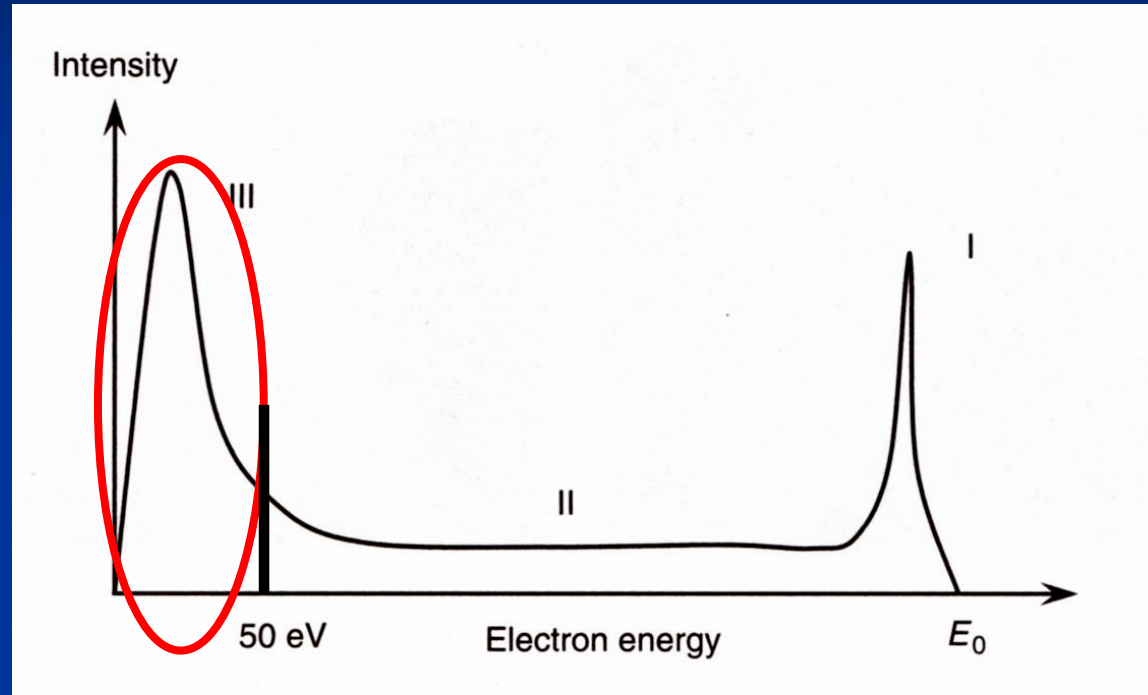


Rozpraszanie niesprężyste

Przekazywanie energii elektronów wiązki prowadzi do emisji szeregu sygnałów wykorzystywanych w mikroskopii elektronowej i mikroanalizie rentgenowskiej:

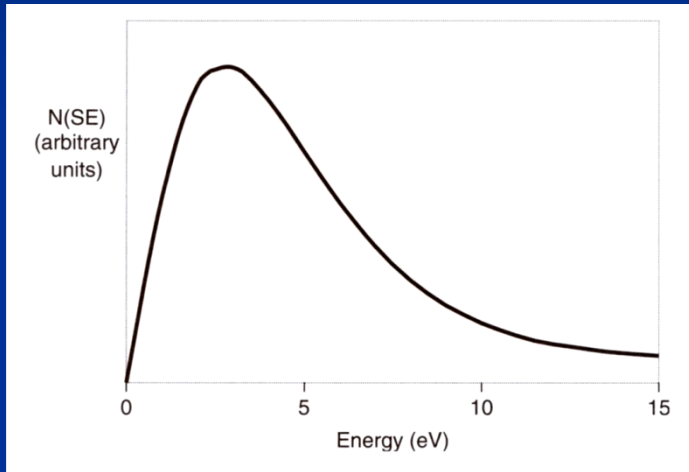
1. Niskoenergetyczne elektrony wtórne SE
(podstawowy sygnał w SEM)
2. Charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie
(mikroanaliza w SEM i TEM)
3. Ciągłe promieniowanie rentgenowskie (*Bremsstrahlung*) – granica Duane-Hunta
4. Katodoluminescencja – emisja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie:
 - podczerwieni,
 - światła widzialnego
 - ultrafioletu.

Niskoenergetyczne elektrony wtórne SE



Elektrony wtórne SE (*Secondary Electrons*)

Elektrony pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa *atomów próbki*.
Umownie są to elektrony o energiach od 0 do 50 eV (max. 2-3 eV)



$$\delta = \frac{n_{\text{SE}}}{n_{\text{B}}} = \frac{i_{\text{SE}}}{i_{\text{B}}}$$

δ - współczynnik emisji SE

n_{SE} - liczba elektronów SE

i_{SE} - prąd elektronów SE

n_{B} - liczba elektronów wiązki

i_{B} - prąd elektronów wiązki

Współczynnik δ maleje, gdy energia wiązki rośnie

	5 keV	20 keV	50 keV
Al	0.4	0.1	0.05
Au	0.7	0.2	0.10

$$i_{\text{Beam}} = i_{\text{BSE}} + i_{\text{SE}} + i_{\text{B}} + i_{\text{abs}}$$

gdzie:

i_{Beam} – natężenie prądu wiązki

i_{BSE} – natężenie prądu elektronów wstecznie rozproszonych (I)

i_{SE} – natężenie prądu elektronów wtórnych (III)

i_{B} – natężenie prądu tła (II)

i_{abs} – natężenie prądu elektronów zaabsorbowanych

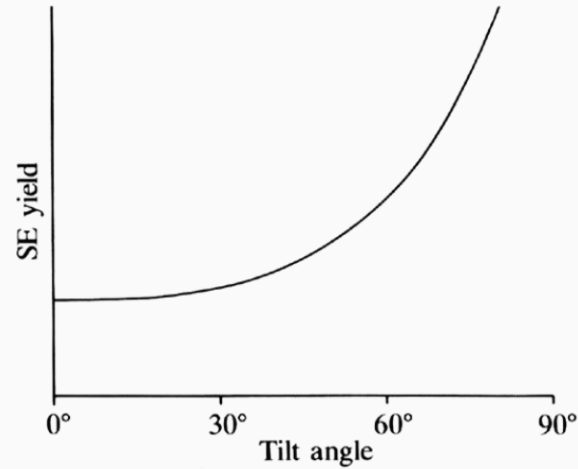


Fig. 5.1. Variation in secondary electron yield angle of tilt of specimen surface relative to horizontal.

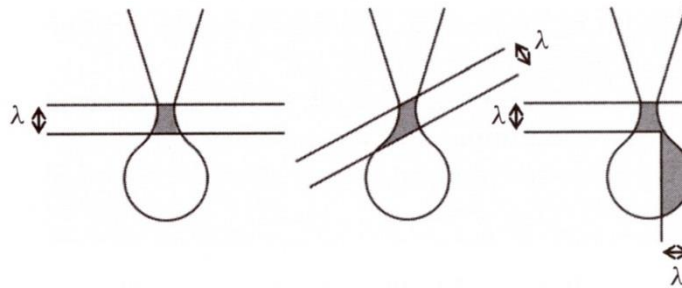


Figure 2.24 Schematic illustration of the tilt angle dependence of secondary electron emission. Only those electrons created within a distance λ of the surface are able to escape (shaded area). As the surface is tilted, a greater proportion of the interaction volume is exposed. Emission at edges is particularly high. (For backscattered electrons, the situation is very similar, although the escape depth region is much greater since backscattered electrons have higher energies)

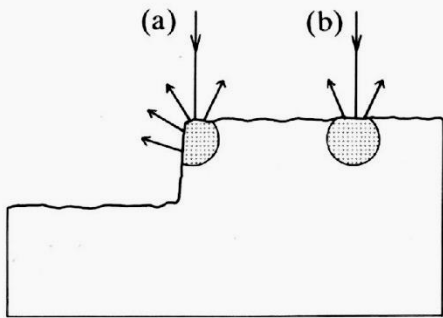
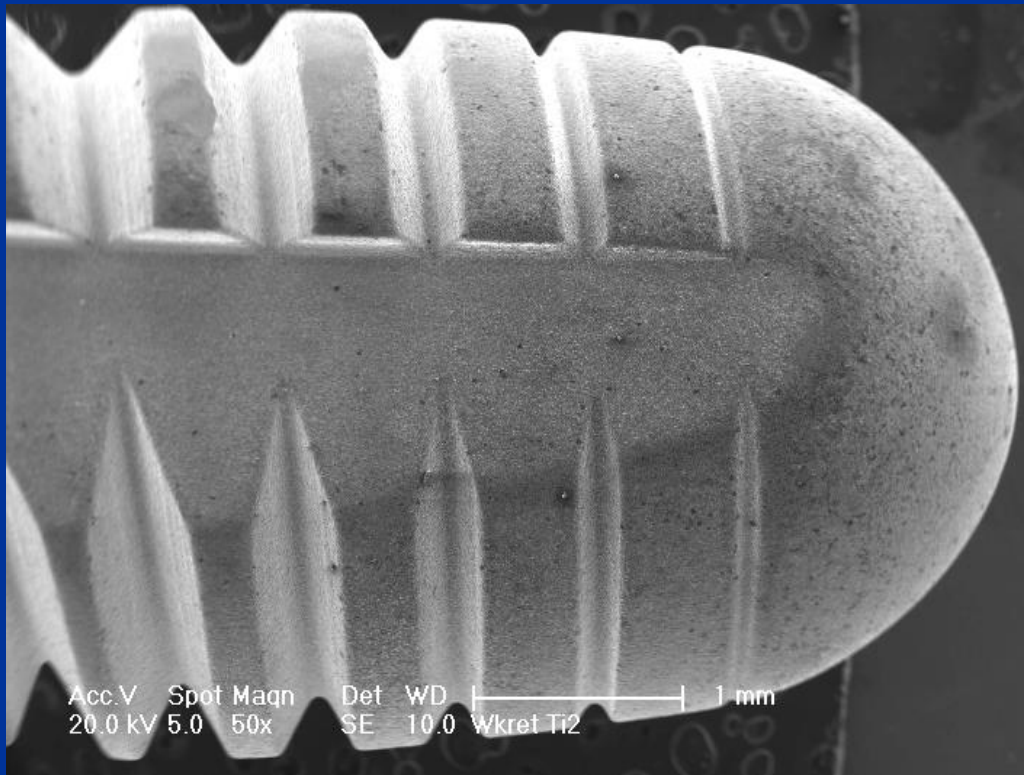
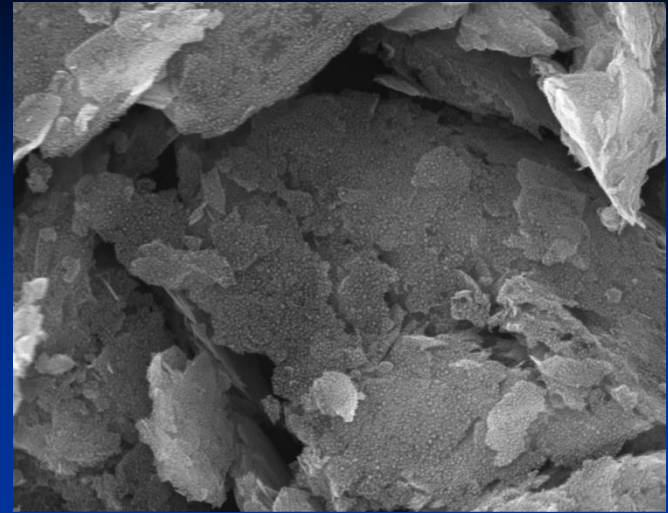
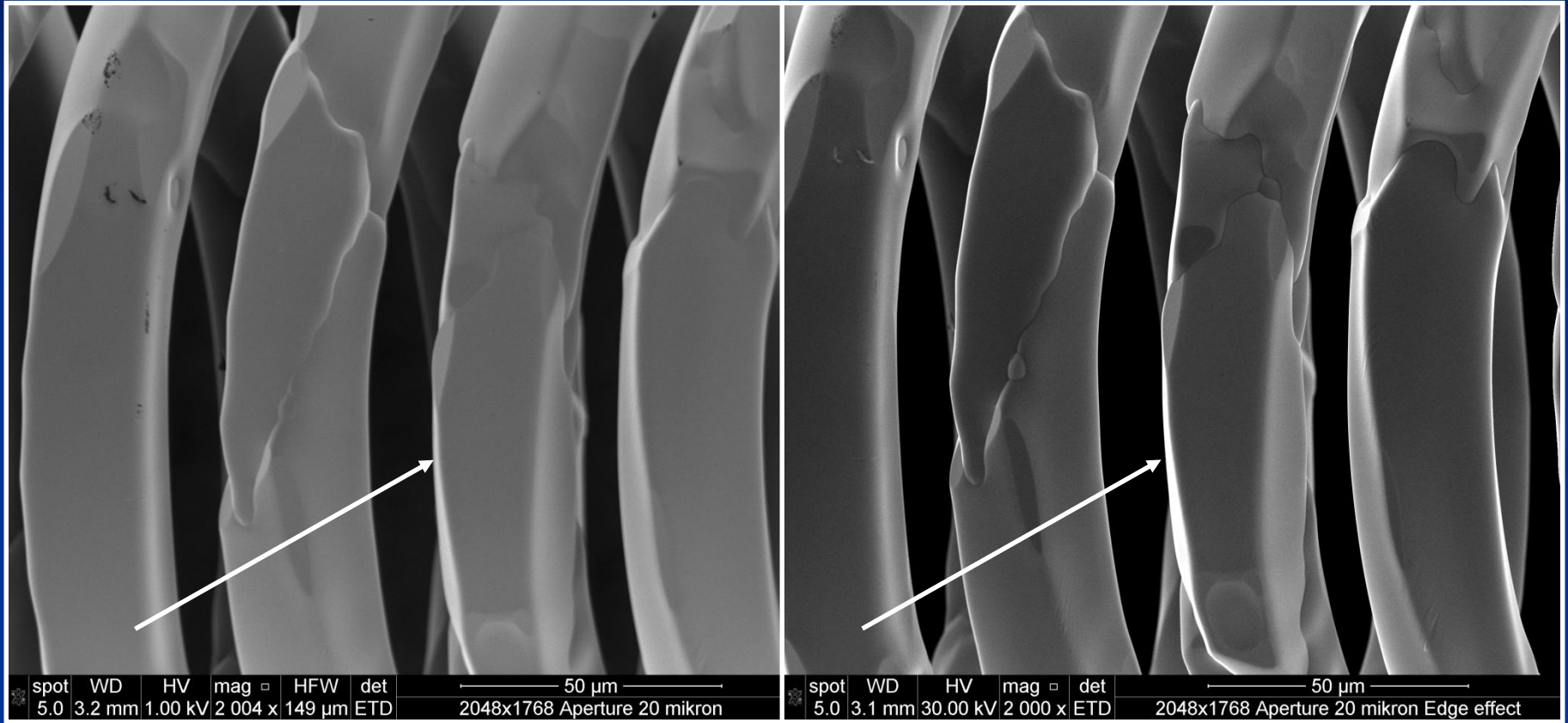


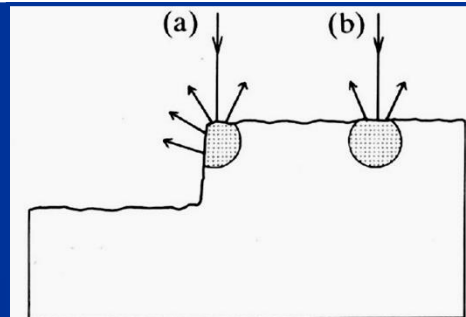
Fig. 5.3. Edge effect in secondary electron image: signal enhanced when beam is (a) close to edge, compared to (b) away from edge.



Wpływ topografii

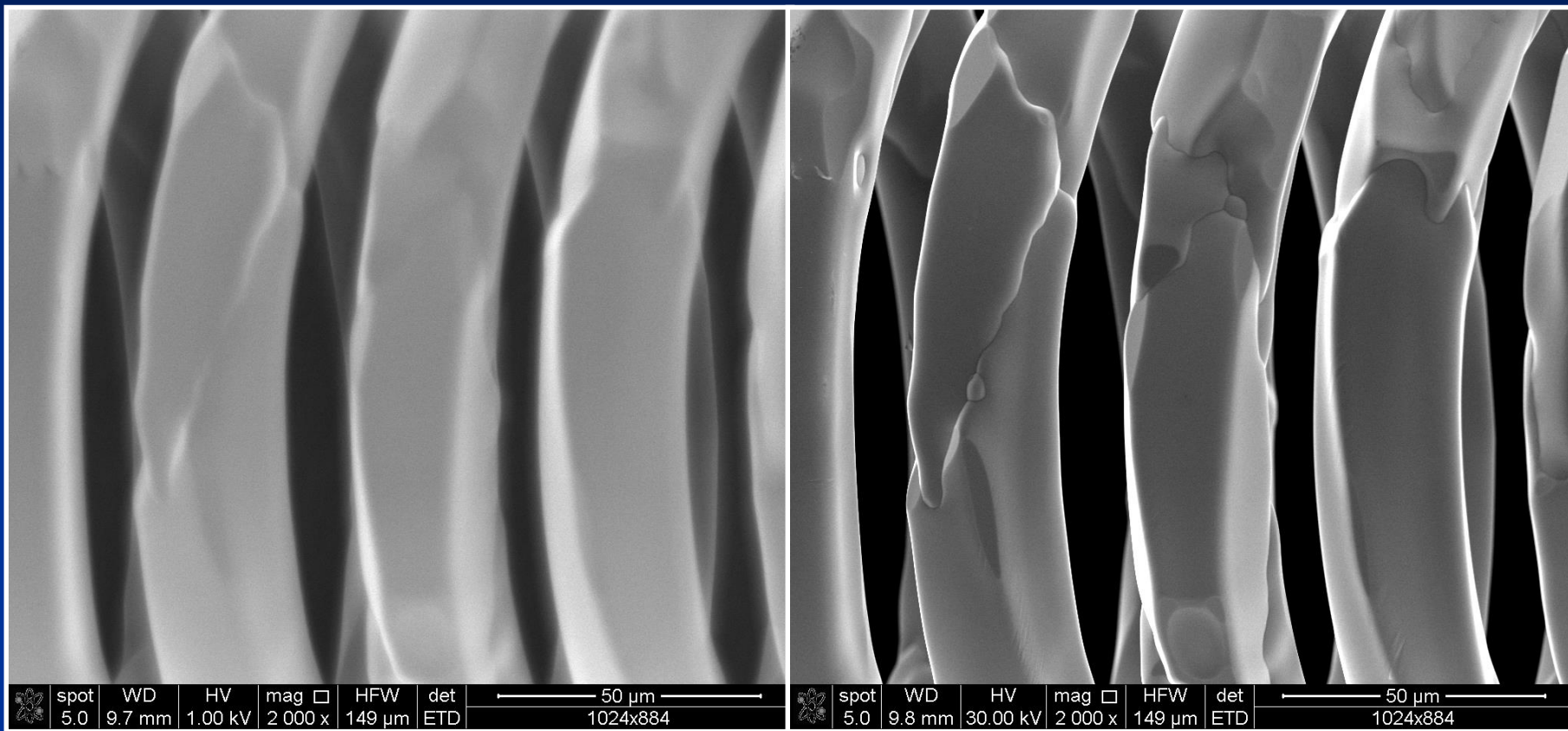


Working distance WD 3.2 mm
HV = 1 kV



Working distance WD 3.2 mm
HV = 30 kV

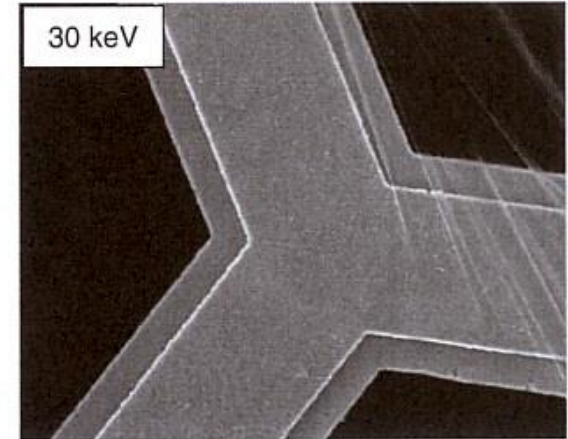
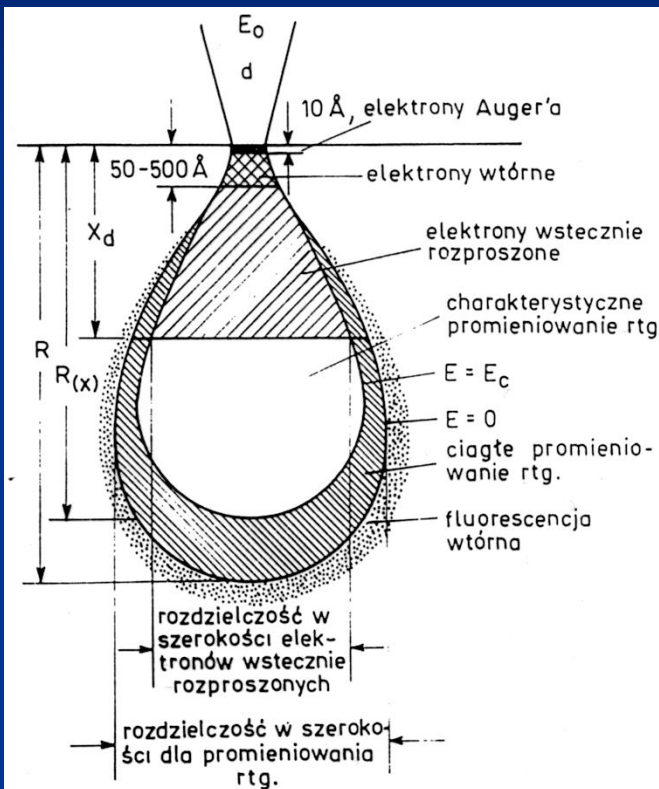
Wpływ energii



