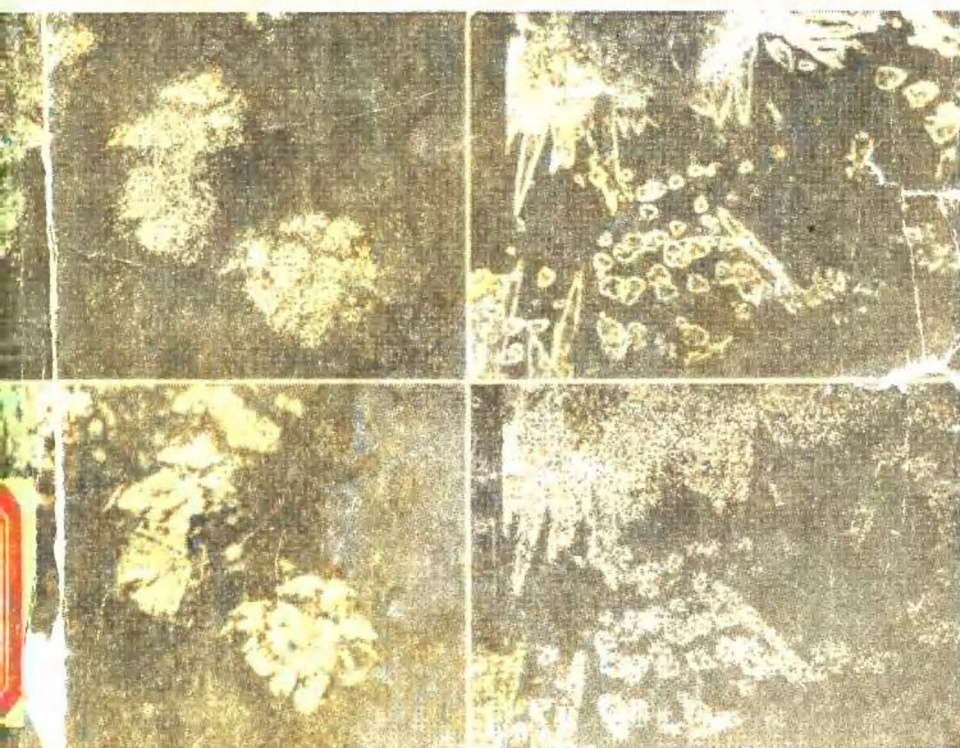


电子探针

X-射线显微分析仪

〔日〕内山 郁 渡辺 融 紀本静雄 著 刘济民 译



国防工业出版社

79.872
142

电子探针 X射线显微分析仪

〔日〕 内山 郁
渡边 融 著
纪本静雄
刘 济 民 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书共分七章，前六章的主要内容为：介绍“X射线显微分析仪”的原理、结构、性能、特点、使用范围及使用方法；介绍与本仪器使用有关的附属设备，样品制备方法与要求，测试结果处理的方法（修正计算）；提出了机械与电路方面的设计思想；分析了探测方法及修正方法的物理过程。第七章专门介绍了仪器的应用实例。书后的附表提供了经常用到的各种数据。

本书可供这类仪器的设计、生产、使用、维修及利用它从事科研的工程技术人员、工人和有关院校师生参考。

X線マイクロアナライザ

内山 郁

渡辺 融 著

紀本静雄

日刊工業新聞社 1972

*

电子探针

X 射线显微分析仪

〔日〕 内山 郁

渡辺 融 著

紀本静雄

刘 济 民 译

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168¹/₃₂ 印张 8¹/₁₆ 203 千字

1982年2月第一版 1982年2月第一次印刷 印数：0,001—3,000册

统一书号：15034·2273 定价：1.05元

译 者 的 话

本书基本上包括了这类仪器的操作人员和应用者目前所面临的所有问题。书中列举了许多具体例子，并提供了应用它来从事研究工作所需要的一些具体数据。因此，它是一本简明、实用的参考书。

“电子探针X射线显微分析仪”在我国有的称之为“电子探针”，也有的称之为“扫描电子显微镜”。实际上，从近年来国内外生产和应用着的这类仪器的性能来看，都不单纯说成是“电子探针”或者“扫描电子显微镜”，而是两者的结合。也就是说既能利用探测特征X射线的方法来对样品元素进行分析，同时，也可以利用二次电子、背散射电子等信号构成扫描显微图像。为简明起见，也为尊重原书作者之意，在译文中便把它直译为“X射线显微分析仪”。

