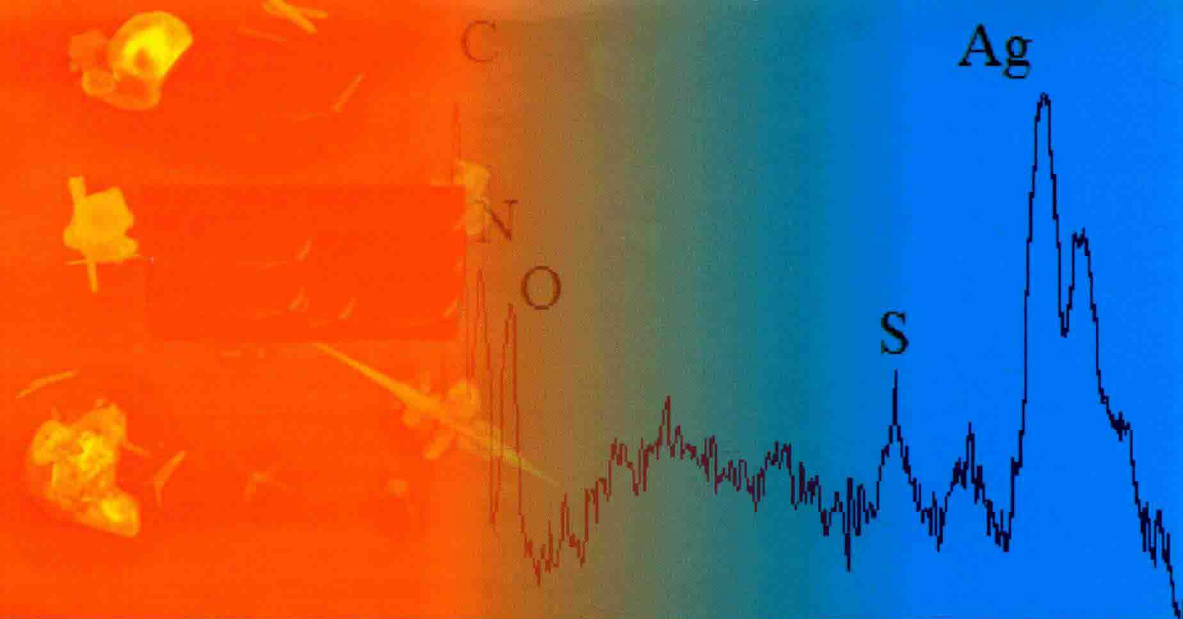




大气气溶胶单颗粒分析

——电子探针微区分析技术应用

耿 红 编著



科学出版社

大气气溶胶单颗粒分析

——电子探针微区分析技术应用

耿 红 编著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书在详细阐述电子探针微区分析技术原理和测量过程的基础上,重点介绍它在大气气溶胶形貌观察和化学成分分析中的应用,尤其对基于能量色散X射线谱仪的电子探针微区分析技术的定量化过程,在测量特殊天气状况(沙尘、灰霾)和不同地域(如城市、地铁站、地下商场、南北极、亚洲海岛等)大气颗粒物成分,以及它们与衰减全反射-傅里叶变换红外光谱法、拉曼光谱法等联用情况下的优势做了较为详细的论述,图文并茂,对大气气溶胶单颗粒物分析和源解析有很好的借鉴作用。

本书既可作为从事地球科学和环境化学研究、生产的科技人员及分析化学领域科研工作者的参考书,也可作为高等院校相关专业的教材。

图书在版编目(CIP)数据

大气气溶胶单颗粒分析:电子探针微区分析技术应用/耿红编著. —北京:科学出版社, 2018.6

ISBN 978-7-03-057950-8

I. ①大… II. ①耿… III. ①电子探针-应用-大气-气溶胶-粒状污染物-分析 IV. ①X513

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 131194 号

责任编辑:刘 冉 李丽娇/责任校对:王萌萌

责任印制:张 伟/封面设计:北京图阅盛世

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2018年6月第一次印刷 印张: 14 1/2

字数: 290 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

大气颗粒物种类很多,化学组成各异。按形成机制,可分为一次颗粒物和二次颗粒物;按存在范围,可分为室内颗粒物和室外颗粒物;按组成成分,可分为无机颗粒物和有机颗粒物;按空气动力学直径 D_p 大小,可分为总悬浮颗粒物(TSP, $D_p \leq 100 \mu\text{m}$)、可吸入颗粒物(PM_{10} , $D_p \leq 10 \mu\text{m}$)、细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)和超细颗粒物($\text{PM}_{0.1}$)等。但是,以上分类不是绝对的,颗粒物处在不断变化中,一次颗粒中可以混合二次颗粒,二次颗粒中可以包含一次颗粒;在无机颗粒物上通常吸附一些重金属和有机物质,而有机颗粒物中也可能包含少量的无机成分;细颗粒可以通过吸湿增长转变为粗颗粒等,运用科学有效的分析手段掌握大气颗粒物成分及来源、探索它们的转化机制、减少灰霾产生,对于保护环境、提高人民生活质量、保障人体健康有非常重要的作用。

