

第一届全国微束分析会议文集

1985年9月

四川·峨嵋

1

中国电子显微镜学会微束分析及地学委员会
中国矿物岩石地球化学学会微束分析委员会
全国探针分析标准样品标准化技术委员会

53

6

前 言

物质的结构和成份是人们认识物质相辅相成，不可缺一的二个基本方面，不管是在宏观或微观尺度上都是这样。三十至四十年代电子显微镜的发明和发展给人们认识物质微观结构带来了历史性的突破，到了四十至五十年代由电子显微镜而生成的电子探针就给人们了解物质微观成份带来了划时代的发展。四十年以来的电子微束技术为先导，微束分析已经迅速地发展成为一个包括电子束、离子束、分子束、粒子束、激光束等微束与X射线谱、质谱、电子及粒子能谱、拉曼谱等，种类繁多，应用广泛的物质微观成份分析研究技术领域，在现代科学技术发展中起着重要的作用。

我国从五十年代末自行研制了X射线微区分析仪器，近三十多年来我国微束分析事业也获得了蓬勃的发展，微束分析仪器和实验室遍及各个工业部门，各个研究机构，在解决生产课题和深入科学研究方面发挥了重要的作用，显示了一定的水平。然而回顾一下，从它的过去和现状来看，由于种种原因，不论是从赶上国际发展水平或是适应四个现代化的需要来说都还存在着相当差距，需要我们总结经验，振奋前进。

这次第一届全国微束分析会议的召开和这部会议文集的出版既反映了我国微束分析学术的规模和水平，也反映了我国微束分析界为加强连系，相互促进的要求，以及为迅速提高我国微束分析水平的强烈愿望。这是我国微束分析事业获得更大发展和提高的良好物质和思想基础。

祝愿我国微束分析事业繁荣发展！

中国电子显微镜学会理事长 郭可信

一九八五年九月

中国电子显微镜学会微束分析及地学委员会名单

主 任：刘永康

付主任：林卓然 张宜

委 员：毛水和 刘正坤 庄世杰 陈永祺 金嘉陵 宫世明 徐乐英
董玉琢

中国岩石地球化学学会微束委员会名单

主 任：刘永康

付主任：张宜 林卓然

委 员：毛水和 叶如亮 王德成 王永恒 叶先贤 王昭宏 李 康
庄世杰 陈丽华 曹寅寅 顾新运 周剑雄 周士涛(兼秘书)

中国全国探针分析标样标准化技术委员会

顾 问：郭可信 柯 俊

主 任：刘永康

付主任：林卓然 张 宜 袁顺秀

秘书长：向鹏举

委 会：徐萃章 袁顺秀 金秉慧 陈永祺 刘安生 陆亚伟 董玉琢
张训彪 李香庭 庄世杰 缪 昕

16/10/04

引 言

近代科学技术发展前缘之一的微束分析 (Microbeam Analysis), 其概念起源于“显微分析” (Microanalysis), 至今欧洲学者仍使用后者, 而不用“微束分析”一词。在苏联则称“微区分析”。有时, 也使用“显微探针分析 (Microprobe Analysis)”这个词。“探针”与“微束”是同义的。最早使用“显微分析”这个术语的是澳大利亚化学家 Emich 和 Pregl, 他们在1931年发表的文章中谈到他们作有机物元素成份分析的方法, 只需微克级 (milligrams) 的样品量时提出这一术语的。1940年 Chamot 和 Mason 发展了无机物的显微分析, 他们是在光学显微镜下进行化学分析操作的。1949年以后, 冶金学家们是经常在金相显微镜下从事微区化学分析的。因此, “显微分析”就是显微镜加分析, 或者说在显微镜下进行成份分析 (无论是化学的还是物理的) 的方法, 叫做“显微分析”。

“电子探针”, 则是 R·Castaing 1952 年发表其博士论文之后, 才使用的。继而称电子探针显微分析 (EPMA)。进入70年代以来, 探针已不仅限于电子探针了, 而出现了离子探针, 激光探针; 且显微分析不仅只限于光学显微镜, 而是各种显微镜 (包括: 扫描电镜, 透射电子显微镜、离子显微镜……等) 与多种物理分析仪器 (包括光谱、能谱、X-射线光谱、质谱、光电子谱、拉曼光谱……等) 的组合了。当然, 分析尺度仍然是显微级别的, 甚至更小、更微。这样内涵扩展了, 应当有新术语来概括这些内容, 这就是“微束分析”。因此, 美国电子探针学会70年代以后更名为微束分析学会 (MAS), 用“微束分析”代替“显微分析”, 不仅内涵有了延展, 这也与在显微镜下作化学分析的旧词有了本质的区别, 这是以物理分析为主的概念了。

但无论怎样称呼, 其开头词是“微 (Micro)”字不变。“微”有几重含义: 其一, 是“显微”的意思, 除承继最早的内涵, 使用显微镜, 或在显微镜下进行成份分析外, 还包含有可以进行图像显示和观察的新内容; 其二, 是样品分析微区的大小, 英文 Micro 的尺度量级是相对于 Macro 而言的, 三维尺度为 $1-10^3 \mu\text{m}^3$, 单向尺度是微米级 (μm); 其三, 是分析灵敏度, 应在微克级 (10^{-6}g) 以上。

