

УДК 621.165.51

НОВЫЕ МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Copyright © 2003, А. В. Мошников

А. В. Мошников

к. т. н., ведущий инженер

ОАО «НПО ЦКТИ»

им. И. И. Ползунова

Научный консультант

д. т. н. А. И. Рыбников

Aleksey V. Moshnikov

В данной работе приведены новые методики количественного рентгено-спектрального микроанализа многокомпонентных многослойных покрытий ■

The techniques of the quantitative electron probe microanalysis for multicomponent multilayer coatings

The novel techniques for quantitative electron probe microanalysis of multicomponent multilayer coatings are described in the paper ■

Введение

Теория количественного рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) развивается по трем основным направлениям: метод эмпирических корреляций (введение α -коэффициентов, построение изогипс), метод расчета поправочных функций на возбуждение, поглощение и флуоресценцию (ZAF–методы, PAP–метод) и фундаментальные методы (имитационное моделирование с помощью моделей Монте–Карло, кинетическое уравнение Больцмана). В основе любого алгоритма количественного РСМА лежит приближение распространения электронов в твердом теле (диффузионное приближение, модель многократного или однократного рассеяния, статистическое описание поведения совокупности электронов). Наиболее полные взаимодополняющие сведения о применяемых алгоритмах приведены в [13].

В работе [4] был предложен новый подход к решению задач количественного РСМА. Сущность подхода заключается в использовании дополнительных физико-химических свойств исследуемых материалов. Теоретические представления РСМА описывают связь между концентрацией анализируемого элемента и интенсивностью характеристического рентгеновского излучения (ХРИ). Так как интенсивность ХРИ обусловлена глубокими электронными уровнями, то при расчете обычно исключаются взаимосвязи между валентными электронами, участвующими в образовании химических соединений. В то же время соотношение между концентрациями элементов в образце определяется формульным составом, обусловленным образованием химических связей с помощью валентных электронов.

Иными словами, в случаях, когда из физико-химических свойств анализируемых материалов вытекают зависимости между концентрациями элементов, анализ состава по отношению интенсивностей ХРИ может привести к принципиально новым аналитическим возможностям [5]. Безусловно, при этом теряется универсальность методики. Для каждого класса материалов разработанная методика будет обладать особенностями, характерными только для данных веществ.

1. Имитационная модель траекторий электронов (процедура Монте–Карло)

Для анализа высокоомных образцов с учетом эффекта накопления заряда, а также учета дальнедействующего эффекта гетерогенного фона из-за вторичной флуоресценции в многослойных структурах использовалось программное обеспечение на основе модели Монте–Карло [6]. Ядро модели имитации движения электрона в веществе включает следующие этапы для каждого укрупненного события на отдельной траектории:

— розыгрыш координат точки вхождения электрона в образец с учетом распределения плотности электронов в сечении зонда по двумерному нормальному закону при заданном эффективном диаметре пучка;

— расчет сечений упругого и неупругого рассеяния для каждого i -го элемента многокомпонентного образца при текущем значении энергии E_i (при расчете сечения упругого рассеяния используется формула для модифицированного сечения Резерфорда с учетом параметра экранирования по статистической модели Томаса-Ферми, при расчете сечения неупругого рассеяния — выражение для тормозной способности по Лаву–Коксу–Скотту [7]);

— расчет полных сечений рассеяния для i -х элементов и полного сечения рассеяния для образца с учетом формульного состава, а также значения среднего расстояния $\bar{\lambda}(E_i)$ между последовательными столкновениями;

— розыгрыш расстояниями между столкновениями $\lambda = -\lambda \ln \gamma$, где γ — случайное число (здесь и далее распределения по стандартным случайным величинам определялись методом обратных функций);

— розыгрыши сорта атома, с которым взаимодействует электрон, и характера рассеяния (упругое или неупругое).

При упругом рассеянии разыгрываются значения угла рассеяния и азимутального угла φ_i . При разделении энергетических потерь (на возбуждение ХРИ и «прочие») проводится розыгрыш вероятности возбуждения аналитических линий (АЛ) по отношению значения сечения ионизации данной внутренней оболочки (по теории Бете) и значения сечения неупругого рассеяния для данного атома. При положительном результате розыгрыша величина потери энергии приравнивается к сумме энергий ионизации данной оболочки E_c и энергии вторичного электрона $E_2 = W - E_c$, образовавшегося в результате ионизации. При этом вероятность передачи порции энергии W рассчитывается по модели Гризинского [8].

