

## 第十六章 近代常用的测试技术简介

冶金物理化学研究的许多方面，例如量热、化学平衡、相平衡、化学动力学、界面现象等研究，在多种情况下，必须配合物相分析或物相鉴定等技术。本章简述冶金物理化学研究中常用的一些近代物理测试技术。如电子显微镜、电子摆针、俄歇谱仪、离子探针的原理和适用对象及范围，以供冶金物理化学研究者参考。如果选用了某种方法，请阅读有关的专业书籍。

### § 1. 电子显微镜\*

电子显微镜是目前显微技术中放大倍数最大的仪器。能直接放大五、六十万倍。最高达 160 万倍。分辨本领已达 2 个埃 ( $2\text{\AA}$ )，并成功地观察到 0.98 埃的图象。正因为它有巨大的放大倍数和极高的分辨本领而被广泛地应用到冶金、物理、地质等部门，并获得了很大成就。

#### 1. 电子显微镜的工作原理

光学显微镜在合理使用条件下，只能把相距  $2000\text{\AA}$  的质点鉴别开来，这对研究金属的精细结构，细小的第二相，微小的夹杂是远远不够的。

我们知道，光学显微镜是用可见光来照明物体的，可见光的波长一般为  $5000\text{\AA}$  左右，光的波动性决定，若光线的波长与其前进路程上所遇到的障碍物（如小孔洞或微小夹杂）大小相当时，光波便由于叠加干涉而绕到其背后，这就是“衍射”。正是由于这种衍射作用，使我们看到的质点象不是一个点，而是一个中心发亮、四周有许多明暗相间圆环的图象。如果障碍物不是小质点，而是与光线波长大小相当的孔洞。那么与质点情况相反，在孔

\* 材料主要取自金属物理教研室所整理的资料

洞后面的屏上出现的是一个个中心发暗，四周围从明、暗相间圆环的图象。衍射是一切波的共同现象。凡是障碍物大小与波长大小相当时都会发生衍射。因此，对于同一障碍物而言，为什么有的波会发生衍射，有的波就不会发生衍射，就是由于射到障碍物上的波的波长大小不同所致。

光波的波长在透镜成像方面与障碍物的尺寸有些什么关系呢？假设现在有两个被光线照明的质点，使它们逐渐接近，当第一个质点像衍射环的中心恰好落在另一质点衍射环的第一个亮环上的时候，如图1所示，这是我们尚能通过透镜所成的像把这两个质点鉴别开来。如果让这两个质点进一步靠近，由于它们的衍射环重迭得过份厉害，使图象变得模糊不清，就使得我们无法把它们的像个别的分辨出来。因此，也就无从知道是两个质点。人们把所能分辨开来的两个质点间的最小距离，称之为透镜的最小分辨距离。其倒数称为透镜的分辨本领。若以 $d$ 表示这个最小分辨本领。计算得

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{n \sin \theta} \quad (1)$$

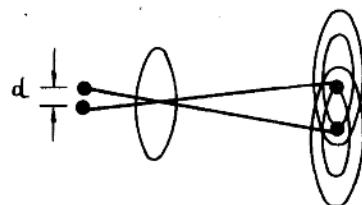


图1. 相邻两质点的像的重迭

式中 $\lambda$ 为光线波长， $n$ 为透镜周围介质的折射率， $\theta$ 为透镜对物点张角的一半， $n \sin \theta$ 通称为数值孔径。由此可以知道，显微镜的分辨距离与波长成正比，与数值孔径成反比。因此显微镜的分辨本领取决于可见光的波长，而可见光的波长范围又是有限的，这就说明了光学显微镜的分辨本领所以不能再提高的道理。因此唯有应用比可见光波长更短的光才能使显微镜的分辨本领提高。

比可见光波长短的波有紫外线，由于被观察的大多数物体都强烈地吸收短波紫外线，因此所用的波长只限于 $2500\text{~}2000\text{\AA}$ 之内。用这种光观察

能把分辨本领增大一倍左右，这对观察金属的微观组织和细小夹杂仍然是不够的。X射线波长在 $1\text{ \AA}$ 左右，如用X射线作为光源，分辨本领会显著提高，遗憾的是目前尚无合适使X射线会聚的透镜。

电子具有微粒性同时也具有波动性，这就使电子束成为新光源的可能性。电子的波长决定它们的速度，即

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2)$$

式中 $h=6.624 \times 10^{-34}$ 尔格·秒，是普朗克常数， $m=9.1 \times 10^{-31}$ 克，是电子的质量， $v$ 是电子的速度。电子的速度是和它们受到的加速电压有关系。假设电子所受到的加速电压为 $V$ 伏特，根据电场力作功使电子动能增加的道理，得出

