Федеральное агентство
по техническому регулированию и метрологии

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВНИИМС»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации МВИ

№ 702/03-09

Методика измерений *структуры поверхности и элементного состава образцов*
при необходимости указывают объект и метод измерения

разработанная *Учреждением Российской Академии Наук Институтом физики твердого тела РАН*
наименование организации (предприятия) разработавшей МВИ

и регламентированная в *«Методика измерений структуры поверхности и элементного состава образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа» Шифр методики SUPRA*
обозначение и наименование документа

Аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 «ГСИ. Методики выполнения измерений», аттестация осуществлена по результатам *Метрологической экспертизы материалов по*
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке МВИ,
разработке МВИ в соответствии с п.6.4 ГОСТ Р 8.563
теоретическое или экспериментальное исследование МВИ и другие виды работ

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками, приведенными в Приложении настоящего свидетельства

Диапазон измерений, характеристики погрешности измерений (неопределенность измерений)

и (или) характеристики составляющих погрешности (при необходимости нормативы контроля)

Зам. директора ФГУП «ВНИИМС» _____ В.Н. Яншин

Начальник отдела 702 ФГУП «ВНИИМС» _____ Д.В. Корнеев

«10» ноября 2009 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству об аттестации № 702/03-09

Измеряемая величина	Пределы измерений	Абсолютная погрешность измерений
Размер частиц и включений	$(5 \div 10^6)$ нм	3 нм
Относительное количество химического элемента (№№ с 4 по 92 в периодической таблице элементов)	$(0.05 \div 0.95)$ весовых долей	0.02 весовой доли

Начальник отдела 702 ФГУП «ВНИИМС» _____ Д.В. Корнеев

«10» ноября 2009 г.

Российская Академия Наук

Учреждение Российской Академии Наук
Институт физики твердого тела РАН

«Утверждаю»

Руководитель РЦКП ИФТТ РАН
Зам. директора ИФТТ РАН

_____С.И.Бредихин

Методика измерений структуры поверхности и элементного состава образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа

Шифр методики SUPRA

РАЗРАБОТЧИКИ:

С. н. с. ЛСИ, к. ф.-м. н.	_____	Матвеев Д.В.
должность, научное звание	подпись	ф.и.о.
С. н.с. ЛСИ, к. т. н.	_____	Мазилкин А.А.
должность, научное звание	подпись	ф.и.о.

Сведения о документе

Разработан:

Учреждение Российской Академии Наук

Институт физики твердого тела РАН

Старший научный сотрудник Лаборатории структурных исследований, к.ф.-м.н. Д. В. Матвеев

Старший научный сотрудник Лаборатории структурных исследований, к.т.н. А.А. Мазилкин

«05» ноября 2009 г.

Методика измерений структуры поверхности и элементного состава образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа (Сканирующий электронный микроскоп SUPRA 50VP, оснащенный приставкой для энергодисперсионного микроанализа OXFORD instruments)
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 и МИ 2336-95, ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002.

Настоящий документ не может быть тиражирован и распространен без разрешения Учреждения Российской Академии Наук Институт физики твердого тела РАН

Содержание

Введение 6
1. Назначение методики (метода) измерений 6
2. Средства измерения, вспомогательные средства 7
2.1. Оборудование для пробоподготовки. 7
2.2. Средство измерений. 7
2.3. Источники приборных погрешностей. 8
3. Метод измерений 8
3.1. Принцип работы метода РЭМ. 8
3.2. Физические основы рентгеноспектрального микроанализа 11
3.3. Статистическая основа расчета точности и чувствительности 12
3.4. Диапазон измерений, точность метода 15
4. Требования безопасности 15
5. Требования к квалификации операторов 15
6. Условия выполнения измерений 16
6.1. Требования к помещению. 16
6.2. Требования к образцу. 16
6.3. Требования к ходу выполнению измерений. 16
7. Подготовка и выполнение измерений 16
7.1. Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним 16
7.2. Установка образцов в колонне микроскопа 17
7.3. Выбор участка для анализа 17
7.4. Выполнение измерений 17
8. Обработка результатов 17
9. Оформление результатов измерений 17
Приложение 18

Введение

Современный сканирующий микроскоп высокого разрешения (до 1 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 2 мм) Zeiss Supra 50 VP. Ускоряющее напряжение от 100 В до 30 кВ, максимальное увеличение от 20 до 900000. Микроскоп оснащен несколькими детекторами вторичных электронов: стандартным детектором вторичных электронов Эверхарта-Торнли (SE), детектором вторичных электронов низкого вакуума (VPSE) для исследования непроводящих образцов, которые расположены в камере сбоку от исследуемых объектов и детектором вторичных электронов (In-lens), встроенным непосредственно в пушку микроскопа над объективной линзой. In-lens детектор регистрирует вторичные электроны, которые при выходе из образца не откланяются от траектории падающего пучка, при этом размер области, из которой испускаются вторичные электроны имеет размер порядка 1 нм, что позволяет получать изображение с высоким разрешением. Детектор низкого вакуума VPSE, вакуумный режим от 2 Па до 133 Па. Для отвода заряда используется сухой азот. Принцип работы:

Разреженная газовая атмосфера в камере с образцом создает область взаимодействия электронов с молекулами разреженного газа между поверхностью образца и кончиком объективной линзы, откуда выходят электроны. В этой области, высокоэнергичные электроны первичного пучка соударяются с молекулами газа и ионизируют их. Образованные таким образом ионы компенсируют отрицательный заряд на образце. Детектор вторичных электронов в VP-режиме работает в три стадии. Первый шаг-образование вторичных электронов на поверхности образца, генерируемых первичным пучком. При выходе из образца эти вторичные электроны взаимодействуют с молекулами газа и образуют следующие вторичные электроны, которые ускоряются электрическим полем по направлению к детектору VPSE. На третьей стадии вторичные электроны сталкиваются с каскадом заряженных частиц, образованных электронами первичного пучка, при этих столкновениях образуются фотоны, которые и детектируются VPSE-детектором. Недостатком является то, что часть электронов пучка рассеиваются молекулами, что приводит к ухудшению локальности и как следствие худшему разрешению деталей образца.

