

УДК 539.18:543.42:54.062

УЧЕТ НЕРОВНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОМ АНАЛИЗЕ МАТЕРИАЛОВ В ВИДЕ ПОРОШКОВ

© 2020 г. Д. Э. Пухов^{а, *}, А. А. Лаптева^б

^аЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Ярославль, 150007 Россия

^бЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: puhov2005@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.12.2019 г.

После доработки 17.01.2020 г.

Принята к публикации 20.01.2020 г.

Исследованы особенности электронно-зондовых энергодисперсионных спектров нескольких порошковых материалов. При сопоставлении экспериментальных результатов с литературными данными установлено, что основным фактором, влияющим на результаты количественного анализа, является эффект разности поглощения. Для описания особенностей ослабления интенсивности рентгеновских фотонов в порошках предложена и опробована теоретическая модель поглощения. В описываемой модели поверхность образца рассматривается как совокупность большого количества случайно ориентированных плоскостей. Сопоставление экспериментальных данных и результатов моделирования осуществляется с помощью анализа отношения интенсивностей диагностических линий. Предлагаемая модель ослабления характеристического излучения в порошках находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Математический способ учета неровности поверхности может быть использован в компьютерных программах для моделирования рентгеновского характеристического излучения, может быть включен в программное обеспечение аппаратуры для электронно-зондового анализа в качестве дополнительного блока коррекции при расчете элементного состава порошковых материалов.

Ключевые слова: характеристическое излучение, интенсивность фотонов, энергия фотонов, ослабление излучения, моделирование поглощения, плотность генерации, ориентация частиц материала, количественный анализ.

DOI: 10.31857/S1028096020090149

ВВЕДЕНИЕ

Электронно-зондовая рентгеновская энергодисперсионная спектрометрия — широко применяемый и эффективный способ экспресс-анализа элементного состава материалов. Системы энергодисперсионного микроанализа компактны, легко интегрируются в электронно-микроскопические приборы и обладают многими положительными характеристиками. Во-первых, быстротой определения элементного состава поверхностной области материала и низкой себестоимостью единичного анализа. Во-вторых, возможностью анализа локальных участков поверхности образца с пространственным разрешением от сотен нанометров до нескольких микрометров в зависимости от плотности материала и параметров зонда для сканирующих электронно-лучевых систем и порядка десятков нанометров для транс-

миссионных систем. В-третьих, постоянно совершенствующиеся детекторы рентгеновских фотонов в настоящее время позволяют обнаруживать примесные элементы с пределом детектирования около 0.05–0.1 масс. % и относительной погрешностью анализа в пределах 10% для элементов с концентрацией 1–10 масс. % [1–4].

Разработанные для целей количественного анализа методы вычисления содержания элементов, учитывающие матричные эффекты, позволяют адекватно определять состав вещества по его энергодисперсионному спектру. Условиями для корректного расчета являются строго определенная ориентация поверхности образца относительно электронного зонда и высокая степень ее гладкости, достигаемая полированием. Качество обработки поверхности влияет в большей степени на рентгеновские диагностические линии с небольшой энергией — менее 1 кэВ. Так, модели-

рование методами Монте-Карло показывает, что неровности в виде борозд глубиной и шириной около 100 нм, ориентированные перпендикулярно направлению движения фотонов от поверхности образца к детектору, приводят к относительному занижению на 5% интенсивностей *K*-линий кислорода и *L*-линий железа в спектре оксида железа. Занижение на 1% достигается при уменьшении размеров таких неровностей до 20 нм [4, 5].

При анализе в точке может наблюдаться как завышение, так и занижение интенсивности низкоэнергетической линии в зависимости от положения точки анализа относительно направления на детектор. Отклонения в результатах вычисления массового содержания элементов могут достигать от нескольких десятков до сотни процентов [1, 4]. При сканировании вдоль линии или растром геометрические эффекты вследствие усреднения ориентации локальных участков поверхности сказываются в меньшей степени. В целом трудности количественного электронно-зондового анализа образцов с неровной поверхностью обусловлены несколькими причинами [4, 6].

Во-первых, это так называемый 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. Массовый эффект также наблюдается для индивидуальных микрочастиц, если их объем меньше области генерации рентгеновского излучения, в таком случае имеет место обрыв области генерации. Проявление данного эффекта всегда заключается в том, что измеряемая интенсивность характеристической линии занижена по сравнению с интенсивностью, измеренной при тех же условиях на массивном полированном образце.

Во-вторых, в зависимости от положения точки анализа на неровной поверхности по отношению к детектору пробег фотона в материале может как уменьшаться, так и увеличиваться. Поэтому в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера отношение регистрируемых интенсивностей низкоэнергетических линий к интенсивностям линий с высокой энергией может быть в разы больше или меньше отношения, наблюдаемого для образца с гладкой поверхностью [1, 4, 7].

В качестве третьего и менее значимого фактора указывается, обрыв области генерации флуоресцентного излучения даже для достаточно крупных частиц с размерами порядка десятков микрометров. Данный эффект обуславливает необходимость дополнительной коррекции при анализе отдельных частиц, спектр характеристического рентгеновского излучения которых со-

держит близкие по энергии диагностические линии.

Одним из способов проведения корректного элементного анализа может являться использование близких к анализируемым объектам по элементному набору и геометрическим параметрам стандартов в виде частиц или массивных образцов с шероховатой поверхностью. Однако подобрать подобные стандартные образцы можно лишь в отдельных случаях.

Другим подходом является корректировка данных анализа на основе моделирования с учетом ограничения поверхностью частицы зоны генерации и поглощения рентгеновских фотонов. Таким образом, в некоторых случаях удастся теоретически учесть массовый эффект и эффект поглощения. Подобные исследования ведутся с 70-х гг. [8–12]. Теоретическая корректировка особенностей геометрии образца является трудоемкой и дает хорошие результаты с относительной погрешностью порядка 1–3% лишь при исследовании состава одиночных частиц строго определенной формы и размеров в матрице известного состава [13]. Дальнейшее же развитие метода представляется трудным. В качестве альтернативного пути предлагается коррекция экспериментальных спектров на основании постоянно пополняющихся баз данных о моделировании генерации и поглощения рентгеновских фотонов для частиц разного состава и морфологии [14].