Введение этой процедуры обусловлено эмпирической корректировкой базовой модели Монте–Карло. Как отмечено в [2], модели однократного рассеяния очень чувствительны к неточностям в сечениях рассеяния электронов, требуют эмпирической корректировки, при этом теряют универсальность и становятся пригодными для решения строго определенного класса задач. Как правило, для корректировки используют функции распределения характеристического рентгеновского излучения по глубине, энергетического распределения отраженных электронов и интегральные функции пропускания электронов для известных из литературы данных по мишеням из Al, Cu и Au. То есть корректировка проводится по результатам исследования однокомпонентных мишеней с различными атомными номерами. Это связано с трудностями получения экспериментальных значений перечисленных функций на многокомпонентных образцах. В [5] экспериментальная корректировка проводилась по значению продольной локальности $L_{||}$ в образцах $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с составом x от 0 до 1. Экспериментальные значения $L_{||}$ были получены методом отношения относительных интенсивностей.

Если в результате неупругого столкновения не происходит ионизации внутренней оболочки атома, то эти прочие потери оцениваются по разности общих средних энергетических потерь на пройденном пути и суммы энергии потерь в процессах всех предыдущих ионизаций.

В случае упругого рассеяния энергия электрона считается неизменной.

Далее проводится пересчет направления движения электрона в трехмерном пространстве и определение в общей декартовой системе координат новой точки столкновения. Приведенная процедура повторяется для новых текущих значений энергии электрона. При образовании горячего вторичного электрона, способного ионизировать внутреннюю оболочку хотя бы одного элемента, траектория раздваивается. При этом новая ветвь анализируется по той же процедуре. Расчет траектории прекращается при выходе электрона из образца или при уменьшении энергии до значений, меньших минимальной энергии, способной вызвать ХРИ. При решении конкретных физических задач ядро модели Монте–Карло дополняется необходимыми блоками.

2. Модель и методика анализа высокоомных образцов

Ограничения рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) высокоомных образцов подробно рассмотрены в работе [9]. Актуальность развития моделей количественного РСМА для таких образцов обусловлена эффектом накопления заряда, проявляющимся в изменении энергии падающих электронов и соответственно интенсивности выходящих характеристик рентгеновских излучений (ХРИ).

На основе рассмотренной имитационной модели, использующей розыгрыши методом Монте–Карло множества параметров, связанных с процессами проникновения электронов зонда в объем твердого тела, введен учет изменения величины тормозной способности в локальной точке пространства из-за наличия электрического поля, созданного накопленным зарядом.

Модель построена на классическом диффузионном приближении: вся совокупность сложных процессов накопления заряда заменена эффективным распределением плотности заряда по сфере, центр которой находится на эффективной глубине Z_0 [10].

Для выбора параметров модели используется условие самосогласования. Полученное в результате расчетов значение интенсивности ХРИ сравнивается с измеренным экспериментально. Если расчетное значение оказывается отличным от экспериментального, проводится корректировка напряженности электрического поля в области генерации ХРИ. Корректировка осуществляется за счет вариации размеров области, в которой сосредоточен локальный заряд, а также закона распределения заряда. Допущения модели сводятся к следующим. Все электроны проникают в образец на некоторую глубину Z_0 и далее распространяются

в соответствии со сферической симметрией, локализуясь на центрах захвата. Электроны, подлетающие к поверхности, двигаясь в тормозящем поле локального заряда, теряют часть первоначально сообщенной им энергии.

Расчет накопленного заряда осуществляется на основе данных эксперимента. Если величина потери энергии известна, можно судить о пройденной разности потенциалов, а значит, о напряженности поля и величине заряда, создающего это поле. Стратегия проведения эксперимента для определения энергетических потерь электрона заключается в следующем. Задается начальная энергия электрона (W_0). Если электрон с такой предполагаемой энергией не способен возбудить выделенную аналитическую линию (АЛ), делается вывод, что электрон потерял часть энергии, еще не войдя в образец. Пошаговым увеличением ускоряющего напряжения добиваются возникновения ХРИ. Разница между этими ускоряющими напряжениями в пересчете на энергию и будет являться величиной энергетических потерь:

$$\Delta W = W_0 W_1.$$

В то же время величина потери энергии при движении электрона к поверхности в кулоновском поле накопленного заряда связана с напряженностью электрического поля следующим соотношением:

$$\Delta W = e \int_{Z_0}^{\infty} E_{ext}(r) dr,$$

где e — заряд электрона; E_{ext} — напряженность внешнего электрического поля, создаваемого накопленным зарядом; r — текущая координата в сферической системе координат; Z_0 — глубина залегания центра сферы, охватывающей накопленный заряд.

Согласно теореме Остроградского-Гаусса,

$$E_{ext}(r) = \frac{Q_{нак}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2},$$

где $Q_{нак}$ — накопленный заряд.

