



Politechnika Wroclawska

Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki

Rozprawa doktorska

• • •

**Detekcja sygnału i technika obrazowania
w skaningowym mikroskopie elektronowym
w zakresie niskiej próżni**

Michał Krzysztof

Promotor
prof. dr hab. inż. Witold Słowko

Wrocław 2010

Serdecznie dziękuję promotorowi
prof. dr hab. inż. Witoldowi Słówko
za życzliwą pomoc i cenne uwagi
w czasie wykonywania tej pracy

Autor

Spis treści:

| | |
|---|-----------|
| WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I AKRONIMÓW: | 9 |
| 1. WSTĘP | 15 |
| 2. SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA | 21 |
| 2.1. WPROWADZENIE | 21 |
| 2.2. MIKROSKOPIA WYSOKOPRÓŻNIOWA | 23 |
| 2.2.1. Budowa klasycznego skaningowego mikroskopu elektronowego | 23 |
| 2.2.2. Podstawowe sygnały skaningowej w mikroskopii elektronowej | 25 |
| 2.2.3. Detekcja elektronów wtórnych..... | 28 |
| 2.2.4. Detekcja elektronów wstecznie rozproszonych | 29 |
| 2.3. MIKROSKOPIA ŚRODOWISKOWA | 30 |
| 2.4. MIKROSKOPIA O ZMIENNYM CIŚNIENIU | 33 |
| 3. MECHANIZMY PRZEPIYWU ELEKTRONÓW W NISKIEJ PRÓŻNI | 34 |
| 3.1. WPŁYW OBECNOŚCI GAZU NA SYGNAŁY W MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ | 34 |
| 3.1.1. Oddziaływanie wiązka-gaz..... | 34 |
| 3.1.2. Oddziaływanie wiązka-próbka | 35 |
| 3.1.3. Oddziaływanie próbka-sygnał..... | 35 |
| 3.1.4. Oddziaływanie sygnał-gaz..... | 36 |
| 3.1.5. Oddziaływanie gaz-próbka..... | 36 |
| 3.1.6. Oddziaływanie wiązka-sygnał..... | 37 |
| 3.2. OGNISKOWANIE WIĄZKI PIERWOTNEJ W ESEM..... | 37 |
| 3.3. WYŁADOWANIE TOWNSEDA | 43 |
| 3.3.1. Wzmocnienie gazowe sygnału elektronów | 43 |
| 3.3.2. Powielanie lawinowe elektronów..... | 45 |
| 3.4. STANDARDY DETEKЦИИ ELEKTRONÓW WTÓRNYCH W NISKIEJ PRÓŻNI | 52 |
| 3.4.1. Detektor jonizacyjny..... | 52 |
| 3.4.2. Detektor poświaty wyładowania | 55 |
| 4. PROGRAM KOMPUTEROWY DO BADANIA PRZEPIYWU CZĄSTEK NAŁADOWANYCH W GAZIE | 57 |
| 4.1. WSTĘP..... | 57 |
| 4.2. OPIS ŚRODOWISKA SIMION 3D..... | 58 |

| | |
|---|------------|
| 4.3. OPIS PROGRAMU MC-SIMION | 60 |
| 5. ZASADA DETEKCJI Z TRANSPORTEM PRZEZ PRZESŁONY DŁAWIĄCE..... | 70 |
| 5.1. DETEKTOR DWUSTOPNIOWY..... | 70 |
| 5.1.1. <i>Koncepcja transportu elektronów wtórnych przez dwie przesłony dławiące</i> | 70 |
| 5.1.2. <i>Budowa systemu detekcyjnego</i> | 72 |
| 5.2. DETEKTOR JEDNOSTOPNIOWY | 78 |
| 6. BADANIE MECHANIZMÓW PRZEPLYWU ELEKTRONÓW W UKŁADZIE WEJŚCIOWYM DETEKTORA | 81 |
| 6.1. PRZEPLYW ELEKTRONÓW W POLU JEDNORODNYM | 81 |
| 6.1.1. <i>Koncepcja pomiarów</i> | 81 |
| 6.1.2. <i>Rozpraszanie wsteczne elektronów na granicy próbka-gaz</i> | 83 |
| 6.1.3. <i>Wpływ rozpraszania wstecznego elektronów na emisję wtórną</i> | 88 |
| 6.1.4. <i>Ogniskowanie elektronów w obszarze wejściowym w polu jednorodnym</i> | 91 |
| 6.1.5. <i>Wzmocnienie elektronów w obszarze wejściowym w polu jednorodnym</i> | 95 |
| 6.1.6. <i>Jednoznaczność parametrów przepływu będących funkcją U_2</i> | 98 |
| 6.2. PRZEPLYW ELEKTRONÓW W POLU OGNISKUJĄCYM | 103 |
| 6.3. WNIOSKI | 111 |
| 7. BADANIE MECHANIZMÓW PRZEPLYWU ELEKTRONÓW W WIELOELEKTRODOWYM UKŁADZIE WEJŚCIOWYM MODELU LABORATORYJNEGO | 113 |
| 7.1. PRZESŁANKI WSTĘPNE I KONFIGURACJA ELEKTROD UKŁADU WEJŚCIOWEGO | 113 |
| 7.2. PARAMETRY TRANSPORTU ELEKTRONÓW PRZEZ DOLNĄ PRZESŁONĘ DŁAWIĄCĄ | 115 |
| 7.3. WNIOSKI | 119 |
| 8. PARAMETRY UKŁADU DETEKCJI KOŃCOWEJ W OBSZARZE POŚREDNIM | 120 |
| 8.1. KONCEPCJA DETEKTORA KOŃCOWEGO O SYMETRII OSIOWEJ | 120 |
| 8.2. PRZECHWYT POLA ELEKTRYCZNEGO ANODY | 122 |
| 8.3. BŁĘDY ODWZOROWANIA | 123 |
| 8.4. POŁOŻENIE PUNKTU OGNISKOWANIA SOCZEWKI OBIEKTYWOWEJ Z_1 | 125 |
| 8.5. PAKIET PROGRAMÓW ELD | 125 |
| 8.6. WŁAŚCIWOŚCI UKŁADÓW DETEKCYJNYCH..... | 126 |

| | |
|--|------------|
| 8.7. WNIOSKI | 137 |
| 9. BADANIA DOŚWIADCZALNE | 139 |
| 9.1. UTRZYMANIE ŚRODOWISKA GAZOWEGO PRÓBKII | 139 |
| 9.1.1. Środowisko gazowe w warunkach chłodzenia próbki | 139 |
| 9.1.2. Dozowanie gazu | 144 |
| 9.2. OBRAZOWANIE PREPARATÓW DIELEKTRYCZNYCH | 146 |
| 9.3. OBRAZOWANIE PREPARATÓW ZAWIERAJĄCYCH WODĘ | 151 |
| 9.4. WNIOSKI | 154 |
| 10. PODSUMOWANIE | 155 |
| LITERATURA: | 159 |

Wykaz ważniejszych oznaczeń i akronimów:

Oznaczenia:

- a_H – promień atomu Bohra
- C_c – współczynnik aberracji chromatycznej odniesiony do obrazu
- C_s – współczynnik aberracji sferycznej odniesiony do obrazu
- d – odległość robocza, w modelu teoretycznym powielania elektronów
- D_0 – minimalna odległość między atomami w cząsteczce
- D_1, D_2 – średnica otworu w przesłonie dławiącej dolnej i górnej (w opisie detektora)
- D_a – średnica anody; współczynnik przechwyty pola elektrycznego anody
- d_{BSE}/d – współczynnik wydłużenia drogi elektronów wstecznie rozproszonych
- D_h – średnica połówkowa rozkładu prądu elektronowego na powierzchni anody
- D_i – współczynnik przechwyty pola elektrycznego od i-tej elektrody
- D_p – średnica płytki mikroporowatej
- D_{SE} – średnica otworu w przesłonie ekranującej
- D_{TA} – średnica otworu w przesłonie dławiącej
- $d\sigma/d\Omega$ – różnicowy przekrój czynny na zderzenie
- $d\sigma_e/d\Omega$ – różnicowy przekrój czynny na zderzenie sprężyste
- $d\sigma_f/d\Omega$ – różnicowy przekrój czynny na zderzenie niesprężyste
- e – ładunek elementarny
- e^- – elektron
- e_{ESE}^- – elektron środowiskowy
- E – energia wiązki pierwotnej
- E_0 – energia spoczynkowa elektronu
- $E_e = U_a/l_a$ – natężenie pola ekstrakcyjnego
- E_i – natężenie pola elektrycznego generowanego przez i-tą elektrodę na powierzchni stolika przedmiotowego
- eV_{jon} – energia potencjalna jonu gazu
- $f_e(\theta)$ – amplituda rozproszenia elektronów
- G – cząstka gazu
- G^+ – jon gazu

- g – współczynnik wzmocnienia gazowego
- H_{SE} – odległość stolik – przesłona ekranująca
- $h\nu$ – energia fotonu
- I_{BSE} – prąd elektronów wstecznie rozproszonych
- I_{BSEg} – prąd środowiskowych elektronów wtórnych powstałych w lawinie powielania, których źródłem są elektrony wstecznie rozproszone
- I_{ESE} – prąd środowiskowych elektronów wtórnych powstałych w lawinie powielania
- I_{jon} – prąd jonowy powstały w lawinie powielania
- I_P – prąd znamionowy zasilający soczewkę magnetyczną
- I_{PE} – prąd wiązki pierwotnej
- I_{PE0} – prąd wiązki pierwotnej emitowanej z wyrzutni elektronowej
- I_{PEg} – prąd środowiskowych elektronów wtórnych powstałych w lawinie powielania, których źródłem są elektrony wiązki pierwotnej
- $I_{SE}(0)$ – prąd elektronów wtórnych
- $I_{SE}(d)$ – prąd elektronów docierających do anody
- I_{SEg} – prąd środowiskowych elektronów wtórnych powstałych w lawinie powielania, których źródłem są elektrony wtórne
- J – energia jonizacji atomów gazu
- $j(r)$ – gęstości prądu wiązki w odległości r od osi wiązki
- j_0 – gęstość prądu wiązki nierozproszonej
- k – stała Boltzmana
- k_f – współczynnik sprzężenia zwrotnego
- k_b, k_B – współczynniki szumu ($k_B = k_b / \sqrt{I_{SE}}$)
- k_{Bg} – współczynnik wzmocnienia elektronowego nie uwzględniający efektu rozpraszania wstecznego elektronów, wyraża stosunek liczby elektronów docierających do anody do liczby elektronów startujących z katody
- k_{eg} – współczynnik wzmocnienia elektronowego uwzględniający efekt rozpraszania wstecznego elektronów, wyraża stosunek liczby elektronów docierających do anody do liczby elektronów ekstrahowanych z katody
- K_c – wzmocnienie całkowite
- K_i – wzmocnienie sygnału w i -tym sektorze
- K_{jon} – energia kinetyczna jonu gazu

- K_t – stopień tłumienia współczynnika emisji wtórnej elektronów ze względu na efekt rozpraszania wstecznego elektronów w gazie
- k_λ – współczynnik drogi swobodnej
- l – odległość między przesłoną dławiącą a tuleją ekranującą
- l_a – odległość anody od stolika przedmiotowego
- m – średnia liczba zderzeń elektronu z cząsteczkami gazu na drodze od dolnej przesłony dławiącej do stolika przedmiotowego (d); szerokość anody cylindrycznej
- M_{el} – powiększenie liniowe
- n – koncentracja gazu w komorze przedmiotowej
- $N_{0,i}$ – liczba elektronów na wejściu danego sektora, dla pierwszego sektora jest to liczba elektronów startujących z powierzchni stolika
- $N_{z,i}$ – liczba elektronów po przejściu górnej granicy danego sektora, dla trzeciego sektora jest liczbą elektronów, które dotrą do anody
- N_A – liczba elektronów docierających do anody zastępczej
- N_{SE} – liczba elektronów startujących ze stolika przedmiotowego
- $N_{eg}(0)$ – liczba elektronów emitowanych z próbki
- $N_{eg}(d)$ – liczba elektronów docierających do anody
- $N_{eg}(z)$ – liczba elektronów w punkcie o współrzędnej z między stolikiem przedmiotowym a anodą
- $N_{jg}(d)$ – liczba jonów wygenerowanych w lawinie powielania
- N_{kat} – liczba elektronów generowanych na katodzie przez zjawiska wtórne w pierwszej lawinie powielania
- ${}^2N_{kat}$ – liczba elektronów generowanych na katodzie przez zjawiska wtórne w drugiej lawinie powielania
- ${}^3N_{kat}$ – liczba elektronów generowanych na katodzie przez zjawiska wtórne w trzeciej lawinie powielania
- ${}^nN_{kat}$ – liczba elektronów generowanych na katodzie przez zjawiska wtórne w n -tej lawinie powielania
- p – ciśnienie gazu (ogólnie w teorii)
- $P(I)$ – prawdopodobieństwo zderzenia elektronu
- $P(x)$ – prawdopodobieństwo x -krotnego rozproszenia elektronu
- p_I – ciśnienie w komorze przedmiotowej

p_2 – ciśnienie w komorze pośredniej
 p_3 – ciśnienie w kolumnie elektroooptycznej
 RAN – liczba losowa z przedziału $\langle 0;1 \rangle$
 R – promień atomu gazu
 r – promień w płaszczyźnie próbki
 r_m – maksymalny zasięg oddziaływania cząstki z przelatującym elektronem
 r_{nj} – odległość między n-tym i j-tym atomem
 s – odległość między anodą stożkową a przesłoną dławiacą
 S_g – wysunięcie anody pierścieniowej poza krawędź tulei ekranującej
 S_{BSE} – efektywność jonizacji gazu przez elektrony wstecznie rozproszone
 S_{PE} – efektywność jonizacji gazu przez elektrony wiązki pierwotnej
 t – odległość między anodą pierścieniową a przesłoną dławiacą
 T – temperatura bezwzględna gazu
 U_a – napięcie anody
 U_A – napięcie przyspieszające wiązkę elektronową
 U_{SE} – napięcie przesłony ekranującej
 U_i – napięcie polaryzacji i-tej elektrody
 U_P – napięcie znamionowe przyspieszające wiązkę lub zasilające soczewkę elektryczną
 U_{TA} – napięcie przesłony dławiaczej
 U_λ – napięcie na drodze swobodnej, tj. napięcie odpowiadające energii jaką uzyska elektron po przebyciu drogi równej drodze swobodnej. Droga swobodna wyliczana jest dla energii początkowej elektronu
 $V(r)$ – rozkład prawdopodobieństwa rozproszenia elektronu
 V_{jon} – potencjał jonizacji
 W_0 – energia początkowa elektronów wtórnych, startowych
 x – przebyta droga przez cząstkę naładowaną
 Z – liczba atomowa pierwiastka
 z – odległość wzdłuż osi wiązki od przesłony dławiaczej
 Z_i – punkt ogniskowania soczewki obiektywowej
 α_0 – kąt aperturowy (połowa kąta rozwarcia wiązki)
 α_{jon} – pierwszy współczynnik Townsenda
 β – kąt rotacji podczas rozproszenia

- γ – drugi współczynnik Townsenda
- γ_{fot} – ułamek zjawisk wtórnych wywołanych fotonami
- γ_{jon} – ułamek zjawisk wtórnych wywołanych jonami
- γ_{met} – ułamek zjawisk wtórnych wywołanych metastabilami
- γ_{term} – ułamek zjawisk wtórnych wywołanych zderzeniami cząstek obojętnych gazu
- δ – współczynnik emisji elektronów wtórnych
- δ_c – promień krążka rozproszenia aberracji chromatycznej
- δ_{sf} – promień krążka rozproszenia aberracji sferycznej
- $\Delta U, \Delta I$ – odpowiednio odchylenia napięcia i prądu od wartości znamionowych
- ε – natężenie pola elektrycznego
- η – współczynnik emisji elektronów wstecznie rozproszonych
- θ – kąt rozproszenia elektronu
- λ_{el} – długość fali elektronu
- λ – średnia droga swobodna elektronów wtórnych w gazie
- μ – wartość średnia
- σ – odchylenie standardowe od wartości średniej
- σ_i – przekrój czynny na zderzenie (i – określa charakter zderzenia)
- σ_{jon} – przekrój czynny na zderzenie jonizujące (argon i woda)
- σ_{spr} – przekrój czynny na zderzenie sprężyste (argon i woda)
- σ_T – całkowity przekrój czynny na zderzenie
- σ_{wib} – przekrój czynny na zderzenie wibracyjne (woda)
- σ_{wzb} – przekrój czynny na zderzenie wzbudzające (woda)
- σ_{wzb1} – przekrój czynny na zderzenie wzbudzające I rodzaju (argon)
- σ_{wzb2} – przekrój czynny na zderzenie wzbudzające II rodzaju (argon)
- $\tau_e = N_e(W_0)/N_{SE}$ – współczynnik ekstrakcji elektronów – ułamek elektronów o energii W_0 ekstrahowanych z powierzchni próbki
- ϕ_w – wewnętrzna średnica anody stożkowej
- ϕ_z – zewnętrzna średnica anody stożkowej
- ϕ_d – średnica anody pierścieniowej
- Φ – potencjał wyjścia
- Ω – kąt bryłowy

Akronimy:

- BSE* – elektrony wstecznie rozproszone, z ang. **BackScattered Electrons**
- ESD* – detektor elektronów środowiskowych, z ang. **Environmental Secondary Detector**
- ESE* – środowiskowe elektrony wtórne, z ang. **Environmental Secondary Electron**
- ESEM* – Środowiskowa Skaningowa Mikroskopia Elektronowa, z ang. **Environmental Scanning Electron Microscopy**
- GDD* – gazowe urządzenie detekcyjne, z ang. **Gaseous Detector Device**
- GSED* – gazowy detektor elektronów wtórnych, z ang. **Gaseous Secondary Electron Detector**
- ISED* – jednostopniowy detektor elektronów wtórnych, z ang. **Intermediate Secondary Electron Detector**
- LV SEM* – Niskonapięciowa Skaningowa Mikroskopia Elektronowa, z ang. **Low Voltage Scanning Electron Microscopy**; Niskopróżniowa Skaningowa Mikroskopia Elektronowa, z ang. **Low Vacuum SEM**
- MCP* – płytka mikrokanalikowa, z ang. **MicroChannel Plate**
- MSP* – płytka mikrosferoidalna, z ang. **MicroSphere Plate**
- PLA* – przesłona dławiąca, z ang. **Pressure Limiting Aperture**
- SE* – elektrony wtórne, z ang. **Secondary Electrons**
- SE₁, SE₂* – elektrony wtórne pierwszego i drugiego rodzaju powstałe przez wybitcie elektronów odpowiednio: przez elektrony wiązki pierwotnej, przez powracające do powierzchni elektrony wstecznie rozproszone
- SEM* – Skaningowa Mikroskopia Elektronowa, z ang. **Scanning Electron Microscopy**
- TEM* – Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa, z ang. **Transmission Electron Microscopy**
- TSSEd* – dwustopniowy detektor elektronów wtórnych, z ang. **Two Stage Secondary Electron detector**
- VP SEM* – Skaningowa Mikroskopia Elektronowa o zmiennym ciśnieniu, z ang. **Variable Pressure SEM**

1. Wstęp

Mikroskopia elektronowa w ciągu ponad 70-ciu lat swego rozwoju stała się podstawowym narzędziem poznania materii na poziomie nano- i subnanorozmiarów. Pozycja ta wynika zarówno z szerokiej gamy dostarczanych informacji jak i wysokiej rozdzielczości metody (0,05 nm dla mikroskopii transmisyjnej). Skaningowy mikroskop elektronowy SEM jest nieco młodszym wynalazkiem, którego podstawową zaletą jest możliwość badania powierzchni obiektów bez preparowania, jednak kosztem niższej rozdzielczości (ok. 1 nm). Koncepcję SEM zaproponował Knoll w 1935r. Jednak dopiero w 1965 roku zbudowano pierwszy komercyjny aparat tego typu, po wynalezieniu przez Everharta i Thornleya detektora scyntylicyjnego. Od tego czasu mikroskop elektronowy stał się powszechnie stosowanym instrumentem badawczym zarówno w sferze naukowej jak i technicznej. Możliwości badawcze SEM wynikają z parametrów wiązki elektronowej oraz z właściwości systemu detekcyjnego. Niestety SEM w swojej klasycznej wersji wysoko-próżniowej ma swoje ograniczenia. Wysoka próżnia utrzymywana w kolumnie elektronooptycznej i komorze przedmiotowej wyklucza obecność preparatów o wysokiej prężności par. Jednocześnie powierzchnia próbki powinna być przewodząca, aby nie nastąpiło gromadzenie się na powierzchni ładunków elektrycznych, zaburzających obraz.

Dążenie do pokonania tych ograniczeń, obserwowane już z początkiem lat 80-tych XX wieku, zaowocowało opracowaniem szeregu nowych typów SEM, w różnym stopniu spełniających oczekiwania użytkowników. Podstawową modyfikacją tych mikroskopów jest możliwość wprowadzenia gazu o odpowiednim ciśnieniu do komory przedmiotowej mikroskopu, jednak nadal wymagane jest utrzymanie wysokiej próżni w obszarze kolumny elektronooptycznej. Takie rozwiązanie wymaga niezależnego pompowania obu obszarów. Oddzielone są one od siebie tzw. komorą pośrednią obszarem próżni pośredniej rzędu 10^{-2} hPa, zawartym pomiędzy dwiema przesłonami dławiącymi zarówno przepływ gazu jak i elektronów, z komory przedmiotowej do obszaru wysokiej próżni. Umożliwia to utrzymanie wokół preparatów atmosfery odpowiadającej ciśnieniom parcjalnemu zawartych w nim składników lotnych, przez co nie zachodzi potrzeba suszenia, bądź mrożenia tych preparatów. Z drugiej strony jony dodatnie, powstające przy zderzeniach elektronów z atomami gazu wypełniającego komorę przedmiotową, mają możliwość kompensacji ładunku nagromadzonego na preparatach dielektrycznych. Dzięki temu nie jest wymagane pokrywanie ich warstwami przewodzącymi, stosowane w konwencjonalnej mikroskopii elektronowej.

Najbardziej zaawansowanym rozwiązaniem są mikroskopy wysokociśnieniowe, umożliwiające pracę przy ciśnieniu w komorze przedmiotowej do 30 hPa, co odpowiada prężności par wody w temperaturze pokojowej. Tego typu mikroskopy nazywane są środowiskowymi (ESEM – Environmental SEM – nazwa zastrzeżona przez firmę Philips), bądź HPSEM (High Pressure SEM). W mikroskopach tych możliwe jest obserwowanie obiektów biologicznych w ich naturalnym środowisku. Komercyjne aparaty tego typu są jednak bardzo złożone i drogie, dlatego dla celów obrazowania materiałów, które nie wymagają tak wysokich ciśnień opracowano technikę mikroskopii niskiej próżni LVSEM (LV – Low Vacuum SEM), w której graniczne ciśnienia w komorze przedmiotowej są o rząd niższe (< 3 hPa).

Mikroskop elektronowy jest narzędziem uniwersalnym, ze względu na dużą liczbę informacji o obiekcie, otrzymywanych na podstawie różnego typu sygnałów, których detekcja jest możliwa w jednym aparacie. Podstawowymi dla tej metody badawczej są sygnały elektronów wtórnych i elektronów wstecznie rozproszonych. One dostarczają najważniejszych informacji o obiekcie, w formie tzw. kontrastu materiałowego i kontrastu topograficznego. W standardowym mikroskopie elektronowym najczęściej używanym detektorem elektronów wtórnych jest detektor scyntylicyjny Everharta-Thornleya, w którym elektrony wtórne generują światło, padając na scyntylator spolaryzowany wysokim napięciem przyspieszającym. Sygnał świetlny jest następnie przetwarzany na sygnał elektryczny w powielaczu elektronowym.

W rozwiązaniach wykorzystujących gaz w komorze przedmiotowej nie jest możliwe wykorzystanie detektora scyntylicyjnego Everharta-Thornleya ze względu na możliwość wyładowania elektrycznego. Obecnie do detekcji elektronów wtórnych w tych urządzeniach wykorzystuje się tzw. detektory jonizacyjne. Stanowią je kolektory umieszczone w komorze przedmiotowej, spolaryzowane napięciem rzędu kilkuset Voltów, przechwytyjące prąd elektronów wtórnych zwielokrotniony dzięki jonizacji zderzeniowej z molekułami gazu wypełniającego komorę przedmiotową. Wspomniane detektory pozwalają uzyskać wzmocnienie prądowe sygnału dochodzące do 10^3 , lecz mimo to wymagają stosowania wzmacniaczy elektronicznych o bardzo dużym wzmocnieniu, co wiąże się z ograniczeniem ich pasma przenoszenia, uniemożliwiającym stosowanie trybu szybkiego skanowania. Poza tym, duże wartości wzmocnienia jonowego uzyskuje się przy odpowiednio dużych wartościach iloczynu pd (ciśnienia i odległości kolektora od próbki). Ponieważ średnia droga swobodna elektronów w gazie maleje wraz ze zmniejszaniem ich energii i wzrostem ciśnienia gazu, należy się liczyć nie tylko z intensywnym rozpraszaniem elektronów wtórnych lecz

także wiązki pierwotnej, jeśli iloczyn drogi wiązki w gazie i jego ciśnienia pd_g jest zbyt duży. Rozpraszanie wiązki elektronowej powoduje pogorszenie rozdzielczości i kontrastu, a nawet całkowitą utratę możliwości obrazowania. Na przykład, w wypadku wody i azotu, całkowite rozproszenie wiązki elektronowej o energii 2 keV występuje przy $pd_g = 7,4$ hPa·mm, podczas gdy krytyczna wartość pd_g wzrasta do 900 hPa·mm jeśli energia wiązki wynosi 30 keV. Jednak obniżenie energii wiązki elektronowej poprawia kontrast i przestrzenną rozdzielczość obrazu, szczególnie w wypadku preparatów biologicznych, o małej gęstości i zawierających wodę, a więc wymagających stosowania relatywnie wysokich ciśnień, by nie dopuścić do jej wyparowania. Realną drogą pogodzenia tych wzajemnie sprzecznych postulatów jest minimalizacja drogi wiązki d_g w gazie o podwyższonym ciśnieniu (nawet do wartości poniżej 1 mm), tj. odległości stolika przedmiotowego od dolnej przesłony dławiącej, oddzielającej komorę pośrednią od komory przedmiotowej. W tej przestrzeni jednak jest już zbyt mało miejsca na klasyczny detektor jonizacyjny, co sugeruje detekcję przez otwór w dolnej przesłonie dławiącej. Oczywistą niedogodnością transportu sygnału elektronowego przez przesłonę dławiącą są straty prądu elektronowego na tej przesłonie, spowodowane rozpraszaniem elektronów w gazie. Jest to zasadniczy powód, dla którego wspomniana koncepcja nie była dotychczas rozwijana. Jednak możliwości jakie oferuje stały się bodźcem do podjęcia niniejszej pracy, **której celem było zbadanie mechanizmów działania i optymalizacja parametrów nowych rozwiązań układów detekcji elektronów wtórnych, wkomponowanych w system pompowania różnicowego, a także opracowanie metodyki obrazowania różnych obiektów z zastosowaniem tych układów.**

Realizacja tego celu została oparta na głównej tezie, wg której **„możliwy jest efektywny transport elektronów wtórnych przez dolną przesłonę dławiącą do komory pośredniej układu pompowania różnicowego, gdzie nastąpi detekcja końcowa”**. Dodatkowo autor zakłada również, że **„możliwe jest przeprowadzenie w komorze pośredniej detekcji końcowej techniką scyntylicyjną”**, tj. z przetwarzaniem sygnału elektronowego na świetlny i z powrotem na elektryczny w fotopowielaczu.

Nowe systemy detekcji powstały w Laboratorium Urządzeń Elektronooptycznych WEMiF na początku bieżącej dekady. We wstępnej fazie rozwoju były one badane i optymalizowane wyłącznie doświadczalnie, nie dysponowano bowiem narzędziami umożliwiającymi numeryczną analizę przepływu elektronów w złożonych układach elektrod wypełnionych gazem. Dlatego istotnym elementem pracy doktorskiej było opracowanie metody numerycznej typu Monte Carlo i oprogramowania komputerowego umożliwiającego zbadanie mechanizmów przepływu elektronów w modelach testowych i użytkowych

detektorów. Program został oparty na bazie pakietu SIMION 3D v.7.0, który umożliwia wyznaczanie torów elektronów w polu elektrycznym i magnetycznym. Umożliwia również korzystanie z dodatkowych programów użytkownika napisanych we własnym, wewnętrznym języku programowania. Oba programy zostały zintegrowane. SIMION wyznacza tor elektronu między zderzeniami, zaś MC określa warunki początkowe ruchu elektronu po zderzeniu. Model numeryczny obejmuje zderzenia elektronów z atomami gazu: zderzenia elastyczne, jonizujące, oraz wzbudzenia, a także emisję wtórną elektronów stymulowaną bombardowaniem jonowym. Struktura programu została zaprezentowana w rozdziale 4, jednak pełny opis poszczególnych algorytmów został pominięty ze względu na strukturę i objętość pracy.

Generalna idea i pierwsze systemy detekcyjne, oparte na transporcie elektronów przez przesłonę dławiaczą zostały opisane w rozdziale 5. Wspomniane opracowania uwzględniały ważne aspekty praktyczne i zostały wykonane m.in. w formie wyposażenia dodatkowego do klasycznego, wysoko-próżniowego SEM i umożliwiają jego pracę zarówno w zakresie wysokiej próżni jak i podwyższonych ciśnień powietrza oraz pary wodnej, przekraczających 10 hPa. W wyniku badań powstały dwa typy detektorów, zespolonych z komorą pośrednią układu pompowania różnicowego. Pierwszym rozwiązaniem jest tzw. dwustopniowy detektor elektronów wtórnych, który zakłada końcową detekcję w obszarze wysokiej próżni wykorzystującą standardowy detektor Everharta-Thornleya. Drugim rozwiązaniem jest pośredni (lub jednostopniowy) detektor elektronów wtórnych, w którym detektor finalny w dowolnej postaci, np. kolektora elektronów w wypadku detekcji elektronów, bądź światłowodu z fotopowielaczem w wypadku detekcji fotonów, umieszczony jest w komorze pośredniej mikroskopu. Umieszczenie detektora w próżni pośredniej umożliwia pracę w stabilnym środowisku, gdyż w komorze pośredniej można utrzymywać optymalne ciśnienie gazu, mimo zmian ciśnienia w komorze przedmiotowej dokonywanych w szerokim zakresie. Detekcji sygnału elektronów wtórnych w komorze pośredniej dotyczy wspomniana już druga teza niniejszej pracy, którą sformułowano w sposób następujący: możliwe jest dokonanie detekcji końcowej elektronów w komorze pośredniej, z wykorzystaniem techniki scyntylicyjnej. Wspomnianą technikę zrealizowano przy zastosowaniu dwóch typów scyntylatorów: scyntylatora proszkowego w formie luminoforu o krótkim czasie poświaty oraz scyntylatora gazowego, który stanowił gaz roboczy wypełniający komorę pośrednią

Badania numeryczne mechanizmów przepływu elektronów wtórnych prowadzono wstępnie w modelach testowych kondensatora płaskiego i w układzie trój elektrodowym

(podobnym do soczewki katodowej). Wyniki tych analiz przedstawione są w rozdziale 6. Opierając się na nich opisano w sposób ilościowy liczne zjawiska zachodzące na trasie elektronów wtórnych, ze stolika przedmiotowego do komory pośredniej. Przedstawiono m. in. efekt rozpraszania wstecznego elektronów. Jest to kluczowe zjawisko, powodujące zanikanie sygnału elektronów wtórnych tuż po jego emisji, na które należy zwrócić szczególną uwagę projektując ostateczne rozwiązanie systemu detekcyjnego. Powielanie elektronów w obszarze wejściowym detektora i ich skupianie w otworze przesłony dławiącej może zapewnić efektywny transport elektronów do komory pośredniej, zgodnie z tezą główną postawioną przez autora. Dalsze wyniki symulacji komputerowych, dotyczące przepływu elektronów wtórnych w modelu użytkowym detektora zostały przedstawione w rozdziale 7. Również one potwierdzają tezę o możliwości sprawnego transferu sygnału przez przesłonę dławiącą.

Ważnym zespołem systemu detekcyjnego jest detektor końcowy, typu scyntylacyjnego, umieszczony w komorze pośredniej systemu pompowania różnicowego. W pierwszych rozwiązaniach zastosowano układy o strukturze asymetrycznej, które jednak powodowały takie niedogodności jak zniekształcenia astygmatyczne wiązki pierwotnej, wynikające z bocznego usytuowania anody (scyntyлятора) oraz stosunkowo mały przechwyt pola elektrycznego anody na stoliku przedmiotowym. Odpowiedzią na te problemy jest koncepcja osiowosymetrycznego układu detekcyjnego stanowiącego rodzaj soczewki katodowej dla elektronów wtórnych i soczewki pojedynczej dla wiązki pierwotnej. Taki układ detekcyjny można realizować w wielu wariantach, różniących się właściwościami elektronooptycznymi, dostosowanymi do przewidywanych zastosowań. Przeanalizowano trzy najbardziej obiecujące konfiguracje geometryczne osiowosymetrycznego układu detekcyjnego, biorąc pod uwagę ich najważniejsze aberracje elektronooptyczne, tj. aberrację sferyczną i chromatyczną, które mogą pogorszyć rozdzielczość mikroskopu skaningowego. Zbadano również inne parametry elektronooptyczne, takie jak przesunięcie punktu ogniskowania wiązki elektronowej i przechwyt pola elektrycznego na stoliku przedmiotowym. Badania prowadzono metodami numerycznymi, korzystając z programów do projektowania soczewek elektrycznych ELD i EPROP. Obliczenia przedstawione w rozdz. 8 wykazały, że współczynniki aberracji we wszystkich trzech konfiguracjach elektrod są wielokrotnie mniejsze niż wartości typowe dla soczewek obiektywowych stosowanych w SEM. Badane systemy detekcyjne mogą więc zostać zastosowane w mikroskopach bez obawy pogorszenia ich rozdzielczości, zgodnie z drugą z postawionych tez.

Kolejnym krokiem w realizacji pracy, zmierzającym do ostatecznego potwierdzenia postawionych na wstępie tez, było zbudowanie jednostopniowego detektora elektronów wtórnych i eksperymentalne przetestowanie jego działania w mikroskopie elektronowym. Do badań wykorzystano mikroskop MR-11. Badania zmierzały do określenia ogólnych właściwości detektora tego typu oraz do doboru właściwych warunków jego pracy, tj. napięć polaryzacji elektrod i ciśnień w komorze pośredniej, umożliwiających obrazowanie różnorodnych obiektów przy różnych ciśnieniach i rodzajach gazu (powietrze i woda) w komorze przedmiotowej. Dodatkowo należało określić procedury utrzymywania odpowiedniej atmosfery w komorze przedmiotowej dla różnych typów preparatów. Opracowano modyfikacje systemów chłodzenia próbek umożliwiające obniżenie progu równowagi termodynamicznej gazu i cieczy. Dzięki temu praktycznym efektem prezentowanej pracy doktorskiej stał się samodzielny system próżniowo-detekcyjny wraz z uzupełniającym osprzętem, który pozwolił na rozszerzenie pracy standardowego skaningowego mikroskopu elektronowego na zakres mikroskopii VP/E SEM. Liczne przykłady obrazowania różnorodnych obiektów, stanowią eksperymentalne potwierdzenie postawionych tez.

Pracę zamyka spis pozycji literaturowych wykorzystanych przez autora przy realizacji pracy, w którym można znaleźć siedem prac opublikowanych już przez autora z udziałem promotora i dwie skierowane do druku (w tym cztery z tzw. listy filadelfijskiej) oraz trzy raporty.

2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

2.1. Wprowadzenie

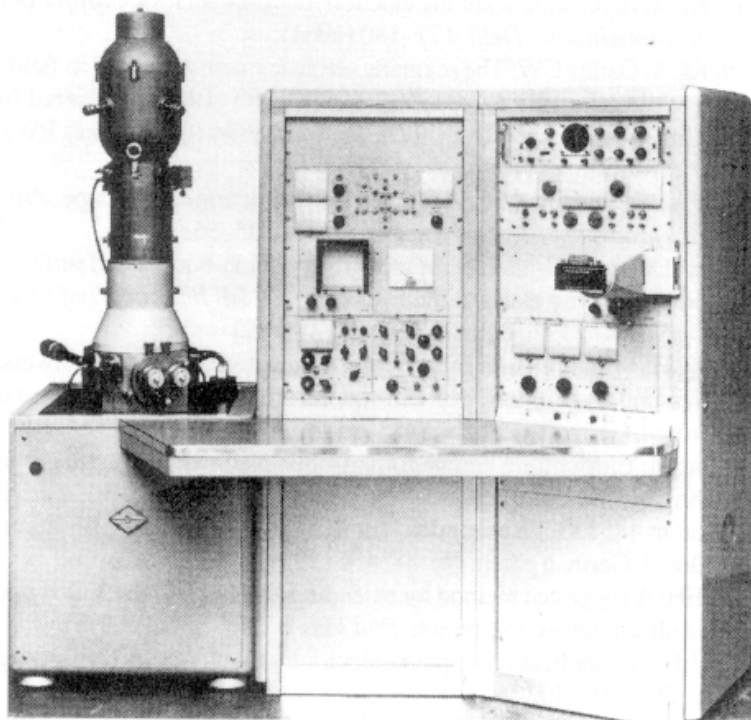
Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM – ang. Scanning Electron Microscopy) jest jedną z podstawowych metod badania ciała stałego w mikro- i nanoskali. Wysoka rozdzielczość sięgająca 1 nm, wraz z krótkim czasem reakcji urządzenia, umożliwia pracę nawet w standardzie telewizyjnym, dając ogromne możliwości inspekcji szerokiej gamy obiektów. Twórcami tej techniki obrazowania są Knoll i Ruska [99]. W 1931 roku, zbudowali oni swój pierwszy mikroskop elektronowy (rys. 2.1). Był to aparat przypominający w działaniu mikroskopy świetlne. Wiązka elektronów prześwietlała preparat tworząc jego obraz po drugiej stronie, dzięki odpowiednio skonstruowanym soczewkom elektrycznym i magnetycznym. Ten typ mikroskopu nazywany jest Transmisyjnym Mikroskopem Elektronowym (TEM – z ang. Transmission Electron Microscope). Kilka lat później, w 1935 roku, wspomniani twórcy skonstruowali prototyp pierwszego Skaningowego Mikroskopu Elektronowego, w którym obraz tworzony jest techniką rastrową podobną do telewizyjnej, z modulacją sygnałem uzyskiwanym za pomocą różnego rodzaju detektorów efektów fizycznych, generowanych przez wiązkę elektronową [53, 84, 139].

Obie techniki badawcze rozwijały się równocześnie, jednak przez długi czas ze względu na niedoskonałość systemów detekcji elektronów emitowanych z powierzchni próbki (do dziś stanowiących podstawowe źródło informacji o powierzchni), rozwój SEM był znacząco ograniczony.



Rys. 2.1. Pierwszy transmisyjny mikroskop elektronowy z 1931 r.

Dopiero w latach 60-tych ubiegłego wieku prace nad rozwojem tej dziedziny przyniosły przełom, po wynalezieniu przez Everharta i Thornleya detektora scyntylicyjnego [34]. W 1965 roku na Wydziale Inżynierii Uniwersytetu w Cambridge wytworzony został pierwszy, produkowany później komercyjnie, skaningowy mikroskop elektronowy o nazwie Stereoscan (rys. 2.2). Został on wyposażony właśnie w detektor Everharta-Thornleya, który stał się standardem i do dziś używany jest jako podstawowy detektor elektronów wtórnych.



Rys. 2.2. Stereoscan – pierwszy komercyjnie produkowany skaningowy mikroskop elektronowy.

Klasyczna skaningowa mikroskopia elektronowa wykazuje jednak wiele ograniczeń dotyczących rodzaju badanych preparatów, uzyskiwanych o nich informacji i skutecznej metodyki badań. Do pracy tego urządzenia wymagana jest wysoka próżnia w jego wnętrzu. Zapobiega ona rozpraszaniu wiązki elektronowej przez molekuły gazu jak również eliminuje zagrożenie zniszczeniem katody przez wyładowanie elektryczne, bombardowanie jonowe lub reakcje chemiczne. Wysokie wymagania próżniowe uniemożliwiają jednak badanie preparatów zawierających składniki o podwyższonym ciśnieniu par, m.in. obiektów biologicznych zawierających wodę, bez wcześniejszego ich przygotowania, np. mrożenia.

Z drugiej strony, wiązka elektronowa, wymaga preparatów przewodzących, które mogą odprowadzać nadmiar ładunku dostarczanego przez nią do próbki. W związku z tym preparaty nieprzewodzące muszą wcześniej zostać pokryte warstwami przewodzącymi,

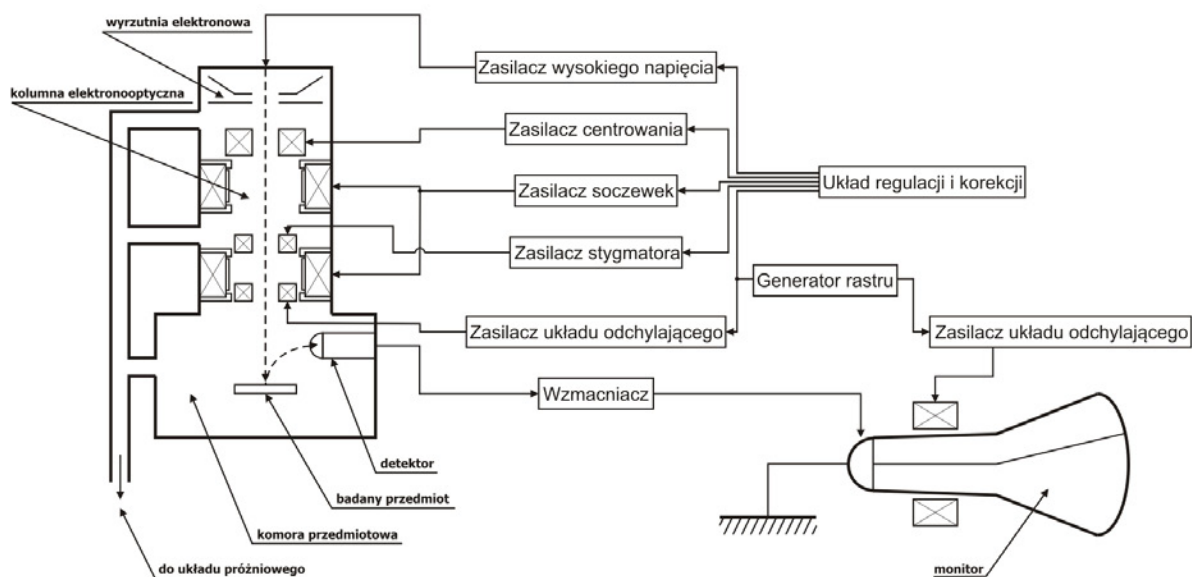
co może zacierać ważne informacje o badanej próbce. Odpowiedzią na te ograniczenia było powstanie w latach 80-tych Środowiskowej Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (ESEM – ang. **E**nvironmental **S**canning **E**lectron **M**icroscopy), dzięki której możliwości badawcze tej techniki rozszerzone zostały na wiele niestosowanych dotychczas materiałów.

2.2. Mikroskopia wysokopróżniowa

2.2.1. Budowa klasycznego skaningowego mikroskopu elektronowego

Skaningowy mikroskop elektronowy składa się z kolumny elektronooptycznej, komory przedmiotowej, systemu próżniowego, układów zasilania, regulacji i korekcji (rys. 2.3). W kolumnie elektronooptycznej generowana jest wiązka elektronowa. Źródłem wiązki elektronowej jest wyrzutnia elektronowa wyposażona w termokatodę z wolframu (W) lub z sześcioborku lantanu (LaB_6), lub też w katodę autoemisyjną (polową) w wypadku mikroskopów wysokorozdzielczych. Wiązka wyjściowa ma określoną gęstość prądu oraz średnicę źrenicy wyjściowej. Wyrzutnie termoemisyjne są źródłem o zbyt dużej średnicy źrenicy wyjściowej (ok. 10 μm), w związku z tym potrzebny jest system soczewek ogniskujących wiązkę elektronową, wytwarzających odpowiednio pomniejszony obraz źrenicy wyrzutni elektronowej (powiększenie $|M| < 1$) na powierzchni preparatu, aby możliwe było osiągnięcie odpowiedniej rozdzielczości [124]. W wypadku wyrzutni z katodą wolframową powiększenie źrenicy wyjściowej powinno być rzędu 10^{-4} , co uzyskuje się w układzie ogniskującym złożonym zazwyczaj z trzech soczewek, różniących się funkcją, parametrami oraz konstrukcją. Układ soczewek wprowadza jednak aberracje, ograniczające minimalną średnicę i gęstość prądu ogniskowanej wiązki elektronowej.

W urządzeniach o wysokiej rozdzielczości, stosowane są wyrzutnie autoemisyjne (z emisją polową), charakteryzujące się szczególnie małą źrenicą wyjściową i bardzo dużą gęstością prądu emisyjnego. Z tego względu nie wymagają one wyrafinowanego systemu soczewek, aby uzyskać podobną, a nawet zdecydowanie lepszą rozdzielczość, niż systemy z termokatodami.



Rys. 2.3. Schemat blokowy skaningowego mikroskopu elektronowego [wg 124]

Wytworzona w wyrzutni wiązka elektronowa przyspieszana jest tam do energii zawartej w przedziale od 100 eV do 50 keV. Tak duży zakres napięć stanowi o uniwersalności mikroskopii elektronowej. Wysokie napięcia gwarantują dobrą rozdzielczość urządzenia, gdyż na ten parametr wpływa nie tylko szerokość wiązki, ale również jej energia. Jednak przy wysokich napięciach oglądane obiekty muszą spełniać warunek przewodności elektrycznej, aby móc odprowadzać nadmiar ładunku gromadzącego się na powierzchni i uniemożliwiającego prawidłowe działanie urządzenia. Dlatego materiały dielektryczne muszą być pokrywane warstwami węgla, bądź glinu. Istnieje jednak możliwość obserwacji „czystych” dielektryków, niestety kosztem rozdzielczości. Zmniejszając napięcie przyspieszające można stworzyć warunki, w których współczynnik emisji wtórnej z dielektryków jest w przybliżeniu równy jedności, co zapobiega ładowaniu się powierzchni próbki. Taki tryb działania i rodzaj urządzenia przystosowanego do obserwacji dielektryków wyodrębniono, nadając im ogólną nazwę niskonapięciowej Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (**LV SEM** – z ang. **Low Voltage Scanning Electron Microscopy**).

Niezależnie od typu mikroskopu elektronowego obraz powstaje w podobny, niezmienny od lat sposób. Jego zasadę można porównać do przekazywania obrazu w telewizji przewodowej w układzie kamera-monitor. Można to odnieść do rys. 2.3, gdzie odpowiednikiem kamery jest mikroskop, a odpowiednikiem monitora – kineskop. Punktem wyjścia jest wytworzenie wiązki elektronowej w wyrzutni, która później formowana jest za pomocą układu soczewek kondensorowych i soczewki obiektywowej. System układu odchylającego powoduje przemieszczanie powierzchni badanego preparatu przez zogniskowaną

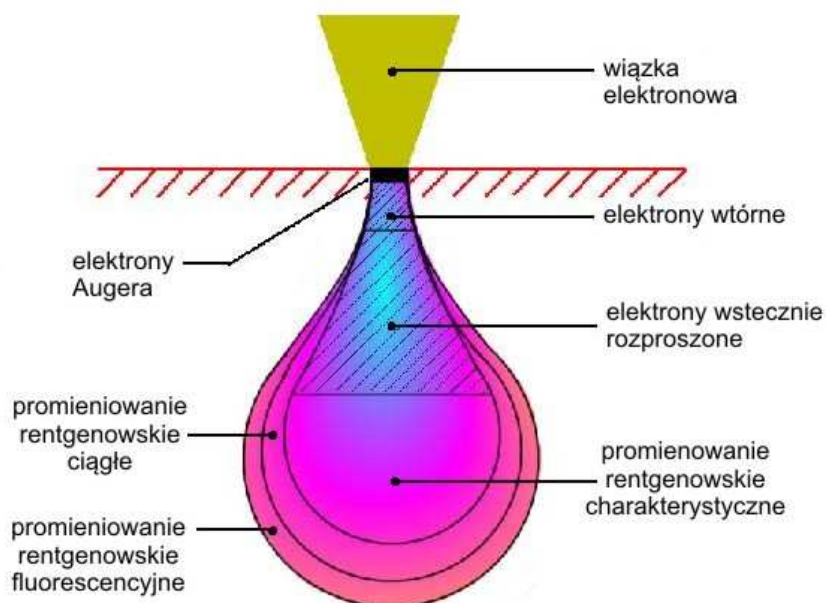
wiązkę elektronową. Powierzchnia analizowana jest punkt po punkcie zgodnie z rastrem wybierania podobnym do telewizyjnego. W komorze przedmiotowej znajdują się detektory sygnałowe, które przetwarzają wytworzone przez wiązkę sygnały na sygnał elektryczny. Sygnał ten przesyłany jest do kineskopu, w którym wiązka porusza się tak samo jak wiązka w mikroskopie. Natężenie wiązki sterowane jest sygnałem odbieranym przez detektory, co na ekranie powoduje tworzenie obrazu powierzchni preparatu [124]. Powiększenie obrazu można obliczyć jako rozmiar obrazu widzianego na ekranie kineskopu do rozmiaru analizowanej powierzchni rzeczywistej. Rejestracja obrazu z ekranu kineskopu dokonywana była przez specjalny aparat fotograficzny zamocowany na pulpicie sterowania mikroskopu. Obecnie tę rolę pełnią komputerowe systemy akwizycji danych, dzięki którym uzyskuje się szersze możliwości wizualizacji mikrogramów, od ilustracji barwnych, do trójwymiarowej rekonstrukcji obrazów [86].

2.2.2. Podstawowe sygnały skaningowej w mikroskopii elektronowej

Wiązka elektronowa skupiona przez soczewkę obiektywową trafia w powierzchnię badanej próbki. Elektrony wnikają w głąb ulegając rozpraszaniu sprężystemu i niesprężystemu. Towarzyszy temu wiele zjawisk fizycznych, które mogą zostać użyte jako źródło potencjalnego sygnału. Stanowi to o uniwersalności tej techniki badawczej. Za najważniejsze sygnały służące do zbierania informacji o preparacie uznaje się: elektrony wtórne i wstecznie rozproszone, elektrony Augera, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, promieniowanie rentgenowskie ciągłe i fluorescencyjne [43, 95]. Sygnały te pochodzą z różnych głębokości preparatu (rys. 2.4) oraz niosą odmienne informacje na temat próbki [28].

Charakterystyczne i ciągłe promieniowanie rentgenowskie jest jednym z efektów związanych z niesprężystym rozpraszaniem elektronów o dużej energii oddziałujących z elektronami atomów badanego preparatu. Gdy elektrony padające powodują jonizację lub wzbudzenie atomu, tj. wybicie lub przemieszczenie elektronu z powłoki bliskiej jądra na dalszą, to atom powracając do stanu równowagi emituje kwant charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego lub elektron Augera. Wydajność emisji promieniowania rentgenowskiego silnie wzrasta ze zwiększeniem liczby atomowej pierwiastka. Głębokość z jakiej jest wysyłane promieniowanie rentgenowskie z próbki litej wynosi ok. $500 \div 5000$ nm. Promieniowanie to jest wykorzystywane w mikroanalizie rentgenowskiej do określania składu chemicznego badanej próbki. Do detekcji sygnału służą mikroanalizatory

rentgenowskie EDS/EDX (z ang. **E**nergy **D**ispersive **X**-ray **S**pectroscop) lub WDS/WDX (z ang. **W**avelength **D**ispersive **X**-ray **S**pectroscop).



Rys. 2.4 Schemat obszarów emisji elektronów i promieniowania elektromagnetycznego z próbki w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej.

Elektrony Augera są emitowane przede wszystkim przez atomy pierwiastków lekkich. Mają charakterystyczną energię ok. $10 \div 1000$ eV, zależną od liczby atomowej pierwiastka. Aby zachować tę charakterystyczną energię, pod uwagę brane są tylko elektrony emitowane z bardzo cienkiej warstwy wierzchniej o grubości ok. $0,1 \div 1$ nm. Elektrony z głębszych warstw, podczas drogi ku powierzchni próbki mogą ulec rozproszeniu tracąc część energii. Dlatego elektrony Augera są wykorzystywane do badania składu chemicznego warstw powierzchniowych. Zjawisko Augera polega na emisji elektronu o charakterystycznej energii podczas relaksacji wzbudzonego atomu. We wzbudzonym atomie wybity jest elektron z jednej z wewnętrznych powłok elektronowych (np. K, L, ...). Dziurę tę wypełnia elektron z wyższej powłoki lub pasma walencyjnego. Nadwyżka energii równa różnicy pomiędzy wspomnianymi poziomami energetycznymi może zostać wyemitowana w postaci kwantu charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, lub właśnie w postaci elektronu Augera, z którejś z wyższych powłok.

Elektrony wstecznie rozproszone (BSE – z ang. **B**ack**S**cattered **E**lectrons) generowane są na stosunkowo dużych głębokościach od 100 do 1000 nm. Są to elektrony samej wiązki, które wskutek wielokrotnych odbić od atomów badanego preparatu powtórnie go opuściły [94, 97]. Współczynnik rozpraszania wstecznego η zależy silnie od liczby

atomowej Z badanego obiektu. Wynika to głównie z charakteru rozpraszania elektronów. W atomach pierwiastków ciężkich dominują odbicia wysokokątowe, w związku z czym liczba odbić niezbędna elektronowi do opuszczenia powierzchni próbki jest niewielka. Elektrony doznają niewielkich strat energii i zachowują energię zbliżoną do energii wiązki. Natomiast w pierwiastkach lekkich przeważają odbicia niskokątowe i przez to elektron wstecznie rozproszony doznaje w takich próbkach wielu odbić. W ich wyniku elektron może stracić więcej energii. Ogranicza to liczbę elektronów wydostających się z powierzchni próbki oraz poszerza ich rozkład energetyczny. Rozpraszanie wsteczne elektronów jest zatem źródłem dobrego kontrastu materiałowego, a nawet może służyć do badania rozkładu średniej liczby atomowej na powierzchni przedmiotu. Dodatkowo liczba elektronów wstecznie rozproszonych emitowanych z przedmiotu zależy od kąta padania wiązki pierwotnej. Przy założeniu, iż wiązka pierwotna jest jednakowo zorientowana względem próbki przez cały czas badania, siła odbieranego sygnału będzie zależała od nachylenia elementu powierzchni próbki względem wiązki, dzięki czemu sygnał elektronów wstecznie rozproszonych może służyć również do charakteryzacji topografii obiektu.

Elektrony wtórne (SE – z ang. **S**ecundary **E**lectrons) to elektrony wybite z badanego obiektu. Mogą być one wybite przez elektrony wiązki pierwotnej (elektrony wtórne pierwszego rodzaju, SE_1), bądź przez wstecznie rozproszone elektrony tej wiązki powracające do powierzchni próbki (elektrony wtórne drugiego rodzaju, SE_2) [55, 60, 61]. Elektrony wtórne pochodzą najczęściej z zewnętrznych powłok elektronowych atomów preparatu. Głębokość, na której są one generowane zależy od głębokości wnikania wiązki elektronowej, jednak emitowane są elektrony wtórne jedynie z głębokości nie przekraczającej ok. 80 nm. Wynika to z faktu, iż elektrony te mają małą energię początkową, dlatego są łatwo absorbowane w czasie ich drogi do powierzchni. Ostatecznie z powierzchni próbki wychodzą elektrony, które na koniec mają wystarczającą energię, aby pokonać pracę wyjścia z materiału. Uwzględniając mechanizmy powstawania elektronów wtórnych okazuje się, że większość z nich w emitowanej wiązce ma energie poniżej 50 eV, jest to graniczna energia którą używa się do odróżnienia elektronów wtórnych od elektronów wstecznie rozproszonych.

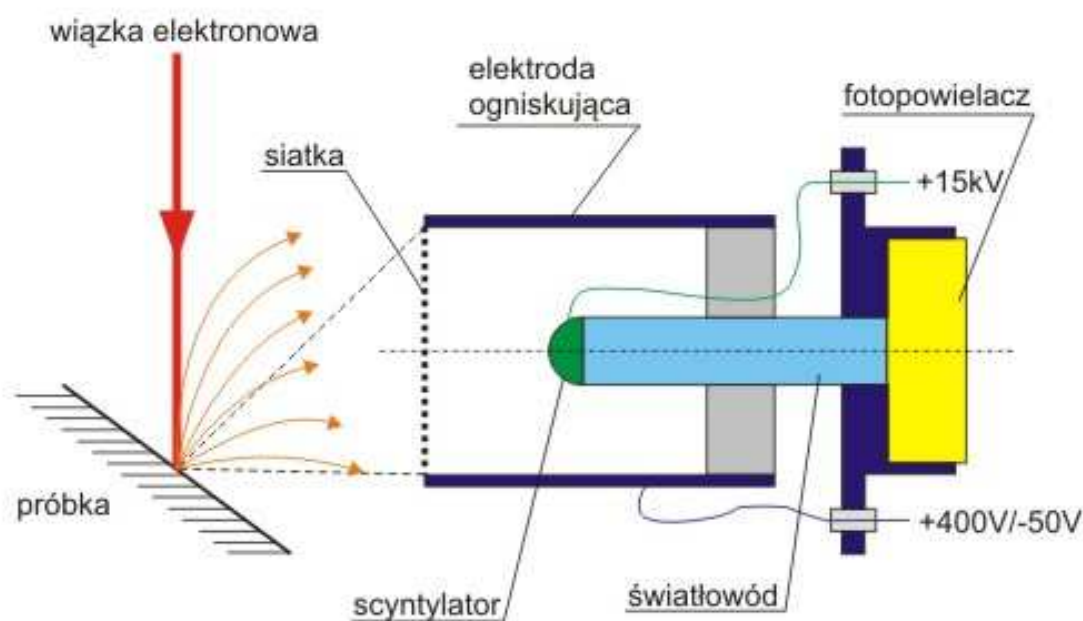
Sygnał elektronów wtórnych zależy od wielu czynników. Wartość współczynnika emisji wtórnej (δ) rośnie wraz ze zwiększającą się gęstością materiału, jednak zależność ta jest słaba. Nie ma również wyraźnej zależności tego współczynnika od innych parametrów materiałowych, tj. liczby atomowej, pracy wyjścia, dlatego sygnał ten rzadko używany jest do tworzenia obrazów o kontraście materiałowym. Natomiast sygnał ten silnie zależy od kąta

padania wiązki elektronowej, tj. od nachylenia elementu powierzchni próbki. Dlatego najczęściej używa się tego sygnału do poznawania topografii próbki, przy czym ze względu na małą głębokość, z której generowany jest sygnał, otrzymane obrazy mają wysoką rozdzielczość, nawet do kilku nanometrów. Ze względu na niskie energie elektronów, sygnał może być używany do określania lokalnych właściwości elektrycznych i magnetycznych próbki.

2.2.3. Detekcja elektronów wtórnych

Do detekcji sygnałów w skaningowym mikroskopie elektronowym służą detektory, które umieszcza się w pobliżu stolika przedmiotowego, na którym znajduje się badana próbka. Detektory montuje się w obudowie komory przedmiotowej, w specjalnych otworach, dzięki czemu możliwa jest szybka i łatwa wymiana detektora w celu rozszerzenia zbieranych informacji o przedmiocie, lub możliwa jest praca z wieloma detektorami jednocześnie. Jak już wspomniano, do detekcji elektronów wtórnych standardowo używa się detektora Everharta-Thornleya [3, 4, 34, 93]. Jego schemat przedstawiony jest na rys. 2.5. Zawiera on elektrodę ogniskującą, scyntylator, światłowód i fotopowielacz. Elektroda ogniskująca zaopatrzona w siateczkę metalową pełni rolę analizatora energii. W wypadku elektronów wtórnych spolaryzowana jest ona niewielkim napięciem ok. 400 V, dzięki czemu przyciąga prawie wszystkie elektrony wtórne wybite z preparatu. Napięcie to nie wpływa na elektrony wstecznie rozproszone. Ze względu na wysoką energię jaką one mają, w pierwszym przybliżeniu można powiedzieć, że poruszają się po liniach prostych, dlatego w związku z małą średnicą otworu elektrody ogniskującej i znaczną odległością detektora od stolika przedmiotowego tylko niewielka ich liczba może dotrzeć do scyntylatora. Scyntylator detektora to plastikowy krążek z naniesionym luminoforem o krótkim czasie poświaty. Elektrony wtórne ze względu na ich niskie energie muszą być odpowiednio przyspieszone, aby wywołać świecenie scyntylatora, dlatego jest on spolaryzowany wysokim napięciem np. 15 kV [40]. Elektrony rozpędzane w polu generowanym przez scyntylator, trafiając w jego powierzchnię wytracają swoją energię generując setki fotonów, które następnie przekazywane są za pomocą światłowodu do fotopowielacza. Tam sygnał optyczny przetwarzany jest na sygnał elektryczny – światło generuje elektrony z fotokatody, powielane następnie za pomocą katod zbudowanych z materiału o wysokim współczynniku emisji wtórnej zwanych dynodami, z których kolejne mają coraz wyższy potencjał. Tym sposobem można uzyskać wzmocnienie rzędu 10^9 przy stosunkowo niskim poziomie szumów. Sygnał

z fotopowielacza używany jest do modulacji sygnału w monitorze mikroskopu, bądź może być zapisany za pomocą elektronicznych układów akwizycji danych.



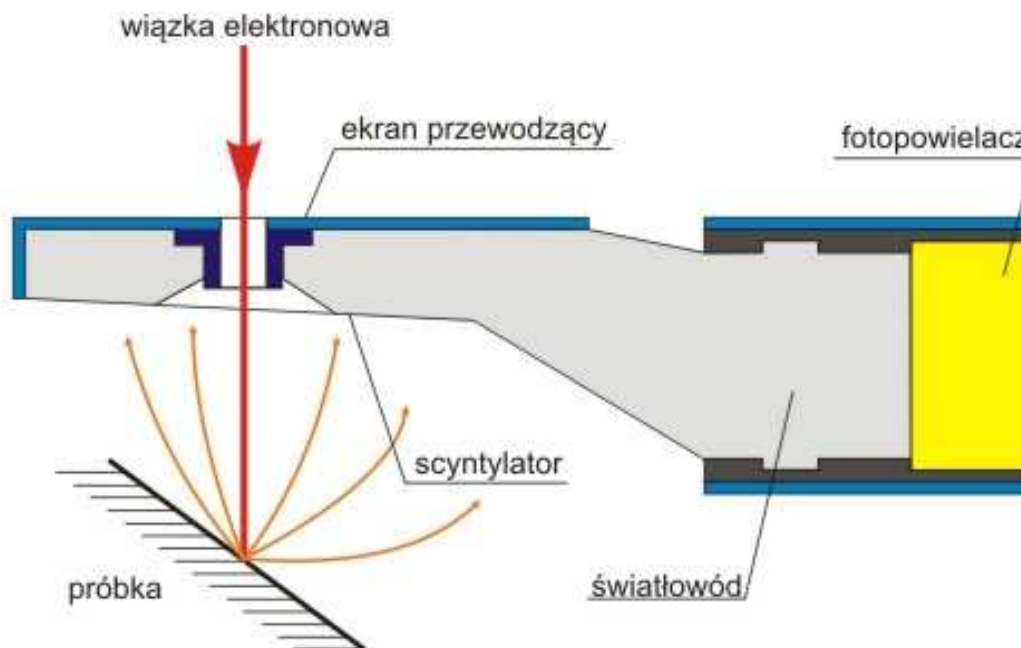
Rys. 2.5. Schemat detektora Everhartha-Thornleya. W zależności od napięcia elektrody ogniskującej, możliwa jest detekcja elektronów wtórnych (+400V) lub wstecznie rozproszonych (-50V).

