

Лекция 4. Рентгеноспектральный микроанализ.

Рентгеноспектральный микроанализ является одним из наиболее популярных методов количественного и полуколичественного неразрушающего¹ элементного анализа. Метод заключается в регистрации характеристического рентгеновского излучения испускаемого ионизированным атомом. В настоящее время, невозможно представить современный электронный микроскоп не оснащенный системой для осуществления такого анализа, настолько прочно метод анализа вошел в обиход исследователей. В настоящей лекции большее внимание уделено не столько математическим описаниям закономерностей различных процессов, сколько их физической природе. Причин тому несколько, во-первых строгое математическое описание с корректными пояснениями невозможно изложить в рамках одной лекции а во-вторых математические описания необходимы скорее разработчику программ анализа, ученому - пользователю этих программ, достаточно понимать какие параметры анализа они могут регулировать в процессе исследования и к чему это приведет.

Развитие рентгеноспектральных методов анализа, основанных на регистрации спектров испускания атомов, были положены Мозли², который установил зависимость ν - частоты испускаемого ионизированным атомом рентгеновского излучения от Z - его атомного номера:

$$\nu = 2,48 \cdot 10^{15} (Z - 1)^2, \quad (4.1)$$

приведенный закон справедлив для K_α серии спектра испускания атомов, аналогичные зависимости могут быть написаны для L и M^3 серий (Рис. 4.1). Возникновение серий рентгеновских квантов, близких по энергиям пояснено на рис. 4.2. Ускоренный электрон выбивает связанный атомом электрон с нижних электронных уровней, на место выбитого электрона переходят электроны с более высоких уровней. Ионизированный атом в возбужденном состоянии находится около 10^{-14} с. По мере увеличения заряда ядра и количества электронов у атома появляются и новые электронные уровни. Так у водорода единственный электрон находится на K-уровне, начиная с лития появляется L-уровень, у калия начинает заполняться M-уровень, N-уровень полностью заполняется у лютеция, а O и P

¹ Этот метод анализа принято относить к неразрушающим, т.к. сохраняется объект исследования, но не начальный образец. Практически всегда, для проведения анализа необходимо провести процедуру пробоподготовки образца, включающую, например, измельчение, подготовку шлифов и напыление проводящего слоя.

² http://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Moseley

³ Исторически сложились обозначения символами K, L, M, N, O, P как электронных уровней атома, так и серий испускания возбужденного атома.

– уровни полностью не заполнены ни у одного из элементов периодической системы Менделеева. Энергия связи К-электронов изменяется от 13,6 эВ у водорода до 116 кэВ у урана, L-электронов – от 3 эВ у лития до ~ 20 кэВ у урана, а M-электронов – от нескольких электронов у натрия до ~ 4 кэВ у урана. Здесь следует отметить, что существуют очень близкие по энергиям L, M, N, O и P – подуровни, которые изображены на рис. 4.2 а. Вследствие этого, в спектре испускания атома будут присутствовать серии рентгеновских квантов. Соотношения количества рентгеновских квантов различных энергий определяется вероятностными характеристиками перехода электрона на соответствующие уровни.⁴

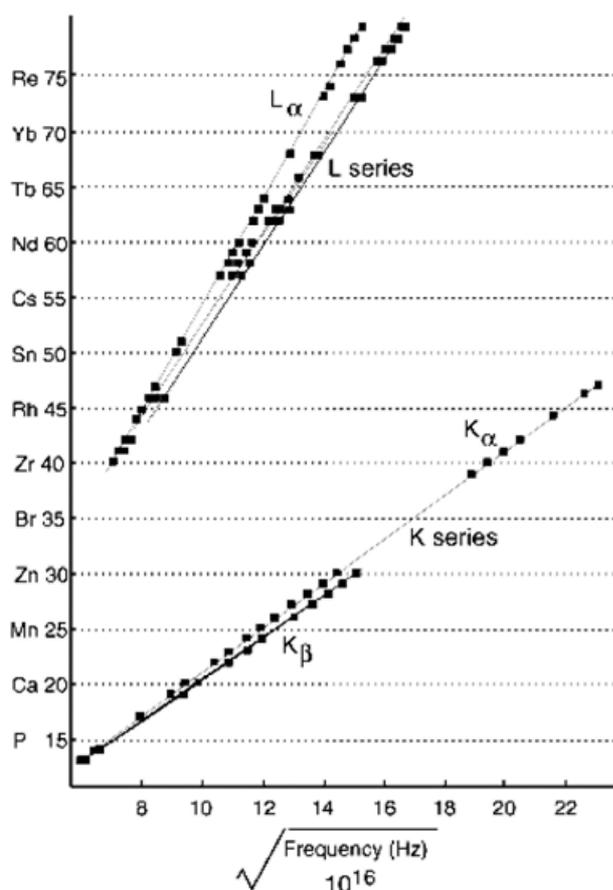
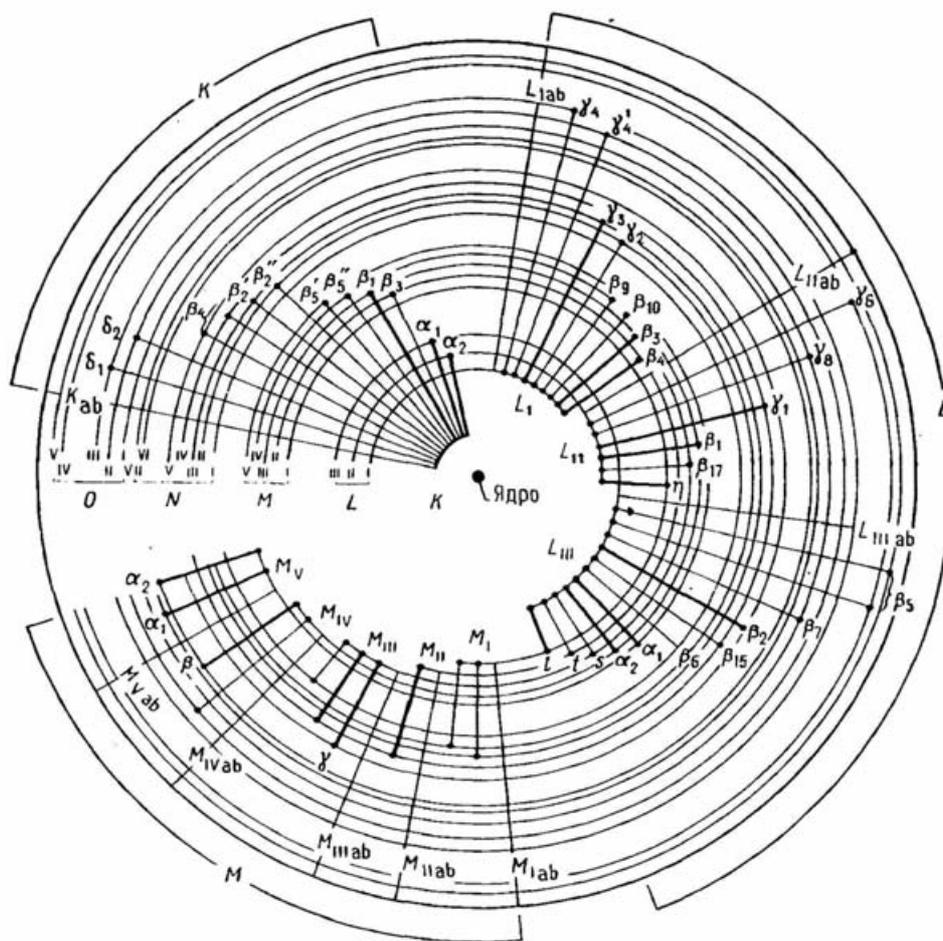


