

ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых  
технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе

## **ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА**

*Сведения о методах рентгеноспектрального микроанализа*

### **Оглавление:**

Введение.	3
Задачи и возможности РСМА	3
Физические основы РСМА	5
Генерация рентгеновского излучения	5
Характеристическое излучение	6
Качественный анализ	9
Количественный анализ	9
Поправка на атомный номер	11
Поправка на поглощение	11
Поправка на флуоресценцию	12
Итерационный метод расчёта поправок	13
Устройство установки РСМА	13
Регистрация и анализ характеристического излучения	14
Спектрометрия с волновой дисперсией	15
Спектрометры	15
Кристаллы-анализаторы	16
Детекторы рентгеновского излучения	18
Мёртвое время	20
Рентгеновские спектрометры с энергетической дисперсией	21
Литий-дрейфовые кремниевые детекторы	21
Преимущества и недостатки	23
Измерение интенсивности рентгеновского излучения	23
Безэталонный количественный анализ	25
Контрольные вопросы	26
Литература	26
Приложение 1	27

Санкт-Петербург  
2010

## Введение.

В этом пособии рассказывается о методе рентгеноспектрального микроанализа и его физических основах. Предполагается, что читатель уже ознакомился с материалом пособия «Взаимодействие электронного пучка с образцом».

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) – это метод определения состава вещества посредством анализа характеристического рентгеновского излучения. Исследуемый объект подвергается воздействию высокоэнергетического электронного пучка, который и вызывает рентгеновское излучение. Приставка «микро-» перед словом анализ означает, что метод позволяет исследовать микрообъем вещества, а не макроскопический фрагмент, как, например, при химическом анализе. РСМА является неразрушающим методом исследования.

Существует большое количество аналитических методов, позволяющих использовать многочисленные типы сигналов генерируемых в образце при взаимодействии с электронным зондом. Рентгеновский микроанализ позволяет получать информацию об элементном составе образца – в смысле как концентрации элементов, так и их распределения.

## Задачи и возможности РСМА

Метод РСМА предназначен для определения элементного (химического) состава исследуемого объекта. Метод позволяет проводить качественный и количественный анализ.

Задачей качественного анализа является определение всех химических элементов, входящих в состав исследуемого объекта. Качественный анализ применяется, когда о составе объекта ничего неизвестно, и необходим для последующего количественного анализа.

Количественный анализ определяет, в каких количественных соотношениях находятся элементы, образующие исследуемое вещество. То есть результатом количественного анализа может быть химическая формула вещества или доли (проценты) каждого химического элемента.

*В разных случаях используются «весовые» или атомные доли (проценты). Весовая доля элемента это отношение массы элемента в веществе к массе всего вещества (например, в воде весовая доля*

*водорода составляет примерно  $2/18=1/9$ ). Атомная доля элемента это отношение количества атомов элемента к количеству всех атомов вещества (для воды атомная доля водорода составляет  $2/3$ ).*

При РСМА анализируется состав микрообъема, в котором происходит возбуждение рентгеновского излучения (область генерации) электронным пучком (зондом). Размеры этого микрообъема определяются диаметром электронного пучка и свойствами исследуемого вещества. Однако минимальный размер области генерации составляет около одного микрона и не изменяется при дальнейшем уменьшении диаметра пучка. Таким образом, РСМА позволяет исследовать состав образца с микронным разрешением.

Метод РСМА считается неразрушающим методом исследования, так как при его применении в исследуемом объекте не происходит необратимых изменений.

Поскольку поверхность исследуемого объекта бомбардируется высокоэнергетическими электронами, метод применим к устойчивым к подобному воздействию объектам. В частности, для исследования методом РСМА пригодно весьма ограниченное множество органических объектов, поскольку под действием электронного пучка органика претерпевает изменения или разрушается. Также некоторые сложности могут возникать при исследовании таких экзотических неорганических веществ, как суперионные кристаллы.

Образцы для РСМА должны иметь равную гладкую поверхность. Кроме того, должно быть выполнено условие стока отрицательного заряда, приносимого электронами пучка, с поверхности образца. В противном случае фокусировка электронного пучка становится невозможной. В случае металлических или полупроводниковых образцов это условие выполняется при закреплении образца в держателе. Для диэлектрических образцов необходима дополнительная подготовка. На поверхность такого образца предварительно напыляется тонкая проводящая плёнка (как правило, углерод, алюминий или золото).

Поскольку глубина проникновения электронов в образец зависит от их энергии (ускоряющего напряжения), то возможно проведение послойного анализа. В этом случае варьируя ускоряющее напряжение можно получать информацию о составе разных слоёв объекта.

## Физические основы РСМА

Исследуемый образец бомбардируется высокоэнергетическими электронами (1-50 кэВ, обычно 10-15 кэВ), в результате чего с его поверхности происходит эмиссия рентгеновского излучения. Из анализа характеристического рентгеновского излучения определяется, какие элементы входят в его состав и в каких количественных соотношениях они состоят.

### Генерация рентгеновского излучения

Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Рентгеновское излучение появляется в результате двух главных процессов: эмиссии характеристического излучения и эмиссии фонового, или тормозного излучения.

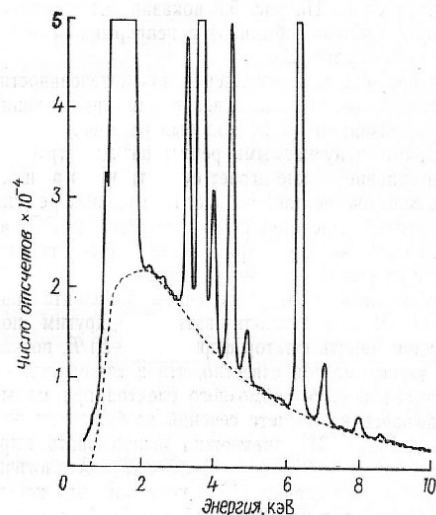


Рис. 1. Спектр рентгеновского излучения роговой обманки

характер (рис. 1 – пунктир).

Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате

Эмиссия фотонов рентгеновского излучения фона – тормозного излучения – проявляется, когда электрон падающего пучка испытывает торможение в электрическом поле атома. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Энергия таких фотонов имеет непрерывное распределение от нуля до величины ускоряющего напряжения электронного зонда, т.е. испускаемый при этом спектр имеет непрерывный

атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию, что сопровождается изменением его энергии, а величина изменения определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома (рис. 1 – сплошная линия, рис. 3)

### Характеристическое излучение

Характеристическое излучение обусловлено переходами электронов между внутренними или внешней и внутренней оболочками атома.

Когда электрон высокой энергии взаимодействует с атомом, он может выбить один из электронов внутренней оболочки. В результате атом перейдет в ионизированное, или возбужденное состояние, с вакансией в оболочке. Минимальная энергия, необходимая для выбивания электрона с определенного уровня известна под названием «критическая энергия ионизации  $E_c$ ». Таким образом, для того чтобы произошел такой переход в возбужденное состояние, энергия падающего электрона должна быть больше либо равна критической энергии. Критическая энергия имеет величину строго определенную для любого конкретного уровня электронной оболочки атома – К, L, M, N. Переход в нормальное состояние происходит, когда один из электронов внешней оболочки заполняет данную вакансию. Величина изменения энергии определяется уникальной для каждого химического элемента электронной структурой атома.

«Характеристическая» энергия может высвободиться из атома двумя способами. Один из них – эмиссия рентгеновского фотона с характеристической энергией специфической для каждого перехода и, соответственно, для определенного элемента. Второй способ – высвобождение т.н. электронов Оже (рис. 2).

Способ, каким эта энергия будет реализована, определяется вероятностью одного из двух конкурирующих процессов – выхода Оже-электрона  $a$  либо излучения фотона – флуоресценции –  $w$ . Выход флуоресценции определяет вероятность того, что вместо Оже-электрона произойдет излучение рентгеновского фотона:  $w = 1 - a$

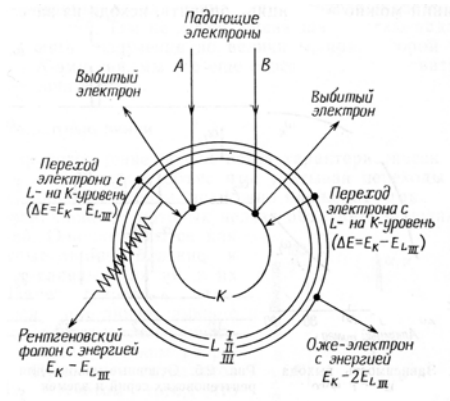


Рис. 2. Схема эмиссии характеристического рентгеновского излучения и Оже-электронов под действием электронной бомбардировки

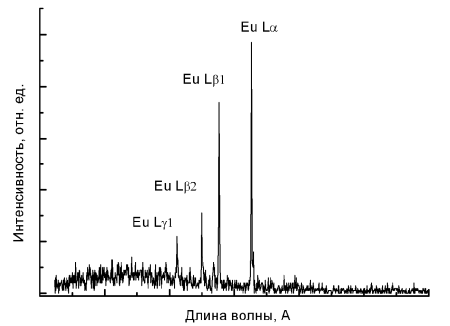


Рис. 3. Спектр рентгеновского излучения европия

Принята такая система наименования характеристических переходов (линий): например  $L_{\beta 1}$   
 L – заглавная буква – имя оболочки на которую происходит переход  
 $\beta 1$  – нижний индекс – обозначает, откуда происходит переход  
 Подробнее см. рис. 4 и приложение 1.  
 Индексы в названии линий имеют историческое происхождение, так что фактически отсутствует обоснованная система наименования.

Вероятность выхода Оже-электрона  $a$  выше вероятности излучения фотона  $w$  для легких элементов и снижается у более тяжелых элементов – для любой оболочки. Например, для K-оболочки кремния  $w = 0.047$ , для K-оболочки кобальта  $w = 0.381$ , а для K-оболочки молибдена  $w = 0.764$ .

В вакансию выбитого электрона могут совершать переход электроны разных более высоко лежащих оболочек (и их уровней) атома. Каждый такой переход будет обладать своей уникальной характеристической энергией. В спектре рентгеновского излучения каждого элемента будет наблюдаться набор характеристических линий с уникальными позициями (рис. 3). Интенсивности этих линий различны. Наиболее интенсивны переходы между соседними наиболее глубокими оболочками.

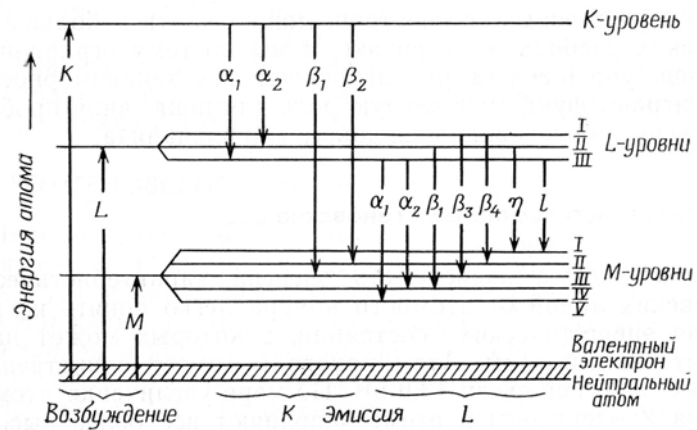


Рис. 4. Диаграмма рентгеновских эмиссионных линий элемента с атомным номером Z,  $29 < Z < 37$

Положение конкретной линии (например  $L_{\beta 1}$ ) для каждого элемента зависит от электронной структуры оболочек атома, которая определяется количеством электронов, а, следовательно, атомным номером. Относительное положение линий спектра разных элементов можно увидеть на рис. 5.

