

УДК 543.427.3

*Н. Н. Михеев*³, *М. А. Степович*⁴, *П. А. Тодуа*^{1,2}, *М. Н. Филиппов*^{1,2,5},
*Е. В. Широкова*⁴

¹Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума

²Московский физико-технический институт (государственный университет)

³Филиал Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН

Научно-исследовательский центр «Космическое материаловедение»

⁴Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского

⁵Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Расчет поправки на поглощение в рентгеноспектральном микроанализе

Предложен способ расчета поправки на поглощение рентгеновского излучения с помощью новой функции распределения генерируемого электронным пучком характеристического рентгеновского излучения по глубине.

Ключевые слова: рентгеноспектральный микроанализ, поправка на поглощения, $\varphi(\rho z)$ -функция.

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 средний атомный номер, поправкой на обратное рассеяние и 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 использовании функции $\varphi(\rho z)$ — распределения генерированного электронным зондом рентгеновского излучения по массовой толщине образца (ρ — плотность образца, z — координата по оси, направленной перпендикулярно поверхности вглубь образца, начало координат в точке пересечения оси с поверхностью, ρz — массовая толщина). Такой подход использован в моделях, предложенных Лавом и Скоттом [1], Данкабом [2], Пушо и Пишуаром [3, 4], Габером [5] и др. Методы вычисления $\varphi(\rho z)$ по-существу представляют собой методы аппроксимации экспериментальных или теоретических данных «удобной» для использования функцией.

В настоящей работе представлены результаты, полученные при разработке новой аналитической аппроксимации функции $\varphi(\rho z)$, которая обеспечивает хорошее соответствие расчетов с экспериментальными данными для всех материалов от бериллия до астата [6].

Поглощение рентгеновского излучения внутри образца часто 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 $f(\chi)$, где

$$f(\chi) = \int_0^\infty \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z) / \int_0^\infty \varphi(\rho z) d(\rho z). \quad (1)$$

χ определяется выражением $\chi = \mu \cos \epsilon c(\psi)$, где μ — массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения в веществе образца, ψ — угол выхода излучения из образца.

При возбуждении рентгеновского излучения пучком моноэнергетических электронов, энергия которых E_0 больше критической энергии возбуждения E_c используемой спектральной серии, функция $\varphi(\rho z)$ может быть представлена в виде суммы двух слагаемых [7]:

$$\varphi(\rho z) = \varphi_1(\rho z) + \varphi_2(\rho z), \quad \text{где} \quad (2)$$

$$\varphi_1(\rho z) = \varphi_1(z_p + |\rho z - z_p|), \quad (3)$$

здесь z_p — наиболее вероятный пробег электронов в веществе образца.

Распределения поглощенных $\varphi_1(\rho z)$ и обратно рассеянных $\varphi_2(\rho z)$ электронов имеют вид соответственно [6]:

$$\varphi_1(\rho z) = \frac{(1 - \eta_1 - 0,43\eta_2)}{H} \cdot E_0 \exp \left\{ - \frac{(\rho z - \rho z_p)^2}{\rho^2 z_p^2 + \alpha \rho^2 z_p z} \right\}, \quad (4)$$

$$\varphi_2(\rho z) = \frac{1,085\eta_1}{\sqrt{\pi z_{tr}}} \cdot E_0 \exp \left\{ - \left(\frac{\rho z - \rho z_{ss}}{\rho z_{ss}} \right)^2 \right\}, \quad (5)$$

η_1 и η_2 — интегральные коэффициенты обратного рассеяния электронов, испытавших единичное упругое рассеяние и вышедших из мишени и испытавших многократное рассеяние в образце соответственно, z_{ss} и z_{tr} — глубины максимальных потерь энергии обратно рассеянными электронами и первичными электронами, испытавшими малоугловое рассеяние и поглощенные мишенью, E_0 [кэВ] — энергия пучка первичных электронов, ρ — плотность мишени. $z_p = 0,77 \cdot z_{tr}$ — 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 ионизациях 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 $\langle E \rangle = (1 - Z^{1/3}) E_0$ [8].

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 [9] электронов пучка в образце к величине z_p может быть представлена в виде

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

При $E_0 = 20$ кэВ для ^{79}Au величина $R_T/z_p = 6,42$ и значение $\alpha = 1,0$; для ^{13}Al при $E_0 = 20$ кэВ величина $R_T/z_p = 2,29$ и $\alpha = 0,045$. Учет нового параметра α позволяет точнее описывать спад распределения функции $\varphi(\rho z)$ вглубь образца для материалов с низкими значениями среднего атомного номера. При многократном рассеянии первичных электронов в исследуемом образце после прохождения расстояния, равного примерно транспортному пробегу z_{tr} , любые направления движения для них становятся равновероятными. Часть электронов, отклонившихся от первоначального направления на 180° , испытает обратное движение в направлении к поверхности. При этом вероятность потерять часть энергии на ионизацию для них возрастает [10]. 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 глубине $z_p = 0,77 \cdot z_{tr}$. 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 .

