

X 射线发射深度分布 $\phi(\rho z)$ 计算与 电子探针定量分析

陈永祺 毛允静

(冶金部钢铁研究总院)

1983年2月21日收到

提 要

本文利用 Monte Carlo 方法和修改了的原子散射总截面公式,计算了在合金中产生 X 射线的深度分布 $\phi(\rho z)$, 并用于电子探针定量分析. 对 12 种二元合金, 一种三元合金和碳化硅中的碳作了计算, 结果比 ZAF 方法和 Shimizu 方法好. 尤其对碳的计算结果比 ZAF 方法更好, 表明本文的计算方法用于轻元素定量分析是可行的.

一、引 言

在电子探针定量分析修正计算中, 一旦确定了特征 X 射线强度的深度分布函数¹⁾ $\phi(\rho z)$ (ρ 为试样密度, z 为特征 X 射线产生的深度) 就等于确定了它的物理基础. 为了获得准确的分析结果, 人们一直在寻找可靠的 $\phi(\rho z)$ 值. 1955 年, Castaing 和 Descamps^[1] 首先采用“示踪层”法测定了铜在 29kV 下的 $\phi(\rho z)$ 深度分布曲线. 后来还有一些人也用这个方法测定了其它一些元素的 $\phi(\rho z)$ 曲线. 然而, 由于该方法制备试样复杂, 所以到目前为止, 测量过 $\phi(\rho z)$ 曲线的元素并不多. 于是人们又以一定的物理模型为基础, 用数学表达式来描述 $\phi(\rho z)$ ^[2,3,4]. 其中 Philibert^[3] 的 $\phi(\rho z)$ 表示式已经应用于电子探针定量分析的吸收修正. 近十来年, 人们又利用 Monte Carlo 方法, 通过电子计算机模拟计算 $\phi(\rho z)$ 值, 取得了令人满意的结果^[5,6].

目前通常使用的 ZAF 修正方法, 在吸收修正中采用了 $\phi(0) = 0$ 的深度分布函数, 当用于原子序数较大的元素时, 能给出很好的结果, 但不适用于吸收很大的轻元素. 鉴于目前缺乏轻元素定量分析的精确修正公式, 我们利用 Monte Carlo 方法直接计算了一些二元合金和碳化硅的深度分布, 并用于定量分析, 旨在找到一种可以用于轻元素定量分析的计算方法.

二、合金中 $\phi(\rho z)$ 的计算方法

1. 电子在合金靶内的散射

电子在非弹性散射过程中引起的能量损失仍用 Bethe 方程, 它的表达式为

1) 以下简称深度分布.

$$\frac{dE}{d(\rho x)} = -78500 \cdot \frac{1}{E} \sum_{i=1}^N \frac{c_i Z_i}{A_i} \ln \left(\frac{1.166E}{J_i} \right). \quad (1)$$

这里 E 是电子能量; x 是电子所走的路程; c_i , Z_i , A_i 和 J_i 分别是第 i 种元素的浓度、原子序数、原子量和平均电离能; N 是合金内的元素数目.

电子在弹性散射中所取的散射角 θ 用 Curgenven 和 Duncumb^[7] 对卢瑟福散射公式作了修改后的式子进行计算, 即

$$\cot \left(\frac{\theta}{2} \right) = 2EP/0.0144Z_i, \quad (2)$$

P 为碰撞参数, 是一个随机变量, 用均匀分布随机数 R_1 确定. 电子所取的方位角 Φ 也是随机变量, 用另一个均匀分布随机数 R_2 确定, 方位角可用公式 $\Phi = 2\pi R_2$ 来计算.