“束”或称“探针”, 是指激发样品使其产生可供成份分析用的信息的激发源而言, 它是一聚焦的、细的 (“微”级)、具有一定能量的电子束或离子束、或光子束或其他粒子束 (如质子束……等)。以“束”来取代“探针”, 除了与固有的半导体、医学等部门早已使用的实物探针仪, 如四探针电阻测定仪……等相区别外, 在内涵上, 对电子探针分析来说也是一大扩展。

“分析 (Analysis)”, 在英语里其意是以成份分析为主; 而在中文里, “分析”一词

就应用太广泛了，这一点必须在此加以强调说明，属于微束分析领域的，一般来说全称里都有“分析”一词。英文缩写中都带有个“A”字，如EPMA，IMMA，AEM，“A”字在后是以成份分析为主的仪器，“A”字在前的是为辅的。当然有许多设有“A”字的微束分析仪，如二次离子质谱SIMS等，但其末尾均有“S”，谱仪(Spectrometer)的缩写。谱仪一般均具有成份分析的功能，因此 $S = A$ 。

归纳起来，我们对微束分析所给的定义是：“使用聚焦的具有一定能量的微电子束或微离子束或微光束或其他微粒子束对样品进行激发，入射束与样品作用而产生出各种信息，将这些信息加以分离，甄别、探测，由此而获得样品微区($< \mu\text{m}^3$ 级)的组成、结构、形貌等特性(其中必有成份特征)的资料的仪器，就是微束分析仪，这门技术就是微束分析技术，简称微束分析。

现阶段微束分析所包括的主要分析技术或具体的仪器有：(1) 电子微束：电子探针(EPMA)，带谱仪的扫描电镜(SEM)，分析电镜(AEM)，俄歇电子谱(AES)，电子能量损失谱(EELS)等；(2) 离子微束：离子探针IMMA，二次离子质谱仪SIMS等；(3) 光子微束：显微激光光谱(LMCES)，激光显微质谱(LAMMA)，激光显微拉曼光谱(AEAPS或MOLE)，光电子谱(ESCA)，扩展X-射线荧光吸收谱(EXAFS)等；(4) 其他粒子束：质子探针(PIXA)等。

微束分析是近代科学技术发展的产物，也是促进科技自身发展的有力工具。它是认识物质固有的最重要特性：组成、结构和形貌的强有力武器。因此，它应用的范围极广，发展极为迅速，它应用在材料科学、地学、生物医学等学科的各个方面，甚至刑事侦破，考古等社会科学领域，也需要微束分析来解决疑难问题。因此，微束分析对近代科学技术研究来说，好似医生的一把锋利的解剖手术刀，凡与物质实体打交道的学科，都要用它来作剖析研究。无数事实说明，微束分析在我国科学研究，生产建设上所发挥的效益是明显的，巨大的。我国从60年代开始发展这门技术，至今才有20来年的历史，在最近10年里，发展特别迅猛，现有各类微束分析仪器设备不少于500台，从事微束分析工作的科技队伍也随之壮大起来。但由于微束分析技术是一横向贯连各个科学领域的技术学科，在纵向上往往势单力薄，深入发展和提高受到限制。为此，很有必要加强跨行业、跨学科的学会活动来促进微束分析事业的发展和水平的提高，这就是我们组织召开全国第一届微束分析学术交流会(含第二届微束分析在地学应用会议)的目的。

自1975年杭州全国电子探针扫描电镜学术交流会后，至今未召开过全国性的跨行业的微束分析会议，近几年微束分析的内涵已极大的扩展，远不能为电子探针所包容。而其他新的微束分析技术，除显微激光光谱外，更未召开过全国性的会议。因此，很有必要进行学术交流，互相学习，加强联系，共同提高。这次会议也是检阅我国微束分析已取得的成

果的一次盛会。在组织起来的基础上，才有可能考虑开展国际的学术交流，促使我国微束分析技术逐步跟上世界发展的水平。

此次大会到目前为止，共收到论文 96 篇、其中涉及到我国现有微束分析技术的各个主要方面。

此次大会是由中国电子显微镜学会；中国矿物岩石地球化学学会微束分析委员会、全国探针分析标准样品标准化技术委员会联合主持召开的。会务主要委托地矿部矿产综合利用研究所负责筹备，地矿部成都地矿所微束分析实验室同志参加部份接待工作。四川峨眉县红珠山宾馆为大会提供了很好的开会场所，核工业部铀矿地质研究所胶印室同志为赶印这部会议文集，奋战酷暑。他们都付出了辛勤的劳动，使会议得以按计划于1985年9月13日至20日在四川峨眉顺利召开，在此一并致以谢意。

