

# 牛津仪器EDS分析技巧方法总结

- 如何获得准确的定量结果？
- 如何获得准确的面分布及线扫描结果？
- 能谱可以测”相”么？
- 怎么测量薄膜厚度？
- 样品太大怎么办？
- 样品漂移怎么办？

# 如何获得准确的定量结果？

## GB/T 25189-2010 微束分析 扫描电镜能谱仪定量分析参数的测定方法

- 定量分析
- 不包含轻元素， $Z > 10$
- 样品无水分、致密、平坦、导电性良好
- 无重叠峰和干扰峰

质量分数	允许相对误差	
	合金	矿物
wt% > 20%	2%	5%
$3\% \leq \text{wt}\% \leq 20\%$	5%	10%
$1\% \leq \text{wt}\% \leq 3\%$	15%	20%
$0.5\% \leq \text{wt}\% \leq 1\%$	20%	30%
$0.1\% \leq \text{wt}\% \leq 0.5\%$	30%	50%

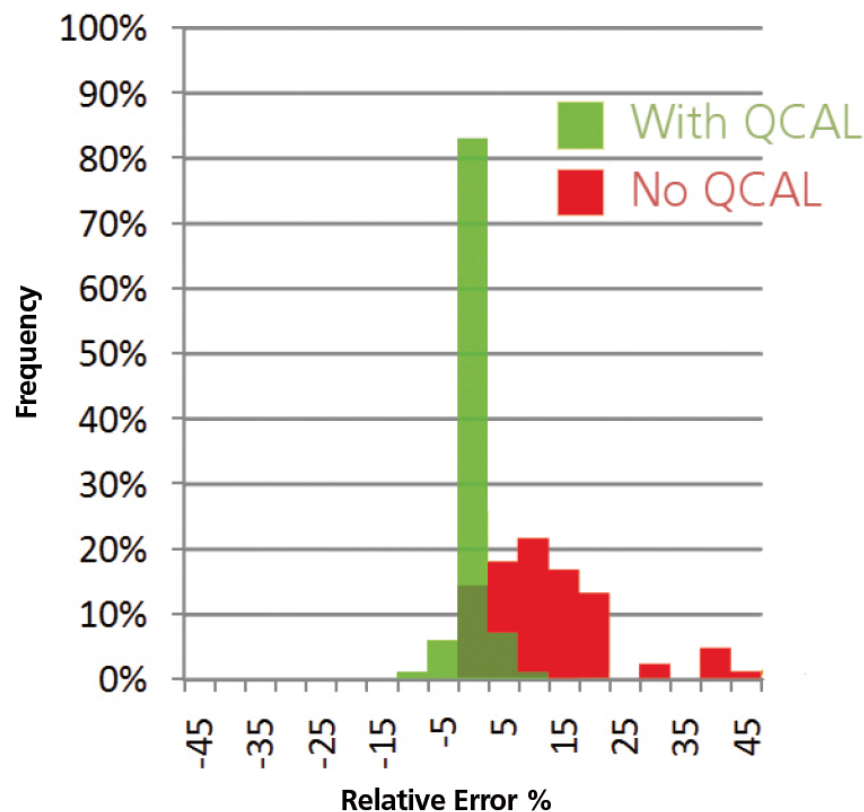
## Tru-Q引擎：确保准确的实时元素标示和定量分析

- **FLS**
  - 强大的谱图处理能力
  - 背底扣除与谱峰剥离
- **QCAL**
  - 实测了探头和硬件对谱峰的细微影响
  - 峰形、峰宽、收集效率、低能X-Ray吸收
- **XPP**
  - 同时兼顾轻重元素，被证明优于ZAF 和 Phi-Rho-Z的基体校正
- **PPC**
  - 高计数率下自动和峰修正
  - 在200,000cps计数率下实现准确定量

## QCAL

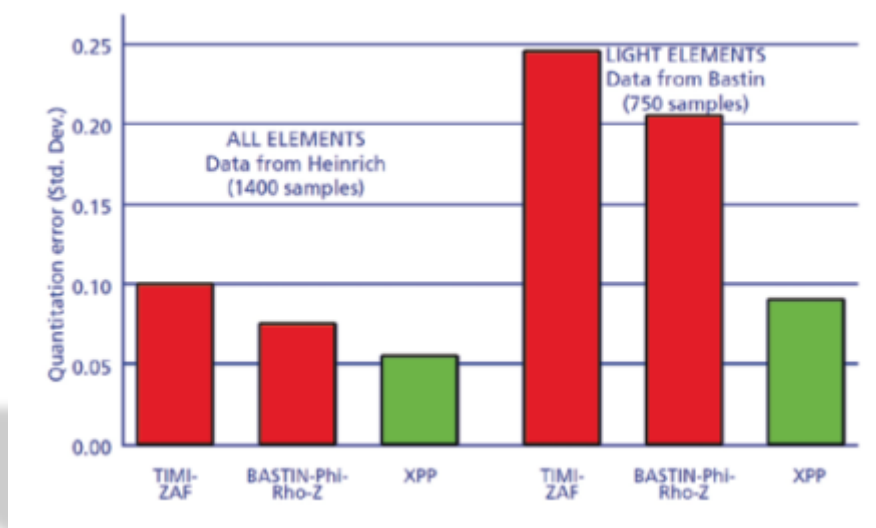
- 重复试验，分析B-Bi的标准样品，使用和不使用QCAL功能
- 使用了QCAL的非归一化结果，对于1wt%含量的样品，误差小于5%
- 结果明显优于Newbury非归一化结果，甚至优于归一化结果

Un-normalised quant results (B - Bi, at 20 kV)



## XPP

- XPP校正结果要优于ZAF和Phi-Rho-Z法
- 对于轻元素的定量尤为准确



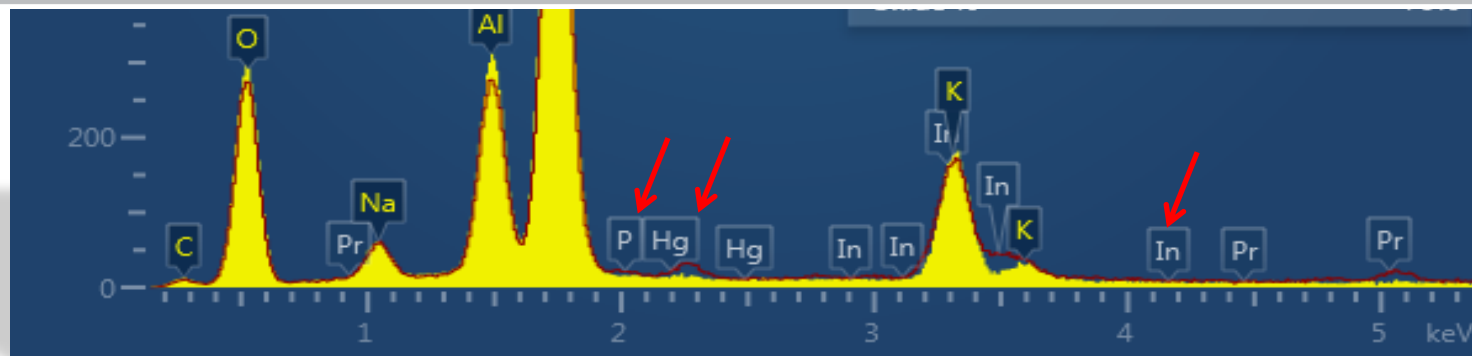
AZtec

Other

## PPC

- 导致某些元素的误标
- 和峰引起计数的损失。

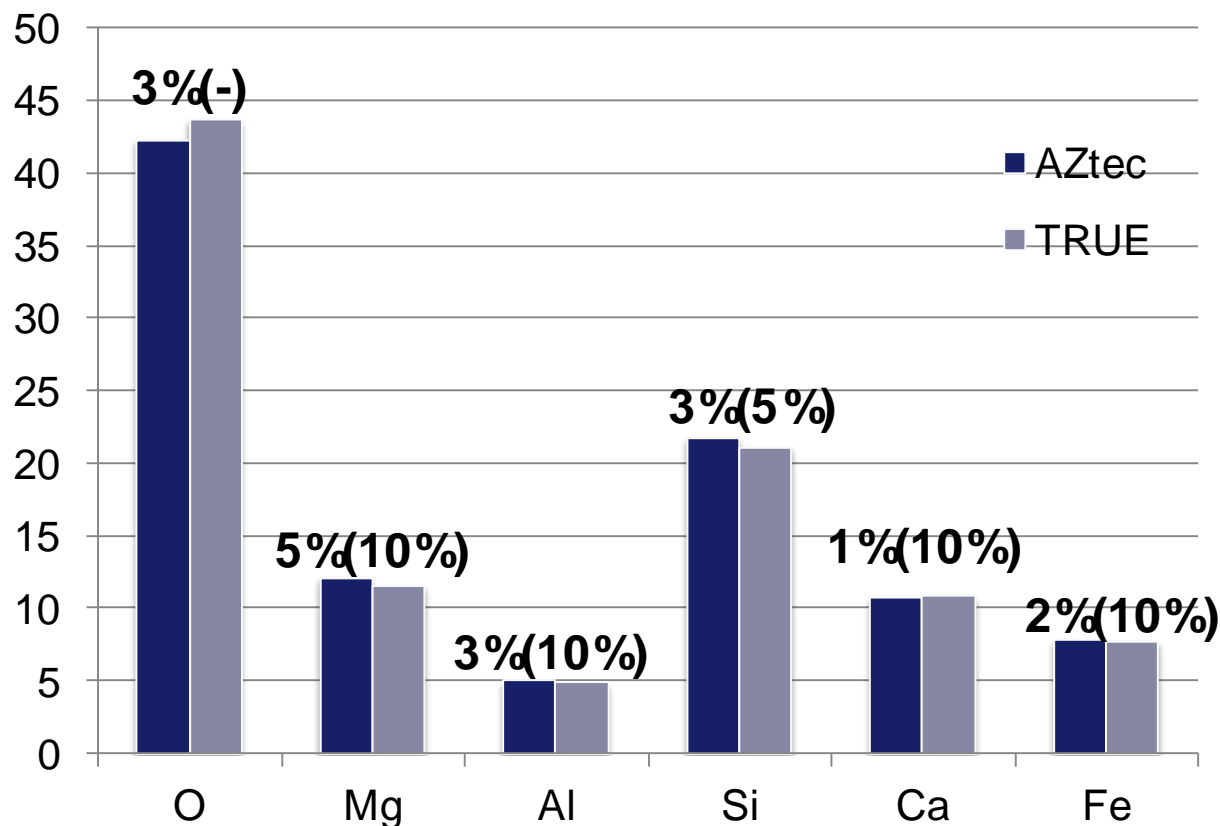
	O	Na	Al	Si	P	K	Ca	In	Pr	Hg	Total
1) Ortho 253 kcps	44.6	2.8	9.3	27.5	0.7	6.1	0.0	6.2	1.7	2.7	101.7
2) Ortho 253 kcps – correct ElementID	41.3	2.6	8.9	27.2		7.5	0.0				87.4
3) Ortho 253 kcps – correct ElementID – normalised	47.2	2.9	10.1	31.1		8.6	0.0				100.0
4) Ortho 253 kcps – Pile Up Corrected	46.6	2.6	10.0	30.5		9.6	0.2				99.4





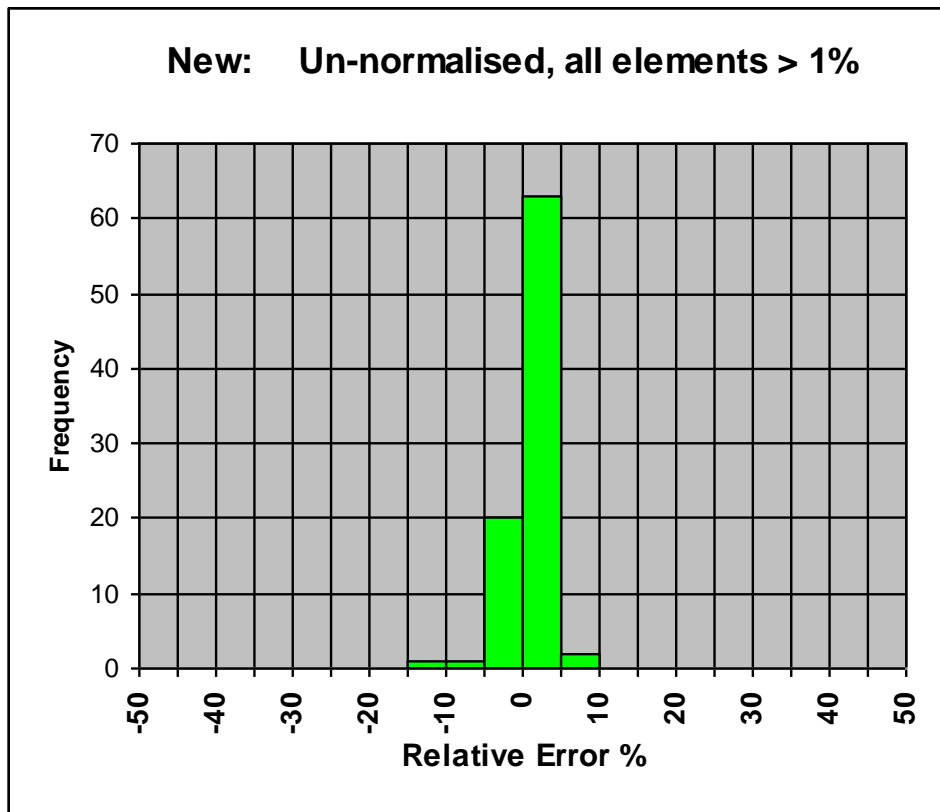
## AZtecEDS与真实值结果比较（归一化%）

	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
<b>Aztec</b>	<b>42.34</b>	<b>12.14</b>	<b>5.04</b>	<b>21.79</b>	<b>10.83</b>	<b>7.87</b>
<b>TRUE</b>	<b>43.69</b>	<b>11.6</b>	<b>4.91</b>	<b>21.16</b>	<b>10.89</b>	<b>7.75</b>



## 20KV 无标样, 非归一化分析

***P.J.Statham, Microsc Microanal 15(Suppl 2), 2009, 528-529***



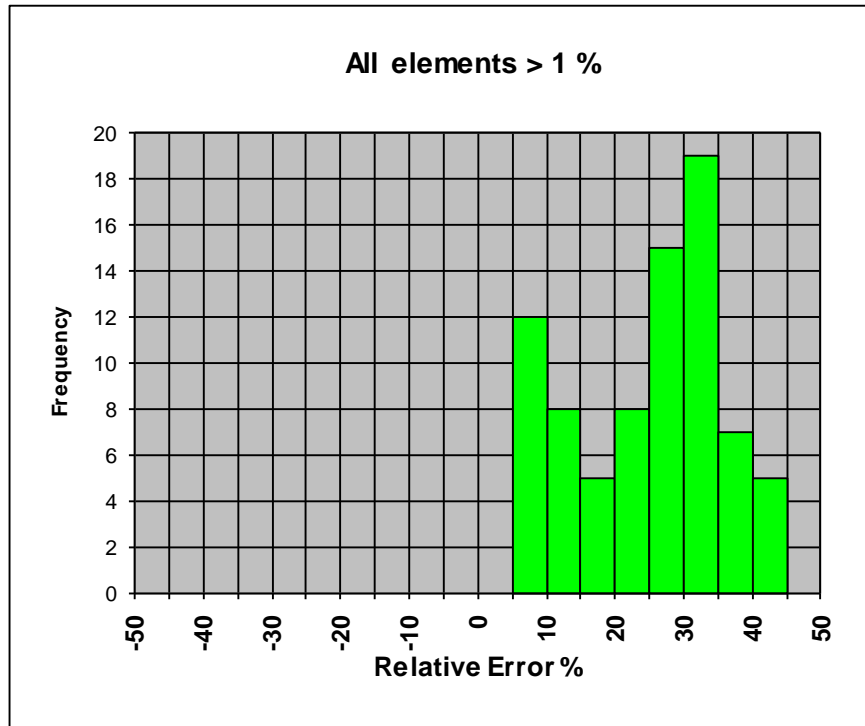
**Co标样定量最优化**

No normalisation used

95% results within  $\pm 5\%$

Accuracy comparable to full standards analysis at 20kV

## 使用20KV分析方法在5KV下分析



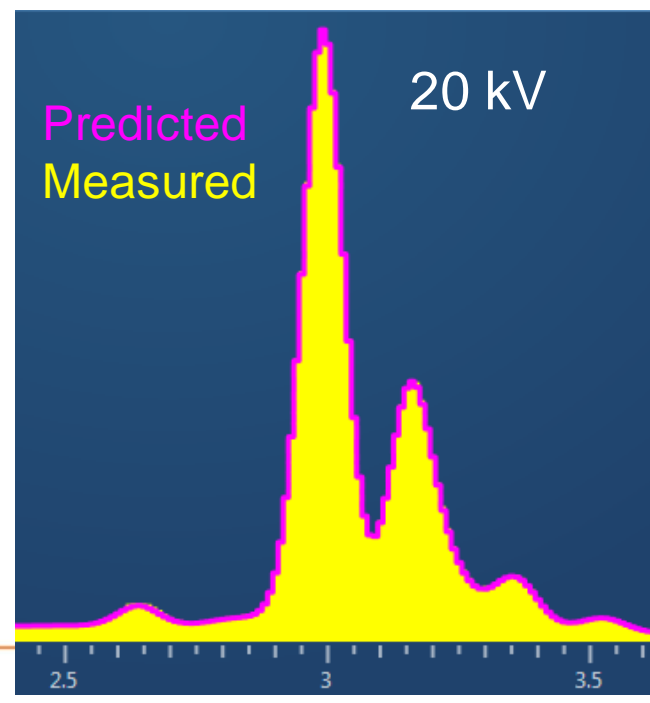
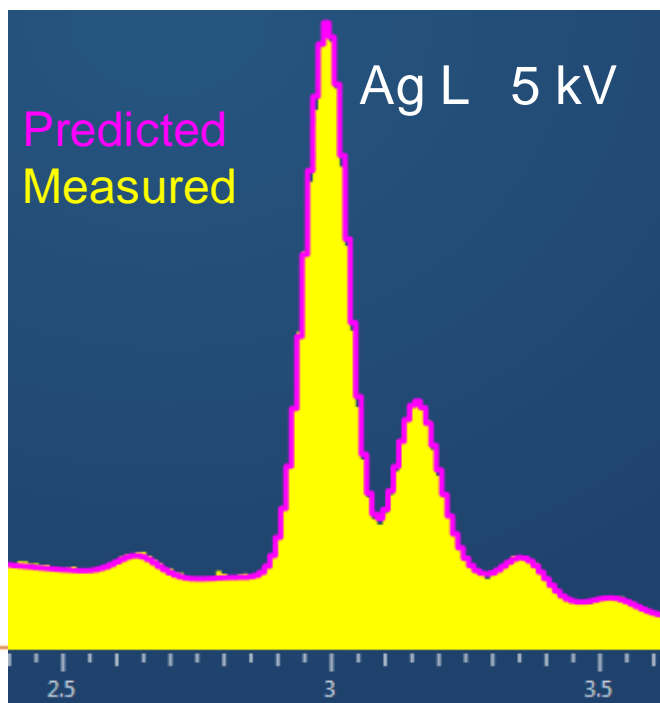
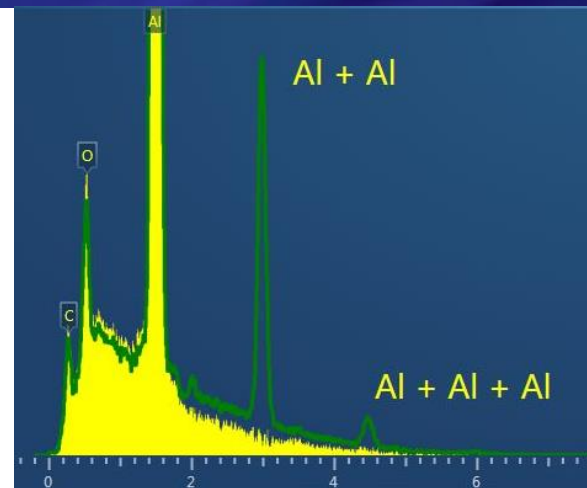
基于20KV的校准，在5kV 下进行定量分析

Si标样定量最优化

未使用归一化，结果偏差很大

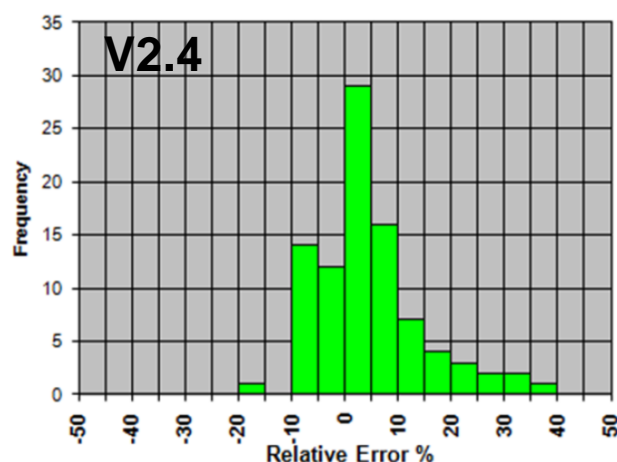
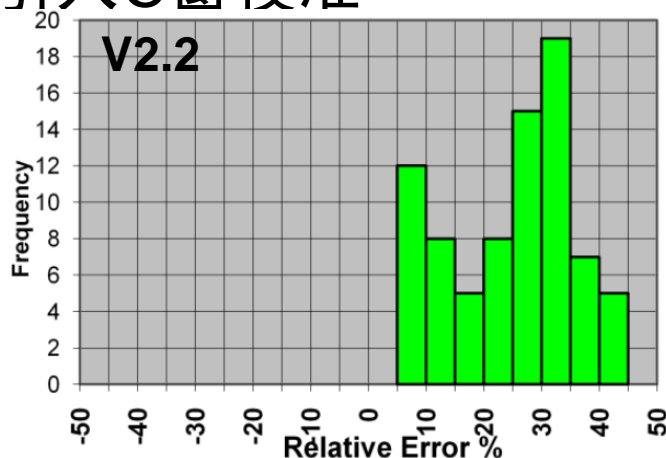
# 为什么低电压定量困难？

- 和峰
- 重叠峰
- 峰形不准确
- 镀层和氧化



## 优化了5kV时定量结果

- 优化质量吸收系数
- 引入Coster-Kronig 跃迁校准
- 内置5KV标样数据库
- 引入C窗校准



X-Max<sup>N</sup>150, Be-Bi标准样品(>1%), AZtec2.2(内置20KV数据库)与  
AZtec2.4(内置5KV数据库), 非归一化定量分析准确性比较

## 重叠峰元素低电压定量分析

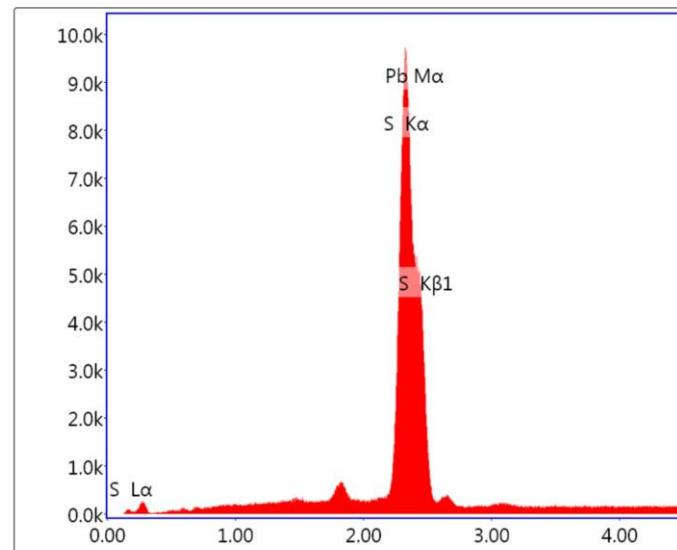
元素	线类型	wt%	wt% Sigma	原子百分比
S	K线系	11.77	0.27	46.30
Pb	M线系	88.23	0.27	53.70
总量		100.00		100.00

Element	线系	非归一化 wt. % [wt.%]	norm. C. [wt.%]	原子比 [at.%]	标准差 (1 Sigma) [wt.%]
Pb	M系	82.87	92.25	64.80	2.96
S	K系	6.97	7.75	35.20	0.28
总计		89.84	100.00	100.00	

	S	Pb
EPMA	13.06	86.35
<b>Aztec 5kV</b>	<b>11.8</b>	<b>88.2</b>
<b>Aztec 20kV</b>	<b>12.7</b>	<b>87.3</b>
*** 5kV	8.4	91.6
*** 20kV	7.8	92.2

## 重叠峰元素低电压定量分析

	S	Pb
EPMA	13.06	86.35
<b>Aztec 5kV</b>	<b>11.8</b>	<b>88.2</b>
<b>Aztec 20kV</b>	<b>12.7</b>	<b>87.3</b>
*** 5kV	15.1	84.9
*** 20kV	12.0	88.0



活时间 (秒) : 22.0 0 Cnts 0.000 keV 探测器: Octane Plus Det

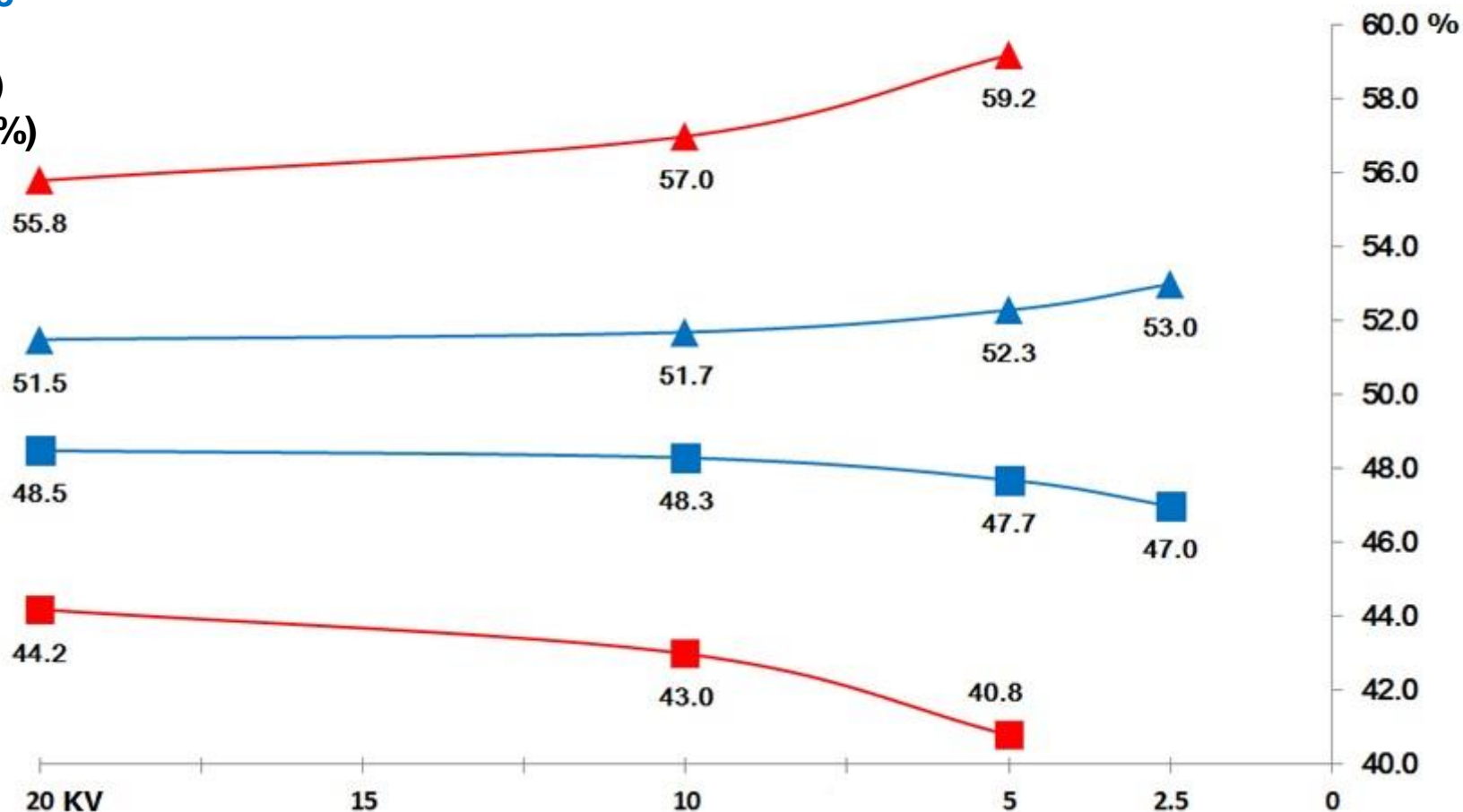
## 立方氮化硼标样(BN), 不同电压定量结果 AZtec Vs \*\*\*