Working distance WD 9.7 mm
HV 1 kV

Working distance WD 9.7 mm
HV 30 kV

Dobór napięcia przyspieszającego

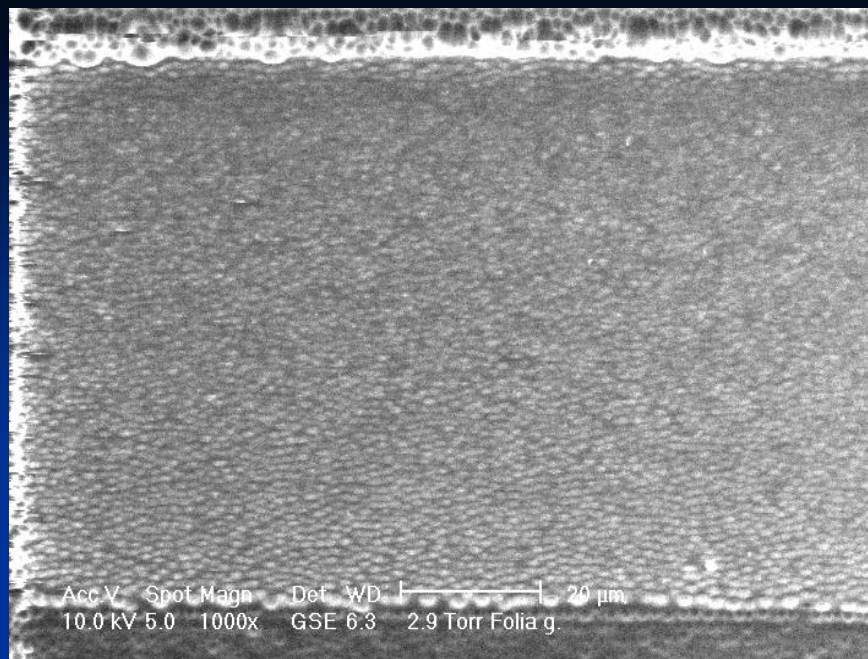


Polimer na siatce Cu

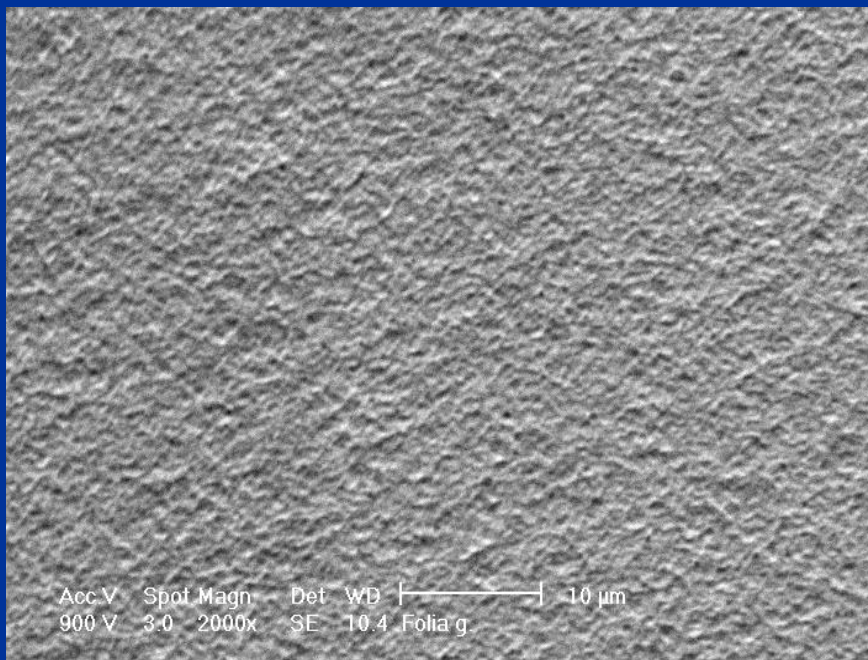
Zakres detekcji SE od 5 do 50 nm!

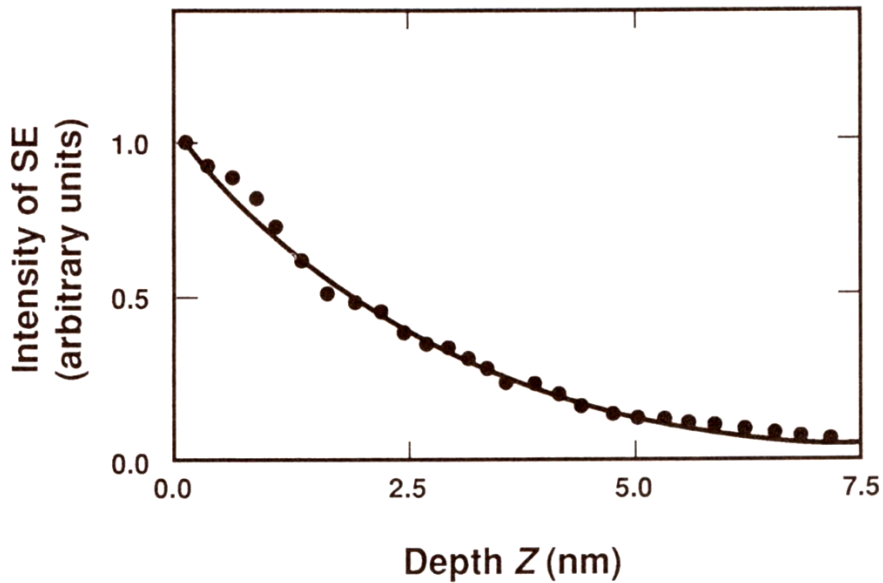
10 keV

**Efekt degradacji
polimeru
Zmieniamy
strukturę
powierzchni
stosując zbyt
wysokie energie
elektronów**



900 eV





Maksymalna głębokość, z której rejestrowane są SE to 5λ

λ – MFP ca 1 nm dla metali

λ – MFP ca 10 nm dla izolatorów

$$5 \text{ nm} < \lambda < 50 \text{ nm}$$

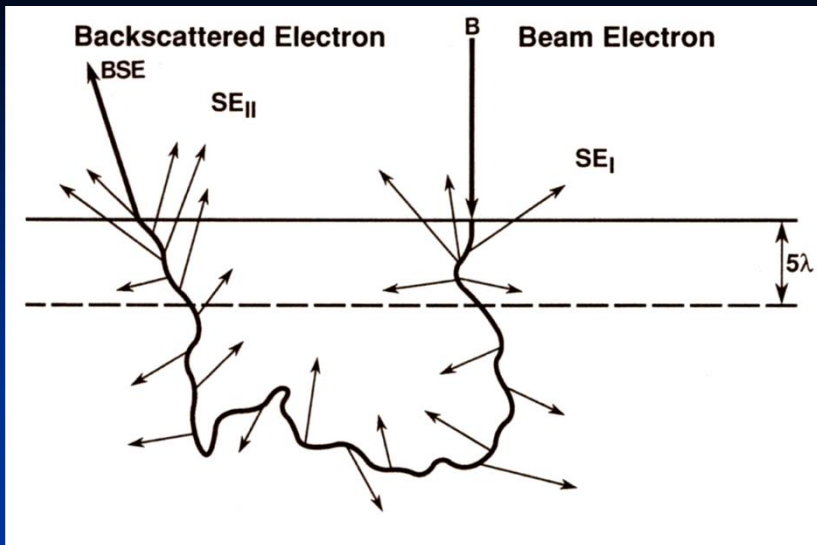
$$50 \text{ \AA} < \lambda < 500 \text{ \AA}$$

$$p \approx \exp\left(-\frac{Z}{\lambda}\right)$$

p – prawdopodobieństwo ucieczki elektronów wtórnych z próbki

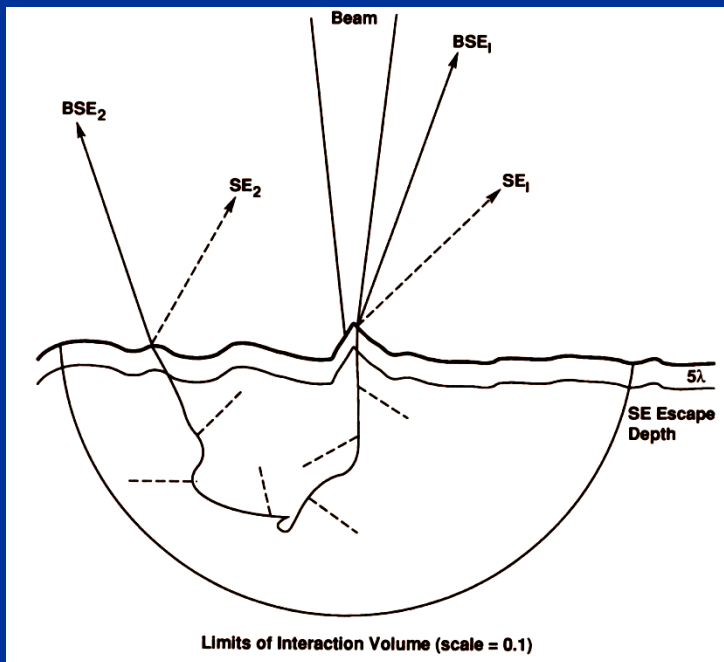
Z – głębokość, z której generowane są elektrony wtórne (SE)

λ – MFP dla SE



20 keV	δ_{Total}	η	SE ₂ /SE ₁
C	0.05	0.06	0.18
Al	0.1	0.16	0.48
Cu	0.1	0.30	0.9
Au	0.2	0.50	1.5

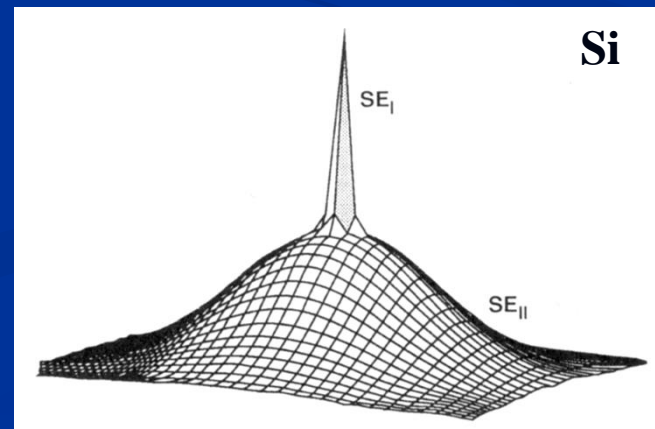
$$\delta_{\text{Total}} = \delta_1 + \delta_2 \eta$$



SE₁ przeważa dla C i Al (rozpraszanie wsteczne jest małe)

Dla materiałów o średniej Z (np. Cu): SE₁ = SE₂
 SE₂ przeważa dla pierwiastków ciężkich (rozpraszanie wsteczne jest duże)

Zmienia się zdolność rozdzielcza sygnału wraz ze wzrostem liczby atomowej !



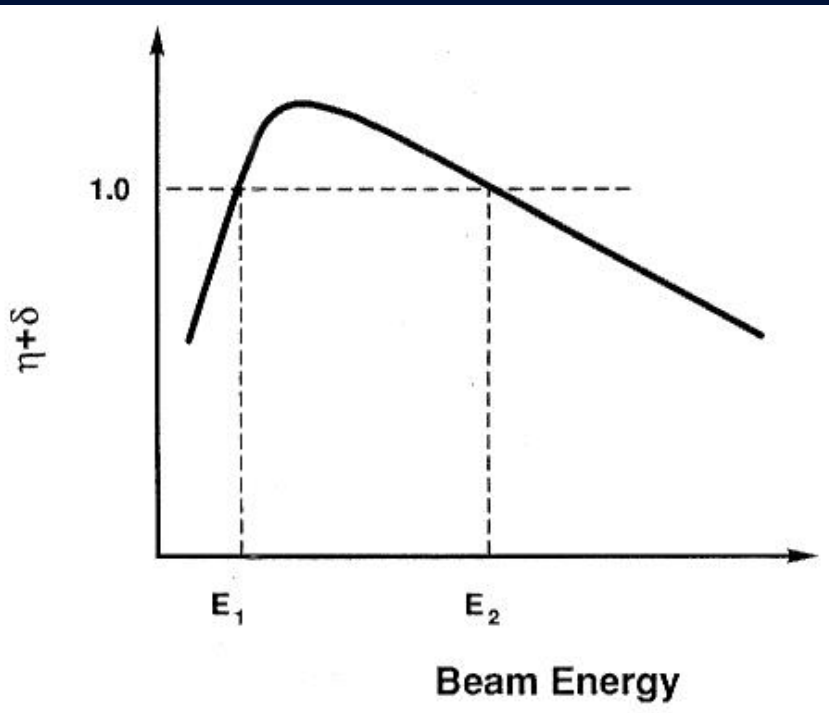


Table 3.6. Upper Crossover Energy for Various Materials (Normal Beam Incidence)

Material	E_2 (keV)	Reference
Kapton	0.4	Joy (unpublished)
Electron resist	0.55–0.70	Joy(1987)
Nylon	1.18	Joy (unpublished)
5% PB7/nylon	1.40	Krause <i>et al.</i> (1987)
Acetal	1.65	Vaz (1986)
Polyvinyl chloride	1.65	Vaz (1986)
Teflon	1.82	Vaz and Krause (1986)
Glass passivation	2.0	Joy (1987)
GaAs	2.6	Joy (1987)
Quartz	3.0	Joy (1987)
Alumina	4.2	Joy (unpublished)

Mozemy obserwować materiały nieprzewodzące przy niskich energiach wiązki elektronowej !!!

ponieważ sumaryczna liczba elektronów opuszczających próbkę > od liczby elektronów wiązki padających na próbkę

Podstawowy warunek prowadzenia eksperymentu w SEM (C-SEM – Conventional Scanning Electron Microscopy):

Próbka musi przewodzić prąd elektryczny!!!

jeżeli nie cała próbka, to przynajmniej warstwa powierzchniowa musi być przewodząca (chyba że znajdziemy się w zakresie $E_1 - E_2$!)

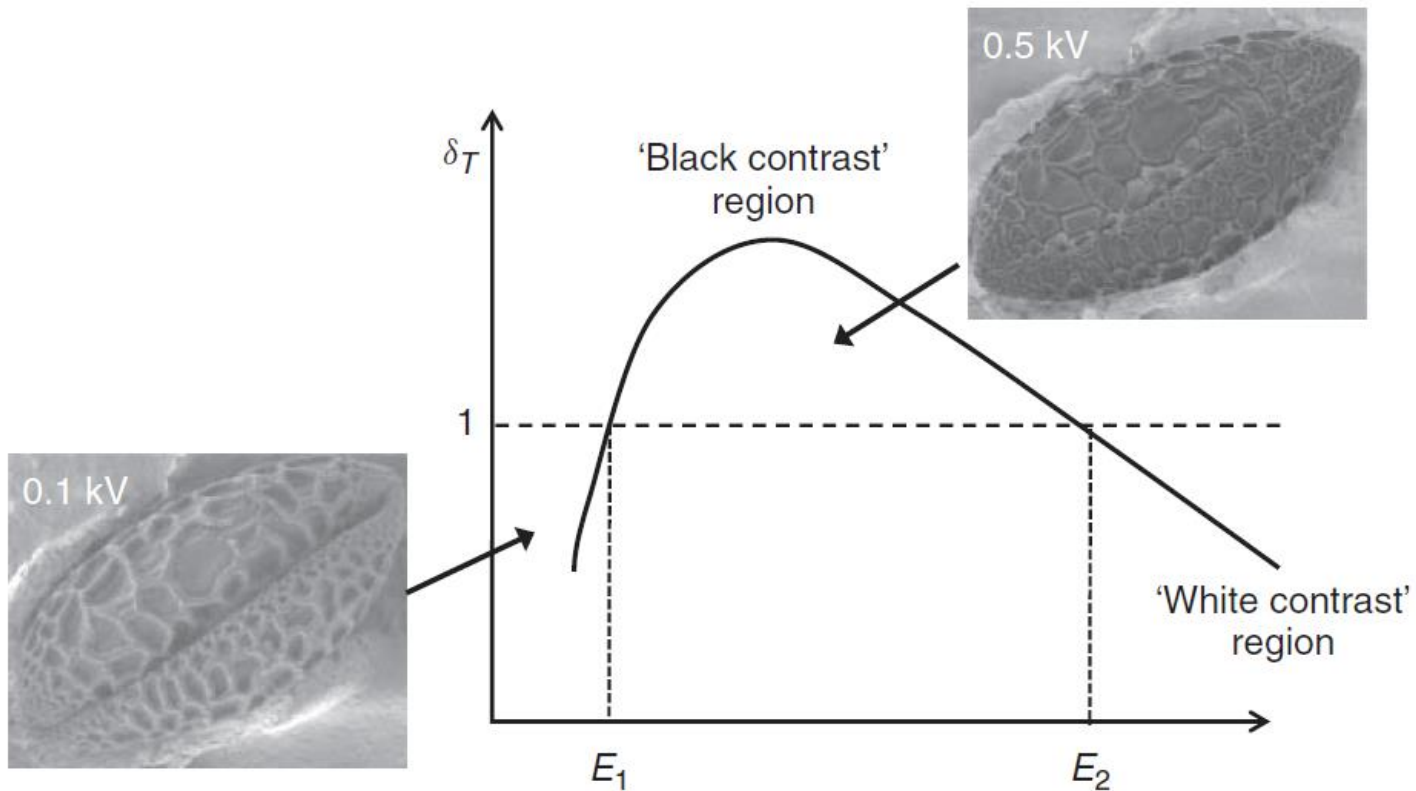
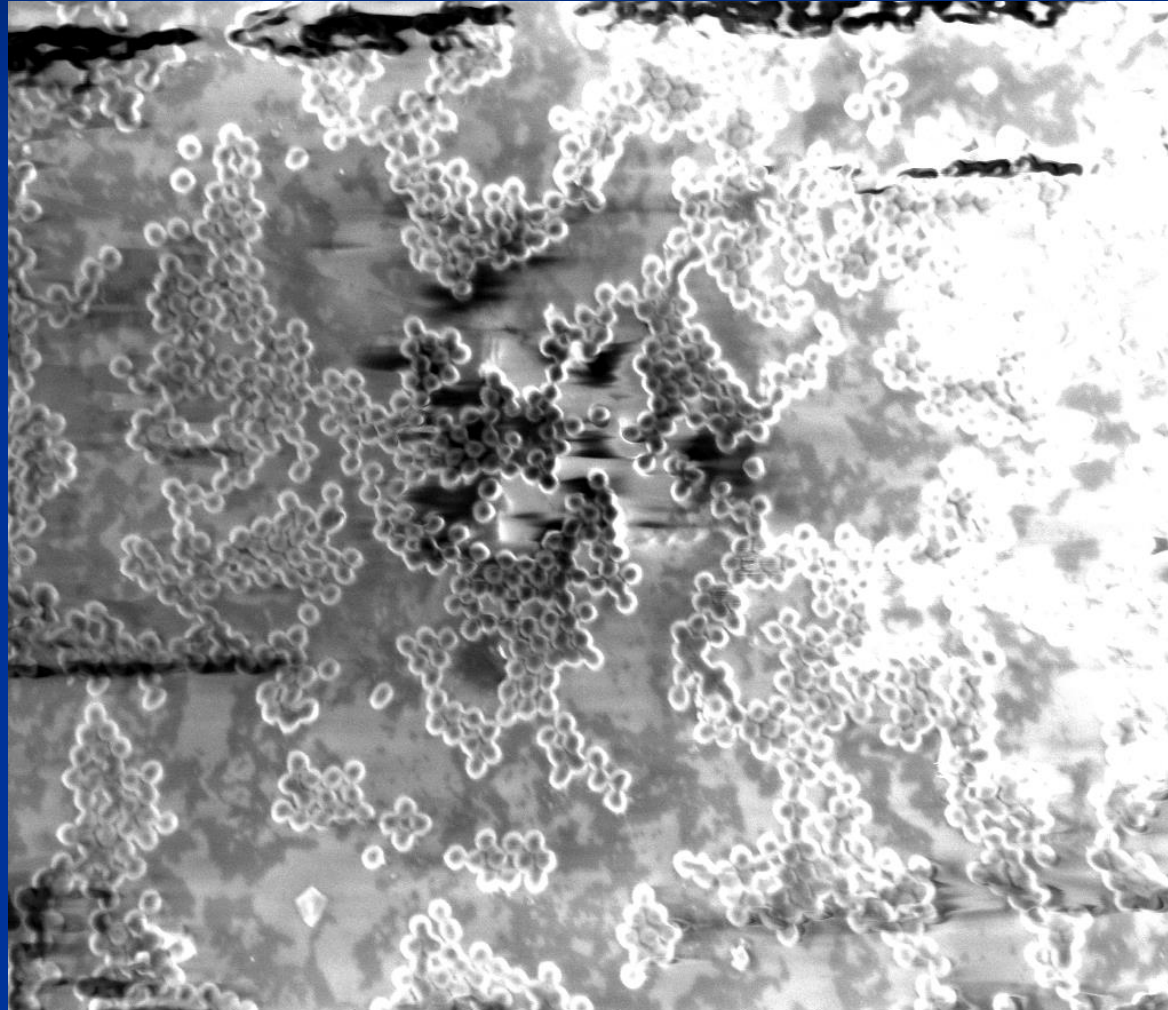


