

Источник рентгеновского излучения с системой микрофокусировки IMOXS для повышения качества элементного анализа веществ методом рентгеновской спектроскопии в РЭМ

Введение

Большинство растровых электронных микроскопов (РЭМ) на сегодняшний день оснащены энергодисперсионным детектором (ЭДД) рентгеновского излучения (РИ) для получения информации об элементном составе образца, что дополняет данные о морфологии его поверхности. ЭДД анализирует энергию эмиссии рентгеновских лучей, испускаемых от образца при бомбардировке его поверхности электронами. Анализ интенсивности характеристических линий спектра позволяет сделать вывод об элементном составе образца. Данный метод получил название «энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия» (в англоязычной литературе - EDX или XEDS), или «электронно-зондовый микроанализ» (в англоязычной литературе - EPMA).

Известно, что тормозное излучение ограничивает предел обнаружения до 0.1-1 массового процента. Характеристическая линия элемента может быть обнаружена только в том случае, если её пик превышает уровень фонового излучения.

Существует также метод рентгенофлуоресцентного анализа (в англоязычной литературе - XRF), при котором возбуждение образца осуществляют с помощью рентгеновских лучей высокой энергии. Этот метод намного чувствительнее чем EDX, так как фоновое излучение при облучении образца рентгеновскими лучами намного ниже, чем при облучении электронами. Соответственно, возникла задача совместить методы EPMA и XRF в РЭМ. Вначале исследователи планировали использовать РЭМ как источник рентгеновских лучей, поместив тонкую металлическую пластину между линзами и образцом. Эмитированные рентгеновские лучи падающие на образец, формировали бы спектр рентгенофлуоресценции, который бы детектировался ЭДД детектором. Однако данная схема имеет свои недостатки: низкая интенсивность падающего на образец РИ, а также низкое пространственное разрешение.

Последние исследования, проведённые с рентгеновским источником, оснащённым рентгеновской поликапиллярной оптикой, намного улучшили качество РФА анализа в РЭМ. Маломощные микрофокусные рентгеновские трубки (от 30 до 50 Вт) устанавливаются в камеру с образцом. Излучение, эмитируемое от мишени (обычно родий или молибден) собирается с помощью рентгеновской оптики и фокусируется на образец.

Принципиальная схема установки изображена на рис.1.

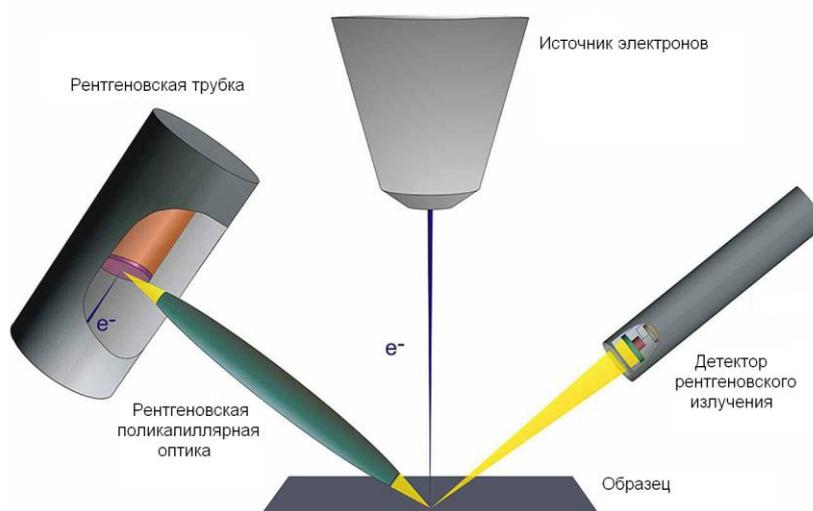


Рис.1 Принципиальная схема установки для РФА в РЭМ.

Новый рентгеновский источник с микрофокусировкой

Реализация идеи с микрофокусным рентгеновским источником, который встраивается в РЭМ изображена на рис.2.



Рис.2 Фотография рентгеновского источника с микрофокусировкой, установленного в РЭМ Jeol 6610 с двумя ЭДД (производства компаний Bruker и Oxford Instruments)

Данный источник является совместимым с любым ЭДД. Для регистрации рентгенофлуоресценции в РЭМ установили два спектрометра, оснащённые кремниевыми дрейфовыми детекторами с большой рабочей площадью поверхности.

