

## **Rola czynników eksperymentalnych w mikroanalizie rentgenowskiej pierwiastków lekkich**

### **1. WSTĘP**

W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej główne zainteresowanie koncentruje się na doborze modelu korekcyjnego wiążącego natężenie mierzonego promieniowania z faktyczną zawartością danego składnika przez uwzględnianie efektów fizycznych oddziaływania elektronów i wzbudzanego promieniowania rentgenowskiego z materiałem próbki. Dążąc do zwiększenia dokładności oznaczeń należy także uwzględnić wpływ czynników eksperymentalnych pomiaru, które ze swojej natury nie mogą być tak jednoznacznie opisane jak metody korekcyjne ZAF. Obszerne informacje na temat błędów eksperymentalnych w mikroanalizie podał Paduch [1, 2], jednak wydaje się wskazane omówić krótko źródła błędów specyficzne dla pierwiastków lekkich. Zwłaszcza bowiem i tak mało wydajne i łatwoabsorbowalne długofalowe promieniowanie charakterystyczne B, C, N, O może ulec zniekształceniu pod wpływem czynników eksperymentalnych.

Klasyfikując czynniki eksperymentalne należy wyodrębnić trzy grupy:

- związane z materiałem badań (próbka i wzorcem),
- związane z pomiarem, wynikające z pracy urządzenia i operatora,
- związane z wpływem przyjętej procedury pomiarowej i opracowaniem wyników.

To ostatnie zagadnienie łączy w sobie optymalizację procedury pomiarowej wzbudzenia, sposobu oraz czasu analizy i ujmowane jest łącznie z kontrolą statystyczną stabilności w postaci programów sterująco-kontrolnych. Zagadnieniem tym zajmowali się Paduch i Barszcz [3] oraz Stróż [4]. Specyfika pierwiastków lekkich wymaga wyodrębnienia i omówienia tu dwu pierwszych grup czynników eksperymentalnych.

### **2. CZYNNIKI ZWIĄZANE Z BADANYM MATERIAŁEM**

Z badanym materiałem związane są efekty wynikające z wpływu:

- struktury krystalicznej,
- wiązań chemicznych,
- przewodnictwa elektrycznego i cieplnego,

- sposobu przygotowania i stanu badanej powierzchni.

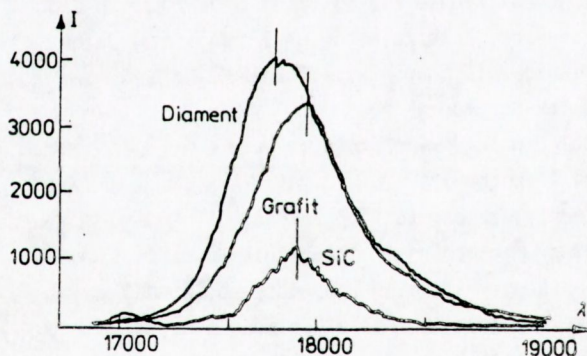
Na wpływ struktury krystalicznej mogą składać się efekty:

- ekstynkcji,
- anomalnej absorpcji,
- mikrodyfrakcji,
- orientacji krystalograficznej względem padającego strumienia elektronów i względem kąta wyjścia promieniowania,
- stopnia zdefektowania struktury.

Z pośród tych czynników największy wpływ na natężenie emitowanego promieniowania rentgenowskiego ma orientacja krystalograficzna. Można przewidywać, że w zależności od stopnia upakowania płaszczyzny sieciowej (odbijającej) próbki będzie różny współczynnik odbicia elektronów  $R$ , a także zmieni się głębokość wnikania elektronów.

W materiałach monokrystalicznych może wystąpić tunelowanie elektronów powodując zwiększenie drogi wyjścia emitowanego promieniowania. Przy badaniu monokryształów i materiałów polikrystalicznych należy uwzględnić także możliwość ładowania wewnętrznego próbki. Ponadto stopień zdefektowania struktury (lub tylko jej warstwy powierzchniowej) może wpływać na zachodzące oddziaływania ze względu na elektryczną aktywność defektów [5]. Pozostałe, nie omówione, efekty strukturalne mogą wystąpić sporadycznie. Wpływ struktury krystalicznej próbki budzi ostatnio coraz większe zainteresowanie, np. w badaniach AES [6].

Dla pierwiastków lekkich, ze względu na ich strukturę elektronową, emitowane promieniowanie charakterystyczne  $K\alpha$  ulega wpływom wiązania chemicznego, objawiającym się przesunięciem linii spektralnej (tj. zmianą długości emitowanej linii) i zmianą natężenia tej linii. Przykład pokazano na rys. 1.



