

浅谈 Kevex SIGMATM X 射线能谱仪中的能谱分析技术

孔明光

(中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

E-mail: kongmg@ipp.ac.cn

摘要 随着科学技术的发展,能谱分析技术在科研中的作用越来越重要。本文以 Kevex SIGMATM X 射线能谱仪为例,论述了能谱的形成和原理,以及定性和定量分析技术,并对能谱技术的发展进行了展望。

关键词 X 射线;能谱;扫描电镜;定性定量分析

中图分类号 O657.62

Simple Discussion of the Analytic Technology of Energy Spectrum in Kevex SIGMATM X-ray Energy Dispersive Spectrometer

Kong Mingguang

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract With the development of science and technology, the action of the analytic technology of energy spectrum becomes more and more important in the study of science. In this paper, we discuss the formation and principle of energy spectrum in Kevex SIGMATM X-ray energy dispersive spectrometer, and also discuss the qualitative and quantitative analysis. The perspective development of the X-ray energy dispersive spectrometer is given.

Key words X-ray; energy spectrum; SEM; qualitative and quantitative analysis

1 前言

X 射线能谱分析是目前使用最广泛的与电镜相结合研究微区化学成分的分析方法之一。近年来,能谱仪发展日新月异,已与电镜融为一体,成为显微分析不可缺少的一部分。

上世纪 60 年代,随着 Si(Li)探测器的出现,产生了 X 射线能谱仪(EDS)。它可以分析电子探针或扫描电镜中样品所产生的特征 X 射线的能量,以便确定样品的化学成分。自此以后,X 射线能谱仪飞速发展,现已成为微区分析的最主要的仪器。

它的发展经过了三个阶段:

初期:在 1978 年以前,X 射线能谱仪尚在初级阶段,由于技术的原因,只可进行定性或半定量分析。

中期:1978 年至 1984 年前后,随着探测器和计算机技术的发展,除了可以进行定性分析外,还可以进行无标样定量分析。在这一时期,能谱仪得到了广泛的应用。

近期:从 1984 年至今,X 射线能谱仪的发展进入了一个全新的阶段。可以使用比较复杂的方法进行定量分析;可以对来自能谱仪和电镜的图象进行分析和处理;由于有了功能强大的计算机,对数据进行加工,可以更好地显示分析结果。

美国 Kevex 能谱公司成立于 20 世纪 60 年代,是世界上历史最长的能谱仪生产厂家,具有生产能谱仪的丰富技术和经验。本文将对它的能谱分析技术做一介绍。

2 特征 X 射线和能谱的形成

2.1 特征 X 射线

电子束轰击样品时,产生弹性散射和非弹性散射两类物理过程。当二者相互作用发生具有能量交换的非弹性散射时会产生二次电子、俄歇电子、特征 X 射线、连续 X 射线,以及在可见光和紫外、红外波段的长波长电磁辐射。X 射线能谱分析就是取出样品所产生的特征 X 射线作为信号进行分析的。

当电子束中的电子轰击样品中的原子时,就将其能量传递给该原子而致使其中某个内壳层的电子因能量增加而离开原来的状态,并脱离该原子。

2.2 能谱的形成

在电镜中,经过聚焦的电子束与样品室内的样品相互作用。在产生二次电子、背散射电子、透射电子等电镜所需的信号外,同时也使样品内的各种元素产生具有不同能量的特征 X 射线。分析这些 X 射线的能量就可知道组成样品的元素,根据不同能量 X 射线的强度,就可知道各种元素的含量。

收稿日期:2003-06-25

作者简介:孔明光,男,1969 年生,工学学士,工程师,从事扫描电镜和能谱仪的分析和测试工作。

图 1 为 X 射线能谱仪的结构简图。

从样品发射的 X 射线光子通过薄铍窗, 进入低温下的 Si(Li) 探测器。X 射线光子的能量在硅晶体中形成电子-空穴对, 经偏压收集形成一个电荷脉冲, 经电荷灵敏前置放大器又将其转变为电压脉冲, 然后由脉冲处理器进一步放大和成形, 最后由模数变换器 (ADC) 和多道分析器 (MCA) 根据电压值将脉冲分类而得到 X 射线的能谱。MCA 存储器内的能谱直接由计算机处理, 进行谱峰识别和定量分析。

