

# THEORIE DER QUANTITATIVEN KORREKTURVERFAHREN FÜR ELEKTRONENSTRAHLMIKROSONDENMESSDATEN

von  
H. H. WEINKE  
(Wien)

## Einleitung

Die Elektronenstrahlmikroanalyse - zunächst in der analytischen Chemie zur Lösung von Aufgaben auf metallkundlichem Gebiet konzipiert - wurde nach der Weiterentwicklung der Probenpräparationsmethoden ebenfalls zur Bewältigung von Problemen der keramischen Werkstoffkunde, der Mineralogie, Petrologie sowie Geochemie, aber auch der Biologie und Medizin, herangezogen.

Unter Elektronenstrahlmikroanalyse versteht man die Auswertung der bei der Wechselwirkung eines hochenergetischen, gebündelten Elektronenstrahls mit der als Antikathode dienenden Untersuchungsprobe entstehenden Signale. Von den auftretenden Phänomenen ist für die qualitative und quantitative Analyse im Mikrometerbereich besonders die charakteristische Röntgenstrahlung von tragender Bedeutung, da die Wellenlängen und Intensitäten direkte Schlüsse auf die Art und Konzentration eines Elements in der Oberflächenschicht des zu untersuchenden Materials ermöglichen.

Die quantitative Auswertung der gemessenen Impulsraten ist umso einfacher, je ähnlicher Standard und Probe in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Im Idealfall nahezu gleicher Zusammensetzung ist das gemessene Intensitätsverhältnis dem gesuchten Konzentrationsverhältnis gleichzusetzen. In der Praxis wird es jedoch häufiger vorkommen, daß Standards geeigneter Zusammensetzung und guter Homogenität nicht zur Verfügung stehen. In diesen Fällen werden komplizierte und umfangreiche Korrekturverfahren notwendig.

Bedingt durch die vielseitige Anwendbarkeit der Elektronenstrahlmikroanalyse wurde seit der Entwicklung dieses analytisch-chemischen Verfahrens an den Methoden der Korrekturen zur Erzielung quantitativer Analysen gearbeitet, so daß verläßliche Rechenverfahren zur Verfügung stehen.

## Theoretische Grundlagen

Die Aufgabe der durchzuführenden Korrekturverfahren liegt in der Bestimmung der wahren Gewichtskonzentration  $C_i$ , ausgehend von der gemessenen und registrierten Impulsrate  $I_{gem}$ , über die aus der Oberfläche austretende und die primär in der Untersuchungsprobe erzeugte Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elements  $i$ .

Meist wird die Berechnung mit einer angenommenen Gewichtskonzentration begonnen und über mehrere Iterationsschritte die geforderte Gewichtskonzentration er-

halten. Als Anfangswert  $C_i'$  wird im allgemeinen das Verhältnis der gemessenen Impulsraten zwischen Probe und Standard, multipliziert mit der Standardkonzentration, eingesetzt.

$$C_i' = \frac{I_i}{I_i^s} C_i^s$$

$I_i$  ... Impulsrate des Elements  $i$  der Probe

$I_i^s$  ... Impulsrate des Elements  $i$  im Standard

$C_i^s$  ... Gewichtskonzentration des Elements  $i$  im Standard

Korrekturen an den gemessenen Intensitätswerten

An den von der Zählinheit registrierten Impulswerten sind vier Korrekturen vorzunehmen, ehe sie in einer für die Berechnung geeigneten Form vorliegen.

### 1. Auflösungszeit (dead time)

Die Auflösungszeit der Meßanordnung und der Elektronik ergibt einen Unterschied zwischen wahrer Zählrate der einfallenden Röntgenstrahlen und der gemessenen Zählrate. Der Einfluß der Auflösungszeit ist den Impulsraten direkt proportional und kann nur bei sehr kleinen Werten vernachlässigt werden. Die Beziehung wird ausgedrückt durch:

$$I_i = \frac{I_i^0}{1 - I_i^0 \tau}$$

$I_i$  ... wahre Impulsrate des Elements  $i$

$I_i^0$  ... gemessene Impulsrate dieses Elements

$\tau$  ... Auflösungszeit des Systems

Diese Korrektur ist auf jede gemessene Impulsrate anzuwenden.

