

Темы лекции

- 1. Физические основы рентгеновского микроанализа.*
- 2. Количественный рентгеновский микроанализ с использованием метода трех поправок.*

при взаимодействии электронного пучка с образцом генерируется характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ). Это обстоятельство лежит в основе метода элементного анализа, называемого **рентгеновский микроанализ**. Базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа, поэтому часто эти два прибора совмещают в одном, который называется РЭММА (Растровый Электронный Микроскоп Рентгеновский Микроанализатор).

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала образца. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних *K*-, *L*- или *M*-оболочек, оставляя атом 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**.

Если определить энергии или длины волн спектра характеристического рентгеновского излучения, то можно сделать выводы об элементах, содержащихся в образце, т.е. провести **качественный анализ**. Это основа рентгеновского микроанализа.

Если по характеристическому спектру можно определить интенсивность линий участвующих элементов (как правило, α -линий), то на этой основе можно выполнить **количественный анализ элементов**.

При проведении рентгеновского микроанализа в систему РЭМ вводится рентгеновский спектрометр. Спектрометры могут быть различного типа. Если **спектрометр определяет интенсивность излучения как функцию длины волны λ , то он относится к типу спектрометров волновой дисперсии, а когда как функцию энергии E , то является энергетическим дисперсионным спектрометром.**

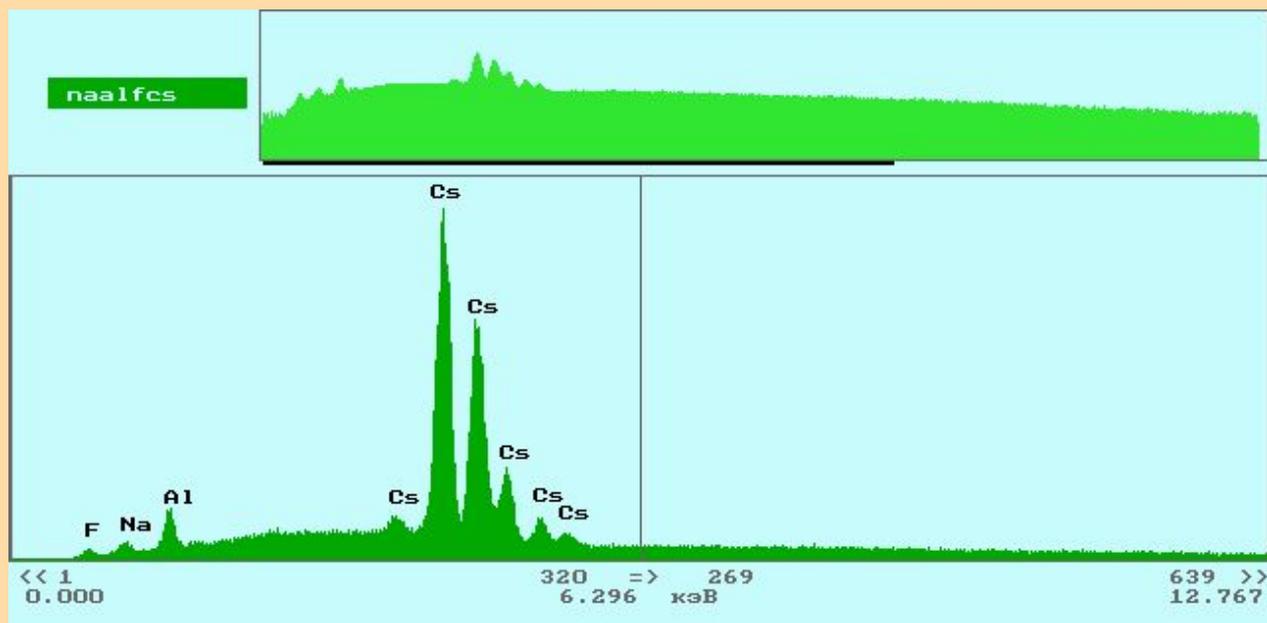
В спектрометрах волновой дисперсии (СВД) возбужденное в образце рентгеновское излучение попадает на кристалл-анализатор и отражается от него под разными углами θ в зависимости от длины волны λ в соответствии с законом Брэгга-Вульфа. Отраженное излучение регистрируется пропорциональным рентгеновским счетчиком. С помощью такого спектрометра можно определить элементы с порядковыми номерами от $Z = 4$ (Be) до $Z = 92$ (U). Для этого требуется регистрации излучений с большим интервалом длин волн и, соответственно, необходим набор кристаллов-анализаторов.

