

二元化合物成分的 X 射线能谱无标样 定量分析

万德锐 冯健清 曾加玉

刘晓光 钟源清

(四川 大学)

1983 年 6 月 3 日收到

提 要

常规的 X 射线能谱无标样定量分析采用 Russ 法^[1]。最近吴自勤等人又提出 X 射线能谱无标样定量分析的直接法^[2-4]。本文仍采用直接法,但吸收了 Russ 法中的优点。用常规的 ZAF 修正中使用的物理公式,推出 X 射线能谱另一种无标样定量分析的方法,它更便于计算。对 NaCl, NaI, KCl, AgI, ZnS 和 GaAs 样品的实验分析,证明用本文方法的分析结果优于用 Russ 法的分析结果。特别是对含有低原子序数元素的样品更为明显。

一、前 言

利用样品上激发出的特征 X 射线作定量分析时,通常先与标准样品的 X 射线相比较,再经过 ZAF 修正,确定出样品中各元素的含量^[5]。近年来发展起来的 X 射线能谱无标样分析方法,利用理论计算的纯元素的特征 X 射线强度,代替从标样中实验测定的强度,随后同样经过 ZAF 修正,确定出各元素的含量。目前大多数能谱仪都采用此种无标样分析方法,称为 Russ 法^[1]。最近吴自勤等人^[2-4]从“台阶分布”模型出发,推导出待测样品的特征 X 射线强度比和它们的浓度比的关系式,由此来确定出样品中各元素的含量。本文也是直接利用样品的特征 X 射线强度比,但从常规的 ZAF 修正中使用的物理公式出发,推出一个较便于计算的样品特征 X 射线强度比和浓度比的关系式,并由它来确定出各元素的含量。在各种实验条件下,对六种二元化合物样品进行元素成分测定。得到的结果比 Russ 法有较大的改善,特别是含有低原子序数元素的样品(如: NaCl)更为突出。本文仅利用 K 线和 L 线进行分析。

二、特征 X 射线强度值的计算

能量为 E_0 的电子入射到待测样品(假定样品仅由 A, B 两元素组成, B 元素对 A 元素存在荧光效应)激发出的 A 元素特征 X 射线的强度为

$$I_A = I_A^0 + I_f^{AB} + I_f^{AC} \quad (1)$$

式中 I_e^A 是直接由入射电子同 A 元素相互作用产生出的 A 元素特征 X 射线的强度; I_f^{AB} 是 B 元素的特征 X 射线在样品中激发的 A 元素特征 X 射线强度, 即 B 元素对 A 元素的荧光效应引起的强度; I_f^{AC} 是连续谱的荧光效应引起的 A 元素的荧光强度。

同理, 对 B 元素有

$$I_{\Sigma}^B = I_e^B + I_f^{BC}. \quad (2)$$

由入射电子直接在样品中产生的 A 元素的特征 X 射线强度为

$$I_e^A = R_A \cdot \omega_A \cdot \int_{E_{AK}}^{E_0} \frac{N \cdot C_A}{A_A} \cdot \mathcal{Q}_A(E) \cdot \frac{1}{S(E)} dE. \quad (3)$$

R_A 是和背散射有关的有效束流因子, 对二元化合物样品可按经验公式

$$R_A = \exp[-0.004 \cdot (c_A^a Z_A + c_B^a Z_B) \cdot (U_0^A - 1)^{0.3}] \cos(0.56\alpha)$$

计算, 其中 c_A^a , c_B^a , Z_A , Z_B 分别是样品中 A, B 元素的原子百分比浓度, 原子序数. $U_0^A = E_0/E_{AK}$, E_{AK} 是 A 元素的临界激发能量. α 是样品表面倾角.

ω_A 是 A 元素的荧光产率; N 是阿伏伽德罗常数; $\mathcal{Q}_A(E)$ 是 A 元素的电离截面, Green^[6] 等人给出的表达式为

$$\mathcal{Q}_A(E) = k_k \frac{1}{E_{AK}^2} \ln U^A/U^A. \quad (4)$$

这里 k_k 是常数. $S(E)$ 是样品的阻止本领, 也是能量 E 的函数, Green^[6] 等人给出表达式为

$$S(E) = c/E \quad (c = 1.5 \times 10^5). \quad (5)$$

将(4),(5)式代入(3)式得 K 线强度为

$$\begin{aligned} I_e^A &= k_k \cdot \frac{R_A N c_A}{A_A \cdot c} \cdot \omega_A [U_0^A \ln U_0^A - U_0^A + 1] \\ &= k_k \cdot \frac{R_A N}{c} N_A \cdot c_A. \end{aligned} \quad (6)$$

式中令

$$N_A = \frac{\omega_A}{A_A} [U_0^A \ln U_0^A - U_0^A + 1].$$

对 L 线, Burhop^[7] 由理论说明和 Green^[8] 等人实验上证实对过电压比 U 有同 K 线相同的依赖关系. 只是常数因子为 k_l , $k_l/k_k = 4$.

