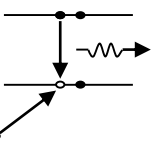


表面成分分析技术

表面成分分析包括对表面元素组成、化学态及其在表层分布(横向和深度分布)的测定等。

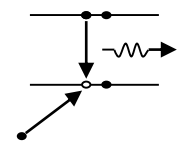
主要的表面成分分析技术包括：

- 电子探针显微分析 (EPMA)：电子－光子
- X射线光电子能谱 (XPS)：光子－电子
- 俄歇电子能谱 (AES)：电子－电子
- 二次离子质谱 (SIMS)：离子－次级离子
- 离子散射谱 (ISS)：离子－背散射离子



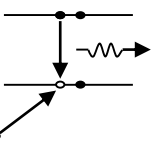
电子探针显微分析

Electron Probe Microanalysis, (EPMA)



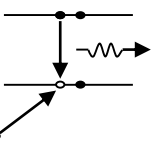
主要内容

- 一. EPMA简介
- 二. EPMA工作模式
- 三. EPMA结构和主要部件



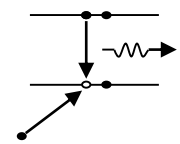
一. EPMA简介

1. EPMA发展过程
2. EPMA基本原理
3. 能级符号补充知识
4. 特征X射线的产生



1. 电子探针的发展过程

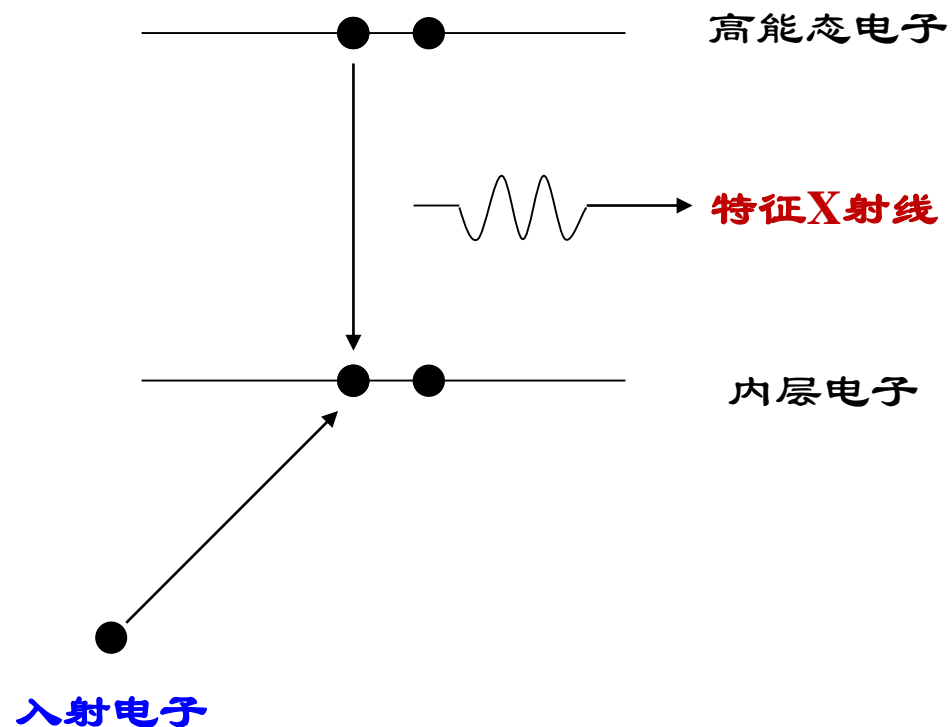
- 1949年法国Castaing与Guinier将一架静电型电子显微镜改造成电子探针仪。
- 1951年Castaing的博士论文奠定了电子探针分析技术的仪器、原理、实验和定量计算的基础，较完整地介绍了原子序数、吸收、荧光修正测量结果的方法。
- 1956年，在英国剑桥大学卡文迪许实验室设计和制造了第一台扫描电子探针。
- 1958年法国CAMECA公司提供第一台电子探针商品仪器，取名为MS-85。
- 现在世界上生产电子探针的厂家主要有三家，即日本岛津公司SHIMADZU、日本电子公司JEOL和法国的CAMECA公司。

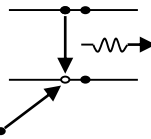


2. EPMA基本原理

- 采用高能**电子轰击**样品原子
- 使某一内层电子电离而形成空位
- 一个能量较高态电子填充该空位；
同时发出**特征电磁波**（X射线）

原子内部电子能级示意图





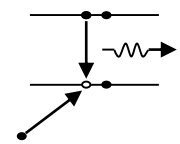
2. EPMA基本原理

- 特征X射线

- 能量（波长），由样品的元素种类决定
- 强度，由不同元素的原子数量决定

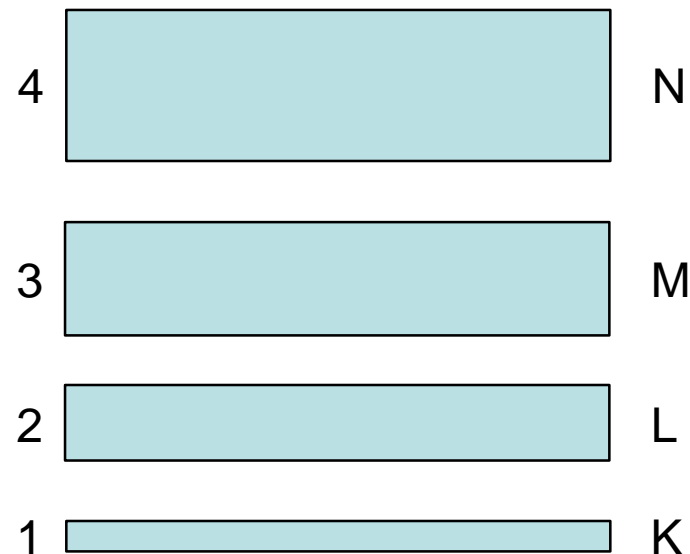
- 测量特征X射线

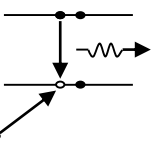
- **能量**，确定组成样品的元素种类，**定性**分析
- **强度**，确定组成样品的元素含量，**定量**分析



3. 能级符号的补充知识

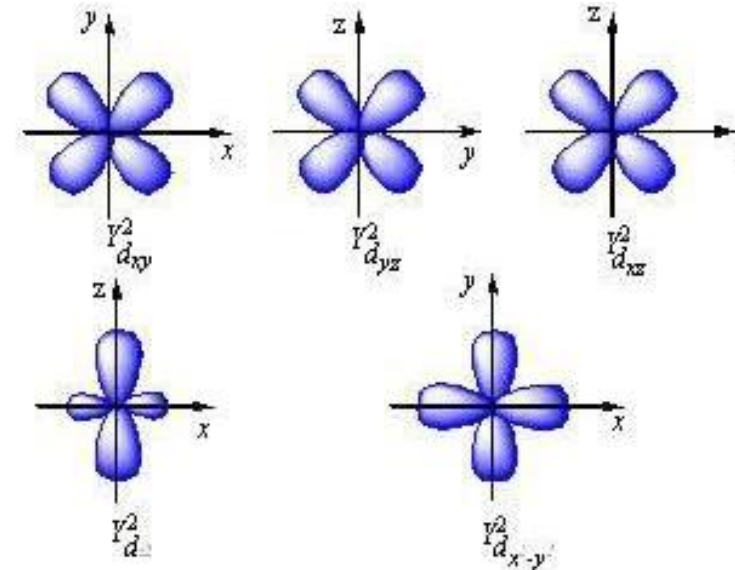
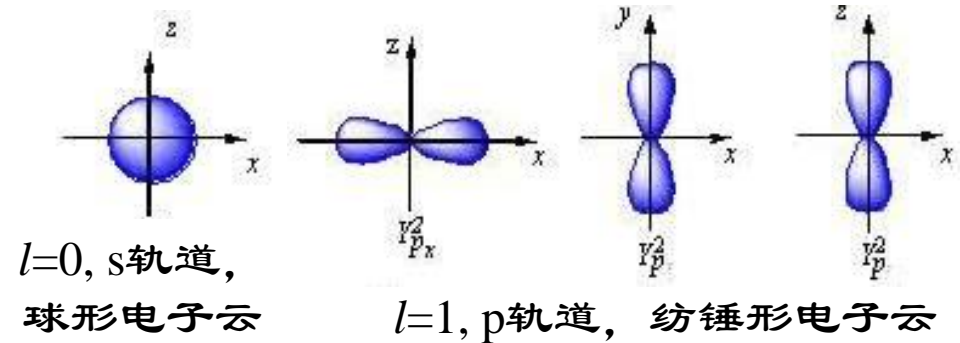
- 多电子的原子，电子能级符号可以通过 n, l, j 和 m_j 四个量子数表示。
- n ：主量子数
 - 描述核外电子离核的远近， n 越高，离核越远
 - 不同的 n ，对应不同的电子壳层



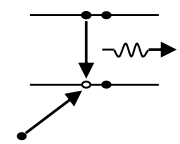


3. 能级符号的补充知识

- l : 角（轨道角动量）量子数
 - 取值范围为绝对值小于 n 的整数，即 $l = 0, 1, \dots, n-1$
 - 不同的 l ，对应不同的化学键（轨道）
- j : 轨道与自旋角动量合成的总角动量的绝对值
 - 自旋角动量量子数为 $1/2$ ， $j = |l \pm 1/2|$
- m_j : 总角动量沿某指定轴（ z 轴）的投影
 - 取值范围为绝对值不超过 j 的整数，即 $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j$

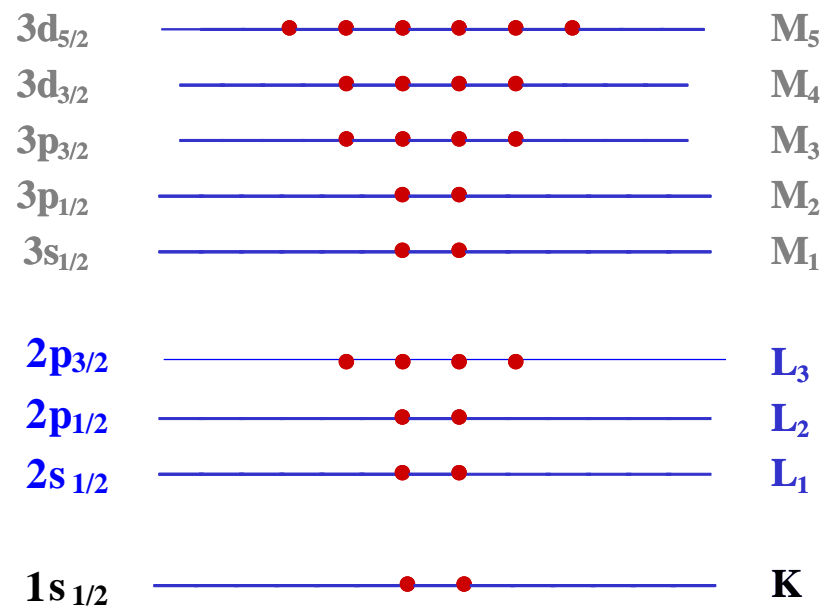


$l=2$, d轨道, 四角梅花形电子云

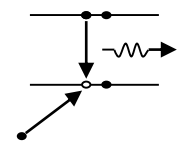


电子能级排布举例1

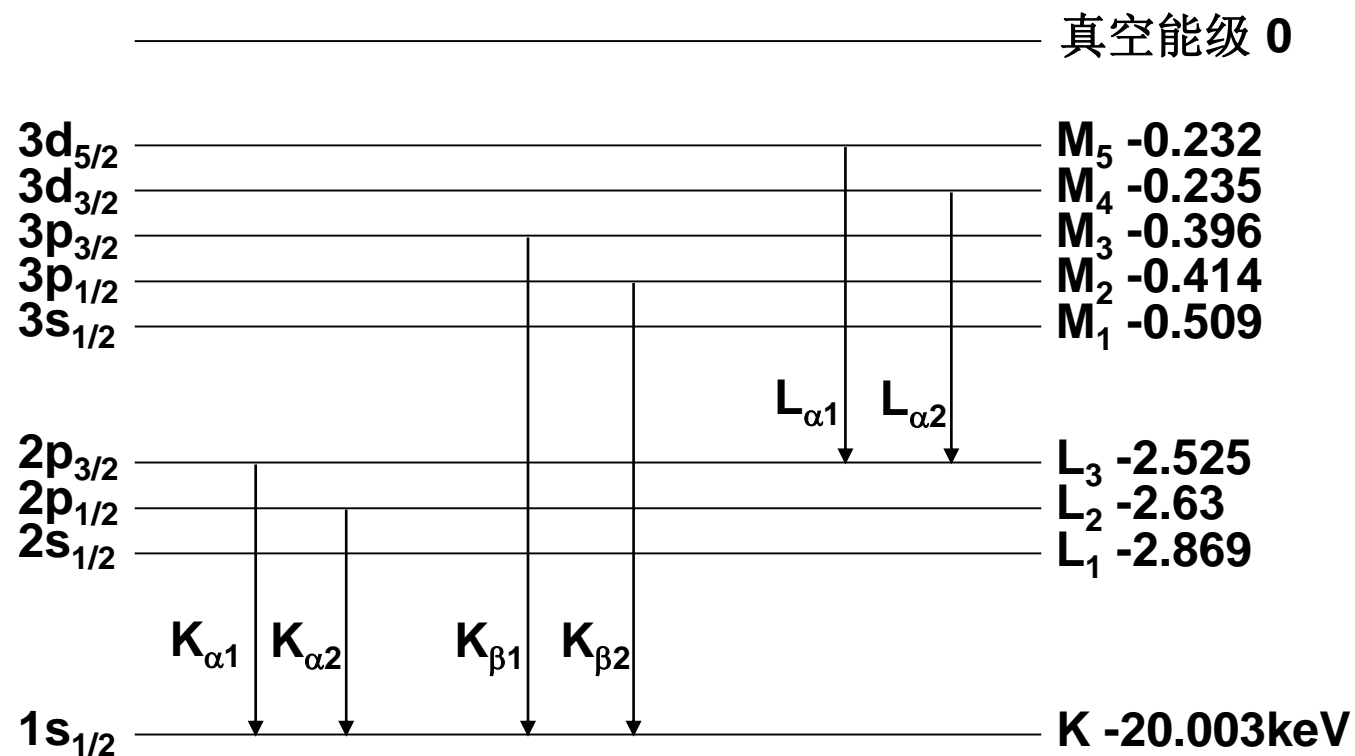
- $n=2$
 - $l = -2+1, -2+1+1, 2-1 = -1, 0, 1$
 - $j = |l \pm 1/2|$
 - $l=0 \rightarrow j=1/2$
 - $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j = -1/2, 1/2$
 - $l=-1 \rightarrow j=1/2$
 - $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j = -1/2, 1/2$
 - $l=1 \rightarrow j=3/2$
 - $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$
- $n=1$
 - $l = -1+1, 1-1 = 0$
 - $j = |l \pm 1/2| = |0 \pm 1/2| = 1/2$
 - $m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j = -1/2, 1/2$



