

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

**METODY KOREKCYJNE ILOŚCIOWEJ  
MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ  
PIERWIASTKÓW LEKKICH**

1983

Zeszyt 7



**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Łukasz KACZYŃSKI**

**METODY KOREKCYJNE ILOŚCIOWEJ  
MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ  
PIERWIASTKÓW LEKKICH**

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

**Opiniodawca: doc. dr EDWARD BARSZCZ**  
**Redaktor naczelny Prac ITME: dr inż. MIECZYŚLAW FRĄCKI**  
**Redaktor działowy: doc. dr hab. inż. WŁADYSŁAW K. WŁOSIŃSKI**  
**Sekretarz redakcji: dr inż. ŁUKASZ KACZYŃSKI**

**Adres redakcji**

**INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**  
**ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa**  
**telefon: 43 74 61**

PL ISSN 0208-0066

## SPIS TREŚCI

Streszczenia	4
Stosowane oznaczenia	5
1. Wstęp	7
2. Metoda Ruste a	8
3. Metoda Love-Coxa-Scotta	12
4. Metoda własna	14
4.1. Założenia metody	14
4.2. Analiza funkcji jonizacji w głębokości	19
5. Wpływ czynników eksperymentalnych	23
6. Zestawienie wyników obliczeniowych i doświadczalnych	26
7. Uwagi końcowe	30
7.1. Analogie ze spektrometrią elektronów Augera	30
7.2. Zastosowanie i perspektywy rozwoju	32
Literatura	34

### Metody korekcyjne ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej pierwiastków lekkich

Omówiono kolejno, stosowane w mikroanalizie rentgenowskiej dla pierwiastków lekkich o  $Z < 10$ , metody korekcyjne: Ruste'a, Love-Coxa-Scotta i metodę własną. Metoda własna oparta jest na funkcji jonizacji w głębokości  $\Phi(\rho z)$  zmodyfikowanej przez wprowadzenie zmienności przekroju czynnego jonizacji  $\Psi(E)$  i uwzględnienie aktualnych danych doświadczalnych dla pierwiastków lekkich. Rezultaty obliczeń omawianymi metodami porównano z wynikami uzyskanymi eksperymentalnie dla próbek wzorcowych.

Omówione metody mogą być wykorzystane do dokładnych korekcji w całym zakresie mikroanalizy rentgenowskiej.

### Correction methods in quantitative x-ray microanalysis of light elements

Presented in the afore mentioned article are methods applied for quantitative x-ray microanalysis of light elements  $Z < 10$ , namely: Ruste's, Love-Cox-Scott's and the present author's own method.

The author's method is based on ionization function  $\Phi(\rho z)$  modified by introduction of variable pattern of ionization cross section  $\Psi(E)$  and resulting from actual experimental data, especially for light elements.

Calculated relative intensity resulting from the three methods were compared with corresponding experimental results for stoichiometrical standards. The methods described may be applied in a complete correction of high degree of exactness for a full range of elements.

### Коррекционные методы количественного рентгеновского микроанализа лёгких элементов

В работе описаны коррекционные методы: Ruste, Love-Cox-Scott и автора, применяемые в рентгеновском микроанализе лёгких элементов с атомным числом  $Z < 10$ .

Метод автора основан на функции ионизации в глубине  $\Phi(\rho z)$  модифицированной путём введения переменного сечения ионизаций  $\Psi(E)$  и зависимости с учётом актуальных опытных данных для лёгких элементов. Результаты опытов, для избранных стехиометрических образцов, сравнивались с отвечающими им относительными напряжениями, полученными разработанными методами.

Эти методы могут быть использованы для коррекции с высокой точностью всего объёма элементов.

### Stosowane oznaczenia

A	-	masa atomowa
$a_{nl}$	-	wydajność emisji elektronów Augera dla poziomu energetycznego nl
$b_{nl}$	-	estymator orbity we wzorze Bethego
$c_{nl}$	-	estymator orbity we wzorze Bethego
$C_i$	-	stężenie wagowe
$E_o$	-	energia początkowa elektronów
E	-	energia elektronów
$E_K$	-	energia wzbudzenia atomu na poziomie K
$\Delta E$	-	założony ubytek energii
$\eta$	-	współczynnik wstecznego rozproszenia elektronów
$f(\chi)$	-	funkcja absorpcji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego
$\Phi(\rho z)$	-	funkcja jonizacji w głębokości
$\Phi(0)$	-	funkcja jonizacji powierzchni
h	-	parametr odpowiadający głębokości całkowitego rozproszenia elektronów
I	-	natężenie rentgenowskiego promieniowania charakterystycznego
$I_f$	-	natężenie wzbudzonego wtórnego promieniowania fluorescencyjnego
$J_i$	-	średnia energia jonizacji
k	-	parametr funkcji kąтового rozproszenia elektronów w modelu Philiberta (u Reutera oznaczany b)
$k_m$	-	stosunek mierzonych natężeń względnych
$k_{obl}$	-	stosunek obliczonych natężeń względnych
$\xi$	-	współczynnik wyrażenia na straty energii
$\Delta k\%$	-	względna różnica procentowa
$\chi$	-	parametr absorpcji promieniowania w materiale
$\mu/\rho$	-	współczynnik absorpcji masowej [ $cm^2/g$ ]

$N$	-	liczba Avogadro
$n$	-	współczynnik wyrażenia określającego straty energii elektronów wg Kanaya
$n$	-	wykładnik wyrażenia na współczynnik absorpcji elektronów wg Ruste'a
$n(\rho z)$	-	wyrażenie opisujące wnikanie elektronów
$n_0$	-	początkowa liczba elektronów
$n$	-	kolejny krok całkowania numerycznego funkcji $\Phi(\rho z)$
$(n)$	-	kolejna iteracja
$\omega_{nl}$	-	wydajność fluorescencyjna
$\Psi_{nl}$	-	przekrój czynny jonizacji atomu na poziomie $nl$
$Q_{nl}$	-	przekrój czynny zredukowany na poziomie $nl$
$R$	-	czynnik wstecznego rozproszenia elektronów
$R(\rho z)$	-	funkcja rozproszenia kąтового elektronów
$R_0, R_\infty$	-	parametry funkcji kąтового rozproszenia elektronów
$\rho z$	-	głębokość masowa [ $\text{g}/\text{cm}^2$ ]
$\rho z_d$	-	głębokość całkowitego rozproszenia elektronów
$\rho Re$	-	efektywny zasięg elektronów
$\rho R$	-	zasięg całkowitej penetracji elektronów (maximum range)
$\rho \bar{z}$	-	średnia głębokość wzbudzenia
$\rho sm$	-	maksymalna długość drogi elektronu w materiale
$1/S$	-	współczynnik hamowania elektronów
$\sigma$	-	współczynnik absorpcji elektronów, stała Lenarda
$\sigma_0$	-	parametr współczynnika absorpcji elektronów
$\theta$	-	kąt wyjścia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego
$U_0 = \frac{E_0}{E_{nl}}$	-	stosunek wzbudzenia, współczynnik przepięcia
$U = \frac{E}{E_{nl}}$	-	energia zredukowana
$Z$	-	liczba atomowa
$z_{nl}$	-	liczba elektronów na orbicie



## 1. WSTĘP

W obliczeniach ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej ważnym problemem jest sformułowanie właściwego modelu korekcyjnego mającego zastosowanie dla pierwiastków lekkich (nazywanych też czasem bardzo lekkimi), tj. boru, węgla, azotu i tlenu. O ile większy stopień trudności eksperymentalnych mikroanalizy rentgenowskiej pierwiastków lekkich - wynikający ze słabej wydajności fluorescencyjnej, potrzeby stosowania monochromatorów o dużych odległościach międzypłaszczyznowych i z silnej absorpcji tego długofalowego promieniowania charakterystycznego - został przewyżniony przez rozwój możliwości aparaturowych, o tyle niewiele jest tu propozycji korekcji pomiarów ilościowych.

W niektórych przypadkach można posłużyć się skuteczną metodą bliskich wzorców, czyli analizą kalibracyjną. Stosowanie jej jest ciebwe zwłaszcza przy kontroli składu chemicznego dłuższych serii materiału jednego gatunku, np. określonej stali, niektórych tlenków, związków chemicznych o zmiennym współczynniku udziału molowego itp.

Dla uniwersalizacji korekcji poszukiwano rozwiązań w metodzie selektywnej typu ZAF, w rozpatrywaniu po kolei efektów oddziaływania elektronów i promieniowania rentgenowskiego z próbką. Najczęściej stosowano metodę Philiberta wykorzystującą kolektywny model trajektorii elektronowych i zawierającą założenia upraszczające, ułatwiające obliczenia. Metoda ta nie daje się jednak ekstrapolować w kierunku pierwiastków o  $Z < 11$ . Również upowszechnione w praktyce obliczeniowej programy korekcyjne, z których największą popularność zdobył MAGIC IV, nie uwzględniają pierwiastków lekkich. Rozpiętość liczb atomowych składników o obrębie badanych mikroobszarów powoduje, że w praktyce laboratoryjnej jest pożądana uniwersalna metoda korekcyjna odpowiadająca całemu zakresowi pomiarowemu mikroanalizy rentgenowskiej.

W ostatnich latach wzrosło się zainteresowanie możliwościami stosowania metod symulacyjnych wykorzystujących model statystyczny Monte Carlo do opisu zjawisk fizycznych zachodzących podczas mikroanalizy rentgenowskiej. Pojawiły się metody korekcyjne bazujące na tym modelu. Procedura modelu Monte Carlo znalazła zastosowanie także w obliczeniach ilościowych spektroskopii elektronów Augera.

W następnych rozdziałach omówiono stosowane obecnie metody obliczeniowe odnoszące się do pierwiastków lekkich. Najwięcej miejsca poświęcono proponowanej własnej metodzie korekcyjnej. Nie opisywano podstaw fizycznych oddziaływania elektronów i promieniowania rentgenowskiego z materiałem próbki, ponieważ znaleźć je można w podręcznikach i opracowaniach [1-8]. Nie omawiano także zagadnień związanych z kontrolą statystyczną wyników, dostępnych w licznych publikacjach, np. [9-11] i innych.

## 2. METODA RUSTE'A

Ilościową mikroanalizą rentgenowską pierwiastków lekkich zajmuje się od 1973 roku Jacky Ruste. Osiemnaście dotychczasowych prac tego autora i zmiany jakie wprowadzał w swojej metodzie omawia opracowanie Kaczyńskiego i Szummera [12]. Metoda Ruste'a (nazywana przez Love i Scotta metodą Ruste'a-Zellera) polega na adaptacji modelu Philiberta dla potrzeb pierwiastków lekkich [13-26].

Model kolektywny Philiberta [27-28] i wyprowadzona na jego podstawie funkcja rozkładu jonizacji w głębokości zawierają następujące uproszczenia:

- a) założenie stałego przekroju czynnego jonizacji,
- b) uśrednienie dróg swobodnych elektronów,
- c) przyjęcie wykładniczego charakteru absorpcji elektronów.

Ruste przyjął bez zmian założenia Philiberta stosując klasyczną metodę ZAF.