同理, 对 B 元素有

$$I_e^B = k_k \frac{R_B N}{c} c_B \cdot N_B. \quad (7)$$

由于二次荧光过程很复杂, 为简化起见, 我们采用通常的假定. B 元素特征 X 射线强度 I_{Σ}^B 都集中在表面发生, 一半 I_{Σ}^B 射向样品外面. 另一半射向样品内部, 全部被样品吸收. 其中被 A 元素吸收的那部分产生二次荧光, 其强度根据文献[7]

$$I_f^{AB} = 0.5 \frac{c_A \mu_B^A}{\mu_B} \cdot \frac{\gamma_A - 1}{\gamma_A} \omega_A \cdot I_{\Sigma}^B = \omega_{AB} I_{\Sigma}^B. \quad (8)$$

μ_B 是样品对 B 元素的特征 X 射线的质量吸收系数; $\mu_B = c_A \mu_B^A + c_B \mu_B^B$, μ_B^A 是 A 元素对 B 元素特征 X 射线的质量吸收系数; μ_B^B 是 B 元素的自吸收系数.

由 A 和 B 元素组成的样品的连续谱, 可以假想为 A 元素的连续谱和 B 元素的连续谱叠加而成. 根据 Kramers 公式, 在能量 E 和 $E + dE$ 之间的连续谱的光子数目为

$$dn = 1.84 \times 10^{-6} (c_A Z_A + c_B Z_B) \cdot \frac{E_0 - E}{E} dE.$$

采用二次荧光效应的同样的假定, 对 A 元素连续谱的荧光强度为

$$I_f = 0.92 \times 10^{-6} \frac{\gamma_A - 1}{\gamma_A} \omega_A c_A \cdot (c_A Z_A + c_B Z_B) \int_{E_{AK}}^{E_0} \frac{\mu_E^A}{\mu_E} \frac{E_0 - E}{E} dE.$$

μ_E 和 μ_E^A 分别是样品和 A 元素对能量为 E 的光子的吸收系数. 按近似实验公式^[7] $\mu = kZ^4/E^3$, 代入上式并积分得

$$I_f^A = 0.92 \times 10^{-6} \frac{\gamma_A - 1}{\gamma_A} \omega_A c_A (c_A Z_A + c_B Z_B) \times \frac{Z_A^4 E_{AK}}{c_A Z_A^4 + c_B Z_B^4} (U_0^A \ln U_0^A - U_0^A + 1).$$

因此, 连续谱的荧光强度占整个强度(对 K 线)的百分数为

$$M^A = \frac{I_f^A}{I_c^A} = 2.88 \times 10^{-6} \frac{\gamma_A - 1}{\gamma_A} \frac{E_{AK} A_A Z_A^4 (c_A Z_A + c_B Z_B)}{(c_A Z_A^4 + c_B Z_B^4) \cdot R_A}.$$

对 L 线常数项为 0.72×10^{-6} . 因此, I_f^A 和 I_f^B 可以写为

$$I_f^A = M^A I_c^A. \quad (9)$$

$$I_f^B = M^B I_c^B. \quad (10)$$

将(6)–(10)式代入(1)和(2)式中, 得出能量为 E_0 的电子在样品中产生的 A, B 元素的特征 X 射线的强度分别为

$$I_{\text{总}}^A = k_k \cdot \frac{R_A N}{c} c_A \cdot N_A \cdot (1 + M^A) + \omega_{AB} I_{\text{总}}^B. \quad (11)$$

$$I_{\text{总}}^B = k_k \cdot \frac{R_B N}{c} c_B \cdot N_B \cdot (1 + M^B). \quad (12)$$