关于这种仪器的特点及其应用范围，在书的序言及前言中都做了说明。它最突出的优点在于其分析区域可以非常小（范围可小于 $1\mu\text{m}$ ），因此，在对样品材料中的杂质及析出相等的研究方面，对矿物样品中微细矿物和矿脉等微小区域的探查工作中，以及在难于获取的细小样品的成分鉴定工作上，都是非常有效的。与化学分析等一些其它分析方法相比，其分析灵敏度虽不算很高（依所分析的元素而有所不同，约为 $0.03\sim 0.0008\%$ ），但是，由于其分析区域相当小，所以其绝对感量却可高达 $10^{-15}\sim 10^{-18}\text{g}$ ，这是其它分析方法难于实现的。它的另一个突出优点，是能够对应于样品的扫描显微图像，一面进行观察一面进行成分分析，这对于研究样品的形态（结构）与其成分的关系是十分方便的。

在我国，近些年来这类仪器迅速增多，其应用范围也日趋广

36380

泛，在半导体材料、金属材料和矿物的研究、鉴定工作中起到了很重要的作用，有的甚至成为不可缺少的手段之一。另外，在生物、化石、塑料、电子器件等样品的分析及考古、防护、侦破等方面工作中，也都取得了许多满意的成果。而且，这些方面的应用正在迅速地深入和扩大着。

目前，人们正在致力于提高仪器的分辨本领（波长分辨本领与扫描显微图像的分辨本领）和使用效率。为此，采取增设聚光透镜、改变物镜配置、增加分光谱仪和增设能量色散谱仪等一系列措施。还有些仪器采用了六硼化镧（ LaB_6 ）灯丝和场致发射电子枪，这些都使仪器性能有所改进。与此同时，人们也在努力扩大仪器的应用范围，相应增设一些附属装置、改进样品的制备工艺以及充分利用和精确处理由它获得的各种信息和数据。例如，根据特征X射线的谱线形态和峰位漂移来判明元素在样品中的存在形式（价态），利用电子通道图来研究晶体特征等等。尤其是最近几年，以小型电子计算机（PDP-8、PDP-11等）为中心的自动化系统被用于控制仪器操作，并可按照确定的程序获取分析结果数据，进而联机或脱机地对数据结果进行修正计算。这样，不但大大提高了仪器的使用效率，而且也提高了分析结果的精度和准确性。

在关于这种仪器及其应用的中文图书资料不很多的现实情况下，希望通过本书，能在对仪器的了解、掌握和应用方面为大家提供一点方便。由于水平所限，所译若有不当之处，切望指正。

在本书的翻译和整理工作中，得到了许多同志的热情支持，尤其是钢帖木尔和张宜同志对译文作了全面校阅，并提出许多宝贵意见，谨此深致谢意。

序言（节译）

自X射线显微分析仪问世以来,已经有十多年的发展历史了。由于这种仪器的出现,使得对物质微小部分的成分分析成为可能,利用由它得到的信息,成功地解释了过去不理解的许多现象,同时,也得到许多新知识。此后,随着仪器性能的改进和提高,对如何处理和解释测量中获得的各種信息,也不断深入地进行各种探讨。随着样品制备技术、放射性测量方法和其它技术的进步,不但像仪器发明之初那样,以金属和矿物样品中不同相或不同组织的成分分析为主要目的,而且也应用在陶瓷、塑料、纤维等物质的研究和检验以及对木材、牙齿、骨骼、叶、根等生物样品中金属元素或气体元素探测等方面。其应用领域之广泛,可说目前已经涉及到所有固体物质的研究工作中,尤其在材料研究工作方面,无疑必须利用由它得到的结果。这种仪器不仅是研究工作中的重要工具,而且也是质量检查的手段之一。但是,从目前的实际情况来看,还存在着对X射线显微分析仪不够了解,以及不善于正确处理由它所得到的各种信息等一些问题。

因此,本书叙述了什么是X射线显微分析仪,它在哪些工作中有用处,如何解释和处理由它得到的信息,以及还存在一些什么问题等。也涉及到实际使用这种仪器的技术人员所面临的一些实际问题,同时,还介绍一些有关的测量技术,并对数据的修正计算及其物理意义也作了阐述。此外,本书还收编了在修正计算中需要的对于各种X射线的有关数据,以方便于实际运用。对于修正方法,由于目前还在各方面进行着研究,所以,只对目前有的修正方法做了介绍。(下略)

