

电子探针

周俊

junzhou@ustc.edu.cn

紫外-可见-近红外光谱、原子荧光光谱、电子探针显微
分析仪机组

办公电话：0551-63606443（紫外、原子荧光）

0551-63607757（电子探针）

理化中心主页：<http://pic.ustc.edu.cn/>

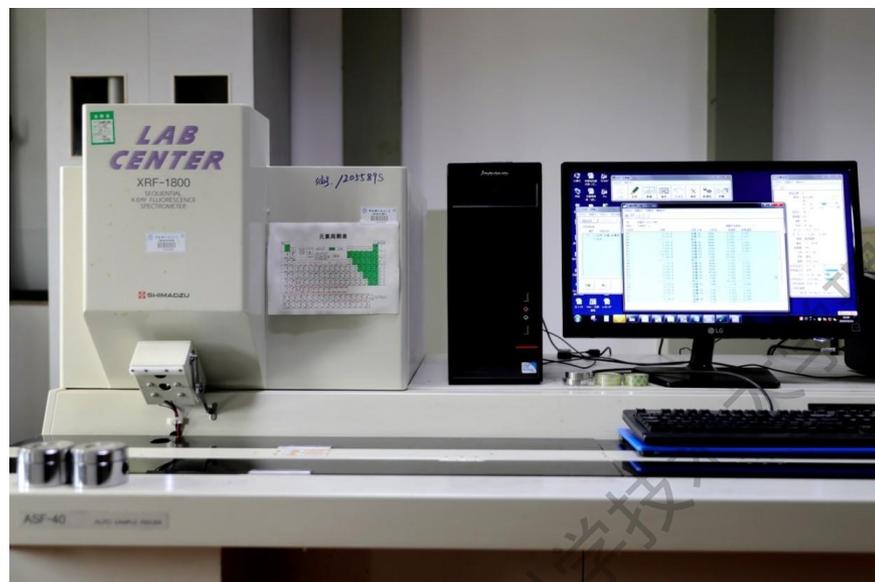
中国科学技术大学理化中心

EPMA与XRF相比

1. 优点：由于电子探针本身就是一台扫描电镜，因此在XRF的基本功能上，还能实现微区操作以及SEM拍照以及EDS功能。
2. 缺点：在大样品的整体成分测定，以及部分不耐电子束辐照的样品检测方面不如XRF。另外，XRF可以实现更大功率检测。



EPMA-8050G



XRF-1800

EPMA与SEM相比

1. 优点：成分检测方面功能远超扫描电镜的EDS，因此电子探针能进行更为精准的定性及定量分析。
2. 缺点：成像是劣势。一般好的场发射EPMA放大倍数不超过50K倍，但好的场发射SEM能轻松达到500K倍。



GeminiSEM 500



EPMA-8050G

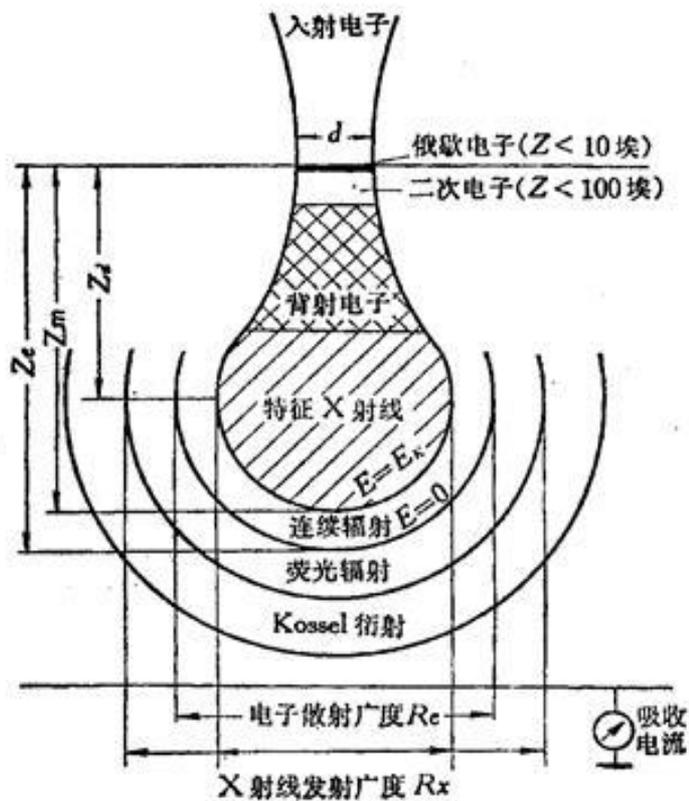
电子探针结构

1. 电子光学系统：电子枪、电磁透镜、扫描线圈、消像散器、二次电子和背散射电子探测器。基本同SEM。
2. 分光系统：分光晶体谱仪，基本同XRF。
3. 检测系统：闪烁计数器、流气正比计数器，基本同XRF。

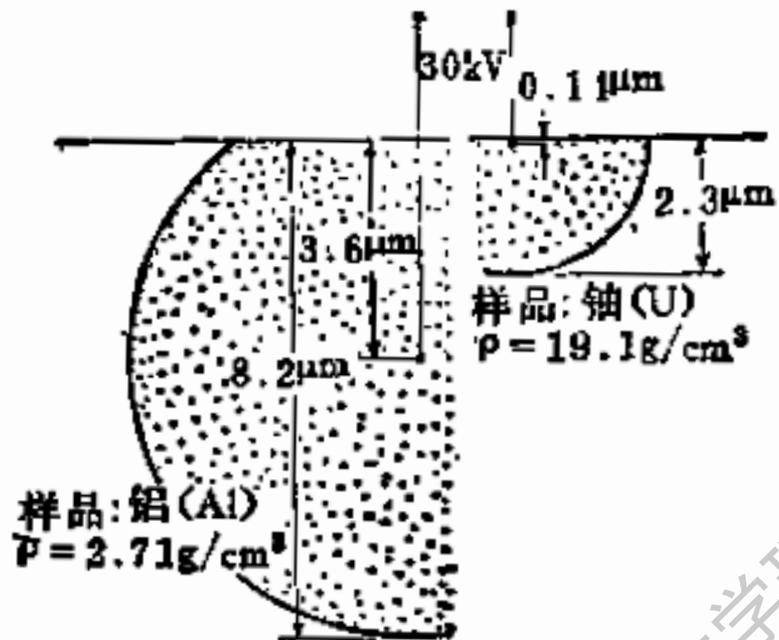
电子光学系统

- 电子束入射与X光入射都能激发特征X射线，但二者的穿透深度不同。
 1. 电子束入射的穿透深度仅取决于样品以及加速电压。
 2. X光入射的穿透深度取决于样品、X光管**各项参数**（ $I=AiZV^2$ ）。