Blue=AZtec

Red =\*\*\*

▲B(atom%)

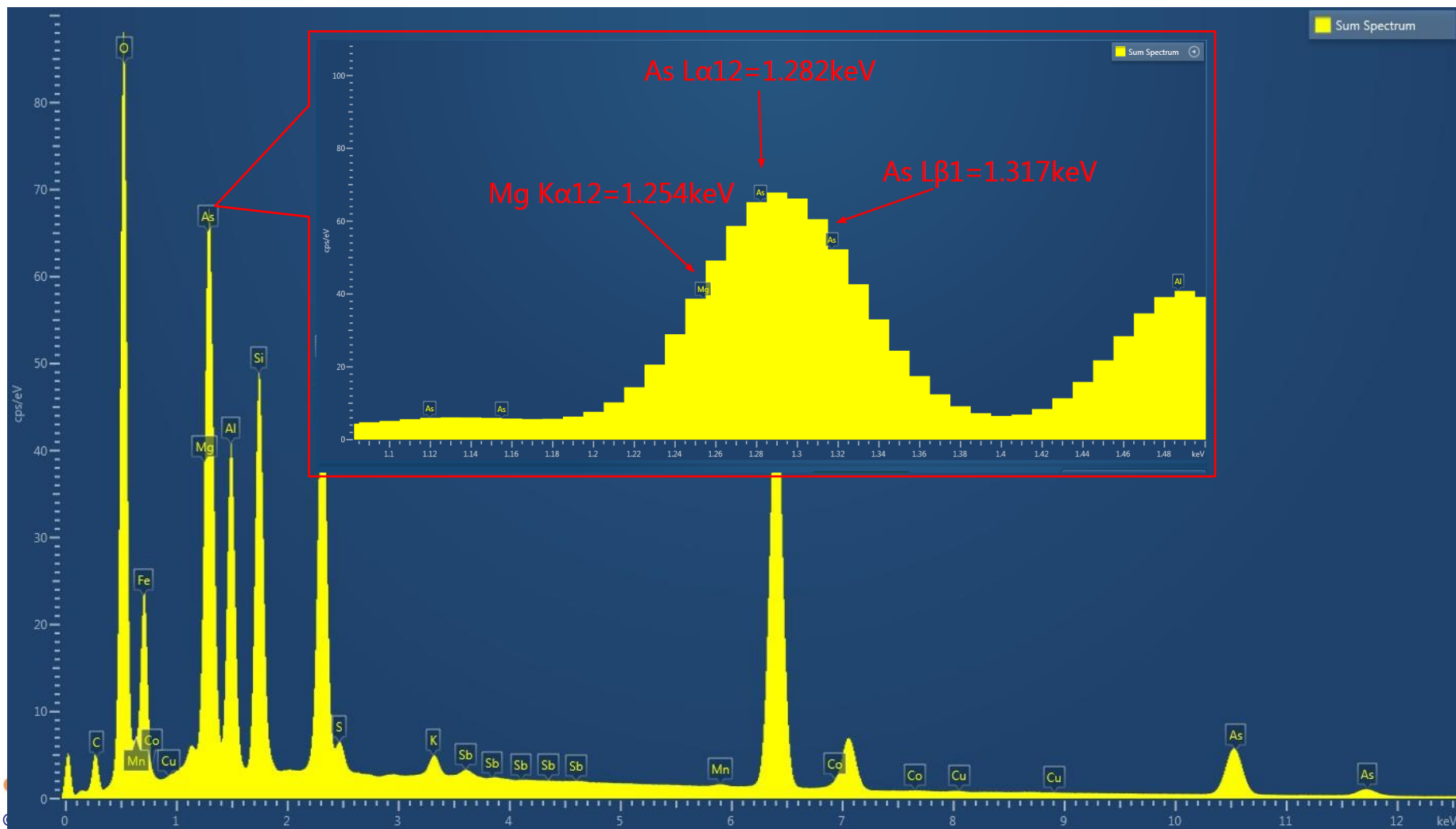
■=N(atom%)



