

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

MIKROANALIZA RENTGENOWSKA CIENKICH WARSTW

1983

Zeszyt 8

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Krzysztof SIKORSKI
Andrzej SZUMMER**

**MIKROANALIZA RENTGENOWSKA
CIENKICH WARSTW**

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. Mieczysław FRĄCKI
Redaktor działowy zeszytu: doc. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI
Sekretarz redakcji: dr inż. Łukasz KACZYŃSKI

Adres redakcji:
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Konstruktorska 6, 02-873 Warszawa
tel. 43-74-81

PL ISSN 0208-0066

WPM "WEMA". Warszawa 1983. Wyd. I. Nakł. 200 egz.
Zam. 293/83/K

Cienkie warstwy o grubości od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów, ze względu na ich szczególne właściwości, są dzisiaj szeroko stosowane, szczególnie w elektronice i optyce. Ilościowa mikroanaliza rentgenowska cienkich warstw różni się zasadniczo od ilościowej mikroanalizy próbek litych, ze względu na fakt, że krytyczna penetracja elektronów jest zwykle znacznie większa od grubości analizowanych warstw.

W niniejszej pracy przedstawiono nową metodę ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw. W metodzie tej uwzględniono zarówno wzbudzenie pierwotne, przez elektrony poruszające się po wszystkich możliwych torach w warstwie, jak i wzbudzenie wtórne przez widmo ciągłe i charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie składników warstwy i podłoża. Opracowana metoda mikroanalizy cienkich warstw zapewnia znacznie wyższą dokładność aniżeli metody stosowane dotychczas, szczególnie w warunkach występowania silnych efektów fluorescencji wtórnej. W celu praktycznego wykorzystania omawianej metody opracowano program obliczeniowy w języku FORTRAN, umożliwiający przeprowadzanie procedury korekcyjnej wyników ilościowych dla cienkich warstw o dowolnej grubości i praktycznie dla dowolnej kombinacji składników warstwy i podłoża.

К. СИКОРСКИ, А. ШУММЕР: "Количественный Тонкослойный Рентгеновский Микроанализ "

Тонкие слои, толщиной в несколько до нескольких сот нанометров благодаря своим особым свойствам, находят в настоящее время широкое применение особенно в электронике и оптике. Количественный тонкослойный рентгеновский микроанализ существенно отличается от количественного микроанализа литых образцов, так как критическое проникновение электронов значительно больше толщины исследуемого слоя. В настоящей работе представлен новый метод количественного тонкослойного микроанализа, в котором приняты во внимание так первичное возбуждение электронами движущимися по всем возможным траекториям в слое, как и вторичное возбуждение в результате флуоресценции непрерывным спектром, а также характерное X излучение некоторых составляющих слоя и основания. Метод даёт возможность проведения количественного анализа слоёв произвольной толщины и практическом произвольного состава элементов слоёв и оснований с точностью которая выше точности получаемой при использовании старых методов коррекции. Опираясь на выведенных в работе зависимостях разработано расчётную программу на языке ФОРТРАН, дающую возможность проведения коррекции результатов микроанализа тонких слоёв.

Thin films with a thickness from ten to some hundred nanometers because of their special properties are today widely used, especially in electronics and optics.

Quantitative X-ray microanalysis of thin films differs fundamentally from the quantitative microanalysis of solid samples as the critical penetration of electrons usually exceeds the thickness of the films examined. In the work a new method of quantitative X-ray microanalysis of thin films is presented. Both the original induction by the electrons moving on all possible trajectories in the film, as well as the secondary induction as effect of fluorescence by the continuous spectrum and the characteristic X-ray radiation of the film components and that of the substrate were considered. The accuracy of thin films analysis done using this new method of correction is much superior to that of the former methods, especially in the most unfavorable conditions of secondary fluorescence effects.

A computer program in FORTRAN permitting performing correction procedure of quantitative results of thin films of any thickness and practically any combination of the elements in films and substrate was elaborated.

INDEKS OZNACZEN

$i, j, \dots n$	- indeksy określające kolejne pierwiastki będące składnikami warstwy
$I, J, \dots N$	- indeksy określające kolejne pierwiastki będące składnikami podłoża
A_i	- masa atomowa pierwiastka "i"
A^*	- średnia masa atomowa warstwy
B_i	- parametr w wyrażeniu określającym funkcję rozkładu promieniowania X według modelu Hutchins
C_i	- stężenie wagowe pierwiastka "i"
$d\Omega$	- kąt bryłowy wyodrębniony przez spektrometr
E	- energia elektronów
E_0	- początkowa energia elektronów
E_L	- średnia energia elektronów przy podłożu, po ich przejściu przez warstwę o grubości ϱ^*t
E'_L	- średnia energia elektronów przy powierzchni warstwy, po ich odbiciu od podłoża
E_C^i	- krytyczna energia wzbudzenia analizowanej linii pierwiastka "i"
$F_i^i(\chi_i^i)$	- czynnik będący miarą mierzonego natężenia promieniowania X pierwiastka "i" z wzorca
$F_i^i(\chi)$	- czynnik będący miarą natężenia promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego we wzorcu
$F_i^* (\chi_i^*)$	- czynnik będący miarą mierzonego natężenia promieniowania X pierwiastka "i" z warstwy
$F_i^* (\chi)$	- czynnik będący miarą natężenia promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego w warstwie
$f_i^i(\chi_i^i), f_i^* (\chi_i^*)$	- funkcja absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" dla wzorca i dla warstwy badanej
$f_{is}^i(\chi_i^i), f_{is}^* (\chi_i^*)$	- funkcja absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" generowanego przez elektrony i widmo ciągłe dla wzorca i dla warstwy badanej

- $f_i^p(\chi_i^*)$ - funkcja absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" w warstwie wzbudzonego w wyniku fluorescencji wtórnej przez charakterystyczne promieniowanie pierwiastka "i" z podłoża
- $f_i^w(\chi_i^*)$ - funkcja absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" w warstwie, wzbudzonego w wyniku fluorescencji przez charakterystyczne promieniowanie pierwiastka "j" z warstwy
- f_i^p - funkcja absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" w podłożu
- h^p - parametr we wzorze na funkcję absorpcji f_i^p
- I_i^i, I_j^j - natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" i "j" z wzorców cienkowarstwowych tych pierwiastków o grubościach odpowiednio $(\varrho t)_i$ i $(\varrho t)_j$
- I_{it}^* - natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" emitowane z cienkiej warstwy na podłożu w kierunku detektora (natężenie mierzone)
- I_i^*, I_j^* - natężenie pierwotnego (wzbudzonego przez elektrony) promieniowania X pierwiastka "i" oraz pierwiastka "j" generowane w warstwie na podłożu
- I_{ci}^* - natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" generowane w warstwie w wyniku fluorescencji przez widmo ciągłe
- I_{fi}^w, I_{fi}^w - generowane oraz mierzone natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i", wzbudzonego w wyniku fluorescencji przez promieniowanie charakterystyczne niektórych składników warstwy
- I_{fi}^p, I_{fi}^p - generowane oraz mierzone natężenie promieniowania X pierwiastka "i", wzbudzonego w wyniku fluorescencji przez charakterystyczne promieniowanie niektórych składników podłoża
- I_{is}^*, I_{is}^* - generowane oraz mierzone natężenie sumaryczne (wzbudzone przez elektrony oraz widmo ciągłe) charakterystycznego promieniowania pierwiastka "i" z warstwy na podłożu

I_{mi}^x, I_{mi}^i

- natężenie na aparacie natężenie promieniowania X pierwiastka "i" z warstwy na podłożu i z litego wzorca tego pierwiastka

 I_{i1}^x

- natężenie promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzone przez elektrony, które przeniknęły przez warstwę, elektrony, które zostały zaabsorbowane w warstwie nie dochodząc do podłoża, oraz elektrony odbite, które opuszczają warstwę nie dochodząc do podłoża

 I_{i2}^x

- natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzone w warstwie przez elektrony odbite od podłoża

 I_i^{x-z}

- natężenie promieniowania X pierwiastka "i" generowane przez elektrony w "zmodyfikowanej próbce litej"

 I_i^{xt}

- natężenie promieniowania X pierwiastka "i" generowane przez elektrony w "zmodyfikowanej próbce litej" poniżej głębokości, odpowiadającej grubości analizowanej warstwy

 I_j^a

- natężenie zaabsorbowanego w warstwie promieniowania X pierwiastka wzbudzającego "j"

 I_{j1}^a

- natężenie promieniowania X pierwiastka "j" zaabsorbowane przez atomy pierwiastka "i"

 I_I^r

- natężenie promieniowania X pierwiastka "I" generowane przez elektrony w podłożu

 I_I^o

- natężenie promieniowania X pierwiastka "I" z podłoża, padające na warstwę

 i_i, i_i^x

- prąd elektronów zaabsorbowanych w warstwie bez podłoża - badanej i wzorcowej

 K_i

- czynnik normalizacyjny w metodach opartych na modelu Hutchins

 k_{ij}

- czynnik doświadczalny, do obliczeń składu warstw bez podłoża metodą bezwzorcową

 k_i^i, k_i^x

- parametr we wzorze na funkcję rozkładu wzbudzenia promieniowania charakterystycznego dla wzorca pierwiastka "i" i dla cienkiej warstwy

N_0	- liczba Avogadro
n_0	- ilość elektronów padających na warstwę lub wzo- rzcę w jednostce czasu
n_0^t	- liczba elektronów po przejściu przez warstwę o grubości Q^{*t}
n^x	- średnia liczba elektronów odbitych od podłoża
n	- liczba pierwiastków w warstwie oraz wykładnik po- tęgi we wzorze na energię E_L i E'_L
N	- liczba pierwiastków w podłożu
p_i	- stosunek natężenia promieniowania pierwotnego pierwiastka "i" we wzorcu do natężenia promienio- wania wzbudzonego w wyniku fluorescencji przez widmo ciągłe
$p_{ij} - p_{il}$	- czynnik we wzorach na fluorescencję przez pro- mieniowanie charakterystyczne, zależny od faktu, czy promieniowanie pierwiastka wzbudzonego "i" oraz wzbudzającego "j" lub "l" należy do tej samej serii
$Q^I(E)$	- przekrój czynny na jonizację określonej powłoki atomów pierwiastka "I"
R_i^i, R_i^x	- czynnik wstecznego rozproszenia elektronów dla wzorca pierwiastka "i" oraz litej próbki z identycz- nego jak badana warstwa materiału
$R_i^x(Q^{*t})$	- czynnik wstecznego rozproszenia elektronów o energii E_0 dla cienkiej warstwy o grubości (Q^{*t})
$R_{i2}^x(Q^{*t})$	- czynnik wstecznego rozproszenia elektronów o energii E_L , wnikaających w warstwę po odbiciu od podłoża, dla warstwy o grubości Q^{*t}
R_{i2}^x	- czynnik wstecznego rozproszenia elektronów o energii E_L dla próbki litej z identycznego jak ba- dana warstwa materiału
$R(x)$	- krytyczna głębokość wzbudzenia analizowanego promieniowania X w badanym materiale
R_e, R_{e2}	- głębokość penetracji elektronów o energii E_0 oraz E_L w materiale warstwy

R_I^S	- czynnik wstecznego rozproszenia elektronów o energii E_L , wnikających w podłoże po przejściu przez warstwę o grubości $Q^x t$, dla materiału podłoża
R_O^i, R_O^x	- efektywna długość drogi elektronów przy powierzchni wzorca pierwiastka "i", oraz warstwy badanej
R_∞	- efektywna długość drogi elektronów przy głębokości całkowitego rozproszenia
$R_\infty z$	- parametr w wyrażeniu na funkcję rozkładu emisji promieniowania sumarycznego (wzbudzonego przez elektrony i widmo ciągłe w materiale)
r_i, r_j	- stosunek wartości masowych współczynników absorpcji po obu stronach progu absorpcji pierwiastka "i" oraz pierwiastka "j"
$S^i(E), S^x(E)$	- zdolność spowalniania elektronów przez materiał wzorca pierwiastka "i" oraz przez materiał cienkiej warstwy
$S^S(E)$	- zdolność spowalniania elektronów przez materiał podłoża
$S(Z_s)$	- poprawka na wpływ podłoża w modelu korekcji Hutchins
t	- grubość badanej warstwy
t_1	- głębokość, liczona od powierzchni materiału, przy której liczby elektronów określone według zależności Lenarda i Reutera są sobie równe
χ_i^i, χ_i^x	- parametr absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" w materiale wzorca oraz w materiale warstwy badanej
x	- głębokość w podłożu liczona od granicy warstwa-podłoże
x_B, x_{B2}	- głębokość ograniczająca obszar emisji elektronów odbitych, w przypadku gdy energia elektronów padających wynosi E_O oraz E_L
x_D	- głębokość całkowitego rozproszenia elektronów
Z_i	- liczba atomowa pierwiastka "i"
Z^x	- średnia liczba atomowa materiału warstwy

Z^P	- średnia liczba atomowa podłoża
z	- odległość od powierzchni warstwy
β	- kąt zawarty pomiędzy kierunkiem emisji promieniowania X, a prostopadłą do powierzchni próbki
$\gamma_{ij} \gamma_{II}$	- współczynnik określający kryteria fluorescencyjnego wzbudzenia promieniowania X pierwiastka "i" przez promieniowanie pierwiastka "j" lub "II"
η^*	- współczynnik odbicia elektronów dla próbki litej z identycznego materiału jak badana warstwa
$\eta^*(\varphi^{*t}), \eta_2^*(\varphi^{*t})$	- współczynnik odbicia elektronów dla warstwy o grubości φ^{*t} w przypadku, gdy energia elektronów wynosi E_0 oraz E_L
η_s	- współczynnik odbicia elektronów od podłoża, w przypadku, gdy elektrony wnikają w podłoże po przejściu przez warstwę badaną
η_s^P	- współczynnik odbicia elektronów od podłoża, w przypadku, gdy elektrony padają prostopadłe na podłoże
η_e	- efektywny współczynnik odbicia elektronów od warstwy
Θ	- kąt odbioru promieniowania rentgenowskiego przez spektrometr
$\mu_i^i, \mu_i^j, \mu_i^*$	- masowy współczynnik absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" przez pierwiastek "i", przez pierwiastek "j" oraz przez materiał warstwy
$\mu_i^i, \mu_i^*, \mu_i^P$	- masowy współczynnik absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "I" przez pierwiastek "i", przez materiał warstwy oraz przez materiał podłoża
ν	- średni kąt wnikania elektronów w podłoże
ξ	- czynnik we wzorze na energię E_L i E'_L
ρ^i	- gęstość wzorca pierwiastka "i"
ρ^*	- gęstość materiału warstwy
ρ^P	- gęstość materiału podłoża

- δ - współczynnik Lenarda
- δ_p - zmodyfikowany współczynnik Lenarda
- $\varphi_i^i(\varrho^i_z), \varphi_i^x(\varrho^x_z)$ - funkcja rozkładu emisji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego przez elektrony we wzorcu oraz w warstwie badanej
- $\varphi_{is}^i(\varrho^i_z), \varphi_{is}^x(\varrho^x_z)$ - funkcja rozkładu emisji promieniowania sumarycznego pierwiastka "i" (wzbudzonego przez elektrony i widmo ciągłe) we wzorcu oraz w warstwie badanej
- $\varphi^{fI}(\varrho^x_z)$ - funkcja rozkładu emisji charakterystycznego promieniowania pierwiastka "i" wzbudzonego w wyniku fluorescencji przez charakterystyczne promieniowanie "I" z podłoża
- $\Psi^i(E), \Psi^I(E)$ - przekrój czynny na wzbudzenie analizowanej linii promieniowania X pierwiastka "i" oraz pierwiastka "I", przez elektron o energii E
- ω_x^i, ω_x^I - wydajność fluorescencji analizowanej linii promieniowania X pierwiastka "i" oraz pierwiastka "I"

1. WSTĘP

Szybki rozwój elektroniki, informatyki, automatyki oraz optyki, oparty jest w znacznej mierze na osiągnięciach w zakresie techniki cieniowania. Stwarza to duże zapotrzebowanie na metody badawcze umożliwiające wykonywanie analiz składu chemicznego cienkich warstw o grubości od kilkunastu do kilkuset nanometrów zapewniające odpowiednio wysoką dokładność oznaczeń. Precyzyjnie ustalony skład chemiczny ma bowiem szczególnie istotne znaczenie przy opracowywaniu technologii otrzymywania warstw o określonych własnościach fizycznych.

Przeprowadzenie ilościowych oznaczeń w przypadku tak cienkich warstw wymaga stosowania specjalnych technik mikroanalizy i jest na ogół trudne ze względu na małą ilość materiału służącego do badań (masa analizowanych warstw rzadko przekracza 100 μg). Spośród stosowanych metod analitycznych mikroanaliza rentgenowska jest szczególnie przydatna do analizy składu chemicznego cienkich warstw ze względu na wysoką czułość - bezwzględna granica wykrywalności pierwiastka wynosi 10^{-15} do 10^{-17} g - oraz ze względu na fakt, że jest to metoda nieniszcząca. Prócz tego metoda ta, ze względu na stosunkowo dużą rozdzielczość (analizowany mikroobszar próbki wynosi przeciętnie około $1 \mu\text{m}^3$), pozwala na określanie stopnia jednorodności badanej warstwy.

W mikroanalizie rentgenowskiej wykorzystuje się efekt wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X przez elektrony w obrębie mikroobszaru, którego wielkość wynosi od ułamka do kilku μm^3 . Zależy to, oprócz średnicy wiązki elektronów, przede wszystkim od energii elektronów wzbudzających, rodzaju materiału próbki oraz krytycznej energii wzbudzenia wykorzystywanej do analizy linii spektralnej analizowanego pierwiastka.

