

УДК 541.64:543.422.27

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

Попова Е. Д., Авдеев Н. Н., Чалых А. Е.

Предложен метод определения концентрационного распределения элементов в гетерогенных системах, применимый для исследования материалов как с однородным, так и с неоднородным распределением гетероструктурных составляющих. Приведены примеры его использования для анализа концентрационных распределений дибромдиаллилфталата, формирующихся в пористом ПВХ при различных режимах обработки.

Известно, что для измерения градиентов концентраций различных элементов на расстояниях $\sim 10-100$ мкм удобно пользоваться методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. Метод заключается в том, что при перемещении электронного зонда перпендикулярно поверхности образца вдоль направления градиента концентрации одновременно регистрируется интенсивность характеристического рентгеновского излучения, которая несет информацию о концентрации анализируемого элемента. При этом чем более локальны изменения концентрации, которые необходимо определить, тем лучше должно быть качество анализируемой поверхности (рельеф) и мельче фазовые неоднородности в структуре материала образца. Допустимый размер шероховатостей поверхности и неоднородностей структуры непосредственно связан с фактическим диаметром электронного зонда (т. е. размером области генерации излучения), который составляет ~ 1 мкм для большинства неметаллических материалов. Следовательно, размер указанных неоднородностей не должен превышать эту величину.

Недостатком электронно-зондового микроанализа в таком традиционном варианте является то, что он не может быть использован в случае гетерогенных материалов с размерами структурных микронаоднородностей, превышающими диаметр зонда. Между тем для многих проблем материаловедения важно изучение концентрационных распределений каких-либо веществ именно в материалах указанного выше типа. К таким материалам относятся пористые, слоистые и волокнистые структуры, различные дисперсии, окиси металлов, материалы с волокнистым и тканевым наполнением. В простейшем случае исследуемый материал представляет собой двухфазную матрицу с распределенным в ней третьим компонентом.

Пример такого материала приведен на рис. 1, а. Этот материал является одним из серий образцов, изготовленных на основе ПВХ толщиной 2 мм с развитой пористой структурой, которая была сформирована на стадии спекания при 230° в течение 3 мин сферических частиц с размерами от 5 до 50 мкм. Для создания концентрационного градиента одну из поверхностей пластин обрабатывали пластификатором дибромдиаллилфталатом (ДБАФ) двумя способами, которые обеспечивали качественно различный характер распределения ДБАФ по толщине пористой пластины. Кроме того, способ обработки решающим образом влияет на окончательную структуру материала. В первом случае образец находился в контакте с фильтровальной бумагой, пропитанной небольшим количеством пластификатора, в течение 40 мин при 70° , что практически не приводило к изменениям в исходной пористой структуре (рис. 1, а). На поверхность второго образца (рис. 1, б) наносили чистый пластификатор с последую-

