

电子探针薄膜分析

(译 文 集)

徐萃章 编译

中国科学院金属研究所

1981

前 言

在这本集子里一共选译了十七篇有关电子探针薄膜分析的资料，第一篇是一篇关于薄膜分析的比较全面的综合性论文，从它里面可以看到近年国外对薄膜分析研究的梗概，和薄膜分析里存在的问题，以及解决这些问题的途径，随后的几第，按方法及历史的次序，逐一地介绍了这些方法。由于薄膜的成份测定和厚度测定是二个互相关连的问题，因此集子里用相当一部份篇幅仔细讨论了薄膜的厚度测定问题，从第十四篇以后，是关于薄膜定量分析的各种修正，薄膜分析的修正问题和块状试样的修正问题有其共同的一面，但也有它自己的特点，过去这方面的研究工作做得不多，资料也很少，现在把它译出，以飨读者。

由于编者学识的限制，译文里的错误一定不少，诚恳的希望读者不吝指出，等将来有了机会好加以改正。

编者 一九八一年于金属研究所

目 录

前言

薄试样的电子探针 X 光微区分析·····	(1)
蒸敷金属膜的电子探针测定·····	(16)
用电子探针微区分析测复盖层的厚度·····	(25)
用电子探针分析法测薄膜厚度·····	(36)
电子探针分析在极薄的 Al—Ni 合金层上的应用·····	(49)
微区分析薄膜的一种方法·····	(56)
电子探针 X 光微区分析薄膜·····	(66)
一个测定合金薄膜成份的方法·····	(76)
用连续谱积分确定试样厚度·····	(84)
在亚薄型切片上估计质量厚度·····	(95)
游离函数和它在电子探针分析薄膜方面的应用·····	(98)
一个在电子探针仪里分析薄膜的简便方法·····	(113)
在电子显微镜薄膜试样上利用薄标样作电子探针微区分析··	(136)
薄膜的原子序数修正·····	(141)
金属薄片分析里的 X 光特征谱荧光修正·····	(151)
供电子探针分析薄层复盖物用的一个特征荧光修正法·····	(154)
薄试样的电子探针微区分析·····	(168)
编后记	

薄试样的电子探针 X光微区分析

T·A·Hall

引 言

读者们可能还不了解,已经有那些门类的薄试样,曾经在电子探针分析仪里,作过定量或半定量分析,以及有那些相应的分析方法可供采用。这篇评论文章是一篇全面考察,打算以之帮助读者,对某种给定的薄试样,选择最适当的分析方案。

一块以“薄”作标榜的试样,是一块厚度要比入射电子能及范围为小的试样。如果,我们以过去建立的,供块状试样用的理论作出发点,薄试样定量分析里的主要问题是:如何去估价,有限厚度对观察到的X光强度的影响。和它有关的第二个问题是:这片试样是不是装在一厚块衬底上?我们要求不要求知道,质量分数的绝对值,还是只要求出相对值?我们想测的是试样的厚度呢,还是它的化学成份,还是两者都要?我们想用块状标样呢,还是薄标样?这些主题将决定分析方案的选择。

还必须考虑的其它问题是:X光分析能达到的空间分辨率,以及避免电子束造成试样损伤,这种损伤将使分析结果毫无意义。

在块状衬底上的薄试样

Colby(1)从平常分析块状试样的Philibert理论出发,写出了定量分析的详细方法,及计算机程序。对块状试样来说,产生在试样里和一块单一A元素标样里的,给定的X光特征谱线的强度之比 K_A ,平常习惯写成

$$K_A = \frac{C_A R_{AB} \int_{E_c}^{E_0} (\psi/S_{AB}) dE}{R_A \int_{E_c}^{E_0} (\psi/S_A) dE} \quad (1)$$

