

Untersuchung natriumhaltiger Gläser mit der Elektronenstrahlmikrosonde

Von Werner Weisweiler und Renate Neff, Karlsruhe

(Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe)

(Eingegangen am 27. November 1979)

Es werden die optimalen Parameter für die Elektronenstrahlmikroanalyse von Natrium mitgeteilt und ein Mechanismus zur Erklärung des instationären, irreversiblen Verhaltens der Natrium-Röntgenintensität aus natriumhaltigen Silicaten diskutiert. Mikrosondenuntersuchungen an homogenen Modellgläsern bekannter Zusammensetzung zeigen, daß die gemessene K-Röntgenemission von Natrium zunächst beträchtlich abfällt. Mit zunehmender Bestrahlungszeit verschwindet bei Gläsern mit niedrigem Na_2O -Gehalt die Natriumintensität völlig, bei Glas mit 25 % Na_2O wird nach wenigen Minuten ein Wiederanstieg beobachtet, der bei Proben mit 38 % Na_2O -Anteil die theoretisch zu erwartende Impulsrate bis zum 3fachen überschreiten kann. Im Falle hoher Energiedichte des Elektronenstrahls wird dabei das Intensitätsminimum nach kürzeren Zeiten erreicht. Die Sauerstoffstrahlung verhält sich analog der von Natrium, die Siliciumstrahlung dazu invers. Als Natrium-Vergleichsstandard wird mit Aluminium oder Kohlenstoff bedampftes Steinsalz empfohlen. Während mit Punktanalysen quantitative Aussagen nur unter Vorbehalt möglich sind, wird mit Linienanalysen eine zeitlich

konstante Röntgenintensität gefunden. Diese Röntgenintensität kommt der theoretisch zu erwartenden dann am nächsten, wenn eine Vorschubgeschwindigkeit der Probe $> 80 \mu\text{m}/\text{min}$ eingehalten wird. Eine Flächenanalyse, die zudem nur bei Proben mit ausgedehnten homogenen Bereichen sinnvoll ist, bringt gegenüber der Linienanalyse keine Verbesserung.

Die theoretische Abschätzung der lokalen Temperatur der analysierten Probenstelle ergibt rund 1000 K. Zur Klärung der zeitlichen Natrium-Intensitätsänderung wird das Verhalten der Natriumspezies im Hinblick auf die Natriumbindung und das Na_2O -Abdampfen, auf die Glasentmischung, die Na^+ -Wanderung im Konzentrations- und elektrischen Feld-Gradienten sowie auf topografische Probenveränderungen diskutiert. Durch Erweiterung der Lineweaver-Vorstellung gelingt eine Erklärung des Natrium-Intensitätsanstieges. Die Natriumionen wandern im elektroneninduzierten elektrischen Feld, wobei die Wanderungsrichtung je nach Na_2O -Konzentration und Temperatur der Analysenstelle verschieden ist.

Electron probe microanalysis of sodium containing glasses

The optimum parameters for the electron probe microanalysis of sodium are reported as well as the mechanisms which try to clarify the instationary, irreversible behaviour of the Na X-ray intensity emitted by sodium containing silicates. Measurements on homogeneous test glasses using a commercial electron microprobe analyzer show that the Na K-emission initially decreases with time and can even disappear in case of glasses of low Na_2O content. Using samples of about 25 % Na_2O the X-ray intensity increases again and for glasses of 38 % Na_2O the Na intensity will even extend the theoretical impulse rate by three times. Applying higher energy densities of the electron beam, the minimum intensity is reached after shorter impinging times. The behaviour of the silicon radiation is inverse to that of sodium and oxygen. Rock salt, vapour deposited by aluminium or carbon, will be recommended as Na standard. Using point measurements quantitative analyses are possible only with reserve

while line scans lead to constant X-ray intensities. Intensities nearby the theoretical values are obtained if the scanning speed exceeds $80 \mu\text{m}/\text{min}$, while area scans do not improve the analysis in comparison to line scans.

The temperature of the irradiated spot of the specimen is found to be approximate 1000 K. To clarify the changes in Na X-ray intensity, the behaviour of Na species in the glasses are discussed taking into account Na bonding effects, Na_2O evaporation, mixing gap of solid glasses, Na^+ diffusion following the gradient of concentration and electrical field as well as topographical variations of the specimen. In extension of Lineweaver's theory the increasing Na intensity can be explained. The Na ions diffuse in the electron induced electrical field in different directions depending on the Na_2O content and the temperature of the analyzed spot.

Analyse de verres contenant du sodium à l'aide d'une microsonde de Castaing

On rapporte les valeurs optimales des paramètres pour l'analyse de sodium à l'aide d'une microsonde de Castaing et on discute un mécanisme d'interprétation du comportement instationnaire et irréversible de l'intensité de la ligne X du sodium ainsi par du silicate. Utilisant des verres homogènes de composition connue l'expérience a montré que l'intensité mesurée de l'émission du sodium diminue tout d'abord de façon considérable. Si la durée de la radiation de l'échantillon croît, cette intensité disparaît complètement dans le cas d'un verre de faible contenu en Na_2O . Pour un verre avec 25 % de Na_2O on observe après quelques minutes une réaugmentation de cette intensité, qui peut dépasser la valeur théorique attendue de plus qu'un facteur trois pour des verres avec 38 % de Na_2O . Le minimum d'intensité atteint après un délai d'autant plus court que l'énergie du rayon d'électron est plus élevée. Le rayonnement d'oxygène se comporte de façon semblable, celui du silicium de façon inverse. Il est

conseillé d'utiliser comme étalon NaCl couvert d'aluminium ou de carbone. Telles analyses ponctuelles ne permettent des analyses quantitatives que sous quelques réserves, des analyses de lignes fournissent une intensité d'émission constante. L'intensité s'approche le plus de la valeur théorique si la vitesse de balayage est plus grande que $80 \mu\text{m}/\text{min}$. Une analyse de l'aire n'apporte pas d'amélioration.