### 2. Drift

Mit Drift bezeichnet man die langsame, zeitliche Änderung der Röntgenstrahlintensität durch die Instabilität des elektronischen Systems. Gewöhnlich ist diese Änderung bei gut funktionierenden Geräten sehr klein und meist unter einem Prozent. Es richtet sich nach den Genauigkeitsanforderungen an die Analyse, ob eine Driftkorrektur durchzuführen ist oder nicht. Im allgemeinen genügt es anzunehmen, daß die Drift zeitlich linear verläuft. Die zur Berechnung erforderlichen Zahlenwerte sind durch zweimalige Messung des Standards vor und nach der Messung der Probe oder durch Digitalisieren des Strahlstroms zu erhalten.

### 3. Hintergrund

Wird Materie von Elektronen getroffen, so entsteht neben der charakteristischen Röntgenstrahlung des zu messenden Elements auch ein kontinuierliches Röntgenspektrum. Dieses trägt zusammen mit der kosmischen Strahlung und dem Rauschen der Zähl Elektronik mit etwa 100 bis 500 Impulsen pro Minute zur gemessenen Impulsrate bei. Dieser sogenannte Hintergrund ist bei Punktmessungen für jedes Element durch eine der folgenden Methoden zu bestimmen:

Durch Messung der Impulsrate auf einem Hintergrundstandard. Ein solcher ist schwierig herzustellen, wenn sehr viele Elemente in einer Probe zu analysieren sind. Ein idealer Hintergrundstandard wäre eine Verbindung, die alle Elemente der Probe außer dem gerade gemessenen enthält und die gleiche mittlere Ordnungszahl wie die Probe besitzt.

Deshalb wird der Hintergrund in den meisten Fällen durch Einstellung des Spektrometers auf Peakanfang und Peakende beiderseits des Bragg'schen Winkels der charakteristischen Röntgenstrahlung bestimmt.

Die registrierte Impulsrate wird von der Zählrate - sowohl von der Probe als auch vom Standard - abgezogen.

### 4. Wellenlängenverschiebung

Für charakteristische Röntgenlinien mit  $\lambda > 4 \text{ \AA}$  tritt eine meßbare Verschiebung in der Position, Intensität und Form des Röntgenpeaks bei Änderung des Oxidationszustandes und des Bindungstyps des betreffenden Elements auf, da die Elektronenschalen, die für die Erzeugung der Röntgenstrahlen verantwortlich sind, nicht genügend nach außen abgeschirmt werden. Für alle praktischen Anwendungen kann die Wellenlängenverschiebung bei der  $K_{\alpha}$ -Linie ab  $Z > 18$  und für die  $L_{\alpha}$ -Linie ab  $Z > 47$  vernachlässigt werden. Für die Korrektur der Wellenlängenverschiebung gibt es derzeit noch keine theoretischen Grundlagen. Es muß bei jeder Messung auf das Peakmaximum eingestellt werden.

### Errechnung der Konzentrationen

Castaing (1) wies als erster nach, daß in einer mit der Elektronenstrahlmikrosonde analysierten Probe das Verhältnis  $K_i$  der Impulsraten der charakteristischen Röntgenlinie eines Elements, gemessen auf der Probe und dem Standard, in erster Näherung direkt proportional der Gewichtskonzentration ist.

