

的膜是大面积均匀的优质金刚石膜^[3]。多次实验都证明该装置可以沉积出大面积均匀的优质金刚石膜,它填补了国内空白。经过一年多的实验运行,表明这种天线耦合石英钟罩 MPCVD 装置性能稳定,可以作为一种换代式设备,逐步取代国内目前还在广泛使用的表面波耦合石英管式 MPCVD 沉积金刚石膜装置。按照国家 863 计划任务要求,天线耦合带有微波窗的不锈钢反应沉积室式 MPCVD 制备金刚石膜装置的研制正在进行中。

5 结论

MPCVD 法是制备优质金刚石膜的重要方

法。为实现大面积金刚石膜的沉积需要精心设计微波与等离子体的耦合方式和反应沉积室中微波与等离子体的分布。用研制成功的天线耦合石英钟罩式 MPCVD 装置能制备大面积均匀的优质金刚石膜。该装置可作为换代设备来逐步取代表面波耦合石英管式 MPCVD 制备金刚石膜装置。

参 考 文 献

- [1] K. E. Sperar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 171.
- [2] G. S. Gildenblat et al., *Proc. IEEE*, **79**(1991), 647.
- [3] 王建军等,高技术通讯, No. 11(1994), 14.

低能扫描电子显微术的进展*

廖 乾 初

(冶金工业部钢铁研究总院,北京 100081)

摘 要 工作电压低于 5kV 的扫描电镜分析技术称为低能扫描电子显微术,它是场发射扫描电镜仪器及其应用技术的发展方向之一。文中综述了这种分析技术的近年发展概况,阐明了它的物理基础和有关仪器技术的进展,并概述了它在各种应用中所推荐的工作电压及其开拓新应用领域的前景。

关键词 场发射扫描电镜,低能扫描电子显微术,物理基础,应用前景

扫描电子显微术是以光栅状扫描方式的电子束作为微束激发源,利用入射电子和试样相互作用所产生的同表面物质有关的各种信息,从而研究试样表面的微观形态、成分和结晶学性质的一种分析技术。其所用的仪器称为扫描电镜,常用的工作电压为 20—30kV。

在扫描电子显微术的发展过程中,曾从两方面去努力:

- (1) 发展工作电压高于 40kV 的扫描电子显微术;
- (2) 发展工作电压低于 5kV 的扫描电子显微术。

由于 40kV 以上的扫描电子显微术未能开

拓出新的应用领域,因此在这方面没有得到发展。

低于 5kV 的扫描电子显微术简称为低能扫描电子显微术,从原理上它有以下优越性:(1) 可以防止或减轻非导体试样的表面充电;(2) 可以避免表面敏感试样(包括生物试样)的高能电子的辐照损伤;(3) 可兼作显微分析和极表面分析;(4) 入射电子与物质相互作用所产生的二次电子发射强度是随着工作电压的降低而增加,且对被分析试样的表面状态和温度更敏

* 1996 年 2 月 17 日收到初稿,1996 年 4 月 8 日收到修改稿。

感,因此,它有可能开拓新的应用领域.

在扫描电镜仪器的发展史上,采用低能扫描电子显微术的困难在于:扫描电子的束流是随着工作电压的降低而显著下降,因而信噪比不能满足显微分析的基本要求.但随着商品扫描电镜普遍采用场发射电子枪,通过提高电子枪发射电流密度的途径,即使在很低的工作电压(例如 1kV)条件下,仍能保证有足够大的电子束流,从而为低能扫描电子显微术的发展扫清道路.因此,低能扫描电子显微术是当今场发射电子枪扫描电镜(FE-SEM)仪器及其应用技术的发展方向之一.本文扼要介绍在这方面的发 展概况.