Figure 1.17 Total electron yield as a function of energy, showing with regions of possible contrast reversal. Images of pollen grain at various corresponding voltages shown as insets.

Polystyrene balls

High vacuum, 16 kX



10/19/2008
1:51:29 PM

WD
5.6 mm

HV
4.00 kV

Landing E
4.00 keV

mag
16 000 x

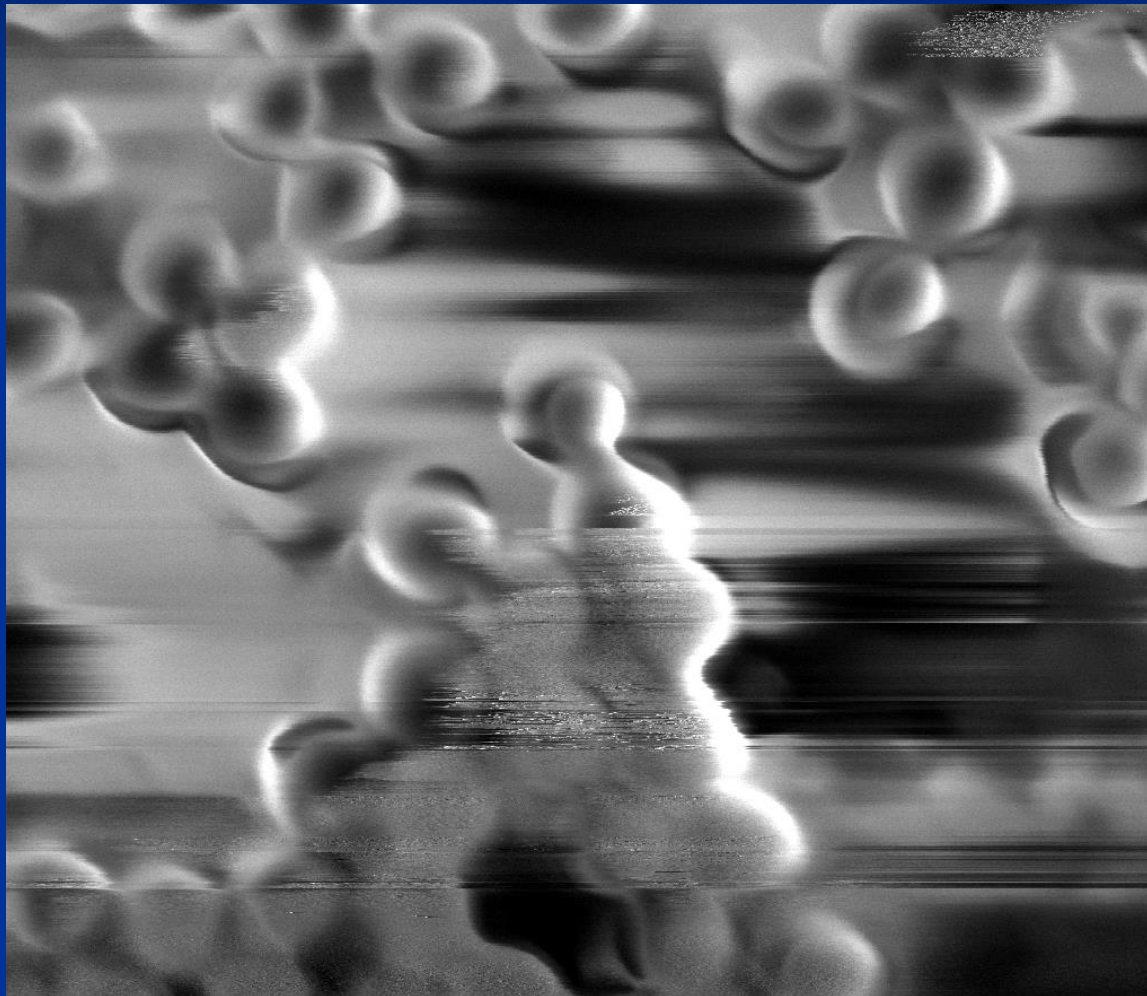
det
ETD

spot
4.0

← 4 μm →
Polystyrene balls

Polystyrene balls

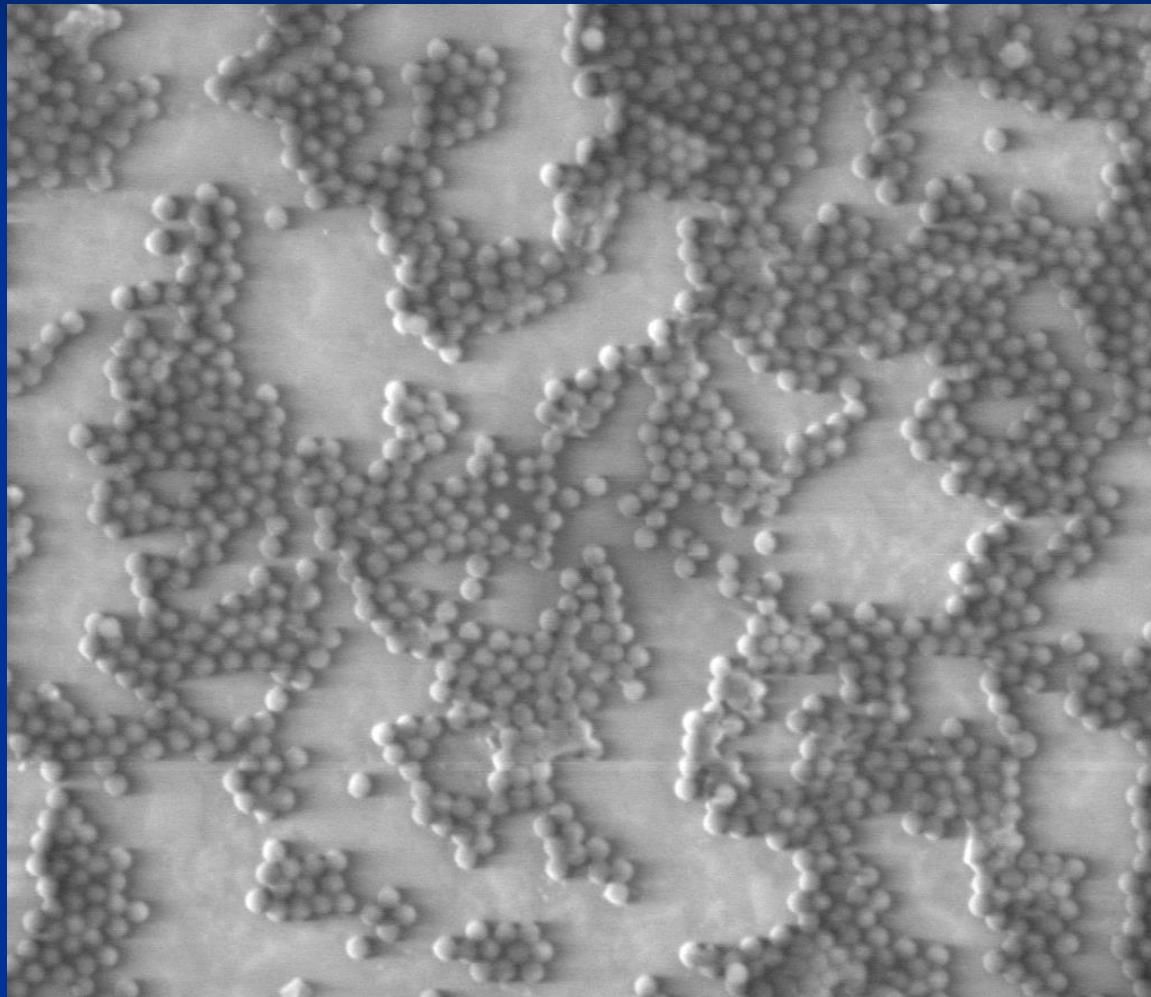
High vacuum, 100 kX



	10/19/2008 1:50:13 PM	WD 5.6 mm	HV 4.00 kV	Landing E 4.00 keV	mag 100 000 x	det ETD	spot 4.0	— 500 nm — Polystyrene balls
---	--------------------------	--------------	---------------	-----------------------	------------------	------------	-------------	---------------------------------

Polystyrene balls

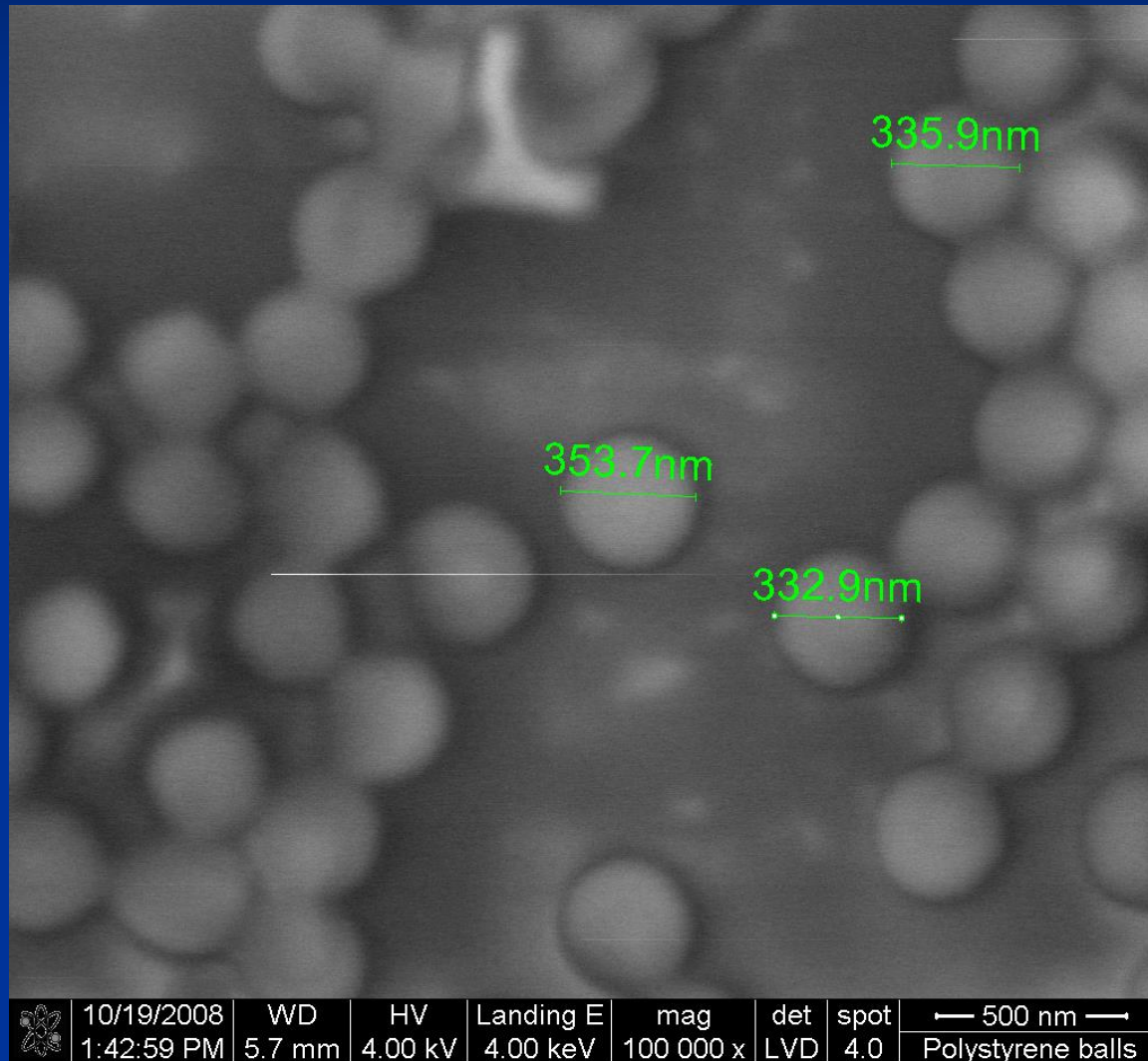
Low vacuum, 16 kX



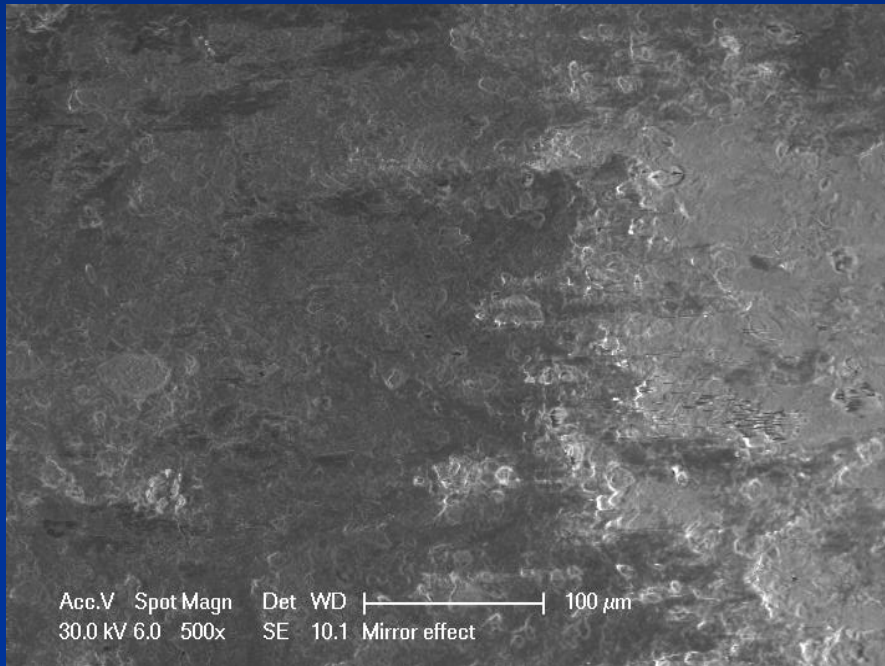
	10/19/2008 1:58:50 PM	WD 5.7 mm	HV 4.00 kV	Landing E 4.00 keV	mag 16 000 x	det LVD	spot 4.0	← 4 μm → Polystyrene balls
---	--------------------------	--------------	---------------	-----------------------	-----------------	------------	-------------	-------------------------------