Kolejno do korekcji czynnika atomowego przy obliczaniu współczynnika hamowania elektronów Ruste stosuje metodę Philiberta i Tixiera [29], po przekształceniu współczynnika hamowania (dla próbek i wzorca):

$$\frac{1}{S} = \frac{z, b, j, j}{2N} \frac{1}{M} \left\{ U_o - 1 - \frac{\ln W}{W} [li(U_o W) - li W] \right\}$$

gdzie

$$\text{li } x = \int_0^x \frac{dt}{\ln t} \quad \text{li}(x) = E_i(\ln x) \quad E_i(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt$$

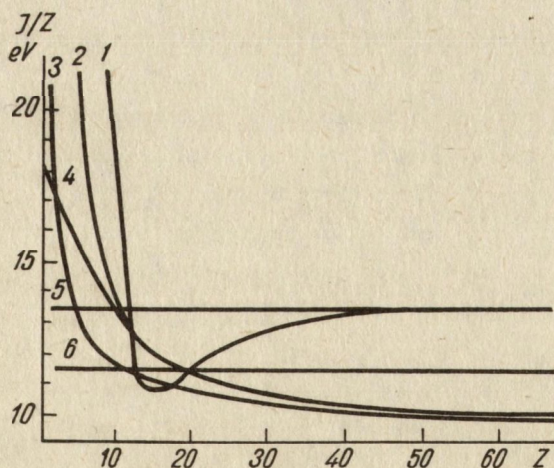
$$\text{li}(x) = 0,5772156 + \ln |\ln x| + \sum_{S=1}^{\infty} \frac{(\ln x)^S}{S \cdot S!}$$

$$W = \exp \left[ \frac{\sum_{i=1}^n C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1,166 E_j}{J_i}}{\sum_{i=1}^n C_i \frac{Z_i}{A_i}} \right]$$

$$M_p = \sum_{i=1}^n C_i \frac{Z_i}{A_i}$$

$$\ln W = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1,166 E_j^A}{J_i}$$

Występującą we wzorach średnią energię jonizacji  $J$ , Ruste przyjmuje wg wyrażenia Zellera:



Rrs. 1. Zależność średniej energii jonizacji  $J$  od liczby atomowej  $Z$ :  
 1 - Duncumb-Reed, 2 - Berger-Seltzer, 3 - Ruste, 4 - Zeller, 5 - Love-Cox-Scott, 6 - Wilson

$$J = Z \left( 10,04 + 8,25 e^{\frac{-Z}{11,22}} \right) [\text{eV}]$$

lub wg wyrażenia dobraneego przez siebie, jako szczególnie uwzględniającego pierwiastki lekkie:

$$J = 9,29 Z \left( 1 + 1,287 Z^{-2/3} \right) [\text{eV}]$$

Czynnik wstecznego rozproszenia R przyjmuje Ruste wg wielomianowego wyrażenia Duncumba i Reeda [30]

$$R = 1 + (-0,581 + 2,162W - 5,137W^2 + 9,213W^3 - 8,619W^4 + 2,962W^5) 10^{-2} Z + (-1,609 - 8,298W + 28,791W^2 - 47,744W^3 + 46,540W^4 - 17,676W^5) 10^{-4} Z^2 + (5,400 + 19,184W - 75,733W^2 + 120,050W^3 - 110,700W^4 + 41,792W^5) 10^{-6} Z^3 + (-5,725 - 21,645W + 88,128W^2 - 136,060W^3 + 117,750W^4 - 42,445W^5) 10^{-8} Z^4 + (2,085 + 8,947W - 36,510W^2 + 55,694W^3 - 46,079W^4 + 15,851W^5) 10^{-10} Z^5$$

$$W = \frac{1}{U_0} = \frac{E_j}{E_0}$$

Ruste proponował także, aby czynnik ten dla próbek wieloskładnikowych obliczać dla średniej liczby atomowej wzbudzonej mikroobjętości

$$\bar{Z}_{pr} = \sum_{i=1}^n C_i Z_i$$

$$\bar{R}_{pr} = R(\bar{Z}_{pr}, U_{pr})$$

W obliczaniu poprawki absorpcyjnej Ruste nie wprowadził w zasadzie zmian w samej funkcji rozkładu jonizacji w głębokości  $\Phi(\rho z)$ . Zawiera ona w sobie dopasowane parametry  $R_0$ ,  $R_\infty$ ,  $\sigma$ ,  $h$ . Ruste nie zmienił przyjętych przez Philiberta wartości funkcji rozproszenia w obszarze pełnej dyfuzji elektronów  $R_\infty = 4$ . Do obliczania wartości funkcji rozproszenia w warstwie powierzchniowej  $R_0$  Ruste przyjął wyrażenie proponowane przez Reutera [31] ze współczynnikiem wstecznego rozproszenia  $\eta$  wg Heinricha.

$$R_0 = 1 + 2,8 \left( 1 - \frac{0,9}{U_0} \right) \eta_i$$

$$\eta_i = -0,0254 + 0,016Z_i - 0,000186Z_i^2 + 8,3 \cdot 10^{-7} Z_i^3$$

Jest to jedyny punkt, który Ruste przyjmuje z modyfikacji Reutera [31] nie zgadzając się z przyjętą przez niego zależnością linio-

wą opisującą wnikanie elektronów. Ruste przyznaje, że zależność ta ma charakter splotu funkcji:

$$n(\rho z) = n_0 \left\{ \exp(-\sigma_1 \rho z) + \exp(-\sigma_2 \rho z) - \exp[-(\sigma_1 + \sigma_2) \rho z] \right\}$$

Jednakże w ślad za Philibertem aproksymuje ją prostszą zależnością wykładniczą

$$n(\rho z) = n_0 e^{-\sigma \rho z}$$

uzyskując zgodność modelu z wynikami doświadczalnymi i w różnych wersjach dopasowując numerycznie współczynnik absorpcji elektronów  $\sigma$  i parametr całkowitej dyfuzji  $h$ .

Ostatecznie przyjęte wzory mają postać:

$$\sigma = \frac{10^5 \sigma_0}{E_0^n - E_K^n}$$

$$h = 0,46 \sigma_0 E_0^{(1,5 - n)} \sum_{i=1}^n C_i \frac{A_i}{Z_i}$$

gdzie

$$\sigma_0 = 4,5 + 8,95 \exp\left(\frac{-Z^{2,5}}{500}\right)$$

$$n = 1,65 + 1,08 \exp\left(\frac{-Z^2}{100}\right)$$

Wyrażenia są podstawiane do pełnego wzoru Philiberta na  $f(\chi)$ , przy czym  $\chi$  jest obliczane dla wyznaczonych przez Ruste'a współczynników absorpcji masowej. Ruste przebadał współczynniki absorpcji masowej charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego B, C, N, O i podał je w publikacjach [15, 26]. Ruste nie zajmował się wpływem fluorescencji, jako nieistotnym dla pierwiastków lekkich. Zwracał natomiast uwagę na sposób pomiaru tła przy badaniu pierwiastków lekkich zalecając tu interpolację logarymiczną, na znaczny wpływ kontaminacji oraz na wpływ wiązania chemicznego na przesunięcie maksimum linii spektralnej. Zajmował się także optymalizacją i doбором napięcia przyspieszającego, np. najlepszą względną intensywność promieniowania charakterystycznego węgla w diamencie Ruste zaobserwował przy  $E_0 = 15$  keV, a tego samego promieniowania w  $B_4C$  przy  $E_0 = 5$  keV, dla promieniowania boru w  $B_4C$  przy  $E_0 = 10$  keV.

### 3. METODA LOVE, COXA-SCOTTA

Prace Bishopa [32] nad zastosowaniem modelu Monte Carlo zainspirowały inny niż Philiberta model korekcyjny wykorzystujący procedurę ZAF. Love, Cox i Scott, pracujący od 1974 roku nad metodami obliczeniowymi i publikujący swoje kolejne wyniki [33-42], zaproponowali własny sposób obliczeń o charakterze uniwersalnym.

Współczynnik hamowania elektronów jest obliczany z zależności:

$$\frac{1}{S} = \frac{1 + 16,05 \left( \frac{J}{E_K} \right)^{0,5} \left( \frac{U_o^{0,5} - 1}{U_o - 1} \right)^{1,07}}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i Z_i}{A_i}}$$

$$J = 13,5 Z \quad [\text{eV}]$$

przy czym dla próbek złożonych zalecają obliczać go z wzoru

$$\ln J_{\text{pr}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_i Z_i}{A_i} \ln J_i}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i Z_i}{A_i}}$$

Współczynnik odbicia elektronów  $\eta$  definiują jako stosunek elektronów odbitych do biorących udział we wzbudzeniu

$$\eta_i = \frac{n}{n_o}$$

i podają wielomianowe wzory na obliczenie tego współczynnika w zależności od energii wzbudzenia  $E_o$  i liczby atomowej pierwiastka  $Z$ ,

$$\eta_i = \eta_{20} \left[ 1 + \frac{G(Z)}{20} \ln \left( \frac{E_o}{20} \right) \right]$$

$$\eta_{20} = (-52,3791 + 150,48371 Z - 1,67373 \cdot Z^2 + 0,00716 Z^3) 10^{-4}$$

$$\frac{G(Z)}{20} = (-1112,8 + 30,289Z - 0,15498Z^2) 10^{-4}$$

Dla próbek złożonych  $\eta$  oblicza się jako sumę ważoną

$$\eta_{pr} = \sum_{i=1}^n c_i \eta_i$$

Współczynnik rozpraszania elektronów R przyjmuje postać:

$$R = 1 - \eta [I(U_0) + \eta \cdot G(U_0)]^{1,67}$$

gdzie

$$I(U_0) = 0,33148 \ln U_0 + 0,05536 (\ln U_0)^2 - 0,006339 (\ln U_0)^3 + 0,00947 (\ln U_0)^4$$

$$G(U_0) = \frac{1}{U_0} [2,8789 \ln U_0 - 1,51307 (\ln U_0)^2 + 0,81312 (\ln U_0)^3 - 0,08241 (\ln U_0)^4]$$

Autorzy uważają, że ich wyrażenie jest dokładniejsze od wielomianu Duncumba i Reeda, a także wysuwają zastrzeżenia co do obliczania  $R_{pr}$  jako sumy wagowej - w tym punkcie są oni zgodni z Ruste'm, Love, Cox i Scott wykorzystują do wyznaczenia poprawki absorpcyjnej średnią głębokość wzbudzenia  $\bar{\rho}z$

$$\bar{\rho}z = \rho_{sm} \frac{(0,04929 - 1,0987\eta + 0,78557\eta^2) \ln U_0}{(0,70256 - 1,09865\eta + 1,00460\eta^2) + \ln U_0}$$

gdzie  $\rho_{sm}$  jest maksymalną długością drogi elektronu w materiale

$$\rho_{sm} = \frac{0,787 \cdot 10^{-5} \cdot J_i^{0,5} E_o^{1,5} + 0,735 \cdot 10^{-6} E_o^2}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i Z_i}{A_i}}$$

podstawiane następnie do wzoru Bishopa:

$$f(\chi) = \frac{1 - \exp(-2\chi\bar{\rho}z)}{2\chi\bar{\rho}z}$$

Love, Cox i Scott podali także wzory na obliczanie efektów rozpraszania w warstwie powierzchniowej:

$$R_o = 1 + \frac{\eta}{1+\eta} [I(U_0) + G(U_0) \ln(1+\eta)]$$

gdzie

$$I(U_0) = 3,43378 - \frac{10,78720}{U_0} + \frac{10,97628}{U_0^2} - \frac{3,62286}{U_0^3}$$

$$G(U_0) = -0,59299 + \frac{21,55329}{U_0} - \frac{30,55248}{U_0^2} + \frac{9,59218}{U_0^3}$$

Love i Scott [42] porównali ze sobą metody: Philiberta, Ruste'a (nazywaną przez nich metodą Ruste'a i Zellera), Andersona i Wittry, Browna i Parobka oraz własną. Autorzy porównania doszli do wniosku, że dla pierwiastków lekkich  $Z < 10$  najlepsze wyniki daje metoda Ruste'a obok ich metody, a dla pozostałych pierwiastków metoda Ruste'a ustępuje nieco ich metodzie, podczas gdy pozostałe metody dają gorsze wyniki.

