

微分析中电离截面公式与实验的比较

唐 涛

中国科学技术大学基础物理中心,
合肥, 230026

张庶元

中国科学技术大学结构分析开放
研究实验室, 合肥, 230026

吴自勤

中国科学技术大学基础物理
中心, 合肥, 230026

1990年7月16日收到

利用分析电子显微镜在 75—200kV 电压下测量一系列纯元素的 M 和 L 线标识 X 射线强度比 $I(M)/I(L)$ 。和以前测定的强度比汇集在一起, 把所有实验数据与由 8 个电离截面公式得出的计算值作了比较, 比较前对强度比进行约化以消除不确定的参量只留下截面的电压依赖关系。这些公式对 $I(L)/I(K)$ 可分为四组, 对 $I(M)/I(L)$ 分为三组。只有一组公式(包括 Fabre de la Ripelle 的公式和 Schreiber, Wims 的公式)与所有实验数据符合得较好。

PACC: 3480D; 3220R; 3450H; 0780

一、引 言

在实际的微区成分分析中,除了由实验获得 Cliff-Lorimer 因数^[1] k_{AB} , 确定薄试样中各元素的成分比之外,人们还发展了无标样定量分析,即根据基本理论和实验确定的经验公式,从强度比值计算得到元素的成分比值,这就是在 X 射线能谱仪中普遍使用的无标样定量分析程序。但是由文献[2]和我们用标准样品测试并对此计算程序检验,对 K - K 系成分比的相对误差小于 10%,而不同线系如 L - K 系的相对误差达 (20—50)%, L - M 系相对误差达 (10—30)%。

根据文献[2,3]和我们的分析,对不同线系成分的相对误差较大的主要原因是采用了不合适的电离截面公式。为使计算分析成分更为准确,需要有系统实验测量来改进现有程序中的电离截面公式。

文献[3]曾经系统地用 JEM-200CX 电子显微镜(配有 EDAX-9100X 射线能谱仪)测量在不同电压下纯元素 Ge, Se, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn 等的不同线系的 X 射线强度比值 $I(L)/I(K)$, 并将实验值与理论计算值比较,得到适合 L - K 线系的电离截面,本文在上述工作基础上,进一步系统地测量不同电压下纯元素 Sm, Gd, Dr, Er, Yb, Hf, W, Pt, Au, Pb, Bi 等的不同线系强度之比 $I(M)/I(L)$, 并综合上述两种不同线系比值与计算值作比较(提出一种更为合适的相对比值的比较方法,从而可以消除由其它参数引起的不确定因素)。

由实验比值 $I(L)/I(K)$ 和 $I(M)/I(L)$ 的约化比值与相应计算比值的比较,确定了适当的电离截面公式。

二、实验与数据处理

1. 实验使用的样品

样品有纯稀土氧化物 Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , HfO_2 , Bi_2O_3 以及纯元素 Pt, Au 和单晶样品 WO_2 , PbBaO_3 等。

2. 样品制备

由于多数样品为粉末样品或晶体, 将样品放入玛瑙研钵中加无水乙醇仔细充分研磨成为非常细的粉末, 待其沉淀后, 用带支撑碳膜的铍网捞上, 就可进行微区成分分析。

Pt, Au 经过清洁处理后直接蒸镀在带有支撑碳膜的铍网上, 真空度约为 10^{-6}Torr , 厚度约为 40nm。

3. 实验条件

利用 H-800 电子显微镜 (配有 EDAX-9100X 射线能谱仪), 在入射角为 $\alpha = 0^\circ$, 取出角为 $\phi = 68^\circ$, 加速电压分别为 $V = 75, 100, 150, 175, 200\text{kV}$, 分别测量 Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W, Pt, Au, Bi 等元素。在实验前, 先用 Cu 和 Al 两种纯元素作定标, 调节束流使计数率小于 3000, 而计数时间则以收集到较为理想的高斯峰为准, 每一峰的总计数均超过 10000 以上, 以保证统计效果。

4. 数据处理

利用 EDAX-9100X 射线能谱仪上附带的打印机将峰值按能量通道 10eV/道打印出 X 射线光子数。由于纯元素试样的峰/背比较高, 可直接按线性和背底方法处理, 将扣除背底后的能量窗口的 X 射线光子计数之和按高斯峰换算, 得到该谱线的峰强度。

