

# 电子探针定量分析进展

徐乐英

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

电子探针是一种能较准确定量的微区域成分分析手段。因此,定量分析方法的研究一直是电子探针学术界的主要研究课题。该文概述了60年代至今的各种定量修正方法,着重对深度分布函数 $\varphi(\rho z)$ 的研究进展作了介绍。目前的研究重点是超轻元素及特殊几何条件试样的定量分析方法。已取得一定进展,也有一些问题需要解决。

电子探针在1949年Castaing第一次介绍给人们时,就是作为一种可进行微米级区域的成分分析手段。几十年来,在仪器结构、测量方法及定量计算诸方面均有很大发展。扫描技术的引入,大大扩展了仪器功能,不仅可以获得元素分布图像,而且可用来选择分析区域。因为这种图像的放大倍数高,分辨本领好,使选区更加准确。计算机用于联机自动控制及数据处理,则使分析准确性大为提高。

分光晶体的研究与发展,逐步扩展了分析元素的范围,提高了分析灵敏度。人工皂膜晶体用于分光,使原子序数10以下元素的分析成为可能。近年来,制膜技术的发展,可获得厚度均匀的各种层状材料。多层膜用作分光晶体,可根据所检测的元素来选择不同组合的多层膜,以获得较高的计数率或峰背比,并可有效地抑制高次衍射的干扰,在软X射线的分析中具有明显的优点。例如:用Ni/C或V/C多层膜测量B和C时,其波长分辨率优于皂膜晶体;用W/Si或Mo/Si多层膜可提高N和O的检测灵敏度,O的检测极限可达0.02wt%<sup>[1]</sup>。

随着科学技术的发展,出现了各种各样的微分析方法,它们各具特色,各有所长,在不同领域发挥着重要作用。电子探针则是以成分分析见长,其分析准确性居各种微分析方法之首。鉴于电子探针主要是作为一种定量分析的手段,定量分析方法一直是电子探针学术界的主

要研究领域。因此,本文拟着重介绍定量分析方法的进展。

众所周知,一种成分分析方法若要称得上定量分析,就应该得到所测信息与成分之间的准确函数关系。在电子探针分析中,检测的是特征X射线的强度。定量计算的过程是要把未知试样上测得的X射线强度与已知成分的标样上测得的X射线强度的比值(简称强度比 $K$ )转换成化学浓度。在此转换过程中,需要考虑下面两个物理过程:

(1)电子与物质的交互作用及特征X射线的产生。试样中原子对入射电子的弹性散射,使电子的运动方向发生变化,其中变化较大的可以从背面飞出,成为背散射电子。非弹性散射的结果使电子损失能量。其中一部分用于使原子的内壳层电子离化,其回复过程产生特征X射线,这就是电子探针所要检测的信息。

(2)特征X射线从产生地点出射至试样表面过程中被吸收而衰减并伴随产生的二次激发效应。

定量修正就是由这两个物理过程导出实测强度比与真实化学浓度之间的关系。推导过程中发现,第一个物理过程主要与试样的原子序数有关,故称为原子序数效应。第二个物理过程包括试样原子对X射线的吸收和荧光激发,分别称为吸收效应和荧光效应。

## 一、在电子探针分析的若干修正计算方法

### 1. 经验修正系数法

在电子探针发展的早期,计算机应用还不太普及,为计算方便,曾提出过许多经验修正方法.其中使用较多、影响较大的有 $\alpha$ 因子法, Birks的经验修正法,以及由 $\alpha$ 因子法发展而来的B-A法. B-A法在氧化物及矿物分析中至今仍应用,其优点是不需测定超轻元素氧.

### 2. ZAF修正算法

这个方法是人为地把原子序数修正(Z)、吸收修正(A)、和荧光修正(F)三者分开,获得各自的计算公式.分别计算出修正因子,三者的乘积即为总的修正系数.