Следовательно, выражение для расчета ΔW принимает вид:

$$\Delta W = \frac{eQ_{нак}}{4\pi\epsilon\epsilon_0 Z_0},$$

откуда

$$Q_{нак} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 Z_0 \Delta W}{e}.$$

Если представить распределение накопленного заряда в виде:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{r}{a}\right),$$

где ρ_0 — плотность заряда в центре сферы; a — некоторая константа, то полный заряд, охватываемый сферой радиуса R_0 , в сферической системе координат равен:

$$Q_{нак} = 8\pi a^3 \rho_0.$$

Электрическое поле, создаваемое накопленным зарядом, дополнительно затормаживает электроны, движущиеся в области генерации ХРИ. Учет наличия тормозящего поля целесообразно осуществить за счет включения в соотношение для тормозной способности дополнительного члена

$$\frac{dW}{d(\rho S)} = \frac{dW}{d(\rho S)} \Big|_{Q_{нак}=0} + e\mathbf{E}(r)\mathbf{n},$$

где W — текущее значение энергии электрона; ρS — массовый путь; $\mathbf{E}(r)$ — напряженность электрического поля в данной точке пространства; \mathbf{n} — единичный вектор направления электрона в заданной точке пространства.

Еще раз отметим, что значение W и направление движения электрона в заданной точке пространства определяются путем моделирования по методу Монте-Карло.

Таким образом, предложенная в работе модель позволяет объяснить ряд эффектов, упомянутых в работе [9]:

— кажущееся изменение энергии возбуждения АЛ является результатом уменьшения энергии электрона при приближении его к поверхности образца, содержащего накопленный заряд;

— уменьшение интенсивности ХРИ может быть объяснено дополнительными энергетическими потерями при движении электронов в электрическом поле, создаваемом накопленным зарядом;
 — при увеличении уровня освещенности уменьшается сопротивление образца (за счет стекания накопленного заряда «на землю»), следовательно, за счет уменьшения напряженности электрического поля возрастает интенсивность ХРИ.

В настоящее время предложенная модель является только полуколичественной. Однако она может служить первым шагом для создания модели РСМА высокоомных образцов и дает возможность оценки влияния величины накопленного заряда на интенсивность ХРИ.

3. Дальнедействующие эффекты гетерогенного фона

Многокомпонентные и многослойные структуры широко исследуются и эксплуатируются в энергетическом машиностроении. Слои играют многофункциональную роль, обеспечивая защиту от коррозии, подавляя трещинообразование, создавая антидиффузионные барьеры, позволяя основонесущим конструкциям работать в облегченных режимах и т. п. Экспериментальные результаты исследований достаточно подробно изложены в [11–13]. РСМА является одним из наиболее информативных методов при решении материаловедческих задач. Особенности РСМА для исследования этих объектов связаны:

— с многокомпонентностью (при использовании ZAF-методов снижается точность микроанализа из-за грубости диффузионного приближения. Поэтому в разработанном программном обеспечении предусмотрено проведение оператором коррекции формул, описывающих поправки. Кроме того, становится актуальным введение этапа оценки и учета эффекта наложений линий от более высоких порядков отражения);
 — с многослойностью и влиянием границ раздела (используются программные продукты [14], основанные на имитационном моделировании траекторий электронов с помощью метода Монте–Карло).

Сущность дальнедействующих эффектов гетерогенного фона заключается в возбуждении аналитической линии элемента, находящегося вне зоны распространения электронов. Это связано со вторичной флуоресценцией и особенно актуально для определения состава вблизи границ раздела фаз. Например, в [15] сообщалось, что в гетерогенной паре Fe-Ni при отсутствии Fe в Ni было получено значение «кажущейся» концентрации Fe на межфазной границе 5% и «профиль» Fe обнаруживался на протяжении 20 мкм от границы раздела.

В гетерогенных парах GaAs/InAs и GaAs/AlAs гетерогенный фон из-за вторичной флуоресценции $AsK_{\beta} \rightarrow GaK_{\alpha}$ и $AsK_{\alpha} \rightarrow GaK_{\alpha}$ содержание Ga ошибочно регистрируется в слоях InAs и AlAs на расстоянии до 60 . . . 80 мкм [16].