2.2.4. Detekcja elektronów wstecznie rozproszonych

Do detekcji elektronów wstecznie rozproszonych również można użyć standardowego detektora Everhartha-Thornleya. W tym wypadku elektroda ogniskująca polaryzowana jest ujemnym napięciem o wartości 50 V, dzięki czemu niskoenergetyczne elektrony wtórne nie docierają do wnętrza detektora. Jedynie elektrony wstecznie rozproszone mające wystarczającą energię do pokonania bariery potencjału trafiają do scyntylatora, jednak ograniczeniem staje się liczba elektronów jaka do niego dociera. Ze względu na mały otwór w elektrodzie ogniskującej i znaczną odległość detektora od stolika przedmiotowego, kąt bryłowy, z jakiego odbierane są elektrony wstecznie rozproszone jest zbyt mały, aby dostarczyć sygnał wystarczający do stworzenia dobrego obrazu. Dlatego najczęściej do detekcji sygnału BSE używa się detektora Robinsona pokazanego na rys. 2.6. Zasada działania jego jest podobna do poprzedniego, jednak w tym wypadku scyntylator zajmuje większą część detektora w postaci płaskiej płytki lub klina i umieszczony jest wprost nad badaną próbką. Z tego powodu sygnał odbierany jest z większego obszaru. Scyntylator takiego detektora nie musi być spolaryzowany wysokim napięciem, gdyż elektrony wstecznie rozproszone mają jej już wystarczająco dużo. Ewentualne elektrony wtórne docierające do

powierzchni scyntylatora, nie wywołują świecenia, przez co nie mają udziału w generowanym strumieniu świetlnym. Ten ostatni zostaje wyprowadzony z boku scyntylatora odpowiednim światłowodem i trafia do fotopowielacza, gdzie zostaje przekształcony w sygnał elektryczny i wzmacniony. Tego typu detektory zapewniają dobry kontrast materiałowy, umożliwiając zauważenie różnicy średnich liczb atomowych, nawet poniżej jedności.

Innym sposobem detekcji elektronów wstecznie rozproszonych jest zastosowanie detektorów półprzewodnikowych. Działają one na zasadzie generacji par elektron-dziura przez elektrony wnikaające w obszar złącza p-n. Detektory takie charakteryzują się małymi rozmiarami, dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie wielu detektorów na raz. Takie rozwiązanie umożliwia badanie preparatów jednocześnie z różnych stron. Możliwe są również działania na sygnałach, np. ich dodawanie lub odejmowanie, dzięki czemu pozyskiwane są dodatkowe informacje na temat preparatu, tj. kontrast materiałowy lub topograficzny [56, 57, 58]. Detektory półprzewodnikowe charakteryzują się jednak małą czułością i znaczną pojemnością złącza. Ogranicza to pasmo przenoszenia sygnałów.



Rys. 2.6. Schemat detektora Robinsona elektronów wstecznie rozproszonych.

2.3. Mikroskopia środowiskowa

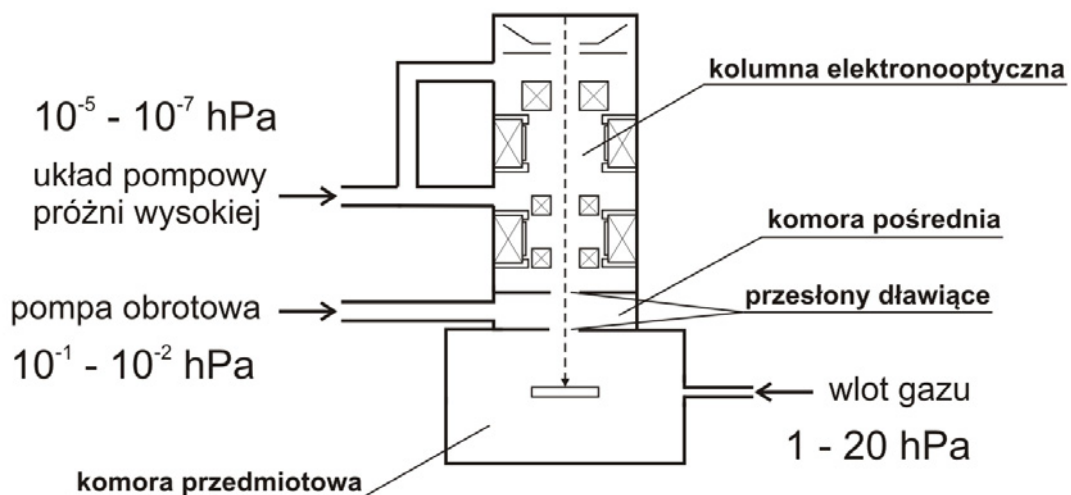
Standardowa Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (SEM) jest dojrzałą, sprawnie działającą techniką badawczą używaną w wielu dziedzinach nauki i techniki. Opis fizyczny systemów i zjawisk wykorzystywanych w tej dziedzinie, tj. systemów optyki elektronowej,

systemów próżniowych, systemów detekcyjnych, oddziaływania elektronów z próbką, formowania obrazu w mikroskopie wysokopróżniowym można znaleźć w wielu podręcznikach akademickich [43, 95]. Jak już wcześniej wspomniano wysokopróżniowa skaningowa mikroskopia elektronowa wymaga utrzymania próżni rzędu 10^{-5} hPa. Związane jest to z potrzebą wytworzenia i skupienia wiązki elektronowej, która jest odpowiedzialna za generowanie sygnałów w preparatach. Niska koncentracja cząsteczek gazu powoduje znikome rozpraszanie wiązki. Dzięki wysokiej próżni możliwe było wytworzenie standardowego detektora elektronów wtórnych, detektora Everharta-Thornleya, którego anoda musi zostać spolaryzowana napięciem 15 kV, aby nadać energię elektronom wtórnym. Obecność gazu w komorze przedmiotowej mogłaby powodować wyładowania elektryczne w detektorze, co zaburzałoby poprawną jego pracę, a nawet mogłoby spowodować jego zniszczenie. Ostatecznie wysoka próżnia używana w konwencjonalnym SEM ogranicza możliwości stosowania próbek zawierających składniki o wysokiej prężności par, bez wcześniejszego ich przygotowania, tj. suszenia bądź mrożenia. Procesy takie zmieniają całkowicie strukturę preparatów, dlatego informacje pozyskiwane z tak przygotowanych materiałów są ograniczone. Odnosi się to także do preparatów izolacyjnych. W tym wypadku to wiązka elektronowa wymusza pokrywanie takich próbek warstwami przewodzącymi w celu odprowadzania nadmiarowego ładunku [43]. Obecność tych warstw maskuje istotne informacje o preparacie – zmienia stan powierzchni preparatu, przez co zaburzona jest emisja elektronów wtórnych i innych sygnałów.

Te ograniczenia nurtowały naukowców i w zasadzie od czasu powstania mikroskopii elektronowej podejmowali oni próby obserwowania próbek wilgotnych. Już w 1944 roku uzyskano pierwsze zdjęcia uwodnionych próbek za pomocą specjalnego pojemnika zaopatrzonego w membranę transparentną dla elektronów, jednak nie przepuszczającą gazu [1]. Metoda ta używana była w mikroskopii transmisyjnej i sprawiała wiele problemów, gdyż membrana była zbyt delikatna i często powodowała uszkodzenie mikroskopu w przypadku rozerwania i rozprężenia gazów znajdujących się w jej środku.

Dla skaningowej mikroskopii elektronowej potrzebny był inny sposób pozwalający na utrzymanie próbek w stanie naturalnym. Rewolucję przyniosła metoda pompowania różnicowego opracowana przez Shaha. W standardowym SEM w całym obszarze mikroskopu utrzymywana jest wysoka próżnia. W ESEM natomiast w komorze przedmiotowej wytwarzany jest obszar podwyższonego ciśnienia roboczego [5, 17]. Jednak kolumna elektronooptyczna nadal musi być utrzymywana w wysokiej próżni. Jest to możliwe do osiągnięcia za pomocą oddzielenia obu obszarów kilkoma przesłonami dławiącymi przepływ

gazu (PLA – ang. **P**ressure **L**imiting **A**perture) oraz systemu pompowania różnicowego (rys. 2.7). Obszary przed, za i pomiędzy przesłonami są osobno pompowane, aby uzyskać odpowiedni gradient ciśnienia. Montuje się je najczęściej w soczewce obiektywowej dość blisko siebie, aby zminimalizować odległość jaką przebyć musi wiązka elektronowa w gazie. Komora przedmiotowa oprócz systemu odpowietrzającego może być zaopatrzona w system dozujący odpowiednie gazy robocze zwane gazami obrazowymi. Najczęściej używanymi gazami w ESEM są: wodór, hel, argon, tlen, azot, tlenek azotu, dwutlenek węgla, woda. Wymienione gazy charakteryzują się różnymi współczynnikami wzmocnienia sygnału elektronowego – przy wyborze gazu należy uwzględnić jego możliwości, gdyż wpływa to na jakość otrzymywanego zdjęcia. Z wymienionych gazów najpopularniejszym jest woda, gdyż oprócz bardzo dobrego wzmocnienia sygnału i wysokiego współczynnika sygnału do szumu istnieje możliwość utrzymywania próbek biologicznych w stanie uwodnionym [38].



Rys. 2.7. Przekrój przez ESEM, schemat sytemu próżniowego.

Zastosowanie gazu roboczego ma dwie ważne zalety. Po pierwsze możliwe jest utrzymanie próbek w ich naturalnym środowisku przez odpowiednie ustalenie składu i ciśnienia gazu wewnątrz komory przedmiotowej. Po drugie jony dodatnie powstałe w wyniku jonizacji cząstek gazu przez elektrony umożliwiają neutralizację ładunku ujemnego nagromadzonego na powierzchni próbek nie przewodzących. Jednocześnie jego pojawienie się w komorze przedmiotowej stwarza problemy związane głównie z jego możliwościami rozpraszania zarówno wiązki elektronowej, jak również sygnałów generowanych w próbce. Wszystkie efekty związane z oddziaływaniem wiązki z gazem, z próbką, itp. zostaną opisane

w kolejnym rozdziale, który będzie poświęcony dokładnemu opisowi działania Środowiskowej Skaningowej Mikroskopii Elektronowej.

2.4. Mikroskopia o zmiennym ciśnieniu

Ostatnim etapem rozwoju mikroskopii elektronowej jest powstanie tzw. Skaningowej Mikroskopii Elektronowej o zmiennym ciśnieniu (VP SEM – z ang. **V**ariable **P**ressure **S**EM). Jest to swojego rodzaju integracja wielu technik mikroskopii elektronowej. Opisana wcześniej Środowiskowa Mikroskopia Elektronowa powstała głównie w celu obserwacji próbek zawierających wodę, tj. próbek biologicznych [18, 19, 44]. Wymagane ciśnienie gazu roboczego może przekraczać w tym wypadku 6 hPa. Jest to ciśnienie odpowiadające prężności par wody w temperaturze 0 °C. W trakcie badań różnych preparatów tą metodą okazało się, że tak wysokie ciśnienie wymagane jest do utrzymywania preparatów zawierających wodę, bądź innych preparatów o podwyższonej prężności par w stanie naturalnym. Dielektryki i inne preparaty w stanie stałym obserwowane były przy niższych ciśnieniach z lepszą rozdzielczością [41, 100, 131, 134]. W ten sposób stworzono grupę mikroskopów wyspecjalizowanych do badania dielektryków. Ze względu na sposób działania przypominają aparaty ESEM, jednak stosowane ciśnienia wahają się w okolicach 1 hPa, z tego powodu ta grupa mikroskopów została nazwana mikroskopami niskopróżniowymi (LV SEM – ang. **L**ow **V**acuum **S**EM). W mikroskopach niskopróżniowych można stosować tańszy system próżniowy, a także odmienny sposób detekcji sygnałów od stosowanego w mikroskopach ESEM. Dzięki temu możliwe było ograniczenie kosztów produkcji w stosunku do skomplikowanych aparatów ESEM. Tak to w procesie rozwoju mikroskopii elektronowej od 1931 roku powstały 3 rodzaje urządzeń o różnym przeznaczeniu. Z jednej strony jest to zaletą, gdyż każdy z takich mikroskopów wyspecjalizowany jest do działania w odpowiedniej atmosferze, przeznaczony dla odmiennych preparatów. Dzięki specjalizacji powstały dedykowane detektory mierzące sygnały w danych warunkach z najlepszą rozdzielczością. Jednak powoduje to iż ośrodki naukowe specjalizujące się w badaniach mikroskopowych muszą zakupić zestaw 3 rodzajów mikroskopów, aby móc rozszerzyć swoją działalność. Dlatego obecnie pracuje się nad możliwością połączenia wszystkich technik badawczych w jednym urządzeniu. Mikroskopy o zmiennym ciśnieniu mają łączyć zalety zaawansowanego mikroskopu środowiskowego z niższą ceną mikroskopu niskopróżniowego. W jednym instrumencie mają być możliwe do wykonania badania próbek izolacyjnych, uwodnionych, a nawet standardowe badania w wysokiej próżni.

3. Mechanizmy przepływu elektronów w niskiej próżni

3.1. Wpływ obecności gazu na sygnały w mikroskopii elektronowej

Jak już wspomniano komorę przedmiotową mikroskopu ESEM wypełnia gaz. To jego zastosowanie stwarza przyjazne środowisko dla próbek wszelkiego rodzaju oraz zapewnia możliwość zaniku nadmiarowego ładunku z powierzchni preparatów. Obecność gazu powoduje jednak także niepożądane efekty w postaci rozpraszania wiązki elektronowej oraz sygnałów emitowanych z powierzchni próbki. Aby rozpocząć dyskusję na temat wad i zalet Środowiskowej Mikroskopii Elektronowej należy prześledzić wpływ gazu na kolejne elementy wykorzystywane w tworzeniu obrazu w skaningowej mikroskopii elektronowej. Wychodząc z opisanego w rozdziale drugim sposobu obrazowania preparatów w standardowej mikroskopii elektronowej, należy rozważyć wpływ cząstek gazu na poszczególne etapy obrazowania.

W mikroskopii elektronowej głównym narzędziem badawczym jest wiązka elektronowa, która oddziałując z powierzchnią badanego preparatu generuje w nim wiele sygnałów użytecznych wykorzystywanych do tworzenia obrazów. Sygnały te zostały bardzo dobrze poznane i opisane w podręcznikach akademickich [43, 95]. W ESEM wskutek wprowadzenia gazu do komory przedmiotowej rośnie liczba oddziaływań między wiązką elektronową, preparatem i sygnałami. Zmodyfikowane są również te oddziaływania, które są dobrze poznane. Od początku rozwoju Środowiskowej Mikroskopii Elektronowej podejmowane są próby opisu tych zjawisk. Danilatos, jeden z głównych twórców techniki ESEM opisuje 4 główne elementy, mogące reagować ze sobą: wiązka pierwotna, gaz, preparat i sygnały [21, 45, 72]. Na tej podstawie tworzy listę ważnych oddziaływań, mających główny wpływ na jakość obrazów w ESEM. Jednak oddziaływania te często zależą od drugich i jednoznaczny opis pojedynczego zjawiska jest trudny.

3.1.1. Oddziaływanie wiązka-gaz

Pierwszym etapem obrazowania w SEM jest wytworzenie i zogniskowanie wiązki elektronowej. Generowana jest ona w standardowych wyrzutniach elektronowych, a dzięki zestawom soczewek elektromagnetycznych skupiana jest na powierzchni preparatu. Gaz zgromadzony w komorze przedmiotowej powoduje rozpraszanie wiązki, przez co sygnał użyteczny jest osłabiany, a nawet zanika całkowicie. Dodatkowo podczas zderzeń elektronów pierwotnych z gazem może dochodzić do generacji sygnałów nie pochodzących z próbki,

czyli szumu. Można tu wymienić sygnały w postaci elektronów wtórnych, wstecznie rozproszonych, a nawet promieni rentgena i katodoluminescencji, które generowane są przez wiązkę pierwotną w gazie. Ostatecznie wiązka modyfikuje sam gaz generując jony dodatnie, powodując rozkład cząsteczek gazu lub ich wzbudzenie.

Najważniejszym efektem jest rozpraszanie wiązki elektronowej, gdyż najbardziej wpływa na jakość pozyskiwanego obrazu. Będzie ono opisane szerzej w dalszej części pracy. Dodatkowy sygnał wytwarzany przez elektrony wiązki pierwotnej w gazie jest dodatkowym sygnałem szumu, jednak ze względu na to, iż wartość jego jest stała, znając jego wartość można przy pomocy technik cyfrowych odjąć go od sygnału całkowitego. Natomiast modyfikacje składu gazu mają z jednej strony pozytywny wpływ na preparat, gdyż jony dodatnie mogą eliminować nadmiarowy ładunek z powierzchni próbki, jednak rozkład cząstek gazu może zmieniać skład i ciśnienie parcjale gazów, przez co utrzymanie prawidłowych warunków dla preparatu jest utrudnione.

3.1.2. Oddziaływanie wiązka-próbka

Oddziaływania wiązka-próbka są podobne jak w klasycznej skaningowej mikroskopii elektronowej. Wiązka pierwotna rozpraszana jest w materiale generując najróżniejsze sygnały, modyfikując jednocześnie powierzchnię preparatu. Pomimo, iż reakcje te są doskonale poznane, to w ESEM należy uzupełnić informacje o oddziaływaniu wiązki z preparatami lekkimi, często biologicznymi, które łatwiej mogą być uszkodzone wysokoenergetyczną wiązką elektronową. Za pomocą środowiskowej mikroskopii elektronowej możliwe jest badanie próbek wilgotnych, a nawet samych cieczy i emulsji. Jest to kolejna grupa oddziaływań nietypowa dla mikroskopii elektronowej, którą należałoby opisać.

3.1.3. Oddziaływanie próbka-sygnał

Oddziaływania próbka-sygnał związane są z emisją sygnałów z preparatu. Elektrony wtórne, aby móc opuścić powierzchnię próbki muszą pokonać pracę wyjścia. W wypadku ESEM, gdzie badane preparaty są nieprzewodzące należy uwzględnić ładunek ujemny gromadzony na ich powierzchni [12, 13]. Może on utrudniać emisję sygnałów przez zwiększenie bariery potencjału. Ładunek ujemny może być neutralizowany przez dodatnie jony gazu wytworzone w procesie jonizacji [50, 130]. Jednak przy nadmiernej produkcji jonów może dojść do odwrotnego efektu, czyli nagromadzenia się nad powierzchnią preparatu ładunku dodatniego, który z jednej strony może wpływać pozytywnie na emisję

elektronów zmniejszając pracę wyjścia z preparatu, z drugiej strony chmura jonów dodatnich zwiększa prawdopodobieństwo rekombinacji wyemitowanych elektronów z jonami, a co za tym idzie utraty części sygnału [14, 135].

3.1.4. Oddziaływanie sygnał-gaz

Oddziaływanie sygnał-gaz to najważniejszy, najczęściej badany efekt wpływu gazu w ESEM. To dzięki tym oddziaływaniom środowiskowa mikroskopia elektronowa wyróżnia się spośród innych technik mikroskopii elektronowej. Obecny w komorze przedmiotowej gaz uniemożliwia zastosowanie standardowych metod detekcji zwłaszcza dotyczy się to sygnału elektronów wtórnych. Scyntylator detektora Everharta-Thornleya, który jest obecnie najlepszym detektorem sygnału SE, musi być spolaryzowany wysokim napięciem, aby odpowiednio przyspieszyć elektrony, a to w wypadku obecności gazu powoduje wyładowanie w gazie. Sygnał elektronów wtórnych jest silnie rozpraszany, w związku z tym, należało wynaleźć nowe sposoby detekcji i stało się to możliwe właśnie dzięki obecności gazu. Zastosowano teorię wyładowania Townsenda, dotyczącą wzmocnienia prądu elektronów w kondensatorze gazowym, rozbudowując ją o oddziaływania gazu z elektronami wstecznie rozproszonymi, elektronami wiązki pierwotnej, wzbudzenia atomów i emisję fotonów. Tak powstała teoria powielania elektronów, używanego w środowiskowej mikroskopii elektronowej do wzmacniania sygnału elektronów wtórnych i konstruowania obrazów w tej technice badawczej. Oddziaływania sygnałów z gazem zostaną opisane w osobnym podrozdziale.

3.1.5. Oddziaływanie gaz-próbka

Oddziaływania gaz-próbka to zjawiska fizyko-chemiczne na granicy faz gaz-ciecz, bądź gaz-ciało stałe. Nie są one związane bezpośrednio ze sposobem obrazowania w środowiskowej mikroskopii elektronowej, jednak dzięki tym oddziaływaniom możliwe jest utrzymywanie środowiska dostosowanego do składu próbki. Dozowanie gazu o odpowiednim składzie i ciśnieniu umożliwia utrzymywanie preparatów w stanie naturalnym bez potrzeby ich wcześniejszej, skomplikowanej preparatyki. Dodatkowo przez zmiany składu gazu możliwa jest obserwacja reakcji dynamicznych, np. badanie wpływu wilgotności na preparaty biologiczne, utlenianie metali w warunkach podwyższonej wilgotności, badania korozji i dyfuzji cząstek gazu.

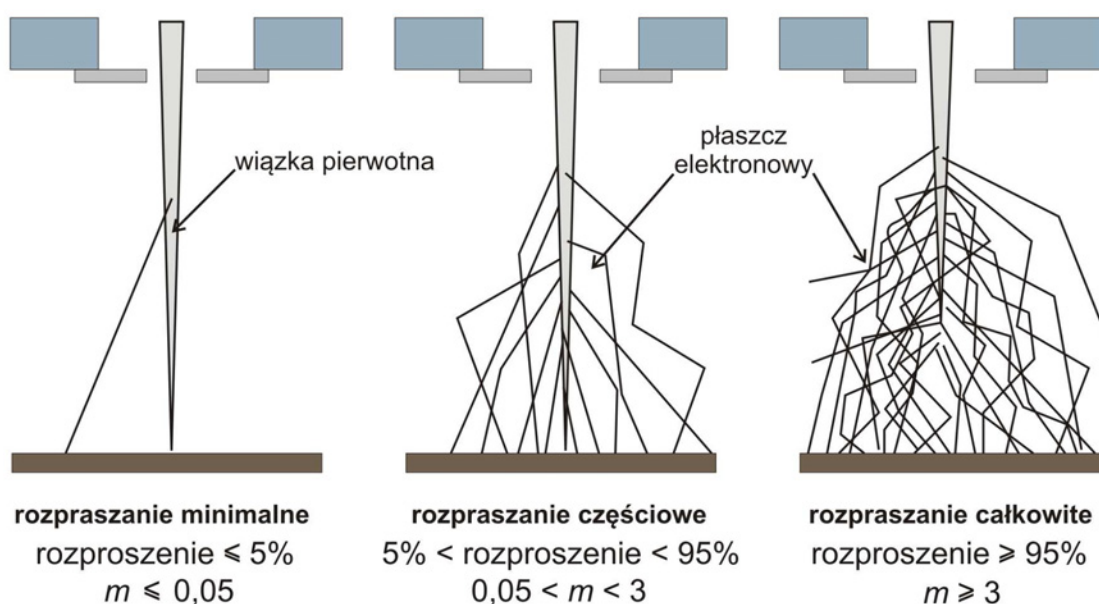
3.1.6. Oddziaływanie wiązka-sygnal

Ostatnią parą oddziaływań czterech elementów wymienionych przez Danilatos jest oddziaływanie wiązka-sygnal. Nie ma ono wielkiego wpływu na działanie ESEM. Bezpośredni wpływ wiązki na sygnał nie jest badany. Można tutaj rozważać oddziaływanie nie wprost, poprzez gaz, w którym jony dodatnie wyprodukowane w zderzeniach elektronów wiązki pierwotnej mogą rekombinować z elektronami wtórnymi powodując osłabienie sygnału. Sygnał elektronowy może być jednak także wzbogacany przez elektrony wtórne powstałe w wyniku zderzeń elektronów wiązki z gazem.

3.2. Ogniskowanie wiązki pierwotnej w ESEM

Wiązka pierwotna emitowana z wyrzutni elektronowej ogniskowana jest na powierzchni preparatu przez system soczewek kondensorowych i soczewkę ogniskującą. Wiązka w tym punkcie ma odpowiedni rozkład energii elektronów i średnicę źrenicy końcowej. Parametry te zależą od typu urządzenia jakim się dysponuje i można je znaleźć w podręcznikach użytkownika dostarczanych przez producentów. W warunkach niskiej próżni, profil wiązki pierwotnej ulega drastycznym zmianom. Gaz wypełniający komorę przedmiotową mikroskopu ESEM powoduje rozpraszanie wiązki [7, 24, 79, 87]. W konsekwencji rozdziela się ona na dwie części: nierozproszoną i rozproszoną. Część nierozproszona zachowuje profil i średnicę wiązki podstawowej, jednak prąd całkowity jest mniejszy od występującego w próżni. Część rozproszona natomiast otacza poprzednią, w formie płaszczki (chmury). Wyznaczenie rozkładu elektronów w tej części wiązki umożliwia ocenę kontrastu i rozdzielczości zdjęcia przy określonych warunkach badawczych [2, 42, 122, 140, 141, 142].

Rozproszenie elektronu z wiązki pierwotnej następuje w momencie, gdy przelatuje on w pobliżu cząstki gazu w obszarze, którego miarą jest całkowity przekrój czynny σ_T . Parametr ten decyduje o wielkości rozproszenia wiązki i zależy od energii elektronu oraz od ciśnienia gazu. W wypadku wiązki pierwotnej przy energiach rzędu keV kąty rozproszenia są niewielkie. Od ciśnienia gazu natomiast zależy mocno liczba zderzeń na drodze od dolnej przesłony dławiącej, do stolika przedmiotowego d (rys. 3.3).



Rys. 3.1. Schemat prezentujący rozpraszanie wiązki pierwotnej w gazie. W konwencjonalnym SEM wiązka jest nierozpraszana (a), natomiast w ESEM porządane jest utrzymanie rozpraszania jak na rys (b). Całkowite rozproszenie wiązki uniemożliwia otrzymanie jakiegokolwiek informacji na temat przedmiotu (c).

Prawdopodobieństwo x -krotnego rozproszenia elektronu $P(x)$ ($x=0, 1, 2$, razy) na drodze roboczej można opisać rozkładem Poissona:

$$P(x) = \frac{m^x e^{-m}}{x!}, \quad (3.1)$$

gdzie m jest średnią liczbą rozproszeń elektronu wyrażoną wzorem:

$$m = \sigma_T n d, \quad (3.2)$$

gdzie: n – koncentracja cząstek gazu w komorze przedmiotowej,

d – odległość robocza,

σ_T – całkowity przekrój czynny.

Określenie tego prawdopodobieństwa umożliwia wyznaczenie optymalnych warunków pracy w ESEM. Elektrony z rozproszonej części wiązki powodują emisję elektronów wtórnych z powierzchni badanej próbki, jednak sygnał ten jest składową szumu, gdyż emitowany jest z części próbki nie objętej badaniem. Aby uzyskać wymagany stosunek sygnału do szumu, który umożliwi otrzymanie prawidłowej informacji wymagane jest, aby przynajmniej 5% wiązki pierwotnej pozostało w części nierozproszonej. Odpowiada to sytuacji b z rys. 3.1, czyli gdy elektrony ulegają rozproszeniu mniej niż 3 razy na drodze roboczej d . Optymalnie parametr m powinien przyjmować wartości poniżej jedności, wtedy to w centrum wiązki

pozostaje ponad 37% całkowitej liczby elektronów [24]. Wartości te otrzymano przyjmując założenia, że ciśnienie, a więc i koncentracja gazu w komorze przedmiotowej jest stała, a wiązka przed przejściem przez dolną przesłonę dławiacą nie ulega rozproszeniu. Wtedy, oznaczając prąd całkowity wiązki jako I_{PE0} , prąd wiązki docierający do próbki można wyrazić wzorem:

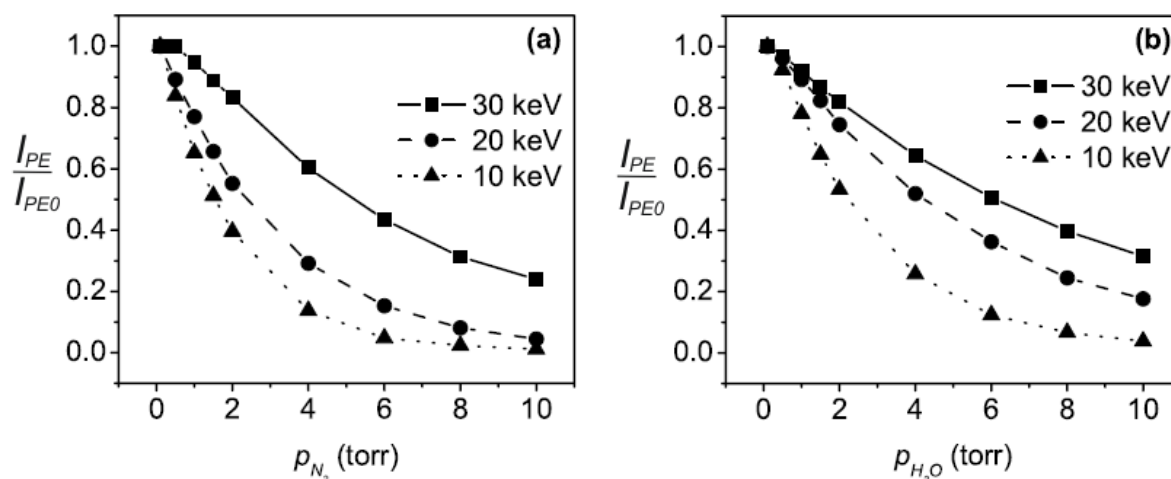
$$I_{PE} = I_{PE0} \exp\left(-\frac{\sigma_T p d}{kT}\right), \quad (3.3)$$

gdzie: p – ciśnienie gazu, którego związek z jego koncentracją wyraża wzór: $n = p/kT$,

k – stała Boltzmana,

T – temperatura w skali bezwzględnej.

Są to przewidywana numeryczne, które w wielu pracach zostały potwierdzone doświadczalnie (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Współczynniki transmisji wiązki elektronowej w gazie wyznaczone doświadczalnie (stosunek prądu nierozproszonego docierającego do stolika przedmiotowego I_{PE} do prądu wiązki emitowanej z wyrzutni elektronowej I_{PE0}) w funkcji: a) ciśnienia azotu; b) ciśnienia pary wodnej, przy różnych energiach wiązki pierwotnej. [87]

Rozważania teoretyczne i doświadczenia [21, 59] wykazały, że prawdopodobieństwo $V(r)2\pi r dr$ znalezienia elektronu rozproszonego pod elementarnym kątem $2\pi r dr$ wynosi:

$$V(r)2\pi r dr = \int_0^d \exp(-\sigma_T n z) \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega n dz, \quad (3.4)$$

gdzie: $V(r)$ – rozkład prawdopodobieństwa,

n – koncentracja gazu,

σ_T – całkowity przekrój czynny na zderzenie,

r – promień w płaszczyźnie próbki,

z – odległość wzdłuż osi wiązki od przesłony dławiącej,

Ω – kąt bryłowy.

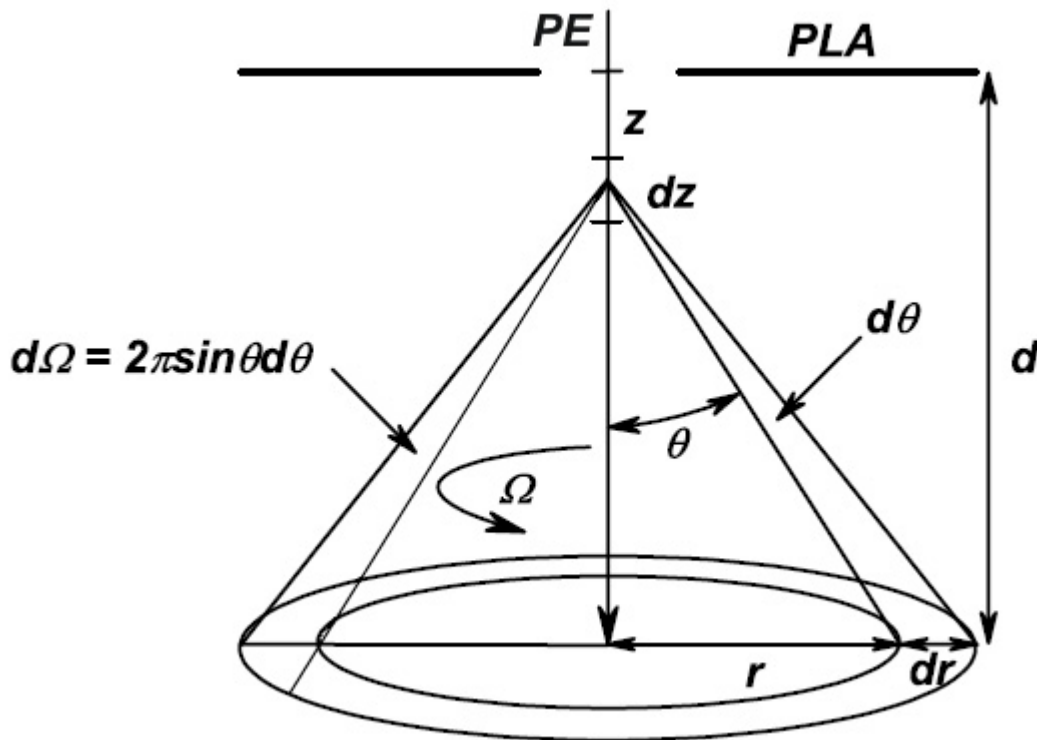
Parametry geometryczne wynikają z rys. 3.3, z którego można wyznaczyć:

$$dr = \frac{rd\theta}{\sin\theta \cos\theta}, \quad (3.5)$$

gdzie: θ – kąt rozpraszania

oraz

$$d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta. \quad (3.6)$$



Rys. 3.3. Elektron wiązki pierwotnej po przejściu przez dolną przesłonę dławiącą (PLA) ulega rozproszeniu na drodze między z a $(z + dz)$ pod kątem θ z dokładnością do $d\theta$ w kącie bryłowym $d\Omega$ i ostatecznie trafia na płaszczyznę próbki w pierścieniu zawarty pomiędzy r a $(r + dr)$. [wg 59]

Znając te zależności można wyznaczyć gęstość prądu w odległości r od osi wiązki:

$$j(r) = \frac{mj_0}{\sigma_T dr^2} \int_0^d \exp\left(\frac{m}{d} z\right) \frac{d\sigma}{d\Omega} (\sin\theta)^2 \cos\theta dz, \quad (3.7)$$

gdzie: m – średnia liczba zderzeń elektronu wyrażona wzorem (3.2),

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ – różnicowy przekrój czynny (który wcześniej należy wyznaczyć z zależności

teoretycznych, bądź zaczerpnąć z tabel zawierających przekroje czynne),

j_0 – gęstość prądu wiązki nierozproszonej.

Lenz [67] wyznaczył analitycznie wzory na przekroje czynne, które później zostały zaadaptowane przez innych naukowców pracujących nad Środowiskową Mikroskopią Elektronową [23, 52]. Według nich różniczkowe przekroje czynne dotyczą sumy zderzeń, które można podzielić na sprężyste i niesprężyste. Sprężyste zderzenia skutkują rozproszeniem elektronu bez utraty energii, natomiast niesprężyste oprócz rozproszenia powodują stratę energii elektronu na różne efekty w postaci wzbudzenia, bądź jonizacji atomu. Za pomocą wzorów możliwe jest wyznaczenie przekroju czynnego dla dowolnego pierwiastka o liczbie atomowej Z . Przekroje czynne na zderzenia sprężyste wyrażają się wzorem:

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \frac{AZ}{16[\sin^2(\theta/2) + \sin^2(\theta_0/2)]^2}, \quad (3.8)$$

a na zderzenia niesprężyste wzorem:

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega} = \frac{A(\theta^2 + \theta_E^2 + 2\theta_0^2)}{(\theta^2 + \theta_E^2)(\theta^2 + \theta_E^2 + \theta_0^2)^2}, \quad (3.9)$$

gdzie:

$$\theta_0 = \frac{\lambda_{el}}{2\pi R}, \quad (3.10)$$

$$\theta_E = \frac{J}{4E}, \quad (3.11)$$

$$A = \frac{\lambda^4 Z (1 + E/E_0)^2}{4\pi^4 a_H^2}, \quad (3.12)$$

z długością fali elektronu λ_{el} :

$$\lambda_{el} = 1.226 \cdot 10^{-9} [E(1 + 0.9778 \cdot 10^{-6} E)]^{-1/2}, \quad (3.13)$$

gdzie: E – energia wiązki wyrażona w elektronowoltach,

J – energia jonizacji atomów gazu,

E_0 – energia spoczynkowa elektronu, która wynosi 511,000 eV,

a_H – promień atomu Bohra, 5.29×10^{-11} m.

R – promień atomu, który można wyznaczyć ze wzoru:

$$R = \left[f_e(\theta) \frac{a_H}{2Z} \right]^{1/2}, \quad (3.14)$$

w którym $f_e(\theta)$ jest amplitudą rozproszenia elektronów [11].

W gazach o budowie cząsteczkowej całkowity przekrój czynny nie jest już zwykłą sumą wspomnianych wyżej przekrojów na zderzenia sprężyste i niesprężyste. Ze względu na złożoną strukturę cząsteczki w wypadku zderzenia jej z elektronem ujawniają się dodatkowe efekty w postaci m.in. wibracji i rotacji, mających związek z połączeniami atomów budujących cząsteczkę gazu. Ze względu na wiązania atomowe w cząsteczce należy uwzględnić przekroje czynne pochodzące z każdego pojedynczego atomu. Przyjmując minimalną odległość między atomami jako d_0 , a maksymalny zasięg oddziaływania z przelatującym elektronem jako r_m , między którymi zachodzą poniższe relacje:

$$\frac{2\pi d_0}{\lambda_{el}} \gg 1, \quad (3.15)$$

$$d_0 \gg r_m. \quad (3.16)$$

W wypadku rozpraszania koherentnego przekroje czynne na zderzenia sprężyste w cząsteczce można wyznaczyć ze wzoru:

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \sum_n \sum_j f_n(\theta) f_j(\theta) \frac{\sin(s \cdot r_{nj})}{s \cdot r_{nj}}, \quad (3.17)$$

gdzie:

$$s = 4\pi \frac{\sin(\theta/2)}{\lambda_{el}}, \quad (3.18)$$

natomiast r_{nj} jest odległością między n -tym i j -tym atomem, a funkcja $f_n(\theta)$ jest amplitudą rozpraszania, z której dostajemy zależność:

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = |f_n(\theta)|^2. \quad (3.19)$$

na przekrój czynny n -tego atomu. Porównując tę zależność ze wzorem (3.8), dostajemy wyrażenie na amplitudę rozpraszania $f(\theta)$.

W wypadku rozpraszania niesprężystego przekroje czynne w pierwszym przybliżeniu mogą być uznane za sumę przekrojów czynnych poszczególnych atomów, gdyż rozpraszanie niesprężyste jest niekoherentne:

$$\frac{d\sigma_j}{d\Omega} = \sum_i \frac{d\sigma_{ji}}{d\Omega}. \quad (3.20)$$

3.3. Wyładowanie Townsenda

3.3.1. Wzmocnienie gazowe sygnału elektronów

Opisane wcześniej zjawiska towarzyszące wprowadzeniu gazu do komory przedmiotowej mikroskopu środowiskowego wpływają pozytywnie bądź negatywnie na możliwość obrazowania preparatów. Rozpraszenie wiązki pierwotnej i osłabienie prądu w części zogniskowanej jest jednym z negatywnych efektów oddziaływania gazu. To samo rozpraszenie w odniesieniu do sygnału elektronów wtórnych i wstecznie rozproszonych stało się podstawą detekcji tych sygnałów w ESEM. Elektrony wtórne wybite z materiału podczas zderzeń z cząsteczkami gazu powodują ich jonizację dzięki czemu powstają dodatnie jony umożliwiające neutralizację ładunku nagromadzonego na próbkach nieprzewodzących, a co ważniejsze powstają dodatkowe elektrony wtórne, nazywane środowiskowymi (**ESE** – z ang. **E**nvironmental **S**econdary **E**lectron), które wzmacniają całkowity sygnał docierający do detektora.

Teorię wzmocnienia sygnału elektronów w gazie podał jako pierwszy Townsend [137], opisując model kondensatora gazowego, w którym zachodzi wyładowanie. Teoria ta została zaadaptowana do potrzeb środowiskowej mikroskopii elektronowej i rozwinięta o zjawiska specyficzne dla tej techniki badawczej.

W podstawowej teorii wzmocnienia gazowego pod uwagę brana była tylko podstawowa reakcja jonizacji atomu gazu opisana następującym równaniem:



w której każde zderzenie jonizujące elektronu dowolnego rodzaju – e^- (elektrony wtórne, wstecznie rozproszone, środowiskowe, czy z wiązki pierwotnej) z cząstką gazu (G) skutkowało powstaniem nowego elektronu środowiskowego (e_{ESE}^-) oraz jonu dodatniego atomu bądź cząsteczki gazu (G^+). W rzeczywistości w ESEM reakcja ta jest tylko jedną z wielu reakcji mających wkład w całkowite wzmocnienie sygnału elektronów. Większość z nich opisał dokładnie von Engel [138]. Jako główne można wymienić reakcje:

- jonizacji wielokrotnej, w której nie jeden, a więcej elektronów może zostać wybitych przez jeden elektron uderzający,
- wzbudzenia atomów i cząsteczek gazu, które powracając do stanu podstawowego mogą emitować fotony (które dzięki swojej energii mogą powodować kolejne wzbudzenia cząstek gazu lub fotoemisję elektronów),

- uderzenia dodatnich jonów cząsteczek gazu o podłoże, ściany komory przedmiotowej, stolik przedmiotowy, itp., które mogą powodować emisję elektronów wtórnych z tych materiałów,
- dysocjacji cząsteczek gazu, w których powstają nowe cząstki, ale nie powstaje dodatkowy elektron,
- rekombinacji elektronu z jonom gazu, w której wydzielona energia może zostać wykorzystana do emisji elektronu Augera, lub fotonu.

Każda z wymienionych reakcji ma swoje prawdopodobieństwo wystąpienia określone przez przekroje czynne. Aby móc obliczyć wkład każdej reakcji do całkowitego wzmocnienia elektronów należy znać ich wartości. Analizując te wartości można stwierdzić, iż najbardziej prawdopodobną reakcją jest reakcja (3.21) i od niej rozpocząć dyskusję na temat wzmocnienia gazowego elektronów.

Całkowity użyteczny prąd jonowy (I_{jon}) lub inaczej prąd elektronów środowiskowych powstałych w powielaniu lawinowym (I_{ESE}) pochodzący od SE, BSE i PE można określić wzorem [78]:

$$I_{jon} = I_{ESE} = I_{SEg} + I_{BSEg} + I_{PEg}, \quad (3.22)$$

gdzie: I_{SEg} – prąd elektronów środowiskowych generowanych przez elektrony wtórne,

I_{BSEg} – prąd elektronów środowiskowych generowanych przez elektrony wstecznie rozproszone,

I_{PEg} – prąd elektronów środowiskowych generowanych przez elektrony wiązki pierwotnej.

Ale produkty uboczne tych reakcji w postaci jonów dodatnich, cząsteczek z dysocjacji, atomów wzbudzonych (metastabili), mogą powodować emisję dodatkowych elektronów wtórnych, przez uderzenia w elektrody, bądź powierzchnię próbki lub, jak w wypadku atomów wzbudzonych przechodząc do stanu podstawowego. Te elektrony w polu elektrycznym generowanym przez detektor znów są powielane i powodują powstanie kolejnej partii jonów dodatnich, które znów mogą wybijać elektrony wtórne, itd. Tak więc za ostateczny prąd jonowy należy uznać prąd z powielania wielolawinowego. Aby móc obliczyć jego ostateczną wartość należy przeanalizować poszczególne prądy osobno.

3.3.2. Powielanie lawinowe elektronów

Z ogólnej teorii Townsenda wynika, że elektron rozpędzany w polu elektrycznym, po osiągnięciu energii przekraczającej energię jonizacji danego gazu, może ulegać zderzeniom, których efektem będzie jonizacja cząstek tego gazu. Ilość takich zderzeń przypadająca na jeden elektron na jednostkowej drodze z opisuje pierwszy współczynnik Townsenda α_{jon} . Dzięki niemu liczbę elektronów w danym punkcie ($N_{eg}(z)$) oraz liczbę elektronów wyprodukowanych w powielaniu lawinowym po przebyciu drogi dz ($dN_{eg}(z)$) od tego punktu łączy zależność:

$$dN_{eg}(z) = N_{eg}(z) \alpha_{jon} dz. \quad (3.23)$$

Współczynnik α_{jon} określa efektywność powielania elektronów wtórnych w danym gazie. Biorąc pod uwagę układ elektrod w komorze przedmiotowej ESEM, liczbę elektronów docierających do detektora można wyliczyć całkując wyrażenie (3.23) w granicach od stolika przedmiotowego do elektrody detektora (d) (rys. 3.3):

$$N_{eg}(d) = N_{eg}(0) \exp(\alpha_{jon} d), \quad (3.24)$$

gdzie $N_{eg}(0)$ jest liczbą elektronów wyemitowanych z powierzchni próbki [22]. Zakładając, że w lawinowym powielaniu zachodzi reakcja jonizacji jednokrotnej, czyli w zderzeniu jonizującym tworzony jest jeden elektron i jeden jon dodatni, to liczba jonów wytworzonych w ten sposób ($N_{jg}(z)$) będzie różnicą całkowitej liczby elektronów i liczby elektronów wyemitowanych z próbki:

$$N_{jg}(d) = N_{eg}(0) [\exp(\alpha_{jon} d) - 1]. \quad (3.25)$$

W warunkach ESEM liczbę elektronów można wyrazić wartością prądu elektronowego, gdzie analogicznie do równania (3.24), $I_{eg}(0)$ będzie prądem emitowanych elektronów, natomiast $I_{eg}(d)$ będzie prądem elektronów mierzonym na detektorze. Równanie to jest jednak prawdziwe przy założeniu, że zachodzi tylko reakcja jonizacji jednokrotnej oraz, że energia tracona przez elektrony w zderzeniach jonizujących jest odzyskiwana przez przyspieszanie elektronów w polu elektrycznym detektora. Powielanie lawinowe może w takich warunkach osiągnąć nasycenie [126, 129], a efektywność powielania osiąga wartość stałą. Jest to jednak wyidealizowana teoria, która w rzeczywistych warunkach panujących w ESEM musi zostać zmodyfikowana oraz przedstawiona dla różnych typów elektronów.

Teoria Townsenda przedstawiona jest dla elektronów rozpędzanych w polu elektrycznym, które nabierając energii mogą powodować jonizację gazu. W nią najlepiej wpisują się elektrony wtórne, które emitowane są z powierzchni próbki. Energie początkowe

elektronów wtórnych przyjmują rozkład Maxwella, z maksimum w okolicach 3 eV [43, 95]. Z tego powodu wpływ pola elektrycznego na nie jest największy. Rozpędzane są one i mogą efektywnie produkować elektrony środowiskowe. Tak więc zgodnie ze zmodyfikowanym równaniem (3.24) prąd elektronów docierających do detektora ($I_{SE}(d)$) będzie wynosił:

$$I_{SE}(d) = I_{SE}(0) \exp(\alpha_{jon} d), \quad (3.26)$$

gdzie czynnik $\exp(\alpha_{jon} d)$ można nazwać współczynnikiem wzmocnienia gazowego g [129], natomiast prąd elektronów emitowanych z próbki ($I_{SE}(0)$), zgodnie z prawem emisji wtórnej elektronów, można zapisać jako iloczyn prądu wiązki pierwotnej (I_{PE}) i współczynnika emisji wtórnej (δ), który zależy od materiału, z którego wykonany jest preparat [35, 36, 75, 78].

$$I_{SE}(0) = \delta \cdot I_{PE}. \quad (3.27)$$

Zgodnie z równaniem (3.25) prąd elektronów środowiskowych powstałych w czasie powielania lawinowego będzie różnicą prądu docierającego do detektora i prądu emitowanego z powierzchni próbki. Ostatecznie prąd pochodzący od elektronów wtórnych wchodzący w skład całkowitego prądu powielania (3.22) wynosi:

$$I_{SEg}(d) = \delta I_{PE} [\exp(\alpha_{jon} d) - 1]. \quad (3.28)$$

Oprócz elektronów wtórnych z preparatu emitowane są elektrony wstecznie rozproszone, które również mają swój wkład do całkowitego prądu powielania lawinowego. Jednak mechanizm jest zgoła inny. Elektrony wstecznie rozproszone mają o wiele większe energie, które średnio wynoszą 50 – 80 % energii wiązki pierwotnej. Dlatego pole elektryczne generowane przez elektrody detektora nie wpływa mocno na kierunek ich ruchu. Jedynie rozpraszanie sprężyste i niesprężyste może powodować zmianę kierunku ruchu. Ze względu na wysoką energię przekrój czynny na zderzenia jonizujące jest mały, przez co liczba generowanych elektronów środowiskowych będzie mała. Zależy ona od efektywności jonizacji gazu przez elektrony wstecznie rozproszone S_{BSE} , ciśnienia gazu p oraz od średniej drogi przebytej przez BSE (d_{BSE}), która ze względu na kątowny rozkład emisji wstecznej oraz wysokie energie jest większa niż odległość pomiędzy stolikiem i detektorem (d). Tak więc analogicznie do równania (3.23) prąd elektronów środowiskowych generowanych przez elektrony wstecznie rozproszone na elementarnej drodze dz wynosi:

$$dI_{BSEg}(z) = I_{BSE} S_{BSE} p \left(\frac{d_{BSE}}{d} \right) dz, \quad (3.29)$$

gdzie iloraz d_{BSE}/d jest współczynnikiem wydłużenia drogi, tj. średnią drogą jaką przebywają BSE od punktu emisji do detektora. Ze względu na kątową emisję elektronów wstecznie

rozproszonych, która zależy od prawa Lamberta, średnio stosunek ten osiąga wartość 2. I_{BSE} to prąd elektronów wstecznie rozproszonych, który analogicznie do (3.27) można zapisać jako:

$$I_{BSE} = \eta \cdot I_{PE}, \quad (3.30)$$

w którym liczba η określa współczynnik emisji elektronów wstecznie rozproszonych.

Każdy z wygenerowanych elektronów środowiskowych zostanie powielony o wartość wzmocnienia gazowego g :

$$dI_{BSEg}(z) = \eta I_{PE} S_{BSE} p \left(\frac{d_{BSE}}{d} \right) \exp(\alpha_{jon} z) dz. \quad (3.31)$$

Aby wyznaczyć całkowitą wartość I_{BSEg} należy powyższe równanie scałkować na całej drodze d :

$$I_{BSEg}(z) = \int_0^d \eta I_{PE} S_{BSE} p \left(\frac{d_{BSE}}{d} \right) \exp(\alpha_{jon} z) dz, \quad (3.32)$$

otrzymując ostatecznie:

$$I_{BSEg}(d) = \frac{\eta I_{PE} S_{BSE} p}{\alpha_{jon}} \left(\frac{d_{BSE}}{d} \right) [\exp(\alpha_{jon} d) - 1]. \quad (3.33)$$

Ostatnim czynnikiem powiększającym prąd elektronów środowiskowych jest wiązka pierwotna. Wcześniej omówione zostało rozpraszanie wiązki i jego wpływ na pozyskanie obrazu. Rozpraszanie może również owocować generowaniem elektronów ESE i dzięki temu wpływać na powiększenie wzmocnienia gazowego. W wypadku wiązki mamy do czynienia z podobnym charakterem powielania lawinowego jak w wypadku elektronów wstecznie rozproszonych. Najpierw elektrony wiązki zderzając się z cząstkami gazu generują pojedyncze ESE z efektywnością S_{PE} , przy ciśnieniu p , następnie owe elektrony powielane są o współczynnik wzmocnienia gazowego. Dlatego wychodząc z równania (3.32) całkowity prąd elektronów środowiskowych generowanych przez wiązkę pierwotną można zapisać wzorem:

$$I_{PEg}(d) = \int_0^d I_{PE} S_{PE} p \exp(\alpha_{jon} z) dz, \quad (3.34)$$

co po scałkowaniu da:

$$I_{PEg}(d) = \frac{I_{PE} S_{PE} p}{\alpha_{jon}} [\exp(\alpha_{jon} d) - 1]. \quad (3.35)$$

W równaniu (3.34) nie występuje już współczynnik wydłużenia drogi, gdyż elektrony wiązki pierwotnej w większości pokonują drogę od dolnej przesłony dławiącej do stolika przedmiotowego (rys. 3.3) prawie po linii prostej.

Wyznaczone prądy są wkładem do całkowitego prądu elektronów środowiskowych powstałych w powielaniu lawinowym w trakcie jednego cyklu, który ostatecznie wynosi:

$$I_{ESE} = I_{PE} \left[\delta + \frac{\eta S_{BSE} P}{\alpha_{jon}} \left(\frac{d_{BSE}}{d} \right) + \frac{S_{PE} P}{\alpha_{jon}} \right] \left[\exp(\alpha_{jon} d) - 1 \right]. \quad (3.36)$$

W trakcie opisanych reakcji i zderzeń oprócz elektronów środowiskowych powstają jony dodatnie, które docierając do elementów komory przedmiotowej, zwłaszcza do stolika przedmiotowego mogą generować elektrony wtórne, które znów zostaną powielone. Jon może powodować emisję wtórną z materiału, jeśli suma jego energii kinetycznej (K_{jon}) i energii potencjalnej (eV_{jon}) będzie większa niż podwojona wartość pracy wyjścia ($e\Phi$) [83, 138]:

$$K_{jon} + eV_{jon} \geq 2e\Phi, \quad (3.37)$$

Efektywność generacji elektronów wtórnych przez jony dodatnie (γ_{jon}) nazywa się drugim współczynnikiem Townsenda i zależy głównie od energii potencjalnej jonu, gdyż w warunkach ESEM, energia kinetyczna jonu jest zbliżona do energii cząstek neutralnych gazu [126], w związku z ich rozpraszaniem, oraz od jakości powierzchni, w którą jon uderza, jej stanu elektrostatycznego (wielkości nagromadzonego ładunku powierzchniowego) [6]. Wartości tego współczynnika można znaleźć w tablicach materiałowych.

Jak wcześniej wspomniano podczas zderzeń elektronów z cząstkami gazu zachodzi nie tylko jonizacja. Możliwe są wzbudzenia cząstek gazu, które powracając do stanu podstawowego powodują emisję fotonów. Fotony generowane mogą być również w momencie rekombinacji elektronów z jonami dodatnimi. Emitowane kwanty światła również mogą być powodem emisji elektronów wtórnych z próbki bądź ze ścianek komory przedmiotowej lub elektronów środowiskowych bezpośrednio z cząstek gazu (ESE). Związane jest to oczywiście z efektem fotoelektrycznym, w którym elektron emitowany jest, gdy padający foton ma energię większą niż praca wyjścia z materiału, w który uderzy:

$$h\nu \geq e\Phi. \quad (3.38)$$

Generacja fotoelektronów może być również objęta drugim współczynnikiem Townsenda γ_{for} . Tym razem współczynnik ten będzie zależał nie tylko od energii fotonów i materiału, z którego fotony będą wybijały fotoelektrony, ale też głównie od tego ile tych fotonów powstanie na samym początku, czyli od możliwości emisji światła przez gaz wypełniający komorę przedmiotową.

Kolejną reakcją towarzyszącą rozpraszaniu elektronów w gazie jest wzbudzenie atomów gazu. Wzbudzone atomy powracając do stanu podstawowego mogą emitować nie tylko fotony, ale też elektrony, jeśli energia wyzwolona w trakcie przejścia ze stanu metastabilnego do stanu podstawowego będzie wystarczająca do jonizacji innego atomu. Reakcje te mają swoje prawdopodobieństwo uzależnione od typu gazu wypełniającego komorę przedmiotową. Wkład tych reakcji w powstawanie elektronów środowiskowych opisać można współczynnikiem γ_{met} .

Ostatnim elementem mającym wpływ na produkcję elektronów ESE jest gaz wypełniający komorę przedmiotową. Cząstki gazu poruszając się chaotycznie mają energię kinetyczną. Zderzając się ze sobą, bądź uderzając w powierzchnię komory przedmiotowej mogą generować elektrony wtórne, jeśli ich energia przekazywana podczas zderzenia przekroczy pracę wyjścia. Sytuacja taka może zdarzyć się jedynie w bardzo wysokich temperaturach gazu, dlatego w warunkach panujących standardowo w ESEM (temperatura pokojowa), odpowiedni współczynnik Townseda γ_{term} jest pomijalnie mały.

Suma zjawisk stwarzających możliwość zapoczątkowania nowej kaskady powielania może być oznaczona jako ogólny drugi współczynnik Townsenda γ i oznacza ułamek zjawisk zachodzących w pierwotnej lawinie zapoczątkowanej przez elektrony wiązki pierwotnej, elektrony wtórne i wstecznie rozproszone, przyczyniające się do powstania kolejnych elektronów wtórnych, bądź środowiskowych mogących zapoczątkować kolejną lawinę powielania.

$$\gamma = \gamma_{jon} + \gamma_{fot} + \gamma_{met} + \gamma_{term} \quad (3.39)$$

Współczynnik γ zależy od typu gazu wypełniającego komorę przedmiotową i jego ciśnienia, materiałów, z jakich komora jest zbudowana, materiału stolika przedmiotowego oraz składu badanej próbki. Ponadto zależy on również od stanu elektrostatycznego powierzchni (nagromadzony ładunek, wzbudzenie atomów na powierzchni) oraz od natężenia pola elektrycznego w obszarze pomiędzy próbką i dolną przesłoną dławiacą. Przy małych natężeniach pola wartość współczynnika zależy głównie od składowej fotoelektrycznej [68]. Elektrony wtórne oraz te powstałe od PE i BSE, mają zbyt małe energie, aby powodować jonizację, mogą jednak wzbudzać atomy gazu, które ulegając relaksacji powodują emisję fotonów. Przy wyższych natężeniach pola, wtórny mechanizm wytwarzania elektronów opisany współczynnikiem γ_{jon} przeważa nad innymi mechanizmami wtórnymi (opisanymi współczynnikami γ_{fot} , γ_{met} , γ_{term}), a więc to on decyduje o powstawaniu kolejnych kaskad. Wpływ materiałów na wartość współczynnika γ zależy głównie od pracy wyjścia danego

materiału. Im mniejsza praca wyjścia, tym większe prawdopodobieństwo emisji elektronu wtórnego z materiału. Stan elektrostatyczny powierzchni materiału może dodatkowo zmniejszać (lub zwiększać) pracę wyjścia.

Należy się zastanowić jak drugi współczynnik jonizacji Townsenda wpływa na prąd elektronów środowiskowych wyznaczony równaniem (3.36). W wyrażeniu tym można wyróżnić czynnik generujący, opisujący liczbę elektronów początkowych biorących udział w powielaniu i czynnik wzmocnienia pomniejszony o prąd SE, BSE i PE. Jeżeli powiększenie prądu elektronów opisane jest czynnikiem $[\exp(\alpha_{jon}d) - 1]$, to w reakcjach towarzyszących powielaniu lawinowemu może zostać wytworzonych tyle samo elektronów emitowanych z katody, z pomniejszeniem o drugi współczynnik Townsenda:

$$N_{kat} = N_0 \gamma [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]. \quad (3.40)$$

Powstałe w ten sposób elektrony mogą spowodować kolejne wzmocnienie lawinowe – znów powstają elektrony emitowane z katody w liczbie:

$${}^2N_{kat} = N_{kat} \gamma [\exp(\alpha_{jon}d) - 1] = N_0 \gamma^2 [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]^2. \quad (3.41)$$

W kolejnym powielaniu lawinowym powstanie jeszcze mniej elektronów emitowanych z katody:

$${}^3N_{kat} = N_0 \gamma^3 [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]^3. \quad (3.42)$$

W sumie po n -tej lawinie powstanie ich:

$${}^nN_{kat} = N_0 \left\{ 1 + \gamma [\exp(\alpha_{jon}d) - 1] + \gamma^2 [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]^2 + \gamma^3 [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]^3 + \dots \right\}. \quad (3.43)$$

Stanowi to nieskończony szereg, którego suma wynosi:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \gamma^n [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]^n = \frac{1}{1 - \gamma [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]}. \quad (3.44)$$

Tak więc po nieskończeniu wielu lawinach, gdy występuje sprzężenie zwrotne wynikające z mechanizmów wtórnych opisanych drugim współczynnikiem Townsenda [31, 69, 70, 144], prąd elektronów środowiskowych zapoczątkowany przez SE, BSE i PE, będzie wynosił:

$${}^nI_{ESE} = \frac{I_{ESE}}{1 - \gamma [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]}, \quad (3.45)$$

gdzie czynnik:

$$\frac{1}{1 - \gamma [\exp(\alpha_{jon}d) - 1]} = k_f, \quad (3.46)$$

można nazwać współczynnikiem sprzężenia zwrotnego [22, 75, 78, 126].

Na koniec należy zastanowić się jakie wartości przyjmują poszczególne współczynniki powielania związane z różnymi typami elektronów. Największy wkład do sygnału elektronów środowiskowych mają elektrony wtórne, które już od początku mogą wywoływać powielanie lawinowe, którego „wielkość” zależy od pierwszego współczynnika powielania Townsenda. Wartość tego współczynnika zależy od typu gazu zastosowanego w komorze przedmiotowej, ciśnienia tego gazu oraz napięcia rozpędzającego elektrony. Przy założeniu, że warunki wymienione wyżej są stałe na całej drodze między stolikiem przedmiotowym a przesłoną dławiącą to pierwszy współczynnik jonizacji Townsenda można obliczyć ze wzoru:

$$\alpha_{jon} = Ap \exp\left(-\frac{Bp}{\varepsilon}\right), \quad (3.47)$$

gdzie: p – ciśnienie gazu,

ε – natężenie pola elektrycznego,

A i B – stałe charakterystyczne dla gazu:

$$A = \frac{1}{\lambda} \quad (3.48)$$

$$B = \frac{V_{jon}}{\lambda}, \quad (3.49)$$

w których: λ – droga swobodna elektronów wtórnych w gazie,

V_{jon} – potencjał jonizacji charakterystyczny dla danego gazu.

Współczynniki efektywności generacji elektronów środowiskowych przez BSE i PE mówią o liczbie elektronów środowiskowych, które mogą być wygenerowane przez jeden elektron na swojej drodze. Ich wartości zależą od typu gazu wypełniającego komorę, jego ciśnienia oraz od energii elektronów generujących. Ich wartości można wyznaczyć znając przekroje czynne na zderzenia jonizujące $\sigma_{jon}(E)$ przy danej energii elektronu PE, czy BSE [22, 95]:

$$S_{BSE} = \frac{\sigma_{jon}(E_{BSE})}{kT} \quad (3.50)$$

$$S_{PE} = \frac{\sigma_{jon}(E_{PE})}{kT}. \quad (3.51)$$

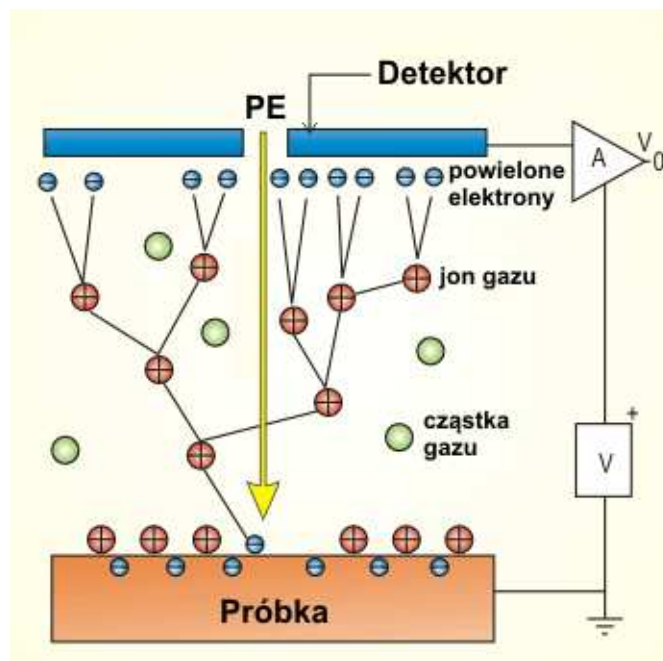
gdzie: k – stała Boltzmana,

T – temperatura bezwzględna gazu.