Возможность получать изображения исследуемых объектов с высоким разрешением и проводить элементный анализ выбранных участков (структурных составляющих) позволяет эффективно использовать сканирующий электронный микроскоп для диагностики продукции наноиндустрии. Использование специализированных стандартных образцов позволит повысить качество и достоверность проводимых измерений.

1. Назначение методики (метода) измерений

Электронный микроскоп позволяет:

Непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений от 10 до 50000 и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется как для ПЭМ выполнение сложных и длительных операций по изготовлению специальных объектов - реплик, прозрачных для электронного луча. Исключается возможность погрешностей вследствие деформации реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча.

На РЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. При этом отпадает необходимость в разработке специальных прицельных методов. Переход от малых увеличений к большим на РЭМ осуществляется быстро и просто. Возможность быстрого изменения увеличения в процессе работы микроскопа от 10 до 50000 позволяет легко устанавливать полезное увеличение. Оно определяется как

$$M_{пол} = 200/d,$$

где d - диаметр соответствующего элемента изображения в микронах. Нужно также учитывать, что изображение будет точно сфокусировано, когда область зондирования пучком на образце меньше, чем размер элемента изображения.

РЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например, изломов.

РЭМ снабжен микроанализаторам химического состава, что позволяет получать более полную информацию о поверхности изделия:

качественного и количественного анализа химического состава для идентификации различных фаз и включений;

анализа распределения элементов с целью изучения дендритной ликвации, микросегрегаций и т.п.;

определения толщины различных покрытий на изделиях, а также исследования диффузионных процессов, например, при химико-термической обработке, спекании порошковых материалов и т.д.

В общем случае РСМА может быть использован для анализа металлов, стекол, керамики, различных композиционных материалов, а также широкого класса органических и биологических образцов.

2. Средства измерения, вспомогательные средства

Для реализации данной методики необходимо как основное средство измерения (сканирующий электронный микроскоп, оснащённый приставкой для рентгеноспектрального микроанализа), так и набор вспомогательного оборудования для пробоподготовки.

2.1. Оборудование для пробоподготовки.

На РЭМ могут исследоваться как шлифы, так и поверхности объектов без предварительной подготовки. Изготовление шлифов к исследованию в РЭМ производится следующим образом. На первом этапе производится резка образцов механическим или анодно-механическим способом. На втором этапе срез образца проходит несколько стадий последовательной обработки: грубое механическое шлифование на наждачных кругах, тонкое ручное шлифование на наждачной бумаге и окончательное механическое полирование на кругах. При замене шлифовальной бумаги на бумагу другого номера, образец следует повернуть на 90^0, чтобы риски при шлифовании на более мелкой бумаге были направлены перпендикулярно ранее образованным рискам при шлифовании на более крупной бумаге.

Шлиф для микроструктурного анализа считается подготовленным качественно, если его поверхность имеет зеркальный вид без единой, даже незначительной, риски или царапины.

Большая глубина резкости изображения в РЭМ позволяет получать дополнительную информацию, проводя глубокое травление шлифов. В то же время при получении изображений в отраженных электронах шлифы травлению не подвергаются. Размеры образцов для РЭМ определяются габаритами камеры микроскопа. Образцы должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании непроводящих ток материалов - диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводного материала - золота, графита и т.д. При работе с органическими материалами нужно учитывать, что при длительном контакте зонда с образцом, возможно, его термическое разрушение.

Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуется проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука. При проведении топографических исследований нельзя допускать окисления поверхностей излома.

2.2. Средство измерений.

Сканирующий электронный микроскоп SUPRA 50VP представляет собой стационарный прибор. Прибор изготавливается в различных комплектациях. Минимальная комплектация СЭМ для осуществления исследования структуры и микроанализа элементного состава структурных составляющих материалов методом представлена в таблице 1.

Прибор состоит из электронно-оптической системы (колонна микроскопа), гониометрического столика (перемещение держателя с образцом в 3-х ортогональных направлениях и его наклон вокруг одной из осей), электронных блоков управления системами микроскопа и специализированного программного обеспечения. Обработка и хранение изображений осуществляются с помощью поставляемого программного обеспечения, устанавливаемого на персональный компьютер.

Таблица 1.
Минимальная комплектация сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50VP.

Наименование		Характеристики	Описание
1	Сканирующий электронный микроскоп SUPRA 50VP №2481	Ускоряющее напряжение: 30 кВ Источник электронов: термополевая пушка Разрешение: 10 Å*.	Получение изображения структуры исследуемого образца
2	Рабочая камера	Диаметр 330 мм, высота 270 мм; Столик: X/Y = 130 мм, Z = 50 мм, наклон -30° ÷ +70°, вращение 360°	Перемещение и наклон закреплённого в держателе образца
3	Встроенные детекторы	1) In-lens SE 2) Детектор вторичных электронов Эвернхарта-Торнли 3) ИК-камера для обзора рабочей камеры 4)Энергодисперсионный спекргометр	Получение изображения структуры исследуемого образца и определение химического состава
4	Управляющий компьютер	Установленные программы «INCA Energy+» «SmartSEM»	Управление системами микроскопа и анализ спектров
5	Комплект юстировочных образцов	Частицы Au, напылённые на углеродную реплику («Cross-grating»); Набор из 60 стандартов для рентгеноспектрального анализа.	Настройка, юстировка и проверка функционирования микроскопа.

