

电子探针分析

周剑雄
毛水和 等编著

地质出版社

电子探针分析

周剑雄 毛水和 等编著

地质出版社

内 容 简 介

本书第一章至第九章，较为全面地论述了电子探针分析技术的基本理论和实验技术。第十章对国内使用的一些最新型的电子探针的操作和分析流程作了概括介绍。

本书主要用作从事电子探针分析的科技人员的参考书，对各部门各学科经常使用电子探针分析的科技人员也极有参考价值。此外，本书可用作高等院校有关专业的教学参考书。

电子探针分析

周剑雄 毛水和 等编著

责任编辑：关英

地质出版社出版发行

（北京西四）

地质出版社印刷厂印刷

（北京海淀区学院路29号）

新华书店总店科技发行所经销

开本：850×1168^{1/32}印张：14.3125 字数：377,000
1988年11月北京第一版·1988年11月北京第一次印刷

印数：1—1240册 国内定价：5.20元

ISBN 7-116-00240-5/P·216

前 言

电子探针分析作为微束分析这一新兴学科中最常规的技术之一，几乎在所有涉及固体材料研究的领域，如冶金学、地学、电子学、国防科学、机械、化工、法医、生物工程等方面都得到广泛的应用。在地学方面它已成为矿物学、岩石学、矿床学、地球化学、宇宙地质学及其有关学科的重要研究工具，为地质找矿、地质研究和矿产综合评价与综合利用等提供了大量的、十分重要的基础研究数据和资料。不仅如此，电子探针分析还是地质矿产勘查过程中常需用到的手段。

近十多年来，微束分析在我国也迅速发展过来，无论在仪器设备和技术力量方面，还是在理论研究和开发应用方面都有巨大的发展。我们不但拥有一支具有相当规模和知识技术水平和技术队伍，而且国内一些仪器制造厂正在研制或制造能体现当今最新水平的扫描电子显微镜，透射电子显微镜，电子探针，离子探针、激光显微发射光谱仪等仪器。

不容置疑，今后微束分析技术在科学研究和国民经济建设中必将发挥越来越重要的作用。此书编写的目的就是希望能在促进和普及电子探针分析技术方面有所贡献。

在编写过程中，我们力求对理论问题能深入浅出，对实验技术和应用能详尽论述，以使读者通过本书，在理论上有所参考和依据，实践和应用上有所借鉴和启发。希望这本书能对电子探针分析和研究人员、对广大科技人员尤其是地学科技人员有所裨益，能成为一本较理想的参考书。但是，由于水平所限，书中难免会有一些谬误之处，肯请读者批评指正。

本书由中国地质科学院组织编写。其编写人员分工如下：

第一、二、六章：毛水和；
第三章：王树根；
第四、五、九章：陈克樵；
第七、八章：周剑雄；
第十章：周剑雄、王树根、陈维范、
曹寅、王关华、刘振云、
张元福、林毓川。

地质矿产部北京测试中心，矿床地质研究所，矿床综合利用研究所，南京地质矿产研究所，无锡石油中心实验室及广东、云南、湖南三省地质矿产局实验室对本书的编写给予许多支持和帮助，陈振玠、潘子昂二同志在百忙中审阅了全书，在此一并致谢。

周剑雄 毛水和

目 录

前言

第一章 导论	1
1.1 微束分析技术及其发展历史	1
1.1.1 电子微束分析仪器和技术	1
1.1.2 离子探针	5
1.1.3 激光探针及质子探针	7
1.2 微束分析技术的进展和发展趋势	8
1.2.1 微束分析技术的进展	8
1.2.2 微束分析技术的发展趋势	12
1.3 电子探针分析的基本原理和特点	14
1.3.1 电子探针分析的基本原理和基本方式	14
1.3.2 电子探针等微束分析技术的特点	17
第二章 电子探针分析的物理基础	23
2.1 电子与固体的相互作用	23
2.1.1 X射线和俄歇电子	23
2.1.2 背散射电子	28
2.1.3 二次电子	30
2.1.4 吸收电子、透射电子和阴极荧光	32
2.2 X射线的衍射	34
2.3 X射线的吸收和二次X射线	36
2.3.1 X射线的吸收	36
2.3.2 二次X射线(X射线荧光)	38
2.4 X射线信息源的形状和大小	39
2.5 扫描成象	43
2.5.1 概述	43
2.5.2 扫描成象的基本原理	44

