



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

---

# 扫描电子显微镜与 电子探针

---

材料现代研究方法精品课程——黄新民



# 序

- 扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope，简称SEM）是继透射电镜（TEM）之后发展起来的一种电子显微镜
- 扫描电子显微镜的成像原理和光学显微镜或透射电子显微镜不同，它是以电子束作为照明源，把聚焦得很细的电子束以光栅状扫描方式照射到试样上，产生各种与试样性质有关的信息，然后加以收集和处理从而获得微观形貌放大像。



# 序

- 在最近20多年的时间内，扫描电子显微镜发展迅速，又综合了X射线分光谱仪、电子探针以及其它许多技术而发展成为分析型的扫描电子显微镜，仪器结构不断改进，分析精度不断提高，应用功能不断扩大，越来越成为众多研究领域不可缺少的工具，目前已广泛应用于冶金矿产、生物医学、材料科学、物理和化学等领域。



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# SEM



实现从 SEM 观察到 EDX 分析一体化  
岛津扫描电子显微镜

Scanning Electron Microscope

SSX-550



材料现代研究方法精品课程——黄新民





合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# SEM



材料现代研究方法精品课程——黄新民



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# SEM



材料现代研究方法精品课程——黄新民



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# SEM



材料现代研究方法精品课程——黄新民



# 特点

- 仪器分辨本领较高。二次电子像分辨本领可达1.0nm(场发射), 3.0nm(钨灯丝);
- 仪器放大倍数变化范围大(从几倍到几十万倍), 且连续可调;
- 图像景深大, 富有立体感。可直接观察起伏较大的粗糙表面(如金属和陶瓷的断口等);
- 试样制备简单。只要将块状或粉末的、导电的或不导电的试样不加处理或稍加处理, 就可直接放到SEM中进行观察。一般来说, 比透射电子显微镜(TEM)的制样简单, 且可使图像更近于试样的真实状态;

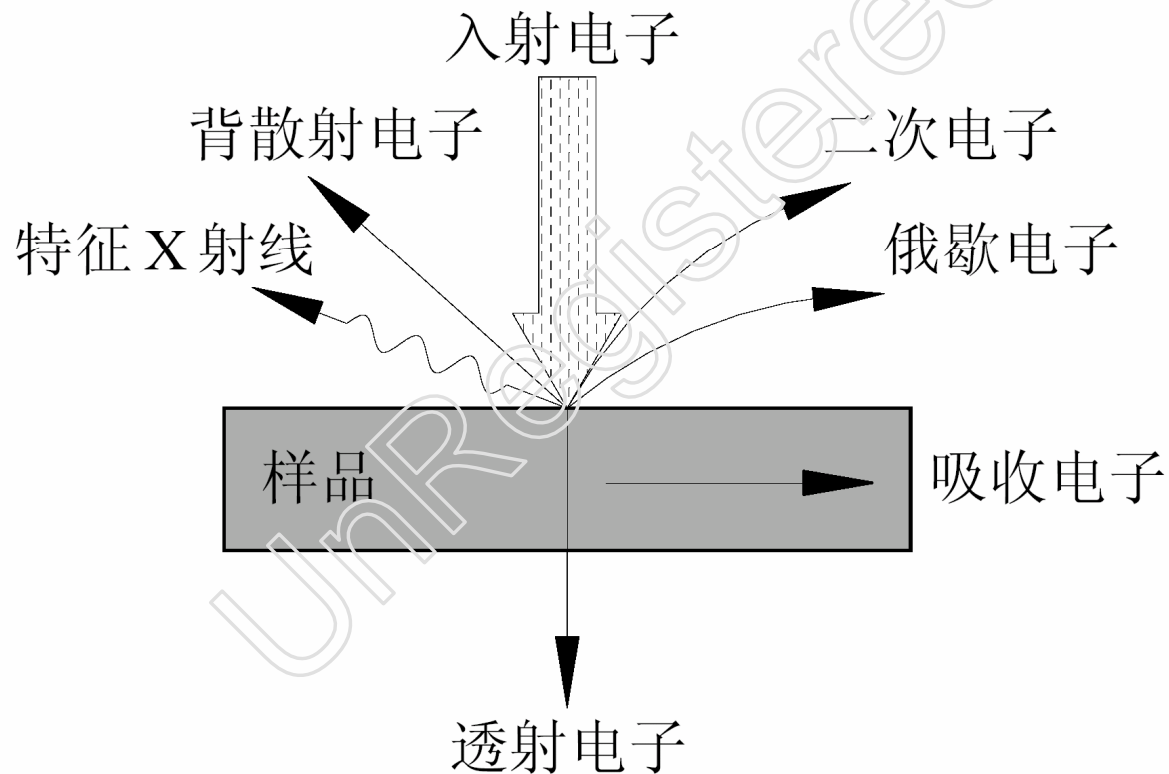




- 可做综合分析。
- SEM装上波长色散X射线谱仪（WDX）（简称波谱仪）或能量色散X射线谱仪（EDX）（简称能谱仪）后，在观察扫描形貌图像的同时，可对试样微区进行元素分析。
- 装上半导体样品座附件，可以直接观察晶体管或集成电路的p-n结及器件失效部位的情况。
- 装上不同类型的试样台和检测器可以直接观察处于不同环境（加热、冷却、拉伸等）中的试样显微结构形态的动态变化过程（动态观察）。



# 电子束与固体样品相互作用时产生的物理信号





# 一、背散射电子

## (backscattering electron)

- 背散射电子是指被固体样品中的原子核反弹回来的一部分入射电子。
- 其中包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子。
- 弹性背散射电子是指被样品中原子核反弹回来的散射角大于 $90^\circ$ 的那些入射电子，其能量基本上没有变化。
- 弹性背散射电子的能量为数千到数万电子伏。
- 非弹性背散射电子是入射电子和核外电子撞击后产生非弹性散射而造成的，不仅能量变化，方向也发生变化。
- 如果有些电子经多次散射后仍能反弹出样品表面，这就形成非弹性背散射电子。



# 一、背散射电子

## (backscattering electron)

- 非弹性背散射电子的能量分布范围很宽，从数十电子伏到数千电子伏。
- 从数量上看，弹性背散射电子远比非弹性背散射电子所占的份额多。
- 背散射电子的产生范围在1000 Å到1 μm深，由于背散射电子的产额随原子序数的增加而增加，所以，利用背散射电子作为成像信号不仅能分析形貌特征，也可用来显示原子序数衬度，定性地进行成分分析。





## 二、二次电子

(secondary electron)

- 二次电子是指被入射电子轰击出来的核外电子。
- 由于原子核和外层价电子间的结合能很小，因此外层的电子比较容易和原子脱离。当原子的核外电子从入射电子获得了大于相应的结合能的能量后，可离开原子而变成自由电子。
- 如果这种散射过程发生在比较接近样品表层，那些能量尚大于材料逸出功的自由电子可从样品表面逸出，变成真空中的自由电子，即二次电子。
- 一个能量很高的入射电子射入样品时，可以产生许多自由电子，而在样品表面上方检测到的二次电子绝大部分来自价电子。



## 二、二次电子

### (secondary electron)

- 二次电子来自表面50–500 Å的区域，能量为0–50 eV。
- 它对试样表面状态非常敏感，能有效地显示试样表面的微观形貌。
- 由于它发自试样表面层，入射电子还没有较多次散射，因此产生二次电子的面积与入射电子的照射面积没多大区别。所以二次电子的分辨率较高，一般可达到50–100 Å。
- 扫描电子显微镜的分辨率通常就是二次电子分辨率。二次电子产额随原子序数的变化不明显，它主要决定于表面形貌。



## 三、吸收电子

### (absorption electron)

- 入射电子进入样品后，经多次非弹性散射，能量损失殆尽（假定样品有足够厚度，没有透射电子产生），最后被样品吸收。
- 若在样品和地之间接入一个高灵敏度的电流表，就可以测得样品对地的信号，这个信号是由吸收电子提供的。
- 入射电子束与样品发生作用，若逸出表面的背散射电子或二次电子数量任一项增加，将会引起吸收电子相应减少，若把吸收电子信号作为调制图像的信号，则其衬度与二次电子像和背散射电子像的反差是互补的。



## 三、吸收电子

### (absorption electron)

- 入射电子束射入一含有多元素的样品时，由于二次电子产额不受原子序数影响，则产生背散射电子较多的部位其吸收电子的数量就较少。
- 因此，吸收电流像可以反映原子序数衬度，同样也可以用来进行定性的微区成分分析。





## 四、透射电子

### (transmission electron)

- 如果样品厚度小于入射电子的有效穿透深度，那么就会有相当数量的入射电子能够穿过薄样品而成为透射电子。
- 一般金属薄膜样品的厚度在2000–5000 Å左右，在入射电子穿透样品的过程中将与原子核或核外电子发生有限次数的弹性或非弹性散射。
- 因此，样品下方检测到的透射电子信号中，除了有能量与入射电子相当的弹性散射电子外，还有各种不同能量损失的非弹性散射电子。
- 其中有些特征能量损失 $\Delta E$ 的非弹性散射电子和分析区域的成分有关，因此，可以用特征能量损失电子配合电子能量分析器来进行微区成分分析。



## 五、特征X射线

### (characteristic X-ray)

- 特征X射线是原子的内层电子受到激发以后，在能级跃迁过程中直接释放的具有特征能量和波长的一种电磁波辐射。
- 入射电子与核外电子作用，产生非弹性散射，外层电子脱离原子变成二次电子，使原子处于能量较高的激发状态，它是一种不稳定态。较外层的电子会迅速填补内层电子空位，使原子降低能量，趋于较稳定的状态。
- 具体说来，如在高能入射电子作用下使K层电子逸出，原子就处于K激发态，具有能量 $E_K$ 。当一个L2层电子填补K层空位后，原子体系由K激发态变成L2激发态，能量从 $E_K$ 降为 $E_{L2}$ ，这时就有 $\Delta E = (E_K - E_{L2})$ 的能量释放出来。



## 五、特征X射线 (characteristic X-ray)

- 若这一能量以X射线形式放出，这就是该元素的 $K\alpha$ 辐射，此时X射线的波长为：
$$\lambda_{K\alpha} = \frac{hc}{E_K - E_{L2}}$$
- (8-1)
- 式中， $h$ 为普朗克常数， $c$ 为光速。对于每一元素， $E_K$ 、 $E_{L2}$ 都有确定的特征值，所以发射的X射线波长也有特征值，这种X射线称为特征X射线。
- X射线的波长和原子序数之间服从莫塞莱定律：
$$\lambda = \frac{K}{(Z - \sigma)^2}$$
- (8-2)
- 式中， $Z$ 为原子序数， $K$ 、 $\sigma$ 为常数。可以看出，原子序数和特征能量之间是有对应关系的，利用这一对应关系可以进行成分分析。如果用X射线探测器测到了样品微区中存在某一特征波长，就可以判定该微区中存在的相应元素。



## 六、俄歇电子

### (Auger electron)

- 如果原子内层电子能级跃迁过程中释放出来的能量 $\Delta E$ 不以X射线的形式释放，而是用该能量将核外另一电子打出，脱离原子变为二次电子，这种二次电子叫做俄歇电子。
- 因每一种原子都有自己特定的壳层能量，所以它们的俄歇电子能量也各有特征值，一般在50-1500 eV范围之内。俄歇电子是由试样表面极有限的几个原子层中发出的，这说明俄歇电子信号适用于表层化学成分分析。
- 显然，一个原子中至少要有三个以上的电子才能产生俄歇效应，铍是产生俄歇效应的最轻元素。





## 其它物理信号

- 除了上述六种信号外，固体样品中还会产生例如阴极荧光、电子束感生效应和电动势等信号，这些信号经过调制后也可以用于专门的分析。



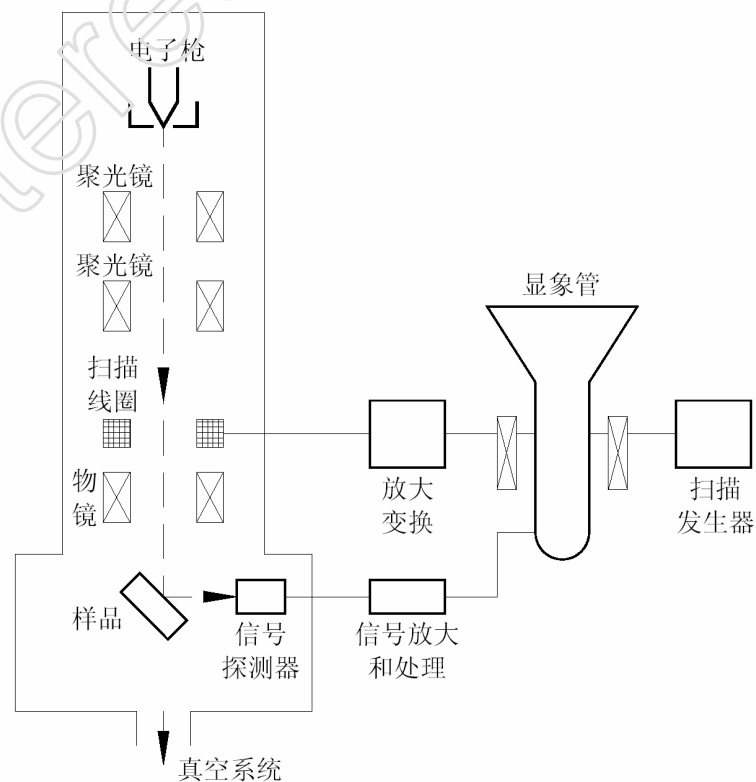
## 小节

<b>X射线</b> 与物质相互作用	1. 散射 (相干, 非相干) 2. 光电效应 (俄歇, 二次荧光, 光电子) 3. 透射 4. 热
<b>电子束</b> 与物质相互作用	1. 背散射; 2. 二次电子 3. 透射电子; 4. 吸收电子 5. 俄歇; 6. 特征X射线 7. 阴极荧光.....



