

УДК 539.18:543.42:54.062

СРАВНЕНИЕ МЕТОДА “ПИК/ФОН” И ЭМПИРИЧЕСКОЙ КОРРЕКТИРОВКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2023 г. Д. Э. Пухов*

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской академии наук
ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: puhov2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 05.12.2022 г.

Принята к публикации 21.12.2022 г.

Рассмотрены в сравнении несколько алгоритмов корректировки результатов электронно-зондового количественного элементного анализа образцов с неровной поверхностью и порошковых материалов. Эффективность методов оценивали по отклонениям скорректированных массовых долей элементов от результатов, получаемых на образцах сравнения, в качестве которых применяли полированные пластинки анализируемого материала. При использовании наиболее часто употребляемого метода “пик/фон” интенсивность непрерывного рентгеновского излучения рассчитывали несколькими способами. Первый способ предполагает аналитический расчет функции генерации тормозного излучения и коррекцию ширины и формы спектра тормозного излучения под диагностическими линиями элементов на основе экспериментальных спектров. Второй, более экспрессивный способ базируется на непосредственном моделировании непрерывного фона излучения методами Монте-Карло в программной среде NIST DTSA-II. Второй способ расчета фона непрерывного излучения позволяет добиться меньших отклонений результатов количественного анализа от результатов, полученных на образцах сравнения. Также протестирован эмпирический метод корректировки. Он основан на экспериментально выявленных закономерностях в энергодисперсионных спектрах порошковых образцов. При анализе экспериментальных данных установлена зависимость, связывающая параметры характеристических фотонов с величиной ускоряющего напряжения, необходимого для получения корректного соотношения массовых концентраций элементов при анализе порошкообразных материалов. Предлагаемый эмпирический метод корректировки результатов анализа порошковых образцов по совокупности проведенных анализов является более эффективным.

Ключевые слова: энергодисперсионный спектр, элементный анализ, анализ порошковых образцов, интенсивности диагностических линий, непрерывное тормозное излучение, ускоряющее напряжение, энергия характеристических фотонов, ослабление рентгеновского излучения, расчет массовых долей, корректировка результатов анализа.

DOI: 10.31857/S0044450223050110, EDN: MIRCWN

Методы расчета элементного состава при электронно-зондовом рентгеновском энергодисперсионном анализе достаточно подробно разработаны для плоских объемных образцов. При этом одним из главных требований к анализируемым объектам является высокая степень ровности поверхности, достигаемая разными способами полировки в ходе пробоподготовки. В некоторых случаях образцы должны анализироваться без предварительной обработки поверхности материала. Это необходимо для сохранения поверхности в исходном состоянии, например, при исследовании объектов культурного наследия или в

том случае, когда областью интереса является тонкая приповерхностная зона, как при исследовании результатов поверхностных процессов. Возможность получения гладкого образца отсутствует при анализе порошковых непластичных материалов. Часто используемый при электронно-зондовом и рентгенофлуоресцентном анализе метод прессовки порошков с компаундами легкого состава не является выходом из положения, поскольку не достигается выравнивание поверхностей всех частиц порошка в одной плоскости.

Трудности количественного анализа образцов с шероховатой поверхностью обсуждаются уже

около 50 лет [1]. В зависимости от энергии электронов зонда и положения точки зондирования на негоризонтальной поверхности частицы могут наблюдаться существенные искажения отношения интенсивностей характеристических линий, приводящие к некорректному расчету элементного состава. Выделяют следующие основные причины возникновения таких искажений.

Массовый эффект или эффект уменьшения области генерации рентгеновских фотонов, связанный с увеличением доли отраженных электронов при падении на неровности или грани отдельных частиц, ориентация которых по отношению к электронному зонду отличается от нормальной [2–4]. Увеличение доли отраженных электронов влияет одинаковым образом на интенсивности всех диагностических линий и не должно оказывать заметного влияния на результат количественного анализа, если в алгоритм расчета включено нормирование весовых долей на сто процентов. Массовый эффект наблюдается и для индивидуальных микрочастиц, в том числе частиц в составе гомогенного порошкового материала, если объем частиц меньше области генерации рентгеновского излучения. В таком случае область генерации имеет обрыв, а измеряемая интенсивность характеристической линии занижена по сравнению с интенсивностью, измеренной при тех же условиях на массивном полированном образце. Данное проявление массового эффекта способно существенно осложнять расчет весовых долей, поскольку в области обрыва может оказаться большая или меньшая часть зоны генерации характеристического излучения в зависимости от используемого перенапряжения. Область генерации вторичного флуоресцентного рентгеновского излучения распространяется глубже по сравнению с первичным характеристическим, поэтому массовый эффект может наблюдаться и для относительно крупных частиц с размерами от единиц до десятков микрометров. Вследствие этого возникает необходимость дополнительной корректировки, особенно в случае высокого выхода флуоресцентного излучения, когда в энергодисперсионном спектре присутствуют близкие по энергии диагностические линии [2, 5].

Эффект поглощения состоит в том, что в зависимости от положения точки анализа на неровной поверхности по отношению к детектору пробег фотона в материале может уменьшаться или увеличиваться. Соответственно отношение регистрируемых интенсивностей низкоэнергетических линий к интенсивностям линий с высокой энергией может быть больше или меньше отношения, наблюдаемого для образца с гладкой поверхностью вследствие сильно различающихся коэффициентов поглощения [2, 6–8]. Особенно сильно эффект поглощения влияет на характер энергодисперсионного спектра при анализе в

точке. В зависимости от ориентации точки анализа относительно направления на детектор отклонения результатов вычисления массового содержания элементов могут составлять от нескольких десятков до сотни процентов [2, 9]. При сканировании электронным зондом вдоль линии или растром геометрические эффекты вследствие усреднения ориентации локальных участков поверхности сказываются в меньшей степени.

Можно выделить несколько групп способов корректировки результатов электронно-зондового энергодисперсионного анализа образцов в виде отдельных частиц, порошковых материалов и объектов с шероховатой поверхностью. Одним из подходов для учета массового эффекта и эффекта поглощения является теоретическое моделирование, учитывающее ограничения поверхностью частицы зоны генерации и поглощения рентгеновских фотонов. Подобные исследования ведутся с 70-х годов прошлого века [1, 10–13]. Теоретическая корректировка особенностей геометрии образца является трудоемкой и дает хорошие результаты с относительной погрешностью порядка 1–3% лишь при исследовании состава одиночных частиц строго определенных формы и размеров в матрице известного состава [14].

В качестве другого пути предлагается корректировка экспериментальных спектров на основании постоянно пополняющихся баз экспериментальных данных и данных о моделировании генерации и поглощения рентгеновских фотонов для частиц разного состава и морфологии [15]. Относительно практического применения для анализа такой подход предполагает, что среди моделированных и/или экспериментальных данных должны обнаруживаться энергодисперсионные спектры материалов, которые при огромном разнообразии возможных форм и размеров частиц близко совпадают по геометрии с исследуемым образцом.

