

УДК 537.533.35:53.072

Новый способ расчета матричных поправок в рентгеноспектральном микроанализе

Н. Н. Михеев, М. А. Степович, Е. В. Широкова

Представлен метод расчета поправки на поглощение рентгеновского характеристического излучения при количественном рентгеноспектральном микроанализе, основанный на новом методе расчета функции распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения $\varphi(\rho z)$.

PACS: 29.30.Dn

Ключевые слова: количественный рентгеноспектральный микроанализ, матричные поправки, характеристическое рентгеновское излучение.

Введение

Современные электронно-зондовые микроанализаторы комплектуются фирменным программным обеспечением, в которое входит программа для учета матричных эффектов.

Учет матричных эффектов, применяемый для коррекции неисправленных содержаний, выражается в виде ряда независимых факторов: поправкой на поглощение рентгеновского излучения, поправкой на торможение и на обратное рассеяние электронов, а также поправкой на флуоресценцию. Если по отношению к нахождению последней поправки на сегодняшний день особых разногласий нет, то по отношению первых трех приемлемое согласие отсутствует.

В большинстве случаев, наибольшая коррекция требуется для анализа эффекта поглощения рентгеновского характеристического излучения. К настоящему времени разработано множество методов нахождения поправки на поглощение. Большинство из них основано на представлении о функции $\varphi(\rho z)$ — распределении возбужденного рентгеновского характеристического излучения по массовой толщине образца. К ним можно отнести модели,

предложенные Лавом-Скоттом [1], Данкабом [2, 3], Пушо и Пишуаром [4, 5], Габера [6] и др., а также группу методов, в которых функция распределения аппроксимирована кривой Гаусса. В методах вычисления $\varphi(\rho z)$, как правило, используется аппроксимация функцией, близкой к $\varphi(\rho z)$, которая более или менее удачно отображает реальное распределение. Точность количественного анализа определяется в зависимости от выбранной аппроксимации. В большинстве случаев программное обеспечение микроанализаторов содержат программы, объединяющие те или иные методы вычисления $\varphi(\rho z)$ в зависимости от заданных условий.

В настоящей работе представлены результаты разработки новой универсальной модели функции для вычисления распределения рентгеновского характеристического излучения $\varphi(\rho z)$, которая обеспечивает хорошее соответствие расчетов с экспериментальными данными для всех материалов от Ве до У [7]. В данной работе предлагается способ расчета поправки на поглощение рентгеновского излучения с помощью новой функции распределения рентгеновского характеристического излучения по глубине работы [7].

Формулы расчета поправки на поглощение

Для количественного анализа объекта требуется определить концентрацию анализируемого элемента в образце. Истинная концентрация C анализируемого элемента в образце рассчитывается относительно концентрации C_0 этого элемента в эталоне по формуле

$$\tilde{N} = \tilde{N}_0 \frac{I}{I_0} \frac{F}{F_0}, \quad (1)$$

где F и F_0 — поправочные множители для образца и эталона; I и I_0 — интенсивности рентгеновского излучения образца и эталона, соответственно.

Михеев Николай Николаевич, ведущий научный сотрудник.

Филиал Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН.

Научно-исследовательский центр "Космическое материаловедение".

Россия, 248640, г. Калуга, ул. Академическая, 8.

Тел. (4842) 72-96-42. E-mail: Mikheev-n@Kaluga.net

Степович Михаил Адольфович, заведующий кафедрой.

Широкова Екатерина Васильевна, аспирантка.

Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского.

Россия, 248023, г. Калуга, ул. Степана Разина, 26а.

Тел. (4842) 57-61-20. E-mail: m.stepovich@mail.ru

Статья поступила в редакцию 22 сентября 2011 г.

Поправочные множители выражаются как произведение поправок: на генерацию рентгеновского излучения и поглощения его материалом образца F_A , на потерю интенсивности в результате обратного рассеяния части электронов первичного пучка F_B , а также на вклад в генерируемый сигнал вторичной флуоресценции, возбуждаемой первичным рентгеновским излучением F_F . Для учета первых двух поправок часто используют функцию $\varphi(\rho z)$ — распределение рентгеновского характеристического излучения по массовой глубине ρz , г/см². Рентгеновское поглощение вносит наиболее значимый вклад в величину матричной поправки и его совершенно необходимо учитывать при количественном анализе. Общее выражение для коррекции на поглощение обозначается как F_A или $1/f(\chi)$ и выражается формулой

$$f(\chi) = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z) / \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d(\rho z), \quad (2)$$

где χ определяется выражением $\chi = \mu \operatorname{cosec}(\psi)$, где μ — массовый коэффициент поглощения, ψ — угол выхода излучения из образца.

