

纯元素厚试样的标识 X 射线强度比

蔡 伟 葛森林 吴自勤

(北京大学物理系)

1980年9月22日收到

提 要

本文在 15—30kV 加速电压下测定了电子激发的八种纯元素(从铝到锗)的 K 系 X 射线强度和四种纯元素(从镍到锗)的 L 系 X 射线强度。利用经过我们修正并简化的“完全扩散”电子扩散模型,计算出了这些元素的标识 X 射线强度比值。新模型本身包含了背散射效应,由模型给出的台阶状 X 射线分布函数,得出了各元素的吸收修正因子,还考虑了连续谱的荧光效应。计算值与实验值相符合,从而验证了模型的可靠性。

一、引 言

在使用扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪进行微区成分定量分析时,经常利用纯元素的标识 X 射线强度因子(相同实验条件下的标识 X 射线强度的相对比值)。它既可以从实验上测得,也可以根据一定的简化模型和经验公式计算而得。

Blum 和 Brandt^[1], Hurley 和 Goss^[2] 在各自的定量分析方法中使用了从实验获得的标识 X 射线强度因子曲线(称为仪器灵敏度)。Russ 提出的无标样定量分析方法中给出了计算得到的标识 X 射线强度因子。考查了 Russ 的计算程序^[3]后可以看到,对于轻元素 K 系 X 射线(光子能量低于 2keV),其强度因子计算值与实验值偏小很多。分析其原因大概如下:(1) 所用荧光产率公式的计算值比通常用值偏小,特别是对子轻元素偏小就更为严重。例如一般所用荧光产率 ω_{AlK} 和 ω_{SiK} 分别为 0.036 和 0.047,而 Russ 的计算值分别为 0.024 和 0.032。(2) Russ 的程序中所用电离截面(空穴激发数目)公式计算值,对于轻元素 K 系,相对说来偏小。这些因素会造成 Al, Si 等原子序数低于 20 的元素的 K 系 X 射线强度因子计算值偏小。此外, Russ 的计算中没有考虑连续谱引起的 X 射线荧光效应,在计算探头效率时没有考虑金膜的吸收,而金膜对于软 X 射线(比如 AlK_{α})的吸收是比较厉害的,不应该忽视。

本文系统地测量了 15—30 kV 下八种元素 (Al, Si, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge) 的 K 系标识 X 光强度和四种元素 (Ni, Cu, Zn, Ge) 的 L 系标识 X 射线强度;利用我们在无标样定量分析工作中提出的电子散射模型(经过修正并简化的“完全扩散”模型)^[4,5] 计算得出了上述元素的 X 射线强度因子。计算中利用了近年来公认的背散射系数、X 射线荧光产率数据和两种电离截面公式,考虑了连续谱引起的二次 X 射线荧光效应,得到的数值与实验值符合。

二、实 验

1. 样品制作

选取 Al, Si, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn 和 Ge 八种纯元素的薄片样品, 按顺序逐层重迭, 嵌合于一个铜环内(图 1), 机械抛光后, 再装到试样台上, 试样台上还做有法拉第杯。

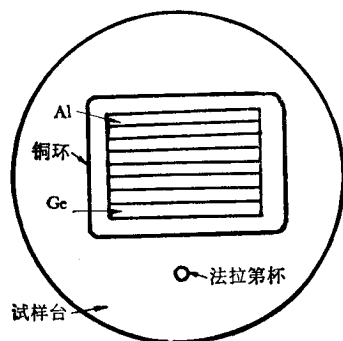


图 1

2. 实验方法

利用扫描电子显微镜和 Si (Li) X 射线能谱仪分析记录各纯元素的标识 X 射线强度。这同一样品先用北京大学的 S4-10 扫描电子显微镜、ORTEC 型 X 射线能谱仪在试样倾角 α 为 30° , X 射线出射角 ϕ 为 30° , 加速电压 E_0 分别为 20, 25, 30 kV 的条件下进行实验, 后又用北京重型机器厂的 PSEM-500 扫描电子显微镜、EDAX-700 型 X 射线能谱仪在 α 为 15° , ϕ 为 39.2° , E_0 分别为 15、25 kV 的条件下再次进行了实验。

实验中顺序进行了八种纯元素的 X 射线光子计数的记录和分析。在测定每一种纯元素的标识 X 射线强度时, 都用法拉第杯对入射电子束流进行监控以保证束流恒定。记数率约 2000 s^{-1} , 记数时间为 100 秒。

3. 数据处理

EDAX 能谱仪带有电子计算机和计算程序, 能自动算出各标识谱线峰的半高宽和直接给出各标识谱线强度 (X 射线光子计数)。

ORTEC 型能谱仪带有电传打字机, 可按能量通道逐一打印出各通道的 X 射线光子计数。由于纯元素试样的峰/背计数比较高, 可直接采用最简单的线性扣除背底方法。谱线峰的半高宽采用下式计算:

$$\text{FWHM} = (\Delta E^2 + 2.355^2 \sigma F E_x)^{\frac{1}{2}}.$$

根据所用的具体 ORTEC 型能谱仪, 我们采用 $\Delta E = 120 \text{ eV}$, $F = 0.11$, σ 是在锂漂移硅探头中产生一对电子-空穴的平均能量, E_x 是 X 射线光子能量。