这里, C_A 是试样里 A 元素的质量分数 (常常称做“质量浓度”); R_A 是因为电子在标样里的往回散射引起的谱线强度减低而作的修正因子; S_A 就是所谓的阻止本领, 是电子在标样里单位行程上的能损; R_{AB} 和 S_{AB} 是试样里 (通常至少包含一个其它元素 B) 的相应的量; ψ 是所观测谱线的游离截面; E 是电子能量; E_0 是探针内电子的起始能量; 而 E_c 则是游离阈能。从这个式子出发, Colby 写出了一个, 供放在一厚块衬底上的一片薄试样, 和一块相同材质的块状标样作比较用的, 一个类似的表达式

$$K_A = C_A \frac{R_{AB} \left[\int_{E_L}^{E_0} \frac{\psi}{S_{AB}} dE + \eta_s \int_{E_L'}^{E_L} \frac{\psi}{S_{AB}} dE \right]}{R_A \int_{E_L}^{E_0} \frac{\psi}{S_A} d\psi} \quad (2)$$

这里, E_L 是针内电子, 当它们穿过薄试样, 进入下面的衬底时的平均能量; E_L' 是那些从衬底上散射回来, 向上第二次穿越试样的电子, 当其从试样的上表面出射时, 它们的平均能量; 而 η_s 是衬底对这些电子的往回散射系数。方程式 (2) 分子上的两项, 各表达, 针内电子当其向下运动穿越试样, 和散射回来的电子往上穿越试样时, 所生的 X 光之量。

(2) 式分子里的积分, 是按 Philibert 表达式计算, 并且是用计算机进行的。

首先考虑, 测只含一种元素的薄膜 ($C_A = 1$) 的厚度。(2) 式的右边可以以任意设想的厚度算出, 那么, 所求的厚度, 就是使 (2) 式的右边恰等于所测得的量 K_A 的那个值。

如果膜内含有两元素 A 和 B, 就必须测定两个元素的特征 X 光谱线, 那么, 将只有一组厚度和 C_A 和 C_B 值会同时满足方程式 (2) 和辅助条件 $C_A + C_B = 1$ 两者。一般, 一张 n 个组元膜的厚度和成份, 在测定了每个组元的一种特征辐射后, 就可以按这个办法求得; 反之, 如果厚度已知, 或是用其它办法测了出来的话, 那就只须要测 $(n-1)$ 种

辐射了。后面的这种情况，对氧化膜是很重要的，测氧的X光辐射是很难办的。

其它类似于Colby的办法，也应该引一下，特别是Hutchins的早期工作⁽²⁾和Reuter⁽³⁾的工作。

如果，衬底内含有一个试样内没有的元素，那么，当电子束是落在裸露的衬底上时，该元素发出的辐射的强度最大，而当电子束落在试样上时，强度就显得有所减弱，减弱的程度，可以用来作为试样厚度的一种量度工具。Tousimis⁽⁴⁾提出这个办法（外表看，没有明白有系统地讲），用来测生物试样。这个办法，Ong和他的同事们⁽⁵⁾，曾用来分析，放在圆矽片上的甲状腺组织切片中的碘。标样，他们准备的是，碘含量不同，但是已知其浓度值的成份均匀的标本，以任意的厚度不匀的薄层形式，铺在一些圆矽片上。于是，每块标样含有一层浓度均匀，但厚度不一律的标本，在每块标样上观测几个点，于是，就得到一根，碘强度与矽强度的关系曲线。当在试样上的任一点上作同样的测量时，一对这样的强度值，只会和标定曲线里某根上的某个点，对得上号，于是就得知了碘浓度。

Warner和Coleman⁽⁶⁾对Colby的方法，和对利用衬底信号的办法，两者如何用到铺在块状衬底上的薄生物试样上，都进行了极其深入的研究。他们的“BICEP”计算程序⁽⁷⁾，主要不是打算用来确定质量的绝对分数，而是用以测定各元素的相对量的。程序是根据Colby公式（上面的方程式（2））写的。假设了（测量地点处）局部地区内，试样每单位面积内之质量值后，就可以用方程式（2）来确定，那些受到监测的特征辐射所属元素的相对质量分数。Warner和Coleman用实物证明：用这个方法得到的相对量之值，对你所假设的，试样里每单位面积内质量值之大小，是不敏感的。