例：Cu靶X射线的Ka特征波长约为0.15 nm，其在固体中的穿透厚度一般在0.1~10 μm之间。



电子束各类穿透深度示意图

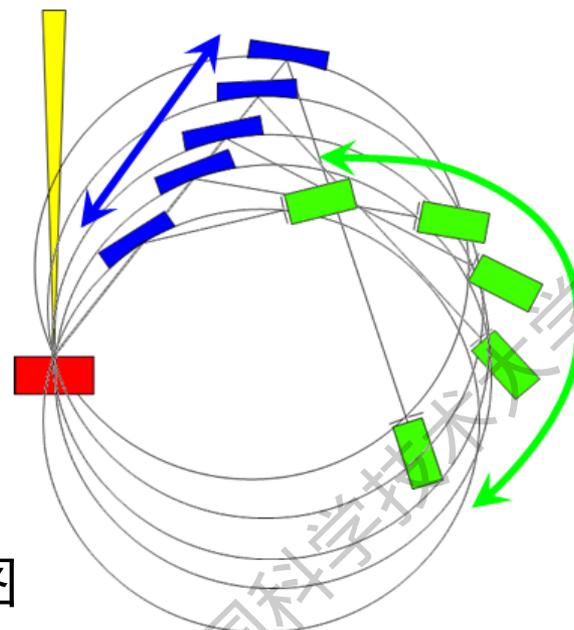
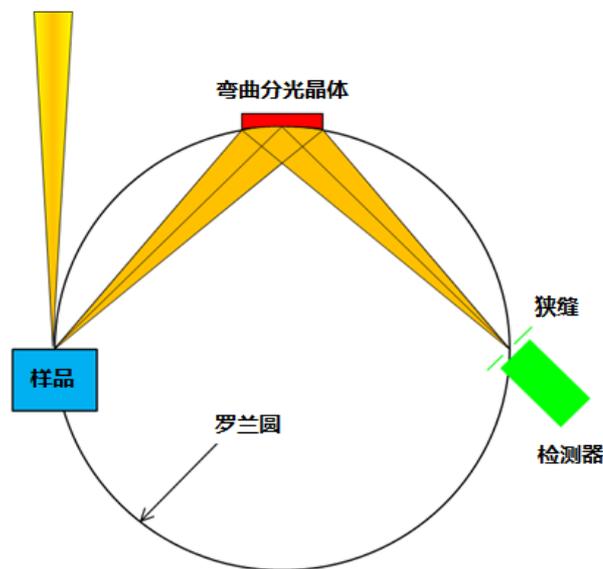


加速电压为30KV时，电子束在Al样和U样的扩散区域图：（图中3.6 μm 及0.14 μm 为扩散距离，8.2 μm 及2.3 μm 为电子束作用范围的大小）

- 除了穿透深度方面的差异外，电子束与X光在辐照方面也有差异。除去强度的影响，电子束相比X光更容易让不稳定样品变性。

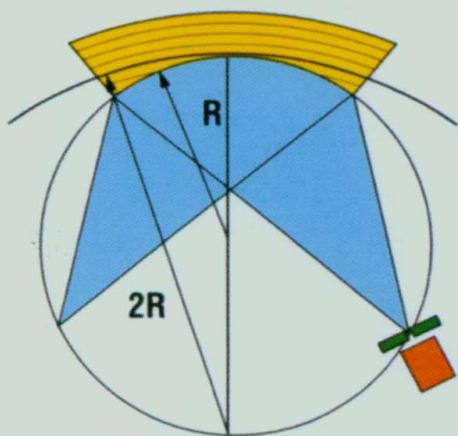
分光系统

- 和XRF不同，EPMA基本都使用弯晶。弯晶的种类主要有两种，分别为全聚焦和半聚焦型。



分光系统示意图

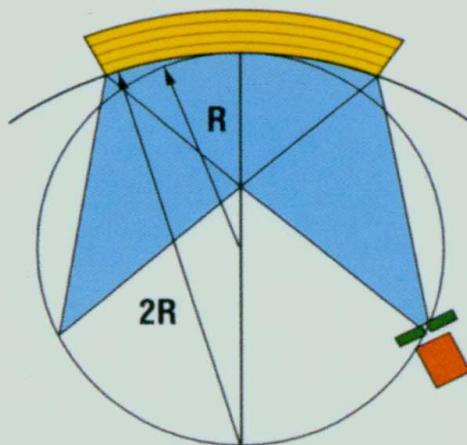
Johansson (约翰逊) 型晶体几何



全聚焦

高灵敏度与
高分辨率

Johan (约翰) 型晶体几何



半聚焦

低灵敏度与
低分辨率

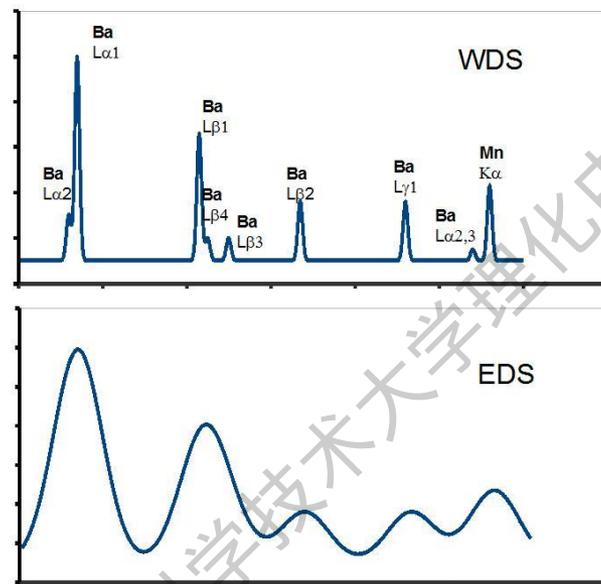
将分光晶体**弯曲**成两倍于聚焦圆曲率半径 ($2R$)，然后将其表面磨至曲率半径 R ，这种聚焦方式称为**Johannsson 全聚焦**，此时X射线的计数率高，分辨率和灵敏度高。

