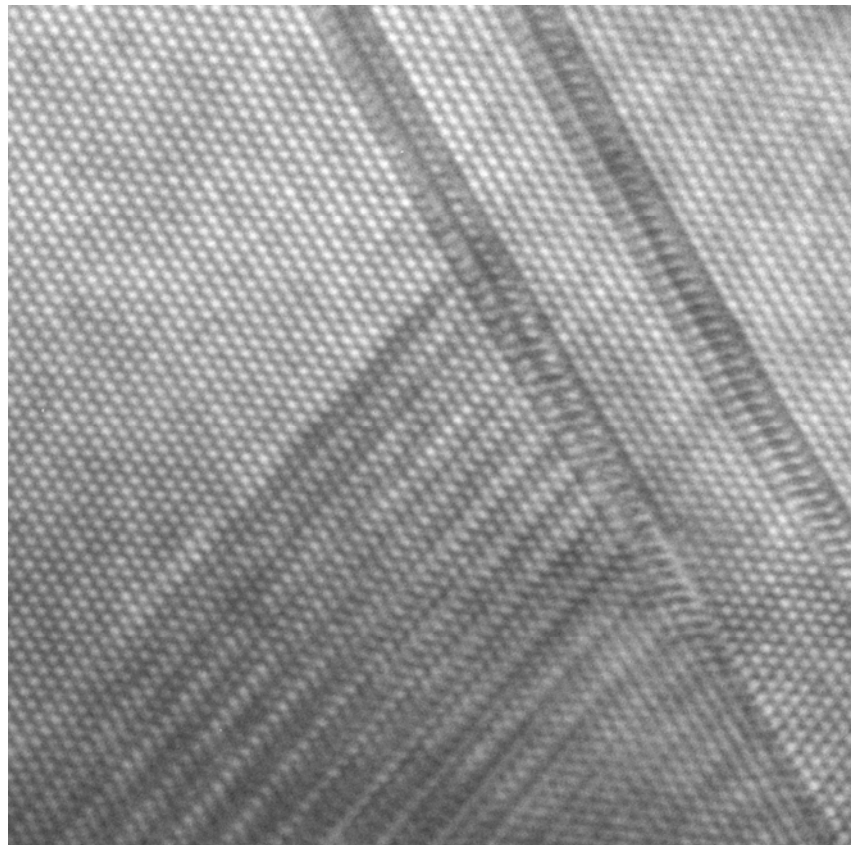


Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας

N. Μπούκος



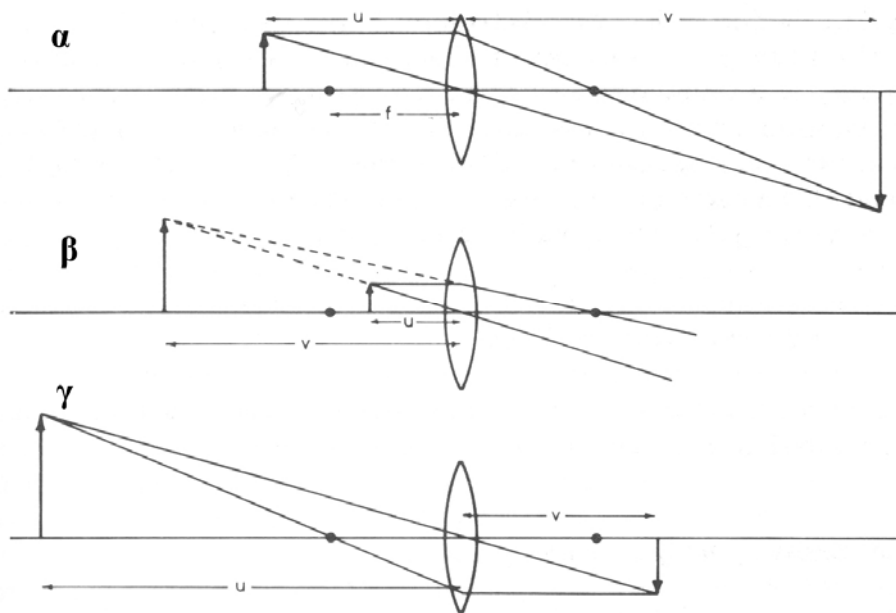
ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών

Εισαγωγή

Μικροσκόπιο είναι μία διάταξη που μετατρέπει ένα αντικείμενο σε ένα είδωλο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση που το είδωλο είναι μεγαλύτερο του αντικειμένου. Υπάρχουν διάφορες διατάξεις με τις οποίες είναι δυνατό να επιτευχθεί αυτή η μεγέθυνση. Σκοπός αυτού του εργαστηρίου είναι η παρουσίαση των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης και διέλευσης, η κατανόηση των αρχών λειτουργίας τους και η χρήση ορισμένων απλών τεχνικών με τις οποίες μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες που αφορούν τα εξεταζόμενα υλικά με τα μικροσκόπια αυτά.

Μέθοδοι σχηματισμού ειδώλου

Υπάρχουν τρεις τρόποι με τους οποίους μπορεί να σχηματιστεί ένα είδωλο. Ο πιο απλός είναι η προβολή ενός ειδώλου. Το πιο συνηθισμένο παράδειγμα είναι ο σχηματισμός σκιάς όταν ένα αντικείμενο τοποθετηθεί μπροστά από μία φωτεινή πηγή. Ένας δεύτερος τρόπος σχηματισμού ειδώλου είναι μέσω ενός συμβατικού φακού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Συνήθως η χρησιμοποιούμενη ακτινοβολία είναι φως οπότε τον φακό τον ονομάζουμε οπτικό, είναι όμως δυνατό, όπως θα δούμε παρακάτω, να χρησιμοποιηθεί δέσμη ηλεκτρονίων οπότε ο φακός κατ' αναλογία ονομάζεται ηλεκτροοπτικός.



Σχήμα 1. Διαγράμματα σχηματισμού ειδώλου από ένα κυρτό φακό εστιακής απόστασης f .

Οι δύο αυτοί μέθοδοι σχηματισμού ειδώλου είναι παράλληλοι, δηλαδή όλα τα επιμέρους τμήματα του ειδώλου σχηματίζονται ταυτόχρονα. Ένας τρίτος τρόπος σχηματισμού ειδώλου είναι με σάρωση όπου το κάθε τμήμα του ειδώλου παρουσιάζεται σειριακά. Το πιο γνωστό παράδειγμα είναι η εικόνα της τηλεόρασης.

Οπτικό μικροσκόπιο

Θα περιγράψουμε συνοπτικά ένα οπτικό μικροσκόπιο έτσι ώστε να μπορούμε να εισάγουμε τις έννοιες μεγέθυνση, διακριτική ικανότητα, βάθος πεδίου και σφαιρική εκτροπή. Το πιο απλό οπτικό μικροσκόπιο είναι ένας κυρτός φακός εστιακής απόστασης f , όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Εάν το αντικείμενο τοποθετηθεί σε απόσταση u : $f < u < 2f$ τότε το είδωλο είναι πραγματικό, ανεστραμμένο και μεγαλύτερο (Σχήμα 1α), εάν $0 < u < f$ το είδωλο είναι φανταστικό και όρθιο (Σχήμα 1β), ενώ αν $2f < u$ το είδωλο είναι πραγματικό, ανεστραμμένο αλλά μικρότερο του αντικειμένου (Σχήμα 1γ).

Μεγέθυνση M ονομάζεται ο λόγος των μεγεθών ειδώλου προς αντικείμενο και από το Σχήμα 1β ισούται με

$$M = v/u$$

Θεωρώντας την εξίσωση

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{u} + \frac{1}{v} \quad (1)$$

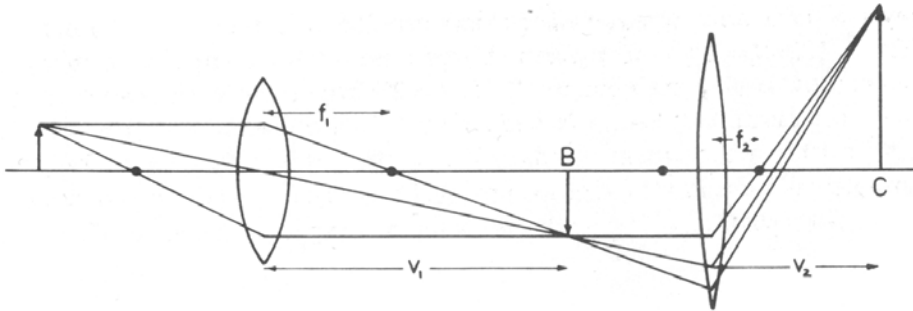
και αντικαθιστώντας την μεγέθυνση προκύπτει ότι

$$M = \frac{f}{u - f} \quad (2)$$

δηλαδή για να επιτύχουμε μεγάλη μεγέθυνση τοποθετούμε το αντικείμενο ελάχιστα μακρύτερα από την εστιακή απόσταση. Όμως αυξάνοντας την μεγέθυνση αυξάνουμε και την παραμόρφωση του ειδώλου, εφόσον όλα τα σημεία του ειδώλου πρέπει να ισαπέχουν από το κέντρο του φακού δηλαδή το είδωλο είναι καμπύλο. Κατά συνέπεια για να αυξήσουμε την μεγέθυνση χρησιμοποιούμε επιπλέον φακούς. Στο Σχήμα 2 φαίνεται ένα σύστημα αποτελούμενο από δύο φακούς ένα αντικειμενικό και ένα προβολικό με συνολική μεγέθυνση