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV \quad \text{即} \quad v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} \quad (3)$$

式中 $e=1.60 \times 10^{-19}$ 库仑，是电子所带的电荷。把(3)式代入(2)式并将 $h$ ， $m$ 和 $e$ 值代入得

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \text{ \AA} \quad (4)$$

如果电子速度很大就应该进行相对论修正，表1给出了经过相对论修正而计算出来的电子束波长与加速电压的关系。当加速电压为100千伏时， $\lambda$ 为 $0.037\text{ \AA}$ 。可见，只要使加速电压提高到一定的值，我们就可以得到很短的电子波。正是这个道理，用高压加速电子就成了近代电镜的最重要特性之一。显然，用这样的波来做为显微镜的光源，就能大大提高分辨能力。

电子束波长与加速电压的关系 表1.

加速电压(千伏)	30	40	50	60	70	80	90	100
波 长 ( \AA )	0.07	0.06	0.053	0.049	0.045	0.042	0.039	0.037

电子是一个带电的粒子，从这一点看它又和可见光不同，因此不可能凭藉光学透镜会聚成像。正由于它是带电的粒子，所以可以凭借电场和磁场的力使其会聚或发散，从而达到成像的目的。电子显微镜就是根据这一道理设计而成的，它是利用电子进行成像的仪器。

电子显微镜一般可分为透射式和扫描式二种。透射式电镜是利用电子束透射薄膜试样成像的。其主要优点是结构比较简单，分辨本领高；同时还可以进行选区电子衍射，把形貌观察和结构分析结合起来，这对鉴定物相是十分有利的。但是，由于电子束的穿透本领是有限的，所以其试样必须很薄，一般不超过 $2000\text{\AA}$ ，这就限制了某些工作的开展。

扫描式电镜是利用电子束与金属试样相互作用所产生的二次电子等信息来成像的。它的主要优点是，可以把形貌观察、结构分析和成份分析有机地结合起来，而且，扫描电镜所用的试样就是一般的金相试样，有的扫描电镜的试样可以大到 $\phi 100 \times 80\text{ mm}$ ，在形状上也不受限制。这对于研究凸凹不平的断口是十分有利的。但是，由于电子束聚焦程度的限制，扫描电镜的分辨本领（ $100\text{\AA}$ 左右）远不如透射电镜那样高，所以，在研究金属的精细结构方面，受到了一定的限制。下面分别介绍透射式电子显微镜和扫描电子显微镜的结构原理。

## 2. 透射式电子显微镜的结构原理

透射式电子显微镜根据所用透镜的种类分为静电式和电磁式两类。迄今，前者的分辨本领还低于后者。从目前生产和使用状况来看，较为普遍的是后者。两者的光路图和成像原理都是一样的，为了减少不必要的重复，仅介绍电磁式电镜。

