

Анализ вещества

УДК 543.427.34

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАНОЧАСТИЦ¹

© С. А. Дарзбек², В. Б. Митюхляев², П. А. Тодуа², М. Н. Филиппов^{2,3}*Статья поступила 9 февраля 2017 г.*

Рассмотрены два подхода к улучшению локальности определения методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (ЭЗРСМА) при исследовании состава наночастиц. Первый подход основан на использовании в качестве аналитических ультрамягких рентгеновских линий *L*- и *M*-серий характеристического излучения определяемых элементов, возбуждаемых электронами сравнительно низких энергий (менее 5 кэВ). Для этого случая разработана схема количественного ЭЗРСМА, включающая новый способ вычисления поправок на матричные эффекты. Экстраполяционный способ построения градуировочной характеристики распространен на все элементы с $Z > 40$. Второй подход основан на использовании части аналитического сигнала, обусловленного только возбуждением электронами зонда. Достигнута латеральная локальность около 2 нм, продольная — 20–60 нм, минимально определяемая масса вещества составляет около $(1 - 2,5) \cdot 10^{-21}$ г, что соответствует 10–30 атомам определяемых элементов.

Ключевые слова: электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ; локальность определения; предел обнаружения; наночастицы.

Фундаментальным ограничением электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа является недостаточная локальность определения. Размер области, от которой регистрируют аналитический сигнал, определяется длиной, на которой электрон, движущийся в веществе, теряет энергию от начальной до значения потенциала ионизации соответствующей внутренней оболочки атома. В традиционном ЭЗМА в качестве аналитических применяют яркие линии *K*-, *L*- и *M*-серий, потенциал ионизации этих оболочек составляет от нескольких до десятков кэВ. Считается, что для эффективного возбуждения аналитической линии необходимо, чтобы энергия первичных электронов была в 2–3 раза выше потенциала ионизации [1], эта энергия составляет обычно 10–30 кэВ. Следствием этого является то обстоятельство, что размер области генерации аналитического сигнала составляет от долей до единиц мкм. При анализе отдельных наночастиц, характерный размер которых составляет 10–50 нм, ограничения, связанные с локальностью определения, проявляются особенно заметно. Современные задачи электронной техники, естественных наук определяют необходимость разработки методов

с латеральной локальностью определения в диапазоне 10–100 нм.

В настоящей работе рассмотрены теоретические, экспериментальные и методические основы ЭЗРСМА наночастиц как с использованием в качестве аналитического сигнала интенсивности линий характеристического излучения в ультрамягком диапазоне рентгеновского спектра, так и с применением специальных способов обработки аналитического сигнала. Главным преимуществом использования ультрамягких рентгеновских линий в качестве аналитических является возможность их возбуждения электронами сравнительно низких энергий (от 2 до 5 кэВ). Размер области, от которой регистрируют аналитический сигнал, составляет в этом случае от 10 до 100 нм. Другой подход основан на учете того обстоятельства, что генерация аналитического сигнала происходит при воздействии как остро сфокусированного электронного зонда (эффективный диаметр которого в современных приборах с катодами с автоэлектронной эмиссией может быть около 1 нм), так и потока обратно рассеянных электронов, которые выходят из образца через поверхность из области с характерными размерами от десятых долей до единиц мкм [2].

ЭЗРСМА при энергиях электронов менее 5 кэВ

До настоящего времени ЭЗРСМА при низких энергиях применяли чаще всего для определения лег-

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-19-01652 от 27.06.2014 г.).

² Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва, Россия.

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия; e-mail: mn@filippov.org.ru

ких элементов (от бора до натрия) по линиям K -серии характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) [3, 4]. В настоящей работе рассмотрено построение схемы количественного ЭЗРСМА для определения элементов от Са до As по ярким линиям L -серии ХРИ (диапазон энергий фотонов от 0,3 до 1,3 кэВ) при низких (2,5 – 5,0 кэВ) энергиях электронного зонда. Возможность проведения такого анализа обусловлена сильной зависимостью энергетического разрешения энергодисперсионных спектрометров (ЭДС) от энергии регистрируемых фотонов. Измерения с использованием ЭДС INCA X-sight (Oxford Instruments) показали, что при разрешении на линии $MnK\alpha$ 133 эВ на линии $SK\alpha$ (0,277 эВ) энергетическое разрешение спектрометра составляет 66 эВ. Эта величина приблизительно соответствует расстоянию между линиями $L\alpha_{1,2}$ для элементов от Са до Mn и меньше этого расстояния для более тяжелых элементов. На основе записи спектров L -серий указанных чистых элементов в диапазоне от 0,3 до 1,3 кэВ с соответствующей нормировкой интенсивности на интенсивность спектра L -серии кобальта удается получить библиотеку нормированных спектров с учетом аппаратной функции детектора. Далее эти данные используют в качестве исходных для разделения спектральных наложений и расчета содержаний.

