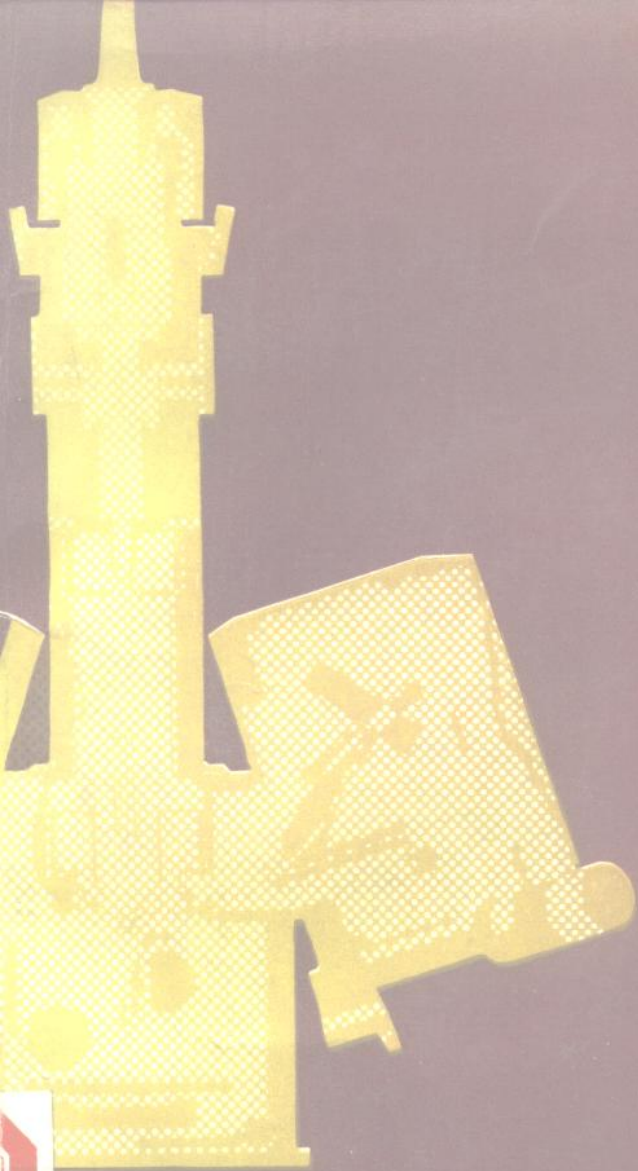


电子探针分析原理

徐萃章 编著



科学出版社

52.646.59
519

电子探针分析原理

徐萃章 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

科学出版社

1990

内 容 简 介

本书全面、系统地介绍了电子探针仪的工作原理、功能及应用。本书共十二章。第一、二章介绍电子探针仪的工作原理和设计要求；第三、四章叙述电子与靶极的交互作用、X光物理基础；第五至十二章推导了修正公式并通过大量实例阐述数据分析的修正方法，还介绍了超轻元素分析法及薄膜分析法。

本书可供材料科学、物理、冶金、地质、考古、轻工及生物等领域的科技人员及高等院校有关专业师生参考。

电子探针分析原理

徐萃章 编 著

责任编辑 童安齐

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年10月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1990年10月第一次印刷 印张：16 1/4

印数：0001—1 100 字数：428 000

ISBN 7-03-001766-8/TB·55

定 价：22.10元

序

近年来用电子探针作固体微区分析已很普遍。但是使用这一工具的科技人员除了一般了解电子探针的分析原理外，往往没有时间和精力去查阅大量文献，仔细研究用以得到准确分析数据的必要修正手续及其物理依据。而为了有把握地得到正确的结果，这些知识又是十分必要的。徐萃章同志的这本书就是为了这个目的而撰写的，这是他在中国科学院金属研究所二十多年来从事电子探针研究的总结。书中除扼要介绍电子探针的基本原理外，着重系统地讨论了各种数据修正方法，其物理内涵，近似假定和适用范围，并综述了这方面国内外近年来的进展。深信本书对于从事电子探针工作的科技人员无论在理论上和实践上都有所裨益。

张沛霖

前 言

电子探针是用来分析材料微区内的化学成分的仪器。由于它具有分析区域小、准确度及灵敏度高、分析程序简便等特点，可适用于材料科学、冶金、生物、地质、考古及轻工等领域。

电子探针仪引进我国已近 30 年，目前已国产化，其应用日益广泛。但是，目前有关介绍电子探针仪的著作甚少，为全面了解电子探针仪的工作原理、功能及分析数据的修正方法，作者根据多年的理论研究和实践经验编写成本书，希望对从事这一研究的科技人员有所裨益。