刘永康

一九八五年八月九日

目 录

一、电子探针定量技术

1. 薄膜的电子探针分析 徐萃章 (大连铁道学院)
2. 在电子探针分析中氧和碳K值的精确测定 ... 毛允静 (冶金部钢铁研究总院)
3. 玻璃中离子迁移行为的EPMA研究 李香庭等 (上海硅酸盐研究所)
4. 电子探针定量分析及标样 官世明等 (上海冶金研究所)
5. 电子探针分析用标样检验中的一些问题的讨论 王树根等 (峨嵋综合所)
6. 电子探针分析定量修整计算程序 毛水和 (峨嵋综合所)
7. 电子探针铂族标样的研制 电子探针小组 (上海测试技术研究所)
8. 钢中微区低含量碳的电子探针定量分析 ... 王永瑞等 (上海交大材料及工程系)
9. 不同 α 值对EPMA分析结果的影响 李家驹等 (中科院地质研究所)
10. 探针分析的分子式计算及打印程序及实用意义 安贤国 (贵阳地化所)
11. Monte Carlo方法用于Si衬底上PSG膜的电子探针定量分析 金广湘等
(中国科技大学)
12. WDS灵敏度因子的测定 徐力等 (中国科技大学)
13. 电子探针ZAF修正计算机程序 谢吟新 (二汽技术中心)
14. 电子探针分析标样的制备 谭奇权 (重庆仪表材料研究所)
15. 能谱的标样定量试验 张元福等 (云南省地质矿产局测试中心)
16. 不同海拔高度地区气流正比计数管阳极电压的确定 张元福等
(云南地质矿产局测试中心)
17. 晶体分光光谱仪的模拟多道处理技术 张宜 (北京铀矿地质研究所)
18. 镁橄榄石、顽火辉石、镁铝榴石矿物电子探针标样研制 ... 樊祺诚、林卓然等
(国家地震局地质所)

二、电子探针分析及应用

1. 电子探针分析与矿产综合利用 毛水和等 (地质矿产部综合利用研究所)
2. 北太平洋海底锰结核的初步研究 ... 庄世杰 (中国有色工业总公司矿产地质研究院)
3. 闪锌矿的光电效应对电子探针分析精度的影响 郑巧荣
(中国有色工业总公司矿产地质研究院)
4. 中太平洋北部锰结核形成特征的研究 刘正坤 (湖南有色金属研究所)

5. 有机质铀矿床中铀产出形式的电子探针研究 黄裕柱 (北京铀矿地质研究所)
6. 电火花熔渗固体润滑膜的试剂用 EPMA, ESCA, 和 AES 对膜的评价 ... 齐尚奎等
(兰州化学物理研究所)
7. 电子探针在分析不同价态铁和硅元素的应用 ... 印祥麟 (上海宝山钢铁总厂研究室)
8. Wc-Co 硬质合金断口的电子探针分析 邹序枚 (自贡硬质合金厂)
9. 用电子探针研究氟锆酸盐玻璃中的缺陷 宋修玉 (中国科学院上海光机所)
10. 温石棉中磷镁铁矿的发现 古阶祥 (武汉建材学院)
11. 珍珠和贝壳珍珠层的微束分析 张来有等 (浙江测试技术研究所)
12. Sn 在 651 合金中存在形式和对时效特性的影响 唐桂林 (东北轻合金加工厂)
13. 国产电子探针测定 $Hg_{1-x}Cd_xTe$ 微区成份的精度和准确性...陈伯良、余世伟、张元璋
(上海技术物理所)

三、扫描电镜技术及应用

1. 煤的微结构和瓦斯赋存状态的关系 ... 张梅英 (中科院武汉岩土力学研究所)
2. 南海海洋沉积物中黄铁矿的扫描电镜研究 叶先贤
(中科院武汉岩土力学研究所)
3. SEM 中土样制备方法对观察影响问题的研究 赵 宪
(中科院武汉岩土力学研究所)
4. 自动铅笔芯显微形貌观察 赵燕玲等 (天津理化分析中心电镜组)
5. 微束分析是研究古生物化学最有力的武器 毕先梅 (武汉地质学院)
6. 用 SEM 研究 PAN 纤维及 CF 的形态结构 贺 福
(中科院山西煤炭化学研究所)
7. 扫描电镜在合成纤维及其产品的新品种开发中的应用 蔡 惠
(上海合成纤维研究所)
8. 醋酸纤维素中空纤维反渗透膜微观结构及性能研究 陈铸新
(天津纺织工学院)
9. 柑桔青霉病的电镜观察 蔡继炯 (浙江测试技术研究所)
10. 钒钛磁铁矿球团直接还原情况的扫描电镜观察 ... 张端光 (攀枝花钢铁研究所)
11. 用分析电镜测试光导纤维的折射率及其分布 朱锦海
(武汉邮电科学研究院理化室)
12. MCVD 石英玻璃光导纤维断口显微分析 ... 宋先增等 (武汉邮电科学研究院理化室)