由于各纯元素的 M_a 和 M_b 无法分离, 故将 $M_a + M_b$ 峰作为 M 峰, 将可以分离的 L_a 峰作为 L 峰。

三、实验结果与讨论

在一定的电压下, 使电子探针轰击样品, 样品中元素将受激产生标识 X 射线谱。对于薄试样样品, 可以忽略样品的吸收效应和二次荧光效应, 能谱探测器接收元素产生的标识 X 射线强度由下列公式给出:

$$I \propto c\omega QatT/A, \quad (1)$$

式中 c 为元素重量百分比, ω 为元素荧光产额, a 为各个谱线相对强度比因数, Q 为电离截面, t 为样品厚度, T 为探测器的探测效率, A 为元素的原子量, 电离截面 Q 为

$$Q = 6.51 \times 10^{-20} bn \ln(cU)/U^4 D_c^2, \quad (2)$$

式中 n 为电子壳层上电子数目, E_c 为临界激发能, $U = E/E_c$ 为过压比, b, c, d 为参数。目前有关电离截面参数各不相同, 其中比较典型的有 Mott and Massey^[4] (以

下简称 MM), Worthington and Tomlin^[9] (以下简称 WT), Green and Cosslett^[6] (以下简称 GC), Webster^[7] (以下简称 W), Fabre de la Ripelle^[8] (以下简称 FR), Schreiber and Wims^[9] (以下简称 SW), Brown and Powell^[10] (以下简称 BP) 和 Powell^[11] (以下简称 P) 8 个。其参数见表 1。

表 1 各个电离截面参数

	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
MM	0.35 (K 系) 0.25 (L, M 系)	2.42(K, L, M 系)	1
WT	0.606 (K 系) 0.25 (L, M 系)	$\frac{4}{1.65 + 2.35\exp(1-U)}$ (K, L, M 系)	1
GC	0.61 (K 系) 0.25 (L, M 系)	1(K, L, M 系)	1
W	0.35 (K 系) 0.25 (L, M 系)	1(K, L, M 系)	0.8
FR	0.8745* (K 系) 0.55 (L, M 系)	1(K, L, M 系)	1
SW	$8.874 - 8.158\ln z + 2.9055\ln^2 z - 0.35778\ln^3 z$ (K 系) ($z \leq 30$) 0.661 (L 系) ($z > 30$) $0.2704 + 0.007256\ln^2 z$ (M 系) $11.335 - 2.428\ln z$	1(K, L, M 系)	$1.0667 - 0.00476z$ (K 系) 1(L, M 系)
BP	0.25 (K, L, M 系)	0.65 (K, L, M 系)	1
P	0.9 (K 系) 0.75 (L, M 系)	0.65 (K, L, M 系)	1

* $1/U$ 改为 $1/(U + 1.32)$ 。

由 (1) 式可以得到纯元素的不同线系强度比值

$$I(L)/I(K) = (QwaT)_L / (QwaT)_K \quad (3)$$

或

$$I(M)/I(L) = (QwaT)_M / (QwaT)_L \quad (4)$$

以前的工作^[4]在利用实验值 $I(L)/I(K)$ 与计算值比较寻找合适的电离截面时, 是在不同电压下将实验值与计算值直接比较, 从 $I(L)/I(K)$ 随电压变化曲线趋势分析比较哪个电离截面公式比较合适, 这一直接比较法不能唯一确切表示电离截面与电压之间的依赖关系, 因为在理论计算值中还含有其它参数 waT , 这些参数值对不同线系 $I(L)/I(K)$ 比值引起不确定因素。为消除 waT 参数的影响, 考虑将 $I(L)/I(K)$ 值在不同电压下作约化, 即以 200kV 的 $I(L)/I(K)$ 为标准, 计算其它电压的相对比值。从 (2) 和 (3) 式可以得到

$$\begin{aligned} R(L, K) &= [I(L)/I(K)]_{E_1} / [I(L)/I(K)]_{200} \\ &= \left[\frac{Q(L)}{Q(K)} \right]_{E_1} / \left[\frac{Q(L)}{Q(K)} \right]_{200} \end{aligned}$$

$$= \left[\frac{\ln(cU)_L}{\ln(cU)_K} \right]_{E_1} / \left[\frac{\ln(cU)_L}{\ln(cU)_K} \right]_{200}, \quad (5)$$

式中 $E_1, 200$ 为不同工作电压值, 其过压比 $U_K = E/E_c(K)$, $U_L = E/E_c(L)$.