本书与国内外同类书籍比较，最大的特点是不仅介绍了电子探针分析数据的修正方法，还列举大量修正实例并给出了完整的公式推导过程，从而便于读者理解，并把所学到的知识融会贯通。此外，本书对电子探针分析的最新发展——超轻元素的定量分析及薄膜分析也作了详细阐述。

在本书编著过程中，北京钢铁研究总院的马腾、蔡淑卿、毛允静、林清英审阅了全书，并提出许多宝贵意见，特在此表示衷心的感谢。

限于作者水平，书中不足之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 电子探针仪的功能	2
1.3 电子探针仪的构造	3
1.4 电子探针分析方法的优缺点	6
1.5 电子探针分析发展史	9
参考文献.....	11
第二章 电子探针仪.....	12
2.1 电子光学系统	12
2.2 样品室	40
2.3 光学及电子光学观察系统	43
2.4 X光谱仪	54
2.5 电子探针用充气X光探测器	85
2.6 X光强度的测量计数系统	95
2.7 仪器的其它辅助系统	98
2.8 电子光学系统的统调和合轴	102
参考文献	110
第三章 电子与靶极的交互作用.....	113
3.1 概述	113
3.2 入射电子的散射	114
3.3 电子在靶极中的能量损失规律	129
3.4 电子束轰击试样时的电子发射现象	141
3.5 电子束透过靶极时强度的衰减	152
3.6 入射电子的热效应和靶极的散热问题	153
3.7 阴极发光现象	157
3.8 结晶体对电子的衍射现象	158
参考文献.....	160

第四章 X 光物理基础	163
4.1 Rutherford-Bohr 原子模型	163
4.2 特征 X 光的产生	168
4.3 连续谱 X 光的产生	204
4.4 X 射线的空间分布	211
4.5 X 光与物质的交互作用	214
参考文献	238
第五章 定性分析	241
5.1 定性分析方法要领	241
5.2 定性分析的实验技巧	247
参考文献	249
第六章 定量分析	250
6.1 试样制备	250
6.2 标样	253
6.3 分析操作	254
6.4 定量分析数据的预处理	257
6.5 为何要修正和两条修正途径	259
6.6 边界条件	262
6.7 电子探针定量分析计量单位的探讨	263
参考文献	264
第七章 常用的经验修正方法	265
7.1 Ziebold 和 Ogilvie 方法	265
7.2 Bence 和 Albee 法以及 Gupta 的改进	269
7.3 δ 系数法和影响系数法	280
参考文献	284
第八章 ZAF 修正方法	285
8.1 原子序数修正	285
8.2 吸收修正	316
8.3 荧光修正	369
8.4 其它	414
参考文献	416
第九章 迭代和数据复原程序的结构	421

9.1 为什么要作迭代	421
9.2 迭代的方法	421
9.3 数据复原程序结构	429
参考文献	433
第十章 特种边界条件下的分析	435
10.1 不满足厚度半无限条件下的薄膜分析	435
10.2 不满足宽度无限条件下的成分分析	479
参考文献	492
第十一章 影响定量分析准确度的一些次要因素	495
11.1 键合状态的影响	495
11.2 取向效应	497
11.3 环境温度的影响	498
11.4 电子束轰击下成分的改变	499
参考文献	499
第十二章 测量的理论精度和修正计算中误差的传播	502
12.1 测量能达到的最大理论精度	502
12.2 通过修正计算引起的误差传播	507
参考文献	510

第一章 绪 论

1.1 引 言

电子探针分析是分析化学中的一种仪器分析方法，它用一束聚焦得很细的加速到 5000—30000 V 的电子束，轰击用显微镜选定的待分析试样上某个“点”（一般直径为 1—5 μm ），利用试样受到轰击时发射的 X 射线的波长及强度，来确定分析区域（一般为 1—30 μm^3 ）中的化学组成。

在现阶段，用电子探针可以方便地分析从 Be 到 U 的所有元素。由于对周期表里的元素差不多都能用这种方法分析，因此它与化学分析相比，分析手续大为简化，分析时间也大为缩短，其次，它分析时用的是 X 光谱线，因此又有释谱简单（一般一个元素的常见 X 光谱线不会超过一二十根，而光学谱线往往多达几千根，有的甚至达两万根之多）及不受元素的化合状态的影响的优点。最后，由于该分析需要的样品量很小，又是一种无损分析方法，因此特别适合于珍贵试样的分析。

