

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ РФА ПВО

М. С. Афанасьев¹, Е. В. Егоров²

¹ – ИРЭ РАН, Москва

² – ИПТМ РАН, Черноголовка, Egorov@iptm.ru

РФА ПВО спектроскопия является стандартным методом сверхчувствительного элементного анализа твердых тел, а также жидкостей путем тестирования их сухих остатков на полированной подложке [Klockenkamper, 1997]. Реализация измерений в этом методе отличается от процедуры выполнения стандартных рентгенофлуоресцентных измерений за счет изменения величины угла падения потока возбуждения на поверхность тестируемого объекта от 45° до углового положения, не превышающего значение критического угла ПВО возбуждающего излучения для материала этого объекта [Van Grieken, 1993]. Особенностью РФА ПВО спектра является крайне низкая величина его фоновой составляющей. Она иллюстрируется рисунком 1, на котором представлены РФА и РФА ПВО спектры одного и того же образца, зарегистрированные в течение одинакового промежутка времени ($\tau = 300$ сек.) при одних и тех же режимах работы источника излучения БСВ-24 (Мо) $U = 25$ кэВ, $I = 10$ мА. Образцом являлся сухой остаток капли водного раствора, содержавшего атомы Zn (100 мкг/л), Co (20 мкг/л) и Sr (10 мкг/л), который представлял собой однородную пленку толщиной около 50 нм на стеклоуглеродной подложке. Спектры показывают преимущества использования РФА ПВО метода при изучении планарных образцов наноразмерной толщины. Низкое значение фона позволяет снизить пределы обнаружения примесей в сравнении со стандартными РФА измерениями на два порядка [Klockenkamper, 1997]. Еще одной особенностью РФА ПВО измерений является отсутствие матричных эффектов в регистрируемом спектре. Указанные особенности метода привлекли к нему внимание аналитиков самых различных направлений, и есть все основания ожидать, что он будет полезен специалистам по минералогии.