Heinrich 等人^[7] 计算了样品中发生 X 射线和受样品吸收后跑出样品的 X 射线强度之比为

$$f(x) = \frac{\int_0^\infty \phi(\rho, z) e^{-\mu \rho z \cos \alpha / \sin \phi} d(\rho, z)}{\int_0^\infty \phi(\rho, z) d(\rho, z)} = [1 + 3 \times 10^{-6} (E_0^{1.65} - E_K^{1.65}) \chi + 4.5 \times 10^{-14} (E_0^{1.65} - E_K^{1.65})^2 \chi^2]^{-1}.$$

其中 $\chi = \mu \cos \alpha / \sin \phi$, ϕ 为 X 射线的出射角. 因此受样品吸收后跑出样品的 X 射线强度为

$$I_{\text{出}}^A = f_A(\chi_A) \cdot I_{\text{总}}^A.$$

$$I_{\text{出}}^B = f_B(\chi_B) \cdot I_{\text{总}}^B.$$

考虑到探测器效率^[9]:

$$T = \exp(-1.82 \times 10^{-4} \mu^{\text{Be}} y_1 - 2.33 \times 10^{-4} \mu^{\text{Si}} y_2 - 19.32 \times 10^{-4} \mu^{\text{Au}} y_3) [1 - \exp(-0.233 \mu^{\text{Si}} y_4)].$$

这里的 y_1, y_2, y_3, y_4 分别是 Be 窗的厚度, Si 失效层厚度, 探测器上 (Au) 膜厚度 (单位为 μm) 和 Si(Li) 探测器的厚度 (单位: mm). $\mu^{\text{Be}}, \mu^{\text{Si}}, \mu^{\text{Au}}$ 分别是 Be 窗 Si 层和 Au 膜

的吸收系数.

由探测器测量到的 A 和 B 元素的强度各为

$$I_{\text{测}}^{\text{A}} = T_{\text{A}} \cdot f_{\text{A}}(\chi_{\text{A}})(I_{\text{e}}^{\text{A}} + I_{\text{f}}^{\text{AB}} + I_{\text{f}}^{\text{AC}}). \quad (13)$$

$$I_{\text{测}}^{\text{B}} = T_{\text{B}} \cdot f_{\text{B}}(\chi_{\text{B}})(I_{\text{e}}^{\text{B}} + I_{\text{f}}^{\text{AC}}). \quad (14)$$

将 (14) 式除去 (13) 式, 将 (6) — (12) 式代入即可写出

$$\frac{I_{\text{测}}^{\text{A}}}{I_{\text{测}}^{\text{B}}} = \frac{T_{\text{A}}}{T_{\text{B}}} \cdot \frac{f_{\text{A}}(\chi_{\text{A}})}{f_{\text{B}}(\chi_{\text{B}})} \cdot \left(\frac{N_{\text{A}}}{N_{\text{B}}} \cdot \frac{c_{\text{A}}}{c_{\text{B}}} \cdot \left(\frac{1 + M^{\text{A}}}{1 + M^{\text{B}}} \right) \cdot \frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{B}}} + \omega_{\text{AB}} \right). \quad (15)$$

由实验测得的 $I_{\text{测}}^{\text{A}}/I_{\text{测}}^{\text{B}}$ 代入上式就可得出 A, B 两元素的重量百分比.

三、实验方法

我们使用 S-450 型扫描电子显微镜和 EDAX 能谱仪, 谱仪探测器的 Be 窗口厚度为 $8\mu\text{m}$, Si 的失效层厚度为 $0.10\mu\text{m}$, 探测器 Au 膜厚度为 $0.01\mu\text{m}$.

试样主要使用 NaCl, KCl, ZnS, NaI, AgI 和 GaAs 等单晶或多晶体. 对那些粉末样品采用压片成型. 这些样品都有明确的成份比, 以便审查本文方法的可靠性. 为了比较, 我们也同时对上述样品采用 Russ 法计算, 两种计算得到的结果用表列出.

上述样品均为不良导体, 分析前表面都喷镀一层厚为 $100\text{\AA}$ 左右的 C 膜.

