

Microscopio a scansione elettronica  
dalle lezioni del prof. Vittone

S(ono).C(imito).

16 settembre 2004

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>SEM</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Interazione fascio–campione</b>	<b>10</b>
3.1	Scattering elastico . . . . .	11
3.2	Scattering anelastico . . . . .	12
3.3	Da dove proviene il segnale rivelato? . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Analisi del segnale</b>	<b>17</b>
4.1	Elettroni . . . . .	17
4.1.1	Elettroni auger . . . . .	18
4.1.2	Elettroni retrodiffusi . . . . .	19
4.1.3	Elettroni secondari . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Sorgenti di elettroni</b>	<b>24</b>
5.1	Emissione termoionica . . . . .	25
5.1.1	Tungsteno . . . . .	28
5.1.2	Esaborato di Lantanio . . . . .	28
5.2	Emissione ad effetto di campo . . . . .	29
<b>6</b>	<b>Focalizzazione del fascio, ottica elettronica</b>	<b>31</b>
6.1	Aberrazioni delle lenti elettromagnetiche . . . . .	34
<b>7</b>	<b>Rivelatori</b>	<b>38</b>
7.1	Rivelatore di Everhart-Thornley . . . . .	39
7.2	Rivelatore a semiconduttore . . . . .	41
7.3	Formazione dell’immagine . . . . .	43
<b>8</b>	<b>Raggi X</b>	<b>45</b>
8.1	Raggi X caratteristici . . . . .	46
8.2	Analisi del segnale . . . . .	51

<i>INDICE</i>	2
8.2.1 Tecnica WDS . . . . .	52
8.2.2 Tecnica EDS . . . . .	53
<b>9 Parametri regolabili nel SEM</b>	<b>61</b>
9.1 Probe current . . . . .	61
9.2 Energia degli elettroni . . . . .	62
9.3 Working distance, astigmatismo . . . . .	63
9.4 Preparazione dei campioni . . . . .	64

# Elenco delle figure

3.1	Scattering elastico . . . . .	11
3.2	Interazione sonda-campione . . . . .	14
4.1	Distribuzione in energia degli elettroni emessi da un materiale bombardato con elettroni di energia $E_p$ . . . . .	18
4.2	Secondary Electrons . . . . .	22
4.3	Coefficienti $\eta, \delta$ . . . . .	23
5.1	Parametri delle sorgenti . . . . .	25
5.2	Effetto termoionico . . . . .	26
5.3	Cannone elettronico . . . . .	27
5.4	Sorgente ad effetto di campo . . . . .	29
6.1	Fuoco e fattore di riduzione . . . . .	32
6.2	Due lenti elettromagnetiche . . . . .	33
6.3	Aberrazione sferica . . . . .	34
6.4	Aberrazione cromatica . . . . .	35
6.5	Diffrazione . . . . .	36
7.1	Rivelatore di Everhart - Thornley (a) . . . . .	39
7.2	Rivelatore di Everhart - Thornley (b) . . . . .	40
7.3	Rivelatore di Everhart - Thornley (c) . . . . .	40
7.4	Rivelatore a semiconduttore . . . . .	41
7.5	Coefficiente di retrodiffusione Vs numero atomico . . . . .	42
7.6	Risoluzione laterale . . . . .	43
7.7	Profondità di campo . . . . .	44
8.1	Spettro di raggi X emessi dal campione . . . . .	45
8.2	Produzione di fotoni X caratteristici in funzione di $Z$ . . . . .	47
8.3	Transizioni elettroniche. Woldseth, 1973 . . . . .	48
8.4	Shell e sottolivelli atomici . . . . .	49
8.5	Range di Kanaya - Okayama Vs $E_0$ . . . . .	51

8.6	Circuito integratore . . . . .	54
8.7	Componente continua dello spettro, caso ideale e reale . . . .	55
8.8	Fenomeno di pile-up . . . . .	56
8.9	Rappresentazione della forma gaussiana del picco di un raggio X caratteristico . . . . .	57
8.10	Spettro con distorsione a basse energie . . . . .	58
8.11	Esempio di spettro . . . . .	59
9.1	Esempio di danneggiamento . . . . .	62
9.2	Esempio di astigmatismo e correzione . . . . .	65
9.3	Sputtering . . . . .	66
9.4	Immagini ottenute con spessori di rivestimento diversi . . . .	67
9.5	Immagini ottenute con materiali di rivestimento diversi . . . .	68

# Elenco delle tabelle

3.1	Libero cammino medio per urti elastici (nanometri) . . . . .	12
7.1	Risoluzioni laterali tipiche del SEM . . . . .	42
8.1	Confronto tra le tecniche WDS e EDS . . . . .	52

# Capitolo 1

## Introduzione

Il microscopio a scansione elettronica o SEM fa parte della famiglia SPM (Scanning Probe Microscopy), così come l'AFM. In questo caso però la sonda non è rappresentata da una punta montata su di un cantilever, ma da un fascio collimato di elettroni di energia dell'ordine dei  $keV$  (in particolare il range varia tra 1–40  $keV$ ). Dunque un fascio elettronico ben collimato tramite un sistema di ottiche elettromagnetiche, viene mandato sul campione.

La risposta di quest'ultimo al bombardamento elettronico può assumere diverse forme:

1. emissione di elettroni *retrodifusi* (*backscattered*). Si tratta di elettroni appartenenti al fascio primario che subiscono una collisione elastica all'interno del materiale e vengono "rimbalzati" all'esterno con una energia prossima a quella iniziale.
2. emissione di elettroni *secondari*. Sono elettroni appartenenti al campione che vengono espulsi in seguito all'eccitazione provocata dagli elettroni sonda.
3. emissione di elettroni *auger*.
4. emissione di raggi X caratteristici del campione stimolati dagli elettroni sonda.

Le prime tre appartengono alla tecnica SEM, la quarta alla tecnica EPMA (Electron Probe Micro Analysis). Pertanto le informazioni ricavabili sono di tipo *morfologico, compositivo* (*composizione chimica*). Si potrebbero in effetti ricavare anche informazioni sulle proprietà magnetiche ed elettriche del campione, ma di questo non ci occuperemo.

Una delle applicazioni sicuramente piú importanti della microscopia elettronica a scansione é alla *microelettronica*. Grazie a questa tecnica é infatti possibile l'individuazione di particolari ad alta risoluzione dei vari dispositivi.

Vediamo ora piú in dettaglio, passo per passo come funziona questa tecnica.



# Capitolo 2

## SEM

Abbiamo già accennato alla modalità di funzionamento di un SEM. È chiaro che per avere risoluzioni migliori è preferibile avere una sonda molto sottile e dunque un fascio elettronico molto ben collimato. Il fascio è prodotto da una *sorgente di elettroni*. Essa in genere è costituita da un filo metallico portato ad alta temperatura. L'emissione di elettroni in questo caso avviene per effetto termoionico (ma sono possibili anche altre tecniche, vedi capitolo 5).

Gli elettroni espulsi vengono accelerati in una direzione con l'applicazione di una differenza di potenziale. Successivamente il fascio passa attraverso un sistema di *lenti elettromagnetiche* che hanno il compito di focalizzare il fascio riducendone le dimensioni fino all'ordine dei *nm*.

Sono poi presenti dei deflettori elettrostatici che deviando le traiettorie degli elettroni permettono la scansione del fascio sulla superficie del campione. L'ultima "parte" del SEM è quella dedicata alla raccolta dei segnali; ne fanno parte i rivelatori di elettroni (*scintillatori*) e il rivelatore a stato solido (→ EPMA).

I rivelatori devono essere 'grossi', ovvero devono rivelare il maggior numero di elettroni (o fotoni X) possibile.

La composizione delle due informazioni: segnale proveniente dal rivelatore e posizione della sonda, da origine all'immagine. L'immagine ottenuta ha carattere tridimensionale, ovvero ad ogni coppia di coordinate  $x, y$  esplorata dal fascio elettronico (che individuano un punto sulla superficie del campione) viene associato un valore  $z$  direttamente collegato all'ampiezza del segnale percepito dal rivelatore utilizzato.

L'energia del fascio incidente è dell'ordine dei  $keV$ , questo perché le energie di legame degli elettroni nei gusci più interni dell'atomo sono dello

stesso ordine. Per poter vedere un oggetto é infatti necessario interagire con esso. Inoltre utilizzando fasci con energie cosí basse si é sicuri di non andare a stimolare i nuclei degli atomi.

Abbiamo già accennato alle varie possibilità di interazione all'interno del campione nel capitolo 1 a pagina 6. Vedremo nel prossimo capitolo i parametri importanti per caratterizzare le interazioni degli elettroni all'interno del campione: scattering elastico, scattering anelastico, eccitazione di fotoni X. Questo ci permetterà di capire il collegamento esistente tra le misure effettive (conteggi di elettroni o spettroscopia di raggi X) e le conseguenti deduzioni topografiche o composizionali.

## Capitolo 3

# Interazione fascio–campione

Ogni qual volta si parli di un processo che avviene tra particelle entra in gioco un parametro molto importante, la *sezione d'urto*. Esso ha il compito di quantificare la probabilità che la sonda ha di interagire con il campione. Tale probabilità viene quantificata in termini di area. Essa é definita nel modo seguente:

$$Q = \frac{N}{n_t \cdot n_i}$$

Dove:

$N$  = numero di eventi per unità di volume ( $\text{cm}^{-3}$ )

$n_t$  = numero di atomi-bersaglio per unità di volume ( $\text{cm}^{-3}$ )

$n_i$  = numero di particelle incidenti per unità di area ( $\text{cm}^{-2}$ )

La sezione d'urto può essere pensata come la dimensione effettiva di un atomo vista da un elettrone per una data interazione

Un altro parametro importante é il *libero cammino medio*. Esso rappresenta la distanza media che una particella può percorrere prima di interagire con un qualunque oggetto presente nel materiale. Il libero cammino medio é pertanto inversamente proporzionale al numero di centri diffusori presenti nel materiale e alla sezione d'urto. L'espressione esatta é:

$$\lambda = \frac{A}{N_0 \cdot \rho \cdot Q} \quad (3.1)$$

Dove:

$A$  = peso atomico ( $g \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$N_0$  = numero di Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  atomi  $\cdot$  mol $^{-1}$ )

$\rho$  = densità ( $g \cdot cm^{-3}$ )

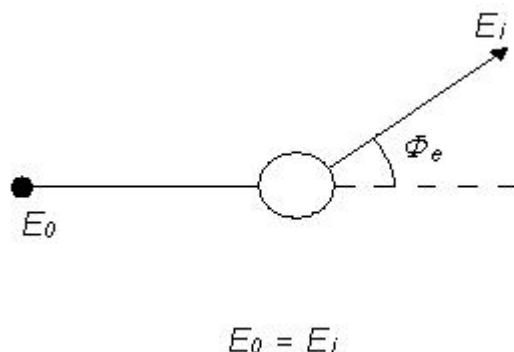
$Q$  = sezione d'urto

### 3.1 Scattering elastico

Nel caso di scattering elastico, l'elettrone incidente subisce una variazione della direzione di moto, ma non varia la propria energia. La sezione d'urto, ovvero la probabilità di interazione elettrone-atomo per scattering elastico ad un angolo  $\Phi > \Phi_0$  é data da:

$$Q(> \Phi_0) = 1.62 \cdot 10^{-20} \cdot \frac{Z^2}{E^2} \cdot \left(\cot \frac{\Phi_0}{2}\right)^2 \quad (3.2)$$

Figura 3.1: Scattering elastico



Dalla 3.2 seguono immediatamente le seguenti considerazioni:

- la probabilità di interazione é inversamente proporzionale al quadrato dell'energia iniziale dell'elettrone
- la probabilità di interazione é proporzionale al quadrato del numero atomico dell'elemento attraversato
- la sezione d'urto dipende dall'angolo

A ciascun tipo di interazione viene associato, oltre alla sezione d'urto, il libero cammino medio. Esso può essere espresso mediante la 3.1 ed è pertanto inversamente proporzionale alla sezione d'urto. Poiché la sezione d'urto è inversamente proporzionale all'energia dell'elettrone, il libero cammino medio sarà invece direttamente proporzionale. Siccome  $\lambda$  dà un'idea della profondità di penetrazione, concludiamo che aumentando l'energia del fascio incidente si possono sondare regioni più interne del materiale (vedi tabella 3.1).

Tabella 3.1: Libero cammino medio per urti elastici (nanometri)

Elemento	10keV	20keV	30keV	40keV	50keV
C	5.50	22.00	49.00	89.00	140.0
Al	1.80	7.40	17.00	29.00	46.0
Fe	0.30	1.30	2.90	5.20	8.2
Ag	0.15	0.60	1.30	2.30	3.6
Pb	0.08	0.34	0.76	1.40	2.1
U	0.05	0.19	0.42	0.75	1.2

## 3.2 Scattering anelastico

L'interazione tra atomi ed elettroni può anche essere di tipo anelastico. In questo caso l'urto produce sia una variazione della direzione del moto dell'elettrone, sia una variazione della sua energia (cessione o assorbimento). Vediamo alcuni processi di tipo anelastico, cioè che coinvolgono uno scambio di energia:

- *eccitazione di plasmoni.* In questo caso l'elettrone incidente cede parte della sua energia per eccitare le oscillazioni di plasma. Come risultato si generano onde nel gas libero di elettroni (gas di Fermi). Il trasferimento di energia per una interazione è dell'ordine di 10 eV.
- *eccitazione di elettroni di conduzione.* L'elettrone incidente cede parte della sua energia causando la transizione da parte di elettroni di valenza in banda di conduzione.
- *Ionizzazione di elettroni su livelli profondi.* L'elettrone incidente penetra nei livelli profondi dell'atomo e scalza un elettrone lasciando

cosí l'atomo in uno stato eccitato. Successivamente l'atomo si diseccita, ovvero un elettrone appartenente ad un livello piú esterno transisce e va ad occupare lo stato energetico disponibile piú interno. La transizione é accompagnata dall'emissione di un fotone X, la cui energia é uguale alla differenza di energia tra i livelli energetici interessati. Talvolta può accadere che al posto dell'emissione di raggi X si abbia l'emissione di *elettroni Auger* (di cui si parlerá nel capitolo 4.1.1).

- *Radiazione di Bremsstrahlung*. Qualsiasi particella carica in moto non uniforme emette radiazione (raggi X). Quando una particella entra in un materiale ovviamente subisce un processo di frenamento, quindi una decelerazione che ne provoca la perdita di energia per irraggiamento.
- *Eccitazione di fononi*. L'elettrone incidente può scambiare energia con le vibrazioni reticolari (i fononi) e ad esempio provocare il riscaldamento del campione (qualora ecciti modi fononici piú energetici).

### 3.3 Da dove proviene il segnale rivelato?

Nel nostro discorso é fondamentale parlare di *profondità di penetrazione*. Questo perché noi possiamo ottenere informazioni sul campione grazie all'interazione con la sonda. Dobbiamo poi essere bravi ad interpretare le risposte del campione e a trarre le giuste conclusioni. É allora chiaro che la cosa fondamentale é sapere da dove é arrivata una data risposta, chi l'ha data, ovvero dove é andata ad interagire la nostra sonda.