同是这些作者们写的“BASIC”程序，也是立足于方程式（2），但是，加上了根据衬底辐射观测上得到的试样每单位面积的质量值。因为，块状试样里产生的特征辐射量，近似地比例于过电压比的1.63次方，所以他们把，从试样点上，及从裸衬底上，得到的衬底辐射强度比 I_s/I_0 表示为

$$\frac{I_s}{I_0} = \left(\frac{E_L - E'_c}{E_0 - E'_c} \right)^{1.63} \quad (3)$$

这里 E'_c 是衬底辐射之临界激发能。

测了 I_s/I_0 (加上一个方程式 (3) 里没有的经验吸收修正), 于是就确定了 E_L 这个量。然后可以从电子的行程——能量关系, 来确定方程式 (2) 里的 E'_L , 一旦 E_L 和 E'_L 知晓, 方程式 (2) 就可以像上面所说的那样, 用来做绝对测量。

从 E_L 值和能量——行程关系式, 我们同样可以导出, 试样局部地区内, 单位面积的质量值 (就是所谓的“质量厚度”)。

Bishop 和 Poole⁽⁸⁾ 开辟了另一分析蹊径。为了测定, 停放在一块不含 A 元素的衬底上的, 一张薄膜内的元素 A, 他们用的基本方程可以写成

$$K_A = C_A P \exp[-\chi_A t/2] \quad (4)$$

而

$$P = \frac{\int_0^t \phi(x) dx}{\int_0^\infty \phi(x) dx} \quad (5)$$

方程式 (4) 里的指数项, 是一个粗略的吸收修正项, Bishop 和 Poole 也曾讨论过, 它的更为精确的形式。在方程式 (5) 里, $\underline{x}$ 是以单位面积内之质量值作单位来量的, 进入试样的深度; $\phi(\underline{x})$ 是在深度 $\underline{x}$ 处, 每单位深度内产生的 X 光强度。 $\underline{P}$ 这个量是: 单位面积的质量为 $\underline{t}$ 的试样里产生的 X 光总强度, 和块状试样里产生的 X 光总强度之比。

Bishop 和 Poole 法的一条最主要的优点是, 他们起用了一个无量纲的关系式, 以制成一组“普遍适用”的曲线, 从这些曲线 $\underline{P}$ 值可以作为观测得到的已知参量的函数而读出, 这些由计算机用 Monte Carlo 法算得的曲线, 可以使使用者, 不用再作计算机计算或手算, 就可得到现成结果。

用 Colby 的办法, 方程式 (4) 及 (5) 足敷测定单组元薄膜厚度的需要, 或者满足, 测定已知厚度的薄膜里, 某元素的质量分数的需要, 以及可以通过观测 $\underline{n}$ 种特征辐射后, 供测 $\underline{n}$ 组元的薄膜的绝对

质量分数的需要。此外, Bishop和Poole 的文章里, 还包含了一些从衬底来的 X 光强度方程式, 这些方程式, 可以用来确立薄膜的“质量厚度”(每单位面积内的质量)。

供分析块状材料表面层用的尚有一个别的办法, 就是所谓的 Dun-cumb 和 Melford⁽⁹⁾ 的“薄膜”法; 这个方法, 我们将在这里述其要点, 虽说, 真的说来, 它是一种分析某些试样表面层的一种专用技术, 而不是一种分析在物理状态上呈分离的薄膜的方法。

如果有谁, 使用高束压, 低出射角, 并且观测的是一种低能量的特征辐射, 因而试样的 X 光吸收截面极高的话, 那么, 观测到的辐射, 将全部来自试样顶部的薄薄一层之内, 在这一薄层之内, 每单位深度的游离量是均匀的。

这个起作用层的厚度, 将和吸收截面成反比, 比较试样 (AB) 和标样 (A) 时, 我们可以写成

$$K_A = C_A \frac{\phi(0)_{AB}}{\phi(0)_A} \cdot \frac{\sigma_A}{\sigma_{AB}} \quad (6)$$

这里, $\phi(0)$ 是表面处每单位深度的游离量, 而 σ 是 X 光之吸收系数, 从方程式 (6), 要导出 A、B 二种在原子序上分得不太远的元素组成的二元系的质量分数, 是极为简单的。如要不是这样的话, 那就要求对 (6) 作进一步的推敲。

