

Scintilátory pro rastrovací elektronový mikroskop

Ing. RUDOLF AUTRATA, CSc., RNDr. PETR SCHAUER,
Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno

621.385.833

Článek je věnován přehledu nejdůležitějších parametrů scintilačních látek, vhodných pro použití v rastrovací elektronové mikroskopii, se zvláštním zřetelem na scintilátory pro rastrovací elektronovou mikroskopii s autoemisní tryskou. Zabývá se přehledem a srovnáním současného stavu scintilačních látek vlastní výroby a přináší první zmínku o nově vyvinutém scintilátoru — monokrystalu yttrium hliníkového granátu. Cílem je podat základní informaci uživatelům elektronové mikroskopických zařízení při aplikaci scintilačních látek.

1. Úvod

Rozvoj mikroelektroniky, fyziky pevné fáze, metalurgie, biologie i některých jiných vědních oborů je spojen se studiem povrchů látek. Toto studium je umožněno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, která splňuje požadavky poměrně vysokého rozlišení zkoumaného vzorku (5 až 10 nm) a navíc dovoluje prostorové vnímání obrazu s dostatečně velkou hloubkou ostrosti. Tato skutečnost se promítá v prudkém rozmachu rastrovací elektronové mikroskopie a analytických doplňujících metod s ní spojených.*)

S rozvojem těchto přístrojů se vyskytl i požadavek přípravy účinného scintilátoru, jakožto základního prvku transformujícího energii signálních elektronů v energii světelnou ve formě záblesků detekovaných citlivým fotoelektrickým násobičem.

Pro detekci elektronů existuje řada způsobů, které se liší především kvantovou účinností, podmínkami vakua a závisí na energii a proudové hustotě elektronového svazku. Dříve navrhovaná a rozšířená detekce pomocí dynodového násobiče se ukázala pro současné požadavky a úroveň ostatního zařízení nevyhovující. Proto byly postupně ověřovány i jiné způsoby, založené např. na katodoluminiscenci, indukované vodivosti, kanálových násobičích apod. Zjistilo se však, že pro rastrovací elektronový mikroskop je nejvýhodnější metoda používající kombinaci scintilátor — fotoelektrický násobič.

Základní princip této metody spočívá v přeměně energie elektronů na energii fotonů a zpět. Elektrony soustředěné do úzkého svazku rastrují povrch vzorku a výsledkem této interakce je vznik elektricky nabitých částic a fotonů. Detektor (scintilátor s fotoelektrickým násobičem) znamená počet částic a fotonů v různých bodech vzorku, zobrazovací systém v dalším řetězci pak vyhotoví obraz vzhledem k tomuto počtu. Nejdůležitějšími částicemi vzniklými interakcí elektronového svazku s povrchem vzorku jsou elektrony, nazývané také signální elektrony. Podle přibližné hodnoty jejich energie mohou být pro uvažovaný způsob detekce rozděleny do tří skupin:

1. Zpětně odražené elektrony, rozptýlené do velkých úhlů a zachovávající si energii jen o málo menší, než je energie primárního svazku.

*) Výroba rastrovacích elektronových mikroskopů konvenčního typu (BS 300) byla zahájena v n. p. TESLA Brno a v tomto závodě je připravována i výroba ultravakuových rastrovacích elektronových mikroskopů s autoemisní tryskou (typ BS 350).

2. Sekundární elektrony, které jsou produktem primárních elektronů procházejících povrchem vzorku. Vyznačují se nízkou energií menší než 50 eV.

3. Prošlé elektrony, procházející tenkým vzorkem a mající energii blízko energie primárního svazku.

Signální elektrony mají být detekovány s minimálními ztrátami, k čemuž musí být vytvořen dostatečně účinný detekční systém. Měl by splňovat tyto požadavky:

1. Vysoká účinnost,
2. nízký šum,
3. velká šíře pásma,
4. velký dynamický rozsah,
5. dlouhá životnost.

Jednotlivé pojmy budou probrány širěji v následujícím oddíle. Nesplnění nebo opomenutí některého požadavku má za následek snížení výkonu celého rastrovacího mikroskopu.

Jak již bylo podotknuto, většina detektorů používaných v rastrovacím elektronovém mikroskopu je založena na spojení scintilátor — fotoelektrický násobič. Parametry i výběr současně vyráběných fotoelektrických násobičů jsou na takové úrovni, jež umožňuje splnění nejnáročnějších požadavků na detektor. Méně příznivá situace je ve splnění požadavku na vysoce účinný scintilátor, který není dosud beze zbytku vyřešen a je tím článkem rastrovacího elektronového mikroskopu, ve kterém se hledá další zlepšení jeho činnosti.

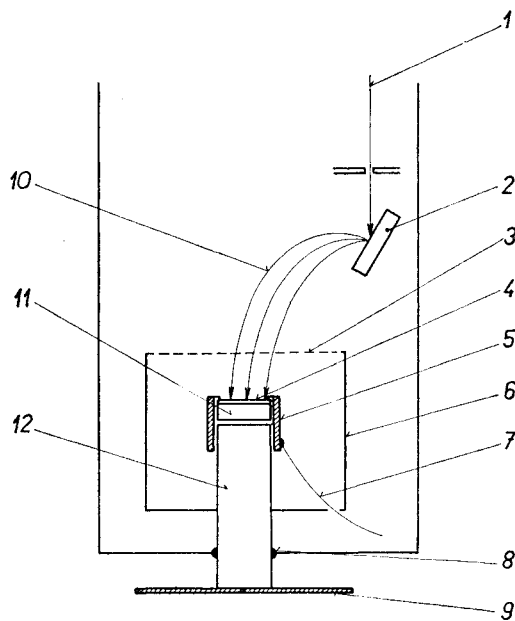
Cílem tohoto příspěvku je rozebrat problémy spojené s přípravou a používáním scintilátorů, provést srovnání všech dostupných typů a doporučit nejvhodnější typ pro dlouhodobou, vysoce výkonnou funkci rastrovacího elektronového mikroskopu.

2. Transformace energie scintilátorem

Jedním ze základních požadavků, kladených na dobrý detektor elektronů v rastrovacím elektronovém mikroskopu, je velká šířka pásma a nízký šum. Oba tyto požadavky nejlépe splňuje scintilační detektor s fotoelektrickým násobičem (nebo stručnější scintilační detektor), jehož princip spočívá ve zdvojené transformaci energie typu elektron—foton—elektron pomocí scintilátoru a fotoelektrického násobiče.