从表 1 中可以看出 MM 和 WT 的电离截面公式, 当过压比较大时, 两者的 c 为近似相等的(如当 $U = 5$ 时, 则相对偏差 5%). GC 和 W 的 c 是相等的, 而 W 中的 $d = 0.8$ 不影响相对比值随电压的变化关系. FR 的电离截面公式 K 系中把过压比倒数 $1/U$ 改为 $1/(U+1.32)$, 故相对比值较 GC 和 W 同一电压下的值大; SW 的电离截面公式由于 K 系 d 值不是常量且与 L 系 d 值不等, 其相对比值在同一电压下也较 GC 的值大, 与 FR 的值相近. 而 BP 和 P 的电离截面公式中 $c = 0.65$, 故相对比值在同一电压也较 GC 的值大, 但比 FR 的值小. 图 1—图 4 为部分元素 $I(L)/I(K)$ 相对比值 $R(L, K)$ 随电压变化曲线, 说明大体上可将各电离截面公式的计算值分为四组曲线, 依次为 MM 和 WT 为一组; GC 和 W 为一组; BP 和 P 为一组; FR 和 SW 为一组.

将各元素的 $R(L, K)$ 实验值与计算曲线作综合比较后可以看出, 在 80—200kV 电压范围内, 以 BP 和 P 为一组的曲线与实验值符合较好, FR 和 SW 为一组的曲线尚可, 其余两组则偏差较大, 由此可以说明, 这 4 个电离截面公式计算值与实验值比较, 在不同电压变化趋势上较符合实际情况.

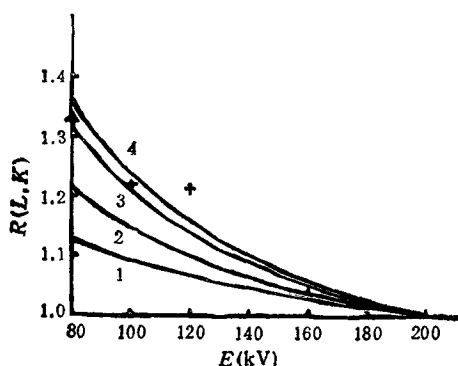


图 1 元素 Se 的 $R(L, K)$ 计算值(曲线)与实验值(+)比较 曲线 1 为 MM 和 WT; 曲线 2 为 GC 和 W; 曲线 3 为 BP 和 P; 曲线 4 为 FR 和 SW

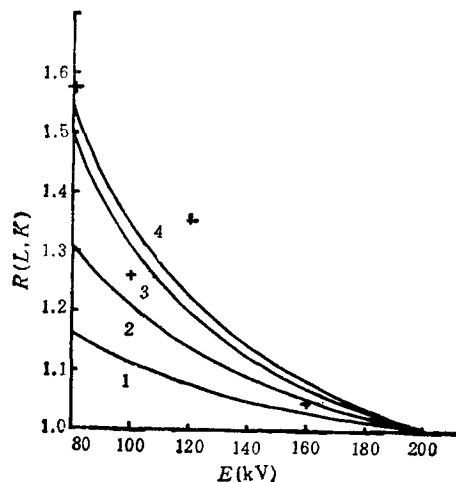


图 2 元素 Mo 的 $R(L, K)$ 计算值(曲线)与实验值(+)比较 其它图注同图 1

同理, 由 (2) 和 (4) 式可得到

$$\begin{aligned} R(M, L) &= [I(M)/I(L)]_{E_1} / [I(M)/I(L)]_{200} \\ &= \left[\frac{\ln(cU)_M}{\ln(cU)_L} \right]_{E_1} / \left[\frac{\ln(cU)_M}{\ln(cU)_L} \right]_{200}. \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $E_1, 200$ 为不同的工作电压, 其过压比 $U_M = E/E_c(M)$, $U_L = E/E_c(L)$.

从 (6) 式和表 1 可以看出, $I(M)/I(L)$ 的相对比值的计算值只与 c 值有关, 而且可以将计算曲线分为三组, 即 MM 和 WT 的为的一组; GC, W, FR 和 SW 的为的一组;

