

Дәріс 10 Рентген-спектрлік микроталдау

Дәрістің жоспары

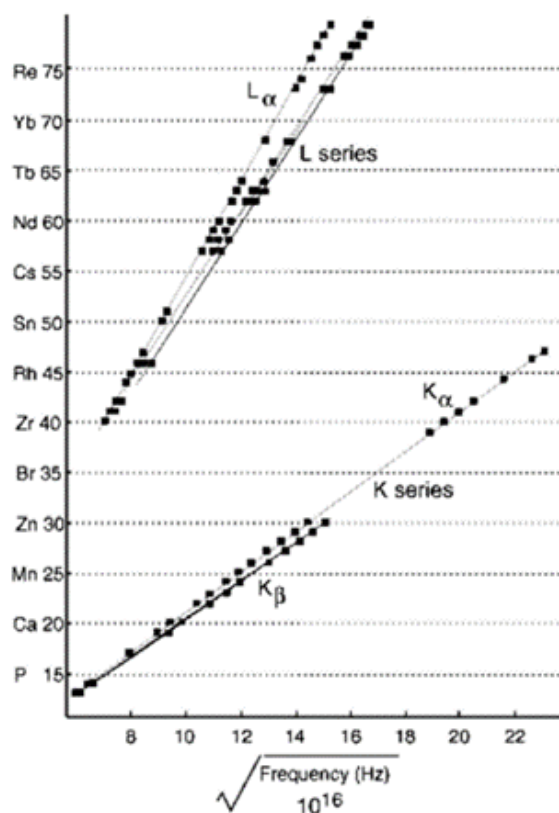
1. Рентгендік-спектрлік микроталдау
2. Мозли заңы
3. Энергия-дисперсиялық спектрометр

Рентген-спектрлік микроталдау – сандық және жартылай сандық бұзбайтын элементтік анализдың ең танымал әдістерінің бірі. Әдіс иондалған атом шығаратын сипаттамалық рентген сәулелерін тіркеуден тұрады. Қазіргі уақытта мұндай анализды жүзеге асыру үшін жүйемен жабдықталмаған заманауи электронды микроскопты елестету мүмкін емес, сондықтан бұл талдау әдісін зерттеушілер жиі қолданады.

Атомдардың шығарылу спектрлерін тіркеуге негізделген рентген-спектрлік талдау әдістерінің дамуы Мозли үлкен үлес қосты, ол иондалған атом шығаратын рентгендік сәулеленудің ν - жиілігінің Z - оның атомдық санына тәуелділігін анықтады:

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

Берілген заң атомдардың шығарылу спектрінің K_α сериясы үшін сәйкес келеді, ұқсас тәуелділіктер L және M^3 сериялары үшін жазылуы мүмкін (1-сурет). Үдетілген электрон атоммен байланысқан электронды төменгі электронды деңгейлерден шығарады, электрондар жоғары деңгейлерден шығып кеткен электронның орнына өтеді. Қозған күйдегі иондалған атом шамамен 10^{-14} с. ядроның заряды артқан сайын және атомның электрондар саны жаңа электронды деңгейлерге ие болады.