在计算 N 种元素组成的合金时, 电子在靶内将受到 N 种原子的散射. 一个电子受到哪种原子散射也是随机过程, 它仍然可用一个均匀分布随机数 R_0 来确定. 在每个散射事件中, 电子受第 i 种原子散射的几率 p_i 由第 i 种原子散射截面的百分数来表示, 其关系式为

$$p_i = (c_i \sigma_i / A_i) / \sum_{i=1}^N (c_i \sigma_i / A_i). \quad (3)$$

σ_i 为第 i 种原子散射总截面, 可用下面卢瑟福散射截面直接算出:

$$\sigma_i = \frac{2\pi e^4 Z_i^2}{4E^2 \alpha_i (\alpha_i + 1)}, \quad (4)$$

其中 α_i 为屏蔽因子, $\alpha_i = \frac{1}{4} \left(1.12 \frac{\hbar}{p} \cdot \frac{Z_i^{1/3}}{0.885a_0} \right)^{2[8]}$ ($\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, p 为电子动量, a_0 为玻尔半径); e 为电子电荷. Kulchitsky 等人^[9]考虑到电子非弹性散射的贡献, 用 $(Z_i^2 + Z_i)$ 代替卢瑟福散射截面中的 Z_i^2 , 将 σ_i 的表达式写为

$$\sigma_i = \frac{2\pi e^4}{4E^2 \alpha_i (\alpha_i + 1)} \cdot Z_i (Z_i + 1). \quad (4')$$

Z_i^2 和 Z_i 分别表示核电荷和电子电荷对散射的影响. Kyser 等人^[10]用随机数 R_0 与每种原子的散射几率 p_i 进行比较来选定电子受哪种原子散射, 其方法是: 如果 $0 < R_0 \leq p_1$, 那么电子受第 1 种原子散射; 如果 $p_1 < R_0 \leq p_1 + p_2$, 那么电子受第 2 种原子散射. 依此类推, 直到由 N 种元素组成的合金中的第 N 种原子. 至此, 利用上述模型和三个随机数可以算出电子在靶内的轨迹和能量.

2. X 射线产生和深度分布 $\phi(\rho z)$

由 N 种元素组成的合金靶子, 在电子轰击下, 对一个元素仅考虑其中测量的一种特征 X 射线时, 将有 N 种特征 X 射线. 假定电子受第 i 种元素的原子散射时, 产生了第 i 种元素的特征 X 射线, 用下面 Green^[11] 给的公式计算强度:

$$Q_i(E) = (q \ln U_i) / U_i. \quad (5)$$

$Q_i(E)$ 是 i 元素的原子电离截面; q 是常数; U_i 为过能量比 ($U_i = E/E_i^c$, 其中 E_i^c 为 i 元素的特征 X 射线的临界激发能量). 为了得到各种元素特征 X 射线在试样不同深度的分布 $\phi(\rho z)$, 采用类似于计算纯元素的方法^[6]. 将合金靶分成若干个等厚薄层, 层厚等

于电子散射步长, 分别计算每个电子在每一层中所产生的各种特征 X 射线强度, 然后对所有电子在各层中所产生的强度求和, 再进行归一化。图 1 为 Ti-Al 合金、纯 Ti 和纯 Al 的 $TiK\alpha$ 和 $AlK\alpha$ 的深度分布曲线。

三、应 用

假定用 Monte Carlo 方法计算合金试样中的 X 射线深度分布为 $\phi^*(\rho z)$, 对它进行积分可以得到合金靶产生的 X 射线总强度为

$$I_g^* = \int_0^\infty \phi^*(\rho z) d(\rho z) = F^*(0). \quad (6)$$

在工作电压不变的条件下, I_g^* 只与原子序数有关。探测器测量试样内发射的 X 射线强度为

$$I_c^* = \int_0^\infty \phi^*(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z) = F^*(\chi). \quad (7)$$

I_c^* 称发射强度, 它与原子序数以及试样对 X 射线的吸收有关。这里 $\chi = (\mu/\rho) \csc \psi$, 其中 (μ/ρ) 为试样对 X 射线的质量吸收系数; ψ 为 X 射线出射角。(7) 式实质上是深度分布函数 $\phi^*(\rho z)$ 的拉普拉斯变换, 可用积分直接求值。但实际上 $\phi^*(\rho z)$ 是采用一层一层