每个样品都在各种加速电压——10, 15, 20, 25kV 下, 样品倾角 $\alpha = 45^\circ$, X 射线出射角 $\phi = 55^\circ$ 条件, 采用面扫描方式进行 X 射线能谱的收集. 收集到的谱都采用 EDAX 谱仪扣除背底和求谱线强度的程序, 求出各特征谱线的强度 $I_{\text{测}}^{\text{A}}$ 和 $I_{\text{测}}^{\text{B}}$ (即每秒计数). 然后将求得的值代入 (15) 式, 以无吸收, 无荧光效应和无背散射, 即 $f = 1$, $\omega_{\text{AB}} = 0$, $M = 0$, $R_{\text{A}}/R_{\text{B}} = 1$ 条件下, 由 (15) 式求得各元素含量的零级值, 再经几次迭代得出各元素含量 c_{A} , c_{B} . 计算工作都采用 EDAX 谱仪配置的计算机, 用普通的 BASIC 语言, 自编程序进行. 而计算所需的荧光产率, 吸收系数, 临界激发能等等数据, 都与文献[3]相同. 在用 EDAX 的程序求得各元素强度后, 继续使用 EDAX 程序, 即使用 Russ 法, 求得各元素的含量, 结果也一起列出.

四、实验结果

各个样品采用本文方法和 Russ 法得出的结果列在表 1 中.

表 1 实验结果

NaCl 样品		$c_{\text{Na}} = 39.34\%$		
$E_0(\text{keV})$	10	15	20	25
NaK CPS	198.810	75.169	110.945	130.489
ClK CPS	301.335	163.953	309.135	451.028
$c_{\text{Na}}\%$ 本文方法	39.23	38.25	37.67	36.82
$c_{\text{Na}}\%$ Russ 法	50.12	46.90	45.01	43.07

表 1 (续)

KCl 样品 $c_{Cl} = 47.55\%$				
$E_0(\text{keV})$	10	15	20	25
ClK CPS	318.925	314.774	641.685	390.924
KK CPS	247.655	260.484	535.735	317.504
$c_{Cl}\%$ 本文方法	47.30	47.36	47.20	47.38
$c_{Cl}\%$ Russ 法	49.56	47.53	46.86	45.74
NaI 样品 $c_{Na} = 15.34\%$				
$E_0(\text{keV})$	10	15	20	25
NaK CPS	48.230	24.125	25.320	9.640
IL CPS	139.499	155.585	269.634	154.725
$c_{Na}\%$ 本文方法	13.61	14.71	15.21	15.04
$c_{Na}\%$ Russ 法	14.47	15.05	16.34	21.64
AgI 样品 $c_{Ag} = 45.95\%$				
$E_0(\text{keV})$	10	15	20	25
AgL CPS	113.729	130.134	150.124	85.275
IL CPS	71.700	96.579	115.040	69.640
$c_{Ag}\%$ 本文方法	47.27	47.84	48.43	47.46
$c_{Ag}\%$ Russ 法	49.59	47.53	46.85	45.74
GaAs 样品 $c_{Ga} = 48.20\%$				
$E_0(\text{keV})$	10	15	20	25
GaL CPS	225.180	470.018	228.865	115.460
AsL CPS	228.005	431.758	189.710	85.23
GaK CPS		72.705	107.280	102.945
AsK CPS		28.16	60.480	62.105
$c_{Ga}\%$ 本文方法 (GaK/AsK)		49.08	49.66	50.49
$c_{Ga}\%$ Russ 法 (GaK/AsK)		51.15	50.01	49.20
$c_{Ga}\%$ 本文方法 (GaL/AsL)	48.05	47.85	48.11	49.01
$c_{Ga}\%$ Russ 法 (GaL/AsL)	46.75	46.29	46.58	46.37
$c_{Ga}\%$ 本文方法 (GaK/AsL)		43.51	44.38	46.46
$c_{Ga}\%$ Russ 法 (GaK/AsL)		36.47	41.06	45.18
$c_{Ga}\%$ 本文方法 (GaL/AsK)		55.43	56.10	55.70
$c_{Ga}\%$ Russ 法 (GaL/AsK)		62.57	56.86	50.51

表 1 (续)

ZnS 样品	$c_s = 32.91\%$			
E_0 (keV)	10	15	20	25
SK CPS	215.129	522.020	309.159	338.675
ZnK CPS		115.235	148.529	248.845
ZnL CPS	213.624	388.455	191.678	184.405
$c_s\%$ 本文方法 (ZnK/SK)		33.63	34.38	34.76
$c_s\%$ Russ 法 (ZnK/SK)		36.16	32.81	30.99
$c_s\%$ 本文方法 (ZnL/SK)	30.26	31.95	33.19	34.06
$c_s\%$ Russ 法 (ZnL/SK)	26.50	27.38	28.10	28.91