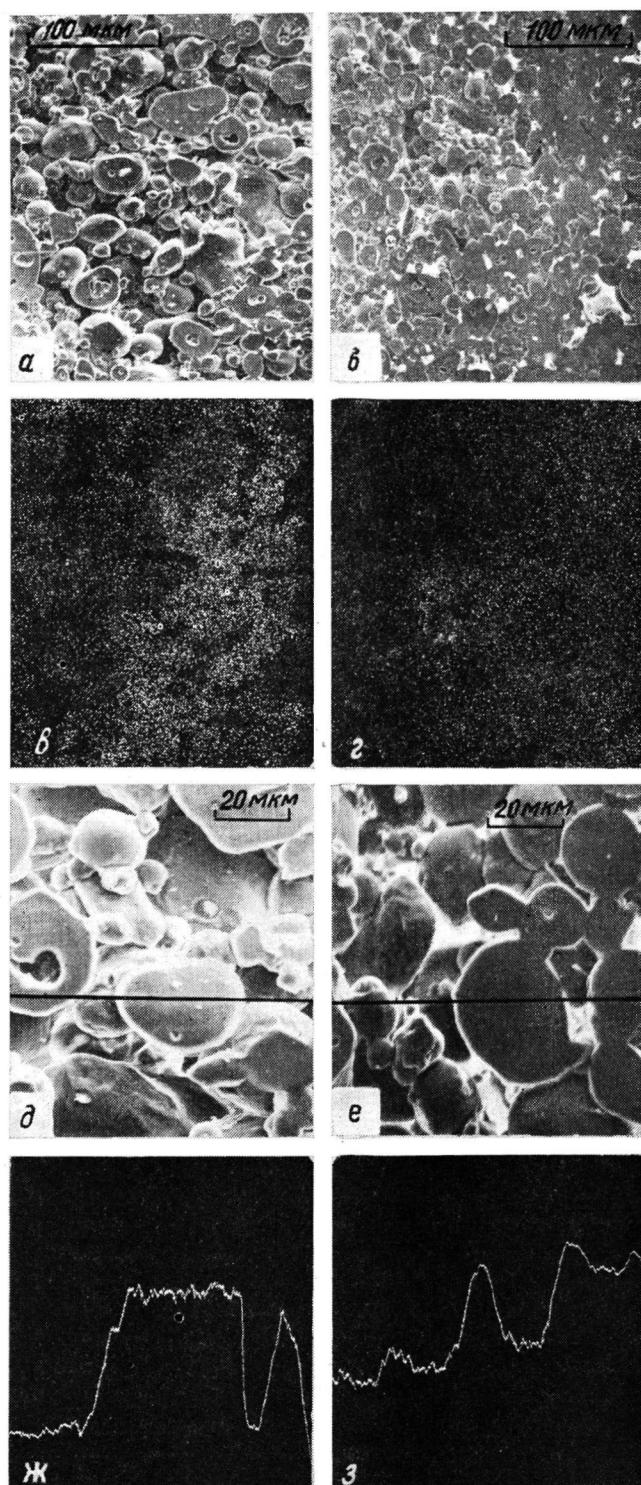


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей среза спеченного ПВХ (а, б) и соответствующие им распределения интенсивности линий $L_{\alpha}\text{Br}$ по площади (в, г). Край образца справа. Отдельные частицы в диффузационной юне системы ПВХ – ДБАФ (д, е) и соответствующие им распределения интенсивности линий $L_{\alpha}\text{Br}$ (ж, з). Снимки д, ж относятся к режиму обработки без заливания, е, з – с заливанием. Линией отмечено место прохождения зонда (д, е)

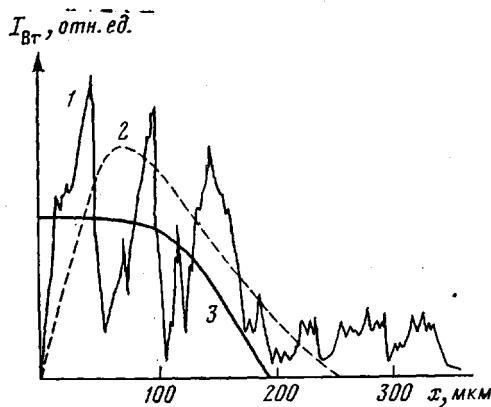


Рис. 2. Распределение интенсивности линии L_{α} Br, зарегистрированное стандартным способом (1), в соответствии с описанным способом сканирования растром (2) и усредненное распределение, рассчитанное по предложенной методике (3)