Krytyczną głębokość wzbudzenia, określającą wielkość analizowanego mikroobszaru, można wyznaczyć z doświadczalnej zależności Reutera i współpracowników [1] w postaci:

$$Q^x \cdot R^x_{/x/} = 5,2 \cdot 10^{-7} \cdot [E_0^{1,3} \cdot /E_C^1/^{1,3}] \cdot \frac{A^x}{/Z^x/^{0,9}} \quad (1)$$

gdzie: $Q^x R^x(x)$ - krytyczna głębokość wzbudzenia w przypadku analizy pierwiastka "i" w próbce (wyrażona w $[\text{kgm}^{-2}]$ gdy energie elektronów wyrażone są w $[\text{keV}]$)

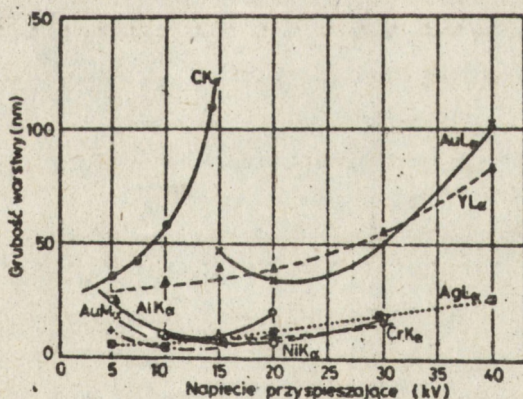
E_0 - początkowa energia elektronów wzbudzających

E_C^1 - krytyczna energia wzbudzenia analizowanej linii promieniowania X pierwiastka "i"

A^x - średnia liczba masowa próbki

Z^x - średnia liczba atomowa próbki.

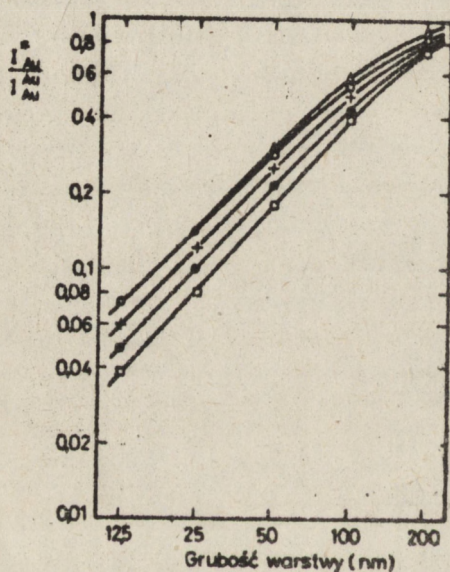
Przez odpowiedni dobór napięcia przyspieszającego oraz analitycznej linii spektralnej badanego pierwiastka, można znacznie ograniczyć wielkość sfery wzbudzenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, tak że dla warstw o większej grubości sfera ta może się zamykać w obrębie analizowanej warstwy. W tym przypadku metoda mikroanalizy składu chemicznego cienkich warstw staje się analogiczna do analizy próbek litych. Sposób ten jest jednak mało użyteczny w praktyce, gdyż prowadzi do spadku natężenia charakterystycznego promieniowania X i stosunku sygnału do tła, w wyniku czego pogarsza się znacznie wykrywalność badanych pierwiastków i dokładność wykonywanych analiz, szczególnie w przypadku warstw bardzo cienkich. Wyjątek stanowi analiza nietrwałych, łatwotopliwych i źle przewodzących materiałów cienkowarstwowych [2]. Z drugiej jednak strony, jak wynika z badań przeprowadzonych przez różnych autorów [3, 4, 5], zastosowanie wyższych napięć przyspieszających, zapewniających optymalną wykrywalność analizowanych pierwiastków umożliwia badanie nawet monowarstw materiału na powierzchni próbki. Według Baumgartla i współpracowników [5] w optymalnych warunkach analizy granica wykrywalności cienkich warstw osadzonych na różnych podłożach wynosi, zależnie od rodzaju pierwiastków w warstwie, od 0,45 nm dla węgla do 0,05 nm dla złota (rys. 1). W praktyce tak niskie wartości osiąga się jedynie w szczególnie sprzyjających przypadkach, ze względu na znaczne tło pochodzące z podłoża. Znaczną poprawę wykrywalności można uzyskać przez oddzielenie badanej warstwy od podłoża [4], co nie zawsze jest osiągalne w praktyce, gdyż w większości przypadków podłoże stanowi z warstwą integralną całość.



Rys. 1.

Granica wykrywalności warstw różnych materiałów osadzonych na podłożu żelaznym w funkcji napięcia przyspieszającego [5]

Ilościowa mikroanaliza rentgeniowska cienkich warstw różni się zasadniczo od ilościowej mikroanalizy próbek litych, ze względu na fakt, że przy zastosowaniu napięć przyspieszających, zapewniających dobrą wykrywalność badanych pierwiastków krytyczna głębokość wnikania elektronów jest większa od grubości analizowanych warstw. Powoduje to, że mierzone natężenia charakterystycznego promieniowania X badanych pierwiastków są nie tylko funkcjami składu chemicznego warstwy, jak to ma miejsce w przypadku analizy próbek litych, ale również grubości warstwy i rodzaju podłoża (rys. 2). Stwarza to konieczność stosowania specjalnych metod korekcji wyników pomiarowych, wiążących wartość mierzonych natężeń charakterystycznego promieniowania X lub częściej, stosunki natężeń odniesione do litych wzorców analizowanych pierwiastków z ich stężeniami wagowymi w badanych warstwach. Metody te wymagają na ogół znajomości grubości warstw oraz składu chemicznego podłoża.



Rys. 2. Względny stosunek natężeń promieniowania X złota jako funkcja grubości warstwy Au i rodzaju podłoża wg [6].

$E_0 = 20 \text{ keV}$

- Δ - podłoże wolframowe ($Z=74$)
- \circ - podłoże molibdenowe ($Z=42$)
- $+$ - podłoże niklowe ($Z=29$)
- \bullet - podłoże krzemowe ($Z=14$)
- \square - podłoże węglowe ($Z=6$)

Z kolei w przypadkach, gdy znany jest skład chemiczny warstw, metoda mikroanalizy rentgenowskiej umożliwia określenie ich grubości. Metoda ta charakteryzuje się wysoką precyzją oznaczeń [3].

Aktualnie stosowane metody analizy składu chemicznego cienkich warstw przy zastosowaniu mikros sondy elektronicznej wprowadzają szereg uproszczeń w przyjętych modelach korekcyjnych, w wyniku których dokładność tych analiz w szczególnie sprzyjających przypadkach, jak np. brak fluorescencji wtórnej, szacowana jest na 10 do 15% mierzonych wartości, a ich zakres stosowalności jest ograniczony.

Istotnym zagadnieniem staje się więc opracowanie dokładniejszej i uniwersalnej metody analizy składu chemicznego warstw cienkich osadzonych

na litych podłożach. Metodę taką, uwzględniającą możliwie w sposób pełny wszystkie zjawiska fizyczne zachodzące w badanej warstwie w wyniku bombardowania jej wiązką wysokoenergetycznych elektronów, przedstawiono w niniejszej pracy.

W rozdziałach 2 i 3 podano przegląd dotychczas stosowanych metod mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw, zarówno bez podłoża, jak i osadzonych na podłożach litych, w celu wykazania różnic w stosowanych metodach korekcji.

W rozdziale 4 podano opis nowo opracowanego modelu korekcji.

2. MIKROANALIZA RENTGENOWSKA CIENKICH WARSTW BEZ PODŁOŻA

Badania składu chemicznego cienkich warstw oddzielonych od podłoża przeprowadza się zazwyczaj przy napięciach przyspieszających na tyle wysokich, że maksymalny zasięg elektronów w materiale jest co najmniej 5-krotnie większy od grubości warstwy. W tych warunkach przeważająca część elektronów wzbudzających przechodzi przez warstwę, a strata ich energii w warstwie jest bardzo mała [7]. Również liczba elektronów rozpraszanych wstecznie w materiale warstwy jest niewielka [8, 9, 10], skutkiem czego funkcja rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X nie wykazuje zależności od grubości warstwy ($\psi(\rho z) = \text{const.}$). W rezultacie natężenie charakterystycznego promieniowania X jest proporcjonalne do grubości warstwy [11, 12, 13, 14], a poprawki na absorpcję w warstwie [7] oraz fluorescencję przez promieniowanie charakterystyczne i widmo ciągłe można pominąć [15].

Prostota procedury analitycznej cienkich warstw bez podłoża okupiona została koniecznością stosowania wysokich napięć przyspieszających (rzędu 50÷200 keV), przy których badane warstwy stają się „przezroczyste” dla elektronów. Wymaga to stosowania specjalnych przyrządów, będących połączeniem elektronowego mikroskopu transmisyjnego z sondą elektronową (EMMA).

Stosowane obecnie w praktyce analitycznej metody badania składu chemicznego cienkich warstw przy użyciu EMMA [16, 17] można ogólnie podzielić na trzy grupy:

- 1 - metody z użyciem wzorców cienkowarstwowych
- 2 - metody z użyciem wzorców litych
- 3 - metody bezwzorcowe.

2.1. Analiza przy użyciu wzorców cienkowarstwowych

Philibert i współpracownicy [18] wykazali, że w przypadku warstw o grubościach, do których stosuje się „kryterium cienkiej warstwy”, szukane stężenia pierwiastków można łatwo określić na podstawie pomiarów wykonanych na czystych wzorcach cienkowarstwowych o znanej grubości:

$$\frac{C_i}{C_j} = \frac{I_{j/i}^j}{I_{j/i}^i} \cdot \frac{\rho t / i}{\rho t / j} \cdot \frac{I_i^*}{I_j^*} \quad (2)$$

gdzie: $I_{(j)}^j$, $I_{(i)}^i$ - natężenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastków "j" i "i" z wzorców cienkowarstwowych tych pierwiastków o grubościach odpowiednio $(\rho t)_j$ i $(\rho t)_i$
 I_j^* , I_i^* - natężenia promieniowania X pierwiastków "j" i "i" z cienkiej warstwy

lub na podstawie jednego wzorca zawierającego obydwie badane pierwiastki [19].

Niedogodnością tej metody jest konieczność przygotowania wzorców o dokładnie określonej grubości, co jest kłopotliwe w praktyce. Vasiczew [20, 21] uniknął konieczności pomiaru grubości warstw wzorcowych przez użycie metody opartej na określaniu prądu elektronów zaabsorbowanych w warstwie badanej I_i^* i wzorcowej I_j^* . Stężenie analizowanego pierwiastka w warstwie można wówczas zapisać:

$$C_i = \frac{I_i^*}{I_j^*} \cdot \frac{I_j^*}{I_i^*} \quad (3)$$

W metodach Halla [22, 23, 24, 25, 26] grubość warstwy określana jest z pomiarów natężenia widma ciągłego w wybranym przedziale energii. Wykazano [27], że natężenie widma ciągłego I_c jest wprost proporcjonalne do $Z^* \cdot Q^* \cdot t$, gdzie t jest grubością warstwy. W przypadku próbek biologicznych średnia liczba atomowa Z^* próbki jest wartością stałą, skutkiem czego natężenie I_c jest wprost proporcjonalne do grubości próbki. Wykorzystując wzorce cienkowarstwowe (biologiczne), szukane stężenia pierwiastków w warstwie określa się z odnośnych stosunków natężeń promieniowania charakterystycznego i ciągłego dla próbki i wzorca.

Ilyin i współautorzy [28, 29, 30] dla określenia grubości warstwy badanej i wzorcowej postulują wykonanie pomiarów natężeń elektronów przechodzących przez badane preparaty. Metoda nadaje się do analizy warstw wieloskładnikowych.

2.2. Analiza przy użyciu wzorców litych

Duncumb [31] oraz Philibert i Tixier [32] zauważyli, że w analizie składu chemicznego cienkich warstw można wykorzystać wzorce lite, co pozwala na skorygowanie natężeń promieniowania X dla wzorców zgodnie z zazwyczaj stosowaną korekcją ZAF. Gdy grubość badanej warstwy nie jest znana, wówczas wygodnie jest posłużyć się stosunkami stężeń mierzonych i wówczas:

$$\frac{C_i}{C_j} = \frac{I_i^j}{I_j^i} \cdot \left[\frac{\log U_o^j}{E_c^j} \cdot \frac{E_c^i}{\log U_o^i} \right] \cdot \left[\frac{R_i/S_i}{R_j/S_j} \cdot \frac{f/\chi_i^i}{f/\chi_j^j} \right] \cdot \frac{I_i^*}{I_j^*} \quad (4)$$

gdzie: I_i^i, I_j^j - natężenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastków "i" i "j" pochodzące od wzorców litych tych pierwiastków

I_i^*, I_j^* - natężenia promieniowania X pierwiastków "i" i "j" z cienkiej warstwy

$$U_o^i = \frac{E_o}{E_c^i} ; U_o^j = \frac{E_o}{E_c^j}$$

R_i, R_j - czynniki wstecznego rozproszenia elektronów dla wzorców pierwiastków "i" i "j"

S_i, S_j - zdolności spowalniania elektronów w materiale wzorców "i" i "j"

$f(\chi)_i^i, f(\chi)_j^j$ - funkcje absorpcji dla wzorców "i" i "j"

Z wyrażenia (4) wynika, że czynniki w nawiasach klamrowych odpowiadają czynnikiem korekcyjnym, stosowanym w mikroanalizie próbek litych, skutkiem czego korekcja jest zbliżona do korekcji dla próbek litych.

Zależność (4) zastosowano z powodzeniem do analizy składu chemicznego cienkich warstw o grubości w zakresie „kryterium cienkiej warstwy” [33, 34]. W warstwach grubszych, lub w przypadkach występowania silnej absorpcji promieniowania rentgenowskiego ($\chi \cdot \rho^* t > 0,1$) [35, 36, 17, 37, 38] należy uwzględnić korekcję na absorpcję w warstwie. Poprawka na absorpcję w cienkiej warstwie obliczana jest metodą Tixiera [39]:

$$f/\chi_i^* = \frac{1 - \exp[-\chi_i^* \cdot \rho^* t]}{\chi_i^* \cdot \rho^* t} \quad (5)$$

gdzie: $f(\chi)_i^*$ jest czynnikiem absorpcyjnym dla promieniowania X pierwiastka "i" w cienkiej warstwie.

Ostatecznie, absorpcję w cienkiej warstwie uwzględnia się mnożąc wyrażenie (4) przez stosunek czynników absorpcyjnych $\rho(\lambda)_j^*/\rho(\lambda)_i^*$ określonych wzorem (5) [39, 40, 41].

Philibert i Tixier [39, 40] rozważając przypadki występowania fluorescencji w cienkiej warstwie wykazali, że wzbudzenie fluorescencyjne przez widmo ciągłe można zaniedbać, natomiast wzbudzenie fluorescencyjne przez promieniowanie charakterystyczne należy uwzględnić w przypadku, gdy [19]:

$$\mu_j^* \cdot \rho^* t > 0,1 \quad (6)$$

gdzie: μ_j^* jest masowym współczynnikiem absorpcji promieniowania X pierwiastka "j" przez materiał warstwy.

W takich przypadkach korekcję na fluorescencję określa się zgodnie z Philibertem [39] z zależności:

$$\frac{I_i^W}{I_i^*} = 2 \cdot \omega_j \cdot C_j \cdot \frac{r_i - 1}{r_i} \cdot \frac{A_i}{A_j} \cdot \mu_j^* \cdot \mu_j^* \cdot \frac{E_C^i}{E_C^j} \cdot \rho^* t^2 \quad (7)$$

gdzie: ω_j - wydajność fluorescencyjna dla pierwiastka "j"

r_i - stosunek wartości współczynników absorpcji promieniowania rentgenowskiego przez pierwiastek "i" po obu stronach progu absorpcji

A_i, A_j - liczby masowe odpowiednio pierwiastka "i" i "j".

2.3. Metody bezwzorcowe

W przypadku dwuskładnikowej próbki cienkowarstwowej zależności pomiędzy stosunkiem stężeń składników "i" i "j", a ich natężeniami, można zapisać w postaci:

$$\frac{C_i}{C_j} = k_{ij} \cdot \frac{I_i^*}{I_j^*} \quad (8)$$

gdzie: czynnik k_{ij} zależy jedynie od warunków analizy (napięcia przyspieszającego), natomiast nie zależy od grubości i składu próbki tak długo, jak długo spełnione jest „kryterium cienkiej warstwy”.

Cliff i Lorimer [11] zauważyli, że gdy znany jest skład chemiczny cienkiej warstwy, to może ona być użyta jako wzorec dla określenia stałej k_{ij} . Raz wyznaczone wartości czynnika k_{ij} dla różnych kombinacji pierwiastków mogą być użyte do określenia stężeń pierwiastków "i" i "j" w badanej warstwie. Wykonując pomiary natężeń charakterystycznego promienio-

wania X badanych pierwiastków w identycznych warunkach pomiarowych, jakże były zastosowane do wyznaczenia czynnika k_{ij} , można z zależności (8) określić stężenia składników bez konieczności posługiwania się wzorami.

