

二元合金成份的无标样 X 光能谱定量分析*

吴自勤 高巧君 葛森林

(北京大学物理系)

提 要

一般用电子探针对合金成份进行定量分析时都用标样进行对比。本文提出了一个不用标样的二元合金成份的定量分析方法。利用扫描电子显微镜-X光能谱分析装置同时测定二元合金(Cu-Ga, GaAs)中二元素的 K_{α} 光子数比值后,由简化的人射电子能量损失公式和X光激发截面公式并考虑了二次荧光效应后,可计算出二元合金的成份。当入射电子的过电压保持在2—3时,得到和实际成份一致的结果。利用上述简化模型对文献中不同纯元素特征X光的“仪器灵敏度”进行了计算和讨论。

一、引 言

在电子探针和扫描电子显微镜中,一般采用与标样进行比较,经过ZAF修正(原子序数、吸收和二次荧光修正)的方法来进行定量成份分析^[1]。X光能谱仪出现后,人们试图简化分析过程。Hurley和Goss^[2]测量了纯元素在给定条件下的仪器灵敏度,存入计算系统供以后分析成份用。但是,这种方法实际上用了标样,而且对试样的实验条件有很大限制。我们认为:由于X光能谱分析装置可以同时测定试样各元素的X光量子数,只要掌握并适当选择有关的物理公式,利用不同元素X光量子的相对比值,就可以不用标样进行试样成份的定量分析(至少可以用于一些简单的合金和化合物)。

本文先在30—12.5kV加速电压范围内测定GaAs单晶中两元素的 K_{α} 光子数的实验比值,选用适当的简化公式进行理论计算,得到和实验一致的结果。然后再使用这套公式对3—20 wt%Ga的Cu-Ga合金在15—30 kV下进行无标样成份定量分析,得到了和其它成份分析方法相符合的结果。

二、特征X光强度的简化计算公式

一定能量 E_0 的电子束射入试样后,发生多次弹性或非弹性散射。此过程十分复杂,要用Monte Carlo^[3]方法进行大量计算,才能模拟实际过程。为了实用的目的,一般将电子散射过程加以简化。我们采用最简化的模型,即假定电子在试样里运动的路程是直线(在X光连续谱强度计算和二次电子发射中都用过这样的简化模型)。入射电子能量 E 降到

* 1979年4月2日收到。

试样元素 K 层电子临界激发能 E_K 时,电子所经过的质量路程称为 x_K .文献中有关 x_K 的计算公式有^[4-7]

$$x_K = 0.40 \times 10^{-5} (E_0^2 - E_K^2), \quad (1)$$

$$x_K = 0.33 \times 10^{-5} \sum_i \left(\frac{A_i}{Z_i^2} \right) C_i (E_0^{1.7} - E_K^{1.7}), \quad (2)$$

$$x_K = \frac{2h+1}{h+1} \frac{E_0^{1.65} - E_K^{1.65}}{4.5 \times 10^5},$$

$$h = \sum_i 1.2 \left(\frac{A_i}{Z_i^2} \right) C_i, \quad (3)$$

$$x_K = 0.77 \times 10^{-5} (E_0^{1.5} - E_K^{1.5}), \quad (4)$$

式中 x_K 的单位是 g/cm^2 , E_0 和 E_K 的单位是 keV , A_i 和 Z_i 为第 i 个元素的原子量和原子序数, C_i 为第 i 个元素的重量百分数.

如图1,电子在质量路程 x_K 以内,处处可能使原子的 K 层电子游离产生 K 系特征X射线.此射线经试样吸收后从表面射出.由图1可知,产生特征X射线的最大质量深度为

$$z_K = x_K \cos \alpha, \quad (5)$$

其中 α 为试样倾角.

二元合金 AB ($Z_A < Z_B$) 表面下某一质量深度 z 处的一个薄层 dz 发出的A元素的 K_α 特征X射线强度为

$$dI_{AK_\alpha} = \phi_A(z) w_A(K_\alpha) \exp(-\mu_{AK_\alpha}^{AB} z \csc \phi) dz, \quad (6)$$

式中 $\phi_A(z)$ 为离试样表面 z 处单位质量深度A元素

K 层电子游离数; $w_A(K_\alpha)$ 为A元素 K_α 荧光产率;

$\mu_{AK_\alpha}^{AB} = \mu_{AK_\alpha}^A C_A + \mu_{AK_\alpha}^B C_B$, $\mu_{AK_\alpha}^A$, $\mu_{AK_\alpha}^B$ 和 $\mu_{AK_\alpha}^{AB}$ 是试样、A和B元素对元素 AK_α 的质量吸收系数, C_A 和 C_B 是A元素和B元素的重量百分数; ϕ 为X射线出射角.