作者于2002年开始接触大气 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究,正值亚洲沙尘暴多发之时,春夏交替之际,多地通常黄沙漫天,大气颗粒物浓度急剧上升。在开展沙尘暴 $\text{PM}_{2.5}$ 的采样、流行病学调查、毒性效应和毒理机制研究过程中,熟悉了大气 $\text{PM}_{2.5}$ 采样仪器的安装、调试过程,学会了颗粒物不溶成分、水溶成分、有机成分及总颗粒的分离、提取、制备方法,系统掌握了颗粒物中离子成分、重金属、有机化合物等分析测试技术,了解了颗粒物成分变化与肺泡巨噬细胞(AM)氧化损伤以及人群呼吸系统、心血管系统疾病危险度之间的关系,深深感到大气颗粒物成分复杂、形态多样、变化迅速,颗粒物大小、形状、混合状态、元素构成等理化性质对其环境效应和健康效应影响巨大,仅依靠全样分析(bulk analysis)技术无法满足分析测试要求,也难以全面了解某一区域大气颗粒物的迁移转化过程和致病因素,需要结合大气气溶胶的单颗粒分析(single-particle analysis)进一步开展研究。2007~2009年,在韩国仁荷大学化学系卢铁彦(Chul-Un Ro)教授的气溶胶微量分析国家重点实验室进行了为期两年的博士后研究,专攻气溶胶的单颗粒分析工作。运用基于蒙特卡罗模拟的“低原子序数颗粒物电子探针微区分析技术”(low-Z particle EPMA),借助带超薄窗口能谱仪的扫描电镜(SEM-EDX)、透射电镜(TEM-EDX)、衰减全反射-傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR)、拉曼光谱仪(RMS)等分析了城市、海岛、海洋大气边界层、室内等多种环境和特殊天气(沙尘、灰霾)的大气气

溶胶单颗粒样品，成果陆续发表在 *Atmospheric Chemistry and Physics*、*Environmental Science & Technology*、*Journal of Geophysical Research — Atmospheres*、*Atmospheric Environment*、*Atmospheric Research*、*Journal of the Air & Waste Management Association*、《中国环境科学》、《环境科学》、《环境科学与技术》、《环境保护》等期刊上，并将该技术应用在主持的国家自然科学基金面上项目“城市灰霾天气发生过程大气细颗粒物(PM_{2.5})化学成分转化规律与毒性效应研究”(21177078)、国家自然科学基金中韩国际合作交流项目“用单颗粒分析技术研究城市灰霾和沙尘暴期间大气细颗粒物化学成分转化规律与毒性效应”(41211140241)等项目中，取得了较好效果，目前均已顺利结题。其中“不同粒径大气气溶胶单颗粒成分分析与健康效应研究”获2013年山西省高等学校科学研究优秀成果奖自然科学奖一等奖、2014年山西省科学技术奖科技进步类三等奖，拍摄的电子显微组照“大气PM_{2.5}及硫酸铵微观形貌”获第三届中国科普摄影大赛优秀奖。

本书是作者十年来研究成果的总结，在当前我国灰霾天气频发、大气PM_{2.5}源解析和污染控制日益受到重视的大背景下，希望对相关领域科研工作者有所帮助，也希望对我国大气科学、环境科学、分析化学等学科的发展有所裨益。

书中介绍的方法创新之处在于：①大气颗粒物样品的采样膜使用平整光滑的铝箔、银箔、铜网或镍网支持的方华膜(TEM grid)等，由于它们具有导电性，因此在用电镜和能谱测量时不需喷金或镀碳，反映的是颗粒物样品自身的形态特征，对X射线能谱的干扰少；②通过基于蒙特卡罗模拟的CASINO程序可以将低原子序数颗粒物(如碳质颗粒，含硫酸盐、硝酸盐、铵盐的颗粒)中碳(C)、氮(N)、氧(O)、硫(S)、磷(P)等轻元素的X射线能谱对应的原子浓度较准确地计算出来，不仅对方形、圆形颗粒适用，而且对不规则颗粒也适用，有利于判断这些颗粒在空气中的反应或老化程度；③通过实例讲解如何将颗粒物的扫描电镜二次电子像或透射电镜图像与元素浓度定量计算结果相结合，用以鉴别颗粒物是否与其他物质发生混合或反应，为探索颗粒物在大气中的来源和转化机理奠定良好基础；④将EPMA与ATR-FTIR和RMS相结合，对同一颗粒的形貌、元素构成和分子基团进行全面测试和观察。

