

Elektronsugaras mikroanalízis restaurátoroknak

IV rész: Lokális röntgenemissziós analitikai módszerek

Az „ideális” analitikai módszer nyomában

Tóth Attila Lajos

1. Bevezetés

Minden analitikai mérőrendszer (AMR) egyszerű elemekből épül fel. A mérőegység (ME, a „tulajdonképpen” analizátor) a vizsgált mintáról analitikai jelet szolgáltat, amiből az értelmező egység (ÉE) számolja ki az analitikai információt (1. ábra).

A mérőegységben a mintát valamilyen reagenssel, vagy gerjesztő sugárral hozzuk kölcsönhatásba, melynek eredményeként analitikai jelet (jeleket) kapunk, az anyagtulajdonságok függvényében. Az értelmezés feladata, hogy a jelekből a tulajdonságokat kihámozva megadja a „vagyott” analitikai információt.

A sorozat előző részeiben a pásztázó elektronmikroszkópiát tárgyaltuk, ahol a gerjesztést fókuszált elektronsugárral végeztük, és a sokféle analitikai jelből sokféle anyagtulajdonságra következtethetünk. Kiválasztva a röntgensugárzást, mint analitikai jelet, az elektronsugaras mikroanalízist kapjuk, ahol az analitikai információ a gerjesztett 0,5–10 μm átmérőjű, nagyjából gömbformájú gerjesztett térfogat átlagos összetétele.

Jelen tanulmányban vázlatosan áttekintjük a rokonterületeket, vagyis a *különböző gerjesztések* által kiváltott röntgensugárzással végrehajtható lokális analízis paramétereit.

2. Szinkrotron sugárzás (SRXRF, μ -SRXRF)

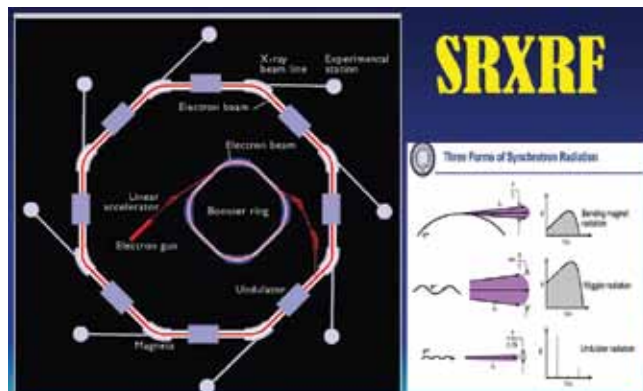
Röntgensugárzás keletkezhet a gerjesztett atom belső héján történt ionizáció következtében (ez az ún. karakterisztikus röntgensugárzás, az analitika hasznos jele, melynek energiájából a gerjesztett atomra következtethetünk), de a nagyenergiájú töltött részecskék irányváltozásakor is. Ez az ún. fékezési sugárzás (Bremsstrahlung), amit az analitikai gyakorlat általában levonandó háttérnek tekint.

A fénysebesség közelébe gyorsított elektronok irányváltozása, de még inkább periodikusan görbült pályára kényszerítése (2. ábra) a relativisztikus hatások következtében hangolható hullámhosszú, kiválóan (nanoméretekre) fókuszálható, és igen nagy, a hagyományos röntgenforrásokat 10^2 – 10^{10} x felülmúló fényességű gerjesztő forrást eredményez.

Mindezek eredményeképpen (3. ábra) a fókuszált sugarú μ -SRXRF egyesíti a mikroszkopos felbontását (μm) a rönt-



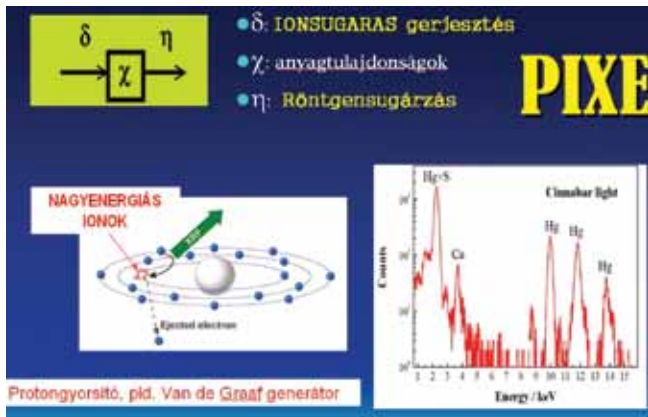
1. ábra. Az analitikai mérőrendszer és részei.