各能级可填充的电子数和相应的能级符号



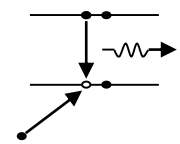
3. 特征X射线谱线命名



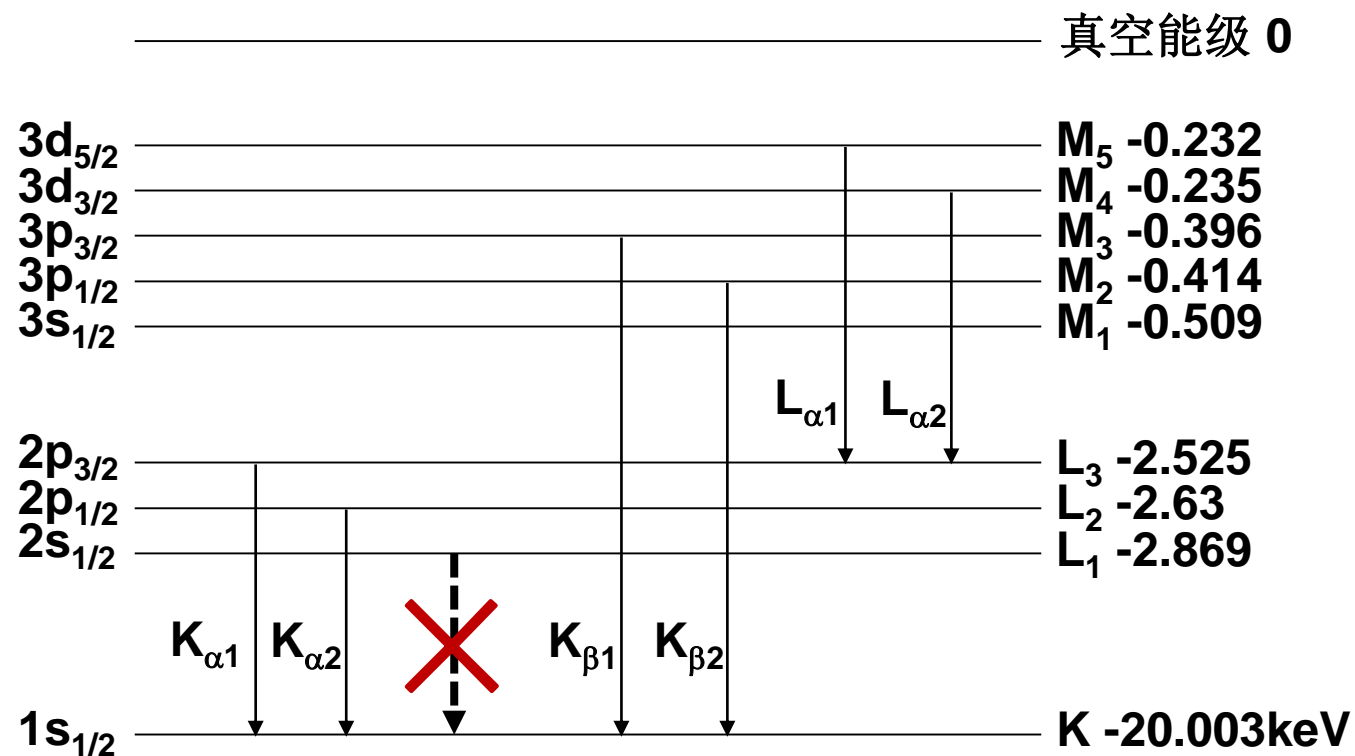
特征X射线谱线命名 (Mo原子能级图)

根据内层空穴的主量子数分别命名为K、L、M族谱线

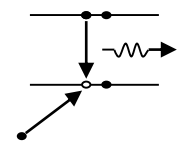
根据填充电子的主量子数细分为 α , β ...族谱线



3. 特征X射线谱线命名

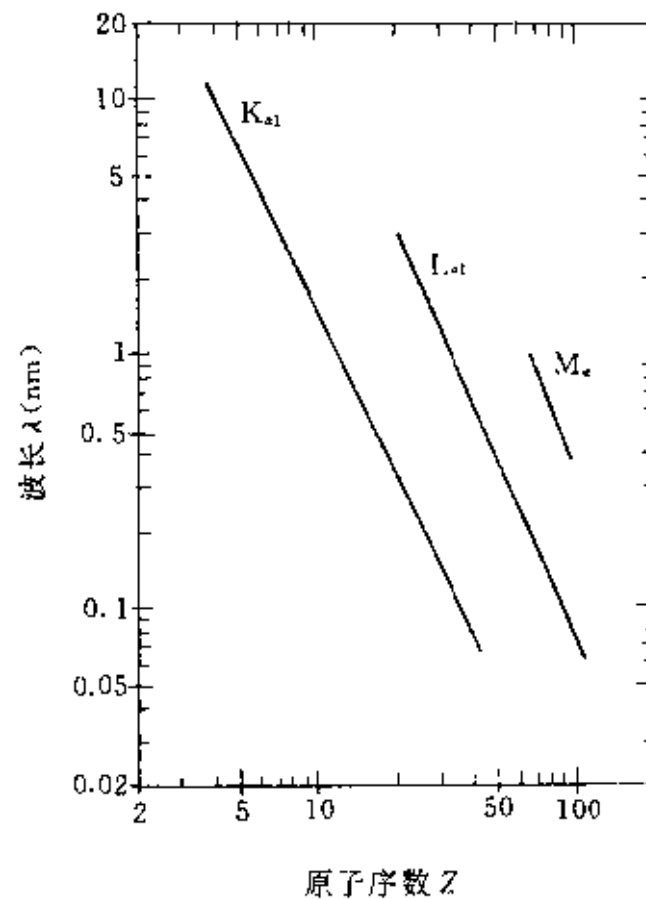


跃迁定则： $\Delta l = \pm 1$ ， $2S_{1/2}$ 到 $1S_{1/2}$ 不能产生跃迁谱线

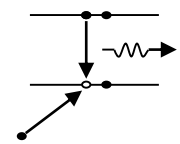


3. 特征X射线能量与波长

- 特征X射线的波长
 - $h\nu = E_i - E_f = hc/\lambda$
 - 决定于初态和终态的能量差
- X射线波长与原子序数关系
 - $\lambda = B(Z-C)^{-2}$
 - 常数B, C与谱族有关



特征X射线波长与原子序数关系
(Mosley关系)



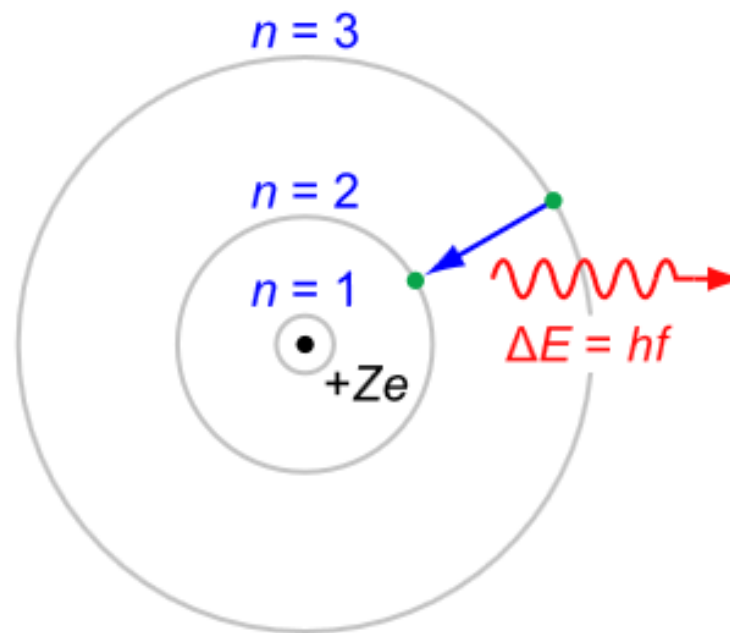
Mosley关系的物理解释

- 特征X射线的波长

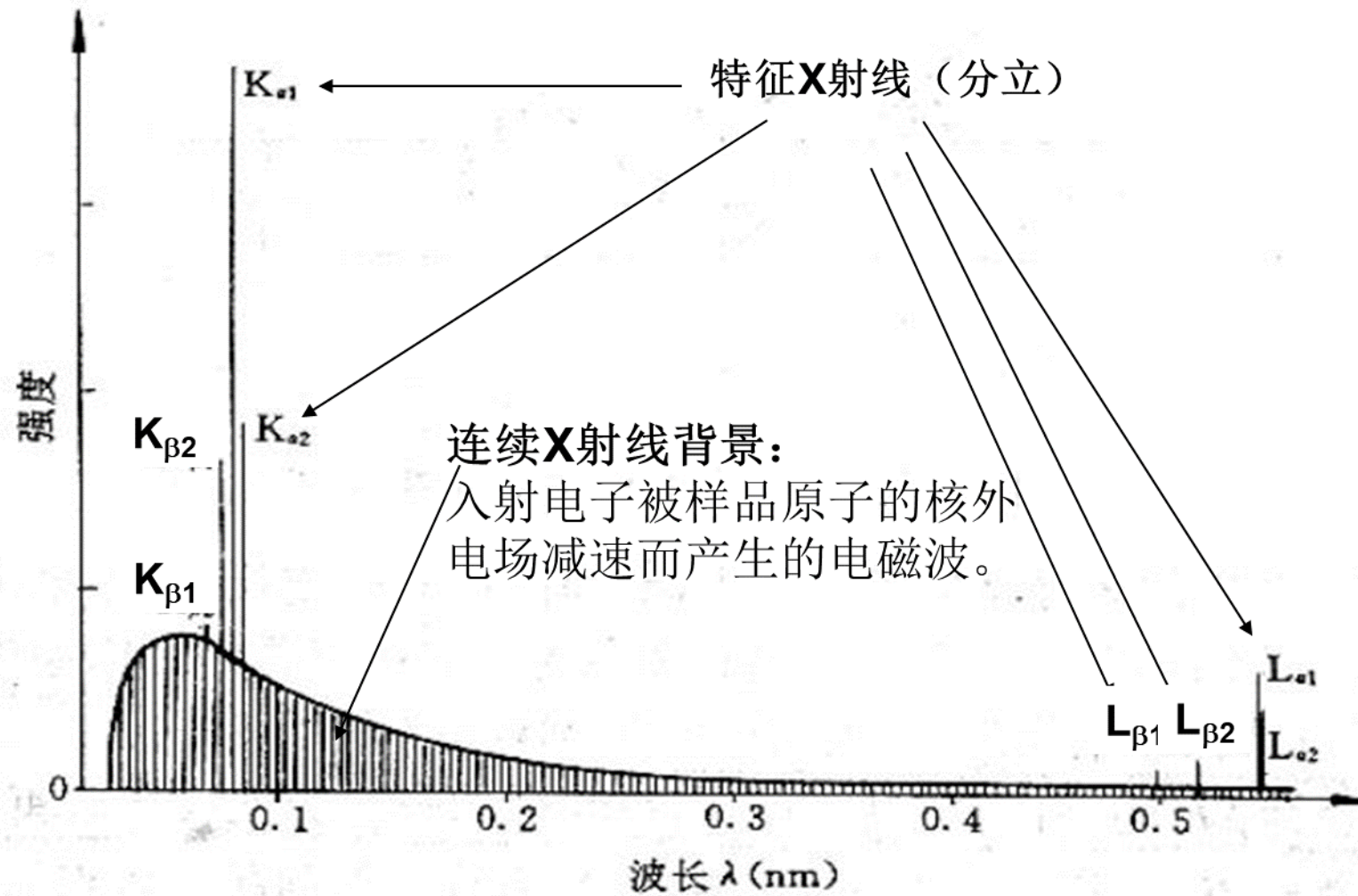
- $h\nu = E_i - E_f = hc/\lambda$
- 决定于初态和终态的能量差

$$h\nu = R_E \left(Ze - C \right)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