Uvažovaný scintilační detektor byl poprvé použit Everhartem a Thornleyem [1]. Většinou se skládá z vlastní scintilační hmoty, jejíž pokovený povrch je udržován na kladném předpětí 7 až 12 kV, dále ze světlovodu a z účinně

ného fotoelektrického násobiče (obr. 1). Scintilátor, upevněný na světlovod, je uzavřen v kovovém válcovém krytu, jehož horní dno tvoří vstupní mřížka, udržovaná na kladném předpětí 50 až 300 V. Pokud nejsou nízkoenergetické sekundární elektrony, emitované ze vzorku (o energii několika elektronvoltů), odpuzeny mřížkou, jsou přitahovány k vodivému povrchu scintilátoru a dopadají na něj s energií $E_s = 7$ až 12 keV. Při průchodu vodivou kovovou (Al) vrstvou sice urychlené sekundární elektrony ztratí energii E_a , ale i zbyváající energie ($E_s - E_a$) postačí ke vzniku velkého počtu fotonů uvnitř scintilátoru. Fotony pronikají světlovodem k fotokatodě fotoelektrického násobiče, kde produkují určitý počet fotoelektronů. Transformace elektronů na fotony a zpět na elektrony umožňuje, aby signál prošel z poměrně špatného vakua vzorkové komory do mnohem lepšího a stabilnějšího vakua fotoelektrického násobiče, takže detekce elektronů může probíhat účinněji.



Obr. 1. Schéma scintilačního detektoru s fotoelektrickým násobičem.

1 - primární elektronový svazek, 2 - vzorek, 3 - vstupní mřížka (50 až 300 V), 4 - kovová (Al) vrstva, 5 - mosazný kroužek, 6 - Faradayova klecka, 7 - přívod vysokého napětí (7 až 12 kV), 8 - těsnění přechodu z vakua, 9 - fotokatoda, 10 - trajektorie sekundárních elektronů, 11 - scintilátor, 12 - světlovod.

Počet fotoelektronů n vytvořených dopadem jednoho sekundárního elektronu na povrch scintilátoru můžeme vyjádřit takto [1]:

$$n = \frac{E_s - E_a}{E_p} \cdot C_{sc} \cdot C_o \cdot C_{pk} \cdot F(v_p) \quad (1)$$

V tomto vztahu

- E_s je energie dopadajícího sekundárního elektronu při povrchu scintilátoru [eV],
- E_a — energie absorbovaná při průchodu elektronu hliníkovou vrstvou [eV],
- C_{sc} — účinnost energetické přeměny sekundárních elektronů na fotony o průměrné energii E_p (kvantová účinnost scintilátoru),
- C_o — účinnost optického systému,
- C_{pk} — účinnost přeměny energií na fotokatodě,
- $F(v_p)$ — spektrální citlivost fotokatody vzhledem k fotonům o energii E_p .

Přitom podle Thomsonova-Whiddingtonova zákona [2] platí

$$E_s - E_a = \sqrt{(E_s^2 - bpx)}, \quad (2)$$

kde x je tloušťka hliníkové vrstvy [cm],

p — hustota [g/cm^3],

b — konstanta [$4 \cdot 10^{11} (\text{eV})^2 \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$].

3. Problémy detekce

Výkonnost scintilátoru je omezena, neboť s dobou dopadu elektronového svazku dochází ke snižování jeho transformačních schopností, což se v konečném důsledku promítá ve stále se zhoršující kvalitě pozorovaného obrazu rastrovacího elektronového mikroskopu. Důvody tohoto poklesu mohou být různé a mnohé z nich souvisí s veličinami uvedenými ve vztahu (1). Mezi základní nedostatky, silně ovlivňující použitelnost scintilačního detektoru v rastrovacím elektronovém mikroskopu, patří:

1. Nízká kvantová účinnost scintilátoru, která bývá dána nevhodnou volbou scintilačního materiálu nebo jeho povrchu. Kvantová účinnost je obecně funkcí energie dopadajících elektronů a většinou klesá s poklesem této energie (viz např. [3]).

2. Nevhodná volba tloušťky vodivé hliníkové vrstvy na povrchu scintilátoru může zapříčinit buď velké energetické ztráty při průchodu elektronů příliš tlustou vrstvou, nebo špatnou vodivost, a tím nežádoucí elektrostatické nabíjení scintilátoru a nedostatečné urychlení elektronů při vrstvě příliš tenké. Kovová vrstva musí mít optimální tloušťku, která závisí na nerovnosti povrchu scintilátoru a na energii dopadajících elektronů.

3. Nedostatečná účinnost optického systému může být způsobena nevhodnou volbou materiálu světlovodu, špatným vyleštěním jeho povrchu nebo špatným optickým spojením rozhraní scintilátor—světlovod a světlovod—fotokatoda. Taylor [4] zjistil, že nevhodnějším materiálem světlovodu je křemen, po něm pak následují akrylátové plasty a sklo „Pyrex“. Ke zlepšení optického spojení na rozhraní materiálu se používají tekuté látky s indexem lomu blízkým indexu lomu spojovaných materiálů. Tyto látky však nesmějí narušovat vakuum uvnitř komory se vzorkem a nesmí být jimi znečištěn plášť světlovodu, což by vedlo ke zvýšení světelných ztrát.

4. Nízká účinnost a nevhodná spektrální citlivost fotokatody, způsobená špatnou volbou fotoelektrického násobiče, může do značné míry snížit výsledný signál a znehodnotit pozorování různých scintilačních materiálů. K získání srovnatelných výsledků je zapotřebí znát alespoň přibližně vlnovou délku světla dopadajícího na fotokatodu a podle ní volit fotoelektrický násobič.

5. Vysoký šum detektoru N znehodnocuje kvalitu výsledného signálu tím, že do určité míry pohlcuje signály spojené s detekcí elektronu. U vysokoúčinných detektorů musí být počet jevů spojených s detekcí sekundárního elektronu dopadajícího na povrch scintilátoru mnohem větší než počet jevů ostatních.

Z předcházejícího je zřejmé, že míru kvality scintilačního detektoru nejlépe vystihuje poměr signálu k šumu S/N . Hodnota signálu je dána zejména kvantovou účinností scintilátoru, účinností optického systému, účinností a spektrální citlivostí fotokatody a tloušťkou vodivé vrstvy na povrchu scintilátoru.

