

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

621.385.833

ЦВЕТНОЙ КОНТРАСТ В РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ*Г. В. Спивак, Г. В. Сапарин, М. К. Антошин*

При бомбардировке электронами твердого тела, помещенного в растровый электронный микроскоп (РЭМ), могут возникать изображения объекта, вызванные широким кругом физических явлений. Вторичная электронная эмиссия (ВЭЭ), световое катодолюминесцентное и рентгеновское излучения используются для получения изображений в РЭМ.

ВЭЭ в основном дает информацию о микрогеометрии, катодолюминесценции (КЛ), благодаря возбуждению оптического спектра, определяемого зонной структурой у полупроводников и диэлектриков, чувствительной к химическому составу вещества. Рентгеновское излучение, содержащее характеристическую составляющую, дает сведения о наличии отдельных элементов в образце ¹⁻⁴.

КЛ и рентгеновское излучение ⁵ не подменяют, а дополняют друг друга. Важно знать не только наличие элементов, но где и какие имеются в образце химические соединения. В этих локальных данных особенно пугаются биология, минералогия, физика диэлектриков и полупроводников. Эту информацию можно извлечь из КЛ, опираясь на видимую и прилегающие к ней ультрафиолетовую и инфракрасную части спектра. Диагностические возможности КЛ реализуются двумя способами:

1) получением изображения: а) в черно-белом (ч/б) варианте, б) в цвете, в) в «квазицвете»;

2) выводом оптического сигнала за пределы рентгеновского микроанализатора или РЭМ на спектральный прибор.

Оба способа могут быть сведены в единую систему, дающую обзор всего изображения и локальное наблюдение спектра. Рентгеновский микроанализатор, снабженный оптическим микроскопом для визуализации объекта, бомбардируемого электронным лучом, позволил непосредственно наблюдать цветную КЛ ^{6, 7}. Благодаря применению микроанализатора, а не РЭМ, разрешение было не лучше единиц микрона. Свечение люминофоров в РЭМ описано в ряде работ ⁸, однако в силу специфичности объекта разрешение было того же порядка ¹. Вывод спектра КЛ выполнен в исследованиях ⁹⁻¹¹. Применение квазицветности, т. е. искусственно окрашенного изображения (с использованием цветного фильтра), для получения объемного изображения осуществлено в работе ¹². В этой же работе предложены и другие интересные применения. Использование фильтров для наблюдения триад цветных экранов в ч/б изображении сообщено в работе ¹³.

Нами были разработаны две системы ¹⁴ получения цветных катодолюминесцентных (ЦКЛ) изображений: однокапальная, частично содержащая элементы устройств ^{12, 13}, и новая — многоканальная, имеющая ряд преимуществ по сравнению с одноканальной и способами, описанными

в работах ^{12, 13}. В одноканальной системе «а» (рис. 1) выполняется следующая совокупность операций: 1) применением трех цветных фильтров получают три «профильтрованных» ч/б изображения; 2) с экрана кинескопа эти три ч/б изображения фиксируются фотокамерой последовательно; 3) три световых проектора через соответствующие цветные фильтры одновременно «окрашивают» ранее полученные ч/б негативы. Полученное, т. е. синтезированное, изображение окончательно фиксируется на цветную пленку.

В многоканальной системе «б» (рис. 2) имеется не менее трех каналов для ЦКМ с прямым выводом оптического сигнала на экран цветного

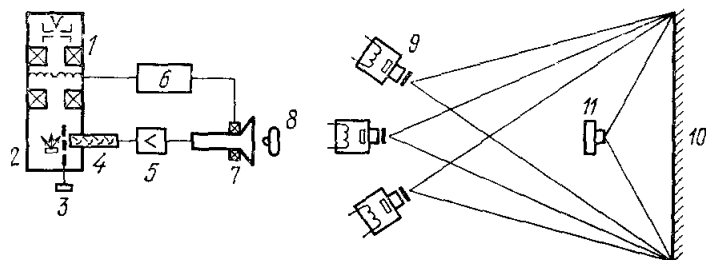


Рис. 1. Одноканальная схема получения цветных изображений в РЭМ методом аддитивного синтеза цветоделенных снимков.