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

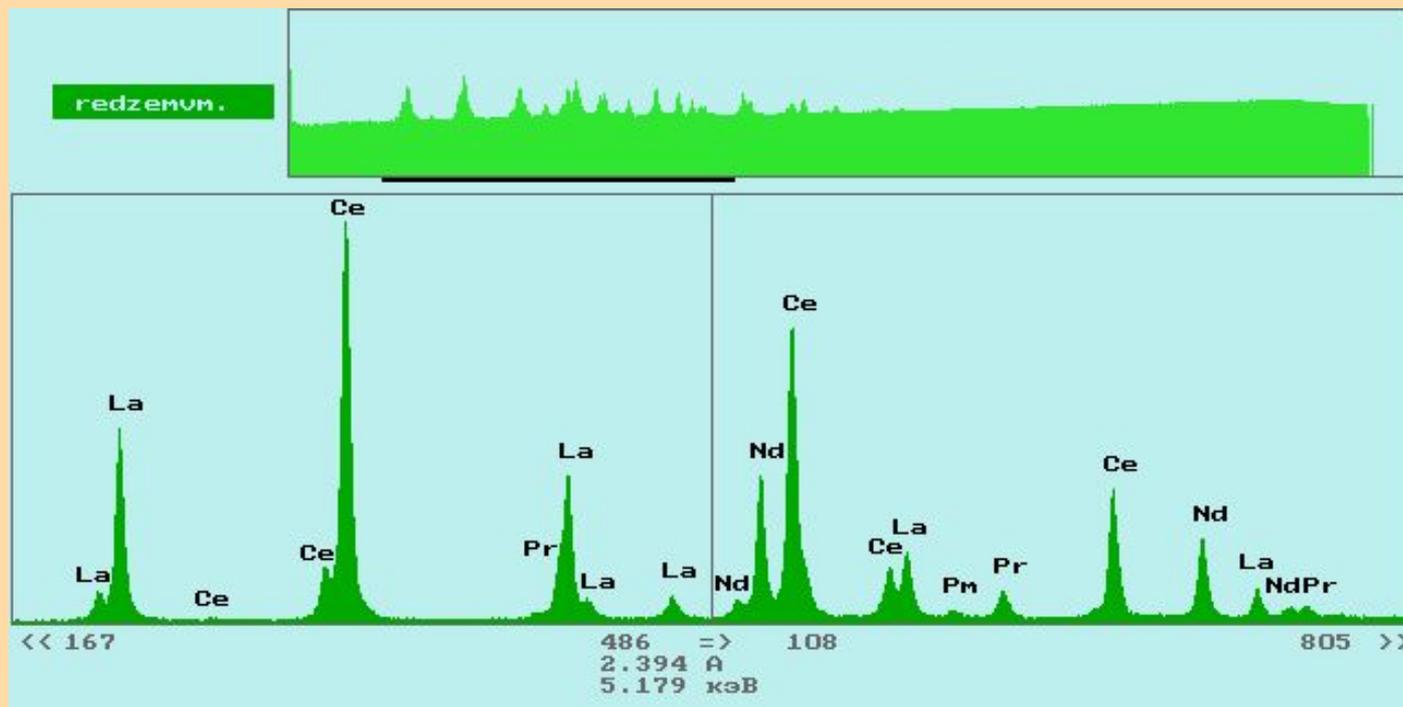
Большим преимуществом энергетических дисперсионных спектрометров является то, что энергия всех падающих квантов может быть обработана одновременно. В результате этого для снятия рентгеновского спектра требуется всего лишь несколько минут, в то время как при работе со спектрометрами волновой дисперсии необходимо затратить на ту же операцию один или несколько часов. **Недостатком энергетических дисперсионных спектрометров является примерно на порядок меньшее энергетическое разрешение по сравнению со спектрометрами волновой дисперсии и возможность идентифицировать элементы начиная только с порядкового номера $Z = 11$ (Na).**

Линии ХРИ наблюдаются на фоне непрерывного тормозного рентгеновского излучения, которое является фоном.

Спектр рентгеновского излучения от монокристалла NaAlF_5Cs , снятый спектрометром энергетической дисперсии, соответственно с фоном тормозного рентгеновского излучения (верхний спектр) и после вычитания фона (нижний спектр).