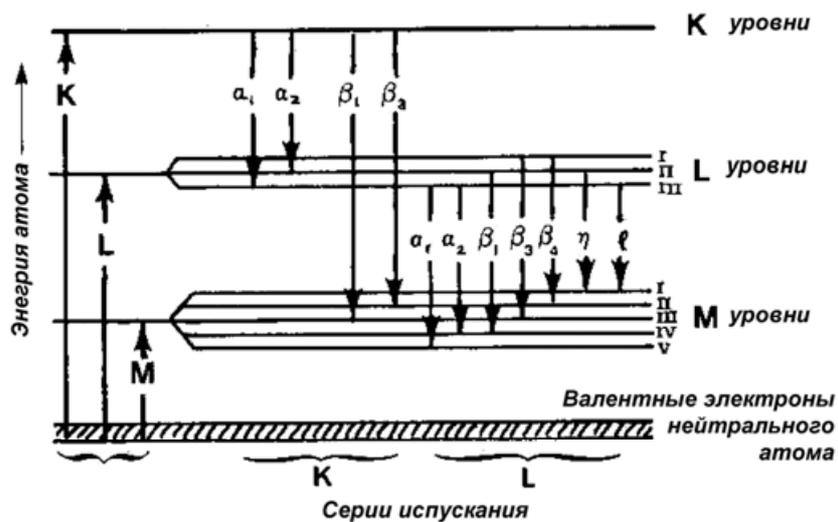
Рис. 4.1. Графическое отображение закона Мозли.

Выход флуоресцентного рентгеновского излучения сильно зависит от атомного номера (Рис. 4.3). К примеру, выход флуоресцентного излучения К-серии ω_K уменьшается с ~0,8 до ~0,1 с уменьшением Z от 40 до 16. У более легких элементов ω_K еще меньше, например, у углерода он составляет ~ 0,001.

⁴ В спектрах испускания будут присутствовать как кванты, соответствующие разрешенным так и запрещенным, с точки зрения теоретической квантовой физики, переходам.



а



б

Рис. 4.2. Возникновение серий испускания атомом рентгеновского излучения близкого по энергиям: а – схема орбиталей и б – соотношение серий по энергиям (для атома с $Z > 29$).

Соотношение количества рентгеновских квантов разных энергий, например K_{α_1} , K_{α_2} , в одной серии можно оценить по заселенности подуровней L_{III} и L_{II} – 2:1. Однако такая оценка

не всегда применима, так соотношение для $K_{\alpha 1}$ и K_{β} у алюминия составляет $\sim 1:10$, а у меди $\sim 1:5$. На рис. 4.4. приведены, экспериментально полученные, соотношения интенсивностей рентгеновских линий в K, L и M сериях некоторых элементов.

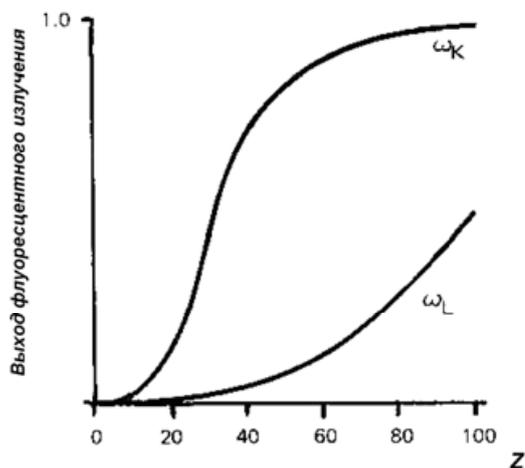


Рис. 4.3. Зависимость выхода флуоресцентного рентгеновского излучения - ω от Z – атомного номера.

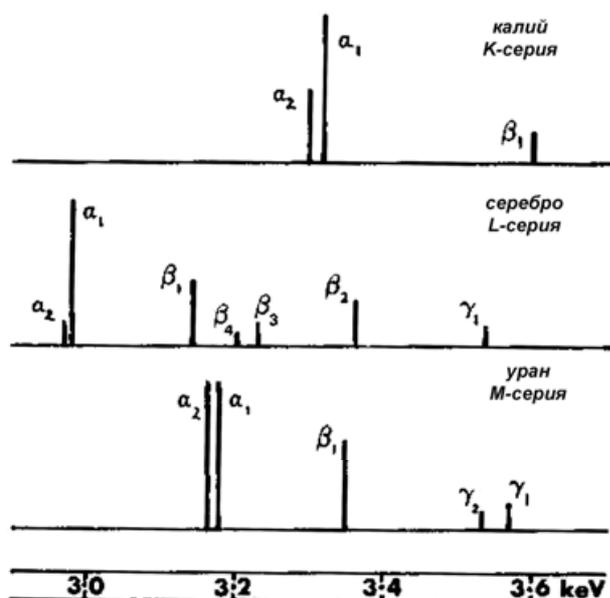


Рис. 4.4. Сравнение интенсивности линий в сериях различных элементов.

Кроме основных рентгеновских линий в спектре могут присутствовать сателлиты, появление которых вызвано двойной ионизацией атомов в возбужденном состоянии. Электронные переходы в дважды ионизованных возбужденных атомах немного отличаются по энергии от аналогичных переходов однократно ионизованных атомов не более чем на несколько десятков эВ. Возникновение сателлитов наиболее вероятно у легких атомов, т.к. у них немного больше время жизни однократно ионизованного возбужденного состояния.

Интенсивность дополнительных линий у алюминия составляет $\sim 10\%$ от интенсивности основной линии. Здесь следует отметить, что на рис. 4.4. приведены положения линий, соответствующим идеализированным переходам, у реальных атомов переходы будут «размыты». Чем тяжелее атом, тем сильнее размытие линии, так, уширение K_{α} – линий у кальция составляет 1 эВ, а у урана 103 эВ. Уширение L_{α} – линий у циркония составляет 1,7 эВ, а у урана 12,4 эВ.

В реальных телах мы имеем дело с анализом не столько отдельно расположенных атомов сколько атомов связанных химическими связями. Наличие таких связей приводит к изменению энергий и вероятностей электронных переходов. На рис. 4.5 приведены линии кислорода и титана в различных соединениях.

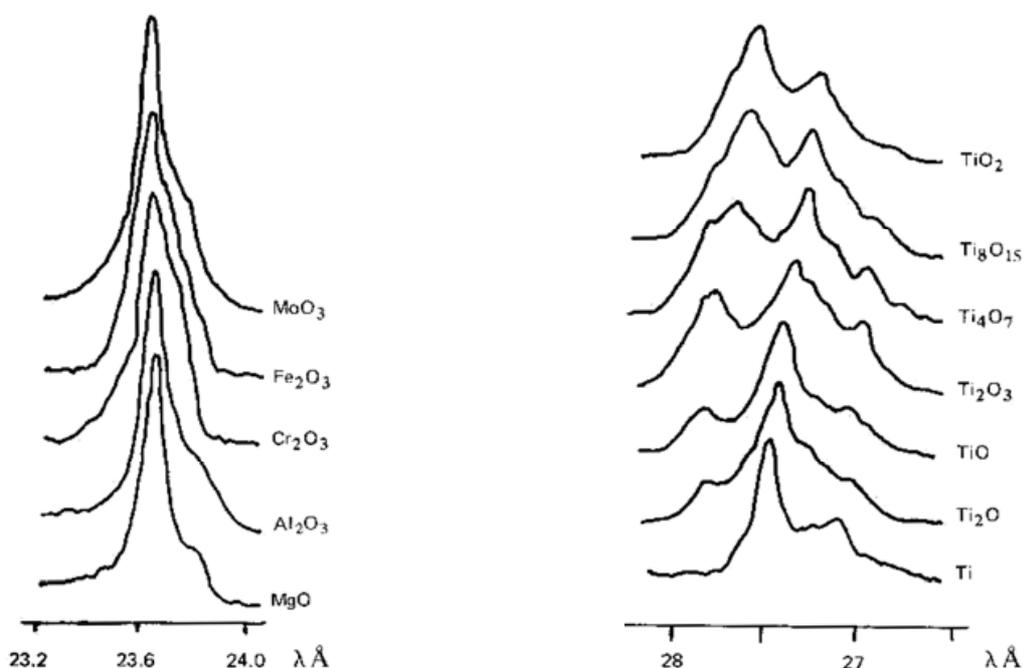


Рис. 4.5. Эмиссия рентгеновского излучения в различных соединениях: *a* – линия кислорода, *б* – L-серия титана.

