

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФАКУЛЬТЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
КАФЕДРА НАНОМЕТРОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.427.34

ОТЧЁТ ПО НИР

на тему:

РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ ЛАТУНИ
И ТОНКИХ ПЛЁНОК HfZrO .
ZAF-КОРРЕКЦИЯ.

Долгопрудный 2014

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,

м.н.с

_____ Е.В. Коростылев

подпись, дата

Исполнители темы

_____ Д.В. Додонов

подпись, дата

_____ А.А. Сапегин

подпись, дата

Реферат

Отчет 14 с., 1 ч., 7 рис., 5 табл.

РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ, РАСТРОВЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОСКОП, СПЕКТРОМЕТР С ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИЕЙ, ZAF КОРРЕКЦИЯ, ЛАТУНЬ, ТОНКАЯ ПЛЁНКА HfZrO.

Объектом исследования являются: латунь (образец №1) и тонкая плёнка HfZrO (образец №2).

Цель работы — изучение метода ZAF коррекции, получение навыков анализа и обработки данных, измерение весовой и атомной долей в образцах, определение марки латуни и толщины плёнки HfZrO.

В работе использовался микроскоп FEI Quanta 200, оснащённый спектрометром с энергетической дисперсией, с помощью которого были получены спектры исследуемых объектов и эталонных образцов.

В результате работы определены весовые и атомные доли элементов в образцах, марка сплава и отношения массовых толщин плёнок.

Содержание

Обозначения	5 стр.
Основная часть	6 стр.
Выводы	14 стр.

Обозначения и сокращения

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ЭДС – спектрометр с энергетической дисперсией

FWHM – ширина на полувысоте (full width at half maximum)

Основная часть

1. Оборудование

В работе использовался РЭМ FEI Quanta 200 (Рисунок 1), оснащённый спектрометром с энергетической дисперсией, с помощью которого были получены спектры исследуемых объектов и эталонных образцов. В первом приближении интенсивность спектральной линии пропорциональна весовой доли элементов. Для получения более точного результата применяют ZAF-коррекцию: поправку на атомный номер, поглощение излучения в образце и флуоресценцию.



Рисунок 1 – Микроскоп FEI Quanta 200

Принципиальная схема РЭМ представлена на Рисунке 2. Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой и фокусируется электронными линзами (электромагнитами). Сканирующие катушки отклоняют зонд в двух взаимно перпендикулярных направлениях, сканируя поверхность образца зондом. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом генерируется рентгеновское излучение, регистрируемое ЭДС. Когда материалом детектора поглощается рентгеновский фотон, он генерирует Оже-электроны и фотоэлектроны, передающие часть своей энергии электронам валентной зоны, которые переходят в зону проводимости. Таким образом, каждый рентгеновский фотон, попадающий в детектор, формирует короткий импульс электрического тока, создаваемый электронами и «дырками», движущимися в противоположных направлениях под воздействием приложенного к детектору напряжения смещения электрического поля.