#### 4. METODA WŁASNA

##### 4.1. Założenia metody

Przy formułowaniu metody własnej przyjęto, że powinna ona opisywać zjawiska fizyczne bez stosowania uproszczeń, zgodnie z aktualnymi poglądami na przebieg tych zjawisk oraz wykorzystywać możliwie najszerszy zakres danych doświadczalnych dla pierwiastków lekkich. Wprowadzone zmiany powinny w efekcie poprawić dokładność wyników analizy ilościowej i doprowadzić do uzyskania bardziej uniwersalnej metody korekcji dla całego zakresu pierwiastków. Cel ten zrealizowano w pracy [43]. Jej tezą było stwierdzenie, że na poprawkę absorpcji w przypadku pierwiastków lekkich istotny wpływ ma uwzględnienie zmiennego charakteru przekroju czynnego jonizacji  $\Psi(E)$ . Odstąpienie od wykładniczego opisu charakteru wnikania elektronów wprowadzało konieczność uwzględniania ich efektywnego zasięgu.

Do korekcji czynnika atomowego (czynnika wstecznego rozproszenia  $R$  i współczynnika hamowania  $\frac{1}{S}$ ) przyjęto metodę Love-Coxa-Scotta, zastępując jednak stosowane przez nich wyrażenie na średnią energię jonizacji  $J$  wzorem Ruste'a, jako dopasowanym do danych doświadczalnych ze szczególnym uwzględnieniem pierwiastków lekkich.

Istotne innowacje wprowadzono natomiast w poprawce absorpcji, dotyczące funkcji jonizacji w głębokości  $\Phi(\rho z)$ :

$$\Phi(\rho z) = \Psi(E) \frac{N}{A} n(\rho z) R(\rho z)$$

Wzór ten jest przyjmowany wg Philiberta w postaci:



$$\Phi(\rho z) = \Psi \frac{N}{A} n_0 e^{-\delta \rho z} [R_\infty - (R_\infty - R_0) e^{-k \rho z}]$$

przy czym  $\Psi \frac{N}{A} n_0 = \text{const.}$

W metodzie własnej wprowadzono szereg istotnych zmian w funkcji jonizacji w głębokości  $\Phi(\rho z)$ . Po pierwsze uwzględniono zmienność charakteru przekroju czynnego jonizacji w zależności od energii elektronu. Wzór ten był podany przez Bethego w postaci:

$$\Psi_{nl} = \frac{2\pi e^4}{mV^2 E_{nl}} z_{nl} b_{nl} \ln \left[ \frac{2 mV^2}{B_{nl}} \right] \quad [\text{cm}^2]$$

Może on być analizowany dla różnych podstawień parametrów (b) i (c), po przekształceniu do postaci porównywalnej dla różnych pierwiastków i energii:

$$\Psi_{nl} E_{nl}^2 = 6,51 \cdot 10^{-14} z_{nl} b_{nl} \frac{\ln [c_{nl} U_{nl}]}{U_{nl}} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{eV}^2]$$

Oznaczenia

- $\Psi_{nl}$  - przekrój czynny jonizacji atomu na poziomie, nl
- $\frac{mV^2}{2} = E_0$  - energia elektronów wzbudzających [eV]
- $E_{nl}$  - energia jonizacji dla elektronów na poziomie nl [eV]
- $z_{nl}$  - liczba elektronów na orbicie nl
- $B_{nl}$  - współczynnik energii
- $U_{nl} = \frac{E_0}{E_{nl}}$  - energia zredukowana
- $b_{nl}, c_{nl}$  - estymatory orbity.

Formuły i podstawienia dotyczące przekroju czynnego jonizacji zestawiono i dyskutowano szczegółowo na podstawie obszernej literatury i przeliczeń własnych w pracach [43, 44]. Uzyskane wnioski z porównań własnych są zgodne z miarodajnymi publikacjami [45, 46]. Obliczanie funkcji jonizacji w głębokości  $\Phi(\rho z)$  w jej postaci normowanej (czynnik zmienny) pozwala na podstawianie przekroju czynnego jonizacji również nie w wartościach absolutnych, a w postaci wyrażenia na jego czynnik zmienny, zależny od energii, nazywany

przekrojem czynnym zredukowanym. Przekrój czynny zredukowany był opisany przez Rudge i Schwartza [47] i Gryzińskiego [48]. Do obliczeń stosowano wzór wg Rudge i Schwartza:

$$Q_K(U_K) = \frac{\ln U_K}{U_K} \left[ 2,799 - \frac{0,218}{U_K} + \frac{0,047}{U_K^2} \right]$$

Krytyczne uwagi [43, 44] co do przydatności podstawienia proponowanego przez Reutera [31] potwierdziła praca [46].

Rzeczywista wielkość przekroju czynnego jonizacji  $\Psi_K(E)$  wynosi od  $10^{-19}$  cm<sup>2</sup> dla warunków wzbudzenia pierwiastków lekkich do  $10^{-22}$  cm<sup>2</sup> dla warunków wzbudzenia pierwiastków cięższych  $Z = 30$  [43].

Analizując funkcję wnikania elektronów  $n(\rho z)$  Ruste uważał, że ma ona charakter splotu. Jednak tak on jak i inni autorzy szeroko rozwijali dopasowanie parametrów  $\delta$  i  $h$  do podanej przez Philiberta postaci wykładniczej. W metodzie własnej dla  $n(\rho z)$  przyjęto zależność liniowo-wykładniczą, ponieważ Reuter proponując ją powołuje się na zgodność z cytowanymi przez siebie danymi doświadczalnymi. Wg Reutera [31]:

$$n(\rho z) = n_0 \left( 1 - \frac{4 \cdot 10^4 \sqrt{Z} \rho z}{E_o^{1,7}} \right) \rho z \left[ \text{g/cm}^2 \right]$$

$$n(\rho z) = n_0 e^{-\delta \rho z}$$

$$\delta = \frac{4,5 \cdot 10^{-5}}{E_o^{1,65} - E_c^{1,65}} \quad E_o, E_c \left[ \text{keV} \right]$$

W obliczeniach porównuje się obie wartości: liniową i wykładniczą, wybierając wartość wyższą. W zakresie pierwiastków lekkich i niższych energii przyśpieszających jest wybierana przeważnie wartość liniowa, a od punktu przecięcia w kierunku pierwiastków ciężkich - wartość wykładnicza. Jednakże liniowa formuła Reutera (choć według danych literaturowych dopasowana do pierwiastków lekkich) może być w swej postaci niedoskonała. Sugestie takie wysunęli E. Barszcz i J. Paduch uważając, że przez zmianę nachylenia prostej w zależności liniowej możnaby osiągnąć zmniejszenie wartości  $n(\rho z)$  przy  $E = E_K$ . Czysto matematycznym rozwiązaniem może być obliczanie strat energii do  $n(\rho z) = 0$  przy  $E = 0$  i  $\rho R$

oraz dla efektywnego zasięgu elektronów przy  $E = E_K$ ,  $\rho Re$  i sformułowanie własnej postaci zależności  $n(\rho z)$  o innym (większym) nachyleniu prostej. Można spodziewać się, że formuła ta zostanie zoptymalizowana w wyniku prac nad stymulacją trajektorii w modelu Monte Carlo lub badań doświadczalnych nad wnikaniem elektronów. Wpływ ma tu również funkcja rozpraszania kąowego  $R(\rho z)$ . W modelu własnym, przy przyjętych założeniach, głębokość pełnej dyfuzji  $\rho z_d$ , przy której należy spodziewać się największej zdolności jonizacyjnej przyjmuje wartość rzędu wartości efektywnego zasięgu elektronów [53].

Funkcja rozpraszania kąowego  $R(\rho z)$  przyjęta została wg Reutera [31]:

$$R(\rho z) = R_\infty - (R_\infty - R_0) e^{-k\rho z}$$

z zastosowaniem jego wyrażenia na głębokość pełnej dyfuzji elektronów  $\rho z_d$  różnego od wyrażenia Philiberta, a w konsekwencji:

$$R_\infty = 3$$

$$k = 6,27 \cdot 10^{-14} \frac{\bar{z}^{-3/2}}{E_0 \bar{A}}$$

gdzie

$$\bar{z} = \sum_{i=1}^n C_i Z_i \quad \bar{A} = \sum_{i=1}^n C_i A_i \quad E_0 \text{ [keV]}$$

Odstępstwa od zależności Philiberta występują także u Ruste'a, który dopasowując parametry  $\beta$  i  $h$  zmieniał w praktyce również wartość parametru  $k = \frac{\beta}{h}$ .

Wartość funkcji rozproszenia w warstwie przy powierzchniowej  $R_0$  przyjęto wg cytowanych wzorów metody Love-Coxa-Scotta, jako najlepiej opisujących tę zależność [43].

Efektywny zasięg elektronów liczono wg metody Kanaya i Okayama [49] oraz Kanaya i Ono [50], stosowanej także w pracach [51, 52]. Metoda ta daje zgodne wyniki z danymi doświadczalnymi w szerokim zakresie liczb atomowych i energii wzbudzenia. Wzory te posłużyły także do obliczania energii elektronów po przejściu przez warstwę o grubości  $\rho z$ .

Wzór na efektywny zasięg elektronów zastosowano bez uwzględnienia poprawki relatywistycznej, jako nieistotnej dla stosowanego zakresu energii. Efektywny zasięg elektronów  $\rho Re$  (dla  $E = E_K$ )

obliczono z wzoru na zasięg całkowitej penetracji elektronów  $\rho R$  (przy  $E \neq 0$ ):

$$\rho R = 2,76 \cdot 10^{-6} E_0^{1,67} \frac{A}{Z^{8/9}} \quad [\text{g/cm}^2]$$

a energię po przejściu przez warstwę o grubości  $\rho z$ :

$$E = E_0 \left(1 - \frac{\rho z}{\rho R}\right) \exp \frac{n}{1+n} \quad [\text{keV}]$$

gdzie

$$n = 1 + 2 \exp(-\zeta + 2 \cdot 10^{-5})$$

$$\zeta = \log(7,0795 Z^{-1/6} E_0)$$

Wprowadzenie powyższych zmian, a szczególnie zmienność przekroju czynnego jonizacji  $\Psi(E)$  spowodowały, że nie można było stosować formuły Philiberta określającej współczynnik osłabienia na skutek absorpcji  $f(\chi)$ , obliczonej z całkowania przez niego funkcji  $\Phi(\rho z)$  i  $\Phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z)$ .

