

PROBLÉM FLUORESCENČNEJ EXCITÁCIE V KVANTITATÍVNEJ PRIMÁRNEJ RÖNTGENOVEJ SPEKTRÁLNEJ ANALÝZE

JOZEF ZELENKA A FRANTIŠEK KRÁLÍK, Bratislava

ÚVOD

Aplikácia elektrónového mikroanalýzátora, ktorý umožňuje študovať vlastnosti kovov a zliatin v oblasti rádove I_{μ} , opiera sa o vypracovanie presnej kvantitatívnej röntgenovej spektrálnej analýzy. Jej základy položil Castaing [1].

V elektrónovom mikroanalýzátore sa kvantitatívna analýza opiera o meranie intenzity charakteristického žiarenia tých prvkov, ktoré analyzovaná vzorka obsahuje. Žiaľ, nepoznáme presný matematický vzťah medzi intenzitou spektrálnej čiary a koncentráciou k nej prislúchajúceho prvku. Preto kvantitatívna analýza je nutne relatívnu metódou, opierajúcou sa o porovnanie intenzít jednotlivých spektrálnych čiar. Keďže účinnosť spektrogratu sa mení s vlnovou dĺžkou analyzovaného žiarenia, kvantitatívnu analýzu možno vykonávať iba porovnaním pri tej istej vlnovej dĺžke, t. j. porovnaním intenzity spektrálnej čiary $AK\alpha_1$, emitovanej prvkom A v analyzovanej vzorke s intenzitou tej istej čiary, emitovanej za tých istých excitačných podmienok etalónom o známom zložení (obvyčajne čistý kov A) a potom

$$\frac{I_{AK\alpha_1 \text{ vzorky}}}{I_{AK\alpha_1 \text{ etalónu}}} = k_A = \frac{c_A \text{ vzorky}}{c_A \text{ etalónu}}, \quad (1)$$

Kde symbol c_A predstavuje váhová koncentrácia prvku A . Nakoľko intenzita určitej spektrálnej čiary je lineárnou funkciou koncentrácie príslušného prvku len v prvom priblížení, práve uvedený vzťah je len aproximáciou a jeho spresnenie je hlavným problémom kvantitatívnej analýzy. Je teda účelné preskúmať mechanizmus emisie charakteristického žiarenia antikatódy, tvorenej viaczožkovou zliatinou, budeneho dostatočne urýchleným elektrónovým zväzkom.

MECHANIZMUS EMISIE RÖNTGENOVEHO ŽIARENIA Z ANTIKATÓDY

Ak dostatočne urýchlený zväzok elektrónov dopadne na povrch antikatódy, elektróny postupujú do vnútra a spôsobujú ionizácie atómov antikatódy, pričom sa rozptyľujú a uchyľujú od pôvodného smeru. Svoju energiu pritom odovzdávajú na ionizáciu, až pokiaľ táto neklesne pod ionizačný prah materiálu antikatódy.

S ohľadom na charakter rozptyľu možno rozdeliť priestor antikatódy, v ktorom dochádza ku ionizácii, na dve časti. V malých hĺbkach pod povrchom antikatódy prevládajú elasticke kolízie a elektróny podliehajú Rutherfordovmu zákonu rozptyľu. S rastúcou hĺbkou v dôsledku viacnásobného rozptyľu sa stáva ďalšie prenikanie elektrónov náhodným a elektróny sa difúzne rozptyľujú všetkými smermi rovnako. Bolo ukázané [2], že s rastúcim atómovým číslom materiálu antikatódy sa zmešňuje oblasť elastickeho rozptyľu, a teda sa zmešňuje hĺbka úplnej difúzie. Z existencie rozptyľu pod veľkým uhlom vyplýva, že časť primárneho zväzku sa od antikatódy odrazí, a to formou pružnou či nepružnou. Preto okrem absorpcie primárneho zväzku vo vnútri antikatódy je potrebné uvažovať aj o jeho spätnom rozptyle na povrchu antikatódy.