感谢国家自然科学基金面上项目(21177078)、大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0208)和山西省自然科学基金面上项目(201601D102055)给予的资助。

感谢韩国仁荷大学化学系卢铁彦(Chul-Un Ro)教授、李雪博士、武力博士提供的技术支持。感谢国家海洋局海底科学重点实验室朱继浩副研究员提供电子探

针微区分析仪、场发射扫描电镜、Dekati PM₁₀ 分级采样器的使用。

山西大学环境与资源学院智建辉老师、博士研究生周欢参与了第 1 章与第 3 章的编写，本科生朱熠鑫、卓思棋、彭妍、李金磊参与了第 2 章、第 4~6 章的编写和校对，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中难免存在疏漏，敬请读者指正。

耿 红

2018 年 4 月

目 录

前言	
第 1 章 电子探针微区分析的原理与相关设备	1
1.1 电子探针微区分析的起源与发展历程	1
1.1.1 电子探针微区分析的基本概念	1
1.1.2 电子探针微区分析的产生与发展	1
1.2 电子探针微区分析的基本原理	2
1.2.1 电子探针的形成	3
1.2.2 电子与固体样品碰撞后产生的信号	3
1.2.3 图像信号的检测	6
1.2.4 图像信号的处理	7
1.3 电子探针微区分析仪的基本构造	7
1.3.1 主要组成	7
1.3.2 能谱仪	8
1.3.3 波谱仪	13
1.4 带超薄窗口能谱仪的扫描电镜和透射电镜	14
1.4.1 SEM-EDX	14
1.4.2 TEM-EDX	20
1.5 小结	25
参考文献	26
第 2 章 电子探针微区分析技术的功能与用途	27
2.1 电子探针微区分析技术的功能	27
2.2 电子探针微区分析技术的用途	27
2.2.1 在生物学中的应用	27
2.2.2 在冶金和材料科学中的应用	28
2.2.3 在考古学和文物保护中的应用	28
2.2.4 在地学中的应用	29
2.2.5 在环境科学领域的应用	30
2.2.6 在研究大气颗粒物吸湿性中的应用	35
2.3 小结	37

参考文献	38
第3章 大气气溶胶单颗粒样品的采集、制备与测量	41
3.1 大气气溶胶样品的采集	41
3.1.1 采集原理	41
3.1.2 采集方法	42
3.1.3 大气颗粒物采样仪器	43
3.1.4 采样膜的选取与制备	46
3.2 样品测量前的制片	48
3.2.1 用于 SEM-EDX 测量的样品	48
3.2.2 用于 TEM-EDX 测量的样品	48
3.3 大气气溶胶单颗粒样品的测量	49
3.3.1 SEM-EDX 的测量	49
3.3.2 TEM-EDX 的测量	51
3.3.3 能谱仪的测量操作	53
3.4 小结	58
参考文献	58
第4章 大气气溶胶单颗粒样品元素定量分析方法	60
4.1 EPMA 的元素定量分析原理	60
4.1.1 X 射线的背景扣除和干扰谱线的校正	60
4.1.2 X 射线强度的基体修正	63
4.2 大气气溶胶单颗粒样品的元素定量分析过程	71
4.2.1 颗粒物形貌辨识	71
4.2.2 X 射线能谱测量	72
4.2.3 X 射线能谱的定量分析	74
4.2.4 定量分析过程详细介绍	88
4.2.5 蒙特卡罗模拟与其他定量校正方法的比较	110
4.3 颗粒物分类及相对丰度计算	114
4.3.1 颗粒物分类原则	114
4.3.2 分类方法	115
4.3.3 计算颗粒物相对丰度	116
4.4 小结	117
参考文献	117
第5章 EPMA 在大气气溶胶单颗粒分析中的应用实例	120
5.1 分析亚洲沙尘颗粒样品	120
5.1.1 沙尘暴期间北京市和仁川市大气颗粒物形貌和成分特点分析	120