# 扫描电子显微镜的结构和工作原理

- 扫描电子显微镜由电子光学系统、信号收集及显示系统、真空系统及电源系统组成。其实物照片以及结构框图如图8-2所示。

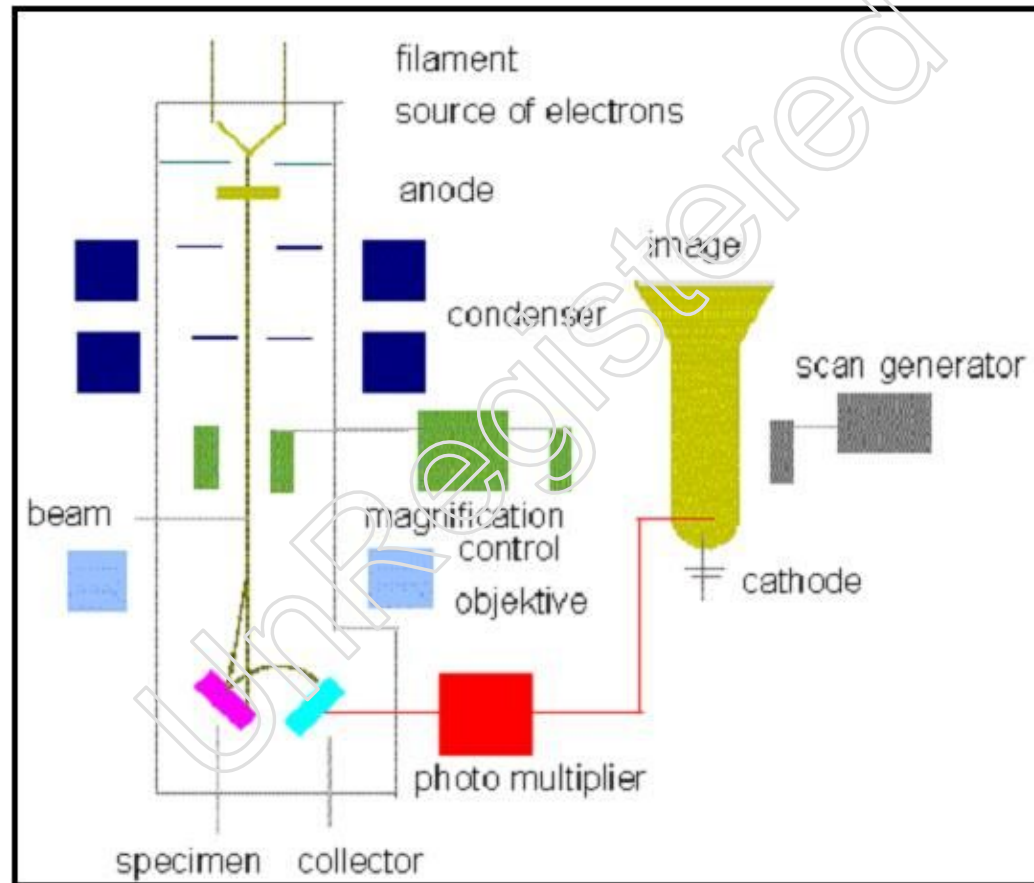




# 电子光学系统

- 电子光学系统由电子枪、电磁透镜、扫描线圈和样品室等部件组成。
- 其作用是用来获得扫描电子束，作为使样品产生各种物理信号的激发源。
- 为获得较高的信号强度和图像分辨率，扫描电子束应具有较高的亮度和尽可能小的束斑直径。

# 电子光学系统







## 电子枪 (electron gun)

- 其作用是利用阴极与阳极灯丝间的高压产生高能量的电子束。
- 扫描电子显微镜电子枪与透射电子显微镜的电子枪相似，只是加速电压比透射电子显微镜的低。



# 电磁透镜

## (electromagnetic lens)

- 其作用是把电子枪的束斑逐渐聚焦缩小，使原来直径约 $50\mu\text{m}$ 的束斑缩小成一个只有数 $\text{nm}$ 的细小束斑。
- 扫描电子显微镜一般由三个聚光镜，前两个聚光镜是强透镜，用来缩小电子束光斑尺寸。
- 第三个聚光镜是弱透镜，具有较长的焦距，该透镜下方放置样品，为避免磁场对二次电子轨迹的干扰，该透镜采用上下极靴不同且孔径不对称的特殊结构，这样可以大大减小下极靴的圆孔直径，从而减小了试样表面的磁场强度。



# 扫描线圈

(scanning section  
coil)

- 其作用是提供入射电子束在样品表面上以及阴极射线管内电子束在荧光屏上的同步扫描信号。
- 扫描线圈是扫描电子显微镜的一个重要组件，它一般放在最后二透镜之间，也有的放在末级透镜的空间内，使电子束进入末级透镜强磁场区前就发生偏转，为保证方向一致的电子束都能通过末级透镜的中心射到样品表面；扫描电子显微镜采用双偏转扫描线圈。
- 当电子束进入上偏转线圈时，方向发生转折，随后又由下偏转线圈使它的方向发生第二次转折。在电子束偏转的同时还进行逐行扫描，电子束在上下偏转线圈的作用下，扫描出一个长方形，相应地在样品上画出一帧比例图像。
- 如果电子束经上偏转线圈转折后未经下偏转线圈改变方向，而直接由末级透镜折射到入射点位置，这种扫描方式称为角光栅扫描或摇摆扫描。

# 样品室 (sample chamber)

- 扫描电子显微镜的样品室空间较大，一般可放置 $\varnothing 20 \times 10$  mm的块状样品。
- 为适应断口实物等大零件的需要，近年来还开发了可放置尺寸在 $\varnothing 125$  mm以上的大样品台。观察时，样品台可根据需要沿X、Y及Z三个方向平移，在水平面内旋转或沿水平轴倾斜。
- 样品室内除放置样品外，还安置各种信号检测器。
- 信号的收集效率和相应检测器的安放位置有很大关系，如果安置不当，则有可能收不到信号或收到的信号很弱，从而影响分析精度，新型扫描电子显微镜的样品室内还配有多种附件，可使样品在样品台上能进行加热、冷却、拉伸等试验，以便研究材料的动态组织及性能。



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# 样品室



材料现代研究方法精品课程——黄新民





# 信号收集和显示系统

- 信号收集和显示系统包括各种信号检测器，前置放大器和显示装置，其作用是检测样品在入射电子作用下产生的物理信号，然后经视频放大，作为显像系统的调制信号，最后在荧光屏上得到反映样品表面特征的扫描图像。
- 检测二次电子、背散射电子和透射电子信号时可以用闪烁计数器来进行检测，随检测信号不同，闪烁计数器的安装位置不同。闪烁计数器由闪烁体、光导管和光电倍增器所组成。当信号电子进入闪烁体时，产生出光子，光子将沿着没有吸收的光导管传送到光电倍增器进行放大，后又转化成电流信号输出，电流信号经视频放大器放大后就成为调制信号。



## 信号收集和显示系统

- 由于镜筒中的电子束和显像管中的电子束是同步扫描，荧光屏上的亮度是根据样品上被激发出来的信号强度来调制的，而由检测器接收的信号强度随样品表面状态不同而变化，从而，由信号检测系统输出的反映样品表面状态特征的调制信号在图像显示和记录系统中就转换成一幅与样品表面特征一致的放大的扫描像。



## 真空系统和电源系统

- 真空系统的作用是为保证电子光学系统正常工作，防止样品污染提供高的真空度，一般情况下要求保持 $10^{-4}$ – $10^{-5}$  mmHg的真空度。
- 电源系统由稳压、稳流及相应的安全保护电路所组成，其作用是提供扫描电子显微镜各部分所需要的电源。



## 工作原理

由最上边电子枪发射出来的电子束，经栅极聚焦后，在加速电压作用下，经过二至三个电磁透镜所组成的电子光学系统，电子束会聚成一个细的电子束聚焦在样品表面。在末级透镜上边装有扫描线圈，在它的作用下使电子束在样品表面扫描。

- 出于高能电子束与样品物质的交互作用，结果产生了各种信息：二次电子、背散射电子、吸收电子、X射线、俄歇电子、阴极发光和透射电子等。
- 这些信号被相应的接收器接收，经放大后送到显像管的栅极上，调制显像管的亮度。由于经过扫描线圈上的电流是与显像管相应的亮度一一对应，也就是说，电子束打到样品上一点时，在显像管荧光屏上就出现一个亮点。扫描电镜就是这样采用逐点成像的方法，把样品表面不同的特征，按顺序、成比例地转换为视频信号，完成一帧图像，从而使我们在荧光屏上观察到样品表面的各种特征图像。



# 扫描电子显微镜的主要性能

- 1. 放大倍数 (magnification)
- 2. 分辨率 (resolution)
- 3. 景深 (depth of field / depth of focus)





## 放大倍数

### (magnification)

- 当入射电子束作光栅扫描时，若电子束在样品表面扫描的幅度为 $A_S$ ，在荧光屏上阴极射线同步扫描的幅度为 $A_C$ ，则扫描电子显微镜的放大倍数为：
$$M = \frac{A_C}{A_S}$$
- (8-3)
- 由于扫描电子显微镜的荧光屏尺寸是固定不变的，因此，放大倍率的变化是通过改变电子束在试样表面的扫描幅度 $A_S$ 来实现的。



# 分辨率

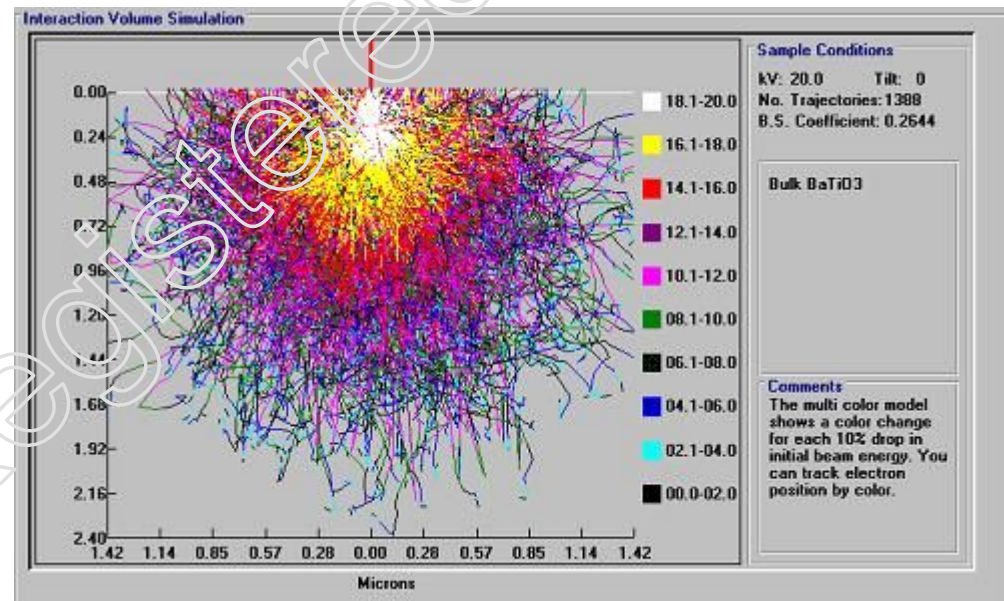
(resolution)

- 分辨率是扫描电子显微镜主要性能指标。对微区成分分析而言，它是指能分析的最小区域；对成像而言，它是指能分辨两点之间的最小距离。
- 这两者主要取决于入射电子束直径，电子束直径愈小，分辨率愈高。
- 但分辨率并不直接等于电子束直径，因为入射电子束与试样相互作用会使入射电子束在试样内的有效激发范围大大超过入射束的直径。



# 分辨率 (resolution)

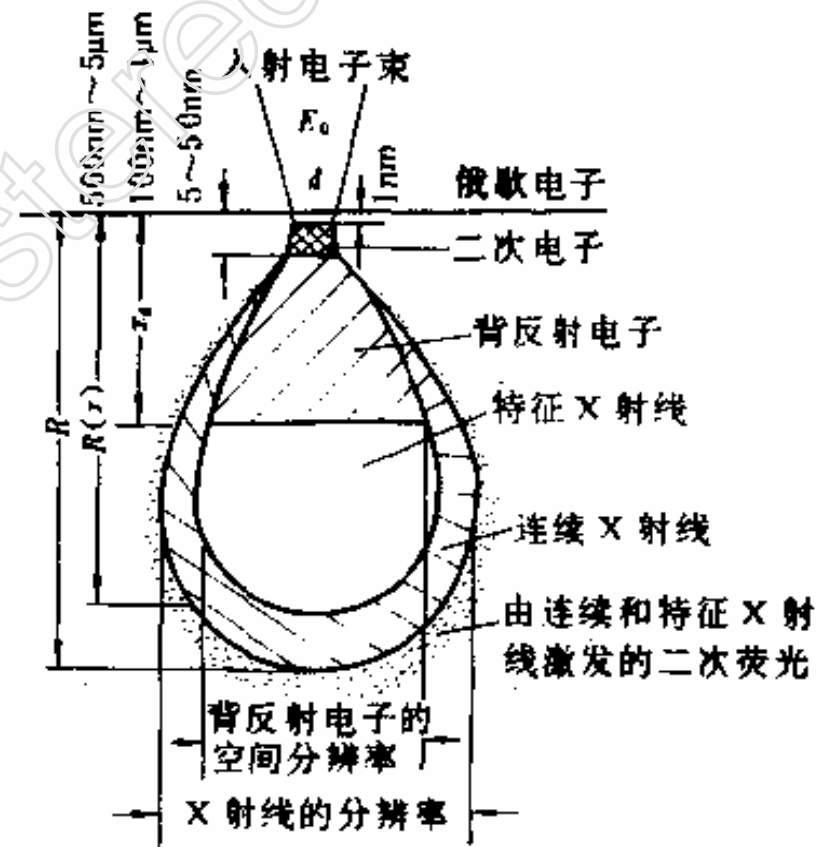
- 在高能入射电子作用下，试样表面激发产生各种物理信号，用来调制荧光屏亮度的信号不同，则分辨率就不同。
- 电子进入样品后，作用区是一梨形区，激发的信号产生与不同深度





# 分辨率 (resolution)

- 俄歇电子和二次电子因其本身能量较低以及平均自由程很短，只能在样品的浅层表面内逸出。入射电子束进入浅层表面时，尚未向横向扩展开来，可以认为在样品上方检测到的俄歇电子和二次电子主要来自直径与扫描束斑相当的圆柱体内。

