

无标样厚靶 PIXE 分析中数值方法的应用*

范钦敏 钟溟

(中国科学院高能物理研究所, 北京)

摘 要

本文用数值方法对厚靶 PIXE 分析中所测得的特征 K-X 射线强度进行修正。修正包括入射质子在靶中的慢化, 特征 X 射线在厚样中的吸收以及基体元素的特征 X 射线引发的待测元素 X 射线的增强等。同时, 为了进行无标样分析, 同蒙特卡罗方法对整个分析系统作了效率刻度。在此基础上, 对一些自制的标准厚样进行了 PIXE 实验分析, 分析结果与已知值有较好的符合。

一、引 言

在质子引发 X 射线发射 (PIXE) 分析中, 入射质子的能量约为数个兆电子伏。如果待分析样品的厚度并不远小于质子在相应样品中的射程, 则所分析的样品就不应视为薄靶, 也就是说, 需要对入射质子束引发特征 X 射线的截面以及 X 射线在样品中的各种增强及衰减效应作相应的修正。本文对厚靶 PIXE 分析中的几种基体效应用数值方法进行修正。

二、原 理

几个兆电子伏的质子束, 射到待分析的厚样中, 随着入射深度的增加, 质子能量将不断衰减, 质子产生 X 射线的截面也将随着减少。与此同时, 由质子引发的 X 射线在厚样中由于吸收效应而被衰减, 由此导致总的 X 射线强度的减弱, 这是需要考虑的第一类修正。其次, 如果样品中存在着比待测元素更重的某些元素, 入射的质子流在这些重元素上引发的特征 X 射线会激发出待测元素的特征线, 从而导致待测 X 射线强度的增大, 这是第二类修正。此外, 到达样品的质子束也可以从样品内部诱发出大量的次级电子, 这些次级电子有可能使待测元素原子的内壳层上产生空位, 从而导致待测元素特征 X 射线的增强, 这是第三类修正。至于由荷电粒子(如质子、次级电子等)产生的韧致辐射对待测 X 射线的增强

* 中国科学院科学基金资助的课题
本文 1986 年 11 月 20 日收到。

效应, 引
关
言, 样
只进行
略。在
层(如
修正:

1

值
的末
E_p⁰ 时

其中:
第 i
的产
层的)

其中:

这里
合我

其中
是能
示:

其中
有如

其中

效应,在大多数情况下是相当小的^[1],我们将忽略这类修正。

为了定量地给出上述几项修正,我们仅考虑均匀样品体系,而且相对于样品厚度而言,样品的线度很大,以致于所有的边缘效应均可忽略。此外,对于质子能量的衰减修正,只进行到 250keV 为止,剩余能量质子的影响将被忽略。在上述前提下,我们将靶的有效厚度 t 等分成若干层(如 50 层),见图 1。然后,先在每一薄层中考虑各项修正效应,进而对整个厚靶体系作出修正。

1. 第一类修正

假设质子的初始能量为 E_0 , 质子在厚靶中被选定的末态能量为 E_p^i , 则单个质子在靶内能量由 E_0 变到 E_p^i 时所引发的待测元素特征 K-X 射线的权因子为

$$W_1 = \alpha T, \quad (1)$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^{50} \sigma_{XK}(E_p^i, Z_T) \exp[-\mu_i \Delta y].$$

其中 T 为厚靶的每一薄层中每平方厘米面积上待测元素的原子数目。 $\sigma_{XK}(E_p^i, Z_T)$ 为在第 i 薄层上质子能量为 E_p^i 情况下,由质子引发的待测元素(原子序数为 Z_T) K-X 射线的产生截面。 μ 为基体对特征 X 射线的质量吸收系数。 $\Delta Y = \Delta X / \cos \theta$, ΔX 为每一薄层的厚度 ($\Delta X = t/50$)。按照文献[2],有

$$\sigma_{XK}(E_p^i, Z_T) = (E_p^i/E_0)^{q(E_0, Z_T)} \sigma_{XK}(E_0, Z_T), \quad (2)$$

