

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

## **РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ НА СПЕКТРОМЕТРАХ С ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ**

*Методические указания к выполнению лабораторной работы*

Составил:  
м.н.с. Трофимов А.Н.  
ФТИ им. Иоффе РАН

версия п0.65

Санкт-Петербург  
2011

### **Оглавление:**

Введение .....	3
Цель работы .....	3
Задачи работы .....	3
Качественный микроанализ .....	3
Количественный микроанализ .....	4
Установка .....	4
Конструкция установки .....	4
Спектрометры .....	5
Автоматизация .....	6
Безопасность .....	8
Выполнение работы .....	9
Подготовка образца .....	9
Выполнение качественного микроанализа .....	10
Подготовка к количественному микроанализу .....	13
Промежуточный отчёт .....	15
Выполнение количественного микроанализа .....	15
Содержание отчёта .....	15
Контрольные вопросы .....	15
Литература .....	15

## **Введение**

Рентгеноспектральный микроанализ – это неразрушающий метод определения состава вещества. Несмотря на то, что этот метод обладает рядом ограничений, он является наиболее удобным для быстрого определения химического состава твёрдотельных объектов. Рентгеновские спектрометры с волновой дисперсией обладают высокой разрешающей способностью и, не смотря на некоторые недостатки, широко используются наряду с энергодисперсионными спектрометрами.

В этом пособии ставятся цели и задачи лабораторной работы «Рентгеноспектральный микроанализ на спектрометрах с волновой дисперсией», рассказывается об устройстве установки, на которой выполняется работа, и даются методические указания.

Содержание пособия предполагает, что читатель уже ознакомился с материалом пособий «Взаимодействие электронного пучка с образцом» и «Физические основы рентгеноспектрального микроанализа».

## **Цель работы**

Целью данной работы является определение химического состава предоставленного образца.

## **Задачи работы**

Выполнить качественный микроанализ – определить все химические элементы, входящие в состав образца

Выполнить количественный микроанализ – определить количественный состав вещества образца.

## **Качественный микроанализ**

Для определения химических элементов в составе образца необходимо получить спектры рентгеновского излучения во всех доступных диапазонах (то есть используются все доступные кристаллы-анализаторы). Полученные спектры расшифровываются с помощью таблицы характеристических линий. Расшифровка спектра представляет собой идентификацию присутствующих линий, а значит определение излучающих элементов.

## **Количественный микроанализ**

Результатом количественного микроанализа может быть химическая формула или доли (массовые или атомные) каждого элемента.

На основании данных качественного анализа выбираются элементы, подлежащие количественному анализу, и удобные аналитические линии. Для каждого элемента выбирается эталонный образец (желательно – чистый элемент, но это не всегда возможно). Измеряются интенсивности аналитических линий элементов образца и эталонов, из соотношений интенсивностей вычисляются концентрации элементов.

## **Установка**

Работа выполняется на автоматизированном рентгеноспектральном микроанализаторе САМЕВАХ (Cameca, Франция). Рентгеноспектральный микроанализатор (РСМА) позволяет выполнять качественный и количественный микроанализ, а также получать изображения в режиме растрового электронного микроскопа.

## **Конструкция установки**

Микроанализатор состоит из вакуумной колонны, рентгеновских спектрометров с газонаполненными счётчиками и блоков электроники. Эта модель микроанализатора может оснащаться разным количеством спектрометров (от одного до четырёх, наибольшее распространение получила конфигурация с тремя спектрометрами). Большее количество спектрометров позволяет быстрее проводить микроанализ: при получении спектров одновременно записываются спектры нескольких диапазонов, при количественном анализе возможно одновременное измерение интенсивностей аналитических линий нескольких элементов. Данная установка оснащена четырьмя спектрометрами. Кроме рентгеновских спектрометров на микроанализатор установлены детекторы вторичных и отражённых электронов; они позволяют получать изображение в режиме реестрового микроскопа. В вакуумную колонну также встроен оптический объектив, что позволяет наблюдать поверхность образца через оптическую систему.