Rys. 1. Spektrogramy  $C K\alpha$  dla diamentu, grafitu i  $SiC\alpha$ .  $E_0=10$  keV, monochromator: stearynian Pb

Postać związku chemicznego, tj. rodzaj wiązania chemicznego zmienia emisyjne widmo rentgenowskie na skutek wpływu elektronów walencyjnych. Wielkość przesunięcia może być zależna od jonowości wiązania. Wpływ wiązania chemicznego silnie oddziałuje (przez zmniejszenie ekranowania i silniejsze związanie elektronów na głębszych poziomach) w pierwiastkach lekkich, dla których elektrony walencyjne znajdując się na poziomie L wpływają na energię wiązań poziomu K. Zależności te szczegółowo opisują podręczniki fizyki i spektrografii promieniowania, np. [7, 8].



Jednym ze sposobów uniknięcia błędu związanego z przesunięciem i zmianą natężenia linii spektralnej jest pomiar natężenia przez całkowanie pola pod linią spektralną dla próbki oraz odpowiedniego strukturalnie wzorca. Sposób taki jest zalecany właśnie w ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej pierwiastków lekkich [9, 10]. Bastin i Heijligers [11, 12] zastąpili każdorazowe całkowanie współczynnikami APFs "area peak factors" wiążącymi stosunki natężeń całkowanych i stosunki wielkości natężeń pików maksymalnych. Postępowanie takie ułatwia skomputeryzowanie analizy.

Własności przewodnictwa elektrycznego (i cieplnego) badanego materiału praktycznie wpływają na wymagania dotyczące sposobu przygotowania powierzchni próbki. Rolę hamującego oddziaływania lokalnego pola elektrycznego omówili Paduch i Kuziak [13] na przykładzie migracji metali alkalicznych podczas mikroanalizy materiałów nieprzewodzących (minerałów i szkieł). Tu należy tylko zwrócić uwagę na konieczność doboru wzorców o możliwie zbliżonej strukturze i gęstości do badanej próbki, a w przypadku wzorców złożonych (o nie 100% zawartości pierwiastka) - także o ich zbliżonym do próbki składzie chemicznym. Np. w badaniu materiałów tlenkowych, często o nieznanym budowie, przy stosowaniu wzorców złożonych należy dobierać wzorzec o możliwie zbliżonej gęstości; różnica w gęstości materiału próbki i wzorca powoduje także niedokładność procedury korekcyjnej ZAF. Efekt pokrycia warstwą przewodzącą nieprzewodzącą powierzchni kompensuje się zazwyczaj napyłając jednocześnie i próbkę i wzorzec.

Badana powierzchnia przygotowana jest z zasady w postaci zglądu metalograficznego. Jednakże jakość powierzchni może być związana ze stopniem zdefektowania warstwy powierzchniowej, co może mieć ilościowy wpływ na emitowane promieniowanie, np. w przypadku badania cienkich warstw. Rozróżnienie między mikrouszkodzeniem powierzchni a zdefektowaniem warstwy powierzchniowej jest możliwe metodami mikroskopii elektronicznej oraz specjalistycznymi metodami trawienia chemicznego. Rozróżnienie to polega na tym, że defekty powinny ujawniać się zgodnie z regułami symetrii krystalograficznej badanego materiału, a mikrouszkodzenia - przypadkowo.

Możliwe jest także zafałszowanie składu chemicznego powierzchni przez niewłaściwe przygotowanie zglądu; podatne na to są zwłaszcza materiały miękkie i wielofazowe.

### 3. CZYNNIKI ZWIĄZANE Z POMIAREM

Wśród czynników związanych z pomiarem wynikających z pracy urządzenia i operatora należy uwzględnić:

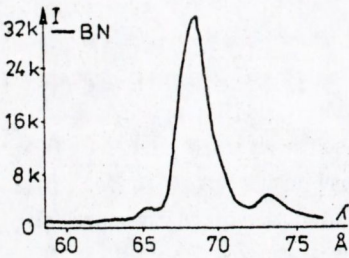
- niestabilność zasilania i ogniskowania,
- prawidłową pozycję badanej powierzchni i ustawienia spektrometrów,
- czas martwy liczników i układów zliczających,
- sposób pomiaru tła,
- nakładanie się linii promieniowania charakterystycznego,
- kontaminację badanej powierzchni.

Nieuwzględnienie któregoś z tych czynników jest źródłem błędów mierzonego natężenia promieniowania. Przed przystąpieniem do pomiarów ilościowych wskazane jest wyznaczenie aktualnego czasu martwego mikroanalizatora. W mikroanalizie rentgenowskiej pier-

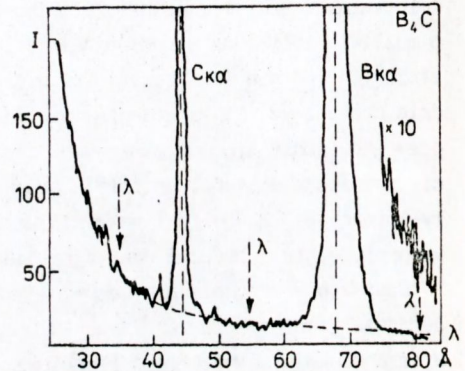


wiastków lekkich dobre wyniki minimalizacji błędów eksperymentalnych daje zalecana przez Paducha [2] procedura wielokrotnego pomiaru z każdorazowym zamocowaniem próbki i wzorca w uchwycie i powtórzeniem kontroli stabilności zasilania i ogniskowania oraz pozycji spektrometrów. Uzyskuje się wtedy w znacznym stopniu kompensację błędów pomiaru. Inną drogą (nie stwarzającą jednak możliwości kompensacji) jest zalecane przez Stróża [4] zwiększanie statystyki pomiaru.