$$K_i = \frac{I_i}{I_{i,*}}$$
$$K_i = \frac{C_i}{C_{i,*}}$$

$C_i$  ... zu bestimmende Konzentration des Elements  $i$  in der Probe

Wenn bei der Analyse Reinelementstandards ( $C_i^* = 1$ ) zur Verwendung kommen, dann ist

$$K_i = C_i$$

Hier können Abweichungen von dem einfachen Gesetz der Proportionalität sehr bedeutend werden. Daher wird die Korrektur in der quantitativen Elektronenstrahl-Mikroanalyse zunächst wie folgt angesetzt:

$$K_i = \frac{C_i \cdot f_i}{C_i^* \cdot f_i^*}$$

$f_i$  ... Korrekturfaktor für das Element  $i$  in der Probe

$f_i^*$  ... Korrekturfaktor für  $i$  im Standard

Die Korrekturfaktoren stehen auf der rechten Seite der Gleichung, da sie selbst wiederum eine Funktion von  $C_i$  beziehungsweise  $C_i^*$  sowie der Konzentrationen aller anderen vorhandenen Elemente sind.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Methoden, eine Korrektur der Rohimpulsraten zu erreichen, einerseits durch theoretische Berechnungen, die die in der Probe ablaufenden physikalischen Vorgänge beschreiben und berücksichtigen, andererseits durch empirische Verfahren, die eine praktische Anpassung der Rohdaten an die quantitative Zusammensetzung gestatten.

#### A) Verfahren der ZAF-Korrektur

Castaing (1) folgend wird zur vollständigen Korrektur  $f_i$  in nachstehende Einzelfaktoren aufgespalten:

Die Absorptionskorrektur berücksichtigt die Absorption der primär entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlen im Antikathodenmaterial.

Die Fluoreszenzkorrektur berücksichtigt die zusätzliche Intensität, welche durch die charakteristische Röntgenstrahlung anderer Elemente, sofern deren Wellenlänge kleiner als die Absorptionskante des zu messenden Elements ist, durch Fluoreszenzanregung erzeugt wird und aus der Probenoberfläche austritt. Maximale Anregung für  $K\alpha$ -Strahlung tritt dann auf, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- für Atomnummern unter 22, wenn benachbarte Elemente auftreten,
- für Atomnummern zwischen 23 und 35, wenn die Differenz zwischen diesen gleich zwei ist.

Die Korrektur für die Fluoreszenzanregung durch das Röntgenstrahlenkontinuum berechnet den Einfluß der Anregung der gemessenen Röntgenlinie durch das bei

der Abbremsung der primären Elektronen erzeugte Röntgenbremsspektrum.

Die Atomnummernkorrektur berücksichtigt den Einfluß der Zusammensetzung (mittlere Atomnummer) im Hinblick auf Elektronenrückstreuung und Eindringtiefe. Auf sie kann vor allem dann nicht verzichtet werden, wenn in der zu untersuchenden Verbindung Elemente sehr unterschiedlicher Ordnungszahl enthalten sind.

Das gemessene Intensitätsverhältnis ist nach Anwendung obiger Korrekturen durch folgende Gleichung gegeben:

$$K_i = \frac{C_i \cdot f_z \cdot f_{a,i} \cdot f_{f,i}}{C_i^* \cdot f_z^* \cdot f_{a,i}^* \cdot f_{f,i}^*}$$

- $f_{a,i}$  ... Absorptionskorrekturfaktor des Elements i in der Probe
- $f_{a,i}^*$  ... derjenige von i im Standard
- $f_{f,i}$  ... Fluoreszenzkorrekturfaktor des Elements i in der Probe
- $f_{f,i}^*$  ... derjenige von i im Standard
- $f_z$  ... Atomnummernkorrekturfaktor der Probe
- $f_z^*$  ... derjenige des Standards

Die derzeit gebräuchlichen Korrekturverfahren, welche die Abweichung von der einfachen Proportionalität und Konzentration rechnerisch eliminieren, sind im folgenden kurz beschrieben.