其中指数值 $q(E_0, Z_T)$ 的解析形式较复杂,为简化起见,我们采用如下的近似表式:

$$q(E_0, Z_T) \approx a \lg \left[\frac{Z_T}{\sqrt{50 E_0 (\text{MeV})}} \right],$$

这里,系数 a 可按不同的 Z_T 值分段予以确定。关于 E_p^i , 按照阻止本领的表达式^[2],并结合我们对厚靶分层的考虑,有

$$E_p^i = E_0 \left[1 - \frac{i \Delta Y}{R(E_0)} \right]^{1/1.7},$$

其中 $R(E_0)$ 是初始能量为 E_0 的质子在厚靶中的平均射程。此外,式(2)中的 $\sigma_{XK}(E_0, Z_T)$ 是能量为 E_0 的质子的 K-X 射线产生截面,它可以用质子引起原子电离的截面 σ_I 来表示:

$$\sigma_{XK}(E_0, Z_T) = \sigma_I(E_0, Z_T) \omega f,$$

其中 ω 、 f 分别为待测元素 K-X 射线的荧光产额及分支比。在 K 壳层电离的情况下, σ_I 有如下的经验公式^[3]:

$$\sigma_I(E_0, Z_T) = \frac{1}{\mu_K^2} \exp \left[\sum_{n=0}^5 b_n \left(\ln \frac{E_0}{\lambda \mu_K} \right)^n \right], \quad (3)$$

其中 λ 为入射粒子与电子的质量比。对于质子 $\lambda = 1836$ 。 μ_K 为靶原子 K 壳层的结合

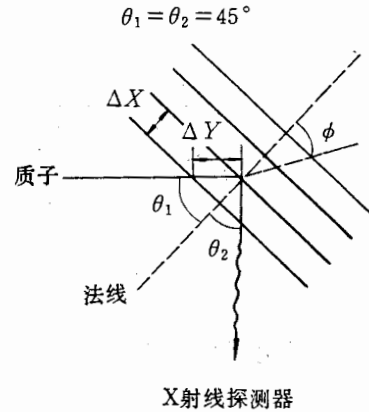


图 1 样品分层示意图

能.

由此,我们可以通过各薄层的数值计算,得到单个质子穿越 1 至 50 薄层后,产生某个特征 X 射线的权因子 W_1 . 此权因子包含了质子能量衰减及 X 射线吸收修正.

2. 第二类修正

由于质子引发的基体元素特征 X 射线的分布是各向同性的,所以由重基体元素特征 K-X 射线引发的待测元素 K-X 射线,需要考虑来自各个方向上的修正. 由单个光子在 1 至 50 薄层上引起的这类修正的权因子可以表示为

$$W_2 = \gamma T \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \omega_M \omega_f \left(1 - \frac{1}{J}\right) M \sigma^p \sum_{k=1}^{50} \exp[-\mu_M^i K \Delta Y] \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^{50} \sigma_M(E_p^l) F(k, l).$$

其中 $F(k, l)$ 为薄层 l 上产生的 X 射线到达薄层 k ($k \neq l$) 时,其强度的相对衰减因子. σ^p 为基体元素的特征 X 射线引起的待测元素的光电截面. $\sigma_M(E_p^l)$ 是入射质子到达第 l 薄层时(能量为 E_p^l),该质子在这一薄层内导致基体原子电离的电离截面. μ_M^i 为基体对于待测元素 K-X 射线的质量吸收系数. J 为待测元素的吸收系数突变比. ω_M 为基体元素 K-X 射线的荧光产额.

关于 $\sigma_M(E_p^l)$,与第一类修正中的考虑相类似,可以用相应的式子(2)、(3)等来表征. 至于 $F(k, l)$,按照它的物理含义,由下式定值:

$$F(k, l) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} (\cos^2 \phi) \exp[-\mu_M^M \Delta X |l-k| / \cos \phi] d\phi,$$

其中 ϕ 为出射 X 射线与样品法线之间的夹角. μ_M^M 为基体对于基体元素自身的特征 K-X 射线的质量吸收系数. 由于上述积分难以得到解析形式,故我们用辛伯森方法求其数值解. 由此可以得到,由单个质子引发的某基体元素特征 K-X 射线所导致的待测元素特征 K-X 射线增强的权因子 W_2 .

