

Наблюдение и анализ образцов на полевом растровом электронном микроскопе сверхвысокого разрешения при низких ускоряющих напряжениях*

Х. Ниими, Ю. Сакуда, Н. Асано, Ш. Асахина
EP Business Unit, JEOL LTD
vladimir@jeolrus.com

УДК 53.085

JEOL разрабатывает и выпускает растровые электронные микроскопы (РЭМ) более 50 лет: первый – JSM-1 – был представлен в 1966 году. РЭМ широко используется в науке, медицине, производстве, при проведении криминалистической и других экспертиз благодаря своей способности не только формировать изображение мелких структур, но и выдавать информацию об элементном составе образца и его кристаллических свойствах. В последнее время при проведении таких исследований предъявляются все более высокие требования к пространственному разрешению микроскопа, уменьшению эффекта зарядки поверхности и повреждений образца, а также локализации зоны анализа. В работе продемонстрированы решения с использованием низкого ускоряющего напряжения, реализованные в новом РЭМ FE-SEM JSM-7900F, а также примеры их применения.

ВВЕДЕНИЕ

РЭМ является инструментом, который детектирует вторичные электроны (SE), обратнорассеянные электроны (BSE), характеристическое рентгеновское излучение и катодолюминесценцию от точки на поверхности образца, которая облучается электронным зондом. Эти сигналы содержат информацию о морфологии поверхности, элементном составе, кристаллической структуре и др.

Современные исследования все чаще проводят при низком ускоряющем напряжении, поскольку это позволяет уменьшить толщину облучаемого приповерхностного слоя и получить информацию о состоянии самой поверхности. Кроме того, снижается эффект зарядки поверхности и уменьшаются повреждения образца.

В работе продемонстрированы новые методики исследования с помощью растрового электронного микроскопа при низких ускоряющих напряжениях и результаты их применения.

НАБЛЮДЕНИЕ С ВЫСОКИМ РАЗРЕШЕНИЕМ ПРИ НИЗКОМ УСКОРЯЮЩЕМ НАПРЯЖЕНИИ

Ускоряющее напряжение ниже 5 кВ считается низким, а ниже 1 кВ – сверхнизким. На рис. 1 показаны расчетные глубины проникновения электронов зонда в образец из графита для ускоряющих напряжений 15, 5, 1, 0,5 и 0,3 кВ. Расчеты показывают, что глубина проникновения при 1 кВ в 100 раз меньше, чем при 15 кВ. Соответственно, объем взаимодействия электронов зонда с образцом, из которого мы получаем сигнал, уменьшается в миллион раз! Таким образом, при низком ускоряющем напряжении толщина исследуемого слоя существенно уменьшается.

Для борьбы с эффектом зарядки поверхности обычно на образцы наносят проводящее покрытие, чтобы заряд растекался по поверхности и стекал на подложку. Однако такой способ подходит не для всех материалов: например, развитая трехмерная наноструктура поверхности может маскироваться таким покрытием [1].

* Перевод статьи, опубликованной в JEOL NEWS 2019. V. 54. № 1.

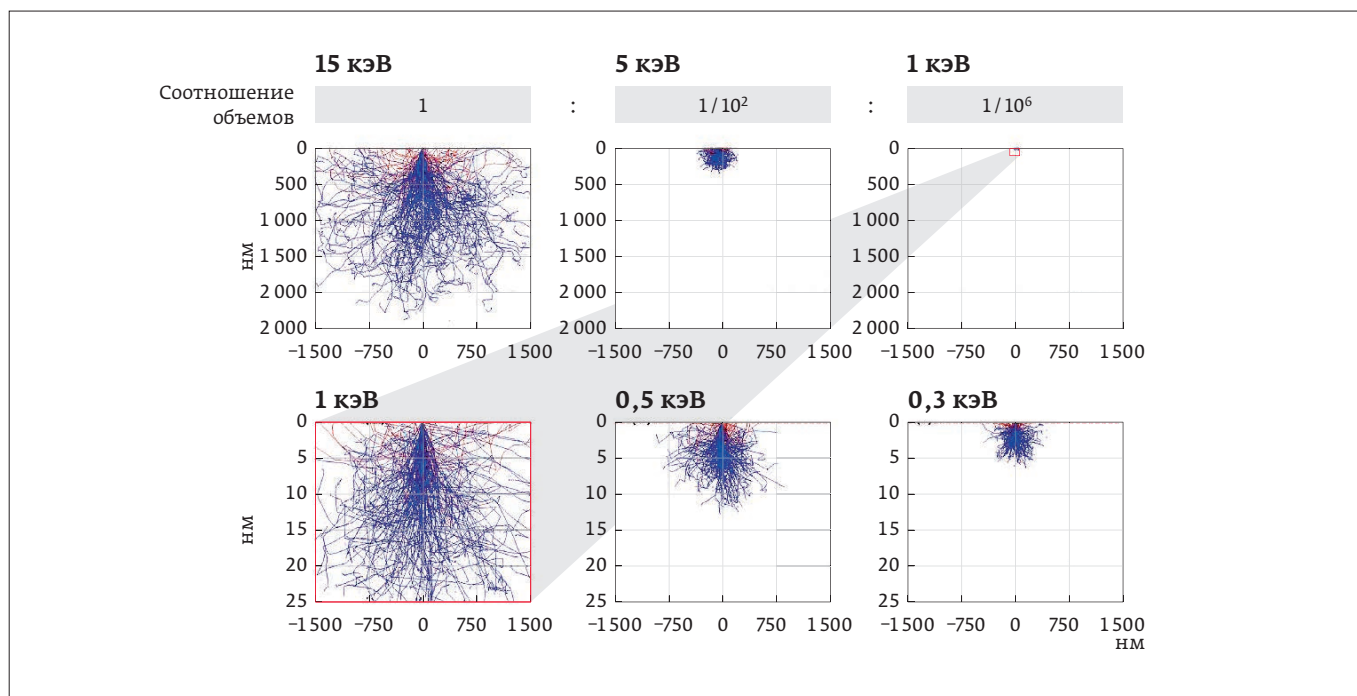


Рис. 1. Расчетные глубины проникновения электронов зонда в образец из графита для ускоряющих напряжений 15, 5, 1, 0,5 и 0,3 кВ. Глубины проникновения при 1 и 15 кВ относятся как 1/100

Сверхнизкое ускоряющее напряжение дает возможность наблюдать непроявляющиеся образцы с тонкой структурой без такой защиты [2], в то время как при высоком ускоряющем напряжении поверхность образца может повреждаться электронным зондом в результате нагрева, загрязнения или механического воздействия электронами зонда, что необходимо учитывать.

При всех описанных преимуществах существуют некоторые сложности наблюдений при низком ускоряющем напряжении. Одним из таких узких мест является оптимизация (минимизация) диаметра электронного зонда, который во многом определяет пространственное разрешение изображения РЭМ. Диаметр зонда d на поверхности образца может быть выражен формулой

$$d^2 = (M \cdot d_s)^2 + (0,6\lambda / \sin \alpha)^2 + (0,5C_s \alpha^3)^2 + (C_c \alpha (\Delta E / E))^2, \quad (1)$$

где M – увеличение электронно-оптической системы, d_s – диаметр электронного источника (кроссовера), λ – длина волны электрона, α – угол сходимости электронного пучка, C_s – коэффициент сферической aberrации, C_c – коэффициент хроматической aberrации, ΔE – энергетический разброс электронов зонда и E – их энергия.

Первое слагаемое представляет собой диаметр гауссова источника, уменьшенного электронно-оптической системой, в плоскости образца, второе определяет предел дифракции, третье учитывает сферическую aberrацию, а четвертое – хроматическую. Мы видим, что четвертое слагаемое

в формуле (1), соответствующее хроматической aberrации, возрастает при уменьшении E . Поэтому основной причиной ухудшения разрешения при низком ускоряющем напряжении является хроматическая aberrация.

Метод замедления электронов зонда путем приложения к образцу напряжения^{*} смещения U_b используется для снижения хроматической aberrации при низком ускоряющем напряжении. В работе [3] показано, что коэффициент хроматической aberrации уменьшается в соотношении U_i / U_g при уменьшении кинетической энергии электронов зонда на образце. Здесь U_g – это ускоряющее напряжение электронной пушки, и U_i – напряжение, определяющее энергию электронов зонда, и связь между ними выражается:

$$U_i = U_g - U_b. \quad (2)$$

Далее под термином «ускоряющее напряжение» мы будем подразумевать U_i , если не указана U_g .