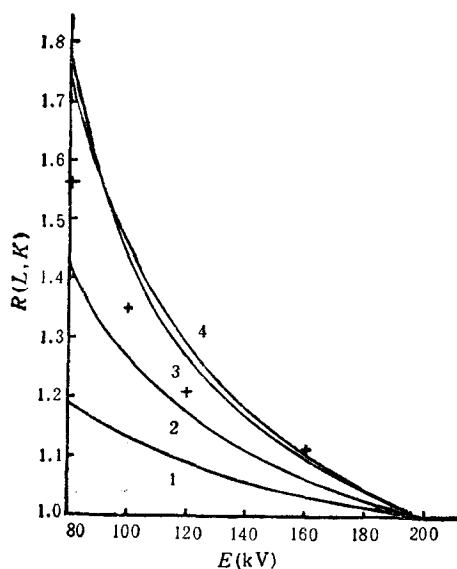


图3 元素 Cd 的 $R(L, K)$ 计算值(曲线)与实验值(+)比较 其它图注同图 1

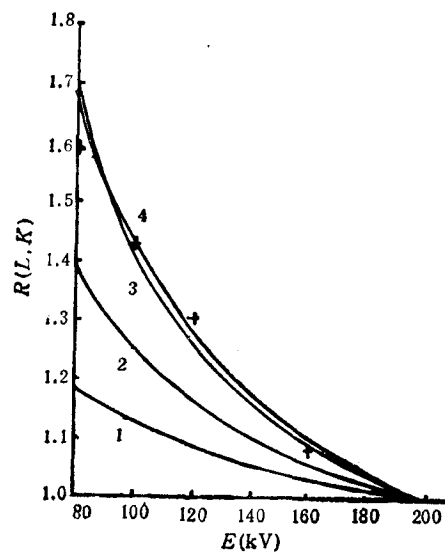


图4 元素 Ag 的 $R(L, K)$ 计算值(曲线)与实验值(+)比较 其它图注同图 1

BP 和 P 的为一组。图 5—图 10 为部分元素 $I(M)/I(L)$ 相对比值 $R(M, L)$ 随电压变化曲线。

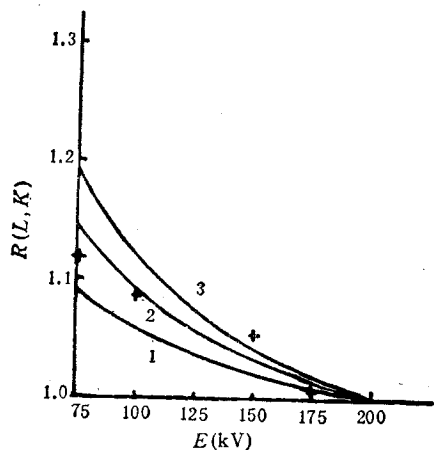


图5 元素 Sm 的 $R(M, L)$ 计算值(曲线)与实验值(+)比较 曲线 1 为 MM 和 WT; 曲线 2 为 GC, W, FR 和 SW; 曲线 3 为 BP 和 P

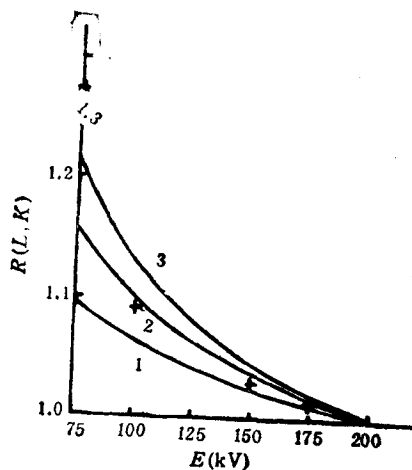


图6 元素 Dy 的 $R(M, L)$ 计算值(曲线)与实验值(+)比较 其它图注同图 5

将各元素的 $R(M, L)$ 实验值与计算曲线作综合比较后可以看出,在 75—200kV 电压范围内,符合较好的为 GC, W, FR 和 SW 的一组曲线。由此说明取 FR 和 SW 的电离截面公式得到的计算值与图 1—图 10 全部实验值比较,在不同电压变化趋势较为符合实际情况。