A元素的 $\phi_A(z)$ 由两部分组成: 1) 直接由入射电子使A原子产生的单位质量深度的游离数 $\phi'_A(z)$; 2) B元素 K_α 使A原子 K 层电子游离的单位质量深度的游离数 $\phi''_A(z)$. 这里忽略B元素 K_β 特征X光和连续谱的二次荧光效应.

$\phi'_A(z)$ 和A元素 K 层电子游离截面 $Q_K(E)$ 成比例. $Q_K(E)$ 和 E 有关, 即和 z 有关. Green 等人^[1]得到的 $Q_K(E)$ 的表达式为

$$Q_K(E) E_K^2 = 7.9 \times 10^{-20} \ln U / U, \quad U = E / E_K.$$

为了简化,我们假定 ϕ'_A 和 z 无关,只和 K 层游离截面的平均值 $\bar{Q}_K$ 成比例,即

$$\rho \phi'_A = \bar{Q}_{KA} \frac{N_0 \rho C_A}{A_A} = 7.9 \times 10^{-20} \frac{N_0 \rho C_A}{E_{KA}^2 A_A} \left(\frac{\ln U}{U} \right)_A, \quad (7)$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗数, ρ 为合金密度, C_A 为A元素的重量百分数, A_A 为A元素的原子量, E_{KA} 为A元素 K 层临界激发能,

$$\left(\frac{\ln U}{U} \right)_A = \frac{1}{U_0 - 1} \int_0^{U_0} \frac{\ln U}{U} dU,$$

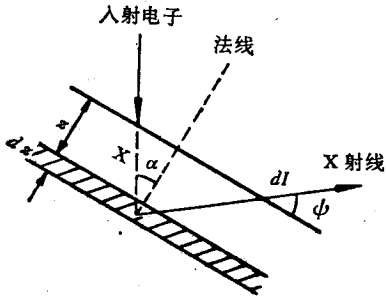


图1 X射线发生示意图

式中 $U_0 = E_0/E_{K_A}$, 如图 2 所示.

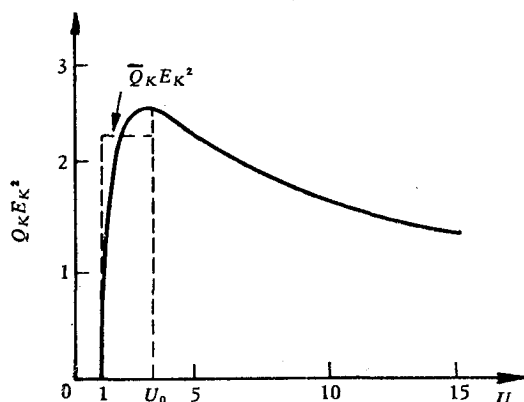


图 2 $\bar{Q}_K$ 示意图

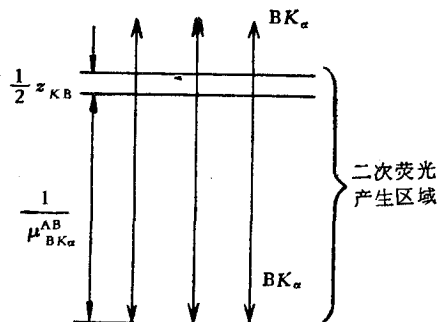


图 3 荧光修正示意图

荧光效应修正有复杂的修正公式^[8]. 为了简化, 我们把原子序数较大的 B 元素在质量深度 z_{KB} 内产生的 K_α 特征 X 射线看成都集中在 $z_{KB}/2$ 处, 一半垂直射向试样内部, 在 $(\mu_{BK_\alpha}^{AB})^{-1}$ 质量深度内全部被吸收; 一半垂直射出表面, 被试样吸收一部分; 并假定在质量深度 $[(1/2)z_{KB} + (\mu_{BK_\alpha}^{AB})^{-1}]$ 内存在均匀的二次荧光效应(如图 3 所示). 这样, 单位质量深度内元素 BK_α 光子使 A 原子产生的游离数为^[1]

$$\phi_A'' = (\phi_B' w_B(K_\alpha) z_{KB}) \left\{ \frac{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[1 - \exp\left(-\mu_{BK_\alpha}^{AB} \frac{1}{2} z_{KB}\right) \right]}{\frac{1}{2} z_{KB} + \frac{1}{\mu_{BK_\alpha}^{AB}}} \right\} \left(\frac{C_A \mu_{BK_\alpha}^{AB}}{\mu_{BK_\alpha}^{AB}} \cdot \frac{\gamma_A - 1}{\gamma_A} \right), \quad (8)$$

