

扫描电子显微镜 能谱分析要求及测试举例

“材料人”系列讲座——第六讲
2017年11月26日

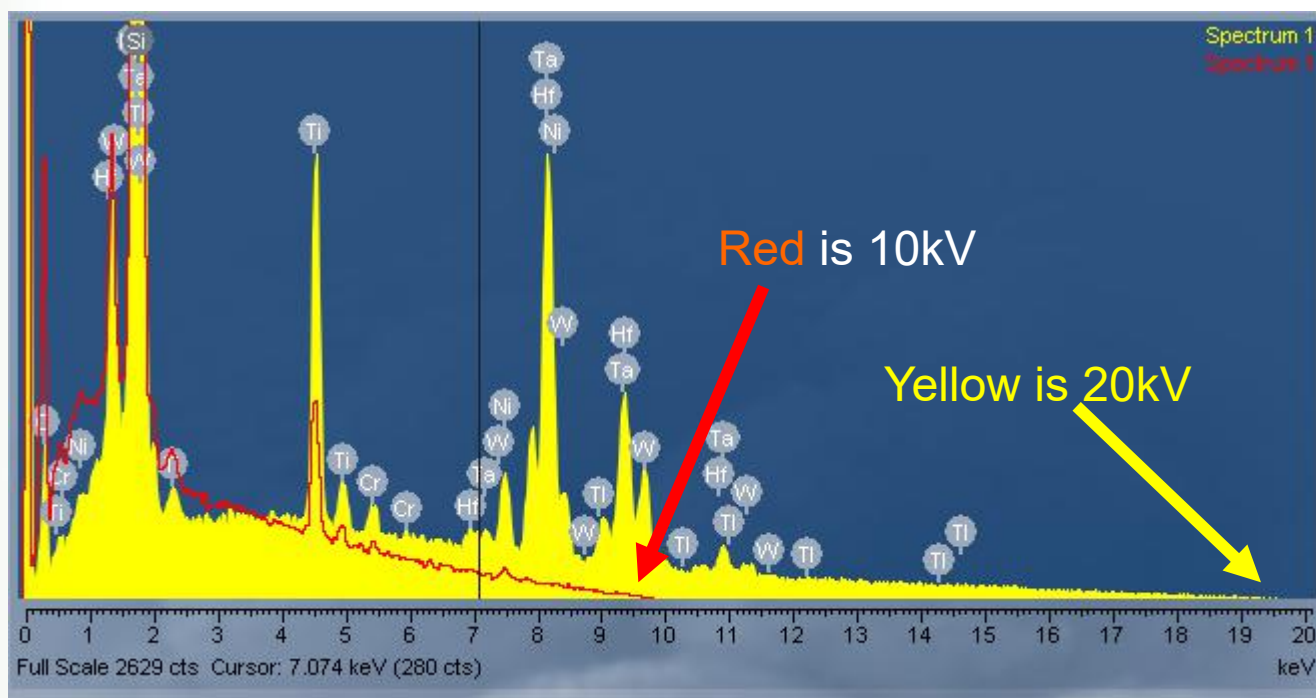




- 1.能谱分析对加速电压的选择
- 2.能谱定量分析对试样的要求
3. 其他三大能谱分析介绍
- 4.测试举例

1.能谱分析对加速电压的选择

1、通常选择20kV的加速电压，因为此时可以激发周期表中所有可分析元素的x-ray，至少一条x-ray被激发，不会漏检元素。加速电压必须大于被测元素线系的临界激发能。比如：NiK线的临界激发能为7.47kV，加速电压通常为其2-3倍，即15-20kV较合适。



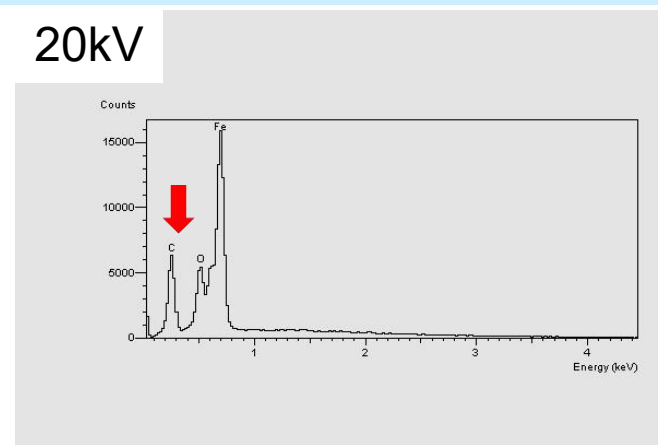
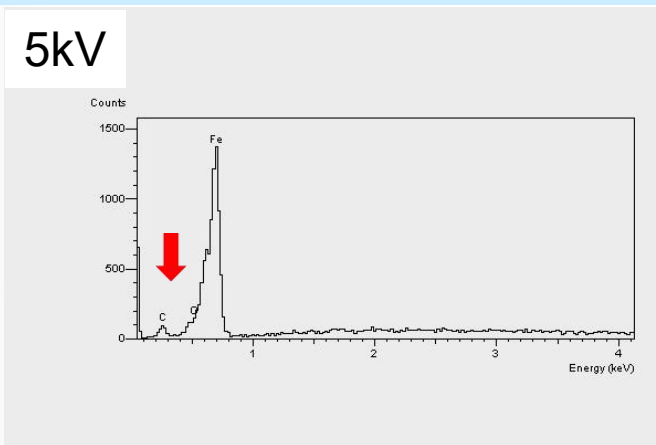
导体X射线谱的截止能量和加速电压kV值相同 (Duant Hunt limit)

2、有时选 $\geq 7\text{kV}$

7kV 也可以激发周期表中所有元素，但不一定是强线，许多元素无法激发K线系，重元素的L和M线系常会互相重叠，也会与轻元素的K线系产生重叠，对正确判断峰位会产生一定的影响。但对轻元素、于不稳定试样、小颗粒、薄膜、高放大倍率的亚微米区域的成分分析常选用低加速电压。

3、选用 $5\text{kV} \sim 10\text{kV}$

原子序数 ≤ 11 的轻元素， 10 kV 不可能用K线分析 $Z = 24$ (Cr) 到 $Z = 29$ (Cu)的元素 (Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu)，因为K线不能充分被激发，这些元素可以选择L线。轻元素用低加速电压可以减小X射线吸收，增加X射线强度。



注：在低加速电压下，轻元素吸收会较小，但导电膜或表面污染物薄膜的影响会明显。低加速电压适合分析污染物及薄膜。

在低加速电压下，大多数试样表面存在的氧化薄层成分会被增强，所以测量的氧的质量分数并不代表试样中氧的真实含量



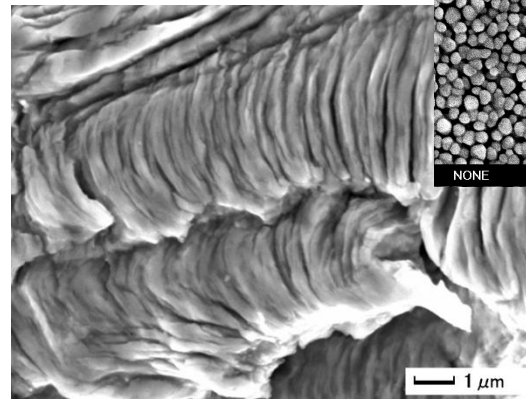
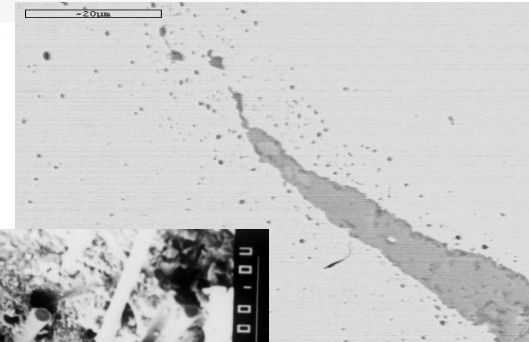
2.能谱定量分析对试样的要求

EDS已广泛应用于各领域

- EDS 是微区成分分析最基本、最方便、准确可靠、快速的分析手段。大家公认，微米范围内成分分析最准确的仪器是波谱仪（WDS），其次是能谱仪（EDS）。应用最广的是EDS。
- SEM-EDS、TEM-EDS及EPMA-EDS是研究新材料及材料改性的重要仪器。主要用于研究材料显微结构-成分-工艺-性能之间关系，也是时效分析的重要手段。

2.能谱定量分析对试样的要求

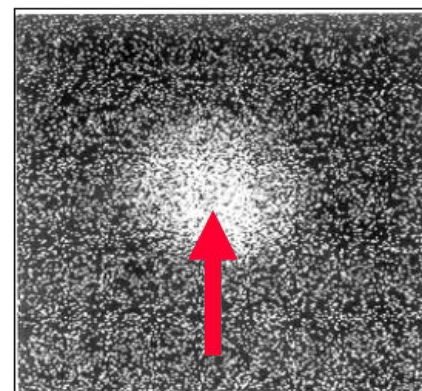
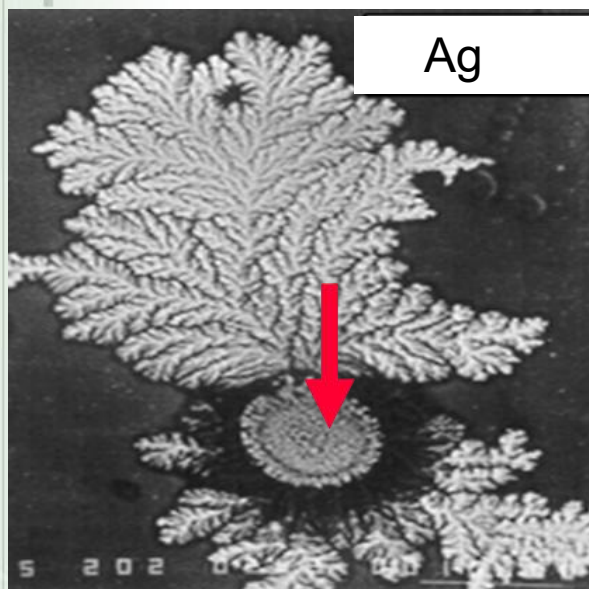
- EDS可以对任何固体试样进行定量分析：
- 抛光试样
- 表面粗糙试样（断口、粉体
- 倾斜试样
- 颗粒状试样
- 层状试样



