

# Matematicko-fyzikálny časopis

---

Jozef Zelenka; František Králík

Problém fluorescenčnej excitácie v kvantitatívnej primárnej röntgenovej spektrálnej analýze

*Matematicko-fyzikálny časopis*, Vol. 14 (1964), No. 2, 142--149

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/126735>

## Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1964

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

## PROBLÉM FLUORESCENČNEJ EXCITÁCIE V KVANTITATÍVNEJ PRIMÁRNEJ RÖNTGENOVEJ SPEKTRÁLNEJ ANALÝZE

JOZEF ZELENKA A FRANTIŠEK KRÁLÍK, Bratislava

### ÚVOD

Aplikácia elektrónového mikroanalyzátoru, ktorý umožňuje študovať vlastnosti kovov a zliatin v oblasti rádove  $1\mu$ , opiera sa o vypracovanie presnej kvantitatívnej röntgenovej spektrálnej analýzy. Jej základy položil Castaing [1].

V elektrónovom mikroanalyzátoze 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 relatívnou metódou, opierajúcou sa o porovnanie intenzít jednotlivých spektrálnych čiar. Keďže účinnosť spektrografu 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 (obyčajne čistý kov  $A$ ) a potom

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

kde symbol  $c_A$  predstavuje váhovú koncentráciu 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 viaczložkovou zliatinou, budeného dostatočne urýchleným elektrónovým zväzkom.

### MECHANIZMUS EMISIE RÖNTGENOVÉHO 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 rozptylu možno rozdeliť priestor antikatódy, v ktorom dochádza ku ionizácii, na dve časti. V malých hĺbkach pod povrchom antikatódy prevládajú elastické kolízie a elektróny podliehajú Ruthefordovmu zákonu rozptylu. S rastúcou hĺbkou v dôsledku viacnásobného rozptylu sa stáva ďalšie prenikanie elektrónov náhodilým a elektróny sa difúzne rozptyľujú všetkými smermi rovnako. Bolo ukázané [2], že s rastúcim atómovým číslom materiálu antikatódy sa znižuje oblasť elastického rozptylu, a teda sa znižuje hĺbka úplnej difúzie. Z existencie rozptylu 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 preskokov plynúcich z Augerovho efektu redukuje.

Podstatná časť totálnej čiarovej emisie antikatódy je produkovaná z jej vnútra a pri výstupe smerom ku spektrografu sa teda čiastočne absorbuje hmotou antikatódy, čo taktiež znižuje 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 navonok 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 rozptyl 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 linearitu závislosti intenzity na koncentrácii, čo spôsobuje aproximativnosť základného vzťahu (1) kvantitatívnej analýzy. V záujme jeho spresnenia sa zavádzajú rôzne korekcie na uvedené javy.

#### KOREKČNÉ METÓDY

Doteraz odvodené 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 veličinu  $k_A$  možno zmerať ( $= k_{A \text{ exp}}$ ) pre vzorku o určovanej koncentrácii  $c_{Ax}$ . Ak  $c_{Ax}$  je dosť blízke  $c_A$ , splňujúcemu (2), môžeme predpokladať platnosť úmery

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

t. j.

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

čo je obsahom korekcie. Je zrejmé, že pri návrhu korekcie nie je potrebné uvažovať o Augerovom efekte, nakoľko sa uplatňuje rovnakou 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 nevyplývala 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, prihliadajúc 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 konštánt 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:

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

- kde  $I_{fAK\alpha_1}$  – 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,  
 $\varrho$  – hustota zliatiny,  
 $r$  – pomer absorpčných koeficientov na absorpčnej hrane  $K$  prvku  $A$ ,  
 $A, B$  – atómová váha prvku  $A$ , resp.  $B$ .  
 $\lambda_A, \lambda_B$  – vlnová dĺžka absorpčnej hrany  $K$  prvku  $A$ , resp.  $B$ ,  
 $\mu_i(jK\alpha_1)$  – hmotový absorpčný koeficient žiarenia  $jK\alpha_1$  v prvku  $i$ ,  
 $\tau(iK\alpha_1)$  – lineárny absorpčný koeficient žiarenia  $iK\alpha_1$  v zliatine,  
 $\psi$  – výstupný uhol žiarenia  $AK\alpha_1$ ,  
 $\sigma$  – Lenardov hmotový absorpčný koeficient pre elektrónové žiarenie.