这个方法没有得到广泛的应用, 部份的原因是, 很少有仪器的出射角, 低得满足 (6) 式得以广泛应用的要求, 而另一部份原因, 是因为吸收系数, 特别是软 X 辐射的吸收系数不准。

在极薄衬底上的薄试样

虽说, 把试样衬在块状衬底上十分方便, 但是, 用这个办法来安置一张薄试样, 有严重的不利之处。一块块状衬底, 会产生辐射, 它使背景增高, 而散射回来的电子, 会减低 X 光分析的空间分辨率。用极薄的支承物, 可以大大改善 X 光的空间分辨率, 虽然, 有一些因素还会限制它, 其中, 最主要的是, 探针内的电子在试样体内的散射。

(为了估计, 电子束由子在薄试样内的散射而引起的变粗, 可以参看

Russ⁽¹⁰⁾, Hall和他的同事们⁽¹¹⁾, Reimer和他的同事们⁽¹²⁾的著作)。因此, 薄试样, 当其像供透射电子显微镜使用的那样制备和放置在厚度通常在10—100nm 范围内的塑料支承物上时, 能得到最灵敏的探针分析结果。

定量分析薄试样的一个办法是, 以它们和块状试样相比较。这条途径, 曾由Duncumb⁽¹³⁾及Tixier和 Philibert⁽¹⁴⁾列成了算式。本来, 为要得到二种元素的质量分数 C_A 和 C_B 之比, 它们的基础方程可以写成

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{K_A}{K_B} \cdot \frac{\psi_{OB}}{\psi_{OA}} \left[\frac{R_A}{R_B} \frac{\int_A \psi_A dx}{\int_B \psi_B dx} \right] \quad (7)$$

几乎(7)里的所有符号, 在和前面的方程式联起来看时, 都已下过定义; ψ_0 这个量, 是在探针里电子能值时的游离截面; 积分是各为只含A元素和B元素的块状标样取的。括号中的量, 只和块状标样有关, 并且, 是用上述供块状试样用的办法, 算它的具体数值。

立足于方程式(7)的方法, 说得更恰当一点, 是一种笨拙的混合物! 在这些方法里, 分析工作者, 至今还把问题处理得如象在块状试样里生成X光那样的复杂, 然而, 在薄试样, 弄得如此复杂实在是多此一举。

近来的公式, 是以用薄标样为依据的。这些公式, 从一个简单的概念出发: 就是在极薄的试样, 局部地区的特征谱线强度, 比例于该地区内, 每单位面积里该元素的质量, 而荧光, 吸收及往回散射效应的差别, 都可以忽略; 对不是那样薄的试样, 则在这个简单近似式上, 另加各种修正。

一个元素的每单位面积内的质量, 和相应的特征X光谱线的强度间的比例关系, 一般, 在试样厚度加大后, 首先被破坏; 因为, 电子的散射效应, 使电子在试样里的径迹之长, 要比和厚度成比例的值更长。实际上, 线性比例关系, 保持到令人难以置信的范围; 例如Sweeney和他的同事们⁽¹⁵⁾观察到, 在薄的Cr, Mn, Zn和Au膜里, 对30KV的电子, 直到大约是 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的质量厚度还是线性的。但是, 情况甚

至比这些数据所说的还要更为有利。当分析方法，牵涉到测每一点的强度比时——而这在上面所说的绝大多数方法里，又的确是如此的——电子散射的影响，互相消去，强度比值直到每单位面积的质量值远比此值为高时，还和厚度无关。例如，用铜膜Marshall⁽¹⁶⁾发现，在他所研究的整个范围内（用25Kev的电子，直到 $0.6\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）铜的K谱线和连续谱强度之比，没有什么变化。我们可以肯定的说，还是相当保守的，在电子束不动的100KV电子显微镜可以形成透射像的试样厚度范围里，强度比和试样厚度是无关的（当然除了那些极软的辐射，在那种情况下X光的吸收变得很严重）。