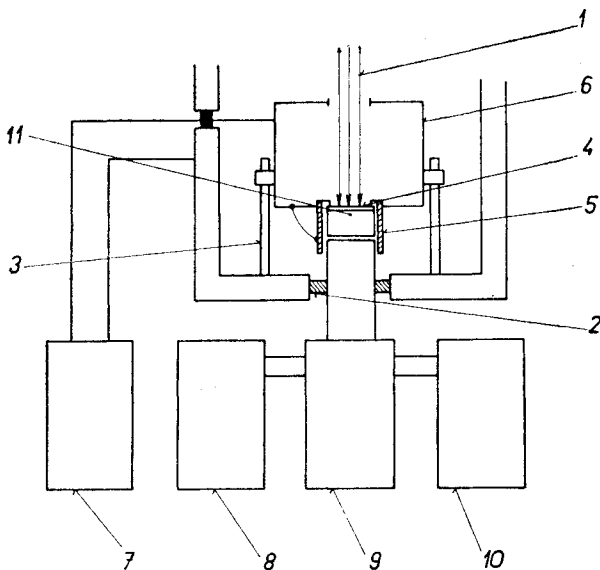
Důležitým parametrem ovlivňujícím použití toho či onoho scintilátoru v rastrovacím elektronovém mikro-

skopu je jeho šíře pásma, která by neměla poklesnout pod hodnotu 10 MHz. Rozumí se tím skutečnost, že časy doznívání fyzikálních dějů by neměly být delší než 100 ns. Jen při splnění této podmínky může být použito při rastrování normálních televizních frekvencí. Tato okolnost musí být vždy vzata do úvahy při výběru scintilačního materiálu.

Dalším důležitým parametrem určujícím použitelnost scintilačního detektoru v rastrovacím elektronovém mikroskopu je velikost jeho dynamického rozsahu. Tento rozsah nesmí být menší než $1 \cdot 10^6$ [5], jinak by nebylo možné zesílit všechny vstupní signály bez zahlcení detektoru.

Tak, jak se objevila nutnost detekovat svazky elektronů o proudových hustotách větších než 10^{-8} A cm⁻², projeví se nové potíže s životností do té doby běžně používaných scintilátorů. Má-li scintilátor najít své uplatnění v moderním rastrovacím elektronovém mikroskopu, musí být jeho životnost minimálně 100 provozních hodin. Ideální však je ten případ, kdy je tato doba srovnatelná s životností ostatních elektronických částí mikroskopu.

Vážným kritériem pro výběr scintilátoru je jeho tloušťka a čírost. Optimální tloušťka se řídí podle hloubky průniku dopadajících elektronů. U většiny materiálů by tato tloušťka měla být jen nepatrně vyšší, než je hloubka průniku elektronů určité energie v dané scintilační hmotě. Větší tloušťka způsobuje absorpci nově vytvořených fotonů ve hmotě a snižuje celkovou účinnost scintilátoru. Výjimku tvoří scintilační hmoty, které jsou číre a opticky bezporuchové (plastický scintilátor, některé monokrystaly a některá skla), u nichž k absorpci světelného záření dochází jen v nepatrné míře.



Obr. 2. Schéma měřicí aparatury.

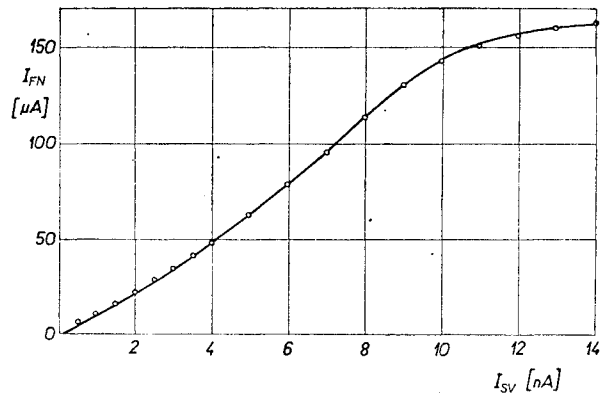
1 - řízený svazek elektronů (40 keV, $4 \cdot 10^{-8}$ A cm⁻²), 2 - těsnění přechodu z vakua, 3 - izolátor, 4 - hliníková vrstva, 5 - mosazný kroužek, 6 - Faradayova klička, 7 - nanoampérmetr, 8 - zdroj vysokého napětí pro fotoelektrický násobič, 9 - fotoelektrický násobič, 10 - mikroampérmetr, 11 - scintilátor.

4. Měřicí aparatura a měření

Pro zajištění reprodukovatelných podmínek měření byl použit pro vybudování scintilačních záblesků přesně definovaný svazek primárních elektronů, a nikoliv sekundární elektrony, jak je tomu v rastrovacím elektronovém mi-

kroskopu. K tomuto měření byl upraven stolní elektronový mikroskop TESLA BS 242, do jehož fotokomory byla instalována Faradayova klec se scintilátorem a světlovodem (obr. 2).

Proud svazku elektronů dopadajících na povrch scintilátoru s energií 40 keV se měřil prostřednictvím Faradayovy klece a elektrometru Keithley Instruments 610 A.



Obr. 3. Závislost proudu protékajícího fotoelektrickým násobičem I_{FN} na proudu svazku elektronů I_{SV} .

Hodnota proudu elektronového svazku byla nastavena předpětím Wehneltova válce elektronového mikroskopu. Stopa svazku elektronů byla na povrchu scintilátoru ve tvaru plného kruhu o průměru 3 mm.

Kotouček se scintilátorem, na jehož povrchu byla napařena tenká vrstva hliníku (asi 30 nm), měl průměr 9,6 mm a byl k světlovodu přichycen mosazným kroužkem. Kroužek současně zabezpečoval vodivé spojení s vodivým povrchem scintilátoru, který byl tak udržován na předpětí anody elektronového mikroskopu.

Světlovod tvaru válce a průměru podstavu 10 mm byl zhotoven z polymetylmakrylátu a procházel dnem komory mikroskopu. Zde byl napojen na fotoelektrický násobič TESLA - VÚVET 61 PK 412. Optické spojení mezi scintilátorem—světlovodem a světlovodem—fotoelektrickým násobičem bylo provedeno pomocí tenké vrstvy kanadského balzámu.

Fotoelektrický násobič se napájel ze zdroje stabilizovaného vysokého napětí TESLA NBZ 411. Mírou světelného výtěžku scintilátoru byl proud protékající fotoelektrickým násobičem při konstantním napětí na něm. Použitelnost tohoto způsobu měření byla ověřena změřením téměř lineární závislosti proudu protékajícího fotoelektrickým násobičem (I_{FN}) na proudu dopadajícího svazku elektronů (I_{SV}) při konstantním zachování ostatních parametrů (obr. 3).