能谱仪 (EDS) 与波谱仪 (WDS) 的比较

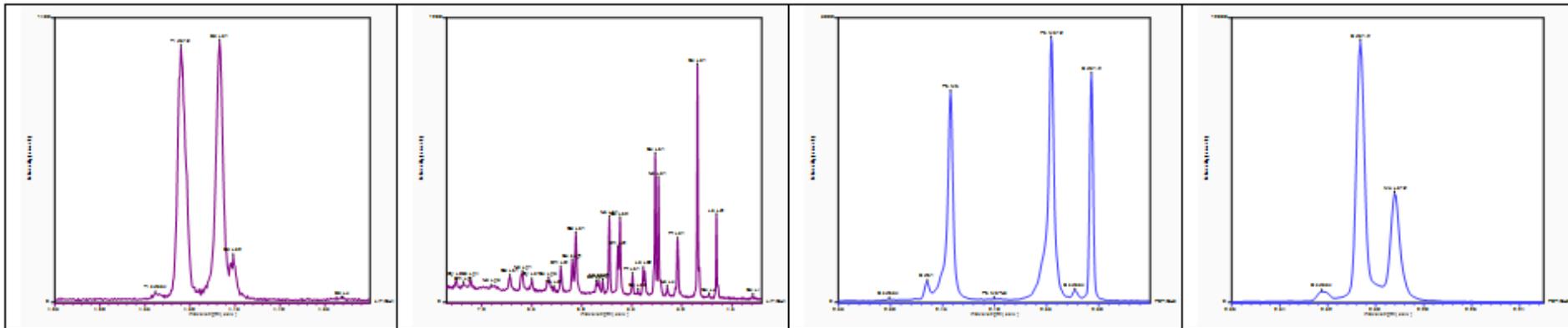
由于仪器的分辨率的差异，导致能谱仪与波谱仪在定量及定性方面有很大差异。

	SEM-EDS	EPMA
分析量	1%~100%	0.01%~100%
适合样品	金属及合金	任何样品
超轻元素 (BeBCNOF)	极难测	能测且灵敏度高
谱线	经常重合	无重合
标样	无	有
制样	SEM制样即可	需压制成片

能谱仪与波谱仪的比较表



能谱仪与波谱仪谱图比较

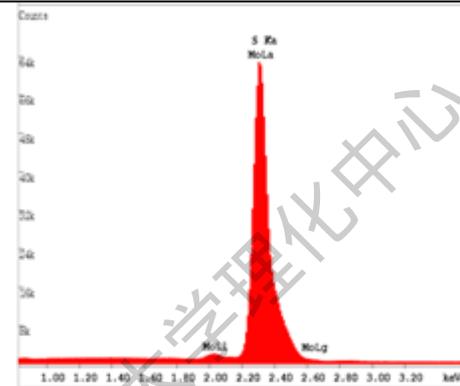
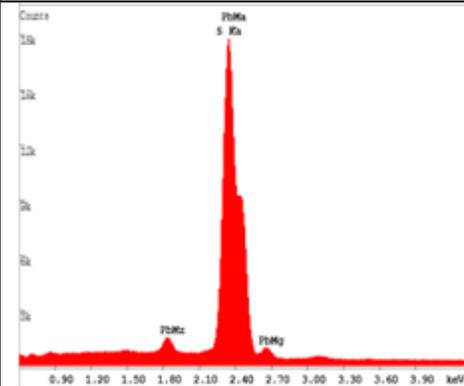
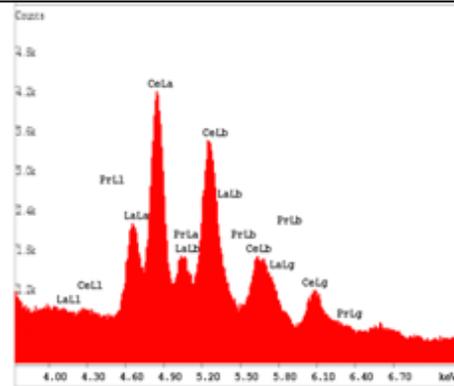
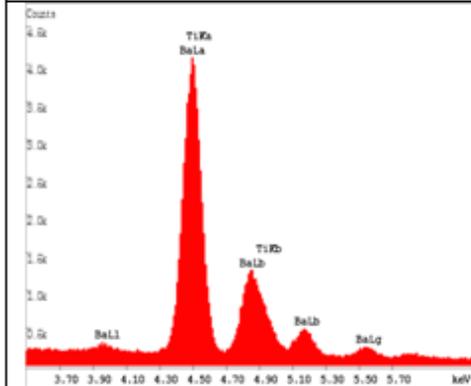


