

О СООТНОШЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ПОРЯДКОВ ОТРАЖЕНИЯ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ ПРИ РЕГИСТРАЦИИ НА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫХ МИКРОАНАЛИЗАТОРАХ

Ю.Г. Лаврентьев, В.Н. Королюк, Е.Н. Нигматулина, Н.С. Карманов

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3
micropro@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 4 июня 2012 г.

Измерена относительная интенсивность различных порядков отражения рентгеновских линий при регистрации на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 с помощью типовых кристаллов-анализаторов: LiF, PET, TAP, LDE1, LDE2. Отмечена специфика спектрометров с изогнутым кристаллом «на отражение», сказывающаяся на величине высоких порядков. Интенсивность второго порядка отражения на разных анализаторах довольно близка и находится в диапазоне от 2.4 (PET) до 5.6 % (LiF) относительно интенсивности первого порядка. Отражение в более высоких порядках значительно разнообразнее. Так, например, для анализатора LDE2 вообще не зафиксировано линий с порядком отражения выше второго, а для кристалла TAP обнаружены отражения вплоть до 8-го порядка. В целом, полученные данные могут служить справочным материалом при предварительной оценке возможных наложений.

Ключевые слова: электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, кристаллы-анализаторы, отражение рентгеновских лучей.

Лаврентьев Юрий Григорьевич – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ, электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ и его применение в области наук о Земле.

Опубликовано 200 печатных работ, в том числе 4 изобретения.

Королюк Владимир Николаевич – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ.

Опубликовано 122 печатные работы.

Нигматулина Елена Николаевна – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ и его применение в области геологии и минералогии.

Опубликовано 73 печатные работы, в том числе 2 монографии.

Карманов Николай Семёнович – кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией, Институт геологии и минералогии СО РАН.

Область научных интересов: сканирующая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ, масс-спектрометрия.

Опубликована 91 печатная работа.

Введение

Разложение рентгеновских лучей в спектр на спектрометрах с волновой дисперсией осуществляется с помощью дифракции на кристалле-анализаторе. Этот процесс удобно представлять как результат отражения излучения от рабочей кристаллографической плоскости. Отражение

возможно только при определенном соотношении между длиной волны рентгеновского излучения λ , порядком отражения n , межплоскостным расстоянием d и углом падения ϑ в соответствии с уравнением Вульфа-Брэггов:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta$$

Из уравнения следует, что наряду с отражением излучения с длиной волны λ в первом поряд-

ке ($n = 1$) происходит одновременное отражение излучения с длиной волны $\lambda/2$ во втором порядке ($n = 2$), с длиной волн $\lambda/3$ в третьем порядке ($n = 3$) и т.д. В подавляющем большинстве случаев в качестве аналитических выбирают характеристические линии, отражённые в первом, наиболее интенсивном порядке. Линии, отражённые в более высоких порядках, проявляются как помехи.

Пути снижения таких помех известны [1]. В электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе (РСМА) к ним относятся, главным образом, амплитудная селекция сигнала детектора и снижение ускоряющего напряжения до уровня, сопоставимого с потенциалом возбуждения накладкиывающейся линии. Всё же реализация этих мер либо не всегда возможна, либо недостаточна эффективна. Особые трудности возникают, когда требуется определить малое содержание элемента-примеси, а мешающий элемент присутствует в значительно большем количестве. Классическим примером подобного рода может служить рентгеноспектральное определение в минералах содержания гафния при неизбежном присутствии химически с ним связанного циркония при обычном соотношении $Zr : Hf$ порядка нескольких десятков. Поэтому предварительная оценка роли высших порядков отражения представляет несомненный интерес.

