

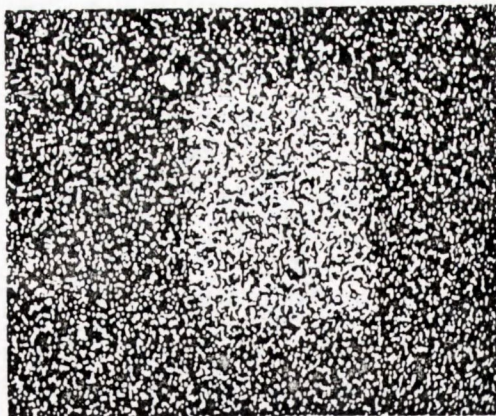
Łukasz KACZYŃSKI
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
Józef PADUCH
INSTYTUT METALURGII ŻELAZA
ul. Karola Miarki 12, 44-100 Gliwice

Efekt kontaminacji w mikroanalizie rentgenowskiej

Zjawisko kontaminacji polega na osadzeniu na powierzchni próbki bombardowanej wiązką elektronów produktów rozkładu węglowodorów - cząstek oleju próżniowego i innych związków organicznych mogących pochodzić z kolumny próżniowej lub zaadsorbowanych na badanej powierzchni [1-5]. We wszystkich urządzeniach z wiązką elektronową pracujących w próżni spotykamy to zjawisko stwarzające problemy analityczne, zwłaszcza przy ocenie stopnia wpływu czynnika instrumentalnego w badaniach ilościowych w spektrometriach elektronowych, np. spektroskopii elektronów Augera [6, 7]. Powstająca tam warstewka może mieć nie tylko charakter warstwy fizysorbowanej, a także chemisorbowanej. Grubość narastającej warstwy adsorpcyjnej zmienia się w zależności od parametrów wiązki elektronowej oraz podciśnienia i może wynosić 1 monowarstwę na sekundę. Interpretacja wyników ilościowych musi być bardzo ostrożna ze względu na możliwość desorpcji i dysocjacji materiału pod wpływem wiązki w obszarze wzbudzenia. Kontaminacja badanej powierzchni występuje również w transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej, gdzie może dawać np. dekorowanie i cieniowanie defektów struktury i mikrouszkodzeń powierzchni.

Najczęściej zjawisko kontaminacji rozpatruje się omawiając możliwe źródła błędów eksperymentalnych w mikroanalizie rentgenowskiej [4, 8, 9]. Kontaminacyjna warstwa węgla narasta w czasie analizy stanowiąc dodatkowy czynnik hamujący padające elektrony, absorbujący emitowane z próbki charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie oraz stanowiący źródło charakterystycznego promieniowania węgla. Kontaminacyjna warstewka węgla powoduje wykrywanie tego pierwiastka w próbkach nie zawierających go w rzeczywistości oraz każdorazowo zawyżanie jego koncentracji. Obraz rozmieszczenia kontaminacyjnego węgla na powierzchni wzorca żelaza pokazano na rys. 1. Szczególnie niekorzystnie wpływa kontaminacja na dokładność oznaczania niskich wartości węgla np. w stalach i węglkach, gdzie efekt kontaminacji może kilkakrotnie zawyżyć mierzoną zawartość.