1 — колонна РЭМ, 2 — объект, 3 — сменные фильтры, 4 — ФЭУ, 5 — усилитель, 6 — генератор развертки, 7 — кинескоп, 8 — фотокамера, 9 — диапроекторы с фильтрами, 10 — экран, 11 — фотокамера с цветной пленкой.

кинескопа. Хотя каждый ФЭУ приспособлен к определенному участку спектра, тем не менее необходима двойная система коррекции цвета: 1) по цветовой температуре (воздействием на электронные пушки кинескопа) и 2) по динамической части системы усиления (левая часть рис. 2). Необходимость в сложной системе цветовой коррекции вызвана тем, что

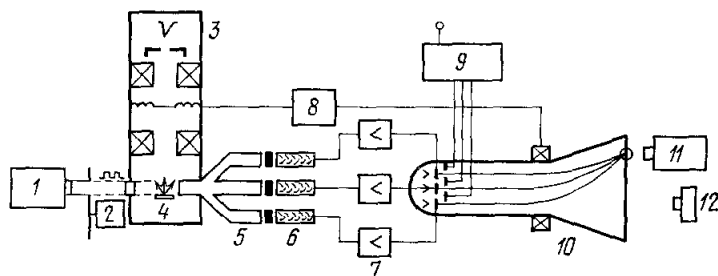


Рис. 2. Функциональная схема получения цветных изображений в РЭМ с использованием цветной видеоконтрольной системы.

1 — источник света, 2 — прерыватель света, 3 — электронно-оптическая часть РЭМ, 4 — объект, 5 — светопроводы, 6 — ФЭУ с фильтрами, 7 — усилители, 8 — генератор развертки, 9 — блок коррекции цвета, 10 — цветной кинескоп, 11 — пирометр, 12 — фотокамера с цветной пленкой.

при ЦКМ становятся высокими требования к интенсивности и оттенкам цвета (из-за помех, создаваемых фильтрами, согласованием цветочувствительности ФЭУ с другими звеньями РЭМ).

Основное достоинство системы «б» состоит в том, что изображение по всем цветам формируется одновременно. Это позволяет наблюдать как статические, так и динамические явления: нет надобности в смене фильтров или в промежуточном фотографировании, как в случае метода «а». Возможно непосредственное наблюдение с экрана, а при желании изобра-

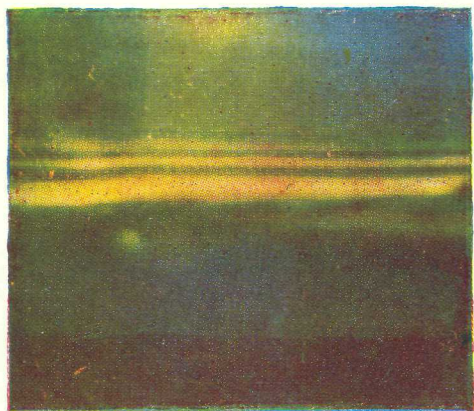


Рис. 3. Катодолюминесцентное изображение светодиода на основе GaP.
Увеличение 200×.

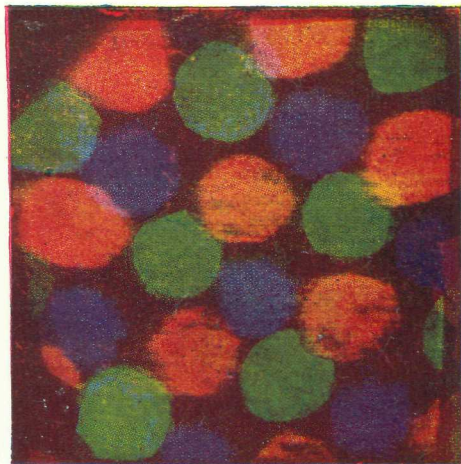


Рис. 4. Триада цветного масляного ки-
нескопа типа 59ЛКЗЦ.
Увеличение 200×.



