

ОЦЕНКА И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ

НА СКАНИРУЮЩЕМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ С ВЫСОКИМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

Осаму Терасаки, Яньханг Ма,

Шанхайский технический университет, Китай,

Юсукэ Сакуда, Хидеюки Такахаси, Кеничи Цуцуми, Шунсюке Асахина, JEOL Ltd., Япония,

Масато Кудо, JEOL Technics Ltd., Япония,

Роберт У. Коркири,

Королевский технологический институт, Швеция,

Австралийский национальный университет, Австралия

УДК 53.086; ВАК 05.11.01

В сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) эмиттер испускает пучок электронов, фокусируемый электромагнитными линзами в тончайший электронный луч (зонд), который в процессе растрового сканирования облучает поверхность образца. Сигналы генерируются в виде вторичных (SE) и отраженных (BE) электронов, а также характеристического рентгеновского излучения. Сканирование с нанометровым пространственным разрешением позволяет получать информацию о топографии поверхности образца, ее составе, кристаллической структуре и химических связях [1, 2]. Уменьшая энергию первичных электронов, можно минимизировать повреждения образца в результате облучения, а также повысить качество изображения диэлектрических образцов с возможностью выборочного получения информации о поверхности [3].

Последние достижения в области электронной оптики обеспечивают пространственное разрешение до 1,0 нм и ниже даже при относительно низком ускоряющем напряжении около 1 кВ. Благодаря развитию электронно-лучевых технологий и методов рентгеновской спектроскопии эти достижения позволили получать контрастные изображения для анализа морфологии / топографии и информации об атомном номере (Z) с пространственным разрешением в нанометровом диапазоне. Для этого выбирается тип детектируемых электронов: SE (<50 эВ) или BE (>50 эВ).

В настоящем обзоре мы рассмотрим примеры анализа поверхностных структур, полученных на новейшем СЭМ с низким ускоряющим напряжением и высоким разрешением при использовании системы TTL (through-the-lens) с энергетическим фильтром. Также мы обсудим использование режимов SE и BE для получения контрастных изображений и анализ информации о составе и химических связях с применением оже-спектроскопии и рентгеновской спектроскопии (для характеристического рентгеновского излучения, включая мягкие рентгеновские лучи). Кроме того, на примере визуализации крыльев бабочки будут показаны преимущества использования СЭМ с большой глубиной резкости.

ЭЛЕКТРОННАЯ ОПТИКА ДЛЯ СЭМ С НИЗКИМ УСКОРЯЮЩИМ НАПРЯЖЕНИЕМ

Мы начнем обзор с рассмотрения факторов, определяющих разрешение СЭМ, которое зависит главным образом от диаметра электронного зонда, фокусируемого на поверхности образца [4].

Важными показателями являются производительность и принцип работы источника электронов и излучающей системы. Система состоит из электронной пушки, нескольких электронных линз, апертурных диафрагм, дефлекторов и дополнительных оптических элементов. Блок электронного микроскопа, в котором электроны испускаются эмиттером в виде электронного пучка с определенной направленностью, называется электронной пушкой. В идеале электронная пушка должна действовать как точечный источник, однако на практике это не так. Поэтому прилагаются большие усилия для уменьшения площади дискообразного источника путем управления формой эмиттера и электродов, приложенным к ним напряжением, а также путем оптимизации распределения электрического поля. Этот дисковый эмиттер называется виртуальным источником электронов или света. Далее электромагнитные линзы собирают испускаемые виртуальным источником электроны таким образом, чтобы сформировался луч с минимальной

площадью сечения. При этом на поверхности образца образуется изображение виртуального источника электронов – так называемый электронный зонд.

Чтобы максимально сконцентрировать электроны вдоль оптической оси зонда, используется апертурная диафрагма, которая отсекает периферические части луча. Полуугол конуса луча, который включает в себя все электроны, испускаемые электронной пушкой и проходящие через апертурную диафрагму (общий ток электронов принимается за величину тока зонда i_p), определяется как полуапертурный угол α_o . Изменяя силу конденсорной линзы, мы можем изменять α_o и i_p .