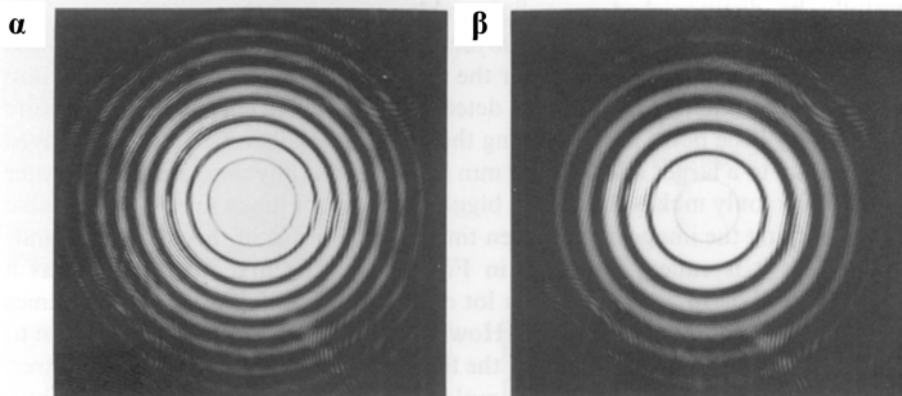
$$M = \frac{(v_1 - f_1)(v_2 - f_2)}{f_1 f_2} \quad (3)$$

Στα οπτικά μικροσκόπια για να μεταβάλλουμε την μεγέθυνση αλλάζουμε φακούς διαφορετικών εστιακών αποστάσεων ενώ στα ηλεκτρονικά όπως θα δούμε οι παράμετροι αλλάζουν πιο απλά.



Σχήμα 2. Διάγραμμα ενός απλού μικροσκοπίου δύο φακών

Διακριτική ικανότητα ενός μικροσκοπίου ονομάζεται η μικρότερη απόσταση δύο σημείων του αντικειμένου τα οποία διακρίνονται ως διαφορετικά σημεία του ειδώλου. Ακόμα και στην περίπτωση που ένα μικροσκόπιο είχε ιδανικούς φακούς (χωρίς να εισάγουν παραμορφώσεις) η διακριτική του ικανότητα θα περιοριζόταν από το εξής φαινόμενο περίθλασης. Όταν το φως ή μια οποιαδήποτε δέσμη διέρχεται από ένα άνοιγμα (ή διάφραγμα) πεπερασμένων διαστάσεων τότε υφίσταται περίθλαση έτσι ώστε μία παράλληλη δέσμη γίνεται μία σειρά ομοαξονικών κώνων που σε ένα πέτασμα φαίνονται σαν ομόκεντροι δακτύλιοι γνωστοί σαν δακτύλιοι του Airy (Σχήμα 3).

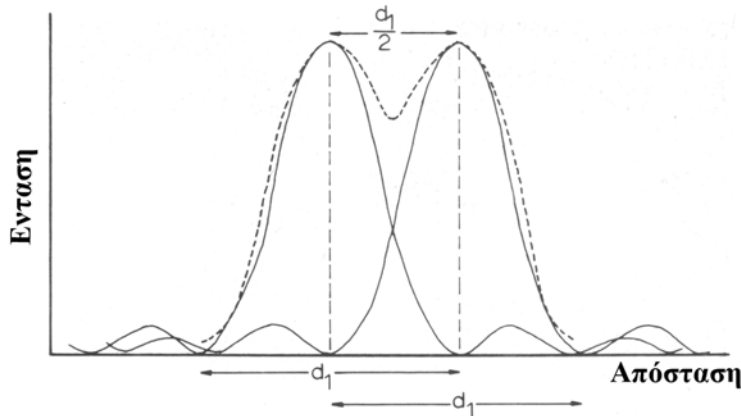


Σχήμα 3. Δακτύλιοι του Airy από περίθλαση δέσμης laser σε οπή (α) διαμέτρου 100μm και (β) 75μm.

Το 84% της έντασης της ακτινοβολίας περιέχεται στο κεντρικό δίσκο που έχει διάμετρο $d \sim 1/(\text{διάμετρο διαφράγματος})$ και κατά συνέπεια μπορούμε να θεωρήσουμε ότι όλη η ακτινοβολία περιέχεται σε αυτόν. Εάν έχουμε δύο σημεία του αντικειμένου δημιουργηθούν δύο οικογένειες δακτυλίων Airy. Η ελάχιστη απόσταση που πρέπει να απέχουν οι κεντρικοί δίσκοι Airy στο είδωλο έτσι ώστε να τους ξεχωρίζουμε σαν διαφορετικούς αντιστοιχεί στην διακριτική ικανότητα του μικροσκοπίου. Εφαρμόζοντας το κριτήριο Rayleigh (το μέγιστο της έντασης ενός δίσκου Airy να συμπίπτει με το πρώτο ελάχιστο του δεύτερου, Σχήμα 4) συμπεραίνουμε στην περίπτωση ιδανικών φακών ότι

$$r_1 = d_1/2 = 0.61 \lambda / \mu \sin \alpha \quad (4)$$

όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, μ ο δείκτης διάθλασης του μέσου και α η γωνία αντικειμένου-διαφράγματος. Η τελευταία εξίσωση δείχνει ότι για να πετύχουμε υψηλή διακριτική ικανότητα πρέπει να χρησιμοποιούμε μεγάλα διαφράγματα και μικρό μήκος κύματος ακτινοβολίας. Χρησιμοποιώντας φως (400nm) η διακριτική ικανότητα είναι περίπου 150nm.

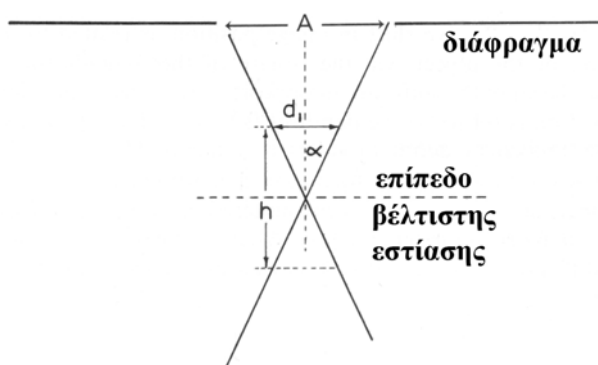


Σχήμα 4. Η ένταση των δακτυλίων Airy από δύο οπές και το κριτήριο του Rayleigh

Βάθος πεδίου ονομάζεται το εύρος θέσεων του αντικειμένου γύρω από την θέση ακριβούς εστίασης για τις οποίες το μάτι μας δεν μπορεί να διακρίνει μεταβολή της οξύτητας του ειδώλου. Πρακτικά, μεγάλο βάθος πεδίου σημαίνει εστιασμένο είδωλο για ανάγλυφο αντικείμενο στην περίπτωση της ανακλώμενης γεωμετρίας ή για παχύ αντικείμενο στην περίπτωση της διερχόμενης γεωμετρίας. Εφόσον το φαινόμενο της περίθλασης περιορίζει την διακριτική ικανότητα σε r_1 από το Σχήμα 5 φαίνεται ότι η οξύτητα του ειδώλου δεν θα μεταβληθεί εάν το αντικείμενο βρίσκεται μέσα στο εύρος h , το οποίο δίνεται

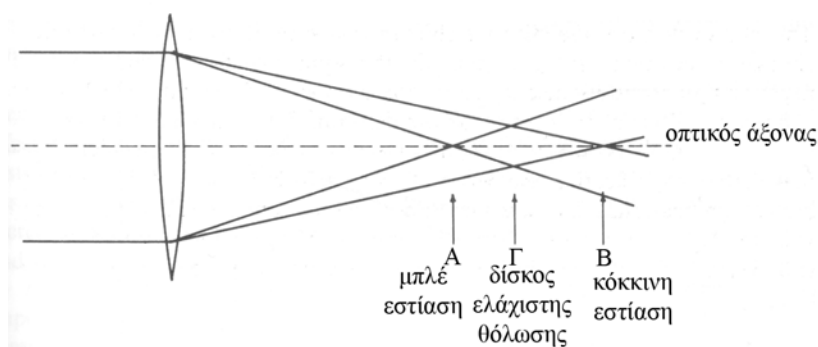
$$h = 0.61 \lambda / \mu \sin \alpha \tan \alpha. \quad (5)$$

Είναι φανερό ότι για φως και τυπικές συνθήκες παρατήρησης ($\alpha \sim 45 \text{deg}$) το βάθος πεδίου είναι πολύ μικρό: της τάξης μεγέθους της διακριτικής ικανότητας. Μικραίνοντας το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού μπορούμε να αυξήσουμε το βάθος πεδίου αλλά ταυτόχρονα μειώνουμε την διακριτική ικανότητα, σχέση 4.