L'estimation théorique de la température locale de l'endroit analysé mène à une valeur de 1000 K. Pour l'interprétation de la variation temporelle de l'intensité de la ligne K du sodium on discute l'effet de la migration de l'ion Na^+ dans les gradients de concentration et du champ électrique. Un élargissement du modèle de Lineweaver permet l'explication de la réaugmentation de l'intensité. Les ions Na^+ migrent dans le champ électrique induit par les électrons tandis que la direction de migration peut changer en fonction de la concentration en Na_2O et de la température de l'endroit d'analyse.

1. Einsatz der Mikrosonde zur lokalen Elementaranalyse von Festkörpern

Die Kombination der Techniken der Röntgenspektrometrie mit der Elektronenmikroskopie macht die Elektronenstrahlmikrosonde zu einem geeigneten Instrument für die lokale Elementaranalyse von Festkörpern. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß ein Elektronenstrahl im Energiebereich um 20 keV mit Hilfe eines Linsensystems auf Durchmesser bis herab zu 10 nm auf die zu analysierende Probenstelle fokussiert wird. Aus der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe, die sich in Emission von Röntgenstrahlen, rückgestreuten und sekundären Elektronen sowie durch Beugung von Elektronen und Röntgenquanten und Kathodenlumineszenz äußert, lassen sich Informationen über die lokale Verteilung der Elemente und Phasen sowie über die Struktur und Topografie des Festkörpers gewinnen (z. B. [1]).

Die Kenntnis der Wellenlängen der emittierten charakteristischen Röntgenstrahlen gestattet nach dem Moseley-Gesetz die Bestimmung der Ordnungszahlen der vorhandenen Elemente in der Probe. Weiterhin ist nach Castaing in erster Näherung das Verhältnis $k = I/I_0$ der gemessenen Strahlungsintensität I eines Elementes der Probe, bezogen auf die Intensität I_0 des reinen Elementes, proportional dem Massegehalt des betreffenden Elementes in der Probe. Neben solchen quantitativ auswertbaren Punktanalysen wird häufig das Abtasten mit dem Elektronenstrahl längs einer ausgewählten Wegstrecke auf der Probe (line scan) bzw. das Abrastern einer Fläche (area scan) bevorzugt.

2. Verhalten natriumhaltiger Glasproben bei der Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Mehrzahl der Festkörper, insbesondere Metalle und Legierungen, feuerfeste Materialien und die meisten Minerale, weisen unter dem Elektronenstrahl praktisch keine Veränderungen auf. Bei Kristallwasser enthaltenden Salzen führt die Elektronenstrahlmikroanalyse dagegen zur Dehydratisierung, bei vielen organischen Verbindungen zur Pyrolyse und bei manchen Substanzen zum partiellen Aufschmelzen. Bei alkalihaltigen Silicaten, also auch bei Gläsern, fällt auf, daß sich die Röntgenintensität der vorhandenen Elemente mit zunehmender Bestrahlungsdauer kontinuierlich ändert. Damit ist nicht einmal eine qualitative Analyse möglich.

Bereits Mitte der sechziger Jahre wurde beobachtet [2 bis 4], daß aus Glasproben die Natrium- und Kalium-Röntgenemission mit der Zeit stark abnimmt und sogar vollständig verschwinden kann. Diese Alkali-Röntgenintensitätsminderung bewirkt eine entsprechende Änderung der Röntgenimpulsrate der übrigen Elemente in den Glasproben [5 bis 7]. Der Betrag der Intensitätsänderung hängt vom Alkaligehalt der Glasprobe ab. Verschiedentlich wurde im Falle hoher Na_2O -Konzentration auch ein Anstieg der Natrium-Röntgenimpuls-

Tabelle 1. Zusammensetzung der verwendeten Modellgläser (Massegehalt in %)

Oxid	G 14	G 22	G 25	G 38	G 55
SiO_2	69,09	77,50	75,00	61,40	44,40
BaO	11,58	—	—	—	—
ZnO	6,15	—	—	—	—
U_3O_8	0,13	—	—	—	—
Na_2O	14,05	22,50	25,00	38,60	55,60
Na	10,42	16,70	18,50	28,60	41,20

rate beobachtet [8 bis 10]. Offensichtlich läßt sich eine Änderung der Impulsraten nur dann gering halten, wenn mit niedriger Beschleunigungsspannung, kleinem Probenstrom und mit großem Strahldurchmesser gearbeitet wird, d. h. die Energie des Elektronenstrahls gegenüber den üblichen Arbeitsbedingungen der Mikroanalyse erheblich reduziert wird.

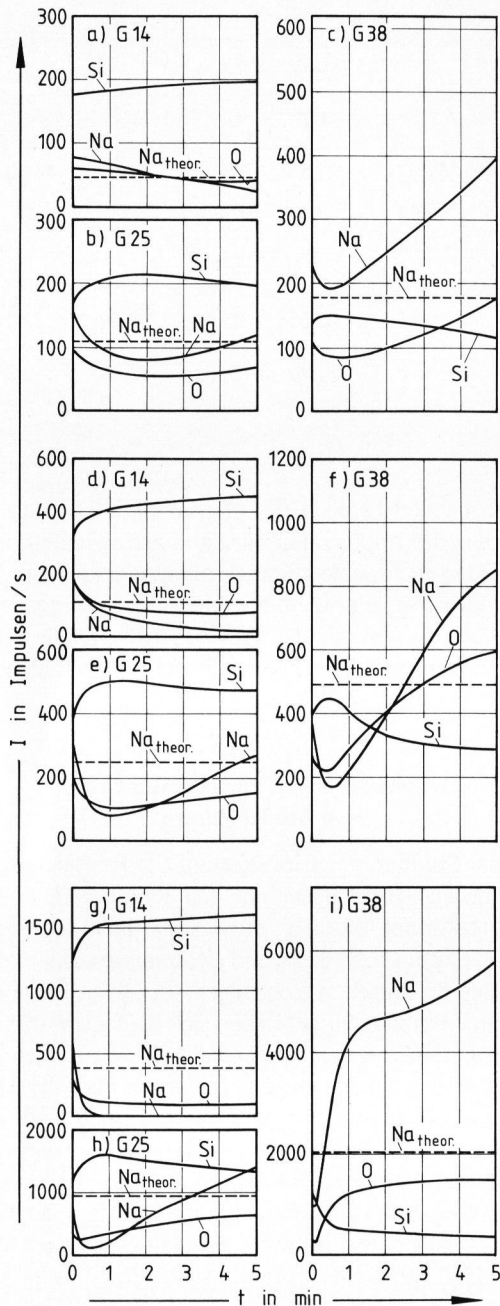
3. Untersuchungen zur Natriumanalyse von Modellgläsern