透射式电镜一般是由电子光学系统、真空系统和供电系统三大部分所组成的。

### (1) 电子光学系统

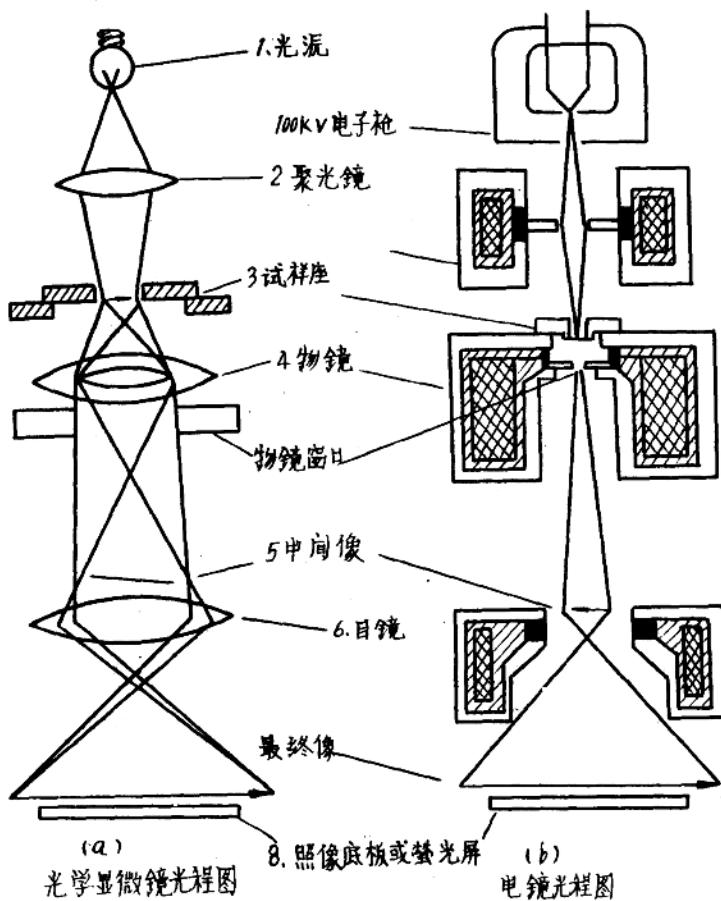


图2. 光学显微镜和电子显微镜间的类似

图2. 表示了透射式电镜的电子光学系统及其成象光路图。为了便于比较，同时也表示了透射式光学显微镜的光学系统及其光路图。可以看出，电镜的电子光学系统是由电子枪、聚光镜、物镜、中间镜、投影镜和萤光屏等所组成。其结构非常类似透射式光学显微镜，只不过是电子枪代替了照明的可见光源，用磁透镜代替了光学透镜，最后在萤光屏上成像而不是在毛玻璃上成像。两者的光路图也是十分类似的。即，从光源或电子枪“1”发出的光线或电子束被聚光镜“2”聚在欲观察的试样“3”上，通过物镜“4”把试

样成像在“5”处即中间像，再经过目镜或投影镜把像成在毛玻璃或萤光屏上。

电子枪的结构类似于人们所熟悉的真空三极管，即阴极，控制极和阳极。阴极就是钨灯丝（一般都是用 $0.03\sim0.1$  mm的钨丝做成V或Y形状）。在真空中，通电加热，当温度达到 $2400^{\circ}\text{C}$ 左右时，钨丝表面电子获得大于逸出功的能量，开始发射。温度越高，发射电子的数目越多，当然T应该小于钨丝熔点。由于V或Y形钨丝尖端的温度最高，所以，发射区域是钨丝尖端很小的表面。在阳极上加上10万伏特的高压，电子得到加速，飞速地奔向阳极。为了安全，一般都使阳极板接地，同时在控制极上加有一个负电压，通常为1~2千伏，控制极是一个很小的圆孔，电子通过时受到径向排斥力，使之在阳极的上方会聚成一束很细电子束。这个电子束就成为电子显微镜的“光源”。

电子枪形成的细束还不能直接打到观察试样上，原因是此时束直径有50微米左右，所以要进一步缩小电子束束斑。实践证明，采用二级磁透镜是比较理想的。磁透镜是由一个大的电磁线圈组成。在线圈外面有一个铁匣子，中间有一个隔磁的铜环，使铁匣磁力线不致短路。当电流通过线圈时，就产生感应磁场，当电子通过磁场时就发生会聚，电子束经过二级磁透镜后，束斑直径要缩小十倍左右，所以这两个透镜类似聚光镜。

电子显微镜的中央是置换试样的试样室。电子穿透试样之后，就要发生散射。这些散射电子要经过三个透镜进行成象放大。第一个透镜叫物镜，试样就在物镜磁场之中。散射电子经过磁场后得到聚焦，即试样上某一点散射出来的电子聚焦到对应一个象点，构成中间像。第二个透镜叫中间镜，它把物镜形成的中间象，再进行聚焦放大，形成第二个中间象。第三个透镜叫投影镜，以两个中间相为物最后成象到萤光屏上。在屏上除有受电子轰击后会发光的物质（如 $\text{ZnS}$ 等），屏幕上就形成肉眼可见的电子图

像。这三个透镜我们称之为成象系统。物镜因物距比较固定，改变物镜电流主要目的是控制物镜焦距，是当聚焦用的，投影镜主要是将最后电子图象落到萤光屏上，所以投影镜电流改变并不太多。为了改变倍数主要靠改变中间镜的焦距，使总的放大倍数能在较大范围内改变。一般物镜放大上百倍，投影镜放大二百多倍，而中间镜可以缩小倍数，或者放大倍数。

电子束打到试样上在物镜后焦面形成了试样的衍射光样。中间镜以物镜后焦面为物平面，成象到投影镜的物平面，这样在萤光屏上就形成了试样的衍射象，所以电子显微镜也可以做为衍射仪对试样做定性分析。照相底板放在萤光屏下面，待萤光屏上的象调焦清晰，并选好亮度后，将屏翻起，便使底板曝光。

### (2) 真空系统

真空系统由机械真空泵，油扩散泵，真空活塞，真空测量仪，真空管道和镜筒的密封垫圈等部分组成。真空系统的真空度要保持在  $10^{-4}$  mmHg，如真空度达不到此值，会有下述问题出现：