1 仪器和应用技术的物理基础

1.1 低能扫描电子束的特点

与能量为 20—30keV 的扫描电子束比较,低能的扫描电子束具有如下特点:

1.1.1 难以获得小的束斑尺寸

在实际的电子光学系统中,物镜的球差和色差随着工作电压的降低而增加,相应地在相同的电子光学条件下,束斑的尺寸是随着工作电压的降低而增加.例如,在 1kV 工作电压下所获得的束斑尺寸约比在 30kV 工作电压下的束斑尺寸大 5 倍,结果降低了显微分析的分辨率.因此,如何在低的工作电压条件下降低物镜的球差和色差,是低能扫描电子显微术实现高分辨显微分析和观察的技术关键问题.

1.1.2 电子与物质相互作用的深度趋向表面

根据经验公式,在一定的工作电压,下扫描电子束进入被分析试样的最大深度 R_m 为^[1]

$$R_m = 0.0276 V^{1.67} \left(\frac{A}{Z}\right)^{8/9} \cdot \rho^{-1}, \quad (1)$$

式中 V ——电子束的工作电压(kV); A ——元素的原子量; Z ——原子序数; ρ ——密度(g/cm^3).

从(1)式可以看出, R_m 的值随着工作电压的降低而减小,在相应低的工作电压下,入射电

子与物质相互作用的深度趋向于表面.

1.1.3 易受外电场作用而显著偏离光轴

实践表明,随着电子束的工作电压降低,入射电子束受检测器电场的作用而显著偏离原光轴,其偏离角 ϕ 为

$$\phi = \frac{E(D)}{V}, \quad (2)$$

式中 ϕ ——原入射电子束相对于光轴的偏离角; V ——工作电压; $E(D)$ ——检测器所产生的等效电场强度,它垂直于原电子束的入射方向.

因此,如果 $E(D)$ 为一定值,则 ϕ 的值随 V 的降低而增加.例如,当 V 从 30kV 降低到 1kV 时, ϕ 值相应增加 30 倍.因此,当采用低能扫描电子显微术时,为避免检测器电场改变原电子束的入射方向,应采取相应的技术措施.

1.2 成像信息的特点

在扫描电镜中,其成像信息主要是二次电子和背反射电子.在低的工作电压下,这两种电子信息的性质不同于它们在高工作电压下的性质,现分别说明如下:

1.2.1 背反射电子

应用背反射电子成像,其衬度效应来源于不同物质所发射的背反射电子强度的变化.背反射电子强度 I_B 的定量分析的关系式为

$$I_B = I_p \cdot \beta, \quad (3)$$

式中 β ——背反射电子系数; I_p ——原入射电子束的强度.

如果物质的原子序数为 Z ,原入射电子束的初始能量为 E_0 ,则

$$E_0 = eV, \quad (4)$$

式中 e ——电子电荷; V ——工作电压.

实验表明,在低的工作电压条件下,背反射电子具有如下特点:

(1) 与 Z 间不再存在单调的变化关系.

实验表明, β 的值同 Z 和 E_0 有关, E_0 是入射电子束的初始能量.如果 $E_0 > 10keV$,则 β 和 Z 间存在如下经验关系^[2]:

$$\beta = \frac{\ln Z}{6} - \frac{1}{4}. \quad (5)$$

因此,背反射电子像能直接反映物质衬度(原子序数效应衬度).但是如果 $E_0 < 10\text{keV}$,则(5)式的单调变化关系不复存在.当 $Z < 25$ 时,随 Z 的降低而增加;而当 $Z > 30$ 时,随 Z 的增加而增加^[3],因此,在低的工作电压下,背反射电子像不能直接反映物质衬度.

(2)它转换为信息电流的效率显著降低.

从物质中发射出背反射电子的能量 E 的经验关系式为

$$E = (0.45 + 2 \times 10^{-3} Z) E_0. \quad (6)$$

如果采用硅固体探测器来检测背反射电子,则一个能量为 E 的背反射电子所产生的电子-空穴对的数目 n 为

$$n = \frac{E}{\epsilon} = (0.45 + 2 \times 10^{-3} Z) \frac{E_0}{\epsilon}, \quad (7)$$

式中 ϵ 为硅中产生电子-空穴对的激活能.