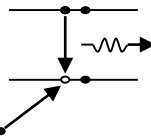
- Ze : 原子序数
- n_f : 终态主量子数
- n_i : 初态主量子数
- $R_E = 2\pi^2 m_e e^4 / h^3$, 里德堡常数
- C : 内层电子的屏蔽



X射线发射谱

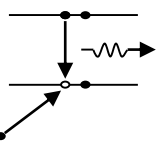


Mo元素的X射线发射谱



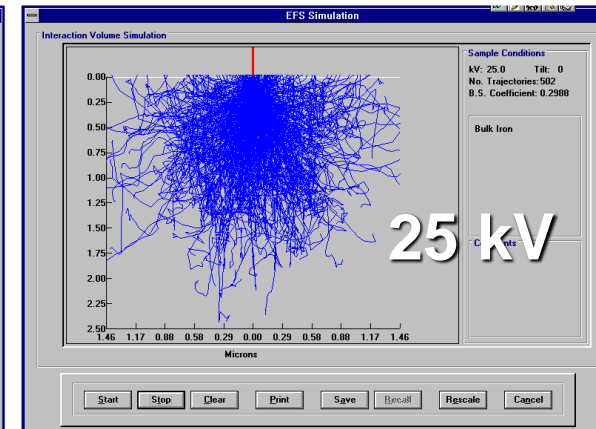
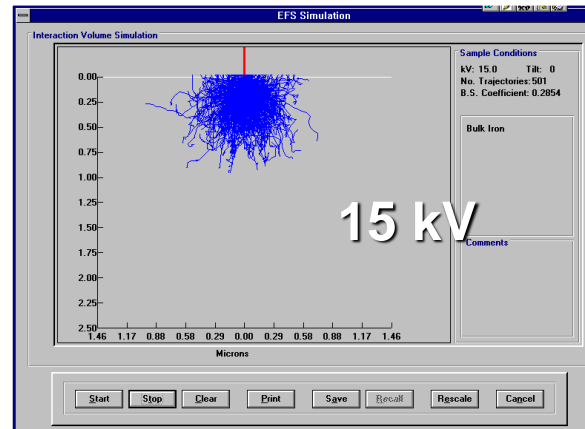
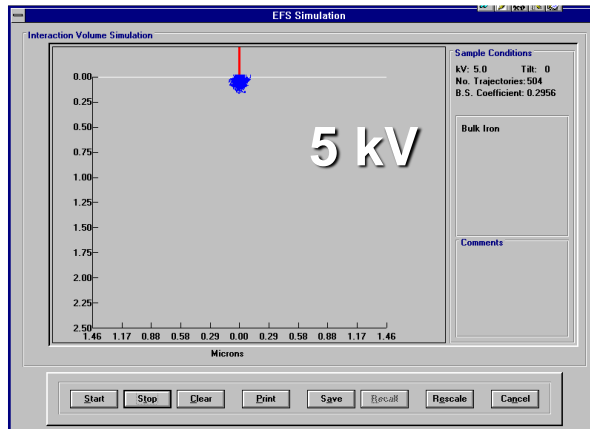
特征X射线强度与束流及能量的关系

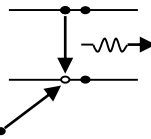
- $I = k I_p (E_p - E_c)^n$
 - k : 与原子序数及谱族有关的常数
 - E_c : 临界电离激发能，低于该能量的电子束不可产生给定谱线
 - $n \approx 1.67$



同一样品, 不同能量电子束

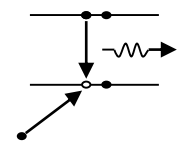
- $I = k I_p (E_p - E_c)^n$
 - E_p 越大, I 越大, 入射电子束穿透深度和侧向扩展增大, 分辨率变差





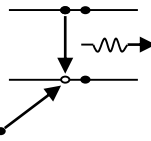
成分分析中特征X谱线的选取

- $Z=11\sim30$ (Na~Zn), K谱线 $E_c=1\sim10$ keV, 选择 $E_p=10\sim25$ keV
- $Z>35$ (Br), K能级的 E_c 过高, 保持 $E_p<30$ keV, 选择 E_c 较低的L族或M族谱线进行分析



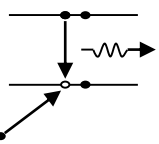
二. 电子探针的工作模式

1. 微区分析（点分析）
2. 线扫描
3. 二维成分像（面扫描）



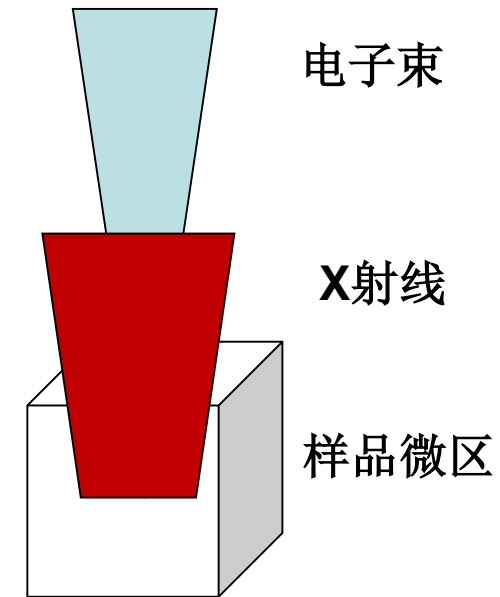
试样制备

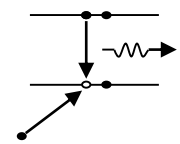
- 在真空和电子束轰击下稳定
- 试样分析面平整，垂直于入射电子束
- 试样尺寸大于X射线扩展范围
- 有良好的导电和导热性能
- 均质、无污染



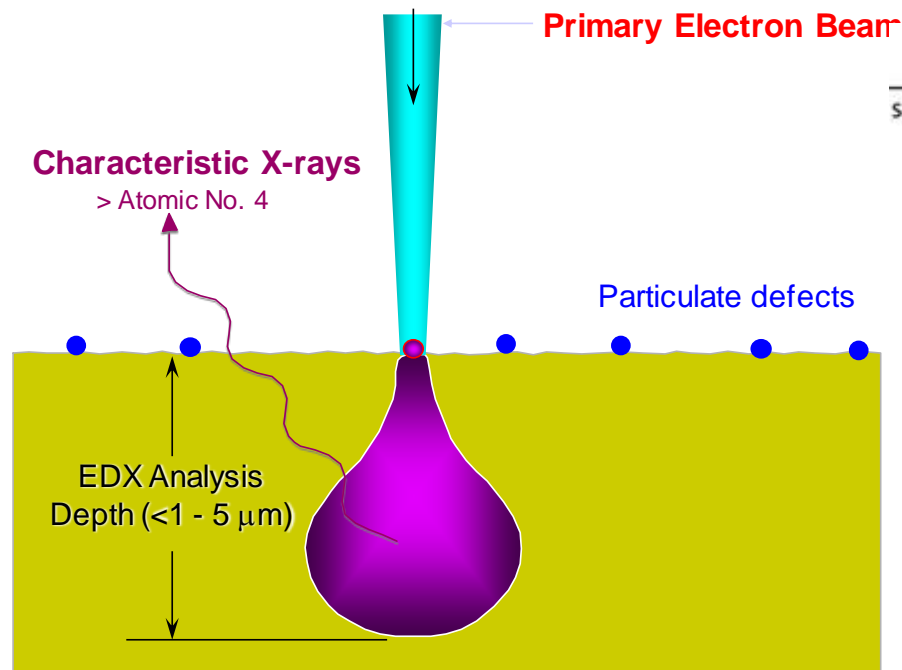
1.微区分析（点分析）

- 电子束轰击样品某一微区
- 微区产生**特征X射线**
- 探测特征X射线的波长和强度，进行元素鉴定和组成分析
- 最小微区体积受限于X射线的逸出深度和**电子束横向扩散长度**
 - 分析体积 $1 \mu\text{m}^3$
 - 检测浓度极限： 10^{-4} (分析误差约 1%)

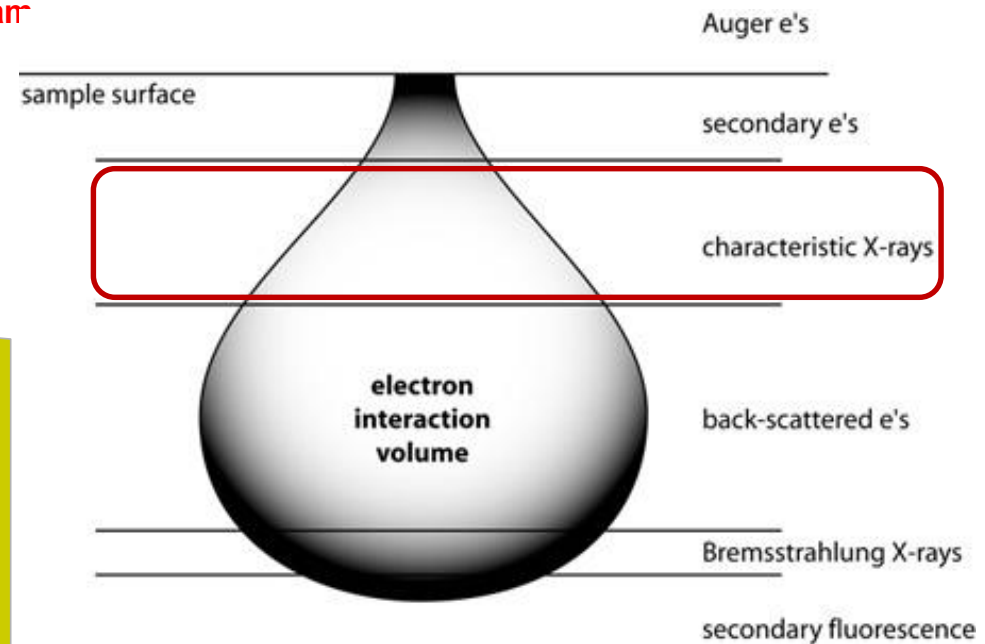




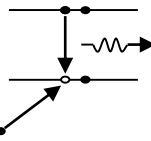
电子探针的空间分辨率: μm



Φ ULVAC-PHI, INC.



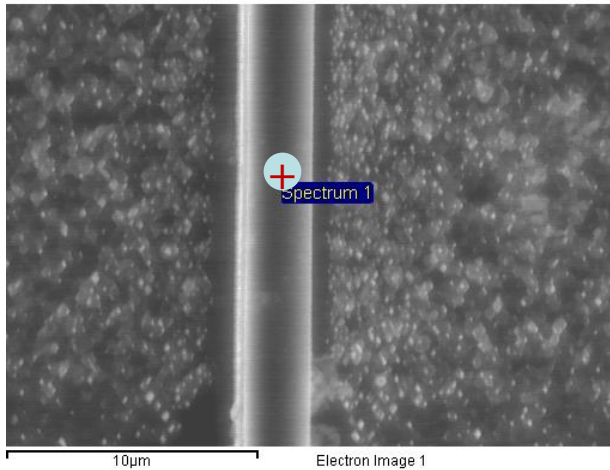
Darrell Henry, Louisiana State University



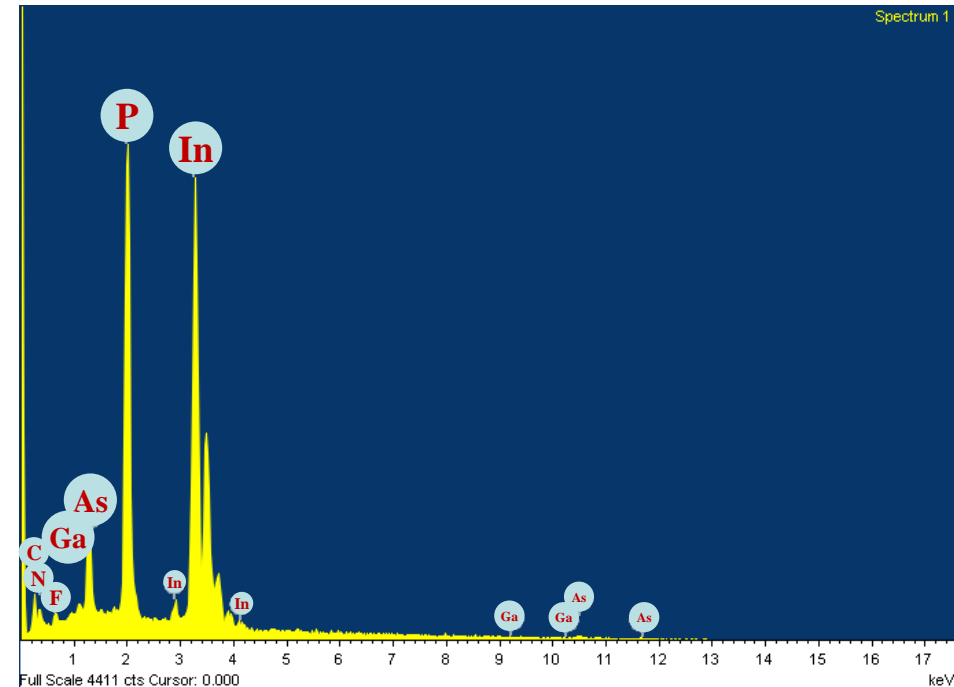
1. 微区分析

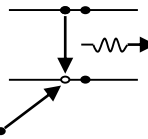
• 定性分析

- 用聚焦电子束定点轰击样品上选定的点（微区）
- 用能谱仪或波谱仪获得该点发出的X射线的谱图
- 根据谱图的峰位，得到各个特征X射线的能量或波长，确定样品中所含元素的种类