Существующие программы расчетного построения градуировочных характеристик (ГХ), широко используемые в ЭЗРСМА, в данном диапазоне спектра оказались практически непригодными. Например, применение известной программы коррекции матричных влияний «EDAX ZAF Quantification (Standardless)» приводит к значениям атомных долей для Ga и As 53 и 47 % соответственно. Тогда как фактическое соотношение массовых долей в данном монокристалле — 1:1. Анализ источников возникающих погрешностей выявил следующее. Неадекватность модели учета матричных влияний связана с целым рядом приближений, традиционно используемых в системах ZAF-коррекции, которые при больших энергиях рентгеновских фотонов либо не играют существенной роли, либо компенсируются. При низких энергиях электронного зонда метод матричных поправок (именно к этому методу относятся схемы ZAF-коррекции) в существующем виде вообще неприменим. Более адекватным оказывается использование функции распределения плотности генерации рентгеновского излучения по глубине [$\varphi(\rho Z)$ -функция]. Для низковольтного ЭЗРСМА оказалась эффективной схема учета матричных эффектов на базе предложенной нами ранее указанной функции [5], которая в явном виде приведена ниже:

$$\varphi(\rho z) \propto \begin{cases} \frac{A_N (1-\eta)}{\pi^{0,5} \rho z_{\max \Pi}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max \Pi})^2}{\rho z_{\max \Pi} [\rho z_{\max \Pi} + \alpha(2\rho z_{\max \Pi} - \rho z)]}\right\} + \frac{1,085\eta}{\pi^{0,5} \rho z_{\text{тр}}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max \Pi})^2}{\rho^2 z_{\max \Pi}^2}\right\}, \rho z \leq \rho z_{\max \Pi}; \\ \frac{A_N (1-\eta)}{\pi^{0,5} \rho z_{\max \Pi}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max \Pi})^2}{\rho z_{\max \Pi} (\rho z_{\max \Pi} + \alpha \rho z)}\right\} + \frac{1,085\eta}{\pi^{0,5} \rho z_{\text{тр}}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{\max \Pi})^2}{\rho^2 z_{\max \Pi}^2}\right\}, \rho z > \rho z_{\max \Pi}. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь A_N — нормировочный множитель; η — коэффициент обратного рассеяния электронов; $z_{\max \Pi}$, $z_{\max \Pi}$ — глубина максимальных потерь энергии в образце поглощенными ($z_{\max \Pi} = 0,77z_{\text{тр}}$) и обратно рассеянными электронами ($z_{\max \Pi} = Z^{-0,333}z_{\text{тр}}$) соответственно; $\alpha = 1 - \exp[-(R_{\max}/3,63z_{\max \Pi})^{6,67}]$, R_{\max} — максимальный пробег электронов по глубине образца; Z — средний атомный номер образца; $z_{\text{тр}}$ — транспортная длина пробега электронов в образце. В этом случае величина поправки на поглощение $f_{\Pi}(\chi)$ определяется выражением:

$$f_{\Pi}(\chi) = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z) / \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d(\rho z), \quad (3)$$

где $\chi = \mu \cos \psi$; μ — массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения веществом анализируемого образца; ψ — угол выхода излучения из образца в направлении детектора. Применимость данной поправки на поглощение к мягким рентгеновским линиям на примере K -линии Al иллюстрирует рис. 1.

Предложенный вид зависимости (2) позволяет легко вводить уточненные значения массовых коэффициентов ослабления. Другим преимуществом данного выражения является отдельный учет вклада от начальной области, соответствующей нескольким актам рассеяния, и диффузии электронного облака на конечных стадиях.

Продольная (в направлении распространения первичного пучка электронов) локальность b может быть оценена на основе предложенной функции плотности генерации рентгеновского излучения по глубине. Для этого необходимо численное решение уравнения относительно верхнего предела:

$$\int_0^{bz} \varphi(\xi) d(\xi) = \alpha, \quad (4)$$

где α — доля рентгеновского излучения, вышедшего из образца (обычно 0,95); Z — средний атомный номер образца. При использовании в качестве аналитических линий L -серии элементов от Са до As

(0,341 – 1,282 кэВ) и энергии первичных электронов от 2,5 до 5,0 кэВ продольная локальность, оцененная с помощью уравнения (4), составляет от 30 до 100 нм.

