

УДК 590.6

## ОБ ОДНОЙ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА

Д. В. Зотьев<sup>1</sup>, М. Н. Филиппов<sup>2</sup>, А. Г. Ягола<sup>1</sup>

В работе рассмотрен метод бестрассерного экспериментального определения функции генерации характеристического рентгеновского излучения по глубине, используемой для расчета концентраций компонентов в рентгеноспектральном микроанализе. Этот метод приводит к решению обратной задачи для уравнения Фредгольма 1-го рода. Предложен алгоритм решения соответствующей обратной задачи, использующий априорную информацию и основанный на физических ограничениях на искомую функцию.

### 1. Физическая постановка задачи

**1.1. Введение.** Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) в микрообъеме вещества сфокусированным пучком электронов средних энергий (5–50 кэВ). Типичная схема эксперимента показана на рис. 1.

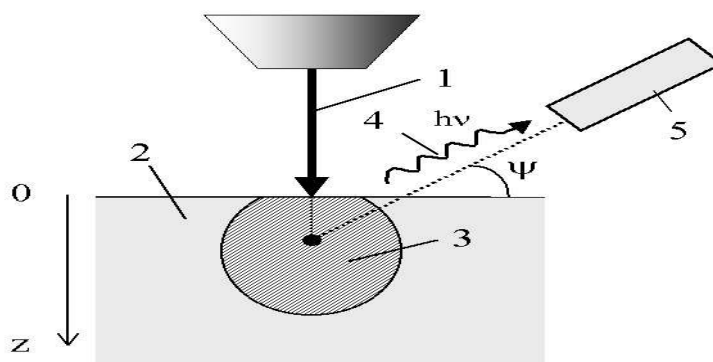


Рис. 1. Схема проведения РСМА: 1 — сфокусированный пучок электронов (эффективный диаметр 10–1000 нм); 2 — исследуемый объект; 3 — микрообъем, в котором генерируется ХРИ определяемого элемента (около  $10^{-12}$  см<sup>3</sup>); 4 — ХРИ определяемого элемента, вышедшее из объекта в направлении спектрометра; 5 — рентгеновский спектрометр;  $\psi$  — угол, определяющий положение спектрометра относительно объекта

Определяя с помощью спектрометра 5 энергию квантов ХРИ, устанавливают, какие химические элементы присутствуют в микрообъеме 3 (качественный химический анализ). Количественный химический анализ этим методом основан на экспериментально установленном факте — существовании монотонной функциональной зависимости ХРИ  $i$ -го определяемого элемента  $I_i$  от массовой доли всех  $m$  присутствующих в микрообъеме химических элементов:

$$I_i = I_i(c_1, c_2, \dots, c_m). \quad (1)$$

Здесь  $c_i$  — массовая доля  $i$ -го элемента [1, 2]. Размер области 3 (см. рис. 1) определяется средним расстоянием, на котором первичные электроны пучка 1 замедляются в веществе объекта 2 до критического потенциала ионизации регистрируемой линии ХРИ определяемого элемента. Обычно характерный размер области 3 составляет от долей до единиц микрометра. Для размера в 1 мкм объем имеет порядок

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, Воробьевы горы, 119992, Москва; e-mail: yagola@inverse.phys.msu.su; ill-posed@mail.ru

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, 119991, Москва; e-mail: fil@igic.ras.ru

величины  $10^{-12}$  см. С учетом нижней границы определяемых содержаний для элементов от Na до U имеем  $c_{\min} = 0,1\%$ , минимально определяемая масса элемента методом РСМА составляет около  $10^{-15}$  г. По этому показателю РСМА сегодня занимает лидирующее положение среди методов инструментального химического анализа.