InGaAsP/InP波导SEM俯视图





EPMA定性分析特点

- 比较简单、直观，但也必须遵循一定的分析方法，才能使分析结果正确可靠。
- 一般来说，**对于试样中的主要元素（例如含量 $>10\%$ ）的鉴别是容易做到正确可靠的**；
- 对于材料分析，也要注意EPMA电子的作用深度
 - 比如表面100nm，电子探针可能出现100nm以下的材料信息
- 但对于试样中次要元素（例如含量在0.5-10%）或微量元素（例如含量 $<0.5\%$ ）的鉴别则必须注意谱的干扰、失真、谱线的多重性等问题，否则会产生错误。

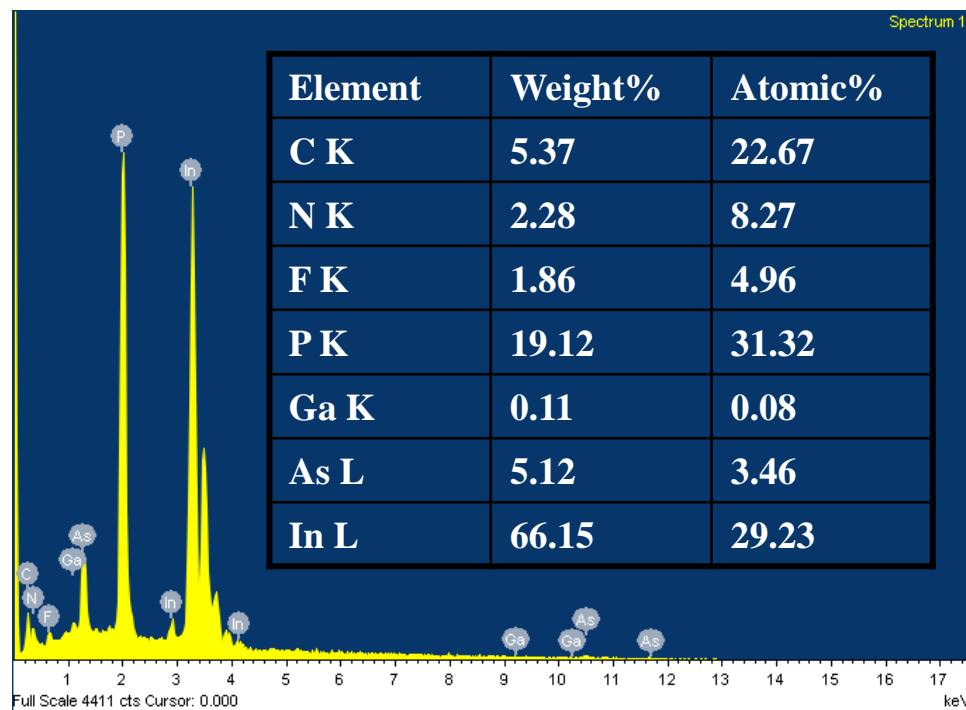
1. 微区分析

• 定量分析

- 在定性分析的技术上，测定各元素的主要特征X射线的强度值，并与已知成分的标样的对应谱线强度值进行对比
- 两者分别扣除背底和计时器死时间对所测值的影响，得到相应的强度值

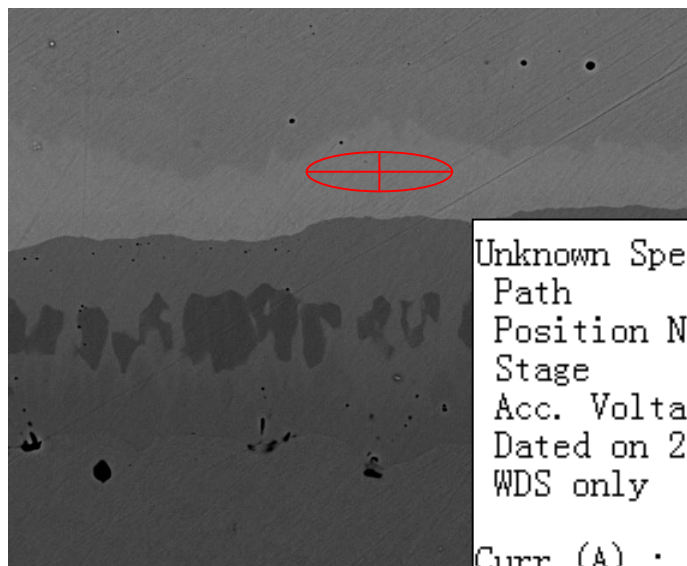
$$C_y = \frac{I_u}{I_s} C_s = \frac{(P_u - B_u)}{(P_s - B_s)} C_s$$

- I_w, I_s : 试样和标样中某元素特征X射线的强度
- P_w, P_s : 试样和标样中某元素特征X射线的峰强度
- B_w, B_s : 试样和表扬中某元素特征X射线的背底强度
- C_s : 标样的元素相对含量



InGaAsP/InP波导微区成分分析

1. 微区分析



WDS

Unknown Specimen No. 1

Path : fe-cr-OT Project : 1_0003

Position No. : 1 Comment :

Stage : X= 27.0698 Y= -27.9596 Z= 11.1385

Acc. Voltage : 20.0 (kV) Probe Dia. : 0 Scan : Off

Dated on 2016/06/30 19:25:11

WDS only No. of accumulation : 1

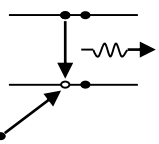
Curr. (A) : 1.023E-008

Element	Peak(mm)	Net(cps)	Bg-	Bg+	S.D. (%)	D.L. (ppm)	K-raw(%)
1 Cr	159.315	2424.3	23.0	28.2	0.65	142	15.235
2 Fe	134.683	16157.8	54.0	43.4	0.25	165	85.186
3 C	104.104	135.9	233.5	149.0	9.95	79	0.174

ZAF Metal

Element	Mass(%)	Atom(%)	K(%)	K-raw(%)	ZAF	Z	A	F
Cr	12.702	13.2390	15.235	15.235	0.8337	1.0047	1.0088	0.8226
Fe	86.980	84.4104	85.186	85.186	1.0211	1.0008	1.0203	1.0000
C	0.521	2.3505	0.174	0.174	2.9882	0.8272	3.6122	1.0000

Total 100.203 100.0000 100.595 100.595 Iteration = 4



1. 微区分析

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

C CaCO₃ 1-Jun-1999 12:00 AM

S FeS₂ 1-Jun-1999 12:00 AM

V V 1-Jun-1999 12:00 AM

Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM

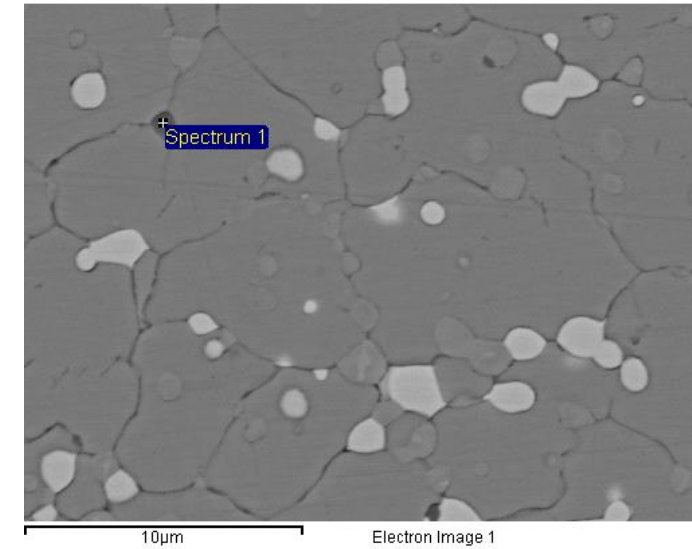
Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

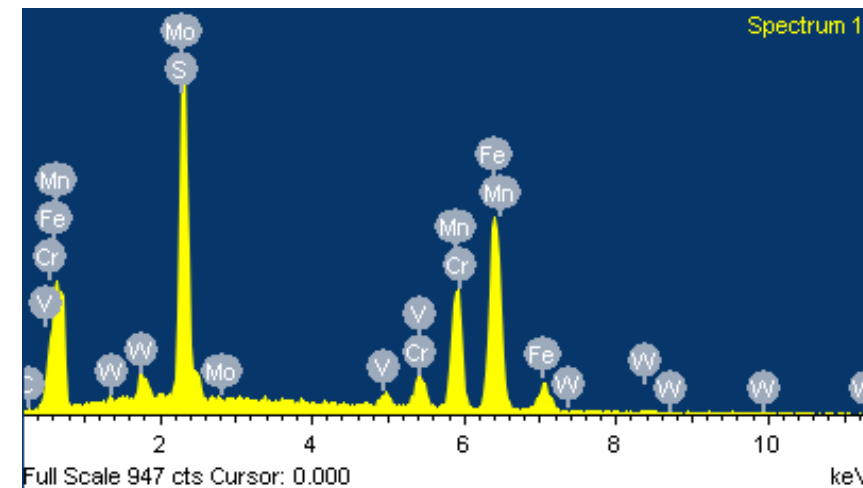
Mo Mo 1-Jun-1999 12:00 AM

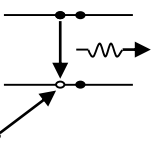
W W 1-Jun-1999 12:00 AM

EDS



Element	Weight%	Atomic%
C K	0.03	0.11
S K	14.30	23.09
V K	1.60	1.63
Cr K	4.67	4.65
Mn K	24.27	22.88
Fe K	47.74	44.27
Mo L	4.96	2.68
W M	2.44	0.69
Totals	100.00	



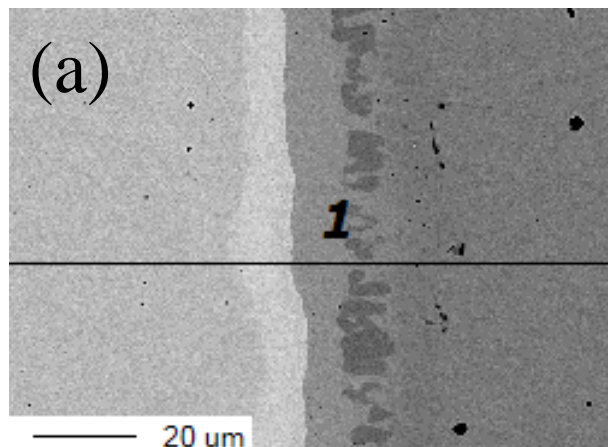


2. 线扫描

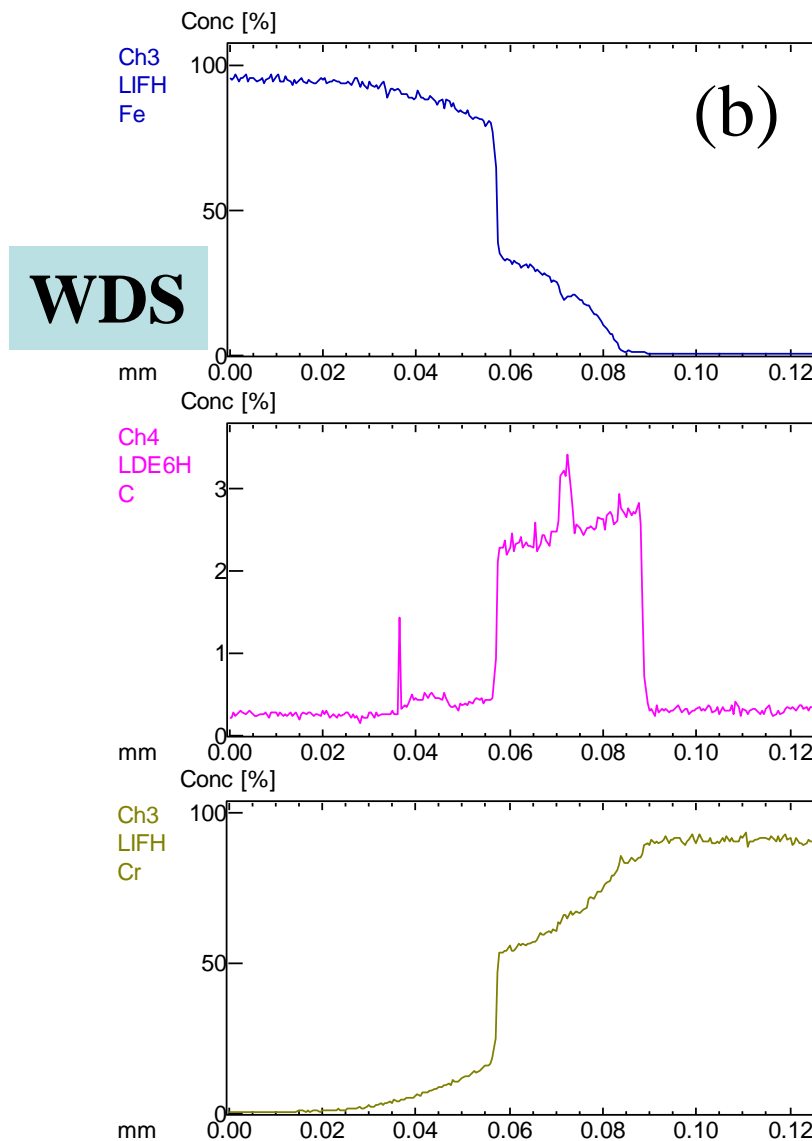
- 电子探针处于**探测某一种元素特征X射线**的状态
 - 聚焦电子束在试样表面沿选定的直线进行扫描
 - 显示器的横向扫描与电子束在试样上的扫描同步进行
 - 用波谱仪或能谱仪探测到该元素特征X射线的强度沿选定直线的分布情况
- 得出该元素沿选定直线的分布情况