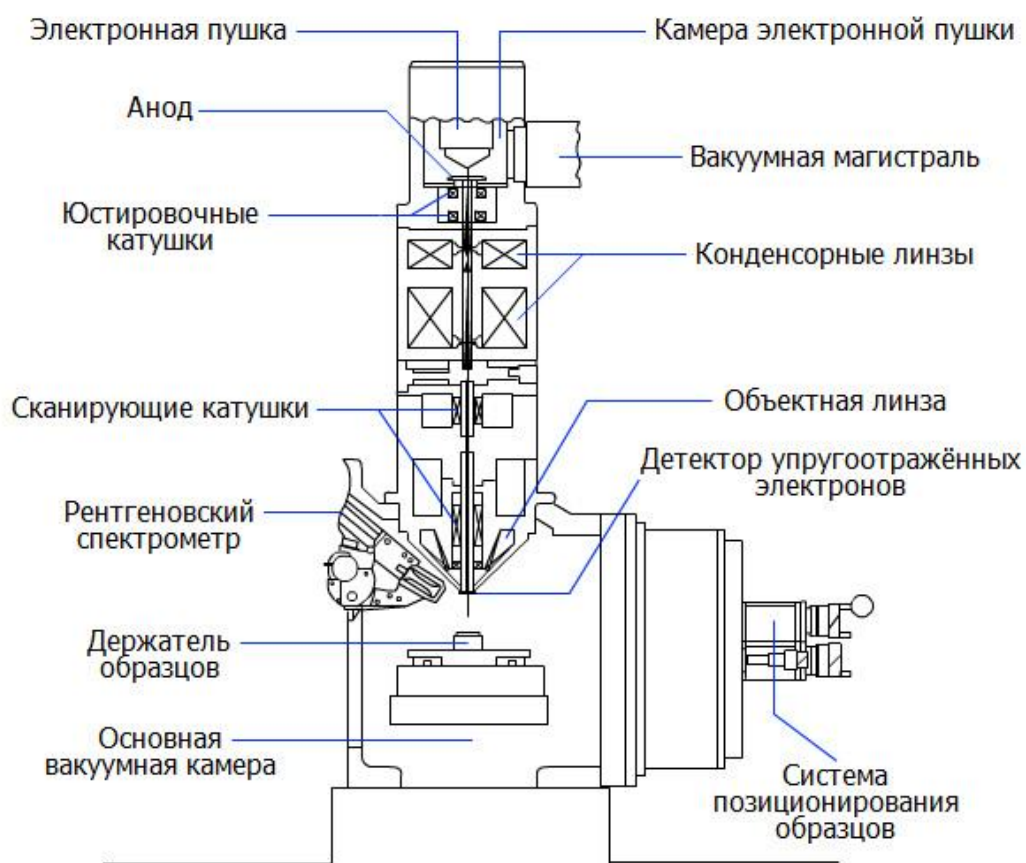


Рисунок 2 – Схема РЭМ

2. Исследование образца №1

Для анализа спектров использовалась программа NIST DTSA-II. С помощью функции Strip background из спектров вычитался шум. Для определения весовой доли Cu и Zn сравнивались интенсивности K_{α} линий исследуемого образца с чистыми, эталонными (Рисунок 3).

