

УДК 543.427.34

ОЦЕНКА СОСТАВЛЯЮЩЕЙ СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА, ОБУСЛОВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТНЫМ РЕЛЬЕФОМ ОБРАЗЦА¹

© А. Л. Васильев², В. Б. Митюхляев³, А. А. Михуткин²,
П. А. Тодуа^{3,4}, М. Н. Филиппов^{3,4,5}

Статья поступила 11 ноября 2016 г.

Предложен полуэмпирический способ априорной оценки влияния рельефа поверхности на результаты рентгеноспектрального анализа бинарных соединений.

Безразмерный параметр k , характеризующий влияние рельефа на интенсивность характеристического рентгеновского излучения, определили с использованием экспериментальных данных, полученных для тестовых монокристаллических образцов GaAs с известными геометрическими параметрами рельефа.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ; поверхностный рельеф; систематическая погрешность.

Традиционный рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) основан на регистрации интенсивности характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), возникающего при взаимодействии электронного пучка с исследуемым объектом. Измеренные экспериментально отношения интенсивностей линий ХРИ определяемого элемента в исследуемом образце к интенсивностям этих же линий в образце сравнения (ОС) — так называемые k -отношения — являются аналитическими сигналами. Поскольку на практике невозможно подобрать адекватные составу микрообъема ОС, в качестве ОС используют чистые элементы и простые

химические соединения. Учет матричных эффектов осуществляют расчетным путем с помощью специальных программ, называемых по традиции программами коррекции результатов на матричные влияния. В настоящий момент создан целый ряд таких программ: на основе матричного подхода (так называемая ZAF-коррекция), с использованием функции распределения плотности генерации рентгеновского излучения по глубине и ряд других. Во всех случаях предполагается, что поверхность образца идеально отполирована и расположена горизонтально (перпендикулярно электронному зонду). Наклонное положение образца или наличие на его поверхности выраженного рельефа приводит к существенным неконтролируемым погрешностям определения элементного состава вплоть до 100 % [1].

До настоящего времени не проведены исследования, которые бы позволили оценить составляющую погрешности РСМА, обусловленную поверхностным рельефом.

В настоящей работе предложен полуэмпирический подход к оценке влияния поверхностного рельефа образца бинарного соединения на систематическую погрешность РСМА.

¹ Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (соглашение № 14.576.21.0027, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0027).

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия.

³ Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва, Россия;
e-mail: fgupnicpv@mail.ru

⁴ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Россия.

⁵ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

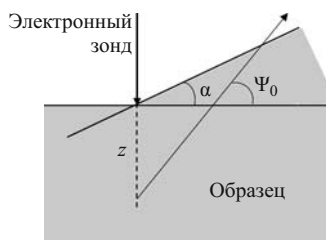


Рис. 1. Схема распространения рентгеновского излучения из области генерации при наклонном расположении образца

Возникновение систематической погрешности результатов РСМА из-за наличия рельефа на поверхности образца обусловлено несколькими различными процессами. Первый механизм изменения аналитического сигнала связан с тем, что рассеяние электронов зонда на рельефной структуре происходит иначе, чем в случае образца с плоской поверхностью: изменяются функция распределения плотности генерации рентгеновского излучения по глубине и энергетическое распределение обратно рассеянных электронов. Второй механизм связан с различиями поглощения ХРИ определяемых элементов в различных точках образца из-за геометрических факторов, обусловленных наличием рельефа.

Когда поверхность образца горизонтальна, путь l рентгеновского излучения в образце можно определить по формуле

$$l = \frac{Z}{\sin \Psi_0}, \quad (1)$$

где Z — расстояние от поверхности образца до точки генерации, Ψ_0 — угол между направлением на детектор и плоскостью образца.