式中第一个括号表示 B 元素在质量深度 z_{KB} 内产生的全部 BK_α 光子数, ϕ_B' 由 (7) 式给出, $w_B(K_\alpha)$ 为 B 元素 K_α 荧光产生率, 第二个括号表示单位质量深度试样吸收 BK_α 的平均百分数, 第三个括号表示 A 元素 K 层电子吸收 BK_α 的百分数, γ_A 为 A 元素吸收边跳跃比.

因此, 试样发出 A 元素 K_α 的强度为

$$I_{AK_\alpha} = \int_0^{z_{KA}} \phi_A' w_A(K_\alpha) \exp(-\mu_{AK_\alpha}^{AB} z \csc \phi) dz + \int_0^{(\frac{1}{2} z_{KB} + (\mu_{BK_\alpha}^{AB})^{-1})} \phi_A'' w_A(K_\alpha) \exp(-\mu_{AK_\alpha}^{AB} z \csc \phi) dz, \quad (9)$$

试样发出 B 元素 K_α 的强度为

$$I_{BK_\alpha} = \int_0^{z_{KB}} \phi_B' w_B(K_\alpha) \exp(-\mu_{BK_\alpha}^{AB} z \csc \phi) dz. \quad (10)$$

A 和 B 两元素 K_α 强度的比值为

$$I' = I_{AK_\alpha}/I_{BK_\alpha} = k'(C_A/C_B) + k'', \quad (11)$$

其中

$$k' = \frac{A_B E_{KB}^2}{A_A E_{KA}^2} \cdot \frac{\left(\frac{\ln U}{U}\right)_A}{\left(\frac{\ln U}{U}\right)_B} \cdot \frac{w_A(K_\alpha)}{w_B(K_\alpha)} \cdot \frac{\mu_{BK_\alpha}^{AB}}{\mu_{AK_\alpha}^{AB}} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu_{AK_\alpha}^{AB} x_{KA} \cos \alpha \csc \phi)}{1 - \exp(-\mu_{BK_\alpha}^{AB} x_{KB} \cos \alpha \csc \phi)}, \quad (12)$$

$$k'' = \frac{C_A \mu_{BK_\alpha}^{AB}}{\mu_{AK_\alpha}^{AB}} \cdot w_A(K_\alpha) \cdot \frac{\gamma_A - 1}{\gamma_A} \cdot \frac{x_{KB} \cos \alpha}{\frac{1}{2} x_{KB} \cos \alpha + (\mu_{BK_\alpha}^{AB})^{-1}} \cdot \frac{\left[1 - \frac{1}{2} \exp\left(-\mu_{BK_\alpha}^{AB} \frac{1}{2} x_{KB} \cos \alpha\right)\right] \left\{1 - \exp\left[-\mu_{AK_\alpha}^{AB} \csc \phi \left(\frac{1}{2} x_{KB} \cos \alpha + (\mu_{BK_\alpha}^{AB})^{-1}\right)\right]\right\}}{1 - \exp(-\mu_{BK_\alpha}^{AB} x_{KB} \cos \alpha \csc \phi)}. \quad (13)$$

已知 C_A/C_B , 可由 (11) 式得到 I' . 反过来, 已知 I' , 可以由

$$C_A/C_B = (I' - k'')/k'$$

得到二元合金两元素的重量百分数.

三、实验方法

我们实验用 S4-10 扫描电子显微镜和 ORTEC X 光能谱仪. 谱仪前有 $8\mu\text{m}$ 厚 Be 窗, $0.1\mu\text{m}$ Si 失效层和 $200\text{\AA}$ 的 Au 膜.

试样为 GaAs 单晶和 Cu-Ga 合金: Cu-20 wt% Ga, Cu-9wt% Ga, Cu-5wt% Ga, Cu-3wt% Ga.

