

Łukasz KACZYŃSKI
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Andrzej SZUMMER
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

Ilościowa mikroanaliza rentgenowska pierwiastków lekkich.

Porównanie wyników metod korekcyjnych

1. WSTĘP

Ilościowa mikroanaliza rentgenowska pierwiastków lekkich, w tym przede wszystkim B, C, N, O, wymaga zastosowania bardziej wnikliwych metod korekcyjnych ze względu na występowanie długofalowego promieniowania rentgenowskiego. Pierwsze prace na temat ilościowego oznaczania pierwiastków o liczbie atomowej $Z < 12$ pojawiły się już 20 lat temu. Przedmiotem dyskusji były takie zagadnienia jak: dobór współczynników absorpcji masowej μ/ρ /temat nadal aktualny/, dopasowanie wyrażenia opisującego funkcję jonizacji powierzchni $\phi(0)$, określenie współczynnika absorpcji elektronów $\bar{\sigma}$ /stałej Lenarda/, parametru h odpowiadającego całkowitemu rozproszeniu elektronów i wyrażenia na średnią energię jonizacji J . Wyrażenia określające te wielkości dopasowywano głównie do modelu kolektywnego trajektorii elektronowych zaproponowanego przez J. Philiberta. Innym podejściem było zastosowanie modelu symulacji Monte Carlo wprowadzone przez H. E. Bishopa.

W latach 1974-81 powstały dalsze metody korekcyjne, m. in. J. Ruste`a, G. Love, M. G. Coxa, V. D. Scotta i zaproponowana przez autorów, które omówiono w pracy [1]. Metody te były następnie dalej udoskonalane, pewną modyfikację swojej metody wprowadził J. Ruste [2], znaczne zmiany wprowadzili Sevell, Love i Scott [3, 4, 5], również wprowadzono zmiany w metodzie własnej [6]. Stosowane pod koniec lat siedemdziesiątych współczynniki absorpcji masowej wg Henkego i Ebisu /obok współczynników Ruste`a/ zostały poprawione przez Henkego i wsp. [7]. Pojawiły się także liczne opracowania porównujące krytycznie różne metody korekcyjne, jak np.

opracowania: Scotta i Love [8], G. F. Bastin'a H. J. M. Heijligersa, F. J. J. van Loo [9] oraz J. L. Pouchou, F. Pichoir [10].

2. ZAŁOŻENIA METODY KOREKCJI WYNIKÓW ILOŚCIOWEJ MIKROANALIZY RENTGENOWSKIEJ PIERWIĄSTKÓW LEKKICH OPRACOWANEJ PRZEZ AUTORÓW

Własna metoda korekcyjna [11, 1, 12] z późniejszymi modyfikacjami [6] opiera się na zasadzie stosowania zależności opisujących zachodzące zjawiska fizyczne możliwie bez uproszczeń, zgodnie z aktualnymi poglądami na przebieg tych zjawisk oraz możliwie najszerzego wykorzystania danych doświadczalnych ze szczególnym uwzględnieniem danych dla pierwiastków lekkich. Metoda wykorzystuje formułę ZAF.

2.1. Korekcja czynnika atomowego Z

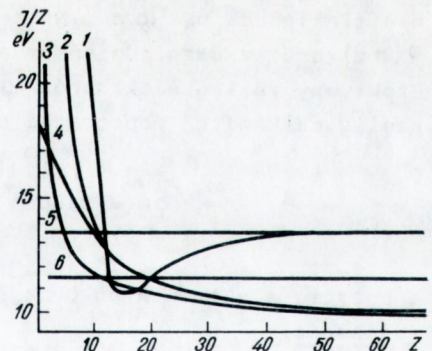
Do wyznaczenia czynnika wstecznego rozproszenia R i współczynnika hamowania 1/S przyjęto metodę Love Coxa Scotta [13, 14], zastępując jednak stosowane przez nich wyrażenie na stałą średnią energię jonizacji J - zależnością Ruste'a [15], jako lepiej dopasowaną do danych doświadczalnych dla pierwiastków lekkich.

Średnia energia jonizacji jest definiowana jako przeciętna zmiana energii zachodząca podczas odbicia niesprężystego:

$$\ln J = \frac{1}{Z} \sum_{n'} \sum_{n''} f_{n' n''} \ln(E_{n''} - E_{n'})$$

gdzie $f_{n' n''}$ jest mocą oscylacji względnej przejścia między poziomami kwantowymi o odpowiednich energiach $E_{n''}$ i $E_{n'}$.

Rozważania omówione w pracy [11] prowadziły stopniowo do ustalania zależności ogólnych dla stałych dopasowujących formułę teoretyczną do wyników pomiarów. Przykład podano na rys. 1.