* Максимальное разрешение микроскопа (паспортная характеристика). Максимальное пространственное разрешение при энергодисперсионном анализе зависит от минимального диаметра пучка электронов. Диаметр пучка не является паспортной характеристикой.

2.3. Источники приборных погрешностей.

Ускоряющее напряжение микроскопа: Увеличение ускоряющего напряжения приводит к росту соотношения «пик/фон» в пике характеристических потерь энергии электронов. Вследствие этого ожидается, что можно будет определить слабую интенсивность пика в области высоких потерь энергии (более 1000 эВ), которые с трудом определяются при более низком ускоряющем напряжении.

Источник электронов микроскопа: Источником электронов в сканирующем электронном микроскопе может служить термоэмиссионная пушка (гексаборид лантана (LaB_6), вольфрамовая нить (W)) или термополевая пушка. Термоэмиссионные пушки более дёшевы, проще в обслуживании, но имеют худшие характеристики по сравнению с термополевой пушкой. Разброс электронов в начальном пучке по энергиям в термоэмиссионной пушке составляет 2.3 эВ (W) или 1.5 эВ (LaB_6), тогда как в термополевой пушке — 0.6-0.8 эВ. Также термополевая пушка позволяет получить электронный пучок минимального диаметра около 1 нм, тогда как термоэмиссионная пушка даёт пучок 5-20 нм. Размер пучка определяет пространственное разрешение метода.

Энергетическое разрешение энергодисперсионного спектрометра определяет минимальную ширину (в эВ) выявляемого пика.

3. Метод измерений

3.1. Принцип работы метода РЭМ.

Принцип действия основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов - зондом. Как показано на рис1. в результате взаимодействия электронов 1 с образцом (веществом) 2 генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных 3, вторичных 4, Оже-электронов 5, поглощенных 6, прошедших через образец 7, а также излучений: катодолюминесцентного 8 и рентгеновского 9.

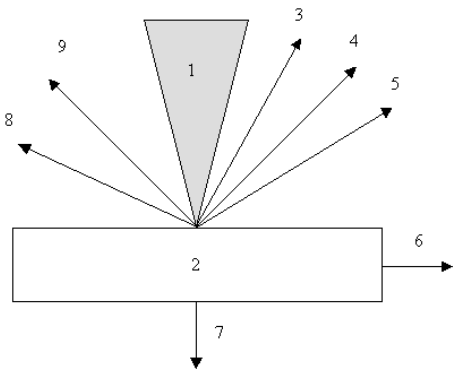

Рис. 1. Эффекты взаимодействия электронного луча с объектом.1 – электронный луч, 2 – объект, 3 – отраженные электроны, 4 – вторичные электроны, 5 – Оже-электроны, 6 – ток поглощенных электронов, 7 – прошедшие электроны, 8 – катодолюминесцентное излучение, 9 – рентгеновское излучение.

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации. Важнейшей характеристикой любого микроскопа является его разрешающая способность. Она определяется: 1 - площадью сечения или диаметром зонда, 2 - контрастом, создаваемым образцом и детекторной системой, 3 - областью генерации сигнала в образце. Диаметр зонда в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и прежде всего электронной оптики. В современных РЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5...10 нм. Влияние контраста на разрешающую способность проявляется в следующем. Формирование контраста в РЭМ определяется разностью детектируемых сигналов от соседних участков образца, чем она больше, тем выше контраст изображения. Контраст зависит от нескольких факторов: топографии поверхности, химического состава объекта, поверхностных локальных магнитных и электрических полей, кристаллографической ориентации элементов структуры. Важнейшими из них являются топографический, зависящий от неровностей поверхности образца, а также композиционный, зависящий от химического состава. Уровень контраста определяется также и эффективностью преобразования падающего на детектор излучения, которое создает сигнал на его выходе. Если получаемый в итоге контраст недостаточен, то его можно повысить, увеличив ток зонда. Однако большой поток электронов в силу особенностей электронной оптики не может быть хорошо сфокусирован, то есть диаметр зонда возрастет и, соответственно, снизится разрешающая способность.

Другой фактор, ограничивающий разрешение, зависит от размеров области генерации сигнала в образце. Схема генерации различных излучений при воздействии электронного пучка на образец представлена на рис.2. При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Участок образца, в котором первичные электроны тормозятся до энергии E=0, имеет грушевидную форму. Боковое расширение электронного пучка в образце в этом случае имеет величину от 1 до 2 мкм, даже когда зонд имеет диаметр 10 нм. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка. В связи с этим процессы рассеивания электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений, получаемых в отраженных, вторичных и поглощенных электронах.

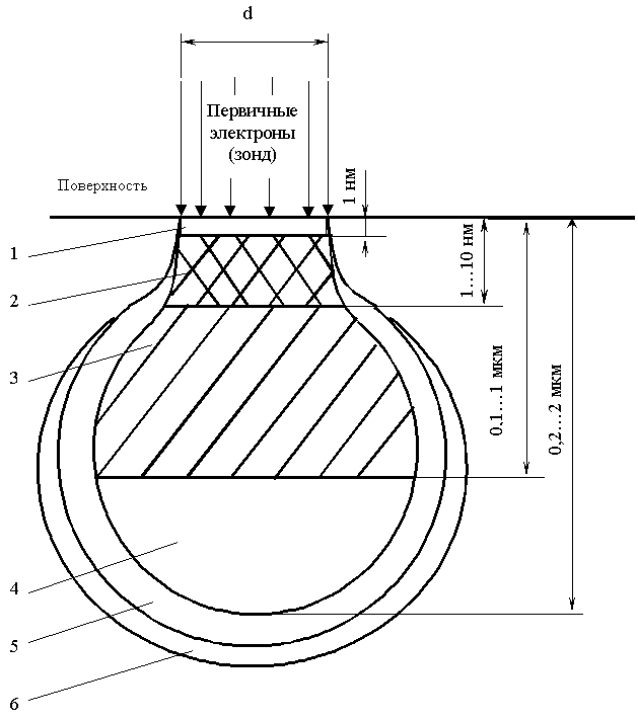

Рис. 2. Области сигналов и пространственное разрешение при облучении поверхности объекта потоком электронов (зонд). Области генерации: 1 – Оже-электронов, 2 – вторичных электронов, 3 – отраженных электронов, 4 – характеристического рентгеновского излучения, 5 – тормозного рентгеновского излучения, 6 – флуоресценции.

