

第六讲 微区成分的 X 光和俄歇电子定量分析

吴 自 勤

(北京大学物理系)

随着电子束分析仪器的的发展,微区成分(包括表面微区成分)分析已经有了有力的工具.利用电子束激发的标识 X 光,目前的仪器已经能够在几分钟之内对几个 (μm)³ 范围(扫描透射电镜中还可缩小几个数量级)内的多种成分(例如八种成分)作出定量分析.利用电子束激发的俄歇电子,目前的仪器已经能对表面 ($0.1\mu\text{m}$)² 范围内的成分进行定量分析(准确度尚待改进). 以下主要介绍这些定量分析的原理及应用中的一些问题.

一、标识 X 光和俄歇电子的能量

电子束引起内层空穴(如 K 空穴)后,外层的一个电子填充空穴的同时发出标识 X 光,或外层的两个电子相互作用后一个电子填充空穴,另一个电子成为俄歇电子(图 1). K 空穴

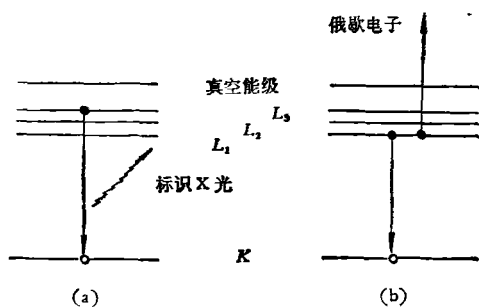


图 1 标识 X 光和俄歇电子的发生

被填充时发出的 X 光有 $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 3}$ 等,它们分别在 L_3 , L_2 , M_3 , M_2 等电子跃迁到 K 空穴时产生. $K_{\alpha 1}$ 最强、 $K_{\alpha 2}$ 次之,两者的波长很相近,在不能区分时统称为 K_{α} . L 空穴被填充时发出 $L_{\alpha 1}$ (最强)、 $L_{\beta 1}$, $L_{\beta 2}$ 等, M 空穴被填

充时发出 M_{α} (最强)等. K 空穴被填充时发射出较强的 KLL 系俄歇电子,包括 KL_1L_1 , KL_2L_2 , KL_1L_2 , KL_2L_3 等俄歇电子. L, M, N 空穴被填充时发射出较强的 LMM, MMM, MNN, NNN, NOO 等俄歇电子.

K_{α} 光子的能量等于 L 能级和 K 能级之差. KLL 俄歇电子的能量等于 L, K 能级差减去另一个 L 电子脱离原子需付出的结合能,因此,一般 KLL 俄歇电子比 K_{α} 光子能量稍低. 类似地 LMM 俄歇电子比 $L_{\alpha 1}$ 光子能量稍低, MNN 俄歇电子比 M_{α} 光子能量稍低. 图 2 是各元素的 K_{α} , $L_{\alpha 1}$, M_{α} 光子和 KLL, LMM, MNN 俄歇电子的能量,图中只画出了目前仪器中常用的光子和俄歇电子的能量. 光子能量 E 和波长 λ 的换算关系是

$$\lambda(\text{\AA}) = 12.4/E(\text{keV})$$

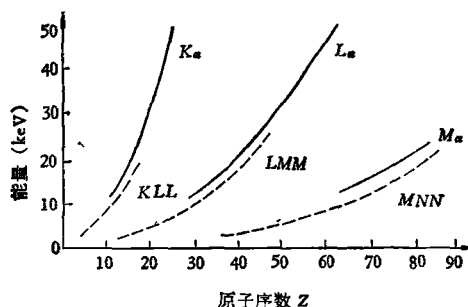


图 2 各元素常用 X 光光子和俄歇电子的能量

标识 X 光发射是单电子过程. 俄歇电子发射是双电子过程,它牵涉到三个能级,有较多的组合方式^[1],因此俄歇电子具有多种特征能量. 图 3 给出各元素的 3keV 以下较强的俄歇电子的能量,图中 $L_3M_2M_2$, $L_3M_3M_2$, $L_3M_3M_3$ 分别是两个 M_2 电子相互作用, M_3 , M_2 电子相互