**1.2. Количественный РСМА.** Для исключения влияния условий эксперимента в количественном РСМА измеряют отношение интенсивности выбранной спектральной линии ХРИ определяемого элемента к интенсивности ХРИ той же линии этого элемента в образце сравнения, химический состав которого известен:

$$k_i = \frac{I_i}{I_i^{oc}}. \quad (2)$$

Здесь  $I_i, I_i^{oc}$  — соответственно интенсивности выбранной линии ХРИ определяемого элемента в исследуемом объекте и образце сравнения. Величину  $k_i$  в практике РСМА называют  $k$ -отношением. Для определения химического состава проводят измерение  $k$ -отношений для всех присутствующих в микрообъеме элементов. Экспериментальным результатом является система нелинейных уравнений вида

$$k_i = k_i(c_1, c_2, \dots, c_m), \quad i = 1, 2, \dots, m. \quad (3)$$

Если вид функциональной зависимости в уравнениях системы (3) известен, то значения концентраций  $c_i$  могут быть получены путем решения системы (1) методом итераций [2]. Характер функциональной зависимости в (3) определяется процессами взаимодействия возбуждающего пучка электронов и ХРИ с веществом исследуемого объекта. Зависимость интенсивности ХРИ  $i$ -го элемента и его  $k$ -отношения не только от его массовой доли  $c_i$ , но и от содержания всех остальных элементов (см. (1)) обусловлена влиянием химического состава объекта на процессы рассеяния и торможения первичных электронов (так называемый эффект атомного номера), поглощением ХРИ определяемого элемента в веществе объекта (эффект поглощения) и возможным дополнительным возбуждением атомов определяемого элемента ХРИ других присутствующих в анализируемом микрообъеме элементов или жесткой частью тормозного спектра (эффект вторичной флуоресценции). Влияние состава анализируемой пробы на величину аналитического сигнала получило в химическом анализе общее название “матричный эффект”. В различных инструментальных методах объемного анализа, в том числе и в рентгеноспектральных, матричный эффект учитывают используя образцы сравнения, близкие по количественному составу и идентичные по качественному составу анализируемому объекту. Особенностью РСМА является принципиальная невозможность подбора образцов сравнения, близких по составу к анализируемому микрообъему, поскольку из-за микронеоднородности реальных твердых объектов этот состав невозможно предсказать *a priori*. Поэтому в РСМА для определения значения концентраций используют систему (3), а в качестве образцов сравнения — чистые химические элементы или несложные химические соединения известного состава. Учет матричного эффекта осуществляется путем определения явного вида функциональной зависимости в (3).

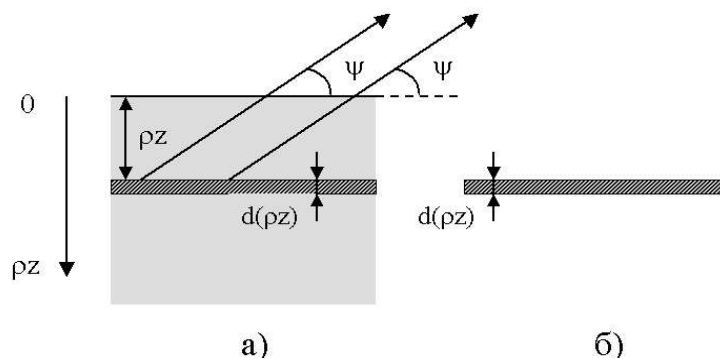
Современное состояние теории взаимодействия электронов средних энергий и ХРИ основных серий химических элементов с веществом исследуемого объекта не позволяет в общем случае рассчитать вид функции, входящей в (3). Поэтому для практического количественного анализа используют как теоретические соображения, так и различные полуэмпирические соотношения, получаемые как обобщение экспериментальных данных (обзор такого рода соотношений имеется в [1, 2]).

**1.3. Определение  $\varphi(\rho z)$ -функции.** Один из наиболее плодотворных подходов такого рода основан на использовании функции распределения ХРИ данного элемента по глубине (в специальной литературе она получила название  $\varphi(\rho z)$ -функции, где  $\rho z$  — массовая глубина, т.е. произведение плотности вещества исследуемого объекта  $\rho$  на расстояние от поверхности образца  $z$ ; выбор направления оси координат показан на рис. 1).