### 1. Absorptionskorrektur

Die charakteristische Röntgenstrahlung wird nicht nur an der Oberfläche, sondern in einem Volumen, dessen Größe von der Eindringtiefe abhängt, erzeugt. Daher muß sie einen bestimmten Weg in der Targetmasse zurücklegen und unterliegt dabei der Absorption. Deren Korrekturfaktor für die analysierte Probe und die Standards ist durch die Absorptionsfunktion  $f(x)$  gegeben. Das Korrekturverfahren nach Philibert (2) - modifiziert von Duncumb und Shields (3) - wird allgemein als zufriedenstellend angesehen, vor allem dann, wenn die Bedingung  $0,8 \ll f(x) \ll 1,0$  erfüllt ist. Die Absorptionskorrektur für jedes analysierte Element in einem Target kann wie folgt berechnet werden:

$$f_{a,i} = f(x) = \frac{1 + h}{\left(1 + \frac{x}{\sigma}\right) \left(1 + h \left(1 + \frac{x}{\sigma}\right)\right)}$$

- $f_{a,i}$  ... Absorptionskorrekturfaktor für das Element i im Target
- $h$  ... Funktion der Zusammensetzung:

$$h = 1,2 \frac{A_i}{Z_i^2}$$

$A_i$  ... Atomgewicht des Elements  $i$

$Z_i$  ... Ordnungszahl des Elements  $i$

Für ein zusammengesetztes Target wird die Größe  $h$  entsprechend der Gleichung

$$h = \sum_{i=1}^n a_i \cdot h_i$$

berechnet, wobei  $a_i$  die Atomkonzentration der Komponente  $i$  ist.  $\chi$  Absorptionsparameter des Targets:

$$\chi = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{1}{\sin \Theta}$$

$\frac{\mu}{\rho}$  Massenabsorptionskoeffizient für die Schwächung der gemessenen Strahlung im Targetmaterial. Dieser Massenabsorptionskoeffizient errechnet sich aus der Summe der Koeffizienten aller anwesenden Elemente unter Berücksichtigung ihres Gewichtsanteiles.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

Die Berechnung der Massenabsorptionskoeffizienten eines Elements  $i$  erfolgt in den meisten Fällen nach Heinrich (4):

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i = C \lambda^N$$

$\sigma$  Lenardsche Konstante

$$\sigma = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_{o,i}^{1,65} - E_{x,i}^{1,65}}$$

$E_{o,i}$  ... Beschleunigungsspannung bei der Messung des Elements  $i$  (in kV)

$E_{x,i}$  ... kritische Anregungsspannung des Elements  $i$  (in kV)

Die Absorptionskorrektur muß für jedes Element gesondert berechnet werden. Jedoch wurde darauf hingewiesen, daß bei der Analyse von leichten Elementen ( $Z < 11$ ) mit Abweichungen zu rechnen ist und die Korrekturformel dafür modifiziert werden sollte.

## 2. Fluoreszenzkorrektur

Bei sekundärer Fluoreszenzanregung wird ein Bruchteil der gemessenen Intensität zusätzlich in der Probe hervorgerufen, und zwar dann, wenn ein oder mehrere Elemente zugegen sind, deren charakteristische Röntgenlinien energiereicher sind als die Absorptionskante des zu messenden Elements. Ebenso ist stets ein Teil des kontinuierlichen Spektrums (Bremsstrahlung) energiereicher. Die Fluoreszenzkorrektur infolge charakteristischer Röntgenstrahlung und infolge des Röntgenkontinuums ist gegeben:

$$f_{f,i} = 1 + \sum_{j=1}^n \delta_{i,j} + \varphi_i$$

- $i$  ... durch Fluoreszenz angeregtes Element
- $j$  ... Element, dessen charakteristische Strahlung das Element  $i$  zur Fluoreszenz anregt
- $f_{f,i}$  ... Fluoreszenzkorrekturfaktor des Elements  $i$  im Target
- $\delta_{i,j}$  ... Zuwachs durch charakteristische Fluoreszenzanregung des Elements  $i$  durch das Element  $j$
- $\varphi_i$  ... Zuwachs durch Fluoreszenzanregung des Elements  $i$  durch das Kontinuum