Zum Studium der Einflüsse auf die Röntgenimpulsrate wurden Modellgläser mit den Kurzbezeichnungen G 14 (National Bureau of Standards, Washington (USA)), G 22, G 25, G 38 und G 55 ausgewählt. Tabelle 1 zeigt die durch naßchemische Analyse bekannten Zusammensetzungen, aus denen sich die zu erwartenden Röntgenimpulsraten entsprechend den Massegehalten des betreffenden Elementes in der Probe über die Theorie bestimmen lassen. Die angewandte, heute zumindest für schwerere Elemente als ^{13}Al allgemein akzeptierte Korrekturrechnung berücksichtigt die Matrixeffekte der Absorption, des Atomnummerneinflusses und der Fluoreszenz auf die primär erzeugte Röntgenstrahlung [11].

3.1. Zur Frage eines Natrium-Vergleichsstandards

Eine quantitative Analyse erfordert die Kenntnis der Röntgenintensität aus einer stabilen Substanz bekannter Zusammensetzung, gemessen unter identischen Bedingungen im Vergleich zur Probe. Ein solcher Vergleichsstandard ist für das Element Natrium, das selbstverständlich nur als eine seiner Verbindungen vorgegeben werden kann, bisher nicht vereinbart. Um Abweichungen zwischen Messung und Theorie möglichst gering zu halten, sollten Struktur und Zusammensetzung von Standard und Probe ähnlich sein [3, 11 und 12]. Für Glasanalysen wären deshalb Oxidstandards zweckmäßig; doch kann ihre Stabilität unter dem Elektronenstrahl nicht gewährleistet werden.

Die Untersuchung der verschiedensten Natriumverbindungen zeigte, daß aus Steinsalz NaCl die Natrium-



Bilder 1a bis i. Röntgenimpulsrate I von Natrium, Silicium und Sauerstoff als Funktion der Bestrahlungszeit t aus den Glasproben G 14, G 25 und G 38 mit Na_2O -Massengehalten von 14; 25 und 38 %. Strom der von der Probe abgeleiteten Elektronen (Probenstrom)

- a) bis c) $J = 2,5 \text{ nA}$,
 d) bis f) $J = 6 \text{ nA}$,
 g) bis i) $J = 23 \text{ nA}$.

Impulsrate über mehrere Minuten konstant bleibt. Aus dem Studium der Natrium-Emissionsspektren ersieht man, daß beim ionengebundenen NaCl gegenüber dem vorwiegend kovalent vernetzten Silicat keine sogenannte chemische Verschiebung auftritt. Damit bietet sich kristallines NaCl als Vergleichsstandard an, zumal es leicht beschaffbar und gut zu handhaben ist. Steinsalz wurde

deshalb für die Ermittlung der Parameter bei der Mikrobereichsanalyse von Natrium herangezogen.

Bei der verwendeten Mikrosonde vom Typ JEOL JXA-50A¹⁾ mit einem Abnahmewinkel der Röntgenstrahlen von 35° wird eine maximale Impulsausbeute bei einer Beschleunigungsspannung von 17 kV gefunden. Um Aufladungserscheinungen und damit ein Hin- und Herspringen des Elektronenstrahls auf den elektrisch nicht leitenden Proben zu vermeiden und um gleichzeitig die entstehende Wärme abzuführen, werden Probe und Standard simultan mit einer mindestens 10, besser 30 nm dicken Aufdampfschicht versehen [13], die über eine Schwingquarz-Schichtdickenmessung kontrolliert wird. Als Bedampfungsmaterialien eignen sich Aluminium und Kohlenstoff. Die Absorption der K-Strahlung von Natrium in diesen Elementen sowie der Verlust an Primärelektronen infolge Elektronenrückstreuung sind vernachlässigbar.

3.2. Einflußgrößen auf die zeitliche Änderung der Natrium-Röntgenintensität bei Punktanalysen

An Hand der Glasproben G 14, G 25 und G 38 sind in den Bildern 1a bis i die gemessenen neben den theoretisch zu erwartenden Natrium-Impulsraten in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wiedergegeben. Ergänzend sind die Sauerstoff- und Silicium-Impulsraten mit aufgenommen. Die Proben waren mit einer etwa 10 nm dicken Aluminiumschicht bedampft, die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug 15 kV. Als gemeinsames Charakteristikum wird erkannt, daß die Natrium-Impulsrate ein Minimum durchläuft, das für jede der Glasproben nach einer anderen Zeit auftritt. Die Bestrahlungszeit, die dem Minimum zugeordnet ist, wird um so kürzer, je höher die Natriumkonzentration der Probe ist. Bei geringem Natriumgehalt erscheint das Minimum der Impulsrate stark verbreitert.