Podľa tohto Castaingovho vzťahu je teda

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

a celková intenzita totálnej emisie je

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

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

$$k_{A \text{ teor}} = c_A \cdot f_1(c_A) \cdot (1 + F_1), \quad (3)$$

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

Birks [3] opierajúc sa voči Castaingovi viac o empirické výsledky dospel k výrazu

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

kde  $k$  – empirická konštanta 0,6,

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

$V_0$  – urýchľujúci potenciál elektrónového lúča,  
 $V_{KA}, V_{KB}$  – 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

					Čiara		Cr $K\alpha$	Fe $K\alpha$	
					Vln. dĺžka [kX]		2,286	1,934	
					cosec $\psi$		3,440	3,520	
Kov	Atóm. čís.	Atóm. váha	$\rho$ [gcm <sup>-3</sup> ]	$\lambda_K$ [kX]	$V_{KA}$ [kV]	fi. zisk $w_K(A)$	$r_K$	[g <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> ]	
Cr	24	52,01	7,10	2,066	9,0	0,264*	9,0	92 <sup>+</sup>	440 <sup>+</sup>
Fe	26	55,85	7,86	1,740	7,1	0,325*	8,8	115 <sup>+</sup>	71,2 <sup>+</sup>

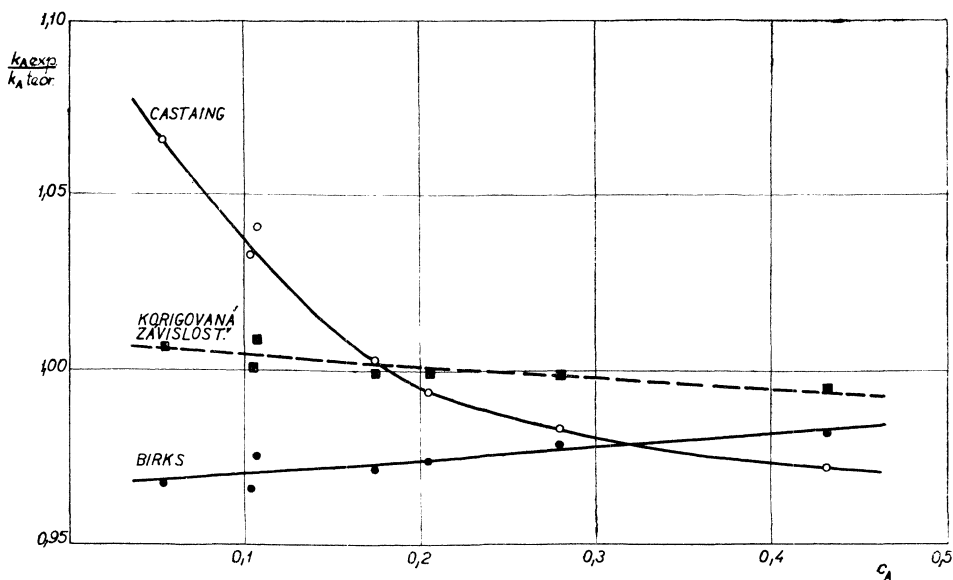
Hodnoty boli väčšinou prevzaté z [8], hodnoty označené \* sú prevzaté z [9] a hodnoty označené + z [3]. Lenardov koeficient  $\sigma$  sa vypočítal pre každé napätie podľa vzťahu  $\sigma = 1750 \left( \frac{30}{V_0 \text{ [kV]}} \right)^2$  [4]. Hodnota  $E_{CrFe} = 0,163$  je prevzatá z [10].