W mikroanalizie pierwiastków lekkich szczególnie dokładnie powinien być przeprowadzony pomiar tła, ze względu na niesymetryczny kształt widma i pojawianie się satelitów. Na rys. 2 pokazano przykład linii satelitarnych dla  $B K\alpha$  w BN. Ze względu na niesymetryczny kształt widma pierwiastków lekkich Ruste [14] zaleca przy pomiarze tła jego interpolację logarytmiczną, a nie liniową - rys. 3.



Rys. 2. Spektrogram  $B K\alpha$  dla BN hexagonalnego. Widoczne linie satelitarne.  $E_0=10$  keV, monochromator: stearynian Pb



Rys. 3. Widmo emisyjne promieniowania rentgenowskiego między 30 a 80  $\text{\AA}$  dla B i C w próbce  $B_4C$ .  $E_0=10$  keV. Przykład uzasadniający potrzebę interpolacji logarytmicznej tła [14]

Podobnie dla próbek zawierających pierwiastki lekkie wraz z innymi pierwiastkami nakładanie się linii promieniowania charakterystycznego będzie występować częściej - ze względu na niższą zdolność rozdzielczą monochromatorów promieniowania długofalowego. Możliwość pomyłki operatora wzrasta przy zmianie położenia pików spowodowanej wpływem wiązania chemicznego. Łatwo również o pomyłkę przy małych stężeniach oznaczanego pierwiastka. Praktycznie uniknięciu tego błędu służy doświadczenie operatora i znajomość kształtu linii spektralnych.

Niezbędne jest także przeciwdziałanie kontaminacji badanej powierzchni w celu ograniczenia lub eliminacji wpływu osadzającej się warstewki głównie węgla. Tworzeniu się adsorbentu można przeciwdziałać stosując dmuch gazowy, przez poprawianie podciśnienia w kolumnie urządzenia, chłodzenia systemu próżniowego i wreszcie stosowanie "zimnej pułapki" nad próbką [15].

#### 4. PODSUMOWANIE

W powyższym zestawieniu omówiono tylko czynniki związane z próbką, aparaturą i operatorem będące najczęściej źródłami błędów eksperymentalnych niezależnych od błędów korekcji ZAF. Nie analizowano także problemów optymalizacji samego prowadzenia pomiaru i obróbki statystycznej wyników. W praktyce badawczej błędy eksperymentalne przewyższają błędy (niedokładności) metod korekcyjnych, jednakże należy dążyć do ich zminimalizowania przez zwrócenie uwagi na przewidywanie i przeciwdziałanie wpływowi czynnika eksperymentalnego. Służy temu dobra znajomość stanu mikroanalizatora i odpowiednie podejście do badanego materiału.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Paduch J.: Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, 1987, z. 3-4
2. Paduch J.: Arch. Nauki o Mat. 1988, 9, 147
3. Paduch J., Barszcz E.: Arch. Nauki o Mat. 1985, 6, 87
4. Stróż K.: Prace ITME 1987, 22
5. Kaczyński Ł.: "O wpływie struktury próbki na wyniki ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej", Konferencja "Nowoczesne fizykalne metody mikroanalizy", Rudy Raciborskie 1986
6. Morin P.: Surf. Sc. 1985, 164, 127
7. Dyson N.A.: "Promieniowanie rentgenowskie w fizyce atomowej i jądrowej", Warszawa 1978, PWN
8. Azaroff L.V. (red.): "Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego", Warszawa 1980, PWN
9. Kaczyński Ł.: Praca doktorska. Politechnika Warszawska 1981
10. Kaczyński Ł., Szummer A.: J. Microsc. Spectrosc. Electron 1985, 235
11. Bastin G.F., Heijligers H.J.M.: Microbeam Analysis 1985, 1
12. Bastin G.F., Heijligers H.J.M.: "Quantitative electron probe microanalysis of boron in binary borides", University of Technology Eindhoven 1986
13. Paduch J., Kuziak R.: Arch. Nauki o Mat. 1986, 7, 293
14. Ruste J.: J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1979, 4, 123
15. Kaczyński Ł., Paduch J.: Materiały Elektroniczne 1990, 3(71)