扣除背底后将半高宽范围内各通道的 X 射线光子计数之和按高斯峰型换算, 得到该谱线的强度。

4. 实验结果

由实验的各元素的 K_α , K_β , L_α 的 X 射线强度值得出各元素间标识 X 射线相对强度比, 即强度因子。表 1 是几种加速电压下, 八种元素的 K 系 X 射线强度因子 I_{iK}/I_{TiK} (包括 K_α 和 K_β); 表 2 是这几种元素的 $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ 强度比实验值; 表 3 是四种元素的 I_L/I_K (包括 K_α 和 K_β) 比值。图 2 和图 3 分别是 $I_{iK}/I_{TiK}-Z$, $I_{K\beta}/I_{K\alpha}-Z$ 实验曲线。

表 1 K 系标识 X 射线强度因子实验值

实验条件 元 素	15kV, (1)	20kV, (2)	25kV, (1)	25kV, (2)	30kV, (2)
Al	1.495	1.328	1.058	1.099	0.951
Si	1.796	1.633	1.215	1.397	1.236
Ti	1	1	1	1	1
Fe	0.539	0.617	0.691	0.674	0.664
Ni	0.350	0.452	0.538	0.516	0.506?
Cu	0.250	0.377	0.452	0.415	0.492
Zn	0.194	0.308	0.404	0.346	0.354?
Ge	—	0.223	0.302	0.269	0.284

实验条件: (1) EDAX 仪, $\alpha = 15^\circ$, $\phi = 39.2^\circ$; (2) ORTEC 仪, $\alpha = 30^\circ$, $\phi = 30^\circ$.

表 2 K_β/K_α 强度比实验值

加速电压 (kV)	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Ge
20	0.127	0.133	0.132	0.139	0.137	0.159
25	0.128	0.133	0.138	0.142	0.138	0.159
30	0.131	0.133	0.138	0.142	0.140	0.156

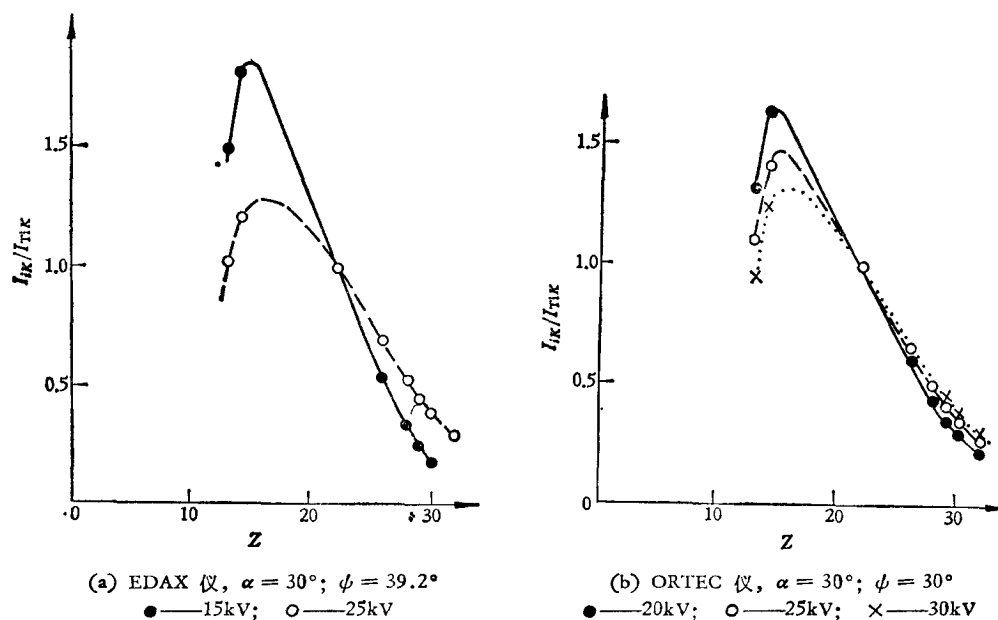


图 2

从表 1 和图 2 可知, K 系 X 射线强度因子当原子序数 Z 减小时, 从锗到硅是逐渐增大的, 从硅向铝又转为下降。这是因为, 尽管电离总数随 Z 减小而增大很多, 但荧光产率随 Z 减小而下降, 而且轻元素 K 系 X 射线被试样和探测器窗口强烈吸收, 造成 K 系强度因子在硅附近出现极大值。表 2 和图 3 表明 K_β/K_α 几乎不随 E_0 变化, 而随 Z 的增加而增加。本实验的结果与 Khan^[10] 汇集的 K_β/K_α 值是一致的。从表 2 还可看到 K_β/K_α 值对于 Z 的变化在 Zn 处有一个低落, 虽然有不少的工作没有报道这一低落, 但我们用 X 射线能谱

表 3 四种元素的 I_L/I_K 强度比实验值

实验条件 元 素	15kV, (1)	20kV, (2)	25kV, (1)	25kV, (2)	30kV, (2)
Ni	0.153	0.117	0.032	0.066	0.039
Cu	0.613	0.422	0.120	0.225	0.147
Zn	1.323	0.723	0.282	0.440	0.197
Ge	4.959	2.736	0.717	1.19	0.854

实验条件 (1), (2) 同表 1.

法得到的这一低落与 Salem^[13] 的实验结果一致, 也与 Scofield^[14] 理论计算所得到的 K_β/K_α 值在 Cu 处的低落接近. 表 3 表明 I_L/I_K 随 z 增加而迅速上升; 其中 25kV 下两组数据之所以相差很远, 是因为不同的探测器其探测效率不同引起的.