2.5.3 与成象质量有关的几个问题	48
第三章 仪器	56
3.1 电子光学系统	56
3.1.1 电子枪	56
3.1.2 电磁透镜和扫描偏转线圈	60
3.1.3 电子光学系统的调整和合轴	65
3.2 X射线波长色散谱仪	65
3.2.1 半聚焦谱仪、全聚焦谱仪和分光晶体	66
3.2.2 波谱仪的结构和原理	69
3.2.3 计数管和计数管电路	70
3.3 X射线能谱仪	74
3.3.1 X射线探测器	74
3.3.2 电子学线路	76
3.4 光学观察系统	77
3.5 样品室	78
3.6 电子讯号探测系统	78
3.6.1 二次电子、背反射电子探测器	78
3.6.2 图象显示系统	79
3.7 真空系统	80
3.8 计算机与自动化分析	81
第四章 样品制备	85
4.1 电子探针样品的基本要求	85
4.2 电子探针样品的制备	86
4.2.1 定量分析样品的制备方法	86
4.2.2 形态分析样品的制备方法	95
4.3 分析前样品的观察研究	98
4.4 镀膜	99
第五章 定性分析	105
5.1 能谱定性分析	105
5.2 波谱定性分析	112
5.3 波长分光法与能量色散法的比较	118

第六章 电子探针定量分析修正计算	121
6.1 定量分析数据的预处理	121
6.1.1 背景修正	121
6.1.2 死时间修正	123
6.1.3 谱线干扰修正	125
6.2 ZAF修正概述	129
6.2.1 原子序数修正	131
6.2.2 X射线吸收修正	136
6.2.3 荧光修正	140
6.3 定量修正计算实例	145
6.4 定量修正的计算机程序	149
第七章 定量分析中的某些问题	159
7.1 定量测定	159
7.1.1 工作电压的选择	160
7.1.2 束流监测与束流大小的选择	161
7.1.3 束斑大小的调节	162
7.1.4 分光晶体的选用	163
7.1.5 脉冲高度分析器的准确使用	165
7.1.6 计数值的考虑	166
7.1.7 分析位置的确定	168
7.1.8 背景测量	169
7.1.9 分析线的选择	172
7.2 各类矿物的定量分析	173
7.2.1 硅酸盐及其他含氧矿物的分析	173
7.2.2 硫化物及硫盐的定量分析	178
7.2.3 含碱金属的矿物和玻璃的分析	184
7.3 定量分析的质量控制	193
第八章 特殊分析技术	199
8.1 超轻元素分析	199
8.2 微量元素分析	208
8.3 颗粒样品或糙面样品的分析	212
8.4 薄膜和薄层样品的分析	223

第九章 标样研制	240
9.1 标样的分类	240
9.2 标样研制现状	241
9.3 标样的收集及其研制	246
第十章 仪器操作及分析流程	255
10.1 JCXA-733 电子探针	255
10.2 EPM-810Q 电子探针	290
10.3 CAMEBAX—MICRO 电子探针	316
10.4 SEM—501B 扫描电镜	338
10.5 EMX—SM7 电子探针	349
10.6 JSM—35CF 扫描电镜	365
10.7 ISI60A 扫描电镜	374
附录	388
附录1 元素谱线的波长、能量和临界激发能量	388
附录2 地矿部电子探针标样技术数据	392
附录3 矿物电子探针分析结果中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的计算	400
附录4 常用镀膜材料的物理特性	404
附录5 端员氧化物中元素重量百分比及其电价	405
附录6 α 因子表及 α 因子经验修正计算实例	406
附录7 常见硫化物的 δ 因子表	422
附录8 常见矿物化学成分及平均原子序数	426
附录9 国外某些电子探针仪主要性能比较表	445