2.能谱定量分析对试样的要求

A、在真空和电子束轰击下稳定(无损伤、无腐蚀、无挥发、无离子迁移、无爆炸)的固体试样。

15AgI-Ag₄P₂O₇ 快离子导体玻璃在电子束轰击后，轰击点周围Ag的枝蔓晶沉积花样。沉积花样中圆形区域为电子束轰击点，Ag的枝蔓晶从轰击点开始沉积 2 000 ×



定点轰击 β -Al₂O₃单晶(0001)面
15min后, NaK_α X射线像



不稳定试样:

- 1、元素的含量随轰击时间而发生变化;
- 2、有时试样的分析区会产生溶化、开裂、龟裂、变黑、起泡、析晶及晶格破坏等损伤。

通常称这类试样为不稳定试样

不稳定试样的种类十分广泛:

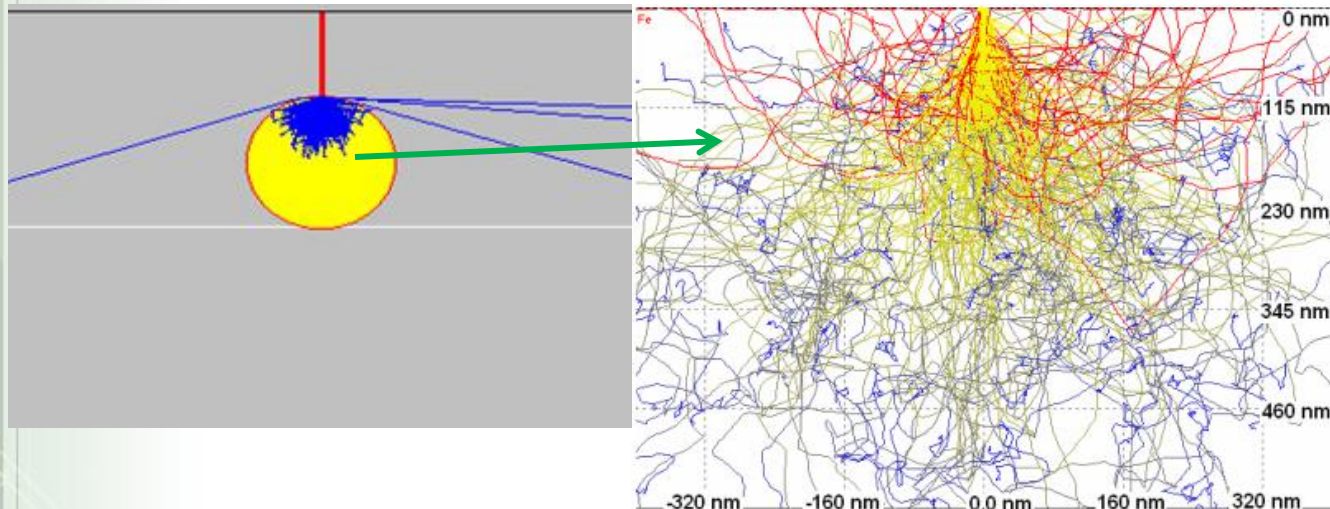
- 1、含碱金属（主要为K、Na）的玻璃。
- 2、固体电解质（ β - Al_2O_3 、 β'' - Al_2O_3 和Nasicon等）。
- 3、矿物（钾长石： KAlSi_3O_8 、钠长石： $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、含银矿物等）。
- 4、卤化物、磷酸盐、沸石分子筛以及生物试样、大部分有机物等

2.能谱定量分析对试样的要求

B、试样尺寸大于X射线扩展范围。试样尽量小，但应大于分析X射线的扩展范围。

■块状试样 bulk sample:

试样尺寸超过所有可能产生X射线（由电子束产生初级X射线和由特征、连续X射线产生二次荧光X射线）源的范围，不会由于X射线穿过试样底部或边缘非正常逃逸而受到损失。



模拟Fe块体5kV
10nm束流直径

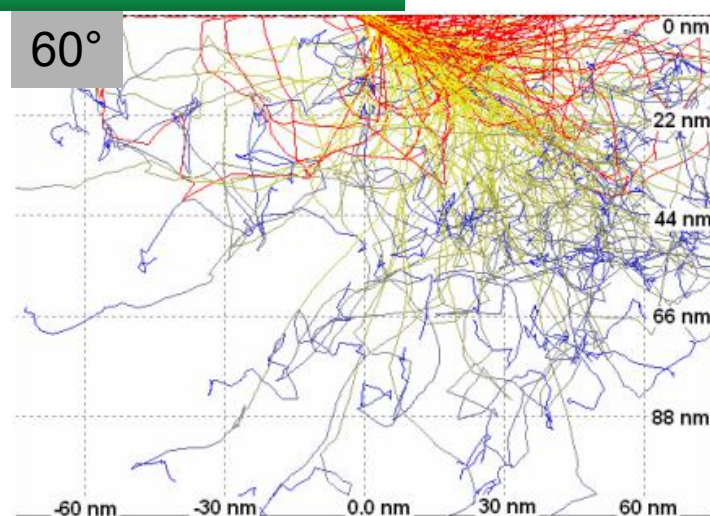
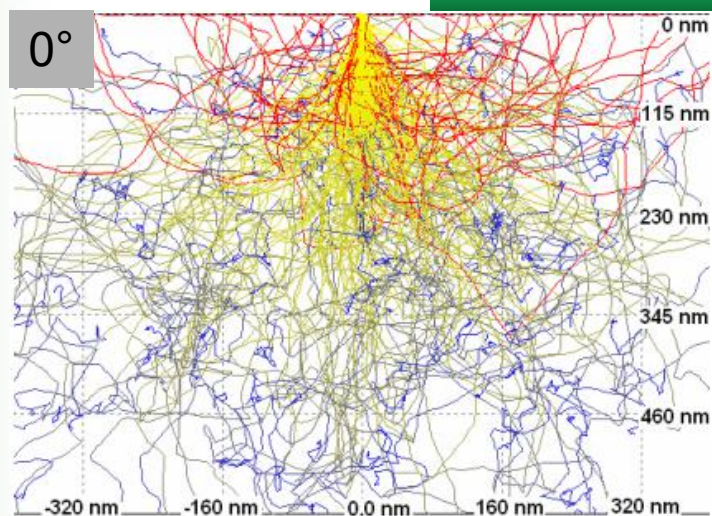
2.能谱定量分析对试样的要求

C、试样分析面平、垂直于入射电子束（点分析）。

非垂直入射时，不符合定量公式的分析条件，使倾斜角增加，作用体积减小、激发体积不对称性增加，影响分析准确度。**XPP**程序试样可以倾斜，但要输入倾斜角进行修正，如果可能，尽量不要倾斜试样。

- 如果应用散焦或者电子束扫描法进行定性、定量分析，试样表面的照射面积应尽量小，以免X射线计数明显下降。

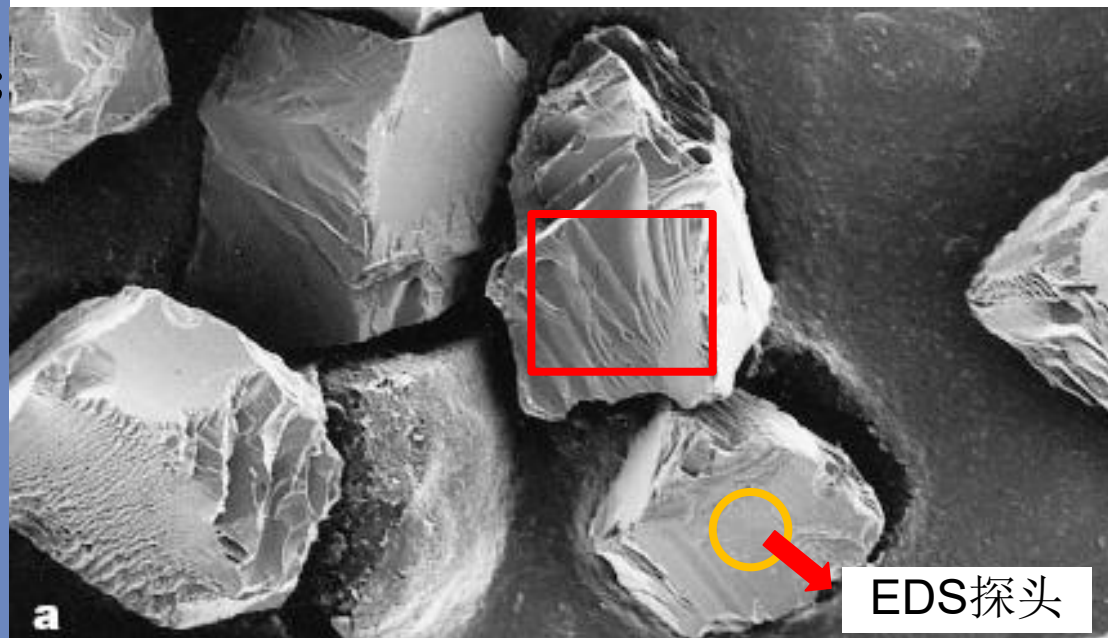
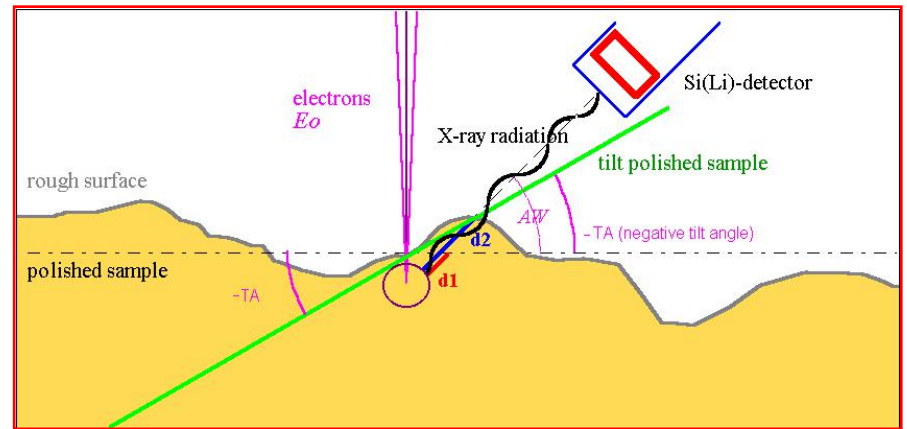
模拟Fe块体5kV，10nm束流直径