Другими словами, коэффициент хроматической aberrации уменьшается по мере возрастания U_b , если U_g остается постоянной. Наблюдение с высоким разрешением становится возможным даже при низком ускоряющем напряжении (энергии электронов зонда). Теоретический расчет (рис. 2) показывает, что диаметр зонда существенно

^{*} Кинетическая энергия электронов равна работе сил ускоряющего электрического поля, то есть $E = e \cdot U$, где e – заряд электрона, а U – напряжение. – Прим. ред.

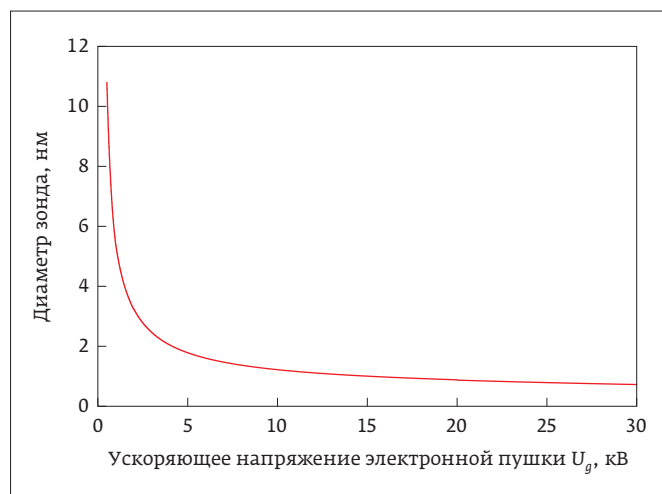


Рис. 2. Теоретическая зависимость диаметра зонда от ускоряющего напряжения электронной пушки U_g

уменьшается с увеличением ускоряющего напряжения электронной пушки U_g выше 5 кВ. Таким образом, можно сохранить малый диаметр зонда даже при низком ускоряющем напряжении U_i путем подачи напряжения смещения U_b –5 кВ.

ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ JSM-7900F

Новая модель РЭМ JSM-7900F для исследований с высоким разрешением при низком ускоряющем напряжении содержит ряд технологических новинок – супергибридную электростатическую/электромагнитную линзу, электронную пушку для получения большого тока зонда, TTL – детекторную систему (через линзу) для высокоэффективного сбора электронов, линзу контроля угла схождения (ACL) и систему управления электронной оптикой под названием Neo Engine.

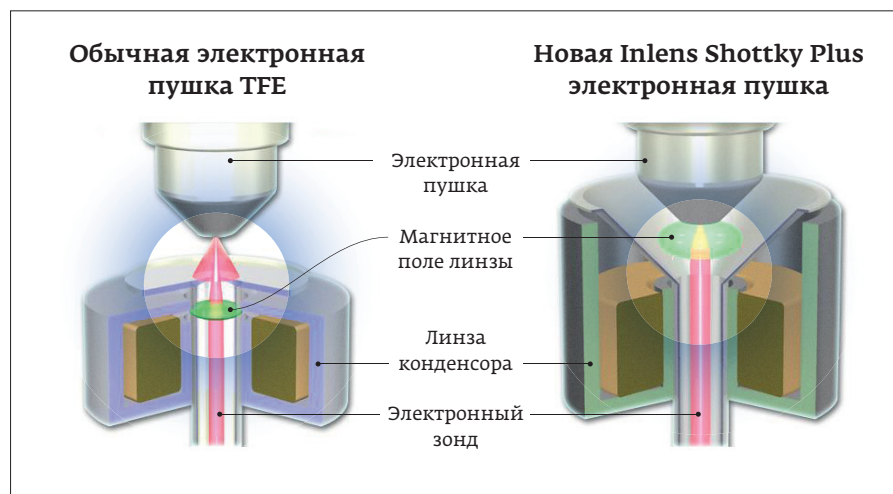


Рис. 3. Схемы: обычная TFE-пушка (слева) и in-lens Schottky Plus (справа)

Полевая электронная пушка

Традиционно источником электронов является термоэмиссионная электронная пушка. В ней электроны испускает изогнутая в форме буквы V вольфрамовая проволока, нагретая до 2800 К. Однако, в РЭМ сверхвысокого разрешения используются электронные пушки с полевой эмиссией, которые испускают электроны с разбросом по энергиям примерно в шесть раз меньшим, чем термоэмиссионная пушка [1]. За счет этого и достигается высокое разрешение: снижается хроматическая абберрация, так как в четвертом слагаемом формулы (1) величина ΔE становится меньше. Существуют полевые электронные пушки с холодным полевым катодом (холодная полевая эмиссия, CFE) и с катодом Шоттки (горячая полевая эмиссия, TFE). В нашей работе описана TFE, которая является основной электронной пушкой современных полевых РЭМ. В TFE эмиссия электронов облегчается за счет снижения работы выхода электронов в результате нанесения покрытия из ZrO_2 на острие монокристаллического вольфрамового катода. Нагрев катода до температуры 1700–1800 К совместно с приложенным высоким вытягивающим напряжением, так же снижающим барьер благодаря эффекту Шоттки, формирует стабильную электронную эмиссию. Нагрев предотвращает адсорбцию газа на поверхность эмиттера, поэтому пушка может излучать электроны стабильно в течение длительного времени*. Кроме того, разработанная нами электронная пушка in-lens Schottky Plus позволяет получать ток зонда значительно больший, чем обычная TFE. Пушка помещена в магнитное поле линзы конденсора, которая фокусирует эмитированные электроны, более эффективно направляя их в колонну. На рис. 3 схематически показаны обычная TFE-пушка и in-lens Schottky Plus.

Супергибридная электростатическая / электромагнитная объективная линза

Объективная линза используется для фокусировки электронного зонда на поверхности образца. В обычной конструкции – out-lens – образец располагается вне магнитного поля объективной линзы (рис. 4а), поэтому улучшить разрешение трудно из-за абберации.

Другая объективная линза – semi-in-lens – специально разработана с целью увеличения разрешения** (рис. 4б). Магнитное поле выходит из объема линзы и попадает на поверхность образца. Кроме прочего, это

* Нестабильность эмиссии по времени – большая проблема холодной полевой эмиссии. – Прим. переводчика.

** Соответствует иммерсионному объективу в обычной оптике. – Прим. переводчика.

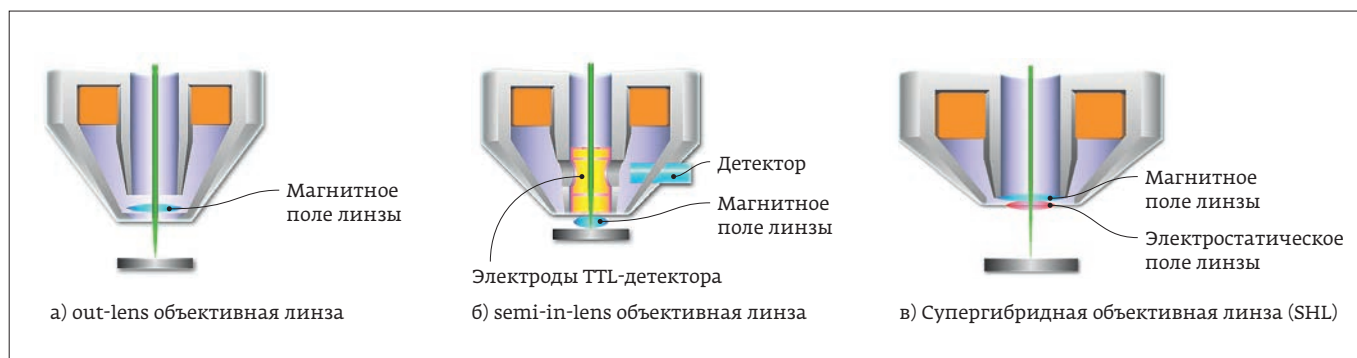


Рис. 4. Схема электронного зонда с: а – обычной объективной линзой out-lens, образец расположен вне магнитного поля линзы; б – semi-in-lens с TTL-детектором, магнитное поле касается образца; в – супергибридной (SHL) с TTL-детектором, образец находится вне магнитного поля линзы

способствует повышению эффективности детектирования вторичных электронов, так как благодаря ларморовскому движению поле собирает их к внутренней части объема линзы [4]. Совместно с semi-in-lens применяют TTL-систему регистрации электронов, когда они попадают в детектор, пролетев через объем объективной линзы. Однако магнитное поле создает трудности наблюдения в РЭМ магнитных образцов. Кроме того, при анализе кристаллов методом дифракции отраженных электронов (EBSD) [1, 5] это же поле влияет на траектории движения электронов обратного рассеяния (BSE), осложняя EBSD-анализ.