5. Scintilační hmoty

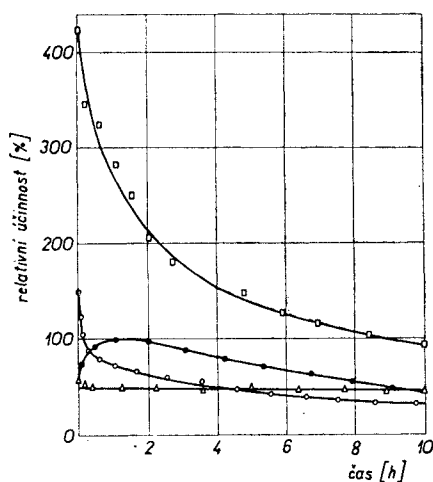
Na tomto místě jsou uvedeny a diskutovány výsledky měření scintilačních vlastností blokových plastických scintilátorů, plastických vrstev, práškových anorganických polykrystalických luminoforů a anorganických monokrystalů. Do tohoto výčtu patří ještě skupina skleněných scintilátorů a skupina organických scintilátorů, které však plně nevyhovují shora uvedeným požadavkům, a proto nebyly předmětem našeho zájmu.

Výzkum hmot, dále blíže specifikovaných, byl především zaměřen na zjištění kvantové účinnosti (světelného výtěžku) a životnosti (odolnosti proti poškození zářením). Doby dozívání jednotlivých hmot (tj. časy odpovídající poklesu intenzity záblesku e -krát) nebyly přímo měřeny. Ze všech zkoumaných hmot jsou však uvedeny pouze ty hmoty, které vyhovují časovým podmínkám činnosti rastrovacího elektronového mikroskopu, to znamená s dobou dozívání menší než 100 ns.

Smyslem měření bylo srovnání jednotlivých scintilačních hmot, vhodných z hlediska časových charakteristik pro práci rastrovacího elektronového mikroskopu. Kritériem pro toto srovnání byla účinnost vzorku vztažená k maximální účinnosti klasického (blokového) plastického scintilátoru TESLA - VÚST, vyjádřená v procentech a dále nazývaná jako relativní účinnost.

5.1 Plastické scintilátory

Plastické scintilátory jsou nejstarší a nejčastěji používané hmoty v rastrovacím elektronovém mikroskopu. Jejich uplatnění v mikroskopii vyplynulo z dobrých zkušeností při detekci jiných druhů záření, kde jsou značně rozšířeny. Jejich výhodou je poměrně snadná výroba libovolně velkých, tvarově různorodých vzorků a velmi krátká doba dozívání. Pro vlastní měření byl k dispozici plastický scintilátor výrobce TESLA - VÚST Praha a plastický scintilátor vlastní výroby, získaný polymerací styrenu s příslušnými aktivátory.



Obr. 4. Pokles relativní účinnosti plastických scintilátorů s dobou jejich ozařování svazkem elektronů.

○ - blokový scintilátor vlastní výroby, ● - blokový scintilátor TESLA - VÚST, Praha, □ - plastická vrstva scintilátoru vlastní výroby (tloušťka vrstvy 1,2 mm), △ - plastická vrstva scintilátoru vlastní výroby s vyšším obsahem aktivátorů (tloušťka vrstvy 0,25 mm).

Vzorky plastických scintilátorů byly dvojího typu. Šlo buď o blokový scintilátor ve tvaru kotoučku o průměru 9,6 mm a výšce 2 mm, nebo o scintilační vrstvu zhotovenou nanášením roztoku plastické hmoty v rozpouštědle na polymethylmetakrylátovou podložku průměru světlovodu. Účinnost a životnost jednotlivých vzorků je vyznačena na obr. 4. Uvedené výsledky byly získány při dopadu svazku elektronů o energii 40 keV a proudu $I_{SV} = 3 \cdot 10^{-9}$ A (tj. o proudové hustotě přibližně $4 \cdot 10^{-8}$ A cm^{-2}). Jak je vidět z obr. 4, parametry různých vzorků se od sebe liší. Ukázalo se totiž, že vlastnosti plastických vrstev nezávi-

sejí pouze na scintilační hmotě, ale také na tloušťce vrstvy a její povrchové kvalitě. Nejlepší výsledky vykazují vrstvy dostatečně tlusté (postačující tloušťka se liší podle urychlovacího napětí), čiré a s hladkým a lesklým povrchem. U tenkých vrstev dochází k průchodu určitého množství elektronů, aniž by se veškerá jejich energie spotřebovala ke vzniku scintilací. Velká část scintilačního procesu přitom probíhá poblíž rozhraní podložka — scintilační vrstva, tedy nikoliv v objemu vrstvy, což může snižovat jak účinnost, tak životnost scintilátoru. Tato skutečnost je potvrzena srovnáním účinnosti velmi tenkých scintilačních vrstev opatřených hliníkovou vrstvou různé tloušťky. Vzorky s tlustší kovovou vrstvou vykazují větší účinnost i za cenu vyšších energetických ztrát při průchodu elektronů hliníkem.

Nanosení dostatečně tlusté scintilační vrstvy polymeru je však spojeno s určitými obtížemi. Při zasychání jednorázově nanášené vrstvy polymeru v roztoku dochází vlivem nerovnoměrného odpařování rozpouštědla z objemu a povrchu vzorku ke zvrásnění a trhání vrstvy. To má pak za následek snížení účinnosti, a částečně i životnosti scintilátoru. Z tohoto hlediska je výhodné, když doba odpařování rozpouštědla je co nejdéší, což lze provést uzavřením vzorku v recipientu. Výhodnější metodou je nanášení vrstvy po částech. Provedení spočívá v nanášení malého množství polymerního roztoku na dokonale zaschlou předchozí vrstvu, což se několikrát opakuje. I přes zdlouhavost této metody lze tak vyrobit polymerní vrstvy dostatečně tlusté, čiré a s dokonale hladkým povrchem.

Životnost jednotlivých scintilátorů lze vyjádřit dobou provozu, za kterou poklesne účinnost na polovinu počáteční hodnoty. Jak je vidět z obr. 4 a tab. II, je různá pro různé hmoty i pro různá technologická provedení scintilátoru (blok, vrstva).

