

Michał Żelechower
Henryk Woźnica
Instytut Inżynierii Materiałowej

NIKTÓRE PROBLEMY ILOŚCIOWEJ ANALIZY RENTGENOWSKIEJ Z MIKROOBSZARÓW

Streszczenie. W artykule przedstawiono sugestie dotyczące schematu obliczeń poprawek do ilościowej analizy rentgenowskiej z mikroobszarów. Zaproponowano użycie do tego celu ogólnego schematu teorii rozpraszania. W celu obliczenia odpowiedniej funkcji Greene'a zaproponowano wykorzystanie metody grafów Feynmana.

Do ogólnie stosowanych obecnie analiz materiałowych należy metoda mikroanalizy rentgenowskiej, której częścią jest analiza ilościowa z mikroobszarów. Opiera się ona na założeniu, że w pierwszym przybliżeniu koncentracja pierwiastka w analizowanym materiale jest proporcjonalna do natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez mikroobszar wzbudzony wysokoenergetyczną wiązką elektronów. Założenie to jest prawdziwe jedynie w znikomej ilości praktycznie spotykanych przypadków.

W rzeczywistości jest rzeczą niezbędną uwzględnienie pewnych efektów, powodujących dość duże odchylenia od proporcjonalności. W pracach [4], [2], [3], [4] przeanalizowano wpływ tych efektów na natężenie promieniowania rentgenowskiego, wzbudzonego w próbce. Należy tu uwzględnić przede wszystkim efekt pochłaniania promieniowania emitowanego, jak również wtórny efekt fluorescencji oraz tzw. efekt różnicy liczb atomowych. Chcielibyśmy rozważyć tutaj jedynie wpływ efektu absorpcji. Obecnie najpowszechniej stosowaną jest tutaj metoda Philiberta [3], a także skrócona metoda Belka [5]. Należy zaznaczyć, że dokładność tych metod jest dość dobra, jednakże opierają się one na doświadczalnym wyznaczeniu pewnych zależności, co musi powodować niedokładności.

Wydaje się celowe zastosowanie do obliczeń ogólnego schematu teorii rozpraszania. Sytuacja wygląda następująco: elektron o wysokiej energii wnika w próbkę, podlega rozproszeniu drogą wielokrotnych zderzeń niesprężystych z atomami poszczególnych pierwiastków, powodując ich wzbudzenie do wyższych stanów energetycznych. Po czasie rzędu 10^{-8} s atom wraca do stanu podstawowego, przy czym następuje emisja fotonu o częstotliwości

$$\omega = \frac{E_n - E_0}{h}.$$

Efektami rozproszenia sprężystego elektronów i wzbudzenia elektronów wtórnych nie będziemy się zajmować. Ponieważ rozkład kierunkowy emisji jest losowy, wystarczy rejestrować emisję na jednym kierunku. Oczywiście w emitowanym strumieniu fotonów mamy do czynienia z różnymi częstościami, ale dobierając kryształ analizujący, można wyselekcjonować promieniowanie o częstościach rentgenowskich. Ten problem został rozwiązany kilkadziesiąt lat temu i nie następuje trudności technicznych. Jednakże należy uwzględnić wpływ fotonów o dużych częstościach (tzn. z zakresu rentgenowskiego widma, zdolnych wzbudzić promieniowanie rentgenowskie o mniejszych energiach drogą zderzeń niesprężystych), a konkretnie ich oddziaływanie z atomami pierwiastków zawartych w próbce. Tak więc mamy strumień fotonów o pewnym widmie częstości, mogący oddziaływać z matrycą na różny sposób. Podstawowymi zjawiskami są tu: rozproszenie sprężyste, rozproszenie ze zmianą energii (rozpraszanie Comptonowskie) i pochłanianie z wtórną emisją.

Ponieważ rejestrujemy promieniowanie o ściśle określonej energii, interesuje nas przede wszystkim prawdopodobieństwo przejścia fotonu bez rozproszenia, lub po rozproszeniu sprężystym, nie zmieniającym jego energii. Jest to konsekwencją podejścia, które za podstawę obliczeń przyjmując prawdopodobieństwo dotarcia fotonu wzbudzonego promieniowania do detektora. Różnica tych prawdopodobieństw dla próbki i wzorca wynika z różnych własności rozpraszających atomów próbki (kilka, czy kilkanaście typów centrów rozpraszających) i atomów wzorca. Będzie ona uwzględniona przez zróżnicowanie przekrojów czynnych na rozpraszanie sprężyste fotonów o określonej częstości dla różnych centrów rozpraszających. Jak intuicyjnie czujemy, udział promieniowania o danej częstości z wtórnej emisji typu rezonansowego i typu Comptonowskiego w promieniowaniu rejestrowanym nie powinien być duży. Zastosujemy przy tym uproszczenie przyjmując, że fotony nie oddziałują między sobą.