Литературные сведения по данной тематике ограничены, противоречивы и относятся преимущественно к отражению от кристалла LiF с рабочей плоскостью (200) сравнительно коротковолновой рентгеновской флуоресценции. Так, например, в монографии М.А. Блохина [2, с. 168] приведены значения интенсивности отражения (в условных единицах) для этого кристалла: 110 и 18 соответственно для первого и второго порядков отражения, т.е. интенсивность второго порядка составляет около 16 % от интенсивности первого. Остальные данные из [2] относятся к кристаллам, которые в настоящее время для аналитических целей не используются. С.С. Ленин и др. сообщили [3], что при регистрации $VaK\alpha_1$ -линии на рентгенофлуоресцентном спектрометре ФРС-2 с фокусировкой по Кошуа интенсивность второго порядка отражения достигает 21 % от интенсивности отражения в первом порядке. Ещё более интенсивное отражение (~ 40 %) во втором порядке наблюдали А.Г. Ревенко и А.С. Ветров [4] для $SnK\alpha$ -линии на спектрометре VRA-20 с регистрирующим каналом по Соллеру. В результате обстоятельного исследования, выполненного на том же спектрометре VRA-20, А.Г. Ревенко и А.Л. Матюк показали [1, с. 90], что в спектрах, полученных с помощью кристалла LiF (200), происходит закономерное снижение вклада второго порядка с ростом длины волны регистрируемого излучения. В ряду $K\alpha$ -линий элементов от 56 Ba до 29 Cu этот вклад соответственно снижается от 44 до 14 %.

Они же получили данные по отражению третьего и четвертого порядков. Интенсивность каждого последующего порядка отражения снижается в 4 – 5 раз по отношению к предыдущему.

Регистрация излучения в РСМА имеет свою специфику. Ускоряющее напряжение не превышает 30 кВ, а чаще всего близко к 20 кВ. Рабочий диапазон длин волн смещён в длинноволновую область по сравнению с указанными выше работами, а рентгеновский спектр получают с помощью спектрометров с изогнутыми кристаллами по методу «на отражение» (метод Иоганна или метод Иоганссона) с линейным перемещением кристалла. Всё это сказывается на соотношении интенсивностей излучения в разных порядках отражения. Монографии по РСМА [5, с. 94; 6, с. 68] сообщают, что кристалл LiF даёт сравнительно сильное отражение во втором порядке (~10 % от интенсивности в первом порядке), а кристаллы кислых фталатов (KAP, RbAP, TAP) – существенно более слабое (~2 % от интенсивности в первом порядке). Ж. Рюст [7] характеризует пентаэритрит (PET) как кристалл, у которого уменьшается интенсивность преимущественно чётных порядков отражения. В своей последней монографии [8, с. 110] С. Рид описывает многослойные интерференционные структуры типа LDE1 и LDE2 как псевдокристаллы, у которых порядки отражения выше второго очень слабы.

Цель данной работы получить экспериментальные данные по относительной величине различных порядков отражения применительно к устоявшемуся в РСМА комплексу кристаллов-анализаторов: LiF (200), PET, TAP, LDE1 ($2d = 6.0$ нм), LDE2 ($2d = 9.5$ нм).

Методика выполнения измерений

Основной объём измерений был выполнен на микроанализаторе JXA-8100, контрольные измерения по уточнению величины второго порядка отражения – на микроанализаторе Camebax Micro. Рабочий диапазон углов отражения каждого из этих приборов составляет 0.22 – 0.88, если за единицу измерения принять $\sin \vartheta$. Для каждого кристалла-анализатора был сформирован набор рентгеновских линий, которые могли быть зарегистрированы в рабочем диапазоне не менее чем в двух порядках, и для которых имелись подходящие излучатели. Минимально возможный порядок отражения данной линии считался базовым. По отношению к нему оценивали роль более высоких порядков после регистрации соответствующих линий в максимуме и исправления на фон. Источником регистрируемого излучения служили образцы чистых металлов или образцы с достаточно высоким содержанием элемента-излучателя, например, GaP (GaK α -линия), CaSiO₃ (CaK α -линия), Al₂O₃ (AlK α -линия) и т.д. Использовали типовое для текущих аналитических измерений ускоряющее

