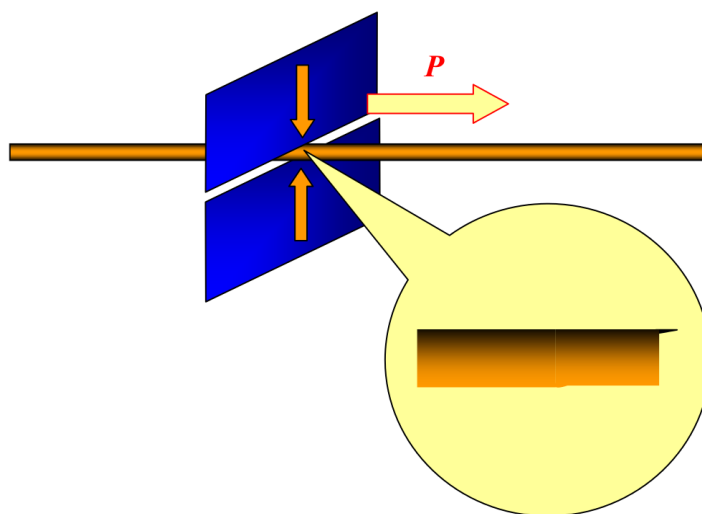


Рис. 4.7. Схематичное изображение процесса формирования СТМ-острия при перерезании проволоки из Pt-Ir сплава

Данная технология изготовления СТМ-зондов применяется сейчас практически во всех лабораториях и почти всегда обеспечивает гарантированное атомарное разрешение при СТМ-исследованиях поверхности (рис. 4.8).

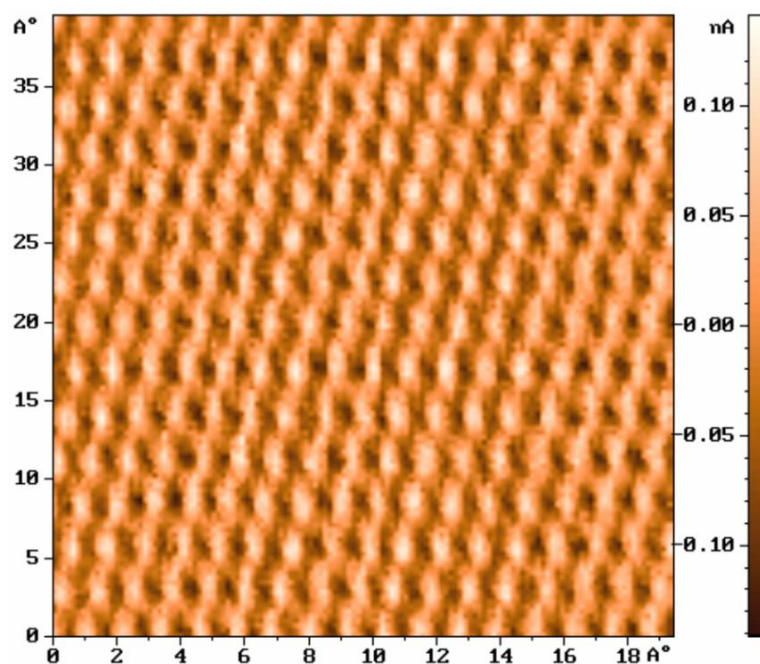


Рис. 4.8. СТМ-изображение атомарной структуры поверхности пиролитического графита

Для неоднородных образцов туннельный ток является не только функцией расстояния от зонда до образца, но и зависит от значения локальной работы выхода электронов в данном месте поверхности (рис. 4.9). Для получения информации о распределении работы выхода применяется метод модуляции расстояния зонд – образец  $\Delta Z$ . С этой целью в процессе сканирования к управляющему напряжению на Z-электроде сканера добавляется переменное напряжение с внешнего генератора на частоте  $\omega$ . Тогда напряжение на Z-электроде сканера можно представить в виде

$$U = U_0(t) + U_m \text{Sin}(\omega t)$$

Это приводит к тому, что расстояние зонд – образец оказывается промодулированным на частоте  $\omega$ :

$$\Delta Z(t) = \Delta Z_0(t) + \Delta Z_m \text{Sin}(\omega t)$$

где  $\Delta Z_m$  и  $U_m$  связаны между собой через коэффициент электромеханической связи пьезосканера  $K$ :

$$K = \frac{\Delta Z_m}{U_m}$$

Частота  $\omega$  выбирается выше частоты полосы пропускания петли обратной связи для того, чтобы система обратной связи не могла обрабатывать данные колебания зонда. Амплитуда переменного напряжения  $U_m$  выбирается достаточно малой, чтобы возмущения туннельного промежутка также были малыми.

В свою очередь, колебания расстояния зонд – образец приводят к тому, что появляется переменная составляющая тока на частоте  $\omega$ :

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\varphi^*} (\Delta Z_0 + \Delta Z_m \sin(\omega t))}, \text{ где } \alpha = \frac{2}{h} \sqrt{2m}$$

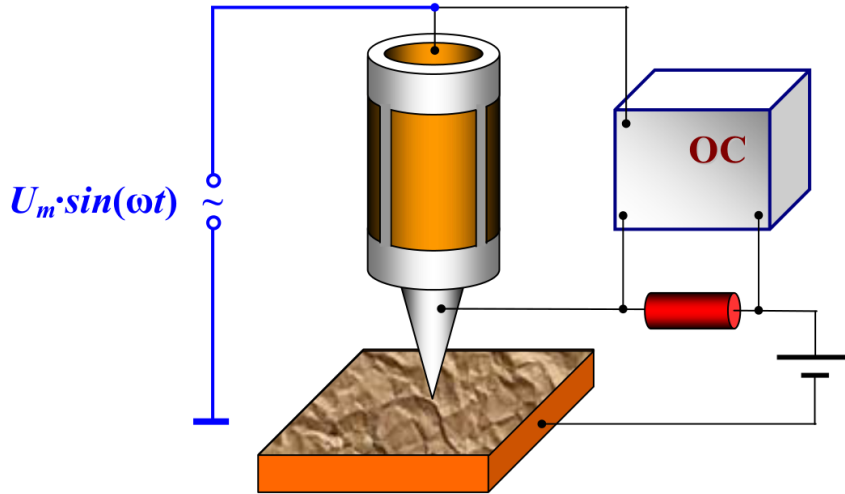


Рис. 4.9. Схема регистрации локальной работы выхода

Поскольку амплитуда сигнала модуляции и, соответственно, амплитуда колебаний туннельного промежутка малы, туннельный ток может быть представлен в виде

$$I_t \cong I_0(V) e^{-\alpha \sqrt{\varphi^*} \Delta Z_0} (1 - \alpha \sqrt{\varphi^*} \Delta Z_m \sin(\omega t))$$

Таким образом, амплитуда малых колебаний туннельного тока на частоте  $\omega$  оказывается пропорциональна корню квадратному из величины локальной работы выхода электронов с поверхности образца:

$$I_\omega = I_0 \frac{2KU_m}{h} [2m\varphi^*(x, y)]^{\frac{1}{2}}$$

Детектируя амплитуду колебаний туннельного тока в каждой точке кадра, можно построить одновременно с рельефом  $Z = f(x, y)$  распределение величины локальной работы выхода  $\varphi(x, y)$  на исследуемом участке поверхности.