Polystyrene balls

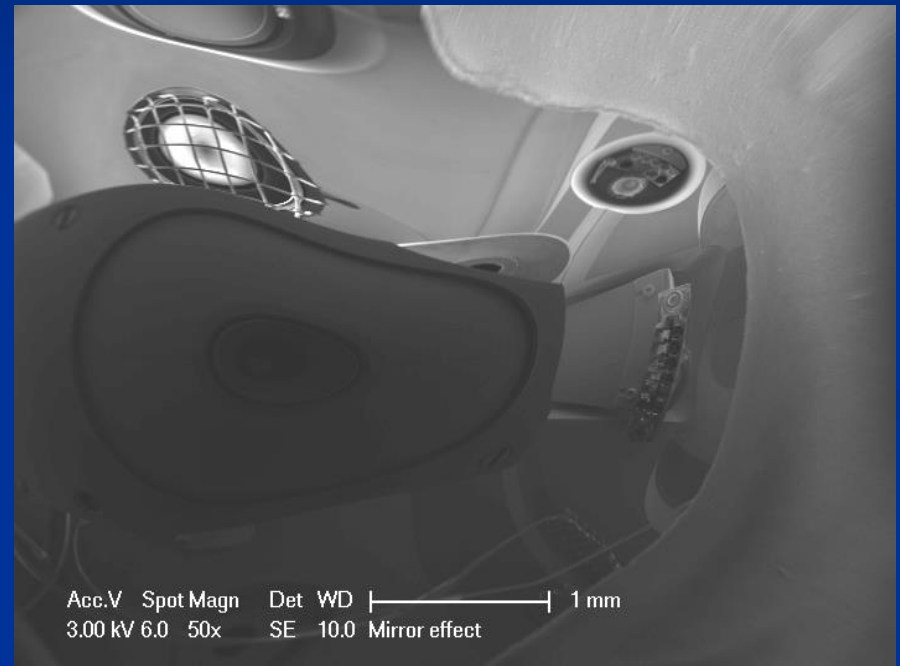
Low vacuum, 100 kX



Mirror effect



30 keV



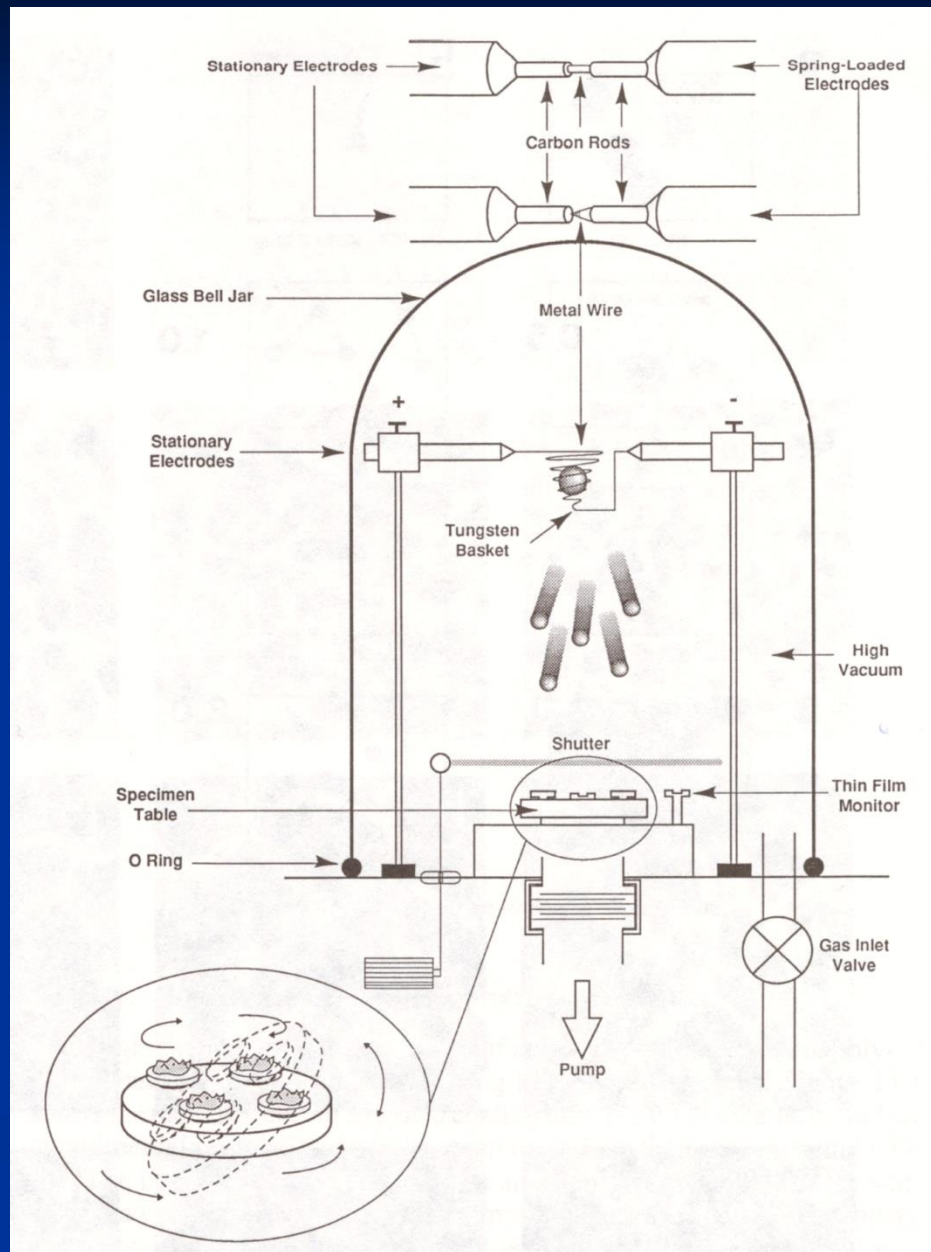
3 keV

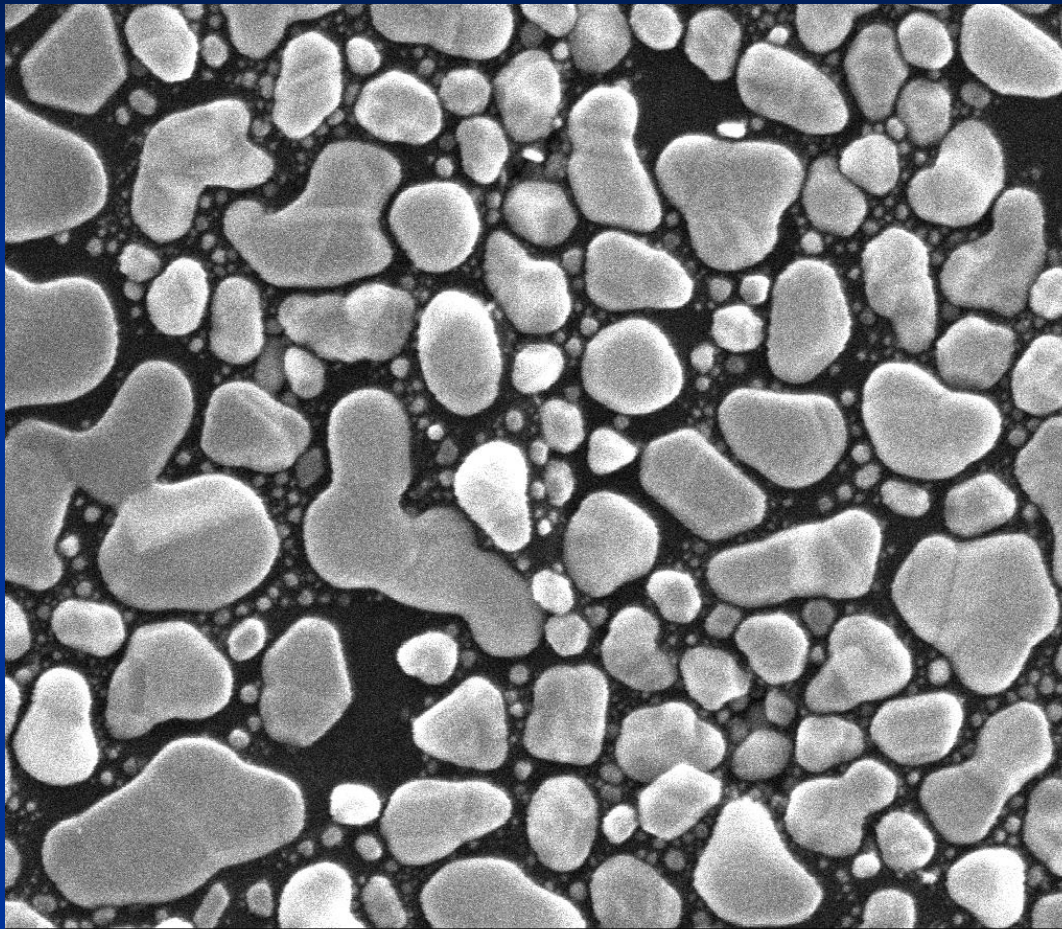
Dla wyższych energii wiązki elektronów (np. 20 keV) stosujemy pokrywanie izolatora w napyłarce próżniowej cienką warstwą:
C, Au (wyspy!), Pd, Pt, Ag

a dla HR SEM: **Ir, Ta, W, i Cr**

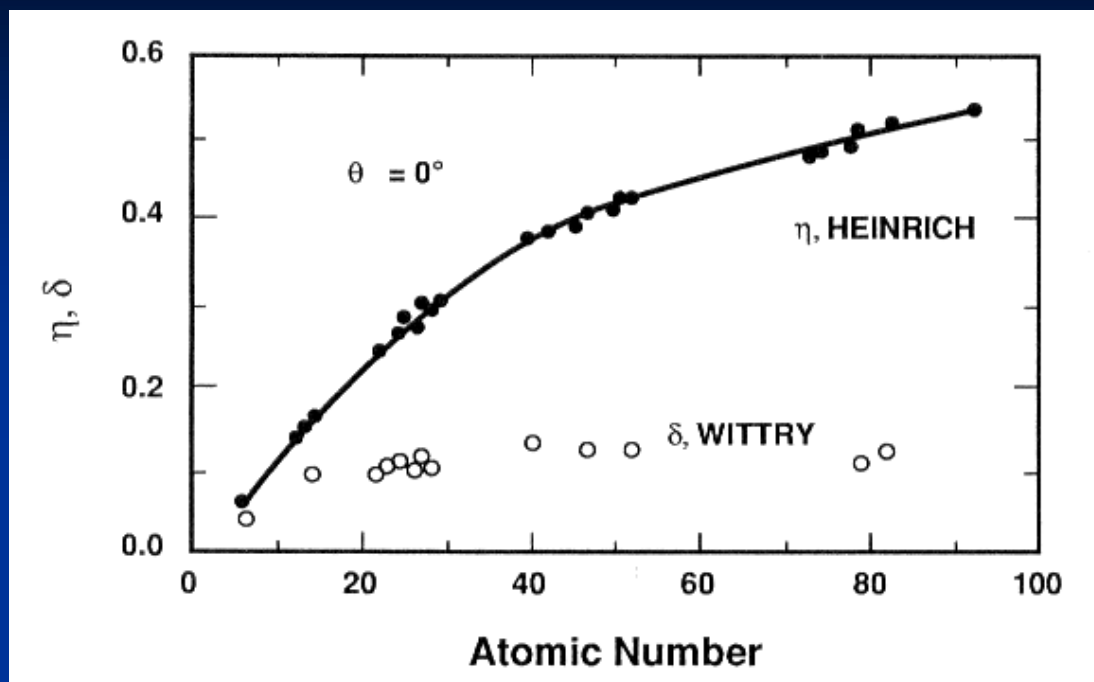
Alternatywa:

Variable Pressure SEM (VP-SEM)
Environmental SEM (E-SEM)





	8/11/2009 1:27:25 PM	spot 2.0	WD 5.0 mm	HFW 995 nm	HV 30.0 kV	mag  150 000 x	
---	-------------------------	-------------	--------------	---------------	---------------	--	---



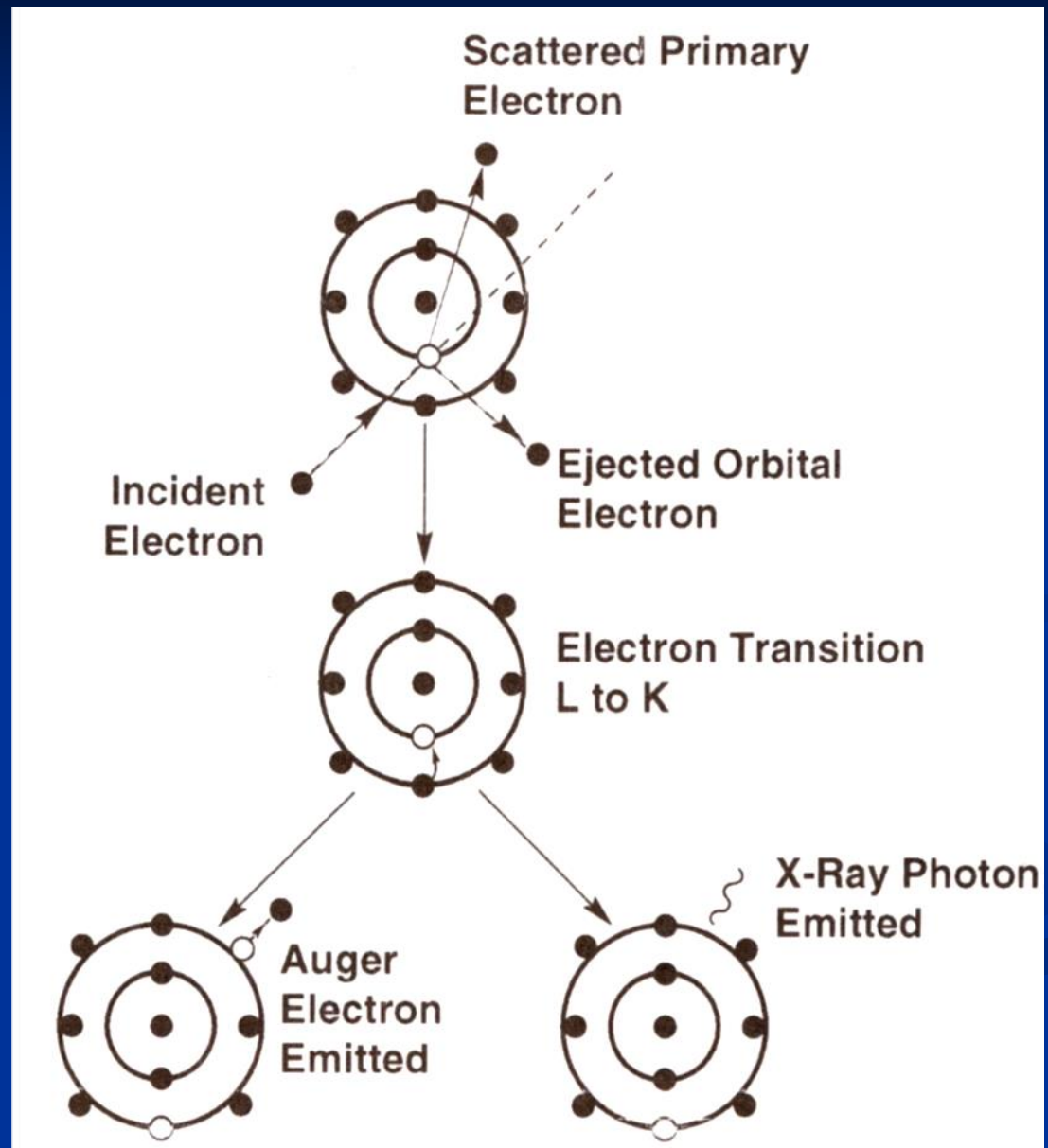
η - rośnie silnie z liczbą atomową Z !!!

δ - zmiana niewielka!!!

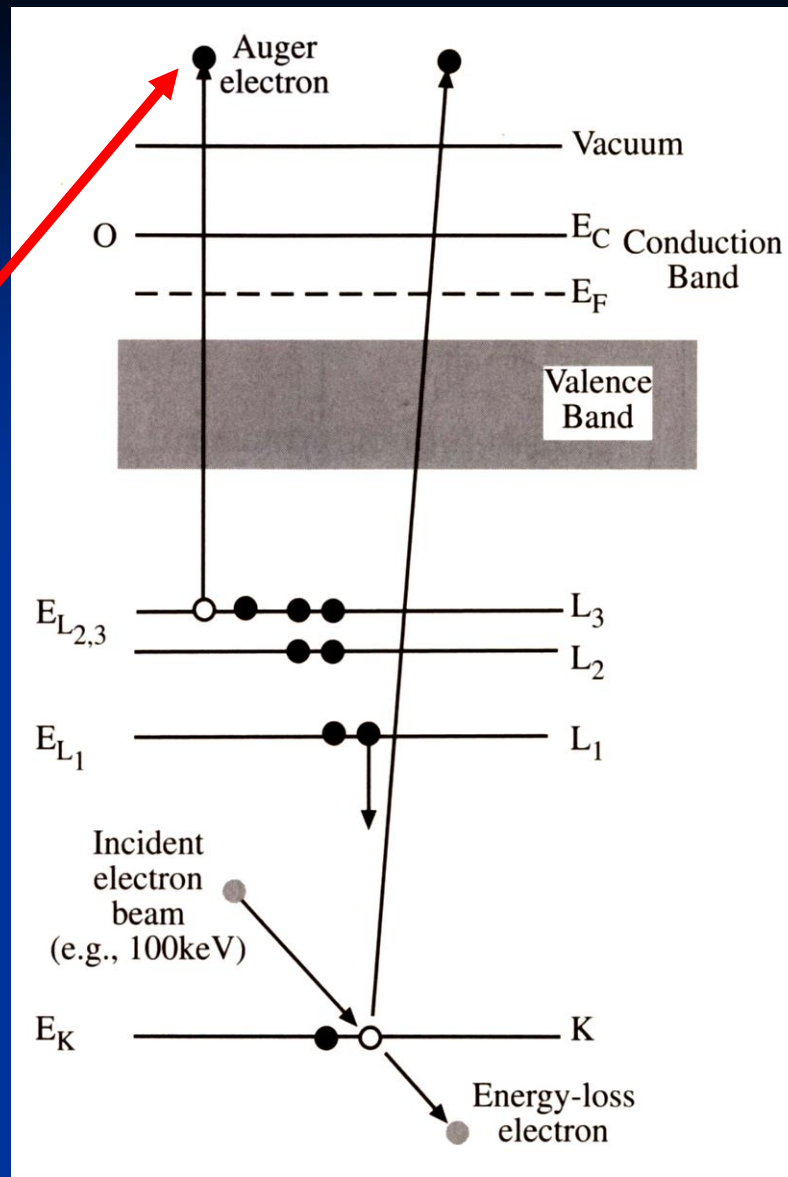
Średnia wartość $\delta = 0.1$;

dla od C $\delta = 0.05$ do Au $\delta = 0.2$ (dla 20 keV)

Pierre Auger i Niels Bohr



Elektron KL_1L_{23}

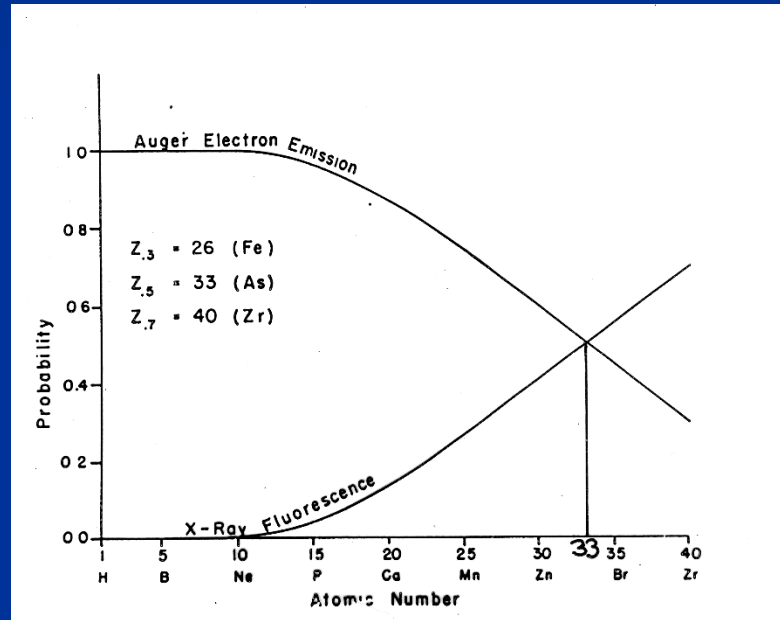


$$E_{KL_1L_{23}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{23}}^*$$

$E_{L_{23}}^*$ energia wiązania w obecności dziury elektronowej na powłoce L_1 różna od $E_{L_{23}}$