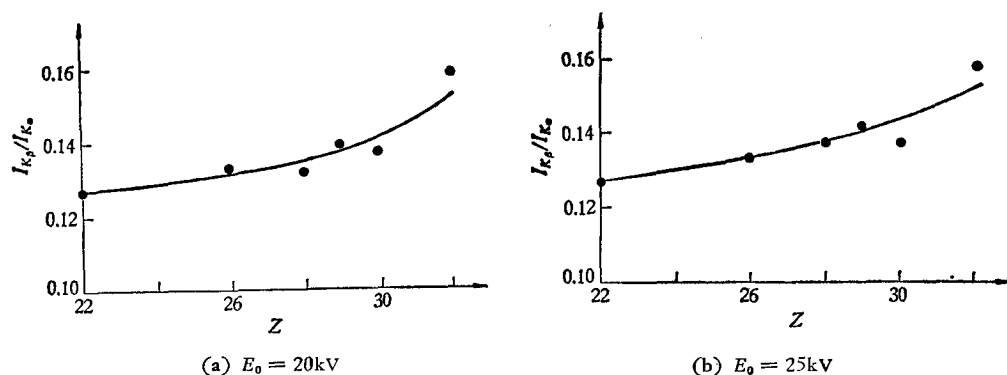


图 3

5. 实验值折合到样品表面出射值

Si(Li) 探测器对较软的 X 射线的探测效率差别较大. EDAX 仪的探测效率的经验公式为

$$T = \exp(-k/E_x^{2.8}),$$

其中 E_x 是 X 射线光子能量, 单位为 keV, k 由实验来测定, 在我们的实验中所用的 EDAX 仪 $k \approx 1.69$. 而 ORTEC 仪按下式计算探测效率:

$$T = \exp\left(-\sum_i \mu_i \rho_i t_i\right) \quad i = 1, 2, 3.$$

这里 $i = 1, 2, 3$ 分别指 Si, Be, Au, μ_i 是质量吸收系数, ρ_i 是密度. 按仪器说明书给出的值, 硅失效层厚度 $t_1 = 10^{-5}$ 厘米, 铍窗厚度 $t_2 = 8 \times 10^{-4}$ 厘米, 金膜厚度 $t_3 = 2 \times 10^{-6}$ 厘米. 根据上两公式算出的这两种探测器的探测效率列于表 4 中. 从表 4 中可知,

表 4 探测效率

谱线 仪器	NiL	CuL	ZnL	GeL	AlK	SiK	TiK	FeK	NiK	CuK	ZnK	GeK
ORTEC	0.171	0.250	0.333	0.541	0.715	0.802	0.948	0.980	0.986	0.989	0.991	0.993
EDAX	0.0703	0.126	0.195	0.352	0.573	0.699	0.975	0.991	0.994	0.995	0.996	0.997

两者对软 X 射线的探测效率相差较大。

为了统一比较不同仪器的实验结果,有必要将接收强度除以探测效率,折算成样品出射强度。折算后的强度比将与试样本身和实验条件 (E_0, α, ϕ) 有关。从表 5 和图 4 可看出折算的好处:同一试样两仪器的接收强度比相差很远,而折算后的出射强度比相差很小。

表 6 和表 7 就是将表 1 和表 2 的接收值按表 4 的探测效率加以折合所得的样品出射强度比。下文中所提及的实验值指的都是样品表面出射值。

三、计算模型

为了直接计算试样在高能电子束轰击下 X 射线强度,我们采用无标样定量分析方法中的经过修正并简化的“完全扩散”模型^[4,5]。将入射电子分成吸收电子和背散射电子两部分分别处理,然后加以荧光效应的修正。

表 5 接收强度比和样品出射强度比 (25kV)

	接 收 强 度 比		样 品 出 射 强 度 比	
	ORTEC 仪	EDAX 仪	ORTEC 仪	EDAX 仪
SiK/TiK	1.397	1.215	1.651	1.696
CuL/CuK	0.225	0.120	0.891	0.946
GeL/GeK	1.19	0.717	2.18	2.03

表 6 I_{iK}/I_{TiK} 强度因子实验值(样品出射值)

实验条件 元 素	15kV (1)	20kV (2)	25kV (1)	25kV (2)	30kV (2)
Al	2.546	1.761	1.802	1.458	1.261
Si	2.507	1.930	1.696	1.651	1.461
Ti	1	1	1	1	1
Fe	0.531	0.597	0.681	0.652	0.643
Ni	0.344	0.435	0.528	0.496	0.486
Cu	0.245	0.361	0.443	0.398	0.472
Zn	0.190	0.295	0.396	0.331	0.339
Ge	—	0.213	0.296	0.258	0.271

实验条件 (1), (2) 同表 1。

设加速电压 E_0 (kV)、样品倾角 α 、X 射线出射角 ϕ 、试样原子序数 Z 、原子量 A 、临界激发电压 E_K (K 系) E_L (L 系, 一般指 E_{Lm})。则入射电子使试样原子在单位质量深度