5.1.2 沙尘暴期间海洋大气边界层气溶胶形貌和成分特点分析	134
5.2 分析城市灰霾颗粒样品	143
5.2.1 韩国仁川市秋季灰霾期间大气颗粒物形貌和成分特点分析	143
5.2.2 太原市冬夏季灰霾期间大气颗粒物形貌和成分特点	153
5.3 分析海岛上大气气溶胶样品	161
5.3.1 德积群岛大气气溶胶样品分析	161
5.3.2 韩国济州岛大气气溶胶单颗粒成分分析	169
5.3.3 南极乔治王岛和北极斯瓦尔巴特群岛大气气溶胶单颗粒样品 分析	173
5.4 分析室内和特殊场所大气气溶胶样品	187
5.4.1 地下商场中大气颗粒物样品分析	187
5.4.2 地铁站中大气颗粒物样品分析	192
5.5 小结	198
参考文献	198
第 6 章 电子探针微区分析技术与其他单颗粒分析手段的联用	201
6.1 EPMA 与红外光谱相结合	201
6.1.1 ATR-FTIR 与 EPMA 联用测量室内气溶胶颗粒	201
6.1.2 ATR-FTIR 与 EPMA 联用测量沙尘颗粒	202
6.1.3 ATR-FTIR 与 EPMA 联用测量土壤颗粒	206
6.2 EPMA 与拉曼光谱仪相结合	207
6.2.1 用于地铁站大气颗粒物中含铁组分的分析	208
6.2.2 用于亚洲沙尘暴颗粒的成分分析	209
6.3 EPMA、ATR-FTIR、拉曼光谱三者联用	211
6.4 EPMA 与原子力显微术相结合	214
6.5 EPMA 与电子能量损失谱、气溶胶飞行时间质谱技术相结合	214
6.6 小结	217
参考文献	218

第 1 章 电子探针微区分析的原理与相关设备

1.1 电子探针微区分析的起源与发展历程

1.1.1 电子探针微区分析的基本概念

电子探针微区分析 (EPMA) 也称电子探针 X 射线微区分析 (electron probe X-ray microanalysis), 它是用聚焦很细、直径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的电子束轰击待分析试样上的微小区域 (图 1-1), 对激发出的特征 X 射线、二次电子、二次离子、背散射电子、俄歇电子、透射电子、吸收电子、阴极荧光等进行探测和信息处理的现代仪器分析方法, 是电子光学技术与 X 射线光谱分析技术交汇的产物^[1]。扫描电子显微镜 (SEM) (以下简称扫描电镜) 和透射电子显微镜 (TEM) (以下简称透射电镜) 等仪器的并入, 使该技术能更准确、快捷地对样品待分析区域的化学组成、表面形貌、晶体结构特征等进行研究^[2]。

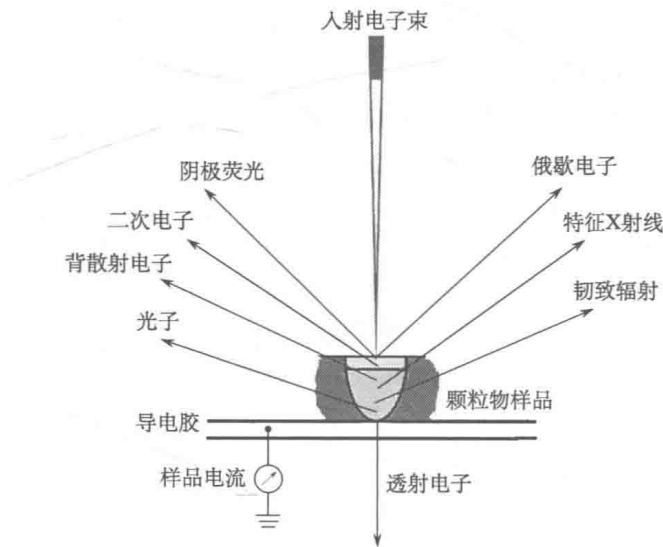


图 1-1 试样在电子束轰击下产生的主要信息示意图

1.1.2 电子探针微区分析的产生与发展

特征 X 射线用于化学分析的设想可以追溯到 1913 年英国物理学家亨利·莫

塞莱(H. Moseley)提出的 X 射线谱与原子构造有关的理论,此后,瑞典人卡尔·西格巴恩(K. Siegbahn)系统总结了 X 射线特征谱的产生规律,完成了改进 X 射线谱仪的工作。1920~1930 年,匈牙利科学家冯·赫维西(G. Hevesy)创立了用 X 射线谱进行化学分析的技术,用此技术发现了稀有元素钍,德国物理学家沃尔特·诺达克(W. Noddak)等用此技术发现了元素镥。1949 年,法国人卡斯坦(R. Castaing)在纪尼叶(A. Guinier)教授指导下发表了第一篇关于电子探针的论文,并将一架静电型电子显微镜与 X 射线光谱仪改造为电子探针仪,制出了能实际应用的第一台 X 射线显微分析仪。1951 年,他在其博士论文中较完整地介绍了对电子探针分析仪得到的测量结果进行吸收效应、原子序数、特征谱和连续谱荧光修正的方法,奠定了电子探针定量计算的基础^[3]。继英国剑桥大学的卡斯列特(Cosslett)和邓克姆(Duncumt)设计和制造了扫描电子探针仪之后,法国 CAMECA 公司于 1958 年推出了第一台商品电子探针分析仪^[4]。从 1970 年开始,电子探针开始与扫描电镜组合,数据处理和分析也广泛使用电子计算机进行控制,随着彩色图像的引入、计算机容量的扩大和数据处理时间的缩短,仪器的利用率大大提高。至 1990 年年初,能谱仪(EDX)和波谱仪(WDS)已实现接口的标准化,可以方便地与任何一家厂商的电子探针、扫描电镜进行连接,也实现了用一台计算机同时控制 WDS 和 EDX 的功能。1997 年,德国的 RONTEC 公司研制出全球第一款使用硅漂移探测器(SDD)的能谱仪。2006 年,英国牛津(Oxford)公司推出与 SEM 配套使用的 SDD 能谱仪。2007 年,德国 Bruker AXS 公司推出了与 TEM 配套使用的 SDD 能谱仪,极大地提高了探测效率,也方便了仪器的维护^[4]。