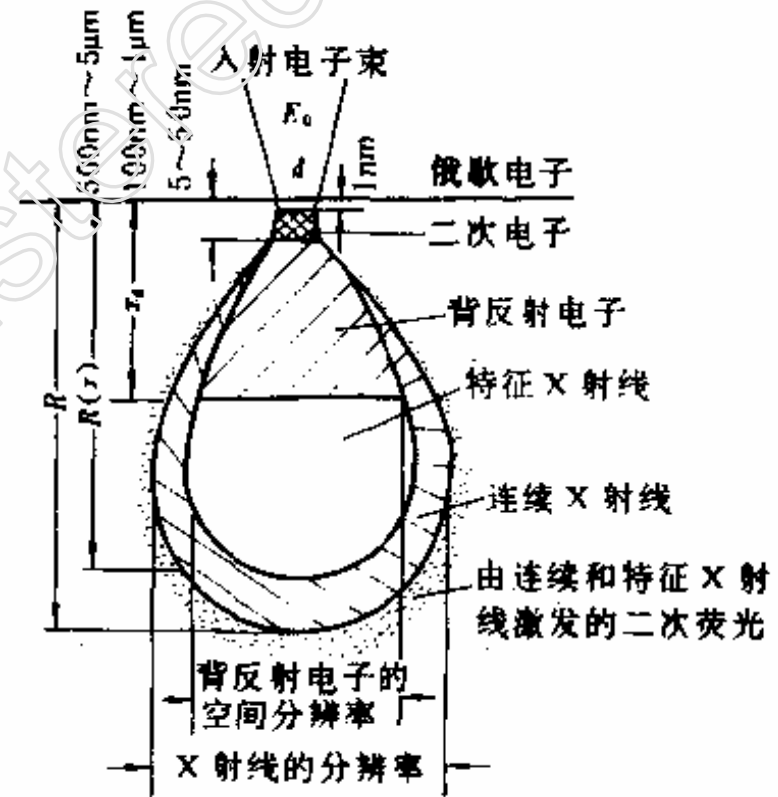




# 分辨率

(resolution)

- 入射电子进入样品较深部位时，已经有了相当宽度的横向扩展，从这个范围中激发出来的背散射电子能量较高，它们可以从样品的较深部位处弹射出表面，横向扩展后的作用体积大小就是背散射电子的成像单元，所以，背散射电子像分辨率要比二次电子像低，一般为500–2000 Å。







# 分辨率

(resolution)

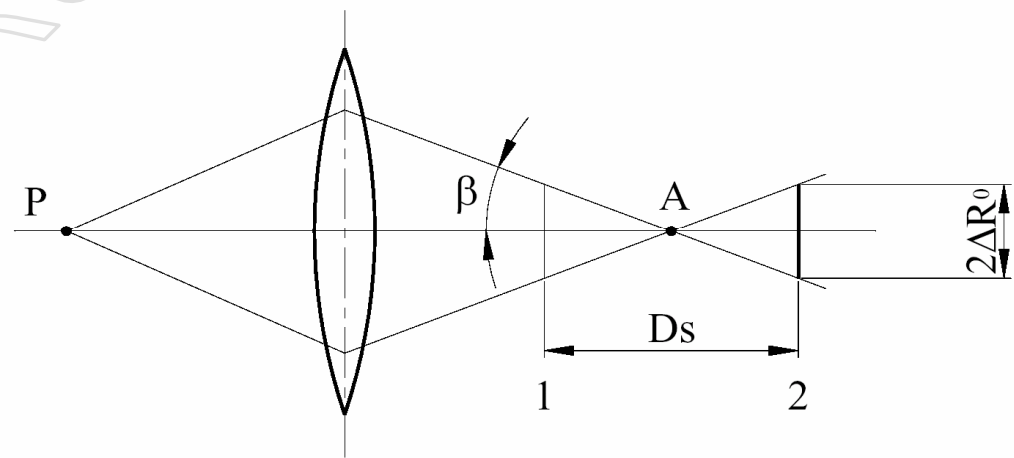
- 扫描电子显微镜的分辨率除受电子束直径和调制信号的类型影响外，还受样品原子序数、信噪比、杂散磁场、机械振动等因素影响。样品原子序数愈大，电子束进入样品表面的横向扩展愈大，分辨率愈低。噪音干扰造成图像模糊；磁场的存在改变了二次电子运动轨迹，降低图像质量；机械振动引起电子束斑漂移，这些因素的影响都降低了图像分辨率。



(depth of field / depth of focus)

- 景深是指透镜对高低不平的试样各部位能同时聚焦成像的一个能力范围，这个范围用一段距离来表示。如图8-4所示
- $\beta$ 为电子束孔径角。可见，电子束孔径角是控制扫描电子显微镜景深的主要因素，它取决于末级透镜的光阑直径和工作距离。 $\beta$ 角很小（约 $10^{-3}$  rad），所以它的景深很大。它比一般光学显微镜景深大100-500倍，比透射电子显微镜的景深大10倍。

$$D_s = \frac{2\Delta R_0}{\tan \beta} \approx \frac{2\Delta R_0}{\beta}$$





## 样品制备

- 扫描电子显微镜的最大优点之一是样品制备方法简单，对金属和陶瓷等块状样品，只需将它们切割成大小合适的尺寸，用导电胶将其粘贴在电镜的样品座上即可直接进行观察。
- 为防止假象的存在，在放试样前应先将试样用丙酮或酒精等进行清洗。必要时用超声波振荡器振荡，或进行表面抛光



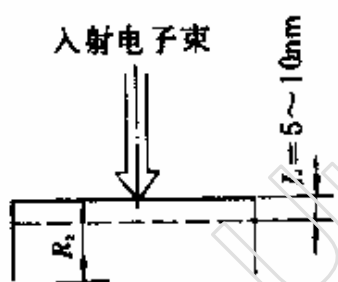
# 表面形貌衬度原理及其应用

- 表面形貌衬度是由于试样表面形貌差别而形成的衬度。利用对试样表面形貌变化敏感的物理信号作为显像管的调制信号，可以得到形貌衬度图像。
- 形貌衬度的形成是由于某些信号，如二次电子、背散射电子等，其强度是试样表面倾角的函数，而试样表面微区形貌差别实际上就是各微区表面相对于入射电子束的倾角不同，因此电子束在试样上扫描时任何两点的形貌差别，表现为信号强度的差别，从而在图像中形成显示形貌的衬度。  
二次电子像的衬度是最典型的形貌衬度。

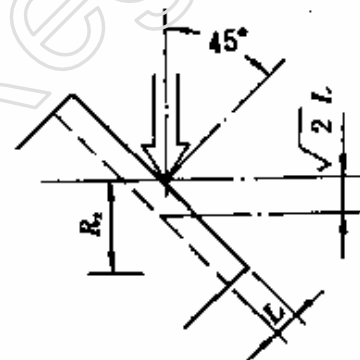


## 表面形貌衬度

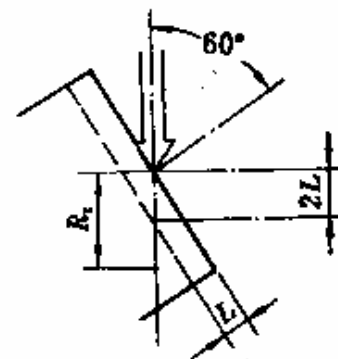
- 由于二次电子信号主要来自样品表层5-10 nm深度范围，它的强度与原子序数没有明确的关系，而仅对微区刻面相对于入射电子束的位向十分敏感，且二次电子像分辨率比较高，所以特别适用于显示形貌衬度。
- 入射电子束与试样表面法线间夹角愈大，二次电子产额愈大



(a)  $\theta = 0^\circ$



(b)  $\theta = 45^\circ$

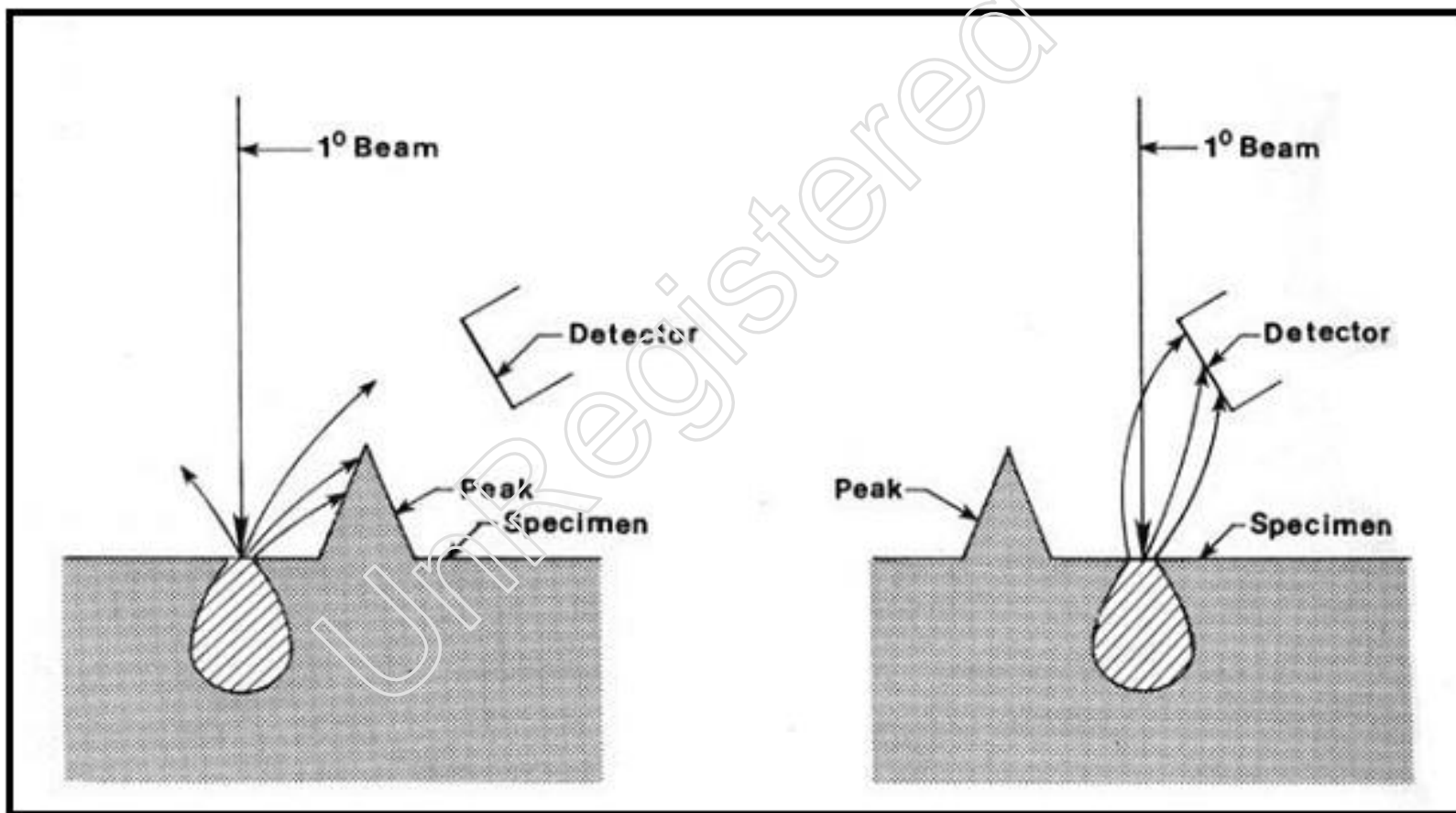


(c)  $\theta = 60^\circ$





## 探测效果





## 表面形貌衬度的应用

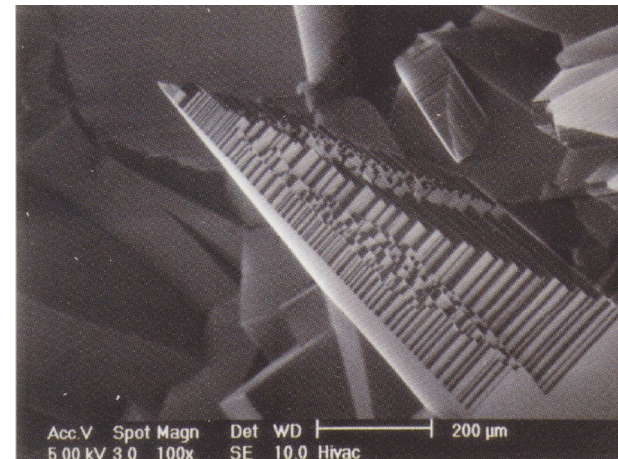
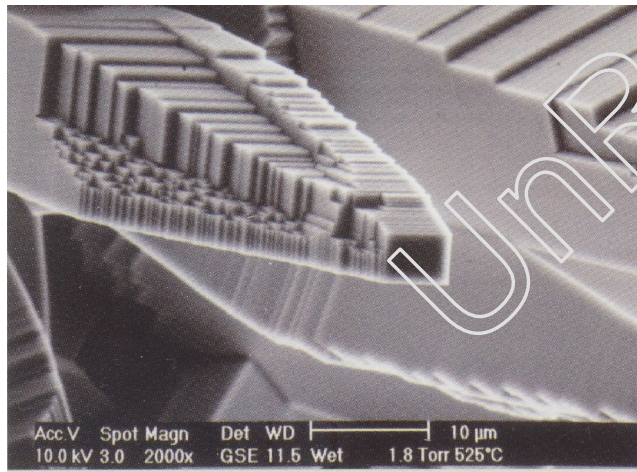
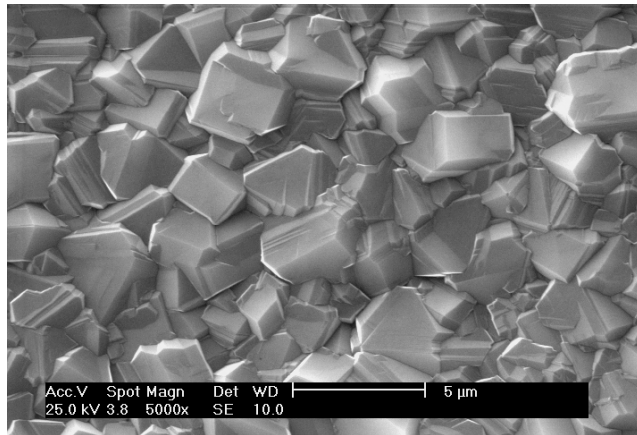
- 基于二次电子像（表面形貌衬度）的分辨率比较高且不易形成阴影等诸多优点，使其成为扫描电镜应用最广的一种方式，尤其在失效工件的断口检测、磨损表面观察以及各种材料形貌特征观察上，已成为目前最方便、最有效的手段。