Наиболее часто используемым способом достижения удовлетворительных результатов элементного анализа в случае неровных поверхностей и индивидуальных частиц является использование метода “пик/фон”. В основе лежит наблюдение о том, что отношение интенсивностей характеристического и тормозного излучений с одинаковой энергией мало зависит от формы и размеров образца. Метод заключается во введении поправки в интенсивность характеристической линии элемента в составе исследуемого неровного образца в виде коэффициента, являющегося отношением интенсивности тормозного фона для массивного полированного образца и исследуемого материала [2]. Интенсивность тормозного излучения от полированного образца измеряется на стандартах, близких по составу к исследуемому веществу. В другом случае она может

быть получена моделированием на основе закономерностей возникновения непрерывного рентгеновского излучения [3, 16–19]. Однако отмечается, что в случае малых частиц, для которых сильно выражен массовый эффект, наблюдается анизотропия генерации характеристического и непрерывного рентгеновского излучения [7, 16]. Отношение “пик/фон” может изменяться в зависимости от размера частиц, величины перенапряжения. Это требует внесения дополнительных изменений в экспериментально определяемую интенсивность фона с учетом размеров и геометрии частиц. Недостатком метода является также сложность аппроксимации тормозного фона и большой вклад тормозного излучения в суммарную интенсивность диагностической линии вблизи краев поглощения электронных L-уровней атомов [20].

Кроме того, во всех случаях анализа частиц или массивных образцов с шероховатой поверхностью вследствие относительно низкой детектируемой интенсивности непрерывного фонового излучения неизбежно возникает существенная погрешность при определении отношения “пик/фон”. Это влечет за собой необходимость значительного увеличения времени набора энергодисперсионного спектра. В целом же данный подход достаточно эффективен, особенно когда речь идет об анализе нестандартным способом, когда нет возможности проводить корректировку результатов, не опираясь на эмпирические данные [21]. Метод “пик/фон” позволяет уменьшить относительную погрешность расчета концентрации элементов в пределах от нескольких до десяти процентов в зависимости от содержания элементов в материале.

В данном исследовании оценивается эффективность корректировки результатов количественного энергодисперсионного анализа порошковых образцов двумя способами. Сравниваются результаты применения метода “пик/фон” и способа, основанного на эмпирическом подборе ускоряющих напряжений, использование которых для анализа приводит к корректному соотношению расчетных весовых долей элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Энергодисперсионные спектры получали на двулучевой СЭМ-ФИП-системе Quanta 3D 200i (FEI, Нидерланды) с приставкой элементного анализа EDAX Apollo X (Ametek Inc., США). Диапазон ускоряющих напряжений 3–30 кВ, рабочий отрезок 15 мм, угол сбора рентгеновских фотонов относительно направления движения электронов зонда 50.5°. Для полупроводниковых образцов использовали режим высокого вакуума, для диэлектрических — низкого вакуума с заполнением рабочей камеры парами воды под давле-

нием 70–80 Па. Сила тока зонда от 0.5 до 2 нА для полупроводниковых материалов, от 0.3 до 0.7 нА для диэлектрических. Время набора энергодисперсионного спектра выбрано так, чтобы относительная погрешность измерения количества фотонов тормозного фона под диагностической линией не превышала 1.5% и составляло от 200 до 1100 с в зависимости от силы тока зонда и энергии линии. Спектры обработаны в программной среде EDAX Genesis (Ametek Inc., США). Для вычисления массовых долей элементов использовали метод ZAF-коррекции. Количественный анализ в случае наличия низкоэнергетических диагностических линий (менее 1 кэВ) проводили с использованием эталонных образцов в виде соединений.

Объекты анализа. В качестве анализируемых материалов выбрали образцы, содержащие менее одного массового процента примесных элементов. Использовали полупроводниковые материалы: карбид кремния (SiC), касситерит (SnO₂), стибнит (Sb₂S₃), пирит (FeS₂), куприт (Cu₂O), цинкит (ZnO), халькопирит (CuFeS₂), арсенипирит (FeAsS), халькоцит (Cu₂S), теннантит (Cu₁₂As₄S₁₃), дискразит (Ag₃Sb), Zn-замещенный минерал изоморфного ряда тетраэдрит-теннантит (Cu_(3-x)Zn_xSbS_(3-y)As_y), аурипигмент (As₂S₃). Диэлектрические минералы: кварц (SiO₂), корунд (Al₂O₃), кианит (Al₂O(SiO₄)), флюорит (CaF₂), кальцит (CaCO₃), целестин (SrSO₄), виллемит (Zn₂SiO₄), микроклин (KAlSi₃O₈), сколецит (CaAl₂Si₃O₁₀·3H₂O), энстатит (Mg_{1.92}Fe_{0.08}(Si₂O₆)), спессартин (Ca_{0.17}Mg_{0.70}Mn_{2.31}Al₂(SiO₄)₃), гемиморфит (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O), нитрид бора (BN), петалит (LiAlSi₄O₁₀), данбурит (Ca(B₂Si₂O₈)), топаз (Al(SiO₄)(F,OH)₂), поллуцит (Cs_(1-x)Na_x(AlSi₂O₆)·nH₂O), циркон (ZrSiO₄), фторгидроксилапатит (Ca₅(PO₄)₃(F,OH)), магнезит (MgCO₃), глицин (C₂H₅NO₂). В качестве контрольных значений использовали результаты определения содержания элементов, полученные на образцах сравнения, представляющих собой полированные поверхности материала. Перевод в порошкообразное состояние проводили дроблением и растиранием в агатовой ступке, для минералов с высокой твердостью применяли шлифовальную резку инструментами с алмазными абразивами. Поверхности порошков в кювете выравнивали полированной пластиной из поликристаллического корунда. Визуально контролировали горизонтальность поверхности при размещении в камере микроскопа и отсутствие неровностей более 300 мкм в зоне сканирования.

Корректировка методом “пик/фон”. Корректировке подвергали отношение интенсивностей диагностических линий, определяемых из энергодисперсионного спектра порошкового образца. Базовое соотношение метода $P_b/B_b = P_s/B_s$

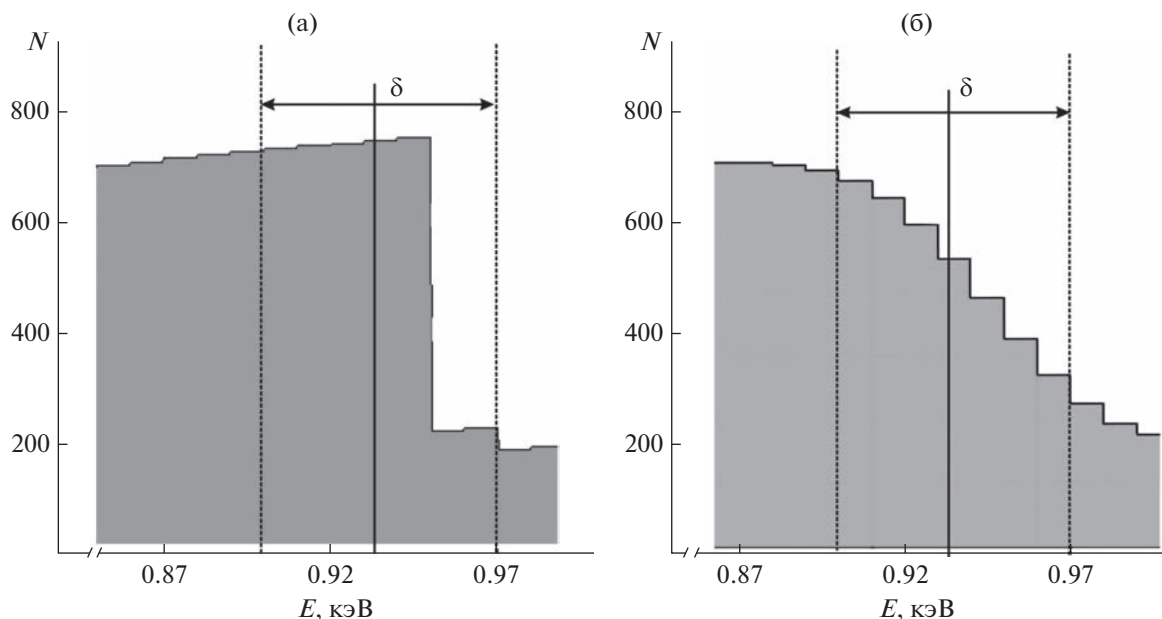


Рис. 1. Форма непрерывного излучения в пределах полуширины δ диагностической линии $\text{Cu}(L_3\text{-}M_{5,4})$, определяемая из экспериментального спектра (а) и в результате моделирования в программной среде NIST DTSA-II (б).