W metodzie własnej [43] obliczanie funkcji jonizacji w głębokości  $\Phi(\rho z)$  i całkowanie numeryczne tej funkcji do efektywnego zasięgu elektronów prowadzono w jednej procedurze obliczeniowej. Efektywny zasięg elektronów oraz grubość kolejnych warstewek  $\rho z_i$  (liczoną z zależności na straty energii), obliczano wg Kanaya i współautora.

Założony stały ubytek energii  $\Delta E$  elektronów w głąb materiału jest obliczany z przedziału efektywnego zakresu energii  $\langle E_0, E_c \rangle$  podzielonego na  $n$  kroków. Służy on do wyznaczania kolejnej rozpatrywanej warstwy  $\rho z_i$  według schematu:

$$\Delta E = \frac{E_0 - E_c}{n}$$

krok	E początkowa	E końcowa
1	$E_0$	$E = E_0 - \Delta E \Rightarrow \rho z_1$
2	$E_0$	$E = E_0 - 2 \Delta E \Rightarrow \rho z_2$
n	$E_0$	$E = E_0 - n \Delta E \Rightarrow \rho z_n$

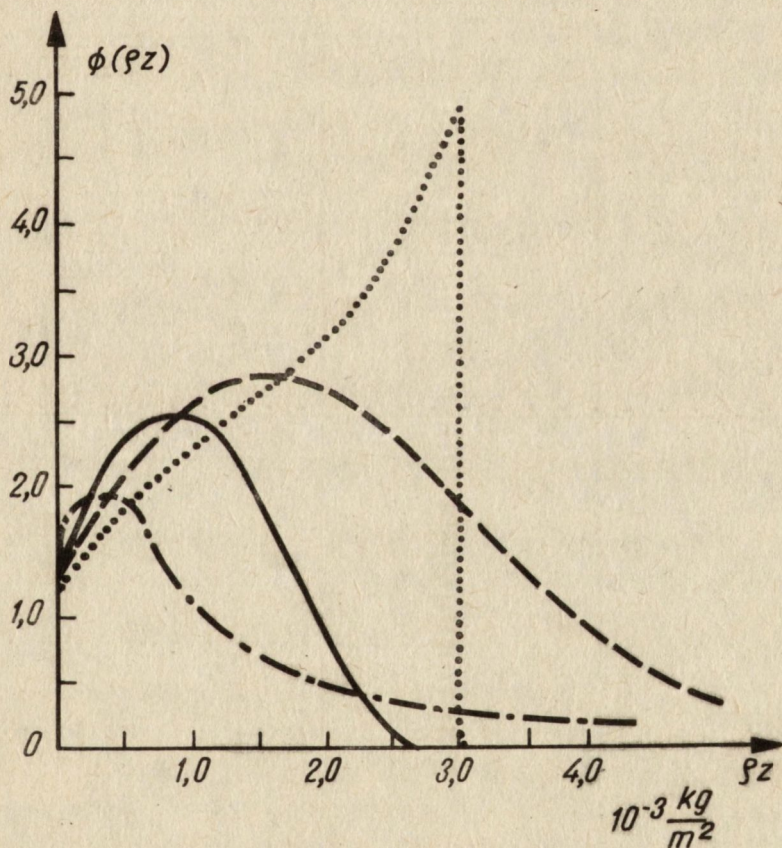
Dla każdego z  $n$  kroków (dla danej energii i odpowiadającej jej głębokości masowej) są obliczane wszystkie zmienne składniki fun-

kcji  $\phi(\rho z): \Psi(E), R(\rho z), n(\rho z)$ , sama funkcja oraz funkcja ta po uwzględnieniu absorpcji. Całkowanie funkcji  $\phi(\rho z)$  i  $\phi(\rho z) \exp(-\chi\rho z)$  odbywa się numerycznie. Jako sposób całkowania zastosowano metodę trapezów, wykorzystującą przyrosty badanych zależności.

Całkowanie numeryczne funkcji jonizacji w głębokości zwiększa wprawdzie stopień złożoności obliczeń, ale pozwala na uwzględnienie faktycznej zmienności przekroju czynnego jonizacji, a tym samym jest bardziej zbliżone do rzeczywistego przebiegu zjawiska.

#### 4.2. Analiza funkcji jonizacji w głębokości

Opisana powyżej funkcja jonizacji w głębokości  $\phi(\rho z)$  różni się od podawanych w literaturze. Na rysunku 2 porównano przebiegi tej funkcji [53].

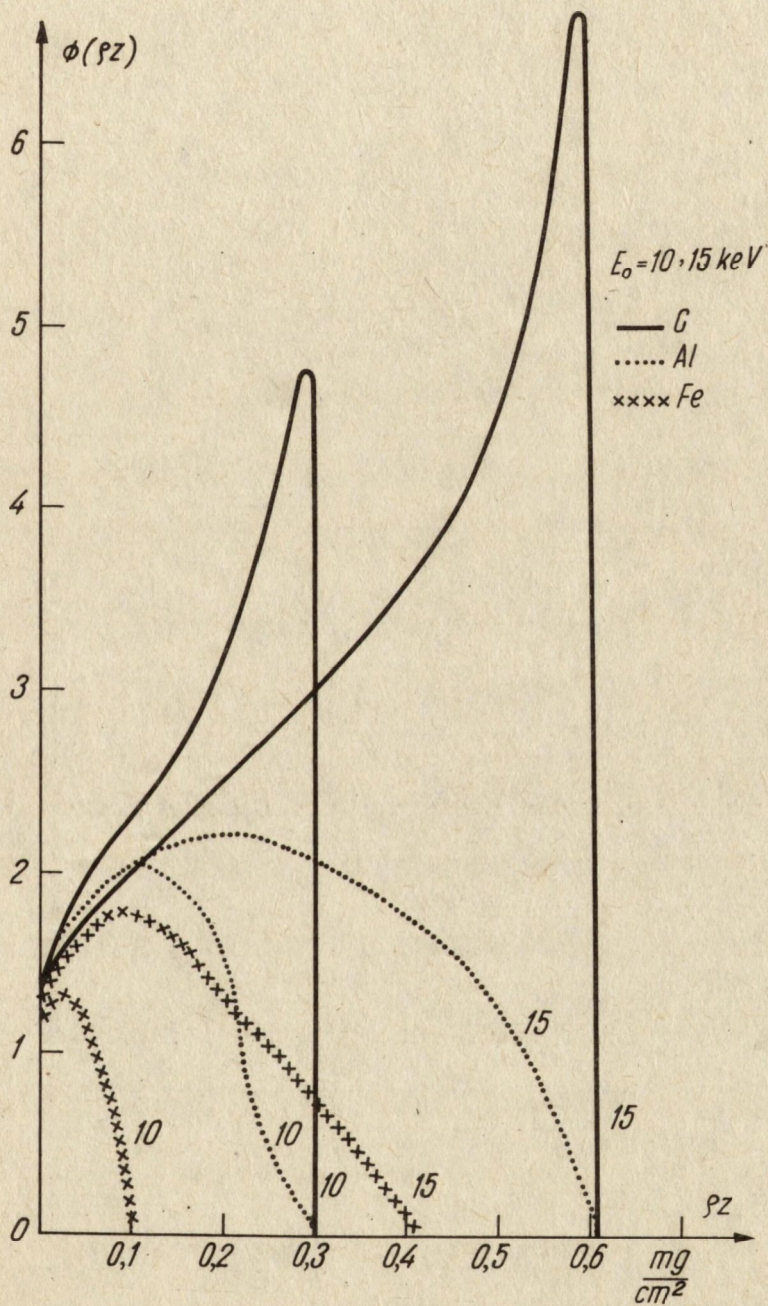


Rys. 2. Funkcja rozkładu jonizacji w głębokości  $\phi(\rho z)$  dla  $C, E_0 = 10$  keV, obliczana wg modeli: — Monte Carlo, - - - Parabka i Browna [42] oraz wg modelu Philiberta i - · - · - metody własnej

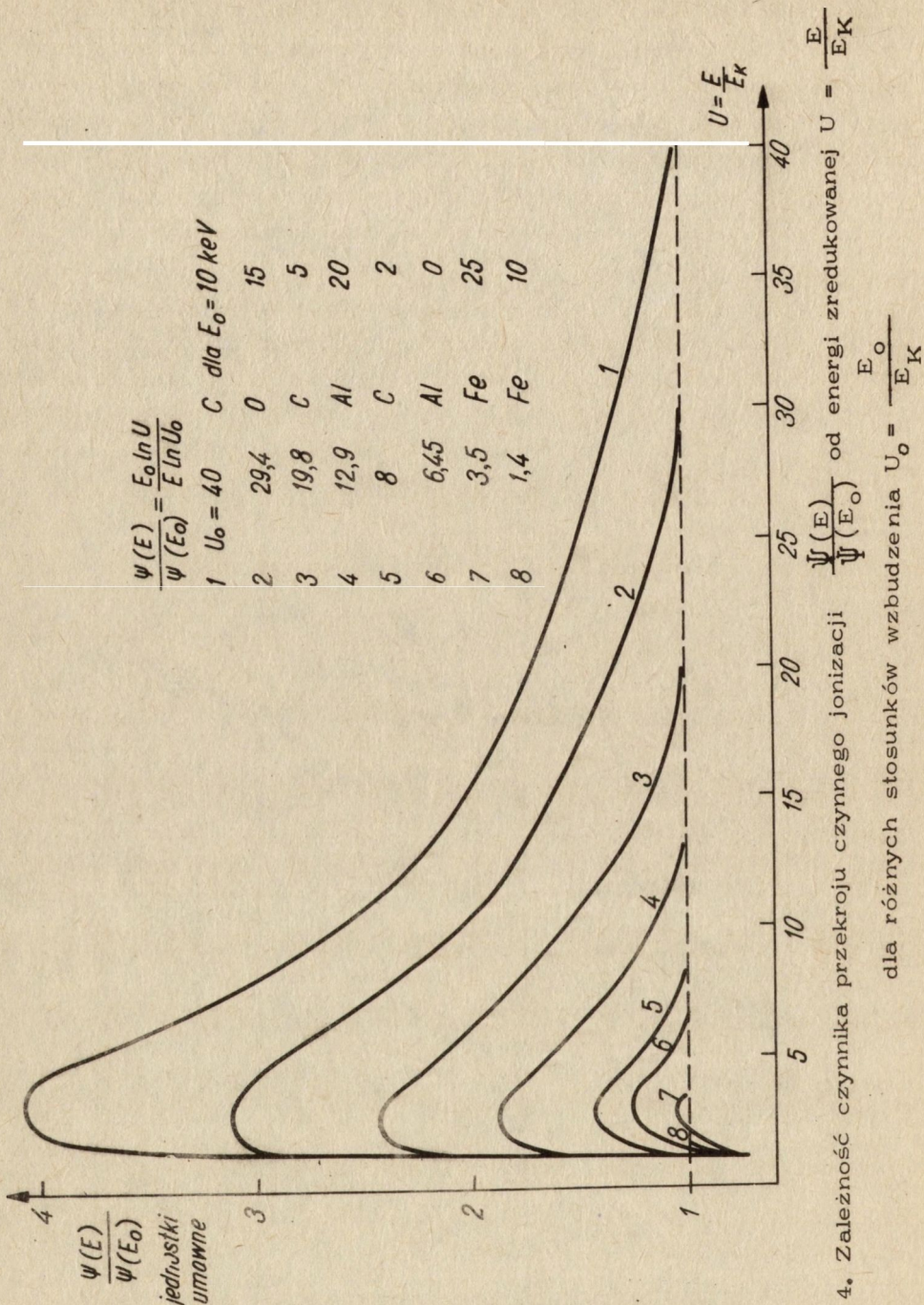
Dla pierwiastków lekkich pojawia się znaczne maksimum przy zbliżaniu się do  $E_K$  - rys. 3. Związane jest ono z wprowadzeniem zmiennego przekroju czynnego jonizacji  $\Psi(E)$ , jednak bezwzględna wielkość tego maksimum jest uwarunkowana wpływem wyrażenia na wnikanie elektronów  $n(\rho z)$ . Zastosowana w metodzie własnej zależność wg Reutera znacznie zwiększa to maksimum, którego istnienie jest jednak fizyczną rzeczywistością. Również przesunięcie wartości  $\rho z_d$  w głąb materiału sprzyja takiemu zwiększeniu maksimum zdolności jonizacyjnej.