С помощью СТМ можно снимать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для регистрации вольт-амперных характеристик туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура (рис. 4.10). На СТМ-изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта

обратная связь на короткое время разрывается, и к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом.

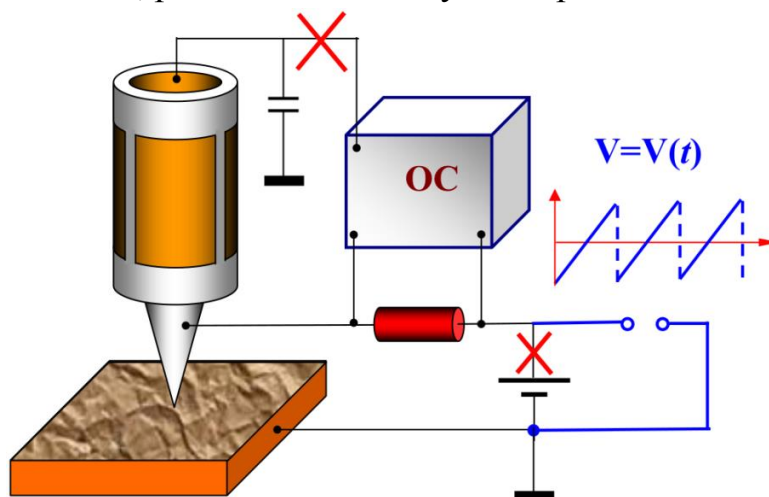


Рис. 4.10. Схема регистрации ВАХ туннельного промежутка СТМ

В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая вольт-амперная характеристика получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка.

### Конструкции сканирующих туннельных микроскопов

В настоящее время в литературе описаны сотни различных конструкций сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) (рис. 4.11).

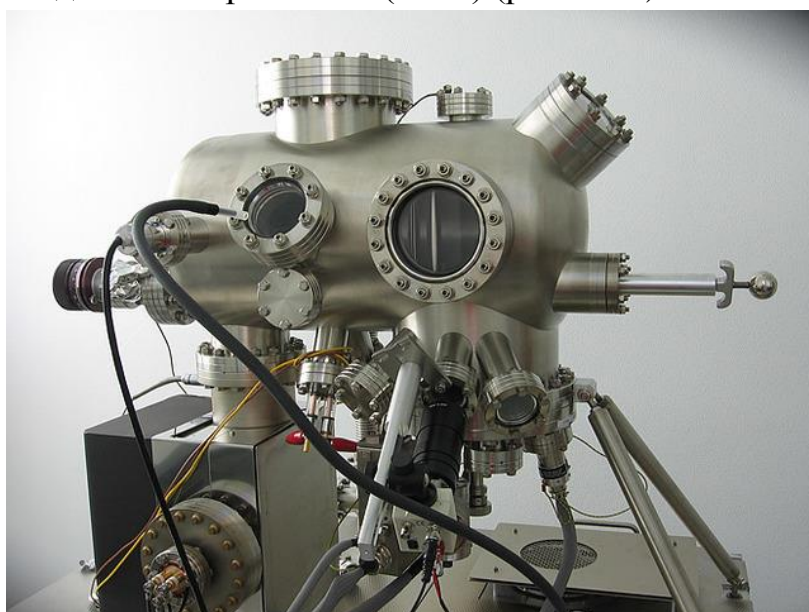


Рис. 4.11. Сканирующий туннельный микроскоп

С одной стороны, такое количество разработанных СЗМ обусловлено практической необходимостью, поскольку для решения конкретных задач часто требуется определенная конфигурация СЗМ. С другой стороны, относительная простота механической части СЗМ стимулирует изготовление измерительных головок, максимально адаптированных к условиям конкретного эксперимента непосредственно в научных лабораториях.

Для эффективной работы конструкция измерительной головки СТМ должна удовлетворять целому ряду требований. Наиболее важными из них является требование высокой помехозащищенности. Это обусловлено большой чувствительностью туннельного промежутка к внешним вибрациям, перепадам температуры, электрическим и акустическим помехам. В настоящее время в этом направлении накоплен большой опыт, разработаны достаточно эффективные способы защиты СТМ от воздействия различных внешних факторов. В конечном итоге, выбор той или иной системы виброизоляции и термокомпенсации диктуется в основном целесообразностью и удобством использования. Другая, не менее важная группа требований к дизайну СТМ связана с условиями применения разрабатываемого микроскопа и определяется задачами конкретного эксперимента.

В качестве примера на рис. 4.12. схематически показана конструкция измерительной головки СТМ с компенсацией термодрейфа положения зонда.

Основу конструкции составляют две коаксиальные пьезокерамические трубки различного диаметра, закрепленные на общем основании (1). Внутренняя трубка (2) выполняет роль трехкоординатного пьезосканера. Внешняя трубка (3) является многофункциональной частью конструкции.

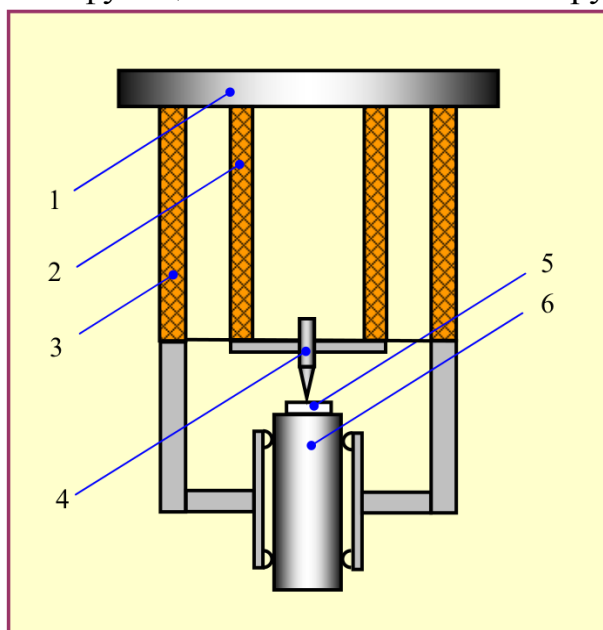


Рис. 4.12. Конструкция измерительной головки СТМ.

- 1 – основание; 2 – трубчатый трехкоординатный пьезосканер; 3 – термокомпенсирующая пьезотрубка, служащая рабочим элементом шагового пьезодвигателя;  
4 – металлический зонд; 5 – образец; 6 – цилиндрический держатель образца

Во-первых, внешняя трубка выполняет роль компенсатора термодформаций внутренней трубки, стабилизируя положение зонда в направлении нормали к исследуемой поверхности. Во-вторых, она является рабочим элементом шагового пьезодвигателя, служащего для подвода образца к зонду. Вся конструкция СТМ обладает аксиальной симметрией, что уменьшает термодрейф положения зонда в плоскости поверхности исследуемого образца.

### **Области использования сканирующей туннельной микроскопии**

Этот метод начал использоваться в научных исследованиях сравнительно недавно, но уже сейчас области его применения довольно разнообразны. Они могут быть представлены следующим образом.