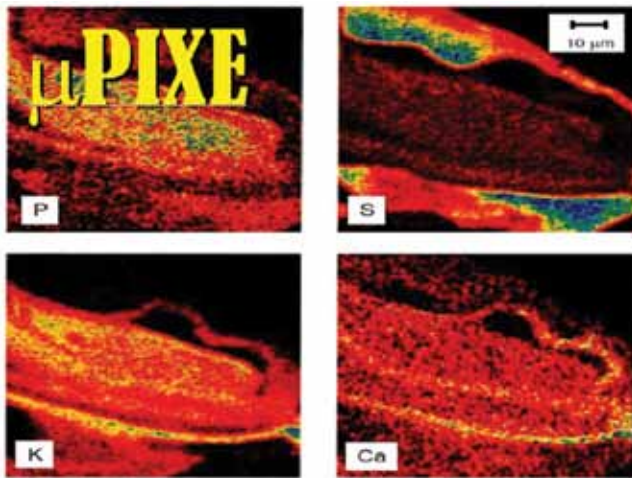
2. ábra. A szinkrotron és a szinkrotronsugárzás keltése.



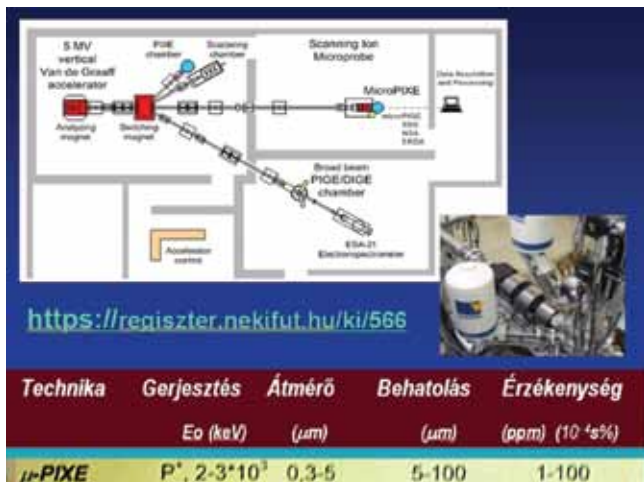
3. ábra. Si-ra párologtatott nanoszerkezet analízise.



4. ábra. A PIXE keletkezése és egy tipikus spektrum.



5. ábra. Egy sejt alkotó elemeinek röntgentérképei.



6. ábra. PIXE labor a debreceni ATOMKI-ban.

genfluoreszcens analízis érzékenységével (0,1 ppm). Előnye még, hogy a sugár „kijön” a levegőre, tehát a műtárgy nem kell beférjen egy vákuum-kamrába (bár kisrendszámú anyagok vizsgálatánál a lágy röntgensugárzás abszorpcióját He atmoszférával kell minimalizálnunk).

A szinkrotron sportpálya méretű, igen komplex és drága műszer-együttes. A legközelebbi szinkrotron centrumok Berlinben és Triesztben vannak, mindazonáltal

a centrumokban pályázni lehet gépidőre, így a mérés nem elérhető.

3. Protonsugárzás (PIXE, $\mu\text{-PIXE}$)

Protogyorsító (pl. van de Graaf generátor) segítségével, fókuszálva a sugarat szintén értékes gerjesztő forráshoz juthatunk. A 2–3 MeV energiájú protonok a gyakorlatban használt röntgenspektrumot képesek jó hatásfokkal gerjeszteni (4. ábra). A sugarat – hasonlóan a szinkrotron-sugárzáshoz, levegőn, illetve He atmoszférában irányíthatjuk a minta analizálandó részére, ahol μm körüli sugárátmérővel 1 ppm csúcs-érzékenységre számíthatunk. (5.ábra)

A protogyorsító szintén drága és összetett műszer de nem annyira, mint a szinkrotron. Magyarországon a debreceni ATOMKI rendelkezik 5 MeV-es Van De Graaf gyorsítóval (6. ábra).

4. Elektronsugárzás (EPMA)

Szemben az előző két műszeregyüttesel a pásztázó elektronmikroszkóp – röntgenspektrométer kombináció „földi halandók” számára is elérhető, és laborba telepíthető (7. ábra).