- a 电子与气体分子碰撞发生散射，导致通常所说“高压加不上去”。
- b 控制极与阳极间气体分子因高压电离，导致极间放电。
- c 使炽热钨丝迅速氧化，缩短寿命。

### (3) 供电系统

电源的稳定性，是电镜性能好坏一个极重要的标志，电镜的分辨本领越高，所要求的稳定性越高。供电系统设有多级稳压，稳流、整流、放大，振荡等装置，并要求减少外磁场的干扰。

随着电镜分辨本领的提高，电镜的结构也日益复杂，许多高分辨本领电镜还设有试样拉伸、冷却、加热、倾斜、电影摄影，立体摄影以及扫描电镜、电子探针等附件，以使一机多用，有的还设有自动化操作装置和电子计算机等附件，以提高工作效率。

### 3. 扫描电子显微镜的工作原理及其应用

扫描电镜的成像原理及组成部份，如图3 图4所示。电子由灯丝F发射出来，经5~50千伏的电压加速后，直接进入由三个（也有用两个的）电磁透镜（ $L_1, L_2, L_3$ ）组成的电子光学镜体。这些透镜把灯丝发射的电子会

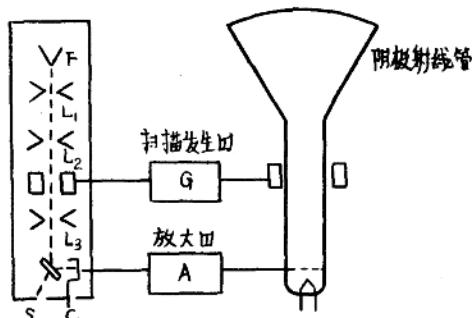


图3. 扫描电镜成象原理示意图

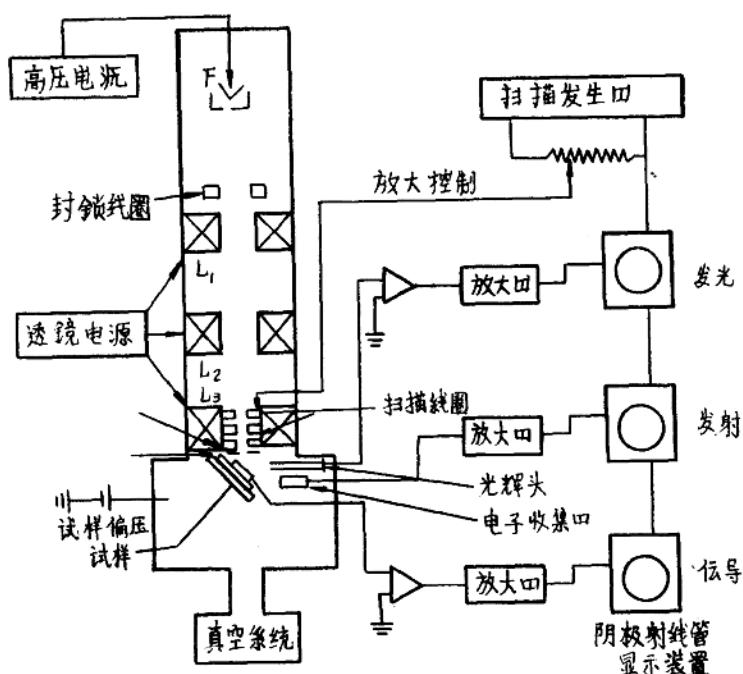


图4. 扫描电镜组成部分示意图

聚成一条极细的电子束，照射到试样 S 的表面上，它的焦斑直径大约是 50 埃 (0.005 微米)。扫描发生器控制着两套扫描线圈，一套使电子束焦斑在试样表面上扫成一个正方形的光栅花样，另一套使阴极射线管的电子束在萤光屏上同步地扫出一个正方形的电视光栅。当具有高能高速的电子撞击到试样表面时与试样物质的原子相互作用，结果就产生二次电子，反射电子， $\chi$ -射线，俄歇电子，透射和衍射电子等。如图 5 所示。

