

利用实验 $I(L)/I(K)$ 比值改进薄膜 无标样定量分析

段建中 吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心)

1985年11月14日收到

提 要

利用透射扫描电子显微镜和X射线能谱仪,在入射电压 V_0 为 40, 80, 100, 120, 160 和 200kV 下,测定了从 Ge 到 Sn 八种元素薄膜的标识X射线强度比值 $I(L)/I(K)$ 。并结合 Cliff-Lorimer k_{XS} 因子和它的内插值,扩充了目前仅有的少数几个L系的 Cliff-Lorimer 因子。

为了确定哪个电离截面 Q 公式最好,比较了利用九种不同 Q 公式计算出的 $I(L)/I(K)$ 和我们的实验值 $I(L)/I(K)$ 。发现两者之间存在着很大的差别。进一步考虑计算强度公式中各物理参量引起的误差后,我们认为上述差别主要来源于不准确的 Q 公式,而且和实验值符合最好的 Fabre de la Ripelle 的电离截面也需要进行修正。利用我们修正后的 Q 公式,在 V_0 为 100 和 200kV 下,分析了几种已知成分的样品并和 EDAX 的分析结果进行了比较。结果表明:在不同电压下,利用不同线系 $K-K$, $K-L$, 我们分析结果的误差有显著的降低。

一、引 言

1975 年以来在分析电子显微镜中广泛使用比例因子 k_{AB} (Cliff-Lorimer 因子)^[1]法进行薄试样的X射线能谱定量分析。 k_{AB} 的定义为

$$c_A/c_B = k_{AB} I_A/I_B. \quad (1)$$

这里 I_A, I_B 为所测元素特征X射线强度, c_A, c_B 为试样中 A, B 元素的重量百分比成分。由此可见,只要测得一系列准确的 k_{AB} , 便可进行定量分析。但迄今为止,实验上测得的 $K-K$ 系比例因子约 20 个, $K-L$ 线系比例因子近 10 个; M 系比例因子更少^[2,3,13,14]。 k_{AB} 的使用不够方便,且当某些元素的标准样品找不到时,这种方法就不适用了。七十年代末以来对薄试样进行定量分析的另一方面是利用X射线物理公式,计算比例因子。在商品仪器上发展了这种无标样定量分析,但存在许多的问题,特别是使用不同线系如 K_{α} , L_{α} 或 L_{α} , M_{α} 进行分析时误差常达 20—50%^[4]。文献上电离截面公式很多,而且不同公式给出的结果有很大的差别^[5]。许多研究者认为无标样定量分析不准的主要原因是电离截面 Q 。但是对如何获得更准确的 Q 公式有两种不同的态度。Goldstein 等人^[5]和 Wood 等人^[3]认为首先应该获得足够的实验值,然后利用这些实验值确定什么样的 Q 更适用。1977 年 Goldstein 等人把计算值和单一加速电压下的 k_{AB} 实验值相比,发现 Green-Cosslett^[6] 公式在X射线能量大于 1.7keV 时,对于 $K-K$ 系比例因子符合的最好; Mott-

Massey^[7] 和 Brown-Powell^[5] 公式也较符合. 1984 年 Wood 等人利用自己的 k_{AB} 实验值和不同 Q 得到的计算值相比较, 发现 Brown-Powell, Green-Cosslett 和 Mott-Massey 的 Q 公式对于 $K-K$ 系能够较好地符合, 而 Brown-Powell 和 Powell 的 Q 公式对于 $K-L$ 系能够较好地符合. 而 Zaluzec 等人^[8] 认为可以直接从理论计算确定 Q 公式. 他利用 K 系的一些实验值给出了 Q_K , 而利用同样的方法直接从计算给出了 Q_L, Q_M . Williams^[9] 对 Zaluzec 的工作进行了批评, 指出后者的理论计算给出的 Q 公式在不断地改变. 近来 Wirmark 等人^[10] 利用针尖状样品经过复杂的吸收修正测定了少数几个元素的 $I(L)/I(K)$ 值, 并简单地调整了 Q 公式中的常数, 使计算值和实验值吻合. 从上述情况可以看到, 计算值和实验值之间还存在很大的差别, 特别是对 $K-L$ 系的比例因子, 符合较好的公式也只适用于单一加速电压(一般为 100kV 或 120kV). 这说明目前还缺乏系统的实验数据, 以致在电离截面公式上众说纷云. 因此, 我们同意 1984 年分析电子显微学讨论会上电离截面公式分组会主席 Nicholson^[11] 的观点, 重要的是获得实验值. 为了避免制备薄膜标样和针尖试样上的困难, 本文用元素薄膜测定了在各种变化的电压下的 L 和 K 线系强度的比值 $I(L)/I(K)$. 这对于确定合适的 Q 公式是很有用的. 这一部分的初步结果已用简讯形式在“中国物理快报”上发表. 本文对此进行了进一步分析和讨论, 并在此基础上提出我们的修正公式 $Q^{[12]}$, 并用来改进了无标样定量分析.