### a) Korrektur für charakteristische Fluoreszenz

Die Fluoreszenzkorrektur, von Castaing (1) entwickelt und durch Wittry (5) und Reed (6) modifiziert, scheint derzeit für quantitative Analysen die beste zu sein und ist heute allgemein akzeptiert. Die auch zur Anwendung auf L-Linien abgeänderte Version von Castaings Korrekturformeln für die K-K-Fluoreszenz wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\delta_i = \frac{I_{f,i}}{I_{o,i}} = 0,5 \cdot P_{k,l} \cdot C_i \cdot \bar{r}_i \omega_i \cdot \frac{A_i}{A_j} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ij} \cdot \left[\frac{(U_i-1)}{(U_j-1)}\right]^{1,67} \cdot \left[\frac{\ln(1+X)}{X} + \frac{\ln(1+Y)}{Y}\right]$$

- $I_{f,i}$  ... Intensität der geschwächten (austretenden) Sekundärstrahlung des Elements  $i$
- $I_{o,i}$  ... Intensität der geschwächten (austretenden) primären Strahlung des Elements  $i$
- $P_{k,l}$  ... berücksichtigt, ob K-K-, K-L-, L-K- oder L-L-Fluoreszenz vorliegt. Diese Konstante hat für K-K- und L-L-Anregung den Wert 1. Erregt die K-Strahlung des Elements  $j$  die L<sub>III</sub>-Elektronen von  $i$ , so ist  $P_{k,l} = 0,24$  und

wenn die L-Strahlung von j ein K-Elektron von i beeinflusst, gilt  $P_{k,l} = 4,2$

- $c_i$  ... Konzentration des anregenden Elements j  
 $\bar{r}_i$  ... berücksichtigt das Verhältnis der Massenabsorptionskoeffizienten von i beiderseits der Kanten. Wird ein K-Elektron angeregt, so ist:

$$\bar{r}_i = \frac{r_K^{-1}}{r_K}$$

wobei  $r_K$  das Absorptionssprungverhältnis an der K-Kante des Elements i ist.

- $\omega_j$  ... Fluoreszenzausbeute für die anregende Strahlung  
 $A_i, A_j$  ... Atomgewichte von i bzw. j  
 $U_i$  ... Verhältnis der Beschleunigungsspannung  $E_{o,i}$  bei der Messung des Elements i (in kV) zur kritischen Anregungsspannung  $E_{x,i}$  des Elements i (in kV):

$$U_i = \frac{E_{o,i}}{E_{x,i}}$$

- $U_j$  ... analoges Verhältnis für das Element j:

$$U_j = \frac{E_{o,j}}{E_{x,j}}$$

- $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ij}$  ... Massenabsorptionskoeffizienten. Der untere Index kennzeichnet das Element, dessen Strahlung absorbiert wird (hier von j), der obere das absorbierende Target. Der Index ij soll die zusammengesetzte Probe, i oder j allein die jeweiligen reinen Elemente symbolisieren.

- X, Y ... Absorptionsparameter:

$$X = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j^{ij}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^{ij}} \frac{1}{\sin \Theta}$$

$$Y = \frac{\sigma}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^{ij}}$$

- $\sigma$  ... Lenardsche Konstante

Eine Berechnung der Fluoreszenz durch M-Linien kann im allgemeinen infolge der geringfügigen Intensitätsänderung vernachlässigt werden. Außerdem ist diese Korrektur sehr schwierig zu ermitteln.

### b) Korrektur für kontinuierliche Fluoreszenz

Da die Energie der primären Elektronen allgemein wesentlich größer ist als die kritische Anregungsenergie für eine bestimmte Röntgenlinie, ist in jedem Fall ein Teil des kontinuierlichen Röntgenspektrums (Bremsstrahlung) energiereicher als die betreffende charakteristische Linie; es kommt also zu einer Fluoreszenzanregung durch das kontinuierliche Röntgenspektrum. Der Intensitätszuwachs durch diese zusätzliche Fluoreszenz wird meist wegen der Geringfügigkeit der Korrektur vernachlässigt. Eine vereinfachte Formel, beruhend auf Untersuchungen von Henoc (7) wurde von Springer (8) in der Literatur beschrieben:

$$\varphi_i = f \cdot A_i \cdot \bar{Z} \cdot E_{x,i} \cdot \bar{r}_i \cdot \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_k^i}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_k^i} h(g, U_0)$$