2. 线扫描

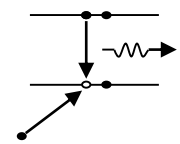
- 通常将电子束扫描线，特征X射线强度分布曲线重叠于二次电子图象之上可以更加直观地表明元素含量分布与形貌、结构之间的关系。



(a) 形貌像及扫描线位置



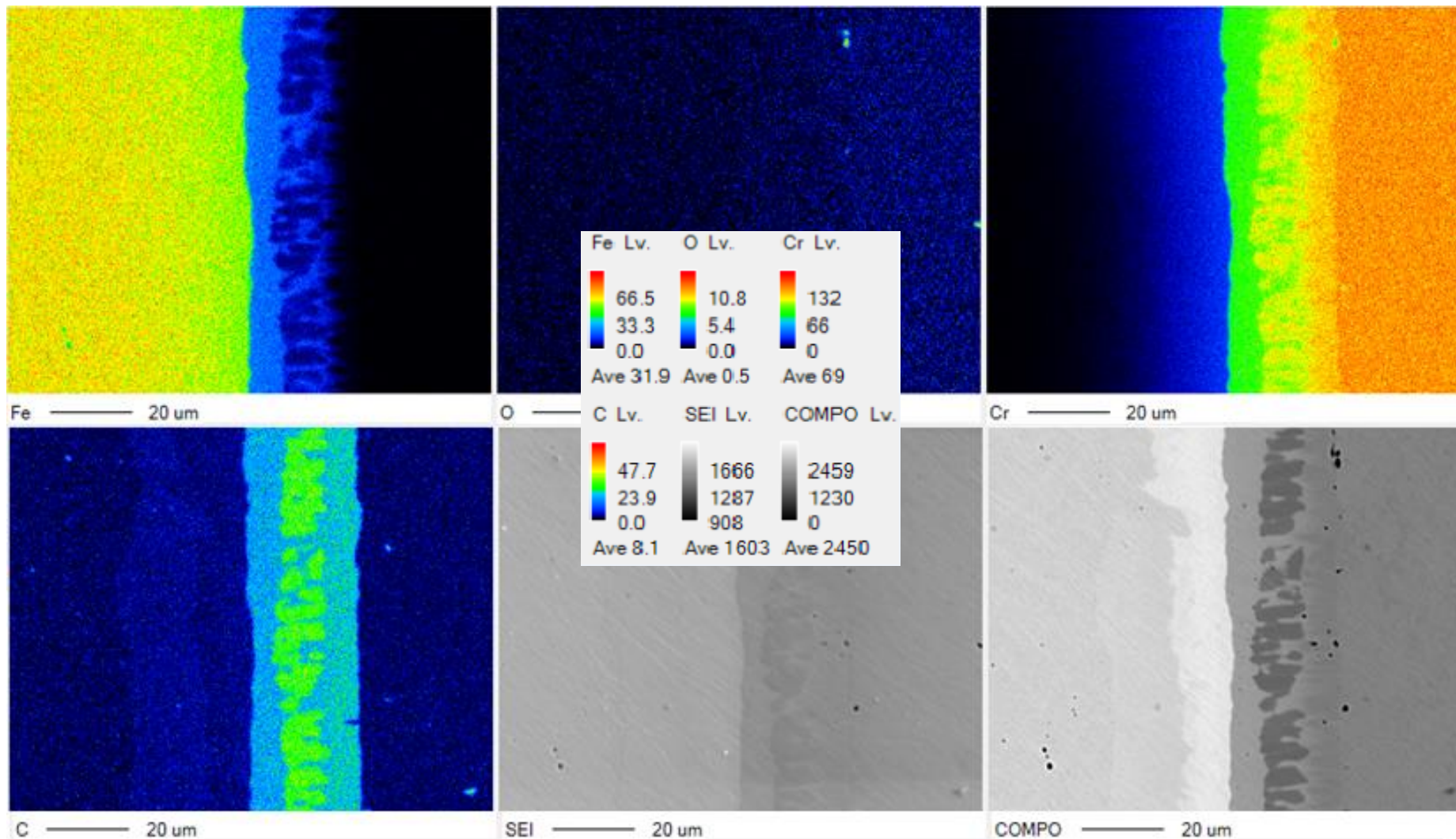
(b) Fe,Cr,C 元素在扫描线位置上的分布



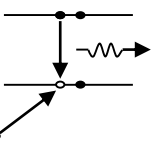
3. 二维成分像（面扫描）

- 将X射线谱仪调到**只检测某一种元素的特性X射线**的位置
- 聚焦电子束在试样表面进行面扫描
- 用X射线检测器的输出脉冲信号控制同步扫描的显示器的亮度，**亮点就是该元素的所在位置**
- 亮点的密集程度表示该元素在试样表面的分布情况
- **亮点的亮度表示该元素在该点的相对浓度**
- 将X射线谱仪调整到测定另一元素特征X射线的位置时，就可得到那一元素的面分布图像

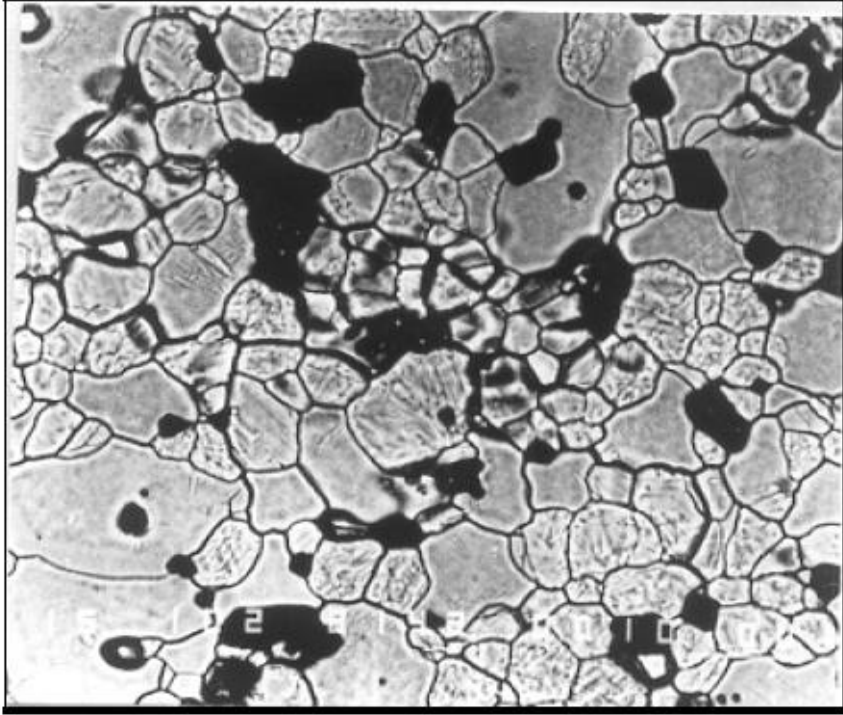
3. 二维成分像



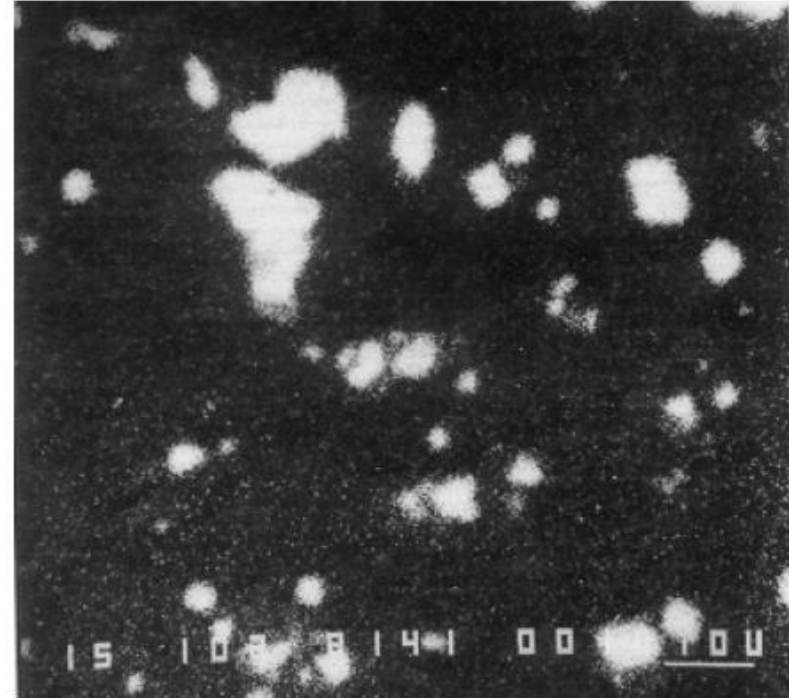
Fe-Cr扩散 偶扩散 界面的元素面分布



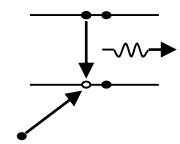
3. 二维成份像



表面抛光的掺杂Al的 ZrO_2 背散射
电子成份像

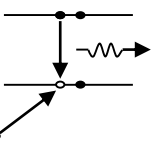


Al 电子探针二维成份像



三. EPMA结构和主要部件

1. EPMA结构
2. 波谱仪
3. 能谱仪



EPMA结构

高压电缆

电子枪

能谱仪

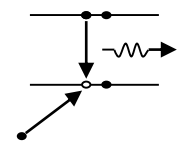
光镜

物镜光阑

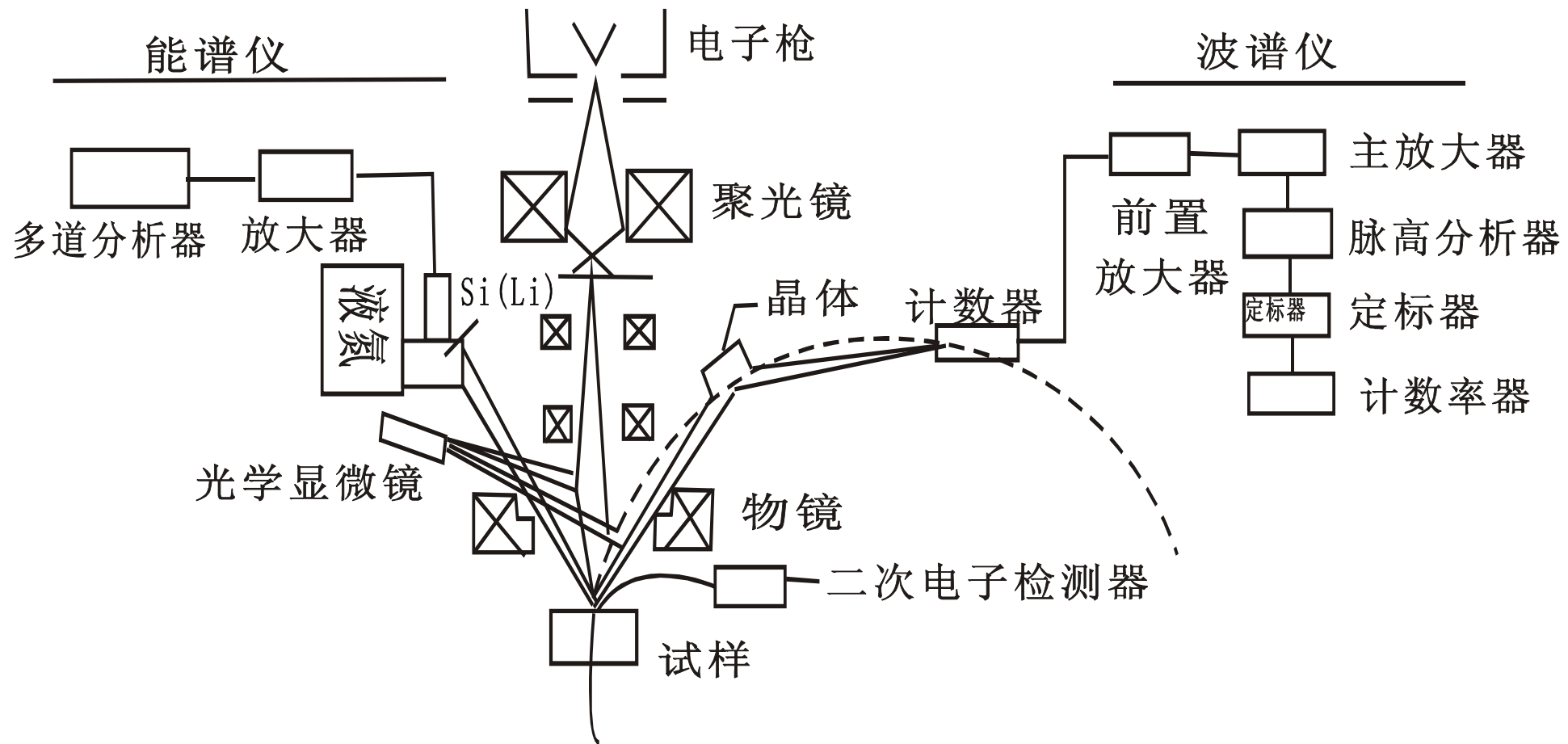
波谱仪



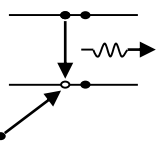
- EPMA的结构与扫描电镜的结构非常相似。
- 除了信号检测处理系统不同外，其余部分如电子光学系统、扫描系统、图像显示记录系统和真空系统、电源系统等工作原理几乎完全相同。