Ponieważ przekrój czynny jonizacji  $\Psi_{nl}^A(E)$  jest pewną powierzchnią zależną od energii, jego znaczenie rośnie przy dużych wartościach stosunku wzbudzenia  $U_0 = \frac{E_0}{E_K}$ , jakie występują właśnie dla pierwiastków lekkich - rys. 4. Także wprowadzenie do klasycznego modelu Philiberta zmienności przekroju czynnego jonizacji (wraz z efektywnym zasięgiem elektronów) przy nie zmienianiu innych jego założeń prowadzi do pojawienia się efektu zwiększenia zdolności jonizacyjnej pochodzącej od elektronów niskoenergetycznych przy zbliżaniu się do  $E_K$ . Przy czym to drugie maksimum jest nieznaczne. Uzyskany w metodzie własnej nietypowy przebieg funkcji jonizacji w głębokości  $\phi(\rho z)$  znajduje jednak swoją analogię w danych doświadczalnych uzyskanych przez Rutherforda dla cząstek  $\alpha$ .

Podręczniki fizyki, np. Szczeniowski [54], podają, że przy końcu toru cząstek  $\alpha$  pojawia się silny wzrost jonizacji zakończony gwałtownym, niemal liniowym spadkiem zdolności jonizacyjnej (przy samym końcu toru występuje małe zakrzywienie). Interpretowane jest to jako zależność zdolności jonizacyjnej cząstek  $\alpha$  od ich pozostałego zasięgu, a więc od szybkości  $v$ . Podobnie Barszcz i Paduch [7] zajmując się symulowanymi w metodzie Monte Carlo rozkładami jonizacji wywołanych przez elektrony stwierdzają, że częstość zderzeń elektronowych w materiale nie jest stała wzdłuż trajektorii, a rośnie ze spadkiem energii elektronów, szczególnie przy końcu trajektorii. Zaznaczają oni, że uwzględnienie bardziej złożonego opisu końca trajektorii daje niewielkie efekty w stosunku do skomplikowania obliczeń. Podobne zastrzeżenia wysuwał Ruste [18, 20] uważając, że nikły jest udział tych niskoenergetycznych efektów we wzbudzeniu. Jednakże Barszcz i Paduch w uzyskanych przez siebie rozkładach jonizacji wraz z maleniem liczby atomowej  $Z$  otrzymują przesuwanie się maksimum zdolności jonizacyjnej w głąb materiału.



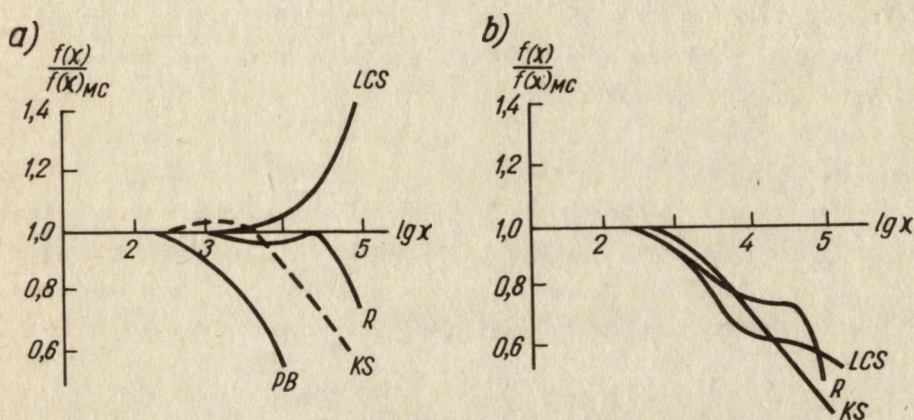
Rys. 3. Przykłady funkcji rozkładu jonizacji  $\phi(\rho z)$  w metodzie własnej



Rys. 4. Zależność czynnika przekroju czynnego jonizacji  $\frac{\psi(E)}{\psi(E_0)}$  od energii zredukowanej  $U = \frac{E}{E_K}$  dla różnych stosunków wzbudzenia  $U_0 = \frac{E_0}{E_K}$



Funkcje absorpcji  $f(\chi)$  wg różnych metod korekcyjnych w postaci normowanej do wartości uzyskanych z symulacji Monte Carlo porównali Love i Scott [42] oraz Kaczyński i Szummer [53]. Wyniki tych porównań pokazano na rys. 5. Przebiegi zależności w pracy [42] normalizowano do rozkładów Monte Carlo wg autorów porównania, a w pracy [53] odtworzono metody oryginalne i normalizowano do rozkładów Monte Carlo uzyskanych przez Paducha [55]. Przebiegi te różnią się nieco. Dla dużych wartości współczynnika absorpcji masowej  $\mu / \rho$  odpowiadających pierwiastkom lekkim istotne są przebiegi tych zależności w zakresie  $\lg \chi = 3 \sim 3,5$ .



Rys. 5. Porównanie funkcji absorpcji  $f(\chi)$  dla badanych metod korekcyjnych normalizowanych względem metody Monte Carlo, dla C,  $E_0 = 10 \text{ keV}$   
 a) wg [42] z dodaniem przypuszczalnego przebiegu metody własnej,  
 b) wg metod odtworzonych, normalizowanych wg [55].  
 Oznaczenia: LCS - Love-Cox-Scott; R - Ruste; PB - Parobek-Brown;  
 KS - Kaczyński-Szummer (metoda własna)

## 5. WPŁYW CZYNNIKÓW EKSPERYMENTALNYCH

Niezależnie od prawidłowości doboru metody korekcyjnej uwzględniającej fizyczne oddziaływania elektronów i promieniowania rentgenowskiego z materią oraz optymalizacji tej metody, należy zwrócić uwagę na wpływ czynników eksperymentalnych, związanych z próbką i aparaturą. Mogą one zmieniać i tak mało wydajne i łatwo absorbujące promieniowanie charakterystyczne pierwiastków lekkich. Ruste [20] podkreślał, że ilościowa mikroanaliza pierwiastków lekkich wymaga od eksperymentatora precyzji przy pomiarze i przezorności przy interpretacji wyników.

Omawiając zagadnienie w wielkim skrócie: istotny jest wpływ struktury oraz rodzaju próbki i sposób jej przygotowania. Zasadniczo na wpływ struktury badanego materiału składać się mogą:

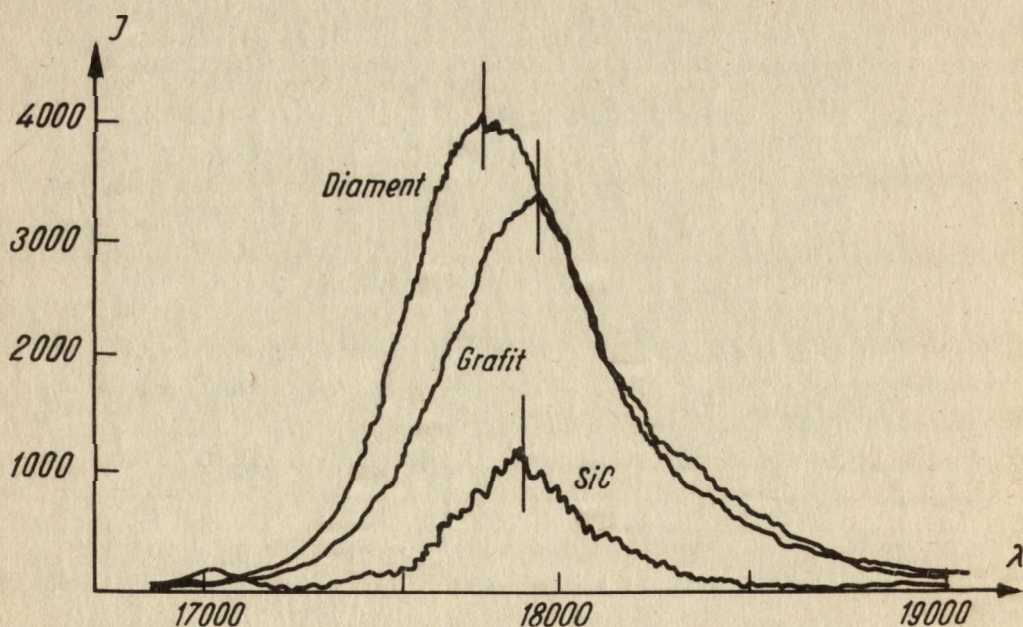
- ekstynkcja,
- efekty anomalnej absorpcji,
- efekty mikrodyfrakcji,
- wpływ orientacji krystalograficznej względem padającego strumienia elektronów i względem kąta wyjścia promieniowania,
- wpływ stopnia zdefektowania struktury.

Z pośród tych czynników orientacja krystalograficzna może mieć największy wpływ na natężenie emitowanego promieniowania rentgenowskiego.

Z postacią, rodzajem i przygotowaniem próbki są związane:

- wpływ wiązania chemicznego,
- gęstość materiału,
- stan powierzchni.

Dla pierwiastków lekkich, ze względu na ich strukturę elektronową, emitowane promieniowanie charakterystyczne  $K\alpha$  ulega wpływom wiązania chemicznego, objawiającym się przesunięciem linii spektralnej (tj. zmianą długości emitowanej linii) i zmianą natężenia tej linii, rys. 6.



Rys. 6. Spektrogramy  $C_K\alpha$  dla diamentu, grafitu i SiC,  $E_0 = 10 \text{ keV}$

Gęstość materiału jest ważnym czynnikiem przy dobieraniu ze sobą próbek i wzorców, które powinny mieć jeśli nie taką samą, to przynajmniej zbliżoną gęstość (a najczęściej i strukturę). Jest to istotne w praktyce badawczej materiałów tlenkowych.

Ważnym czynnikiem związanym z próbką jest stan badanej powierzchni i sposób jej przygotowania. Jakość powierzchni może być związana ze stopniem zdefektowania warstwy powierzchniowej, co może mieć ilościowy wpływ na emitowane promieniowanie w przypadku badania cienkich warstw. Rozróżnienie między mikrouszkodzeniem powierzchni a zdefektowaniem warstwy powierzchniowej jest możliwe metodami mikroskopii elektronowej.

Wśród czynników aparaturowych wpływających na wyniki należy uwzględnić:

- niestabilność zasilania i ogniskowania,
- prawidłową pozycję badanej powierzchni i ustawienie spektrometrów,
- czas martwy liczników i układów zliczających,
- sposób pomiaru tła,
- kontaminację badanej powierzchni,
- nakładanie się linii promieniowania charakterystycznego.