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

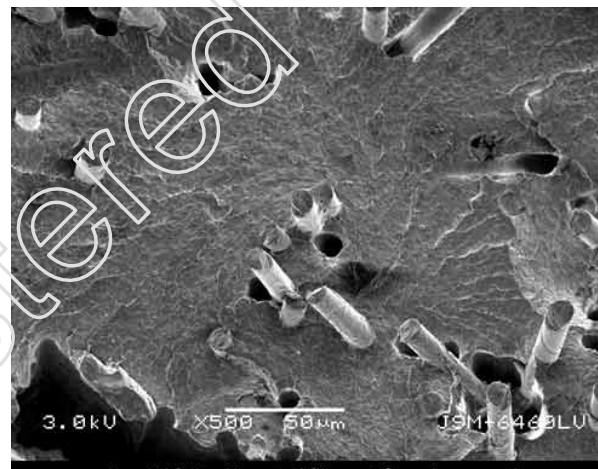
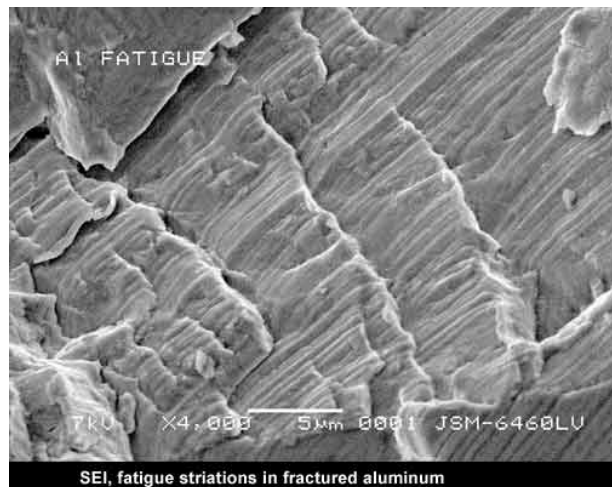
# 材料表面形态（组织）观察







# 断口形貌观察

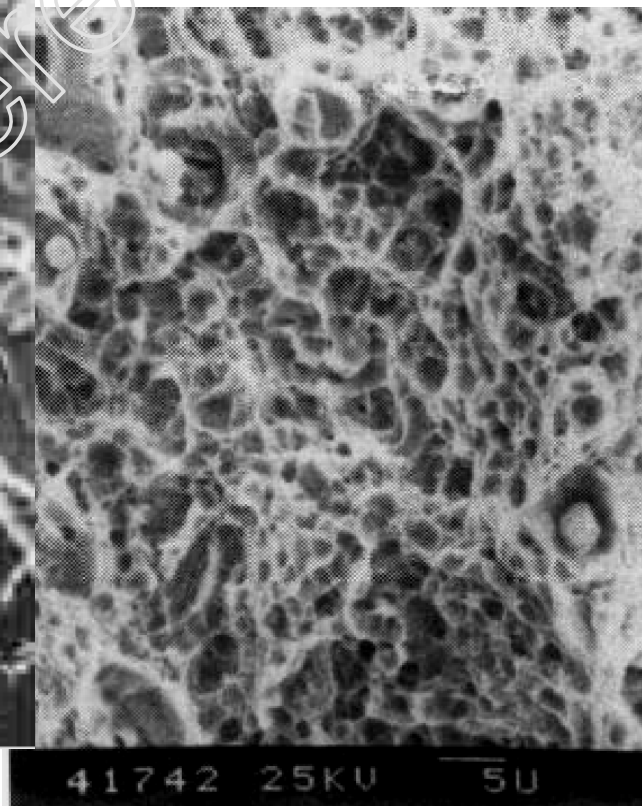
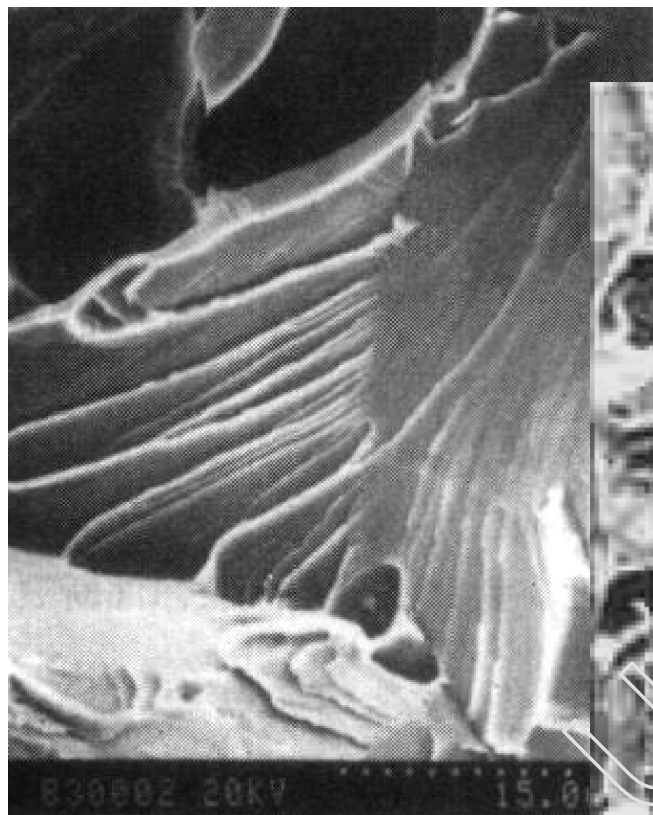




合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

## 断口形貌观察



材料现代研究方法精品课程——黄新民

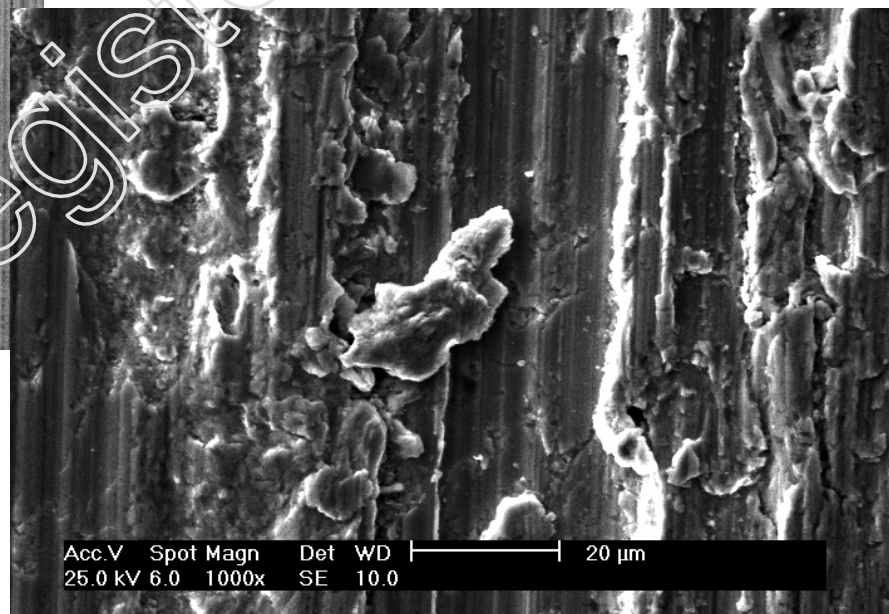
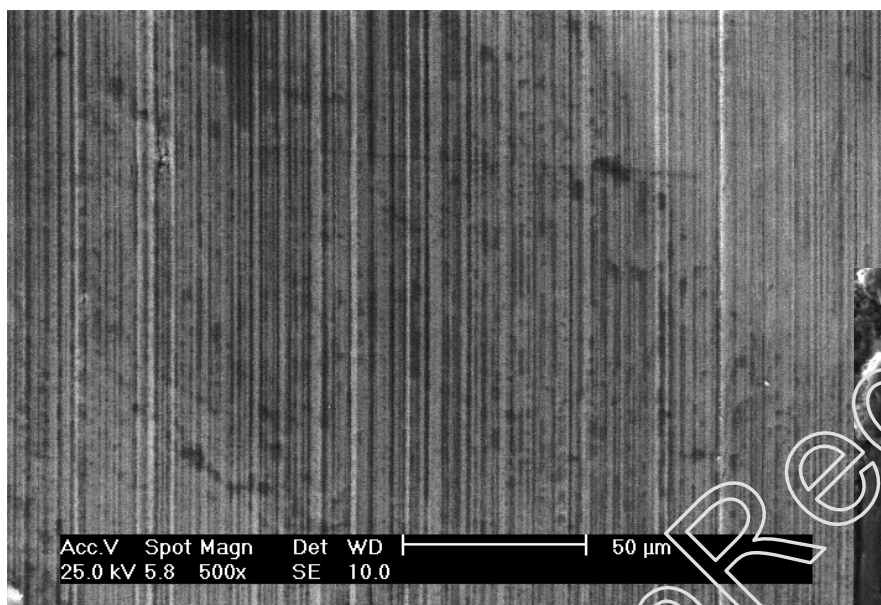




合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# 磨损表面形貌观察



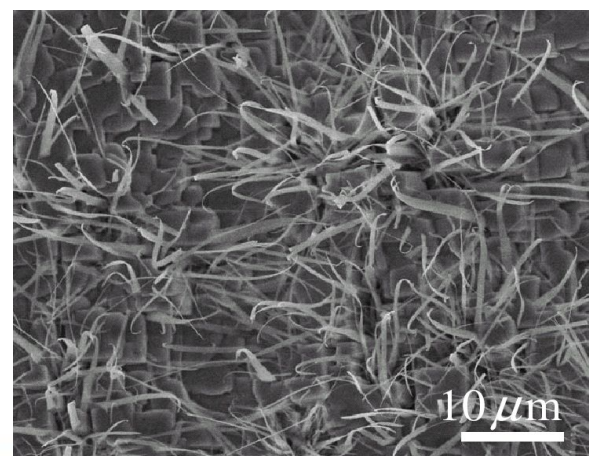
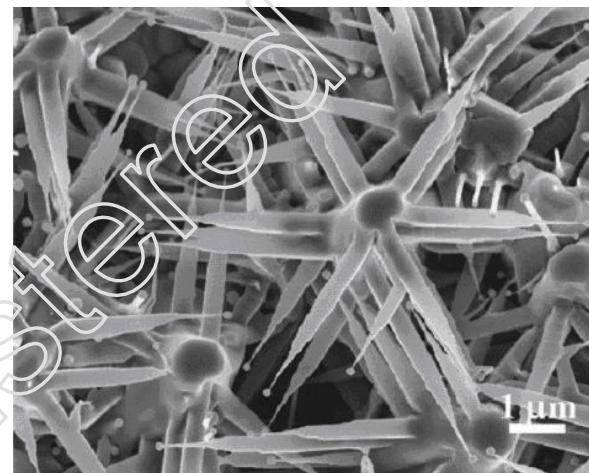
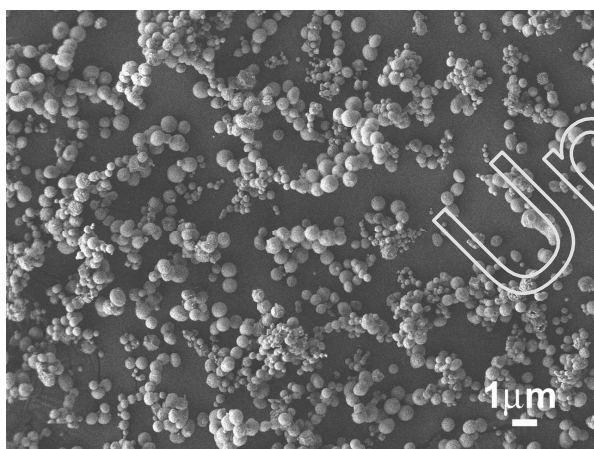
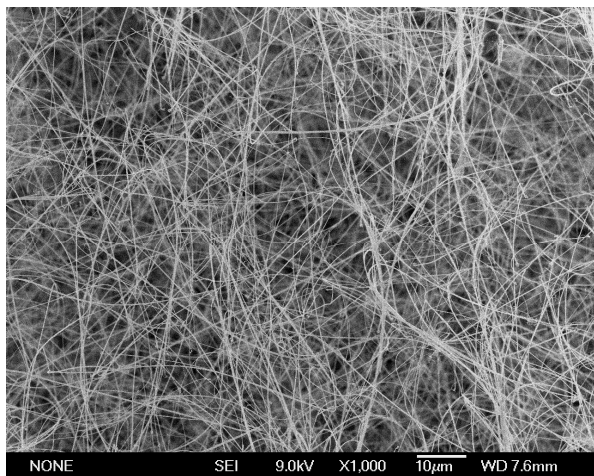
材料现代研究方法精品课程——黄新民



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# 纳米结构材料形态观察



材料现代研究方法精品课程——黄新民

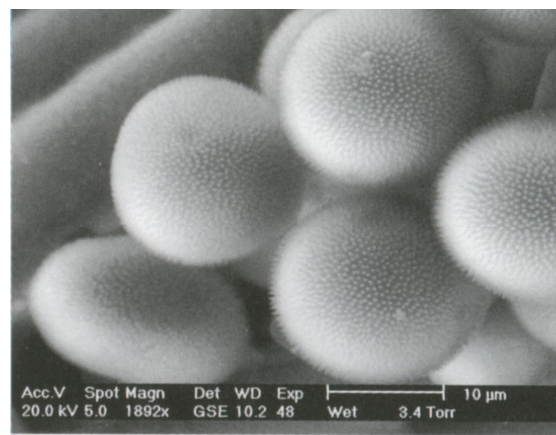
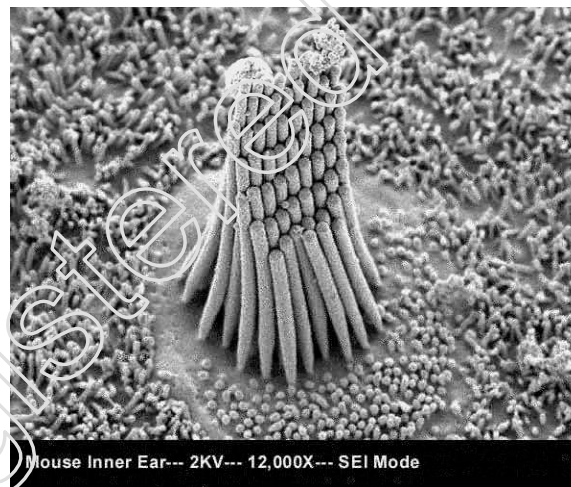
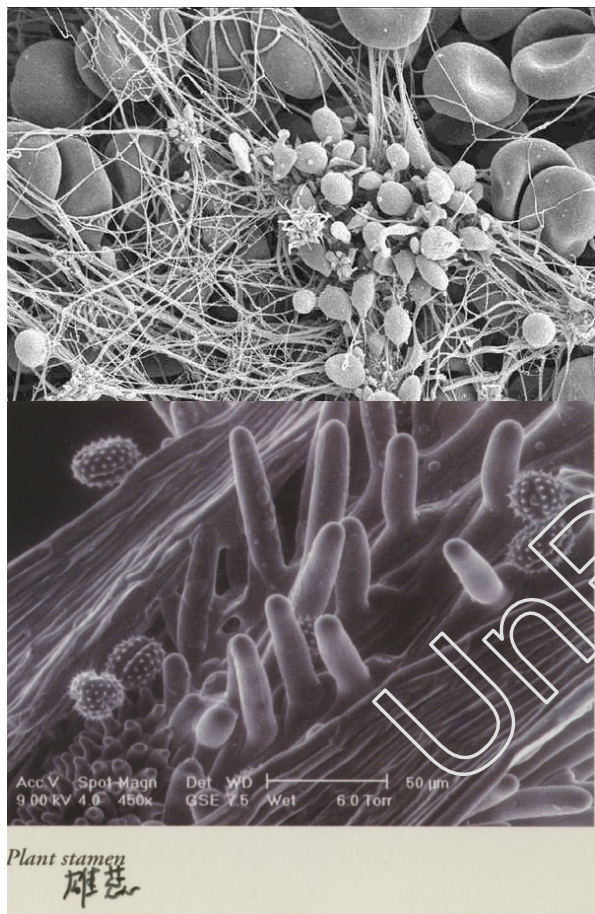




