

11. Козочкин М. П., Порватов А. Н. Оценка неопределённости при решении задач многопараметрической диагностики // Измерительная техника. 2015. № 2. С. 41—45.

12. Анищенко В. С. Знакомство с нелинейной динамикой. М.: ЛКИ, 2008.

13. Altpeter F., Cors J., Kocher M., Longchamp R. EDM modeling for control // 12th International Symposium For Electro-machining, 1998. — P. 149—155.

14. Козочкин М. П. Влияние нормальных мод колебаний технологической системы на качество обработки резанием // Вестник машиностроения. 2015. № 3. С. 59—65.

15. Завгородний В. И., Козочкин М. П., Маслов А. Р., Сабиров Ф. С. Влияние динамических характеристик инструмента и заготовки на результаты виброакустического контроля процесса резания // СТИН. 2010. № 6. С. 13—17.

16. Козочкин М. П. Влияние динамических характеристик станочных узлов на вибрации при резании // СТИН. 2014. № 2. С. 4—8.

17. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М.: Наука. 2004.

18. Koresheva N. S., Khromatov V. E. On the influence of a transverse magnetic field on the vibration spectra of shallow shells // Mechanics of Solids. 2009. T. 44. N. 4. P. 632—638.

19. Вибрации в технике. Том 6. Колебания линейных систем / Под ред. В. В. Болотина. М.: Машиностроение, 1978.

20. Св-во гос. рег. прог. для ЭВМ 2009613214 РФ. Программный комплекс сбора, обработки и анализа вибрационных сигналов pkRecorder / Н. А. Кочинев, Ф. С. Сабиров // ОБПБТ. 2009. № 4(69).

21. Grigoriev S. N., Kozochkin M. P., Sabirov F. S., Kutin A. A. Diagnostic systems as basis for technological improvement // Proc. CIRP. 2012. T. 1. C. 599—604.

22. Козочкин М. П., Порватов А. Н., Сабиров Ф. С. Оснащение технологического оборудования информационно-измерительными системами // Измерительная техника. 2012. № 5. С. 29—32.

Дата принятия: 20.10.2015.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

543.427.34:536.2

Изменение химического состава анализируемого объекта при низковольтном электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе

А. Ю. КУЗИН¹, В. Б. МИТЮХЛЕВ², П. А. ТОДУА², М. Н. ФИЛИППОВ^{2, 3}

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: fgupnicpv@mail.ru

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, e-mail: fil@igic.ras.ru

Предложена феноменологическая модель оценки изменений состава анализируемого микрообъёма при низковольтном электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе. Изменения обусловлены термическим воздействием электронного зонда. Выведены соотношения, связывающие метрологические характеристики низковольтного электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с термодинамическими характеристиками образца и условиями эксперимента. Полученные результаты позволяют априорно выбирать режим проведения анализа, обеспечивающий устранение погрешностей, которые обусловлены термической неустойчивостью объекта исследований.

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

A phenomenological model is proposed of estimating the composition changes of an analyzed microvolume at low-voltage electron probe X-ray microanalysis. The changes are caused by thermal effect of an electron probe. The relations are derived, connecting metrological characteristics of low-voltage electron probe X-ray microanalysis with thermodynamic characteristics of a specimen and the experiment conditions. The obtained results allow a priori to choose such mode of analysis, which can ensure elimination of errors induced by thermal instability of the object under investigation.

Key words: low-voltage electron probe X-ray microanalysis, thermal effect, electron probe.

Переход к низким энергиям электронного зонда (3—5 кэВ) представляет существенный интерес для локального химического анализа и диагностики нанообъектов [1]. Основным преимуществом низковольтного электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (ЭЗРСМА) является дос-

тижение нанометровой локальности определения химического состава.

Нагрев анализируемого микрообъёма увеличивается по мере уменьшения энергии электронов [2]. Для объектов с низкой теплопроводностью это может привести к их полно-

му разрушению. Аналогичная проблема возникает в растровой электронной микроскопии объектов с низкой электрической проводимостью. Одним из путей достижения стабильного потенциала является уменьшение энергии электронов до 0,3—3 кэВ [3, 4]. В этом случае необходимо учитывать возможные тепловые повреждения образца, в особенности при изучении органических материалов и структур.