Откачка колонны до высокого вакуума ( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  мм рт. ст.) осуществляется паромасляным диффузионным насосом. Для предотвращения попадания масляных паров в колонну между насосом и колонной размещены охлаждаемые водопроводной водой жалюзи и криоловушка, охлаждаемая жидким азотом. Первичная откачка вакуумной колонны осуществляется роторным форвакуумным насосом. Полости спектрометров также откачиваются до первичного вакуума форвакуумным насосом для предотвращения поглощения рентгеновского излучения воздухом.

Схема установки CAMEBAX приводится на рис. 1.



Рис. 1. Схема PCMA CAMEBAX

### Спектрометры

В PCMA CAMEBAX используются спектрометры с волновой дисперсией. Дисперсия осуществляется отражением рентгеновского излучения от атомных плоскостей кристаллов-анализаторов. Длина волны и угол падения/отражения связаны соотношением  $n\lambda = 2d \cos \theta$  (закон Брэгга), где  $d$  – межплоскостное расстояние

кристалла-анализатора. Поскольку рабочий диапазон углов  $\theta$  технически ограничен, то для покрытия всего рабочего диапазона длин волн используются кристаллы-анализаторы с различным межплоскостным расстоянием  $d$ .

PCMA CAMEBAX оснащён четырьмя спектрометрами, каждый из которых имеет по два различных кристалла-анализатора; замена кристаллов механизирована. В спектрометрах установлены кристаллы LiF, TAP, PET и PC1 (см. табл. 1).

Таблица 1. Размещение кристаллов-анализаторов

	Спектрометр 1	Спектрометр 2	Спектрометр 3	Спектрометр 4
Кристалл 1	PET	PC1	PET	PET
Кристалл 2	LIF	TAP	TAP	LIF

Такой комплект кристаллов позволяет установить конфигурацию для одновременного получения спектров всего рабочего диапазона длин волн. С другой стороны, можно установить на двух или трёх спектрометрах одинаковые кристаллы для одновременного количественного анализа элементов с близко расположенными линиями. Рабочие диапазоны кристаллов приводятся в табл. 2

Таблица 2. Рабочие диапазоны кристаллов-анализаторов

Кристалл	Диапазон			$2d$ (Å)
	K $\alpha$	L $\alpha$	M $\alpha$	
PC1	C – Ne	Ca – Ni	-	59.99
TAP	F – P	Mn – Nb	La – Hg	25.6895
PET	Si – Mn	Sr – Tb	Ta – U	8.7487
LIF	Sc – Rb	Te – Np	-	4.0265

### Автоматизация

Автоматизация осуществлена посредством блока MICROBEAM и персонального компьютера с набором программ микроанализа (рис. 2).

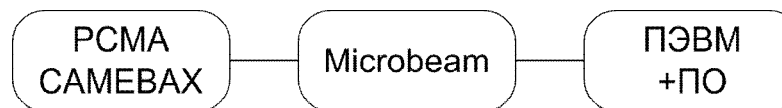


Рис. 2. Схема автоматизации PCMA CAMEBAX

Блок MICROBEAM позволяет непосредственно управлять спектрометрами и счётчиками, поэтому количественный микроанализ можно выполнять в ручном режиме непосредственно с терминала MICROBEAM. Однако управление блоком MICROBEAM посредством персонального компьютера и пакета программного обеспечения предоставляет более широкие возможности.

Программное обеспечение позволяет непосредственно управлять спектрометрами, получать спектры рентгеновского излучения, формулировать задачу количественного микроанализа, измерять интенсивности характеристических линий (пик-фон) в ручном или автоматическом режиме, рассчитывать поправки и итоговые концентрации (табл. 3).