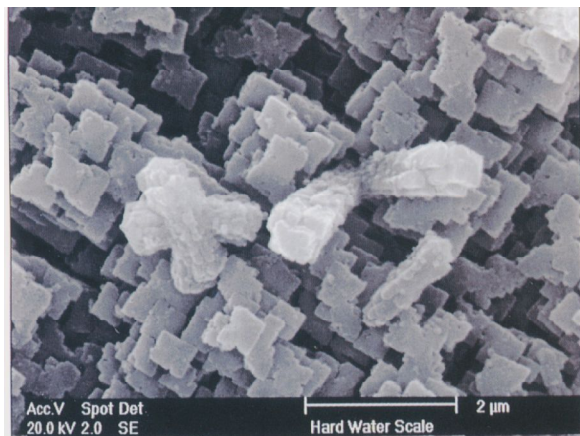
合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# 生物样品的形貌观察



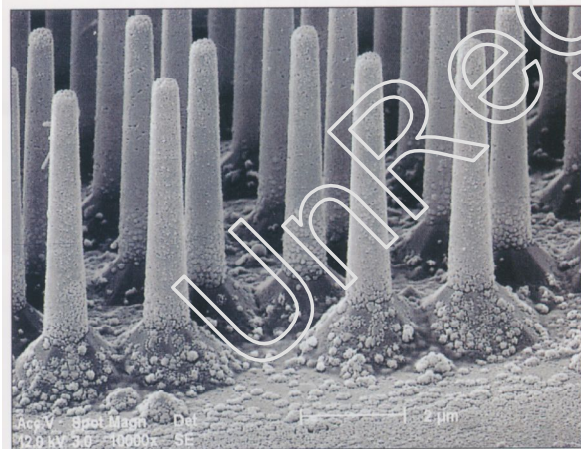
材料现代研究方法精品课程——黄新民



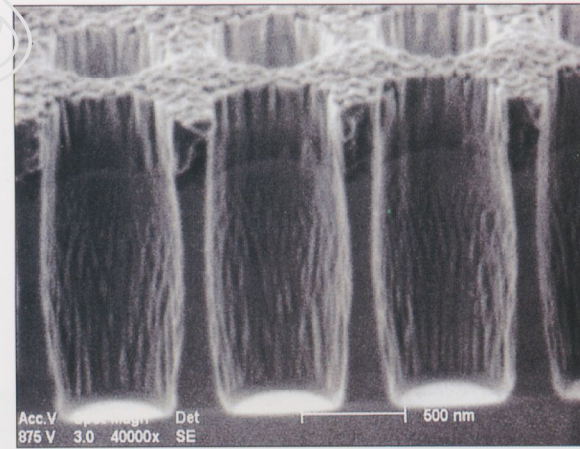
装有钨灯丝的XL扫描电镜的二次电子像，显示了由硬水造成的物质沉淀



纺织样品中微绒毛的二次电子像，用的是LaB6电子枪



XL FEG场发射电镜成像，显示出存储器集成电路单元电容器的背蚀刻槽，倾斜角约70°



XL FEG低电压成像，显示了制造高密度集成电路所需的接触成孔的横截面。材料是耐蚀层，聚乙烯和硅





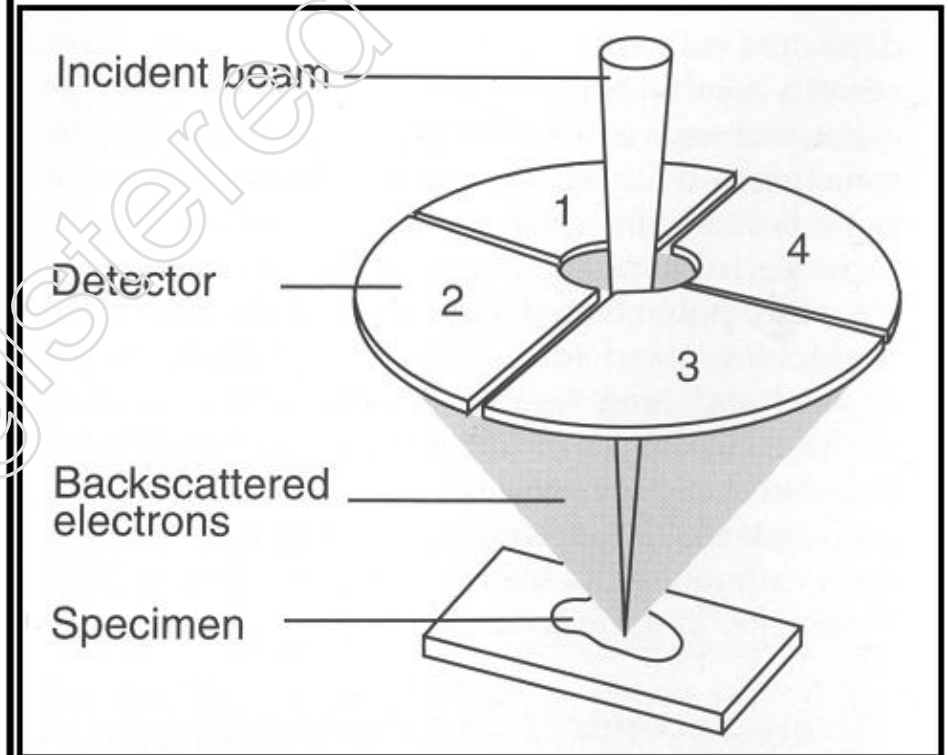
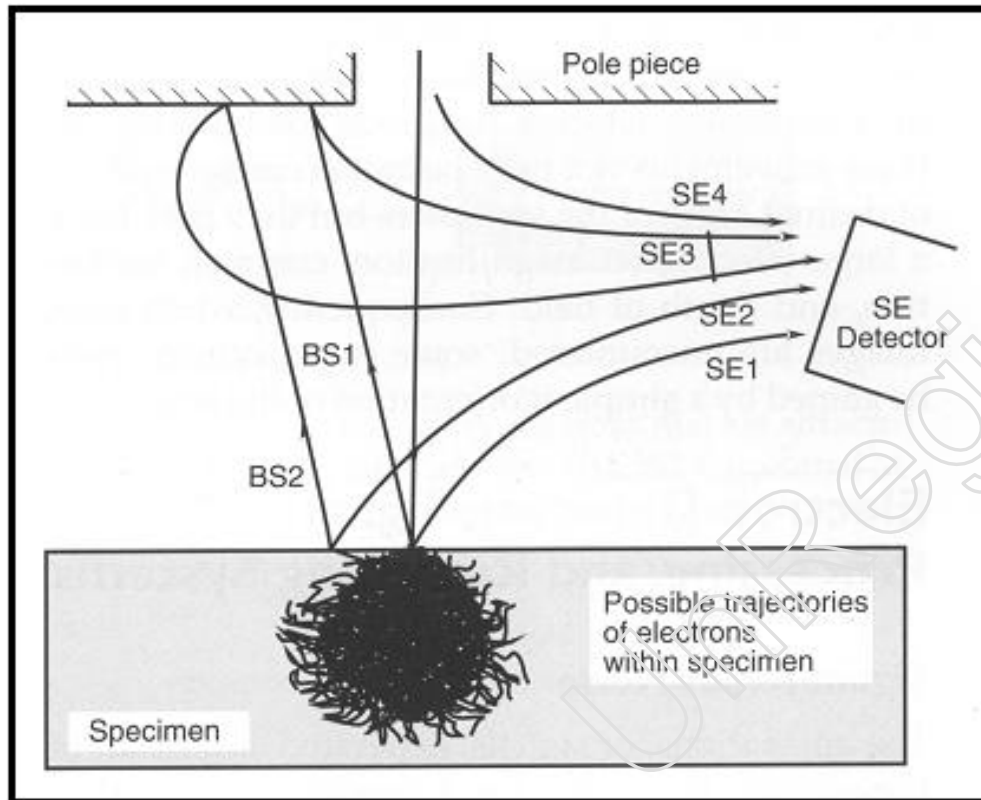
# 原子序数衬度原理及其应用

- 原子序数衬度是由于试样表面物质原子序数（或化学成分）差别而形成的衬度。利用对试样表面原子序数（或化学成分）变化敏感的物理信号作为显像管的调制信号，可以得到原子序数衬度图像。
- 背散射电子像、吸收电子像的衬度都含有原子序数衬度，而特征X射线像的衬度就是原子序数衬度。





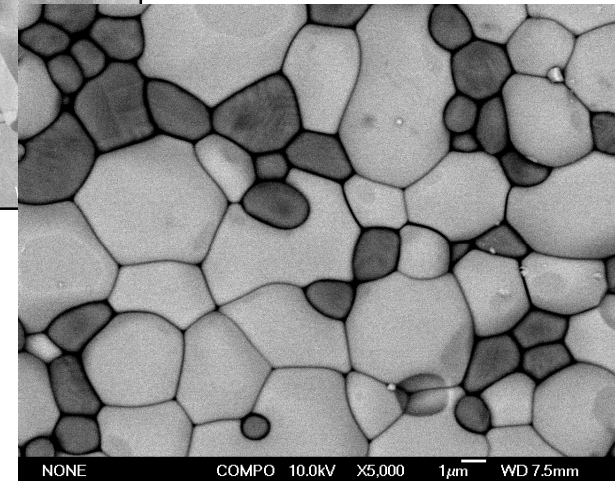
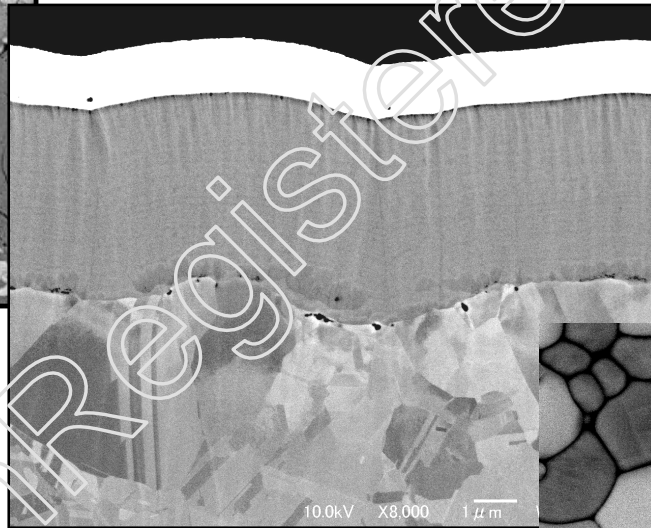
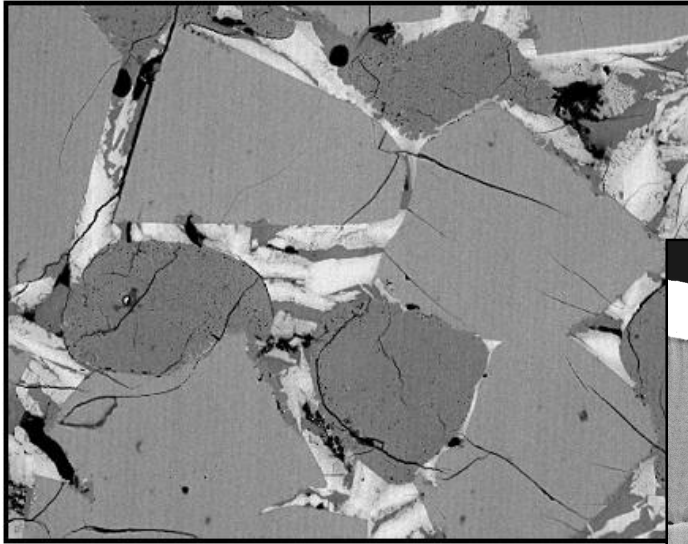
# SE and BE



- 背散射电子能量较高。离开样品表面后沿直线轨迹运动。故检测到的信号强度远低于二次电子，因而粗糙表面的原子序数衬度往往被形貌衬度所掩盖。为此，对于显示原子序数衬度的样品，应进行磨平和抛光，但不能浸蚀。
- 样品表面平均原子序数大的微区，背散射电子信号强度较高，而吸收电子信号强度较低，因此，背散射电子像与吸收电子像的衬度正好相反。可以根据背散射电子像的亮暗衬度来判断相应区域原子序数的相对高低，对金属及其合金进行显微组织分析。