Разрешить возникшие трудности удалось наложением электростатического поля на магнитное поле объективной линзы. В этом методе на выходе из объективной линзы генерируется замедляющее электростатическое поле, которое уменьшает коэффициент хроматической аберрации [3]. Кроме того, с помощью этого же поля можно захватывать электроны, испускаемые поверхностью образца. Объективная линза, в которой применяются наложенные электростатическое / магнитное поля, называется супергибридной (SHL). Схема ее работы показана на рис. 4в [6]. SHL обеспечивает высокое разрешение и незначительно влияет на траектории BSE благодаря минимальной утечке магнитного поля. Возможность совместного использования TTL-детектора и SHL позволяет добиться малых аберраций при низких ускоряющих напряжениях.

Детекторы

Наиболее распространенным детектором электронов, испускаемых

образцом в растровом электронном микроскопе, является классический детектор Эверхарта – Торнли (ЕТ). На конце такого детектора расположен сетчатый электрод (коллектор), на который подается положительное напряжение для сбора электронов низких энергий. Далее они ускоряются полем и попадают на сцинтиллятор, который преобразует их энергию в свет. Свет через специальный оптовод попадает на фотоумножитель, преобразующий излучение в электрический сигнал и усиливающий его. Детекторы ЕТ способны создавать изображения при высоких скоростях сканирования. Нижний детектор (LED), показанный на рис. 5, – это детектор ЕТ.

Для детектирования обратнорассеянных электронов, которые обладают, как правило, большой энергией, и дальнейшего получения изображений из них используется полупроводниковый детектор (на рис. 5 – BED). Электроны с кинетической энергией 1 кэВ или более, попадая на полупроводниковую пластину, генерируют

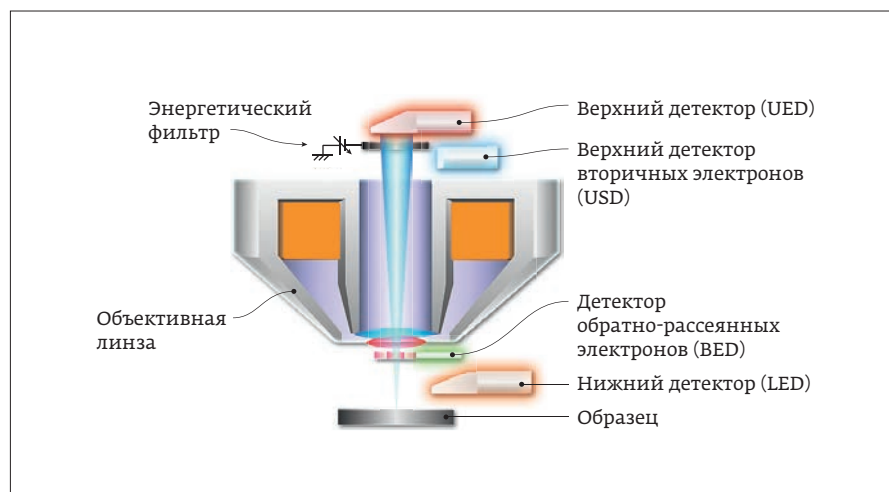


Рис. 5. Схема расположения детекторов в РЭМ JSM-7900F. Детекторы над линзой (верхние) предназначены для работы на коротких рабочих расстояниях



Рис. 6. Схема чувствительности TTL-детектора.

По горизонтальной оси отложена энергия электронов, испускаемых образцом, по вертикальной – угол эмиссии электронов. От низких до средних энергий электроны улавливаются практически при любом угле эмиссии. Электроны высоких энергий улавливаются только при эмиссии с большим углом. Угол излучения предполагается равным 90° для эмиссии в вертикальном направлении

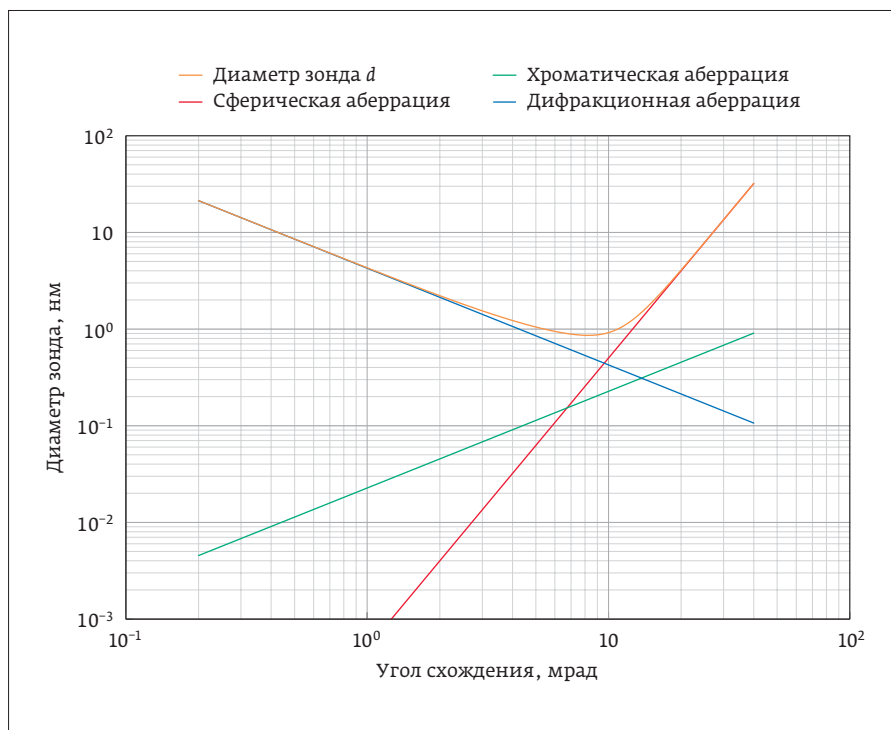


Рис. 7. Зависимость диаметра зонда от угла схождения. Оптимальный угол схождения определяет минимальный диаметр зонда. Здесь ускоряющее напряжение 30 кВ, $C_s=1$ мм, $C_c=1$ мм, $\Delta E=0,7$ эВ, а гауссов диаметр зонда $M \cdot d_s$ составляет 0,6 нм

электронно-дырочные пары, которые затем преобразуются в электрические сигналы.

TTL-детектор, используемый совместно с супергигбридной объективной линзой, эффективно захватывает вторичные электроны (SE), если поместить его на оптической оси непосредственно над этой линзой. Кроме того, TTL-детектор может увеличить эффективность захвата вторичных электронов при использовании верхнего детектора вторичных электронов (USD). Также можно выборочно захватывать обратнорассеянные электроны верхним детектором (UED) путем совместного применения энергетического фильтра, UED и USD, как это показано на рис. 5. Метод замедления электронов зонда также увеличивает эффективность детектирования вторичных электронов (SE) TTL-системой JSM-7900F. При приложении напряжения смещения (отрицательное напряжение) к поверхности образца SE ускоряются и попадают в детектор TTL с большей энергией. На рис. 6 показан диапазон, в котором детектор TTL собирает электроны, испускаемые образцом.

Оптимизация диаметра зонда с помощью линзы контроля угла схождения

Диаметр зонда d определяется несколькими параметрами, входящими в формулу (1). Среди них угол сходимости α , который входит во второе, третье и четвертое слагаемые соответственно. Полагая, что ускоряющее напряжение равно 30 кВ, $C_s=1$ мм, $C_c=1$ мм, $\Delta E=0,7$ эВ, а гауссов диаметр электронного зонда $M \cdot d_s$ составляет 0,6 нм, построена рассчитанная по (1) зависимость диаметра зонда d от угла сходимости (рис. 7). Минимальному диаметру зонда соответствует оптимальный угол (минимум на кривой), поэтому важно иметь возможность им управлять. Для этой цели мы расположили линзу контроля угла сходимости (ACL) сразу над объективной линзой.

На рис. 8 показан пример работы ACL: благодаря тому, что линза ACL обеспечивает оптимальный угол сходимости для разных токов зонда, полоса Ni на профиле концентрации имеет почти одинаковую ширину при токах зонда 500 пА и 5, 20, 50 нА.