напряжение 20 кВ. Ток зонда подбирали таким образом, чтобы максимальная скорость счёта составляла не более $1.0 - 1.5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, так как при превышении этого порога управляющая программа JXA-8100 учитывает мёртвое время детектора некорректно [9]. Обычно при регистрации первого порядка отражения ток зонда составлял 40 – 50 нА, при регистрации более высоких порядков его увеличивали вплоть до 400 нА. Для исключения влияния сдвига сигнала по энергии при изменении скорости счёта работали с широким (0.7 – 9.3 В) окном амплитудного анализатора при среднем значении максимума распределения около 4 В. Напряжение на счётчике и коэффициент усиления устанавливали в начале измерений при регистрации базового порядка отражения. При регистрации более высоких порядков отражения эти параметры оставались неизменными. Подобные измерения удобно вести с помощью модуля STANDARD ANALYSIS из фирменного программного обеспечения прибора.

Результаты и их обсуждение

Изложение результатов начнём с представления данных по второму, наиболее интенсивному порядку отражения. Измеренные значения его интенсивности по отношению к интенсивности первого порядка приведены в табл. 1, а их зависимость от $\sin \theta_{\parallel}$, где индекс при угле отражения указывает на порядок отражения, представлена на рисунке. Каждое приведенное в табл. 1 значение есть результат усреднения отдельных измерений, выполненных в разное время, на разных спектрометрах или с помощью различных излучателей. Для регистрации ОК α -линии, например, использовали SiO₂, Al₂O₃ и MgO. В целом воспроизводимость измерений характеризовалась относительным стандартным отклонением около 4 %. Однако на краевых участках углового диапазона расхождение между результатами измерений на разных спектрометрах существенно возрастало. Совпадение данных с результатами контрольных измерений на микроанализаторе Camebax Micro различно для разных кристаллов:

Таблица 1

Отношение интенсивностей (I_{\parallel}/I_{\perp} , %) излучения, отраженного во втором и в первом порядках

Кристалл-анализатор	Линия	λ , нм	$\sin \theta_{\parallel}$	Микроанализатор		Примечание
				JXA-8100	Camebax	
LiF	AsK β	0.106	0.525	6.5	–	Среднее в интервале AsK α – NiK α : 5.6 $s = 0.3$ $s_r = 5 \%$ 20.6 [1] 14.0 [1]
	GeK β	0.113	0.561	6.3	–	
	AsK α	0.118	0.584	5.4	–	
	GeK α	0.125	0.623	5.5	7.9	
	GaK α	0.134	0.666	5.8	–	
	CuK β	0.139	0.692	5.6	–	
	ZnK α	0.144	0.713	6.0	–	
	CuK α	0.154	0.765	6.0	7.2	
	CoK β	0.162	0.805	5.1	–	
	NiK α	0.166	0.824	5.6	7.2	
	CoK α	0.179	0.889	4.4	–	
PET	MnK α	0.210	0.480	2.7	2.7	Среднее: 2.4 $s = 0.2$ $s_r = 8 \%$
	CrK α	0.229	0.523	2.6	–	
	VK α	0.250	0.572	2.5	2.4	
	TiK α	0.275	0.628	2.3	–	
	ScK α	0.303	0.693	2.2	2.2	
	CaK α	0.336	0.768	2.3	2.0	
TAP	PK α	0.616	0.479	5.9	9.7	Среднее в интервале AlK α – GeL α : 4.2 $s = 0.2$ $s_r = 5 \%$
	SiK α	0.713	0.555	4.8	8.5	
	AlK α	0.834	0.649	4.2	8.5	
	SeL α	0.899	0.700	3.9	–	
	AsL α	0.967	0.753	4.0	–	
	MgK α	0.989	0.770	4.5	8.6	
LDE1	FK α	1.83	0.611	3.5	–	Среднее: 3.3
	CrL α	2.16	0.723	3.1	–	
	OK α	2.36	0.787	3.4	–	
LDE2	TiL α	2.74	0.514	3.7	–	Среднее: 4.0
	CK α	4.47	0.941	4.3	–	