# 原子序数衬度像

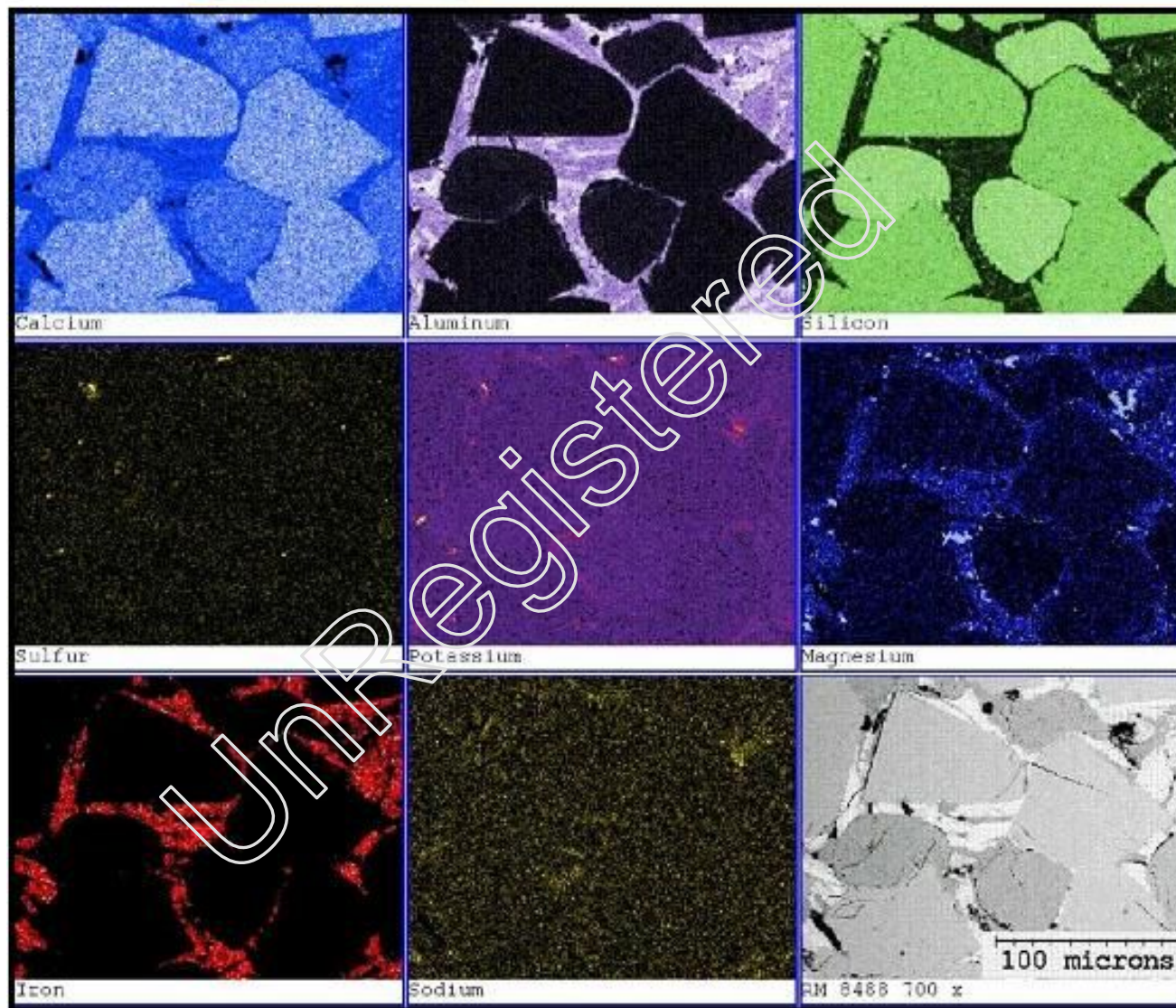






合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

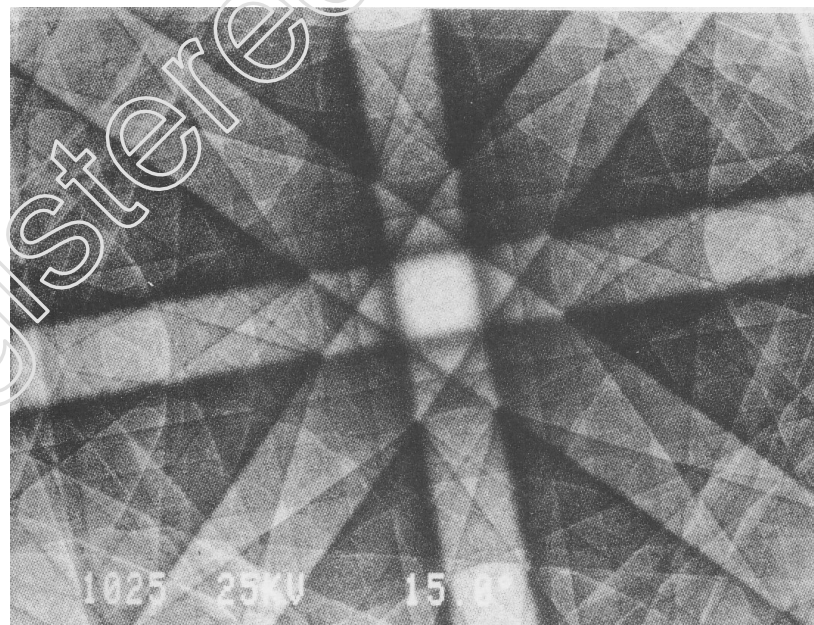


材料现代研究方法精品课程——黄新民



# 背散射电子衍射

- 背散射电子衍射可以揭示样品的晶体结构和取向







# 电子探针X射线显微分析

- 电子探针X射线显微分析（简称电子探针显微分析）（Electron Probe Microanalysis, 简称EPMA）是一种显微分析和成分分析相结合的微区分析，它特别适用于分析试样中微小区域的化学成分，因而是研究材料组织结构和元素分布状态的极为有用的分析方法。
- 电子探针镜筒部分的结构大体上和扫描电子显微镜相同，只是在检测器部分使用的是X射线谱仪，专门用来检测X射线的特征波长或特征能量，以此来对微区的化学成分进行分析。



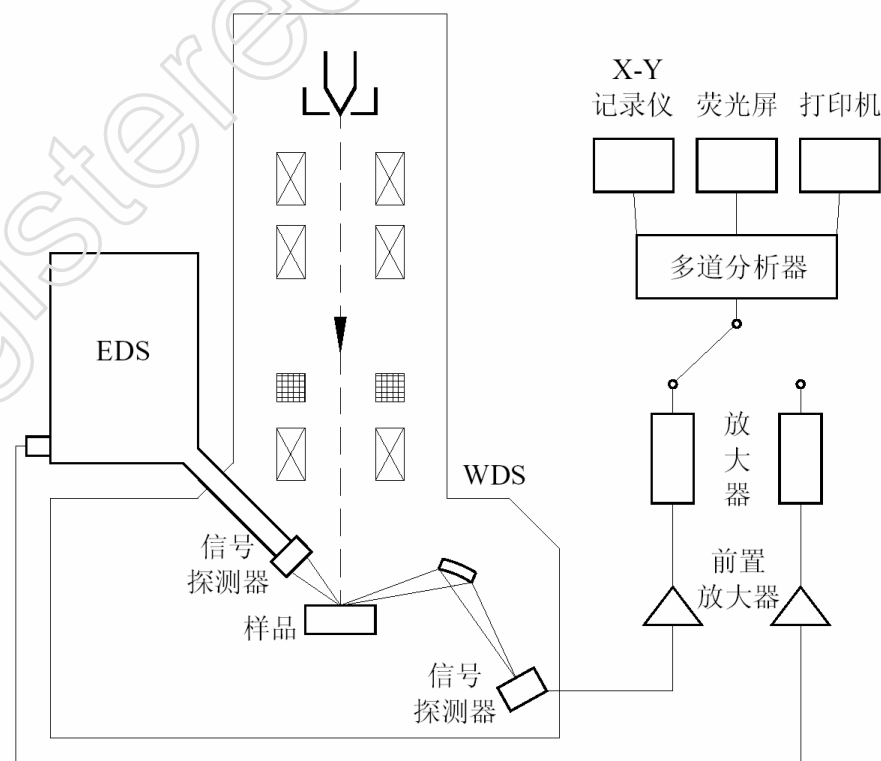
## 电子探针X射线显微分析

- 常用的X射线谱仪有两种：
- 一种是利用特征X射线的波长不同来展谱，实现对不同波长X射线分别检测的波长色散谱仪，简称波谱仪（**Wavelength Dispersive Spectrometer**，简称**WDS**）
- 另一种是利用特征X射线能量不同来展谱，的能量色散谱仪，简称能谱仪（**Energy Dispersive Spectrometer**，简称**EDS**）。



# 电子探针仪的结构与工作原理

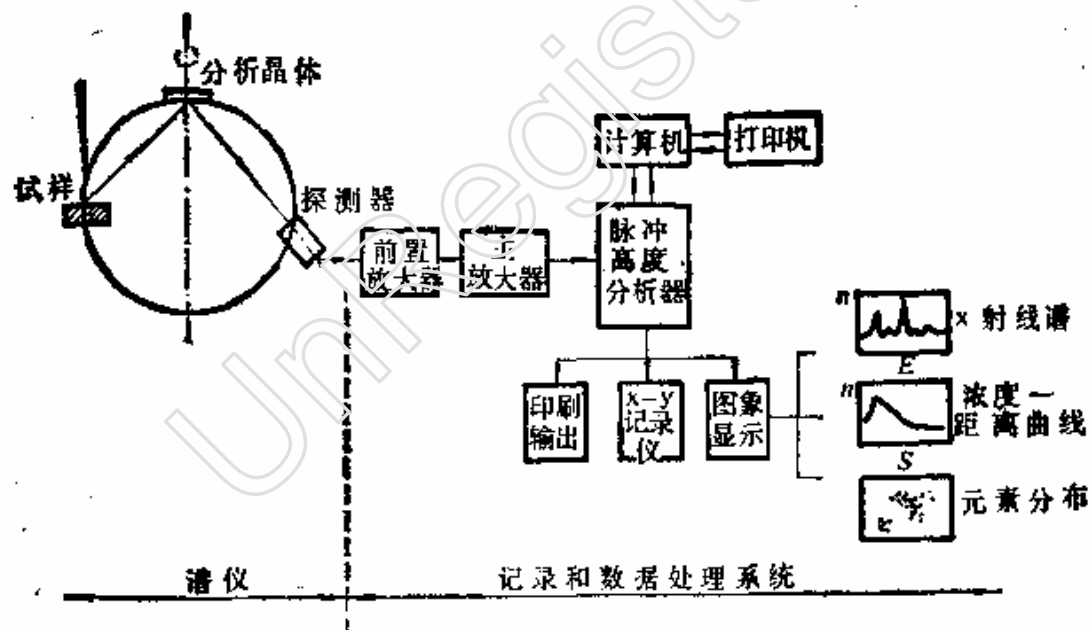
- 电子探针仪的结构示意图见图8-23，由图可见，电子探针仪除X射线谱仪外，其余部分与扫描电子显微镜相似。





## 波谱仪（WDS）的结构和工作原理

- X射线波谱仪的谱仪系统——也即X射线的分光 and 探测系统是由分光晶体、X射线探测器和相应的机械传动装置构成





## 分光 and 探测原理

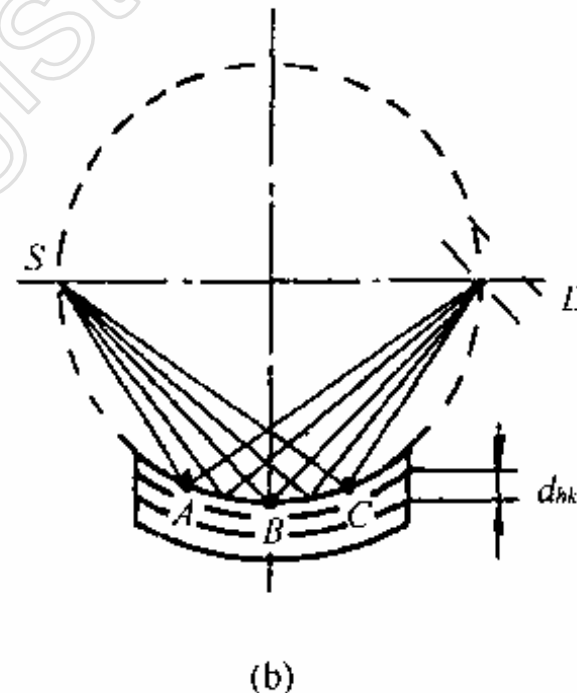
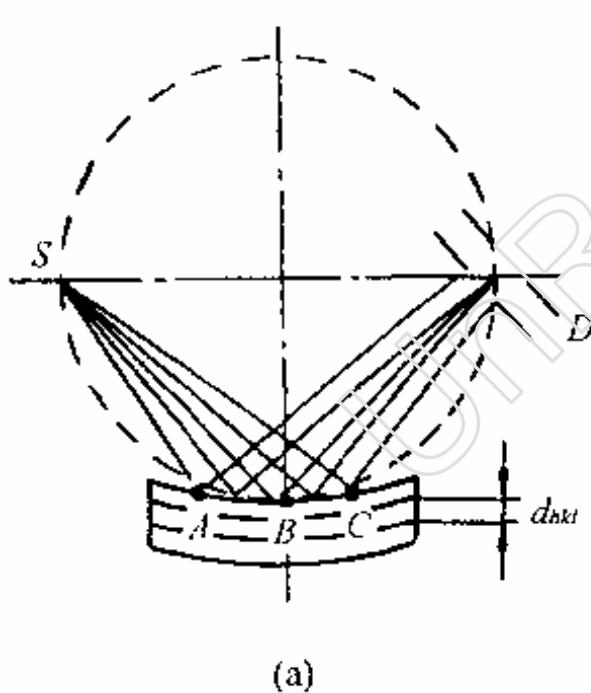
- X射线的分光 and 探测原理：
- 如果我们把分光晶体作适当地弹性弯曲，并使射线源、弯曲晶体表面和检测器窗口位于同一个圆周上，这样就可以达到把衍射束聚焦的目的。
- 此时，整个分光晶体只收集一种波长的X射线，使这种单色X射线的衍射强度大大提高。





## 聚焦圆

- 图8-25是两种X射线聚焦的方法。第一种方法称为约翰(Johann)型聚焦法(图8-25(a)), 虚线圆称为罗兰圆(Rowland circle)或聚焦圆。





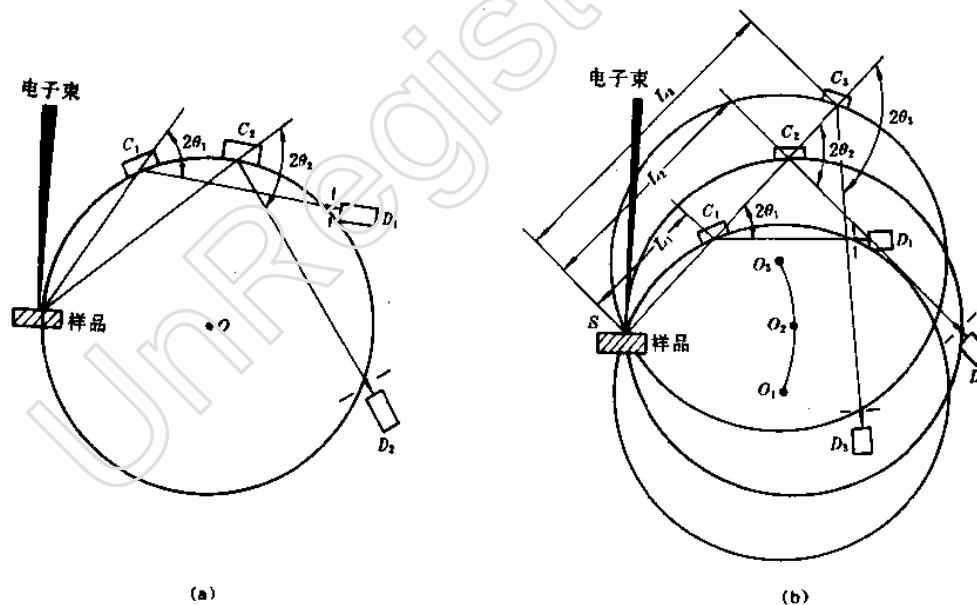
## 聚焦圆

- 把单晶体弯曲使它衍射晶面的曲率半径等于聚焦圆半径 $R$ 的两倍，即 $2R$ 。当某一波长的X射线自点光源 $S$ 处发出时，晶体内表面任意点 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 上接收到的X射线相对于点光源来说，入射角都相等，由此 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 各点的衍射线都能在 $D$ 点附近聚焦。
- 从图中可以看出，因 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 三点的衍射线并不恰在一点，故这是一种近似的聚焦方式。
- 另一种改进的聚焦方式叫做约翰逊(Johansson)型聚焦法。这种方法是把衍射晶面曲率半径弯成 $2R$ 的晶体，表面磨制成和聚焦圆表面相合(即晶体表面的曲率半径和 $R$ 相等)，这样的布置可以使 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 三点的衍射束正好聚焦在 $D$ 点，所以这种方法也叫做完全聚焦法(图8-25(b))。