При наклонном (на угол α) расположении исследуемого образца, как показано на рис. 1, указанное расстояние становится равным

$$l = \frac{Z \cos \alpha}{\sin(\Psi_0 - \alpha)}. \quad (2)$$

В этом случае интенсивность регистрируемого рентгеновского излучения определяется соотношением:

$$I = K \int_0^{\infty} \varphi(\rho, Z) \exp \left[-\frac{\mu Z \cos \alpha}{\sin(\Psi_0 - \alpha)} \right] dZ, \quad (3)$$

где K — постоянная прибора; $\varphi(\rho, Z)$ — функция распределения плотности генерации рентгеновского излучения по глубине; ρ — плотность образца; μ — коэффициент ослабления рентгеновского излучения веществом образца. Для случая рельефного образца величина угла α изменяется от точки к точке по неизвестному закону. При развитом рельефе образца си-

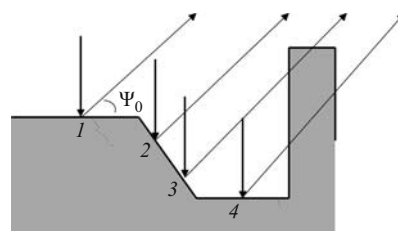


Рис. 2. Влияние рельефа поверхности на регистрируемую интенсивность рентгеновского излучения

туация усложняется. На рис. 2 показаны некоторые варианты распространения рентгеновского излучения от точки генерации до детектора при наличии рельефа нерегулярной структуры. При нахождении электронного зонда в точке 1, если расстояние до ближайшего края превышает размер области рассеяния электронов, интенсивность регистрируемого рентгеновского излучения такая же, как и для плоской поверхности. При положении зонда в точке 2 интенсивность рентгеновского излучения близка к интенсивности для наклонно расположенного гладкого образца, ее изменение обусловлено как изменением характера рассеяния электронов, так и изменением пути рентгеновского излучения в образце. В точке 3 процесс генерации излучения аналогичен точке 2, однако покинув образец, сигнал дополнительно ослабляется, проходя через выступ. В точке 4 интенсивности генерированного и вышедшего из образца излучения такие же, как и в случае точки 1, однако ослабление сигнала при прохождении выступа меняет интенсивность. В результате описанных процессов при перемещении электронного зонда от точки 1 к точке 4 будет наблюдаться значительное изменение аналитического сигнала, не связанное с изменением содержания определяемого элемента в образце. При этом если элементы, входящие в состав исследуемого образца, характеризуются различными коэффициентами ослабления ХРИ, то систематическая погрешность определения элементов будет возрастать.

Попытки решить проблему систематических погрешностей, обусловленных рельефом поверхности, предпринимались неоднократно.

Исторически первым и наиболее распространенным по настоящее время подходом является так называемый метод отношения сигнала к фону, измеренному в той же области энергий, что и аналитическая линия [2, 3]. Основная идея этого подхода состоит в том, что области генерации тормозного излучения близкой длины волны к положению аналитической линии также являются близкими, а условия выхода излучения и его детектирования практически идентичны. Тогда (это главное предположение метода) утверждают, что отношения сигнала к фону для рельефной и гладкой поверхностей равны. В этом случае можно выразить k -отношение, измеренное для рельефного образца,

через экспериментально определяемые значения фона для рельефного и гладкого образцов и интенсивности сигнала для рельефного образца, параметры гладкого образца могут быть также расчетными. Затем полученное «исправленное» k -отношение можно обрабатывать с помощью обычной программы коррекции. Погрешности, обусловленные наличием рельефа, снижаются, но не компенсируются полностью, при этом часто затруднительно оценить неисключенную погрешность.

Другой подход связан с введением в расчеты априорной информации, например, явно задают вид функции $\phi(\rho, Z)$ в уравнении (3). Для этого должна быть разработана адекватная модель неоднородности поверхностного слоя. Если эти неоднородности не связаны с рельефом, например, плоские многослойные структуры, поверхностные сегрегации примеси, то успех может быть достигнут [4], но попытки использовать аналогичный подход для рельефных структур требуют значительных упрощений, в результате чего метод теряет универсальность. Аналогичное замечание относится и к использованию статистического моделирования методом Монте-Карло [5]. Только при полном описании рельефа возможен успешный учет всех факторов. В реальности такого рода информации часто нет.

Отмеченные сложности привели к тому, что на сегодняшний день отсутствует сколь-нибудь универсальный подход к оцениванию величины систематических погрешностей, обусловленных поверхностным рельефом. В таком случае представляет интерес подход к априорной оценке величины систематической погрешности РСМА, обусловленной микрорельефом.