**Определение.** Функцией  $\varphi_i(\rho z)$  называется отношение интенсивности ХРИ  $i$ -го элемента  $dI_i(\rho z)$ , генерированного электронным пучком в слое массовой толщиной  $d(\rho z)$ , расположенным на массовой глубине  $\rho z$  в исследуемом объекте (рис. 2 а), к интенсивности свободного (вне вещества) слоя того же материала и той же массовой толщины  $I_i(0) d(\rho z)$  (рис. 2 б):

$$\varphi_i(\rho z) = \frac{dI_i(\rho z)}{I_i(0) d(\rho z)}. \quad (4)$$

**1.4. Схема количественного РСМА с использованием  $\varphi(\rho z)$ -функции.** С помощью  $\varphi(\rho z)$ -функции, описывающей процесс генерации ХРИ, может быть получен явный вид уравнений, входящих в систему (3) [4, 5]. Учитывая, что размер области генерации ХРИ  $\delta$  (см. рис. 1) на много порядков

Рис. 2. К определению функции  $\varphi(\rho z)$ 

меньше расстояния до спектрометра 5, а исследуемый объект целиком попадает в телесный угол сбора спектрометра, можно считать, что все излучение, вышедшее из объекта под углом  $\phi$ , попадает на входное окно спектрометра. Интегрируя (4), в этом случае получаем с учетом поглощения ХРИ веществом исследуемого объекта

$$I_i = I_i(0) \int_0^{\infty} \varphi_i(\rho z) \exp(-\chi_i \rho z) d(\rho z), \quad (5)$$

где введено обозначение

$$\chi_i \equiv \frac{\mu_i}{\rho \sin \psi}. \quad (6)$$

В (6)  $\mu_i$  — массовый коэффициент ослабления ХРИ  $i$ -го элемента в веществе объекта. Тогда, подставляя (5) в (2), имеем

$$k_i = c_i \frac{\int_0^{\infty} \varphi_i(\rho z) \exp(-\chi_i \rho z) d(\rho z)}{\int_0^{\infty} \varphi_i^{\text{oc}}(\rho^{\text{oc}} z) \exp(-\chi_i^{\text{oc}} \rho^{\text{oc}} z) d(\rho z)}, \quad (7)$$

где учтено [2, 3], что

$$\frac{I_i(0)}{I_i^{\text{oc}}(0)} = c_i. \quad (8)$$

В (7) и (8)  $\varphi_i(\rho z)$ ,  $\chi_i$  относятся к исследуемому объекту,  $\varphi_i^{\text{oc}}(\rho z)$ ,  $\chi_i^{\text{oc}}$  — к образцу сравнения. Очевидно, что конкретный вид функций  $\varphi_i(\rho z)$  и  $\varphi_i^{\text{oc}}(\rho z)$  зависит от химического состава исследуемого объекта. Как показали многочисленные эксперименты, различия в химическом составе могут быть описаны введением одного параметра — так называемого эффективного атомного номера  $Z_{\text{эфф}}$ , определяемого по соотношению

$$Z_{\text{эфф}} = \sum_{k=1}^m Z_k c_k. \quad (9)$$

Аналогично, массовый коэффициент ослабления  $i$ -й аналитической линии объекта сложного состава может быть представлен в виде

$$\mu^i = \sum_{k=1}^m \mu_k^i c_k, \quad (10)$$

где  $\mu^i$  — массовый коэффициент ослабления линии ХРИ  $i$ -го элемента в объекте, содержащем  $m$  элементов,  $\mu_k^i$  — массовый коэффициент ослабления линии ХРИ  $i$ -го элемента в чистом  $k$ -м элементе.