# 回转式波谱仪和直进式波谱仪

- 在电子探针中，一般点光源S不动，改变晶体和探测器的位置，达到分析检测的目的。根据晶体及探测器运动方式，可将谱仪分为回转式波谱仪和直进式波谱仪等。





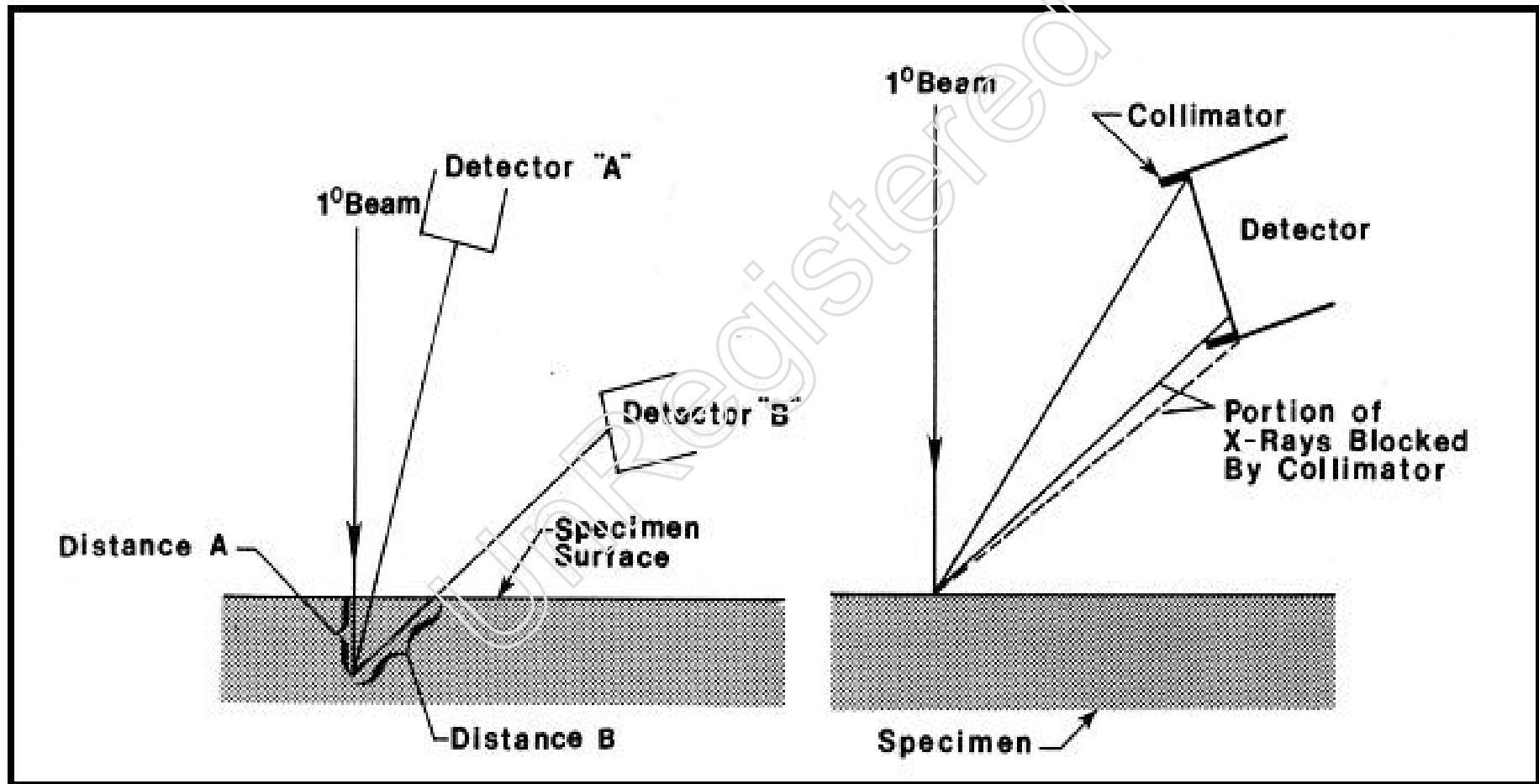
## 回转式波谱仪

- 聚焦圆的中心○固定，分光晶体和检测器在圆周上以1: 2的角速度运动来满足布拉格衍射条件。
- 这种谱仪结构简单，但由于分光晶体转动而使X射线出射方向变化很大，在样品表面不平度较大的情况下，由于X射线在样品内行进的路线不同，往往会造成分析上的误差。





# X射线出射方向变化





## 直进式谱仪

- 直进式谱仪如图8-26(b)所示，这种谱仪的特点是分光晶体从点光源S向外沿着一直线运动，X射线出射角不变，晶体通过自转改变 $\theta$ 角。聚焦圆的中心O在以S为中心，R为半径的圆周上运动。
- 这种谱仪结构复杂，但X射线照射晶体的方向固定，使X射线穿出样品表面过程中所走的路线相同，也就是吸收条件相同。



## 直进式谱仪

- 由图中几何条件可知：
- $L_i = SC_i = C_iD_i = 2R\sin\theta_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots$ )
- 式中： $L_i$ 为点光源到分光晶体的距离， $\theta_i$ 为衍射角。
- 根据布拉格方程 (Bragg Formula)  $2d \sin\theta = \lambda$ ，则有： $\lambda = KL$
- 可见在直进式谱仪中，特征X射线的波长直接与分光晶体和点光源间的距离成正比。 $L$ 由小变大意味着被检测的X射线波长 $\lambda$ 由短变长，改变 $L$ 就能检测到不同波长，即不同元素的X射线。
- 由于分光晶体衍射晶面间距是固定的，谱仪的 $\theta$ 角也只能在有限的范围以内变动，所以某一特定晶体只能限于检测某一波长范围的X射线。为提高检测效率，电子探针仪通常配有2-5道谱仪，同一道谱仪装有两块可以交换使用的晶体。



## 分光晶体

- 分光晶体是专门用来对X射线起色散（分光）作用的晶体，它应具有良好的衍射性能、强的反射能力和好的分辨率。在X射线谱仪中使用的分光晶体还必须能弯曲成一定的弧度、在真空中不发生变化等。
- 各种晶体能色散的X射线波长范围，取决于衍射晶面间距 $d$ 和布拉格角 $\theta$ 的可变范围，对波长大于 $2d$ 的X射线则不能进行色散。





## 分光晶体

- 谱仪的 $\theta$ 角有一定变动范围，如 $15^\circ - 65^\circ$ ；每一种晶体的衍射晶面是固定的，因此它只能色散一段波长范围的X射线和适用于一定原子序数范围的元素分析。
- 目前，电子探针仪能分析的元素范围是原子序数为4的铍（Be）到原子序数为92的铀（U）。其中小于氟（F）的元素称为轻元素，它们的X射线波长范围大约在18-113 Å。
- 表8-1列出了波谱仪常用分光晶体的基本参数和可检测范围。



## X射线探测器

- 作为X射线的探测器，要求有高的探测灵敏度，与波长的正比性好和响应时间短。
- 波谱仪使用的X射线探测器有流光正比记数管、充气正比记数管和闪烁计数管等。
- 探测器每接受一个X光子输出一个电脉冲信号。
- 有关X射线探测器的结构及工作原理可参看“多晶体X射线衍射分析方法”一章，此处不再重复。

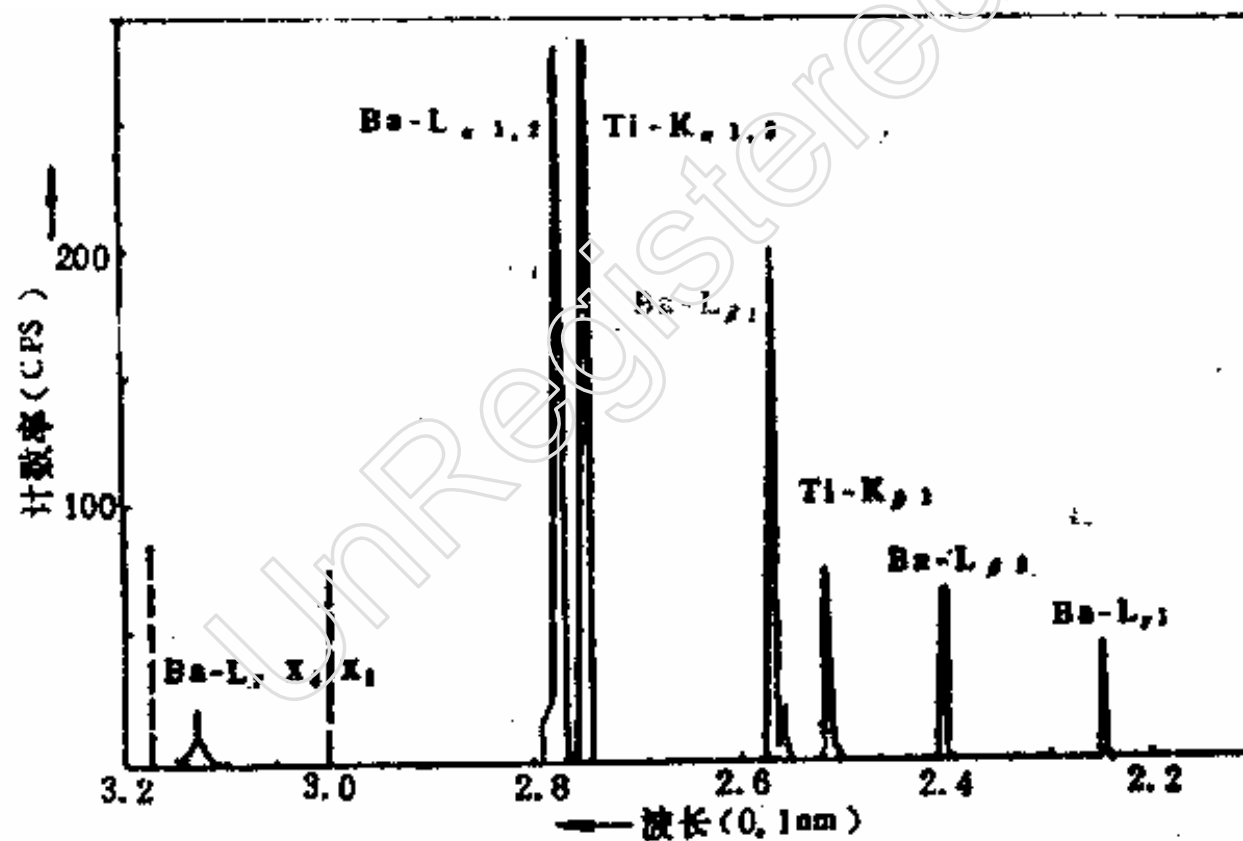


## X射线记数和记录系统

- X射线探测器（例如正比计数管）输出的电脉冲信号经前置放大器和主放大器放大后进入脉冲高度分析器进行脉冲高度甄别。由脉冲高度分析器输出的标准形式的脉冲信号，需要转换成X射线的强度并加以显示，可用多种显示方式。
- 脉冲信号输入计数计，提供在仪表上显示计数率（cps）读数，或供记录绘出计数率随波长变化（波谱）用的输出电压；此电压还可用来调制显像管，绘出电子束在试样上作线扫描时的X射线强度（元素浓度）分布曲线。