二、实验方法

我们的薄试样用几种方法制备, Ge, Se, Ag 和 Sn 膜在 10^{-5} Torr 下, 用钨丝热蒸发, 其厚度为 30—40nm. Nb 膜靠电子束热轰击蒸镀, 其厚度约为 100nm; MoO_3 和 CdS 以及 $Y_3Al_5O_{12}$, $KNbO_3$, InP 等粉末样品在无水乙醇中充分研磨后获得.

为了降低背底, 本实验中采用石墨样品台和自制的 Be 网, 对于粉末样品还采用 C 支撑膜. 采用 Cu 网时 CuK_α 峰甚强, 而我们所需要测量的峰被压得很小, 严重地影响了实验数据的统计性.

元素 Ge 到 Sn 的强度比 $I(L)/I(K)$ 在 JEM-200CX 透射电子显微镜上用 EDAX-9100 X 射线能谱仪测定. 入射电压 V_0 为 40, 80, 100, 120, 160 和 200kV, 样品的倾角为 30° , X 射线的取出角为 23° ; 调节束流使计数率达到 2000/s, 每一被用的峰的总计数在一万以上, 以保证好的统计效果.

本文用 K_α 峰作为 $I(K)$, 用 $L_\alpha + L_\beta$ 作为 $I(L)$.

三、实验结果

1. $I(L)/I(K)$ 比值

元素 Ge, Se, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd 和 Sn 的实验比值 $I(L)/I(K)$ 在图 1 中给出. 在 V_0 为 40kV 时, Mo, Pd, Ag, Cd 和 Sn 的 K_α 峰太小, 所以 $I(L)/I(K)$ 比值不能准确地测量. 这里的值是考虑吸收修正后的值. 在我们所采用的样品中吸收修正一般只有 3% (除去厚度为 100nm 的 Nb 膜的修正为 8%), 从图 1 我们可以看到 $I(L)/I(K)$

随着入射电子加速电压的增加而减少, 这表明在 V_0 增加时 K 壳层电离截面减少要比 L 壳层电离截面慢, 同时也可以看出 $I(L)/I(K)$ 随着原子序数的增加而增加。

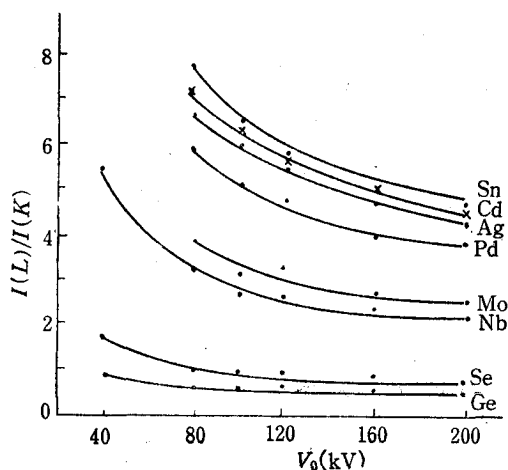


图1 用 JEM-200CX 透射电子显微镜和 EDAX-9100 X 射线能谱仪在 V_0 为 40 至 200kV 下, 从元素 Ge 到 Sn 的 $I(L)/I(K)$ 的强度比值

2. $k_{X(L)Si}$ 的值

在文献 [13] 中, 原子序数从 32—50 的范围内, 对于 L 系只有 7 个 Cliff-Lorimer 因子。根据它的定义, L 系的 k 因子可以由下列关系给出:

$$\begin{aligned} k_{X(L)Si(K)} &= \frac{I_X(K)}{I_X(L)} \cdot \left(\frac{c_X}{I_X(K)} / \frac{c_{Si}}{I_{Si}(K)} \right) \\ &= \frac{I_X(K)}{I_X(L)} \cdot k_{X(K)Si(K)}. \end{aligned} \quad (2)$$

