

## PROBLÉM ANALÝZY INTERMETALICKÝCH SLOUČENIN V SYSTÉMU Nb-Sn ELEKTRONOVÝM MIKROANALYZÁTOREM

FRANTIŠEK KRÁLÍK, Bratislava

Příprava supravodivých slitin nutně vyžaduje i kontrolu jejich chemického složení. K analýze supravodivých povlaků, nanášených na vhodnou podložku, je výhodné použít elektronový mikroanalýzátor. Bohužel v případě systému Nb-Sn je rentgenová spektrální analýza ztížena experimentálními podmínkami.

Naším úkolem je ukázat na fyzikální podstatu těchto obtíží při stanovování složení intermetalických fází v systému Nb-Sn pomocí elektronového mikroanalýzátoru a udat nejvhodnější způsob provázení uvedené analýzy.

### TEORETICKÝ ROZBOR

Primární rentgenová spektrální analýza nezná přesné analytické vyjádření emisní funkce a je proto relativní metodou vyžadující potřebu vhodných standardů. Protože emise ze standardu se obecně liší od emise z vyšetřovaného vzorku, je potřebné zavádět příslušné korekce na daný fyzikální jev, jako je zpětný rozptyl elektronů, absorpce, fluorescence apod. Čím menší budou hodnoty korekčních parametrů, tím snadnější a experimentálně přesnější bude příslušná analýza, protože žádána korekční charakteristika není přímková. Při našem vytyčeném úkolu je situace o to složitější, že zde dosud není po ruce spolehlivý rovnovážný diagram Nb-Sn a příprava vhodných standardů z tohoto důvodu je nedostupná.

Předpokládá se [1], že v systému Nb-Sn existuje řada intermetálních forem, jako jsou:  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_3Sn$ ,  $Nb_2Sn$ ,  $Nb_3Sn_2$ ,  $Nb_2Sn_2$ ,  $Nb_3Sn_2$ , z nichž některé ani nemusí patřit do rovnovážného diagramu. Při analýze uvedených fází máme u dnešních elektronových mikroanalýzátorů možnost volby těchto spektrálních čar:  $NbK\alpha$ ,  $NbL\alpha$ ,  $SnL\alpha$ ; přitom nedostupnost vhodných standardů nutí nás použít čistých kovů Nb a Sn. Za takových okolností je zvláště potřebné respektovat odehlný mechanismus emise ve standardu a ve vzorku a použít vhodných relací přihlížejících k této skutečnosti.

Označíme-li symbolem  $I(AK\alpha)$  intenzitu záření  $AK$  emitovaného čistým

kovem  $A$  a  $I_{AK\alpha}$  intenzitu téhož záření emitovaného za týchž excitačních podmínek sítinou  $A-B$ , potom experimentálnímu měření je přístupný poměr:

$$\frac{I_{AK\alpha}}{I(AK\alpha)} = k_A.$$

Vztah mezi neměřenou koncentrací  $k_A$  a skutečnou koncentrací  $c_A$  je s ohledem na korekci na zpětný rozptyl elektronů, fluorescenci a absorpci vyjádřen relací [2]:

$$k_A = c_A \frac{R_{AB}}{R_A} (1 + \alpha) \frac{f(\chi)_{AB}}{f(\chi)_A}, \quad (1)$$

kde  $R$  — faktor zpětného rozptylu,  $\alpha$  — příspěvek od fluorescence a  $f(\chi)$  — funkce\* udávající poměr intenzity dané spektrální čáry, když se uvažuje absorpce, ku intenzitě téže spektrální čáry, kdyby nebylo absorpce za jinak stejných excitačních podmínek. Uvedená relace zůstává v platnosti i v případě spektrální čáry  $L\alpha$ . Podobně tvar relace (1) zůstává bez změny, použije-li se za standard místo čistého kovu vhodná intermetalická sloučenina.

