



Badanie składu chemicznego ciał stałych z wykorzystaniem mikroanalizy rentgenowskiej.

Cel ćwiczenia: Określenie składu chemicznego próbki z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. WSTĘP

Nowoczesne metody analizy składu pierwiastkowego można podzielić na techniki:

- chromatograficzne (chromatografia jonowa ang. Ion Chromatography IC), w skład których wchodzi:
 - wysokosprawna chromatografia jonowa (ang. *High Performance Ion Chromatography* - HPIC)
 - wysokosprawna chromatografia jonowykluczająca (ang. *High Performance Ion Chromatography Exclusion* - HPICE)
 - chromatografia par jonowych (ang. *Ion Pair Chromatography* - IPC)
- spektroskopowe:
 - emisyjne: płomieniowa spektrometria atomowa emisyjna (ang. *flame atomic emission spektrometry* FAES) oraz spektrometria atomowa emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnej (ang. *inductively coupled plasma-atomic emission spektrometry* CP-AES)
 - absorpcyjne – spektrometria atomowa absorpcyjna (ang. *Atomic Absorption Spektrometry* - AAS),
 - fluorescencyjne – spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (ang. *Energy Dispersive Analizalasis of X-rays* - EDS)
 - spektroskopię mas: spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ang. *ICP-mass spektrometry*-ICP-MS)

Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (EDS) wykorzystuje charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie emitowane z próbki w skutek bombardowania wysokoenergetyczną wiązką elektronów. Metoda ta umożliwia niezwykle szybką analizę składu pierwiastkowego w ciałach stałych, w szczególności półprzewodnikach oraz materiałach będących półizolatorami. Analiza EDS umożliwia: analizę jakościową i ilościową składu pierwiastkowego z wybranego punktu (zbieranie widma z wybranego punktu) wzdłuż zadanej linii lub obszaru na próbce.

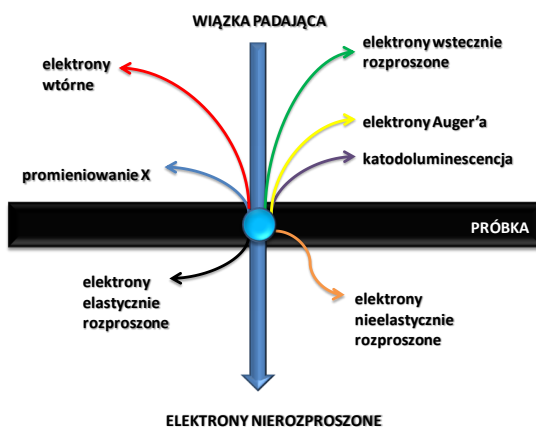
2. PODSTAWY MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

2.1. ODDZIAŁYWANIE WIĄZKI ELEKTRONÓW Z MATERIAŁ

W mikroskopii elektronowej badana próbka bombardowana jest strumieniem elektronów o wysokiej energii, wskutek czego dochodzi do szeregu różnych zjawisk i procesów związanych z odpowiedzią materii na działanie tych elektronów. Część elektronów padających na próbkę badaną o odpowiedniej grubości może przez nią przejść, bez zmiany toru ruchu. Elektrony te są głównie wykorzystywane w przypadku transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz metody związanej z dyfrakcją elektronową. Z kolei rozpraszanie elektronów w badanej próbce związane jest z **oddziaływaniem elastycznym (sprężystym)** oraz **oddziaływaniem nieelastycznym (niesprężystym)** elektronu z atomami. Wskutek oddziaływań **sprężystych** padający na próbkę elektron nie przekazuje jej swojej energii w wyniku, czego opuszcza próbkę bez znaczących strat energii (energia równa energii wiązki pierwotnej). Elektrony te wykorzystywane są w podstawowym typie obrazowania w skaningowej mikroskopii elektronowej (elektrony wstecznie rozproszone).

W przypadku oddziaływań **niesprężystych** dochodzi do przekazania energii elektronu na próbkę, a energia elektronu opuszczającego próbkę jest mniejsza od energii wiązki pierwotnej. Transfer energii zachodzący podczas oddziaływań niesprężystych powoduje generowanie różnego typu sygnałów tj. **promieniowanie rentgenowskie**, emisję **elektronów Auger'a**, **elektronów wtórnych** oraz **katodoluminescencję**. To właśnie oddziaływania nieelastyczne oraz zjawiska z nimi związane są analizowane głównie przez metody analitycznej mikroskopii elektronowej.

Wskutek oddziaływania elektronów z materią dochodzi do sprężystych i niesprężystych zderzeń w wyniku czego generowanych jest wiele różnego typu sygnałów, z których najważniejsze są elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, elektrony Augera, promieniowanie rentgenowskie (ciągłe oraz charakterystyczne) oraz fluorescencja (Rys.1).



Rys.1. Główne typy oddziaływań wiązki elektronowej z materią.

Detekcja odpowiedniego typu sygnałów oraz ich analiza pozwalają na analizę składu próbki, określenie jej budowy morfologicznej czy krystalograficznej analizowanej próbki.