Рентгеновская поликапиллярная линза состоит из тысячи стеклянных капилляров с внутренним диаметром в несколько микрометров. Рентгеновские лучи проходят по заданной траектории поликапилляра благодаря эффекту полного внешнего отражения от внутренней поверхности капилляров. Длина рентгеновских поликапилляров может достигать 400 мм.

Источник рентгеновского излучения IMOXS совместим с любым РЭМ, который имеет свободный порт для встраивания и оснащён ЭДД детектором. Ниже приведена информация об экспериментальных данных для некоторых образцов.

Материалы и методика

Исследования элементного состава проводили для двух образцов: алюминиевый сплав держателя образцов в РЭМ, а также спеченный сегнетожесткий пьезоматериал, состоящий из гранул TiB_2 , TiC и SiC . Поверхности обоих образцов были отполированы, а также очищены в ультразвуковой ванне перед исследованиями. IMOXS был встроен в РЭМ серии Supra 40 производства Carl Zeiss. Оба спектра (при возбуждении электронами и рентгеновским излучением) измерялись с помощью энергодисперсионного спектрометра, имеющий Si – детектор с рабочей площадью 10 мм^2 и волнодисперсионного спектрометра (оба производства фирмы Thermo Scientific). В ходе исследования сплава удалось достичь интенсивности 10^4 отсчётов в секунду.

Обсуждение результатов

Исследования алюминиевого сплава

На рис.3 изображены результаты измерения рентгенофлуоресценции алюминиевого сплава при возбуждении электронным пучком (график выделен синим цветом). Параметры измерения были следующими: время выдержки - 100 сек, ток между катодом и анодом РЭМ – 5 нА, ускоряющее напряжение – 30 кВ. На спектре отчётливо видны линии рентгенофлуоресценции для алюминия, меди и железа. С помощью количественного безэталоного анализа определили, что содержание меди в сплаве составляет 5 массовых процента, железа – 0.3 массовых процента, что типично для данного сплава. Повторный эксперимент, проведённый с тем же временем выдержки, выявил информацию о содержании свинца и висмута в сплаве.

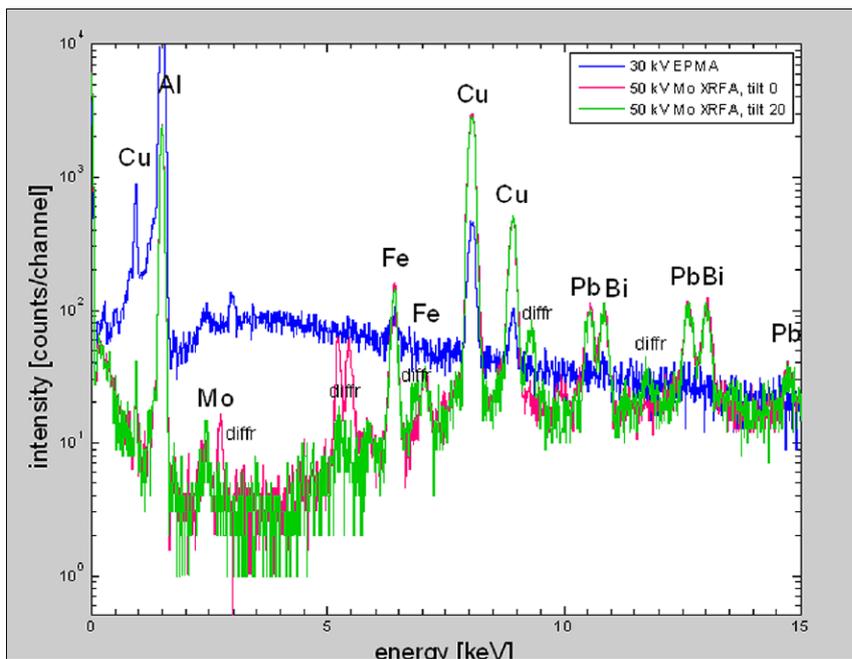


Рис.3 Рентгенофлуоресценция образца алюминиевого сплава при возбуждении электронами (спектр выделен синим) и рентгеновским излучением (спектры выделены зелёным и красным).