[3, 16, 17] для попарно скорректированных характеристических интенсивностей записывается следующим образом:

$$K_{\text{corr}} = \frac{P_{b,1}}{P_{b,2}} = \frac{P_{s,1} B_{s,2} B_{b,1}}{P_{s,2} B_{s,1} B_{b,2}}. \quad (1)$$

Отношение интенсивностей характеристических линий $P_{b,1}/P_{b,2}$ должно быть справедливо для массивного полированного образца и является скорректированным отношением $P_{s,1}/P_{s,2}$, наблюдаемым для порошка; $B_{s,2}/B_{s,1}$ — отношение интенсивностей тормозного фона под соответствующими диагностическими линиями в спектре порошка; $B_{b,1}/B_{b,2}$ вычисляется отдельно для тормозного фона массивного полированного материала. Величину $B_{b,1}/B_{b,2}$ вычисляли двумя способами.

Расчет с использованием аналитической функции генерации тормозного излучения. Для вычисления отношения отношения $B_{b,1}/B_{b,2}$ использовали выражение:

$$\frac{B_{b,1}}{B_{b,2}} = \frac{\sigma_1 \delta_1 b_1(\tilde{Z}, E_0, E_1) a_1}{\sigma_2 \delta_2 b_2(\tilde{Z}, E_0, E_2) a_2}, \quad (2)$$

где σ — эффективность детектора, δ — полуширина спектральной линии, $b(\tilde{Z}, E_0, E)$ — функция генерации тормозного излучения, a — доля эмитированных фотонов.

Коэффициенты σ учитывают различия в чувствительности детектора для фотонов

разных энергий. В качестве σ_1, σ_2 использовали SEC-факторы (Standardless Element Coefficient Factors) — поправки на эффективность детектирования фотонов с энергией $E < 1$ кэВ. Для энергий более 1 кэВ коэффициент σ равен единице.

Полуширину аналитической линии δ определяли по экспериментальному спектру порошкового образца как участок, для которого в программной среде EDAX Genesis определяются интенсивности фона и характеристического пика (рис. 1).

Функцию генерации $b(\tilde{Z}, E_0, E)$ тормозного излучения в формуле (2) для энергии зондирующих электронов E_0 под характеристическим спектральным пиком с энергией E для материала со средним атомным числом $\tilde{Z}$, состоящего из n элементов, определяли как

$$b(\tilde{Z}, E_0, E) = \frac{\sum_{i=1}^n b_i Z_i W_i A_i^{-1}}{\sum_{i=1}^n Z_i W_i A_i^{-1}}, \quad (3)$$

где Z_i и A_i — порядковый номер элемента и его атомная масса, W_i — массовая доля атомов. В свою очередь, вклад $b_i = (Z_i, E_0, E)$ каждого сорта атомов вычисляли в соответствии с аналитическим выражением

$$b_i(Z_i, E_0, E) = \sqrt{Z_i} \frac{E_0 - E}{E} \times \left(-73.9 - 1.24E + 36.5 \ln Z_i + \frac{1480E_0^{0.1293}}{Z_i} \right) \times \left(1 + \frac{10^{-3}Z_i}{E} (-6.62 + 0.291E_0) \right). \quad (4)$$

Формула (4) дает хорошее соответствие экспериментальным данным при моделировании фона тормозного излучения во всем диапазоне энергий фотонов, представляющем интерес для электронно-зондового анализа, включая области низких энергий вплоть до 0.25 кэВ [18, 19].

В качестве массовых долей элементов W_i в формуле (3) использовали принятые как первое приближение величины, полученные при непосредственном анализе порошкового материала. Таким образом, метод допускает итерационное приближение путем уточнения функции генерации $b(\tilde{Z}, E_0, E)$ и доли эмитированных фотонов a , значения которых зависят от состава образца.

Коэффициенты a в формуле (2) соответствуют доле эмитированного рентгеновского излучения после поглощения в объеме образца. Как показано в ряде работ [22–24], процессы поглощения тормозного и характеристического излучений практически неразличимы. Коэффициенты a_1, a_2 определяли для энергий соответствующих аналитических линий при помощи программы-симулятора CASINO v.2.48, использующей методы Монте Карло [25–28]]. В пределах полуширины δ спектральной линии коэффициент поглощения и доля эмитированных фотонов a могут претерпевать перепады. Это отчетливо наблюдается, когда в пределы δ попадает край поглощения. Величину a , определенную для центральной энергии пика, корректировали в соответствии с формой тормозного фона в экспериментальном спектре (рис. 1а). Таким образом, входящие в формулу (2) коэффициенты a являются средневзвешенными для интервала δ величинами.

В результате вычислений в соответствии с формулой (1) вносили корректировки в интенсивности диагностических линий экспериментального спектра порошкового материала. С учетом новых значений интенсивностей определяли скорректированные весовые доли элементов $W_{i, \text{corr}, 1}$.

Моделирование в программной среде NIST DTSA-II. Входящие в формулу (1) величины $B_{b, 1}$ и $B_{b, 2}$ могут быть получены непосредственным моделированием методами Монте Карло. Использовали симулятор NIST DTSA-II Microscopium. Настройки программной среды позволяют учесть тип детектора, включая неравномерности спектральной чувствительности, особенности геометрии измерительной схемы, и задать состав материала. Описание симуля-

тора и результаты использования для интерпретации спектров, количественных расчетов элементного состава, в том числе для следовых количеств атомов и образцов в виде частиц, приведены в работах [9, 15, 29–31]. Отношение $B_{b, 1}/B_{b, 2}$ для тормозного фона массивного полированного материала вычисляли в соответствии с выражением:

$$\frac{B_{b, 1}}{B_{b, 2}} = \frac{\sigma_1 N_1}{\sigma_2 N_2}, \quad (5)$$

где N — площади под смоделированной кривой тормозного излучения (рис. 1б), σ — поправки на эффективность детектора. Для моделирования состава образца использовали данные по весовым долям элементов из анализа порошкового материала. В данном случае также предполагается возможность итерационного уточнения отношения $B_{b, 1}/B_{b, 2}$.

С использованием результатов симулирования непрерывного излучения в программе NIST DTSA-II вычисляли скорректированные массовые содержания элементов $W_{i, \text{corr}, 2}$.

