

# 同步辐射 X 荧光分析中的 逃逸峰的测量和计算

康士秀<sup>1</sup> 孙霞<sup>1</sup> 姚琨<sup>1</sup> 吴自勤<sup>1</sup>

黄宇营<sup>2</sup> 巨新<sup>2</sup> 冼鼎昌<sup>2</sup>

1(中国科学技术大学天文与应用物理系 合肥 230026)

2(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘要** Si(Li)探测器引起的同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)谱中的逃逸峰, 严重干扰利用 XRF 谱进行的定性和定量分析. 对实验中的逃逸峰进行了鉴别. 测定了 14 个样品的从 K  $K_{\alpha}$ 到 As  $K_{\alpha}$ 12 个元素的标识谱的逃逸峰的强度和峰位. 比较了逃逸峰与最近主峰能量差的实验值和标准值, 一般误差小于 10%. 用简化的 X 射线激发的 Si  $K_{\alpha}$ 分布出射模型, 计算元素逃逸峰强和其主峰强的比值, 发现随原子序数增加, 实验和理论比值都从约 1%下降到 0.1%左右.

**关键词** 同步辐射 X 射线荧光 Si(Li)探测器 逃逸峰

## 1 引言

同步辐射 X 射线荧光(SR-XRF)分析在材料、生物、医学和环境监测等领域正在得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>, 但在使用 Si(Li)探测器的 XRF 的能谱中, 逃逸峰问题往往直接影响对元素的正确识别和对元素峰面积的确定.

逃逸峰是 Si(Li)器件探测 X 射线光子能量过程中出现的现象. X 射线进入 Si(Li)后被 Si 原子 K 电子吸收的概率达到 90%以上. 随后的弛豫过程可以发射 Si 的  $K_{\alpha}$ 光子, 如  $K_{\alpha}$ 光子逃离 Si(Li)器件, 原来进入的 X 光子能量就损失掉 1740eV(Si  $K_{\alpha}$ 光子能量), 使在低于主峰能量 1740eV 处出现逃逸峰. 逃逸峰严重干扰 X 射线谱的定性和定量分析. 这个现象虽早已被人们认识<sup>[6,7]</sup>, 但在一些著名的解谱软件, 如 AXIL 软件, 就没有包括逃逸峰的扣除.

X 射线荧光谱, 特别是 SR-XRF 谱, 由于背底低, 可以比电子束激发的高背底 X 射线谱更容易测定逃逸峰的峰强度. 这些逃逸峰常被误判为某些样品中不存在的元素. 在实验上得出或计算出逃逸峰和主峰的比值后, 可以用于扣除 X 射线荧光谱中的逃逸峰和修正主峰的强度.

## 2 实验方法

XRF 实验在北京同步辐射装置荧光实验站进行. 束流能量为 2.2GeV, 流强为 100—60mA. X 射线能量范围约为 3.5—22.9keV. 入射 X 射线通过  $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$  可调狭缝. 狭缝距样品约 100cm. 能量分辨率为 165eV(Mn  $K_{\alpha}$ 处)的 Si(Li)探测器放置在离样品 3—10cm 处, 用于检测样品的 XRF 谱. 探测方向和同步辐射入射方向成  $90^{\circ}$ . XRF 谱由 2048 道脉冲幅度分析器记录. 用光学显微镜校准样品的位置. 对每个样品, X 射线照射有效时间选定为 600s.

选取了 14 个试样用于鉴别和检测逃逸峰, 元素复盖范围从 K 到 As. 由于逃逸峰强仅为主峰强的 0.1%—1%, 比元素主峰弱得多, 因此, 样品中待测的主元素应有很高的含量. 金属试样有 Co, Fe, Ni, Cu 及不锈钢片, 其表面经抛光处理; 试样 GaAs 为单晶; 粉末试样(分析纯)有  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , 和  $\text{ZnO}$ , 试样经粘结压实;  $\text{CoCl}_2$  试样是在 Si 衬底上的  $1\mu\text{m}$  厚薄膜; 以及含有大量 K, Ca 等元素的植物样品, 海蒿子、山慈姑、金鱼藻和苔鲜.