3. 第三类修正

质子束在样品内部可以引发出大量的次级电子,次级电子的能量分布呈连续谱. 若用 T_m 表示一个能量为 E_p (MeV) 的质子能转移给一个自由电子的最大能量,则 $T_m \sim 2 \times 10^{-3} E_p$ [4]. 质子在样品内部引发次级电子的情况下,当电子能量从较低值一直增大到 T_m 时,次级电子的产生截面都是很大的. 但是,当能量高于 T_m 以后,其截面值很快下降,到 $3T_m$ 时,其截面值将比 T_m 时的值下降四个数量级. 因此,在入射质子能量较低时(如 2MeV 左右),在样品内部引发的次级电子绝大部分是低能电子. 由这些次级电子所引起的荧光增强效应,对于绝大多数待分析元素来说,都是很小的. 例如,当质子能量为待分析元素 K 吸收限的 2000 倍时,在特征 X 射线的产生截面中,次级电子的贡献最多不超过 5%,而且随着质子能量的减少,这类贡献也相应地减少 [5]. 因此,在本工作所分析的元素范围内以及质子能量是 2.3MeV 的实验条件下,上述修正是可以忽略的. 当然,如果入射粒子的能量增大,或者待分析元素是特征线能量极低 ($\sim 1\text{keV}$) 的轻元素,在这种

情况下,次级电子的增强效应仍需予以考虑。

4. 特征 X 射线出射与探测的概率 W_4

如果从厚样出射的特征 X 射线束,在它们到达 Si(Li) 探测器之前,已被适当地准直,也就是说,探测器的边缘效应可以被忽略。在这种情况下,我们用蒙特卡罗方法,通过大量的随机试验,确定从样品出射的特征 X 射线可能到达探测器表面的概率 W_5 ,以及到达探测器后被其探测的概率 W_6 ^[6]。于是,总的出射与探测概率为

$$W_4 = W_5 \cdot W_6. \quad (5)$$

当得到了待测元素特征 X 射线的出射与探测概率,我们就可以进行无标样 PIXE 分析。

5. 浓度表达式

利用上述几项权因子以及概率值 W_4 ,我们可以对实测的特征 K-X 射线强度进行修正,并给出厚样体系的无标样 PIXE 分析结果。在多元素基体的情况下,厚样中某个待分析元素的相对含量为

$$C(n) = \frac{A(n)I(n) \frac{1}{W_4(n)} \sum_{i=1}^m \left[\frac{C_m(i)}{\alpha(n,i) + \gamma(n,i)} \right]}{\sum_{k=1}^N A(k)I(k) \frac{1}{W_4(k)} \sum_{i=1}^m \left[\frac{C_m(i)}{\alpha(k,i) + \gamma(k,i)} \right]},$$

其中 $A(n)$ 为待测的第 n 个元素的原子量, $I(n)$ 为实测的第 n 个元素的 K-X 射线强度 $W_4(n)$ 为第 n 个元素 K-X 射线的出射与探测概率, $\alpha(n,i)$ 和 $\gamma(n,i)$ 分别为第 n 个待测元素在第 i 个基体元素影响下的 α 和 γ 值 (见式(1)、(4)), $C_m(i)$ 为第 i 个基体元素的相对含量, m 为基体元素的数目, N 为待测元素的数目。

三、实验概述

为了检验上述数值方法的准确性,我们制备了几种厚靶样品作为比对标准。样品的制备方法如下:将光谱纯的锌粉、氧化钙和氧化锡以及少量硼酸按预定比例混合,并研磨成均匀混合物,然后用压片机将混合粉末压制成药片,药片直径为 13 毫米,厚度约为 1 毫米,所用的压力为 10 吨。

