

2. ГОСТ 29027—91. Влагомеры твердых и сыпучих веществ. Общие технические требования и методы испытаний.

3. Берлинер М. А. Контроль влажности твердых и сыпучих материалов. М.: Энергия, 1973.

4. Кричевский Е. С., Волченко А. Г., Галушкин С. С. Контроль влажности твердых и сыпучих веществ. М.: Энергоатомиздат, 1978.

5. Саитов Р. И. СВЧ-влажнометрия сельскохозяйственных продуктов. Уфа: Гилем, 2009.

6. А. с. СССР № 1419302. Способ измерения влажности / П. Р. Исмагуллаев, Р. И. Саитов, Г. И. Икрамов, Б. М. Ахмедов // Открытия. Изобретения. 1988.

7. ГОСТ 13586.3. Зерно. Правила приемки и методы отбора проб.

Дата принятия: 20.10.2015.

НАНОМЕТРОЛОГИЯ

543.427.34:536.2

Тепловые эффекты при низковольтном электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе с нанометровой локальностью

А. Ю. КУЗИН¹, М. А. СТЕПОВИЧ³, В. Б. МИТЮХЛЯЕВ², П. А. ТОДУА²,
М. Н. ФИЛИППОВ^{2, 4}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Россия, e-mail: kuzin@vniims.ru

² Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва, Россия, e-mail: fgurnicpv@mail.ru

³ Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского, Калуга, Россия

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, e-mail: fil@igic.ras.ru

Даны оценки теплового воздействия электронного зонда при низковольтном рентгеноспектральном микроанализе с нанометровой локальностью. Показано, что для большинства неорганических материалов тепловые эффекты не важны, несмотря на значительный рост объемной плотности мощности, обусловленной электронным облучением. Для органических материалов эти эффекты могут существенно влиять на результаты и вызывать разрушение образца.

Ключевые слова: низковольтный электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, тепловое воздействие, электронный зонд, теплопроводность.

Evaluation is made of thermal influence of the electron probe in the low-voltage x-ray nanoanalysis. It is shown that despite significant increase in volumetric power density, due to electron irradiation, for most inorganic materials thermal effects are of no significance. For organic materials, these effects can significantly affect the results, causing destruction of a sample.

Key words: low-voltage electron probe x-ray microanalysis, heat effect, electron probe, thermal conductivity.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (ЭЗРСМА) в настоящее время является одним из наиболее разработанных методов локальных измерений содержания элементов. Под локальностью измерений содержания элементов понимается характерный размер области образца, из которой с принятой доверительной вероятностью, например 95 %, выходит заданная часть, например 99 %, характеристического рентгеновского излучения определяемого элемента [1].

С развитием нанотехнологий возросла актуальность проблемы определения элементного состава отдельных объектов размером 1—100 нм. В традиционной версии ЭЗРСМА

обычно используют энергию электронов зонда более 10 кэВ, что связано, прежде всего, с потенциалами возбуждения аналитических линий (K-серий лёгких и переходных элементов, L-серий более тяжёлых элементов) [2]. Это позволяет снизить пределы обнаружения, однако локальность измерений элементного состава обусловлена размером области торможения электронов до энергий, соответствующих потенциалу возбуждения линий характеристического рентгеновского излучения каждого элемента. В этом случае локальность измерений составляет от десятых долей до единиц микрометров. Такая локальность существенно ограничивает возможности метода при исследовании нанообъектов. Ав-

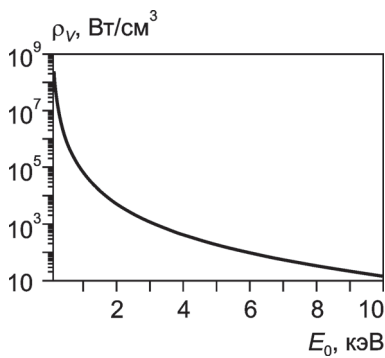


Рис. 1. Зависимость рассчитанной генерируемой объёмной плотности мощности ρ_V в кремнии при облучении сфокусированным пучком электронов (сила ток 1 нА)