На рис. 9 показан результат расчета нормализованного диаметра зонда с ACL и без ACL. Видно, что изменение нормализованного диаметра зонда для каждого тока зонда меньше

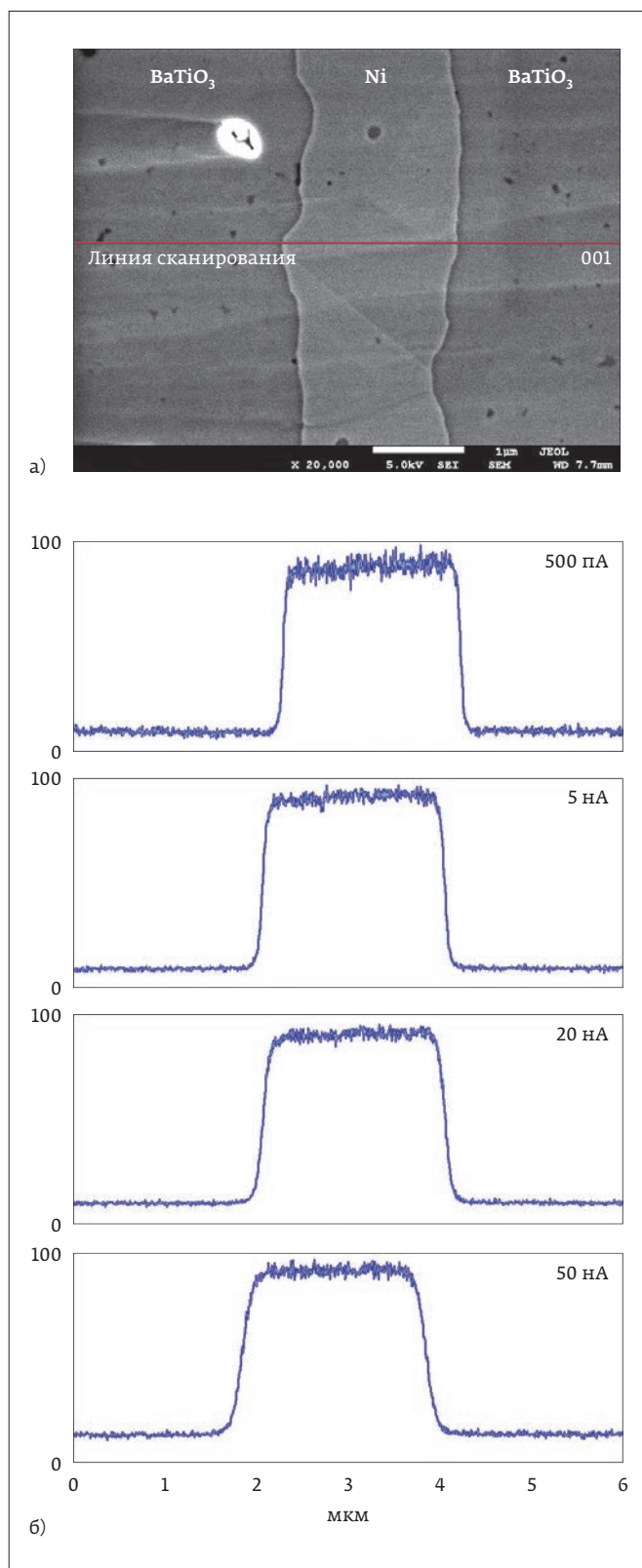


Рис. 8. Сравнение профилей распределения Ni по линии, полученных в РЭМ при разных токах зонда. Условия набора: ускоряющее напряжение – 5 кВ, увеличение $\times 20\,000$. Образец: многослойный конденсатор

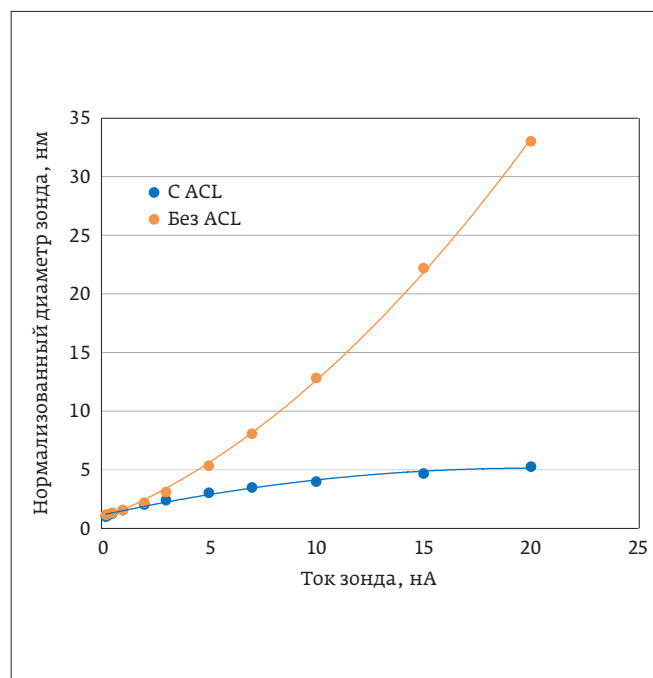


Рис. 9. Сравнение зависимости диаметра зонда от тока зонда с линзой контроля угла схождения ACL и без такой линзы. Ускоряющее напряжение – 5 кВ

с ACL, чем без ACL. В частности, нормализованный диаметр зонда при токе зонда 20 нА с ACL в семь раз меньше, чем без ACL.

Улучшения для удобства использования

При наблюдении поверхности важная задача – уменьшение загрязнения образца. В JSM-7900F образец загружается и выгружается с помощью специального шлюза, поэтому в камере образцов сохраняется высокий вакуум порядка 10^{-4} Па. Такая система позволяет быстро заменить образец и уменьшить его загрязнение.

Исследования образцов в полевых РЭМ проводятся в широком диапазоне ускоряющего напряжения и тока зонда в зависимости от целей и объектов исследования. Важно обеспечить получение качественного изображения и проведение анализа при любых возможных условиях. JSM-7900F проводит расчет траекторий движения электронов для каждого набора условий, результаты автоматически применяются для управления электронным зондом. Мы разработали новую систему управления электронной оптикой Neo Engine для того, чтобы сделать работу на JSM-7900F проще, удобней и увеличить его пропускную способность. Neo Engine повышает эффективность управления электронно-оптической системой и работы автоматических функций, таких как автофокус. В результате можно получать стабильно качественные изображения даже при низком ускоряющем напряжении.

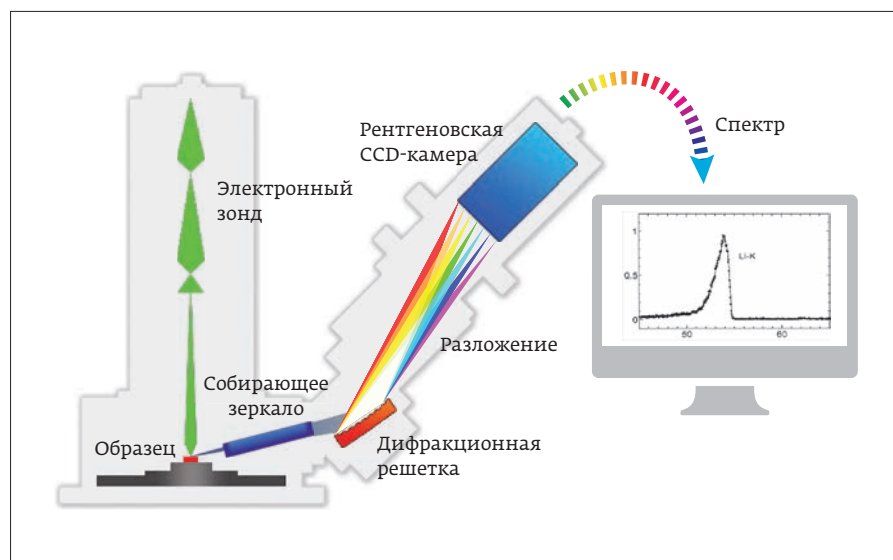


Рис. 10. Схема работы спектрометра мягкого рентгеновского излучения (SXES)

АНАЛИЗ ПРИ НИЗКОМ УСКОРЯЮЩЕМ НАПРЯЖЕНИИ

Низкие ускоряющие напряжения, которые оптимальны для исследования поверхности, создают, однако, трудности в проведении элементного анализа и анализа ориентации кристаллов. С другой стороны, при низких ускоряющих напряжениях существенно уменьшаются повреждения образца электронным зондом.