Cu-Ga 合金成份除用 EDTA 法进行了化学分析外, 根据 Cu-Ga 的晶格常数随 Ga 含量的增加而增加^[9], 用 X 光衍射仪测定 Cu-Ga 的晶格常数 (准确到 $0.001\text{\AA}$) 后, 得到 Cu-

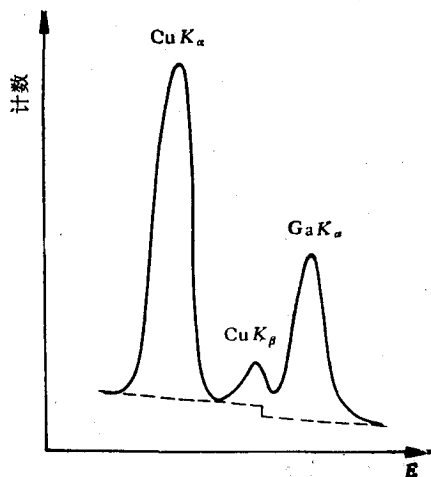


图4 本底扣除示意图

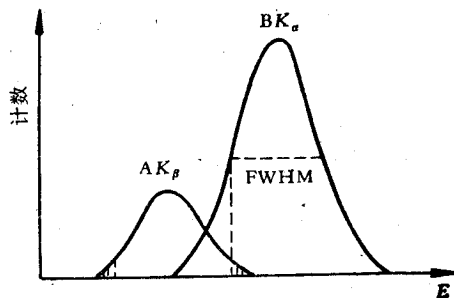


图5 扣重迭计数示意图

Ga 中含 Ga 量, 对低 Ga 合金误差为 10—20%。

试样表面经机械抛光。Cu-20Ga 经过均匀化处理 (600℃, 保温 48 小时)。

试样倾角 α : 30°。X 射线出射角 ϕ : 30°, 39° (GaAs), 39° (Cu-Ga)。

X 光能谱由电传打字机输出, 并进行下述处理。

本底扣除 采用线性方法^[10]。如 Cu-Ga 合金的 CuK_α 峰, 从峰两边本底值内插到峰中心, 而对 GaK_α 峰, 考虑到 Cu 对 Cu 吸收边以上的连续谱的吸收效应, 从高能端本底值外推到峰中心, 如图 4 所示。

半高宽 (FWHM) 特征 X 射线峰的半高宽随能量的增加而变宽^[11]。根据我们的实验, AsK_α , GaK_α , CuK_α 的半高宽分别是 220eV, 212eV, 204eV。半高宽范围内的计数代表各元素的强度。

扣重迭计数 对于二元合金, A 元素 K_β 和 B 元素 K_α 若有重迭, 计算 B 元素 K_α 的计数就要扣除重迭的 A 元素 K_β 的计数。首先根据 A 元素 K_β 和 B 元素 K_α 能量的理论差值, 确定两峰中心, 然后以 A 元素 K_β 峰中心为对称轴, 在高端找到与低能端相对称的计数, 再从 B 元素半高宽范围内 K_α 计数里扣除重迭的计数, 如图 5 所示。

X 光能谱经这样处理后, 便可计算 CuK_α 与 GaK_α , GaK_α 与 AsK_α 强度的实验比值 I 。

四、实验结果

1. 实验条件的影响

我们进行了定点和扫描测量, 扫描范围 $\sim 100 \mu\text{m}$ 。一般认为定点测量有表面沾污问题, 扫描测量则表面沾污可忽略, 两种测量结果可能有差别。我们的实验表明, 扫描和定点测量结果差别不大, 如表 1, 除 Cu-3wt%Ga 30kV 外, 平均相差 2% 左右, 这在实验误差范围以内。

我们的实验还表明, 不同表面状态的实验比值差别不大。从表 2 可看出, GaAs 表面经细致抛光和粗略抛光的扫描实验比值 I 相差不大, Cu-3wt%Ga 表面经抛光和轻度腐蚀的扫描实验比值 I 除 30kV 外, 差别不大。

表 1 比较扫描和定点实验比值 I

试 样	加 速 电 压 (kV)											
	30		27.5	25		22.5	20		17.5	15		12.5
	扫描	定点	定点	扫描	定点	定点	扫描	定点	定点	扫描	定点	定点
GaAs	1.75	1.76	1.70	1.74	1.74	1.81	1.80	1.85	2.01	2.68	2.65	15.4
Cu-20wt%Ga	6.97	6.85		6.95	7.07		7.21	7.62				
Cu-3wt%Ga	76.0 ₁	63.0 ₄		62.8 ₁	65.8 ₁		68.0 ₁	66.2 ₁				113.7