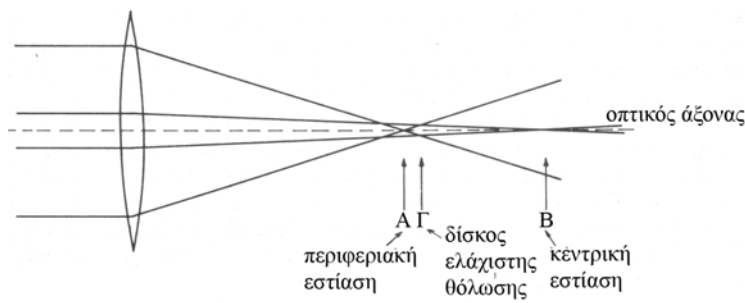
Σχήμα 5. Βάθος πεδίου ενός οπτικού συστήματος.

Από τις σχέσεις 4 και 5 καταλαβαίνουμε ότι με την χρήση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, τα οποία έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος, επιτυγχάνεται υψηλή διακριτική ικανότητα και μεγάλο βάθος πεδίου.



Σχήμα 6. Χρωματική εκτροπή ενός φακού

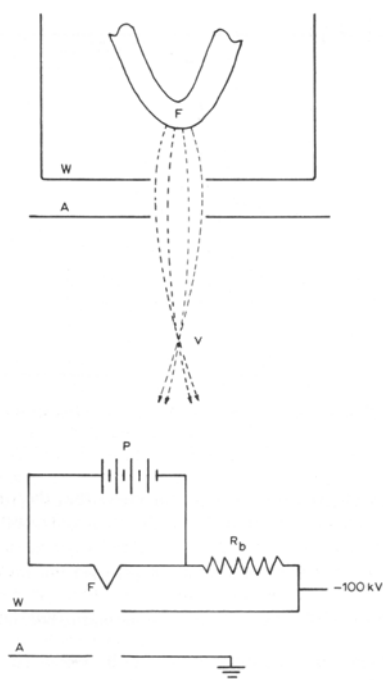
Μέχρι τώρα θεωρήσαμε ότι οι φακοί είναι ιδανικοί. Όμως οι φακοί χαρακτηρίζονται από ατέλειες με αποτέλεσμα την παραμόρφωση του ειδώλου. Χρωματική εκτροπή ονομάζεται η παραμόρφωση του ειδώλου λόγω μη μονοχρωματικότητας της δέσμης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6 ακτινοβολίες με διαφορετικό μ.κ. εστιάζονται σε διαφορετικά σημεία με συνέπεια την δημιουργία ενός δίσκου ελάχιστης θόλωσης. Η κύρια μονοχρωματική εκτροπή είναι η σφαιρική εκτροπή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7, εφόσον η οπτική διαδρομή μεταξύ όλων των σημείων του αντικειμένου και όλων των εστιασμένων σημείων του ειδώλου πρέπει να είναι ίδια, τα σημεία του ειδώλου που είναι κοντά στον οπτικό άξονα εστιάζονται μακρύτερα από τα σημεία του αντικειμένου μακριά από τον οπτικό άξονα με συνέπεια την δημιουργία ενός δίσκου ελάχιστης θόλωσης. Τέλος οι φακοί χαρακτηρίζονται από αστιγματισμό ο οποίος οφείλεται στην ατελή συμμετρία τους στο κάθετο στον οπτικό άξονα επίπεδο. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι οι οπτικοί φακοί χαρακτηρίζονται από πολύ μικρότερες εκτροπές συγκρινόμενοι με τους φακούς των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.



Σχήμα 6. Σφαιρική εκτροπή ενός φακού

Παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων

Η πιο διαδεδομένη διάταξη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων είναι το ηλεκτρονικό κανόνι που βασίζεται στην θερμοϊονική εκπομπή ενός θερμαινόμενου νήματος, βλέπε Σχήμα 8. Ένα λεπτό σύρμα βολφραμίου κάμπτεται ώστε να σχηματίσει φουρκέτα και διαρρέεται από ρεύμα το οποίο μέσω φαινομένου Joule το θερμαίνει σε μία θερμοκρασία $\sim 2800\text{K}$. Σε αυτή τη θερμοκρασία το σύρμα βολφραμίου παράγει, λόγω θερμοϊονικής εκπομπής, ηλεκτρόνια. Το νήμα W είναι πολωμένο σε αρνητικό δυναμικό πολλών kV σχετικά με την άνοδο και το υπόλοιπο μικροσκόπιο. Κατά συνέπεια τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την άνοδο και μία δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας όσο η διαφορά δυναμικού νήματος-ανόδου εκπέμπεται μέσω της οπής της ανόδου. Η προσθήκη ενός καλύμματος, που ονομάζεται Wehnelt και το οποίο πολώνεται λίγο πιο αρνητικά από το νήμα, επιτρέπει τον έλεγχο της διαμέτρου της περιοχής του νήματος από την οποία παράγονται τα ηλεκτρόνια. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της διάταξης νήματος-Wehnelt-ανόδου είναι ότι οι τροχιές των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων συναντώνται σε ένα σημείο στον χώρο, δηλαδή η διάταξη λειτουργεί σαν φακός. Το μέγεθος της διαμέτρου της δέσμης στο σημείο αυτό εξαρτάται από την περιοχή του νήματος που εκπέμπονται τα ηλεκτρόνια, δηλαδή από την πόλωση του Wehnelt.



Σχήμα 8. Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού κανονίου θερμιονικής εκπομπής

Η δέσμη των ηλεκτρονίων που παράγεται έχει μ.κ. που εξαρτάται από την ενέργεια τους δηλαδή από τη τάση επιτάχυνσης. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι για τάση 100kV το μ.κ. των ηλεκτρονίων είναι 0.0037nm.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι επειδή τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται από τα μόρια του αέρα τόσο το ηλεκτρονικό κανόνι όσο και όλη η κολώνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου βρίσκονται υπό υψηλό κενό ($P < 10^{-3}$ Pa).

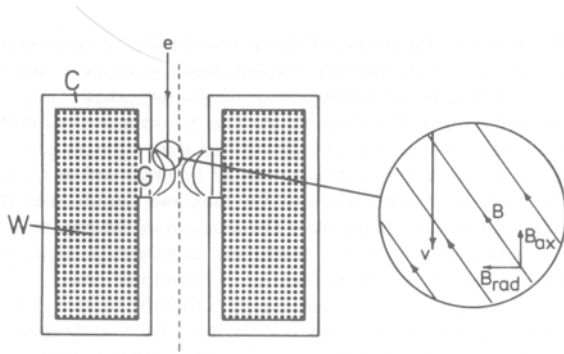
Τέλος αναφέρουμε ότι εκτός των ηλεκτρονικών κανονίων με βάση την θερμιονική εκπομπή, υπάρχουν κανόνια που έχουν σαν αρχή λειτουργίας την εκπομπή ηλεκτρονίων από ακίδα λόγω υψηλού ηλεκτρικού πεδίου. Τα κανόνια εκπομπής πεδίου έχουν μεγαλύτερη λαμπρότητα και μικρότερη ενεργειακή διασπορά ηλεκτρονίων συγκρινόμενα με τα κανόνια θερμιονικής εκπομπής, αλλά απαιτούν υψηλότερο κενό και είναι πιο ευαίσθητα.

Ηλεκτρομαγνητικοί φακοί

Ένα ηλεκτρόνιο που κινείται με ταχύτητα v μέσα σε μαγνητικό πεδίο B υφίσταται δύναμη Lorentz λόγω του φορτίου του:

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{B} \times \mathbf{v}) \quad (6)$$

Ένας ηλεκτρομαγνητικός φακός αποτελείται από ένα πηνίο W τυλιγμένο γύρω από ένα πυρήνα μαλακού σιδήρου C το οποίο έχει ένα μικρό διάκενο G στο οποίο παράγεται το μαγνητικό πεδίο, Σχήμα 9. Το μαγνητικό πεδίο του φακού μπορεί να



Σχήμα 9. Διάγραμμα ηλεκτρομαγνητικού φακού

αναλυθεί σε μία ακτινική B_{rad} και μία αξονική B_{ax} συνιστώσα. Σε ένα ηλεκτρόνιο που εισέρχεται στο μαγνητικό πεδίο του φακού με ταχύτητα παράλληλη στον άξονα του φακού εξασκείται μια δύναμη $eB_{rad}v$. Η δύναμη αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την ελικοειδή κίνηση του ηλεκτρονίου κατά μήκος του φακού. Όμως καθώς το ηλεκτρόνιο αρχίζει να κινείται ελικοειδώς αποκτά μία συνιστώσα ταχύτητας κάθετης στην αρχική v_{circ} και συνεπώς υφίσταται δύναμη $eB_{ax}v_{circ}$ κατά την ακτινική διεύθυνση. Το ηλεκτρόνιο τελικά κινείται σε μια ελικοειδή τροχιά με ολοένα και μικρότερη ακτίνα. Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι μία παράλληλη δέσμη ηλεκτρονίων που εισέρχεται στον φακό κατά μήκος του άξονά του εστιάζεται τελικά σε ένα σημείο ακριβώς όπως το φως από ένα κυρτό φακό.

Σε ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό είναι δυνατή η μεταβολή της εστιακής του απόστασης μέσω της αλλαγής του ρεύματος που διαρρέει το πηνίο και άρα του μαγνητικού πεδίου φακού. Τέλος σημειώνουμε είναι δυνατή η μετακίνηση ολόκληρης της δέσμης ηλεκτρονίων με την βοήθεια πηνίων που παράγουν μαγνητικά πεδία κάθετα στον άξονα της δέσμης. Τα πηνία αυτά ονομάζονται πηνία απόκλισης.

