

ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых
технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА**

*Методические указания к лабораторным работам
по диагностике материалов*

Оглавление:

Принцип детектирования	3
РСМА с использованием ЭДС	5
ВДС и ЭДС	6
Особенности измерения на ЭДС	7
Аппаратура	7
Количественная оптимизация	8
Количественный анализ	8
План работы	9
Контрольные вопросы:	9

Введение

Рентгеновские фотоны обладают свойствами как частиц, так и волн и их свойства можно охарактеризовать – а значит и измерить – в терминах энергий или волн. Для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) можно использовать как энергодисперсионный спектрометр (ЭДС), который сортирует фотоны по их энергии, так и спектрометр с волновой дисперсией (ВДС), использующий принцип разделения рентгеновского излучения по длинам волн.

Исторически спектрометр с волновой дисперсией был первым рентгеновским спектрометром, установленным на электронном микроскопе. С развитием полупроводниковых технологий в 60-е и 70-е годы прошлого века был разработан быстродействующий ЭД спектрометр, вскоре ставший наиболее популярным типом рентгеновского детектора для растровых электронных микроскопов.

Принцип детектирования

Рентгеноспектральный микроанализ основан на способности твердого тела испускать рентгеновское излучение под воздействием пучка электронов с энергией 1-50 кэВ. На фоне непрерывного излучения связанного с торможением электронов ядрами атомов (тормозного излучения) появляются резкие пики – характеристическое рентгеновское излучение. Каждая линия возникает при взаимодействии электрона с определенным атомом, поэтому, определив длину волны, можно сказать, какие элементы присутствуют в мишени. Это можно двумя способами: с помощью энергодисперсионного спектрометра или с помощью спектрометра с волновой дисперсией.

В спектрометре с волновой дисперсией выходящее из образца рентгеновское излучение попадает в кристалл-анализатор, где в зависимости от угла падения и согласно закону Брегга-Вульфа разделяется по длинам волн. В качестве детектора используется газовый пропорциональный счетчик.

В энергодисперсионном спектрометре средой, в которой происходит детектирование, является твердое тело. Падающее на детектор излучение поглощается атомами кремния в результате фотоэффекта: энергия рентгеновского фотона передается фото- и оже-электронами, которые, в свою очередь, теряют ее в столкновениях с электронами валентной зоны, перебрасывая их в зону проводимости

(Рис. 1). Последние могут свободно перемещаться по кристаллу, что обуславливает электрическую проводимость; образовавшиеся дырки ведут себя как свободные положительные заряды. При наличии напряжения смещения электроны и дырки разделяются и собираются электродами, расположенными на поверхности кристалла. Таким образом, попавший в детектор рентгеновский фотон вызывает кратковременный импульс тока, который после усиления может быть зарегистрирован.

Ясно, что чем выше энергия падающего рентгеновского кванта, тем большее импульс тока, регистрируемый системой. На этом принципе основано разделение падающих квантов по энергиям. Важно отметить, что в счетчик одновременно попадают кванты рентгеновского излучения с различной энергией, генерируемые в образце. То есть, происходит накопление спектра во всем диапазоне энергий – от нуля до энергии электронного пучка.

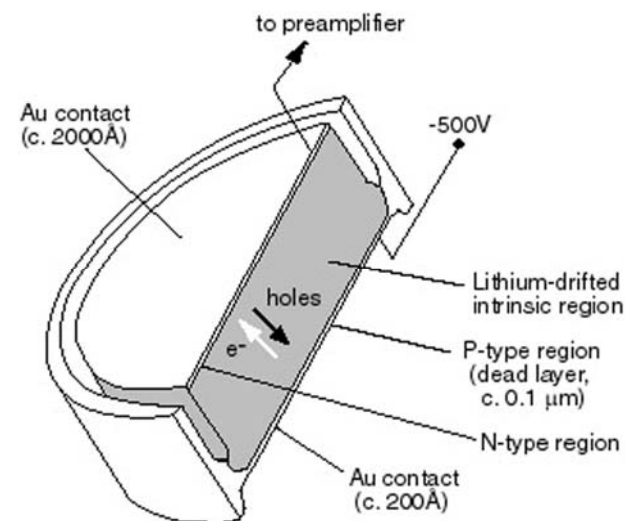


Рис. 1. Схема полупроводникового детектора.