Wydajność fluorescencji

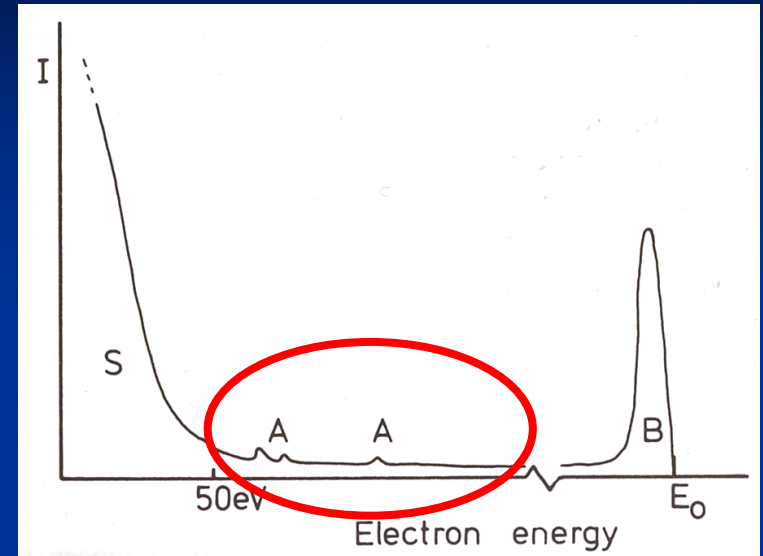
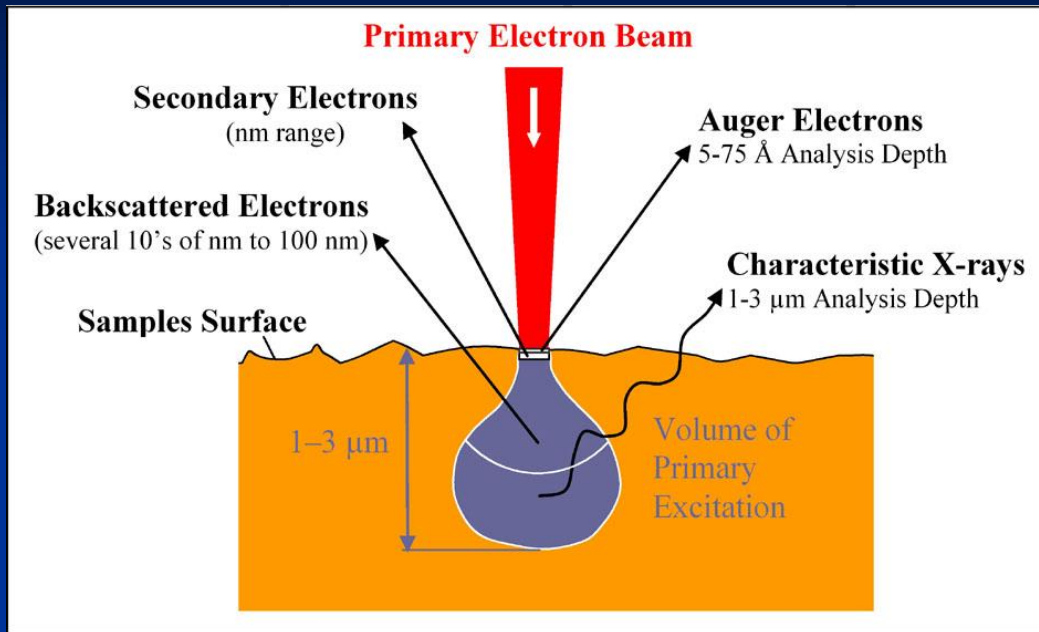
$$\omega_K = \frac{\text{produkcja fotonów K}}{\text{jonizacja powłoki K}}$$



dla C $\omega_K \sim 0.005$

dla Ge $\omega_K \sim 0.5$

Emisja elektronów Augera przeważa dla niskich Z (niska energia wiązania)



Zakres energii elektronów Augera od kilkuset eV do kilku keV

Emisja z kilku monowarstw atomowych – idealna technika do analizy powierzchni:

SAM – Scanning Auger Microscopy

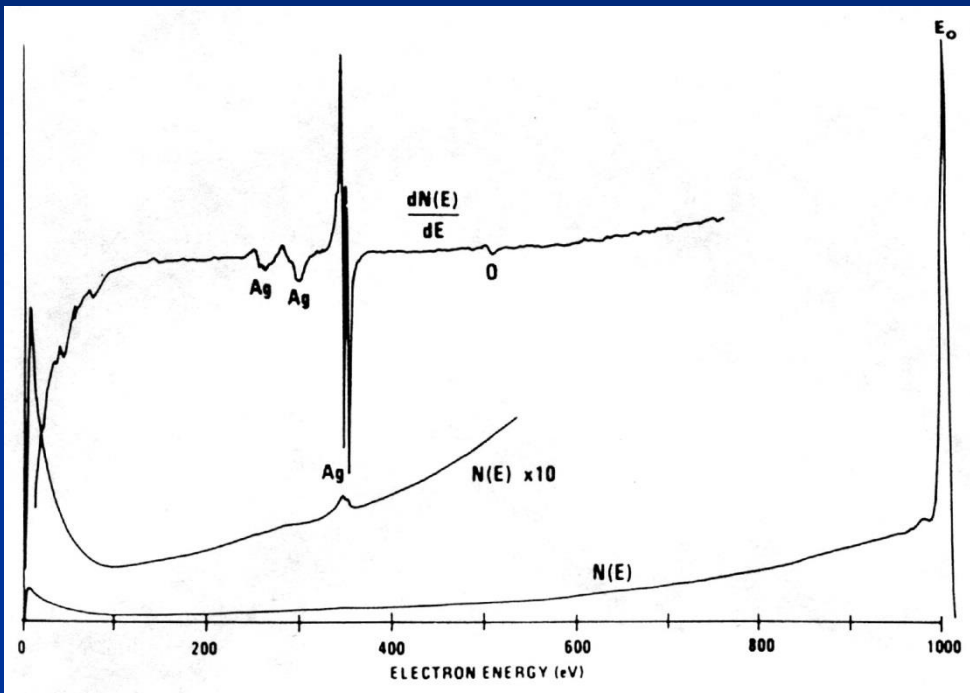
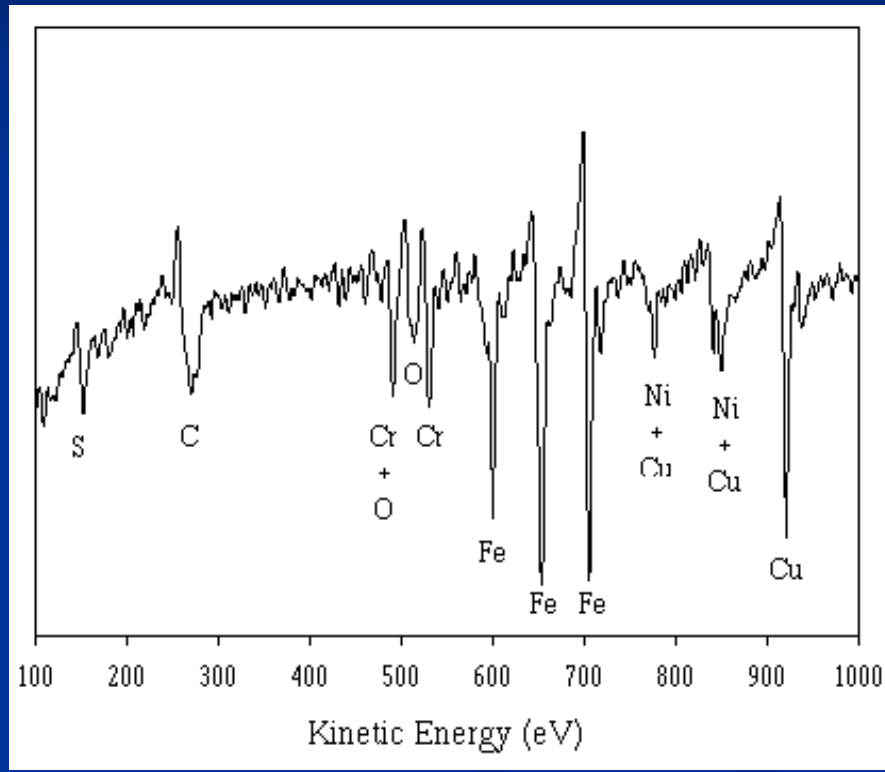
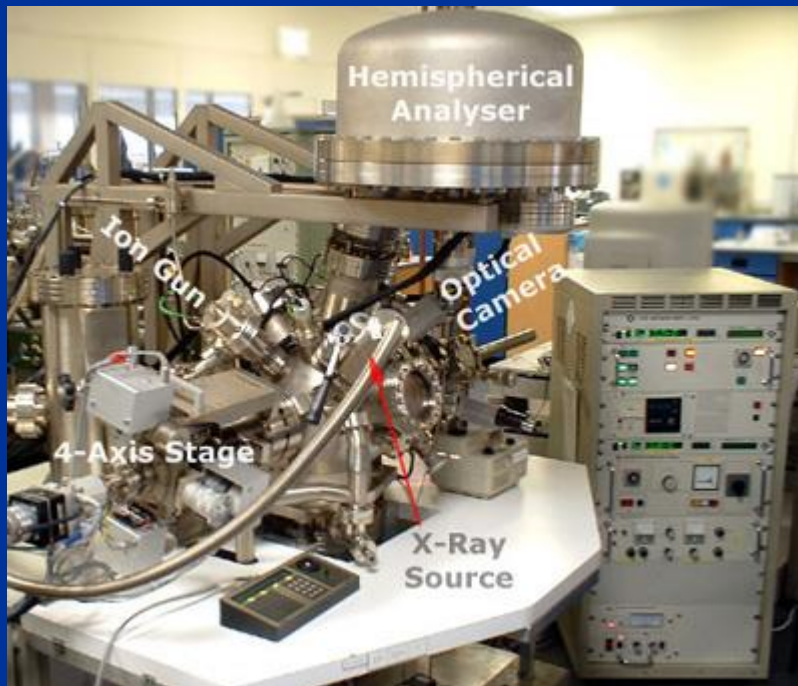
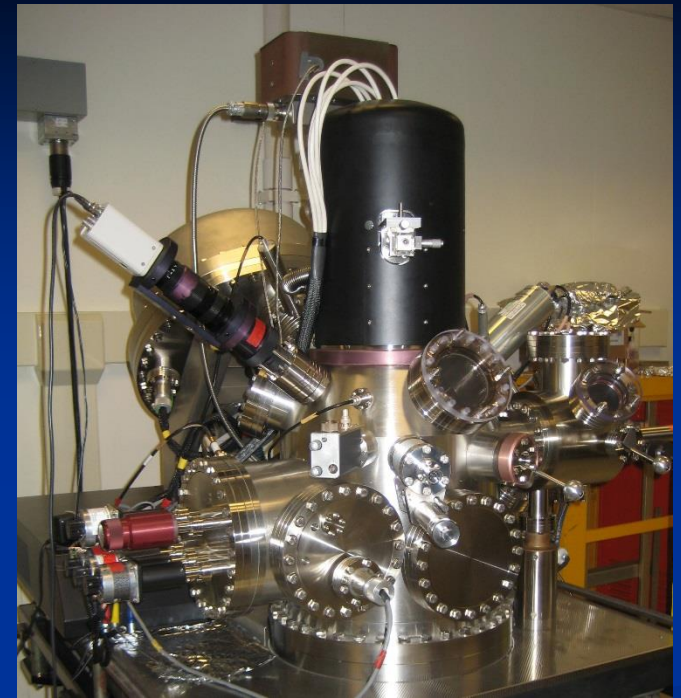


Figure 3.50. Auger electron spectra of silver with an incident beam energy of 1 keV. Derivative and integral spectra are compared (courtesy N. C. MacDonald).





Promieniowanie rentgenowskie

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{keV}$$

$$\lambda = \frac{1.2398}{E} \quad \text{nm}$$

gdzie:

h – stała Plancka

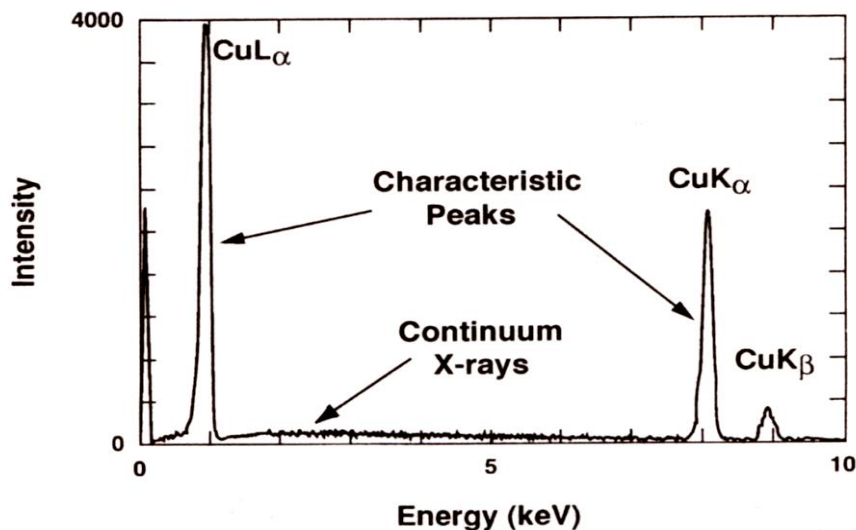
ν – częstotliwość

c – prędkość światła

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego (nm)

E – energia fotonu (keV)

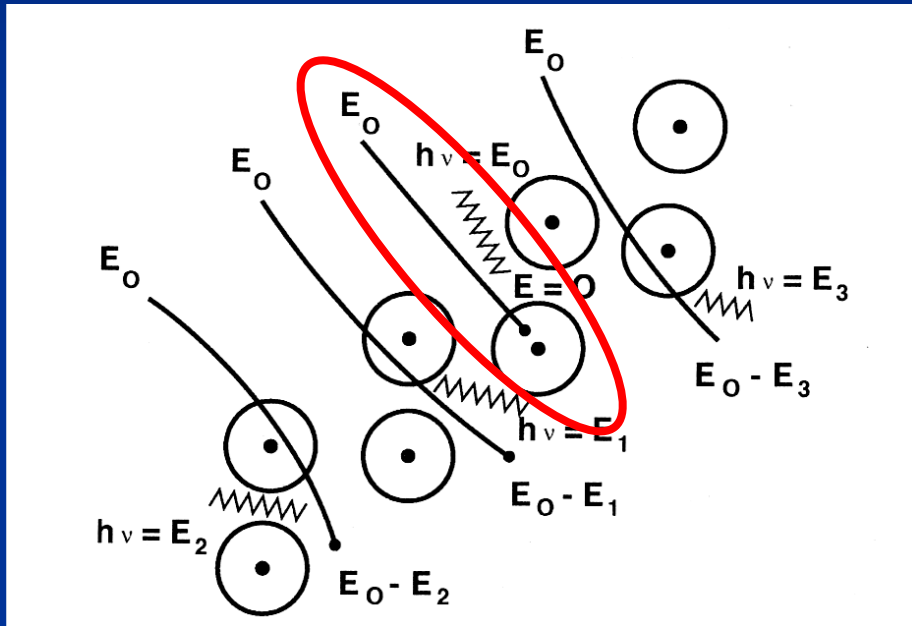
W zależności co analizujemy: E czy λ stosujemy odpowiednie techniki badawcze: EDS i WDS



Widmo energetyczne dla czystej miedzi zarejestrowane spektrometrem EDS

Promieniowanie ciągłe (Bremsstrahlung)
Promieniowanie charakterystyczne

Promieniowanie ciągłe (Bremsstrahlung)



Elektrony wiązki tracą energię poprzez straty prędkości – „hamowanie” (nazwa: **Bremsstrahlung** – **Bremse** – niem.: Hamulec) w polu elektrycznym jąder atomowych (oddziaływanie coulombowskie). Wynikająca strata energii ΔE emitowana jest w postaci fotonu o energii $h\nu$.

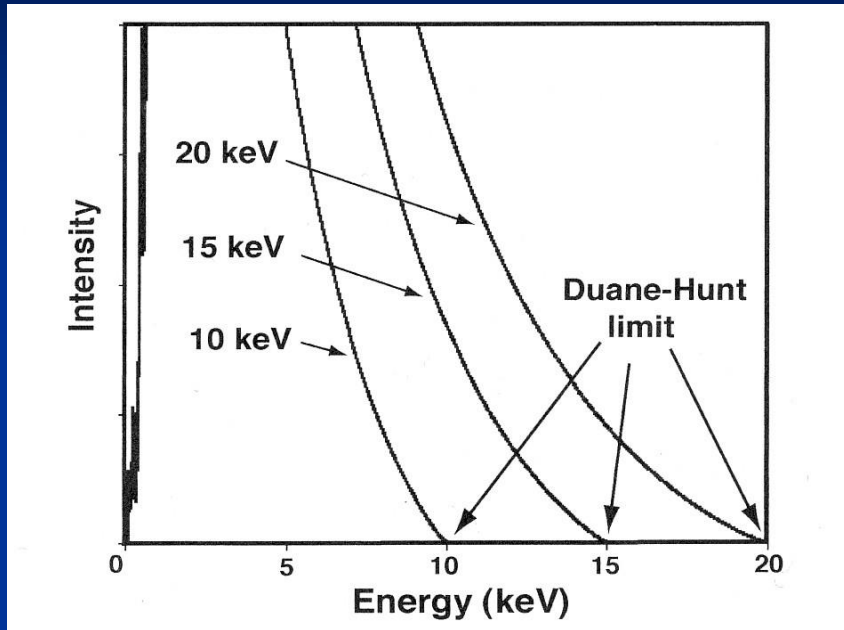
Proces losowy, który generuje fotony w całym zakresie energetycznym: $0 - E_0$.

Maksymalną energię prom. X obserwuje się przy całkowitej stracie energii elektronu $E_0 = h\nu$

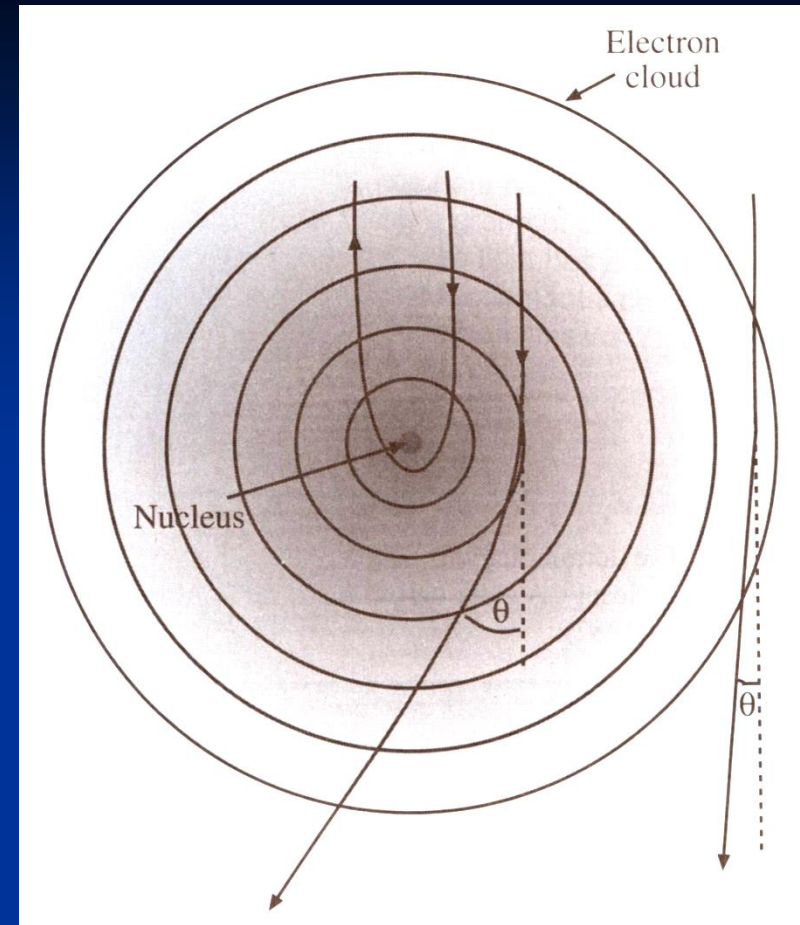
Max energia prom. X = min. długość fali X, tzw. λ_{SWL} – Short Wave Limit

granica Duane -Hunta (1916)

granica krótkofalowa widma !!! (bardzo ważny parametr w VP-SEM)



Symulacja widma ciągłego dla C dla energii wiązki elektronowej: 10 keV, 15 keV i 20 keV



Dlaczego przy niskich energiach natężenie promieniowania ciągłego *brehmsstrahlung* rośnie?

Im niższa energia elektronów tym łatwiej tracą one energię przy oddziaływaniu Coulombowskim!