Здесь стоит отметить, что большинство методических экспериментальных измерений проводились исследователями в начале и середине прошлого века на металлических фольгах, содержащих не более двух сортов атомов. Выводы, исходящие из этих экспериментов, переносятся на более сложные по составу образцы с оговорками об их электрической проводимости и равномерном распределении всех сортов атомов, что возможно лишь в металлических стеклах и стехиометрических, однофазных веществах. Касательно не проводящих объектов с нанесенными проводящими покрытиями и без них, следует отметить, что некоторые методические эксперименты для них вовсе не проводились, по-видимому, из-за сложностей проведения корректного эксперимента.

Рассмотрим теперь характер зависимости интенсивности непрерывного рентгеновского излучения (см. Лекцию 1), которое определяет величину фонового излучения в спектре. Максимальная энергия этого излучения будет равна энергии первичного пучка электронов, что соответствует переводу энергии электрона в рентгеновское излучение в единственном соударении. Заключение о максимальной энергии непрерывного рентгеновского излучения принято называть *пределом Дуэйна-Ханта* (Duane-Hunt). Так как наивысшие по энергии кванты непрерывного рентгеновского излучения образуются при единственном соударении, то образовываться они будут, в основном, на поверхности. Следовательно, зависимость интенсивности или количества квантов от частоты непрерывного рентгеновского излучения для тонкой пленки будет выглядеть так, как это изображено на рис. 4.6. В малом интервале частот ($\nu + d\nu$) интенсивность рентгеновского излучения I_ν можно задать формулой:

$$I_\nu d\nu = aZ(\nu_0 - \nu)d\nu, \quad (4.2)$$

где a – некоторая константа. Уравнение 4.2 может быть записано в виде зависимости количества фотонов $N(E)$ от энергии (уравнение Крамерса):

$$N(E)dE = bZ \frac{E_0 - E}{E} dE, \quad (4.3)$$

где b – размерная константа Крамерса, значение которой близко к $2 \cdot 10^{-9}$ фотонов $\text{с}^{-1} \text{эВ}^{-1} \text{е}^{-1}$.

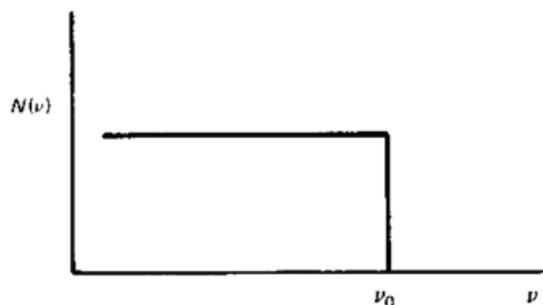


Рис. 4.6. Распределение энергии рентгеновского излучения, эмитированного тонкой пленкой.

Выразив энергию через длину волны $dE = -hc \frac{d\lambda}{\lambda^2}$, уравнение 4.3 можно записать в виде:

$$N(\lambda)d\lambda = hcbZ \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda\lambda_0} \right) d\lambda. \quad (4.4)$$

Зависимость $N(\lambda)$ представлена на рис. 4.7, в реальных массивных образцах максимум в зависимости интенсивности будет смещен в сторону меньших длин волн, приблизительно до

значений $1,5\lambda_0$. Описание фона и последующее его вычитание из спектра является одной из важнейших операций в рентгеноспектральном микроанализе. Для примера, на рис. 4.8 приведены экспериментально полученные зависимости интенсивности непрерывного рентгеновского излучения от ускоряющего напряжения и атомной массы элемента.

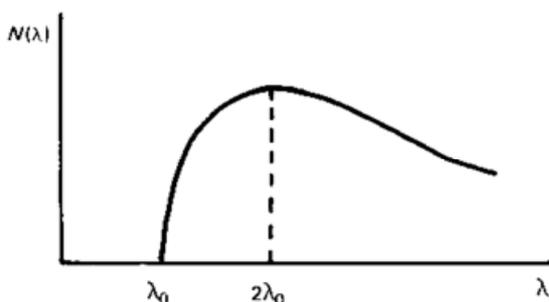


Рис. 4.7. Распределение энергии рентгеновского излучения, испускаемого массивным образцом.

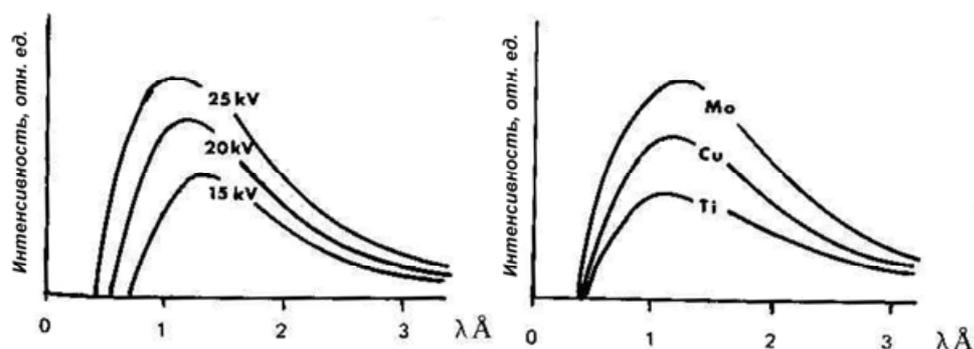


Рис. 4.8. Распределение энергии рентгеновского излучения, испускаемого образцом: в зависимости от ускоряющего напряжения, молибден – слева, и атомного номера при ускоряющем напряжении 25 кВ – справа.

Помимо решения задачи описания фона непрерывного излучения, реальный анализ осложнен еще и зависимостями интенсивности характеристического рентгеновского излучения от глубины нахождения области испускания сигнала Δz (рис. 4.9.) и от ускоряющего напряжения (рис. 4.10). Эти зависимости следует учитывать исследователю при анализе тонких пленок и образцов, содержащих элементы с сильно различающимися значениями Z . Влияние энергии первичного пучка электронов на интенсивность испускаемого рентгеновского излучения проиллюстрировано в виде зависимости сечения ионизации К – уровня Q от энергии электронов U . По этой зависимости можно предположить существование некоторого оптимального значения ускоряющего напряжения для эффективной ионизации К-уровня для каждого простого вещества. Анализируя реальный

образец, исследователь должен самостоятельно подбирать ускоряющее напряжение таким образом, чтобы все определяемые атомы находились в подходящих условиях для оптимальной генерации излучения.