Aus dem Vergleich der neun Diagramme zum zeitlichen Verhalten der Natrium-Röntgenintensitäten wird der in gleicher Richtung wirkende Einfluß von zunehmendem Na_2O -Gehalt und steigender Leistungsdichte deutlich. Dabei ist unter Leistungsdichte die Energie (Strahlstrom \times Beschleunigungsspannung) der pro Zeiteinheit auf das Analysengebiet treffenden Primärelektronen zu verstehen. Bei etwa konstantem Durchmesser des Elektronenstrahls von 50 nm wird als relatives Maß der Leistungsdichte der Probenstrom J , d. h. der von der Probe zur Erde abgeleitete Elektronenstrom, herangezogen. Das von der Natrium-Röntgenintensität durchlaufene Minimum tritt zeitlich um so früher ein und ist um so schärfer, je höher der Na_2O -Gehalt und je höher der Probenstrom eingestellt sind. Das Verhalten einer Probe mit hohem Na_2O -Gehalt bei geringem Probenstrom (Bild 1c) gleicht demnach ziemlich genau dem einer Probe mittleren Na_2O -Gehaltes bei hoher Stromstärke (Bild 1h). Bei der Probe G 14 mit geringem Na_2O -

¹⁾ Leihgabe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg.

Anteil kann das Intensitätsminimum abhängig vom Probenstrom innerhalb von 1 min (Bild 1g) oder erst nach längeren Zeiten (Bild 1a) erreicht werden, ohne daß die Intensität wieder ansteigt. Dagegen wird bei Gläsern mit hohem Na₂O-Anteil und großer Stromstärke (Bilder 1h und i) ein starker Anstieg der Natrium-Röntgenintensität beobachtet. Abgesehen von der Probe G 14 übertrifft die Natrium-Röntgenintensität spätestens nach 5 min Bestrahlungszeit die nach der Korrekturtheorie vorausberechnete Intensität teilweise sogar um das 3fache! Das zugehörige Intensitätsminimum, das bereits nach wenigen Sekunden vorhanden ist, kann nur bei sorgfältiger Registrierung erfaßt werden.

Die Veränderungen, die natriumhaltige Silicate während der Punktanalyse erfahren, sind irreversibel. Bild 2 soll demonstrieren, wie sich die chemische Zusammensetzung der Analysenstelle im Vergleich zur Umgebung nach einer vorgegebenen Bestrahlungszeit verändert hat. Die Natrium-, Silicium- und Sauerstoff-Röntgenintensitäten korrespondieren dabei mit dem Wert, den man aus Aufzeichnungen der Art der Bilder 1a bis i nach der entsprechenden Bestrahlungszeit ablesen kann. Die Elementaranalyse der veränderten Probenstelle wurde mit Hilfe einer Linienabtastung (line scan) erhalten, indem die Probe mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 80 µm/min unter dem Elektronenstrahl bewegt wurde.

3.3. Linienanalysen der Silicatproben bei verschiedenen motorischen Vorschubgeschwindigkeiten der Probe unter dem Elektronenstrahl

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß eine quantitative Bestimmung der Natriumkonzentration aus homogenen Glasproben über Punktanalysen nicht möglich ist. Selbst bei Einhaltung einer niedrigen Leistungsdichte des Elektronenstrahls, die eigentlich aber keine ausreichende Impulsstatistik mehr gestattet, tritt eine Änderung der Natrium-Röntgenimpulsrate auf. Mehr Erfolg wird von einer Linienabtastung, dem line scanning, erwartet. Die motorische Vorschubgeschwindigkeit, mit der die Probe unter dem Elektronenstrahl bewegt wird, sollte dabei so gewählt werden, daß keine Änderung der Natrium-Röntgenimpulsrate mehr zu beobachten ist. Dem vorhandenen Vorschubmotor wurden Getriebe mit Geschwindigkeiten von $u=20, 40, 80$ und $100 \mu\text{m}/\text{min}$ zwischengeschaltet. Zur Analyse wurde eine Probenstelle aufgesucht, augenblicklich der Probenvorschub eingerastet und die Röntgenintensität registriert. In den Bildern 3a bis c sind nun die auf den NaCl-Standard normierten Natrium-Röntgenintensitäten aus drei Proben in ihrer zeitlichen Abhängigkeit wiedergegeben. Als Vergleich sind sowohl die Natrium-Röntgenintensität bei der Punktanalyse (Vorschub $u=0$) und der theoretisch zu erwartende k -Wert mit aufgenommen. Aus den Diagrammen geht hervor, daß nach spätestens 1 bis 2 min Scan-Zeit eine konstante Röntgenintensität gefunden wird, deren Betrag von der

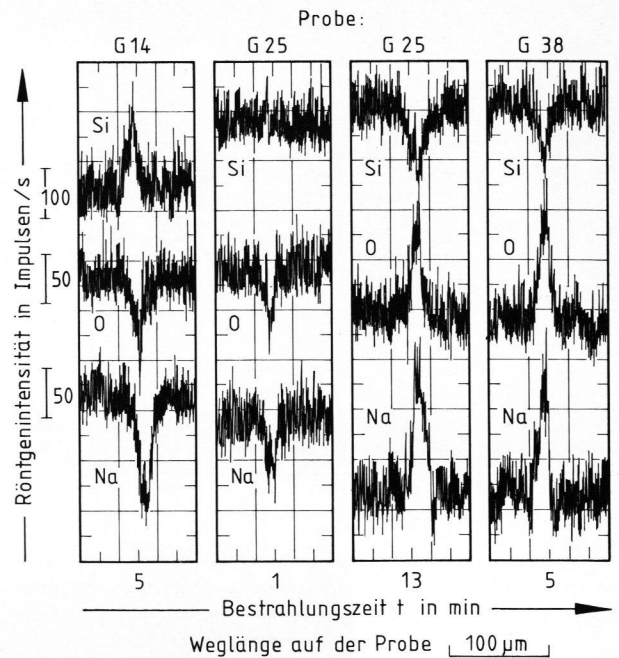
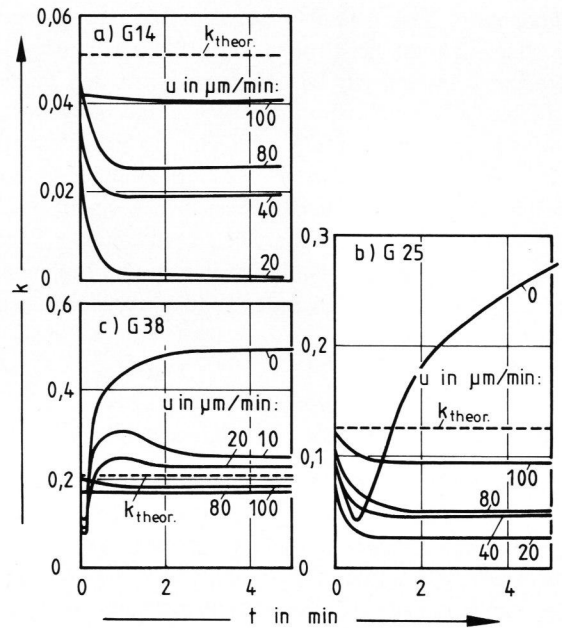