BaTiO4

R.E

PbS

MoS



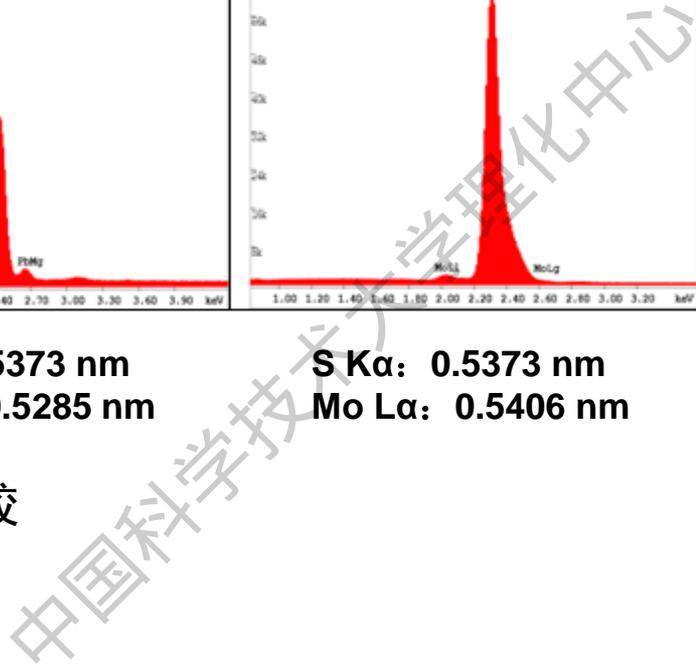
Ti Kα: 0.2750 nm
Ba Lα: 0.2775 nm

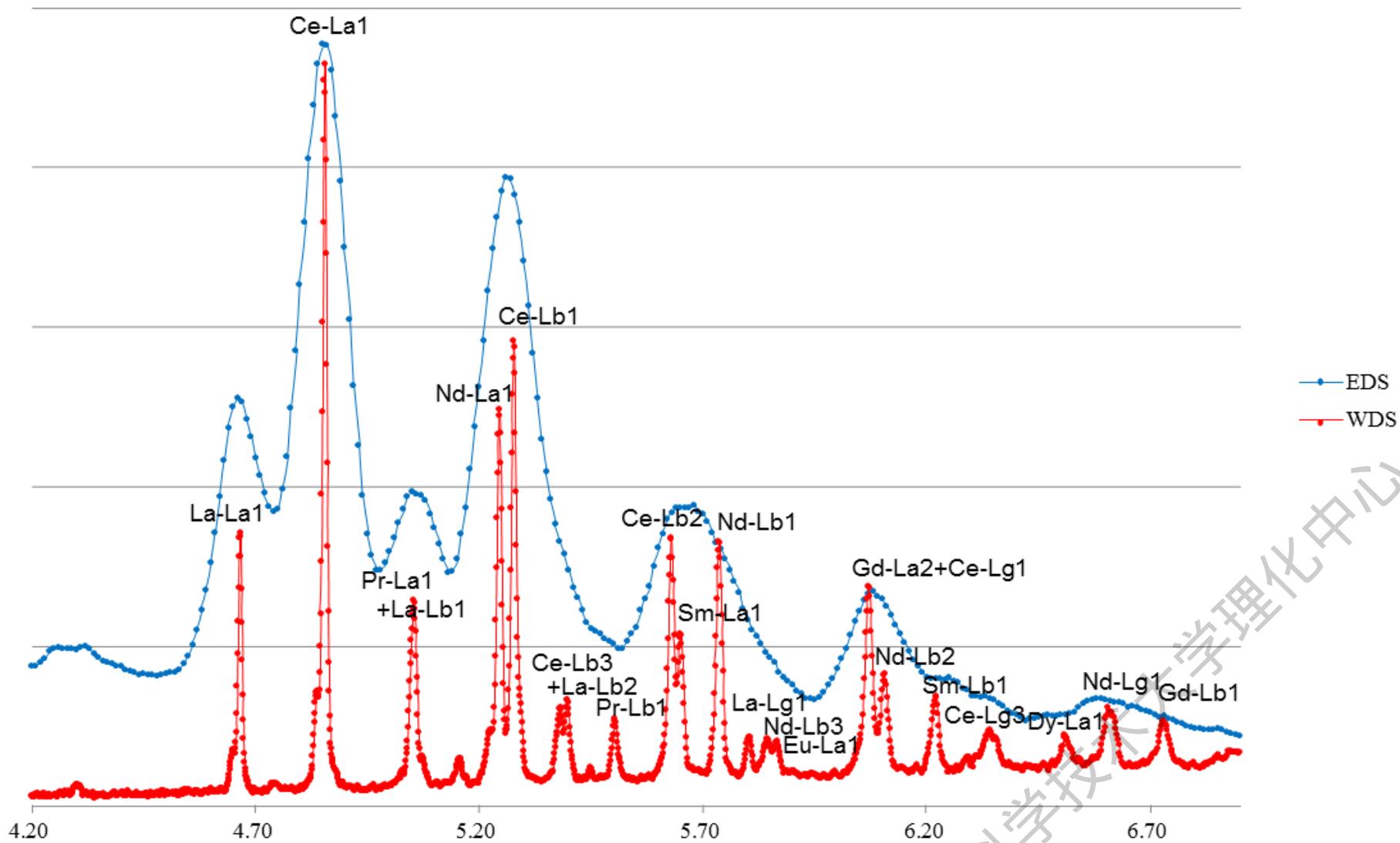
稀土元素

S Kα: 0.5373 nm
Pb Mα: 0.5285 nm

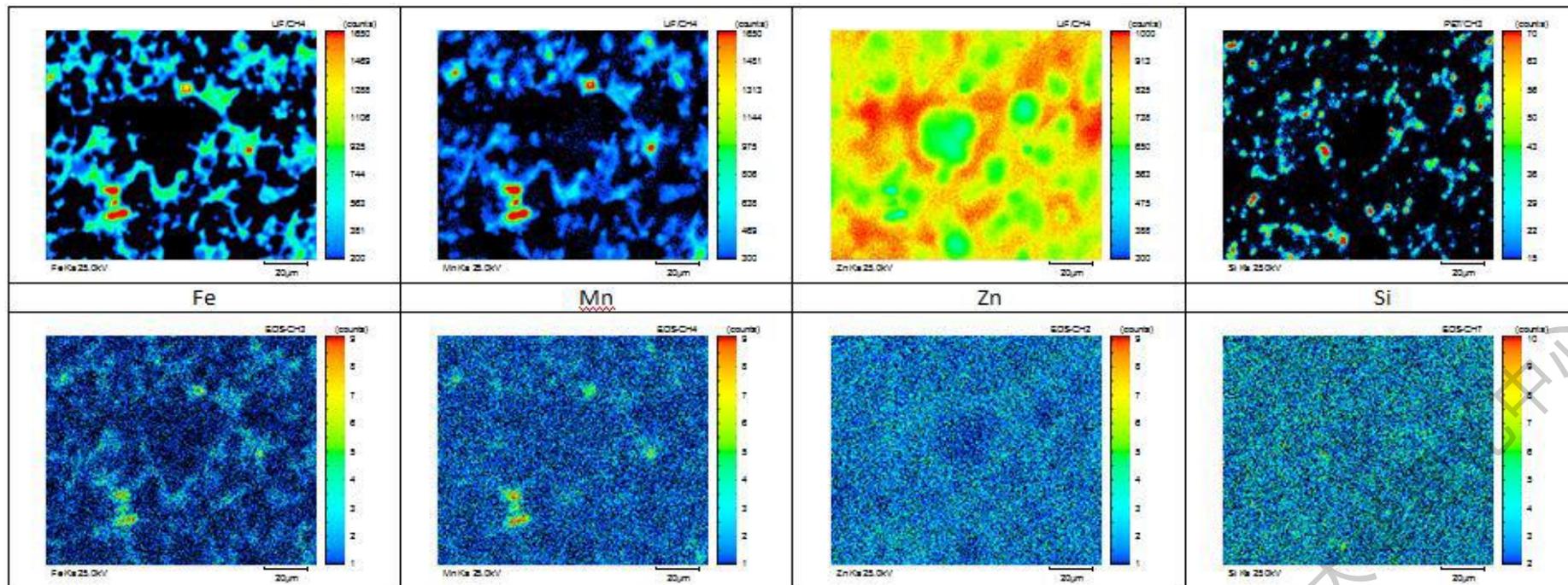
S Kα: 0.5373 nm
Mo Lα: 0.5406 nm

一些元素的WDS和EDS谱峰比较





一些元素的WDS和EDS谱峰比较



WDS和EDS对铝合金中微量元素面分布的测试对比
 上图为WDS，下图为EDS

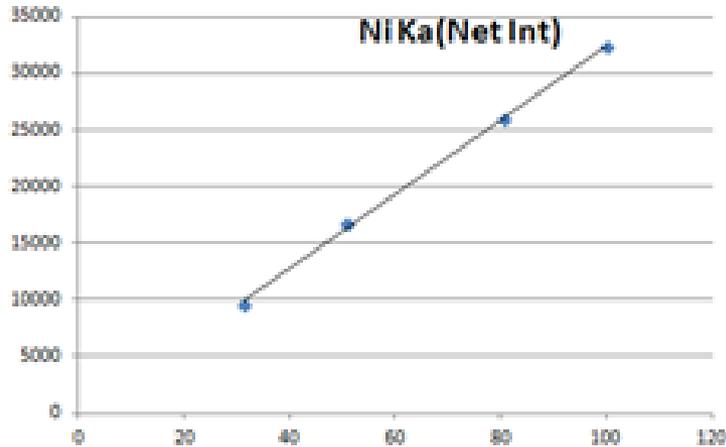
中国科学技术大学

ZAF定量修正方法

1. ZAF定量修正方法是最常用的一种理论修正法，一般EPMA和EDS都采用ZAF定量分析程序。
2. ZAF定量修正方法与XRF中的基本参数法很类似，都是考虑原子序数效应（Z）的修正、吸收效应（A）的修正、荧光效应（F）的修正。
3. 上述三种修正总称为ZAF修正， C_A （浓度）和 I_A （荧光强度）的关系为： $C_A = I_A * ZAF$ ，式中Z为原子序数修正因子，A为吸收修正因子，F为荧光修正因子。