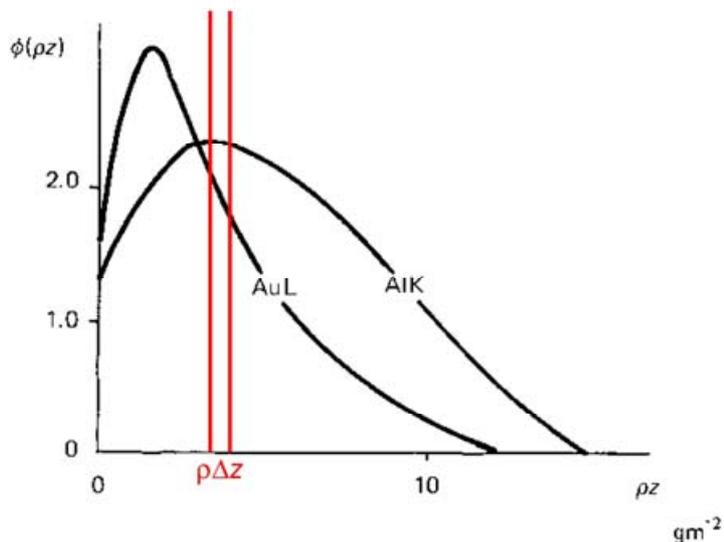


Рис. 4.9. Интенсивность испускаемого характеристического рентгеновского излучения в зависимости от глубины нахождения слоя Δz . Зависимости получены для энергии пучка электронов 20 кэВ.

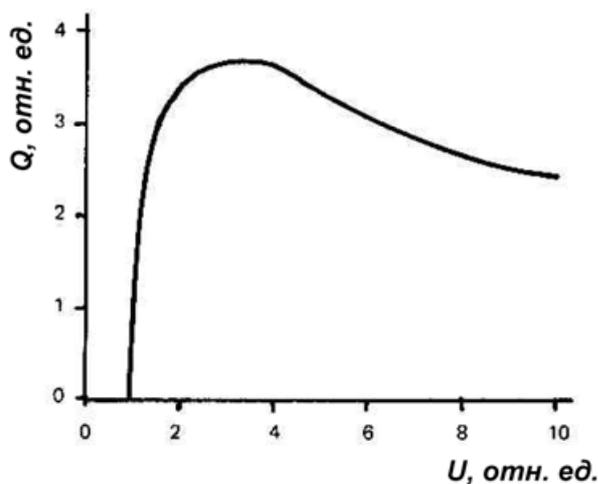


Рис. 4.10. Характер зависимости сечения ионизации K-уровня от энергии пучка электронов.

После обсуждения некоторых особенностей генерации рентгеновского излучения в образце, перейдем к рассмотрению некоторых «мешающих» проведению анализа факторов.

Первым таким фактором является поглощение рентгеновского излучения, выделенного образцом, которое может происходить вследствие: Комптоновского рассеяния, Релеевского рассеяния и фотоэлектронных процессов. Первые два явления, в нашем случае, не проявляются в значительной мере. Комптоновское рассеяние существенно для

рентгеновского излучения с энергией много выше рассматриваемых в данной лекции. Релеевское рассеяние важно для коллимированного рентгеновского излучения. Наиболее важным для нас будет учет фотоэлектронных процессов, суть которых заключается в поглощении рентгеновского излучения атомом вещества, которое сопровождается выделением электрона. Массовый коэффициент поглощения μ/ρ атомом рентгеновского излучения зависит от энергии этого рентгеновского излучения (Рис. 4.11.). Значения зависимостей известны и табулированы⁵ для всех атомов от лития до урана (Рис. 4.12).

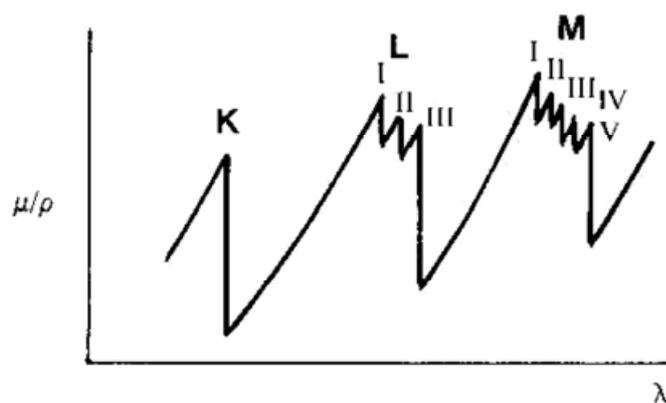


Рис. 4.11. Характер зависимости массового коэффициента поглощения от длины волны.

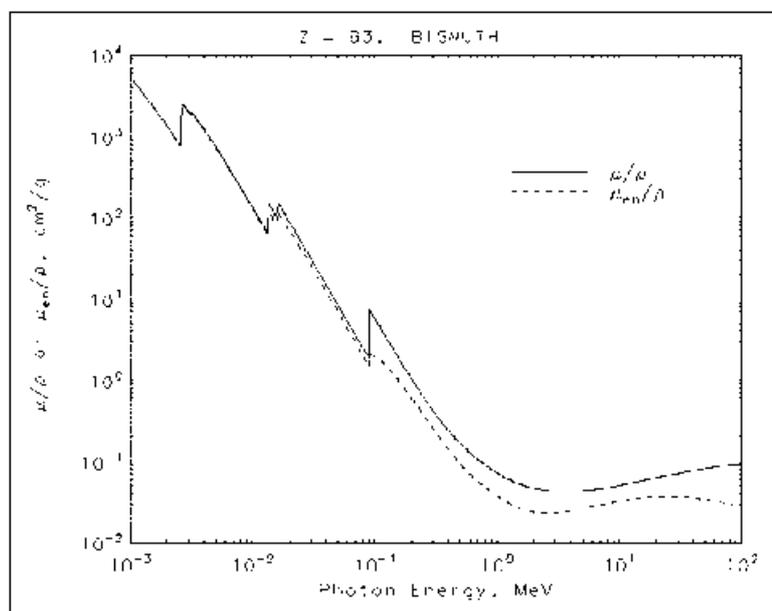


Рис. 4.12. Зависимость массового коэффициента поглощения для висмута (NIST).

⁵ Узнать значения можно, например, на сайте Национального института стандартов <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>

Интенсивность монохроматического рентгеновского излучения прошедшего через тонкую фольгу из атомов одного сорта зависит от начальной интенсивности I_0 , массового коэффициента поглощения μ/ρ и толщины слоя x :

$$I = I_0 \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x\right). \quad (4.5)$$

На практике анализ фольг из простых веществ проводится крайне редко. Для образцов, содержащих несколько (i) сортов атомов, формула 4.5 трансформируется:

$$I = I_0 \exp\left[-\rho x \sum_i c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i\right] = I_0 \exp\left[-\rho x \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{вещество}}\right], \quad (4.6)$$

c_i – массовая концентрация элемента.

Вторым фактором оказывающим влияние на интенсивность регистрируемого рентгеновского излучения является геометрический фактор, а именно угол при котором происходит регистрация сигнала – ψ (Рис. 4.13.). Для этого случая уравнение 4.5 записывается в виде:

$$I = I_0 \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z \frac{1}{\sin \psi}\right). \quad (4.7)$$

Тогда интенсивность рентгеновского излучения выходящего из некоторого малого интервала телесного угла:

$$dI = \phi(\rho z) \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z \frac{1}{\sin \psi}\right) d(\rho z), \quad (4.8)$$

а полную интенсивность можно найти проинтегрировав 4.8:

$$I = \int_0^{\infty} \phi(\rho z) \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho z \frac{1}{\sin \psi}\right) d(\rho z). \quad (4.9)$$

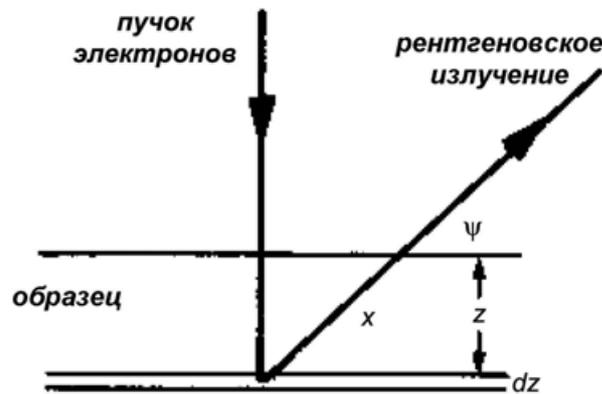


Рис. 4.13. Пояснение к влиянию геометрического фактора при рентгеноспектральном микроанализе.