Nakładanie się linii promieniowania charakterystycznego potraktować można jako jedną z interferencji analitycznych metody. Występować będzie ono częściej w mikroanalizie pierwiastków lekkich, ze względu na niższą rozdzielczość monochromatorów promieniowania długofalowego.

Negatywna rola warstwy kontaminacyjnej adsorbowanego węgla polega na dodatkowym działaniu hamującym wiązkę elektronów, adsorpcji promieniowania emitowanego z próbki i emitowaniu promieniowania węgla. Tworzeniu się adsorbatu najskuteczniej można przeciwdziałać stosując dmuch gazowy, a w następnej kolejności przez poprowadzenie podciśnienia w kolumnie mikroanalizatora, chłodzenie ciekłym azotem systemu próżniowego i wreszcie stosowanie "zimnej pułapki" nad próbką.

Oddzielne zagadnienie związane z wpływem czynników eksperymentalnych na wyniki stanowi optymalizacja prowadzenia pomiarów (wzbudzenia, sposobu i czasu analizy) ujmowana często łącznie z kontrolą statystyczną pomiarów, np. w postaci programów sterujących.

## 6. ZESTAWIENIE WYNIKÓW OBLICZENIOWYCH I DOŚWIADCZALNYCH

W pracy [43] porównano mierzone natężenia względne  $k_{pr}$ , po obróbce statystycznej wyników pomiaru z odpowiadającymi im względnymi natężeniami obliczonymi  $k_{obl}$ , uzyskanymi trzema poprzednio omówionymi metodami:

1. Ruste'a,
2. Love-Coxa-Scotta,
3. Własną (Kaczyńskiego-Szummera),

Stosowano zależność:

$$k^A = \frac{\Gamma_{pr}^A}{\Gamma_{wz}^A} = \frac{C_{pr}^A}{C_{wz}^A} \frac{R_{pr}}{R_{wz}} \frac{1/S_{pr}}{1/S_{wz}} \frac{f(\chi)_{pr}}{f(\chi)_{wz}} \left( 1 + \frac{\Gamma_f^A}{\Gamma_{pr}^A} \right)$$

gdzie  $I$  - mierzone charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie pierwiastka A odpowiednio dla próbki i wzorca,

$C$  - stężenie pierwiastka A ( $C_{wz} = 1$ ),

$R$  - czynnik odbicia elektronów,

$1/S$  - współczynnik hamowania elektronów,

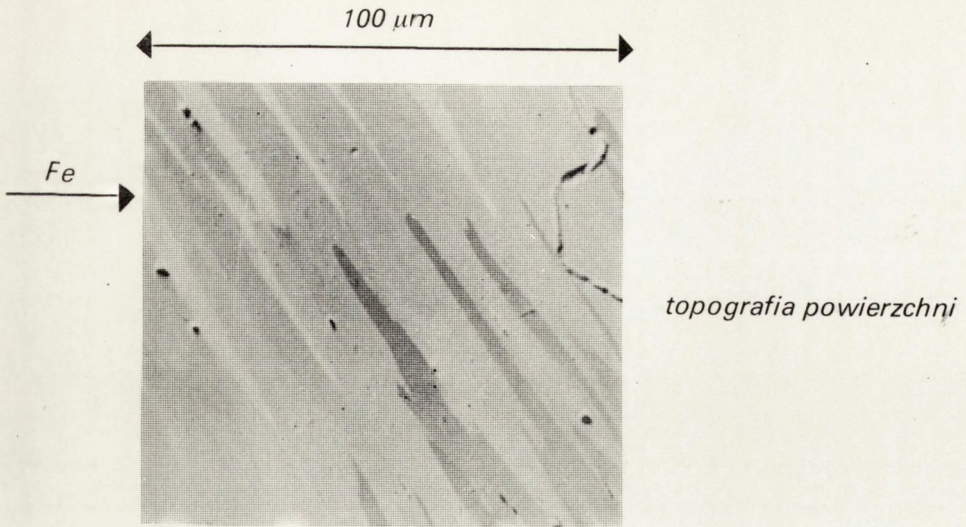
$f$  - funkcja absorpcji promieniowania rentgenowskiego,

$I_f$  - natężenie wzbudzonego wtórnego promieniowania rentgenowskiego.

Natężenie obliczone  $k_{obl}$  dla trzech porównywanych metod obliczono na komputerze CDC 6600 CYBER (korzystając z interkomu Politechniki Warszawskiej). Dla wszystkich metod stosowano te same współczynniki absorpcji masowej  $\mu/\rho$  wg Ruste'a.

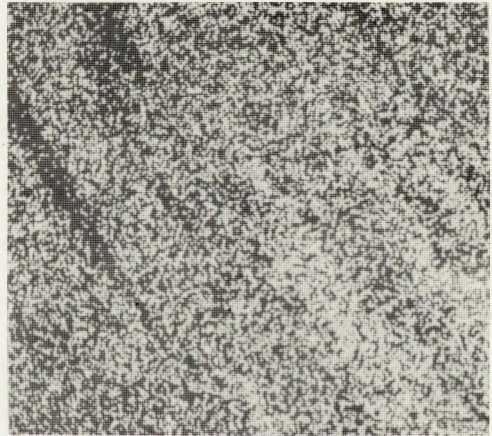
Dla specjalnie wybranych próbek o stałej, wzorcowej stechiometrii wykonano pomiary na mikroanalizatorze ARL-SEMQ o kącie wyjścia  $(H) = 52,5^\circ$ . W próbkach nie występował efekt fluorescencji wtórnej. Jako środek antykontaminacyjny stosowano dmuch gazowy. Na rysunkach 7 i 8 pokazano przykłady próbek. Natężenie promieniowania uzyskano mierząc intensywności maksymalne, lub bardziej dokładnie, przez całkowanie numeryczne pola pod krzywą spektralną, rys. 9. Mierzone natężenie względne  $k_m$  poprawiono o wpływ czynników aparaturowych i poddano obróbce statystycznej wg metody Tixiera i współautorów [10].

Dla ułatwienia oceny zgodności danych doświadczalnych z obliczeniowymi podano względną różnicę procentową tych wielkości, liczoną według wzoru:



↑  
 $\text{Fe}_2\text{B}$ 
↑  
 $\text{B}$ 
↑  
 $\text{FeB}$ 
↑  
 $\text{B}$

$B_{k\alpha}$

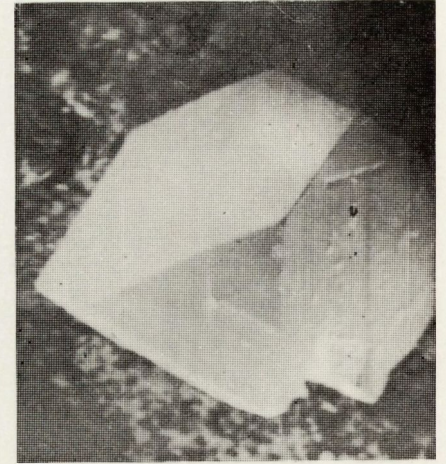


$Fe_{k\alpha}$

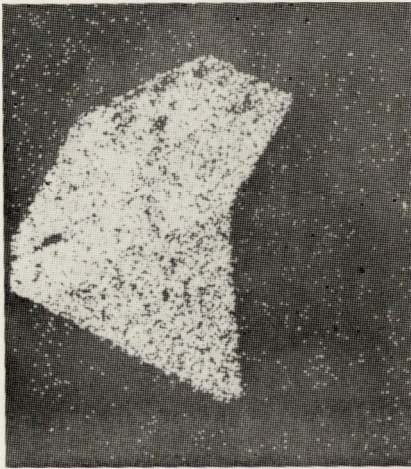


Rys. 7. Borki żelaza (żelazo armco borowane)

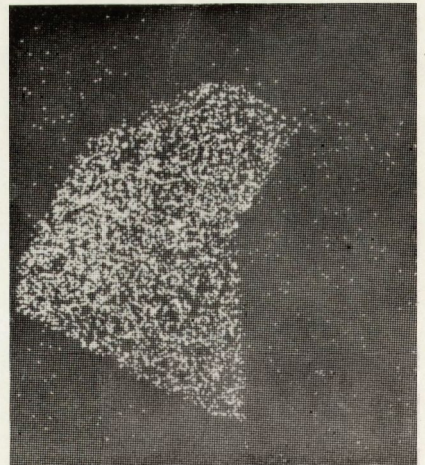
200  $\mu\text{m}$



*topografia powierzchni*



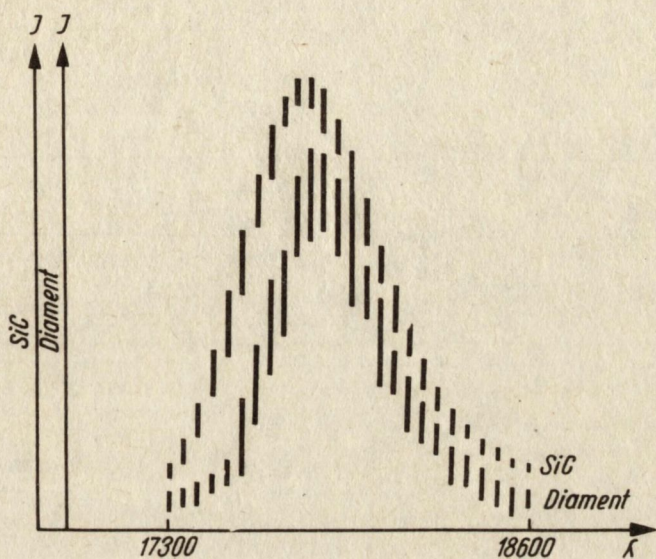
$B_{KLL}$



$N_{KLL}$

Rys. 8. Azotek boru o sieci diamentu  
<http://rcin.org.pl>

$$\Delta k\% = \frac{k_m - k_{obl}}{k_m} 100\%$$



Rys. 9. Diagram całkowania numerycznego  $C_K \alpha$  dla próbki SiC wzorca diamentu,  $E_o = 10 \text{ keV}$ , krok  $k = 50$ , liczba kroków  $n = 26$  [43]

Tabela 1 zawiera zestawienie mierzonych natężeń względnych  $k_m$  (po obróbce statystycznej) z odpowiadającymi im względnymi natężeniami obliczonymi  $k_{obl}$  dla metod Ruste'a, LCS i własnej. Pod wartościami  $k_{obl}$  podano względną różnicę procentową,  $\langle H \rangle = 52,5^\circ$ . Tabela dotyczy wzorców o stuprocentowej zawartości pierwiastka.