1. Физика и химия поверхности на атомном уровне. С помощью туннельной микроскопии удалось осуществить реконструкцию атомного строения поверхности многих материалов. СТМ позволяет получать спектр электронных состояний с атомным разрешением и определять химический состав поверхностного слоя, распределение потенциалов при протекании тока через образец и др.

2. Нанометрия – исследование с нанометровым разрешением шероховатости поверхности образца.

3. Нанотехнологии – исследование, изготовление и контроль приборных структур в микроэлектронике. На основе СТМ, в частности, возможны запись и воспроизведение информации. При записи используют эффект локального воздействия зонда на поверхность носителя информации. Это воздействие может быть механическим, создающим на поверхности искусственный рельеф в виде ямок – битов памяти. Искусственный рельеф может создаваться и путём термодесорбции. В этом случае зонд выступает в роли носителя материала для создания битов информации. Зонд может использоваться также и в роли точечного источника электронов для осуществления электронной литографии, химических или структурных локальных перестроек поверхности.

При записи информации методом электронной литографии (нано-литографии) через острие зонда пропускают кратковременно большой силы туннельный ток  $I_T$  при повышенной разности потенциалов  $U$ , происходит эмиссия электронов или ионов с острия на поверхность объекта или наоборот, и на поверхности образуются ямки или впадины, которые и несут бит информации. Плотность записи достигает  $10^{12}$  бит/см<sup>2</sup>. Для сравнения: плотность записи на современном накопителе информации, где использован магнитный эффект (магнитные диски), составляет  $10^7$  бит/см<sup>2</sup>, при лазерном воздействии (компакт диски – CD) – до  $10^9$  бит/см<sup>2</sup>.

4. Исследование биологических объектов – макромолекул (в том числе и молекул ДНК), вирусов и других биологических структур. Следует отметить, что большая часть (примерно 80 %) всех опубликованных работ относится к первой группе областей применения СТМ. В последнее время увеличивается количество публикаций, относящихся к четвёртой группе.

5. СТМ имеет широкие перспективы в области материаловедения при изучении микро-, суб- и кристаллических структур различных материалов. Объектами для исследования структуры материалов на СТМ могут служить, как и в других случаях (оптическая и электронная микроскопия), микрошлифы. Рельеф микрошлифа, получаемый при травлении, будет отражать структуру материала. Исследование рельефа на СТМ с высоким разрешением позволит выявить особенности, прежде всего, субструктурного строения.

Представляется, что метод сканирующей туннельной микроскопии открывает широкие возможности для исследования дефектов кристаллического строения (вакансий, дислокаций и т.д.), различных сегрегаций атомов, в том числе и при фазовых превращениях, особенно на их ранних стадиях. Определение, наряду с изучением структуры материала, химического состава локальных зон поверхностного слоя объекта (СТМ- спектроскопия), позволит составить конкуренцию сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноструктурному анализу, превосходя последний по уровню разрешения.

Работ в области материаловедения, особенно фундаментального характера, с использованием СТМ пока крайне мало. В настоящее время имеются работы по исследованию на СТМ некоторых металлов и сплавов, плёнок металлов толщиной от 50 Å, дифракционных решёток (изготовленных методами микроэлектроники и голографии), полупроводников, ферритовых головок, усталостных трещин в металлических материалах, углеродных микропористых фильтров, алмазоподобных плёнок, металлических монокристаллов, теплоизолирующих материалов на основе спечённых кварцевых волокон, порошковых материалов, алмаза и других природных камней, фуллеренов и подобных им образований, плёнок жидких кристаллов и др. Эти исследования в основном связаны с выявлением структуры различных материалов.

На рис. 4.13–4.17 приведены некоторые результаты использования метода СТМ в исследованиях поверхности твердых тел.



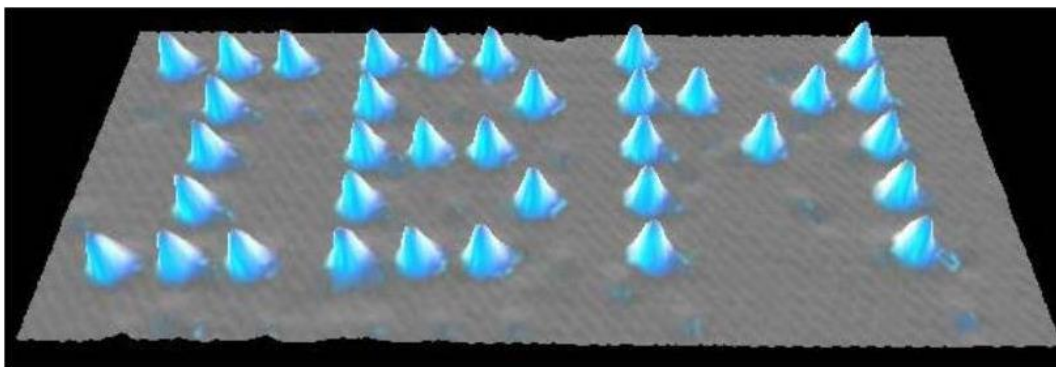


Рис. 4.13. Пример манипулирования отдельными атомами

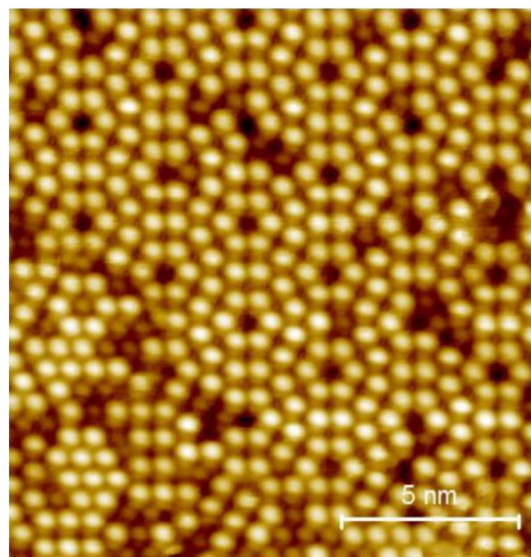
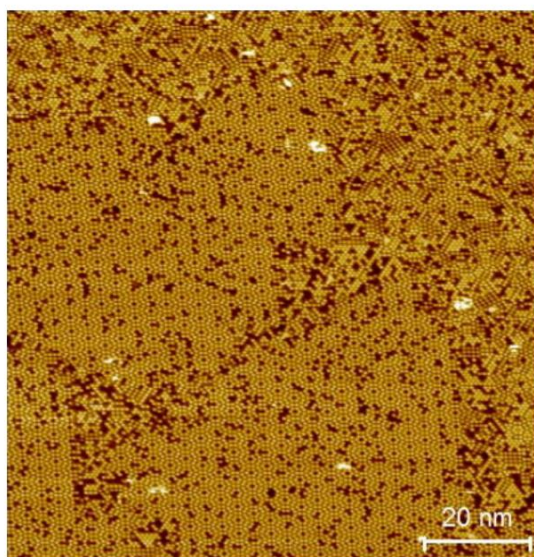


Рис. 4.14. СТМ-изображения поверхности Si (111) 7x7:  $V_s=1.2$  В (свободные состояния),  $I_t=0.3$  нА, 300 К, 100x100 нм и 15x15 нм, соответственно