我们一开始用 Cu-20wt%Ga 做实验, 发现在同一加速电压不同点的实验值差别大。认为这差别是由于 Cu-20wt%Ga 接近铸态, 成份不均匀引起的。将试样经 600℃、保温 48 小时的均匀化处理后再做实验, 不同点强度比的实验值的差别明显缩小, 见表 3。

表 2 不同表面状态的扫描实验比值 I

试 样	加 速 电 压 (kV)		
	30	25	20
GaAs (细抛)	1.75	1.74	1.80
GaAs (粗抛)	1.67	1.72	1.86
Cu-3wt%Ga (抛光)	76.0 ₉	62.8 ₉	
Cu-3wt%Ga (腐蚀)	62.5 ₁	64.5 ₇	

表 3 Cu-20wt%Ga 均匀化处理前后的实验比值 I

加速电压 (kV)	30		25		20	
均匀化处理前	7.44	7.93	6.11	7.08	8.45	
均匀化处理后	6.97	6.85	6.95	7.07	7.21	7.62

在 Cu-Ga 合金的实验中,我们还同时记录了 L 系光子数,随着入射电子的加速电压从 30kV 下降到 15kV, Cu 的 L 系光子数和 K_{α} 光子数的比值从 0.15—0.20 增加到 1.1 左右.

2. 根据 GaAs 的实验结果选择合适的电子质量路程公式

我们利用已知成份 GaAs 单晶样品做实验. 首先通过实验测量了不同加速电压下 GaK_{α} 和 AsK_{α} 强度的实验比值 I , 然后用 (1)–(4) 式分别计算电子质量路程, 求出 GaK_{α} 和 AsK_{α} 强度的理论比值, 结果全部列于表 4 中. 从表 4 可以看出, 在加速电压较高时, 用 (1) 式算的理论比值大于 I , 当加速电压低时, 则小于 I . 用 (2) 式算的理论比值比 I 略小 (在 30—15kV), 符合很好. 但在 12.5kV 加速电压条件下, 理论值比实验值小 50%. 从图 6 可以看出, 用 (2) 式算的结果随加速电压变化的趋势和实验值一样, 而用 (1) 式算的结果则不然. 用 (3)–(4) 式计算得的结果偏小.

表 4 中列的理论比值包含了 k' , k'' 和 AsK_{β} 荧光效应修正. 各项修正值列于表 5 中. 从表 5 看出, 随加速电压降低, AsK_{α} 的荧光效应逐渐减小, 但其影响约在 10% 以下. 我

表 4 用不同质量路程公式计算出的 GaAs 的理论比值和实验比值

		加 速 电 压 (kV)							
		30	27.5	25	22.5	20	17.5	15	12.5
实验值	I	1.71	1.70	1.73	1.81	1.84	2.01	2.66	15.4
理 论 值	(1)	1.83	1.79	1.77	1.77	1.82	1.99	2.54	10.3
	(2)	1.69	1.68	1.69	1.72	1.80	1.99	2.56	10.5
	(3)	1.59	1.60	1.62	1.67	1.76	1.96	2.56	10.5
	(4)	1.58	1.60	1.62	1.67	1.77	1.97	2.58	10.6

(1), (2), (3), (4) 代表所用的公式.

们还用类似的方法计算得 AsK_{β} 荧光效应的影响 k''' 只占 1%。由此可见, 它可以忽略不计。

以上结果是 $\phi = 30^\circ$ 时得出的。 ϕ 为 39° 时, 实验比值 I 为 1.68, 用 (2) 式算的理论比值为 1.66。

探头对上述 K_{α} 的吸收很小, 理论计算中均予以忽略。

3. Cu-Ga 合金成份的定量分析

计算过程如下:

首先根据

$$I = \frac{\phi'_{Cu}}{\phi'_{Ga}} = \frac{\bar{Q}_{KCu} A_{Ga}}{\bar{Q}_{KGa} A_{Cu}} \cdot \frac{C_{Cu}}{C_{Ga}}$$