В простейших случаях, когда известно распределение ХРИ по глубине образца, можно использовать алгоритм, описанный в [17]. При этом значение флуоресценции I_A^f элемента A, возбужденной линейным характеристическим спектром элемента B, предлагается вычислять по выражению:

$$I_A^f = \frac{1}{2} C_A \left(\frac{r_j - 1}{r_k} \right)_A \omega_{i_A} z_{i_A} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B^A I_B^0 \times \left[f_{(X_A)}^B \frac{\ln \left(1 + \frac{(\mu/\rho)_A^{AB}}{(\mu/\rho)_B^{AB}} \cos ec\theta \right)}{(\mu/\rho)_A^{AB} \cos ec\theta} + \sum_k \frac{a_k}{b_k} \frac{\ln \left(1 + \frac{b_k}{(\mu/\rho)_A^{AB}} \right)}{b_k + (\mu/\rho)_A^{AB} \cos ec\theta} \right],$$

здесь C_A — массовая концентрация элемента A, $(\mu/\rho)_B^{AB}$ — массовый коэффициент поглощения соединением AB излучения элемента B, соответственно $(\mu/\rho)_A^{AB}$ — массовый коэффициент поглощения соединением AB излучения элемента A, а $(\mu/\rho)_B^A$ — массовый коэффициент поглощения образцом из чистого элемента A излучения элемента B; ω_{i_A} , z_{i_A} — выход флуоресценции и относительная интенсивность анализируемой линии в серии i; $r_i - 1/r_k$ — коэффициент эффективности поглощения, I_B^0 — полная интенсивность рентгеновского излучения, испущенного элементом B в пределах телесного угла 4π , θ — угол отбора рентгеновского излучения (постоянный параметр для выбранного микроанализатора).

$$f_{(X_A)}^B = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp [(\mu/\rho)_B^{AB} \rho z \cos ec\theta] d\rho z,$$

где $\varphi(\rho, z)$ — распределение ХРИ по массовой глубине (ρz).

Константы a_k и b_k связаны с аппроксимацией $\varphi(\rho, z)$ функцией вида:

$$\varphi(\rho z) = \sum_k a_k \exp(-b_k \rho z).$$

При использовании программного обеспечения п. 1 моделирование по процедуре Монте-Карло дополняется условием набора и учета рентгеновских квантов различных аналитических линий. При этом проводится

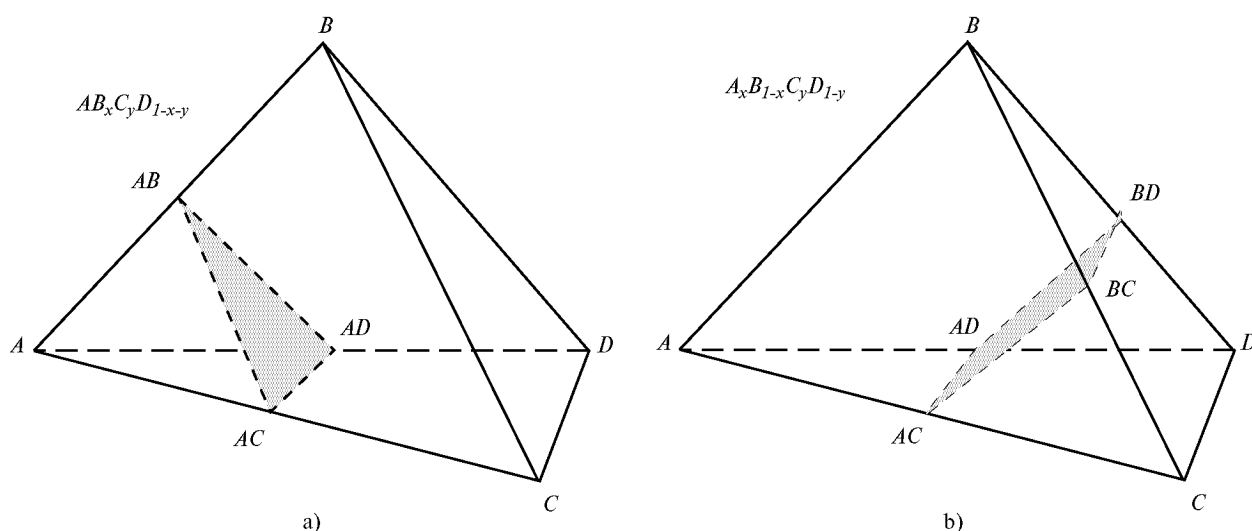


Рис. 1. Области существования полупроводниковых твердых растворов (ПТР) в четырехкомпонентных системах.

дополнительная процедура розыгрыша серии и аналитической линии. Это значительно упрощает программу, поэтому такое моделирование целесообразно проводить в более простых случаях микроанализа.

С другой стороны накопление информации о распределении возбужденного характеристического излучения различных аналитических линий анализируемых элементов обеспечивает возможность оценки дальнедействующих эффектов гетерогенного фона и для случаев гетерограницы сложной геометрии.

Кроме того, программное обеспечение содержит блок, позволяющий аппроксимировать функцию распределения характеристического рентгеновского излучения в виде полинома, близкого известной аппроксимации Филибера—Ройтера. Это используется при микроанализе тонких слоев.