Третий существенный фактор, который следует учитывать в процессе микроанализа – рентгеновская флуоресценция в образце. Суть этого явления можно пояснить на примере образца, состоящего из 2 сортов атомов А и В. При воздействии на образец ускоренных электронов атомы обоих сортов генерируют рентгеновское излучение $K\alpha$ и $K\beta$ (Рис. 4.14). Причем энергия рентгеновских фотонов испускаемых атомом В выше критического значения возбуждения атомов сорта А⁶. То есть атомы А будут переходить в возбужденное состояние не только при взаимодействии с электронами высоких энергий, но и при взаимодействии с рентгеновским излучением $K\alpha$ и $K\beta$ испускаемым атомами сорта В. Это приведет к изменению вида зависимости $\phi(\rho z)$ для рентгеновского излучения испускаемого атомами, возбужденными электронами и введению фактора абсорбции $f(\chi)$. На практике вводят еще и дополнительные коэффициенты γ и δ для коррекции флуоресценции при взаимодействии с характеристическим рентгеновским излучением и с непрерывным рентгеновским излучением, соответственно.

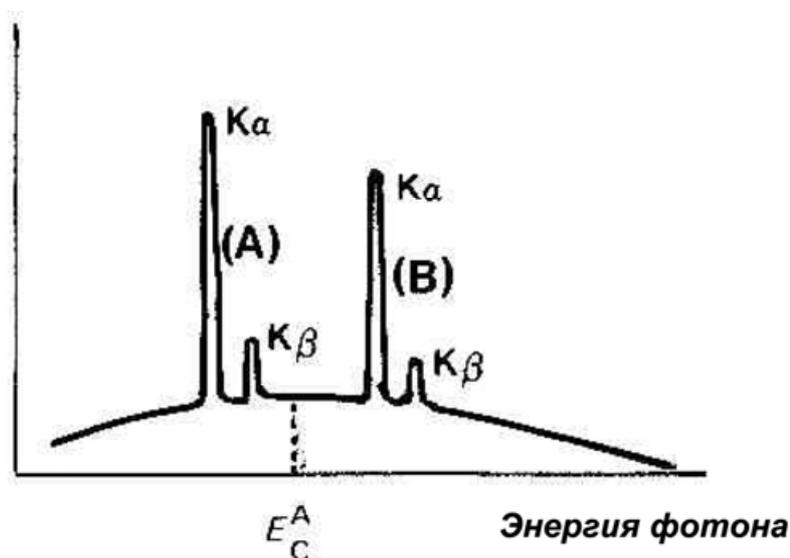


Рис. 4.14. Спектр испускаемый образцом, состоящим из 2-х сортов атомов.

Учет указанных трех факторов привел к появлению так называемого метода ZAF-коррекции. Первым метод ZAF – коррекции предложил использовать Кастен (Castaing⁷). Суть приближения заключается в следующем - содержание элемента А в образце A_xB_y определяется как отношение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения

⁶ Метод элементного анализа, в основе которого лежит возбуждение атомов рентгеновским излучением называется рентгенофлуоресцентной спектроскопией.

⁷ http://fr.wikipedia.org/wiki/Raimond_Castaing

испускаемого атомом А из образца A_xB_y к интенсивности интенсивностей характеристического рентгеновского излучения испускаемого атомом А из простого вещества А:

$$\frac{I_A^{AB}}{I_A^A} = \frac{\phi(\Delta\rho Z)_A^{AB} \int_0^\infty [\phi(\rho Z)d(\rho Z)]_A^{AB}}{\phi(\Delta\rho Z)_A^A \int_0^\infty [\phi(\rho Z)d(\rho Z)]_A^A} \frac{f(\chi)_A^{AB} (1 + \delta + \gamma)_A^{AB}}{f(\chi)_A^A (1 + \delta + \gamma)_A^A}. \quad (4.10)$$

Тогда, массовая концентрация элемента А – c_A может быть найдена как:

$$C_A = \frac{\phi(\Delta\rho Z)_A^{AB}}{\phi(\Delta\rho Z)_A^A}, \quad (4.11)$$

где $\phi(\Delta\rho Z)$ - функция скорректированная по атомному номеру (Z-коррекция), абсорбции – А, и флуоресценции – F. Отсюда и название метода ZAF - коррекции.

Одной из наиболее полезных эмпирических закономерностей, выявленных исследователями, является оценка разрешения микроанализа. Область формирования рентгеновского сигнала будет зависеть от энергии первичного пучка электронов E_0 , критической энергии возбуждения перехода E_C , атомного номера элемента простого вещества Z , плотности вещества ρ . Максимальную глубину z_r выхода монохроматического рентгеновского излучения можно оценить по формуле, предложенной Кастином:

$$z_r = 0,033(E_0^{1,7} - E_C^{1,7}) \frac{1}{\rho Z} [мкм], \quad (4.12)$$

где A – масса ядра атома. Считая отношение A/Z – приблизительно равной константе, глубина выхода рентгеновского излучения будет зависеть только от энергии первичного пучка электронов E_0 и критической энергии возбуждения перехода E_C . Пространственное разрешение микроанализа будет зависеть от тех же параметров. Моделированием методом Монте-Карло Бишопом (Bishop) и Ридом (Reed) были получены значения областей генерации 99% рентгеновских квантов, эти значения описываются зависимостью:

$$d = \frac{0,077}{\rho} (E_0^{1,5} - E_C^{1,5}), \quad (4.12)$$

за разрешение микроанализа обычно принимают значение $\sim 3d$. Для нахождения приблизительного значения разрешения, Ридом была создана номограмма (Рис. 4.15.), которая позволяет быстро и достаточно точно оценить разрешение микроанализа⁸.

⁸ Такого рода номограммы встречаются достаточно часто, например в таблице Менделеева от компании JEOL: http://www.jeolusa.com/SERVICESTUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core_Download/Default.aspx?EntryId=386

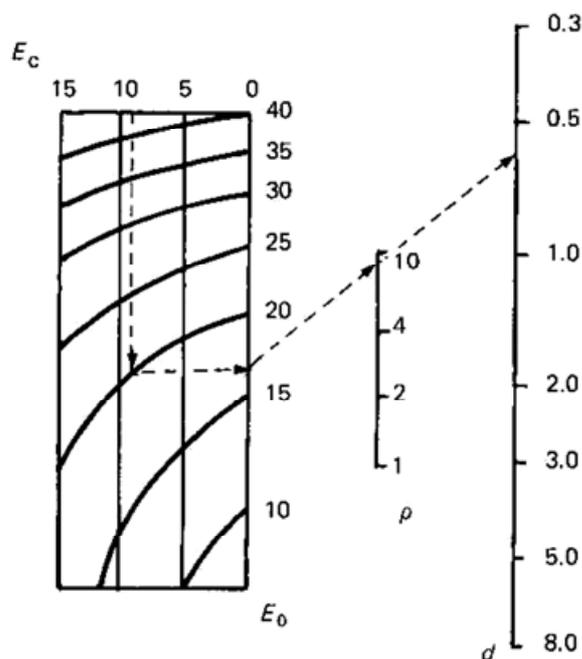


Рис. 4.15. Номограмма для определения разрешения микроанализа.