第一章 导 论

科学发展到今天,人们已经能够利用直径小于 $1\mu\text{m}$ 的微束(电子束、离子束、粒子束和激光束等)来激发样品,然后借助相应的探测系统和信息处理系统收集和处理被激发微区所产生的各种信息,如特征X射线、二次电子、二次离子、背散射电子、俄歇电子、透射电子、吸收电子以及阴极荧光等,用以研究微区的化学成分、表面形貌和结构特征等。这就是人们通常所说的微区分析技术或微束分析技术。常用的仪器有电子探针、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、分析电子显微镜、俄歇扫描电子显微镜、离子探针、激光探针和质子探针等。微束分析技术使人们能够更深入地研究物质的微观世界,以至于越来越普遍地被应用于冶金学、材料科学、地质学、矿物学、地球化学、矿产资源的综合评价和综合利用、生物学、医学、固体物理学、电子学、空间科学、考古学等领域。近二十多年来,微束分析技术对矿物学、岩石学以及整个地学领域所产生的推动和影响与十九世纪四十年代偏光显微镜的应用相比,意义更加深远。人们公认,微束分析技术是测试技术发展史上一个极其光辉的成就。

1.1 微束分析技术及其发展历史

1.1.1 电子微束分析仪器和技术

十六世纪光学显微镜的问世使人们能够比较有效地研究微观世界。十九世纪四十年代开始,偏光显微镜成为地质学和矿物学家手中的强大武器,从而使岩石学、矿物学乃至整个地学领域的面貌焕然一新,一门以偏光显微镜研究矿物和岩石特性的学科——光性矿物学即应运而生。

众所周知,光学显微镜是通过放大被观察物体来提高分辨率的。根据阿贝公式,光学显微镜的最高分辨本领约为所用光线的波长的一半。可见光的波长为 $4000\text{--}7000\text{ \AA}$,因此光学显微镜的最高分辨本领约为 $2000\text{ \AA}$ 。与此相对应的最高放大倍数为1500倍左右。显然,这对更深入地研究奥密无穷的物质微观世界是不够的。

1. 电子探针

1932年,Knoll和Ruska^[1]设计和制造了第一台电子显微镜。1939年,德国西门子(Siemens)公司生产了第一台商品透射电子显微镜,其分辨率优于 $100\text{ \AA}$ 。随着电子显微术理论和技术的不断发展,人们能逐渐深入地研究物质的微观形貌和晶体结构。同时促使许多科学工作者探索解决能否在进行微区形态观察的同时又进行微区成分分析的问题。Castaing首先在这方面获得了成功。1949年,在第一届欧洲电子显微学会议上,Castaing描述了他的电子探针X射线显微分析仪^[2,3]。该仪器用直径 $1\mu\text{m}$ 左右的聚焦电子束作激发源,用盖革计数管检测由样品发出的X射线进行一般的定性分析。以后,又在仪器上加上约翰逊全聚焦分光谱仪,使定量分析成为可能。图1-1为Castaing的仪器示意图。

特别值得一提的是Castaing的光辉的博士论文^[4]。这篇论文奠定了电子探针分析的原理、实验技术和定量计算的基础,被人们誉为电子探针显微分析这一学科的经典著作。当然,Castaing的贡献是建立在前人工作的基础上的^[5]。远在1913年,Moseley就发现,特征X射线频率与发射X射线的原子的原子序数平方之间存在线性关系。这就是著名的莫塞莱定律^[6,7],其表达式为:

$$\nu = C(Z - \sigma)^2 \quad (1-1)$$

式中 ν 为特征X射线的频率, Z 为原子序数, C 和 σ 为常数(对K _{α} 线, $C = 2.48 \times 10^{15}$, $\sigma = 1$)。同年,W.H.Bragg和W.L.Bragg又创立了著名的布拉格定律^[8]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-2)$$

式中, d 为晶体的晶面间距,单位为 $\text{\AA}$; θ 为X射线的入射角;