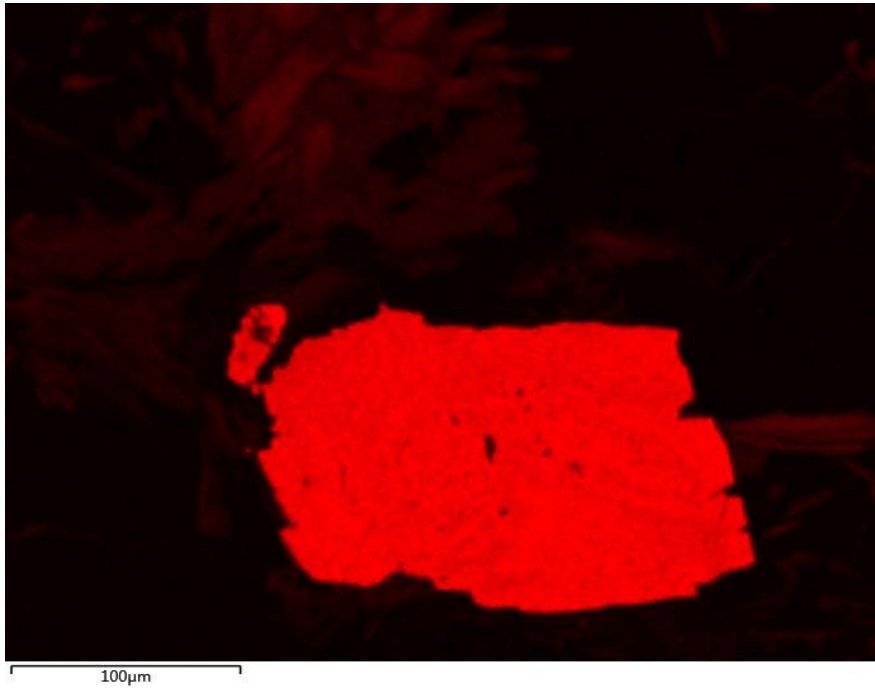


# 如何获得准确的面分布及线扫描结果？

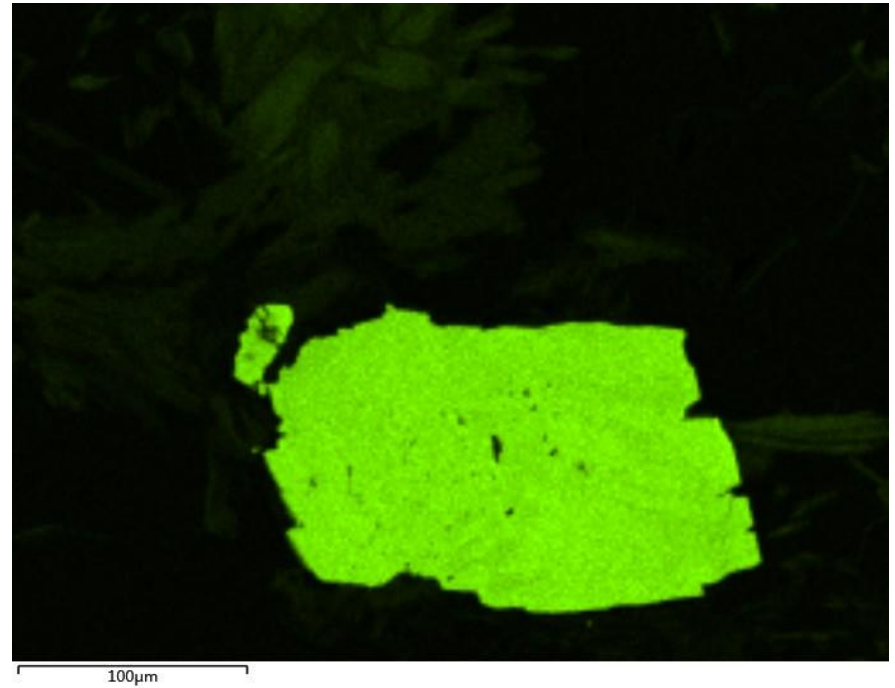
## 硫化矿样品-元素特征峰重叠及低含量元素



## SmartMap

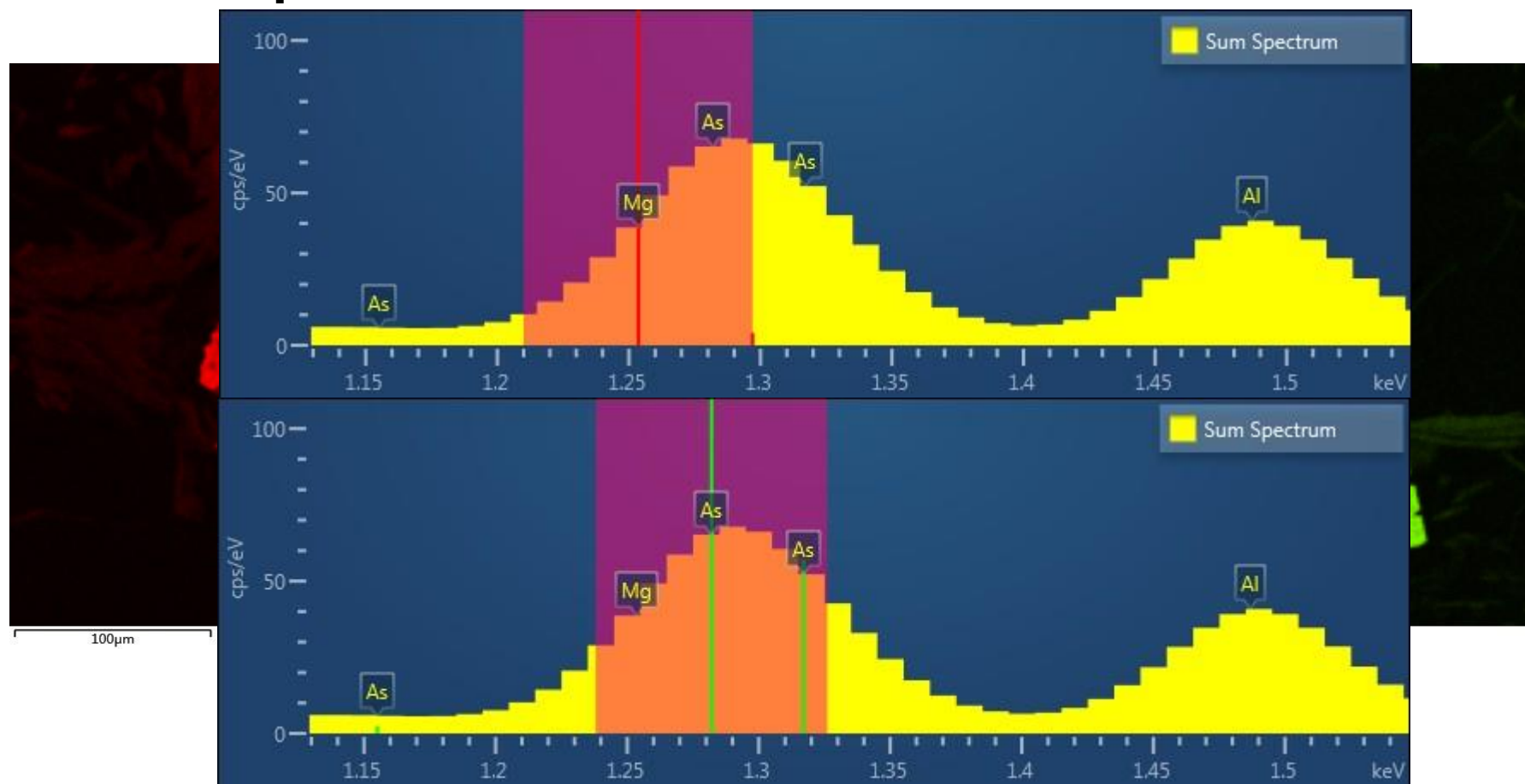


Mg

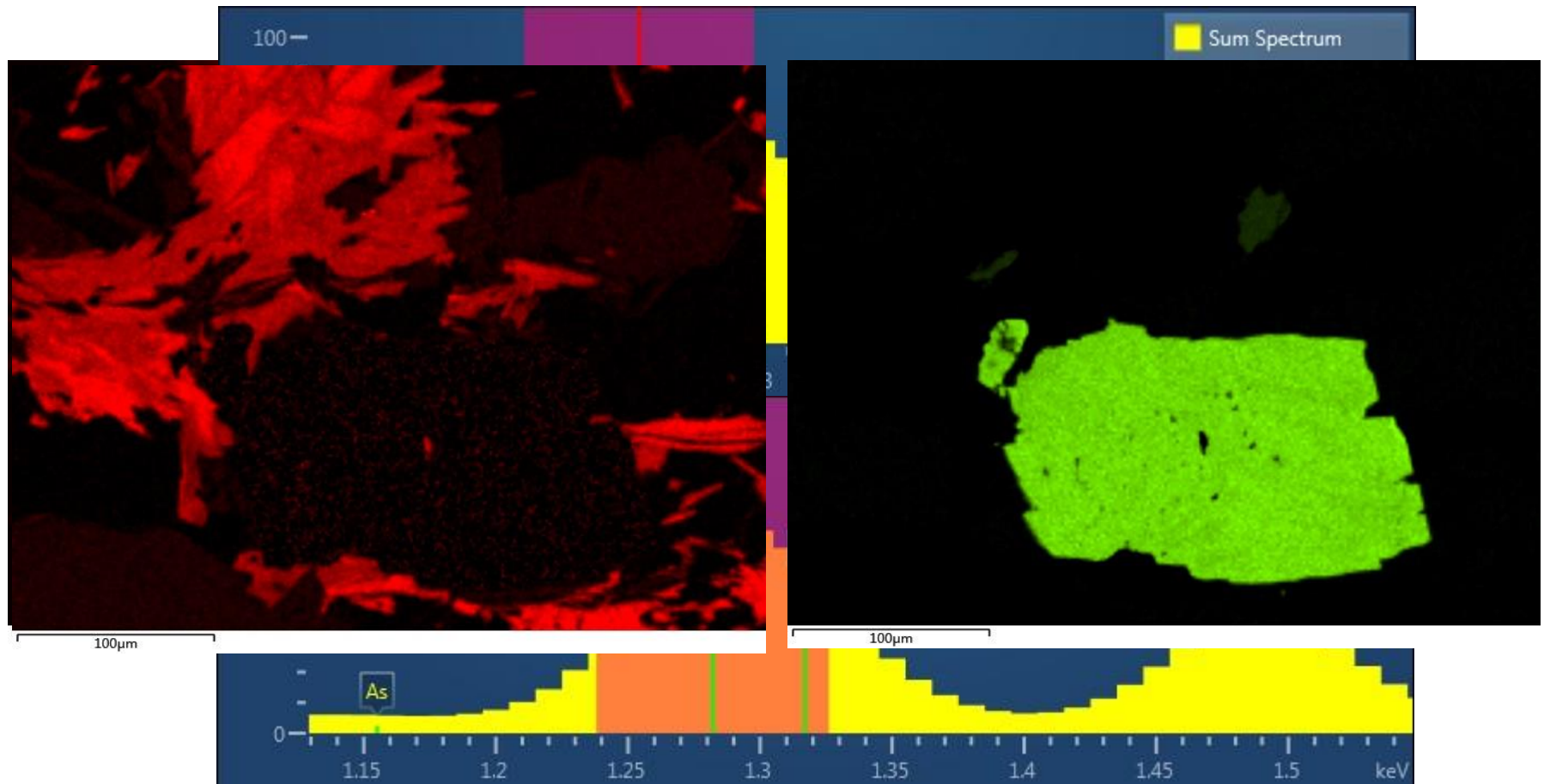


As

## SmartMap

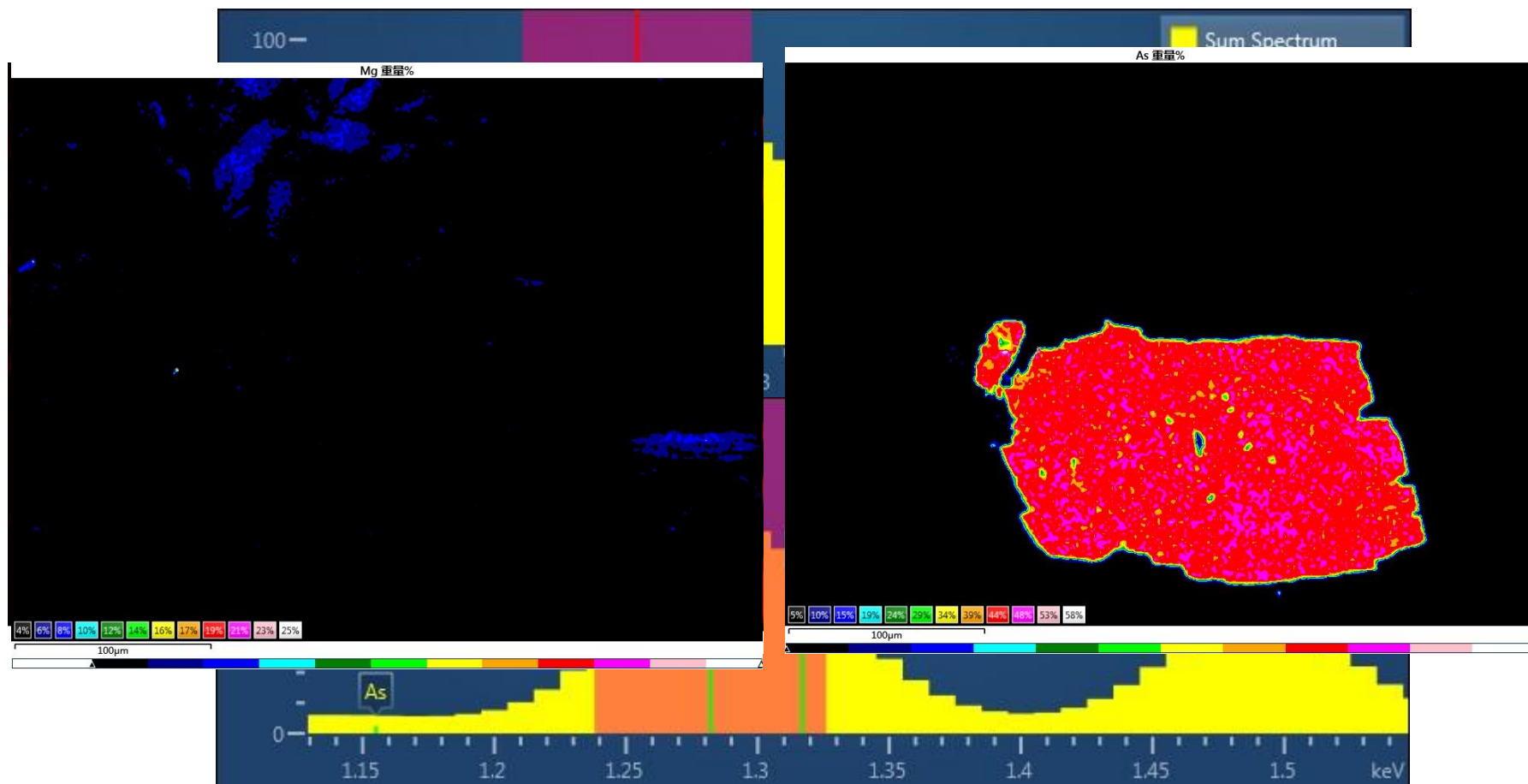


## TruMap

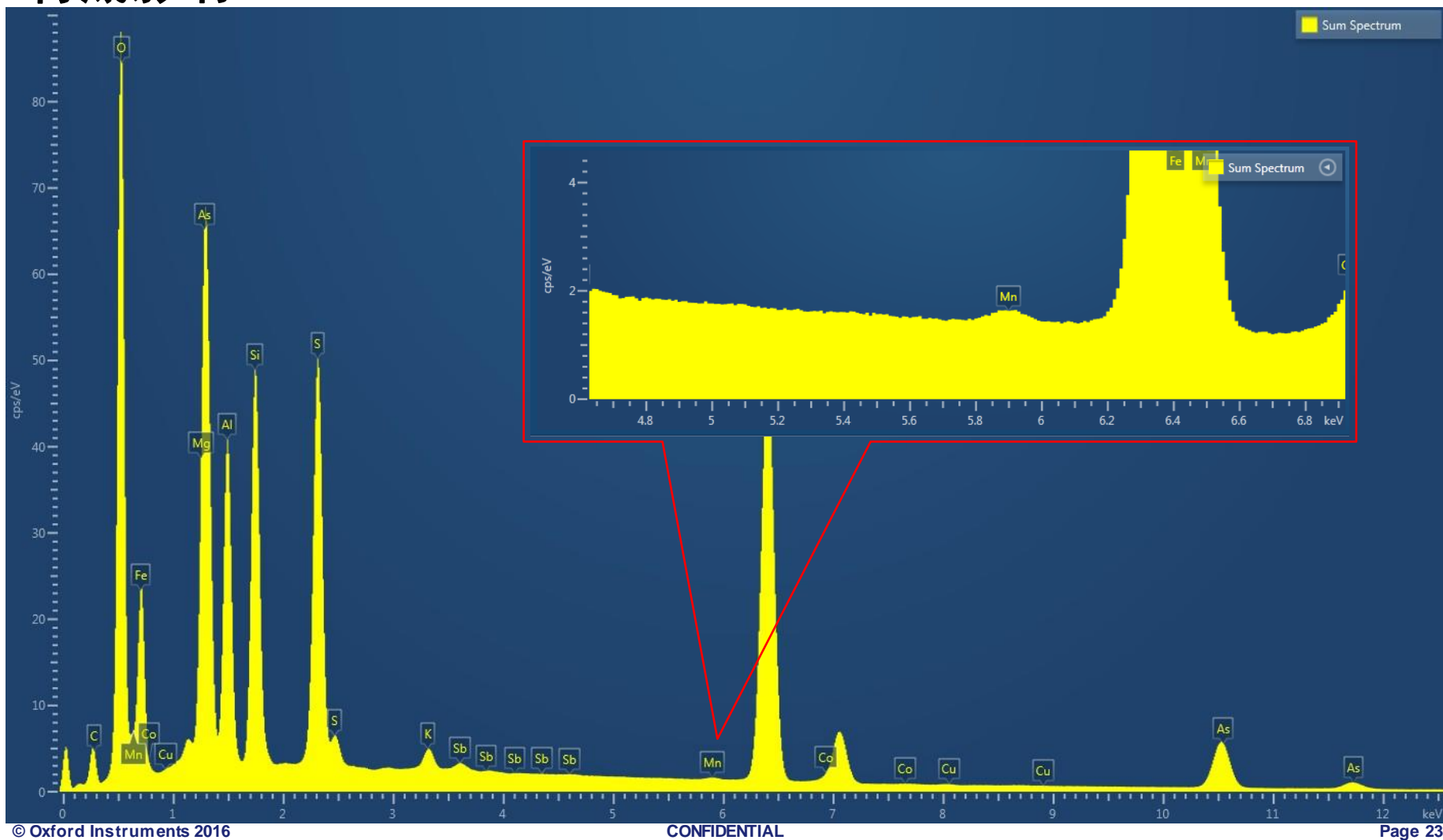




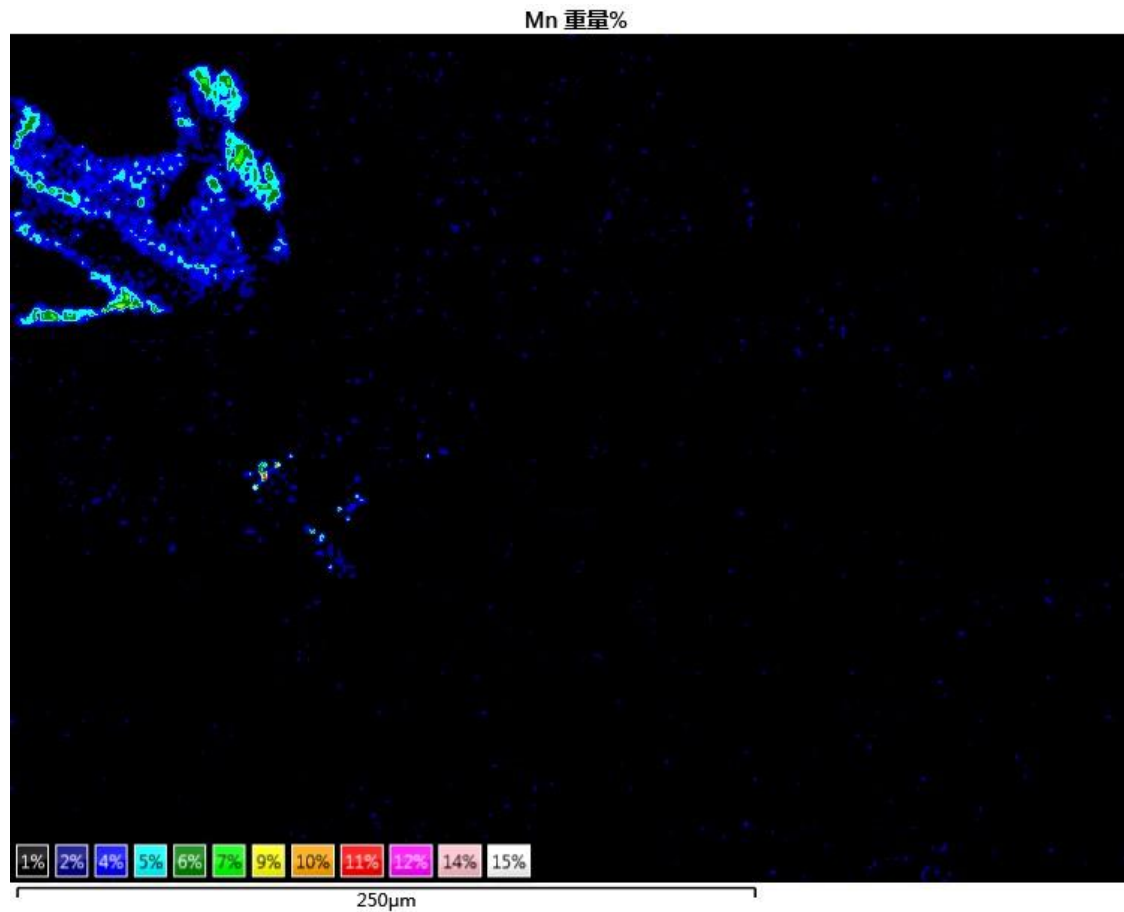
## QuantMap 离散彩色



## 背底影响

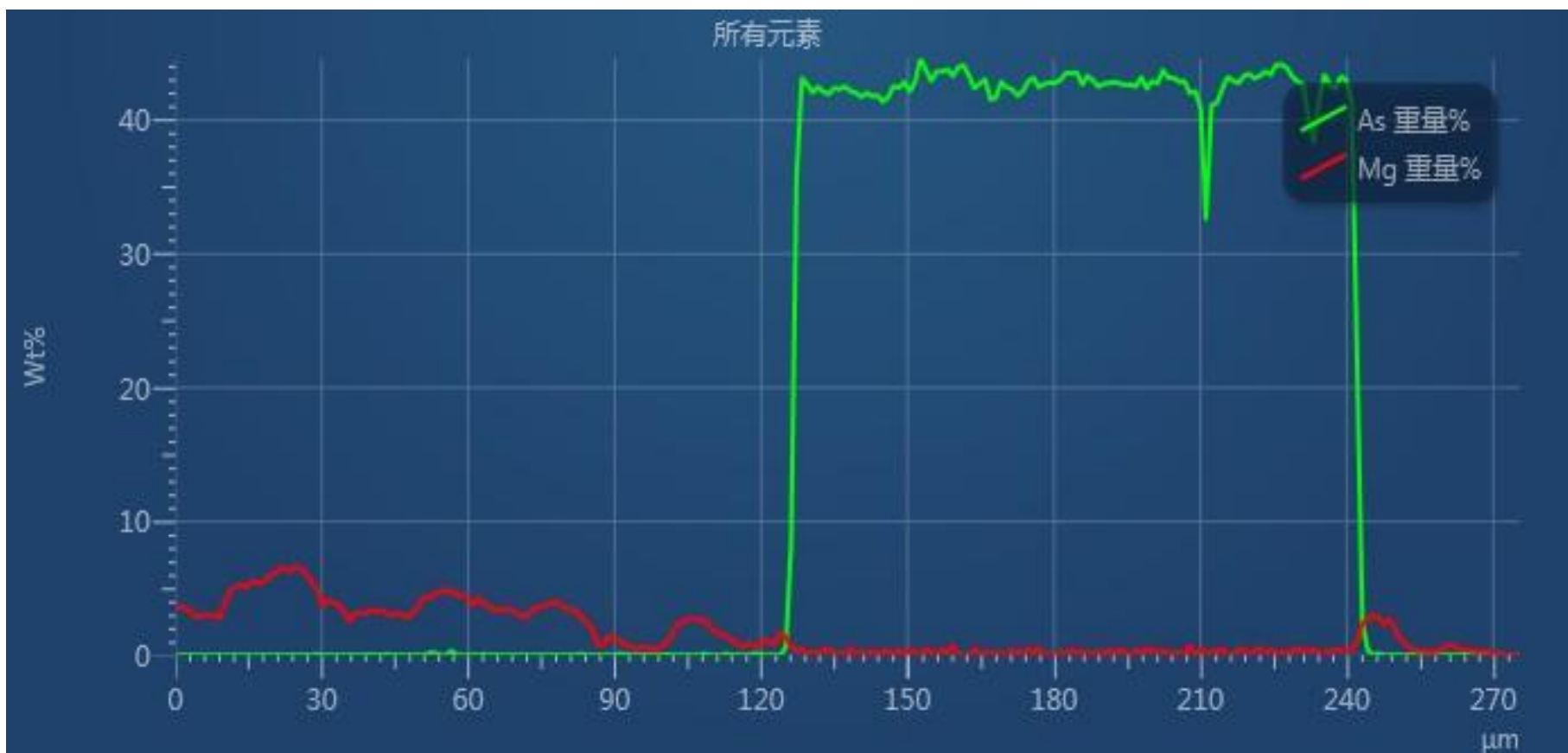


## QnaMap

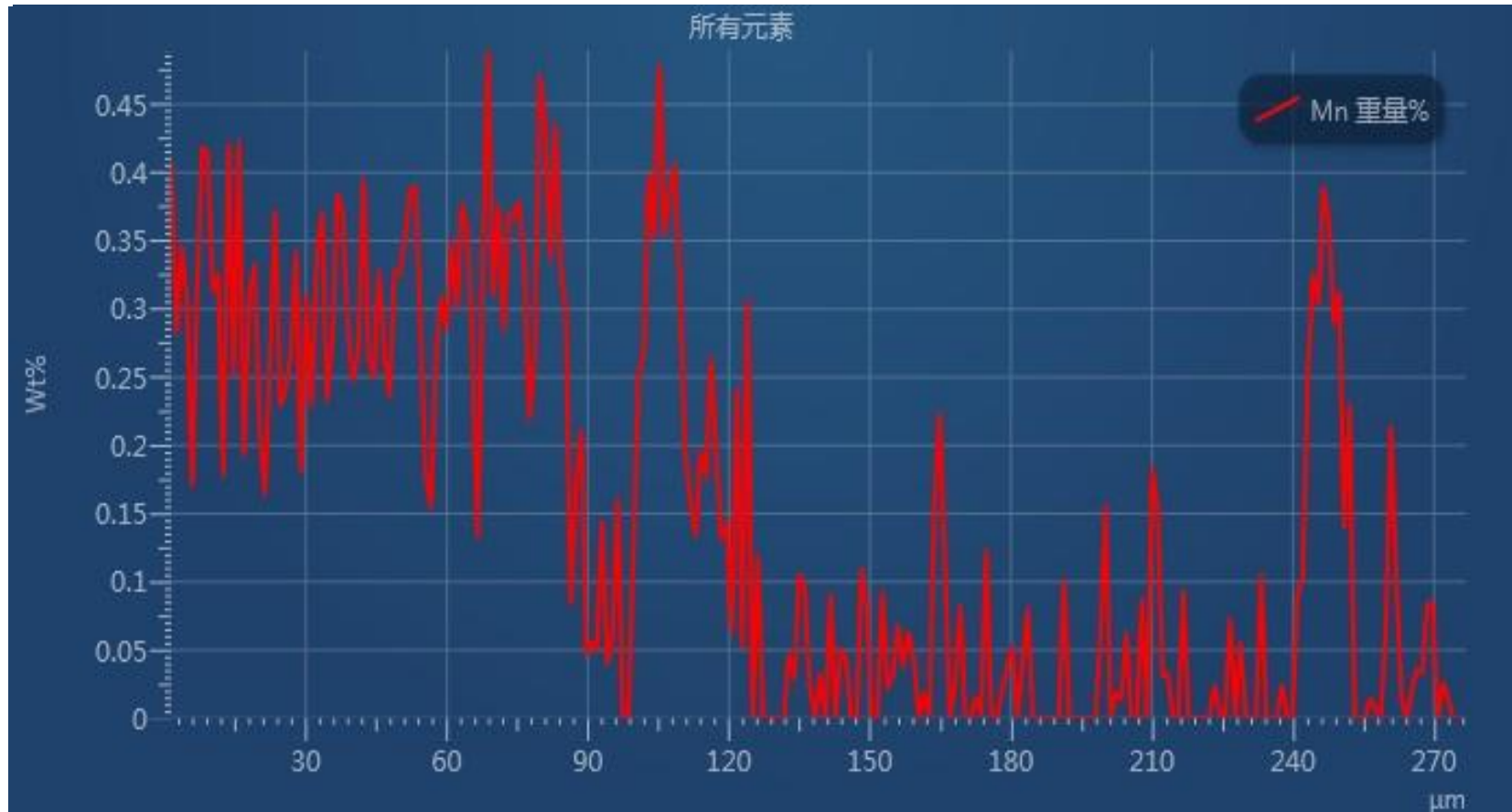




## LineScan



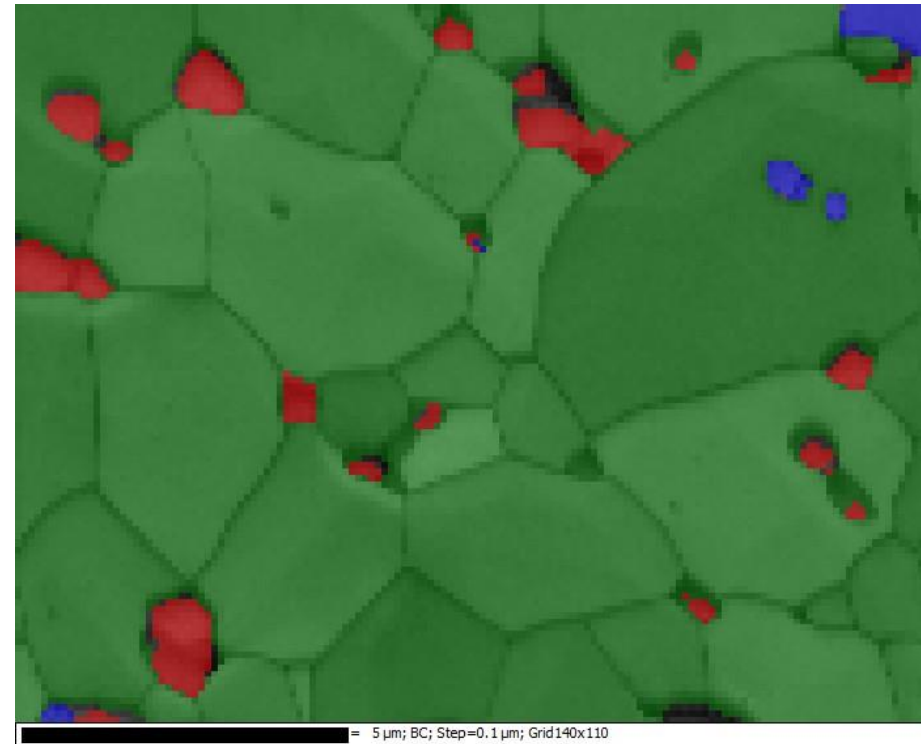
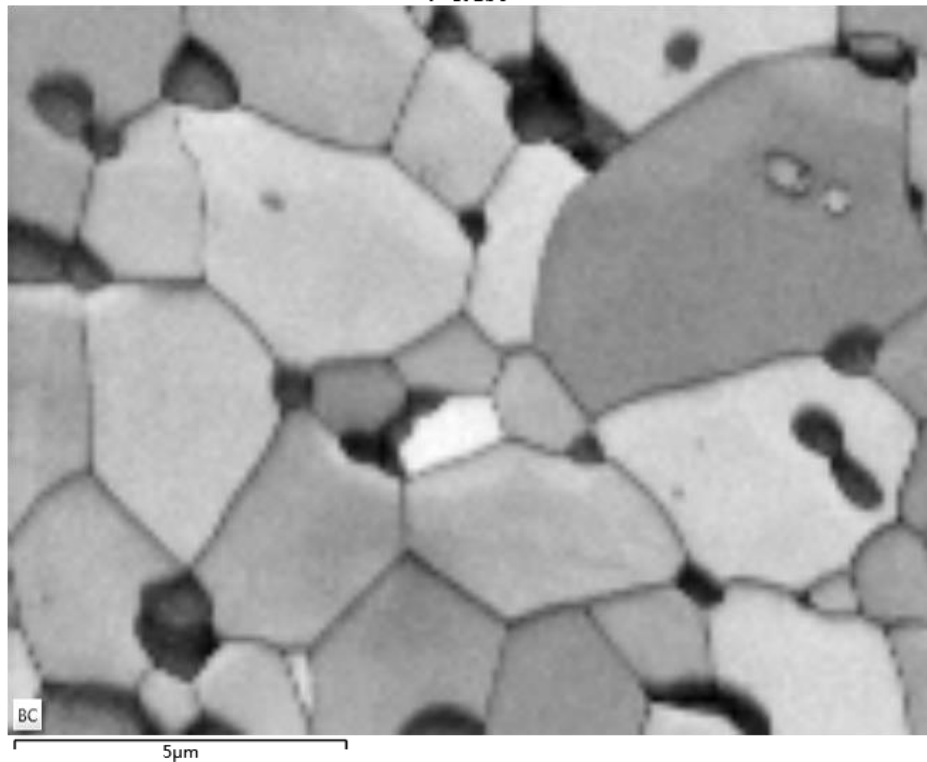
## Line Scan



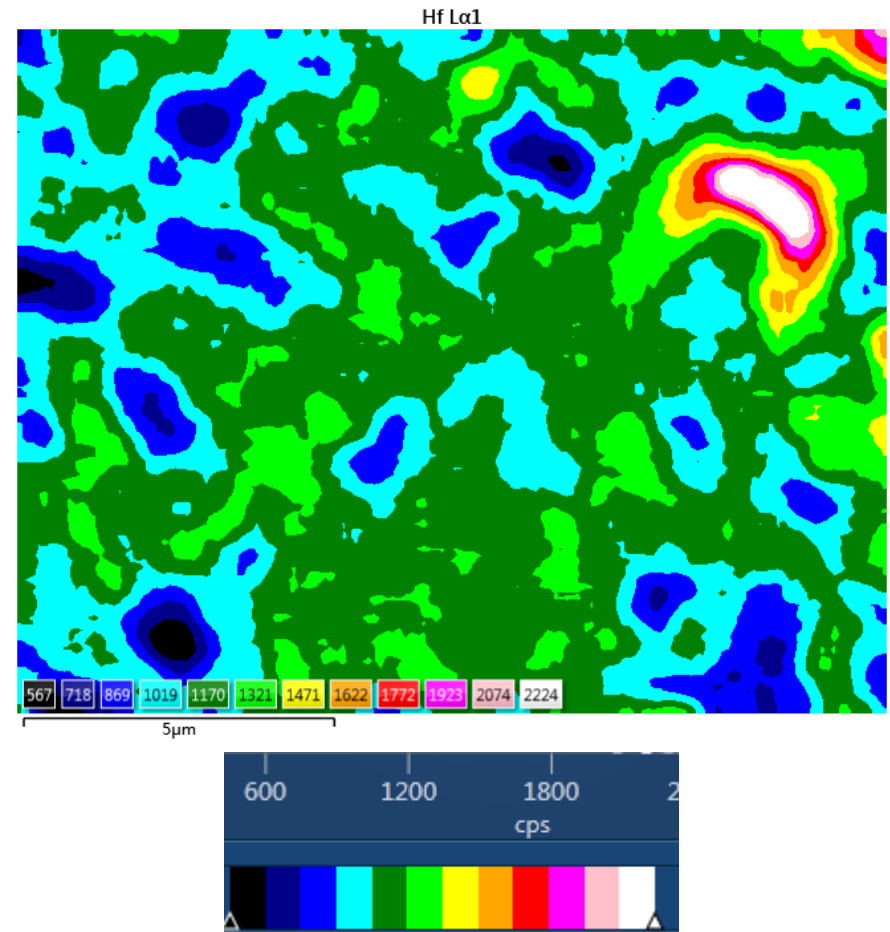
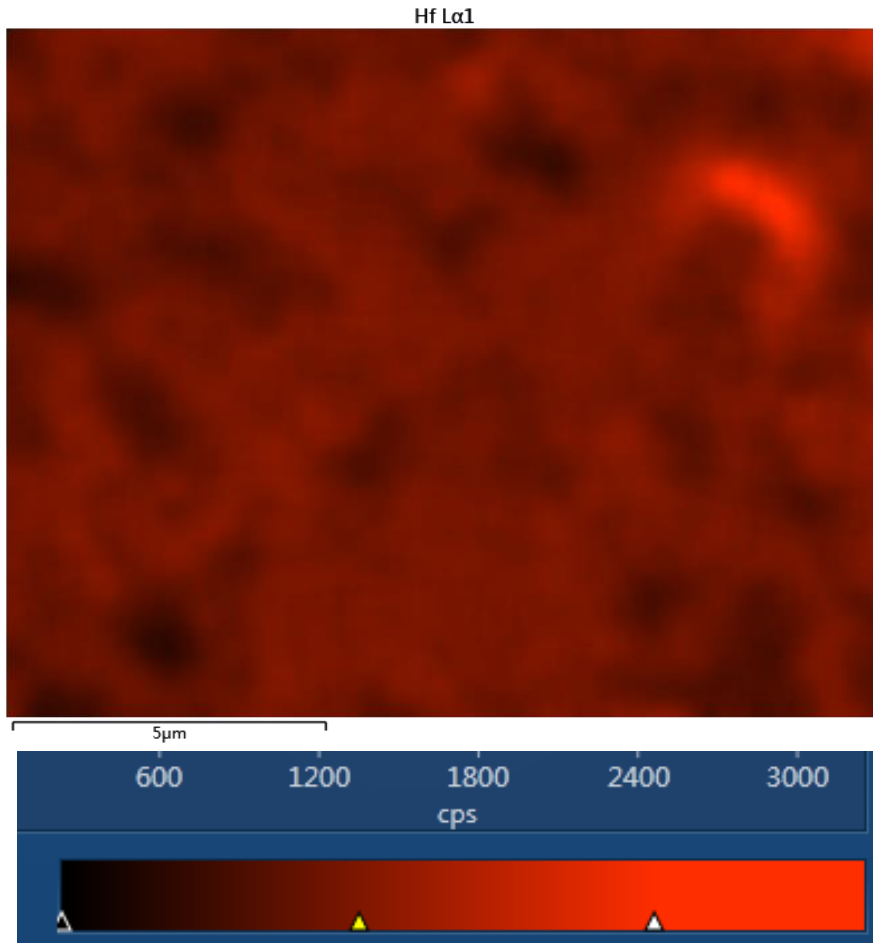
**AZtec中的离散彩色可以清楚区分面分布中的低含量(计数)差别, 可用于SmartMap/TruMap/QuantMap**

**示例为ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC陶瓷, ZrB<sub>2</sub>(绿色)及ZrC(蓝色)中有Hf固溶, 而且ZrC固溶量较大, ZrB<sub>2</sub>中固溶量较小, 且ZrB<sub>2</sub>晶粒内Hf的固溶不均匀**