Корректировка по эмпирическим данным. В искажении результатов количественного анализа порошковых образцов имеются общие тенденции. Как правило, при низких ускоряющих напряжениях занижена относительная массовая доля Wt или более легкого элемента, или элемента, для которого анализ проводится по линии с меньшей энергией. При увеличении энергии зондирующих электронов ситуация меняется, и во многих случаях при определенном ее значении отношения расчетных долей для пары элементов совпадают с таковыми для массивного полированного образца. Пример представлен на рис. 2 для халькогита (Cu_2S), где по вертикальной оси отложено отношение весовых долей $(Wt_1/Wt_2)_s$ для порошка, нормированное на $(Wt_1/Wt_2)_b$, полученное для контрольного полированного образца того же состава

$$Q = \frac{(Wt_1/Wt_2)_s}{(Wt_1/Wt_2)_b}. \quad (6)$$

При некотором значении ускоряющего напряжения выполняется равенство $Q = 1$, т.е. результаты анализа порошкового и контрольного полированного образцов совпадают. В приведенном примере корректный результат анализа Cu_2S в виде порошка непосредственно возможен по линиям $\text{Cu}(L_3-M_{5,4})$ и $\text{S}(K-L_3)$ при ускоряющем напряжении $E_{0, \text{corr}} \approx 19.5$ кВ. Во всей области ускоряющих напряжений вплоть до 30 кВ использование для анализа линии $\text{Cu}(K-L_{2,3})$ будет приводить к заниженному содержанию серы.

Описанная выше тенденция более или менее выражена при совместном соблюдении следующих условий:

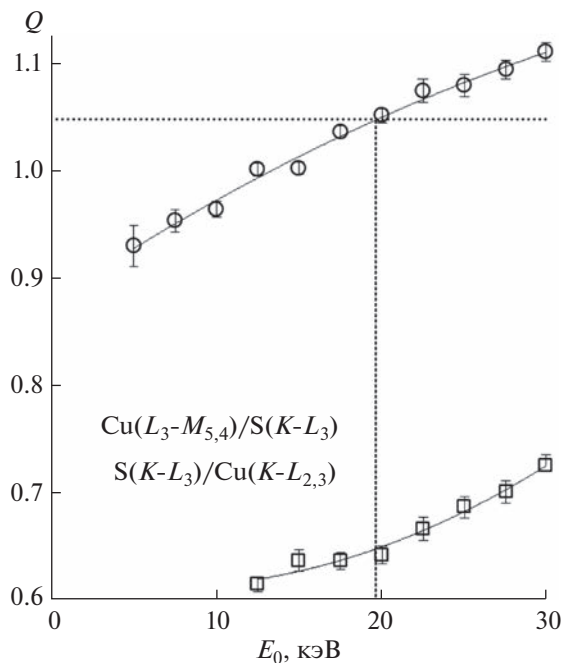


Рис. 2. Нормированное отношение Q весовых долей Cu_2S , полученное для двух комбинаций диагностических линий, при разных величинах энергий электронов зонда E_0 .

$$E_1 < E_2, (\mu/r)_1 > (\mu/r)_2, \quad (7)$$

где E_1 и $(\mu/r)_1$ — энергия и массовый коэффициент поглощения в образце характеристических

фотонов линии с меньшей энергией, E_2 и $(\mu/r)_2$ — с большей энергией соответственно.

Условие (7) не выполняется, если фотоны с большей энергией $E_2 > E_1$ испытывают сильное поглощение вследствие близости энергии к краю поглощения какого-либо элемента. Так, в кальците (CaCO_3) характеристические фотоны линии кислорода $\text{O}(K-L_3)$ вследствие близости к краю поглощения кальция имеют больший коэффициент поглощения по сравнению с фотонами линии углерода $\text{C}(K-L_3)$. Зависимость параметра Q (формула (6)) от энергии электронного зонда для кальцита и магнезита (MgCO_3) представлена на рис. 3. Скорректированное соотношение весовых долей элементов в порошке CaCO_3 можно получить только по двум парам линий $\text{C}(K-L_3)/\text{Ca}(K-L_{2,3})$ и $\text{O}(K-L_3)/\text{Ca}(K-L_{2,3})$ при ускоряющем напряжении, соответствующем условию $Q = 1$. Для анализа MgCO_3 доступны три независимые попарные комбинации линий.

В целом для многоэлементного образца, включающего n элементов, достаточной для анализа является $n - 1$ независимая комбинация диагностических линий. Для выбранных комбинаций линий и при соответствующих значениях $E_{0, \text{corr}}$ необходимо получить энергодисперсионный спектр и рассчитать по нему скорректированное соотношение весовых долей двух элементов. Для разных пар линий величины $E_{0, \text{corr}}$ различны.

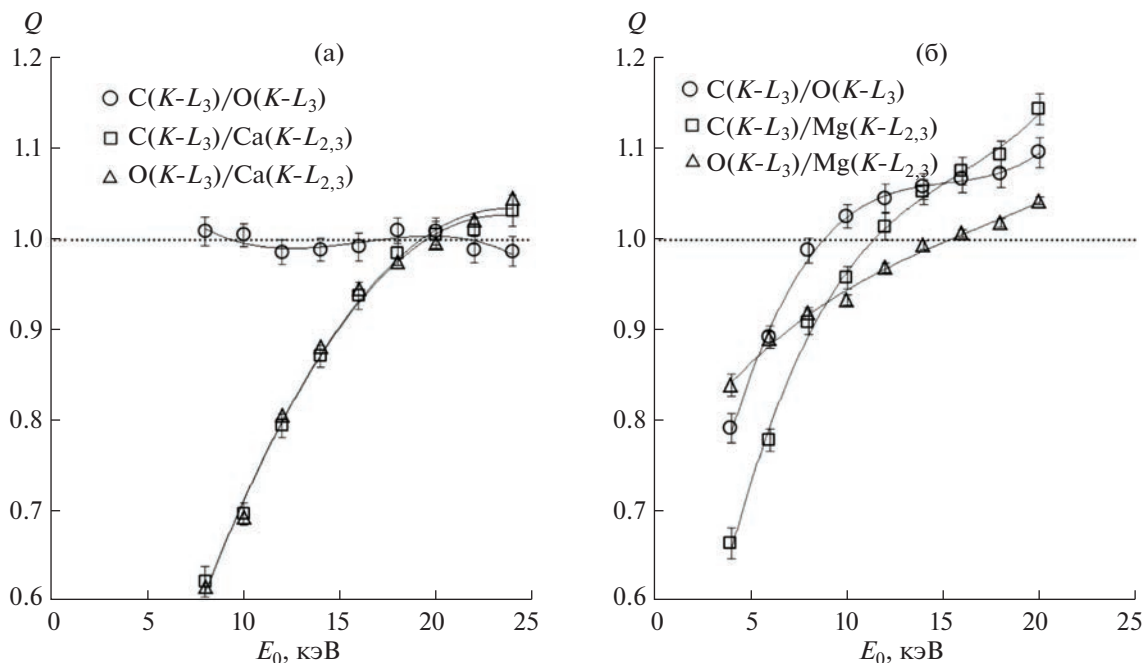


Рис. 3. Нормированное отношение Q весовых долей элементов кальцита (а) и магнезита (б), определенное при различных энергиях электронов зонда.

Полностью состав материала можно рассчитать при решении системы уравнений:

$$\begin{cases} (Wt_1/Wt_2)_{corr} = Z_{1,2} \\ \dots \\ (Wt_{n-1}/Wt_n)_{corr} = Z_{n-1,n}, \\ \sum_{i=1}^n Wt_{i,corr} = 1 \end{cases} \quad (8)$$

где значения $Z_{1,2} \dots Z_{n-1,n}$ — скорректированные отношения весовых долей пар элементов.