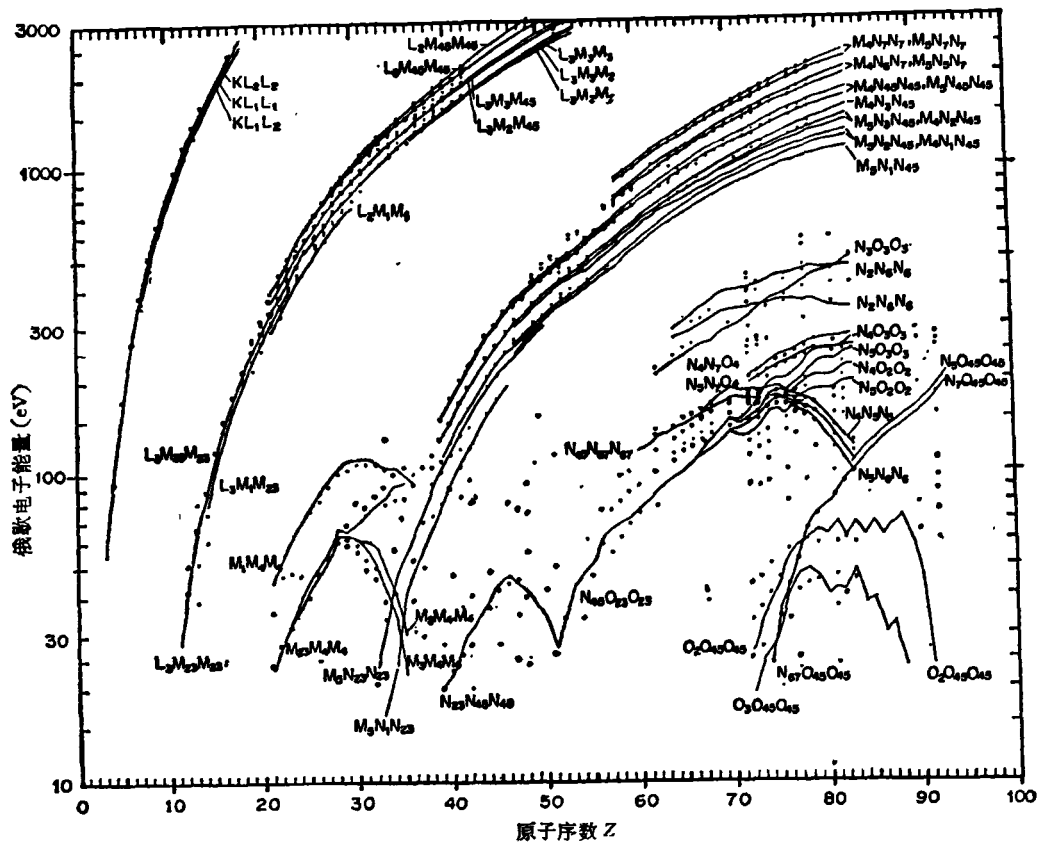


图3 俄歇电子的能量

作用和两个 M_3 电子相互作用填充 L_3 空穴产生的俄歇电子，这些俄歇电子的能量不能分辨时用 $L_3 M_{23} M_{23}$ 表示。图中其他符号的意义相同。

二、自由程和空间分辨率

X光的吸收遵守指数衰减律

$$I = I_0 e^{-\mu \rho z} = I_0 e^{-z/\lambda}$$

这里的 I_0 和 I 是吸收前和吸收后的 X 光强度， μ 是质量衰减系数， ρ 是密度， z 是 X 光经过的路程， λ (定义为 $1/\mu\rho$) 可以看作 X 光的自由程。

俄歇电子经非弹性散射损失能量后不再成为鉴别元素的俄歇电子。俄歇电子由于非弹性散射引起的强度衰减在路程很小时也有

$$I' = I'_0 e^{-z/\lambda'}$$

这里的 I'_0 , I' 是受到非弹性散射前、后的俄歇电子强度， λ' 是俄歇电子的非弹性散射自由程。

X光的自由程和光子能量的三次方成比例，在吸收边两侧自由程有跃变 (K 吸收边两侧跃变约 10 倍)。俄歇电子的非弹性散射自由程在纯元素、合金和无机化合物 (氧化物、离子晶体) 中的经验公式是^[2]

$$\lambda' (\text{单原子层为单位}) = 538 E^{-2} + 0.41 (aE)^{1/2} \quad \text{元素、合金；}$$

$$\lambda' (\text{单原子层为单位}) = 2170 E^{-2} + 0.72 (aE) \quad \text{无机化合物，}$$

这里 λ' 以单原子层为单位，俄歇电子能量以 eV 为单位，以费米能级为零点， a 是单原子层厚度，以 nm 为单位。多晶试样中的 a 以原子体积 (或分子体积) 的三分之一次方代替。