Микроскоп SUPRA 50 VP оснащен несколькими детекторами вторичных электронов: стандартным детектором вторичных электронов Эверхарта-Торнли (SE), детектором вторичных электронов низкого вакуума (VPSE) для исследования непроводящих образцов, которые расположены в камере сбоку от исследуемых объектов и детектором вторичных электронов (In-lens).

Вторичные электроны. Первичные электроны, проникающие в образец, взаимодействуют с электронами внешних оболочек атомов объекта, передавая им часть своей энергии. Происходит ионизация атомов образца, а высвобождающиеся в этом случае электроны могут покинуть образец и быть выявлены в виде вторичных электронов. Они характеризуются очень малой энергией до 50 эВ и поэтому выходят из участков образца очень близких к поверхности (рис. 2). Глубина слоя, дающего вторичные электроны, составляет 1...10 нм. В пределах этого слоя рассеивание электронов пренебрежимо мало, и поэтому при получении изображений во вторичных электронах разрешающая способность определяется прежде всего диаметром первичного зонда. Вторичные электроны обеспечивают максимальную в сравнении с другими сигналами разрешающую способность порядка 5...10 нм. Поэтому они являются в РЭМ главным источником информации для получения изображения поверхности объекта, и именно для этого случая приводятся паспортные характеристики прибора. Количество образующихся вторичных электронов слабо зависит от атомного номера элемента. Основным параметром, определяющим выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность объекта. Таким образом, вариации наклона микроучастков поверхности вызывают резко выраженные изменения в выходе вторичных электронов. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности. С целью увеличения эмиссии вторичных электронов часто образец устанавливается под углом к оси зонда. При этом будет ухудшаться резкость изображения – его размытее по краям. Для ее исправления в РЭМ предусмотрена система компенсации угла наклона. Метод наклона образца применяют при исследовании плоских объектов (металлографических шлифов и др.). Для образцов с сильно развитым рельефом полностью провести коррекцию угла наклона не удается.

В качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта-Торнли. Схема детектора представлена на рис. ,. Коллектор 1 имеет положительный потенциал, приблизительно +250 В, благодаря чему траектории вторичных электронов искривляются и они попадают в коллектор. На первичные и отраженные электроны, имеющие высокие значения энергии, этот потенциал существенного влияния не оказывает.

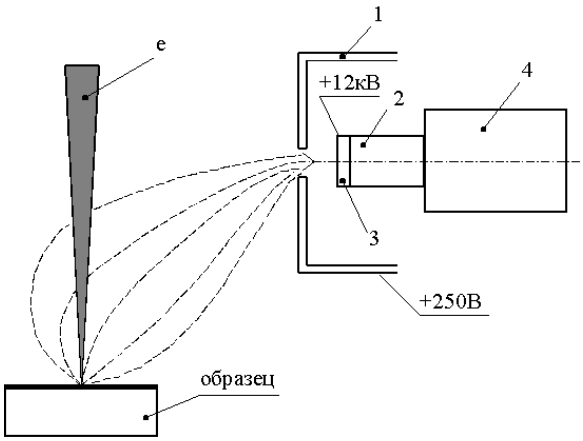

Рис. 3. Схема детектора эмитированных электронов Эверхарта-Торнли.
1 – коллектор, 2 – световод, 3 – сцинтиллятор, 4 – фотоумножитель.

Внутри коллектора электроны ускоряются. Для этого на сцинтиллятор 3 подается высокое напряжение порядка 12 кВ. Его влияние на электронный зонд экранируется корпусом коллектора. Вследствие ускорения вторичные электроны получают достаточную энергию, чтобы вызвать световое излучение материала сцинтиллятора, которое по световоду 2 попадает на фотоумножитель 4, где преобразуется в электрический сигнал. Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране при использовании вторичных электронов определяется топографическим контрастом. Характерная особенность топографического контраста в РЭМ - повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа поверхности образца, вызывается увеличением выхода электронов с этих участков.

Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхность излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление композиционного контраста. Однако он относительно невелик.

3.2. Физические основы рентгеноспектрального микроанализа

Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Рентгеноспектральный микроанализ основан на тех же принципах, что и «обычный» эмиссионный рентгеноспектральный анализ. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) также используют два типа спектрометров (бескристалльный либо с кристаллом-анализатором). Отличие РСМА в том, что возбуждение первичного излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким электронным зондом, подобным используемому в РЭМ. Поэтому базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа.

При взаимодействии электронного зонда с образцом (рис. 1 и 2) одним из возможных возбуждаемых сигналов является рентгеновское излучение, которое можно разделить на тормозное и характеристическое.

Тормозное рентгеновское излучение возникает вследствие торможения первичных электронов в электрическом (кулоновском) поле атомов анализируемого материала. Кинетическая энергия первичных электронов в этом случае частично или полностью преобразуется в энергию рентгеновского излучения . Соответственно излучение имеет непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии падающего электрона и поэтому его еще называют непрерывным рентгеновским излучением. При рентгеноспектральном микроанализе тормозное излучение нежелательно, так как вносит основной вклад в увеличение уровня фона и не может быть исключено. Это вызывает необходимость оптимизации условий возбуждения излучения для получения наиболее высокого соотношения сигнал/фон и, следовательно, увеличения чувствительности прибора.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних К-, L- или М-оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения .

Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает

дискретный линейчатый спектр. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (K-, L-, M- серии)

По закону Мозли, для рентгеновских линий внутри одной серии существует прямая зависимость энергии излучения и атомного номера химического элемента:

$$E = p\,(Z - q)^2,$$

где E – энергия, Z – атомный номер эмитирующего атома (q – константы).

Если можно определить энергии или длины волн эмитированного спектра, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце. Это основа рентгеноспектрального анализа. Если по характеристическому спектру можно определить интенсивность линий участвующих элементов (как правило, а-линий) и измерить их интенсивность, то на этой основе можно выполнить количественный анализ элементов.

Количественный рентгеноспектральный анализ обычно проводится методом трех поправок (ZAF), предложенный Кастеном. В основе метода лежит измерение в одинаковых условиях интенсивности рентгеновского излучения i-того элемента образца (J_i) и эталона известного состава, содержащего данный элемент ($J_{(i)}$) за вычетом величины интенсивности тормозного рентгеновского излучения – фона. Весовая концентрация C_i элемента i определяется как:

$$C_i = (ZAF)_i J_i / J_{(i)} C_{(i)},$$

где $C_{(i)}$ – весовая доля элемента в эталоне; Z_i – поправка на разницу в среднем атомном номере между образцом и эталоном, обусловлена отражением и торможением электронов; A_i – поправка на поглощение рентгеновского излучения в образце, определяется энергией зонда, углом выхода рентгеновского излучения и массовым коэффициентом поглощения для интересующего элемента в образце; F_i – поправка на флюоресценцию за счет вторичного возбуждения рентгеновского излучения элемента i излучением других элементов и тормозным излучением.

Для определения величин поправок используются различные методы расчета, которые отличаются различной степенью точности, границами применимости и продолжительностью операций. Современная аппаратура обычно имеет несколько вариантов программы расчета поправок.

Основой энергетического дисперсионного спектрометра (ЭДС) служит полупроводниковый детектор. Сигнал с детектора подается в многоканальный анализатор, который позволяет регистрировать и просматривать на экране монитора спектр, включающий пики от всех элементов, входящих в образец.

Большим преимуществом энергетических дисперсионных спектрометров является то, что энергия всех падающих квантов может быть обработана одновременно. В результате этого для снятия рентгеновского спектра требуется всего лишь несколько минут, в то время как при работе со спектрометрами волновой дисперсии необходимо затратить на ту же операцию один или несколько часов.

3.3. Статистическая основа расчета точности и чувствительности

Под точностью и чувствительностью анализа понимается разброс результатов, обусловленный самой природой процесса измерения рентгеновского излучения. Для того чтобы определить химическую гомогенность образца, изменение состава от одной анализируемой точки до другой и минимальную обнаружимую концентрацию данного элемента, можно воспользоваться статистическими уравнениями, которые описывают точность или чувствительность.

Генерация рентгеновского излучения – процесс статистический по природе. Число рентгеновских фотонов, генерированных данным образцом и взаимодействующих с детекторами излучения, является случайной функцией по времени, но имеет фиксированное среднее значение. Распределение или гистограмма количества регистраций данного числа импульсов рентгеновского излучения от одной точки образца в зависимости от числа импульсов за фиксированный интервал времени может хорошо аппроксимироваться непрерывным нормальным (гауссовым) распределением. Результаты счета отдельных рентгеновских импульсов при каждом измерении лежат на характерной гауссовой кривой, среднеквадратичное отклонение для которой равняется корню квадратному из среднего значения $\sigma_c = \overline{N}^{1/2}$. На рис. 4 приведена такая гауссова кривая для рентгеновской эмиссионной спектрографии и показано среднеквадратичное отклонение $\sigma_c = \overline{N}^{1/2}$, полученное в идеальных условиях.

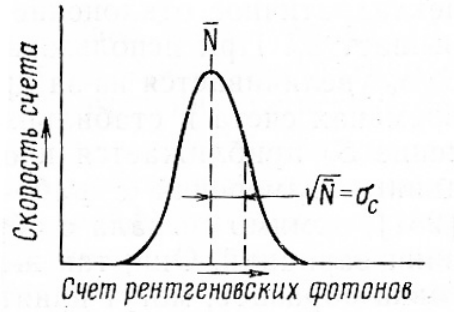

Рис.4. Кривая гауссова распределения для рентгеновской эмиссионной спектроскопии и среднеквадратичное отклонение σ_c, полученное в идеальных условиях.

Здесь $\overline{N}$ представляет собой наиболее вероятное значение $\overline{N}$ – полного числа импульсов за данный период времени t. Ввиду того что σ_c является результатом флуктуаций, которые не могут быть исключены, пока идет процесс счета квантов, это среднеквадратичное отклонение σ_c в рентгеновской эмиссионной спектрографии является предельным минимумом. Вариацию полного числа импульсов в процентах можно дать в виде ($\sigma_c / \overline{N}$)x100. Например, для получения минимального отклонения от $\overline{N}$ на 1% должно быть зарегистрировано, по крайней мере, 10000 импульсов.