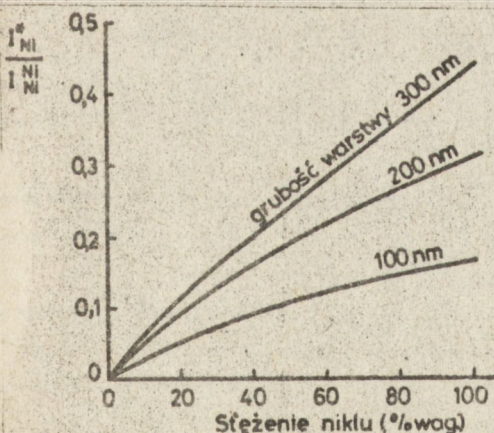
Wartości czynników k_{ij} dla różnych kombinacji pierwiastków określono doświadczalnie i zestawiono w postaci tabel [36, 42, 43].

Metoda Cliffa i Lorimera [11, 42] jest najprostszą i najbardziej użyteczną metodą analizy cienkich warstw bez podłoża. Znajduje ona zastosowanie również w przypadkach, gdy niezbędne jest uwzględnienie korekcji na absorpcję i fluorescencję w cienkiej warstwie oraz dla bardziej skomplikowanych układów, jak np. stale nierdzewne zawierające Cr, Ni i Fe [44, 45, 46].

3. ILOŚCIOWA MIKROANALIZA RENTGENOWSKA CIENKICH WARSTW NA PODŁOŻACH

W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej cienkich warstw osadzonych na litych podłożach stosowane są zazwyczaj wzorce lite, a określone eksperymentalnie stosunki natężeń mierzonych charakterystycznego promieniowania X analizowanych pierwiastków wiąże się z ich stężeniami wagowymi w warstwie przy użyciu różnych metod korekcyjnych.

Najprostszym sposobem korekcji wyników pomiarowych jest zastosowanie krzywych kalibracyjnych (rys. 3), które można wyznaczyć empirycznie [6, 47, 48] przez pomiar serii wzorców o różnych, lecz znanych składach chemicznych i grubościach, dla określonych rodzajów podłoży, co jest jednak trudne do przygotowania w praktyce,



Rys. 3. Krzywa kalibracyjna dla warstw Fe-Ni na podłożu szklanym $E_0 = 15$ keV. [47]

znacznie dogodniejsze w wielu przypadkach jest wyznaczenie tych krzywych metodami teoretycznymi [49, 50, 51, 52] w oparciu o wyznaczone [53] funkcje rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania

X - $\varphi(\varrho z)$ - dla próbek litych. Przyjęte w tych modelach uproszczenia ograniczają dokładność analiz do około $\pm 15\%$ w szczególnie korzystnych przypadkach.

Kolejne metody korekcji oparto na modelu Hutchins [3], w którym funkcję rozkładu wzbudzenia $\varphi(\varrho z)$ w cienkiej warstwie pierwiastka "i" zapisuje się w postaci:

$$\varphi_i / \varrho z / \overline{\varphi} = 1 + B_i \cdot \varrho z \quad (9)$$

gdzie: B_i - parametr, będący miarą dyfuzji elektronów w warstwie; co jest słuszne dla małych grubości ϱz , gdy natężenie promieniowania X z warstwy nie przekracza $10 \div 20\%$ natężenia z próbki litej. Prowadzi to do prostego układu równań nadającego się do ręcznych obliczeń.

Dla warstw dwuskładnikowych Djurič i Cerovič [54] otrzymali równania:

$$\frac{\frac{I_i^*}{I_i}}{\frac{I_j^*}{I_j}} = a \cdot \frac{C_i}{C_j} \quad (10)$$

$$C_i + C_j = 1 \quad (11)$$

gdzie: I_i^*, I_j^* - natężenia charakterystycznego promieniowania X odpowiednio pierwiastka "i" i pierwiastka "j" z warstwy

I_i^i, I_j^j - natężenia promieniowania X z litych wzorców pierwiastka "i" i pierwiastka "j"

C_i, C_j - stężenia wagowe pierwiastka "i" i "j" w warstwie.

Wartość stałej "a" we wzorze (10) określa się z pomiaru warstw czystych pierwiastków "i", "j" o różnych grubościach, osadzonych na identycznym jak warstwy badane podłożu.

Dužević i Bonefacič [55] rozszerzyli metodę Hutchins na warstwy wieloskładnikowe. W tych przypadkach, stężenia wagowe analizowanych pierwiastków w warstwie określa się drogą kolejnych przybliżeń.

Metody oparte na modelu Hutchins [3], ze względu na przyjęte w obliczeniach uproszczenia, ograniczone są do przypadków analizy warstw bardzo cienkich, o niezbyt różniących się liczbach atomowych składników.

Dalsze zwiększenie dokładności oraz zakresu stosowalności metod uzyskano w wyniku opracowania nowych wyrażeń analitycznych, stanowiących lepsze dopasowanie funkcji rozkładu wzbudzenia promieniowania X w cienkiej warstwie do danych doświadczalnych, głównie drogą bardziej

szczegółowego, rozpatrzenia zjawisk rozpraszania elektronów zachodzących na granicy warstwa-podłoże [56, 57, 58, 59]. Metody te pozwalają na osiągnięcie dokładności wyników analiz rzędu $\pm 10\%$ wartości mierzonej przy założeniu, że warstwy nie są zbyt grube oraz braku fluorescencji wtórnej od składników podłoża. Są jednak dość złożone (szczególnie metoda Reu-tera [59]) i wymagają stosowania maszyn cyfrowych do wykonania obliczeń.

W metodach Monte-Carlo [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66] modeluje się tor elektronów, dla założonej do otrzymania odpowiedniej dokładności obliczeń liczby elektronów. Położenia przestrzenne punktów rozproszenia elektronów określa się statystycznie przy wykorzystaniu liczb przypadkowych. W każdym punkcie rozproszenia wylicza się wartość energii elektronów i odpowiadający jej przekrój czynny na jonizację. W obliczeniach uwzględnia się zmianę takich parametrów, jak: liczba atomowa, liczba masowa, średni potencjał jonizacyjny atomu itp., w momencie przekraczania przez elektron granicy pomiędzy warstwą a podłożem. Na podstawie wyznaczonych wielkości określa się funkcje rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X w warstwie i wzorcu litym, pozwalające obliczyć szukane stężenia pierwiastków w warstwie drogą konstrukcji krzywych kalibracyjnych dla konkretnych warunków pomiarowych [60, 61] lub odpowiedniej procedury iteracyjnej [62, 64].

Dotychczas metody Monte-Carlo stosowano w przypadkach warstw dwu-, maksimum trzyskładnikowych, uzyskując dokładność rzędu 17-20% wartości mierzonej.

Można spodziewać się jednak dalszego wzrostu dokładności tych metod, szczególnie po wprowadzeniu poprawek na fluorescencję wtórną, co odnotowano ostatnio w metodzie Monte-Carlo do pomiaru grubości warstw dla przypadku fluorescencji przez składniki podłoża [67]. Wadą tej grupy metod jest konieczność stosowania dużych maszyn cyfrowych i bardzo długich czasów obliczeń, co uniemożliwia obecnie szersze ich stosowanie w obliczeniach laboratoryjnych.

W praktyce analitycznej szczególne znaczenie mają metody oparte na modelu korekcji Colby'ego [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. Umożliwiają one analizę warstw wieloskładnikowych, przy dobrej - w porównaniu z przedstawionymi wyżej metodami - dokładności wyników [75]. W metodzie Colby'ego [68, 69] szukane stężenia wagowe składników warstwy określane są z porównania eksperymentalnie wyznaczonych stosunków natężeń promieniowania X z warstwy badanej i z wzorców litych analizowanych pierwiastków, z analogicznym stosunkiem określanym teoretycznie w funkcji stężeń, drogą

rozważenia torów elektronów w cienkiej warstwie. Zgodnie z [68, 69] stosunek natężeń mierzonych można zapisać wzorem:

$$i \frac{I_i^*}{I_i} = C_i \cdot \frac{R_i^* \cdot \left(\int_{E_L}^{E_0} \frac{\Psi_i^i(E)}{S^*(E)} dE + \eta_s \cdot \int_{E_L}^{E_L} \frac{\Psi_i^i(E)}{S^*(E)} dE \right)}{R_i^i \cdot \int_{E_c}^{E_0} \frac{\Psi_i^i(E)}{S^i(E)} dE} \cdot \frac{f_i^*(\chi_i^*)}{f_i^i(\chi_i^i)} \quad (12)$$

gdzie: C_i - stężenie wagowe pierwiastka "i" w warstwie

R_i^* - czynnik wstecznego rozproszenia elektronów dla materiału warstwy

$\Psi_i^i(E)$ - przekrój czynny na wzbudzenie analizowanej linii promieniowania X pierwiastka "i" przez elektron o energii E

$S^*(E)$, $S^i(E)$ - zdolność spowalniania elektronów odpowiednio przez materiał warstwy i wzorca

η_s - współczynnik odbicia elektronów dla materiału podłoża

E_0 - początkowa energia elektronów

E_L - średnia energia elektronów przy podłożu

E_L' - średnia energia elektronów po dwukrotnym przejściu przez warstwę

$f_i^*(\chi_i^*)$, $f_i^i(\chi_i^i)$ - funkcje absorpcji odpowiednio dla próbki i dla wzorca.

Zależność (12) pozwala określić stężenie kolejnych pierwiastków w warstwie, pod warunkiem, że znana jest grubość masowa warstwy Q^*t . Dalsze modyfikacje metody Colby'ego, poprzez uwzględnienie wpływu fluorescencji wtórnej, wywołanej przez promieniowanie charakterystyczne składników warstwy [73], oraz bardziej szczegółowe rozpatrzenie zjawisk rozpraszania elektronów na granicy warstwa-podłoże [74], pozwoliły na poprawę dokładności wykonywanych analiz. Szacowana jest ona na ± 10 do 15% w przypadkach braku fluorescencji wtórnej od składników podłoża i ograniczonego zakresu grubości warstw. Opracowany w Instytucie Inżynierii Materiałowej program obliczeniowy na maszynę cyfrową JEC-6 umożliwił w dogodny sposób praktyczne wykorzystanie zmodyfikowanej metody korekcji Colby'ego [73].

Istotnym zagadnieniem stało się więc opracowanie bardziej dokładnej i uniwersalnej metody umożliwiającej badanie warstw o dowolnej praktycznie grubości i bardziej uniwersalnych zestawach składników warstw i podłoży.

Próbe taką podjęto w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej [76]. W nowo opracowanej metodzie uwzględniono wszystkie zjawiska fizyczne, powodujące emisję charakterystycznego promieniowania X oraz wyeliminowano uproszczenia występujące w dotychczasowych modelach korekcyjnych, osiągając znaczne zwiększenie dokładności analiz dla dowolnych praktycznie grubości warstw i zestawów składników warstw i podłoży.

4. NOWA METODA MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ CIENKICH WARSTW NA PODŁOŻACH

W cienkiej warstwie osadzonej na litym podłożu, charakterystyczne promieniowanie X emitowane jest, ogólnie biorąc, w wyniku dwóch procesów: emisji pierwotnej, wywołanej przez elektrony wzbudzające poruszające się w warstwie i emisji wtórnej, wywołanej przez widmo ciągłe oraz charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, pochodzące zarówno od składników warstwy, jak i podłoża. Emitowane z badanej warstwy w kierunku detektora natężenie promieniowania X pierwiastka "i" można więc zapisać:

$$I_{it}^X = (I_i^X + I_{ci}^X) \cdot f_{is}^X / \chi_i^X + I_{fi}^W + I_{fi}^D \quad (13)$$

gdzie: I_i^X - generowane w warstwie natężenie promieniowania pierwotnego (wzbudzonego przez elektrony)

I_{ci}^X - natężenie promieniowania X pierwiastka "i" generowane w warstwie w wyniku fluorescencji przez widmo ciągłe

I_{fi}^W - wychodzące z warstwy w kierunku detektora natężenie promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzone w wyniku fluorescencji przez promieniowanie charakterystyczne niektórych składników warstwy

I_{fi}^D - wychodzące z warstwy w kierunku detektora natężenie promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzone w wyniku fluorescencji przez promieniowanie charakterystyczne niektórych składników podłoża

$f_{is}^X (\chi_i^X)$ - funkcja absorpcji promieniowania X pierwiastka "i" generowanego przez elektrony i widmo ciągłe w cienkiej warstwie. Uwzględnia absorpcję promieniowania na drodze od miejsca wzbudzenia do miejsca opuszczenia warstwy w kierunku detektora.

Oznaczając przez I_{is}^X wychodzące z warstwy w kierunku detektora natężenie promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzone przez elektrony i widmo ciągłe, czyli:

$$I_{is}^X = (I_i^X + I_{ci}^X) \cdot f_{is}^X / \chi_i^X \quad (14)$$

otrzymamy ostatecznie:

$$I_{it}^X = I_{is}^X + I_{fi}^W + I_{fi}^D \quad (15)$$

W przypadku litego wzorca czystego pierwiastka "i" charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie generowane jest jedynie przez elektrony i widmo ciągłe promieniowania X. Teoretycznie obliczoną wartość natężenia emitowanego z wzorca w kierunku detektora można więc zapisać:

$$I_{is}^i = (I_i^i + I_{ci}^i) \cdot f_i^i / \chi_i^i \quad (16)$$

gdzie: I_i^i - natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" generowane we wzorcu przez elektrony
 I_{ci}^i - natężenie promieniowania X pierwiastka "i" generowane we wzorcu przez widmo ciągłe
 $f_i^i(\chi_i^i)$ - funkcja absorpcji promieniowania X we wzorcu

Przyrównując obliczony teoretycznie stosunek natężeń emitowanych w kierunku detektora z warstwy i z wzorca litego pierwiastka "i" do stosunku natężeń mierzonych bezpośrednio na aparacie otrzymamy:

$$\frac{I_{mi}^X}{I_{mi}^i} = \frac{I_{is}^X + I_{fi}^W + I_{fi}^D}{I_{is}^i} \quad (17)$$

gdzie: I_{mi}^X - zmierzone na aparacie natężenie promieniowania X pierwiastka "i" wychodzące z warstwy
 I_{mi}^i - zmierzone na aparacie natężenie promieniowania X pierwiastka "i" wychodzące z wzorca

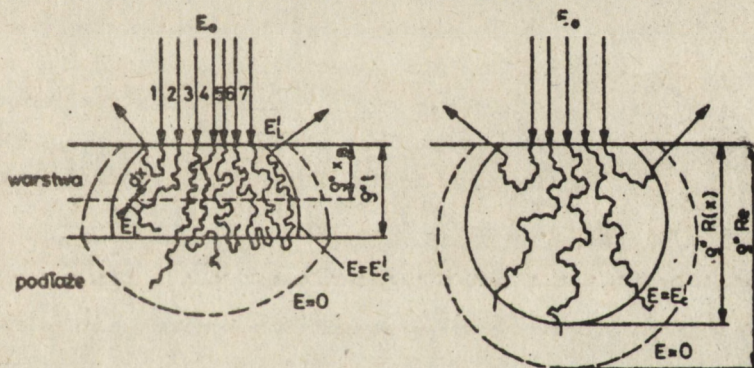
Ze względu na fakt, że natężenia obliczone I_{is}^X , I_{fi}^W , I_{fi}^D są funkcjami stężenia C_i pierwiastka "i" w warstwie, szukaną wartość stężenia C_i można określić z zależności (17) drogą kolejnych przybliżeń. Wyznamy kolejno wartości poszczególnych natężeń składowych.

4.1. Natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzone w warstwie przez elektrony

Dla wyznaczenia wartości natężenia charakterystycznego promieniowania X wzbudzonego przez elektrony w warstwie, niezbędne jest określenie torów, jakie przebywają te elektrony w warstwie. Bombardujące próbkę elektrony o początkowej energii E_0 , wnikając w głąb materiału, ulegają

rozproszeniom na atomach próbki, w wyniku których tracą energię oraz zmieniają kierunek ruchu w materiale. Na skutek rozproszeń elektrony poruszają się w materiale po torach łamanych, które ogólnie, w przypadku cienkiej warstwy o grubości $Q^{\text{X}}t$ osadzonej na litym podłożu, można podzielić na siedem grup, oznaczonych na schemacie (rys. 4) cyframi:

- 1 - elektrony ulegające rozproszeniu wstecznemu w przypowierzchniowej części warstwy i opuszczające warstwę nie dochodząc do podłoża, jako tzw. elektrony odbite
- 2 - elektrony zaabsorbowane w warstwie przed osiągnięciem podłoża
- 3 - elektrony pochłonięte w podłożu po przejściu przez warstwę badaną o grubości $Q^{\text{X}}t$
- 4 - elektrony odbite od podłoża, które na skutek odbicia od warstwy zostają skierowane do podłoża i zaabsorbowane w podłożu
- 5 - elektrony odbite od podłoża i pochłonięte w warstwie
- 6 - elektrony odbite od podłoża, ulegające odbiciu od warstwy, a następnie wtórnemu odbiciu od podłoża i pochłonięte w warstwie lub opuszczające ją z energiami niższymi od krytycznej energii wzbudzenia
- 7 - elektrony odbite od podłoża i opuszczające warstwę od strony powierzchni z energiami wyższymi od krytycznej energii wzbudzenia



Rys. 4. Strefy wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" w warstwie i próbce litej, oraz schematyczne tory elektronów w cienkiej warstwie

$Q^{\text{X}}t$ - grubość masowa warstwy

$Q^{\text{X}}x_B$ - głębokość ograniczająca obszar emisji elektronów odbitych

$Q^{\text{X}}R(x)$ - krytyczny zasięg elektronów dla materiału warstwy

$Q^{\text{X}}R_e$ - głębokość penetracji elektronów dla materiału warstwy

Całkowite natężenie charakterystycznego promieniowania X analizowanego pierwiastka "i" - I_i^{X} , wzbudzone w warstwie o grubości $Q^{\text{X}}t$ przez wszystkie wymienione wyżej frakcje elektronów, można obliczyć dzieląc je na dwie grupy. Do grupy pierwszej zaliczymy elektrony poruszające się po torach 1 i 2 oraz wszystkie pozostałe elektrony poruszające się przez warstwę w kierunku od powierzchni do podłoża po pozostałych torach

(rys. 4). Do grupy drugiej - elektrony odbite od podłoża i poruszające się w kierunku powierzchni po torach 4, 5, 6 i 7. Oznaczając przez I_{11}^{X} natężenie promieniowania X wzbudzone przez pierwszą grupę elektronów, natomiast przez I_{12}^{X} natężenie wzbudzone przez grupę drugą, otrzymamy:

$$I_1^{X} = I_{11}^{X} + I_{12}^{X} \quad (18)$$

W celu wyznaczenia natężenia I_{11}^{X} wygodnie jest wprowadzić pojęcie „zmodyfikowanej próbki litej”. Jest to teoretycznie pomyślana próbka lita z materiału identycznego jak badana warstwa, w której rozpraszanie wsteczne elektronów zachodzi jedynie do głębokości odpowiadającej grubości badanej warstwy Q^{Xt} lub głębokości emisji elektronów odbitych $Q^{X} x_B$ w przypadku warstw grubszych od tej głębokości.