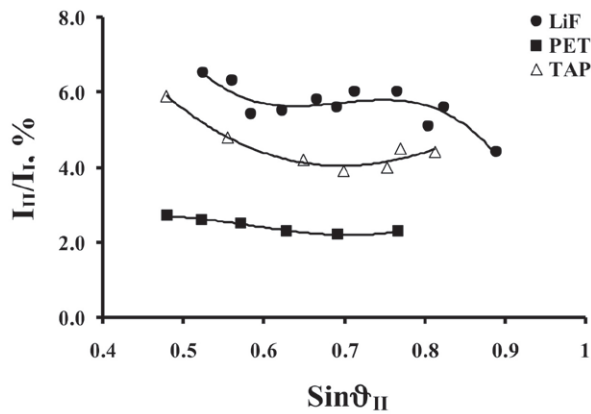


Рис. Зависимость относительной интенсивности второго порядка отражения от $\sin \vartheta_{III}$ для различных кристаллов-анализаторов на микроанализаторе JXA-8100 (Значки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация с помощью полинома третьей степени)

хорошее для PET, удовлетворительное для LiF, а в случае TAP относительная интенсивность второго порядка на Camebax Micro была вдвое выше, чем на JXA-8100, что можно объяснить только различием свойств одноименных кристаллов. На первый взгляд значительное расхождение имеет место и при сравнении с литературными данными [1] (LiF; $\text{CuK}\alpha$ и $\text{ZnK}\alpha$). Учтём всё же, что в методе Соллера расстояние L от излучателя до детектора остаётся неизменным вне зависимости от угла отражения, а в спектрометрах с изогнутым кристаллом оно прямо пропорционально порядку отражения: $L = Rn\lambda / d$, где R – радиус круга Роуланда. Таким образом, излучение, отражённое во втором порядке, проходит до детектора вдвое бóльший путь, чем излучение, отражённое в первом порядке. Соот-

ветственно интенсивность второго порядка испытывает дополнительное двукратное ослабление из-за расходимости в плоскости, перпендикулярной к плоскости круга фокусировки. Кроме того, толщина изогнутых кристаллов составляет величину порядка 0.2 – 0.3 мм, что в ряде случаев может оказаться недостаточным для создания насыщенного отражающего слоя, особенно с повышением порядка отражения. Толщина плоских кристаллов, используемых в методе Соллера, примерно на порядок больше. С учётом отмеченных обстоятельств согласие наших данных с литературными [1] можно считать приемлемым.

В отличие от наблюдавшегося в работе [1] последовательного снижения относительной интенсивности второго порядка отражения с ростом длины волны в результатах наших измерений подобная зависимость не проявляется или, во всяком случае, выражена очень слабо. Идеализированно можно принять, что кривые на рисунке имеют S-образную форму. Центральная часть кривых приблизительно параллельна оси абсцисс, при малых углах отражения отношение I_{III}/I_{II} выше, а при больших – ниже, чем в области центрального «плато». Наиболее характерна подобная особенность для кристалла LiF, для других кристаллов спад при больших углах зафиксировать не удалось из-за отсутствия подходящих излучателей. Как нам кажется, S-образная форма зависимости $I_{III}/I_{II} = f(\sin \vartheta)$, или $I_{III}/I_{II} = f(\lambda)$, обусловлена неточностями, допущенными при юстировке прибора. Процесс юстировки спектрометров с изогнутым кристаллом схематически можно представить как процесс совмещения двух фокальных окружностей, одна из которых связана с кристаллом, другая – с кинематическим механизмом спектрометра. На практике лучшее совмещение достигается в центральной части углового диапазона, а к его краям наблюдается более или менее значительное расхождение совмещаемых окружностей. В итоге в центральной области положение линий в спектре и их интенсивности отвечают заданным допускам, а на краях углового диапазона возможны некоторые отклонения. Если и первый, и второй порядки отражения регистрируемой линии расположены в центральной, «нормальной» части углового диапазона спектрометра, отношение их интенсивностей попадает на графике в область «плато». Если же один из порядков отражения выходит за пределы «нормы», то измеряемое отношение I_{III}/I_{II} либо превышает уровень «плато» (первый порядок расположен в области малых углов), либо, наоборот, опускается ниже (второй порядок выходит за пределы центральной части). Разумеется, протяжённость центральной области и степень ослабления интенсивности за её пределами зависят от тщательности юстировки, качества изготовления спектрометра, свойств кристалла-анализатора и имеют поэтому индивидуальный