为了测定A和B两元素的相对质量分数，那个简单的线性假设是由简单的方程式

$$\frac{(C_A/C_B)_1}{(C_A/C_B)_2} = \frac{(I_A/I_B)_1}{(I_A/I_B)_2} \quad (8)$$

来表达的。

这里的 I_A 和 I_B 是同时观测到的特征谱线的强度，而下标1和2对应于不同的地点，或者是在一个或更多的试样上的两个地点，不然就是一个试样点与一个标样点的比较。如果点2是在一块标样上，那么 $(C_A/C_B)_2$ 就是已知的，而方程式（8）就给出 $(C_A/C_B)_1$ 的绝对值。

方程式（8），曾由Cliff和Lorimer⁽¹⁷⁾广泛地使用过，尤其是，用在分析金属膜上局部地区的不均匀上。在他们的工作里，大多数膜的组成是知道的，所以大部地区的试样膜，可以当作分析成份不均的小区域的标样之用。

当然，如果方程式（8）是用来确定，试样里所有成份的各种 C_A/C_B 伍配的绝对值，那么，质量分数的绝对值，就可以通过另一条件 $\sum C = 1$ 的运用而导出。

对某些试样组说来，这不失是一个实用的程序，虽然它不能普遍应用。因为，也可能不能全知所有的组成，或者，从全体各组分来的辐射，不可能容易地受到监测。在完全由氧化物组成的矿物，这个方案，如果所有别的组分，及每种氧化物的组成知道后，可以在不必监测氧辐射下使用。

立足于线性关系的更普遍的公式，是由Philibert和他的同事们⁽¹⁸⁾创立的公式。他们的方案，是立足于使用已知单位面积内的质量 X 的薄膜标样。他们的标样是，用蒸发法制备的一些单元素膜，而标样的厚度，是用专门的 X 光干涉法测定的。为了测定出在一块未知厚度的试样里，元素 A 及 B 的相对质量分数，他们给了一个公式，它可以写成

$$\frac{C_A}{C_B} = \left(\frac{I_A(sp)(X)_{st-A}}{I_A(st)} \right) \cdot \left(\frac{I_B(st)}{I_B(sp)} \frac{1}{(X)_{st-B}} \right) \quad (9)$$

这里的 sp 和 st 对应于试样和标样。在 (9) 式里点乘号以前的量，是试样里每单位面积内 A 元素的质量，而在点乘号以后的量，是每单位面积内 B 元素的质量值的倒数。

为了绝对测量已知其单位面积内质量的试样的 C_A 值，Philibert 和他的同事们给了另一个表达式，它可以写成

$$C_A = \left(\frac{I_A(sp)(X)_{st-A}}{I_A(st)} \right) \cdot \left(\frac{1}{X} \right)_{sp} \quad (10)$$

这里点乘号以前的量，是试样里每单位面积上 A 元素的质量，而点乘号以后的量，是试样里每单位面积上总质量的倒数。

特别是关于生物试样，象组织切片这类的试样，更要考虑因试样的厚度而引起的问题。在这些试样里，局部地区的厚度值和每单位面积的质量值，常是每点都不同的。此外，因为试样的大半质量由 H 、 C 、 N 和 O 等元素所组成，它们的特征辐射是难于用来做定量工作的，要测质量分数（那怕是质量分数的一个相对值），光测特征谱线本身是不够的。还须要作一次试样局部地区单位面积里的总质量测定，这时，试样该用薄的支承物托着，在用厚的衬底托时，那要做到不让衬底信号混入。为了这个理由，Marshall 和 Hall⁽¹⁹⁾ 引入了观测连续 X 光辐射，作为一种量度试样局部地区内每单位面积质量的手段。

为了元素质量分数的相对测量，当试样大部基体的组成，在平均原子序上变化不大时（例如，生物体的软组织），我们就可以简单地写成

$$\frac{C_{A1}}{C_{A2}} = \frac{(I_A/I_W)_1}{(I_A/I_W)_2} \quad (11)$$

这里的 I_W ，是在一段连续 X 光谱带内观测到的强度。

方程式 (11) 和方程式 (8) 是极其相像的，只除了是以连续谱强度 I_W 替代了从第二个元素 B 来的特征谱线强度而已。

为了在更多种类的试样上做绝对测定，我们需要考虑，连续辐射生成和原子序之间的关系。这我们可以用 Kramers 公式⁽²⁰⁾，这个公式宣告：每个靶极原子产生的连续谱强度，随着原子序 Z 的平方而变，这样一来，导来了基础方程

$$\frac{(N_A/\sum N Z^2)_{sp}}{(N_A/\sum N Z^2)_{st}} = \frac{(I_A/I_W)_{sp}}{(I_A/I_W)_{st}} \quad (12)$$

