

**И.Б. БОРОВСКИЙ – РЕДАКТОР, ОППОНЕНТ****Микроанализ и растровая электронная микроскопия\****Доктор физ.-мат. наук, профессор И. Б. Боровский*

Невозможно с достаточной полнотой и надежностью решать огромное число научных и технических задач практически во всех областях знаний и в промышленности без использования результатов, получаемых локальными методами исследования и анализа.

Известно, что один из основных методов — локального рентгеноспектрального анализа был независимо и одновременно развит во Франции и СССР, но, к сожалению, зарубежные авторы мало использовали публикации советских ученых [1-18], содержащие важные теоретические и методические результаты, которые ниже кратко рассмотрены.

В настоящее время, кроме наиболее «старого» метода локального рентгеноспектрального анализа бурно развиваются и уже широко применяются методы: Оже-электронной спектроскопии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии характеристических потерь электронов, микроскопии, спектроскопии ион-ионной эмиссии, спектроскопии рассеянных первичных ионов, рамановская спектроскопия, спектроскопия пороговых потенциалов и ряд их модификаций (например, электронное, протонное, фотонное возбуждения рентгеновских, электронных спектров).

Максимальные параметры локальных методов следующие: локальная чувствительность от  $10^{-10}$  до  $10^{-20}$  г; локальность по глубине от 4-5 Å до 0,5-2 мкм; локальность в плоскости от 1-5 мкм (для массивных образцов) до 50 Å (для тонких образцов). Последние две характеристики существенно зависят от энергии возбуждающих электронов, протонов.

Перечисленным выше методам посвящены десятки монографий, сотни статей по основам методик, тысячи по вопросам применения локальных методов в физике твердого тела, полупроводниковой технике, биологии, медицине, материаловедении и т.д. Используя в своей работе локальные методы, необходимо поэтому, прежде всего, определить, каким из них или какой их совокупностью следует решать поставленную задачу, основываясь на предварительных «обзорных» исследованиях на СЭМ, ЛРСА, металл-микроскопе, на что справедливо обращено внимание в статье Филибера.

Но оказывается, что надо не только выбрать наиболее эффективный метод решения поставленных задач, не только правильно «угадать» основные рабочие параметры — напряжение  $E_0$  и ток, но и обосновать выбор расчетных формул для перехода от измеренных относительных интенсивностей на стандарте и образце к массовому (атомному) количественному содержанию определяемых элементов, пользуясь соответствующими наборами формул так называемых поправочных факторов. Эти поправочные факторы появляются из-за разницы в поглощении излучения и электронов в образце и стандарте  $F(\mu)$ , разницы в эффективном атомном номере образца и атомном номере стандарта  $F(Z)$ , величине коэффициента обратного рассеяния электронов, флуоресцентного возбуждения атомов анализируемого элемента  $F(v)$  за счет характеристических излучений элементами образца, участком непрерывного спектра. Эти факторы определяют теоретически, как правило, используя упрощенные модели или серии образцов известного состава; вводятся эти факторы мультипликативно, то есть общий поправочный фактор  $F_0 = F(\mu) \cdot F(Z) \cdot F(v)$ .

Однако численные эмпирические коэффициенты, полученные разными авторами, значительно различаются, что связано с недостаточно физически обоснованными допущениями или неправильной обработкой экспериментальных результатов. Полученные разными авторами поправочные факторы работают, как правило, в узких диапазонах энергии первичных электронов  $E_0$  и атомных номеров  $Z$ .

Общепринятые ZAF-процедуры, примененные к расчетам количественного содержания легких элементов, дают недопустимо большое (до 15 %) среднеквадратичное отклонение.

Ряд зарубежных исследователей добивались улучшения совпадений расчетных и экспериментальных данных, полученных на образцах известного состава, оптимизацией значений массовых коэффициентов поглощения с целью минимизации ошибки при вычислении концентрации.

Результаты количественных анализов, полученные при разных  $E_0$ , включались в построение одной гистограммы. Этого делать нельзя. Действительно, применение какой-либо совокупности формул для расчета концентрации при выбранном  $E_0$  должно быть обосновано, поскольку

\* Из предисловия к одноименному сборнику переводов с французского. М.: Металлургия, 1985. 407 с. В сокращении. Редакция Троневоу Н.В

$F_0$  зависит от  $E_0$ ; расхождение в величинах поправочной поправки  $F_0$ , рассчитанной разными методами, растет с ростом  $E_0$  и  $\mu$  [14].

Надо также иметь в виду, что  $F(\mu)$  при разных  $\mu$  для сильно и слабо поглощающих систем имеет разный ход в зависимости от  $E_0$ .