Ci sono diversi modi di determinare la profondità di penetrazione:

**Bethe–Bloch** . Questo metodo consiste nell'utilizzare la nota legge della perdita di energia per unità di lunghezza capovolgendo il discorso, vedendo cioè quanta strada riesce a percorrere una particella con una data energia iniziale. La formula di Bethe–Bloch non tiene conto della deviazione della traiettoria dovuta agli urti elastici:

$$\frac{dE}{dx} = -2\pi \cdot e^4 N_0 \frac{Z \rho}{A E_m} \cdot \ln \frac{1.166 E_m}{E_i} \quad (3.3)$$

da cui

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{dE/dx} \quad (3.4)$$

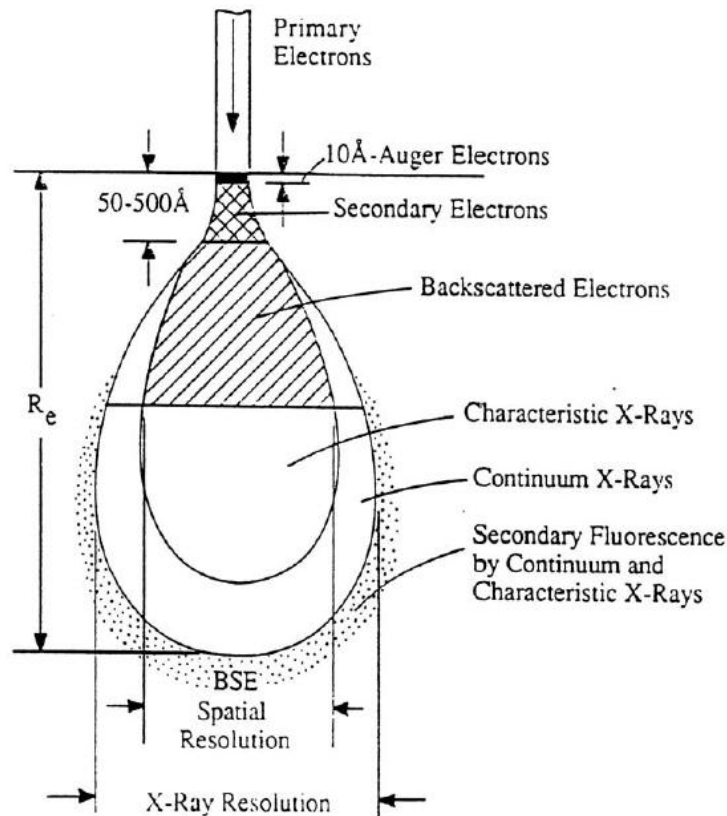
Dove  $E_m$  é l'energia iniziale dell'elettrone ed  $E_i$  il potenziale di ionizzazione (energia media persa per interazione considerando tutti i possibili processi).

**Kanaya–Okayama (K–O)** . Si tratta di una legge sperimentale che tiene conto anche degli urti elastici:

$$R_{KO} = 0.0276 A \frac{E_0^{1.67}}{\rho Z^{0.889}} \quad (3.5)$$

Il range degli elettroni per diversi tipi di materiali alle energie tipiche rientra nell'intervallo  $(0.1, 10)\mu m$ .

Figura 3.2: Interazione sonda-campione



Ovviamente calcolare il range percorso dall'elettrone non significa calcolare la traiettoria effettivamente percorsa. In altre parole possiamo avere un'idea dei "km" percorsi dalla sonda, ma non abbiamo indicazioni riguardo a quale strada (piú o meno rettilinea) abbia seguito. É chiaro che la profonditá di penetrazione dipende anche dal tipo di percorso seguito.

Per cercare di schiarire il problema si puó ricorrere alle *simulazioni Montecarlo*. Tenendo conto delle probabilitá di interazione per i vari processi, dei liberi cammini medi, etc. é possibile simulare con il calcolatore le traiettorie degli elettroni nel campione. Quello che salta fuori é che la sonda si allarga all'interno del campione. Il volume di interazione interno al campione aumenta all'aumentare dell'energia degli elettroni incidenti. Dunque la sonda che arriva sulla superficie con dimensioni nanometriche, si allarga in profonditá. Il volume di interazione che assume la tipica forma a pera visibile in figura 3.2, vanifica in un certo senso lo sforzo compiuto per la focalizzazione del fascio.

Tale volume cresce al crescere del tempo di esposizione del campione al fascio elettronico.

In figura 3.2 sono anche mostrate le provenienze delle varie risposte fornite dal campione in seguito al bombardamento. I prodotti dell'interazione sonda-campione provengono infatti da regioni di dimensione e profonditá diverse che dipendono dalla natura dei prodotti stessi:

- gli *elettroni secondari* (che ricordiamo essere elettroni appartenenti al campione stesso, espulsi per mezzo di processi anelastici) provengono da una regione estremamente superficiale e dunque abbastanza ristretta (-> buona risoluzione). Il motivo sta nel fatto che gli elettroni secondari prodotti hanno un'energia abbastanza modesta; nel loro tragitto verso la superficie (necessario per l'espulsione) perdono parte di quest'energia essendo coinvolti in processi anelastici e quindi solamente quelli piú prossimi alla "via di fuga" riescono effettivamente a sfuggire. Proprio per questo motivo la rivelazione di elettroni secondari fornisce informazioni morfologiche (piccola profonditá).
- gli *elettroni retrodiffusi* sono invece elettroni del fascio primario che escono fuori dal campione a seguito di processi soprattutto elastici. La loro energia rimane dunque prossima a quella del fascio (alta rispetto all'energia degli elettroni secondari). Ne concludiamo che la regione di provenienza degli elettroni backscattered all'interno della



"pera" é piú estesa di quella dei secondari, pertanto l'indicazione morfologica che é possibile ricavare risulta meno precisa.

- i raggi  $X$  emessi dal campione possono provenire da un qualunque punto della "pera" perché dopo essere stati generati, interagiscono poco nella risalita verso la superficie, essendo la lunghezza d'onda associata ai fononi molto piú lunga.

Riassumendo, la risoluzione nell'immagine ottenibile analizzando uno dei prodotti dell'interazione dipende dalla sua regione di provenienza. Abbiamo visto che il campione fornisce diversi tipi di risposte provenienti da profondità diverse, pertanto sono possibili diverse risoluzioni spaziali a seconda del tipo di risposta che intendiamo misurare. La risoluzione spaziale ottenibile dalla rivelazione di elettroni secondari é ottima, prossima alla risoluzione (nanometrica) del fascio sulla superficie, questo perché provengono dal "collo" della "pera". La risoluzione spaziale ottenibile dalla rivelazione degli elettroni retrodiffusi é molto minore, cosí come quella ottenibile dalla rivelazione dei raggi  $X$ , ed é dell'ordine dei  $\mu\text{m}$ .

# Capitolo 4

## Analisi del segnale

Nel capitolo precedente si é visto come sia possibile ottenere diversi gradi di risoluzione spaziale a seconda del tipo di risposta considerata. Allora chiaramente diventa importante l'essere in grado di discriminare le varie risposte tra loro. In altre parole abbiamo bisogno di un sistema, di un metodo per riuscire a selezionare, nell'oceano di risposte che escono dal campione, solo quelle che ci interessano al momento.

Distinguere elettroni e raggi X non é molto complicato in quanto i rivelatori utilizzati sono di diverso tipo (scintillatori, rivelatore a stato solido). I problemi possono nascere nel distinguere tra loro gli elettroni, ma vengono superati sfruttando la loro differenza di energia, come vedremo nella prossima sezione.

### 4.1 Elettroni

Gli elettroni emessi da un campione colpito da una sonda di elettroni sono principalmente di tre tipi:

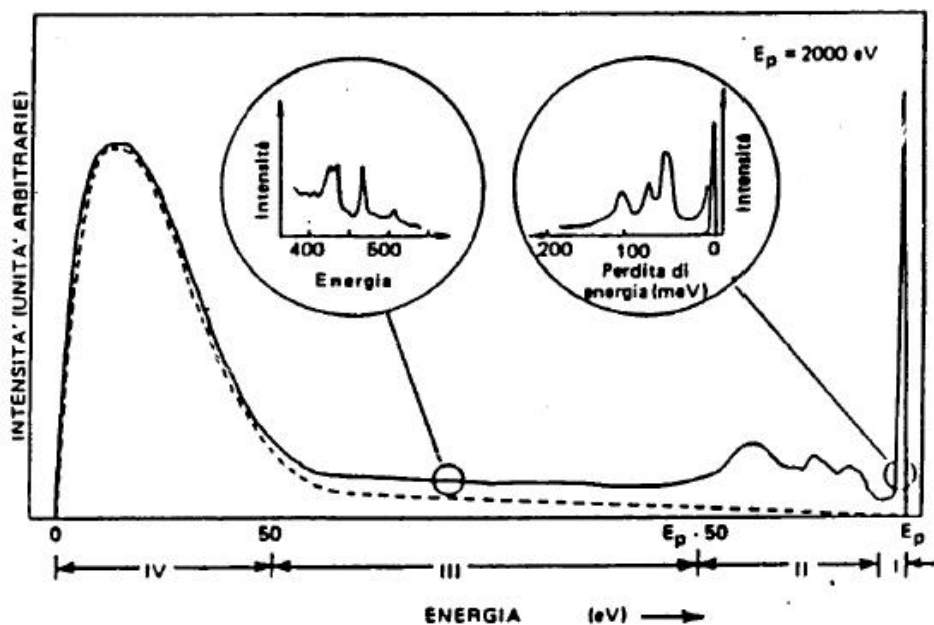
**elettroni auger**

**elettroni secondari**

**elettroni retrodiffusi**

Come detto precedentemente si possono discriminare le varie risposte attraverso un'analisi spettrale, ovvero misurando la loro energia. Lo spettro degli elettroni che fuoriescono dal campione ha l'andamento mostrato in figura 4.1. Il primo picco é dovuto prevalentemente agli elettroni secondari,

Figura 4.1: Distribuzione in energia degli elettroni emessi da un materiale bombardato con elettroni di energia  $E_p$



di bassa energia. Con l'aumentare dell'energia il grafico presenta una coda, alla quale contribuiscono gli elettroni che hanno perso parte della loro energia nelle interazioni con i quanti di eccitazione del materiale: fononi, plasmoni etc... In questa zona incominciano a contribuire anche gli elettroni retrodiffusi, i quali sono "responsabili" dell'ultima parte dello spettro, ad energie prossime a quelle del fascio incidente.

#### 4.1.1 Elettroni auger

Per prima cosa vediamo la provenienza degli elettroni auger soffermandoci sul loro meccanismo di formazione.

Un elettrone del fascio primario penetra nel materiale e crea una vacanza in una shell interna causando l'eccitazione dell'atomo. L'atomo si diseccita, cioè un elettrone transisce da uno stato a più alta energia fino allo stato lasciato libero.

Tale transizione comporta la cessione di una certa quantità di energia. Non è detto che questa energia assuma la forma di un fotone X, può succedere che essa venga utilizzata per liberare un elettrone di un'orbita superiore.

Tale elettrone é chiamato elettrone auger e puó essere generato in tutto il volume della "pera" .

Supponiamo che l'elettrone del fascio primario generi una lacuna nel livello  $1s$ , e che questa vacanza sia riempita da un elettrone proveniente dal livello  $2s$ . Supponiamo ancora che l'energia liberata in quest'ultima transizione sia spesa per far fuoriuscire un elettrone dal livello  $2p$ . In queste condizioni l'energia (cinetica) dell'elettrone uscente é:

$$E_{Auger} = (E_{2s} - E_{1s}) - \|E_{2p}\|$$

Tale energia *prescinde dall'energia della sonda*, mentre dipende strettamente dall'energia dei livelli atomici del campione, per questo motivo gli elettroni auger forniscono informazioni di tipo composizionale (quando arrivano dalla superficie, perché se partono in profondità perdono l'informazione a causa degli urti che subiscono prima della fuoriuscita).

L'energia degli elettroni auger é compresa tra i  $50 eV$  e i  $3 keV$ . Quelli che danno informazione composizionale provengono da profondità minori di  $1 nm$ . Come già detto e ripetuto la loro rivelazione permette di ottenere informazioni sulla composizione chimica superficiale, ma anche sul profilo di concentrazione in profondità (se associata ad una tecnica chiamata *sputtering etch*).

### 4.1.2 Elettroni retrodiffusi

Precisando quanto detto fin'ora gli elettroni retrodiffusi sono elettroni del fascio che fuoriescono dal campione dopo aver subito *soprattutto* urti elastici e urti non elastici. La loro energia é dunque alta, prossima a quella degli elettroni incidenti (e comunque minore in generale).

Gli elettroni retrodiffusi provengono da una profondità dell'ordine di grandezza di circa  $0.5 - 1 \mu m$ , dunque forniscono una bassa risoluzione topografica. Consentono anche di ricavare informazioni sui campi magnetici e sulla struttura cristallina degli strati piú profondi, nonché sulla composizione chimica del campione.

Si definisce *coefficiente di retrodiffusione* il seguente rapporto:

$$\eta = \frac{n_{BS}}{n_B} = \frac{i_{BS}}{i_B}$$

dove  $n_{BS}$  é il numero di elettroni retrodiffusi prodotti da un campione bombardato con un fascio di  $n_B$  elettroni.

Sperimentalmente si vede che aumentando il numero atomico aumenta il numero di elettroni retrodiffusi ( $\eta$ ). La relazione fenomenologica (ricavata da fit di dati sperimentali) é:

$$\eta = -0.0254 + 0.016 Z - 1.86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7} Z^3$$

Dunque se il rivelatore di elettroni retrodiffusi segnala pochi conteggi, questo significa che il coefficiente di retrodiffusione é piccolo, e cosí il numero atomico. Ovviamente vale il discorso inverso. Si capisce quindi come l'analisi degli elettroni retrodiffusi fornisca informazioni sulla composizione chimica dei campioni.

Se il campione é disomogeneo il valore di  $\eta$  é:

$$\eta_{mix} = \sum_i \eta_i C_i$$

L'immagine ottenuta dall'analisi degli elettroni retrodiffusi puó essere migliorata. Il numero di elettroni retrodiffusi non dipende in modo significativo dall'energia del fascio, infatti pur variando notevolmente il volume di interazione (maggiore profonditá di penetrazione ad alta energia), la velocitá di perdita di energia diminuisce (vedi la 3.3 ) e quindi gli elettroni hanno piú possibilitá di uscire dal materiale a seguito dei ripetuti urti.

Quello che si puó fare allora senza coinvolgere l'energia del fascio, é ruotare il campione in modo da aumentare l'angolo di incidenza del fascio sulla superficie (che nel caso di incidenza normale é nullo). In questo modo infatti la strada che devono percorrere gli elettroni dall'interno del volume di interazione fino alla superficie é piú breve essendo la superficie non piú ortogonale all'asse della "pera". Percorrendo una strada minore riescono a fuoriuscire dopo un numero minore di urti, quindi con una energia piú alta. Essi sono rivelati piú facilmente tenendo conto del fatto che gli elettroni backscattered vengono distinti proprio in base alla loro alta energia.

La dipendenza del coefficiente di retrodiffusione dall'angolo di incidenza é espressa dalla 4.1:

$$\eta(\theta) = \frac{1}{(1 + \cos \theta)^P} \quad (4.1)$$

dove  $P = \frac{9}{\sqrt{Z}}$

### 4.1.3 Elettroni secondari

Gli elettroni secondari fuoriescono dal materiale con un'energia inferiore a  $50 eV$ .

Essi provengono da una profondità di qualche unità di lunghezze d'onda dell'elettrone. Infatti la probabilità di fuga di un elettrone secondario generato ad una profondità  $z$  nel campione è proporzionale a:

$$p \propto e^{-\frac{z}{\lambda}}$$

Nel 1967 Seiler trovó che la massima profondità di emissione vale

$$d \cong 5 \lambda$$

dove  $\lambda \cong 1 nm$  per i metalli e  $\lambda \cong 10 nm$  per gli isolanti. Se ne deduce che la regione di provenienza si trova ad una profondità minore di  $50 nm$ . Per questo motivo gli elettroni secondari sono i responsabili dell'ottima risoluzione topografica del SEM. Permettono inoltre di ottenere informazioni sulla distribuzione superficiale del potenziale elettrico, sui campi magnetici e sulla struttura cristallina.

Tuttavia le cose non sono cosí semplici, infatti come é mostrato in figura 4.2 oltre agli elettroni secondari prodotti dagli elettroni del fascio incidente ci sono anche dei secondari prodotti dagli elettroni retrodiffusi che nel tornare verso la superficie continuano ad interagire con il campione. In altre parole un elettrone penetra nel campione, nei primi  $30, 40 nm$  genera elettroni secondari e poi prosegue piú all'interno. A questo punto può essere retrodiffuso e tornare verso la superficie. Nel tragitto l'elettrone retrodiffuso può cosí generare elettroni secondari in una posizione un po' diversa da quella del fascio primario. Questo effetto produce una sfocatura nell'immagine.