由已知的 I 求出迭代计算用的参考重量百分数 C_{Ga}^0 。

用选定的 (2) 式计算电子质量路程, 并计算试样质量吸收系数。

根据 (12) 和 (13) 式计算 k' 和 k'' 值。

由 $(I - k'')/k'$ 求出新的重量百分数 C_{Ga} 。

迭代计算, 直到重量百分数和前一次的一致为止。一般只要迭代二次就可完成计算, 见表 6。

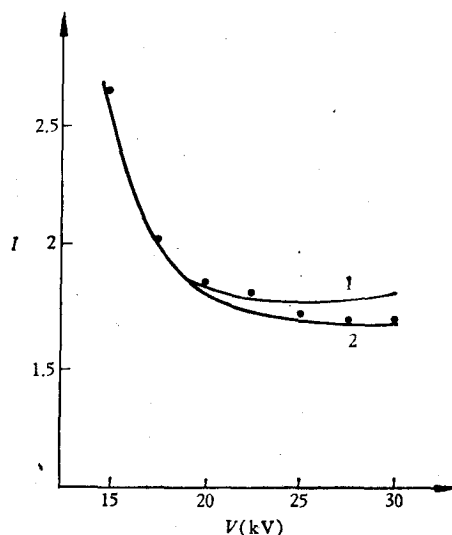


图 6 强度比随加速电压的变化
实心圆点代表实验值; 1 表示用 (1) 式算得的理论曲线; 2 表示用 (2) 式算得的理论曲线

表 5 GaAs 各项修正值

	加 速 电 压 (kV)			
	30	25	20	15
k'	1.50	1.52	1.64	2.41
k''	0.17	0.15	0.14	0.13
k'''^*	0.01 ₈	0.02 ₁	0.01 ₈	0.01 ₅

* k''' 是 AsK_{β} 光子的荧光修正值。

表 6 Cu-20wt%Ga 含 Ga 量的计算过程

计算次数	I	$\frac{\bar{Q}_{KCu} A_{Ga}}{\bar{Q}_{KGa} A_{Cu}}$	C_{Ga}^0	$\mu_{Cu-Ga}^{Cu-K_{\alpha}}$	$\mu_{Ga-K_{\alpha}}^{Cu-Ga}$	k'	k''	$\frac{I - k''}{k'}$	C_{Ga}
1	6.91	1.53	0.181	55.2	236	1.74	0.225	3.84	0.207
2			0.207	55.5	230	1.72 ₆	0.220	3.87	0.205
3			0.205	55.5	230	1.72 ₇	0.220	3.88	0.205

表 7 列了 Cu-Ga 合金含 Ga 量的计算结果。为了比较, 表中还列了 X 光点阵常数测定法得出的结果和化学分析结果。化学分析用 EDTA 法测定 Ga_{α} 。对低含量 Ga 的测定,

误差较大,结果偏高。从表7中看出,本文计算的结果和其它方法分析的结果符合。

表7 Cu-Ga 合金含 Ga 量的测定值

样 品	名义成分	加 速 电 压 (kV)			平 均 值	X 光分析	化学分析
		30	25	20			
Cu-20wt%Ga	0.20	0.205	0.200	0.195	0.200	0.221	0.212
Cu-9wt%Ga	0.09	0.096	0.089	0.089	0.091	0.086	0.087
Cu-5wt%Ga	0.05	0.047	0.039	0.038	0.041	0.050	0.053
Cu-3wt%Ga	0.03	0.026	0.026	0.026	0.026	0.027	0.037

五、讨 论

我们在计算X光强度时作了不少简化。就X光随深度的分布曲线来说,由于我们假定入射电子作直线运动而且假定游离截面和路程无关,因此得出的X光分布曲线相当于文献[6]上的矩形分布曲线。在这样情形下得到比较满意的结果说明,同一试样中不同元素的出射X光强度比可以用矩形分布曲线来计算。这是因为两种元素的X光分布曲线是在同样的电子入射路程中形成的,可以预期它们的分布曲线是相近的(特别是原子序数相差不大时),不同的主要是绝对值和分布深度。当 $U = E/E_K$ 较大时,不同元素的分布曲线都比较深,因此采用简化的矩形分布曲线不会引起严重的误差。 U 降到接近1,不论简化计算引起的误差和实验误差都显著增大,结果不好。由此可见,将 U 保持在2—3之间或更大,才能得到良好的结果。