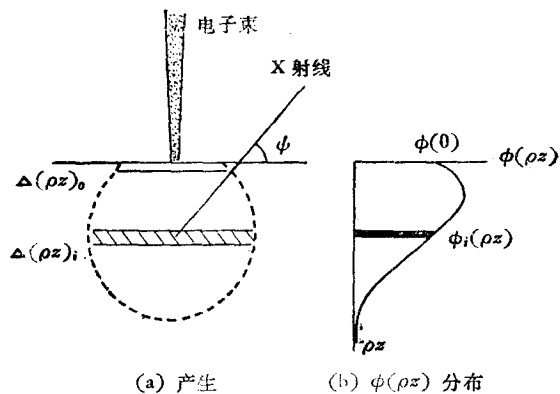


图 2 X 射线的产生和分布示意图

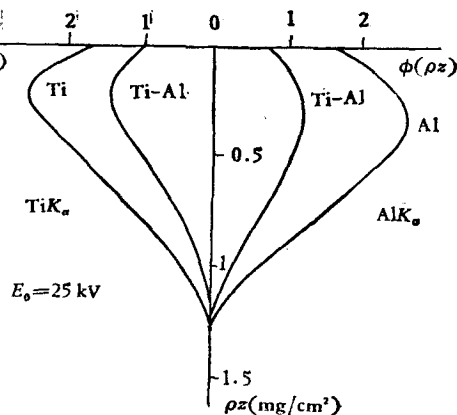


图 1 $AlK\alpha$ 和 $TiK\alpha$ 的 X 射线深度分布曲线

计算的, 是不连续的。(7) 式要用求和方法求值。本文假定: (1) 位于试样表面第一层的深度分布作为 $\phi^*(0)$, 不受试样的吸收; (2) 表面第一层为无限薄, 它对其下面各层所产生的 X 射线的吸收可以忽略不计。因此, 在计算 X 射线的吸收路程时, 分割试样的第二层应作第一层考虑; (3) 各层产生的 X 射线受到试样的吸收都用每层的中点来处理, 如图 2 所示。根据这些假定, (7) 式的积分可以改写为

$$F^*(\chi) = \phi^*(0) + \sum_{i=1}^{M-1} \phi_i^*(\rho z) e^{-\chi \cdot \Delta(\rho z) \cdot (i - \frac{1}{2})}. \quad (8)$$

这里 $\Delta(\rho z)$ 为层厚; M 为总层数; $\phi_i^*(\rho z)$ 为试样中第 i 层产生的 X 射线强度。这样 (8) 式的 $F^*(\chi)$ 可用 Monte Carlo 方法求值。若用 Monte Carlo 方法计算的纯元素试样靶的深度分布为 $\phi^0(\rho z)$, 用同样处理的方法可以得到它的产生强度 $F^0(0)$ 和发射强度 $F^0(\chi)$ 。

在电子探针定量分析中,用 ZAF 方法将测量的强度比率 k 值换算成元素浓度 c , 即

$$c = k \cdot \bar{Z} \cdot A \cdot F, \quad (9)$$

F 为荧光修正因子,本文计算实例除 Fe-Ni 和 Pt-Ni 合金外,其它荧光修正都很小,故取 $F = 1$. A 为吸收修正因子, $A = f^0(\chi)/f^*(\chi)$, 其中 $f^0(\chi) = F^0(\chi)/F^0(0)$; $f^*(\chi) = F_Z^*(\chi)/F_Z^*(0)$. $\bar{Z}$ 为原子序数修正因子, $\bar{Z} = F^0(0)/F_Z^*(0)$. 必须指出,在 ZAF 方法中,合金试样靶产生的总强度 I_g^* 和发射强度 I_c^* 用下面表示式来定义^[3]:

$$I_g^* = c \int_0^\infty \phi_Z^*(\rho z) d(\rho z) = c F_Z^*(0),$$

$$I_c^* = c \int_0^\infty \phi_Z^*(\rho z) e^{-\chi \rho z} d(\rho z) = c F_Z^*(\chi).$$