Rys. 1. Średnia energia jonizacji, oznaczenia: 1 Duncumb Reed, 2 Berger, Seltzer, 3 Ruste, 4 Zeller, 5 Love Cox Scott, 6 Wilson

Przyjęty w metodzie własnej wzór Ruste'a:

$$J = 9,29 Z (1 + 1,287 Z^{-2/3}) \quad [\text{eV}]$$

dla próbek złożonych, zastosowano w postaci logarytmu średniej geometrycznej $\ln J$:

$$\ln J_{pr} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{c_i}{A_i} Z_i \ln J_i}{\sum_{i=1}^n \frac{c_i}{A_i} Z_i}$$

Postać taką stosuje także J. P. Pouchou [10].

2.2. Korekcja czynnika absorpcji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego A

Wprowadzono tu istotne zmiany w funkcji jonizacji w głębokości:

$$\phi(\rho z) = \Psi_{nl}(E) \frac{N}{A} n(\rho z) R(\rho z)$$

Dla obliczenia współczynnika osłabienia na skutek absorpcji $f(\lambda)$, funkcję $\phi(\rho z)$ całkowano numerycznie warstwa po warstwie [11, 12], z założonym stałym ubytkiem energii elektronów ΔE w głąb materiału, w przedziale efektywnego zakresu energii $\langle E_0, E_c \rangle$ podzielonym na n kroków.

$$\Delta E = \frac{E_0 - E_c}{n}$$

Efektywny zasięg elektronów ρR_e oraz grubość kolejnych warstewek ρz_i obliczano z wzorów Kanaya [16, 17, 18]. Dla każdego z n kroków /dla danej energii i odpowiadającej jej głębokości masowej/ obliczano wszystkie zmienne składniki funkcji jonizacji: przekrój czynny jonizacji $\Psi_{nl}(E)$, funkcję rozpraszania kąтового $R(\rho z)$ i funkcję wnikania elektronów $n(\rho z)$. Następnie obliczano samą funkcję jonizacji $\phi(\rho z)$ oraz z uwzględnieniem absorpcji: $\phi(\rho z) \exp(-\chi \rho z)$. Efektywny zasięg elektronów ρR_e /dla $E = E_c$ / obliczano z wzoru na zasięg całkowitej penetracji elektronów przy $E \rightarrow 0$:

$$\rho R = 2,76 \cdot 10^{-6} E_0^{1.67} \frac{A}{Z^{8/9}} \quad [\rho/\text{cm}^2]$$

a energię elektronów po przejściu przez warstwę o grubości ρz , wg zależności:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{\rho z}{\rho R}\right) \exp \frac{n}{1+n} \quad [\text{keV}]$$

gdzie:

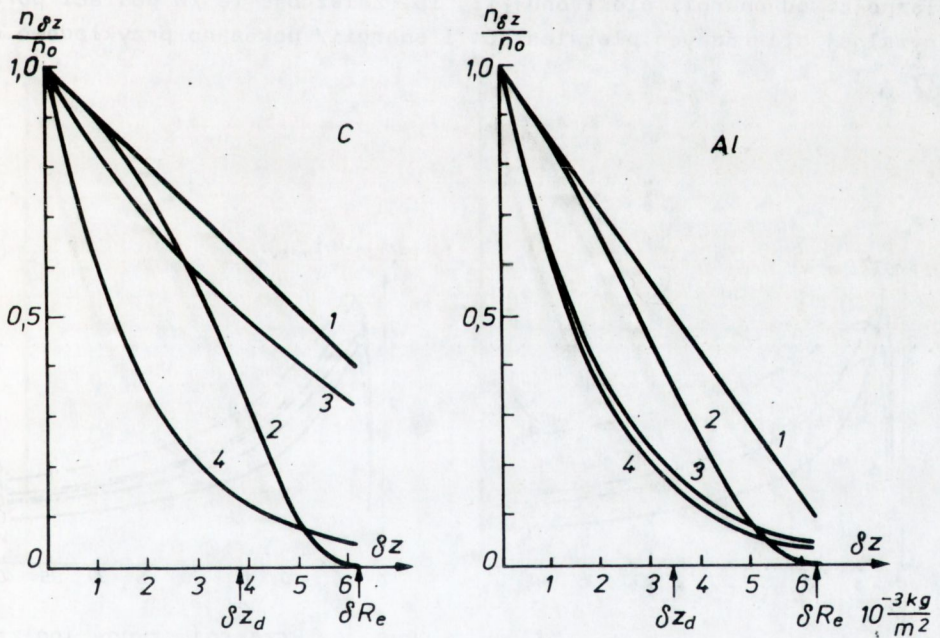
$$n = 1 + 2 \exp(-\xi + 2 \cdot 10^{-5} \xi)$$

$$\xi = \log(7,0795 z^{-1/6} E_0)$$

Funkcję wnikania elektronów $n(\rho z)$ przyjmowano poprzednio [1, 11, 12] wg liniowo-wykładniczej zależności Reutera [19] bazującej na danych Younga [20]. Obecnie funkcję tę przyjęto wg zależności Kanaya i wsp. [16 - 18]:

$$n(\rho z) = n_0 \exp\left[-0,187 \cdot z^{2/3} \frac{\rho z}{\rho R - \rho z}\right]$$

