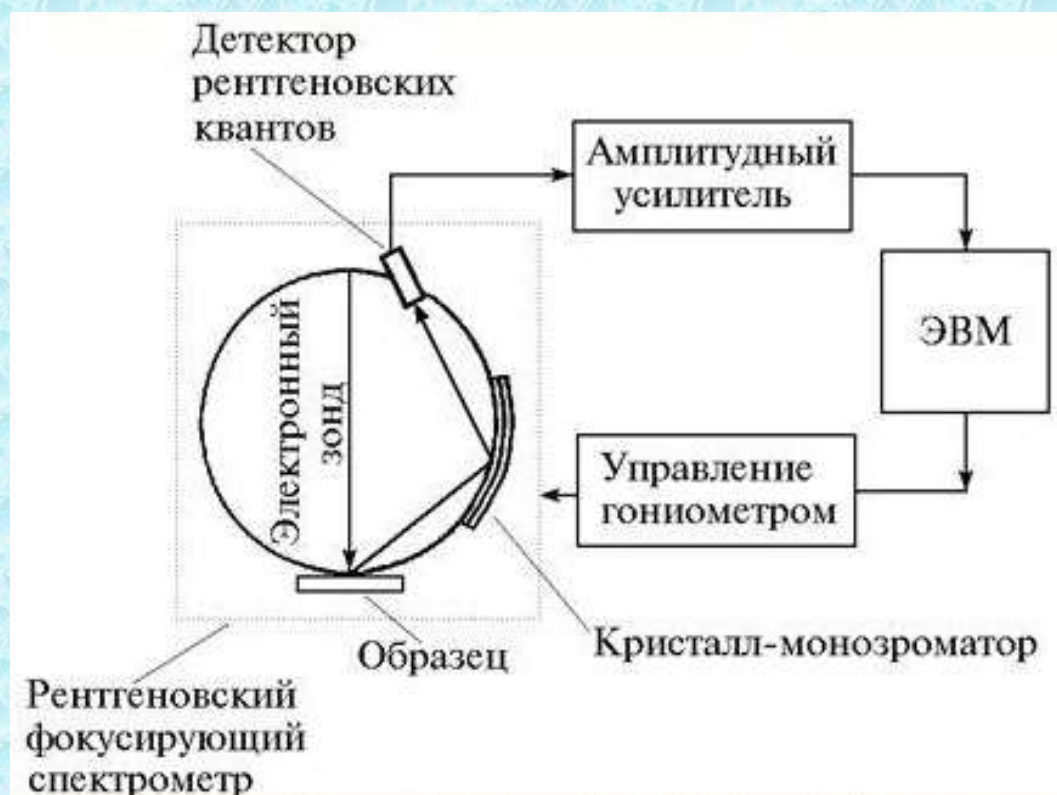


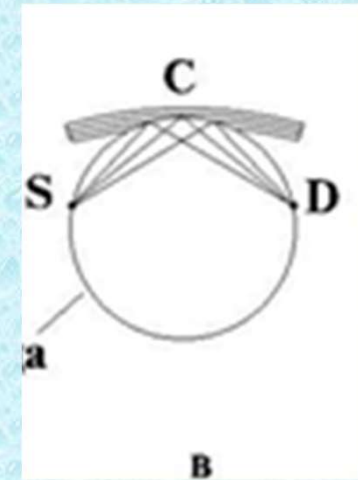
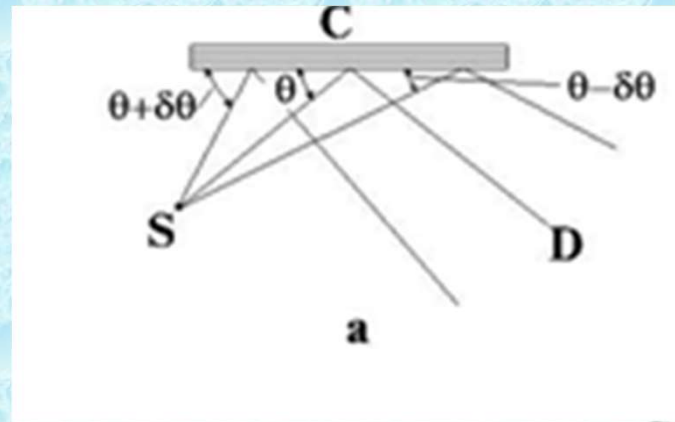
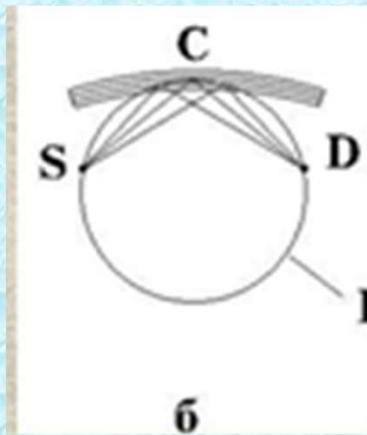
4 СПЕКТРОМЕТР ІЗ ДИСПЕРСІЄЮ ЗА ДОВЖИНОЮ ХВИЛЬ (МЕТОД КРИСТАЛ – ДИФРАКЦІЙНОГО СПЕКТРОМЕТРА)



