

X 射线能谱仪工作原理及谱图解析

1、X 射线能谱仪分析原理

X 射线能谱仪作为扫描电镜的一个重要附件，可被看成是扫描电镜 X 射线信号检测器。其主要对扫描电镜的微区成分进行定性、定量分析，可以分析元素周期表中从 B-U 的所有元素信息。其原理为：扫描电镜电子枪发出的高能电子进入样品后，受到样品原子的非弹性散射，将能量传递给该原子。该原子内壳层的电子被电离并脱离，内壳层上出现一个空位，原子处于不稳定的高能激发态。在激发后的 10^{-12}s 内原子便恢复到最低能量的基态。在这个过程中，一系列外层电子向内壳层的空位跃迁，同时产生 X 射线，释放出多余的能量。对任一原子而言，各个能级之间的能量差都是确定的，因此各种原子受激发而产生的 X 射线的能量也都是确定的（图 1）。

X 射线能谱仪收集 X 射线，并根据其能量对其记数、分类，从而对元素进行定性、定量分析。

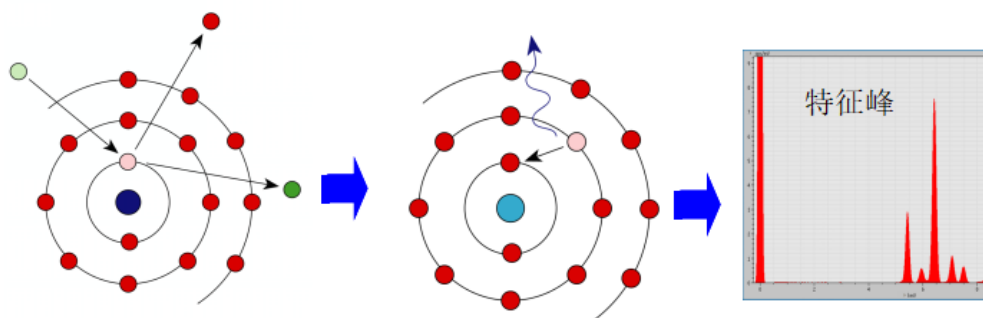


图 1. 粒子间相互作用产生特征 X 射线

本所能谱仪型号为：BRUKER X-Flash 5010，有四种检测模式：点扫描，区域扫描，线扫描，面扫描。

2、能谱仪检测模式介绍及参数解读

2.1 点扫描及区域扫描模式

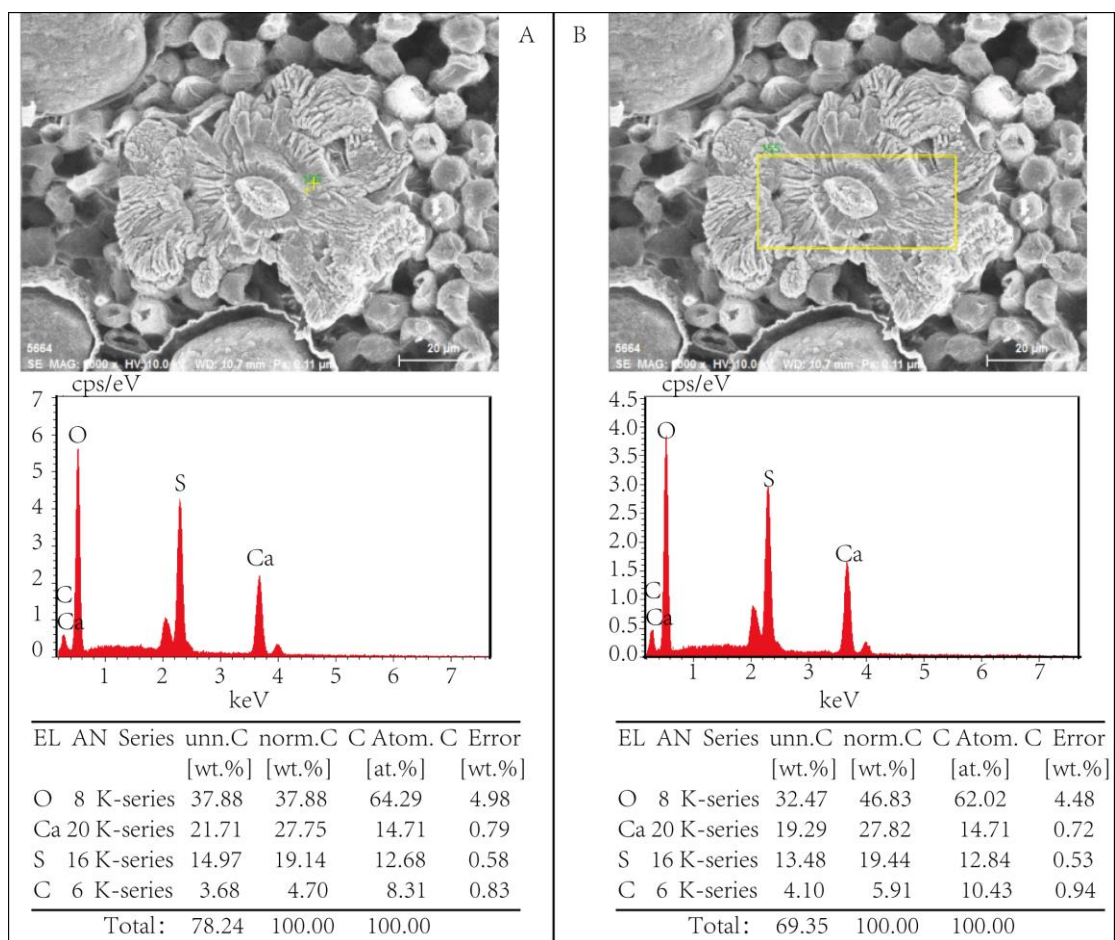


图2 X射线能谱仪点扫描（A）、选区扫描（B）报告