4. 目前认为ZAF修正法是理论修正的可靠方法，误差不超过（1-2）%。ZAF修正方法计算过程极为复杂，现在都是用计算机程序自动计算，非常简便。

因为采用ZAF修正，所以EPMA以及EDS的定量分析有如下特点：

1. 必须做全元素定量；
2. 每个元素用单一标样即可实现定量；
3. 所选标样无需与样品类似；
4. 定量时，每种元素含量会单独测定，然后汇总加和，加和值越接近100%，说明测试结果越准确。



采用ZAF修正后，Fe-Ni合金中Ni含量与荧光强度成线性

电子探针样品的制备

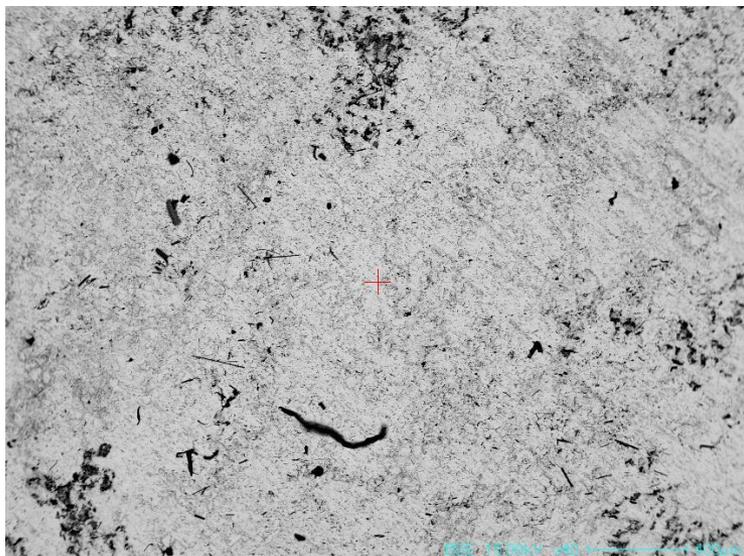
1. EPMA拍照或定性测试，样品可以按照SEM或EDS的方法来制备。
2. EPMA定量测试时，由于标样以及ZAF修正时假定的样品是致密紧实并且表面平整的，所以样品如果不致密，会导致加和值较低；如果表面不平整，会导致特征X射线被遮挡使得结果不准确。这也是粉末样品在定量时，最好进行压片的原因。

另外说明一点，常规EDS定量中很少压片制样是因为EDS大多都不采用标样，定量时利用出厂给出的标样数据值来进行定量，并且EDS给出的都是归一化的结果。所以，无标样测试并给出归一化结果的EDS严格来讲并不属于定量，最多只能算半定量。