Przykłady przebiegu tej funkcji wg różnych autorów pokazano na rys. 2. Przyjęcie formuły Kanaya uzasadnione jest wcześniejszymi rozważaniami Cossletta i Thomasa [21] oraz krytycznymi uwagami na temat formuły Reutera wyrażonymi między innymi przez V.D. Scotta [8] E. Barszcza i J. Paducha [22]. Należy spodziewać się, że funkcja $n(\rho z)$ może zostać opisana bardziej dokładnie w wyniku prac nad symulacją trajektorii elektronów w modelu Monte Carlo lub w wyniku badań doświadczalnych nad wnikaniem elektronów. Istnieją eksperymentalne możliwości zweryfikowania tej zależności, np. [23].



Rys. 2. Zależność normalizowanej funkcji wnikania elektronów $n(\rho z)$ od głębokości masowej, wg zależności: 1 - Reutera, 2 - Kanaya, 3 - Ruste'a, 4 - Heinricha, przy $E_0 = 15 \text{ keV}$ a) dla C, b) dla Al

Funkcję rozpraszania katowego $R(\rho z)$ przyjęto z zastosowaniem wynikającego z rozważań V. E. Cossletta i R. N. Thomasa [21] wyrażenia Reutera na głębokość pełnego rozproszenia elektronów ρz_D [19] różnego od wyrażenia J. Philiberta.

$$R(\rho z) = R_\infty - (R_\infty - R_0) e^{-k\rho z}$$

gdzie:

$$R_\infty = 3$$

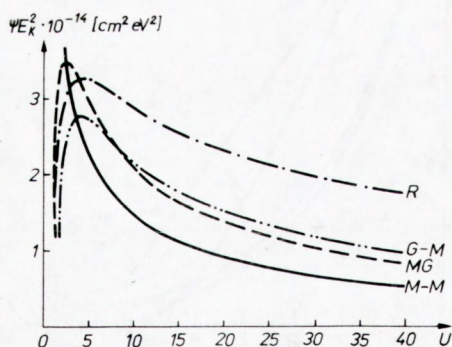
$$k = 6,27 \cdot 10^4 \frac{\bar{Z}^{3/2}}{E_0 \bar{A}} \quad E_0 \quad [\text{keV}]$$

$$\bar{Z} = \sum_{i=1}^n c_i Z_i \quad \bar{A} = \sum_{i=1}^n c_i A_i$$

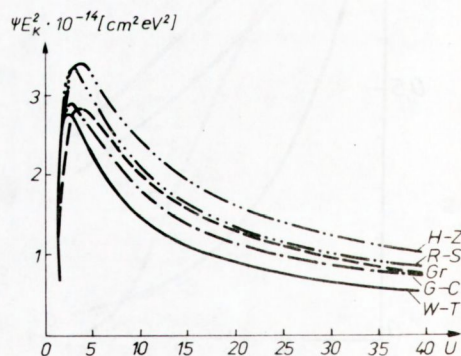
Powyzsza zależność na rozpraszanie elektronów jest uważana za najbardziej prawidłowo opisującą to zjawisko [22].

Wartość funkcji rozproszenia w warstwie przypowierzchniowej R_0 przyjęto wg zależności podanej w metodzie Love Coxa Scotta [24], jako najlepiej opisującej tę zależność. Przyjmuje się ją także w modelu korekcyjnym A. Jabłońskiego dotyczącym spektrometrii elektronów Augera.

Zmienność przekroju czynnego jonizacji $\psi_{01}(E)$ uwzględniono w zależności od energii elektronu [11, 1]. Zależność tę /w postaci porównywalnej dla różnych pierwiastków i energii/ pokazano przykładowo na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Przekrój czynny jonizacji ψE_k^2 w zależności od energii zredukowanej. Oznaczenia: M-M - Mott i Massey, MG - Mc Guire, G-M - Glupee i Mehlhorn, R - Reuter