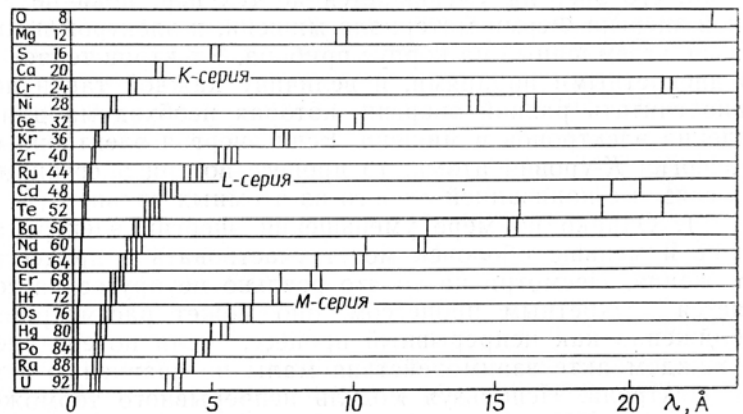


Рис. 5. Рентгеновские спектры некоторых химических элементов

Чем глубже лежит электронная оболочка, тем сложнее её ионизовать (возбудить), и, соответственно, тем более коротковолновое характеристическое излучение возникает при её заполнении. Наиболее коротковолновыми являются К-линии. Однако, если энергия электронов недостаточна для возбуждения К-оболочки, то К-линии наблюдаться не будут, но при этом возможно излучение L- и M-линий. Для эффективного возбуждения линии энергия электронов должна как минимум в полтора раза превышать энергию соответствующего перехода.

### Качественный анализ

Качественный рентгеноспектральный микроанализ возможен благодаря тому, что каждый химический элемент имеет набор характеристических линий с уникальными длинами волн. Процедура качественного анализа состоит в получении спектра рентгеновского излучения образца и последующей расшифровке.

Если спектрометр не может получить спектр всего диапазона характеристического излучения, получают несколько спектров на разных спектрометрах, которые вместе перекрывают весь диапазон.

Расшифровка спектров представляет собой идентификацию линий. Положения (длины волн) всех линий для каждого элемента известны. Поэтому идентификация представляет собой сравнение положения линии спектра с положениями линий разных элементов в специальной таблице. Возможны ситуации, когда линии различных серий двух элементов накладываются друг на друга. Эта ситуация легко разрешается, поскольку всегда наблюдается целая серия линий для каждого элемента, а, значит, можно разобраться в ситуации, идентифицировав остальные линии. Если наблюдается только одна интенсивная линия элемента, а остальные его линии не наблюдаются, это означает, что, скорее всего, произошла ошибка идентификации. Также дополнительную сложность в расшифровку спектров вносит регистрация более высоких порядков отражения.

### Количественный анализ

Количественный рентгеноспектральный микроанализ - это относительный метод, основанный на сравнении измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце с

интенсивностями соответствующих линий в надлежащем стандартном образце (этalone) известного состава, при известных токах зонда и идентичных прочих аналитических условиях (одинаковое ускоряющее напряжение, одинаковая геометрия установки образца и стандарта, одинаковое состояние поверхности и др.). Содержание элемента рассчитывается из отношения интенсивностей на образце и стандарте с известной концентрацией определяемого элемента в последнем. Для учета различий в составах образца и стандарта вводится поправка на матричные эффекты (под матрицей здесь подразумевается вещество, в котором находится анализируемый элемент).

В первом приближении интенсивность излучения характеристической линии  $I_A$  при прочих равных условиях пропорциональна концентрации элемента. На этом явлении и основан эталонный количественный микроанализ. Пусть  $c_A$  - весовая доля элемента  $A$  в образце,  $c_{эм}$  - в эталоне. Тогда:

$$\frac{c_A}{c_{эм}} = \frac{I_A}{I_{эм}} \Rightarrow c_A = c_{эм} \frac{I_A}{I_{эм}}$$

В случае если в качестве эталона выбран чистый элемент

$$c_A = \frac{I_A}{I_{эм}} = k_A$$

где  $k_A = I_A / I_{эм}$ .

Однако, поскольку эталон и образец представляют разные по составу вещества, то фактически излучение будет возникать в разных условиях. Поэтому необходимо вводить поправки, учитывающие разницу матриц, в которых находится элемент  $A$ .

Разные вещества при одних и тех же характеристиках электронного пучка могут различаться по следующим параметрам: вероятность отражения электрона, средняя глубина проникновения электронов, вероятность возбуждения атома анализируемого элемента, интенсивность поглощения излучения веществом. Следует также учитывать возможность вторичной флуоресценции, когда интенсивность излучения одного элемента увеличивается за счёт

дополнительного возбуждения излучением другого элемента или непрерывным тормозным фоном.

Было показано, что учёт всех этих явлений можно свести к трём поправкам:

$$c_A = k_A \cdot Z_A \cdot A_A \cdot F_A$$

$Z$  – поправка на атомный номер

$A$  – поправка на поглощение

$F$  – поправка на флуоресценцию

### Поправка на атомный номер

Электроны при столкновении с мишенью теряют энергию в результате взаимодействия с атомами мишени. Потери энергии на единицу пути зависят от энергии электронов и среднего атомного номера материала мишени. Поэтому электроны по-разному ведут себя в образце и эталоне. Чем быстрее электроны теряют энергию, тем интенсивнее возбуждают излучение. Чтобы это учесть, нужно ввести поправку. С другой стороны часть электронов рассеивается обратно и покидает мишень. Доля обратнорассеянных электронов также зависит от среднего атомного номера; чем больше атомный номер, тем больше электронов рассеивается, не потратив энергию на возбуждение излучения. И тормозной фактор, и фактор обратного рассеяния могут сами по себе сильно различаться для образца и эталона (различие в отдельных случаях достигает 40%), но из-за тенденции к взаимной компенсации этих двух факторов полная поправка на атомный номер обычно мала и редко превосходит 15%. Например, в мишени с высоким атомным номером большие потери интенсивности из-за обратного рассеяния электронов в значительной степени компенсируются большей эффективностью, с которой оставшиеся в мишени электроны генерируют рентгеновское излучение.

### Поправка на поглощение

Поправка на поглощение – обычно наибольшая из трёх поправок, поэтому точность, с которой она рассчитана, существенно влияет на достоверность данных микроанализа.

Рентгеновское излучение, прежде чем покинуть образец, проходит в нём некоторое расстояние, которое зависит от глубины генерации

фотона. Интенсивность поглощения излучения веществом зависит от его плотности, а глубина проникновения электронов и генерации излучения зависит от среднего атомного номера вещества. Поэтому условия поглощения в образце и эталоне могут отличаться.