Bild 2. Nach einer Punktanalyse von 1; 5 bzw. 13 min Bestrahlungszeit veränderte Natrium-, Silicium- und Sauerstoff-Röntgenintensität der Proben G 14, G 25 und G 38 im Vergleich zur unbeeinflussten Umgebung der Analysenstelle.



Bilder 3a bis c. $k(\text{Na})$ -Wert, d. h. Impulsrate I der Natrium-Röntgenstrahlung aus der Probe bezogen auf die Impulsrate I_0 des Natriumanteils im Standard NaCl als Funktion der Bestrahlungszeit t . Parameter ist die motorische Vorschubgeschwindigkeit u der Probe. Probenstrom $J=45 \text{ nA}$. a) Probe G 14, b) Probe G 25, c) Probe G 38.

motorischen Vorschubgeschwindigkeit der Probe abhängt. Bei den höchsten Geschwindigkeiten von 80 und $100 \mu\text{m}/\text{min}$ kommt man dabei dem zu erwartenden k -Wert am nächsten.

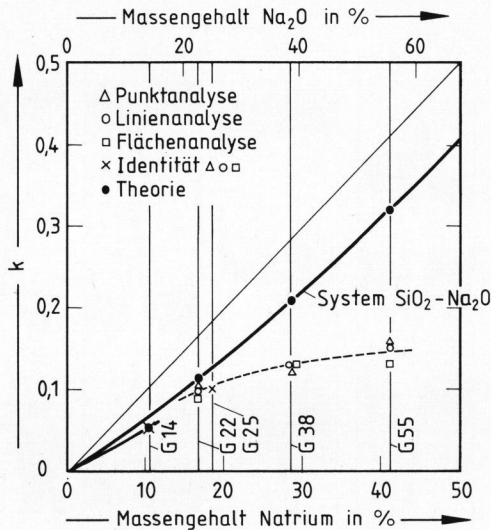


Bild 4. Aus Punkt-, Linien- und Flächenanalysen bestimmte Relativröntgenintensitäten k_{exp} im Vergleich zu den theoretisch erwarteten $k_{\text{theor.}}$ in Abhängigkeit vom Massegehalt Natrium (in %) der Glasproben G 14 bis G 55 nach Tabelle 1.

3.4. Flächenanalysen von Glasproben

Alternativ zu den Linienanalysen wurde die Flächenabrasterung von Gläsern in Betracht gezogen, die allerdings nur bei Proben mit größeren homogenen Bereichen sinnvoll ist. Die Messungen an den Proben G 14 bis G 55 erfolgten in der Weise, daß die während einer Abrasterzeit von 225 s aus einem Probenfeld von $(120 \times 90) \mu\text{m}^2$ emittierten Natrium-Röntgenquanten gezählt wurden. Die analoge Messung an einem NaCl-Standard diente als Referenz. Die so erhaltenen k -Werte stimmen im wesentlichen mit den Punkt- und Linienanalysen überein und sollen im folgenden verglichen werden.

3.5. Vergleich und Wertung der Punkt-, Linien- und Flächenanalysen

Um eine Übersicht zu gewinnen, wurden die Glasproben (Tabelle 1) unter korrespondierenden Bedingungen (Anregungsenergie 15 keV, Probenstrom 10 nA, Dicke der Aluminium-Aufdampfschicht 33 nm) nach den drei Analysetechniken nochmals untersucht. Zur Ermittlung des k -Wertes wurde bei den Punktanalysen die Anfangsintensität bei der Bestrahlungszeit $t = 0$ verwendet, bei den Linienanalysen diejenige bei 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ Vorschubgeschwindigkeit, und bei den Flächenanalysen wurde wie in Abschnitt 3.4. beschrieben vorgegangen. Die Ergebnisse sind dem theoretisch zu erwartenden k -Wert für die fünf Modellgläser in Bild 4 gegenübergestellt.

Während die $k_{\text{theor.}}$ -Werte der Proben G 22 bis G 55 auf der Korrekturkurve des Systems SiO₂-Na₂O zu liegen kommen, wird $k_{\text{theor.}}$ der Probe G 14 zu einem kleineren Wert abweichen auf Grund der höheren Absorp-

tion durch den Anteil schwerer Oxide (Tabelle 1). Aus Bild 4 ist zu ersehen, daß die Analyse der Probe G 14 nach allen drei Techniken die bekannte Zusammensetzung wiedergibt. Die Übereinstimmung gilt für den Bereich bis 15 % Na, in welchen auch die meisten technischen Gläser fallen. Tatsächlich wird man allerdings von einer Punktanalyse absehen, weil die Bestimmung der Na₂O-Konzentration die oft unsichere Anfangs-Röntgenintensität erfordert. Eine Flächenanalyse entspricht wiederum nicht mehr der Definition einer Mikroanalyse und sollte daher nur bei weitgehend homogenen Proben Einsatz finden. Mit der Linienanalyse bei Vorschubgeschwindigkeiten um 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ lassen sich noch am ehesten quantitative Aussagen treffen. Inhomogenitäten bis herunter zu 10 μm werden dabei noch aufgelöst.