电子探针具体测试过程

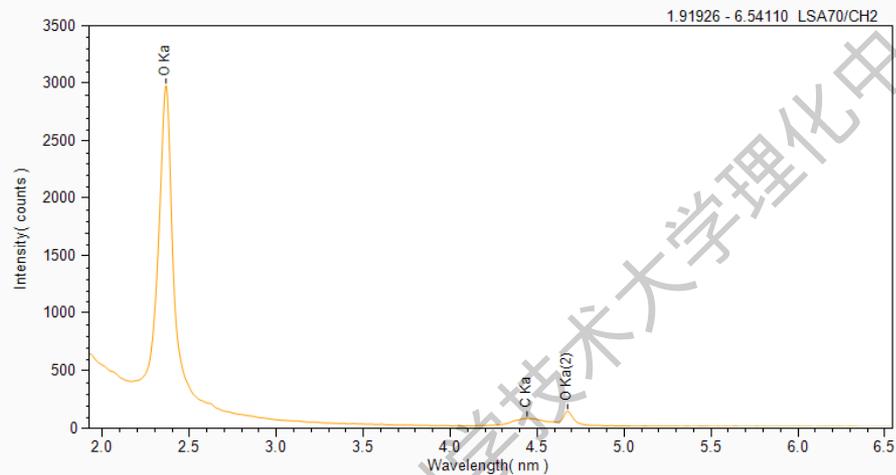
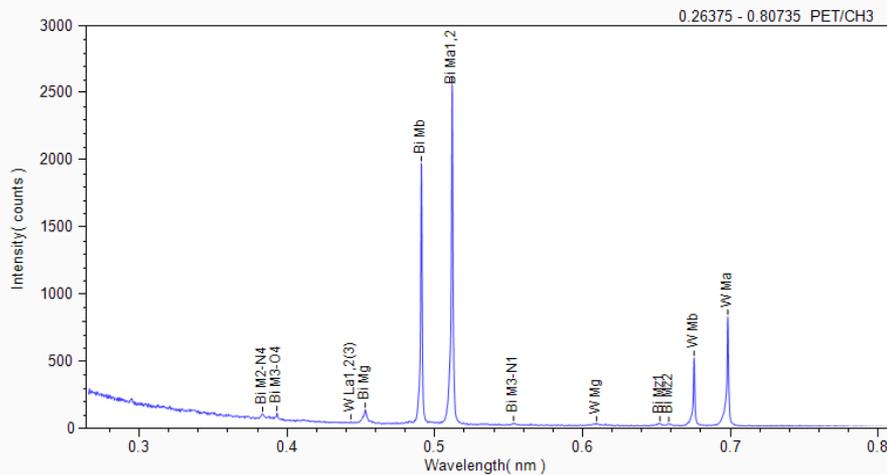
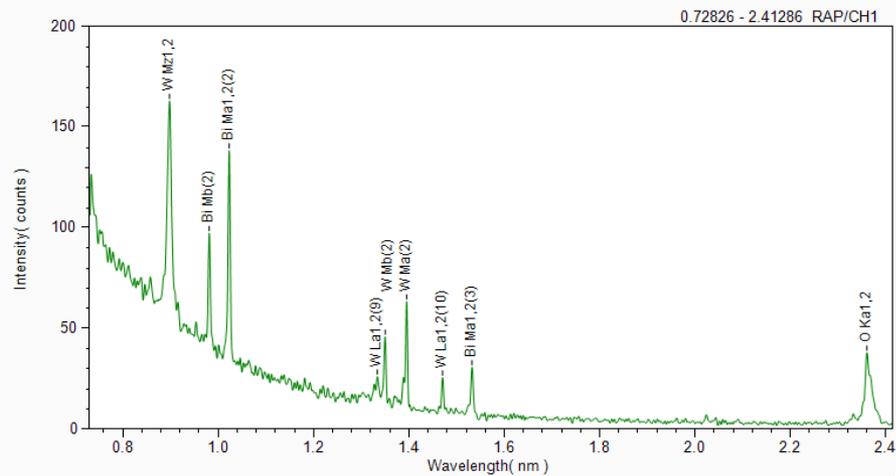
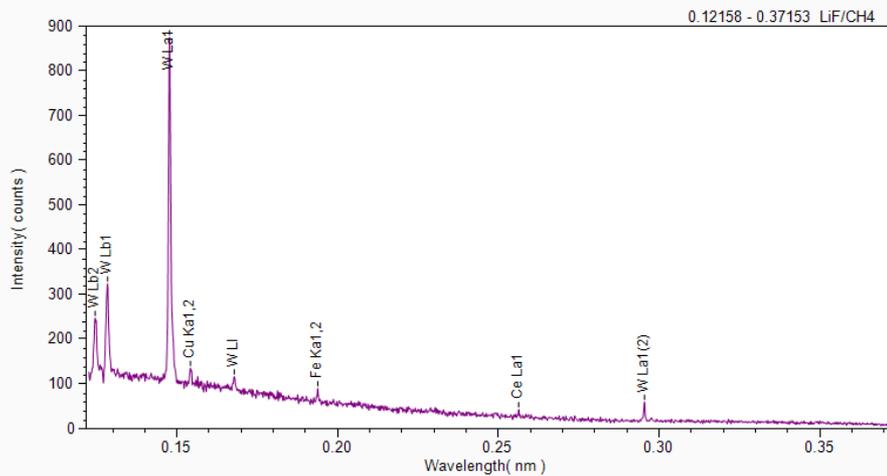
以具体案例为例，介绍电子探针测试过程：

1. 拿到样品后，先了解样品信息，并针对样品进行镀膜处理，是样品导电（一般镀碳，需要测碳时也可以镀铂或者金），然后放入仪器中。
2. 先观察样品的SEM图像（二次电子像及背散射像），然后选取合适的条件对合适的区域进行定性测试，得到定性谱图。



某样品背散射电子图像显示，样品均匀性较差，因此挑选测试区域很重要。

挑选测试区域时，二次电子像（形貌像）和背散射电子像（成分像）都需要考察。一般背散射电子像用得更多。



掺Cu钨酸铋样品定性分析谱图

中国科学院大学理化中心

3. 针对定性谱图中得到的信息（元素种类、峰位置、背景位置），采取合适的参数对合适的区域进行定量测试。

4. 评估定量测试结果，符合要求即完成测试。

Beam Condition [AccV: 15.0kV / BC: 2.0nA / Beam Size: 30µm / SC: 1.8nA]

Correction : [ZAF4]

Number of Data : 4

	Data	O Ka Mass%	W Ma Mass%	Cu Ka Mass%	Bi Ma Mass%	Total Mass%
1	Position1	13.611	32.125	0.315	53.376	99.427
2	Position2	13.569	32.468	0.266	55.044	101.348
3	Position3	13.827	31.577	0.405	53.362	99.172
4	Position4	13.258	31.766	0.214	53.204	98.443
	Average	13.566	31.984	0.300	53.746	99.597
	Max	13.827	32.468	0.405	55.044	101.348
	Min	13.258	31.577	0.214	53.204	98.443
	SD	0.234	0.395	0.081	0.869	1.073
	RSD	1.727	1.234	27.071	1.616	1.078

	Data	O Ka Mol%	W Ma Mol%	Cu Ka Mol%	Bi Ma Mol%	Total Mol%
1	Position1	66.163	13.589	0.385	19.863	100.000
2	Position2	65.629	13.665	0.324	20.381	100.000
3	Position3	66.596	13.235	0.492	19.677	100.000
4	Position4	65.799	13.719	0.268	20.214	100.000
	Average	66.047	13.552	0.367	20.034	
	Max	66.596	13.719	0.492	20.381	
	Min	65.629	13.235	0.268	19.677	
	SD	0.429	0.218	0.096	0.322	
	RSD	0.649	1.607	26.092	1.605	