Еще одной возможностью получения удовлетворительных результатов элементного анализа в случае неровных поверхностей и индивидуальных частиц является использование метода “пик/фон”. В основу положено наблюдение, что отношение интенсивностей характеристического и тормозного излучения с одинаковой энергией мало зависит от формы и размеров образца. Метод заключается во введении поправки на интенсивность характеристической линии элемента в составе исследуемого неровного образца в виде коэффициента, являющегося отношением интенсивности тормозного фона для массивного полированного образца и исследуемого материала [4]. Интенсивность тормозного излучения от полированного образца определяется на основе измерений одноэлементных стандартов или стандартов, близких по составу к исследуемому веществу. В другом случае она может быть получена моделированием на основе закономерностей возникновения непрерывного рентгеновского излучения [7, 15, 16]. В случае малых частиц, для которых сильно выражен массовый эффект, наблюдается анизотропия генерации характеристического и непрерывного рентгеновского излучения, что влечет необходимость дополнительной корректировки экспериментально определяемой интен-

сивности фона с учетом размеров и геометрии частиц [16]. Отмечено также, что использование низких ускоряющих напряжений для минимизации проявления массового эффекта приводит к сложностям правильного подбора аппроксимирующей кривой для фона тормозного излучения [17]. Кроме того, использование низковольтного анализа, особенно при сканировании малой области, может быть причиной повышенной контаминации поверхности, способной дополнительно исказить результаты, особенно при исследовании частиц, загрязненных на поверхности или содержащих органический компонент [18].

Также во всех случаях анализа частиц или массивных образцов с шероховатой поверхностью вследствие относительно низкой детектируемой интенсивности непрерывного фонового излучения неизбежно возникает существенная статистическая погрешность при определении отношения пик/фон. Это влечет необходимость увеличения времени набора энергодисперсионного спектра. В целом же метод “пик/фон” достаточно эффективен, позволяет уменьшить относительную ошибку расчета концентрации элементов до величин в пределах от нескольких до десяти процентов в зависимости от содержания элементов в материале.

В настоящей работе рассмотрены особенности энергодисперсионного электронно-зондового элементного анализа применительно к порошкообразным материалам. Предлагается модифицированное выражение для корректировки вычисления поглощения характеристического излучения в образце со случайной геометрией поверхности.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Вычисление состава материала с учетом матричных поправок, в частности широко распространенным методом ZAF-коррекции, с итерационной нормировкой суммы массовых концентраций элементов на единицу не предполагает точного определения абсолютной величины интенсивности каждого диагностического пика рентгеновского излучения. Достаточным условием как в нестандартном способе анализа, так и при использовании образцов эталонного состава являются правильно определенные пропорции интенсивностей всех пиков, т.е. отношения $N_{ij} = I_i/I_j$, где I_i и I_j – интенсивности i -й и j -й линий из набора линий, используемых для количественного анализа.

Это позволяет полагать, что при вычислении состава образцов с неровной поверхностью, в том числе материалов в виде порошков, проявление массового эффекта будет незначительным. Так, изменение доли отраженных электронов в зависимости от угла падения электронного зонда на

грань частицы уменьшает количество продуцируемых характеристических рентгеновских фотонов с различной энергией в равной степени. В случае частиц порошка с размерами порядка единиц микрометров обрыв области взаимодействия электронов на границе частицы и возможное включение в область взаимодействия материала соседней частицы в первом приближении также не смещает баланс генерируемого рентгеновского излучения в сторону больших или меньших значений энергии. Таким образом, можно считать, что баланс интенсивностей диагностических линий не смещается вследствие массового эффекта.

Эффектом изменения вторичной флуоресцентной генерации фотонов можно пренебречь по следующим причинам. В подавляющем большинстве случаев сама по себе величина поправки на флуоресценцию практически не отличается от единицы. В случае же плотно расположенных частиц одинакового состава область флуоресцентной генерации будет охватывать материал того же состава, что и в частицах на поверхности порошкообразного образца. Таким образом, только эффект разности поглощения рентгеновских фотонов будет достоверно искажать энергодисперсионный спектр за счет смещения отношений интенсивностей диагностических линий и влиять на результаты количественного анализа. В дальнейшем степень искажения энергодисперсионного спектра для экспериментальных данных и результатов моделирования эффекта разности поглощения будем рассматривать количественно в виде приведенного отношения:

$$Q = (I_i/I_j)/(I_i^0/I_j^0), \quad (1)$$

где I_i/I_j – отношение интенсивности линии с меньшей энергией к линии с большей энергией для порошкообразных образцов; I_i^0/I_j^0 – для образцов с горизонтальной гладкой поверхностью.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Электронно-зондовый энергодисперсионный анализ и растровая электронная микроскопия (РЭМ) проведены на двулучевой системе Quanta 3D 200i (FEI, Нидерланды) с интегрированным комплексом для микроанализа EDAX Apollo X (Ametek Inc., США). Диапазон ускоряющих напряжений 3–30 кВ, рабочий отрезок при наборе энергодисперсионных спектров 15 мм. Спектры обрабатывали в программной среде EDAX Genesis (Ametek Inc., США).

В качестве анализируемых образцов использовали полупроводниковые минералы, электропроводность которых является достаточной для предотвращения эффекта накопления заряда на поверхности. Использованы материалы: карбид