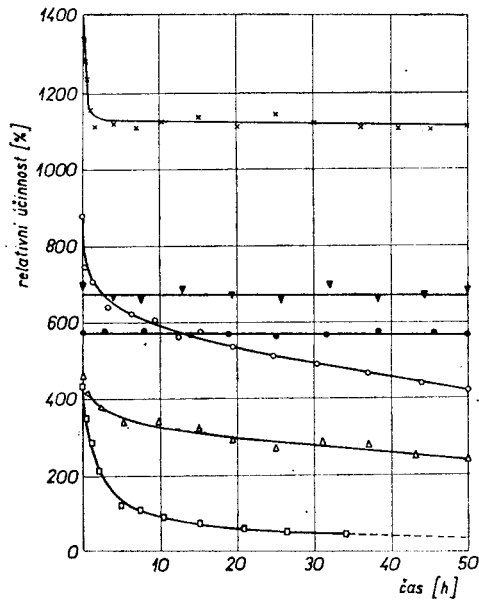
Porovnávání parametrů klasického blokového scintilátoru s plastickou vrstvou vychází ve prospěch plastické vrstvy ve všech směrech. Účinnost je vyšší asi $3 \times$ a životnost vrstvy je asi $2 \frac{1}{4}$ h proti $1 \frac{1}{4}$ h u scintilátoru blokového. Výsledky srovnávání obou zmíněných typů scintilátorů se u různých autorů liší. K podobným výsledkům jako v této práci dospěl Hatzakis [6], k opačným Secker s kol. [7]. Secker s kol. však měřili příliš tenké plastické vrstvy, u nichž mohlo dojít ke snížení účinnosti z důvodů diskutovaných v tomto oddíle.

Plastické scintilátory se vyznačují celkem uspokojivou účinností, ale nízkou životností, která značně znevýhodňuje jejich použití v rastrovacím elektronovém mikroskopu (Pawley [5] uvádí životnost scintilátoru NE-102 A asi 1 h).

5.2 Anorganické práškové scintilátory

Anorganické práškové scintilátory se vyznačují větší odolností proti poškození zářením než plastické scintilátory. Jejich výroba je poměrně jednoduchá a technologicky podobná přípravě práškových luminoforů. Z velkého množství těchto látek se však pro použití scintilátorů hodí jen několik. Nejvyšší účinnost a životnost projevuje prášek ytřium hliníkového granátu aktivovaného cérem ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$), často označovaný jako luminofor P-46. Jeho jedinou nevýhodou je méně vhodná vlnová délka vyzařovaného světla — v žlutozelené oblasti spektra. Z hlediska účinnosti, časových charakteristik i vlnové délky vzniklých záblesků nachází velmi dobré uplatnění křemičitan ytřia aktivovaný rovněž trojmocným cérem ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}$), známý pod označením P-47.

Prášek křemičitanu yttria byl připraven tavením směsi kyslíčnicku yttria, křemíku a céru s fluoridem yttritým při teplotě 1500 °C po dobu 3 h [8]. Jemně rozemletý prášek scintilátoru byl sedimentací v prostředí křemičitanu sodného a dusičnanu barnatého nanesen na kotouček z křemenného skla. Vysušená prášková vrstva pak byla opatřena blánou z nitrocelulózy a vakuově pokovena hliníkem.



Obr. 5. Srovnání účinnosti a životnosti některých scintilátorů vhodných pro použití v rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Δ - prášek yttrium křemičitanu aktivovaného Ce³⁺ (plošná hustota vrstvy 4 mg/cm²), ○ - prášek yttrium-křemičitanu aktivovaného Ce³⁺ (plošná hustota vrstvy 6 mg/cm²), ● - monokrystal yttrium-hliníkového granátu aktivovaného Ce³⁺ (tloušťka 5 mm), ▼ - monokrystal yttrium-hliníkového granátu aktivovaného Ce³⁺ (tloušťka 1 mm), × - prášek yttrium-hliníkového granátu aktivovaného Ce³⁺ (plošná hustota vrstvy 6 mg/cm²), □ - plastická vrstva scintilátoru vlastní výroby (tloušťka 1,2 mm).

Účinnost práškových scintilátorů byla měřena stejným způsobem jako u plastického scintilátoru, při dopadu svazku elektronů o energii 40 keV a proudu 3 · 10⁻⁹ A. Výsledek měření je znázorněn na obr. 5, ze kterého je zřejmé, že účinnost i životnost je u anorganických práškových scintilátorů vyšší než u scintilátorů plastických. Počáteční účinnost je několikrát vyšší než u neúčinnějšího plastického scintilátoru. Zvláště velký rozdíl ve prospěch práškových scintilátorů je v životnosti (viz tab. II). Yttrium hliníkový granát nevykazuje po počátečních dvou hodinách prakticky žádný výraznější pokles a jeho životnost je dále omezena spíše mechanickým poškozením nanesené vrstvy nebo kontaminací prostředím než změnou fyzikálních vlastností. Tyto pozoruhodné vlastnosti jsou připisovány zvláštností technologického způsobu přípravy a monokrystalické formě každého zrna prášku. Další vhodný zástupce tohoto typu scintilátoru — yttrium křemičitan — pracuje spolehlivě po dobu 100 h, posléze klesá křivka doby života pod 50 % účinnosti. K této hodnotě dospěl i Pawley [5] se svým scintilátorem P-47.

Vedle těchto popisovaných práškových scintilátorů je možné uvést ještě několik dalších sloučenin aktivovaných trojmocným cérem, jejichž přehled podává tab. I a které mohou být vhodné pro činnost rastrovacího elektronového mikroskopu. Údaje jsou převzaty z různých literár-

Tab. I.

Luminofor	kvan- tová účinn- nost [%]	doba dozní- vání [ns]	vlnová délka max. emise [nm]	Literatura
Yttrium hliníkový granát aktivovaný trojmocným cérem, P-46 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$	4	70 až 80	550	[9], [10]
Yttrium křemičitan aktivovaný trojmocným cérem, α-fáze $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$; α- $Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$	6	30	415	[10], [12]
Yttrium křemičitan aktivovaný trojmocným cérem, β-fáze β- $Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$	8	40	380	[10], [12]
Yttrium křemičitan aktivovaný trojmocným cérem, γ-fáze γ- $Y_2Si_2O_7:Ce^{3+}$	6,5	40	375	[10]
Gehlenit aktivovaný trojmocným cérem $Ca_2Al_2SiO_7:Ce^{3+}$	4,5	50	405	[9], [10], [11], [12]
Akermanit aktivovaný trojmocným cérem, P-16 $Ca_2MgSi_2O_7:Ce^{3+}$	4	80	370	[9], [10], [12]
Yttrium fosforečnan aktivovaný trojmocným cérem $YPO_4:Ce^{3+}$	2,5	25	330	[9], [10], [12]
Thiogalát stroncia aktivovaný trojmocným cérem $SrGa_2S_4:Ce^{3+}$	5	80	345	[3]

ních pramenů, a proto jejich vzájemné srovnání nemusí být přesné. Nicméně je z nich patrné, že existují ještě možnosti širšího výběru scintilačních hmot, zejména s ohledem na vlnovou délku emitovaného světla a přizpůsobení na fotoelektrický násobič.