Разрушение образца (плавление, термическое разложение и пр.) — это крайний случай процессов, приводящих к изменению химического состава и рельефа исследуемых объектов. Существуют процессы, конечным результатом которых является изменение состава анализируемого микрообъёма при температурах, существенно меньших температуры плавления вещества. Одним из важных процессов, влияющих на результаты количественного низковольтного ЭЗРСМА, является возгонка в процессе регистрации аналитического сигнала наиболее летучего компонента образца. Это может приводить к уменьшению или увеличению массовой доли определяемого элемента, соответственно если он наиболее легко возгоняем или не является летучим. Например, если объект представляет замороженную воду (лёд), то повышение температуры на 10—20 К может существенно увеличить скорость сублимации воды, результатом чего будут значительные систематические погрешности определения элементного состава. Учитывая, что часто объекты микроанализа — влагосодержащие объекты, замороженные перед исследованием (это требуется для помещения их в высокий вакуум камеры образцов микроанализатора или электронного микроскопа), то пример имеет самостоятельное практическое значение. Глубокое охлаждение также является приёмом, используемым для локального анализа суспензий.

В настоящей работе оценено влияние повышения температуры на стабильность химического состава анализируемого микрообъёма. Рассмотрен случай, когда основным эффектом, обусловленным локальным нагревом анализируемого микрообъёма, является сублимация одного из компонентов.

Оценить максимально возможную скорость сублимации компонента можно из общих термодинамических соображений на основе следующей упрощённой модели. Считаем, что транспортировка возгоняющегося компонента из внутренних областей анализируемого микрообъёма к его поверхности происходит практически мгновенно. Возможностью диффузионного переноса возгоняющегося компонента из областей, окружающих анализируемый микрообъём, пренебрегаем, также как и возвратом сублимированных молекул в анализируемый микрообъём. Эти процессы реально существуют и приводят к некоторому замедлению изменений химического состава анализируемого микрообъёма. Пренебрегая этими процессами, оцениваем максимальную скорость уноса вещества через поверхность анализируемого микрообъёма можно описать уравнением Лэнгмюра [5]:

$$v_j = \alpha (p_{hj}(T) - p_{остj}) \sqrt{\mu_j / (2\pi R)}, \quad (1)$$

где $\alpha < 1$ — численный коэффициент; $p_{hj}(T)$ — давление насыщенного пара j -го (испаряющегося) компонента при температуре T ; $p_{остj}$ — парциальное остаточное давление j -го (испаряющегося) компонента в камере образцов микроанализатора; μ_j — относительная молекулярная масса испаряющегося компонента; $R = 8,31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ — газовая постоянная.

Полагая, что $p_{hj}(T)$ подчиняется зависимости [6]:

$$\lg [p_{hj}(T)] = A_j - B_j/T, \quad (2)$$

где A_j, B_j — константы, приводимые в справочниках [6].

Имея в виду оценку максимальной скорости уноса вещества из анализируемого микрообъёма, будем полагать $\alpha = 1$, $p_{остj} = 0$ (обычно в камере образцов остаточное давление всех компонентов не превосходит $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.)), а в качестве температуры T анализируемого микрообъёма используем максимальную температуру вещества, нагретого электронным зондом [7]

$$T = T_0 + 60 I_0 \rho / (\lambda E_0^{0.7}), \quad (3)$$

где T_0 — температура держателя образца, К; I_0 — полный ток электронного зонда, мкА; ρ — плотность образца, г/см³; λ — коэффициент теплопроводности материала образца, Вт/(см·К); E_0 — энергия электронов зонда, кэВ.

Подставив (2) в (1), получим оценку максимальной скорости уноса вещества:

$$v_j = e^{2.3(A_j - B_j/T)} \sqrt{\mu_j / (2\pi R)}. \quad (4)$$

Поскольку процесс сублимации в вакууме при конечной температуре происходит всегда, необходимо установить критерий минимально значимой скорости уноса вещества. Допустим, что возгоняется только один j -й компонент. Массовая доля компонентов, как возгоняемого, так и нелетучих, изменяется. Если определять летучий компонент, то его массовая доля будет уменьшаться в результате уноса из анализируемого микрообъёма и изменения общей массы вещества. При определении k -го нелетучего компонента, его массовая доля будет увеличиваться вследствие удаления из него j -го компонента и уменьшения общей массы вещества в анализируемом микрообъёме. Полагаем, что анализируемый объём можно аппроксимировать полусферой радиуса R_0 , центр которой совпадает с точкой попадания электронного зонда на образец. С учётом сделанных выше допущений получим, что минимально значимая скорость уноса вещества при определении j -го (летучего) компонента определяется соотношением:

$$v_{j\min} = \frac{2R_0\rho}{3t} \frac{\Delta c_{j\min}}{1 + \Delta c_{j\min} - c_{j0}}, \quad (5)$$

где t — время измерения аналитического сигнала при неподвижном электронном зонде; $\Delta c_{j\min}$ — минимальное значимое изменение массовой доли j -го (летучего) компонента; c_{j0} — исходная массовая доля j -го (летучего) компонента. При определении нелетучего (k -го) компонента, аналогичное соотношение имеет вид

$$v_{k\min} = \frac{2R_0\rho}{3t} \frac{\Delta c_{k\min}}{1 + \Delta c_{k\min} - c_{k0}}, \quad (6)$$

где $\Delta c_{k\min}$ — минимальное изменение массовой доли k -го (нелетучего) компонента; Δc_{k0} — исходная массовая доля k -го (нелетучего) компонента. Соотношения (5), (6) справедливы и для нетермических механизмов уноса вещества.