今后电子探针将向操作更简捷、更微区、更微量、功能更多的方向发展,甚至可以用手机进行控制。彩色图像处理和图像分析功能会进一步完善,定量分析结果的准确度将得到提高,特别是对轻元素和超轻元素的定量分析也会上一个台阶,其修正的物理模型的合理性和结果的可靠性都将给出令人信服的答案。随着人们对电子与物质相互作用的深入了解,电子探针分析在微区定量分析中将发挥越来越重要的作用。

1.2 电子探针微区分析的基本原理

电子探针微区分析过程包括四部分:一是电子探针的形成;二是电子探针轰击样品;三是对轰击产生的各种信号进行探测;四是对探测到的信号进行分析,得到样品的形貌和元素组成信息。它的基本原理就包含在这四部分中。

1.2.1 电子探针的形成

1. 电子枪

电子探针的产生与加速是通过电子枪来实现的^[1,5],电子枪提供了一个稳定的电子源以形成电子束,目前有热发射电子枪与场发射电子枪两种。

热发射电子枪是依靠热发射过程从电子源获得电子。在该过程中,升高温度(利用电源直接或间接加热)使部分电子具有充分的能量以克服阴极材料的功函数(E_w)而从电子源逸出(钨丝或六硼化镧灯丝 E_w 较低);在达到工作温度后,电子向阳极加速运动,灯丝周围是栅极帽或称威耐耳特(Wehnelt)圆筒,在它的中间有一圆孔,与灯丝尖对准,电场使灯丝发射的电子会聚成尺寸为 d_0 的交叉斑,即形成的电子探针,电子束必须在电磁透镜作用下聚焦使交叉斑的像缩小。

场发射电子枪的阴极呈杆状,在它的一端有个直径小于 100 nm 的尖点,当阴极相对阳极是负电位时,该尖端强大的电场($>10^7$ V/cm)使电子能够不需要热能而离开阴极,获得 $10^3 \sim 10^6$ A/cm² 的阴极电流密度。因此,在相同工作电压下,即使场发射体处于室温时也能够提供比热电子源高几百倍的有效亮度。场发射枪的有效电子源尺寸或交叉斑直径 d_0 仅有 10 nm,而六硼化镧为 10 μ m,钨灯丝为 50 μ m,因此,场发射枪不需要另外的缩小透镜便可得到适用于高分辨扫描电镜用的电子探针。

2. 电磁透镜和信号探测器

电磁透镜使电子发生聚焦作用。靠近电子枪的透镜为聚光镜,主要功能是设置束流和控制束径,把电子枪形成的交叉点缩小,使之进入试样上方的物镜。物镜将电子束再缩小并聚焦到试样表面。为了挡掉大散射角的杂散电子,使入射试样的电子束直径尽可能小,聚光镜和物镜都有光阑(aperture)。

在物镜和试样之间安放信号探测器,探测器的尺寸受物镜和试样之间工作距离(working distance, WD)的制约,WD 增大可以放置更多的探测器,获得更多的样品信息,但 WD 加长会使球差系数增大,从而使电子束直径变大,影响观测效果^[5]。

1.2.2 电子与固体样品碰撞后产生的信号

当聚焦的电子束入射固体样品时,电子束与样品原子或核外价电子会相互作用,引起电子束的路径或能量发生变化,产生弹性散射(elastic scattering)和非弹性散射(inelastic scattering)。一部分壳层电子受激发电离,使原子处于激发状态,在去激过程中发射 X 射线或信号电子(图 1-1),主要有以下几种^[6]。

1. 背散射电子

背散射电子 (back scattered electron, BSE) 是由样品反射出来的初次电子，主要特点是：能量高 (有相当一部分接近入射电子能量)，在试样中产生的范围大，像的分辨率低，它与样品的组成、电子束初始能量和入射角密切相关，这些特征提供了有关样品的化学组成及其分布状态。BSE 由弹性和非弹性背散射电子两部分组成，EPMA 中使用的主要是弹性背散射电子及能量接近于入射电子能量的那部分非弹性背散射电子。轻元素以发射低能量的 BSE 为主，BSE 一半以上是由多次散射作用引发的；重元素以发射高能量的 BSE 为主，由多次散射作用引发的量低于 50%。