Таблица 3. Программное обеспечение CAMEBAX

Программа	Задача	Пояснение
CMB	управление и обслуживание	Непосредственное управление спектрометрами, изменение параметров счётчиков, смена кристаллов, измерения тока пучка, интенсивности линий, настройка на пик, калибровка.
Quali	качественный анализ	Получение спектров рентгеновского излучения
Descrap	количественный анализ	Формирование задачи количественного микроанализа: анализируемые элементы, аналитические линии, эталоны, тип анализа*
Calib	количественный анализ	Измерение интенсивностей аналитических линий эталонов
Орпар	количественный анализ	Измерение интенсивностей характеристических линий образца, расчёт поправок и концентраций
Ofpar	количественный анализ	Offline расчет поправок и концентраций по $k$ (т.е. в программу вводятся отношения интенсивностей на образце и эталоне, измеренные вручную)
Resume	количественный анализ	Формирование отчёта по результатам Орпар или Ofpar.
ResToTable	количественный анализ	Транспонирование таблицы из отчёта Resume.

\* Пакет программ поддерживает несколько режимов количественного микроанализа. Некоторые из них:

(AL) – анализ всех элементов, входящих в состав образца;

(ST) – анализ по стехиометрии – не анализируется один элемент, его концентрация рассчитывается из валентностей. Например, таким образом анализируются кислородосодержащие стехиометричные соединения – оксиды, гранаты и т.д., поскольку анализ кислорода часто бывает затруднён.

(DI) – не анализируются два элемента, один из них рассчитывается по стехиометрии, как в (ST), а другой по недостатку после расчёта концентраций всех элементов.

Из соотношений интенсивностей и поправок рассчитываются весовые концентрации элементов. Сумма весовых концентраций по определению должна быть равна 1. Поэтому сумма является критерием качества анализа: если она приблизительно равна единице, то анализ успешен, если сумма заметно отличается от 1 (более чем на 3%), то анализ получился неточным. Характер отклонения суммы от единицы позволяет диагностировать ошибки и промахи анализа. Так, если сумма меньше 1, это расхождение может быть обусловлено шероховатостью поверхности образца, его загрязнением, или свидетельствовать о наличии неучтённого элемента. Заметное превышение единицы свидетельствует о низком качестве эталонов или увеличившемся токе электронного пучка.

Из весовых концентраций программами Ofpar и Орпар автоматически рассчитываются атомные концентрации, нормированные на единицу.

### Безопасность

Рентгеновские установки имеют два потенциально опасных фактора: высокое напряжение и ионизирующее (рентгеновское) излучение.

Рентгеноспектральный микроанализатор CAMEBAX сконструирован таким образом, чтобы оператор был полностью защищён от указанных факторов. В частности, при вскрытии вакуумной колонны высокое (ускоряющее) напряжение отключается, также отключается накал катода электронной пушки. При штатной работе установки поражение электрическим током невозможно.

Интенсивность рентгеновского излучения с поверхности образца достаточно мала; стенки и кожух вакуумной колонны поглощают излучение практически полностью. Работа на микроанализаторе не требует дополнительной предосторожности и проведения дозиметрических мероприятий.

## Выполнение работы

### Подготовка образца

Образец закрепляется на держателе (рис. 3 а,б), который вставляется в столик (рис. 3 в). Столик загружается в установку методом шлюзования.



а)

б)

в)

Рис. 3. Держатели и столики: а) держатель с прижимом, б) держатель без прижима, в) столики

Диаметр держателя составляет 25 мм. Если образец неудобно монтировать на держателе с прижимом, используется держатель без прижима. В этом случае образец наклеивается при помощи специального токопроводящего клея или токопроводящей клейкой ленты.

В данной установке камера образцов рассчитана на два столика. Левый столик используется для эталонных образцов и не извлекается из установки. Правый столик используется для исследуемых образцов.