Следовательно, для правильного выбора поправочного фактора при расчете количественного содержания легких элементов необходимо предварительно определить ход изменения  $F(\mu)$  и  $F_0$  в зависимости от  $E_0$ . Некоторые исследователи пытались улучшить совпадение теоретических и экспериментальных результатов подгонкой численных коэффициентов во всех трех поправочных факторах, что также вызывает возражения.

Невнимательный, а иногда и упрощенный подходы к оценке влияния экспериментальных факторов при анализе образцов с известными физическими свойствами могут сильно снижать точность количественного анализа.

В поправочные факторы входят величины, независимые и зависящие от процентного содержания анализируемого элемента. Влияние величин, независимых от процентного содержания анализируемого элемента, но влияющих на результаты количественного анализа, сводятся в основном к следующему.

Для  $Q_i$  - поперечного сечения процесса неупругого рассеяния ( $i = K, L, M, \dots$ ) вероятность перехода атома в заданное состояние возбуждения - сечение ионизации  $i$ -того атомного уровня - обычно используют формулу Бете или одну из ее модификаций, дающие удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений при перенапряжениях  $U = E_0/E_i \geq 3 \div 7$ . Особенно важно уметь правильно вычислять  $Q_i$  при сравнении линий разных серий, а также при выборе оптимальной величины  $E_0$ .

Работая с монокристаллическими образцами, необходимо иметь в виду, что выходы флуоресценции могут изменяться почти на порядок (эффект Бормана, каналирование). Результаты измерений могут искажаться «ориентационной» зависимостью  $\lambda$  и  $J$  для атомов в монокристаллах [9]. Линии (полосы) характеристического рентгеновского спектра испускания состоят из совокупности перекрывающихся отдельных компонент, вырожденных по энергии, но отличающихся направлением вектора поляризации в пространстве. Если за счет симметрии кристаллической решетки частично или полностью будет снято вырождение с  $np$ -,  $nd$ -состояний, то можно погасить одну из компонент линии, так сориентировав монокристалл относительно кристалла-анализатора, чтобы вектор дипольного момента был направлен на кристалл-анализатор. Для слоистых монокристаллов изменение интенсивности линий, вызванное переходом типа  $1s - 3p$ , составляет от 5 до 40 %, а изменение  $E_0$  -  $0,5 \div 2$  эВ. Эффект ана-

логичный, но связанный с относительной ориентацией электрического вектора возбуждающего излучения и составляющей волнового вектора  $K$ , наблюдается на рентгенофотоэлектронных и Оже-электронных спектрах СХП.

В соединениях со свойствами полупроводников, например, в полупроводниках типа GaAs, смещение линии электронного спектра по энергиям может быть обусловлено изменением положения границы Ферми в результате «изгиба» зон; все возможные смещения по  $\lambda$  необходимо учитывать и в связи с этим изменением изменять углы Вульфа-Брэгга для того, чтобы выйти на максимум интенсивности линии с изменившейся  $\lambda$ .

С небольшой натяжкой к этой же группе величин можно отнести среднюю длину свободного пробега электронов с энергией в интервале  $50 \div 2000$  эВ. Знать величины  $\Lambda$  надо для учета ослабленного потока Оже-электронов, для определения «глубины», на которой определено количественное содержание данного элемента.

Тривиальными требованиями при проведении анализов являются: обеспечение постоянства  $E_0$ ,  $i$  и высокого ( $\sim 10^{-9} \div 10^{-8}$  Па) вакуума, для всех методов электронной спектроскопии. Если можно было бы ограничиться только этими условиями для получения надежных результатов, то анализ с электронным возбуждением не представлял бы слишком сложной проблемы.

Однако следующий ряд явлений делает обработку экспериментальных данных очень сложной задачей.

Линии характеристического и электронного спектра появляются всегда на некотором фоне - непрерывном спектре. Распределение интенсивности этого фона существенно зависит от  $E_0$ ,  $Z$  и толщины образца. Правильно провести фон не всегда удается однозначно.

При электронном возбуждении на образце могут проходить химические реакции (в том числе и десорбция), обусловленные взаимодействием электронов с атомами анализируемого объекта. Наличие ионизирующих агентов (даже ионизационного манометра при выключенном пучке) увеличивает скорость образования оксидов, например, на два-три порядка для  $SiO_2$  и на четыре-пять порядков для GaAs. При плохой проводимости образца происходит его нагрев под пучком, активизируются диффузионные процессы.

Наряду с полезными для анализа процессами ионного травления при изучении распределения элементов по глубине, очисткой поверхности от загрязнения может происходить «размытие» и связанное с ним искусственное увеличение толщины переходного слоя между двумя фазами, между разноэлементными слоями; далее имеет место избирательность травления в зависимости от энергии ионов  $Ar^+$  и от  $Z$  (при данном  $E_0$  выход атомов на один ион изменяется на один порядок

при изменении  $Z$  от 3 до 89), скорость травления зависит от угла между пучком ионов  $Ar^+$  и плоскостью образца; ионы  $Ar^+$  могут имплантироваться в образец, выбивать с поверхности целые кластеры; «продвигать» атомы образца из верхних слоев в нижние.