因此,背反射电子转换为电子-空穴对的数目的减少,与工作电压降低(即 E_0 减少)成正比.例如,工作电压为 1kV 时减小的数目相当于 30kV 时的 $1/30$.因此,在低的工作电压条件下如何提高转换效率是一个技术关键问题.

(3)结晶学衬度效应增强.

背反射电子主要来源于晶体物质的声子散射和卢瑟福散射,因此,它携带有结晶学信息.由于背反射电子所反映的晶体位向衬度(电子通道衬度)随着工作电压的降低而增强,故低能电子显微术宜于用来显示晶体位向衬度.

1.2.2 二次电子

应用二次电子成像,其衬度效应来源于试样表面不同位置所发射的二次电子强度的变化.二次电子强度 I_e 的定量分析的关系式为

$$I_e = I_p \delta, \quad (8)$$

式中 δ ——二次电子系数; I_p ——原入射电子束强度.

如果原入射电子束的能量为 E_0 ,则在低工作电压条件下,从试样发射的二次电子具有如下特点:

(1)其强度不能直接反映几何衬度效应.

在扫描电镜的通常工作电压下(例如 $20-30\text{kV}$),和试样表面的几何方位参数 ϕ 有如下

经验关系:

$$\sec \phi, \quad (9)$$

式中 ϕ 为入射电子相对于试样表面法线的倾角.

因此,二次电子像能直接显示几何轮廓衬度.但在工作电压低于 8kV 时,二次电子像已不能再直接反映几何衬度效应.例如,对表面腐蚀过的硅片进行二次电子像观察^[4],当采用 20kV 工作电压时,从二次电子像中可以清楚地看到晶体表面上存在角锥蚀坑,但采用 1kV 的工作电压时,在二次电子像中已看不到角锥蚀坑,这表明几何轮廓衬度实际已不明显.

(2)增强同表面状态有关的弱信息.

一些金属元素的二次电子系数和入射电子初始能量 E_0 的关系如图 1 所示^[4].

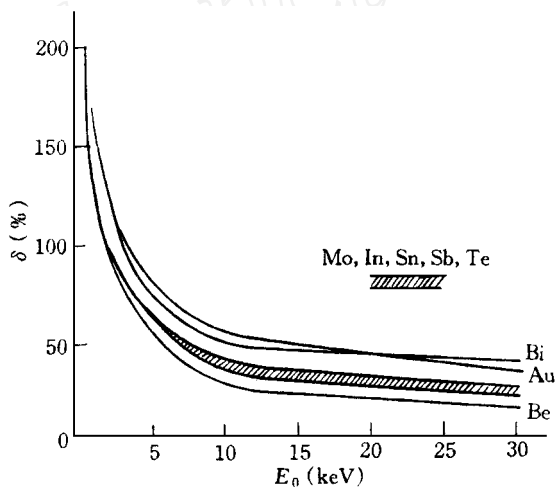


图 1 金属元素的二次电子系数与入射电子初始能量的关系

从图 1 可以看出,当 $E_0 < 8\text{keV}$ 时,二次电子系数随着入射电子初始能量的降低而急剧增加,相应地由二次电子所传输有关物质表面状态的弱信息就有可能增强到被检测出来,因此,我们有可能利用二次电子的发射效应(即通过产额)来开拓新的应用领域.

(3)可以避免非导体试样的充电.

在非导体试样中,如果入射电子的数量不等于从试样发射出信息电子的数量,在试样中就会出现充电现象,影响正常扫描电子像的获

得.大多数绝缘体的统计数据表明,只有入射电子的能量降低到 $1.5\text{--}3\text{keV}$ 时,才能满足入射电子和发射电子数量平衡的条件,从而避免非导体试样的充电现象的发生.