带对比度 2

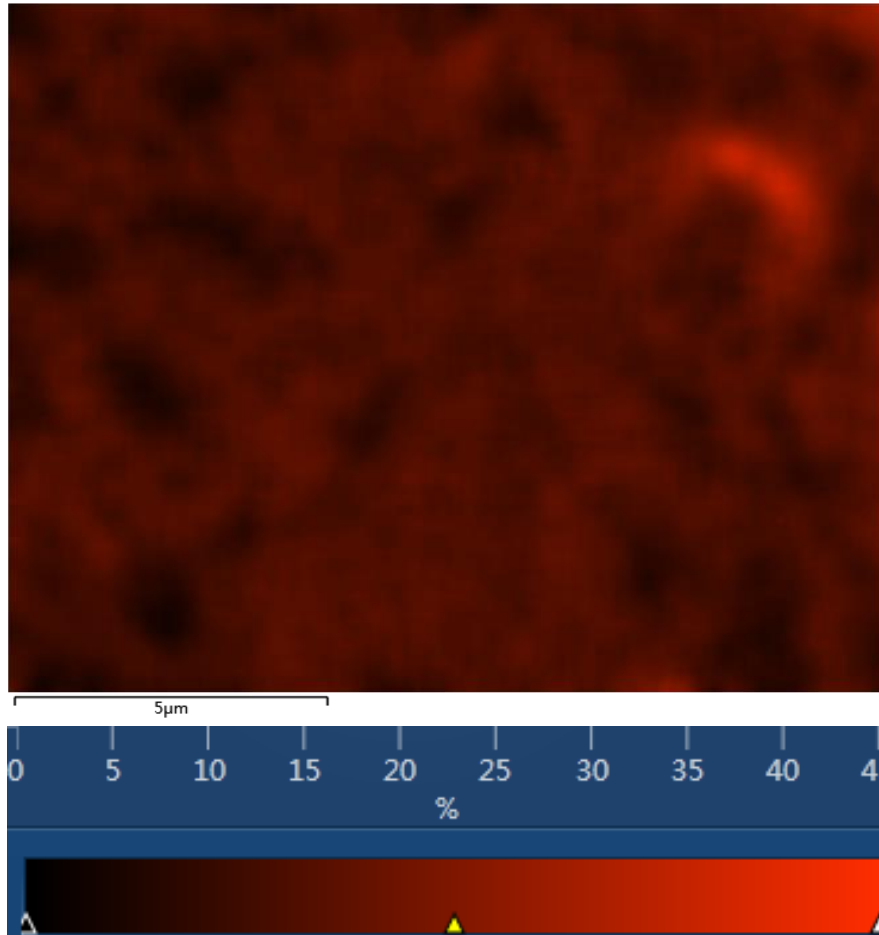


## Mapping的单色结果与离散彩色结果比较

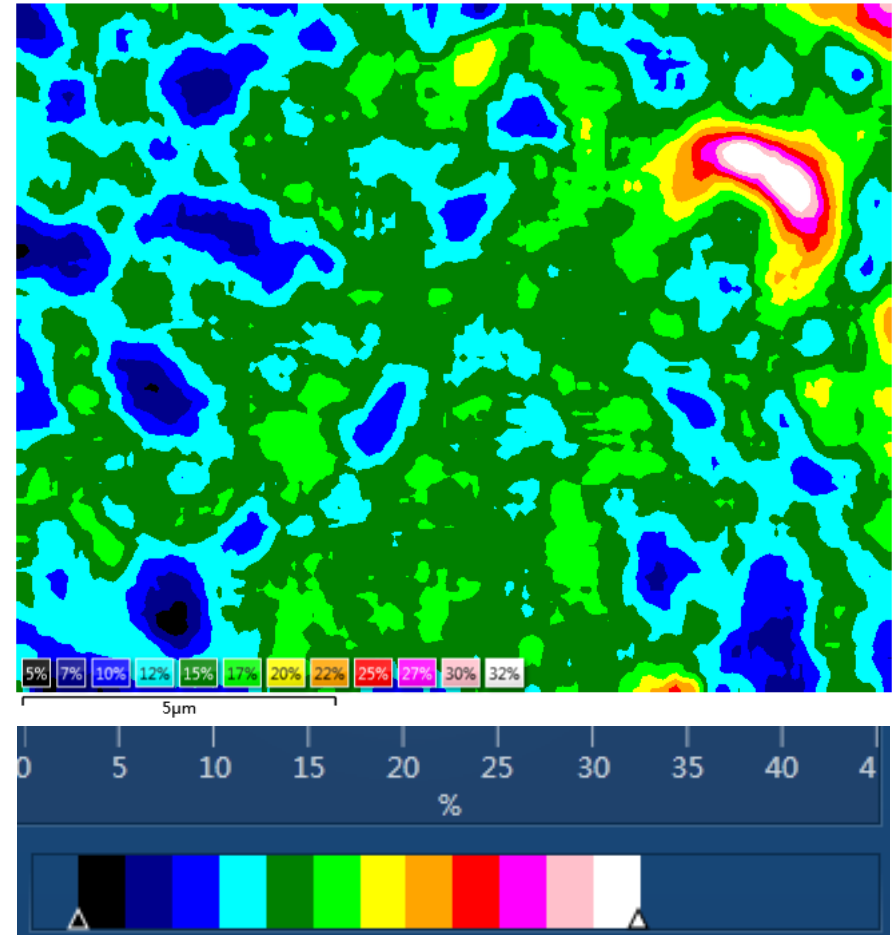


## Mapping的单色结果与离散彩色结果比较

Hf 重量%

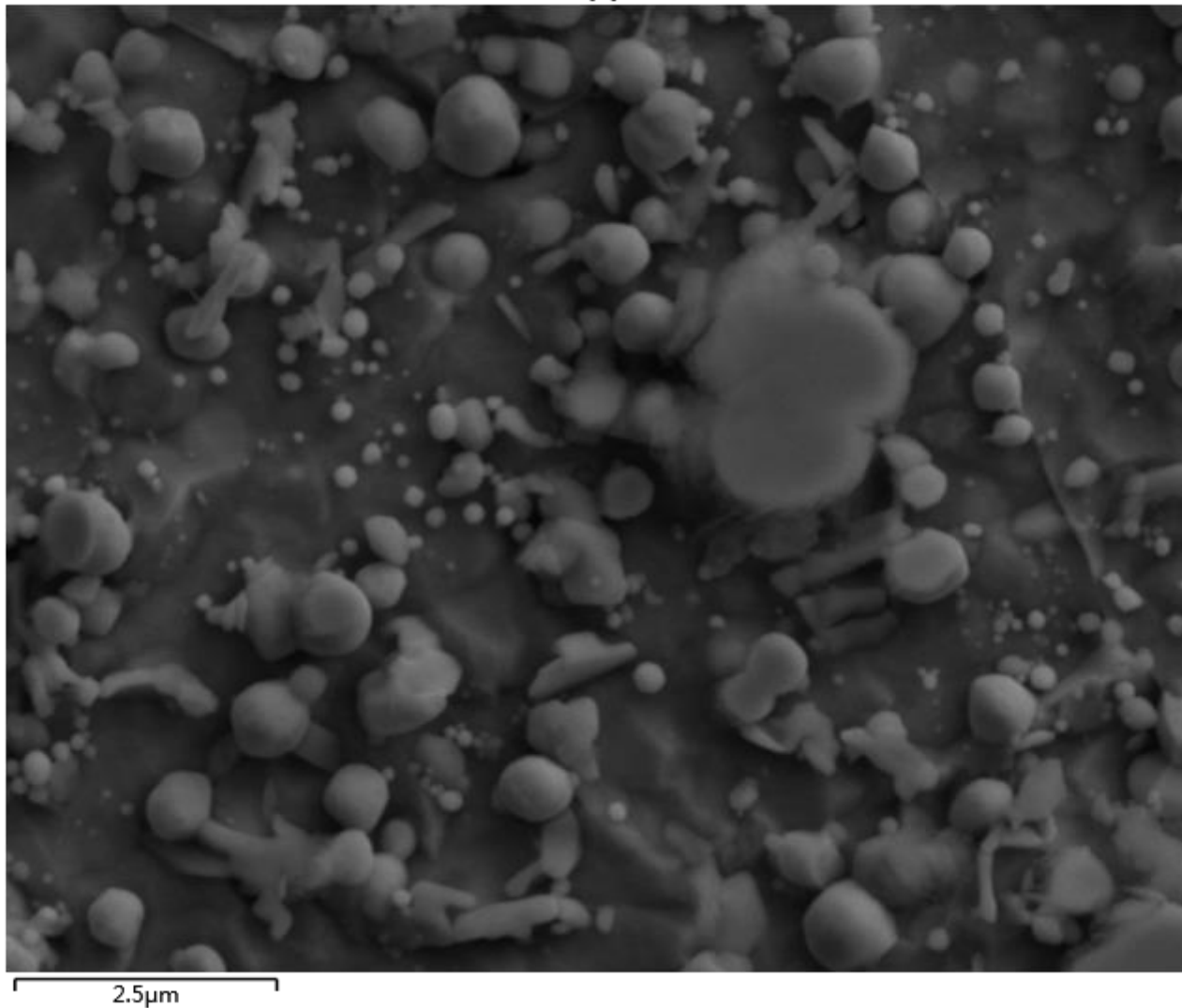


Hf 重量%

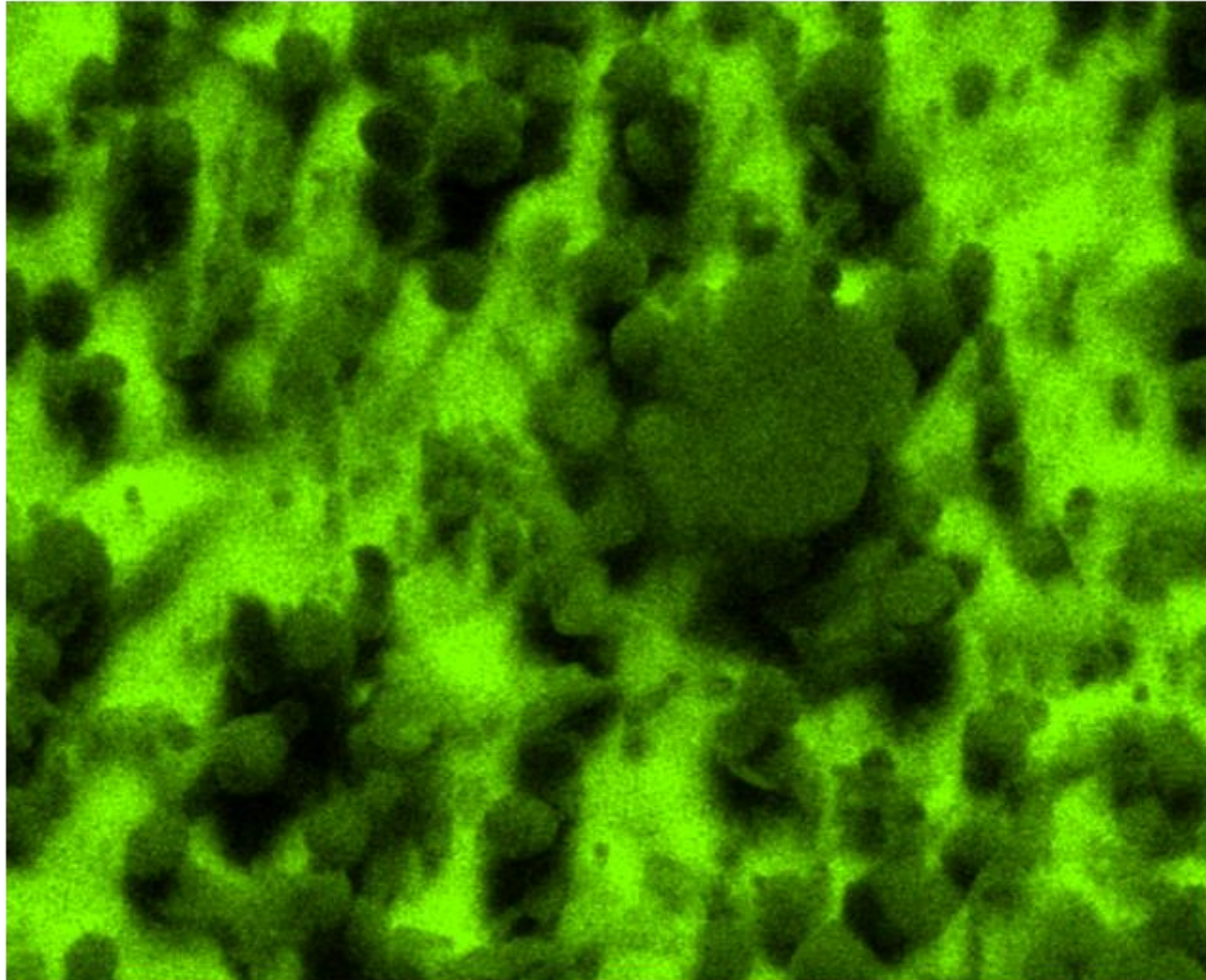




电子图像 2

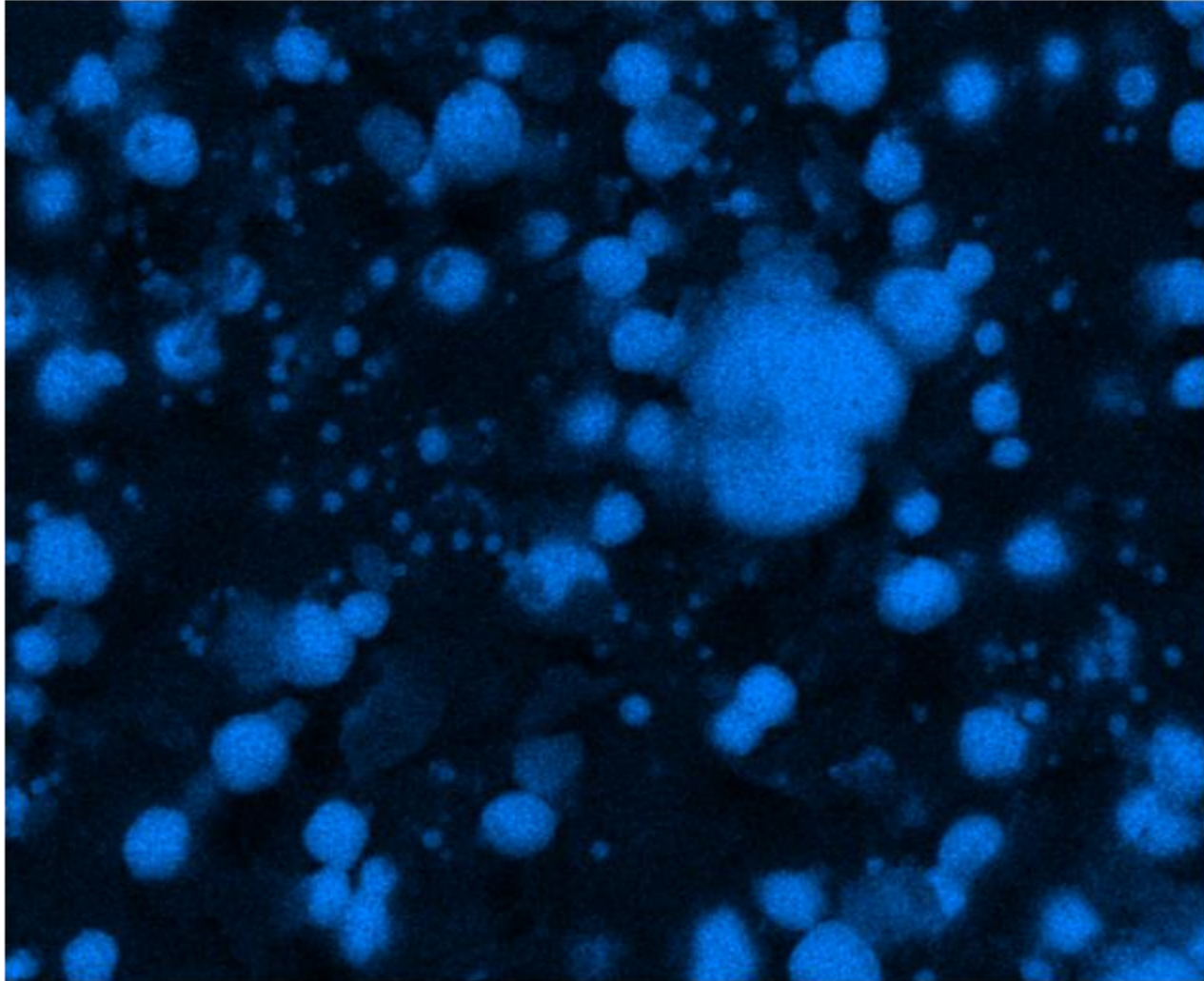


Fe L $\alpha$ 1\_2



2.5μm

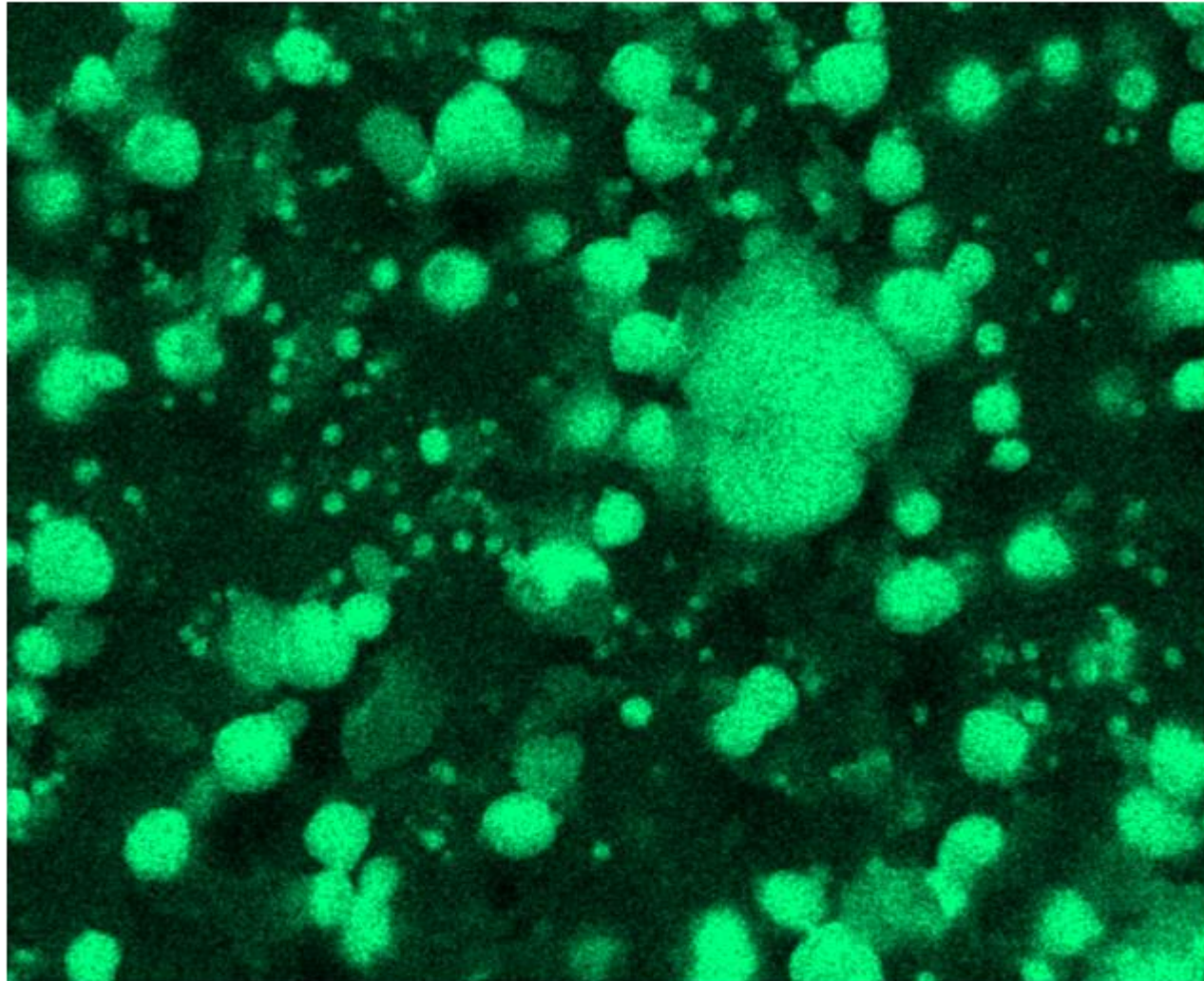
W  $M\alpha_1$



2.5μm

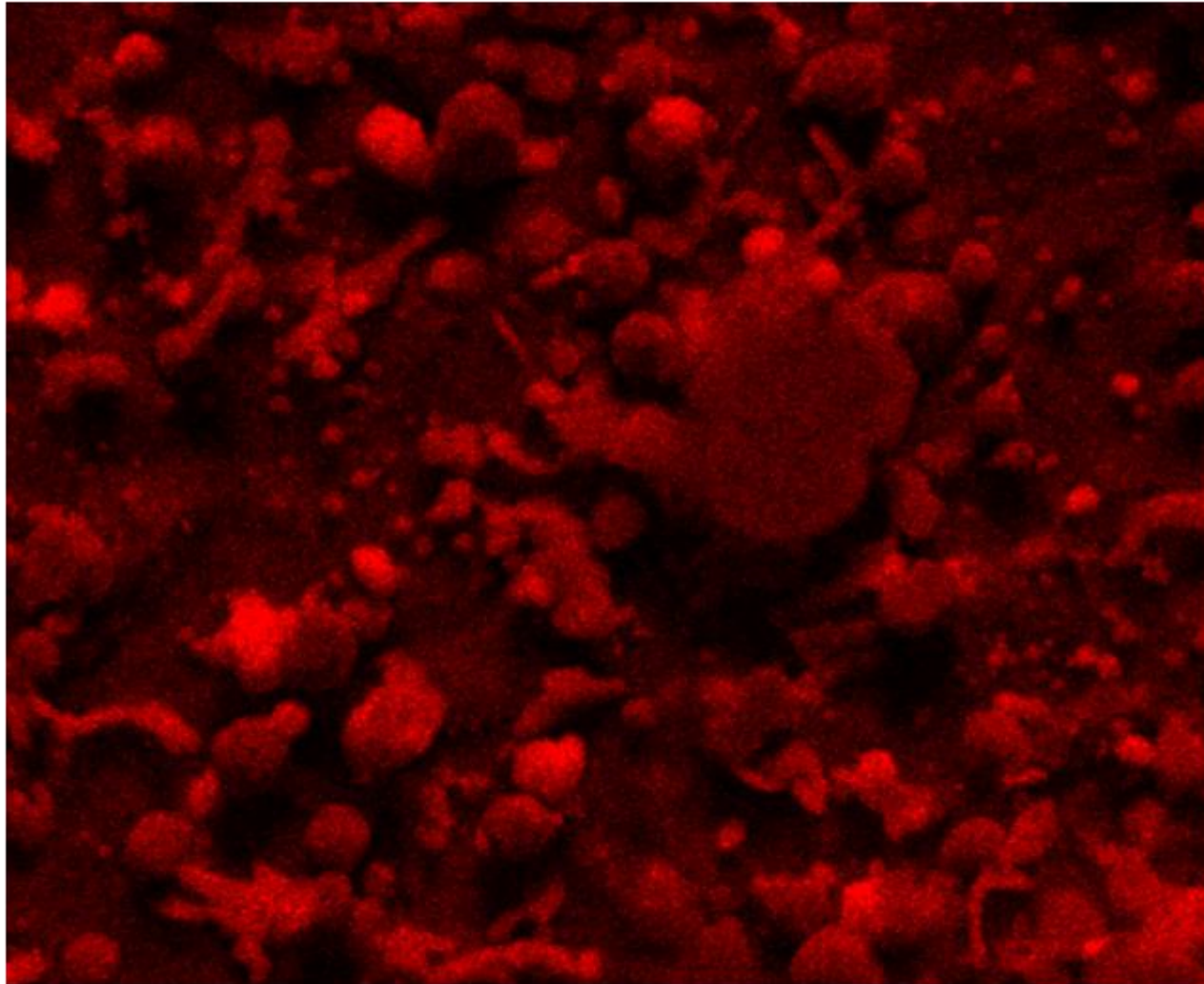


Mo L $\alpha$ 1



2.5  $\mu$ m

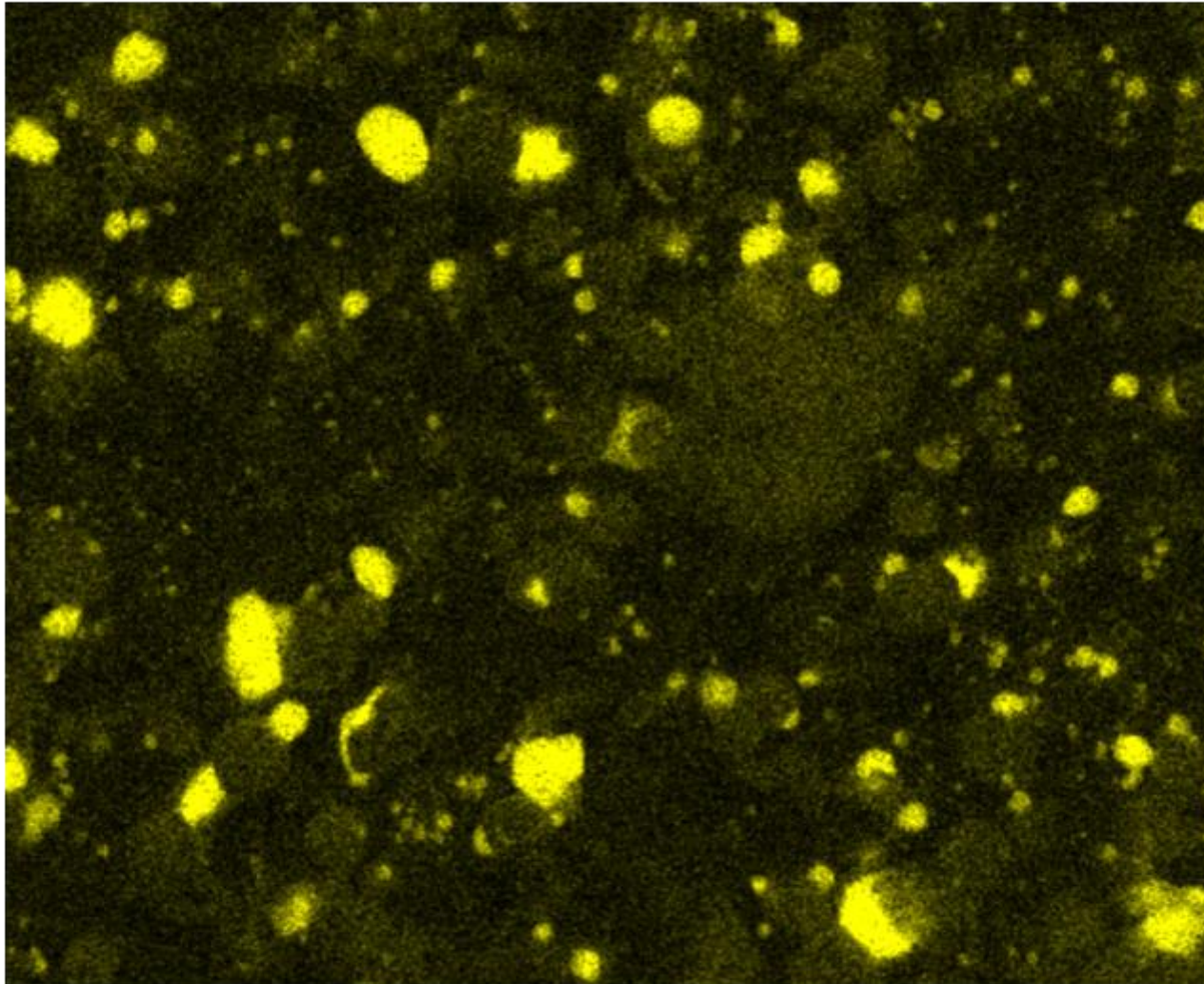
C K $\alpha$ 1\_2



2.5 $\mu$ m

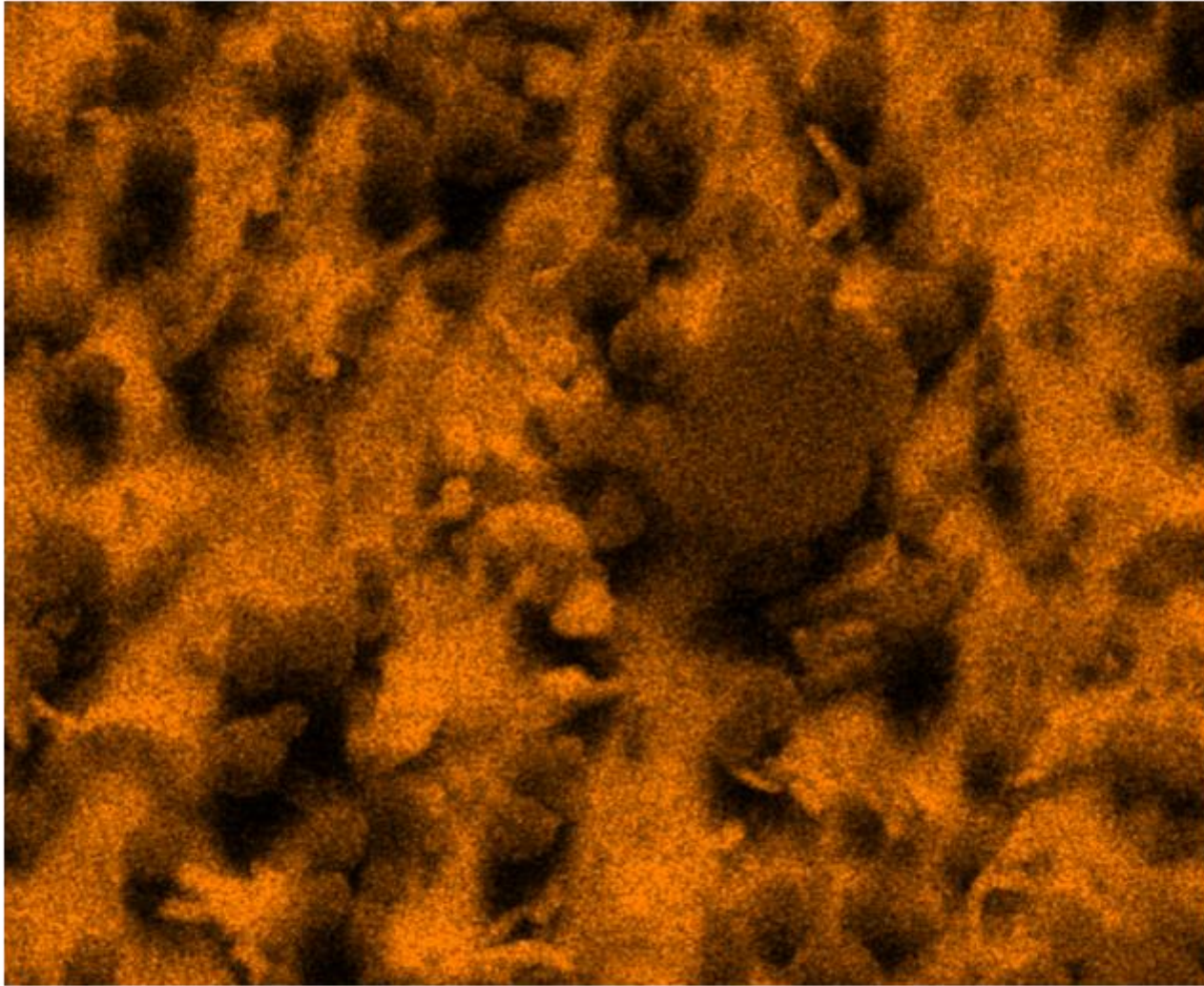


V K $\alpha$ 1



2.5  $\mu$ m

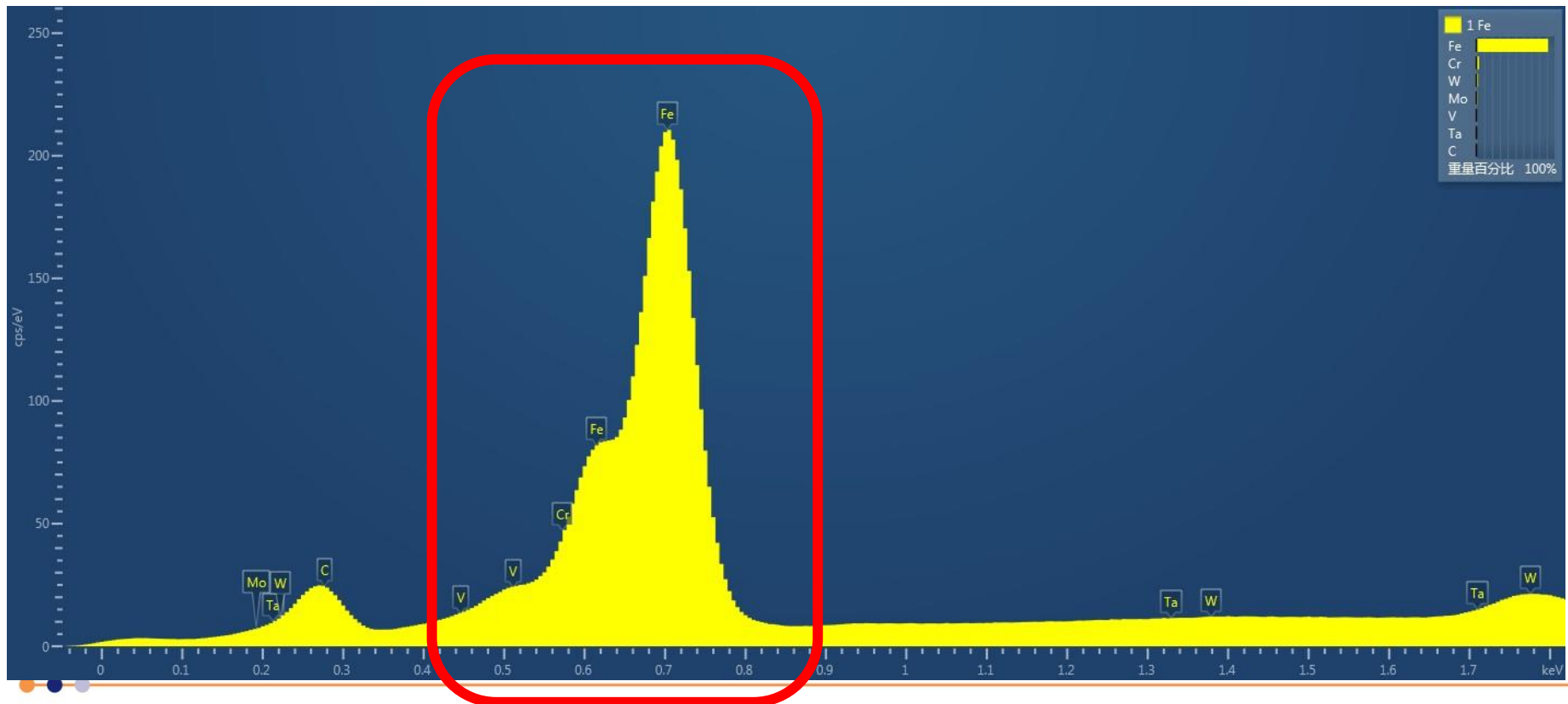
Cr L $\alpha$ 1\_2



2.5 $\mu$ m

# SmartMap Vs TruMap

- 能谱谱图显示Cr L线系与Fe L线系有重叠，Cr的SmartMap结果有误(如上页)