13. 6130 排气门断裂分析 曾振鹏 (上海交通大学)
14. 山东玲珑金矿主要矿化期的电子显微分析 陈敬中 (武汉地质学院)
15. 煤层顶复岩石显微特征的扫描电镜观察 赵晓晨 (大同矿务局科研所)
16. 晋东南煤系沉积黄铁矿硫磺细菌化石的发现与扫描电镜研究 潘 光等
(西安煤炭地质勘探研究分院)
17. Mg 在 Ba X 沸石 (吸附剂 A, 吸附剂 B) 中微区分布 洪定一
(北京燕山石油化工公司研究院)
18. 扫描电镜在工业陶瓷研究中的应用 洪定一 (山东工业陶瓷研究所)
19. 电子微束分在电子元件中的应用 魏文忠 (上海电子元件研究所)
20. 电子显微术在磷酸铝分子筛研究中的应用 许国琴 (石油化工科学研究院)
21. 扫描电镜对激光取样孔穴的研究 盛兴土 (湖南地质实验研究中心)
22. 扫描电镜在棉花研究上的应用 洪继仁等 (上海农科院)
23. 用 DX-3A 扫描电镜分析被腐蚀的铂 李贵敏 (南京玻璃纤维院)
24. MoS_2 -Ta-Mo 自润滑复合材料晶粒的 SEM 观察 张春和
(中科院兰州化学物理研究所)
25. 碱-碳酸盐反应机理的电镜研究 刘 峰 (南京化工学院硅酸盐工程系)
26. 直接无标样 X 光能谱定量分析 万德锐等 (四川大学)
27. 扫描电镜的低加速电压图像观察 牛同燎等 (公安部 126 所)
28. 扫描电镜中 Y 调制方法的应用 关建生 (上海交通大学材料及工程系)
29. 扫描电镜冷冻割断技术在生物样品制备中的应用 ... 蔡继炯 (浙江测试技术研究所)
30. 扫描电镜样品的离子蚀刻技术 王子卿等 (浙江测试技术研究所)
31. 能谱仪中样品的倾斜角和 X 射线射角的确定 ... 沈家驹 (江汉钻采设备研究所)
32. 对用能谱分析仪“托附样品”中某些问题的探讨 张 雷等 (辽宁刑科所)
33. 70° 钢弹簧纵向断口显微分析 潘祖治等 (江西钢厂钢研所)
34. 扫描电子显微镜二次电流像在金属氧化层分析中的应用 唐承智
(陕西彩色显像管总厂)
35. 碲镉汞三元组份的 X 射线能谱色散法测定 关振东 (华北光电研究所)
36. 某型飞机发动机涡轮叶片断口分析 王雪屏 (空军第一研究所)

四、透射电镜技术及应用

1. ZrO_2 多晶缺陷的电镜和 EDS 能谱研究 冯景伟等
(中科院上海硅酸盐研究所)

2. 敷镍三元碳酸盐粉敷镍层的透射电镜分析 曹伟铭等 (上海科技大学)
3. 腐殖酸的电子显微镜观察 顾新运 (中科院南京土壤研究所)
4. 褐煤切片的透射电镜研究探讨 丁丕训 (煤炭科学院地质勘探分院)

五、离子探针技术及应用

1. 离子探针二次离子质谱技术和应用现状 林卓然 (地震局地质所)
2. Zr、Hf 离子探针薄膜标样研究 周士涛等 (贵阳地化所)
3. LT-IA 型离子探针及其应用 陈 廉等 (科学院金属所)
4. Ti-30MO 合金微区氢的离子探针定量分析 ... 陈 廉等 (科学院金属所)
5. 氢降低金属晶格结合强度离子探针证明 陈 廉等 (科学院金属所)
6. 纯铌缺口前端氢损伤微观过程的动态观察 陈 廉等 (科学院金属所)
7. 铝合金锻件中“亮片”本质的探针研究 ... 陈 廉等 (科学院金属所)
8. IMA 在玻璃表面分析上的应用及其对 Zr 扩散系数的测定 李昆昆
(北京七七四厂)
9. 离子探针 (SIMS) 在薄层薄膜材料分析中的应用 徐建伟
(天津半导体技术研究所)
10. 驻极体结构型场效应话筒管镀银引线的离子探针分析 刘肇萌
(天津半导体技术研究所)

六、激光微束分析技术及应用

1. 激光显微光谱法测定矿物包体成份 ... 张德义等 (西北有色金属地质研究所)
2. 黄铁矿中微量元素的激光显微光谱分析 ... 张德义等 (西北有色金属地质研究所)
3. 绿色油化激光光谱的比较检验 韩新印 (公安部第二研究所)
4. 激光显微光谱法定量分析红宝石晶体中铬 王爱华等 (中科院安光所)
5. 二级法激光微区光谱分析的实验研究 朱延彬等 (中科院安光所)
6. 碳标原理及其在激光显微发射光谱定量分析中的应用 赵志超等
7. 电弧熔融制标样基线换算法对硅酸盐类样品作近似定量测定 沈映光
(成都地质学院)
8. 激光显微光谱分析中的两基准试样法 ... 李兆智 (中国船舶总公司十二研究所)

七、仪器实验技术及其他

1. 几种表面分析工具对二硫化钼转移膜与金属材相互作用机理的考察 陈建敏等
(兰州物化所)
2. 用XPS研究铈铁氧化物催化剂的表面偏析作用 胡 刚 (长春应化所)
3. 利用AES测定铁的氧化膜溅射速率和产额 靳达申 (钢铁研究总院)
4. 用SAM技术研究钢中微量元素的界面偏析 林清英 (钢铁研究总院)
5. 国产ZD-1型真空蒸发碳棒在电子显微镜上的应用 章志育 (上海碳素厂)
6. Co-K α 透射Fe单晶Kossel花样在测定点阵参数上的应用 王冠英等
(上海冶金研究所)
7. 高亮度六硼化铷电子枪 曾朝伟 (科学院科仪厂)
8. Pt-ZnO催化剂的电子能谱研究 王祥珍 (中科院南海海洋研究所)