这里 $\phi_Z^*(\rho z)$ 为 ZAF 方法所定义深度分布. Monte Carlo 计算的和 ZAF 方法定义的 I_g^* 和 I_c^* 只是定义上的差别,实质上是同一个物理量,即两者应该相等:

$$I_g^* = \int_0^\infty \phi^*(\rho z) d(\rho z) = c \int_0^\infty \phi_Z^*(\rho z) d(\rho z),$$

所以

$$F^*(0) = c F_Z^*(0).$$

因此,用 Monte Carlo 方法计算原子序数修正因子时,应采用下式:

$$\bar{Z} = F^0(0) / \left(\frac{F^*(0)}{c} \right) = c F^0(0) / F^*(0). \quad (10)$$

利用 Monte Carlo 方法得到的合金和纯元素的深度分布,即可算出修正因子 A 和 $\bar{Z}$. 并用实验测定的 k 值,通过(9)式可以计算合金中的各种元素的浓度. 为了验证本文的计算方法是否可靠,同时也用 ZAF 方法作了计算和比较.

四、结果和讨论

本文对12种二元合金和一种三元合金以及碳化硅中的碳作了计算. 分析线系有全用 k 系谱线的合金如: Ti-Al, Fe-Al, Cu-Al, Fe-Ni 和 SiC; 有分别用 L 系谱线和 k 系谱线的合金如: Nb-Ti, Sn-Mn, Au-Cu, Pt-Ni 和 Mo-Co-Cr; 也有全用 L 系谱线的合金如: Ru-Ta 和 Rh-W. 测量 k 值采用不同的工作电压和不同 X 射线出射角, X 射线的质量吸收系数选用 Heinrich^[12] 的数据(碳的质量吸收系数选用 Ruste 等人^[13]的数据). 两种方法计算结果列在表 1 中. 相对误差用 $\varepsilon = (c_{\text{真正}} - c_{\text{计算}}) / c_{\text{真正}}$ 来计算,其中 $c_{\text{计算}}$ 为计算浓度; $c_{\text{真正}}$ 为真正浓度(化学分析浓度). 采用 Monte Carlo 方法计算的最大相对误差不超过 10%; 对 30 个元素的计算结果(不包括碳)进行统计计算,其相对标准误差为 3.14%; 而 ZAF 方法的相对标准误差为 3.65%. 图 3 给出这两种方法计算结果的相对误差频率曲线. 由此可见,用 Monte Carlo 方法计算的准确度并不比传统的 ZAF 方法差. 特别需要指出,用这两种方法计算轻元素碳时, Monte Carlo 方法大大优于 ZAF 方法.

Shimizu^[14] 也曾用 Monte Carlo 方法研究过电子探针定量分析. 他们计算了 Fe-Al, Ni-Al, Cu-Al, Ti-Al 和 FeO 中的 Fe, 全用 K 系谱线,给出 33 个计算结果,最大相对误差达到 21.1%, 相对标准误差为 8.75%. 显然本文给出的方法比 Shimizu 的方法好得