2. 特征 X 射线和俄歇电子

原子核在不同轨道上的电子具有不同的能级。如果作为激发源电子束的能量大于受激原子 K 壳层电子的临界激发能量，电子会将一个 K 层电子击出，从而使原子处于激发态；这种不稳定的激发态将促使外层较高能级的电子跃迁到 K 层所留下的空位，在此能级跃迁以填充空位的过程中，一种释放能量的形式是以辐射方式产生特征 X 射线，另一种是通过俄歇效应发射俄歇电子 (图 1-2)。特征 X 射线的频率与产生 X 射线元素的原子序数平方成正比 (莫塞莱定律)，反映了元素的种类和特征，探测特征 X 射线的频率或波长可以判别样品中存在哪种元素。俄歇电子的能量为 50~1000 eV，逸出深度约 10 Å，反映了不同元素原子的本质特征，因此俄歇电子谱可用于样品表面定性分析。由于特征 X 射线的产生概率随原子序数的增加而增加，而俄歇电子的产生概率则随着原子序数的增加而减小，因此俄歇电子谱更适用于进行轻元素和超轻元素的分析。

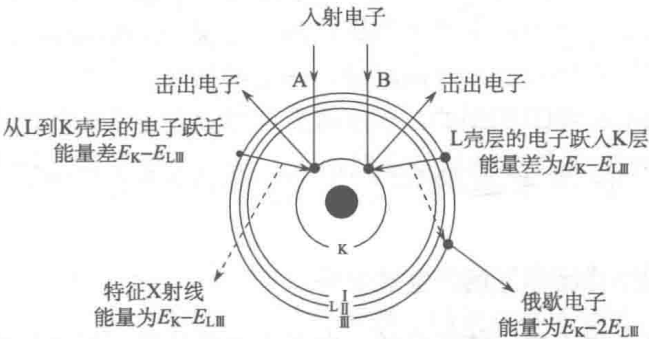


图 1-2 特征 X 射线和俄歇电子的发射过程示意图

3. 轫致辐射(连续 X 射线产生)

高能入射电子运动到原子核附近时, 可受库仑势垒的作用发生大角度弹性散射, 也可以受原子核电势的制动而减速, 形成非弹性散射。电子速度的急剧变化导致电子周围的电磁场也发生急剧变化, 产生电磁脉冲。由于每个电子的运动轨迹离原子核的距离不同, 则能量损失也不相同, 因此释放的电磁脉冲波长不一样, 于是形成了具有各种波长的连续 X 射线, 称为轫致辐射或连续辐射, 这是 X 射线背景值的主要来源^[3]。

初级电子进入样品后, 会在样品内扩散, 在扩散过程中逐渐失去能量, 直至耗尽, 其扩散的径迹呈梨形(图 1-3), 为初级电子在样品中的激发体积。在该激发体积内, 入射电子会与组成样品的各种元素的原子相互作用, 它们都会产生连续 X 射线, 因此连续辐射强度是样品中 X 射线激发体积内各种元素总原子数目的函数, 而不像特征 X 射线那样, 仅是某一特定元素原子数目的函数。这些特征 X 射线和连续 X 射线被固体探测器收集后, 转变为电脉冲, 再经脉冲高度分析器处理, 就可得到特征 X 射线峰叠加在连续 X 射线谱上的完整 X 射线谱, 见图 1-4。

