

УДК 661.682

І.Г. Каюн, О.П. Мисов, С.Г. Калашніков

Український державний хіміко-технологічний університет, Дніпропетровськ

ОЦІНКА НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ ДІАМЕТРУ ЧАСТИНОК SiO_2 МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ ПРИ ФОРМУВАННІ СТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Проаналізовано публікації по невизначеності вимірювань лінійних розмірів растровим електронним мікроскопом. Проведена оцінка невизначеності вимірювань діаметру частинок SiO_2 методом електронної мікроскопії. Проаналізовані джерела невизначеності характерні для даного методу дослідження. Встановлено, що визначальним впливаючим фактором на невизначеність вимірювання є інструментальна складова. Показано особливості обробки мікрофотографій для визначення характеристик структурованого матеріалу: розмірів частинок, закон їх розподіл за діаметрами, дефектність структури.

Ключові слова: невизначеність вимірювання, фотонні кристали, растровий електронний мікроскоп, закон розподілу частинок, структуровані матеріали.

Вступ

Постановка проблеми. В останнє десятиліття ХХ сторіччя був сформований новий науковий напрям хімії і фізики – наносистеми та структуровані на субмікронному рівні матеріали. Найбільш розповсюдженими зі згаданих матеріалів є фотонні кристали (ФК), які можливо отримати самозбіркою частинок при формуванні субмікронних систем. Властивості ФК визначаються розміром частинок та структурою їх впорядкування [1].

Незважаючи на великий обсяг досліджень, лишається багато невирішених проблем інтенсифікації отримання та зменшення дефектності ФК. Тому, питання формування вказаних об'єктів високої якості залишаються актуальними.

Одним з найбільш інформативних методів дослідження структурованих матеріалів є електронна мікроскопія. Визначений даним методом розмір частинок, з яких сформовано фотонний кристал, тісно пов'язаний з його оптичними властивостями, тому точність вимірювання діаметру частинок в значній мірі визначає точність прогнозування оптичних властивостей матеріалу, а саме положення фотонної забороненої зони. Особливо важливі такі дослідження на стадії розробки технології синтезу частинок. Нажаль в літературі при мікроскопічному аналізі не звертають уваги на точність методу електронної мікроскопії, а в результатах досліджень вказують лише середнє значення діаметру частинок та їх середньоквадратичне відхилення (СКВ), не враховуючи при цьому точність калібрування електронного мікроскопу, в результаті інформація по впливу умов синтезу частинок на їх розмір в працях різних авторів відрізняється.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для вимірювань розмірів в субмікронному діапазоні за-

стосовуються різні види мікроскопії, що має високе розрізнення. Однією з яких є растрова електронна мікроскопія (РЕМ). Діаметр електронного зонду сучасних РЕМ може досягати одиниць нанометрів, однак розмір області збору вторинних електронів, які формують інформативний сигнал РЕМ, за рахунок процесів розсіювання, може досягати значень декількох десятків нанометрів. Це призводить до розбіжності між розміром елемента, визначеним за певним профілем відеосигналу РЕМ, і його реальним розміром.

Використання методів прямих вимірювань [2], дозволяє калібрувати мікроскопи для вимірювання лінійних розмірів L рельєфних структур в діапазоні від 10 нм до 100 мкм з невизначеністю ΔL в діапазоні від 1 до 100 нм.

Для контролю метрологічних характеристик РЕМ досліджені можливості та переваги тест-об'єкта МШПС-2.0. Показано, що значення довжини міри, що видається РЕМ, відрізняється від реального значення довжини міри, отриманого за допомогою обчислень, менш, ніж на 1%. Розбіжність при повторних вимірюваннях також лежить в межах 1%. Відповідно, значення, одержані за допомогою цього мікроскопу, близькі до реальних, що дає можливість використовувати його в якості засобу вимірювання [3].

Запропоновано спосіб визначення геометричних параметрів субмікронних об'єктів шляхом аналізу РЕМ зображень з урахуванням інформації про режим роботи РЕМ, при якому виконані вимірювання. Особливістю даного способу є моделювання фізичних процесів, що відбуваються в РЕМ, для отримання модельних РЕМ зображень. Підбираючи параметри моделі досліджуваних об'єктів, домагаються найкращого збігу реального і модельного зображення. Після цього отримані оптимальні параметри приймають за реальні розміри об'єкта [4].

Метою описаних досліджень є оцінка невизначеності вимірювання діаметру частинок SiO₂, синтезованих гідролізом тетраетоксисилану, методом растрової електронної мікроскопії та встановлення закону розподілу субмікронних частинок за діаметрами.

Виклад основного матеріалу

Частинки для формування структурованих матеріалів отримували методом Штобера при різних концентраціях реагентів та температурі реакцій. Їх самозбірку здійснювали методом рухомого меніску на вертикальній скляній підложці та седиментацією частинок в об'ємну структуру.