Ситуация осложняется также тем, что область генерации рентгеновского излучения имеет заметную протяжённость по глубине, условия поглощения на разных глубинах различны.

### Поправка на флуоресценцию

Возбуждение характеристического рентгеновского излучения в электронно-зондовом анализе происходит в основном в результате бомбардировки образца электронами, однако одновременно может возбуждаться также вторичное (флуоресцентное) излучение, возникающее в результате ионизации внутренних оболочек атомов при поглощении первичного излучения в образце. Для элемента с атомным номером  $Z$  флуоресценция возбуждается только излучением, энергия квантов которого превышает критическую энергию возбуждения  $E_c$  соответствующей оболочки элемента  $Z$ . Например,  $K$ -излучение железа возбуждают рентгеновские лучи с энергией, большей 7,11 кэВ, в том числе кванты характеристического

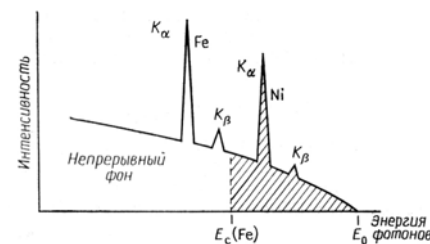


Рис. 6. Спектр сплава Ni-Fe (заштрихованная область соответствует излучению, способному возбуждать  $K_{\alpha}$ -излучение железа)

излучения (например,  $K_{\alpha}$ -линия Ni с энергией 7,47 кэВ) и непрерывного спектра в соответствующем диапазоне энергий (рис. 6). Интенсивность характеристической флуоресценции, а так же излучения, порождаемого непрерывным спектром, зависит от состава образца; вследствие этого необходимо вводить поправку на флуоресценцию, учитывающую различия между образцом и эталоном.

### Итерационный метод расчёта поправок

Уравнением  $c = k \cdot ZAF$  нельзя воспользоваться непосредственно для определения концентрации  $c$  исходя из измеренного соотношения интенсивностей  $k$ , так как поправки  $Z$ ,  $A$  и  $F$  сами являются функциями концентрации  $c$ , а не  $k$ . Поэтому необходима итерационная процедура. На первом шаге предполагают для каждого элемента  $c = k$ . Грубо оценив таким способом состав вещества, вычисляют поправки  $Z$ ,  $A$  и  $F$ . Подставив полученные поправки в уравнение для каждого получают более точную оценку содержания. Снова вычисляются поправки и т.д. Процесс продолжают до тех пор, пока разница между концентрациями  $c_j$  и  $c_{j-1}$ , полученными в двух последовательных циклах итераций, станет меньше заданной малой величины  $\Delta c$ .

### Устройство установки РСМА

Установка РСМА должна включать в себя, как минимум, источник электронов заданной энергии и спектрометр для регистрации рентгеновского излучения. Первый рентгеноспектральный микроанализатор был создан на основе электронного микроскопа, на котором был смонтирован рентгеновский спектрометр. Современные устройства, как правило, являются многофункциональными установками. Выпускаются как высококлассные растровые (а так же просвечивающие) электронные микроскопы с возможностью проведения микроанализа, так и установки, предназначенные, прежде всего, для анализа, однако являющиеся при этом и растровыми микроскопами.

Основой электронно-зондового устройства является колонна, в которой формируется электронный пучок. Вылетающий из источника (электронной пушки) поток электронов фокусируется электромагнитными линзами до требуемого диаметра и попадает на образец. Для формирования раstra используются отклоняющие катушки или конденсаторы. Внутренне пространство установки откачано до высокого вакуума (около  $10^{-5} - 10^{-6}$  мм рт. ст.). Это необходимо для беспрепятственного движения электронов. Первичная откачка производится при помощи роторных форвакуумных насосов,

откачка до высокого вакуума – диффузионным паромасляным насосом, либо турбомолекулярным.

Сигналы с образца собираются многочисленными детекторами, такими как: детектор вторичных электронов, детектор отражённых электронов, рентгеновский спектрометр (один или несколько) и т.д. Также в вакуумную колонну может быть встроен оптический объектив для наблюдения поверхности образца в оптический микроскоп или регистрации катодолюминесценции с помощью оптического спектрометра или непосредственно ФЭУ.

Детекторы и спектрометры невозможно расположить так, чтобы они получали сигнал, исходящий вертикально с поверхности. Как правило, их располагают так, чтобы сигнал собирался с малого телесного угла под  $40^\circ$  к поверхности образца.

### Регистрация и анализ характеристического излучения

Анализ выходящего из образца характеристического рентгеновского излучения включает точное измерение длин волн (или энергий) и интенсивностей спектральных линий. Применяются два метода для проведения таких измерений.

Первый метод основан на использовании рентгеновского спектрометра, в котором излучение разлагается в спектр с помощью кристалла-анализатора (происходит брэгговская дифракция на плоскостях кристаллической решётки). Дифрагированное рентгеновское излучение регистрируется детектором (обычно газовым пропорциональным счётчиком). Рентгеновский спектр получают, строя зависимость интенсивности от угла Брэгга. Этот метод принято называть спектрометрией с волновой дисперсией, поскольку длина волны  $\lambda$  – это основная характеристика спектральной линии, которую измеряют в данном методе.

В установке, реализующей второй метод, отсутствует диспергирующая система, детектор рентгеновских фотонов собирает всё идущее от образца излучение или большую его часть. Разложение рентгеновского сигнала, снимаемого с детектора, производится электронным устройством с использованием амплитудного анализатора импульсов; измеренную амплитуду импульса сопоставляют с энергией фотона. Такой метод называют энергодисперсионной спектрометрией.

## Спектрометрия с волновой дисперсией

### Спектрометры

В рентгеновском спектрометре диспергирующим элементом является кристалл. Дифракция происходит на его атомных плоскостях.

Спектрометр простейшего типа содержит плоский кристалл, расположенный на пути пучка рентгеновских лучей, и счётчик фотонов, установленный так, чтобы собирать лучи, отражённые от плоскостей кристалла с низкими миллеровскими индексами, в соответствии с уравнением Брэгга  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , где  $d$  – межплоскостное расстояние и  $n$  – порядок отражения (рис. 7).