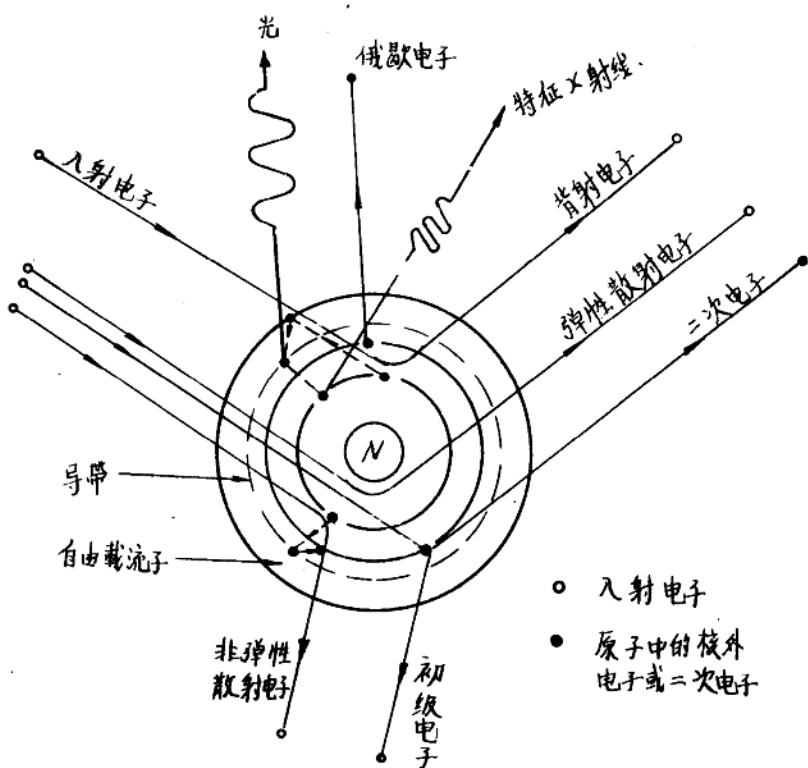


图 5. 入射电子与原子的相互作用产生的各种信息的示意图

这些量子经各种探头的收集（或晶体谱仪的分光）和电子仪器的处理，它们就能分别反映试样表面的形貌，化学成分，物质的结构等资料，所以扫描电镜能成为多种仪器的联合装置。

由于试样表面上的扫描和阴极射线管屏上的扫描是同步的（即逐点对

应的）。试样上某一点发射的电子多或射线强，在萤光屏上的对应点就亮，反之就暗。因此，试样表面的形貌引起二次电子的变化，就以同步的方式在萤光屏上反映出来，构成试样表面的形貌象。由于二次电子是从表面层0.001微米以内发射出来的，所以是反映表面形貌最主要的信号，其它几种信号主要反映物质的化学成分等。

扫描电镜象的放大倍数，只取决于阴极射线管屏上出现的视场尺寸和试样表面上电子束所扫出的面积尺寸的比例。

扫描电镜能直接从二十倍连续放大到十万倍，能够先在低倍数下找准所要观察的部位，然后再逐级放大。

扫描电镜已在很多科学领域和生产部门得到应用，下面仅举几例作一简单介绍

(1)断口金相的应用：清洁的金属断口形貌显示着晶体内部的真实情况，同时也反映了断口不好的原因。因此，根据断口形貌的观察就可能大致确定金属材料机械性能的优劣，及其断口不好的原因，如夹杂物的种类及分布等等。

(2)在抗氧在抗腐蚀方面的应用：研究钢材的抗氧化性和抗腐蚀性具有很实际的意义，由于氧化产物的几何形状排列很复杂，不易用透射电子显微镜来观察，可采用扫描电子显微镜。

(3)辐射方面的应用：加速粒子辐射引起材料损伤的研究，对反应堆和加速器制造工艺的改善很有帮助。辐射对晶体材料的光、电、磁等物理性质皆有影响，可以通过扫描电子显微镜观察材料经辐射前后的变化，以便采取有效措施提高材料寿命。

(4)冶金物理化学研究，诸如平衡试样，坩埚腐蚀情况的观察等。

## § 2. 电子探针X射线显微分析仪

电子探针X射线显微分析，是近二十年来发展极为迅速的微区微量成分测试技术之一。它能分析直径为一微米的微尘成分，感量可达 $10^{-14}$ 至 $10^{-16}$ 克。若进行扫描观察，可以直接显示出样品表面一平方微米至几平方微米范围内元素的分布状态，可探测的元素从元素周期表原子序数4的铍至92的铀。它在分析过程中不破坏样品，制样简单。因此，它广泛应用于冶金、材料、地质等部门用于对矿石、原料、材料进行微观分析和研究，它是确定选冶流程方案，探索材料性能变异与工艺之间的关系等方面的重要测试技术。

### 1. 电子探针的一般原理

电子探针X射线显微分析仪的名称很不统一，计有：“微区X射线光谱分析仪”、“电子探针X射线分析仪”、“X射线显微分析仪”、“电子探针显微分析仪”等，名称虽异，但实质相同。一般通称为电子探针X射线显微分析仪，简称为电子探针仪。