2 有关仪器的技术进展

2.1 场发射电子枪方面

应用场发射作为电子源的研究,最早是采用冷场发射.由于技术比较成熟,它在许多商品生产的扫描电镜中被采用.虽然冷场发射电子枪具有很高的发射电流密度 ($10^5\text{--}10^8\text{A}/\text{cm}^2$),但存在如下弱点:(1)它是用 W(310)作阴极,功函数比较大 (4.5eV);(2)由于它要求发射尖端具有很高的电场强度,尖端曲率半径很小 ($r\sim 0.1\mu\text{m}$),因此,尽管它有很高的发射电流密度,但总的发射电流很小;(3)在发射体的尖端表面容易发生气体分子吸附,相应地,对电子枪室的真空度要求非常高 ($\sim 10^{-8}\text{Pa}$),且易导致发射电流不稳定.

为了克服上述缺点,近年来发展了一种 ZrO/W(100)场发射电子枪,它的功函数可以显著地降低到 2.6eV ,发射体的尖端半径可以增大到 $0.5\text{--}1\mu\text{m}$,没有因吸附层表面迁移所带来的发射电流不稳定问题,相应的闪烁噪音很小,而且可以允许在较低真空度 ($\sim 10^{-6}\text{Pa}$) 下工作.这种电子枪在 3kV 的工作电压下,其亮度可达 $8.842\times 10^7\text{A}/\text{cm}^2\cdot\text{Sr}$,能满足低能扫描电子显微术的技术要求.

2.2 物镜方面

为了使低能扫描电子显微术满足高分辨观察和显微分析的要求,希望在 1kV 的低工作电压下扫描电子束斑的尺寸能缩小到 1nm 左右.解决问题的关键是采用新的物镜设计,以保证它在低的工作电压下有小的球差和色差系数,目前取得了如下进展:

2.2.1 设计复合型结构的物镜^[5]

在扫描电镜中,其物镜都是采用电磁透镜,它本身相当于一个凸透镜.根据几何光学原理可知,如果没有相应的凹透镜来补偿,它自身不

可避免存在球差和色差,只有采用凸透镜和凹透镜组合成的物镜,才能最大限度地减小物镜的球差和色差.根据这个原理,近年来设计了一种由静电透镜(其作用相当于凹透镜)和电磁透镜(其作用相当于凸透镜)组合成的复合结构物镜,采用这种新型设计的物镜,其球差和色差是随着工作电压的降低而降低.因此,在 1kV 的工作电压下,所获得的二次电子像的分辨率优于 3nm .

2.2.2 设计半浸没型结构的物镜^[6,7]

根据电子光学原理,如果试样放置在物镜磁场的内焦平面上,则可以显著地降低球差而提高扫描电子像的分辨率.对于这种物镜结构的场发射扫描电镜,其二次电子像和背反射电子像可分别达到 0.6nm 和 1.5nm 的高水平,但缺点是要求试样放进物镜里面,由于受到空间限制,只能观察小尺寸的试样.

为了同时兼顾大试样和高分辨观察的要求,近年来设计了一种“半浸没型”物镜,其特点是:试样不是放进物镜里面,而是下移到物镜外,但仍处于物镜的磁场作用范围内.其接收二次电子的方式是:在物镜极靴的内壁开一穿孔,作为收集二次电子的通道.而二次电子检测器是装在物镜极靴的外壁,但位置比穿孔稍低,以便提高对二次电子的检测效率.

采用这种新型结构的物镜,其球差系数可降低到 1.1mm ,色差系数可以降低到 1.5mm 左右.因此,在 1kV 的工作电压下,所获得的二次电子像分辨率可达到 $2\text{--}3\text{nm}$.如果能进一步解决机械和电稳定问题,估计所获得的二次电子像的分辨率能达到 1nm .

2.3 检测系统方面^[3,8,9]

为了防止低能的电子束会受到检测器电场的作用而偏离原来的入射方向,目前是采用对称于光轴的环状检测器.或对称放置成对的检测系统,以便使检测器的电场对电子束的作用能相互抵消.