点扫描与选区扫描主要用于对元素进行定性和定量分析，确定选定的点或区域范围内存在的所有元素种类，并对各种元素的相对含量进行计算。能谱检测对倍数要求不高，不同倍数条件下检测结果差异不大，关键在于选取检测的部位。一般选择较大的块体在5000倍以下检测，因为X射线出射深度较深，除金属或陶瓷等非常致密的材料外，一般的块体在20kV加速电压下，X射线出射深度2 μ m左右，且点扫描的范围也在直径2 μ m左右。因此块体太小或倍数过大，都会造成背景严重，测量准确度下降。

此外，最好选择比较平整的区域检测，因为电子打在坑坑洼洼的样品表面，X射线出射深度差别较大，定量信息不够准确。特别低洼的区域，几乎检测不到信号，或信号很弱，得到的结果也便不准确。

第三，电子束与轻元素相会作用区域较大，干扰更强，因此轻元素的定量比重元素更加不准确。如C、N等元素，定量结果可能偏差较大。

点扫描与区域扫描测试报告相似，均由三部分组成，一张样品表面形貌照片，

一张元素谱图照片，一张元素相对含量检测结果。两者的差别在于，点扫描分析的区域为图A中一个点，在该点直径约 $2\mu\text{m}$ ，向下约 $2\mu\text{m}$ 左右范围内元素信息。作用区大小随加速电压大小、材料性状和元素种类而有差异。选区扫描的范围为B图方框中所有区域及周围和向下 $2\mu\text{m}$ 左右范围内元素的种类及含量的平均值。

图中参数解析：谱图横坐标(keV)代表X射线能量；纵坐标cps/eV为counts per second/ e volts的缩写，代表信号强度。但峰高度与元素含量并非直接正相关，即在谱图中看见最高的峰不一定是含量最高的元素。元素含量由检测到的信号强度与存储在软件中的标准值比较，经过ZAF校正后得到。