В данной работе предлагается феноменологический подход к априорной оценке погрешности метода РСМА для бинарного соединения. Выбор бинарного соединения обусловлен тем, что именно в этом случае проявляются наиболее сильные матричные эффекты. Подход основан на следующих предположениях:

предполагается, что расчет ведется с использованием процедуры нормализации, что в значительной мере компенсирует изменения, обусловленные различиями в характере рассеяния электронов;

основной вклад в изменение аналитического сигнала вносит изменение поглощения характеристического излучения образца, обусловленное геометрическим фактором;

влияние рельефа может быть учтено введением одного размерного эмпирического параметра — эффективной высоты рельефа H .

Пусть для бинарного соединения АВ, имеющего гладкую поверхность, интенсивности сигнала ХРИ от элементов А и В равны I_A и I_B соответственно, а от образца того же состава, но с рельефной поверхностью — I'_A и I'_B . В данном подходе предполагается, что влияние рельефа с эффективной высотой H на ин-

тенсивность ХРИ можно выразить через безразмерный параметр k :

$$I'_A = I_A \exp[-kH\rho\mu_A], \quad (4)$$

$$I'_B = I_B \exp[-kH\rho\mu_B]. \quad (5)$$

В этом случае отношение интенсивностей ХРИ составляет:

$$\frac{I'_A}{I'_B} = \frac{I_A}{I_B} \exp[-kH\rho(\mu_A - \mu_B)], \quad (6)$$

$$\frac{I_A/I_B - I'_A/I'_B}{I_A/I_B} = 1 - \exp[-kH\rho(\mu_A - \mu_B)]. \quad (7)$$

Для отношения атомных долей соответствующих элементов C_A и C_B в общем случае справедливо соотношение:

$$C_A/C_B = f(I_A/I_B). \quad (8)$$

Обычно функцию в правой части вычисляют на основе модели взаимодействия электронов с веществом. Однако при наличии рельефа она неизвестна. Для нахождения связи изменений интенсивности ХРИ и изменения атомных долей разложим правую часть уравнения (8) до линейных членов.

Однако для небольших изменений определяемых значений C_A и C_B , вызванных поверхностным рельефом, можно записать:

$$\frac{\Delta(C_A/C_B)}{C_A/C_B} = \left| \frac{I_A/I_B - I'_A/I'_B}{I_A/I_B} \right| \approx kH\rho|\mu_A - \mu_B|, \quad (9)$$

где $\frac{\Delta(C_A/C_B)}{C_A/C_B}$ — относительная погрешность опреде-

ления отношения атомных долей C_A/C_B , обусловленная поверхностным рельефом. Учитывая, что для бинарного соединения $C_A = 1 - C_B$, имеем:

$$\frac{\Delta(C_A/C_B)}{C_A/C_B} \approx \frac{\Delta C_A}{C_A} \frac{1}{1 - C_A}. \quad (10)$$

Тогда с учетом соотношения (9) для относительной погрешности определения C_A , обусловленной поверхностным рельефом, справедливо приближенное равенство:

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = (1 - C_A) kH\rho|\mu_A - \mu_B|. \quad (11)$$

В принципе, параметр k можно вычислить путем моделирования рассеяния электронов пучка в твердом теле методом Монте-Карло, полностью задав форму рельефа поверхности, что является чрезвычайно трудоемкой задачей. В то же время на практике часто требуется просто верхняя оценка влияния рельефа поверхности исследуемого объекта на результат анализа.

Результаты определения галлия и мышьяка методом РСМА в тестовом образце

Область	[Ga], % ат.	[As], % ат.
Рельефная, ориентация № 1	$50 \pm 0,1$	$50 \pm 0,1$
Рельефная, ориентация № 2	$50,5 \pm 0,1$	$49,5 \pm 0,1$
Вне области рельефа	$50 \pm 0,1$	$50 \pm 0,1$

Для этой цели можно использовать экспериментальные данные, полученные для тестовых образцов с известными геометрическими параметрами рельефа. В качестве примера ниже описано определение параметра k для монокристаллических образцов GaAs, на исходных полированных поверхностях которых был искусственно сформирован рельеф с заданными параметрами.