EPMA结构

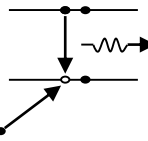


电子探针仪结构示意图



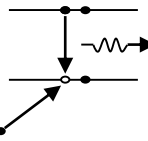
EPMA与SEM的区别

- EPMA：用于成分分析、形貌观察，**以成分分析为主**。主要用波谱仪进行元素成分分析、检出角大、附有光学显微镜，可以准确定位工作距离，**定量结果准确度高，检测极限低**。
- SEM：用于形貌观察、成分分析（一般用能谱仪分析），**以形貌观察为主**，图像分辨率高。
- 缺点：真空腔体大，成分分析束流大，所以电子光路、光阑等易污染，**图像质量不如SEM**。
- EPMA比SEM价格贵几倍。



EPMA vs SEM-EDS

- EPMA、SEM-EDS的仪器构造、成像原理、分析原理、WDS及EDS定量修正过程都相同，但功能、特点不完全相同。
- EPMA成分分析时电流大；检出角大；有能精确定位分析点的光学显微镜；WDS的波长分辨率及检测极限均优于EDS。现在成分定量分析要求较高的材料科学、冶金、地质等领域一般都配备了EPMA。
- SEM-WDS成分定量分析结果一般也不如EPMA, SEM-EDS还无法完全代替EPMA。

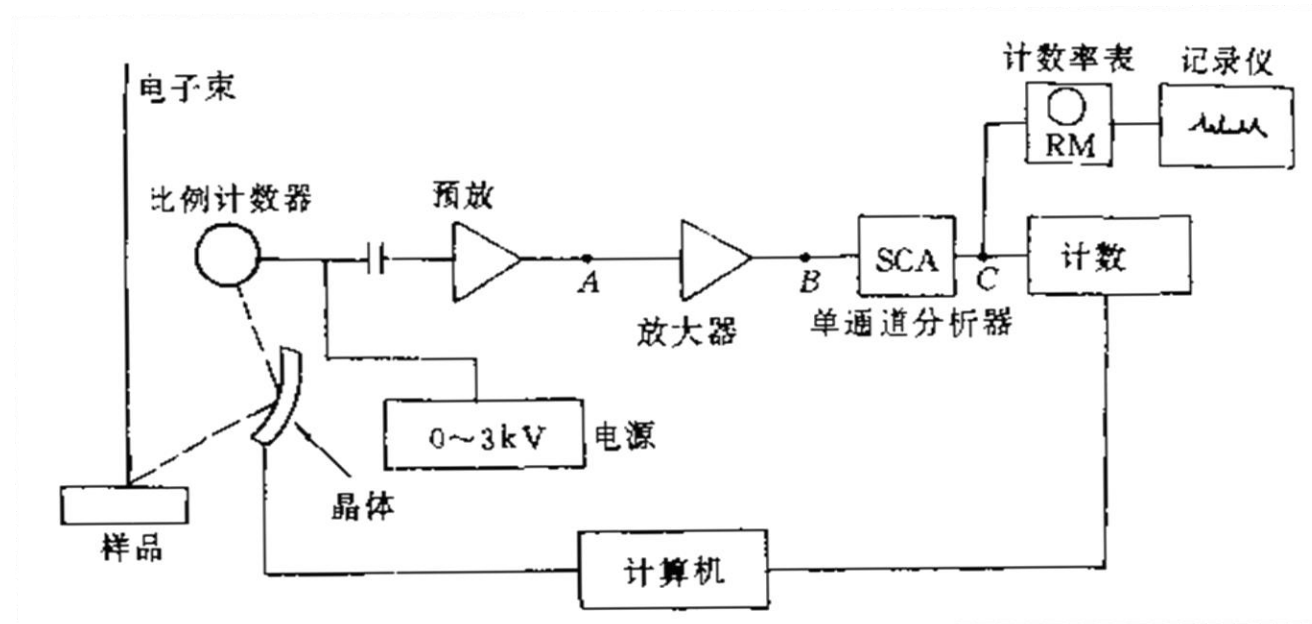


2. 波谱仪 (WDS)

- X射线波长分散谱仪 (Wavelength-Dispersive Spectrometer, WDS)
 - 将试样在电子束的轰击下产生的特征X射线按波长不同分开
 - 测定和记录各种特征X射线的波长和强度
 - 根据特性X射线的波长和强度对试样的元素组成进行分析

WDS的工作原理

- 利用衍射分光原理，测量不同波长的X射线光子个数

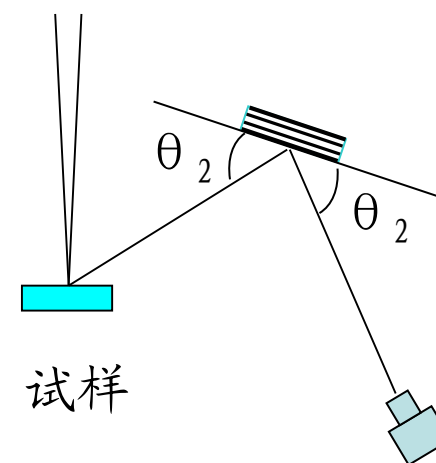
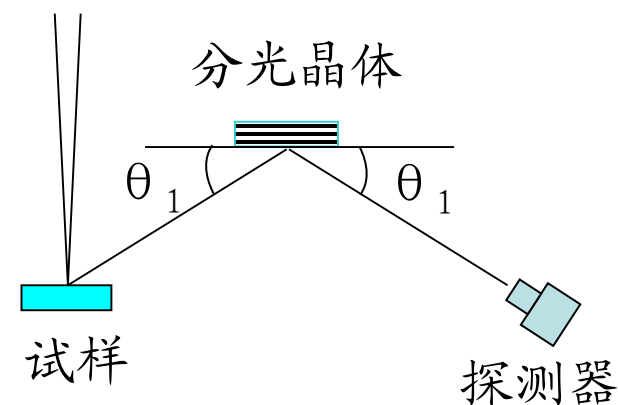


波谱仪原理框图

WDS分光探测系统的基本结构和分光原理

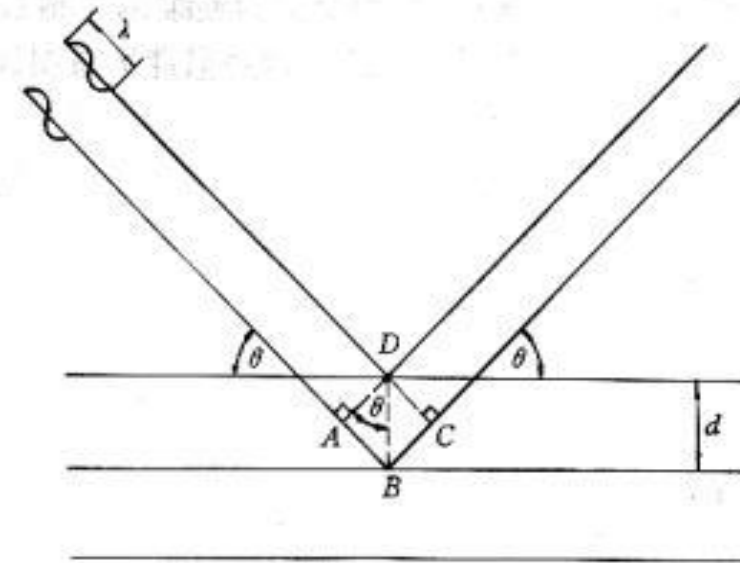
- 波谱仪的分光探测系统由分光晶体、X射线探测器和相应的机械传动装置组成
- 由聚焦电子束激发产生的特征X射线照射到分光晶体上，波长符合布拉格方程的X射线将产生衍射进入探测器
- 转动分光晶体，改变 θ 角，可以将不同波长的特征X射线分开
- 同时改变探测器的位置和方向，就可把不同波长的X射线探测和记录下来

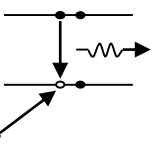
聚焦电子束



波谱仪的分光原理

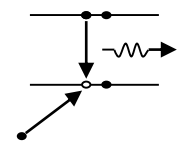
- 利用单晶对X射线的衍射来测量波长
 - 平面波入射，衍射角满足Bragg定理： $n\lambda = 2d\sin\theta$
- 一块分光晶体只能把一定波长范围的X射线分开。分光晶体能够分散的X射线的波长范围取决于它的衍射面的晶面间距 d 和衍射面与入射X射线夹角 θ 的可变范围。





分光晶体的检测范围

- 根据布拉格方程 $\lambda=2d\sin\theta$ ，当 $\theta=0^\circ$ 时， $\lambda=0$ ；当 $\theta=90^\circ$ 时， $\lambda=2d$ 。从理论上讲，每块分光晶体能够分散的X射线波长范围为 $0\sim 2d$ 。
- 受电子探针仪设计几何位置的限制， θ 太大，晶面反射率太低； θ 太小，一是探测器损伤太厉害，二是空间位置难以安排， θ 角大致范围为 $12\sim 65^\circ$ 。
- 电子探针配若干个分光晶体，尽量覆盖周期表各元素的特征X射线。



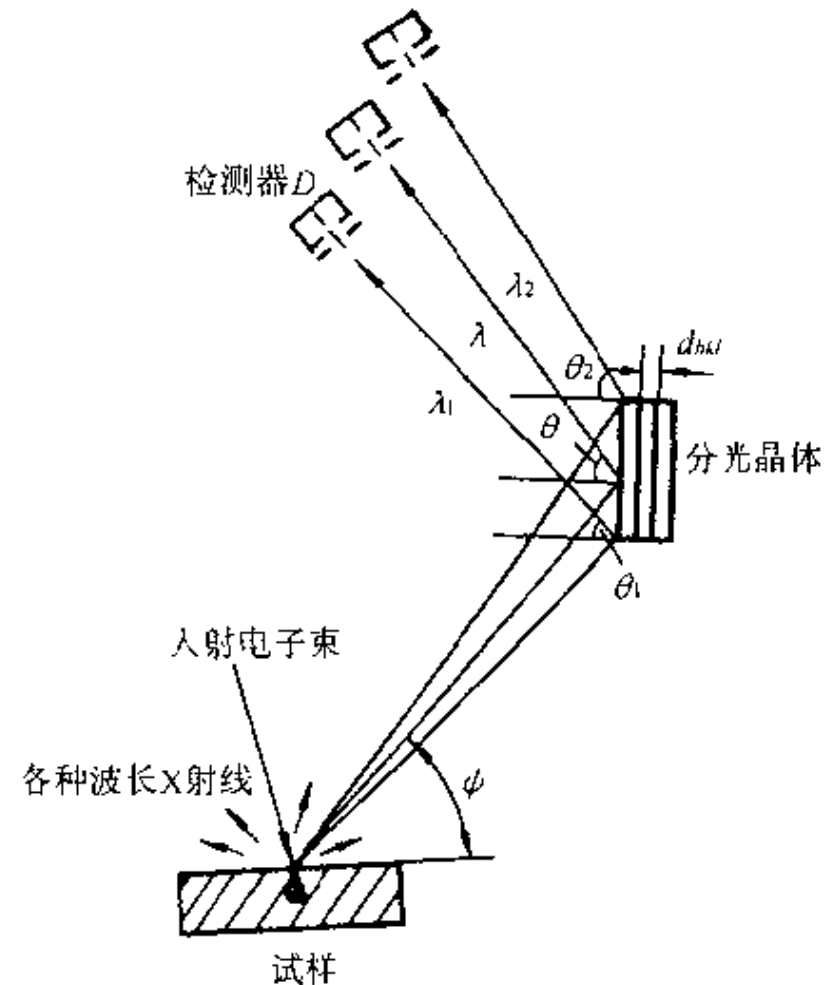
常用分光晶体的基本参数

晶体	化学分子式 (和缩写)	反射晶面	晶面间距 d(A)	可检测波长 范围(A)	可检测元素范围
氟化锂	LiF (LiF)	200	2.013	0.89~3.5	K:20Ca-37Rb L:51Sb-92U
异戊四醇	C ₅ H ₁₂ O ₄ (PET)	002	4.375	2.0~7.7	K:14Si-26Fe L:37Rb-65Tb M:72Hf-92U
邻苯二酸 铷(或钾)	C ₈ H ₅ O ₄ Rb (RAP) [或KAP]	1010	13.06 (13.32)	5.8~23.0	K:9F-15P L:24Cr-40Zr M:57La-79Au
肉豆蔻酸铅	(C ₁₄ H ₂₇ O ₂) ₂ M* (MYR)	—	40	17.6~70	K:5B-9F L:20Ca-25Mn
硬脂酸铅	(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ M* (STE)	—	50	22~88	K:5B-8O L:20Ca-23V
廿四烷酸铅	(C ₂₄ H ₄₇ O ₂) ₂ M* (LIG)	—	65	29~114	K:4Be-7N L:20Ca-21Sc