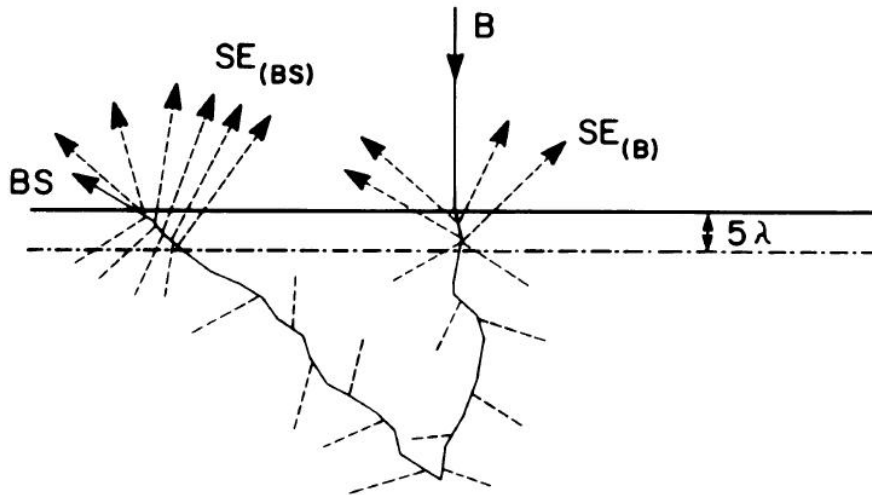
Quello che si deve fare allora é tenere conto di entrambe le sorgenti di elettroni secondari. Si definisce il *coefficiente per gli elettroni secondari*:

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_B} = \delta_B + \delta_{BS} \eta$$

dove  $n_{SE}$  é il numero di elettroni secondari generati da un campione bombardato con un fascio di  $n_B$  elettroni;  $\delta_B$  e  $\delta_{BS}$  sono i coefficienti per gli elettroni secondari generati dagli elettroni incidenti e retrodiffusi;  $\eta$  é il coefficiente di retrodiffusione.

Il coefficiente  $\delta_{BS}$  vale circa 3 volte  $\delta_B$  poiché gli elettroni retrodiffusi hanno un angolo di incidenza ed un'energia minori.

Figura 4.2: Secondary Electrons

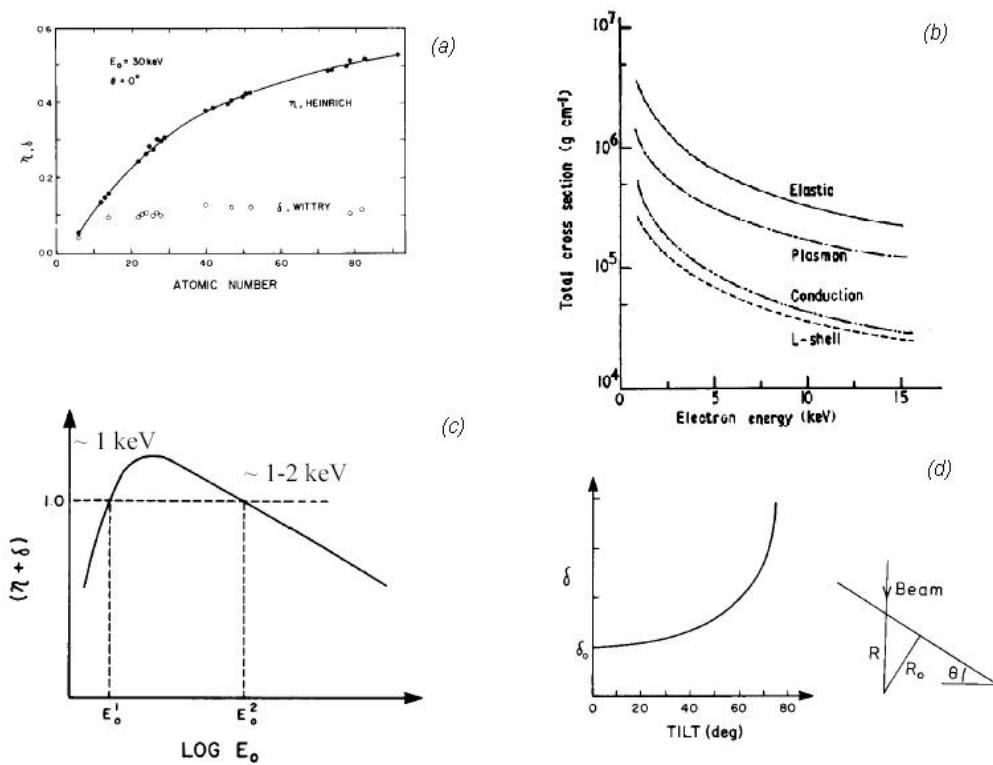


A questo punto siamo in grado di dire da quali parametri dipende il numero di elettroni secondari rivelato:

**numero atomico del campione.** Infatti si è visto che gli elettroni retrodiffusi sono una sorgente di elettroni secondari. Gli elettroni retrodiffusi sono riduci da urti elastici la cui sezione d'urto dipende dal numero atomico del campione. In particolare maggiore è la  $Z$  del campione maggiore è il numero di elettroni backscattered i quali provocano un aumento di secondari come si può notare in figura 4.3 (a). Per quanto detto tramite l'analisi di elettroni secondari si riescono anche ad ottenere immagini composizionali seppur a bassa risoluzione.

**energia del fascio incidente.** La sezione d'urto per lo scattering elastico e per molti scattering anelastici ha un andamento con l'energia incidente mostrato in figura 4.3 (b). Dunque al crescere dell'energia diminuisce la probabilità di scattering. Al contrario diminuendo l'energia del fascio incidente la probabilità aumenta e allo stesso tempo il fascio penetra ad una profondità minore dando origine ad un maggior numero di secondari. In figura 4.3 (c) è mostrato l'andamento della somma dei coefficienti di retrodiffusione e dei secondari in funzione del logaritmo dell'energia incidente. Si vede che come detto prima a basse energie si ha un massimo. Per energie ancora minori i coefficienti diminuiscono perché l'energia non è più sufficiente al compimento dei processi.

Figura 4.3: Coefficienti  $\eta$ ,  $\delta$



**rotazione del campione.** Cosí come avveniva per gli elettroni retrodiffusi, anche per gli elettroni secondari ad una rotazione del campione corrisponde un aumento del coefficiente  $\delta$ . L'andamento é visibile in figura 4.3 (d).



# Capitolo 5

## Sorgenti di elettroni

La sonda nella microscopia a scansione elettronica é un fascio di elettroni ben collimato. Ma come viene generato questo fascio? Principalmente vengono utilizzati due metodi:

- emissione termoionica
- emissione per effetto di campo

Nell'emissione termoionica si ha l'emissione di elettroni eccitati termicamente. Un filamento di metallo percorso da corrente si riscalda per effetto Joule. La sua temperatura può raggiungere i  $2000\text{ K}$ , dunque gli elettroni acquistano l'energia necessaria per superare la barriera di potenziale che li separa dal vuoto. Perché si abbia una buona sorgente sono necessarie alcune cose. Il metallo utilizzato per il filamento deve avere un punto di fusione sufficientemente alto per non essere modificato a seguito del riscaldamento. Per questo motivo il metallo più utilizzato nella costruzione di filamenti é il tungsteno, ma anche l'esaborato di lantanio.

Nell'emissione per effetto di campo si applica al metallo un campo elettrico tale da piegare le bande e permettere la fuoriuscita di elettroni per effetto tunnel.

I parametri importanti da valutare quando si ha a che fare con una sorgente di elettroni sono:

**brillanza.** Si tratta della densità di corrente elettronica per angolo solido.

**dimensioni della sorgente.** Nel caso di un filo di metallo é il diametro del filo.

**energia necessaria all'estrazione.** È l'energia necessaria per liberare un elettrone, ovvero la *working function* del metallo.

**tempo di vita.** Ogni sorgente ha un determinato tempo di vita, dopodiché intervengono dei fattori che ne impediscono l'utilizzo. Ad esempio un filo di tungsteno ha una vita di circa 50 ore; dopo questo lasso di tempo il filo inizia a piegarsi e cambia tutta l'ottica.

**vuoto.** Una sorgente di elettroni non può trovarsi all'aria aperta altrimenti verrebbe presto contaminata (scaldando un filo di tungsteno in aria, esso si ossida e si brucia immediatamente). Inoltre gli stessi elettroni prodotti si troverebbero immediatamente ad interagire con le particelle d'aria... È dunque necessario fare il vuoto. Il livello di vuoto richiesto è differente per i diversi tipi di sorgente.

Tutti questi parametri sono illustrati per alcune sorgenti in figura 5.1.

Figura 5.1: Parametri delle sorgenti

Source	Brightness relative to tungsten	Source size	Energy (eV)	Stability spread (%)	Lifetime (h)	Vacuum (Pa)
Tungsten hairpin	1	50 $\mu\text{m}$	3	<1	50	<10 <sup>-3</sup>
Pointed, W filament	2-10	10 $\mu\text{m}$	3	~3	20	<10 <sup>-4</sup>
LaB <sub>6</sub>	30	1 $\mu\text{m}$	1.5	<1	300	10 <sup>-6</sup>
Cold field emission	500	5 nm	0.2	3-5	Depends on vacuum	10 <sup>-10</sup>
Hot field emission	500	5 nm	3	>5	100	10 <sup>-7</sup>

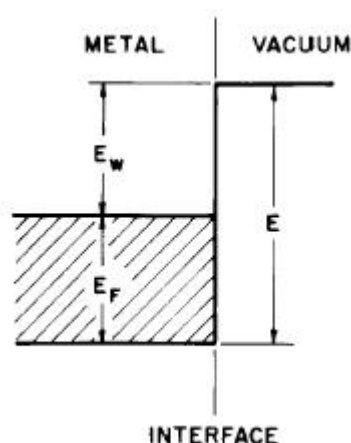
La scelta della sorgente da utilizzare a questo punto dipende dalle necessità e dalle possibilità economiche. Ad esempio l'esaborato di lantanio ha una *working function* minore del tungsteno, ma ha un "difetto". Il difetto è che richiede un vuoto molto spinto e quindi molto costoso!

## 5.1 Emissione termoionica

La corrente che circola nel filamento fa aumentare la temperatura del metallo per effetto Joule. Un aumento di temperatura significa energia

termica disponibile agli elettroni. Dunque riscaldando il metallo aumenta la probabilità degli elettroni di passare allo stato di vuoto. L'attitudine a lasciare liberi elettroni è misurata dalla working function, differenza di energia tra il livello di vuoto e il livello di Fermi. Lo schema è visibile in figura 5.2.

Figura 5.2: Effetto termoionico



La densità di corrente emessa è data dalla formula di Richardson:

$$J = A_c T^2 e^{-\frac{E_W}{kT}}$$

dove:

$A_c$  è una costante che dipende dal materiale [ $A\text{ cm}^{-2}\text{ K}^{-2}$ ]

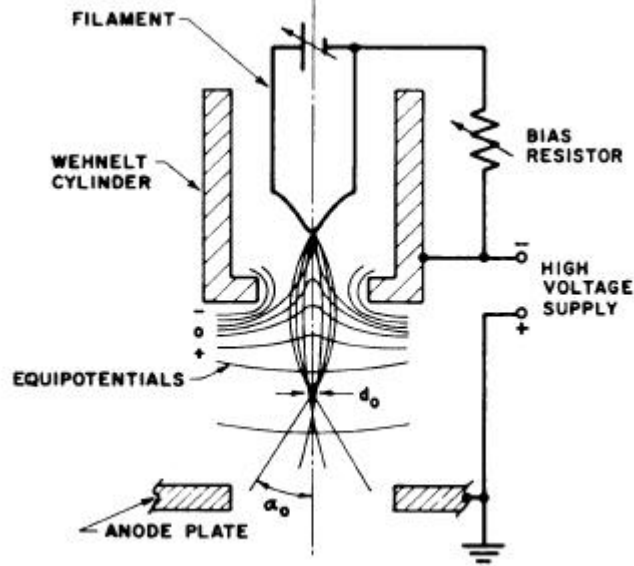
$E_W$  è la working function dell'elemento

$T$  è la temperatura assoluta

$k$  è la costante di Boltzmann

Gli elettroni espulsi dal filamento hanno energie bassissime, dell'ordine di qualche  $eV$ , mentre sappiamo che la sonda che vogliamo utilizzare deve avere un'energia dell'ordine dei  $keV$ . Per questo motivo si utilizza un cannone elettronico, la cui configurazione è mostrata in figura 5.3. La configurazione usata ha lo scopo di accelerare il fascio fino a fargli

Figura 5.3: Cannone elettronico



raggiungere le energie volute con potenziali di  $1 - 50 \text{ keV}$ , ma anche di effettuare una prima focalizzazione del fascio. Il primo scopo è raggiunto tenendo il filamento ad un potenziale negativo e l'anodo a terra; il secondo utilizzando un cilindro di Wehnelt posto ad un potenziale di circa  $-2.5 \text{ keV}$ .

Il parametro principale nella formazione del fascio è  $\beta$ , la *brillanza* che abbiamo già definito come densità di corrente per angolo solido. La densità di corrente che può essere concentrata nel punto di focalizzazione sul campione in assenza di aberrazioni è:

$$J_B = \frac{i_b}{\pi (d_0/2)^2}$$

dove  $d_0$  è il diametro del fascio di elettroni nel fuoco del cannone. Poiché

$$\text{brillanza} = \frac{\text{densità di corrente}}{\text{angolo solido nel quale gli elettroni vengono focalizzati}}$$

se  $\alpha$  è l'angolo di convergenza del fascio abbiamo che la brillanza ( $\beta$ ) vale:

$$\beta = \frac{J_B}{\bar{\omega}} = \frac{i_b}{\pi (d_0/2)^2} \cdot \frac{1}{\pi \alpha^2} = \frac{4i}{\pi^2 d^2 \alpha^2} \quad (5.1)$$

Chiaramente è preferibile avere un valore di brillanza più alto possibile, per migliorare la risoluzione dello strumento. A questa situazione corrisponde un fascio molto sottile, ben collimato.

Il valore massimo di  $\beta$  é stato calcolato da Langmuir e dipende dalle caratteristiche del cannone elettronico:

$$\beta = J_C \frac{eE_0}{\pi k T} = A_c T \frac{eE_0}{\pi k} e^{-\frac{E_W}{kT}} \quad (5.2)$$

Negli strumenti reali é possibile massimizzare la brillantezza regolando il potenziale del cilindro di Wehnlet.

la stabilit  della corrente é assicurata dall'effetto di feedback corrente di filamento - potenziale di bias.

Prendiamo in esame pi  da vicino i due materiali che sono comunemente utilizzati per la produzione dei filamenti.

### 5.1.1 Tungsteno

I parametri visti fin'ora hanno un valore:

$$E_W = 4.5 \text{ eV} \quad A_c = 60 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}.$$

Calcoliamo le grandezze viste per una temperatura di  $2700 \text{ K}$  e per  $d_0 = 25 \div 100 \mu\text{m}$ ,  $\alpha = 3 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3} \text{ sr}$ :

- la densit  di corrente vale  $J_C = 1.8 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$
- la brillantezza per un fascio incidente di energia  $25 \text{ keV}$  vale  $\beta = 6.1 \cdot 10^4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{ sr}}$

La temperatura massima raggiungibile dal filamento di tungsteno é limitata dal fenomeno di sublimazione dello stesso:

$$T = 2700 \text{ K} \Rightarrow \beta = 6.1 \cdot 10^4 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{ sr}}, \text{ life - time} = 40 - 80 \text{ ore}$$

$$T = 3000 \text{ K} \Rightarrow \beta = 4.4 \cdot 10^5 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{ sr}}, \text{ life - time} = 1 \text{ ora}$$

### 5.1.2 Esaborato di Lantanio

In questo caso:

$$E_W = 2.4 \text{ eV} \quad A_c = 40 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}.$$

Poich  la working function é pi  piccola di quella del tungsteno la brillantezza é circa 30 volte maggiore (c'  una dipendenza esponenziale). Allo stesso tempo risulta pi  facile estrarre elettroni portandoli al livello di vuoto e quindi si pu  lavorare a temperature minori, allungando la vita del filamento (vengono ridotti i problemi di deformazione geometrica termica).