内山 郁

1972年1月

目 录

第一章 前言	1
第二章 原理	5
2.1 X射线显微分析仪的基本特点与结构	5
2.1.1 X射线显微分析仪的特点	5
2.1.2 X射线显微分析仪的基本结构	13
2.2 电子与物质的相互作用	14
2.2.1 电子与物质相互作用的梗概	15
2.2.2 X射线的产生与X射线的特性	19
2.2.3 各种电子及其信息	27
2.2.4 信息源的大小	33
2.2.5 电子束照射点的温度上升	37
2.3 X射线的色散	38
2.3.1 波长色散法	39
2.3.2 能量色散法	41
第三章 仪器	43
3.1 电子光学系统	43
3.1.1 电子枪	43
3.1.2 电子透镜	47
3.1.3 消像散装置	50
3.2 光学观察系统	54
3.3 样品室	55
3.4 X射线分光谱仪系统	56
3.4.1 X射线分光谱仪的构造	56
3.4.2 分光晶体	57
3.4.3 探测器	61
3.4.4 X射线分光谱仪的性能	63
3.4.5 软X射线色散中的注意事项	66
3.4.6 X射线的测量装置	68
3.5 电子束扫描系统	70

3.5.1 二次电子像	71
3.5.2 背散射电子像	74
3.5.3 吸收电子像	76
3.5.4 透射电子像	78
3.5.5 X射线像	80
3.6 附属装置	84
3.6.1 加热装置	84
3.6.2 电视 (TV) 扫描装置	87
3.6.3 寇塞尔相机	89
第四章 样品	91
4.1 样品的制备方法	91
4.1.1 样品的大小	91
4.1.2 样品表面的凹凸与研磨	92
4.1.3 样品表面凹凸引起的X射线强度变化	94
4.1.4 腐蚀引起的样品表面变化	95
4.1.5 样品的导电性与喷镀	96
4.1.6 粉末样品及薄膜样品的制备	97
4.1.7 特殊样品	98
4.2 标准样品	99
4.2.1 标准样品与测量背底所用样品的选择	99
4.2.2 合成样品的制备	100
第五章 测量	101
5.1 测量前的调研与测量准备	101
5.2 定性分析	102
5.2.1 定性分析方法	102
5.2.2 峰背 (L-B) 比与探测极限	106
5.3 定量分析	109
5.3.1 加速电压的选择	109
5.3.2 入射电流(吸收电流)与计数时间的选择	112
5.3.3 对多种元素同时进行分析时存在的问题	120
5.4 测量区域与分析方法	122
5.4.1 点分析	122
5.4.2 线分析	123
5.4.3 面分析	127
第六章 修正	130
6.1 修正的物理基础	131

VIII

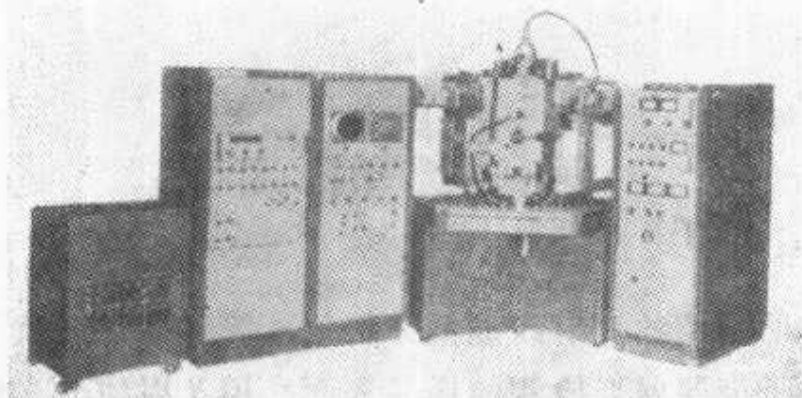
6.1.1	入射电子的穿透及散射过程	134
6.1.2	X射线的产生过程	139
6.1.3	X射线的吸收过程与荧光激发	154
6.1.4	$f(X)$ 函数	162
6.2	修正方法	165
6.2.1	原子序数修正与吸收修正的关系	166
6.2.2	原子序数修正	167
6.2.3	吸收修正	171
6.2.4	荧光(激发)修正	173
6.3	修正计算举例	179
6.3.1	原子序数修正系数	180
6.3.2	吸收修正系数	181
6.3.3	荧光(激发)修正系数	183
6.3.4	总的修正系数及修正值	186
6.3.5	实际应用中修正系数的求法	186
6.4	修正系数随测量条件及样品成分而发生的变化	187
6.4.1	原子序数修正系数 G_Z 的变化	187
6.4.2	吸收修正系数 G_{Ab} 的变化	188
6.4.3	荧光(激发)修正系数 G_F 的变化	189
6.5	利用电子计算机进行修正计算	190
第七章	应用	192
	参考文献	196
	参考图书	201
附表 1	元素名称、原子序数、原子量、密度	202
附表 2	特征X射线与吸收边及其激发电压	206
附表 3	质量吸收系数	212
附表 4	轻元素特征X射线的质量吸收系数	234
附表 5	吸收边短波长一侧的质量吸收系数	236
附表 6	强度函数	240
附表 7	$J(A)$ 值	245
附表 8	激发效率	247
附表 9	$\operatorname{cosec} \phi$ 值	249
附表 10	汤姆逊-惠丁顿公式[式(5.5)]中的常数随加速电压 (V_0) 的变化	250