表格中给出的元素检测结果包含以下几项：

(1) El: 元素种类

(2) AN: 原子量

(3) Series: 用于定量的特征X射线。在谱图中可看到许多标记相同的峰，如图2谱图中有两个Ca的峰，其中一个为K层释放的X射线，另外一个为L层释放的X射线，定量表中显示K-series即表示用K层释放的X射线能量计算元素含量。此指标为软件自动功能，理解便可。

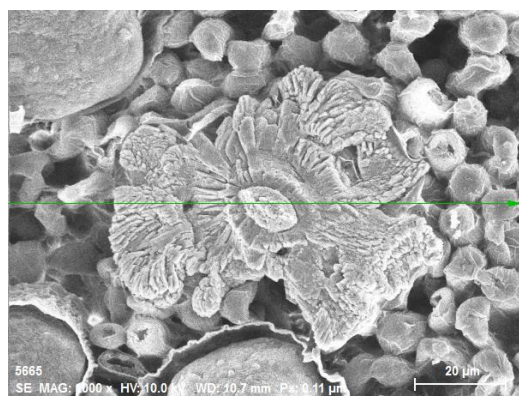
(4) unn.C [wt.%] 表示实测的元素质量百分含量，由于样品元素种类、质地等原因，该检测值总和往往不是1，因此此项只做参考。

(5) norm.C [wt.%] 表示归一化元素质量百分含量。各种元素实测百分含量的总和往往不是1，因此在比较过程中出现很多问题，因此软件根据设定方法，将各元素总量归为1，**此指标为大家需要用的质量百分含量结果。**

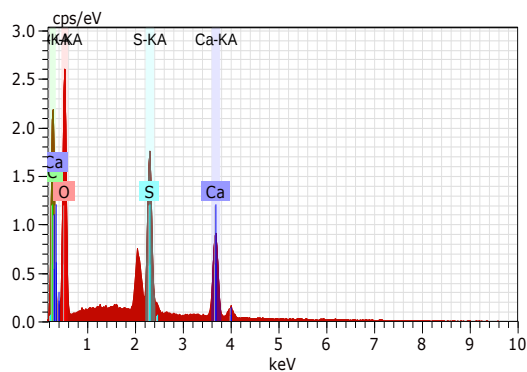
(6) Atom.C [at.%] 表示归一化原子百分含量。需要计算原子比的时候用此列数据。

(7) Error [wt.%] 表示质量百分含量误差，当某元素含量非常少，接近或低于仪器检出限时，是否存在该元素很难确定，一般认为误差值来辅助判断。当误差值大于归一化元素百分含量时，认为该元素可能不存在。