原子序数修正用来修正实际发射的X射线强度与只根据元素含量推算出来的X射线强度之间的偏离量.此项修正中包括两项物理过程,即试样原子对入射电子的背散射(R),及电子在试样中运动过程中的能损(或称被阻止),用阻止本领(S)表示.某个被测试样与纯元素标样的原生X射线强度比可表示为

$$\frac{I_{sp}}{I_{st}} = C \frac{R_{sp}}{R_{st}} \frac{\int_{E_K}^{E_0} Q/S_{sp} dE}{\int_{E_K}^{E_0} Q/S_{st} dE}, \quad (1)$$

式中脚标“sp”和“st”分别表示试样和标样,  $I$  为X射线强度,  $R$  为背散射因子,  $Q$  为离化截面,  $S = -\frac{dE}{d\rho z}$  为阻止本领.如果把  $S$  当作不随电子能量变化的常量,则(1)式可写作

$$\frac{I_{sp}}{I_{st}} = C \frac{R_{sp}}{R_{st}} \frac{S_{st}}{S_{sp}}. \quad (2)$$

吸收修正通常是三项修正中修正量最大的,因此也最受重视.在特征X射线从其生成地点出射至试样表面的过程中,其强度因光电吸收而衰减.其衰减程度决定于X射线在试样中所经历的行程及试样中的元素对此辐射的质量吸收系数.为确定行程,必须知道X射线在试样中的分布,即X射线的深度分布函数

$\varphi(\rho z)$ .

对一块半无限厚的试样,其原生X射线强度可表示为

$$I = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d\rho z. \quad (3)$$

经过吸收后,出射至试样表面的强度则为

$$I' = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\frac{\mu}{\rho} \csc\varphi \cdot \rho z) d\rho z, \quad (4)$$

式中  $\mu/\rho$  为质量吸收系数,  $\varphi$  为X射线的出射角.

由(4)式可知,为获得正确的吸收修正,应该有可靠的吸收系数数据和与实际相符的深度分布函数表达式.第三个参数出射角  $\varphi$  是仪器固有参数,对试样和标样都是相同的.

第三项修正荧光效应的推导比较复杂,既要考虑一次辐射的分布函数和被吸收及激发过程,还要考虑荧光辐射的分布和被吸收.然而,因为此项修正量一般都很小,计算中引入的近似所带来的不准确性不会给最后结果引入太大的误差,所以推导过程进行若干简化. Reed 在作了许多假设和简化后得到的修正公式是普遍应用的,修正效果能满足一般要求.

通常采用的ZAF法,是Duncumb和Reed<sup>[2]</sup>的原子序数修正,Philibert<sup>[3]</sup>的吸收修正和Reed<sup>[4]</sup>的荧光修正三部分相组合,对原子序数大于10的元素,其修正效果不错.

### 3. 将原子序数修正与吸收修正结合起来的修正方法

这种处理方法有Brown<sup>[5]</sup>等提出的高斯分布函数法即 $\varphi(\rho z)$ 法和Pouchou<sup>[6]</sup>等的PAP法.这两种方法是把深度分布函数用适当的形式表示出来,用(4)式所示的形式进行积分.因为积分限可根据需要选择,所以不仅可作半无限厚试样的分析,还可用于薄膜及层状试样的分析.

### 4. Monte-Carlo法

选择适当的电子散射与减速模型,用Monte-Carlo统计方法计算出X射线的深度分布函数,也可将原子序数修正和吸收修正合起

来进行计算。这种方法的准确性取决于所选择模型的合理性和计算电子轨迹数的多少。通常要计算几千个电子轨迹,计算工作量很大,还不宜用于常规分析。

## 二、定量修正研究的进展

### 1. 原子序数修正中的两个因子 $R$ 和 $S$

背散射因子  $R$  表示入射电子中有一部分经大角度散射,在其能量还足以激发所分析的特征 X 射线时,就从反向飞离试样表面,从而引起的 X 射线强度损失。它是试样原子序数、入射电子能量及所测辐射的临界激发能量的函数,还与入射电子和试样表面的夹角有关。过去一直使用 Duncumb 的多项式计算  $R$ , Love<sup>[7]</sup> 等用 Monte-Carlo 计算拟合了一个解析表达式。用这两种公式计算得到的修正结果与实验符合甚好。