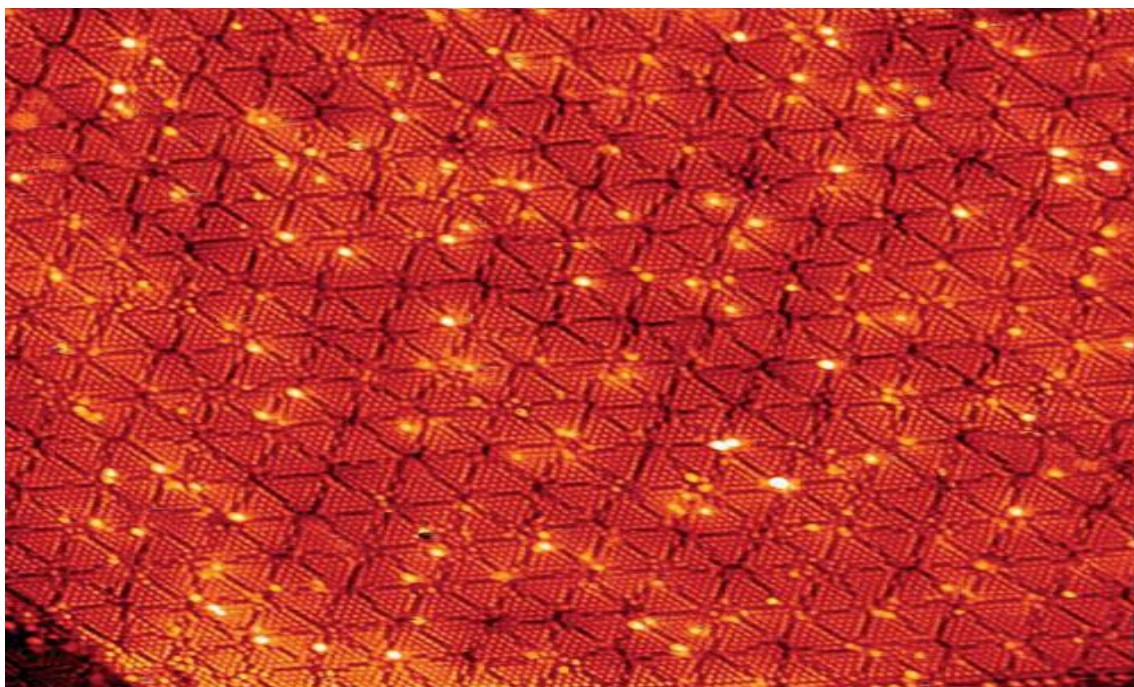


Рис. 4.15. Слой алюминия на поверхности кремния



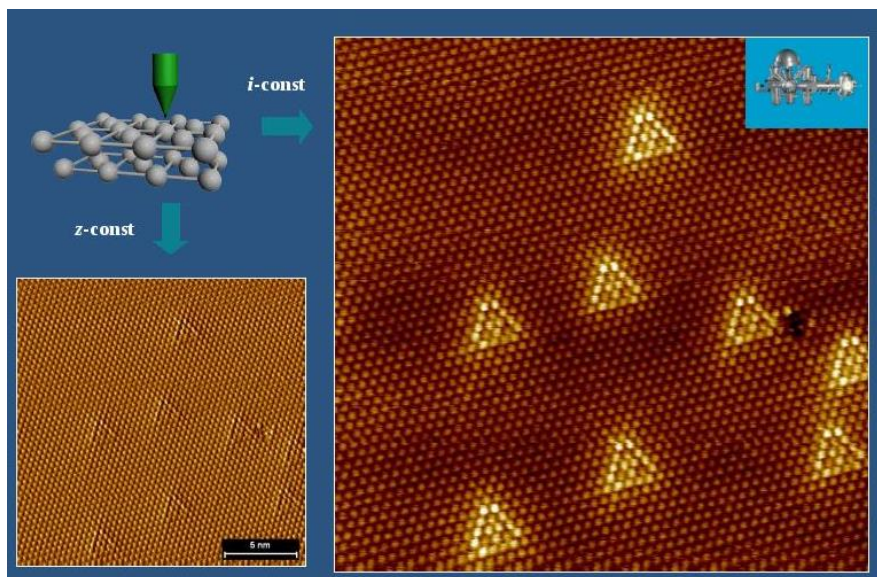


Рис. 4.16. Изображения поверхности интерметаллида  $\text{TiSe}_2$

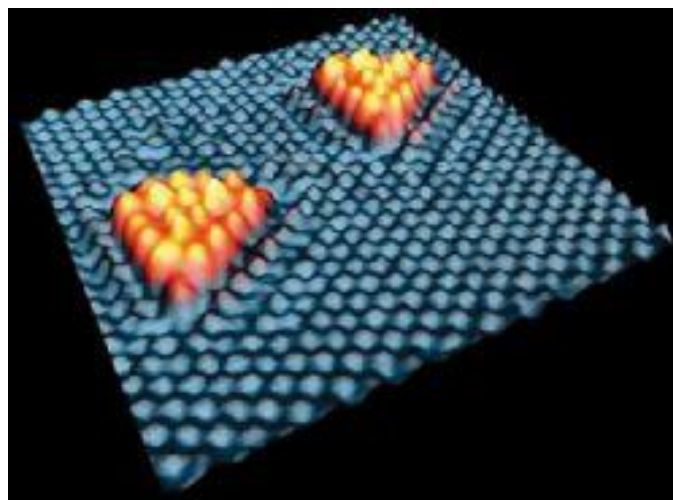


Рис. 4.17. Атомная структура треугольных нанокластеров  $\text{MoS}_2$  на поверхности  $\text{Au}(111)$  золотой подложки

### Вопросы для самопроверки

1. Опишите основной принцип работы сканирующего туннельного микроскопа.
2. Какие 2 метода используются для получения изображения (рельефа поверхности) в сканирующей туннельной микроскопии? Кратко опишите.
3. Какие существуют способы приготовления зондов для сканирующего туннельного микроскопа?
4. Как можно измерить локальную работу выхода в СТМ?
5. Как можно осуществить регистрацию вольт-амперных характеристик туннельного контакта в СТМ?

## 4.2. Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовой микроскоп (АСМ, англ. AFM – atomic-force microscope) – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения. Используется для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного. **В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью атомно-силового микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности.**

Атомно-силовой микроскоп был создан в 1982 г. Гердом Биннигом, Кельвином Куэйттом и Кристофером Гербером в Цюрихе (Швейцария) как модификация изобретённого ранее сканирующего туннельного микроскопа.

Принцип работы атомно-силового микроскопа (рис. 4.18) основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом (рис. 4.19). В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой **кантилевером**.



Рис. 4.18. Внешний вид классического атомно-силового микроскопа

Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера (рис. 4.20). Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.



Рис. 4.19. Схема работы атомно-силового микроскопа



Рис. 4.20. Блок-схема получения информации о рельефе поверхности

Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания. В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа (рис. 4.21):

1. Контактный (англ. *contact mode*);
2. «Полуконтактный» (англ. *semi-contact mode* или *tapping mode*);
3. Бесконтактный (англ. *non-contact mode*).