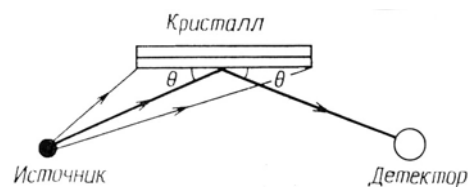


Рис. 7. Отражение излучения под углом Брэгга  $\theta$  от центрального участка плоского кристалла.

используемого в микроанализе, угол падения будет равен углу Брэгга лишь для небольшого участка поверхности плоского кристалла. Такая геометрия, очевидно, неэффективна. Поэтому кристалл-анализатор изгибают, чтобы увеличить его полезную рабочую площадь, сохраняя при этом постоянным угол Брэгга. Применяемая система фокусировки должна обеспечить попадание в счётчик большей части рентгеновских фотонов, вошедших в спектрометр и претерпевших дифракцию на кристалле.

Идеальная геометрия такова: источник рентгеновского излучения, кристалл и детектор лежат на «окружности Роуланда» радиусом  $R$ , причём кристалл изогнут по радиусу  $2R$ , а его поверхность сошлифована по радиусу  $R$ , так что все участки отражающей поверхности кристалла лежат точно на окружности. Это расположение показано на рис. 8 и известно как схема фокусировки

Поворачивая кристалл и счётчик, и изменяя тем самым угол Брэгга  $\theta$  (счётчик должен двигаться с вдвое большей угловой скоростью, чем кристалл), можно записать спектральное распределение рентгеновской эмиссии. Однако для малого по размерам источника рентгеновского излучения,

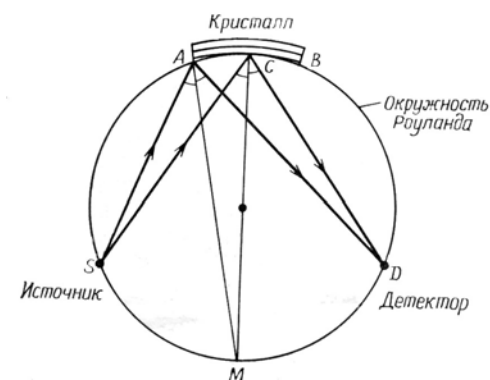


Рис. 8. Схема фокусировки по Иоганссону с изогнутым кристаллом, сошлифованным по фокальному кругу радиуса  $R$ .

### Кристаллы-анализаторы

Длины волн рентгеновского излучения, используемые в электронно-зондовом микроанализе, лежат в интервале от  $1\text{Å}$  ( $U_{L\alpha} \approx 0.91\text{Å}$ ) до  $100\text{Å}$  ( $U_{K\alpha} \approx 114\text{Å}$ ). Из закона Брэгга  $n\lambda = 2d \sin \theta$  следует, что для перекрытия указанного интервала длин волн необходимо иметь набор кристаллов с различными постоянными  $d$ . Фактически удовлетворительная работа спектрометров возможна только в диапазоне углов  $\theta$  от  $\sim 12^\circ$  до  $\sim 60^\circ$  (при меньших углах большая доля рентгеновского излучения непосредственно попадает в детектор, минуя кристалл и создавая высокий уровень фона; при больших углах возникают трудности с размещением спектрометров вблизи электронно-оптической колонны). Это ограничивает полезный интервал длин волн, перекрываемый отдельным кристаллом ( $0,4\text{--}1,7\text{Å}$ ), и приводит к необходимости комплектации электронно-зондового микроанализатора по меньшей мере четырьмя кристаллами-анализаторами с различными постоянными  $d$  для перекрытия требуемого интервала длин волн. Поскольку, однако, необходимо стремиться к использованию кристаллов, обладающих как высокой эффективностью отражения, так и хорошим волновым разрешением (требования, которые в отдельных случаях могут

по Иогансону. Можно легко показать, что лучи из источника  $S$ , распространяющиеся в плоскости круга Роуланда, приходят в детектор  $D$  после отражения от любого участка кристалла  $ABC$  под брэгговским углом  $\theta$ .



взаимно исключить друг друга), всегда желательно иметь в приборе не четыре кристалла, а большее их число. В некоторых конструкциях спектрометров можно работать с четырьмя кристаллами, установка которых обеспечивает их взаимозаменяемость с помощью системы дистанционного управления. В этом случае можно достичь полного перекрытия требуемого интервала длин волн в одном спектрометре. При малом числе кристаллов необходимо иметь больше спектрометров, и обычно в одном из них используют кристалл, рассчитанный на анализ элементов с высокими атомными номерами, а ещё в одном – кристалл, выбранный для излучения лёгких элементов. Такая система во всех случаях более предпочтительна, так как она обеспечивает возможность установки в каждом спектрометре счётчиков, оптимизированных для регистрации коротковолнового и длинноволнового рентгеновского излучения.

Сначала в рентгеновской спектрометрии использовали природные кристаллы, подобные каменной соли, гипсу, кварцу, слюде, клинохлору и т.д. Сейчас они повсеместно заменены искусственными кристаллами, такими, как PET (пентаэритрит  $C_5H_{12}O_4$ ), ADP (дигидрофосфат аммония  $NH_4PO_3$ ), KAP (кислый фталат калия  $C_8H_5O_4K$ ), TAP и RAP (кислые фталаты таллия и рубидия соответственно), а так же LiF (фтористый литий).

Многие кристаллы дают более высокие порядки отражения (другими словами, отражают длины волн  $\lambda/2$ ,  $\lambda/3$  и т.д., которые так же удовлетворяют уравнению Брэгга), относительные интенсивности которых зависят от материала кристалла. Так, часто используемый кристалл LiF даёт достаточно сильный второй порядок

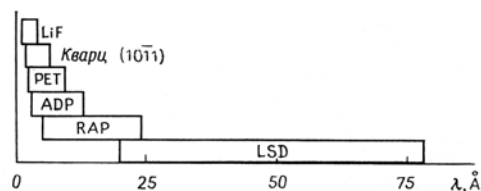


Рис. 9. Область эффективного отражения для некоторых наиболее часто используемых кристаллов.