一般能量不太低的 X 光的自由程为几千至几万单原子层。而 2keV 以下的俄歇电子的自

由程只有几个单原子层 ($\sim 10 \text{ \AA}$), 因此离表面较远的俄歇电子即使逸出表面, 其能量已经减小, 进入俄歇电子能谱的背底。

空间分辨率由 X 光、俄歇电子的产生范围和自由程决定。在扫描电镜和电子探针中电子束激发 X 光的范围的尺度是几个 μm , 比 X 光的自由程低, 这些 X 光都有很大的几率逸出表面, 因此空间分辨率是几个 $(\mu\text{m})^3$ 或更大些。扫描透射电镜中电子束穿透薄试样时展宽的程度 b 可以近似地由下式求出^[3]:

$$b = 625(Z/E_0)(\rho/A)^{1/2}t^{3/2},$$

这里 t, Z, ρ, A 分别是试样的厚度、原子序数、密度、原子量, E_0 是入射电子能量(以 keV 为单位)。100keV 电子穿透 1000 \AA 铜膜时的 b 约为 100 \AA 。电子束照射范围的尺寸等于电子束直径和展宽度之和, 如果束直径降到 10 \AA , 对几百埃的试样照射面积的直径可降到几十埃。

三、峰背比和探测极限

峰背(底)比或信号噪音比愈大, 分析精度愈高, 探测极限也愈小。决定峰背比的因素有峰和背底的产生过程、探测过程、试样和环境等。

X 光产率随原子序数的减小而减小, 俄歇电子产率则相反, 因此, 重元素的标识 X 光信号强、轻元素的俄歇电子信号强。电子束激发信号时标识 X 光的背底主要来自连续谱 X 光, 俄歇电子的背底主要来自二次电子、背散射电子。

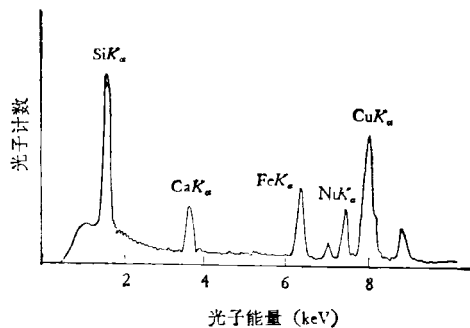


图 4 X 光能谱图

X 光光谱仪比 X 光能量仪的能量分辨率高一个数量级, 同一标识 X 光峰的半高宽度在能谱图上比光谱图上宽一个数量级, 因此峰下面的背底也增大一个数量级。从图 4 的 X 光能谱图可以看到 3keV 以下背底相当高, 必须设法准确地加以扣除。

俄歇电子峰是一种弱信号, 在俄歇电子能谱图上背底更高。从图 5 还可以看出 Fe 的几个俄歇电子峰的低能端背底都比高能端高, 这主要是较深处产生的俄歇电子逸出过程中损失能量造成的。为了更清楚地显示俄歇电子峰, 仪器经常给出俄歇电子的微分谱 $N'(E)$, 同时习惯地称原来的谱为积分谱 $N(E)$ 。由于俄歇电子峰低能端背底高, 微分谱的低能侧正尖峰一般小于高能端的负尖峰。现在一般文献用这两个尖峰之间的距离作为俄歇电子的强度, 但有人主张采用背底和负峰间的距离为俄歇电子强度^[4]。

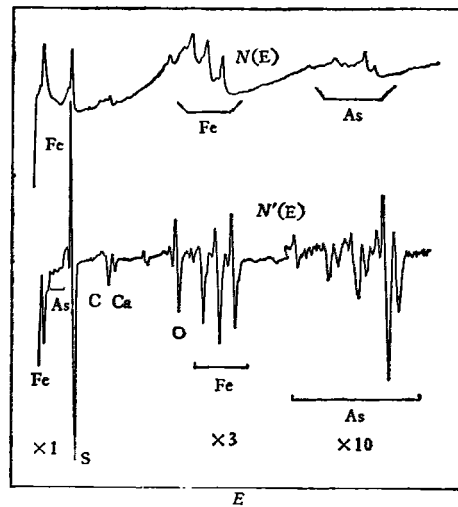


图 5 俄歇电子的积分谱 $N(E)$ 和微分谱 $N'(E)$

试样减薄时 X 光强度显著减小, 透射薄试样比块状试样的信号弱得多。透射电镜中试样周围仪器部件引起的杂散 X 光背底很严重, 必须采用所谓低噪音的试样杯(采用铍等轻元素为试样周围的材料)。扫描电镜和电子探针中的杂散 X 光也有相当干扰, 需要采用适当的准直系统防止杂散 X 光进入探测器以降低背底。