Рис. 4.21. Режимы работы атомно-силового микроскопа

### **Контактный режим работы атомно-силового микроскопа**

При работе в контактном режиме атомно-силовой микроскоп является аналогом профилометра. Остриё кантилевера находится в непосредственном контакте между образцом и поверхностью. Сканирование осуществляется, как правило, в режиме постоянной силы, когда система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера. При исследовании образцов с перепадами высот порядка единиц ангстрем возможно применять режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между зондом и поверхностью образца. В этом случае кантилевер движется на некоторой средней высоте над образцом. Изгиб консоли  $\Delta Z$ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности, записывается для каждой точки. Изображение в таком режиме представляет собой пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

#### ***Достоинства метода***

- Наибольшая, по сравнению с другими методами, помехоустойчивость;
- Наибольшая достижимая скорость сканирования;
- Обеспечивает наилучшее качество сканирования поверхностей с резкими перепадами рельефа.

#### ***Недостатки метода***

- Наличие артефактов, связанных с наличием латеральных сил, действующих на зонд со стороны поверхности;

- При сканировании в открытой атмосфере (на воздухе) на зонд действуют капиллярные силы, внося погрешность в определение высоты поверхности;
- Практически непригоден для изучения объектов с малой механической жёсткостью (органические материалы, биологические объекты).

### **Бесконтактный режим работы атомно-силового микроскопа**

При работе в бесконтактном режиме пьезовибратором возбуждаются колебания зонда на некоторой частоте (чаще всего, резонансной). Сила, действующая со стороны поверхности, приводит к сдвигу амплитудно-частотной и фазово-частотной характеристик зонда, и амплитуда и фаза изменяют значения. Система обратной связи, как правило, поддерживает постоянной амплитуду колебаний зонда, а изменение частоты и фазы в каждой точке записывается. Однако возможно установление обратной связи путём поддержания постоянной величины частоты или фазы колебаний.

#### *Достоинства метода*

- Отсутствует воздействие зонда на исследуемую поверхность.

#### *Недостатки метода*

- Крайне чувствителен ко всем внешним шумам;
- Наименьшее латеральное разрешение;
- Наименьшая скорость сканирования;
- Функционирует лишь в условиях вакуума, когда отсутствует адсорбированный на поверхности слой воды;
- Попадание на кантилевер во время сканирования частички с поверхности образца меняет его частотные свойства и настройки сканирования «уходят».

В связи с множеством сложностей и недостатков метода, его приложения в АСМ крайне ограничены.

### **Полуконтактный режим работы атомно-силового микроскопа**

При работе в полуконтактном режиме также возбуждаются колебания кантилевера. В нижнем полупериоде колебаний кантилевер касается поверхности образца. Такой метод является промежуточным между полным контактным и бесконтактным. Считается, что это наиболее широко используемый метод.



### *Достоинства метода*

- Наиболее универсальный из методов АСМ, позволяющий на большинстве исследуемых образцов получать разрешение 1–5 нм;
- Латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, устранены – упрощает интерпретацию получаемых изображений.

### *Недостатки метода*

- Максимальная скорость сканирования меньше, чем в контактном режиме.

### **Конструкция атомно-силового микроскопа**

Основными конструктивными составляющими атомно-силового микроскопа являются (рис. 4.22):

- Жёсткий корпус, удерживающий систему;
- Держатель образца, на котором образец впоследствии закрепляется;
- Устройства манипуляции.

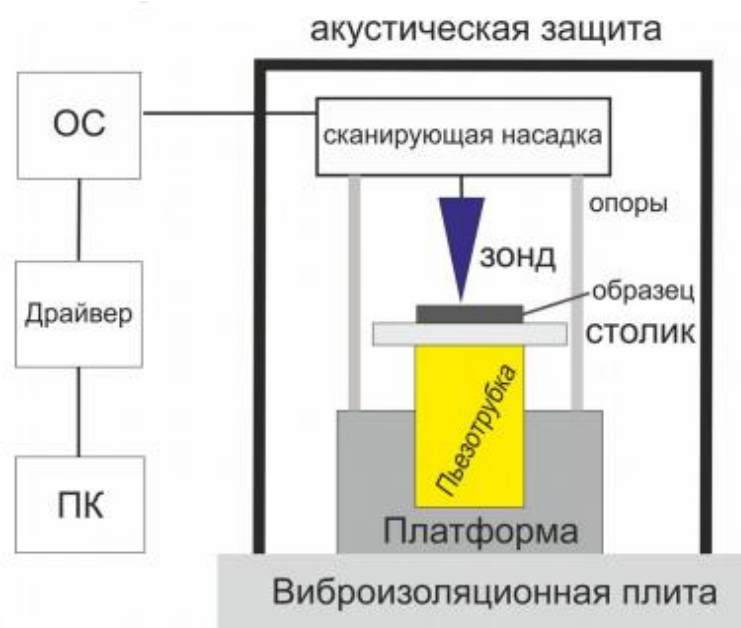


Рис. 4.22. Принципиальная схема конструкции АСМ

В зависимости от конструкции микроскопа возможно движение зонда относительно неподвижного образца или движение образца, относительно закреплённого зонда. Манипуляторы делятся на две группы. Первая группа предназначена для «грубого» регулирования расстояния между кантилевером и образцом (диапазон движения порядка сантиметров), вторая – для прецизионного перемещения в процессе сканирования (диапазон движения порядка микрон). В качестве прецизионных манипуляторов (или сканеров) используются элементы

из пьезокерамики. Они способны осуществлять перемещения на расстояния порядка ангстрем, однако им присущи такие недостатки, как термодрейф, нелинейность, гистерезис, ползучесть.

- Зонд;
- Система регистрации отклонения зонда. Существует несколько возможных систем:
  - Оптическая (включает лазер и фотодиод, наиболее распространённая);
  - Пьезоэлектрическая (использует прямой и обратный пьезоэффект);
  - Интерферометрическая (состоит из лазера и оптоволокна);
  - Ёмкостная (измеряется изменение ёмкости между кантилевером и расположенной выше неподвижной пластиной);
  - Туннельная (исторически первая, регистрирует изменение туннельного тока между проводящим кантилевером и расположенной выше туннельной иглой);
- Система обратной связи;
- Управляющий блок с электроникой.