为了提高低能背反射电子的转换效率,在背反射电子进入闪烁晶体检测器前,通过前置高电压(一般在 $3\text{--}10\text{kV}$) 的静电场先加速,把

原来低能的背反射电子加速成高能背反射电子,并采用了两个环形检测器,其中位于高出纳角位置的检测器是用来分析背反射电子信息的物质衬度(原子序数衬度)效应,而位于低出纳角位置的检测器是用来分析背反射电子信息的几何衬度效应。

2.4 图像记录系统方面

在扫描电镜中,传统的图像记录方法是采用普通的光学照相机。近年来,生产了一种称为慢扫描电荷耦合器(CCD)的相机,可通过慢扫描接口联接到扫描电镜而进行图像记录。

CCD的全称是电荷耦合器件(charge coupled devices)。从工作原理看,CCD是一种以电荷形式存贮和传递信息的半导体表面器件^[10],其一般结构为1024×1024光敏元(像素)所组成的帧转移型面阵。作为图像传感器的CCD具有如下优点:(1)每个像素的噪音电平低到1个光子,所记录的相应图像具有极高的信噪比;(2)若减小光敏元件尺寸并增大整个器件的面积,就可以使图像分割更细,故有极高的空间分辨率;(3)它本身同时又是数字存贮器,传感的是数字图像,可直接送到计算机系统,进行图像增强处理和图像分析,且易于对所贮存的图像进行归档和检索(包括名称、显微镜条件和关键词说明等)。

目前作为商品生产的CCD相机,可在10s内快速再现一帧高分辨率的图像(1534×1024像素),或同时记录4种模拟输出(如背反射电子、二次电子和阴极发光等不同信号),并且所获得图像的质量,在线性度、灵敏度和动态范围等方面均优于传统的照相底片。

3 应用

在装配有场发射电子枪的扫描电镜中,低能扫描电子显微术已得到应用,其常用的工作电压是在1kV到5kV间。根据不同的应用目的,建议采用的工作电压如表1所示。

此外,由于在低于5kV的工作电压下,由被分析试样产生的二次电子的发射量(产额)显著

表1 在低能扫描电子显微术中常用的工作电压

应用目的	建议工作电压(kV)
1. 直接观察不导电试样	1.5—3
2. 观察细灯丝的表面结构	~ 1
3. 观察碳纤维芯部的精细结构	
4. 观察轻元素试样的表面结构	
5. 观察重元素试样的表面结构	~ 5
6. 在小于0.1μm选区内进行的EDS分析	
7. 表面薄膜分析	~ 2

增高,且其发射数量对表面的成分、表面的电子结构、表面晶体缺陷的浓度以及表面的温度等都十分敏感,且存在独立分离的对应关系,因此,我们有可能应用二次电子发射的数量效应来开拓新的应用领域^[11]。例如:

- (1) 对多相陶瓷(如介电相、半导体相、超导相等)的显微组织(微米数量级)进行相鉴定;
- (2) 确定铁电体和超导体随温度和浓度变化所发生的相变;
- (3) 测定半导体的能带中施主(或受主)的能级和能级深度;
- (4) 测定半导体和超导体中的缺氧度(灵敏度高达 10^{-5} mol);
- (5) 研究在金属和合金显微组织中(微米数量级)的氧化动力学;
- (6) 以微米数量级的空间分辨率去确定天然氧化物和人工合成氧化物的还原程度;
- (7) 测定二次电子与物质相互作用的参数,如逸出深度和自由程等。

预计在今后几年中,有关低能扫描电子显微术的应用将会得到不断的扩大和完善。

参 考 文 献

- [1] K. Kanaya and S. Okayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5(1972), 43.
- [2] S. G. Tomlin, *Proc. Phys. Soc.*, 82(1963), 465.
- [3] J. Hejna, *Electron Microscopy*, Vol. 1 (ICEM 13-Parts, 17—22 July 1994), 75.
- [4] L. Reimer and C. Tollkamp, *Scanning*, 3-1(1980), 35.