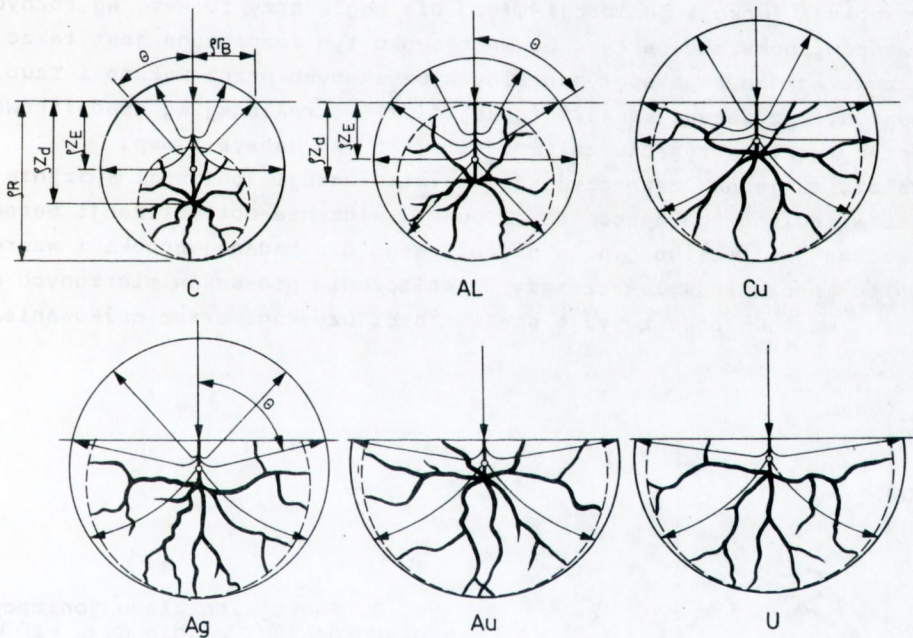


Rys. 4. Przekrój czynny jonizacji ψE_k^2 w zależności od energii zredukowanej. Oznaczenia: H-Z Hink i Ziegler, R-S Rudge i Schwartz, Gr Gryziński, G-C Green i Cosslett, W-T Worthington i Tomlin

Obliczanie funkcji jonizacji w głębokości $\phi(\rho Z)$ w jej postaci normowanej pozwala na podstawianie przekroju czynnego jonizacji również nie w wartościach absolutnych, a w postaci zredukowanej, zależnej tylko od energii. Dla kolejnych warstwek funkcja ta ma wówczas następującą postać:

$$\psi_{\text{norm}} = \frac{E_0 \log U}{E \log U_0} \quad \text{gdzie } E_0 = \text{const}, \log U_0 = \text{const}.$$

W przyjętym modelu głębokość pełnego rozproszenia elektronów ρZ_d , przy której należy spodziewać się największej zdolności jonizacyjnej dla pierwiastków lekkich, przyjmuje wartości bliskie wartości efektywnego zasięgu elektronów ρR_e . Na rys. 5 podano przykłady rozpraszania elektronów w próbce dla różnych materiałów cytowane wg Kanaya i Okayama [16]. W tabelicy 1 [12] porównano głębokości całkowitego rozproszenia elektronów ρZ_d według różnych autorów z głębokością efektywnego wzbudzenia ρR_e i głębokością maksymalną ρR .

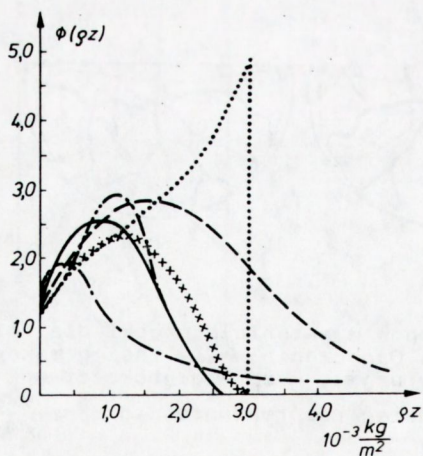


Rys. 5. Przykłady rozproszenia elektronów w materiale próbki dla różnych pierwiastków cyt. wg Kanaya [16]. Oznaczenia: ρR - zasięg maksymalny, ρZ_d - głębokość rozproszenia (dyfuzji), ρZ_E - głębokości maksymalnej energii rozproszenia, ρR_B - zasięg rozproszenia, $\text{tg } \theta = \frac{\rho R_B}{\rho Z_E}$

Tablica 1. Porównanie głębokości całkowitego rozproszenia φ^{Z_d} wg Philiberta [25], Reutera [19], Kanaya [16 - 18] i Cossletta [21] z głębokością efektywnego wzbudzenia φ^{R_e} i głębokością maksymalną φ^R wg Kanaya [16 - 18], $E_0 = 10 \text{ keV}$, $[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}]$

L.a.	φ^{Z_d}				φ^{R_e}	φ^R
	Philibert	Reuter	Kanaya	Cosslett	$E = E_k$ Kanaya	$E = 0$ Kanaya
5 B	0,173	0,355	0,216	0,308	0,328	0,334
6 C	0,133	0,300	0,195	0,270	0,307	0,315
7 N	0,114	0,277	0,190	0,257	0,308	0,321
8 O	0,100	0,259	0,186	0,244	0,309	0,325
13 Al	0,064	0,211	0,175	0,203	0,301	0,356
14 Si	0,057	0,197	0,166	0,189	0,284	0,347
26 Fe	0,033	0,154	0,151	0,140	0,115	0,398