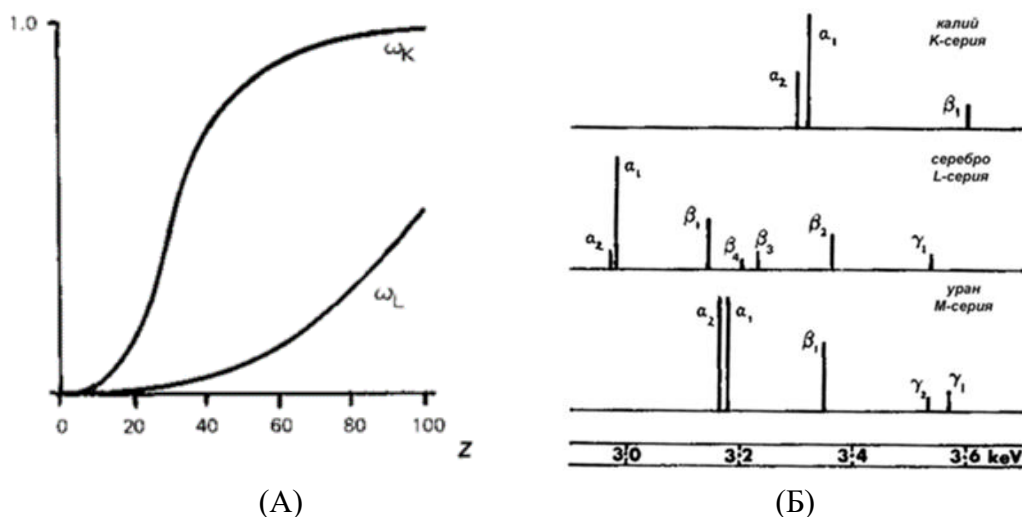


1-сурет. Мозли заңының графикалық бейнесі

Ядро заряды мен электрондар саны артқан сайын атомда жаңа электронды деңгейлер де пайда болады. Сонымен, сутекте жалғыз электрон К-деңгейінде болады, литийден бастап

L-деңгей пайда болады, калийде M-деңгей толтырыла бастайды, N-деңгей лютециймен толығымен толтырылады, ал O және P – деңгейлер периодтық жүйенің элементтерінің ешқайсысында толығымен толтырылмайды. Электрондардың байланыс энергиясы K сутегіде 13,6 эВ-ден уранда 116 кэВ – қа дейін, L-электрондар литийде 3 эВ – ден уранда ~ 20 кэВ-қа дейін, ал M-электрондар натрийде бірнеше электроннан уранда ~ 4 кэВ-қа дейін өзгереді. Бұл жерде суретте бейнеленген L, M, N, O және P энергияларына өте жақын ішкі деңгейлер бар екенін атап өткен жөн, нәтижесінде атомның шығарылу спектрінде рентген кванттарының сериясы болады. Әр түрлі энергиялардың рентгендік кванттар санының арақатынасы электронның тиісті деңгейлерге ауысуының ықтималдық сипаттамаларымен анықталады.

Флуоресцентті рентген сәулесінің шығуы атом санына тәуелді. Мысалы, K-сериялы ω_K флуоресцентті сәулеленудің шығуы ~0,8-ден ~0,1-ге дейін төмендейді, Z 40-тан 16-ға дейін төмендейді. Жеңіл элементтерде ω_K одан да аз, мысалы, көміртегі үшін ~ 0,001 құрайды. Әр түрлі энергиядағы рентгендік кванттар санының арақатынасын, мысалы, K_{α_1} , K_{α_2} , бір серияда LIII және LII – 2:1 ішкі деңгейлерінің орналасуымен бағалауға болады. Алайда, мұндай бағалау әрдайым қолданыла бермейді, сондықтан алюминийдегі K_{α_1} мен K_{β} қатынасы ~ 1:10, ал мыс ~ 1:5 құрайды. (2-сурет)



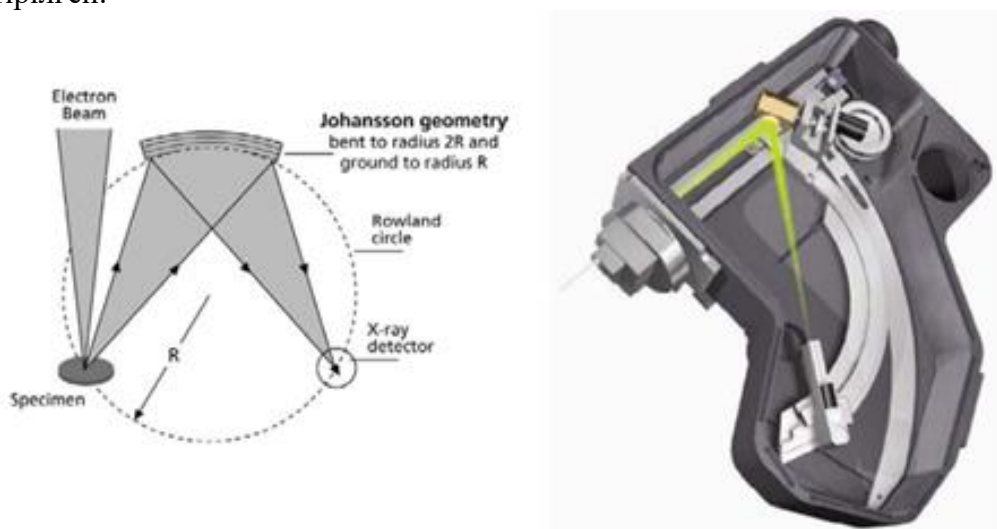
2-сурет. Флуоресцентті рентген шығуының ω Z – атомдық санына тәуелділігі. (А) Әр түрлі элементтер қатарындағы сызықтардың интенсивтілігін салыстыру. (Б)