Большую роль играет правильная юстировка рентгеновских спектрометров. Необходимо, чтобы центр образца относительно центра кристалла-анализатора находился в так называемой области отражения, вне которой интенсивность отражения от кристалла резко падает [10].

Влияние электропроводности анализируемого объекта до самого последнего времени рассматривалось совершенно недостаточно. В большинстве методов рентгеновской и электронной спектроскопии, используемых для аналитических целей, поверхность непроводящего объекта покрывается тонким ( $5\div 30$  нм) слоем напыленного металла или углерода. Практически во всех работах толщина пленок выбирается с учетом необходимости малой потери интенсивности рентгеновского или электронного излучения и стабильной работы прибора. Иногда на поверхность образца наносят металлические сетки или «облучают» ее потоком медленных электронов (примерно 100 эВ) от специальной катодной пушки.

Однако напыление пленки меняет  $\eta$ -коэффициент обратного рассеяния падающих электронов, а также их энергию.

Величина  $\eta$  изменяется вследствие изменения  $Z_{эфф}$ , зависящего от среднего значения  $Z$  образца, материала и  $Z$  напыленной пленки. Так, например, для железа с угольной пленкой толщиной 30 нм при  $E_0 = 15$  кэВ  $Z_{эфф} = 21$  вместо 26, а для меди  $Z_{эфф} = 27$  вместо 29. Ошибка в определении  $\eta$  может привести к ошибкам в расчете количественного содержания элементов на  $2\div 5\%$  [11].

Если при анализе использовать эталоны в виде чистых элементов, то существенную ошибку можно внести за счет неправильного определения значения  $E_0$ , из-за «наведенного» на поверхность заряда. Оценить величину «наведенного заряда» в локальной области наиболее просто из эксперимента. Расчетом можно определить только порядок  $\Delta E_0$  - величины изменения  $E_0$ , поскольку неизвестными являются локальная проводимость, теплопроводность и размер области. При токе  $10^{-8} \div 10^{-7}$  А,  $E_0 = 15$  кэВ в зависимости от  $p$  объекта дельта  $E_0$  может иметь величину от 0,1 до 0,6 кэВ [11]. Таким образом, эталон — чистый элемент и образец фактически будут измеряться при различных  $E_0$ , что приведет к относительной ошибке в определении содержания элементов от 5 до 20 %. В работе [12] описывается новый эффект влияния освещения ZnS-образца (изменение сопротивления за счет влияния фотопроводимости). Изменение фотопроводимости обуславливается изменением  $E_0$  того же порядка, что

и рассмотренное решение ( $\Delta E_0 = 0,1\div 0,4$  кэВ). Из-за влияния электропроводности на  $E_0$  с образованием локального заряда следует, что для точного количественного анализа нельзя пользоваться стандартными образцами с существенно разными физическими свойствами. Надо учитывать также возможное влияние фотопроводимости, которое может менять сопротивление образца в зависимости от условий проведения эксперимента.

Если обобщить огромный фактический материал по локальным методам анализа и исследования, то можно утверждать, что только при массовых контрольных анализах стандартной продукции и при анализе однотипных образцов можно ограничиться результатами количественных или полуколичественных методов, включающих изучение распределения элементов по площади и глубине.

В подавляющем большинстве фундаментальных исследований и во многих случаях разработки режимов технологических процессов необходимо иметь не только результаты количественного элементного состава в микрообъемах вещества, поверхностных слоях ангстремных толщин, но и определять состояние атомов, характер межатомных связей.

### Примечание Н.В. Троневой

Сомнительны перспективы применения так называемого «безэталонного» способа РСМА [13] для массового локального количественного анализа. В лучшем случае его можно использовать для полуколичественного определения однородных проводящих сплавов. Вообще сам термин «безэталонный» не очень удачен и чреват большими погрешностями.

Своеобразной, гораздо более точной и более производительной альтернативой «безэталонному» способу [13] можно назвать «способ гипотетических» (или «виртуальных») эталонов [15]. Кроме всего прочего, он позволяет определять малые содержания примесей в многокомпонентных образцах полупроводников, минералах, породах и рудах [16, 17].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Батырев В.А. Рентгено-спектральный микрозондовый анализ. М: Металлургия, 1982. 151 с.
2. Кальнер В.Д., Зильберман А.Г. Практика микрозондовых методов исследования металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 215 с.
3. Конников С.Г., Сидоров А.Ф. Электронно-зондовые исследования полупроводниковых материалов и приборов. М.: Энергия, 1978. 250 с.
4. Васичев Б.Н. Электронно-зондовый микроанализ тонких пленок. М.: Металлургия, 1977. 240 с.
5. Гиммельфарб Ф.А. // Проблемы аналитической химии. Т. IV. М.: Наука, 1977. С. 255-279 .