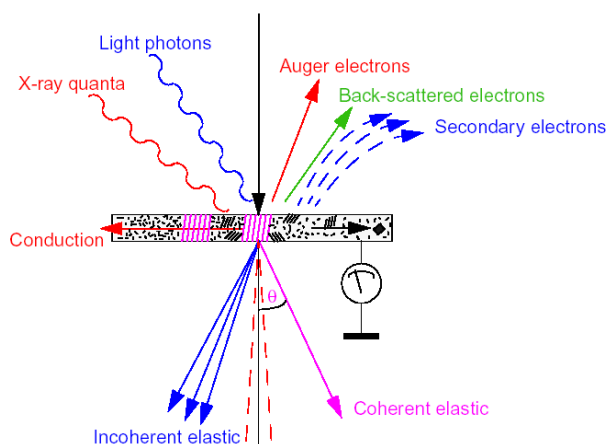
Αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων-ύλης

Σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μία δέσμη ταχέως κινουμένων ηλεκτρονίων που ονομάζονται πρωτογενή, εισέρχεται στο δείγμα και αλληλεπιδρά με αυτό όπως φαίνεται στο Σχήμα 10. Η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο της δέσμης να σκεδαστεί με ένα συγκεκριμένο τρόπο χαρακτηρίζεται από την ενεργό διατομή σ ή από την μέση ελεύθερη διαδρομή λ :

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma} \quad (7)$$

όπου N ο αριθμός των κέντρων σκέδασης ανά μονάδα όγκου και λ η μέση απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σκεδάσεων.

Εάν το δείγμα είναι σχετικά λεπτό όπως στην περίπτωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (Transmission Electron Microscope TEM) τότε τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζονται από καμμία έως λίγες φορές, ενώ όταν το δείγμα είναι παχύ όπως στην περίπτωση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning



Σχήμα 10. Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων και υλικού

Electron Microscope SEM) τα ηλεκτρόνια θα σκεδαστούν πολλές φορές μέχρι να μηδενιστεί η ταχύτητά τους.

Στην περίπτωση των απλών ή ολίγων σκεδάσεων η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να σκεδαστεί n φορές σε μία απόσταση x δίνεται από την εξίσωση Poisson:

$$p(n) = \frac{1}{n!} \left(\frac{x}{\lambda} \right)^n \exp\left(-\frac{x}{\lambda} \right) \quad (8)$$

Στην περίπτωση των πολλαπλών σκεδάσεων η εξίσωση Poisson δεν έχει νόημα γιατί είναι πολύ πιθανό το ηλεκτρόνιο να σκεδαστεί μέσω διαφορετικών μηχανισμών σκέδασης, οπότε χρησιμοποιούνται άλλοι μέθοδοι όπως η προσομοίωση Monte Carlo.

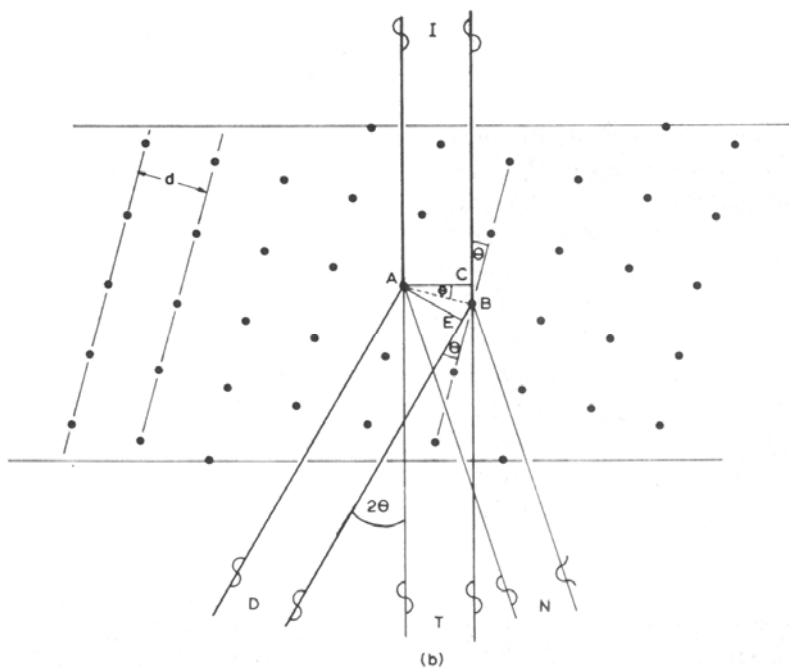
Οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων διακρίνονται σε ελαστικές και ανελαστικές. Κατά την ελαστική σκέδαση το ηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb με τον πυρήνα και τα περιβάλλοντα (δέσμια) ηλεκτρόνια ενός ατόμου ή ιόντος του υλικού, με αποτέλεσμα την αλλαγή της κατεύθυνσής του αλλά όχι της ενέργειάς του. Η σκέδαση ενός ηλεκτρονίου από τα δέσμια ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται από μικρή γωνία ενώ η σκέδαση από τον πυρήνα (Rutherford), από μεγάλες γωνίες σκέδασης με ενεργό διατομή:

$$\sigma_{electron} = \pi \left(\frac{e}{V\theta} \right)^2 \quad (9\alpha)$$

$$\sigma_{nucleus} = \pi \left(\frac{Ze}{V\theta} \right)^2 \quad (9\beta)$$

όπου Z ο ατομικός αριθμός. Συγκρίνοντας τις παραπάνω σχέσεις διαπιστώνουμε ότι η σκέδαση σε μεγάλες γωνίες είναι πιθανότερη για βαριά άτομα.

Στην περίπτωση που τα άτομα ενός υλικού έχουν περιοδική διάταξη, κρυσταλλικό υλικό, τότε η ελαστική σκέδαση των ηλεκτρονίων της δέσμης οδηγεί σε περίθλαση των ηλεκτρονίων σε συγκεκριμένες διευθύνσεις. Όταν το υλικό είναι αρκετά λεπτό



Σχήμα 11. Σκέδαση δέσμης ηλεκτρονίων από κρυσταλλικό στερεό

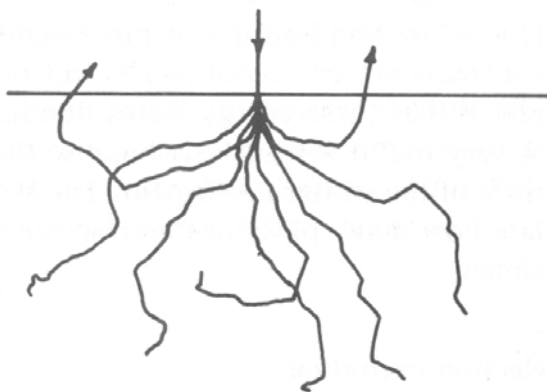
ώστε τα ηλεκτρόνια να υφίστανται απλή σκέδαση όπως στην περίπτωση του TEM η περίθλαση αυτή μας δίνει πολύτιμες πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων στο εσωτερικό του υλικού. Ας εξετάσουμε την περίπτωση ενός τέλει κρυσταλλικού υλικού η τομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 11. Έστω ότι η δέσμη των ηλεκτρονίων σκεδάζεται από τα άτομα A και B. Όταν η σκεδαζόμενη ακτινοβολία είναι σε συμφωνία φάσης, όπως στο D, τότε η συμβολή είναι δημιουργική ενώ όταν είναι ασύμφωνη, όπως στο N, είναι καταστρεπτική. Για να έχουμε συμφωνία φάσης θα πρέπει οι δύο διαδρομές να διαφέρουν ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μ.κ. της ακτινοβολίας, δηλαδή $CB+BE=n\lambda$, όπου n ακέραιος. Όμως από το σχήμα φαίνεται ότι $BE-CB=d \sin\theta$ και άρα η συνθήκη για δημιουργική συμβολή είναι:

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (10)$$

Αυτός είναι ο γνωστός και από την σκέδαση ακτίνων X νόμος του Bragg. Η σχέση 10 σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται ελαστικά ανιχνεύονται μόνο σε συγκεκριμένες γωνίες θ που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg. Όπως θα δούμε παρακάτω, είναι δυνατό σε ένα TEM να μετρήσουμε τις γωνίες αυτές και κατά συνέπεια να προσδιορίσουμε την πλεγματική απόσταση d του υπό εξέταση υλικού.

Στις ανελαστικές σκεδάσεις το ηλεκτρόνιο της δέσμης αλληλεπιδρά με το δείγμα και χάνει μετρήσιμη ενέργεια ($>0.1\text{eV}$). Φωνόνιο είναι το κβάντο των ταλαντώσεων πλέγματος ενός υλικού. Ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο είναι δυνατό να χάσει ενέργεια διεγείροντας ένα φωνόνιο με αποτέλεσμα την θέρμανση του δείγματος. Η απώλεια ενέργειας είναι συνήθως μικρότερη του 1eV και η μέση ελεύθερη διαδρομή της τάξης των μm. Η σκέδαση σε φωνόνια είναι σημαντική γιατί όλα τα ηλεκτρόνια που παραμένουν μέσα στο δείγμα διεγείρουν φωνόνια.