质量阻止本领表示电子能量随行程的衰减,可用 Bethe 的能损公式表示:

$$S = 7.85 \times 10^4 \frac{Z}{AE} \ln \frac{1.166E}{J}, \quad (5)$$

其中一个最重要的参量是平均离化势  $J$ ,它代表电子与原子交互作用时,可能产生的各种离化过程中所消耗能量的平均值。早期使用的公式只与原子序数有关,有几个表示式,适用于不同的原子序数范围。实际情况是,大多数非弹性交互作用与原子的外层电子有关。所以严格地说, $J$  值应与原子的化合状态有关。此外,在分析重基体中的轻元素时,还应考虑随电子能量的变化。因为当电子能量降至低于重元素某些壳层的临界激发能以下时,这些壳层上的电子对入射电子不再起阻止作用。由此, Schreiber<sup>[8]</sup> 提出了下列  $J$  的表示式

$$\log J = \frac{Z \log J_{\text{cal}} - \sum Z_n \log E_{c,n}}{Z - \sum Z_n}, \quad (6)$$

式中  $J_{\text{cal}}$  为用 Rüste 公式计算的  $J$  值,  $Z_n$  为不参与阻止作用的壳层的电子数,  $E_{c,n}$  为该壳层的临界激发能。

经原子序数修正后得到的是原生 X 射线物理

在其生成地点的强度,这个强度值是无法测得的。实验测量的强度是经过试样的吸收,并加入了可能的二次荧光辐射的总强度值。因此不能单独评价原子序数修正的优劣。必须与吸收修正结合起来考虑。

### 2. 关于深度分布函数的研究

早在 1953 年, Castaing 就用实验方法测定了深度分布函数。实验测定有三种方法:即示踪法(夹心样品法)、楔形试样法和改变出射角法。已测定的有  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\text{AlK}_\alpha$ ,  $\text{TiK}_\alpha$ ,  $\text{NiK}_\alpha$ ,  $\text{AgL}_\alpha$ ,  $\text{AuL}_\alpha$  及  $\text{PbL}_\alpha$  等。近年来,又有人测定了  $\text{CK}_\alpha$  的  $\varphi(\rho z)$ 。深度分布函数不仅因元素而异,还与加速电压有关。因此,想用实验方法获得所需的分布函数是不可能的。鉴于这一函数对定量修正的重要性,有必要根据电子与物质的交互作用,推导出它的数学表达式。然而,对电子与物质交互作用的知识还不足以准确导出此表达式。幸而有一定的实验数据,更重要的是发现实测的  $\varphi(\rho z)$  曲线都有相似的形状,在此基础上可用数学拟合方法获得表达式。这样获得的普适表达式,可用于各种测量条件及各种元素。下面介绍迄今有关此函数的表达式:

#### (1) Philibert 的解析表达式

他引入了几条假定,再根据电子数的衰减定律及电子散射规律得到了一个容易计算的解析表达式:

$$\varphi(\rho z) = 4 \exp(-\sigma \rho z) - [4 - \varphi(0)] \cdot \exp\left[-\sigma \left(\frac{1+h}{h}\right) \rho z\right], \quad (7)$$

式中  $\sigma$  为考虑电子衰减的 Lenard 系数,它与电子能量及临界激发能有关,  $h$  是一个与激发体积有关的参量,  $\varphi(0)$  为  $\varphi(\rho z)$  的表面值,根据电子的背散射及能量分布得到若干表示式。这是 ZAF 修正中常用的分布函数表示式。

#### (2) 用几何图形来表示 $\varphi(\rho z)$

(a) Bishop<sup>[9]</sup> 的矩形模型: 他用 Philibert 公式来定义一个平均激发深度  $\bar{\rho z}$

$$\bar{\rho z} = \frac{1 + 2h}{(1 + h)\sigma}. \quad (8)$$

假设在  $2\bar{\rho z}$  以下,  $\varphi(\rho z)$  为一定值, 超过此深度则为 0, 即用一矩形来表示深度分布函数.

以后, Love 等用 Monte-Carlo 法计算得到了一个新的  $\bar{\rho z}$  的表示式. 公式比较复杂, 我们曾分别用两个公式进行过计算, 结果相近.