Una tipica temperatura di lavoro é  $1850 \text{ K}$ ; in queste condizioni:

- la densit  di corrente vale  $J_C = 40 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$

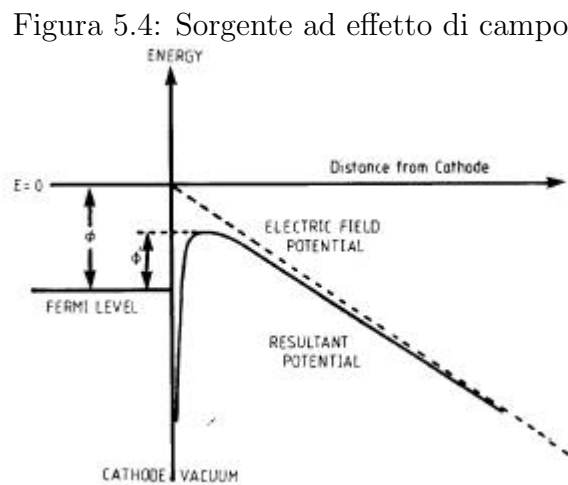
- la brillantezza per un fascio incidente di energia  $25 \text{ keV}$  vale  

$$\beta = 2.0 \cdot 10^6 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \text{sr}}$$
- il tempo di vita vale  $t = 300 \text{ ore}$

Fin'ora abbiamo visto solamente i pregi di questo materiale, ma i difetti non mancano. In primo luogo il  $\text{LaB}_6$  reagisce facilmente con l'aumentare della temperatura generando composti a bassa emissione. In secondo luogo come già detto questo tipo di sorgente richiede un vuoto molto spinto e quindi anche molto costoso.

## 5.2 Emissione ad effetto di campo

Questa tecnica consiste nell'applicare un forte potenziale negativo su una punta metallica. Il potenziale applicato e la geometria favorevole<sup>1</sup> fanno sí che si instauri un campo elettrico molto intenso, tale da piegare le bande di energia del materiale e permettere la fuoriuscita degli elettroni per effetto tunnel. La situazione é illustrata in figura 5.4.



I vantaggi di questa tecnica sono evidenti:

- si ottengono alte correnti,  $I_C = 10^3 - 10^6 \text{ A/cm}^2$

<sup>1</sup>in una punta la densità di carica é maggiore, quindi lo é anche il campo elettrico. Si usano punte con raggio di curvatura dell'ordine dei  $\text{nm}$ .

- si ottiene una brillantezza centinaia di volte piú elevata rispetto ad una sorgente per effetto termoionico
- le dimensioni del fascio generato sono giá molto ridotte, circa  $10\text{ nm}$ , quindi non cé bisogno di un ulteriore sistema di focalizzazione
- l'emissione di elettroni avviene senza bisogno di fornire calore, dunque la temperatura di lavoro é quella ambiente
- grazie all'effetto punta si possono ottenere campi elettrici molto elevati con potenziali modesti

...ma ci sono anche degli svantaggi, in particolare é necessario un vuoto molto spinto ( $p < 10^{-11}\text{ mbar}$ ), perché la punta si ossida facilmente. Inoltre i costi sono molto elevati.

## Capitolo 6

# Focalizzazione del fascio, ottica elettronica

La focalizzazione del fascio avviene per mezzo di bobine attraversate da correnti che generano campi magnetici. Servono quattro bobine per riuscire ad avere una focalizzazione sul piano.

All'uscita del cannone elettronico la dimensione del fascio di elettroni è di circa  $10 - 50 \mu m$ . Attraverso l'uso delle ottiche elettromagnetiche si riescono ad ottenere dimensioni del fascio dell'ordine del  $nm$ .

Una lente elettromagnetica è assimilabile ad una lente ottica, quindi riferendoci alla figura 6.1:

$$\frac{1}{S_0} + \frac{1}{S_i} = \frac{1}{f'}$$
$$M = \frac{S_0}{S_i}$$

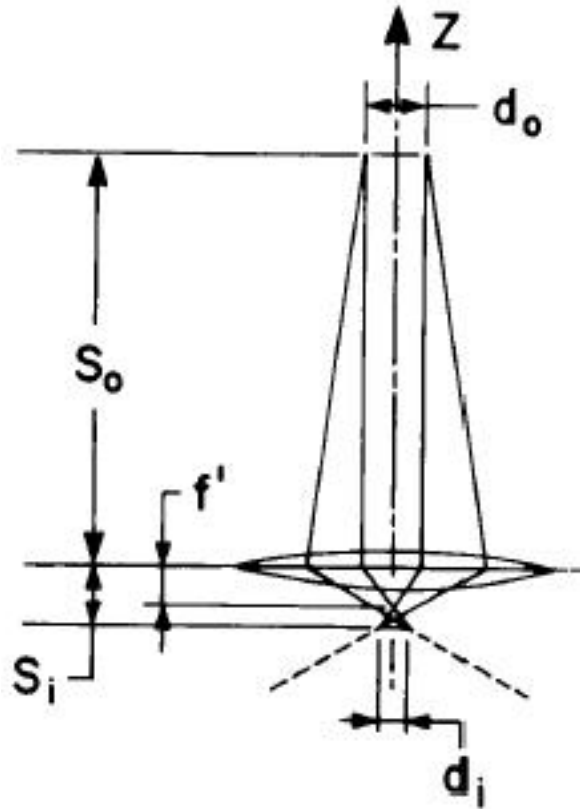
Ma le lenti elettromagnetiche hanno la caratteristica di poter facilmente variare la distanza focale e il fattore di riduzione  $M$ . Modificando la corrente che passa nelle bobine, è come se si variasse l'indice di rifrazione della lente (continuando l'analogia).

Nel caso di due lenti elettromagnetiche, la situazione è mostrata in figura 6.2. In questo caso

$$M = M_1 \cdot M_2 = \frac{S_0}{S_1} \cdot \frac{S'}{S}$$
$$d = \frac{d_0}{M}$$



Figura 6.1: Fuoco e fattore di riduzione

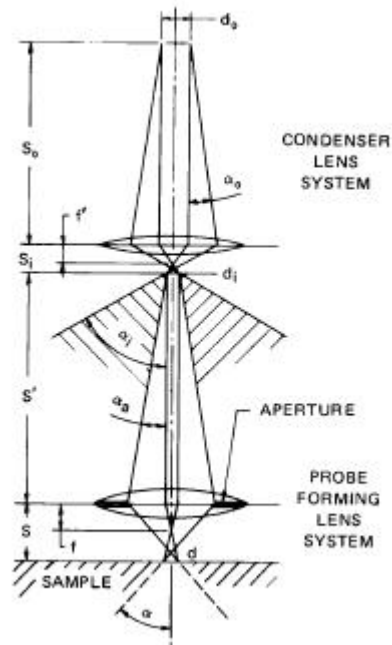


Cambiando il valore della corrente che attraversa le bobine è possibile cambiare i valori di  $d$  e di  $\alpha$ .  $d$  è il diametro finale del fascio e diminuisce al crescere della corrente, ma allo stesso tempo aumenta l'apertura  $\alpha$  che è importante per la profondità focale.

Si definisce *working distance* la distanza fra l'ultima lente elettromagnetica ed il campione ( $f$ ). Il suo valore viene regolato per mezzo della corrente che attraversa l'ultima lente elettromagnetica. La *working distance* è un parametro molto importante per la determinazione della profondità di campo dell'immagine.

Più il fascio è focalizzato maggiore è la profondità di fuoco ottenibile. La profondità di fuoco è l'intervallo sull'asse ottico nel quale è ancora possibile mettere a fuoco l'immagine. Esso dipende fortemente dall'apertura  $\alpha$  propria del fascio. Ovviamente minore è l'apertura, maggiore è la

Figura 6.2: Due lenti elettronagnetiche



profondità focale.

Se la working distance è piccola, necessariamente l'apertura  $\alpha$  è grande e dunque la profondità focale è piccola (chiaramente vale anche il discorso inverso).

La distanza focale della prima lente congiuntamente alla dimensione dell'apertura sulla seconda lente determina l'ammontare della corrente di elettroni che giunge sul campione.

La diminuzione della dimensione del fascio va a discapito della corrente di elettroni disponibile.

Poiché la brillantezza  $\beta$  è costante in ogni punto, si può scrivere:

$$\beta = \frac{J_A}{\pi \alpha^2} \quad (6.1)$$

inoltre poiché la distribuzione degli elettroni è gaussiana possiamo calcolare  $d_K$  come il diametro del disco nel quale cade l'80% della corrente ponendo

$J_K = 0.62 J_A$ . Dalla 5.1 si ottiene:

$$d_K^2 = \frac{4i}{\pi^2 \alpha^2 \beta}$$

usando la 6.1

$$d_K^2 = \frac{4i}{\pi J_K} = \frac{4i}{\pi 0.62 \cdot J_A} = \frac{i}{B \alpha^2} \quad (6.2)$$

dove

$$B = 0.62 \cdot \frac{\pi^2}{4} \beta = 0.62 \cdot \frac{\pi}{4} \frac{eE_0}{kT} J_C$$

dove si é usata la 5.2.

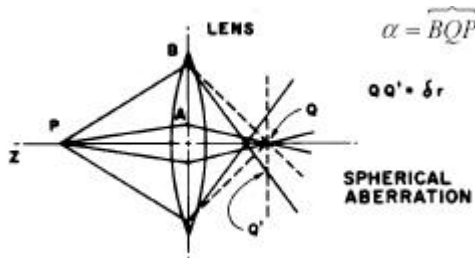
La scansione del fascio sul campione viene effettuata in corrispondenza dell'ultima lente per mezzo di una coppia di magneti. Il fascio segue un cammino *bustrofelico* in modo da coprire tutto il campo di visione.

## 6.1 Aberrazioni delle lenti elettromagnetiche

Prendiamo in esame alcuni dei problemi che possono interessare l'immagine:

Aberrazione sferica. É dovuta alla differenza nel fuoco della lente a seconda della distanza dall'asse ottico cui il raggio la attraversa. La situazione é mostrata in figura 6.3. Si definiscono

Figura 6.3: Aberrazione sferica



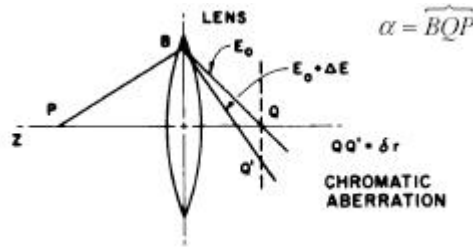
$$d_S = \frac{1}{2} C_S \alpha^3$$

$$C_S = C_S(E_0, f)$$

dove  $C_S$  é il coefficiente di aberrazione sferica e nel SEM vale circa  $2\text{ cm}$ , mentre  $d_S$  é una lunghezza che é misura dell'entitá dell'effetto di aberrazione.

Aberrazione cromatica. É dovuta al fatto che elettroni di energia diversa vengono deviati ad angoli differenti. La situazione é mostrata in figura 6.4. Anche in questo caso si definiscono

Figura 6.4: Aberrazione cromatica



$$d_C = \frac{\delta E}{E} C_C \alpha$$

$$C_C = C_C(f)$$

dove  $C_C$  é il coefficiente di aberrazione cromatica e nel SEM vale circa  $10\text{ mm}$ .  $\delta E$  vale circa  $2\text{ eV}$  per il filamento di tungsteno e  $0.5\text{ eV}$  per la sorgente ad effetto di campo.

Diffrazione. Le particelle (in questo caso gli elettroni) hanno anche una natura ondulatoria, per questo motivo nel convergere producono uno spettro di interferenza e le dimensioni del fascio sono da considerarsi finite. In particolare si prende in considerazione la larghezza del primo picco di interferenza. La situazione é mostrata in figura 6.5. Si definiscono

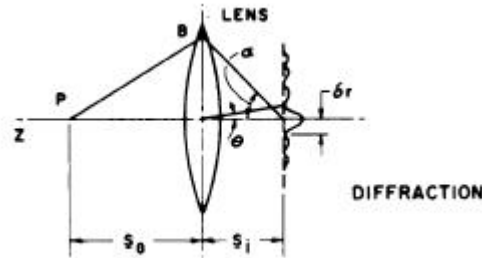
$$d_D = 1.22 \frac{\lambda}{\alpha}$$

$$\lambda = \frac{1.24}{\sqrt{E_0}}$$

Astigmatismo. É dovuto alla non perfetta simmetria del sistema ottico.

Tutti gli effetti di aberrazione si suppongono maggiormente significativi sull'ultima lente poiché il fascio é piú stretto.

Figura 6.5: Diffrazione



Le varie aberrazioni hanno influenza sul diametro del fascio ottenibile con il sistema ottico elettromagnetico. Tenendo conto di questo e ricordando che i dischi di confusione hanno un andamento gaussiano si può scrivere:

$$d_P^2 = d_K^2 + d_C^2 + d_S^2 + d_D^2$$

sostituendo ai vari diametri i relativi valori si ottiene

$$d_P^2 = \left[ \frac{i}{B} + (1.22 \cdot \lambda)^2 \right] \cdot \frac{1}{\alpha^2} + \left( \frac{1}{2} C_S \right)^2 \alpha^6 + \left( \frac{\Delta E}{E} C_C \right)^2 \alpha^2$$

Trascurando l'aberrazione cromatica rispetto alle altre Pease e Nixon nel 1965 hanno ricavato per il diametro minimo, la corrente massima e l'angolo di apertura le seguenti espressioni:

$$d_{min} = 1.29 \cdot C_S^{1/4} \cdot \lambda^{3/4} \left[ 7.92 \cdot \left( \frac{iT}{JC} \right) \cdot 10^9 + 1 \right]^{3/8}$$

$$i_{MAX} = 1.26 \cdot \left( \frac{JC}{T} \right) \left[ \frac{0.51 \cdot d^{8/3}}{C_S^{2/3} \lambda^2} - 1 \right] \cdot 10^{-10}$$

$$\alpha_{OPT} = \left( \frac{d}{C_S} \right)^{1/3}$$

Come esempio calcoliamo le aberrazioni che producono un disco di confusione  $d_P = 5 \text{ nm}$ , supponendo di avere un sorgente di tungsteno per cui

$$E_0 = 30 \text{ kV}$$

CAPITOLO 6. FOCALIZZAZIONE DEL FASCIO, OTTICA ELETTRONICA 37

$$J_C = 4.1 A cm^{-2}$$

$$T = 2700 K$$

$$C_S = 20 mm$$

quello che si ottiene é:

$$i_{MAX} = 1.64 \cdot 10^{-12} A$$

$$\alpha_{OPT} = 0.63 \cdot 10^{-2} rad$$

$$d_K = 4.2 nm; d_S = 2.5 nm; d_D = 1.4 nm.$$

Concludiamo dicendo che l'effetto dell'aberrazione cromatica é importante solo a basse energie e con emettitori di W.

# Capitolo 7

## Rivelatori

Le correnti elettroniche di risposta che devono essere rivelate sono molto piccole, dell'ordine di  $10^{-10} \div 10^{-12} A$ .

Un buon rivelatore deve avere alcune caratteristiche:

- una risposta lineare, cioè ad uguali aumenti di segnale in ingresso devono corrispondere uguali aumenti del segnale in uscita.
- una larga banda passante a seconda delle necessità.
- un alto guadagno.
- basso rumore, cioè deve fornire una risposta più pulita possibile, col minor numero possibile di errori.

Gli elettroni che fuoriescono dal campione come risposta possono essere secondari o retrodiffusi (principalmente) dunque sono necessari due rivelatori che siano in grado di rivelarli e di discriminarli (dato che forniscono informazioni di tipo diverso).