这里的 N 这个量是原子个数，而求和则是遍历所有的组成元素；标样必须薄而且均匀，但是它的厚度则不一定要知道。

虽然，Gehring⁽²²⁾ 列出证据说：式子左面的方次 2 ，应该用一个较小的值来代替它，但是已经证明，方程式 (12) 至少是近似如此⁽²¹⁾。

用质量分数表示的实用方程式，可以从方程式 (12) 容易地导出。Hall 和他的同事们⁽²³⁾，曾经详细地说明了，在生物体的软组织里，低浓度元素情况下的计算程序，一个更为普遍的说明，已经在另一处给出⁽²⁴⁾。已经证明，这个方法对厚度在 $1-5\mu m$ 范围内的生物组织切片，马上可用。对在一架电子束不能动的电子显微镜下研究的超薄试样，相对说来，一大部份连续谱的总计数，不是来自试样本身，而是来自受到散射电子轰击的圈外物质，这个背景，在此法施用前，必须予以降低（通过改善试样周遭的几何布置，和使用低原子序数材料）。

分析安置在极薄支承物上的薄试样的方法，曾经由 Tixier⁽²⁵⁾ 广泛地评论过。

确定每单位面积内的质量

我们已经看到，估计试样单位面积质量之局部值，这个问题是薄试样定量分析里的一个中心议题。所以，我们将在此列举几种测定这

个参数的技术，以作前面已经提到过的那几种的补充。

在标样是由蒸发法制的薄膜所构成的情况，我们前面已经提了Philibert和他的同事们⁽¹⁸⁾用的X光干涉法。光学干涉法也广泛地用以测定薄膜的厚度，另一个办法是用石英晶体振荡器在蒸发器里监察“厚度”，它也许是现在最好的办法，因此它用得越来越广泛，由石英监察器直接测得的量，是真的每单位面积的质量，而不是字面上说的厚度。

对在块状衬底上的试样，我们上面讨论过，从衬底信号的衰减，来导出试样每单位面积的局部质量。也一样可能，靠任一种X光生成的定量理论，从谱线强度随电子束电压的变化，导出试样每单位面积内之质量。特别是在给定元素以不同的浓度，在薄膜和块状衬底内存在的情况，Bishop和Poole⁽¹⁸⁾提纲挈领的叙述了，如何从那个元素的某一特征辐射的强度，随电子束电压的变化，来求试样单位面积质量的推导。

在电子束不动的电子显微镜里，试样局部地区内，每单位面积里的质量，可以从入射电子束的减弱来估计。这一技术曾由Zeidler和Bahr⁽²⁶⁾作过广泛的讨论，他们引用了Reimer方程⁽²⁷⁾：

$$\ln(I_0/I_m) = bZ^a A^{-1} W \quad (13)$$

这里 I_0 是无试样时在物镜光阑下测得的电子束电流； I_m 是放上试样后观测到的电流值； b 是一个常数； Z 是原子序； A 是原子量；而 W 则是以 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 为单位量的，每单位面积内试样之质量值；指数 a 的推荐值，在 $1 \leq a \leq 4/3$ 范围内。

这个测定每单位面积内质量的方案，最近Sjostrom⁽²⁸⁾用过。

标 样

当薄试样是根据块状标样来进行分析的话，那么，那些标样，就可以按制备供分析块状试样用的标样相同的办法来制备。

薄标样可以用蒸发⁽¹⁸⁾的办法来制成薄膜。当标样的厚度不需要知晓时，薄标样也可以用切片机切的矿石，或者掺了东西的有机体基质(load matrices)⁽²⁹⁾的切片，来充任。有机体的基质，在分析有机体