- 试样表面必须抛光到金相试样表面要求，分析平面的直径最好大于 $20\ \mu\text{m}$ ，最小也应大于X射线发射区域的两倍。因为X射线是以一定的角度从试样表面射出，如果试样表面凹凸不平，就可能使出射X射线受到不规则的吸收，降低X射线测量强度。试样表面台阶会引起附加吸收。

- 实际分析中，许多情况下无法得到平的试样，如粉体、断口及不能破坏的零部件等。不平试样应寻找平的小区域进行点分析；适当降低加速电压来减小作用体积；选择分析区域对准EDS探头。

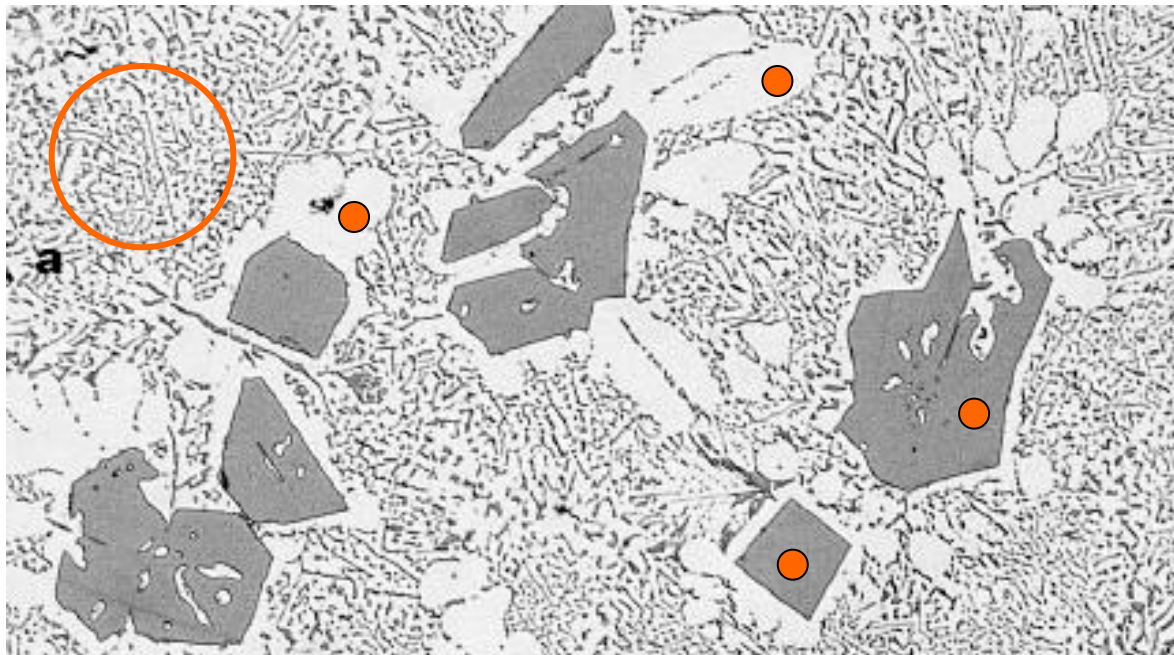
- 找不到平的分析区域，可以用区域扫描的方法分析，但误差比平试样大。微米量级的不平分析误差小，对断口必须注意探测器的方向。



2.能谱定量分析对试样的要求

D、分析区域均质、无污染、无磁性。

- 如果取不均匀区域的平均值，选取的区域要有代表性，要取足够多的区域，应合理选取放大倍率。





2.能谱定量分析对试样的要求

E、有良好的导电和导热性能

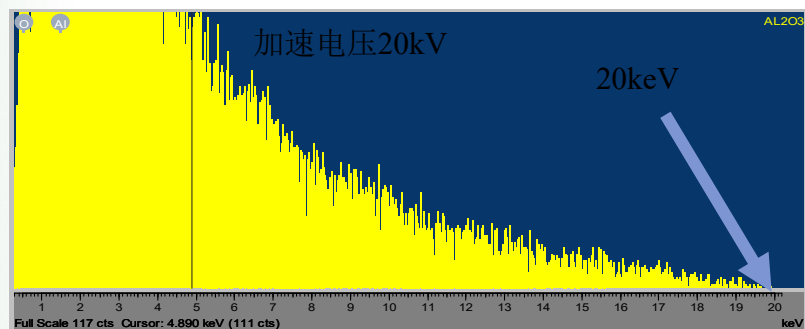
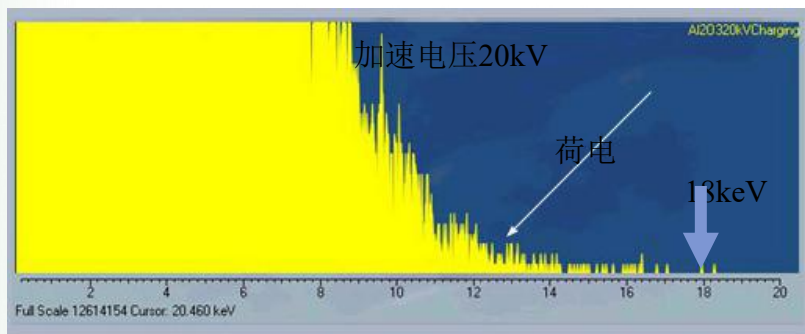
- 不导电试样或者导电性差的试样，如无机非金属材料、有机材料、矿物及生物材料等，在常规SEM/EDS分析条件下，低导电率的样品能引起明显的电子束非弹性散射，导致样品受热和放电。导电差的试样在电子束照射下会产生如下现象：
 - 荷电 (charging)：由于缺少足够的对地导电途径，当试样受电子束轰击时其表面发生电荷积累的现象；
 - 电子束不稳定，无法确定分析点或者分析点漂移；
 - 图像质量差（图像畸变、衬度和亮度异常），试样经常放电或者无法成像；
 - 电子束轰击点的温度显著升高。

E.1、如何判别荷电现象 (Duane-Hunt 限: 入射电子能量 E_0)

- ❑ 荷电使有效加速电压降低, 使X射线过压比 $U = E_0/E_c = V_0/V_c = 2 \sim 3$ 减小, 可能会影响X射线的最佳发射条件。加速电压降低, 激发的原生X射线强度也降低。

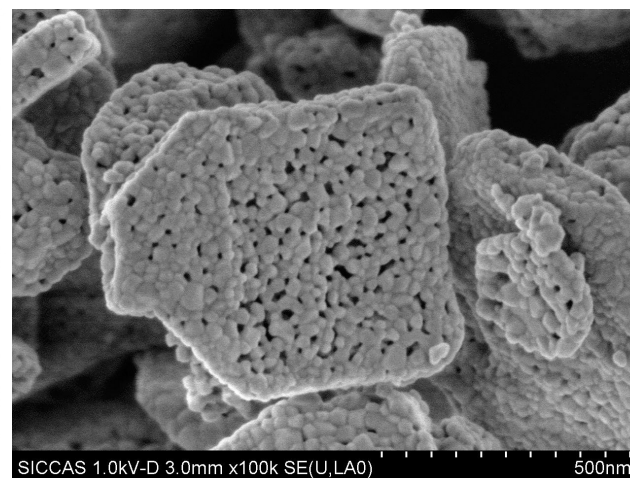
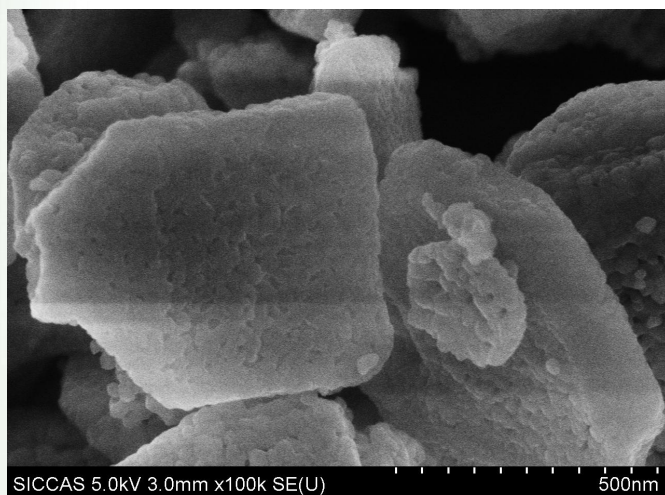
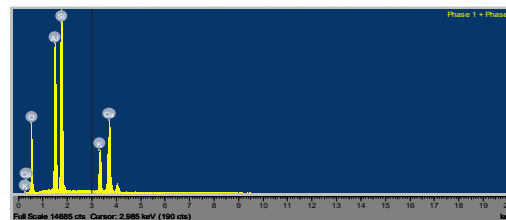
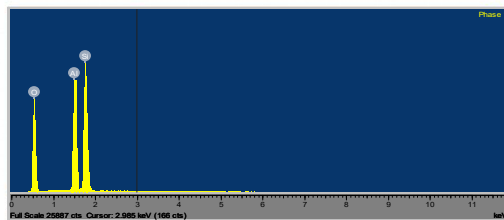
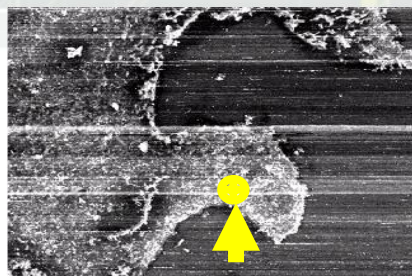
$$I = C \times i [(E_0 - E_c)/E_c]^{1.7} = C \times i (U - 1)^{1.7}$$

- ❑ SEM/EDS设定的加速电压在定量分析校正时, 用于计算X射线激发体积、基体校正等, 加速电压的设定值与实际值不符时, 会影响定量修正结果。
- ❑ 荷电使入射到试样内的电子数减少, 从而降低了特征X射线强度。