薄膜的电子探针分析

徐萃章 (大连铁道学院)

1、薄膜分析之特点：

a) 因为有一部份电子会穿膜而过，所以要写出射的特征谱线强度表达式时，它的积分限应该是从0积分到膜厚 $\Delta\rho z$ 。

b) 为了保持薄膜的形状，往往需要在它下面另加支承物，或者薄膜本来就是试样和其周围环境交互作用下在其表面生成的作用产物，因此在这种情况下作分析时，就应该考虑衬底材料上散射回来的电子在膜内引起的附加激发强度。

c) 从一张薄膜上出射的连续谱强度，各向异性非常明显，因此薄膜分析里附加的连续谱强度，将不仅是一个入射电子的能量、临界激发能值、原子序数、膜的厚度的函数，还将是一个X光之出射方向与电子束入射方向间的夹角的函数。

2、薄膜判据

一张合乎“无限薄”规范的薄膜，不会出现X光之吸收及荧光激发效应，X光之生成强度就是X光之出射强度，但“无限薄”是一个数学概念，在实际工作里要有一个可以具体检验的判据，以决定一张膜是否薄到当其按“无限薄”膜来处理时引入的误差在容许范围以内，这就是薄膜判据，判据是根据你所容许的膜对出射X光的吸收损失在什么样的程度下可以视为可忽略而定出的。比如规定吸收损失不许超过5%，就可得到Tixier和Philibert⁽¹⁾规定的判据

$$\chi_{sp}^{\lambda A}(\Delta\rho t) < 0.1 \quad (1)$$

这里 $\chi_{sp}^{\lambda A}$ 是膜对所测波长的吸收参量。

$\Delta\rho t$ 是膜的质量厚度。

3、满足薄膜判据的膜之成份分析

3.1 无衬薄膜之成份分析

对一块A元素之含量为 C_A 的块状试样，它的原生 A_{q1} 谱线之强度为

$$(I_A)_{sp} = \frac{\text{常数}}{A_A} \cdot C_A \cdot (R_{sp})_A \cdot (\omega_q)_A \cdot p_{q1} \cdot \int_0^{x_q} (Q_q)_A dx \quad (2)$$

这里： $(R_{sp})_A$ 为块状A试样之背散射乘子，

$(\omega_q)_A$ 为A元素q壳层之荧光产额，

p_{q1} 为A之1谱线在q线系里的相对跃迁几率，

$(Q_q)_A$ 为A元素q壳层的游离截面，

x_q 为电子能量降到q壳层的临界激发能以下的行程长。

A_A 为A元素之原子量。

而对一张合乎判据要求的薄膜，可以看成实际工作里的无限薄的薄膜试样，因此它的

$(R_{sp})_A \doteq 1$ ， $(Q_q)_A$ 则是一个常数，

当电子是垂直入射时，电子在膜内的径迹长就是膜的厚度 t ，于是

$$(I_A)_F = \text{常数} \cdot C_A \cdot (Q_q)_A \cdot (\omega_q)_A \cdot p_{q1} \cdot t / A_A \quad (3)$$

但是因为式子里含的许多几何因子和常数值都不能估计得很准，而且 t 在样品上的各点处处不同，不是个定值，想要随地测出 t 值也不容易，因此不能直接用(3)式来求膜的成份。

那么怎样来测薄膜的成份呢?

q. Cliff 和 Lorimer (1975)⁽²⁾ 提出的强度比法:

膜内任意二个元素 A 和 B 的浓度比

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{A_A(Q\omega P)_B}{A_B(Q\omega P)_A} \cdot \frac{I_A}{I_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (4)$$

因为 k_{AB} 里既没有随膜的厚度或 A 和 B 的含量而改变的项, 只是 Q 会随所用的加速电压而有些改变, 所以 k_{AB} 只随加速电压而变, 因此可以用从其它的标样上得到的 k_{AB} 值来求薄膜试样里 A、B 二种元素的浓度比。

当含 n 个组元的薄膜之 n-1 个独立的浓度比得到之后, 再加上

$$\sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad (5)$$

这个条件, 就可求出各元素之浓度。

k_{AB} 可以用已知其质量厚度的纯 A、纯 B 薄膜标样来求⁽³⁾⁽⁴⁾, 也可以用纯 A、纯 B 的块状标样来求⁽¹⁾。

b. Hall 和 Marshall 的连续谱法⁽⁵⁾:

连续谱法的出现是为了解决这类问题, 即当有时不能对试样里含的所有元素都逐一进行测定时怎样进行定量分析, 这种情况常在象分析生物组织时出现, 这时靠前面说的用“强度比”测定来定出每个元素的浓度比的办法就行不通了, 这时就需要知道正处在探针下面的薄膜的质量厚度, 连续谱法就是利用处于电子束轰击下薄膜发出的连续 X 射线的强度来测定薄膜的质量厚度的。