Когда на поверхности образца сфокусирован электронный луч конической формы, важным параметром для пространственного разрешения является полуугол конуса – полуапертурный угол α_i . Как будет показано ниже, существует оптимальное значение α_i для минимизации диаметра зонда в зависимости от тока зонда. Для достижения оптимального значения α_i настраиваются параметры линзы контроля угла схождения пучка и объективной линзы.

Магнитное поле, генерируемое катушкой электромагнитной линзы, симметрично фокусирует электронный пучок, поэтому аксиально-симметричная электронная линза всегда является выпуклой (рис.1). Углы α_o и α_i очень малы и измеряются в миллирадианах, поэтому на схеме для наглядности размер луча увеличен в направлении, перпендикулярном оптической оси.

На схеме не показаны два дефлектора, располагающиеся выше или ниже объективной линзы, один из которых обеспечивает сканирование пучка по поверхности образца, другой служит для коррекции отклонения электронного луча от оптической оси.

Диаметр электронного зонда на поверхности образца не может быть бесконечно малым. Значения диаметра ограничиваются оптическими aberrациями, в том числе по причине ограничения яркости и из-за несовершенства электронных линз. К этому следует добавить факторы, обусловленные волновой природой движения электронов. Рассмотрим указанные ограничения.

ЯРКОСТЬ

Электроны в пушке испускаются не из одной точки, а из области определенного размера. Яркость B электронной пушки определяется величиной тока электронов, приходящегося на единицу телесного угла и единицу площади. Поскольку яркость не зависит от поперечного сечения электронного пучка (закон постоянства яркости), ее значения одинаковы как со стороны электронной пушки, так и со стороны образца, что отражено в следующей формуле:

$$B = \frac{i_p}{\pi \alpha_o^2 \pi (d_o / 2)^2} = \frac{i_p}{\pi \alpha_i^2 \pi (d_g / 2)^2}. \quad (1)$$

где d_o – диаметр виртуального источника электронов, d_g – диаметр зонда на поверхности образца. Из уравнения (1) можно получить:

$$d_g = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{i_p}{B}} \frac{1}{\alpha_i}. \quad (2)$$

Величина яркости B уменьшается с понижением ускоряющего напряжения.

СФЕРИЧЕСКАЯ АБЕРРАЦИЯ

Поскольку α_i мал, расходимость d_s , обусловленная сферической aberrацией электронной линзы, может быть аппроксимирована следующим образом:

$$d_s = \frac{1}{2} C_s \alpha_i^2 \tan \alpha_i \approx \frac{1}{2} C_s \alpha_i^3. \quad (3)$$

где C_s – коэффициент сферической aberrации объективной линзы, определенный в пространстве изображений.

Сферическая aberrация – это расходимость зонда, вызванная отклонением траекторий электронов от оптической оси, а также пересечением ими оптической оси на меньшем расстоянии, чем электронами с траекториями вблизи оси.

Величина C_s зависит от условий работы объективной линзы и может быть различной даже для одной и той же линзы. Как правило, чем больше фокусное расстояние электронной линзы, тем выше значение коэффициента сферической aberrации C_s .

ХРОМАТИЧЕСКАЯ АБЕРРАЦИЯ

Энергия испускаемых электронов подвержена тепловым флуктуациям – отклонениям, зависящим от температуры эмиттера. Отклонения зонда, вызванные такой флуктуацией, называют хроматической aberrацией d_c :

$$d_c = C_c \left(\frac{\delta V}{V} \right) \alpha_i, \quad (4)$$

где V – ускоряющее напряжение, δV – распределение энергии при прохождении электронов через объектив (ширина энергетического спектра электронной пушки), C_c – коэффициент хроматической aberrации объектива (рассчитывается в пространстве изображений).