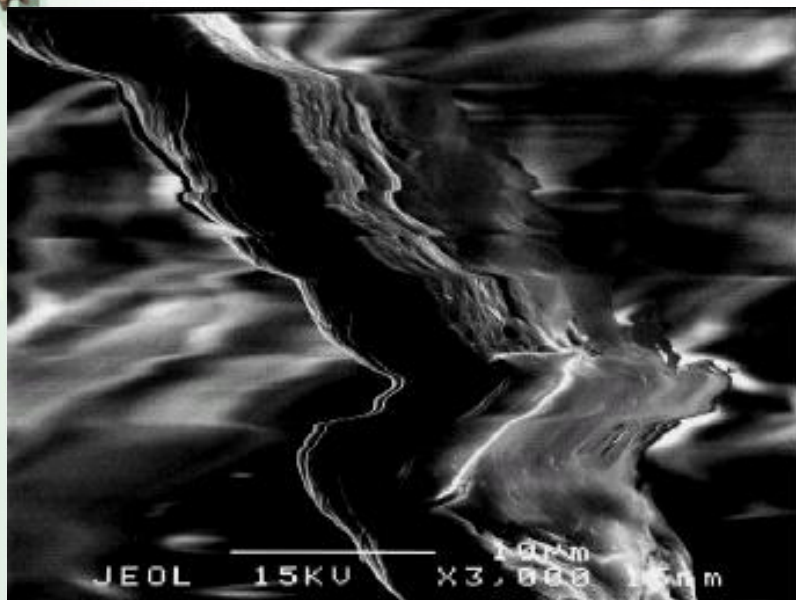
- Duane-Hunt 限: 在单一过程中, X射线连续谱中对应于入射电子能量完全转换的最大光子能量。
- 导电试样X射线连续谱能量上限 (Duane-Hunt 限) 与入射电子能量 E_0 相同。连续X射线谱能量上限低于加速电压对应的能量时, 表明有荷电效应。

E. 2、电子束不稳定，无法确定分析点或者分析点漂移。分析点漂移

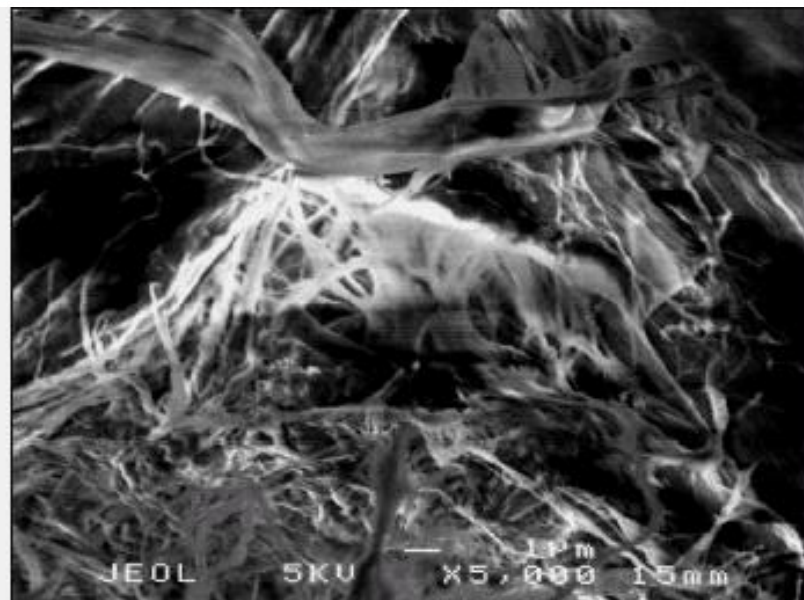


片状结构，颗粒20nm~30nm，孔径为10nm~20nm堆积孔，中科院上海硅酸盐所吴伟拍摄

E.3、图像质量差（图像畸变、衬度和亮度异常）
试样经常放电或者无法成像。



二次电子像畸变



图像衬度、亮度异常

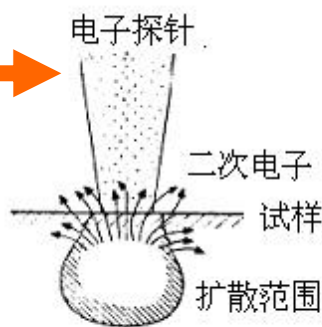
E.3、如何避免荷电影响

■ 不导电试样在常规的SEM/EDS分析条件下会产生如下现象：

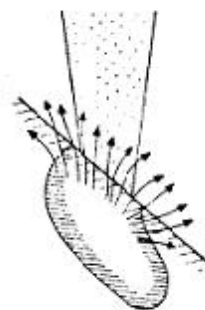
- 1、分析点偏离，很难定点准确定量分析；
- 2、实际加速电压降低影响定量修正结果、吸收电流变小，使X射线强度降低；
- 3、图像质量差，或者无法成像等。

● 结论：不导电试样在高真空样品室内、正常加速电压下，不能进行EDS定性、定量分析，也无法获得高质量图像。

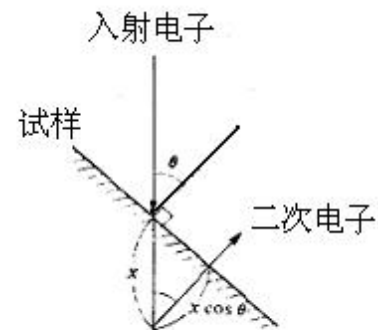
1. 镀导电膜；
2. 倾斜试样；
3. 加快扫描速度；
4. 减小束流；
5. 减小试样尺寸；
6. 用BSI观察图像；
7. 用低真空或者环扫电镜；
8. 降低加速电压。
9. 改善试样表面与样品座的接触电阻；



(a)



(b)

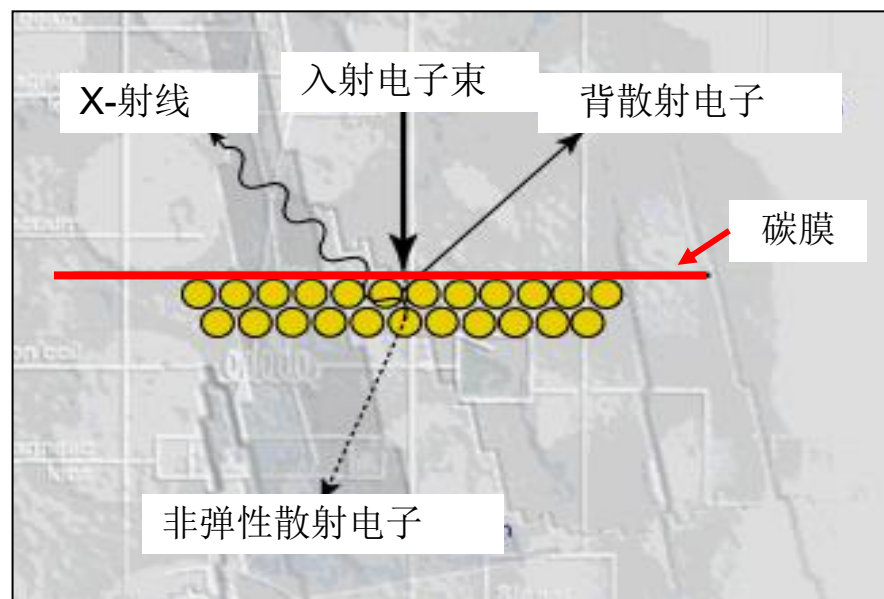


(c)

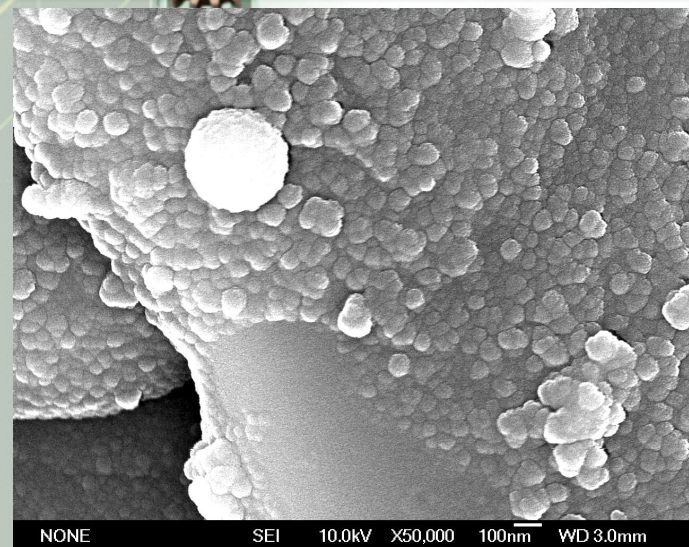
E. 3、如何避免荷电影响—镀膜及其假象

为什么EDS/WDS分析必须镀碳导电膜

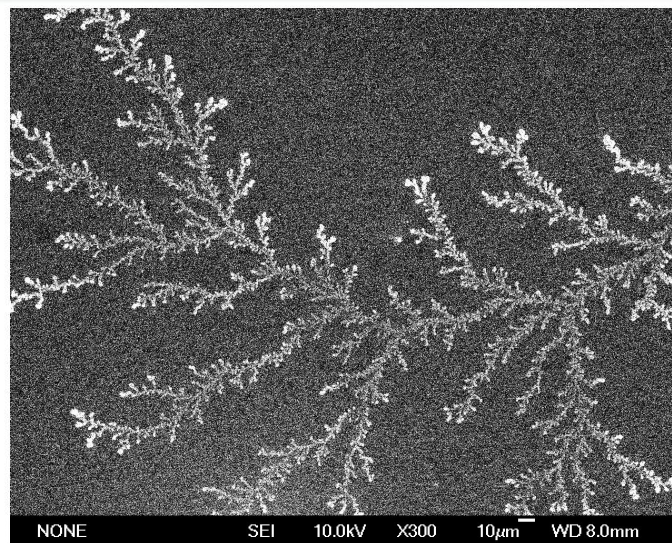
1. 碳为轻元素，对入射电子的阻止本领、对入射电子背散射能力小，所以入射电子能产生较高的X射线强度；
2. 对所分析元素的X射线吸收小，EDS可以检测到较高的X射线强度；
3. 因为C只有 CK_{α} ，不会产生元素的峰干扰。如果镀金，**AuM**与**Nb-L**线重叠，会产生元素误判；
- 4、正式报告都要按分析方法标准进行分析，现有的国际标准和国家标准方法都**规定**：不导电试样和标样的EDS、WDS定量分析时，应蒸镀约20nm的碳膜。实验证明，碳膜的厚度对定量结果影响较小，所以实际分析时，碳膜的厚度要求不是非常严格。