统计规律要求峰的计数比背底计数的平方根大 3 倍以上,才能探测出这个峰所代表的元素的含量。因此,在峰背比一定的条件下提高束流和探测时间可以改进探测极限,但探测时间也不能过长,而束流的增大又会使束流直径增大,使空间分辨率降低。因此,改进探测极限主要依靠提高峰背比。在扫描电镜、电子探针中用光谱仪探测时探测极限可达 0.01wt%,用能谱仪时探测极限要大几倍。在透射电镜中文献[5]计算得出: 100keV 电子穿透 1000 Å 试样时,如束直径为 1000 Å、束流为 8×10^{-8} A、探测时间为 100s,则探测极限为 0.2 wt%; 如果束直径为 100 Å、束流 1.6×10^{-12} A、探测时间为 100s,则探测极限升到 3wt%。俄歇电子信号弱,在俄歇电子显微镜中束直径 $1\mu\text{m}$ 、束流 10^{-6} — 10^{-7} A 时,探测极限的数量级为 1wt%。

四、X 光谱定量分析原理

X 光光谱和 X 光能谱定量分析原理是相同的。常用的分析方法有以下三种。

1. 有标样法

这种方法又可分为成分相近的标样法和纯标样法。前一种方法需制备一系列成分相近的标样得出标识谱强度和成分的工作曲线,再测出试样的标识谱强度并根据工作曲线查得分。这样得到的分析结果比较准确,但制备成分相近的标样很费事,所得工作曲线局限性很大,只适用有经常的分析任务的场合。

纯标样法是分别测定试样中 i 元素的标识谱强度 I_i 和纯元素标识谱强度 I_i^0 ,得到强度比 $k_i = I_i/I_i^0$,然后经过原子序数效应 (Z)、吸收效应 (A)、二次荧光效应 (F) 的修正,得到试样中 i 元素的重量百分比 C_i 。其原理如下:

单位面积内入射的电子经过一小段质量路程 ρdx (ρ 试样密度)后遇到的 i 原子数是

$$\frac{N_A}{A_i} C_i \rho dx,$$

这里 $C_i \rho dx$ 是单位面积乘 dx 这一小块体积中 i 原子的质量,除原子量 A_i 后得到摩尔数,乘

阿伏伽德罗常数 N_A 后得到原子数。乘上电离截面(例如 σ_K)再从入射时能量 E_0 积分到 i 原子内层电子临界激发能(例如 E_K),得到入射电子在试样内引起的 i 原子的空穴数

$$C_i \frac{N_A}{A_i} \int_{E_0}^{E_K} \sigma_K \frac{\rho dx}{dE} dE.$$

类似地在纯标样中的空穴数是

$$\frac{N_A}{A_i} \int_{E_0}^{E_K} \sigma_K \frac{\rho dx}{dE} dE,$$

这里 ρ 是 i 元素纯标样的密度。由于空穴数和产生的 X 光光子数成正比,上二式之比就是 k_i 即

$$k_i = C_i \int_{E_0}^{E_K} \sigma_K \frac{\rho dx}{dE} dE / \int_{E_0}^{E_K} \sigma_K \frac{\rho dx}{dE} dE.$$

定义入射电子随质量路程的衰减律(或阻止本领)为 $-\frac{dE}{\rho dx}$ 。假如试样和标样的阻止本

领相同,上二式的积分就相同,就可得到 $k_i = C_i$ 的结果。但实际上阻止本领随材料平均原子序数的增大而减小。这样,当试样的平均原子序数大于标样的原子序数时,阻止本领相对较小,积分号中阻止本领的倒数相对较大, k_i 将超过 C_i 。

背散射电子数随平均原子序数的增大而增大。试样平均原子序数大于标样时,背散射电子数相对较多,失掉了更多产生空穴的可能,使试样中空穴和标样中空穴之比小于不考虑背散射效应时的值。也就是说,实际存在的背散射效应将使 k_i 小于 C_i 。由此可见,阻止本领和背散射引起的 k_i 对 C_i 的偏离可以互相抵消一部分。这二者引起的修正因子都和原子序数有关,统称为原子序数修正因子 (Z)。

标样和试样对 i 元素的标识谱 X 光的吸收不同,如果试样中有较多对 i 谱线强烈吸收的 j 元素原子,试样对 i 谱线的吸收系数将显著超过标样的吸收系数,使探测到的经过吸收的 k_i 小于 C_i 。由吸收不同引起的吸收修正因子 (A) 常占主要地位。