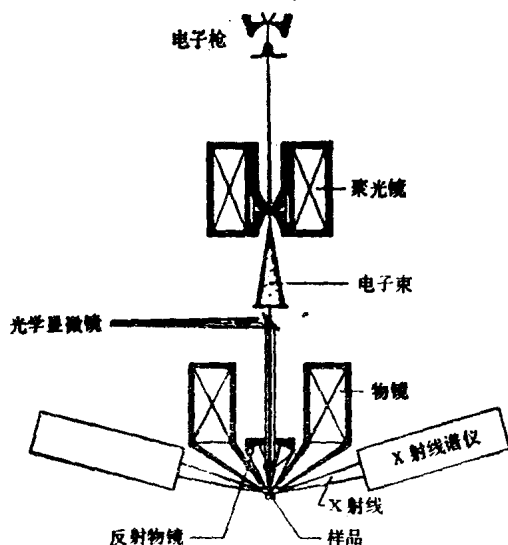


图 1—1 Castaing (1950) 的电子探针示意图

λ 为X射线的波长, 单位为 $\text{\AA}$; n 是正整数 (见2—16式)。莫塞莱定律和布拉格定律奠定了X射线分光化学分析的基础, 加上三十年代以来在电子显微镜发展过程中逐步完善起来的电子光学技术以及随后Johann^[9]和Johansson^[10]设计和制造的弯晶X射线谱仪等, 所有这些都为Castaing的工作打下了物理基础和实验技术基础。

还应该提到的是, Hiller于1943年开始设计制造将投影电子显微镜与能量损失谱仪相结合的仪器^[11], 遗憾的是, 它未能发展成为可供实用的商品仪器。此外, 几乎与Castaing在同一时期, Боровский在苏联也试制成功了电子探针仪器。

基于Castaing在ONERA的设计, 法国CAMECA公司于1985年提供第一台电子探针商品仪器, 取名为MS-85。

此后, 许多人致力于完善和发展由Castaing首先提出的将X射线强度比转换为元素质量浓度的定量处理方法^[12-19]。今天, 样品中主要组分的电子探针定量分析的准确度能达到相对误差在1

一2%以内。同时,具有大晶面间距的分光晶体的应用^[20],使电子探针能测定包括铍(原子序数为4)在内的超轻元素。场致发射电子枪^[21]和六硼化镧阴极电子枪^[22]的应用,大大提高了电子枪的亮度。另外,随着电子光学、微电子学、X射线能谱技术和计算机技术的发展,电子探针仪器不断更新换代,性能不断改善,朝着小型化、多功能化和自动化的方向不断进步。

1956年,Cosslett和Duncumb^[23]在英国剑桥大学卡文迪许实验室设计和制造了第一台扫描电子探针,从而实现了在电子探针仪器中能使电子束在样品表面进行二维面扫描。他们用背散射电子或特征X射线等信号来调制显象管的亮度从而得到样品表面形貌和元素的面分布信息。这样,电子探针不仅能用于定点定量分析,还能进行表面形貌特征和元素分布情况的观察和记录,使电子探针具有通常的定量分析仪器不可比拟的独特优越性。

2. 扫描电子显微镜

1938年,Von Ardenne^[24]在透射电子显微镜上加上扫描线圈制成了最早的扫描透射电子显微镜。该仪器使用与电子束同步移动的照相底片记录图象。由于拍摄一张照片往往需要几十分钟时间,实用意义不大。C.W.Oatley和D.McMullan于1952年在英国剑桥制成了第一台可供实用的扫描电子显微镜^[25],其分辨率约为500 Å。此后,许多人在改善扫描电镜性能方面作了不懈的努力。Smith^[26]用电磁透镜代替静电透镜,并首次使用消象散器,有效地改善了电子光学系统的性能,同时还改进了信息处理装置以提高图象质量。Everhart和Thornley^[27]在光电倍增管上加上闪烁器以提高信号的检测效率和信噪比。1965年,剑桥科学仪器公司提供了第一台商品扫描电子显微镜,其分辨率为200 Å。现在,一般的商品扫描电镜,二次电子象的分辨率可达60 Å左右;采用六硼化镧阴极电子枪,分辨率可达50 Å;采用场致发射电子枪,则分辨率可达30 Å。有些研究实验室使用的仪器,甚至可以得到25 Å的分辨率^[28]。扫描电镜主要利用二次电子信息以构成表面形貌图象。因为二次电子能量低(<50eV),逸出深