Πλασμόνιο είναι το κβάντο των ταλαντώσεων φορτίου της ζώνης αγωγιμότητας ενός μετάλλου ή των ηλεκτρονίων των δεσμών σε μη αγωγιμα υλικά. Ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο είναι δυνατό να χάσει ενέργεια διεγείροντας ένα πλασμόνιο. Η απώλεια ενέργειας είναι συνήθως 5-30eV και η μέση ελεύθερη διαδρομή της τάξης των εκατοντάδων nm.



Σχήμα 12. Τροχιές ηλεκτρονίων μέσα σε υλικό υπολογισμένες με τη μέθοδο Monte Carlo

Επίσης ένα πρωτογενές ηλεκτρόνιο είναι δυνατό να ιονίσει ένα άτομο του υλικού διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο των εσωτερικών του στοιβάδων. Η απώλεια ενέργειας των πρωτογενών ηλεκτρονίων είναι μεγάλη και εξαρτάται από το διεγερμένο άτομο και την στοιβάδα, πχ. 283 eV για την διέγερση ενός ηλεκτρονίου της K στοιβάδας του C, 69508 eV για την διέγερση ενός ηλεκτρονίου της K στοιβάδας του W, 1100 eV για την διέγερση ενός ηλεκτρονίου της L στοιβάδας του Cu. Η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι της τάξης του μm. Ο μηχανισμός αυτός χρησιμοποιείται όπως θα δούμε για την στοιχειακή ανάλυση στην ηλεκτρονική μικροσκοπία.

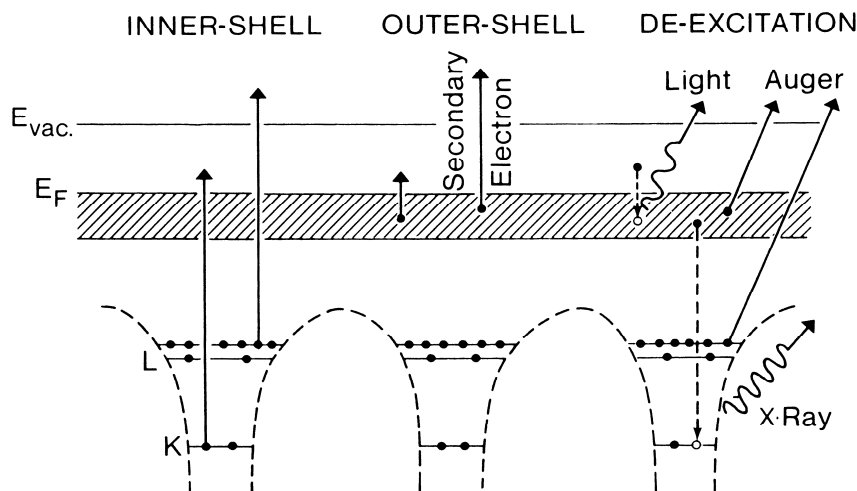
Τέλος είναι φανερό ότι σε ένα παχύ δείγμα μπορούν να πραγματοποιηθούν όλα τα παραπάνω φαινόμενα μία ή περισσότερες φορές έτσι ώστε τελικά όλα τα ηλεκτρόνια να σταματήσουν ή να διαφύγουν από την πλευρά του δείγματος που εισήλθαν. Στο Σχήμα 12 φαίνονται οι τροχιές μερικών τυπικών ηλεκτρονίων που υπολογίστηκαν με την μέθοδο Monte Carlo, λαμβάνοντας υπόψη την πιθανότητα και τη γωνία σκέδασης των παραπάνω μηχανισμών.

Δευτερογενή φαινόμενα.

Δευτερογενή ονομάζουμε τα φαινόμενα που οφείλονται στα ηλεκτρόνια της δέσμης και μπορούν να ανιχνευτούν εκτός δείγματος. Στο Σχήμα 10 φαίνονται τα δευτερογενή φαινόμενα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και στο Σχήμα 13 το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα.

Ονομάζουμε δευτερογενή (secondary) τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν ενέργεια μικρότερη από 50eV. Μπορεί να είναι ηλεκτρόνια τα οποία στο τέλος της τροχιάς τους (Σχήμα 12) φτάνουν στην επιφάνεια με ενέργεια μερικά eV. Όμως είναι πιθανότερο να είναι ηλεκτρόνια του δείγματος στα οποία έχει μεταφερθεί μία μικρή ενέργεια μέσω ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης πολύ κοντά στην επιφάνεια. Επειδή έχουν μικρή ενέργεια είναι δυνατό να

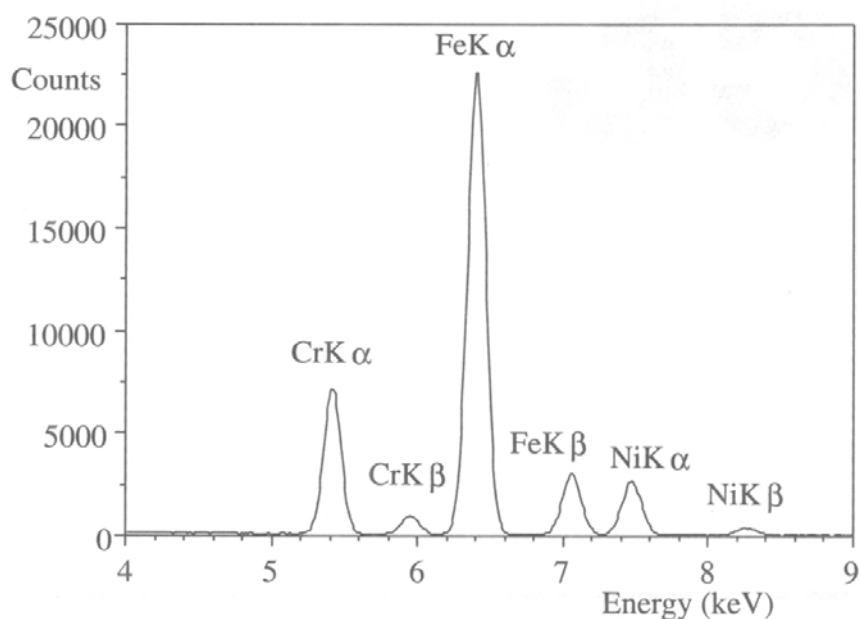
διαφύγουν από το δείγμα μόνο εάν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας του δείγματος στο SEM.



Σχήμα 13. Ενεργειακό διάγραμμα μηχανισμών ανελαστικών σκεδάσεων

Ονομάζουμε οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) τα ηλεκτρόνια τα οποία διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (Rutherford).

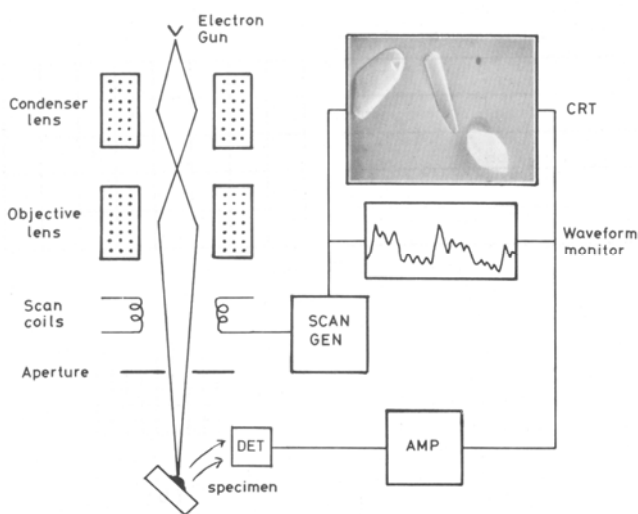
Εάν η δέσμη των ηλεκτρονίων ιονίσει ένα άτομο διεγείροντας ένα ηλεκτρόνιο του τότε το άτομο θα βρεθεί σε διεγερμένη κατάσταση. Μετά από κάποιο χρόνο η άδεια θέση του ηλεκτρονίου θα καταληφθεί από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας και η επιπλέον ενέργεια θα αποδοθεί σαν δευτερογενές φαινόμενο. Υπάρχουν τρεις συνηθισμένοι τρόποι αποδιέγερσης. Εάν η αρχική άδεια ηλεκτρονική κατάσταση είναι σε εξωτερική στοιβάδα απελευθερώνεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας που αντιστοιχεί στο ορατό φάσμα (καθοδοφωταύγια), ενώ αν ανήκει σε εσωτερική στοιβάδα τότε η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια αντιστοιχεί στο φάσμα ακτίνων X ή εκπέμπεται ένα ηλεκτρόνιο Auger. Η ενέργεια των ακτίνων X είναι χαρακτηριστική του είδους του ατόμου και της στοιβάδας, οπότε εάν διαθέτουμε τον κατάλληλο ανιχνευτή είναι δυνατό να ταυτοποιήσουμε το στοιχείο από το οποίο προήλθε. Εάν το υλικό αποτελείται από πολλά στοιχεία, γνωρίζοντας τις ενεργή διατομή σκέδασης για τα στοιχεία αυτά, είναι δυνατός ο ποσοτικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων δηλαδή η εύρεση της χημικής σύστασης του υλικού (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy EDS). Στο Σχήμα 14 φαίνεται ένα τυπικό φάσμα ακτίνων X από δείγμα ανοξειδωτου χάλυβα.