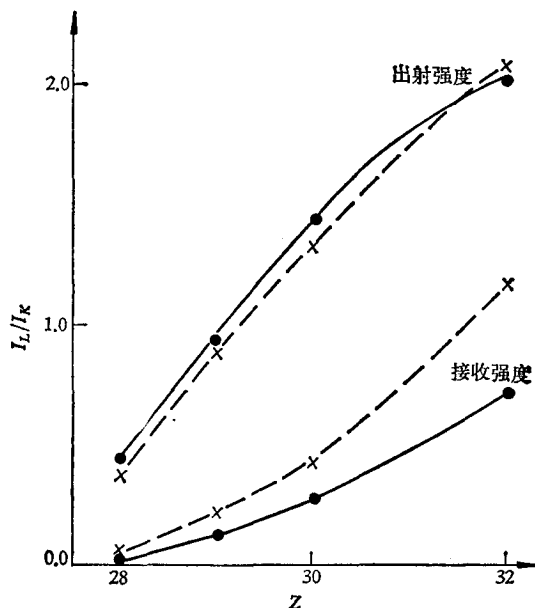


图 4

●——EDAX 仪; ×——ORTEC 仪

表 7 I_L/I_K 强度比实验值(样品出射值)

实验条件 元 素	15kV (1)	20kV (2)	25kV (1)	25kV (2)	30kV (2)
Ni	2.17	0.674	0.451	0.380	0.225
Cu	4.84	0.167	0.946	0.891	0.582
Zn	6.75	2.15	1.44	1.31	0.585
Ge	14.1	5.02	2.03	2.18	1.57

实验条件(1),(2)同表1.

上使 K 电子游离的游离数 φ 为

$$\varphi_K = 7.92 \times 10^{-20} \frac{N_0 r_0}{A \cos \alpha} Q_K \quad (1)$$

其中

$$Q_K = \frac{1}{E_K^2} \frac{\ln u}{u^m}. \quad (2)$$

这里 N_0 是阿伏伽德罗常数, r_0 是入射电子的路程因子,过压比 $u = E/E_K$,通常常数 m 取0.8—1.

吸收电子产生的标识X射线,经样品自吸收后强度为

$$I_a = \omega_K \bar{\varphi}_K F_K, \quad (3)$$

其中 $\bar{\varphi}_K$ 是 φ_K 的平均值, ω_K 是 K 系(包括 K_α , K_β)荧光产率, F_K 是吸收效应因子,

$$\bar{\varphi}_K = 7.92 \times 10^{-20} \frac{N_0 r_0}{A \cos \alpha} \cdot \frac{1}{E_K^2} \left(\frac{\ln u}{u^m} \right), \quad (4)$$

$$F_K = \frac{1 - \exp(-\mu_K \rho x_K \cos \alpha \csc \phi)}{\mu_K \csc \phi}, \quad (5)$$

式中 ρ 是样品密度, ρx_K 是入射电子能够激发 K 系X射线的最大质量穿透距离,

$$\rho x_K = 3.3 \times 10^{-6} \frac{A}{Z} (E_0^{1.7} - E_K^{1.7}), \quad (6)$$

μ_K 是对元素自身 K 系X射线的质量自吸收系数.

对于背散射电子,与(3)式对应的公式为^[5]

$$I_b = \omega_K \bar{\varphi}_{Kb} F_{Kb}, \quad (3')$$

其中

$$\bar{\varphi}_{Kb} = 7.92 \times 10^{-20} \frac{N_0 r_0}{A \cos \alpha} \cdot \frac{1 + r_b}{E_K^2} \cdot \left(\frac{\ln u}{u^m} \right)_b, \quad (4')$$

$$F_{Kb} = \frac{1 - \exp(-\mu_K \rho z_b \csc \phi)}{\mu_K \csc \phi}, \quad (5')$$

r_b 是背散射几何因子^[5], ρz_b 是完全扩散质量深度^[5].

所以,入射电子产生的标识X射线总强度为

$$I = (1 - \eta) I_a + \eta I_b, \quad (7)$$

其中 η 是背散射系数. Reed 根据 Bishop 的实数数值(垂直入射)制成表格^[6],我们根据该表拟合

$$\eta_0 = 0.172 \ln Z - 0.268 \quad (\text{垂直入射}). \quad (8)$$

比 Reed 采用的 Tomlin 式

$$\eta_0 = \frac{1}{6} \ln Z - \frac{1}{4}$$

要好些。\$\eta\$ 还与样品倾角 \$\alpha\$ 有关, 我们由 Reed 的图线^[7]进行内插从 \$\eta_0\$ 获得 \$\eta\$。

以上的计算式若用于计算 L 系 X 射线强度, 只需将 \$\omega_K, \mu_K, E_K\$ 等换成 \$\omega_L, \mu_L, E_L\$ 即可, 并且由于 L 壳层电子数目与 K 层的不同, 在计算电子游离数目 \$\bar{\varphi}\$ 时, 还需乘上一个常数因子 \$\frac{0.25 \times 8}{0.35 \times 2} = 2.857^{[9]}\$。

荧光产率的计算采用下面公式^[11,12]:

$$\omega_K = \frac{1}{1 + K^{-4}}, \quad K = 0.015 + 0.0327Z - 0.64 \times 10^{-6}Z^3$$

$$\omega_L = \frac{1}{1 + 10^8 Z^{-4}}. \quad (9)$$

(1) 式中入射电子的路程因子 \$r_0 = \rho x_r / \rho x_0\$, 其中 \$x_r\$ 是入射电子在试样中通过的曲折路程, \$x_0\$ 是入射电子在试样中的穿透距离。按照 Bethe 射程公式

$$\rho x_r = 1.44 \times 10^{-5} \frac{A}{Z} \frac{E_0^2}{2 \ln(101 E_0 / Z)},$$

(6) 式中令 \$E_K = 0\$ 得

$$\rho x_0 = 0.33 \times 10^{-5} \frac{A}{Z} E_0^{1.7}.$$

因此

$$r_0 = \frac{\rho x_r}{\rho x_0} = 72 E_0^{0.3} / 33 \ln(101 E_0 / Z). \quad (10)$$