这里 X 表示元素。本文利用所得的实验值 $I_X(L)/I_X(K)$ 以及前人的 $k_{X(K)Si(K)}$ [14] 和它的内插值, 根据公式 (2) 给出了一些元素 L 系的 Cliff-Lorimer 因子。具体数据见表 1。

表1 $V_0 = 100\text{kV}$, $k_{X(L)Si(K)}$ 值

元素	Ge	Se	Nb	Mo	Pd	Ag	Cd	Sn
$I(K)/I(L)$ 本实验值	2.07	1.26	0.400	0.350	0.200	0.168	0.165	0.159
$k_{X(K)Si(K)}$ [14]	1.92	2.21	4.01	4.30	6.92	8.49	9.20	10.6
$k_{X(L)Si(K)}$	3.98	2.79	1.60	1.50	1.39	1.43	1.52	1.69

3. 本实验值 $I(L)/I(K)$ 和 Wirmark 等人 [10] 的实验值 $I(L)/I(K)$ 的比较

在考虑 $I(K)$, $I(L)$ 时, Wirmark 等人取 K , L 系的全部峰, 而我们对 K 系只取 K_α , L 系只取 $L_\alpha + L_\beta$ 。用全部峰时, 小峰的统计性差。因此, 我们把 Wirmark 等人实验值进行修正后同我们的 $I(L)/I(K)$ 进行比较 (即把 Wirmark 等人的 $I(L)/I(K)$ 乘

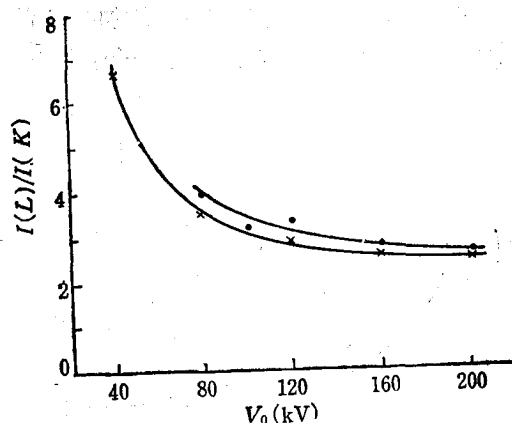


图2 Mo 元素的两种实验值 $I(L)/I(K)$ 的比较
 × 为 Wirmark 等人的结果^[10]; ● 为本文结果

以 a_L/a_K . 这里 a_L, a_K 分别为 $L_\alpha + L_\beta, K_\alpha$ 谱线在整个 L, K 系中所占的比例), Wirmark 等人的样品是针尖状, 对此可以比较准确地测定直径, 从而考虑吸收修正. 但直径稍大时吸收修正复杂. 对 Mo 元素进行的比较结果见图 2. 从图 2 可以看出两者符合很好, 只是在低加速电压端有 10% 的偏差. 我们认为其原因可能是 Wirmark 等人的实验值中包含受数据处理影响较大的小峰, 会带来较大的误差.

四、强度比的计算

在薄试样条件下, 纯元素的 $I(L)/I(K)$ 比值可按下式计算:

$$I(L)/I(K) = (Q\omega a T)_L / (Q\omega a T)_K \quad (3)$$

这里 Q 表示某一元素特定谱线的电离截面; ω 为 X 射线荧光产率; a 为 K_α 或 $L_\alpha + L_\beta$ 在整个 K 系或 L 系所占的比例, T 为 EDS 的探测效率.