**В сравнении с сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от СЭМ, который даёт псевдотрёхмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности.** Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, **не требует нанесения проводящего металлического покрытия**, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы СЭМ требуется вакуум, в то время как **большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости.** Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомакромолекул и живых клеток. В принципе, АСМ способен дать более высокое разрешение, чем СЭМ. Так, было показано, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

**К недостатку АСМ при его сравнении с СЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования.** СЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное

поле сканирования в лучшем случае порядка  $150 \times 150$  микрон<sup>2</sup>. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

**Обычный АСМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро**, как это делает СЭМ. Для получения АСМ-изображения требуется от нескольких минут до нескольких часов, в то время как СЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени хотя и с относительно невысоким качеством. Из-за низкой скорости развёртки АСМ получаемые изображения оказываются искажёнными тепловым дрейфом, что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа. Для увеличения быстродействия АСМ было предложено несколько конструкций, среди которых можно выделить зондовый микроскоп, названный ВидеоАСМ. ВидеоАСМ обеспечивает получение удовлетворительного качества изображений поверхности с частотой телевизионной развёртки, что даже быстрее, чем на обычном СЭМ. Однако применение ВидеоАСМ ограничено, так как он работает только в контактном режиме и на образцах с относительно небольшим перепадом высот. Нелинейность, гистерезис и ползучесть пьезокерамики сканера также являются причинами сильных искажения АСМ-изображений. Кроме того, часть искажений возникает из-за взаимных паразитных связей, действующих между X, Y, Z-манипуляторами сканера. Для исправления искажений в реальном масштабе времени современные АСМ используют программное обеспечение либо сканеры, снабжённые замкнутыми следящими системами, в состав которых входят линейные датчики положения. Некоторые АСМ вместо сканера в виде пьезотрубки используют XY и Z-элементы, механически несвязанные друг с другом, что позволяет исключить часть паразитных связей. Однако в определённых случаях, например при совмещении с электронным микроскопом или ультрамикротомом, конструктивно оправдано использование именно сканеров на пьезотрубках. АСМ можно использовать для определения типа атома в кристаллической решётке.

На рис. 4.23–4.26 приведены некоторые примеры использования АСМ.