Формирование рельефа тестового образца проводили с помощью сфокусированного пучка ионов галлия, имеющих энергию 30 кэВ, в электронно-ионном микроскопе ЛВ-4500. Были сформированы канавки глубиной 0,5 мкм и шириной 0,5 мкм, расположенные с шагом 1 мкм. Выбор размеров элементов рельефа обусловлен размерами области рассеяния электронов. Общее количество канавок составило 20, каждая длиной 20 мкм. Интенсивность ХРИ галлия и мышьяка измеряли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460LV с приставкой для энергодисперсионного микроанализа IncaX-sight при энергии электронов 30 кэВ. Определение элементного состава осуществляли с помощью штатного программного обеспечения INCA Energy в режиме нормирования результатов. Время набора спектров, выбранное из условия обеспечения погрешности счета импульсов 0,1 %, составило 500 с.

Измерения в области рельефной структуры проводили при двух ориентациях тестового образца, моделирующих максимальное и минимальное влияние рельефа образца:

ориентация № 1 соответствует направлению выступов рельефной структуры на детектор рентгеновского излучения;

ориентация № 2 соответствует направлению выступов рельефной структуры перпендикулярно направлению на детектор рентгеновского излучения.

Измерения также проводили вне рельефной структуры на полированном участке образца. Были зарегистрированы профили распределения мышьяка и галлия в исследуемом образце, что позволило получить на гладкой поверхности содержание галлия и мышьяка по $(50,0 \pm 0,1)$ % (атомные доли). Результаты

определения компонентов тестового образца приведены в таблице.

Для рельефной области образца с ориентацией № 2 происходит дополнительное поглощение $K\alpha$ линий Ga и As внутри выступов на пути рентгеновского излучения к детектору. Но поскольку коэффициент массового ослабления $K\alpha$ линии As в материале GaAs составляет $\mu_{As} = 127,9 \text{ см}^2/\text{г}$ и превышает указанный коэффициент для $K\alpha$ линии Ga $\mu_{Ga} = 48,9 \text{ см}^2/\text{г}$, наблюдается уменьшение концентрации As (см. таблицу). Для реальной (нерегулярной) рельефной поверхности элементы рельефа ориентированы хаотически, поэтому в качестве значения атомной доли для такого случая выбираем среднее арифметическое полученных значений для ориентаций № 1 и № 2:

$$\Delta C_{Ga}/C_{Ga} = 0,25/50 = 0,005. \quad (12)$$

Подставляя полученное значение в формулу (11) и используя вышеуказанные массовые коэффициенты поглощения, получаем для GaAs значение параметра $k = 0,5$.

В данном примере при расчете значения параметра k в качестве характеристики рельефа H использовали значение глубины канавок $H = 0,5$ мкм. Для объектов со сложным поверхностным рельефом в качестве параметра рельефа можно также использовать параметр шероховатости R_{max} , определяемый на базовой длине порядка размера области взаимодействия электронного пучка с образцом.

Таким образом, предложен способ полуэмпирической оценки составляющей систематической погрешности РСМА, обусловленной наличием рельефа на поверхности образца бинарного соединения. Использование для каждого класса объектов одного тестового образца позволяет получить количественную оценку указанной составляющей.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Newbury D. E. Microbeam analysis of samples of unusual shape / J. Phys. Colloq. 1984. Vol. 45. N C2. P. 775 – 780.
2. Small J. A., Heinrich K. F. J., Fiori C. E., et al. The production and characterization of glass fibers and spheres for microanalysis / Scanning Electron Microscopy. 1978. Vol. 1. P. 445 – 454.
3. Small J. A., Heinrich K. F. J., Newbury D. E., Myklebust R. L. Progress in the development of the peak-to-background method for the quantitative analysis of single particles with the electron probe / Scanning Electron Microscopy. 1979. Vol. 2. P. 807 – 816.
4. Yamada A., Fons P., Matsubara K., et al. Electron beam probe quantization of compound composition: surface phases and surface roughness / Thin Solid Films. 2003. Vol. 431 – 432. P. 277 – 283.
5. Gauvin R., Lifshin E. Simulation of X-ray emission from rough surfaces / Microchim. Acta. 2000. Vol. 132. P. 201 – 204.