第一章 前 言

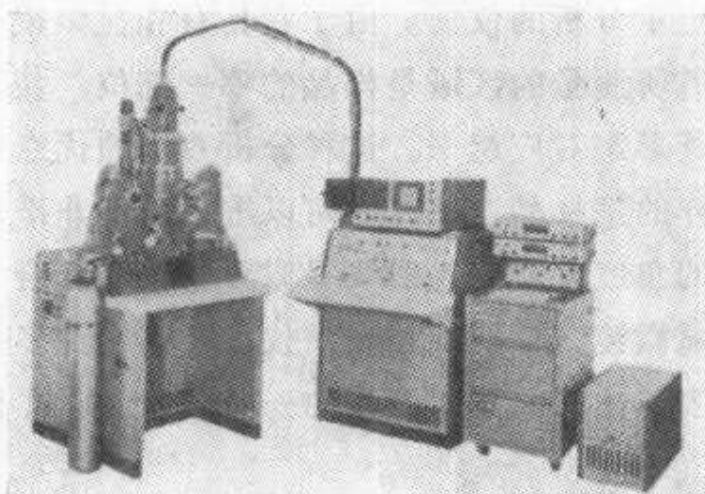
本书所介绍的X射线显微分析仪，简单地讲，就是用聚焦得很细的电子束照射要检测的样品表面，用X射线分光谱仪测量其所产生的特征X射线的波长与强度，从而对该微小区域所含元素进行定性或定量分析的仪器。由于它具有和显微镜一样的机能，因此可以知道所测量的区域是样品的哪一部位，使对样品所含元素的分析与其形态对应起来。这种分析方法的优点还在于不要像化学分析那样的把样品溶解，而可以进行所谓非破坏性分析。因此，从仪器的角度来看，X射线显微分析仪是综合了扫描电子显微镜、光学显微镜、X射线分光谱仪以及其它许多技术制作而成的。图1.1表示出目前日本制作的一些X射线显微分析仪的外观。

这种仪器的设计和制造是法国人卡斯坦(R. Castaing)在1919年最先提出的¹⁾，可是，利用电子束照射样品表面，探测由此而产生出来的特征X射线，从而对样品所含元素进行分析的原理，早在1913年莫塞莱²⁾就提出来了。之后，随着电子光学和X射线测量技术等的发展，在著名X射线衍射专家纪尼叶(A. Guinier)的指导下，卡斯坦采纳了莫塞莱的理论并作了进一步发展，作出了能实际应用的X射线显微分析仪。这项成果报告即为他学位论文。