Marshall 和 Hall 证明:

$$\frac{S/W}{S_0/W_0} = C_A \frac{Z_A^2/A_A}{Z^2/A} \quad (6)$$

这里 S/W 和 S_0/W_0 各为由试样及纯 A 元素的薄膜标样上得到的特征谱和连续谱的强度比。

Z^2 和 A 各为试样的平均原子序的平方及平均原子量。

Z_A 为 A 元素之原子序。

倘若试样的平均值参数 ($\bar{A}$ 、 $\bar{Z}^2$) 已知, 那么 (6) 式就提供了一个测量 A 元素浓度 C_A 的办法。

3.2 有衬薄膜和无衬薄膜分析上的主要差别在于:

- 1、衬底引起的背散射电子, 会增强薄膜所生的特征谱线的强度。
- 2、如果衬底里含有和薄膜成份中含的相同的组元时, 衬底里产生的特征 X 光, 会干扰膜内成份的测定。
- 3、衬底产生的辐射使测量背景增高。
- 4、有时衬底产生的特征谱和连续谱, 会使薄膜内的组元产生显著荧光。
- 5、从衬底上散射回来的电子会减低 X 光分析的空间分辨率。

从衬底上散射回来的电子的能量分布从 0 到 E_0 , 但对膜内含的每种元素, 只有那些能量在其临界激发能量 E_q 以上的电子才有激发作用, 因此, 背散射回来的电子起的 X 光增强作用, 对膜内含的各种元素并不一致, 相对说来膜里含的 E_q 值较低的元素, 其特征谱线的增强较为厉害。

怎样扣除背散射电子对膜内 E_q 位不同的元素的影响呢?可以这样来办:

假定薄膜很薄,电子在膜内的能损只占电子带的能量的很小一部份,这时可以将膜内游离量的相对增高值,看成近似地和衬底表层的游离量的相对增高规律相同,也就是,它比无衬薄膜的游离量增高了 $\phi(0)$ 倍,因此,对背散射电子的增强作用的扣除办法,即是从薄膜上测得的X光用衬底的 $\phi(0)$ 值除之,就得到了无衬时这张薄膜在相同激发条件下的发射量,然后再依前面所述的求无衬薄膜成份的方法求出薄膜的成份。

4. 不满足薄膜判据的膜之成份分析

当膜的厚度到了不能满足薄膜判据的时候,这时对膜进行成份分析就要考虑吸收修正,有时甚至还要作荧光修正。作不满足薄膜判据的膜之成份分析时要求预先知道膜厚的大致估计值。

4.1 无衬薄膜之成份分析

Djuric-Cerovic⁽⁶⁾提出了不满足判据的无衬薄膜成份的分析方法,他用Hutchins⁽⁷⁾用过的类似办法,将薄膜的X光强度表达式里的深度分布函数用一线性近似式来代替,把指数函数用幂级数展开然后积分,于是得到:对一张由AB合金构成,厚度为 t 的薄膜,如它的各组分重量分数各为 C_A 及 C_B ,则有下列强度比

$$\frac{\frac{(I_A)_{AB,F}}{(I_A)_{A,M}}}{\frac{(I_B)_{AB,F}}{(I_B)_{B,M}}} = \frac{k_A \left\{ \rho_A t + (\rho_A t)^2 \left(\frac{B}{2} - \frac{\chi_{AB}^{\lambda A}}{2} - \dots \right) \right\} C_A}{k_B \left\{ \rho_B t + (\rho_B t)^2 \left(\frac{B}{2} - \frac{\chi_{AB}^{\lambda B}}{2} - \dots \right) \right\} C_B} \quad (7)$$

这里的 k_A 和 k_B 各表示在相同的实验条件下从纯A及纯B块状试样上得到的出射强度的倒数, B 是一个表示电子在薄膜材料里漫散进程快慢的量度指标,主要和加速电压有关,和原子序的依赖关系则要小得多,它可以从许多不同厚度的薄膜上得到的强度——厚度曲线的起始部份的斜率求出。

确定 k_A/k_B 的数值,需要有两组已知厚度的纯元素A和B的薄膜,这两组膜必须或者是用衬底,或者是沉积在同一衬底上者(这时衬底之修正量相同),在作出了 I_F/I_M 和 ρt 的关系图以后,这两根曲线在膜厚很小区域的斜率,在无衬时就是所要的 k_A 和 k_B 值的倒数,在有衬底时则和 k_A , k_B 值的倒数成比例,因为在(7)式里 k_A 和 k_B 是以其比值出现,因此在衬底修正量相同条件下,从这二个斜率可以求出 k_A/k_B 值。

k_A/k_B 及 B 值既已知晓,如果知道了薄膜的大致厚度,而二种元素的特征辐射之吸收系数又差得不远,这时用合金膜的近似厚度及用纯元素吸收系数之平均值当作合金的吸收系数代入方程式(7),就可以得到 C_A 与 C_B 之比值。