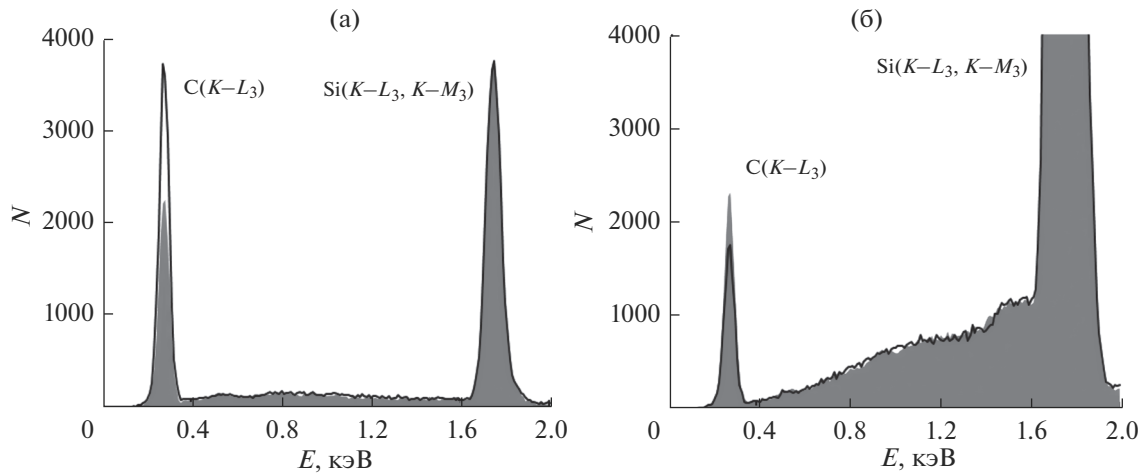


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры SiC, полученные при ускоряющем напряжении 4 (а) и 20 кВ (б). Линии соответствуют пикам, наблюдаемым для полированной поверхности, серая заливка – для образца в виде порошка.

кремния (SiC) в виде шлифовальных порошков механических фракций F220, F400, F600, F800, F1200, F2000 и полированной поверхности муассанита; пластинки минералов касситерита (SnO_2), стибнита (Sb_2S_3), пирита (FeS_2), куприта (Cu_2O), цинкита (ZnO), халькопирита (CuFeS_2), арсенопирита (FeAsS) с полированной поверхностью и эти же материалы в виде порошков, полученных дроблением и растиранием в агатовой ступке. Содержание примесных элементов во всех образцах менее 1 масс. %.

Для моделирования области генерации рентгеновских фотонов в веществах использован свободно распространяемый вариант программы CASINO v.2.48. (<https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/>). Описание программы приведено в [19–22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обнаружено, что в энергодисперсионных спектрах порошкообразных образцов отношение интенсивностей характеристических рентгеновских линий смещено по сравнению со спектрами образцов с гладкой полированной поверхностью. Характер смещения зависит от используемого при анализе ускоряющего напряжения. Так, в спектрах порошков карбида кремния SiC при сканировании большой площади поверхности при низких ускоряющих напряжениях отношение интенсивности $\text{C}(K-L_3)$ -линии к интенсивности суммарной $\text{Si}(K-L_3, K-M_3)$ -линии меньше отношения в случае полированной поверхности. При высоких ускоряющих напряжениях наблюдается обратный эффект. Для иллюстрации на рис. 1 приведены участки спектров SiC, полученных на полированной поверхности, и порошка размерной фракции F800 с максимумом распределения линейных размеров частиц вблизи 7.3 мкм.

Сбор данных проводили так, чтобы количество регистрируемых фотонов линии $\text{Si}(K-L_3, K-M_3)$ при данном ускоряющем напряжении было одинаковым для порошка и полированного образца.

Соответствующим образом искажены и результаты количественного расчета состава порошка. В табл. 1 приведены величины относительных отклонений ϵ , возникающие при определении массовой доли углерода $W_{\text{I}}^{\text{пор}}$ в порошках карбида кремния разных размерных фракций для анализов, проведенных при разных ускоряющих напряжениях. Относительное отклонение определяли как $\epsilon = 100(W_{\text{I}}^{\text{пор}} - W_{\text{I}}^*)/W_{\text{I}}^*$, где W_{I}^* – доля углерода 29.96 масс. % в соответствии со стехиометрией карбида кремния SiC. Для сравнения показаны результаты анализа, выполненные на полированной поверхности муассанита в аналогичных условиях получения энергодисперсионного спектра.

Тенденция изменения ошибок в определении доли элемента сходна для всех механических фракций частиц. Не составляют исключения и мелкогабаритные частицы, для которых начиная с ускоряющих напряжений около 10 кВ объем области генерации превышает объем самой частицы. Данный факт является дополнительным доводом в пользу того, что единственным значимо влияющим на соотношение интенсивностей диагностических линий в спектрах массивных образцов с шероховатой поверхностью и образцов в виде порошков является эффект разности поглощения рентгеновских фотонов.

Качественно сходные зависимости отношений интенсивностей рентгеновских пиков разной энергии были установлены и для порошков других соединений, они будут проиллюстрированы далее.

Таблица 1. Ошибки анализа ϵ массовой доли углерода в карбиде кремния

Ускоряющее напряжение, кВ	Размер частиц, соответствующий максимуму кривой распределения, мкм						Полированная поверхность
	1.4	2.7	7.3	10	19	53	
	$\epsilon, \%$						
3	-31	-32	-31	-34	-29	-27	1.3
4	-27	-29	-26	-29	-23	-23	0.6
5	-23	-25	-22	-23	-19	-21	0.6
6	-17	-18	-16	-16	-15	-14	-0.2
7	-11	-14	-10	-10	-11	-7	0.4
8	-5.9	-8.2	-6.5	-6.9	-7.5	-4.2	-0.3
10	1.8	1.0	-1.2	-2.2	-2.9	2.1	-0.4
12	10	7.1	4.8	5.5	5.1	10	0.5
14	19	15	12	11	11	13	0.1
16	25	18	13	14	17	18	-0.8
20	29	23	17	20	18	22	-1.1
25	28	24	20	21	22	23	-2.0

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ УЧЕТ ЭФФЕКТА ПОГЛОЩЕНИЯ

Для массивного образца с гладкой горизонтальной поверхностью интенсивность рентгеновского излучения слоя с малой массовой толщиной ($\rho\Delta h$), находящегося относительно поверхности на глубине h , определяется как

$$\Delta I_h^0 = \varphi(\rho h)(\rho\Delta h)\exp[-((\mu/\rho)\rho h)/\sin\psi], \quad (2)$$

где $\varphi(\rho h)$ – функция плотности генерации характеристического излучения, ψ – угол, задающий ориентацию детектора фотонов относительно горизонтали (в используемой экспериментальной схеме $\psi = 39.5^\circ$), μ/ρ – массовый коэффициент ослабления.