Az elmúlt évtizedek tendenciája, mikor is az energia-diszperzív spektrométer – pásztázó elektronmikroszkóp (SEM-EDS) kombináció kiszorította az analitikailag igényesebb hullámhossz-diszperzív (WDS) spektrométerekkel felszerelt ún. mikroszondákat (EPMA) véget érni látszik. A röntgensugarak fókuszálását lehetővé tevő kapilláris röntgenoptika segítségével ugyanis kifejlesztették a paralell-beam (pb) WDS-t, ami az EDS flexibilitását és jó gyűjtési hatásfokát ötvözi a WDS spektrális felbontásával.

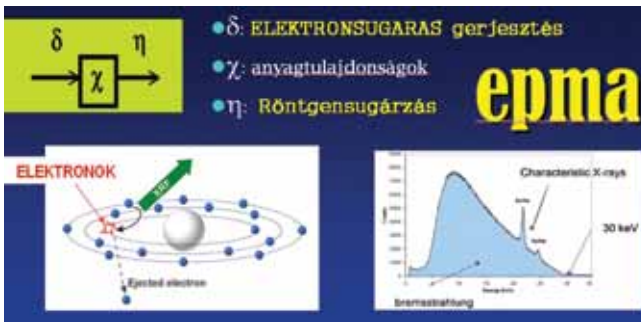
A 8. ábra bal felső sarkában PbS spektruma látható. A piros csúcsok pb-WDS, míg a kék spektrum EDS technikával készültek. Érzékenység dolgában is vezet a pb-WDS: 0,01% szemben az EDS 0,1% detektálási határával. A 8. ábra hisztogramjai azt mutatják, hogy analitikai pontosság dolgában szintén a (sárga) pb WDS vezet.

A módszer lokalitása jó (0,1–1 μm), a behatolási mélység ismert (1–10 μm , ráadásul a réteganalízis felbontása speciális programmal tovább javítható). Hátránya, hogy szabad levegőn nem használható, és a mintakamra mérete limitálja a vizsgálható műtárgyat.

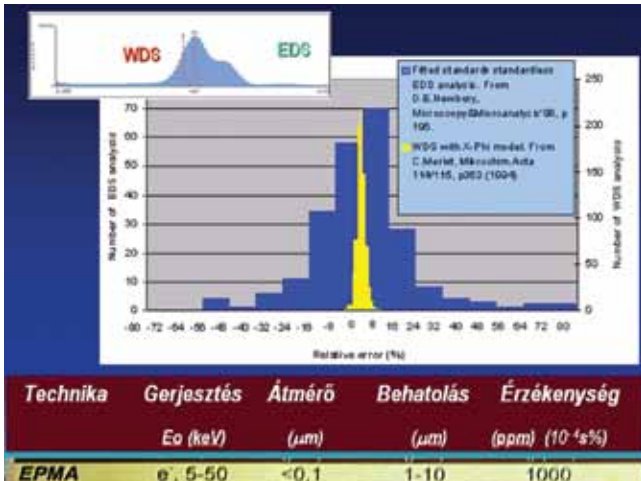
5. Röntgensugárzás (XRF)

Mivel a röntgensugárzás az elektronsugárzásnál is hamarabb volt gyakorlatban minták besugárzására használható, az évtizedek folyamán számos röntgen- (vagy gammasugárzó izotóp-) forrás-röntgen-spektrométer kombinációt alkottak meg. Itt a legújabb „divatot”, a kézi röntgen-fluoreszcens spektrométert mutatjuk be (9. ábra).

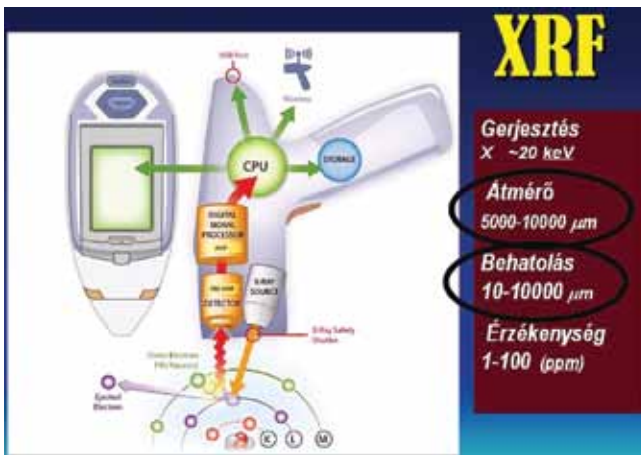
Ebben az esetben nem csak a röntgenforrást, mely 20 keV-es primer sugárzást képes előállítani, valamint az EDS detektort sikerült egy hajszárítónál alig nagyobb pisztolyba tömöríteni, de az analóg és digitális impulzus-megmunkálást, a spektrumgyűjtést, megmunkálást, kiértékelést és tárolást is. Az eredmény LC panelen látható, de WiFi hálózaton át azonnal külső számítógépbe is továbbítható.