3.4. Standardy detekcji elektronów wtórnych w niskiej próżni

3.4.1. Detektor jonizacyjny

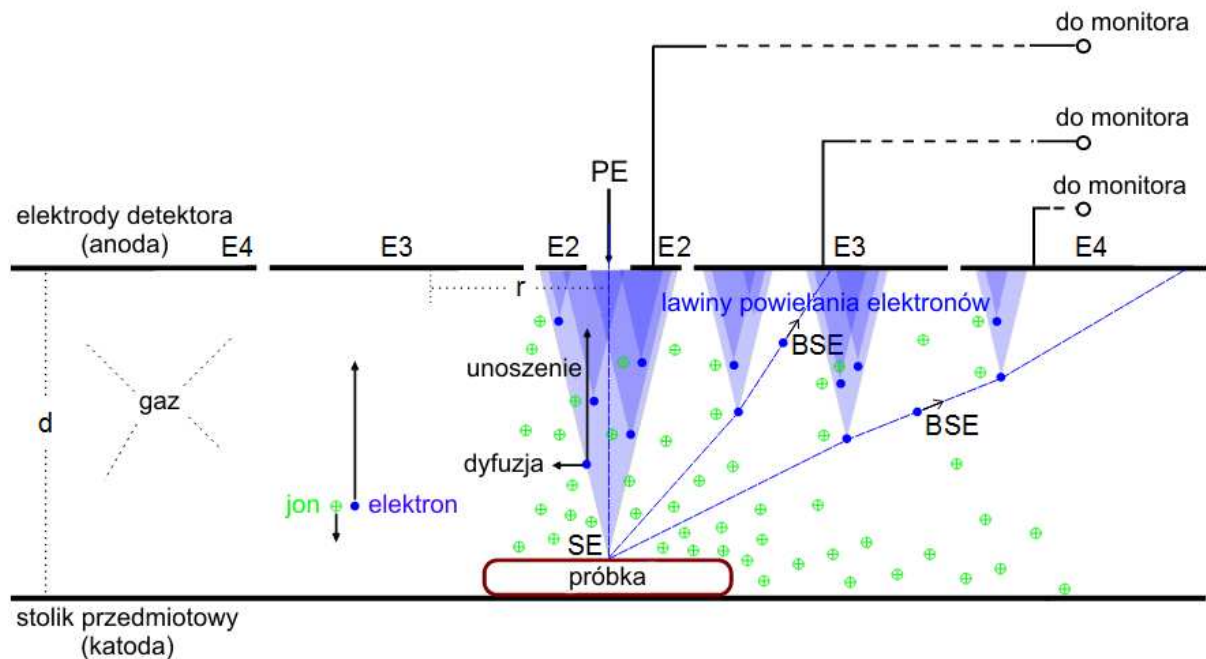
Pierwotnie urządzeniem, które opisywał Townsend w swojej teorii wyładowania był kondensator gazowy – dwie równoległe okładki, między którymi znajdował się gaz. Toteż twórcy pierwszych detektorów elektronów wtórnych w warunkach niskiej próżni wzorowali się właśnie na jego schemacie. W najprostszym wypadku jest to pojedyncza elektroda w postaci okrągłej płytki z otworem, przez który do komory przedmiotowej przedostaje się wiązka pierwotna. Elektroda ta spolaryzowana jest napięciem sięgającym kilkuset Voltów (rys. 3.4). Powoduje to, iż elektrony wtórne emitowane z próbki przyciągane są przez tę elektrodę, a nabierając energii w polu elektrycznym mogą jonizować cząsteczki gazu, dzięki czemu sygnał jest powielany. Niestety w tym wypadku sygnał pochodzący od elektronów wstecznie rozproszonych, od elektronów wiązki pierwotnej bądź pochodzący z innych dodatkowych reakcji powielania również dociera do elektrody detektora. Tak więc odbierany sygnał jest mieszany. Uzyskany obraz może być zaszumiony w związku ze zbieraniem przez detektor wszystkich składowych lawiny [33]. Taki detektor elektronów powielonych w gazie nazwano detektorem elektronów środowiskowych, gdyż cały sygnał elektronów powielanych lawinowo trafia do elektrody (**ESD** – ang. **E**nvironmental **S**econdary **D**etector). [37, 39, 132]



Rys. 3.4 Schemat standardowego detektora elektronów używanego w ESEM. Na obrazie widoczna jest rozwijająca się lawina powielania, która umożliwia wstępne wzmocnienie sygnału elektronów.

Nowsze rozwiązania zaproponowane przez Danilatosą noszą ogólną nazwę gazowego urządzenia detekcyjnego (**GDD** – ang. **Gaseous Detector Device**) i stanowią udoskonaloną formą poprzedniego [20, 22]. W tym rozwiązaniu obok podstawowej elektrody umieszczone są kolejne koncentrycznie rozłożone pierścienie, które umieszczone blisko siebie umożliwiają utrzymanie stosunkowo jednorodnego pola elektrycznego, podobnego do pola kondensatora płaskiego (rys. 3.5). Poszczególne elektrody odbierają sygnały z coraz dalszych lawin powielania, dzięki czemu możliwa jest pewnego rodzaju separacja sygnału pochodzącego z elektronów wtórnych i wstecznie rozproszonych. Elektrony wtórne emitowane z powierzchni próbki mają małe energie, dlatego w jednorodnym polu elektrycznym będą poruszały się zgodnie z liniami sił pola elektrycznego. Są jednak rozpraszane przez cząsteczki gazu. Szerokość lawiny przy elektrodzie zależy od warunków pomiarowych, czyli ciśnienia gazu i napięcia na elektrodach. Najczęściej szerokość elektrody centralnej odpowiada szerokości lawiny elektronów wtórnych, tak aby cały sygnał zbierany był na pierwszej elektrodzie. Elektrony wstecznie rozproszone emitowane są z powierzchni preparatu w różne strony zgodnie z prawem Lamberta. Mają o wiele większą energię, dlatego stosunkowo niewielkie pole elektryczne nie wpływa na ich ruch. Mogą zatem odlecieć dalej od centrum i tam rozpocząć jonizację cząsteczek gazu. Lawiny powielania pochodzące od tych elektronów odbierane będą przez dalsze elektrody, przy czym elektrony wstecznie

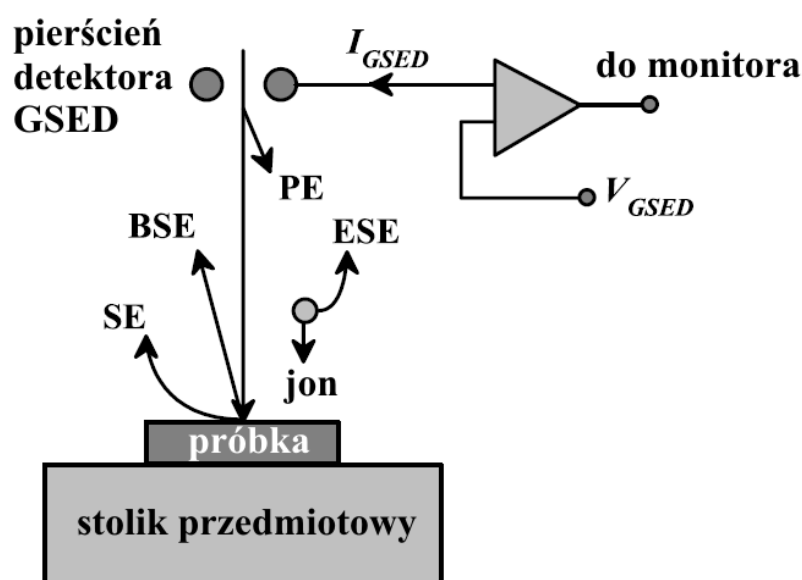
rozproszone emitowane pod małymi kątami będą odbierane przez bliższe elektrody, natomiast te emitowane pod większymi kątami względem normalnej do podłoża będą odbierane przez dalsze elektrody. Dzięki temu odtwarzając obrazy z różnych części sygnału, możliwe jest porównanie kontrastów zdjęć, znalezienie artefaktów i lepsza analiza otrzymanych mikrogramów.



Rys. 3.5. Schemat gazowego urządzenia detekcyjnego (GDD) opracowanego przez Danilatos [22]. Urządzenie umożliwia rozróżnienie sygnałów pochodzących z różnych źródeł, dzięki użyciu wielu elektrod ułożonych koncentrycznie.

Różne ośrodki naukowe i firmy produkujące mikroskopy elektronowe produkują swoje rozwiązania detektorów na bazie teorii wypracowanej przez Townsenda. Przykładem może być przedstawiony przez firmę FEI-Philips gazowy detektor elektronów wtórnych (GSED – z ang. Gaseous Secondary Electron Detector). Jest to też rozwinięcie podstawowej wersji detektora ESD, umożliwiające wyeliminowanie wpływu elektronów wstecznie rozproszonych na całkowity sygnał odbierany przez detektor. W tym wypadku detektor stanowi pierścień o średnicy ok. 3mm wykonany z cienkiego drutu, który polaryzowany jest napięciem kilkuset Voltów (rys. 3.6). Pierścień ten wytwarza niejednorodne pole elektryczne, które w pierwszej fazie powoduje ukierunkowanie ruchu elektronów wtórnych emitowanych z powierzchni preparatu, aby w następnej fazie, gdy pole elektryczne staje się wystarczająco silne umożliwić powielanie elektronów w postaci wyładowania Townsenda [80, 133, 136]. Większość elektronów wstecznie rozproszonych ze względu na duże energie początkowe

przelatuje obok pierścienia głównego (ze względu na jego niewielkie rozmiary). Jednak mogą one wybijać elektrony wtórne 3 rodzaju z powierzchni otaczających pierścieni i te elektrony powielone w polu elektrycznym pierścienia mogłyby mieć znaczący wkład w sygnał zbierany przez detektor. Dlatego nad pierścieniem głównym umieszczona jest płaska elektroda ekranująca, która spolaryzowana jest napięciem o 9 V wyższym niż napięcie robocze detektora. W ten sposób elektrony wygenerowane przez elektrony wstecznie rozproszone są zawracane i eliminowane z sygnału. Detektor ten umożliwia prawie całkowite wyeliminowanie sygnału pochodzącego od elektronów wstecznie rozproszonych i elektronów wiązki pierwotnej.



Rys. 3.6. Schemat gazowego detektora elektronów wtórnych (GSED) firmy FEI-Philips.

Jak widać przedstawione schematy detekcji różnią się w szczegółach, jednak ogólna zasada detektora jonizacyjnego jest jedna. Wzmocnienie sygnału następuje przed detekcją w gazie wypełniającej komorę przedmiotową, dlatego trudno jest rozdzielić sygnały pochodzące od różnych typów elektronów. Ponadto sygnał odbierany przez detektor zależy od ciśnienia i składu gazu, oraz od rozkładu pola elektrycznego zastosowanego w detektorze, tj. od napięcia anody, odległości roboczej oraz od geometrii elektrod wytwarzających pole elektryczne.

3.4.2. Detektor poświaty wyładowania

Rzeczywisty rozwój detektorów poświaty wyładowania przebiegał równocześnie z rozwojem detektorów jonowych. Zauważono, że w niektórych gazach efektywność produkcji fotonów

jest wystarczająca, aby móc odbierać je jako sygnał roboczy. Poza tym sama budowa takiego detektora jest prostsza, gdyż do detekcji fotonów potrzebny jest światłowód, który doprowadzi światło do płytki fotopowielacza, gdzie sygnał świetlny zostanie przetworzony na sygnał elektryczny i wzmocniony. Wykorzystanie poświaty wyładowania ma kilka zalet. Po pierwsze czas odpowiedzi takiego detektora jest bardzo krótki. Wzbudzone atomy gazu, które najczęściej odpowiadają za emisję fotonów, trwają w stanie wzbudzonym przez ułamki sekund, natomiast wypromieniowane fotony mogą być natychmiast przekazywane przez światłowód do fotopowielacza [22, 81]. Detektory jonizacyjne wymagają zebrania najpierw sygnału na elektrodzie, co ze względu na rozpraszanie elektronów w gazie trwa dłużej. Po drugie fotopowielacz jest jednym z najlepszych powielaczy elektronowych. Wykazuje wysokie wzmocnienie elektronowe przy wysokim stosunku sygnału do szumu. Dzięki czemu odbierany sygnał świetlny nie musi być mocny. Po trzecie możliwe jest zredukowanie wpływu ładunku przestrzennego na wytwarzane przez elektrody detektora pole elektryczne. Detektory poświaty wyładowania działają najczęściej poniżej progu jonizacji, aby zminimalizować wpływ powielania elektronowego w gazie i odbierać czysty sygnał pochodzący z produkcji fotonów przez wzbudzenia atomów gazu. Pomimo opisanych zalet zbudowanie takiego detektora i doprowadzenie do odpowiedniej funkcjonalności wymagało czasu i wiedzy. Teoria emisji światła w gazach opisana jest szczegółowo w fizyce jądrowej, musiała ona zostać dostosowana do warunków panujących w ESEM. Fotony generowane przez gaz mogą mieć różną energię, charakterystyczną dla danego gazu oraz charakterystyczną dla przejść między poziomami energetycznymi, które uczestniczą we wzbudzeniach różnego typu. Emisja fotonów zatem może zachodzić w różnym zakresie spektralnym, w ultrafiolecie, w zakresie widzialnym, bądź w podczerwieni. Tak szeroki zakres długości fali emitowanej powoduje największe problemy, zwłaszcza z doбором światłowodu, który dostarcza sygnał do fotopowielacza oraz z doбором samego fotopowielacza, który sam w sobie ma ograniczoną sprawność przy różnych długościach fali. Aby uporać się z tym problemem stosowane są odpowiednie konwertery długości fali w postaci odpowiedniej mieszaniny gazów, z których pierwszy ma wysoką sprawność generacji fotonów przy zderzeniach z elektronami, drugi działa właśnie jako konwerter absorbując wyemitowane fotony pierwotne i emitując fotony o długości fali odpowiedniej dla zastosowanego światłowodu i fotopowielacza. Jako konwertery mogą służyć również materiały fluorescencyjne naniesione na powierzchnie światłowodu.

4. Program komputerowy do badania przepływu cząstek naładowanych w gazie

4.1. Wstęp

Opisane w rozdziale 3 warunki propagacji i wzmocnienia sygnału elektronów w środowiskowym mikroskopie elektronowym muszą być uwzględnione przy projektowaniu nowych rozwiązań detektorów. Obecnie, gdy powszechnie stosuje się projektowanie wspomagane komputerowo, podjęto próbę wykorzystania oprogramowania komputerowego do optymalizacji tworzonych na Politechnice Wrocławskiej detektorów elektronów wtórnych dla VP/ESEM. Podczas poszukiwań odpowiednich programów okazało się, iż istniejące pakiety nie spełniają wymogów stawianych przez projektantów. Założenia były proste. Program powinien uwzględniać teorię dotyczącą rozpraszania elektronów w gazie oraz ich wzmocnienia w wyładowaniu Townsenda. Powinien również pozwalać na prowadzenie obliczeń dla zaprojektowanej konfiguracji elektrod, tak aby możliwa była analiza przepływu elektronów w wybranym polu elektrycznym. Ze względu na brak takiego oprogramowania postanowiono stworzyć je samodzielnie.

Elektrony wtórne emitowane z preparatu poruszają się po torach zgodnych z prawami optyki elektronowej, a w warunkach VP/ESEM są one również rozpraszane przez cząstki gazu. Zderzenia elektronów jako zdarzenia losowe, mogą być modelowane metodą Monte Carlo, natomiast tor między zderzeniami wynika z praw optyki elektronowej. Należało zatem znaleźć program umożliwiający śledzenie torów cząstek naładowanych w polu elektrycznym i magnetycznym, który rozwiązywałby problemy optyki elektronowej. Takie wymogi spełnia program SIMION 3D v.7.0, a dodatkowo umożliwia on tworzenie programów użytkownika w wewnętrznym języku programowania. W tym języku postanowiono napisać część opisującą rozpraszanie elektronów. Za pomocą połączonego programu nazwanego MC-SIMION możliwe było analizowanie przepływu elektronów w różnych warunkach ciśnienia oraz dla różnych konfiguracji elektrod. W ten sposób ograniczono liczbę fizycznie wytwarzanych prototypów detektorów, oszczędzając czas i pieniądze. Wyniki symulacji komputerowych wykorzystujących program MC-SIMION zostaną przedstawione w dalszych rozdziałach. W tym rozdziale opisano zasadę działania programu oraz sposób jego obsługi.

4.2. Opis środowiska SIMION 3D

Jak już wcześniej wspomniano, program SIMION 3D jest komercyjnie dostępnym programem służącym do wyznaczania torów cząstek naładowanych w polu elektrycznym i magnetycznym. Umożliwia on wykonanie obliczeń elementów mieszczących się w objętości prawie 8 kilometrów sześciennych. W tej objętości można dowolnie ustawiać do 200 trójwymiarowych elementów wytwarzających pola elektryczne i magnetyczne. Można obliczać tory pojedynczych cząstek naładowanych jak i paczek złożonych z wielu takich cząstek. Tory cząstek mogą być przedstawiane w postaci linii lub pojedynczych przesuujących się kropek. Możliwe jest też tworzenie filmów obrazujących zachowanie się cząstek w zaprojektowanym układzie. Wyniki obliczeń można zapisać w odpowiednich zbiorach.

Program może zostać wykorzystany do rozwiązywania szerokiego zakresu problemów związanych z modelowaniem źródeł jonowych, do modelowania optyki detektorów cząstek naładowanych, pułapek jonowych, kwadrupolowych spektrometrów masowych, spektrometrów masowych z analizatorem czasu przelotu (Time-of-Flight Mass Spectrometer), sektorów magnetycznych i wielu innych instrumentów. Do zdefiniowania kształtu geometrycznego oraz potencjału elektrod i biegunów magnetycznych, program SIMION używa tzw. macierzy potencjałów. Potencjały w punktach znajdujących się poza elektrodami są obliczane przez rozwiązywanie równania Laplace'a. W programie tym proces ten nosi nazwę *Refining The Array*. Po zdefiniowaniu macierzy potencjałów i obliczeniu potencjałów w każdym punkcie badanego układu można przystąpić do obliczania torów jonów (funkcja *View*). W celu lepszego zrozumienia przebiegu otrzymanych torów można skorzystać z opcji wyświetlania rozkładu pola w przestrzeni. Przestrzenna siatka pola pełni rolę powierzchni, po której „staczają się” badane jony. Program SIMION umożliwia nie tylko wyznaczenie torów, ale również nabranie intuicji ułatwiającej zrozumienie zachodzących procesów.

Wyznaczanie torów cząsteczek polega na obliczaniu, w kolejnych punktach, równań ruchu w przestrzeni trójwymiarowej, uwzględniających oddziaływania elektryczne i magnetyczne na poruszające się cząstki naładowane. Program korzysta z podstawowych praw i pojęć fizyki, takich jak: siła, przyspieszenie, praca oraz tych z zakresu elektrostatyki i magnetyzmu, tj. prawa Coulomba, siły Lorentza itp.. Parametry pola elektrycznego i magnetycznego w każdym punkcie opisane są w formie macierzy potencjałów. Jest ona macierzą punktów ulokowanych w przestrzeni trójwymiarowej. Macierze potencjałów

zajmują dużo miejsca w pamięci. Umieszczenie 1 punktu odpowiada 10 bajtom. Macierz o wymiarach 100x100x100 zajmie 10 MB pamięci, dlatego też należy starać się wybrać minimalny rozmiar macierzy, w którym zmieszczą się wszystkie elementy projektowanego układu. Program umożliwia wybranie dwóch rodzajów symetrii: płaskiej (macierze 2D i 3D) oraz cylindrycznej (tylko macierz 2D). Kształty i rozmiary elektrod budujących układ można wprowadzać w edytorze programu, bądź w zdefiniowanym wcześniej pliku tekstowym, który opisuje wybrane kształty geometryczne, interpretowane później przez program SIMION. Elektrody budowane są z sześciątów, których wierzchołki znajdują się w kolejnych punktach macierzy potencjałów. Zazwyczaj najlepiej przyjąć odległość między sąsiednimi punktami macierzy jako maksymalną dokładność położenia, jaką chce się uzyskać w obliczeniach.

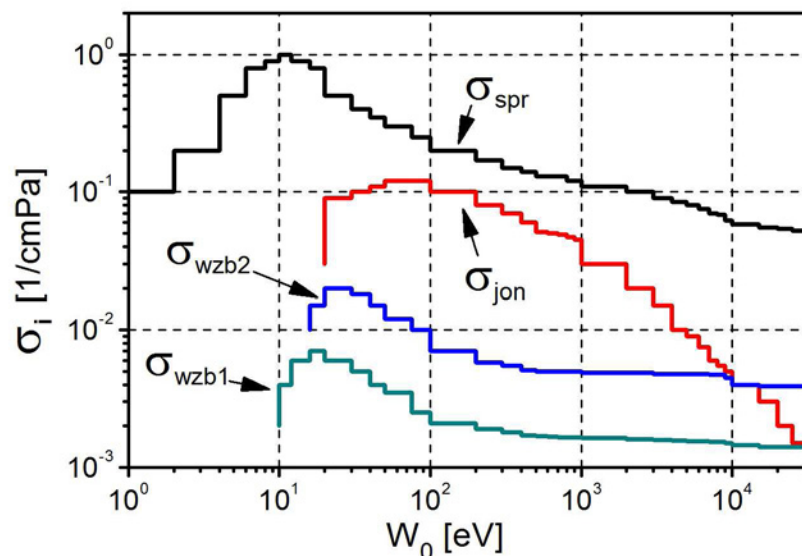
Program SIMION umożliwia ponadto tworzenie modeli w swoim wewnętrznym języku programowania. Jest to język maszynowy działający na rejestrach, jednak z zestawem instrukcji specjalnie przygotowanych w celu ich interpretacji przez program SIMION. Program użytkownika zapisuje się za pomocą tych instrukcji w pliku tekstowym z rozszerzeniem „.prg”. Aby program został poprawnie odczytany i zinterpretowany przez SIMION, jego nazwa powinna być identyczna z nazwą macierzy potencjałów aktualnie wczytywanej do pamięci programu. Jeśli ten warunek zostanie spełniony, program zostanie skompilowany i uruchomiony przy rozpoczęciu symulacji ruchu cząstek. Dla większej przejrzystości, struktura programu użytkownika została podzielona na 9 segmentów, umożliwiających modyfikację różnych elementów pracy programu SIMION. Na początek, jak w każdym programie, następuje definicja zmiennych oraz deklaracja tablic, które będą używane w programie. Następnie następuje ich inicjalizacja oraz wczytanie danych zawartych w zewnętrznych plikach. Wykonywane jest to w segmencie „Initialize”. W segmencie tym następuje również zadeklarowanie parametrów początkowych cząstek, których tory będą wyznaczone. Segment ten jest wymagany w każdym programie użytkownika. Kolejne segmenty służą do ustalania wartości napięcia poszczególnych elektrod, przed rozpoczęciem wyznaczania torów cząstek, lub też zmieniania wartości napięcia tych elektrod w każdym kroku czasowym. Podobnie, w innym segmencie, może być ustalana wartość pola magnetycznego. W wypadku tworzonego programu MC-SIMION najważniejsze były segmenty: „Tstep_Adjust”, w którym dobierany był krok czasowy obliczeń oraz „Other_Actions”, w którym został opisany cały model rozpraszania elektronów w gazie. Na koniec każdego programu wywoływany jest segment „Terminate”, umożliwiający zapisanie wyników symulacji do plików oraz wywołanie powtórzenia obliczeń, gdy

użytkownik chce zautomatyzować obliczenia. Dokładny opis działania programów użytkownika można znaleźć w dokumentacji technicznej programu SIMION 3D [16].

4.3. Opis programu MC-SIMION

Program MC-SIMION jest połączeniem programu SIMION 3D v.7.0, który pozwala wyznaczyć tory cząstek naładowanych poruszających się w polu elektrycznym lub magnetycznym oraz programu Monte Carlo napisanego w wewnętrznym języku programowania, opisującego rozpraszanie elektronów w gazie. W takim połączeniu program SIMION odpowiedzialny jest za obliczenie pola elektrycznego dla danej konfiguracji elektrod optymalizowanego detektora oraz za wyznaczenie torów elektronów zgodnie z zasadami optyki elektronowej. Zadaniem autora było napisanie kodu, który realizowałby losowe zderzenia elektronów z cząstkami gazu. Program napisany w wewnętrznym języku programowania programu SIMION, wykorzystuje teorię wzmocnienia gazowego strumienia elektronowego, przedstawioną w rozdziale 3.

Opracowywanie matematycznego modelu rozpraszania i powielania elektronów w gazie prowadzono krok po kroku. Podobnie jak w teorii Townsenda, na początku rozpatrywano jedynie podstawowe reakcje między elektronami a cząstkami gazu. Były to zderzenia sprężyste i niesprężyste. Zgodnie z teorią, zderzenia sprężyste skutkują rozproszeniem elektronu pod pewnym kątem bez straty energii, natomiast zderzenia niesprężyste oprócz rozproszenia elektronu powodują straty energii. Energia jest tracona na dodatkowe reakcje związane ze zderzeniem, mianowicie na jonizację cząstki gazu, w której powstaje dodatkowy elektron i jon dodatni, lub też na wzbudzenia różnego rodzaju. Dla każdego typu gazu zderzenia niesprężyste mogą przyjmować inny charakter. Wszystko zależy od budowy cząstki gazu, co przekłada się na wartości przekrojów czynnych dla poszczególnych reakcji. We wstępnej fazie rozwoju modelu numerycznego, jako gaz roboczy przyjęto argon, gaz o prostej budowie i parametrach łatwo dostępnych w literaturze [77, 96]. Z wykresów umieszczonych w wymienionych pozycjach literaturowych, odczytano wartości przekrojów czynnych dla poszczególnych zdarzeń i umieszczono w tabeli danych, w zależności od energii elektronu. Dane wczytywane są do programu użytkownika w segmencie „*Initialize*”. Niestety, w związku z ograniczeniami wprowadzonymi przez program SIMION, należało podzielić wartości energii na odpowiednią liczbę zakresów i uśrednić w nich wartości przekrojów czynnych. W konsekwencji zebrane wyniki prezentują się tak jak pokazano to w formie wykresów, na rys. 4.1.



Rys. 4.1. Wartości przekrojów czynnych dla argonu, opracowane na podstawie publikacji [77, 96], przystosowane do wczytania do programu MC-SIMION (σ_{spr} – zderzenia sprężyste, σ_{jon} – zderzenia jonizujące, σ_{wzb1} – wzbudzenia pierwszego rodzaju, σ_{wzb2} – wzbudzenia drugiego rodzaju).

Znając przekroje czynne na poszczególne rodzaje zderzeń, należy obliczyć prawdopodobieństwo wystąpienia każdego z nich. W danym kroku czasowym (przy kolejnej powtórcie realizacji kodu) prawdopodobieństwo to jest obliczane ze wzoru [66, 91]:

$$P = 1 - \exp(-\sigma_T \cdot x \cdot p), \quad (4.1)$$

gdzie: σ_T – przekrój czynny,

x – przebyta droga,

p – ciśnienie gazu.

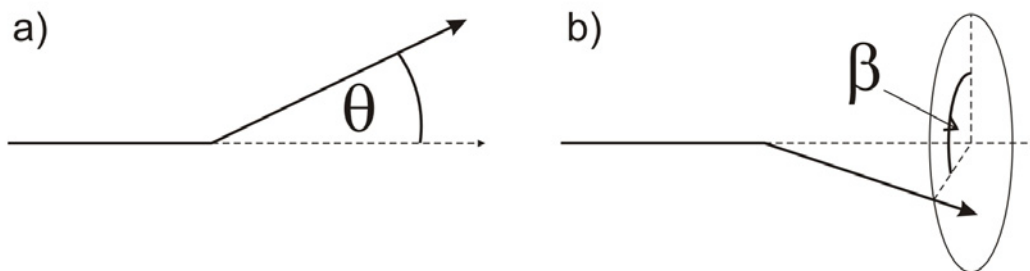
Ze względu na uśrednienie wartości przekrojów czynnych, wartości prawdopodobieństwa są odpowiednio przeliczane tak, aby ich suma wynosiła 1 uwzględniając prawdopodobieństwo, iż nie zajdzie żadne zderzenie. Obliczenie wartości prawdopodobieństwa oraz inne ważne algorytmy obliczeń zawarte w teorii rozpraszania umieszczone są w segmencie „Other_Actions”.

Po wyznaczeniu wartości prawdopodobieństw losowane jest zdarzenie, które będzie w danym kroku obliczeniowym symulowane. Krok obliczeniowy składa się z kilku kroków czasowych. W większości przeprowadzonych symulacji elektrony najczęściej startują z energią początkową 2 eV. Związane jest to z rozkładem energetycznym emisji elektronów wtórnych typowym dla dielektryków i obiektów o małej gęstości, dla których najbardziej prawdopodobna energia początkowa oscyluje wokół wspomnianej wartości. Elektrony w polu

elektrycznym uzyskują dodatkową energię kinetyczną, która dodaje się do ich energii początkowej, a ich prędkość wypadkowa ulega zwiększeniu lub zmniejszeniu, w zależności od kierunku. Dlatego należało ustalić odpowiedni krok obliczeniowy – mniejszy od średniej drogi swobodnej. Losowanie następuje po przekroczeniu jego wartości, tj. zderzenie losowane jest zawsze po tym samym odcinku drogi pokonanym przez każdy elektron. Losowy rozkład dróg między kolejnymi zderzeniami zapewniany jest dzięki uwzględnieniu prawdopodobieństwa, iż żadne zderzenie nie zostanie wylosowane. W takim wypadku droga elektronu wyznaczana jest przez program SIMION dla kolejnego kroku obliczeniowego. Krok obliczeniowy został dobrany doświadczalnie w taki sposób, by uzyskać jednocześnie wysoką dokładność i szybkość obliczeń. Program testowany był w modelu kondensatora płaskiego. Dobierając różny krok obliczeniowy wyznaczano jednocześnie średnią drogę swobodną, jako średnią arytmetyczną poszczególnych dróg pokonanych przez elektrony między zderzeniami. Wartość obliczonej drogi swobodnej porównano z drogą swobodną wynikającą z przekrojów czynnych.

Do wyznaczonego w ten sposób kroku obliczeniowego należało dobrać krok czasowy. Krok czasowy to podstawowa jednostka czasu używana w obliczeniach w programie SIMION do wyznaczania torów cząstek. Od jego wartości zależy dokładność obliczeń torów. Mały krok czasowy umożliwia dokładne wykreślenie toru cząstki w polu elektrycznym, jednak wpływa niekorzystnie na szybkość działania całego programu. Dlatego należało optymalnie dobrać krok czasowy, aby suma pokonywanych w tym okresie dróg jak najlepiej współgrała z obranym wcześniej krokiem obliczeniowym, nie powodując zbytniego wydłużenia czasu obliczeń.

Opisane powyżej parametry są podstawą działania programu MC-SIMION. W ramach wynikających z nich algorytmów można było budować odpowiednie struktury opisujące zmianę parametrów lotu elektronów po zderzeniu z cząstką gazu. Po wylosowaniu zderzenia sprężystego, zgodnie z teorią należało uwzględnić zmianę kierunku ruchu elektronu w wyniku tego zdarzenia.



Rys. 4.2. Schemat rozpraszania elektronu na cząstce gazu: a) kąt rozproszenia θ , b) kąt rotacji β .

W związku z tym, iż symulacje odbywają się w przestrzeni trójwymiarowej opis kąta rozproszenia obejmuje złożenie dwóch kątów. Pierwszy to kąt rozproszenia θ (rys. 4.2a). Wynika on z przekrojów czynnych Motta na rozpraszanie sprężyste. Przekroje te wyznaczył Mott analitycznie dla większości pierwiastków z układu okresowego oraz dodatkowo dla niektórych cząstek złożonych. Przekroje te mówią o tym jakie jest prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu pod danym kątem, przy określonej energii elektronu. Przekroje czynne można znaleźć w tablicach sporządzonych dla różnych energii [10, 15, 125], określających prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu pod kątem 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 a następnie co 2 stopnie do 180°. Przekroje w takiej formie (tzw. przekroje różniczkowe) byłyby nieprzydatne do obliczeń, dlatego należało je scałkować, aby stanowiły miarę prawdopodobieństwa rozproszenia elektronu pod kątami od 0 do 180° w formie liczb mieszczących się w przedziale $\langle 0; 1 \rangle$. W taki sposób generując liczbę losową z tego przedziału możliwe było odczytanie kąta rozproszenia w danym wypadku. Drugi kąt – β związany jest z przestrzenią (rys. 4.2b). Elektron może zostać rozproszony pod dowolnym kątem liczonym na płaszczyźnie, dla której pierwotny kierunek ruchu określa prostą normalną. Kąt ten wyznaczano generując liczbę losową i mnożąc ją przez kąt pełny, 2π :

$$\beta = 2\pi RAN, \quad (4.2)$$

gdzie: RAN – liczba losowa z przedziału $\langle 0; 1 \rangle$.

Wyznaczone w ten sposób kąty rozproszenia zorientowane są względem kierunku pierwotnego elektronu. Niestety wszystkie obliczenia w programie SIMION zorientowane są względem wewnętrznych osi współrzędnych, w których każdy wektor prędkości może zostać opisany za pomocą 3 składowych (v_x, v_y, v_z), lub za pomocą wartości głównej i dwóch kątów określanych jako kąt azymutalny, liczony w płaszczyźnie XY, w lewą stronę od osi X, i kąt elewacyjny, liczony od tej płaszczyzny w stronę osi Z. Dlatego, aby uwzględnić wyznaczone

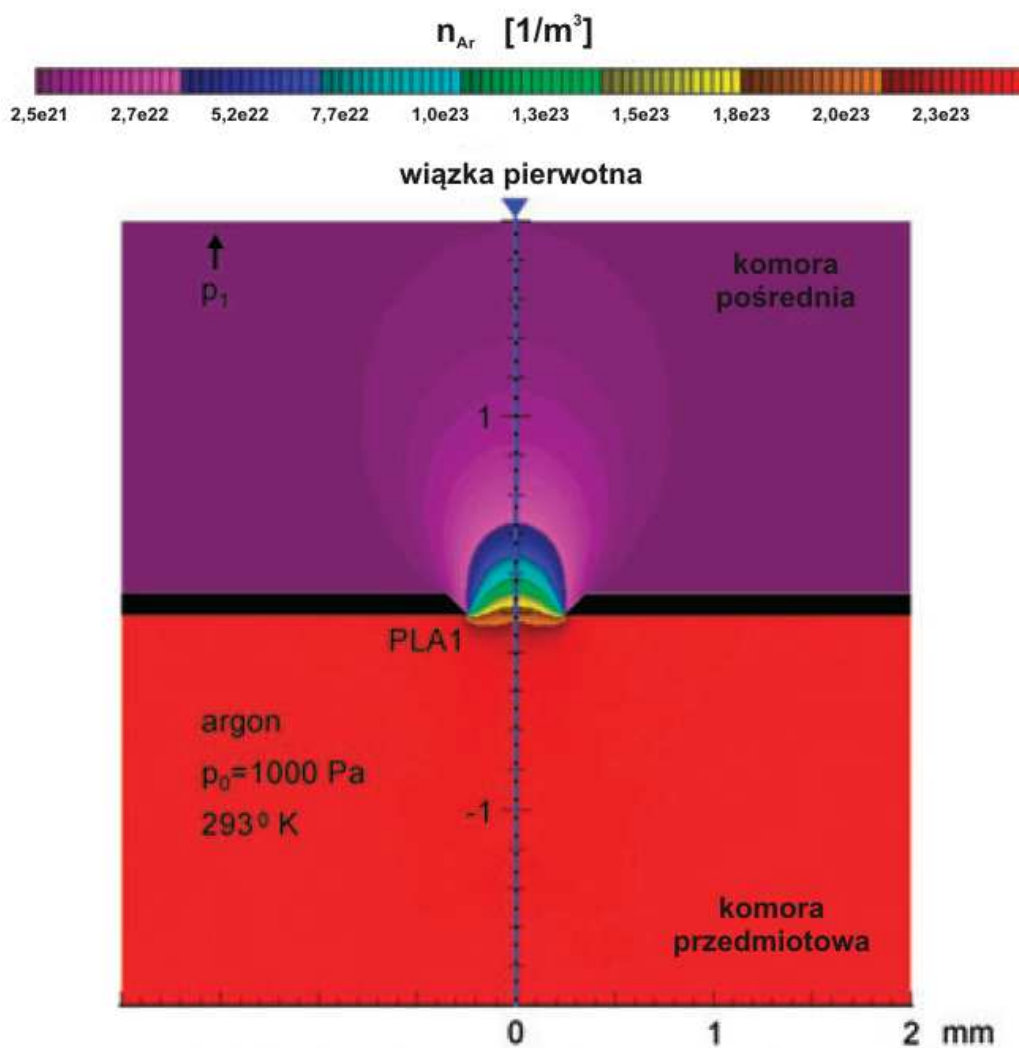
kąty rozpraszania należało je przeliczyć na odpowiednie prędkości składowe, bądź na odpowiednie wartości dwóch charakterystycznych dla programu SIMION kątów.

W sytuacji wylosowania zderzenia jonizującego uwzględniono jedynie najbardziej prawdopodobną reakcję jonizacji jednostopniowej, w której powstaje elektron wtórny oraz jon dodatni gazu. W pierwszych wersjach programu MC uwzględniano tylko wytworzenie nowego elektronu, gdyż najważniejszą informacją, którą należało uzyskać, była liczba elektronów docierających do anody detektora. Takie zdarzenie realizuje algorytm, zgodnie z którym najpierw odejmuje się energię równą progowi jonizacji od energii elektronu padającego (w wypadku argonu jest to ok. 16 eV) [27]. Reszta energii zostaje podzielona równo między elektron padający i elektron wtórny. Przy takim założeniu, kąt rozproszenia θ elektronu padającego wynosi 45° , zaś kąt rotacji β jest losowany podobnie jak dla zderzenia sprężystego. Po obliczeniu ostatecznego toru lotu elektronu padającego po zderzeniu jonizującym przyjmuje się, że elektron wtórny startuje prostopadle do tego kierunku. W pierwszych wersjach programu MC nie uwzględniano losu powstałego jonu dodatniego, bowiem spowodowałoby to spowolnienie działania programu. Jony jako cząstki o większej masie i mniejszej prędkości rozpraszane są częściej, przez co program musi wykonać o wiele więcej kroków, aby przeliczyć całkowity tor lotu takiej cząstki, co wpływa negatywnie na sumaryczny czas obliczeń. Jednak ze względu na istotne znaczenie emisji wtórnej elektronów (m.in. możliwość zapłonu wyładowania samoistnego) z powierzchni próbki oraz innych powierzchni detektora i mikroskopu, w efekcie bombardowania tych elementów przez jony, należało taki mechanizm uwzględnić. Wzbogacono zatem program o algorytmy obliczeń przepływu jonów [71] i emisji wtórnej elektronów przez nie stymulowanej [8, 32, 98]. W celu skrócenia czasu obliczeń ich przedmiotem były jedynie te jony, które w wyniku zderzenia z powierzchnią wyemitują elektron wtórny, co ustalano w drodze losowania przy zderzeniu jonizującym. Zgodnie z wywodami przedstawionymi w rozdziale 3 za efekt ten odpowiedzialny jest drugi współczynnik Townsenda, który np. dla jonów argonu i powierzchni miedzi wynosi $\gamma = 0,05$ [49, 120]. Wartość γ została przyjęta jako wartość średnia prawdopodobieństwa, przy wspomnianym losowaniu jonu aktywnego. Takie podejście nie wyklucza możliwości wyznaczenia właściwych wartości prądu jonowego docierającego do poszczególnych elektrod i ewentualnych obliczeń ładunku przestrzennego. Wystarczy liczbę jonów wyznaczoną w jakiejś przestrzeni podzielić przez γ by uzyskać ich liczbę rzeczywistą, oczywiście jeśli ich liczba była dostatecznie duża by uznać ją za reprezentatywną. Przy wyznaczaniu torów jonów uwzględniano jedynie zderzenia sprężyste z molekułami gazu, przyjmując że w ich wyniku jon traci połowę swojej energii kinetycznej

(równe masy zderzających się obiektów) i rozpraszany jest pod kątem 45° . Przyjęty mechanizm uzasadniony jest prędkością i masą jonu.

Dwa nie omówione dotychczas zdarzenia to w wypadku argonu zderzenia wzbudzające. Według wykresu przedstawionego na rys. 4.1, próg wzbudzenia pierwszego rodzaju wynosi ok. 8 eV, natomiast próg wzbudzenia drugiego rodzaju wynosi ok. 12 eV. Ze względu na brak informacji o rozpraszaniu kątowym elektronów podczas takich zderzeń oraz niskie prawdopodobieństwo tych zderzeń, przyjęto uproszczony algorytm obliczeń, zgodnie z którym od energii elektronu padającego odejmowana jest energia wzbudzenia, natomiast jego kierunek ruchu pozostaje bez zmian.

Omówione powyżej cztery zdarzenia dotyczące ruchu elektronów w argonie oraz zderzeń jonów argonu z jego atomami posłużyły do zbudowania numerycznego modelu rozpraszania elektronów w tym gazie. Pierwsze symulacje i obliczenia opisane fragmentarycznie w następnych rozdziałach, potwierdziły możliwość użycia programu MC-SIMION do analizy funkcjonowania detektorów opracowywanych na Politechnice Wrocławskiej [63, 64, 65, 117]. Na kolejnym etapie rozwoju modelu numerycznego do programu MC wprowadzono algorytm umożliwiający uwzględnienie realnego rozkładu ciśnienia gazu w badanym obszarze. Związane jest to z koncepcją detekcji elektronów wtórnych przez przesłonę dławiacą, która zostanie opisana szerzej w rozdziale 5. Zgodnie z tym co powiedziano w rozdz. 2, dolna przesłona dławiacą ogranicza dopływ gazu do komory pośredniej, a ze względu na oddzielne jej pompowanie, utrzymywane w niej ciśnienie jest co najmniej o rząd mniejsze niż w komorze przedmiotowej. Najbardziej interesujący jest rozkład ciśnienia w obszarze wokół przesłony dławiaczej.

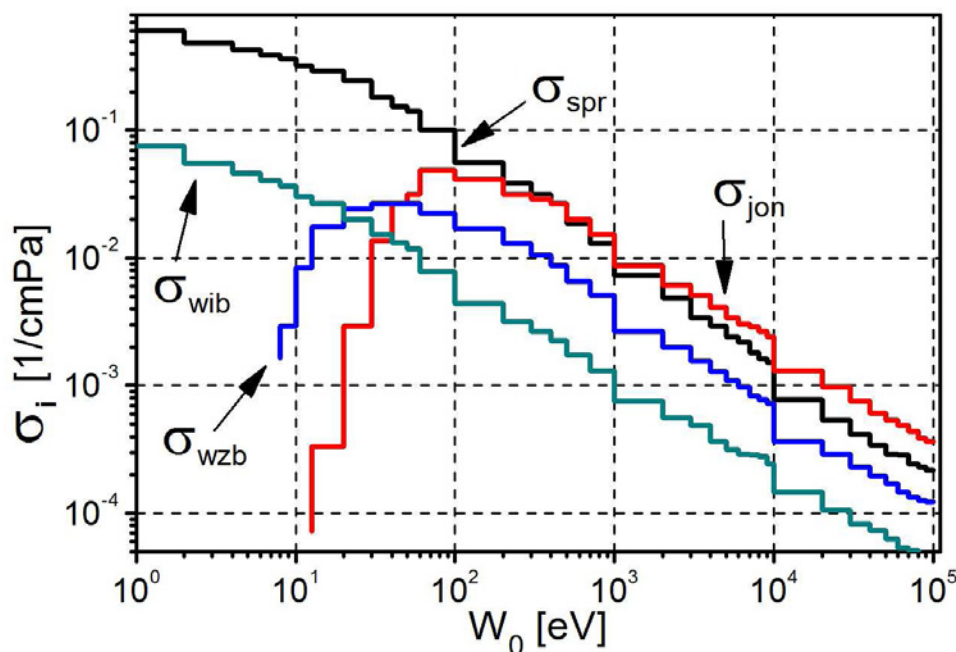


Rys. 4.3. Rozkład koncentracji atomów argonu n_{Ar} w otoczeniu przesłony dławiącej [25].

Jak widać z rys. 4.3 ciśnienie w komorze przedmiotowej jest w zasadzie stałe. Dopiero w pobliżu otworu w przesłonie dławiącej ciśnienie zaczyna gwałtownie spadać. Aby uwzględnić niejednorodny rozkład ciśnienia gazu, do programu MC wprowadzono odpowiedni algorytm. Umożliwia on zdefiniowanie obszarów o różnym ciśnieniu oraz śledzenie położenia elektronów i jonów podczas obliczeń, aby wykorzystać w nich właściwe wartości ciśnienia. Wstępnie wprowadzono 4 obszary różnego ciśnienia, głównie w otworze przesłony dławiącej i jej otoczeniu.

Kolejnym krokiem rozwoju programu MC-SIMION było wprowadzenie danych dla pary wodnej, gazu najczęściej używanego w badaniach z użyciem ESEM [10, 129]. Cząsteczka wody jest złożona z atomu tlenu i dwóch atomów wodoru. Przez to oddziaływania jej z elektronami są bardziej skomplikowane niż z pojedynczymi atomami argonu [89, 90]. Ze względu na dużą liczbę możliwych oddziaływań należało znaleźć te najbardziej

prawdopodobne i na nich oprzeć model numeryczny. Aby móc skorzystać z istniejącego modelu rozpraszania elektronów i jonów na atomach argonu, poszukiwano informacji o podobnych reakcjach w parach wody.



Rys. 4.4. Wartości przekrojów czynnych opracowane na podstawie publikacji [91], przystosowane do wczytania do programu MC-SIMION (σ_{spr} – zderzenia sprężyste, σ_{jon} – zderzenia jonizujące, σ_{wzb} – zderzenia wzbudzające, σ_{wib} – zderzenia wibracyjne).

Podstawowe przekroje czynne zostały zaczerpnięte z wykresu w publikacji [91]. Przekroje te podobnie jak dla argonu zostały odpowiednio podzielone na przedziały energii i umieszczone w tabeli w pliku wejściowym. Wykres na rys. 4.4 prezentuje te wartości. Z ich pomocą jest obliczane prawdopodobieństwo 4 podstawowych zderzeń w obecności par wody. Pierwszym jest rozpraszanie sprężyste elektronów podczas zderzenia z cząsteczkami wody. W tym wypadku podobnie jak w argonie należało odpowiednio uwzględnić kątowe rozpraszanie elektronów. Skorzystano przy tym z danych opracowanych przez wielu naukowców, którzy doświadczalnie wyznaczali przekroje czynne na zderzenia sprężyste w parze wodnej [51, 62, 102, 103]. Zebrane informacje dotyczące rozpraszania kątowego elektronów posłużyły do sporządzenia wykresów rozpraszania elektronów w przedziale kątów od 0 do 180° w zależności od energii elektronu padającego. Po scałkowaniu tych wykresów otrzymano liczby z przedziału $\langle 0; 1 \rangle$, oznaczające prawdopodobieństwo rozproszenia o dany kąt w stosunku do prawdopodobieństwa rozproszenia o kąt 180°. Operacja taka była

wymagana, aby zebrane dane można było zapisać w takiej samej formie jak dane dotyczące argonu i nie modyfikować algorytmów rozpraszania sprężystego.

Drugą reakcją jest zderzenie jonizujące. W wypadku wody, która jest złożoną cząsteczką, nie występuje jeden próg jonizacji. Nie występuje również jedna reakcja jonizacji. W publikacjach naukowych można znaleźć wiele przykładów możliwych reakcji jonizacji cząsteczki wody [9, 29, 143]. Jednak jedna jest najbardziej prawdopodobna. Jest to reakcja, którą można zapisać wzorem:



czyli reakcja wybicia elektronu z cząsteczki wody, w wyniku której cząsteczka się nie rozpada, staje się jednak jonem dodatnim. Tę reakcję przyjęto jako główną reakcję jonizacji. Jej próg energetyczny wynosi 12.6 eV więc taka energia zostaje odjęta od energii kinetycznej elektronu padającego, zgodnie z przyjętym algorytmem obliczeń. Korzystając z danych zawartych w tym samym artykule określono prawdopodobieństwo rozproszenia pod odpowiednim kątem elektronu padającego. Dane zebrano i opracowano podobnie jak w wypadku zderzeń sprężystych. Ten sam algorytm posłużył również do wyznaczenia kierunku ruchu po zderzeniu. W wypadku jonizacji elektron padający traci energię równą energii jonizacji, natomiast reszta energii zostaje dzielona między elektron padający i wtórny zgodnie z zebranymi tabelami prawdopodobieństwa. Zachowana energia determinuje pod jakim kątem zostanie rozproszony elektron padający. Elektron wtórny mając resztę energii zostaje emitowany pod kątem prostym do nowego kierunku ruchu elektronu padającego.

Opisana wzorem (4.3) reakcja jonizacji cząsteczki wody jest jedyną braną pod uwagę i jon H_2O^+ jest jedynym, który jest uwzględniany w obliczeniach torów. W wypadku pary wodnej, emisja wtórna elektronów z powierzchni próbki i innych powierzchni mikroskopu jest zanedbywalnie mała [138], z tego powodu śledzenie jonów wody umożliwia jedynie określenie rozptyłu prądów jonowych między poszczególne elektrody układu detekcyjnego. Aby uzyskać skrócenie czasu obliczeń możliwe jest określenie jaki ułamek wszystkich jonów będzie śledzony. W wypadku argonu była to stała wartość, wyrażona przez współczynnik emisji wtórnej $\gamma = 0,05$. W celu zminimalizowania czasu obliczeń można całkowicie wyłączyć obliczanie torów jonów.

Trzecią reakcją uwzględnioną w algorytmie obliczeń jest wzbudzenie cząsteczek wody przez uderzające elektrony. Wzbudzenie cząsteczki wody, ze względu na jej złożoną budowę, może mieć różny charakter [26, 91, 92]. Aby uprościć model numeryczny, uśredniono wartości progów wzbudzeń i ustalono jedną wartość na poziomie 6 eV.

Wzbudzenia zachodzą z prawdopodobieństwem obliczonym na podstawie wartości przekrojów czynnych zaczerpniętych z artykułu [91]. Zgodnie z algorytmem dotyczącym tego zderzenia, odejmuje się energię równą progowi wzbudzenia od energii elektronu przed zderzeniem. Podobnie jak w wypadku wzbudzeń w argonie, kierunek ruchu elektronu po zderzeniu pozostaje taki sam.

Kolejne zjawisko uwzględniane w algorytmie obliczeń dotyczących rozpraszania elektronów w parze wodnej, wiąże się z wiązaniami cząsteczkowymi. Elektron może wprowadzić wibracje w połączenia między atomami [101]. Mogą być to wibracje podłużne, tj. odległość między atomami wodoru i tlenu może się zmieniać, bądź poprzeczne, w których zmianie ulega kąt między wiązaniami atomu tlenu z atomami wodoru, który standardowo wynosi ok. 105° . Efekty te nie pochłaniają wiele energii elektronu uderzającego, jednak przy niskich energiach elektronu wartość przekrojów czynnych na te zderzenia jest wysoka, co sprawia iż należy je uwzględnić w obliczeniach. Próg wzbudzenia wibracyjnego wynosi w cząsteczce wody 0,21 eV więc taka energia zostaje odjęta od energii elektronu uderzającego.

Opisany model numeryczny został ostatecznie wyposażony w algorytmy umożliwiające zapisywanie położenia elektronów w momencie jonizacji oraz w momencie zderzenia elektronów, bądź jonów z elektrodami. Informacje te służą do analizy liczby elektronów w poszczególnych częściach modelu detektora. Umożliwia to wyznaczenie efektywności transportu elektronów przez przesłonę dławiacą oraz innych parametrów potrzebnych do zoptymalizowania budowy detektora. Wyniki tych analiz będą przedstawiane w kolejnych rozdziałach.

5. Zasada detekcji z transportem przez przesłony dławiące

5.1. Detektor dwustopniowy

5.1.1. Koncepcja transportu elektronów wtórnych przez dwie przesłony dławiące

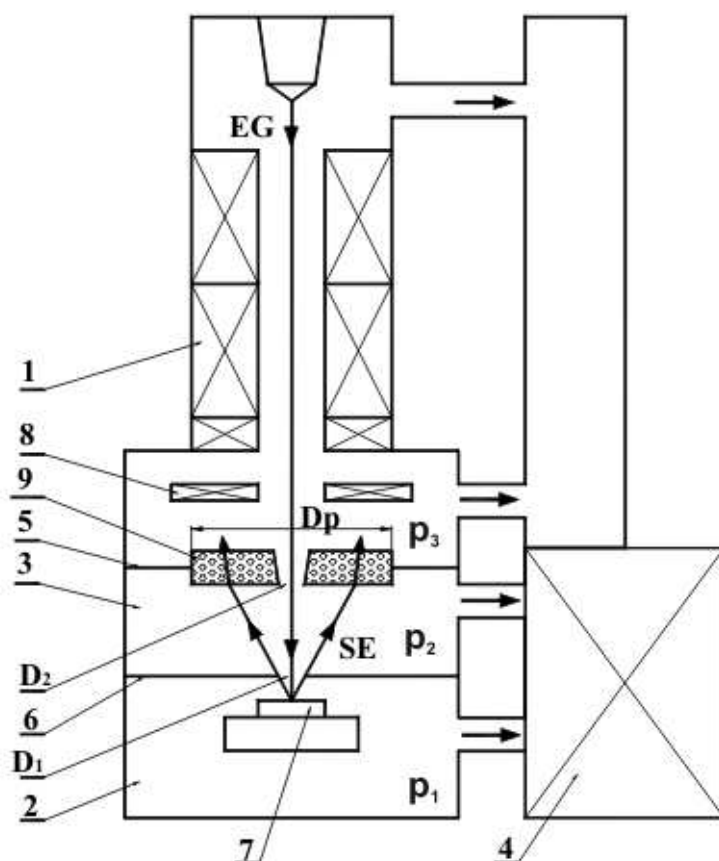
W mikroskopach typu VP SEM źródłem sygnału najczęściej podlegającego detekcji są elektrony pochodzące z emisji wtórnej oraz elektrony wstecznie rozpraszane.

Elektrony wstecznie rozproszone charakteryzują się stosunkowo dużą energią kinetyczną i bez dodatkowego przyśpieszania mogą być przetwarzane na sygnał świetlny w głowicy detektora scyntylacyjnego. Skuteczność tego przetwarzania maleje wraz ze wzrostem ciśnienia gazu w otoczeniu obiektu, bowiem energia kinetyczna elektronów jest tracona w licznych zderzeniach z atomami gazu. W rezultacie, w górnym zakresie ciśnień typowych dla VP/ESEM, stosunek sygnał/szum staje się bardzo niekorzystny i jakość obrazu ulega znacznemu pogorszeniu.

Z kolei, elektrony wtórne charakteryzują się małą początkową energią kinetyczną i do ich detekcji stosuje się detektory jonizacyjne opisane w rozdziale 3. Parametry takiej detekcji są jednak znacznie gorsze niż w wypadku detektora scyntylacyjnego, co odbija się niekorzystnie na szybkości działania i rozdzielczości mikroskopu. Jakość pozyskiwanych mikrogramów zależy również mocno od warunków obrazowania, tj. ciśnienia i składu gazu roboczego, układu elektrod detektora i wartości ich napięć polaryzacji.

Najlepszym detektorem elektronów wtórnych jest i w tym wypadku detektor scyntylacyjny typu Everharda-Thornley'a, jednak scyntylator tego detektora powinien być spolaryzowany wysokim napięciem przyśpieszającym, zazwyczaj w granicach 10 kV ÷ 15 kV. Nie może być on zatem umieszczony w komorze przedmiotowej, ani w komorze pośredniej, bowiem wysokie napięcie polaryzacji detektora spowodowałoby wyładowanie elektryczne w gazie, o stosunkowo wysokim ciśnieniu, wypełniającym te komory. Nie jest też w tym wypadku możliwe umieszczenie detektora w wysokiej próżni, panującej wewnątrz kolumny elektronooptycznej, bowiem nie zogniskowany strumień elektronów wtórnych nie może dotrzeć tam z dostateczną efektywnością, przez niewielkie otwory w dwóch (górnej i dolnej) przesłonach dławiących przepływ gazu. Dlatego na Politechnice Wrocławskiej, pod kierunkiem prof. Witolda Słódko, rozpoczęto badania mechanizmów detekcji elektronów w warunkach podwyższonego ciśnienia, zmierzające do rozwinięcia nowej koncepcji detekcji

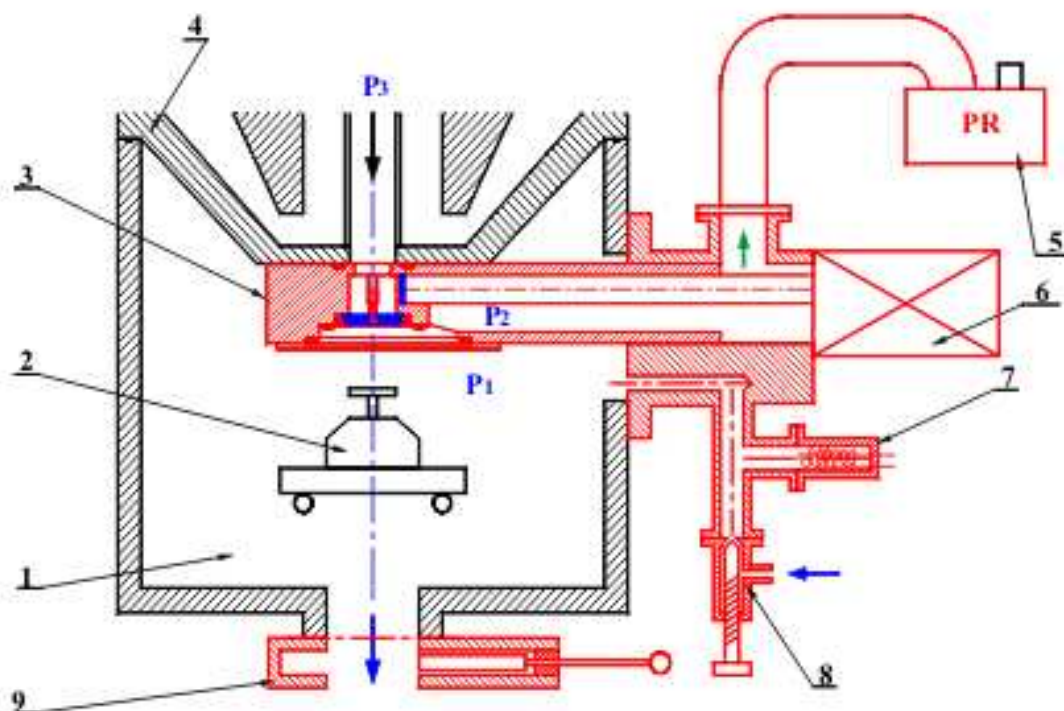
elektronów wtórnych [109]. Według tej koncepcji, jest możliwy transport elektronów wtórnych do obszaru wysokiej próżni i sprawna ich detekcja z zastosowaniem detektorów scyntylacyjnych, dzięki zastosowaniu płytki mikroporowatej o odpowiednich właściwościach, w miejsce górnej przesłony dławiącej, oddzielającej obszar próżni pośredniej p_2 od obszaru próżni wysokiej p_3 , tak jak pokazano schematycznie na rys.5.1. Płytki mikroporowatej jest skonstruowana w ten sposób, że po spolaryzowaniu jej odpowiednim napięciem elektrycznym, padające elektrony przechodzą na drugą jej stronę, ulegając przy tym powieleniu dzięki emisji wtórnej ze ścianek. Ze względu na niewielką odległość preparatu od pierwszej przesłony D_1 i względnie dużą średnicę płytki mikroporowatej D_p , przy odpowiednio dobranym napięciu ekstrakcyjnym, można liczyć na uzyskanie sprawnej detekcji elektronów wtórnych.



Rys.5.1. Schemat układu detekcyjnego z płytką mikroporowatą w VP/ESEM: 1 - kolumna elektrooptyczna; 2 - komora przedmiotowa; 3 - komora pośrednia; 4 - system pompowy; 5, 6 - górna i dolna ścianka komory pośredniej z przesłonami dławiącymi D_1 i D_2 ; 7 - preparat; 8 - detektor scyntylacyjny; 9 - płytka mikroporowata o średnicy D_p ; p_1 , p_2 , p_3 - ciśnienia w poszczególnych obszarach [105].

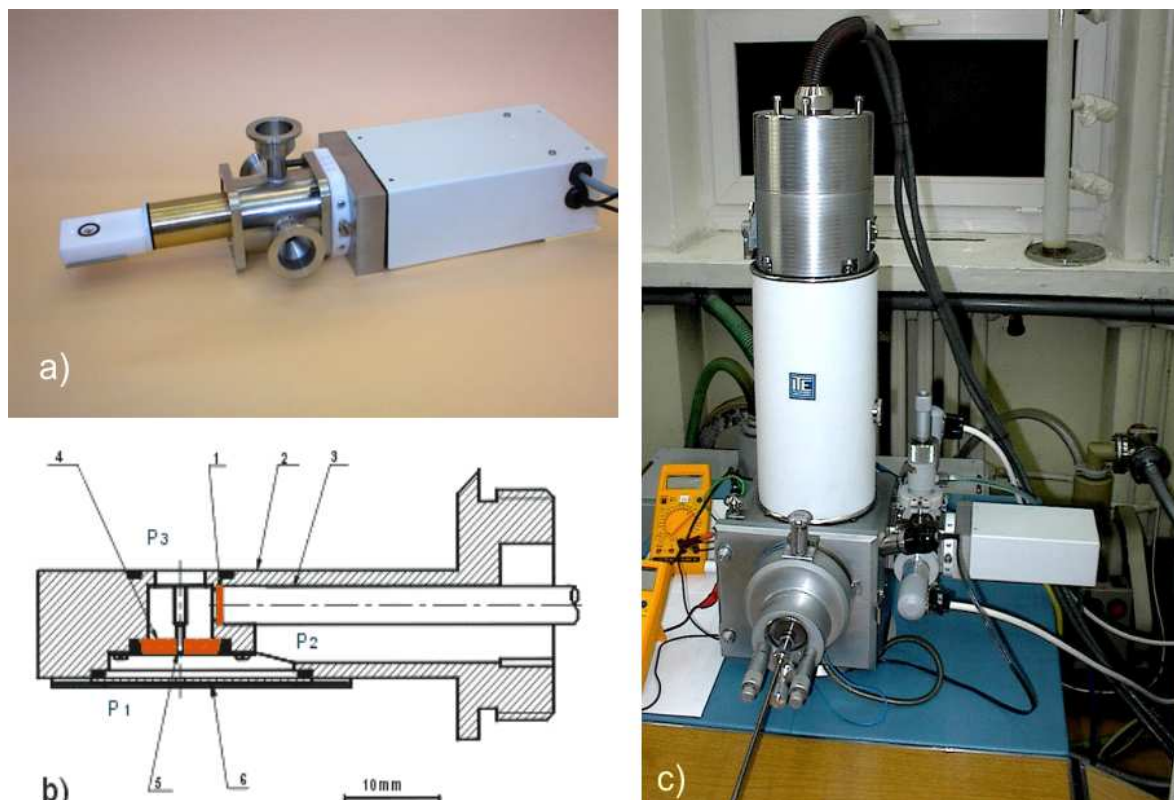
5.1.2. Budowa systemu detekcyjnego

Opisana wyżej koncepcja realizująca końcową detekcję elektronów wtórnych po stronie wysokiej próżni wymaga transportu elektronów przez dwie przesłony dławiące. Mechanizmy transportu i oddziaływań elektronów z otaczającym środowiskiem, w tak złożonym układzie detekcyjnym, są z całą pewnością zbyt skomplikowane, by do ich analizy wystarczyły metody analityczne opisane w rozdziale 3. Z drugiej strony, w okresie kiedy powstawała koncepcja detekcji elektronów z ich transportem przez przesłony dławiące, nie dysponowano jeszcze metodą numeryczną, która mogłaby służyć do tak złożonej analizy. Jej opracowanie i doprowadzenie do stanu opisanego w rozdziale 4, zajęło kilka lat. Z tego względu, postanowiono dokonać weryfikacji wspomnianej koncepcji na drodze doświadczalnej, budując wersję laboratoryjną systemu, w formie łatwo rozbieralnej i umożliwiającej stosowanie elektrod o różnych kształtach geometrycznych i konfiguracji. Stanowiskiem doświadczalnym przeznaczonym do wspomnianych badań był skaningowy mikroskop elektronowy MR-11 typu wysoko-próżniowego (skonstruowany przez zespół prof. Słówko na początku lat osiemdziesiątych). Wobec tego dwustopniowy detektor elektronów wtórnych (TSSEd – z ang. **T**wo **S**tage **S**ecundary **E**lectron detector) z płytką mikroporowatą zrealizowano w połączeniu z systemem pompowania różnicowego. Cały system próżniowo-detekcyjny stanowi formę wyposażenia dodatkowego do klasycznego, wysoko-próżniowego SEM. Dzięki temu możliwe jest rozszerzenie jego zakresu badawczego bez ingerencji w jego budowę. Wspomniane wyposażenie umożliwia pracę mikroskopu w szerokim zakresie ciśnień gazu (również pary wodnej) w komorze przedmiotowej, od wysokiej próżni do ciśnień przekraczających 10 hPa, zgodnie z szeroko rozumianymi standardami VP/ESEM. Schemat systemu próżniowo-detekcyjnego przedstawiono na rys. 5.2, na którym kolorem czerwonym zaznaczono wyposażenie dodatkowe mikroskopu. W skład systemu wchodzi: głowica próżniowo-detekcyjna z fotopowielaczem, pompa rotacyjna, próżniomierze, zawór dozujący dopływ gazu roboczego do komory przedmiotowej oraz zawór oddzielający komorę przedmiotową od układu próżni wysokiej.