4. РСМА многокомпонентных твердых растворов

Твердые растворы (ТР), например полупроводниковые твердые растворы (ПТР), кристаллизуются в квазибинарных разрезах. Это позволяет для тройных ПТР ($A_x A_{1-x}^* B^*$ или $AB_x B_{1-x}^*$) использовать калибровочные зависимости. Для микроанализа четверных ПТР имеется опыт применения графоаналитического метода (метод изогипс) [18]. Этот метод для некоторых ПТР дает вполне удовлетворительные результаты, в то время как для других погрешности значительны.

Теоретически, как показано в [19], это связано с тем, что метод изогипс основан на пересечении прямых линий, отвечающих условию постоянного (и равного измеренному) значения интенсивности ХРИ. Для каждого из элементов пересечение прямых дает конфигуративную точку искомого состава. В четверных системах ПТР лежат в плоскостях, проходящих через конфигуративные точки, соответствующие бинарным соединениям (рис. 1а, б). Однако сечение будет плоским только в тетраэдрах, построенным по мольным концентрациям (а не по массовым). Кроме того, интенсивности ХРИ — нелинейные функции от концентрации, поэтому применение линейной аппроксимации зачастую является слишком грубым допущением.

Для этих случаев нами разработана методика РСМА многокомпонентных ПТР, основанная на приемах нелинейной интерполяции. Методика применима как для тройных и четверных систем, так и для ПТР, содержащих большее количество компонентов.

Сущностью методики является снятие линейных ограничений, присущих методу изогипс путем расчета линий равной интенсивности в нелинейном приближении. При этом также уничтожаются ограничения, возникающие из-за противоречия плоскостности разреза четверных систем при построении тетраэдра в атомных долях и зависимости $I_i^{\text{огп}}/I_0$ от массовой концентрации.

Алгоритм включает этапы:

1. Нахождение зависимости $I_i^{\text{огп}}/I_i^{\text{м}} = F_i$ для тройной системы, например $A_x B_{1-x} C$ в виде:

$$F_i = x \frac{I_i^{AC}}{I_i^{\text{м}}} + (1-x) \frac{I_i^{BC}}{I_i^{\text{м}}} + x(1-x) C_{AC-BC},$$

где I_i^{AC} (I_i^{BC}) — интенсивность ХРИ i -го элемента в бинарном соединении AC (BC), $I_i^{\text{м}}$ — интенсивность ХРИ в «чистом» i -м эталоне.

2. Расчет F_i в многокомпонентной системе для каждого i -го компонента.

3. Определение состава, отвечающего точке пересечения семейства линий F_i .

Для четверной системы $A_x B_{1-x} C_y D_{1-y}$ линия равной интенсивности $F_i(x, y) = I_i^{\text{обп}} / I_i^{\text{эм}}$ описывается зависимостью:

$$F_i(x, y) = F_{i4} + [F_{i3} - F_{i4}]x + [F_{i2} - F_{i4}]y + [F_{i1} + F_{i4} - F_{i2} - F_{i3}]xy - \\ - [C_{i24} + (C_{i13} - C_{i24})x]y(1 - y) - [C_{i34} + (C_{i12} - C_{i34})y]x(1 - x).$$

При этом бинарным соединениям присвоены символы $AC - 1$, $BC - 2$, $AD - 3$ и $BD - 4$. Для четверных систем вида $A_x B_y C_{1-x-y} D$ и $AB_x C_y D_{1-x-y}$ имеем:

$$F_i = F_{i3} + (F_{i1} - F_{i3})x + (F_{i2} - F_{i3})y - C_{i12}xy - C_{i13}x(1 - x - y) - C_{i23}y(1 - x - y),$$

где бинарным соединениям присвоены символы $AD - 1$, $BD - 2$, $CD - 3$ для $A_x B_y C_{1-x-y} D$ или $AB - 1$, $AC - 2$, $AD - 3$ для $AB_x C_y D_{1-x-y}$.

Для пятикомпонентной системы вида $A_x B_{1-x} C_y D_z E_{1-y-z}$ нелинейная интерполяция дает выражение для $F_i(x, y, z)$:

$$F_i(x, y, z) = x[yF_{i1} + zF_{i3} + wF_{i5} - C_{i13}yz - C_{i15}yw - C_{i35}zw] + \\ + (1 - x)[yF_{i2} + zF_{i4} + wF_{i6} - C_{i24}yz - C_{i26}yw - C_{i46}zw] - x(1 - x)[yC_{i12} + zC_{i34} + wC_{i56}],$$

где $w = 1 - y - z$.

При этом бинарным соединениям (эталонам) присвоены символы: $AC - 1$, $BC - 2$, $AD - 3$, $BD - 4$, $AE - 5$, $BE - 6$.