二次荧光效应在原子序数 Z 相差为2的A, B元素之间最为显著。因此二次荧光效应必须考虑进去。实际计算说明,如GaAs中 $C_{As} \sim 50\text{wt}\%$, AsK_α 引起的二次荧光效应约占总X光强度的10%,原子序数大的B元素 C_B 减少时,如Cu-3wt%Ga, GaK_α 引起的二次荧光效应只占0.5%。由此可见二次荧光效应一般是一种次级效应。采用上述的简化处理方法,不会产生严重的误差。

采用上述简化之后就可以用台式计算机进行手算。在熟练的情形下,对一个二元合金试样的定量分析计算可以迅速完成(包括对电传打字机输出的数据处理)。这样在没有连机计算机的条件下还是相当简便的。

采用同样的简化方法和文献[2]给定的实验条件可以计算纯元素的X光强度。我们计算了从Na到As的X光强度(包括Si(Li)探测器的Be窗、Si失效层和Au膜的吸收效应),约化后可以和文献[2]的“仪器灵敏度”进行比较。图7就是文献[2]给出的实验曲线和我们计算的理论值。从图可以看出,在Ti-As的范围内结果比较一致,在Ca以下,理论值显著偏小。这里一个可能的原因是在轻元素条件下,标志X光产率应该比上述理论公式增加得更快。这将使轻元素的特

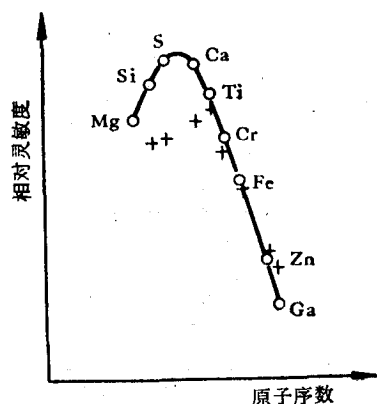


图7 仪器灵敏度(K系)
○ 表示 Hurley 和 Goss 的实验值; + 表示本文计算值

征 X 光强度值增高。

以上结果说明,对于原子序数相差不很远的二元合金 (GaAs, Cu-Ga) 来说,采用简化方法进行无标样定量分析是可行的。这种方法看来可推广到其它合金 (如 Fe-Cr, Fe-Co, Fe-Ni, Cu-Ni, Cu-Zn) 中去。当然这还需要在更多的合金 (特别是对原子序数相差较大的合金以至多元合金) 中做实验。另外,我们现在比较的 X 光强度都是 K_{α} X 光,对于不同系的 X 光要用什么样的计算方法也还需要进一步工作。

最后,对北京大学电子显微镜室朱宜等同志在实验上的帮助和宝鸡有色金属研究所七室提供 Cu-Ga 样品表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 崔乃俊,物理,7(1978),149.
- [2] R. G. Hurley and R. L. Goss, *X-Ray Spectrom.*, 7 (1978), 70.
- [3] G. Love, M. G. C. Cox and V. D. Scott, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 10 (1977), 7.
- [4] 郭可信,显微分析技术资料汇编,科学出版社(1978).
- [5] 崔乃俊,显微分析技术资料汇编,科学出版社(1978).
- [6] H. E. Bishop, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 7 (1974), 2009.
- [7] S. J. B. Reed, *Brit. J. Appl. Phys.*, 15 (1964), 107.
- [8] 刘永康等,电子探针 X 射线显微分析,科学出版社(1973).
- [9] W. Hume Rothery *et al.*, *Proc. Roy. Soc.*, A157 (1936), 167.
- [10] J. C. Russ, *X-Ray Spectrom.*, 6 (1977), 37.
- [11] 王天泽,物理,7(1978),210.

THE QUANTITATIVE EDS ANALYSIS OF THE CONSTITUENTS OF BINARY ALLOYS WITHOUT STANDARD SAMPLES

WU ZI-QIN GAO QIAO-JUN GE SEN-LIN

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

In general, the quantitative electron probe microanalysis is based on comparisons with standard samples. In this article, a method of the quantitative analysis of binary alloys without reference to standard samples is introduced. After simultaneous measurements of the ratios of the K_{α} photons of two elements in the binary alloys (Cu-Ga, GaAs) in SEM-EDS equipment, the constituents of the binary alloys are calculated from a simplified formula for the energy loss of the incident electrons, the X-ray excitation cross-section and the secondary fluorescence. When the overvoltage of the incident electrons is kept in the range 2—3, the calculated results show good agreement with the actual constituents. The "instrument sensitivity" of the characteristic X-ray of the pure elements determined in the literature is calculated and discussed by using this simplified model.