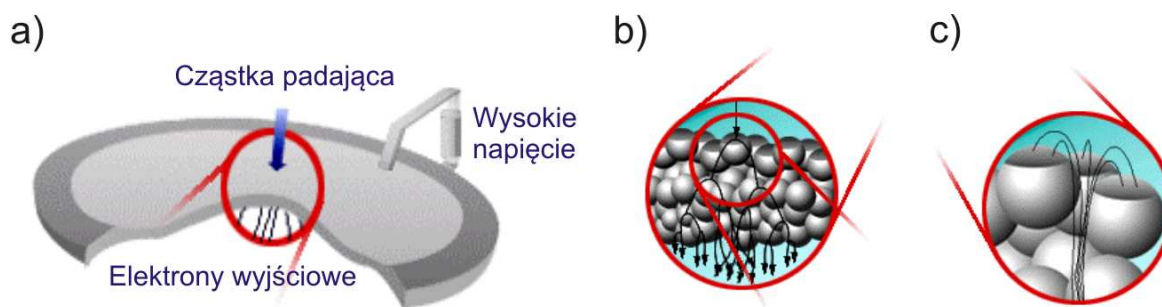
Rys. 5.2. Schemat systemu próżni pośredniej i systemu detekcji: 1 – komora robocza; 2 – stolik przedmiotowy; 3 – głowica próżniowo-detekcyjna; 4 – soczewka obiektywowa; 5 – pompa rotacyjna; 6 – blok fotopowielacza; 7 – próżniomierz; 8 – zawór dozujący; 9 – zawór oddzielający komorę roboczą od układu próżni wysokiej.

Głowica próżniowo-detekcyjna składa się obudowy teflonowej, której wewnątrz zawarte między dwiema przesłonami dławiącymi stanowi przestrzeń próżni pośredniej. Powyżej dolnej przesłony, we wnętrzu korpusu głowicy, umieszczona jest płytką mikroporowata z otworem na osi wiązki elektronowej. W otworze tym za pośrednictwem uszczelki teflonowej zamocowana jest rurka ekranująca, na końcu której umieszczono górną przesłonę dławiącą. Płytką mikroporowata uszczelniona jest w korpusie za pomocą uszczelki silikonowej. Obszar między przesłonami dławiącymi jest pompowany oddzielnie przez pompę obrotową zaznaczoną na rys. 5.2, natomiast obszar powyżej górnej przesłony dławiącej należy już do obszaru próżni wysokiej i pompowany jest przez układ pompy mikroskopu, przez kanał soczewki obiektywowej. Nad płytką mikroporowatą, w ścianie bocznej, znajduje się scyntylator połączony, za pośrednictwem światłowodu, z fotopowielaczem. Schemat budowy głowicy próżniowo-detekcyjnej, jej widok zewnętrzny oraz widok mikroskopu z zamontowanym osprzętem pokazano na rys. 5.3.



Rys. 5.3. System próżniowo detekcyjny TSSEd: a) widok sytemu bez osprzętu próżniowego, b) schemat głowicy TSSEd ; 1 – scyntylator; 2 – korpus głowicy; 3 – światłowód; 4 – płytka mikrosferoidalna (MSP); 5 – rurka ekranująca z górną przestoną dławiącą; 6 – dolna przestona dławiąca; c) system zamontowany do SEM (opracowanie własne).

W roli płytki mikroporowatej wykorzystano płytkę mikrosferoidalną (MSP – z ang. **MicroSphere Plate**). Płytki mikrosferoidalne są strukturami spiekаныmi ze szklanych kuleczek o średnicy ok. 50 μm . Między kuleczkami tworzy się kręta sieć kanalików o małej przewodności gazowej, co ogranicza przedostawanie się gazu do przestrzeni o wysokiej próżni. Przewodność gazowa płytki mikro-sferoidalnej jest niska (ok. $2.6 \times 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{s}$), czyli prawie o połowę niższa niż górnej przestony dławiącej również oddzielającej obszar wysokiej próżni (ok. $4.7 \times 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{s}$) [105]. Dodatkowo MSP jest bardzo skutecznym powielaczem elektronowym [82]. Obie strony płytki są pokryte warstwą przewodzącą i spolaryzowane stosunkowo wysokim napięciem (do 3,5 kV dla płytki o grubości 1,4 mm). Elektrony padające na wejściową stronę płytki powodują emisję wtórną z warstwy metalizacji lub trafiają bezpośrednio w światło kanalików, do których silne pole elektryczne wciąga również elektrony wtórne (wybite z metalizacji). Powstaje zatem swoisty efekt „lejka” zwiększający czułość tego powielacza. Elektrony rozpędzane w polu elektrycznym trafiają w ścianki kanalików, w powierzchni szklanych kuleczek powodując emisję wtórną i narastający lawinowo strumień elektronów (rys. 5.4).



Rys. 5.4. Schemat działania płytki mikrocząsteczkowej MSP: a) schemat ogólny, b) powielanie elektronów przy przechodzeniu przez MSP, c) wciąganie elektronów wtórnych generowanych na powierzchni MSP do wnętrza – tzw. efekt „lejka”.

Badano również możliwość wykorzystania płytki mikrokanalikowej (MCP – z ang. **MicroChannel Plate**) w roli płytki mikrocząsteczkowej. Płytki taka zawiera kanaliki o średnicy od 5 μm do 20 μm , zazwyczaj ok. 10 μm . Ograniczając przepływ gazu przez płytkę, działają one równocześnie jak powielacz elektronowy. Emisja wtórna i w tym wypadku zachodzi ze ścianek kanałków. Ze względu na prostoliniowe ułożenie kanałków wzmocnienie możliwe do uzyskania na pojedynczej płytce jest ograniczone (zazwyczaj poniżej 1000). Ponadto proste kanaliki pozwalają na przelot dodatnich jonów z wyjścia na wejście płytki, co powoduje powstanie pętli dodatniego sprzężenia zwrotnego prowadzącego do zapłonu wyładowania. Wyższe wartości wzmocnienia uzyskuje się łącząc kaskadowo dwie, trzy płytki. Ponieważ oś kanałków jest pochylona pod kątem 10° względem osi płytki, przy kaskadowym łączeniu płytek ustawia się je tak, by kanaliki w sąsiadujących płytkach były pochylone w przeciwnych kierunkach. Zmniejsza to również możliwość swobodnego przelotu jonów i wspomniane sprzężenie jonowe. Ze względu na wspomniane kłopoty związane ze sprzężeniem zwrotnym i możliwością wyładowań elektrycznych w gazie, ograniczono się jednak do zastosowania płytek MSP.

Mechanizm działania opisanego systemu jest następujący. Elektrony wtórne generowane z powierzchni stolika przedmiotowego są przyciągane przez spolaryzowaną dodatnim napięciem dolną przesłonę dławiaczą i przechodzą przez otwór w tej elektrodzie. Po drugiej stronie przesłony dławiaczej, strumień elektronów wtórnych jest przyciągany przez powierzchnię wejściową płytki mikrocząsteczkowej spolaryzowanej wyższym napięciem niż poprzednia elektroda. Elektrony wtórne przechodzą przez mikroskopijne kanaliki płytki mikrocząsteczkowej, zasilanej napięciem rzędu 1 kV, ulegając przy tym powieleniu dzięki emisji wtórnej ze ścianek. Wzmocniony strumień elektronów wtórnych opuszczających płytkę mikrocząsteczkową, zostaje przyciągnięty przez scyntylator, spolaryzowany dodatnim napięciem około 12 kV. Sygnał świetlny wygenerowany tam przez elektrony, jest transportowany dalej

przez światłowód do fotopowielacza, gdzie zostaje przekształcony powtórnie w sygnał elektryczny.

Wstępne badania [106, 107, 108] opisanego detektora potwierdziły jego zalety, do których należy zaliczyć:

- Brak potrzeby powielania elektronów w gazie. Dzięki temu możliwa była minimalizacja odległości roboczej d , którą wiązka pierwotna pokonuje w gazie. W związku z tym możliwe było użycie niskiego napięcia przyspieszającego wiązkę elektronową i zwiększenie kontrastu obrazu, szczególnie próbek o małej gęstości, np. biologicznych.
- Uzyskanie, różnorodnego mieszanego kontrastu materiałowo-topograficznego, podobnego jak w wypadku zastosowania standardowego detektora scyntylacyjnego. Sygnał taki wzbogaca informacje o badanym przedmiocie.
- Możliwość pracy w szerokim zakresie próżni. System testowany był zarówno w wysokiej próżni, jak i przy podwyższonym ciśnieniu, przekraczającym 10 hPa.
- Dużą szybkość działania, ze względu na zminimalizowanie udziału inercyjnych procesów jonizacji.

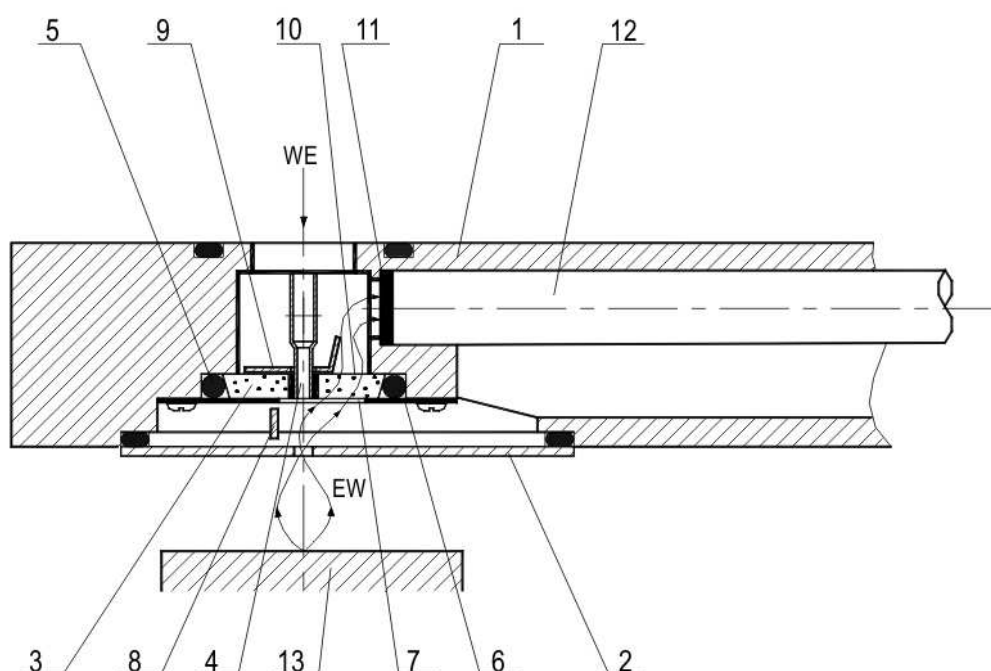
Pierwsza wersja detektora dwustopniowego, charakteryzowała się symetrią osiową obszaru wejściowego, przy czym powierzchnia całej płytki MSP była ekspozowana na strumień elektronów wtórnych. W związku z tym również gaz był przepuszczany całą powierzchnią płytki, co powodowało pogorszenie próżni w obszarze scyntylatora. Rozwiązanie tego problemu wymagało zastosowania wydajniejszych systemów pompowania po stronie próżni wysokiej lub obniżenie napięcia scyntylatora.

Aby zmniejszyć przepływ gazu zdecydowano się zakryć większą część płytki mikroporowatej, a aktywną jej powierzchnię umieścić asymetrycznie względem osi wiązki elektronowej [110], po stronie scyntylatora. Takie rozwiązanie pozwoliło równocześnie zwiększyć czas eksploatacji jednej płytki MSP, gdyż zużytą płytkę wystarczyło obrócić w jej gnieździe, aby uzyskać dostęp do świeżej, nie zanieczyszczonej części powierzchni. Asymetryczne usytuowanie jest logiczne również z tego względu, iż elektrony opuszczające MSP odbierane są skuteczniej po stronie, gdzie umieszczony jest scyntylator.

Detektor dwustopniowy w układzie asymetrycznym (rys. 5.5) jest zbudowany podobnie jak w wariacie symetrycznym. Podstawową różnicą jest to, że płytka mikroporowata jest zamocowana i uszczelniona w korpusie za pomocą uszczelek oraz płytki przesłaniającej, z otworem odsłaniającym aktywną powierzchnię wejściową, zlokalizowaną

asymetrycznie względem osi elektrooptycznej. Między dolną przesłoną dławiacą i płytką przesłaniającą jest umieszczona elektroda odchylająca, której zadaniem jest skierowanie strumienia elektronów na aktywną powierzchnię wejściową MSP. Po stronie wyjściowej płytki mikroporowatej umieszczona jest płytka ekranująca, której część jest zakrzywiona w ten sposób, że odsłania aktywną powierzchnię wyjściową, znajdującą się po stronie scyntylatora zamocowanego z boku korpusu [111, 112]. Przy dobrym zogniskowaniu elektronów wtórnych, można zredukować aktywną powierzchnię wejściową, tak by stanowiła niewielki ułamek całkowitej powierzchni wejściowej płytki mikroporowatej. Ponieważ określenie – powierzchnia aktywna – dotyczy nie tylko przepływu elektronów lecz także gazu, nastąpi proporcjonalna redukcja szkodliwego przepływu gazu na drugą stronę płytki mikroporowatej. Poza tym, ponieważ aktywna powierzchnia wejściowa znajduje się z boku płytki mikroporowatej, w wypadku jej zanieczyszczenia nie trzeba wymieniać całej płytki. Wystarczy ją obrócić o pewien kąt względem osi wiązki elektronowej, by w otworze płytki przysłaniającej, znalazł się nie zanieczyszczony fragment płytki mikroporowatej. Taki zabieg można powtarzać kilkakrotnie, w zależności od rozmiarów aktywnej powierzchni wejściowej i całkowitej powierzchni płytki mikroporowatej.

Dwustopniowy detektor elektronów wtórnych, z asymetrycznym układem aktywnej powierzchni MSP, był optymalizowany za pomocą programu MC-SIMION, przedstawionego w rozdziale 4. Wyniki tych prac były prezentowane w publikacjach i na konferencjach naukowych [63, 64], niestety dalsze prace nad tym rozwiązaniem zostały przerwane ze względu na zaprzestanie produkcji płytek MSP przez ich jedynego wytwórcę, firmę El-Mul z Izraela.



Rys. 5.5. Schemat dwustopniowej głowicy detekcyjnej w układzie asymetrycznym: 1 – korpus, 2 – dolna przestona dławiąca, 3 – płytka mikroporowata, 4 – rurka ekranująca, 5 – uszczelka, 6 – płytka przesłaniająca, 7 – aktywna powierzchnia wejściowa, 8 – elektroda odchylająca, 9 – płytka ekranująca, 10 – aktywna powierzchnia wyjściowa, 11 – scyntylator, 12 – światłowód, 13 – stolik przedmiotowy.

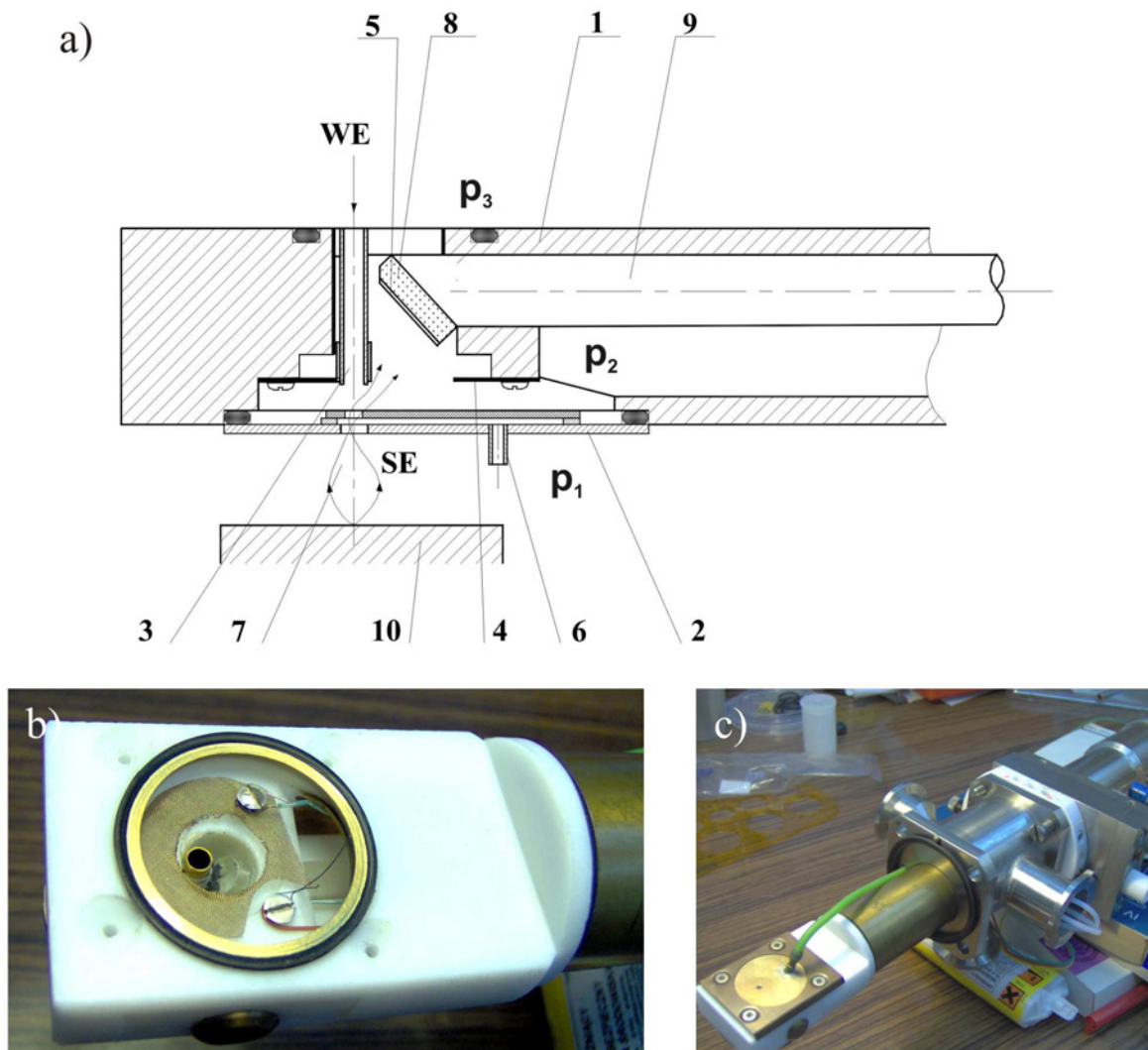
5.2. Detektor jednostopniowy

Detektor jednostopniowy oznaczony akronimem ISED (z ang. Intermediate Secondary Electron Detector), jest konstrukcją, która wyewoluowała z detektora dwustopniowego. Jak już wspomniano, zasadniczą zaletą przedstawionych rozwiązań detektora dwustopniowego, była możliwość stosowania detektora scyntylacyjnego typu Everharta-Thornleya jako czułego detektora końcowego o dużej szybkości działania. Czułość tego detektora dodatkowo zwiększało zastosowanie powielacza elektronów w postaci płytki MSP. Jednak system ten powodował również poważne niedogodności, do których należy zaliczyć konieczność pompowania komory scyntylatora do poziomu wysokiej próżni. Małe rozmiary głowicy detekcyjnej utrudniają połączenie jej z kolektorem wysokiej próżni o dostatecznie dużej przewodności. Poza tym, standardowe SEM na ogół nie stwarzają możliwości połączenia takiego kolektora, z sekcją wysokiej próżni ich układu pompowego, bez ingerencji w ich konstrukcję. Również płytki mikroporowate stwarzają dodatkowe ograniczenia w zakresie trwałości oraz wymagań dotyczących próżni. Ostateczne,

wspominane już zaprzestanie produkcji płytek mikro-sferoidalnych przez producenta, Izraelską firmę El-Mul, było sygnałem do rozpoczęcia prac nad nowym typem detektora.

Koncepcja detekcji jednostopniowej zakłada odbiór sygnału elektronowego w komorze pośredniej, a więc wymaga transportu elektronów wtórnych tylko przez jedną przesłonę dławiacą [113, 116]. Jest to duże uproszczenie konstrukcji w stosunku do poprzedniego rozwiązania. Schemat zmodyfikowanej głowicy próżniowo-detekcyjnej pokazano na rys. 5.6. Głowica ta wykorzystuje istniejący korpus głowicy detektora dwustopniowego. Zmiany nastąpiły jedynie we wnętrzu detektora. Przestrzeń, którą zajmował obszar wysokiej próżni wraz z detektorem Everharta-Thornleya, wykorzystano do aranżacji nowego rozwiązania, zwiększając obszar komory pośredniej. Z kolei, górną przesłonę dławiacą zamontowano szczelnie w kanale soczewki obiektywowej, gdzie pełniła równocześnie rolę przesłony aperturowej. W związku z tym nie jest ona widoczna na schemacie detektora. Do dodatkowych innowacji zastosowanych w opisanym rozwiązaniu, należy zaliczyć wprowadzenie niewielkiej szczeliny między elektrodą (płytką) ekranującą i dławiacą. Do wspomnianej szczeliny można doprowadzić gaz roboczy (przede wszystkim parę wodną), przez przylutowaną do płytki ekranującej rurkę i wężyk doprowadzający. Dzięki temu uzyskuje się nadmuchi gazu o odpowiednim ciśnieniu, przez otwór w płytce ekranującej, wprost na pole obserwacji. Płytkę ekranującą, przy odpowiedniej polaryzacji, skutecznie usuwa nadmiar ładunku przestrzennego jonów z pola obserwacji. Rurka ekranująca zabezpiecza wiązkę elektronową przed wpływem silnego pola elektrycznego, związanego z polaryzacją warstwy przewodzącej na wlocie do światłowodu napięciem dochodzącym do 1 kV. Warstwę przewodzącą, a zarazem anodę obszaru wyładowania, stanowi warstwa SnO_x naniesiona na płytkę ze szkła organicznego, przyklejoną do czoła światłowodu. Wspomnianą płytkę zastosowano by ułatwić proces nanoszenia warstwy przewodzącej w napyłarce próżniowej.

Elektrony wprowadzane przez otwór w przesłonie dławiaczej są przyspieszane przez przezroczystą anodę na wlocie światłowodu i na drodze do niej powodują kaskadową jonizację, której towarzyszy generacja fotonów. O wydajności świetlnej uzyskiwanej w tym obszarze decyduje napięcie anody i ciśnienie gazu w komorze pośredniej. Ciśnienie to można utrzymywać na pożądanym poziomie, zmieniając szybkość pompowania komory pośredniej, a nawet wprowadzając dodatkowy strumień gazu przez zawór dozujący.



Rys. 5.6. Wstępny model jednostopniowego detektora elektronów wtórnych z gazowym detektorem scyntylacyjnym (1- korpus głowicy, 2 – płytką ekranującą z zamocowaną powyżej dolną przestoną dławicą, 3 – rurka ekranująca, pierścień ekranujący, 5 – przezroczysta warstwa przewodząca, 6 – rurka doprowadzenia gazu, 7 – elektrony wtórne, 8 – płytką ze szkła organicznego, 9 – światłowód, 10 – stolik przedmiotowy): a) schemat głowicy, b) wnętrze otwartej głowicy, c) zmontowany detektor, bez osprzętu próżniowego.

Opisany mechanizm detekcji sygnału w komorze pośredniej polega zatem na konwersji sygnału elektronowego na sygnał świetlny, z zastosowaniem scyntylatora gazowego jakim jest gaz roboczy wypełniający komorę pośrednią. Koncepcja ta została zweryfikowana doświadczalnie przynosząc dobre rezultaty. Jako rozwiązanie relatywnie proste i rokujące liczne zalety, zostało ono podstawą do dalszych prac rozwojowych i optymalizacyjnych opisanych w kolejnych rozdziałach tej pracy.

6. Badanie mechanizmów przepływu elektronów w układzie wejściowym detektora

6.1. Przepływ elektronów w polu jednorodnym

6.1.1. Koncepcja pomiarów

Opisane w rozdziale 5 detektory wymuszają transport elektronów wtórnych stanowiących sygnał przynajmniej przez jedną przesłonę dławiącą. Standardowe systemy detekcji tego typu sygnału umieszczane są w komorze przedmiotowej ze względu na opinię, iż straty poniesione podczas przechodzenia elektronów przez przesłonę są zbyt duże. Proponowane rozwiązanie umożliwia jednak zmniejszenie odległości między dolną przesłoną dławiącą a stolikiem przedmiotowym, dzięki czemu zmniejsza się droga jaką musi przebyć wiązka pierwotna w gazie. Zmniejszenie tej drogi stwarza również nadzieję na lepsze warunki transportu elektronów przez przesłonę dławiącą. Wspomniana koncepcja była weryfikowana m.in. drogą symulacji komputerowych wykorzystujących program MC-SIMION, ale wstępnie może ją uzasadnić uproszczona kalkulacja przedstawiona poniżej.

W opracowywanych na Politechnice Wrocławskiej detektorach, dolna przesłona dławiąca w formie metalowej płytki z otworem o niewielkiej średnicy jest spolaryzowana dodatnio. Wraz z powierzchnią stolika przedmiotowego tworzy ona układ dwuelektrodowy, w obrębie którego pole elektryczne jest w przybliżeniu jednorodne, podobnie jak w kondensatorze płaskim. Strumień elektronów wtórnych emitowanych z powierzchni preparatu, rozpraszany jest w zderzeniach z cząstkami gazu, tworząc na powierzchni anody dysk o określonym rozkładzie gęstości prądu. Miarą rozproszenia strumienia elektronowego może być średnica krążka, w którego obrębie zawarta jest połowa całkowitego prądu strumienia, nazywana dalej średnicą połówkową D_h . Jest to wygodna definicja, wprowadzona już wcześniej do opisu rozpraszania wiązki elektronowej [104], bo D_h odpowiada np. półszerokości rozkładu gaussowskiego, zaś promień połówkowy (czyli $r_h = D_h/2$) odpowiada odchyleniu standardowemu większości znanych rozkładów. Korzystając z promienia połówkowego (lub średnicy połówkowej) można łatwo wyznaczyć jaka część strumienia elektronów może znaleźć się w obrębie otworu przesłony dławiącej o zadanym promieniu. Dla przykładu, jeśli promień połówkowy r_h rozkładu gęstości prądu na anodzie wyniesie 1 mm, to przez otwór w przesłonie dławiącej o promieniu 0,3 mm, przejdzie mniej niż 10 % całości strumienia. Wydaje się że jest to mało, jednak w gazie o ciśnieniu dochodzącym do

10 hPa, powielanie elektronów może osiągnąć setki razy, więc i liczba elektronów trafiająca do otworu w przesłonie dławiącej może nadal być większa niż liczba elektronów wyemitowana z powierzchni próbki. Sprawność transportu może być znacznie poprawiona dzięki ogniskowaniu strumienia elektronów w odpowiednio uformowanym polu elektrycznym. Sygnał przetransportowany do obszaru komory pośredniej może być dalej wzmacniany, dlatego najważniejsze jest, aby uzyskać jak najlepszą sprawność transportu sygnału elektronowego z możliwie małą wartością N/S - stosunku szumu do sygnału.

Podlegający detekcji prąd elektronów wtórnych, generowany przez wiązkę pierwotną na powierzchni próbki, już na wstępie obciążony jest przynajmniej dwoma rodzajami szumu. Pierwszy związany jest z szumem śrutowym wiązki pierwotnej ($\overline{I_{PE}^2}$), drugi z szumem generacji elektronów wtórnych ($\overline{I_{SE}^2}$). Ich wartości można wyznaczyć w formie średnich odchyłeń kwadratowych lub odchylenia standardowego [46, 73], odpowiednio:

$$\overline{I_{PE}^2} = 2eI_{PE}B, \quad (6.1)$$

$$\overline{I_{SE}^2} = \overline{I_p^2} + \overline{I_\delta^2}, \quad (6.2)$$

gdzie: I_{PE} – prąd wiązki pierwotnej,
 e – ładunek elementarny,
 B – szerokość pasma częstotliwości.

Z kolei, dwa składniki szumu prądu elektronów wtórnych $\overline{I_p^2}$ i $\overline{I_\delta^2}$ związane są odpowiednio z szumem wiązki pierwotnej oraz szumem prądu elektronów wtórnych i wynoszą:

$$\overline{I_p^2} = \delta^2 \overline{I_{PE}^2}, \quad (6.3)$$

$$\overline{I_\delta^2} = 2e\delta I_{PE}B, \quad (6.4)$$

gdzie: δ – współczynnik emisji wtórnej.

Ostatecznie, stosunek sygnału do szumu (S/N) w strumieniu elektronów wtórnych, można wyznaczyć ze wzoru:

$$\frac{S}{N} = \frac{I_{SE}}{\sqrt{\overline{I_{SE}^2}}} = \sqrt{\frac{\delta I_{PE}}{2e(1+\delta)B}}. \quad (6.5)$$

Tak „zaszumiony” sygnał jest następnie przetwarzany w szeregu procesów losowych zanim dotrze do obszaru próżni pośredniej, gdzie znajduje się końcowy detektor. Za podstawowe procesy na tej drodze można uznać kolejno: rozpraszanie wsteczne elektronów w gazie, powielanie lawinowe elektronów (opisane w rozdziale 3) oraz

ograniczony przepływ przez przesłonę dławiącą stanowiący źródło szumów rozptylowych. Złożone procesy transportu sygnału w detektorze powinny być opisane metodami analitycznymi, ze starannym uwzględnieniem generowanych przy tym szumów.

6.1.2. Rozpraszanie wsteczne elektronów na granicy próbka-gaz

Jednym z ważniejszych zjawisk, obserwowanych w czasie badania przepływu elektronów w gazie, jest rozpraszanie wsteczne elektronów na granicy próbka-gaz. Można je porównać do rozpraszania wstecznego elektronów w ciele stałym, które jest źródłem tzw. sygnału elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) i zostało opisane w wielu monografiach [43, 95]. W tym wypadku jednak rozpraszanie elektronów następuje w polu elektrycznym, które unosi elektrony, w przestrzeni między elektrodami, które stanowią stolik przedmiotowy i przesłona dławiąca. Wynika z tego, że nie tylko rodzaj gazu ma wpływ na rozpraszanie wsteczne elektronów, ale również ich energie początkowe oraz natężenie pola elektrycznego. Analiza numeryczna umożliwia ocenę wpływu poszczególnych czynników na ruch elektronów w gazie i przebieg tego zjawiska. W związku z tym przeprowadzono symulacje komputerowe za pomocą programu MC-SIMION, opisanego w rozdziale 4. W programie tym przeprowadzono szereg obliczeń dla modelu kondensatora płaskiego, tj. płasko-równoległego układu elektrod: stolika przedmiotowego pełniącego rolę katody oraz anody w położeniu dolnej przesłony dławiącej. Obliczenia prowadzono zatem w jednorodnym polu elektrycznym, dla różnych energii początkowych elektronów, różnych napięć anody oraz różnych ciśnień gazu. Wykonywano je dla stałej liczby elektronów początkowych ($N_{SE} = 50$ do 200), minimum 20 razy dla zadanych warunków symulacji. Wyniki tych powtórzeń umożliwiały m.in. wyznaczenie wartości średniej i odchylenia standardowego dla poszczególnych parametrów, przedstawionych dalej w formie wykresów.

Wykresy, pokazane na rys 6.1, przedstawiają wyniki obliczeń współczynnika ekstrakcji elektronów (τ_e) w zależności od ich energii początkowej (W_0) przy ustalonych wartościach parametru U_λ . Ten ostatni odpowiada różnicy potencjałów na drodze swobodnej elektronu i zwany będzie dalej (skrótowo) napięciem na drodze swobodnej elektronu. Dla porównania, na rys. 6.2, przedstawione są wartości współczynnika ekstrakcji w zależności od wartości napięcia na drodze swobodnej, przy stałych wartościach energii początkowej elektronów. Współczynnik ekstrakcji elektronów τ_e opisany jest poniższym równaniem:

$$\tau_e = \frac{N_e(W_0)}{N_{SE}}, \quad (6.6)$$

gdzie: $N_e(W_0)$ – liczba elektronów docierających do anody emitowanych z energią początkową W_0 ,

N_{SE} – liczba elektronów początkowych, symulująca elektrony wtórne (SE).

W obliczeniach napięcie anody (U_a) przeliczono na wspomniane już napięcie na drodze swobodnej (U_λ), które jest różnicą potencjałów w polu ekstrakcyjnym (o natężeniu E_e), na średniej drodze swobodnej (λ) elektronu o energii początkowej W_0 :

$$U_\lambda = \lambda \cdot E_e, \quad (6.7)$$

$$E_e = \frac{U_a}{l_a}, \quad (6.8)$$

gdzie: l_a – odległość między elektrodami.

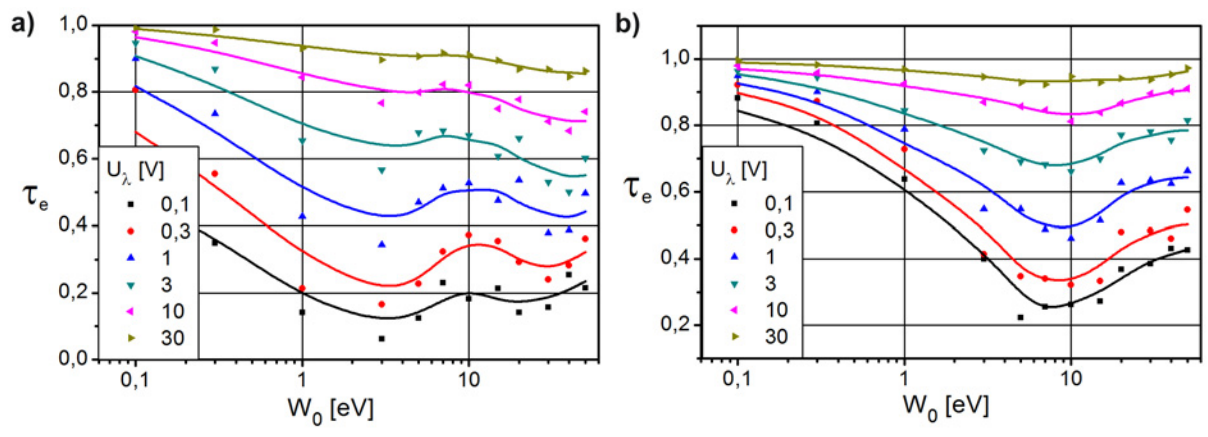
Odległość między elektrodami kondensatora ustalono jako 100 dróg swobodnych ($l_a = 100\lambda$) dla danej energii początkowej elektronu, dzięki czemu napięcie anody również wynosiło stokrotną wartość napięcia na drodze swobodnej ($U_a = 100U_\lambda$). Parametr - napięcie na drodze swobodnej - związany jest z używanym w publikacjach zredukowanym natężeniem pola elektrycznego, wyrażonym jako stosunek natężenia pola elektrycznego do ciśnienia w obszarze międzyelektrodowym (E_e/p). Jednak napięcie na drodze swobodnej zawiera dodatkową informację dotyczącą całkowitego przekroju czynnego na zderzenia w danym gazie, przy energii początkowej elektronów W_0 , co ma istotny wpływ na ich rozpraszanie wsteczne. Związek obu wartości można zapisać następująco:

$$E_e/p = U_\lambda \cdot k_\lambda, \quad (6.9)$$

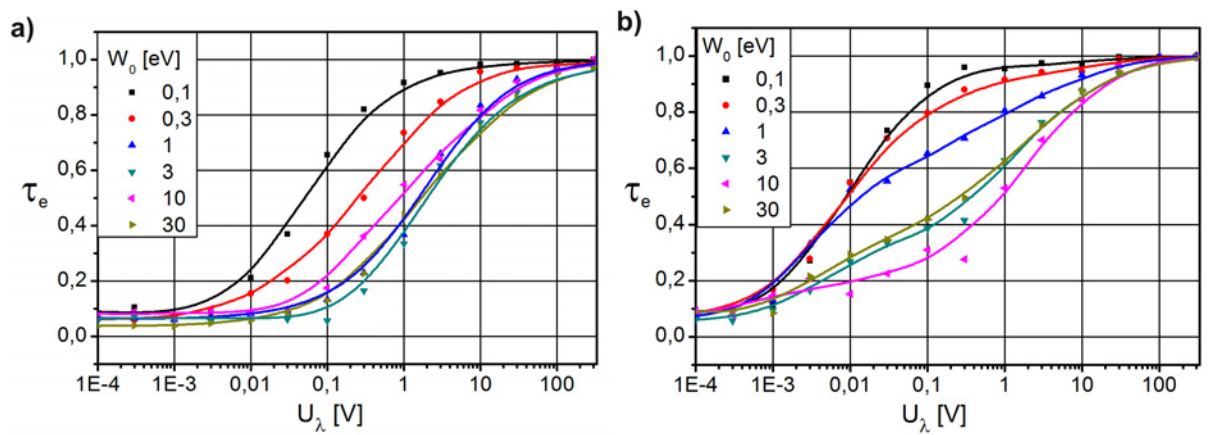
gdzie: k_λ – współczynnik drogi swobodnej określający odwrotność drogi swobodnej wyznaczonej dla energii początkowej W_0 i ciśnienia p .

$$k_\lambda = \frac{1}{\lambda(W_0, p)} \quad (6.10)$$

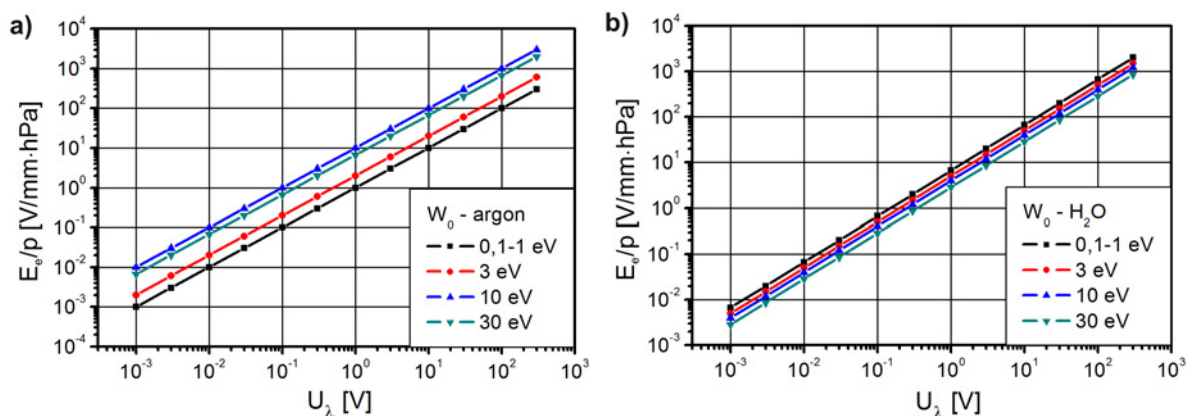
Związki między tymi wielkościami dla wartości energii początkowych i napięć na drodze swobodnej używanych w obliczeniach, zostały przedstawione na rys. 6.3. Jak widać zależność E_e/p i U_λ jest liniowa, jednak dla różnych energii początkowych oraz dla różnych gazów położenia tych wykresów względem siebie różnią się. Dla przykładu, wartości napięcia na drodze swobodnej dla energii początkowej $W_0 = 0,1 \text{ eV} \div 30 \text{ eV}$ odczytane na poziomie $E_e/p = 1 \text{ V/mm}\cdot\text{hPa}$ zawierają się w przedziale $U_\lambda = 0,1 \text{ V} \div 1 \text{ V}$ dla argonu, natomiast dla wody jest to przedział $U_\lambda = 0,1 \text{ V} \div 0,3 \text{ V}$. Wynika to właśnie z wartości przekrojów czynnych, pokazanych na rys. 4.1 i rys. 4.4, których maksima występują dla różnych energii elektronów.



Rys. 6.1. Współczynnik ekstrakcji τ_e w zależności od energii początkowej elektronów W_0 dla stałych wartości napięcia na drodze swobodnej U_λ : a) argon; b) para wodna.



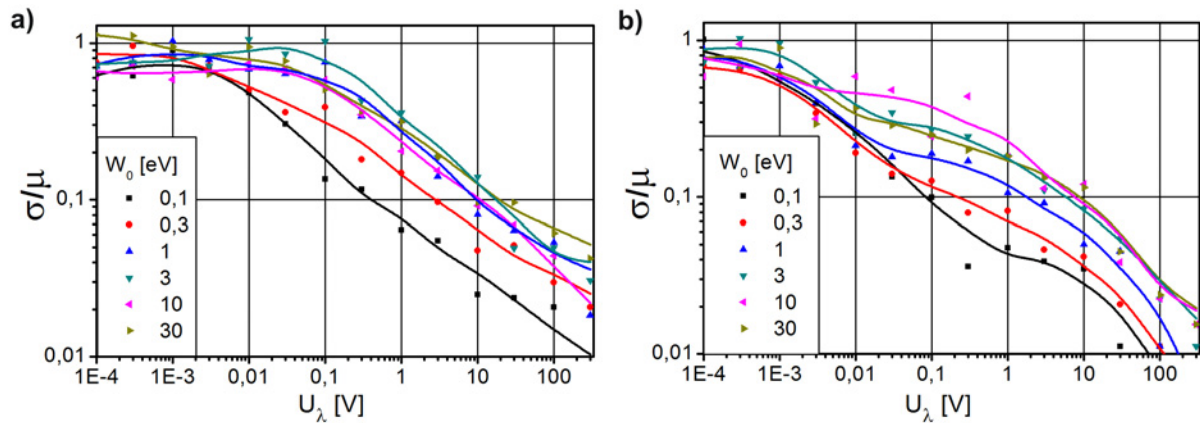
Rys 6.2. Współczynnik ekstrakcji τ_e w zależności od napięcia na drodze swobodnej U_λ dla różnych wartości energii początkowej W_0 : a) argon, b) para wodna.



Rys. 6.3. Natężenie pola ekstrakcyjnego w stosunku do ciśnienia gazu, E_e/p w zależności od napięcia na drodze swobodnej U_λ dla różnych wartości energii początkowych W_0 : a) argon, $E_e/p = U_\lambda \cdot k_\lambda$ ($k_\lambda = 1; 1; 1; 2; 10; 6,66 [1/mm \cdot hPa]$ odpowiednio dla rosnących wartości W_0); b) para wodna ($k_\lambda = 6,66; 6,66; 6,66; 5; 4; 2,86 [1/mm \cdot hPa]$).

Efekt rozpraszania wstecznego elektronów związany jest z energią początkową elektronu. Zgodnie z wykresem przekrojów czynnych na zderzenia im większa energia elektronu, tym prawdopodobieństwo rozproszenia elektronu pod dużym kątem jest większe. Obecne w układzie dwuelektrodowym jednorodne pole elektryczne może skutecznie przeciwdziałać rozpraszaniu elektronów na drodze do katody, zwłaszcza gdy wartość jego natężenia jest odpowiednio wysoka. Stąd im wyższe jest napięcie U_λ w porównaniu z energią początkową, tym niższy jest stopień rozpraszania wstecznego, a co za tym idzie wyższy współczynnik ekstrakcji elektronów τ_e . Przy wyższych energiach początkowych oraz przy wyższych napięciach na drodze swobodnej pojawiają się zderzenia nieelastyczne elektronów, zgodnie z przekrojami czynnymi. Straty energii spowodowane przez te zderzenia dodatkowo powodują zmniejszenie rozpraszania wstecznego. Związek wartości współczynnika ekstrakcji ze zderzeniami nieelastycznymi uwidacznia się na rys. 6.1. Dla argonu (rys. 6.1a), przy niskich wartościach U_λ , widoczne są lokalne maksima wartości τ_e , gdy wartość energii początkowej przekracza próg wzbudzenia I rodzaju oraz próg jonizacji (dla argonu odpowiednio 8 eV i 16 eV). Dalszy wzrost energii początkowej powoduje obniżanie wartości współczynnika ekstrakcji, gdyż wzrasta nadwyżka energii, co powoduje powrotne zwiększenie rozpraszania wstecznego. Dla wyższych wartości napięcia na drodze swobodnej, efekt zmniejszenia rozpraszania wstecznego jest mało widoczny, gdyż w tym wypadku energia początkowa jest niewielkim ułamkiem energii całkowitej, która dostarczana jest elektronowi przez pole elektryczne. Powoduje to „poszerzenie” omówionych maksimów. Wartości współczynnika ekstrakcji wyznaczone dla wody (rys. 6.1b) są większe niż dla argonu. Widoczne też jest tylko jedno minimum lokalne występujące dla wartości energii

początkowej poniżej progu wzbudzenia. Jest to związane z charakterystycznymi dla pary wodnej zderzeniami wibracyjnymi, które występują już dla niskich energii elektronów i powodują stały jej ubytek. Straty energii spowodowane zderzeniami wzbudzającymi, a przy wyższych energiach również zderzeniami jonizującymi powodują osłabienie efektu rozpraszania wstecznego.



Rys. 6.4. Stosunek odchylenia standardowego do średniej liczby elektronów docierających do anody w funkcji napięcia na drodze swobodnej U_λ dla różnych wartości energii początkowej W_0 : a) argon, b) para wodna.

Wpływ wartości napięcia na drodze swobodnej jest najlepiej widoczny na rys. 6.2. Wzrost współczynnika ekstrakcji najszybciej zauważany jest dla niskoenergetycznych elektronów. Wpływ napięcia na drodze swobodnej na elektrony o energiach z zakresu 3 eV ÷ 30 eV jest podobny. Z wykresów na rys. 6.2b wynika również fakt, iż para wodna powoduje mniejsze rozpraszanie wsteczne niż argon (rys. 6.2a).

Rozpraszanie wsteczne elektronów ma bardzo duży wpływ na całkowity sygnał elektronów wtórnych, gdyż zmniejsza jego wartość tuż po wyemitowaniu. Losowy charakter rozpraszania wprowadza również do sygnału dodatkowy szum, który jest wzmacniany na równi z sygnałem w kolejnych etapach powielania elektronów (w gazie lub w fotopowielaczu). To powoduje potrzebę oceny poziomu szumu w kolejnych procesach towarzyszących detekcji sygnału elektronów wtórnych. Przy założeniu, iż opracowany model numeryczny rozpraszania elektronów w gazie dość dokładnie odpowiada rzeczywistości, rozrzut statystyczny wartości otrzymywanych w obliczeniach powinien odpowiadać wartości szumu generowanego przez dany proces. Jak już wspomniano obliczenia były powtarzane 20 razy dla ustalonych warunków, dzięki czemu możliwa była ocena wartości średniej μ liczby elektronów w danym punkcie oraz jej odchylenia standardowego σ . Dzięki temu możliwe było wyznaczenie stosunku tych wartości σ/μ (względnego odchylenia

standardowego), który w przybliżeniu odpowiada rzeczywistemu stosunkowi szumu do sygnału N/S . Na rys. 6.4 zostały pokazane wartości względne odchyłeń standardowych obliczone w zależności od napięcia na drodze swobodnej, dla ustalonych wartości energii początkowej elektronów. Poziom szumu zmniejsza się wraz ze wzrastającym napięciem na drodze swobodnej, równocześnie wzrasta wartość współczynnika ekstrakcji (rys. 6.2).

Szum rozpraszania wstecznego wynika z podziału prądu emisji wtórnej I_{SE} na prąd ekstrahowany docierający do anody $I_{ae} = \tau_e \cdot I_{SE}$ i prąd elektronów rozproszonych wstecznie powracających do katody $I_{ke} = (1 - \tau_e) \cdot I_{SE}$. Stosunek szumu rozpraszania wstecznego (N_B) do sygnału (S) można obliczyć również analitycznie, korzystając ze wzoru podobnego do stosowanego w lampach elektronowych wielosiatkowych w celu wyznaczenia szumu rozpliwowego [47]:

$$\frac{N_B}{S} \approx k_b \sqrt{\frac{I_{ae} I_{ke}}{I_{SE}}} / I_{ae} = k_B \sqrt{\frac{1}{\tau_e} - 1}, \quad (6.11)$$

gdzie: k_b, k_B – współczynniki szumu ($k_B = k_b / \sqrt{I_{SE}}$).

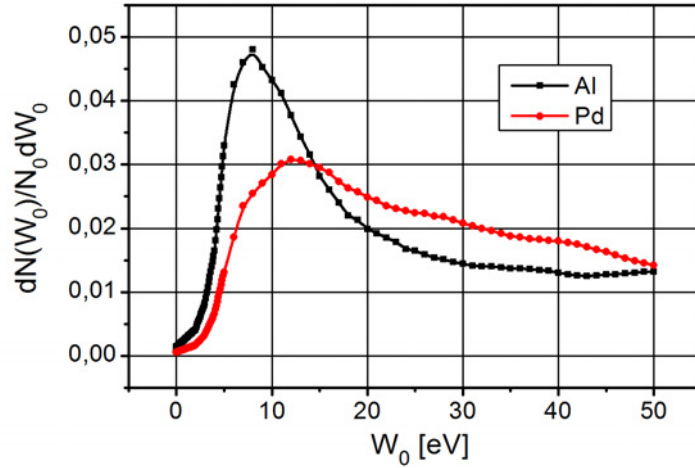
Nie jest tu znany współczynnik szumu, który powinien być wyznaczony doświadczalnie. Prawidłowość jest jednak oczywista. Przy $\tau_e = 1$ szum rozpliwowy zanika bo cały prąd trafia do anody, zaś dla $\tau_e = 0$ stosunek szumu do sygnału N/S osiąga nieskończoność, bo prąd anodowy traktowany jako sygnał, zanika.

6.1.3. Wpływ rozpraszania wstecznego elektronów na emisję wtórną

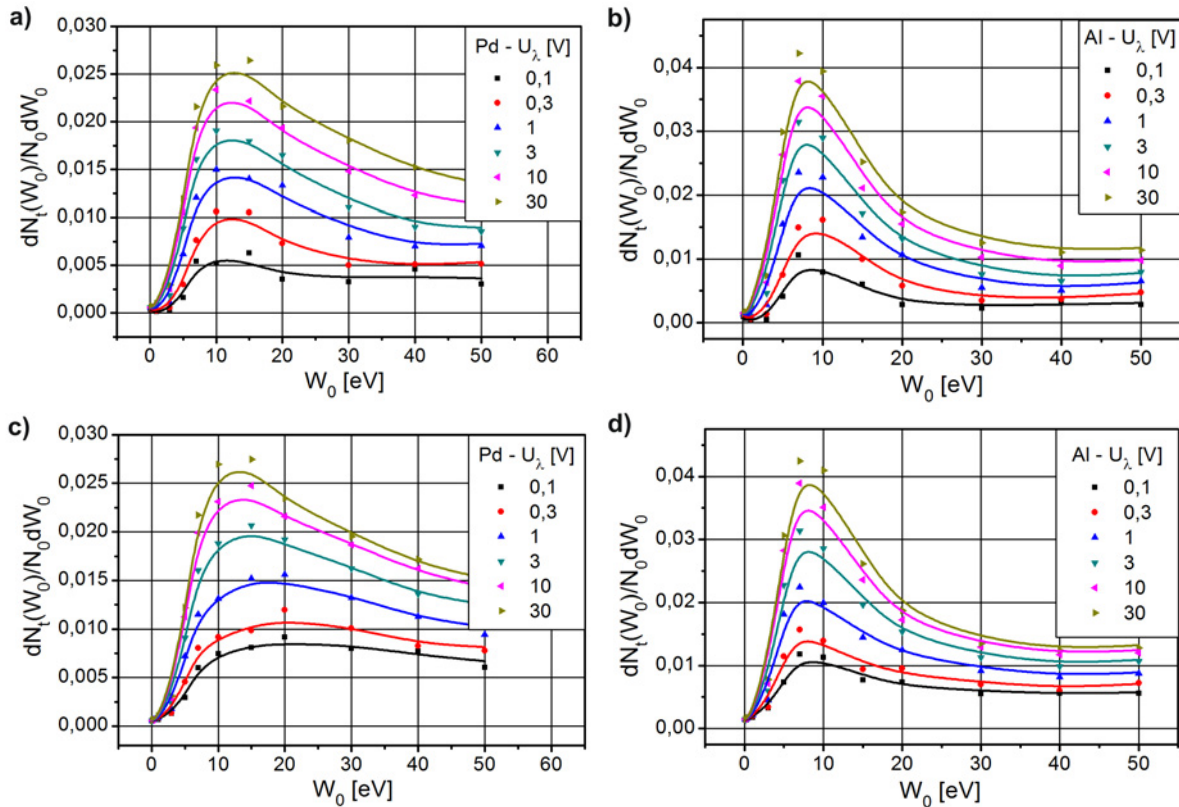
Z wykresów pokazujących zależność współczynnika ekstrakcji elektronów wtórnych od ich energii początkowych (rys. 6.1) wynika duża jego zmienność w niektórych zakresach energii. Może to mieć wpływ zarówno na efektywną wartość współczynnika emisji wtórnej decydującego o wartości sygnału wejściowego, jak również na zmiany rozkładu energetycznego emitowanych elektronów z powodu ich niejednorodnego filtrowania. Elektrony o niskiej energii początkowej są ekstrahowane z większą sprawnością niż elektrony o energiach ok. 10 eV.

Aby sprawdzić hipotezę o wpływie rozpraszania wstecznego na sygnał elektronów wtórnych przygotowano wykresy dotyczące rozkładu początkowych energii elektronów wtórnych emitowanych z aluminium i palladu (rys. 6.5), metali o różnej gęstości. Dane potrzebne do wykonania tych wykresów zaczerpnięto z publikacji [54]. Zostały one znormalizowane względem współczynników emisji wtórnej, więc w rezultacie powierzchnie pod obu wykresami mają wartość jednostkową. Po wymnożeniu odpowiednich wartości

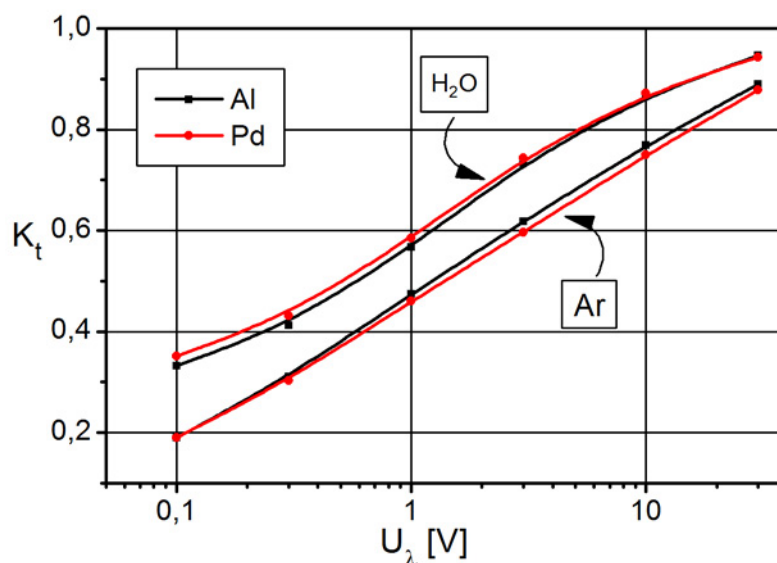
rzędnych z rys. 6.5 przez wartości współczynnika ekstrakcji dla odpowiednich energii początkowych elektronów (rys. 6.1), otrzymano nowe rozkłady przefiltrowane według energii początkowej elektronów (rys. 6.6). Na otrzymanych wykresach kształt wyjściowej krzywej jest przekształcony proporcjonalnie do rozkładu wartości współczynnika ekstrakcji. Aby wyznaczyć wpływ rozpraszania wstecznego na sygnał elektronów wtórnych należało obliczyć zmodyfikowane współczynniki emisji wtórnej w atmosferze gazowej. Całkując rozkłady energetyczne z rys. 6.6 w zakresie energii przypisywanej elektronom wtórnym, tj. $0 \div 50$ eV, otrzymano wartości współczynnika tłumienia emisji wtórnej (K_t), spowodowanego rozpraszaniem wstecznym elektronów w gazie. Wartość tę umieszczono na wykresie na rys. 6.7 w funkcji napięcia na drodze swobodnej dla dwóch gazów: argonu i pary wodnej. Wartości współczynnika tłumienia zawierają się w granicach od 0,95 do mniej niż 0,2 dla najniższych napięć ekstrakcyjnych decydujących o napięciu U_λ . Wynika z tego, iż najbardziej użytecznymi napięciami na drodze swobodnej U_λ , są te z zakresu $1 \text{ V} \div 10 \text{ V}$, gdzie współczynnik tłumienia jest większy od 0,5 i sygnał elektronów wtórnych może być czytelny na tle szumu. Widać również wpływ rodzaju gazu na wartości współczynnika tłumienia. Dla pary wodnej wartości te są większe i zmieniają się od 5 % dla wysokich napięć na drodze swobodnej, do 50 % dla niskich ich wartości, gdzie rozpraszanie wsteczne jest największe. Współczynnik tłumienia sygnału elektronów wtórnych dla obu materiałów, palladu i aluminium, jest jednakowy, pomimo znaczących różnic rozkładów energii początkowych emitowanych elektronów. Dlatego kontrast materiałowy obu obiektów pozostaje stały w całym zakresie napięcia na drodze swobodnej. Może być to spowodowane specyficznym układem rozkładów energetycznych dla obu pierwiastków. Przecinają się one w punkcie odpowiadającym energii 14 eV (rys. 6.5) tworząc dwie pętle obejmujące jednakowe pola powierzchni, dotyczące takiej samej liczby elektronów. Rozkład energetyczny dla aluminium wykazuje większą liczbę elektronów o niższych energiach ($W_0 < 14$ eV), natomiast zawiera odpowiednio mniejszą liczbę elektronów o energii powyżej 14 eV, w porównaniu z rozkładem dla palladu. Z kolei, wykresy współczynnika ekstrakcji pokazane na rys. 6.1 wykazują symetrię względem energii około 10 eV, bardzo bliskiej 14 eV, tj. energii punktu przecięcia porównywanych rozkładów, co oznacza że liczby elektronów w obu wspomnianych przedziałach energii zostaną zredukowane w podobnej proporcji. Wynika stąd dalej, że prąd emisji wtórnej z obu materiałów będzie ekstrahowany z obniżoną, lecz podobną sprawnością i kontrast między obu materiałami obserwowany na obrazie mikroskopowym nie ulegnie zmianie [118].



Rys. 6.5. Wyjściowy rozkład energii elektronów wtórnych emitowanych z aluminium i palladu znormalizowany względem współczynnika emisji wtórnej dla tych metali (powierzchnie pod wykresami mają wartość jednostkową), na podstawie [54].



Rys. 6.6. Rozkład energii elektronów emitowanych z aluminium i palladu (z rys. 6.5) pomnożony przez wartości współczynnika ekstrakcji elektronów (z rys. 6.1) dla odpowiednich energii początkowych, przy różnych wartościach napięcia na drodze swobodnej w argonie i parze wodnej: a) Pd – argon, b) Al – argon, c) Pd – para wodna, d) Al – para wodna.



Rys. 6.7. Całkowity współczynnik tłumienia emisji wtórnej K_t dla aluminium i palladu, w argonie i parze wodnej, w funkcji napięcia na drodze swobodnej U_λ .

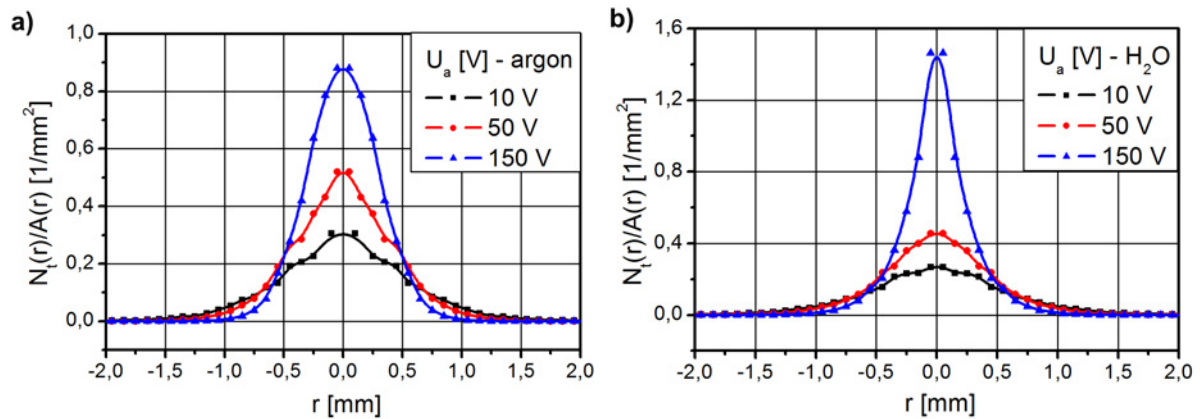
6.1.4. Ogniskowanie elektronów w obszarze wejściowym w polu jednorodnym

Najważniejszą częścią obszaru wejściowego systemu detekcyjnego wydaje się część między stolikiem przedmiotowym a dolną przesłoną dławiącą. W poprzednim rozdziale opisano zjawisko rozpraszania wstecznego elektronów wtórnych zachodzące na granicy próbki i gazu wypełniającego komorę przedmiotową. Według tych rozważań ostateczny kierunek ruchu elektronów (do elektrody ekstrakcyjnej lub do stolika przedmiotowego), zostaje zdeterminowany w pierwszych kilku zderzeniach z cząstkami gazu, dlatego zjawisko to mogło być badane osobno. Obecnie należy je skonfrontować z kolejnymi zjawiskami występującymi w tym obszarze, zwłaszcza z powielaniem i ogniskowaniem elektronów. Na początku przeanalizowano rozpraszanie strumienia elektronów wtórnych na drodze do anody. Wykorzystując zaawansowane możliwości programu MC-SIMION, wyłączono element programu realizujący tworzenie nowych elektronów, jednak nadal uwzględniano wszystkie straty energii w strumieniu elektronów. Jako energię początkową (W_0) elektronów startujących przyjęto 2 eV. Związane jest to z rozkładem energii elektronów pochodzących z próbek biologicznych i dielektrycznych, w których najbardziej prawdopodobna energia przyjmują taką wartość, a są to preparaty najczęściej badane za pomocą techniki VP/ESEM. W takich warunkach gęstość rozkładu elektronów na anodzie związana z rozpraszaniem elektronów w gazie przyjmuje standardowy kształt krzywej dzwonowej (rys. 6.8). Gęstość elektronów wyznaczona została jako iloraz liczby elektronów docierających do anody $N_t(r)$

i powierzchni poszczególnych regionów anody $A(r)$ w kształcie pierścieni o wewnętrznej średnicy równej $2r$ i szerokości Δr :

$$\frac{N_i(r)}{A(r)} = \frac{N_i(r)}{2\pi(r + \Delta r)\Delta r}. \quad (6.12)$$

Pole elektryczne generowane przez anodę spolaryzowaną napięciem U_a powoduje ukierunkowanie elektronów, przez co maksima wykresów są coraz wyższe dla wyższych napięć. Dla niskich napięć ekstrakcyjnych wykresy dla argonu i wody są podobne, jednak przy wyższych napięciach elektrony lepiej są skupiane w parach wody.