设 \$E_0 = 25\text{kV}\$, \$r_0\$ 的计算结果如下:

元素	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Ge
\$r_0\$	1.088	1.103	1.208	1.252	1.273	1.283	1.293	1.312
\$r_0(i)/r_0(\text{Ti})\$	0.901	0.913	1	1.036	1.054	1.062	1.070	1.086

在纯元素的强度因子问题中, 起作用的是不同试样元素之间路程因子的相对比值 \$r_0(i)/r_0(\text{Ti})\$, 它随 \$E_0\$ 的变化很小, 随 \$Z\$ 的增大而增大。由于入射电子在不同的试样中所通过的路程的曲折程度不相同, 计算单位质量深度中原子激发数时, 不同试样 \$r_0\$ 的贡献不同, 这直接影响到最后的强度因子的计算。因此, 路程因子是强度因子计算中的一个不可忽略的因素。

但在合金试样的成分分析中, 路程因子 \$r_0\$ 却不起作用。这是因为合金试样中 \$r_0\$ 是各成分原子散射的总体效应, (10) 式中的 \$Z\$ 应换成平均原子序数 \$\bar{Z}\$。同一试样中各成分具有同一个 \$r_0\$, 计算各成分的 X 射线强度比时 \$r_0\$ 相互抵消。

四、荧光修正

在纯元素样品的情况下, 只需考虑连续谱 X 射线的荧光增强效应。根据 Kramers 公式, 在 \$dE\$ 能量间隔内的连续谱光子数目为

$$dn = CZ \frac{E_0 - E}{E} dE \quad C \text{ 取 } 1.84 \times 10^{-6}.$$

能量高于试样原子临界激发能 E_K 的光子能够被试样吸收, 而发射这种元素的 K 系标识 X 射线. 为简化起见, 假定连续谱 X 射线产生于样品表面, 只有一半向试样内部辐射而被吸收. 进一步简化, 假定试样对能量高于 E_K 的连续谱光子的质量吸收系数为 $\bar{\mu}$, 在 $1/\bar{\mu}$ 的质量深度内被均匀地吸收. 所以, 在单位质量深度内连续谱光子产生的 K 系电子游离数是 $\frac{1}{2} n \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{1}{1/\bar{\mu}}$, 其中 γ 是 K 系跳跃比. 能量高于 E_K 的连续谱光子数为

$$n = \int_{E_K}^{E_0} dn = \int_{E_K}^{E_0} CZ \frac{E_0 - E}{E} dE = CZ E_K (u_0 \ln u_0 - u_0 + 1). \quad (11)$$

这里 $u_0 = E_0/E_K$. 由于存在样品的吸收作用, 故连续荧光强度为

$$\begin{aligned} I_f &= \frac{1}{2} n \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{1}{1/\bar{\mu}} \omega \int_0^{1/\bar{\mu}} \exp(-\mu \rho z \csc \phi) d\rho z \\ &= \frac{1}{2} \omega n \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{\mu}{\bar{\mu}} \csc \phi\right)}{\frac{\mu}{\bar{\mu}} \csc \phi}. \end{aligned} \quad (12)$$

由于质量吸收系数在能量一定区间内近似地与光子能量的三次方成反比, 可令 $\mu_E = a/E^3$, 则

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \frac{\int_{E_K}^{E_0} \mu_E dn}{\int_{E_K}^{E_0} dn} = \frac{1}{n} CZ a \int_{E_K}^{E_0} \frac{E_0 - E}{E^4} dE \\ &= \frac{CZ a}{n} \cdot \frac{E_K^2 + (2u_0 - 3)E_0^2}{bE_0^3 E_K^2}. \end{aligned}$$

将吸收边高能侧的质量吸收系数 $\mu'_K = a/E_K^3$ 代入上式以消掉常数 a , 并将(11)式代入得

$$\bar{\mu} = \mu'_K \frac{\frac{1}{3} u_0 - \frac{1}{2} + \frac{1}{6u_0^2}}{u_0 \ln u_0 - u_0 + 1}. \quad (13)$$

再代入(12)式得

$$I_f = \frac{1}{2} \omega n \frac{\gamma-1}{\gamma} \cdot \frac{1 - \exp(-p)}{p}, \quad (14)$$

其中

$$p = \frac{\mu}{\mu'_K} \csc \phi \frac{u_0 \ln u_0 - u_0 + 1}{\frac{1}{3} u_0 - \frac{1}{2} + \frac{1}{6u_0^2}} \quad (n \text{ 见 (11) 式}).$$

这里 μ 指试样对所考虑的标识 X 射线的质量吸收系数, μ'_K 是试样对具有相应吸收边高能侧能量的 X 射线光子的质量吸收系数^[8].