Většina těchto prášků může být připravena jednoduchým způsobem v podobě drobných krystalků nejčastěji polykrystalických srůstů. Prášek se nanáší na rovnou plochu křemenného podkladového kotoučku nebo na polokulovitý podklad z polymetylmakrylátu (v japonských mikroskopech označovaných jako „rybí oko“) sedimentační metodou nebo metodou rozstříkávání [13]. Tloušťka vrstev je důležitým parametrem, neboť v tenkých vrstvách dochází k průletu elektronů bez scintilace a v tlustých vrstvách k nežádoucímu rozptylu a absorpci světla. Kompromisní tloušťku tvoří asi 10 krystalických zrn velikosti kolem 2 až 3 μm nakupených na sobě. K zajištění pevného mechanického spojení zrn se přidává do sedimentační lázně nebo stříkacího roztoku nepatrné množství vhodného pojidla. Výhodná je rovněž technika

pokrytí podložky tenkým filmem kyseliny ortofosforečné a následné naprášení scintilačního prášku.

Rovnoměrný a hladký povrch práškové scintilační vrstvy je důležitým činitelem pro další technologické zpracování. Na práškovou vrstvu je nutné nanést tenkou blánu z nitrocelulózy, na kterou se pak teprve vakuově napaří vodivý povlak z hliníku.

Uvedená metoda však má jeden zásadní nedostatek, kterým trpí všechny práškové scintilátory. Mezi organickou blánou a práškem zůstávají vzduchové bubliny, které jsou při častém střídání prostředí vzduch—vakuum příčinou stálého mechanického poškozování a snižování životnosti scintilátoru.

5.3 Anorganické monokrystalické scintilátory

Anorganické monokrystalické scintilátory uvedené nevýhody nemají a tvoří skupinu scintilátorů, do které se vkládají největší naděje. Ve srovnání s práškovými polycrystalickými anorganickými scintilátory si uchovávají vysoký světelný výtěžek, rychlé časové děje a prakticky neomezenou dobu života. Nevýhodou je složitá technologie tažení monokrystalů aktivovaných trojmocným cérem, a tím i vysoká cena. Avšak vzhledem k životnosti monokrystalického scintilátoru, rovnající se prakticky životnosti ostatních elektronických částí mikroskopu, zůstává tato cena pořizovací, neboť scintilátor není nutné vyměňovat.

Výběr látek schopných monokrystalického růstu dostatečného rozměru je naneštěstí dost omezen. Pro použití v rastrovacím elektronovém mikroskopu byly podle dostupné literatury zkoušeny uvedenými autory pouze fluorid vápenatý aktivovaný europiem [5], pentafluorát céru [14] a velmi malé monokrystaliky yttrium hliníkového granátu [5], u něhož autoři uvádějí „naději na větší rozměr“. Naše pozornost byla zaměřena především na poslední dva, neboť fluorid vápenatý má dlouhou dobu dozrívání.

Ve spolupráci s pracovníky n. p. Monokrystal Turnov se podařilo zhotovit monokrystal yttrium hliníkového granátu aktivovaného trojmocným cérem o velikosti, dostatečné k výrobě kotoučků o průměru 20 mm, popř. 10 mm (jeho příprava a problémy s ní spojené budou uvedeny jinde). Kotoučky o výšce 5 mm se nasadily na světlovod a proměňovaly za shora uvedených podmínek. Výsledek je znázorněn na obr. 5, ze kterého je patrná neměnná vysoká účinnost během provozu. Vzhledem k sytě žlutému zabarvení granátových krystalů a jejich nedokonalé čistotě dochází při průchodu fotonů směrem k fotoelektrickému násobiči k pohlcování některých vlnových délek světla, a tím ke snižování světelné účinnosti detektoru. Vzorky proto byly zabroušeny na tloušťku 1 mm, což, jak ukazuje obr. 5, je ještě nedostačující, takže zlepšení účinnosti je nevyhnutelné.

Vzhledem k tomu, že k transformační přeměně elektron-foton dochází v povrchové oblasti vzorku, zatímco ostatní jeho objemová část působí jen ve funkci světlovodu, je plně na místě další snižování jeho tloušťky. U granátového monokrystalu je pozoruhodná jeho mimořádně vysoká životnost, podložena skutečností, že ani po 100 hodinách provozu nedochází k poklesu účinnosti. Vysoká životnost je ostatně typická pro všechny monokrystalové stálé na vzduchu. U yttrium hliníkového granátu ji rovněž potvrdil Pawley [5], jehož vzorky však nebyly vyrobeny v dostatečné velikosti, a tím byly pro rastrovací elektro-

novou mikroskopii použitelné pouze v období práškové technologie.

Monokrystal pentafluorátu céru se některým autorům [14] podařilo vypěstovat prozatím v omezené velikosti, která dosud nevyhovuje pro zhotovení kompaktního scintilátoru. Naše vlastní pokusy pěstování monokrystalů pentafluorátu céru byly založeny na metodě růstu teplotního řízení nosného média kyseliny fosforečné [15], [16]. Samotná technologie je složitá, náročná časově i materiálově. Byly vypěstovány krystalky o velikosti $3 \times 2 \times 1$ mm, projevující řadu růstových vad. Výsledky měření naznačují dobré vlastnosti tohoto materiálu a potvrzují užitečnost dalšího výzkumu.

6. Srovnání a diskuse

Přehledné srovnání všech zkoumaných scintilátorů vhodných pro činnost v rastrovacím elektronovém mikroskopu uvádí tab. II. Vyplývá z ní např. důvod, proč jsou na ústupu plastické scintilátory, až donedávna používané mnohými výrobci rastrovacích mikroskopů (zejména japonská firma JEOL). Jejich krátká životnost i menší účinnost byly překonány anorganickými prášky, které v současné době zaujímají dominantní postavení. Snadnější technologie výroby plastických scintilátorů je jen nepatrnou výhodou vůči vyšší účinnosti a delší životnosti anorganických prášků.

V současné době je nejčastěji používaným práškovým scintilátorem křemičitan yttria aktivovaný trojmocným cérem, jehož oblast vlnových délek vyzařovaného světla vyhovuje oblasti maximální spektrální citlivosti běžných fotoelektrických násobičů s fotokatodou S-11, S-20 [17], [18].