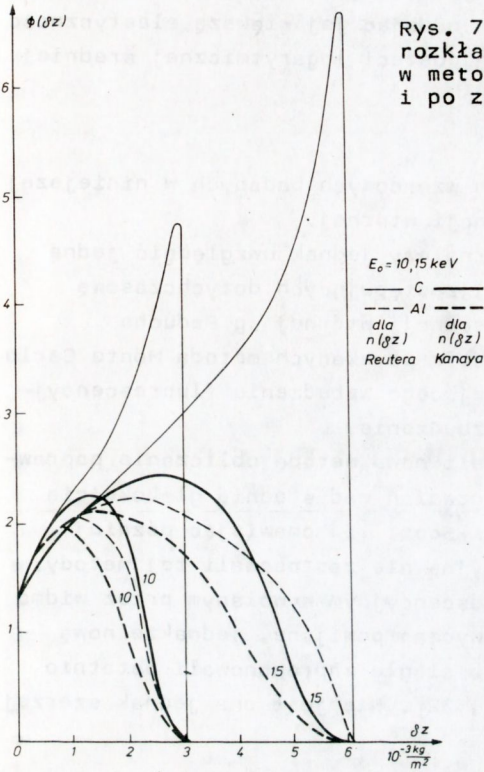
Zastosowanie zależności na $n(\varphi z)$ wg Kanaya i wsp. [16 - 18], spowodowało, że funkcja jonizacji z głębokości nie wykazuje już, zgodnie z przewidywaniem [12], znacznego maksimum, które przy poprzedniej formule [12] pojawiało się przy zbliżeniu się do E_k . Przebiegi funkcji jonizacji $\phi(\varphi z)$ dla węgla przy 10 keV, wg różnych autorów, pokazano na rys. 6. Na rysunku tym zaznaczona jest także krzywa wg danych eksperymentalnych uzyskanych przez Furuno i Izuo [23]. Na rys. 7 pokazano kształt funkcji $\phi(\varphi z)$ określonej wg zmodyfikowanej metody przez przyjęcie zależności $n(\varphi z)$ wg Kanaya i wsp. Należy tu jednak zaznaczyć, że kształt funkcji jonizacji $\phi(\varphi z)$ nie ma pierwszoplanowego znaczenia. Z punktu widzenia optymalizacji metody istotna jest wielkość pola podcałkowego dla badanej próbki i wzorca. Ma to znaczenie zwłaszcza gdy do obliczenia stosunków mierzonych natężeń względnych przyjmuje się wartości uzyskane przez całkowanie



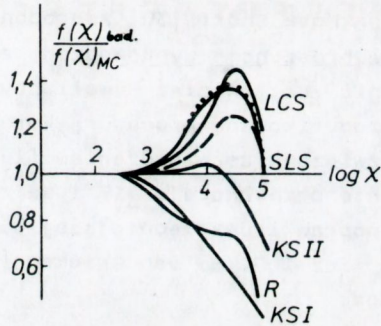
Rys. 6. Funkcja rozkładu jonizacji w głębokości $\phi(\varphi z)$ dla C, $E_0 = 10 \text{ keV}$ obliczana wg modeli: — Monte Carlo, — Parabka i Browna cyt. wg [26], dla modeli: - - - Philiberta, metody własnej przed modyfikacją, xxxxxx metody własnej po modyfikacji oraz dla danych doświadczalnych —•— Furuno i Izui cyt. wg [23]

poła pod linią spektralną, jak to jest zalecane dla pierwiastków lekkich, a nie wartości natężeń maksymalnych.

Love i Scott [26, 8] porównywali funkcje absorpcji $f(x)$ dla różnych metod korekcyjnych, normowane do wartości uzyskanych drogą symulacji Monte Carlo. Na rys. 8 pokazano własny przykład takiego porów-



Rys. 7. Przykłady funkcji rozkładu jonizacji $\phi(\rho z)$ w metodzie własnej przed i po zmodyfikowaniu



Rys. 8. Porównanie funkcji absorpcji $f(X)$ dla badanych metod korekcyjnych normalizowanych względem metody Monte Carlo wg [27]. Oznaczenia: LCS - Love Cox Scott (— z zastosowaniem J wg Ruste'a), SLS - Sewell Love Scott (..... z zastosowaniem J wg Ruste'a), R - Ruste, KS I - Kaczyński Szummer przed modyfikacją, $n(\rho z)$ wg Reutera, KS II - Kaczyński Szummer po modyfikacji, $n(\rho z)$ wg Kanaya

nania badanych funkcji $f(X)$ normalizowanych względem rozkładów Monte Carlo udostępnionych przez J. Paducha [27]. Podobnie jak z rysunku 6 wynika tu, że metoda własna po zmianie zastosowanego wyrażenia na $n(\rho z)$ przyjmuje wartości bliskie uzyskanym z modelu Monte Carlo i danym doświadczalnym.