Хроматическая aberrация объясняется тем, что изменять траекторию электронов тем сложнее, чем выше их энергия и чем больше фокусное расстояние линзы. Как и коэффициент сферической aberrации, C_c зависит от условий работы объектива, причем, чем больше фокусное расстояние, тем выше коэффициент хроматической aberrации. Кроме того, поскольку δV не зависит от ускоряющего напряжения, значение хроматической aberrации повышается при низком ускоряющем напряжении ввиду роста отношения $\delta V/V$.

ДИФРАКЦИОННАЯ АБЕРРАЦИЯ

Поскольку электронный пучок представляет собой волну материальных частиц, имеющих некоторую массу (гипотеза де Бройля), для него свойственно явление дифракции, которое наблюдается, в частности, при прохождении через апертурную диафрагму с последующим увеличением диаметра электронного зонда.

Для электронного пучка с длиной волны λ диаметр расхождения d_d определяется по следующей формуле:

$$d_d = 1,22\lambda \frac{1}{\alpha_i} \quad (5)$$

Поскольку при уменьшении ускоряющего напряжения длина волны электронного пучка повышается, дифракционная аберрация также увеличивается:

$$\lambda [nm] = \frac{1,227}{\sqrt{V[B]}} \quad (6)$$

Рассмотренные ограничения влияют на диаметр зонда d_p . Поскольку каждое из них является независимым событием, которое может быть аппроксимировано гауссовой функцией, целесообразно использовать операцию свертки, приблизительно выразив d_p как квадратный корень из суммы квадратов возможных диаметров зонда:

$$d_p = \sqrt{\frac{4i_p}{\pi^2 B} \frac{1}{\alpha_i^2} + C_c^2 \left(\frac{\delta V}{V}\right)^2 \alpha_i^2 + \frac{1}{4} C_s^2 \alpha_i^6 + (1,22\lambda)^2 \frac{1}{\alpha_i^2}} \quad (7)$$

Хотя это уравнение получено полуэмпирически, оно хорошо описывает реальную ситуацию. Так как α_i^{-2} , α_i^2 и α_i^6 являются членами правой части уравнения, существует значение α_i , которое минимизирует d_p . Такое значение α_i называют оптимальным телесным углом.

В СЭМ высокого разрешения особенно важно, чтобы система электронных оптических линз и диаметр диафрагмы контролировались таким образом, чтобы получить оптимальный телесный угол, поэтому после апертурной диафрагмы

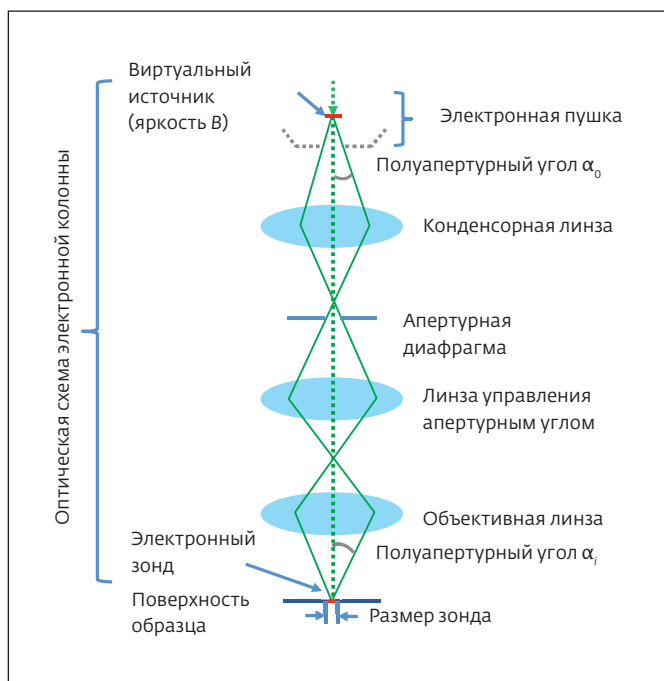


Рис.1. Оптическая схема сканирующего электронного микроскопа

необходимо устанавливать как минимум две линзы (требуются две степени свободы). "Линза контроля угла апертуры" регулирует интенсивность пучка, чтобы получить оптимальный α_i . Однако, в недорогих СЭМ такая линза часто не предусмотрена. Вместо нее для подбора оптимального апертурного угла в широком диапазоне значений зондовых токов используется переключение между апертурами разного диаметра.