用电子探针作定性分析（确定所含的是哪种元素）时，首先利用仪器里的 X 光谱仪，把试样发射的 X 光展成 X 光谱，记下试样所发射的特征谱线的波长，然后根据 X 光波长表，判定这些特征谱是属于哪种元素的哪根谱线，最后确定分析区里含有什么元素。

用电子探针作定量分析时，不仅要记下试样发射的特征谱线的波长，还需要记下它们的强度，然后把试样发射的特征谱强度（只需每种元素选一根谱线，一般选它的最强的谱线）和成分已知的标样（一般为纯元素）的同名谱线相比较，才能确定它们的含量。当然，测得的强度先要根据探测系统的特性作仪器修正，以及扣除因连续 X 光和宇宙线引起的背景计数，并作一些消除影响 X 射线

强度与成分之间比例关系的“基体修正”。

我们这里讲的定量分析手续有两个特点：一是采用相对法测定(定量分析时用的是强度比而不是绝对强度)，二是不象X光荧光分析那样用一套不同含量的标样来和试样作比较。为什么电子探针测定不用绝对法呢？因为进行绝对法测定时，首先要求对X光发射的物理过程了如指掌，才能够精确地写出不同元素的X光强度和成分的关系。现在我们还做不到这一点，因为对描述X光的产生所必须的一些系数，我们还了解得不够确切。其次，绝对法测定中包含的仪器因子(象分光系统中用的弯晶对各种波长X光的收集效率，弯晶对各种波长X光的衍射效率，X光传输路途中各种波长X光的损失情况，X光探测系统里用的计数管所充气体对各种波长X光的吸收效率，计数管几何形状决定的对各种波长X光的漏记率等)，在电子探针仪里很难一一测得十分准确，其中有的还随时变化，不易重复，并且这种因子对每种元素都不同，因此用起来很不方便。而用相对法测量时，这种仪器因子对试样和标样都完全一样，测强度比时可以约去，且在最后的测量结果里不会出现，使测量手续大大简化，也提高了测量精度。

电子探针定量分析在绝大多数情况下，不用一套不同含量的标样来和试样作比较以确定试样成分，而是只用一块纯物质作标样，利用试样和标样发射的同名谱线之强度比来决定成分，这是微区分析本身的特点所决定的。我们平常所说的含量是指试样里该元素的平均含量，这个平均含量和局部区域的含量往往有很大的差别。由于在技术上很难得到在微米范围里也是均匀的标样，况且在测多元系试样时要的对照标样量也太大，很不经济，因此只好舍此而另求解决方案。

1.2 电子探针仪的功能

电子探针的基本功能是分析材料中一个很小体积内的成分。后来又由之衍生出来一系列分析功能，如测定沿某直线走向的成

分分布,或测某一面积上的元素分布等。

配有拍摄电子通道图相机或 Kossel 相机附件的电子探针仪,可以用来进行微区内晶体的结构分析,如逐个确定表面晶粒的结晶取向及晶格参数。

根据轻元素或第一过渡族元素的化合状态对该元素 X 光谱线精细结构的影响,在仔细研究轻元素发射的 X 光谱线精细结构后,偶而还可以判别轻元素的化合价态和晶格配位数。

此外,还有一些元素的化合物,在受到电子轰击时会发出色彩瑰丽的光彩。在某些特殊情况下,从这种阴极发光现象中有时能够觉察出混杂在结晶体内的微量杂质。

一般新型的电子探针都配有接收二次电子的探头和显示吸收电流大小的装置,因此用它可以得到二次电子及吸收电流的扫描图象;它与数字电子计算机配合,经过数据处理和输出装置可以给出等浓度曲线,或在荧光屏上用彩色显示等浓度图。

1.3 电子探针仪的构造

电子探针仪是对材料小区域内的化学成分进行分析的仪器,其主体剖面如图 1.1 所示。电子探针仪由下列几个主要部分组成:

(1) 电子光学系统。电子探针依靠电子光学系统获得高速电子并将其聚焦。电子光学系统的优劣直接与焦斑大小、谱线强弱有关。电子光学系统包括两个部分,一部分是产生高速电子的电子枪,另一部分则是将高速电子加以聚焦使之在样品表面形成一个很小焦斑的透镜系。一般由于缩小倍率和电子光学系统总高度的限制,透镜系由两个透镜组成。