6. Бердичевский Г.В., Лаврентьев Ю.Г., Чернявский Л.И. // Геология и геофизика. 1977. № 3. С. 153-158.
7. Тронева Н.В., Падчин Ю.Г. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1980. № 23. С. 232 -242.
8. Бацелев С.И., Бернер А.Н., Гиммельфарб Ф.А. и др. // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46, № 6. С. 507-512.
9. Боровский И.Б., Матыскин В.Н. // ДАН СССР. 1970. Т. 192. С. 63-65.
10. Дицман С.А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1960. Т. 74. С. 376-380.
11. Куприянова Т.А., Сысоева Н.Н. // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46, № 2. С. 117-120.
12. Куприянова Т.А. // Ж. аналит. химии. 1981. Т. 36. С. 2132-2137.
13. Куприянова Т.А., Дицман С.А. // Заводская лаборатория. 1970. Т. 36, № 11. С. 1340-1342 .
14. Боровский И.Б., Козлёнков А.И., Болохова Т.А. // Тез. Международ. конф. в Тулузе по оптике рентгеновских лучей и микроанализу. 1983.
15. Тронева Н.В., Маслов В.П. // Заводская лаборатория. 1972. Т. 38, № 8. С. 947-951.
16. Тронева Н.В., Цепин А.И. // Рентгеноспектральный анализ с электронным зондом в минералогии. Л.: Наука, 1980. С. 13-28.
17. Боровский И.Б., Деев А.Н., Марчукова И.Д. // Геология рудных месторождений. 1969. № 6. С. 69-73.
18. Игамбердиев Ш.Х., Методика выявления систематических погрешностей при количественном рентгеноспектральном микроанализе минералов и сплавов // Оптика рентгеновских лучей и микроанализ. Л.: Машиностроение, 1976. С. 160-163.

### Дополнительная литература

19. Илюшин А.С. Кафедра физики твердого тела Московского университета (очерк истории ). М.: Физический факультет МГУ, 2002. 210 с.
20. Материалы VI Всесоюзной конференции по рентгеноспектральному анализу. Краснодар, 2008 , 280 с.
21. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007, 240 с.
22. Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф., Суворова Л.Ф. Рентгено-спектральный электроннозондовый микроанализ природных объектов. Новосибирск, Наука, 2000. 223 с.
23. Тронева Н.В., Тронева М.А., Электроннозондовый микроанализ неоднородных поверхностей в свете теории распознавания образов. М.: Металлургия, 1996. 208 с.
24. Лапутина И.П. Микронзонд в минералогии. М.: Наука, 1991, 139 с.
25. Трапезников В.А., Шабанов И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких слоев конденсированных систем. М.: Наука, 1988. 199 с.

26. Гиммельфарб Ф.А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. М.: Металлургия, 1986. 152 с.
27. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов / Под редакцией Остроумова Г.В. М.: Недра, 1979. 400 с.
28. Практическая растровая электронная микроскопия / Пер. с англ. под ред. Петрова В.И. М.: Мир, 1978. 656 с.
29. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа / Пер. с англ. под ред. Боровского И.Б. М.: Наука, 1973. 311 с.
30. Электронно-зондовый микроанализ / Пер. с англ. под ред. Боровского И.Б. М.: Мир, 1974. 260 с.
31. Нефедов В.В., Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. Справочник М.: Химия, 1984. 256 с.
32. Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 287 с.
33. Налимов В.В. Теория эксперимента. М.: Наука, 1971. 208 с.
34. Боровский И.Б. Физические основы рентгеноспектральных исследований. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1956. 463 с.
35. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 386 с.
36. Материалы VII Международной конференции (Москва - Киев, 1974) «Оптика рентгеновских лучей и микроанализ»: Л.: Машиностроение, 1976. 359 с.
37. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.

*P.S.* С избытком работает фантазия И.Б. Боровского как учёного физика, прогнозируя перспективы дальнейшего развития неdestructивных локальных методов рентгеновской и электронной спектроскопии в направлении новых путей развития геогенезиса, технологии металлургии, машиностроения, химической промышленности.

Основным в методологии является использование источников возбуждения спектров, относительных интенсивностей аналитических линий спектров, их зависимости от состава, структуры и свойств анализируемых образцов и от физико-математического статистического подхода к методике выполнения массовых количественных измерений с учетом неоднородностей образцов, их физических свойств и математической обработки многомерного потока.

**Доктор технических наук**  
**Н.В. Тронева**  
Москва. 16.07.09  
student.2009@smt.ru