试样中 i 元素强烈吸收 i 谱线后产生空穴(光致电离),随后产生 i 元素的二次荧光,而 i

元素的标识谱却不能引起同一谱线的二次荧光(例如*i*元素的K谱线不能引起K层空穴)。这样,由于试样中的*i*元素二次荧光效应增强了试样发出的*i*谱线,使得 k_i 大于 C_i 。由此引起的修正因子称为二次荧光修正因子(F)。

从上述例子可以看出,*i*元素强烈吸收*i*谱线,使 $k_i < C_i$,同时*i*谱线的二次荧光使 $k_i > C_i$,这两种效应是增强的而不是抵消的,不进行修正将引起分析值的较大的误差。这种情况发生在*i*元素原子序数比*j*元素大于2的场合,即*i*谱线能量刚刚超过*i*元素临界激发能使吸收系数猛增的场合。

连续谱中光子能量超过临界激发能时也会引起二次荧光,当元素的原子序数较大时也需要考虑进行修正。

将三种修正综合起来,得到

$$k_i \equiv I_i/I_i^0 = C_i ZAF.$$

有关 Z, A, F 修正因子的具体计算可参考文献[6, 7]。它们在大多数场合分别处在0.8—1.2之间。但在一些特殊场合,如对重元素基体中少量轻元素来说,由于轻元素的标识谱被大量重元素强烈吸收, A 值将比1显著小。

2. 仪器灵敏度法

这是一种简化的有标准法。在给定实验条件下事先测定一系列标样的标识谱强度,画成曲线备用或储存在计算机中。对试样进行定量分析时,不再测量标样而以事先测定的标样强度即仪器灵敏度来代替,然后经 ZAF 修正得出结果。在仪器能长期稳定工作时,只需每1—3个月对各元素标样的仪器灵敏度进行一次检验。图6是电子探针-X光光谱仪在使用LiF, PET, RAP, PbSD等四块晶体时得到的各种元素标识谱的仪器灵敏度的一例,实验条件为:加速电压15kV,束流 10^{-8} A, X光出射角 52.5° 。测量试样时要保持同样的实验条件,不同仪器的仪器灵敏度要分别测定。

图7是扫描电镜-X光能谱仪在25kV加速电压、 5×10^{-10} A束流、标样与电子束垂直、X光出射角 29.2° 条件下得到的各元素的K, L, M系标识谱的仪器灵敏度^[8]。

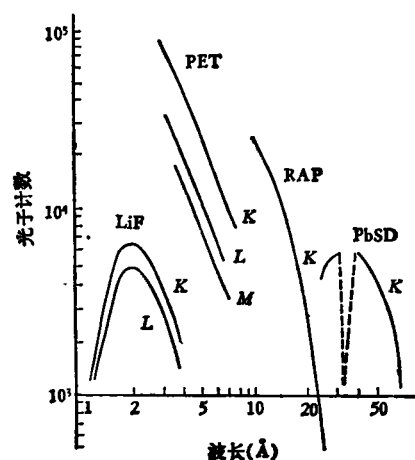


图6 电子探针-X光光谱仪在给定实验条件下得到的各元素不同波长标识谱的仪器灵敏度

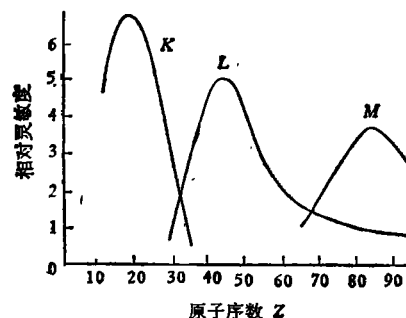


图7 扫描电镜-X光能谱仪在给定实验条件下得到的仪器灵敏度

3. 无标样法

由于X光能谱仪对不同能量X光的探测效率有比较准确的计算公式,目前已发展出无标样定量分析方法。

Russ等^[9]在EDAX能谱仪上发展的无标样定量分析方法以理论计算的标样X光强度因子代替测量的标样X光强度。理论计算得出的X光强度因子 P_b 是

$$P_b = FRQ\omega LT/A_i$$

这里的 Q/A_i 是*i*原子的电离截面沿入射电子路程的积分(见有标样法),是入射电子引起的空穴数, ωL 是标识谱(如 $K_\alpha, L_\alpha, M_\alpha$)的产率, F, R 是吸收修正和背散射修正因子, T 是探测效率,可用下式计算:

$$T = \exp(-1.82z_1\mu_{Be} - 2.33z_2\mu_{Si} - 19.3z_3\mu_{Au}).$$

这里 z_1, z_2, z_3 分别是锂漂移硅探测器的铍窗、Si 失效层, 形成欧姆接触的金层厚度, 厚度前的数字是它们的密度, μ 是它们对入射 X 光的质量吸收系数。