Таблица 2

Отношение интенсивностей (I_{III}/I_{II} , %) излучения, отраженного в третьем и во втором порядках на анализаторах LiF и LDE1

Анализатор	Линия	λ , нм	$\sin \vartheta_{III}$	I_{III}/I_{II} , %	Примечание
LiF	ZrK α	0.079	0.586	8.7	Среднее: 8.6 $s = 0.2$ $s_r = 3\%$
	YK α	0.083	0.617	8.4	
	SrK α	0.088	0.652	8.7	
	AsK α	0.118	0.876	8.3	
	GeK α	0.125	0.934	8.9	
LDE1	SiK α	0.713	0.356	1.30	Среднее: 1.1 $s = 0.15$ $s_r = 14\%$
	AlL α	0.834	0.417	1.09	
	MgK α	0.989	0.494	1.09	
	GeL α	1.044	0.522	0.98	
	GaL α	1.129	0.564	0.94	
	CuL α	1.334	0.667	0.90	

Таблица 3

Относительная интенсивность (%) отражения с порядком выше второго для анализаторов PET и TAP

Анализатор	Линия	Порядок отражения							
		II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
PET	GeKa	100	7.7	3.1	0.9				
	GaKa	100	9.3	4.0	1.8				
	ZnKa	100	10.9	6.0	2.8				
	CuKa	100	11.5	7.0	4.2				
	NiKa	100	11.4	7.6	-				
	CoKa	100	11.3	9.0	-				
	FeKa	100	11.6	11.0	-				
	MnKa	100	12.1	-	-				
	CrKa	100	15.7	-	-				
	VKa	100	19,8	-	-				
	Среднее	100	12.1	6.8	2.4				
TAP	FeKa	-	100	14.9	0.88	4.0	0.61	4.8	
	MnKa	-	100	13.5	0.73	3.5	0.94	4.2	
	CrKa	-	100	13.6	0.80	3.3	1.14	4.1	
	VKa	-	100	12.9	0.58	3.1	0.90	4.4	
	TiKa	-	100	12.1	0.65	2.8	1.0	5.4	
	ScKa	-	100	10.6	0.70	2.5	-	-	
	CaKa	-	100	10.4	0.85	2.8	-	-	
		Среднее	-	100	12.6	0.74	3.1	0.91	4.6
		ScKa	100	24.4	2.2	0.17	0.62	-	-
		CaKa	100	21.1	2.6	0.18	0.59	-	-
	Среднее	100	22.8	2.4	0.18	0.60	-	-	

характер. По нашим данным, эта область простирается приблизительно в диапазоне изменения $\sin\theta$ от 0.3 до 0.8. В табл. 1 приведены средние значения относительной интенсивности второго порядка отражения, соответствующие центральной области, и относительные стандартные отклонения, характеризующие разброс от среднего значения. В целом можно заключить, что относительная интенсивность второго порядка принимает довольно близкие значения для всех исследованных кристаллов-анализаторов. К тому же она заметно ниже, чем сообщалось в литературе для спектров рентгеновской флуоресценции.

Большее разнообразие в отражении наблюдается для более высоких порядков. Так, например, в спектрах, полученных с помощью псевдокристалла LDE2, вообще не удалось обнаружить линий, отражённых в порядках выше второго, а в спектрах, полученных с помощью LiF и LDE1, – выше третьего. Впрочем, для кристалла LiF такое ограничение во многом объясняется сравнительно невысоким ускоряющим напряжением (20 кВ), так что коротковолновые рентгеновские линии либо вообще не возбуждались, либо были слишком слабы. В табл. 2 для анализаторов LiF и LDE1 приведены результаты измерений интенсивности третьего порядка по отношению к интенсивности второго порядка, который в данном случае служил базовым. Для LiF отношение I_{III}/I_{II} довольно стабильно

и не зависит от длины волны, а для LDE1 такая зависимость отчётливо выражена. Это сказалось и на величине погрешности, характеризующей разброс результатов относительно среднего. Для указанных анализаторов средние значения I_{III}/I_{II} и погрешности различаются практически на порядок.