连续荧光相对于一次标识 X 光是个小修正量, 对于 CuK_α 约占 4—5%, 对于 SiK , AlK 均小于 1%. 对于重元素连续荧光修正不可忽略, 但对于轻元素, 对于 L 系软标识 X 射线, 由于荧光产率低, 特别是因为二次荧光比起入射电子产生的标识 X 射线来说产生于试样更深处, 因吸收强而严重衰减, 故对于 L 系软 X 射线, 对于轻元素, 连续荧光修正很小, 完

全可以忽略不计。

连续荧光修正因子 $f = I_f/I$, 由 (14) 式算出连续荧光强度 I_f , 由 (7) 式算出标识 X 射线强度 I 。所算得的修正因子 f , 列于表 8 中。根据 Springer 的荧光修正表达式^[8], 所算出的连续荧光修正值列于表 9 中。从表 8 和表 9 可知, 两种修正方法的结果是很接近的。

表 8 连续荧光修正因子计算值

$E_0(\text{kV})$	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Ge
20	0.16	0.20	1.33	2.70	3.70	4.35	4.89	6.46
25	0.17	0.21	1.33	2.70	3.71	4.39	5.03	6.53
30	0.19	0.23	1.33	2.67	3.71	4.41	5.05	6.58

表 9 Springer 连续荧光修正因子计算值

$E_0(\text{kV})$	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Ge
20	0.12	0.16	1.32	2.75	3.75	4.66	5.34	7.36
25	0.11	0.15	1.23	2.58	3.53	4.40	5.05	6.98
30	0.10	0.14	1.15	2.43	3.35	4.18	4.80	6.65

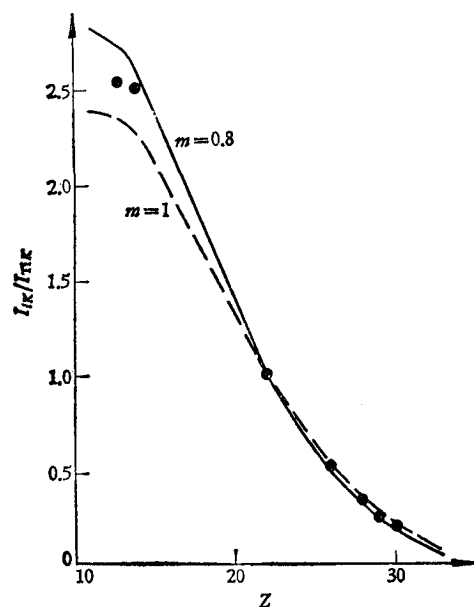
五、计算结果与实验值对照

利用上述模型计算了 Al, Si, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge 八种元素厚试样的 K 系, L 系标识 X 射线出射强度, 并作了连续荧光修正。

表 10 K 系强度因子实验值与计算值

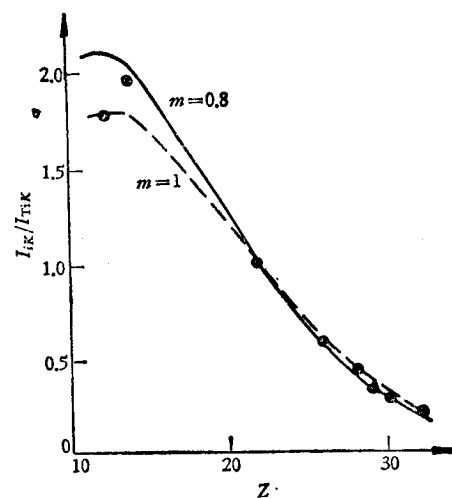
实验条件	项 目	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Ge
15kV $\alpha = 15^\circ$ $\phi = 39.2^\circ$	实 验	2.55	2.51	1	0.53	0.34	0.25	0.19	
	计算 1	2.34	2.29	1	0.52	0.34	0.26	0.19	0.088
	计算 2	2.75	2.61	1	0.49	0.31	0.24	0.18	0.073
20kV $\alpha = 30^\circ$ $\phi = 30^\circ$	实 验	1.76	1.93	1	0.60	0.44	0.36	0.30	0.21
	计算 1	1.79	1.81	1	0.62	0.46	0.39	0.33	0.22
	计算 2	2.12	2.08	1	0.58	0.42	0.36	0.29	0.19
25kV $\alpha = 30^\circ$ $\phi = 30^\circ$	实 验	1.46	1.65	1	0.65	0.50	0.40	0.33	0.26
	计算 1	1.50	1.56	1	0.67	0.53	0.46	0.40	0.30
	计算 2	1.77	1.80	1	0.64	0.49	0.42	0.36	0.26
25kV $\alpha = 15^\circ$ $\phi = 39.2^\circ$	实 验	1.80	1.70	1	0.68	0.53	0.44	0.40	0.30
	计算 1	1.55	1.60	1	0.66	0.52	0.46	0.40	0.29
	计算 2	1.82	1.83	1	0.63	0.48	0.42	0.36	0.26
30kV $\alpha = 30^\circ$ $\phi = 30^\circ$	实 验	1.26	1.46	1	0.64	0.49?	0.47	0.34?	0.27
	计算 1	1.29	1.36	1	0.71	0.58	0.52	0.46	0.36
	计算 2	1.53	1.58	1	0.67	0.54	0.47	0.42	0.31