7. ábra. Az elektron-gerjesztett karakterisztikus röntgensugárás keletkezése és egy tipikus spektrum.



8. ábra. A paralell-beam WDS spektrális felbontása és analitikai pontossága az EDS-sel összehasonlítva.



9. ábra. Kézi röntgenfluoreszcens berendezés.

Technika	Gerjesztés	Átmérő	Behatolás	Érzékenység
	E_0 (keV)	(μm)	(μm)	(ppm) ($10^{-4}\%$)
EPMA	e, 5-50	<0,1	1-10	1000
μ -PIXE	p, 2-3000	0,3-5	5-100	1-100
μ -SRXRF	X, 2-80	0,7-10	100-1000	0.1-100
kéziXRF	X, ~ 20	4000-10000	100-1000	1-100

10. ábra. A módszerek számszerű értékeinek összehasonlítása.

Az 5–10 mm átmérőjű gerjesztett térfogatért kárpótolhat az, hogy a műtárgyon mintavétel vagy elszállítás nélkül mérhetünk. Az érzékenység az XRF módszerekre jellemző 1–100 ppm, a mélységi gerjesztés viszont – szintén az XRF módszerekre jellemzően – nehezen becsülhető: függ a mátrix és az analizált elemek rendszám- és sűrűségviszonyaitól, a porozitástól stb.

6. Összevetés

A 10. ábrában összefoglaltuk a fent ismertetett módszerek jellemző paramétereit.

A gerjesztő sugár *átmérőjét*, ezáltal a lekisebb vizsgálható anyagmennyiséget tekintve az EPMA vezet, de nem nagyon. A két gyorsító alapú módszer szintén képes μm alatti sugárátmérőt produkálni szemben a kézi XRF cm körüli analizált területével. Utóbbi esetben azonban az átmérő, és a behatolás számszerűsítése is problematikus.

A μSrXRF kivételével mindegyik technika *hozzáférhető* Magyarországon. Európában pedig pályázatok segítségével a nagyműszer-központok is elérhetők.

A gerjesztés *mélységi* eloszlása a részecskesugarak esetében (PIXE, EPMA) jól ismert, ugyanez nem mondható el a röntgensugaras gerjesztés (μSrXRF , és kézi XRF) esetén.

Érzékenység dolgában a μSrXRF viszi a pálmát, de a μPIXE és a kézi XRF sem marad el tőle annyira, mint az EPMA.

Ami a *mintavételt* illeti, a kézi XRF verhetetlen, hiszen akár harangot is analizálhatunk vele belülről, fent a toronyban. A μPIXE és a μSRXRF esetében be kell vinni a laborba a műtárgyat, az EPMA viszont csak a mintakamrában elérő minta analizálására képes.

Az *analizált elemek* tekintetében az EPMA vezet ($Z>4$), szemben a többiek $Z>14$ értékével.

7. Konklúzió

A röntgensugárzás spektrális detektálását használó elemző módszerek és műszerek a legkülönbözőbb minták analízisét teszik lehetővé, μm – cm laterális és mélységi felbontással, 0,1 – 1000 ppm analitikai érzékenységgel.

Mivel azonban e kiváló paramétereket nem egy műszer hozza, hangsúlyoznunk kell, ha nem is mondhatjuk ki az „egy-mérés nem-mérés” mintájára, hogy „egy-módszer nem-módszer”, törekednünk kell arra, hogy műtárgyainkat több módszerrel elemezzük, kvalitatívan és kvantitatívan, természetesen a röntgenemissziós eljárások mellett a többi vizsgálati lehetőségről se megfeledkezve.

Dr. Tóth Attila Lajos, fizikus

Tudományos főmunkatárs

MTA TTK Műszaki és Anyagtudományi Intézet

1121 Budapest, Konkoly-Thege u. 29–33.

Tel.: +36-1-392-2691, Mobil: +36-30-287-5290

E-mail: tothal@mfa.kfki.hu