Наиболее многочисленны и интенсивны отражения высших порядков для кристаллов PET и особенно TAP, для последнего удалось проследить отражения до 8-го порядка включительно. Полученные данные по этим анализаторам приведены в табл. 3. Для кристалла TAP 4-й порядок отражения, а для кристалла PET все порядки выше второго показывают чёткую зависимость интенсивности отражения от длины волны. Однако для TAP доля отражения убывает с ростом длины волны, а для PET зависимость обратная: с ростом длины волны доля отражения также возрастает. Интересная особенность наблюдается в относительной интенсивности высших порядков отражения от кристалла TAP: чётные 6-й и 8-й порядки приблизительно в четыре раза сильнее, чем предшествующие им 5-й и 7-й порядки. Объяснение отмеченным закономерностям следует, очевидно, искать в особенностях структурных факторов исследованных кристаллов.

В табл. 4 приведены обобщённые данные, полученные путём «сшивки» средних результатов из табл. 1 – 3. При «сшивке», естественно, неизбежно некоторое, не слишком значительное, огрубление

Таблица 4

Относительная интенсивность (%) различных порядков отражения на микроанализаторе JXA-8100

Анализатор	Порядок отражения							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
LiF	100	5.6	0.48	–	–	–	–	–
PET	100	2.4	0.29	0.16	0.06	–	–	–
TAP	100	4.2	0.96	0.12	0.007	0.03	0.009	0.04
LDE1	100	3.3	0.04	–	–	–	–	–
LDE2	100	4.0	–	–	–	–	–	–

результатов за счет пренебрежения зависимостью относительной интенсивности рефлексов от длины волны. Содержимое табл. 4 может служить ориентиром для оценки возможных в практике РСМА наложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма, 1994. 264 с.
2. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Гос. из-во физ.-мат. литературы, 1959. 386 с.
3. Исследование кристаллов-анализаторов для коротковолновых рентгеновских спектрометров с фокусировкой по Кошуа / С.С. Ленин и [др.] // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: СКБ РА. 1971. Вып. 8. С. 115–121.
4. Ревенко А.Г., Ветров А.С. Проблема наложения спектральных линий при рентгенофлуоресцентном анализе оловянных концентратов // За-вод. лаборатория. 1987. Т. 53. № 12. С. 26–29.
5. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 423 с.
6. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Т. Малви и [др.]: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 352 с.
7. Рюст Ж. Спектрометрия рентгеновского излучения // Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. И.Б. Боровского: Пер. с фран. М.: Металлургия. 1985. С. 167–218.
8. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии: Пер. с англ. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
9. Некоторые особенности регистрации рентгеновского излучения на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8100 / В.Н. Корольюк и [др.] // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 255–260.

ABOUT VALUE OF DIFFERENT REFLECTION ORDER X-RAY RADIATION REGISTERED BY MICROPROBE ANALYZERS

Yu.G. Lavrent'ev, V.N. Korolyuk, E.N. Nigmatulina, N.S. Karmanov

micropro@igm.nsc.ru

Relative intensities of X-ray lines for various reflection orders are measured using a JXA-8100 microprobe analyzer. Spectra obtained using standard analyzing crystals LiF, PET, TAP, LDE1 and LDE2 are studied. We observe and explain specific features of spectrometers with curved analyzing crystals that influence higher order reflections. The second order intensities are similar for different analyzing crystals and lie in the range 2.4 (PET) – 5.6 % (LiF) of the first order intensity. Higher orders reflection show more variation. For example, for the LDE2 crystal no lines of higher than the second order were observed, while for TAP reflections of up to 8th order were detected. The data obtained may be used for reference purposes.

Key words: electron probe microanalysis, reflection X-ray, analyzing crystals.