На интенсивность аналитического сигнала влияют также угол наклона образца относительно электронного зонда  $\theta$  (угол между направлением электронного зонда и нормалью к поверхности образца в точке ее пересечения с электронным зондом) и величина разности энергий электронов зонда  $E_0$  и критического потенциала возбуждения регистрируемой линии ХРИ  $i$ -го элемента  $E_i$ . Иными словами, функция

генерации ХРИ любого определяемого элемента в объекте произвольного состава может быть представлена как функция аргумента  $\rho z$  и четырех параметров:

$$\varphi_i = \varphi_i(\rho z; Z_{\text{эфф}}, \mu^i, \theta, E_0 - E_i). \quad (11)$$

Угол наклона  $\theta$  обычно учитывают с помощью эмпирического соотношения [4]

$$\varphi_i(\rho z; Z_{\text{эфф}}, \mu^i, \theta, E_0 - E_i) = \varphi_i(\rho z; Z_{\text{эфф}}, \mu^i, 0, E_0 - E_i) \cos^2 \alpha. \quad (12)$$

Учитывая соотношения (9)–(10) и то обстоятельство, что параметры  $\alpha$ ,  $E_0$  и  $E_i$  известны (первые два задаются условиями эксперимента, а третий — константой вещества), процесс генерации аналитического сигнала для объекта произвольного химического состава может быть описан универсальной функцией вида

$$\varphi_i = \varphi_i(\rho z; c_1, \dots, c_m, \theta, E_0 - E_i). \quad (13)$$

Если функция  $\varphi_i(\rho z)$  известна, то подставляя (13) в (5) и (3) получаем систему нелинейных уравнений, которая может быть решена известными методами. Для реализации такой схемы расчета концентраций необходимо экспериментально определить функцию  $\varphi_i(\rho z)$ .

### 1.5. Экспериментальное определение функции $\varphi(\rho z)$ .

**1.5.1. Применение специальных объектов [2, 5].** Наиболее точные данные были получены с применением специальных объектов — сэндвичевых структур, изготавливаемых напылением на подложку из чистого элемента А тонкого слоя элемента В известной толщины. Затем на слой элемента В наносили слой известной толщины элемента А. Таких объектов готовили 10–12 с постепенно возрастающей толщиной верхнего слоя. Параллельно изготавливали полностью идентичную по составу и толщине свободную пленку элемента В. Затем экспериментально определяли интенсивности ХРИ элемента В на структуре и на свободной пленке, после чего, пользуясь определением функции  $\varphi_i(\rho z)$  (см. (4)), вычисляли ее значение для различных  $\rho z$ . Существует также ряд модификаций этого способа (обзор см. в [5]), однако во всех случаях необходимо изготовление комплекта тестовых образцов специальной структуры.

Кроме больших экспериментальных сложностей, методы, основанные на применении специальных объектов, имеют принципиальные недостатки. В последнее время значительный интерес представляет РСМА диэлектриков. Если не предпринимать специальных мер, то в результате облучения поверхности диэлектрика пучком электронов область торможения электронов приобретает отрицательный заряд [1, 2]; в результате неконтролируемым образом изменяется энергия падающих на поверхность объекта электронов, изменяются траектории их движения. Вследствие этого проведение РСМА становится невозможным. Для устранения влияния объемного заряда диэлектрика на электронный зонд было предложено [1, 2] наносить на поверхность диэлектрика тонкую проводящую пленку (обычно это уголь толщиной до 30 нм), которую заземляют. Такая пленка достаточно прозрачна для электронов и ХРИ и является эффективным электростатическим экраном, исключаяющим влияние объемного заряда на электронный зонд. Если, однако, утечки через материал диэлектрика достаточно малы, то в анализируемой области все равно существует объемный заряд, изменяющий весь характер рассеяния электронов в твердом теле и процесс генерации ХРИ. Эффекты влияния объемного заряда на результаты количественного анализа наблюдали экспериментально [6]. Теоретическое рассмотрение проблемы показало [7], что напряженность электрического поля в диэлектрическом объекте под проводящим покрытием дополнительно возрастает из-за влияния заряда-изображения и может достигать величины  $10^4 - 10^5$  В/см. В этом случае функция  $\varphi_i(\rho z)$  должна существенным образом меняться. Попытки рассчитать этот эффект, моделируя процесс рассеяния методом Монте-Карло [7, 9], показали на качественном уровне эффект деформации функции  $\varphi_i(\rho z)$ , однако количественные результаты существенным образом зависят от принятой физической модели зарядки и таких характеристик вещества, как плотность электронных ловушек и др. Обычно данные такого рода отсутствуют. Поэтому для развития количественного РСМА принципиальный интерес представляет экспериментальное определение функции  $\varphi_i(\rho z)$  на диэлектрических объектах. Введение слоя-трассера в такие объекты невозможно, поскольку в этом случае полностью исказится картина электрического поля объемного заряда. Для этой цели необходима разработка бестрассерных методов экспериментального определения требуемой функции.