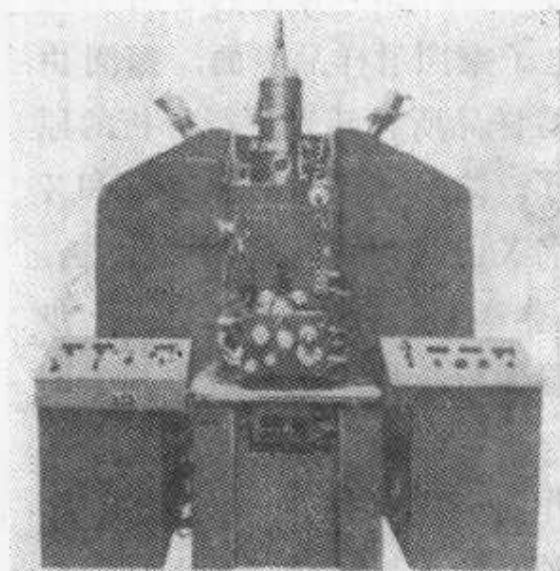
在日本，以前从事这项研究工作的人也有很多，卡斯坦的工作成就传播到日本，使对这项工作关心的人越来越多。在1957~1958年间，东京大学的芥川武召集各方的研究人员，利用文部省的研究经费，组织起关于X射线显微分析仪的研究班，并开始向全国普及。芥川病逝后，主要代表人物有五弓勇雄(东大)以及



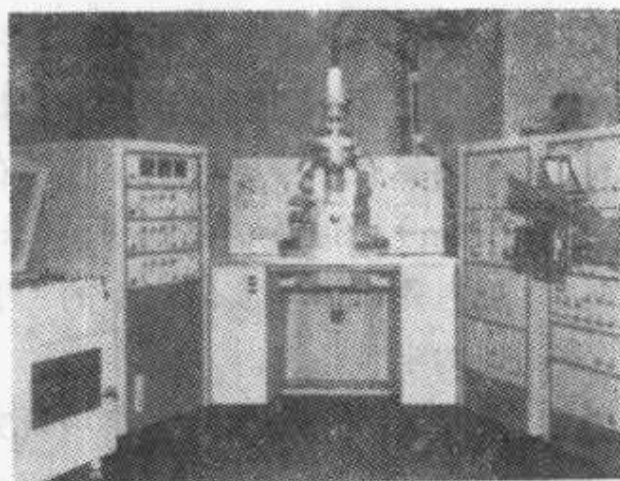
(a)



(b)



(c)



(d)

图1.1 日本制作的X射线显微分析仪外形

(a) EMX-SM(島津製作所); (b) JXA-5A(日本電子);
(c) TRA-60(明石製作所); (d) XMA-5B(日立製作所)。

后来的榊米一郎（名大）、篠田軍治（阪大）等人，他们将这项工作继承下来，组织上也扩大为“X射线显微分析仪研究会”。1960年卡斯坦及其合作者——致力于应用领域开拓的菲利伯特相继来日本，也由于从法国进口这种仪器的刺激，使得对这种仪器的研究又进了一步。

另外，英国的考斯莱特和丹康布等人⁵⁾使电子束对样品表面扫描，并利用色散后的特征X射线强度来调制阴极射线管的亮度，这样构成的扫描图像解决了观察样品表面元素分布状态的方法，因此，把它称为“扫描型X射线显微分析仪”。与卡斯坦的仪器相比，在探测特征X射线的原理等方面都是一致的。

在X射线显微分析仪发明初期，所能分析的元素范围为 $_{11}\text{Na} \sim _{92}\text{U}$ ，而且还存在着对定量分析中的测量结果如何进行修正等许多问题。近年来，由于各方面研究工作的进展，使得对 $_4\text{Be}$ 、 $_5\text{B}$ 、 $_6\text{C}$ 、 $_7\text{N}$ 、 $_8\text{O}$ 、 $_9\text{F}$ 等在元素周期表中第二周期的元素也可以探测了。同时，伴随着修正方法的改进，这种仪器不仅作为金相学研究的一种工具被用于金属及合金的研究方面，例如在确定析出物及杂质成分的工作中，在元素扩散区域与偏析的探查以及焊接区域及表面氧化层的检验等方面都取得了很大成果，并且，在岩石与矿物中细微组织的鉴定工作中，玻璃或陶瓷材料的成分分析以及探测木材等生物样品中的金属元素等方面，应用范围越来越广泛。

近年来，除X射线显微分析仪之外，在其基础上又出现许多新仪器。例如自动杂质分选仪和离子显微分析仪等。前者是当电子束对样品进行扫描时，利用由于被测样品的平均原子序数不同而造成的背散射电子强度上的差异来区分杂质种类的，并可得出扫描范围、面积率和杂质密度等信息。后面的一种仪器也称为离子探针质量分析仪或二次离子发射显微分析仪等，它是以离子束代替X射线显微分析仪中的电子束、以双聚焦质谱仪代替X射线分光谱仪来对样品进行分析，它能够用于区分同位素的种类。