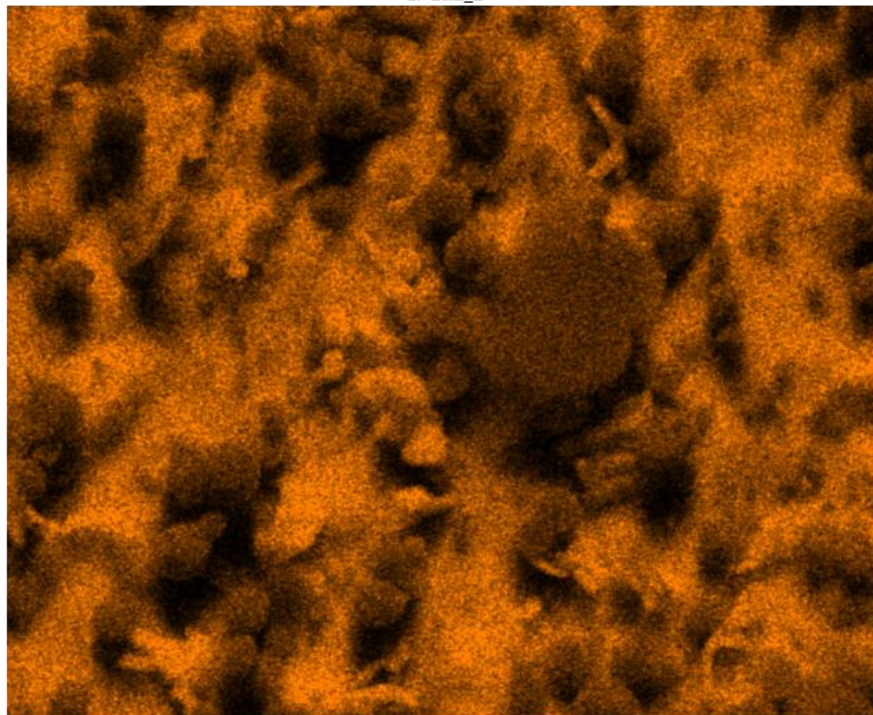




# SmartMap Vs TruMap

TruMap的结果才是Cr真实面分布

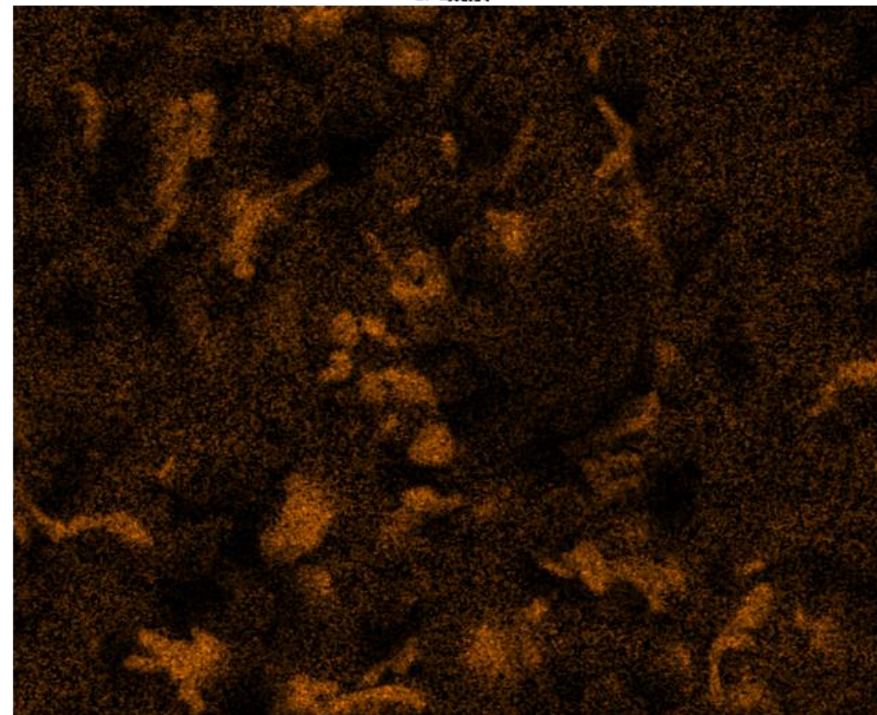
Cr L $\alpha$ 1\_2



2.5μm

SmartMap

Cr L线系

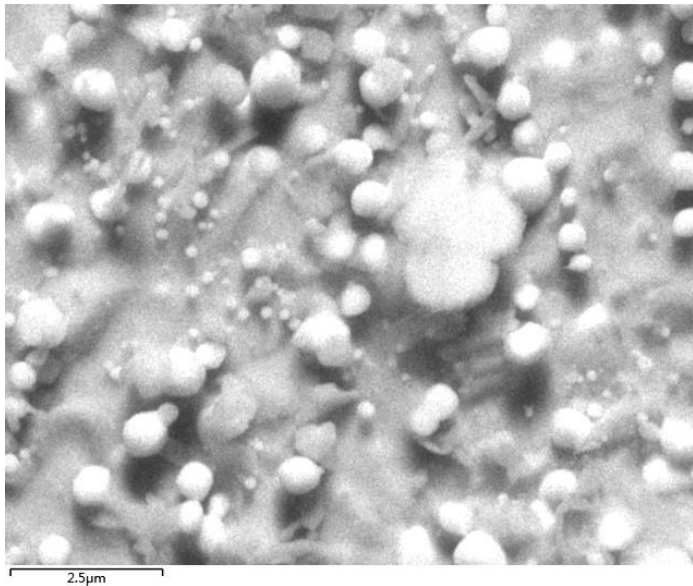


2.5μm

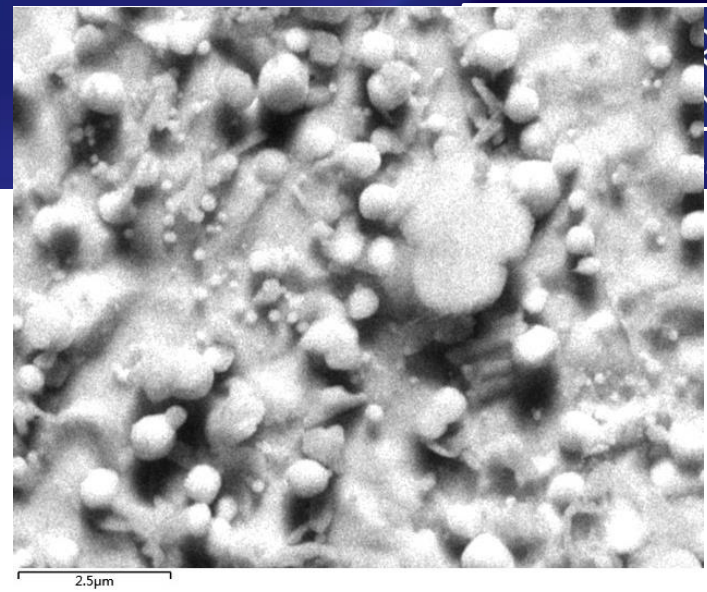
TruMap

# Counts Mapping

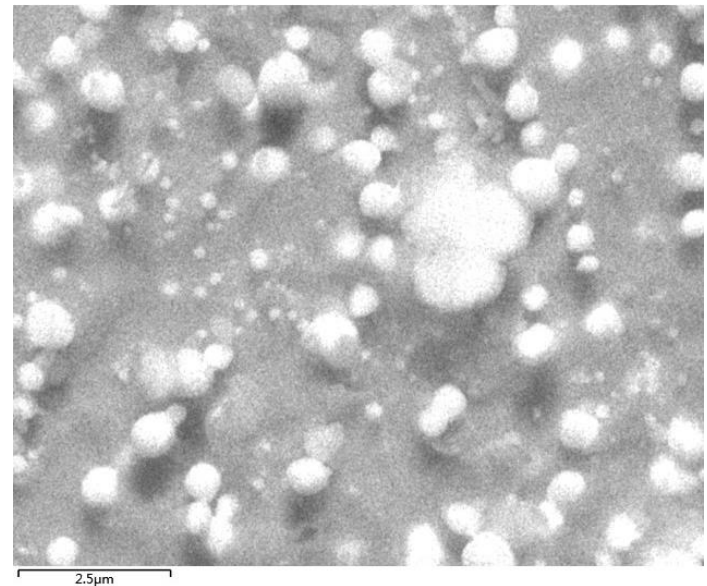
## 10kV条件下一个深度腐蚀样品的counts mapping



0-10KeV counts mapping



0-2KeV counts mapping



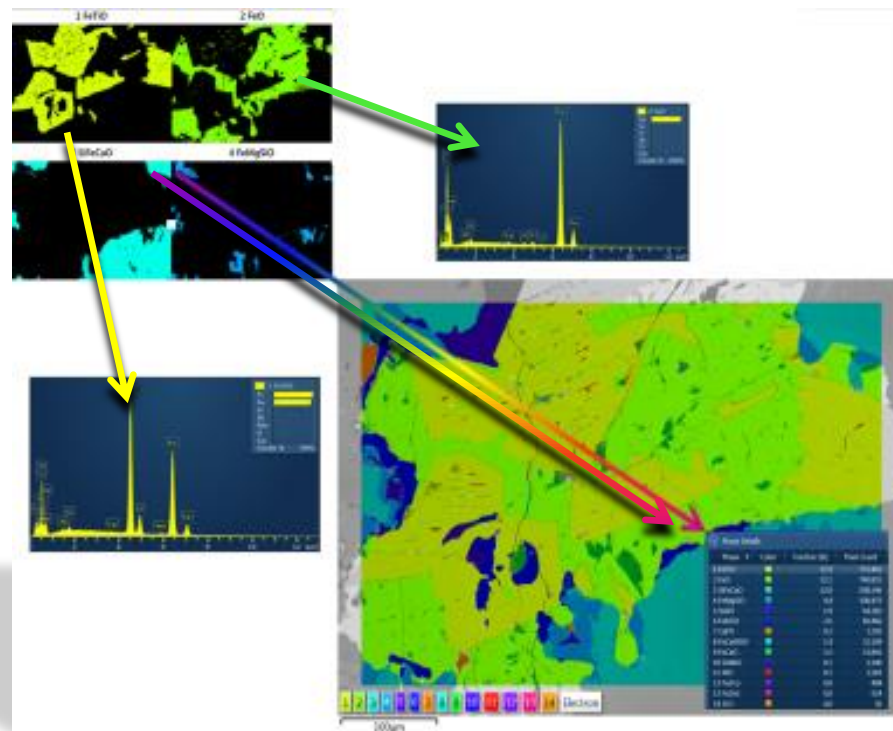
2-10KeV counts mapping

# 如何利用EDS进行”相”分析



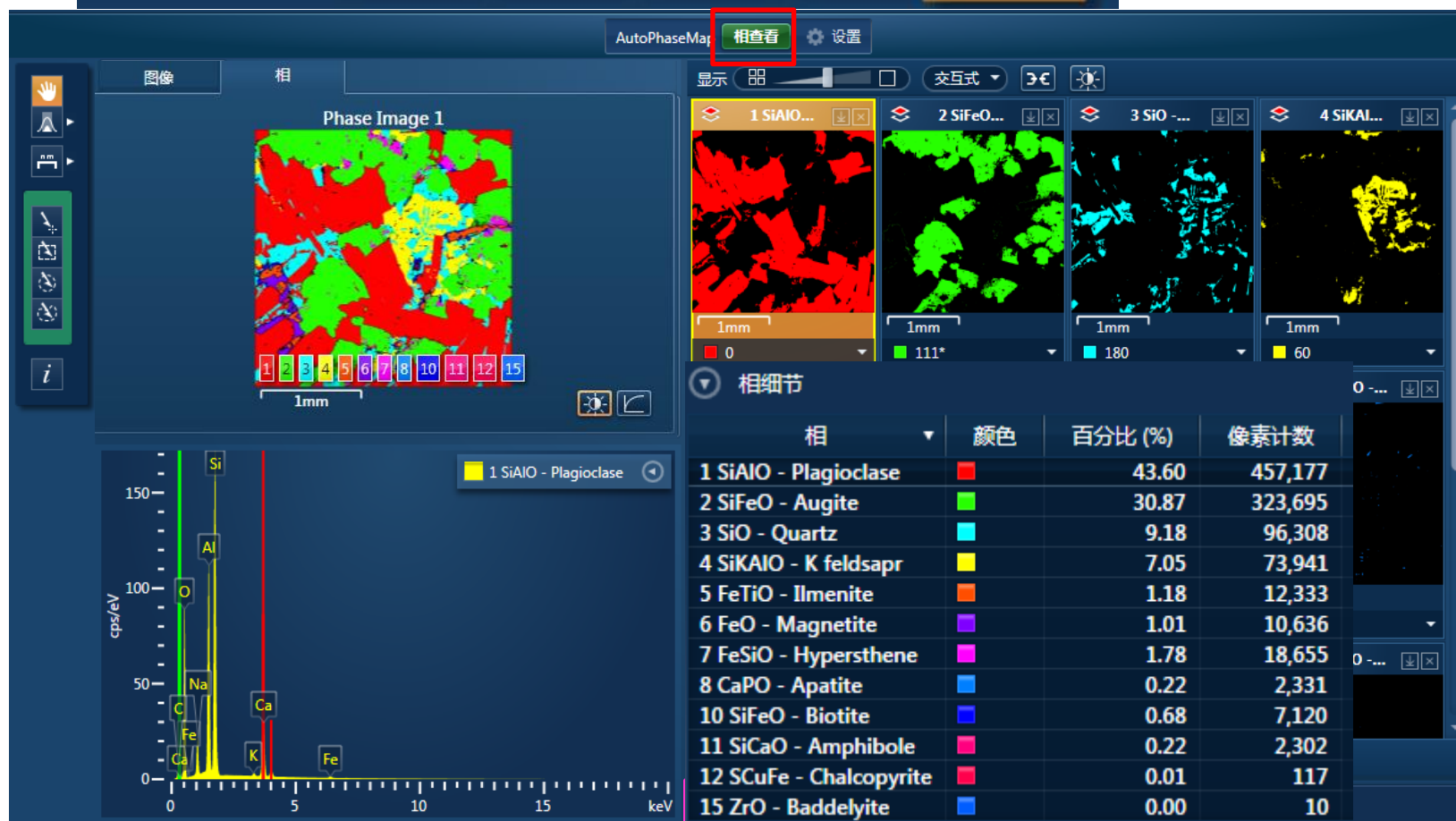
## AutoPhaseMap自动创建样品中各相分布图的新功能

- 在几秒钟内即可将X射线分布图数据转化为“相分布图”数据。
- 计算和显示：
  - 每个相的分布
  - 每个相的谱图和组成
  - 每个相的面积分数
- 在包括纳米级材料的所有尺寸范围内查找相

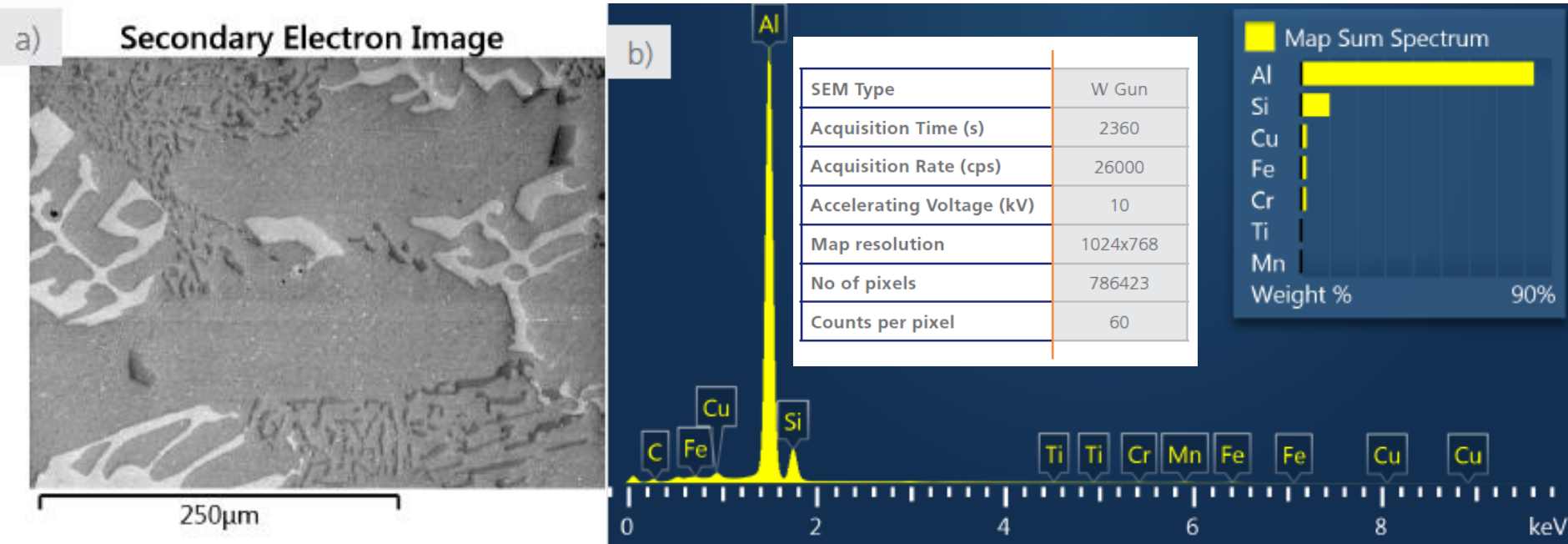




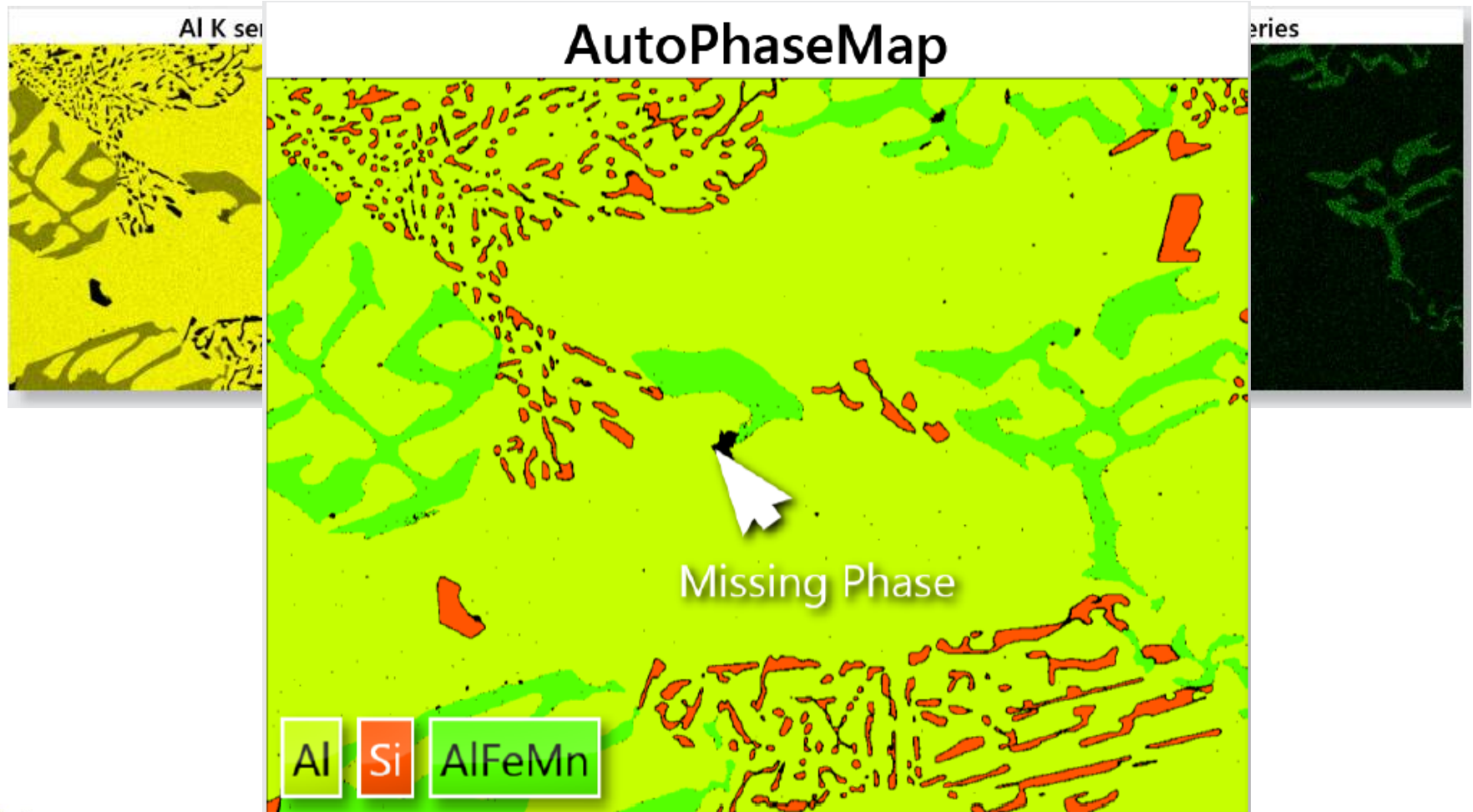
- 点击相查看  
自动获得



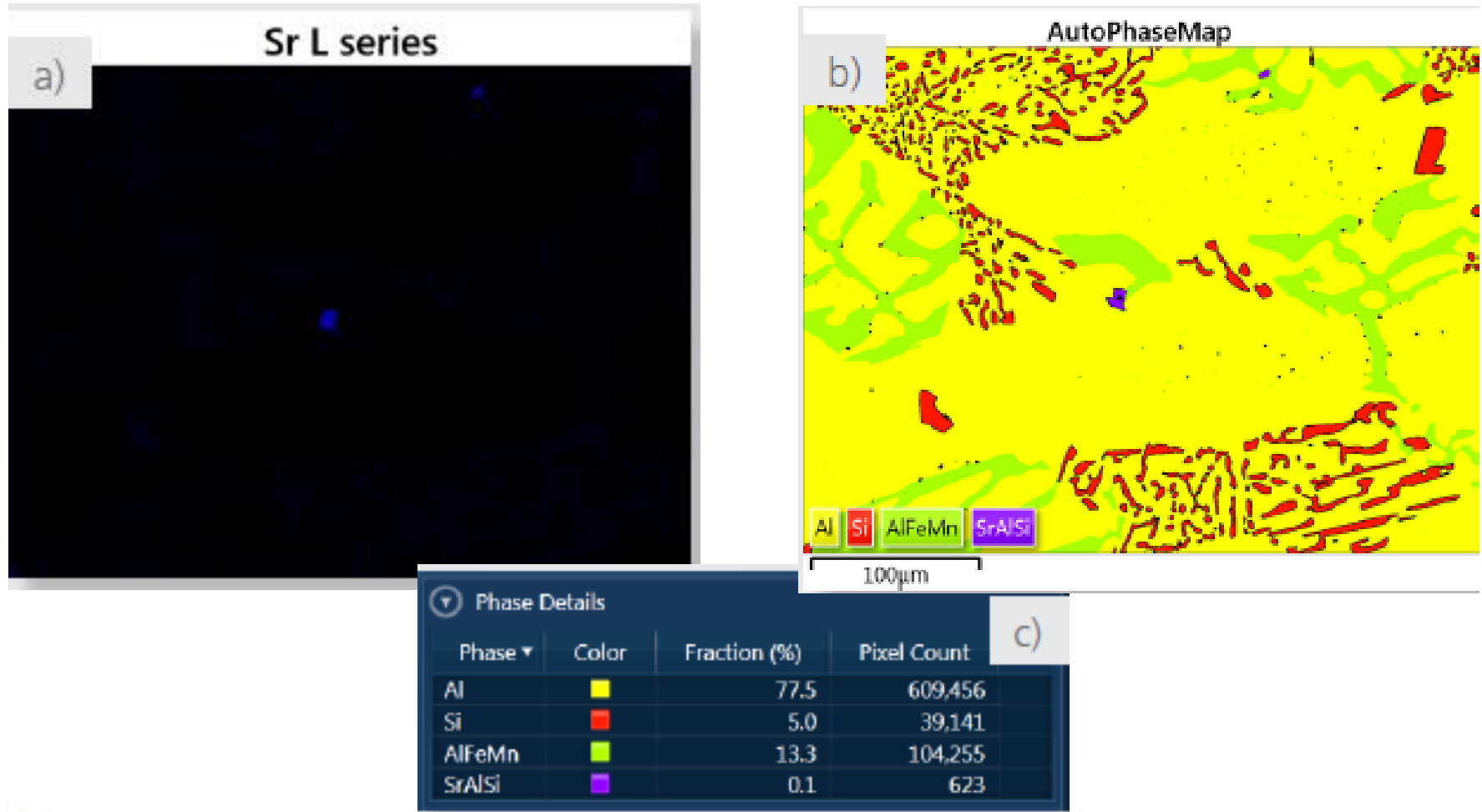
## Al合金-分布于晶界和晶粒内的夹杂物



## 面分布-10KV

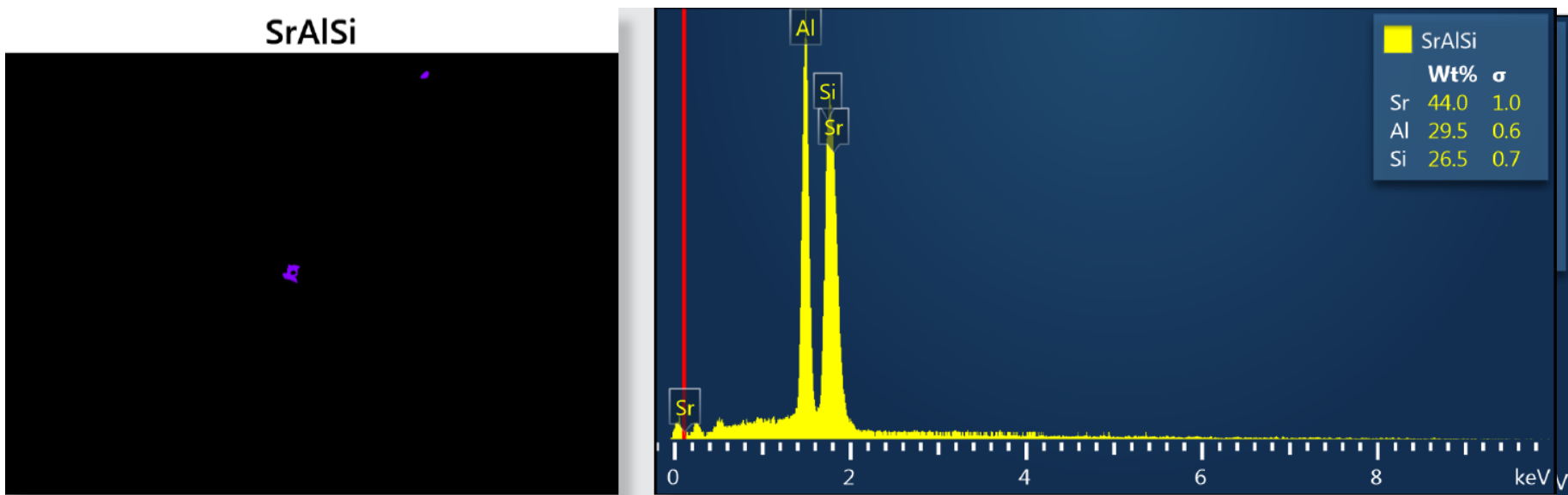


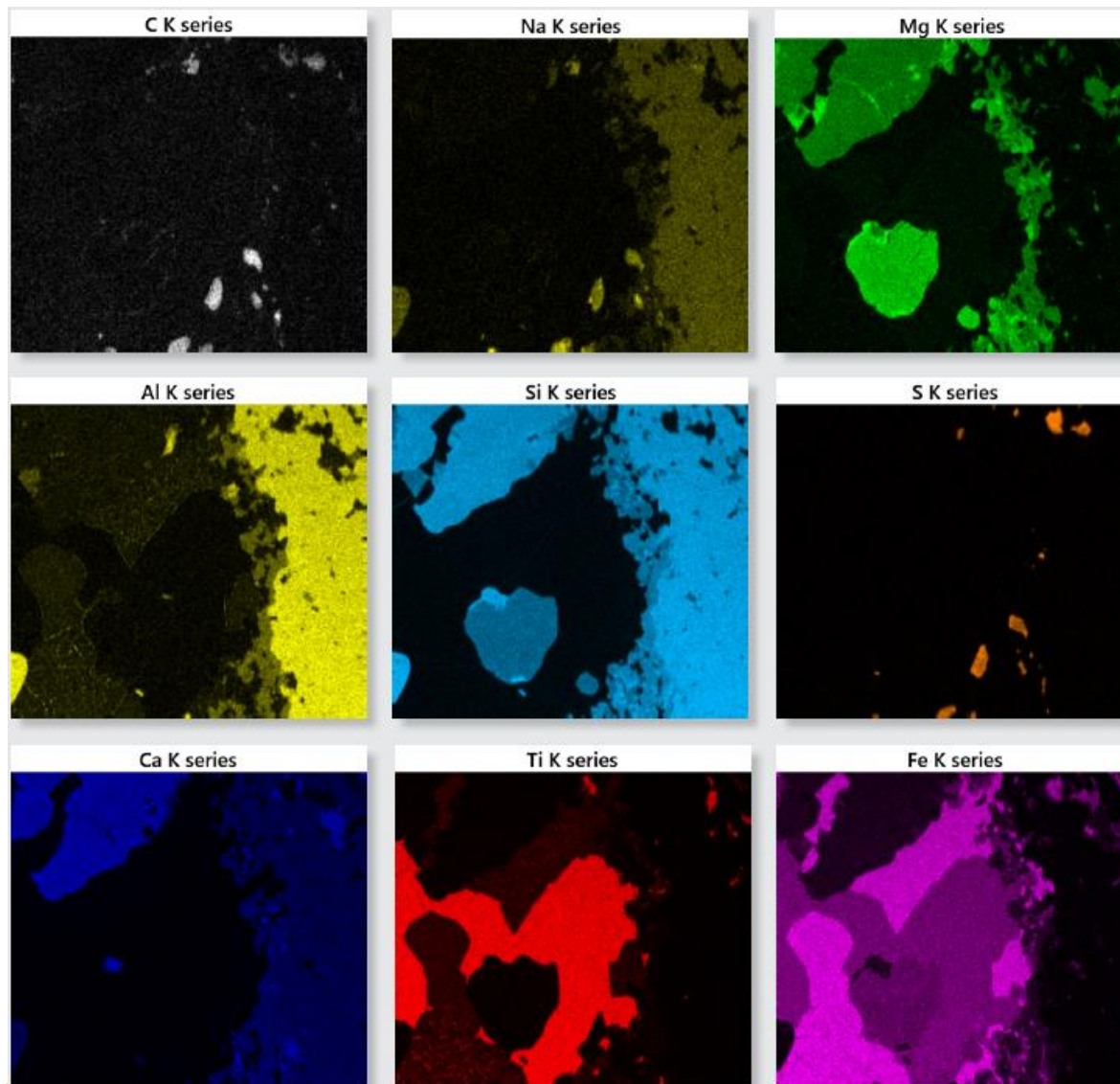
面分布-10KV (Sr L-1.8066keV; Si K-1.7398keV)





## 面分布-10KV





- X-ray TruMap
- 样品源于海洋辉长岩，不导电亦未镀膜。
- 低真空下对火成岩样品做元素面分布，并得到Trumap
- 样品倾转70度，以适合之后做EBSD分析