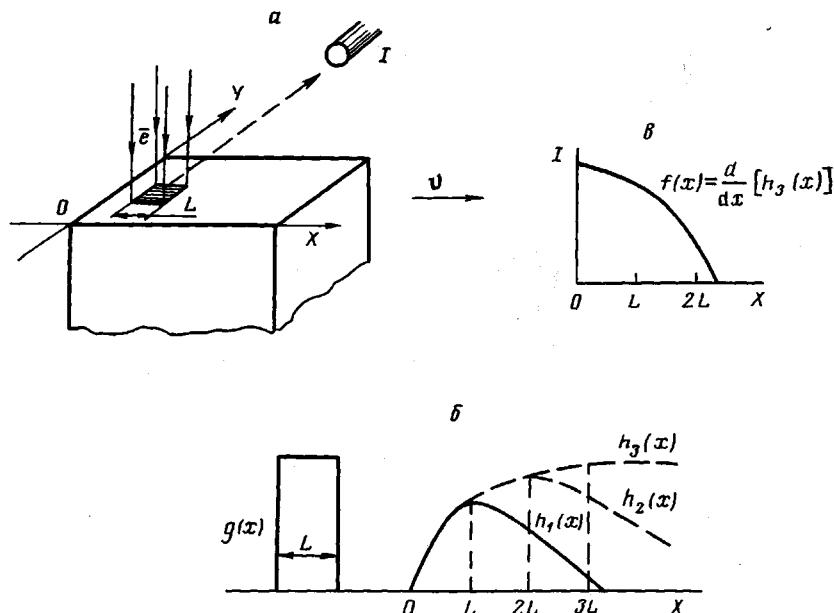


Рис. 3. Схема регистрации излучения для исследования концентрационного распределения элементов в гетерогенных системах (а) и основные этапы обработки экспериментальных данных (б, в). Детектор рентгеновского излучения обозначен I

щим термостатированием при тех же условиях, что приводило к формированию в приповерхностном слое почти монолитного материала вследствие интенсивного набухания частиц и перехода их в вязкотекущее состояние.

Рассмотрим вначале общий подход к получению информации о концентрационном распределении $c(x)$ для образцов, характеризующихся относительно равномерным распределением пористости. Очевидно, невозможно применить локальные методы микроанализа для исследования концентрационных распределений элементов в подобных материалах, поскольку на профиль изменения интенсивности, обусловленный изменением концентрации интересующего нас элемента (полезный сигнал), накладывается высокочастотный сигнал, возникающий из-за резких локальных изменений морфологии поверхности или структуры образца (шум), амплитуда которого может в несколько раз превышать полезный сигнал. В случае, приведенном на рис. 1, эти неоднородности связаны с наличием в материале пор. Распределение ДБАФ по толщине пластины, зарегистрированное по L_{α} линии брома стандартным способом, имеет вид, показанный на рис. 2 (кривая 1). Одновременно о распределении пластификатора судили по изменению интенсивности линии K_{α} Cl. Поскольку концентрация Cl в ПВХ известна, эту информацию использовали для расчета абсолютных концентраций пластификатора.

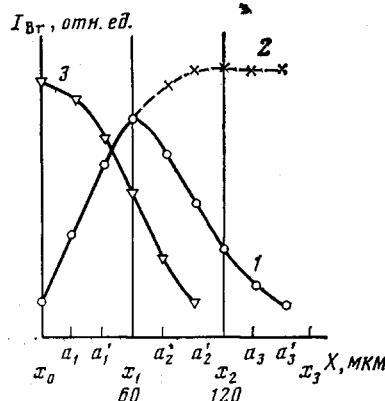


Рис. 4. Иллюстрация графических построений: 1 – экспериментально регистрируемый профиль $h_1(x)$; 2 – построенный профиль $h_N(x)$; 3 – искомое усредненное распределение концентрации $f(x)$

Чтобы привести локальность метода в соответствие с реальной морфологией и структурой материала, необходимо увеличить размер области, в которой генерируется рентгеновское излучение, до величины, в 5–10 раз превосходящей характерный размер микронеоднородностей. Практически такое радикальное увеличение размера зонда реализовано при работе электронного микроскопа в режиме телевизионной развертки. Если при этом перемещать образец с постоянной скоростью v относительно телевизионного раstra, то последний будет играть роль зонда прямоугольного сечения с равномерным распределением электронов в пределах раstra. В этом случае размер электронного «зонда» будет совпадать с размером зоны генерации рентгеновского излучения.

В ряде случаев более удобно использование развертки с частотой меньшей, чем телевизионная, а также записи по точкам: накопление импульсов в течение заданного промежутка времени при фиксированном положении образца относительно раstra, затем перемещение образца на определенное расстояние и т. д.

На рис. 3, а изображена схема съемки для определения концентрационного распределения какого-либо элемента в направлении оси x . Здесь L – размер раstra в направлении сканирования. Размер раstra в перпендикулярном направлении того же порядка; его точная величина принципиального значения не имеет и в расчетах не участвует. Прямоугольная функция $g(x)$ – распределение электронов в пределах раstra; $h_1(x)$ – экспериментально регистрируемый профиль; $f(x)$ – искомый истинный профиль.