Jak już wspomniano, średnia energia jonizacji J ma znaczenie przy korekcji związanej z czynnikiem atomowym. W metodzie Love Coxa Scotta

i Sewella Love Scotta pojawia się ona także w wyrażeniu na maksymalną długość drogi elektronu ρs_m wchodzącym do zależności na średnią głębokość wzbudzenia $\rho \bar{z}$ w poprawce absorpcyjnej.

Jak wynika z porównania przedstawionego na rys. 8, nowe dopasowanie dla funkcji $f(x)$ podane przez Sewella Love Scotta jest mniej wrażliwe na wpływ J . (Scott i wsp. tworząc swoją metodę korekcyjną zaczerpnęli ideę stałej wartości J z prac Bishopa nadając jej większą elastyczność przez stosowanie dla próbek złożonych postaci logarytmicznej średniej geometrycznej).

2.3. Korekcja na fluorescencję F

W stosowanych do pomiarów próbkach wzorcowych badanych w niniejszej pracy nie występował efekt fluorescencji wtórnej.

W uniwersalnym programie korekcyjnym należy jednak uwzględnić jedną z nowych metod korekcji fluorescencji zastępujących dotychczasową metodę Reeda. Korekcja efektu fluorescencji wtórnej wg Paducha i Barszcza [28, 29] wyprowadzona jest z uzyskanych metodą Monte Carlo rozkładów jonizacji pierwiastka ulegającego wzbudzeniu fluorescencyjnemu i pierwiastka powodującego to wzbudzenie.

Także Cox Love Scott [30] zaproponowali nową metodę obliczania poprawki na fluorescencję wyprowadzoną z rozważań nad średnią głębokością wzbudzenia $\rho \bar{z}$, chociaż Sewell Love i Scott [5] omawiając później swoją zmodyfikowaną procedurę korekcyjną nie zastosowali tej metody. Efekty związane ze wzbudzeniem fluorescencyjnym wywołanym przez widmo ciągle nie przekraczają +1% i są zazwyczaj pomijane, jednakże nową metodę poprawki uwzględniającej widmo ciągle zaproponowali ostatnio A. Markowicz i R. E. van Grieken [31, 32]. Nie jest ona jednak szerzej stosowana.

2.4. Określenie rzeczywistego stężenia składników

Dane doświadczalne i obliczone dotyczące natężenia wzbudzonego promieniowania rentgenowskiego wiąże następująca zależność:

$$k^A = \frac{I_{pr}^A}{I_{wz}^A} = \frac{c_{pr}^A}{c_{wz}^A} \frac{R_{pr}}{R_{wz}} \frac{1/S_{pr}}{1/S_{wz}} \frac{f(x)_{pr}}{f(x)_{wz}} \left(1 + \frac{I_f^A}{I_{pr}^A} \right)$$

gdzie:

- I - mierzone charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie pierwiastka A odpowiednio dla próbki i wzorca,
- c - stężenie pierwiastka A ($c_{wz} = 1$),
- R - czynnik odbicia elektronów,
- $1/S$ - współczynnik hamowania elektronów,
- $f(x)$ - funkcja absorpcji promieniowania rentgenowskiego,
- I_f - natężenie wzbudzonego wtórnego (fluorescencyjnego) promieniowania rentgenowskiego.

W programach obliczeniowych przechodzenie od stosunków mierzonych natężeń względnych k_m do poszukiwanych wartości stężeń c umożliwiającą metody iteracyjne. Dobre wyniki daje hiperboliczna metoda J. W. Crissa zastosowana przez J. W. Cólbiego i krótko omówiona w poprzednim opracowaniu [1].

W obliczeniach stosuje się ponadto normalizację oraz kryterium wyjścia z pętli iteracyjnej (warunek zbieżności), gdy zmiana stężenia $c_i(n)$ osiągnie założony minimalny przyrost. Podwyższenie precyzji wyników ilościowych można uzyskać stosując odpowiednią modyfikację procedury pomiarowej przez statystyczną kontrolę stabilności i optymalizację podziału czasu analiz. Wykorzystać tu można np. opracowanie K. Stróza [33].

3. PORÓWNANIE WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH Z RÓŻNYMI METODAMI KOREKCYJNYMI

W celu porównania metod korekcyjnych Ruste'a, Sewella Love Scotta i własnej zmodyfikowanej, natężenia obliczone k_{obl} dla tych metod porównano z natężeniami mierzonymi k_m uzyskanymi dla wzorcowych próbek o znacznej stechiometrii, mierzonymi na mikroanalizatorze rentgenowskim ARL - SEMQ o kącie wyjścia $\theta = 52,5^\circ$. Dokładny opis części statystycznej podano w poprzednich pracach [11, 1, 12], w których porównywano wyniki doświadczalne z metodami korekcyjnymi Ruste'a (w dwu wersjach, z J - Ruste'a i J - Zellera, dla μ/ρ Ruste'a), Kaczyńskiego i Szummera (przed zmodyfikowaniem, dla μ/ρ Ruste'a) oraz Love Coxa Scotta (dla μ/ρ Henkego i Ebisu).