**Natężenie promieniowania ciągłego I_{cm}
dla każdej energii/długości fali
(Kramer, 1923)**

$$I_{cm} \approx i_p \bar{Z} \frac{E_o - E_v}{E_v}$$

i_p – prąd wiązki elektronowej

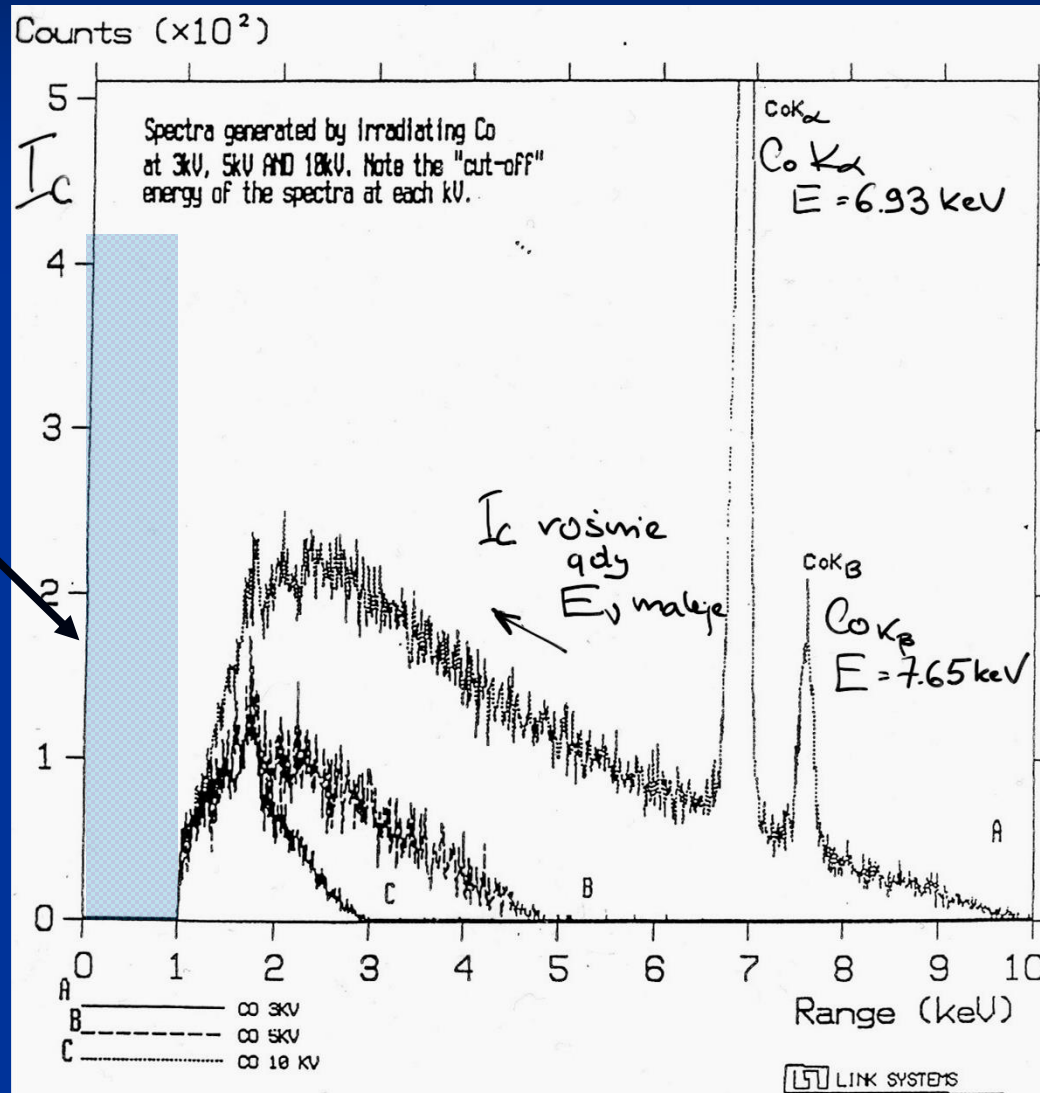
Z – średnia liczba atomowa

E_o – energia elektronów wiązki

E_v – energia fotonu w danym miejscu widma

- Natężenie I_{cm} rośnie z prądem wiązki elektronowej i_p , energią wiązki elektronowej E_o oraz średnią liczbą atomową próbki Z

Zależność natężenia widma ciągłego od energii wiązki

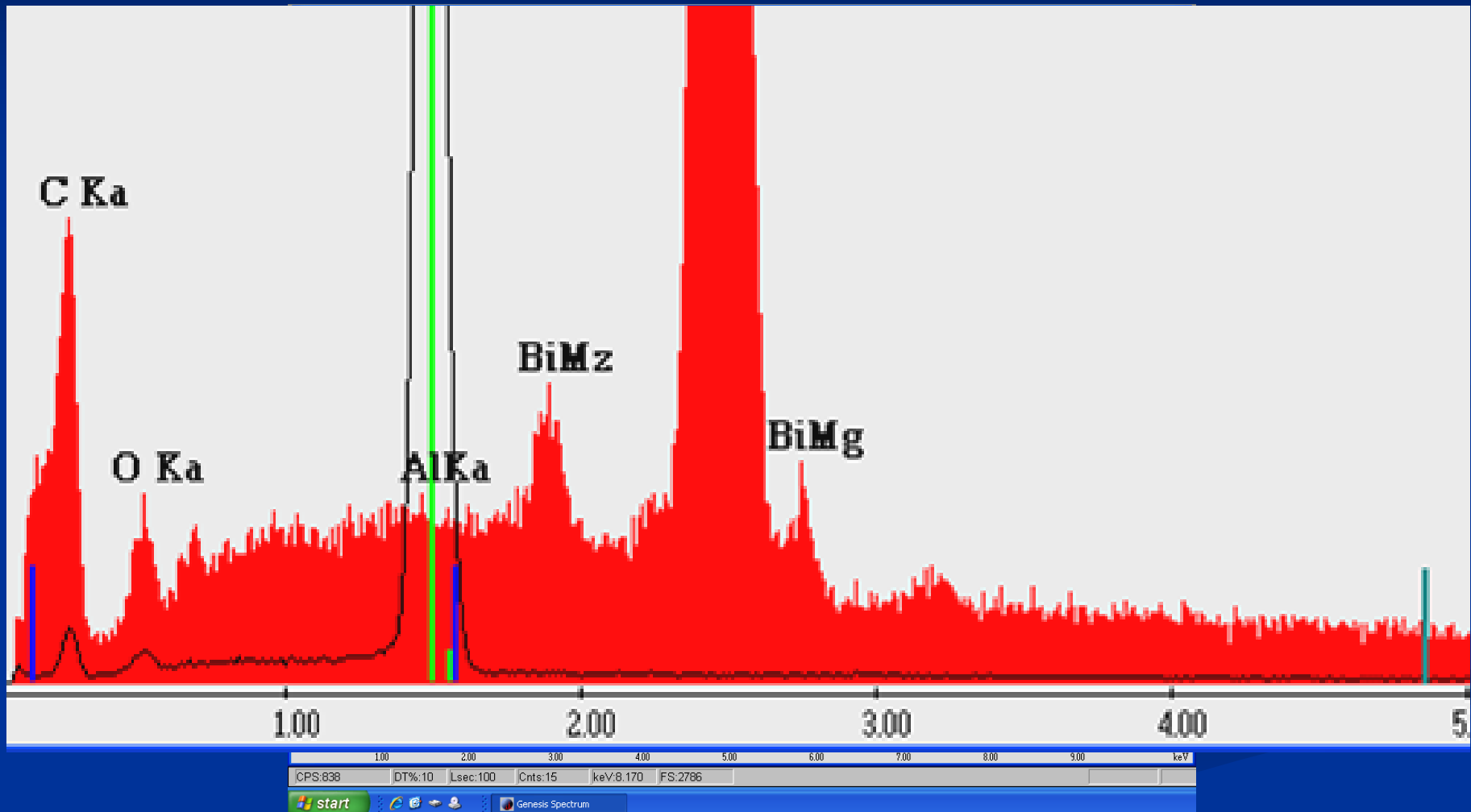


Zakres widma z wyciętym „bremsstrahlung”
- Absorpcja na okienku spektrometru EDS

A = 10 keV
B = 5 keV
C = 3 keV

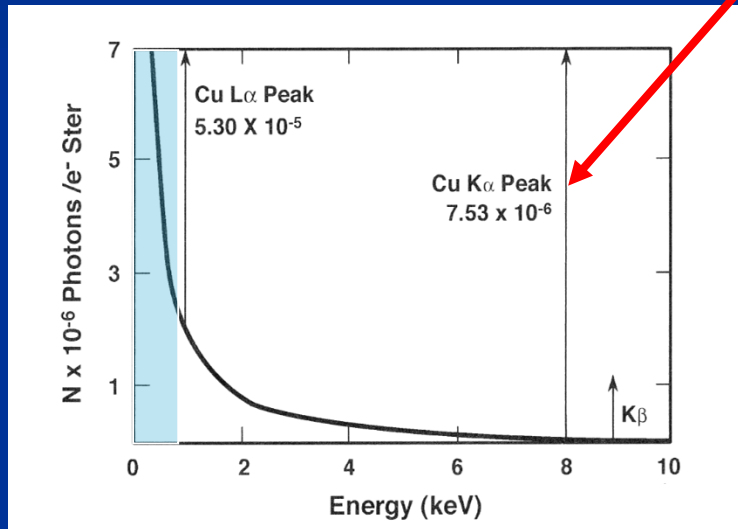
Wzrost natężenia I_{cm} wraz z liczbą atomową Z związany jest z oddziaływaniem Coulombowskim jądra \rightarrow większy ładunek silniej oddziałuje na elektrony wiązki

Natężenie *brehmsstrahlung* dla Al będzie bardzo małe w porównaniu z Bi (dla tych samych warunków pomiarowych – identyczny prąd wiązki elektronów!)

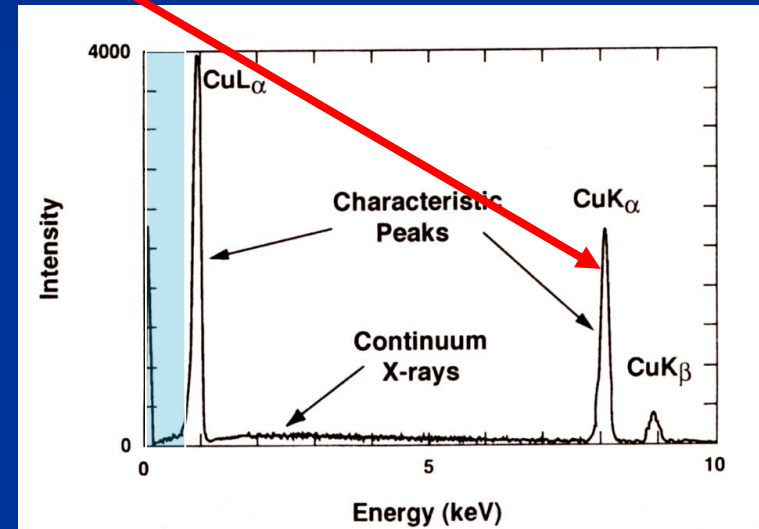


Rozmycie szerokości linii spektralnej ca 70x – rozdzielczość EDS

Widmo teoretyczne (Cu, 20 keV)



Widmo eksperymentalne (Cu, 20 keV)



Bremsstrahlung – duży kłopot podczas analizy
Obniżenie granicy wykrywalności
(piki promieniowania charakterystycznego „utopione”
w widmie ciągłym)

Promieniowanie charakterystyczne

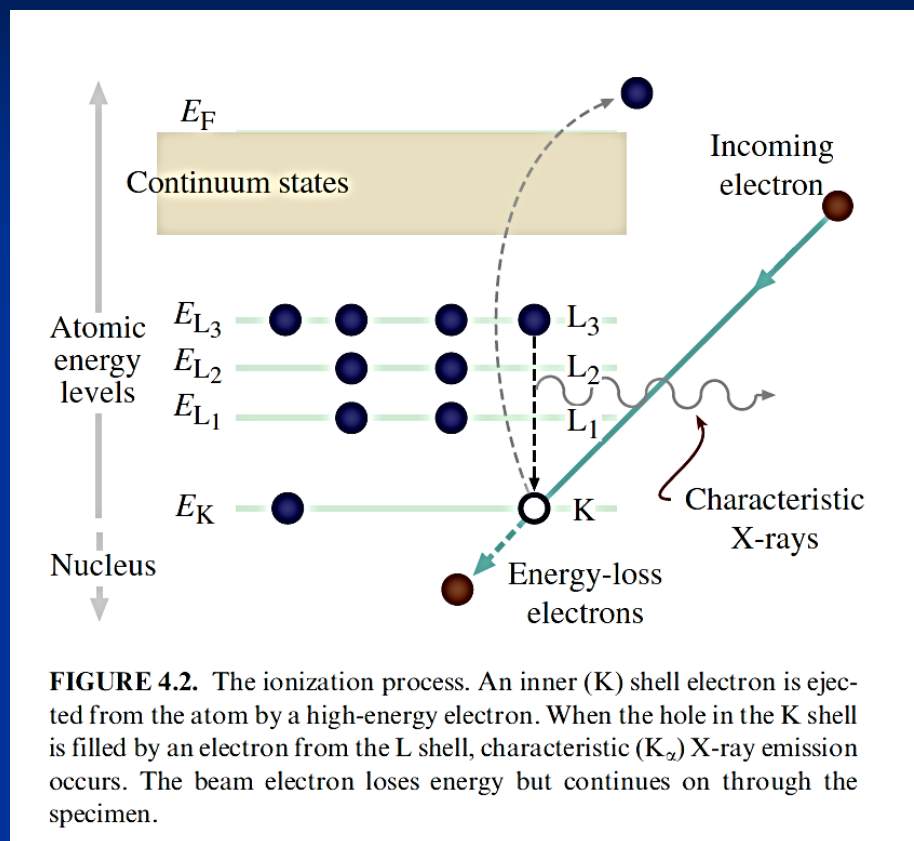


FIGURE 4.2. The ionization process. An inner (K) shell electron is ejected from the atom by a high-energy electron. When the hole in the K shell is filled by an electron from the L shell, characteristic (K_α) X-ray emission occurs. The beam electron loses energy but continues on through the specimen.

Teoria przewiduje, że nie wszystkie przejścia pomiędzy powłokami są dozwolone

Np. dla Cu:

Przejście elektronu z podpowłoki $L_3 \rightarrow K$

Przejście elektronu z podpowłoki $L_2 \rightarrow K$

Przejście elektronu z podpowłoki $L_1 \rightarrow K$

prom. rtg. $K\alpha_1$ o energii $E_{K\alpha_1} = E_K - E_{L_3}$

prom. rtg. $K\alpha_2$ o energii $E_{K\alpha_2} = E_K - E_{L_2}$

brak emisji fotonu

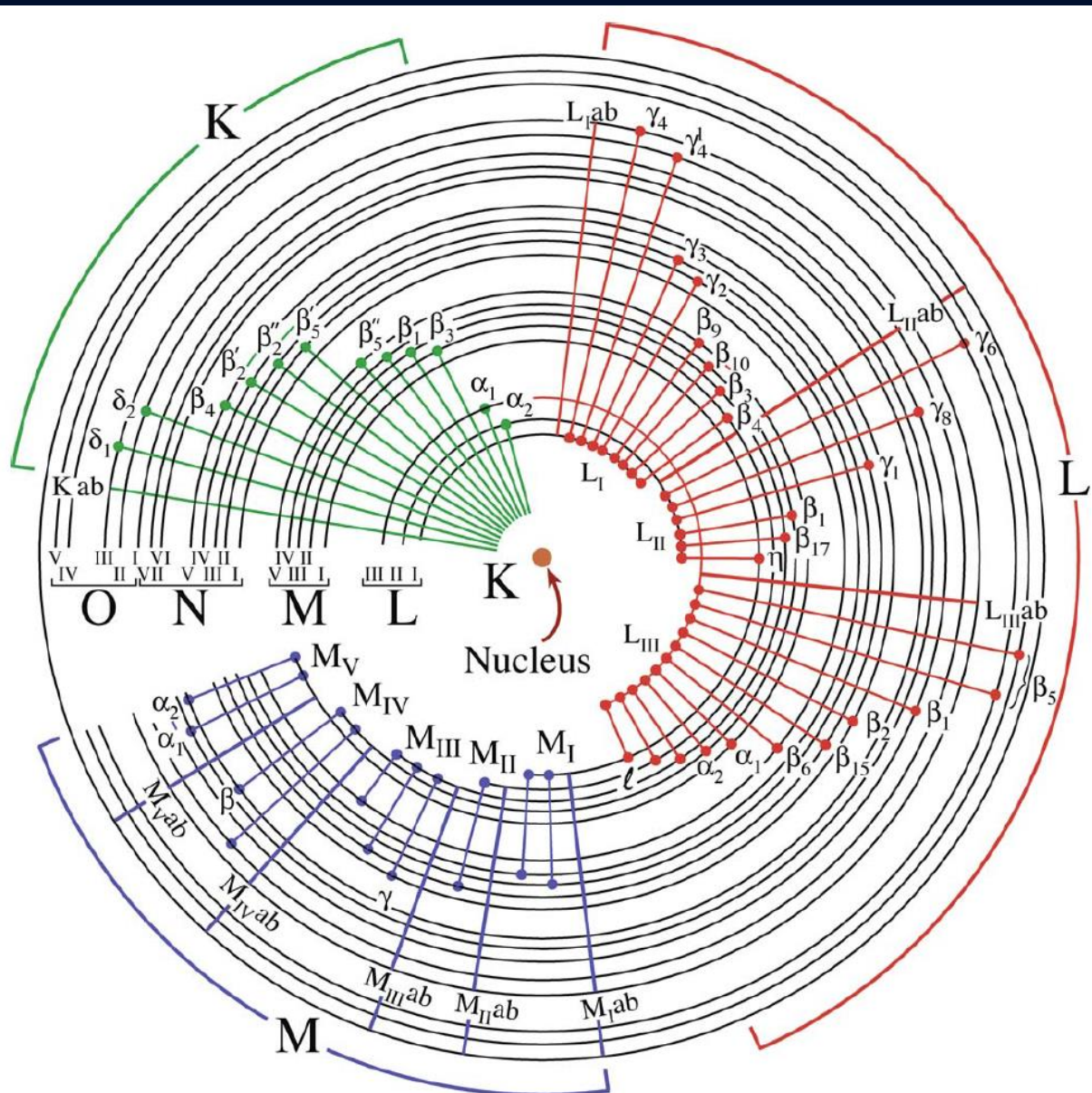


FIGURE 4.3. The complete range of possible electron transitions that give rise to K, L, and M characteristic X-rays. Not all these X-rays are detectable by the XEDS in the TEM.