Действительное среднеквадратичное отклонение в эксперименте S_c определяется соотношением

$$S_c = \left[\sum \frac{(N_i - \overline{N}_i)^2}{n-1} \right]^{1/2}, \qquad (1)$$

где N_i – число рентгеновских импульсов в каждой i-ой регистрации:

$$\overline{N}_i = \sum_{i=1}^{n} N_i \Big/ n, \qquad (2)$$

где n – количество регистраций i. Среднеквадратичное отклонение S_c равно σ_c только тогда, когда рабочие условия оптимизированы. В большинстве РЭМ дрейф в электронных схемах и изменение положения образца (механические сдвиги столика образца) создают рабочие условия, которые не являются идеальными. Дрейф во времени может иметь место в высоковольтном источнике питания катода, источниках питания линз и другом используемом электронном оборудовании. После того как образец повторно устанавливается в то же самое положение под электронным пучком, может иметь место изменение измеренной интенсивности рентгеновского излучения, если образец вышел из круга фокусировки рентгеновского спектрометра или когда изменился угол выхода ψ с образца, при использовании детектора с дисперсией по энергии. На практике для типичного времени счета 10 – 100 с на точку реальное среднеквадратичное отклонение S_c часто примерно в два раза превышает σ_c. При использовании более длительных времен счета S_c/σ_c увеличивается из-за дрейфа прибора. Только при коротких временах счета и стабильных электронных схемах прибора значение S_c приближается σ_c. В том случае, когда необходимы данные измерений с рабочих эталонов и/или эталонов фона, помимо сигнала с образца могут возникать другие источники вариаций. Они, так же как и неудовлетворительная подготовка образцов, могут влиять на точность анализа. Поэтому при определении точности анализа следует учитывать как связанные с прибором факторы, так и вариации в сигнале.

Для ответа на вопрос, являются ли образец и/или фаза гомогенной, необходимо получить данные рентгеновского микроанализа и рассмотреть этот вопрос со статистических позиций. Можно либо установить критерии гомогенности и применять их, либо измерить пределы изменения состава образца с определенной степенью достоверности и привести это значение.

Упрощенный критерий, который был использован для установления гомогенности фазы и образца, заключается в том, что все n точек данных должны попадать в пределы $N + 3\overline{N}^{1/2}$. Если этот критерий удовлетворяется, то данный образец считается гомогенным. Изменение

$$(\pm 3\overline{N}^{1/2} / \overline{N}) \cdot 100\%, \qquad (3)$$

для анализируемого элемента в образце представляет собой уровень гомогенности в процентах, который измерен для образца с учетом того, что должен существовать неподдающийся снижению минимальный уровень, обусловленный статистической природой генерации рентгеновского излучения. Если в каждой точке образца накоплено 100000 импульсов и все эти точки попадают в пределы $N + 3\overline{N}^{1/2}$, образец является гомогенным и уровень гомогенности, согласно уравнению (3), равен ±0.95 %. Часто желателен уровень гомогенности ≤1 %. Если концентрация в образце составляет 0,1 весовая доля, то степень гомогенности, т.е. минимальное изменение концентрации, которое может быть корректно измерено, составляет ±0.001 весовой доли.

Более точное определение степени весовой доли и уровня (%) гомогенности связано с использованием среднеквадратичного отклонения S_c измеренных значений и степени статистической доверительной вероятности при определении $\overline{N}$. Среднеквадратичное отклонение учитывает эффекты, обусловленные изменением условий эксперимента условий эксперимента, например дрейф в приборе, погрешности фокусировки рентгеновского излучения, процесс генерации рентгеновского излучения. Доверительная вероятность, используемая в измерениях, означает, что желательно избежать (α) исключения хорошего результата в большом числе случаев (скажем, 95 или 99%). Доверительная вероятность выражается как 1-α и обычно выбирается равной 0.95 или 0.99, т.е. 95 или 99%. Использование доверительной вероятности означает, что мы может определить степень гомогенности в весовых процентах, для которых ожидаем, что в среднем только α (5 или 1%) повторных случайных результатов будут лежать за пределами этой области.

Степень гомогенности в (в весовых долях) для доверительной вероятности 1-α есть

$$W_{1-\alpha} = \pm C(t_{n-1}^{1-\alpha} / n^{1/2})(S_c / \overline{N}) \qquad (4)$$

где С – истинная весовая доля интересуемого элемента; n – число измерений; $\overline{N}$ - число импульсов, накопленных в каждом измерении, и $t_{n-1}^{1-\alpha}$ - коэффициент Стъюдента доля доверительной вероятности 1-α и n-1 степеней свободы. Для установления степени гомогенности требуется, по крайней мере, четыре измерения, т.е. n=4. Если число выполненных измерений меньше 4, значение $W_{1-\alpha}$ слишком велико.

Уровень гомегенности в процентах для данной доверительной вероятности 1-α дается выражением

$$\pm(W_{1-\alpha}/C) = \pm(t_{n-1}^{1-\beta})S_c(100)/n^{1/2}\overline{N}\% \qquad (5)$$

Значительно труднее измерить эквивалентный уровень гомогенности, когда концентрация элемента в образце уменьшается. Хотя $W_{1-\alpha}$ прямо пропорционально С, значение $S_c/\overline{N}$ будет возрастать, когда C и число импульсов рентгеновского излучения на точку уменьшается. Для получения одинакового числа импульсов рентгеновского излучения на точку следует увеличивать время анализа.

Рентгеноспектральным микроанализом не удается определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Возникают такие трудности и с выявлением элементов, когда на линии К-серии одного элемента накладываются линии L- или М-серии другого элемента. Например, на линию K_L азота практически накладывается линия L_j титана. В этом случае прибор зарегистрирует суммарную интенсивность излучения, что приведёт к ошибке в определении концентрации азота в сплаве.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т.е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала. Диаметр зонда обычно составляет 0,1 до 0,5 мкм. Для получения надежных результатов количественного анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона, т.е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и, в существенной мере, от химического состава матрицы. Наилучший вариант анализа, когда определяется содержание элемента с большим порядковым номером Z в матрице с малым Z. В целом можно считать, что для элементов с Z>10 достигается предел обнаружения на уровне 0,01% (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением Z он составляет только 0,1% (по массе).

Точность количественного анализа определяется инструментальными ошибками, а также точностью внесения поправок. Ошибка, вносимая корректировочным расчетом поправок, представляет собой систематическую ошибку, которая остается постоянной. Инструментальные ошибки, возникающие непосредственно в процессе измерений, будут определять степень воспроизводимости анализа. В частности, на ошибки влияют следующие факторы: точность установки угла q спектрометра, соответствующего максимуму интенсивности рентгеновского излучения; стабильность работы электроники; статистика импульсов; качество подготовки шлифа; процессы диффузии и испарения при электронной бомбардировке образца; наложение линий спектра; правильность установки уровня фона.