- f ... Konstante; für die angeregte  $K_{\alpha}$ -Strahlung hat f den Wert  $4,34 \cdot 10^6$  und für  $L_{\alpha}$ -Strahlung ist  $f = 3,13 \cdot 10^6$
- $\bar{Z}$  ... mittlere Ordnungszahl des Targets. Für eine zusammengesetzte Probe gilt:

$$\bar{Z} = \sum_{i=1}^n a_i \cdot Z_i$$

- $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_k$  ... Massenabsorptionskoeffizient an der kurzwelligen Seite der K- bzw.  $L_1$ -Absorptionskante des Elements oder des Targets
- $h(g, U_0)$  ... Absorptionsparameter. Er berücksichtigt die Absorption der zusätzlich erzeugten charakteristischen Strahlung im Target.

Der Fluoreszenzanteil wird zu der charakteristischen Fluoreszenz addiert. Selbst für K- und L-Strahlung ist die kontinuierliche Fluoreszenzkorrektur meist gering und wäre nur bei großen Unterschieden in der mittleren Ordnungszahl von Probe und Standard zu berücksichtigen. Wird eine M-Linie gemessen, dann kann diese Korrektur vernachlässigt werden.

### 3. Atomnummernkorrektur

Besteht zwischen Probe und Standard eine Differenz der mittleren Ordnungszahlen, so verbleibt jeweils ein anderer Bruchteil der primär eintretenden Elektronen zur Anregung der Röntgenstrahlung, da sowohl die Eindringtiefe als auch die Rückstreuung Funktionen der mittleren Ordnungszahlen sind. Aus diesem Grunde ergibt die für Absorption sowie Fluoreszenz korrigierte Impulsrate immer noch nicht die wahre Konzentration des zu analysierenden Elements. Die Atomnummernkorrektur wird durch das Verhältnis von Rückstreu- und Abbremskraft ausgedrückt und be-

rücksichtigt damit nach einem Ansatz von Duncumb und Reed (9)

- den Verlust an Elektronenanregung durch Rückstreuung, gegeben durch den Rückstrefaktor  $\bar{R}$  aller Elemente in einem Target und
- den Energieverlust der Elektronen durch Wechselwirkung mit der Matrix ohne Röntgenanregung, gegeben durch den Abbremsfaktor  $\bar{S}$  des Targets.

Damit berechnet sich der Atomnummernkorrekturfaktor  $f_z$  für eine bestimmte Probe:

$$f_z = \frac{\bar{R}}{\bar{S}}$$

Für zusammengesetzte Targets berechnet sich R nach der Vorschrift

$$R = \sum_{i=1}^n c_i \cdot R_i$$

$c_i$  ... Gewichtskonzentration der Komponente i

$R_i$  ... Rückstreckoeffizient der Komponente i. Basierend auf Arbeiten von Bishop (10) wurden die einzelnen Rückstreckoeffizienten von Duncumb und Reed (9) als Funktion der Ordnungszahl Z und der Überspannung  $U_i$  tabelliert. Aus diesen Werten wird für jede Ordnungszahl und Überspannung der aktuelle R-Wert linear interpoliert.

Das Korrekturverfahren nach Duncumb und Reed (9) ist leicht verständlich und einfach auszuführen. Unsicherheiten liegen in der Genauigkeit der erhältlichen R-Werte und in der Gültigkeit der Bethe-Gleichung (11) für den Abbremsfaktor  $S_i$  der Komponente i:

$$S_i = \frac{Z_i}{A_i} \cdot \ln \left( 1,166 \cdot 10^3 \cdot \frac{E_m}{J_i} \right)$$

$E_m$  ... Funktion der Beschleunigungs- und der kritischen Anregungsenergie von i (in keV)

$$E_m = \frac{E_{o,i} + E_{x,i}}{2}$$

$J_i$  ... mittleres Ionisationspotential des Elements i (in eV)