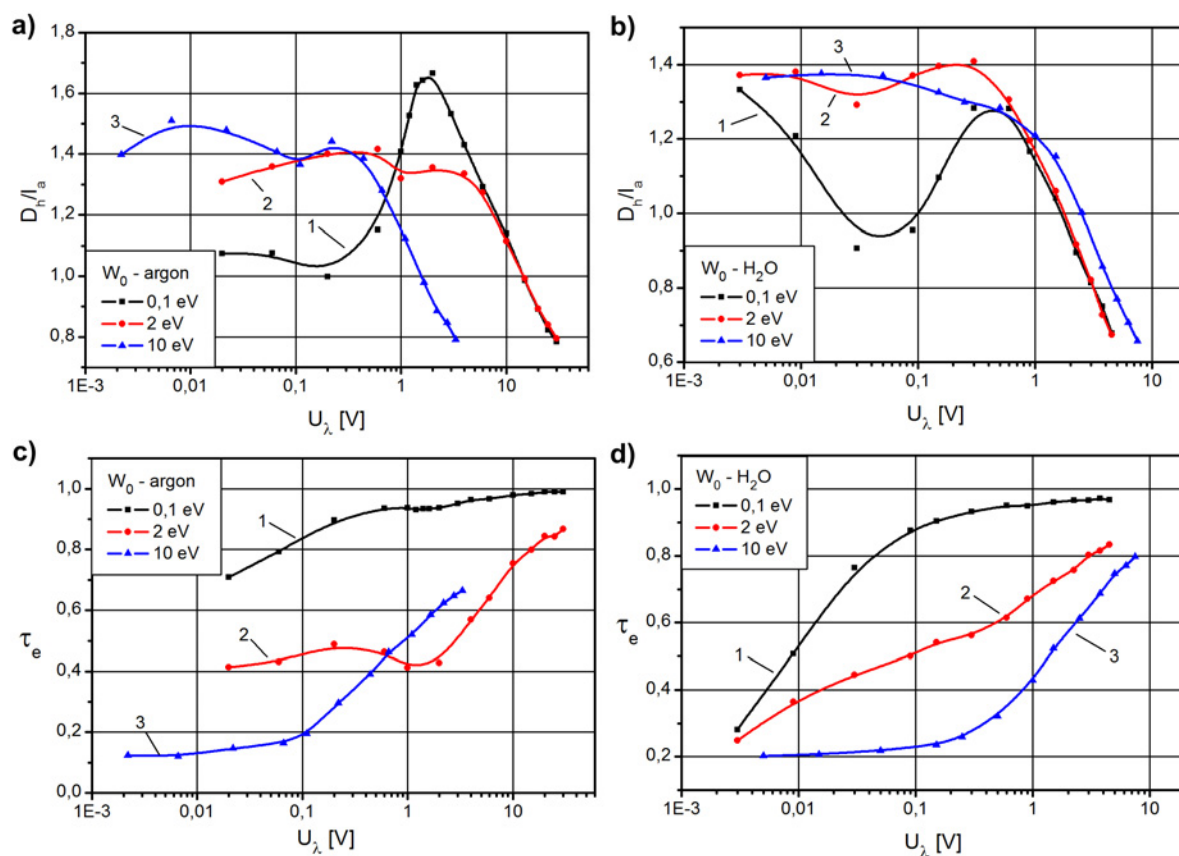
Rys. 6.8. Rozkład gęstości elektronów na powierzchni anody w zależności od odległości od osi wiązki pierwotnej dla różnych napięć anody (wyłączony proces jonizacji, $W_0 = 2$ eV, $l_a = 1$ mm, $p = 5$ hPa): a) argon, b) para wodna.

Bardziej dokładne informacje dotyczące ogniskowania strumienia elektronów przedstawione są na rys. 6.9a i b. Ukazana jest tam zależność średnicy połówkowej rozkładu elektronów na anodzie D_h zredukowanej w stosunku do odległości roboczej l_a w funkcji napięcia na drodze swobodnej U_λ . Średnica połówkowa to szerokość obszaru, w którym zawiera się połowa liczby elektronów (prądu) docierających do anody. Takie zdefiniowanie średnicy połówkowej wydaje się dobrym wskaźnikiem stopnia rozpraszania elektronów ponieważ jest ona równa, bądź bliska wartości standardowego odchylenia ich rozkładu przestrzennego. Wykresy ukazują wyniki otrzymane dla argonu (rys.6.9a) i pary wodnej (rys.6.9b) dla trzech energii początkowych: $W_0 = 0,1$ eV, 2 eV i 10 eV. Widoczny jest na nich spadek wartości średnicy połówkowej wraz ze wzrostem pola elektrycznego reprezentowanego przez U_λ , zwłaszcza w przedziale, w którym U_λ jest porównywalne bądź większe od napięcia równoważnego energii początkowej elektronów (W_0/e). Zależność ta jest podobna dla argonu i wody, natomiast przesunięcie wykresu dla $W_0 = 10$ eV znika jeśli zamiast U_λ użyjemy natężenia pola ekstrakcyjnego odniesionego do ciśnienia gazu (E_e/p).

Według rys. 6.3 średnia droga swobodna dla $W_0 = 10$ eV jest inna niż dla energii $W_0 = 0,1 \div 2$ eV (dla argonu 10 razy mniejsza, dla pary wodnej 3 razy większa). Dla przykładu wartość $E_e/p = 1$ V/mm·hPa odpowiada $U_\lambda = 1$ V dla energii początkowej $W_0 = 0,1$ eV \div 2 eV, natomiast $U_\lambda = 0,1$ V dla energii $W_0 = 10$ eV dla argonu. W wypadku pary wodnej wartości te wynoszą odpowiednio $U_\lambda = 0,15$ V dla $W_0 = 0,1$ eV \div 2 eV oraz $U_\lambda = 0,25$ V dla $W_0 = 10$ eV. Wynika z tego, iż wartość E_e/p mogłaby być lepszą miarą opisującą ogniskowanie elektronów w polu elektrycznym niż U_λ . Prawdopodobną granicą wartości parametru D_{h0}/l_a jest wartość zasięgu parabolicznego ruchu elektronu w próżni wyrażona wzorem:

$$\frac{D_{h0}}{l_a} \approx 2 \sqrt{\frac{W_0}{eU_a}}, \quad (6.13)$$

która wyniesie ok. 0,1 – 0,2.



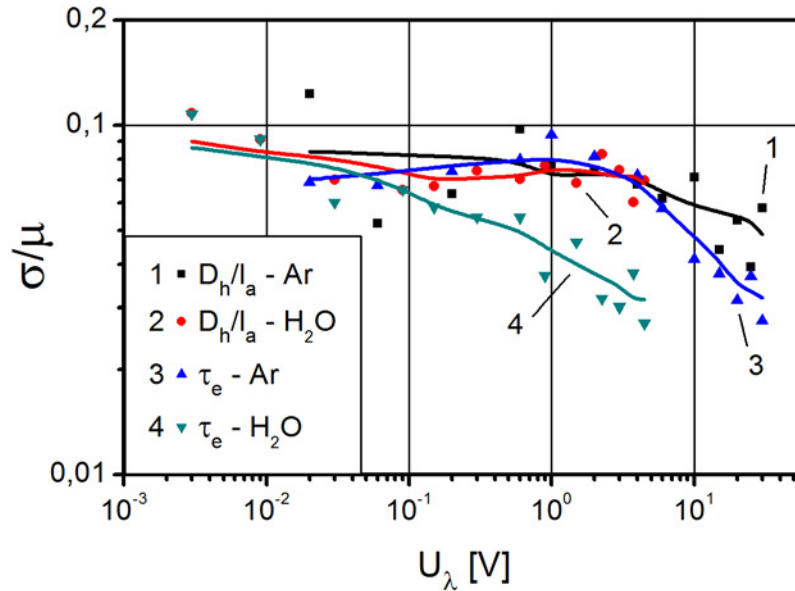
Rys. 6.9. Przepływ elektronów w modelu kondensatora płaskiego (wyłączona jonizacja, $W_0 = 0,1$ eV, 2 eV, 10 eV, $l_a = 1$ mm, $p = 5$ hPa): a, b) znormalizowana średnica połowkowa D_h/l_a rozkładu gęstości elektronów na anodzie odpowiednio dla argonu i pary wodnej; c, d) współczynniki ekstrakcji τ_e w zależności od napięcia na drodze swobodnej U_λ odpowiednio dla argonu i pary wodnej.

Na wykresach z rys. 6.9 a i b widać, że dla małych wartości U_λ charakterystyka jest w zasadzie płaska i D_H/l_a przyjmuje wartość ok. 1,4 dla energii $W_0 = 2$ eV i 10 eV. Dla energii $W_0 = 0,1$ eV widoczne jest minimum wartości $D_H/l_a \approx 1$ dla napięć U_λ zbliżonych do wartości napięcia równoważnego energii początkowej elektronów $W_0/e = 0,1$ V. W tym zakresie niewielkie pole ekstrakcyjne może wpływać pozytywnie na ogniskowanie elektronów o niskich energiach nie powodując znacznego zwiększenia ich energii. Gdy napięcie na drodze swobodnej rośnie, rosną również prędkości wertykalne elektronów, co powoduje, iż średnica połówkowa rozkładu gęstości elektronów przyjmuje wartości maksymalne. Dalsze podnoszenie napięcia ekstrakcyjnego i prędkości elektronów powoduje zmniejszanie przekrojów czynnych na zderzenia sprężyste, co zwiększa udział zderzeń nieelastycznych, które powodują straty energii i ochładzanie elektronów.

Druga część rys. 6.9, czyli rys. 6.9c i 6.9d, dotyczy współczynników ekstrakcji elektronów ze stolika przedmiotowego w zależności od napięcia na drodze swobodnej dla argonu i pary wodnej wyznaczonych dla tych samych parametrów jak rysunki z pierwszej części. Wnioski wynikające z analiz tych wykresów są podobne do tych, które prezentowane były w trakcie rozważań efektu rozpraszania wstecznego elektronów. Widoczne są jednak pewne różnice związane z innymi założeniami wstępnymi. Przy obliczeniach dotyczących rozpraszania wstecznego zmieniana była odległość między elektrodami, która wynosiła w każdym wypadku stokrotną wartość średniej drogi swobodnej (100λ). Podczas tych obliczeń odległość robocza wynosiła 1 mm, a ciśnienie 5 hPa. W parach wody daje to wielokrotność ok. 20 – 30 λ dla średniej drogi swobodnej $\lambda = 0,05 - 0,03$ mm, obliczonej dla energii początkowych odpowiednio $W_0 = 10$ eV i 0,1 – 2 eV. Wynika z tego iż liczba zderzeń w parze wodnej może być porównywana z poprzednimi obliczeniami, co daje podobne charakterystyki, jak na rys. 6.2b. W argonie rzecz ma się inaczej. Średnia droga swobodna elektronu o energii $W_0 = 10$ eV wynosi 0,022 mm, co daje prawie 50 zderzeń na drodze 1 mm, natomiast przy energii $W_0 = 0,1 - 2$ eV wynosi ona 0,2 mm co daje zaledwie 5 zderzeń. Nic dziwnego, iż wykresy z rys. 6.9c różnią się od tych na rys. 6.2a.

Rozrzut przepływu elektronów wyznaczony jako stosunek odchylenia standardowego σ do wartości średniej μ dla otrzymanych wyników, może być związany z szumem generowanym w poszczególnych procesach. Dlatego należy dokładnie prześledzić jego przebieg. Pokazany jest on na rys. 6.10 dla danych zawartych na rys. 6.9, jednak tylko dla wyników obliczonych dla $W_0 = 2$ eV, gdyż wartości pozostałych były na podobnym poziomie powodując przekrywanie, przez co wykres dla wszystkich wartości był nieczytelny. Rozrzut wartości powodowany jest tymi samymi procesami co rozpraszanie elektronów,

dlatego wartości są podobne i mają tendencję malejącą, wraz ze wzrostem uporządkowania ruchu przy zwiększaniu napięcia ekstrakcyjnego. Należy również wspomnieć, iż wyniki otrzymano dla grupy 200 elektronów startujących, aby otrzymać możliwie reprezentatywną grupę statystyczną.



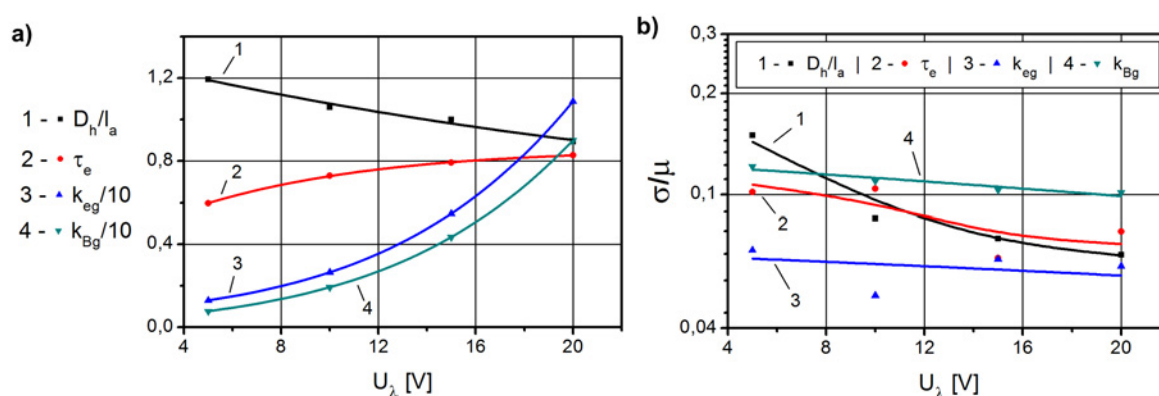
Rys. 6.10. Stosunek odchylenia standardowego σ do wartości średniej μ dla wyników z rys. 6.9 przy energii $W_0 = 2 \text{ eV}$.

6.1.5. Wzmocnienie elektronów w obszarze wejściowym w polu jednorodnym

W warunkach, w których prowadzono poprzednie obliczenia ($l_a = 1 \text{ mm}$, $p = 5 \text{ hPa}$), procesy jonizacji mogą wzbogacić strumień elektronów i zmienić rozkład ich gęstości, zwłaszcza przy wyższych napięciach $U_\lambda > 2 \text{ V}$ potrzebnych do uporządkowania ruchu elektronów oraz do zapoczątkowania jonizacji. Z drugiej strony nie powinno się oczekiwać zmian w średnicach półkowych rozkładu elektronów ze względu na to, iż elektrony środowiskowe powstają w miejscach rozprzestrzeniania się elektronów wtórnych. Te spostrzeżenia potwierdzone są wynikami przedstawionymi na rys. 6.11. Obliczenia przeprowadzone dla argonu z uwzględnieniem procesu jonizacji wykonane zostały w dość wąskim zakresie $U_\lambda = 5 \text{ V} \div 20 \text{ V}$. Dla napięć mniejszych niż 5 V procesy jonizacji nie zachodzą, zatem wykresy powinny być takie same jak na rys. 6.9. Dla wyższych napięć procesy te były tak intensywne, że mocno wydłużało to czas obliczeń. Liczba elektronów startujących została zredukowana do 50, aby dodatkowo skrócić czas obliczeń. Wykresy przedstawiające zredukowaną średnicę półkową D_h/l_a oraz współczynnik ekstrakcji τ_e stanowią analogię wykresów z rys. 6.9. Na rys. 6.11 dodatkowo umieszczono wykresy dwóch

kolejnych parametrów – wzmacnień elektronowych. Pierwszy, oznaczony k_{Bg} , nie uwzględnia rozpraszania wstecznego elektronów i wyraża stosunek liczby elektronów docierających do anody do liczby elektronów emitowanych z próbki. Drugi natomiast – k_{eg} – uwzględnia to rozpraszanie, a liczba elektronów docierających do anody odniesiona jest do liczby elektronów pomniejszonej o elektrony wstecznie rozproszone. Zależność między obiema wartościami przedstawia równanie:

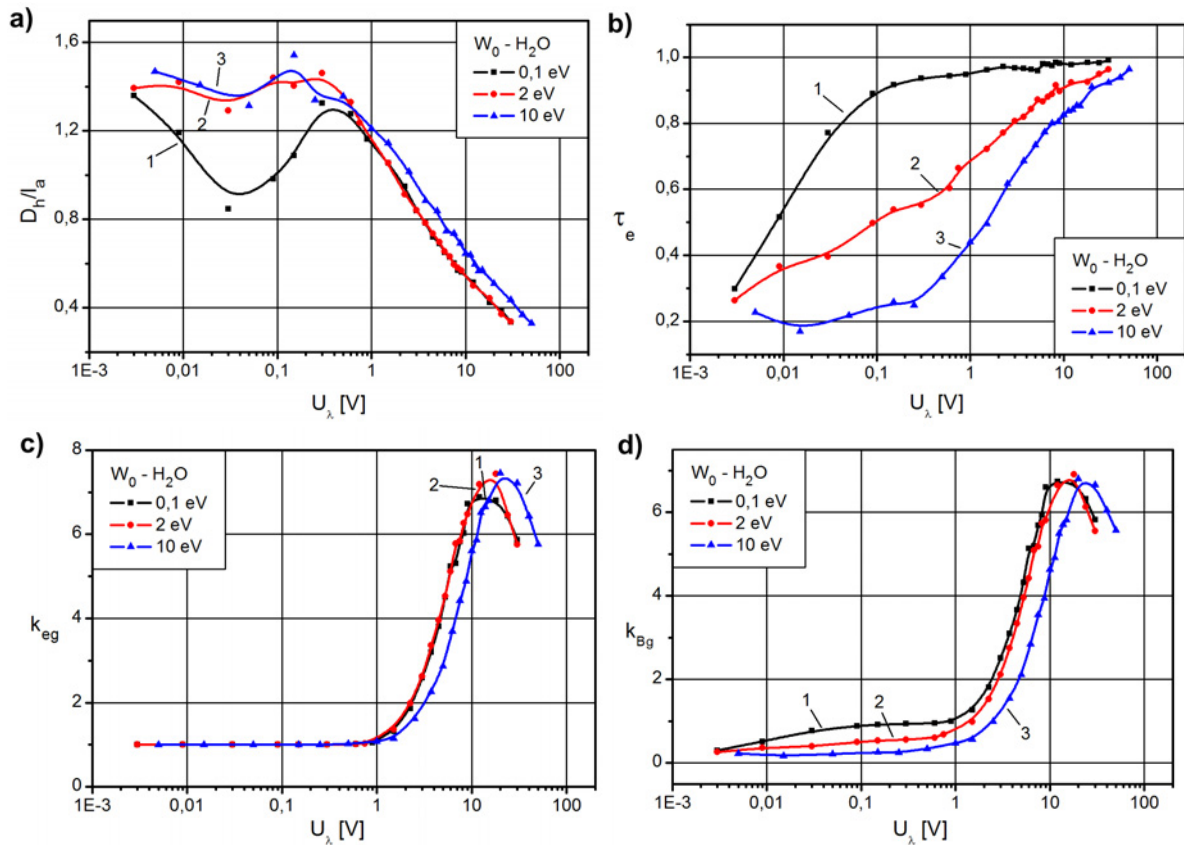
$$k_{Bg} = k_{eg} \cdot \tau_e. \quad (6.14)$$



Rys. 6.11. Zredukowana średnica połówkowa D_h/l_a rozkładu gęstości elektronów na anodzie (uwzględniona jonizacja w argonie, $W_0 = 2$ eV, $U_\lambda = 0,2 \cdot U_{ab}$, $l_a = 1$ mm, $p = 5$ hPa), współczynnik ekstrakcji τ_e oraz współczynniki wzmacnienia k_{Bg} i k_{eg} (bez i z uwzględnieniem efektu rozpraszania wstecznego) w zależności od napięcia na drodze swobodnej U_λ – a), oraz stosunek odchyleń standardowych σ do wartości średnich μ tych wyników – b).

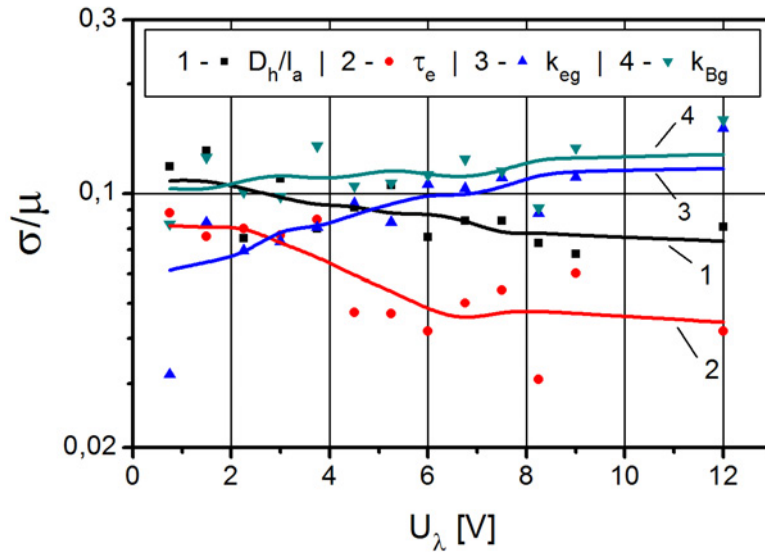
Obliczenia dla pary wodnej, gazu najczęściej używanego w środowiskowej mikroskopii elektronowej, zostały rozszerzone. Parametry pary wodnej umożliwiają pracę, a co za tym idzie obliczenia, w szerszym zakresie napięć U_λ przy uwzględnionej jonizacji, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie pełniejszej charakterystyki. Z tego względu również rozszerzono zakres energii początkowych elektronów startujących. Wyniki tych obliczeń pokazano na rys. 6.12. Wykresy prezentujące zredukowaną średnicę połówkową D_h/l_a oraz współczynnik ekstrakcji τ_e są prawie takie same jak na rys. 6.9. Pewne różnice wynikają z ograniczenia liczby elektronów startujących do 50 (wcześniej było ich 200). Bardziej interesujące informacje przedstawiają wykresy na rys. 6.12c i d. Dotyczą one wartości współczynników wzmacnienia elektronów w gazie k_{eg} i k_{Bg} . Jak widać wzmacnienie elektronowe rośnie silnie ze wzrostem U_λ , po przekroczeniu napięcia 2 V. Maksimum wzmacnienia przypada na wartość $U_\lambda \approx 20$ V. Dalszy wzrost napięcia skutkuje obniżeniem przekrojów czynnych na zderzenia jonizujące, przez co wartość współczynników

wzmocnienia maleje. Wartość maksymalna nie jest duża i tylko trochę przekracza wartość 7, co może być wynikiem niewielkiej liczby zderzeń na względnie małej drodze ($l_a = 1$ mm) w gazie o ciśnieniu 5 hPa.



Rys. 6.12. Parametry przepływu elektronów w funkcji napięcia na drodze swobodnej U_λ w parze wodnej (uwzględniona jonizacja, model kondensatora płaskiego):
 a) Znormalizowana średnica połowkowa D_h/l_a rozkładu gęstości elektronów na anodzie,
 b) współczynnik ekstrakcji τ_e , c) współczynnik wzmocnienia k_{eg} , z uwzględnieniem rozpraszania wstecznego elektronów, d) współczynnik wzmocnienia k_{Bg} , bez uwzględnienia rozpraszania wstecznego elektronów.

Pomimo ograniczenia liczby startujących elektronów do 50, wartości stosunku odchylenia standardowego do wartości średniej przedstawione na rys. 6.13 (obliczone dla energii $W_0 = 2$ eV, dla wyników z rys. 6.12) są równie niskie jak te przedstawione na rys. 6.10. Znaczący to, iż wzmocnienie prądu elektronów w procesie powielania lawinowego nie powoduje znacznych rozrzutów wyników, które mogą być interpretowane jako szum.



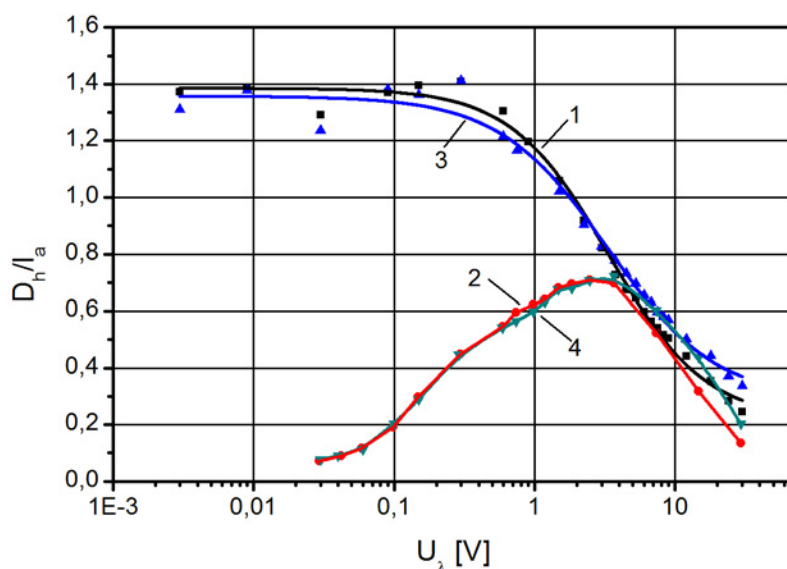
Rys. 6.13. Stosunek odchylenia standardowego σ do wartości średniej μ dla wyników z rys. 6.12 przy energii $W_0 = 2$ eV.

6.1.6. Jednoznaczność parametrów przepływu będących funkcją U_λ

W dotychczasowych rozważaniach wyznaczano zredukowaną wartość średnicy półwkowej strumienia elektronów D_h/l_a , odnosząc ją do odległości katoda – anoda, przyjmującej we wszystkich wypadkach wartość jednostkową, 1 mm. Umożliwiło to posługiwanie się na wykresach wielkościami bezwymiarowymi, nie oznacza jednak, że średnica półwkowa strumienia elektronów zmienia się proporcjonalnie do odległości międzyelektrodowej. Podobny problem dotyczy zmiennej niezależnej (odciętej) na diskutowanych wykresach, którą stanowi napięcie na drodze swobodnej U_λ . Jak pokazano wcześniej, parametr ten jest użyteczny przy opisie mechanizmów związanych z rozpraszaniem wstecznym, zawiera bowiem informacje o czterech wielkościach: energii początkowej elektronu W_0 , całkowitym przekroju czynnym na rozpraszanie elektronu σ_T przy tej energii, ciśnieniu p i natężeniu pola ekstrakcyjnego E_e . W próżni, zgodnie z prawami optyki elektronowej można stosować zasadę podobieństwa napięciowego oraz geometrycznego, umożliwiającego skalowanie rozmiarów modelu i napięć zasilających elektrody. Jednak gaz wypełniający przestrzeń międzyelektrodową narzuca swoje prawa, ograniczające wspomnianą możliwość.

W pierwszej kolejności podjęto próbę oceny skalowalności wybranych parametrów ze względu na napięcie na drodze swobodnej U_λ . Już wcześniej, analizując rys. 6.9 zauważono, że wykresy przedstawiające D_h/l_a , w funkcji U_λ wykazują przesunięcie dla $W_0 = 10$ eV (ze względu na dużą zmianę przekroju czynnego σ_T), które nie występuje gdy

odciętą stanowi iloraz E_e/p . Oznacza to, że w wypadku złożonych procesów rozpraszania różnego typu i zmiennej energii elektronów, jak to ma miejsce przy przepływie strumienia elektronów do anody, dodatkowa informacja o energii początkowej i początkowym przekroju czynnym zawarta w napięciu U_λ daje raczej gorszą skalowalność otrzymanych wyników niż parametr E_e/p . Jednak gdy porównuje się wykresy otrzymane dla tej samej wartości W_0 , stosowanie zmiennej U_λ lub E_e/p nie wprowadza żadnej istotnej różnicy poza rozciągnięciem skali.



Rys. 6.14. Względna średnica półkulkowa D_h/l_a strumienia elektronów na anodzie w funkcji napięcia na drodze swobodnej elektronu U_λ ($W_0 = 2\text{eV}$, $l_a = 1\text{mm}$, para wodna, - parametry w punkcie rozgałęzienia charakterystyk: $U_\lambda = 4\text{V}$, $E_e/p = 25\text{ V/mm}\cdot\text{hPa}$, krzywe 1,3 – $p = 5\text{ hPa}$, $U_a = 125\text{ V}$; krzywe 2,4 – $p = 8\text{ hPa}$, $U_a = 200\text{ V}$): 1 – elektrony emitowane z katody bez powielania, $p = 5\text{ hPa}$, U_a zmienne; 2 – elektrony emitowane z katody bez powielania, p zmienne, $U_a = 200\text{ V}$; 3 – elektrony emitowane z katody z powielaniem, $p = 5\text{ hPa}$, U_a zmienne; 4 – elektrony emitowane z katody z powielaniem, p zmienne, $U_a = 200\text{ V}$.

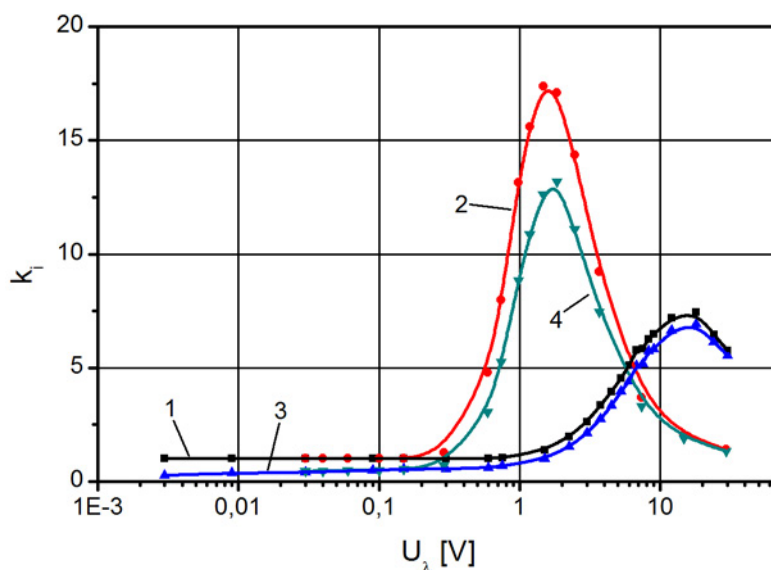
Z drugiej strony, tę samą wartość E_e/p (lub U_λ) można uzyskać zmieniając E_e albo p . Aby ustalić, dla których z rozpatrywanych wykresów stanowi to różnicę, wykonano dodatkowe obliczenia zmieniając napięcie U_λ przez zmianę ciśnienia pary wodnej p . Obliczenia wykonano zarówno z uwzględnieniem elektronów środowiskowych powstałych w drodze powielania lawinowego elektronów jak i bez nich, i porównano z obliczeniami wykonanymi poprzednio (rys. 6.9 i rys. 6.12) przedstawiając je na wspólnym polu, na rys. 6.14, rys. 6.15, i rys. 6.16. Jak już wspomniano, obliczenia wykonano podobnie jak poprzednio, tj. dla wody, odległości anody $l_a = 1\text{ mm}$ i tylko jednej wartości energii początkowej elektronów $W_0 = 2\text{ eV}$. W warunkach stałego ciśnienia wynosiło ono $p = 5\text{ hPa}$,

zaś dla wykresów wykonanych przy zmiennym ciśnieniu napięcie anodowe wynosiło $U_a = 200$ V.

Z wykresów wynika, że strumień elektronów emitowanych z katody i strumień elektronów środowiskowych wygenerowanych w procesie jonizacji lawinowej płyną do anody tym samym kanałem zachowując pełną proporcjonalność rozkładów powierzchniowych. Natomiast skalowalność ze względu na E_e/p (lub U_λ) uzyskuje się jedynie dla wartości większych od $E_e/p = 25$ V/mm·hPa, tj. dla niskich ciśnień oznaczających zbliżanie się do warunków stosowalności optyki elektronowej, lub dużych natężeń pola elektrycznego oznaczających to samo lecz drogą zmniejszania przekroju czynnego molekuł gazu na zderzenia z elektronami. Wzrost średnicy połówkowej przy zmniejszaniu porządkującego działania pola elektrycznego, reprezentowany przez krzywe 1, 3 był już omawiany wcześniej. Zmniejszanie U_λ (a więc i E_e/p) drogą zwiększania ciśnienia powoduje zmniejszanie się średniej drogi swobodnej i wynikającej stąd amplitudy "zygzakowania" elektronów na drodze do anody. Powoduje to też wzrost częstotliwości zderzeń i strat energii kinetycznej wskutek zderzeń wibracyjnych. W rezultacie, przy wysokich ciśnieniach, elektrony zaczynają dryfować wzdłuż linii sił pola elektrycznego łączących punkt emisji z anodą. Średnica połówkowa zaczyna spadać asymptotycznie do zera, jednak elektrony nie mają już możliwości powielania.

Napięcie na drodze swobodnej elektronu U_λ nie jest parametrem uniwersalnym również w wypadku współczynników wzmocnienia gazowego obliczonych z uwzględnieniem i bez uwzględnienia rozpraszania wstecznego elektronów k_{eg} , k_{Bg} przedstawionych w formie wykresów na rys. 6.15.

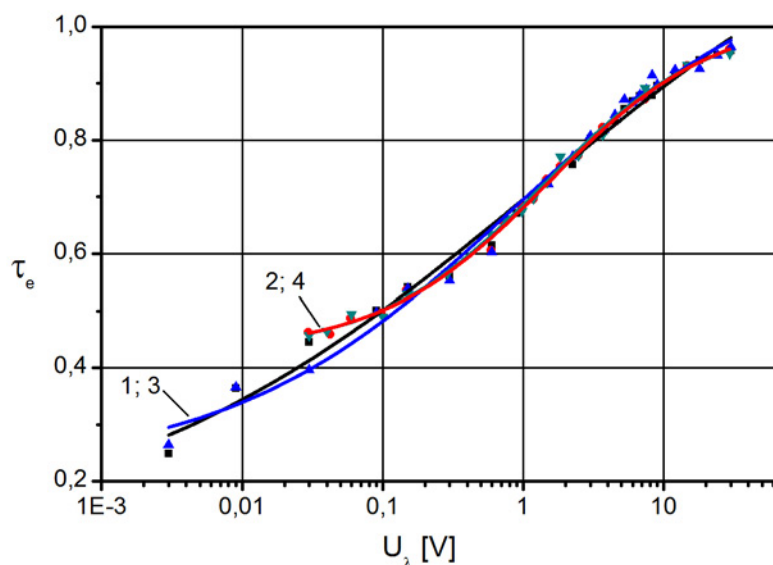
Wymienione diagramy wykazują inne wartości wzmocnienia gazowego uzyskiwane przy zmianach ciśnienia, niż te wyznaczone przy zmiennym napięciu anodowym U_a , mimo iż napięcia U_λ w porównywanych punktach były takie same. Charakterystyki pokrywają się w zakresie napięć U_λ mniejszych od 0,2 V (tj. $E_e/p < 1,33$ V/mm·hPa), a więc małych napięć anodowych lub wysokich ciśnień, gdzie elektrony nie mają energii wystarczającej do jonizacji i współczynniki wzmocnienia gazowego wynoszą $k_{eg} = 1$ i $k_{Bg} < 1$. Krzywe zaczynają się rozgałęziać w punkcie $U_\lambda = 0,2$ V gdy przy stałym zasilaniu $U_a = 200$ V ciśnienie spada na tyle, że elektrony są w stanie nabrać energii kinetycznej wystarczającej do jonizacji.



Rys. 6.15. Współczynniki wzmocnienia gazowego w funkcji napięcia na drodze swobodnej elektronu U_λ ($W_0 = 2 \text{ eV}$, $l_a = 1 \text{ mm}$, para wodna, – parametry w punkcie maksimum: krzywe 2, 4 – $U_a = 200 \text{ V}$, $p = 20 \text{ hPa}$, krzywe 1, 3 – $p = 5 \text{ hPa}$, $U_a = 600 \text{ V}$): 1, 2 – k_{eg} z rozpraszaniem wstecznym (odpowiednio zmienne U_a i zmienne p); 3, 4 – k_{Bg} bez rozpraszania wstecznego (odpowiednio zmienne U_a i zmienne U_λ).

W miarę jak ciśnienie maleje, maleją straty na wzbudzenie i energia elektronów wzrasta. Rośnie również liczba zderzeń jonizujących i współczynnik wzmocnienia gazowego osiąga maksimum przy ciśnieniu 20 hPa. Przy dalszym spadku ciśnienia rośnie wprawdzie napięcie na drodze swobodnej elektronu U_λ lecz liczba zderzeń maleje i współczynnik wzmocnienia gazowego spada. Dokładnie odwrotna sytuacja ma miejsce w wypadku utrzymywania stałego ciśnienia $p = 5 \text{ hPa}$ i stopniowego zwiększania napięcia anodowego. Współczynnik wzmocnienia gazowego zaczyna wzrastać powyżej 1, dopiero dla napięć na drodze swobodnej elektronu $U_\lambda > 1 \text{ V}$, tj. $U_a > 33 \text{ V}$ i rośnie do maksimum przy napięciu anodowym $U_a = 600 \text{ V}$. Maksymalny przekrój czynny dla zderzeń jonizujących osiąga wartość $\sigma_{jon} = 0,55 \text{ 1/mm}\cdot\text{hPa}$ przy energiach elektronu nieco poniżej 100 eV, co stanowi energię średnią elektronów przy napięciu anodowym $U_a = 200 \text{ V}$. Wymieniony przekrój czynny przelicza się średnio na 2,75 zderzenia jonizującego przy ciśnieniu 5 hPa na drodze 1 mm. Przy powielaniu lawinowym wzmocnienie wyniesie zatem $k = 2^{2,75} = 6,7$, podczas gdy wartość współczynnika wzmocnienia gazowego odczytana na wykresie wynosi około 7 i jest ponad dwukrotnie mniejsza niż w poprzednim maksimum. Dalszy wzrost napięcia anodowego powoduje już spadek wzmocnienia w związku ze zmniejszaniem się przekroju czynnego na zderzenia jonizujące. Należy tu dodać, że w obliczeniach nie uwzględniano emisji wtórnej elektronów stymulowanej bombardowaniem jonowym, bowiem dla pary

wodnej jest ona pomijalnie mała. Widać tutaj, że wprowadzona jeszcze przez Townsenda zależność współczynnika wzmocnienia gazowego od ilorazu E_e/p , a więc również od U_λ nie jest jednoznaczna i wymaga podania jednego z tych czynników jako parametru.



Rys. 6.16. Współczynnik ekstrakcji τ_e w funkcji napięcia na drodze swobodnej elektronu U_λ (warunki obliczeń i oznaczenia krzywych jak na rys. 6.15, parametry w punkcie rozgałęzienia charakterystyk: $U_\lambda = 0,1$ V, $E_e/p = 0,66$ V/mm·hPa; krzywe 1, 3 – 5 hPa, $U_a = 3$ V; krzywe 2, 4 – p = 300 hPa, $U_a = 200$ V).

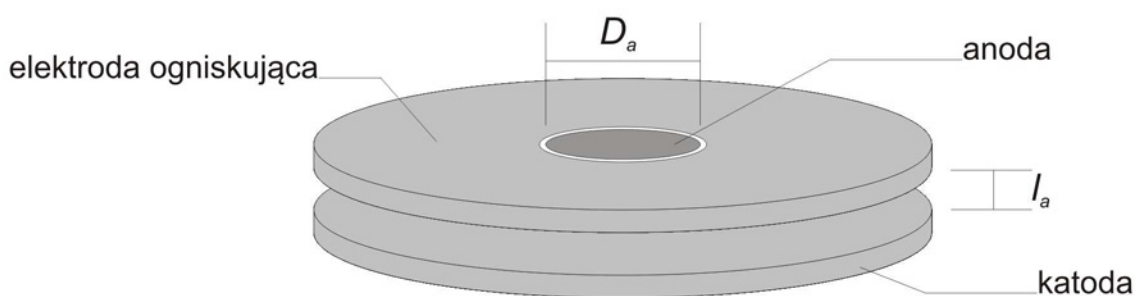
Z kolei, diagramy dotyczące współczynnika ekstrakcji τ_e , przedstawione na rys. 6.16 stanowią potwierdzenie słuszności przyjęcia napięcia na drodze swobodnej elektronu U_λ jako parametru opisującego procesy rozpraszania wstecznego elektronów. Krzywe wyznaczone w tych samych warunkach jak dyskutowane poprzednio średnice połówkowe strumieni elektronów, a więc alternatywnie ze zmianą ciśnienia gazu p lub napięcia anodowego U_a , tym razem pokrywają się dość dokładnie na niemal całej długości. Niewielkie odstępstwo diagramów otrzymanych dla zmiennego ciśnienia są zauważalne dopiero przy ciśnieniach bliskich atmosferycznego, poza zakresem stosowalności mikroskopii środowiskowej. Poza tym model numeryczny nie jest dość dokładny by interpretować tak małe różnice.

Ogólnie rzecz biorąc, przedstawione przykłady pokazują, że zjawiska towarzyszące przepływowi prądu elektrycznego w gazie mogą być skalowane tylko w ograniczonym zakresie i wymagają prowadzenia obliczeń z zachowaniem warunków odpowiadających parametrom modelowanego układu rzeczywistego. Takie zasady spełniały obliczenia wykonane przez autora, a parametry zredukowane zostały wprowadzone tylko na rysunkach, aby uprościć ich opis. W podpisach pod rysunkami można jednak znaleźć wartości liczbowe

parametrów potrzebne do powtórzenia obliczeń. Ograniczone możliwości skalowania geometrii elektrod potwierdzają obliczenia dyskutowane w następnym rozdziale.

6.2. Przepływ elektronów w polu ogniskującym

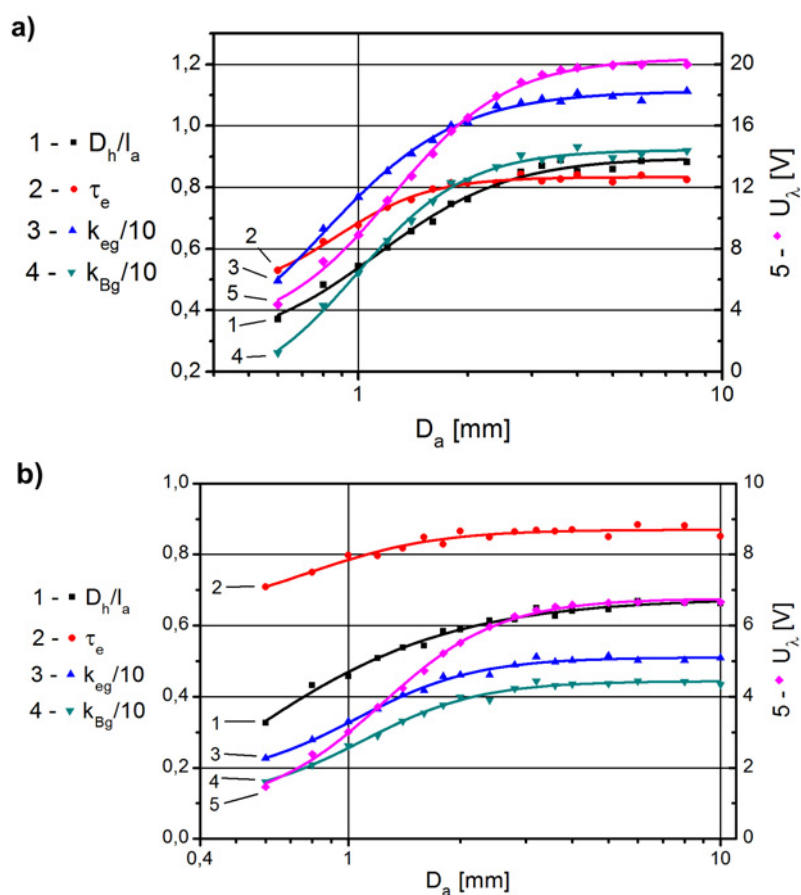
Rozważania przedstawione w poprzednim rozdziale wskazują, że w jednorodnym polu elektrycznym kondensatora płaskiego, jest możliwe uzyskanie strumienia elektronów relatywnie dobrze skoncentrowanego na powierzchni anody, nawet w obecności gazu. Jednak, aby uzyskać względną półszerokość strumienia elektronów na poziomie $D_w/l_a < 0,5$, zredukowane natężenie pola elektrycznego powinno być dość duże i wynosić około 100 V/mm·hPa (co daje napięcie na średniej drodze swobodnej $U_\lambda > 10$ V). Intuicja podpowiada, że lepsze rezultaty można by uzyskać w polu niejednorodnym o działaniu skupiającym, np. takim jak w soczewce katodowej. Tego rodzaju pole może zostać wytworzone w najprostszej formie, również w płasko równoległej strukturze elektrod, np. przez elektryczne wyizolowanie kołowej anody w górnej elektrodzie kondensatora płaskiego, w którego obrębie prowadzono poprzednie obliczenia. W tym wypadku, pozostała część górnej elektrody, otaczająca kołową anodę, może pozostawać na potencjale dolnej elektrody (katody) kondensatora i służyć jako elektroda ogniskująca, tak jak to pokazano na rys. 6.17.



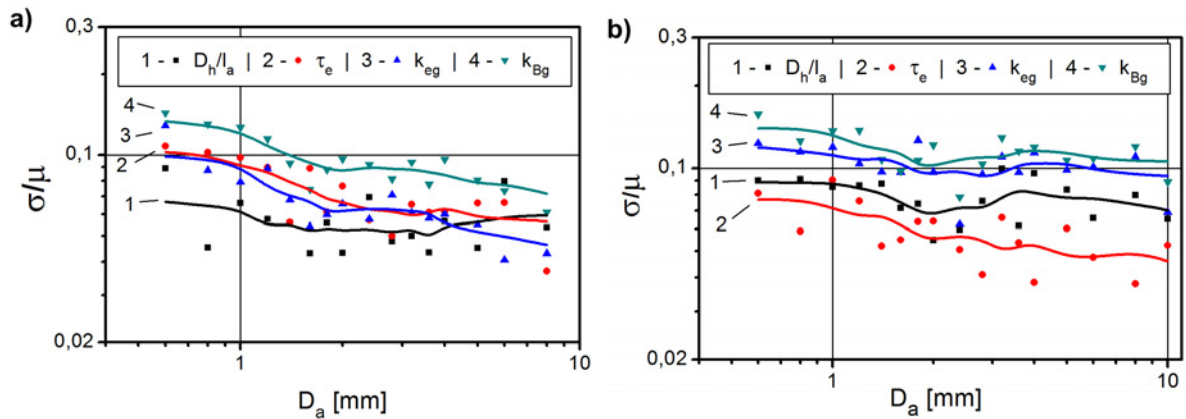
Rys. 6.17. Schemat płasko-równoległego układu trójelektrodowego z kołową anodą i pierścieniową elektrodą ogniskującą.

Mimo prostoty układu elektrod, złożony mechanizm działania detektora powoduje, że dla pełnego przeanalizowania wszystkich aspektów przepływu elektronów w tym układzie należałoby uwzględnić wpływ bardzo wielu parametrów tworzących niezliczone kombinacje. W związku z tym postanowiono dokonać wstępnej analizy procesu ogniskowania strumienia elektronów dla ustalonych parametrów, uznanych za typowe przy badaniu preparatów biologicznych za pomocą detektorów wykorzystywanych przez autora dotychczas. Wyniki

obliczeń dla argonu i pary wodnej, dotyczące względnej średnicy połówkowej D_h/l_a strumienia elektronów na anodzie, współczynnika ekstrakcji τ_e , współczynników wzmocnienia gazowego z uwzględnieniem i bez uwzględnienia rozpraszania wstecznego elektronów k_{eg} , k_{Bg} oraz napięcia na drodze swobodnej elektronu U_λ , przeprowadzonych przy ustalonych następujących parametrach: $W_0 = 2$ eV, $l_a = 1$ mm, $p = 5$ hPa, przedstawiono jako funkcje średnicy anody D_a na rys. 6.18. W wymienionych obliczeniach przyjęto napięcie anodowe $U_a = 100$ V dla argonu i $U_a = 200$ V dla pary wodnej, aby utrzymać porównywalne współczynniki wzmocnienia w obu gazach. Z kolei, na rys. 6.19. przedstawiono odchylenia standardowe odniesione do wartości średnich dla wszystkich parametrów zilustrowanych na poprzednim rysunku.



Rys. 6.18. Względna średnica połówkowa D_h/l_a strumienia elektronów na anodzie, współczynnik ekstrakcji τ_e , współczynniki wzmocnienia gazowego z uwzględnieniem i bez uwzględnienia rozpraszania wstecznego elektronów k_{eg} , k_{Bg} , napięcie na drodze swobodnej elektronu U_λ w funkcji średnicy anody D_a ($W_0 = 2$ eV, $l_a = 1$ mm, $p = 5$ hPa): a) argon ($U_a = 100$ V), b) para wodna ($U_a = 200$ V).

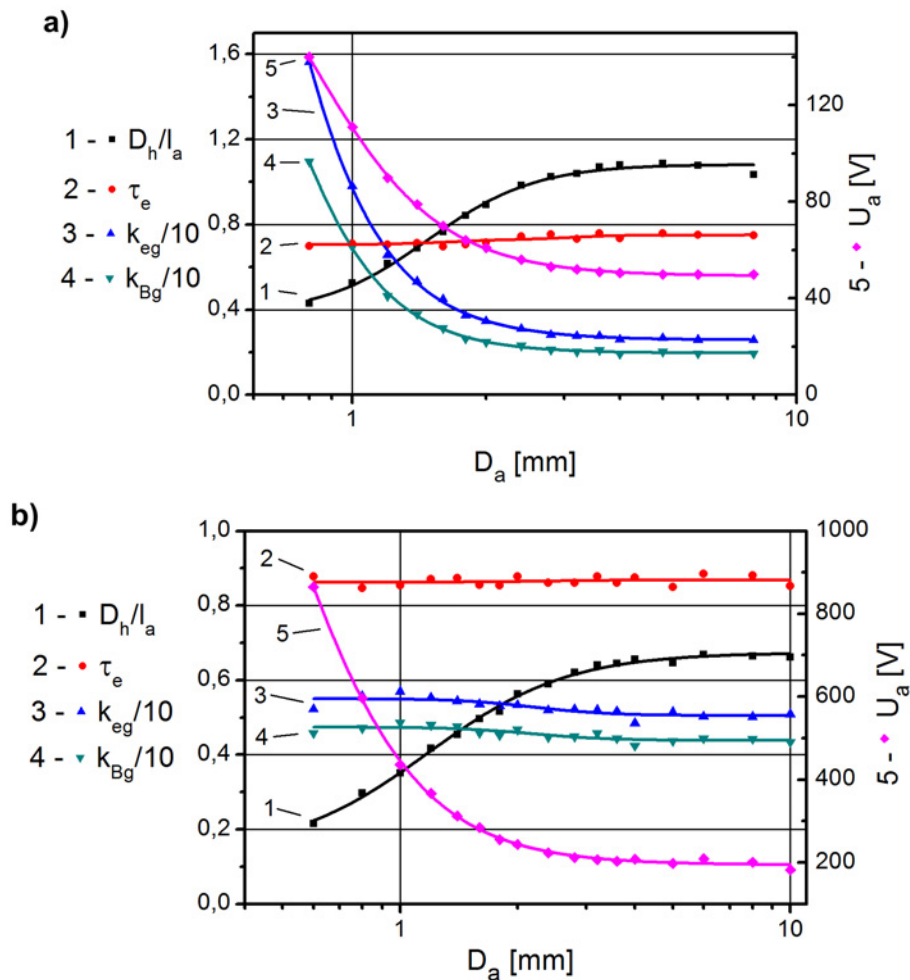


Rys. 6.19. Odchylenie standardowe odniesione do wartości średniej σ/μ , odpowiednio dla danych przedstawionych na rys. 6.18.

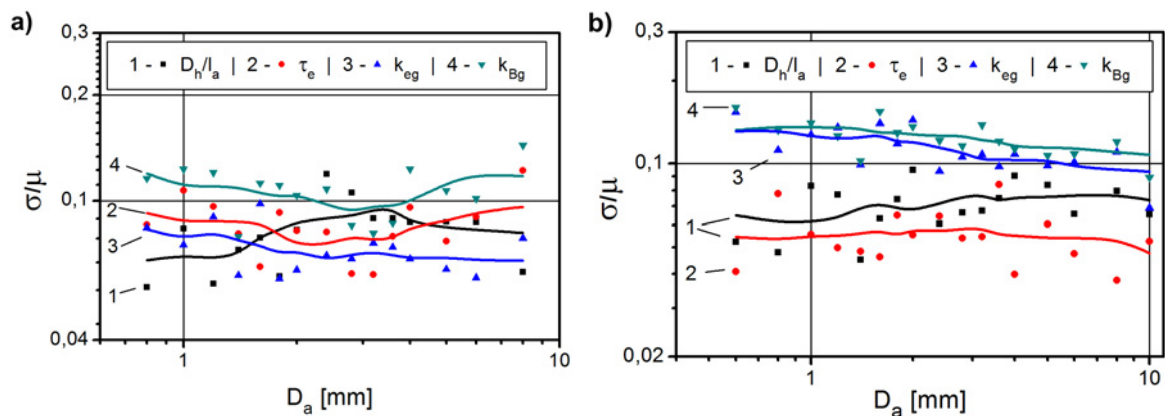
Wpływ pola ogniskującego można tu ocenić porównując powyższe wykresy z podobnymi wykresami sporządzonymi dla przepływu w obszarze pola jednorodnego. W wypadku największych średnic anody, około 10 mm, rozkład pola na osi anody jest niemal jednorodny i wszystkie parametry odczytane na rys. 6.18a i b są zaledwie o kilka procent mniejsze od wartości otrzymanych w polu jednorodnym przy tym samym napięciu U_λ (tj. $U_\lambda = 13,5$ V dla argonu i $U_\lambda = 6,6$ V dla pary wodnej). Jednak zmniejszanie średnicy anody D_a , np. do 0,8 mm, wiąże się ze zmniejszaniem natężenia pola elektrycznego na katodzie i wynikającego stąd napięcia U_λ ($U_\lambda = 5$ V dla argonu i $U_\lambda = 2,2$ V dla wody). W tych warunkach uzyskuje się zogniskowanie strumienia elektronów na poziomie $D_h/l_a = 0,5$ dla argonu i $D_h/l_a = 0,43$ dla pary wodnej, w porównaniu z wartościami około 1,1 otrzymanymi przy tych samych U_λ w polu jednorodnym. Dla $D_a = 0,6$ mm różnice są jeszcze większe. Odchylenia standardowe odniesione do wartości średniej σ/μ utrzymują się na dość niskim poziomie około 0,1 również i w tym wypadku. Zmniejszenie średnicy połówkowej strumienia jest tu efektem korzystnym, opłaconym jednak przez równoczesne zmniejszenie pozostałych parametrów, jak współczynniki wzmocnienia gazowego i współczynniki ekstrakcji.

Źródło występowania niekorzystnych efektów można jednak zredukować, zwiększając napięcie anodowe w ten sposób, aby utrzymać stałe napięcie (początkowe) na drodze swobodnej elektronu U_λ . Wykresy dotyczące omawianych parametrów, otrzymane przy założeniu stałego U_λ ($U_\lambda = 10$ V dla argonu i $U_\lambda = 6$ V dla wody) i ich względne odchylenia standardowe przedstawiono na rys. 6.20 oraz na rys. 6.21. Pokazano tam również zależność napięcia anodowego U_a , niezbędnego do utrzymania założonej wartości U_λ w funkcji średnicy anody D_a . W tym wypadku średnice połówkowe odczytane w tym samym

punkcie, tj. $D_a = 0,8$ mm, są mniejsze w obu gazach (odpowiednio: 0,45 mm i 0,22 mm). Również zdecydowanie korzystniej przedstawia się sprawa wzmocnienia gazowego, które utrzymuje się na stałym poziomie w wypadku wody i rośnie dla argonu dla małych średnic anody. Współczynnik ekstrakcji τ_e , przy stałym U_λ oczywiście jest również stały w obu wypadkach. Utrzymanie stałych wartości U_λ w całym zakresie średnic anody D_a , wymagało zwiększenia napięcia anodowego: trzykrotnego dla argonu i czterokrotnego dla wody przy $D_a = 0,8$ mm. Wartości fizyczne napięć w tym punkcie, są niewielkie dla argonu (140 V) i dość spore lecz realne dla pary wodnej (850 V). Warto jednak wspomnieć, że relatywnie niskie napięcia anodowe zostały dobrane tak, by współczynniki wzmocnienia gazowego były małe (nie przekraczały 16), dzięki czemu obliczenia dotyczą niezbyt dużej liczby elektronów i mogą być przeprowadzone w rozsądnym z punktu widzenia autora czasie.



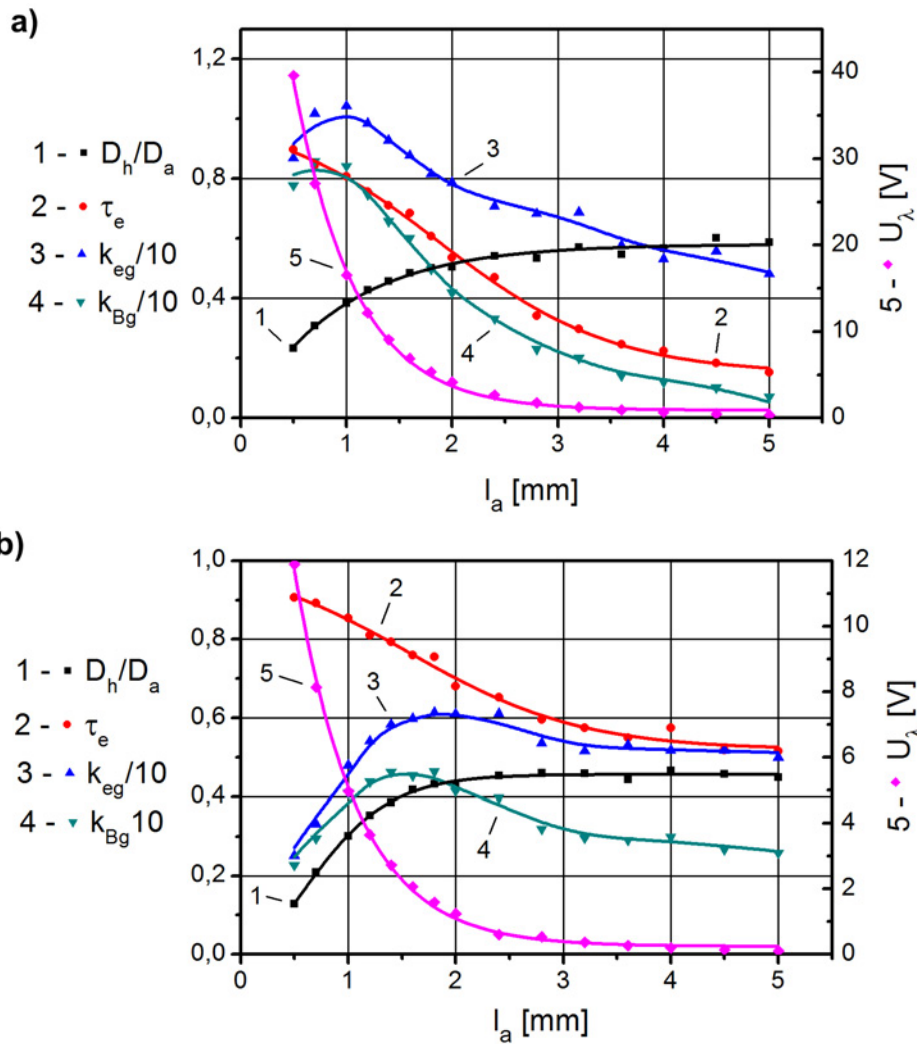
Rys. 6.20. Względna średnica połówkowa D_h/l_a strumienia elektronów na anodzie, współczynnik ekstrakcji τ_e , współczynniki wzmocnienia gazowego z uwzględnieniem i bez uwzględnienia rozpraszania wstecznego elektronów k_{eg} , k_{Bg} , napięcie anodowe U_a w funkcji średnicy anody D_a ($W_0 = 2$ eV, $l_a = 1$ mm, $p = 5$ hPa): a) argon ($U_\lambda = 10$ V), b) para wodna ($U_\lambda = 6,6$ V).



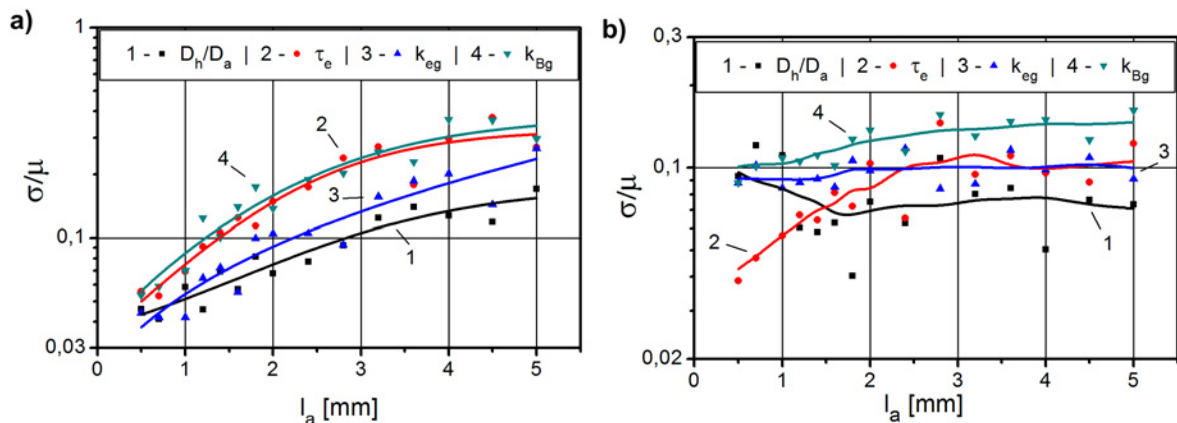
Rys. 6.21. Odchylenie standardowe odniesione do wartości średniej σ/μ , odpowiednio dla danych przedstawionych na rys. 6.20.

Warto teraz zwrócić uwagę na wykresy przedstawione na rys. 6.21a i b, dotyczące σ/μ – odchyłeń standardowych odniesionych do wartości średniej danych przedstawionych na poprzednio omawianych wykresach. Widać tam, że odchylenia standardowe współczynnika wzmocnienia k_{Bg} , nie uwzględniającego rozpraszania wstecznego elektronów są większe od wszystkich innych, kumulują bowiem fluktuacje powielania gazowego elektronów i rozpraszania wstecznego (lub inaczej współczynnika ekstrakcji τ_e , stanowiącego dopełnienie współczynnika rozpraszania wstecznego do jedności). Jednak wartość liczbowa odchylenia standardowego odniesionego do wartości średniej ($\sigma/\mu \approx 0,1$), korespondująca z poziomem szumów, może być uznana za satysfakcjonującą mimo względnie małego poziomu sygnału wejściowego (50 elektronów startujących z katody w każdej próbie). Tym bardziej satysfakcjonujące są odchylenia standardowe pozostałych wielkości.

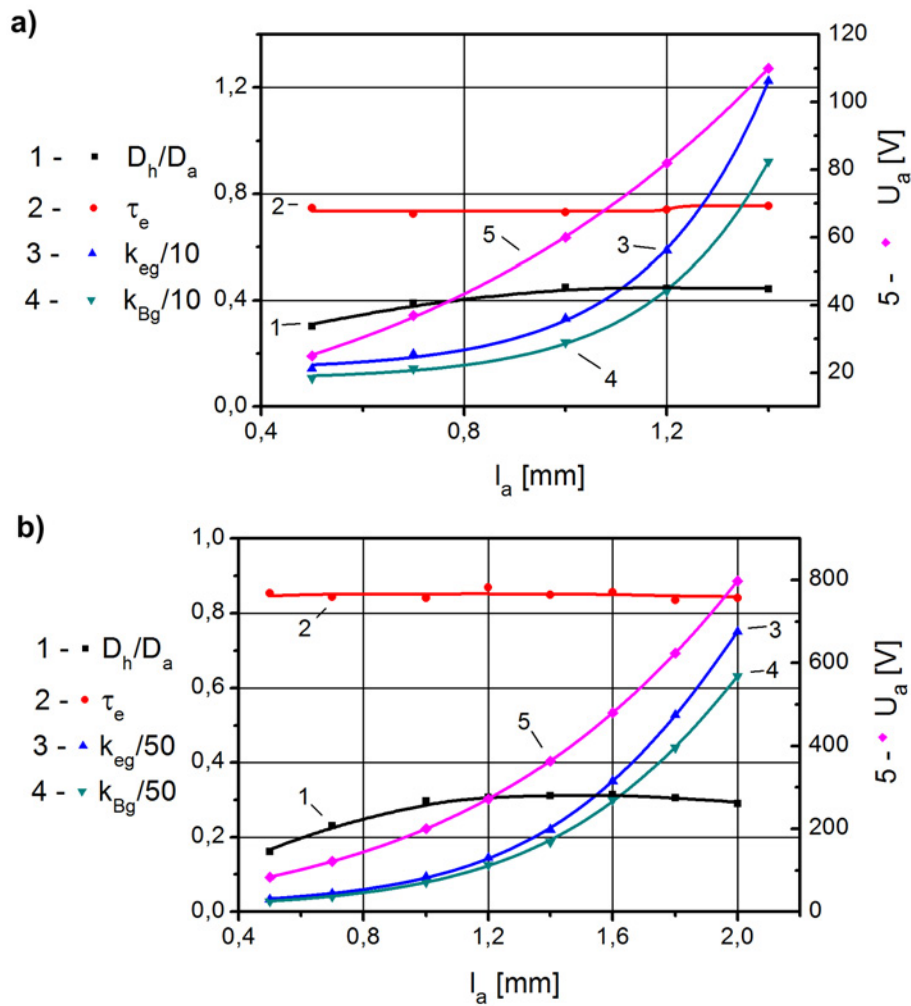
W dotychczasowych rozważaniach przyjmowano, że odległość katoda – anoda ma wartość jednostkową, 1 mm. Należy więc także zbadać zależności rozważanych dotychczas wielkości charakteryzujących przepływ strumienia elektronów, od odległości anody l_a . Wyniki obliczeń przeprowadzonych w dwóch cyklach: przy stałym napięciu anodowym U_a oraz stałym napięciu na średniej drodze swobodnej elektronu U_λ , analogicznie jak to zrobiono poprzednio, pokazano na rys. 6.22, rys. 6.23, rys. 6.24 oraz rys. 6.25. Tym razem średnica anody została ustalona na poziomie $D_a = 2$ mm.