## 3 实验和计算结果

### 3.1 逃逸峰的鉴别和峰位测量

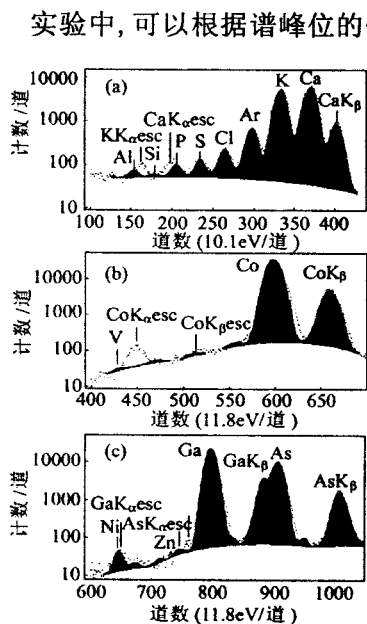


图 1 几种样品的 XRF 谱的 AXIL 拟合结果  
(a)海蒿子; (b) $\text{CoCl}_2$ ; (c)GaAs.

实验中, 可以根据谱峰位的偏离来鉴别逃逸峰. 在植物样品的 SR-XRF 谱中, 见图 1(a), 经 AXIL 软件拟合, 尽管对较强的峰符合得相当好, 但对假定的如 Al, P 等元素, 其峰位相对谱中与其最邻近的实际峰位有一个位移, 并且没有哪种元素的谱峰位与之对应. 这些虚线峰的强度随 K, Ca 强峰的增强而同步地变强, 因此可以判定为 K 和 Ca 的逃逸峰. 还可以根据 X 射线的吸收鉴别低能区的逃逸峰. X 射线荧光谱在空气中测定时, 需经过约 3—10cm 厚的空气的吸收, 这就使得探测器的探测效率在 S  $K_{\alpha}$  以下降至 20% 以下. 由于吸收后峰强减弱严重, 不容易从背底中区分出来, 但逃逸峰常常可以显示出来, 因为进来的主峰能量较高, 从而可以以较大的探测效率进入 Si(Li). 对含已知极大量元素样品的 XRF 谱, 如对 Si 衬底上的  $\text{CoCl}_2$  薄膜样品, 在 V 峰位置附近出现逃逸峰, 见图 1(b), 在不锈钢样品的 XRF 谱中 Ca 峰附近出现 Cr 的逃逸峰, 对 GaAs 样品, Ga 和 As 的逃逸峰出现在 Ni 和 Zn 峰附近, 见图 1(c).

表 1 列出了在一般样品中含量较多的元素逃逸峰和最近主峰能量差的标准值和实验值, 结果清楚地显示, 除个别数据外, 它们符合得很好.

### 3.2 逃逸峰和主峰强度的测量

可以利用常规条件下得到的 X 射线荧光谱测定逃逸峰和主峰强的比值, 以进一步修正元素主峰的强度和判别元素的存在. 谱峰面积(强度)利用 AXIL 软件分析. 为了

提高精度，只对感兴趣区域拟合，但要保证每段中至少要包括逃逸峰及其主峰。在逃逸峰强度较小而难于判读情况下，取元素组成和形态差异较大的多个样品测量的平均值。因为逃逸峰的强度本身很弱，峰背底的计算和扣除对逃逸峰的强度确定是敏感的。表 1 列出了一些元素的主峰和逃逸峰的强度比值(见图 3)的实验值。

