



## 材料科学与工程学院

### 第三章 电子探针

王庆平



材料科学与工程学院

## 电子探针X射线显微分析 (EPMA)

- EPMA的构造与SEM大体相似，只是增加了接收记录X射线的谱仪。
- EPMA使用的X射线谱仪有波谱仪和能谱仪两类。

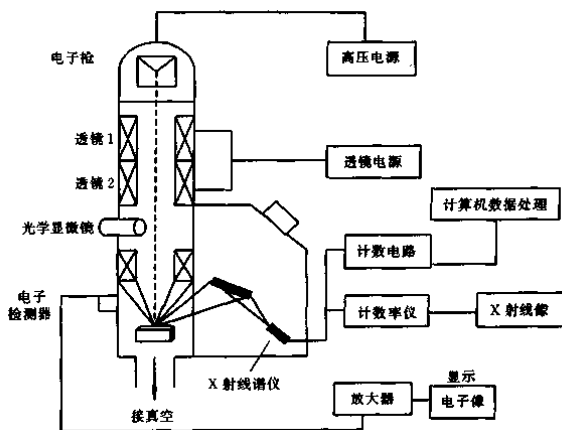


图10-17 电子探针结构示意图

## 一、能谱仪

- 能谱仪全称为能量分散谱仪(EDS)。
- 目前最常用的是Si(Li)X射线能谱仪，其关键部件是Si(Li)检测器，即锂漂移硅固态检测器，它实际上是一个以Li为施主杂质的n-i-p型二极管。

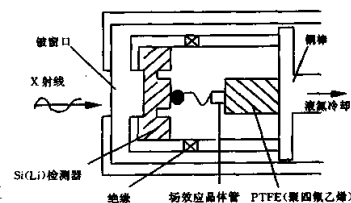


图10-18 Si(Li)检测器探头结构示意图

- 以Si(Li)检测器为探头的能谱仪实际上是一整套复杂的电子学装置。

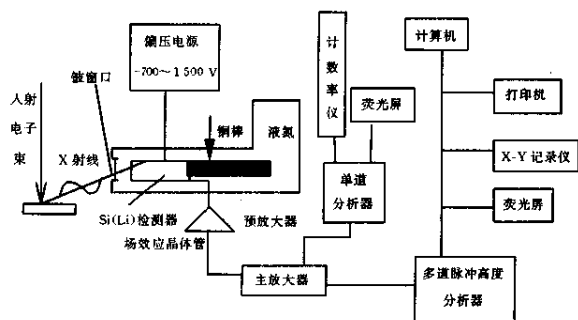


图10-19 Si(Li)X射线能谱仪

## Si(Li)能谱仪的优点:

- (1) **分析速度快** 能谱仪可以同时接受和检测所有不同能量的X射线光子信号，故可在几分钟内分析和确定样品中含有的所有元素，带铍窗口的探测器可探测的元素范围为 $_{11}\text{Na} \sim _{92}\text{U}$ ，20世纪80年代推向市场的新型窗口材料可使能谱仪能够分析Be以上的轻元素，探测元素的范围为 $_4\text{Be} \sim _{92}\text{U}$ 。
- (2) **灵敏度高** X射线收集立体角大。由于能谱仪中Si(Li)探头可以放在离发射源很近的地方(10cm左右)，无需经过晶体衍射，信号强度几乎没有损失，所以灵敏度高(可达 $10^4\text{cps/nA}$ ，入射电子束单位强度所产生的X射线计数率)。此外，能谱仪可在低入射电子束流( $10^{-11}\text{A}$ )条件下工作，这有利于提高分析的空间分辨率。
- (3) **谱线重复性好**。由于能谱仪没有运动部件，稳定性好，且没有聚焦要求，所以谱线峰值位置的重复性好且不存在失焦问题，适合于比较粗糙表面的分析工作。