Рис. 5. Кристалл молибдошеелита.
Увеличение 200×.



Рис. 6. Катодолюминесцентное изобра-
жение зональности замещения молибдо-
шеелита шеелитом и молибденитом.
Увеличение 1000×.

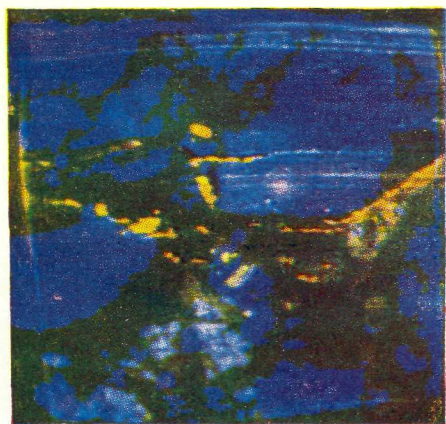


Рис. 7. Микрофотография гранита рапакиви из Карелии при регистрации полного катодолуминесцентного излучения.

Увеличение $70\times$.

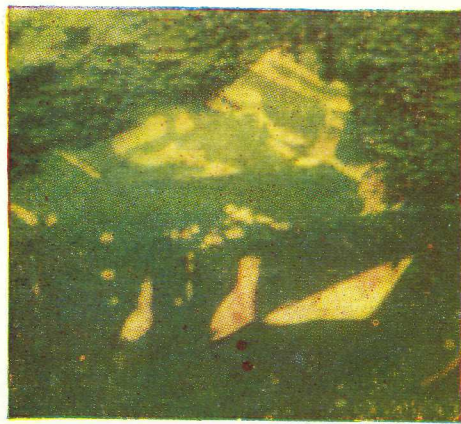


Рис. 8. Катодолуминесцентное изображение сфалерита.

Увеличение $200\times$.

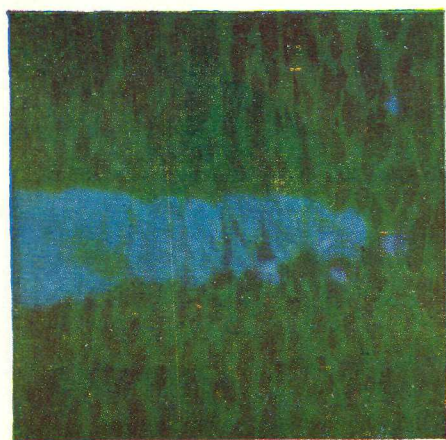


Рис. 9. Карбонатная конкреция с включением зерна полевого шпата.

Увеличение $400\times$.



Рис. 10. Кристаллы ZnSe при температуре жидкого азота.

Увеличение $200\times$.

жение фиксируется на цветную пленку. Для обеспечения приема слабых и неискаженных сигналов система «б» содержала еще ряд приспособлений, служащих для установления произвольной температуры образца, защиты объекта от полимерных пленок, съема заряда, электронной стробоскопии, выделения сигналов на уровне шумов. В статье¹⁵ указаны интересные свойства фосфида галлия. На рис. 3 представлено изображение светодиода, находившегося при комнатной температуре. В ЦКЛ видна люминесцентная зеленая полоса, расположенная в p -области, далее идет темный $p-n$ -переход, затем яркий n_+ -участок, вновь темный $p-n$ -переход, подложка — n -область. При понижении температуры до азотной возникает новая красная полоса, располагающаяся вблизи $p-n$ -перехода. Также видны оранжевая и зеленая полосы, которые размещаются в соответствии с оптимумом легирующей примеси. Такую динамическую картину позволяет наблюдать система «б».