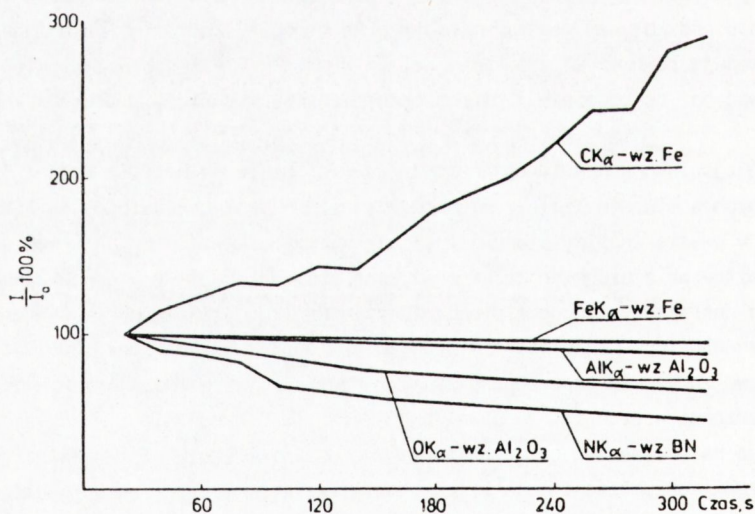
Jak zauważył Wendt [5] w pewnych przypadkach w warstwie kontaminacyjnej może pojawić się krzem. Dzieje się to wówczas, gdy w pompach dyfuzyjnych jest stosowany olej silikonowy $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_x\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Udziały masowe poszczególnych pierwiastków



Rys. 1. Warstwa kontaminacyjna węgla na powierzchni wzorca żelaza. Obszar środkowy - po 25 min oddziaływania wiązki elektronicznej, obszar pozostały - po 4 min oddziaływania wiązki elektronicznej

zależą od współczynnika x , ale typowy skład wynosi: H-10%, C-40%, O-15%, Si-35%, co może powodować wykrywanie krzemu pochodzącego z oleju. Należy na to zwrócić uwagę przy wykonywaniu jakościowej mikroanalizy z zastosowaniem spektrometru z dyspersją energii EDS; pochodzący z kontaminacji węgiel nie zostanie wykryty, a pojawiający się po pewnym czasie pik krzemu może być uznany za składnik próbki.

Narastająca w czasie badania warstwa kontaminacyjna powoduje obok zawyżenia mierzonego natężenia promieniowania charakterystycznego węgla (i ewentualnie krzemu) obniżenie wszystkich pozostałych. Błąd oznaczenia zawartości pierwiastków w próbce spowodowany kontaminacją dla pierwiastków ciężkich nie jest duży, ma jednak znaczenie dla pierwiastków lekkich jak bor, azot, tlen, sód, magnez, których charakterystyczne długofalowe promieniowanie rentgenowskie ulega absorpcji w węglu. Duże wartości współczynnika absorpcji występują dla azotu i tlenu. Przykłady przedstawiono na rys. 2.

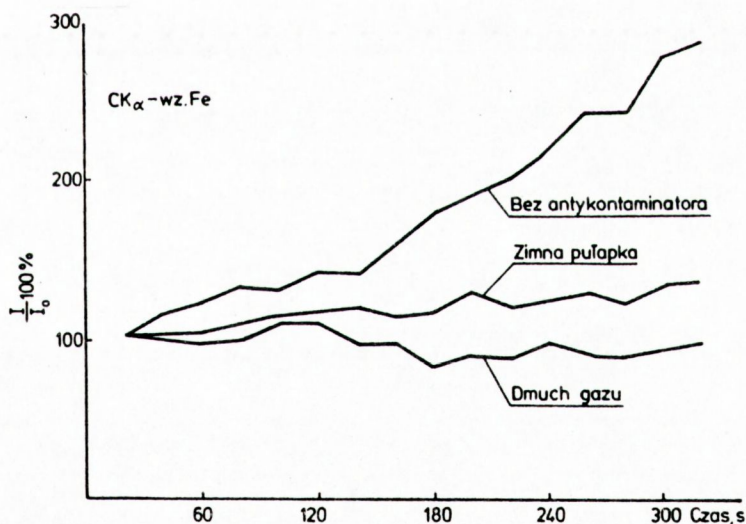


Rys. 2. Zmiany mierzonego natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego C, N, O, Al, Fe, wywołane efektem kontaminacji (I_0 - początkowe, I - bieżące natężenie promieniowania) dla próbek wzorcowych [3]. Pomiary wykonano na mikroanalizatorze JXA-3A firmy JEOL

Ponieważ efekt kontaminacji narasta w czasie i zależy od rodzaju próbki (struktury i składu) oraz warunków pracy mikroanalizatora (napięcie i prąd wiązki, podciśnienie wewnątrz kolumny) wywołany przez niego błąd nie jest możliwy do skorygowania za pomocą matematycznej poprawki.