I rivelatori utilizzati sono:

**rivelatore di Everhart-Thornley** per la rivelazione degli elettroni secondari

**rivelatore a semiconduttore** per la rivelazione dei backscattered

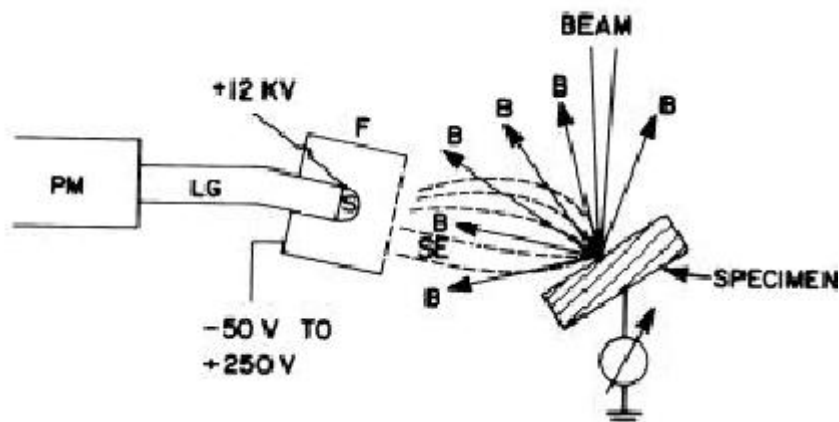
Nelle prossime sezioni vedremo più in dettaglio questi rivelatori.

## 7.1 Rivelatore di Everhart-Thornley

Gli elettroni secondari fuoriescono dal campione ad energie molto basse, intorno ai  $50\text{ eV}$ . Queste energie sono troppo piccole per la rivelazione degli elettroni (non riescono ad eccitare uno scintillatore), per questo motivo é necessario accelerare gli elettroni secondari fino ad una energia di qualche  $\text{keV}$ . Il rivelatore é pertanto costituito da un materiale scintillante che viene portato ad un certo potenziale positivo ( $10\text{ kV}$ ) rispetto al campione che si trova a terra. Gli elettroni vengono cosí accelerati verso lo scintillatore, lo irradiano e ne provocano l'emissione di luce. Misurando l'emissione di luce indotta dagli elettroni si risale al numero di elettroni secondari.

Lo scintillatore é posto a circa  $90$  gradi rispetto alla normale del campione principalmente per due motivi. Primo perché in questo modo devia gli elettroni che deve rivelare verso di sé, riuscendo a discriminare secondari e retrodiffusi (vedi figura 7.1). Infatti gli elettroni backscattered

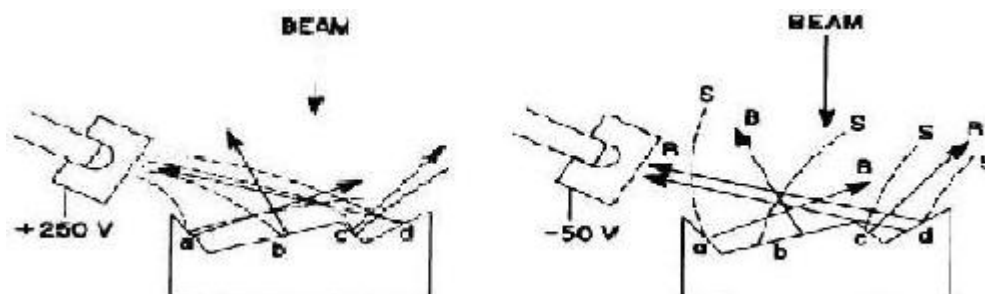
Figura 7.1: Rivelatore di Everhart - Thornley (a)



fuoriescono dal campione ad alte energie, tali per cui la loro traiettoria non viene incurvata significativamente dal campo elettrico dovuto allo scintillatore, il quale dunque non riesce a raccogliarli. Secondo perché in una posizione simile permette di vedere la morfologia e le "ombre" del campione (vedi figura 7.2), infatti poiché gli elettroni devono percorrere una traiettoria incurvata prima di arrivare allo scintillatore, nel caso avessero a fianco al punto di uscita una "montagna" (una rugosità) potrebbero urtarla e quindi non verrebbero rivelati.



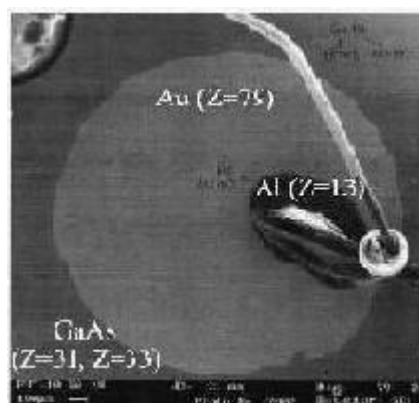
Figura 7.2: Rivelatore di Everhart - Thornley (b)



Ovviamente non tutti gli elettroni backscattered sfuggono all'incurvamento della traiettoria, e alcuni di essi sono rivelati come secondari. Quindi il rivelatore Everhart-Thornley vede anche elettroni retrodiffusi, ma questi sono in numero molto minore dei secondari. L'efficienza di raccolta è elevata per gli elettroni secondari (50%), mentre è bassa per quelli retrodiffusi (< 10%).

Per la presenza degli elettroni secondari generati dagli elettroni retrodiffusi e degli elettroni retrodiffusi stessi che vengono raccolti dal rivelatore E-T l'immagine (in certi casi) fornisce informazioni anche sul numero atomico  $Z$  del materiale, che come abbiamo visto è legato alla presenza di backscattered (vedi figura 7.3). Questo rivelatore ha la

Figura 7.3: Rivelatore di Everhart - Thornley (c)



caratteristica di avere un basso rumore.

## 7.2 Rivelatore a semiconduttore

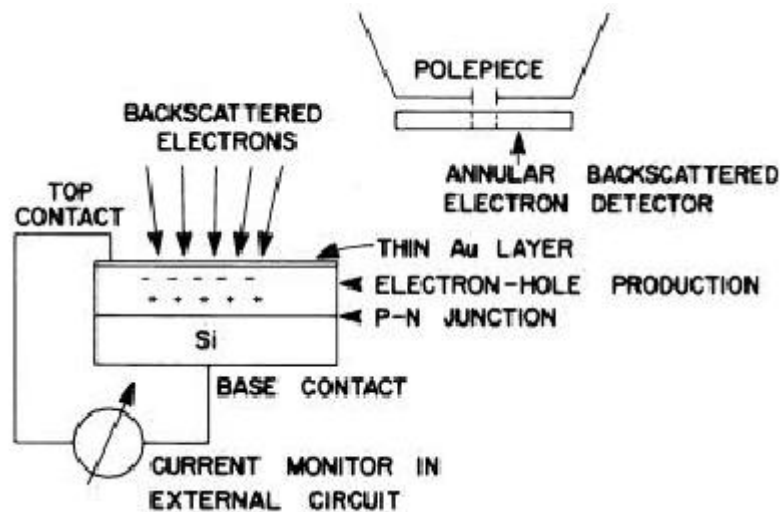
Gli elettroni retrodiffusi fuoriescono dal campione ad un'energia maggiore (intorno ai  $keV$ ) e quindi non hanno bisogno di essere accelerati per essere rivelati.

Il rivelatore a semiconduttore é costituito da sottili wafer a cui si puó dare una qualunque forma. Questo rivelatore (un disco di silicio bucato) puó essere collocato molto vicino alla superficie del campione in modo da migliorarne l'efficienza.

Il rivelatore a semiconduttore non é sensibile agli elettroni secondari perché ha un taglio a circa  $200, 300 eV$ .

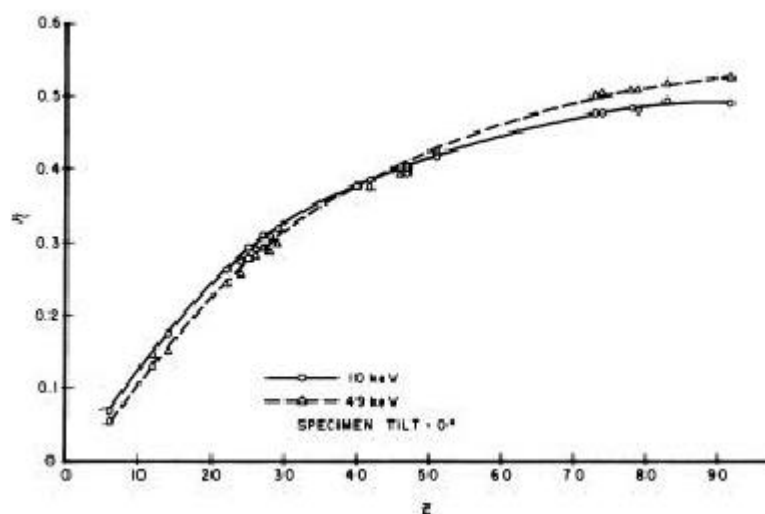
Il principio di funzionamento é semplice. Gli elettroni che devono essere rivelati vanno ad interagire all'interno del semiconduttore e producono delle coppie elettrone-lacuna. La produzione di queste cariche all'interno del bulk del dispositivo genera una carica indotta agli elettrodi e dunque una corrente. Dalla misura di questa corrente é possibile risalire all'energia e numero di particelle che hanno interagito (vedi figura 7.4).

Figura 7.4: Rivelatore a semiconduttore



Il rivelatore a semiconduttore, raccogliendo elettroni retrodiffusi, produce informazioni (per  $Z$  non elevato) sulla composizione chimica del campione oltre che sulla composizione topografica (ma con risoluzione minore). L'andamento del coefficiente di retrodiffusione in funzione del numero atomico  $Z$  é mostrato in figura 7.5.

Figura 7.5: Coefficiente di retrodiffusione Vs numero atomico

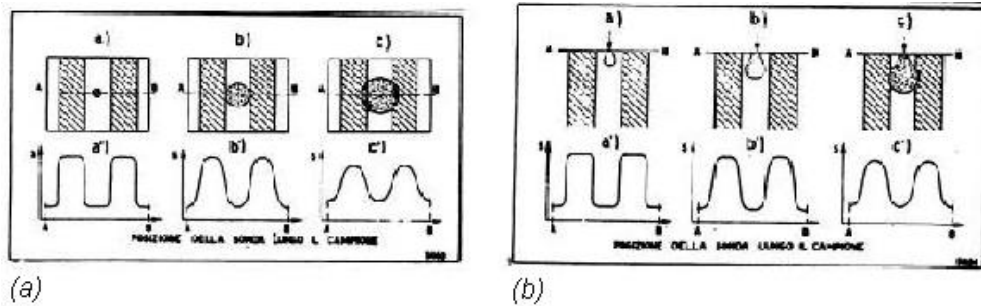


Ai fini della risoluzione dello strumento é importante non solo la dimensione del fascio di elettroni (vedi figura 7.6(a)), ma anche la regione di provenienza del segnale analizzato (vedi figura 7.6(b)).

Tabella 7.1: Risoluzioni laterali tipiche del SEM

Modo di operare	Fattori critici	Risoluzione
El. secondari	segnale/disturbo	$100 \div 300 \text{ \AA}$
El. Auger	segnale/disturbo	$0.1 \div 0.5 \mu m$
El. retrodiffusi	diffusione elastica	$100 \div 2000 \text{ \AA}$
El. assorbiti	diffusione elastica	$0.1 \div 1 \mu m$
Raggi X	diffusione elastica - segnale/disturbo	$0.5 \div 2 \mu m$

Figura 7.6: Risoluzione laterale



### 7.3 Formazione dell'immagine

Oltre che dalla dimensione del fascio e dalla provenienza, la formazione dell'immagine é influenzata da alcuni contrasti:

**Contrasto di tensione.** É dovuto a superfici non equipotenziali.

Influenza notevolmente l'immagine da elettroni secondari.

**Contrasto magnetico.** É dovuto a regioni di differente magnetizzazione.

**Contrasto per channeling di elettroni primari.** É dovuto alla periodicitá del reticolo cristallino.

**Contrasto da elettroni assorbiti.** La corrente assorbita dal campione é:

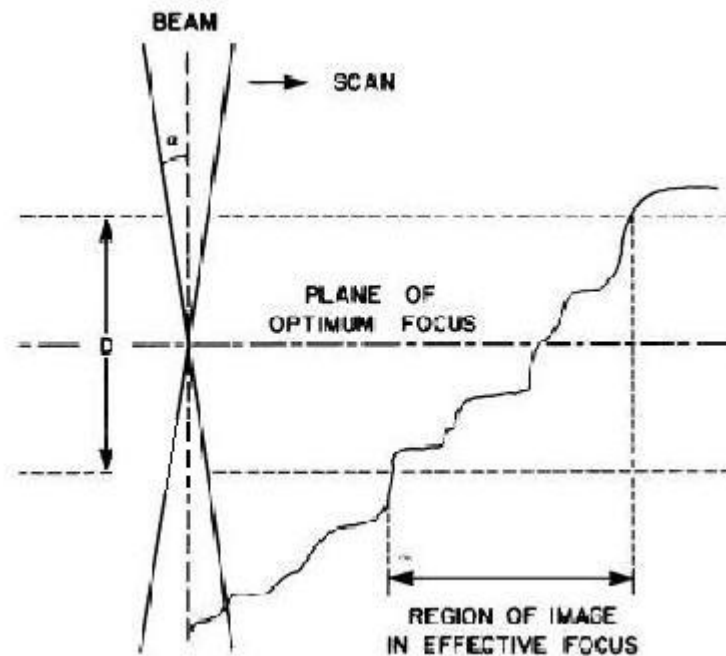
$$i_a = I - (I_{BS} + I_S)$$

Se si effettua una scansione su una lunghezza reale  $l$  e la si visualizza su uno schermo di lunghezza  $L$  l'ingrandimento é  $M = L/l$ .

Nel microscopio a scansione elettronica l'ingrandimento non produce modificazioni nei parametri dell'ottica o sulla distanza dal campione.

Un parametro di cui abbiamo già parlato ed é molto importante per la 'riuscita' dell'immagine é la profonditá di campo. Essa é la distanza al di sopra ed al di sotto del punto di focalizzazione ottimale alla quale la dimensione del fascio é ancora inferiore a quella del pixel dello schermo (per cui l'immagine risulta ancora leggibile e non troppo sfocata), vedi figura 7.7.

Figura 7.7: Profondità di campo



L'immagine che si ottiene viene formata su uno schermo. La risoluzione dello schermo dipende dalla grandezza dei pixel di cui è costituito. I pixel sono i 'punti' dello schermo. Nel caso in cui si lavora con uno schermo i cui pixel hanno un diametro di  $0.1\text{ mm}$  il diametro dell'elemento dell'immagine vale:

$$d = \frac{0.1}{M}$$

cioè un pixel dello schermo esaurisce un disco di diametro  $d$  del campione.

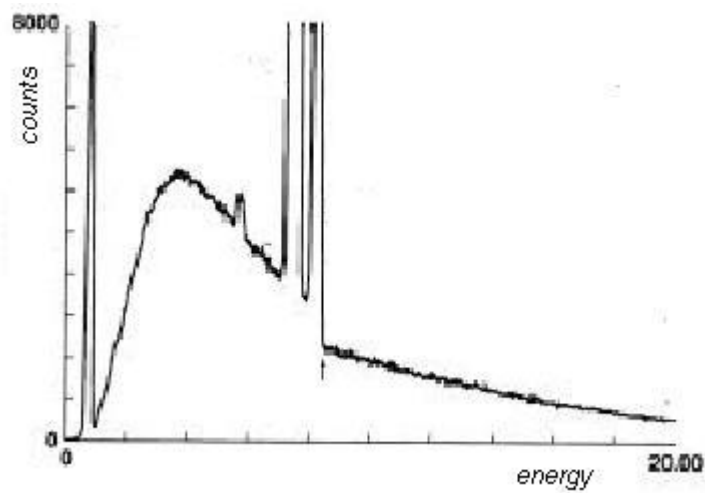
# Capitolo 8

## Raggi X

Abbiamo già discusso le diverse risposte fornite dal campione in seguito ad un bombardamento elettronico. In questo capitolo ci occupiamo dell'emissione di raggi X. La tecnica che utilizza il SEM per analisi composizionali attraverso la rivelazione dei raggi X caratteristici é detta *EPMA* (Electron Probe Micro Analysis).