Tabela 1

Próbka	$E_o$ [keV]		$k_m$	$k_{obl}$ $\Delta k\%$			
				metoda Ruste'a		metoda LCS	metoda własna
				dla J Zellera	dla J Ruste'a		
1	2	3	4	5	6	7	8
SiC monokrysz- tał	10	C	0,0421	0,0475 -12,8	0,0506 -20,19	0,0488 -15,91	0,0443 -5,22
		Si	0,6656	0,6698 -0,63	0,6532 +1,86	0,6590 +1,00	0,6566 +1,35

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7	8
SiC	10	C	0,0435	0,0475	0,0506	0,0488	0,0443
kryształ do- mieszkowa- ny N		Si	0,6550	0,6698	0,6532	0,6590	0,6566
				-2,26	+0,27	+0,61	+0,24
SiC	10	C	0,0443 <sup>x</sup>	0,0475	0,0506	0,0488	0,0443
monokrysz- tał		Si	0,6642 <sup>x</sup>	0,6698	0,6532	0,6590	0,6566
				-7,22	-14,22	-10,16	0
				-0,83	+1,66	+0,79	+1,14
BN	10	B	0,2271	0,3153	0,3201	0,2392	0,2257
monokryształ				-38,83	-40,95	-5,33	+0,48
B <sub>4</sub> C	10	B	0,6840	0,7034	0,7054	0,6968	0,6947
próbka przetapiana		C	0,0164	0,0275	0,0272	0,0229	0,0172
				-67,68	-65,85	-39,63	-4,88
B <sub>4</sub> C	10	B	0,7104	0,7034	0,7054	0,6968	0,6947
kryształek		C	0,0178	0,0275	0,0272	0,0229	0,0172
				+0,98	+0,70	+1,91	+2,21
				-54,5	-52,8	-28,65	+3,75
AlN	10	Al	0,5843	0,6082	0,5953	0,5880	0,5931
				-4,09	-1,88	-0,63	-1,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Al	0,4569	0,4668	0,4561	0,4385	0,4495
				-2,17	+0,17	+4,03	+1,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	Al	0,4309	0,4384	0,4295	0,3938	0,4093
				-1,74	+0,32	+8,61	-4,92
FeO	10	Fe	0,6830	0,7027	0,6806	0,7119	0,7066
				-2,88	+3,51	-4,23	-3,45
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	Fe	0,6405	0,6418	0,6173	0,6494	0,6434
				-0,20	+3,62	-1,39	-0,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	Fe	0,5977	0,6143	0,5891	0,6220	0,6158
				-2,78	+1,44	+4,06	-3,03
FeB	10	Fe	0,7889	0,6349	0,6162	0,7825	0,7772
				+19,52	+21,89	+0,81	+1,48
Fe <sub>2</sub> B	10	Fe	0,8785	0,8714	0,8568	0,8783	0,8751
				+0,8	+2,47	+0,02	+0,39

<sup>x</sup> wyniki uzyskane drogą całkowania numerycznego

Tabela 2 zawiera wyniki analizy tlenu w tlenkach żelaza. Zestawienie mierzonych natężeń względnych  $k_m$  (po obróbce statystycznej) z odpowiadającymi im względnymi natężeniami obliczonymi  $k_{obl}$  dla metod: Ruste'a, LCS i własnej, odnoszonymi do wzorców złożonych  $\bar{H} = 52,5^\circ$ . Podano względne różnice procentowe  $\Delta\%$ .



Tabela 2

$E_o$ [keV] i wzorzec	Próbka	$k'_m$	$k'_{obl.}$ $\Delta k\%$		
			metoda Ruste'a	metoda LCS	metoda własna
10 $Fe_2O_3$	FeO	0,7303	0,7551 -3,39	0,7582 -3,82	0,7578 -3,76
	$Fe_3O_4$	0,8527	0,9200 -7,89	0,9204 -7,93	0,9204 -7,93
10 $Fe_3O_4$	FeO	0,8565	0,8208 +4,17	0,8237 +3,83	0,8233 +3,87
	$Fe_2O_3$	1,1728	1,0870 +7,31	1,0865 +7,36	1,0863 +7,37
15 $Fe_2O_3$	FeO	0,7823	0,8140 -4,05	0,7498 +4,15	0,7544 +3,56
	$Fe_3O_4$	0,9259	0,9588 -3,55	0,9173 +0,93	0,9192 +0,72
15 $Fe_3O_4$	FeO	0,8449	0,8489 -0,47	0,8174 +3,25	0,8207 +2,86
	$Fe_2O_3$	1,0800	1,0429 +3,43	1,0900 -0,92	1,0878 -0,72

Jak wynika z tabeli 1 zaproponowana własna metoda korekcyjna w przypadku badanych próbek dała dobre wyniki i okazała się w zdecydowanej większości zbadanych przypadków dokładniejsza od metody Ruste'a i LCS, mniejsze są dla niej względne różnice procentowe: dla B i zwłaszcza dla C w  $B_4C$ , dla C w tak klasycznym przykładzie często badanym jakim jest SiC, a także dla B w BN. Dla pierwiastków cięższych otrzymane wyniki świadczą o porównywalności tych metod. Zastosowana własna metoda obliczeń korekcyjnych daje najlepsze wyniki dla metody pomiaru polegającej na całkowaniu numerycznym pola pod krzywą spektralną. Taki sposób pomiaru jest zalecany przez niektórych badaczy w dokładnych pomiarach nie tylko pierwiastków lekkich. Np. Muster i Fichter [56] zastosowali kryterium stałego stosunku natężeń linii  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$ , niezależnego od wpływu wiązania chemicznego. Stosunek ten mierzyli oni dla krzemu w stuprocentowym wzorcu Si oraz w  $SiO_2$  metodą pomiaru intensywności całkowanej i intensywności maksymalnej. Zgodność tego stosunku uzyskali tylko dla pomiarów intensywności całkowanej. Modele obliczeniowe Ruste'a i LCS były tworzone na podstawie danych doś-

wiadczalnych uzyskanych z pomiarów natężenia w miejscu odpowiadającym maksimum linii spektralnej, a więc na podstawie danych mniej dokładnych, gdyż wpływ wiązania chemicznego (istotny dla pierwiastków lekkich z racji ich struktury elektronowej) uwidoczni się nie tylko w przesunięciu ale i w zmianach natężenia linii spektralnej, ponadto mogą pojawiać się również dodatkowe maksima zmieniające profil tych linii.

Jak wynika z tabeli 2 różnice między metodami obliczeniowymi w przypadku analizy tlenu są niewielkie i wszystkie te metody dla tlenków żelaza dają wyniki porównywalne ze stosunkami mierzonych natężeń względnych  $k_m$  (względem tych samych wzorców). Względne różnice procentowe nie przekraczają kilku procent a metody korekcyjne są porównywalne.

## 7. UWAGI KOŃCOWE

### 7.1. Analogie ze spektrometrią elektronów Augera

Spektroskopię elektronów Augera (AES) będącą ze swojej natury metodą fizyczną przydatną w badaniach chemicznych, traktowano początkowo jako metodę jakościową. Pierwsze próby zastosowań ilościowych AES zwróciły uwagę na analogie modelowe z mikroanalizą rentgenowską, ze względu na powiązanie prawdopodobieństwa przejścia promienistego  $\omega_{nl}$  (wydajności fluorescencyjnej) i prawdopodobieństwa przejścia bezpromienistego  $a_{nl} = 1 - \omega_{nl}$  (wydajności emisji elektronów Augera dla danego poziomu energetycznego). Pierwiastki lekkie odznaczają się właśnie wysoką wydajnością emisji elektronów Augera.

W wielu przypadkach, mimo różnicy metod, wyniki mikroanalizy rentgenowskiej i AES mogą uzupełniać się wzajemnie, np. w badaniach próbek cienkowarstwowych. W mikroanalizie rentgenowskiej nośnikiem informacji o składzie chemicznym jest promieniowanie rentgenowskie pochodzące z pewnej mikroobjętości (absorbowane w swojej drodze przez materiał), natomiast w spektrometrii Augera informacje o składzie chemicznym dostarczają elektrony Augera pochodzące z powierzchni próbki, z warstwy prawie monomolekularnej. Dodatkowymi zaletami AES są: wysoka czułość i możliwość łączenia badań z dyfrakcją elektronów powolnych LEED, informującą o strukturze analizowanej powierzchni.

Mimo tych istotnych różnic metod analitycznych spektroskopii elektronów Augera formułując swoje obliczenia korekcyjne korzystała z doświadczeń mikroanalizy rentgenowskiej ze względu na ten sam model oddziaływania elektronów z próbką (przy różnicy zakresów stosowanych energii) i podejście do korekcji wyników pomiarów przez wykorzystanie wzorców pozwalających na określenie stężenia składnika. Metody mikroanalizy rentgenowskiej i AES są często porównywane ze sobą pod kątem przydatności w różnego typu badaniach.

Morabito [57, 58] wykorzystał pomiary mikroanalizy rentgenowskiej C, N, O próbując zbudować model korekcyjny AES. Jednakże korzystał przy tym z nie uwzględniającego pierwiastków lekkich (poza przeliczaniem stechiometrycznym tlenków) programu MAGIC IV. W 1979 r. zaproponował [59] do celów AES sposób liczenia analogiczny do przyjętego przez Heinricha [60] w programie COR-2. Wykorzystał w nim zależność Reutera [31] na jonizację powierzchni  $R_0$  z współczynnikiem odbicia elektronów  $\eta$  wg Heinricha. Korzystniejsze byłoby zastosowanie tu wzorów podanych przez Love-Coxa-Scotta. W swoich obliczeniach Morabito uwzględniał także kształt sygnału, a nie tylko jego wysokość, w sposób analogiczny do wykonywania pomiarów w mikroanalizie rentgenowskiej, przez całkowanie pola pod krzywą spektralną [43].

Inny model obliczeniowy stworzyli Meyer i Vrakking [61, 62] zakładając izotropowość emisji elektronów Augera po zjonizowaniu, jednorodność składu chemicznego w obrębie analizowanej warstwy, płaskość powierzchni, a także wykładniczy charakter zależności średniej drogi swobodnej elektronu w ciele stałym od energii (wg Brundla), stałość prądu elektronów pierwotnych oraz niezależność wielkości przekroju czynnego jonizacji i wydajności emisji od stężenia składnika. Kontynuując prace Meyera i Vrakkinga również Jabłoński [63-65] oparł się częściowo na teorii oddziaływania elektronów i analogiach modelowych z mikroanalizą rentgenowską. W modelu Jabłońskiego przekrój czynny jonizacji jest obliczany z wzoru Gryzińskiego, przekrój czynny na rozpraszanie w wyniku zderzeń sprężystych wg wzoru Rutherforda, a średnie straty energii powstające w wyniku zderzeń niesprężystych są liczone z prawa Bethego, przy uwzględnieniu średniej energii jonizacji wg Duncumba, którą korzystniej byłoby zastąpić wzorcem Zellera lub Ruste'a. Jabłoński proponuje stosowanie metody Monte Carlo do modelowania oddziały-

wań elektronowych. W pracy [66] zauważa, że w zastosowaniu do celów AES wzorów pochodzących z obliczeń korekcyjnych mikroanalizy rentgenowskiej, lepsze wyniki daje stosowanie wyrażenia na jonizację powierzchni  $\Phi(0)$  wg Love-Coxa-Scotta [39] niż Reutera [31].

Należy spodziewać się szybkiego rozwoju metod ilościowych AES, podobnie jak i innych technik spektrometrii elektronów wtórnych.