表 1 XRF 谱中元素的逃逸峰和最近主峰的能量差和强度比的实验值及计算值

元素	主峰强 $I^A$	逃逸峰强 $I_e^{Si}$	$I_e^{Si}/I^A$ (%) (计算值)	$I_e^{Si}/I^A$ (%) (实验值)	逃逸峰 $E_e/eV$	相近主峰 $E_j/eV$	$(E_e-E_j)/eV$ (计算值)	$(E_e-E_j)/eV$ (实验值)
Ar	--	--	1.065	--	1218	1254(Mg $K_{\alpha}$ )	-36	--
K	231929	2125	0.927	$0.92 \pm 0.06$	1574	1487(Al $K_{\alpha}$ )	87	$85^{1)}$
Ca	474944	3910	0.814	$0.82 \pm 0.02$	1952	2014(P $K_{\alpha}$ )	-62	$-66^{2)}$
Sc	--	--	0.698	--	2351	2308(S $K_{\alpha}$ )	43	--
Ti	828546	4678	0.592	$0.56 \pm 0.07$	2771	2622(Cl $K_{\alpha}$ )	149	$126^{3)}$
V	--	--	0.498	--	3212	3314(K $K_{\alpha}$ )	-98	--
Cr	145898	563	0.415	$0.38 \pm 0.05$	3675	3692(Ca $K_{\alpha}$ )	-17	$-23^{4)}$
Mn	1970836	6677	0.345	$0.34 \pm 0.03$	4159	4091(Sc $K_{\alpha}$ )	68	$56^{5)}$
Fe	541253	1344	0.286	$0.25 \pm 0.03$	4663	4511(Ti $K_{\alpha}$ )	152	$153^{6)}$
Co	726708	1822	0.236	$0.25 \pm 0.04$	5190	4952(V $K_{\alpha}$ )	238	$245^{7)}$
Ni	794323	1464	0.196	$0.18 \pm 0.04$	5738	5899(Mn $K_{\alpha}$ )	-161	$-163^{8)}$
Cu	265517	438	0.162	$0.16 \pm 0.02$	6308	6403(Fe $K_{\alpha}$ )	-95	$-95^{9)}$
Zn	640603	788	0.134	$0.12 \pm 0.02$	6899	6930(Co $K_{\alpha}$ )	-31	$-30^{10)}$
Ga	485661	496	0.112	$0.10 \pm 0.02$	7512	7478(Ni $K_{\alpha}$ )	34	$30^{11)}$
Ge	--	--	0.093	--	8146	8048(Cu $K_{\alpha}$ )	98	--
As	229401	216	0.078	$0.09 \pm 0.02$	8804	8639(Zn $K_{\alpha}$ )	165	$228^{12)}$
Se	--	--	0.066	--	9482	9252(Ga $K_{\alpha}$ )	230	--
Br	--	--	0.055	--	10184	9886(Ge $K_{\alpha}$ )	298	--

<sup>1)</sup>海蒿子, 山慈姑, 金鱼藻和  $KMnO_4$  样品的实验平均值; <sup>2)</sup>海蒿子, 山慈姑, 金鱼藻和南极苔藓样品的实验平均值;

<sup>3)</sup> $TiO_2$ ; <sup>4)</sup>不锈钢; <sup>5)</sup> $KMnO_4$ ; <sup>6)</sup>Fe; <sup>7)</sup>Co 和  $CoCl_2$ ; <sup>8)</sup>Ni; <sup>9)</sup>Cu; <sup>10)</sup> $ZnO$ ; <sup>11,12)</sup>GaAs.

### 3.3 逃逸峰和主峰强度比值的计算

设入射强度为 1, 在 Si 器件深处  $z$  薄层  $dz$ (图 2)得到的入射 A 元素的 X 射线强度

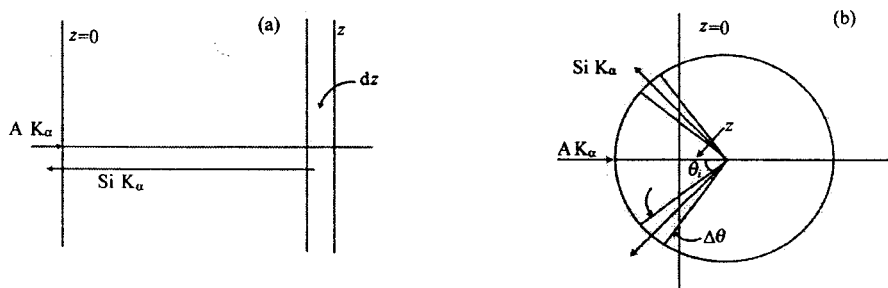


图 2 计算示意图

(a)方法(1); (b)方法(2).

$I(z)^A$  为

$$I(z)^A = \exp(-\mu_{Si}^A \rho_{Si} z) \quad (1)$$

这里的  $\mu_{Si}^A$  是 A 元素特征谱在 Si 中的质量吸收系数<sup>[8]</sup>,  $\rho_{Si}$  是 Si 的密度.