Расчет функции $\varphi(\rho z)$

При первичном методе возбуждения рентгеновского излучения пучком моноэнергетических электронов, энергия которых E_0 много больше критической энергии возбуждения E_c спектральной линии анализируемого элемента, область генерации рентгеновского излучения функция $\varphi(\rho z)$ может быть представлена в виде [8]:

$$\varphi(\rho z) = \varphi_1(\rho z) + \varphi_2(\rho z), \quad (3)$$

где

$$\varphi_1(\rho z) = \begin{cases} \varphi_1(\rho z) & z \geq z_p \\ \varphi_1(2\rho z_p - \rho z) & z < z_p \end{cases}. \quad (4)$$

Распределения поглощенных $\varphi_1(\rho z)$ и обратно рассеянных $\varphi_2(\rho z)$ электронов имеют вид, соответственно [7]:

$$\varphi_1(\rho z) = \frac{(1 - \eta_1 - 0,43\eta_2)}{AH} \cdot E_0 \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_p)^2}{\rho^2 z_p^2 + \alpha \rho^2 z_p z}\right\}; \quad (5)$$

$$\varphi_2(\rho z) = \frac{1,085\eta_1}{\sqrt{\pi z_{tr}}} \cdot E_0 \exp\left\{-\left(\frac{\rho z - \rho z_{ss}}{\rho z_{ss}}\right)^2\right\}, \quad (6)$$

где η_1 и η_2 — коэффициенты обратного рассеяния электронов, испытавших единичное упругое рассеяние и вышедших из мишени и испытавших многократное рассеяние в образце, соответственно;

z_{ss} и z_{tr} — глубина максимальных потерь энергии обратно рассеянными электронами и транспортная длина первичных электронов, испытавших многократное рассеяние, соответственно;

E_0 — энергия пучка первичных электронов, кэВ;

ρ — плотность мишени, г/см³;

$z_p = 0,77 \cdot z_{tr}$ — значение наиболее вероятного пробега поглощенных электронов, испытавших многократное рассеяние в образце;

Z — средний атомный номер материала образца.

Первое слагаемое выражения (3) определяет вклад в генерацию рентгеновского спектра анализируемой линии поглощенных электронов пучка, испытавших многократное рассеяние в образце и участвующих в процессе ионизации соответствующей атомной оболочки вплоть до энергии $E = E_c$. Второе слагаемое описывает вклад обратно рассеянных электронов, которые испытали однократное рассеяние на большой угол и в результате покинули объем образца со средней энергией $\langle E \rangle = (1 - Z^{1/3}) E_0$ [9].

В показателе степени $\varphi_1(\rho z)$ первой части выражения (5) содержится параметр α , который зависит от элементного состава образца и энергии электронного пучка. Зависимость α от отношения величины максимального пробега R_T [10] электронов пучка в образце к величине z_p может быть представлена в виде:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-\left(R_T / 3,63 z_p\right)^{6,67}\right). \quad (7)$$

При $E_0 = 20$ кэВ для ^{79}Au величина $R_T/z_p = 6,42$ и значение $\alpha \approx 1,0$; для ^{13}Al при $E_0 = 20$ кэВ величина $R_T/z_p = 2,29$ и $\alpha = 0,045$.

Параметр α позволяет точнее описывать спад распределения функции $\varphi(\rho z)$ вглубь образца для материалов с высокими и низкими значениями среднего атомного номера.

При многократном рассеянии первичных электронов в исследуемом образце после прохождения ими расстояния, равного транспортной длине z_{tr} , любые направления движения для них становятся равновероятными. Часть электронов, отклонившихся от первоначального направления на большой угол, будут двигаться в направлении к поверхности. При этом вероятность потерять часть энергии на ионизацию для них возрастает [11]. Этот процесс ответственен за формирование максимума распределений плотности энергетических потерь поглощенными электронами и максимума интенсивности $\varphi_1(\rho z)$, генерируемого ими рентгеновского характеристического излучения, на глу-

бине $z_p = 0,77 \cdot z_{tr}$. Поэтому и распределение энергетических потерь поглощенных электронов и соответствующее ему распределение интенсивности излучения по глубине должны быть практически симметричными относительно наиболее вероятного пробега электронов z_p .