Zur Errechnung von  $J_i$  werden nachfolgend zwei Alternativen besprochen. Im allgemeinen wird die Näherungsformel

$$J_i = 11,5 \cdot Z_i$$

verwendet. Nach Duncumb, Shields und Da Casa (12) ergab sich aus den Analysenergebnissen von 40 Legierungen genau bekannter Zusammensetzung eine Kurve, die durch folgende Formel beschrieben werden konnte:

$$J_i = Z_i \cdot \left[ 14,0 \cdot (1 - e^{-0,1 \cdot Z_i}) + \frac{75,5}{Z_i \cdot Z_i / 7,5} - \frac{Z_i}{100 + Z_i} \right]$$

Der Abbremsfaktor für eine zusammengesetzte Probe S wird berechnet nach:

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^n c_i S_i$$

Auf diese Weise ist die Atomnummernkorrektur sowohl für die unbekannte Probe als auch für Standards zu berechnen. Es sei darauf hingewiesen, daß der Korrekturfaktor für alle Elemente eines Targets konstant ist.

## B) Empirische Korrekturverfahren

Im Gegensatz zur ZAF-Korrektur versuchen die empirischen Methoden mit Hilfe von experimentell gefundenen Korrekturfaktoren, die bei der Berechnung von binären Phasen erhalten wurden, eine quantitative Auswertung von Mehrkomponentenmaterialien zu ermöglichen. Diese vereinfachten Verfahren werden vor allem von jenen Elektronenstrahlmikrosondenbenutzern verwendet, die einerseits den rechnerischen Aufwand und die theoretischen Grundlagen der umfangreichen und komplexen ZAF-Korrektur scheuen und andererseits die Berechnungen mit kleinen Digitalrechnern on-line durchführen wollen. Einen erheblichen Nachteil stellt die begrenzte Anwendbarkeit der Korrekturfaktoren selbst dar, da diese sowohl bei Geräten mit unterschiedlichem Abnahmewinkel als auch bei geänderten Beschleunigungsspannungen verschieden sind.

### 1. Ziebold-Ogilvie-Korrekturverfahren (13)

Durch Berechnungen an empirischen Eichkurven von binären Legierungen haben Ziebold und Ogilvie (13) ein einfaches Näherungsverfahren erstellt, das die Korrektur in diesen Systemen auf einen einzigen Parameter zurückführt und dadurch die Auswertung wesentlich vereinfacht; jedoch ist diese Methode nur mit geringer Genauigkeit auf Mehrkomponentenstoffe anzuwenden.

$$\frac{(1 - K_i)}{K_i} = \alpha_{ij} \frac{(1 - C_i)}{C_i}$$

$$\frac{C_i}{K_i} = \alpha_{ij} + (1 - \alpha_{ij}) C_i$$

$\alpha_{ij}$  ... empirischer Korrekturfaktor des Elements i in der binären Phase mit j

Die Berechnung der Konzentration verläuft ebenfalls iterativ.

## 2. Bence-Albee-Korrekturverfahren (14)

Dieses Verfahren wurde für Mehrkomponenten-Mineralssysteme erstellt, in denen angenommen werden kann, daß die Elemente als Oxide vorliegen. Die Korrekturfaktoren selbst wurden mit Hilfe der ZAF-Korrektur errechnet. Diese Methode wird vor allem bei petrologischen und geologischen Problemstellungen herangezogen, da sie sehr einfach angewendet werden kann, vor allem, wenn eng verwandte Standards vorliegen.

## 3. Delta-Korrekturverfahren (15)

Mit dieser Methode wird versucht, die empirischen Verfahren zu verbessern, in dem

- der lineare Ausdruck in der Ziebold-Ogilvie-Korrektur durch eine quadratische Gleichung ersetzt wird und
- diese durch einen verhältnismäßig einfachen Ausdruck dargestellt wird, der nur geringen Rechenaufwand benötigt.

$$\frac{C_i}{K_i} = C_i + \alpha_{ij} (1 - C_i) + \psi_{ij} C_i (1 - C_i)$$

$\psi_{ij}$  ... empirischer Korrekturfaktor des Elements i in Phase ij

Der wesentliche Unterschied des Delta-Korrekturverfahrens zu den übrigen empirischen Methoden ist die Anwesenheit eines quadratischen Terms in der Berechnung, wodurch die Genauigkeit einer quantitativen Auswertung wesentlich gesteigert werden kann.