Экспериментальную оценку проводили методом последовательного напыления слоя титана на кремниевую подложку (интегральный вариант метода «меченого слоя») и регистрации толщины, при которой пропадает сигнал кремния для данной энергии электронов. Независимым образом (просвечивающая электронная микроскопия) контролировали толщину пленки. С учетом неопределенности ослабления электронного пучка в пленке теоретические оценки по формуле (4) и результаты экспериментов совпали в пределах 15 %.

Во многих случаях для исключения геометрического фактора при анализе наночастиц для построения градуировочной характеристики при определении элементов по аналитическим линиям, критический потенциал которых ниже 5 кэВ, целесообразно использовать подход, основанный на вариации энергии первичных электронов. Подобный подход ранее использовали для жестких линий K-серии при высоких значениях энергии электронов зонда [4]. В данной работе он распространен на линии L-серии элементов при низких (менее 5 кэВ) энергиях зонда.

Процедура экспериментального построения градуировочной характеристики заключается в следующем. При различных значениях энергии первичных электронов E_0 , превышающих критический потенциал E_q , измеряют интенсивности ХРИ определяемого элемента в исследуемом образце I_A и образце сравнения $I(A)$, измеряют поглощенные исследуемым образцом и образцом сравнения токи i_A и $i(A)$, затем строят зависимость отношения $\frac{I_A}{I(A)} \frac{i_A}{i(A)}$ от E_0 . Экстраполяция

этой зависимости к критическому потенциалу возбуждения позволяет определить содержание элемента A в исследуемом образце:

$$C_A = \lim_{E_0 \rightarrow E_q} \left[C(A) \frac{I_A}{I(A)} \frac{i_A}{i(A)} \right], \quad (5)$$

где I_A и $I(A)$ — интенсивности аналитической линии; i_A и $i(A)$ — токи поглощенных электронов; C_A и $C(A)$ — массовые доли определяемого элемента в исследуемом образце и образце сравнения соответственно; E_0 — энергия электронов зонда — критический потенциал возбуждения соответствующей аналитической линии. Возможное различие в процессах рассеяния электронов в исследуемом образце и образце сравнения учитывается введением отношения поглощенных токов. При близких характеристиках исследуемого образца и образца сравнения введение этого отношения необязательно.

Этот способ построения градуировочной характеристики продемонстрирован на примере определения галлия в монокристаллах фосфида и антимонида

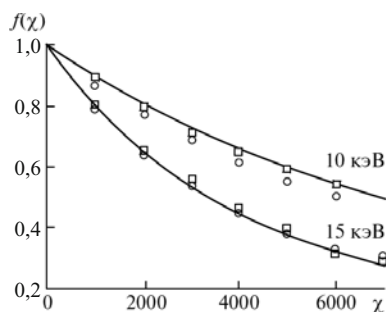


Рис. 1. Рассчитанное по формулам (2), (3) (кружочки) и измеренное методом «меченого слоя» (Green, 1963) (квадратики) значения функции поглощения для Kα-линии Al

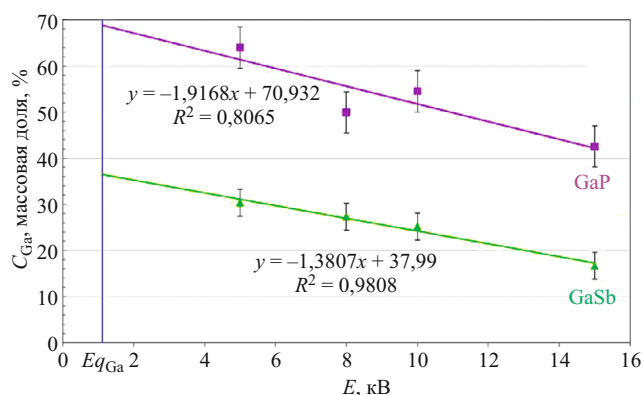


Рис. 2. Зависимости отношений $C(\text{Ga}) \cdot I_{\text{GaP}}/I_{\text{GaAs}}$ и $C(\text{Ga}) \cdot I_{\text{GaSb}}/I_{\text{GaAs}}$ от энергии электронов зонда