#### HODNOCENÍ KOREKCE U SYSTÉMU Nb-Sn

Aplikujeme nyní relaci (1) na jednotlivé v úvahu přicházející intermedie formy systému Nb-Sn, a to pro spektrální čáry NbK $\alpha$ , NbL $\alpha$ , SnL $\alpha$ . K danému účelu pro funkci  $f(\chi)$  použijeme Philibertův analytický výraz [2]:

$$\frac{1}{f(\chi)} = \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right),$$

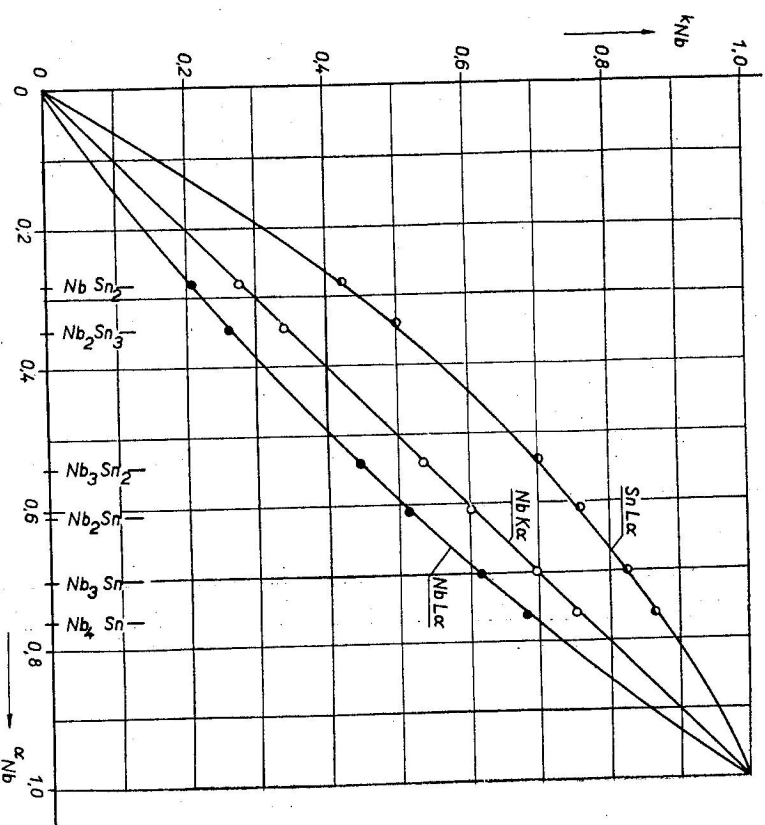
kde  $h = 1, 2, \frac{A}{Z^2}$ ;  $\chi = \mu \cdot \text{cosec } \psi$ ;  $\sigma$  — Lenardův hmotový absorpční koeficient pro elektronové záření,  $A$  — atomová hmotost,  $\psi$  — výstupní úhel rentgenového záření směřen k spektrografu,  $\mu$  — hmotový absorpční koeficient,  $Z$  — atomové číslo prvku. Počítáme-li tyto veličiny pro danou intermetalickou sloučeninu, platí:  $Z = \sum_j c_j Z_j$ ;  $h = \sum_j c_j h_j$ ;  $\mu = \sum_j c_j \mu_j$ , kde  $c_j$  je koncentrace  $j$ -té složky v sloučenině.

\* Po matematické stránce funkce  $f(\chi)$  se zavádí pomocí funkce  $F(\chi)$ , která je obrazem originálu (univerzální emisní funkce)  $\Phi(gx)$  v Laplaceově integrační transformaci. Přitom  $f(\chi) = \frac{F(\chi)}{F(0)}$ .