Krytyczna energia jonizacji

energia potrzebna do usunięcia elektronu z powłoki

Critical Excitation Energy

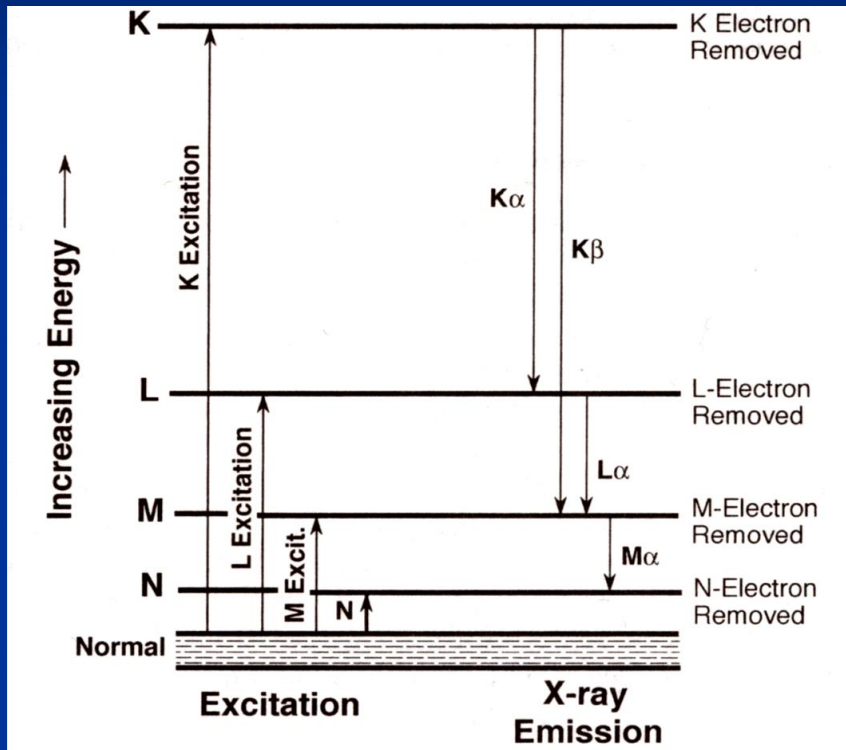


Table 6.2. Critical Ionization Energies for Pt, Nb, and Si

Shell	E_c for Pt (keV)	E_c for Nb (keV)	E_c for Si (keV)
K	78.39	18.99	1.839
L_I	13.88	2.697	0.149
L_{II}	13.27	2.464	0.099
L_{III}	11.56	2.370	0.099
M_I	3.296	0.468	
M_{II}	3.026	0.378	
M_{III}	2.645	0.363	
M_{IV}	2.202	0.207	
M_V	2.122	0.204	

Reguła:
Pracujemy z energią wiązki elektronowej 2-3 większą od krytycznej energii jonizacji dla danego pierwiastka !!!

Energia charakterystycznego promieniowania jest zawsze $<$ od krytycznej energii jonizacji dla danej powłoki, z której elektron został usunięty

Np. dla Si: $E_{K\alpha} = 1.740 \text{ keV} < E_c = 1.839 \text{ keV}$

TABLE 4.2 Difference Between E_c and E_K

Element	Critical ionization energy E_c (keV)	X-ray energy E_K (keV)
C	0.282	0.277
Al	1.562	1.487
Ca	4.034	3.692
Cu	8.993	8.048
Ag	25.531	22.163

Note that the energies may be affected by bonding states but shifts will only be a few eV.

Prawo Moseley'a (1914)

opisuje związek między liczbą atomową Z a energią/długością fali emitowanego prom. rtg.



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

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

A, C – stałe

Np.

$C = 1.13$ dla serii K

$C = 7$ dla serii L

Promieniowanie charakterystyczne – ściśle zdefiniowania energia/długość fali dla wzbudzanego pierwiastka

Energie powłok elektronowych zmieniają się w dyskretny sposób wraz z liczbą atomową

Zakres penetracji elektronów w materiale tarczy – Kanaya i Okayama (1972)

$$R_{K-O} = \frac{0.0276A}{Z^{0.89}\rho} E_0^{1.67} \quad \mu\text{m}$$

A – ciężar atomowy (g/mol),

Z – liczba atomowa

ρ – gęstość (g/cm³)

E_0 – energia elektronów wiązki (keV)

$$\rho R_{K-O} = k E_0^n \quad \mu\text{m}$$

k – stała materiałowa = 0.0276 A/Z^{0.89}

E_0 – energia elektronów wiązki (keV)

n – 1.2-1.7

Głębokość wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego (ciągłego i charakterystycznego) – Kanaya i Okayama (1972)

$$\rho R_{K-O} = k (E_0^n - E_c^n) \quad \mu\text{m}$$

k – stała materiałowa = 0.0276 A/Z^{0.89}

k – f(A,Z)

E_c – krytyczna energia jonizacji dla prom. charakterystycznego lub określona energia dla prom. ciągłego

n – 1.2-1.7

Głębokość wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego (ciągłego i charakterystycznego) jest **ZAWSZE MNIEJSZA** od głębokości penetracji elektronów !!!

Głębokość wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego (ciągłego i charakterystycznego) – Anderson-Hasler (1966)

$$R_{A-H} = \frac{0.064}{\rho} (E_0^{1.68} - E_c^{1.68}) \quad \mu\text{m}$$

Przykład:

Cu, $\rho_{\text{Cu}} = 8.93 \text{ g/cm}^3$,

$E_0 = 20 \text{ keV}$

$$E_c = 0 \text{ keV}$$

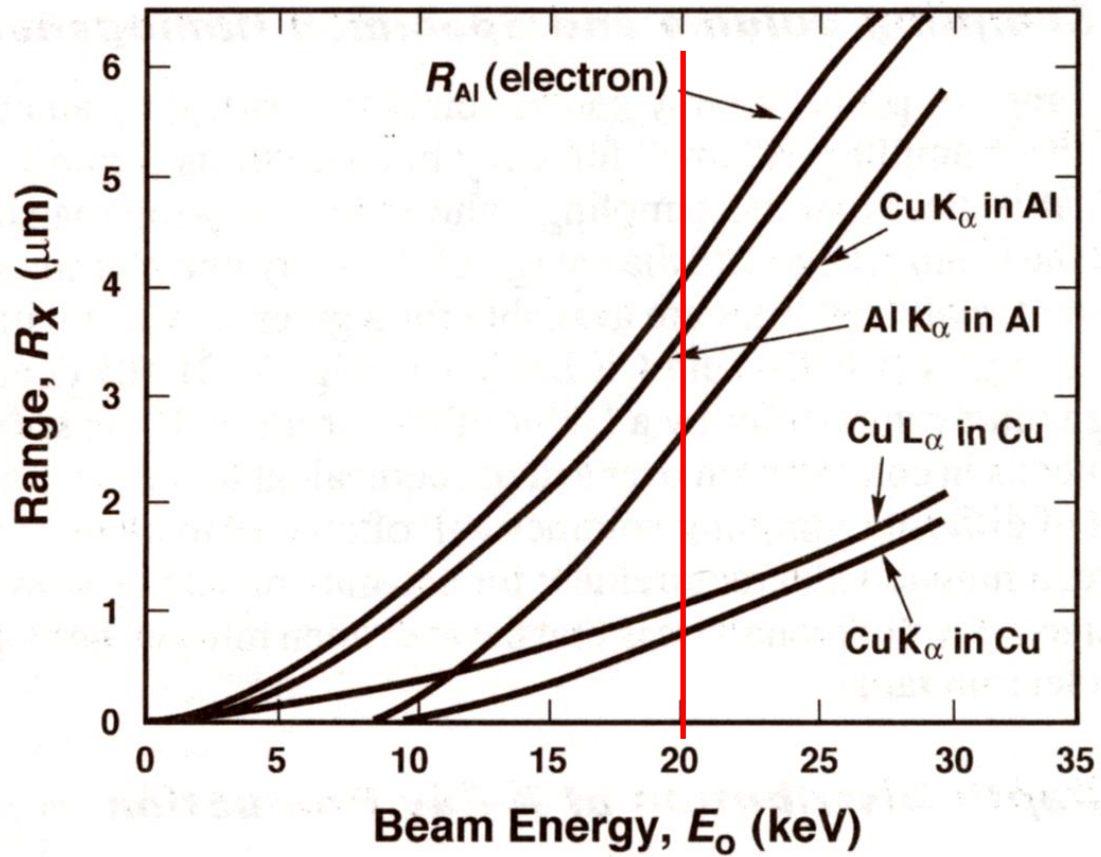
$$R = \frac{0.064}{8.93} 20^{1.68} = 1.10 \mu\text{m}$$

$$\text{Cu} - \text{L}\alpha (E_c = 0.933 \text{ keV})$$

$$R = \frac{0.064}{8.93} (20^{1.68} - 0.933^{1.68}) = 1.09 \mu\text{m}$$

$$\text{Cu} - \text{K}\alpha (E_c = 8.993 \text{ keV})$$

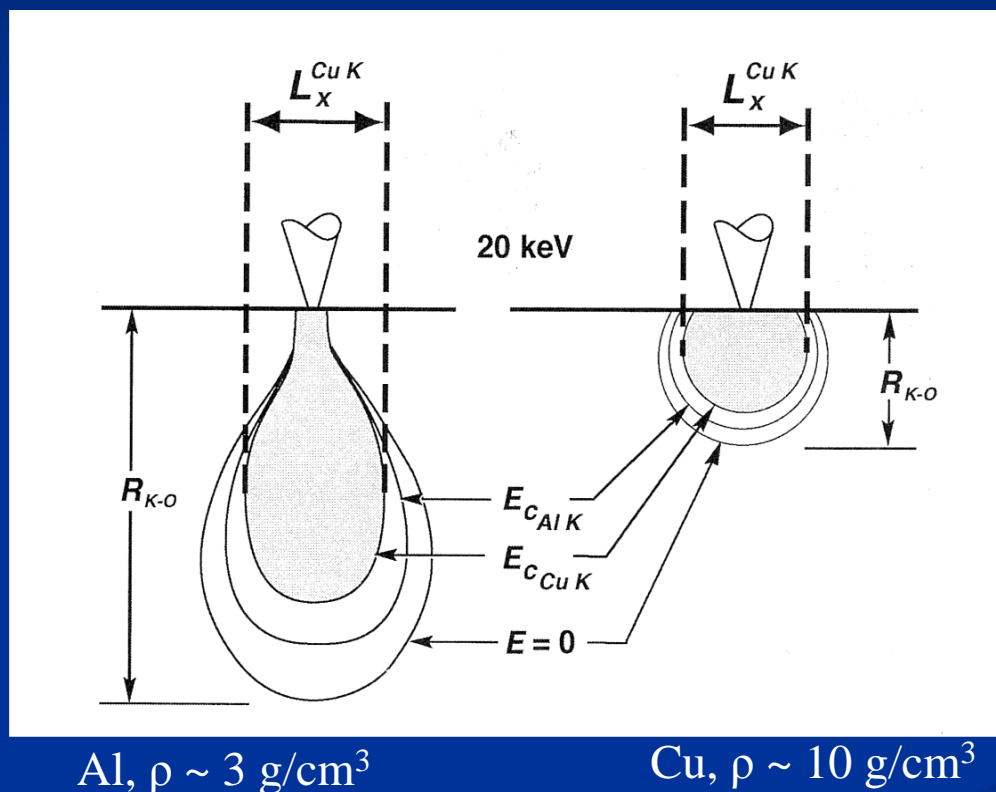
$$R = \frac{0.064}{8.93} (20^{1.68} - 8.993^{1.68}) = 0.81 \mu\text{m}$$



Przestrzenna zdolność rozdzielcza promieniowania rtg. w próbce litej (SEM)

Uwaga:

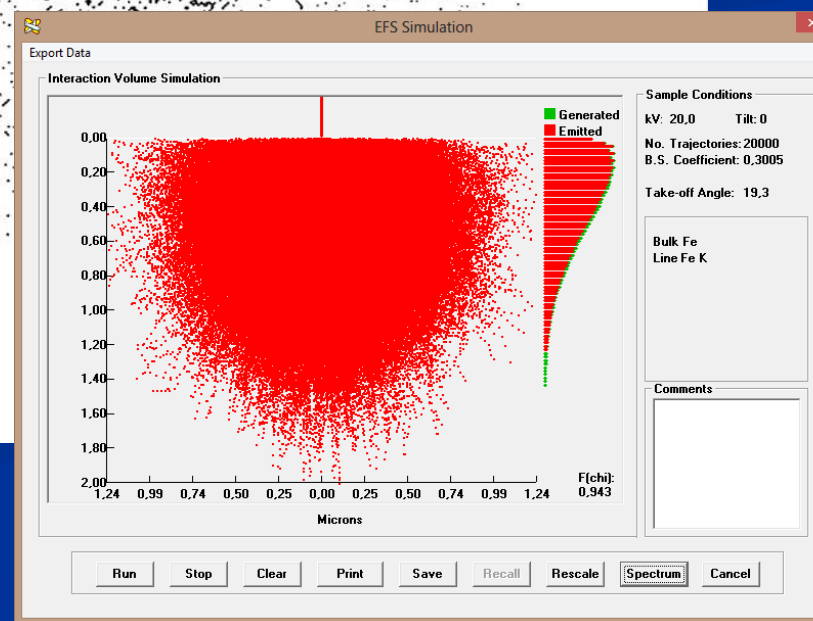
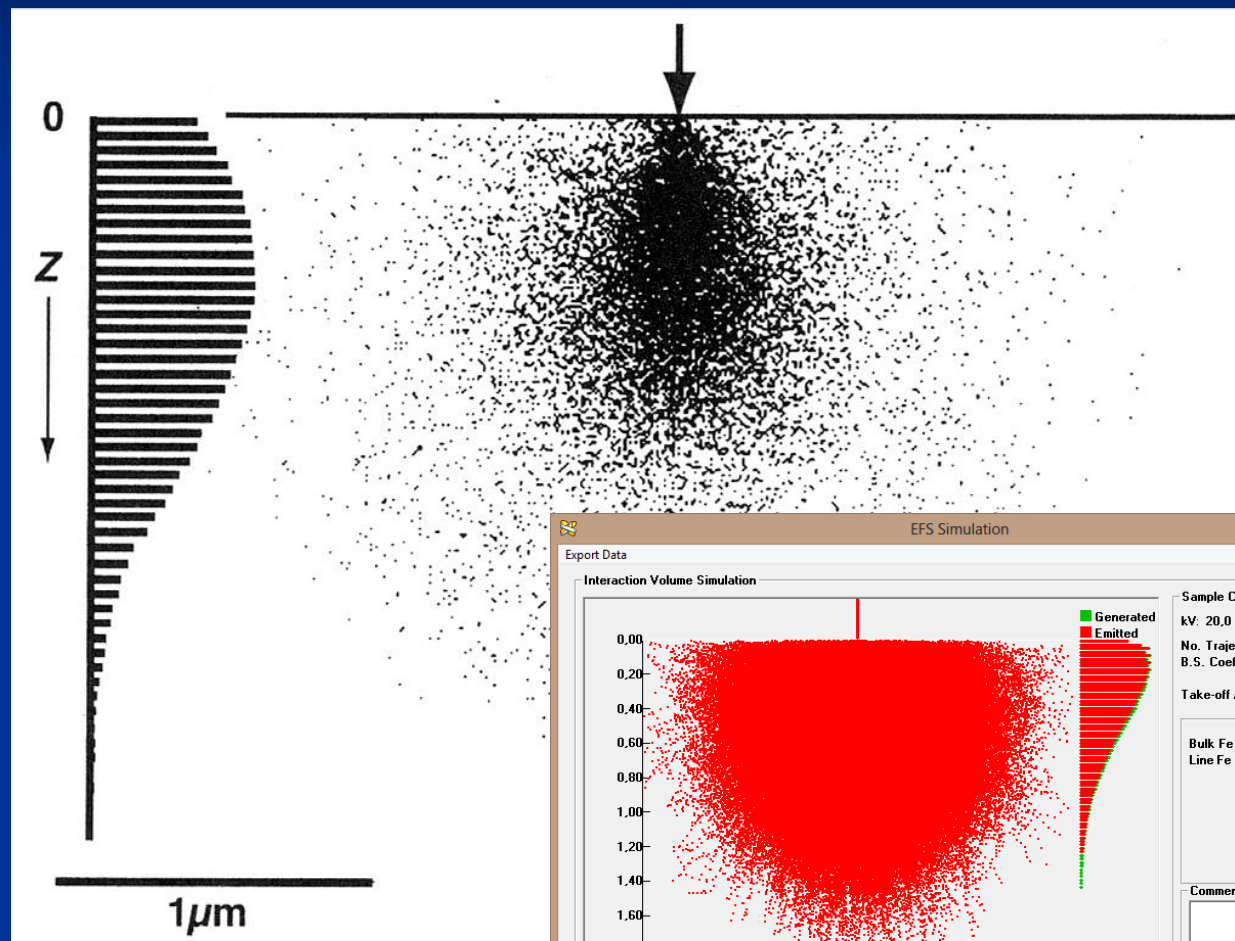
Zmienia się kształt i objętość, z której generowane jest prom. rtg.



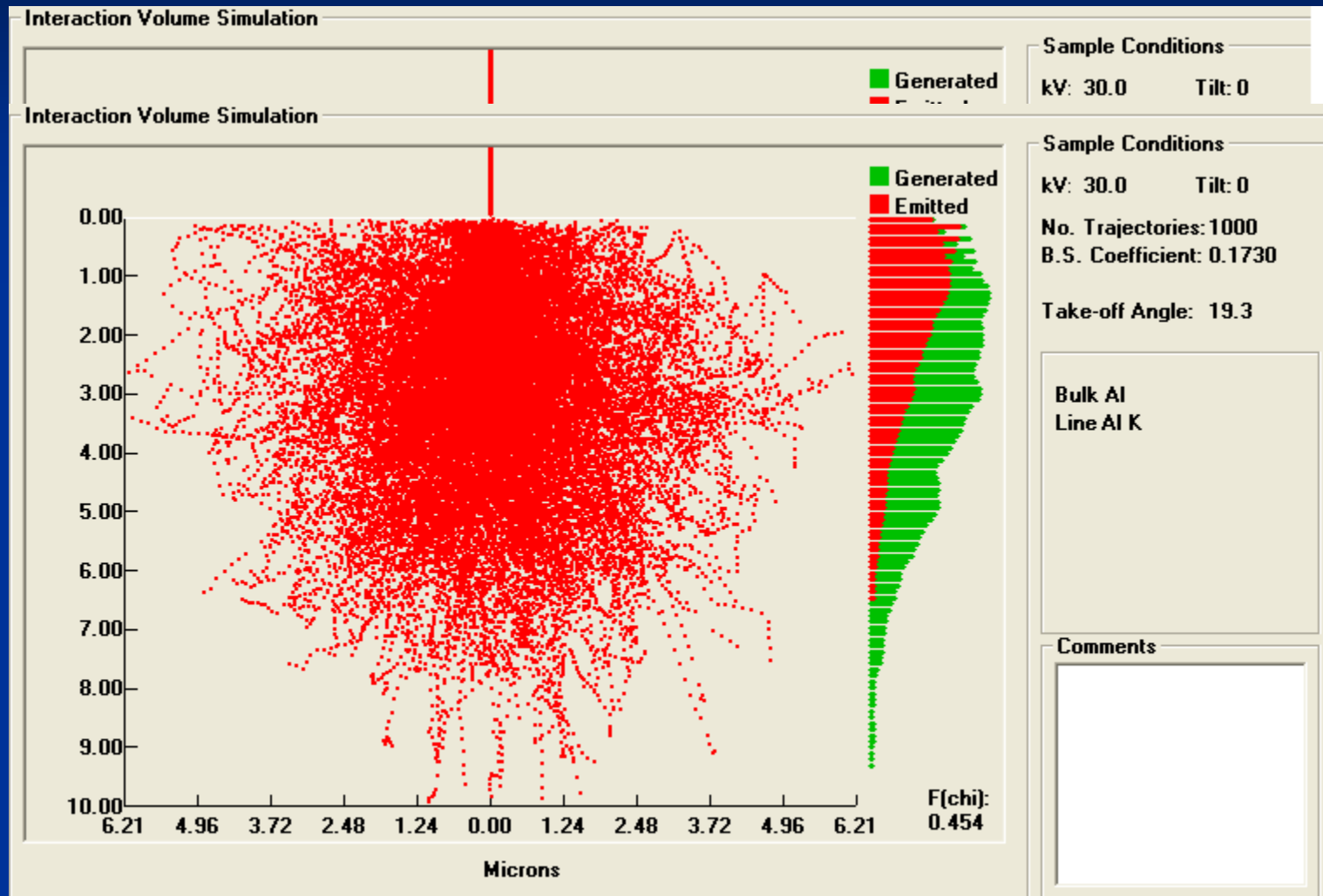
Przestrzenna zdolność rozdzielcza L_x powstaje przez projekcję maksymalnej średnicy rozkładu prom. rtg. na powierzchnię próbki

Rozkład natężenia prom. rtg. na głębokości próbki litej (SEM)

Histogram
wzbudzenia
prom. rtg. z
głębokością, tzw.
funkcja $\varphi(\rho Z)$.
Maksimum
produkcji prom.
rtg. znajduje się
pod powierzchnią
próbki!