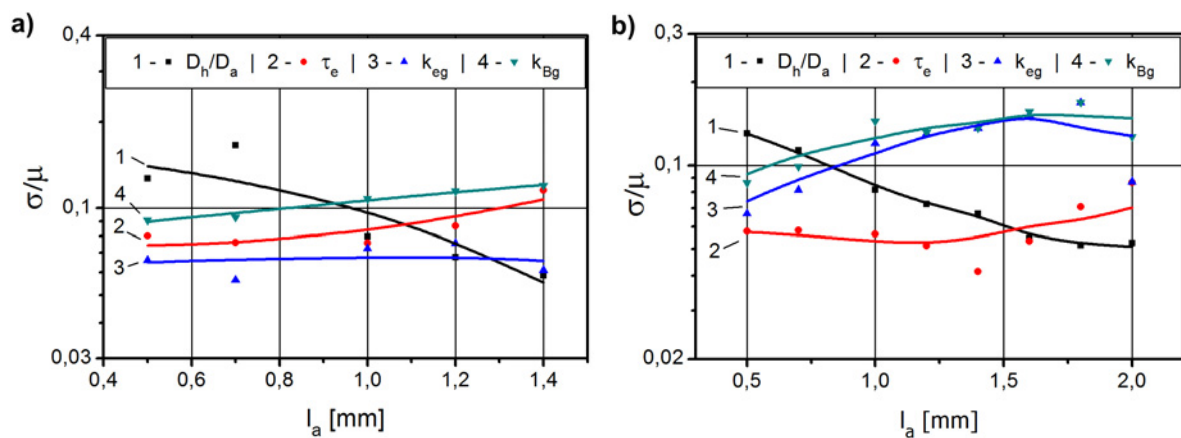
Rys. 6.22. Względna średnica półkowa D_h/D_a strumienia elektronów na anodzie, współczynnik ekstrakcji τ_e , współczynniki wzmocnienia gazowego z uwzględnieniem i bez uwzględnienia rozpraszania wstecznego elektronów k_{eg} , k_{Bg} , napięcie na drodze swobodnej elektronu U_λ w funkcji odległości anody l_a ($W_0 = 2$ eV, $D_a = 2$ mm, $p = 5$ hPa): a) argon ($U_a = 100$ V), b) para wodna ($U_a = 200$ V).



Rys. 6.23. Odchylenie standardowe odniesione do wartości średniej σ/μ , odpowiednio dla danych przedstawionych na rys. 6.22.



Rys. 6.24. Względna średnica półkowa D_h/D_a strumienia elektronów na anodzie, współczynnik ekstrakcji τ_e , współczynniki wzmocnienia gazowego z uwzględnieniem i bez uwzględnienia rozpraszania wstecznego elektronów k_{eg} , k_{Bg} , napięcie anodowe U_a w funkcji odległości anody l_a ($W_0 = 2 \text{ eV}$, $D_a = 2 \text{ mm}$, $p = 5 \text{ hPa}$): a) argon ($U_\lambda = 10 \text{ V}$), b) para wodna ($U_\lambda = 5,5 \text{ V}$).



Rys. 6.25. Odchylenie standardowe odniesione do wartości średniej σ/μ , odpowiednio dla danych przedstawionych na rys. 6.24.

We wszystkich wypadkach pokazanych wyżej, kształt odpowiadających sobie przebiegów dla argonu i wody jest analogiczny, różniąc się głównie pod względem ilościowym. Zatem, w wypadku stałego napięcia anodowego, zmniejszanie odległości anody powoduje wzrost natężenia pola elektrycznego i proporcjonalny wzrost napięcia U_λ . Skutkuje to wzrostem współczynnika ekstrakcji τ_e i zmniejszaniem się średnicy połówkowej strumienia elektronów D_h/D_a . W wypadku tej drugiej wielkości należy zauważyć, że zmiany nie są liniowe bowiem nie obowiązuje już zasada podobieństwa geometrycznego stosowana w optyce elektronowej, a wielkością odniesienia dla D_h jest $D_a = 2$ mm, więc uzyskuje się tu dwukrotnie mniejsze wartości względne niż poprzednio, gdy tę średnicę odnoszono do $l_a = 1$ mm. Z kolei, współczynniki wzmocnienia gazowego, przy zmniejszaniu l_a łagodnie rosną do pewnego maksimum, co wynika ze wzrostu napięcia U_λ określającego zdolność do jonizacji przy zderzeniu. Przy dalszym zmniejszaniu odległości l_a , współczynniki wzmocnienia gwałtownie maleją ze względu na zmniejszającą się liczbę zderzeń na drodze do anody. Może to być wskazaniem, by dobierać odległość roboczą preparatu w pobliżu maksimum wzmocnienia, gdzie jego charakterystyka jest względnie płaska. W przeciwnym razie trudno będzie osiągnąć dużą głębię obrazowania, bowiem szczegóły obiektu znajdujące się na różnych głębokościach będą się znacznie różniły pod względem jasności.

W warunkach stałego napięcia na średniej drodze swobodnej elektronu U_λ , również natężenie pola elektrycznego w przestrzeni międzyelektrodowej musi być stałe, wobec tego następuje zmniejszanie napięcia anodowego U_a wraz ze zmniejszaniem się odległości l_a . Współczynnik ekstrakcji τ_e i średnica połówkowa strumienia elektronów D_h/D_a , pozostają niemal stałe, z lekką tendencją malejącą tej drugiej wielkości. Współczynniki wzmocnienia monotonicznie spadają, bowiem objawia się tu jedynie mechanizm zmniejszania się liczby zderzeń na malejącej drodze elektronów do anody.

Odchylenia standardowe odniesione do wartości średnich σ/μ , pokazane na rys. 6.23 a,b i rys. 6.25 a,b, układają się w pobliżu wartości $\sigma/\mu = 0,1$ podobnie jak we wszystkich poprzednio omawianych wypadkach. Jednak diagramy pokazane na rys. 6.23a, otrzymane dla argonu w warunkach stałego napięcia anodowego, wykazują monotoniczny przebieg – opadają, wraz ze zmniejszaniem odległości anody l_a . Przy większych l_a osiągają też znacznie wyższy poziom niż ma to miejsce w wypadku pary wodnej, co można kojarzyć z większym przekrojem czynnym na rozpraszanie elastyczne, chociaż osiąganym przy wyższej energii elektronów niż w wypadku pary wodnej.

Jak już wspomniano, σ/μ tj. odchylenia standardowe odniesione do wartości średnich można uznać za proporcjonalne (a być może równe) do wartości N/S – szumu wnoszonego

przez dany mechanizm związany z transportem elektronów w układzie rzeczywistym i odniesionego do sygnału. Wobec tego można powiedzieć, że podstawowym źródłem szumu jest tu rozpraszanie wsteczne elektronów, bowiem wykresy dotyczące współczynnika wzmocnienia k_{Bg} , uwzględniającego to zjawisko, niemal pokrywają się. Wykresy dotyczące współczynnika wzmocnienia k_{eg} uwzględniają tylko fluktuacje powielania lawinowego i przebiegają na znacznie niższym poziomie. Najmniejszą wartość mają fluktuacje średnicy połówkowej strumienia elektronów co budzi nadzieję, że szumy rozplływowe powstałe przy transporcie przez dolną aperturę dławiacą nie będą duże.

6.3. Wnioski

Obliczenia, których wyniki przedstawiono w tym rozdziale stanowią wstępny test dla głównej tezy pracy, że w warunkach niskiej próżni możliwy jest efektywny transport sygnału elektronów wtórnych przez dolną przesłonę dławiacą do komory pośredniej układu pompowania różnicowego. Obliczenia przeprowadzono w najprostszym, płasko równoległym układzie elektrod, aby mieć możliwość pewnych uogólnień. Pierwszą i bardzo istotną przeszkodą w przepływie elektronów wtórnych do komory pośredniej jest rozpraszanie wsteczne elektronów wtórnych przez gaz wypełniający komorę przedmiotową. Jest to zjawisko szczególnie niekorzystne dla transportu sygnału elektronowego, bowiem ma miejsce przy powierzchni obiektu, a więc u samego źródła gdzie sygnał jest bardzo słaby, a statystyczny charakter tego zjawiska jest źródłem szumów rozplływowych. Podstawowymi czynnikami decydującymi o rozpraszaniu wstecznym elektronów są ich energie początkowe oraz zderzenia sprężyste z molekułami gazu, zaś czynnikiem redukującym ten efekt jest pole ekstrakcyjne na powierzchni obiektu. Jako syntetyczną miarę pola ekstrakcyjnego, dającą pewne możliwości rozszerzenia stosowalności wyników, przyjęto tzw. napięcie na drodze swobodnej U_λ , tj. napięcie na średniej drodze swobodnej elektronu o energii równej wartości początkowej, wynikające z natężenia pola ekstrakcyjnego przy powierzchni obiektu. Jak wynika z obliczeń, napięcie U_λ jest jednoznacznym parametrem dla rozpraszania wstecznego, w szerokim zakresie natężeń pola ekstrakcyjnego i ciśnień gazu. W celu uzyskania współczynnika ekstrakcji elektronów wtórnych zbliżonego do jedności, napięcie na drodze swobodnej powinno wynosić kilkanaście V. W typowych warunkach umożliwiających obserwację preparatów zawierających wodę (np. jak przyjęto: $W_0 = 2$ eV, $l_a = 1$ mm, $p = 5$ hPa) wymaga to pola ekstrakcyjnego o natężeniu około 600 V/mm i zapewnia 7-krotne powielenie elektronowe sygnału SE w polu jednorodnym.

Przez typowe warunki robocze, w pierwszym rzędzie rozumie się tutaj ciśnienie gazu, które powinno być jak najniższe ze względu na potrzebę utrzymania wysokiej próżni w kolumnie elektronooptycznej mikroskopu, a także zapewnienie przepływu wiązki elektronowej do obiektu bez istotnego rozproszenia przez molekuly gazu. Z drugiej strony, ciśnienie gazu powinno być dostatecznie wysokie by utrzymać obiekt w stanie naturalnym, a więc np. nie dopuścić do wysychania preparatu biologicznego. Takim kompromisem jest ciśnienie pary wodnej $p = 5$ hPa, umożliwiające utrzymanie preparatów biologicznych w stanie naturalnym przy zastosowaniu schładzania ich do temperatury około 1 °C. Z kolei, mała odległość przesłony dławiącej $l_a = 1$ mm, pełniącej tu rolę anody, redukuje rozpraszanie pierwotnej wiązki elektronowej. Jak już wspomniano, w większości obliczeń przyjęto energię początkową elektronów wtórnych na poziomie $W_0 = 2$ eV, zbliżonym do najbardziej prawdopodobnej energii początkowej elektronów emitowanych z dielektryków i preparatów biologicznych, stanowiących większość obiektów badanych w VP/E SEM.

Wykazano tu również, że większość związków między parametrami opisującymi przepływ strumienia elektronów w gazie, jest jednak nieliniowa i symulacje komputerowe takiego przepływu powinny być prowadzone dla parametrów odpowiadających warunkom rzeczywistym, jeśli mają mieć znaczenie praktyczne. Obliczenia przedstawione w tym rozdziale spełniają wspomniane wymogi i odzwierciedlają warunki w jakich pracują układy detekcyjne zrealizowane w praktyce. W związku z tym można z dużym prawdopodobieństwem wnioskować, że pozytywne wyniki symulacji znajdą pełne potwierdzenie przy praktycznej realizacji systemu detekcyjnego. Ten optymizm wynika w pierwszym rzędzie z rezultatów symulacji przepływu elektronów w polu ogniskującym, uzyskanym w płaskorównoległym układzie elektrod, z kołową anodą wyciętą w górnej elektrodzie. Pozostała część tej elektrody (pierścień) o potencjale około 0 V spełnia rolę elektrody ogniskującej. Jak wynika z rys. 6.18, w takim układzie przy ciśnieniu pary wodnej 5 hPa i napięciu ekstrakcyjnym 200 V, dla typowej odległości międzyelektrodowej $l_a = 1$ mm i średnicy anody $D_a = 2$ mm można uzyskać średnicę połówkową (połowa prądu) strumienia elektronów wtórnych poniżej $0,6$ mm tj. poniżej typowej średnicy przesłony dławiącej. Zważywszy, że w tym wypadku wzmocnienie gazowe sygnału wynosi około 5 razy, per saldo można oczekiwać $2,5$ -krotnie silniejszego sygnału w komorze pośredniej, niż ten emitowany na powierzchni obiektu. Otrzymane wyniki trzeba dokładniej zweryfikować uwzględniając realną konstrukcję obszaru wejściowego i układu detekcji wewnątrz komory pośredniej, co będzie przedmiotem kolejnych rozdziałów.

7. Badanie mechanizmów przepływu elektronów w wieloelektrodowym układzie wejściowym modelu laboratoryjnego

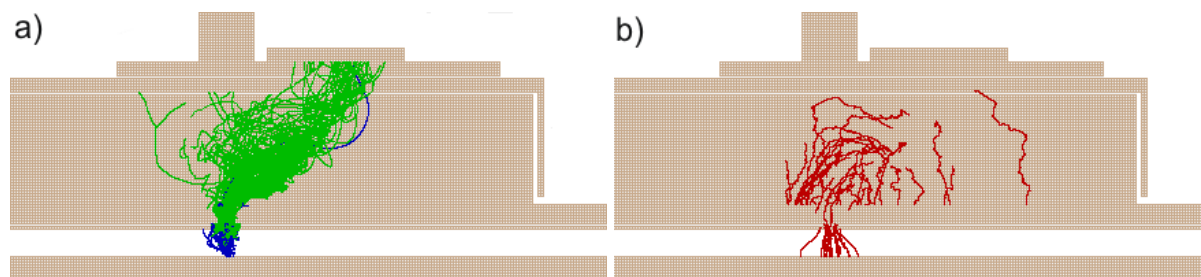
7.1. Przesłanki wstępne i konfiguracja elektrod układu wejściowego

Koncepcja detekcji elektronów wtórnych po ich przetransportowaniu przez przesłony dławiące, powstała przed opracowaniem numerycznej metody badania przepływu elektronów w gazie. W związku z tym, pierwsze rozwiązania modeli detektorów realizujących wspomnianą koncepcję, były opracowywane w znacznej mierze intuicyjnie i doskonalone eksperymentalnie. Wyniki doświadczeń potwierdziły słuszność założeń wstępnych i wykazały liczne zalety zbudowanych układów detekcyjnych, nie pozwalały jednak na dokładniejsze poznanie mechanizmów transportu elektronów i na w pełni racjonalne kształtowanie parametrów detektora. Opracowanie programu komputerowego MC-SIMION i przeprowadzona za jego pomocą analiza mechanizmów transportu elektronów wtórnych w wyidealizowanym, płasko-równoległym układzie wejściowym elektrod, przedstawiona w poprzednim rozdziale, bardzo wzbogaciła wiedzę projektantów, nie dostarczyła jednak odpowiedzi na konkretne problemy związane z konstrukcją, takie jak kształt i grubość elektrod, odległości międzyelektrodowe, napięcia zasilania itp. parametry specyficzne dla danego rozwiązania.

Przyjęty wstępnie schemat budowy detektorów: jedno- i dwustopniowego, opisany w rozdziale 5, zdeterminował wymiary i odległości między elektrodami w obu modelach analizowanych za pomocą programu MC-SIMION. Według rys. 5.6 z rozdziału 5, układ elektrod na wejściu do komory pośredniej składa się z dwóch elektrod: elektrody ekranującej oraz przesłony dławiącej. Elektroda ekranująca spełnia tu dwie podstawowe role. Reguluje przepływ elektronów i jonów w komorze przedmiotowej oraz może być wykorzystana do wytworzenia nadmuchu gazu bezpośrednio do obszaru próbki. Przesłona dławiąca ogranicza przepływ gazu do komory pośredniej, oddzielając obszary o zróżnicowanym ciśnieniu, lecz także limituje przepływ elektronów do komory pośredniej.

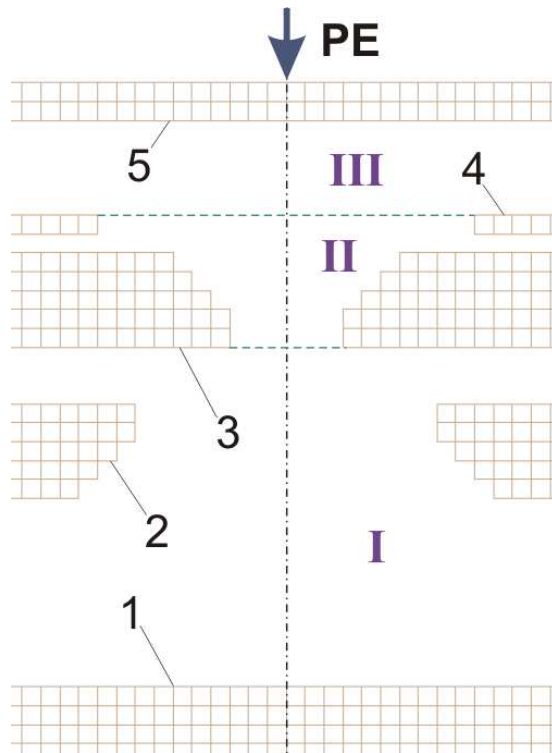
Przedstawione na rysunku tory elektronów (rys. 7.1a) oraz tory jonów (rys. 7.1b) dowodzą możliwości skutecznego transportu elektronów przez przesłonę dławiącą. Płatanina torów pokazana na tym rysunku nie pozwala jednak na ilościową analizę przepływu elektronów w obrębie detektora. Dlatego w programie MC-SIMION przewidziano zapisywanie danych liczbowych dotyczących liczby elektronów i jonów w poszczególnych obszarach detektora. Jak widać, w obliczeniach dotyczących modelu detektora

dwustopniowego liczba elektronów i jonów generowanych w trakcie obliczeń jest duża, co zwiększa czas obliczeń. Ponadto obszar w komorze pośredniej nie został jeszcze ostatecznie zaprojektowany, a pole elektryczne wytworzone przez umieszczone tu elektrody może istotnie wpływać na sprawność transportu elektronów przez przesłonę dławiącą. Dlatego korzystne jest podzielenie detektora na dwa lub większą liczbę obszarów, które mogą być rozpatrywane osobno. Całość może być później traktowana jako szeregowe połączenie tych obszarów.



Rys. 7.1. Schemat dwustopniowego systemu detekcji elektronów w trakcie symulacji w obszarze wejściowym i komorze pośredniej (ciśnienie w komorze przedmiotowej 5 hPa, argon): a) tory elektronów, b) tory jonów ($\gamma = 0,05$) [117]

Obszar wejściowy może być uznany za pierwszy stopień szeregowego układu wzmacniaczy, przez co staje się on najważniejszy dla otrzymania zadowalającego sygnału. Rozkład pola elektrycznego w tym obszarze, odpowiedzialny za przepływ elektronów, wynika z kształtu i napięcia elektrod pokazanych na rys. 7.2, takich jak: stolik przedmiotowy (1), przesłona ekranująca (2), dolna przesłona dławiąca (3), elektroda ekstrakcyjna (4). Aby zamodelować wpływ elektrod rozmieszczonych w obszarze pośrednim, na sprawność transportu elektronów, nad otworem w przesłonie dławiącej umieszczono anodę zastępczą (5). Elektroda ta generuje pole elektryczne, które powinno zostać utrzymane przez elektrody projektowane we wnętrzu komory pośredniej. Aby dokładniej przeanalizować przepływ lawiny wyładowania, obszar wejściowy został podzielony na trzy sektory oznaczone *I*, *II* i *III* na rys. 7.2. Program MC-SIMION zapisuje stan elektronów w poszczególnych sektorach, dzięki czemu możliwe jest obliczenie interesujących parametrów. Cykl obliczeń dla każdego punktu pracy, realizowany był dla 20 elektronów startujących z energią początkową 2 eV i powtarzany 20-tokrotnie. Umożliwiło to obróbkę statystyczną wyników.



Rys. 7.2. Schemat obszaru wejściowego (1 – stolik przedmiotowy, 2 – przesłona ekranująca, 3 – przesłona dławiąca, 4 – elektroda ekstrakcyjna, 5 – anoda zastępcza, PE – wiązka elektronowa, skala siatki 0,1 mm) [117]

7.2. Parametry transportu elektronów przez dolną przesłonę dławiącą

Wzmocnienia sygnału w kolejnych sektorach, zaznaczonych na rys. 7.2 (I, II i III), K_1 , K_2 , K_3 wyznaczone są jako stosunek liczby elektronów po przejściu przez granicę obszaru do liczby elektronów na wejściu tego obszaru:

$$K_i = \frac{N_{z,i}}{N_{0,i}}, \quad (7.1)$$

gdzie: K_i – wzmocnienie sygnału w danym obszarze,

$N_{z,i}$ – liczba elektronów po przejściu górnej granicy danego sektora (staje się liczbą elektronów na wejściu kolejnego sektora), dla trzeciego sektora jest to liczba elektronów która dotrze do anody,

$N_{0,i}$ – liczba elektronów na wejściu danego sektora, dla pierwszego sektora jest to liczba elektronów startujących z powierzchni stolika.

Całkowite wzmocnienie sygnału K_t jest iloczynem wzmocnień poszczególnych obszarów, bądź po prostu stosunkiem liczby elektronów, które docierają do anody, do liczby elektronów, które startują ze stolika przedmiotowego:

$$K_c = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{N_A}{N_{SE}}, \quad (7.2)$$

gdzie: K_c – wzmacnienie całkowite,

K_1, K_2, K_3 – wzmacnienia poszczególnych sektorów,

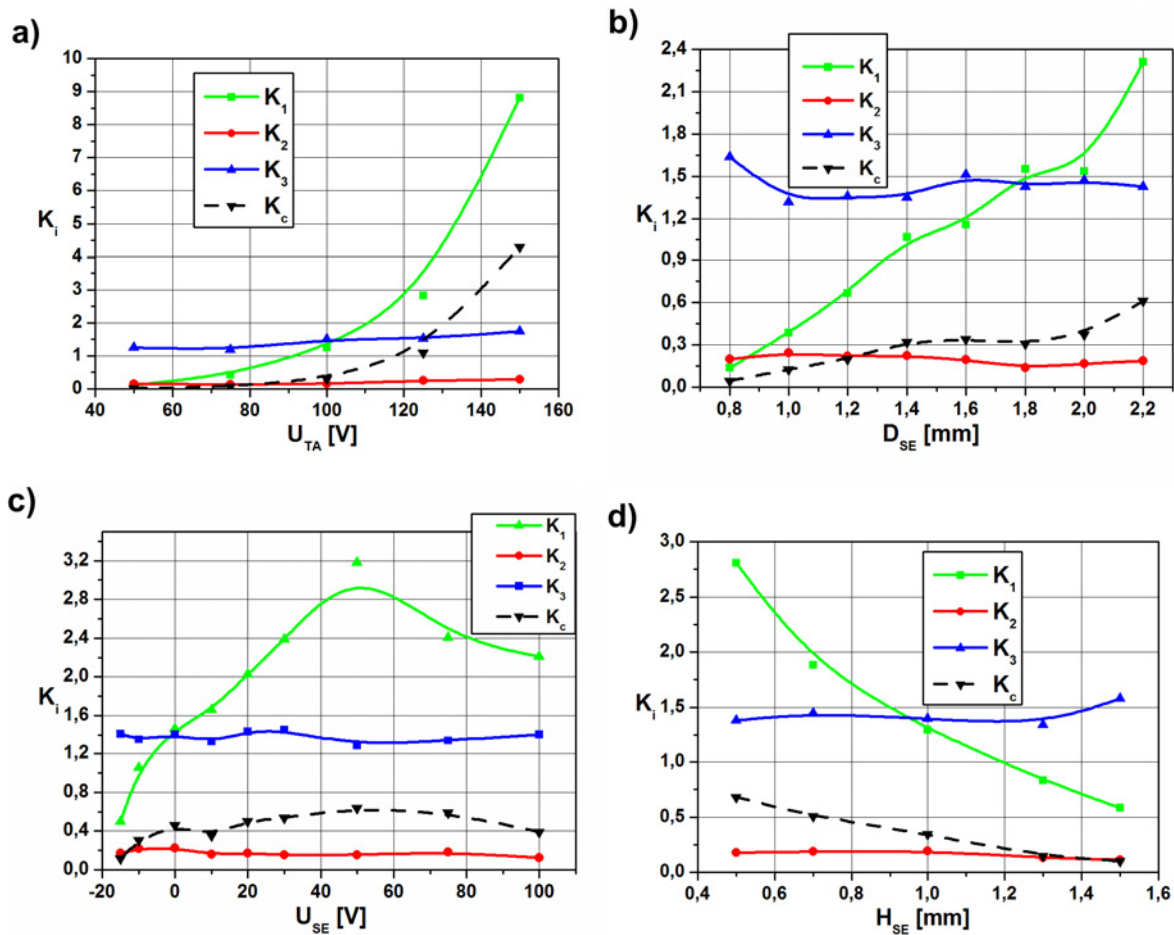
N_A – liczba elektronów docierająca do anody zastępczej,

N_{SE} – liczba elektronów startujących ze stolika przedmiotowego.

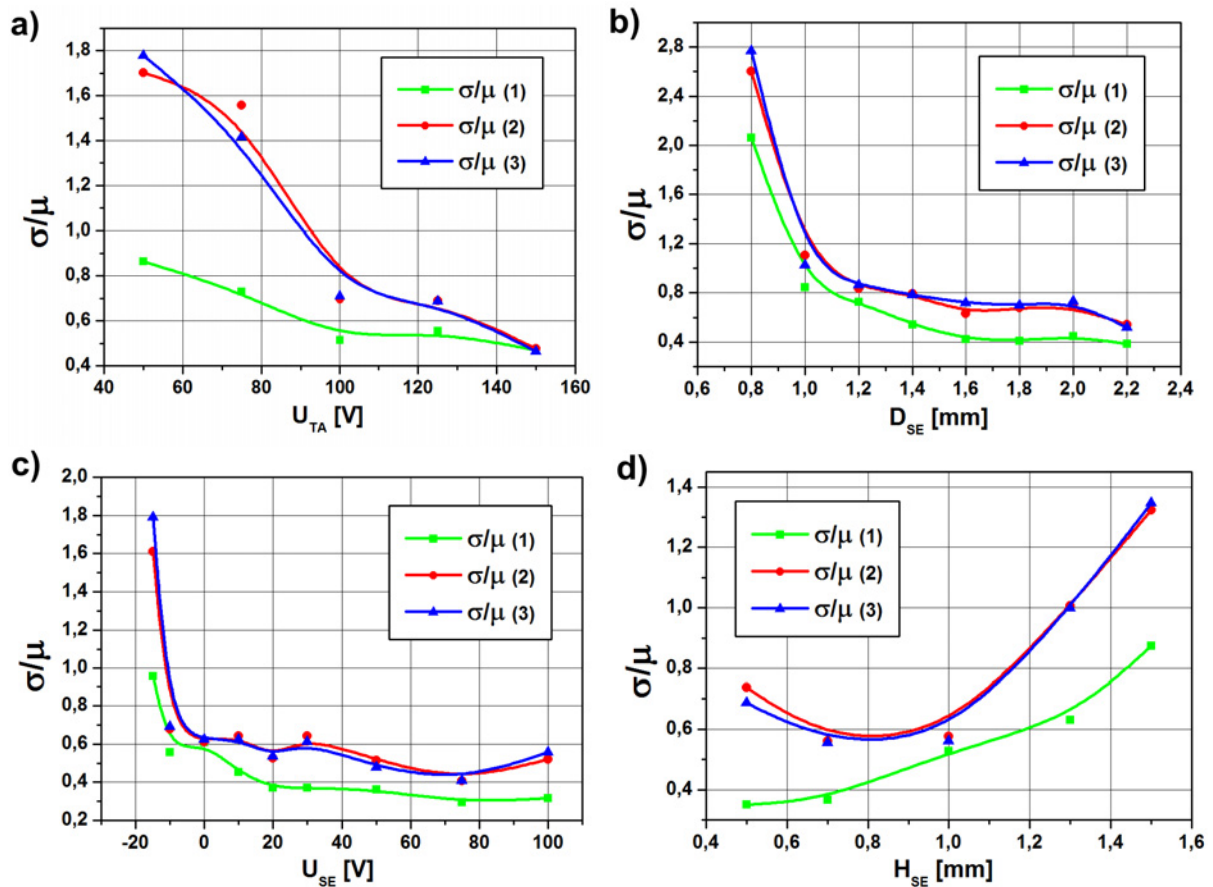
Parametry te ukazują wpływ napięć zasilających oraz kształtu, rozmiaru i położenia elektrod systemu na sprawność transportu elektronów. Natomiast odchylenie standardowe odniesione do średniej liczby elektronów przekraczających granicę między sektorami może być uznane za proporcjonalne do stosunku szumu do sygnału (N/S) na granicy danego obszaru, podobnie jak w rozdziale 6.

Na rys. 7.3 przedstawione są wartości wzmacnienia poszczególnych obszarów (linie ciągłe) oraz wzmacnienie całkowite (linia przerywana) w zależności od różnych parametrów pomiarów. Z kolei, na rys. 7.4 prezentowane są wartości odchylenia standardowego odniesione do średniej liczby elektronów przekraczających granicę sektora (interpretowane jako stosunek szum – sygnał, N/S), dla tych samych wartości parametrów jak na rys. 7.3.

Z wykresów wynika, że największy wpływ na całkowite wzmacnienie sygnału, ma kształt i napięcie elektrod w pierwszym, największym sektorze, gdzie kaskada jonizacji ma możliwość rozwinięcia się. Im wyższe napięcie na przesłonie dławiącej tym większy stopień jonizacji. Taka tendencja widoczna jest również na rys. 7.4b. Przez otwór w elektrodzie ekranującej o coraz większej średnicy wypływa coraz więcej pola elektrycznego generowanego przez przesłonę dławiącą umożliwiając jonizację coraz bliżej stolika przedmiotowego, dzięki czemu sygnał przechodzący przez otwór w przesłonie dławiącej jest coraz większy. W wypadku rys. 7.3d, rolę wzmacnienia jonizacji odgrywa odległość układu elektrod przesłony dławiącej od stolika przedmiotowego. Pomimo zmniejszonego obszaru ekstrahowana jest większa ilość sygnału, który może być następnie wzmacniony. Zmiany napięcia elektrody ekranującej (rys. 7.3c) umożliwiają regulację skupiania elektronów wtórnych z jednoczesnym zwiększeniem stopnia ekstrakcji sygnału. Zwiększone napięcie elektrody ekranującej powoduje zwiększenie napięcia na drodze swobodnej U_λ tuż przy stoliku przedmiotowym i zwiększenie współczynnika ekstrakcji. Jednak gdy jest ono jeszcze stosunkowo niskie umożliwia dobre skupianie elektronów w otworze przesłony. Powyżej 50 V elektrony są już przyciągane przez elektrodę ekranującą, co uwidacznia się stratami w sygnale.



Rys. 7.3. Wzmocnienie sygnału elektronów w poszczególnych sektorach obszaru wejściowego (linia ciągła) oraz całkowite wzmocnienie systemu detekcyjnego (linia przerywana) (argon 5 hPa, $\gamma = 0,05$, średnica przestony dławiącej $D_{TA} = 0,6$ mm) w funkcji:
 a) napięcia przestony dławiącej U_{TA} ($D_{SE} = 1,6$ mm, $U_{SE} = 0$ V, $U_a = 1,2 \cdot U_{TA}$),
 b) średnicy przestony ekranującej D_{SE} ($U_{SE} = 0$ V, $U_{TA} = 100$ V, $U_a = 120$ V),
 c) napięcia przestony ekranującej U_{SE} ($D_{SE} = 1,6$ mm, $U_{TA} = 100$ V, $U_a = 120$ V),
 d) odległości stolik - przestona ekranująca H_{SE} ($D_{SE} = 1,6$ mm, $U_{SE} = 0$ V, $U_{TA} = 100$ V, $U_a = 120$ V) [63].



Rys. 7.4. σ/μ – odchylenie standardowe odniesione do średniej liczby elektronów przechodzących przez granicę sektorów obszaru wejściowego (argon 5 hPa, $\gamma = 0,05$, średnica przesłony dławiącej $D_{TA} = 0,6$ mm, dla 20 próbek przepływu przy 20 elektronach wejściowych w próbce) w funkcji:

- a) napięcia przesłony dławiącej U_{TA} ($D_{SE} = 1,6$ mm, $U_{SE} = 0$ V, $U_a = 1,2 \cdot U_{TA}$),
- b) średnicy przesłony ekranującej D_{SE} ($U_{SE} = 0$ V, $U_{TA} = 100$ V, $U_a = 120$ V),
- c) napięcia przesłony ekranującej U_{SE} ($D_{SE} = 1,6$ mm, $U_{TA} = 100$ V, $U_a = 120$ V),
- d) odległości stolik - przesłona ekranująca H_{SE} ($D_{SE} = 1,6$ mm, $U_{SE} = 0$ V, $U_{TA} = 100$ V, $U_a = 120$ V) [63].

Przedstawione obliczenia były wykonywane przy stałym stosunku napięcia przesłony dławiącej i anody ($U_a = 1,2 \cdot U_{TA}$), co skutkowało stałym poziomem wzmocnienia w sektorze III. Z tego względu wysokie były również straty w sektorze II, mianowicie w niewielkim obszarze przesłony dławiącej. Ze względu na niskie napięcie anody elektrony rozpraszane w gazie trafiały w ścianki otworu. Projektując zatem rozkład elektrod we wnętrzu komory pośredniej należy ten fakt wziąć pod uwagę.

Ważnym parametrem mówiącym o jakości danego rozwiązania jest stosunek szumu do sygnału. Z rys. 7.4 wynika, że największy szum generowany jest w sektorze drugim, czyli w otworze przesłony dławiącej. Ten obszar można uznać za wąskie gardło całego systemu. Jednak duży szum powstaje także w pierwszym obszarze, a ten efekt można wyjaśnić opisaną

w rozdziale 6 teorią rozpraszania wstecznego elektronów emitowanych z obiektu przez molekuły gazu, zależnego od ich energii początkowej i natężenia pola ekstrakcyjnego.

7.3. Wnioski

Obliczenia przeprowadzone za pomocą programu MC-SIMION dowodzą, iż wpływ na sprawność transportu sygnału elektronów wtórnych ma wiele parametrów. Jednym z głównych jest napięcie elektrod tworzących przesłonę dławiającą. Większe napięcie przesłony dławiającej powoduje intensywniejsze powielanie elektronów w sektorze pierwszym, dzięki czemu więcej elektronów może się znaleźć w obszarze otworu przesłony dławiającej. Jednak nie tylko zwiększanie napięcia przesłony jest ważne. Napięcie elektrody ekranującej wpływa zarówno na poprawę ekstrakcji elektronów z powierzchni stolika przedmiotowego, jak również na wspomniane powielanie lawinowe. Oczywiście wzrost napięcia ekstrakcyjnego może się odbywać na zasadzie zwiększenia otworu w elektrodzie ekstrakcyjnej lub zmniejszenia odległości roboczej pomiędzy elektrodą ekranującą a stolikiem przedmiotowym. Ważnym spostrzeżeniem jest to, iż napięcie anody zastępczej, a co za tym idzie schemat ułożenia elektrod w obszarze pośrednim może mieć duży wpływ na sprawność transportu w sektorze drugim obszaru wejściowego, który, jak wynika z obliczeń, jest wąskim gardłem na drodze sygnału do końcowego systemu detekcyjnego. Analiza wpływu elektrod w obszarze pośrednim zostanie przedstawiona w kolejnym rozdziale, gdyż należy tu uwzględnić rzeczywiste rozwiązania, które będą generowały pole elektryczne w miejscu anody zastępczej.

8. Parametry układu detekcji końcowej w obszarze pośrednim

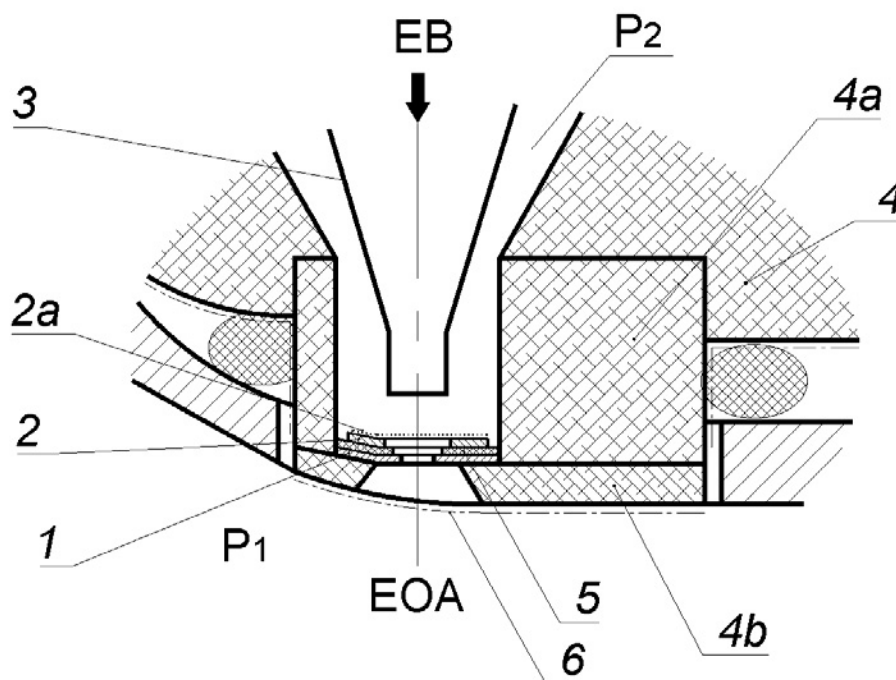
8.1. Koncepcja detektora końcowego o symetrii osiowej

Oczywistą niedogodnością transportu sygnału elektronowego przez przesłonę dławiącą są straty prądu elektronowego na tej przesłonie, spowodowane rozpraszaniem elektronów w gazie. Jak wykazano to w poprzednim rozdziale, wspomniane straty mogą być zminimalizowane, przez wytworzenie odpowiedniego rozkładu pola elektrycznego między preparatem a przesłoną (ogniskowanie), a także mogą być zrekompensowane z dużą nadwyżką dzięki zastosowaniu wysoko czułego detektora końcowego typu scyntylacyjnego, zaopatrzonego w fotopowielacz (detektor Everharta-Thornleya). W wypadku opracowanego wcześniej detektora dwustopniowego (rozd. 5) czułość ta była wydatnie zwiększona, przez dodatkowe zastosowanie powielacza elektronów w formie płytki mikrosferoidalnej (MSP).

Prostą konstrukcją i dobrymi parametrami charakteryzuje się detektor jednostopniowy. W obecnej formie (asymetrycznej, ze scyntylatorem bocznym) jest on jednak rozwiązaniem wstępnym, którego zadaniem było potwierdzenie słuszności koncepcji detekcji sygnału w komorze pośredniej z jego konwersją na sygnał świetlny (detektor scyntylacyjny). Rozwiązanie to powinno zostać zmodyfikowane w celu eliminacji zaobserwowanych niedogodności i uzyskania optymalnych parametrów użytkowych. W pierwszym rzędzie dotyczy to takich niedogodności jak zniekształcenia astygmatyczne wiązki pierwotnej, wynikające z bocznego usytuowania anody (scyntylatora) oraz stosunkowo mały przechwyt pola elektrycznego anody na stoliku przedmiotowym, spowodowany dużą jej odległością od przesłony dławiącej. Drugi z wymienionych efektów powoduje obniżenie sprawności transportu elektronowego przez wspomnianą przesłonę.

Odpowiedzią na te problemy jest koncepcja osiowosymetrycznego układu detekcyjnego stanowiącego rodzaj soczewki katodowej dla elektronów wtórnych i soczewki pojedynczej dla wiązki pierwotnej [114, 115, 119]. Taki układ detekcyjny można realizować w wielu wariantach, różniących się właściwościami elektrooptycznymi, dostosowanymi do przewidywanych zastosowań. Podobnie jak w detektorze asymetrycznym (rys. 5.6a), trzon struktury detektora tworzą trzy elektrody: przesłona dławiąca (1), anoda (2) pokryta cienką warstwą scyntylatora (2a) i tuleja ekranująca (3), tak jak to pokazano na rys. 8.1. Stanowią one miniaturową soczewkę elektrostatyczną, tzw. soczewkę jednopotencjałową, umieszczoną wewnątrz światłowodu (4, 4a, 4b) prowadzącego do fotopowielacza. Napięcie anodowe powoduje powstanie silnego pola elektrycznego, które przenika przez przesłonę dławiącą

i dodaje się do jej pola w pobliżu preparatu, powodując skuteczną ekstrakcję i ogniskowanie elektronów wtórnych emitowanych z jego powierzchni. Jeśli ciśnienie gazu w komorze przedmiotowej jest dostatecznie duże, to pole elektryczne anody wspomagane polem wytworzonym przez napięcie przesłony dławiącej, powoduje jonizację lawinową prowadzącą do multiplikacji sygnału elektronowego emitowanego z obiektu. Elektrony wtórne ogniskowane na przesłonie, płyną dalej do komory pośredniej, gdzie są przechwytywane przez pole anody i zdobywają wysoką energię kinetyczną, przetwarzaną w warstwie scyntylatora na sygnał świetlny. Sygnał ten jest transportowany światłowodem do fotopowielacza, gdzie jest przetwarzany powtórnie w sygnał elektronowy i wzmacniany.



Rys. 8.1. Schematyczny przekrój pionowy pośredniego detektora elektronów wtórnych (ISED) o symetrii osiowej W1: 1 – dolna przesłona dławiąca, 2 – anoda, 2a – warstwa scyntylatora, 3 – rurka ekranująca, 4, 4a, 4b – elementy światłowodu głównego, 5 – przekładka izolująca, 6 – warstwa ekranująca, EB – wiązka elektronowa, p_1 , p_2 – ciśnienia, odpowiednio w komorze przedmiotowej i pośredniej [115].

Jak już wspomniano, detektor osiowosymetryczny może być realizowany w wielu wariantach różniących się liczbą i kształtem geometrycznym elektrod, a także napięciami ich zasilania. Na etapie projektowania realnej konstrukcji detektora należy przeprowadzić badania i dokonać oceny wpływu wymienionych cech konstrukcyjnych na istotne parametry detektora.

Można przyjąć, że do najważniejszych właściwości części soczewkowej detektora zalicza się:

- właściwości elektryczne, w tym: przechwyt pola elektrycznego anody i innych elektrod, na powierzchni stolika przedmiotowego, sprzyjający ekstrakcji elektronów wtórnych,
- aberracja sferyczna C_s i aberracja chromatyczna C_c ,
- położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i , w którym następuje ostateczne zogniskowanie wiązki elektronowej na stoliku przedmiotowym,
- wzmocnienie jonowe w różnych zakresach ciśnień,

Niektóre z nich wymagają wstępnego omówienia, które zamieszczono poniżej.

8.2. Przechwyt pola elektrycznego anody

Istotnym parametrem warunków przepływu elektronów w obszarze wejściowym detektora jest napięcie na drodze swobodnej elektronu U_λ definiowane m.in. przez natężenie pola ekstrakcyjnego na stoliku przedmiotowym E_e . Aby uzyskać dane w tym zakresie, oceniano wpływ poszczególnych elektrod na natężenie pola elektrycznego na powierzchni stolika przedmiotowego. Wpływ ten opisano w formie współczynnika przechwytytu pola elektrycznego na powierzchni stolika:

$$D_i = \frac{E_i}{U_i}, \quad (8.1)$$

gdzie: D_i – współczynnik przechwytytu pola od i -tej elektrody,

E_i – natężenie pola elektrycznego generowanego przez i -tą elektrodę na powierzchni stolika przedmiotowego,

U_i – napięcie polaryzacji i -tej elektrody.

Współczynnik D_i był wyznaczany dla napięć pozostałych elektrod równych zero. Wyznaczenie współczynników przechwytytu elektrod w danym wariantcie geometrycznym detektora pozwala na uniknięcie dalszych obliczeń numerycznych w celu wyznaczenia natężenia pola ekstrakcyjnego na stoliku przedmiotowym przy dowolnej kombinacji napięć elektrod. Pole ekstrakcyjne oblicza się wtedy jako superpozycję pól wynikających z poszczególnych przechwytytów i napięć elektrod. W zasadzie, najważniejszym było poznanie wpływu anody na ekstrakcję elektronów, gdyż wpływ pozostałych elektrod został opisany w rozdziale 7.

8.3. Błędy odwzorowania

W optyce elektronowej, w przybliżeniu gaussowskim powinny być spełnione następujące warunki dla zapewnienia odwzorowania wiernego [123]:

- oś wiązki elektronowej pokrywa się z osią symetrii pola elektrycznego lub magnetycznego,
- pola elektryczne i magnetyczne oraz przesłony mają idealną symetrię osiową,
- kąty, jakie tworzą tory elektronów z osią symetrii, są tak małe, że funkcje trygonometryczne tych kątów – sinus i tangens – mogą być zastąpione odpowiednimi kątami.

Jeśli te warunki nie są spełnione, powstają błędy odwzorowania (aberracje). Liczba rozróżnianych aberracji jest znaczna, można je jednak podzielić na dwie grupy: aberracje geometryczne i aberracje fizyczne.

Aberracje geometryczne powstają w układach elektronooptycznych wówczas, gdy tory elektronów realizujących obraz nie są prawie osiowe (paraksjalne), tzn. odległości i nachylenia względem osi nie są bliskie zera. Do głównych typów tych błędów należą: aberracja sferyczna, przecinkowość, astygmatyzm, zakrzywienie pola obrazu i dystorsja.

Natomiast aberracje fizyczne wynikają z fizycznych właściwości światła, w tym właściwości wynikających z charakteru falowego. Zaliczają się tu, m.in.: aberracja chromatyczna, błąd dyfrakcji, astygmatyzm osiowy.

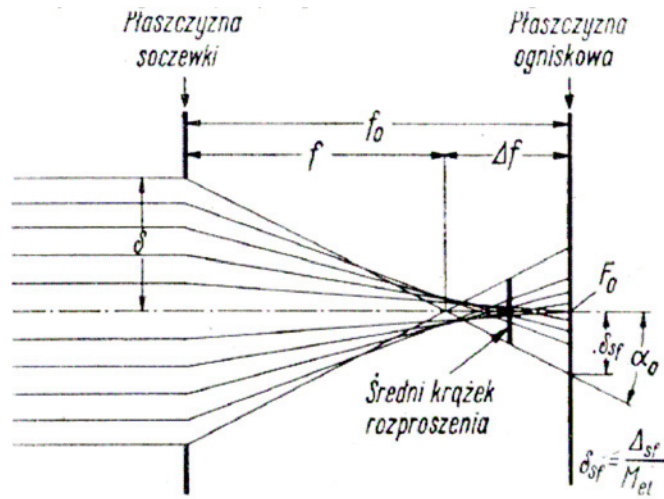
Spośród aberracji elektronooptycznych najbardziej na parametry wiązki elektronowej wpływają: aberracja sferyczna, aberracja chromatyczna i błąd dyfrakcji. W niniejszej pracy skupiono się na dwóch pierwszych błędach odwzorowania, bowiem detektor nie wpływa w większym stopniu na finalny błąd dyfrakcji.

Przyczyną powstawania aberracji sferycznej jest to, że zdolność skupiająca soczewek elektronowych zmienia się wraz z odległością r od jej osi, tzn. tory elektronów przechodzące w obszar soczewki daleko od osi, załamują się silniej niż tory elektronów bliskoosiowych (rys. 8.2). W wyniku tego punktowy przedmiot jest odwzorowany w postaci krążka rozproszenia, którego promień δ_{sf} w gaussowskiej płaszczyźnie obrazowej wynosi:

$$\delta_{sf} = C_s \alpha_0^3 \quad (8.2)$$

gdzie C_s – współczynnik aberracji sferycznej odniesiony do obrazu,
 α_0 – kąt aperturowy (połowa kąta rozwarcia wiązki).

Błąd ten jest charakterystyczny dla zwierciadeł i soczewek o powierzchniach sferycznych.



Rys. 8.2. Schemat powstawania aberracji sferycznej (δ_{sf} – błąd odniesiony do przedmiotu, Δ_{sf} – błąd odniesiony do obrazu, M_{el} – powiększenie liniowe, α_0 – kąt aperturowy)[123].

Aberracja chromaticzna powstaje wskutek tego, że ogniskowe soczewek elektronowych zależą od energii elektronów oraz od wartości napięć i prądów zasilających te soczewki. W wyniku tego punkt przedmiotu zostaje odwzorowany w postaci rozmytej plamki mimo, że wiązka elektronów spełnia warunki optyki gaussowskiej.

Przyczynami aberracji chromaticznej są:

- naturalny rozrzut prędkości początkowej elektronów,
- wahania napięcia przyspieszającego,
- fluktuacje prądów i napięć zasilających soczewkę,
- straty energii elektronów podczas przejścia przez przedmiot.

W warunkach statycznych, gdy odchylenie tych wartości od wartości prawidłowych jest stałe, promień krążka rozproszenia aberracji chromaticznej (błędu zogniskowania) δ_c wynosi:

$$\delta_c = \alpha_0 \left(\frac{\Delta U}{U_p} - 2 \frac{\Delta I}{I_p} \right) C_c \quad (8.3)$$

gdzie: U_p – napięcie znamionowe (przy którym następuje prawidłowe zogniskowanie wiązki w płaszczyźnie roboczej) przyspieszające wiązkę lub zasilające soczewkę elektryczną,

I_p – znamionowy prąd zasilający soczewkę magnetyczną,

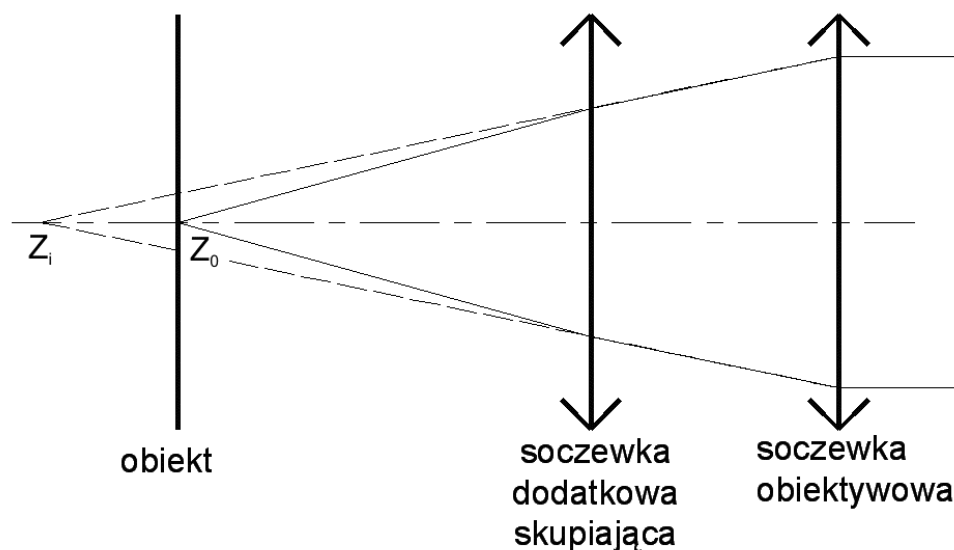
ΔU , ΔI – odpowiednio odchylenia napięcia i prądu od wartości znamionowych,

C_c – stała aberracji chromaticznej odniesiona do obrazu.

Błąd dyfrakcji, w niewielkim stopniu zależy od właściwości układu detekcyjnego nie był więc tutaj brany pod uwagę.

8.4. Położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i

W wypadku umieszczenia detektora elektronów poniżej soczewki obiektywowej, punkt ogniskowania tej soczewki Z_i leży poza końcową płaszczyzną ogniskowania (powierzchnią stolika przedmiotowego). Jest to miejsce ogniskowania wiązki pierwotnej przez soczewkę obiektywową przy uwzględnieniu skupiania, bądź rozpraszania wiązki, przez wprowadzoną dodatkowo soczewkę w postaci detektora elektronów wtórnych. Gdy wspomniana soczewka jest soczewką rozpraszającą punkt ten leży przed płaszczyzną ogniskowania patrząc w kierunku padania wiązki pierwotnej i jego współrzędna Z_i przyjmuje wartości dodatnie. Soczewka obiektywowa musi silniej ogniskować wiązkę, aby skompensować wpływ dodatkowej soczewki. Odwrotnie, gdy soczewka detektora jest skupiająca, wtedy soczewka obiektywowa powinna skupiać wiązkę słabiej, za końcową płaszczyzną ogniskowania (wartości Z_i ujemne) (rys. 8.3). Gdy soczewka dodatkowa jest bardzo silna $Z_i \rightarrow -\infty$ i soczewkę obiektywową trzeba wyłączyć.



Rys. 8.3. Ogniskowanie wiązki w obecności dodatkowej soczewki skupiającej

8.5. Pakiet programów ELD

Komputerowe badanie właściwości układów soczewkowych przeprowadzono za pomocą programu ELD (z ang. **E**lectrostatic **L**ens **D**esign) oraz EPROP (z ang. **E**lectron **O**ptical **P**roperties). Program ELD umożliwia obliczanie rozkładu potencjału w osiowo

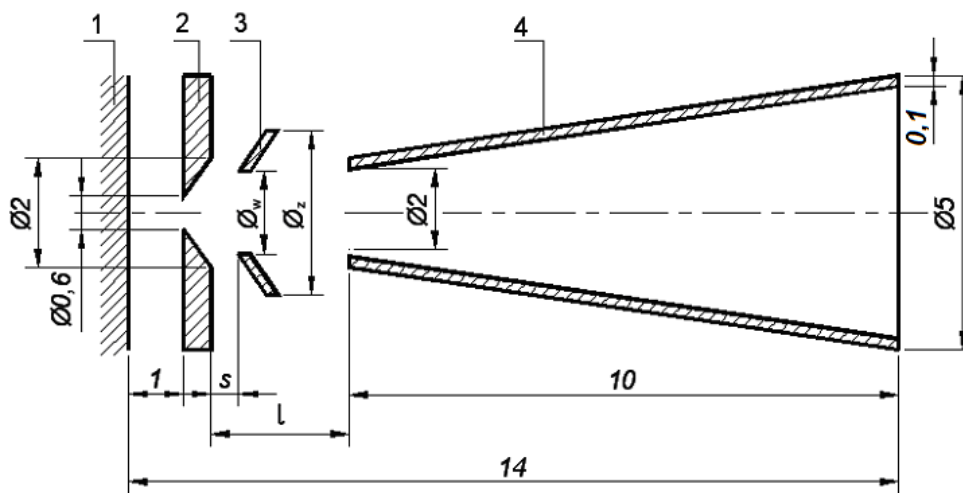
symetrycznych układach soczewek. Maksymalna liczba wprowadzonych elektrod wynosi 9. Obliczenie jest wykonywane dla ustalonego potencjału elektrod lub dla potencjału kolejno na każdej z elektrod. Mimo, że program wymaga jedynie 640 kB pamięci przy wykorzystaniu wersji 3.xx MS-DOS, można uzyskać bardzo wysoką dokładność wyznaczania rozkładu osiowego potencjału (do 200.000 punktów). Wyniki analiz otrzymuje się w postaci pliku tekstowego programu EPROP. Program ten umożliwia określanie właściwości elektronooptycznych symetrycznych soczewek elektrycznych. Pozycja punktu węzłowego według programu jest zawsze asymptotyczna, tj. liczona jako miejsce przecięcia z asymptotą do toru po opuszczeniu pola soczewki. Możliwe jest również obliczenie aberracji elektronooptycznych [85].

Rozpoczynając prace z programem ELD należy znać wymiary oraz położenie elektrod, bądź całego ich układu, który ma być zadeklarowany. Jest to niezbędne, ponieważ pierwszym krokiem jaki należy zrobić jest zainicjowanie przestrzeni roboczej, w której będą rysowane elektrody oraz prowadzone obliczenia. Wykonuje się to podając minimalną i maksymalną wartość na osi rzędnych oraz maksymalną wartość na osi odciętych. Wartość minimalna równa jest tu zawsze zero, ponieważ oś odciętych jest jednocześnie osią symetrii całego układu. Następnie należy podać ilość i współrzędne linii horyzontalnych i wertykalnych, które posłużą jako szkielet do budowy układu elektrod. Dalej można przystąpić do projektowania rozkładu elektrod w edytorze graficznym, dla którego jest już zadeklarowana siatka podstawowa w postaci prostopadłych linii znajdujących się w określonych współrzędnych. Można przesuwac linie tak w pionie jak i w poziomie, uzyskując przez to żądany rozkład elektrod. Elektrody kreśli się po liniach siatki. Układ może składać się z dziewięciu elektrod o różnych potencjałach. Po zakończeniu rysowania należy wyznaczyć siatkę, w której liczony będzie potencjał. Tak zadeklarowany program pozwala wyznaczyć pole elektrostatyczne wytworzone przez wprowadzone elektrody. Przed przystąpieniem do drugiej części programu (EPROP) można obejrzeć efekty obliczeń w postaci linii ekwipotencjalnych. Po przejściu do programu EPROP pliki z danymi zostają automatycznie wczytane. Można teraz przystąpić do dalszego wprowadzania danych oraz określić jakie parametry mają zostać obliczone. Po zakończeniu obliczeń zostają one zapisane w pliku tekstowym.

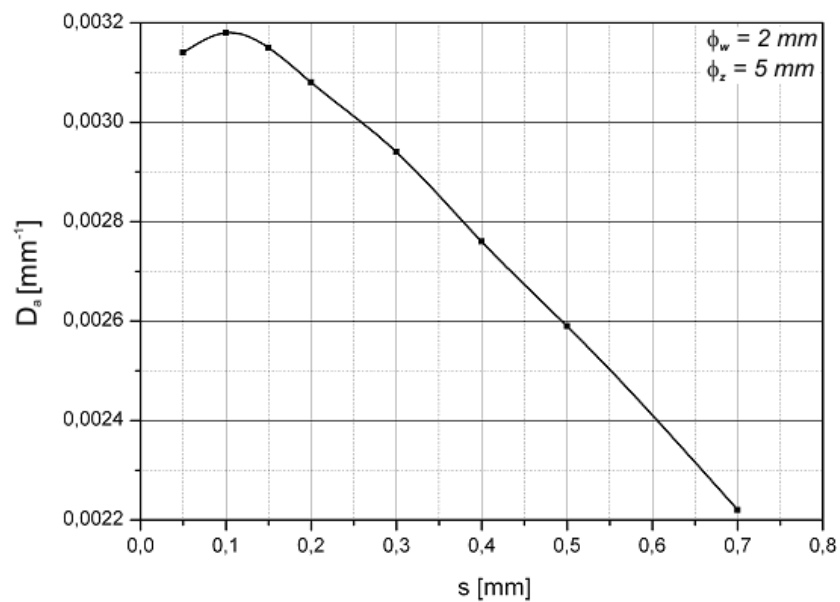
8.6. Właściwości układów detekcyjnych

Kierując się kryteriami zawartymi w punkcie 8.1 przeprowadzono cykl obliczeń dla układów elektrod detektora pośredniego o kształtach anody: tarczowym, pierścieniowym

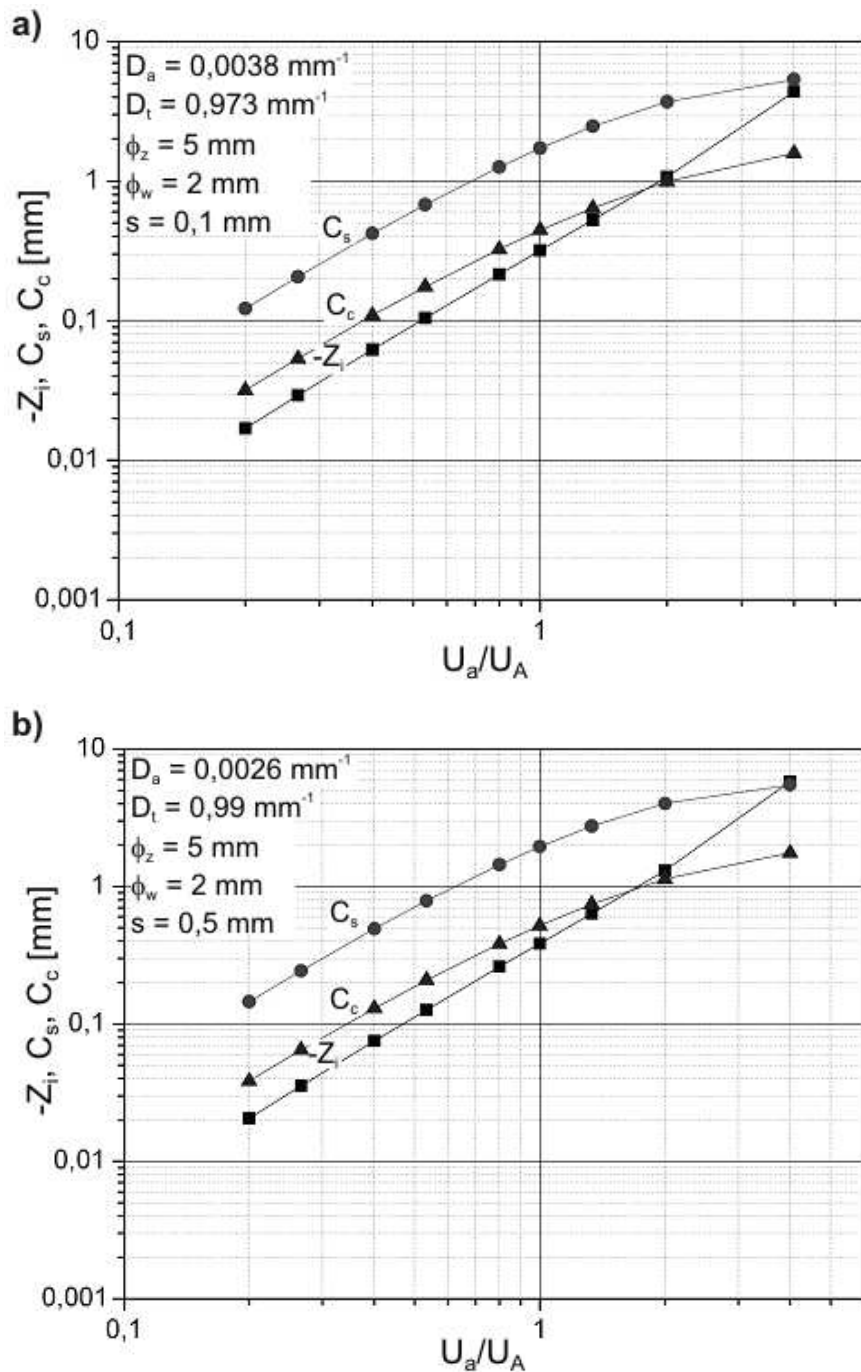
i cylindrycznym. Modelowy układ elektrod z anodą tarczową (oznaczany W1) pokazano na rys. 8.4. Jest to układ detekcyjny jednostopniowy (pośredni) z osiowo symetrycznym układem elektrod, taki jak pokazany w charakterze przykładu na rys. 8.1. Badania przeprowadzone na tym modelu zmierzały do poznania wpływu geometrii anody tarczowej na właściwości detektora, m.in. w celu uzyskania jak największego przechwyty pola elektrycznego anody (D_a) na powierzchni stolika przedmiotowego. Kierowano się również kryteriami związanymi z aberracjami, dążąc do ich minimalizacji.