- [5] E. Weimer and J-P Martin , Electron Microscopy , Vol. 1 (IECM 13-Paris , 17 —22 July 1994) , 67.
- [6] H. Kazumori , T. Miyokawa , Y. Ono et al. , ibid , 61.
- [7] K. Ogura , Y. Ono , H. Kazumori et al. , ibid , 63.
- [8] R. Atrata and P. Schauer , ibid , 71.
- [9] L. Reimer , and M. Kassens , ibid , 73.
- [10] 刘贤德主编 , CCD 及其应用原理 , 华中理工大学出版社 , (1990) .
- [11] Y. Tomashpolsky and N. Sadovskaya , Electron Microscopy , Vol. 1 (ICEM 13-Paris , 17 —22 July 1994) , 119.

紫外光解臭氧及其应用*

南 引 明

(山西省运城高等专科学校物理系 , 山西运城 044000)

近年来越来越多地应用臭氧进行消毒、杀菌以及净化空气和水源,但是臭氧作为新的污染源也相伴产生.当臭氧浓度为 100ppb 时,人的呼吸道就易受到刺激而发炎;浓度达 50000ppb 时,就会有生命危险^[1].我国环保总局规定的安全标准为 50ppb.为消除臭氧,化学工作者常采用化学吸收法,但吸收工作物质往往由于吸收饱和而会很快失去作用.本文运用紫外光光解臭氧法,变臭氧为有益的氧分子,可较好地解决上述问题.

1 原理

臭氧分子是类似于水分子结构的弯曲分子,其键角为 116.8°,键能仅为 1.05 ± 0.02eV,具有强氧化性和热不稳定性.臭氧的吸收带位于 200—320nm (Hartley 带), 300—360nm (Husgins 带) 和 440—850nm (Chappals 带).其中 Hartley 带中心处的吸收系数高达 120—150 cm⁻¹,相当于单分子吸收截面(σ_0)为 1.08 × 10⁻¹⁷(cm)²[2-5].为此我们在实验中选用汞灯 253.7nm 紫外光来光解臭氧分子.显然,这样的选择对提高效率 and 节省开支都是合适的.

注意到空气中 H₂, N₂ 和 NO 的光解波长高限分别为 84.47nm, 138.9nm 和 230nm,因而我们所用的光解波长 253.7nm 不会对上述三种分

子起光解作用.现考察光解高限波长 241.4nm 的 O₂ 的光解情况.由文献[3]可知, O₂ 分子和 O₃ 分子在 250nm 处的吸收截面分别为 1.40 × 10⁻²⁴(cm)² 和 1.08 × 10⁻¹⁷(cm)²,二者相差 7 个数量级.由于氧(O₂)和臭氧(O₃) 在空气中的浓度分别为 70% 和 1000ppb,在常温常压下, 1 cm³ 空气中 O₂ 和 O₃ 的分子数分别为 4.192 × 10¹⁸和 2.46 × 10¹³个,则氧和臭氧的总吸收截面分别为

$$\begin{aligned} S_{O_2} &= 1.40 \times 10^{-24} \times 4.92 \times 10^{18} \\ &= 6.89 \times 10^{-6} \text{ cm}^2, \\ S_{O_3} &= 1.08 \times 10^{-17} \times 2.46 \times 10^{13} \\ &= 2.66 \times 10^{-4} \text{ cm}^2, \end{aligned}$$

即相差两个数量级.因而当用 253.7nm 紫外光光解臭氧时,其光解极限为 10ppb 数量级.

2 光解实验

实验装置如图 1 的所示.臭氧发生器和光解臭氧的紫外杀菌灯管放置在内贴反光铝薄膜的圆筒内,以提高光能利用率.当 3400V 的高电压加在套在臭氧发生器的玻璃管外的金属网和

* 1995 年 7 月 6 日收到初稿,1995 年 10 月 13 日收到修改稿.