(2) 样品室。样品室紧接电子光学系统,位于电磁物镜下方。由于样品室的功能是盛放试样、标样,并将它们置于电子轰击之下,因此具有一套在真空室外操纵的移动装置,它能使真空室里的载物台任意移动并精确定位,以选择分析位置并显示载物台位置

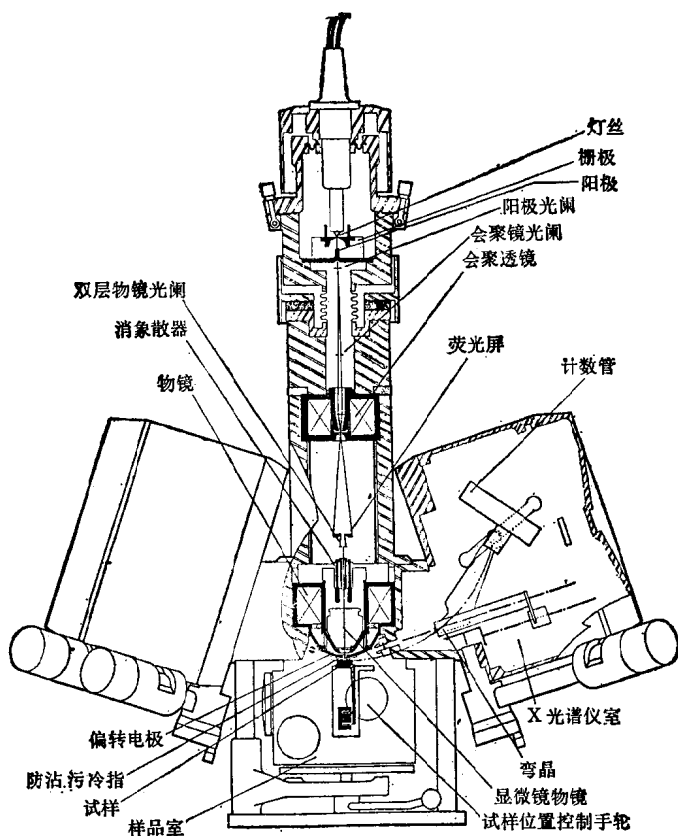


图 1.1 电子探针主体剖面图

的三维坐标读数.样品室内往往还装有二次电子探头、Kossel 相机、电子通道花样拍摄装置及能谱探头等。

(3) 光学及电子光样品观察装置。为了选择分析地点，指引移动装置将欲分析地点置于电子束轰击之下。在工作时需要能观察样品表面状况的观察装置，在现代的电子探针仪中，它一般由光学显微镜及低倍扫描电子显微镜来担任，显示的电子金相图有二次电子图象及吸收电子图象等。

(4) 谱仪。从样品上出射的X射线，一般透过样品室上预留的窗口射入谱仪，经弯晶展谱后再由接收记录系统加以接收，录下谱线强度。为了适应分析轻、重元素的不同波段的需要，通常都备有几个谱仪。谱仪可视分析对象在水平面和垂直面上的广度和深度，采用垂直方式或倾斜方式安装。垂直安装的谱仪对从比较宽的扫描区域来的X光信号不致失焦，适用于平面试样分析；倾斜方式安装的谱仪则对垂直方向高度差比较大的试样，不致失焦，一般用于分析断口这类参差不平的试样。

(5) 接收记录系统(图 1.2)。对波谱接收系统说来，经谱仪展谱后的入射X射线，由接收系统录下谱线强度。波谱接收系统由正比计数管、前置放大器、主放大器、单道脉冲分析器、定标器、计