Аналогичным образом могут быть рассчитаны функции F_i для систем с большим количеством компонентов.

Получено согласие при сравнении расчетных данных системы $\text{Sn}_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y}$ и экспериментальных результатов микроанализа этих полупроводниковых твердых растворов.

5. Метод отношения относительных интенсивностей

В данной работе рассмотрена возможность более эффективного использования РСМА при исследовании многокомпонентных твердых растворов методом отношения относительных интенсивностей. Методические особенности проиллюстрированы на примере интенсивно изучаемых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-z}\text{Sn}_x\text{In}_z\text{Te}$.

Сущность количественного микроанализа заключается в установлении взаимосвязи между значением интенсивности характеристического рентгеновского излучения аналитической линии (ХРИАЛ) исследуемого элемента в образце $I_i^{\text{обп}}$ и массовой концентрацией этого элемента в анализируемом микрообъеме C_i :

$$I_i^{\text{обп}} = f(C_i).$$

Наибольшее распространение получил метод ZAF, в котором расчет C_i проводится по выражению:

$$\frac{I_i^{\text{обп}}}{I_i^{\text{эм}}} = \frac{C_i^{\text{обп}}}{C_i^{\text{эм}}} P_Z P_A P_F P_B = \frac{C_i^{\text{обп}}}{C_i^{\text{эм}}} P_{i\Sigma},$$

где $I_i^{\text{обп}}$ и $I_i^{\text{эм}}$ — интенсивности ХРИАЛ i -го элемента в эталоне и в образце; $C_i^{\text{эм}}$ и $C_i^{\text{обп}}$ — массовые концентрации i -го элемента в эталоне и в образце; P_Z , P_A , P_F , P_B — поправочные функции на эффекты возбуждения ХРИАЛ (P_Z), поглощения его при выходе из образца (P_A), а также эффекты вторичной флуоресценции (P_F) и флуоресценции, вызванной тормозным спектром (P_B), $P_{i\Sigma} = P_Z P_A P_F P_B$.

Полуэмпирические зависимости, определяющие аналитический вид поправочных функций метода ZAF, оптимизировались разными исследователями. Разнообразие исследуемых объектов привело к появлению многочисленных модификаций этих выражений, наиболее полные обзоры которых приведены в [1, 2]. В то же время зависимость выходящего ХРИ от угла отбора рентгеновского излучения, ускоряющего напряжения, шероховатости поверхности, толщины образца (в случае слоев с толщинами менее значения продольной локальности) и т. п. существенно ограничивает применимость РСМА при решении материаловедческих задач.

В [4] был предложен метод отношения относительных интенсивностей (ООИ), позволяющий расширить круг решаемых задач при анализе полупроводниковых тройных твердых растворов, содержащих близкие по энергетическим параметрам аналитические линии, между которыми отсутствуют эффекты флуоресценции. Иными словами, в методе ООИ используются дополнительные свойства анализируемой системы, обусловленные физико-химическими особенностями исследуемого объекта — квазибинарностью твердых растворов (и вытекающей отсюда однозначной связью между составами x твердых растворов типа $A_{1-x}A_x^*B$ или $AB_{1-x}B_x^*$ и массовыми концентрациями этих элементов), а также близостью поправочных функций для элементов с близкими энергетическими параметрами АЛ, между которыми отсутствует эффект флуоресценции.

Отношение относительных интенсивностей

$$\Phi_j^i = \left(\frac{I_i^{\text{обп}}}{I_i^{\text{эм}}} \right) / \left(\frac{I_j^{\text{обп}}}{I_j^{\text{эм}}} \right)$$

в этом случае слабо зависит от перечисленных ограничительных экспериментальных факторов, что связано с примерно одинаковым изменением интенсивностей этих АЛ при вариации экспериментальных факторов [5].

Рассмотрим возможность применения метода ООИ для анализа твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-z}\text{Sn}_x\text{In}_z\text{Te}$.

Отношение относительных интенсивностей i -го и j -го элементов может быть выражено так:

$$\Phi_j^i = \frac{C_i^{\text{обп}}}{C_i^{\text{эм}}} \frac{P_{Z_i} P_{A_i} P_{F_i} P_{B_i} C_j^{\text{эм}}}{P_{Z_j} P_{A_j} P_{F_j} P_{B_j} C_j^{\text{обп}}}.$$

Очевидно, что

$$\lim_{Z_i \rightarrow Z_j} \Phi_j^i = \frac{C_i^{\text{обп}}}{C_j^{\text{эм}}} \frac{C_j^{\text{эм}}}{C_i^{\text{обп}}}.$$

В случае отсутствия эффекта флуоресценции это выражение будет достаточно корректно для аналитических линий элементов с близкими атомными номерами Z_i и Z_j , т. е. для линий SnL_α , InL_α , TeL_α . Найдем связь между составом твердых растворов x , z , Φ_j^i в предположении применимости метода ООИ.