电子探针仪，就是利用电子所形成的探测针（细电子束）作为X射线的激发源，激发元素的原子产生X射线来进行微小区域X射线光谱分析的设备。分析对象是固体物质表面细小颗粒或微小区域。对原子序数50( $S_n$ )以下的元素可以利用K系X射线光谱来做测定，而原子序数高于50( $S_n$ )的元素则可利用L系X射线光谱进行分析。实际上也可利用L系来测量原子序数40( $Z_r$ )至50( $S_n$ )附近的元素。

电子探针仪主要组成部分如图6所示。

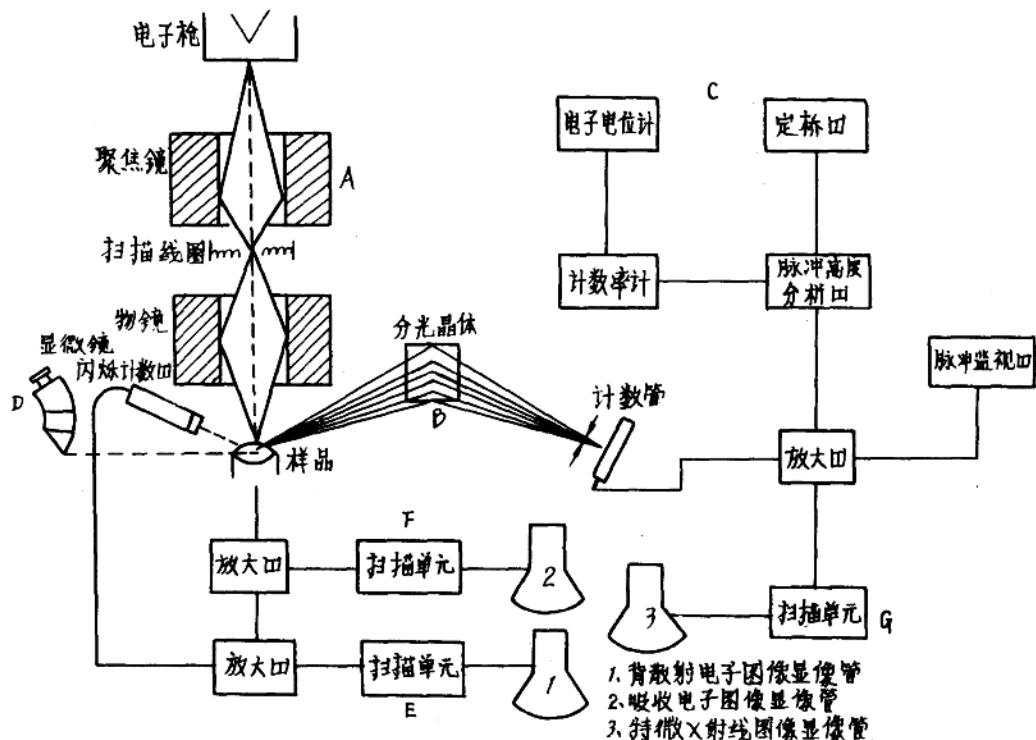


图 6. 电子探针仪示意图

A—电子光学系统：将电子枪发射的电子流通过电磁透镜聚焦成直径约为 0.1 至 1 微米的电子束（电子探针）而射击在样品表面上，电子束穿透样品的深度一般约为 1 至 3 微米。由于电子轰击样品，使样品中被轰击的微小区域（简称微区）内所含元素的原子激发而产生特征 X 射线谱。原子发射出特征 X 射线谱的过程如下：围绕原子核运动的内层电子被电子束的电子轰击出去后，其他外层电子为了使能量降低补充被轰击出的电子而发生跃迁。在跃迁过程中释放能量，即发射出 X 射线，这一作用过程如图 7 所示。

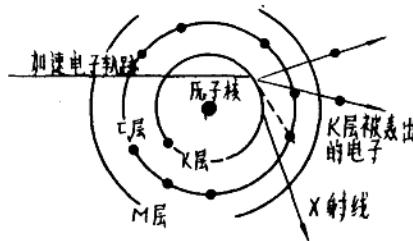


图7. 原子被电子轰击产生X射线的示意图

B—由于不同元素的原子结构各异，激发产生的X射线波长亦不相同。图6中的B为X射线谱仪部分，用它来测量各种元素所产生的X射线的波长和强度，并以此来对微小体积中所含元素进行定性和定量分析。其原理是：X射线束入射到一已知晶面距的晶体上(X射线分光计的弯曲晶体上)，经衍射后，各种波长的X射线按不同布拉格衍射角彼此分开。因此，如转动晶体，改变衍射角，同时以二倍于晶体的转速转动计数器，就可以依次测量出各种元素所产生的X射线的波长和强度，从而达到元素的定性和定量分析的目的。