Szukane stężenie I_{11}^{X} można teraz określić jako różnicę pomiędzy natężeniem I_1^{XZ} generowanym przez elektrony w zmodyfikowanej próbce litej, a natężeniem I_1^{Xt} wzbudzonym przez elektrony w próbce zmodyfikowanej poniżej głębokości odpowiadającej grubości analizowanej warstwy:

$$I_{11}^{X} = I_1^{XZ} - I_1^{Xt} \quad (19)$$

Taki sposób obliczeń pozwala uwzględnić natężenie wzbudzone w warstwie przez elektrony zaabsorbowane w niej przed osiągnięciem podłoża, oraz wpływ zmiany liczby elektronów odbitych w funkcji grubości warstwy, czego, brak w innych metodach mikroanalizy cienkich warstw [68-74].

Przyjmując, że na próbkę pada n_0 elektronów o energii E_0 , a krytyczna energia wzbudzenia analizowanej linii promieniowania rentgenowskiego danego pierwiastka wynosi E_C^i , natężenie promieniowania wzbudzonego przez elektrony w zmodyfikowanej próbce litej można zapisać następująco:

$$I_1^{XZ} = \frac{N_0 \cdot C_i \cdot n_0 \cdot R_1^X / Q^{Xt}}{A_i} \cdot \int_{E_C^i}^{E_0} \frac{\psi_1 / E}{S^X / E} dE \quad (20)$$

gdzie: $R_1^X(Q^{Xt})$ - jest czynnikiem wstecznego rozproszenia elektronów dla zmodyfikowanej próbki litej

n_0 - liczba elektronów o energii E_0 (padająca na próbkę)

C_i - stężenie analizowanego pierwiastka w warstwie

N_0 - liczba Avogadro

A_i - liczba masowa analizowanego pierwiastka "i"

E_C^i - krytyczna energia wzbudzenia analizowanej linii promieniowania X

ψ_1 - przekrój czynny na wzbudzenie analizowanej linii

S^X - zdolność spowalniania elektronów przez badany materiał.

Czynnik wstecznego rozproszenia $R_1^X(Q^{Xt})$ w niniejszym ujęciu jest równy czynnikowi wstecznego rozpraszania elektronów dla cienkiej warstwy, identycznej pod względem składu chemicznego i grubości z warstwą badaną ale bez podłoża.

W dotychczasowych modelach korekcji przyjmowano dla uproszczenia, że czynnik wstecznego rozpraszania elektronów dla cienkich warstw jest równy czynnikowi rozproszenia dla próbki litej z identycznego materiału. Jednakże w cienkich warstwach liczba elektronów rozproszonych wstecznie, przed dojściem do podłoża, i opuszczających warstwę jako elektrony odbite jest mniejsza niż liczba elektronów odbitych od próbki litej, co powoduje, że czynnik wstecznego rozproszenia $R^*(Q^*t)$ dla cienkiej warstwy ma wartość wyższą od wartości analogicznego czynnika dla litego materiału. Założenie stałości czynnika wstecznego rozproszenia elektronów niezależnie od grubości warstwy wprowadza znaczny błąd, tym większy im cieńsza warstwa (w skrajnych przypadkach bardzo cienkich warstw, składających się z pierwiastków o wysokiej liczbie atomowej, wartość czynnika R dla próbki litej może być o około 60% niższa od rzeczywistej wartości tego czynnika dla warstwy).

Zgodnie z definicją czynnika wstecznego rozproszenia elektronów [77], jego wartość jest funkcją liczby elektronów odbitych oraz ich rozkładu energetycznego. Wobec tego do wyznaczenia czynnika $R_i^*(Q^*t)$ niezbędna jest znajomość zmian liczby elektronów odbitych w funkcji grubości i składu chemicznego warstwy.

Cosslett i Thomas [78, 79], badając zjawisko rozpraszania wstecznego elektronów w cienkich foliach wykazali, że liczba elektronów odbitych rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy, osiągając asymptotycznie wartość odpowiadającą liczbie elektronów odbitych od materiału litego przy grubości warstwy równej $0,2 \pm 0,3$ głębokości penetracji elektronów R_e w badanym materiale (rys. 5).

Grubość warstwy, przy której współczynnik odbicia elektronów $\eta^*(Q^*z)$ osiąga wartość asymptotyczną, równą współczynnikowi odbicia dla materiału litego η^* , określa głębokość ograniczającą obszar emisji elektronów odbitych Q^*X_B .

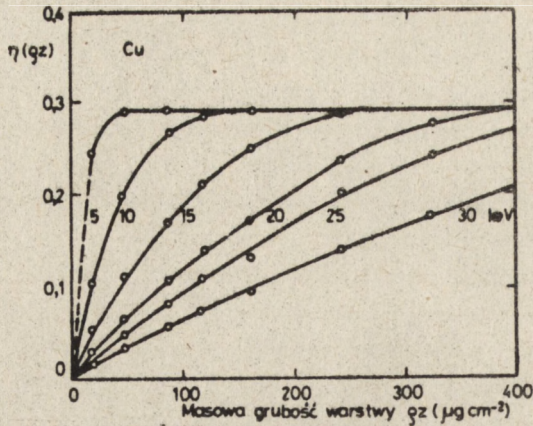
W pracy [76] głębokość Q^*X_B wyznaczono jako funkcję średniej liczby atomowej Z^* i średniej liczby masowej A^* próbki oraz energii początkowej elektronów E_0 , drogą optymalnego dopasowania do danych doświadczalnych Cossletta i Thomas [78, 79]:

$$Q^*X_B = /0,3332 - 8 \cdot 10^{-4} \cdot Z^*/ \cdot Q^*R_e \quad (21)$$

gdzie: Q^*R_e jest głębokością penetracji elektronów, określoną zależnością Kanaya i Okayama [80]:

$$Q^*R_e = 2,76 \cdot 10^{-7} \frac{A^* \cdot E_0^{5/3}}{/Z^*/} \cdot \frac{/1 + 0,978 \cdot 10^{-3} \cdot E_0^{5/3}/}{/1 + 1,957 \cdot 10^{-3} \cdot E_0^{4/3}/} \quad (22)$$

Wartość współczynnika odbicia elektronów dla próbki litej η^* można określić z zależności Reutera [59], która jest obecnie powszechnie stosowana w mikroanalizie rentgenowskiej.



Rys. 5. Współczynnik odbicia elektronów $\eta(qz)$ dla cienkich warstw Cu w funkcji grubości qz i energii początkowej elektronów E_0 wg [78]

$$\eta^* = -0,0254 + 0,016 \cdot Z^* - 0,000186 \cdot /Z^*/^2 + 8,3 \cdot 10^{-7} /Z^*/^3 \quad (23)$$

W przypadku próbek cienkowarstwowych wartość współczynnika odbicia elektronów $\eta^*(q^*t)$ określono w pracy [76] drogą optymalnego dopasowania do danych doświadczalnych Cossletta i Thomas [78, 79]:

$$\eta^* / q^*t / = \eta^* \quad \text{gdy} \quad q^*t \gg q^*x_B \quad (24a)$$

oraz

$$\begin{aligned} \frac{\eta^* / q^*t /}{\eta^*} = & /6,57095 - 0,00830 \cdot Z^* / \cdot \frac{q^*t}{q^*R_e} - /16,65402 - \\ & - 0,14250 \cdot Z^* / \cdot \frac{q^*t}{q^*R_e} /^2 + /18,76295 - 0,36798 \cdot Z^* / \cdot \frac{q^*t}{q^*R_e} /^3 \end{aligned} \quad (24b)$$

$$\text{gdy } q^*t < q^*x_B$$

Na podstawie powyższej zależności można wyznaczyć wartość czynnika wstecznego rozproszenia elektronów dla „zmodyfikowanej próbki litej” $R_i^*(q^*t)$, liczbowo równy czynnikowi rozproszenia dla cienkiej warstwy pozbawionej podłoża. Czynniki ten zmienia się w funkcji $\eta^*(q^*t)$ w zakresie od 1 gdy $q^*t = 0$ do wartości odpowiadającej czynnikowi rozproszenia dla próbki litej z identycznego jak warstwa materiału R_i^* , gdy $q^*t \gg q^*x_B$.

W pracy [76] dla określenia czynnika $R_1^*(Q^{*t})$ proponuje się przyjęcie zależności:

$$R_1^*/Q^{*t} = R_1^* + /1 - R_1^*/ \cdot /1 - \frac{\eta^*/Q^{*t}}{\eta^*} / \quad (25)$$

Czynnik wstecznego rozproszenia elektronów dla próbki litej R_1^* można określić przy użyciu wzoru doświadczalnego Duncumba [81]. Podstawiając zależność (25) do wzoru (20) można wyznaczyć natężenie I_1^{*t} . Całkę w wyrażeniu (20) należy określać metodą Philiberta - Tixiera [82], uwzględniając zmiany przekroju czynnego na jonizację atomów w funkcji energii elektronów, co ma znaczny wpływ na dokładność uzyskiwanych wyników.

Z kolei natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" - I_1^{*t} wzbudzone przez elektrony poruszające się w zmodyfikowanej próbce litej pomiędzy głębokością, odpowiadającą grubości analizowanej warstwy Q^{*t} , a głębokością krytyczną $Q^{*R}(x)$, przy której energia elektronów jest równa krytycznej energii wzbudzenia analizowanej linii promieniowania X - E_C^i , można przedstawić w postaci:

$$I_1^{*t} = \frac{N_o \cdot C_i \cdot n_o^t}{A_i} \cdot \int_{E_C^i}^{E_L} \frac{\Psi_i / E /}{S^*/E /} dE \quad (26)$$

W powyższym wyrażeniu n_o^t jest liczbą elektronów osiągających głębokość Q^{*t} w próbce, a E_L jest średnią energią tych elektronów.

Liczba elektronów n_o^t przechodząca przez warstwę o grubości Q^{*t} zależy od rodzaju materiału warstwy (od zdolności absorbowania i rozpraszania elektronów przez warstwę) oraz od warunków analizy, tj. od napięcia przyspieszającego i prądu wiązki elektronów. Zależność ta była badana przez wielu autorów [78, 83, 84, 85]. Stwierdzono, że dla danego materiału stosunek liczby elektronów po przejściu przez warstwę o grubości Q^{*t} do liczby elektronów padających na warstwę n_o^t/n_o , jest początkowo liniową funkcją grubości po czym, w miarę wzrostu grubości warstwy, zależność ta staje się wykładnicza.

Dla liniowego zakresu zmian stosunku n_o^t/n_o w funkcji grubości warstwy Q^{*t} odpowiednią zależność podaje Reuter [59]:

$$\frac{n_o^t}{n_o} = 1 - 4 \cdot 10^5 \cdot \frac{Z^{*0,5} \cdot Q^{*t}}{E_o^{1,7}} \quad \text{gd}y \quad Q^{*t} \leq Q^{*t}_1 \quad (27a)$$

Zakres zmian wykładniczych natomiast, opisuje zależność Lenarda [86] w postaci:

$$\frac{n_o^t}{n_o} = \exp / - \sigma \cdot \varphi^{*t} / \quad \text{gdy} \quad \varphi^{*t} > \varphi^{*t_1} \quad (27b)$$

gdzie: $\sigma = \frac{4,5 \cdot 10^6}{E_o^{1,65}}$ jest współczynnikiem Lenarda określającym zdolność absorpcji elektronów przez materiał.

Grubość φ^{*t_1} wyznacza się przez przyrównanie wzorów (27a) i (27b).

Średnią wartość energii elektronów E_L po przejściu przez warstwę o grubości φ^{*t} określa zależność Kanaya i Ono [87] wykazująca bardzo dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi wielu autorów dla szerokiego zakresu liczb atomowych i energii elektronów:

$$E_L = E_o \cdot / 1 - \frac{\varphi^{*t}}{\varphi^{*R_e}} /^{1 + n} \quad (28)$$

gdzie: $n = 1 + 2 \exp (-\xi + 2 \cdot 10^{-\xi})$

$$S = \lg (7,079517 \cdot (Z^*)^{-1/6} \cdot E_o)$$

Natężenie I_{i2}^{*x} wzbudzone w warstwie przez elektrony odbite od podłoża i poruszające się w kierunku powierzchni próbki po torach oznaczonych na rys. 4 cyframi 4, 5 i 7 określa zależność:

$$I_{i2}^{*x} = C_1 \cdot \frac{N_o \cdot n^x \cdot R_{i2}^{*x} / \varphi^{*t}}{A_1} \cdot \int_{E_x}^{E_L} \frac{\Psi^i(E)}{S^{*x}(E)} dE \quad (29)$$

gdzie: n^x - liczba elektronów poruszających się, po odbiciu od podłoża, w kierunku powierzchni

$R_{i2}^{*x}(\varphi^{*t})$ - czynnik wstęcznego rozproszenia dla tych elektronów

W powyższym wyrażeniu przyjęto, że średnia energia elektronów odbitych od podłoża i wchodzących ponownie do warstwy wynosi E_L (górną granicę całki). W rzeczywistości energia ta jest nieco mniejsza od E_L , jednak ze względu na to, że przekrój czynny na wzbudzenie promieniowania rentgenowskiego $\Psi^i(E)$ oraz zdolność spowalniania elektronów $S^{*x}(E)$ są wolno zmieniającymi się funkcjami energii, wartość całki praktycznie w bardzo niewielkim stopniu zależy od wartości energii E w przedziale $E_x < E < E_L$. Z tego względu dla uproszczenia obliczeń jest dopuszczalne przyjęcie górnej granicy całki jako równej E_L .

Rozpatrując natężenie promieniowania rentgenowskiego wzbudzone w warstwie przez elektrony odbite od podłoża można by jeszcze uwzględnić natężenie generowane przez elektrony, które po odbiciu od podłoża ulegają odbiciu od warstwy, a następnie wtórnemu odbiciu od podłoża, czyli poruszające się po torze 6 (rys. 4), jednakże czynnik ten jest wielokrotnie mniejszy od pozostałych i można go pominąć w obliczeniach.

W wyrażeniu (29) energia E_x ogranicza obszar emisji promieniowania X wzbudzonego w warstwie przez elektrony odbite od podłoża.

W przypadku gdy badana warstwa jest na tyle cienka, że elektrony odbite od podłoża, poruszające się zgodnie z torem 7 (rys. 4), opuszczają ją z energią E'_L , która ma wartość większą od krytycznej energii wzbudzenia E_c , wówczas energia E_x będzie równa energii E'_L . Natomiast w pozostałych przypadkach, tj. gdy elektrony po odbiciu od podłoża opuszczają warstwę z energią E'_L niższą od energii E_c , lub też zostaną całkowicie zaabsorbowane w warstwie, wartość energii E_x będzie równa E_c , czyli:

$$E_x = E_c \quad \text{gdy} \quad E'_L \leq E_c \quad (30a)$$

$$E_x = E'_L \quad \text{gdy} \quad E'_L > E_c \quad (30b)$$

Srednią wartość energii elektronów opuszczających warstwę po odbiciu od podłoża E'_L można określić również według Kanaya i Ono [87] uwzględniając, że odpowiada ona energii elektronów po dwukrotnym przejściu (w dół i w górę) przez warstwę o grubości Q^{*t} .

Liczbę elektronów odbitych od podłoża n^x wyraża zależność:

$$n^x = n_o^t \cdot \eta_s \quad (31)$$

gdzie: n_o^t - liczba elektronów padających na podłoże po przejściu przez warstwę o grubości Q^{*t}

η_s - współczynnik odbicia elektronów od podłoża

Należy zwrócić uwagę, że wraz ze zmianą grubości masowej Q^{*t} zmienia się kąt rozproszenia elektronów wzbudzających, wskutek czego wnikają one w podłoże pod pewnym kątem ν w stosunku do normalnej do powierzchni, co ma wpływ na wartość współczynnika η_s . Zależność tą ujmuje ilościowo wyrażenie podane przez Kanaya i Ono [87] w postaci:

$$\eta_s = \eta_s^p \cdot \exp [A_o \cdot |1 - \cos \nu|] \quad (32)$$

dające dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi [88, 89], gdzie:

$$A_0 = \frac{\gamma \cdot \gamma_c}{1 - \gamma_c}, \quad \gamma = 0,187 \cdot Z^P / 2^{2/3}, \quad \gamma_c = \frac{1 + 2 \cdot \gamma - 0,21 \cdot \gamma^2}{2 \cdot /1 + \gamma /^2}$$

Z^P jest średnią liczbą atomową podłoża, natomiast η_s^P jest współczynnikiem odbicia elektronów od podłoża dla prostopadle padającej wiązki elektronów. Współczynnik ten można określić z zależności Reutera (wzór (23)).