• 电子探针波谱仪能分析的元素为⁴Be-⁹²U

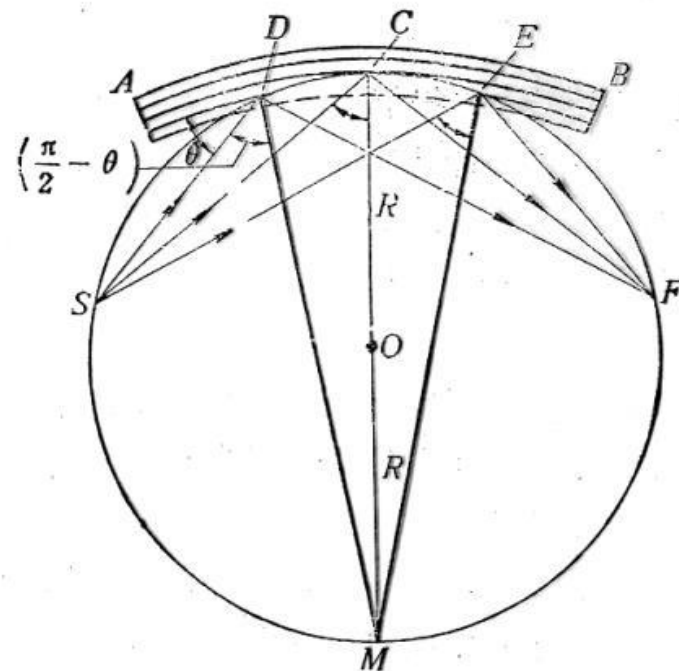
平面单晶分光的问题

- 虽然平面单晶可以把不同波长的X射线分光展开，但单波长X射线的收集效率很低。
- 另外，在波谱仪中，X射线信号来自样品表面的一个很小的体积，可看做点光源。点光源发射的X射线是发散的，能够到达分光晶体表面的，只是其中极小的一部分，信号非常微弱。



弯曲晶体的聚焦方式

- 为提高探测效率，必须进行聚焦。
- 如果把分光晶体适当弯曲，并使X射线源、弯曲晶体表面和检测器窗口位于同一个圆周上，就可以实现聚焦。这个圆称为罗兰（Rowland）圆或聚焦圆。

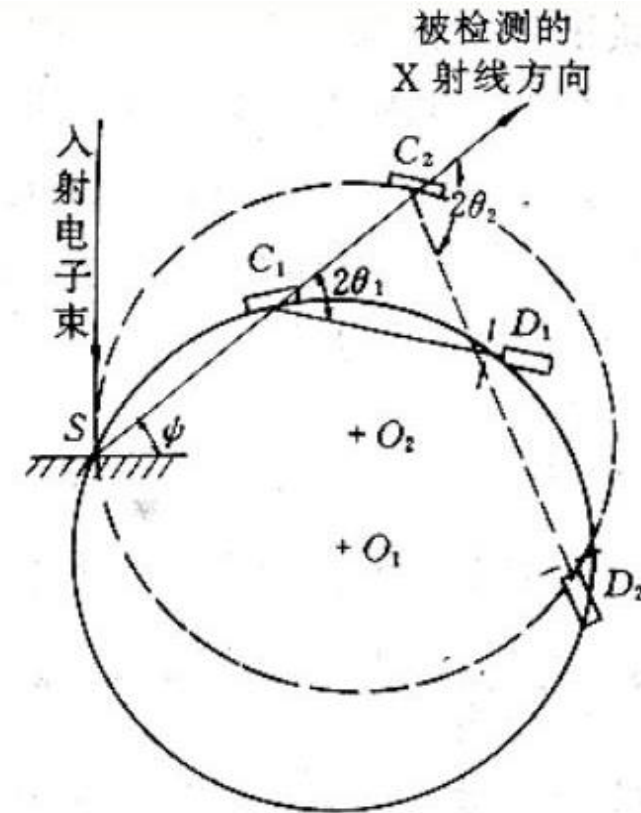


弯曲晶体谱仪的聚焦方式
X射线、晶体和检测器位于半径为R的圆周上，晶体镜面的曲率半径为2R
X射线入射到晶面各点的入射角和向检测器的检测角都相同，完全聚焦

直进式弯曲晶体谱仪

- 定量分析时，需使 X 射线的出射角保持不变，一般采取直进式结构
- 直进式弯曲晶体波谱仪的波长分辨率：

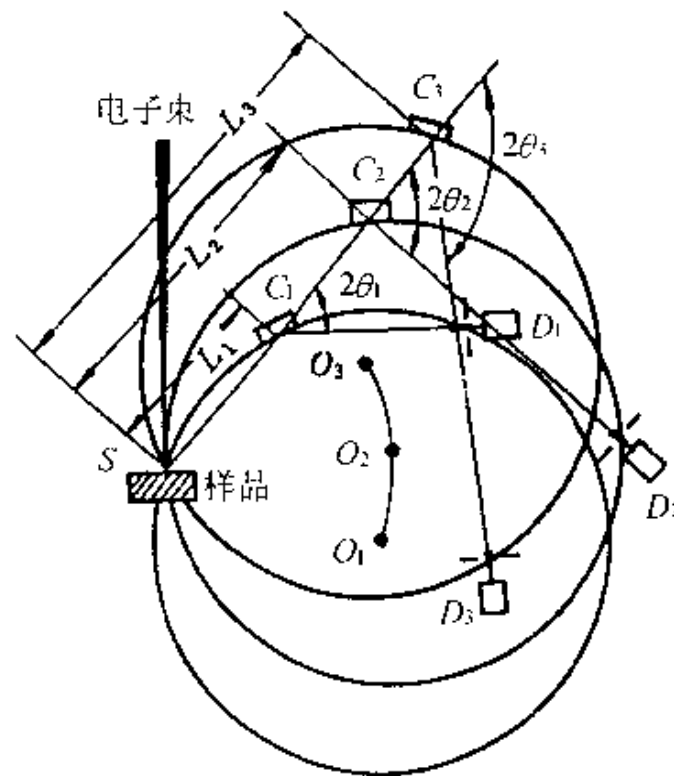
$$\Delta\lambda = 2d \cos \theta \frac{\Delta S}{R}$$



直进式弯曲晶体谱仪结构

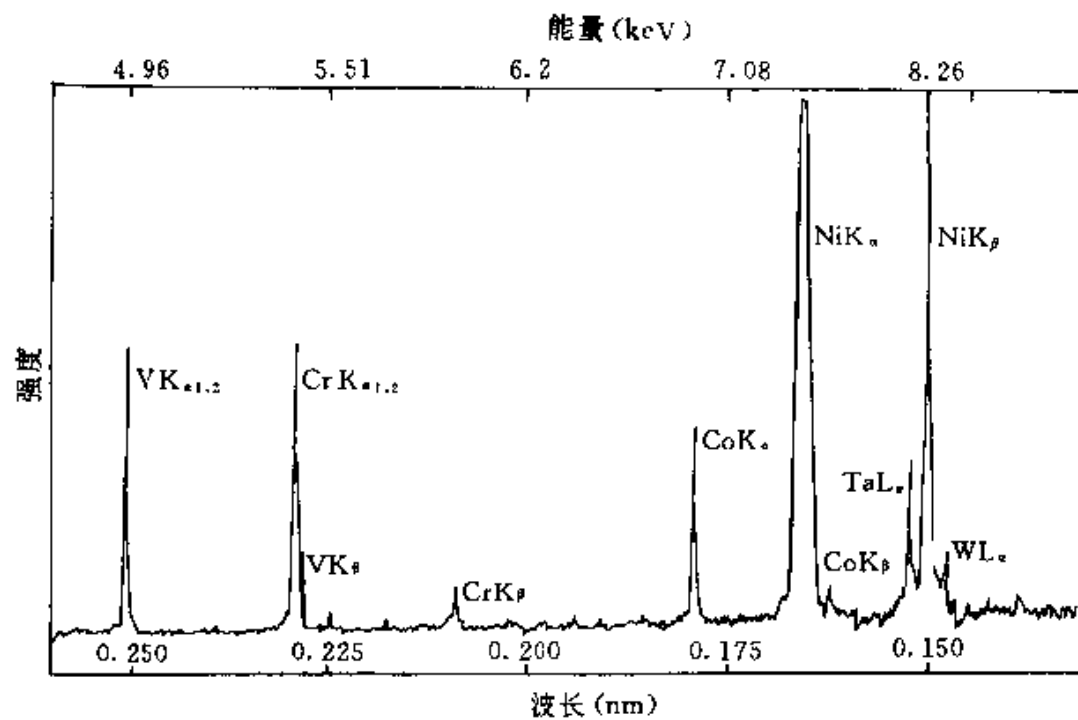
直进式波谱仪工作原理

- 聚焦电子束轰击试样产生的X射线从S点发出。分光晶体沿着固定的直线 SC_1 移动，并进行相应的转动；探测器也按一定的规律移动和转动。确保**辐射源S、分光晶体弯曲表面以及探测器始终维持在半径为R的聚焦圆上**。显然，圆心位置会不断变化。
- 因为聚焦圆的半径R是已知的，根据测出的 L_1 便可求出 θ_1 ，再由布拉格方程即可算出相对应的特征X射线波长 λ_1 。
- 罗兰圆半径不变，三点共圆，圆心变。

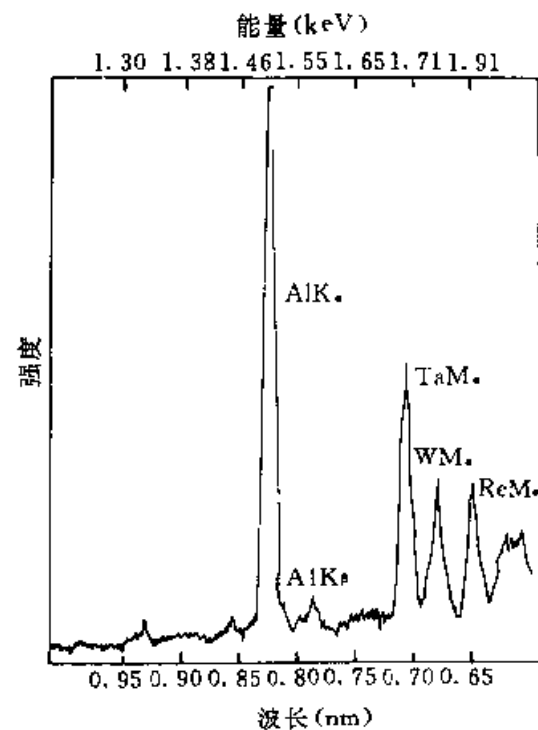


直进式波谱仪原理示意图

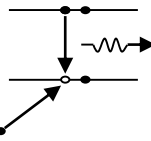
镍基超合金的波谱图



采用LiF晶体分光



采用RAP晶体分光

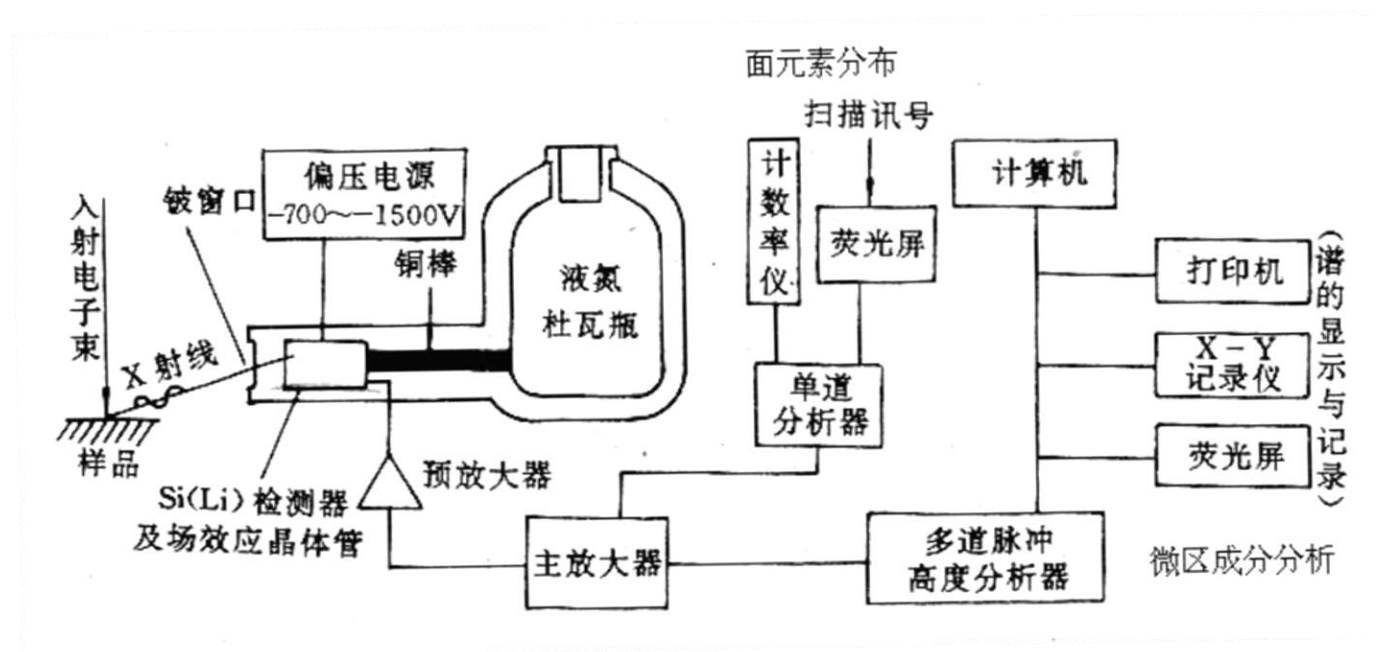


3. 能谱仪

- X射线能量分散谱仪 (Energy-Dispersive Spectrometer, EDS)
 - 将试样在电子束的轰击下产生的特征X射线按能量不同分开
 - 测定和记录各种特征X射线的能量和强度
 - 根据特性X射线的能量和强度对试样的元素组成进行分析