Treba poznamenať, že nie každá ionizácia atómu v K -sfére má za následok emisiu kvanta, príslušného k jeho K -sérii. Čiarová emisia sa v dôsledku nežiarivých pre-skokov plyničích z Augerovho efektu redukuje.

Podstatná časť totálnej čiarovej emisie antikatódy je produkovaná z jej vnútra a pri výstupe smerom ku spektrogratu sa teda čiastočne absorbuje hmotou antikatódy, čo taktiež zmešňuje intenzitu žiarenia. Avšak v prípade zliatinovej antikatódy absorpciou dostatočne energetického žiarenia jednej zo zložiek antikatódy inou zložkou môže dôjsť ku fluorescencii tejto zložky, čo sa navyše prejaví zväčšením intenzity röntgenového žiarenia tejto fluoreskujúcej zložky.

Pri skúmaní emisie čiarového žiarenia antikatódou je preto potrebné uvažovať najmä o týchto piatich efektoch:

- a) spätný rozptyľ elektrónového zväzku na povrchu antikatódy,
 - b) absorpcia elektrónového žiarenia vo vnútri antikatódy,
 - c) Augerov jav,
 - d) absorpcia charakteristického röntgenového žiarenia vo vnútri antikatódy,
 - e) fluorescencia.
- V menšej miere sa uplatňujú niektoré iné efekty (napr. fluorescencia atómov antikatódy pochádzajúca od budenia spojitým spektrom). Veľkosť uplatnenia sa každého z týchto javov silne závisí od atómového čísla materiálu antikatódy a narúša lineárnu závislosť intenzity na koncentracii, čo spôsobuje aproximatívnu závisť kladného vzťahu (1) kvantitatívnej analýzy. V záujme jeho spresnenia sa zavádzajú rôzne korekcie na uvedené javy.

KOREKČNÉ METÓDY

Doteraz odvozené korekčné metódy sa snažia vypočítať, rešpektujúc pritom uvedené efekty, pomer k_A vzhľadom na čistý kov ako etalón. Pre daný systém je tento pomer funkciou c_A :

$$k_{A \text{ teor}} = c_A \cdot f(c_A). \quad (2)$$

Tvar funkcie f — udávajúcej odchýlku od linearitu — je u každej korekčnej metódy iný a závisí pre daný systém aj od urýchľujúceho potenciálu ako parametru. Na druhej

strane si veľčinu k_A možno zmerať (= $k_{A,exp}$) pre vzorku o určovanej koncentrácii c_{Ax} . Ak c_{Ax} je dost blízke c_A , splňujúcemu (2), môžeme predpokladať platnosť úmery

$$\frac{c_{Ax}}{c_A} = \frac{k_{A,exp}}{k_{A,theor}}$$

t. j.

$$c_{Ax} = \frac{k_{A,exp}}{f(c_A)},$$

čo je obsahom korekcie. Je zrejmé, že pri návrhu korekcie nie je potrebné uvažovať o Augerovom efekte, nakoľko sa uplatňuje rovnaku mierou aj v analyzovanej vzorke aj v porovnávacom etalóne.

V súčasnosti existujú tieto korekčné metódy:

1. Castaingova [1], rešpektujúca z uvedených javov v prvom priblížení len jav d), v druhom priblížení aj b), okrem toho je vypracovaná teória javu e);
 2. Birksova [3], rešpektujúca len jav d) a e);
 3. Philibert-Tongova [4], uvažujúca len jav b) a d);
 4. Poole-Thomasovej [5] metóda, rešpektujúca len javy a) a b) a teda použiteľná len v prípade, keď všetky zložky antikatódy majú približne rovnaký hmotový absorpčný koeficient pre uvažované röntgenové žiarenie.
- Jeden z autorov už ukázal [6], že k rôznym korekčným metódam možno priradiť kalibračné krivky, ktoré v dôsledku rôzneho ohodnotenia jednotlivých efektov budú rôzne. Súčasne sa ukázalo, že analyticky vyjadrená korekcia 3 vhodne aproximuje experimentálne určené korekčné krivky 1 a 2 len pre prvky stredného atómového čísla. Castaing [7] urobil kritiku korekčnej metódy 4 a ukázal, že táto korekčná metóda by sa dala použiť len vtedy, keby z titulu spätného rozptylu nevyprývala žiadna strata pre ionizáciu.