能谱仪的缺点：

- ❑ (1)能量分辨率低，峰背比低。由于能谱仪的探头直接对着样品，所以由背散射电子或X射线所激发产生的荧光X射线信号也被同时检测到，从而使得Si(Li)检测器检测到的特征谱线在强度提高的同时，背底也相应提高，谱线的重叠现象严重。故仪器分辨不同能量特征X射线的能力变差。能谱仪的能量分辨率(130eV)比波谱仪的能量分辨率(5eV)低。
- ❑ (2)工作条件要求严格。Si(Li)探头必须始终保持在液氮冷却的低温状态，即使是在不工作时也不能中断，否则晶体内Li的浓度分布状态就会因扩散而变化，导致探头功能下降甚至完全被破坏。

波谱仪的特点：

- ❑ 波谱仪的突出优点是波长分辨率很高。如它可将波长十分接近的 $VK_{\alpha}$ (0.228434nm)、 $CrK_{\alpha 1}$ (0.228962nm)和 $CrK_{\alpha 2}$ (0.229351nm)3根谱线清晰地分开。
- ❑ 但由于结构的特点，谱仪要想有足够的色散率，聚焦圆的半径就要足够大，这时弯曲晶离X射线光源的距离就会变大，它对X射线光源所张的立体角就会很小，因此对X射线光源发射的X射线光量子的收集率也会很低，致使X射线信号的利用率极低。
- ❑ 此外，由于经过晶体衍射后，强度损失很大，所以，波谱仪难以在低束流和低激发强度下使用，这是波谱仪的两个缺点。

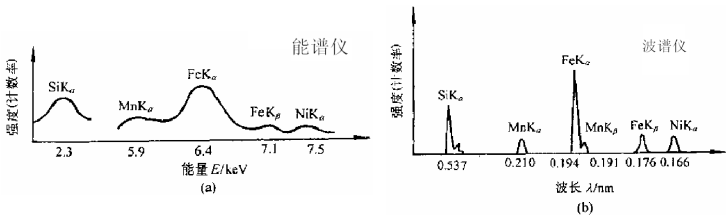
电子探针分析的基本工作方式

- ❑ 一是定点分析，即对样品表面选定微区作点的全谱扫描，进行定性或半定量分析，并对其所含元素的质量分数进行定量分析；
- ❑ 二是线扫描分析，即电子束沿样品表面选定的直线轨迹进行所含元素质量分数的定性或半定量分析；
- ❑ 三是面扫描分析，即电子束在样品表面作光栅式面扫描，以特定元素的X射线的信号强度调制阴极射线管荧光屏的亮度，获得该元素质量分数分布的扫描图像。

二、波谱仪

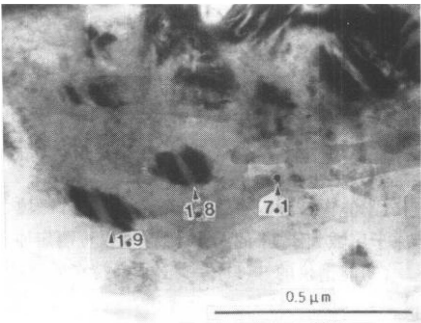
- ❑ 波谱仪全称为波长分散谱仪(WDS)。
- ❑ 在电子探针中，X射线是由样品表面以下 $\mu m$ 数量级的作用体积中激发出来的，如果这个体积中的样品是由多种元素组成，则可激发出各个相应元素的特征X射线。
- ❑ 被激发的特征X射线照射到连续转动的分光晶体上实现分光(色散)，即不同波长的X射线将在各自满足布拉格方程的 $2\theta$ 方向上被(与分光晶体以2:1的角速度同步转动的)检测器接收。

能谱仪和波谱仪的谱线比较



(a)能谱曲线；(b)波谱曲线

- ❑ 下图给出了 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 陶瓷析出相与基体定点成分分析结果，可见析出相(t相) $Y_2O_3$ 含量低，而基体(c相) $Y_2O_3$ 含量高，这和相图是相符合的。



$ZrO_2(Y_2O_3)$ 陶瓷析出相与基体的定点分析(图中数字为 $Y_2O_3$ mol%)