表1 Monte Carlo 和 ZAF 方法计算的结果

合金	项目 谱线	电压 (kV)	csc ϕ	k 值	k 值来源	原子序数 修正因子		吸收修正因子		浓 度		
						Z_{ZAF}^*	$Z_{M.C.}^{**}$	A_{ZAF}^*	$A_{M.C.}^{**}$	C_{ZAF}^*	$C_{M.C.}^{**}$	化学 分析
Ti-Al	AlK α	25	1.7434	0.200	刘安生	0.927	0.912	1.911	1.932	0.354	0.352	0.36
	TiK α			0.586		1.048	1.036	1.040	1.035	0.639	0.628	0.64
Fe-Al	AlK α	20	1.260	0.052	本文	0.880	0.870	2.310	2.200	0.106	0.100	0.097
	FeK α			0.876		1.021	1.013	1.001	1.004	0.895	0.891	0.903
Fe-Al	AlK α	20	3.407	0.263	Calais	0.949	0.940	2.415	2.380	0.603	0.588	0.592
	FeK α		3.521	0.365		1.089	1.104	1.014	0.996	0.403	0.401	0.408
Fe-Al	AlK α	25	3.407	0.211	Calais	0.953	0.952	2.939	2.886	0.591	0.580	0.592
	FeK α		3.521	0.3675		1.082	1.093	1.024	1.032	0.407	0.414	0.408
Fe-Al	AlK α	30	3.407	0.182	Calais	0.954	0.961	3.469	3.242	0.602	0.567	0.592
	FeK α		3.521	0.370		1.080	1.080	1.032	1.030	0.412	0.411	0.408
Cu-Al	AlK α	29	2.924	0.092	Clayton	0.925	0.919	5.487	5.319	0.467	0.450	0.460
Ni-Fe	FeK α	25	1.260	0.442***	Beaman	1.008	1.014	1.005	1.004	0.447	0.450	0.436
	NiK α			(0.494) 0.525		0.994	1.003	1.072	1.057	0.559	0.557	0.566
Nb-Ti	TiK α	20	1.260	0.326	Beaman	0.917	0.945	1.144	1.121	0.342	0.345	0.350
	NbL α			0.620		1.058	1.035	1.009	1.009	0.662	0.647	0.650
Sb-Mn	MnK α	20	2.924	0.421	Pool and Thomas	0.919	0.959	1.226	1.188	0.474	0.480	0.474
	SbL α			0.534		1.058	1.035	0.971	0.971	0.548	0.537	0.526
Au-Cu	CuK α	30	3.742	0.789	Ziebold and Ogilve	0.960	0.977	1.061	1.053	0.803	0.812	0.794
	AuL α			0.152		1.216	1.108	1.159	1.150	0.214	0.194	0.206
Pt-Ni	NiK α	30	3.742	0.553***	Ziebold and Ogilve	0.910	0.923	1.157	1.136	0.583	0.580	0.551
	PtL α			(0.560) 0.345		1.169	1.090	1.102	1.095	0.444	0.412	0.449
Pt-Ni	NiK α	30	3.742	0.162***	Ziebold and Ogilve	0.821	0.873	1.286	1.239	0.171	0.175	0.164
	PtL α			(0.166) 0.775		1.054	1.031	1.031	1.024	0.842	0.818	0.836
Ta-Ru	RuL α	30	3.742	0.067	Ziebold and Ogilve	0.894	0.944	2.902	2.896	0.174	0.183	0.193
	TaL α			0.800		1.031	1.012	1.008	1.005	0.831	0.813	0.807
W-Rh	RhL α	30	3.742	0.293	Ziebold and Ogilve	0.942	0.958	1.928	1.970	0.532	0.553	0.564
	WL α			0.423		1.089	1.046	1.022	1.018	0.471	0.450	0.436
Mo-Co-Cr	CrK α	20	1.260	0.102	Beaman	0.966	0.972	1.023	1.021	0.101	0.101	0.099
	CoK α			0.797		0.994	0.998	1.017	1.013	0.805	0.806	0.806
	MoL α			0.077		1.089	1.062	1.176	1.167	0.099	0.095	0.094
SiC	CK α	10	1.7434	0.064	本文	0.977	0.809	6.310	6.165	0.397	0.321	0.333
		15		0.043		0.979	0.832	11.59	8.743	0.485	0.310	