KOREKCIA NA FLUORESCENČNÚ EXCITÁCIU

Treba vyzdvihnúť skutočnosť, že v súčasnej dobe sa venuje pozornosť najmä teórii presnej kvantitatívnej analýzy so zreteľom len na javy a), b) a d). Našou úlohou je hodnotenie presnosti kvantitatívnej analýzy, prihládajúc najmä na efekt e), vzhľadom na skutočnosť, že fluorescencia sa bežne vyskytuje u technických zliatin tranzitívnych kovov so stredným atómovým číslom.

Naše merania ukázali, že pri použití obidvoch známych metód 1 a 2 na fluorescenciu sa ukazuje systematická odchýlka jednej metódy proti druhej. V predkladanej práci chceme ukázať na možnosť upresnenia charakteristických konštant udávaných v metóde 2.

Castaing [1] vypočítal veľkosť intenzity fluorescencie prvku A v binárnej zliatine AB za predpokladu, že ku fotoionizácii K-sféry prvku A dochádza len v dôsledku

interakcie s kvantami K-spektra prvku B, ale nie jeho L-spektra (čo je splnené pre blízke dvojice prvkov ako Cr-Fe, Fe-Ni, ...), a dostal:

$$\frac{I_{AK\alpha_1}}{I_{AK\alpha_1}^0} = \frac{w_K(B)}{2} \cdot c_B \cdot \frac{\rho}{r} \cdot \frac{r-1}{B} \cdot \frac{A}{\lambda_A} \cdot \mu_A(BK\alpha_1) \cdot \left\{ \frac{\ln \left[1 + \frac{\tau(AK\alpha_1) \cdot \text{cosec } \psi}{\tau(BK\alpha_1)} \right]}{\tau(AK\alpha_1) \cdot \text{cosec } \psi} + \frac{\ln \left[1 + \frac{\sigma \rho}{\tau(BK\alpha_1)} \right]}{\sigma \rho} \right\} = F_1,$$

kde $I_{AK\alpha_1}$ – intenzita fluorescencie na čiare $AK\alpha_1$,

$I_{AK\alpha_1}^0$ – intenzita žiarenia $AK\alpha_1$ emitovaná zliatinou, keby nedochádzalo ku fluorescencii prvku A prvkom B,

$w_K(B)$ – fluorescenčný zisk K-sféry prvku B,

c_B – váhová koncentrácia prvku B v zliatine,

ρ – hustota zliatiny,

r – pomer absorpčných koeficientov na absorpčnej hrane K prvku A,

A, B – atómová váha prvku A, resp. B.

λ_A, λ_B – vlnová dĺžka absorpčnej hrany K prvku A, resp. B,

$\mu_A(K\alpha_1)$ – hmotový absorpčný koeficient žiarenia $K\alpha_1$ v prvku A,

$\tau(K\alpha_1)$ – lineárny absorpčný koeficient žiarenia $K\alpha_1$ v zliatine,

ψ – výstupný uhol žiarenia $AK\alpha_1$,

σ – Lenardov hmotový absorpčný koeficient pre elektrónové žiarenie.

Podľa tohto Castaingovho vzťahu je teda

$$I_{AK\alpha_1} = F_1 \cdot I_{K\alpha_1}$$

a celková intenzita totálnej emisie je

$$I_{AK\alpha_1} = I_{AK\alpha_1}^0 + I_{AK\alpha_1} = I_{AK\alpha_1}^0 (1 + F_1).$$

Ak zavedieme Castaingovu korekciu na absorpciu žiarenia vo vnútri antikatódy, dostávame vzhľadom na (2)

$$k_{A,theor} = c_A \cdot f_1(c_A) \cdot (1 + F_1), \tag{3}$$

kde $f_1(c_A)$ vyjadruje Castaingovu korekciu na absorpciu a $1 + F_1$ na fluorescenciu.