отражения, интенсивность которого составляет ~ 10% интенсивности первого порядка, и поэтому интерпретация рентгеновских спектров требует определённой осторожности. Более высокие порядки отражения можно

устранить, если воспользоваться методом амплитудной дискриминации импульсов («дифференциальный режим»)

На рис. 9. приводятся рабочие интервалы длин волн для некоторых кристаллов.

### Детекторы рентгеновского излучения

В качестве детекторов рентгеновского излучения в системах с волновой дисперсией используются газонаполненные счётчики, работающие в режиме ионизационной камеры, в пропорциональной или гейгеровской области, а так же электронные умножители. Последние весьма редко применяются в электронно-зондовых микроанализаторах, за исключением специальных конструкций спектрометров с дифракционными решётками. В большинстве спектрометров детекторами служат газонаполненные пропорциональные счётчики. Газонаполненный счётчик представляет собой цилиндрическую металлическую трубку, вдоль оси которой расположена нить, укрепленная в изоляторах на обоих основаниях цилиндра (рис. 10).

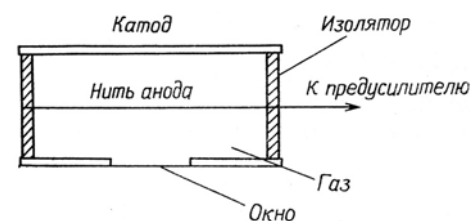


Рис. 10. Газовый пропорциональный счётчик с цилиндрическим катодом и коаксиально расположенной нитью.

На нить подают положительное напряжение, в то время как стенки служат катодом. Трубка заполнена газом, в боковой её стенке имеется окно, через которое в камеру счётчика входит рентгеновское излучение.

Попадающие в счётчик рентгеновские фотоны поглощаются газом благодаря фотоэлектрическому эффекту; электроны, вырванные из внутренних оболочек газа, вызывают эмиссию фотоэлектронов, электронов Оже и вторичного рентгеновского (флуоресцентного) излучения; последнее может так же поглощаться газом, что порождает дополнительные электроны. В среднем на образование одной пары электрон – положительный ион затрачивается 25–30 эВ энергии падающего рентгеновского излучения (если газ – аргон); таким образом, количество пар пропорционально энергии падающего рентгеновского

фотона. Если приложенное к счётчику напряжение достаточно для сбора всех образовавшихся в газе электронов и ионов (превышает 100 В), то амплитуда импульса на аноде будет пропорциональна энергии падающих фотонов, и тогда с помощью счётчика можно найти распределение рентгеновских фотонов по энергиям. При этом предполагается, что процессы в газе, связанные с поглощением одного рентгеновского фотона, происходят практически одновременно и что электронная схема регистрации успевает обрабатывать импульс до прихода в счётчик следующего фотона. При высоких скоростях счёта это маловероятно, т.к. регистрирующая система обладает «мёртвым временем», которое существенно больше, чем «мёртвое время» самого счётчика (см. ниже). Описанный режим работы счётчика называется режимом ионизационной камеры.

Сигнал от одного рентгеновского фотона при описанных условиях работы счётчика слишком мал, и его трудно регистрировать непосредственно. Однако можно увеличить амплитуду сигнала, используя более высокий потенциал на аноде (100–2000 В). В результате повышения электрического напряжения электроны, созданные в первичном акте поглощения, приобретают энергию, достаточную для дальнейшей ионизации атомов газа, и, следовательно, способны порождать дополнительные электроны (возникает лавина). При этом амплитуда выходного импульса остаётся пропорциональной энергии рентгеновского фотона, поскольку каждый электрон производит в среднем одно и то же количество вторичных электронов. Такое усиление благодаря увеличению числа электронов в самом счётчике называется «газовым усилением»; коэффициент усиления счётчика при этом достигает  $10^2$ – $10^4$ . Этот режим работы счётчика обычно используют в рентгеновской спектрометрии с кристаллами и называют областью пропорционального счёта. Газовое усиление быстро возрастает с увеличением анодного напряжения; при больших напряжениях лавина захватывает всю область вблизи нити, и амплитуда импульса перестаёт зависеть от энергии рентгеновских фотонов. Этот режим работы счётчика называют гейгеровской областью; в рентгеновской спектроскопии его используют довольно редко, так как счётчик в таком режиме не только теряет разрешение по энергии, но и обладает очень большим мёртвым временем.

## Мёртвое время

Мёртвым временем системы называют минимальное время между событиями, на которые система выдаст отдельные отклики. Если события следуют с временными интервалами меньше мёртвого времени, то для системы они становятся неразличимы (сливаются). То есть после произошедшего события система не может реагировать на новые события в течение некоторого промежутка времени, который и называют мёртвым временем. Как правило, это связано с необходимостью протекания релаксационных процессов. В случае газонаполненного счётчика мёртвое время определяется временем дрейфа ионов в сторону катода и длится с момента ионизации газа фотоном до момента, когда газ в счётчике снова нейтрален.

Система может обладать неудлиняемым мёртвым временем, когда новое событие, произошедшее до истечения мёртвого времени не удлиняет его, или, в противном случае – удлиняемым. Газонаполненный счётчик обладает удлиняемым мёртвым временем, поскольку дополнительная ионизация следующим рентгеновским фотоном приводит к отсрочке наступления готового к счёту состояния.

Мёртвым временем обладает как счётчик, так и электронная схема счёта. Мёртвое время газового пропорционального счётчика зависит от режима его работы, но, поскольку оно намного меньше, чем мёртвое время электронно-счётной системы, его можно не учитывать.

Мёртвое время может приводить к уменьшению числа сосчитываемых импульсов: чем больше мёртвое время системы и чем выше частота следования импульсов, тем больше вероятность потерь в счёте. Зная мёртвое время можно вычислить истинное количество импульсов.

Мёртвое время может приводить к уменьшению числа сосчитываемых импульсов: чем больше мёртвое время системы и чем выше частота следования импульсов, тем больше вероятность потерь в счёте. Зная мёртвое время можно вычислить истинное количество импульсов.