Данное математическое выражение (3)—(6) учитывает симметрию протекания процесса ионизации атомных оболочек первичными электронами относительно z_p и соответственно отражает симметрию графика функции $\phi_1(\rho z)$.

Таким образом, рассчитанная с помощью формул (3)—(7) матричная поправка на поглощение рентгеновского излучения является универсальной и подходит для всех элементов от Ве до U в широком диапазоне энергий, традиционно используемых в микроанализе.

Сравнение с экспериментом

Проведены модельные расчеты распределений функции $\phi(\rho z)$ по формулам (3)—(7) и сравнение их с экспериментальными данными классических работ [12—14], полученными методом "меченого слоя" для ^{13}Al (слой ^{12}Mg в алюминии) [12], ^{22}Ti (слой ^{23}V в титане) [13], ^{29}Cu (слой ^{30}Zn в меди) [14] и ^{79}Au (слой ^{83}Bi в золоте) [14]. На рис. 1 представлено такое распределение для алюминиевой мишени при энергии падающего пучка 10, 15 и 20 кэВ.

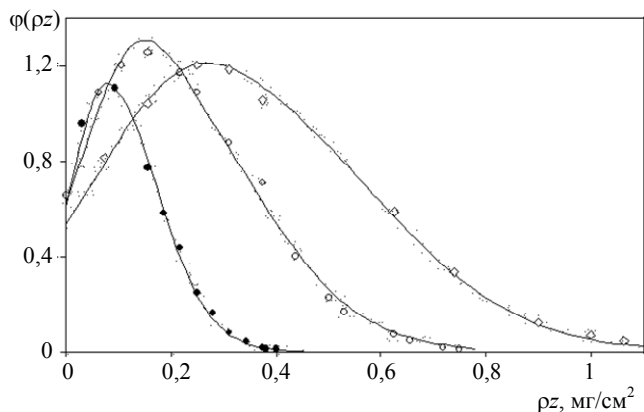


Рис. 1. Функция распределения интенсивности излучения по глубине $\phi(\rho z)$ для алюминия при нормальном падении пучка с энергиями:
1 — 10 кэВ; 2 — 15 кэВ; 3 — 20 кэВ. Расчеты проведены по формулам (3)—(7). Экспериментальные данные получены методом "меченого слоя" работы [12]

Рассмотрим сплав, содержащий ^{13}Al и ^{12}Mg в равных долях. Сравним экспериментальные данные обратной величины поправки на поглощение $f(\chi)$ Грина [15], Кастена—Энока [12], значения, рассчитанные с помощью уравнения Филлибера—Данкаба [16] и методом Монте-Карло Бишоп [17]

со значениями по формулам (3)—(7). Зависимость значений величины $f(\chi)$ от χ [cm^2/g] представлены на рис. 2—4. Расчеты приводились для линий K_α в Al при энергиях падающего пучка 10, 15 и 20 кэВ. Продемонстрированная зависимость показывает хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных данных [12, 15].

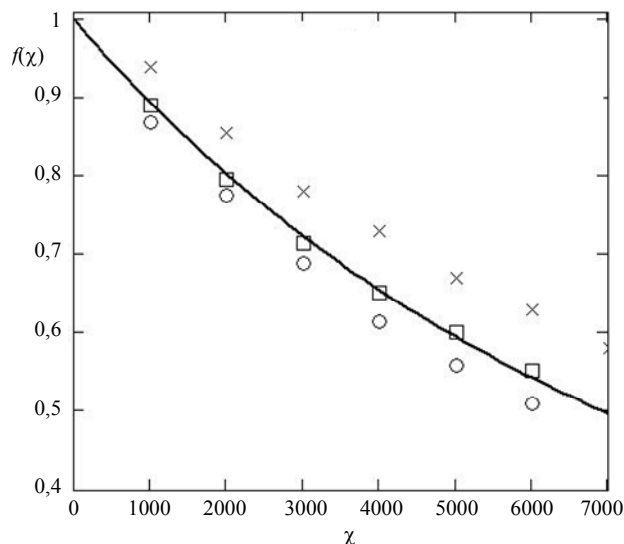


Рис. 2. Значения функции $f(\chi)$ от χ для линий K_α (Al) в сплаве Al и Mg при $E_0 = 10$ кэВ:
— распределение, рассчитанное по формулам (3)—(7), о — расчеты, проведенные согласно Филлиберу—Данкамбу (полуэмпирически) [16]; □ — экспериментальные данные Грина [15]; × — значения, полученные методом Монте-Карло Бишопом [17]