1. NaCl, KCl, NaI 的试样

由表 1 和图 1, 可以看出, 对含有原子序数低的元素试样, 本文方法较 Russ 法有较大的改进. 对 NaCl 中 Na 的含量, 用本文方法测得的结果误差都小于 6.4%. 而 Russ 法最小相对误差也高达 9.5%, 最大相对误差则达到 27%. KCl 中 Cl 的含量用本文方法得到的结果, 相对误差都低于 1%, Russ 法最大相对误差达 4.5%; 对 NaI 样品中 Na 的含量测定, I 是采用 L 线进行计算, 本文方法得到的结果除了在 10kV 下测量结果误差大外, 在其它电压下测量误差都小于 4.1%, 而 Russ 法在 25kV 电压下相对误差为 41%. 由图 1 也可以看出, 本文方法的曲线更接近标准成分.

由以上结果表明, 本文方法对于含原子序数较低的元素样品结果是相当满意的, 与 Russ 法相比较有较大的改进.

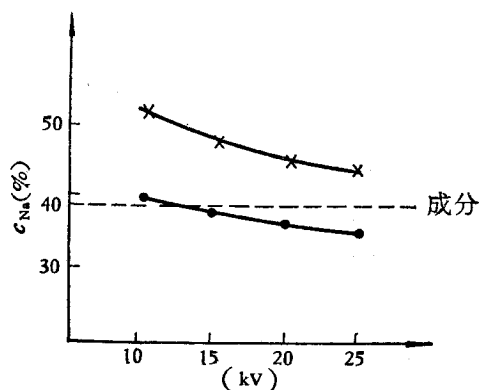


图 1 NaCl 样品

× 为 Russ 法; • 为本文方法

2. GaAs 和 ZnS 样品

对 GaAs 样品, 当加速电压超过 15kV 后, GaL, GaK, AsL 和 AsK 都激发出来. 分别用 GaK 与 AsK, GaL 与 AsL, GaK 与 AsL 和 GaL 与 AsK 进行计算. 前两种计算得出的结果最大相对误差都在 4.75% 以下, 而 Russ 法的最大相对误差为 6.12%. 采用 GaK 与 AsL 和 GaL 与 AsK 计算结果误差较大, 最大相对误差分别为 9.73% 和 16.39%, 但仍比 Russ 法的结果好. Russ 法采用 GaL 与 AsK 和 GaK 与 AsL 计算结果最大误差分别为 24.34% 和 30%.

对 ZnS 样品, 在电压 15kV 以上时, 同样采用 SK 与 ZnK, SK 与 ZnL 进行计算. 两种计算结果的最大相对误差也只有 5.6%, 而 Russ 法采用 SK 与 ZnL 进行计算的结果, 最小相对误差也为 12%. 可见本文方法在采用 L 线进行计算时, 比 Russ 法有较大的

改进。

采用 L 线进行计算时, 它的 K 线对它的荧光效应计算指出小于千分之一。因此在用 GaL 和 AsK 计算时, 可以略去 GaK 线对 GaL 线的影响。同样用 AsL , ZnL 线时, 可以略去 AsK , ZnK 对它的荧光影响。

以上两种样品的计算结果指出, 采用 L 线进行计算本文方法同样也可以得出满意结果。由图 2, 图 3 也可看出, 采用 L 线计算的结果同样也在标准成分附近。

$GaAs$ 样品采用 GaK 与 AsL 和 GaL 与 AsK 计算结果误差较大, 主要是两谱线能量差较大, 在我们的实验条件下, 一条谱线的过电压比是几十, 另一条谱线却只有 2 左右。因此, 近似公式的误差对两者相差较大, 在相比计算中不能有效地消除, 因而影响实验结果。