综上所述,从仪器本身和分析方法来看,X射线显微分析仪虽然大体上能满足初步要求,但也还存在需要继续改进的问题。对于尚存的问题,本书虽然不能作全面地阐述,但在一些章节中作了重点说明。此外,除本书的参考文献之外,还将与“X射线显微分析仪”有关的一些图书列于卷末。

最初,卡斯坦把这种仪器称为“电子探针X射线显微分析仪”,但由于名称过长,而“电子探针”这个名称又不太确切,而前面提到的研究班都统一采用“X射线显微分析仪”这个名称,所以在日本多称之为X射线显微分析仪。再有,尽管前面的叙述中把考斯莱特等人发明的可以获得扫描图像的仪器称为“扫描型X射线显微分析仪”,但近年来生产的仪器都具有使电子束扫描的性能,所以本书采用了“X射线显微分析仪”这个名称。同时,考虑到不与商品符号相混等问题,英文缩写符号仍然采用EPMA。在国外的文献和书刊上,除上述名称之外,还有的写为“Elektronenstrahl-Mikrosonde”(德国)和“Microsonde électronique”(法国)等,并且,使用这种仪器的分析方法——“X射线显微分析”也常常写为“X-ray microanalysis”、“Mikrosondenanalyse”和“La microanalyse par sonde électronique”等等。

第二章 原 理

2.1 X 射线显微分析仪的基本特点与结构

2.1.1 X 射线显微分析仪的特点

在前一章已经阐述了X射线显微分析仪是怎样的一种仪器，现在我们来研究一下它的基本性能。

首先，由电子枪发射出来的电子束，通常以10~30 kV的加速电压加速，然后利用电磁透镜的作用将它聚焦变细，达到样品表面时，其直径一般为500 Å ($1\text{ Å} = 10^{-7}\text{ mm}$)~1 μm ($1\text{ μm} = 10^{-3}\text{ mm}$)。当然在扩大探测范围时，电子束的直径也要相应扩大。把这样聚焦变细了的电子束称之为电子微束，又称为“电子探针”，它是X射线显微分析仪中各种信号的激发源。借助于光学显微镜或显微扫描图像，把这样的电子束照射到样品表面需要探测的区域上，这时便会从样品表面附近几个(μm)³的范围内(这个范围的大小，由电子束直径、加速电压和样品本身的性质等所决定)产生出X射线，这种X射线是由连续X射线和特征X射线所组成的。如2.2.2节所述，各种元素的特征X射线，都具有各自确定的波长(莫塞莱定律)，因此，可以利用探测这些不同波长的X射线，来了解样品中所含有的元素的种类(定性分析)。

如果把由被测量的样品中元素A所产生的特征X射线强度用 I_A 表示，而在相同条件下，由含有元素A的重量浓度为已知的样品(标准样品)中测得的元素A的特征X射线强度用 $I_{(A)}$ 来表示，则两者之比(k_A)即表示其相对强度，即

$$k_A = I_A / I_{(A)} \quad (2.1)$$

若再将被测样品与标准样品中元素A的浓度分别用 c_A 与 $c_{(A)}$ 表

示时，并且，不考虑特征X射线在样品中的吸收及荧光激发效应等，那么，它们之间的关系可以近似的表示成下式：

$$I_A/I_{(A)} = c_A/c_{(A)} = k_A \quad (2.2)$$

上式称为卡斯坦一级近似公式。当把用100%的元素A构成的纯净样品作为标准样品来使用时，由于这时的 $c_{(A)} = 1$ ，所以 $c_A = k_A$ 。这样便可以根据特征X射线的相对强度来求出样品中所含该元素的重量浓度了（定量分析）。但实际上，还必须对由此一级近似公式所得到的值进行各种修正，这方面问题将在2.2.2和6.1等章节中进一步详细说明。

此外，与这种X射线显微分析仪在原理上大体相似的仪器，还有X射线荧光显微分析仪。它不是利用电子束而是用X射线照射样品表面，由于X射线的直径至少有几个毫米，而且其穿透能力也远比电子束强，所以使荧光X射线显微分析仪的分析区域较大，这是它与X射线显微分析仪的本质不同之处。