能谱仪的结构

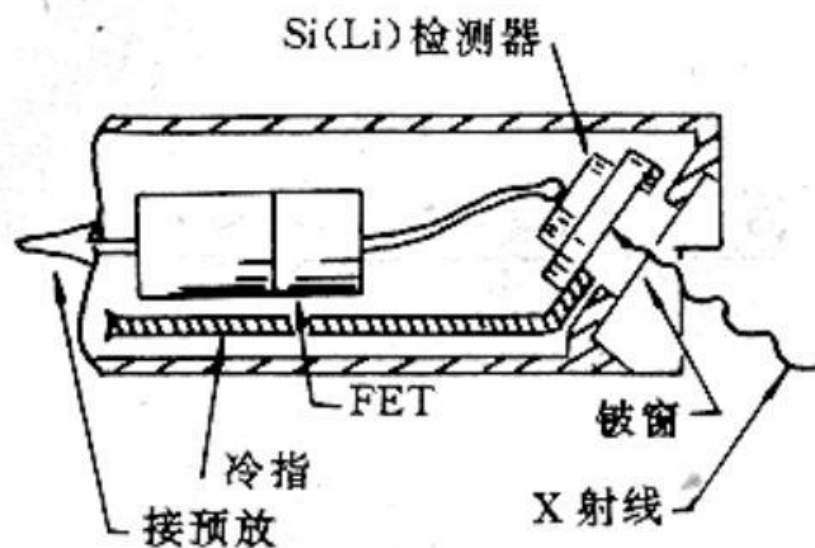
- 主要由能量探测器、前置放大器、脉冲信号处理单元、模数转换器、多通道脉冲分析器、计算机及显示记录系统等部分组成



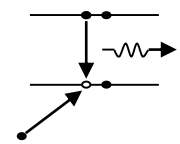
能谱仪原理框图

能谱仪工作原理

- 聚焦电子束激发的具有不同能量的特征X射线经过Be窗口射入Si(Li)探测器，使Si原子电离产生电子-空穴对。每产生一个电子-空穴对需要3.8eV的能量，因此一个能量为E的X射线产生的电子-空穴对数量
- $N = E / 3.8$
- 为保证锂漂移硅片不会因锂扩散而使性能恶化，以及减小FET的热噪声，这两部分都需在 100 K 的低温下工作和存放

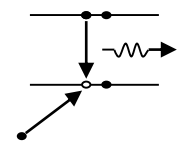


锂漂移硅探测器结构示意图

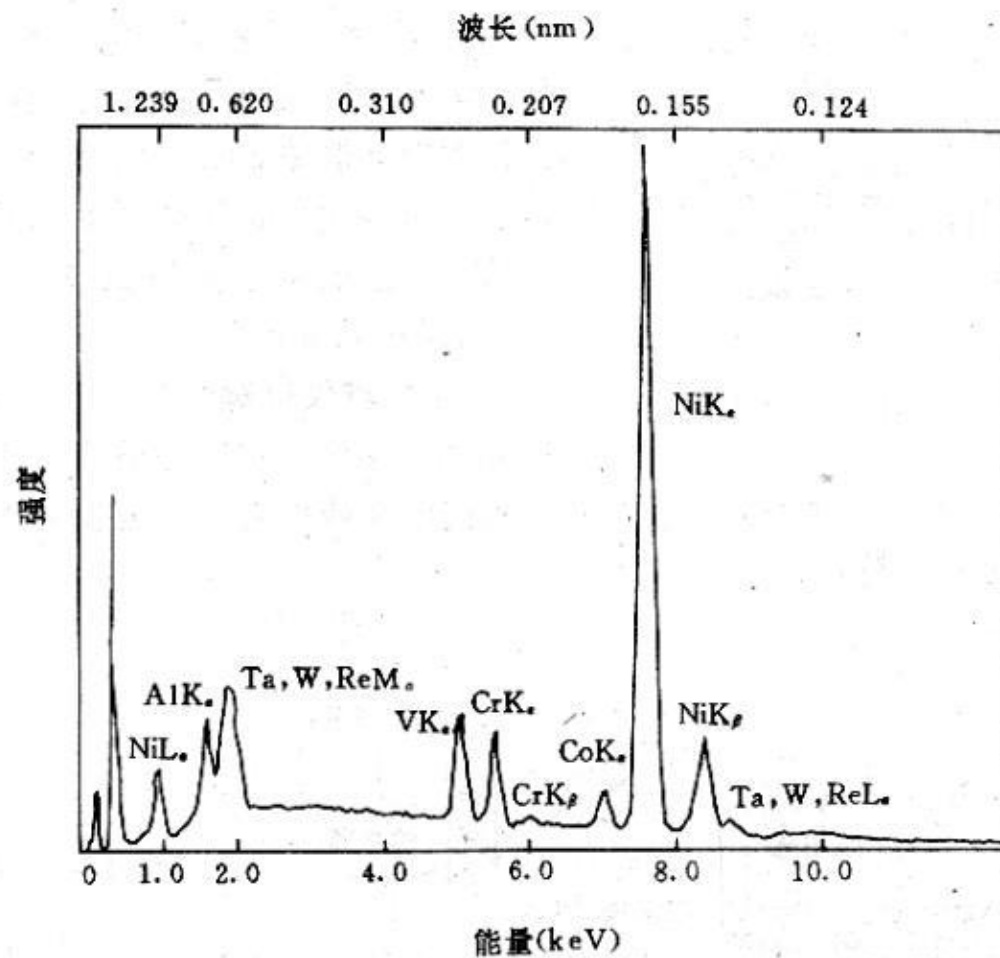


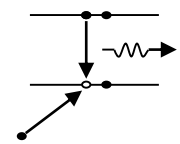
能谱仪工作原理

- 在Si(Li)半导体两端加偏压，将电子空穴对收集起来，**每入射一个光子，探测器将输出一个电流脉冲，脉冲高度与X光子的能量成正比。**电流脉冲由脉冲信号处理单元和模数转换器转换成电压脉冲，然后送入多道脉冲分析器。
- 多道脉冲分析器将电压脉冲按脉冲高度进行分类，**不同高度的脉冲进入不同的通道，并计入进入各个通道的脉冲数。**通道的地址反映X光子的能量，通道的脉冲数代表X射线的强度。最后得到以通道地址（能量）为横坐标，以通道脉冲数（强度）为纵坐标的X射线能量谱图。



镍基超合金的能谱图





波谱仪与能谱仪的比较

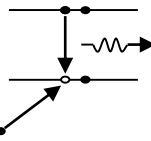
■ 和波谱仪相比，**能谱仪**具有以下几方面的优点：

☑ (1) 能谱仪**探测X射线的效率高**。

Si(Li)探头可以安放在比较接近样品的位置，它对X射线源所张的立体角很大；X射线信号直接由探头收集，不必通过分光晶体衍射，不存在衍射导致的强度损失。Si(Li)晶体对X射线的检测率极高，因此能谱仪的探测效率比波谱仪高。

☑ (2) 能谱仪**分析速度快**。

能谱仪可在同一时间内对分析点内所有元素的X射线光子的能量进行测定和计数，在几分钟内就可以得到定性分析结果，而波谱仪只能逐个测量每种元素的特征波长。



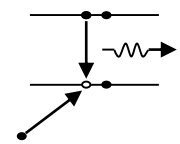
波谱仪与能谱仪的比较

☑ (3) 能谱仪的**结构**比波谱仪**简单**。

能谱仪没有机械传动部分，因此**稳定性**和**重复性**都**很好**。

☑ (4) 能谱仪**对样品的要求**比波谱仪更**低**。

能谱仪不必聚焦，因此对样品表面没有特殊要求，适合于粗糙表面的分析工作。



波谱仪与能谱仪的比较

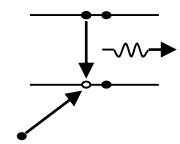
■ 但是，和波谱仪相比，能谱仪存在以下不足：

☑ (1) 能谱仪的**分辨率**比波谱仪**低**。

波谱仪的分辨率较高，约5~10 eV；而能谱仪的分辨率较低，在145~155 eV左右，能谱仪给出的波峰比较宽，容易重叠。

☑ (2) 能谱仪**可分析的元素范围**比波谱仪**窄**。**波谱仪可以分析 $^4\text{Be} \sim ^{92}\text{U}$ ，能谱仪可分析 $^{11}\text{Na} \sim ^{92}\text{U}$ （Be窗）**

能谱仪Si(Li) 检测器的Be窗口限制了超轻元素特征X射线的测量，只能分析原子序数大于11的元素；而波谱仪可以测定原子序数从4到92之间的所有元素。

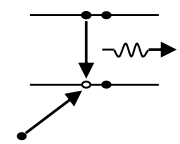


波谱仪与能谱仪的比较

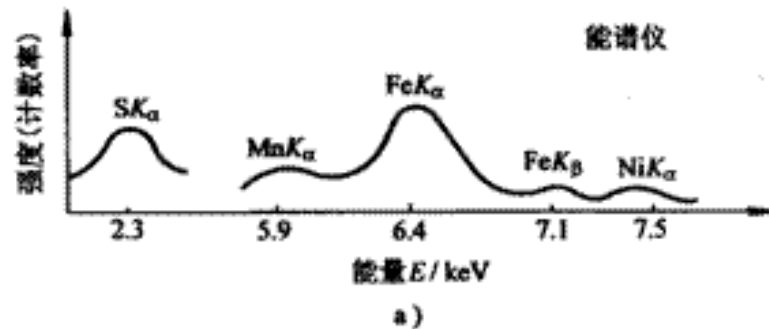
☑ (3) 能谱仪的谱失真比波谱仪更严重。

波谱仪不存在谱失真的问题；能谱仪造成谱失真的因素较多，如峰重叠、电子束散射等。

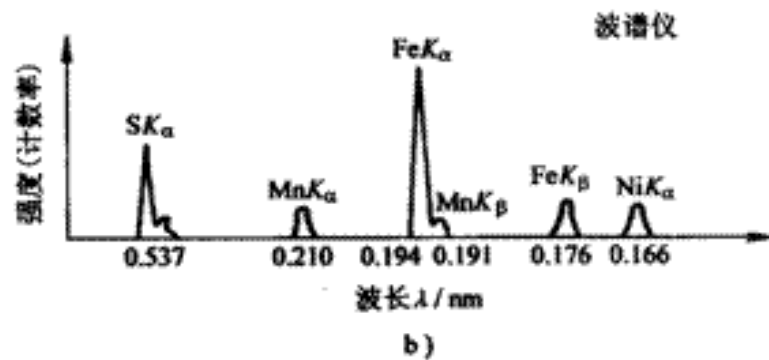
因此，能谱仪的探测极限（谱仪能测出的元素的最小百分浓度）要比波谱仪低。波谱仪的探测极限约0.01~0.1%，能谱仪的探测根极限为0.1~0.5%。



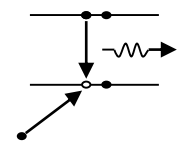
能谱仪和波谱仪的谱线比较



- 能谱仪，能量分辨率低(150 eV)，谱峰连续(容易重叠)

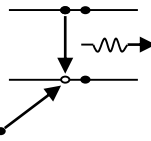


- 波谱仪，能量分辨率高(~ 10 eV)，谱线分立



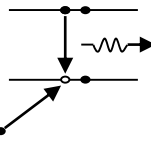
波谱仪与能谱仪的比较

	波谱仪	能谱仪
对全元素的分析速度	依次对每个波长X射线检测，几十分钟	对所有能量X射线同时检测，几分钟
灵敏度	衍射收集效率低，比能谱仪低一个数量级	收集所有X射线，灵敏度高
结构	需要考虑聚焦	无聚焦问题，相对简单
能量分辨率	好，5~10eV。	差，~160eV，易出现谱峰重叠、遗漏现象
信(号)背(景噪声)比	背景信号小，信背比~1000，最小检测浓度0.01%	背景信号大，信背比~50，最小检测浓度0.1%
定量分析精度	± 2%	± 5~10%
元素分析范围	Z: 4 ~ 92	Be窗隔离，Z > 11(或6)



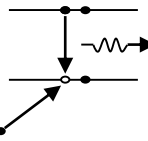
EPMA分析特点

- 元素分析范围广
 - 硼(B)~铀(U)
- 定量准确度高
 - EPMA是目前微区元素定量分析最准确的仪器，检测极限一般为**0.01%-0.05%**，不同测量条件和不同元素有不同的检测极限，有时可以达到ppm级。
 - 检测的绝对感量极限值约为 **10^{-14} g**，主元素定量分析的相对误差为**1~3%**，对原子序数大于11的元素，含量在10%以上时，其相对误差通常小于2%。



EPMA分析特点

- **一般不损坏试样、分析速度快**
 - EPMA可自动进行多种方法分析，并自动进行数据处理和数据分析，对含10个元素以下的试样定性、定量分析，新型EPMA测量试样的时间约需30分钟。
 - 如果用EDS进行定性、定量分析，几分钟即可完成测量。分析过程中一般不损坏试样，试样分析后，可以完好保存或继续进行其它方面的分析测试，这对于文物、宝石、古陶瓷、古钱币及犯罪证据等稀有试样的分析尤为重要。



EPMA分析特点

- 成分成像的侧向和纵向分辨率都比较差 ($\geq 1\mu\text{m}$)
- 试样要求导电，采用波谱仪进行定量分析时要求表面平整光滑