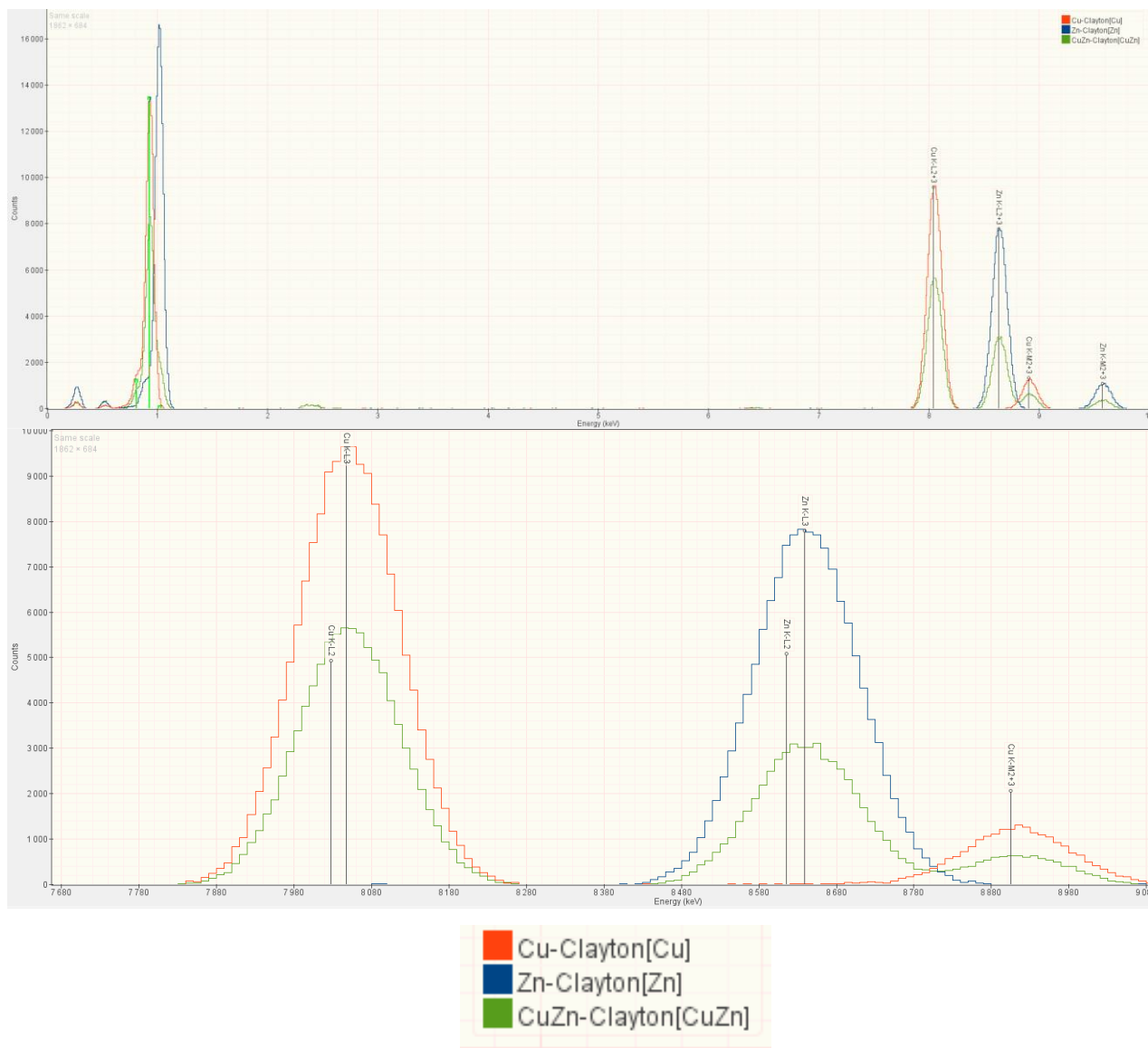


Рисунок 3 – Спектры чистых образцов и образца №1

В случае неперекрывающихся спектральных линий (Cu K-L3) интенсивность I считалась равной сумме её значений на отрезке, который определялся двумя способами. 1 способ: отрезок включает в себя пик данной линии, имеет максимальную длину и включает в себя только положительные значения интенсивности. 2 способ: отрезок определялся как FWHM.

Рассчитываем искомые весовые доли по формуле первого приближения микроанализа: $\frac{I_i}{I_i^*} = \frac{C_i}{C_i^*}$

Второй способ давал незначительно меньшее значение весовой доли в образце №1, чем первый. Результат считался как среднее арифметическое обоих методов. Разброс (~0.2%) не учитывался при подсчёте погрешностей. Статистическая ошибка ($N^{-1/2}$) ~ 0.6%.

В случае перекрывающихся спектральных линий (Zn K-L3), график аппроксимировался двумя гауссовыми кривыми (Рисунок 4). Погрешность аппроксимации (с учётом разброса для неперекрывающейся линии эталонного Zn) ~ 0.6%, статистическая ~ 0.7%, итоговая ~0.9 %.