C—X射线强度测量系统：特征X射线由B系统中的计数管接收并转换成电脉冲，通过脉冲高度分析仪、计数率计、定标器、电子电位计将特征X射线的强度测量出来。

D—光学显微镜目测系统：用以准确地选择需要分析的区域并作光学观察。

E—背散射电子图像系统：当在A中加入一套电子束扫描系统时，电子束就会在样品上进行面积扫描。由于射击在样品上的电子，一部分穿入样品表面激发出X射线，另一部分电子却被表面的原子散射回来。将这些背散射电子由探测器接收转换成相应的电讯号以后，经过放大输至阴极射线管的栅极。由于重元素背散电子的能力强，而轻元素则弱，那么随着电子探针在样品表面逐点扫描所产生的电讯号就作相应强弱的变化。又因阴

极射线管萤光屏的扫描电子束的移动与电子探针在样品表面上的移动是同步的，因而在萤光屏上就可得到一幅“背散射电子图像”，其特征与反光显微镜观察到的图像大致相似。这一图像不仅可以作为研究样品的组织结构之用，而且起到了一定的定性观察的作用。在图上亮区表示平均原子序数较高的分布区；暗区则为平均原子序数较低的分布区。

E—吸收电子图像系统：样品表面与接地之间，安装一高灵敏度的毫微安计或微微安计来测量穿入表面的电子。随着原子序数的增高被吸收的电子数目愈少，那么在扫描过程中，毫微安计通过的电流就不断变化。与背散射电子图像的形成原理相同，同样取此讯号来调制示波管栅压，在萤光屏上就出现另一图像，即所谓吸收电子图像。此图像上的明暗状况却与背散射电子图像相反，同样也起到定性观察的作用。但是，两者在特征上是有差别的。通常背散射电子的探测方向是倾斜于样品表面的，因此背散射电子图像就能够显示出样品表前的起伏状态。而吸收电子图像则不存在观察方向问题，因而不同成分的颗粒之间的界限不受其表面状况的影响。两种图像各具特点。

G—特征X射线图像系统：B系统计数管产生的脉冲信号用来调制示波管栅压，萤光屏上就出现一幅某一特征X射线面分布图像。亮点代表某一元素在样品面上的分布区域。若沿样品表面一条线上扫描则可显示出某一元素的特征X射线相对强度分布曲线。

电子探针目前只能进行元素的成分分析，由微小区域元素的含量可推测出化合物的成份。电子探针不能进行结构分析。

现在电子探针仪的相对灵敏度虽然仅按统计观点来估计可以达到十万分之三，而实际上其相对灵敏度接近万分之一到万分之五。

电子探针仪的绝对感量比其它仪器都高，因为按电子探针激发样品的体积，以10立方微米来计算。

电子探针显微分析是测量样品表面几个微米厚的薄层发出的特征X射线。若要测量准确，此薄层必须对所测量整体具有代表性。因此，样品的制备，特别是样品表面形状对分析有非常重要的意义。对电子探针分析的样品有三点要求：(1)样品的大小尺寸得适宜地放入电子探针仪；(2)表面具有良好的导电性；(3)表面非常平坦光滑，对微粒样品，不导电样品需独特地制备样品，以满足上述三项要求。

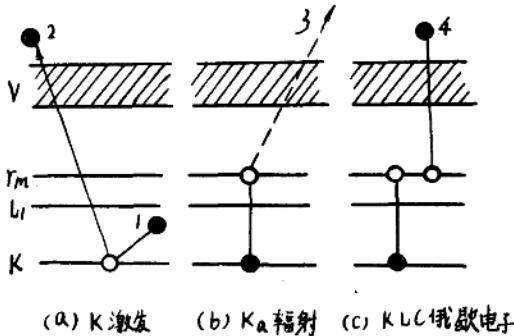
在进行电子探针分析时，从电子进入样品表面开始直到我们去观察从样品表面射出的X射线强度为止的整个过程，包括了电子在固体中的散射、特征X射线的激发和吸收等一系列复杂的物理作用。即微区分析产生的信息是多样化的，各种显微分析仪的不同，在于其激发方式或被利用的信息的差别上。电子探针仪这种设备，就是电子光学技术与X射线分光分析相结合而构成的，后来发展到将电视扫描的技术运用在电子探针的分析上就更加扩大了应用的范围。近几年的发展和今后的趋势也是同样不断与其它分析技术相结合而向前发展。

### § 3. 俄歇电子能谱技术\*

#### 1. 工作原理

俄歇(Auger)1925年研究X射线发射光谱时发现，在靶极受到一束能量较高的电子轰击后，除了有靶极元素的特征X射线谱外，在二次电子中还有一种能量具有特征值的电子(图8 a)。这种电子是由靶极元素的原子中发射出来的，它的能量与这个元素的原子能级有关。这种二次电子一般称为俄歇电子。