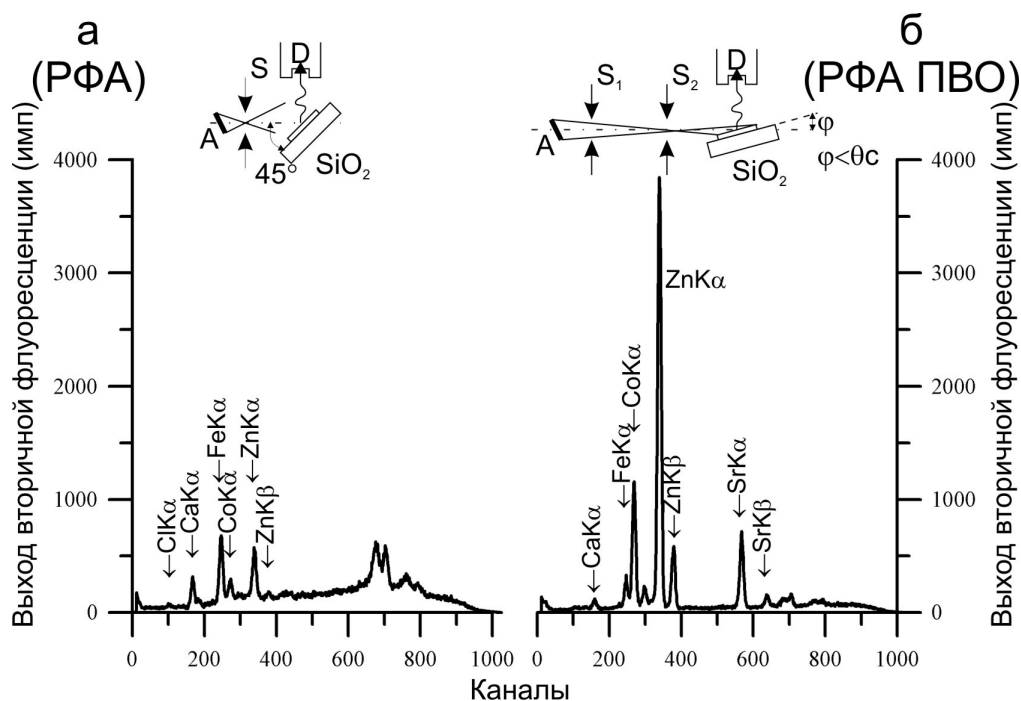


Рис. 1. Измерительная схема и спектры выхода рентгеновской флуоресценции для сухого остатка водного раствора, содержавшего атомы Zn, Co и Sr (с примесью Ca и Fe), полученные в одинаковых условиях для стандартной геометрии РФА (а) и РФА ПВО (б).

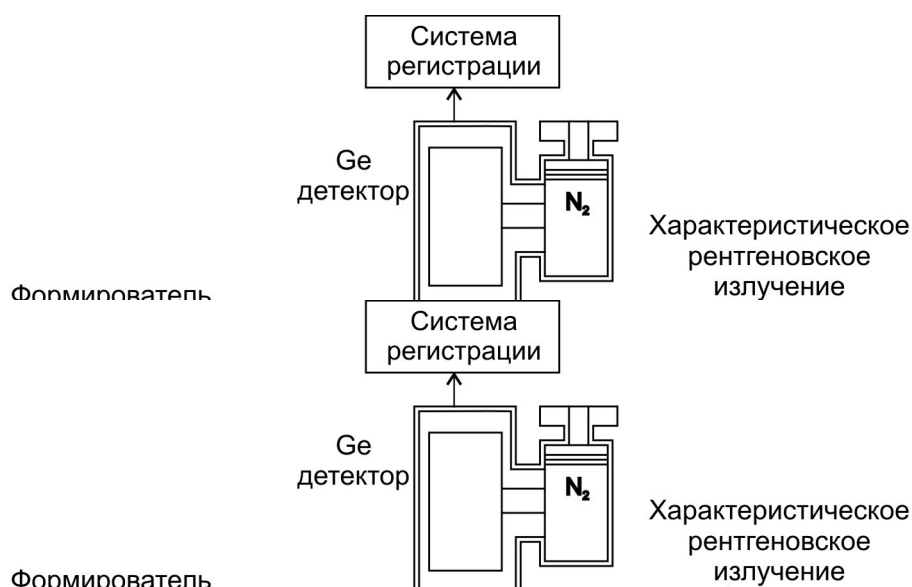


Рис. 2. Блок-диаграмма РФА ПВО спектрометра, построенного в соответствии с общепринятой рентгенооптической схемой.

Блок-схема РФА ПВО спектрометра, построенного по общепринятой рентгенооптической схеме, представлена на рисунке 2. В состав спектрометра входит рентгеновский источник (F), формирователь потока возбуждения, система позиционирования образца и блок регистрации выхода вторичной рентгенофлуоресценции. Источником излучения могут служить рентгеновские трубки или синхротронный канал. Формирователь потока возбуждения предназначен для создания рентгеновского пучка нитевидной формы с минимально возможной шириной и угловой расходимостью. Для этого обычно используются системы обрезающих щелей или ножевых шторок, дополненные монохроматорами, рентгеновскими многослойками или зеркалами ПВО. На выходе стандартных формирователей образуются потоки возбуждения шириной 10–30 мкм с угловой расходимостью около 0.01° .

Система позиционирования состоит из высокоточного гониометра, блока управления и сцинтиляционного контроллера положения гониометра. Выход вторичной рентгенофлуоресценции регистрируется кремниевым или германиевым полупроводниковым детектором и записывается в форме спектра, представляющего собой зависимость амплитуды выхода рентгенофлуоресценции от энергии вторичных рентгеновских квантов, импульсным амплитудным анализатором.