Спектрдегі фондық сәулеленудің шамасын анықтайтын үздіксіз рентген сәулесінің интенсивтілігі тәуелділігінің сипатын қарастырайық. Бұл сәулеленудің максималды энергиясы электрондардың бастапқы сәулесінің энергиясына тең болады, бұл Электрон энергиясының бір соққыдағы рентген сәулесіне ауысуына сәйкес келеді. Үздіксіз рентген сәулесінің максималды энергиясы туралы қорытынды әдетте Дуэйн-Хант шегі (Duane-Hunt) деп аталады. Үздіксіз рентген сәулесінің энергиясы бойынша ең жоғары кванттар бір әсер ету кезінде пайда болатындықтан, олар негізінен бетінде пайда болады.

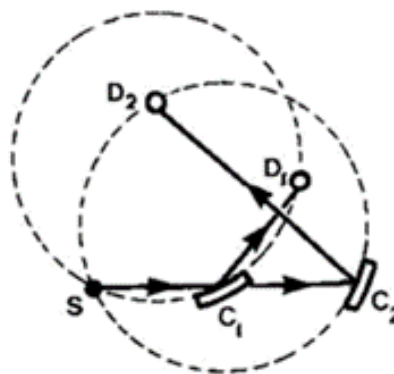
Енді рентген сәулелерін тіркеу үшін жасалған құралдардың сипаттамасына көшейік. Өндірушілердің негізгі міндеті-рентген қарқындылығының оның энергиясына тәуелділігін өлшейтін құрал жасау. Детекторлардың екі түрлі түрі бар: толқындық дисперсиямен және энергетикалық дисперсиямен сипатталанатын детекторлар. Осы түрлердің біріншісі рентген-спектрлік талдау әдісін жасау кезінде де қолданылған. Оның негізгі құрылғысы Брэгг-Вульф заңын қолданатын рентгендік дифрактометрлерді жасаушылардан алынған:

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

мұндағы d -жазықтық аралық қашықтық, θ -түсу және шағылысу бұрышы, n -шағылысу реті, λ -рентген сәулесінің толқын ұзындығы. Егер біз белгілі бір жазықтық аралық қашықтық мәні бар кристалды алсақ, онда кейбір бұрыштық интервалда рентген сәулелері энергиямен шағылысады. Осылайша, мүмкін жылжыту немесе кристалл және / немесе детектор сигнал қарқындылығының θ -ге тәуелділігін, демек λ мәнін анықтай аламыз. Иілген кристалдарды қолдану рентгендік фокустың жақсаруына және спектрометрдің ажыратымдылығының жақсаруына әкеледі. Осындай кристалдар Иогансон фокустық схемасы деп аталатын анализатор схемасында қолданылады. 3-суретте Иогансон схемасына және толқындық спектрометрдің компьютерлік моделіне түсініктеме берілген. Кеңістікті үнемдеу үшін бұл спектрометрде кристалл да, детектор да қозғалады (4-сурет.) осыған қарамастан, бір кристалды θ мәндерінің шектеулі интервалында талдау үшін пайдалануға болады. Кристалдардың ең көп таралған түрлері және олардың параметрлері 1-кестеде келтірілген.