Zmniejszenie, ograniczenie lub eliminację wpływu tego efektu można osiągnąć przez następujące zabiegi: poprawę próżni w kolumnie mikroanalizatora, stosowanie azotu przy likwidowaniu próżni w kolumnie, ograniczenie parowania oleju do kolumny (stosowanie specjalnych olejów, sit molekularnych między pompą dyfuzyjną a olejową, chłodzenie ciekłym azotem strefy ponad pompą dyfuzyjną) oraz stosowanie urządzeń antykontaminacyjnych. Z urządzeń antykontaminacyjnych najczęściej stosowana jest "zimna pułapka" - płytką chłodzoną ciekłym azotem umieszczoną nad powierzchnią próbki. Stosowane bywa także urządzenie do grzania próbki (do 300°C), może ono jednak spowodować inne niepożądane zmiany składu próbki. Najbardziej efektywny w działaniu jest tzw. "gas jet" - układ do zdmuchiwanie analizowanej powierzchni strumieniem powietrza lub rzadziej tlenu. Przy stosowaniu dmuchu tlenowego gaz ten reaguje z węglem tworząc lotne tlenki. Dmucha gazowy skutecznie zapobiega bieżącej kontaminacji próbek, a także usuwa fizykosorbowaną warstwę utworzoną wcześniej. Ujemnym skutkiem działania urządzenia do zdmuchiwanie jest pogorszenie próżni w kolumnie mikroanalizatora. W mikroanalizatorze SEMQ firmy ARL podczas pracy "gas jet" następuje wzrost ciśnienia z $5 \cdot 10^{-6}$ do 10^{-5} TR [3]; tj. z $6,7 \cdot 10^{-4}$ do $1,3 \cdot 10^{-3}$ N/m² (Pa).

Na rys. 3 przedstawiono krzywe charakteryzujące działanie "zimnej pułapki" i dmuchu gazowego. Wskazują one, że stosowanie dmuchu gazowego pozwala w znacznym stopniu ograniczyć lub nawet wyeliminować efekt kontaminacji w mikroanalizie rentgenowskiej.



Rys. 3. Zmiany natężenia promieniowania rentgenowskiego Ck_{α} podczas mikroanalizy z zastosowaniem i bez zastosowania urządzeń antykontaminacyjnych [3]. Pomiary bez antykontaminacji i z zimną pułapką wykonano na mikroanalizatorze JXA-3A firmy JEOL; pomiary z dmuchem gazowym na mikroanalizatorze SEMQ firmy ARL

LITERATURA

- [1] Duerr J.S., Ogilvie R.E.: Anal. Chem., 1972, 44, 2361
- [2] Hirsch E.H. - J. Phys. D.: Appl. Phys., 1977, 10, 2069
- [3] Paduch J., Kaczyński Ł.: Wpływ zjawiska kontaminacji na wyniki mikroanalizy - IV Krajowe Sympozjum Mikroanalizy Rentgenowskiej, AGH Kraków 1977
- [4] Cox M.G.C.: (w) Quantitative electron - probe microanalysis, V.D. Scott and G. Love (eds.) J. Wiley 1981, NY, 127
- [5] Wendt M.: Kristall Technik, 1980, 15, 1367
- [6] Briggs D., Seah M.P. (eds.): Practical surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy. J. Wiley, 1983, NY
- [7] Microcontamination - Conference and exposition. Santa Clara USA, 1986
- [8] Paduch J.: Arch. Nauki o Mat. 1988, 9, 147
- [9] Paduch J.: Prace Instytutu Metalurgii Żelaza 1987, 3-4, 77