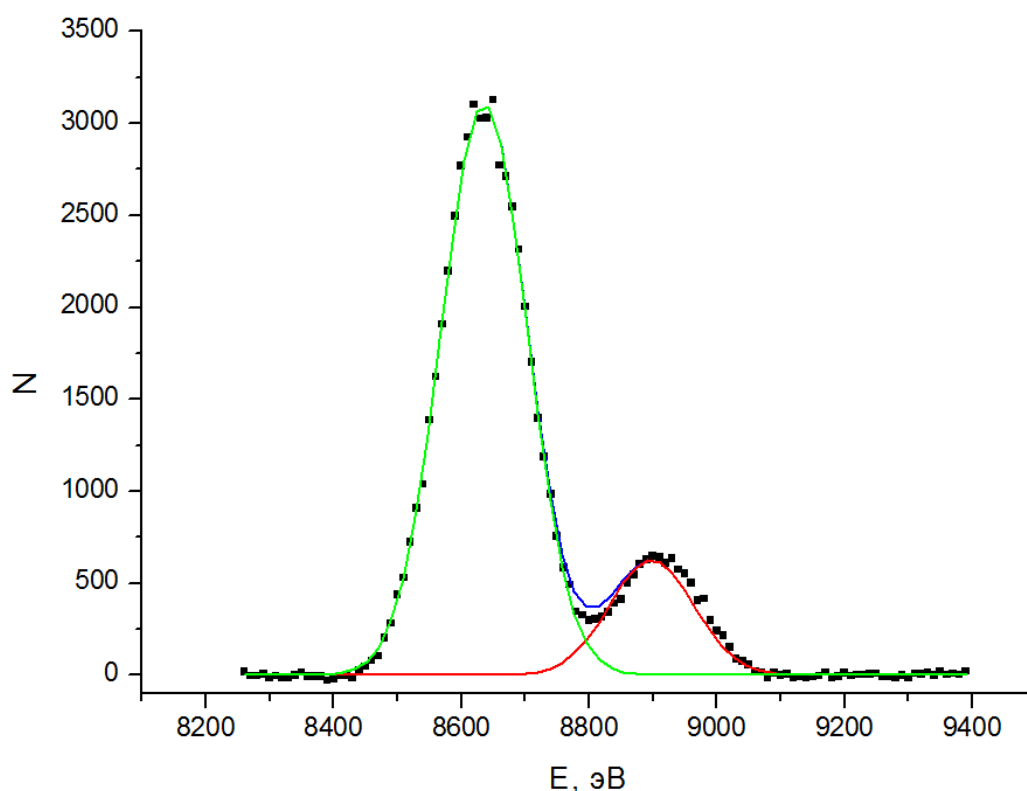


Рисунок 4 – Аппроксимация спектра образца №1

Для уточнения результатов вычислений используется метод ZAF-коррекции, учитывающий поправку на атомный номер, поглощение излучения в образце и флуоресценцию. Она вводит в уравнение для массовых долей коэффициенты Z, A, F:

$$\frac{I}{I^*} = \frac{C}{C^*} \left\{ \frac{R/S}{R^*/S^*} \right\} \left\{ \frac{f(\chi)}{f(\chi^*)} \right\} \left\{ \frac{[1 + \delta + \gamma]}{[1 + \delta + \gamma]^*} \right\} = \frac{C}{C^*} \cdot Z \cdot A \cdot F$$

Для ZAF-коррекции использовался алгоритм XPP (Pouchou&Pichoir Simplified). В инструменте Quantification alien выставлялись параметры Beamenergy – 29.989 keV, Take-off angle – 35°, Sample tilt – 0°, Probe – 1.0 nA. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица – 1

		Первое приближение		ZAF-коррекция		
		$I \cdot 10^{-3}$	C, %	C, %	C_N , %	n, %
Эталоны	Cu	157.8	-	-	-	-
	Zn	133.8	-	-	-	-
Образец №1	Cu	93.4	59.1±0.4	58.3±0.4	59.8±0.4	60.5±0.4
	Zn	52.3	39.1±0.4	39.1±0.4	40.2±0.4	39.5±0.4

C – весовая доля элемента,

C_N – нормированная доля элемента,

n – нормированная атомная доля.

В спектре образца №1 присутствуют линии Pb (Рисунок 5), а также пик потерь (Рисунок 6).