Разработка новых методов анализа поверхности в последнее время дала возможность собирать информацию об элементном составе и ориентации кристаллов при низких ускоряющих напряжениях, которую трудно было получить ранее.

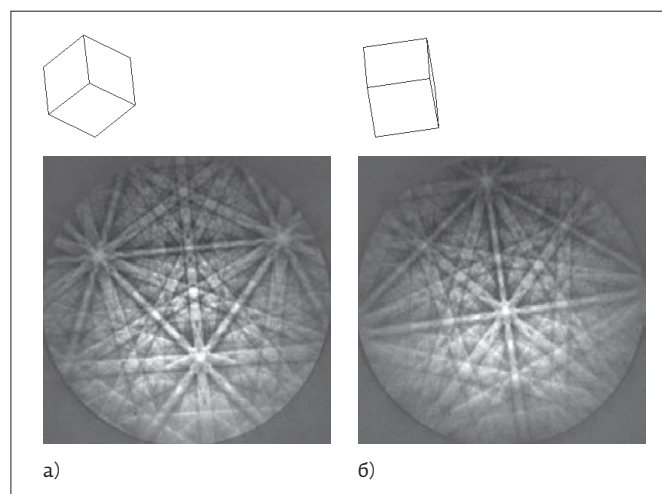


Рис. 11. Пример изображений псевдоиниц Кикучи в (111) (а) и (101) (б) кристаллах серебра. Узоры псевдоиниц Кикучи различаются в зависимости от ориентации кристалла

Спектроскопия мягких рентгеновских лучей

Недавно был разработан новый метод анализа образцов в РЭМ: спектроскопия мягких рентгеновских лучей (SXES) для линий с энергией переходов ниже 1 кэВ [7, 8]. Например, для обнаружения и анализа алюминия ЭДС обычно используют линию Al-K α (1,486 кэВ) [1], а рабочий диапазон SXES позволяет регистрировать Al-L-линии (0,073 кэВ), которые описывают электронные переходы вблизи валентной зоны. Высокое энергетическое разрешение дает возможность проводить не только элементный анализ, но и анализ химических состояний.

Принцип набора спектра показан на рис. 10. Испускаемое образцом характеристическое рентгеновское излучение фокусируется собирающим зеркалом и направляется на дифракционную решетку, которая разлагает его в спектр и проецирует на рентгеновскую CCD-камеру. Характеристическое рентгеновское излучение широкого диапазона энергий (длин волн) может быть разложено в спектр одновременно благодаря применению неоднородной дифракционной решетки [9]. Низкая энергия анализируемых линий позволяет SXES работать даже при сверхнизких ускоряющих напряжениях ниже 1 кВ. Поэтому SXES привлекает внимание как новый метод анализа поверхности.

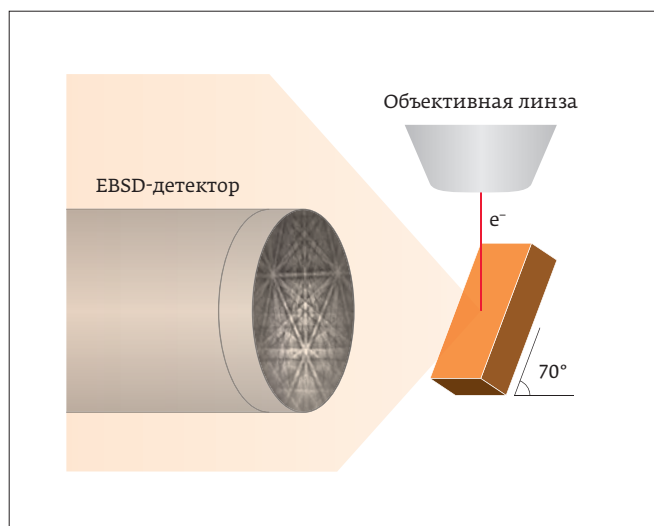


Рис. 12. Взаимное расположение образца и детектора EBSD внутри камеры образцов

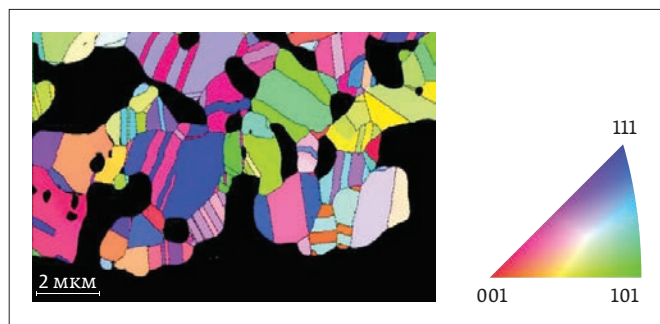


Рис. 13. Пример карты ориентаций кристаллов серебра. Узоры псевдолиний Кикучи различаются в зависимости от ориентации кристаллов. Разным цветом соответствует разная ориентация кристаллов. Черным цветом обозначены области, где ориентацию кристаллов определить не удалось

Метод EBSD при низких ускоряющих напряжениях

EBSD (рис. ДОРЭ-дифракция обратнорассеянных электронов) является одним из методов анализа кристаллов в РЭМ. При облучении образца электронным зондом, часть электронов после многократного рассеивания вылетает обратно под случайными углами. Если образец – монокристалл, то для некоторых BSE-электронов выполняется условие дифракции Вульфа-Брэггов. Если спроецировать обратнорассеянные электроны на экран, то можно наблюдать результат такой дифракции: узор псевдолиний Кикучи или узор EBSD (рис. 11). Уровень сигнала улучшается за счет наклона образца до 70°, а эффективность сбора электронов повышается за счет размещения экрана вблизи образца (рис. 12). Проанализировав узор EBSD, можно узнать об ориентации и параметрах кристалла в точке, куда направлен

электронный зонд. Если такой анализ выполняется по всей поверхности образца, можно построить карту ориентаций в кристаллах. Этот метод широко применяется для анализа металлов и керамики, так как он позволяет получить широкий спектр информации о кристаллах (такие как размер зерна, форма и искажение).

Сегодня доступны различные EBSD-детекторы от нескольких компаний. Для анализа при помощи обычных детекторов ускоряющее напряжение РЭМ должно превышать от 15–20 кВ, с тем чтобы получить узор EBSD с достаточной для анализа интенсивностью. Однако использование EBSD-детектора Symmetry (Oxford Instruments), построенного на базе современных CMOS-приборов, позволяет проводить адекватный EBSD-анализ даже при низком ускоряющем напряжении, приблизительно 3–5 кВ. Кроме того, что при этом образец повреждается меньше, можно получить информацию о кристаллическом строении более тонкого приповерхностного слоя.

Исследование поверхности мезопористого диоксида кремния

Мезопористый диоксид кремния (SBA-15) представляет собой типичный пористый материал, применяется в качестве адсорбента и катализатора. Он изготовлен из аморфного SiO_2 с порами, характерный размер которых составляет около 10 нм. Сформировать проводящее покрытие таких образцов трудно, они имеют развитую трехмерную структуру и поэтому сложно обеспечить надежную электрическую связь между островками проводника. Таким образом, SBA-15 – это один из материалов, наблюдать поверхность которых с помощью РЭМ сложно.