Массовые концентрации олова ($C_{\text{Sn}}^{\text{обп}}$), теллура ($C_{\text{Te}}^{\text{обп}}$), индия ($C_{\text{In}}^{\text{обп}}$) и свинца ($C_{\text{Pb}}^{\text{обп}}$) могут быть записаны так:

$$C_{\text{Sn}} = \frac{x A_{\text{Sn}}}{(1-x-z)A_{\text{Pb}} + x A_{\text{Sn}} + z A_{\text{In}} + A_{\text{Te}}} = \frac{x A_{\text{Sn}}}{M_{(x,z)}},$$

$$C_{\text{Te}} = A_{\text{Te}}/M_{(x,z)}, \quad C_{\text{In}} = z A_{\text{In}}/M_{(x,z)}, \quad C_{\text{Pb}} = (1-x-z)A_{\text{Pb}}/M_{(x,z)},$$

где A_i — атомная масса i -го элемента (Pb, Sn, In, Te).

В качестве эталонов при РСМА полупроводниковых твердых растворов, как правило, выбирают бинарные соединения. В системе Pb - Sn In - Te существует целый ряд бинарных соединений, среди них для определения Φ_j^i наиболее оптимальным является выбор SnTe, PbTe, InTe (или In_2Te_3).

Тогда массовые концентрации элементов в SnTe и InTe равны:

$$C_{\text{SnTe}}^{\text{SnTe}} = \frac{A_{\text{Sn}}}{A_{\text{Sn}} + A_{\text{Te}}}, \quad C_{\text{Te}}^{\text{SnTe}} = \frac{A_{\text{Te}}}{A_{\text{Sn}} + A_{\text{Te}}}, \quad C_{\text{InTe}}^{\text{InTe}} = \frac{A_{\text{In}}}{A_{\text{In}} + A_{\text{Te}}}, \quad C_{\text{Te}}^{\text{InTe}} = \frac{A_{\text{Te}}}{A_{\text{In}} + A_{\text{Te}}}.$$

Выражение для $\Phi_{\text{Te}}^{\text{Sn}}$ и $\Phi_{\text{Te}}^{\text{In}}$ имеют вид $\Phi_{\text{Te}}^{\text{Sn}} = x$, $\Phi_{\text{Te}}^{\text{In}} = z$. Таким образом, составы x и z полупроводниковых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-z}\text{Sn}_x\text{In}_z\text{Te}$ достаточно просто определяются по предложенной методике. Разработанная методика, как и в случае тройных твердых растворов, практически не зависит от изменения усоряющего напряжения U_0 и угла отбора рентгеновского излучения θ .

Используя метод отношения относительных интенсивностей, в [20] впервые удалось определить механизм вхождения In в кристаллическую решетку полупроводниковых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

В [19] подробно рассмотрен другой класс материалов, при котором может эффективно использоваться метод ООИ. При этом было показано, что в случае фаз $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{7-x}$ удается эффективно проводить экспрессный микроанализ относительных интенсивностей Ba и Cu.

Иными словами, если в гипотетическом четырехмерном пространстве, базис которого отвечает единичным концентрациям Y, Ba, Cu и O, построить проекцию на плоскость, соответствующую содержанию только двух элементов (Cu и Ba (или Y)), то основные конфигуративные точки (составы различных фаз) будут пространственно разделены между собой. Таким образом, микроанализ основных фаз и микровыделений становится предельно простым.

На осях координат для РСМА предпочтительнее откладывать значения относительных интенсивностей $G_i = I_i^{\text{обп}}/I_i^{\text{эм}}$ вместо массовых концентраций. При этом точность расчета зависит от правильности использованного алгоритма. Здесь можно применять как ZAF-метод, так и специальные разработки, подобные [21]. Важно, чтобы введение нового условия, учитывающего соотношение между массовыми концентрациями, приводило бы к разделению конфигуративных точек. В любом случае эмпирическая коррекция не вызывает затруднений.

Заключение

В настоящей работе изложены методические разработки рентгеноспектрального микроанализа многокомпонентных материалов выполненные в основном с участием автора. Наиболее общий анализ существующих методик приведен в [22].