Все, описанные выше, процессы будут оказывать существенное влияние при практическом проведении рентгеноспектрального микроанализа. Следует отметить, что в лекции описаны лишь обоснования причин возникновения тех или иных явлений и факторов, в действительности, алгоритмы учета этих факторов и введения дополнительных параметров гораздо сложнее. Для учета каждого из факторов существует несколько методов, разработанных в середине прошлого века. Обычно, пользователю микроскопа не «дозволено» влиять на операции, которая совершает программа анализа при расшифровке спектра – это связано, видимо, с проблемами сохранения «Know-How» применяемых в модифицированных алгоритмах уточнения всех коэффициентов в спектрометрах разных предприятий-изготовителей.

Перейдем теперь к описанию инструментов, создаваемых для регистрации рентгеновского излучения. Основная задача производителей – создать прибор для измерения зависимостей интенсивности рентгеновского излучения от его энергии. Как вы, наверное, знаете существует два принципиально различных типов детекторов: с волновой дисперсией и с энергетической дисперсией.

Первый из указанных типов использовался еще при разработке методов рентгеноспектрального метода анализа. Его принципиальное устройство было «позаимствовано» у разработчиков рентгеновских дифрактометров, в которых используется закон Брэгга-Вульфа:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4.13)$$

где d – межплоскостное расстояние, θ – угол падения и отражения, n – порядок отражения, λ – длина волны рентгеновского излучения. Если мы возьмем кристалл с известным значением межплоскостного расстояния, то в некотором угловом интервале $\Delta\theta$ будут отражаться рентгеновские лучи с энергией $\Delta\lambda$. Таким образом, можно перемещая или кристалл и/или детектор регистрировать зависимость интенсивности сигнала от θ , а следовательно и λ . Применение гнутых кристаллов приводит к улучшению фокусировки рентгеновских лучей и улучшению разрешения спектрометра – схема анализатора, в котором используется такого рода кристаллы называется схемой с фокусировкой по Иогансону. На рис. 4.16 приведено пояснение к схеме Иогансона и компьютерная модель волнового спектрометра. Для экономии места в этом спектрометре подвижен как кристалл, так и детектор (Рис. 4.17.), несмотря на это один кристалл может использоваться для анализа в ограниченном интервале значений θ . Наиболее распространенные типы кристаллов и их параметры приведены в Таблице 4.1. В современных моделях спектрометров используют комбинацию из двух детекторов, сцинтилляционного и газо-проточного пропорционального детекторов, вследствие различных параметров регистрации низко- и высокоэнергетического рентгеновского излучения.

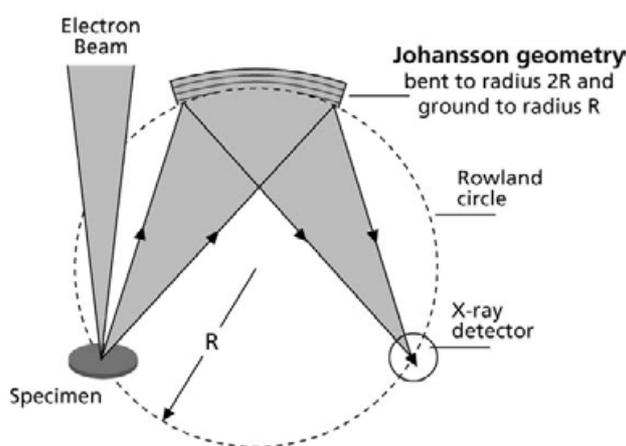


Рис. 4.16. Схема фокусировки по Иогансону и компьютерная модель волнового спектрометра⁹.

⁹ Взято из рекламно-ознакомительной брошюры компании Oxford Inst.

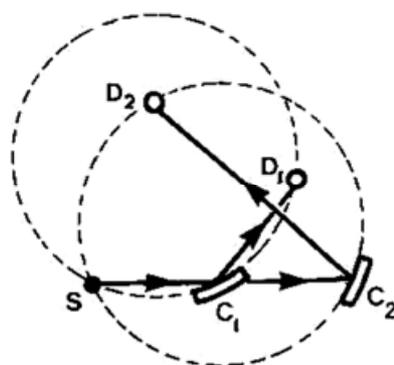


Рис. 4.17. Максимальный и минимальный Брегговские углы кристалла-анализатора.

Таблица 4.1. Наиболее распространенные типы кристаллов-анализаторов и их параметры.

| Crystal Designation | Crystal Type | 2d Spacing, Å | Analyzing Range, Å | Analyzing Range, eV | Element Range $K\alpha$ |
|---------------------|-------------------------|---------------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| LIF(220) | Lithium Fluoride | 2.8473 | 0.8087 - 2.6306 | 15,330 - 4,712 | V to Y |
| LIF(200) | Lithium Fluoride | 4.0267 | 1.1436 - 3.7202 | 10,841 - 3,332 | Ca to Ge |
| PET | Pentaerythritol | 8.74 | 2.4827 - 8.0765 | 4,994 - 1,535 | Si to Ti |
| TAP | Thallium acid phthalate | 25.75 | 7.3130 - 23.79 | 1,695 - 521.2 | O to Si |
| LSM-060 | W-Si | -61 | -17 - -56 | -729 - -221 | C to F |
| LSM-080 | Ni-C | -78 | -22 - -72 | -564 - -172 | B to O |
| LSM-200 | Mo-B ₄ C | -204 | -58 - -190 | -214 - -65 | Be and B |

Принципиально новый спектрометр с волновым разрешением сконструировала компания EDAX. В них использована фокусирующая рентгеновская линза Кумахова, с помощью которой создается параллельный пучок рентгеновского излучения. Схема работы такого спектрометра и внутренний вид представлены на рис. 4.18.

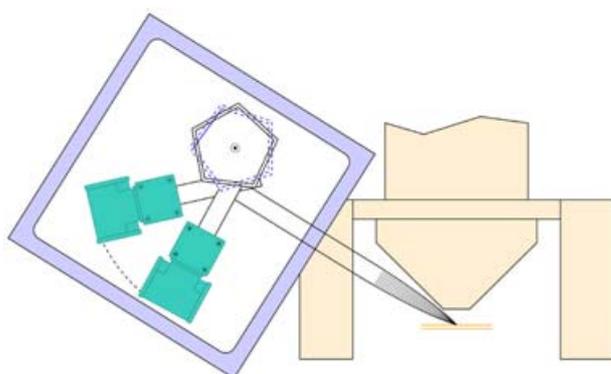


Рис. 4.18. Волновой спектрометр компании EDAX.

Изменение конструкции спектрометра теоретически позволяет улучшить его разрешение при анализе концентраций легких элементов (низкие анализируемые энергии переходов). Однако энергетические разрешения гарантируемые изготовителем аналогичны волновым спектрометрам с классической геометрией Иогансона.

Анализ элементного состава с использованием волнового спектрометра сопряжен с несколькими проблемами. Во-первых для осуществления анализа всегда необходимы подходящие стандартные образцы. Во-вторых образец должен быть достаточно гладким, в противном случае будет наблюдаться расфокусировка спектрометра (Рис. 4.19). В-третьих для использования волнового спектрометра необходимо наличие источника электронов с высоким током зонда.