$z$  处 Si 薄层  $dz$  吸收的 X 射线  $dI(z)^A$  为

$$-dI(z)^A = I(z)^A \mu_{Si}^A \rho_{Si} dz \quad (2)$$

其中被 Si 的 K 电子吸收的 X 射线的百分比是  $(\gamma_K - 1)/\gamma_K$ , 这里的  $\gamma_K$  是 Si 的 K 边吸收系数跳跃比.  $z$  处 Si 薄层  $dz$  发出的 Si  $K_\alpha$  光子数为

$$dI(z)^{Si} = -dI(z)^A [(\gamma_K - 1)/\gamma_K] \omega_K \quad (3)$$

由于 Si  $K_\alpha$  的发射方向的分布缺乏实验结果, 我们采用两种方法进行计算.

方法(1): 设 Si 的  $K_\alpha$  光子一半向 Si 器件内部, 一半向外部发射, 向内部发射的 Si  $K_\alpha$  光子最后在器件中转化成电子空穴对, 对主峰作出贡献, 向外部发射的 Si  $K_\alpha$  光子逃出 Si 器件的部分引起 A 元素的逃逸峰. 为简单起见, 设向外的 Si  $K_\alpha$  垂直出射, 如图 2(a)所示. 由(1)——(3)式, 由  $z$  处向外的 Si  $K_\alpha$  光子离开 Si 器件的部分为

$$dI_e(z)^{Si} = \exp[-(\mu_{Si}^A + \mu_{Si}^{Si}) \rho_{Si} z] \mu_{Si}^A \rho_{Si} [(\gamma_K - 1)/\gamma_K] \omega_K dz / 2 \quad (4)$$

这里  $\mu_{Si}^{Si}$  是 Si 对 Si  $K_\alpha$  的质量吸收系数.

设 Si 器件足够厚, 对表 1 元素的  $K_\alpha$  线积分, 范围可以从 0 到  $\infty$ , 可得到

$$I_e^{Si} / I^A = [\mu_{Si}^A / (\mu_{Si}^A + \mu_{Si}^{Si})] [(\gamma_K - 1)/\gamma_K] \omega_K / 2 \quad (5)$$

方法(2): 设 A  $K_\alpha$  集中沿 Si(Li) 器件中心线入射, 入射过程的强度变化以及对 Si  $K_\alpha$  的激发和方法(1)相同. 不同的是  $z$  处  $dz$  层中心线的 Si  $K_\alpha$  以均匀的球状分布出射, 示意图如图 2(b)所示. 此时  $\theta_i$  和  $\theta_i + \Delta\theta$  之间圆锥内所占立体角  $d\Omega = \sin \theta_i \times \Delta\theta / 2$ , 出射距离为  $z / \cos \theta_i$ , 在立体角为  $d\Omega$  的圆锥内逃逸了

$$dI_e(z)^{Si} = \exp[-(\mu_{Si}^A + \mu_{Si}^{Si} / \cos \theta_i) \rho_{Si} z] \mu_{Si}^A \rho_{Si} [(\gamma_K - 1)/\gamma_K] \sin \theta_i \times \Delta\theta \omega_K dz / 2 \quad (6)$$

取  $\Delta\theta = 1^\circ$ ,  $\theta_i$  在  $1^\circ - 89^\circ$  间求和并对  $z$  积分

后可得逃逸的总百分数  $I_e^{Si} / I^A$ .

图 3 给出了上述两算法的计算结果. 由图可见,  $I_e^{Si} / I^A$  随  $z$  的增大减小. 用方法(1),  $I_e^{Si} / I^A$  的值由 1.5% 降至 0.2% 左右; 而用方法(2),  $I_e^{Si} / I^A$  的值由 1% 降至 0.1% 左右. 图中也同时给出了实验结果 ( $I_e^{Si} / I^A$  见表 1). 显然, 实验结果与方法(2)的结果符合得很好, 一般误差小于 10%. 方法(1)结果偏大的原因是大角度散射的 Si  $K_\alpha$  光子可能不能逃离探测器的部分未予考虑.