测定试样的标识谱强度后经和 Pb 相比, 得到强度比 k_i , 再经 ZAF 修正得到 C_i 。

我们提出的无标样法利用经简化并修正的电子散射的“完全扩散”模型, 直接计算出试样中各元素的成分和标识 X 光强度的定量关系。测出试样中各元素的 X 光强度后利用这样的定量公式经迭代计算得到各元素的成分。我们的定量分析结果总的来说比 Russ 等的结果有所改进, 计算也更为简便, 有兴趣的读者可参阅文献[10]。

五、分析电镜中薄试样的 X 光定量分析

分析电镜是一种能同时进行微区形貌、结构和成分分析的电镜。分析电镜有两类: 一类是在透射电镜基础上发展起来的扫描透射电镜; 另一类是在扫描电镜基础上发展起来的场发射枪透射扫描电镜。分析电镜由于试样室周围空间有限或束流低, 一般用 X 光能谱仪进行薄试样的成分分析, 其突出的优点是如前所述空间分辨率有很大改进。

薄试样的定量分析也可以利用厚的纯标样法进行, 这样做的麻烦是要多次装入厚标样进行测量, 还要在厚与薄之间进行修正计算。目前用得较多的方法是以下的两种。

1. 元素间强度比值法

此法的理论依据是薄试样中 i 元素的标识谱强度 I_i 是

$$I_i \propto \left(\frac{C_i \rho N_A}{A_i} \right) Q_i \omega_i L_i T_i,$$

这里的 Q_i 和 i 元素的电离截面成正比。由于试样薄, 可以忽略透射电子在试样中的能量衰减, Q_i 可以直接写成

$$Q_i = \ln \left(\frac{E_0}{E_j} \right) / E_0 E_j,$$

这里 E_j 是 i 原子 j 电子的临界激发能。试样

中 A, B 两元素的标识谱强度比

$$I_A/I_B = \frac{C_A(Q\omega LT/A)_A}{C_B(Q\omega LT/A)_B}$$

(此式适用于同一系; 不同系标识谱如 K, L 谱线之间上式右边还需乘上一个适当的比例系数)。定义

$$k_{AB} = \frac{(Q\omega LT/A)_B}{(Q\omega LT/A)_A},$$

得到

$$C_A/C_B = k_{AB} I_A/I_B.$$

首先测定已知成分合金试样中不同的 X 元素相对 Si (也可用其他元素) 的 k_{XSi} 值^[11], 即

$$k_{XSi} = \frac{C_X}{I_X} / \frac{C_{Si}}{I_{Si}}.$$

由此显然可得

$$k_{AB} = k_{ASi}/k_{BSi}.$$

然后在同样实验条件下测量未知试样中 A, B 元素的 I_A/I_B , 即可利用此 k_{AB} 值得出 C_A/C_B 。此法的准确度较高, 束流的波动影响不大(因测量的是同一试样中两元素的强度比), 缺点是需要已知成分而且微观上是均匀的许多合金试样。

2. 无标样法

显然, k_{AB} 可以用理论和经验公式计算出来, 利用计算的 k_{AB} 进行定量分析就是无标样法。图 8 是实验测定的 k_{XSi} 值和理论计算值的比较^[12], 由图可见, 对 Si 以上元素的 X 光强度比值理论和实验符合得很好, 对 Si 以下的元素, 原子序数愈小, 偏差愈大。对这些轻元素, 还需要改进计算公式。另外, 不同系的强度比值的实验工作和计算公式也待进行。

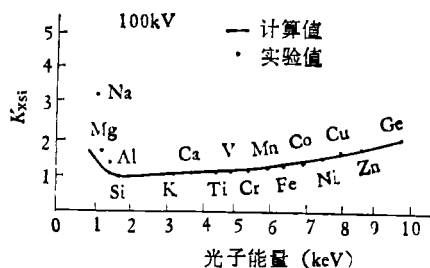


图 8 不同元素和硅的标识谱强度比值的实验值和理论值

3. 薄试样的吸收修正

可以假定电子照射范围内发生的X光分布均匀, 此时考虑X光出射过程中被试样吸收后即可得出^[13]