Образцы для исследования диспергировали в этаноле, раствор капали на графитовую подложку и нагревали

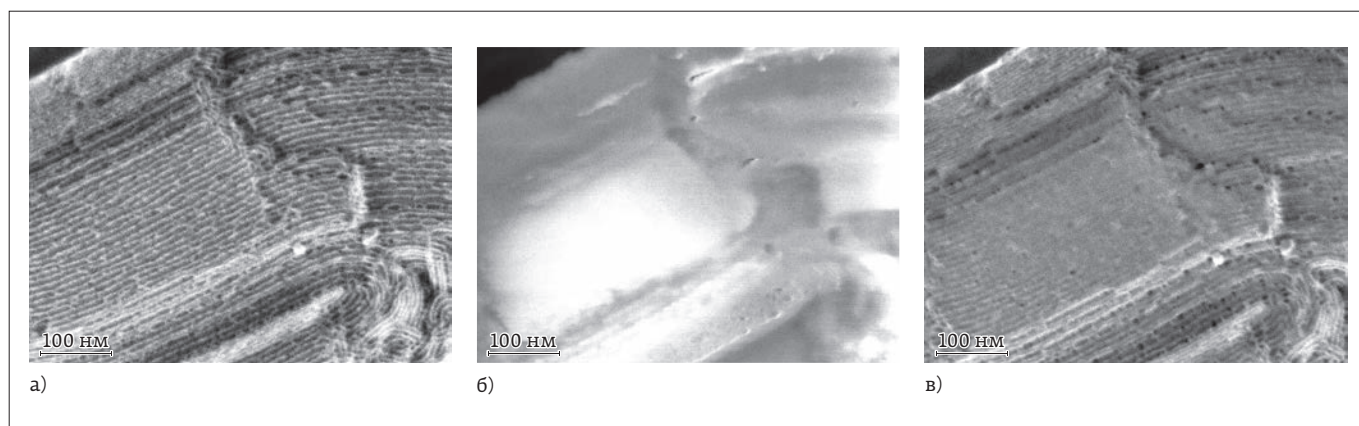


Рис. 14. РЭМ-изображения образца мезопористого оксида кремния (SBA-15), полученные последовательно при ускоряющем напряжении: а – ускоряющее напряжение 0,3 кВ, структура мезопор хорошо различима; б – ускоряющее напряжение 1,5 кВ, сильная зарядка мешает рассмотреть мезопоры; в – ускоряющее напряжение 0,3 кВ, после облучения при 1,5 кВ. Размытость изображения мезопор обусловлена загрязнением образца в результате облучения при повышенном ускоряющем напряжении. Во всех наблюдениях ток зонда 7 нА, напряжение смещения образца составляет – 5 кВ

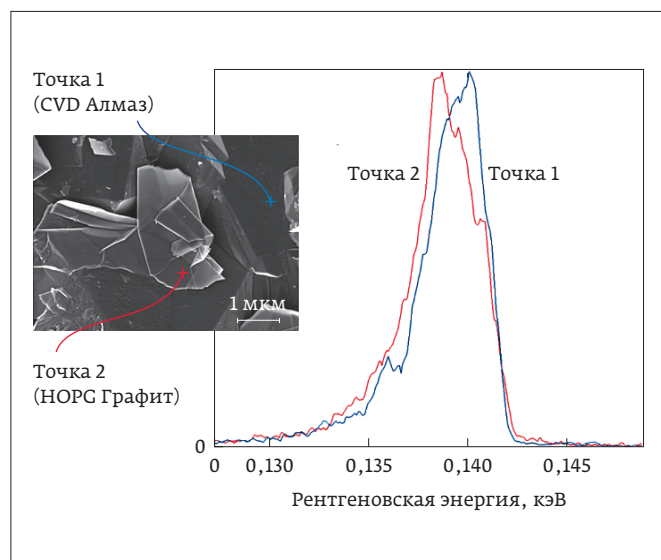


Рис. 15. Сравнение SXES-спектров алмаза и графита. Ускоряющее напряжение 2 кВ, напряжение смещения образца – 5 кВ, ток зонда – 23 нА, время набора – 60 с на точку

в течение примерно 15 мин на горячей плитке при 200 °С. На рис. 14 показаны результаты наблюдений SBA-15 при различных условиях. На рис. 14а представлено РЭМ-изображение SBA-15 при ускоряющем напряжении 0,3 кВ (напряжение смещения на образце – 5 кВ) с током зонда 7 нА. Требуемая 10-нм структура мезопор отчетливо видна. Нам удалось

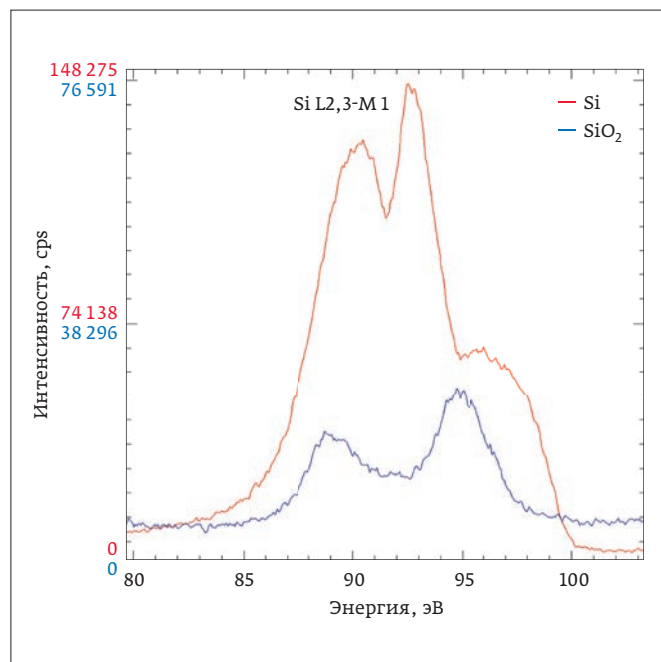


Рис. 16. Стандартные спектры мягкого рентгеновского излучения Si и SiO₂

подавить влияние эффекта зарядки совместным снижением тока зонда и ускоряющего напряжения и успешно наблюдать наноструктуры. С другой стороны, мы наблюдали характерный чрезмерно высокий контраст, вызванный зарядкой образца, при ускоряющем напряжении 1,5 кВ (напряжение смещения на образце – 5 кВ) (рис. 14б). Кроме того, на рис. 14(в) показано изображение, снятое при ускоряющем напряжении 0,3 кВ (смещение образца – 5 кВ) сразу же после предыдущего изображения (см. рис. 14б) (при ускоряющем напряжении 1,5 кВ). Наноструктуры поверхности видны нечетко, потому что скрыты загрязнениями, образованными во время наблюдения при ускоряющем напряжении 1,5 кВ.

Качество пробоподготовки имеет большое значение для таких исследований, потому что наблюдение при низком ускоряющем напряжении чувствительно к чистоте поверхности, как показано на рис. 14в. По этой причине мы рекомендуем исследовать образец на низких ускоряющих напряжениях непосредственно сразу после его синтеза или производства без проводящего покрытия.

Спектроскопический анализ мягкого рентгеновского излучения

Объединяя исследование в РЭМ с низким ускоряющим напряжением и SXES, можно выполнить элементный анализ и анализ химических состояний поверхности образца. Для возбуждения характеристических рентгеновских лучей образец облучают электронным зондом с ускоряющим

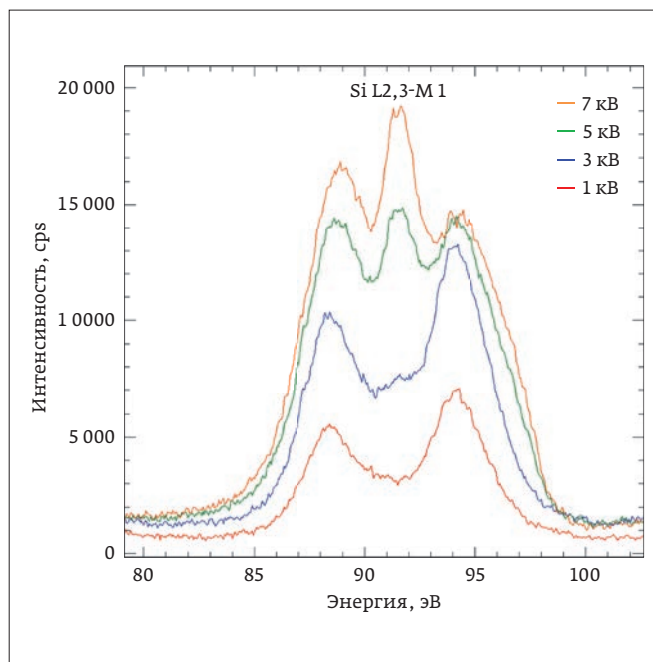


Рис. 17. Сравнение спектров мягкого рентгеновского излучения пленки SiO₂ толщиной 100 нм на подложке из Si, полученных при разном ускоряющем напряжении