Произвольное положение поверхности частицы по отношению к электронному зонду можно задать (рис. 2) углом наклона поверхности β и углом α , под которым ориентирован детектор фотонов. Для узкой области вдоль направления входа первичных электронов в зависимости от значений α и β пробег фотонов в веществе с глубины h

до поверхности будет определяться как произведение $hf(\alpha, \beta)$, где

$$f(\alpha, \beta) = \cos\beta / [\cos(\beta - \arctg(\cos\beta/\tg\psi))] \times (1 - \sin^2\alpha\cos^2\psi)^{0.5}. \quad (3)$$

Также поглощение будет зависеть и от радиального положения точки генерации, задаваемого величинами r и γ (рис. 2). В таком случае пробег фотонов составит $f(\alpha, \beta)[h \pm q(r, \gamma, \beta)]$, где

$$q(r, \gamma, \beta) = r|\tg\beta||\cos\gamma|, \quad (4)$$

а знак перед функцией $q(r, \gamma, \beta)$ определяется тем, приближена или удалена точка генерации к поверхности относительно направления входа электронов зонда. Поскольку интенсивность генерации на любой глубине h распределена неравномерно и зависит от r , необходимо учесть и плотность радиального распределения генерации $\varphi_h(r)$. Интенсивность I_h вышедших характеристических фотонов из слоя малой массовой толщины $\rho\Delta h$, расположенного на глубине h под произвольно ориентированной наклонной плоскостью частицы, будет с учетом формул (3), (4):

$$I_h = \varphi(\rho h)(\rho\Delta h) \frac{\int_{\alpha} \int_{\beta} \int_{\gamma} \int_r 2\pi r \varphi_h(r) \exp[-\rho(\mu/\rho)f(\alpha, \beta)(h \pm q(r, \gamma, \beta))] dr d\gamma d\beta d\alpha}{\int_0^{R_h} 2\pi r \varphi_h(r) dr}. \quad (5)$$

Первое упрощение используемой модели поглощения состоит в том, что все углы наклона плоскости частицы β от $-\pi/2$ до $\pi/2$ и ее ориентация относительно детектора α от 0 до π равновероятны, т.е. какая-либо упорядоченность в форме и расположении частиц порошка отсутствует. На пределы интегрирования должны быть наложены следующие ограничения. Допустимы такие сочетания α и β , при которых $f(\alpha, \beta) > 0$. Это условие означает, что фотон при движении в направлении детектора должен пересечь поверхность частицы, в обратном случае, при $f(\alpha, \beta) < 0$, пробег фотона можно считать бесконечно большим, и $I_h = 0$. Данное условие иллюстрирует второе упрощение в предлагаемой модели поглощения. Поверхность частицы, находящаяся “в тени” по отношению к детектору, не должна переходить в другую плоскость, допуская этим выход излучения зна-

чимой интенсивности. То есть протяженность плоскости частицы в направлении движения фотона к детектору должна быть больше или сопоставима с длиной пробега фотонов в материале. Также ограничение наложено на соотношение переменных в функции (4) и связано с тем, что область генерации радиуса R_h на глубине h может обрываться плоскостью частицы (рис. 2). В таком случае при использовании знака “минус” перед функцией $q(r, \gamma, \beta)$ должно выполняться условие $r < h/(\cos\gamma|\operatorname{tg}\beta|)$.

Для получения правильного количественного отношения интенсивность I_h^0 вышедших характеристических фотонов из слоя малой массовой толщины $\rho\Delta h$, расположенного на глубине h под горизонтальной плоскостью образца, определяли аналогично (5):

$$I_h^0 = \varphi(\rho h)(\rho\Delta h) \frac{\int\limits_{\alpha} \int\limits_{\beta} \int\limits_{\gamma} \int\limits_0^{R_h} 2\pi r \varphi_h(r) \exp[-\rho(\mu/\rho) f'(\alpha, \beta)(h \pm q'(r, \gamma, \beta))] dr d\gamma d\beta d\alpha}{\int\limits_0^{R_h} 2\pi r \varphi_h(r) dr}. \quad (6)$$

Функции $f'(\alpha, \beta) = 1/\sin\psi$ и $q'(r, \gamma, \beta) = 0$ при любых значениях аргументов.

Функции плотности генерации характеристического излучения $\varphi(\rho h)$ и $\varphi_h(r)$ для разной энергии первичных электронов и разных глубин генерации h получены методами Монте-Карло. Зависи-

мость $\varphi(\rho h)$ от h описывали полиномом пятой–шестой степени, зависимость радиального распределения плотности генерации $\varphi_h(r)$ от r аппроксимировали подбором параметров функции Лоренца. Моделирование и вычисления в соответствии с выражениями (5), (6) проводили для нескольких точек на разной глубине h для слоя материала $\Delta h = 10$ нм. На рис. 3 приведен пример вычисления нескольких значений I_h^0 и I_h для карбида кремния SiC при энергии первичных электронов 3 и 20 кэВ. Суммарные интенсивности рентгеновского излучения, необходимые для вычисления Q в соответствии с формулой (1), равны отношению площадей под соответствующими кривыми.

Предлагаемая модель поглощения под случайно ориентированными поверхностями частиц неприменима для материалов, представляющих собой смесь порошков разного химического состава. Зерна материала должны быть однородны по элементному составу и плотности. Чтобы модель соответствовала экспериментальным данным, они должны быть получены при сканировании большой площади образца, включающей несколько сотен и более отдельных частиц.

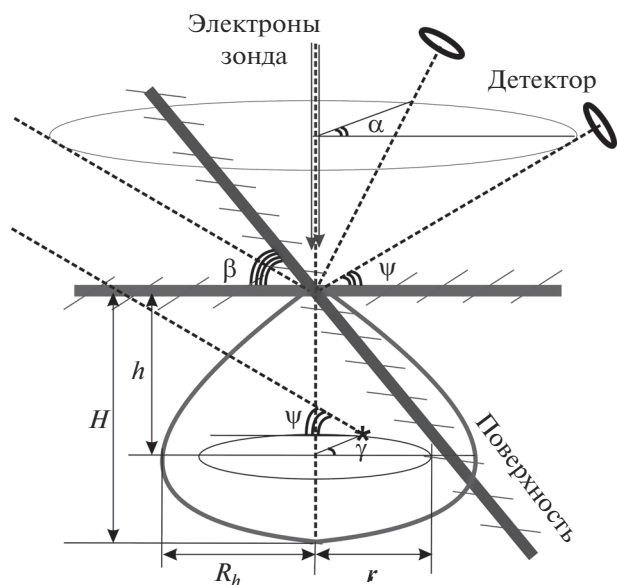


Рис. 2. Случай произвольного наклона и ориентации поверхности относительно детектора фотонов.