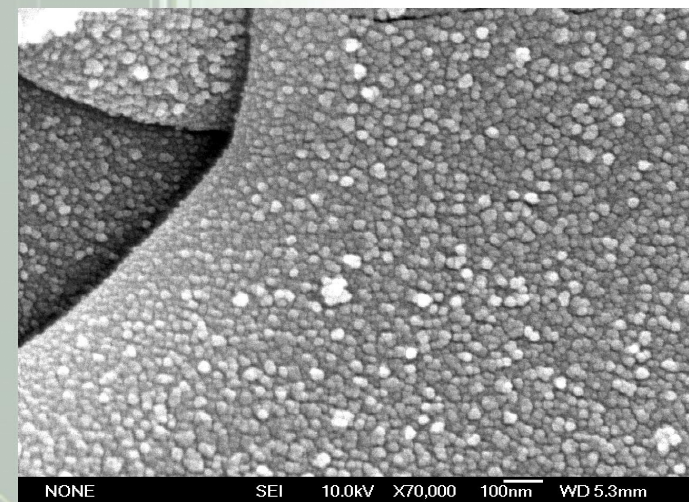
E. 3、如何避免荷电影响—镀膜及其假象



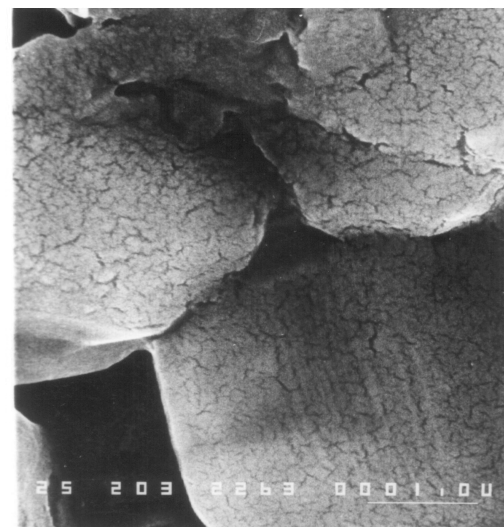
纳米涂层
蒸镀Pt 40s
的Pt颗粒
70000×



在硅片蒸
镀20nmAu
膜，放置6
个月后Au
的聚集花
样

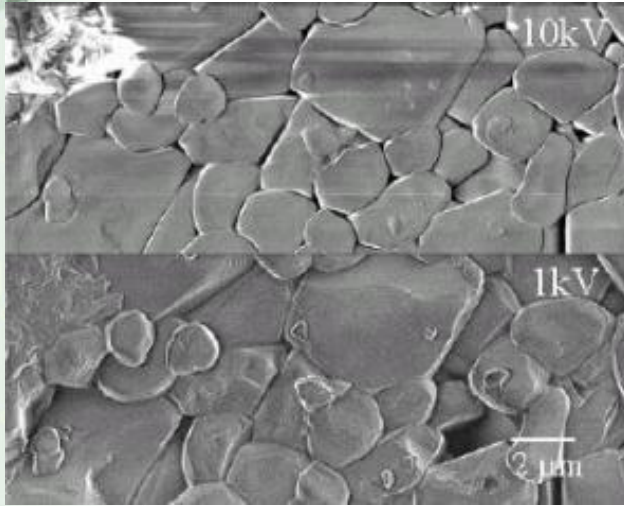


TiO₂纳米涂
层50000×



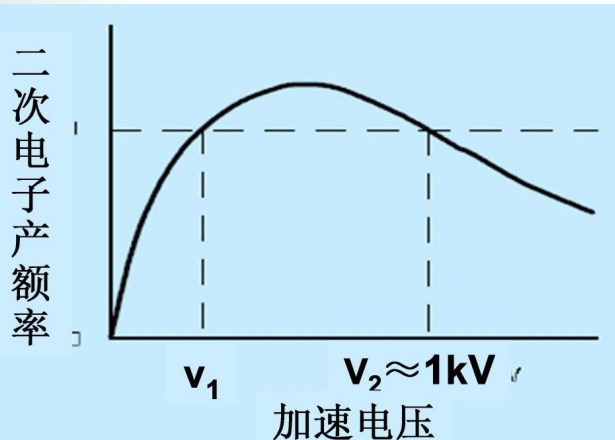
陶瓷断口Au粒子
聚集形成大颗粒
结构—岛状结构
(微裂缝是金膜
比较厚引起的开
裂) 20000×

E. 3、如何避免荷电影响——低压



发射电子产额率（发射电子数/入射电子数）与加速电压、倾斜角、束流及试样有关。图为发射电子产额率与加速电压的关系。

（发射电子产额率=二次电子产额率 δ +背散射电子产额率 η ）



材料名称	V ₂ 值(kV)
感光树脂	0.6
非晶碳	0.8
聚四氟乙烯	1.9
石英	3.0
氧化铝	3.0

降低荷电

增加产额



3.其他三大能谱分析介绍

能谱分析法是采用单色光源（如X射线、紫外光）或电子束去照射样品，使样品中电子受到激发而发射出来（这些自由电子带有样品表面信息），然后测量这些电子的产额（强度）对其能量的分布，从中获得有关信息的一类分析方法，广泛应用于材料表面分析技术。

俄歇电子能谱分析（AES）

X射线光电子能谱分析(XPS)

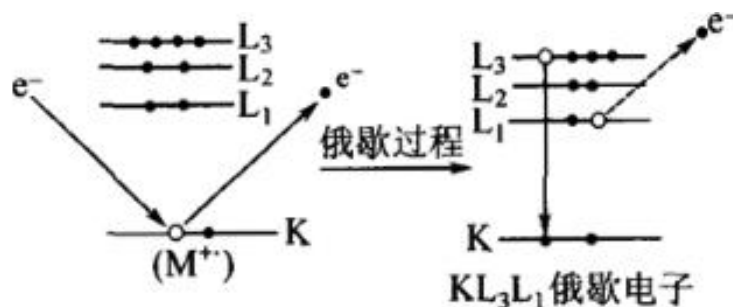
紫外光电子能谱（UPS）

能谱仪-SEM联用

3.其他三大能谱分析介绍--AES

俄歇电子能谱法是用具有一定能量的电子束(或X射线)激发样品俄歇效应,通过检测俄歇电子的能量和强度,从而获得有关材料表面化学成分和结构的信息的方法。利用受激原子俄歇跃迁退激过程发射的俄歇电子对试样微区的表面成分进行的定性定量分析。

AES可以用于研究固体表面的能带结构、表面物理化学性质的变化(如表面吸附、脱附以及表面化学反应);用于材料组分的确定、纯度的检测、材料尤其是薄膜材料的生长等。



原理: 俄歇电子的产生和俄歇电子跃迁过程: 一定能量的电子束轰击固体样品表面, 将样品内原子的内层电子击出, 使原子处于高能的激发态。外层电子跃迁到内层的电子空位, 同时以两种方式释放能量: 发射特征X射线; 或引起另一外层电子电离, 使其以特征能量射出固体样品表面, 此即俄歇电子。

优点:

- ①作为固体表面分析法，其信息深度取决于俄歇电子逸出深度(电子平均自由程)。对于能量为50eV~2keV范围内的俄歇电子，逸出深度为0.4~2nm。深度分辨率约为1nm，横向分辨率取决于入射束斑大小。
- ②可分析除H、He以外的各种元素。
- ③对于轻元素C、O、N、S、P等有较强的分析灵敏度。
- ④可进行成分的深度剖析或薄膜及界面分析。

局限:

- ①不能分析氢和氦元素；
- ②定量分析的准确度不高；
- ③对多数元素的探测灵敏度为原子摩尔分数0.1%~1.0%；
- ④电子束轰击损伤和电荷积累问题限制其在有机材料、生物样品和某些陶瓷材料中的应用；
- ⑤对样品要求高，表面必须清洁(最好光滑)等。

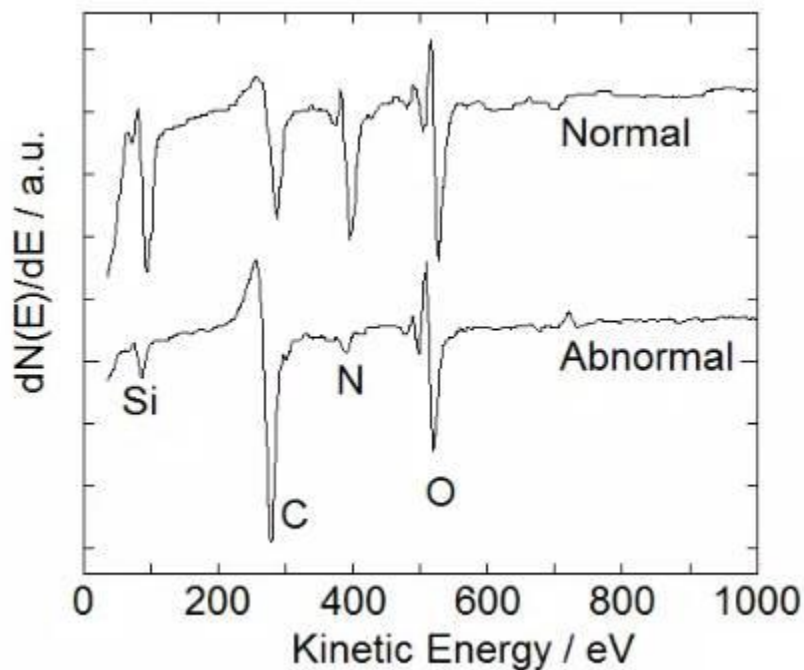
材料科学中的应用

- ①材料表面偏析、表面杂质分布、晶界元素分析；
- ②金属、半导体、复合材料等界面研究；
- ③薄膜、多层膜生长机理的研究；
- ④表面的力学性质(如摩擦、磨损、粘着、断裂等)研究；
- ⑤表面化学过程(如腐蚀、钝化、催化、晶间腐蚀、氢脆、氧化等)研究；
- ⑥集成电路掺杂的三维微区分析；
- ⑦固体表面吸附、清洁度、污染物鉴定等。