Uno spettro di raggi X ha l'andamento tipico mostrato in figura 8.1. Dall'immagine si possono notare i due contributi fondamentali allo spettro:

Figura 8.1: Spettro di raggi X emessi dal campione



- La curva continua di sottofondo é dovuta all'*effetto Bremsstrahlung*, ovvero alla radiazione di frenamento dovuta alla decelerazione degli elettroni incidenti all'interno del materiale. Qualitativamente l'emissione é proporzionale al numero atomico dell'elemento bersaglio. Dall'analisi della curva continua non si possono però ottenere informazioni quantitative sulla composizione del campione.
- I picchi piú o meno pronunciati sono dovuti all'emissione di raggi X caratteristici, di cui si parlerá piú avanti.

L'andamento della corrente di fotoni emessi per frenamento é:

$$I \propto i \hat{Z} \frac{E_0 - E}{E}$$

dove

$\hat{Z}$  é il numero atomico medio

$i$  é la corrente di elettroni

$E_0$  é l'energia iniziale dell'elettrone

$E$  é l'energia del fotone

Tale corrente influenza il valore della quantità minima di un elemento che é possibile rivelare e può essere sfruttata per valutare il numero atomico *medio* del campione. Se si vuole ottenere un'informazione piú precisa (quantitativa) riguardo alla composizione del campione bisogna considerare l'emissione dei raggi X caratteristici.

## 8.1 Raggi X caratteristici

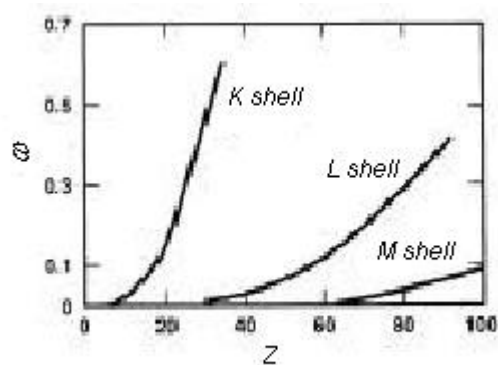
Del meccanismo di generazione dei raggi X caratteristici si é già parlato nel capitolo 3.2 a pagina 12. Nella sezione 4.1.1 si é invece parlato dell'emissione di elettroni auger. Mettendo assieme le due cose si può dire che l'emissione di elettroni auger é competitiva all'emissione di fotoni X caratteristici.

In particolare se non si considerano effetti a multicorpi, ma si prende in considerazione un sistema semplice, un elettrone che incide su di un atomo può generare o un elettrone auger o un fotone X (in modo esclusivo), quindi  $\omega + a = 1$

dove  $\omega$  e  $a$  sono i *fattori di produzione* di raggi X caratteristici ed elettroni auger.

In figura 8.2 é mostrato l'andamento del fattore di produzione  $\omega$  in funzione del numero atomico  $Z$ .

Figura 8.2: Produzione di fotoni X caratteristici in funzione di  $Z$



Come si può vedere il grafico per ogni linea si interrompe ad un certo valore di  $Z$ . L'interruzione é dovuta al fatto che per eccitare le shell K o L etc... in materiali piú pesanti servono energie piú alte. In altre parole al crescere del numero atomico cresce l'energia necessaria per scalzare un elettrone da una shell interna dell'atomo. Ad un certo punto questa energia richiesta supera l'energia incidente del fascio e allora il processo non può piú avvenire.

La nomenclatura utilizzata in spettroscopia per le righe di emissione deriva dalla notazione di Siegbahn.

La prima lettera (maiuscola) indica la shell in cui é stata creata la lacuna. La seconda lettera (greca) indica il livello di partenza dell'elettrone che va ad occupare il posto libero; le lettere greche vengono assegnate in ordine per probabilità decrescenti; alle transizioni meno probabili non é stata assegnata alcuna lettera greca.

Il terzo simbolo é un numero posto come pedice alla lettera greca che serve a discriminare i sottolivelli delle transizioni, in altre parole specifica il livello esatto di partenza dell'elettrone che transisce (e non solamente la shell). Anche in questo caso i numeri sono ordinati per probabilità decrescenti.

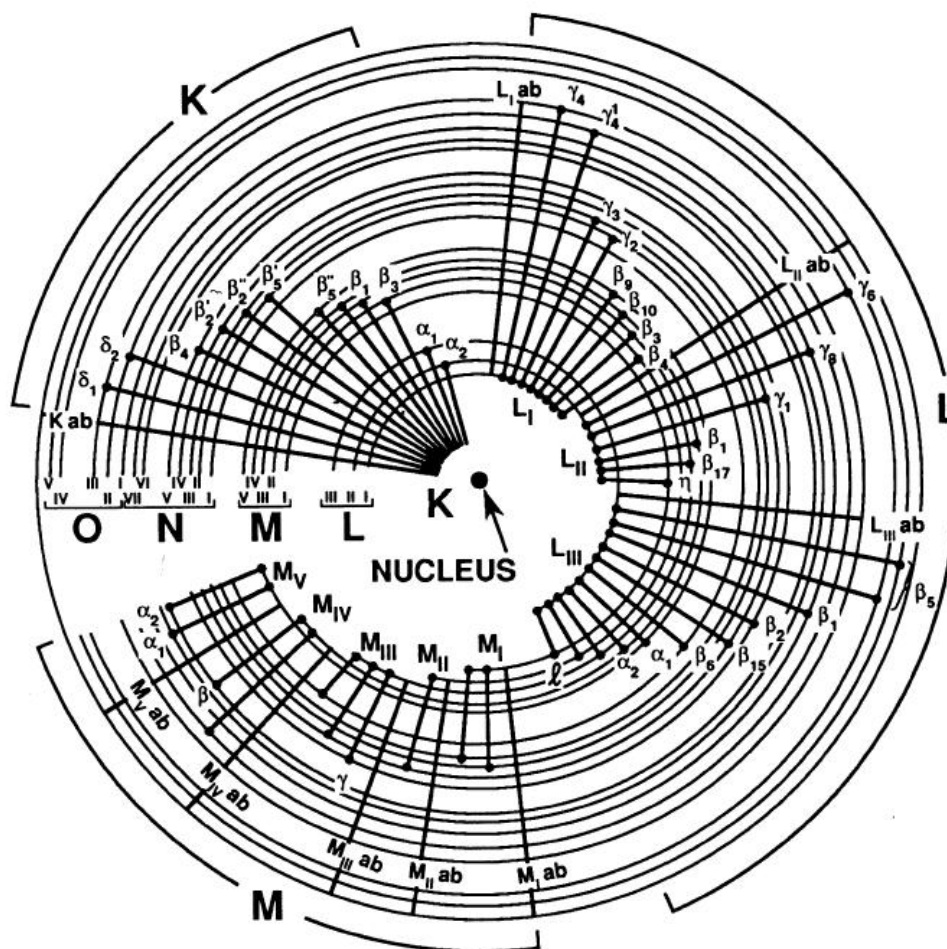
Alcuni esempi sono:

$K\alpha_1$  indica la transizione dal primo livello della shell L (cioé quello ad energia piú bassa) alla shell K dove é stata creata la lacuna. Analogamente  $L\beta_2$  indica la transizione (seconda per probabilità) dal quinto livello della shell N al terzo livello della shell L...



Non bisogna dimenticare poi che ci sono delle regole di conservazione che devono essere rispettate nelle transizioni. In figura 8.3 é riportato un diagramma che raffigura le transizioni possibili con la relativa nomenclatura.

Figura 8.3: Transizioni elettroniche. Woldseth, 1973



In fisica atomica si utilizza un'altra nomenclatura piú rigorosa che descrive tutte le transizioni possibili: la prima lettera (maiuscola) indica la serie in cui cade l'elettrone (dove c'è la lacuna); essa ha un pedice (numero romano) che precisa quale sia il livello della serie. La seconda lettera indica la serie da cui proviene l'elettrone ed ha anch'essa un pedice che specifica il livello. Ad esempio

$$M_{II}N_{IV}$$

indica una transizione dal livello  $N_{IV}$  (cioè  $n = 4, l = 2, j = 3/2$ ) al livello  $M_{II}$  ( $n = 3, l = 1, j = 1/2$ ). Un elenco delle shell e dei sottolivelli con i relativi numeri quantici é dato in figura 8.4.

Figura 8.4: Shell e sottolivelli atomici

X-ray notation	Quantum numbers				Maximum electron population
	$n$	$l$	$j$	$m_j$	
$K$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2
$L_I$	2	0	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2
$L_{II}$	2	1	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2
$L_{III}$	2	1	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	4
$M_I$	3	0	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2
$M_{II}$	3	1	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2
$M_{III}$	3	1	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	4
$M_{IV}$	3	2	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	4
$M_V$	3	2	$\frac{5}{2}$	$\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	6
$N_I$	4	0	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2
$N_{II}$	4	1	$\frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$	2
$N_{III}$	4	1	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	4
$N_{IV}$	4	2	$\frac{3}{2}$	$\pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	4
$N_V$	4	2	$\frac{5}{2}$	$\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	6
$N_{VI}$	4	3	$\frac{5}{2}$	$\pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	6
$N_{VII}$	4	3	$\frac{7}{2}$	$\pm\frac{7}{2}, \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$	8

L'energia delle shell varia considerevolmente con il numero atomico. La legge che ne descrive l'andamento é la legge di Moseley:

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

dove  $B$  e  $C$  sono delle costanti che differiscono a seconda della famiglia dei livelli (in particolare  $C$  é il termine di schermo).

Sfruttando la relazione che lega l'energia alla lunghezza d'onda,

$$E = \frac{hc}{\lambda} \simeq \frac{1240}{\lambda} \text{ (eV)}, \text{ si ottiene:}$$

$$E \simeq Q \cdot (Z - C)^2$$

Abbiamo già detto come i raggi X caratteristici possano provenire da un qualunque punto della pera. Tra l'altro i raggi X caratteristici possono anche essere eccitati da elettroni secondari che interagiscono all'interno del volume. Essi possono quindi essere generati anche a profondità consistenti, ma riescono comunque a fuoriuscire dal campione perché hanno un'energia dell'ordine dei  $keV$ .

Per riuscire ad interpretare correttamente le risposte rivelate è estremamente importante sapere da quale profondità proviene la risposta. Nel capitolo 3.3 a pagina 13 abbiamo parlato di profondità di penetrazione dando due espressioni per il calcolo del range percorso da una particella che incide su un campione.

Qui riprendiamo l'espressione 3.5 modificandola leggermente per avere una formula che descriva la profondità di generazione dei raggi X caratteristici al variare del materiale e della sua densità:

$$R_{Kanaya-Okayama} = \frac{1}{\rho} \frac{0.0276 A}{Z^{0.889}} (E_0^n - E_C^n) \quad (8.1)$$

dove

$E_0$  è l'energia dell'elettrone incidente

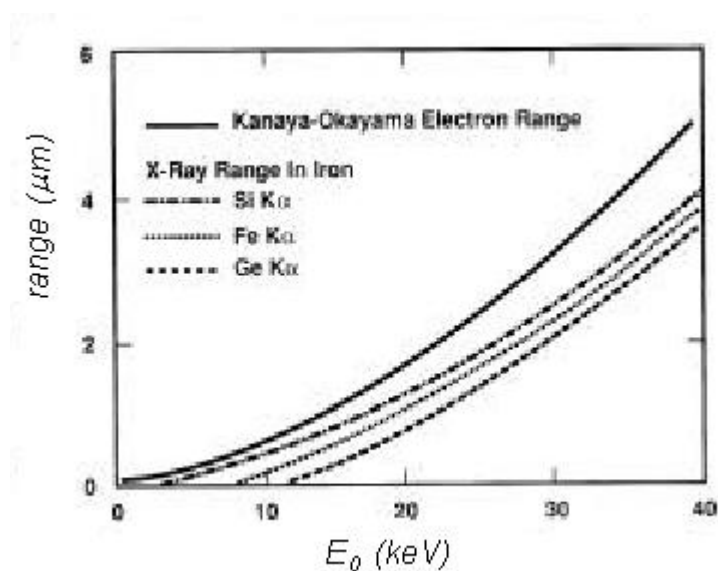
$\rho$  è la densità del materiale

$E_C$  è l'energia critica di ionizzazione

L'andamento della 8.1 in funzione dell'energia dell'elettrone incidente è mostrato in figura 8.5. Dalla 8.1 si vede anche come non tutti gli elettroni possano produrre raggi X, infatti devono avere un'energia almeno pari all'energia di ionizzazione dell'atomo. Per questo motivo vi è una soglia inferiore rappresentata dal valore di  $E_C$ .

Solitamente  $R$  è dell'ordine dei  $\mu m$ . Segue che (trovandosi già nella pancia della pera) la risoluzione spaziale ottenibile è di  $2 - 3 \mu m$ , e non più dell'ordine dei  $nm$ ! Si noti che per valori crescenti del numero atomico diminuisce il range degli elettroni e quindi la profondità cui vengono prodotti i raggi X e migliora quindi la risoluzione spaziale ottenibile.

Allora dei raggi X vengono generati ad una certa profondità e poi fuoriescono dal campione, ma *quanti* riescono effettivamente a sfuggire? Ovviamente non tutti perché bisogna tener conto dell'autoassorbimento. Per prima cosa possiamo dire che i raggi X che provengono da profondità maggiori fuoriescono dal campione più attenuati di quelli che arrivano da sopra (cioè un maggior numero di fotoni interagisce prima di fuoriuscire).

Figura 8.5: Range di Kanaya - Okayama Vs  $E_0$ 

L'attenuazione dei raggi X é dovuta a diversi processi quali ad esempio l'effetto fotoelettrico. In generale si può scrivere che

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho t} \quad (8.2)$$

dove

$I_0$  : intensità iniziale

$\rho$  : densità

$t$  : spessore percorso

$\frac{\mu}{\rho}$  : *coefficiente di assorbimento di massa*

Il coefficiente di assorbimento di massa dipende dall'energia impiegata ed ha forti picchi in corrispondenza dell'energia dei livelli atomici.

L'effetto Compton ed i fenomeni di scattering anelastico sono trascurabili.

## 8.2 Analisi del segnale

Conoscere l'energia dei raggi X caratteristici significa conoscere le differenze tra i livelli atomici della sostanza che li emette e quindi significa

conoscere gli elementi che la compongono. Le principali tecniche utilizzate per l'analisi del segnale sono due:

**WDS** : Wavelength - Dispersive Spectrometer

**EDS** : Energy - Dispersive x-ray Spectrometer

Nella tecnica WDS i raggi X vengono prima monocromatizzati per mezzo di un reticolo di diffrazione e poi rivelati per mezzo di una camera a ionizzazione. Invece nella tecnica EDS i raggi X vengono direttamente rivelati da un rivelatore a semiconduttore che é in grado di distinguere l'energia dei fotoni.

Nella tabella 8.1 é mostrato un confronto tra le prestazioni delle due tecniche.