По совокупности проведенных измерений для 97 пар элементов в составе порошковых образцов определили энергии $E_{0,corr}$ зондирующих электронов, при которых рассчитываемые массовые доли элементов Wt_1 и Wt_2 находятся в таком же соотношении, что и для полированных образцов того же состава. Учитывали только комбинации элементов, для которых возможно достоверно установить величину $E_{0,corr}$ и выполняется условие (7). Подобрана функция $f(\mu/\rho, E)$ параметров характеристических фотонов, имеющая экспериментально установленную связь с энергией $E_{0,corr}$. Функция имеет следующий вид:

$$f\left(\frac{\mu}{\rho}, E\right) = \left[\ln \left(\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right) \right]^{1.5} \sqrt{\frac{(E_2/E_1)^{0.5}}{E_2/E_1}}, \quad (9)$$

где E_1 и E_2 — энергии (кэВ), $(\mu/\rho)_1$ и $(\mu/\rho)_2$ — массовые коэффициенты ослабления (см²/г) характеристических фотонов в каждой из пар диагностических линий. Связь $f(\mu/\rho, E)$ и $E_{0,corr}$ показана на рис. 4. Для вычисления массовых коэффициентов ослабления использовали данные об элементном составе, полученные при анализе порошковых образцов без корректировки. Таким образом, принципиально возможно итерационное уточнение значения функции $f(\mu/\rho, E)$ и соответствующей величины $E_{0,corr}$.

Представленная зависимость является градуировочным графиком для определения значений ускоряющего напряжения, при которых для порошковых образцов попарные отношения массовых долей элементов оказываются верными. Стандартное отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой составляет 1.2 кэВ. Описываемый метод предварительно испытан для ряда образцов в виде порошков [32].

Массовые доли, скорректированные по эмпирическим данным, в дальнейшем обозначены $Wt_{corr,3}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены результаты применения описанных выше методов корректировки количественного анализа на примере халькоцита. В приведенном примере эффективность коррек-

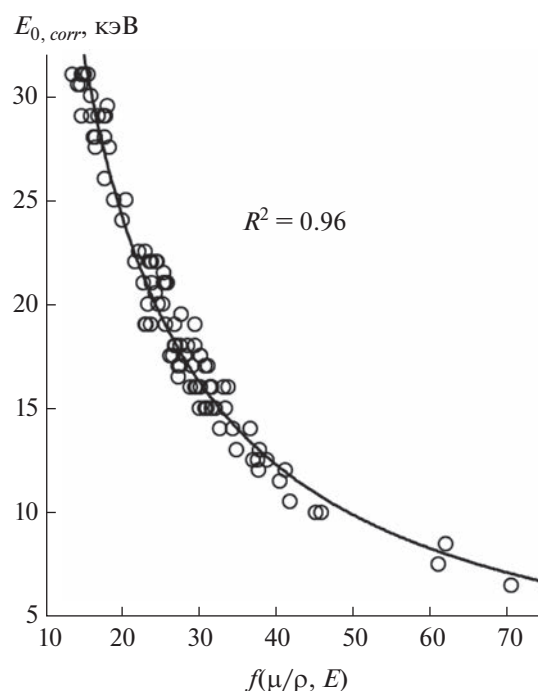


Рис. 4. Эмпирическая зависимость энергии электронов зонда $E_{0,corr}$ и функции параметров характеристических фотонов $f(\mu/\rho, E)$.

ровки методом “пик/фон” при расчете по линиям $\text{Cu}(L_3-M_{5,4})/\text{S}(K-L_3)$ неоднозначна. Может иметь место зависимость конечного результата от используемых для расчетов отношения $B_{b,1}/B_{b,2}$ опорных значений Wt_s концентраций элементов, определяемых при анализе порошкового материала. Кроме того, величинам $Wt_{corr,1}$ и $Wt_{corr,2}$ свойственен относительно широкий доверительный интервал вследствие высокого статистического разброса при измерении интенсивностей тормозного фона под диагностическими линиями. При анализе по линиям $\text{S}(K-L_3)$ и $\text{Cu}(K-L_{2,3})$ применение эмпирической корректировки невозможно, поскольку значение $f(\mu/\rho, E) = 11.2$ находится вне градуировочной области (рис. 4). Метод “пик/фон” при этом относительно эффективен, позволяет уменьшить абсолютные расхождения весовых долей с контрольными значениями от 5–7 до 0.2–1.4% для разных ускоряющих напряжений и методов вычисления интенсивностей тормозного фона.

Дополнительная корректировка результатов методом “пик/фон” на основании уточненных значений весовых долей приводит к статистически значимым изменениям, если скорректированные в результате первой итерации значения существенно отличаются от начальных Wt_s , определенных для порошкового образца. Пример представлен в табл. 1 для последовательно скорректированных методом “пик/фон” значений весовых долей серы в халькоците при анализе по

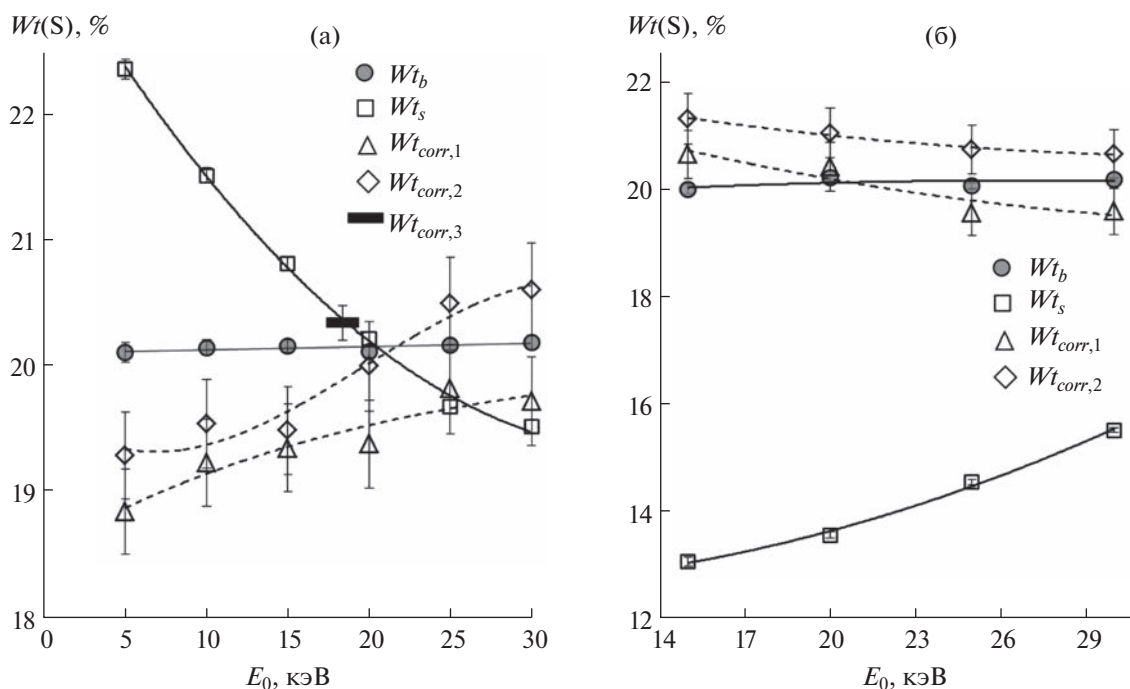


Рис. 5. Весовая доля серы в порошковом образце халькогита по результатам анализа методами “пик/фон” ($Wt_{corr,1}$ и $Wt_{corr,2}$) и эмпирической корректировки ($Wt_{corr,3}$) в сравнении с нескорректированными результатами (Wt_s) и данными анализа, полученными на контрольном полированном образце (Wt_b). Использованы комбинации диагностических линий: $\text{Cu}(L_{3-5,4})/\text{S}(K-L_3)$ (а); $\text{S}(K-L_3)/\text{Cu}(K-L_{2,3})$ (б).