Кривая изменения интенсивности брома $h_1(x)$, полученная с помощью раstra размером 60×40 мкм в соответствии с описанной схемой регистрации излучения с того же образца (рис. 1, а), представлена на рис. 2 (кривая 2) для сравнения с кривой, полученной по стандартной методике. Чтобы оценить истинное усредненное распределение концентрации ДБАФ $f(x)$ на основании искаженного экспериментально регистрируемого распределения интенсивности брома $h_1(x)$, необходимо ввести в экспериментальные данные поправку на приборное (инструментальное) уширение. Нами показано, что в описанных экспериментальных условиях существует простой способ введения такой поправки.

Суть его сводится к построению по кривой $h_1(x)$ некоторой новой кривой $h_N(x)$ ($h_3(x)$ на рис. 3, б), производная от которой в каждой точке есть значение искомой функции $f(x)$ в той же точке в относительных единицах (рис. 3, в). Физический смысл функции $h_N(x)$ – распределение интенсивности брома, которое зарегистрировал бы прибор с растром, превышающим L в N раз. При этом для данного L выбор N определяется протяженностью интересующего нас участка профиля.

Ниже приводится обоснование предлагаемого метода обработки. Предположим, при съемке некоторого концентрационного профиля $f(x)$ с помощью раstra длины L зарегистрирован профиль $h_1(x)$ (рис. 4, кривая 1). Пусть $x_1 - x_0 = L$, тогда

$$h_1(x) = A \int_{x_0}^{x_1} f(\tau) d\tau, \quad x_0 \leq x \leq x_1 \quad (1)$$

Константа A играет роль масштабного фактора по оси ординат и не влияет на форму кривой, поэтому в дальнейшем опускается. Дифференцируя обе части уравнения (1) получим по определению

$$\frac{dh_1}{dx} = f(x), \quad x_0 \leq x \leq x_1 \quad (2)$$

Если повторить эксперимент с растром длины $2L$, то прибор зарегистрирует некоторую функцию $h_2(x)$. Проведя аналогичные рассуждения, получим, что на отрезке $x_0 x_2$ можно легко восстановить искомую функцию по формуле

$$\frac{dh_2}{dx} = f(x), \quad x_0 \leq x \leq x_2, \quad x_2 - x_0 = 2L \quad (3)$$

Проводя эксперименты с растрами, превышающими L в $3, 4, \dots, N$ раз, мы получали бы функции $h_3(x), h_4(x), \dots, h_N(x)$, позволяющие рассчитывать $f(x)$ по формулам, аналогичным формулам (2) и (3) на отрезках длины $3L, 4L, \dots, NL$. Задача сводится к воссозданию гипотетического профиля $h_N(x)$. Выберем на x_0x_1 какую-либо точку, например, a_1 на рис. 4. Положим $a_2=a_1+L; a_3=a_2+L=a_1+2L; \dots; a_N=a_{N-1}+L=a_1+(N-1)L$. Запишем, чему равен интеграл (1) в этих точках через значения первообразной $F(x)$ от функции $f(x)$

$$\begin{aligned} h_1(a_1) &= F(a_1) - F(x_0) \\ h_1(a_2) &= F(a_2) - F(a_1) \\ h_1(a_3) &= F(a_3) - F(a_2) \\ &\vdots \\ h_1(a_N) &= F(a_N) - F(a_{N-1}) \end{aligned} \tag{4}$$

Сложим почленно эти равенства

$$\sum_{i=1}^N h_1(a_i) = F(a_N) - F(x_0) \tag{5}$$

Дифференцируя выражение (5) и замечая, что $F'(x_0)=0$, получим

$$\left[\sum_{i=1}^N h_1(a_i) \right]' = F'(a_N) = f(a_N) \tag{6}$$

Следовательно,

$$\sum_{i=1}^N h_1(a_i) = h_N(a_N) \tag{7}$$

Последняя формула дает правило построения искомого профиля $h_N(x)$ (рис. 4, кривая 2), дифференцируя который, получаем усредненное истинное распределение интенсивности характеристического излучения соответствующего элемента (рис. 4, кривая 3). Перевод относительных величин интенсивности в значения абсолютной концентрации диффузанта может осуществляться, например, с помощью эталонов или исходя из общего количества продиффундированного вещества.