Даже в особо чистом кремнии всегда имеются остаточные примеси, которые приводят к появлению в полупроводнике дополнительных энергетических уровней, расположенных между валентной зоной и

дном зоны проводимости. Эта проводимость нежелательна, так как связанный с нею ток затрудняет регистрацию сигнала, порождаемого рентгеновскими фотонами. Для компенсации примесей в кремний вводят литий посредством диффузии. Атомы лития поставляют электроны на примесные уровни, "обнуляя" вклад последних в проводимость. В результате получается материал, близкий по свойствам к идеально чистому кремнию.

РСМА с использованием ЭДС

Существует качественный и количественный рентгеноспектральный микроанализ.

Качественный микроанализ позволяет определить, какие элементы присутствуют в образце. В случае ЭДС происходит накопление всего спектра, поэтому при любом измерении автоматически производится качественный анализ.

Количественный микроанализ необходим для количественного определения концентрации элементов в образце. Это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с интенсивностями соответствующих линий в эталоне известного состава, при известных токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др.). Для учета различий в составах образца и стандарта вводятся поправки на матричные эффекты (см. методичку по РСМА – общие вопросы).

Система энергодисперсионного микроанализа поставляется со встроенной базой данных, в которой записаны готовые данные о эталонах для всех элементов (концентрации и интенсивности, отнесенные к интенсивности кобальта при стандартных условиях анализа). Это позволяет выполнять количественный микроанализ в широком диапазоне условий – геометрии, ускоряющих напряжений, токов зонда – не используя собственный набор стандартов, а лишь периодически проводя количественную оптимизацию по одному выбранному элементу (например, кремнию, кобальту, меди и др.).

ВДС и ЭДС

Несмотря на широкое применение, ЭДС обладает рядом недостатков, наиболее очевидными среди которых являются низкое спектральное разрешение (Рис. 2) и более низкая чувствительность по сравнению с ВДС. ВДС обладает более высоким спектральным разрешением и высокой чувствительностью. В сущности оба типа спектрометров хорошо дополняют друг друга, будучи установлены на одну и ту же электронно-оптическую колонну.

Сравнение характеристик ВДС и ЭДС дано в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение параметров ВДС и ЭДС.

Характеристики	ВДС	ЭДС
Эффективность сбора рентгеновского излучения	Низкая – типичный телесный угол около 0.001стерадиан.	Более высокая – обычно 0.005 - 0.1стерадиан. ЭД детектор можно приблизить к образцу.
Требуемый ток зонда	Высокий – обычно не менее 10нА из-за низкой эффективности сбора.	Низкий – вплоть до значений менее 0.1нА.
Спектральное разрешение	Хорошее – зависит от кристалла, обычно порядка 5-10эВ.	Хуже – зависит от энергии, обычно <133эВ на линии Мп К α , <65эВ на линии С К α .
Пределы обнаружения элементов	<0.01%. В зависимости от матрицы и элемента могут достигать нескольких частей на миллион ($n \cdot 10^{-4}\%$).	0.1- 0.5%.
Выполнение анализа	Элементы анализируются последовательно один за другим. (последовательный анализ).	Все элементы анализируются одновременно (параллельный анализ).
Количественный анализ.	Легко - измеряется пик и вычитается фон.	Сложно – для разделения перекрывающихся пиков и вычитания фона требуются сложные алгоритмы.
	Требует более высокой квалификации и большего внимания от оператора.	Относительно прост в применении благодаря высокой степени автоматизации.

Особенности измерения на ЭДС

Аппаратура

Как правило, ЭД спектрометры являются аналитической приставкой растрового электронного микроскопа. В данной работе ЭДС фирмы Oxford используется совместно с микроскопом Jeol 7000F (Рис. 3). Управление спектрометром и обработка измерений производятся посредством программного обеспечения INCA.

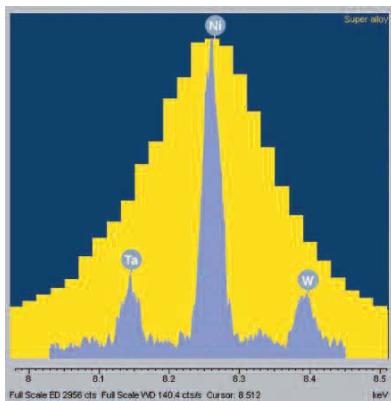


Рис. 2. Сравнение спектров, полученных на ЭДС (желтый) и ВДС (серый).