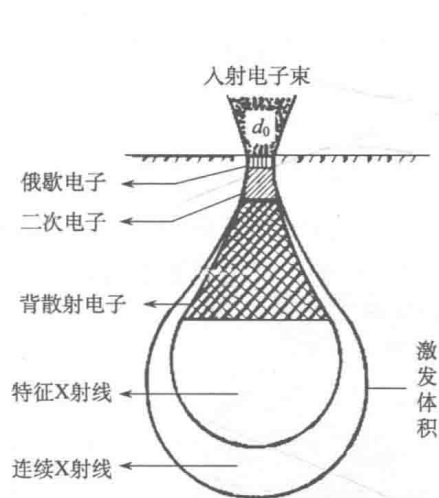


图 1-3 电子在样品中的扩散径迹及形状示意图

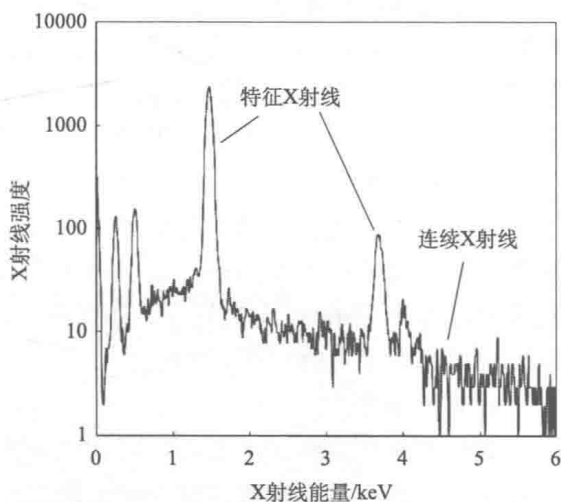


图 1-4 X 射线完整能量谱示意图

4. 二次电子

当入射电子与试样原子相互作用时, 入射电子与原子的核外电子(主要是价电子)发生能量传递, 当原子核外电子所获得的能量大于其电离能时, 该电子可脱

离原子而成为自由电子, 如果这些自由电子很靠近样品表面, 且其能量大于相应的逸出功, 则有可能从样品表面逸出而成为二次电子 (secondary electron, SE)。

SE 的能量低于 50 eV, 能量分布曲线峰值在 3 eV 左右, 只要在探测器收集极上施加适当的正电压, 从样品表面向不同方向发出的 SE 就都能沿着曲线路径进入探测器, 其检测探头需要满足以下条件: 噪声低、计数效率高、频宽 50 MHz 以上、动态响应范围较广等。探头分前后两部分, 前面部分起收集电子并将电子转换为光子的作用, 后面部分把光子转换为电信号, 完成电子→光子→电子的转换。如果使用小孔径圆柱形探头, 并放在紧靠样品的位置, 几乎能收集全部二次电子^[5]。

只有表面 100 Å 以内的 SE 才有可能逸出而被检测到, 因此二次电子图像 (SEI) 有很高的空间分辨率。由于电子束与各微观面的相对角度不同, 扫描成像时各个面的亮度就不同, 从而得到层次很丰富的样品表面二次电子像^[1]。另外, 电子束的张角小, 导致 SEI 的景深大, 所以图像的立体感很强。

5. 吸收电子、透射电子和阴极荧光

1) 吸收电子

入射电子与样品中的原子相互作用的结果是使一部分电子耗尽能量而被样品吸收, 这些吸收电子使样品带负电, 如果将试样用导线与地相连, 中间接一个电流表, 就可以测出由吸收电子产生的吸收电流。吸收电子图像也能提供关于样品的平均原子序数和表面形貌等信息, 由于吸收电流和背散射电流之间存在互补关系, 因此图像上的明暗对比恰恰与背散射电子图像相反。

2) 透射电子

用电子束穿透样品的透射电子可以得到试样微区的放大图或衍射图, 可以用来研究样品微观形貌和结构。由于电子束的穿透能力有限, 使用普通的 TEM 只能研究厚度小于 1000 Å 的样品。如果使用扫描式透射电镜 (STEM), 允许的样品厚度可以为普通 TEM 的 3 倍左右。

3) 阴极荧光

某些非金属物质和半导体材料在电子束轰击下能发出波长在紫外、可见或近红外区的光谱, 称为阴极荧光。可以用电子探针仪上配备的光学显微镜直接观察样品的阴极荧光并进行照相记录, 也可以用光电倍增管进行检测, 并得到扫描图像。阴极荧光可用来鉴定某些材料和矿物中杂质的种类及其分布情况, 也可用于研究晶体生长过程、晶体缺陷、位错等特征。