2.2 X射线能谱仪线扫描模式



5665日期: 6/27/2018 4:49:26 PM
 图像尺寸: 1024 x 768放大倍率: 1000X
 高压: 10.0kV



Scan 日期: 6/27/2018 4:54:08 PM
 高压: 10.0kV 脉冲: 1.48kcps

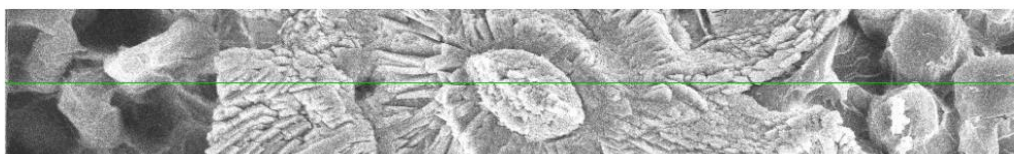
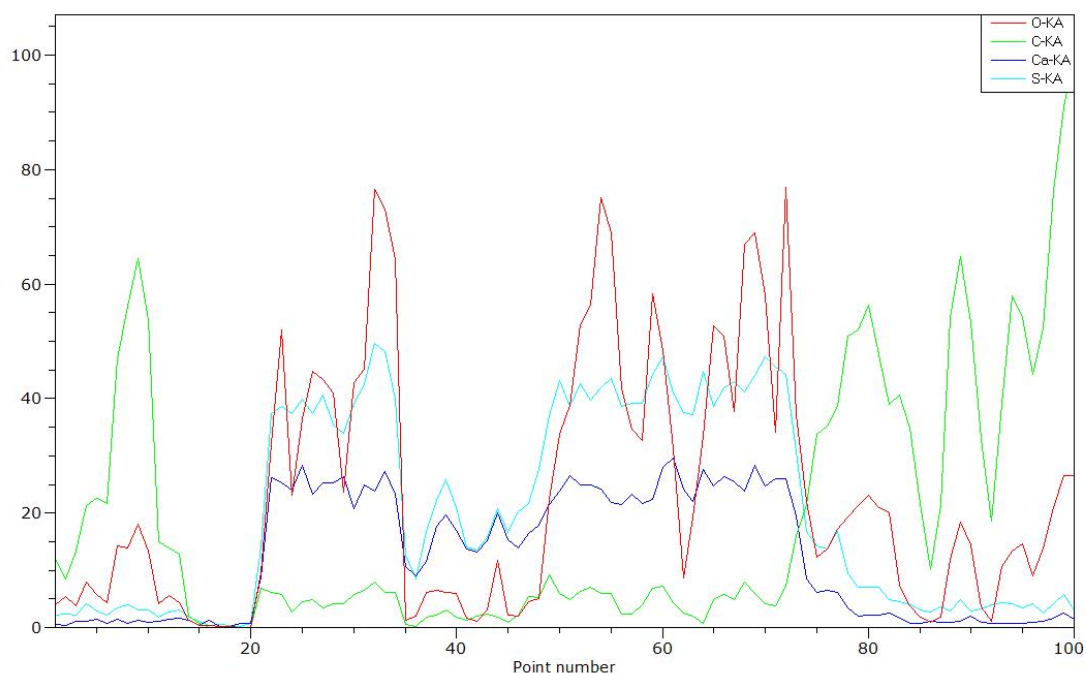
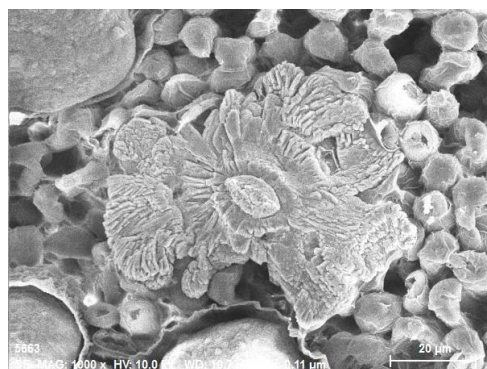


图3 X射线能谱仪线扫描报告

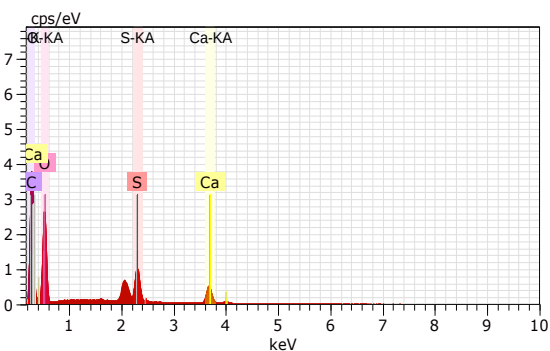
X射线能谱仪线扫描是指电子束沿样品表面选定的直线轨迹进行扫描,采集每个位点元素的特征X射线,确定每一种元素在该条直线上的浓度变化。曲线高的地方该元素含量高。线扫描分析比较直接,能够根据工作需要选取任意一条直线,通过谱图中某元素的高低,对应下方样品形貌图,确定某元素在样品上的富集区域。此种扫描方式不能定量。