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{C_A}{C_B} \frac{1}{k_{AB}} \frac{(1 - e^{-\mu_A \rho t \csc \phi}) / \mu_A}{(1 - e^{-\mu_B \rho t \csc \phi}) / \mu_B}$$

$$\equiv \frac{C_A}{C_B} \frac{F_{AB}}{k_{AB}}$$

这里的 μ_A, μ_B 分别是试样的A, B元素标识谱的质量吸收系数, ρt 是试样的质量厚度。图9是MgFeSi₂O₆矿物中Fe, Si间和Mg, Si间的吸收修正因子, 由图可见厚度达0.3 μ m时, 修正达到10%左右。

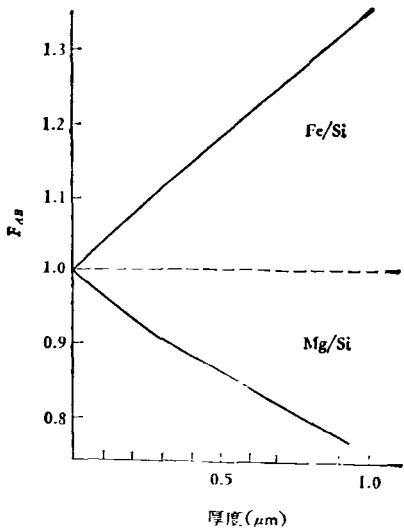


图9 MgFeSi₂O₆中Fe, Si间和Mg, Si间的吸收修正因子

六、俄歇电子能谱定量分析

1. 简单的有标样法和灵敏度因子法

俄歇电子能谱定量分析也可以利用成分相近的合金标样来进行, 但这种标样需特殊制备(如在很高真空中断裂或溅射), 因为要避免标样表面成分偏析。

目前常用的定量分析方法是纯元素标样法、特别是灵敏度因子法(和原试样的X光定量分析中的纯标样法和仪器灵敏度法类似)。未经修正的定量分析方法简单地认为, 合金试样

中单位体积内的*i*原子数*n_i*是

$$n_i \propto I_i / I_i^0$$

这里 I_i, I_i^0 分别是同样实验条件下试样和纯标样的俄歇电流。*i*元素含量 C_i 则由下式给出:

$$C_i = n_i / \sum_j n_j \quad (j \text{ 中包括 } i)$$

如果标样是纯化合物(以二元化合物为例), 则

$$n_i \propto I_i / \left(\frac{m+n}{m} \right) I_i^0$$

这里*m*是化合物中*i*元素的原子数, *n*是另一元素的原子数。

灵敏度因子法事先在同样实验条件下测定*i*元素标样和银标样的俄歇电流的比值^[14], 称为灵敏度因子 S_i , 即

$$S_i = I_i^0 / I_{Ag}^0$$

如*i*元素处在纯化合物标样中, 则

$$S_i = \left(\frac{m+n}{m} \right) I_i^0 / I_{Ag}^0$$

这里*m, n*的意义同前。于是

$$C_i = \frac{I_i / \sum_j \frac{I_j}{S_j}}{S_i} \quad (j \text{ 中包括 } i)$$

和上面纯元素标样 C_i 式子相比, 仅以 S_i 代替了实际每次测量的 I_i^0 。

图10给出了入射电子能量为3, 5, 10keV时各元素的灵敏度因子的例子。不同的仪器, 不同的实验条件均需另行测定。

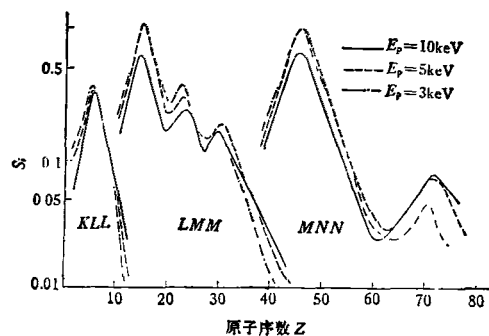


图10 入射电子能量为3, 5, 10 keV时各元素的灵敏度因子

纯标样法和灵敏度因子法采用上述不加修正的办法在元素原子序数相近、化学状态相近时误差较小, 一般情形下误差可达30%, 个别

情形下误差可达一倍。

2. 基体效应修正法

为了减小上述简单方法的误差, 必须类似电子探针的 ZAF 修正那样进行基体效应修正。

俄歇电流分为入射电子引起的部分和背散射电子引起的部分, 分别以 I_1 和 I_2 表示。

如入射电子与试样表面法线夹角为 α , 则

$$I_1 = I_p \sec \alpha \cdot n_i \omega_{i,xyz} \sigma_{ix}(E_0) \times \int_0^\infty \exp[-z/\lambda(E_i) \sin \phi] dz \\ = I_p \sec \alpha \cdot n_i \cdot \omega_{i,xyz} \sigma_{ix}(E_0) \lambda(E_i) \sin \phi.$$