Σχήμα 14. Φάσμα ακτίνων X από δείγμα ανοξειδωτού χάλυβα

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Στο Σχήμα 15 φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Ένα ηλεκτρονικό κανόνι θερμιονικής εκπομπής παράγει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται σε ενέργεια τυπικά 1-40keV. Η δέσμη εστιάζεται μέσω ενός ή δύο συμπυκνωτών φακών έτσι ώστε στο επίπεδο του δείγματος να έχει διάμετρο 2-100nm. Η λεπτή δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την βοήθεια των πηνίων σάρωσης ενώ ένας ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων μετρά τα παραγόμενα ηλεκτρόνια. Ταυτόχρονα η κηλίδα της οθόνης CRT σαρώνει την οθόνη σε συγχρονισμό με την δέσμη των ηλεκτρονίων και η φωτεινότητά της διαμορφώνεται από το ενισχυμένο σήμα του ανιχνευτή. Η σάρωση γίνεται σε ένα κάναβο (raster) που αποτελείται από ένα αριθμό οριζόντιων γραμμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων που προέρχονται από κάθε σημείο του δείγματος να απεικονίζεται σαν οπτική εικόνα στην οθόνη CRT.



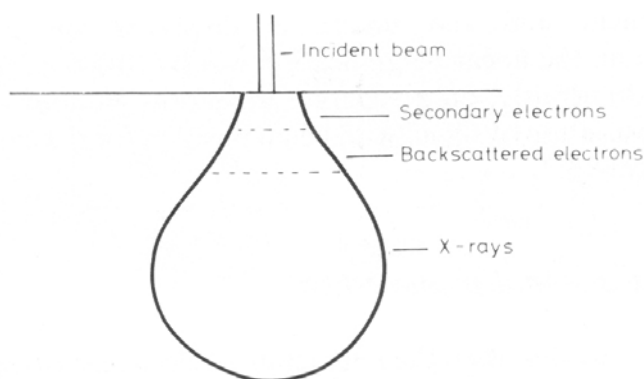
Σχήμα 15. Σχηματικό διάγραμμα SEM και φωτογραφία ενός FEI INSPECT SEM.

Η μεγέθυνση που επιτυγχάνεται είναι ο λόγος των διαστάσεων της οθόνης CRT προς τις πραγματικές διαστάσεις του κάναβου που σαρώνει η δέσμη των ηλεκτρονίων στο δείγμα. Πχ. Εάν ο κάναβος στο δείγμα είναι $10 \times 10 \mu\text{m}$ και η οθόνη $10 \times 10 \text{cm}$ τότε η μεγέθυνση είναι 10000 φορές. Στο Σχήμα 16 φαίνεται η εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων ενός πυριτιούχου δενδρίτη σε κράμα νικελίου. Η διακριτική ικανότητα ενός SEM εξαρτάται από την ωφέλιμη μεγέθυνση του αντικειμενικού του φακού, αλλά κυρίως από τη ελάχιστη διάμετρο δέσμης που είναι δυνατό να παράγει και άρα από το ηλεκτρονικό κανόνι και το συμπληκνωτή φακό. Στα σύγχρονα SEM με θερμικονικό κανόνι η διακριτική ικανότητα είναι $\sim 3\text{-}5 \text{nm}$ ενώ στην περίπτωση κανονιού εκπομπής πεδίου είναι $1\text{-}2 \text{nm}$.



Σχήμα 16. Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων ενός πυριτιούχου δενδρίτη σε κράμα νικελίου

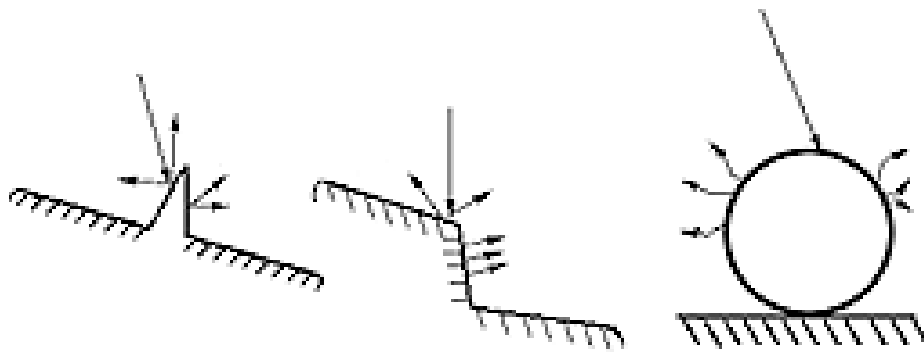
Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάσαμε τα δευτερογενή φαινόμενα. Χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους ανιχνευτές και την ίδια αρχή συγχρονισμού της σάρωσης της ηλεκτρονικής δέσμης και της οθόνης CRT είναι δυνατό να πάρουμε εικόνες που να αντιστοιχούν σε οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ακτίνες X (EDS), οπτικά φωτόνια (καθοδοφωταύγια) κλπ. Είδαμε (Σχήμα 12) ότι τα ηλεκτρόνια της δέσμης σκεδάζονται μέσα στο δείγμα σε ένα όγκο που ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης και που φαίνεται στο Σχήμα 17 όπως υπολογίστηκε από μεθόδους Monte Carlo. Αν και τα δευτερογενή φαινόμενα συμβαίνουν σε όλο τον όγκο αλληλεπίδρασης, μπορούμε να ανιχνεύσουμε την παραγόμενη ακτινοβολία τους μόνο αν αυτή διαφύγει από το δείγμα. Τα σήματα αυτά λόγω της διαφορετικής απορρόφησής τους από το δείγμα προέρχονται από διαφορετικό όγκο του δείγματος. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια επειδή έχουν μικρή ενέργεια απορροφώνται εύκολα και άρα προέρχονται μόνο από ένα στρώμα πολύ κοντά στην επιφάνεια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια λόγω της μεγαλύτερης ενέργειάς τους προέρχονται από μεγαλύτερο όγκο και τέλος οι ακτίνες X λόγω της μικρής τους απορρόφησης από ακόμα μεγαλύτερο όγκο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17. Όγκος αλληλεπίδρασης και περιοχές από τις οποίες ανιχνεύονται δευτερογενή, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X

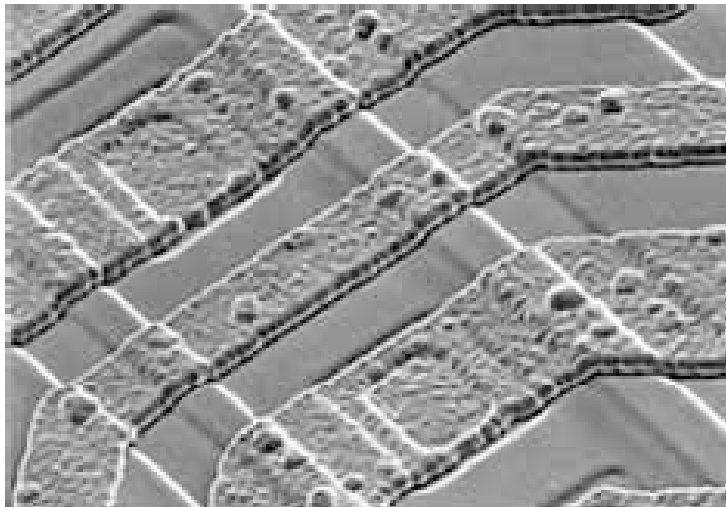
Ας εξετάσουμε τέλος τι πληροφορίες παίρνουμε από τα διαφορετικά σήματα που χρησιμοποιούμε συνήθως σε ένα SEM.

Στο Σχήμα 18 φαίνεται ότι λόγω του μικρού πάχους από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που παίρνουμε από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι μία εικόνα που παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας



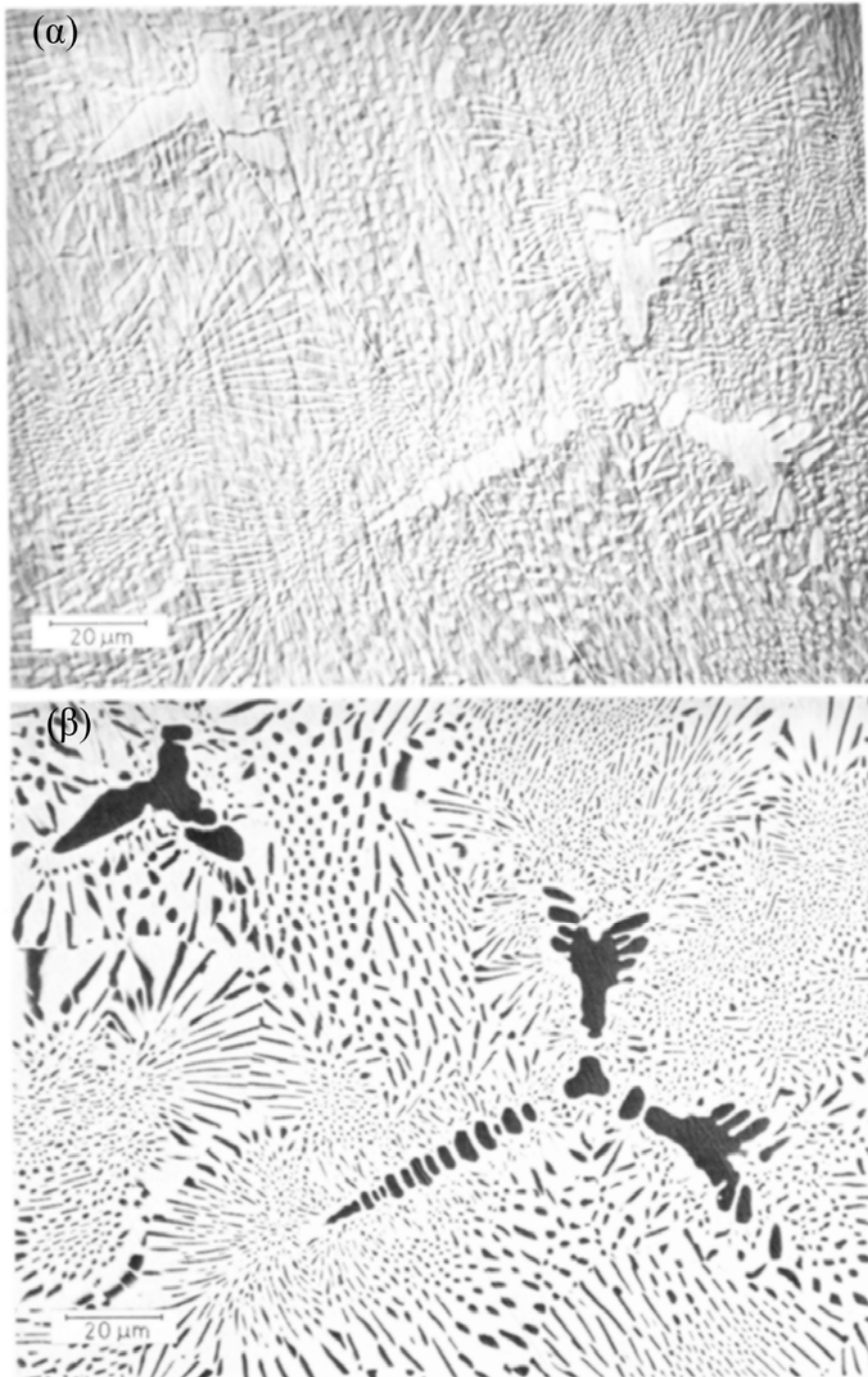
Σχήμα 18. Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων αναλόγως της επιφανειακής μορφολογίας του δείγματος

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται η εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος στην οποία φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του σχεδίου του ολοκληρωμένου.



Σχήμα 19. Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων ολοκληρωμένου κυκλώματος

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια όπως είδαμε προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος και εξαρτώνται από το Z του υλικού. Κατά συνέπεια μπορούν να μας δώσουν μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20.

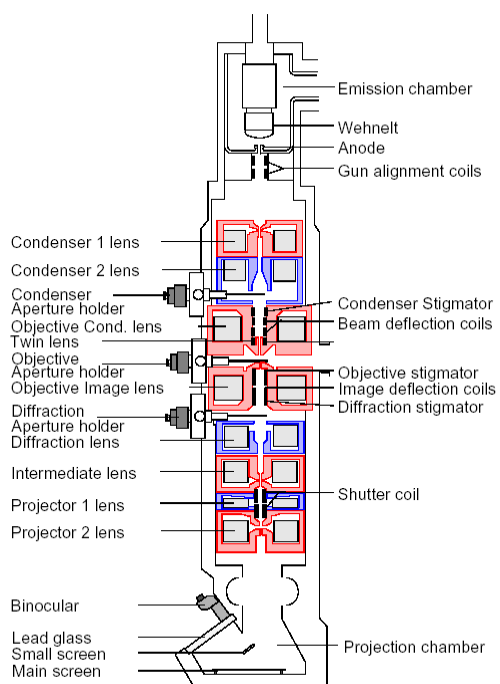


Σχήμα 20. Εικόνα (α) δευτερογενών και (β) οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ασημοκόλλησης.

Τέλος χρησιμοποιώντας το σήμα από το ανιχνευτή ακτίνων X είναι δυνατό είτε να προσδιορίσουμε την χημική σύσταση του απεικονιζόμενου δείγματος (Σχήμα 14) είτε να χαρτογραφήσουμε την κατανομή των στοιχείων από τα οποία αποτελείται.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

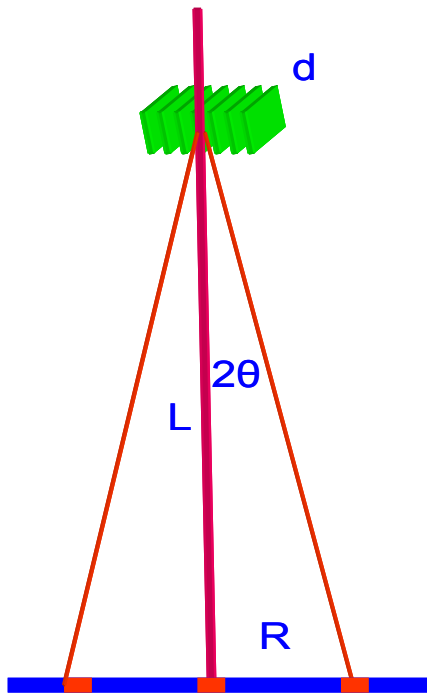
Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και η φωτογραφία ενός Philips CM20 TEM.



Σχήμα 21. Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και φωτογραφία ενός FEI CM20 TEM

Αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100-400kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας ενός TEM θα πρέπει να ανατρέξουμε στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και συγκεκριμένα για κρυσταλλικά δείγματα στο νόμο του Bragg. Στο Σχήμα 22 παρουσιάζεται σχηματικά η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από μία ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος.

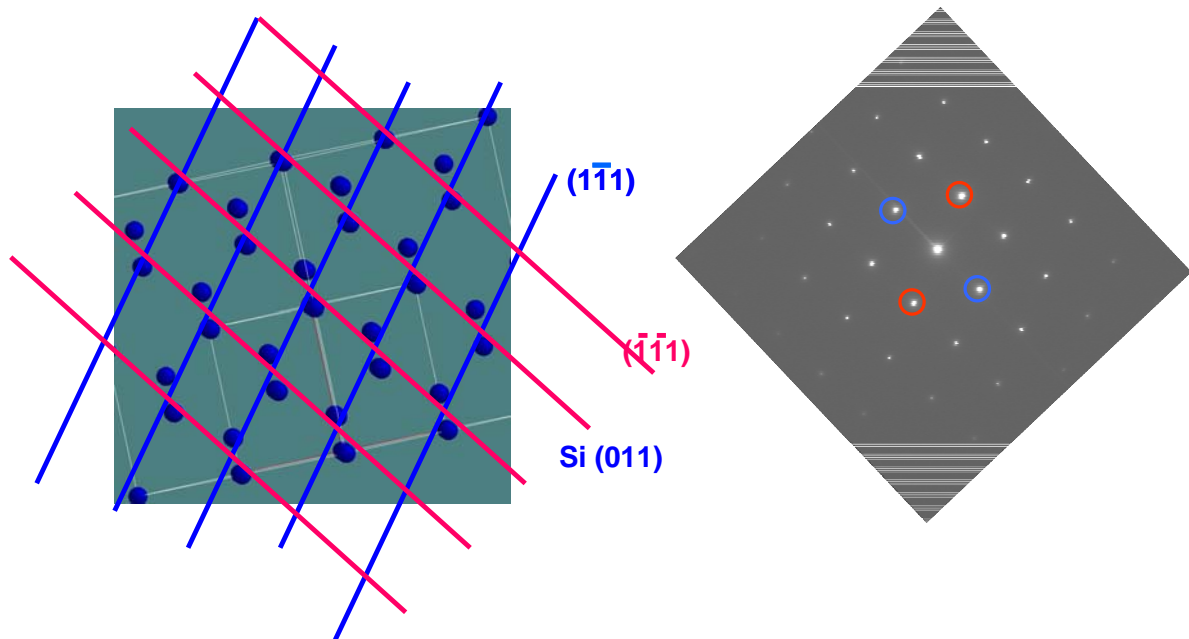


Σχήμα 22. Σχηματική περίθλαση Bragg στο TEM

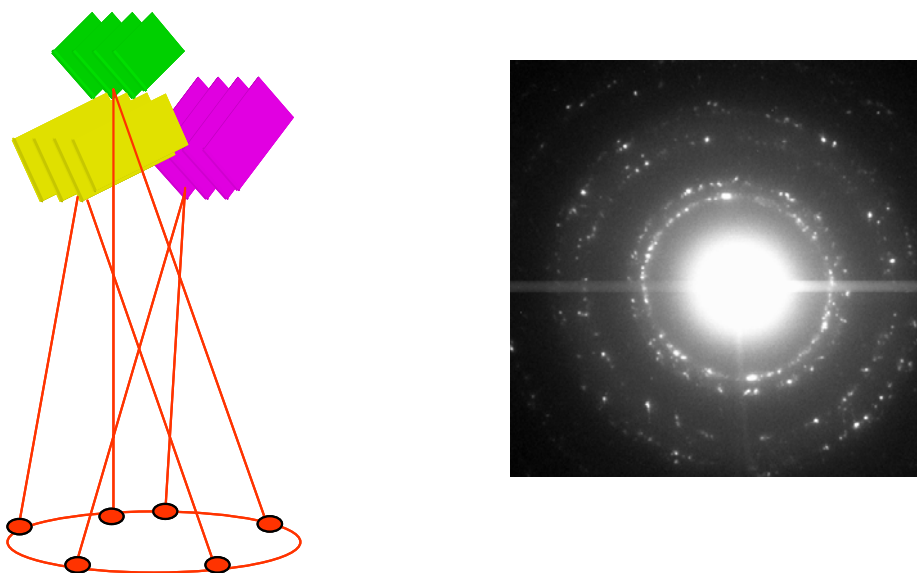
Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία 2θ και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση R από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία σκέδασης είναι πολύ μικρή ($\sim \text{mrad}$) και κατά συνέπεια $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$, οπότε η σχέση 10 γίνεται:

$$Rd = \lambda L \quad (11)$$

Γνωρίζοντας το μήκος L , το μ.κ. των ηλεκτρονίων λ και μετρώντας την απόσταση R από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση d των επιπέδων του υλικού. Στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται μια σχηματική παράσταση ενός μονοκρυστάλλου Si, όπως φαίνεται παράλληλα με την διεύθυνση $[011]$ και η αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων λόγω των επιπέδων $\{1-11\}$ και $\{-1-11\}$ του Si. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή την σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό όπως φαίνεται στο Σχήμα 24