线扫描报告由三部分组成,样品形貌照片,元素谱图及线扫描结果图组成(图3)。

2.4 X射线面扫描



5663日期: 6/27/2018 4:43:05 PM 图像尺寸:
1024 x 768 放大倍率: 1000X 高压: 10.0kV



Map 日期: 6/27/2018 4:43:11 PM 高压: 10.0kV
脉冲: 1.45kcp/s



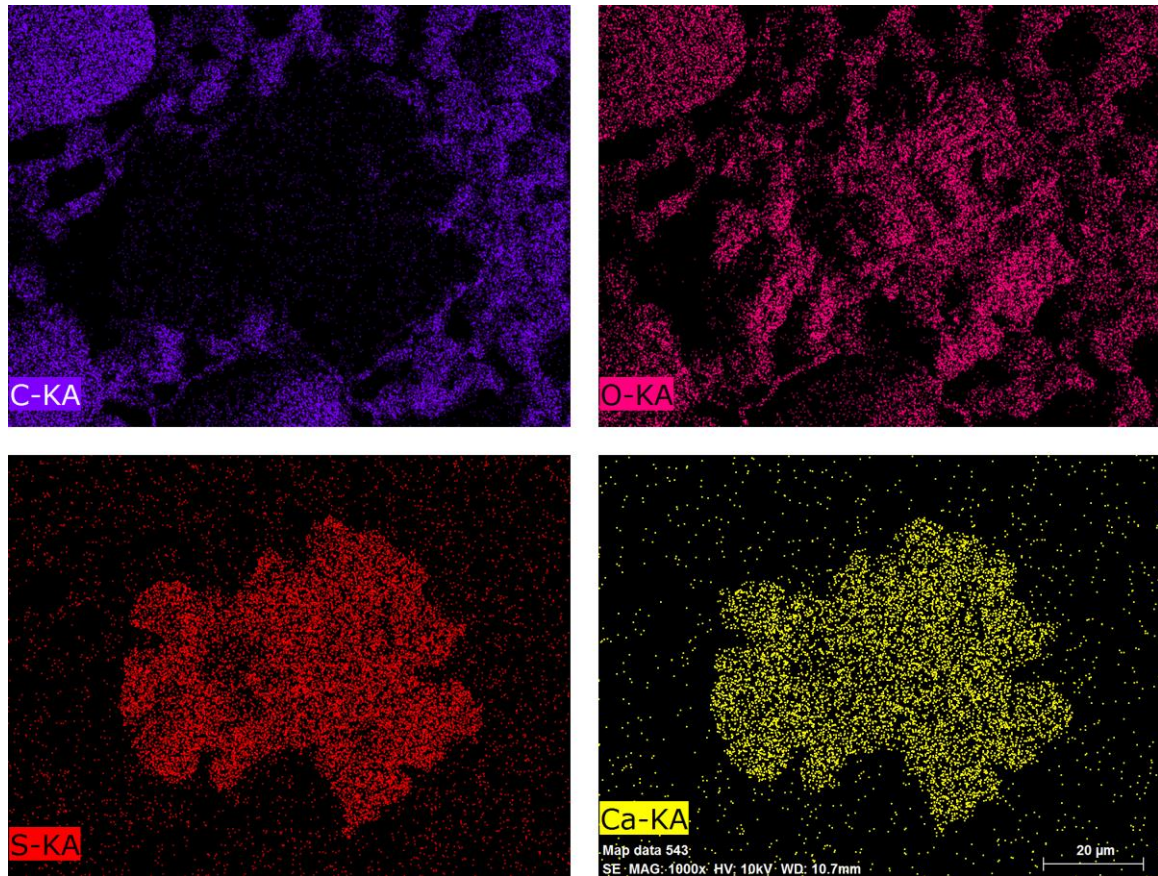


图 2 X 射线能谱仪面扫描报告

入射电子束在样品表面某一区域作光栅扫描，能谱仪固定接收某一元素的特征 X 射线信息，每采集一个特定 X 射线光子，在荧屏上的对应位置打一个亮点，亮点集中的部位，就是该元素浓度高的部位。如果样品由多种元素组成，可以得到每个元素的面分布图。

面分布报告由四部分组成：样品表面形貌照片；元素谱图；各种元素面扫描综合图；每一种元素面扫描图（图 4）。