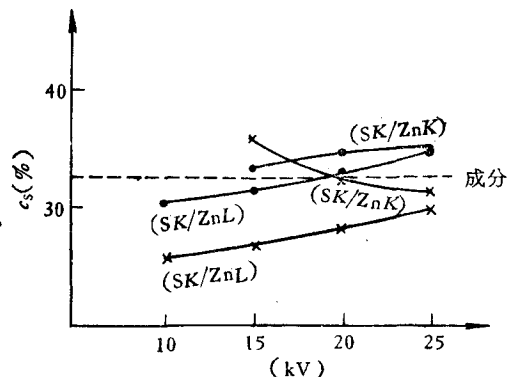


图 2 ZnS 样品
× 为 Russ 法; • 为本文方法

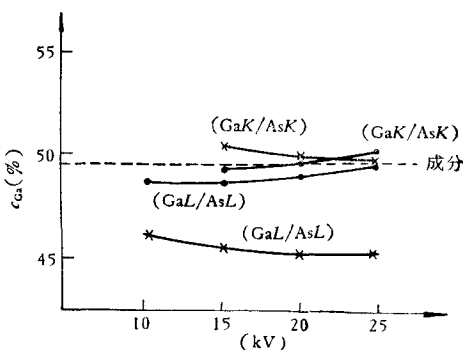


图 3 GaAs 样品
× 为 Russ 法; • 为本文方法

3. AgI 样品

在我们实验条件下只能激发出 Ag 和 I 的 L 线。采用 L 线进行计算, AgI 中 Ag 的含量用本文方法所得结果的相对误差在 5.4% 以下, 而用 Russ 法得到的结果其相对误差在 8% 以下。

五、讨 论

1. 二次荧光效应的影响在本文方法中是由样品中 B 元素 X 射线对 A 元素的二次荧光产率 ω_{AB} 项 ($\omega_{AB} = 0.5\omega_A \gamma_A/\gamma_{A-1} \cdot c_A$) 来表示的。由表达式可见, 对荧光产率 ω_A 小, 浓度低的组分, ω_{AB} 也很小, 可以略去荧光效应的影响。例如: 对 $NaCl$, KCl 荧光效应影响不到结果的千分之一。因此, 略去荧光效应并不影响分析结果。但计算可得到进一步简化。

2. 在不考虑吸收时对纯元素样品, 连续谱荧光占整个 K 谱线的强度是比例于原子序数 4 次方^[7], 即

$$\begin{array}{cccccc} Z = & 20 & 25 & 30 & 35 & 40 \\ I_t/I_c = & 1\% & 2\% & 5\% & 9\% & 16\% \end{array}$$

由此可见,对于轻元素样品,连续谱荧光影响不大,而含有重元素样品连续谱荧光的影响就不能略去。

重元素的 L 线系临界激发能量较 K 线低,因此连续谱荧光对 L 线的影响较 K 线小。

例如: AgI 样品连续谱的荧光分别占 Ag 和 I 的 L 线系的 1% 和 3% 左右。

3. 采用同一样品上不同元素的 X 射线强度比进行计算,某些近似的误差可以在相比之中对消掉一部分。例如: GaAs 样品连续谱荧光分别占 GaK 和 AsK 强度的 6—7% 和 9—10%。但是忽略连续谱荧光的影响,结果仅改变 1.7%,这就是因为在相比中,这种近似带来的误差可以消去一部分。这也是本文方法能优于 Russ 法的原因之一。

当然今后还需要在更多的样品上进行实验,并对所选用的物理公式采用更准确的形式,以进一步提高分析的准确性。

本文所提的方法可以推广到多元样品(如:多元合金)的情况。这方面的工作仍在继续之中。

参 考 文 献

- [1] J. C. Russ, Principles of EDAX analysis on the electron microscope, EDAX Instructions.
- [2] 吴自勤、高巧君、葛森林,物理学报, **29**(1980), 485.
- [3] 张人佶、葛森林、吴自勤,物理学报, **39**(1981), 208.
- [4] 张人佶、吴自勤,物理学报, **31**(1982), 1393.
- [5] 刘永康等编译,电子探针 X 射线显微分析,科学出版社, (1973).
- [6] M. Green and V. E. Cosslett, *Proc. Phys. Soc.*, **78**(1961), 1206.
- [7] S. J. B. Reed, Electron microprobe analysis, Cambridge university press, (1975), 275, 255, 252.
- [8] M. Green and V. E. Cosslett, *J. Phys. D.* **1**(1968), 425.
- [9] 章一鸣译,电子探针 X 光能谱分析简明程序,中国电子显微镜学会, (1982), 8 页.

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

WAN DE-RUI FENG JIAN-QING ZENG JIA-YU LIU XAO-GUANG ZHONG YUAN-QING

(Sichuan University)

ABSTRACT

Russ's method is usually used in the no-standards quantitative analysis of X-ray EDS. Recently Wu et al. put forward a direct no-standards quantitative analysis method. The direct no-standards quantitative analysis method is also used in this article. However we utilized the advantages of Russ's method in which the physical model in normal ZAF correction is used. The method developed by us is easy for calculation. The analytical value of the NaCl , NaI , KCl , ZnS , AgI , GaAs are better than that of Russ's method. Especially the values of the samples which contain the elements of lower atomic number are more apparent.