- Блок-схема мікроаналізатора з кристал-дифракційним спектрометром

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

4.1 ВАРІАНТИ СХЕМ РЕНТГЕНІВСЬКИХ СПЕКТРОМЕТРІВ



Коло Роланда

А) спектрометр з пласким кристалом; б) спектрометр з частковим фокусуванням за Іоганном; в) спектрометр з повним фокусуванням за Іогансеном.

4.2 ПОРІВНЯЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛІВ - МОНОХРОМАТОРІВ

Кристаллы - монохроматоры	Межплоскостные расстояния $d(\text{Å})$	Рабочая область длин волн (Å)
LiF	2.01	0.7-3.5
Кальцит	3.04	1.0-5.0
Кварц	4.23	1.5-5.0
Этилендиамин-d-тетрат (EDDT)	4.35	1.5-7.0
Пентаэритрит (RET)	4.39	1.5-7.0
Дигидрофосфат аммония (ADP)	5.3	2.0-9.0
Слюда	10.0	3.5-17.0
Гидрофталат калия (KAP)	13.3	5.0-25
Стеарат свинца	49.0	15.0-100

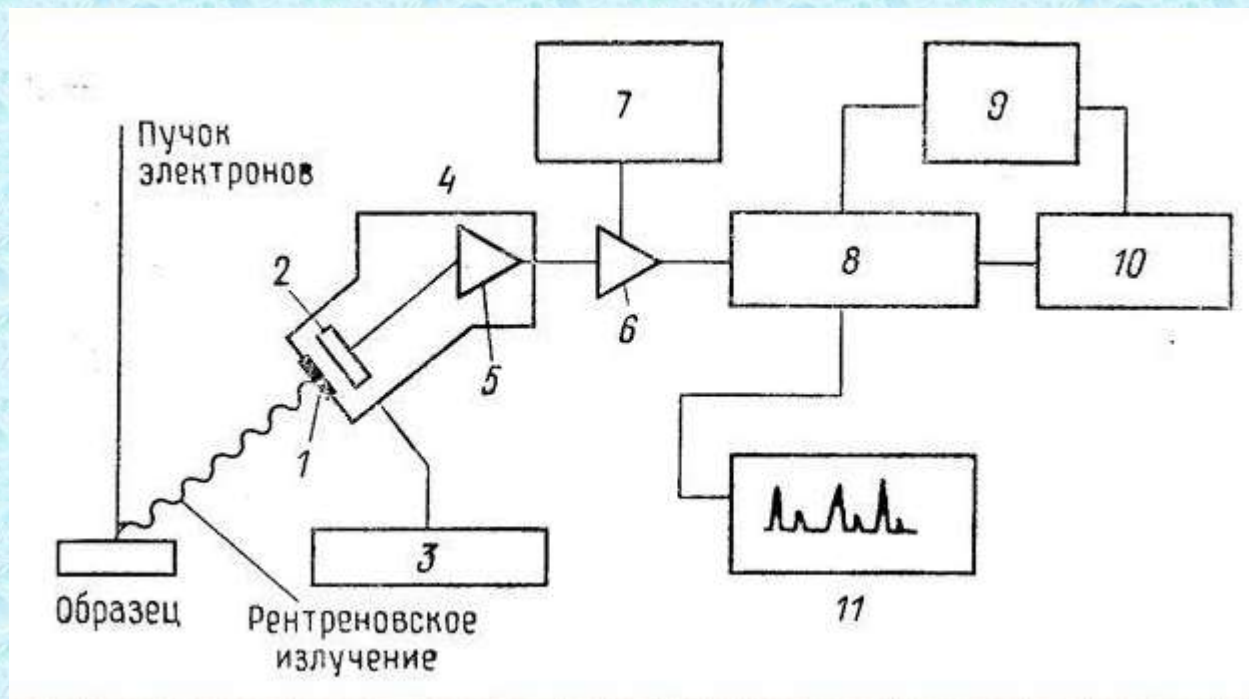
5 ЕНЕРГО-ДИСПЕРСІЙНИЙ МЕТОД РЕЄСТРАЦІЇ СПЕКТРА

- Підґрунтя – напівпровідникові енерго-дисперсійні детектори на основі Si легованого Li.
- Енерго-дисперсійні системи здатні аналізувати спектри практично усіх елементів.

5.1 ПРИНЦИП РОБОТИ

Рентгенівське випромінювання від зразка проходить через тонке вікно із берилію у кріостат, в якому знаходиться охолоджений кремнієвий детектор, легований літієм. При поглинанні кожного рентгенівського фотона утворюється фотоелектрон, який більшу частину своєї енергії витрачає на утворення електрон-діркової пари, яка розділяється шляхом прикладання напруги. Після підсилення напруги сигнал надходить до багатоканального аналізатора, де відбувається розподіл імпульсів за амплітудами. Після цього вміст комірок пам'яті аналізатора надходить до комп'ютера для ідентифікації піків і встановлення хімічного складу невідомого зразка. Відмітимо, що охолодження кристалу Si дозволяє зменшити шуми, а також рухливість атомів Li , які нейтралізують центри рекомбінації електронів і дірок.