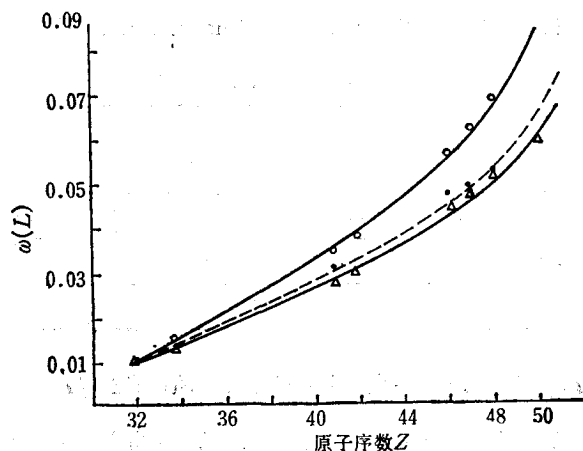


图3 ω_W, ω_B 与平均实验值 $\omega(L)$ 的比较
 △ 为 Wentzel^[12]; ○ 为 Burhop^[16]; ● 为平均实验值

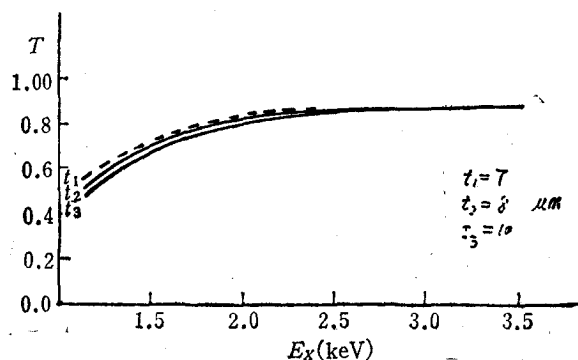
我们对计算式中的各参量进行了分析讨论和选取。

1) 荧光产率 ω 我们计算并比较了人们常用的 ω_w (Wentzel^[15]) 和 ω_B (Burhop^[16]) 的荧光产率公式, 发现两公式对于 K 线系只有 2—3% 的误差, 然而对于 L 线系误差可达 30%。根据文献 [17] 的实验 $\omega_{(L)}$ 值, 并对其取平均后与 ω_w, ω_B 给出的值一同作图(见图 3)。由此可见, 在我们的试样元素范围内 ω_w 公式更为合用。

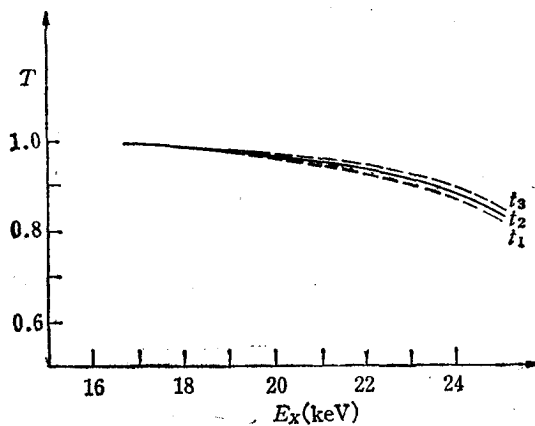
2) a 线系强度比例因子 a 的计算采用 EDAX EPIC TABLES^[18], 这些值很接近于 Schreiber 和 Wims^[19] 给出的经验公式所求出的值。两者差别为 $\pm 2\%$ 。

3) T 的计算 T 的计算中认为 Be 窗厚度, Au 膜, Si 死层以及 Si 活层分别为 $8\mu\text{m}$, $0.02\mu\text{m}$, $0.1\mu\text{m}$ 和 3.4mm 。

由于 Si 活层的厚度依赖于所加在探测器上的电压, 而且 Be 窗被污染后等效厚度变化, 故我们计算了当 $t_{\text{Be}}, t_{\text{Si}}$ 在一定的范围内改变时, T 的变化 (这里 T 计算式中的质量系数 μ 根据文献 [20] 取得)。当 X 射线的能量大于 16keV 时, 只考虑 t_{Si} 变化对 T 的影响, 而当 X 射线的能量小于 3.5keV 时, 只考虑 t_{Be} 变化对 T 的影响 (这里 $t_{\text{Si}}, t_{\text{Be}}$ 分别代表 Si 活层, Be 窗的厚度)。不同参量下的计算结果见图 4(a), (b)。



(a) t_{Be} 改变引起 T 的变化 $t_1 = 7\mu\text{m}; t_2 = 8\mu\text{m}; t_3 = 10\mu\text{m}$



(b) t_{Si} 变化引起 T 的变化 $t_1 = 3.3\text{mm}; t_2 = 3.4\text{mm}; t_3 = 3.5\text{mm}$

图 4

由图 4(a), (b) 可见, 当 t_{Si} 从 3.4mm 改变 $\pm 0.1\text{mm}$ 时, T 的变化为 $\pm 1\%$ 。当

λ_{Be} 从 $8\mu\text{m}$ 改变 $\pm 0.5\mu\text{m}$ 时,引起的最大变化 ($E_x < 2.0\text{keV}$) 为 $\pm 3\%$.