Интересны наблюдения в РЭМ экранов, состоящих из цветных триад¹³. На синтезированном изображении, полученном нами (рис. 4), видны отдельные кружки, которые по цвету не являются спектрально чистыми, что может вносить помеху в качество изображения. На рис. 5 и 6 представлены¹⁶ образцы горных пород, содержащие кристаллы шеелита (голубые) и молибдошеелита (желтые) с примыкающим к ним участком молибденита (темные). Четкая дифференциация по цвету хорошо видна и на рис. 6 ($1000\times$), где, например, вокруг темной чешуйки молибденита располагается голубая каемка чистого шеелита, а далее все это охватывает светло-желтая обедненная область молибдошеелита. Столь четкую картину зональности замещения до сих пор не удавалось наблюдать в поляризационном микроскопе. Это можно объяснить близостью показателей преломления составляющих: шеелита и молибдошеелита. ВЭЭ, хорошо отображая микрогеометрию, относительно мало пригодна для определения химического состава. КЛ в ч/б варианте позволяет выявить некоторые структурные особенности образца¹⁷. ЦКЛ, как это можно показать¹⁸ на полированных, нетравленных скальных материалах (рис. 7), хорошо выявляет контактирующие кристаллы кварца и полевого шпата (голубой), содержащие включения позднемагматического альбита (желтый).

Как выше было сказано, ЦКЛ и микрорентгеновский анализ определяют разные составляющие образца. Корреляция между обоими методами велась¹⁶ на примере материала сфалерита ZnS с примесями.

Результаты рентгеновского микроанализа образцов сфалерита (вес. %)

Элементы	Первая группа образцов		Вторая группа образцов		
	№ 8040	№ 8066	№ 9043	№ 9056	№ 8467
	Среднее из четырех анализов			Среднее из двух анализов	
Zn	62,5	61,4	65,9	66,2	66,9
Fe	—	—	0,5	0,3	0,1
Mn	1,5	2,7	—	—	—
Cd	3,0	3,2	0,5	0,5	0,1
S	33,0	32,7	33,1	33,0	32,9

В таблице представлены данные, полученные при помощи микро-рентгеноанализатора для двух групп сфалерита. Первая группа содержит примеси марганца и кадмия, не имеет железа. В другой же группе есть кадмий и железо, нет марганца. На рис. 8 представлено ЦКЛ изображе-

ние для образца второй группы. Зеленые участки — ZnS , светло-желтые области — Cd . В верхней части снимка отмечается своеобразие зеленой части картины, перемежаемой темными областями. По-видимому, это вызывается примесью железа, тушащего КЛ. Яркие «треугольнички» — Cd . Известно, что в большом количестве он должен повышать КЛ. Весьма четко на рис. 8 отмечаются как области, так и границы расположения примесей у ZnS . Проведен также цикл исследований ЦКЛ почв¹⁹, представляющих собою гетерогенную систему из веществ различной химической и минералогической природы. Особенно важно исследовать такие объекты в ненарушенном состоянии для установления локальных свойств и состава объекта. На рис. 9 мы видим, что в карбонатной массе кальцита (CaCO_3) — зеленый цвет — находится зерно полевого шпата — бело-голубое. Отчетливо видно, как кальцит замещает полевой шпат. Граница между ними диффузная, КЛ полевого шпата неравномерна, что свидетельствует о том, что имеет место изменяющийся химический состав. Таким образом, мы наблюдаем процесс изоморфного замещения, который оптически не наблюдался. Пестрая картина ЦКЛ кристалла ZnSe представлена на рис. 10. Изображение получено при азотной температуре объекта. Отметим, что в изображении размытость может зависеть от периодов затухания КЛ и развертки по экрану РЭМ.

На кристалле GaP , оперируя с дозированными примесями, мы установили, что чувствительность ЦКЛ по сравнению с рентгеновским микроанализом по крайней мере на два порядка превышает возможности последнего.