掺Cu钨酸铋定量分析结果

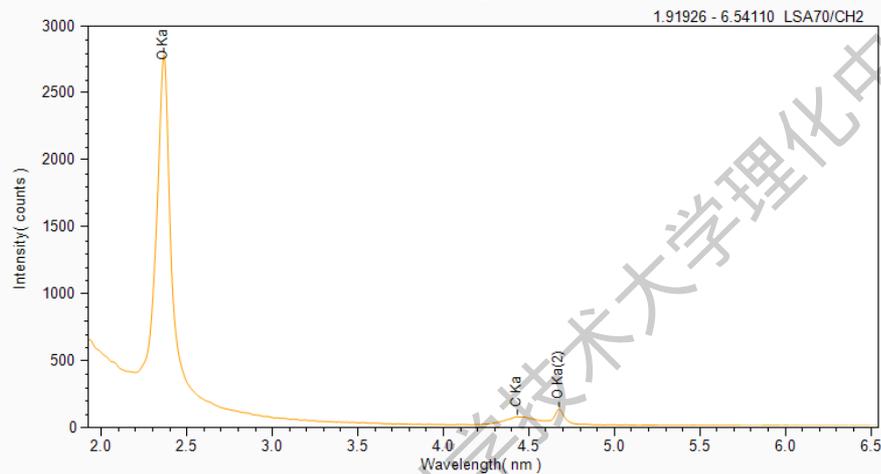
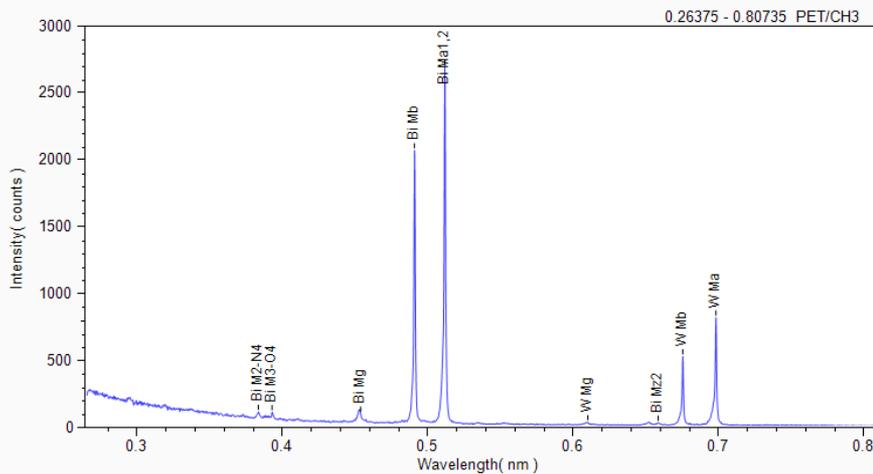
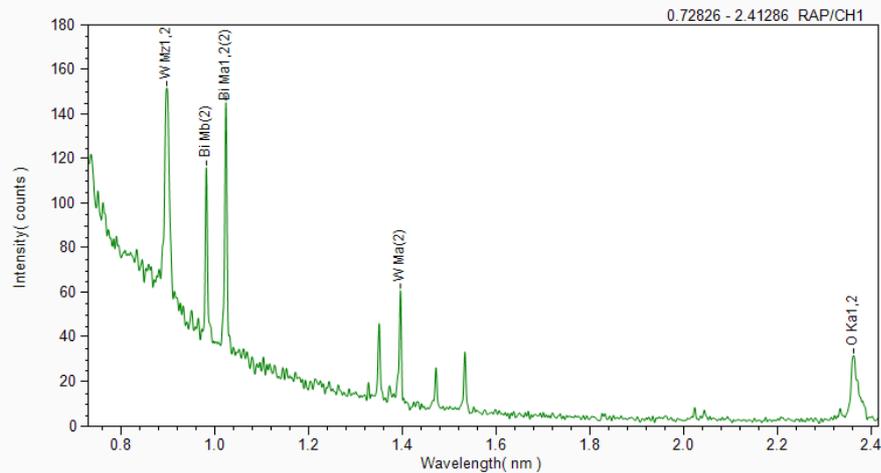
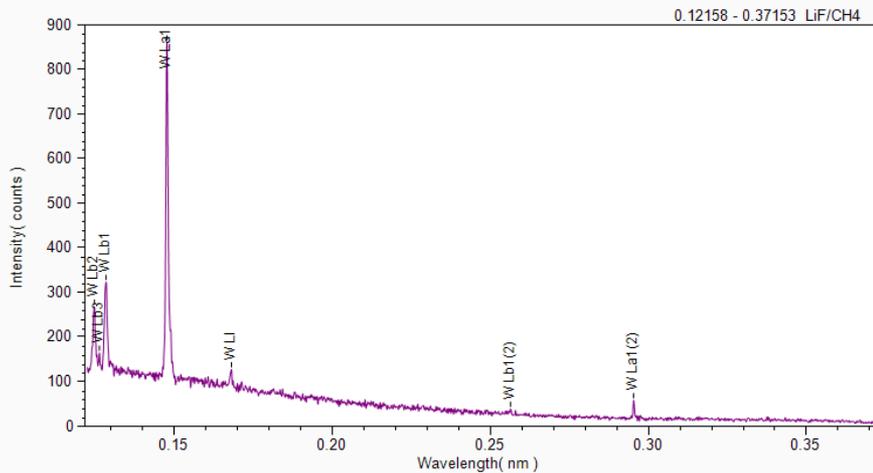
标样:

1. O元素—— Al_2O_3 , 99.99%

2. W元素——W, 99.99%

3. Cu元素——Cu, 99.99%

4. Bi元素—— Bi_2Se_3 , 99.99%



不掺Cu钨酸铋样品定性分析谱图

中国科学院大学理化中心

Beam Condition [AccV: 15.0kV / BC: 2.0nA / Beam Size: 30 μ m / SC: 1.8nA]

Correction : [ZAF4]

Number of Data : 4

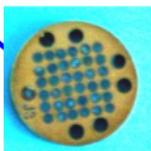
	Data	O Ka Mass%	W Ma Mass%	Bi Ma Mass%	Total Mass%
1	Position1	13.327	31.404	54.049	98.780
2	Position2	13.705	29.410	52.885	96.000
3	Position3	13.712	30.792	52.137	96.641
4	Position4	13.538	30.372	53.728	97.638
	Average	13.571	30.494	53.200	97.265
	Max	13.712	31.404	54.049	98.780
	Min	13.327	29.410	52.137	96.000
	SD	0.181	0.838	0.862	1.052
	RSD	1.335	2.748	1.621	1.081

	Data	O Ka Mol%	W Ma Mol%	Bi Ma Mol%	Total Mol%
1	Position1	65.983	13.530	20.487	100.000
2	Position2	67.469	12.599	19.932	100.000
3	Position3	67.272	13.146	19.582	100.000
4	Position4	66.708	13.023	20.268	100.000
	Average	66.858	13.075	20.067	
	Max	67.469	13.530	20.487	
	Min	65.983	12.599	19.582	
	SD	0.666	0.383	0.396	
	RSD	0.997	2.933	1.972	