Pro ocenění fluorescenčního příspěvku  $\alpha$  volně jednoduše Birksem [3] navržený poloempirický výraz:

$$\alpha = 0,6 E_{AB} \frac{\mu_A(BK\alpha)}{\mu(BK\alpha)} \left( \frac{V - V_B}{V - V_A} \right),$$

kde  $E_{AB}$  je excitační účinnost. Hodnoty  $R_A$ , resp.  $R_{AB}$  odečteme z tabulek [4]. Předně třeba uvést, že všechny korekční faktory uvedené v relaci (1) závisí na volbě urýchlovujícího napětí  $V$ . Pro jednodušost volme toto napětí  $V = 25$  kV. Protože excitační potenciály pro série K a L u prvků Nb a Sn jsou postupně 19; 2,7; 29 a 4,5 kV, vidíme, že při volbě spektrální čáry NbK $\alpha$  a NbL $\alpha$  je fluorescenční příspěvek  $\alpha$  prakticky nulový ( $E_{AB} = 0$ ) a fluorescence přichází do úvahy jediné v případě spektrální čáry SnL $\alpha$ , kdy  $E_{Nb, Sn} = 0,03$ . Nu-



Obr. 1.

Tabulka 1

Fáze	Z	$\frac{A}{Z^2}$	Pro emisi Sn $L\alpha$				Pro emisi Nb $K\alpha$				Pro emisi Nb $L\alpha$				Celková korekce		
			$\frac{R_{Nb-Sn}}{R_{Sn}}$	$h$	$z$	$\frac{f(x)_{Nb-Sn}}{f(x)_{Sn}}$	$\frac{R_{Nb-Sn}}{R_{Nb}}$	$h$	$z$	$\frac{f(x)_{Nb-Sn}}{f(x)_{Nb}}$	$\frac{R_{Nb-Sn}}{R_{Nb}}$	$h$	$z$	$\frac{f(x)_{Nb-Sn}}{f(x)_{Nb}}$	pro emisi Sn $L\alpha$	pro emisi Nb $K\alpha$	pro emisi Nb $L\alpha$
			$R_{Sn}$														
Nb <sub>2</sub> Sn	43,2	0,0532	1,0120	0,120	3670	0,5559	0,9965	1,413	100	0,9991	0,9935	0,102	2934	0,9050	0,5653	0,9956	0,8991
Nb <sub>2</sub> Sn	43,7	0,0528	1,0107	0,119	3505	0,5770	0,9954	1,401	104	0,9990	0,9922	0,101	3025	0,8857	0,5867	0,9944	0,8788
Nb <sub>2</sub> Sn	44,6	0,0521	1,0080	0,117	3238	0,6143	0,9942	1,383	110	0,9980	0,9896	0,100	3173	0,8547	0,6241	0,9922	0,8458
Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	45,2	0,0516	1,0067	0,116	3037	0,6447	0,9919	1,369	115	0,9970	0,9883	0,099	3284	0,8333	0,6557	0,9889	0,8236
Nb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub>	46,9	0,0501	1,0040	0,113	2465	0,7463	0,9908	1,330	130	0,9970	0,9870	0,096	3600	0,7770	0,7627	0,9878	0,7669
Nb Sn <sub>2</sub>	47,5	0,0496	1,0027	0,112	2285	0,7825	0,9896	1,318	135	0,9960	0,9870	0,095	3700	0,7610	0,8012	0,9856	0,7511

merické vyhodnocení zbyvajících korekčních faktorů na absorpci a zpětný rozptyl elektronů je provedeno pro jednotlivé kovové sloučeniny v tab. 1. Pro názornost je na obr. 1 vynesena závislost  $k_A$  na  $c_A$  pro jednotlivé spektrální čáry. Vidíme, že nejmenší korekce se vyžaduje při volbě spektrální čáry NbK $\alpha$ , a to v celém sledovaném rozsahu koncentrace. Pro neexaktnost korekčních činitelů možno soudit, že i chyba v stanovení hledané koncentrace dané složky vyšetřovaného systému bude narůstat s velikostí korekce. Mimoto spektrální čáry SnL $\alpha$  přísluší krajní poloha spektrogramu, kde jeho citlivost je značně snížena a intenzita spektrální čáry L $\alpha$  je zhruba 5-krát menší než K $\alpha$ .