На рис. 1 представлена функция $\varphi(\rho z)$, рассчитанная по формулам (2) – (6) для различных значений энергии электронов и сравнение ее с экспериментальными данными из работ [11–12], полученными методом «меченого слоя».

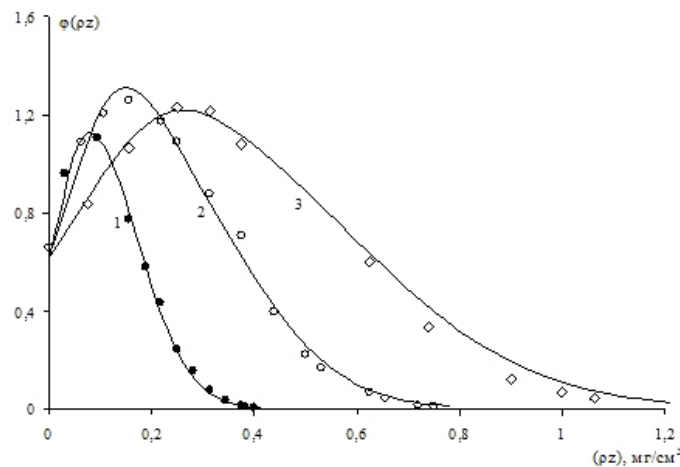


Рис. 1. Функция распределения интенсивности излучения по глубине $\varphi(\rho z)$ для алюминия при нормальном падении пучка с энергиями: 1 – 10 кэВ, 2 – 15 кэВ и 3 – 20 кэВ. Расчеты проведены по формулам (3) – (6) (сплошные линии). Экспериментальные данные (точки), получены методом «меченого слоя» в [11, 12]

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 $^{-1}$.

В результате проведенных исследований получено аналитическое выражение для функции распределения по глубине, генерируемого пучком электронов характеристического рентгеновского излучения, учитывающее: среднюю энергию обратно рассеянных электронов, 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 данной функции с экспериментальными данными, имеющиеся в научной литературе [11–12], которое показывает хорошее соответствие расчёта эксперименту.

Полученные результаты дают основание надеяться, что данная модель функции $\varphi(\rho z)$ будет востребована в практике рентгеновского микроанализа для учета матричных поправок и повысит эффективность количественного описания информативных сигналов при исследовании различных материалов, проводимых с помощью хорошо сфокусированных электронных пучков.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации с использованием оборудования Центров коллективного пользования МФТИ и НИЦПВ и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00961).

Литература

1. Scott V.D., Love G. Formulation of a universal electron probe microanalysis correction method // X-ray Spectrometry. — 1992. — V. 21. — P. 27–35.
2. Duncumb P. Correction procedures in electron probe microanalysis of bulk samples // Mikrochimica Acta. — 1994. — V. 114. — P. 3–27.

3. *Pouchou J.-L., Pichoir F.* Un nouveau module de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X // *La Recherche Aérospatiale.* — 1984. — N 3. — P. 167–192. — N 5. — P. 349–367.
4. *Pouchou J.-L., Pichoir F.* Basic expressions of «PAP» computation for quantitative EPMA // *Proc. ICXOM 11.* — 1987. — P. 249–253.
5. *Gaber M.* Absorption correction in electron probe microanalysis // *X-Ray Spectrometry.* — 1992. — V. 21. — P. 215–221.
6. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Широкова Е.В.* Функция распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения при локальном электронно-зондовом анализе // *Изв. РАН. Сер. физ.* — 2010. — Т. 74. — № 7. — С. 1043–1047.
7. *Михеев Н.Н., Степович М.А.* Распределение энергетических потерь при взаимодействии электронного зонда с веществом // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* — 1996. — № 4. — С. 20–25.
8. *Михеев Н.Н., Петров В.И., Степович М.А.* Количественный анализ материалов полупроводниковой оптоэлектроники методами растровой электронной микроскопии // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* — 1991. — Т. 55. — № 8. — С. 1474–1482.
9. *Fitting H.-J.* Transmission, energy distribution and SE excitation of fast electrons in thin solid films // *Phys. Stat. Sol. (a).* — 1974. — V. 26. — P. 525–535.
10. *Михеев Н.Н., Степович М.А., Петров В.И.* Моделирование процессов обратного рассеяния электронов от мишени заданной толщины при нормальном падении первичного пучка // *Изв. РАН. Сер. физ.* — 1995. — Т. 59, № 2. — С. 144–151.
11. *Vignes A., Dez G.* Distribution in depth of the primary X-ray emission in anticathodes of titanium and lead // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1968. — V. 1. — P. 1309–1312.
12. *Castaing R., Descamps J.* Sur les bases physiques de l'analyse ponctuelle par spectrographie X // *J. Phys. Rad.* — 1955. — V. 16. — P.304–317.

Поступила в редакцию 16.12.2011.