各种仪器的 λ 是给出的,即使不太严格由上计算可以看出 T 的变化一般小于 $\pm 5\%$.

另一方面,由于质量吸收系数有不同的表达式,也会给 T 的计算值带来差别. 我们分别用 $\mu^{[20]}$, $\mu^{[21]}$ 计算 T_1 , T_2 . 在我们所考虑的 X 射线能量范围内,由于 μ 不同而引起的 T 的差别为 2% . 主要表现在 $\text{Ag } K_\alpha$, $\text{Ge } L_\alpha$ 和 $\text{Sn } K_\alpha$ 上. 故在我们的 $I(L)$, $I(K)$ 计算中均取 T_1 .

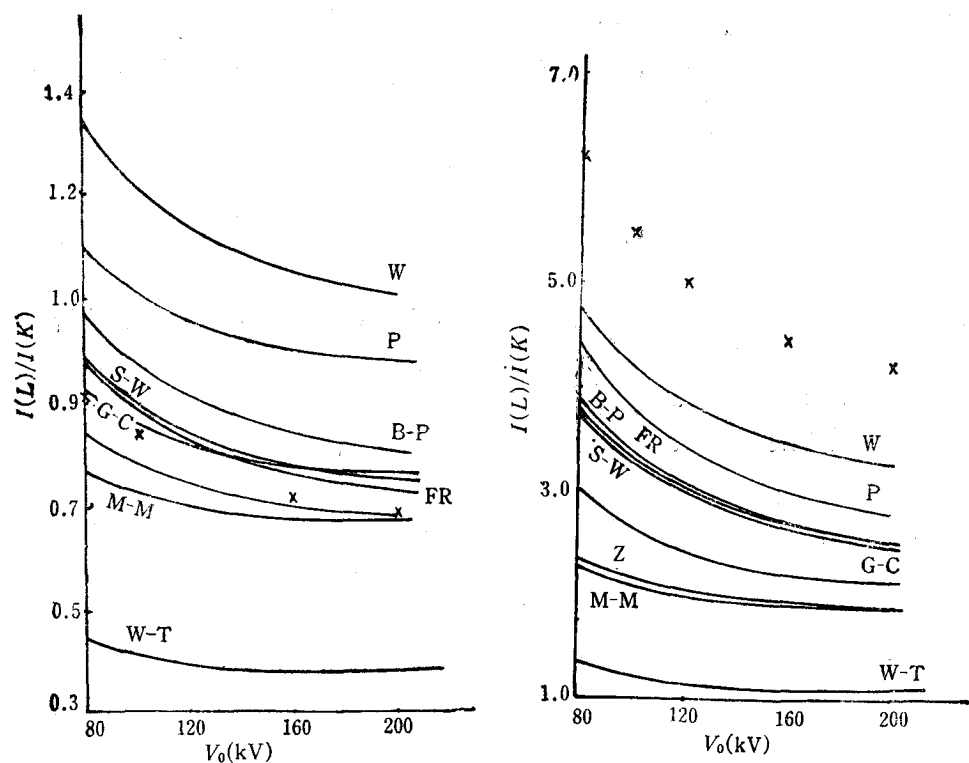
4) 电离截面的计算 在我们的计算中用了九个 Q 公式,它们是 Mott 和 Massey, Green 和 Cosslett, Powell^[22], Brown 和 Powell, Schreiber 和 Wims^[23] Zaluzec^[24], Worthington 和 Tomlin^[25], Webster^[26] 和 Fabre de la Ripelle^[27] 同时根据文献 [5] 对没有考虑相对论修正的 Q 公式全部进行修正.

这里我们把 V_0 为 200kV 的各 Q 值列在表 2 中,从这里所列数据可以清楚地看到:不同的 Q 公式给出的值相差常达一倍甚至更大. 比较不同入射电压下的各 Q 值,又会发现它们变化的快慢程度也相差很大.