度小于 $100\text{ \AA}$ ，因此图象分辨率很高，最适用于观察和研究样品表面的微观形貌。扫描电镜不仅图象分辨率极高，而且聚焦景深范围很大，与光学显微镜相比，在相同放大倍数的条件下，扫描电镜的景深比光学显微镜大 $10-100$ 倍^[29]。由于二次电子能量低，只要在探测器收集极上施加适当的正电位，就能使从样品表面凹凸不平的不同部位向不同方向发出的二次电子都进入探测器。因此，用扫描电镜能得到立体感很强的形貌图象。另外，扫描电镜还具有成象放大倍数的范围宽（从十几倍到几十万倍）和样品制备简单等优点。

3. X射线能谱分析技术

早期，人们用封闭型正比计数管或流气正比计数管与多道脉冲高度分析器相配合进行元素特征X射线能谱分析的尝试，遗憾的是其能量分辨率太低，如测量Cr-Fe-Ni合金时，Fe K_{α} 的分辨率约为 1000 eV ，以致实用意义不大^[30,31]。后来发现，如果使用Si (Li) 探测器代替正比计数管，则分辨率大大提高。Fitzgerald等人 (1968)^[32]首次将Si (Li) 探测器用于电子探针分析中，但对低能X射线检测灵敏度较低。到1970年，能谱分析的分辨率和灵敏度都有较大的改善，可以探测能量为 1 keV 的低能X射线^[33]。现在，能量色散X射线谱仪（简称X射线能谱仪）的典型能量分辨率为 150 eV （对Mn K_{α} ， 5.89 keV ）。同时，Ge (Li) 探测器也被用于X射线显微分析领域，其优点是对高能X射线检测性能较好。

近年来，在一些超轻元素的能谱分析研究中，采用无窗膜或聚乙烯醇缩甲醛 (Formvar) 薄膜的Si (Li) 探测器，并采用一些特殊实验技术和数学处理模式，已经能测定 $1-0.1\text{ keV}$ 的低能X射线，使测定元素范围扩展到元素碳（原子序数为6）。但是，迄今为止，对于原子序数小于11的超轻元素，其能谱定量分析的准确度仍然较低，一般只能进行定性分析^[34,50]。

1.1.2 离子探针

Castaing 等人 (1962)^[35]首次描述用离子束轰击样品表面，

然后检测所产生的二次溅射离子而进行微区分析的基本概念和实验仪器—二次离子显微镜。两年以后,法国 CAMECA 公司将其制成商品仪器。Liebl 于 1967 年最早设计出二次离子质谱仪(或叫离子探针质谱仪)^[36]。次年,美国应用研究实验室(ARL)就开始提供相应的商品仪器,这就是我们通常所说的离子探针。

离子探针的工作原理如下:用精细聚焦的高能离子束(直径 $1\mu\text{m}$ 左右)作为激发源,轰击试样表面欲分析的区域,使该微区的原子被激发而形成类等离子体(其温度约 $6000\text{--}15000^\circ\text{K}$),遂发生二次离子溅射,然后用双聚焦质谱仪收集和分 析二次离子,根据不同元素的各种离子的质量与电荷比(m/e),即可进行定性分析。许多作者陆续提出了一些离子探针定量分析理论模型,然而,只有 Andersen 模型较多地被应用于许多化合物、合金和矿物的分析中,并且证明是可行的^[37,38]。

与电子探针相比,离子探针的主要特点是:

- (1) 灵敏度高,一般优于 1ppm ,适用于测定痕量元素。
- (2) 能检测所有元素(包括 H、He、Li、Be、B、C、N、O、F 这些超轻元素),弥补电子探针在检测超轻元素方面的不足。
- (3) 能进行同位素分析。
- (4) 能进行元素深度分布情况的研究,因此可以提供三维成分分布信息。

但应注意,由于离子束轰击区域会被剥蚀和破坏,所以某些特殊样品不宜进行离子探针分析。

离子探针应用很广,它能有效地研究半导体材料中极微量的掺杂剂的三维分布情况,为了解和改善半导体材料的性能提供科学依据。在地质学、矿物学、地球化学等方面,离子探针主要通过对一些痕量元素和超轻元素的分析、元素的表面和深度分布研究以及同位素比值分析等,来了解矿物的成因,解释宏观的地质现象和地球化学特征,为同位素地质学和同位素年代学提供科学依据。Andersen 等^[39]用离子探针分析许多矿物样品、陨石和月