1.2.3 图像信号的检测

电子束与样品的碰撞过程会产生各种信号, 这些信号有的是反映样品成分的, 有的是反映样品形貌的。在 EPMA 分析技术中, SEM 和 TEM 着重取用反映

成像的电子信号,特别是二次电子和透射电子信号;EDX和WDS则是利用X射线得到分析点的成分信息。

对X射线的检测通常用的三类探测器是:流气正比计数器、闪烁计数器和固态半导体计数器。探测器最重要的四个特性是有效波长范围、最大有效计数率、死时间和分辨率^[6]。

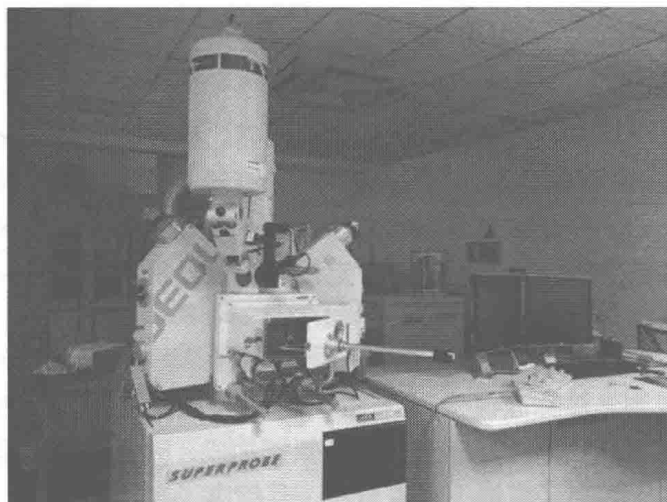
1.2.4 图像信号的处理

常见的图像信号处理技术有黑电平抑制、非线性放大、信号微分后再与原信号相加的混合处理、Y调制及从混合信号中分离特征信号等^[7]。采用模数-数模转换信号可以在不改变信号固有频率的情况下减少噪声,并保持图像细节和灰度等级。其他方法还有活时间处理变换、减少噪声的统计滤波和同态过滤技术等,随着信号处理技术的深化,图像性能也在不断改善和提高。

1.3 电子探针微区分析仪的基本构造

1.3.1 主要组成

常用的电子探针微区分析仪由六部分组成:①电子光学系统(产生电子束的装置,主要部件为电子枪、聚焦镜、物镜);②样品室(盛放样品,装有二次电子探头、能谱探头等);③样品观察室(由光学显微镜及扫描电子显微镜组成);④谱仪系统(由能谱仪、波谱仪等构成);⑤接收记录系统(显示试样成分分布、经谱仪系统展谱后的X射线强度信息、图像信息等);⑥辅助系统(包括高压直流电源、真空系统等),见图1-5。



(a) 实物照片

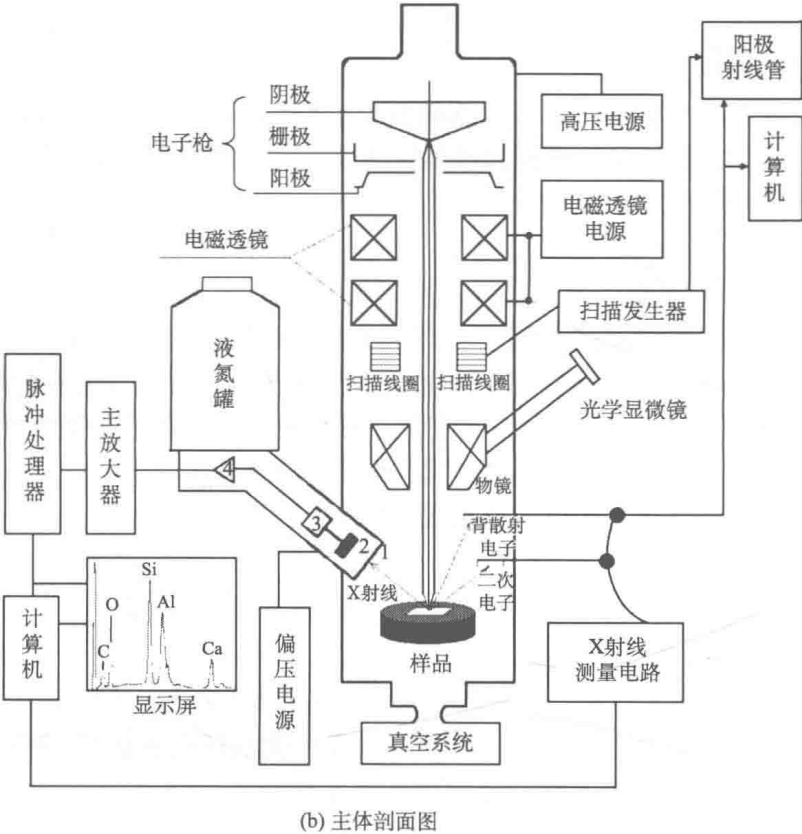


图 1-5 电子探针分析仪的外观和基本构造示意图

图(a)摄于国家海洋局海底科学重点实验室；图(b)中：1. 超薄窗口；2. Si(Li) 晶体；3. 场效应管；4. 前置放大器

1.3.2 能谱仪

1. 能谱仪的结构

X 射线能谱仪(EDX)主要由探测器、放大器、脉冲处理器、显示系统和计算机构成(图 1-5)。从样品出射的 X 射线进入探测器，转变为电脉冲，经过前置和主放大器放大，由脉冲处理器分类和累积计数，通过显示器展现 X 射线能谱图，利用计算机配备的专用软件对能谱进行定性和定量分析，打印或保存结果。

能谱仪的主要部件和工作原理分述如下：

1) 锂漂移硅探测器

锂漂移硅探测器简称硅锂探测器[Si(Li)]，是能谱仪的关键部件，由超薄窗口、锂漂移硅[Si(Li)]晶体、场效应管、液氮罐构成，因在制备过程中利用锂离子漂移技术而得名。锂离子室温下即可电离，且锂离子半径(0.066 nm)相对硅晶格