линиям $\text{S}(K-L_3)$ и $\text{Cu}(K-L_{2,3})$ и ускоряющем напряжении 15 кВ.

В большинстве случаев с учетом широкого доверительного интервала $Wt_{corr,1}$ и $Wt_{corr,2}$ во второй итерации нет необходимости. При анализе с использованием эмпирической корректировки дополнительная итерация не приводит к статистически значимому изменению. Функция параметров характеристических фотонов $f(\mu/\rho, E)$, представленная формулой (9), не претерпевает существенных изменений при малых изменениях коэффициентов ослабления μ/ρ , уточненное значение $E_{0,corr}$ сдвигается не более чем на величину стандартного отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующей кривой.

В табл. 2 представлены результаты анализа для нескольких соединений. Отклонение массовых

долей от контрольных значений охарактеризовано через средний модуль отклонения $|\Delta Wt|$. Массовая доля элемента при анализе порошков при разных значениях энергий электронного пучка может и завышаться, и занижаться. Вследствие этого в ряде случаев усредненные по нескольким результатам массовые доли Wt_s элементов являются хорошим приближением к контрольным величинам, позволяют установить стехиометрию образца простого состава. При этом случайная погрешность такого анализа достаточно велика.

Применение метода “пик/фон” позволяет уменьшить отклонения в расчетных концентрациях элементов в несколько раз в большинстве случаев. Исключение составляют ситуации, когда форма спектра тормозного излучения под большинством диагностических линий достаточно

Таблица 1. Результаты использования дополнительной корректировки весовой доли серы в халькогите

Диагностические линии	$Wt_s, \%$	$Wt_{corr1}, \%$	$Wt_{corr2}, \%$	$Wt_{corr3}, \%$	$Wt_b, \%$
$\text{Cu}(L_{3-5,4})/\text{S}(K-L_3)$	20.82 ± 0.05	19.35 ± 0.35	19.49 ± 0.35	20.35 ± 0.19	20.15 ± 0.05
$\text{S}(K-L_3)/\text{Cu}(K-L_{2,3})$	13.07 ± 0.08	19.42 ± 0.35	19.61 ± 0.35	—	20.15 ± 0.05
		20.68 ± 0.45	21.35 ± 0.47	—	19.98 ± 0.08
		20.19 ± 0.44	20.63 ± 0.45		
		20.17 ± 0.44	20.69 ± 0.45		

Таблица 2. Результат корректировки количественного анализа для нескольких порошкообразных материалов и наборов диагностических линий

Элемент (серия)/ энергия, кэВ	$\overline{Wt}_s$, % *	Wt_{corr1} , % **	Wt_{corr2} , % **	Wt_{corr3} , %	$\overline{Wt}_b$, % *
CaF₂					
F(K)/0.670	46.61 ± 6.4	49.03 ± 0.78	48.05 ± 0.77	48.44 ± 0.27	48.62 ± 0.23
Ca(K)/3.69	53.39 ± 6.4	50.97 ± 0.78	51.95 ± 0.79	51.56 ± 0.27	51.38 ± 0.26
$ \Delta Wt $, %	2.0	0.41	0.57	0.18	
Zn₂SiO₄					
O(K)/0.515	29.82 ± 1.3	29.13 ± 0.55	28.61 ± 0.54	28.77 ± 0.34	28.75 ± 0.19
Si(K)/1.74	12.35 ± 0.50	12.20 ± 0.36	12.43 ± 0.36	12.38 ± 0.24	12.54 ± 0.09
Zn(L)/1.01	57.83 ± 0.81	58.67 ± 0.69	58.96 ± 0.70	58.84 ± 0.36	58.71 ± 0.31
$ \Delta Wt $, %	0.71	0.25	0.17	0.10	
Zn₂SiO₄					
O(K)/0.515	26.61 ± 2.1	29.03 ± 0.59	28.50 ± 0.58	28.36 ± 0.39	28.64 ± 0.20
Si(K)/1.74	10.81 ± 0.41	12.26 ± 0.40	12.36 ± 0.41	12.17 ± 0.33	12.42 ± 0.09
Zn(K)/8.64	62.59 ± 2.5	58.71 ± 0.81	59.14 ± 0.82	59.45 ± 0.68	58.94 ± 0.35
$ \Delta Wt $, %	2.43	0.26	0.13	0.35	
Cu_(3-x)Zn_xSbS_(3-y)As_y					
Cu(L) /0.932	36.86 ± 0.65	38.19 ± 0.52	37.24 ± 0.51	37.56 ± 0.37	37.68 ± 0.22
Zn(L)/1.01	6.56 ± 2.0	6.41 ± 0.24	6.38 ± 0.23	6.64 ± 0.22	6.72 ± 0.43
As(L)/1.28	14.28 ± 1.4	14.61 ± 0.36	14.30 ± 0.35	14.36 ± 0.32	14.15 ± 0.20
S(K)/2.31	28.76 ± 0.48	29.00 ± 0.54	28.63 ± 0.54	28.85 ± 0.37	28.89 ± 0.18
Sb(L)/3.61	13.13 ± 1.4	11.79 ± 0.28	13.45 ± 0.30	12.59 ± 0.25	12.66 ± 0.16
$ \Delta Wt $, %	0.34	0.45	0.40	0.10	
Cu_(3-x)Zn_xSbS_(3-y)As_y					
Cu(K)/8.05	42.28 ± 1.0	39.15 ± 0.63	39.38 ± 0.63	40.62 ± 0.39	39.82 ± 0.18
Zn(K)/8.64	8.00 ± 0.71	7.22 ± 0.45	7.32 ± 0.46	7.77 ± 0.26	7.52 ± 0.33
As(L)/1.28	13.07 ± 1.3	13.82 ± 0.33	13.82 ± 0.33	13.47 ± 0.25	13.65 ± 0.21
S(K)/2.31	24.15 ± 1.2	27.61 ± 0.61	27.14 ± 0.60	26.28 ± 0.28	27.35 ± 0.16
Sb(L)/3.61	12.49 ± 0.60	12.20 ± 0.29	12.34 ± 0.29	11.86 ± 0.20	11.66 ± 0.16
$ \Delta Wt $, %	1.5	0.39	0.34	0.5	
C₂H₅NO₂					
C(K)/0.266	36.39 ± 1.9	33.86 ± 0.64	33.93 ± 0.64	34.92 ± 0.24	34.62 ± 0.11
N(K)/0.382	18.36 ± 1.7	18.95 ± 0.33	19.13 ± 0.34	19.80 ± 0.14	19.97 ± 0.09
O(K)/0.515	45.25 ± 2.2	47.19 ± 0.89	46.94 ± 0.88	45.28 ± 0.26	45.41 ± 0.13
$ \Delta Wt $, %	1.2	1.2	1.0	0.20	

* Средние результаты для трех анализов при различных ускоряющих напряжениях. ** Результат получен для одного значения ускоряющего напряжения.