表 2

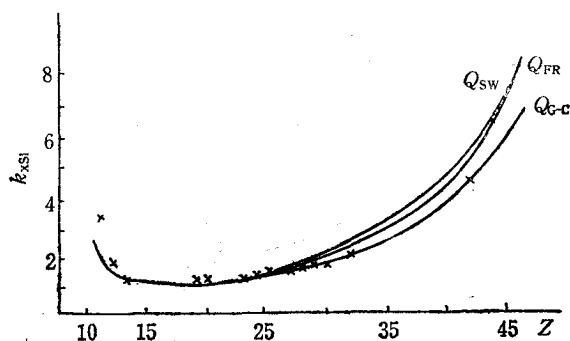
元素		$Q \times 10^{-24}$	Q_{MM}	Q_{WT}	Q_{GC}	Q_W	Q_{BP}	Q_{FR}	Q_P	Q_{SW}	Q_Z
K 线 系	Ge		67.8	117.4	52.6	97.2	45.2	120.1	116.3	143.3	157.3
	Se		57.5	99.6	44.2	79.6	37.7	100.0	97.0	121.9	131.4
	Nb		34.3	59.5	25.5	42.3	21.1	55.8	54.3	72.3	76.9
	Mo		32.1	55.6	23.7	38.9	19.6	51.6	50.3	67.4	71.9
	Pd		24.8	42.9	17.8	28.2	14.5	38.2	37.3	51.3	56.3
	Ag		23.3	40.4	16.7	26.1	13.5	35.5	34.7	47.9	53.0
	Cd		21.9	37.9	15.6	24.2	12.6	32.9	32.3	44.9	50.1
	Sn		19.5	33.7	13.7	20.9	10.9	28.6	28.0	39.4	47.3
L 线 系	Ge		2720.9	2271.7	2330.2	6684.7	2139.7	5126.3	1104.8	6163.4	6280.5
	Se		2249.1	2249.8	1917.3	5322.6	1755.5	4367.9	5176.3	5207.7	5298.1
	Nb		1248.1	1248.5	1047.1	2629.6	9491.1	2303.6	2792.7	3090.3	2700.6
	Mo		1179.5	1179.9	987.9	2457.4	894.5	2173.4	2631.5	2947.6	2534.1
	Pd		873.2	873.5	724.4	1713.1	651.9	1593.8	1915.3	2250.5	1827.9
	Ag		817.2	817.5	676.5	1581.9	607.9	1488.2	1785.3	2121.5	1700.0
	Cd		765.9	766.3	632.7	1463.6	567.7	1391.9	1666.8	2002.7	1584.2
	Sn		675.8	676.1	556.4	1259.1	497.2	1222.6	1458.9	1791.5	1536.2

从上面强度 I 计算式各物理参量的分析讨论中,可明确得知, Q 的不确定是通常人们进行无标样定量分析误差的主要来源. 我们把本文实验值 $I(L)/I(K)$ 和九种 Q 给出的 $I(L)/I(K)$ 值进行了比较. 见图 5(a), (b). 同时用和我们实验值符合较好的 Q 公式,计算 $k_{XSi(K)}$ 值并和原实验值 $k_{XSi(K)}^{[24]}$ 进行了比较,见图 6. 从这些图可以看出: Q_{MM} , Q_{WT} , Q_W , Q_Z 给出的 $I(L)/I(K)$ 值和实验值偏差很大,达 40% . 而且和实验值随电压变化快慢程度不一致. Q_P , Q_{BP} 当过压比 $U_0 (U_0 = E_0/E_i, E_0, E_i$ 分别为入射电子的能量和元素被激发线系的吸收边能量) 小于 1.6 时,计算公式不再适用. 这些问题的存



(a) Se(34) × 为实验值

(b) Pd(46) × 为实验值

图5 实验值 $I(L)/I(K)$ 和计算值 $I(L)/I(K)$ 的比较图6 计算 $k_{xsi}(K)$ 和实验 $k_{xsi}(K)$ 的比较 $V_0 = 100$ kV; × 为实验值^[14]

在必然导致同一试样在不同入射电压下分析。结果不同以及分析精度很低。 Q_{FR} , Q_{SW} , Q_{G-C} 给出的计算值无论和我们的 $I(L)/I(K)$ 实验值还是前人的 k_{xsi} 实验值在随入射电压变化以及绝对值上符合都较好。考虑到 Q_{FR} 的计算既简单而且给出的值符合性更好,故根据我们的 $I(L)/I(K)$ 实验值对它进行了修正,并获得修正因子 $f(Z)_{FR}$ 。($f(Z)$ 是原子序数的函数) $f_{FR}^L(Z)$ 的由来如下:

定义

$$f = (I(L)/I(K))_{\text{实}} / (I(L)/I(K))_{FR}. \quad (4)$$

这里的 $(I(L)/I(K))_{FR}$ 是利用 Fabre de la Ripelle 的电离截面公式及 (3) 式得到的计算值. 分析各个电压下得到的 f , 可知它随 V_0 的变化不显著, 而随原子序数 Z 的变化明显, 故我们把 f 对 V_0 取平均并认为 f 只是 Z 的函数; 利用最小二乘法拟合便得到了我们的修正因子 $f_{FR}^R(Z)$.

五、定量分析结果

利用经我们选定的 $Q_{FR} f_{FR}^R(Z)$ 公式得到的分析程序和 EDAX 上的固定分析程序, 对已知成分的 KNbO_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 这两试样的名义成分 (wt%) 为 $c_{\text{Nb}} = 51.61$, $c_{\text{K}} = 21.72$, $c_{\text{O}} = 26.67$; $c_{\text{Al}} = 22.27$, $c_{\text{Y}} = 44.93$, $c_{\text{O}} = 30.34$. 试样在不同电压下, 采用 $K-K$, $K-L$ 线系进行了分析. 结果见表 3(a), (b).

表 3(a) KNbO_3 用不同程序分析结果

$V_0(\text{kV})$	分析所用 线系, 元素	元 素	本 文		EDAX	
			wt%	相对偏差%	wt%	相对偏差%
200	Nb-K (K-K)	K	21.28	-2.0	26.35	21.3
		Nb	51.99	0.7	47.72	-7.5
		O	26.73	0.2	25.93	-2.8
	Nb-K (L-K)	K	23.68	9.0	15.78	-29.3
		Nb	49.97	-3.2	56.62	9.7
		O	26.35	-1.2	27.60	3.5
100	Nb-K (K-K)	K	21.42	-1.4	27.24	25.4
		Nb	51.87	0.5	46.97	-8.9
		O	26.71	0.1	25.79	-3.3
	Nb-K (L-K)	K	24.09	10.9	15.24	-29.8
		Nb	49.62	-3.9	57.07	10.6
		O	26.29	-1.4	27.69	3.8

表 3(b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 用不同程序分析结果

$V_0(\text{kV})$	分析所用 线系 元素	元 素	本 文		EDAX	
			wt%	相对偏差%	wt%	相对偏差%
200	Y-Al (K-K)	Al	23.49	3.3	25.64	12.8
		Y	43.79	-2.5	40.60	-9.6
		O	32.72	1.2	33.76	-4.4
	Y-Al (L-K)	Al	22.94	0.9	26.04	14.6
		Y	44.62	-0.7	40.00	-11.0
		O	32.44	0.3	33.96	-5.0

从上面的定量分析结果可知, 对于我们所用的试样, EDAX 谱仪中固定程序用不同线系分析误差达 30%. 用我们选定并修正的 Q_{FR} 公式进行分析, 分析误差大多数情况 $<10\%$ (这里把一种电压、一种分析谱线的组合视为一种情况. 故四种试样, 每一试样有四种分析结果), 只有个别情况达 15%. 同时不同谱线在不同电压下的分析结果可相

比拟。由此可见,选用经我们修正的 Q_{FR} 进行无标样定量分析结果更好。

六、讨 论

1. 本文获得了较系统的实验数据。在此基础上并充分利用其它研究者的实验工作结果,我们确定并修正了电离截面 Q 。我们认为这样的 Q 比前人在单一电压与实验符合或根据自己的一些实验结果简单地调整电离截面参数而得到的 Q 更好。从对已知成分试样分析的结果看,利用本文确定并修正的 Q 更有利于无标样定量分析。