Литература

1. Павлова Л. А., Парадина Л. Ф. Рентгеноспектральный микроанализ и его применение в минералогии. НЦ СО АН СССР. Якутск, 1990.
2. Афонин В. П., Лебедь В. И. Метод Монте-Карло в рентгеноспектральном микроанализе. Новосибирск: Наука, 1989.
3. Heinrich K. F. J. Electron beam X-ray microanalysis. N. Y. Cincinnati-Atlanta-Dallas-San Francisco-London-Toronto-Melbourne Reinhold Comp. 1981.
4. Мошников В. А. Локальные энергетические воздействия в исследовании и получении полупроводниковых твердых растворов. // Изв. Гос. Электротехн. ун-та, 1996. Вып. 495. СПб: СПбГЭТУ, С. 11–33.
5. Мошников А. В. Моделирование и исследование свойств новых многослойных функциональных покрытий лопаток ГТУ методами количественного рентгеноспектрального микроанализа // Автореф. дисс. ... к. т. н. СПб.: ОАО «НПО ЦКТИ», 1999.
6. Quantitative X-Ray Spectrometry microanalysis of multi component and multilayer materials with Monte-Carlo method // V. A. Moshnikov, Vo Tan Long, I. I. Kryukov, A. I. Rybnikov. In Abstracts of IC Russian Symposium: Scan. Electr. Microsc. and Anal. Methods of Solids Investigations (SEM-95). Chernogolovka, 1995. May 22–24. P. 112–113
7. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. Пер. с англ. М.: Мир, 1986.
8. Grizinski M. Classical theory of atomic collisions I. Theory of inelastic collisions // Phys. Rev / 1965. V. 138. #2A. P. 336–358
9. Куприянова Т. А. Систематические погрешности количественного микроанализа, обусловленные локальным зарядом // Рентгеновская и электронная спектроскопия. Теория, методы и применение в промышленности. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1985. С. 29.
10. Мошников В. А., Румянцева А. И., Рыбников А. И. Рентгеноспектральный микроанализ высокоомных образцов // Изв. РАН, Сер. физическая. 1998. Т. 62. № 3. С. 552–554.
11. Рыбников А. И. Защитные покрытия для лопаток стационарных газовых турбин. Автореф. дисс. ... д. т. н. СПб.: СПбГТУ, 1995.
12. Дедекаев Т. Т., Рыбников А. И., Крюков И. И. Влияние энергии первичных электронов на точность определения концентрации при рентгеноспектральном микроанализе (РСМА) многокомпонентных систем. Аппаратура и методы рентгеновского анализа // Машиностроение, 1982. Вып. 27. С. 10–22.
13. Рентгеноспектральный микроанализ керамических материалов // И. И. Крюков, А. В. Мошников, А. И. Румянцева, А. И. Рыбников. Изв. ГЭТУ (Научные труды Санкт-Петербургского Государственного Электротехнического Университета). 1997. Вып. 504. С. 27–34.
14. Исследование многослойных покрытий методом рентгеноспектрального микроанализа // И. И. Крюков, А. В. Мошников, А. И. Румянцева, А. И. Рыбников. Изв. ГЭТУ (Научные труды Санкт-Петербургского Государственного Электротехнического Университета). 1998. Вып. 517. С. 75–81.
15. Reed S. J. B., Long J. V. P. Proc Symp on X-ray Optics and Microanalysis (Stanford, 1962). N. Y. London: Acad. Press, 1963. P. 317–327
16. Гимельфарб Ф. А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов М.: Металлургия, 1986.
17. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / Под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. Пер. с франц. М.: Металлургия, 1985.
18. Рентгеноспектральный микроанализ четверных полупроводниковых твердых растворов и его применение к системе (SnTe-SnSe) // В. А. Мошников, А. В. Мошников, С. А. Немов, Р. В. Парфеньев, А. И. Румянцева, А. В. Черняев. ФТТ, 1999. Т. 41. № 4. С. 612–617.
19. Крюков И. И., Мошников А. В., Рыбников А. И. Разработка методик количественного рентгеноспектрального микроанализа многокомпонентных материалов // Изв. РАН. Сер. физическая, 1998. Т. 62. № 3. С. 559–564.
20. Мошников В. А., Нгуен Нгон Чунг, Румянцева А. И. Рентгеноспектральный микроанализ твердых растворов $Pb_{1-x}Zn_xIn_2Te$ методом отношения относительных интенсивностей // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 7. С. 798–802.
21. Третьяков В. В. Автореф. дисс. ... к. ф.-м. н. СПб.: ФТИ РАН, 1997.
22. Жабрєв В. А., Мошников А. В., Мошников В. А. Электронно-зондовый анализ функциональных покрытий (Природа ошибок и анализ перспективных методик) // «Температуроустойчивые функциональные покрытия». Ч. 1. Тула: Изд-во Тульского Гос. Пед. Ун-та им. Л. Н. Толстого, 2001. С. 11–16.

■ Поступила в редакцию 15 октября 2003 года; в окончательном варианте 10 ноября 2003 года.