Vyšší světelnou účinností než křemičitan yttria projevuje práškový scintilátor yttrium hliníkového granátu aktivovaný trojmocným cérem, který ještě navíc vyniká mimořádně dlouhou životností. Maximum jeho spektrálně emisní charakteristiky je posunuto k větším vlnovým délkám a činí 550 nm [9], [10], což je mimo oblast maximální spektrální citlivosti běžných fotoelektrických násobičů [17], [18]. Přesto, že jsme v našem měřicím zařízení používali fotoelektrický násobič TESLA 61 PK 412 s maximální spektrální citlivostí v oblasti 420 až 460 nm (fotokatoda S-11) [18], [19], což odpovídá spíše délece vyzařovaného světla yttrium křemičitanu, je změřená hodnota světelné účinnosti granátového prášku obzvláště vysoká. Přitom lze oprávněně předpokládat, že při použití vhodnějšího fotoelektrického násobiče, např. s fotokatodou S-20 [18], bude změřená účinnost ještě vyšší. Tato skutečnost je v rozporu s literárními údaji v tab. I, kde je u granátového prášku uvedena nižší účinnost vyzařování než u křemičitanového prášku. Pawley [5] dokonce uvádí, že prášek yttrium hliníkového granátu má 63 % účinnosti plastického scintilátoru. Vysvětlení tohoto rozporu lze hledat ve struktuře našeho granátového prášku, kde každé zrno má přísně monokrystalickou orientaci s vysokým obsahem bezporuchově zabudovaného trojmocného céru. S monokrystalickou strukturou prášku souvisí i jeho vysoká životnost, která je převážně omezena jen faktorem mechanického poškozování blány a vodivé vrstvy v důsledku uzavřených vzduchových bublin.

Použití granátového prášku jako scintilátoru s nejlepšími parametry v této skupině bude především výhodné tam, kde jde o vytvoření detektoru v podobě polokulovitého vrchlíku (tzv. „rybí oko“), jehož podložku tvoří

Tab. II.

Scintilátor		relativní účinnost [%] *		životnost ** [h]	doba doznívání *** [ns]	vlnová délka maximální emise *** [nm]
		počáteční	po 10 h			
plastický	blokový vlastní výroby ($\varnothing = 9,6$ mm, $h = 2$ mm)	150	32	1	2,4	416
	blokový TESLA-VÚST ($\varnothing = 9,6$ mm, $h = 2$ mm)	70	42	9	2,4	416
	vrstva vlastní výroby ($\varnothing = 9,6$ mm, $h = 1,2$ mm)	425	94	2,25	2,4	416
	vrstva vlastní výroby s vyšším obsahem aktivátorů ($\varnothing = 9,6$ mm, $h = 0,25$ mm)	55	46	60	2,4	416
práškový	ytrium křemičitan aktivovaný trojmocným cérem ($\varnothing = 9,6$ mm, $s = 4$ mg/cm ² ****)	450	325	100	50	380
	ytrium křemičitan aktivovaný trojmocným cérem ($\varnothing = 9,6$ mm, $s = 6$ mg/cm ²)	875	590	50	50	380
	ytrium hliníkový granát aktivovaný trojmocným cérem ($\varnothing = 9,6$ mm, $s = 6$ mg/cm ²)	1340	1125	asi 10 ³	75	550
monokrystal	ytrium hliníkový granát aktivovaný trojmocným cérem ($\varnothing = 9,6$ mm, $h = 5$ mm)	575	575	asi 10 ⁴	75	550
	ytrium hliníkový granát aktivovaný trojmocným cérem ($\varnothing = 9,6$ mm, $h = 1$ mm)	672	672	asi 10 ⁴	75	550

*) Rozumí se účinnost vztažená k maximální účinnosti klasického (blokového) plastického scintilátoru TESLA-VÚST.

**) Rozumí se doba potřebná k poklesu maximální účinnosti na polovinu při proudu dopadajícího svazku elektronů $3 \cdot 10^{-9}$ A.

***) Uvedeno pouze pro orientaci podle [5], [20], [21].

****) s značí plošnou hustotu vrstvy.

polymetylmakrylát. Použití většiny monokrystalů nebo scintilačních skel není pro tento tvar detektoru příliš výhodné, neboť tyto hmoty bývají zbarvené a působí ve velké tloušťce hemisférického vrchlíku jako filtry některých vlnových délek vyzařovaného světla. Pro objemové využití by mohly, vzhledem ke své čirosti, přicházet v úvahu ještě plasty, ale jejich nedostatečná životnost tomu brání. Proto u polokulovitých scintilátorů nacházejí uplatnění především práškové luminofory, mezi nimiž může hlavní místo zaujmout prášek ytrium hliníkového granátu.

Jak již bylo uvedeno, ytrium hliníkový granát aktivovaný trojmocným cérem byl zpracován i ve formě monokrystalu velkého rozměru, z něhož byly vybroušeny kotoučky o průměru 20 mm, resp. 10 mm a výšce 1,0 mm až 5,0 mm. V tab. II a na obr. 5 jsou uvedeny výsledky měření se vzorky dvou tlouštěk.

Světelná účinnost obou vzorků je nižší než u práškového vzorku, při čemž rozdíly mezi tloušťkami 1 mm a 5 mm nejsou výrazné. Vysvětlení je možné dvěma způsoby:

— K vytvoření světelných záblesků dochází v povrchové oblasti scintilátoru, tlusté řádově jednotky mikrometru. Ostatní hmota scintilátoru působí jako filtr, takže mezi tloušťkou 1 mm a 5 mm už není podstatný rozdíl. Řešení spočívá v zabroušení kotoučku scintilátoru na tloušťku několik desítek mikrometrů, což je prozatím technologicky obtížné;

— na poklesu světelné účinnosti velkého monokrystalu

vůči prášku se mohou podílet strukturní vlivy, související s rozměrem krystalu.

Monokrystal ytrium hliníkového granátu vyniká prakticky neměnnou účinností během své doby života a scintilátor z něho zhotovený může být trvalou součástí rastrovacího elektronového mikroskopu.

7. Závěr

Dobrá činnost rastrovacího elektronového mikroskopu se neobejde bez účinného scintilátoru s dlouhou životností. Bylo experimentálně vyšetřeno a porovnáno několik typů scintilačních hmot, jež jsou svými vlastnostmi vhodné pro uvažovanou aplikaci. Technologicky byla zvládnuta jejich příprava, což má své opodstatnění z hlediska domácích zdrojů. Ze srovnání vyplývá, že nejlepší parametry dosahuje ytrium hliníkový granát aktivovaný trojmocným cérem, který v monokrystalické podobě tvaru destičky několik set mikrometrů tlusté může být použit jako scintilátor s „neomezenou“ životností, tj. s životností srovnatelnou s ostatními elektronickými prvky rastrovacího elektronového mikroskopu. Rovněž jeho další modifikace v podobě monokrystalického prášku zajišťuje velmi účinně činnost ostatních tvarů scintilátorů, zejména na polokulovitých podložkách. Tím se podařilo vytvořit podmínky pro náhradu scintilátorů nejen ve stávajících rastrovacích elektronových mikroskopech, ale zajistit i účinnou funkci u nově vyráběných typů.