Tabella 8.1: Confronto tra le tecniche WDS e EDS

proprietá	EDS	WDS
tempo richiesto per l'analisi qualitativa	minuti	ore
sensibilitá	elevata	bassa
corrente della sonda	bassa ( $10^{-9} \div 10^{-11} A$ )	elevata ( $10^{-7} \div 10^{-9} A$ )
contaminazione e danneggiamento termico del campione	ridotti	considerevoli
problemi di focalizzazione	trascurabili	considerevoli
risoluzione spettrale (a $5.9keV$ )	scarsa (circa $150 eV$ )	ottima ( $< 10 eV$ )
risoluzione spaziale	$0.5 \div 3 \mu m$	$1 \div 3 \mu m$
massima velocitá di conteggio	$10 \div 30 keps$	circa $75 keps$
Elementi analizzabili	Na $\rightarrow$ U ( $Z > 10$ )	Be $\rightarrow$ U ( $Z > 4$ )
accuratezza dell'analisi quantitativa	scarsa a basse concentrazioni	buona

### 8.2.1 Tecnica WDS

Il raggio X che proviene dal campione viene mandato su un *monocromatore* che seleziona le diverse lunghezze d'onda e le trasferisce ad un rivelatore che poi non é altro che un contatore. Il rivelatore non ha il compito di misurare l'energia perché questa é già selezionata dal monocromatore.

Come reticolo di diffrazione si utilizza un cristallo e si sfrutta il fenomeno della diffrazione alla Bragg (la distanza interatomica é paragonabile alla lunghezza d'onda dei fotoni incidenti). In questo modo fotoni con diversa lunghezza d'onda vengono separati e poi rilevati singolarmente per essere discriminati.

La condizione per avere riflessione alla Bragg é:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dove  $d$  é la distanza tra i piani interatomici.

Una volta scelto il cristallo, si effettua un movimento rotatorio del rivelatore in modo da selezionare diverse energie (se cambia  $\theta$  cambia anche  $\lambda$ ).

É chiaro che bisogna utilizzare diversi cristalli (diversi  $d$ ) a seconda dell'intervallo di energie di interesse. Poiché il fascio é monocromatico non é necessario un rivelatore in grado di distinguere le diverse energie, per cui si opta per un contatore proporzionale che ha una elevata efficienza ed un basso rumore.

La tecnica WDS fornisce una risoluzione spettrale magnifica, dell'ordine dei 10 eV! Il problema però é che i tempi di acquisizione sono eterni a causa della necessità di ruotare il cristallo in tutte le varie posizioni per selezionare le diverse energie.

### 8.2.2 Tecnica EDS

Con questa tecnica si utilizza uno spettrometro in grado di discriminare le energie. A questo scopo si impiega un rivelatore a semiconduttore (un diodo di silicio o germanio) e si sfrutta il fatto che un fotone incidente sul semiconduttore produce coppie elettrone - lacuna in numero proporzionale alla sua energia.

L'idea é quindi questa: ogni fotone produce un certo numero di cariche all'interno del dispositivo (in particolare all'interno della regione di svuotamento), queste danno origine a della carica indotta agli elettrodi la cui variazione provoca un passaggio di corrente. Dalla misura di questa corrente é possibile risalire alla carica totale indotta agli elettrodi e quindi indirettamente all'energia del fotone X (ricavando prima la carica generata nel bulk).

Il silicio ad esempio ha un'energia caratteristica detta *energia di creazione elettrone - lacuna* che é di 3.6 eV. Si tratta dell'energia media che la radiazione ionizzante spende per creare una coppia. Si puó notare come tale valore sia circa tre volte l'energia di gap dello stesso elemento, e infatti le due cose sono collegate (ma non sono la stessa cosa!). La radiazione X spende parte della sua energia dal punto di vista elettrico e parte dal punto di vista termico (in altre parole oltre alla produzione di coppie vi é la produzione di fononi che però non vediamo). Il numero di coppie create per

fotone incidente é teoricamente:

$$n = \frac{E}{\epsilon_{coppia}}$$

dove

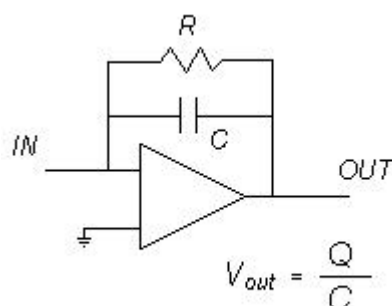
**E** : energia del fotone

$\epsilon_{coppia}$  : energia di creazione elettrone - lacuna

Come già detto la creazione di carica (mobile) all'interno del dispositivo genera una carica indotta agli elettrodi. L'elettronica impiegata é tale da convertire il segnale in carica generato dal passaggio del fotone in un segnale di tensione. La cosa si ottiene inserendo un circuito integratore (come quello mostrato in figura 8.6).

La carica é legata alla tensione per via del condensatore attraverso le leggi solite. Inoltre tale circuito restituisce in uscita l'integrale del segnale in ingresso. Poiché l'integrale della tensione é proporzionale alla carica rilasciata si può risalire all'energia del fotone.

Figura 8.6: Circuito integratore



Uno spettro di emissione di raggi X *ideale* comprende una componente continua dovuta all'effetto Bremsstrahlung e una componente discreta in corrispondenza dei livelli caratteristici del campione bombardato.

L'effetto Bremsstrahlung dipende dalla sezione d'urto:

$$d\sigma = 4\alpha Z^2 r_0^2 \log\left(\frac{183}{Z^{1/3}}\right) \frac{d(h\nu)}{h\nu} \implies d\sigma \propto \frac{d(h\nu)}{h\nu} \quad (8.3)$$

dove

$\alpha = \frac{e^2/4\pi\epsilon_0}{\hbar c} = \frac{1}{137}$  é la *costante di struttura fine*

$Z$  é il numero atomico dell'elemento

$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$  é il raggio classico dell'elettrone

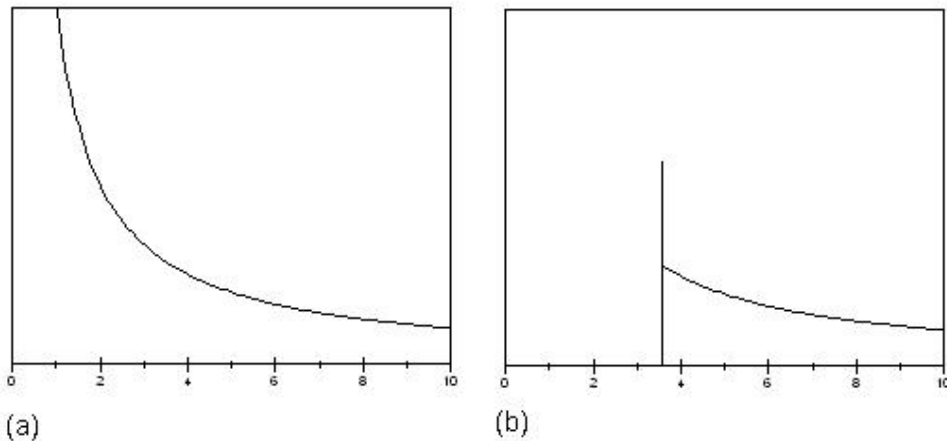
La sezione d'urto data dalla 8.3 é legata alla probabilitá che un elettrone decelerato emetta un fotone di energia  $h\nu$ .

Allora idealmente la componente continua dello spettro é inversamente proporzionale all'energia del fotone emesso (vedi figura 8.7 (a)). Per quanto riguarda la componente discreta, idealmente i picchi sono stretti e ben pronunciati in corrispondenza delle differenze di energia tra i livelli atomici.

Come sempre le cose reali sono diverse da quelle ideali, quindi bisogna tenere conto di alcuni fenomeni.

- La componente continua dello spettro non é definita fino a valori di energia prossimi a zero. Infatti c'è un taglio a  $3.6\text{ eV}$  che é l'energia di produzione di una coppia (vedi figura 8.7 (b)). Fotoni con energia minore a tale soglia non possono essere rivelati.

Figura 8.7: Componente continua dello spettro, caso ideale e reale



- I raggi X che producono coppie in prossimitá della superficie (del semiconduttore) forniscono una risoluzione minore a causa della maggiore intensitá dei processi di ricombinazione.

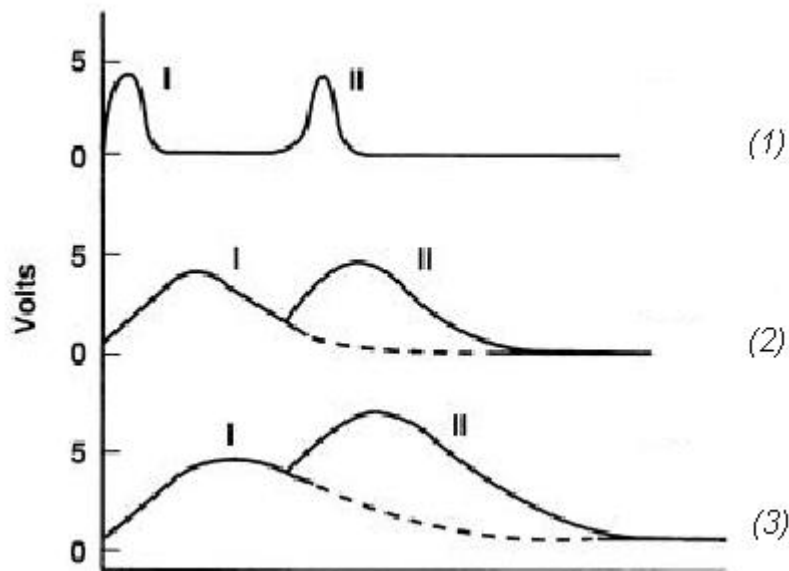


- *Fenomeno del pile-up.*

Se gli impulsi che contengono l'informazione della carica generata sono rari, ben separati nel tempo, il conteggio é corretto, cioè si misurano effettivamente i singoli fotoni che interagiscono nel semiconduttore (vedi figura 8.8 (1)).

Se il numero di fotoni che arrivano sul rivelatore é molto elevato, può succedere che i conteggi si sovrappongano tra loro, andando a peggiorare la risoluzione spettrale del rivelatore (vedi figura 8.8 (2), (3)).

Figura 8.8: Fenomeno di pile-up



- *Allargamento del picco.*

I raggi X caratteristici sono estremamente monocromatici. La larghezza naturale dei picchi ( $FWHM$ ) é dell'ordine di  $2 \div 10 eV$ . Tuttavia i rivelatori EDS ci forniscono un picco con una larghezza di  $100 \div 150 eV$  a causa di due fenomeni:

- il fenomeno di creazione di coppie elettrone-lacuna é un processo statistico, esiste un valore di tolleranza per l'energia di creazione di coppie.
- presenza di rumore termico

É possibile scrivere i due contributi nel seguente modo:

$$FWHM = (5.52 \epsilon F E + N^2)^{1/2}$$

dove

$E$  : energia del fotone incidente

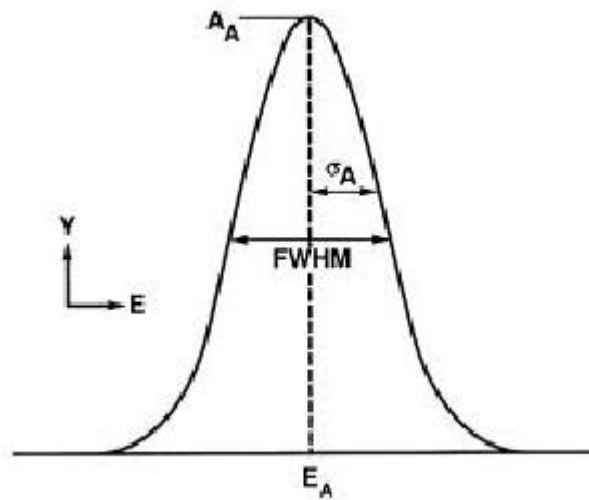
$\epsilon$  : energia di creazione di coppia

$F$  : fattore di Fano (per il silicio vale  $F_{Si} = 0.1$ )

$N$  : numero di coppie create

In figura 8.9 é mostrata la forma tipica di un picco fornita dal rivelatore.

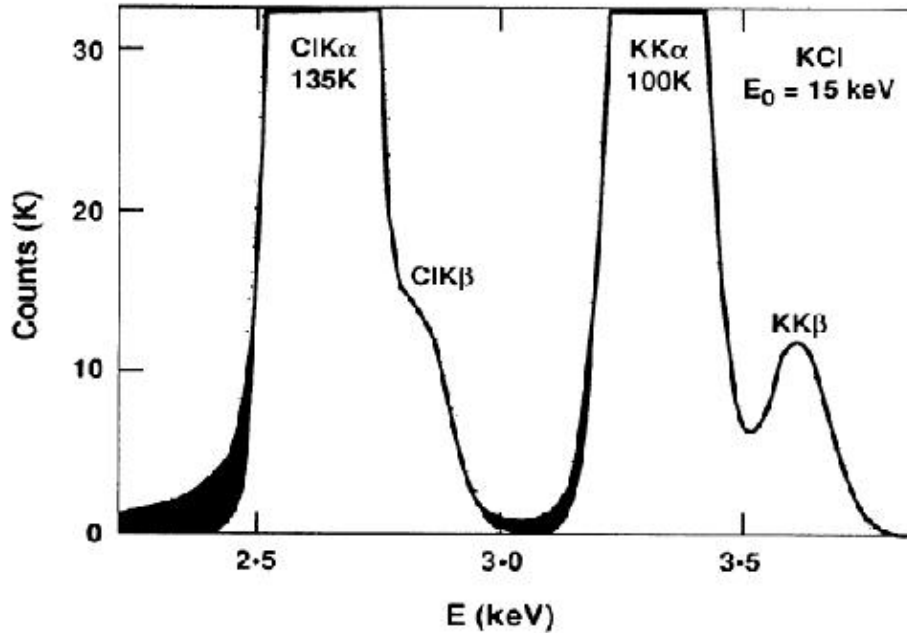
Figura 8.9: Rappresentazione della forma gaussiana del picco di un raggio X caratteristico



- *Distorsione del picco.*

Ci sono alcuni fattori che distorcono il picco dal suo andamento gaussiano teorico. Il principale fattore é dovuto alla minore efficienza di raccolta delle cariche in alcune regioni prossime all'interfaccia del rivelatore (c'è piú ricombinazione!). Pertanto si ha una distorsione per le basse energie. In figura 8.10 la parte ombreggiata rappresenta la deviazione causata da una raccolta di carica incompleta.

Figura 8.10: Spettro con distorsione a basse energie



- *Escape peak.*

Quando un raggio X entra nel semiconduttore può eccitare un atomo di silicio che emette a sua volta un raggio X. Questo raggio (generato per seconda ionizzazione) può poi fuoriuscire dal materiale prima di interagire e quindi l'energia che è stata effettivamente utilizzata per produrre coppie è:

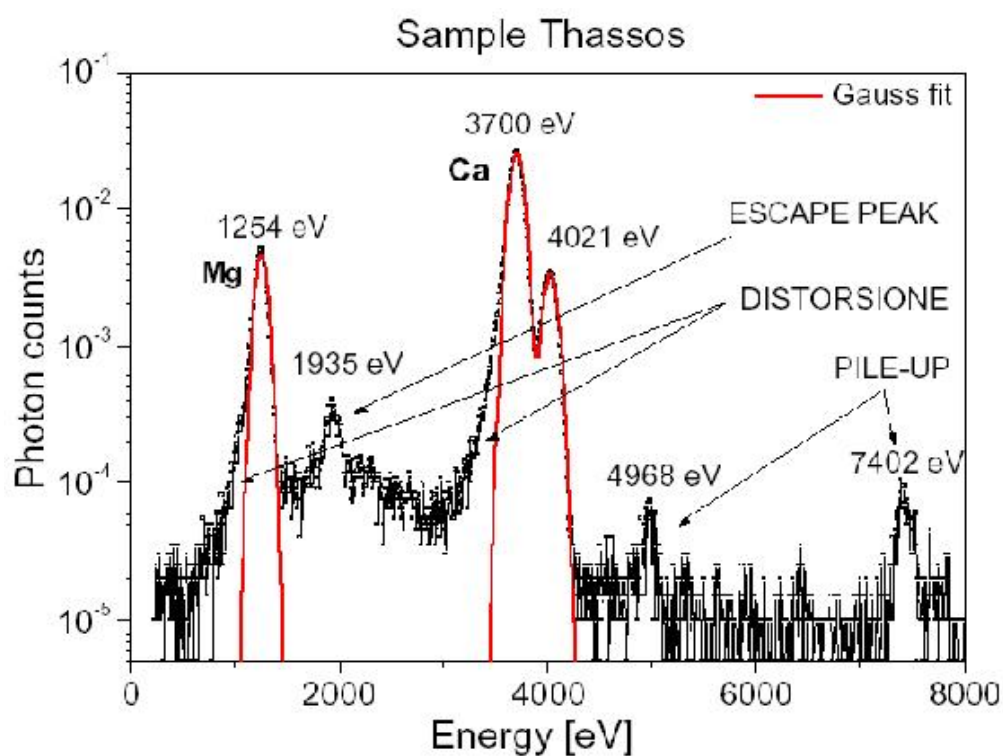
$$E_{raccolta} = E_{fotone-entrato} - E_{fotone-fuoriuscito}$$

chiaramente questo fenomeno dà origine a dei picchi fantasmi nello spettro.