**1.5.2. Метод вариации угла сбора ХРИ.** Функция  $\varphi_i(\rho z)$  может быть определена, если зарегистрировать набор значений интенсивности ХРИ определяемого элемента для различных углов сбора  $\psi$  (см. рис. 1). Экспериментально удобнее изготовить объект специальной формы, представляющий собой фигуру, образующуюся при сечении параллелепипеда плоскостью, составляющей с основанием угол  $\alpha$  (рис. 3).

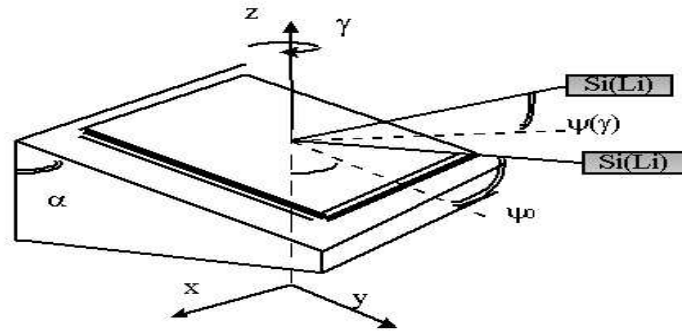


Рис. 3. Специальный объект для реализации метода вариации угла регистрации

При установке такого объекта на горизонтальный предметный столик микроанализатора обращенная к электронному зонду поверхность будет иметь постоянный угол наклона  $\pi - \alpha$ . Столик снабжен шаговым двигателем, позволяющим вращать объект относительно оси, совпадающей с электронным зондом (см. рис. 3). В этом случае угол сбора ХРИ  $\psi$  будет функцией угла поворота  $\gamma$  относительно этой оси:

$$\psi = a \cos \left( \frac{\cos \psi_0 - \sin \psi_0 \operatorname{ctg} \alpha \cos \gamma}{\sqrt{1 + \cos^2 \gamma \operatorname{ctg}^2 \alpha}} \right). \quad (14)$$

Подставляя (14) в (5), приходим к уравнению Фредгольма 1-го рода для функции  $\varphi(\rho z)$ :

$$I_i(\gamma) = I_i(0) \int_0^{\infty} \varphi_i(\rho z) K(\rho z, \gamma) d(\rho z), \quad (15)$$

где

$$K(\rho z, \gamma) = \exp \left( -\frac{\mu}{\rho} \frac{\rho}{\sin \left( \arccos \left( \frac{\cos \psi_0 - \sin \psi_0 \operatorname{ctg} \alpha \cos \gamma}{\sqrt{1 + \cos^2 \gamma \operatorname{ctg}^2 \alpha}} \right) \right)} \right). \quad (16)$$

В выбранной геометрии эксперимента угол падения электронного зонда на объект остается постоянным, поэтому функция  $\varphi_i(\rho z)$  не зависит от  $\gamma$ . Из экспериментов с трассерами и расчетов по методу Монте-Карло известно [2–5], что функция  $\varphi_i(\rho z)$  во всей области определения неотрицательна, имеет один максимум, расположенный в некоторой точке  $z_{\max} > 0$ , является выпуклой вверх на участке  $[0, z_1]$ ,  $z_1 > z_{\max}$ , и выпуклой вниз при  $z > z_1$ .