Rys. 8.4. Układ detekcyjny w wariacie W1 (1 – obiekt $U = 0$ V, 2 – przestona dławiąca $U = 0$ V, 3 – anoda tarczowa $U_a = 4$ kV, 4 – tuleja ekranująca $U = 0$ V)



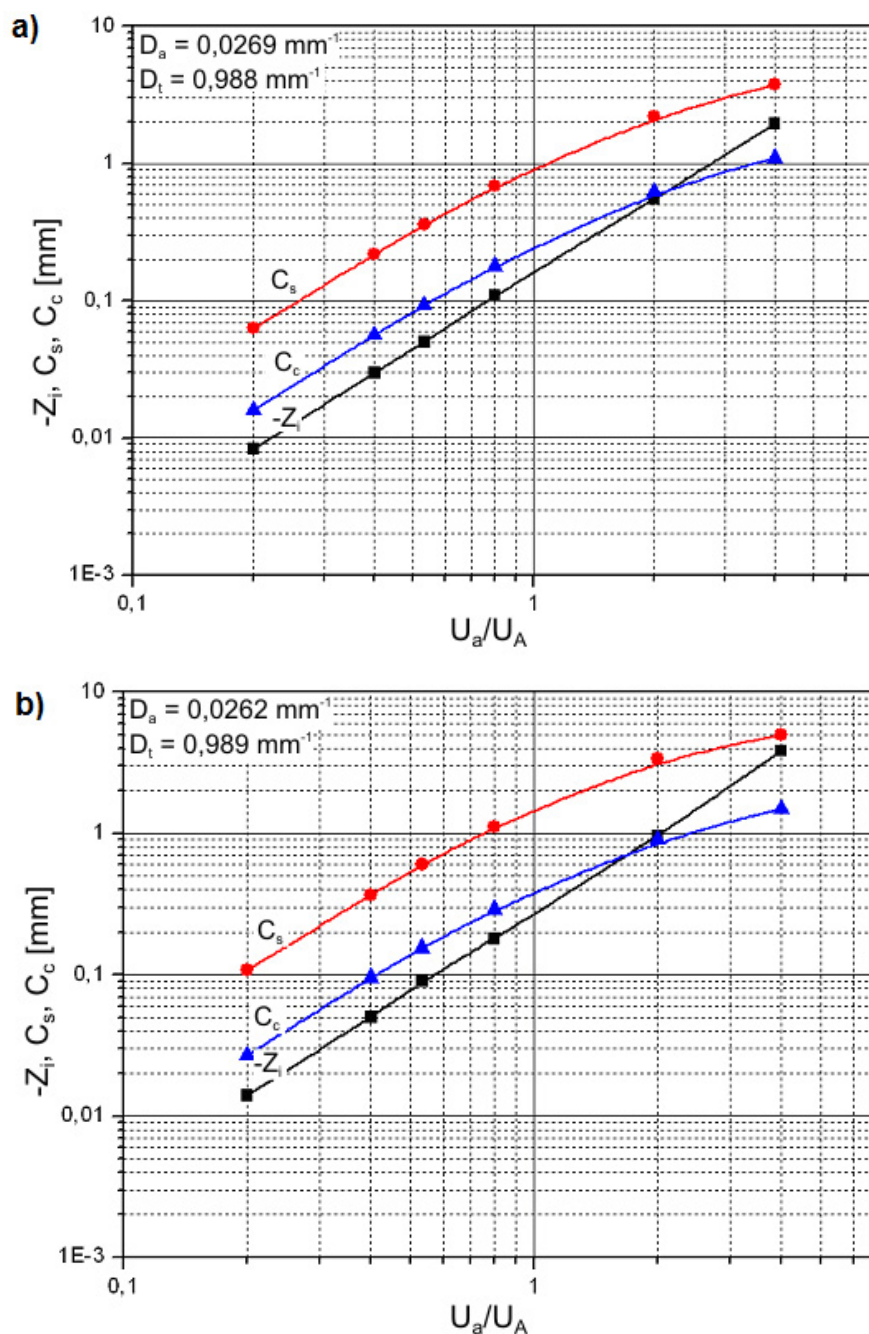
Rys.8.5. Przechwyt anody D_a w funkcji odległości s anody tarczowej (o średnicy zewnętrznej i wewnętrznej – odpowiednio: $\phi_z = 5$ mm, $\phi_w = 2$ mm, $l = 2,5$ mm) od przestony dławiącej.



Rys. 8.6. Położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i oraz współczynniki aberracji sferycznej C_s i chromaticznej C_c w funkcji współczynnika przyspieszenia U_a/U_A , w wariancie W1 detektora (przy $l = 2,5 \text{ mm}$): a) dla $s = 0,1 \text{ mm}$, b) dla $s = 0,5 \text{ mm}$

Wyniki obliczeń numerycznych dotyczących tego modelu przedstawiono na rys. 8.5 ÷ 8.9. Rys. 8.5. wskazuje, że wartość parametru przechwyty D_a rośnie w miarę zbliżania anody tarczowej do przesłony dławiącej i maksymalną jego wartość uzyskuje się dla odległości $s = 0,1 \text{ mm}$. Dalsze zbliżanie powoduje spadek wartości tego parametru. Z kolei rys. 8.6. przedstawia jak kształtują się właściwości elektrooptyczne reprezentowane przez

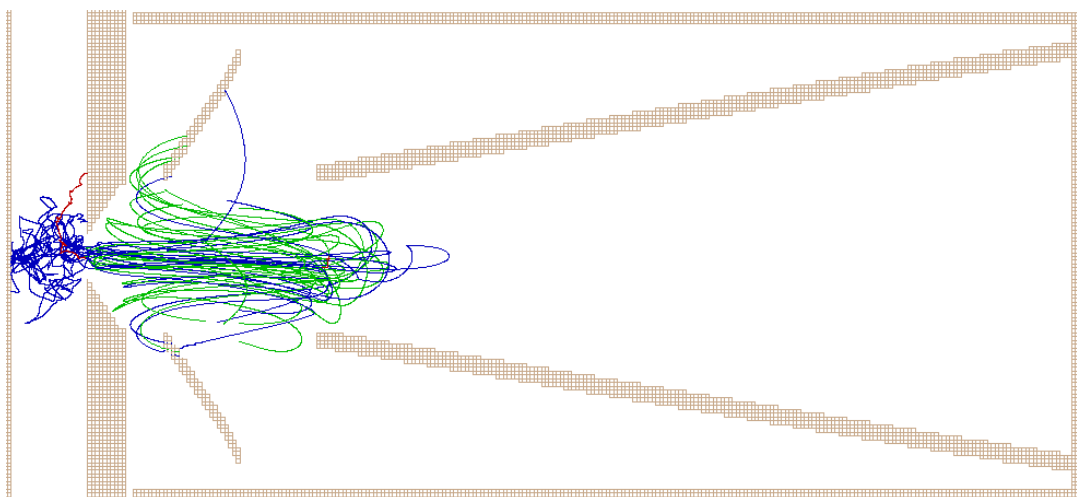
współczynniki aberracji sferycznej C_s i aberracji chromatycznej C_c oraz odległość ogniska soczewki obiektywowej Z_i od powierzchni stolika, dla dwóch odległości s . Zaobserwować można, że dla wartości $s = 0,1$ mm współczynniki aberracji są mniejsze niż dla $s = 0,5$ mm. Jednak taki detektor, w którym odległość między anodą tarczową a przesłoną dławiącą wynosiłaby tylko 0,1 mm byłby narażony na wyładowania elektryczne. Dlatego preferowana jest większa odległość.



Rys. 8.7. Położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i oraz współczynniki aberracji sferycznej C_s i chromatycznej C_c w funkcji współczynnika U_a/U_A , w wariancie WI detektora: a) dla $s = 0,5$ mm, $l = 1,5$ mm b) dla $s = 0,5$ mm, $l = 2$ mm

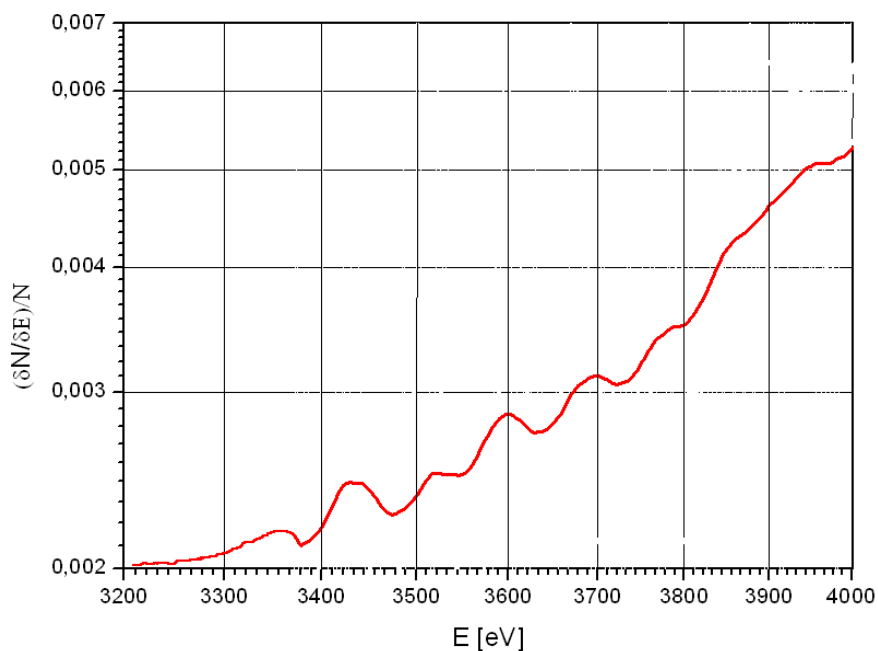
Dalsze wyniki obliczeń przedstawia rys. 8.7, na podstawie którego można stwierdzić, że zmniejszanie odległości między anodą tarczową a tuleją ekranującą, powoduje zmniejszenie współczynników aberracji.

Ostatecznie, po przebadaniu wpływu geometrii detektora na parametry elektronooptyczne, przeprowadzono symulacje w programie MC-SIMION w celu przeanalizowania sprawności detekcji. Symulacje dotyczyły wariantu W1 konfiguracji elektrod pokazanego na rys. 8.4.



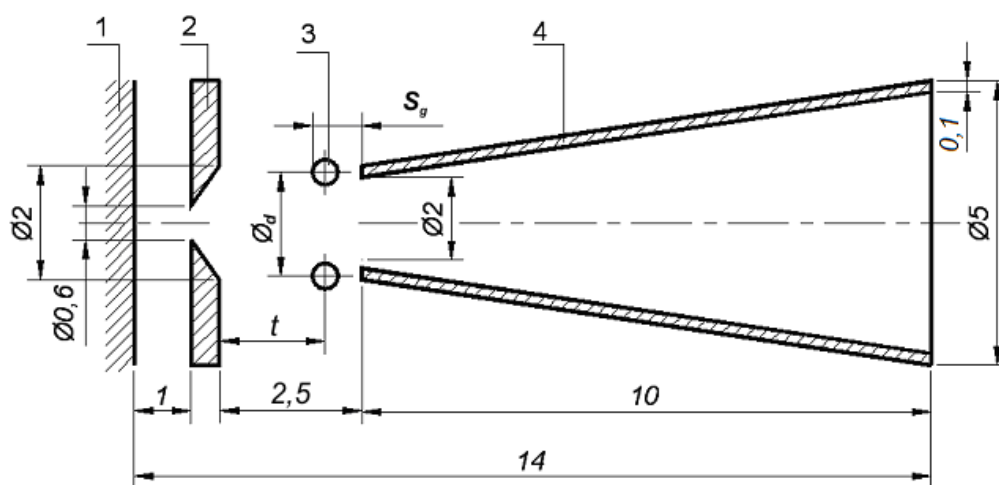
Rys. 8.8. Tory elektronów wtórnych dla wariantu W1 ($p_1 = 500 \text{ Pa}$, $p_2 = 50 \text{ Pa}$, $s = 0,5 \text{ mm}$, $l = 2,5 \text{ mm}$, $\varnothing_z = 5 \text{ mm}$, $\varnothing_w = 2 \text{ mm}$, SE – kolor niebieski, ESE – k. zielony)

Przykład torów elektronów pokazany na rys. 8.8 wskazuje, że we wspomnianym wariantcie detektora elektrony wykonują kilka oscylacji między przesłoną dławiącą i tuleją ekranującą ulegając zderzeniom nieelastycznym, w tym jonizującym, zanim trafią do anody. Ten drugi rodzaj zderzeń prowadzący do powielania elektronów (generacji elektronów środowiskowych ESE), zwykle ma miejsce w punktach zwrotnych oscylacji gdzie energia kinetyczna elektronów jest najmniejsza (przekrój czynny największy). Aby uchwycić ten proces ilościowo, wyznaczono rozkład energii elektronów na anodzie pokazany na rys. 8.9.

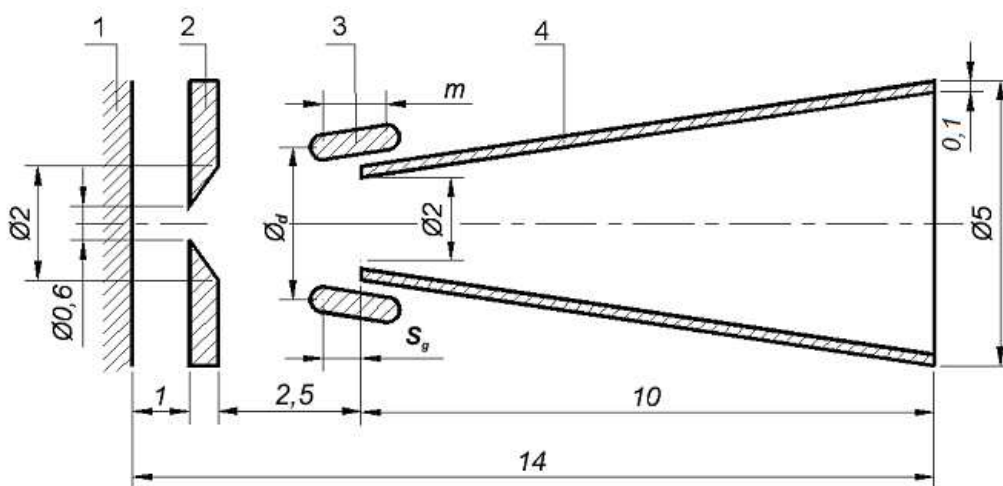


Rys. 8.9. Rozkład energii elektronów na anodzie w wariancie W1 ($p_1 = 500 \text{ Pa}$, $p_2 = 50 \text{ Pa}$, $s = 0,5 \text{ mm}$, $l = 2,5 \text{ mm}$, $\varnothing_z = 5 \text{ mm}$, $\varnothing_w = 2 \text{ mm}$)

Z obliczeń wynika, że średnia energia elektronów, które uderzyły w anodę wynosi 3206V. Przyjęto przy tym ciśnienie w komorze przedmiotowej 500 Pa, a w komorze detekcyjnej 50 Pa. Widać, że straty powodowane przez zderzenia z molekułami gazu, w podanych warunkach wynoszą około 20%. Należy sądzić, że znaczna część energii strat zostaje przetworzona na sygnał świetlny, w procesie relaksacji wzbudzeń i rekombinacji jonów i elektronów. Część energii rekombinujących par jon – elektron ulega jednak zamianie na ciepło, stanowiąc rzeczywistą stratę.



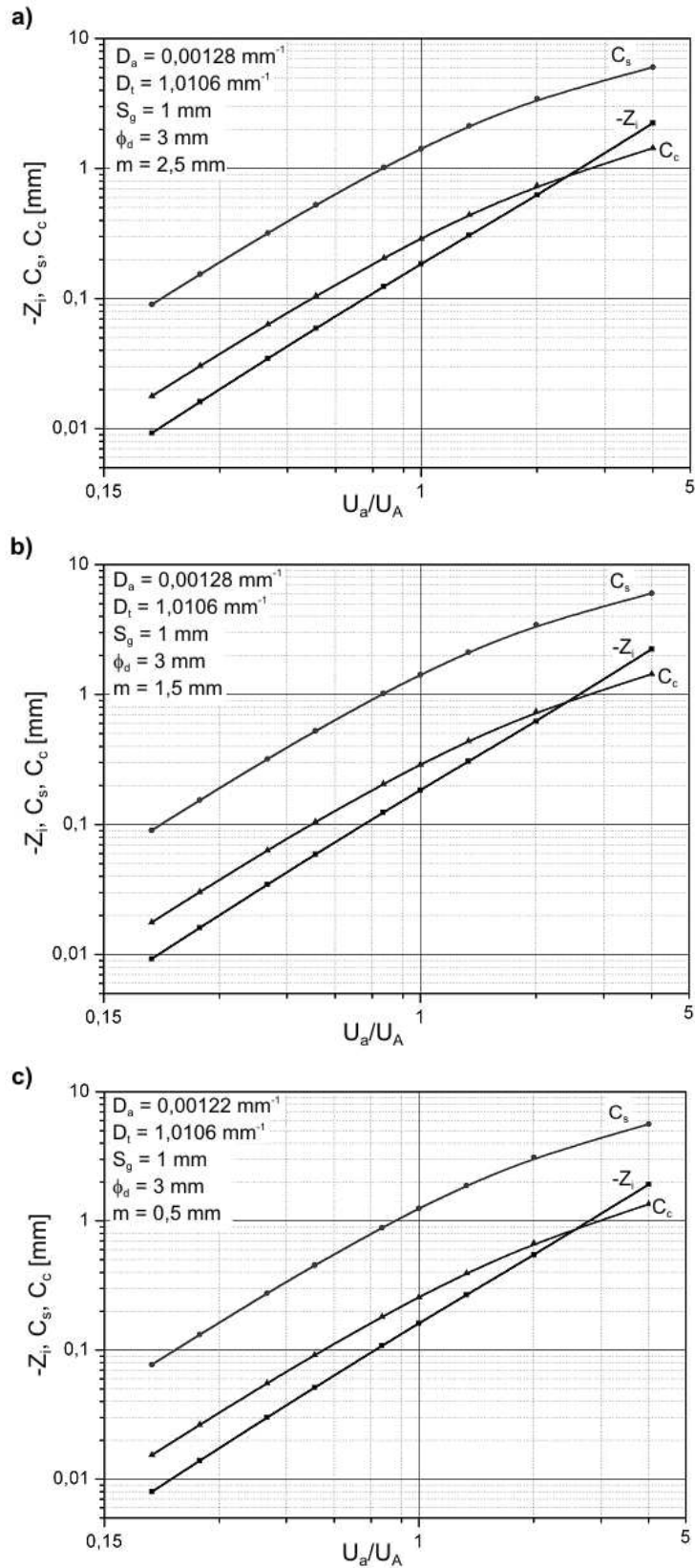
Rys. 8.10. Układ detekcyjny W2a (1 – obiekt $U = 0 \text{ V}$, 2 – przestona dławiąca $U = 0 \text{ V}$, 3 – anoda pierścieniowa $U_a = 4 \text{ kV}$, 4 – tuleja ekranująca $U = 0 \text{ V}$)



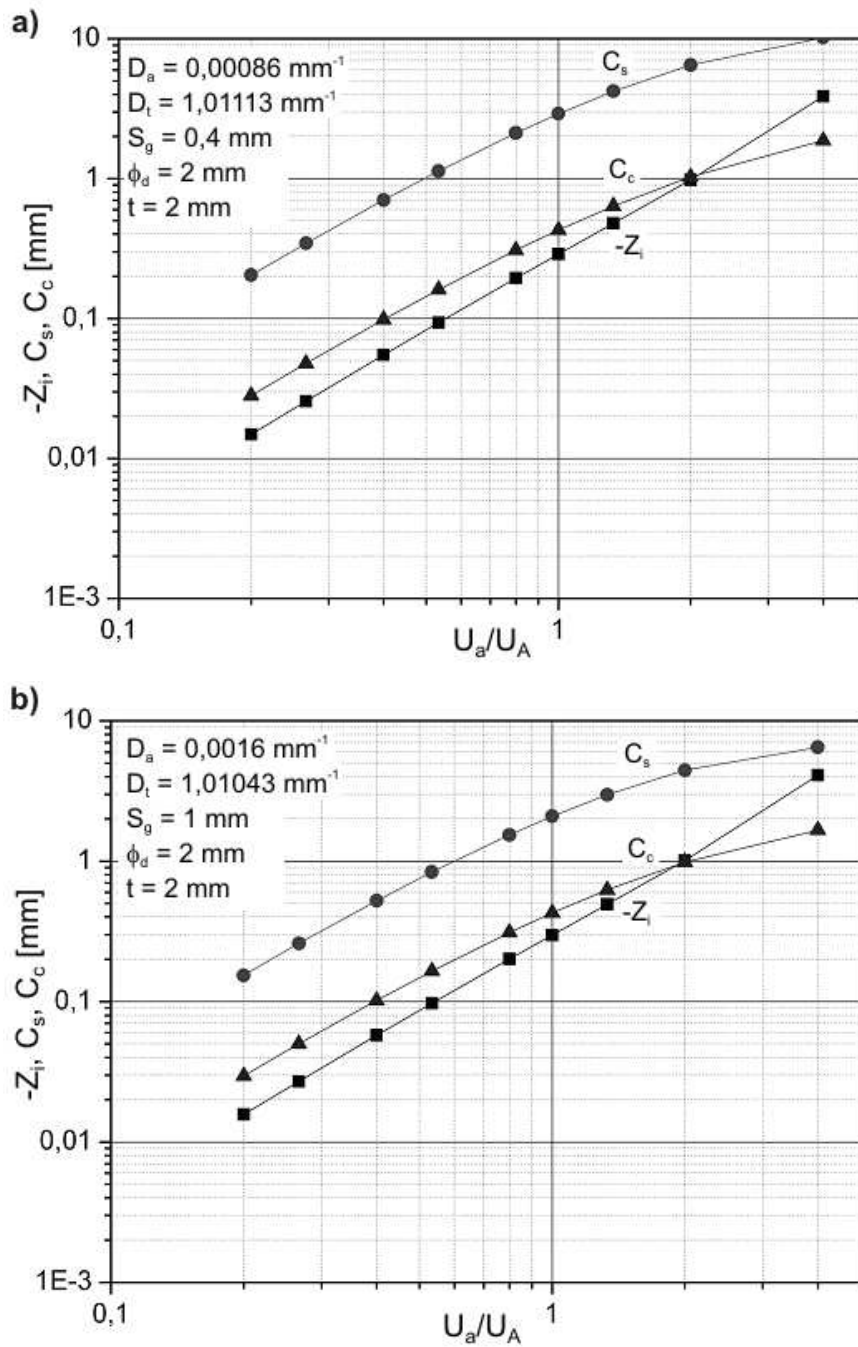
Rys. 8.11. Układ detekcyjny W2b (1 – obiekt $U = 0$ V, 2 – przesłona dławiąca $U = 0$ V, 3 – anoda pierścieniowa - cylindryczna $U_a = 4$ kV, 4 – tuleja ekranująca $U = 0$ V)

Kolejnym badanym wariantem był układ z anodą w postaci pierścienia z drutu (wariant W2a – rys. 8.10) oraz pierścienia cylindrycznego (wariant W2b – rys. 8.11). Tak jak w wariacie W1, badania skoncentrowane były na uzyskaniu jak największego przechwyty elektronów oraz uzyskaniu jak najmniejszej aberracji sferycznej C_s i aberracji chromatycznej C_c . Rys. 8.12 przedstawia wartości aberracji dla trzech szerokości pierścienia m w wariacie W2b. Zmniejszanie tej szerokości skutkuje mniejszymi wartościami aberracji, dlatego kolejnym krokiem optymalizacji były badania dla anody w postaci pierścienia z drutu lub taśmy. Wyniki przedstawiają rysunki 8.13 ÷ 8.15.

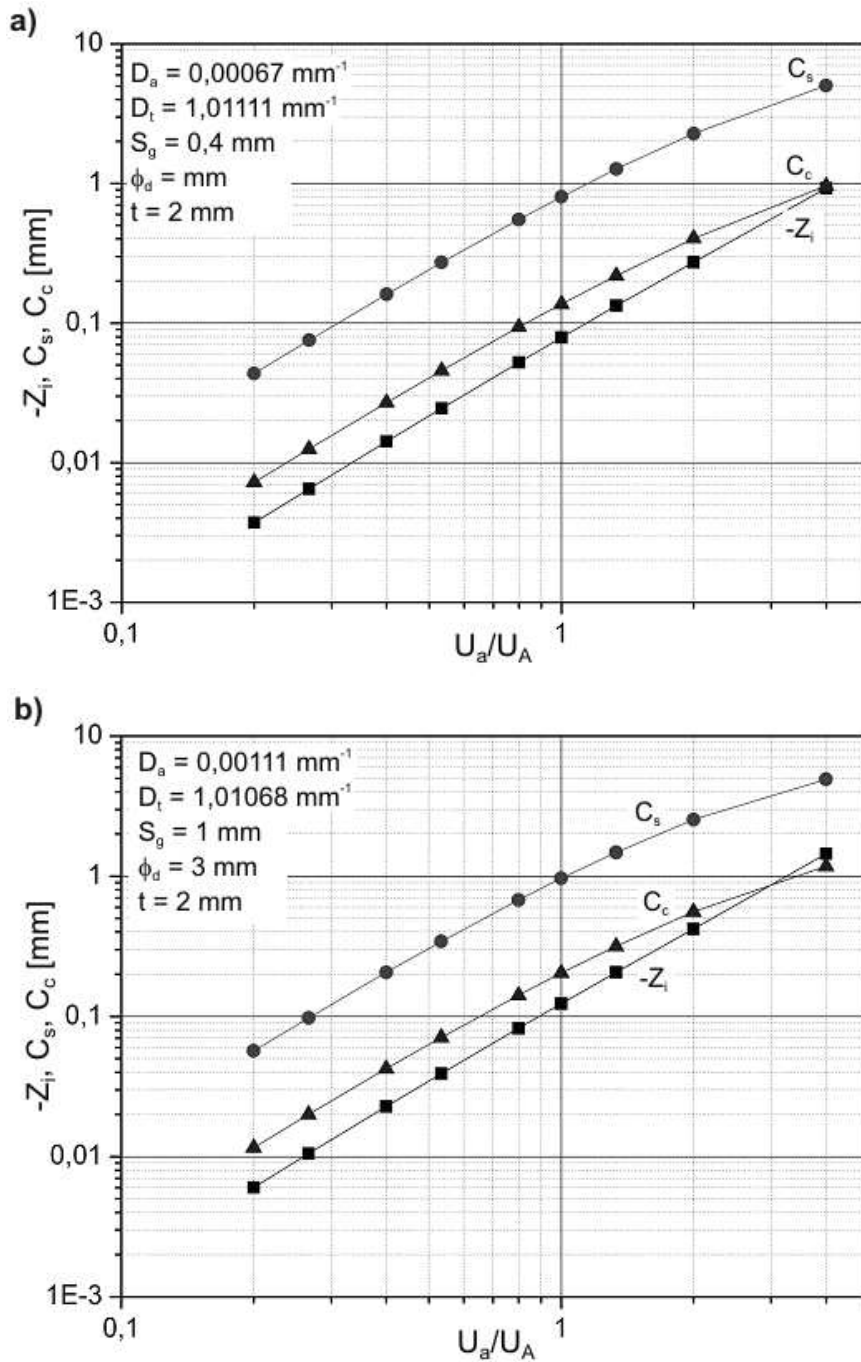
W dalszych krokach optymalizacji stwierdzono, że zmniejszanie odległości między anodą a przesłoną dławiącą powoduje wzrost współczynnika przechwyty oraz zmniejszanie aberracji. Również zwiększanie średnicy \varnothing_d powoduje zmniejszanie aberracji, jednak przy jednoczesnym zmniejszaniu parametru D_a . Zatem ostateczna konfiguracja będzie kompromisem wymienionych zależności i wynikać będzie z aktualnej potrzeby przy projektowaniu detektora.



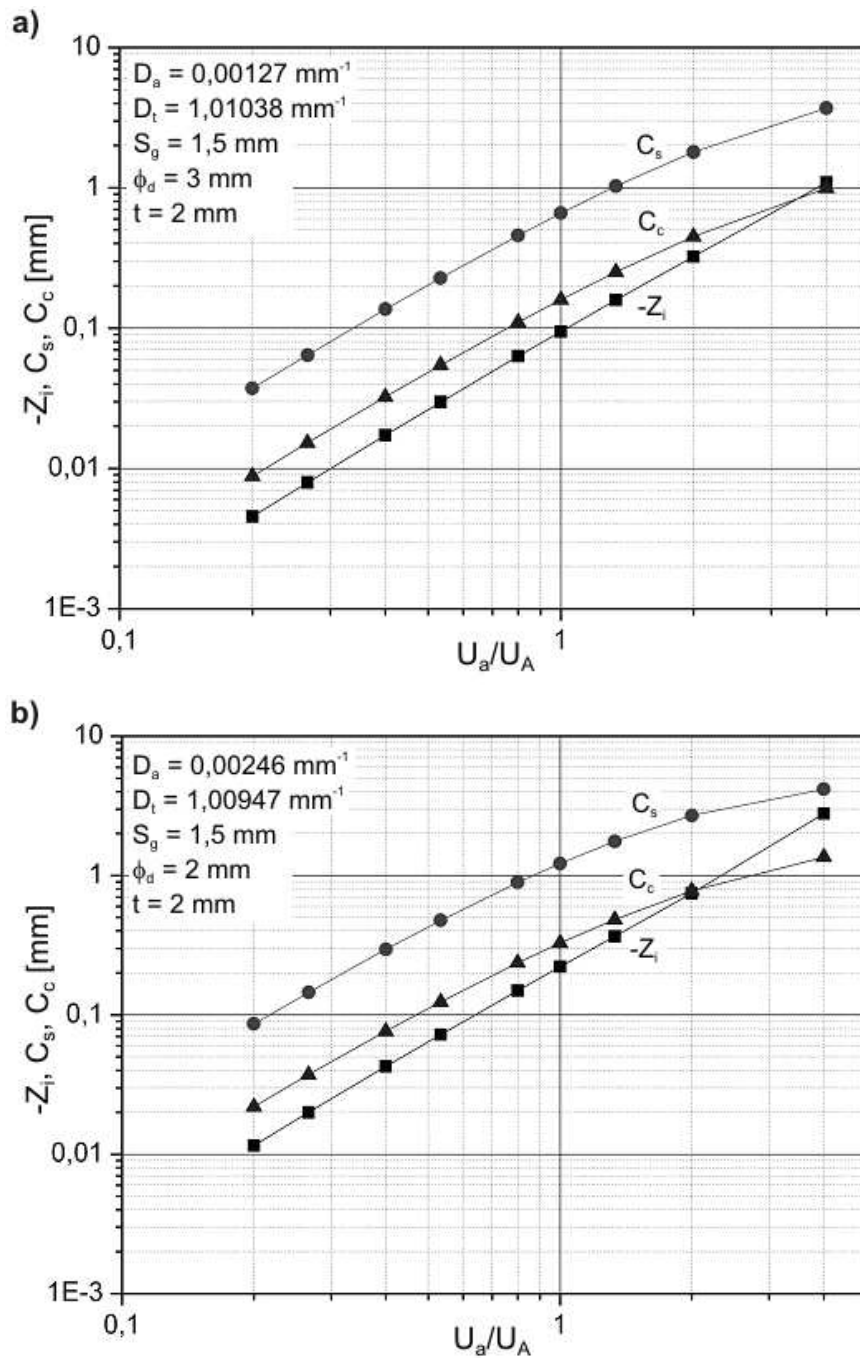
Rys. 8.12. Położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i oraz współczynniki aberracji sferycznej C_s i chromaticznej C_c w funkcji współczynnika przyspieszenia, dla anody w wariacie W2b, ($U_a = 4 \text{ kV}$, $S_g = 1 \text{ mm}$, $\phi_d = 3 \text{ mm}$) dla różnych szerokości anody: a) $m = 2,5 \text{ mm}$; b) $m = 1,5 \text{ mm}$; c) $m = 0,5 \text{ mm}$



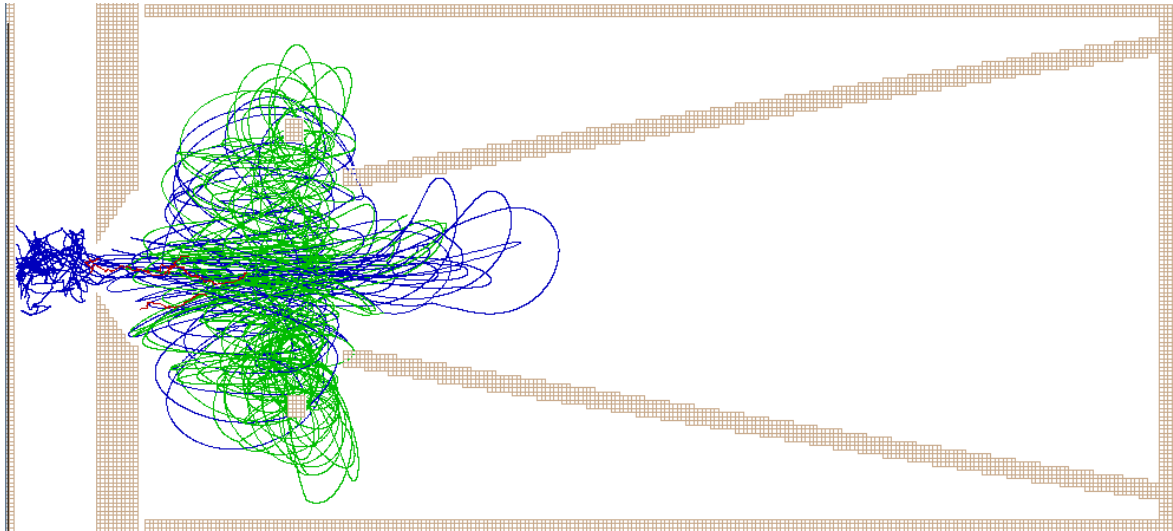
Rys. 8.13. Położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i oraz współczynniki aberracji sferycznej C_s i chromatycznej C_c w funkcji współczynnika przyspieszenia, dla anody w wariacie W2a, ($U_a = 4 \text{ kV}$, $t = 2 \text{ mm}$, $\phi_d = 2 \text{ mm}$) dla różnych wartości wysunięcia anody: a) $S_g = 0,4 \text{ mm}$ b) $S_g = 1 \text{ mm}$.



Rys. 8.14. Położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i oraz współczynniki aberracji sferycznej C_s i chromatycznej C_c w funkcji współczynnika przyspieszenia, dla anody w wariacie W2a, ($U_a = 4 \text{ kV}$, $t = 2 \text{ mm}$, $\phi_d = 3 \text{ mm}$) dla różnych wartości wysunięcia anody: a) $S_g = 0,4 \text{ mm}$ b) $S_g = 1 \text{ mm}$.



Rys. 8.15. Położenie punktu ogniskowania soczewki obiektywowej Z_i oraz współczynniki aberracji sferycznej C_s i chromatycznej C_c w funkcji współczynnika przyspieszenia, dla anody w wariancie W2a, ($U_a = 4 \text{ kV}$, $t = 2 \text{ mm}$, $S_g = 1,5 \text{ mm}$) dla różnych średnic anody: a) $\phi_d = 3 \text{ mm}$ b) $\phi_d = 2 \text{ mm}$.



Rys. 8.16. Tory elektronów wtórnych w układzie detekcyjnym W2a ($p_1 = 500 \text{ Pa}$, $p_2 = 50 \text{ Pa}$, $\varnothing_d = 3 \text{ mm}$, $S_g = 0,4 \text{ mm}$, $t = 2 \text{ mm}$)

Z kolei, na rys. 8.18 pokazano przykład torów elektronów dla układu detekcyjnego W2a. Energia średnia (przy $U_a = 4000 \text{ V}$) wynosi w tym wypadku 3000 eV , a więc średnie straty powodowane przez zderzenia wynoszą około 25% . Oznacza to dużą liczbę zderzeń nieelastycznych wynikającą ze znacznego wydłużenia drogi elektronów do anody, na skutek ich wielokrotnych oscylacji wokół anody o stosunkowo małym przekroju poprzecznym. Można zatem oczekiwać, że udział sygnału świetlnego uzyskanego na skutek wzbudzenia molekuł gazu w wyjściowym sygnale świetlnym będzie tu relatywnie duży. Dzieje się to jednak bez straty dla sygnału generowanego w scyntylatorze i sygnału całkowitego, bowiem łączy się z powielaniem elektronów w zderzeniach jonizujących.

8.7. Wnioski

Nawiązując do obowiązującej w świecie medycznym zasady „przede wszystkim nie zaszkodzić”, zbadano błędy ogniskowania, które mógłby wprowadzić postulowany system detekcyjny o symetrii osiowej, powodując pogorszenie rozdzielczości mikroskopu. Ponieważ założenie symetrii eliminuje najczęściej spotykany błąd – astygmatyzm osiowy, pozostały dwa kluczowe błędy, limitujące rozdzielczość SEM – aberracja sferyczna i chromatyczna. Jednak miniaturowa soczewka pojedyncza, jaką jest system detekcyjny dla wiązki pierwotnej, wykazuje bardzo małe wartości współczynników tych aberracji. Rosną one wprawdzie wraz z siłą tej soczewki, zależną od stosunku napięcia anody detektora do napięcia przyspieszającego wiązkę pierwotną U_d/U_A , lecz nawet dla wartości 1 tej relacji, są

kilkakrotnie mniejsze niż odpowiadające wartości dla soczewek obiektywowych standardowych SEM. Przyjmując $U_a/U_A = 1$ jako wartość graniczną można będzie zejść z napięciem przyspieszającym do pojedynczych kV bez obawy nadmiernego wzrostu aberracji.

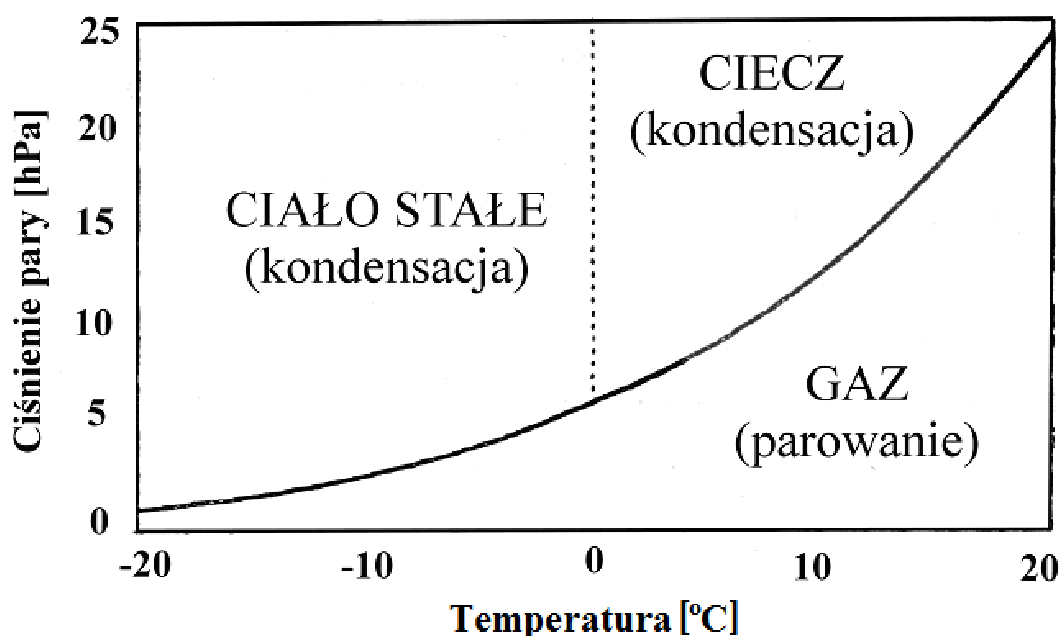
Zgodnie z przedstawioną na wstępie rozdziału koncepcją detekcji końcowej, przyjęto metodę konwersji sygnału elektronowego na sygnał świetlny odbierany przez fotodetektor (fotopowielacz) i powtórnie przetwarzany na sygnał elektryczny. Jest to zatem idea detektora scyntylacyjnego, pracującego jednak przy obniżonym napięciu ($U_a < 5$ kV) z wykorzystaniem dwóch typów scyntylatorów: scyntylatora gazowego, który stanowi gaz wypełniający komorę pośrednią i scyntylatora proszkowego pokrywającego anodę. Danilatos już w swych wcześniejszych pracach [21] wspominał, że scyntylatory gazowe charakteryzują się niską wydajnością i ostatecznie zrezygnował z tej formy detekcji. Z drugiej strony, pozytywne wyniki w detekcji jednostopniowej z konwersją gazową (rozdz. 5) pokazują, że można tą drogą uzyskać sygnał wystarczający do obrazowania. Ostatecznie jednak, oczekuje się tutaj, że właściwa konwersja na sygnał świetlny następuje w scyntylatorze proszkowym, bowiem ponad trzy czwarte energii kinetycznej elektronów przetwarzana jest na powierzchni anody. Tu jednak wyłania się problem wydajności konwersji, która dla scyntylatorów proszkowych (np. P47) wynosi około 100 fotonów/MeV. Stosunkowo niskie napięcie anodowe ($U_a < 5$ kV) i jeszcze mniejsza (20 % – 25 %) energia średnia elektronów sugeruje ich przetwarzanie na fotony z ułamkową wydajnością. Niezbędne jest zatem wzmocnienie gazowe sygnału, co najmniej o rząd przed każdym etapem powodującym jego tłumienie (przesłona dławiąca, scyntylator), aby nie dopuścić do spadku jego poziomu poniżej wartości początkowej. Przy narastającym ciągle poziomie szumu, oznaczałoby to nieodwracalne zepsucie relacji sygnał szum i jakości obrazu. A trzeba jeszcze uwzględnić straty na kolejnych etapach transportu sygnału świetlnego, tj. scyntylator, światłowód, fotokatoda, emisja fotoelektronów, powielanie elektronów. Trzeba przyznać, że wymienione tu problemy wymagają poważnego rozpatrzenia ilościowego, które powinno umożliwić trudną optymalizację wzmiankowanego procesu i autor ma nadzieję, że to nastąpi w niedalekiej przyszłości.

9. Badania doświadczalne

9.1. Utrzymanie środowiska gazowego próbki

9.1.1. Środowisko gazowe w warunkach chłodzenia próbki

W ramach środowiskowej skaningowej mikroskopii elektronowej (ESEM) opracowano wiele procedur, których celem było rozszerzenie gamy preparatów, które mogą być badane za pomocą wiązki elektronowej, m.in. preparatów zawierających wodę [30, 48, 74, 76, 88, 121, 127]. Technika ta pozwala na badanie cech dotyczących rozkładu wody w różnorodnych materiałach uwodnionych, zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych. ESEM pozwala utrzymać wodę we wszystkich trzech stanach skupienia, poprzez odpowiednią kontrolę warunków panujących w komorze przedmiotowej tj. zapewnianie równowagi termodynamicznej w zakresie ciśnienia i temperatury (rys. 9.1).



Rys. 9.1. Standardowa krzywa ciśnienia par dla wody. Linia oddzielająca fazy to linia równowagi między stanami płynnym i gazowym oraz stanem stałym i gazowym występującym dla danego ciśnienia i temperatury powierzchni próbki.

W ten sposób próbki, w których woda tworzy integralną część mikrostruktury, mogą być badane w ich naturalnym stanie, z rozdzielczością typową dla mikroskopu elektronowego, bez konieczności stosowania złożonej procedury przygotowania preparatów oraz niebezpieczeństwa wprowadzenia artefaktów. Dodatkowo, możliwe jest obserwowanie

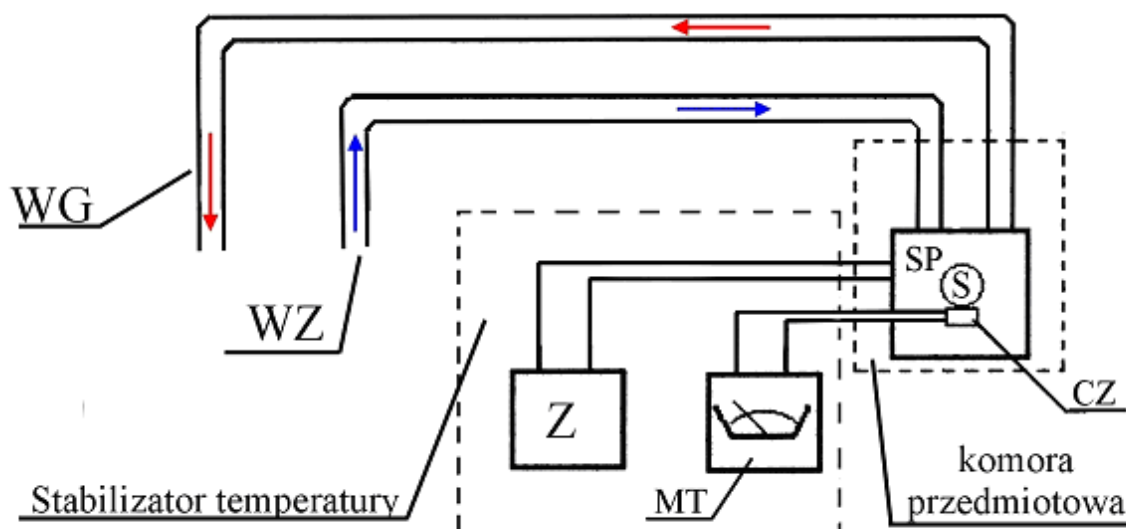
w czasie rzeczywistym wodnych reakcji chemicznych i fizycznych. Przy badaniu próbek zawierających wodę najbardziej efektywnym gazem, używanym w ESEM, jest para wodna. W idealnych warunkach, woda podczas obserwacji nie może kondensować ani parować z badanej próbki, ponieważ zmieniłoby to właściwości preparatu. Dlatego niezbędne jest zapewnienie warunków równowagi termodynamicznej drogą balansu temperatury i ciśnienia na powierzchni preparatu, dla których wilgotność względna wynosi 100 %. Warunki te kontrolowane są przez stabilizację temperatury oraz ciśnienia gazu. W zakresie temperatur od fizjologicznej (około 40 °C) do temperatury nieco powyżej zera, stan nasycenia wilgotności względnej (tj. stan na granicy faz ciecz/gaz) występuje dla ciśnień około 2,5 – 26 hPa. Jest to dokładnie zakres ciśnień, dla których para wodna daje najbardziej efektywne wzmocnienie sygnału w ESEM. Stąd, typowe warunki pracy dla próbek uwodnionych są następujące: 3 °C oraz 7,5 hPa ciśnienia pary wodnej, co utrzymuje próbkę w jej naturalnym stanie, stwarzając przy tym dobre warunki obrazowania.

Dużym wyzwaniem jest wprowadzenie próbki z warunków zewnętrznych do warunków odpowiednich do obserwacji, panujących w mikroskopie. Ciśnienie w komorze musi zostać obniżone od 1000 hPa do około 6,5 hPa, podczas gdy skład gazu musi zostać zmieniony z otaczającej atmosfery do czystej pary wodnej. Równocześnie temperatura próbki musi zostać obniżona do kilku °C. Jeśli całkowite ciśnienie w komorze będzie obniżane zbyt szybko, to ciśnienie pary wodnej spadnie poniżej stanu nasycenia i próbka zostanie odwodniona. Odwrotnie, jeśli temperatura spadnie zbyt szybko, para wodna może kondensować na próbce.

Próbki mające fragmenty o słabym kontakcie cieplnym (na przykład długie włókno wystające z większej części próbki) oraz mające niską przewodność cieplną, typową dla próbek biologicznych, mogą nastręczyć wiele problemów. W szczególnych wypadkach, może dojść do ustalenia gradientu temperatury w poprzek próbki, co spowoduje że stolik chłodzi główną część próbki do określonej temperatury, a obszar obrazowany jest znacznie cieplejszy. W ten sposób zimniejsze fragmenty mogą być nasycane skondensowaną parą, podczas gdy cieplejsze są odwadniane [128]. Należy zatem przed przystąpieniem do badań wspomnianych preparatów opanować utrzymywanie atmosfery gazowej ponad próbką.

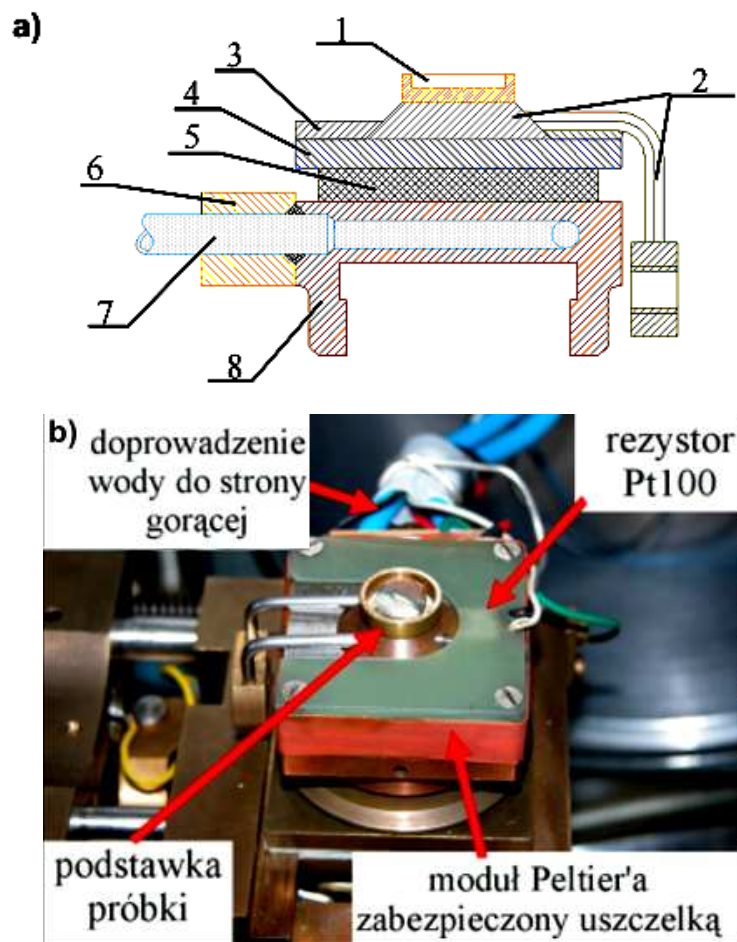
W Laboratorium Urządzeń Elektronooptycznych Z2/WEMiF podjęto prace nad własnym systemem chłodzenia próbek, umożliwiającym bezpieczne przetransportowanie preparatu biologicznego do wnętrza mikroskopu, dysponującego uproszczonym systemem pompowania różnicowego. System składa się z dwóch chłodziarek. Pierwsza – główna ma za zadanie chłodzić i utrzymywać stabilne warunki atmosfery nad próbką podczas obrazowania.

Druga natomiast jest chłodziarką mobilną, która umożliwia schłodzenie preparatu poza mikroskopem oraz przeprowadzenie go przez służbę mikroskopu do jego wnętrza.



Rys. 9.2. Schemat blokowy systemu chłodzenia próbki w komorze przedmiotowej (chłodziarka główna): WZ – woda „zimna” chłodząca stronę gorącą modułu Peltiera, WG – woda „gorąca”, Z – zasilacz modułu Peltiera, MT – miernik temperatury, S – podstawka próbki, CZ – czujnik temperatury, SP – stolik przedmiotowy.

Schemat blokowy chłodziarki głównej przedstawiony został na rys. 9.2. Składa się na nią chłodzony stolik przedmiotowy z wbudowanym modulem Peltiera, potocznie zwany „stolikiem Peltiera”. Strona gorąca modułu chłodzona jest wodą wodociągową doprowadzaną wężykami igielitowymi. Strona zimna modułu stabilizuje temperaturę uchwytu próbki, a co za tym idzie, temperaturę obserwowanego preparatu. Pracą chłodziarki steruje zasilacz modułu Peltiera z miernikiem temperatury. Elementem pełniącym funkcję czujnika temperatury jest rezystor platynowy Pt100. Umieszczony jest on po stronie zimnej modułu. Schematyczny przekrój chłodzonego stolika przedmiotowego przedstawiono na rys. 9.3a, natomiast na rys. 9.3b pokazano jego wygląd zewnętrzny z zaznaczonymi głównymi elementami.

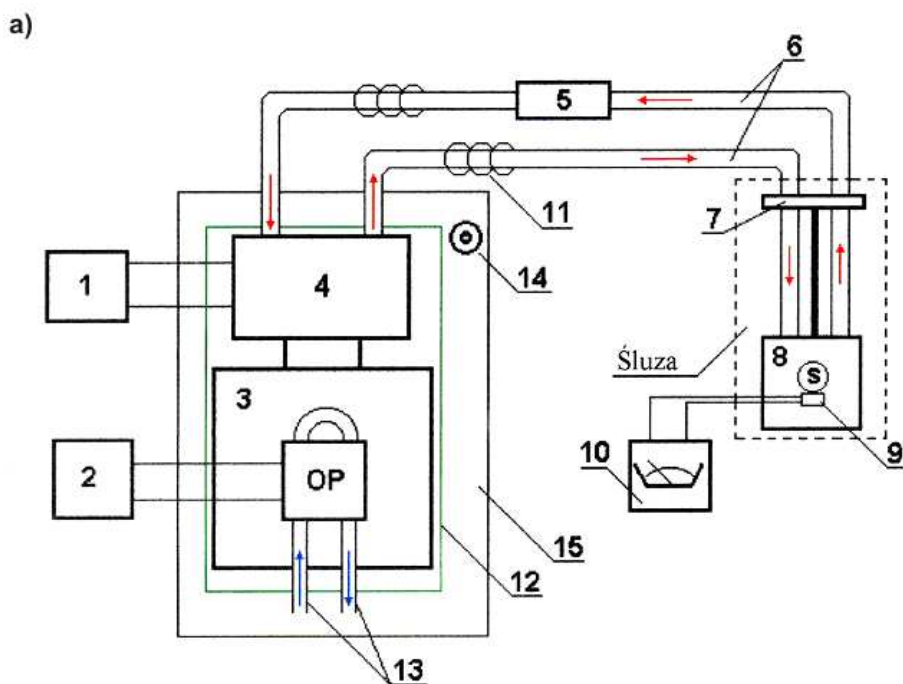


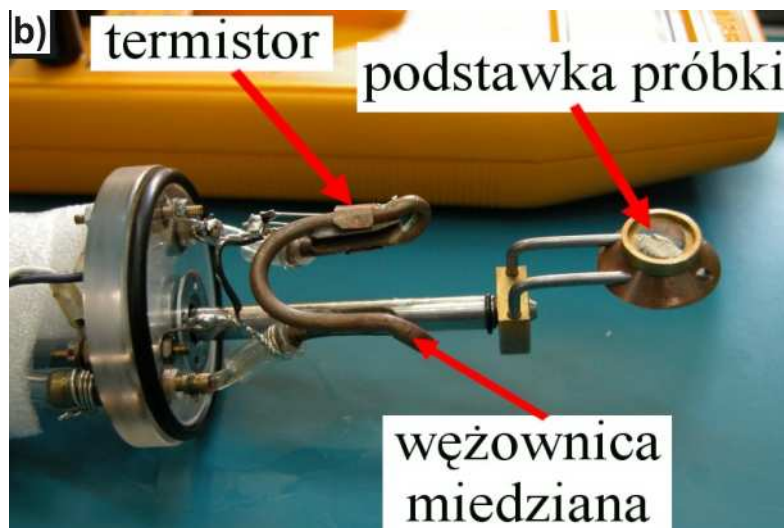
Rys. 9.3. Chłodziarka główna: a) przekrój przez stół przedmiotowy (1 – podstawka preparatu, 2 – uchwyt podstawki preparatu, 3 – płytkę dociskową, 4 – płytkę ekranującą moduł Peltiera, 5 – ogniwo Peltiera, 6 – kostka dociskowa, 7 – wąż doprowadzający wodę chłodzącą stronę gorącą ogniwa Peltiera, 8 – korpus stolika przedmiotowego chłodzony wodą wodociągową); b) chłodziarka zamontowana w mikroskopie.

Podczas realizacji pracy doktorskiej opracowano moduł automatycznego stabilizatora temperatury, gdyż ręczne ustawianie temperatury za pomocą zasilacza przysparzało wielu problemów podczas prób obrazowania. Chłodzenie próbek charakteryzuje się pewną bezwładnością wynikającą z bezwładności cieplnej chłodzonych elementów stolika, w związku z tym trudno jest reagować skutecznie na obserwowane zmiany jego temperatury. Może je spowodować np. zmiana ciśnienia pary wodnej powodująca jej kondensację i oddawanie ciepła parowania, lub odwrotnie pobieranie tego ciepła przy wzmożonym parowaniu. Z kolei zamrażanie wody powoduje konieczność odprowadzenia dodatkowej porcji energii cieplnej związanej z kolejną zmianą stanu skupienia. Wspomniane zjawiska powodują histerezę sterowania chłodzeniem stolika i stabilizacji temperatury praktycznie nie udaje się rozwiązać stosując elektroniczny system typu analogowego. W związku z tym do zasilania i stabilizacji temperatury chłodzonego stolika głównego został opracowany

stabilizator cyfrowy wyposażony w mikroprocesor. Umożliwia on utrzymanie stabilnej temperatury stolika z dokładnością do 0,05 °C. Należy jednak pamiętać, że stabilizacja temperatury dotyczy stolika, a nie próbki. Ze względu na wspomniane już problemy z kontaktem termicznym i przewodnością cieplną preparatów, a także niejednorodnym rozkładem ciśnienia wokół nich, utrzymanie obiektów biologicznych w stanie naturalnym nadal nie jest prostym zadaniem.

Chłodzenie próbek podczas obrazowania nie wystarcza do przeprowadzenia badań nad preparatami biologicznymi. Przed przystąpieniem do badań cała objętość mikroskopu zostaje odpompowana do wysokiej próżni. Po tym następuje ustalenie parametrów wiązki oraz wstępne ustawienie detektora i ewentualna próba zobrazowania powierzchni stolika przedmiotowego w próżni. Dopiero wtedy możliwe jest wprowadzenie gazu do komory przedmiotowej i ustalenie ciśnienia roboczego. Czas pompowania mikroskopu wynosi ok. 45 min. Tak długi czas ekspozycji w próżni wpłynąłby destrukcyjnie na próbkę biologiczną znajdującą się we wnętrzu mikroskopu. Dlatego należało wykorzystać śluzę służącą do wymiany próbek, w którą wyposażona jest większość mikroskopów elektronowych. Śluza przed otwarciem również wymaga odpompowania w celu wyrównania ciśnień wewnątrz śluzy z ciśnieniem w komorze przedmiotowej. Pompowanie śluzy trwa stosunkowo krótko, jednak i w tym czasie może nastąpić gwałtowne parowanie z powierzchni preparatu. Aby temu zapobiec zastosowano wspomnianą drugą chłodziarkę. Schemat chłodziarki wstępnej przedstawiono na rys. 9.4a.





Rys. 9.4. System chłodzenia próbki w śluzie: a) schemat systemu (1 – zasilacz pompki, 2 – zasilacz modułów Peltiera, 3 – wymiennik ciepła cieczy chłodzącej, 4 – pompka elektryczna, 5 – zbiornik wyrównawczy, 6 – wężyk doprowadzający ciecz chłodzącą do chłodziarki wstępnej, 7 – zespół manipulatora śluzy, 8 - chłodziarka wstępna, 9 – czujnik temperatury (termistor), 10 – miernik rezystancji, 11,12 – izolacja cieplna, 13 – wężyk doprowadzający wodę chłodzącą do stron gorących modułów Peltiera, 14 – regulacja temperatury (potencjometr), 15 – obudowa termostatu, S – podstawa próbki, OP – ogniwo Peltiera), b) chłodziarka zamontowana do manipulatora śluzy.

Podstawowym elementem chłodziarki wstępnej (rys. 5.2) jest węzownica miedziana, do której wsuwany jest uchwyt próbki. Przez węzownicę przepompowywana jest ciecz chłodząca (etanol lub glikol). Schładzana jest ona przez dwa moduły Peliera zamocowane na korpusie pompki obiegu cieczy chłodzącej. Wężyki doprowadzające schłodzoną ciecz do węzownicy, odizolowane są termicznie od otoczenia. Do węzownicy przymocowano termistor 10 k Ω pełniący funkcję czujnika temperatury. Strony gorące modułów Peltiera chłodzone są wodą wodociągową, doprowadzaną wężykami igielitowymi. Temperatura cieczy chłodzącej stabilizowana jest przy użyciu termostatu, który w wypadku zbyt wysokiej temperatury włącza, a w wypadku zbyt niskiej temperatury wyłącza zasilanie modułów Peltiera. Czujnikiem temperatury termostatu, jest tranzystor zamocowany na korpusie pompki.

9.1.2. Dozowanie gazu

Poza chłodzeniem preparatu ważnym elementem utrzymywania prawidłowego ciśnienia i składu gazu w komorze przedmiotowej jest system dozowania gazu. W zasadzie nie ma większego problemu w dozowaniu takich gazów jak azot, argon, czy dwutlenek węgla, gdyż są to gazy technologiczne, które można dostać w odpowiednio przygotowanych butlach.

Są to gazy czyste więc po odpompowaniu mikroskopu do wysokiej próżni utrzymanie odpowiedniej atmosfery w komorze przedmiotowej zależy jedynie od jakości zaworów dozujących i możliwości pomiaru ciśnienia bezpośrednio w komorze.

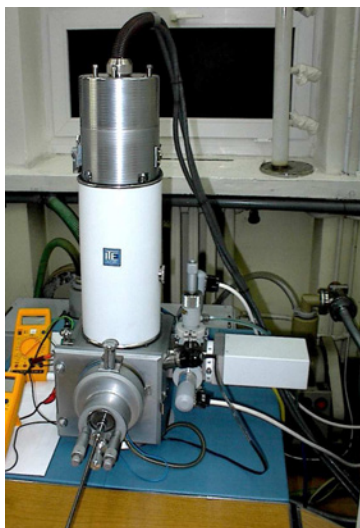
W wypadku dostępnych w Laboratorium Urządzeń Elektronooptycznych mikroskopów (w tym dwóch własnej konstrukcji), możliwości precyzyjnego dozowania gazu były ograniczone. Odpowiednia konstrukcja głowicy detekcyjnej opisanej w rozdziale 5 umożliwiała przyłączenie dwóch próżniomierzy, na wlocie komory przedmiotowej oraz na wylocie komory pośredniej. Dzięki temu realizowany był pomiar ciśnienia na peryferiach komory przedmiotowej. Nie było jednak możliwe zmierzenie ciśnienia gazu w okolicy próbki, czyli w miejscu, w którym prawidłowe ciśnienie powinno być utrzymane. Przyczyną niejednorodności rozkładu ciśnienia w komorze przedmiotowej jest otwór w dolnej przesłonie dławiącej, zasysający gaz z wnętrza komory, który jest uzupełniany za pomocą zaworu dozującego. W rezultacie uzyskuje się stan równowagi dynamicznej i stabilny rozkład ciśnienia w obrębie komory przedmiotowej. Należy się przy tym liczyć, że w najbliższym sąsiedztwie otworu przesłony występuje pewien gradient ciśnienia, jednak z obliczeń numerycznych przeprowadzonych przez Danilatos [25] wynika, że obszar istotnych niejednorodności koncentracji gazu jest bardzo mały (rys. 4.3), zbliżony rozmiarami do średnicy otworu w przesłonie (około 0,5 mm). Jeśli odległość preparatu od przesłony jest większa od średnicy jej otworu, to można uznać, że ciśnienie gazu jest przy jego powierzchni w przybliżeniu równe ciśnieniu w objętości komory przedmiotowej, mierzonemu przez przyłączoną do niej głowicę próżniomierza. Jako zaworu dozującego w opisywanym wypadku używano zaworu iglicowego, którym bardzo precyzyjnie można sterować przepływem gazu z obszaru o ciśnieniu zbliżonym do atmosferycznego. Duży gradient ciśnienia, w razie potrzeby zapewniał intensywny przepływ, nawet przy stosunkowo małej przewodności gazowej zaworu dozującego. W ten sposób było dozowane, w szerokim zakresie ciśnień w komorze przedmiotowej (0,01 hPa – 10 hPa), powietrze o ciśnieniu atmosferycznym, lub argon ze specjalnego zbiornika.