W niniejszej pracy wyniki doświadczalne porównano z metodą Ruste'a (μ/ρ wg Rust'a), metodą Sewella Love i Scotta (μ/ρ wg Henke i wsp.) oraz ze zmodyfikowaną metodą Kaczyńskiego i Szummera (μ/ρ wg Henke i wsp.). Wyniki porównania zebrano w tablicach 2 i 3.

Tablica 2. Zestawienie mierzonych natężeń względnych k_m z odpowiadającymi im względnymi natężeniami obliczonymi k_{obl} dla metod Ruste'a, SLS i własnej zmodyfikowanej. Podano względne różnice procentowe Δk .

* Wyniki uzyskane drogą całkowania numerycznego.

Próbka	E_0 keV	Pier- wias- tek	k_m	k_{obl} $\Delta k\%$		
				Ruste	SLS	metoda własna
1	2	3	4	5	6	7
SiC mono- krysz- tał	10	C	0,0421	0,0506	0,0521	0,0588
				-20,19	-23,75	-39,67
		Si	0,6656	0,6532	0,6630	0,6601
				+1,86	+1,01	+0,82

1	2	3	4	5	6	7
SiC krysz- tał domiesz- kowany N	10	C	0,0435	0,0506	0,0521	0,0588
				-16,32	-19,77	-35,17
		Si	0,6550	0,6532	0,6630	0,6601
				+0,27	-1,22	-0,78
SiC mono- kryształ	10	C	0,0443 ^x	0,0506	0,0521	0,0588
				-14,22	-17,61	-32,73
		Si	0,6642 ^x	0,6532	0,6630	0,6601
				+1,66	+0,18	+0,62
BN mono- kryształ	10	B	0,2271	0,3201	0,2891	0,2609
				-40,95	-27,30	-14,88
B ₄ C	10	B	0,6840	0,7054	0,7247	0,7153
				-3,13	-5,95	-457
próbka przeta- piana		C	0,0164	0,0272	0,0348	0,0258
				-65,85	-112,19	-57,3
B ₄ C	10	B	0,7104	0,7054	0,7247	0,7153
				+0,70	-2,01	-6,69
kryszta- łek		C	0,0178	0,0272	0,0348	0,0258
				-52,8	-95,50	-44,94
AlN	10	Al	0,5843	0,5953	0,6071	0,6015
				-1,88	-3,90	-2,94
Al ₂ O ₃	10	Al	0,4569	0,4561	0,4683	0,4594
				+0,17	-2,49	-0,55
Al ₂ O ₃	15	Al	0,4309	0,4295	0,4442	0,4288
				+0,32	-3,08	+0,49
FeO	10	Fe	0,6830	0,6806	0,7118	0,7114
				+3,51	-4,22	-4,16
Fe ₃ O ₄	10	Fe	0,6405	0,6173	0,6499	0,6493
				+3,62	-1,47	-1,37
Fe ₂ O ₃	10	Fe	0,5977	0,5891	0,6226	0,6220
				+1,44	-4,16	-4,06
FeB	10	Fe	0,7889	0,6162	0,7832	0,7827
				+21,89	+0,72	+0,78
Fe ₂ B	10	Fe	0,8785	0,8568	0,8788	0,8784
				+47	-0,03	+0,01

Tablica 3. Analiza tlenu w tlenkach żelaza. Zestawienie mierzonych natężeń względnych k_m z odpowiadającymi im względnymi natężeniami obliczonymi k_{obl} dla metod: Ruste'a, SLS i własnej zmodyfikowanej, odnieszonymi do wzorców złożonych. Podano względne różnice procentowe Δk .

E ₀ keV i wzorzec	próbka	k _m	k _{obl} Δk%		
			metoda Ruste'a	metoda SLS	metoda własna
10 Fe ₂ O ₃	FeO	0,7303	0,7551 -3,39	0,7273 +0,41	0,7409 -1,41
	Fe ₃ O ₄	0,8527	0,9200 -7,89	0,9146 -7,26	0,9195 -7,83
10 Fe ₃ O ₄	FeO	0,8565	0,8208 +4,17	0,7951 +7,16	0,8058 +5,92
	Fe ₂ O ₃	1,1728	1,0870 +7,31	1,0933 +6,77	1,0876 +7,26
15 Fe ₂ O ₃	FeO	0,7823	0,8140 -4,05	0,7062 +9,73	0,7315 +6,49
	Fe ₃ O ₄	0,9259	0,9588 -3,55	0,9059 +2,16	0,9158 +1,09
15 Fe ₃ O ₄	FeO	0,8449	0,8489 -0,47	0,7790 +7,80	0,7988 +5,45
	Fe ₂ O ₃	1,0800	1,0429 +3,43	1,1038 -2,21	1,0919 -1,10