## 2. Решение обратной задачи

Перейдем к решению обратной задачи, связанной с определением функции распределения  $\varphi(\rho z)$  (в дальнейшем  $\varphi_i(\rho z) \equiv \varphi(\rho z)$ ). Воспользуемся априорной информацией о неотрицательности и кусочной выпуклости этой функции, решение будем искать на множестве функций, выпуклых вверх на отрезке  $0 \leq \rho z \leq (\rho z)_0$  и выпуклых вниз на отрезке  $(\rho z)_0 \leq \rho z \leq 1$  (считаем, что  $\rho z \in [0, 1]$ ). Известно [10], что на основе этой информации об искомом решении можно выделить компактное множество корректности  $Z$ , содержащее точное решение. Рассмотрим функционал

$$F[\varphi] = \|A\varphi - I\|^2, \quad (17)$$

где

$$A\varphi = \int_0^1 K(\rho z, \gamma) \varphi(\rho z) d\rho z.$$

Поскольку оператор  $A$  линеен, то  $F[\varphi]$  — квадратичная функция от  $\varphi$ . Функционал  $F[\varphi]$  выпуклый и дифференцируемый. Задачу отыскания приближенного решения в этом случае можно решить, минимизируя функционал  $F[\varphi]$  на множестве  $Z$ .

Перейдем к конечно-разностной аппроксимации задачи. Выберем по переменным  $\gamma$  и  $\rho z$  равномерные сетки  $\{\gamma_j\}$ ,  $\{(\rho z)_i\}$ ,  $\gamma \in [0, \pi]$ ,  $\rho z \in [0, 1]$ ,  $j = 1, 2, \dots, N_\gamma$ ,  $i = 1, 2, \dots, N_{\rho z}$ . Шаги сетки будут определяться как

$$h_\gamma = \frac{\pi}{N_\gamma - 1}, \quad h_{\rho z} = \frac{1}{N_{\rho z} - 1}$$

соответственно, а элементы сетки будут определяться по формулам  $\gamma_j = h_\gamma(j - 1)$ ,  $(\rho z)_i = h_{\rho z}(i - 1)$ . Интегралы в выражении (17) будем аппроксимировать по формуле прямоугольников, при этом будем обозначать  $K_{ij} = K((\rho z)_i, \gamma_j)$ ,  $I_j = I(\gamma_j)$ .

Окончательно конечно-разностная аппроксимация функционала (17) имеет вид

$$f[\varphi] = \sum_{j=1}^{N_\gamma} \left( \sum_{i=1}^{N_{\rho z}} K_{ij} \varphi_i h_{\rho z} - I_j \right)^2 h_\gamma. \tag{18}$$

При конечно-разностной аппроксимации множество  $Z$  переходит во множество

$$\widehat{Z} = \left\{ \varphi : \begin{array}{ll} \varphi_{i-1} - 2\varphi_i + \varphi_{i+1} \geq 0, & i = 2, \dots, i_1 - 1 \\ -\varphi_{i-1} + 2\varphi_i - \varphi_{i+1} \geq 0, & i = i_1 - 1, \dots, N_{\rho z} - 1 \\ \varphi_i \geq 0, & i = 1, 2, \dots, N_{\rho z} \end{array} \right\}.$$

Таким образом, задача сводится к минимизации квадратичного функционала (2) на множестве  $\widehat{Z}$ . Для минимизации  $f[\varphi]$  использовался метод проекции сопряженных градиентов [11].

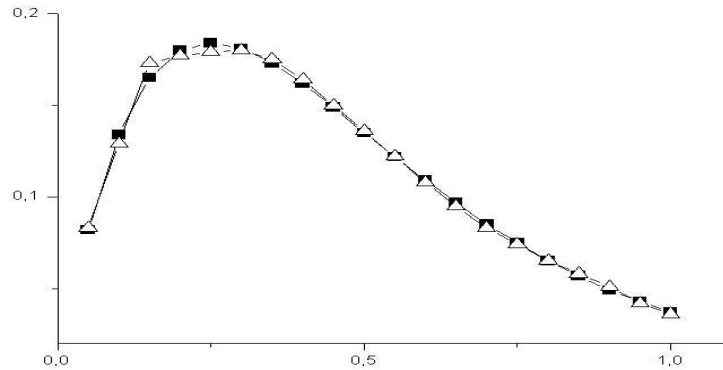


Рис. 4. Приближенное решение соответствует значению невязки  $1,73 \cdot 10^{-16}$