Pewne problemy stwarza dozowanie gazów kondensujących w temperaturze pokojowej, takich jak para wodna. Woda przechowywana jest w zbiorniczku w postaci ciekłej, a ciśnienie pary wodnej nad powierzchnią cieczy wynika z temperatury i wynosi w temperaturze pokojowej ok. 25 hPa. Jest to 40 razy mniej niż wynosi ciśnienie atmosferyczne więc w wypadku gdy ciśnienie w komorze przedmiotowej miało wynosić np. 10 hPa, gradient ciśnienia na doprowadzeniach układu dozującego wynosił zaledwie 15 hPa. Przy podanych ciśnieniach, szybkość przepływu gazu przez przesłonę dławiącą (0,5 mm)

wyniesie około 250 hPa cm³/s. Jest to ilość, którą można do doprowadzić do komory przedmiotowej np. rurką o średnicy 1mm i długości 15 cm. Nie ma zatem mowy o typowym zaworze iglicowym, ze względu na małe przekrój otworu dozującego. Dlatego, do celów dozowania pary wodnej opracowano specjalny zawór dozujący o konstrukcji podobnej do iglicowego, lecz o znacznie większych średnicach kanałów zapewniających dostatecznie duże szybkości przepływu. W wypadku dozowania pary wodnej używana była butelka szklana o pojemności 0,33 l wypełniona wodą. Przy odpompowywaniu pary wodnej z powierzchni wody, jej parowanie wiąże się z pobieraniem ciepła parowania i obniżeniem temperatury cieczy. To ostatnie skutkuje obniżeniem ciśnienia pary nasyconej nad lustrem wody i dalszym pogorszeniem warunków przepływu. W tych warunkach, potrzebny jest termostat podgrzewający wodę do temperatury nieco niższej niż temperatura otoczenia, co stabilizuje ciśnienie w zbiorniku i warunki przepływu. Autor nie dysponował odpowiednim termostatem, wobec czego ustalone warunki pracy uzyskiwał po dłuższym dozowaniu wody, gdy temperatura zbiornika już się ustabilizowała. Aby jej poziom był możliwie zbliżony do temperatury otoczenia (maksymalne ciśnienie pary nasyconej), powierzchnia zbiornika z wodą powinna być duża, co ułatwia pobieranie ciepła parowania z powietrza wypełniającego pomieszczenie. Temperatura wody nie może jednak przekraczać temperatury otoczenia, bowiem będzie następować kondensacja pary na chłodniejszych doprowadzeniach do komory przedmiotowej. Jeśli chodzi o ciśnienie pary wodnej w komorze przedmiotowej należy pamiętać, że jego wartość wyznacza element stolika Peltiera o najniższej temperaturze, działający jak pompa kondensacyjna. Niestety, zazwyczaj obszarem o najniższej temperaturze nie jest powierzchnia preparatu, co dodatkowo komplikuje warunki obrazowania obiektów biologicznych.

9.2. Obrazowanie preparatów dielektrycznych

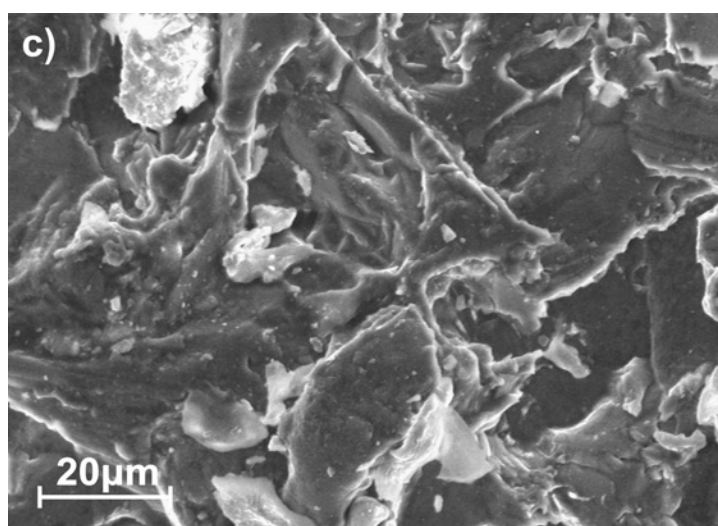
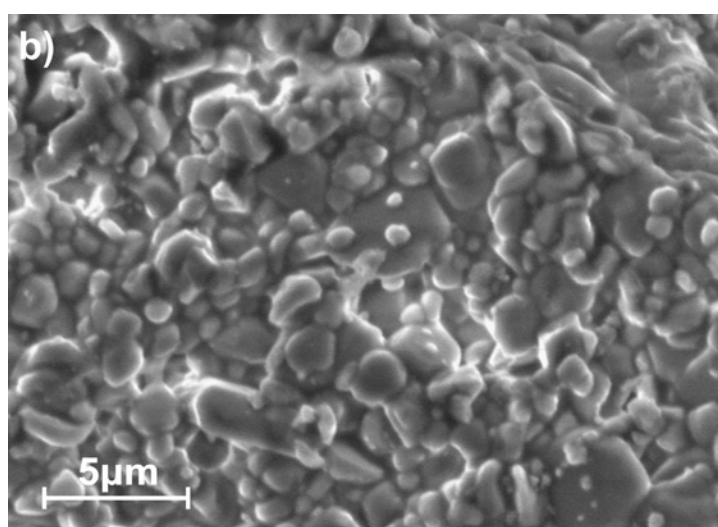
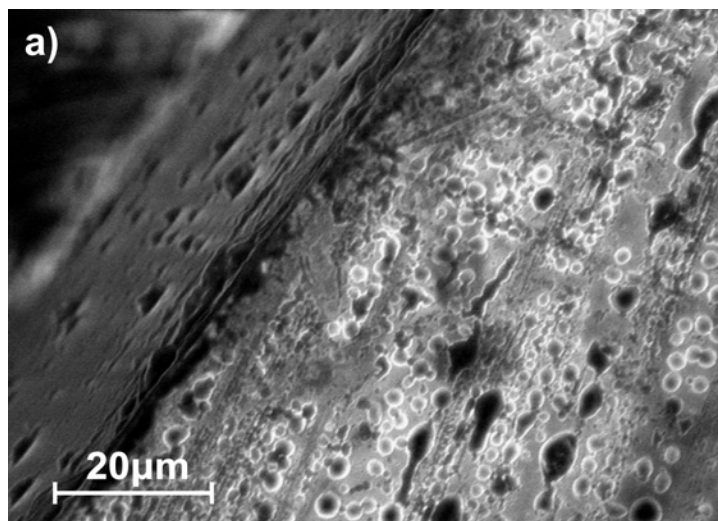
Jednostopniowy detektor elektronów wtórnych został zamontowany jako dodatkowe wyposażenie mikroskopu elektronowego MR-11 (własne opracowanie), rys. 9.5. Mikroskop został wyposażony również w omówione systemy chłodzenia próbek. Na tak przygotowanym zestawie można było wykonać analizę działania systemu próżniowo-detekcyjnego. Badania zmierzały do określenia ogólnych właściwości detektora tego typu oraz do dobrania właściwych napięć polaryzacji elektrod i ciśnień w komorze pośredniej umożliwiających obrazowanie przy różnych ciśnieniach i rodzajach gazu (powietrze i woda) w komorze przedmiotowej.



Rys. 9.5. Widok mikroskopu MR-11 z zamontowanym systemem próżniowo-detekcyjnym typu ISED.

Obrazowanie dielektryków prowadzone jest najczęściej w atmosferze gazu o niewielkim ciśnieniu. Gaz jest potrzebny po to, aby zjonizowane cząstki gazu mogły zneutralizować ujemny ładunek na powierzchni nieprzewodzącej próbki. Gaz o niskim ciśnieniu powoduje tylko nieznaczne rozpraszanie wiązki pierwotnej, co umożliwia stosowanie niższych napięć przyspieszających, dzięki czemu zachowana jest wysoka rozdzielczość otrzymywanych obrazów. Detektory jonizacyjne działające na zasadzie powielania lawinowego w warunkach niskiego ciśnienia mają niską sprawność. Stopień wzmocnienia gazowego zależy bowiem od warunków obrazowania.

Przedstawiony jednostopniowy detektor elektronów wtórnych nie wymaga wysokiego wzmocnienia gazowego, gdyż końcowa detekcja odbywa się w komorze pośredniej. Najważniejsze jest jak najbardziej efektywne przetransportowanie sygnału elektronów wtórnych przez przesłonę dławiącą. Podczas analiz numerycznych opisano warunki dobrej ekstrakcji sygnału ze stolika przedmiotowego oraz ich skupiania w obrębie otworu przesłony dławiącej. W warunkach niskopróżniowych współczynnik ekstrakcji elektronów wtórnych jest wysoki a dodatkowo niskie rozpraszanie elektronów umożliwia skuteczniejsze skupianie elektronów w otworze przesłony dławiącej. Po przetransportowaniu elektronów do komory pośredniej, gdzie w tych warunkach panuje ciśnienie przynajmniej 10 razy mniejsze, możliwe jest spolaryzowanie anody napięciem sięgającym 4 kV, co zapewnia dostateczne przyspieszenie elektronów, które trafiając w anodę generują fotony odbierane następnie przez światłowód i przetwarzane w fotopowielaczu na sygnał elektryczny. Obrazy otrzymane w warunkach niskopróżniowych pokazane są na rys. 9.5.

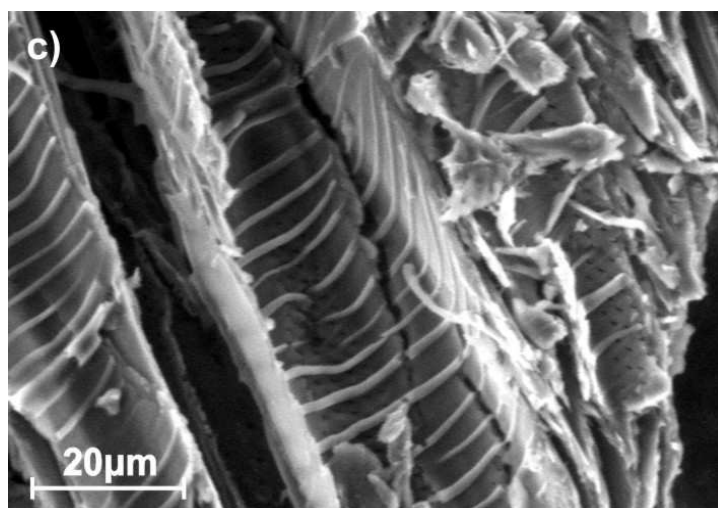
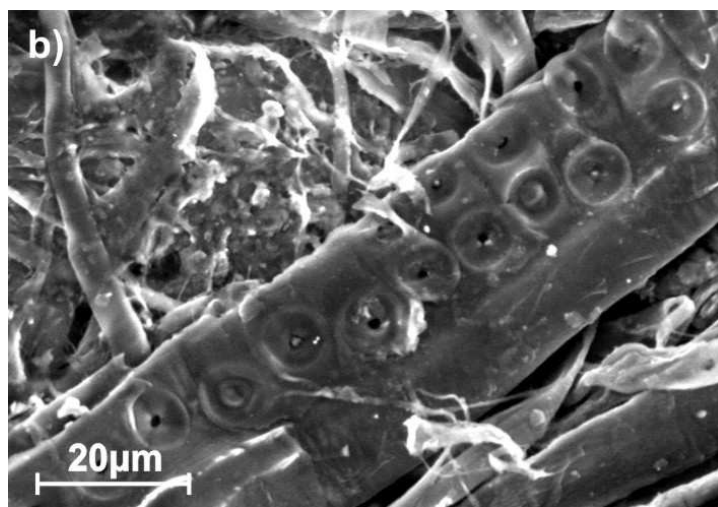
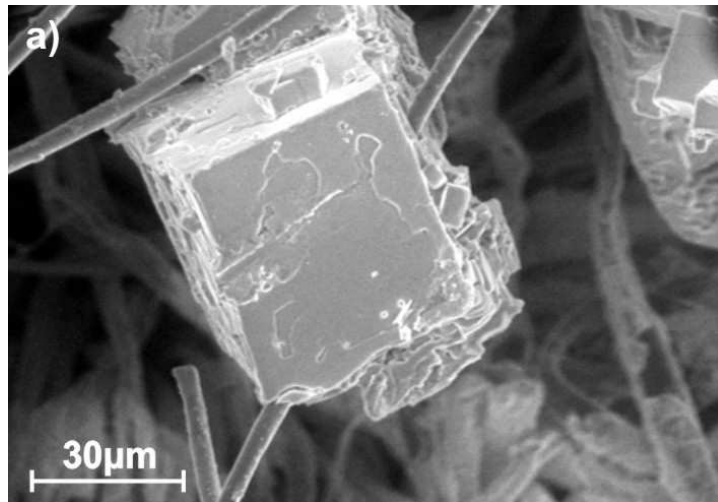


Rys. 9.5. Obrazy próbek dielektrycznych uzyskane za pomocą ISED ($U_{PE} = 15$ kV, powietrze, $p = 2$ hPa, 20 °C): a) zdefektowana warstwa ZrO_2 na krawędzi szklanej płytki, b) ceramika Al_2O_3 , c) porowata powierzchnia gumy.

Obrazy zostały otrzymane w atmosferze powietrza o ciśnieniu 2 hPa. Napięcie przyspieszające wiązkę wynosiło 15 kV. Mimo tego możliwe było otrzymanie obrazów o wysokiej rozdzielczości, co dobrze można zaobserwować na rys. 9.5b, na którym została przedstawiona ceramika w dość dużym powiększeniu. Widoczne są dokładnie ziarna budujące strukturę ceramiki. Na obrazie powierzchni gumy (rys. 9.5c) widać dodatkowo kontrast materiałowy jaki niesie ze sobą sygnał elektronów wtórnych. Zanieczyszczenia powierzchni w postaci pyłków są jaśniejsze z tego względu, iż ich współczynnik emisji wtórnej jest większy.

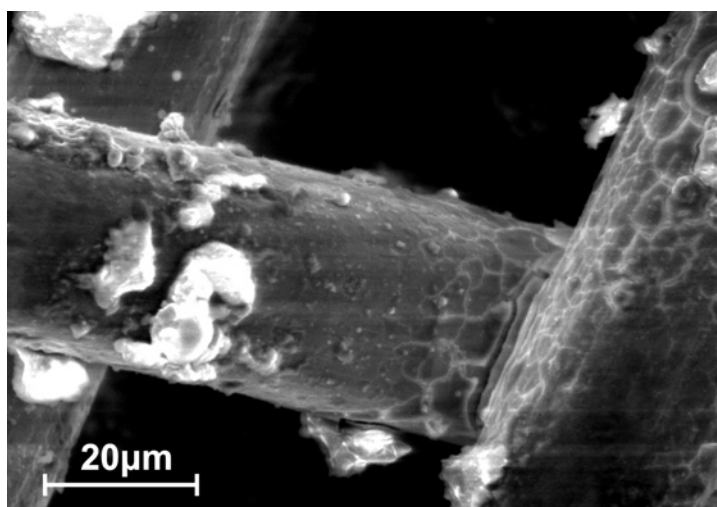
W wypadku obrazowania dielektryków nie jest ważny typ gazu użyty do obrazowania. Przy próbach obrazowania tych preparatów w atmosferze pary wodnej nie zauważono większych różnic. Para wodna jednak umożliwiała zastosowanie wyższych napięć polaryzujących anodę i przesłonę dławiacą. Przykłady obrazów uzyskanych w atmosferze pary wodnej ukazane zostały na rys. 9.6.

Jak widać na rys. 9.6a, odprowadzanie ładunku z próbek dielektrycznych jest wystarczające. Kryształ soli, zawieszony jest w powietrzu na włóknie tkaniny, co uniemożliwia jakiegokolwiek kontakt z podłożem przewodzącym. Pomimo tego obraz jest wyraźny bez jakichkolwiek oznak ładowania się próbki.



Rys. 9.6. Obrazy próbek dielektrycznych uzyskane za pomocą ISED ($U_{PE} = 15$ kV, para wodna, $p = 2$ hPa, 20 °C): a) kryształ soli na włóknie, b) fragment ręcznika papierowego, c) drewno.

Kontrolowanie ładunku na powierzchni próbki determinuje ciśnienie, które musi być zadane w komorze przedmiotowej. Dla przykładu można pokazać obraz otrzymany w nieodpowiednich warunkach ciśnienia. Na rys. 9.7 pokazany jest fragment siateczki metalowej zanieczyszczonej glikolami pochodzącymi z płynu chłodzącego użytego w chłodziarce preparatów oraz pyłami. Ciśnienie w komorze przedmiotowej wynosiło 0,6 hPa, co okazało się zbyt małe, do zneutralizowania ładunków na pyłkach. Wyraźnie widoczne są smugi pochodzące od efektów ładunkowych, a same pyłki są zbyt jasne, co również świadczy o ich ładowaniu.

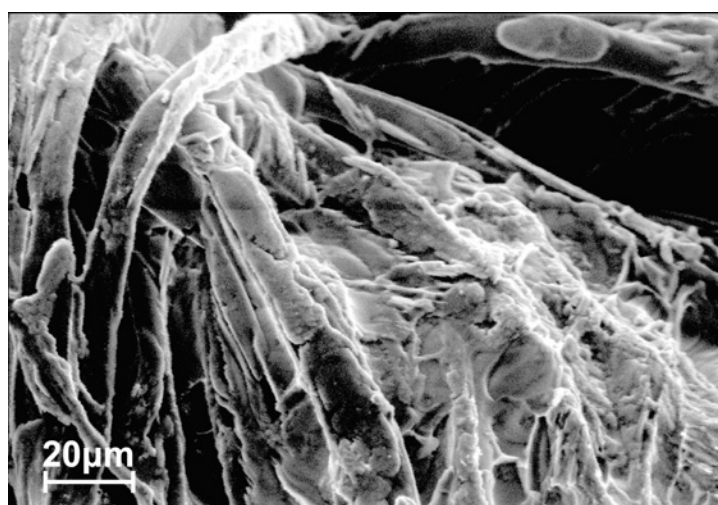
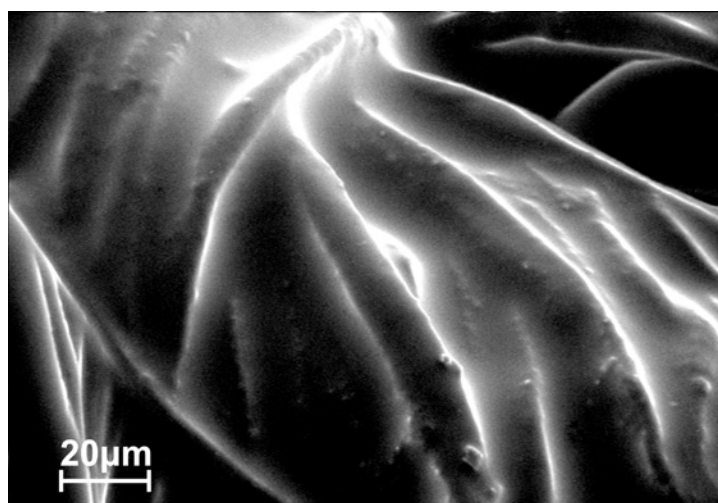
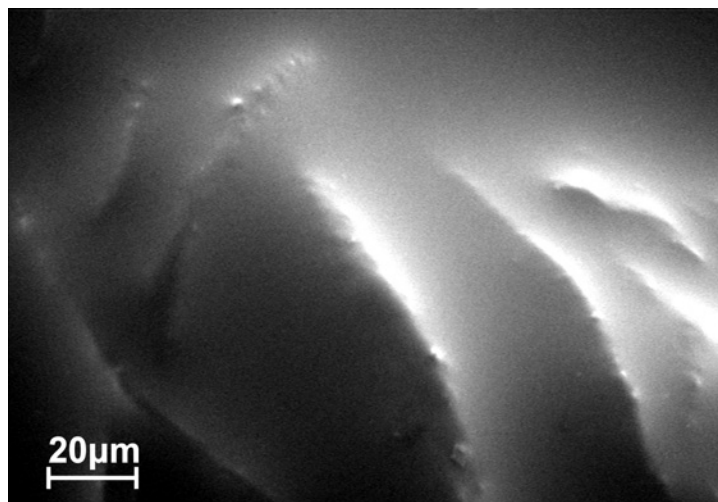


Rys. 9.7. Fragment zanieczyszczonej siateczki metalowej
($U_{PE} = 15 \text{ kV}$, para wodna, $p = 0,6 \text{ hPa}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

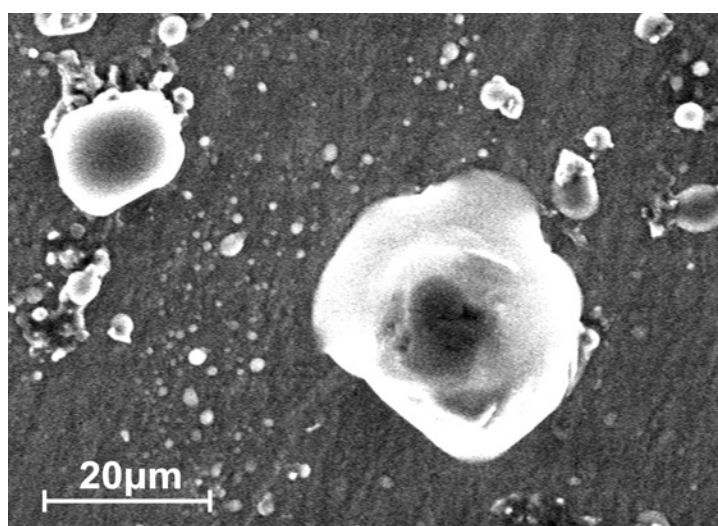
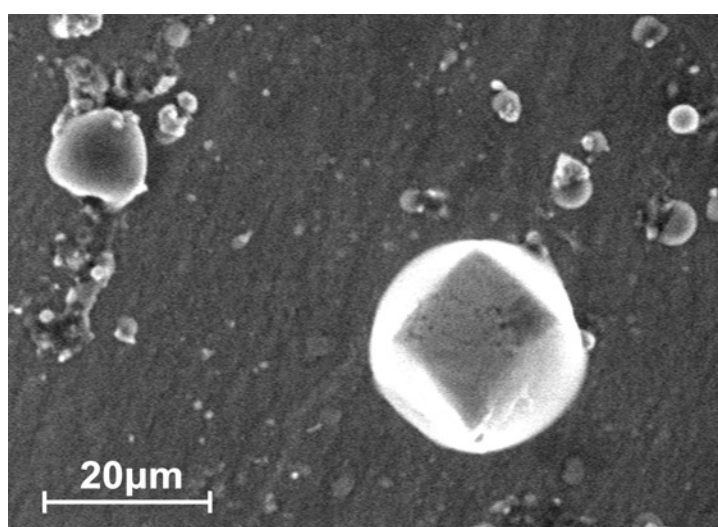
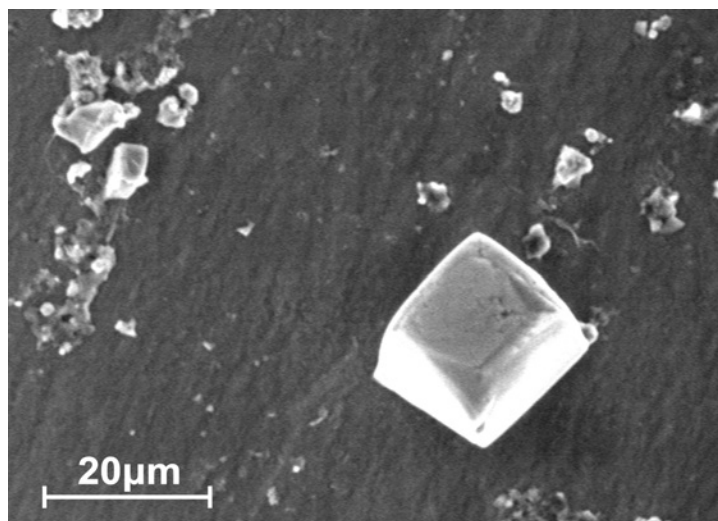
9.3. Obrazowanie preparatów zawierających wodę

Dla preparatów zawierających wodę, preparatów biologicznych, bądź wody w stanie ciekłym wymagane są bardziej rygorystyczne warunki ciśnienia. Prężność pary wodnej w temperaturze pokojowej wynosi 20 hPa, w temperaturze bliskiej $0 \text{ }^\circ\text{C}$ wartość ta osiąga 6 hPa. W wypadku użytych w naszym laboratorium aparatów utrzymanie ciśnienia pary wodnej powyżej 7 hPa jest niemożliwe. Dlatego aby móc obserwować wodę w stanie ciekłym należało użyć opisanych wyżej chłodziarek preparatów, aby nie powodować wysuszenia preparatów. Wodę w stanie ciekłym można zaobserwować po jej kondensacji na powierzchni schłodzonego stolika. Zbyt gwałtowne obniżanie temperatury stolika przedmiotowego powoduje gwałtowną kondensację pary wodnej na stoliku i w konsekwencji zalanie preparatów warstwą wody. Przykład takiego zdarzenia można zaobserwować na rys. 9.8. Widać na nim kolejne stadia odparowywania wody ze stolika przedmiotowego i wynurzenie się tkaniny. Jako że na stoliku obecna była sól, po kondensacji wytworzył się roztwór, który

rozprowadził sól po całej powierzchni stolika. Odparowująca woda pozostawia kryształki soli na włóknach tkaniny.



*Rys. 9.8. Kolejne trzy stadia odparowywania wody ze stolika przedmiotowego po zalaniu
($U_{PE} = 15 \text{ kV}$, para wodna, 6 hPa, 1 °C)*



Rys. 9.9. Kolejne trzy etapy kondensacji pary wodnej na kryształach soli ($U_{PE} = 15$ kV, para wodna, 6 hPa, 1 °C).

Okazuje się, że w warunkach równowagi między skraplaniem, a parowaniem wody w temperaturze bliskiej 0 °C łatwiej jest kontrolować stan pary wodnej regulując jej ciśnienie. Tak więc ustalono temperaturę stolika na 1 °C i regulując ciśnienie pary wodnej doprowadzono do jej powolnej kondensacji. Tak otrzymano obrazy na rys. 9.9. Widoczne jest na nich powolne skraplanie pary wodnej na kryształkach soli oraz ich powolne rozpuszczanie.

Proces ten był na tyle powolny, iż umożliwił zgromadzenie serii obrazów, z których następnie stworzono krótki film animowany. Pokazuje to możliwość zastosowania mikroskopu o zmiennym ciśnieniu do badania preparatów przy dynamicznych zmianach atmosfery pary wodnej.

9.4. Wnioski

Przedstawione proste systemy chłodzenia próbek umożliwiają utrzymywanie równowagi termodynamicznej między gazem a cieczą. Ważne jest to głównie przy badaniu preparatów o wysokiej prężności par, zwłaszcza tych zawierających wodę. Wiadome jest, iż prężność pary nad powierzchnią cieczy ma określoną wartość. Obniżenie temperatury preparatu zmniejsza wartość ciśnienia gazu, jaki musi zostać wprowadzony do komory przedmiotowej mikroskopu. Ma to swoje zalety w postaci mniejszego rozpraszania wiązki elektronowej na drodze do preparatu, co umożliwia stosowanie niższych napięć przyspieszających, dzięki czemu zwiększa się rozdzielczość otrzymywanych obrazów preparatów lekkich.

Wyniki badań przeprowadzonych za pomocą jednostopniowego detektora elektronów wtórnych zamontowanego do standardowego mikroskopu elektronowego potwierdzają jego możliwości detekcyjne. Wskazują na możliwości obrazowania w różnych warunkach ciśnienia dzięki czemu system z powodzeniem może być stosowany do badania wielu różnorodnych preparatów bez ich wcześniejszego przygotowania.

Decydujący wpływ na parametry całego systemu ma tzw. pośrednia głowica detekcyjna elektronów wtórnych, wykorzystująca ich przepływ przez przesłonę dławiacą do komory pośredniej, gdzie następuje konwersja sygnału elektronowego na świetlny, typowa dla detektora scyntylicyjnego. Stąd, właściwości detektora są zbliżone do standardowego detektora scyntylicyjnego Everharta-Thornleya i umożliwiają uzyskanie zarówno kontrastu materiałowego jak i topograficznego. Detektor nie wymaga wzmocnienia gazowego, co umożliwia zmniejszenie drogi wiązki d_g w gazie o podwyższonym ciśnieniu poniżej 1 mm. Pozwala to na stosowanie niższych napięć przyspieszających wiązkę pierwotną, a co za tym idzie, na poprawę kontrastu preparatów lekkich, zwłaszcza biologicznych.

10. Podsumowanie

Skaningowy mikroskop elektronowy, jako instrument do badań mikro- i nanopowierzchni, pozostał urządzeniem praktycznie niezmienionym od czasów wynalezienia detektora elektronów wtórnych przez Everharta i Thornleya w roku 1960. Naturalny kontrast, związany z topografią i morfologią powierzchni, czyni obrazy otrzymane za jego pomocą niezwykle plastycznymi, dzięki intuicji związanej z postrzeganiem przez zmysł wzroku. Podstawowymi ograniczeniami możliwości konwencjonalnych SEM są wymagania jakie musi spełnić próbka, która ma być umieszczona w warunkach wysokiej próżni (10^{-5} hPa) w komorze mikroskopu. Dlatego od lat 80 ubiegłego wieku podejmowano próby obejścia tych ograniczeń. W tym czasie powstało wiele rozwiązań znanych obecnie pod wspólną nazwą skaningowej mikroskopii elektronowej o zmiennym ciśnieniu – VP SEM. Zastosowanie gazu o odpowiednim składzie i ciśnieniu umożliwiło badanie preparatów zawierających składniki o wysokiej prężności par, m. in. próbek biologicznych, tkanek, bakterii, w ich naturalnym stanie. Możliwa stała się również obserwacja preparatów dielektrycznych bez potrzeby pokrywania ich powierzchni warstwami przewodzącymi.

Pomimo wielu zalet systemów nisko-próżniowych, jednym z ważniejszych problemów była detekcja elektronów wtórnych. Nie możliwe tu było użycie standardowego detektora elektronów wtórnych detektora Everharta-Thornleya, który charakteryzuje się wysoką czułością i szybkością działania, głównie ze względu na możliwość wyładowania elektrycznego w gazie (scyntylator takiego detektora musi być spolaryzowany wysokim napięciem).

Wraz z rozwojem mikroskopii elektronowej o zmiennym ciśnieniu powstało wiele nowych rozwiązań umożliwiających detekcję elektronów wtórnych. Ich wspólną cechą jest zbieranie przez kolektory umieszczone w komorze przedmiotowej, prądu elektronowego wzmocnionego dzięki zderzeniom elektronów jonizującym molekuly gazu. W zakresie niższych ciśnień, stosuje się również detekcję sygnału świetlnego generowanego przez atomy gazu wzbudzone na skutek zderzeń z elektronami. Jednak w obu wypadkach odbierany sygnał zależy od rodzaju i ciśnienia gazu zastosowanego w komorze przedmiotowej. Charakteryzują się one zatem m.in. następującymi niedogodnościami:

- Bezwładnością działania – o wzmocnieniu detektora decydują inercyjne procesy jonizacji i wysokoczułe wzmacniacze elektroniczne (wąskie pasmo), przez co nie możliwe jest uzyskanie wysokich szybkości skanowania.

- Ograniczonym wzmocnieniem gazowym – uzyskanie dużego wzmocnienia wymaga wysokiego ciśnienia gazu, przez co nie można stosować niskoenergetycznych wiązek elektronowych ze względu na rozpraszanie.

W trakcie czterech lat realizacji prezentowanej pracy doktorskiej próbowano rozwiązać problemy związane z detekcją elektronów wtórnych. W tym celu postanowiono sprawdzić możliwość przetransportowania sygnału elektronów wtórnych do obszaru próżni pośredniej, gdzie warunki próżniowe pozwalają na zastosowanie szybkiego i czułego detektora scyntylacyjnego. Przyjęto przy tym, że detektor elektronów wtórnych zostanie zintegrowany z układem pompowania różnicowego, w formie wyposażenia dodatkowego do klasycznego mikroskopu próżniowego, rozszerzając jego zakres działania w kierunku podwyższonych ciśnień. Jest to dodatkowym atutem prezentowanego rozwiązania i stwarza nadzieje na jego komercjalizację.

W przeprowadzonych badaniach, szczególnie przydatnym okazał się opracowany przez autora program komputerowy MC-SIMION, służący do analizy mechanizmów przepływu cząstek naładowanych w różnych układach elektrod i w różnych warunkach ciśnienia gazu. Symulacje przeprowadzone z jego zastosowaniem pomogły poznać zjawiska występujące na drodze elektronów wtórnych począwszy od ich emisji z powierzchni preparatu, przez transport do komory pośredniej projektowanych systemów, aż do finalnej detekcji z zastosowaniem scyntylatora.

Pierwszą i bardzo istotną przeszkodą w przepływie elektronów wtórnych do komory pośredniej, okazało się rozpraszanie wsteczne elektronów wtórnych przez gaz wypełniający komorę przedmiotową. Jest to zjawisko szczególnie niekorzystne dla transportu sygnału elektronowego, bowiem ma miejsce przy powierzchni obiektu, a więc u samego źródła gdzie sygnał jest bardzo słaby, a statystyczny charakter tego zjawiska jest źródłem szumów rozpliwowych. Podstawowymi czynnikami decydującymi o rozpraszaniu wstecznym elektronów są ich energie początkowe oraz zderzenia sprężyste z molekułami gazu, zaś czynnikiem redukującym ten efekt jest pole ekstrakcyjne na powierzchni obiektu. W literaturze przedmiotu nie znaleziono informacji opisujących to zjawisko, co zwiększa wartość uzyskanych wyników. Badania nad efektywnym transportem elektronów wtórnych do komory pośredniej prowadzono w polu niejednorodnym wytworzonym w układzie trójelektrodowym (podobnym do soczewki katodowej). Wykazano, iż przy odpowiednim układzie elektrod oraz przy odpowiedniej ich polaryzacji możliwe jest skupienie w otworze przesłony dławiącej przynajmniej połowy docierającego do niej strumienia elektronów (tj. strumienia ekstrahowanego z powierzchni preparatu powielonego dzięki zderzeniom

jonizującym). Wartość ta jest wystarczająca do zapewnienia odpowiedniego sygnału elektronów wtórnych w komorze pośredniej, gdzie następuje ich końcowa detekcja.

Podsumowując, wyniki uzyskane w modelach testowych kondensatora płaskiego i układzie trójelektrodowym uzupełnione następnie symulacjami przepływu elektronów wtórnych w modelu użytkowym detektora, potwierdzają tezę główną pracy o możliwości sprawnego transferu sygnału elektronów wtórnych przez przesłone dławiacą.

Wspomniane badania w programie MC-SIMION prowadziły do opracowania konstrukcji końcowej projektowanego detektora elektronów wtórnych. Ostatecznie zaproponowano koncepcję osiowosymetrycznego układu detekcyjnego, stanowiącego rodzaj soczewki katodowej dla elektronów wtórnych i soczewki pojedynczej dla wiązki pierwotnej. Założenie symetrii eliminuje najczęściej spotykany błąd odwzorowania – astygmatyzm osiowy. Do rozważenia pozostały jednak dwa kluczowe błędy, limitujące rozdzielczość SEM – aberracja sferyczna i chromatyczna. Wyniki badań wykonanych z pomocą programów ELD i EPROP wykazały, iż miniaturowa soczewka, jaką jest system detekcyjny dla wiązki pierwotnej, wykazuje bardzo małe wartości współczynników tych aberracji. Rosną one wprawdzie wraz z siłą tej soczewki, zależną od stosunku napięcia anody detektora do napięcia przyspieszającego wiązkę pierwotną U_d/U_A , lecz nawet dla wartości 1 tej relacji, są kilkakrotnie mniejsze niż odpowiadające wartości dla soczewek obiektywowych standardowych SEM. Przyjmując $U_d/U_A = 1$ jako wartość graniczną można będzie obniżyć napięcie przyspieszające do pojedynczych kV bez obawy nadmiernego wzrostu aberracji.

Doświadczenia przeprowadzone z zastosowaniem modelu systemu detekcyjno-próżniowego, zamontowanego jako wyposażenie dodatkowe klasycznego, wysoko-próżniowego SEM, potwierdzają dobrą jakość obrazowania takiego zespołu zarówno w zakresie wysokiej próżni, jak i podwyższonych ciśnień powietrza i pary wodnej przekraczających 10 hPa. Oznacza to, że obok standardowych preparatów przewodzących, system detekcyjny stwarza możliwości obserwacji dielektryków bez pokrycia przewodzącego, a także preparatów zawierających wodę w fazie ciekłej, tzn. preparatów biologicznych, produktów farmaceutycznych w formie maści i zawiesin, itp.

Na koniec autor pragnie podkreślić, że wśród wielu wyników prac przedstawionych w niniejszej dysertacji, a także wielu innych działań niezbędnych do jej realizacji, które jednak nie zostały w niej opisane, za najbardziej istotne uważa następujące.

- Opracowanie zespolonego oprogramowania, wykorzystującego metodę Monte Carlo, nazwanego MC-SIMION, umożliwiającego wielostronną analizę efektów związanych z przepływem cząstek naładowanych w gazie i polu elektrycznym, w zakresie

odpowiadającym wyładowaniu Townsenda. Oprogramowanie jest ciągle rozwijane, z myślą o zwiększeniu szybkości obliczeń i uwzględnieniu dodatkowych zjawisk (np. ładunku przestrzennego), umożliwiających rozszerzenie zakresu jej zastosowań.

- Wyodrębnienie zjawiska rozpraszania wstecznego elektronów wtórnych spośród innych efektów towarzyszących ich przepływowi w gazie oraz zbadanie wpływu tego zjawiska na poziom sygnału EW, poziom szumu N/S jak też kontrast materiałowy.
- Zbadanie efektów ogniskowania strumienia elektronów w gazie i polu elektrycznym jednorodnym oraz niejednorodnym wytworzonym w obszarze wejściowym detektora. Wyniki jednoznacznie wskazują na słuszność postawionej tezy, dotyczącej efektywności transportu elektronów przez dolną przesłonę dławiacą.
- Opracowanie i wykonanie modelu laboratoryjnego detektora jednostopniowego, opracowanie metodyki pomiarów i ustawień detektora umożliwiających obrazowania różnych preparatów (dielektryki, woda itp.).
- Zaaranżowanie oryginalnego (wszystkie elementy opracowane w laboratorium) zespołu dozowania i stabilizacji temperatury oraz ciśnienia pary wodnej w rejonie preparatu oraz opracowanie procedur obrazowania preparatów zawierających wodę, w tym eksperymentów dynamicznych.

Obecnie trwają prace nad rozwiązaniami omawianego systemu próżniowo-detekcyjnego, wykazującymi odpowiednie walory techniczne. Pomyślne zakończenie prac może zaowocować komercjalizacją opisanego detektora.

Literatura:

- [1] Abrams I. M., McBain J. W., *A Closed Cell for Electron Microscopy*, J. Appl. Phys. vol. 15 (1944) pp. 607-610.
- [2] Adamiak B, Mathieu C., *The reduction of the beam gas interactions in the variable pressure scanning electron microscope with use of helium gas*, Scanning vol. 22 (2000) pp. 178-181.
- [3] Autrata R., *A double detector system for BSE and SE imaging*, Scanning vol. 6 (1984) pp. 174-182.
- [4] Autrata R., *Backscattered electron imaging using single crystal scintillator detectors*, Scanning Microscopy vol. 3 (1989) pp. 739-763.
- [5] Autrata R., Jirak J., *Scanning electron microscopy at low vacuum in specimen chamber*, Proc. EUREM12, Brno, vol.1 (2000) pp. 211-216.
- [6] Baragiola R. A., Alonso E. V., Ferron J., Oliva-Florio A., *Ion-induced electron emission from clean metals*, Surf. Sci. vol. 90 (1979) pp. 240-255.
- [7] Belkorissat R., Kadoun A., Khelifa B., Mathieu C., *Electron distribution on a tilted sample in the high pressure SEM*, Micron vol. 36 (2005) pp. 345-350.
- [8] Bogaerts A., Gijbels R., *The ion- and atom-induced secondary electron emission yield: numerical study for the effect of clean and dirty cathode surfaces*, Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 11 (2002) pp. 27-36.
- [9] Bolorizadeh M. A., Rudd M. E., *Angular and energy dependence of cross section for ejection of electrons from water vapor. I. 50-2000 eV electron impact*, Physical Review A, vol. 33 (1986) pp. 882-887.
- [10] Browning R., Li T. Z., Chul B., Ye J., Pease R. F. W., Czyżewski Z., Joy D. C., *Empirical forms for the electron/atom elastic scattering cross sections from 0,1 to 30 keV*, J. Appl. Phys. vol. 76 (1994) pp. 2016-2022.
- [11] Burge R. E., Smith G. H., *A new calculation of electron scattering cross-sections and a theoretical discussion of image contrast in the electron microscope*, Proc. of the Phys. Soc. vol. 79 (1962) pp. 673-690.
- [12] Cazaux J., *Mechanisms of charging in electron spectroscopy*, J. Electron Spectr. and Rel. Phen. vol. 105 (1999) pp. 155-185.
- [13] Cazaux J., *Some consideration on the secondary electron emission, δ from e^- irradiated insulators*, J. Appl. Phys. vol. 85 (1999) pp. 1137-1147.

- [14] Craven J. P., Baker F. S., Thiel B. L., Donald A. M., *Consequences of positive ions upon imaging in low vacuum scanning electron microscopy*, J. Microsc. vol. 205 (2002) pp. 96-105.
- [15] Czyżewski Z., MacCallium D. O'Neill, Romig A., Joy D. C., *Calculations of Mott scattering cross sections*, J. Appl. Phys. vol. 68 (1990) pp. 3066-3072.
- [16] Dahl D. A., *SIMION 3D version 7.0 user's manual*, Bechtel BWXT Idaho, LLC 2000.
- [17] Danilatos G. D., Robinson V. N. E., *Principles of scanning electron microscopy at high specimen pressures*, Scanning vol. 2 (1979) pp. 72-82.
- [18] Danilatos G. D., *Environmental and atmospheric scanning electron microscopy of biological tissues*, J. Anatomy vol. 133 (1981) p. 465.
- [19] Danilatos G. D., *The examination of fresh or living plant material in an environmental scanning electron microscope*, J. Microsc. vol. 121 (1981) pp. 235-238.
- [20] Danilatos G. D., *A gaseous detector device for an environmental SEM*, Micron and Microsc. Acta vol. 14 (1983) pp. 307-319.
- [21] Danilatos G. D., *Foundations of environmental scanning electron microscopy*, Adv. Electron. Electron Phys. vol. 71 (1988) pp. 109-250.
- [22] Danilatos G. D., *Theory of the gaseous detector device in the environmental scanning electron microscope*, Adv. Electron. Electron Phys. vol. 78 (1990) pp. 1-102.
- [23] Danilatos G. D., *Equations of charge distribution in the environmental scanning electron microscope*, Scan. Microsc. vol. 4 (1990) pp. 799-823.
- [24] Danilatos G. D., *Environmental scanning electron microscopy and microanalysis*, Mikrochim. Acta, vol. 114/115 (1994) pp. 143-155.
- [25] Danilatos G. D., *Optimum beam transfer in the Environmental Scanning Electron Microscopy*, J. Microsc. vol. 234 (2009) pp. 26-37.
- [26] Date H., Sutherland K. L., Hasegawa H., Shimosuma M., *Ionization and excitation collision processes electrons in liquid water*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B vol. 265 (2007) pp. 515-520.
- [27] de Lucio O. G., DuBois R. D., Gavin J., *Differential ionization of Ar by positron and electron impact*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B vol. 261 (2007) pp. 892-895.
- [28] Dobrzański L., Hajduczek E., *Mikroskopia świetlna i elektronowa*, WNT, Warszawa 1987.

- [29] Dolan T. J., *Electron and ion collisions with water vapour*, J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 26 (1993) pp. 4-8.
- [30] Donald A. M., Baker F. S., Smith A. C., Waldron K. W., *Fracture of plant tissues and walls as visualized by Environmental Scanning Electron Microscopy*, Annals of Botany vol. 92 (2003) pp. 73-77.
- [31] Druyvesteyn M. J., Penning F. M., *The mechanism of electrical discharges in gases of low pressures*, Rev. of Modern Phys. vol. 12 (1940) pp. 87-174.
- [32] Dubus A., Pauly N., Rösler M., *Electron transport effects in ion induced electron emission*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B vol. 256 (2007) pp. 478-482.
- [33] Durkin R., Shah J. S., *Amplification and noise in the high-pressure scanning electron microscopy*, J. Microsc. vol. 169 (1993) pp. 33-51.
- [34] Everhart T. E., Thornley R. F. M., *Wide band detector for microampere low energy electron currents*, J. Sci. Instr. vol. 37 (1960) pp. 246-248.
- [35] Farley A. N., Shah J. S., *Primary considerations for image enhancement in high-pressure scanning electron microscopy 1: Electron beam scattering and contrast*, J. Microsc. vol. 158 (1990) pp. 379-388.
- [36] Farley A. N., Shah J. S., *Primary considerations for image enhancement in high-pressure scanning electron microscopy 2: Image Contrast*, J. Microsc. vol. 158 (1990) pp. 389-401.
- [37] Farley A. N., Shah J. S., *High-pressure scanning electron microscopy of insulating materials: a new approach*, J. Microsc. vol. 164 (1991) pp. 107-126.
- [38] Fletcher A. L., Thiel B. L., Donald A. M., *Amplification measurements of alternative imaging gases in environmental SEM*, J. Phys. D, vol.30 (1997) pp. 2249-2257.
- [39] Fletcher A. L., Thiel B. L., Donald A. M., *Signal components in the environmental scanning electron microscope*, J. Microsc. vol. 196 (1999) pp. 26-34.
- [40] Frank L., Mullerova I., DeLong A., *Microscopy with slow electrons*, Czechoslovak Journal of Physics vol. 44 (1994) pp. 195-238.
- [41] Franz N., Ahlers M. O., Abdullah A., Hohenberg H., *Material-specific contrast in the ESEM and its application in dentistry*, J. Mater. Sci. vol. 41 (2006) pp. 4561-4567.
- [42] Gillen G., Wight S., Bright D., Herne T., *Quantitative secondary ion mass spectrometry imaging of self-assembled monolayer films for electron dose mapping in the environmental scanning electron microscope*, Scanning vol. 20 (1998) pp. 404-409.

- [43] Goldstein J. I., Newbury D. E., Echlin P., Joy D. C., Jr A. D. R., Lynman C. E., Fiori C., Lifshin E., *Scanning electron microscopy and microanalysis*, Plenum Press, New York & London 1992.
- [44] Griffin B. J., *Variable Pressure and Environmental Scanning Electron Microscopy – Imaging of Biological Samples*, Meth. Mol. Biol. vol. 369 (2008) pp. 467-495.
- [45] Hahn Y., *Electron-ion recombination processes – an overview*, Rep. Prog. Phys. vol. 60 (1997) 691-759.
- [46] Hasse L., Spiralski L., *Szumy elementów i układów elektronicznych*, WNT, Warszawa 1981.
- [47] Hennel J., *Lampy elektronowe*, WNT, Warszawa 1966.
- [48] Hortola P., *SEM examination of human erythrocytes in uncoated bloodstains on stone: use of conventional as environmental-like SEM in a soft biological tissue (and hard inorganic material)*, J. Microsc. vol. 218 (2005) pp. 94-103.
- [49] Hosaka K., Tawara H., *Secondary electron emission yields from clean Cu surfaces under low-energy singly and doubly charged ion impact*, Physica Scripta TIB (1999) pp. 238-239.
- [50] Ji Y., Guo H. S., Zhong T. X., Zhang H., Quan X. L., Zhang Y. Q., Xu X. D., *Charge and charging compensation on oxides and hydroxides in oxygen environmental SEM*, Ultramicrosc. vol. 103 (2005) pp. 191-198.
- [51] Johnstone W. M., Newell W. R., *Absolute vibrationally elastic cross sections for electrons scattered from water molecules between 6 eV and 50 eV*, J. Phys. B. vol. 24 (1991) pp. 3633-3643.
- [52] Jost K., Kessler J., *Die Ortsverteilung mittelschneller Elektronen bei Mehrfachstreuung (The spatial distribution of medium energy electrons during plural scattering)*, vol. 176 (1963) pp. 126-142.
- [53] Joy D. C., Romig A. D., Goldstein J. I., *Principles of analytical electron microscopy*, Plenum Press, New York, London 1986.
- [54] Joy D. C., Prasad M. S., Meyer H. M., *Experimental secondary electron spectra under SEM conditions*, J. Microsc. vol. 215 (2004) pp. 77-85.
- [55] Jye R. G., Dekker A. J., *Theory of secondary emission*, Phys. Rev. vol. 107 (1957) no. 4.
- [56] Kaczmarek D., Czyżewski Z., Hejna J., Radzimski Z. J., *Investigation of surface topography using the backscattered electron signal*, Scanning vol. 9 (1987) pp. 109-116.

- [57] Kaczmarek D., Kordas L., Czyżewski Z., *BSE detector systems for imaging in a scanning electron microscope*, Opt. Appl. vol. 19 (1989) pp. 301-311.
- [58] Kaczmarek D., *Rekonstrukcja obrazu powierzchni próbki w elektronowym mikroskopie skaningowym za pomocą elektronów wstecznie rozproszonych*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999.
- [59] Kadoun A., Belkorissat R., Khelifa B., Mathieu C., *Comparative study of electron beam-gas interaction in an SEM operating at pressures up to 300 Pa*, Vacuum, vol. 69 (2003) pp. 537-543.
- [60] Kanaya K., Kawakatsu H., *Secondary electron emission due to plasmons and backscattered electrons*, J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 5 (1972) pp. 1727-1742.
- [61] Kanaya K., Ono. S., *Consistent theory of electron scattering with atoms in electron microscopes*, J. Phys. D: Appl. Phys. vol. 9 (1976) pp. 161-174.
- [62] Katase A., Ishibashi K., Matsumoto Y., Sakae T., Maezono S., Murakami E., Watanabe K., Maki H., *Elastic scattering of electrons by water molecules over the range 100-1000 eV*, J. Phys. B. vol. 19 (1986) pp. 2715-2734.
- [63] **Krzysztof M.**, Słówko W., *Modelowanie numeryczne przepływu elektronów w warunkach niskiej próżni*, Elektronika nr 10 (2007) pp. 43-44.
- [64] **Krzysztof M.**, Słówko W., *Optimization of secondary electron detector for variable pressure SEM with Monte Carlo method*, Vacuum, vol. 82 (2008) 1075-1078.
- [65] **Krzysztof M.**, Słówko W., *Modelowanie numeryczne rozptyłu elektronów w skaningowym mikroskopie elektronowym o zmiennym ciśnieniu*, Elektronika nr 9 (2009) pp. 55-58.
- [66] Kudzia J., *Możliwości rozszerzenia zakresu pomiarowego głowicy jonizacyjnej w kierunku niskich próżni*, Praca Doktorska, ITE, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1980.
- [67] Lenz F., *Zur streuung mittelschneller elektronen in kleinste winkel (Scattering of medium energy electrons in very small angles)*, Zeitschrift Naturforschung vol. 9a (1954) pp. 185-204.
- [68] Llewellyn-Jones F., *Ionization and Breakdown in Gases*, Methuen & Co. Ltd., London and John Wiley & Sons Inc., New York 1957.
- [69] Loeb L. B., *Secondary processes active in the electrical breakdown of gases*, Brit. J. Appl. Phys. vol. 3 (1952) pp. 341-349.
- [70] Loeb L. B., *Basic Processes of Gaseous Electronics*, University of California Press, Berkeley 1961.

- [71] Martinez H., Castillo F., Reyes P. G., Santibanez F. G., *Experimental studies on the formation of argon atoms in Ar⁺-atoms collisions*, Intern. J. Mass. Spectrom. vol. 228 (2003) pp. 107-116.
- [72] Mathieu C., *The beam-gas and signal-gas interactions in the variable pressure scanning electron microscope*, Scanning Microscopy vol. 13 (1999) pp. 23-41.
- [73] Menzel E., Kubalek E., *Fundamentals of electron beam testing of integrated circuits*, Scanning, vol. 3 (1983) pp. 103-122.
- [74] Meredith P, Donald A. M., *Study of 'wet' polymer latex systems in environmental scanning electron microscopy: some imaging considerations*, J. Microsc. vol. 181 (1996) pp. 23-35.
- [75] Meredith P., Donald A. M., Thiel B. L., *Electron-gas interactions in the environmental scanning electron microscopes gaseous detector*, Scanning vol. 18 (1996) pp. 467-473.
- [76] Miller A. F., *In situ imaging of Langmuir films of Nylon-6,6 Polymer using Environmental Scanning Electron Microscopy*, Langmuir vol. 18 (2002) pp. 1310-1317.
- [77] Mitchner M., Kruger Ch. H., *Partially Ionized Gases*, J. Wiley & Sons, New York, London, 1973.
- [78] Moncreiff D. A., Robinson V. N. E., Harris L. B., *Charge neutralization of insulating surfaces in the SEM by gas ionization*, J. Phys. D. vol. 11 (1978) pp. 2315-2325.
- [79] Moncreiff D. A., Barker P. R., Robinson V. N. E., *Electron scattering by gas in the scanning electron microscope*, J. Phys. D. vol. 12 (1979) pp. 481-488.
- [80] Morgan S. W., Phillips M. R., *Transient analysis of gaseous electron-ion recombination in the environmental scanning electron microscope*, J. Microsc. vol. 221 (2006) pp. 183-202.
- [81] Morgan S. W., Phillips M. R., *Gaseous scintillation detection and amplification in variable pressure scanning electron microscopy*, J. Appl. Phys. vol. 100 (2006) 074910.
- [82] Naaman R., Vager Z., *An electron multiplier capable of working at low vacuum*, Rev. Sci. Instrum. vol. 67 (1996) pp. 3332-3334.
- [83] Nasser E., *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, Wiley-Interscience, New York 1971.

- [84] Newbury D., Joy D. C., Echlin P., Fiori C. E., Goldstein J. I., *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis*, Plenum Press, New York 1986.
- [85] Opis programów ELD i EPROP: <http://www.lencova.cz>.
- [86] Paluszyński J., *Ilościowa rekonstrukcja topografii powierzchni drogą cyfrowego przetwarzania sygnałów w skaningowej mikroskopii elektronowej*, Rozprawa Doktorska, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wrocław 2006.
- [87] Phillips M. R., Toth M., Drouin D., *A novel technique for probe intensity characterization in the environmental scanning electron microscope*, *Microsc. Microanal. Suppl. 2: Proc.* (1999) pp. 294-295.
- [88] Pia Rossi M., Ye H., Gogotsi Y., Babu S., Ndungu P., Bradley J-C., *Environmental Scanning Electron Microscopy study of water in carbon nanopipes*, *Nano Letters* vol. 4 (2004) pp. 989-993.
- [89] Pimblott S. M., LaVerne J. A., Mozumder A., Green N. J. B., *Structure of Electron Tracks in Water. 1. Distribution of Energy Deposition Events*, *J. Phys. Chem.* vol. 94 (1990) pp. 488-495.
- [90] Pimblott S. M., Mozumder A., *Structure of Electron Tracks in Water. 2. Distribution of Primary Ionizations and Excitations in Water Radiolysis*, *J. Phys. Chem.* vol. 95 (1991) pp. 7291-7300.
- [91] Pimblott S. M., LaVerne J. A., Mozumder A., *Monte Carlo Simulation of Range and Energy Deposition by Electrons in Gaseous and Liquid Water*, *J. Phys. Chem.* vol. 100 (1996) pp. 8595-8606.
- [92] Pritchard H. P., McKoy V., Lima M. A. P., *Electronic excitation of H₂O by low-energy electron impact*, *Phys. Rev. A* vol. 41 (1990) pp. 546-549.
- [93] Radzimski Z. J., *Scanning electron microscope solid state detectors*, *Scanning Microscopy* vol. 1 (1987) pp. 975-982.
- [94] Reimer L., Drescher H., *Secondary electron emission of 10-100 keV electrons from transparent films of Al and Au*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* vol. 10 (1977) pp. 805-815.
- [95] Reimer L., *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Berlin 1995.
- [96] Rochlin G. N., *Gazorazrjadnye istočniki sveta*, Energija, Moskva 1966.
- [97] Rösler M., Brauer W., *Theory of secondary electron emission*, *Phys. Stat. Sol. (B)* vol. 104 (1981) p. 161.
- [98] Rösler M., Garcia de Abajo F. J., *Contribution of charge-transfer processes to ion-induced electron emission*, *Phys. Rev. B* vol. 54 (1996) pp. 17158-17-165.

- [99] Ruska E., *The emergence of the electron microscope: connection between realization and first patent application, documents of an invention*, J. Ultrastruct. Molec. Struct. Res. vol. 95 (1986) pp. 3-28.
- [100] Schalek R. L., Drzal L. T., *Characterization of Advanced Materials Using an Environmental SEM*, J. Adv. Mat. vol. 32 (2000) pp. 32-38.
- [101] Seng G., Linder F., *Vibrational excitation of polar molecules by electron impact II. Direct and resonant excitation in H₂O*, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. vol. 9 (1976) pp. 2539-2551.
- [102] Shyn T. W., Cho S. Y., *Vibrationally elastic scattering cross sections of water vapor by electron impact*, Phys. Rev. A, vol. 36 (1987) pp. 5138-5142.
- [103] Shyn T. W., Grafe A., *Angular distribution of electrons elastically scattered from water vapor*, Physical Review A, vol. 46 (1992) pp. 4406-4409.
- [104] Słowko W., *Influence of spherical and chromatic aberrations on the half-radius of an electron beam*, J. Vac. Sci. Technol. vol. 19 (1981) pp. 733-738.
- [105] Słowko W., Prasol H., *Micro-sphere plate as an electron detector at low vacuum*, Vacuum vol. 67 (2002) pp. 191-194.
- [106] Słowko W., Drzazga W., Prasol H., *Equipment for environmental technique in standard SEM*, Mat. Chem. Phys. vol. 81 (2003) pp. 224-226.
- [107] Słowko W., *Electron signal acquisition in HPSEM*, Vacuum, vol. 70 (2003) pp. 157-162.
- [108] Słowko W., *Two stage secondary electron detector for ESEM*, Proc. 13th European Microscopy Congress, Antwerp, Belgium, August 2004.
- [109] Słowko W., *Wysokociśnieniowy skaningowy mikroskop elektronowy*, Patent Polska, PL 189008 B1, zgłoszenie P. 329339 z 21.10.1998, udzielono 22.10.2004.
- [110] Słowko W., *System for secondary electron detection in variable pressure SEM*, J. Microsc. vol. 224 (2006) pp. 97-99.
- [111] Słowko W., Drzazga W., **Krzysztof M.**, *Detekcja sygnałów w skaningowym mikroskopie elektronowym w warunkach niskiej próżni, etap II*, Raport Seria SPR, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wrocław 2007.
- [112] Słowko W., **Krzysztof M.**, Drzazga W., *Detekcja sygnałów w skaningowym mikroskopie elektronowym w warunkach niskiej próżni, etap III*, Raport Seria SPR, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wrocław 2008.

- [113] Słówko W., **Krysztof M.**, *Detektor scyntylacyjny elektronów do skaningowego mikroskopu elektronowego umożliwiający obrazowanie płynnej wody*, Elektronika nr 9 (2009) pp. 25-27.
- [114] Słówko W., **Krysztof M.**, *Equipment for a classic SEM enabling environmental techniques*, Proc. Microsc. Conf. MC 2009 Graz Austria, vol. 1 (2009) pp. 227-228.
- [115] Słówko W., **Krysztof M.**, *Scintillator secondary electron detector for Variable Pressure and Environmental SEM*, Proc. Microsc. Conf. MC 2009 Graz Austria, vol. 1 (2009) pp. 223-224.
- [116] Słówko W., **Krysztof M.**, Drzazga W., *Badanie mechanizmów działania i optymalizacja detektora elektronów do SEM, wykorzystującego efekty jonizacji gazu*, Raport nr S13/09, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fototniki, Wrocław 2009.
- [117] Słówko W., **Krysztof M.**, *Electron detection in the intermediate chamber of the Variable Pressure SEM*, J. Microsc. vol. 237 (2010) pp. 292-298.
- [118] Słówko W., **Krysztof M.**, *Numerical modelling of the electron backscattering at the variable gas pressure*, Acta Physica Polonica A (w druku).
- [119] Słówko W., **Krysztof M.**, *Environmental equipment for a classic SEM enabling investigations of dielectric and wet surfaces*, Acta Physica Polonica A (w druku).
- [120] Steinbauer E., Schiner A., Benka O., *Simulation of particle-induced electron emission in aluminum and copper*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B vol. 171 (2000) pp. 291-300.
- [121] Stokes D. J., Thiel B. L., Donald A. M., *Direct Observation of Water-Oil emulsion systems in the liquid state by Environmental Scanning Electron Microscopy*, Langmuir vol. 14 (1998) pp. 4402-4408.
- [122] Stowe S. J., Robinson V. N. E., *The use of helium gas to reduce beam scattering in high vapour pressure scanning electron microscopy applications*, Scanning vol. 20 (1998) pp. 57-60.
- [123] Szymański H. i inni, *Optyka elektronowa*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1984.
- [124] Szymański H., Friedel K., Słówko W., *Urządzenia elektronowiążkowe*, WNT, Warszawa 1990.
- [125] Tabele zawierające przekroje czynne Motta:
<http://web.utk.edu/~srcutk/Mott/mott.htm>

- [126] Thiel B. L., Bache I. C., Fletcher A. L., Meredith P., Donald A. M., *An improved model for gaseous amplification in the environmental SEM*, J. Microsc. vol. 187 (1997) pp. 143-157.
- [127] Thiel B. L., Donald A. M., *In situ mechanical testing of fully hydrated carrots in the Environmental SEM*, Annals of Botany vol. 82 (1998) pp. 727-733.
- [128] Thiel B. L., Donald A. M., *The study of water in heterogeneous media using Environmental Scanning Electron Microscopy*, J. Mol. Liq. vol. 80 (1999) pp. 207-230.
- [129] Thiel B. L., *Master curves for gas amplification in low vacuum and environmental scanning electron microscopy*, Ultramicrosc. vol. 99 (2003) pp. 35-47.
- [130] Thiel B. L., Toth M., Craven J. P., *Charging Processes in Low Vacuum Scanning Electron Microscopy*, Microsc. Microanal. vol. 10 (2004) pp. 711-720.
- [131] Thiel B. L., Toth M., *Secondary electron contrast in low-vacuum/environmental scanning electron microscopy of dielectrics*, J. Appl. Phys. vol. 97 (2005) 051101.
- [132] Thiel B. L., *Imaging and Microanalysis in Environmental Scanning Electron Microscopy*, Microchim. Acta vol. 155 (2006) pp. 39-44.
- [133] Toth M., Phillips M. R., Craven J. P., Thiel B. L., Donald A. M., *Electric fields produced by electron irradiation of insulators in a low vacuum environment*, J. Appl. Phys. vol. 91 (2002) pp. 4492-4499.
- [134] Toth M., Phillips M. R., Thiel B. L., Donald A. M., *Electron imaging of dielectrics under simultaneous electron-ion irradiation*, J. Appl. Phys. vol. 91 (2002) pp. 4479-4491.
- [135] Toth M., Thiel B. L., Donald A. M., *On the role of electron-ion recombination in low vacuum scanning electron microscopy*, J. Microsc. vol. 205 (2002) pp. 86-95.
- [136] Toth M., Thiel B. L., Donald A. M., *Interpretation of secondary electron images obtained using a low vacuum SEM*, Ultramicrosc. vol. 94 (2003) pp. 71-87.
- [137] Townsend J. S., *Motion of electrons in gases*, Clarendon Press, Oxford 1925.
- [138] von Engel A., *Ionized Gases*, Clarendon Press, Oxford 1965.
- [139] Wells O. C., *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill Book Co. 1974.
- [140] Wight S., Gillen G., Herne T., *Development of environmental scanning electron microscopy electron beam profile imaging with self-assembled monolayers and secondary ion mass spectroscopy*, Scanning vol. 19 (1997) pp. 71-74.

- [141] Wight S. A., Zeissler C. J., *Direct measurements of electron beam scattering in the environmental scanning electron microscope using phosphor imaging plates*, Scanning vol. 22 (1999) pp. 167-172.
- [142] Wight S. A., *Experimental data and model simulations of beam spread in the environmental scanning electron microscope*, Scanning vol. 23 (2001) pp. 320-327.
- [143] Zaviropulo A. N., Chipev F. F., Shpenik O. B., *Ionization of water and carbon dioxide molecules by electron impact near threshold*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B vol. 233 (2005) pp. 298-301.
- [144] Zdanowski J., *Wyładowania elektryczne w gazach*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1975.