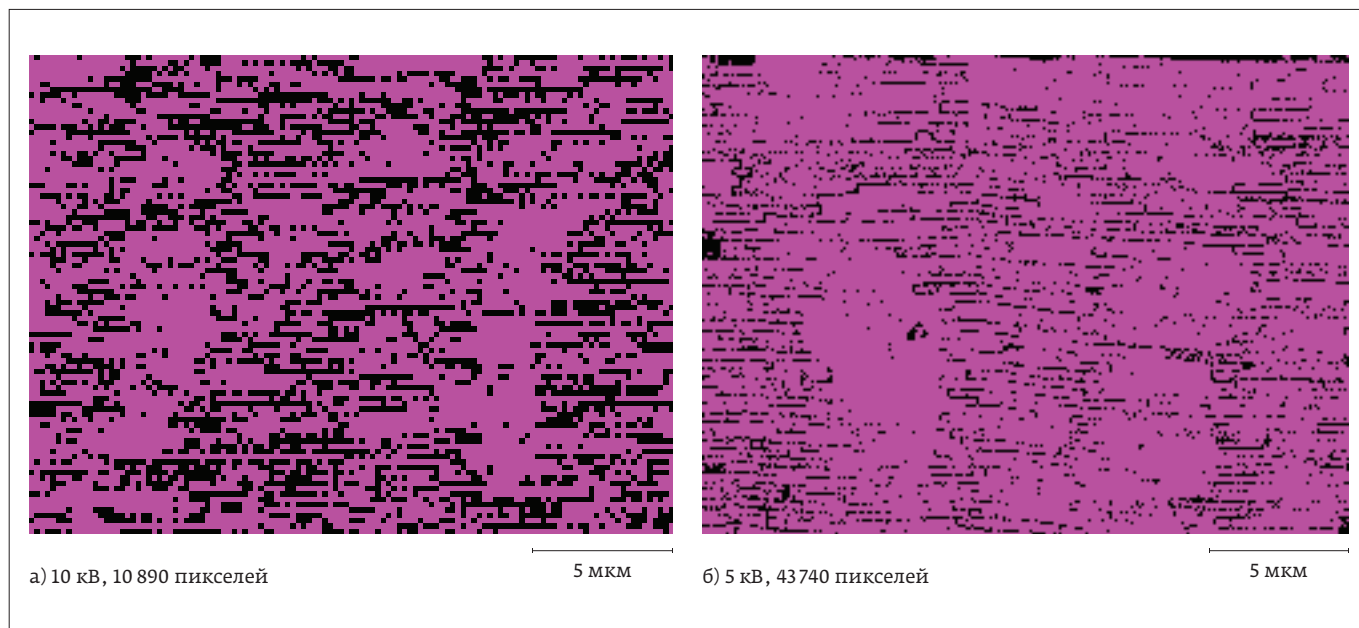


Рис. 18. EBSD-фазовые карты поперечного сечения натуральной жемчужины, полученные при: а – высоком ускоряющем напряжении 10 кВ, токе зонда 2 нА, количество точек измерения – 10 890, шаг – 200 нм; б – низком ускоряющем напряжении 5 кВ, токе зонда 5,7 нА, количество точек измерения – 43 740, шаг – 100 нм

напряжением выше критического напряжения возбуждения детектируемых элементов. Однако оптимально превышение критического напряжения в 2–3 раза. Например, характеристическое рентгеновское излучение линии С-Ка может быть получено даже при низком ускоряющем напряжении около 0,5–1 кВ, потому что критическое напряжение возбуждения составляет 0,277 кВ.

Результаты анализа SXES в точке для графита и алмаза показаны на рис. 15. Видно, что спектральные формы и положения пиков отличаются в зависимости от химического состояния, даже для аллотропных модификаций одного элемента (углерода) [10].

Приведем в качестве примера псевдопрофилирование по глубине без травления образца. Можно варьировать глубину проникновения электронов в объект, изменяя ускоряющее напряжение. Образец – выращенная на подложке Si пленка SiO₂ толщиной приблизительно 100 нм. Как и у углерода, пики кремния в спектре отличаются для Si и SiO₂ из-за различного химического состояния, как показано на рис. 16. На рис. 17 приведены спектры SXES при различных ускоряющих напряжениях. Видно, что кремний подложки является основным источником спектральной информации при 7 кВ, а пленка SiO₂ – при 1 кВ. С помощью SXES и растрового полевого микроскопа можно проводить неразрушающий анализ распределения химических состояний по глубине путем изменения ускоряющего напряжения.

Кроме того, как описано в последних докладах [11], благодаря применению метода замедления электронов

зонда возможно получение спектра даже при ускоряющем напряжении 100 В.

Анализ биоминералов методом EBSD с низким напряжением зонда

РЭМ с низким ускоряющим напряжением – мощный инструмент для наблюдения и анализа оригинальных наноструктур без создания артефактов.

Перламутровый слой, сформированный внутри раковины жемчужницы, легко повреждается при облучении электронным зондом. Он считается сложным для EBSD-анализа ориентации кристаллов, поскольку этот метод требует высокого ускоряющего напряжения 15–20 кВ. Решение подобных трудных задач возможно методом EBSD при низком ускоряющем напряжении с использованием нового детектора, построенного на современных CMOS-приборах.

Поперечное сечение для анализа было подготовлено методом травления ионами Ag на установке IB-19520CCP*. Метод EBSD чувствителен к качеству поверхности, так как информация извлекается из тонкого приповерхностного слоя, около 50 нм глубиной, в зависимости от материала образца. Таким образом, необходимо подготовить исследуемую поверхность, чтобы она была гладкой, без повреждений.

* CCP – cooling cross-section polisher, полировщик поперечных сечений с охлаждением. – Прим. переводчика.

НАСТОЛЬНЫЙ РАСТРОВЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП

NeoScore™ JCM-7000

Оптическое изображение как основа
для наблюдения в РЭМ с одновременным
элементным анализом в реальном времени

Расширьте ваше видение за пределы
оптической микроскопии



Анализ загрязнений

Просто обнаружить инородный материал.
Просто определить элементный состав.

Пример: Анализ черного постороннего материала, попавшего на поверхность пищевого продукта.

Изображение ОМ



В оптический микроскоп
обнаружен черный порошок
на поверхности образца

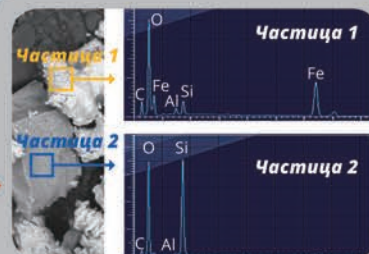
Изображение BSE COMPO



Увеличение

500 μm

РЭМ-изображение того же поля
зрения выявляет частицы разного
оттенка, что указывает на их раз-
ные элементные составы



Мгновенный EDS-анализ
в режиме реального времени
выдает элементный состав

Контроль качества

Наблюдение тонкой структуры поверхности с высоким разрешением и большой глубиной
резкости, невозможными в оптическом микроскопе.

Пример: Распределение смазки на поверхности фармацевтической гранулы.

Изображение ОМ



На изображении ОМ трудно
увидеть распределение смазки
на поверхности гранулы
и качество ее адгезии

Изображение BSE COMPO

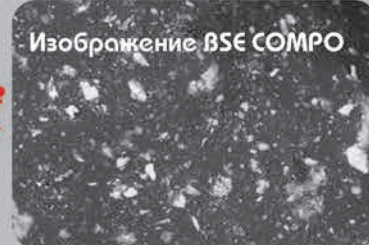


Увеличение

200 μm

Превосходная глубина резкости
и высокий контраст РЭМ ясно пока-
зывают распределение смазочного
материала на поверхности гранулы

Изображение BSE COMPO

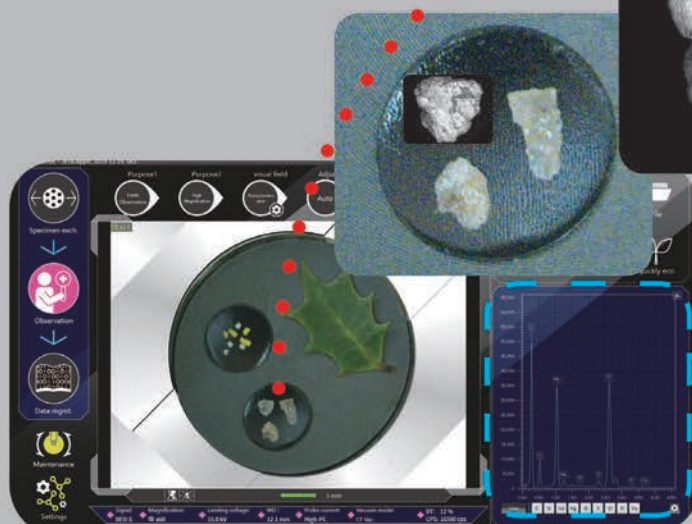


Качество адгезии смазки можно
оценить при большем увеличении

ПРОСТОЙ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЭМ С ПЛАВНОЙ НАВИГАЦИЕЙ И АНАЛИЗОМ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

Zeromag*1

Плавный переход от оптического изображения к растровому.