3.其他三大能谱分析介绍--AES

俄歇电子能谱选点分析的空间分辨率可以达到束斑面积大小。因此，利用俄歇电子能谱可以在很微小的区域内进行选点分析。

下图为对某样品的损伤点进行AES分析成像



结论:

- a. 在正常样品区，表面主要有Si, N以及C和O元素存在;
- b. 而在损伤点，表面的C,O含量很高，而Si, N元素的含量却比较低;
- c. 说明在损伤区发生了 Si_3N_4 薄膜的分解。

3.其他三大能谱分析介绍--XPS

X射线光电子能谱(XPS)就是用X射线照射样品表面,使其原子或分子的电子受激而发射出来,测量这些光电子的能量分布,从而获得所需的信息。

通过对样品进行全扫描,在一次测定中即可检测出全部或大部分元素。因此,XPS已发展成为具有表面元素分析、化学态和能带结构分析以及微区化学态成像分析等功能强大的表面分析仪器。



元素范围: XPS元素分析范围Li-U,只能测试无机物质,不能测试有机物物质,检出限0.1%,原则上可以测定元素周期表上除氢、氦以外的所有元素。

- ❑ **固体样品:** X射线光电子平均自由程只有0.5~2.5nm(对于金属及其氧化物)或4~10nm(对于有机物和聚合材料),因而X射线光电子能谱法是一种表面分析方法。
- ❑ 以表面元素定性分析、定量分析、表面化学结构分析等基本应用为基础,可以广泛应用于表面科学与工程领域的分析、研究工作,如表面氧化(硅片氧化层厚度的测定等)、表面涂层、表面催化机理等的研究,表面能带结构分析(半导体能带结构测定等)以及高聚物的摩擦带电现象分析等。

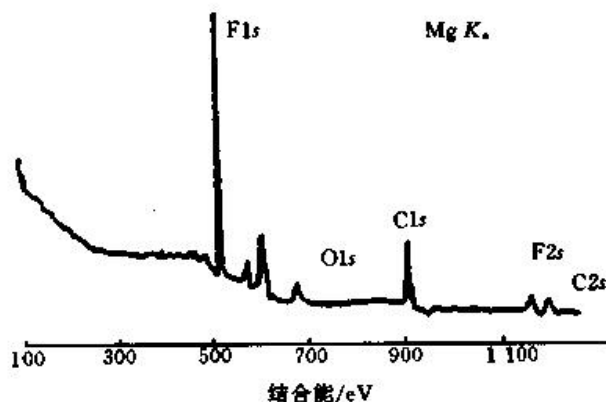
第一，可提供物质表面几个原子层的元素定性、定量信息和化学状态信息；

第二，可对非均相覆盖层进行深度分布分析，了解元素随深度分布的情况；

第三，可对元素及其化学态进行成像，给出不同化学态的不同元素在表面的分布图像等。

特点

- ①是一种无损分析方法(样品不被X射线分解)；
- ②是一种超微量分析技术(分析时所需样品量少)；
- ③是一种痕量分析方法(绝对灵敏度高)。
- 但X射线光电子能谱分析相对灵敏度不高，只能检测出样品中含量在0.1%以上的组分。X射线光电子谱仪价格昂贵，不便于普及。



X射线光电子能谱分析表明，该涂层是碳氟材料。

图13-15 Cr、Fe活塞环表面涂层——碳氟材料X射线光电子谱图

3.其他三大能谱分析介绍--UPS

紫外光电子能谱（UPS）是以紫外光为激发源致样品光电离而获得的光电子能谱，和X射线光电子能谱（XPS）是研究固体材料表面态的最重要，最有效的光电子能谱技术分析技术。UPS设备与XPS设备使用的激发光源不同，但仪器结构，原理有较多相似之处。



目前采用的光源为光子能量小于100eV的真空紫外光源(常用He、Ne等气体放电中的共振线)。这个能量范围的光子与X射线光子可以激发样品芯层电子不同，只能激发样品中原子、分子的外层价电子或固体的价带电子。



应用：

- 1、UPS用的是紫外光激发样品表面，从而使得样品表面出射光电子，价电子一般参与化学成键作用，因此UPS是研究材料价电子结构的有效方法。
- 2、紫外光电子能谱（UPS），可以获得样品价带谱信息，对导体、半导体的能带、带隙等分析提供主要数据。还可以分析样品逸出功等。

在UPS测量中光激发电子的动能在0~40eV 范围，在此能量区间的电子逃逸深度较小，所以表面污染对测量结果的影响尤为敏感。考虑到光电发射过程中表面荷电效应的影响，UPS适用于分析表面均匀洁净的导体以及导电性好的半导体薄膜材料。

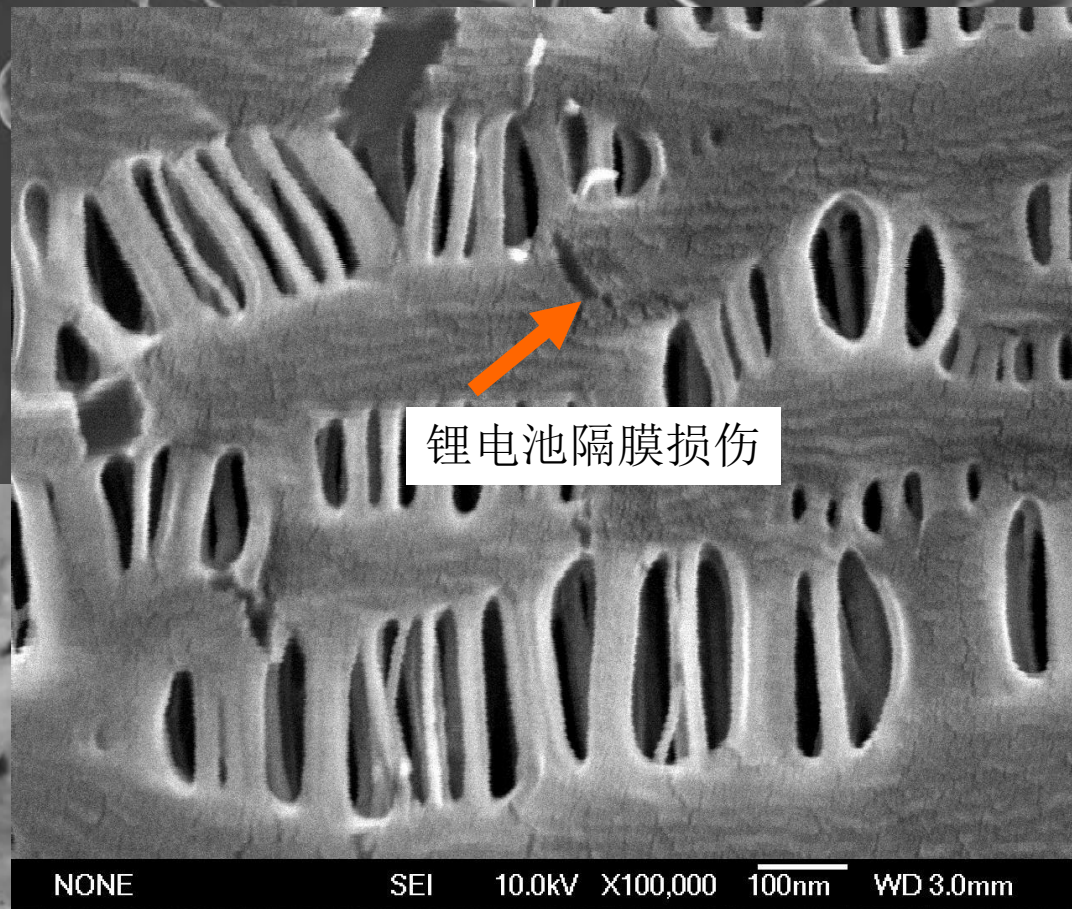
注：

对于导体（金属），其价带与导带有交替重叠部分；

而半导体的价带与导带是分开的，带宽较窄，介于绝缘体与导体之间。

通常，将占有态的最高能级称为费米能级（ E_F ）， E_F 常用作结合能的参考点，但并不是电子能量刻度的真正零点，真正的能量零点是真空能级（ E_{Vac} ），两者之间的关系定义为 $E_F = E_{Vac} - \Phi$ ，其中 Φ 为材料的逸出功。

4.测试举例----热敏材料--石蜡



1.参数: **建材石蜡** 10kv、BSD
2.现象: 样品结构不明显; 电镜实时照片显示黑色物质如**潮水**一般在运动。(飞纳中国)

3.分析:

- ✓ 黑色物质即石蜡, 石蜡是有机物, 在背散射探头 **BSD** 下, 石蜡相比于我们的无机基体衬度更低;
- ✓ 石蜡属**低熔点有机物**, 受电子束辐照即熔化;
- ✓ 电子束具有波粒二象性, 粒子受高速电压影响, 得到很大的能量。该**能量大部分被石蜡吸收**, 导致石蜡熔化。类似如: 奶粉颗粒、锂电池隔膜。

4.对策:

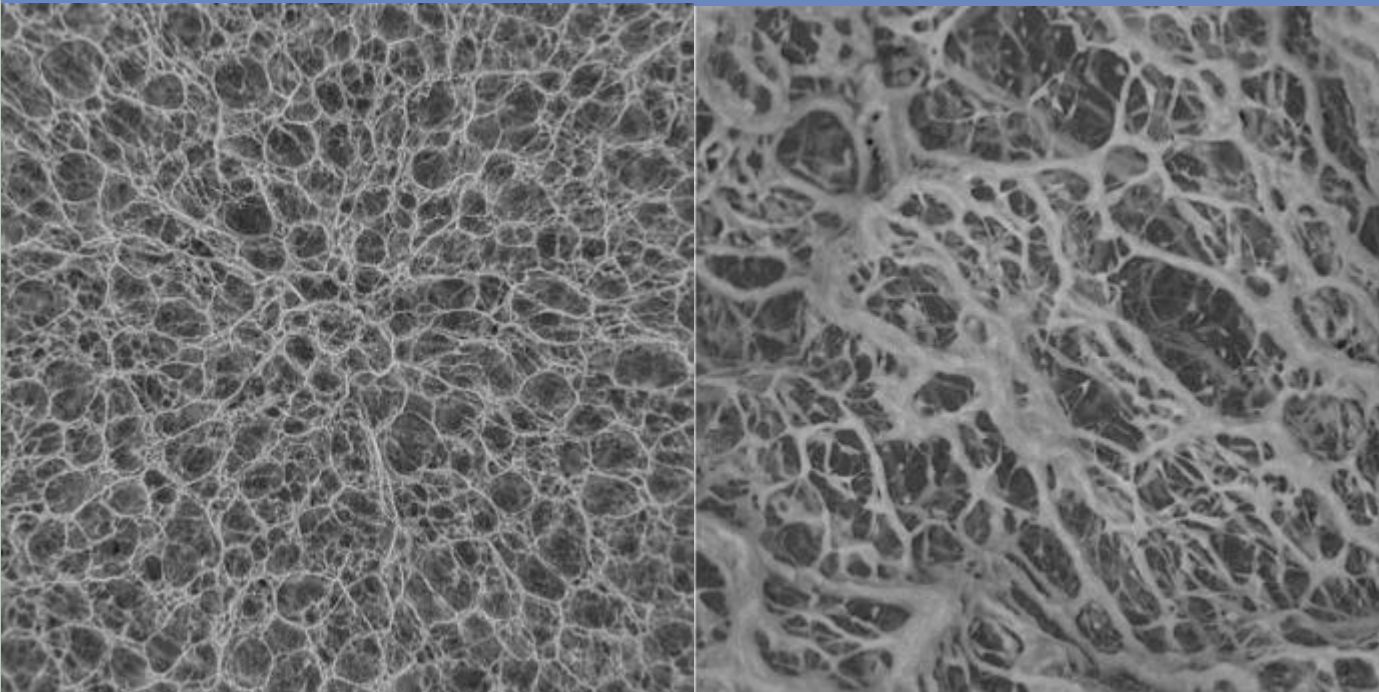
控温样品杯, 保持-10℃, 中和电子束能量。

500×

1000×

4.测试举例----凝胶

飞纳电镜配有温度控制台，可以降到零下 25°C ，将含水样品冻住，直接观测含水凝胶，不用镀金。具体制样步骤如下：对于清液，调节温度控制台的温度到零下 25°C ，用滴管取一滴凝胶样品，直接滴到飞纳电镜的温度控制台上，冻成固体后，直接放到电镜里观测，结果如下：



干凝胶---变形，湿凝胶---有损仪器。
(干燥、冷冻台)

该样品包含大量的纤维状结构，尺寸在微米或者纳米级别

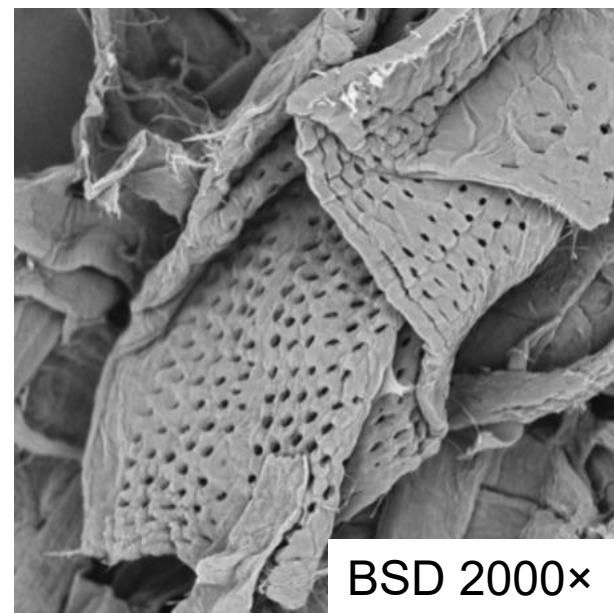
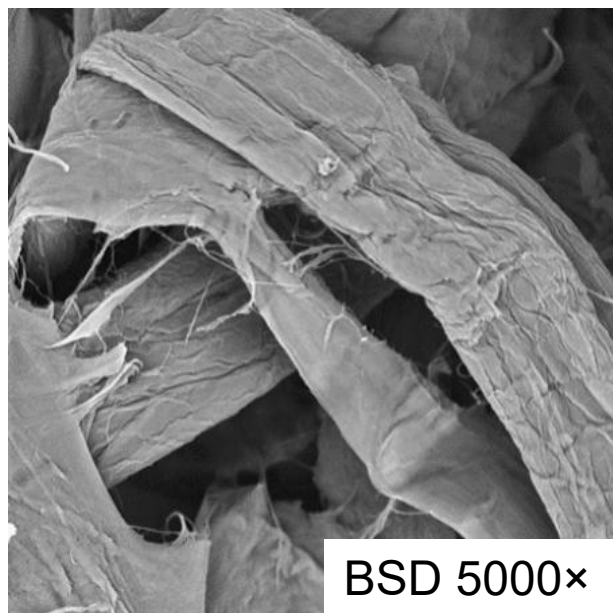
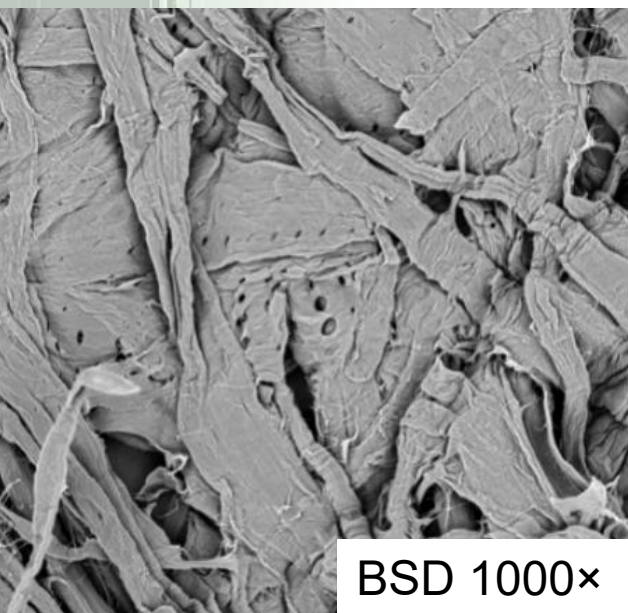


4.测试举例----造纸

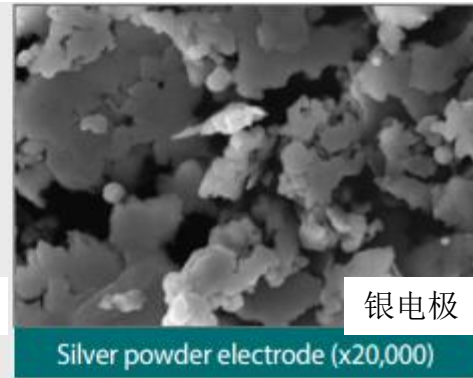
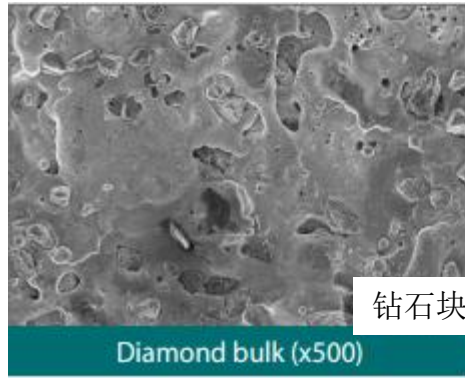
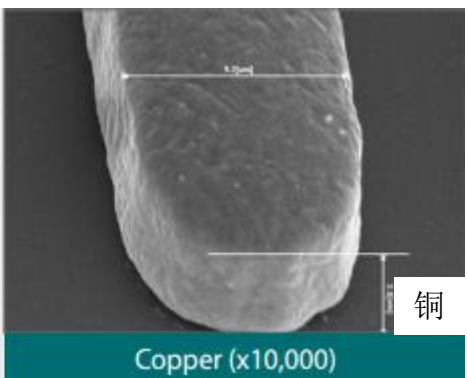
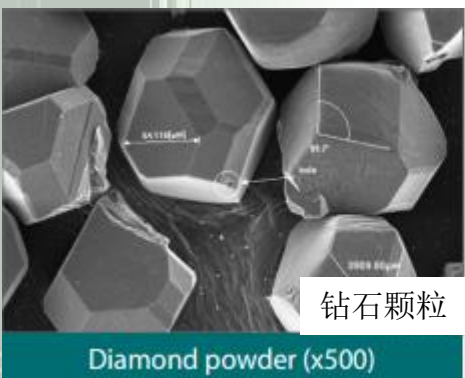
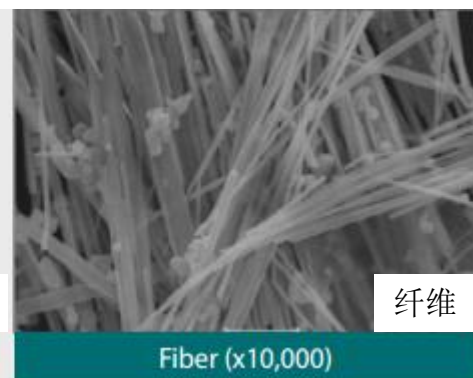
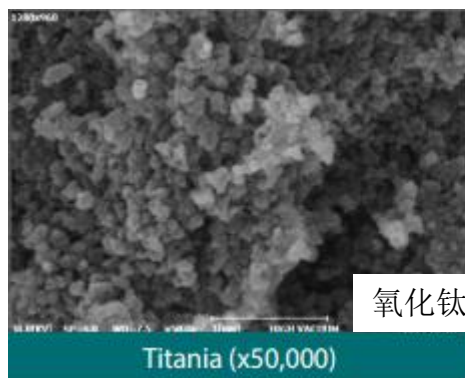
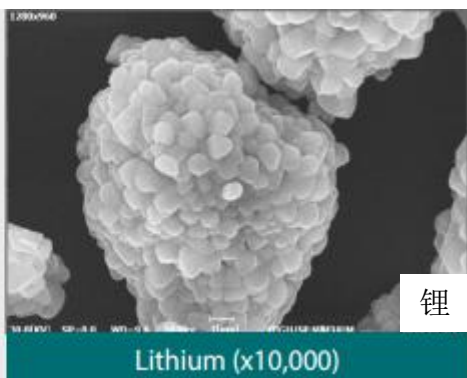
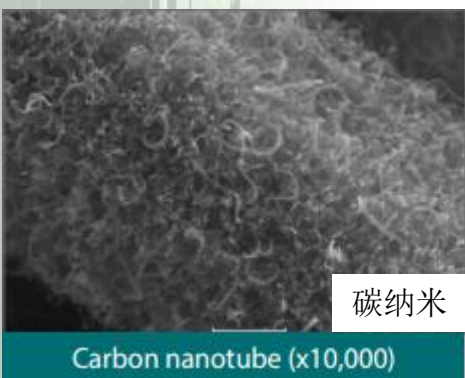
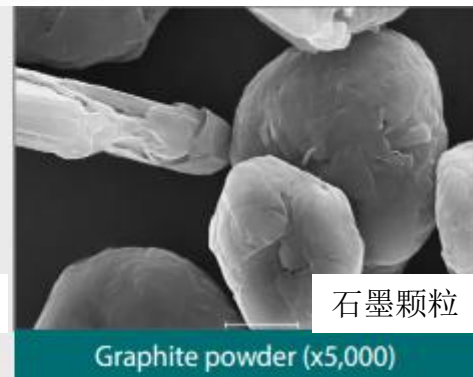
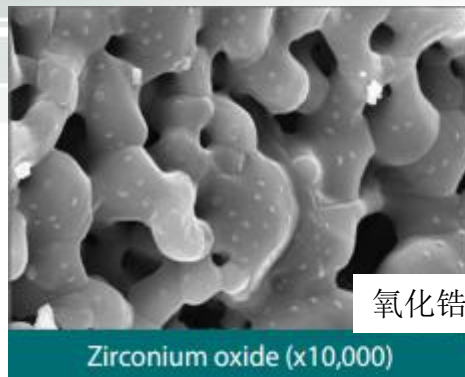
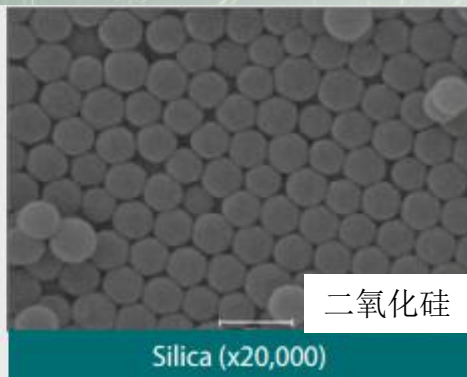
左图对应为硬木纤维。此类纸张往往轻、软、吸收性强，易于打包，较多用在生活用纸。细胞壁厚而且硬，出生壁不易被破坏，打浆时纤维容易遭到切断。因此我们也需要扫描电镜对打浆过程进行检测。