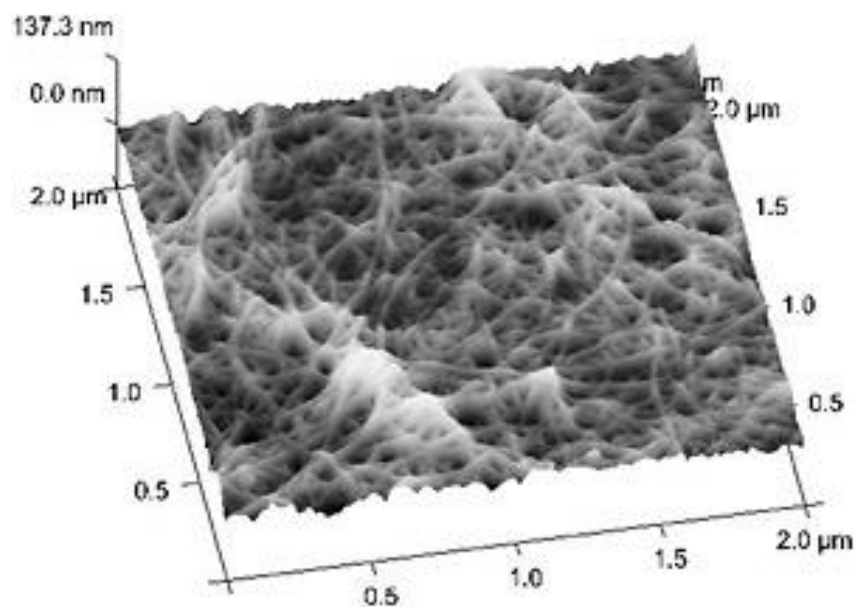


Рис. 4.23. Типичная картинка поверхности, получаемая методом АСМ

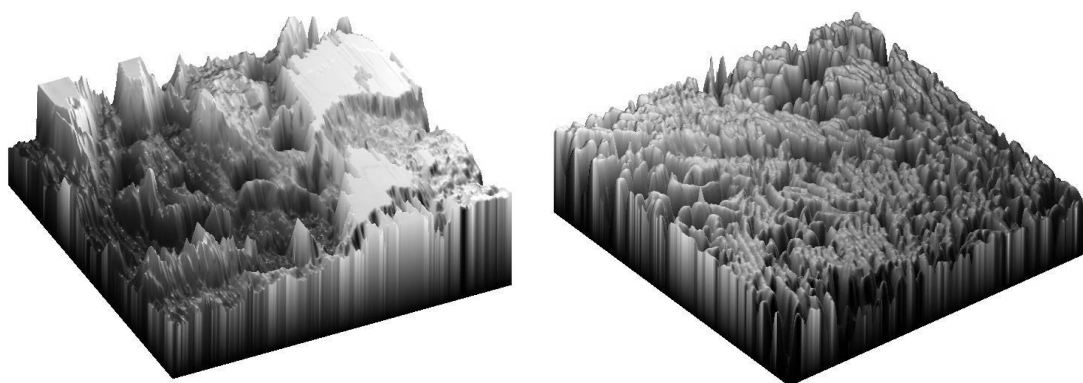


Рис. 4.24. АСМ-картинка рельефа поверхности образцов стали 20 и стали 60

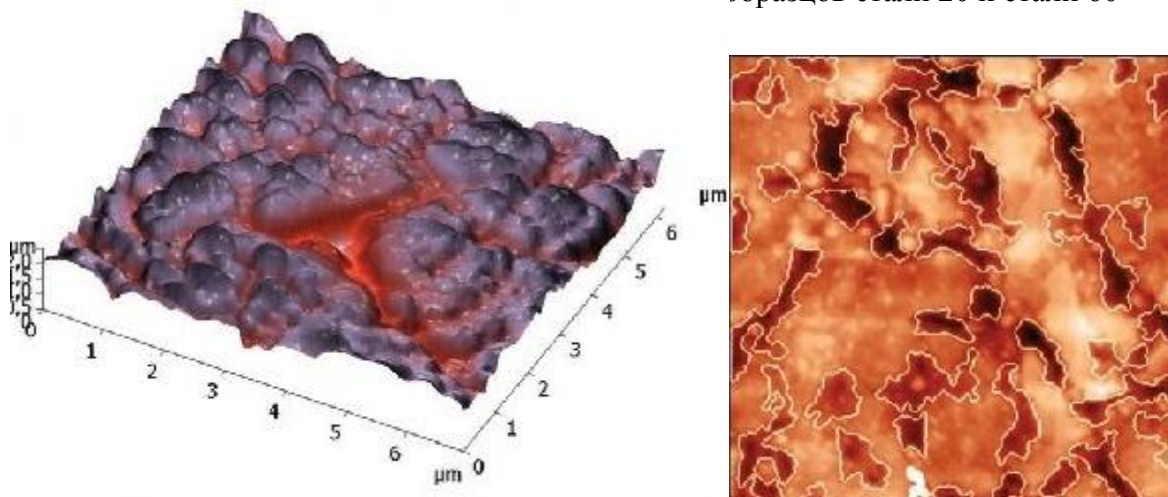


Рис. 4.25. Трехмерное изображение дефектов металлов

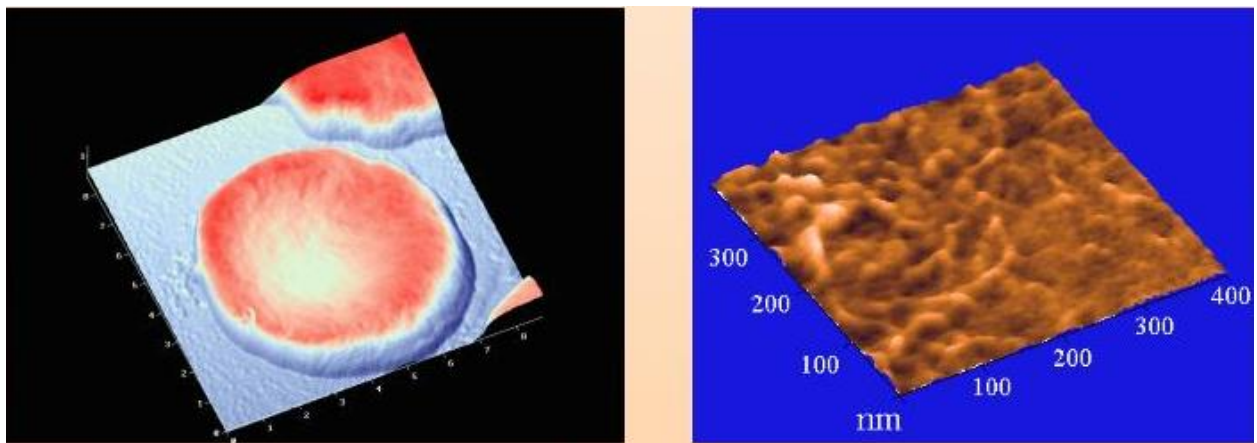


Рис. 4.26. Пример исследования биологических объектов методом АСМ. Слева – АСМ-изображение эритроцита (x10000), справа – структуры мембраны (поверхности) эритроцита (x250 000)

### Вопросы для самопроверки

1. Чем принципиально отличается атомно-силовой микроскоп (АСМ) от сканирующего туннельного микроскопа?
2. Опишите принцип работы АСМ.
3. Что такое кантилевер?
4. Назовите 3 режима работы АСМ. Кратко опишите каждый из них. Охарактеризуйте их достоинства и недостатки.
5. Кратко опишите устройство АСМ.
6. Какие преимущества имеет АСМ по сравнению с растровым электронным микроскопом? Какие недостатки?

## ГЛАВА 5 ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ

Оптические методы исследования – одни из наиболее широко используемых методов анализа различных свойств материалов.

В конце XIX века немецкий исследователь Пауль Друде впервые применил принципы эллипсометрии при своём исследовании оптических констант металлов и сверхтонких плёнок. Популярность этот метод обрёл в середине XX века. Этому поспособствовали развитие микроэлектроники, появление источников монохроматического излучения – лазеров, а также прогресс в развитии вычислительной техники.

Эллипсометрия – совокупность оптических методов изучения поверхностей жидких и твёрдых тел по состоянию поляризации светового пучка, отражённого поверхностью, и преломлённого на ней.

К их значимым преимуществам относятся неразрушительный характер, бесконтактность и экспрессность.

Плоско поляризованный свет, падающий на поверхность исследуемого объекта, приобретает при отражении и преломлении **эллиптическую поляризацию**, которая появляется вследствие наличия тонкого переходного слоя на границе раздела фаз.

Если при исследовании анализируют поляризационные свойства волны, прошедшей через среду, говорят об эллипсометрии пропускания. Чаще всего анализируют поляризацию отражённой волны – отражательная эллипсометрия.

Количественная мера измерений – поляризационные углы, определяемые основным уравнением эллипсометрии.

На основе формул Френеля устанавливается зависимость между параметрами эллиптически поляризованного света и оптическими постоянными слоя.

Эллипсометр – двухплечий оптический прибор (рис. 5.1, 5.2). Свет от источника S проходит через монохроматический фильтр F и коллиматор C, линейно поляризуется призмой P, отражается от образца M (или преломляется). Затем пучок проходит через анализатор A, который по своей сути тоже является линейно-поляризующим устройством, как и P. После луч регистрируется фотоэлектрически на детекторе D. Между поляризатором P и анализатором A устанавливается компенсатор K, измеряющий фазовый сдвиг.

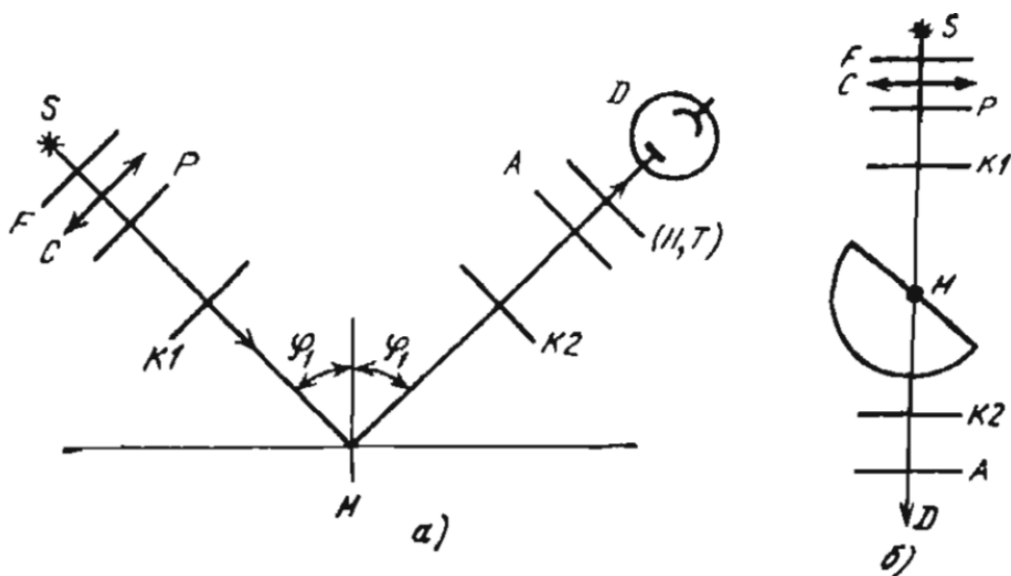


Рис. 5.1. Схема расположения элементов эллипсометров при работе в отражённом свете (а) и проходящем свете (б)

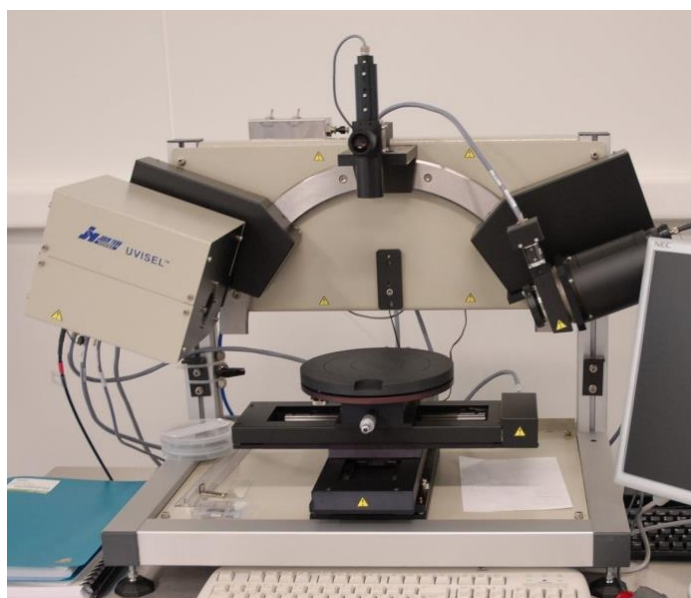


Рис. 5.2. Прибор для исследований методом эллипсометрии

Источником света в данном исследовании служит монохроматическое излучение. Ранее использовалось монохроматическое излучение зелёной ртути, а в последнее время стали использовать и луч лазера, который позволяет исследовать микронеоднородности на поверхности изучаемого объекта.