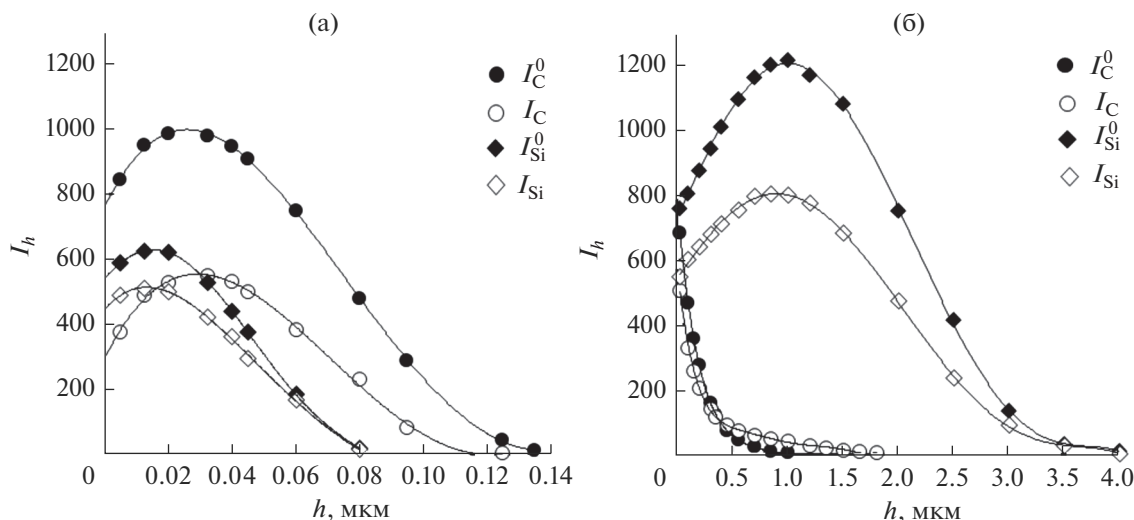


Рис. 3. Расчетные значения интенсивностей характеристических $K-L_3$ -линий фотонов углерода и $K-L_3$, $K-M_3$ -линий фотонов кремния, генерируемых на различных глубинах относительно горизонтальной и случайно ориентированной поверхности при энергии первичных электронов 3 (а) и 20 кэВ (б).

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для проверки модели, учитывающей поглощение рентгеновского излучения под совокупностью случайно ориентированных плоскостей поверхности частиц, были проведены расчеты в соответствии с (5), (6), (1), для нескольких материалов. При наличии нескольких линий серии излучения для всех материалов массовый коэффициент поглощения μ/ρ в формулах (5) и (6) был определен для линии с максимальной интенсивностью.

Теоретически полученные данные для карбида кремния SiC и касситерита SnO₂ сопоставлены с экспериментальными данными на рис. 4. В случае SiC использованы рентгеновская линия углерода C($K-L_3$) и суммарный пик кремния Si($K-L_3$; $K-M_3$). Экспериментальные интенсивности I_C , I_{Si} получены на порошке, представляющем смесь шести размерных фракций в равном соотношении. Для оксида олова сравнение проведено для линии кислорода O($K-L_3$) и суммарного пика Sn($L_3-M_{5,4}$; L_3-N_5 ; L_2-M_4 ; L_1-M_3), включающего не менее 95% интенсивности излучения L -серии. Экспериментальные зависимости приведенного отношения Q интенсивностей линий касситерита получены для двух образцов с различающимся средним размером частиц.

Расчетные и экспериментально определенные величины Z хорошо соответствуют друг другу. Как и в случае отдельных размерных фракций карбида кремния (табл. 1), энергодисперсионный спектр смеси порошковых фракций демонстри-

рует правильное отношение интенсивностей линий ($Q = 1$) при ускоряющем первичные электроны напряжении ~ 10 кВ. Для порошков касситерита также не обнаруживается зависимость искажения спектра от размеров частиц, а проведение анализа при ускоряющем напряжении 18–19 кВ позволит получить корректные данные о составе.

Аналогичные зависимости для оксидов меди и цинка представлены на рис. 5. Анализ для меди и цинка проведен по двум рентгеновским сериям, включающим линии Cu, Zn($K-L_{2,3}$; $K-M_3$) и Cu, Zn($L_3-M_{4,5}$; L_2-M_4 ; L_3-M_1). Характеристические фотоны с близкими значениями энергии L -серии излучения меди и цинка в составе, соответственно, куприта и цинкита имеют также близкие коэффициенты ослабления. Также мало отличаются и коэффициенты ослабления излучения K -серии кислорода в данных материалах. Схожесть характера генерации и ослабления проявляется в подобии зависимости приведенного отношения интенсивностей от ускоряющего напряжения для пар линий O(K)/Cu(L) и O(K)/Zn(L).