РФА ПВО спектрометры, построенные по традиционной схеме, предполагают улучшения своих аналитических параметров. Путем повышения мощности источника, увеличения времени экспозиции и за счет снижения энергетического разрешения детекторов. Однако есть альтернативный подход к улучшению аналитических характеристик этих спектрометров, связанный с увеличением радиационной плотности потока возбуждения путем повышения эффективности формирователя этого потока, например, с использованием в качестве его формирователя плоского рентгеновского волновод-резонатора (ПРВР) [Егоров, 2005].

ПРВР комплектуется двумя плоскими полированными диэлектрическими пластинами, расположенными параллельно друг другу на малом расстоянии между собой. Волновод-резонатор отличается от плоского монокапилляра механизмом транспортировки рентгеновского потока. Монокапилляр характеризуется механизмом многократного ПВО транспортируемого потока на поверхностях рефлекторов, образующих этот капилляр. Этот механизм является базовым для рентгеновской поликапиллярной оптики. Он адекватен для зазоров $s > 3$ мкм. При уменьшении ширины зазора происходит

смена механизма транспортировки потока. В размерной области, не превышающей длины когерентности транспортируемого излучения $s < L$ ($L = \lambda_0^2 / \Delta\lambda$, где λ_0 – средняя длина волны излучения, $\Delta\lambda$ – степень его монохроматичности), реализуется механизм волноводно-резонансного распространения рентгеновского потока. Для излучения $\text{MoK}\alpha$ этот механизм реализуется для $s < 110$ нм. В отличие от механизма многократного ПВО волноводно-резонансное распространение потока характеризуется малым ослаблением его интенсивности и резким увеличением радиационной плотности (на 2–3 порядка) за счет различия в ширине проекции фокуса источника излучения и щелевого зазора ПРВР. Рост эффективности РФА ПВО спектроскопии при использовании волноводно-резонансного формирователя потока возбуждения иллюстрируется рисунком 3. На нем представлены РФА ПВО спектры образца сплава V-Ta-C, полученные в одинаковых условиях работы источника излучения и идентичных временах набора, при формировании потока возбуждения кварцевым ПРВР длиной 100 мм с шириной щелевого зазора $s = 80$ нм и системой двух обрезаящих щелей шириной 15 мкм, расположенных последовательно на расстоянии, соответствующем длине ПРВР. Спектры получены при развороте поверхности исследуемого образца на угол относительно направления распространения потока возбуждения $\theta = 0.01^\circ$. Относительно небольшой выигрыш от использования ПРВР при расстоянии между выходным срезом формирователей и положением образца $l = 45$ мм объясняется различием угла расходимости сформированного потока. Для щелевой системы этот угол $\Delta\phi_1 = 0.019^\circ$, а для ПРВР – $\Delta\phi_2 = 0.07^\circ$. При уменьшении расстояния между выходным срезом формирователей и положением образца выигрыш от использования ПРВР будет возрастать.