这里 I_p 是入射束流, n_i 是 i 原子数密度, $\sigma_{ix}(E_0)$ 是入射电子使 i 原子 X 壳层电子电离的截面, $\omega_{i,xyz}$ 是 i 原子 xyz 俄歇电子产率, $\lambda(E_i)$ 是能量为 E_i 的俄歇电子的非弹性散射自由程, ϕ 是俄歇电子出射方向和试样表面的夹角。

假设背散射电子全部以一个平均的逃逸角 $\bar{\theta}$ (背射方向和表面法线夹角) 出射, 则

$$I_2 = \sec \bar{\theta} n_i \omega_{i,xyz} \lambda(E_i) \sin \phi \times \int_{E_x}^{E_0} I_p \left(\frac{d\eta}{dE} \right)_\alpha \sigma_{ix}(E) dE,$$

这里的 $(d\eta/dE)_\alpha$ 是试样倾斜 α 时能量在 E , $E + dE$ 间单位能量间隔的背散射电子系数。

总的俄歇电流是^[15]

$$I_{i,xyz} = I_1 + I_2 = I_p \sec \alpha \cdot n_i \omega_{i,xyz} \sigma_{ix}(E_0) \lambda(E_i) \sin \phi \cdot R_i, \\ R_i = 1 + \frac{\sec \bar{\theta}}{\sin \alpha \cdot \sigma_{ix}(E_0)} \times \int_{E_x}^{E_0} \left(\frac{d\eta}{dE} \right)_\alpha \sigma_{ix}(E) dE.$$

这里的 R_i 称作背散射(增强)因子。

在同样实验条件下试样和纯标样的俄歇电流之比为

$$\frac{I_{i,xyz}}{I'_{i,xyz}} = \frac{n_i \lambda(E_i) R_i}{n'_i \lambda'(E_i) R'_i}.$$

由此可见, 测得上述俄歇电流比值后, 还需知道标样的原子数密度(这点容易办到)、标样和试样的自由程和背散射因子。方能得到 n_i 。

非弹性散射自由程的值可由第二节的经验公式得出。

背散射因子的值可以从以下的简单经验式子^[16]得出:

$$R = 1 + 2.8(1 - 0.9/U_0)\eta,$$

这里 $U_0 = E_0/E_x$, η 是背散射系数。更好的公式有 G. Love^[17] 的解析式和志水隆一用 Monte-Carlo 方法仔细计算出来的 R 随原子序数 Z 而变化的曲线^[15]。

有了这些值后, 就可从实验的试样、标样俄歇电流比值或试样俄歇电流、灵敏度因子比值求出 n_i , 进而由 $n_i/\sum n_j$ 得到 C_i 。

参 考 文 献

- [1] C. C. Chang, *Characterization of Solid Surface*, eds. P. F. Kane and G. B. Larrabee, Plenum Press, (1974), 509.
- [2] M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis*, **1** (1979), 2.
- [3] J. I. Goldstein et al., *SEM/1977*, ed. O. Johari, IITRI, Chicago, I, (1977), 315.
- [4] M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis*, **1** (1979), 86.
- [5] D. C. Joy and D. M. Maher, *SEM/1977*, ed. O. Johari, IITRI, III, (1977), 325.
- [6] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, (1975).
- [7] 崔乃俊, *物理*, **7** (1978), 149.
- [8] R. G. Hurley et al., *XES*, **1** (1978), 70.
- [9] J. C. Russ, *EDAX EDITor*, **5-2** (1975), 1; **8-2** (1978), 1.
- [10] 张人信、吴自勤, *物理学报*, **31-10**(1982), 1395.
- [11] G. W. Lorimer et al., *Quantitative Analysis with High Spatial Resolution*, Metals Society London, (1981).
- [12] P. E. Champness et al., *Ultramicroscopy*, **8** (1982), 121.
- [13] G. W. Lorimer et al., *Developments in Electron Microscopy and Analysis*, ed. D. C. Misell, Institute of Physics, London, (1977).
- [14] L. E. Davis et al., *Handbook of Auger Electroscopy*, 2nd ed., (1976).
- [15] R. Shimizu and S. Ichimura, *Quantitative Analysis by Auger electron Spectroscopy*, The Toyota Foundation, (1981).
- [16] W. Reuter, in *Proc. 6th Intern. Conf. on X-Ray Optics and Microanalysis*, eds. G. Shinoda et al., (Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1972) p. 121.
- [17] G. Love et al., *J. Phys. D.* **11**(1978), 23.