In der Praxis der quantitativen Natriumanalyse wird man ähnlich wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ohnehin eine Eichreihe von Proben bekannten Na₂O-Gehaltes aufstellen und deren Natrium-Röntgenintensitäten mit den Intensitäten aus den unbekanntenen Proben vergleichen. Die erforderlichen konstanten Röntgenintensitäten lassen sich hierbei nur durch eine sorgfältige Abstimmung von Leistungsdichte des Elektronenstrahls und der Vorschubgeschwindigkeit der Probe garantieren. Es ist allerdings eine Ermessensfrage, ob bei den hohen Scan-Geschwindigkeiten noch von einer Mikrobereichsanalyse im strengsten Sinne gesprochen werden darf.

4. Erklärung der zeitlichen Änderung der Natrium-Röntgenintensität

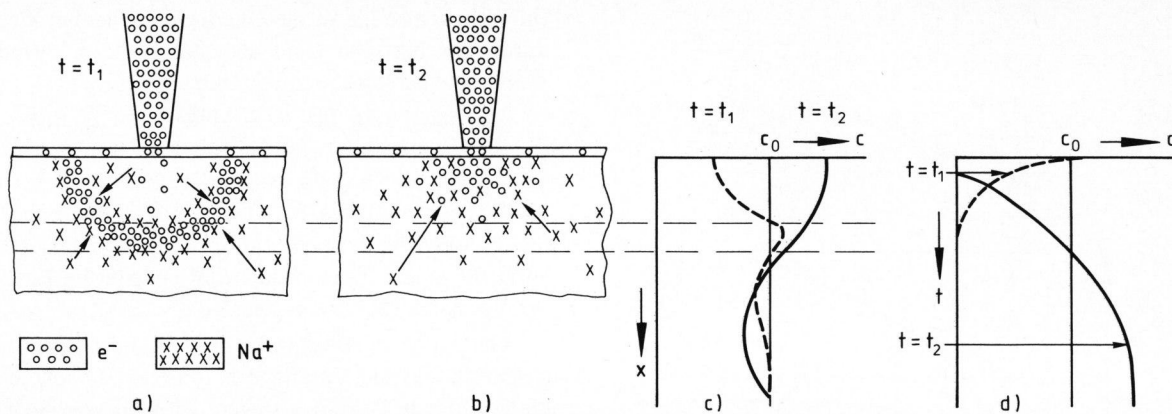
4.1. Thermische Wirkung des Elektronenstrahls

Die kinetische Energie der Elektronen wird beim Auftreffen auf eine Probenstelle überwiegend in Form von Wärme abgegeben. Die lokale Temperaturerhöhung muß dabei um so größer ausfallen, je höher die Energiedichte des Elektronenstrahls und je schlechter die Wärmeleitfähigkeit des Probenmaterials sind. Im Einklang mit der Literatur [14 bis 16] wurde in [17] gezeigt, daß unter praxisnahen Bedingungen bei Glasproben Temperaturen von rund 1000 K im Analysenvolumen auftreten können.

4.2. Veränderung der analysierten Probenstelle und Auswirkungen auf die Natrium-Mikroanalyse

Der zeitliche Verlauf der Natrium-Röntgenimpulsrate deutet darauf hin, daß beim Bestrahlen einer natriumhaltigen Glasprobe Vorgänge eintreten, die eine anfängliche Abnahme und nachfolgende Zunahme der Natriumkonzentration im Analysenvolumen bewirken. Zur Erklärung der Änderung der Natrium-Röntgenimpulsrate, die nicht zwangsläufig aus einer Änderung des Na₂O-Gehaltes resultieren muß, soll eine Reihe von Hypothesen angeführt werden:

a) Einfluß der Bindungsverhältnisse des Natriums im NaCl und in den Silicaten auf die Energielage der K-



Bilder 5a bis d. Zur Erklärung der zeitlichen Änderung der Natrium-Röntgenintensität bei Elektronenbestrahlung von Gläsern. a) Bildung einer elektronenreichen Halbkugelschale mit Wanderung der Natriumionen im elektrischen Feld; b) Bildung einer elektronenreichen Halbkugel infolge erhöhter elektrischer Leitfähigkeit und Wanderung der Natriumionen im elektrischen Feld; c) Verlauf der Natriumkonzentration c in Abhängigkeit von der Probeniefe x ; d) Abhängigkeit der Natriumkonzentration c von der Bestrahlungszeit t .

Emissionslinie von Natrium. Eine solche sogenannte chemische Verschiebung würde bei konstant auf die Natriumlinie eingestelltem Spektrometer zu Fehlanalysen führen [4 und 18]. Ein „chemical shift“ war experimentell jedoch nicht nachweisbar.

b) Selektives Abdampfen des leicht flüchtigen Na₂O infolge lokaler Temperaturerhöhung [3 und 19]. Hierüber ist lediglich eine zeitliche Abnahme der Natriumintensität erklärbar.

c) Topografische Veränderung der Analysenstelle [8 und 16]. Bei der Ausbildung eines Kraters werden infolge des aufgeworfenen Randes die Weglängen der Natrium-Röntgenquanten aus der Probeniefe bis zum Verlassen der Oberfläche verändert [20]. Nimmt mit der Bestrahlungszeit der Kraterdurchmesser zu, dann ist durch diesen Geometrieinfluss zunächst eine größere, später eine kleinere Absorptionsweglänge gleichbedeutend mit einem Intensitätsabfall, gefolgt von einem Anstieg, vorstellbar.

d) Entmischung der Glasschmelze an der Analysenstelle und Ausbildung von Phasen unterschiedlichen Na₂O-Gehaltes [21]. Mit einem partiellen Aufschmelzen am Strahlauftreffort muß gerechnet werden, da nach mikroskopischen Beobachtungen die Aufdampfschicht oftmals zerstört wird und so durch die verschlechterte Wärmeableitung der Schmelzpunkt des Glases überschritten wird. Das Phasendiagramm SiO₂-Na₂O [21] enthält im festen Bereich eine Mischungslücke bei Na₂O-Gehalten von etwa 2 bis 20 %. Eine solche Phasentrennung wird mit der Mikroanalyse allerdings nicht aufgelöst.