Также было развито направление спектральной эллипсометрии в широком интервале длин волн, которое применяется при изучении атомного состава неоднородных и анизотропных поверхностей и плёнок.

Спектр длин волн, которые применяются в эллипсометрии, может быть очень широк: от микроволнового излучения (радиоволновая эллипсометрия) до мягкого рентгеновского излучения (эллипсометрия синхротронного излучения).

Наиболее часто используемый диапазон – 220–1000 нм с энергией фотонов 1,2–6 эВ.

Особая ценность эллипсометрии заключается в том, что метод практически не влияет на исследуемую систему, является чувствительным к слабым эффектам на границе раздела.

Применяется эллипсометрия при контроле качества поверхности, что важно при производстве структур наноразмеров, при изучении процессов коррозии и адсорбции, каталитических процессов, химии поверхностных реакций. Также эллипсометрия применяется для исследования металлов, окисных плёнок, тонкоплёночных систем на основе полупроводников и диэлектриков, биологических объектов. Бесконтактный неразрушающий контроль открывает возможности в области микроэлектроники и интегральной оптики. А также в последнее время открылись новые возможности исследования анизотропных сред.

Например, с помощью данного метода можно определить с высокой степенью точности толщину и показатель преломления слоя пористого оксида кремния на кремниевой подложке, а в дальнейшем определить такие параметры, как пористость, концентрация оксидной и/или других фаз.



Рис. 5.3. Нуль-эллипсометр ЛЭФ-3М

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вашуль Х. Практическая металлография пер. с нем. М.: Металлургия, 1988.
2. Богомолова Н. А. Практическая металлография. М.: Высшая школа, 1982.
3. Новиков И. И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1983.
4. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению. М.: Металлургия, 1979.
5. Приборы и методы физического металловедения. М.: Мир, 1973. Вып. 1.
6. Попилов Л. Я., Зайцева Л. П. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов. М.: Металлургиздат, 1984.
7. Коваленко В. С. Металлографические реактивы: справочник. М.: Металлургия, 1970.
8. Металловедение и термическая обработка стали: в 3 т. / под ред. Бернштейна М. Л., Рахштадта А. Г. Т.1: Методы испытаний и исследования. М.: Металлургия, 1991.
9. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия. М.: Наука, 1983.
10. Утевский Л. М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973.
11. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. М.: Мир, 1968.
12. Практическая растровая электронная микроскопия / под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. М.: Мир, 1978.
13. Приборы и методы физического металловедения. М.: Мир, 1974. Вып. 2.
14. Кальнер В. Д., Зильберман А. Г. Практика микронзондовых методов исследования металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981.
15. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982.
16. Фрактография и атлас фрактограмм: справочник / под ред. Дж. Феллоуза. М.: Металлургия, 1982.
17. Практические методы в электронной микроскопии / под ред. О. М. Глоэра. Л.: Машиностроение, 1980.
18. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тискье. М.: Металлургия, 1985.

19. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела «металл – газ». М.: Мир, 1981.
20. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987.
21. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980.
22. Еловииков С. С. Оже-электронная спектроскопия // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 2. С. 82–87.
23. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989.
24. Методы анализа поверхности / под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979.
25. Нефедов В. И., Черепин В. Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983.
26. Черепин В. Т., Васильев М. А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев: Наукова думка, 1982.
27. Оджаев В. Б., Свиридов Д. В., Карпович И. А., Понарядов В. В. Современные методы исследования конденсированных материалов. Минск: БГУ, 2003.
28. Горшков О. Н., Михайлов А. Н., Васильев В. К. Применение методов резерфордского обратного рассеяния ионов и ионно-индуцированного рентгеновского излучения для анализа элементного состава и структурного совершенства твердых тел. Нижний Новгород: ННГУ, 2007.
29. Николичев Д. Е., Боряков А. В., Сурудин С. И. Химический анализ твердотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Учебное пособие. Нижний Новгород: ННГУ, 2014.
30. Углов В. В., Черенда Н. Н., Анищик В. М. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев. Минск: БГУ, 2007.
31. Никитенков Н. Н. Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной физики. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012.
32. Власов А. И., Елсуков К. А., Косолапов И. А. Электронная микроскопия. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011.
33. Панова Т. В. Современные методы исследования вещества. Электронная и оптическая микроскопия, Омск: Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, 2016.
34. Шеин А. Б. Спектроскопические методы анализа поверхности твердых тел (теория). Пермь: Пермский государственный университет, 2007.
35. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004.



36. Кларк Э. Р. Микроскопические методы исследования материалов: монография / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхард. Москва: Техносфера, 2007. 376 с.
37. Козаков А. Т. Физические основы электронной спектроскопии заряженных поверхностей твердых тел: монография / А. Т. Козаков. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2009. 408 с.
38. Панова Т. В. Современные методы исследования вещества. Электронная и оптическая микроскопия: Учебное пособие / Панова Т. В. Омск: Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского, 2016.
39. Вознесенский Э. Ф. Методы структурных исследований материалов. Методы микроскопии: учебное пособие / Э. Ф. Вознесенский, Ф. С. Шарифуллин, И. Ш. Абдуллин. Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. 184 с.
40. Никитенков Н. Н. Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной физики: учебное пособие / Н. Н. Никитенков. Томск: Томский политехнический университет, 2013. 203 с.
41. Филимонова Н. И. Методы исследования микроэлектронных и нанoeлектронных материалов и структур. Сканирующая зондовая микроскопия. Часть 1: учебное пособие / Н. И. Филимонова, Б. Б. Кольцов. Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2013. 134 с.
42. Филимонова Н. И. Методы электронной микроскопии: учебное пособие / Н. И. Филимонова, А. А. Величко, Н. Е. Фадеева. Новосибирск: Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, 2016. 61 с.
43. Крючков Ю. Ю., Чернов И. П. Основы ядерного анализа твердого тела. М.: Энергоатомиздат, 1999.
44. Методы анализа на пучках заряженных частиц / А. А. Ключников, Н. Н. Пучеров, Т. Д. Чеснокова, В. Н. Щербин. Киев: Наукова думка, 1987.
45. Шипатов Э. Т. обратное рассеяние быстрых ионов. Теория, эксперимент, практика. Ростов-на-Дону: издательство Ростовского университета, 1988.
46. Полупроводниковые детекторы в экспериментальной физике. М.: Энергоатомиздат, 1989.
47. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Наука, 1962. 892 с.
48. Горшков М. М., Эллипсометрия, М, 1974.



*Учебное издание*

**Шеин Анатолий Борисович**  
**Габов Андрей Львович**

**Физические методы исследования.  
Металлография, микроскопия, электронная спектроскопия**

Учебное пособие

Редактор *А. С. Серебrenиков*  
Корректор *С. А. Вороненко*  
Компьютерная верстка: *О. Н. Бастырева*

---

Объем данных 6,23 Мб  
Подписано к использованию 12.10.2023

---

Размещено в открытом доступе  
на сайте [www.psu.ru](http://www.psu.ru)  
в разделе НАУКА / Электронные публикации  
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Управление издательской деятельности  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614068, г. Пермь, ул. Букирева