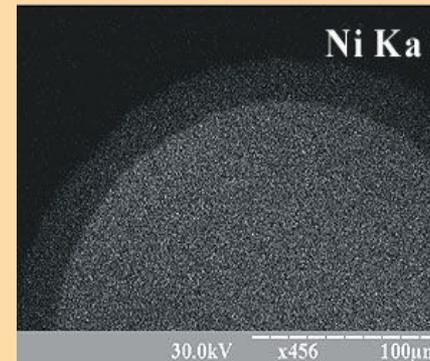
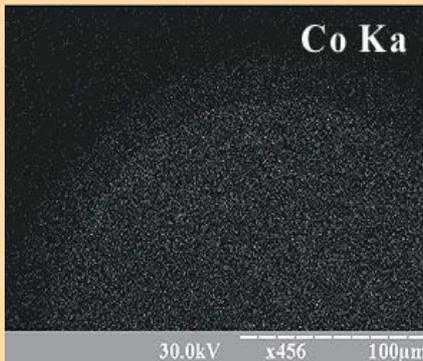
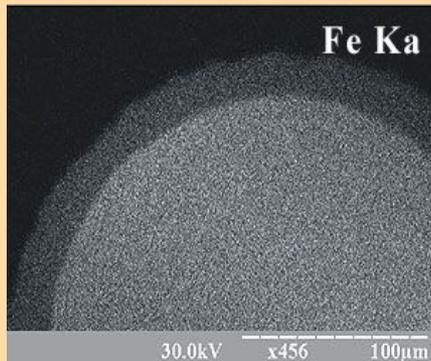
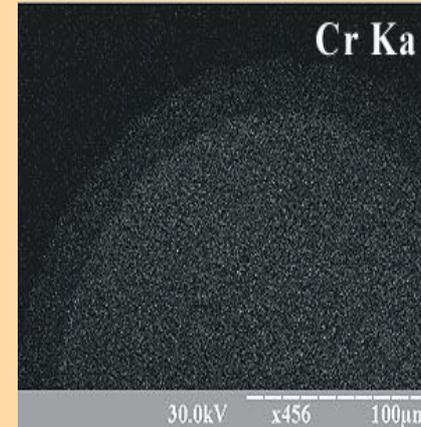
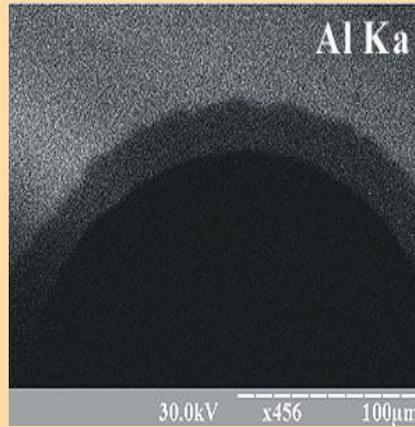
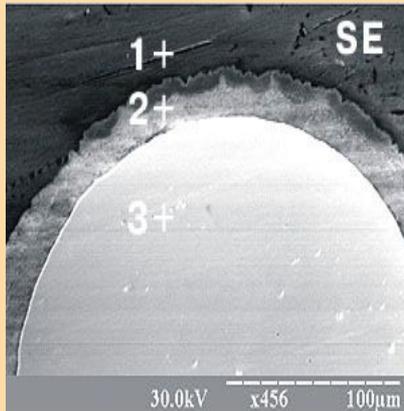


Та же проблема отделений линий ХРИ от фона возникает и при использовании спектрометра волновой дисперсии, как это видно из рис. 25.2, на котором приведен спектр сплава редкоземельных металлов, снятый спектрометром волновой дисперсии



Качественный анализ обычно используется для определения характера распределения элементов по поверхности образца. Это реализуется путем получения рентгеновского растрового изображения, аналогично формированию изображения в РЭМ. В тот момент, когда сигнал, свидетельствующий о наличии того или иного элемента, поступает на ЭЛТ, на экране появляется светлая точка. Плотность точек является ориентировочной мерой концентрации исследуемого элемента. По этим данным можно приблизительно судить о составе различных участков образца, в частности, о распределении элементов по границам зерен, составе вторых фаз и т.д. Следует иметь в виду, что **малые количества элементов этим методом обнаружить нельзя**, так как при сканировании продолжительность регистрации в каждой точке невелика, что приводит к ошибке счета.

Распределение элементов в образце армированного алюминия.



В основе метода эталонов лежит положение, что в нулевом приближении отношение интенсивности ХРИ от элемента Z, генерируемого в многокомпонентном образце, к интенсивности ХРИ, генерируемого в моноэлементном образце Z, пропорционально концентрации данного элемента в многокомпонентном образце.

Пусть образец содержит элементы A, B, ... По измеренным интенсивностям каждого элемента в нулевом приближении принимается, что атомные концентрации

$$\frac{n_A}{n_A^{\circ}} = \frac{I_A}{I_A^{\circ}} \Rightarrow n_A = \frac{I_A}{I_A^{\circ}} n_A^{\circ}$$

$$\frac{n_B}{n_B^{\circ}} = \frac{I_B}{I_B^{\circ}} \Rightarrow n_B = \frac{I_B}{I_B^{\circ}} n_B^{\circ}$$

.....

$$\Rightarrow C_A^{(0)} = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}$$

Дальше вводятся поправки на

1. различие в рассеянии и торможении электронов в образце и эталоне за счет различий в атомном номере – фактор k_Z ;
2. различий в поглощении ХРИ (линейный коэффициент поглощения) в образце и эталоне – фактор k_A ;
3. генерирование данного ХРИ в образце за счет квантов ХРИ от других элементов фактор k_F .

Это т.н. метод трех поправок или метод ZAF

С учетом поправок считают в первом приближении

$$C_A^{(1)} = C_A^{(0)} k_Z k_A k_F; C_B^{(1)} = C_B^{(0)} k_Z k_A k_F \dots$$

После этого методом последовательных итераций определяют значения относительных концентраций, к которым сходится процесс итераций.

В ПЭВМ, поставляемом вместе с РЭММА, "защиты" программы расчета каждого фактора на основании довольно громоздких эмпирических выражений, которые периодически корректируются. Поэтому более новые РЭММА позволяют получать более точные результаты не за счет улучшения аппаратной базы, а главным образом за счет этих корректировок.