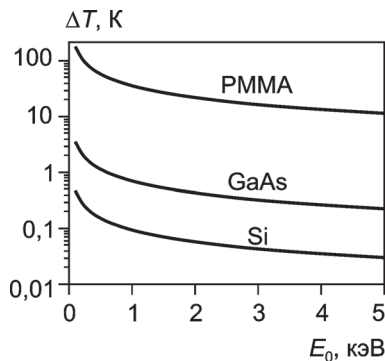


Рис. 2. Зависимость рассчитанной температуры перегрева ΔT от энергии E_0 электронов зонда для полиметилметакрилата PMMA, арсенида галлия GaAs и кремния Si

торами предложено применять для микроанализа электронные пучки низких энергий (менее 5 кэВ), а в качестве аналитического сигнала — линии характеристического излучения в ультрамягком диапазоне рентгеновского спектра (энергия квантов 100 эВ — 1 кэВ). Это позволяет достигнуть локальности от единиц до десятков нанометров при определении большинства элементов периодической таблицы Менделеева. Для проведения ЭЗРСМА с нанометровой локальностью необходимо использовать аналитические линии, обусловленные электронными переходами между более удалёнными от ядра оболочками (для элементов от ${}^4\text{Be}$ до ${}^{21}\text{Sc}$ аналитическими линиями будут линии K -серии, от ${}^{22}\text{Ti}$ до ${}^{52}\text{Te}$ — линии L -серии и от ${}^{53}\text{I}$ до ${}^{94}\text{Pu}$ — линии M -серии). Низкие энергии электронов также открывают дополнительные возможности при измерениях геометрических параметров наноструктур. В [3, 4] предложен способ измерений толщины окисной плёнки на поверхности кремния с использованием интенсивности K -линии кислорода при возбуждении сигнала электронами низких энергий. Там же показана принципиальная возможность применения ЭЗРСМА для исследований нанообъектов.

Снижение энергии электронов приводит к улучшению локальности. С другой стороны, значительное уменьшение анализируемого объёма может привести к разрушению образца и сделать невозможным его исследование методом ЭЗРСМА.

В настоящей работе приведены оценки теплового воздействия электронного зонда на анализируемый микрообъём для ЭЗРСМА с нанометровой локальностью. Размер области торможения электронов характеризуется их пробегом в твёрдом теле. Непосредственное измерение этой величины затруднительно, поэтому на практике обычно используют полуэмпирические соотношения. Одним из наиболее распространённых является уравнение для пробега электронов [5]:

$$R = 0,0276 A E_0^{5/3} / (\rho Z^{8/9}), \quad (1)$$

где E_0 — энергия электронов зонда; A — относительная атомная масса; ρ — плотность материала; Z — средний атомный номер материала образца.

Объём области торможения электронов $V \sim R^3$, следовательно, из (1) получим $V \sim E_0^5$. Генерируемая электронным пучком мощность пропорциональна E_0 , поэтому объёмная плотность мощности обратно пропорциональна четвёртой степени энергии электронов $\rho_V \sim E_0^{-4}$. На рис. 1 показана зависимость плотности ρ_V , выделяемой в кремнии при торможении идеально сфокусированного пучка (эффективный диаметр — единицы нанометров), от E_0 . Расчёт выполнен для полного тока I_0 пучка 1 нА. Размер области торможения оценён с помощью соотношения (1). Больших значений ρ_V достигает при $E_0 < 1$ кэВ. В результате торможения электронов облучаемый микрообъём нагревается.

Стационарная температура анализируемого микрообъёма зависит от баланса энергии и кинетики происходящих процессов. Оценки скорости преобра-

зования энергии электронов при торможении в твёрдом теле показывают, что за короткое (около 10^{-10} с) время происходит торможение электронов и установление теплового равновесия с кристаллической решёткой исследуемого материала [6]. Это означает, что происходит практически мгновенное «включение» теплового источника, размер которого близок к размеру области торможения. Баланс энергии определяется вторичными процессами в анализируемом микрообъёме (вторичной электронной эмиссией, рентгеновским излучением, катодoluminesценцией и пр.). Эти процессы уносят из анализируемого микрообъёма не более 10 % поступившей энергии [7]. Временные характеристики процессов составляют 10^{-9} — 10^{-7} с. Дальнейшее преобразование энергии связано с повышением температуры микрообъёма и оттоком тепловой энергии во внешние (необлучённые) области в результате теплопроводности. Именно этими процессами определяется конечная (стационарная) температура микрообъёма. Характерные времена процессов переноса тепловой энергии на несколько порядков больше указанных, что позволяет рассматривать процесс нагрева анализируемого микрообъёма независимо от процесса формирования области потерь энергии электронного зонда.