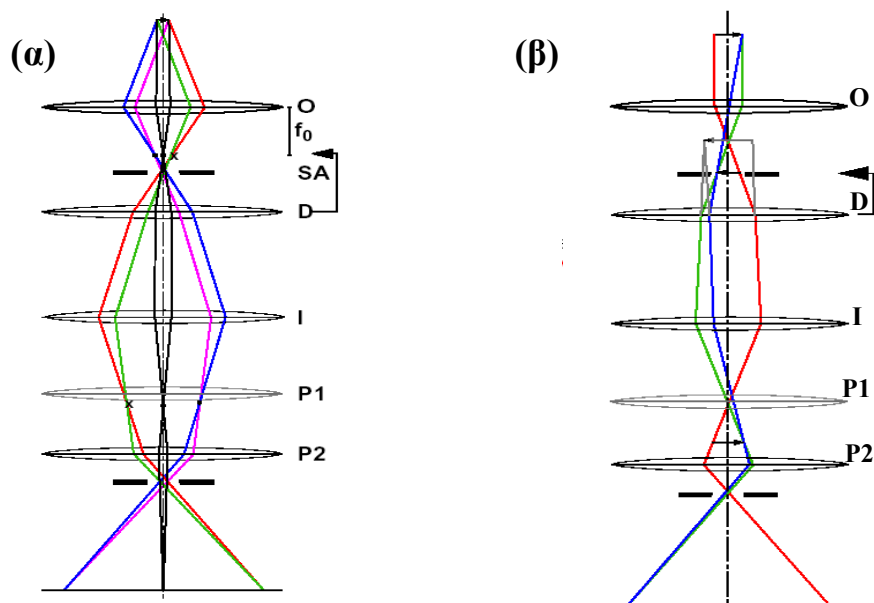


Σχήμα 23 Σχηματική αναπαράσταση μονοκρυστάλλου Si και αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων



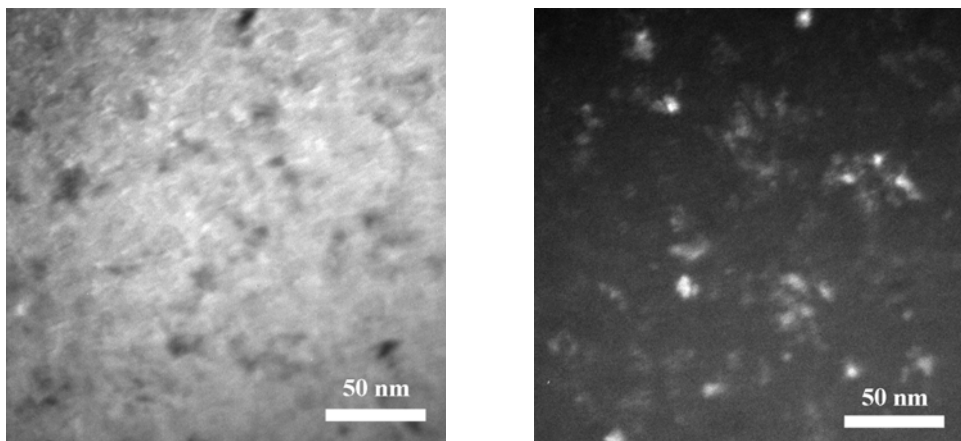
Σχήμα 24. Σχηματισμός εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων από πολυκρυσταλλικό υλικό

Για το σχηματισμό εικόνας περίθλασης εστιάζουμε τον ενδιάμεσο φακό στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού και επιλέγουμε την περιοχή του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε με το διάφραγμα επιλογής περιοχής όπως φαίνεται στο Σχήμα 25α. Εάν ο ενδιάμεσος φακός εστιαστεί στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού τότε παίρνουμε εικόνα του ειδώλου του δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 25β. Σημειωτέον ότι με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιλέγουμε αν και ποιά από τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί σκέδαση συμμετέχουν στην δημιουργία της εικόνας.



Σχήμα 25. Σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτρονίων της δέσμης κατά τη λήψη (α) εικόνας περίθλασης και (β) εικόνας φωτεινού πεδίου στο TEM

Το κοντράστ σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση κοντράστ γιατί είναι δυνατό με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα. Στο Σχήμα 26α παρουσιάζεται μια εικόνα φωτεινού πεδίου ενός πολυκρυσταλλικού δείγματος Si. Οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg φαίνονται σκούροι. Αν αντίθετα με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε μόνο στα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να σχηματίσουν εικόνα, η οποία ομοιάζεται εικόνα σκοτεινού πεδίου, τότε φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη περίθλασης, Σχήμα 26β.



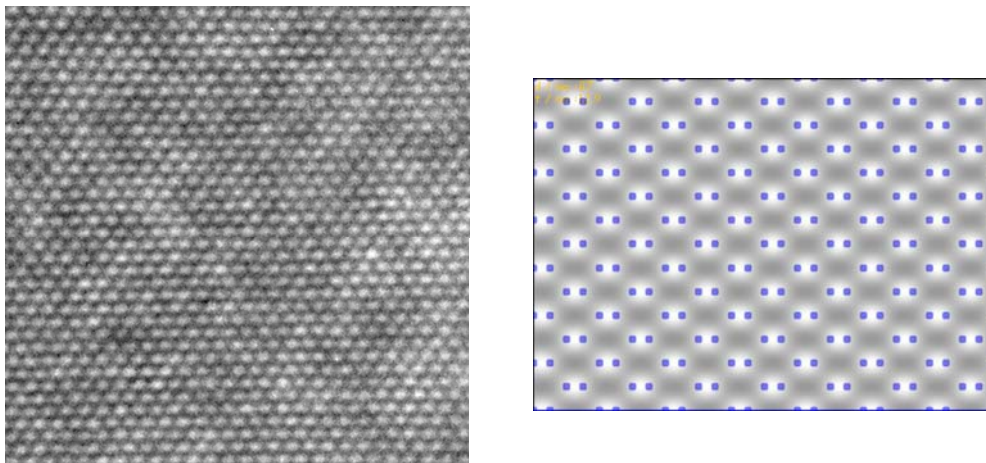
Σχήμα 26. Εικόνα (α) φωτεινού και (β) σκοτεινού πεδίου πολυκρυσταλλικού Si.

Η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση

$$r=1.21 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$$

όπου λ το μ.κ. των ηλεκτρονίων της δέσμης και C_s η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0.15-0.35nm.

Εαν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι δυνατό να πάρουμε εικόνες στις οποίες το κοντράστ οφείλεται στην διαφορετική φάση των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (High Resolution Transmission Electron Microscopy HRTEM). Στο Σχήμα 27α παρουσιάζεται μία εικόνα HREM του Si στην διεύθυνση (110). Η εικόνα αυτή δίνει πληροφορίες για την περιοδική διάταξη των ατόμων του Si στην διεύθυνση αυτή. Με την βοήθεια προμοιώσεων είναι δυνατή η ανασύνθεση της διάταξης των θέσεων των ατόμων όπως φαίνεται στο Σχήμα 27β και κατά συνέπεια η απεικόνιση σε ατομικό επίπεδο κρυστάλλων, διεπιφανειών και κρυσταλλικών ατελειών.



Σχήμα 27. (α) Εικόνα HRTEM του Si στην διεύθυνση (110).
(β) Προσομοίωση της εικόνας και θέση των ατόμων Si σε αυτή τη διεύθυνση.

Βιβλιογραφία

Transmission Electron Microscopy, DB Williams and CB Carter, Plenum Press, New York, 1996.

Electron Diffraction Techniques, J.M. Cowley ed., IUCR, Oxford University Press, 1993

Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, RF Egerton Springer, New York, 2005

<http://em-outreach.ucsd.edu/web-course/toc.html>

<http://www.phy.cam.ac.uk/research/emsuite/EMLinks.htm>

<http://www.matter.org.uk/tem/default.htm>

<http://www.uga.edu/caur/temindex.htm>

<http://www.edax.com/service/periodic.cfm>