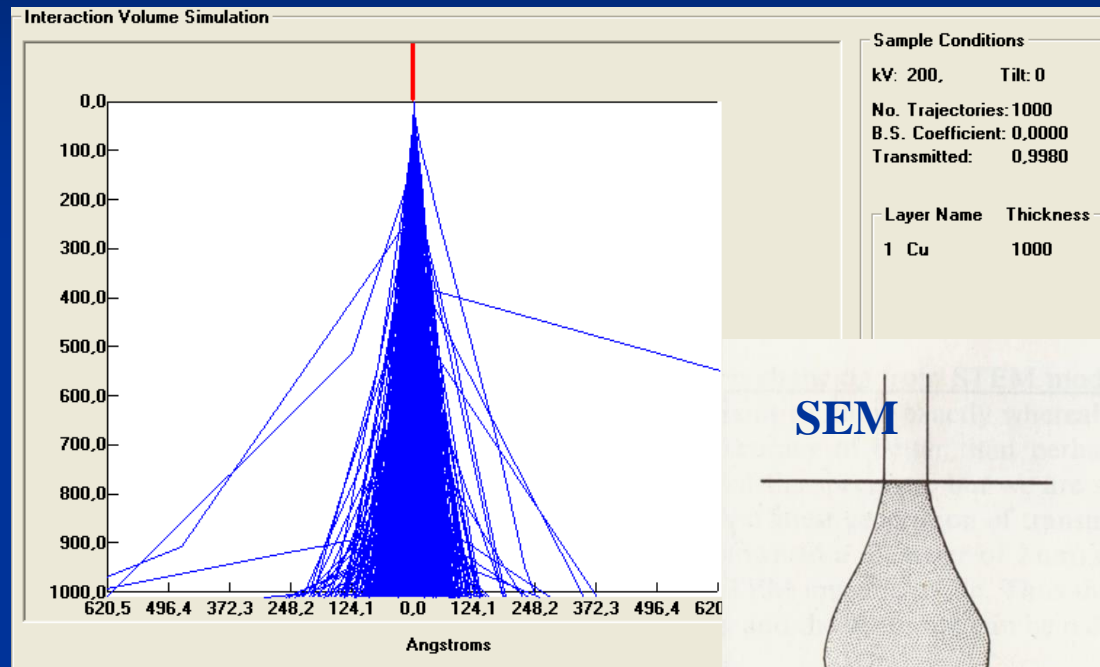


Symulacja Monte Carlo wzbudzenia linii Al K α , 30 keV

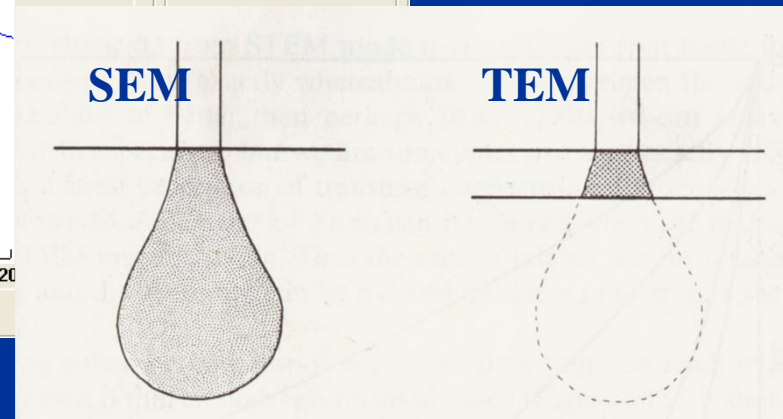


Zmienna liczba trajektorii: 1000 i 10050

Przestrzenna zdolność rozdzielcza promieniowania rtg. w cienkiej folii (TEM)



Cu, $\rho \sim 10 \text{ g/cm}^3$



W TEM przestrzenna zdolność rozdzielcza L_x limitowana jest poszerzeniem wiązki elektronowej wewnątrz cienkiej folii

Nateżenie emitowanego charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego

Przekrój czynny na jonizację wewnątrznych powłok elektronowych wg Bethgo (1930)

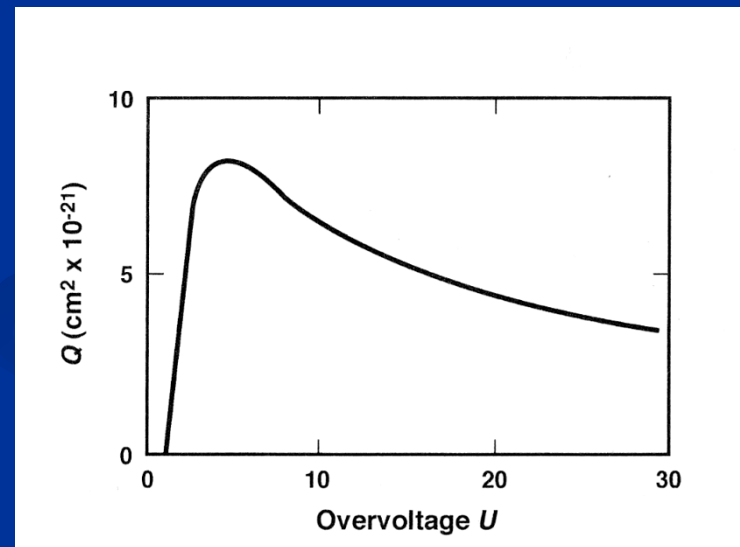
$$Q = 6.51 \times 10^{-20} \frac{n_s b_s}{U E_c^2} \ln(c_s U)$$

n_s – liczba elektronów na danej powłoce np. $n_s=2$ dla powłoki K

b_s, c_s – stałe dla danej powłoki

E_c – krytyczna energia jonizacji danej powłoki

U – „**overvoltage**” - krotność krytycznej energii jonizacji



$$U = \frac{E_0}{E_c} \quad !!!$$

Prawdopodobieństwo jonizacji rośnie silnie od $U = 1$ i osiąga maksimum dla $U \approx 3$

Np. dla E_c Si K = 1.839 keV, max. jonizacja powłoki nastąpi dla $E_0 \approx 5.5$ keV

Nateżenie emitowanego charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego

SEM (Green 1963, Lifshin 1980)

$$I_c = i_p a \left(\frac{E_o - E_c}{E_{ch}} \right)^n = i_p a (U - 1)^n$$

i_p – prąd wiązki

a, n – stałe

U – overvoltage !!!

Krotność krytycznej energii jonizacji

TEM

n_x – liczba fotonów/ e^-

Q – przekrój czynny

N_o – liczba Avogadro

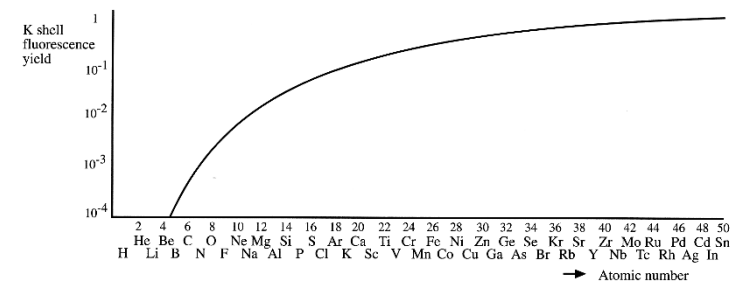
ρ – gęstość,

t – grubość folii !!!

$$n_x = Q \omega N_o \frac{1}{A} \rho t$$

$$\omega = \frac{Z^4}{a + Z^4}$$

ω – wydajność fluorescencji rtg.



$$I_c = i_b \left(\frac{E_0 - E_c}{E_c} \right)^n$$

$$I_{cm} = i_b Z \left(\frac{E_0 - E_v}{E_v} \right)$$

$$\frac{P}{B} = \frac{I_c}{I_{cm}} = \frac{\left(\frac{E_0 - E_c}{E_c} \right)^n}{Z \left(\frac{E_0 - E_v}{E_v} \right)}$$

$$E_v \approx E_c$$

$$\frac{P}{B} = \frac{I_c}{I_{cm}} = \frac{1}{Z} \left(\frac{E_0 - E_c}{E_c} \right)^{n-1}$$

E_0 – energia wiązki
elektronowej

E_c – krytyczna energia
jonizacji

E_v – wybrana energia
widma ciągłego

I_n – natężenie
promieniowania
charakterystycznego

I_v – natężenie
promieniowania
ciągłego

i_B - prąd wiązki
elektronowej

Gdy różnica pomiędzy energią E_0 a krytyczną energią jonizacji E_c (wyrażenie: $E_0 - E_c$) rośnie to:

- **Peak to Background ratio rośnie**
- **Granica wykrywalności (mass fraction) maleje (poprawia się!!!)**

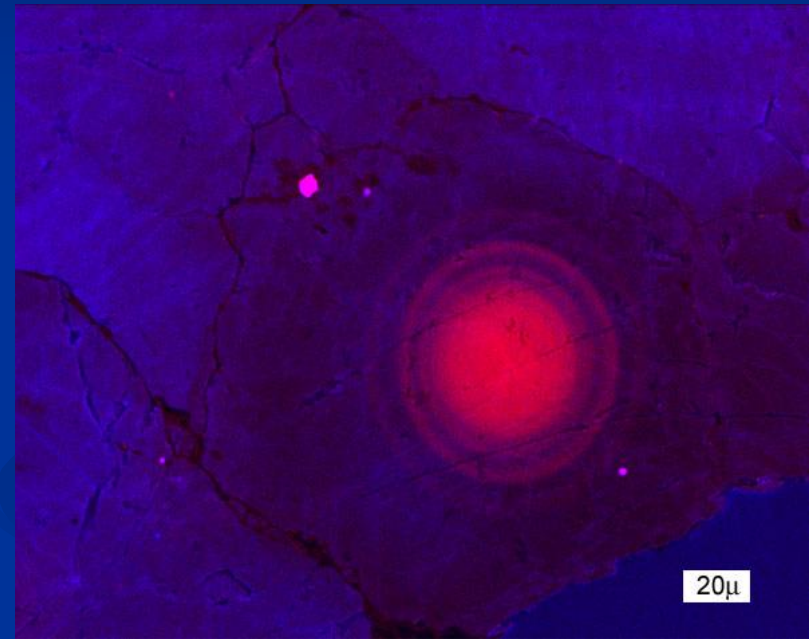
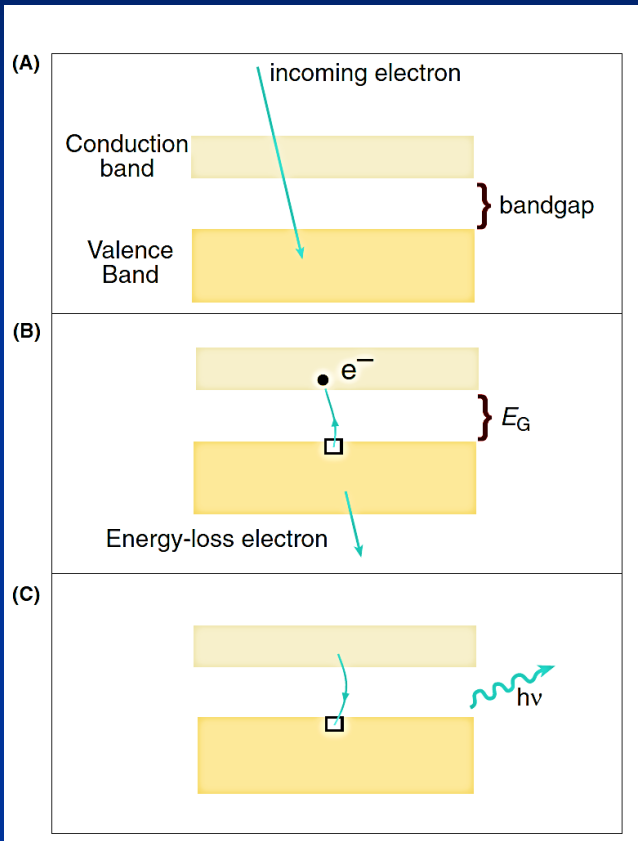
Katodoluminescencja – emisja fotonów w zakresie światła widzialnego i ultrafioletu

występuje w:
izolatorach,
półprzewodnikach

A: pasmo przewodnictwa puste, pasmo walencyjne wypełnione

B: elektron w paśmie przewodnictwa, „dziura” w paśmie walencyjnym

C: rekombinacja i anihilacja pary elektron-„dziura”
emisja fotonu $h\nu = E_{\text{GAP}}$



Ponieważ E_{GAP} jest ściśle określona, to emitowane promieniowanie ma ściśle określoną długość fali (energię) charakterystyczną dla danego pierwiastka

$$E_{\text{GAP}} = 2.4 \text{ eV (CdS)}$$

$$E_{\text{GAP}} = 1.1 \text{ eV (Si)}$$

Jeżeli nie zrobimy nic - nastąpi rekombinacja elektronów z „dziurami” → emisja promieniowania

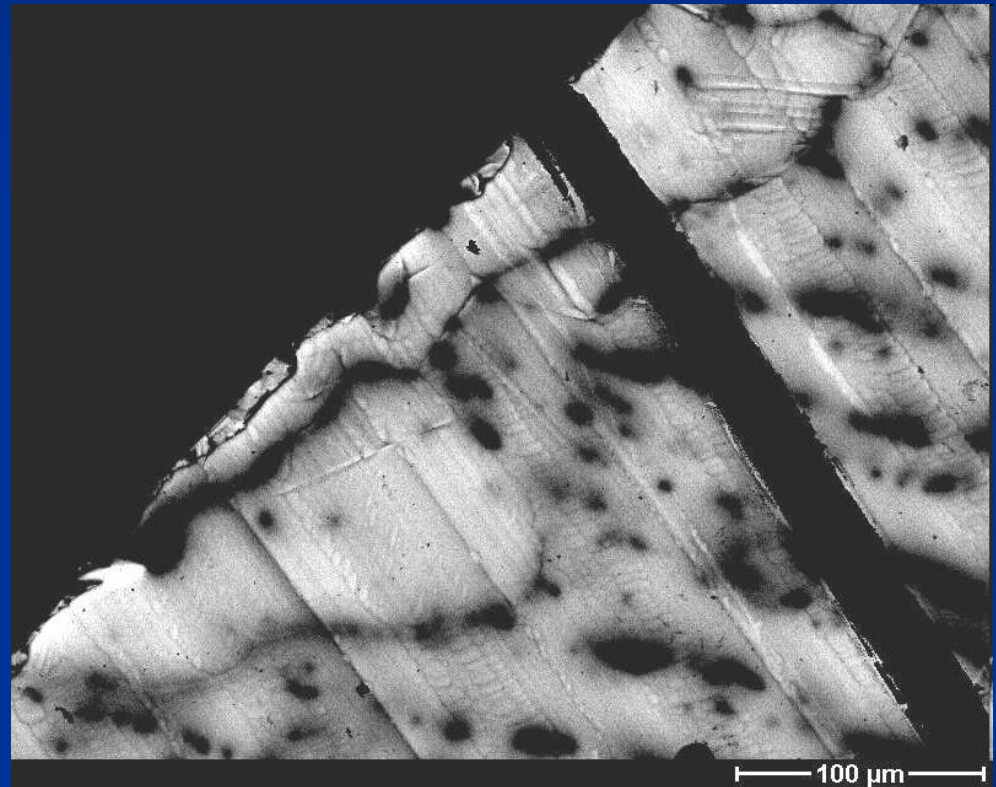
Jeżeli przyłożymy potencjał do próbki - rozdzielimy elektrony i „dziury” .

Pikoamperomierzem mierzymy sygnał w próbce – próbka działa jako swoisty detektor!

Mierzony prąd w próbce to: „Electron Beam Induced Current” - EBIC

Jeżeli będziemy go monitorować podczas skanowania wiązką po powierzchni próbki

„Charge-Collection Microscopy” or CCM



Obraz EBIC krzemu z baterii słonecznej
ciemne miejsca to centra rekombinacji

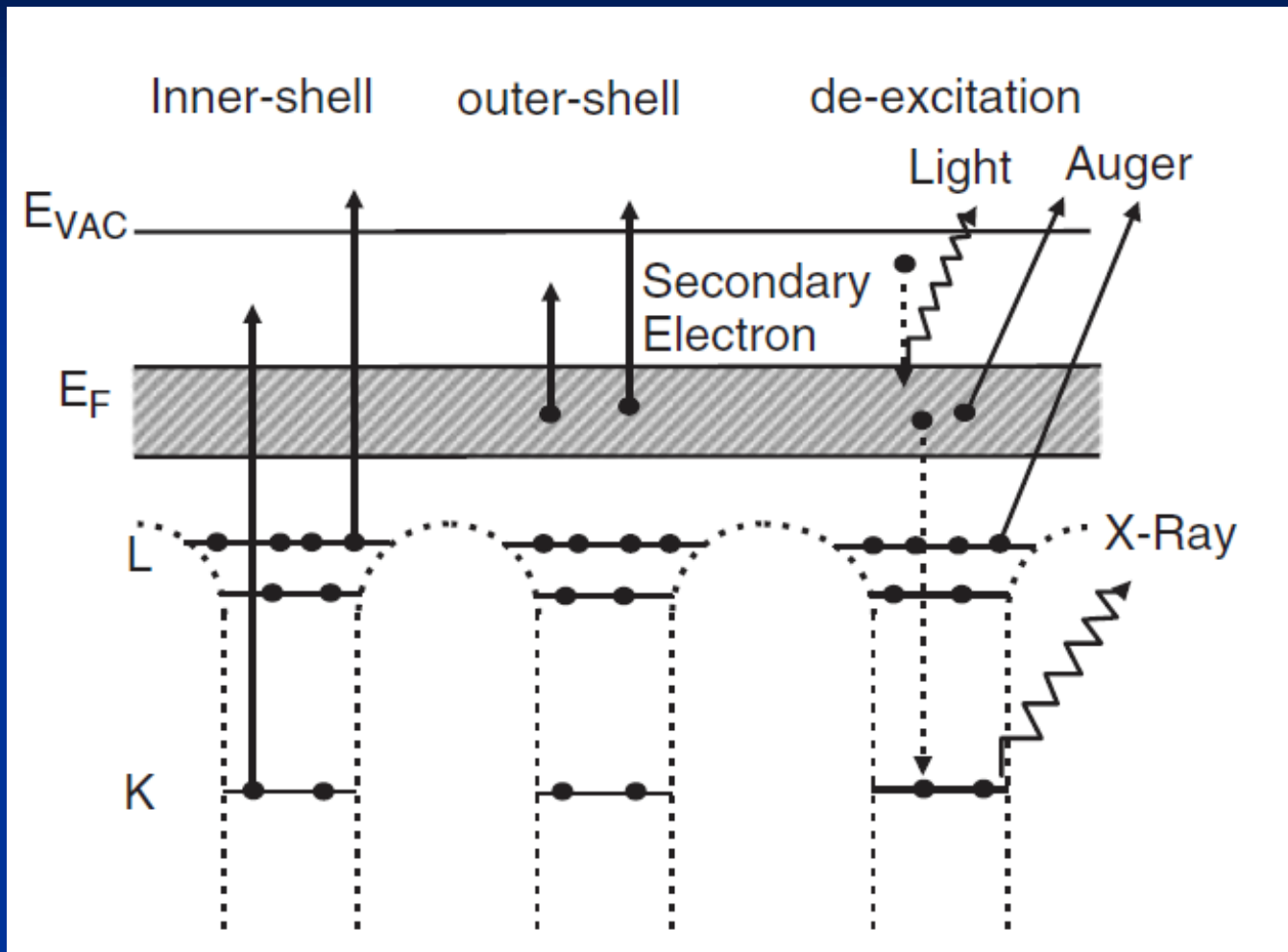


Diagram of inelastic excitations, X-ray, photon and Auger emissions with respect to different energy levels.