Предлагаемый способ съемки и обработки апробирован на микроскопе JSM-U3 с приставкой для микроанализа «Kevex». Сопоставление этого способа со стандартным для «хорошего» образца, представляющего собой шлиф с тройцкого сандвича металлической системы типа А – Б – А¹, показало, что результаты этих двух экспериментов хорошо согласуются между собой.

На рис. 2 (кривая 3) приведено распределение интенсивности брома, рассчитанное по предложененной методике для образцов ПВХ, обработанных по первому режиму. Эти данные, представленные в координатах $f(x)/f(0) – x$, совпадают с концентрационным распределением пластификатора в гетерогенной матрице с однородным распределением пористости по направлению диффузии. Очевидно, что для образцов с неоднородным распределением пористости данная обработка должна быть модифицирована, поскольку регистрируемая интенсивность зависит от двух факторов: концентрации и морфологии.

Для количественного сравнения разных мест образца по однородности можно использовать площадь S_1 , занимаемую соответствующими элементами гетероструктуры, отнесенную к площади используемого растра S_0 . Назовем величину $S^* = S_1/S_0$ эффективной излучающей поверхностью. Для исследованных образцов S^* имеет смысл относительной суммарной площади сечения частиц, попавших в пределы растра в данном месте образца.

Поскольку с возрастанием размеров используемого растра степень однородности² распределения гетероструктурных составляющих увеличивается по кривой с насыщением, естественно использовать минимальный растр, обеспечивающий эффективное усреднение. Тогда изменение интен-

¹ Сандвич был получен вакуумным распылением Nd на пластину Ni. Регистрация по K_{α} линии Ni.

² Степень однородности можно характеризовать, например, величиной, обратной дисперсии S^* по образцу.

сивности анализируемого элемента будет связано только с первым фактором — изменением его концентрации, а не с изменением эффективной излучающей поверхности в разных местах образца. При использовании растра размером 60×40 мкм для образцов, обработанных по второму режиму (рис. 1, б), S^* уменьшается в 2 раза при переходе от приповерхностных участков к исходной структуре в глубине материала. Чтобы исключить влияние второго фактора, следует привести все измеренные значения интенсивностей к одинаковым условиям: интенсивности излучения с $S^*=1$, что реализуется на монолитных образцах с той же средней концентрацией анализируемого элемента, что и в гетерогенном образце. Для этого доста-

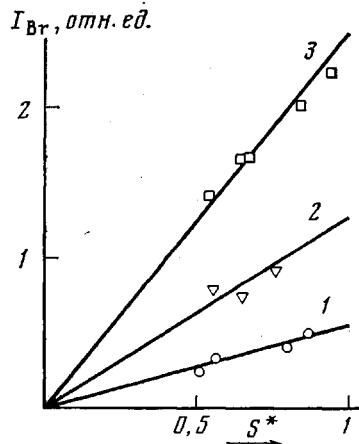


Рис. 5

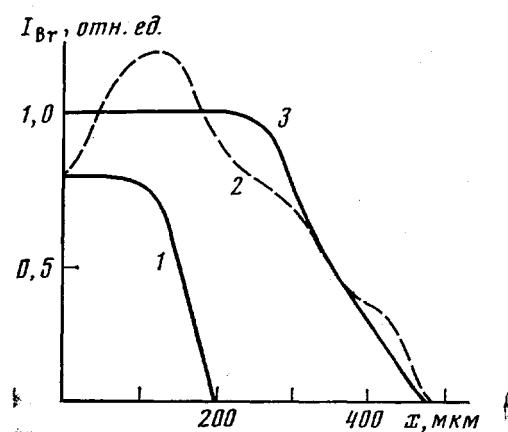


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость интенсивности I от величины эффективной излучающей поверхности при концентрации ДБАФ: 45–55 (1), 60–65 (2), 80–90% (3)

Рис. 6. Усредненные распределения интенсивности линии L_α Br по образцам, представленным на рис. 1, а (1) и б (2 — без учета и 3 — с учетом морфологии)

точно разделить все значения интенсивностей на величины S^* в тех же точках, предполагая пропорциональность интенсивности и излучающей поверхности.