#### EXPERIMENTÁLNA REALIZÁCIA ÚLOHY

Na meranie sa pripravilo 6 vzoriek, systém Fe–Cr. Na prípravu zliatin tavením vo vákuu sa použili spektrálne čisté kovy. Po mechanickom spracovaní a homogenizačnom žihaní 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

mikroanalyzátoře CAMECA. V týchto podmienkach bola relatívna chyba  $\vartheta_r(k_{Cr})$  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 dopĺňujeme 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 zmeniť 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 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 Birksom (vzťah(4)), najmä ak položíme hodnotu súčiny  $k \cdot E_{AB}$  pre systém Fe—Cr  $k \cdot E_{CrFe} = 0,085$  namiesto Birksom navrhovanej hodnoty  $k \cdot E_{CrFe} = 0,0978$  ( $k = 0,6$ ;  $E_{CrFe} = 0,163$ ). Takto upravenej korekcií odpovedá na obr. 1 prerušovaná čiara.

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

Tabuľka 2

$c_{Cr}$	$V_0$ [kV]	Podľa Castainga [3]				Podľa Birksa [4]		
		$k_{Cr exp}$	$k_{Cr teor}$	$\frac{k_{Cr exp}}{k_{Cr teor}}$	priemer	$k_{Cr teor}$	$\frac{k_{Cr exp}}{k_{Cr teor}}$	priemer
0,0641	23,5	0,0824	0,07747	1,0636		0,08527	0,9663	
	27	0,0829	0,07764	1,0677	1,0663	0,08579	0,9663	0,9663
	32,0	0,0834	0,07813	1,0674		0,08629	0,9664	
0,1040	23,5	0,1268	0,1238	1,0242		0,1320	0,9601	
	27,0	0,1288	0,1239	1,0395	1,0327	0,1327	0,9700	0,9654
	32,0	0,1289	0,1246	1,0345		0,1334	0,9661	
0,1077	27,5	0,1335	0,1283	1,0405	1,0405	0,1369	0,9748	0,9748
0,1748	23,5	0,2034	0,2029	1,0024		0,2091	0,9727	
	27,0	0,2028	0,2031	0,9985	1,0029	0,2099	0,9659	0,9718
	32,0	0,2059	0,2043	1,0078		0,2107	0,9768	
0,2053	23,0	0,2398	0,2358	1,0169		0,2407	0,9961	
	27,0	0,2328	0,2364	0,9847	0,9940	0,2415	0,9638	0,9740
	32,0	0,2333	0,2379	0,9806		0,2424	0,9622	
0,2810	25,0	0,3011	0,3165	0,9513		0,3173	0,9487	
	30,0	0,3185	0,3168	1,0053	0,9834	0,3185	1,0000	0,9785
	35,0	0,3150	0,3170	0,9937		0,3191	0,9869	
0,4325	23,5	0,4671	0,4684	0,9758		0,4638	0,9854	
	27,0	0,4549	0,4697	0,9684	0,9715	0,4647	0,9788	0,9815
	32,0	0,4565	0,4704	0,9704		0,4655	0,9805	

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

Z uvedenej analýzy je zrejmé, 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 zliatinových anti-katódach, formulovanú jednak Birksom a jednak 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 konštánt, vystupujúcich v Birksovej formulácii príspevku fluorescence k celkovej intenzite charakteristickej čiary  $K\alpha$  röntgenového žiarenia.



## LITERATÚRA

- [1] Castaing R., *Application des sondes électroniques à une méthode d'analyse ponctuelle chimique et cristalographique*, 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] Králik F., *Kovové materiály I* (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, Laboratórium fyziky kovov  
Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

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

Jozef Zelenka and František Králik

### 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.