Приведенные отношения интенсивностей для порошков простых сульфидов FeS₂ и Sb₂S₃ представлены на рис. 6. Исследование проведено для линий K -серии излучения серы S($K-L_3$; $K-M_3$), линий L -серии сурьмы Sb($L_3-M_{5,4}$; L_3-N_5 ; L_2-M_4 ; L_1-M_3) и линий двух серий железа Fe($L_3-M_{4,5}$; L_2-M_4 ; L_3-M_1) и Fe($K-L_{2,3}$; $K-M_3$). Эффект поглощения для пары рентгеновских линий S(K)/Sb(L) проявляется слабо и практически отсутствует при ускоряющих напряжениях ~ 30 кВ,

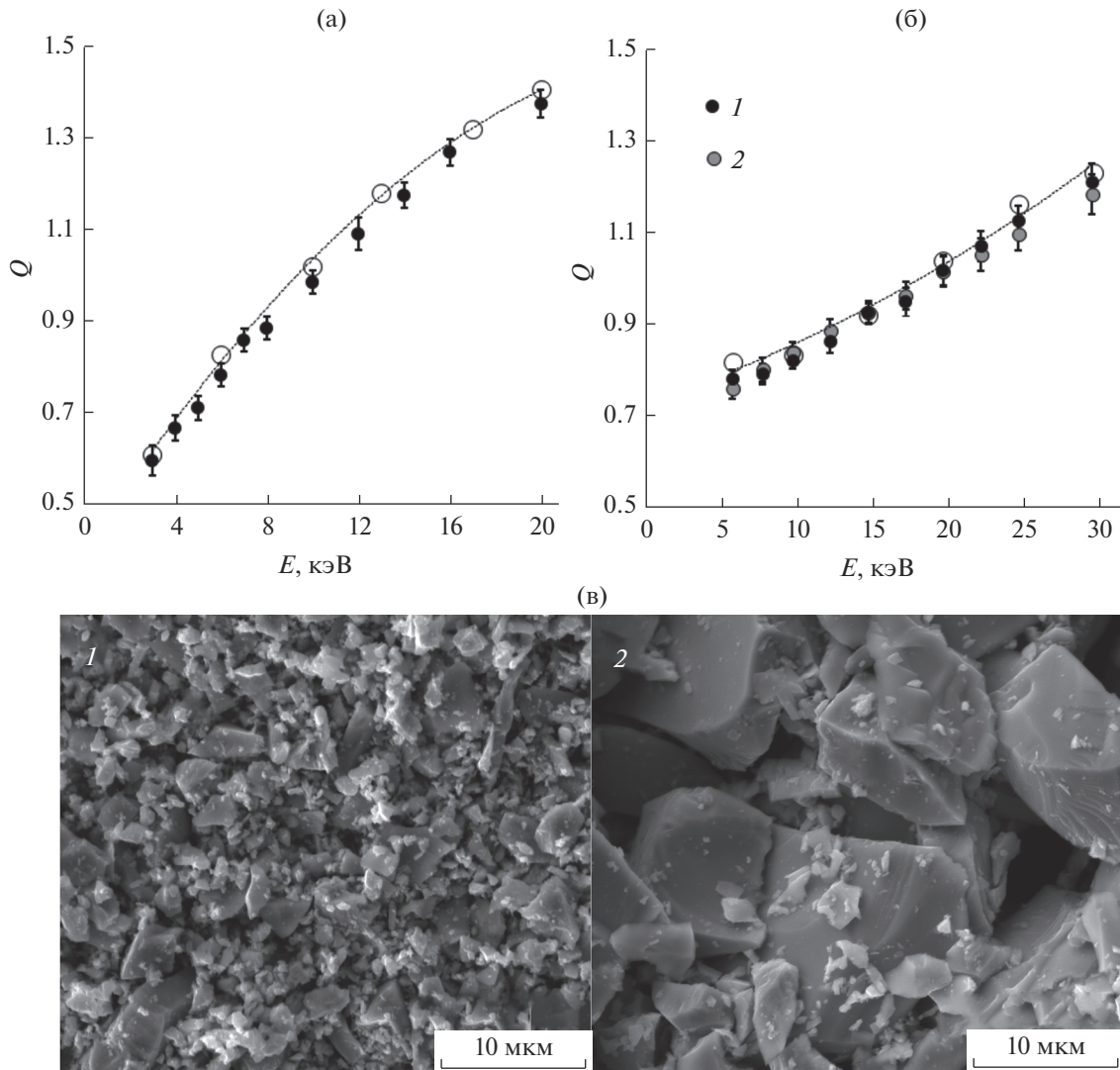


Рис. 4. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для $C(K)/Si(K)$ в SiC (а) и $O(K)/Sn(L)$ в SnO₂ (б). РЭМ-изображения (в) отдельных участков 1 и 2 области получения энергодисперсионных спектров SnO₂.

по всей видимости, вследствие небольших различий в геометрии области генерации фотонов с энергией $E_{S(K)} = 2.31$ и $E_{Sb(L)} = 3.60$ кэВ и коэффициентах ослабления $(\mu/\rho)_{S(K)} = 985$ и $(\mu/\rho)_{Sb(L)} = 551$ см²/г. Обращает на себя внимание то, что нельзя обнаружить достоверную зависимость эффекта поглощения от энергии первичных электронов для пары рентгеновских линий $S(K)/Fe(K)$ в пирите.

Исследованы также трехэлементные соединения FeAsS и CuFeS₂. Используются суммарные интенсивности рентгеновских линий мышьяка $As(K-L_{2,3}; K-M_{2,3})$ и $As(L_3-M_{5,4}; L_2-M_4; L_1-M_2; L_3-M_1)$. Из десяти возможных комбинаций диа-

гностических линий на рис. 7 показаны приведенные отношения интенсивностей для пяти пар линий. Небольшие вариации приведенного отношения интенсивностей вблизи $Q = 1$ для пары линий $Fe(L)/Cu(L)$ могут быть связаны только с экспериментальными погрешностями, и можно полагать, что для элементов с относительной разницей зарядового числа $(\Delta Z/Z)$ в пределах 10% эффектом поглощения в порошках можно пренебрегать. В частности, правильные отношения интенсивностей для пар линий и $Fe(L)/S(K)$ и $Cu(L)/S(K)$ наблюдаются при ускоряющем напряжении ~ 18 кВ. Экспериментальное значение Q , варьирующееся в пределах 1.00–1.06, соответствует и паре линий $Fe(K)/Cu(K)$, не представ-