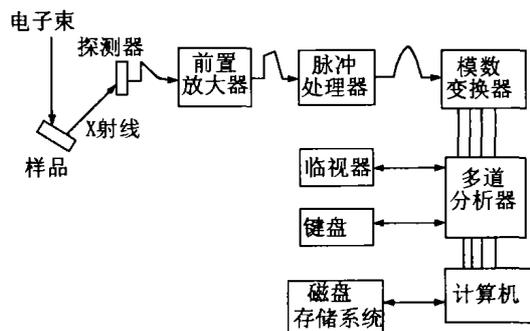


图 1 X 射线能谱仪结构简图

3 能谱的定性和定量分析

3.1 定性分析

由样品发射的 X 射线所形成的能谱, 从其谱峰的位置可以确定样品的元素组成情况 (定性分析), 由各谱峰的强度可以计算出各元素的含量 (定量分析)。定性分析往往被认为是不言自明的, 而为人们所忽视。由于在 X 射线能谱中存在较多的失真与杂散辐射, 如果不能正确地识别和判断它们, 就会对样品内次要元素进行定性分析时发生错误。一旦定性分析失败, 定量分析的精度就毫无意义。

KeveX SIGMA™ X 射线能谱仪中的定性分析是由程序自动进行的, 迅速快捷, 避免了部分繁琐的操作和判断, 对于没有重叠谱峰或重叠不严重的样品是行之有效的。但是分析人员还是要不断地监视分析结果, 纠正某些计算机不能判别的错误。因此, 进行定性分析时, 分析人员的经验和对样品的知识起了决定性的作用。

3.2 定量分析

作出正确的定性分析的基础上, 能谱的定量分析过程包括两个内容: 一是对实验数据进行适当的处理, 从中得出各种组成元素的特征线的净强度; 二是对上述强度数据进行基体修正, 从而确定被分析区域各组成元素的相对含量。

能谱定量分析的过程, 包括以下几个步骤:

- 1) 对所得到的脉冲高度进行平滑处理;
- 2) 确定被分析样品中含有哪些元素;
- 3) 背底扣除;

- 4) 重叠峰剥离, 去掉相邻谱线对所测量的每条谱线的干扰;
- 5) 求出谱线的强度;
- 6) 进行 ZAF 修正确定浓度。

4 能谱分析的特点和局限性

1) 由于 X 射线能谱仪探测器的铍窗对 X 射线的吸收, 无法探测到超轻元素的特征 X 射线。为此可以采用超薄窗口的探测器使得探测元素的范围扩大, 但因存在问题而不能普遍使用;

2) X 射线能谱仪的能量分辨率最好的为 130eV 左右 (KeveX 公司的能谱仪探头的分辨率可以达到这一指标), 而波谱仪的分辨率与所使用的衍射晶体有关, 一般为 5eV。因此能谱仪的谱峰重叠较严重, 信噪比也较差;

3) Si(Li) 探测器及前置放大器需要保持在低温状态下, 给维护带来很多不便。现在 KeveX 公司的能谱仪的能谱探头虽然可以只在使用前 4 个小时添加液氮, 但是能谱专家建议用户还应尽可能常年保持低温状态, 以保证探测的稳定性。

5 展望

长期以来, 人们希望大幅提高 X 射线能谱仪的能量分辨率, 但是对于 Si(Li) 探测器不可能优于 100eV, 因此已无太大的改进。

以往用无窗或超薄窗口 (UTW) 的方法解决轻元素的探测问题, 但是由于探测晶体与样品在工作时处于同一真空系统内, 造成探测晶体的污染, 真空度稍有波动超薄窗口就会破裂。

现在通常使用多种耐压材料制作单窗口的轻元素探测器, 该探测器在一般情况下元素的探测范围为 B(5)~U(92)。

美国 KeveX 能谱公司利用高速计算机, 将扫描电镜、X 射线能谱仪和图象处理器有机地结合在一起, 互相成为不可分割的一体。其优点是使扫描电镜的功能也置于计算机的自动控制下, 结构合理, 操作方便, 功能齐全。因此, 各类显微分析仪器在计算机的介入下, 打破各自的界限相互融合将是一种必然的趋势。

参考文献

- [1] 廖乾初, 蓝芬兰编著, 扫描电镜分析技术与应用, 北京: 冶金工业出版社, 1990, 196~214
- [2] Kong Mingguang, Li Yong. Computer Technology Applied in Energy - Dispersive X-Ray Analysis, 国际 (亚太) 微机应用学术会议论文集, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000 年 5 月, 158~160
- [3] 孔明光, KeveX SIGMA™ 定性 X-Ray 显微分析工具 SDP 及其应用, 电脑应用技术, 2003, (56): 33~36