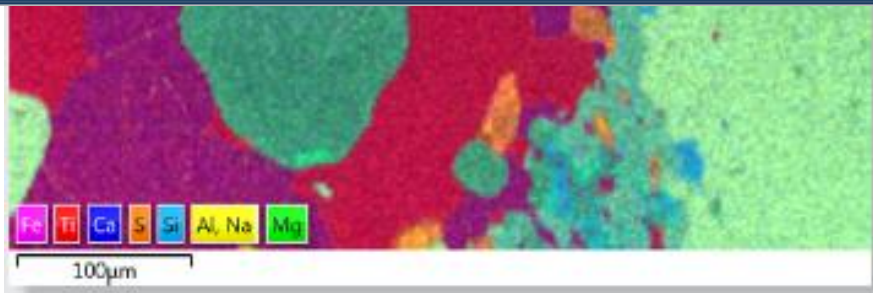
Accelerating Voltage (kV)	20
Sample tilt (°)	70
Map resolution	259 x 228
No of pixels	59052
Counts per pixel	163
Chamber pressure (Pa)	20

## AutoPhaseMap结果

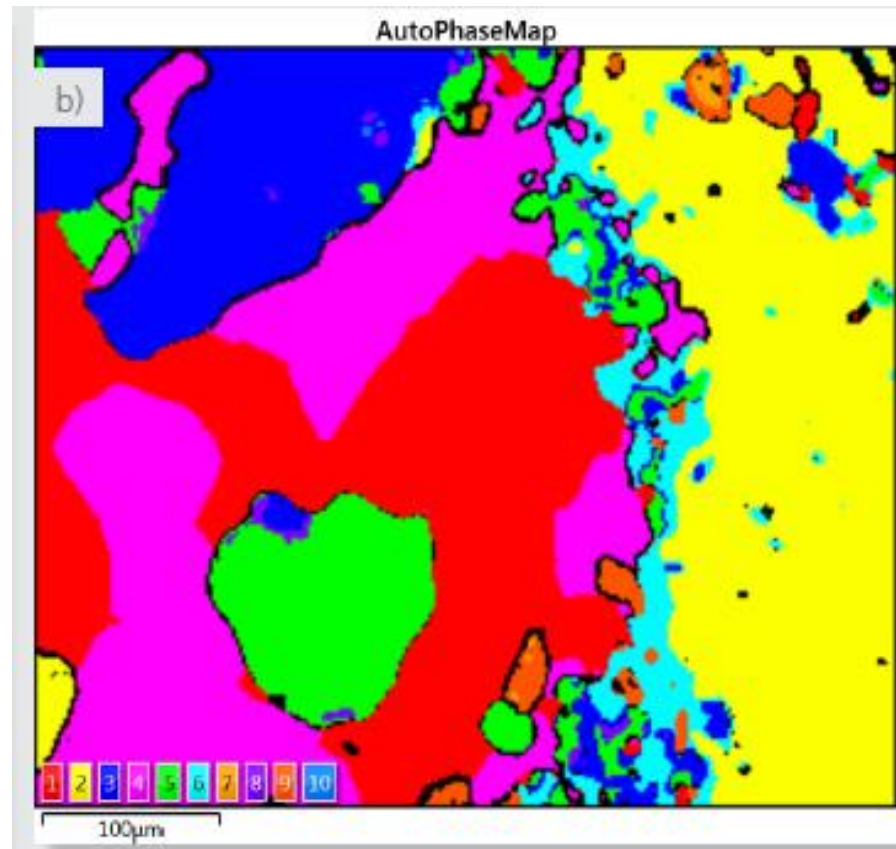
EDS Layered Image

Phase Details

Phase	Color	Fraction (%)	Pixel Count
1 FeTiO - ilmenite		22.1	13,074
2 SiAlO - plagioclase		23.6	13,919
3 SiCaFeO - clinopyroxene		13.3	7,856
4 FeO - magnetite		20.2	11,936
5 FeSiMgO - olivine		8.5	5,014
6 SiFeO - amphibole		4.9	2,876
7 FeCSO - iron sulfide		0.2	93
8 SiMgFeO - orthopyroxene		0.5	291
9 CFeO - altered iron sulfide		1.3	796
10 CaSiCO - calcite		0.0	18



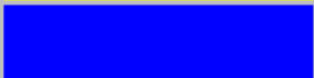









AutoPhaseMap



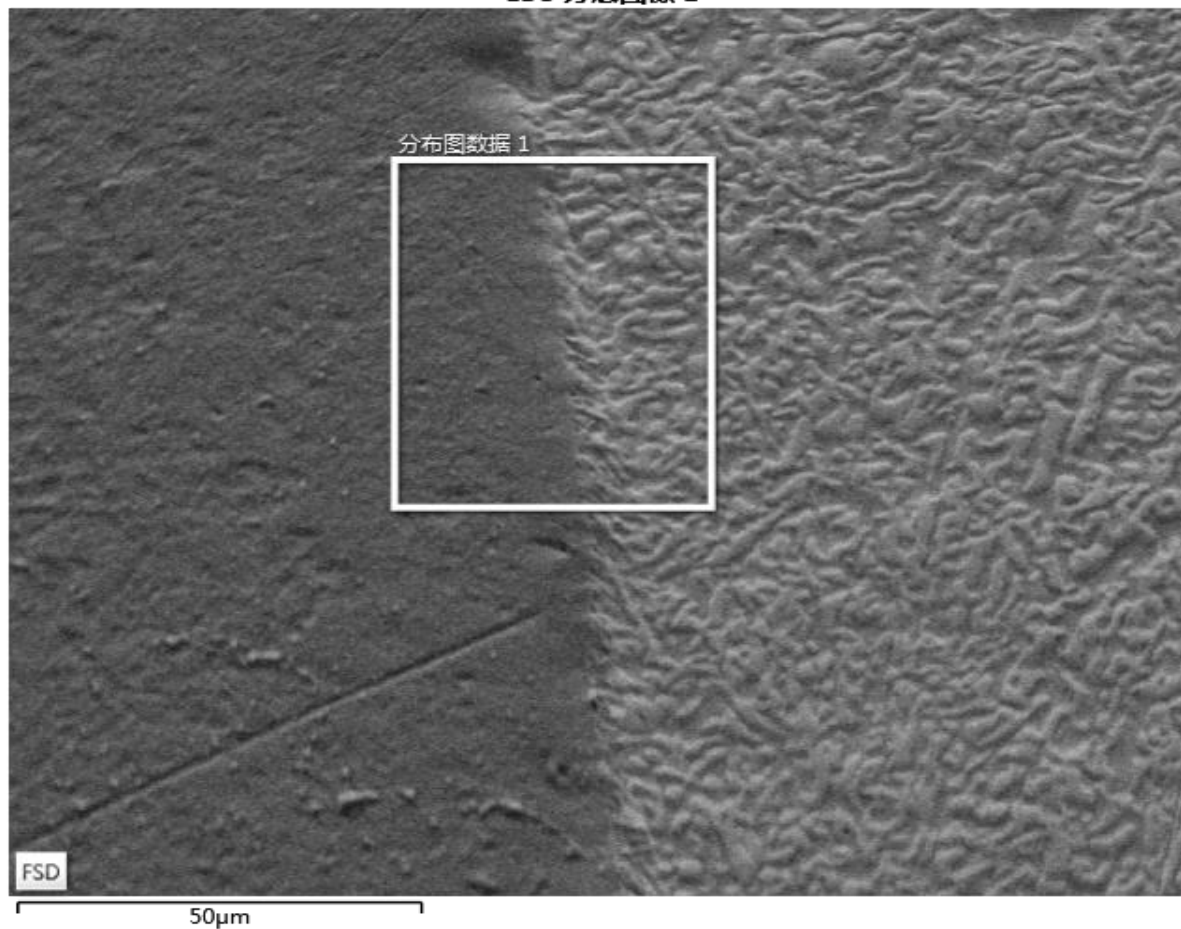


## EBSD VS AutoPhaseMap结果

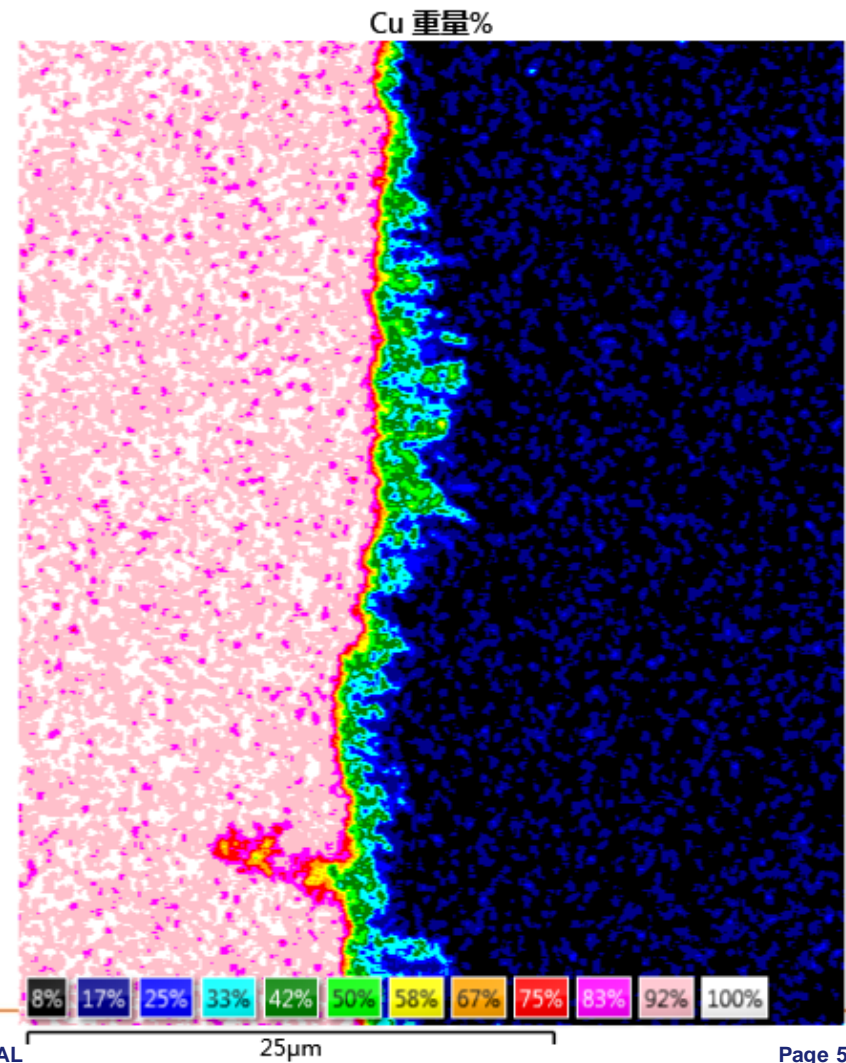
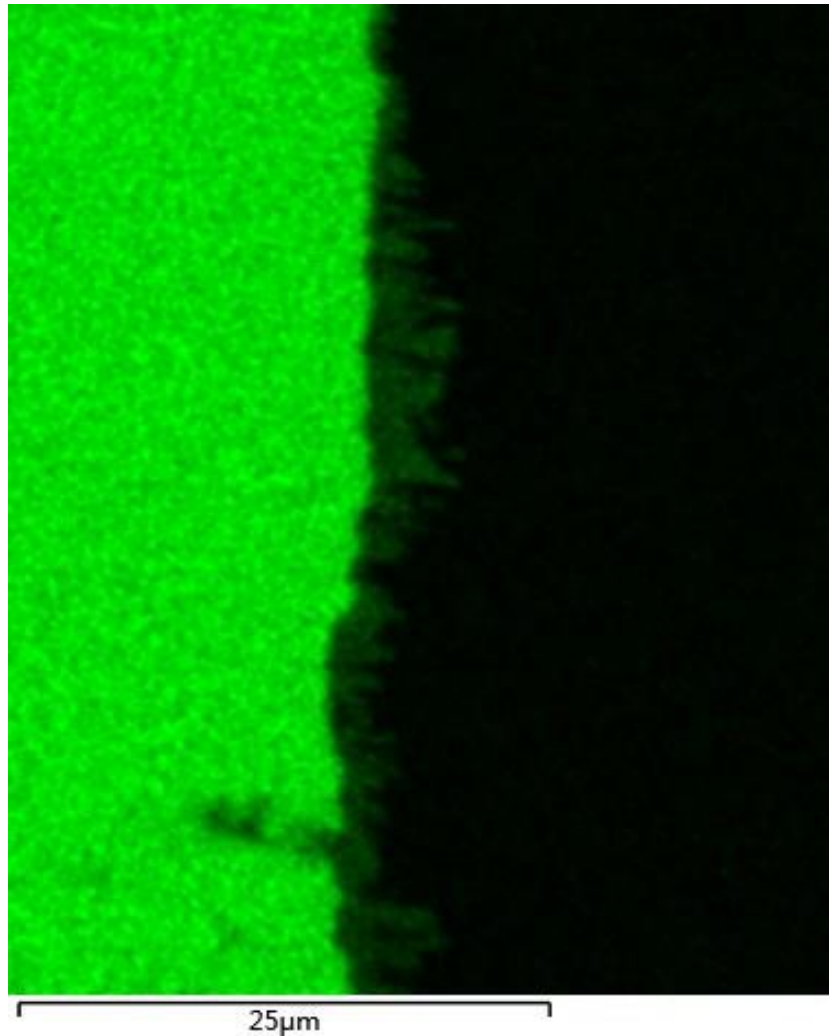
EBSD 相	比例 (%)	图示	EDS相	比例 (%)
钛铁矿	22.5		1FeTiO-钛铁矿	22.1
斜长石 (倍长石)	24.3		2 SiAlO-斜长石	23.6
斜辉石 (透辉石)	13.2		3 SiCaFeO-斜辉石	13.3
磁铁矿	21.7		4 FeO-磁铁矿	20.2
橄榄石 (镁橄榄石)	7.9		5 FeSiMgO-橄榄石	8.5
闪石 (角闪石)	5.3		6 SiFeO-闪石	4.9
硫化铁 (磁黄铁矿)	0.12		7 FeCSO-硫化铁	0.2
斜方辉石 (顽火辉石)	0.03		8SiMgFeO-斜方辉石	0.12
	0		9 CFeO-变体硫化铁	1.3
方解石	0.09		10 CaSiCO-方解石	0.03

- 样品为Cu-Bi-Sn焊接样品
- 样品使用离子束抛光，效果良好
- 样品客户在司特尔实验室机械抛光后，测试抛光效果，并希望获得相关信息，尤其是界面处的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 及 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 相

EDS 分层图像 1

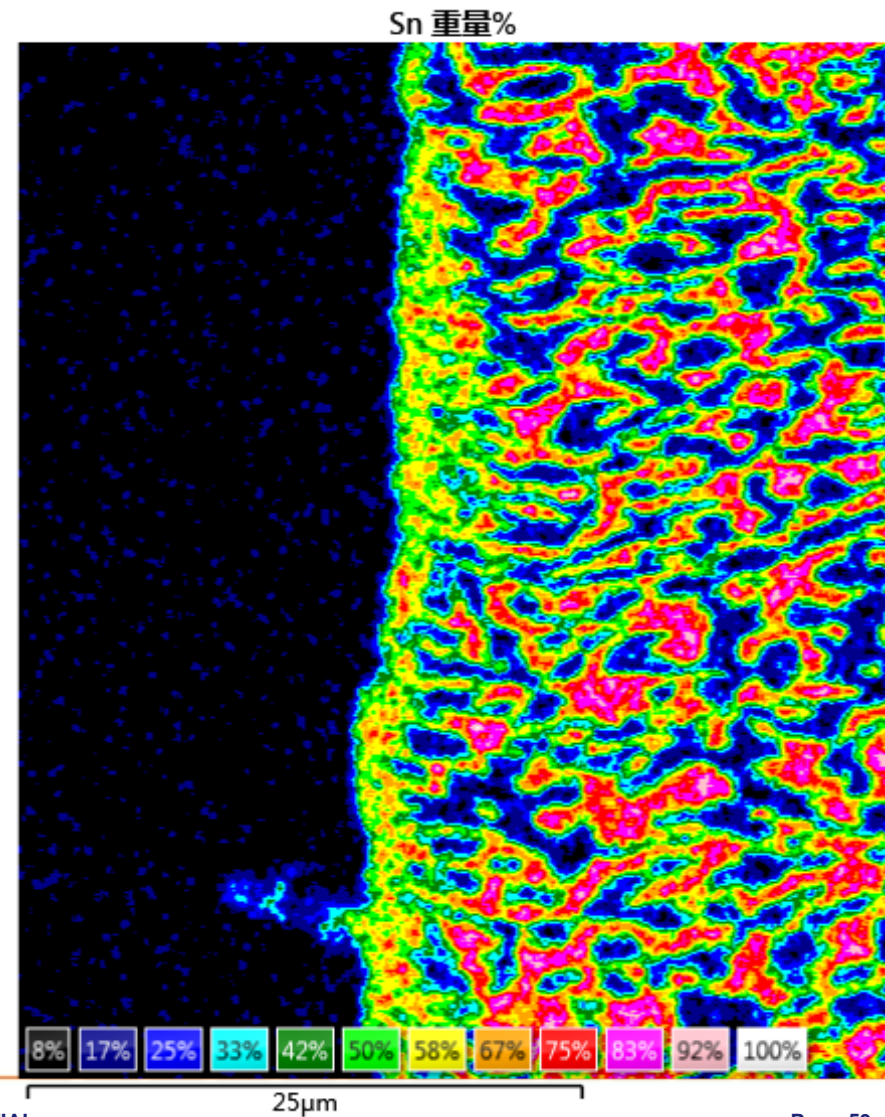
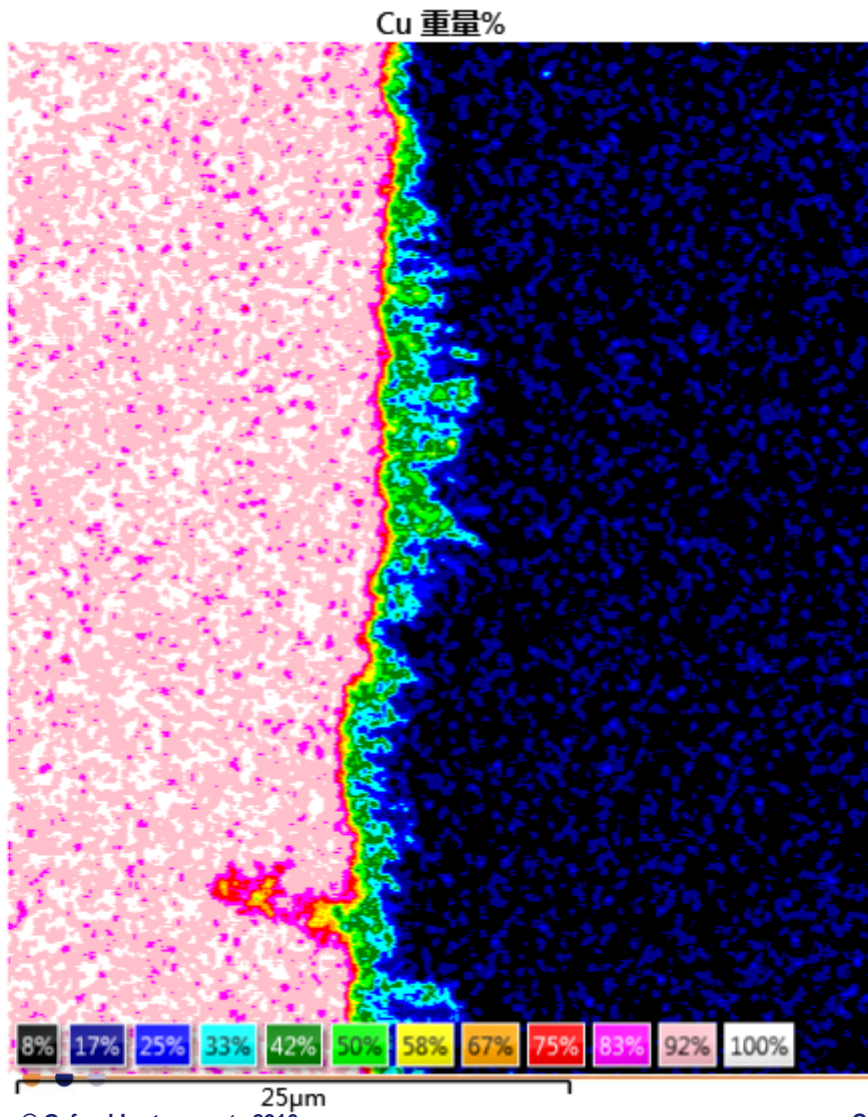