e) Wanderung der in Gläsern sehr leicht beweglichen Natriumionen in einem elektrischen Feld, das von den eingestrahlenen Elektronen erzeugt wird. Als Erklärung der Natrium-Intensitätsabnahme haben Lineweaver [4] und später Vassamillet und Caldwell [9] eine Na⁺-Diffusion unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes vorgeschlagen. Die auf die Probenoberfläche treffenden Elek-

tronen verlieren auf ihrem Weg durch den Festkörper sukzessive Energie und erreichen schließlich eine Halbkugelschale, die man sich um den Auftreffort des Strahls vorstellen muß. Von hier aus ist eine Abwanderung zum Probenrand und Entladung zur Erde durch die schlechte elektrische Leitfähigkeit des Glases außerordentlich erschwert. Damit baut sich zwischen der negativ geladenen Halbkugelschale und dem Strahlauftreffort ein elektrisches Feld auf, das eine Wanderung der Natriumionen aus dem Analysenvolumen heraus verursacht. Bei Lineweavers Experimenten an Gläsern mit maximal 15 % Na₂O erfolgte offensichtlich kein Intensitätsanstieg.

4.3. Erweiterte Hypothese der Na⁺-Wanderung in elektronenbestrahlten Gläsern

Das induzierte elektrische Radialfeld besteht nicht nur zwischen der elektronenreichen Halbkugelschale und dem Strahlauftreffort, sondern wirkt auch gleichermaßen aus dem Analysenvolumen in eine Richtung nach außen (Bild 5a). Zum gemessenen anfänglichen Natrium-Intensitätsabfall liefert dieser zusätzliche Antransport von Natriumionen aus Bereichen außerhalb des Analysenvolumens zur Halbkugelschale zunächst keinen Beitrag. In Bild 5c ist gestrichelt der nach der Zeit $t = t_1$ vermutete Konzentrationsverlauf mit der Probeniefe x skizziert. Bei Proben mit geringem Na₂O-Gehalt (z. B. G 14) werden zeitliche Intensitätsabnahmen wie in Bild 5d (gestrichelte Kurve) gemessen.

Bei weiterer Einwirkung des Elektronenstrahls steigt die Temperatur im Analysenvolumen an, wodurch die Leitfähigkeit für elektrisch geladene Teilchen erhöht wird. Die in den Festkörper eingeschossenen Elektronen werden dadurch beweglicher, so daß die anfänglich ausgebildete elektronenreiche Halbkugelschale nach und nach in eine solche von Halbkugelgeometrie mit ausgeglichener Elektronenverteilung übergeht (Bild 5b). Die im Anfangsstadium in die Halbkugelschale aus beiden

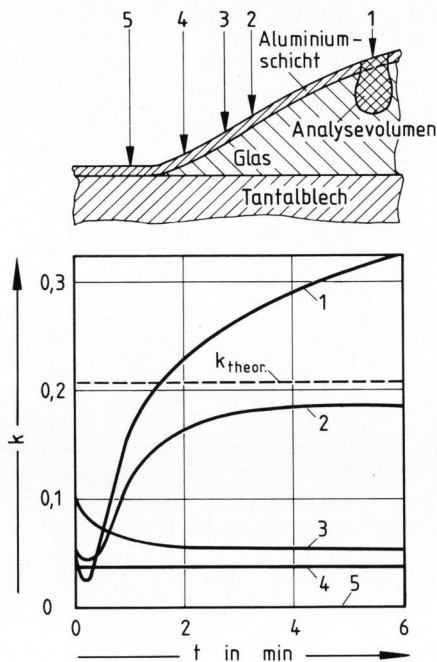


Bild 6. Analyse einer Dünnschicht der Glasprobe G 38 an den Stellen 1 bis 5.

Raumrichtungen angewandten Natriumionen können nun das ganze Analysenvolumen besetzen, so daß nach einer gewissen Zeit die ursprüngliche Natriumkonzentration der Probe nicht nur erreicht, sondern sogar überschritten wird. Den vermuteten Natrium-Konzentrationsverlauf mit der Probentiefe x nach einer Zeit $t = t_2$ zeigt Bild 5c, während Bild 5d die Konzentrationsänderung mit der Meßzeit enthält. Die Überlagerung des zeitlichen Natrium-Konzentrationsverlaufes in der 1. Phase (gestrichelt) und der 2. Phase (ausgezogen) führen zu den mit der Mikrosonde registrierten Diagrammen (Bild 1a bis i).

Wird die zeitliche Änderung der Sauerstoff-Röntgenstrahlung, deren Verlauf analog dem der Natrium-

Impulsrate ausfällt, in die Überlegungen einbezogen, so dürfte das Na^+ -Ion nicht als „nacktes“ Ion wandern, sondern Sauerstoffionen mit sich ziehen [22].

Voraussetzung für den Ablauf der 2. Phase mit einem Wiederanstieg der Natriumkonzentration ist ein ausreichender Na_2O -Gehalt der Probe, der sicher über 14 % liegen muß. Bei Na_2O -Massengehalten von 25 % hat die Aktivität der Natriumionen bereits den kritischen Wert für eine Diffusion nach der erweiterten Lineweaver-Vorstellung überschritten.