W warstwach o większej grubości od głębokości dyfuzji elektronów $Q^* x_D$, jak wykazały badania Cossletta i Thomas [85], najbardziej prawdopodobny kąt rozproszenia elektronów \checkmark ma wartość stałą (równą 38°) niezależnie od rodzaju materiału. Natomiast w warstwach cieńszych kąt ten zmienia się zgodnie z zależnością:

$$\checkmark = 1,2 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{\frac{Z^*}{E_0}^{3/2} \cdot \frac{Q^* t}{A^*}} \quad (33)$$

Głębokość dyfuzji według Cossletta i Thomas [85] wynosi:

$$Q^* x_D = 1,2 \cdot \frac{Q^* R_e}{Z^* + 8} \quad (34)$$

gdzie: $Q^* R_e$ jest głębokością penetracji elektronów o energii E_0 dla materiału warstwy (wzór (22)).

Z powyższych zależności wynika, że współczynnik η_s rośnie wraz ze wzrostem grubości warstwy w wyniku wzrostu średniego kąta \checkmark wnikania elektronów w podłoże, aż do grubości warstwy odpowiadającej głębokości całkowitej dyfuzji elektronów.

Wzrost η_s w funkcji grubości warstwy może dochodzić do 50% w przypadku niskiej liczby atomowej podłoża.

W celu wyznaczenia wartości czynnika rozproszenia wstecznego $R_{12}^*(Q^* t)$, dla elektronów wnikających do warstwy po "odbiciu" od podłoża, można się posłużyć analogiczną do wyrażenia (26) zależnością:

$$R_{12}^* / Q^* t = R_{12}^* + /1 - R_{12}^* / \cdot \left[1 - \frac{\eta_{s2}^* / Q^* t}{\eta^*} \right] \quad (35)$$

gdzie: R_{12}^* jest czynnikiem wstecznego rozproszenia elektronów o energii E_L od próbki litej z identycznego materiału jak badana warstwa, natomiast $\eta_{s2}^*(Q^* t)$ jest współczynnikiem odbicia elektronów o energii E_L od warstwy o grubości $Q^* t$.

Czynnik R_2^* można wyznaczyć ze wzoru doświadczalnego Duncumba [81], podstawiając w miejsce energii E_0 energię E_L . Natomiast stosunek $\eta_2^*(\varphi^{*t})/\eta^*$ można obliczyć z zależności (24), przy czym w miejsce głębokości φ^{*x_B} należy podstawić wartość $\varphi^{*x_{B2}}$ określającą głębokość obszaru emisji elektronów odbitych dla przypadku gdy energia elektronów padających wynosi E_L :

$$\varphi^{*x_{B2}} = /0,3332 - 8 \cdot 10^{-4} Z^M/ \cdot \varphi^{*R_{02}} \quad (36)$$

gdzie: $\varphi^{*R_{e2}}$ jest głębokością penetracji elektronów o energii E_L w materiale warstwy.

Ostatecznie, całkowite natężenie I_1^* charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "I" generowanego przez elektrony w warstwie o grubości φ^{*t} otrzymamy podstawiając zależności (20), (26) i (29) do wzoru (18). Natężenie to wynosi:

$$I_1^* = C_1 \cdot \frac{N_0 \cdot n_0}{A_1} \cdot \left[R_1^*(\varphi^{*t}) \cdot \int_{E_C^1}^{E_0} \frac{\psi^1/E/}{S^M/E/} dE - \frac{n_0^t}{n_0} \cdot \int_{E_C^1}^{E_L} \frac{\psi^1/E/}{S^M/E/} dE + \frac{n_0^t}{n_0} \cdot \eta_s \cdot R_{12}^M / \varphi^{*t} / \cdot \int_{E_x}^{E_L} \frac{\psi^1/E/}{S^M/E/} dE \right] \quad (37)$$

4.2. Natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "I" wzbudzone przez elektrony we wzorcu litym

Rozważając w analogiczny sposób tory elektronów w litym wzorcu badanego pierwiastka "I" (rys. 4), można natężenie promieniowania X wzbudzone przez te elektrony zapisać w postaci:

$$I_1^1 = \frac{N_0 \cdot n_0 \cdot R_1^1}{A_1} \cdot \int_{E_C^1}^{E_0} \frac{\psi^1/E/}{S^1/E/} dE \quad (38)$$

gdzie R_1^1 jest czynnikiem wstecznego rozproszenia elektronów dla pierwiastka "I" a $S^1(E)$ zdolnością spowalniania elektronów przez materiał wzorca.

4.3. Poprawka na absorpcję w warstwie

Mierzone natężenie promieniowania X pierwiastka "I" z warstwy jest mniejsze od natężenia wzbudzonego z powodu absorpcji w warstwie oraz ze względu na fakt, że do detektora dochodzi tylko część rozchodzącego

się izotopowo we wszystkich kierunkach promieniowania. Oznaczając przez $d \Omega$ kąt bryłowy, w zakresie którego wychodzące z próbki promieniowanie pada na kryształ analizujący, a przez $f_1^x(\chi_i^x)$ funkcję absorpcji, określoną stosunkiem natężenia promieniowania X wychodzącego z warstwy pod kątem odbioru Θ zależnym od konstrukcji spektrometru, do natężenia promieniowania, które opuściłoby warstwę badaną w przypadku braku absorpcji, można natężenie dochodzącego do detektora promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego przez elektrony w warstwie zapisać:

$$I_1^x = \frac{d \Omega}{4 \pi} \cdot I_1^x \cdot f_1^x / \chi_i^x / \quad (39)$$

W powyższej zależności I_1^x jest natężeniem promieniowania X, generowanym w badanej warstwie przez elektrony - wzór (37), natomiast χ_i^x , czynnikiem absorpcji wyrażonym zależnością:

$$\chi_i^x = \mu_{ix}^x \cdot \operatorname{cosec} \Theta \quad (40)$$

gdzie μ_{ix}^x jest masowym współczynnikiem absorpcji linii X charakterystycznego promieniowania pierwiastka "i" przez materiał warstwy. Wartość masowego współczynnika absorpcji dla materiału warstwy określa się zależnością:

$$\mu_{ix}^x = \sum_{j=1}^n c_j \cdot \mu_{ix}^j \quad (41)$$

Wprowadzając funkcję $\varphi_i^x(\varrho^x z)$, opisującą rozkład emisji analizowanej linii charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i", wzbudzonego przez elektrony w warstwie o grubości $\varrho^x t$ osadzonej na podłożu o średniej liczbie atomowej Z^p , w funkcji odległości od powierzchni warstwy $\varrho^x z$, można natężenie padającego na kryształ dyfrakcyjny pierwotnego promieniowania X z warstwy zapisać w postaci:

$$I_1^x = \frac{d \Omega}{4 \pi} \cdot c_i \cdot \int_0^{\varrho^x t} \varphi_i^x / \varrho^x z / \cdot \exp / -\chi_i^x \cdot \varrho^x z / \cdot d / \varrho^x z / \quad (42)$$

Korzystając z powyższych zależności, można funkcję absorpcji $f_1^x(\chi_i^x)$ dla cienkiej warstwy o grubości $\varrho^x t$, przedstawić jako:

$$f_1^x / \chi_i^x / = \frac{\int_0^{\varrho^x t} \varphi_i^x / \varrho^x z / \cdot \exp / -\chi_i^x \cdot \varrho^x z / \cdot d / \varrho^x z /}{\int_0^{\varrho^x t} \varphi_i^x / \varrho^x z / \cdot d / \varrho^x z /} = \frac{F_1^x / \chi_i^x /}{F_1^x / 0 /} \quad (43)$$

Poprawka na absorpcję w cienkiej warstwie o grubości $\varrho^* t$, określona funkcją absorpcji $f_i^*(\chi_i^*)$ - wzór (43), różni się od analogicznej poprawki dla próbki litej. Wynika to z różnic w funkcjach rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" w warstwie i w próbce litej, spowodowanych wpływem podłoża i grubości warstwy na rozkład elektronów wzbudzających w warstwie.

Funkcja rozkładu emisji $\varphi_i^*(\varrho^* z)$ dla cienkiej warstwy przyjmuje, zgodnie z pracą [76] postać:

$$\varphi_1^* / \varrho^* z / = \frac{N_0}{A_1} \cdot \psi^1 / E / \cdot \left[1 - 4 \cdot 10^5 \cdot / z^* /^{0,5} \cdot \frac{\varrho^* z}{E_0^{1,7}} \right] \cdot$$

$$\cdot \left[R_{\infty} - / R_{\infty} - R_0^* / \cdot \exp / - k^* \cdot \varrho^* z / \right] \quad \text{gdy } \varrho^* z \ll \varrho^* t_1 \quad (44a)$$

oraz

$$\varphi_1^* / \varrho^* z / = \frac{N_0}{A_1} \cdot \psi^1 / E / \cdot \exp / - \delta \cdot \varrho^* z / \cdot$$

$$\cdot \left[R_{\infty} - / R_{\infty} - R_0^* / \cdot \exp / - k^* \cdot \varrho^* z / \right] \quad \text{gdy } \varrho^* z > \varrho^* t_1 \quad (44b)$$

W powyższych wyrażeniach przyjęto, że $R_{\infty} = 3$, co jest zgodne z danymi doświadczalnymi rozkładu kąтового elektronów przy głębokości całkowitego rozproszenia [59, 85], natomiast wartości funkcji R_0^* , przy powierzchni warstwy badanej, można z dobrą zgodnością z danymi doświadczalnymi, wyznaczyć z zależności Love i współautorów [88], wprowadzając efektywny współczynnik odbicia elektronów od warstwy o grubości $\varrho^* t$ - η_e , uwzględniający wpływ podłoża na ilość elektronów odbitych od warstwy:

$$R_0^* = 1 + \frac{\eta_e}{1 + \eta_e} \cdot \left[I / U_1 / + G / U_1 / \cdot \ln / 1 + \eta_e / \right] \quad (45)$$

gdzie:

$$I / U_1 / = 3,43378 - \frac{10,78720}{U_1} + \frac{10,97628}{U_1^2} - \frac{3,62286}{U_1^3}$$

$$G / U_1 / = - 0,59299 + \frac{21,55329}{U_1} - \frac{30,55248}{U_1^2} + \frac{9,59218}{U_1^3}$$

$$U_1 = E_0 / E_c^1$$

Dla wyznaczenia wartości efektywnego współczynnika odbicia elektronów η_e przyjęto zależność [76]:

$$\eta_e = \eta^* / \varrho^{*t} + \frac{n_0^t}{n_0} \cdot \eta_s \cdot \left[1 - \frac{\eta^* / \varrho^{*t}}{\eta^*} \right] \quad (46)$$

która najprecyzyjniej z dotychczas stosowanych metod [58, 59] uwzględnia wpływ grubości warstwy i rodzaju podłoża na liczbę elektronów odbitych od warstwy.

Parametr k^* , występujący we wzorze (44) wyznaczył Reuter [59] opierając się na danych eksperymentalnych Cossletta i Thomas [78, 85], dotyczących kąтового rozkładu elektronów przechodzących przez cienkie folie:

$$k^* = 6,27 \cdot 10^5 \cdot \frac{Z^{*3/2}}{E_0 \cdot A^*} \quad (47)$$

Ostatecznie w ogólnym przypadku, gdy grubość badanej warstwy ϱ^{*t} jest większa od ϱ^{*t_1} , funkcja $F_1^*(\chi_1^*)$, opisana całką w liczniku wyrażenia (43), przyjmuje zgodnie z zależnością (44) postać:

$$\begin{aligned} F_1^* / \chi_1^* &= \frac{N_0}{A_1} \cdot \int_0^{\varrho^{*t}} \psi^{1/E} \cdot \left[1 - 4 \cdot 10^5 \cdot Z^{*0,5} \cdot \frac{\varrho^{*z}}{E_0^{1,7}} \right] \cdot \\ &\cdot [R_{\infty} - R_{\infty} - R_0^* \cdot \exp(-k^* \cdot \varrho^{*z})] \cdot \exp(-\chi_1^* \cdot \varrho^{*z}) \cdot d\varrho^{*z} + \\ &+ \frac{N_0}{A_1} \cdot \int_{\varrho^{*t_1}}^{\varrho^{*t}} \psi^{1/E} \cdot [R_{\infty} - R_{\infty} - R_0^* \cdot \exp(-k^* \cdot \varrho^{*z})] \cdot \\ &\cdot \exp(-\phi \cdot \varrho^{*z}) \cdot \exp(-\chi_1^* \cdot \varrho^{*z}) \cdot d\varrho^{*z} \end{aligned} \quad (48)$$

Po rozwiązaniu całek otrzymuje się:

$$\begin{aligned} \frac{F_1^* / \chi_1^*}{\frac{N_0}{A_1} \cdot \psi^{1/E}} &= \frac{R_{\infty}}{\chi_1^*} \cdot \left[1 - \exp(-\chi_1^* \cdot \varrho^{*t_1}) \right] - \frac{R_{\infty} - R_0^*}{k^* + \chi_1^*} \cdot \\ &\cdot \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{k^* + \chi_1^*} \cdot \varrho^{*t_1} \right] \right\} - 4 \cdot 10^5 \cdot Z^{*0,5} \cdot \frac{R_{\infty}}{|\chi_1^*|^2 \cdot E_0^{1,7}} \cdot \\ &\cdot \left[1 - \frac{1}{\chi_1^* \cdot \varrho^{*t_1} + 1} \cdot \exp(-\chi_1^* \cdot \varrho^{*t_1}) \right] + 4 \cdot 10^5 \cdot Z^{*0,5} \cdot \\ &\cdot \frac{R_{\infty} - R_0^*}{|k^* + \chi_1^*|^2 \cdot E_0^{1,7}} \cdot \left\{ 1 - \left[\frac{1}{k^* + \chi_1^*} \cdot \varrho^{*t_1} + 1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned}
 & \cdot \exp \left[-/k^M + \chi_1^M / \cdot \varphi^M t_1 \right] \left. + \frac{R_\infty - R_0^M}{\delta + k^M + \chi_1^M} \cdot \right. \\
 & \cdot \left\{ \exp \left[-/ \delta + k^M + \chi_1^M / \cdot \varphi^M t \right] - \exp \left[-/ \delta + k^M + \chi_1^M / \cdot \varphi^M t_1 \right] \right\} + \\
 & + \frac{R_\infty}{\delta + \chi_1^M} \cdot \left\{ \exp \left[-/ \delta + \chi_1^M / \cdot \varphi^M t \right] - \exp \left[-/ \delta + \chi_1^M / \cdot \varphi^M t_1 \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (49)$$

Wartość funkcji $F_1^M(0)$ można otrzymać podstawiając do wzoru (49) wartość $\chi_1^M = 0$:

$$\begin{aligned}
 \frac{F_1^M / 0 /}{\frac{N_0}{A_1} \cdot \psi^1 / E /} & = R_\infty \cdot \varphi^M t_1 - \frac{R_\infty - R_0^M}{k^M} \left[1 - \exp / -k^M \cdot \varphi^M t / \right] - \\
 & - 2 \cdot 10^5 \cdot \frac{/Z^M /^{0,5} \cdot R_\infty \cdot / \varphi^M t_1 / ^2}{E_0^{1,7}} + 4 \cdot 10^5 \cdot /Z^M /^{0,5} \cdot \\
 & \cdot \frac{R_\infty - R_0^M}{/k^M / ^2 \cdot E_0^{1,7}} \cdot \left[1 - /k^M \cdot \varphi^M t_1 + 1 / \cdot \exp / -k^M \cdot \varphi^M t_1 / \right] + \\
 & + \frac{R_\infty}{\delta} \left[\exp / -\delta \cdot \varphi^M t_1 / - \exp / -\delta \cdot \varphi^M t / \right] + \frac{R_\infty - R_0^M}{\delta + k^M} \cdot \\
 & \cdot \left\{ \exp \left[-/ \delta + k^M / \cdot \varphi^M t \right] - \exp \left[-/ \delta + k^M / \cdot \varphi^M t_1 \right] \right\}
 \end{aligned} \quad (50)$$

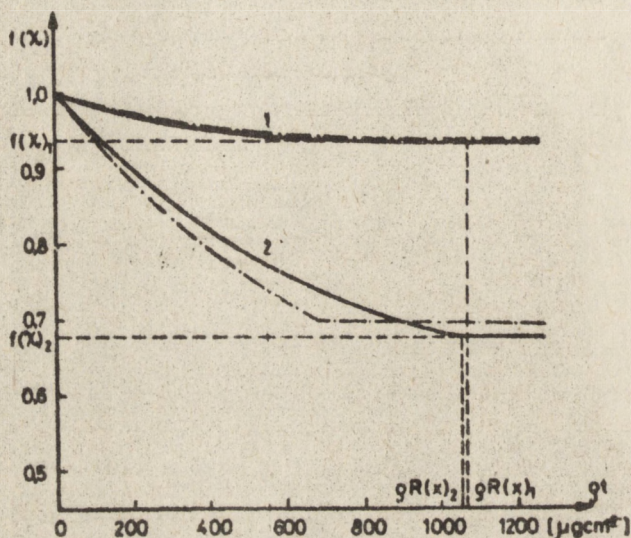
W przypadku gdy grubość badanej warstwy $\varphi^M t$ jest mniejsza od $\varphi^M t_1$ należy w wyrażeniach (49) i (50) w miejsce $\varphi^M t_1$ podstawić wartość $\varphi^M t$. Powyższe zależności ulegają wówczas znacznemu uproszczeniu.