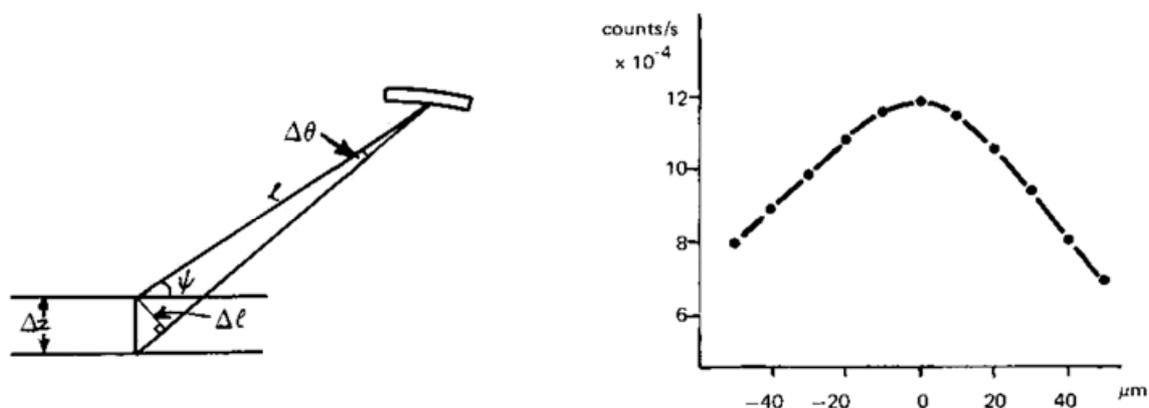


Рис. 4.19. Расфокусировка волнового спектрометра при сдвиге образца и зависимость интенсивности сигнала от положения образца.

Регистрация сигнала волновым спектрометром осуществляется согласно схеме представленной на рис. 4.20. Так называемое «мертвое время» определяется скоростью обработки сигнала электроникой.

Выполнение ранее сформулированных условий реализации микроанализа позволяет получать спектры с разрешением не хуже 25-30 эВ и проводить элементный качественный анализ с чувствительностью от 20 до 2000 ppm.

Перейдем теперь к описанию работы энергодисперсионных спектрометров. Принцип их работы заключается в образовании электронно-дырочных пар в полупроводнике при взаимодействии на него рентгеновским излучением. При этом на между поверхностями кристалла возникает некоторый потенциал (Рис. 4.21.), каждый скачок соответствует рентгеновскому кванту, величина скачка зависит от энергии рентгеновского кванта. Для более точного измерения энергии кванта кристалл, обычно это кремний легированный

литием, должен поддерживаться при постоянной температуре. Термостатирование кристалла осуществляется охлаждением его жидким азотом или элементом Пельтье.

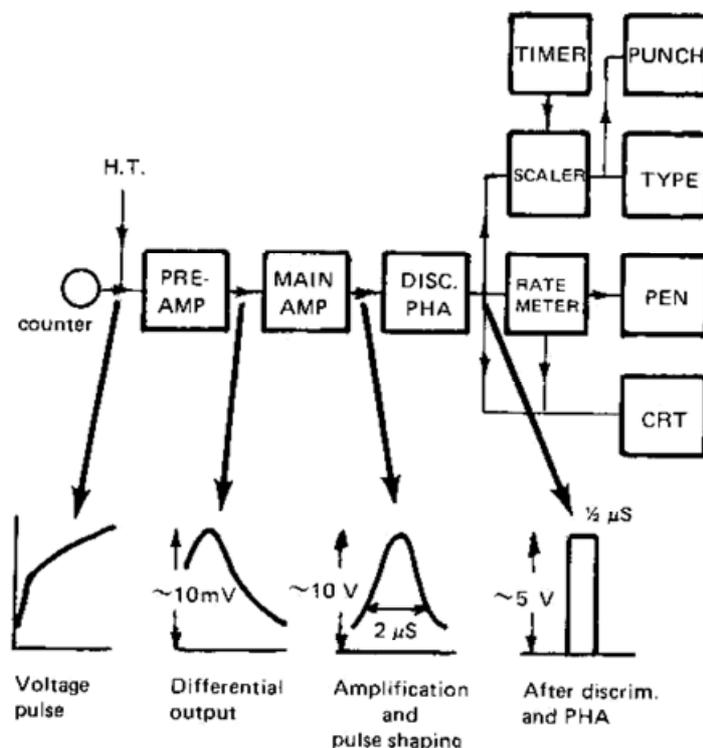


Рис. 4.20. Схема формирования импульсов в системе микроанализа с волновой дисперсией.

«Мертвое время» энергодисперсионного детектора будет определяться временем, затрачиваемым прибором на регистрацию рентгеновских квантов одной энергии, а также временем затрачиваемым на приведение кристалла в начальное положение, когда потенциал между его противоположными сторонами приводится к некоторому нулевому значению. Соответственно разрешение спектрометра будет тем лучше, чем длиннее время измерения количества рентгеновских квантов одной энергии (Рис. 4.22). Требование к образцу для проведения энергодисперсионного анализа гораздо мягче случая волнового микроанализа. Интенсивности пучка электронов требуются на 1-2 порядка ниже, можно осуществлять анализ шероховатых образцов, положение образца по высоте может варьироваться на несколько миллиметров. Энергодисперсионный спектрометр позволяет проводить элементный анализ гораздо быстрее, т.к. одновременно фиксируется весь спектр, а не интенсивность отдельной линии. Существенный проигрыш энергодисперсионного анализа по сравнению с волновым лишь в одном – в энергетическом разрешении спектра. Этот единственный недостаток выливается в существенные ограничения энергодисперсионного

анализа образцов, содержащих элементы с близкими по энергиям переходами. На рис. 4.23 приведены сравнения разрешения кристаллов анализаторов волнового спектрометра и Si(Li) детектора энергодисперсионного спектрометра.

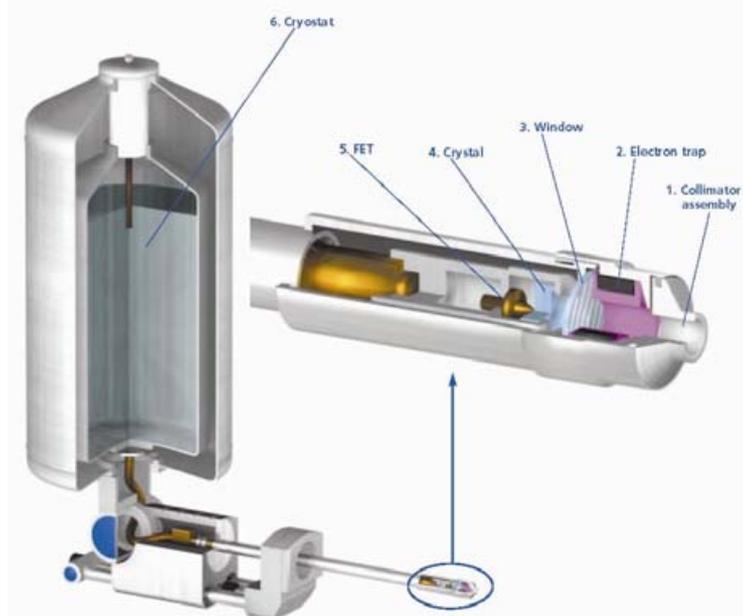
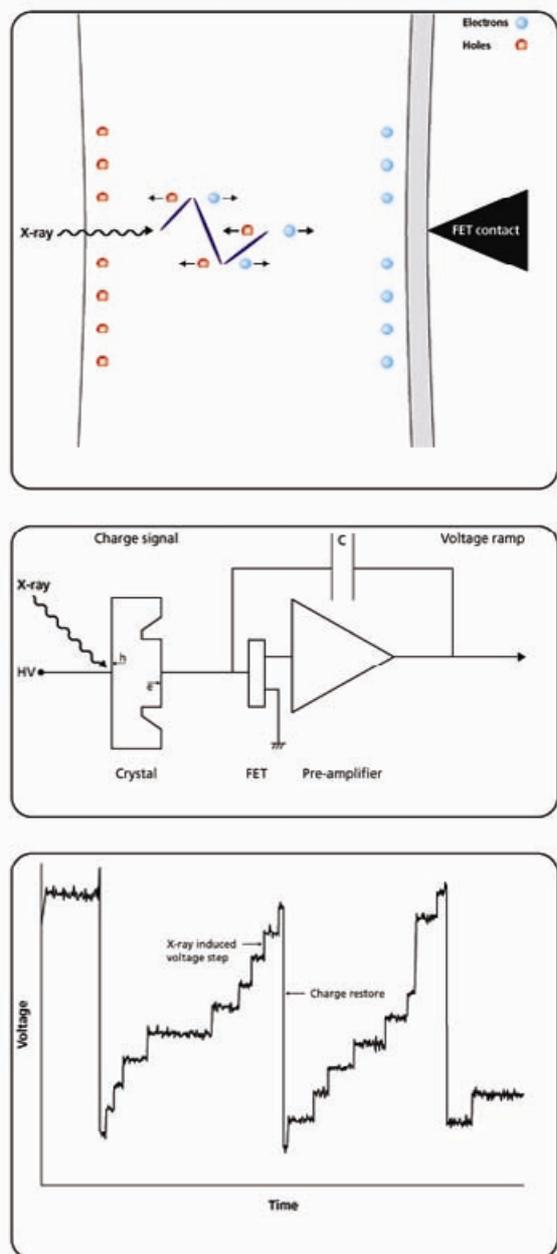