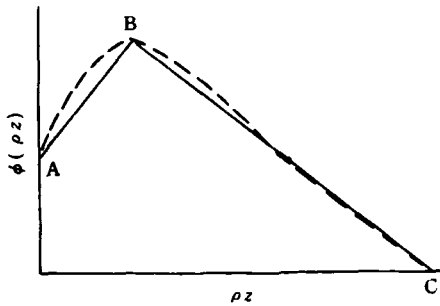


图 1 深度分布函数  $\varphi(\rho z)$  的四边形模型  
A(0,  $\varphi(0)$ ), B( $\rho z_m, \varphi(\rho z_m)$ ), C( $\rho z_n, 0$ )

(b) Love 和 Scott<sup>[10]</sup> 的四边形模型: 他们认为用图形来表示深度分布函数的想法可取, 但矩形与实际情况相差太远, 建议用一个四边形来代替(见图 1). 用四边形四个顶点的坐标位置可计算其面积. 其中 C 点的坐标接近 X 射线的最大发生深度, 这个值不易确定, 用平均激发深度  $\bar{\rho z}$  来表示. 于是深度分布函数就由四个参量确定, 即  $\varphi(0)$ ,  $\varphi(\rho z_m)$ ,  $\rho z_m$  和  $\bar{\rho z}$ . 其中  $\bar{\rho z}$  对最后的计算准确性影响最大, 可用 Monte-Carlo 计算给出其表示式.

吴自勤<sup>[11]</sup> 又对此作了改进, 他们利用完全漫散模型, 用漫散深度作为  $\varphi(\rho z)$  最大值处的深度值  $\rho z_m$ , 使其物理意义更加明确. 已用于直接无标定量分析.

(3) 用曲线模拟得到一个普适的  $\varphi(\rho z)$  表达式

根据实验测定及 Monte-Carlo 法计算得到的  $\varphi(\rho z)$  曲线都有相似的形状. 用  $\text{Log}\varphi(\rho z)$  对  $\rho z^2$  作图得到的都是直线, 仅在表面部分略有偏离. 这意味着可以用一通用的形式来表示这一函数. Wiffry 首先提出用一个峰值位置偏离坐标原点的高斯分布函数来描述  $\varphi(\rho z)$ . Brown<sup>[2]</sup> 等则用一瞬变函数对表面部分作一修正, 得到如下表达式:

$$\varphi(\rho z) = \gamma \left[ 1 - \frac{\gamma - \varphi(0)}{\gamma} \exp(-\beta \rho z) \right] \cdot [\exp(-\alpha^2 \rho z^2)], \quad (9)$$

式中四个参量  $\gamma$ ,  $\varphi(0)$ ,  $\alpha$  和  $\beta$  的正确表示将决定此方法的准确性.  $\gamma$  表示高斯函数的最大值,  $\varphi(0)$  为其表面值,  $\alpha$  为高斯曲线的衰减因子,  $\beta$  是考虑表面部分的参量, 它表示电子束由准直束逐步发散的影响.

这些年来, 或从实验曲线, 或从 Monte-Carlo 计算, 为这四个参量给出了各种表示式. 其中 Bastin<sup>[12]</sup> 的较受重视, 用于超轻元素分析效果较好. 其主要特点是将  $\gamma$  的表示式分成两个能量区域给出, 表达式如下:

$$\alpha = \frac{2.14 \cdot 10^5 \cdot Z^{1.16} \cdot \ln(1.166 E_0/J)}{E_0^{1.25} A (U-1)^{0.5}} \left[ \frac{\ln(1.166 E_0/J)}{E_c} \right]^{0.5}, \quad (10)$$

$$\beta = \frac{Z^{1.65}}{A} \alpha, \quad (11)$$

$$\gamma = 0.98 \exp(0.001 Z) \gamma_0, \quad (12)$$

$$\gamma_0 = 1 + (U-1) / [0.3384 + 0.4742(U-1)] \quad (U \leq 3),$$

$$\gamma_0 = \frac{5\pi(U+1)}{U \ln(U+1)} [\ln(U+1) - 5 + 5(U+1)^{-0.2}] \quad (U > 3), \quad (13)$$

$$\varphi(0) = 1 + \bar{\eta} \left( \frac{U \ln U}{U-1} \right), \quad (14)$$

式中  $U = \frac{E_0}{E_c}$ ,  $\bar{\eta}$  为背散射系数.