试样，像生物体组织切片，或是活组织的膜等时，特别有用。例如，Kriz和他的合作者⁽³⁰⁾，用均匀充填了K、Na和Cl⁻盐的肾切片，来分析肾组织里的电解质，而Gehring和他的同事们⁽³¹⁾，曾用添了电解质的蛋白琼脂冻，来分析皮肤里的电解质。为了分析硫，Jessen和他的同事们⁽³²⁾制备了超薄标样，这种超薄标样，电子显微镜用起来特别方便，标样是环氧树脂的切片，里面含有混得高度均匀的，各种已知含量的硫和增塑剂。同样，为了更多的元素能用这个办法，Spurr⁽³³⁾描述了一类有机化合物，大环聚酯化合物，这东西，可以在环氧树脂里，和很多种阳离子或阴离子结合在一起，然后切成片，成为均匀的，性能很好的有机标样。

含有混合物的标样，均匀不均匀是个问题，但也不一定都要做到，直到通常的微电子束尺度内都达到均匀的程度。为了测定元素的比例，Rowse和他的同事们⁽³⁴⁾，制备了氧化物的混合物，他们把这些混合物嵌进环氧树脂里，并把它切成薄片；然后，他们用一直径大约为60 μ m的电子束，从这些切片上取数据，用这样大的电子束直径，如此制成的样品的小尺度内不均匀性，就无足轻重了。

当用的X光谱仪是Si(Li)散能量探测器，就有可能不用任何标样来作相对测量。我们可以改写方程式(8)为

$$C_A/C_B = KI_A/I_B \quad (14)$$

Si(Li)谱仪的灵敏度参数极为简单，并且一致性很好，所以K可以用理论来计算，尤其当A和B元素原子序相近时更是如此。Russ⁽³⁵⁾对这个方案的形成，立下了殊勋。

电子束引起的辐照损伤

薄试样里，电子束引起的辐照损伤，一般，或者是由于温度的过份升高；或者是由于化学键合的破坏，以及键合毁坏形成的易挥发产物继之的散失。虽然薄试样的温升，可以极容易地把它装在一个传热面上来加以控制，或者，相对说来，厚厚地蒸发上一层导热膜，把试样顶部罩上。于是，Hohling和他的同事们⁽³⁶⁾，即使是在60nA的电子束轰击下，也避免了易变的生物组织切片的热损坏，而冷冻后的含水生

物切片，在最近已在冰不化的状态下作了分析^(37,38,39)。

键合破坏的程度，看来是每单位面积上落的电子数的函数，电荷导致塑料里和生物物质⁽⁴⁰⁾里，有机质量产生真正明显的损失，大约要每平方微米 10^{-10} 库伦。

这个问题，看来随着用的电子束愈来愈细而变得更为尖锐——我们必须意识到，1nA 的电子束落在100nm 的焦斑内，它在每单位时间，每单位面积上传送的电子数，和一个100nA的电子束送进 $1\mu\text{m}$ 的焦斑内的电子流强度一样大。然而，有证据表明：可以用冷却台⁽⁴¹⁾来实际上制止物质的损失。

参 考 文 献

1. J.W.Colby, "Advances in X-ray Analysis 11" (ed. by J.B. Newkirk, C.R.Mallett & H.G.Pfeiffer), pp.287-305.1968; New York (Plenum Press).

2. G.A.Hutchins, "The Electron Microprobe" (ed. by T.D. McKinley, K.F.J.Heinrich & D.B.Wittry), pp. 391-404. 1966; New York (John Wiley & Sons).

3. W.Reuter, Proc. 5th Nat.Conf. on Electron Probe Analysis, pp. 15A-15B. 1970; New York (Electron Probe Analysis Society of America).

4. A.J.Tosimis, Proc. 6th Nat. Conf. on Electron Probe Analysis, pp. 36A-36F. 1971; Pittsburgh (Electron Probe Analysis Society of America).

5. P.S.Ong, W.O.Russell, M.G.Mandavia & G.Sroka, "Microprobe Analysis as Applied to Cells and Tissues" (ed. by T.A. Hall, P.Echlin & R.Kaufmann), pp. 369-383. 1974; London & New York (Academic Press).

6. R.R.Warner, J.R.Coleman, "Microprobe Analysis as Applied to Cells and Tissues" (eds. by T.A.Hall, P.Echlin & R.Kaufmann), pp. 249-268, 1974; London & New York (Academic

Press).