сложная. Так, в приведенном примере корректировка результата анализа порошка тетраэдриттеннантита ($\text{Cu}_{(3-x)}\text{Zn}_x\text{SbS}_{(3-y)}\text{As}_y$) преимущественно по линиям L-серий не приводит к уменьшению расхождений. Также в случае глицина ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) близость энергии характеристических

фотонов к краю поглощению соседнего более легкого элемента усложняет точный расчет интенсивности фона как по формулам (2)–(4), так и при моделировании методами Монте Карло.

Эмпирическая корректировка во всех случаях анализа уменьшает отклонение результатов от

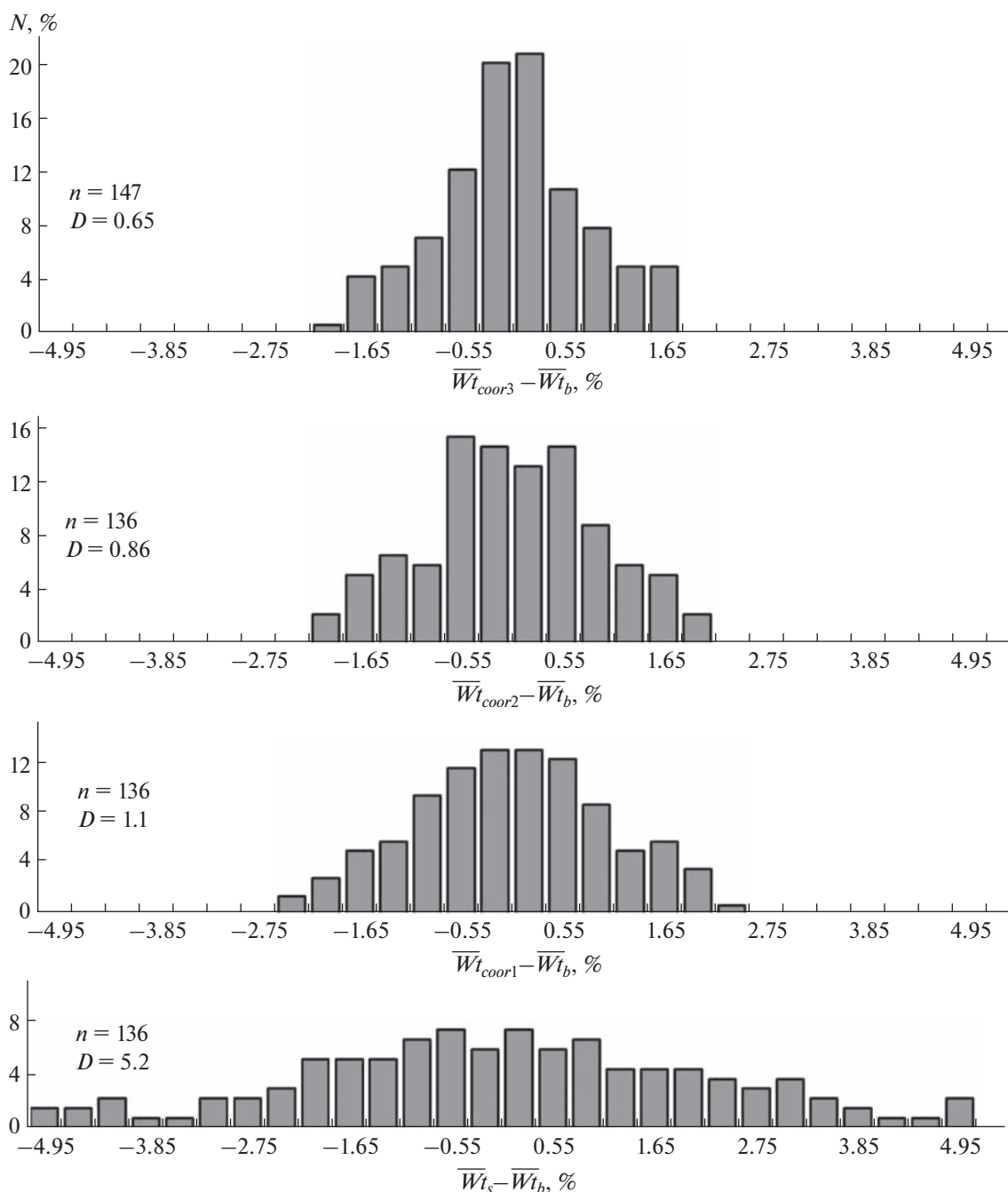


Рис. 6. Распределение отклонений усредненных $\overline{Wt}_s$ и скорректированных Wt_{corr} разными методами массовых долей элементов в зависимости от контрольных значений $\overline{Wt}_b$. Обозначения: n – количество измерений; D – дисперсия; N – частота.

контрольных величин. Наиболее эффективен данный способ при выборе для количественного анализа диагностических линий с наименьшим разбросом по энергии характеристических фотонов. Метод дает хороший результат и в ситуации, когда не для всех необходимых комбинаций пар диагностических линий можно установить значе-

ние $E_{0, corr}$. Так, при анализе глицина только для комбинации линий $N(K-L_3)/O(K-L_3)$ выполняется условие (7), и для этих пар линий по градуировочному графику $E_{0, corr} = 8.6$ кэВ. Непосредственный анализ при данном ускоряющем напряжении позволяет снизить среднее отклонение величин Wt_{cor3} от контрольных значений Wt_b в

шесть раз по сравнению с усредненными величинами W_{t_5} . Во многих случаях количество доступных для корректировки пар линий, напротив, является избыточным.

* * *

Эффективность способов корректировки по совокупности всех проведенных анализов проиллюстрирована на рис. 6.

Метод “пик/фон” в обоих описываемых вариантах позволяет существенно снизить разброс результатов анализа порошковых материалов относительно контрольных величин. К лучшему результату в рамках данного исследования приводит моделирование тормозного излучения в программной среде NIST DTSA-II. Метод моделирования тормозного фона также является более легко выполнимым по сравнению с расчетом на основе аналитической функции генерации непрерывного излучения. К недостаткам использования метода “пик/фон” в целом следует отнести необходимость длительного сканирования вследствие относительно низкой интенсивности экспериментально определяемого тормозного фона.

Корректировка по эмпирическим данным позволяет достичь меньших отклонений результатов от контрольных значений. Требуемые расчеты легко выполнимы, не требуют применения дополнительных программных средств, поэтому могут быть интегрированы в качестве дополнительного модуля в программное обеспечение энергодисперсионных анализаторов для автоматического подбора оптимальных ускоряющих напряжений и расчета скорректированных концентраций элементов. Вместе с тем в большинстве случаев необходим дополнительный набор и анализ энергодисперсионных спектров при нескольких величинах скорректированной энергии электронного зонда, что увеличивает аппаратное время выполнения измерений. Также недостатком способа может оказаться то, что градуировочная кривая (рис. 4) и функция параметров характеристических фотонов (формула (9)) справедливы для определенного взаимного расположения детектора фотонов, образца и сканирующего зонда. Однако подобные обсуждаемым экспериментальные данные могут быть получены и обобщены для любой другой геометрии аналитической аппаратной схемы.

Использовали аналитическое оборудование Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур” (Facilities Sharing Centre “Diagnostics of Micro- and Nano Structures”).