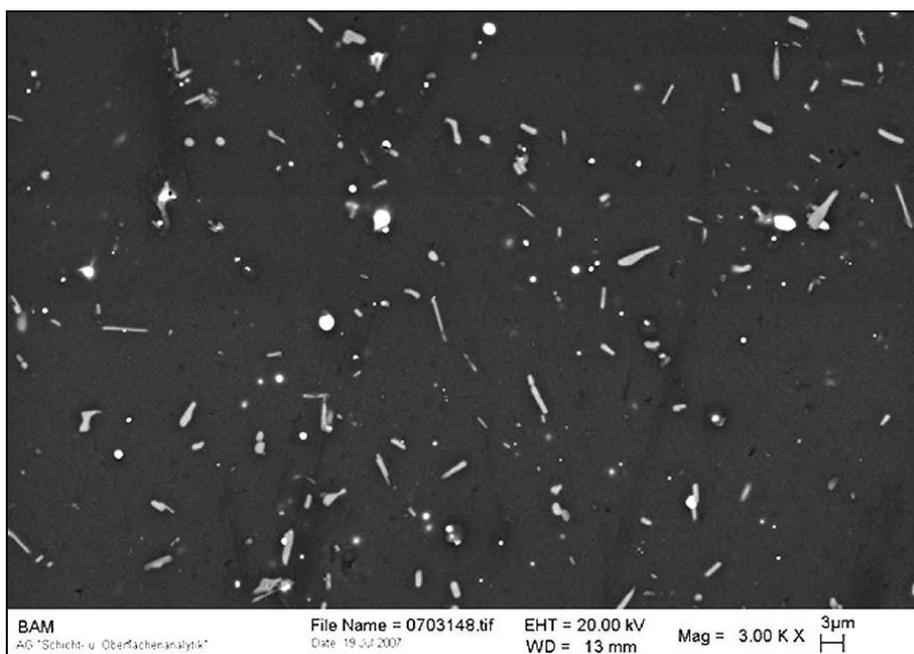


Рис.4 Изображение образца алюминиевого сплава, полученное методом электронной микроскопии обратного рассеяния.

Из изображения (рис.4), полученного методом электронной микроскопии обратного рассеяния, видно, что сплав алюминия содержит также включения тяжелых металлов, состав и концентрация которых могут быть определены с помощью метода ED-EPMA благодаря высокому пространственному разрешению. Светлые точки на изображении соответствуют сплаву Pb-Bi. Алгоритм анализа числа частиц не даёт представления о содержании частиц свинца и висмута в образце, однако с помощью метода РФА удалось определить, что содержание обоих элементов составляет 0.9 массовых процента.

Следует отметить, что для обоих методов для проведения количественного анализа требуется равномерное распределение всех элементов, но это требование менее критично для методики РФА, так как длина свободного пробега в веществе у фотонов больше чем у электронов. Расстояние, на котором происходит поглощение фотона $L\alpha$ линии свинца (10.5 кэВ) в веществе составляет порядка 170 мкм. Эта величина превышает среднее расстояние между частицами сплава свинец-висмут (рис.4) более чем в десять раз. Поэтому, в рамках РФА, распределение частицы свинца и висмута можно рассматривать как равномерное.

Исследование спеченного сегнетожесткого пьезоматериала

На рис.5 представлено изображение области пьезоматериала, полученное методом электронной микроскопии обратного рассеяния. Каждый оттенок на изображении можно отнести к разным типам гранул, из которых состоит пьезоматериал: TiB₂, TiC, SiC. Методом EDX при ускоряющем напряжении 10 кВ было проведено исследование распределения элементов и фазы в материале. Однако, как в ранее рассмотренном случае, РФА спектр даёт информацию о наличии дополнительных элементов с низкой концентрацией: алюминий, иттрий, вольфрам. Тогда увеличили время выдержки и выяснилось, что алюминий и иттрий, как возможно и оксиды, находятся на границе гранул SiC. Фазовое распределение в спектре, кроме K-линий Si, C, O и Al, а также L-линии Y, показанное на рис.6, накладывается на соответствующее РЭМ изображение.

В случае электронного возбуждения в отличие от K-линии Y, L-линия Y имеет слабый пик на фоне пика K-линии Si и может быть не зарегистрирована.

Возникает вопрос относительно вольфрама: был ли он равномерно распределён в материале или существовал как примесь? Тщательный анализ образца в режиме обратно-рассеянных электронов выявил яркие точки на некоторых снимках.