Wartość funkcji absorpcji $f_1^M(\chi_1^M)$ dla cienkiej warstwy o grubości $\varphi^M t$ można teraz zgodnie z zależnością (43) wyznaczyć jako iloraz wyrażen (49) i (50):

$$f_1^M / \chi_1^M / = \frac{\text{wzór /49/}}{\text{wzór /50/}} \quad (51)$$

Funkcja ta ma wartość większą niż w przypadku próbki litej i zależy nie tylko od składu chemicznego warstwy i początkowej energii elektronów wzbudzających E_0 , ale również od grubości warstwy i rodzaju podłoża.

Na rysunku 6 przedstawiono przykładowo przebiegi funkcji absorpcji promieniowania $K\alpha$ miedzi dla cienkich warstw miedzianych ($\chi_{Cu}^* = 15,73 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$) oraz kobaltowych domieszkowanych miedzią ($\chi_{Cu}^* = 98,88 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$) o różnej grubości, osadzonych na podłożu złotym, określone zależnością (51) - linie ciągłe, oraz dla porównania metoda Colby'ego [68, 69] - linie przerywane.



Rys. 6. Funkcja absorpcji charakterystycznego promieniowania $K\alpha$ miedzi w cienkich warstwach Cu oraz Cu-Co na podłożu złotym - wg zależności (51); --- wg Colby'ego [68]. $E_0 = 25 \text{ keV}$

1 - warstwa miedziana ($\chi_{Cu}^* = 15,73 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$)

2 - warstwa kobaltowa domieszkowana miedzią ($\chi_{Cu}^* = 98,88 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$)

$f(\chi_{Cu}^*)_1$ - wartość funkcji absorpcji dla materiału 1 wg [53, 89, 90]

$f(\chi_{Cu}^*)_2$ - wartość funkcji absorpcji dla materiału 2 wg [53, 89, 90]

$\varphi R(x)_1, \varphi R(x)_2$ - krytyczne głębokości wzbudzenia dla materiałów 1 i 2 wg [87].

Jak widać z rysunku, funkcje absorpcji obliczone obiema metodami korekcji różnią się między sobą. Różnice te są tym większe, im większa jest absorpcja mierzonego promieniowania X w warstwie, oraz im większa jest grubość badanej warstwy.

Można zauważyć, że w przypadku zastosowania przedstawionego w pracy sposobu korekcji na absorpcję, grubości warstw, począwszy od których funkcje absorpcji przyjmują wartości stałe, odpowiadające wartościom $f(\chi)$ dla próbek litych, pokrywają się z wartościami głębokości krytycznych określonych przez Kanaya i Ono [87]. Dla warstw o grubościach większych od głębokości krytycznej $R(x)$, które z punktu widzenia mikroanalizy rentgenowskiej można traktować jak próbki lite, stwierdza się bardzo dobrą zgodność funkcji absorpcji, określonych przedstawioną w pracy metodą z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie [53, 89, 90]. Należy więc stwierdzić, że opracowana metoda korekcji na absorpcję daje bardziej dokładne wyniki w całym zakresie grubości warstw. Może być również z powodzeniem stosowana dla próbek litych.

4.4. Poprawka na absorpcję we wzorcu litym

Dla wyznaczenia funkcji absorpcji dla wzorca $f_1^i(\chi_1^i)$ można stosować pełne wyrażenie Philiberta [91] lub wzory analogiczne do (49) i (50) dla warstw cienkich, w których w miejsce grubości warstwy $\varphi^* t$ należy podstawić krytyczną głębokość wzbudzenia $\varphi^i R_{i(x)}$ gdy $\varphi^i R_{i(x)} > \varphi^i t_1$, lub $\varphi^i R_{i(x)}$ w miejsce $\varphi^* t_1$ gdy $\varphi^i R_{i(x)} \ll \varphi^i t_1$. Ten sposób obliczeń jest wygodniejszy w praktyce, gdyż wykorzystuje się zależności (51), słuszne również jak wykazano w rozdziale 4.3 dla próbek litych, które i tak muszą się znaleźć w programie obliczeniowym.

4.5. Poprawki na fluorescencję przez widmo ciągłe

W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej próbek litych poprawka na efekt fluorescencji wtórnej, wywołanej przez widmo ciągłe, jest pomijalnie mała [92, 93, 94] i zazwyczaj bywa zaniedbana w obliczeniach korekcyjnych. Wynika to z faktu, że wtórne promieniowanie fluorescencyjne zostaje wzbudzone zarówno w próbce jak i we wzorcu, w związku z czym jego wpływ ulega zredukowaniu. Wtórne promieniowanie fluorescencyjne generowane jest znacznie głębiej w tarczy niż promieniowanie pierwotne, skutkiem czego jego natężenie jest znacznie mniejsze w cienkich warstwach niż we wzorcach litych. Z tego względu w analizie cienkich warstw sumaryczna poprawka na fluorescencję przez widmo ciągłe nie redukuje się, i ma tym większy wpływ na wyniki analiz im mniejsza jest grubość warstwy. Nie można jej więc w obliczeniach korekcyjnych pominąć.

4.5.1. Poprawka na fluorescencję przez widmo ciągłe we wzorcu litym

Powstające w wyniku fluorescencji przez widmo ciągłe, wtórne promieniowanie charakterystyczne pierwiastka "i" I_{Ci}^i dodaje się do promieniowania pierwotnego I_i^i , wzbudzonego przez elektrony, skutkiem czego wzbudzone we wzorcu pierwiastka "i" sumaryczne natężenie promieniowania ($I_{is}^i = I_i^i + I_{Ci}^i$) jest większe od wyrażonego wzorem (37). Stosunek natężenia promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego przez widmo ciągłe we wzorcu litym I_C^i do natężenia promieniowania pierwotnego I_i^i ($\frac{1}{p_i} = \frac{I_C^i}{I_i^i}$) bardzo szybko rośnie wraz z liczbą atomową materiału [92].

Green i Cosslett [95] wyznaczyli wartość stosunku I_C^i/I_i^i drogą optymalnego dopasowania do danych doświadczalnych [53, 96, 97, 98, 99, 100] dla promieniowania X serii K:

$$p_i = \frac{9,4 \cdot 10^6}{Z_i^4} \quad \text{dla promieniowania K} \alpha \quad (52a)$$

Wartość stosunku I_C^i/I_i^i dla promieniowania X serii L wyznaczono w pracy [76] przez dopasowanie do danych [53, 99, 101, 102, 103]:

$$p_i = \frac{1,7 \cdot 10^8}{Z_i^4} \quad \text{dla promieniowania L} \alpha \quad (52b)$$

Znajomość wartości stosunku p_i pozwala na wyznaczenie natężenia sumarycznego I_{is}^i , wzbudzonego we wzorcu litym:

$$I_{is}^i = I_i^i + I_{Ci}^i = I_i^i \cdot \left(1 + \frac{1}{p_i}\right) \quad (53)$$

Mierzone natężenie sumaryczne charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i", wzbudzone przez elektrony i widmo ciągłe we wzorcu litym I_{is}^i można otrzymać po uwzględnieniu absorpcji w materiale wzorca. Do tego celu niezbędne jest określenie funkcji rozkładu wzbudzenia promieniowania sumarycznego $\varphi_{is}^i(\varrho^i z)$.

Funkcje te różnią się od funkcji rozkładu wzbudzenia promieniowania pierwotnego dla promieniowania K α pierwiastków o liczbie atomowej $Z_i > 20$ i promieniowania L α pierwiastków o $Z_i > 40$ [92, 104].

W pracy [76] funkcję $\varphi_{is}^i(\varrho^i z)$ opisano zależnością analogiczną do (44), w której wartość stałej R_{00} dobrano w taki sposób, aby stosunek pól pod krzywymi $\varphi_i^i(\varrho^i z)$ - opisującej rozkład wzbudzenia promieniowania pierwotnego i $\varphi_{is}^i(\varrho^i z)$, odpowiadający stosunkowi natężeń

wzbudzonych I_1^i / I_{1s}^i , spełniał zależność:

$$\frac{I_1^i}{I_{1s}^i} = \frac{\int_0^{\infty} \varphi_1^i / \varrho^i z / \cdot d / \varrho^i z /}{\int_0^{\infty} \varphi_{1s}^i / \varrho^i z / \cdot d / \varrho^i z /} = \frac{F_1^i / O / \text{ dla } R_{\infty} = 3}{F_1^i / O / \text{ dla } R_{\infty}^i} = \frac{p_i}{1 + p_i} \quad (54)$$

Wyznaczone w oparciu o zależność (54) wartości R_{∞}^i dla promieniowania $K \alpha$ pierwiastków o liczbach atomowych w zakresie $20 \leq Z_1 \leq 40$ i, promieniowania $L \alpha$ pierwiastków o liczbach atomowych $40 \leq Z_1 \leq 92$ przedstawiono w pracy [76] w postaci:

$$R_{\infty}^i = 3 + 0,36 \cdot 10^{-6} \cdot Z_1^4 \quad \text{dla linii } K_{\alpha} \quad (55a)$$

oraz

$$R_{\infty}^i = 3 + 0,2 \cdot 10^{-7} \cdot Z_1^4 \quad \text{dla linii } L_{\alpha} \quad (55b)$$

Ostatecznie funkcja rozkładu wzbudzenia promieniowania sumarycznego $\varphi_{1s}^i(\varrho^i z)$ we wzorcu litym pierwiastka "i" przyjmie postać:

$$\varphi_{1s}^i / \varrho^i z / = \frac{N_0}{A_1} \cdot \psi^i / E / \cdot \left[1 - 4 \cdot 10^5 \cdot Z_1^{0,5} \cdot \frac{\varrho_{1Z}^i}{E_{1,7}^i} \right] \cdot \left[R_{\infty}^i - / R_{\infty}^i - R_0^i / \cdot \exp / -k^i \cdot \varrho^i z / \right] \quad \text{gdy } \varrho^i z \leq \varrho^i t_1 \quad (56)$$

oraz

$$\varphi_{1s}^i / \varrho^i z / = \frac{N_0}{A_1} \cdot \psi^i / E / \cdot \exp / -\delta \cdot \varrho^i z / \cdot \left[R_{\infty}^i - / R_{\infty}^i - R_0^i / \cdot \exp / -k^i \cdot \varrho^i z / \right] \quad \text{gdy } \varrho^i z > \varrho^i t_1$$

Wyznaczone z wzorów (56) krzywe $\varphi_{1s}^i(\varrho^i z)$ bardzo dobrze zgadzają się z danymi doświadczalnymi. Na rys. 7 przedstawiono przykładowo przebiegi funkcji rozkładu wzbudzenia promieniowania pierwotnego i sumarycznego dla promieniowania $L \alpha$ ołowiu. Jak widać, krzywa wyznaczona z zależności (56) pokrywa się z krzywą eksperymentalną [105] w całym zakresie grubości $\varrho^i z$.

Mierzone natężenie sumaryczne promieniowania charakterystycznego we wzorcu litym pierwiastka "i" - I_{1s}^i można teraz zapisać:

$$I_{1s}^i = \frac{d \Omega}{4 \pi} \cdot I_{1s}^i \cdot f_{1s}^i / \chi_1^i / \quad (57)$$

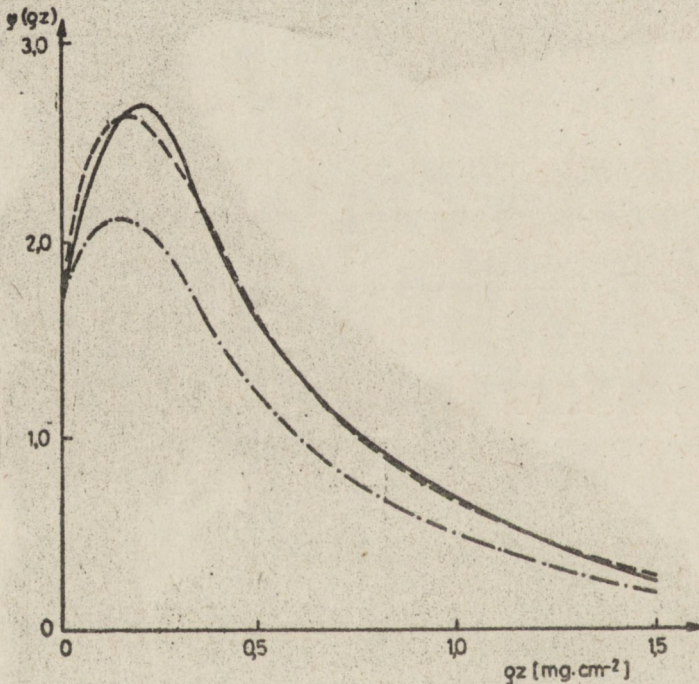
Uwzględniając, że:

$$f_{1s}^1 / \chi_1^1 = \frac{F_1^1 / \chi_1^1 \text{ dla } R_{\infty}^1 z}{F_1^1 / 0 \text{ dla } R_{\infty}^1 z} \quad (58)$$

oraz podstawiając do wzoru (57) zależność (54), otrzymamy ostatecznie:

$$I_s^1 = \frac{d \Omega}{4 \pi} \cdot \frac{F_1^1 / \chi_1^1 \text{ dla } R_{\infty}^1 z}{F_1^1 / 0 \text{ dla } R_{\infty}^1 z} \cdot I_{1s}^1 \quad (59)$$

gdzie $F_1^1(0)$ dla $R_{\infty} = 3$ określa się z zależności analogicznej do (50) wstawiając w miejsce R_{∞} wartość 3, natomiast $F_1^1(\chi_1^1)$ dla $R_{\infty} z$ z zależności analogicznej do (49), w której w miejsce R_{∞} należy podstawić $R_{\infty} z$, stosując modyfikacje podane w rozdziale 4.4.



Rys. 7. Krzywe rozkładu wzbudzenia promieniowania pierwotnego i całkowitego dla linii $L \alpha$ ołowiu. $E_0 = 29 \text{ keV}$

- wg danych eksperymentalnych Vignes i Dez [105]
- z poprawką na fluorescencję (wzbudzenie całkowite), wzór (56)
- . - . - bez poprawki na fluorescencję (wzbudzenie pierwotne), wzór (44)

4.5.2. Poprawka na fluorescencję przez widmo ciągłe w cienkiej warstwie

W cienkich warstwach, składających się z kilku pierwiastków, uwzględnienie fluorescencji przez widmo ciągłe staje się znacznie bardziej złożone niż w przypadku próbek litych. Bishop i Poole [106] oraz Yakowitz i Newbury [58] zauważyli jednak, że stosunek natężenia wtórnego promieniowania fluorescencyjnego wzbudzonego w cienkiej warstwie przez widmo ciągłe do natężenia promieniowania pierwotnego, wzbudzonego przez elektrony, jest mały w porównaniu z analogicznym stosunkiem dla próbki litej. Z tego względu w niniejszej pracy dla określenia jego wartości zaproponowano uproszczoną metodę obliczeń.

Analogicznie do (54) stosunek natężenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego przez elektrony w cienkiej warstwie o grubości $\varphi^M t - I_i^M$ do natężenia całkowitego, wzbudzonego przez widmo ciągłe i przez elektrony - I_{is}^M można zapisać:

$$\frac{I_i^M}{I_{is}^M} = \frac{\int_0^{\varphi^M t} \varphi_1^M / \varphi^M z / \cdot d / \varphi^M z /}{\int_0^{\varphi^M t} \varphi_{is}^M / \varphi^M z / \cdot d / \varphi^M z /} = \frac{F_1^M / O / \text{ dla } R_{\infty} = 3}{F_1^M / O / \text{ dla } R_{\infty}^i z} \quad (60)$$

W niniejszej pracy dla uproszczenia obliczeń przyjęto, że:

$$R_{\infty}^i z = R_{\infty}^1 z \quad (61)$$

Takie założenie w przypadku warstwy bardzo grubej, którą z punktu widzenia mikroanalizy rentgenowskiej można traktować jak próbkę litą i, odpowiada przyjęciu uśrednionego stosunku natężenia promieniowania pierwotnego do natężenia wzbudzonego przez widmo ciągłe p_i , niezależnie od składu chemicznego warstwy. Popętniany w wyniku powyższego założenia błąd w poprawce na fluorescencję przez widmo ciągłe jest znacznie mniejszy niż w przypadku próbek litych, gdyż wtórne promieniowanie fluorescencyjne generowane jest głębiej w tarczy niż promieniowanie pierwotne [92, 93, 104, 106] i praktycznie w niewielkim stopniu wpływa na liczoną wartość natężenia całkowitego I_{is}^M .

Uwzględniając zależność (61), natężenie promieniowania całkowitego, wzbudzonego przez elektrony i widmo ciągłe w cienkiej warstwie, padające na detektor po wyjściu z próbki, można, analogicznie do (59), zapisać:

$$I_{is}^M = \frac{d \Omega}{4 \pi} \cdot \frac{F_1^M / \chi_1^M / \text{ dla } R_{\infty}^1 z}{F_1^M / O / \text{ dla } R_{\infty} = 3} \cdot I_i^M \quad (62)$$

W powyższym wyrażeniu $F_1^M(O)$ dla $R_{\infty} = 3$, oblicza się z zależności (50),

wstawiając w miejsce R_{∞} wartość 3, natomiast $F_1^{*k}(\chi_i^{*k})$ dla $R_{\infty z}^i$ z zależności (49), zastępując wartość R_{∞} przez $R_{\infty z}^i$.