5.2 СХЕМА СПЕКТРОМЕТРА З ДИСПЕРСІЄЮ ЕНЕРГІЇ



1 – берилієве вікно; 2 – Si(Li) детектор; 3 – джерело зміщення; 4 – криостат; 5 – підсилювач на польовому транзисторі; 6 – підсилювач; 7 – система гасіння накладання імпульсів; 8 - багатоканальний аналізатор; 9 – пристій виведення даних; 10 – комп'ютер; 11 – пристрій візуальної індикації

5.4 КРИТЕРІЇ ЯКІСНОГО РМА

- Основними елементами називають такі, що присутні у зразку в кількості не менше 10 ваг.%;
- малі добавки відповідають концентрації 0,5÷10 ваг.%;
- у тому випадку, якщо концентрація менша 0,5 ваг.%, говорять про сліди елемента.

6 ПРИНЦИПИ КІЛЬКІСНОГО РМА

- Аналітичні методи кількісного аналізу дозволяють проводити аналіз хімічного складу масивного зразка із площі ~ 1 мкм², але у випадку плівок і покриттів ця площа становить $\sim 0,1$ мкм².
- В основу кількісного РМА покладене припущення Р. Кастена, що інтенсивність характеристичного випромінювання атомами елемента А, пропорційна концентрації C_A цього елемента у зразку. Якщо використовувати еталон з чистого елемента А, то можна записати

$$C_A = \frac{I_A}{I_A^E}$$

- Реальна ситуація ускладнюється рядом факторів. По-перше, як правило зразки містять істотно більше двох компонентів. По-друге, під час взаємодії електронів зонда і рентгенівського випромінювання з речовиною зразка – мішені виникає низка процесів, що викривлює значення вимірюваних концентрацій елементів, які містить досліджуваний об'єкт.

6.1 МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО РМА

- Найбільшого розвитку в сфері кількісного РМА отримали:
- метод трьох поправок,
- метод а-коефіцієнтів (емпіричний метод),
- метод аналізу малих частинок і тонких плівок.