Таким образом, информативность КЛ, наблюдаемой на экране кинескопа, значительно повышается за счет замены ч/б на цветной контраст. Это обусловлено высокой чувствительностью глаза, различающего до 1000 оттенков цвета. Пространственное разрешение КЛ согласно⁴ может быть порядка 0,1 $\mu\text{м}$. Обеспечение надежных данных по химическому составу, получаемых ЦКЛ, контролировалось, помимо наблюдения в люминесцентном и поляризационном микроскопах, еще и применением в ряде случаев вычлененного химического анализа. Люминесцентный метод²⁰ хорошо известен в обычной оптике. В режиме ЦКЛ этот способ, сопутствующий многообразным методикам РЭМ, приобретает, как показано, уже новые возможности, которые будут интенсивно развиваться.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. R. Thornton, Scanning Electron Microscope, L., Chapman and Hall, 1968.
2. Г. В. Спивак, Г. В. Сапарин, М. В. Быков, УФН 99, 635 (1969).
3. Сборник «Излучательная рекомбинация в полупроводниках», под ред. Я. Е. Покровского, М., «Наука», 1972.
4. L. Reimer, G. Pfefferkorn, Rasterelektronenmikroskopie, B., Springer-Verlag, 1973.
5. O. Johari, Proc. of the 4th Annual SEM Symposium, Ed. O. Johari, Chicago, IITRI, 1971, p. 531.
6. K. F. J. Heinrich, сборник «Advances in X-ray Analysis», N.Y., Plenum Press, 1963, p. 291.
7. J. V. Smith, R. C. Stenstrom, J. Geol 73, 627 (1965).
8. F. Davoine, P. Pinard, J. Phys. et Radium 21, 121 (1960); F. Davoine, B. Bernard, Proc. of the 2th ERCEM, v. 1, Delft, 1960, p. 165.
9. M. D. Muir, P. R. Grant, цит. в⁵ сборник, p. 401.
10. D. Wittry, Appl. Phys. Lett. 8, 142 (1966).
11. Ф. А. Гимельфарб, А. В. Говорков, В. И. Фистуль, Завод. лаб. 38, 781 (1972).
12. A. Boyde, Beitrage zur Elektronenmikroskopie, Direktabb. von Oberflächen, Hrsg. G. Pfefferkorn, Bd. 4/2, Münster, 1971, p. 443.

13. J. Hersener, Th. Ricker, *ibid.*, p. 523.
 14. Г. В. Спивак, М. К. Антошин, Г. В. Сапарин, Р. А. Бочко, Г. П. Барсанов, И. В. Нестеров, Г. В. Добровольский, С. А. Шоба, Материалы IX Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, М., «Наука», 1973, стр. 58.
 15. А. Э. Юнович, *цит. в³ сборник*, стр. 224.
 16. Г. П. Барсанов, Г. В. Спивак, Г. В. Сапарин, М. К. Антошин, И. В. Нестеров, Вестн. Моск. ун-та, сер. «Геология», № 6, 40 (1973); Н. Е. Сергеева, Г. П. Барсанов, Г. В. Спивак, Г. В. Сапарин, М. К. Антошин, *ibid.*, № 5 (1974).
 17. J. Goni, G. Remond, *Miner. Mag.* 37, 152 (1968); G. Remond, S. Kimoto, H. Okuzumi, *Proc. of the 3rd Annual SEM Symposium*, 1970, p. 33.
 18. Г. В. Спивак, М. К. Антошин, Г. В. Сапарин, Р. А. Бочко, В. М. Ладыгин, Вестн. Моск. ун-та, сер. «Геология», № 6, 44 (1973).
 19. Г. В. Спивак, М. К. Антошин, Г. В. Сапарин, Г. В. Добровольский, С. А. Шоба, *ibid.*, сер. «Биология. Почвоведение», № 3, 81 (1973).
 20. Сборник «Физика и техника спектрального анализа (Люминесцентный анализ)», под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер, М., Физматгиз, 1961.
-