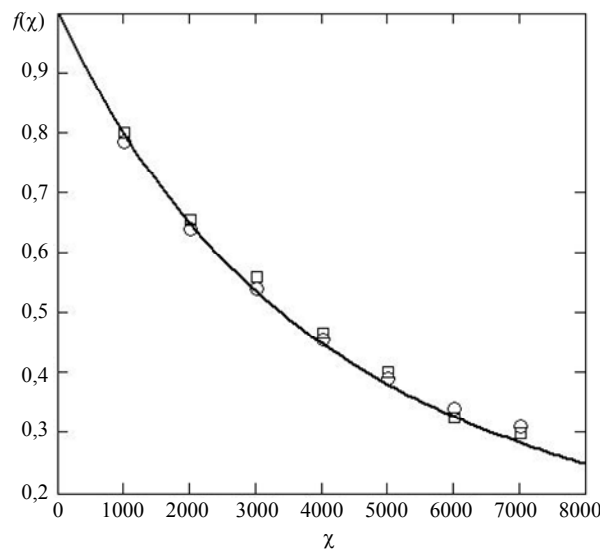


Рис. 3. Значения функции $f(\chi)$ от χ для линий K_α (Al) в сплаве Al и Mg при $E_0 = 15$ кэВ:
— распределение, рассчитанное по формулам, (3)—(7); о — расчеты, проведенные согласно Филлиберу—Данкамбу (полуэмпирически) [16]; □ — экспериментальные данные Грина [15]

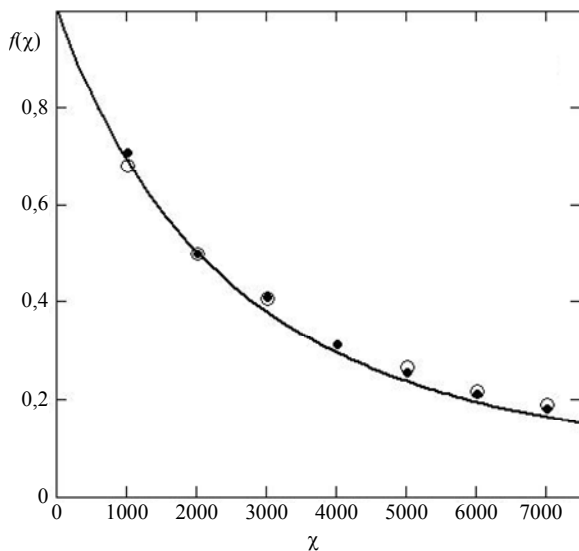


Рис. 4. Значения функции $f(\chi)$ от χ для K_α (Al) в сплаве Al и Mg при $E_0 = 20$ кэВ:

— распределение, рассчитанное по формулам, (3)—(7); ○ — расчеты, проведенные согласно Филиберу—Данкамбу (полуэмпирически) [16]; ● — экспериментальные данные Кастена—Энока [12]

Далее представим результаты количественной оценки соответствия расчетов, проведенных на основе формул (5)—(7) с приведенными в [12—15] экспериментальными данными. Среднее отклонение экспериментальных точек от расчетных значений определим как:

$$F = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \{ [\varphi(\rho z)]_i - \varphi(\rho z_i) \}^2 \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где n — количество экспериментальных точек;
 $\varphi(\rho z_i)$ — рассчитанное значение в точке z_i ,
 $i = \overline{1, n}$;

$[\varphi(\rho z)]_i$ — экспериментальное значение в i -й точке.

Сравнение результатов среднего отклонения экспериментальных точек, полученных для рентгеновских линий K_α в ^{13}Al , K_α в ^{29}Cu и L_α в ^{79}Au при энергии пучка электронов 29 кэВ [12—14], от расчетов распределений рентгеновского излучения по глубине с использованием предлагаемой функции (3)—(7) дают очень хорошие результаты. Для ^{13}Al при энергии пучка электронов 10, 15 и 20 кэВ отклонения минимальны и составляют 0,02, 0,04 и 0,04 кэВ·мкм⁻¹, соответственно. Для ^{29}Cu и ^{79}Au средние отклонения составляют 0,08 и 0,11 кэВ·мкм⁻¹.