Камера образцов оснащена системой позиционирования, которая перемещает столики по трём осям относительно электронного пучка. Оси X и Y соответствуют перемещению столиков в горизонтальной плоскости, ось Z – движение по вертикали. Перемещением по горизонтали оператор помещает образец под электронный пучок, движение по вертикали – добивается фокусировки пучка на поверхности образца.

Представление о координатах позиций держателей можно составить по рис. 4.

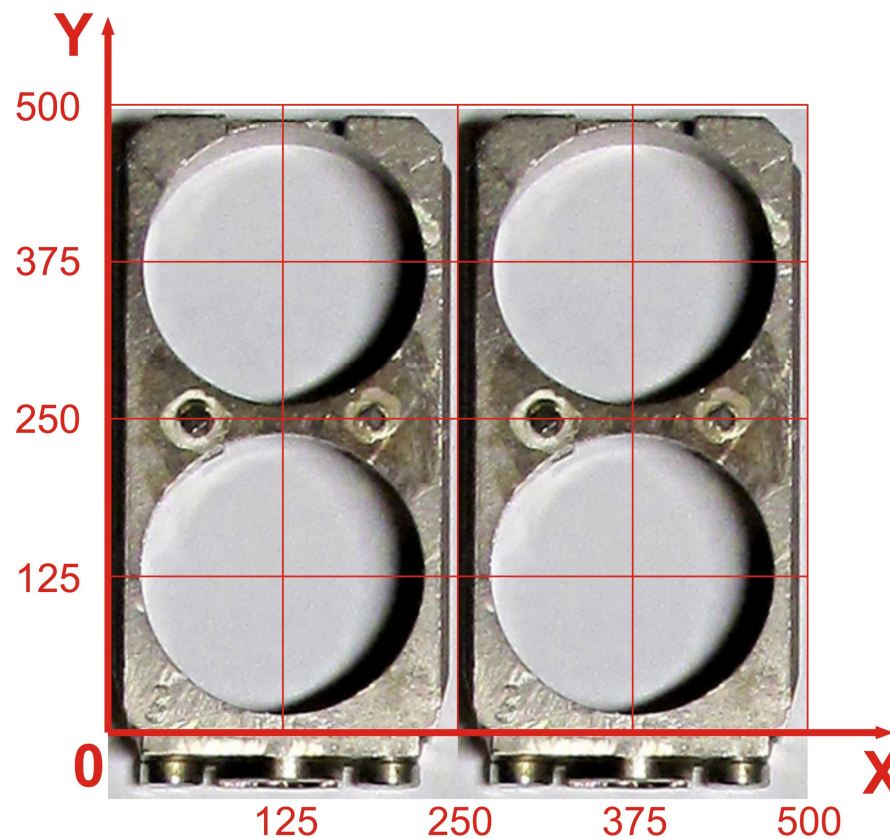


Рис. 4. Система координат столиков и держателей

### Выполнение качественного микроанализа

**1. Загрузка образца.** Подготовленные образцы загружаются в рабочую камеру микроанализатора посредством шлюзования. В результате шлюзования вакуум в колонне ухудшается, необходимо

подождать некоторое время, пока он восстановится до рабочего значения.

**2. Определение координат.** После того, как образец загружен, необходимо его «найти», т.е. определить координаты. Для этого нужно включить подсветку оптического микроскопа, установить координаты области, в которой должен находиться образец (рис. 4), и перемещением по  $Z$  добиться чёткого изображения поверхности держателя. Микроскоп обладает очень маленькой глубиной резкости, поэтому изображение очень чувствительно к перемещению образца по высоте. Далее, перемещая координатную платформу по  $X$  и  $Y$ , нужно найти образец. Убедившись, что образец найден, запишите его координаты.

**3. Включение электронной пушки.** После того, как на панели прибора загорится индикатор, сигнализирующий о рабочем значении вакуума, можно начинать работу с электронной пушкой. Сначала необходимо выставить ускоряющее напряжение равным 15 кВ (положение «5» рукоятки). Далее кнопкой включается накал катода и рукояткой выставляется ток эмиссии. Поглощённый ток<sup>1</sup> при помощи рукоятки регулировки тока устанавливается по стрелочному прибору равным 10-15 нА.