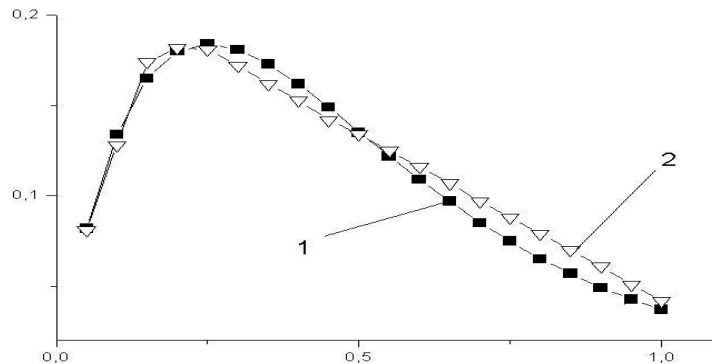


Рис. 5. Приближенное решение соответствует значению невязки  $7,99 \cdot 10^{-9}$

Приведем результаты расчета модельных задач. Во всех случаях в качестве начального приближения при построении последовательности, минимизирующей сглаживающий функционал, использовалось  $\varphi(\rho z) = 0$ . Были выбраны следующие значения параметров:  $\mu = 54$ ,  $\rho = 8,8 \text{ г/см}^3$ ,  $\alpha = 45^\circ$ ,  $\psi_0 = 60^\circ$ . В

качестве точного решения, по которому определялись экспериментальные значения  $I(\gamma)$ , использовалась  $\varphi(\rho z) = 2\rho z \exp(-4\rho z)$ . На рис. 4 и 5 изображены результаты решения обратной задачи, полученные в результате применения указанного метода при  $N_\gamma = N_{\rho z} = 21$ . Ошибки моделировались следующим образом: правая часть уравнения (вставка) возмущалась случайной величиной, равномерно распределенной на интервале  $[-a, a]$ , где параметр  $a$  составляет несколько процентов от максимума правой части. На рис. 4 приведено решение обратной задачи, соответствующее значению  $a = 0\%$ , на рис. 5 —  $a = 1\%$ .

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 02-01-00044.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руд С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979.
2. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта и Г. Лава. М.: Мир, 1986.
3. Brown J.D.  $\varphi(\rho z)$ -equations for quantitative analysis / Electron Probe Quantitation. Ed. by K.F.J. Heinric and D.E. Newbury. New York: Plenum Pub. Corp., 1991. 77–82.
4. Packwood R.A. A comprehensive theory of electron probe microanalysis / Electron Probe Quantitation. Ed. by K.F.J. Heinric and D.E. Newbury. New York: Plenum Pub. Corp., 1991. 83–104.
5. Brown J.D. The sandwich sample technique applied to quantitative microprobe analysis / Electron Probe Microanalysis. Ed. by J. Tousimis and L. Marton. New York: Plenum Pub. Corp., 1969. 45–71.
6. Куприянова Т.А. Систематические погрешности рентгеноспектрального микроанализа, обусловленные локальным зарядом // Рентгеновская и электронная спектроскопия. Сб. статей. Черногловка, 1985. 5–29.
7. Cazaux J. Electron probe microanalysis of insulating materials: quantification problems and some possible solutions // X-ray Spectrum. 1996. **25**, N 6. 265–280.
8. Ibara O., Porton B, Mouz D., Cazaux J. Electron probe microanalysis of insulating oxides: Monte-Carlo simulations // X-ray Spectrum. 1997. **26**, N 5. 291–302.
9. Kotera M., Suga H. A simulation of keV electron scattering in a charged-up specimen // J. Appl. Phys. 1988. **63**, N 2. 261–268.
10. Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.
11. Пшеничный Б.Н., Данилин Ю.М. Численные методы в экстремальных задачах. М.: Наука, 1975.

Поступила в редакцию  
09.12.2002

---