Сравнение результатов среднего отклонения рассчитанных точек от экспериментальных данных работы [15], полученных для рентгеновских линий K_α для Al в сплаве Al — Mg при энергиях

пучка электронов 10, 15 и 20 кэВ, дает отклонение 0,03, 0,01 и 0,05 кэВ·мкм⁻¹ и значение 0,02 кэВ·мкм⁻¹ для 20 кэВ в сравнении с точками работы [12].

Выводы

В результате проведенных исследований получено универсальное аналитическое выражение для расчета поправки на поглощение при количественном рентгеноспектральном микроанализе. Полученное выражение основывается на функции распределения по глубине, генерируемого пучком электронов характеристического рентгеновского излучения работы [7], которое учитывает: вклад в генерацию рентгеновского излучения обратно рассеянных первичных электронов со средней энергией; влияние неупругого рассеяния электронов пучка на распределение $\varphi(\rho z)$ в образцах с низким значением среднего атомного номера; пространственную симметрию протекания процесса многократного рассеяния относительно положения координаты максимума z_p распределения $\varphi_1(\rho z)$ поглощенных электронов пучка.

Проведено сопоставление модельных расчетов функции $\varphi(\rho z)$ и $f(\chi)$ с экспериментальными данными, имеющимися в научной литературе [12—15], которое показывает хорошее соответствие расчета эксперименту.

Полученные результаты дают основание надеяться, что данная модель функции $\varphi(\rho z)$ будет востребована в практике рентгеновского микроанализа для учета матричных поправок.

Литература

1. Scott V. D., Love G. // X-ray Spectrometry. 1992. V. 21.
2. Duncumb P. // Proc. 27th Annual meeting of the Microbeam Analysis Society. 1992. P. 1674.
3. Duncumb P. // Mikrochimica Acta. 1994. V. 114/115. P. 3.
4. Pouchou J.-L., Pichoir F. // La Recherche Aérospatiale. 1984. V. 13. P. 350.
5. Pouchou J.-L., Pichoir F. // Proc. of 11th Inter. Congr. On X-ray Optics and Microanalysis. 1987. P. 249.
6. Gaber M. // X-ray Spectrometry. 1992. V. 21. P. 215.
7. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 7. С. 1043.
8. Михеев Н. Н., Степович М. А. // Заводская лаборатория. 1996. № 4. С. 20.
9. Михеев Н. Н., Петров В. И., Степович М. А. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1991. Т. 55. № 8. С. 1474.
10. Fitting H. J. // Phys. Stat. Sol.(a). 1974. P. 525.
11. Михеев Н. Н., Петров В. И., Степович М. А. // Известия РАН. Серия физическая. 1995. Т. 59. № 2. С. 144.
12. Castaing R., Henoc J. // IVe Congrès International sur Optique des Rayons X et Microanalyse. 1966. P. 120.
13. Vignès A., Dez G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1968. V. 1. P. 1309.

14. *Castaing R., Descamps J.* // J. Phys. Rad. 1955. V. 16. P. 304.

15. *Green M.* Thesis. University of Cambridge. 1962.

16. *Phillibert J.* // X-ray Optics and X-ray Microanalysis. 1963. P. 379.

17. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа: Пер. с англ./ Под ред. И. Б. Боровского. — М.: Наука, 1973.

The new method of matrix correction calculation at X-ray analysis

N. N. Mikheev

The Branch of Shubnikov Institute of Crystallography of Russian Academy of Sciences,
Research Center "Space Materials Science".

8 Akademicheskaya str., Kaluga, 248640, Russia

E-mail: mikheev-n@kaluga.net

M. A. Stepovich, E. V. Shirokova

Kaluga State University.

26a Stepan Rasin str., Kaluga, 248023, Russia

E-mail: m.stepovich@mail.ru

*The new method for calculating the X-ray absorption effects at the X-ray analysis is proposed.
It is based on the calculation of the depth intensity distribution for X-ray spectral lines $\varphi(\rho z)$.*

PACS: 29.30.Dn

Keywords: quantitative X-ray analysis, matrix corrections, X-ray spectral lines.

Bibliography — 17 references.

Received September 22, 2011