- *Picco di fluorescenza interna del silicio.* L'assorbimento fotoelettrico di raggi X da parte del sottile strato non attivo del rivelatore (zone neutre) può produrre un picco fittizio di energia caratteristica del silicio. Il motivo è che i raggi X caratteristici emessi dalle zone inattive possono generare un segnale nel volume attivo del detector. Il contributo è comunque ridotto.

In figura 8.11 é rappresentato uno spettro ottenuto con tecnica PIXE che utilizza lo stesso detector impiegato nell'EDS (l'unica differenza é il minore fondo di Bremsstrahlung). Oltre ai vari picchi sono evidenti i contributi

Figura 8.11: Esempio di spettro



dovuti al *pile-up*, all'*Escape peak* e alla *distorsione* per la non completa raccolta di carica.

E' possibile effettuare delle analisi quantitative sul campione. Le condizioni necessarie per non commettere grandi errori sono:

- campione lucidato e privo di asperitá
- concentrazioni maggiori del 15%
- assenza di serie interferenze spettrali
- numero atomico maggiore di dieci

Se tutte queste condizioni sono rispettate si riescono ad ottenere precisioni del 4% con la tecnica EDS e del 1% con la tecnica WDS.

Il calcolo delle concentrazioni degli elementi presenti nel campione é complesso ed é affidato a dei programmi. Il metodo piú usato é denominato ZAF e tiene conto di correzioni al picco misurato dovute al numero atomico medio del materiale, all'assorbimento e alla fluorescenza.

# Capitolo 9

## Parametri regolabili nel SEM

Durante l'utilizzo del SEM possono essere variati alcuni parametri per cercare di ottenere la migliore immagine possibile del campione. Nelle prossime sezioni passeremo in rassegna i parametri piú importanti.

### 9.1 Probe current

La *probe current* é la corrente di sonda, ovvero la corrente incidente sul campione. Essa puó variare all'interno dell'intervallo  $1\text{ pA} \div 1\text{ }\mu\text{A}$ . Questo parametro influenza la risoluzione dell'immagine, in particolare la risoluzione cresce al diminuire della corrente di sonda, infatti, ricordando la 6.2:

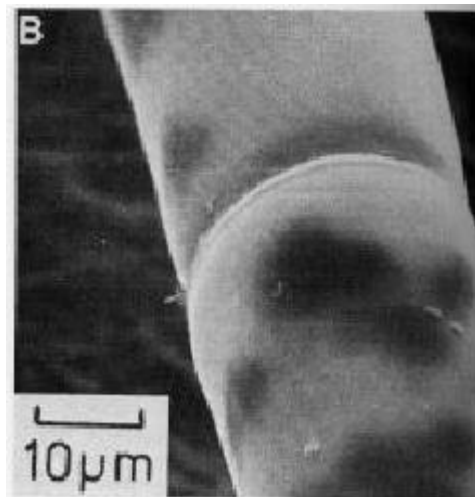
$$d_K^2 = \frac{i}{B \alpha^2}$$

cioé il quadrato del diametro del fascio focalizzato é direttamente proporzionale alla corrente di sonda.

Bisogna tenere a mente che la corrente elettronica puó causare una polarizzazione del materiale (soprattutto quando si analizzano materiali isolanti). Inoltre correnti troppo elevate possono causare il danneggiamento del campione. Soprattutto quando si utilizzano elevati ingrandimenti (e quindi si eseguono scansioni su aree limitate) il rischio di danneggiamento é da tenere in considerazione perché la stessa quantità di elettroni viene distribuita su un'area minore. In altre parole al crescere del numero di elettroni per unità di area cresce il rischio di danneggiamento.

I valori tipici utilizzati sono i seguenti (dipende molto da campione a campione):

Figura 9.1: Esempio di danneggiamento



**Immagini ad alta risoluzione:**  $5 \div 25 pA$

**Immagini da elettroni retrodiffusi:**  $> 150 pA$

**Analisi EDS:**  $> 150 pA$

**Isolanti e campioni facilmente danneggiabili:**  $10 \div 20 pA$

L'effetto di polarizzazione del campione può essere evitato ricoprendo il campione di un sottile strato conduttivo (grafite, alluminio od oro). È bene prestare particolare attenzione alla pulizia del campione.

Il danneggiamento è importante soprattutto per campioni a basso numero atomico (specialmente per i campioni biologici) qualora vengano utilizzati elevate correnti di sonda. In figura 9.1 è mostrato un filamento di alga verde. Gli spot scuri sono dovuti al danneggiamento del campione. Come per la polarizzazione, in alcuni casi il danneggiamento può essere ridotto ricoprendo il campione di un sottile strato conduttivo.

## 9.2 Energia degli elettroni

L'energia del fascio incidente ha l'intervallo di variabilità  $0.3 keV \div 30 keV$ . Attraverso questo parametro si possono 'regolare' alcune quantità importanti per la riuscita dell'immagine finale.

In primo luogo l'energia degli elettroni é direttamente collegata alla profonditá di penetrazione del fascio. Naturalmente essa aumenta all'aumentare dell'energia. Infatti dalla 3.5 si vede come il range degli elettroni all'interno del campione aumenti all'aumentare della loro energia. Poiché il volume di interazione interessato ha la tipica forma a pera (illustrata in figura 3.2) se aumenta il range delle particelle, si allarga l'estensione della regione di possibile provenienza del segnale di risposta, pertanto diminuisce la risoluzione. Allora la risoluzione dello strumento aumenta col diminuire dell'energia della sonda, rimane comunque il fatto che con correnti troppo basse il segnale di risposta é debole e la statistica é piú scarsa.

Per quanto riguarda i problemi della polarizzazione e del danneggiamento, questi aumentano all'aumentare dell'energia, analogamente a come succede per la corrente.

Nel caso si voglia ottenere una risposta analizzando l'emissione di raggi X caratteristici, bisogna utilizzare un'energia adatta a stimolare la transizione cercata. In generale per riuscire ad eccitare transizioni di energia  $E_X$  si devono utilizzare elettroni di energia:

$$E_{elettroni} \geq 1.5 \cdot E_X$$

I valori tipici utilizzati sono i seguenti:

**Isolanti:**  $1 \div 3 \text{ keV}$

**Isolanti ricoperti con patine conduttive:**  $5 \div 15 \text{ keV}$

**Conduttori:**  $10 \div 25 \text{ keV}$

### 9.3 Working distance, astigmatismo

La distanza di lavoro é un parametro fondamentale nell'acquisizione dell'immagine. Essa deve essere tale da avere il campione a fuoco, ma deve anche permettere rotazioni e spostamenti del campione all'interno della camera. Tipicamente la distanza massima é di  $2.5 \text{ cm}$ .

La risoluzione aumenta per piccole distanze. La distanza minima é vincolata all'interferenza con l'ultima lente e all'efficienza di raccolta del rivelatore E-T (il rivelatore potrebbe essere 'coperto' dal meccanismo di generazione del fascio).



Allo stesso tempo però diminuendo la working distance diminuisce la profondità di campo e nel caso di rugosità accentuate potrebbero esserci zone dell'immagine non a fuoco.

Esiste una working function ottimale per il rivelatore E-T che dipende dalla geometria usata per l'EDS nello strumento.

L'astigmatismo é un fenomeno dovuto alla non perfetta simmetria delle lenti. Gli effetti, mostrati in figura 9.2 (a), (b), sono correggibili via software (figura 9.2 (c)).

## 9.4 Preparazione dei campioni

Le accortezze che devono essere prese prima di fare un'analisi dipendono dal tipo di campione che deve essere osservato.

I materiali semiconduttori con una resistenza  $R < 10^{10} \Omega$  non necessitano di particolari preparazioni a parte la loro pulizia.

I materiali conduttori con  $R > 10^{10} \Omega$  e gli isolanti (fibre, plastiche, polimeri, campioni biologici) necessitano di preparazioni aggiuntive, in particolare:

### Campioni non volatili .

Si effettua una ricopertura con sottili strati conduttori (Au, C, Al). Questo accorgimento determina un aumento della conducibilità (e quindi una minore polarizzazione), una maggiore stabilità meccanica (resistenza al calore), un aumento degli elettroni secondari con conseguente possibilità di utilizzare correnti meno elevate ed una diminuzione della penetrazione (maggiore risoluzione).

Per depositare tali materiali vengono usati *evaporatori termici* o *sputtering* (vedi figura 9.3). Lo sputtering é da preferire per la minore granularità del deposito che non falsa la morfologia del campione.

Viene utilizzato l'oro nei casi generici (non si ossida e ha minore granularità); il carbonio se si deve usare l'EDS; l'alluminio se si deve usare l'EDS su campioni che contengono carbonio.

### Campioni volatili .

Sono detti *volatili* i campioni che contengono acqua o altri liquidi.

Alcuni di essi possono essere osservati per brevi periodi con basse energie e correnti.

Esistono tecniche che prevedono la replicazione (calco di materiale non volatile) o il fissaggio mediante l'eliminazione dell'acqua

Figura 9.2: Esempio di astigmatismo e correzione

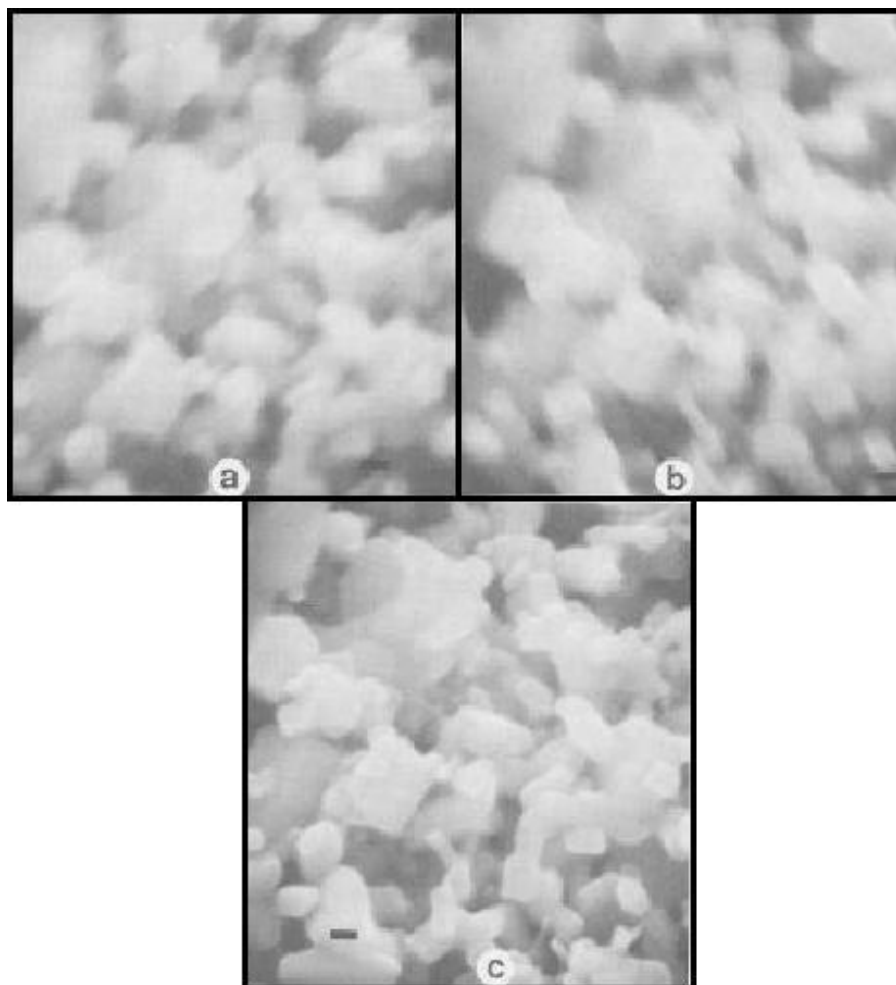
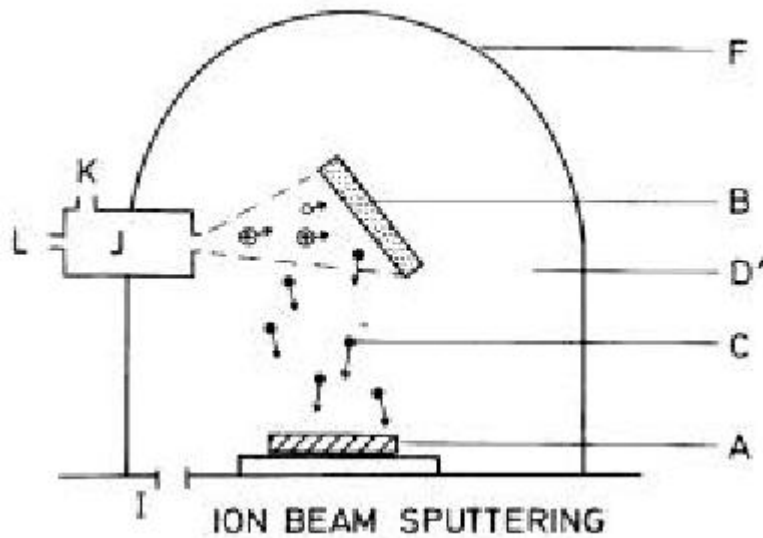


Figura 9.3: Sputtering



(congelamento dei liquidi e loro successiva sublimazione o sostituzione con solventi che vengono poi evaporati).

Ricoprire i campioni con strati di spessori diversi, o con materiali diversi, comporta delle differenze nelle immagini, di cui bisogna tener conto (vedi immagini a seguire).

Figura 9.4: Immagini ottenute con spessori di rivestimento diversi

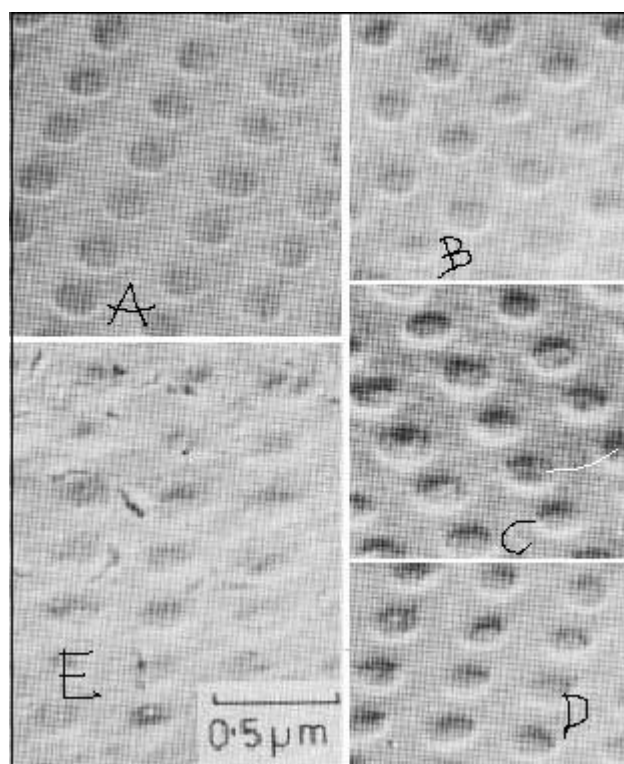


Figura 9.5: Immagini ottenute con materiali di rivestimento diversi