В зависимости от задач исследования можно осуществлять анализ материала в точке, сканированием вдоль выбранной линии или по площади участка микрошлифа. Анализ распределения элементов может быть выполнен в качественном, полуколичественном и количественном виде.

Количественный анализ осуществляется в точке. Для его проведения подбираются определенные условия, обеспечивающие высокую чувствительность и точность анализа. При качественном анализе определяется тип элементов, входящих в состав исследуемого участка образца. Если образец имеет несколько фаз (участков), химический состав которых неизвестен, то выполняется качественный анализ каждой фазы.

Качественный анализ обычно используется для определения характера распределения элементов по площади шлифа. Это реализуется путем получения рентгеновского растрового изображения, аналогично формированию изображений во вторичных электронах РЭМ. В тот момент, когда сигнал, свидетельствующий о наличии того или иного элемента, поступает на кинескоп прибора, на экране появляется светлая точка. Плотность точек является ориентировочной мерой концентрации исследуемого элемента. По этим данным можно приближенно судить о составе различных участков шлифа, в частности, о распределении элементов по границам зерен, составе вторых фаз и т.д. Следует учитывать, что малые количества элементов этим методом обнаружить нельзя, так как при сканировании продолжительность регистрации в каждой точке невелика, что приводит к ошибке счета. После качественного анализа часто проводят количественный анализ в отдельно выбранных точках. По полученным данным программное обеспечение позволяет определять тип фазы, исходя из ее химического состава.

Полуколичественный анализ реализуется, если требуется определить распределение элементов вдоль линий (линейный анализ). Он осуществляется сканированием поверхности образца электронным лучом в заданном направлении с одновременным получением на экране диаграммы изменения интенсивности рентгеновского излучения и, следовательно, концентрации анализируемого элемента. При использовании соответствующих эталонов можно задать масштаб концентрации, позволяющий полуколичественно оценить

изменение концентрации. В современных микрозондах линейный анализ выполняется почти исключительно методом шагового сканирования, т.е. путем последовательного проведения анализа в отдельных точках. Таким образом осуществляется количественное определение концентрации элементов с заданной точностью.

3.4. Диапазон измерений, точность метода

Основываясь на расчетах, приведенных в пункте 3.3. минимальный предел обнаружения элементов методом рентгеноспектрального составляет 0.05 весовых долей при анализе спектров.

Пространственное разрешение прибора SUPRA 50VP определяется паспортными характеристиками прибора и зависит от рабочего напряжения, диаметра пучка и рабочего расстояния. Оно составляет 1 нм при ускоряющем напряжении 20 кВ, стандартной диафрагме 30 мкм и рабочем расстоянии 2 мм. Калибровка увеличения осуществляется с помощью специальных стандартов. Ошибка в определении линейных размеров составляет не более 3 нм.

Диапазон величин, получаемых при измерении и ошибка измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2. Диапазон величин, получаемых при измерении и ошибка измерений.

Измеряемая величина	Пределы измерений	Абсолютная погрешность измерений
Размер частиц и включений	$(5 \div 10^6)$ нм	3 нм
Относительное количество химического элемента (№№ с 4 по 92 в периодической таблице элементов)	$(0.05 \div 0.95)$ весовых долей	0.02 весовой доли

4. Требования безопасности

Электронно-оптическая система сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50VP является источником, генерирующим рентгеновское излучение.

К работе на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 50VP допускаются лица, прошедшие специальный инструктаж по радиационной безопасности, сдавшие экзамен по радиационной безопасности, прошедшие медицинское освидетельствование, включенные в список персонала категории «А».

Источником опасного напряжения являются источник бесперебойного питания, электрические цепи с переменным напряжением свыше 42 В, высоковольтный источник питания электронно-оптической колонны.

Перед началом работы необходимо проверить заземление корпуса микроскопа, электронных стоек управления. Сопротивление между зажимом заземления и любой, подлежащей защитному заземлению частью не должна превышать 0,1 Ом. Все токопроводящие части должны быть закрыты и недоступны для случайного прикосновения.

Первое включение электронно-оптической колонны должно проводиться с обязательным дозиметрическим контролем.

Конструкция микроскопа обеспечивает защиту обслуживающего персонала от рассеянного рентгеновского излучения в соответствии с действующими «Нормами радиационной безопасности НРБ-99» и «Основными санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-ОРБ 99».

Конструкция микроскопа SUPRA 50VP обеспечивает при всех условиях эксплуатации значение мощности эквивалентной дозы (экспозиционной дозы) рентгеновского излучения на расстоянии 0,10 м от поверхности защитных устройств микроскопа до значений не более 1 мкЗв/ч (0,1 мР/ч). Измерение мощности эквивалентной дозы (экспозиционной дозы) рентгеновского излучения следует проводить в номинальном режиме работы электронно-оптической системы с помощью дозиметра, например, типа ДКР-АТ1103М или аналогичного прибора.

Персонал, выполняющий измерения, должен быть обеспечен средствами индивидуального дозиметрического контроля.

5. Требования к квалификации операторов

К эксплуатации микроскопа и проведению измерений допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющие медицинских противопоказаний, прошедшие специальный инструктаж по радиационной безопасности, сдавшие экзамен по радиационной безопасности, прошедшие медицинское освидетельствование, включенные в список персонала категории «А», ознакомленные с «Основными санитарными правилами работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений», ОСПОРБ-99 и «Нормами радиационной безопасности», НРБ-99 изучившие Руководство по эксплуатации сканирующего электронного микроскопа SUPRA 50VP, прошедшие инструктаж, сдавшие экзамен на право работы на микроскопе.