Birk's [3] opierajúc sa voči Castaingovi viac o empirické výsledky dospel k výrazu

$$\frac{I_{AK\alpha_1}}{I_{AK\alpha_1}^0} = k \cdot E_{AB} \frac{c_B \mu_A(BK\alpha_1)}{\mu(BK\alpha_1)} \left(\frac{V_0 - V_{KB}}{V_0 - V_{KA}} \right)^2 = F_2,$$

kde k – empirická konštanta 0,6,

E_{AB} – excitáčná účinnosť – je tá časť žiarenia $BK\alpha$ absorbovaného atómami A, ktorá generuje charakteristické žiarenie $AK\alpha$,

V_0 – urýchľujúci potenciál elektrónového lúča,
 $V_{K\alpha}$, $V_{K\beta}$ – prahové excitačné potenciály K-sféry prvkov A a B.
 Analogickým postupom ako hore zistíme, že

$$k_{A\text{ teor}} = c_A \cdot f_2(c_A) \cdot (1 + F_2), \quad (4)$$

kde $f_2(c_A)$ – hodnota Birksovej korekcie na absorpciu.

Zhodnotenie oboch korekčných metód na fluorescenciu sa vykonalo porovnaním teoretických hodnôt pomeru $k_{A\text{ teor}}$, daných vzťahmi (3) a (4) s experimentálne zistenou hodnotou $k_{A\text{ exp}}$. Pri výpočte teoretických hodnôt pomeru k_A je rešpektovaná fluorescencia aj absorpcia emitovaného žiarenia v materiáli antikatódy. Keďže však za daných experimentálnych podmienok (v oblasti napätí 30 kV) je priebeh funkcií f_1 a f_2 , charakterizujúcich korekciu na absorpciu, prakticky totožný, vyššie naznačený postup umožňuje vzájomné porovnanie obidvoch korekčných metód na fluorescenciu, vyjadrených vzťahmi (3) a (4). Konštanty použité na výpočty sú v tab. 1.

Tabuľka 1

Kov	Atóm. čís.	Atóm. váha	ρ [gcm ⁻³]	λ_K [kX]	$V_{K\alpha}$ [kV]	fi. zisk $w_K(A)$	F_K	μ [g ⁻¹ cm ²]	Čiara	
									Cr K α	Fe K α
					Vln. dĺžka [kX]				2,286	1,934
					cos ψ				3,440	3,520
Cr	24	52,01	7,10	2,066	9,0	0,264*	9,0	92+		440+
Fe	26	55,85	7,86	1,740	7,1	0,325*	8,8	115+		71,2+

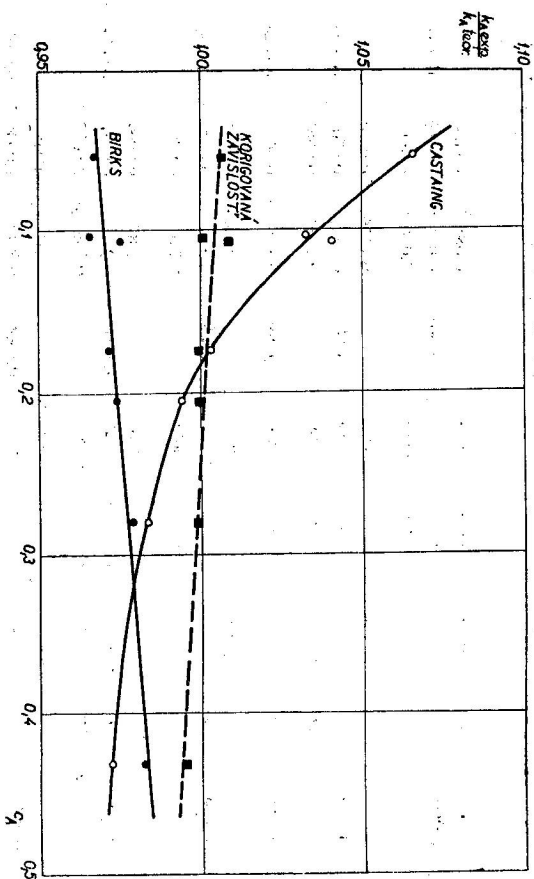
* Hodnoty boli väčšinou prevzaté z [8], hodnoty označené * sú prevzaté z [9] a hodnoty označené + z [3]. Lenardov koeficient σ sa vypočítal pre každé napätie podľa vzťahu $\sigma = 1750 \left(\frac{30}{V_0 [\text{kV}]} \right)^2$ [4]. Hodnota $E_{CrFe} = 0,163$ je prevzatá z [10].