从实测的  $\varphi(\rho z)$  出发, 还有一些其他的拟合公式. 早期 Yakowitz 把曲线分成两部分(见图 2):

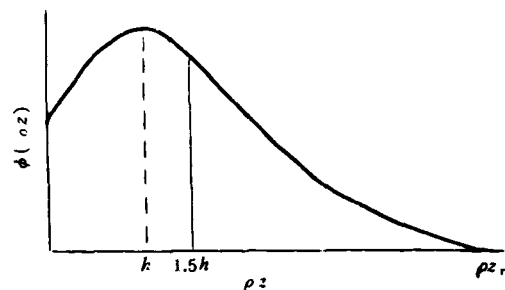


图 2 Yakowitz 对  $\varphi(\rho z)$  处理的示意图  
在  $0 \leq \rho z \leq 1.5h$  范围, 用一抛物线描述

$$\varphi(\rho z) = h^{-2}(\rho z - h)^2[\varphi(0) - h] + h; \quad (15)$$

在  $\rho z > 1.5h$  范围,用一指数函数描述

$$\varphi(\rho z) = 0.25[\varphi(0) + 3h]\exp\left[\frac{3h\sec\theta}{\rho z_r - 1.5h}\right] \cdot \exp\left[-\frac{2\rho z\sec\theta}{\rho z_r - 1.5h}\right]. \quad (16)$$

近来,Pouchou<sup>[6]</sup>等将曲线分作两个抛物线(见图3).

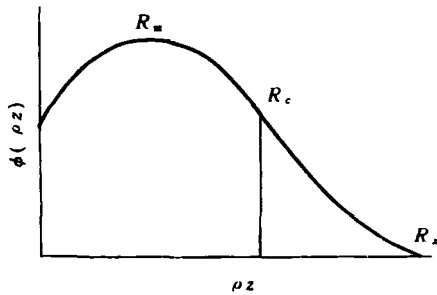


图3  $\varphi(\rho z)$ 的PAP模型

在

$$\rho z = 0 \rightarrow R_c$$

$$\varphi_1(\rho z) = A_1(\rho z - R_m)^2 + B_1, \quad (17)$$

$$\rho z = R_c \rightarrow R_x$$

$$\varphi_2(\rho z) = A_2(\rho z - R_x)^2. \quad (18)$$

在交界处点  $R_c$  处,  $\varphi_1 = \varphi_2$ ,  $\frac{d\varphi_1}{d\rho z} = \frac{d\varphi_2}{d\rho z}$ , 由这两个等式可以求出  $R_c$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  和  $B_1$  的表示式. 这个方法已由 CAMECA 公司编成修正程序,称为 PAP 程序. 它也可用于层状试样的分析,对超轻元素分析的效果较好.

上述各种定量修正方法在半无限厚及垂直入射条件下,在分析原子序数 10 以上的元素时,其准确性均能满足要求. 无疑,新方法如 Bastin 改进的高斯函数法,PAP 法及 Love 等的四边形模型均比传统的 ZAF 法有一定改进,其均方根误差为 2—3%,ZAF 法约为 5%.

目前还有两方面的问题没有完全解决:一是特殊几何条件试样(如薄膜和小颗粒)的分析;二是超轻元素( $Z < 10$ )的分析. 近期的许多工作是针对这两方面的.

对前者,Pouchou<sup>[13]</sup>等考虑了背散射及  $\varphi(\rho z)$  形状与半无限厚试样的差别,导出了一个物理

可用于薄膜及层状试样分析的公式,法国 CAMECA 公司已有软件.

至于第二方面,由于超轻元素特征辐射本身的特点,在测量和修正计算方面都有一定困难. 最重要的是化学键对谱线形状和位置的影响,以及质量吸收系数的不准确.

由于超轻元素的软 X 射线的波长及形状均因化合状态不同而改变,不能由峰值强度比来计算浓度. 积分测量在实验上有一定困难. 这方面 Bastin<sup>[12,14]</sup>做了比较系统的工作.

对波长大于 15 Å 的辐射,质量吸收系数测量难度较大,现有数据不全,可靠性也差. 许多数据<sup>[12,14,15]</sup>是用电子探针测量标准化合物反算获得的,其中包含了修正模型可能带入的误差. 所以需要其他方法进一步测定吸收系数.