Gelingt es, die Glasprobe hinreichend dünn auf eine elektrisch leitende Unterlage zu bringen, so sollten sich die genannten Vorgänge wegen der verbesserten Ableitung in nur beschränktem Umfange abspielen. In einem abschließenden Experiment wurde deshalb das Glas G 38 auf Tantalblech aufgeschmolzen und im Bereich des ausgespreiteten Tropfenrandes an einigen Stellen einer Punktanalyse mit NaCl als Standard unterzogen (Bild 6). An der Stelle 1 wird ein zeitlicher Verlauf der Natrium-Röntgenintensität gemessen, wie er für Massivproben bereits diskutiert wurde. Die Stelle 2 dürfte mit 5 bis $10 \mu\text{m}$ Dicke immer noch etwas dicker als die Tiefenausdehnung des Anregungsvolumens sein und somit zu dem typischen Intensitätsverlauf führen. Die Erwartung, daß die Impulsrate den aus der Konzentration berechneten Wert erreicht, wird tatsächlich bestätigt. An der Stelle 3 oder gar an Stelle 4 wird das Anregungsvolumen bereits in das Tantalsubstrat ragen und so eine entsprechend geringere Natrium-Röntgenemission verursachen, die nicht mehr mit dem $k_{\text{theor.}}$ -Wert vergleichbar ist. Darüber hinaus werden die den Aufbau des elektrischen Feldes bewirkenden Elektronen über die Tantalunterlage abfließen. Wie erwartet, zeigt die Natrium-Röntgenintensität einen zeitlich konstanten Verlauf.

Eine quantitative Analyse natriumhaltiger Gläser scheint mit dieser Dünnschichtmethode grundsätzlich möglich zu sein. Doch wird in der Praxis das Auffinden der für die beschriebenen Punktanalysen geeigneten Schichtdicke zu unsicher und aufwendig sein.

5. Literatur

- [1] Weisweiler, W.: Festkörper-Analyse: Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse, speziell der leichten Elemente Bor bis Fluor. GIT Fachz. Lab. **22** (1978) S. 488–492.
- [2] Varshneya, A. K.; Cooper, A. R. und Cable, M.: Changes in composition during electron microprobe analysis of $\text{K}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ glass. J. appl. Phys. **37** (1966) S. 2199.
- [3] Kurat, G. und Arlt, H. H.: Zur Analyse silikatischer Minerale mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde. Mikrochim. Acta (1966) Suppl. I, S. 222–231.
- [4] Lineweaver, J. L.: Oxygen outgassing caused by electron bombardment of glass. J. appl. Phys. **34** (1963) S. 1786–1791.
- [5] Estour, H.: Observations sur l'analyse par microsonde de certains éléments dans des verres. J. Microscopie **9** (1970) S. 288–295.
- [6] Estour, H.: Mikroanalyse von Glas mit der Elektronenstrahlmikrosonde und Bestimmung von Natrium. Glastechn. Ber. **45** (1972) S. 499–504.
- [7] ElGoresy, A.: Problematik der quantitativen und qualitativen Mikrosondenanalyse. Vortrag auf: Lehrgang: Röntgenspektroanalyse und Mikrosondentechnik. Techn. Akademie Esslingen 1977.
- [8] Borom, M. P. und Hannemann, R. E.: Local compositional changes in alkali silicate glasses during electron microprobe analysis. J. appl. Phys. **38** (1967) S. 2406–2407. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 427.]
- [9] Vassamillet, L. F. und Caldwell, V. E.: Electron-probe microanalysis of alkali metals in glasses. J. appl. Phys. **40** (1969) S. 1637–1643. [Ref. Glastechn. Ber. **44** (1971) R71-0841.]
- [10] Butt, C. R. M. und Vigers, R. B. L.: Rapid increase of sodium count rates during the electron microprobe analysis of sepiolite. X-Ray Spectrometry **6** (1977) S. 144–148.
- [11] Weisweiler, W.: Elektronenstrahl-Mikroanalyse von Kohlenstoff. Teil V. Quantitative Analyse von Carbiden. Mikrochim. Acta (1975) Suppl. II, S. 179–194.

- [12] Sweetman, T. R. und Long, J. V. P.: Quantitative electron-probe microanalysis of rock-forming minerals. *J. Petrology* **10** (1969) S. 314–351.
- [13] Weisweiler, W.: Elektronenstrahl-Mikroanalytik elektrisch nichtleitender Proben leichter Elemente am Beispiel von Oxiden. *Arch. Eisenhüttenwes.* **45** (1974) S. 287–295. [Ref. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) 75R0050.]
- [14] Friskney, C. A. und Haworth, C. W.: Heat-flow problems in electron-probe microanalysis. *J. appl. Phys.* **38** (1967) S. 3796–3798.
- [15] Almasi, G. S.; Blair, J.; Ogilvie, R. E. u. a.: A heat-flow problem in electron-beam microprobe analysis. *J. appl. Phys.* **36** (1965) S. 1848–1854.
- [16] Dudek, H. J.: Effekte an Tafelglas und Messung durch fokussierte Elektronenstrahlen. Univ. Karlsruhe, Diss. 1970.
- [17] Dudek, H. J.: Blasenbildung in Glas bei Elektronenbestrahlung. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 10–12.
- [18] Dudek, H. J.: Durch Ladungszufuhr bedingte Effekte in Tafelglas bei Elektronenbestrahlung. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) S. 10–13.
- [19] Weisweiler, W. und Neff, R.: Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse natriumhaltiger Gläser. *Mikrochim. Acta.* (1979) Suppl. 8, S. 475–492.
- [20] Weisweiler, W.: Elektronenstrahl-Mikroanalyse von Kohlenstoff. Teil III. Vergleich der Röntgenemissionsprofile aus Probe und Standard am Beispiel von Carbiden. *Mikrochim. Acta* (1975) Suppl. I, S. 611–626.
- [21] Sanders, D. M. und Schaeffer, H. A.: Reactive vaporization of soda-lime-silica glass melts. *J. Amer. ceram. Soc.* **59** (1976) S. 96–101.
- [22] Weisweiler, W.: Elektronenstrahl-Mikroanalyse von Kohlenstoff. Teil IV. Einfluß der Probenporosität auf die Röntgenintensität. *Mikrochim. Acta* (1975) Suppl. II, S. 161–178.
- [23] Hinz, W.: Silikate. Berlin: VEB Verl. Bauwes. 1971. Bd. 1: S. 170–176, Bd. 2: S. 132–133.
- [24] Cooper, A. R. und Varshneya, A. K.: Diffusion in the system $K_2O-SrO-SiO_2$: I, Effective binary diffusion coefficients. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 103–106.