6.2 МЕТОД ТРЬОХ ПОПРАВОК

- У методі трьох поправок була здійснена корекція для деяких ефектів:
- різниці в розсіюванні та гальмуванні електронів у досліджуваному зразку та еталоні (фактор Z_i);
- поглинання рентгенівського випромінювання атомами з масою A_i (фактор A_i);
- поправка на флуоресценцію (фактор F_i).

6.2.1 ВПЛИВ АТОМНОГО НОМЕРА

- Визначається двома факторами: відбиванням та гальмуванням електронів зонда. Припустимо, що зразок містить матрицю з атомним номером Z_B . Якщо припустити, що $Z_A > Z_B$, то при вимірюванні концентрації домішки атомів В, вона, з одного боку, має зменшуватися за рахунок того, що кількість відбитих електронів для більш важкого елемента А більша, ніж для В, оскільки $A > B$. Тому більш масивні атоми матриці немов екранують атоми домішки. З іншого боку втрати енергії електронами зонда має збільшуватися із збільшенням атомного номера і, тоді, інтенсивність характеристичної лінії рентгенівського спектра легкого елемента у «важкій» матриці повинна бути більшою, ніж для більш «легкої» матриці. Причому другий процес превалює над першим. Саме тому вимірювана концентрація елемента В в матриці А буде більшою порівняно з реальним вмістом. Для урахування цього факту необхідно ввести поправку Z на атомний номер

- 12.03.2018

Фактор атомного номера обумовлюється явищами відбиття і гальмування електронів. Загалом, якщо не вводити поправку на ці ефекти, то при МРА легких елементів у матриці важких елементів отримуються дуже завищені значення концентрації, а при аналізі важких елементів у матриці з легкого елемента, навпаки, дуже занижені значення концентрації.

6.2.2 ФАКТОР ПОГЛИНАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

- ФПРП також впливає на інтенсивність характеристичної лінії, яка реєструється детектором, тобто на концентрацію, що визначається. Для попереднього приклада характеристичне рентгенівське випромінювання атомів елемента В всередині об'єму матриці буде поглинатися більше ніж в матриці з більш легких атомів. Тому вимірювана концентрація елемента В у зразку буде заниженою порівняно з реальним складом. Врахування цього фактора зазвичай здійснюється за рахунок введення поправки А на поглинання.

- На величину поправки A_i впливають три основні фактори: енергія E_0 , кут виходу рентгенівського випромінювання і масовий коефіцієнт поглинання $(\mu/\rho)_i$. Для зведення до мінімуму величини A_i необхідно вести аналіз при малих значеннях $(\mu/\rho)_i$ та кута виходу, а також при відносно малих прискорюючих напругах первинних електронів. Єдиний спосіб зменшення поправки A_i полягає у виборі еталона, в якого .

6.2.3. ФАКТОР ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЇ

- Коли зразок містить атоми А і В, характеристичне рентгенівське випромінювання, що генерується атомами А може за певних умов викликати флюоресценцію атомів В. тоді загальне рентгенівське випромінювання В – атомів буде складатися з двох частин: квантів, збуджених електронами зонда і квантів, які виникли внаслідок флюоресценції. Цей факт, призводить до завищення вимірюваної концентрації В – атомів і відповідно до заниження концентрації А – атомів.

$$C_A = Z \cdot A \cdot F \frac{I_A}{I_A^E}$$

6.2.4 ГРАНИЦІ ЗАСТОСОВНОСТІ МТП

- При величині енергії рентгенівського випромінювання < 1 кеВ метод трьох поправок дає результати зі значною похибкою. З цієї самої причини використання низькоенергетичних рентгенівських ліній забезпечує меншу точність, ніж у випадку високоенергетичних ліній.

6.3 ЧУТЛИВІСТЬ РМА

- Рентгенівський мікроаналіз дозволяє визначати атомний склад матеріалів практично у всьому інтервалі концентрацій з точністю 2%. Чутливість РМА є неоднорідною за спектром періодичної таблиці хімічних елементів і значно залежить від атомного номера. Для легких елементів (Be, $Z=4$) граничне значення концентрації, що фіксується – 10%. Із збільшенням атомного номера точність аналізу зростає і за сприятливих умов може досягати 0,1-0,01% (для Re, $Z=75$)