Когда напряжение падающего пучка понижается, дифракционная аберрация повышается из-за увеличения λ . Кроме того, поскольку яркость также уменьшается, увеличиваются значения соответствующего ограничивающего фактора, а также оптимального угла расхождения. Рост значений членов уравнения (7), определяемых по формулам (3) и (4), приводит к увеличению диаметра зонда и ухудшению разрешения. Значимость факторов зависит от типа электронной пушки и величины зондового тока.

Например, фактор яркости не имеет большого значения в электронных пушках с полевой эмиссией, но в пушках с термоэлектронной эмиссией он является доминирующим во всем диапазоне зондовых токов, хотя зависит от величины коэффициента аберрации объектива.

Несмотря на то, что в электронных пушках с полевой эмиссией угловая плотность тока велика, при повышении зондового тока до уровня микроампер увеличивается телесный угол α_0 в области электронной пушки при значительных сферических аберрациях конденсорной линзы с сопутствующим резким увеличением диаметра зонда.

Для обеспечения малого диаметра пучка при низком ускоряющем напряжении можно предположить метод торможения ("мягкого" луча – Gentle Beam), принцип которого проиллюстрирован на рис.2. Он основан на использовании составной линзы и взаимодействии магнитного и электрического полей, когда электроны проходят через объективную линзу при высоком ускоряющем напряжении и замедляются в электростатическом поле, созданном на поверхности образца. При этом достигается уменьшение коэффициентов сферической аберрации C_s и хроматической

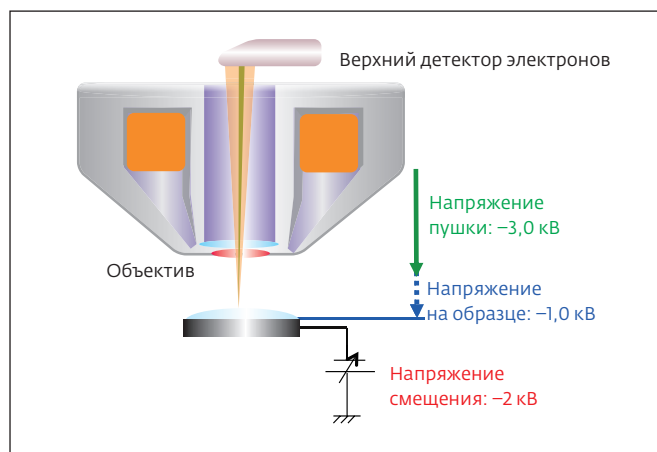


Рис.2. Принцип торможения электронов Gentle Beam

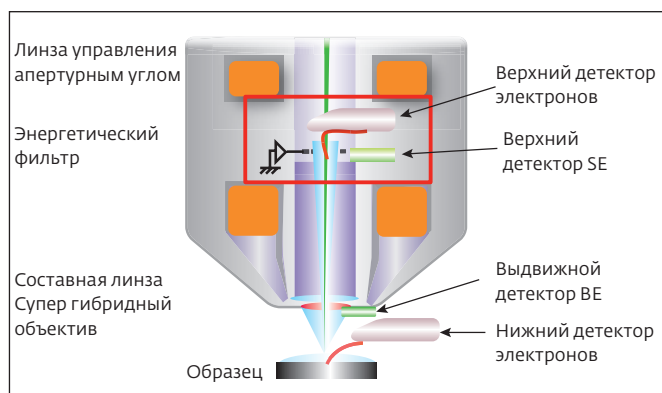


Рис.3. Схема реализации метода промежуточного ускорения

абберации C_c [2, 5]. Например, если ускоряющее напряжение в пушке составляет -3 кВ, а напряжение смещения равно -2 кВ, то энергия достигших образца электронов составит 1 кэВ.