注: 实验——实验值; 计算 1——计算值, $m = 1.0$; 计算 2——计算值, $m = 0.8$ 。



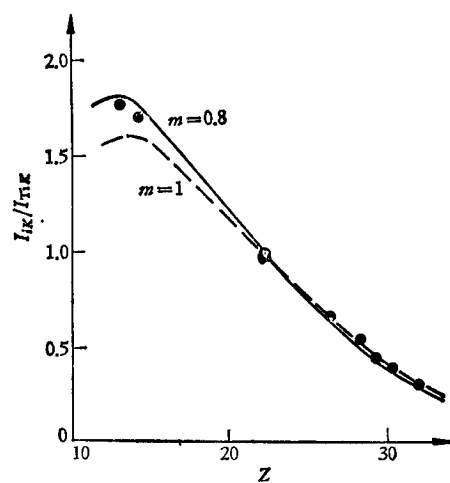
(a) 15kV; $\alpha = 15^\circ$; $\phi = 39.2^\circ$;

● 为实验值



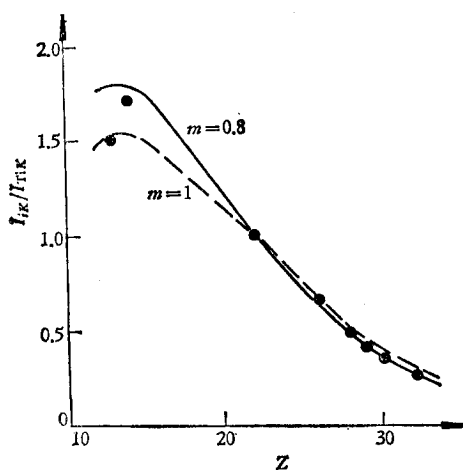
(b) 20kV; $\alpha = 30^\circ$; $\phi = 30^\circ$;

● 为实验值



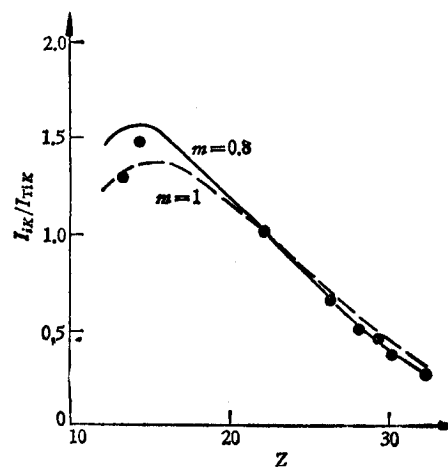
(c) 25kV; $\alpha = 15^\circ$; $\phi = 39.2^\circ$

● 为实验值



(d) 25kV; $\alpha = 30^\circ$; $\phi = 30^\circ$;

● 为实验值



(e) 30kV; $\alpha = 30^\circ$; $\phi = 30^\circ$;

● 为实验值

图 5

为了可同实验值作对比,计算是按实际实验条件进行的。(EDAX 仪条件: E_0 为 15, 25kV, α 为 15° , ϕ 为 39.2° ; ORTEC 仪条件: E_0 为 20, 25, 30kV, α 为 30° , ϕ 为 30° .) 对于电离截面公式(2)中的常数 m , 分 $m = 1$ 和 $m = 0.8$ 两种情况作了计算。K 系强度因子(样品表面出射)取 TiK_α 的值为 1, 计算值与实验值对照地列于表 10 中,并绘于图 5 中。表 11 是四种元素的 L 系 K 系标识 X 射线强度比 $I_L/(I_{K_\alpha} + I_{K_\beta})$ 的实验值和计算值。

表 11 I_L/I_K 强度比实验值与计算值 ($m = 0.8$)

条 件 元 素	15kV (1)		20kV (2)		25kV (2)		30kV (2)	
	实 验	计 算	实 验	计 算	实 验	计 算	实 验	计 算
Ni	2.17	4.01	0.67	1.72	0.38	1.05	0.23	0.73
Cu	4.84	5.25	1.67	2.10	0.89	1.25	0.58	0.86
Zn	6.75	6.89	2.15	2.48	1.31	1.44	0.59	0.98
Ge	14.1	14.9	5.02	3.89	2.18	2.10	1.57	1.38

条件: (1) $\alpha = 15^\circ$, $\phi = 39.2^\circ$; (2) $\alpha = 30^\circ$, $\phi = 30^\circ$ 。

六、讨 论

从图 5 可看出,利用本模型计算的强度因子与实验值符合。由于我们采用“样品表面出射强度”概念,排除了接收系统的影响,因而本方法的结论对于各种型号仪器都适合。电离截面公式中 m 有人取 1, 有人取 0.8, 从图 5 可知两种取法均可。

将我们计算的结果与用 Russ 的 EDAX 程序计算结果比较,在 K 系强度因子,对于非轻元素两种方法都与实验值相符。我们的方法的计算结果稍微更好一点;对于轻元素,我们的计算结果比 Russ 方法的有显著的改善,得到与实验接近的结果。

关于吸收修正因子,目前各种方法里采用不同形式的吸收修正, Russ 的 EDAX 程序中采用的吸收修正因子是 $F_2^{[3]}$,

$$F_2 = [1 + 1.3 \times 10^{-6} \mu \cos \alpha \csc \phi (E_0^{1.65} - E_K^{1.65})]^{-2}.$$

我们的方法里是将入射电子分成吸收电子和背散射电子两部分,每部分的吸收效应分别处理。为了类比,我们计算了等效的吸收修正因子 F_1 ,

$$F_1 = \frac{I}{I(\mu = 0)} = \frac{\bar{\varphi}(1 - \eta) \int_0^{x_K} e^{-\mu x \csc \phi} dz + \bar{\varphi}_b \eta \int_0^{x_b} e^{-\mu x \csc \phi} dz}{\bar{\varphi}(1 - \eta) \int_0^{x_K} dz + \bar{\varphi}_b \eta \int_0^{x_b} dz}.$$