Необходимые оценки можно сделать с помощью стационарного уравнения теплопроводности с источником тепловой энергии, имеющим мощность, равную полной мощности зонда. Размер области генерации тепловой энергии определим как размер полусферы с радиусом, равным пробегу электронов в исследуемом объекте. Центр полусферы лежит на поверхности образца в точке, в которую направлен электронный зонд. Процессом теплообмена в данном случае пренебрегаем. Плотность генерации тепловой энергии внутри полусферы полагаем гауссовой:

$$q(r) = q_0 \exp(-r^2/a^2), \quad (2)$$

где r — расстояние от точки пересечения электронного зонда с поверхностью образца до точки генерации тепла; q_0 , a — параметры, определяемые следующими условиями: на

границе области генерации тепловой энергии (на расстоянии R_0 от точки попадания электронного зонда) плотность генерации составляет 1 %, а полная генерируемая мощность во всем образце соответствует $P_0 = I_0 E_0$. Используя решение полной стационарной задачи для конечного диаметра электронного зонда, полученное в [7], при максимальной температуре перегрева ΔT (т. е. превышении температуры микрообъёма над температурой образца), получим соотношение

$$\Delta T \cong 60 I_0 \rho / (\lambda E_0^{0,7}), \quad (3)$$

где λ — коэффициент теплопроводности материала образца. Из (3) следует, что перегрев облучаемого микрообъёма увеличивается по мере снижения энергии электронов зонда.

Значения ΔT , как функции энергии электронов зонда, рассчитанные по (3), приведены на рис. 2. Показаны зависимости для распространённых электронных резистов — полиметилметакрилата (PMMA), арсенида галлия GaAs и кремния Si. При расчёте использован коэффициент теплопроводности 0,002; 0,460; 1,590 Вт/(см·К) соответственно для PMMA, GaAs, Si. Расчёт выполнен по (3) для $I_0 = 1$ нА. Для базовых полупроводниковых материалов (кремния, арсенида галлия) нагрев составляет несколько кельвин и не влияет существенным образом на рельеф структуры и элементный состав анализируемого микрообъёма. В случае органических материалов (полиметилметакрилат) ситуация совершенно иная. Уже при энергии 1 кэВ ΔT приближается к 100 К, что с учётом исходной температуры образца соответствует 120—130 °С. При такой температуре нарушается рельеф, возможна прямая возгонка материала.

Проведённые оценки показывают, что тепловое воздействие электронного зонда в ЭЗРСМА с нанометровой локальностью не является значимым для большинства неорганических материалов электронной техники. Однако для объек-

тов с низкой теплопроводностью, прежде всего органических веществ и материалов, перегрев анализируемого микрообъёма может быть значительным и стать причиной разрушения образца.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-19-01652 от 27 июня 2014 г.).

Л и т е р а т у р а

1. **Боровский И. Б., Водоватов Ф. Ф., Жуков А. А., Черепин В. Т.** Локальные методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1973.
2. **Reimer L.** Scanning electron microscopy. Physics с image formation and microanalysis. Berlin, N.Y.: Heidelberg Springer, 1998.
3. **Гавриленко В. П., Кузин А. Ю., Митюхляев В. Б., Степович М. А., Тодуа П. А., Филиппов М. Н.** Измерение толщины окисной пленки на поверхности кремния электронно-зондовым методом // Измерительная техника. 2015. № 9. С. 13—16.
4. **Гавриленко В. П., Кузин А. Ю., Митюхляев В. Б., Степович М. А., Тодуа П. А., Филиппов М. Н., Карабанов Д. А.** Образование окисной пленки на поверхности кремниевой рельефной структуры в процессе плазменной очистки // Измерительная техника. 2015. № 9. С. 13—16.
5. **Kanaya K., Okayama S.** Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1972. V. 5. P. 43—58.
6. **Шульман А. Р., Фридрихов С. А.** Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. М.: Наука, 1977.
7. **Филиппов М. Н.** Оценка теплового воздействия электронного зонда в растровой электронной микроскопии и рентгеновском микроанализе // Известия АН. Сер. Физическая. 1993. Т. 57. № 8. С. 165—171.

Дата принятия: 01.12.2015.