Кроме того, в JEOL JSM-7800FPRIME может быть реализован метод промежуточного ускорения (метод супер-гибридных линз – super hybrid lens, SHL), когда ускоряющее напряжение в электронной оптической системе временно увеличивается. При этом значения аббераций и диаметр электронного зонда минимизируются, а объектив работает по принципу суперпозиции электромагнитных волн [6]. На рис.3 показана схема расположения детекторов и энергетического фильтра. Такую линзу также называют супергибридной.

Следует отметить, что в настоящем обзоре мы приводим фактические значения электрического потенциала, чтобы обсуждение метода торможения было корректным. Хотя обычно заявляется, что СЭМ работает, например, при ускоряющем напряжении 10 кВ, в этом обзоре мы укажем значение

-10 кВ (напряжение эмиттера). При 0 В на аноде (земле) электрон с отрицательным зарядом будет ускоряться от эмиттера до анода и получит кинетическую энергию 10 кэВ.

Продолжение в следующем номере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu Z., Fujita N., Miyasaka K., Han L., Stevens S.M., Suga M., Asahina S., Slater B., Xiao C., Sakamoto Y., Anderson M.W., Ryoo R. and Terasaki O. A review of fine structures of nanoporous materials as evidenced by microscopic methods. *Microscopy*. 62 (1). P. 109–146. 2013.
2. Reimer L. Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy. SPIE Press. 1993.
3. Kobayashi M., Susuki K., Otsuji H., Sakuda Y., Asahina S., Kikuchi N., Kanazawa T., Kuroda Y., Wada H., Shimojima A., Kuroda K. Direct Observation of the Outermost Surfaces of Mesoporous Silica Thin Films by High Resolution Ultra-Low Voltage Scanning Electron Microscopy. *Langmuir*. 33 (9). P. 2148–2156. 2017.
4. Identification and quantification of (super) trace constituents and impurities contained in products – Quantitative know-how – From sample preparation to data interpretation. Chapter 9. Structure observation of microscopic regions. Section 10. Structural observation of nanoporous materials by high resolution SEM. Technical information association. 2014. (In Japanese).
5. Pease R.F. Proc. Of the 9th Symp. On Electron, Ion and Laser beam Technology. P. 176. San Francisco Press, San Francisco. 1967.
6. Frosien J., Plies E., Anger K. Compound magnetic and electrostatic lenses for low-voltage applications. *J. Vac. Sci. Technol.* 7 (6). 1989.

НОВЫЙ ТИП ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ АККУМУЛЯТОРОВ

Сотрудники химического факультета и факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова запатентовали электрохимическую ячейку, позволяющую изучать химические процессы в материалах аккумуляторов. Разработка позволит исследовать процессы, происходящие при использовании литий-воздушных аккумуляторов.

Литий-воздушные элементы, принцип работы которых основан на окислении лития кислородом воздуха до пероксида лития Li_2O_2 , являются одной из наиболее перспективных альтернатив литий-ионным аккумуляторам. Они имеют малый вес и могут обеспечить примерно в пять

раз большую удельную энергию. Однако, одной из пока нерешенных проблем является быстрая деградация положительного электрода батареи, который, как правило, сделан из углерода.

С помощью модельной электрохимической ячейки группа химиков из МГУ выяснила, что к разрушению положительного электрода приводит реакция углерода с супероксидом лития LiO_2 . Супероксид в ячейке "живет" всего несколько секунд, однако за это время успевает окислить поверхность углеродного электрода.

Ключевым аналитическим методом, прояснившим причину деграда-

ции электрода, стала рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Метод позволяет детально исследовать процессы на поверхности, при этом глубина зондирования может достигать одного атомного слоя. Сотрудники МГУ нанесли на твердый электролит одноатомный графеновый слой, который прозрачен для фотоэлектронов.

Разработанная ячейка позволяет исследовать процессы не только в литиевых батареях, но и в источниках тока с другими носителями заряда.

www.msu.ru