## SmartMap Vs QuantMap

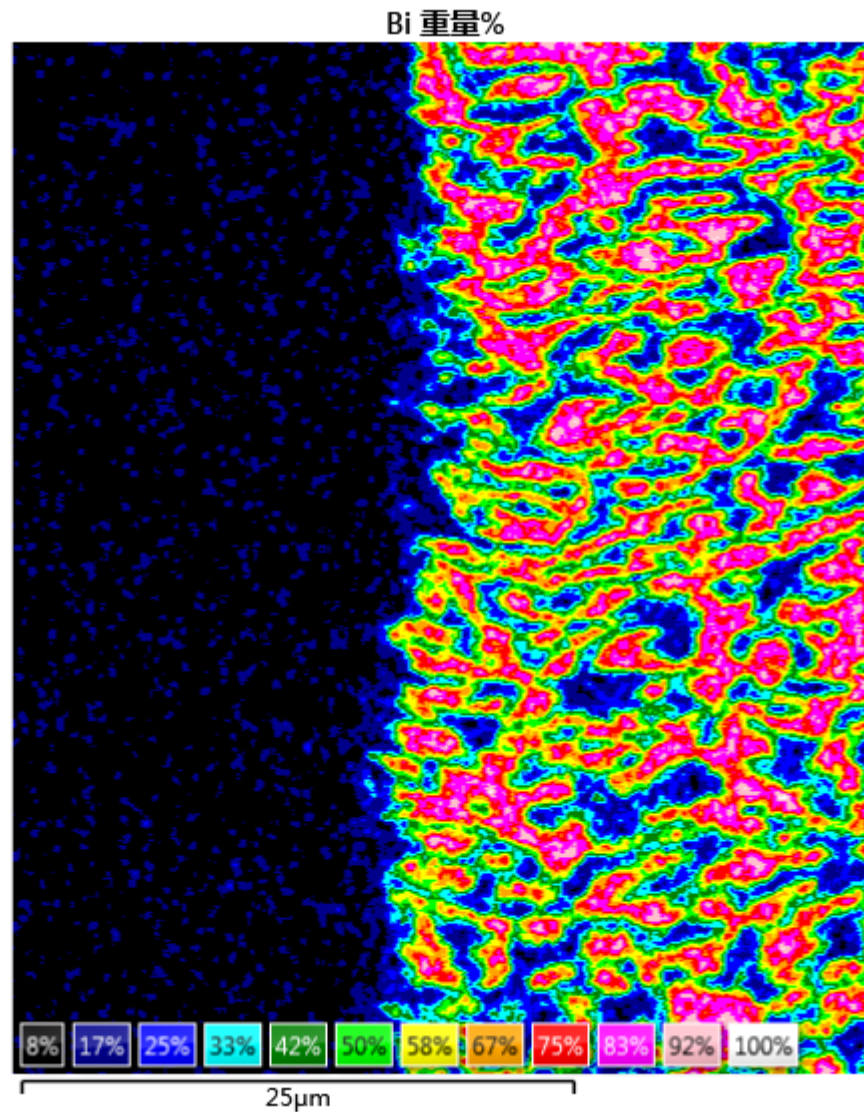




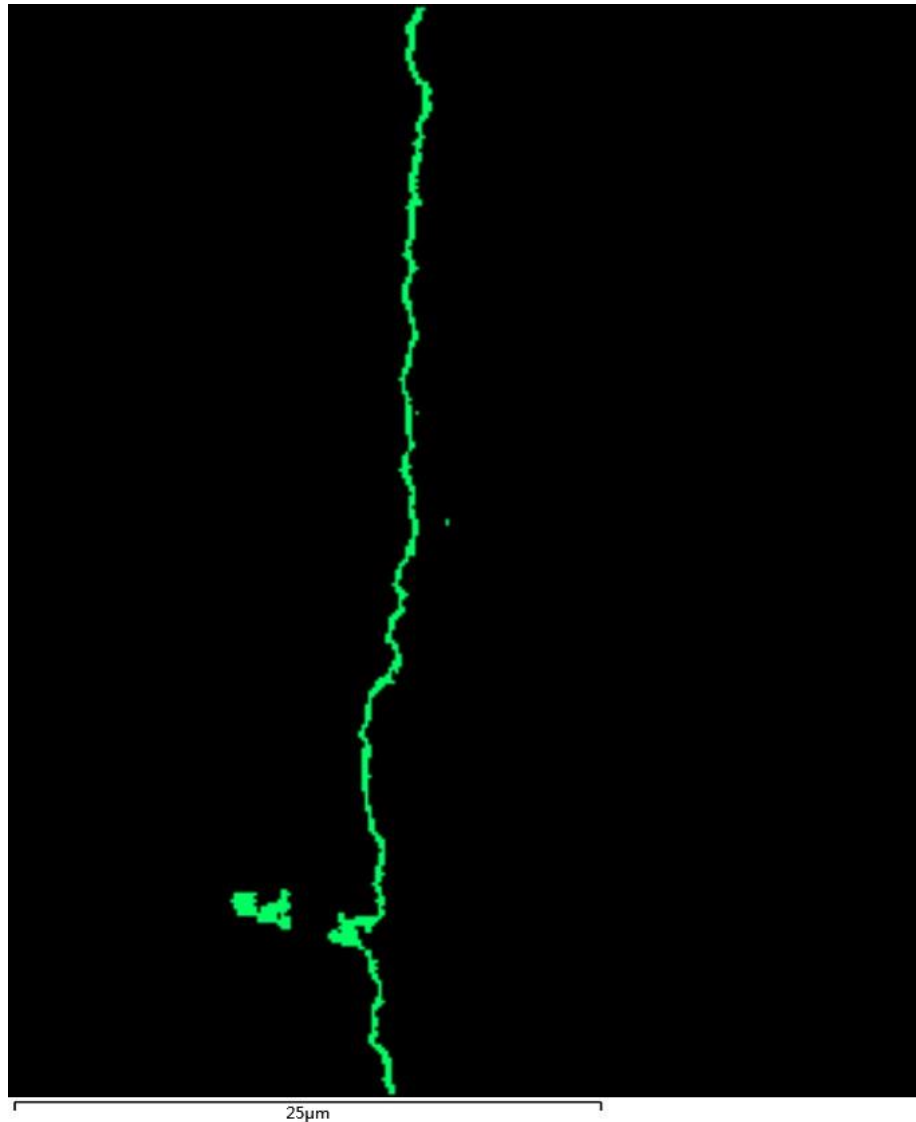
# QuantMap-Cu, Sn wt%的面分布



# QuantMap-Bi wt%的面分布

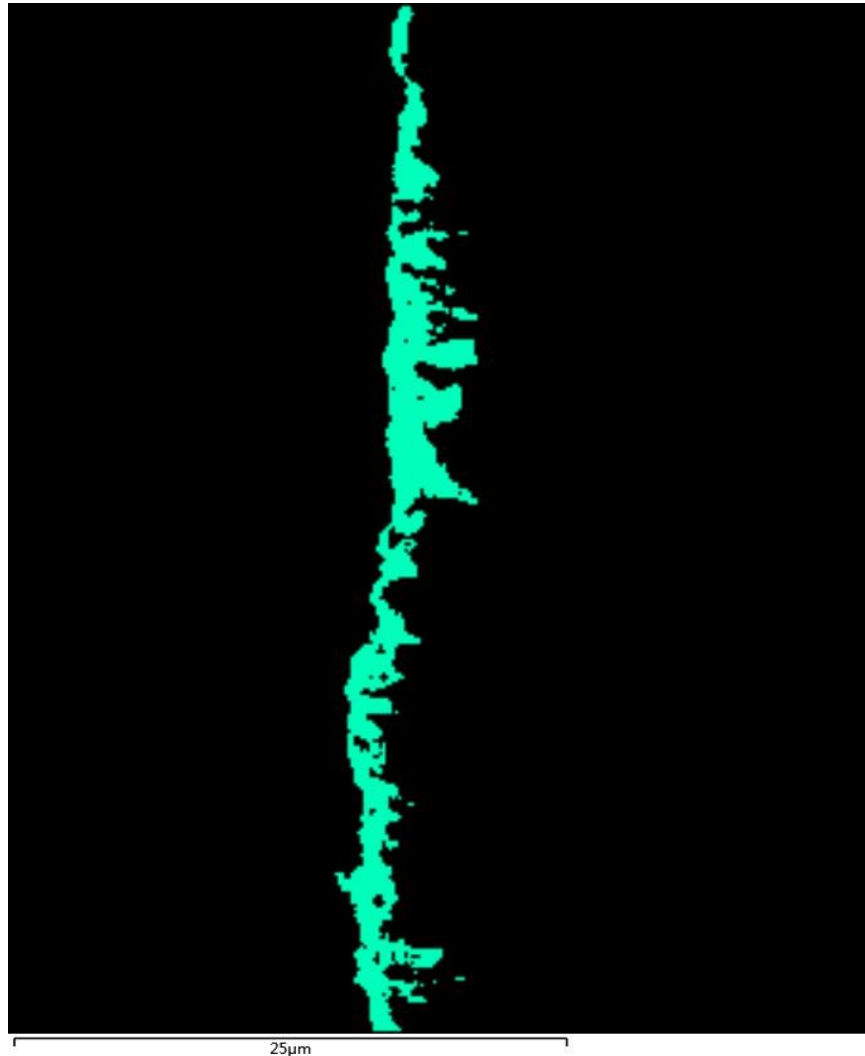






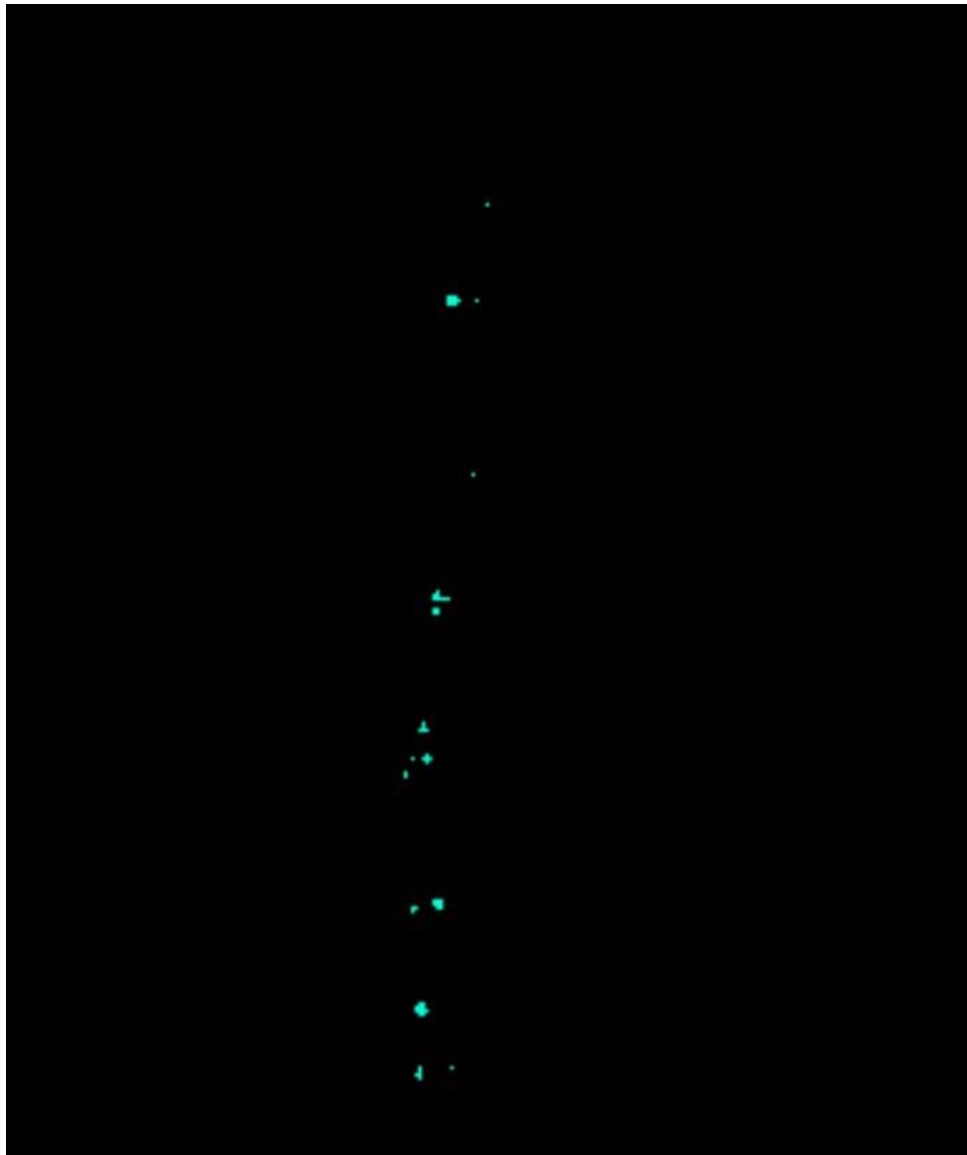
元素	原子百分比 ▲
Cu	69.82
Sn	22.79
O	5.30
Si	2.09
总量	100.00

- $\text{Cu}_3\text{Sn}$



元素	原子百分比 ▲
Cu	49.89
Sn	45.55
Bi	3.02
Si	1.54
总量	100.00

- $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

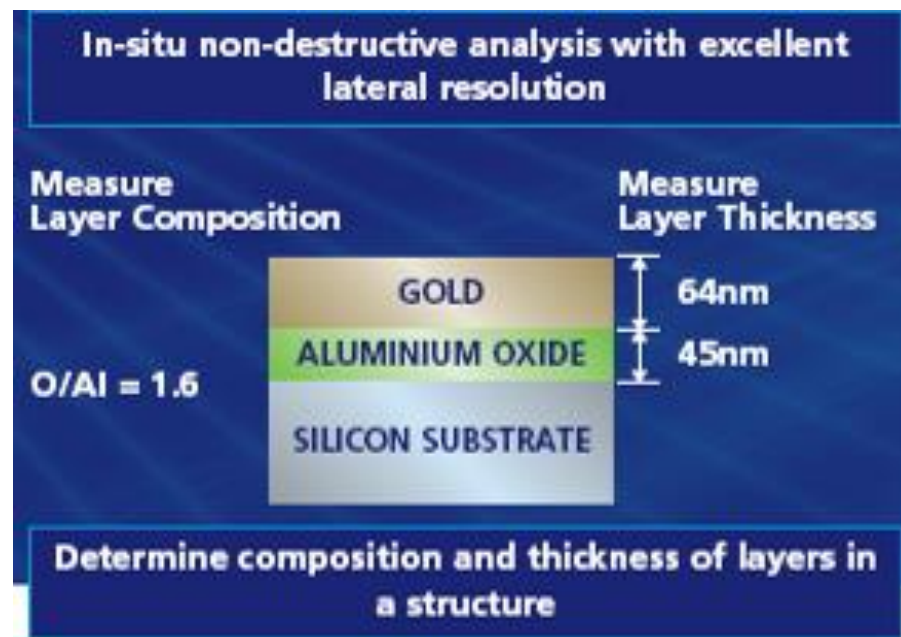


元素	原子百分比 ▲
Sn	64.78
Cu	35.22
总量	100.00

- 第三种相,  $\text{CuSn}_2$ ?

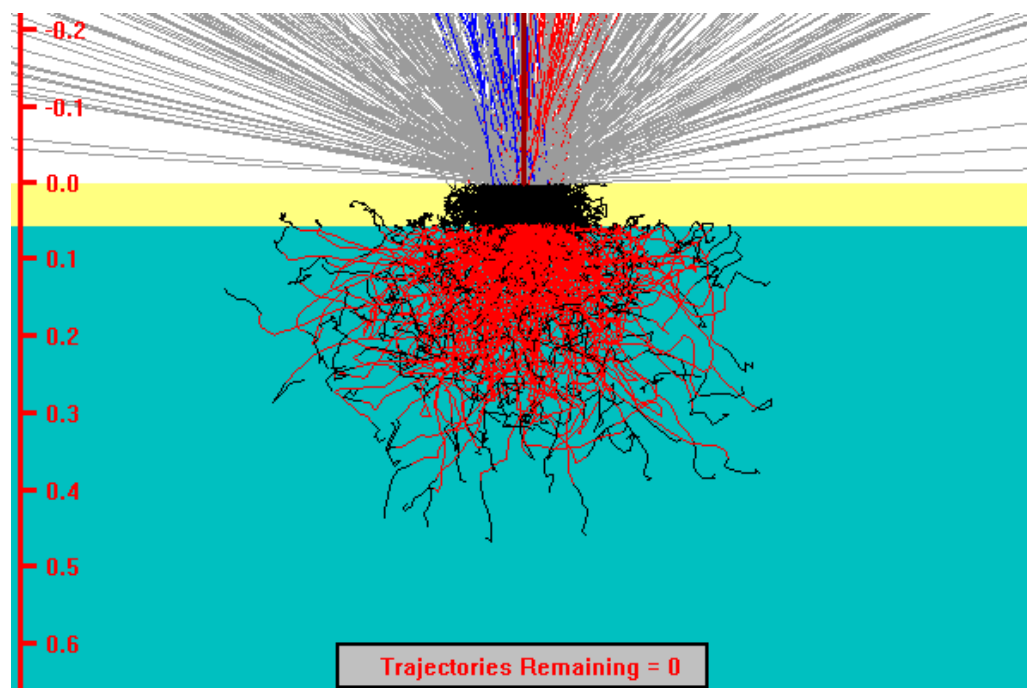
# 怎么测量薄膜厚度？

- 测量薄膜厚度和/或成分
- 完全的无损检测
- 利用一个能谱数据得出多至7层的数据





- LayerProbe分析从基体及薄膜激发出的X-ray信号
- 如下特点
  - 高分辨率( $\ll 1000\text{nm}$ )
  - 典型厚度范围:  
1 – 2000nm
  - 元素范围: B-U



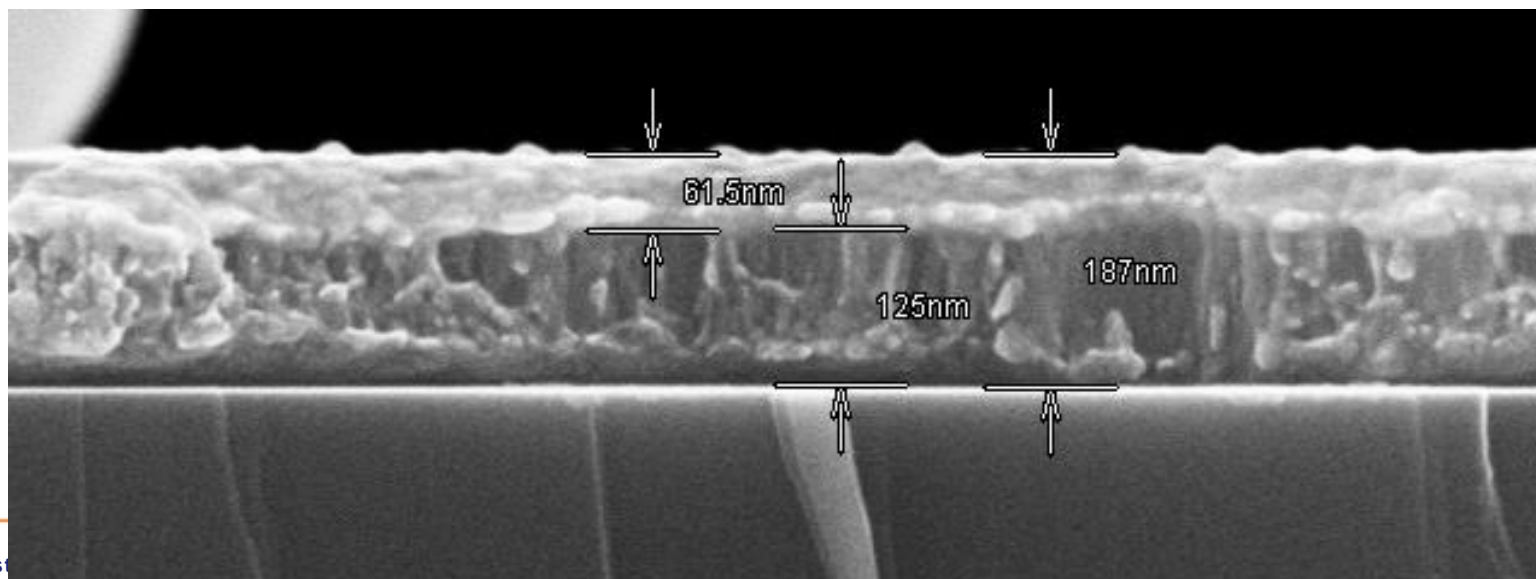
# LayerProbe与其他方法比较

	LayerProbe	Ellipsometry	XRF	FIB/TEM
Non-destructive	Yes	Yes	Yes	No
High spatial resolution	Yes	No ( $\gg 1$ micron)	No ( $> 1$ micron)	Yes
Rapid analysis	Yes (60s)	Yes	Yes	No (several hours)
Cost	Relatively inexpensive	Expensive	Expensive	Very expensive

## 举例: PCB 样品 – Si基体蒸镀Au及Ni

LayerProbe 及 XRF 的厚度测量值

	LayerProbe Thickness (nm)	Density (gcm-3)	XRF - Thickness (nm)
Au	$54.6 \pm 0.7$	19.3	$61 \pm 25$
Ni	$123.5 \pm 0.7$	8.9	$141 \pm 25$



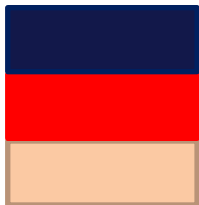
## 分析步骤

定义镀  
层模型

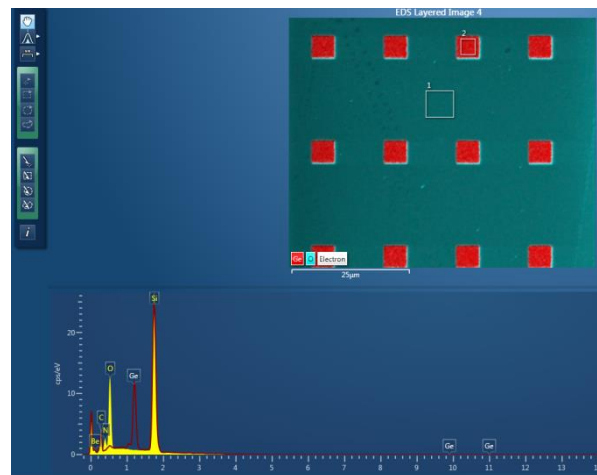
设置分  
析条件

采集谱图

利用模型测  
得位置参数



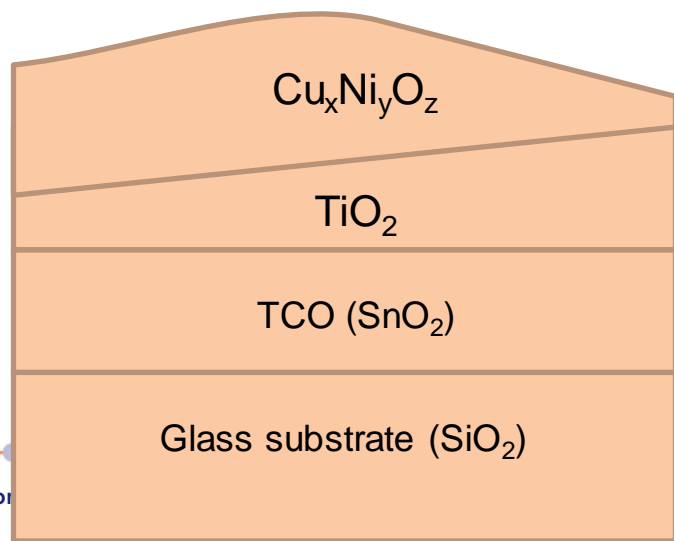
Element	X-ray line	Selected
O	K series	<input checked="" type="checkbox"/>
Si	K series	<input checked="" type="checkbox"/>
Ti	K series	<input checked="" type="checkbox"/>
Ti	L series	<input type="checkbox"/>
Ni	K series	<input checked="" type="checkbox"/>
Ni	L series	<input type="checkbox"/>
Cu	K series	<input checked="" type="checkbox"/>
Cu	L series	<input type="checkbox"/>
Sn	L series	<input checked="" type="checkbox"/>



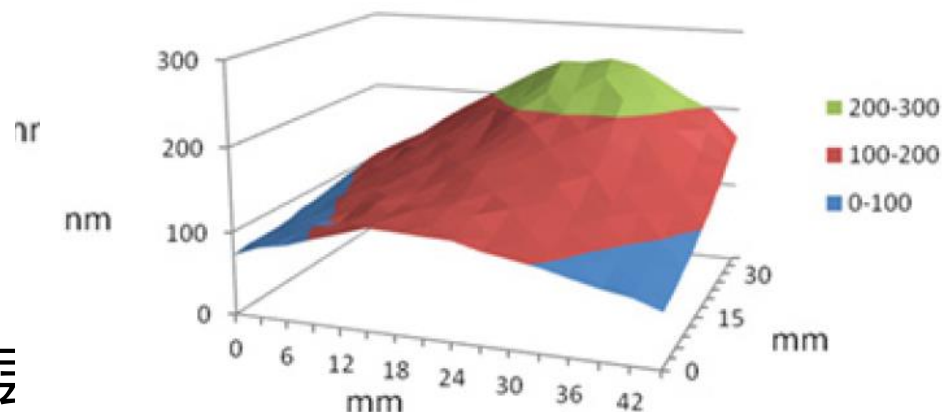
1	28.1 nm	Si <sub>0.43</sub>	N <sub>0.57</sub>
2	50.0 nm	Si <sub>0.33</sub>	O <sub>0.67</sub>
	Substrate	Si	
	Atomic Fraction		
	78.6 nm	Ge <sub>0.24</sub>	Si <sub>0.76</sub>
	Substrate	Si	
	Atomic Fraction		

## 氧化物太阳能电池

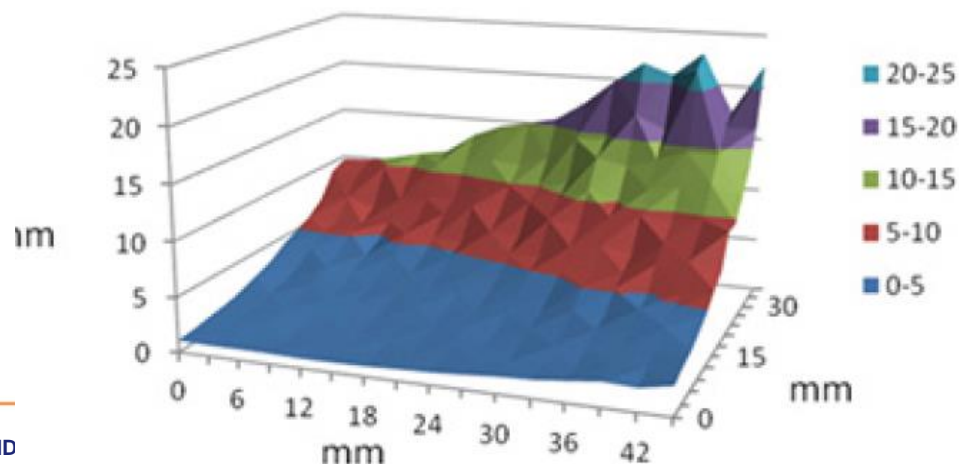
- 42 x 36 mm
- 208 EDS spectrums
- 其实模型：镀层顺序、成分
- 利用LayerProbe测得：各镀层厚度及 $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ 化学成分



$\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$  oxide



Cu/Ni ratio

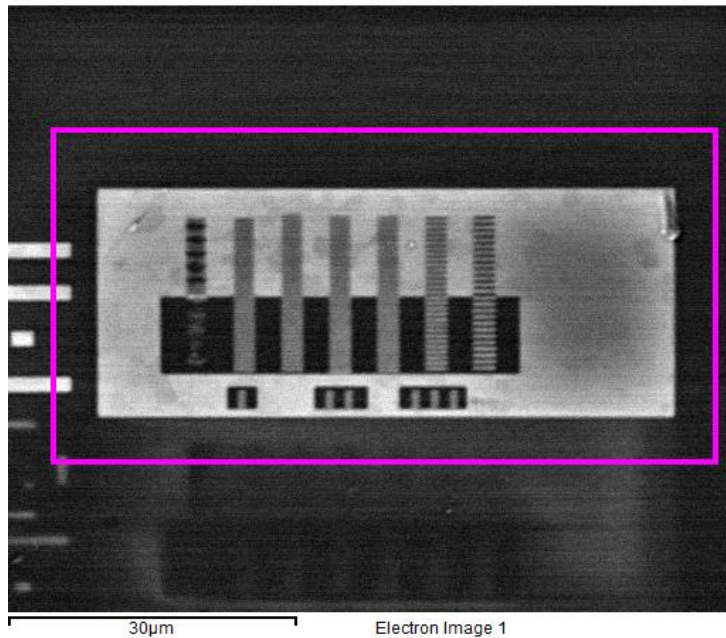




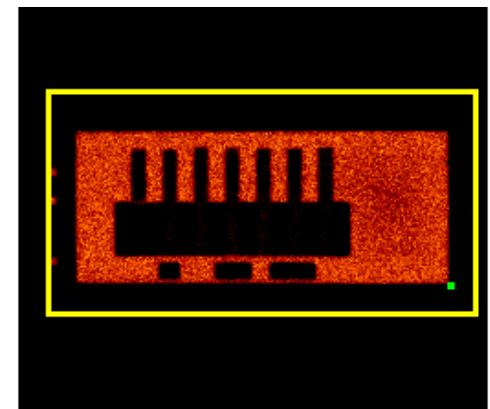
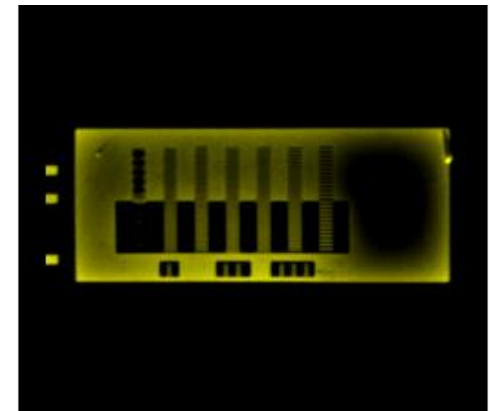
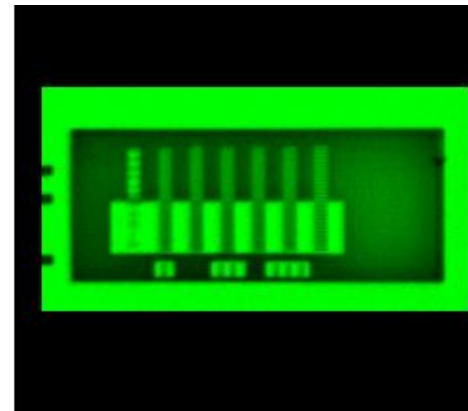
## PCB电路板