其次，再让我们来看一看X射线显微分析仪在仪器性能方面的特点。

通常把电子束照射在样品的某一点上，对所产生的特征X射线进行测量的分析方法，称为点分析。在进行点分析时，一面使X射线分光谱仪进行波长扫描，即连续地改变旨在色散和探测各种X射线波长的谱仪位置，同时便可知道由被测点所发射出的X射线的波长，即其含有哪些元素。图2.1为对不锈钢样品进行定性分析的一例。根据探测到的特征X射线，就可以知道它含有铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、锰(Mn)。而如果将X射线显微分析仪所色散的波长确定在某一元素的特征X射线波长上，测量出这时的X射线强度，并与标准样品的这种特征X射线强度相比较，则如前所述，便能知道产生这种特征X射线的元素在样品中的重量浓度。

对比于点分析来讲，沿着样品上的某一直线，一面使电子束连续地移动，一面来进行测量的分析方法，称为线分析。这时要将X射线分光谱仪确定在某一元素特定波长的位置上，通过线分

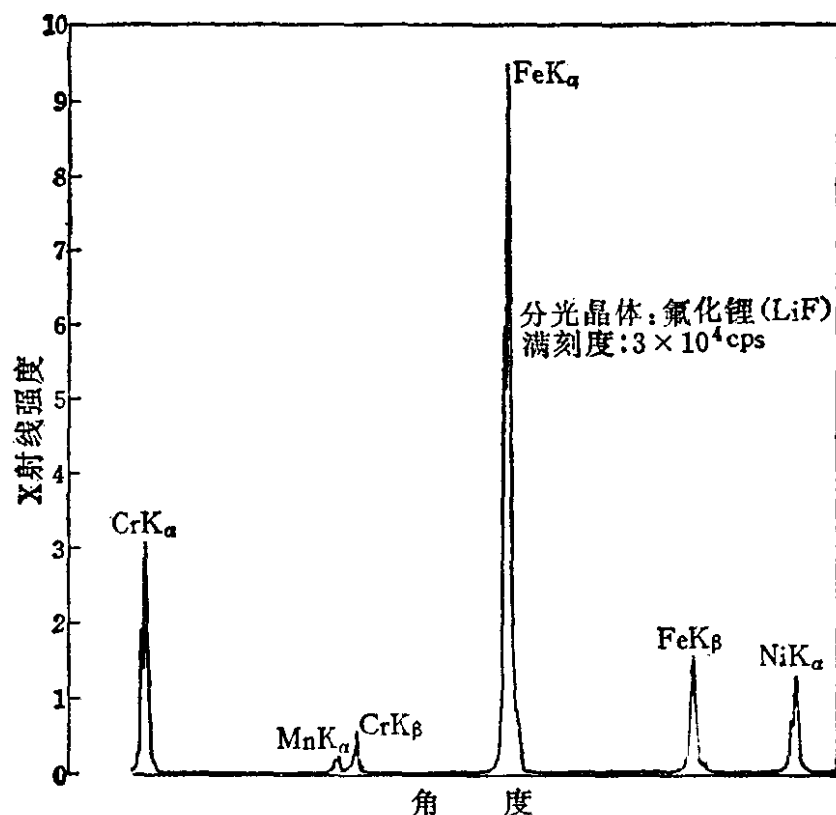


图2.1 定性分析的一例

析可以知道在样品的这条直线上该元素的分布状况。在实际进行线分析的时候，电子束并不移动，而是使样品自动地沿着确定的直线移动，同时用记录仪记录出特征X射线强度的变化情况，即在样品的那条直线上该元素的浓度分布情况。图2.2为对样品进行线分析的一例。图(b)即为对照片(a)上带箭头的直线部分进行线分析的结果(箭头表示分析进行的方向)，从中可以看出各元素相互之间的分布状况。

再一种分析方法是使样品固定不动，而令电子束以比上述线分析更快的速度像电视光栅那样对样品表面的一定区域(面积)进行扫描，同时用探测到的某一种特征X射线信号来调节与上述扫描同步的阴极射线管的亮度(一个X射线光量子就表现为阴极射线管上的一个亮点，亮点密集即亮度高的部位，该元素浓度也就高)，便能得到相应于该元素在样品表面二维浓度分布的一种显微图像。虽然类比于线分析而言，也有人将此称之为面分析，但通常都称为特征X射线扫描像，简称为X射线像。不仅X射线可