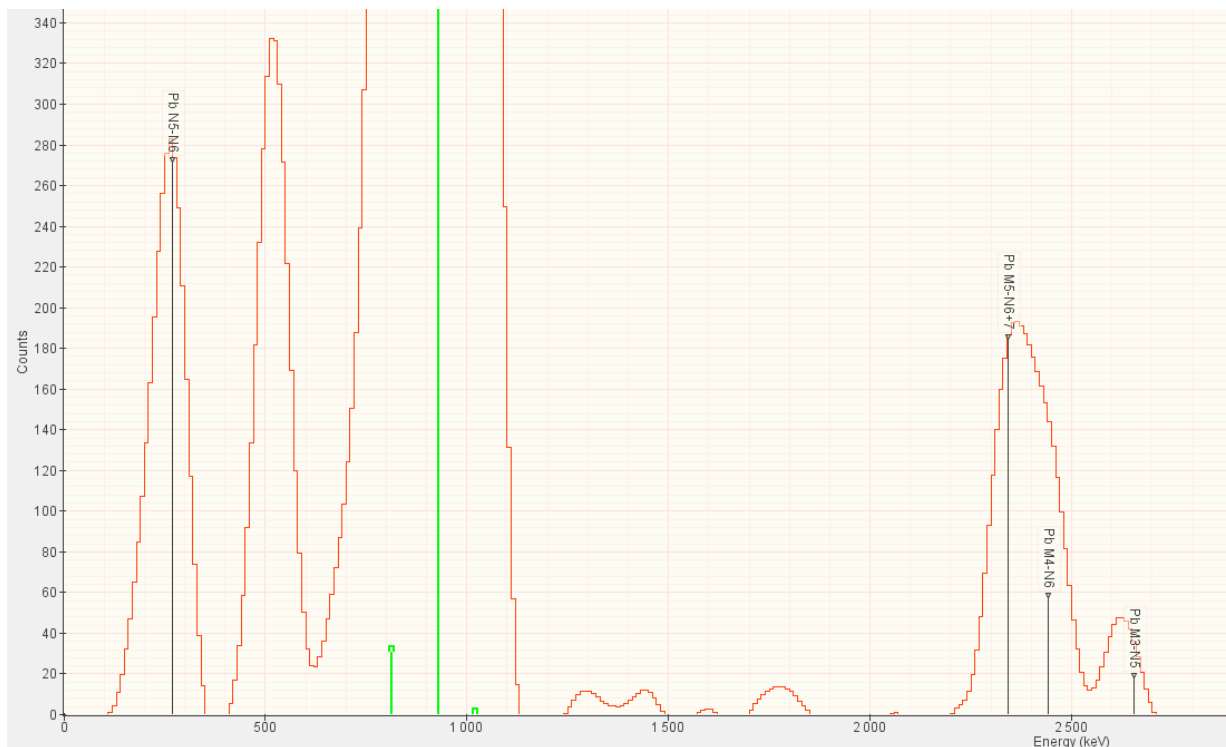


Рисунок 5 – Спектральные линии Pb

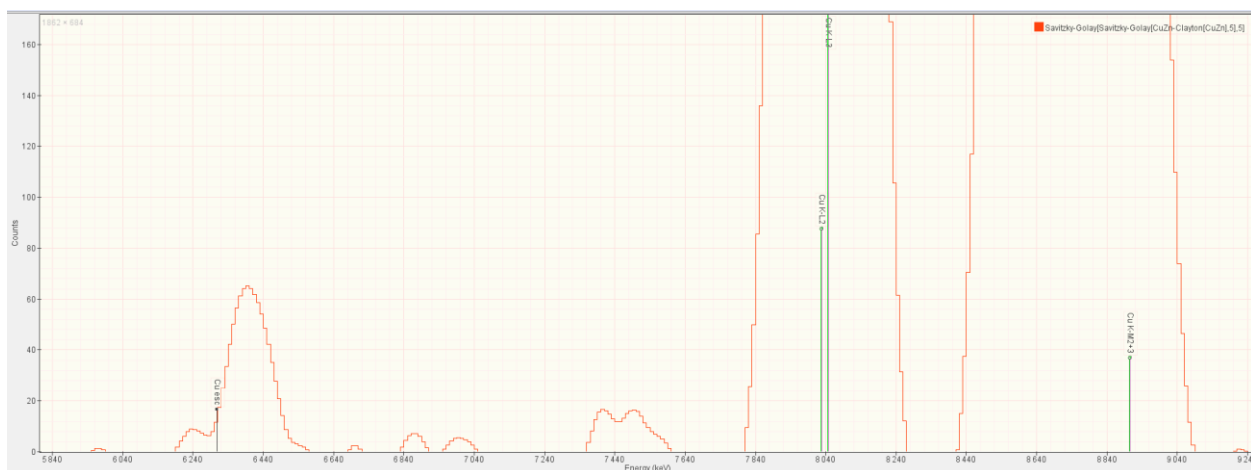


Рисунок 6 – Пик потерь Cu

Из таблицы 1 следует, что весовая доля Pb не более $2.6 \pm 0.6\%$. Таким образом, марка исследуемого сплава ЛС59-1.

3. Исследование образца №2

Для определения долей элементов в образце, сравнивались спектры трёх тонких плёнок: ZrO_2 , HfO_2 и $HfZrO$ (Рисунок 7). Интенсивность рассчитывалась аналогично пункту 2. Полученные результаты приведены в таблице №2.