EXPERIMENTÁLNA REALIZÁCIA ÚLOHY

Na meranie sa pripravilo 6 vzoriek, systém Fe–Cr. Na prípravu zliatin tavením vo vaku sa použili spektrálne čisté kovy. Po mechanickom spracovaní a homogennom žhnaní sa ich chemické zloženie určilo nezávisle v troch rôznych laboratóriách.

Hľadaný pomer $k_{Cr\text{ exp}}$ sa pre každú vzorku určil ako aritmetický priemer 10-tich meraní pri troch rôznych napätiach z intervalu 23–35 kV po dobu 100 sec na

mikroanalýzátore CAMECA. V týchto podmienkach bola relatívna chyba $\beta_r(k_{Cr})$ pre každú vzorku menšia ako 1%. Namerané hodnoty $k_{Cr\text{ exp}}$ a vypočítané hodnoty $k_{Cr\text{ teor}}$ (podľa (3) a (4)) a ich pomery sú zhrnuté v tab. 2. Naše merania na systéme



Obr. 1. Verifikácia Castaingovej a Birksovej korekčnej krivky pre systém Fe–Cr.

Fe–Cr doplnujeme pre kontrolu Castaingovým meraním na zliatine s 10,77% Cr [1] (str. 58).

Na obr. 1 je z tab. 2 vyneseny pomer $k_{Cr\text{ exp}}/k_{Cr\text{ teor}}$ ako funkcia koncentrácie c_{Cr} (resp. $c_{Fe} = 1 - c_{Cr}$). Z obr. 1 vidno silne nelineárnu závislosť uvažovaného pomeru od c_{Cr} pre Castaingovu korekciu (vzťah (3)) a vcelku lineárnu závislosť pre Birksovu korekciu (vzťah (4)). Pri použití iných konštánt, než sú uvedené v tab. 1, môže sa zment poloha kriviek, nie však ich priebeh. Z obrázku vidno, že obe korekcie sa silne odchyľujú od správnej hodnoty najmä v oblasti malých korekcií c_{Cr} .

Výber vhodnejšej korekčnej metódy pre prax je riadený požiadavkou maximálneho priblíženia sa uvažovaného pomeru k k 1 a súčasne jeho nezávislosti od c_{Cr} . Pre technickú prax je dôležitá aj malá pracnosť pri výpočte korekcie. Ukazuje sa, že tieto požiadavky lepšie spĺňa korekcia navrhnutá Birkom (vzťah(4)), najmä ak položíme hodnotu súčinnu k . E_{AB} pre systém Fe–Cr k . $E_{CrFe} = 0,085$ namiesto Birkom navrhovanej hodnoty k . $E_{CrFe} = 0,0978$ ($k = 0,6$; $E_{CrFe} = 0,163$). Takto upravenej korekcií odpovedá na obr. 1 prerušovaná čiara.

Z uvedeného vidno, ako silne závisí správnosť hodnoty korekcie od presnosti konštánt k a E_{AB} . Rozhodnutý, či ide o nepresnosť určenia k alebo E_{AB} bude možné