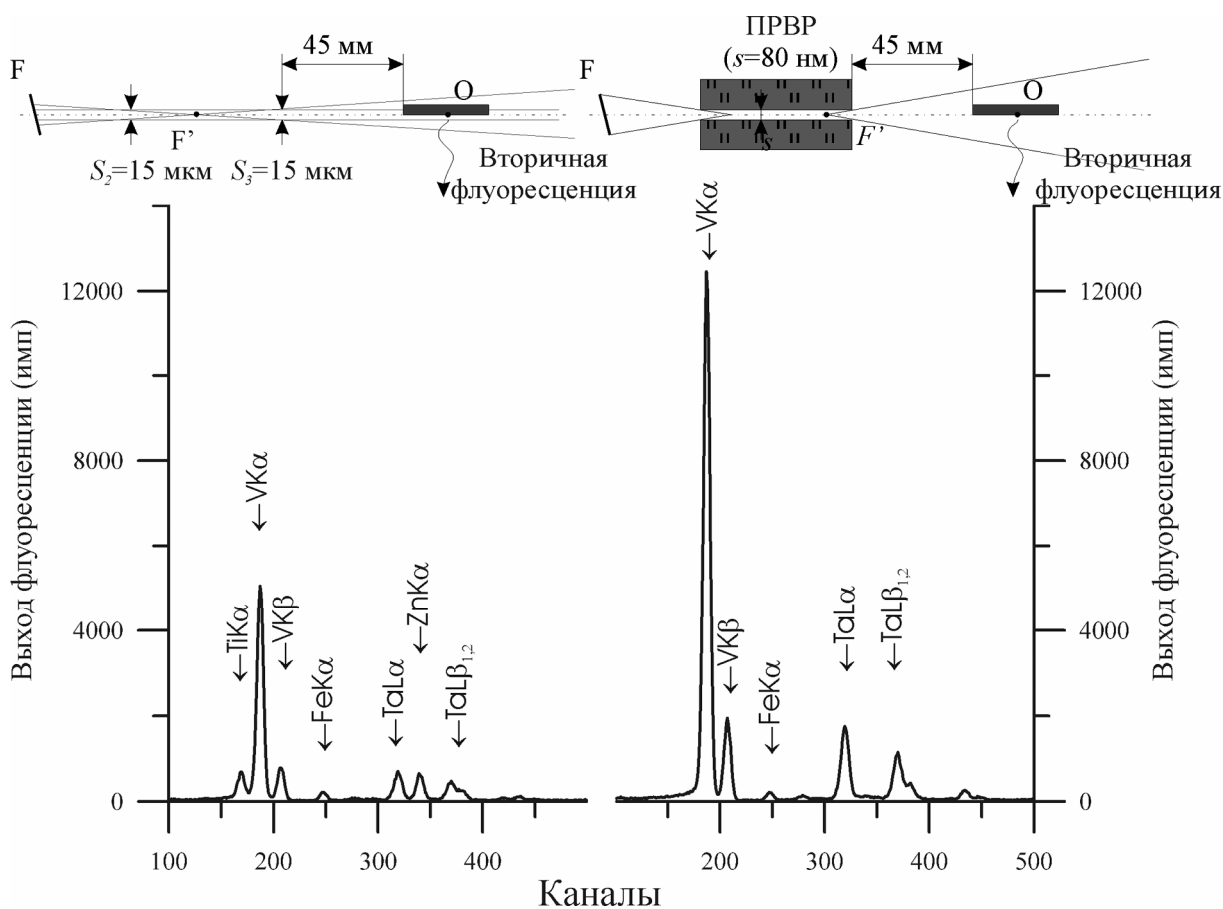


Рис. 3. Измерительные схемы и РФА ПВО спектры сплава V-Ta-C, полученные в условиях применения двухщелевого формирователя потока возбуждения и кварцевого ПРВР простейшего дизайна.