Literatura

- [1] Everhart, T. E. — Thornley, R. F. M.: Wide-band detector for microampere low-energy electron currents. *J. Sci. Instrum.*, **37**, 1960, č. 7, s. 246—248.
- [2] Zworykin, V. K. — Morton, G. A.: *Television*. New York, John Wiley & Sons, INC. 1954, s. 406.
- [3] Faber, K.: Nachweis von Elektronen von 2 bis 40 keV mit Szintillationskristallen. *Z. angew. Phys.*, **23**, 1967, č. 4, s. 240—243.
- [4] Taylor, M. E.: An improved light pipe for the scanning electron microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, **43**, 1972, č. 12, s. 1846—1847.
- [5] Pawley, J. B.: Performance of SEM scintillation materials. *Proceedings of the Seventh Annual Scanning Electron Microscope Symposium*. Chicago III, USA. 8—11. duben 1974, s. 27—34.
- [6] Hatzakis, M.: A new method of forming scintillators for electron collectors. *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 1970, č. 1, s. 128.
- [7] Secker, P. E. — Rees, A. — Sanger, C. C.: Simple light pipes for the Stereoscan. *J. Phys. E (Sci. Instrum.)*, **6**, 1973, č. 11, s. 1090—1091.
- [8] Toropov, N. A. — Bondar, I. A.: Silikaty redkozemelných elementů. *Izv. AN SSSR, Otd. chim. nauk* 1961, č. 4, s. 544—550.
- [9] Bril, A. — Blasse, G. — Poorter, J. A.: Fast-decay phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1970, č. 3, s. 346—348.
- [10] Bril, A. — Blasse, G. — Gomes de Mesquita, A. H. — Poorter, J. A.: Fast phosphors for colour television. *Philips Techn. Rev.*, **32**, 1971, č. 5, s. 125—130.
- [11] Peters, T. E.: Luminiscent properties of thiogallate phosphors, II. Ce^{3+} — Activated Phosphors for Flying Spot Scanner Applications. *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1972, č. 12, s. 1720—1723.
- [12] Gomes de Mesquita, A. H. — Bril, A.: The afterglow of some old and new Ce^{3+} — activated phosphors. *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1969, č. 6, s. 871.
- [13] Judge, J. F. — Stubbs, J. M.: An improved method of recoating electron detectors for the JSM 2 scanning electron microscope. *Lab. Pract.*, **24**, 1975, č. 4, s. 251.
- [14] Bimberg, D. — Robbins, D. J. — Wight, D. R. — Jeser, J. P.: CeP_5O_{14} , a new ultrafast scintillator. *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 1975, č. 2, s. 67—68.
- [15] Danielmeyer, H. G. — Jeser, J. P. — Schönherr, E. — Stetter, V.: The growth of laser quality NdP_5O_{14} crystals. *J. Cryst. Growth*, **22**, 1974, s. 298—302.
- [16] Miller, D. C. — Shick, L. K. — Brandle, C. D.: Growth of rare earth pentaphosphates in phosphoric acid. *J. Cryst. Growth*, **23**, 1974, č. 4, s. 213—217.
- [17] Jareš, V. — Jedlička, M.: *Optické elektronky*. Praha, SNTL 1964.
- [18] Jedlička, M. — Kučera, L. — Vítovský, O.: 5. celostátní konference o tenkých vrstvách pro optoelektroniku a elektrooptiku. *Rožnov pod Radhoštěm*: 8. až 12. 9. 1975, s. 4—23.
- [19] Stratonov, O. — Beránek, I.: Československé fotonásobiče a jejich použití. *Sdělovací technika* 1962, č. 5, s. 262—264.
- [20] D'Alessio, J. T. — Zampach, J. — Kesque, J. M.: Decay time measurement with two photomultipliers in single photoelectron condition. *Nucl. Instrum. Meth.*, **97**, 1971, č. 2, s. 235—241.
- [21] Hayen, J.: Strahlungsschäden in Anthrazen und Plastiksintillator NE 102 A bei Beschuss mit Elektronen von 4 bis 10 keV. *Z. Phys.*, **210**, 1968, č. 2, s. 182—192.

Сцинтилляторы для электронного микроскопа с изображением раstra. Статья дает обзор наиболее важных параметров сцинтилляционных веществ, пригодных для применения в электронной микроскопии с изображением раstra, в особенности с учетом сцинтилляторов для электронной микроскопии с автоэмиссионной пушкой. Приводятся обзор и сравнение современного положения сцинтилляционных веществ собственного производства; в статье впервые упоминается новый разработанный сцинтиллятор-монокристалл иттрий-алюминиевого граната. Авторы дают основную информацию потребителям электронных микроскопических устройств с использованием сцинтилляционных веществ.

Szintillatoren für Raster-Elektronenmikroskope. Der Artikel ist einer Übersicht der wichtigsten Parameter von Szintillationsstoffen, die zur Anwendung in der Raster-Elektronenmikroskopie geeignet sind, gewidmet, mit besonderer Rücksicht auf die Szintillatoren für die Raster-Elektronenmikroskopie mit der Autoemissions-Elektronenspritze. Er befasst sich mit der Übersicht und mit dem Vergleich des gegenwärtigen Standes von Szintillationsstoffen aus eigener Fertigung und bringt die erste Erwähnung über den neu entwickelten Szintillator — den Yttrium—Aluminium—Granat—Einkristall. Der Ziel der Arbeit ist den Anwendern von elektronenmikroskopischen Einrichtungen Grundinformationen bei der Anwendung der Szintillationsstoffe zu geben.

Scintillators for scanning electron microscopes. The article surveys the most important parameters of scintillating substances suitable for use in scanning electron microscopy, with special regard to scintillators for scanning microscopy using an auto-emission gun. It also surveys and compares the state of the art in the field of locally made substances and mentions a newly developed scintillator — an yttrium—aluminium garnet. The aim of the work is to acquaint the users of electron microscope equipment with information on the use of scintillation substances.

Scintillateurs pour microscope électronique de tracé. L'article est consacré à une revue des paramètres les plus importants des matières scintillatives, se prêtant pour application dans la microscopie électronique de tracé, avec l'attention spéciale attirée aux scintillateurs pour la microscopie électronique de tracé avec canon électronique auto-émisif. On s'occupe de la revue et de la comparaison de l'état actuel des matières scintillatives de production propre et on fait la première mention sur le scintillateur récemment développé, celui du monocristal de grenat d'yttrium—aluminium. Le but est de présenter une information fondamentale aux consommateurs des dispositifs microscopiques-électroniques lors de l'application des matières de scintillations.