* ZAF 方法计算结果。

** Monte Carlo 方法计算结果。

*** 扣除荧光的 k 值,括号为测量的 k 值。

多. 此外, Shimizu 的结果存在一个规律性, 在每个分析合金中, 原子序数小的元素的浓度

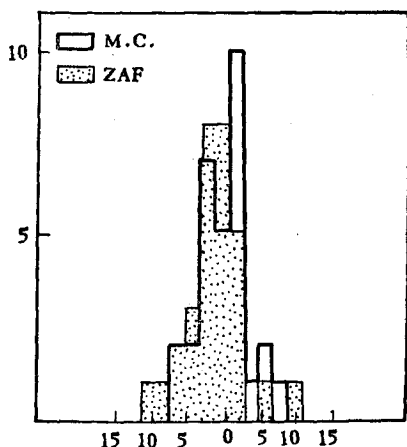


图3 相对误差频率曲线

度偏高; 原子序数大的元素的浓度偏低. 而且前者的修正因子 A 和 $\bar{Z}$ 都比 ZAF 方法大; 后者都比 ZAF 方法小. 当时, 他们把误差产生的原因归结于 Monte Carlo 模拟过程中忽略了能量杂散以及使用连续能量损失方程. 我们开始计算时所得到的修正因子 $\bar{Z}$ 与 Shimizu 大致相同. 从 (10) 式可以看到, 修正因子 $\bar{Z}$ 反比于 $F^*(0)$; 而且我们从大量计算结果发现, $F^*(0)$ 与原子散射几率 p_i 成正比. 为此, 对散射总截面 σ_i 的计算公式 (4') 作了修改, 分别用 $Z_i(Z_i + 3)$ 、 $Z_i(Z_i + 5)$ 去代替 (4') 式中的 $Z_i(Z_i + 1)$, 计算合金的深度分布 $\phi^*(\rho z)$ 后再算出相应的 $\bar{Z}$ 值. 表 2 为几种不同计算方法给出的 $\bar{Z}$ 值,

其中以 $Z_i(Z_i + 3)$ 计算的结果最好. 本文表 1 中的结果就是采用下式:

$$\sigma_i = \frac{2\pi e^4}{4E^2\alpha_i(\alpha_i + 1)} \cdot Z_i(Z_i + 3) \quad (4'')$$

表2 不同计算方法的 $\bar{Z}$ 值

合金 \ 项目	电压 (kV)	谱线	浓度	$\bar{Z}$ 值				
				$Z_i(Z_i + 1)$	$Z_i(Z_i + 3)$	$Z_i(Z_i + 5)$	ZAF	Shimizu
Fe-Al	20	AlK α FeK α	0.592	0.961	0.940	0.925	0.949	0.963
			0.408	1.061	1.104	1.139	1.089	1.044
Au-Cu	30	CuK α AuL α	0.794	0.982	0.977	0.974	0.960	—
			0.206	1.071	1.108	1.184	1.216	—
Ta-Ru	30	RuL α TaL α	0.193	0.957	0.944	0.940	0.894	—
			0.807	1.005	1.012	1.015	1.031	—

计算散射总截面的. 这只是一种经验上的修改, 它的物理意义还有待进一步探讨.

实验证明, ZAF 方法中简化的 Philibert 模型^[3]对轻元素定量分析不适用. 为了对轻元素定量分析的修正模型作初步探讨, 本文还用 Monte Carlo 方法计算了 SiC 中碳的特征 X 射线深度分布. 用金刚石作标样, 在 JXA-50A 和 JSM-35C 仪器上测定 SiC 中碳的 X 射线强度比率 k , 分别用两种方法进行修正计算, 确定碳的浓度. 在 10kV 时, Monte Carlo 方法的相对误差为 3.6%, ZAF 方法的相对误差为 19.2%; 在 15kV 时, Monte Carlo 方法的相对误差为 6.7%, ZAF 方法的相对误差为 45.3%. 由此看出, 本文的计算方法对碳的定量分析是非常好的. 不过, 当吸收比较大时, 计算的浓度值均低于真正浓度, 如 SiC 中的碳、Fe-Al 和 Cu-Al 合金中的 Al、Ta-Ru 合金中的 Ru 和 W-Rh 合金中的

Rh. 而且 $\lambda \cdot \Delta(\rho z)$ 乘积越大, 偏差越大. 这种偏差可以通过增加轨迹路程的步数来消除, 当 $\lambda \cdot \Delta(\rho z) < 4$ 时, 这种偏差便可消除.