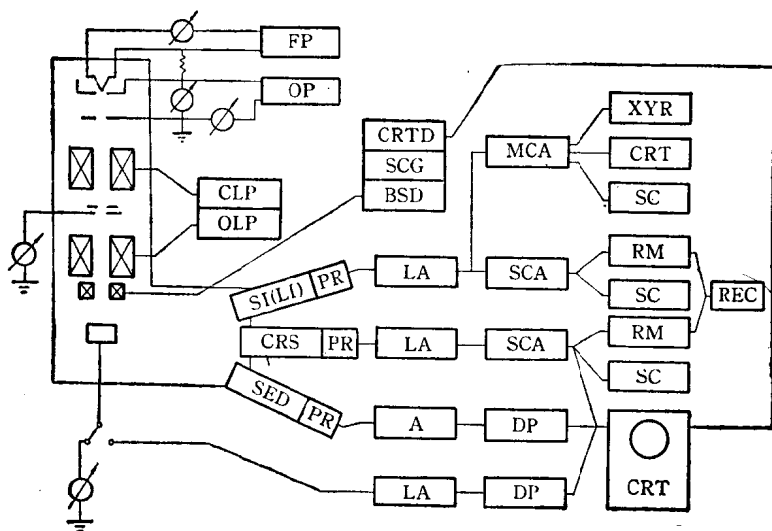


图 1.2 电子探针仪的接收记录系统构成示意图

A: 放大器; BSD: 电子束扫描驱动器; CLP: 会聚透镜电源; CRS: 晶体谱仪; CRT: 示波管; CRTD: 示波管驱动器; DP: 数据处理器; FP: 灯丝电源; LA: 线性放大器; MCA: 多道脉冲高度分析器; OLP: 物镜电源; OP: 工作高压电源; PR: 前置放大器; REC: 记录器; RM: 计数率计; SC: 定标器; SCA: 单道脉冲高度分析器; SCG: 扫描电压发生器; SED: 二次电子探测器; Si(Li): 锂漂移硅探测器; XYR: XY 记录仪

数率仪、笔绘仪、数据处理系统及数字打印机等组成。对能谱接收系统来说,接收系统由能谱探头、前置放大器、主放大器、多道脉冲分析器、数据处理系统、输出显示系统等组成。

另外,一般仪器还备有显示试样成分分布的X光图象显示装置,显示分析区域形貌的二次电子图象显示装置及吸收电子图象显示装置等。

(6) 为保证仪器正常工作的辅助系统。仪器必须配置的其它装置尚有高压直流电源、透镜电源及真空系统,这些都是保证仪器正常工作所必不可少的辅助系统。前两者供给激发X射线所需的直流高压及聚焦透镜的励磁电流,因而它们的稳定度直接影响到谱线强度、焦斑直径、激发深度及最小可分析区的大小。后者保证仪器的电子光学系统正常工作,使灯丝有足够长的工作寿命,以及减少光阑因三氧化二钨的沾污而引起的象差。对谱仪来说,真空保证了X光在其传播道路上尽量减少损耗,使产生的X光能以尽可能高的强度传送到接收记录系统。

1.4 电子探针分析方法的优缺点

电子探针为科学工作者提供了分析微区化学成分的手段。电子探针的优点是:

(1) 分析区小。电子探针常用的加速电压范围是10—30kV,被加速到这个能值的电子,对试样的穿透深度约为 $1\mu\text{m}$ 的数量级,横向散布距离亦大致与此相当,这就决定了被分析区体积的大约值。想靠降低加速电压或缩小焦斑的直径来进一步缩小分析区的体积,实际上是行不通的,因为电子必须有足够的能量来激发所要的特征谱线,不然就会使得到的谱线强度太低。因此在大多数情况下,分析区的体积是在几个立方微米左右的范围内。

(2) 准确度高。电子探针在微区内作化学分析的能力是无与伦比的,在作了基体修正以后,在大多数的情况下它都能以优于 $\pm 2\%$ 的相对误差在几立方微米的体积内对周期表里的绝大部分

元素作定量分析。

(3) 灵敏度高。电子探针对元素的绝对分析灵敏度为 10^{-15}g 左右, 当 $Z > 22$ 时, 典型的探测极限为 100ppm; $10 < Z < 22$ 的范围内时, 探测极限降为 1000ppm; 在分析 $Z < 10$ 的极为不利的情况下, 探测极限尚有 0.1—1%。曾有人用它探测过沉积于轻元素基体上的重元素的单原子层薄膜, 当重元素的含量超过 10% 时, 用电子探针就可以觉察到。

(4) 无损。用电子探针进行分析, 对试样的物理、化学状态均无损伤。因此, 用它分析贵重、稀有试样, 以及用它于生产过程中提供中间检验数据或供检验后要求复验的试样的分析最为适宜。

(5) 分析方法单一, 可分析元素多, 便于自动化操作。周期表中从 Be 到 U 的元素都能用电子探针来分析, 而且一般都能用统一的分析程序来进行, 因此极便于分析操作的自动化, 以及简化分析手续和加快分析进度。

(6) 可逐个地测定单个小颗粒的成分。利用电子探针仪可以逐个测定单个小颗粒的成分, 这对夹杂物分析、矿物鉴定、大气中浮游粉尘的鉴别十分有用。

电子探针仪当然也有它的缺点, 有些是方法的本质所决定的先天性不足, 有些则出自现阶段技术发展尚不完善所致。这些缺点有:

(1) 低原子序数原子的荧光产额太小。荧光产额是表征一个原子当其内层能级上产生一个空位时, 用放出 X 光量子的形式来释放填充过程的多余能量的几率。对低原子序数的原子, 多余的能量大多以 Auger 电子的形式释放, 因之荧光产额很低, 使它们产生的 X 光强度很弱, 检测灵敏度不高。

(2) 低原子序数原子产生的 X 光波长较长, 因之在传播过程中吸收严重。

(3) 在长波波段中难找合适的分光晶体。要在易于探测的角度范围内使 X 光产生衍射, 衍射晶体的晶格间距要和所衍射的 X 光波长大致相当。轻元素产生的 X 光波长, 大致在 $130\text{--}20\text{\AA}$ 范

表 1.1 几种表面微区成

分析性能 分析仪器	横向分辨率 (μm)	分析深度 (μm)	采样区质量 (g)	可检测质量 极限 (g)
电子探针	0.5—1	0.5—2	10^{-12}	10^{-16}
离子探针	1—2	<0.005	10^{-13}	10^{-19}
Auger 谱仪	0.1—10	<0.005	10^{-16}	10^{-18}

1) $1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$. 下同.

围内,可是迄今尚未发现晶面间距为几十埃,且能用来作分光晶体的天然或人工晶体,只能用堆叠百十层皂化薄膜的办法,权充伪晶体使用.

(4) 晶体谱仪的效率很低. 由于结构的原因,谱仪要想具有足够的色散率, Rowland 圆的半径就要足够大,这时弯晶离 X 光源远了,它对 X 光源所张的立体角也就很小,因此对 X 光源发射的 X 光量子的收集率也就很低(反过来,如果张的立体角大了,从后面第八章可知,作吸收修正时又会引起麻烦).

(5) 在长波 X 光波段范围内,缺少理想的 X 光探测器.

(6) 定量分析理论还不够完善. 由于 X 光强度与含量之间的关系非常复杂,至今我们对它还没有完全掌握,因此用它来分析成分均匀的大试样,分析结果的精确程度不如化学分析法.

(7) 不宜作大面积内的平均成分分析. 电子探针每次分析的分析区极小,因此用它来分析一些成分不均匀的物质(一般日常所用的工程材料),就很难获得平均成分.

(8) 仪器比较复杂,不易掌握,价格亦贵.

电子探针和其它几种分析仪器的技术性能的比较见表 1.1.

分分析技术的性能对比

可检测浓度 极限(ppm)	可分析元素	定量精度 ($C>10\%$)	真空度要求 (mmHg) ¹⁾	样品损伤	定点分析 时间(s)
50—10000	$Z \geq 4$ ($Z \leq 11$ 时 灵敏度差)	$\pm 1-5\%$	10^{-3}	对非导体损伤 大, 一般情况 下无损伤	100
0.01—100	全部(对 He, Hg 等 灵敏度较差)	尚未建立	10^{-4}	损伤严重, 属 消耗性分析, 但可进行剥层	0.05
10—1000	$Z \geq 3$	尚未建立	10^{-10}	损伤少	1000

1.5 电子探针分析发展史

把特征X射线用于化学分析的想法可以追溯到1913年Moseley提出的理论^[1]。由于他发现了X射线谱与原子构造有关, 因此引起了许多物理学家的兴趣。在1920到1930年这段期间内, 人们详细地研究了特征谱, Siegbahn^[2]完成了改进X光谱仪的工作; 在这个基础上, Hevesy 创立了用X光谱进行化学分析的技术, Hevesy^[3]和 Noddak^[4]用它发现了稀有元素铈和铽。

电子探针技术是电子光学技术与X光光谱分析技术交汇的产物, 是这两门学科发展到一定阶段的必然结果。电子光学技术提供了在微体积内激发X光的手段, 而X光光谱分析技术则提供了从得到的X光信息完成成分分析所需要的基本知识。

40年代末, Castaing 与 Guinier 写出第一篇关于电子探针的论文^[5], 论文中讲到如何将一架静电型电子显微镜改造成为电子探针仪。1951年 Castaing 完成了他的博士论文^[6], 文里讲到他用电磁透镜改进电子探针仪, 提出了对得到的测量结果应该进行吸收、原子序数、荧光(特征谱荧光及连续谱荧光)修正的看法, 并介绍了一种用经验系数、实验曲线、理论公式、实验测定等混合办法进行修正的方法。