Пусть за время  $T$  система с мёртвым временем  $\tau$  сосчитала  $N'$  импульсов. Значит, за время счёта система была «мертва» в течение времени  $N'\tau$ . Таким образом, система регистрировала импульсы в течение времени  $T - N'\tau$ . Очевидно, что истинное количество

импульсов относится к зарегистрированному так же, как время регистрации относится к «живому» времени. Тогда для истинного количества импульсов  $N$  получаем выражение:

$$N = N' \frac{T}{T - N' \tau}$$

Выражение можно переписать для скоростей счёта ( $n = N/T$ ,  $n' = N'/T$ ) – формула Руарка – Брэммера:

$$n = n' / (1 - n' \tau)$$

### Рентгеновские спектрометры с энергетической дисперсией

В спектрометрах с энергетической дисперсией рентгеновское излучение попадает непосредственно в детектор, где происходит его регистрация. Регистрируется всё излучение одновременно; электронная схема «сортирует» импульсы по энергии и записывает их в соответствующие ячейки памяти (каналы). Таким образом, накапливается весь спектр сразу, в отличие от волнодисперсионной системы, где идёт последовательное сканирование спектра.

#### Литий-дрейфовые кремниевые детекторы

Механизм регистрации рентгеновских фотонов в Si(Li)-детекторах сходен с механизмом счёта фотонов в газонаполненных счётчиках, хотя имеются и существенные отличия, обусловленные тем, что средой, в которой происходит детектирование, является твёрдое тело.

Падающее на детектор излучение поглощается атомами кремния в результате фотоэффекта: энергия рентгеновского фотона передаётся фото- и оже-электронам, которые в свою очередь теряют её в столкновениях с электронами валентной зоны, перебрасывая их в зону проводимости. Последние могут свободно перемещаться по решётке, что обуславливает электрическую проводимость, образовавшиеся дырки также подвижны и участвуют в проводимости. В идеальном полупроводнике проводимость обеспечивается лишь термически возбуждёнными электронами и дырками; эта проводимость достаточно мала при комнатной температуре. Поэтому, если приложить к детектору напряжение, через него потечёт слабый темновой ток. Попавший в детектор рентгеновский фотон вызывает

кратковременный импульс тока, который после усиления может быть зарегистрирован электронной схемой.

Однако даже в чистом кремнии имеются остаточные примеси, приводящие к появлению акцепторных уровней. Это приводит к образованию свободных дырок, которые обуславливают проводимость р-типа. Эта проводимость нежелательна, так как, являясь фоном, затрудняет регистрацию импульсов.

Для того, чтобы избавиться от неё посредством компенсации в кремний вводятся атомы лития. Литий поставляет электроны на примесные уровни, компенсируя их вклад в проводимость. В результате получается материал близкий по свойствам к полупроводнику с собственной проводимостью.

Чтобы ещё снизить темновой ток, нужно уменьшить количество «тепловых» носителей заряда. Для этого детекторы охлаждаются до температуры жидкого азота.

Средняя энергия, затрачиваемая в кремнии на образование одной электронно-дырочной пары, равна 3 эВ, т.е. составляет примерно одну седьмую часть такой энергии для газового пропорционального счётчика. Соответственно, выше и число носителей заряда, генерируемых одним рентгеновским фотоном; однако кремниевый детектор не обладает в отличие от пропорционального счётчика внутренним усилением, вследствие чего импульс на выходе детектора имеет существенно меньшую амплитуду.

Число носителей заряда, а следовательно, и амплитуда выходного сигнала пропорциональны энергии рентгеновских фотонов. Вследствие этого с помощью амплитудного анализатора можно разделять по энергиям пики в рентгеновском спектре. Поскольку число носителей заряда, производимых одним фотоном в кремниевом детекторе, больше, чем в газонаполненном счётчике, статистический разброс по амплитуде меньше, а энергетическое разрешение, соответственно, выше. Как следствие, полупроводниковый детектор выгоднее использовать в режиме энергодисперсионного анализа, когда пики в спектре разделяются с помощью одного лишь амплитудного анализатора и использовать кристаллы для дифракционного разделения линий нет необходимости.

При этом интересно отметить, что впервые энергодисперсионная спектроскопия была реализована на газовых пропорциональных счётчиках.

## Преимущества и недостатки

Как говорилось выше, при количественном микроанализе происходит сравнение интенсивностей линий характеристического излучения элемента в образце и эталоне, при этом условия получения излучения должны быть одинаковыми.

Если какие либо из этих условий не совпадают, то в случае с энергодисперсионным спектрометром обычно возможно применение дополнительных автоматических поправок. Для волнодисперсионного спектрометра допустимо только различие в точно измеренных токах зонда, а остальные параметры должны быть одинаковы.

Благодаря лучшему спектральному разрешению волнодисперсионные спектрометры способны обеспечить наиболее точный количественный микроанализ, но вместе с тем они требуют от оператора большего внимания и опыта в выборе оптимальных условий анализа, в проведении подготовки образцов (полировка, напыление), выборе подходящих стандартов и т.п. Кроме того, предъявляются повышенные требования к стабильности используемого электронного микроскопа и возможности точной настройки его параметров (ускоряющего напряжения, тока зонда и др.).

## Измерение интенсивности рентгеновского излучения

Для получения достоверного результата количественного микроанализа необходимо знать точные значения интенсивностей линий. Измеренное максимальное значение не будет истинной интенсивностью, так как будет включать в себя фон. Наличие фона обусловлено двумя причинами: во-первых, это тормозное рентгеновское излучение, во-вторых, шумы детектора и регистрирующей системы. В разных случаях доминировать может как один, так и второй источник фона.

Для того чтобы получить истинную интенсивность характеристической линии, нужно вычесть из пикового значения величину фона. Как правило, единственный доступный способ измерения фона линии – это измерение скорости счёта с двух сторон линии и последующее усреднение этих значений (рис. 11). Альтернативный способ состоит в том, что фон измеряется на позиции линии на материале с близким средним атомным номером, но

не содержащим исследуемый элемент. Этот способ дает более высокую точность для материалов без резкого изменения среднего атомного номера и очень важен для измерения малых концентраций в известной матрице.