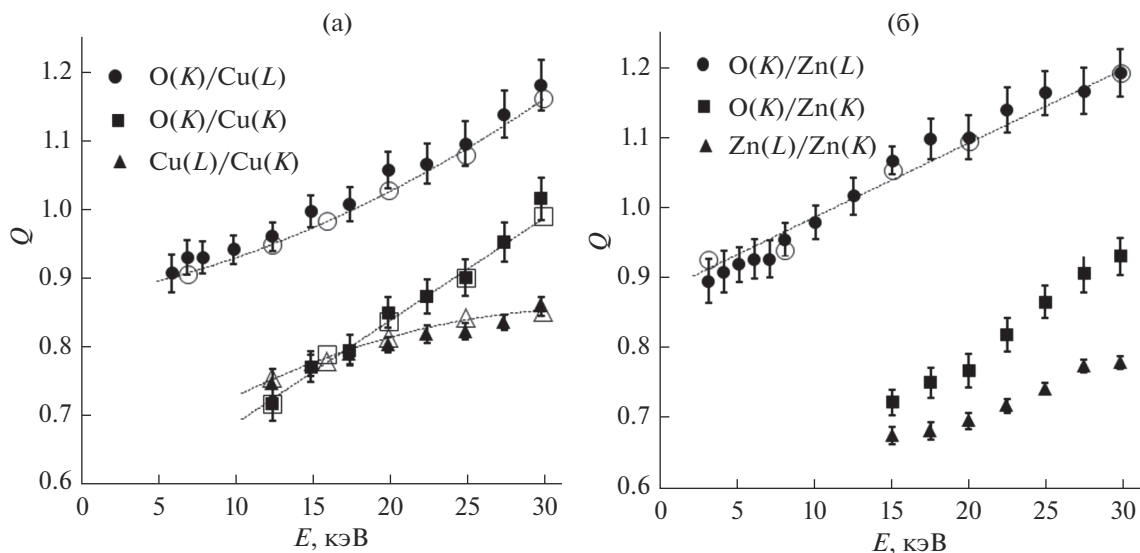


Рис. 5. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для Cu_2O (а) и ZnO (б).

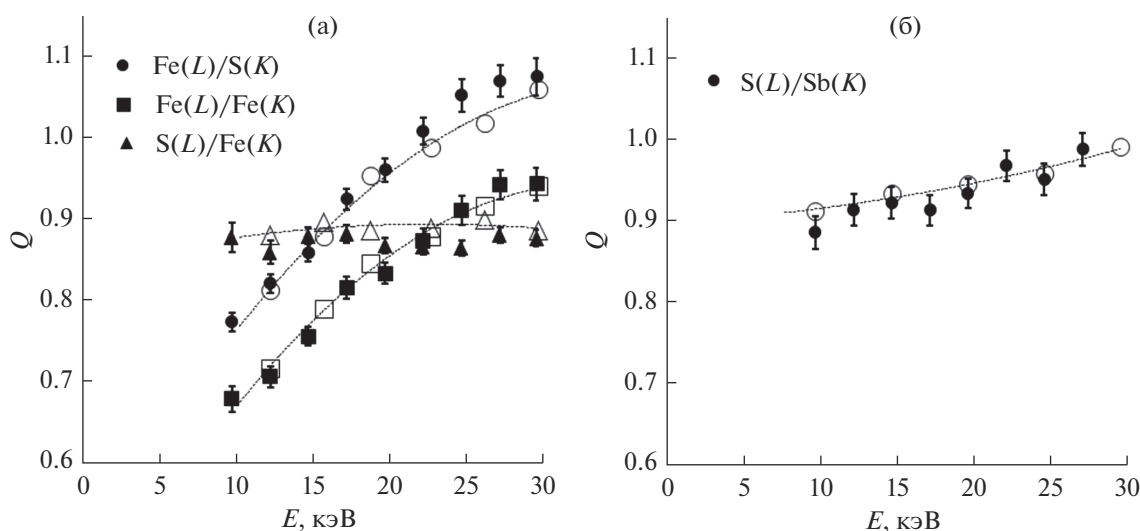


Рис. 6. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для FeS_2 (а) и Sb_2S_3 (б).

ной на графике. Напротив, эффект поглощения наблюдается для пары линий $\text{Fe}(L)/\text{As}(L)$, разность зарядовых чисел этих элементов составляет 24%. В данной ситуации одновременно получить правильное соотношение интенсивностей диагностических линий всех элементов невозможно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной особенностью энергодисперсионных спектров порошковых материалов является смещение относительных интенсивностей диагно-

стических линий по сравнению со спектрами материалов того же состава с горизонтальной полированной поверхностью. Выраженность и направление изменения относительных интенсивностей зависит как от свойств характеристических фотонов, таких как энергия и коэффициент ослабления, так и от энергии первичных электронов, которая обуславливает распределение области генерации рентгеновского излучения под поверхностью частиц порошка. Установлено, что в практике применения электронно-зондового элементного анализа влиянием неровности по-

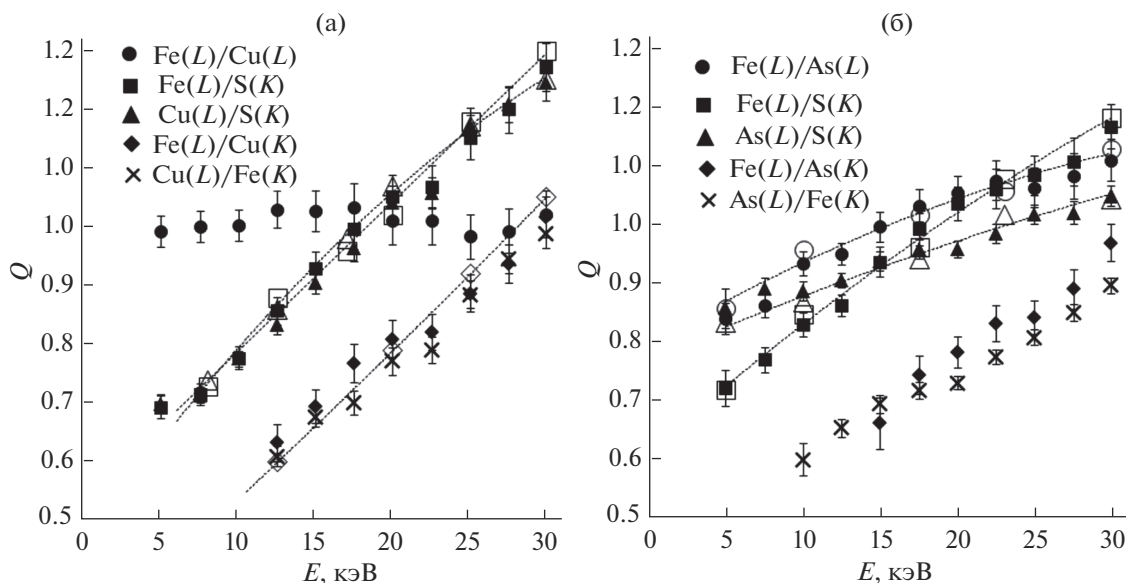


Рис. 7. Экспериментальные (закрашенные символы) и теоретические (открытые символы) зависимости приведенного отношения Q интенсивностей диагностических линий от энергии первичных электронов для CuFe_2S_2 (а) и FeAsS (б).