## 7.2. Zastosowanie i perspektywy rozwoju

Omówione metody obliczeniowe ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej pierwiastków lekkich: wg Ruste'a, Love-Coxa-Scotta i metoda własna mają charakter uniwersalny i są przydatne w całym zakresie pomiarowym mikroanalizy. Dlatego każda z nich może być podstawą opracowania pełnego programu korekcyjnego (dla próbek grubych). We wzorcowych próbkach użytych do porównań nie występował efekt fluorescencji wtórnej, w programie obliczeniowym należy więc zastosować jedną z nowych metod korekcji fluorescencji zastępujących dotychczasową metodę Reeda. Jest to korekcja efektu fluorescencji wtórnej Coxa-Love-Scotta [41] wyprowadzona z rozważania tych autorów nad średnią głębokością wzbudzenia  $\bar{\rho}^2$  lub metoda Paducha [7, 67], wyprowadzona z uzyskanych metodą Monte Carlo rozkładów jonizacji pierwiastka ulegającego wzbudzeniu fluorescencyjnemu i pierwiastka powodującego to wzbudzenie.

Natomiast efekty związane ze wzbudzeniem fluorescencyjnym wywołanym przez widmo ciągłe uwzględniają metody Springera i Rosnera [68] lub Heinricha [60]. Wymagają one całkowania numerycznego przedziałów między poszczególnymi progami absorpcji. Ponieważ efekt ten nie przekracza nigdy  $\pm 1\%$ , jest najczęściej pomijany.

W programach obliczeniowych przechodzenie od stosunków mierzonych natężeń względnych  $k_m$  do poszukiwanych wartości stężeń  $c$  umożliwiają metody iteracyjne. Dobre wyniki daje hiperboliczna metoda Crissa zastosowana przez Colbiego w programie MAGIC IV [69, 70]. Odpowiednią zbieżność uzyskuje się już po 3 iteracjach. Iteracje są tu następujące: W  $n$ -tym kroku znamy  $C_{i(n)}$ ,  $k_{i(n)} = k [C_{i(n)}]$ ,  $k_i$ . Kolejna iteracja jest generowana według wzoru:

$$C_{i(n+1)} = \frac{k_i C_{i(n)} [1 - k_{i(n)}]}{k_i [C_{i(n)} - k_{i(n)}] + k_{i(n)} [1 - C_{i(n)}]}$$

W obliczeniach jest stosowana ponadto normalizacja zawartości składników do 100% oraz kryterium wyjścia z pętli iteracyjnej nazywane warunkiem zbieżności, spełnione gdy zmiana stężenia  $C_i(n)$  osiągnie założony minimalny przyrost.

Inne propozycje obliczeniowe dla pierwiastków lekkich, to przedstawiane na krajowych konferencjach mikroanalizy rentgenowskiej prace Missola, Piszczka i Kubicy [71] oraz Kuziaka, Paducha i Bołda [72]. Polegają one na rozszerzaniu i uzupełnianiu istniejących metod i programów w celu stosowania ich do próbek zawierających również pierwiastki lekkie.

Współczynniki absorpcji masowej długofalowego promieniowania B, C, N, O być może zostaną podane bardziej dokładnie (zwłaszcza dla boru). Obecnie najpewniej jest przyjmować je według Ruste'a.

W perspektywie rozwoju prac nad ilościowymi metodami mikroanalizy rentgenowskiej (pod kątem pierwiastków lekkich) przewidywać można:

- dalsze wykorzystanie modelu Monte Carlo - zwłaszcza dla bardziej dokładnego opisu efektów fizycznych obejmowanych funkcją jonizacji w głębokości;
- postęp badań doświadczalnych - prowadzący do rozszerzenia ilości danych i dokładniejszego opisu zależności na wnikanie elektronów;
- rozwój (w pewnym zakresie) badań nad wpływem struktury krystalicznej analizowanego materiału na intensywność mierzonego promieniowania.

Praca nad modelem korekcyjnym mikroanalizy rentgenowskiej dla potrzeb pierwiastków lekkich była prowadzona w ramach tematyki badawczej Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej (obok metod obliczeniowych dla próbek cienkowieściowych) w zespole doc. dr inż. Andrzeja Szummera.

Tekst dostarczono 8.10.1982 r.

## LITERATURA

1. BOJARSKI Z. - Mikroanalizator rentgenowski, Wyd. Śląsk, Katowice 1971
2. REED S.J. - Electron microprobe analysis, Cambridge University Press 1975
3. GOLDSTEIN J.L., YAKOWITZ H. (red.) - Practical scanning electron microscopy, Plenum Press, New York 1975
4. DYSON N.A. - Promieniowanie rentgenowskie w fizyce atomowej i jądrowej, PWN, Warszawa 1978
5. SOKOŁOWSKI J., NOSIŁA M., PLUTA B. - Podstawy mikroanalizy rentgenowskiej, skrypt nr 943, Politechnika Śląska, Gliwice 1980
6. AZAROFF L.V. i inni - Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego, PWN, Warszawa 1980
7. BARSZCZ E., PADUCH J. - "Programy i modele rentgenografii stosowanej" - Prace Komitetu Krystalografii VII, PWN 1981, 9
8. GOLDSTEIN J.L. et al. - Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis, Plenum Press, New York 1981
9. ZIEBOLD T.O. - Anal. Chem, 39, 1967, 858
10. ANCEY M., BASTENAIVE F., TIXIER R. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 10, 1977, 7
11. STRÓŻ K. - Chemia Analityczna 25, 1980, 397
12. KACZYŃSKI Ł., SZUMMER A. - Zastosowanie mikroanalizy rentgenowskiej - Materiały V Krajowego Sympozjum Mikroanalizy, Kraków 1979, 21
13. MATTEUDI G., RUSTE J. - Revue de physique appliquée, 8, 1973, 27
14. RUSTE J., GANTOIS M. - VII Int. Conf. on x-ray optics and microanalysis, Moskwa - Kijów 1974
15. RUSTE J., ZELLER G., COULON J. - VII Int. Conf. on x-ray optics and microanalysis, Moskwa - Kijów 1974
16. RUSTE J. - Journal de microscopie, 20, 1974, 83
17. RUSTE J. - Journal de microscopie, 20, 1974, 90
18. RUSTE J. - "Analyse des elements très légers a la microsonde électronique", Polytechnique de Nancy 1975
19. RUSTE J., GANTOIS M. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 8, 1975, 872
20. RUSTE J. - Docteur These, Universite de Nancy I, 1976
21. RUSTE J., ZELLER C. - C. R. Acad. Sc. Paris, 284, 1977
22. CHAMPIGNY M., GAUVAIN D., MENY D., RUSTE J. - VIII Int. Conf. on x-ray optics and microanalysis, Boston 1977  
(Nt-Dt, SRMA/77-779)

23. COPPOLA F., MAURICE F., RUSTE J. - VII Int. Conf. on x-ray optics and microanalysis, Boston 1977 (Proc. annu. conf. - microbeam anal. soc. 12, 1977)
24. MAURICE F., RUSTE J. - Rapport CEA-R-4909, 1978
25. RUSTE J., BOUCHACOURT M., THEVENOT F. - J. of Less-Common Metals, 59, 1978, 131
26. RUSTE J. - J. Microsc. Spectrosc. Electron 4, 1979, 123
27. PHILIBERT J. - Proc. of III Int. Conf. on x-ray..., Stanford 1962, Academie Press 1963, 379
28. PHILIBERT J., - "L'analyse quantitative en microanalyse par sonde electronique", Institut de Recherches de la Siderurge 1965, E, nr 51, 36-64
29. PHILIBERT J. TIXIER R. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 1, 1968, 685
30. DUNCUMB P., REED S.J.B. - NBS Specj. Publ. 298, 1968, 133
31. REUTER W. - Proc. of VI Int. Conf. on x-ray... 1971, Osaka Tokyo Press 1972, 121
32. BISHOP H.E. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 7, 1974, 2009
33. LOVE G., COX M.G.C., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 7, 1974, 2131
34. LOVE G., COX M.G.C., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 7 1975, 2141
35. LOVE G., COX M.G.C., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 8, 1975, 1686
36. LOVE G., COX M.G.C., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 9, 1976, 7
37. LOVE G., COX M.G.C., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 10, 1977, 7
38. LOVE G., COX M.G.C., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 11, 1978, 7
39. LOVE G., COX M.G.C., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 11, 1978, 23
40. LOVE G., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 11, 1978, 1369
41. COX M.G.C., LOVE G., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 12 1979, 1441
42. LOVE G., SCOTT V.D. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 13, 1980, 995
43. KACZYŃSKI Ł. - praca doktorska, Politechnika Warszawska, Inżynieria Materiałowa, 1981
44. KACZYŃSKI Ł., SZUMMER A. - Materiały VI Krajowego Sym-  
pozjum Mikroanalizy - Jabłonna 1981, 12
45. POWELL C.J. - NBS Spec. Publ. 460, 1976, 97

46. SCHREIBER T.P., WIMS A.M. - Ultramicroscopy 6, 1981, 323
47. RUDGE M.R.H., SCHWARTZ S.B. - The Proc. of the Physical Society 88, 1966, 563
48. GRYZIŃSKI M. - Phys. Rev. Letters 14, 1965, 17
49. KANAYA K., OKAYAMA S. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 5, 1972, 43
50. KANAYA K., ONO S. - J. Phys. D.: Appl. Phys. 11, 1978, 1495
51. SIKORSKI K., SZUMMER A. - Materiały VI Krajowej Konferencji Mikroanalizy - Jabłonna 1981, 30
52. SIKORSKI K. - praca doktorska, Politechnika Warszawska, Inżynieria Materiałowa, 1981
53. KACZYŃSKI Ł., SZUMMER A. - J. Microsc. Spectrosc. Electron (w druku)
54. SZCZENIOWSKI SZ. - Fizyka doświadczalna - część VI, Fizyka jądra i cząstek elementarnych, wyd. II, PWN, Warszawa 1974, 98
55. PADUCH J. - wyniki niepublikowane, wykorzystane częściowo w pracy [53]
56. MUSTER W., FICHTER R. - Schweitzer Archiv. 10, Vol. 38, 1972, 325
57. MORABITO J.M. - Analytical Chemistry 46, 1974, 189
58. MORABITO J.M. - Surface Science 49, 1975, 318
59. HALL P.M., MORABITO J.M. - Surface Science 83, 1979, 391
60. HEINRICH K.F.J. - Anal. Chem. 44, 2, 1972, 350
61. MEYER F., VRAKING J.J. - Surface Science 33, 1972, 271
62. MEYER F., VRAKING J.J. - Surface Science 47, 1975, 50
63. JABŁOŃSKI A. - Surface Science 74, 1978, 621
64. JABŁOŃSKI A. - Postępy Fizyki 29, 1978, 225
65. JABŁOŃSKI A. - Surface and interface analysis 1, 1979, 122
66. JABŁOŃSKI A. - Couches Minces - Suppl. "Proc. Int. Conf. Solid Surf. 4", 2, 1980, 1307
67. PADUCH J. - praca doktorska, Uniwersytet Śląski 1979
68. SPRINGER G., ROSNER B. - V Intern. Congress on x-ray optics and microanalysis, Tubingen, 1968, 170
69. COLBY J.W. - MAGIC IV Bell Teleph. Lab. Allentown 1971
70. STRÓŻ K. - "Rentgenowska analiza fazowa" - Prace Komitetu Krystalografii IV, PWN 1978, 3
71. MISSOL W., PISZCZEK J., KUBICA L. - Materiały VI Krajowego Sympozjum Mikroanalizy - Jabłonna 1981, 1
72. KUZIĄK R., PADUCH J., BOŁD T. - Materiały VI Krajowego Sympozjum Mikroanalizy - Jabłonna 1981, 100