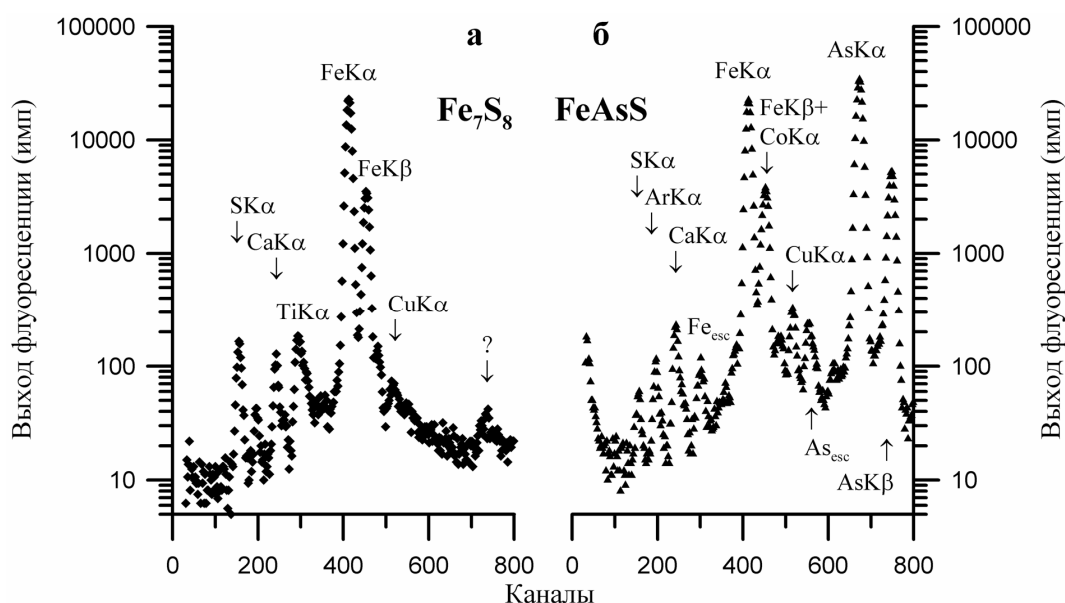


Рис. 4. РФА ПВО спектры монокристалла Fe_7S_8 (а) и шлифа поликристаллического FeAsS (б). Спектры получены при возбуждении потоком $\text{MoK}\alpha$, падавшем под углом $\theta = 0.02^\circ$, БСВ-27 (Mo) $U = 25$ кэВ, $I = 10$ мА, время экспозиции 150 сек. Цена канала 15.5 эВ, показан каждый второй канал.

В качестве примера эффективного применения метода РФА ПВО спектроскопии для элементной диагностики минералов на рисунке 4 приведены спектры выхода рентгенофлуоресценции в условиях ПВО потока возбуждения для монокристалла Fe_7S_8 и поликристаллического конгломерата FeAsS . Спектры фиксируют низкое значение фоновой составляющей. На рисунке показано положение пиков, соответствующих наличию в образцах основных и примесных элементов, а также максимума, отвечающего за присутствие в атмосфере атомов аргона. Низкая интенсивность линии, соответствующей выходу флуоресценции серы, в сравнении с интенсивностью пиков, свойственных Fe и As, связана, с одной стороны, с низким сечением возбуждения флуоресценции легких атомов, а также со значительным ослаблением интенсивности низкоэнергетических линий бериллиевым окном детектора [Klockenkamper, 1997; Егоров и др., 2001]. Спектры зарегистрированы детектором с толщиной окна 12 мкм. Подобные детекторы способны регистрировать рентгеновское излучение с энергией $E > 1.5$ кэВ, т.е. диагностировать наличие элементов в пробе с атомным номером $N > 12$. Обработка спектров показала близость состава этих образцов к Fe_7S_8 и FeAsS . Основной примесью оказались атомы Ca с содержанием около 1 ат. %. В Fe_7S_8 присутствуют атомы Ti в количестве около 0.1 ат. %. Количество остальных примесей в обоих минералах не превышает 0.02 ат. %. На обоих спектрах наблюдаются так называемые «пики вылета» ($\text{FeK}\alpha_{\text{esc}}$, $\text{FeK}\beta_{\text{esc}}$, $\text{AsK}\alpha_{\text{esc}}$, $\text{AsK}\beta_{\text{esc}}$), свойственные использованию кристаллических детекторов [Klockenkamper, 1997]. Качество приведенных спектров позволяет надеяться на будущую востребованность метода РФА ПВО в геолого-минералогических исследованиях, в том числе и с применением волноводно-резонансных формирователей потока возбуждения.

Литература

- Егоров В. К., Зуев А. П., Егоров Е. В. Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. № 3. С. 3–11.
 Егоров В. К., Егоров Е. В. Поверхность (рентг. синхр. нейтр. исследования). 2005. № 12. С. 24–46.
 Handbook on X-ray Spectrometry, Methods and Techniques / Eds. by R. E. van Grieken and A. A. Markwicz. New York: Dekker, 1993. P. 453–487.
 Klockenkamper R. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. New York: Wiley, 1997. 245 p.