\* 材料取自金属研究所整理的资料



1—次电子，2—二次电子；3— $K_{\alpha}$ 辐射  $E_{K_e} - E_{L_1}$ ；  
4— $KL_2L_2$ 俄歇电子 ( $E_{K_e} - 2E_{L_2}$ )

图8. 处于K激发态的离子(a)产生 $K_{\alpha}$ X射线(b)或 $KL_2L_2$ 俄歇电子(c)的示意图

当一个原子处于基态时，核外电子按一定规律分布在K、L、M等壳层上。当许多原子聚在一起构成固体时，原子的能级展宽为能带。特别是最外层的价电子有比较宽的价电子带。在能量较高的入射电子轰击下，一个原子失掉一个内层（例如K层）电子而处于激发态。这个过程称为K激发或K电离，能量跃迁是 $E_{K_e}$ 。处于这种激发态的离子是不定的，外层电子会迅速填补这个内层电子空位，使能量降低。假如这个电子来自 $L_2$ 层，K电离就变为 $L_2$ 电离，同时有数值等于 $E_{K_e} - E_{L_2}$ 的能量释放出来。这部分过剩能量的释放可以采取两种方式。一种方式是产生 $K_{\alpha}$ 特征X射线（或 $K_{\alpha}$ 辐射，能量等于 $E_{K_e} - E_{L_2}$ ）。另一种方式是使另一外层电子获得足够能量而脱离该原子，此即这个元素的俄歇电子。如逸出的外层电子属于 $L_2$ 层，这个电子就称为 $KL_2L_2$ 俄歇电子。由于 $L_2$ 电子逸出所消耗的能量略大于 $E_{L_2}$ ，所以 $KL_2L_2$ 俄歇电子的能量近似等于 $(E_{K_e} - E_{L_2} - E_{L_2})$ 。 $E_{K_e}$ 、 $E_{L_2}$ 等都是有特定数值的能量，随元素而异，因此不同元素的俄歇电子有不同的能量。例如氧的 $KL_2L_2$ 俄歇电子的能量是510电子伏，碳的 $KL_2L_2$ 俄歇电子的能量是273电子伏。据此，我们从俄歇电子的能量分析就可以确定元素的类型，这种分

析方法称为俄歇电子能谱分析，外文文献中简称AES (Auger Electron Spectroscopy)。对轻元素而言，只要考虑KLL俄歇电子就够了，对其它元素还要考虑IMM、MNN等俄歇电子。氢及氦原子只有K层电子，不能产生俄歇电子，因此不能使用俄歇电子能谱分析这两个元素。

显然，上述产生特征X射线和俄歇电子的过程是对立的，对于一个处于激发态的原子而言，只能产生上述两个过程的一个。令 $\omega_K$ 是一个处于K激发态的原子产生K $\alpha$ 辐射的分数， $\alpha_K$ 是产生俄歇电子的分数，则

$$\omega_K + \alpha_K = 1$$

$\omega_K$ 随原子序数减小而剧烈降低， $\alpha_K$ 相应增高。对于原子序数为13的铝，产生X射线的几率大约是1% ( $\omega_K=0.01$ )，而对于原子序数为6的碳，这个几率就下降到大约是0.1%。换句话说，对原子序数低的轻元素，产生X射线是一种几率非常小的能量转换过程。因此，用X射线谱分析碳、氮这样的轻元素实际困难不少。相反，产生俄歇电子的几率非常高，这种能谱分析是一种特别适用于原子序数低于20的轻元素(氢及氦除外)的分析方法。

俄歇电子的能量不高，常用的多在1000电子伏以下，因此其平均自由程非常短。例如，能量为72及362电子伏的俄歇电子在银中的平均自由程分别是4及8埃，大于这个距离，俄歇电子就要遭到散射而损失能量，不再具有特征能量值。这就使我们能测得的具有特征能量的俄歇电子的来源局限于表面两、三层原子。这个特点使俄歇电子能谱具有表面探针的作用，仅分析表面两三个原子层的成份。由此可见，俄歇电子能谱是研究材料表面状态(包括断口分析)的一种非常有力的工具。例如，钢中的磷含量一般是万分之一、二，钢在中温回火后产生回火脆，沿晶界断裂。大量的生产实践和科学实验都表明，这是磷在晶界富集的结果。但是过去一直没有找到一种分析方法直接证明磷的这种富集。用俄歇电子能谱测定的结果是，在晶界磷的富