верхности на относительные интенсивности излучения элементов с близкими порядковыми номерами можно пренебречь. В большинстве же случаев корректный анализ элементного состава вещества в виде большого количества частиц случайного размера и геометрии возможен при определенных значениях энергии электронов зонда.

Ключевым фактором, влияющим на результаты анализа порошковых материалов, является поглощение рентгеновского излучения. Предложен алгоритм расчета ослабления интенсивности рентгеновских фотонов, учитывающий случайный наклон и ориентацию поверхности частиц. Несмотря на допускаемые упрощения, алгоритм позволяет получить теоретические данные о соотношении интенсивностей диагностических линий, не противоречащие экспериментальным результатам. Формула для вычисления интенсивности характеристического излучения, выходящего из образца, с учетом неровности поверхности может быть использована в программах моделирования рентгеновского излучения. Также формула может применяться в программном обеспечении аппаратуры для электронно-зондового анализа для коррекции отношения интенсивностей при исследовании порошковых материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

При исследовании использовано аналитическое оборудование Центра коллективного пользования "Диагностика микро- и наноструктур" (Facilities Sharing Centre "Diagnostics of Micro- and Nano Structures"). Авторы выражают благодарность С.В. Васильеву

(S.V. Vasilev), старшему научному сотруднику Ярославского филиала Физико-технологического института им. К.А. Валиева, за помощь в математических расчетах. Работа выполнена в рамках государственного задания Физико-технологическому институту им. К.А. Валиева РАН от Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 2. P. 493. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8685-2>
2. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. // Scanning. 2013. V. 35. № 3. P. 141. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
3. Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 8. С. 1473. <https://doi.org/10.15372/GiG20150806>
4. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.Y.: Springer, 2018. 550 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
5. Newbury D.E., Ritchie N.W.M. // Microscopy Microanal. 2013. V. 19.(S. 2). P. 1244. <https://doi.org/10.1017/S1431927613008210>
6. Handbook of X-Ray Spectrometry, 2nd ed., Revised and Expanded / Ed. Van Grieken R.E., Markowicz A.A. N.Y.: CRC Press, 2001. 984 p.
7. Newbury D.E. // Scanning. 2004. V. 26. P. 103. <https://doi.org/10.1002/sca.4950260302>
8. Armstrong J.T., Buseck P.R. // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 13. P. 2178. <https://doi.org/10.1021/ac60363a033>

9. *Armstrong J.T., Buseck P.R.* // X-Ray Spectr. 1985. V. 14. № 4. P. 172.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300140408>
10. *Armstrong J.T.* // 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.* // 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.* // X-ray Spectr. 1989. V. 18. P. 45.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300180203>
13. *Paoletti A., Bruni B.M., Gianfagna A. et al.* // Microscopy Microanal. 2011. V. 12. № 5. P. 710.
<https://doi.org/10.1017/S1431927611000432>
14. *Ritchie N.W.M.* // Microscopy Microanal. 2010. V. 16. № 3. P. 248.
<https://doi.org/10.1017/S1431927610000243>
15. *Trincavelli J., Van Grieken R.E.* // X-Ray Spectr. 1994. V. 23. P. 254.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300230605>
16. *Labar J.L., Torok S. B.A.* // X-Ray Spectr. 1992. V. 21. P. 183.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300210407>
17. *Hovington P., Lagace M., Rodrigue L.* // Microscopy Microanal. 2002. V. 8(S. 2). P. 1472.
<https://doi.org/10.1017/S1431927602103990>
18. *Small J.A.* // J. Res. National Institute Stand. Technol. 2002. V. 107. № 6. P. 555.
19. *Drouin D., Couture A.R., Joly D. et al.* // Scanning. 2007. V. 29. № 3. P. 92.
<https://doi.org/10.1002/sca.20000>
20. *Drouin D., Hovington P., Gauvin R.* // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 20.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190103>
21. *Hovington P., Drouin D., Gauvin R.* // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190101>
22. *Hovington P., Drouin D., Gauvin R. et al.* // Scanning. 1997. V. 19. № 1. P. 29.
<https://doi.org/10.1002/sca.4950190104>

Accounting of Surface Roughness in Electron Probe Energy-Dispersive Analysis of Powder Materials

D. E. Pukhov^{1, *}, A. A. Lapteva²

¹*Valiev Institute of Physics and Technology of Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia*

²*Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia*

**e-mail: puhov2005@yandex.ru*

The features of electron probe energy dispersive spectra of several powder materials are studied. Comparing the experimental results with the literature data, the main factor affecting the results of the quantitative analysis is found to be the effect of the difference in absorption. To describe the features of X-ray intensity attenuation in powders, a theoretical model of absorption has been proposed and tested. In the described model, the surface of the specimen is considered as a combination of a large number of randomly oriented planes. Comparison of experimental data and results of modeling is carried out by analyzing the ratio of diagnostic lines intensities. The suggested model of characteristic radiation intensity attenuation in powders is in good agreement with experimental data. This mathematical method for taking into account surface roughness can be used in computer programs simulating X-ray characteristic radiation, and can be included in the software for electron probe analysis as an additional correction way when calculating the elemental composition of powder materials.

Keywords: characteristic radiation, photon intensity, photon energy, radiation attenuation, absorption modeling, density of generation, orientation of material particles, quantitative analysis.