Jak wynika z tablic 2 i 3 zmodyfikowana metoda własna daje dobre wyniki, w wielu przypadkach dokładniejsze od dwu pozostałych metod. Wprowadzenie modyfikacji polegające na przyjęciu funkcji $n(\rho z)$ wg Kanaya i wsp. poprawiło kształt funkcji jonizacji $\Phi(\rho z)$ i wyeliminowało maksimum ale nie poprawiło dokładności metody, nie uzyskano lepszej (mniejszej) względnej różnicy procentowej $\Delta k\% = \frac{k_m - k_{obl}}{k_m} 100\%$ lub współczynnika $\frac{k_{obl}}{k_m}$. Zmiany wprowadzone przez Sewella Love i Scotta w sposobie liczenia poprawki absorpcyjnej poprawiły dokładność tej metody dla próbek zawierających pierwiastki lekkie w stosunku do poprzedniej wersji Love Coxa Scotta. Duży wpływ na korekcję pierwiastków lekkich mają zastosowane współczynniki absorpcji masowej. Nadal istnieją różnice co do wartości tych współczynników między Ruste'm [15], a Henke'm i wsp. [7] np. dla $(\mu/\rho)_{Fe}^B$.

Można oczekiwać nowych krytycznych opracowań dotyczących istniejących metod korekcyjnych po przeanalizowaniu większej ilości wyników doświadczalnych.

Obecnie wszystkie trzy metody mogą być stosowane do korekcji wyników w pełnym zakresie ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej.

LITERATURA

1. Kaczyński Ł. - Prace ITME 7 - 1983.
2. Ruste J. - w "Proceedings polish-french seminary on x-ray microanalysis Kozubnik" ed. by S. Jasienska, H. Klimczyk - Wyd. AGH 1985, 36.
3. Sewell D. A., Love G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 18, (1985) 1233.
4. Sewell D. A., Love G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 18, (1985) 1245.
5. Sewell D. A., Love G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 18, (1985) 1269.
6. Kaczyński Ł., Szummer A. - J. Microsc. Spectrosc. Electron. - w druku.
7. Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J., Shinabukuro R. L., Fujikawa B. K. - "Atomic Data and Nuclear Data Tables" - 27, (1982), N. Y. Academic Press.
8. Scott V. D., Love G. (eds) - "Quantitative electron-probe microanalysis". John Wiley Sons. N. Y. 1983.
9. Bastin G. F., Heijligers H. J. M., Van Loo F. J. J. - Scanning 6 (1984), 58.
10. Pouchou J. L., Pichoir F. - J. Microsc. Spectrosc. Electron. 11 (1986), 229.
11. Kaczyński Ł. - Praca doktorska. Politechnika Warszawska, Inżynieria Materiałowa 1981.
12. Kaczyński Ł., Szummer A. - J. Microsc. Spectrosc. Electron. 10 (1985) 235.
13. Love G., Cox M. G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 11 (1978) 7.
14. Love G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 11 (1978) 1369.
15. Ruste J. - J. Microsc. Spectrosc. Electron. 4 (1979), 123.
16. Kanaya K., Okayama S. - J. Phys. D: Appl. Phys. 5 (1972) 43.
17. Kanaya K., Ono S. - J. Phys. D: Appl. Phys. 9 (1976) 161.
18. Kanaya K., Ono S. - J. Phys. D: Appl. Phys. 11 (1978) 1495.
19. Reuter W. - "6th International Conf. on x-ray optics and microanalysis Osaka 1971" Unit. Tokyo Press 1972, 121.
20. Young J. R. - J. Appl. Phys. 28 (1957) 524.
21. Cosslett V. E., Thomas R. N. - Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 883.
22. Paduch J. - Archiwum Nauk o Materiałach 8, 4 (1987).
23. Furuno S., Izui K. - Jap. J. Appl. Phys. 10, (1971) 1077.
24. Love G., Cox M. G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 11 (1978) 23.
25. Philibert J. - J. Microsc. (Paris) 6, 7, (1968) 889.
26. Love G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 13 (1980) 995.
27. Paduch J. - Badania niepublikowane.
28. Barszcz E., Paduch J. - w "Programy i modele rentgenografii stosowanej" - Prace Kom. Krystalografii VII - PWN 1981, 9.
29. Paduch J., Barszcz E. - J. Microsc. Spectrosc. Electron. 11 (1986) 81.
30. Cox M. G., Love G., Scott V. D. - J. Phys. D: Appl. Phys. 12 (1979) 1441.
31. Markowicz A. A., Van Grieken R. E. - Anal. Chem. 56 (1984) 2049.
32. Markowicz A. - Praca habilitacyjna, Zeszyty Naukowe AGH Kraków 1986.
33. Stróż K. - Prace ITME 22, 1987.

Artykuł stanowi rozszerzony tekst referatu pod tym samym tytułem, wygłoszonego na Konferencji "Nowoczesne fizykalne metody mikroanalizy", która odbyła się 14 - 17 października 1986 r. w Rudach Raciborskich .