不掺Cu钨酸铋定量分析结果

中国科学技术大学理化中心

ZKW Mineral Set 硅酸盐矿物组合标样



(Mg,Fe) ₂ SiO ₄ Al ₂ SiO ₅	MgSiO ₃	MgAl ₂ O ₄	Ca ₂ (VO ₄) ₂	CaSiO ₃	
Ca(PO ₄) ₃	CaMgSi ₈ O ₂	SmCaBO ₃	CaMgSiO ₆	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₇	PbCO ₃
ZrSiO ₄	NaAlSi ₃ O ₈	(Na,K)AlSi ₃ O ₈	ZnWO ₄	Bi ₁₂ SiO ₂₀	SrBaNbO
Basalt Gl	Bi ₃ Ge ₃ O ₁₂	Gd ₃ Ca ₅ O ₁₂	LiB ₃ O ₅	Y ₂ Al ₄ O ₁₂	YVO ₄
Cs(AlSi ₃ O ₈)	V-P-K	BaF ₂	PbF ₂	NdPP	Y ₂ SiO ₅
Co	KAlSi ₃ O ₈	AlSiOF	Sphe	(Fe,Cr) ₂ O ₄	Mn ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃

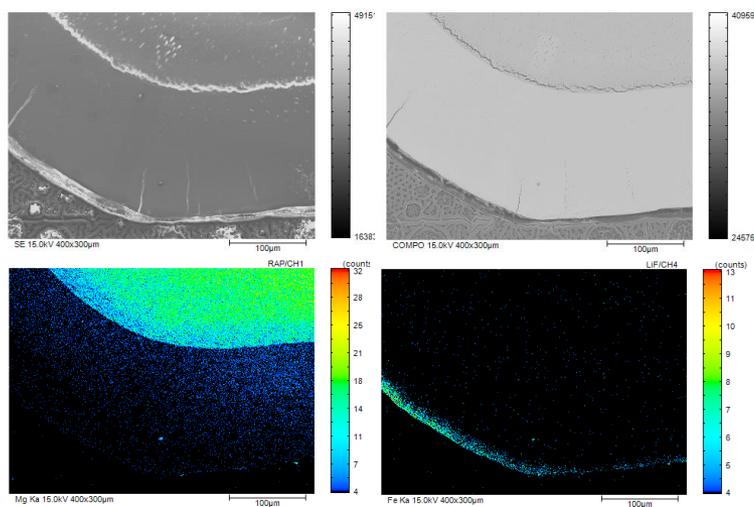
φ25×5 mm 的 36 孔台安装

- (1) K21 GSB 01-1415-2001 (Mg,Fe)₂SiO₄ Olivine (Oli) 镁橄榄石
SiO₂: 41.42 MgO: 49.35 FeO: 8.80 MnO: 0.11 NiO: 0.38 CaO: 0.11
Si: 19.36 Mg: 29.76 Fe: 6.84 O: 43.73 Mn: 0.09 Ni: 0.30
Ca: 0.08 T: 100.17
- (2) K37 GSB 01-1170-2000 Al₂SiO₅ Kyanite (Kyan) 蓝晶石
Al₂O₃: 61.86 SiO₂: 36.55 FeO: 0.18
Al: 32.74 Si: 17.09 Fe: 0.14 O: 48.62 T: 98.59
- (3) K14 GSB A70020 (M12) MgSiO₃ (Mg-pyr) 顽火辉石
SiO₂: 55.62 TiO₂: 0.14 Al₂O₃: 2.48 FeO: 5.56 NiO: 0.10
Cr₂O₃: 0.44 MnO: 0.14 MgO: 33.75 CaO: 0.51 Na₂O: 0.10 K₂O: 0.01
Si: 26.00 Ti: 0.08 Al: 1.31 Fe: 4.32 Ni: 0.08 Cr: 0.30 Mn: 0.11 Mg: 20.35
Ca: 0.36 Na: 0.07 K: 0.01 O: 45.76 T: 98.75
- (4) K77 MgAl₂O₄ Spinel) 尖晶石 2015 年后用
MgO: 28.17 Al₂O₃: 71.78 T: 99.95
Mg: 16.99 Al: 37.99 O: 44.97 T: 99.95
- (5) D13 GSB A70096-95 Ca₂(VO₄)₂ (CaV) 钒酸钙
CaO: 48.13 V₂O₅: 51.50
Ca: 34.40 V: 28.85 O: 36.38 T: 99.63
- (6) K2(z) GSB A70015 CaSiO₃ Wollastonite 硅灰石
SiO₂: 50.94 CaO: 48.00 Fe₂O₃: 0.11 MnO: 0.28
Si: 23.81 Ca: 34.31 Fe: 0.09 Mn: 0.21 O: 40.90 T: 99.33

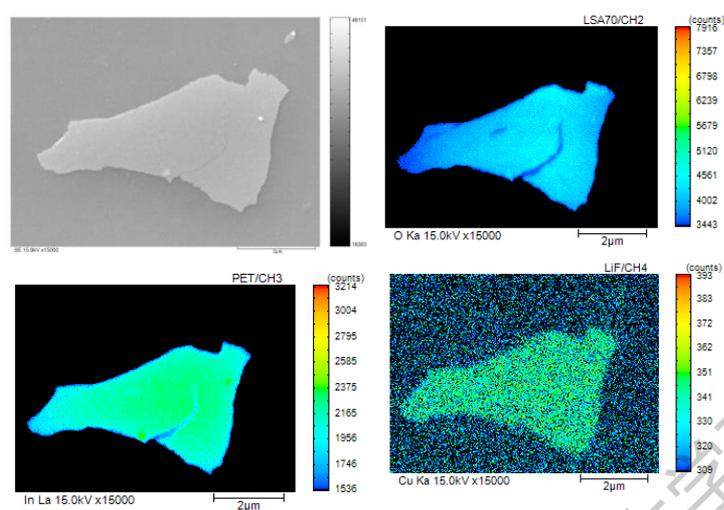
标样举例：硅酸盐矿物组合标样

常用标样：金属及合金标样、硫化物标样、氧化物标样、稀土标样等

5. 此外，电子探针也能对样品进行线分析和面分析。



病变鼠牙Mg、Fe元素分布



掺Cu二维 In_2O_3 元素分布

中国科学院大学理化中心