PIXE 实验是在高能物理研究所的质子静电加速器上进行的,质子束能量为 2.3MeV,束直径为 1.9 毫米。所用的 Si(Li) 探测器的面积为 80 平方毫米,能量分辨率为 178eV (对于 5.9keV X 射线)。在上述比对样品的 PIXE 实验中,由 Si(Li) 谱仪测得的特征 X 射线能谱,经 AXIL01 程序进行分析,给出相应的实测谱线强度。再用上述数值方法对这些强度进行修正,其中包括引用概率值 W_4 作效率修正,从而得到与所测谱线相对应的各元素的含量。

四、结 果

若设 W_p 为考虑第一类修正后,入射质子在厚靶中引发待测元素的特征 K-X 射线并最终为探测器所探测的概率。 W_F 为考虑第二类修正后,由基体 K-X 射线产生待测元素的特征 K-X 射线并为探测器所探测的概率。作为一个例子,表 1 列出了按照式(1)、(4)和(5)所得到的在氧和铁基体中某些待测元素的 W_p 和 W_F 值。这里待测元素的相对含量均取为 0.42%。表中的 W_p 值与文[7]的结果是相符的。

表 1 在氧和铁基体中,几种待测元素的 W_p 和 W_F 值

待测元素	$W_p(10^{-11})$	$W_F(10^{-11})$	$W_p(10^{-11})$	$W_F(10^{-11})$
	氧 基 体		铁 基 体	
K	228.42	0	114.56	1.500
Ca	255.50	0	130.47	3.247
Cr	397.72	0	380.00	148.21
Co	361.37	0	306.00	0
Ni	332.91	0	240.43	0
Cu	283.77	0	176.76	0
Zn	236.32	0	146.03	0
As	112.69	0	89.12	0

表 2 几种比对样品的无标样 PIXE 分析结果

样品号	待分析元素	已知的相对含量(%)	实测的相对含量(%)
101	Zn	99.09	99.16±1.98
	Ca	0.49	0.51±0.05
	Sn	0.42	0.33±0.04
102	Zn	99.14	99.21±1.49
	Ca	0.12	0.14±0.02
	Sn	0.74	0.65±0.06
103	Sn	95.98	96.81±1.94
	Ca	4.02	3.19±0.41
104	Sn	97.28	97.05±1.94
	Ca	2.72	2.95±0.30

作为比对标准的几种厚靶样品的实验结果列在表 2 中。从表中可以看出,经数值修正的 PIXE 分析结果与已知的相对含量有较好的符合。本实验所用的几种比对样品属于较为简单的厚样体系。今后的工作将把上述数值方法应用到更为复杂的厚样体系中。

参 考 文 献

- [1] P. M. A. Van der Kam et al., N. I. M. 142(1977), 55.
 [2] O. Meyer et al., "Ion Beam Surface Layer Analysis" (1976).
 [3] A. E. Johansson et al., N. I. M. 137(1976), 473.
 [4] M. S. Ahlberg, N. I. M. 142(1977), 61.

- [5] R. Akselsson and T. B. Johansson, *Z. Physik*, **266**(1974), 245.
[6] 范钦敏等, *核技术*, No.3(1985), 15.
[7] M. Khaliqzaman et al., *N. I. M.* **216**(1983), 481.

THE NUMERICAL CALCULATION USED IN THICK TARGET PIXE ANALYSES

FAN QIN-MIN ZHONG MING

(*Institute of High Energy Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The numerical calculation were used to correct the measured K X-ray intensities in thick target PIXE analyses for the following matrix effects: slowing down of protons, absorption of characteristic X-ray, and X-ray induced X-ray emission in the sample. The efficiency calibrations for PIXE analysis system were made by means of the Monte Carlo technique. Based on these corrections and calibrations, the PIXE analysis results on some thick specimens made by ourself were obtained without the use of standard and they showed a good agreement between the measured and the known values of contents.