以形成扫描像，而且用背散射电子及二次电子等信号都能构成良好的显微扫描图像，用以了解样品的表面状态。图 2.3 为其一例。扫描电子显微镜就是运用这些扫描像给出关于样品的各种信息，而现代的 X 射线显微分析仪，也可以看成是在扫描电子显微镜的机能之上又加上了 X 射线分光谱仪的仪器。图 2.4 列举出二次电子像应用的例子。扫描像的放大倍数，是阴极射线管上的扫描幅度与电子束在样品上的扫描幅度之比。

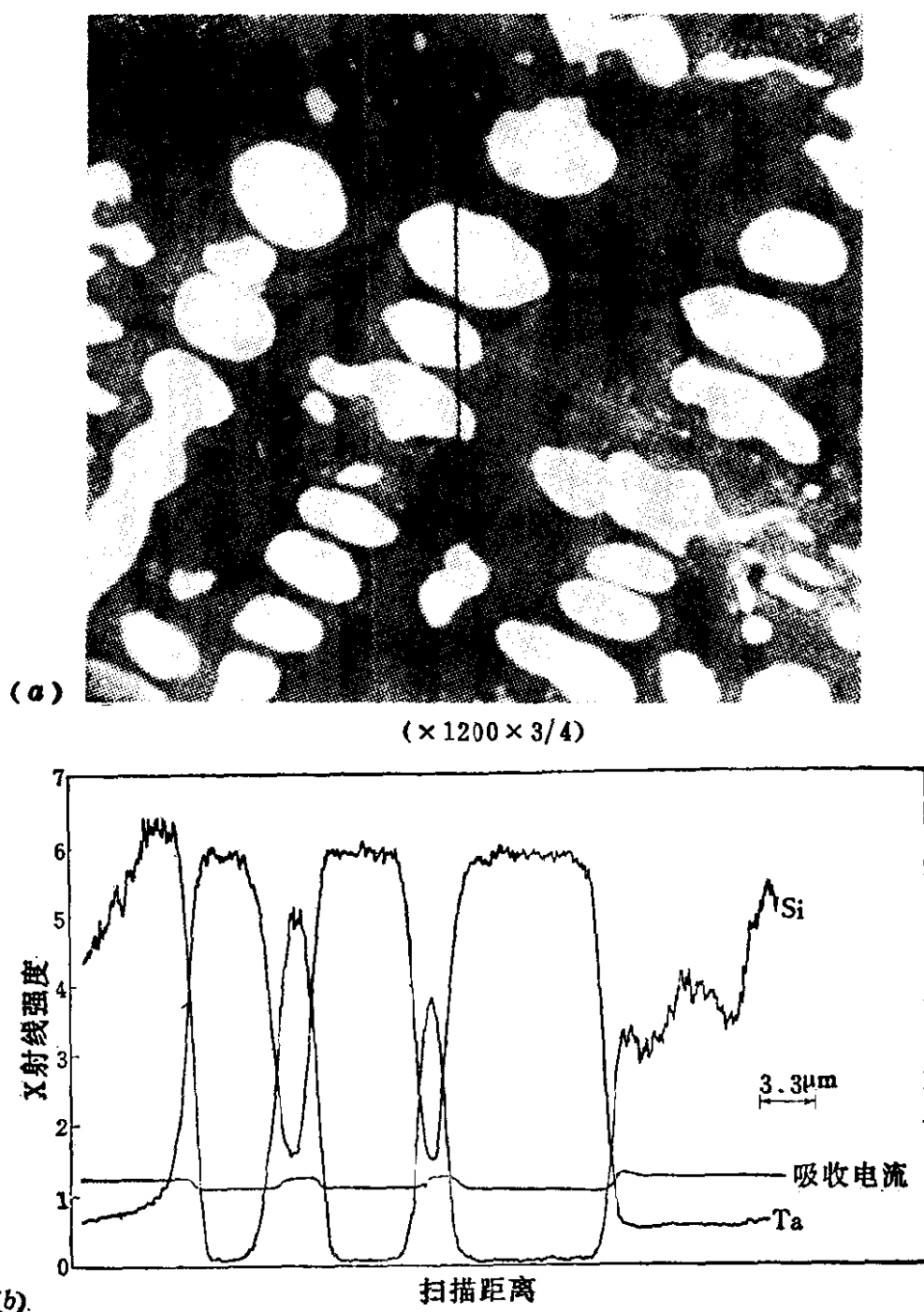


图2.2 线分析的一例(样品为Ta-Si-Ni 合金)