## X-ray Maps

### Ti Layer /Al Layer/SiO<sub>2</sub>

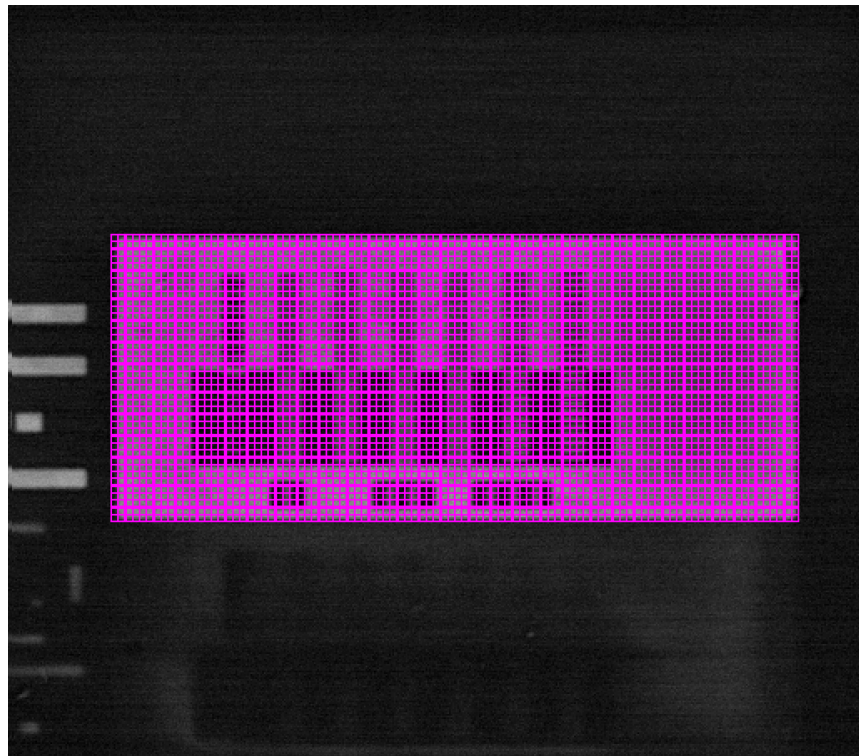


Time : ~ 2 hours

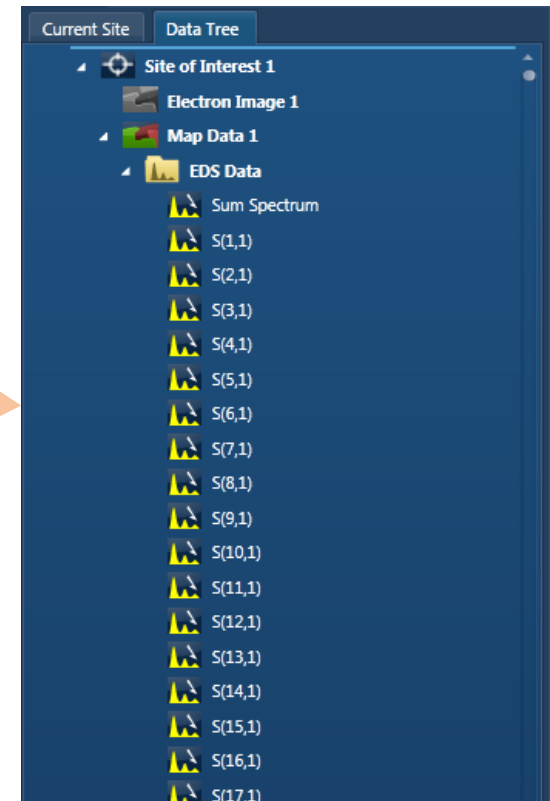


## PCB电路板

Grid

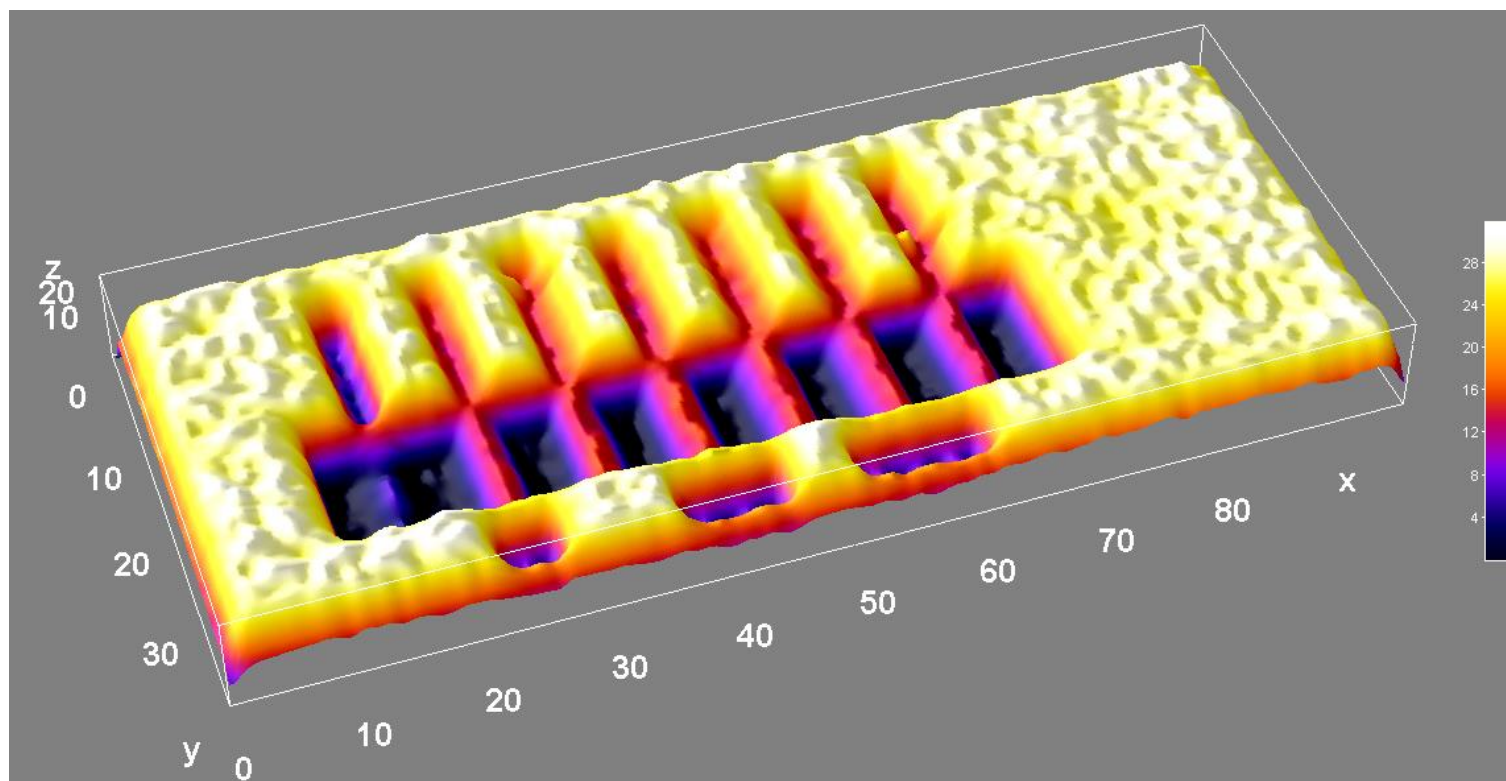


3800 spectra

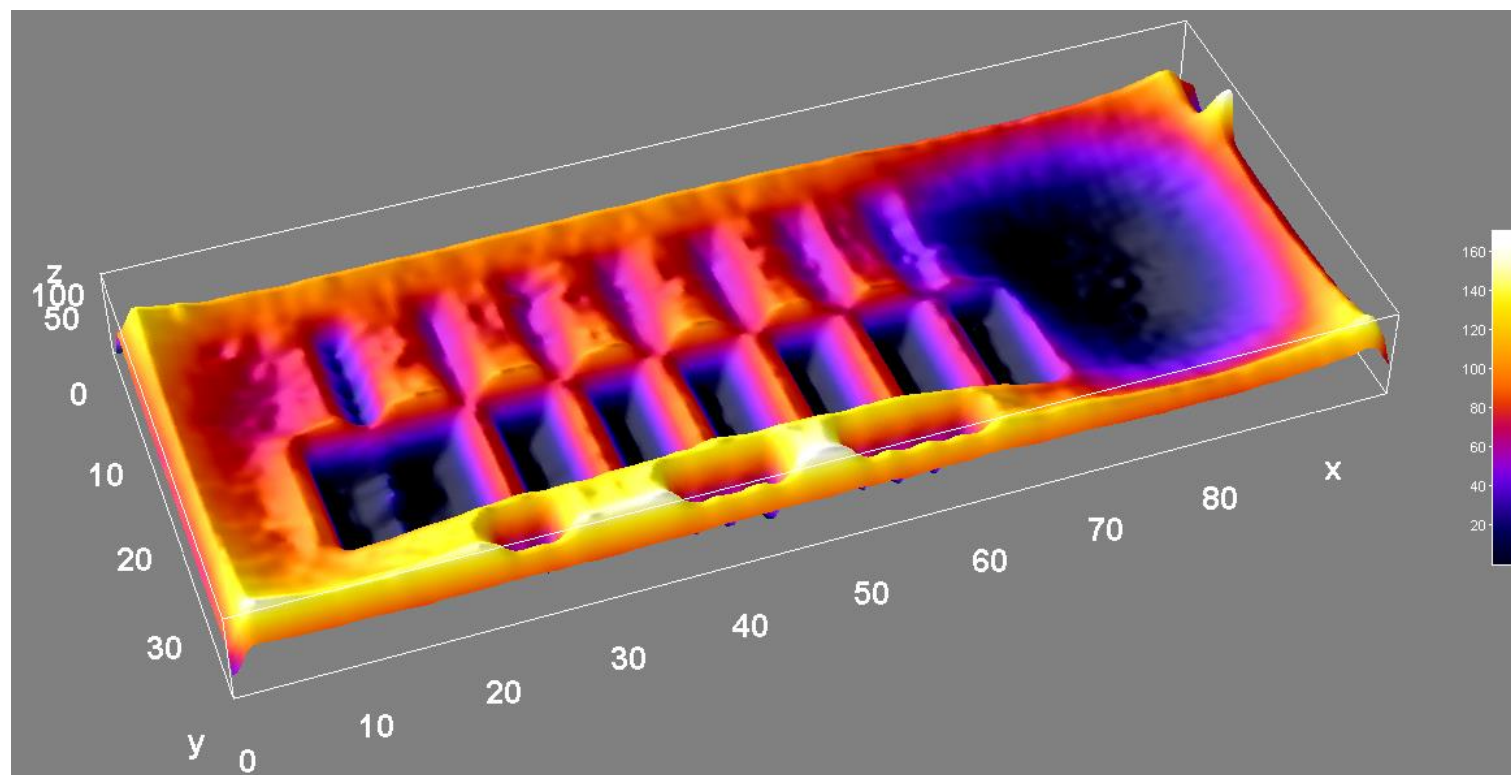


3800个谱图

## Ti Layer – 3D Surface Plot (*ImageJ*)



## Al Layer – 3D Surface Plot (*ImageJ*)

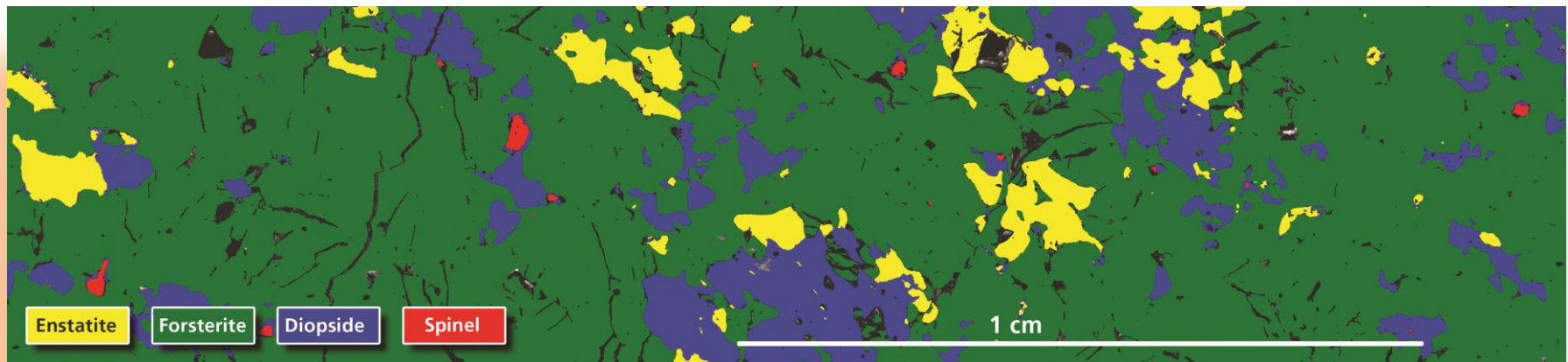


# 样品太大怎么办？

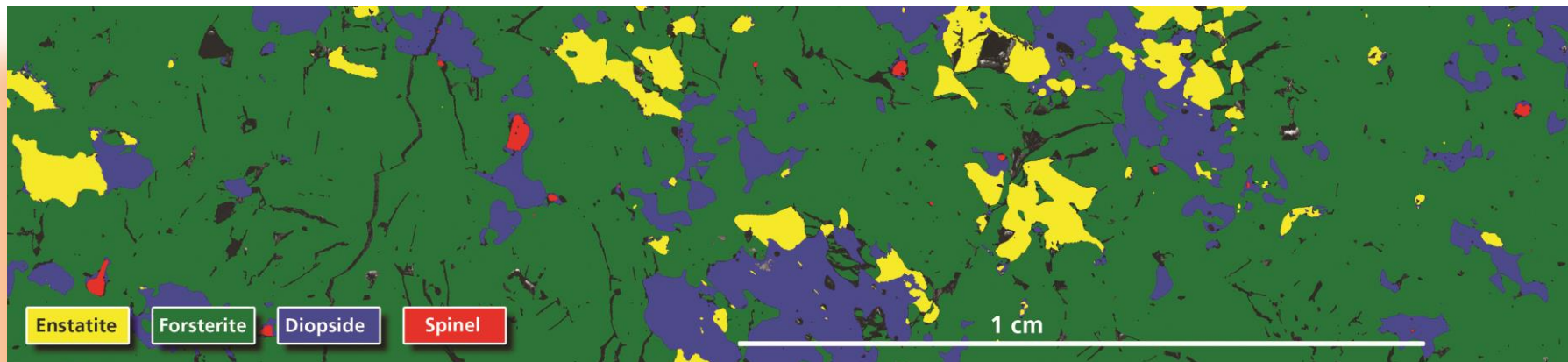


AZtecLAM 可以无需人工干预，自动移动样品台，获得高分辨率下的超大面积EDS及EBSD图像

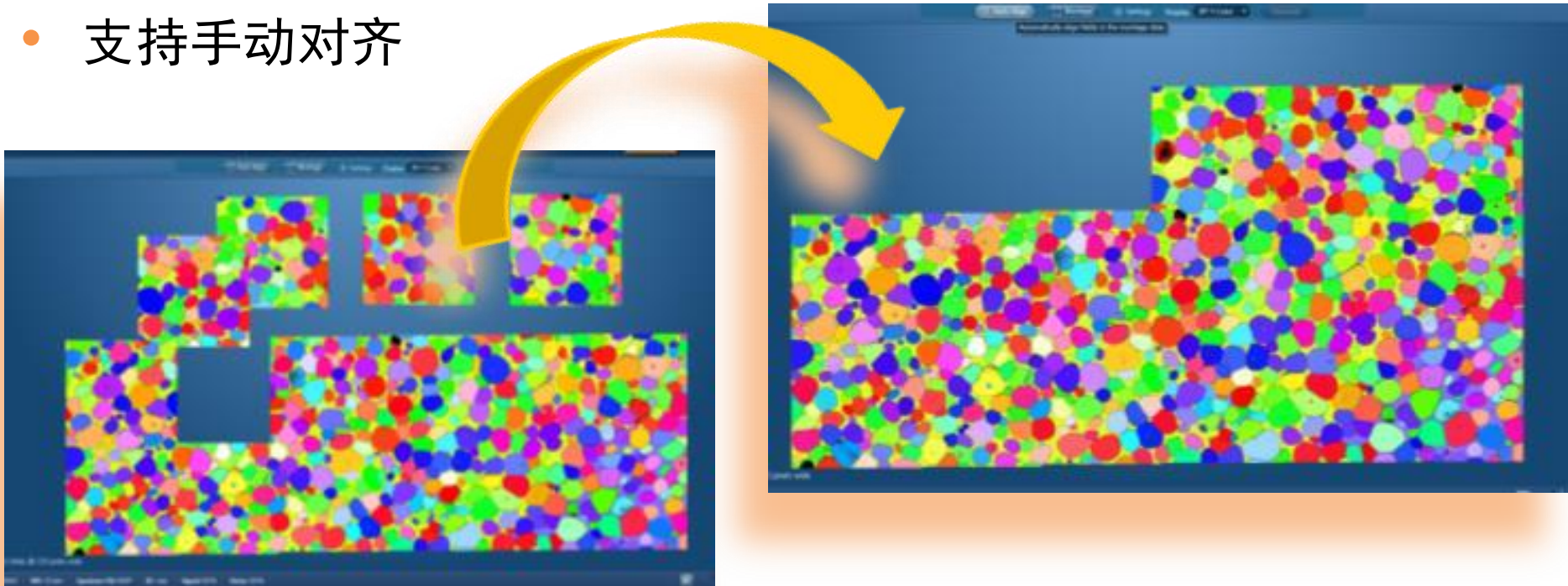
- 需要在大面积内寻找特殊元素或结构的样品
- 需要低倍检测，但同时需要高分辨率的样品（纳米材料）



- 最多一次性采集1500个视场
  - EDS 或 EBSD maps 分辨率4k x 4k
  - EDS及EBSD连用时 分辨率2k x 2k
  - 采集大量数据 (高达 $24 \times 10^9$  数据点)

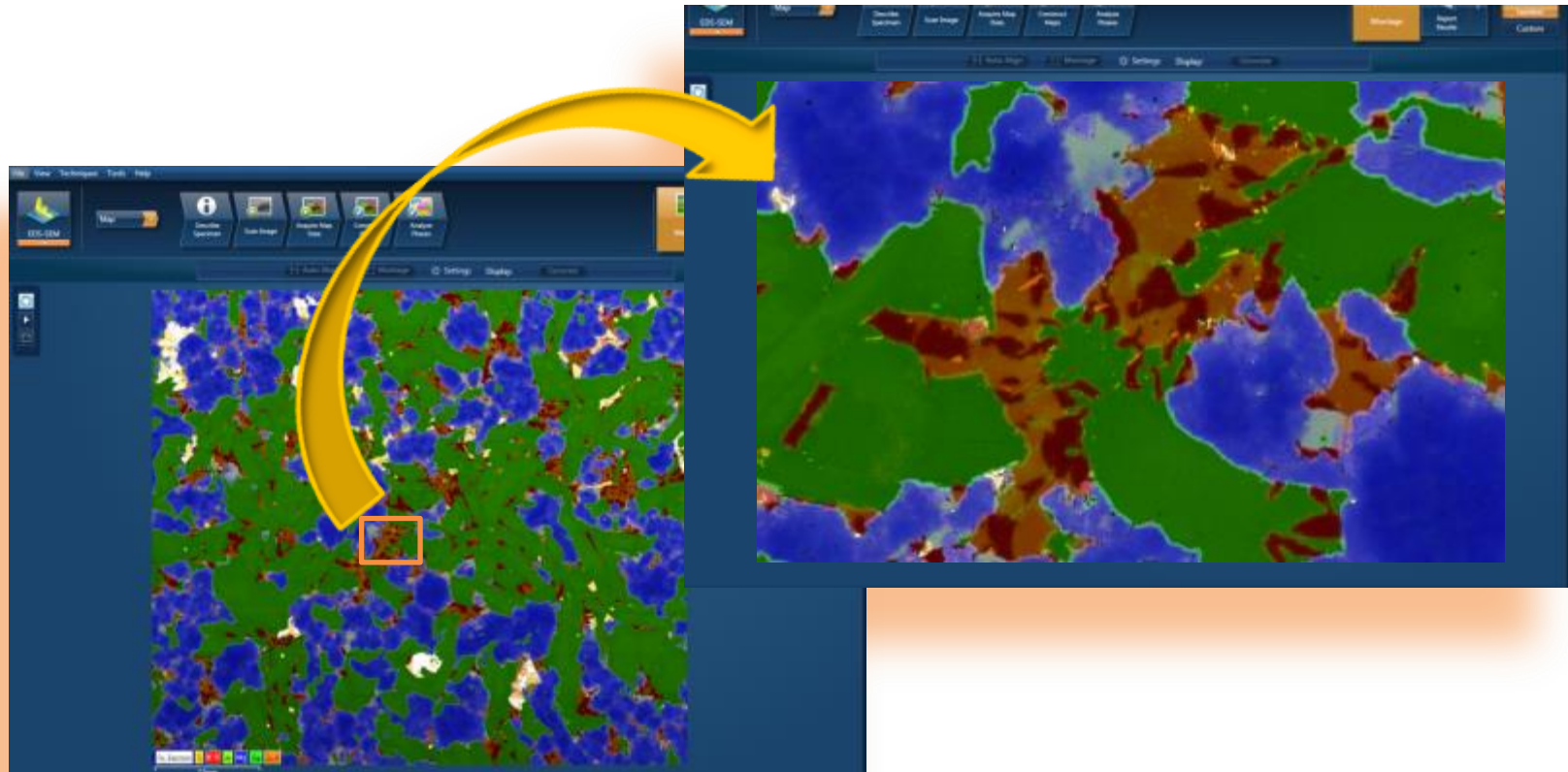


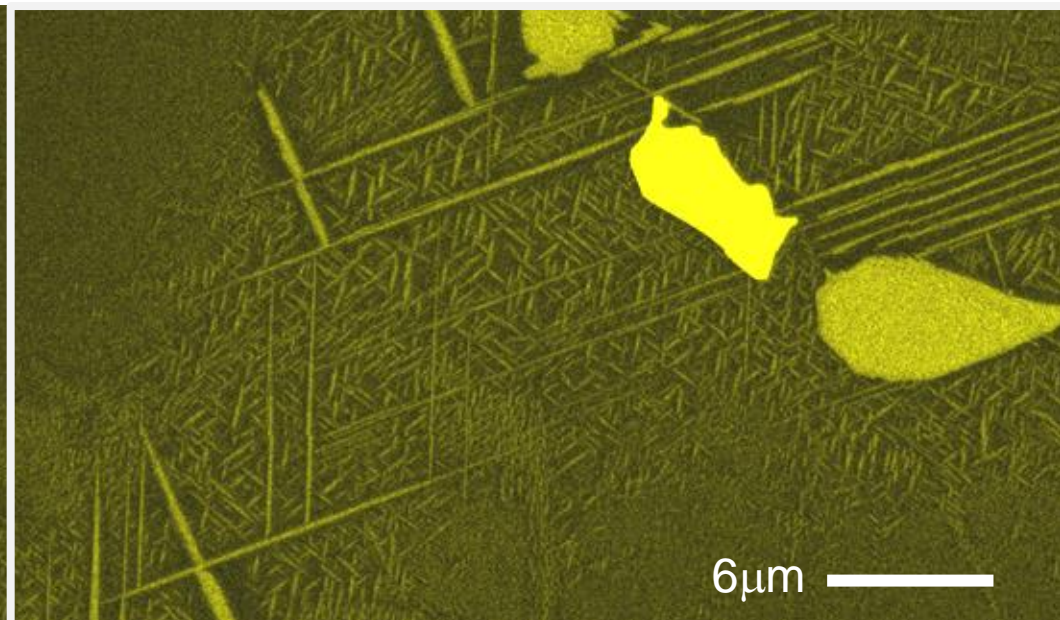
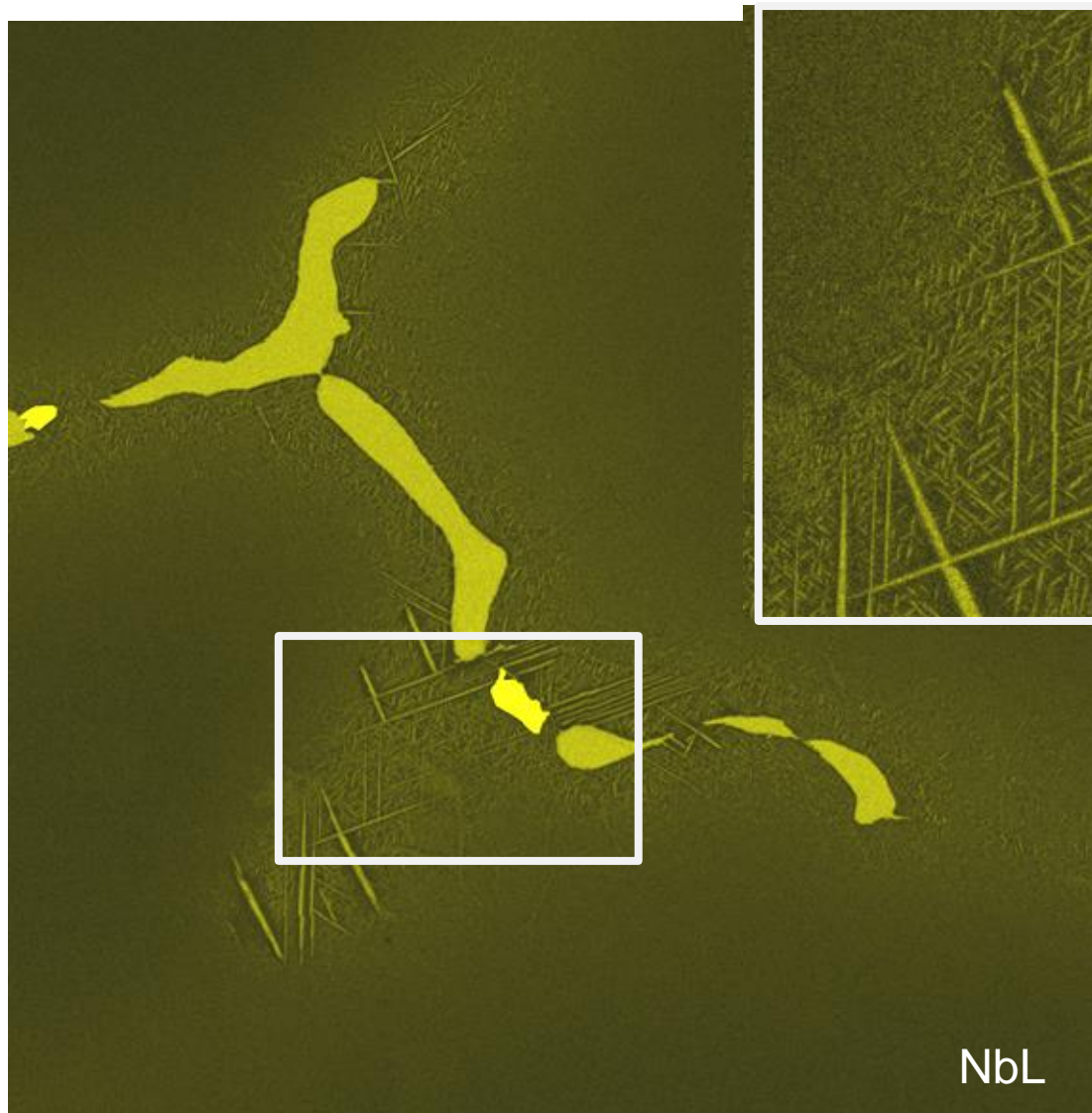
- 简易的区域定义功能
- AZtecLAM 实现视场自动对齐功能
- 平放或倾斜的样品
- 使用最小二乘法进行交叉比对
- 支持手动对齐





即使在采集过程中，也可以随时放大，细节清晰可辨  
获得整个样品整体形貌的同时，也不忽略任何细节





- Ni基高温合金
- 4 x 150mm<sup>2</sup> X-Max<sup>N</sup>
- 180个视场
- 析出物<100nm; 析出物>10μm
- 同步检测尺寸差异巨大析出物
- 既保证了视场足够大，同时保证分辨率足够高

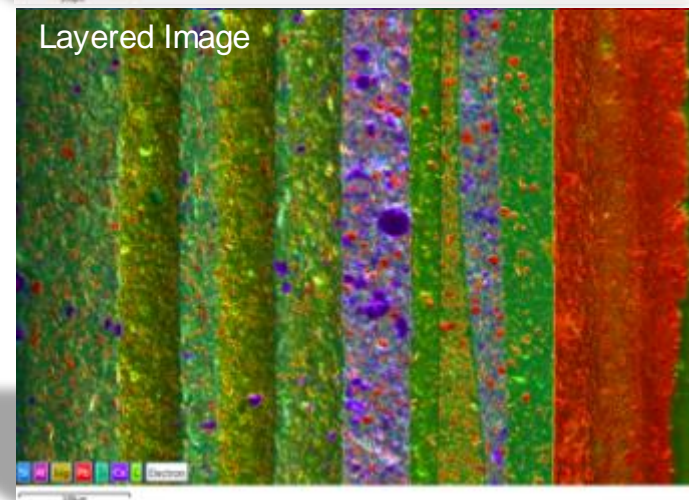
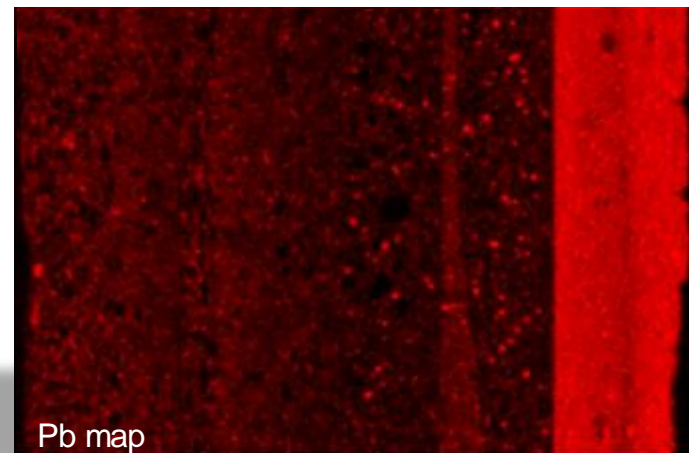


# 样品漂移怎么办？

## 提供了样品漂移时数据采集的解决方案

- 高倍下分析，纳米尺度
- 可以了解样品漂移方向
- 提供实时校正
- 针对不同样品提供主动漂移校正和被动漂移校正

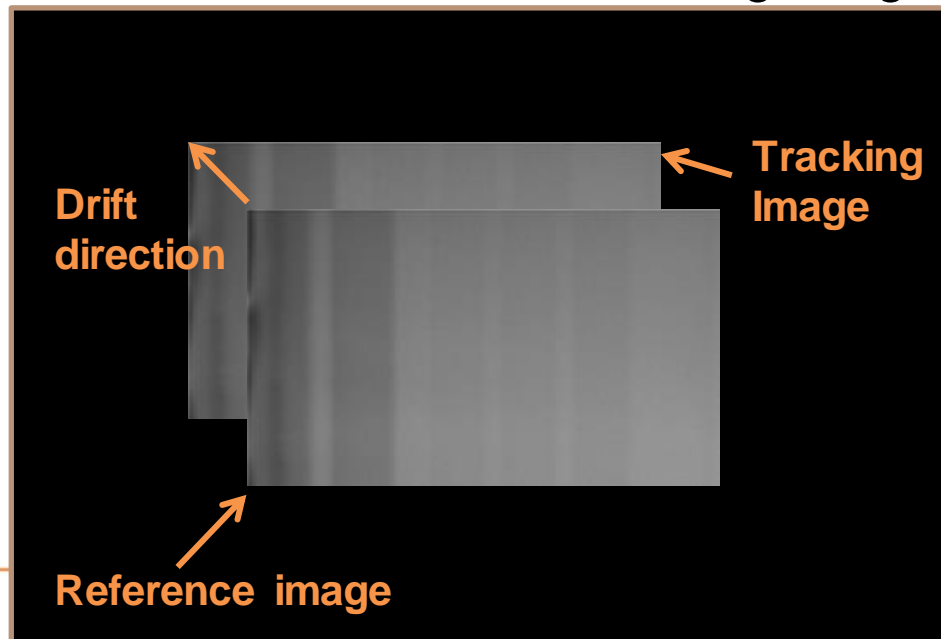
With AutoLock



With AutoLock

## 被动模式

- 分析前采集 “Reference Image”
- 分析时周期采集 “Tracking Image”,与之前的 “Reference Image “比较后确定漂移方向和程度
- AZtec根据真实位置调整电子束
- AZtec自动根据漂移的严重程度调整 “Tracking Image”的采集间隔



## 预测模式

- 分析开始前，以预设间隔采集两幅 “Reference Images”
- 两个图像进行比较，确定漂移方向和速度
- AZtec对可能的漂移施加连续电子束的校正