岩等,详细地研究了 Li、B、P、Y、Zr 等微量元素在样品中的赋存状态,弄清了矿物相之间的相互关系,同时证实了一些新的矿物相的存在。Fredriksson 等^[40]用离子探针测定阿波罗月岩的年龄,他测定了一些矿物相中 $\text{Pb}^{207}/\text{Pb}^{206}$ 的比值,确定其年龄为 41 亿年,这与其他方法的测定结果相吻合。但是,由于对二次离子发射的物理机制的研究尚不成熟,所以目前的一些定量处理的理论模式都不甚理想,这恐怕是今后的主要研究课题。

1.1.3 激光探针及质子探针

世界上第一台激光探针发射光谱仪于 1962 年问世^[41]。所谓激光探针就是用一束具有很高能量的聚焦激光束(直径 $\geq 5\mu\text{m}$)为激发源照射到试样表面选定的微区,该微区中的物质被蒸发而形成蒸汽云,根据测定蒸汽云的不同方式分别构成激光探针发射光谱仪、激光探针质谱仪、激光探针原子吸收光谱仪以及激光探针气相色谱仪等。其中,激光探针发射光谱仪已经得到广泛的应用。但是,激光探针仍然主要用于定性和半定量分析,其定量分析方法尚不成熟。

与电子探针相比较,激光探针发射光谱仪有如下特点:

(1) 灵敏度高,对某些元素检测极限为 1ppm,因此在痕量元素测试方面比电子探针优越。

(2) 能测定包括 Li、Be、B 等超轻元素在内的 60 多种元素。

(3) 可以在空气中对样品进行分析测定。

(4) 不导电样品可以直接用于分析。

(5) 样品可以不经任何加工,这样不仅节省时间,还可以使样品保持原状,保持与周围矿物原来的共生关系。

不过,激光束轰击的微区也要受破坏。

Wechsung (1983)^[42]报道,他们试制成功的激光探针质谱仪(LAMMA)具有下列性能:

(1) 无论是图象分析还是成分分析,空间分辨率都能达到 $1\mu\text{m}$ 。

(2) 能分析周期表中的所有元素, 还能分析有机物。

(3) 能进行定量分析, 至少是半定量分析。

(4) 灵敏度高, 可以测到ppm数量级的痕量元素。

作者还报道, LAMMA已被成功地应用于生物医学、材料分析等领域中和作为有机质谱使用。

近几年来, 国内外一些人对激光探针定量分析问题进行了研究并建立了一些行之有效的方法, 如内标法、相对比值法、校正系数法、基线换算法等, 已取得较好的结果。

最近发展起来的激光拉曼探针乃是用聚焦激光束为激发源作用于样品, 然后检测受激微区所产生的特征拉曼光谱以得到关于样品中分子种属及元素的化合形式等方面的信息。这一新技术已在地质学、工业材料控制、催化剂、生物学等领域得到应用^[43]。Barbillat等(1983)^[44]报道了一种取名为Microdil28的新型多道激光拉曼探针, 该仪器用多道增感光电二极管阵列探测器, 在几秒钟内即可记录和显示样品中所有元素的拉曼光谱谱线。

关于质子探针(或称为核针)方面的文献不多。Heck(1983)^[45]报道, 在他们使用的西德产Karlsruhe质子探针中, 用.35MV范德格喇夫(Van de Graff)加速器产生质子束并将其聚焦到直径为3 μ m左右, 以此来激发样品微区, 探测所产生的X射线以得到元素含量和元素面分布等信息。对于原子序数大于13的元素, 检测极限可达ppm数量级。Heck用质子探针测定了金属和非金属材料中碳、氮、氧的含量以及有机物中的痕量元素。

1.2 微束分析技术的进展和发展趋势

1.2.1 微束分析技术的进展

微束分析技术的问世, 使人们能对物质微观世界进行深入的研究, 在此过程中, 由于科学技术和生产发展的需要, 又反过来促进微束分析技术本身的发展和不断完善。而且, 某些新技术的应用和组合, 导致一些具有独特功能的新型仪器不断涌现。