Образец: соль

Изображение ВСТРО

10 μm

500 μm

Анализ в режиме реального времени*2

Основные химические элементы, содержащиеся в поле зрения, определяются и отображаются при помощи ЭДС в режиме реального времени.

*1 Опция stage navigation system необходима для захвата оптического изображения для функции Zeromag.

*2 Необходима опция ЭДС (EDS).

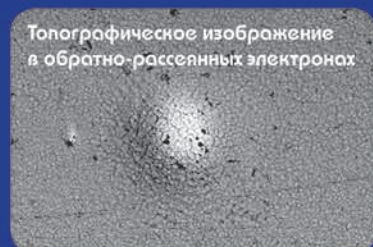


Для знакомства с другими функциями, пожалуйста, посетите
https://www.jeol.co.jp/en/products/special_edition/2018/special02.html

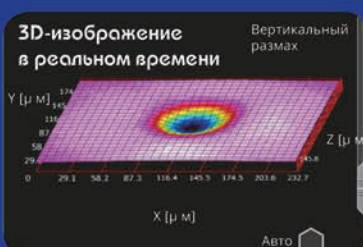
«Live 3D-стандарт»

JCM-7000 может отображать SEM- и 3D-изображения одновременно в режиме реального времени. На изображении реконструкции поверхности в режиме реального времени также можно видеть информацию о глубине.

Пример: Вдавливание на печатной плате.



50 μm



НОВИНКА!



Дополнительные функции

- ☑ Моторизация наклона и вращения (наклон: -10° до $+45^\circ$, вращение: 360°)
- ☑ Stage Navigation System (система управления движением предметного столика)
- ☑ EDS (энерго-дисперсионный рентгеновский спектрометр)

Прорыв

Поддержка JEOL
PR-персонаж "Rokumaru-kun"
Copyright © 2019 JEOL Ltd.



ССР-подготовка включает охлаждение образца жидким азотом, чтобы уменьшить его термическое повреждение при облучении пучком ионов. Мы проводили травление в ССР с поддержанием температуры образца ниже, чем $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. После окончания травления на поверхность образца было нанесено покрытие Os толщиной 1 нм при помощи устройства напыления Os (OPC80 T от компании Filgen Co.).

На рис. 18 показаны полученные EBSD-карты поперечного сечения перламутрового слоя жемчужницы при обычном высоком 10 кВ (рис. 18а) и низком ускоряющих напряжениях 5 кВ (рис. 18б). Сравнивая два изображения, можно видеть, что качество заметно лучше при низком 5 кВ ускоряющем напряжении. Причина – повреждение образца электронным зондом при высоком ускоряющем напряжении. Таким образом, мы можем увеличить количество точек (пикселей) в четыре раза при наборе карты с низким ускоряющим напряжением, получив изображение более высокого качества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описан способ реализации наблюдения поверхности образца с высоким разрешением при уменьшенных эффекте зарядки поверхности и повреждениях образца. Приведены примеры применения и экспериментальные доказательства преимущества анализа поверхности при низком ускоряющем напряжении.

Хроматическая абберация уменьшается, и разрешение улучшается при использовании метода замедления электронов зонда*, основанного на зависимости разрешения от параметров электронно-оптической системы. Продемонстрированы новые разработки, такие как объективная линза, электронная пушка Шоттки и система детекторов электронов. Кроме того, показано, что линза контроля угла схождения (ACL) играет важную роль для получения высокого разрешения.

Обсуждаются в качестве примера наблюдение поверхности мезопористого диоксида кремния с высоким разрешением. На этом примере показана важность пробоподготовки так же, как и параметров работы РЭМ для того, чтобы избежать зарядки поверхности образца.

Элементный анализ с использованием SXES возможен в РЭМ при ускоряющем напряжении 1 кВ или менее. Представлен пример успешного изучения кристаллографии биоминералов с уменьшенным повреждением образца с помощью метода EBSD при низком ускоряющем напряжении. Высокостабильный полевой РЭМ ультравысокого разрешения JSM-7900F в эффективном сочетании с методом EBSD при низком ускоряющем напряжении при помощи детектора нового типа, после травления ССР, позволяет

преодолеть трудность наблюдения этого сложного объекта. Показаны успешные результаты набора EBSD карты перламутрового слоя высокого качества.

Приведенные примеры позволяют сделать вывод, что полевой РЭМ ультравысокого разрешения JSM-7900F отвечает всем современным требованиям пользователей и позволяет получать стабильно качественные изображения поверхности образца, а также проводить анализ ориентации кристаллов, элементный анализ и анализ химических состояний даже при низких ускоряющих напряжениях.

Выражаем благодарность специалистам, с которыми мы проводили конструктивное обсуждение: профессору Osamu Terasaki of Shanghai Tech University за мезопористый диоксид кремния, г-ну Hirofumi Morita из Oxford Instruments за EBSD, доктору Hideyuki Takahashi и Masaru Takakura за SXES, г-ну Mr. Tetsuro Nagoshi за метод исследования при низком ускоряющем напряжении. Выражаем свою признательность всем лицам, имевшим отношение к написанию статьи.

Текст переведен инженером-консультантом Владимиром Башкирцевым (компания «ДЖЕОЛ (РУС)»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Lyman C. E., Lifshin E., Sawyer L. and Michael J. R. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis // Springer Publishing. 2007. Third edition, pp. 657, p. 35, pp. 297–353.
2. <https://www.jeol.co.jp/applications/detail/811.html>
3. Mullerova I., Lenc M. Some approaches to low-voltage scanning electron microscopy // Ultramicroscopy. 1992. 41. PP. 399–410.
4. Chen F. F. Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, V. 1 // Plasma Physics, Plenum Press published, Second Edition. 1984. PP. 19–21.
5. Reimer L. Scanning Electron Microscopy –Physics of Image Formation and Microanalysis // Springer Published, Second edition. 1998. PP. 368–370, p. 173.
6. Suga M., Asahina S., Sakuda Y., Kazumori H., Nishiyama H., Nokuo T., Alfredsson, Kjellman T., Stevens SM., Cho HS., Cho M., Han L., Che S., Anderson M.W., Schuth F., Deng H. V., Yaghi O.M., Liu Z., Jeong HY., Stein A., Sakamoto K., Ryoo R., and Terasaki O. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nanomaterials // Progress in Solid State Chemistry, v. 42, no. 1–2. 2014. PP. 1–21.
7. Terauchi M., Yamamoto H. and Tanaka M. Development of a sub-eV resolution soft-X-ray spectrometer for a transmission electron microscope // Journal of Electron Microscopy. 2001. 50(2), pp. 101–104.
8. Asahina S., Suga M., Takahashi H., Jeong H. Y., Galeano C., Schuth F., and Terasaki O. Direct observation and analysis of yolk-shell materials using low-voltage high-resolution scanning electron microscopy: Nanometal-particles encapsulated in metaloxide, carbon, and polymer // APL Materials vol. 2. 2014. P. 113317, DOI: 10.1063/1.4902435.
9. Takakura M., Murano T., and Takahashi H. Newly Developed Soft X-ray Emission Spectrometer, SS94000SXES // JEOL News, 2015. V. 50, no. 1, July.
10. Sakuda Y., Asahina S., Togashi T. and Kurihara M. Kinzoku 2018. 88, (11), pp. 892–897, in Japanese.
11. Takahashi H., Asashina S., Yamamoto Y., Sakuda Y., Takakura M., Murano T., Terauchi M. Soft X-ray Depth Chemical State and Quantitative Analysis with Variable Low Incident Voltage // Proc. of 72nd Annual Meeting of the Japanese Society of Microscopy. 2016. V. 51, Supplement 1, p. 131, in Japanese.

* В РЭМ JEOL эта функция называется Gentle Beam (GB). – Прим. переводчика.



Международная выставка
оборудования, сырья и технологий
для фармацевтического производства

19–22.11.2019

Россия, Москва
МВЦ «Крокус Экспо»

**Получите
билет по
промокоду**

pha19N

pharmtech-expo.ru



Организатор
+7 (499) 750-08-28
pharmtech@ite-expo.ru

При поддержке