4.6. Poprawka na fluorescencję przez promieniowanie charakterystyczne składników podłoża

W cienkiej warstwie osadzonej na podłożu składającym się z pierwiastków I, J, ..., N, wzbudzenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" z warstwy może być wywołane przez charakterystyczne promieniowanie X niektórych składników podłoża. Wzbudzenie to może zachodzić, gdy energia promieniowania X pierwiastka wzbudzającego, np. "I" jest wystarczająca do wywołania jonizacji atomu pierwiastka wzbudzanego "i" i jest szczególnie silne, gdy energia promieniowania pierwiastka wzbudzającego jest nieco wyższa od krytycznej energii wzbudzenia pierwiastka wzbudzanego. Natężenie wzbudzonego w wyniku fluorescencji promieniowania X pierwiastka "i" jest funkcją zarówno stężenia pierwiastka wzbudzającego i wzbudzanego, jak i grubości warstwy, oraz energii elektronów wzbudzających. Jest ono tym większe im warstwa jest cieńsza, a napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wyższe. Generowane przez elektrony natężenie pierwiastka wzbudzającego "I" w podłożu można zapisać:

$$I'_I = \frac{N_0 \cdot C_I \cdot R_I^S \cdot n_0^t \cdot [1 + \eta_s^M / \rho^M t]}{A_I} \cdot \int_{E_C}^{E_L} \frac{\psi^I/E}{S^S/E} dE \quad (63)$$

gdzie $S^S(E)$ jest zdolnością spowalniania elektronów przez materiał podłoża, a R_I^S czynnikiem wstecznego rozproszenia elektronów dla podłoża. W pracy [76] dla określenia wartości R_I^S proponuje się zależność:

$$R_I^S = \frac{1 - \eta_s}{1 - \eta_p} \cdot R_I^P \quad (64)$$

która uwzględnia zmianę wartości czynnika wstecznego rozproszenia elektronów dla materiału podłoża w funkcji zmian ilości elektronów odbitych od podłoża, wynikającej ze wzrostu średniego kąta wnikania elektronów w podłoże wraz ze wzrostem grubości warstwy. Wartość R_I^P można wyznaczyć z zależności Duncumba [81] dla znanej liczby atomowej podłoża Z^P .

Natężenie wnikającego w badaną warstwę promieniowania X pierwiastka "i" można obliczyć uwzględniając, że w kierunku warstwy porusza się tylko połowa wzbudzonego w podłożu promieniowania, oraz jego absorpcję przez materiał podłoża:

$$I_I^0 = \frac{1}{2} \cdot I'_I \cdot f_I^P \quad (65)$$

Wartość funkcji absorpcji f_1^p wyznaczono w oparciu o uśrednioną drogę jaką przebywa wzbudzone w podłożu promieniowanie X pierwiastka "I" od miejsca wzbudzenia do miejsca opuszczenia podłoża. Uwzględniając, że promieniowanie to rozchodzi się izotropowo w kierunku warstwy w obrębie kąta bryłowego 2π , średnią drogę od miejsca wzbudzenia liczonego prostopadłe od granicy warstwa - podłoże, do miejsca opuszczenia podłoża można zapisać:

$$\left(\frac{\overline{\rho p_x}}{\cos \beta} \right) = \frac{\int_0^{\pi/2} \frac{\rho p_x}{\cos \beta} \cdot 2\pi \sin \beta d\beta}{\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \beta d\beta} = 2 \cdot \rho p_x \quad (66)$$

Przyjmując, że rozkład wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "I" w podłożu odpowiada rozkładowi tego promieniowania w próbce litej z identycznego jak podłoże materiału, bombardowanej elektronami o energii E_L , funkcję absorpcji w warstwie można zapisać w postaci:

$$f_1^p = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\mu_I^p}{\delta_p}\right) \cdot \left(1 + \frac{h^p}{1 + h^p} \cdot \frac{2\mu_I^p}{\delta_p}\right)} \quad (67)$$

gdzie: μ_I^p - masowy współczynnik absorpcji promieniowania X pierwiastka "I" przez materiał podłoża

$$h^p = \sum_{I=1}^N 1,2 \cdot \frac{A_I}{Z_I} \cdot C_I \quad (68)$$

$$\delta_p = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_L^{1,65} - /E_C^{1,65}} \quad (69)$$

Natężenie padającego na warstwę promieniowania X pierwiastka wzbudzającego "I" z podłoża można więc zapisać:

$$i_1^o = 0,5 \cdot \frac{N_o \cdot C_I \cdot R_I^s \cdot n_o^t \cdot [1 + \eta^k / \rho^k t]}{A_I \cdot \left(1 + \frac{2\mu_I^p}{\delta_p}\right) \cdot \left(1 + \frac{h^p}{1 + h^p} \cdot \frac{2\mu_I^p}{\delta_p}\right)} \int_{E_C}^{E_L} \frac{\psi^I / E}{S^s / E} dE \quad (70)$$

Uwzględniając, że średnia droga promieniowania X pierwiastka wzbudzającego "I" przez warstwę wynosi $2 \rho^k t$, zaabsorbowana w warstwie przez atomy pierwiastka "I" część tego promieniowania wyniesie:

$$I_I^{\prime M} = C_I \cdot \frac{\mu_I^1}{\mu_I^M} \cdot \left[1 - \exp / -2\mu_I^M \cdot \rho^M t / \right] \cdot I_I^O \quad (71)$$

gdzie μ_I^M jest masowym współczynnikiem absorpcji promieniowania X pierwiastka "I" przez materiał warstwy.

Wzbudzone w wyniku fluorescencji przez promieniowanie X pierwiastka "I" charakterystyczne promieniowanie pierwiastka "i" będzie miało więc natężenie:

$$I_I^{\prime P} = C_I \cdot \frac{\mu_I^1}{\mu_I^M} \cdot \frac{r_i^{-1}}{r_i} \cdot \omega_x^i \cdot q_{xA}^i \cdot \left[1 - \exp / -2\mu_I^M \cdot \rho^M t / \right] \cdot I_I^O \quad (72)$$

W powyższym wyrażeniu ω_x^i jest wydajnością fluorescencji dla powłoki x atomu "i", q_{xA}^i względną liczbą kwantów dla linii x_A ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$...) pierwiastka "i", r_i - stosunkiem wartości współczynników absorpcji pierwiastka "i" po obu stronach progu absorpcji. Wartości stosunków $(r_i^{-1})r_i$ wyznaczono eksperymentalnie [107, 108, 109], najczęściej jednak w mikroanalizie stosowane są zależności empiryczne Sprigera [92].

Mierzone natężenie promieniowania X pierwiastka "i", wzbudzonego przez charakterystyczne promieniowanie pierwiastka "I" z podłoża, otrzymuje się po uwzględnieniu absorpcji w warstwie:

$$I_{f1}^P = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot I_I^{\prime P} \cdot f_1^P / \chi_1^M / \quad (73)$$

Funkcję absorpcji $f_1^P(\chi_1^M)$ można określić po wyznaczeniu funkcji rozkładu wzbudzenia promieniowania X pierwiastka "i" generowanego w warstwie w wyniku fluorescencji przez charakterystyczne promieniowanie X pierwiastka "I" z podłoża $\varphi_i^{\Pi}(\rho^M z)$. Funkcja ta, zgodnie z pracą [76] ma postać:

$$\varphi_1^{\Pi} / \rho^M z / = 2\mu_I^1 \cdot \frac{r_i^{-1}}{r_i} \cdot \omega_x^i \cdot q_{xA}^i \cdot \exp \left[-2\mu_I^M \cdot \rho^M / t - z / \right] \quad (74)$$

skąd

$$f_1^P / \chi_1^M / = \frac{\frac{1}{2\mu_I^M - \chi_1^M} \cdot \left[\exp / -\chi_1^M \cdot \rho^M t / - \exp / -2\mu_I^M \cdot \rho^M t / \right]}{\frac{1}{2\mu_I^M} \cdot \left[1 - \exp / -2\mu_I^M \cdot \rho^M t / \right]} \quad (75)$$

Ostatecznie, w ogólnym przypadku, biorąc pod uwagę, że więcej niż jeden pierwiastek z ogólnej liczby "N" pierwiastków występujących w podłożu może wzbudzać w wyniku fluorescencji charakterystyczne promieniowanie X pierwiastka "i" z warstwy, mierzone natężenie promieniowania tego pierwiastka można przedstawić w postaci:

$$I_{f1}^p = \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot c_1 \cdot \omega_x^i \cdot q_{xA}^i \cdot \frac{r_i - 1}{r_i} \cdot N_o \cdot n_o^t \cdot \left[1 + \eta_2^* / \rho^* t \right] \cdot \gamma \cdot \sum_{I=1}^N p_{1I} \cdot \gamma_{1I} \cdot \omega^I \cdot \frac{\mu_I^i}{2\mu_I^* - \chi_i^*} \cdot \frac{\left[\exp(-\chi_i^* \cdot \rho^* t) - \exp(-2\mu_I^* \cdot \rho^* t) \right]}{\left(1 + \frac{2\mu_I^p}{\sigma_p} \right) \cdot \left(1 + \frac{h^p}{1 + h^p} \cdot \frac{2\mu_I^p}{\sigma_p} \right)} \cdot \int_{E_c}^{E_L} \frac{Q^I(E)}{S^p(E)} dE \quad (76)$$

gdzie $Q^I(E)$ jest przekrojem czynnym na jonizację określonej powłoki atomów pierwiastka "I", natomiast γ_{1I} współczynnikiem, określającym kryteria fluorescencyjnego wzbudzenia promieniowania X pierwiastka "i" przez charakterystyczne promieniowanie pierwiastka "I". $\gamma_{1I} = 0$, gdy energia promieniowania pierwiastka wzbudzającego "I" jest mniejsza od krawędzi absorpcji pierwiastka wzbudzanego "i". W przeciwnym przypadku $\gamma_{1I} = 1$. Czynniki p_{1I} uwzględnia różnice w wartościach stałych, występujących we wzorach, określających przekroje czynne na jonizację powłok K i L atomów, oraz we względnych natężeniach analizowanych linii q. Czynniki te są różne od 1, gdy promieniowanie wzbudzające i wzbudzone należą do różnych serii [110].

4.7. Poprawka na fluorescencję przez promieniowanie charakterystyczne składników warstwy

W cienkiej warstwie, składającej się z dwóch lub więcej pierwiastków, charakterystyczne promieniowanie X analizowanego pierwiastka "i" może być generowane również w wyniku fluorescencji przez promieniowanie innego składnika warstwy, o ile energia tego promieniowania jest wystarczająca do wywołania jonizacji atomów pierwiastka "i". Natężenie wzbudzonego w ten sposób promieniowania ma jednak mniejszą wartość niż w przypadku próbki litej z identycznego jak warstwa materiału. Dla warstw o grubościach mniejszych od 1/6 krytycznej głębokości wzbudzenia poprawka na fluorescencję przez promieniowanie charakterystyczne składników warstwy jest pomijalnie mała, rośnie jednak bardzo szybko ze wzrostem grubości warstw.

Zgodnie z pracą [76] natężenie zaabsorbowanego w warstwie promieniowania X pierwiastka wzbudzającego "j", będącego składnikiem warstwy, można zapisać:

$$I_j^a = 0,5 \cdot I_j^x \cdot \left[1 - \exp\{-2 \cdot \mu_j^x \cdot \rho^x t\} \right] \quad (77)$$

gdzie I_j^x jest natężeniem wzbudzonego w warstwie promieniowania X pierwiastka "j", określonym zależnością analogiczną do (37).

Zaabsorbowana jedynie przez atomy pierwiastka wzbudzanego "i" część tego promieniowania wyniesie:

$$I_{j1}^a = 0,5 \cdot C_1 \cdot I_j^x \cdot \frac{\mu_{j1}^i}{\mu_j^x} \cdot \left[1 - \exp\{-2 \cdot \mu_j^x \cdot \rho^x t\} \right] \quad (78)$$

gdzie μ_{j1}^i jest masowym współczynnikiem absorpcji charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "j" przez pierwiastek "i", natomiast μ_j^x masowym współczynnikiem absorpcji promieniowania X pierwiastka "j" przez materiał warstwy.

Wzbudzone w warstwie, w wyniku fluorescencji przez charakterystyczne promieniowanie X pierwiastka "j", promieniowanie X pierwiastka "i" będzie miało natężenie:

$$I_i^w = 0,5 \cdot C_1 \cdot \omega_x^i \cdot q_{xA}^i \cdot \frac{r_1 - 1}{r_1} \cdot \frac{\mu_{j1}^i}{\mu_j^x} \cdot \left[1 - \exp\{-2\mu_j^x \cdot \rho^x t\} \right] \cdot I_j^x \quad (79)$$

Mierzone natężenie tego promieniowania otrzymuje się po uwzględnieniu absorpcji przez materiał warstwy:

$$I_i^w = \frac{d \Omega}{4 \pi} \cdot I_i^w \cdot f_1^w / \chi_1^x \quad (80)$$

Zakładając, że funkcja rozkładu wzbudzenia promieniowania X pierwiastka "i" w wyniku fluorescencji przez promieniowanie innych składników w warstwie ma wartość stałą, funkcja absorpcji $f_1^w(\chi_1^x)$ przyjmie postać:

$$f_1^w / \chi_1^x = \frac{1 - \exp\{-\chi_1^x \cdot \rho^x t\}}{\chi_1^x \cdot \rho^x t} \quad (81)$$

Ostatecznie, przy uwzględnieniu, że charakterystyczne promieniowanie X pierwiastka "i" może być wzbudzone, w wyniku fluorescencji, przez charakterystyczne promieniowanie więcej niż jednego składnika warstwy, mierzone natężenie tego promieniowania można zapisać:

$$I_{f1}^w = \frac{dQ}{8\pi} \cdot C_1 \cdot \frac{r_1 - 1}{r_1} \cdot \frac{\omega_x^1 \cdot q_{xA}^1}{\chi_1^M \cdot \rho^M t} \cdot \left[1 - \exp\{-\chi_1^M \cdot \rho^M t/\} \right] \cdot \sum_{j=1}^n P_{1j} \cdot \gamma_{1j} \cdot I_j^M \cdot \frac{\mu_j^1}{\mu_j^M} \cdot \left[1 - \exp\{-2 \cdot \mu_j^M \cdot \rho^M t/\} \right] \quad (82)$$

5. PODSUMOWANIE

Jak wynika z przeprowadzonych rozważań ilościowa mikroanaliza rentgenowska cienkich warstw o grubości od kilkudziesięciu do kilkuset nanometrów różni się zasadniczo od mikroanalizy próbek litych, ze względu na fakt, że przy zastosowaniu napięć przyspieszających, zapewniających dobrą wykrywalność badanych pierwiastków, krytyczna penetracja elektronów jest zwykle większa od grubości analizowanych warstw. W tych warunkach, mierzone natężenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastków, będących składnikami warstwy, są nie tylko funkcjami składu chemicznego warstwy, ale zależą również od grubości warstwy i rodzaju podłoża. Stwarza to konieczność stosowania specjalnych metod korekcji wyników pomiarowych oraz wymaga zazwyczaj znajomości grubości badanych warstw.

Dokładność analiz cienkich warstw uzyskiwana przy zastosowaniu dotychczasowych metod korekcyjnych, szacowana jest w szczególnie sprzyjających przypadkach jedynie na 10 do 15% mierzonych wartości, a w wielu przypadkach jest znacznie gorsza. Wynika to z przyjętych uproszczeń w stosowanych modelach korekcyjnych, oraz z nie uwzględnienia efektów fluorescencji wtórnej.

Przedstawiona metoda korekcji, dzięki szczegółowemu rozpatrzeniu wszystkich zjawisk fizycznych zachodzących w badanej warstwie pod wpływem działania wiązki elektronów i prowadzących do wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X składników warstwy, pozwala na znaczne zwiększenie dokładności analiz warstw o dowolnej praktycznie grubości i bardziej uniwersalnych zestawach składników warstw i podłoży. Szczególny wpływ na poprawę dokładności wywarło:

- 1 - uwzględnienie zmian wartości czynnika wstecznego rozproszenia elektronów dla warstwy w funkcji jej grubości. W skrajnych przypadkach analizy warstw bardzo cienkich, o wysokich średnich liczbach atomowych, rzeczywista wartość czynnika wstecznego rozproszenia elektronów dla warstwy $R_i^M(\rho^M z)$ jest około 70% wyższa od wartości wynikającej z dotychczas stosowanych wzorów;
- 2 - uwzględnienie zmian wartości współczynnika odbicia elektronów od podłoża η_E wraz ze zmianą grubości i składu chemicznego warstwy.