以之拿来和 $C_A + C_B = 1$ 联立,就可以解出 C_A 和 C_B 之值。

此法也可以用来测多元合金膜之成份。

无衬薄膜之荧光修正

试样虽薄,但其横向尺寸却不容忽视,因此如果有能荧光激发所测量元素的B元素共存时,应当作特征谱荧光修正。

对这个问题Nockolds和他的合作者⁽⁸⁾作过研究,他们假定起激发作用之辐射的总强度是在膜内的整个厚度范围内均匀生成,并且不考虑出射的荧光辐射之吸收效应,于是得

$$\left(\frac{I_{FA}}{I_A}\right)_F = \frac{1}{2} \sigma_A \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^{\lambda_B} \frac{(r_k)_A - 1}{(r_k)_A} (\omega_k)_B \frac{A_A (U \ln U)_B}{A_B (U \ln U)_A} \rho t (0.928 - \ln a_t) \quad (8)$$

这里的 $a_t = (\mu/\rho)_{AB}^{\lambda_B} \rho t$

r 为吸收边跃升比,

U 为过压比

Philibert 和 Tixier⁽⁹⁾ 曾发表过一个与此稍有不同特征谱荧光修正公式

$$\left(\frac{I_{FA}}{I_A}\right)_F = 2 (\omega_k)_B \cdot C_B \cdot \frac{(r_k)_A - 1}{(r_k)_A} \cdot \frac{A_A}{A_B} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^{\lambda_B} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{AB}^{\lambda_B} \cdot \frac{v_A}{v_B} \cdot (\rho t)^{\lambda_B} \quad (9)$$

式中之 v_A 和 v_B 各为 A 及 B 元素 X 光谱线之频率。

Philibert 指出: 当 $(\mu/\rho)_{AB}^{\lambda_B} (\rho t) < 0.1$ 时, 这项修正可以略去。

无衬薄膜之连续谱荧光修正

这个修正的修正量很小常被略去。Philibert⁽⁹⁾ 得到的修正公式为:

$$\left(\frac{I_{FOA}}{I_A}\right)_F = 1.44 \times 10^{-33} \frac{(r_k)_A - 1}{(r_k)_A} \rho z \cdot t \frac{(E_k)_A}{\ln(U)_A} \left\{ \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A^{v_{\max}} \right\} \cdot v_{\max} \left(\frac{1}{v_{\max}} - \frac{1}{v_A} \right)$$

公式里用的单位是厘米、克、秒、电子伏特。 $v_{\max}$ 是高压值引起的连续谱的短波限频率。

4.2 有衬薄膜之成份分析

用 Djuric-Cerovic 法来分析有衬薄膜之成份, 本来是要另外扣除衬底的影响, 但是因为衬底影响对膜内所含元素相同, 所以在有衬底时膜内两元素之谱线强度比表达式(7)依然有效。因此 Djuric-Cerovic 法也可以用来分析有衬薄膜。

Colby 法⁽¹⁰⁾

Colby 假定, 如果电子的入射能量为 E_0 , 电子穿越薄膜到达薄膜和衬底界面处的平均能量为 E_L , 从衬底里散射回来的电子都是由于衬底原子的大角度弹性散射, 散射回来的电子当其从薄膜的上表面离膜而去时的平均能量为 E'_L 。那么可以得到薄膜与块状标样所生的原生 X 光之强度比

$$\frac{(I_A)_{AB,F}}{(I_A)_{A,M}} = \frac{C_A \cdot R_{AB} \left\{ (U \ln U - U)_{\substack{U=E_0/E_q \\ U=E_L/E_q}} + \eta_s (U \ln U - U)_{\substack{U=E_0/E_q \\ U=E'_L/E_q}} \right\}}{R_A (U \ln U - U)_{\substack{U=E_0/E_q \\ U=1}}} \quad (11)$$

在这个方程式里

$$E_L = \left\{ E_0^{3/2} - \frac{\rho t (gm/cm^2)}{3 \cdot 3 \times 10^{-6}} \cdot \frac{Z}{A} \right\}^{2/3} \quad (12)$$

及

$$E'_L = \left\{ E_0^{3/2} - \frac{\rho t (gm/cm^2)}{1.65 \times 10^{-6}} \cdot \frac{Z}{A} \right\}^{2/3} \quad (13)$$

这两个方程式里的能量以 keV 计。

X 光出射时在膜里的吸收也是用 Duncumb-Shields 修正后的 Philibert 简化表达式算, 只是 σ 的表达式改为

$$\sigma = 4.5 \times 10^5 / (E_0^{1.67} - E_L^{1.67}) \quad (14)$$

假如衬底里含有一些正被分析的元素, 已知它的含量为 $(C_A)_s$, 那么

$$\begin{aligned} \frac{(I_A)_{AB,F}}{(I_A)_{A,M}} = & \frac{R_{AB}}{R_A (U \ln U - U)_{\substack{U=E_0/E_q \\ U=1}}} \left\{ C_A (U \ln U - U)_{\substack{U=E_0/E_q \\ U=E_L/E_q}} + \eta_s (U \ln U - U)_{\substack{U=E_0/E_q \\ U=E'_L/E_q}} \right\} \\ & + (C_A)_s (1 - \eta_s) R_s (U \ln U - U)_{\substack{U=E_0/E_q \\ U=1}} \end{aligned} \quad (15)$$