中图为飞纳台式扫描电镜下分丝帚化情况良好的图片。在造纸工艺中，一个重要的过程是分丝帚化。分丝帚化是指制浆造纸生产中纸浆经过打浆，使纤维细胞壁产生起毛、撕裂、分丝、帚化等现象。

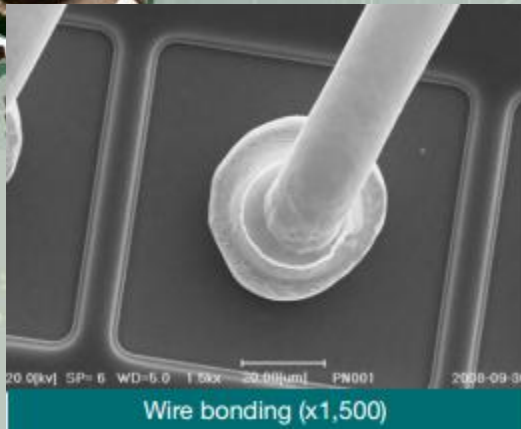
右图飞纳台式扫描电镜下硬木木浆中的导管图片。除了纤维的形态，我们对于非纤维的组织，例如导管，薄壁组织，我们也非常关注。导管与薄壁组织不但影响纸张的强度，还会影响纸张平整度，破坏纸张的可印刷性，这是我们不想要的。



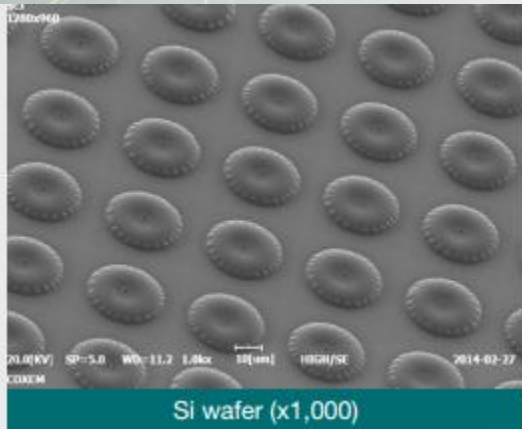
4.测试举例----化工粉末



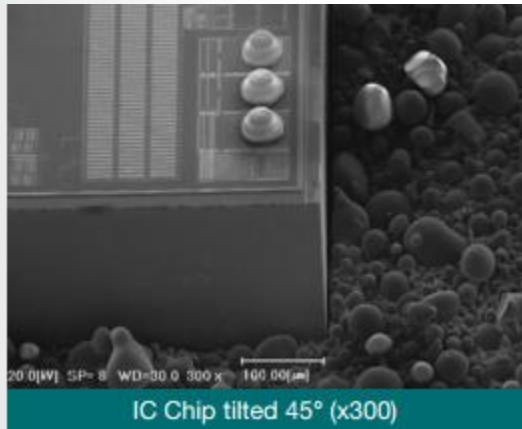
4. 测试举例----电子半导体



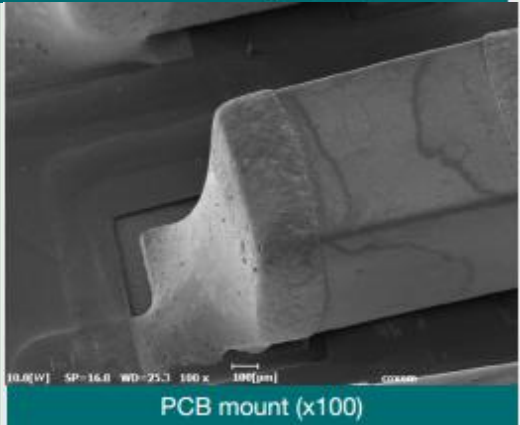
Wire bonding (x1,500)



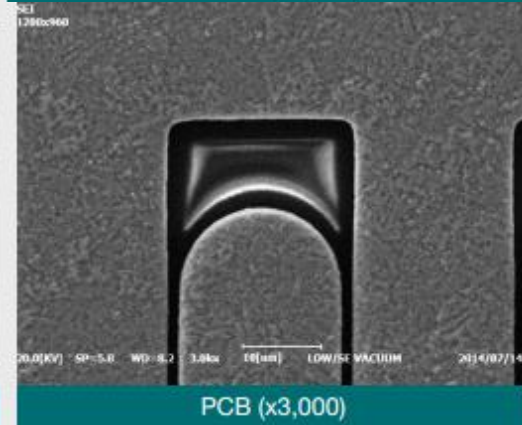
Si wafer (x1,000)



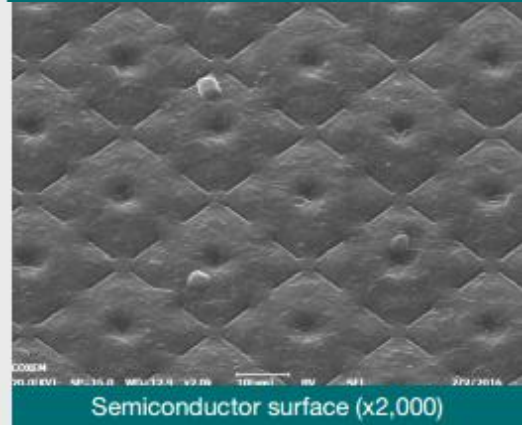
IC Chip tilted 45° (x300)



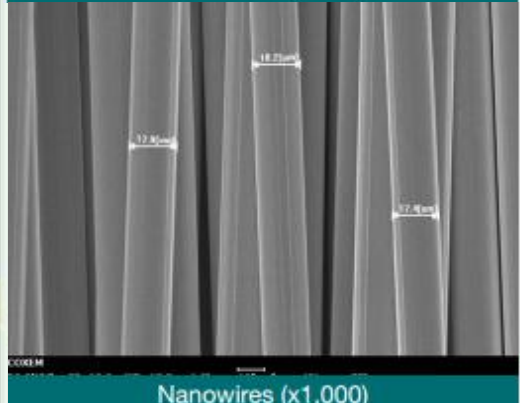
PCB mount (x100)



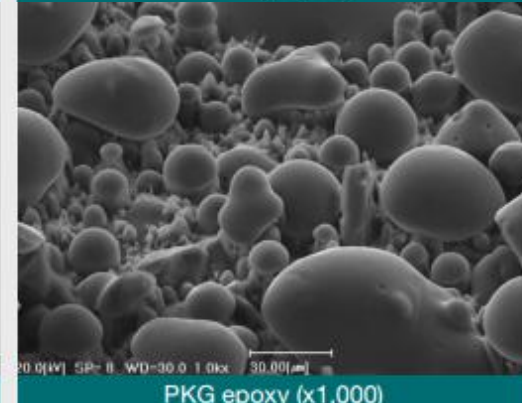
PCB (x3,000)



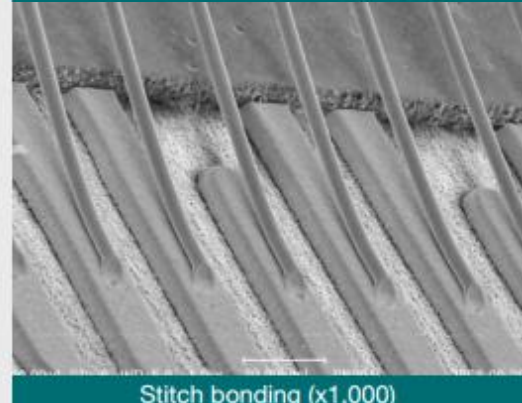
Semiconductor surface (x2,000)



Nanowires (x1,000)



PKG epoxy (x1,000)



Stitch bonding (x1,000)

扫描电子显微镜 基础课

谢谢收听，如有不妥，敬请指出
邮箱：1412365584@qq.com