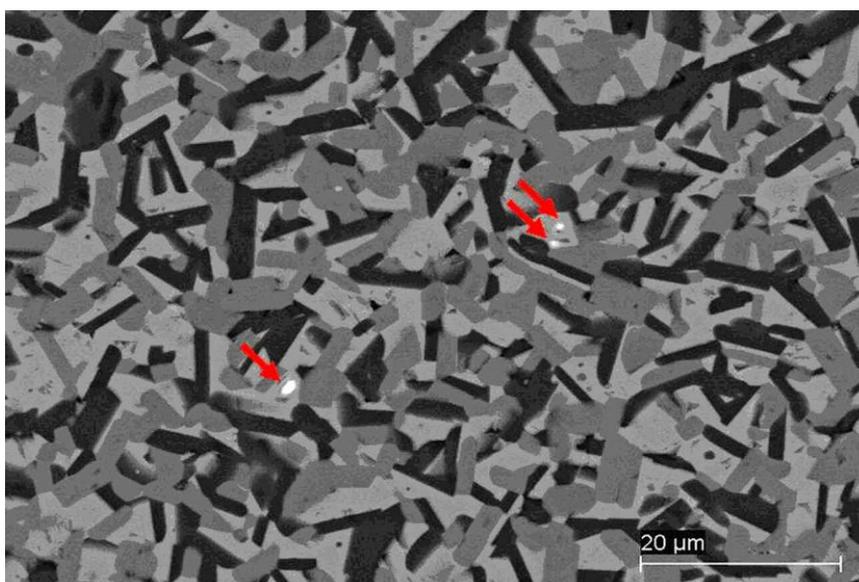


Рис.5 Изображение образца пьезоматериала, полученное методом электронной микроскопии обратного рассеяния.

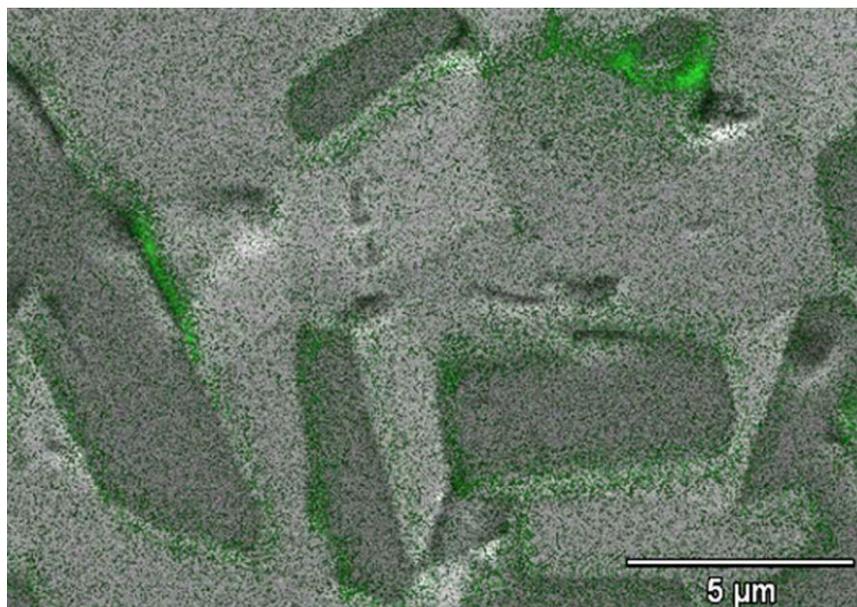


Рис.6 Распределение фазы, содержащей Al и Y, наложенное на изображение, полученное методом обратного рассеяния электронов

Эти точки были исследованы с помощью волнодисперсионного РА при ускоряющем напряжении 10 кВ. Данный метод разрешает К-линию кремния и М-линию вольфрама. Выяснилось, что частицы кремния в данном месте отсутствуют, обнаружены частицы $Ti_xW_{1-x}C$.

Выводы

В этой краткой статье приведены только два примера применения РФА анализа состава материалов. Данный метод может успешно применяться и в других областях, таких как минералогия, геология, экология, ювелирное дело, судебная экспертиза и др.

Метод РФА позволяет увеличить предел регистрации тяжёлых элементов на два порядка в сравнении с методом спектроскопии, где возбуждение осуществляется с помощью электронного пучка. Примеры, приведённые в статье, показали, что оба метода дополняют друг друга и повышают информативность элементного анализа.