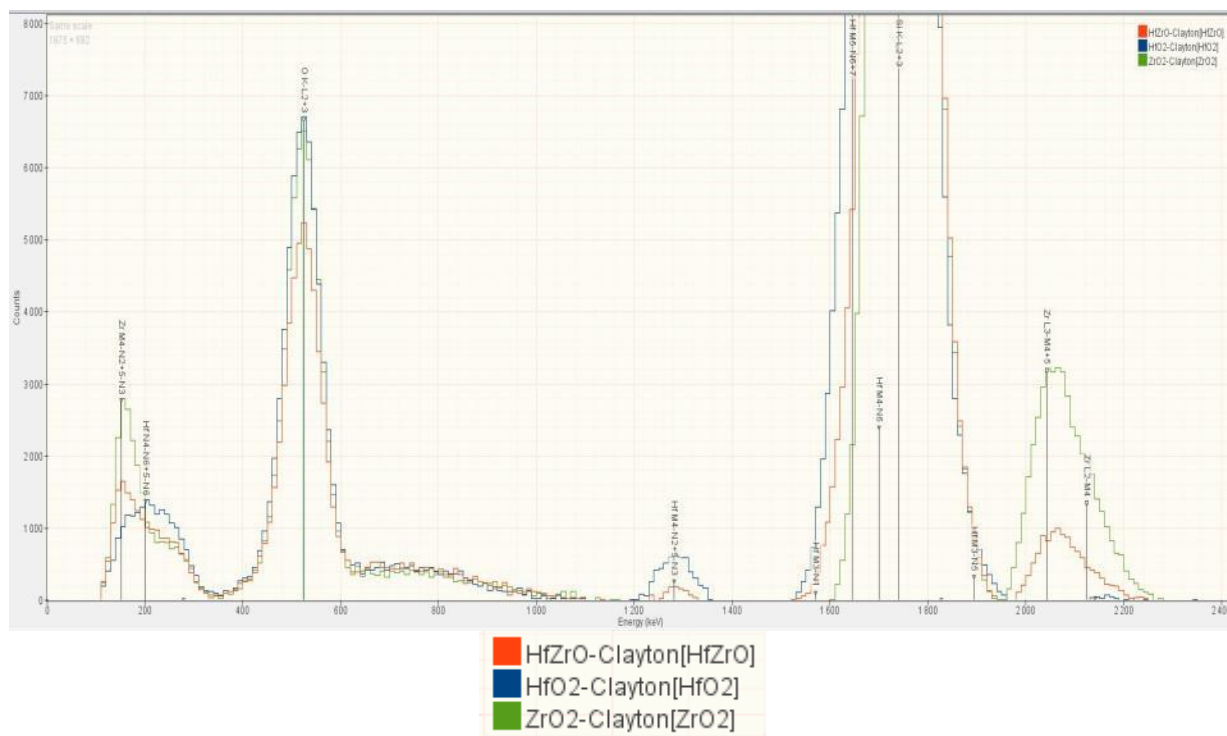


Рисунок 7 – Спектры плёнок

Таблица – 2

	ZrO ₂ (1)		HfO ₂ (2)		HfZrO (3)		
	Zr (L)	O	Hf(M _a)	O	Hf (M _a)	Zr (L)	O
I*10 ⁻²	405	531	48	555	9	104	437

Интенсивность рентгеновского излучения определенной линии элемента i равна:

$$I_i = B_i * \frac{C_i}{A_i} * \rho z \quad (1)$$

B_i – коэффициент, характеризующий данную линию элемента i ;

C_i – весовая доля элемента i в образце;

A_i – атомный вес элемента i ;

ρ – плотность образца;

z – толщина образца.

Преобразовав систему уравнений (1), записанную для разных элементов в трёх плёнках, получим:

$$\frac{C_{Hf}^3}{C_O^3} = \frac{I_{Hf}^3}{I_O^3} * \frac{I_O^2}{I_{Hf}^2} * \frac{C_{Hf}^2}{C_O^2} = 1.32 \pm 0.07$$

$$\frac{C_{Zr}^3}{C_O^3} = \frac{I_{Zr}^3}{I_O^3} * \frac{I_O^1}{I_{Zr}^1} * \frac{C_{Zr}^1}{C_O^1} = 0.88 \pm 0.04$$

Основной вклад в погрешность внесли методический разброс (см. Пункт 2) в определении отношения интенсивностей металлов (~4%) и статистическая ошибка в нахождении интенсивности Hf в исследуемом образце (~3%).

Сумма массовых долей элементов в плёнке HfZrO равна 1:

$$C_O^3 + C_{Hf}^3 + C_{Zr}^3 = 1 \quad (2)$$

Учтя соотношение (2), получили результаты, приведённые в таблице №3.

Таблица – 3

	C, %	n, %
Hf	41.3±1.5	9.3±0.3
Zr	27.5±0.6	12.1±0.3
O	31.3±0.8	78.6±2.0

Из уравнений (1) так же посчитали отношения массовых толщин плёнок:

$$\frac{(\rho z)_3}{(\rho z)_1} = \frac{I_0^3}{I_0^1} * \frac{C_0^1}{C_0^3} = 0.684 \pm 0.014$$

$$\frac{(\rho z)_3}{(\rho z)_2} = \frac{I_0^3}{I_0^2} * \frac{C_0^2}{C_0^3} = 0.382 \pm 0.004$$

Таким образом, $(\rho z)_1 : (\rho z)_2 : (\rho z)_3 = 1,79 : 2,62 : 1$.

ВЫВОДЫ:

В ходе работы:

1. Изучены методы ZAF-коррекции;
2. Получены весовые и атомные доли элементов в образце №1 (Таблица №4);

Таблица – 4

	C, %	n, %
Cu	58.3±0.4	60.5±0.4
Zn	39.1±0.4	39.5±0.4

3. Определена марка сплава: ЛС59-1;
4. Получены весовые и атомные доли элементов в образце №2 (Таблица №5);

Таблица – 5

	C, %	n, %
Hf	41.3±1.5	9.3±0.3
Zr	27.5±0.6	12.1±0.3
O	31.3±0.8	78.6±2.0

5. Посчитаны отношения массовых толщин тонких плёнок:

$$(\rho z)_1 : (\rho z)_2 : (\rho z)_3 = 1,79 : 2,62 : 1.$$