Duncumb-Melford 法⁽¹¹⁾

严格说来,这并不是分析一张就物理学角度来看和衬底呈明确分离状态,并有一定厚度的薄膜成份的方法,实际这是一种分析某些试样表面层成份的实验手段,它不管这个表面层在物理性质还是化学性质上和里层是不是一样,都同样可以使用,因此这使它具有能够解决象衬底和薄膜组成差不多,界限又不甚分明,这一类本来使人非常棘手的问题的能力,令人惋惜的是,它的适用范围很狭,因此只在有数的情况下可以用它,不能普遍使用。

这种方法成立的理论基础是,当吸收非常强烈的时候

$$f(x) = \frac{\phi(0)}{\int_0^\infty \phi(\rho z) d(\rho z)} \cdot \frac{1}{x}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \frac{[\phi(0)]_{st}}{[\phi(0)]_{sp}} \cdot \frac{x_{sp}}{x_{st}} \quad (16)$$

(下标 sp 和 st 分别表示试样和标样)

也就是,所接收到的 x 光仅仅来自试样表面上之一薄层内,这个薄层的有效厚度与吸收参量 x 成反比。

因而要实际使用这个方法时应该:加速电压要高, x 光之出射角度要小,用来测定的特征辐射之能量要低。

加速电压高,是取其过压比大,以使 $\phi(0)$ 的强度比较大,这样表层才能有足够的发射量可供观测,出射角度小及用低能量的特征辐射来测定,是使 x 光之吸收参量 x 足够大及把分析层的厚度限制在薄薄的表面层内。

这个方法之所以没能得到广泛应用,主要原因是因为用此法作成份测定的相对误差近似地和质量吸收系数里的相对误差成正比,所以定量分析成败的关键是对质量吸收系数要了解得高度准确,可是,为要把分析层限制在很薄的一层内,因此选用的特征谱线的波长就要很长,而在现阶段,很长波长的特征谱线之质量吸收系数误差还很大,因此分析数据不很准。

其次是现时 $\phi(0)$ 的准确度也有限,还有一部份原因是出于一般仪器的出射角还不够小(小了会有日常使用时吸收修正量过大,对样品表面不平敏感等弊病,因而近来仪器更有采用尽可能大出射角的趋向),达不到满足 Duncumb-Melford 法能广泛应用的要求。

有衬薄膜衬底引起的特征谱荧光修正

COX 证明⁽¹²⁾:

$$\frac{I_f}{I_d} = \frac{k_s}{k_c} \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_c \bar{\rho z}_c \frac{r-1}{r} \frac{A_c \omega_s (U_s-1)}{A_s \omega_s (U_c-1)} 1.67 \ln \left\{ \frac{1}{(\mu/\rho)_s \bar{\rho z}_s} \right\} \quad (17)$$

式中的下标 s 和 c 各表此项由衬底还是复盖层元素来决定。

$\bar{\rho z}$ 表示平均激发质量深度值,其值由

$$\bar{\rho z} = \left(\frac{1+2h}{1+h} \right) \frac{1}{\sigma} \quad \text{来决定。}$$

k_s/k_c 是个常数项,其值当是 $k-k$ 及 $L-L$ 荧光时等于 1,当是 $k-L$ 和 $L-k$ 荧光时则取 0.24 和 4.2。

这里的 (17) 式可以很容易的加以引伸用到多元衬底或多元复盖层的荧光修正上。

参 考 文 献

1. Tixier R., Philibert J., Proc. 5th Int. Cong. X-ray Optics and Microanalysis, Mollenstedt G., Gaukler K. H. eds. Springer (Berlin), 1969, 180-186
2. Cliff G., Lorimer G. W., Proc. 5th European Cong. on Electron Microscopy, The Institute of Phys. (London & Bristol), 1972, 140-141
3. Duncumb P., J. de Microscopie, 7, 2101-2105, 1968
4. Philibert J., Rivory J., Bryckaert D., Tixier R., J. Phys. D: Appl. Phys., 3, L70-L72, 1970
5. Marshall D. J., Hall T. A., Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), Ser. 2, 1, 1651-1656, 1968
6. Djuric B., Cerovic D., Proc. 5th Int. Cong. X-ray Optics and Microanalysis, Mollenstedt G., Gaukler K. H. eds., Springer (Berlin), 1969, 99-103
7. Hutchins G. A., The Electron Microprobe, McKinley I. D., Heinrich K. F. J., Wittry D. B., eds., Wiley (New York), 1966, 390-404
8. Nockolds C., Cliff G., Lorimer G. W., Micron, 11, 325-326, 1980
9. Philibert J., Tixier R., Proc. 8th Nat. Cong. on Electr. Probe Analysis (EPASA), 27A-27E, 1973
10. Colby J. W., Adv. in X-ray Analy., 11, Newkirk J. B., Mallett C. R., Pfeiffer H. G., eds. Plenum Press, (New York), 1968, 287-305
11. Duncumb P., Melford D. A., Proc. 4th Int. Cong. X-ray Optics and Microanalysis, Castaing R., Deschamps P., Philibert J., eds., Hermann (Paris), 1966, 240-253
12. Cox M. G. C., Love G., Scott V. D., J. Phys. D: Appl. Phys., 12, 1441-1451, 1979