由于上述测量上的困难和修正中参数的不准确,对定量修正模型优劣的判断也难以正确. 所以,对超轻元素的分析,无论是测量还是修正计算,都还没有一个普遍适用的方法. 在这种情况下,研制合适的标准样品,则是解决超轻元素定量分析的一个补充办法.

- [1] T. C. Huang et al., *X-ray spect.*, **18** (1989), 53.
- [2] P. Duncumb and S. J. B. Reed Quantitative Electron Probe Microanalysis, NBS Spec. Publ., **298** (1968), 133.
- [3] J. Philibert, *X-ray optics and Microanalysis*, New York, Academic Press, (1963), 379.
- [4] S. J. B. Reed, *Brit. J. Appl. Phys.*, No. 16 (1965), 913.
- [5] J. D. Brown and R. H. Packwood, *X-ray spect.*, **10** (1981), 138.
- [6] J. L. Pouchou and F. Pichoir, *X-ray Optics and Microanalysis*, Univ. Western Ontario Press, (1987), 247.
- [7] G. Love et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **10** (1977), 7.
- [8] T. P. Schreiber and R. A. Waldo, *X-ray Optics and Microanalysis*, Univ. Western Ontario Press, (1987), 265.
- [9] H. E. Bishop, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **7** (1974), 2009.
- [10] G. Love et al., *X-ray Optics and Microanalysis*, de Physique (France) Press, (1984), C21.

- [11] 吴自勤等,物理学报,33(1984),419.
- [12] G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers, *J. Microsc. Spectr. Electron.*, 11 (1986), 215.
- [13] J. L. Pouchou et al., *X-ray Optics and Microanalysis*, Academy of Mining and Metallurgy Printing House (Poland), (1990), 52.
- [14] G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers, *Scanning*, 13 (1991), 325.
- [15] Xu Leying et al., *X-ray Optics and Microanalysis*, Academy of Mining and Metallurgy Printing House (Poland), (1990), 67.

## 相位测量技术的新进展及其应用<sup>1)</sup>

金观昌

(清华大学工程力学系,北京 100084)

叙述近两年来相位测量技术的新进展. 讨论了普遍采用的相移法的新算法及实现相移的多种方法, 包括液晶、光纤、电光调制等新技术. 文章还介绍了一些快速、简便的单条纹图处理的新途径以及误差分析的概况. 最后列举了作者近年来把相位技术应用于计算机辅助光学测量——变形、应力分析、无损检测以及三维形状测量中的结果.

### Abstract

Some of new the progress of phase-measuring techniques in nowadays are described. The phase-shifting algorithm, apparatuses (including liquid crystal cell, optic fiber), and electro-optic modulation techniques are introduced. Some fast but simple algorithm using single fringe pattern and error analysis are presented. Results of computeraided optic metrology employing the phase technique obtained by the author for determining deformation, stress analysis, and for nondestructive testing and 3D profilometry are illustrated in this paper.

相位测量技术是近十年来发展起来的一种用于光学干涉计量、计算机辅助光学测量中的重要技术. 相位测量技术的引入使以干涉条纹作为测量结果的光学干涉计量由原来计数条纹的级数发展成为计数条纹的相位(即1条纹=360°相位)从而使测量精度大大提高. 由于计算机图象系统的使用和相位技术的结合而使测量完全自动化,即由原来读条纹图而进展为计算机直接输出最后的结果(如所测量物体各处的位移、应变值、力的大小,物体的高度、粗糙度、以及缺陷的尺寸、深度等). 因而大大提高了使用性能和效率. 由于以上两大优点,相位技术得到了迅速的发展和应用. 1990年国际光

学工程学会(SPIE)年会把相位测量首次列为会议报告的专题,而在1991年年会上也列为会议报告专题,由此可见相位测量技术已成为光学干涉计量术一个不可缺少的部分,也已成为计算机辅助光学测量的一个重要内容. 在1989年第六届全国实验力学学术会议上,作者发表的文章“相位测量技术及其应用于光测力学”<sup>[1]</sup>已经对有关的技术原理及应用作了阐述. 本文将作为其续篇并着重于实现相位测量的方法、精度分析和新的应用方面.

1)国家自然科学基金资助项目.