**4. Настройка электронного пучка.** Для настройки пучка необходимо установить в рабочую область объект с яркой катодолюминесценцией, например YAG:Nd (его координаты записаны в журнале эталонов). По пятну катодолюминесценции можно судить о сечении электронного пучка. Необходимо добиться круглой формы сечения и соосности (т.е. при изменении ширины пучка центр пятна не должен смещаться). Далее нужно установить минимально возможную ширину пучка и рукоятками объектива микроскопа установить пучок точно по центру поля зрения (в перекрестии).

**5. Подготовка MICROBEAM.** Включите MICROBEAM, произведите инициализацию. Убедитесь, что механические индикаторы положения спектрометров находятся в положении 600. Допустимое отклонение  $\pm 3$ .

Запустите на управляющем компьютере программу **CMB.exe**.

---

<sup>1</sup> Поглощённый ток (ток образца) – ток между образцом и «землёй». Он меньше тока пучка, т.к. часть электронов рассеивается в обратном направлении.

Произведите инициализацию счётчиков командой **RCPH<sup>2</sup>**. При выполнении команды выберите вариант инициализации всех конфигураций счётчиков.

**6. Выбор конфигурации спектрометров.** При проведении качественного микроанализа необходимо получить сведения о рентгеновском излучении в максимально возможном диапазоне длин волн. Поэтому нужно задействовать все возможные кристаллы анализаторы. Если текущая конфигурация спектрометров не позволяет этого, произведите замену кристаллов командой **CHXT**.

**7. Калибровка спектрометров.** Положение шагового двигателя, поворачивающего систему кристалл-счётчик, определяется MICROBEAM исходя из его начального положения (т.е. нет обратной связи). При этом отсчёт положения шагового двигателя ведётся в сотых долях  $\cos\theta$ , то есть в единицах, пропорциональных длине волны регистрируемого излучения. Поэтому необходимо «правильно» связать механическое положение шагового двигателя и присвоенный ему отсчёт в памяти MICROBEAM, т.е. произвести калибровку. Для этого спектрометр настраивается на характеристическую линию какого-либо элемента, затем производится поиск максимума. Когда спектрометр точно настроен на максимум, его фактическое положение известно, так как известна длина волны максимума линии. После этого в память записывается соответствующий этой длине волны при выбранном кристалле  $\cos\theta$  и спектрометр оказывается откалиброван.

Для калибровки спектрометров установите под электронный пучок эталон **андрадит<sup>3</sup>**. Характеристические линии кальция, железа, кремния и кислорода подходят для калибровки спектрометра с любым кристаллом. Откорректируйте резкость изображения перемещением по высоте. Это гарантирует правильную фокусировку пучка. Вызовите процедуру калибровки командой **VE**. При необходимости повторите процедуру. Завершите работу программы **CMB.exe** командой **EX**.

---

<sup>2</sup> В программах для микроанализа необходимо осуществлять ввод ПРОПИСНЫМИ символами. Рекомендуется активировать Caps Lock.

<sup>3</sup> Андрадит — минерал, силикат из группы гранатов. Состоит из CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

**7. Получение спектров.** Запустите программу **Qualy.exe**. Введите имя файла для вывода данных (не более 7 символов). Установите под электронный пучок исследуемый образец. Вызовите процедуру получения спектров командой **A**. На вопрос “Mini range WDS spectra?” ответьте **N**.

**8. Расшифровка спектров.** Полученный .dat файл следует импортировать в программу Origin. Для удобства обработки постройте зависимости для каждого спектрометра в виде отдельных графиков. Далее из графиков определяются позиции линий (в  $\cos\theta$ ). Для определения принадлежности линии тому или иному элементу используются специальные таблицы, в которых приводятся положения всех характеристических линий всех химических элементов.