Работа выполнена в рамках государственного задания Ярославскому филиалу Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН (Valiev Institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl

Branch) от Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong J.T., Buseck P.R.* Quantitative chemical analysis of individual microparticles using the electron microprobe: Theoretical // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. № 13. P. 2178.
<https://doi.org/10.1021/ac60363a033>
2. *Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., Scott J.H.J., Joy D.C.* Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 4rd Ed. New York: Springer, 2018. 550 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
3. *Newbury D.E.* Electron probe microanalysis of rough targets: Testing the peak-to-local background method // *Scanning.* 2004. V. 26. № 3. P. 103.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950260302>
4. *Small J.A.* The analysis of particles at low accelerating voltages (≤ 10 kV) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) // *J. Res. Natl. Inst. Stan.* 2002. V. 107. № 6. P. 555.
<https://doi.org/10.6028/jres.107.047>
5. *Buseck P.R.* A general characteristic fluorescence correction for the quantitative electron microbeam analysis of thick specimens, thin films and particles // *X-Ray Spectrom.* 1985. V. 14. № 4. P. 172.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300140408>
6. *Newbury D.E., Ritchie N.W.M.* Quantitative SEM/EDS, step 1: What constitutes a sufficiently flat specimen? // *Microsc. Microanal.* 2013. V. 19. № 2. P. 1244.
<https://doi.org/10.1017/s1431927613008210>
7. *Bayazid S.M., Yuan Y., Gauvin R.* Study of the peak to background (P/B) method behavior as a function of take-off angle, tilt angle, particle size, and beam energy // *Scanning.* 2021. V. 7. Article ID 8070721.
<https://doi.org/10.1155/2021/8070721>
8. *Hovington P., Lagace M., Rodrigue L.* X-ray analysis of rough surfaces at low energy // *Microsc. Microanal.* 2002. V. 8. № 2. P. 1472.
<https://doi.org/10.1017/S1431927602103990>
9. *Newbury D.E., Ritchie N.W.M.* Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS) // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. № 2. P. 493.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>
10. *Armstrong J.T.* Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments / *Electron Probe Quantification* / Eds. Heinrich K.J.F., Newbury D.E. N.Y.: Plenum Press, 1991. P. 261.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2617-315>
11. *Gauvin R., Hovington P., Drouin D.* Quantification of spherical inclusions in the scanning electron microscope using Monte Carlo simulations // *Scanning.* 1995. V. 17. № 4. P. 202.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950170401>
12. *Storms H.M., Janssens K.H., Torok S.B., Van Grieken R.E.* Evaluation of the Armstrong-Buseck correction for automated electron probe X-ray microanalysis of

- particles // X-Ray Spectrom. 1989. V. 18. P. 45.
<https://doi.org/10.1002/xrs.13001820>
13. *Sanchez D., Llovet X., Graciani R., Salvat F.* A tracking algorithm for Monte Carlo simulation of surface roughness in EPMA measurements / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2018. V. 304. P. 1.
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/304/1/012015>
 14. *Paoletti A., Bruni B.M., Gianfagna A., Mazziotti-Tagliani S., Pacella A.* Quantitative energy dispersive X-ray analysis of submicrometric particles using a scanning electron microscope // Microsc. Microanal. 2011. V. 12. № 5. P. 710.
<https://doi.org/10.1017/s1431927611000432>
 15. *Ritchie N.W.M.* Using DTSA-II to simulate and interpret energy dispersive spectra from particles // Microsc. Microanal. 2010. V. 16. № 3. P. 248.
<https://doi.org/10.1017/s1431927610000243>
 16. *Trincavelli J.C., Van Grieken R.E.* Peak-to-background method for standardless electron microprobe analysis of particles // X-Ray Spectrom. 1994. V. 23. P. 254.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300230605>
 17. *Labar J.L., Torok S.B.* A Peak-to-background method for electron-probe X-ray microanalysis applied to individual small particles // X-Ray Spectrom. 1992. V. 21. P. 183.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300210407>
 18. *Castellano G., Osanb J., Trincavelli J.C.* Analytical model for the bremsstrahlung spectrum in the 0.25–20 keV photon energy range // Spectrochim. Acta B. 2004. V. 59. P. 313.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.11.008>
 19. *Limandri S.P., Bonetto R.D., Josa V.G., Carreras A.C., Trincavelli J.C.* Standardless quantification by parameter optimization in electron probe microanalysis // Spectrochim. Acta B. 2012. V. 77. P. 44.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.08.003>
 20. *Ding Z.-J., Shimizu R., Obori K.* Monte Carlo simulation of x-ray spectra in electron probe microanalysis: Comparison of continuum with experiment // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 11. P. 7180.
<https://doi.org/10.1063/1.357998>
 21. *Eggert F.* The P/B-method, about 50 years a hidden champion // Microsc. Microanal. 2018. V. 24. № 1. P. 734.
<https://doi.org/10.1017/s1431927618004166>
 22. *Small J.A., Leigh S.D., Newbury D.E., Myklebust R.L.* Modeling of the bremsstrahlung radiation produced in pure-element targets by 10–40 keV electrons // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 2. P. 459.
<https://doi.org/10.1063/1.338245>
 23. *Duncumb P., Barkshire I.R., Statham P.J.* Improved X-ray spectrum simulation for electron microprobe analysis // Microsc. Microanal. 2001. V. 7. № 4. P. 341.
<https://doi.org/10.1007/s10005-001-0010-6>
 24. *Riveros J.A., Castellano G., Trincavelli J.C.* Comparison of $\phi(\rho z)$ curve models in EPMA // Mikrochim. Acta. 1992. V. 12. P. 99.
<https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6679-6-7>
 25. *Drouin D., Couture A.R., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R.* CASINO V2.42 – A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users // Scanning. 2007. V. 29. № 3. P. 92.
<https://doi.org/10.1002/sca.20000>
 26. *Drouin D., Hovington P., Gauvin R.* CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction – Part II: Tabulated values of Mott cross section // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190103>
 27. *Hovington P., Drouin D., Gauvin R.* CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction – Part I: Description of the program // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190101>
 28. *Hovington P., Drouin D., Gauvin R., Joy D.C., Evans N.* CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction – Part III: Stopping power at low energies // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190104>
 29. *Ritchie N.W.M.* Spectrum simulation in DTSA-II // Microsc. Microanal. 2009. V. 15. № 5. P. 454.
<https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>
 30. *Newbury D.E., Ritchie N.W.M.* Measurement of trace constituents by electron-excited X-ray microanalysis with Energy-dispersive spectrometry // Microsc. Microanal. 2016. V. 22. № 3. P. 520.
<https://doi.org/10.1017/s1431927616000738>
 31. *Newbury D.E., Ritchie N.W.M.* Quantitative electron-excited X-ray microanalysis of borides, carbides, nitrides, oxides, and fluorides with scanning electron microscopy/silicon drift detector-dispersive spectrometry (SEM/SDD-EDS) and NIST DTSA-II // Microsc. Microanal. 2015. V. 21. № 5. P. 1327.
<https://doi.org/10.1017/s1431927615014993>
 32. *Пухов Д.Э., Лантева А.А.* Способ корректировки результатов электронно-зондового энергодисперсионного элементного анализа порошковых материалов // Журн. аналит. химии. 2022. Т. 77. № 9. С. 837. (*Pukhov D.E., Lapteva A.A.* Method for correcting the results of energy-dispersive electron probe elemental analysis of powder materials // J. Anal. Chem. 2022. V. 77. № 9. P. 1162.
<https://doi.org/10.1134/s1061934822090118>
<https://doi.org/10.31857/s0044450222090110>