2. 为了寻找更普遍的 Q 公式使利用 M, L 线系的分析结果也令人满意,有必要获得 $I(L)/I(M)$ 的值,这一部分工作正在进行。

参 考 文 献

- [1] G. Cliff and G. W. Lorimer, *J. Microscopy*, **103**(1975), 203.
- [2] G. W. Lorimer, *Developments in Electron Microscopy and Analysis*, Ed. D. L. Misell, I. O. P., London, (1977), p. 369.
- [3] J. E. Wood, *J. Microscopy*, **133**(1984), 255.
- [4] 黎晶, 中国电子显微学报, **3**(1984), 25.
- [5] J. I. Goldstein, *SEM/1977*, Vol. 4, Ed. O. Johari, p. 315.
- [6] M. Green and V. E. Cosslett, *Proc. Phys. Soc.*, **78**(1961), 1206.
- [7] N. F. 莫特, H. S. W. 马塞, 原子碰撞理论, 赵恒忠等译, 科学技术出版社, (1960), 第270页.
- [8] N. J. Zaluzec, *Analytical Electron Microscopy*, Eds. D. B. Williams and D. C. Joy, (1984), p. 279.
- [9] B. Williams, *EMSA Bulletin*, **14**(1984), 3.
- [10] G. Wirmark and H. Nordén, *Analytical Electron Microscopy*, Eds. D. B. Williams and D. C. Joy, (1984), p. 269.
- [11] W. A. P. Nicholson, *Analytical Electron Microscopy*, Eds. D. B. Williams and D. C. Joy, (1984), p. 257.
- [12] Wu Zi-qin and DUAN Jian-zhong, *Chinese Phys. Letters*, **2**(1985), 257.
- [13] G. W. Lorimer, *Quantitative Electron Microscopy*, SUSSP Publication Edingburgh, (1984), p. 305.
- [14] J. J. Hren, J. H. Goldstein and D. Joy, *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, New York, Plenum, (1979).
- [15] G. Wentzel, *Zeit. Phys.*, **43**(1927), 524.
- [16] E. H. Burhop, *J. Phys. Radium*, **16**(1955), 625.
- [17] W. Bambyenb, B. Crasemann, R. W. Fink, H. Prellnd, H. Mark, C. D. Swift *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **44**(1972), 716.
- [18] 张人佶、吴自勤, 物理学报, **31**(1982), 1395.
- [19] T. P. Schreiber, A. M. Wims, *X-Ray Spectrometry*, **11**(1982), 42.
- [20] K. F. J. Heinrich, *The Electron Microprobe*, T. D. Mckinley, K. F. J. Heinrich and D. B. Wittry, Eds. Wiley, New York, (1966), p. 296.
- [21] N. J. Zaluzec and Richard J. Holton, "Calculation of Si(Li) X-Ray Detecton Efficiencies" to be Published in AEM.
- [22] T. P. Schreiber and A. M. Wims, *Ultramicroscopy*, **6**(1981), 323.
- [23] C. R. Worthington and S. G. Tomlin, 1956, *Proc. Phys. Soc. A*, **69**(1956), 401.
- [24] 张人佶, 物理学报, **30**(1981), 208.
- [25] M. Fabre de la Ripelle, *J. Physique*, **10**(1949), 319.

IMPROVEMENT OF QUANTITATIVE EDS ANALYSIS OF THIN FILMS BY MEASURING THE $I(L)/I(K)$ INTENSITY RATIOS

DUAN JIAN-ZHONG WU ZI-QIN

(Centre of Fundamental Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The intensity ratios $I(L)/I(K)$ of eight kinds of pure element's thin films from Ge to Sn have been measured in a TEM using X-ray EDS at 40, 80, 100, 120, 160 and 200 kV. Using these $I(L)/I(K)$ values, the Cliff-Lorimer factor $K_{\alpha Si}$ and their interpolated values for the K lines, the $K_{\alpha Si}$ values for L lines are obtained.

In order to determine which Q ionization cross-section formula in literature is the best, the calculated values $I(L)/I(K)$ using nine formulas of Q were compared with experimental data. It has been found that there are large discrepancies between the experimental data and calculated values. After considering the errors by various parameters used in calculation, it becomes evident that the discrepancy is mainly caused by inaccuracy of cross-section and the best formula of Q proposed by Fabre de la Ripelle must also be revised. The quantitative analysis for several specimens with known composition was done using our revised Q and EDAX-9100's programs. The results show that by using our revised formula of Q , the errors of analytical results from $K-K$ and $K-L$ lines at 100 and 200 kV could be reduced significantly.