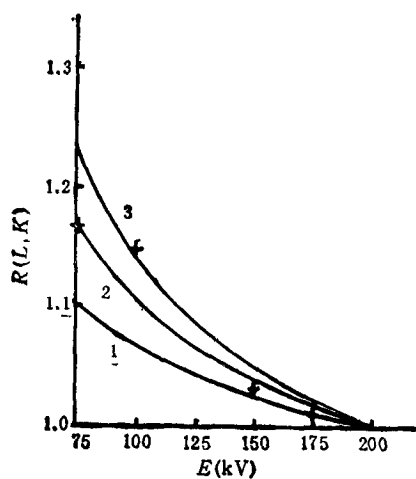


图 7 元素 Yb 的 $R(M, L)$ 计算值(曲线)与实验值 (+) 的比较 其它图注同图 5

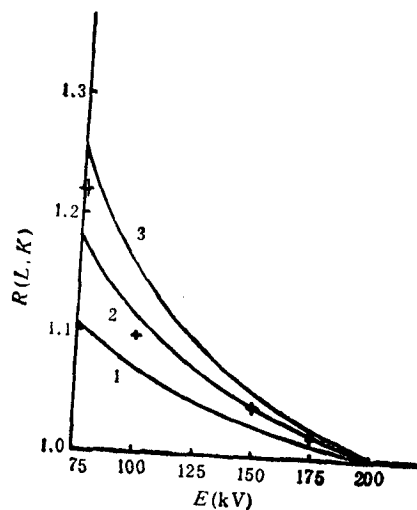


图 8 元素 W 的 $R(M, L)$ 计算值(曲线)与实验值 (+) 比较 其它图注同图 5

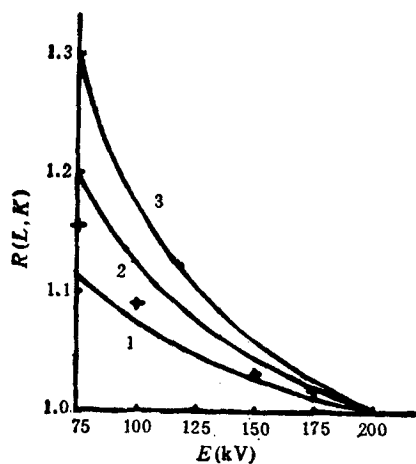


图 9 元素 Au 的 $R(M, L)$ 计算值(曲线)与实验值 (+) 比较 其它图注同图 5

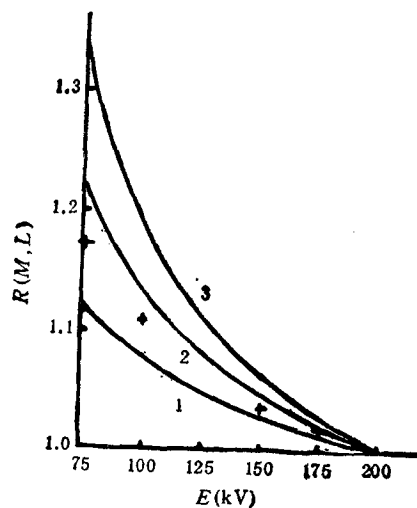


图 10 元素 Bi 的 $R(M, L)$ 计算值(曲线)与实验值 (+) 比较 其它图注同图 5

- [1] G. Cliff and G. W. Lorimer, *J. Microscopy*, **103**(1975), 203.
- [2] 黎晶等, 电子显微学报, **3**(2)(1984), 25.
- [3] 段建中等, 物理学报, **36**(1987), 473.
- [4] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (2nd ed.), Oxford Univ. Press, London, (1949), p. 243.
- [5] C. R. Worthington and S. G. Tomlin, *Proc. Phys. Soc.*, **69**(1956), 401.
- [6] M. Green and V. E. Cosslett, *Proc. Phys. Soc.*, **78**(1961), 1206.
- [7] 张人佺等, 物理学报, **30**(1981), 208.
- [8] M. Fabre de la Ripelle, *J. Physique*, **10**(1949), 319.

- [9] T. P. Schreiber and A. M. Wims, X-Ray Spectrometry, 11(1982), 41.
[10] D. B. Brown, Handbook of Spectrometry, J. W. Robinson ed., CRC Press, Cleveland, Vol. 1(1974), p 248.
[11] C. J. Powell, NBS Special Pub. K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury and H. Yakowitz, ed., No. 460 (1971), p. 97.

COMPARISON OF IONIZATION CROSS-SECTION FORMULAS WITH EXPERIMENTS IN MICROANALYSIS

TANG TAO

Center of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

ZHANG SHU-YUAN

Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

WU ZI-QIN

Center of Fundamental Physics University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 16 July 1990)

ABSTRACT

Characteristic X-ray intensity ratios of M and L lines $I(M)/I(L)$ from a series of pure elements were measured in the analytical electron microscope at 75-200kV. Compiling the previous measured ratios together, all the data have been compared with the calculated values from eight cross-section formulas after normalization in order to eliminate the uncertain parameters, leaving only the voltage dependence of the cross-section. These formulas can be divided into four groups for $I(L)/I(K)$ or three groups for $I(M)/I(L)$ ratios. Only one group, containing two formulas suggested by Fabre de la Ripelle and Schreiber and Wims, is in good agreement with all the experimental data.

PACC: 3480D; 3220R; 3450H; 0780