W związku z tym można rozpatrywać proces przejścia jednego fotonu przez losowo rozłożony układ centrów rozpraszających. Wprowadzimy następujące oznaczenia: $P(r_2, t_2; r_1, t_1)$ – amplituda prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w punkcie r_2 w chwili t_2 , jeśli wiadomo, że w chwili t_1 cząstka znajdowała się w punkcie r_1 . $F_1(r)$ – rozkład gęstości centrów rozpraszających i-tego rodzaju (i-tego pierwiastka). Przyjmijemy ponadto, że proces jest jednorodny w czasie, tzn. że amplituda zależy jedynie od różnicy $(t_2 - t_1)$. Prawdopodobieństwo zarejestrowania fotonu jest równe kwadratowi modułu amplitudy (w sensie liczb zespolonych)

$$w(r_2, r_1; \Delta t) = |P(r_2, r_1; \Delta t)|^2 \quad (1)$$

Jeżeli mamy do czynienia z n centrami A, B, C, D, ..., określonymi przez n rozkładów $F_i(r)$, to możliwe jest przejście fotonu do licznika bez rozproszenia, rozproszenie na pierwszym centrum i przejście do licznika, rozproszenie na drugim centrum (l-tym) i przejście do licznika. Jest też możli-

we rozproszenie na pierwszym i drugim centrum i przejście do licznika. Kolejne wyrazy takiego szeregu będą wyglądały następująco:

$$P_0(r_2, r_1), P_0(r_A, r_1)P(A)P(r_2, r_A),$$

$$P_0(r_A, r_1)P(A)P_0(r_B, r_A)P(B)P(r_2, r_B).$$

A więc

$$P(r_2, r_1) = P_0(r_2, r_1) + \sum_{i=1}^k P_0(r_i, r_1)P(i)P_0(r_2, r_i) + \dots \quad (2)$$

Wyrażenie to nie jest ścisłe, gdyż na kolejne człony należy nałożyć funkcje rozkładu gęstości poszczególnych pierwiastków, które będą wybrały odpowiednie $P(i)$ - prawdopodobieństwa rozproszenia na centrum i -tego typu. Można tu postawić hipotezę, że wartość $W(r_2, r_1)$ nie zależy od postaci rozkładu losowego, a tylko od jego gęstości. W teorii rozpraszania istnieje metoda obliczenia sumy szeregu (2), metoda tzw. grafików Feynmana. Obserwowana przez nas zależność natężeń jest równa stosunkowi prawdopodobieństw $W(r_2, r_1)$ odpowiednio dla próbki i wzorca

$$\frac{J_r^P}{J_r^W} \cong \frac{W_P(r_2, r_1)}{W_W(r_2, r_1)} \quad (3)$$

gdzie indeks r oznacza natężenie promieniowania rejestrowanego w liczniku. Wydaje się, że największy wpływ na natężenie strumienia rejestrowanych fotonów, mają pierwszy, drugi i trzeci wyraz szeregu (2). Występujące tam prawdopodobieństwa są proporcjonalne do przekrojów czynnych na rozproszenie, różnego typu centrów. Poprawki do analiz będą zależały od stopnia zróżnicowania wyrazów szeregu (2), począwszy od drugiego odpowiednio dla próbki i wzorca, ponieważ pierwszy wyraz opisuje swobodne przejście bez rozproszenia.

Podano tu jedynie zarys metody obliczeń. Obliczenie sumy (2) wymagające dość skomplikowanego aparatu matematycznego będzie tematem obszerniejszej pracy. Natomiast tu pragnęlibyśmy jedynie zasygnalizować próbę nowego podejścia do obliczania poprawek w ilościowej analizie rentgenowskiej z mikroobszarów.

LITERATURA

- [1] Castaing R., Descamps J.: Sur les physiques de l'analyse ponctuelle par spectographie, *J. Phys. Radium* 1955, 16, 304.
- [2] Kirianenko A., Maurice F., Caïals D., Adda Y.: Analysis of Heavy Elements ($Z > 80$) with the Castaing Microprobe: Application to the Analysis of Binary Systems Containing Uranium, *SXRM III*, 559.
- [3] Philibert J.: Aspects Quantitatifs de la Microanalyse a Sonde Electrique. *J. Microscopie* 1967, 6, 883.
- [4] Bojarski Z.: Mikroanalizator rentgenowski, Wydawnictwo "Śląsk", Katowice, 1971 r.
- [5] Belk J.: Quantitative microanalysis of complex alloys. *SXRM IV*, 214.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ РЕНТГЕНОВСКОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ИЗ МИКРОПЛОЩАДЕЙ

Р е з ю м е

В статье представлены предложения, касающиеся схемы вычислений добавок в количественном рентгеновском анализе из микроплощадей. К этой цели предлагается применить общую схему теории рассеяния. С целью вычисления функции Грина предлагается использовать метод Фейнмановских графов.

SOME PROBLEMS OF QUANTITATIVE X-RAY MICROANALYSIS

S u m m a r y

In the article Some suggestions relative to the scheme of corrections calculations for a quantitative X-ray microanalysis are presented. The use of general scheme of a scattering theory is proposed. To calculate a respective Green's function, the Feynman's graphes method is proposed.