7. R.R.Warner, J.R.Coleman, *Micron*, 1973, 4, 61-68.
8. H.E.Bishop, D.M.Poole, *J.Physics D*, 1973, 6, 1142-1158.
9. P.Duncumb, D.A.Melford, "X-ray Optics and Microanalysis" (ed. by R.Castaing, P.Deschamps, J.Philibert), pp.240-253, 1966; Paris (Hermann et cie.).
10. J.C.Russ, *Proc. 5th Annual Scanning Electron Microscope Symposium* (ed. by O.Jahari & I.Corvin), pp. 74-80. 1972; Chicago (Illinois Institute of Technology Research Institute).
11. T.A.Hall, H.O.E.Rickert & R.L.de C.H.Saunders, "X-Ray Microscopy in Clinical and Experimental Medicine", p. 256, 1972; Springfield, Illinois (Charles C.Thomas).
12. L.Reimer, H.Gilde, K.H.Sommer, *Optik*, 1970, 30, 590-605.
13. P.Duncumb, *J.de Microscopie*, 1968, 7, 581-587.
14. J.Philibert, R.Tixier, *J.Physics D*, 1968, 1, 685-694.
15. W.E.Sweeney, Jr. R.E. Seebold, L.S.Bicks, *J.Appl. Phys.*, 1960, 31, 1061-1064
16. D.J.Marshall, Ph.D.Thesis (The Application of Electron Probe X-Ray Microanalysis in Biology). 1967; Cambridge (University of Cambridge).
17. G.Cliff, G.W.Lorimer, *Proc. 5th European Congress on Electron Microscopy*, pp. 140-141, 1972; London & Bristol (The Institute of Phys.)
18. J.Philibert, J.Rivory, D.Byckaert, R.Tixier, *J.Phys.D.*, 1970, 3, L70-L72.
19. D.J.Marshall, T.A.Hall, *J.Phy. D*, 1968, 1, 1651-1656.
20. H.A.Kramers, *Phil. Mag.*, 1923, 46, 836.

21. T.A.Hall, P.R.Werba, "Electron Microscopy and Analysis (Conf. Ser. No. 10)", pp. 146-149, 1971, London & Bristol (The Institute of Physics).

22. K.Gehring, Inaugural-Dissertation (Die Elektronenstrahl-mikroanalyse der Elektrolyte in Biologischem Weichgewebe). 1974; Munich (Ludwig Maximilians-Universität zu München).

23. T.A.Hall, H.Clarke Andersen, T.Appleton, J.Microscopy, 1973, 99, 177-182.

24. T.A.Hall, "Physical Techniques in Biological Research" (ed. by G.Oster), 2nd edition, Vol.1A, pp. 157-275, 1971; New York & London (Academic Press).

25. R.Tixier, "Microanalyse par sonde électronique des échantillons minces". Publication Met. Phys. 805-RT/CC, Cte. no. 95 12 03 51. 1972; Saint-Germain-en-Laye, France (Institut de Recherches de la Siderurgie Française).

26. E.Zeitler, G.F.Bahr, Laboratory Investigation, 1965, 14, 946-954.

27. L.Reimer, Zeit. angewan. Physik, 1961, 9, 432.

28. M.Sjöström, "Preparing ultrathin tissue sections for transmission electron analytical microscopy", Lecture at RMS Conf., Univ. of Kent, 6 July 1973. Author's address: Department of Anatomy, Univ. of Umeå, S-901 87, Umeå, Sweden.

29. T.A.Hall, P.D.Peters "Microprobe Analysis as Applied to Cells and Tissues" (ed. by T.A.Hall, P.Echlin, R.Kaufmann), pp. 229-237, 1974; London & New York (Academic Press).

30. W.Kriz, J.Schnermann, H.J.Hohling, A.P.von Rosenstiel, T.A.Hall, "Recent Advances in Renal Physiology", pp. 162-171, 1972; Basel (Karger).

31. K.Gehring, A.Dorge, W.Nagel, K.Thurau, "Modern Techniques in Physiological Sciences" (ed. by J.F.Gross, R.Kauf-