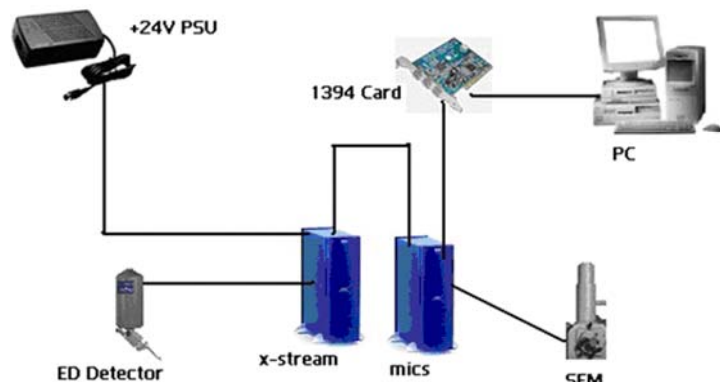


Рис. 3. Схема устройства растрового электронного микроскопа с ЭДС.

Количественная оптимизация

Как уже было сказано раньше, измерение рентгеноспектрального микроанализа с использованием ЭДС предполагает сопоставление экспериментальных спектров с базой данных эталонных спектров. То есть, это безэталонный метод – в процессе эксперимента не происходит измерения спектра эталонного образца в тех же условиях.

Изменение условий анализа в каждом конкретном эксперименте (ток зонда, температура и проч.) влияет на интенсивность и/или положение пиков в спектре. Для точного определения пика каждого компонента и правильного количественного анализа необходимо провести количественную оптимизацию – сопоставить экспериментальные величины с информацией базы данных. Количественная оптимизация состоит в измерении положения и интенсивности одного известного пика.

Количественный анализ

Что происходит при нажатии кнопки "количественный анализ"?

Во первых, происходит удаление фона из спектра образца и эталонных профилей с помощью "top hat" фильтра (Рис. 4).

Отфильтрованные эталонные профили подгоняются к спектру образца по процедуре наименьших квадратов, и из спектра выделяются чистые пики элементов. Концентрация (в первом приближении) вычисляется из отношения интенсивности фильтрованного эталонного профиля, подогнанного по методу наименьших квадратов, к спектру образца.

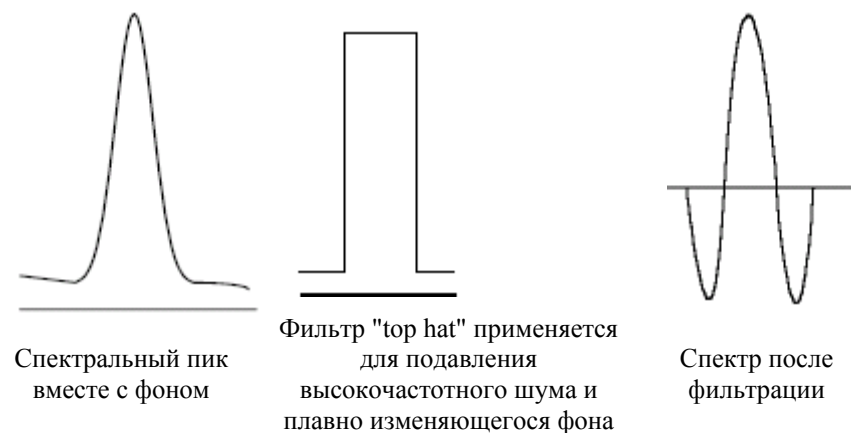


Рис. 4. Схема фильтрации пиков.

Концентрация используется в качестве первого приближения для введения поправок (см. методичку по РСМА – общие вопросы). Итерации продолжаются до достижения изменения весовой концентрации менее 0.1%.

План работы

В ходе работы предполагается следующая последовательность действий:

1. Исследование образца на растровом электронном микроскопе. Получение изображений во вторичных и обратно отраженных электронах. Выбор участка анализа, представляющего интерес.
2. Настройка системы рентгеноспектрального микроанализа с ЭДС. Выбор тока, проведение количественной оптимизации.
3. Проведение измерений рентгеноспектрального микроанализа – определение качественного и количественного состава различных фаз, получение профиля концентрации, карт распределения элементов.
4. Обработка данных (дома): определение размера фаз по изображениям растровой электронной микроскопии, сопоставление размера и состава фаз.

Контрольные вопросы:

1. Что такое рентгеноспектральный микроанализ?
2. Какой принцип работы ЭДС детектора?
3. Какая разница между ЭДС и ВДС детекторами?
4. Зачем необходимо проводить количественную оптимизацию?