галлия — бинарных соединений, отношение атомных долей элементов в которых с достаточной точностью равно 1:1. Образцом сравнения служил арсенид галлия, что позволило не использовать отношение токов. Строили зависимость отношения спектральных интенсивностей Lα-линии галлия в анализируемой пробе и в образце сравнения, умноженного на содержание галлия в арсениде галлия [$C(\text{Ga}) \cdot I_{\text{GaP}}/I_{\text{GaAs}}$ для монокристалла фосфида галлия и $C(\text{Ga}) \cdot I_{\text{GaSb}}/I_{\text{GaAs}}$ для монокристалла антимонида галлия], от энергии электронов зонда. Полученные зависимости в диапазоне энергий от 5 до 15 кэВ представлены на рис. 2.

Результаты проверки правильности определения галлия экстраполяционным способом приведены в таблице.

Экстраполяционный способ построения градуировочной характеристики не требует одинаковой толщины для анализируемого образца и образца сравнения и может быть использован для нанопленок и наночастиц произвольной формы.

Результаты определения галлия экстраполяционным способом

Образец	Массовая доля галлия, %	
	Номинальная	Найденная
Фосфид галлия	63,24	68 ± 5
Антимонид галлия	36,42	36 ± 3

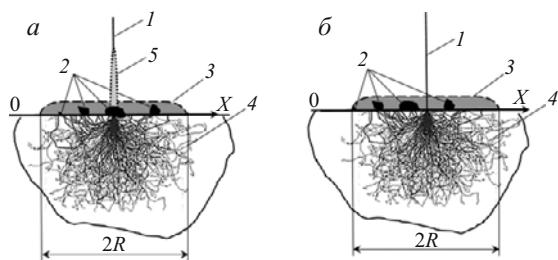


Рис. 3. Схема формирования информативных сигналов от отдельных наночастиц при позиционировании электронного зонда на наночастице (а) и рядом с ней (б): 1 — электронный зонд; 2 — исследуемая наночастица; 3 — распределение интенсивности ХРИ определяемого элемента вдоль оси OX, возбужденное обратно-рассеянными электронами; 4 — подложка; 5 — пространственное распределение интенсивности ХРИ определяемого элемента вдоль оси OX, возбужденное электронами зонда; R — пробег электронов зонда в подложке

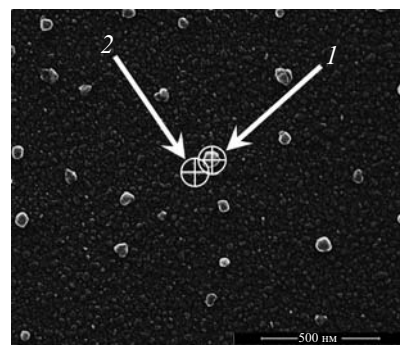


Рис. 4. Изображение наночастиц состава $x\text{Cu}-y\text{Zn}$ в режиме вторичной электронной эмиссии РЭМ: 1 — положение зонда при регистрации рентгеновского спектра непосредственно на наночастице (соответствует схеме рис. 3, а); 2 — положение зонда при регистрации рентгеновского спектра рядом с наночастицей (соответствует схеме рис. 3, б)

Анализ состава отдельных наночастиц с использованием двух рентгеновских спектров

Для анализа состава отдельных наночастиц на подложке, в состав которой не входят химические элементы, содержащиеся в частице, предложен способ, основанный на регистрации двух спектров образца при различном позиционировании электронного зонда — при его установке непосредственно на частицу и вблизи нее. Упрощенные схемы формирования информативных сигналов показаны на рис. 3 для случая, когда в подложке отсутствуют элементы, входящие в состав наночастиц.

При позиционировании электронного зонда непосредственно на частице (см. рис. 3, а) ХРИ определяемого элемента генерируется как электронами зонда, так и обратно рассеянными электронами от подложки. Пространственное распределение интенсивности этих составляющих сигнала вдоль оси OX схематически показано на рис. 3, а (отмечены соответственно цифрами 5 и 3). При позиционировании электронного зонда рядом с наночастицей (см. рис. 3, б) ХРИ определяемого элемента формируется только потоком обратно рассеянных электронов. Латеральная локальность определения состава определяется большей областью выхода ХРИ, т.е. размерами области выхода обратно рассеянных электронов. Продольная локальность при этом определяется размером частиц в направлении, перпендикулярном поверхности образца.