Поскольку в выражении  $n\lambda = 2d \cos\theta$   $n$  может принимать, вообще говоря, любые натуральные значения, то переход с длиной волны  $\lambda$  будет давать в спектре целое семейство линий разных порядков (разных  $n$ ). Наиболее интенсивным будет 1й порядок. 2й порядок обычно тоже легко наблюдается. При этом его положение, как видно из выражения Брэгга, будет соответствовать линии 1го порядка с вдвое большей длиной волны.

При расшифровке спектра нужно учитывать, что если наблюдается одна из линий химического элемента, то обязательно должны наблюдаться и остальные его линии.

Не смотря на то, что спектрометры калибруются перед получением спектров, возможны незначительные смещения  $\cos\theta$ . Понятно, что в этом случае, на спектре данного спектрометра будут одинаково смещены все линии. Это смещение несложно установить, идентифицировав 1-2 линии, и затем учитывать при дальнейшей расшифровке.

Результатом расшифровки спектра должен стать вывод об элементном составе образца.

#### Подготовка к количественному микроанализу

После расшифровки спектров следует составить план количественного микроанализа. Для его проведения нужно решить:

1. Какие элементы будут анализироваться
2. Интенсивности каких линий будут измеряться
3. При каких условиях

4. Какие спектрометры с какими кристаллами будут использоваться (конфигурация)

5. Какие объекты будут использоваться в качестве эталонов

Как правило, анализируются все элементы, выявленные в результате качественного анализа. Аналитические линии выбираются и соотношений максимальной интенсивности, впрочем? иногда приходится выбирать не самую яркую линию, а руководствоваться иными соображениями (нет наложения на другую линию, нет вторичной флуоресценции, находится в рабочем диапазоне неиспользуемого спектрометра и т.д.). Условия эксперимента определяют исходя из того, чтобы все аналитические линии эффективно возбуждались и имели высокую интенсивность. Как правило, условия проведения количественного анализа соответствуют условиям проведения качественного анализа.

При выборе конфигурации спектрометров, нужно прежде всего постараться оптимизировать время выполнения анализа. Желательно, чтобы все измерения производились параллельно на разных спектрометрах. При четырех анализируемых элементах в большинстве случаев возможно подобрать такие аналитические линии и конфигурацию кристаллов, чтобы измерять интенсивности линий параллельно на четырёх спектрометрах.

Эталоны выбираются из списка доступных на данной установке. При выборе эталона нужно руководствоваться следующими соображениями:

1. Желательно, чтобы эталон был максимально близок по среднему атомному номеру к исследуемому образцу.
2. Если на образец напылена токопроводящая плёнка, то желательно чтобы на эталоне так же была плёнка, и наоборот.
3. Чем больше в эталоне анализируемых элементов, тем меньше времени будет потрачено при измерении интенсивности линий эталонов (за счёт параллельного измерения)

План микроанализа записывается в виде таблицы вида:

Таблица 4. План количественного микроанализа.

Элемент	Линия	Кристалл	Спектрометр	Эталон

### **Промежуточный отчёт**

После выполнения качественного микроанализа должен быть составлен промежуточный отчёт, включающий в себя цели, задачи работы, описание образца, результаты качественного анализа (в том числе спектры рентгеновского излучения с расшифровкой линий), выводы об элементном составе образца и план количественного микроанализа.

#### **Выполнение количественного микроанализа**

[...]

#### **Содержание отчёта**

[...]

### **Контрольные вопросы**

Почему лёгкие элементы сложно анализировать?

Что такое стабилизированный режим работы электронного зонда и для чего он нужен?

В чём смысл процедуры калибровки спектрометров?

Что такое «порядок» линии?

### **Литература**

«Количественный электронно-зондовый микроанализ», Москва, «Мир», 1986

«Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ», Москва, «Мир», 1984