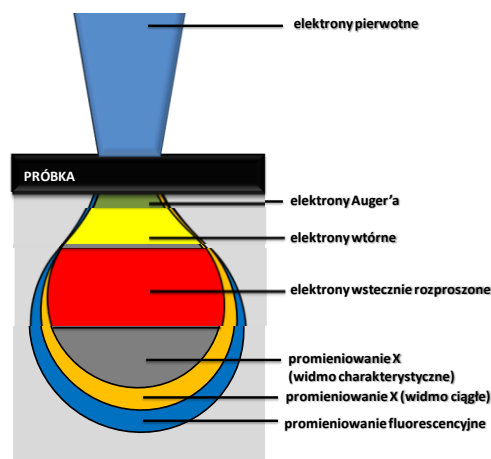
2.2. GŁĘBOKOŚĆ ORAZ OBJĘTOŚĆ PENETRACJI

Wysokoenergetyczne elektrony bombardujące próbkę pochodzące z wiązki pierwotnej wnikając w próbkę stopniowo wytracają swoją energię i grzezną w materiale próbki. Głębokość penetracji (R) próbki przez elektrony zależy od rodzaju badanego materiału i opisana jest równaniem Kanaya-Okayama:

$$R = \frac{0.00276 M E^{1.67}}{Z^{0.89} \rho} [um]$$

gdzie, M -masa atomowa [$g \cdot mol^{-1}$]; E -energia wiązki pierwotnej [kV]; Z -liczba atomowa; ρ -gęstość [$g \cdot cm^{-3}$]

Głębokość penetracji wiązki elektronowej zależy zarówno od właściwości badanej próbki jak również od energii wiązki pierwotnej działającej na próbkę. Sygnały powstające wskutek oddziaływania wiązki elektronowej z materią generowane są z pewnej objętości i głębokości badanej próbki (Rys.2), która zależy od energii wiązki pierwotnej oraz głębokości penetracji.

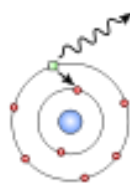


Rys.2. Rodzaje sygnałów generowanych z różnej objętości materiału wskutek oddziaływania wiązki elektronowej z materią.

3. ANALIZA RENTGENOWSKA

Mikroanaliza rentgenowska to metoda analizy składu chemicznego małej części objętości próbki, w której do badań wykorzystuje się emitowane przez próbkę **promieniowanie rentgenowskie**. Metoda elektronowej mikroanalizy rentgenowskiej jest jedną z podstawowych metod oznaczania składu chemicznego minerałów, pozwalająca oznaczyć zawartość pierwiastków zaczynając od boru aż do uranu. Mikroanaliza rentgenowska wykorzystuje oddziaływanie wysokoenergetycznych elektronów wiązki z elektronami powłok wewnętrznych atomów, z których zbudowana jest badana próbka. Rejestracja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez wzbudzone elektrony dostarcza informacji o składzie chemicznym badanej próbki, natomiast rejestracja elektronów wtórnych oraz wstecznie rozproszonych pozwala na zobrazowanie powierzchni badanego minerału.

Promieniowanie charakterystyczne to linie spektralne atomów specyficzne dla danego pierwiastka, powstające po wybiciu elektronu z dolnych powłok elektronowych, gdy następuje przejście elektronu z wyższych powłok na wolne. W wyniku wzbudzenia wewnętrznych elektronów w atomie niektóre zostają przeniesione na poziomy o wyższej energii. Przy powrocie na niższe poziomy emitują one **promieniowanie z zakresu rentgenowskiego, charakterystyczne dla wzbudzonego atomu** (Rys.3). Energia promieniowania emitowanego wynika z różnicy energii pomiędzy poziomami energetycznymi elektronów (wybitego i przeskakującego).



Rys.3. Emisja promieniowania X.

Powstające promieniowanie rentgenowskie składa się z dwóch elementów: **promieniowania hamowania** (tzw. widmo ciągłe) powstającego w wyniku hamowania padających elektronów w polu elektrostatycznym rdzeni atomowych oraz **promieniowania charakterystycznego** (tzw. widmo liniowe) **powstającego w wyniku przeskoku elektronu z wyższej orbity na wolne miejsce na niższej orbicie po elektronie wybitym przez elektron z wiązki pierwotnej**. Różnica energii elektronu na tych dwóch poziomach określa energię linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Widmo hamowania nie odgrywa istotnej roli, ponieważ nie dostarcza ono żadnych informacji w przeciwieństwie do charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pozwalającego na identyfikację składu pierwiastkowego badanej próbki.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. Nauka obsługi analizatora rentgenowskiego. Podstawowe parametry.
2. Podstawy obsługi oprogramowania narzędziowego oraz zapisu.
3. Badania składu chemicznego wybranych próbek.
 - 3.1. Pomiar składu pierwiastkowego w wybranych punktach powierzchni badanej próbki.
 - 3.2. Wykonywanie map chemicznych rozkładu pierwiastków.
 - 3.3. Pomiar ilościowy składu pierwiastkowego próbki.

Literatura:

- [1] J. I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C.E. Lynman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning elektron microscopy and microanalysis*, Plenum Press, New York & London 1992.
- [2] A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2007 (wydanie III).
- [3] Praca pod red. A. Szummera, *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, Wyd. N-T, Warszawa, 1994.