Дефектність експериментально отриманих структурованих матеріалів та закон розподілу частинок, що їх складають, визначали за допомогою мікрофотографій рис. 1, отриманих із застосуванням скануючого електронного мікроскопу РЕМ 106 I. Визначення діаметрів частинок проводили шляхом безпосереднього вимірювання за допомогою програми «TopView».

Ідентифікацію закону розподілу експериментально отриманих частинок за діаметрами здійснювали із застосуванням критерію Пірсона, χ^2 [16] за формулами (1 – 3), враховуючи вигляд огинаючої кривої гістограми та її параметри: середнє значення діаметру частинки та середньоквадратичне відхилення (СКВ).

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^r \frac{(n_j - n_{jm})^2}{n_{jm}}, \quad (1)$$

$$v = r - 1 - s, \quad (2)$$

$$\chi^2 \leq \chi_{v,\alpha}^2, \quad (3)$$

де r – загальна кількість інтервалів групування частинок за діаметрами; n_j – кількість частинок які потрапили у відповідний інтервал групування; n_{jm} – теоретична кількість частинок які потрапили у відповідний інтервал групування для перевірюваного закону розподілу; v – кількість ступенів свободи; s – кількість невідомих параметрів закону розподілення; $\chi_{v,\alpha}^2$ – допустиме значення критерію Пірсона при заданому рівні істотності α , $\alpha=0,05$ з міркувань допустимої похибки встановлення закону розподілу.

Невизначеність вимірювання діаметрів частинок за приведеними фотографіями обумовлена інструментальною та суб'єктивною складовою: збільшення мікроскопу та вимірювання електронною лінійкою за допомогою програми «TopView». Приведена на мік-

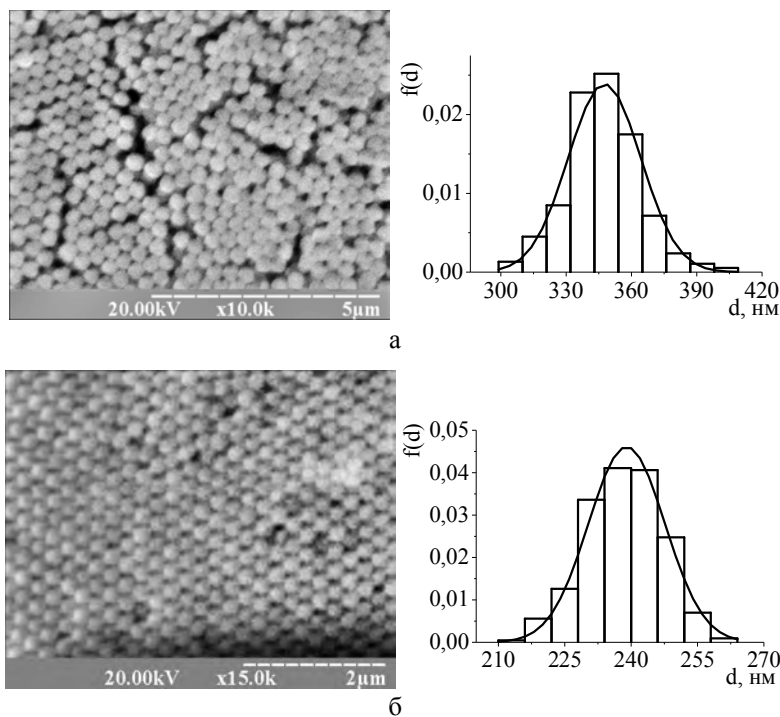


Рис. 1. Мікрофотографії структурованих матеріалів, отриманих самозбіркою частинок: методом рухомого меніску на вертикальній скляній підложці (а), седиментацією частинок в об'ємну структуру (б) та відповідні гістограми розподілу діаметрів частинок

рофотографії міра та діаметри вимірюваних частинок чисельно відповідають певній кількості пікселів, які в даному випадку є квантами. Розмір кванту можна визначити як відношення значення міри до кількості пікселів що їй відповідає. Вказана міра на фотографіях квантується двічі, а саме на початку та в кінці відрізка, що відповідає мірі.

Враховуючи трикутний розподіл значень вимірюваної величини, невизначеність вимірювання вказаного відрізка можливо розрахувати за формулою:

$$u_B(2q) = q/\sqrt{6}, \quad (4)$$

де q – розмір кванту, nm/pxl .

Подібні викладки справедливі і при вимірюванні діаметрів частинок.

Інструментальна складова невизначеності $u_B(p)$ по коефіцієнту збільшення мікроскопу для приведених на рис. 1 даних визначається у вигляді граничних значень $p_{\text{гр}}$ і складає $p_{\text{гр}}=\pm 40$ нм.