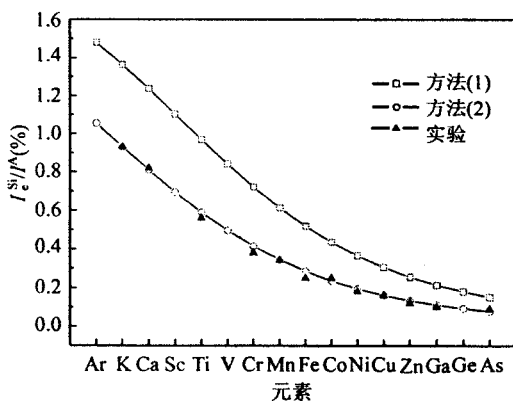


图3 逃逸峰和其主峰强度的比值  
与原子序数的关系

## 4 结论

SR-XRF 谱分析中, 可以通过实验结果判别逃逸峰的位置和强度, 用以正确识别元素组成和修正元素峰强(含量). 由方法(2)给出的理论分析表明, 从 Ar 到 As, 随  $z$  的

增大,  $I^{\text{Si}}/I^{\text{A}}$  的值由 1% 降至 0.1% 左右, 其值与实验结果符合得很好. 在对较多元素组成的复杂样品的 SRF 分析中, 计算结果可直接用于对元素逃逸峰的判别和对主峰的修正, 这无疑是一个有效途径.

### 参考文献(References)

- 1 K Janssens, *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*, London:Wiley, 2000. 315—342
- 2 HUANG Y Y, ZHAO L M, WANG Z G et al. *Inter. J. PIXE*, 1999, 9(3—4):175
- 3 SHEN Xian-Sheng, SUN Li-Guang, YIN Xue-Bin et al. *Chinese J. Polar Research*, 2001, 13(1):50 (in Chinese)  
(沈显生, 孙立广, 尹学斌等. 极地研究, 2001, 13(1):50)
- 4 KANG Shi-Xiu, SHEN Xian-Sheng, YAO Kun et al. *Progress in Natural Science*, 2001, 11(10):1050—1054 (in Chinese)  
(康士秀, 沈显生, 姚琨等. 自然科学进展, 2001, 11(10):1050—1054)
- 5 YAO Kun, KANG Shi-Xiu, SUN Xia et al. *Physics*, 2002, 31(2):105-112 (in Chinese)  
(姚琨, 康士秀, 孙霞等. 物理, 2002, 31(2):105-112)
- 6 Jr Sparks C J. In: *Synchrotron Radiation Research*, Edited by H. Winick, S. Doniach, New York:Plenum Press, 1980, 459512
- 7 Van Espen P, Nullens H, Adams F. *NIM*, 1977, 142:243
- 8 Heinrich R F J. *Mass Absorption Coefficients for Electron Probe Microanalysis*. In: Brown J. D. Ed., 11th Int. Conf. On X-ray optics and Microanalysis, London:1986. 74—76

## Measurement and Calculation of Escape Peak in SR-XRF Analysis

KANG Shi-Xiu<sup>1</sup> SUN Xia<sup>1</sup> YAO Kun<sup>1</sup> WU Zi-Qin<sup>1</sup>  
HUANG Yu-Ying<sup>2</sup> JU Xin<sup>2</sup> XIAN Ding-Chang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Department of Astronomy and Applied Physics, University of Science and Technology of China,  
Hefei 230026, China)

<sup>2</sup>(Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** The escape peaks in synchrotron radiation X-ray fluorescence (SR-XRF) spectra generating from Si(Li) detector can disrupt seriously the qualitative and quantitative analysis. Discrimination to escape peaks in experiments was performed. The escape peak position and intensity of 12 elements from K  $K_{\alpha}$  to As  $K_{\alpha}$ , for each of the 14 specimens, are measured. The differences of standard and experimental values of escape peak and the nearest major peak are compared. The errors are less than 10% in general. The ratios of intensity of escape peak and major peak are calculated using a simplified emitting distribution model of Si  $K_{\alpha}$  excited by X-ray. The ratios, both calculated and experimental, descend approximately from 1% to 0.1% with the atom ordinal number increasing.

**Key words** synchrotron radiation X-ray fluorescence, Si(Li) detector, escape peak