Проекция области выхода обратно рассеянных электронов на плоскость образца в первом приближении представляет собой окружность с радиусом R , где R — пробег электронов в материале подложки. Эта величина для энергии электронов зонда 20–30 кэВ составляет до 10 мкм для различных подложек [1], что на несколько порядков величины больше характерного размера анализируемых наночастиц. В результате сигнал ХРИ, возбуждаемый этим потоком, будет характеризовать усредненный по многим наночастицам химический состав и мало отличаться для различных

точек позиционирования электронного зонда, в которых он не попадает непосредственно на частицу (см. рис. 3, б). Пространственное распределение сигнала ХРИ, возбуждаемого первичными электронами зонда (см. рис. 3, а, отмечено цифрой 5), лишь незначительно больше эффективного диаметра электронного зонда. Таким образом, интенсивность ХРИ определяемого элемента в этом случае складывается из двух составляющих, возникающих в резко различающихся по размерам пространственных областях. Учитывая усреднение составляющей сигнала, обусловленной потоком обратно рассеянных электронов, ее вычитание из сигнала, полученного при позиционировании зонда непосредственно на наночастице (см. рис. 3, а), позволит получить сигнал, соответствующий области взаимодействия первичного зонда с наночастицей и тем самым существенно улучшить локальность определения.

Для экспериментальной проверки такой возможности был изготовлен специальный образец. На кремниевую подложку методом магнетронного распыления латунной мишени (60 % меди и 40 % цинка) с использованием установки Q150T ES (Quorum Technologies) производили напыление, толщина которого по показаниям встроенного кварцевого датчика составила 3 нм. Далее образец нагревали в вакууме при температуре 300 °С в течение 30 мин. В результате на поверхности кремния формировались отдельные сравнительно крупные наночастицы (25–70 нм) на фоне плотного слоя мелких частиц (3–12 нм), как показано на рис. 4. Измерения проводили с использованием растрового электронного микроскопа Inspect F50 (FEI Company) с катодом Шоттки, снабженным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром с площадью окна детектора 80 мм². Энергия электронов — 20 кэВ. Эффективный диаметр электронного зонда при такой энергии составлял около 1 нм.

На рис. 5, а, б показаны участки рентгеновских спектров вблизи линий K-серии меди и цинка, полу-

ченные при позиционировании зонда на наночастице и рядом с ней.

При моделировании рассеяния электронов в образце по методу Монте-Карло из сравнения значений ΔI для Cu и Zn по отношению к интенсивностям $K\alpha$ -линий эталонов Cu и Zn получены значения содержания (по весу) Cu и Zn в частице 83 и 17 % соответственно.

Латеральную локальность определения состава наночастицы можно характеризовать величиной, равной нескольким эффективным диаметрам электронного зонда, в данном случае — около 2 нм, продольная локальность (локальность в направлении распространения возбуждающего потока электронов) соответствует характерному размеру наночастицы, в данном эксперименте это 25 – 70 нм. Анализируемый микрообъем $V \approx (1 - 2,5) \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$. Минимально регистрируемая масса $m_{\min} = C_{\min}V$, где C_{\min} — предел обнаружения (массовые доли) определяемого элемента; V — анализируемый микрообъем. Предел обнаружения для жестких линий на отдельных наночастицах не хуже 0,01, таким образом, достигаемая при данном способе анализа минимально определяемая масса вещества составляет около $(1 - 2,5) \cdot 10^{-21} \text{ г}$, что соответствует 10 – 30 атомам определяемых элементов.

Таким образом, рассмотрены два подхода к существенному улучшению локальности определения методом ЭЗРСМА.

Первый подход основан на использовании электронных зондов с низкой энергией (менее 5 кэВ). Для этого случая разработана схема количественного ЭЗРСМА, включающая новый способ вычисления поправок на матричные эффекты. Предложены расчетные и экспериментальные способы оценки локальности определения для диапазона энергий характеристического излучения от 0,3 до 1,3 кэВ. Экстраполяционный способ построения градуировочной характеристики распространен на все элементы с $Z > 40$.

В низковольтном ЭЗРСМА достигнута нанометровая локальность определения от 10 до 100 нм, ана-

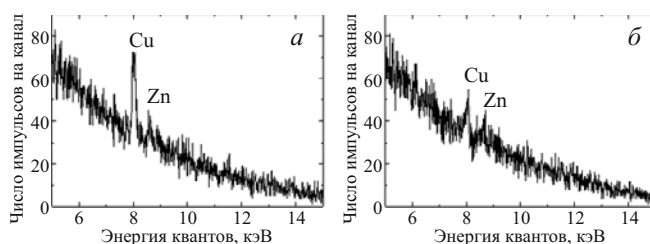


Рис. 5. Участки рентгеновских спектров вблизи линий K -серии меди и цинка: *а* — положение зонда соответствует точке 1 на рис. 4; *б* — положение зонда соответствует точке 2 на рис. 4

лизируемый микрообъем при определении большинства элементов составляет $10^{-18} - 10^{-19} \text{ см}^3$.