Współczynnik ten może się różnić od liczonego konwencjonalną metodą o około 50% w skrajnych przypadkach analizy warstw o grubości bliskiej głębokości dyfuzji i niskich liczb atomowych podłoża;

- 3 - uwzględnienie wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X analizowanych pierwiastków przez elektrony całkowicie zaabsorbowane w warstwie;
- 4 - wprowadzenie bardziej dokładnego modelu korekcji na absorpcję, uwzględniającego wpływ podłoża na przebieg funkcji $f_i^x(\chi_i^x)$ i zapewniającego uzyskanie dokładniejszych wartości poprawek na absorpcję w pełnym zakresie grubości warstw;
- 5 - uwzględnienie poprawki na fluorescencję wtórną przez widmo ciągłe. Wpływ wtórnego wzbudzenia fluorescencyjnego przez widmo ciągłe na wyniki analiz jest tym większy im badana warstwa jest cieńsza. Np. pominięcie poprawki na fluorescencję przez widmo ciągłe w warstwie Al-Zn powoduje zaniżenie określonej zawartości cynku o 16% wartości względnej.
- 6 - uwzględnienie poprawki na fluorescencję przez charakterystyczne promieniowanie X składników podłoża. Poprawka ma tym większy wpływ na wyniki analiz im badana warstwa jest cieńsza a napięcie przyspieszające wiązkę elektronów wyższe. W szczególnych przypadkach występowania silnej fluorescencji przez składniki podłoża wartość poprawki może dochodzić do 10%;
- 7 - uwzględnienie poprawki na fluorescencję przez charakterystyczne promieniowanie X składników warstwy. Poprawka na ten efekt nabiera znaczenia dla warstw o grubościach rzędu $1/6$ krytycznej głębokości wzbudzenia i rośnie szybko ze wzrostem grubości warstwy. W przypadku warstw o grubościach bliskich głębokościom krytycznym i silnej fluorescencji (np. żelaza w warstwie Fe-Ni) poprawka osiąga wartość kilkunastu procent.

Przedstawiona metoda analizy składu chemicznego cienkich warstw na podłożach jest znacznie bardziej złożona od metody analizy próbek litych, opartej na modelu ZAF. Wynika to z konieczności uwzględnienia faktu, że grubość badanych warstw jest mniejsza od głębokości krytycznej oraz bardziej złożonego wpływu fluorescencji wtórnej. Wyprowadzone zależności doprowadzono jednak do stosunkowo prostej postaci, dzięki czemu opracowanie programu obliczeniowego wykonującego korekcję wyników mikroanalizy ilościowej cienkich warstw nie przedstawia praktycznych trudności. Program taki został opracowany w języku FORTRAN na maszynę cyfrową CDC średniej wielkości, co pozwala na praktyczne wykorzystanie opracowanej metody korekcji.

Metoda została sprawdzona praktycznie na szeregu przypadkach próbek cienkowarstwowych o różnej grubości i różnych zestawów składników warstw i podłoży. Uzyskana dokładność analiz, liczona w stosunku do metody spektrofotometrycznej szacowana jest na około $\pm 8\%$ w każdym przypadku.

Prace dotyczące ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw wykonano w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej w zespole mikroanalizy rentgenowskiej kierowanym przez doc. dra inż. Andrzeja Szumera. Niektóre wyniki tych prac wykorzystano w praktyce badawczej Zakładu Badań Strukturalnych ITME.

WYKAZ LITERATURY

1. Reuter W., Kuptsis J.D., Lurio A., Kyser D.F., Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 11, (1978), s. 2633
2. Jachimowicz E., Ignatowicz S.A., Lillental Z., Szummer A., Sikorski K.: Fizyka Cienkich Warstw - część I (I Ogólnopolskie Sympozjum - Szczyrk). PWN, Warszawa 1975, s. 89
3. Hutchins G.A.: The Electron Microprobe, John Wiley and Sons, New York 1966, s. 390
4. Fuchs E.: Review of Scientific Instruments, vol. 37, (1966)
5. Baumgartl S., Ryder P.L., Böhler H.E.: Mikrochimica Acta, Supplementum 5, (1974), s. 69
6. Bolon R.B., Lifshin E.: SEM/1973, Proceedings of the 6th Annual SEM Symposium (pod red. O. Johari), ITRI, Chicago 1973, s. 285
7. Casslett V.E., Thomas R.N.: British Journal of Applied Physics, vol. 15, (1964), s. 235
8. Just T., Niedrig H., Yersin H.: Zeit. Angew. Phys., vol. 25, (1968), s. 89
9. Dreschler M., Reimer L., Seidel H.: Zeit. Angew. Phys., vol. 29, (1970), s. 331
10. Reimer L.: Optik, vol. 27, (1968), s. 86
11. Cliff G., Lorimer G.W.: Proceedings of the Fifth European Congress on Electron Microscopy, Manchester 1972, s. 140
12. Andersen C.A.: The Electron Microprobe, John Wiley and Sons, New York 1966, s. 58
13. Woolf R.J., Joy D.C.: Proceedings of the Fifth European Congress on Electron Microscopy, Manchester 1972, s. 144
14. Smirnov W.N.: Seventh International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, Nauka, Moskwa 1974, s. 29
15. Tixier R.: Microanalyse par Sonde electronique des echantillons minces, Publ. IRSID, 1972
16. Vasiczew B.N.: Elektronno - zondowyj mikroanaliz tonkich plenok, Metallurgia, Moskwa 1977
17. Goldstein J.I.: Introduction to Analytical Electron Microscopy (pod red. J.J. Hrena, J.I. Goldsteina i D.C. Joy'a), Plenum Press, New York and London 1979, s. 83
18. Phillibert J., Rivory A., Bryckaert D., Tixier R.: Journal of Physics D: Appl. Phys., vol. 13, (1970), s. 70
19. Tixier R.: Microbeam Anal. Biol., (Proc. Workshop Biol. X-Ray Microanalytical Electron Beam Excitation) (pod red. C. Lechene i R. Warnera), Academic Press, New York 1979, s. 209
20. Vasiczew B.N.: Zavodskaja Laboratorija, vol. 31, (1965), s. 1458
21. Vasiczew B.N., Nikorilenkow N.W.: Apparatura i metody rentgenowskovo analiza, Maszynostrojenie, (1971), s. 124
22. Hall T.A., Hale A.J., Swistur V.R.: The Electron Microprobe (pod red. T.D. Kinley'a, K.F.J. Heinricha i D.B. Wittry'ego), John Wiley, New York 1966, s. 805
23. Marshall D.J., Hall T.A.: Optique des Rayons X et Microanalyse, (pod red. R. Castaing, P. Descamps, J. Philliberta), Herman, Paris 1966, s. 374
24. Marshall D.J., Hall T.A.: J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 1., (1968), s. 1651
25. Hall T.A., Werba P.R.: Proceedings of the 25-th Anniversary Meeting of EMAG, Institute of Physics, London 1971, s. 146

26. Hall T.A., Anderson H.C., Appleton T.: *J. Microsc.*, vol. 99, (1973), s. 177
27. Reed S.J.B.: *Electron Probe Analysis*, Cambridge, London 1975
28. Ilyin N.P., Pozsagai I.: *Žurnal Anal. Chim.*, vol. 34, (1979), s. 1702
29. Dobrozemsky R., Ruedenauer F., Viehboeck F.P., Pozsagai I., Ilyin N.P.: *Proceedings of the 7-th International Vacuum Congress*, vol. 3, (1977), s. 2625
30. Ilyin N.P., Pozsagai I.: *Mikrochimica Acta, Supplementum* 8, (1979), s. 213
31. Duncumb P.: *Journal de Microscopie*, vol. 7, (1966), s. 581
32. Philibert J., Tixier R.: *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 1, (1968), s. 685
33. Jacobs M.H., Baborowska J.: *Proceedings of the 5-th European on Electron Microscopy. The Institute of Physics, Bristol 1972*, s. 136
34. Jacobs M.H.: *J. Microscopy*, vol. 99, (1973), s. 165
35. Tixier R., Philibert J.: *5-th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (pod red. G. Mollenstedta i K.H. Gauklera)*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969, s. 180
36. Goldstein J.I., Costley J.L., Lorimer G.W., Reed S.J.B.: *Proceedings of the 10-th Annual Scanning Electron Microscopy Symposium (Chicago, IITRI)*, (1977), s. 315
37. Lorimer G.W., Cliff G., Clark J.N.: *Developments in Electron Microscopy and Analysis EMAG 75*, (pod red. J.A. Venablesa), Academic Press Inc, London 1976, s. 153
38. Zalužec N.J., Fraser H.L.: *Proc. 34-th EMSA Meeting (pod red. G.W. Bailey'a)* Claitor's Publishing Div, Baton Rouge 1976, s. 420
39. Philibert J., Tixier R.: *Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis (pod red. B.M. Siegela i D.R. Beamana)*, John Wiley, New York 1975, s. 333
40. Tixier R.: *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, vol. 4, (1979), s. 295
41. Cozar R.: *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, vol. 5, (1980), s. 73
42. Cliff G., Lorimer G.W.: *J. Microscopy*, vol. 103, (1975), s. 203
43. Sprys J.W., Short M.A.: *Proceedings of the 11-th Annual Conference MAS*, (1976), s. 9
44. Panhe C.S., Suenaga M., Vyas B., Isaacs H.S., Harling D.F.: *Scripta Met.*, vol. 11, (1977), s. 681
45. Rao P., Lifshin E.: *Proceedings of the Annual Conference MAS*, (1977), s. 118
46. Romig A.: *Low temperature phase equilibria in Fe-Ni alloys. Praca doktorska*, Lehigh 1979
47. Ichinokawa T., Yamada Y.: *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 18, (1963), s. 1223
48. Butz R., Wagner H.: *Surface Science*, vol. 34, (1973), s. 693
49. Sweeney W.E., Seebold R.E., Birks L.S.: *Journal of Applied Physics*, vol. 31, (1960), s. 1061
50. Cockett G.H., Davis C.D.: *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 14, (1963), s. 813
51. Whittle D.P., Wood G.C.: *Corrosion Science*, vol. 6, (1966), s. 397
52. Castro R., Lefevre J.: *Mem. Sci. Rev. Met.*, vol. 63, (1966), s. 571
53. Castaing R., Descamps J.: *Le Journal de Physique et le Radium*, vol. 16, (1955), s. 304
54. Djurič B., Cerovič D.: *Vth International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (Tübingen 1968)*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969, s. 447
55. Džuvevič D., Bonefaič A.: *X-Ray Spectrometry*, vol. 7, (1978), s. 152

56. Rydnik W.J., Borowski J.B.: *Zavodskaja Laboratorija*, vol. 34, (1968), s. 960
57. Hantche H., Koschnick P.: *Mikrochimica Acta, Supplementum* 5, (1974), s. 73
58. Yakowitz H., Newbury D.E.: *Proceedings of the 9th Annual Scanning Electron Microscopy Symposium*, IITRI, Chicago 1976, s. 151
59. Reuter W.: *Proceedings of the 6th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis* (Tokyo 1971), University of Tokyo Press, Tokyo 1972, s. 121
60. Kyser D.F., Murata K.: *Proceedings of the 8th National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA*, (1973), s. 28
61. Kyser D.F., Murata K.: *IBM J. Res. Dev.*, vol. 18, (1974), s. 352
62. Armigliato A., Bergamini P., Morettini L.: *Proceedings Annual Conference Microbeam Analytical Society*, vol. 9, (1974), s. 3
63. Henoc J.: *J. Micr. Spectr. Electr.*, vol. 1, (1976), s. 63
64. Armigliato A., Desalvo A., Rinaldi R., Rosa R.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, (1979), s. 1299
65. Desalvo A., Rosa R.: *Mater. Chem.*, vol. 4, (1979), s. 495
66. Pouchou J.L., Pichoir F.G.: *J. Micr. Spectr. Electr.*, vol. 5, (1980), s. 425
67. Armigliato A., Desalvo A., Rosa R.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 11, (1982), s. L21
68. Colby J.W.: *Advances in X-Ray Analysis*, vol. 11, (1968), s. 237
69. Colby J.W.: *Thin Film Dielectrics* (pod red. F. Vratnego), *Electr. Chem. Society*, New York 1969
70. Warner R.R., Coleman J.R.: *Micron*, vol. 4, (1973), s. 61
71. Oda Y., Nakajima K.: *J. Jap. Inst. Met.*, vol. 37, (1973), s. 673
72. Warner R.R., Coleman J.R.: *Electron Probe Analysis as Applied to Cells and Tissues* (pod red. T.A. Halla i R. Kaufmanna), *Academic Press*, London 1974
73. Szummer A., Sikorski K.: *Nowe kierunki w analitycznej spektrometrii atomowej*, Ossolineum, 1979, s. 61
74. Schrader M.: *Mikrochimica Acta, Supplementum* 8, (1979), s. 377
75. Bresse J.F., Rossi A.: *J. Micr. Spectr. Electron.*, vol. 4, (1979), s. 311
76. Sikorski K.: *Rozprawa doktorska "Metoda ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw"*, *Politechnika Warszawska*, Warszawa 1981
77. Yakowitz H.: *Practical Scanning Electron Microscopy* (pod red. J.L. Goldsteina i H. Yakowitza), *Plenum Press*, New York and London, 1975, s. 327
78. Cosslett V.E., Thomas R.N.: *Brit. Journal of Applied Phys.*, vol. 16, (1965), s. 779
79. Cosslett V.E., Thomas R.N.: *The Electron Microprobe* (pod red. T.D. Mc Kinley'a i K.F.J. Heinricha i D. Wittry'ego), *John Wiley and Sons*, New York 1966, s. 248
80. Kanaya K., Okayama S.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 5, (1972), s. 43
81. Heinrich K.F.J.: *Mikrochimica Acta, Supplementum* 4, (1970), s. 252
82. Philibert J., Tixier R.: *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 1, (1968), s. 685
83. Ya Vyath -skin A., Makhov A.F.: *Zh. Tekh. Fiz.*, vol. 28, (1958), s. 740
84. Young J.R.: *J. Appl. Phys.*, vol. 28, (1957), s. 524
85. Cosslett V.E., Thomas R.N.: *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 15, (1964), s. 883

86. Lenard P., Becker A.: *Handbuch der Experimental physik*, vol. 14, (1927), s. 178
87. Kanaya K., Ono S.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol 11, (1978), s. 1495
88. Love G., Cox M.G., Scott V.D.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 11, (1978), s. 23
89. Castaing R., Henoc J.: *X-Ray Optics and Microanalysis* (pod red. Castaing, J. Descamps i J. Philiberta), Hermann, Paris 1966, s. 120
90. Green M.: *X-Ray Optics and Microanalysis* (pod red. H.H. Pattee, V.E. Cossetta i A. Engströma), Academic Press, New York and London 1963, s. 361
91. Philibert J.: *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis* (pod red. M.H. Pattee, V. Cossetta i A. Engstroma), Academic Press, New York and London 1963, s. 379
92. Springer G.: *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, vol. 106, (1967), s. 241
93. Springer G., Rosner B.: *Vth International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis* (Tübingen 1968), Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg and New York 1969, s. 170
94. Duncumb P., Shields - Mason P.K., De Casa G.: *Vth International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis* (Tübingen 1968), Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969, s. 146
95. Green M., Cossetlet V.E.: *Proc. Phys. Soc.*, vol. 78, (1961), s. 1206
96. Webster D.L.: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, vol. 14, (1928), s. 330
97. Hansen W.W., Stoddard K.B.: *Phys. Rev.*, vol 43, (1933), s. 701
98. Stoddard K.B.: *Phys. Rev.*, vol. 48, (1935), s. 43
99. Burbank B.G.: *Phys. Rev.*, vol. 63, (1943), s. 139
100. Hanson H.P., Cowan D.J.: *Phys. Rev.*, vol. 124, (1961), s. 22
101. Burbank B.G.: *Phys. Rev.*, vol. 66, (1944), s. 160
102. Castaing R.: *Advances i Electronic and Electron Physics*, vol. 13, (1960), s. 373
103. Henoc J.: *Quantitative Electron Probe Analysis* (pod red. K.F.J. Heinricha), U.S. Nat. Bur. Stand. Special Publ. N^o 298, (1968), s. 197
104. Springer G.: *Proceedings of the Sixth International Conference on X-Ray Optics and Microanalysis* (pod red. G. Shinody, K. Kohra i T. Ichinokawy) University of Tokyo Press, Tokyo 1972, s. 141
105. Vignes A., Dez G.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 1, (1968), s. 1309
106. Bishop H.E., Poole D.M.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 6, (1973), s. 1142
107. Sagel K.: *Tabellen zur Röntgen-Emissions-und Absorptions Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959
108. Heinrich K.F.J.: *The Electron Microprobe* (pod red. T.D. Kinley'a, K.F.J. Heinricha i D.B. Wittry), John Wiley and Sons, New York 1966, s. 296
109. Henke B.L., Ebisu E.S.: *Advances in X-Ray Analysis*, vol. 17, (1974), s. 150
110. Reed S.J.B.: *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, London, New York and Melbourne 1975

Indeks oznaczeń	5
1. Wstęp	12
2. Mikroanaliza rentgenowska cienkich warstw bez podłoża	15
2.1. Analiza przy użyciu wzorców cienkowarstwowych	16
2.2. Analiza przy użyciu wzorców litych	17
2.3. Metody bezwzorcowe	18
3. Ilościowa mikroanaliza rentgenowska cienkich warstw na podłożach	19
4. Nowa metoda mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw na podłożach	23
4.1. Natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzone w warstwie przez elektrony	24
4.2. Natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "j" wzbudzone przez elektrony we wzorcu litym	33
4.3. Poprawka na absorpcję w warstwie	33
4.4. Poprawka na absorpcję we wzorcu litym	39
4.5. Poprawki na fluorescencję przez widmo ciągłe	39
4.5.1. Poprawka na fluorescencję przez widmo ciągłe we wzorcu litym	40
4.5.2. Poprawka na fluorescencję przez widmo ciągłe w cienkiej warstwie	43
4.6. Poprawka na fluorescencję przez promieniowanie charakterystyczne składników podłoża	44
4.7. Poprawka na fluorescencję przez promieniowanie charakterystyczne składników warstwy	47
5. Podsumowanie	49
Wykaz literatury	52