3-сурет. Иогансон схемасы және толқындық спектрометрдің компьютерлік моделі

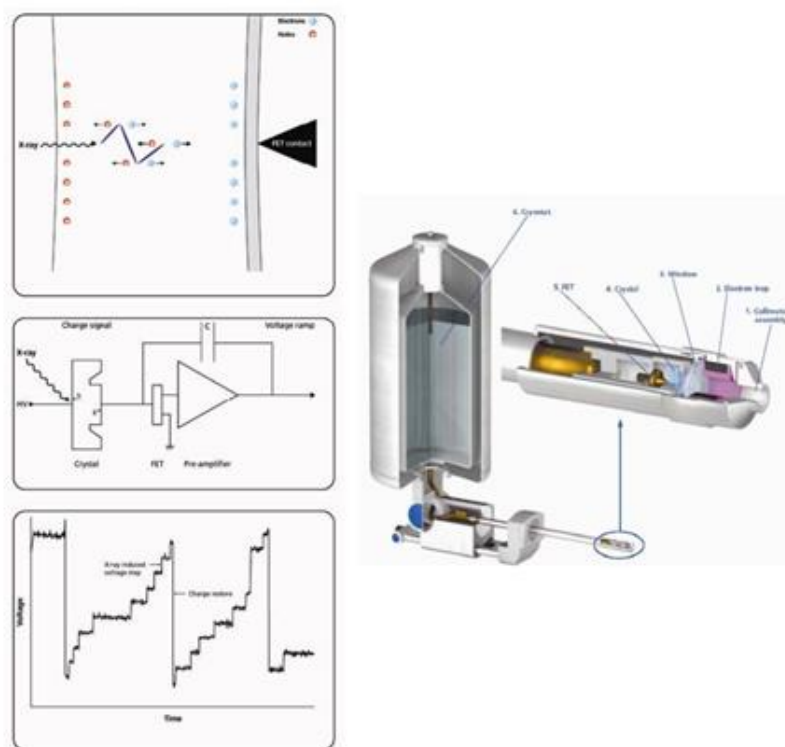


4-сурет. Кристалл-анализатордың максималды және минималды Брэгг бұрыштары

1-кесте. Кең қолданылатын кристалл-анализаторлар және олардың параметрлері

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 ₂ C	-204	-58 - -190	-214 - -65	Be and B

Энергия дисперсиялық спектрометрлердің жұмыс сипаттамасы. Олардың жұмыс принципі – рентген сәулесімен өзара әрекеттесу кезінде жартылай өткізгіште электрон кемтік жұптарының пайда болуы. Бұл жағдайда кристалл беттерінің арасында белгілі бір потенциал пайда болады (5-сурет), әрбір секіру рентген квантына сәйкес келеді, секіру шамасы рентген квантының энергиясына байланысты.



5-сурет. Энергетикалық дисперсиясы бар микроанализ жүйесіндегі импульстарды қалыптастыру схемасы және энергетикалық дисперсиялық детектордың компьютерлік моделі.

Кванттық энергияны дәлірек өлшеу үшін кристалл, әдетте кремний литиймен легирленген, тұрақты температурада сақталуы керек. Кристалды термостаттау оны сұйық азотпен немесе Пельтье элементімен салқындату арқылы жүзеге асырылады. Энергетикалық дисперсиялық талдауды жүргізу үшін үлгіге қойылатын талап толқындық микроанализ жағдайына қарағанда әлдеқайда аз. Электрондар сәулесінің қарқындылығы 1-2 реттік төмен талап етіледі, беті тегіс емес үлгілерді талдауға болады, үлгінің биіктігі бойынша орналасуы бірнеше миллиметрге өзгеруі мүмкін. Энергияның дисперсиялық спектрометрі элементтік талдауды әлдеқайда жылдам жүргізуге мүмкіндік береді, өйткені бір сызықтың қарқындылығы емес, бүкіл спектр бір уақытта бекітіледі.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Үздіксіз рентген сәулелері қалай пайда болады?
2. ZAF коррекция әдісіне енгізілген негізгі түзетулерді атаңыз және олардың физикалық мағынасын түсіндіріңіз?
3. Қандай себептермен толқындық спектрометрмен талдауды тек жылтыратылған үлгілерден жүргізген жөн?
4. $L_{\alpha 1}$ -4466,26 кэВ сызығындағы барий құрылымын талдау үшін қай кристалды анализаторды таңдаған дұрыс?

Әдебиеттер тізімі:

1. Алфимова, М.М. Занимательные нанотехнологии / М.М. Алфимова. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. - 823 с.
2. В.И. Марголин и др. Введение в нанотехнологию / В.И. Марголин и др. - М.: Лань, 2012. - 464 с.
3. Д. Синдо, Т. Оикава, Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Перевод с английского языка / Москва. Техносфера, 2006, стр. 219 – 224.
4. 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.
5. 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.
6. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава; Перевод с англ. А. И. Козленкова, Москва, Мир, 1986, 351 с.