Рис. 4.21. Схема формирования импульсов в системе микроанализа с энергетической дисперсией и компьютерная модель энергодисперсионного детектора.

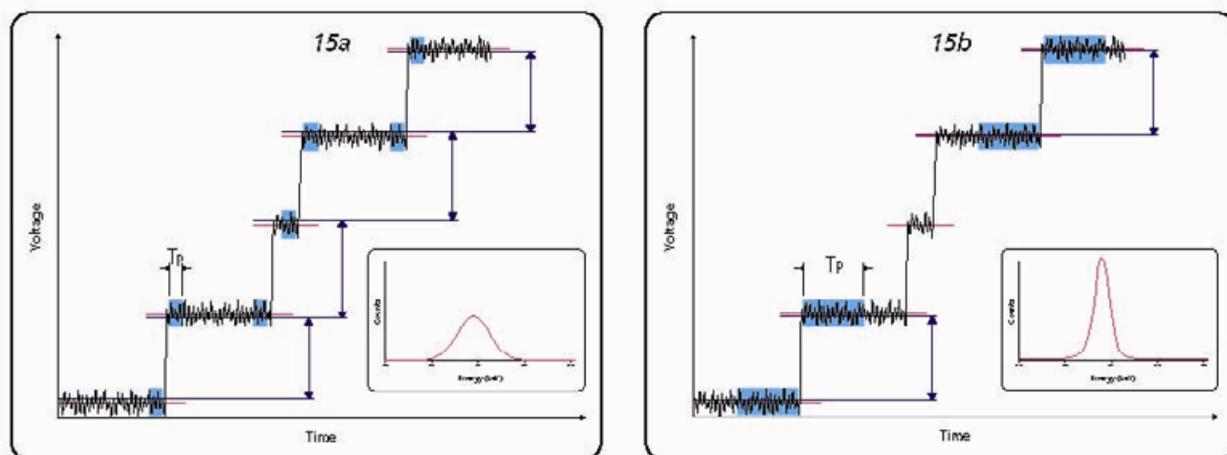


Рис. 4.22. Пояснение зависимости разрешения от постоянной времени.

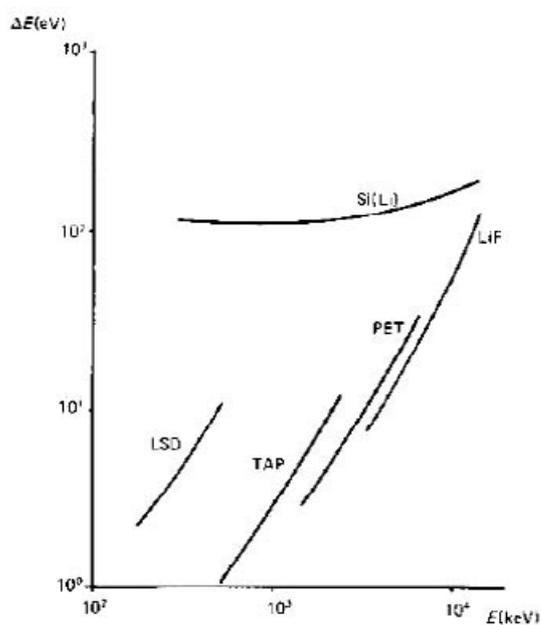


Рис. 4.23. Сравнение энергетических разрешений волнового и энергодисперсионного микроанализа.

Контрольные вопросы

1. Вследствие какого типа взаимодействия возникает непрерывное рентгеновское излучение?
2. Назовите основные поправки вводимые в методе ZAF-коррекции и объясните их физический смысл?
3. По какой причине анализ волновым спектрометром целесообразно осуществлять только с полированных образцов?

4. Какой кристалл-анализатор лучше выбрать для анализа содержания бария по $L_{\alpha 1}$ линии – 4466,26 кэВ?

Задания для самостоятельной работы

1. Можно ли проводить анализ элементного состава образца, содержащего оксид титана и оксид бария с использованием энергодисперсионного детектора (энергии электронных переходов можно узнать на сайте http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/X-ray_Elements.html)?
2. Анализ по какой линии меди позволит достигнуть большего пространственного разрешения при ускоряющем напряжении 30 кВ (параметры меди - http://xdb.lbl.gov/Section1/Periodic_Table/Cu_Web_data.htm)?
3. Назовите причины по которым анализ не корректно проводить анализ концентрации углерода в чугунах?
4. Могут ли в спектре образца присутствовать линии K_{β} без соответствующих этому же элементу линий K_{α} и наоборот K_{α} без K_{β} ?

Рекомендуемая литература

1. Д. Синдо, Т. Оикава, Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Перевод с английского языка / Москва. Техносфера, 2006, стр. 219 – 224.
2. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Перевод с английского языка. Москва, Мир, 1984, Книга 1, стр. 98-189.
3. Основы аналитической электронной микроскопии / Под ред. Грена Дж.Дж., Гольдштейна Дж.И., Джоя Д.К., Ромига А.Д. Перевод с английского языка. Москва, «Металлургия», 1990, стр. 12-37.
4. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в минералогии / Л. А. Павлова, Л. Ф. Парадина ; АН СССР, Сиб. отд-ние, Якут. ин-т геол. наук, Якутск Якут. науч. центр СО АН СССР, 1990, 185 с.
5. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава; Перевод с англ. А. И. Козленкова, Москва, Мир, 1986, 351 с.
6. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/moseley.html>
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Moseley%27s_law
8. <http://www.tokyo-boeki.ru/science/pdfs/EDSHardwareExplained.pdf>
9. <http://www.tokyo-boeki.ru/science/pdfs/WDSEExplained.pdf>

10. <http://xdb.lbl.gov/xdb.pdf>
11. <http://microanalyst.mikroanalytik.de/info1.phtml>
12. <http://www.parallax-x-ray.com/index.shtml>