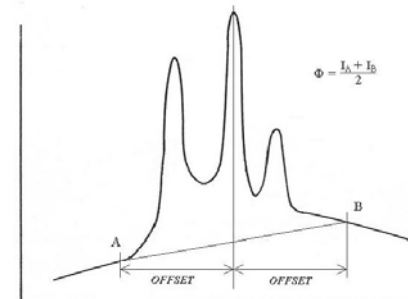


Рис. 11. Измерение фона смещением с максимума линии

Поскольку для получения точного значения интенсивности линии нужно знать интенсивность излучения только в трёх точках спектра (пик и две точки фона), то в случае использования волнодисперсионного спектрометра нет необходимости сканировать весь спектр. Достаточно последовательно настроить его на каждую точку и измерить скорость счёта.

При проведении микроанализа для каждого элемента выбирается по одной линии, для которой производятся измерения интенсивности. Выбранные линии называются *аналитическими* линиями. Выбор обуславливается яркостью, возможностью регистрации на конкретном спектрометре, а так же возможностью возбуждения (для возбуждения К-линий тяжёлых элементов требуются очень высокие энергии электронов) и отсутствием наложения других линий.

При работе с волнодисперсионным спектрометром может возникнуть такая ситуация, когда на выбранную аналитическую линию частично или полностью накладывается второй или более высокий порядок отражения линии другого элемента. В случае, когда невозможно выбрать другую аналитическую линию используется возможность газонаполненного счёчика разделять фотоны по энергиям. Линии хоть и находятся в одной спектральной позиции (в спектре с волновой дисперсией), однако их фотоны, очевидно, отличаются по энергиям. Счётчик включают в так называемый «дифференциальный режим», когда регистрируются не все импульсы, а только те, амплитуда которых лежит в заданном диапазоне. Понятно, что при использовании энергодисперсионного спектрометра подобная проблема не возникает.

### Безэталонный количественный анализ

Количественный анализ можно проводить без использования эталонов, если предварительно достаточно хорошо описать функцию отклика анализирующей системы. Спектрометры с волновой дисперсией в общем случае не удовлетворяют указанному требованию по ряду причин, прежде всего из-за нестабильности коэффициента усиления газового счётчика и трудностей, связанных с точной настройкой кристалльных спектрометров. Системы с энергетической дисперсией обеспечивают достаточно хорошую воспроизводимость измерений в течение длительного времени и поэтому могут быть применимы в безэталонном анализе.

Метод основан на расчёте интенсивностей наиболее интенсивных рентгеновских линий ( $K_{\alpha}$ ,  $L_{\alpha}$  и др.) для чистых элементов с помощью теоретической модели. Эти интенсивности корректируются далее методом ZAF и затем вводят поправку на поглощение в окне детектора для используемой энергодисперсионной системы. При наличии указанной информации можно определить интенсивность, которую детектор зарегистрирует от любого чистого элемента, если измерена интенсивность соответствующей линии одного эталона. Таким образом, нет необходимости измерять интенсивности линий эталонов анализируемых элементов; они вычисляются после однократного измерения одного эталона.

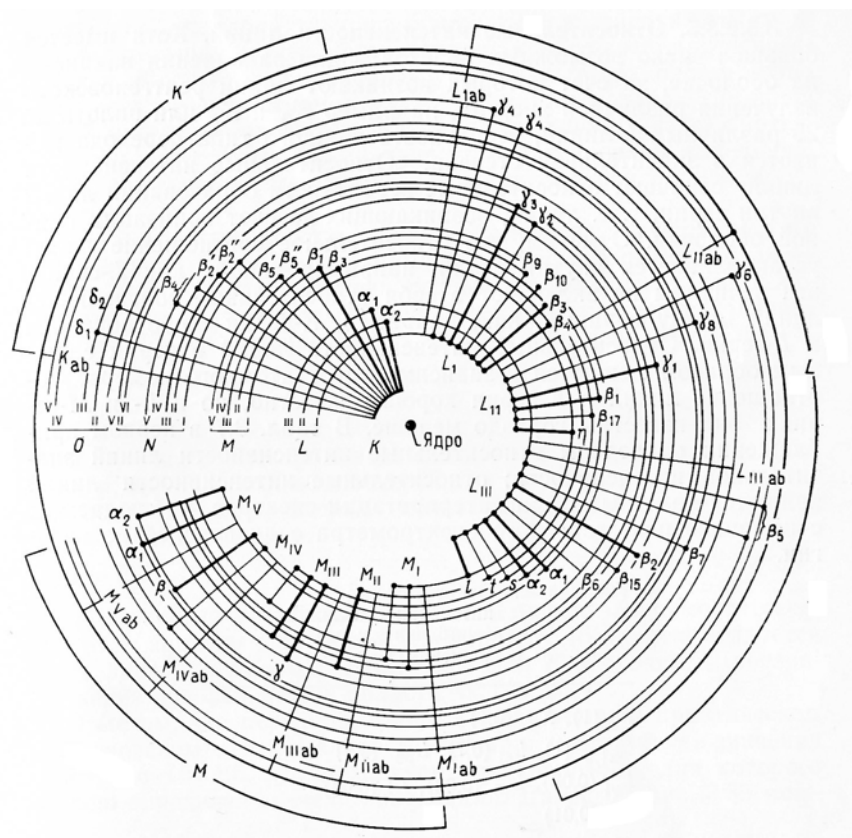
### Контрольные вопросы

1. Что такое характеристическое рентгеновское излучение?
2. От чего зависит спектральное положение характеристической линии?
3. Что такое кристалл-анализатор?
4. Почему как правило используется несколько кристаллов-анализаторов?
5. Почему в количественном микроанализе необходимо вводить поправки?
6. Расскажите подробно о поправках.
7. На чём основан метод амплитудной дискриминации импульсов?
8. Как работает газонаполненный счётчик в режиме пропорционального счёта?
9. Что такое «мёртвое время»?
10. В чём существенное отличие полупроводникового детектора от газонаполненного, обуславливающее его применение в режиме энергодисперсионного анализа?

### Литература

- «Количественный электронно-зондовый микроанализ», Москва, «Мир», 1986  
«Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ», Москва, «Мир», 1984

## Приложение 1



Исчерпывающая диаграмма энергетических уровней, демонстрирующая все электронные переходы, которые приводят к образованию К-, L- и М-рентгеновских лучей.