五、结 论

(1) 在电子探针定量分析中, 采用本文给出的计算方法获得的结果较准确. 这个方法还适用于不同系的谱线, 不同电压和不同 X 射线出射角.

(2) 本文提出了 $F(\lambda)$ 的计算公式, 给出修改后的原子散射总截面公式为

$$\sigma_i = \frac{2\pi e^4}{4E^2\alpha_i(\alpha_i + 1)} \cdot Z_i(Z_i + 3)$$

(3) 对碳的定量分析采用本文的计算方法比 ZAF 方法的精度高五倍以上, 该方法用于轻元素定量分析比较理想.

作者非常感谢刘安生、盛贵仙同志提供的 Ti-Al 的 k 值数据和协助测定碳的 k 值; 感谢刘锡光同志协助测定碳的 k 值; 感谢吴自勤、廖乾初、赵坚同志对本文提出许多有益的意见.

参 考 文 献

- [1] R. Castaing and J. Descamps, *J. Phys. Radium*, **16**(1955), 304.
- [2] D. B. Wittry, *J. Appl. Phys.*, **29**(1958), 1643.
- [3] J. Philibert, Proc. 3rd. Int. Conf. on X-ray optics and microanalysis, H. H. Pattee, V. E. Cosslett and A. Angström, Eds, Academic Press, New York (1963), 379.
- [4] R. H. Packwood and J. D. Brown, *X-ray Spectrom.* **10**(1981), 138.
- [5] K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury and H. Yakowitz, Eds, NBS Special Publ. (1976), 460.
- [6] 陈永祺, 毛允静, 电子显微学报, **2**(1983), 16.
- [7] L. Curgenven and P. Duncumb, Tube Investments Research Laboratories Report No 303, Saffron Walden, Essex, England, July 1971.
- [8] B. P. Nigam, M. K. Sundaresan and T. Y. Wu, *Phys. Rev.*, **115**(1959), 491.
- [9] L. A. Kulchitsky and G. D. Latyshev, *Phys. Rev.*, **61**(1942), 254.
- [10] D. F. Kyser and K. Murata, *IBM J. Res. Develop.*, **18**(1974), 352.
- [11] M. Green and V. E. Cosslett, *Proc. Phys. Soc.*, **78**(1961), 1206.
- [12] K. F. J. Heinrich, Electron Microprobe, T. D. McKinley, K. F. J. Heinrich and D. B. Wittry, Eds, John & Sons, New York (1966), 296.
- [13] J. Ruste and M. J. Gantois, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **8**(1975), 872.
- [14] R. Shimizu, N. Nishigori and K. Murata, Proc. 6th Int. conf. on X-ray optics and microanalysis, G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichinokawa, Eds, Tokyo: University Press (1972), 95.

CALCULATION OF THE DEPTH DISTRIBUTION OF X-RAY $\phi(\rho z)$ AND QUANTITATIVE ELECTRON PROBE MICROANALYSIS

CHEN YONG-QI MAO YUN-JING

(Central Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry)

ABSTRACT

The depth distribution of X-ray production $\phi(\rho z)$ in some alloys was computed by means of Monte Carlo method and the modified expression of the total scattering cross-section and used for quantitative electron probe microanalysis. We have carried out computation on twelve kinds of binary alloys, one ternary alloy and carbon in the silicon carbide. The results given in the present work are preferable to both ZAF method and Shimizu's method. Especially, the computed results of carbon is much better than that computed by ZAF method. It follows that the present method can be used for quantitative microanalysis of light elements.