Приймаючи рівномірний закон розподілу, невизначеність вимірювання можна розрахувати за формулою:

$$u_B(p) = p_{\text{гр}}/\sqrt{3}. \quad (5)$$

Тоді стандартна сумарна непевність вимірювання діаметру частинки становить:

$$u_c(D) = \sqrt{2u_B^2(2q) + u_B^2(p)}. \quad (6)$$

Результати визначення діаметрів частинок за мікрофотографіями приведеними на рис. 1 представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри структурованих матеріалів

Структурований матеріал відповідно до рис. 1	рис. а	рис. б
Площа аналізованої області, nm^2	$4,75 \cdot 10^7$	$2,12 \cdot 10^7$
Середній діаметр частинок, nm	347 ± 24	239 ± 23
Середньоквадратичне відхилення, nm	16,69747	8,65
Розраховане значення χ^2	13,98	6,37
Дефектність структурованого матеріалу, %	12,20	15,03

Як видно з рис. 1, не зважаючи на різні умови синтезу структурованих матеріалів, вигляд гістограм розподілу частинок за діаметрами характерний для нормального закону розподілу. Це підтверджується розрахунками критерію Пірсона χ^2 (табл. 1). Отриманий розподіл вважається відповідним певному закону при величині критерію Пірсона не більше 14.

Оцінку якості упаковки структурованого матеріалу проводили шляхом розрахунку дефектності сформованої структури P' , яка визначалася як відхилення відносної щільності упаковки від теоретично можливої (7).

$$P' = \rho_t - \frac{S_p}{S_s} \times 100\%, \quad (7)$$

де S_s – площа структурованого матеріалу; площі; S_p , – площа яку займають частинки; ρ_t – теоретична максимальна відносна щільність упаковки, %.

Як видно з рис. 1 та результатів обчислення, приведених в табл. 1, матеріал для формування структурованих матеріалів з бездефектною структурою отримати не вдається.

Висновки

В результаті проведеної оцінки невизначеності вимірювань діаметру частинок SiO_2 методом електронної мікроскопії встановлено, що визначальним впливаючим фактором на невизначеність вимірювання є інструментальна складова, яка становить близько 97% від загальної невизначеності. Так як дана складова однакова для приведених на рис. 1 мікрофотографій, а розмір частинок порівняний, то невизначеність вимірювання значень діаметрів майже однакова. Отримані, в результаті аналізу мікрофотографій, гістограми розподілу частинок за діаметрами мають вигляд характерний для нормального закону розподілу.

Список літератури

1. Hynninen, A.-P. *Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region [Text]* / A.-P. Hynninen, J. H. J. Thijssen, E. C. M. Vermolen // *Nature Materials*. – 2007. – № 6. – P. 202–205.
2. Волк, Ч.П. *Линейная мера микронного, субмикронного и нанометрового диапазонов для измерений размеров элементов СБИС на растровых электронных и атомно-силовых микроскопах* / Ч.П. Волк, Е.С. Горнев, Ю.А. Новиков // *Микроэлектроника*. – 2002. – Т. 31, № 4. – С. 243–262.
3. Неежмаков, К.П. *Исследование процедуры калибровки растровых электронных микроскопов с использованием тест-объекта МШПС-2.0. [Текст]* / К.П. Неежмаков / *Український метрологічний журнал*. – 2012. – № 2. – С. 34–37.
4. Villarrubia, J.S. *Scanning electron microscope dimensional metrology using a model based library [Text]* / Villarrubia J.S, Vadar A.E. Postek M.T. // *Surf. Interface Anal.* – 2005. – V. 37 – P. 951–958.

Надійшла до редколегії 1.04.2015

Рецензент: д-р техн. наук, проф. І.П. Захаров, Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків.

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ДИАМЕТРА ЧАСТИЦ SiO_2 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.Г. Каюн, О.П. Мысов, С.Г. Калашников

Проанализированы публикации по неопределенности измерений линейных размеров растровым электронным микроскопом. Проведена оценка неопределенности измерений диаметра частиц SiO_2 методом электронной микроскопии. Проанализированы источники неопределенности характерные для данного метода исследования. Установлено, что определяющим влияющим фактором на неопределенность измерения является инструментальная составляющая. Показаны особенности обработки микрофотографий для определения характеристик структурированного материала: размеров частиц, закон их распределения по диаметрам, дефектность структуры.

Ключевые слова: неопределенность измерения, фотонные кристаллы, растровый электронный микроскоп, закон распределения частиц, структурированные материалы.

UNCERTAINTY EVALUATION OF SiO_2 DIAMETER MEASUREMENT WITH ELECTRON MICROSCOPY AT FORMING STRUCTURED MATERIALS

I.G. Kayun, O.P. Musov, S.G. Kalashnikov

Publications on uncertainty of linear dimensions measuring with scanning electron microscope were analyzed. The estimation of measurement uncertainty of SiO_2 particles diameter by electron microscopy were carried out. The sources of uncertainty typical for this method of investigation were analyzed. It was established that the determining factor affecting the uncertainty of measurement is instrumental component. The features of processing of microphotographs for the determination of structured materials characteristics (particles size, the law of distribution by diameter, structure defectiveness) were shown.

Keywords: measurement uncertainty, photonic crystals, scanning electron microscope, the law distributions, structured materials.