F_1 , F_2 的计算结果列于表 12 中,从表 12 中可见,除 Al, Si 的 F_1 略低外, F_1 和 F_2 是一致的。

关于背散射修正因子, Russ 在计算程序中使用过两种背散射修正因子计算公式,两种公式的结果很接近。按照其中的简单公式

$$R_2 = e^{-0.0042(\mu-1)^{0.3}} \cos(0.56\alpha)$$

表 12 吸收修正因子比较

方 法	$E_0(\text{kV})$	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Ge
F_1	20	0.741	0.782	0.923	0.955	0.966	0.969	0.974	0.980
	25	0.655	0.704	0.885	0.931	0.946	0.950	0.956	0.965
	30	0.574	0.629	0.846	0.904	0.924	0.925	0.937	0.948
F_2	20	0.797	0.823	0.939	0.963	0.971	0.974	0.977	0.982
	25	0.725	0.758	0.911	0.944	0.955	0.960	0.964	0.971
	30	0.655	0.693	0.881	0.924	0.938	0.944	0.949	0.959

计算的背散射修正因子 R_2 列于表 13 中。在我们的模型中, 令 (7) 式中 $\eta = 0$ 就得到无背散射时的强度, 则等效的背散射修正值为 $R_1 = I/I_0$, 作为类比, R_1 值也列于表 13 中。

表 13 背散射修正因子比较

方 法	$E_0(\text{kV})$	Al	Si	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Ge
$R_1(m=1)$	20	0.860	0.856	0.857	0.880	0.899	0.911	0.924	0.955
	25	0.853	0.849	0.838	0.851	0.864	0.871	0.880	0.901
	30	0.848	0.843	0.825	0.832	0.841	0.846	0.852	0.868
$R_1(m=0.8)$	20	0.873	0.870	0.869	0.889	0.907	0.917	0.930	0.958
	25	0.867	0.863	0.852	0.862	0.874	0.881	0.889	0.908
	30	0.863	0.858	0.840	0.845	0.853	0.857	0.863	0.877
R_2	20	0.858	0.856	0.847	0.845	0.846	0.846	0.847	0.849
	25	0.851	0.849	0.837	0.835	0.834	0.834	0.834	0.835
	30	0.845	0.843	0.830	0.826	0.825	0.824	0.824	0.824

从表 13 中可见几种方法的修正值是接近的, 随原子序数和加速电压的变化趋势亦相同。在我们的方法中, 模型本身考虑了背散射效应, 形成 X 射线产生深度的台阶状分布, 不再需要如通常的 ZAF 修正方法那样另外再乘一个背散射修正因子。从物理意义上来说, 我们的模型比通常方法是前进了一步。

从表 11 看, I_L/I_K 强度比计算值, 对于 Zn 和 Ge 与实验值比较符合, 对于 Ni 却高于实验值许多。这种系统偏差的原因, 虽然可能是: 1) 试样出射的 NiL 光子强度小, 仪器对 NiL 光子接收效率低, 造成实验误差大; 2) 软 X 射线吸收系数数据不准, 造成计算值误差。但还需要从模型所用的计算公式上考虑, 寻找对 L 系 X 射线更优良的计算公式。

在实验中得到北京大学电镀室陈淑华、张惠珍等同志和北京重型机器厂电镀室李春月等同志的协作, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] F. Blum and M. P. Brandt, *X-Ray Spectrom.*, 2(1973), 121.
- [2] R. G. Hurley and R. L. Goss, *X-Ray Spectrom.*, 7(1978), 70.
- [3] J. C. Russ, *The EDAX EDITor*, 6(1976), 42.
- [4] 吴自勤、高巧君、葛森林, 物理学报, 29(1980), 485.
- [5] 张人佺等, 物理学报, 30(1981), 179.

- [6] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, p. 213.
- [7] 同上, p. 238.
- [8] 同上, p. 278—282.
- [9] N. F. 莫特和 H. S. W. 马塞, 原子碰撞理论(赵垣忠等译), 科学出版社, 269 页(1960).
- [10] Md. R. Khan and Karimi, *X-Ray Spectrom.*, 9(1980), 32.
- [11] ω_K 见 W. Bambynek, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, 44(1972), 716.
- [12] ω_L 见 G. Wentzel, *Z. Phys.*, 43(1927), 524.
- [13] S. I. Salem, *et al.*, *Phys. Rev. A* 6(1972), 2147.
- [14] J. H. Scofield, *Phys. Rev.*, 179(1969), 9.

THE CHARACTERISTIC X-RAY INTENSITY FACTORS OF THE PURE ELEMENT BULK SAMPLES

CAI WEI GE SEN-LIN WU ZI-QIN

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

The *K*-series X-ray intensities of eight pure elements (from Al to Ge) and the *L*-series X-ray intensities of four pure elements (from Ni to Ge) excited by 15—30 keV electrons have been measured. Using the modified and simplified “full diffusion” electron diffusion model the ratios of the characteristic X-ray intensities of these pure elements have been calculated. The back scattering effect is included in this model itself and the absorption correction factors are obtained from the stepped intensity-depth distribution derived from this model. Moreover the continuum fluorescence effect is also considered. The calculated values are in agreement with the experimental data, therefore the reliability of the model is verified.