К уровню подготовки оператора микроскопа, осуществляющего элементный анализ предъявляются следующие требования. Оператор должен знать основные принципы работы сканирующего электронного

микроскопа и энергодисперсионного спектрометра, а также режимы получения изображения при помощи данного оборудования. Он должен знать, какие физические процессы происходят при взаимодействии пучка электронов с образцом и какие из них используются при элементном анализе. Кроме того, для оператора необходим практический навык работы с электронными микроскопами (закрепление образца в держателе, установка держателя в колонне микроскопа, получение изображения в различных режимах и проведение рутинных юстировок), знание органов управления и программного интерфейса микроскопа SUPRA 50VP, а также программ «SmartSEM» и «Energy+».

6. Условия выполнения измерений

6.1. Требования к помещению.

Помещение должно быть сухим и отапливаемым с естественным и искусственным освещением в соответствии с действующими нормами для лабораторных помещений.

Помещение с установленным сканирующим микроскопом следует оборудовать светозащитными шторами, поскольку наблюдаемые объекты имеют малую яркость и контраст.

Для обеспечения температуры воздуха в пределах от 18 °С до 23 °С и влажности до 80% рабочее помещение следует оборудовать кондиционером. Кондиционер следует устанавливать таким образом, чтобы минимизировать возникающий при его работе градиент температур.

Необходимо иметь источник бесперебойного питания с подключением к силовому электрощиту с напряжением 220В.

Помещение должно иметь заземляющий контур, электрическое сопротивление которого должно быть не более 4 Ом.

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±3) ºС; важно соблюдать стабильность температуры в ходе проведения экспериментов (допускается изменение комнатной температуры не более чем на 0.5 С/час)
- атмосферное давление (84÷106,7) кПа ((690÷800) мм рт. ст.);
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 23 ºС;
- уровень магнитных полей должен быть не более 350 нТ в горизонтальном и не более 650 нТ в вертикальном направлениях;
- акустический шум не должен превышать 52 дБА;
- уровень механических вибраций в помещении не должен превышать пределов, указанных в инструкции по установке микроскопа.

6.2. Требования к образцу.

Образец для исследования должен быть подготовлен в соответствии с общими требованиями к образцам, для исследований на сканирующем электронном микроскопе. Место для проведения анализа не должно содержать загрязнений (окисной плёнки), быть достаточно ровным, чтобы избежать явления множественного рассеяния, вносящего вклад в спектр, и представлять научный интерес для исследователя.

6.3. Требования к ходу выполнению измерений.

Перед началом измерений сканирующий электронный микроскоп SUPRA 50VP должен быть настроен и съюстирован согласно прилагающейся к нему инструкции.

7. Подготовка и выполнение измерений

7.1. Подготовка объектов для исследований и особые требования к ним

В общем случае подготовка для анализа металлических образцов не вызывает особых трудностей. Они подготавливаются как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с использованием алмазных паст. При подготовке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, содержащие элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя использовать традиционные абразивы – оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если в состав материала входят Cr, Al или Si.

Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или другие мягкие композиции возможно их "намазывание" на поверхность образца.

Следует избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и вызвать опасность обогащения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного травления. Для того, чтобы отыскать требуемое место образца в рентгеноспектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова переполировать до такой степени, когда травление исчезнет, а маркировка останется.

В том случае, когда при заливке шлифов использовалась пластмасса, она должна быть удалена с поверхности образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру.

При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего применяют углерод, так как он не образует оксидных пленок и дешев.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего, нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами. Если выявится необходимость в дополнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промывочные средства, в том числе очистка с применением ультразвука.

7.2. Установка образцов в колонне микроскопа

Для установки образца в колонне микроскопа используются различные типы держателей. Приготовленный образец фиксируется в держателе микроскопа. Держатель вводится в колонну микроскопа согласно прилагающемуся к этому микроскопу техническому руководству по эксплуатации.

7.3. Выбор участка для анализа

После установки образца в колонне микроскопа требуется произвести ряд действий для обнаружения электронного пучка и получения изображения структуры: включить эмиссию и уменьшить увеличение. Эти операции подробно описаны в руководстве пользователя микроскопа.

Получив изображение структуры, следует при помощи ручек перемещения образца выбрать интересующее место для анализа. Обнаружив нужное место, следует выбрать режим работы микроскопа и произвести юстировку микроскопа в этом режиме (настройка фокуса, астигматизма и т.п.) согласно руководству пользователя.

7.4. Выполнение измерений

Объем и условия проведения измерений устанавливаются для каждого конкретного образца и оформляются в виде технического задания на исследования, утверждаемого руководителем темы. В зависимости от цели исследований выбирается режим работы. Получаемая в процессе измерений информация фиксируется в виде записей в рабочем журнале и на компьютере.

8. Обработка результатов

После завершения измерений производится обработка полученных результатов.

В целях более точного определения измеряемых величин, производиться несколько ее измерений. Для измерений, проведенных в пределах одной структурной составляющей, рассчитывают среднее значение измеренной величины $\bar{x}$, а также стандартное отклонение S:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1,n} x_i}{n}, \qquad (6)$$

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1,nm} (\bar{x} - x_i)^2}}{n_m} \qquad (7)$$

где x_i – i-тое измеренное значение, n – количество измерений.

Результаты измерений представляются в текстовом и графическом форматах в виде фотографий.

9. Оформление результатов измерений

Результаты вносятся в таблицу, и составляется протокол измерений (Приложение). Количество строк таблицы соответствует количеству проведенных измерений.

Приложение

Протокол измерений

№ измерения	Измеренные значения
1	
2	
3	
4	
Среднее значение, %	
Стандартное отклонение	

Имя файла:
Приложение: Изображение структурного элемента

Измерения выполнил

Результаты проверил