Выражения (3)—(6) позволяют априорно оценить значимую скорость сублимации для конкретных условий экспери-

мента. Зададим значения $\Delta c_{j \min}$, $\Delta c_{k \min}$. С помощью (5), (6) вычислим минимально значимые скорости сублимации. Затем по (4) определим скорости сублимации v_{jk}^0 при размещении образца в вакууме и выключенном электронном зонде (температура в (4) равна температуре держателя образца $T = T_0$), вычислим скорости сублимации v_{jk} при включённом электронном зонде. Возможные варианты соотношений между скоростями сублимации определяют устойчивость объекта в процессе ЭЗРСМА (см. таблицу).

Устойчивость объекта в процессе ЭЗРСМА

№ п/п	Соотношение между скоростями сублимации	Устойчивость объекта в процессе ЭЗРСМА
1	$v_{jk}^0 > v_{jk \min}^0$	Объект неустойчив в вакууме при комнатной температуре, ЭЗРСМА невозможен
2	$v_{jk}^0 < v_{jk \min}^0 < v_{jk}$	Объект устойчив в вакууме, но неустойчив под электронным облучением
3	$v_{jk} < v_{jk \min}$	Объект устойчив при выбранных условиях проведения микроанализа

В первых двух случаях требуется изменение условий эксперимента. Если объект неустойчив в вакууме, то, возможно, необходимо его значительное охлаждение, чтобы уменьшить скорость сублимации. Во втором случае, если унос вещества обусловлен термическим механизмом, целесообразно охлаждение образца. Возможно также применение специальных (импульсных) режимов облучения для снижения тепловой нагрузки, параметры которых должны быть выбраны, исходя из времени установления стационарной температуры анализируемого микрообъёма.

В качестве примера используем соотношения (3)–(6) для оценки устойчивости льда в процессе ЭЗРСМА. При $T_0 > 230$ К лёд является неустойчивым в вакууме ($\Delta c_{j \min} = 0,001$), для тока зонда 100 нА при $T_0 > 170$ К лёд устойчив для энергии электронов 40 кэВ, а при 20 и 10 кэВ — неустойчив, при $T_0 > 150$ К неустойчивость начинается для энергий ниже 10 кэВ.

Полученные соотношения также можно применять для определения необходимой температуры держателя образцов T_0 при априорно заданных параметрах эксперимента

$\Delta c_{j \min}$, $\Delta c_{k \min}$, E_0 , I_0 . В этом случае в (4) полагаем $v_j = v_{jk \min}$ и решаем полученное трансцендентное уравнение относительно T_0 .

Предложенные феноменологические соотношения связывают требуемые метрологические характеристики низковольтного ЭЗРСМА с термодинамическими характеристиками образца и условиями эксперимента. Это позволяет априорно выбрать режим проведения анализа, обеспечивающий устранение погрешностей, обусловленных термической неустойчивостью объекта исследований.

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. Гавриленко В. П., Кузин А. Ю., Митюхляев В. Б., Степович М. А., Тодуа П. А., Филиппов М. Н. Измерение толщины окисной плёнки на поверхности кремния электронно-зондовым методом // Измерительная техника. 2015. № 9. С. 13—16.
2. 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.
3. Reimer L. Image formation in low-voltage scanning electron microscopy // SPIE Press. 1993. Т. 12.
4. Рау Э. И., Евстафьева Е. Н., Андрианов М. В. Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий // Физика твёрдого тела. 2008. Т. 50. № 4. С. 599—607.
5. Шиллер З., Гайзик У., Панцер З. Электронно-лучевая технология. М.: Энергия, 1980.
6. Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чечев В. П. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
7. Кузин А. Ю., Степович М. А., Митюхляев В. Б., Тодуа П. А., Филиппов М. Н. Тепловые эффекты при низковольтном электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе с нанометровой локальностью // Измерительная техника. 2016. № 10. С. 27—29.

Дата принятия: 23.12.2015.