Za takových okolností jeví se přirozeně nejvhodnější používat k dané analýze spektrální čáru NbK $\alpha$ . Bohužel nová délka této čáry ( $\lambda = 0,75 \text{ \AA}$ ) přísluší druhé krajní poloze spektrogramu, pro kterou je analyzátor spolu s detektorem tak blízko bodového zdroje emise rentgenového záření, že existuje možnost přímého vstupu části záření ze zdroje do detektoru. To se projevívá značným vstoupením hladiny šumu, a tedy poklesem  $J$  spektr. čára. Řešení měřeného poměru  $\frac{I}{I_{\text{šum}}}$ .

Řešení není ani výměna analyzátoru (kryстал SiO<sub>2</sub>, resp. LiF) za kryстал s větším braggovským úhlem pro spektrální čáru NbK $\alpha$ , protože se tím dosáhne snížení rezoluce analyzátoru. Tak např. u kryystalu SiO<sub>2</sub> pro (10.1) je  $W = 15''$  a pro (13.0) je  $W = 5''$ .

Přistoupili jsme proto k druhé možnosti, tj. k omezení přímého vstupu

rentgenového záření do detektoru, a to pomocí olověné clony vhodné vložené mezi bodový zdroj rentgenového záření a analyzátor. (U mikroanalyzátoru GAMECA se k tomuto účelu výhodně hodí prostor beryliového okénka, oddělující hlavní kolonu přístroje od spektrogramu.) V případě spektrální čáry NbK $\alpha$  jsme pro poměr  $\frac{I}{I_{\text{šum}}}$  dosáhli zvýšení o 32 %. Podmínkou ovšem zůstává přesné nastavení spektrogramu na maximum spektrální čáry a správné odečtení hladiny pozadí příslušící poloze této čáry. Po metodické stránce přípravy povrchu vzorku ukázalo se dále potřebným vyšetřovaný povrch zbarvit filmem po anodické oxydaci, což souhlasí se zjištěním Rosenbaum a Schadlera [1].

Protože korekční křivka na obr. 1 pro NbK $\alpha$  se těsně přimyká ideální závislosti  $k_A = c_A$ , znamená to, že v daném koncentračním rozsahu volba čistého Nb, resp. kteréhokoli z uvažovaných intermedieárních fází bohatých na Nb je vhodným standardem.

#### ZÁVĚR

Byly vysvětleny nejvhodnější experimentální podmínky při analýze intermedieárních fází v systému Nb-Sn elektronovým mikroanalyzátozem. Ukázalo se, že nejmenší korekce přísluší spektrální čáře NbK $\alpha$ . Při volbě této spektrální čáry možno i čistý Nb vzít za výhodnější standard, protože výsledná korekce je menší než 2 %. Použitím olověné clony lze dosáhnout účelného zvýšení poměru  $\frac{I}{I_{\text{šum}}}$ , potřebného k dané analýze.\*

#### LITERATURA

- [1] Rosenbaum H. S., Schadler H. W., *Symposium the Electron Microprobe*. J. Wiley, New York 1966, 512.
- [2] Králík F., *Kovové materiály*, v tisku.
- [3] Birks L. S., *Electron Probe Microanalysis*. Interscience Publ., New York 1963.
- [4] Theisen R., *Quantitative Electron Microprobe Analysis*. Springer, Berlin 1965.

Došlo 12. 7. 1966

Ústav fyziky kovov SAV,  
Bratislava

\* Uvedený příspěvek vznikl z požadavku Elektrotechnického ústavu SAV na mikroanalýzu supravodivých povlaků. Za podnět k této práci dovoluje si autor vedení ústavu touto cestou poděkovat.

THE PROBLEM OF INTERMETALLIC COMPOUND ANALYSIS  
IN Nb-Sn SYSTEM  
BY ELECTRON MICROPROBE ANALYSER

František Kráčík

The most suitable experimental conditions for analysis of intermetallic phases in Nb-Sn system by electron microprobe-analyser were explained. It was shown that the smallest correction corresponds to the NbK $\alpha$  line. When selecting this spectral line, it is also possible to regard the pure Nb to be a satisfactory standard, as the resultant correction is smaller than 2 per cent. It is possible to obtain an appropriate increase of  $\frac{I_{\text{spectral line}}}{I_{\text{noise}}}$  ratio, necessary to the analysis, by means of lead slit.