Определение S^* может проводиться по микрофотографиям поверхности, которые получают вдоль траектории движения растра. Косвенным подтверждением правомерности такого определения S^* для данных образцов служат изображения анализируемой поверхности в характеристическом излучении брома (рис. 1, в, г). Видно, что основной вклад в интенсивность по достаточно большому участку будет вносить излучение, генерируемое на срезах соответствующих частиц, площадь которых нетрудно определить.

Для непосредственной оценки соотношения между интенсивностью и S^* был проведен дополнительный эксперимент, в котором одновременно с регистрацией излучения Br и фона Br регистрировали интенсивность линии K_α Cl и фона Cl от матрицы ПВХ. Интенсивность измеряли в пределах растра 50×50 мкм. Для этого же участка определялось S^* . Анализируемые площади последовательно примыкали друг к другу, образуя перпендикулярную поверхности образца траекторию длиной 500–700 мкм. Были исследованы четыре параллельные траектории. Погрешность в определении S^* составляла $\sim 15\%$. Интенсивность линии Cl в чистом ПВХ, экстраполированная к монолиту (что должно совпадать с интенсивностью, измеряемой в точке), служила эталоном для оценки концентрации ДБАФ вдоль траекторий.

Понятно, что при постоянной концентрации диффузанта график зависимости интенсивности от эффективной излучающей поверхности должен представлять собой прямую линию, наклон которой увеличивается с возрастанием концентрации. Экспериментальные результаты представлены на рис. 5. То, что к каждой прямой отнесены точки, попавшие в довольно

широкий диапазон концентраций, объясняется оценочным характером найденных величин концентраций ДБАФ и ошибками при учете излучающих площадей. Тем не менее предполагаемые зависимости достаточно четко прослеживаются.

На рис. 6 представлены приведенные к одной площади усредненные распределения интенсивности Br для поверхности с залипанием (рис. 1, б) с учетом и без учета морфологии. Для сравнения там же представлено распределение для образца с однородной пористой структурой. Видно, что учет морфологии приводит к существенному изменению характера распределения. В частности, для исследованной траектории протяженность участка с постоянной концентрацией составляет 210 мкм, а протяженность области с залипанием 140 мкм, что соответствует началу резкого спада концентрации на кривой без учета морфологии.

Отметим, что при необходимости вводить поправки на атомный номер, поглощение и флуоресценцию, это следует сделать до дифференцирования профиля. Тогда зависимости, подобные кривым 1 и 3 (рис. 6), будут являться концентрационными распределениями с точностью до постоянного множителя, связанного с дифференцированием исходной кривой.

Анализ концентрационных распределений показывает, что распределения брома для двух режимов пластификации гетерогенных пористых образцов представляют собой выпуклые кривые с участком практически постоянной концентрации вблизи поверхности. Такой характер с формальной точки зрения связан с концентрационной зависимостью коэффициента диффузии и локальным распределением пластификатора внутри частиц спеченного ПВХ. Измерения методом точечного зонда на срезах одиночных частиц (рис. 1, д, е) показывают, что режим обработки, не приводящий к залипанию исходной пористой структуры, характеризуется равномерным распределением ДБАФ по частицам; во втором случае распределение носит экстремальный характер. Понятно, что при усреднении интенсивности от нескольких таких частиц результирующий профиль в первом случае, когда наблюдается объемная диффузия, будет иметь более резкий спад концентрации, чем во втором случае, когда объемная диффузия идет параллельно с переносом пластификатора по сообщающейся пористой системе, приводя к более быстрому и более глубокому его проникновению.

Таким образом, описанная методика съемки с привлечением дополнительной информации о морфологических особенностях гетерогенных систем позволяет существенно расширить диапазон объектов исследования.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
24.XII.1982

DETERMINATION OF CONCENTRATIONAL DISTRIBUTION
OF ELEMENTS IN HETEROGENEOUS POLYMER SYSTEMS
BY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS

Popova Ye. D., Avdeev N. N., Chalykh A. Ye.

S u m m a r y

The method of determination of concentrational distribution of elements in heterogeneous systems applicable to the study of materials both with homogeneous and heterogeneous distribution of heterostructural components is proposed. The examples of its usage for analysis of concentrational distributions of dibromodiallyl phthalate being formed in porous PVC at various regimes of treatment are presented.