- 下图给出 $\text{BaF}_2$ 晶界线扫描分析的例子，图(a)为 $\text{BaF}_2$ 晶界的形貌像和线扫描分析的位置，图(b)为O和Ba元素沿图(a)直线位置上的分布，可见在晶界上有O的偏聚。

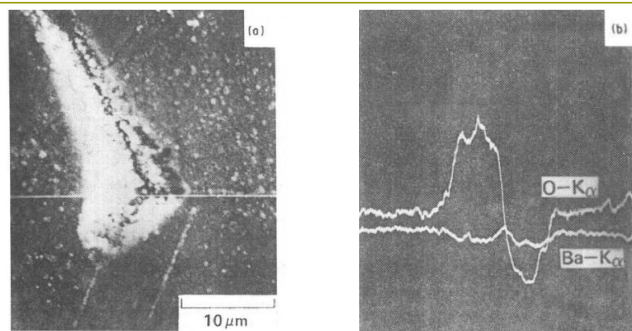


Fig. 2. SEM micrographs of (a) anatase  $\text{TiO}_2$  and (b) rutile  $\text{TiO}_2$  powders digested at  $100^\circ\text{C}$  for 12 h.

- 下图给出 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 陶瓷试样烧结自然表面的面分布分析结果，可以看出Bi在晶界上有严重偏聚。

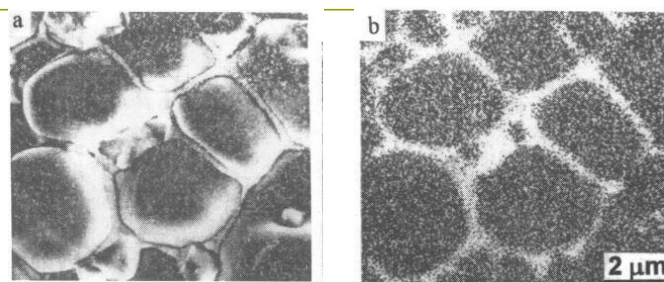


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{TiO}_2$  heat-treated for 1 h.

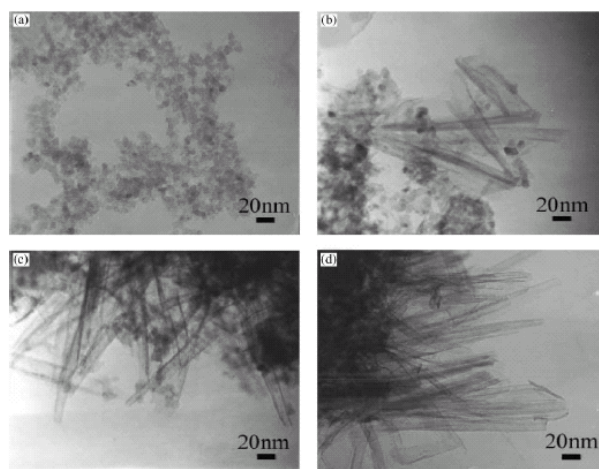


Fig. 3. TEM micrographs of  $\text{TiO}_2$  powders (a) undigested, (b) digested at  $100^\circ\text{C}$ , (c)  $150^\circ\text{C}$  and (d)  $200^\circ\text{C}$ .

## Preparation of nanotube-shaped $\text{TiO}_2$ powder

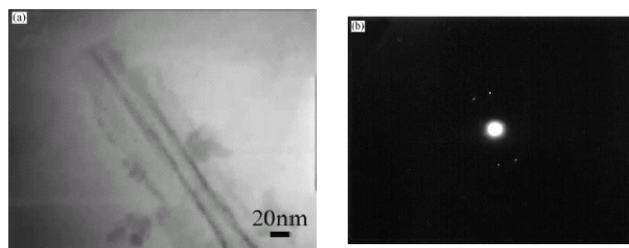


Fig. 4. TEM photograph of (a) anatase TiO<sub>2</sub> powder and (b) SAD pattern of (a).