Второй подход основан на селекции составляющих аналитического сигнала при анализе отдельных наночастиц на массивной подложке с использованием линий K -серии определяемых элементов. В этом случае достигнута латеральная локальность порядка единиц нм и продольная локальность 20 – 60 нм. Минимально определяемая масса вещества составляет около $1 \cdot 10^{-21} - 2,5 \cdot 10^{-21} \text{ г}$, что соответствует 10 – 30 атомам определяемых элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. — М.: Мир, 1979.
2. Reimer L. Scanning electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis / Springer series in Optical Sciences. Vol. 45. 2nd edition. — Berlin – N.Y. – Heidelberg: Springer, 1998. — 529 p.
3. Pouchou J. L. X-Ray microanalysis of stratified specimens / Anal. Chim. Acta. 1993. Vol. 283. N 1. P. 81 – 97.
4. Куприянова Т. А., Филиппов М. Н. Определение легких элементов в электронно-зондовом микроанализе / Известия РАН. Серия физическая. 1998. Т. 62. № 3. С. 627 – 634.
5. Заблоцкий А. В., Кузин А. Ю., Михеев Н. Н. и др. Учет матричных эффектов при измерениях методом рентгеноспектрального микроанализа / Измерительная техника. 2013. № 7. С. 58 – 61.
6. Green M. The target absorption correction in X-ray microanalysis / X-ray Optics and X-ray Microanalysis. 1963. P. 361 – 377.
7. Дарзек С. А., Кузин А. Ю., Митюхляев В. Б. Экспериментальные исследования трехмерной реконструкции рельефных структур по стереоизображениям, полученным в растровом электронном микроскопе / Измерительная техника. 2016. № 8. С. 24 – 26.

Substances analysis

UDC 543.427.34

ELECTRON PROBE X-RAY SPECTRAL ANALYSIS OF NANOPARTICLES

© S. A. Darznez, V. B. Mityukhlyayev, P. A. Todua, and M. N. Filippov

Submitted February 9, 2017.

Two approaches to improving the resolution of electron-probe x-ray spectral microanalysis of the nanoparticle composition are considered. The first approach is based on the use of low (less than 5 keV)

energy of the probe electrons and characteristic radiation of the detected elements as analytical x-ray lines of *L*- and *M*-series. The second approach is based on the use of a part of the analytical signal attributed only to excitation by probe electrons. The lateral and longitudinal resolution thus attained are about 2 nm and 20 – 60 nm, respectively, the minimum detectable mass of the substance corresponds to 10 – 30 atoms of the elements to be determined.

Keywords: electron-probe x-ray microanalysis; resolution; detection limit; nanoparticles.

REFERENCES

1. **Reed S. J. B.** Electron Microprobe Analysis. 2nd edition. — Cambridge: Cambridge University Press, 1993. — 326 p.
2. **Reimer L.** Scanning electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis / Springer series in Optical Sciences. Vol. 45. 2nd edition. — Berlin – N.Y. – Heidelberg: Springer, 1998. — 529 p.
3. **Pouchou J. L.** X-Ray microanalysis of stratified specimens / Anal. Chim. Acta. 1993. Vol. 283. N 1. P. 81 – 97.
4. **Kupriyanova T. A., Filippov M. N.** Light elements determination in electron probe microanalysis / Izv. RAN. Ser. Fiz. 1998. Vol. 62. N 3. P. 627 – 634 [in Russian].
5. **Zablotskii A. V., Kuzin A. Yu., Todua P. A., et al.** The calculation of matrix effects in measurements by the X-ray spectrum microanalysis method / Measurement Tech. 2013. Vol. 56. N 7. P. 817 – 822.
6. **Green M.** The target absorption correction in X-ray microanalysis / X-ray Optics and X-ray Microanalysis. 1963. P. 361 – 377.
7. **Darzneq S. A., Kuzin A. Y., Mityukhlyev V. B., et al.** Measurement of the thickness nonuniformity of nanofilms using an electron probe method / Measurement Tech. 2016. Vol. 59. N 8. P. 822 – 825.