## Summary

For the conversion of measured X-ray intensity ratios of an electron probe micro analyzer into chemical composition a great number of correction factors will be used. Mathematical expressions for dead time, drift, background and wavelength shift will be described. The wanted concentration can be calculated with the physical established ZAF-correction method - with the factors for absorption, characteristic and continuous fluorescence and atomic number - or with one of the empirical methods.

## Zusammenfassung

Für die quantitative Auswertung der gemessenen Impulsraten ist in der Elektronenstrahlmikroanalyse eine Vielzahl von Korrekturschritten erforderlich; diese werden besprochen und kurz erläutert. Die registrierten Intensitäten werden auf Auflösungszeit, Drift, Hintergrund und Wellenlängenverschiebung korrigiert. Die Umwandlung in Konzentrationen kann entweder nach dem physikalisch fundierten ZAF-Verfahren

ren – mit der Korrektur auf Absorption, charakteristische und kontinuierliche Fluoreszenz und Atomnummer – oder nach einem der empirischen Korrekturverfahren erfolgen.

### Literatur

1. CASTAING, R. (1952): Application des Sondes Electroniques à une Methode d'Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique. – Off. Nat. d'Etudes et de Rech. Aeronaut. 55, 27.
2. PHILIBERT, J. (1962): A Methode for Calculating the Absorption Correction in Electron Probe Microanalysis. – Proc. 3. Intern. Symp. X-Ray Optics and Microanalysis, Stanford.
3. DUNCUMB, P. and P. F. SHIELDS (1966): Effect of Critical Excitation Potential on the Absorption Correction in X-Ray Microanalysis. – The Electron Microprobe. John Wiley and Sons, New York - London - Sydney, S. 284.
4. HEINRICH, K. F. J. (1966): X-Ray Absorption Uncertainty. – The Electron Microprobe. John Wiley and Sons, New York - London - Sydney, S. 296.
5. WITTRY, D. B. (1962): Fluorescence by Characteristic Radiation in Electron Probe Microanalysis. – Univ. South Calif. Rep. 84, 204.
6. REED, S. J. B. (1965): Characteristic Fluorescence Correction in Electron Probe Microanalysis. – Brit. Journ. of Appl. Phys. 16, 913.
7. HENOC, M. J. (1962): Contribution à la microanalyse par sonde electronique. – Centre Nat. d'Etudes des Telecommun. 665.
8. SPRINGER, G. (1967): The Correction for "Continuous Fluorescence" in Electronprobe Microanalysis. – N. Jb. Miner. Abh. 106, 241.
9. DUNCUMB, P. and S. J. B. REED (1968): The Calculation of Stopping Power and Backscatter Efficiency in Quantitative Electron Microanalysis. – N. B. S. Special Publ. 298.

10. BISHOP, H. E. (1966): Electron Scattering and X-Ray Production. - Thesis, Univ. of Cambridge.
11. LIVINGSTONE, M. S. and H. A. BETHE (1937): Nuclear Physics C: Nuclear Dynamics, Experimental. - Rev. Mod. Phys. 9, 263.
12. DUNCUMB, P., P. K. SHIELDS and C. DE CASA (1968): Accuracy of Atomic Number and Absorption Correction in Electron Probe Microanalysis. - Proc. 5. Intern. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis, Tübingen.
13. ZIEBOLD, T. O. and R. E. OGILVIE (1964): An Empirical Method for Electron Microanalysis. - Analyt. Chem. 36, 322 - 327.
14. BENCE, A. E. and A. L. ALBEE (1968): Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. - Journ. Geol. 76, 382 - 403.
15. HIRATA, K. and T. OKUMURA (1976): Delta Correction, a New Simple Correction Method for EPMA Quantitative Analysis. - Proc. 11th Symp. Appl. Spectr. Tokyo.