C_r	V_0 [kV]	Podľa Castainga [3]			Podľa Birksa [4]		
		$k_{Cr exp}$	$k_{Cr teor}$	$\frac{k_{Cr exp}}{k_{Cr teor}}$	priemer	$k_{Cr teor}$	$\frac{k_{Cr exp}}{k_{Cr teor}}$
0,0641	23,5	0,0824	0,07747	1,0636	0,08527	0,9663	0,9663
	27	0,0829	0,07764	1,0677	0,08579	0,9663	0,9663
	32,0	0,0834	0,07813	1,0674	0,08629	0,9664	0,9663
0,1040	23,5	0,1268	0,1238	1,0242	0,1320	0,9601	0,9654
	27,0	0,1288	0,1239	1,0395	0,1327	0,9700	0,9654
	32,0	0,1289	0,1246	1,0345	0,1334	0,9661	0,9654
0,1077	27,5	0,1335	0,1283	1,0405	0,1369	0,9748	0,9748
	23,5	0,2034	0,2029	1,0024	0,2091	0,9727	0,9718
	27,0	0,2028	0,2031	0,9985	0,2099	0,9659	0,9718
0,1748	32,0	0,2059	0,2043	1,0078	0,2107	0,9768	0,9718
	23,0	0,2398	0,2358	1,0169	0,2407	0,9961	0,9740
	27,0	0,2328	0,2264	0,9847	0,2415	0,9638	0,9740
0,2053	32,0	0,2333	0,2379	0,9806	0,2424	0,9622	0,9740
	25,0	0,3011	0,3165	0,9513	0,3173	0,9487	0,9785
	30,0	0,3185	0,3168	1,0053	0,3185	1,0000	0,9785
0,2810	35,0	0,3150	0,3170	0,9937	0,3191	0,9869	0,9785
	23,5	0,4671	0,4684	0,9758	0,4638	0,9854	0,9815
	27,0	0,4549	0,4697	0,9684	0,4647	0,9788	0,9815
0,4325	32,0	0,4565	0,4704	0,9704	0,4655	0,9805	0,9815

len vtedy, ak sa vykonajú podobné merania aj pre iné systémy, napr. Fe—Ni, čo bude predmetom ďalšej práce autorov.

Z uvedenej analýzy je zrejme, že Birksova metóda korekcie v opravenej forme môže poskytnúť v uvažovanom prípade správnejšie korekcie než Castaingova metóda.

ZÁVER

Článok opisuje experimentálnu verifikáciu teórie fluorescence v zlatinových anti-katódách, formulovanú jedným Birksom a jedným Castaingom pre prípad kovového systému Fe—Cr o váhovej koncentrácii Cr v intervale 0,05—0,45. Na základe vlastných meraní sa poukázalo na možnosť upresnenia charakteristických konštant, vystupujúcich v Birksovej formulácii príspevku fluorescence k celkovej intenzite charakteristickej čiare $K\alpha$ röntgenového žiarenia.

[1] Castaing R., *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique*, ONERA, publikácia No 55 (1952).

[2] Archard G. D., *J. Appl. Phys.* 32 (1961), 1505.

[3] Birks L. S., *J. Appl. Phys.* 32 (1961), 387.

[4] Philibert J. a Tong M., publikácia CAMECA (1960).

[5] Poole D. M. a Thomas P. M., *J. Inst. Metals* 90 (1962), 228.

[6] Králík F., *Kovové materiály* 1 (1963), 88.

[7] Castaing R., *J. Inst. Metals* 91 (1962—1963), 74, diskusia.

[8] Sagel K., *Tabellen zur Röntgen-Emissions- und Absorptionsanalyse*, Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg (1959).

[9] Birks L. S., *X-Ray Spectrochemical Analysis*, Interscience Publishers, Inc., New York (1959).

[10] Birks L. S., *Spectr. Acta* 17 (1961), 148.

Došlo 5. 10. 1963.

ČSAV, Laboratorium fyziky kovov
Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

THE PROBLEM OF FLUORESCENT EXCITATION IN THE QUANTITATIVE PRIMARY SPECTRAL X-RAY ANALYSIS

Jozef Zelenka and František Králík

Summary

The paper discusses the method of the experimental verification of the fluorescence hypothesis in solid alloy target firstly established by Birks and Castaing. On the basis of our measurements performed on the system Fe—Cr (5—45 %) the possibility of a more accurate determination of the characteristic constants with the help of Birks' formulation of the fluorescence contribution to the total intensity of the characteristic $K\alpha$ line of X-rays is explained.