# 波长色散谱

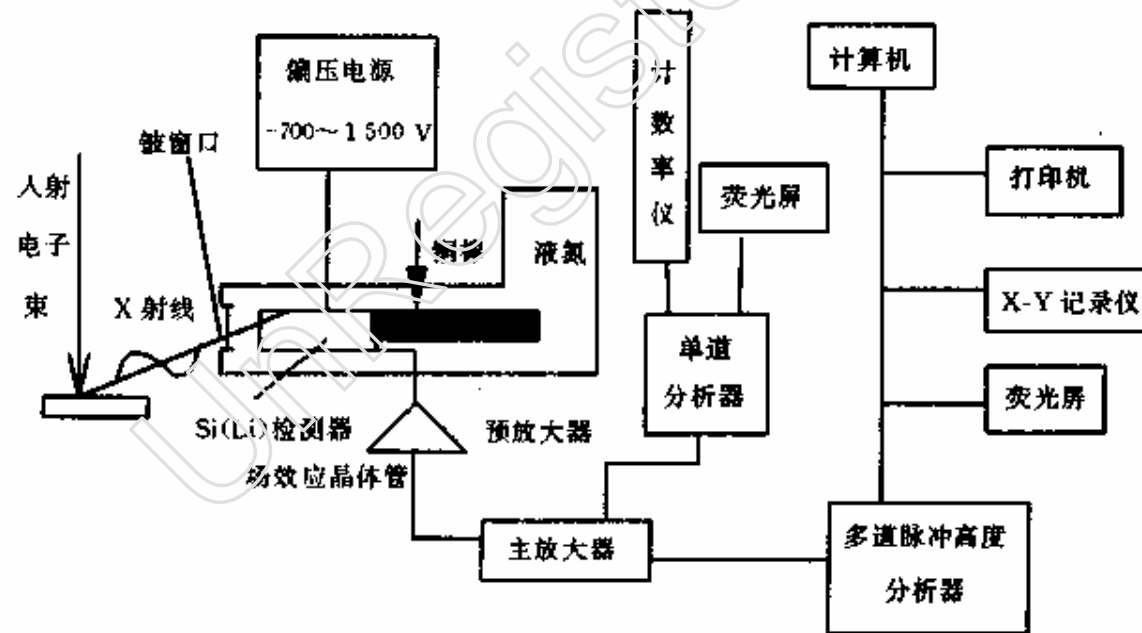






# 能谱仪（EDS）的结构和工作原理

- 能谱仪的主要组成部分如图所示，由探针器、前置放大器、脉冲信号处理单元、模数转换器、多道分析器、小型计算机及显示记录系统组成，它实际上是一套复杂的电子仪器。



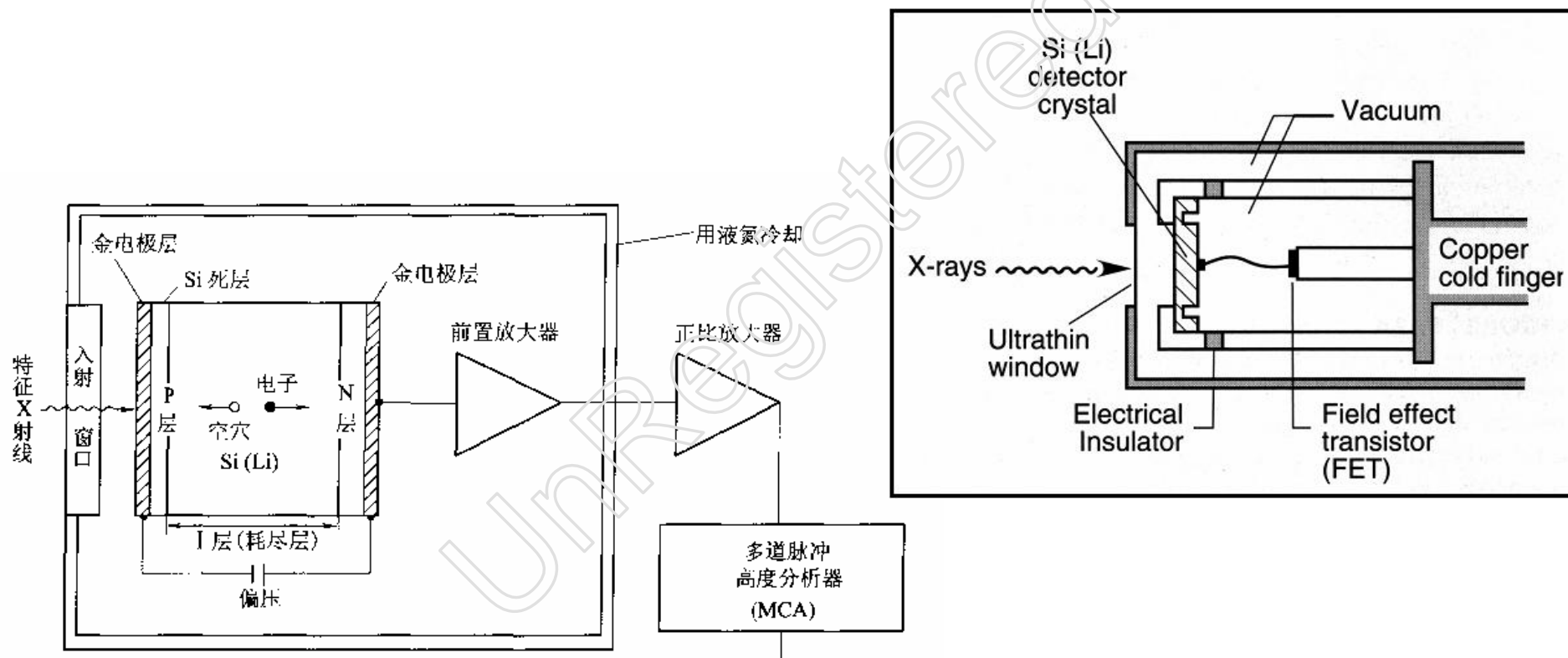


## 锂漂移硅Si(Li)探测器

- 能谱仪使用的是锂漂移硅Si(Li)探测器，其结构如图8-29 所示。
- Si(Li)是厚度为3-5 mm、直径为3-10mm的薄片，它是p型Si在严格的工艺条件下漂移进Li制成的。
- Si(Li)可分为三层，中间是活性区(I区)，由于Li对p型半导体起了补偿作用，是本征型半导体。I区的前面是一层0.1  $\mu\text{m}$ 的p型半导体(Si失效层)，在其外面镀有20 nm的金膜。I区后面是一层n型Si导体。
- Si(Li)探测器实际上是一个p-I-n型二级管，镀金的p型Si接高压负端，n型Si接高压正端并和前置放大器的场效应管相连接。



# 锂漂移硅Si(Li)探测器





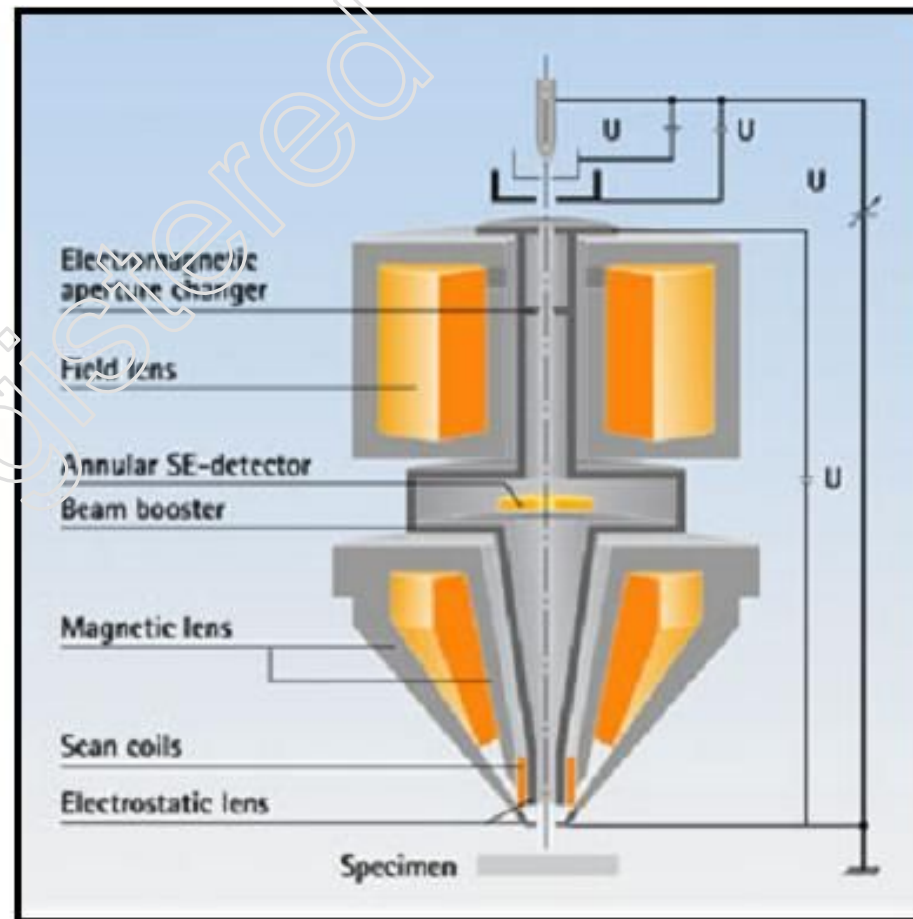
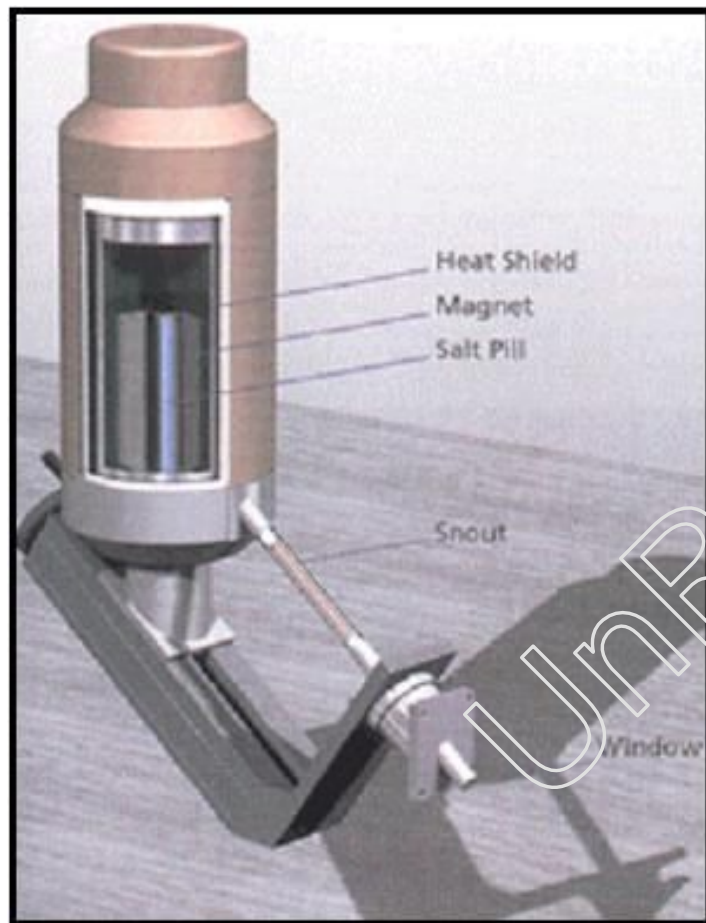
## 锂漂移硅Si(Li)探测器

- Si(Li)探测器处于真空系统内，其前方有一个7-8  $\mu\text{m}$ 的铍窗，整个探头装在与存有液氮的杜瓦瓶相连的冷指内。
- 漂移进去的Li原子在室温很容易扩散，因此探头必须一直保持在液氮温度下。
- Be窗口使探头密封在低温真空环境之中，它还可以阻挡背散射电子以免探头受到损伤。
- 低温环境还可降低前置放大器的噪声，有利于提高探测器的峰-背底比。





# 能谱仪的结构





## 能谱仪的工作原理

- 由试样出射的具有各种能量的X光子(图8-29)相继经Be窗射入Si(Li)内, 在I区产生电子-空穴对。每产生一对电子-空穴对, 要消耗掉X光子3.8 eV的能量。因此每一个能量为E的入射光子产生的电子-空穴对数目 $N=E/3.8$ 。
- 加在Si(Li)上的偏压将电子-空穴对收集起来, 每入射一个X光子, 探测器输出一个微小的电荷脉冲, 其高度正比于入射的X光子能量E。



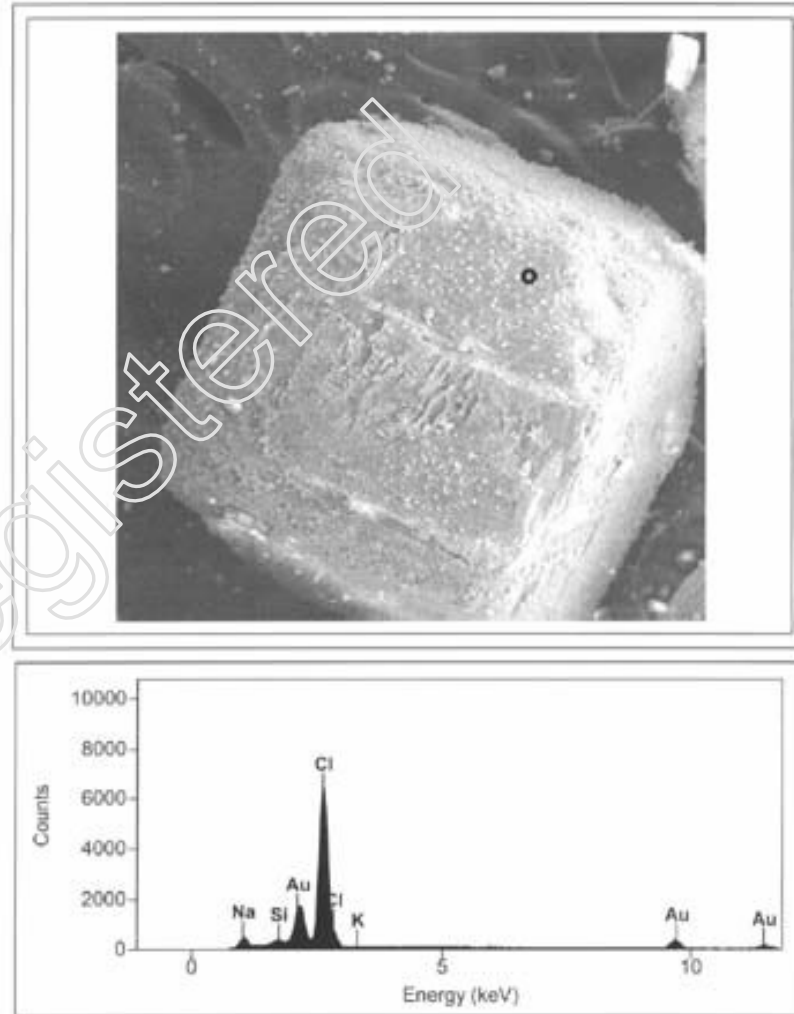
## 能谱仪的工作原理

- 电荷脉冲经前置放大器，信号处理单元和模数转换器处理后以时钟脉冲形式进入多道分析器。
- 多道分析器有一个由许多存储单元（称为通道）组成的存储器。与X光子能量成正比的时钟脉冲数按大小分别进入不同存储单元。
- 每进入一个时钟脉冲数，存储单元记一个光子数，因此通道地址和X光子能量成正比，而通道的计数为X光子数。
- 最终得到以通道（能量）为横坐标、通道计数（强度）为纵坐标的X射线能量色散谱，并显示于显像管荧光屏上。图8-30为NaCl的扫描形貌像及其能量色散谱。



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology



材料现代研究方法精品课程——黄新民

## 波谱仪和能谱仪的比较

操作特性	波谱仪 (WDS)	能谱仪 (EDS)
分析方式	用几块分光晶体 顺序进行分析	用Si (Li) EDS 进行多元素同时分析
分析元素范围	$Z \geq 4$ $Z \geq 11$ (铍窗)	$Z \geq 6$ (无窗)
分辨率	与分光晶体有关, $\sim 5$ eV	与能量有关, 145~150 eV (5.9 keV)
几何收集效率	改变, $< 0.2\%$	$< 2\%$



## 波谱仪和能谱仪的比较

量子效率	改变, < 30%	~ 100% (2.5~15 keV)
瞬时接收范围	谱仪能分辨的范围	全部有用能量范围
最大记数速率	~ 50000 cps (在一条谱线上)	与分辨率有关, 使在全谱 范围内得到最佳分辨时, < 2000 cps
分析精度 (浓度>10%, Z>10)	$\pm 1 \sim 5\%$	$\leq \pm 5\%$

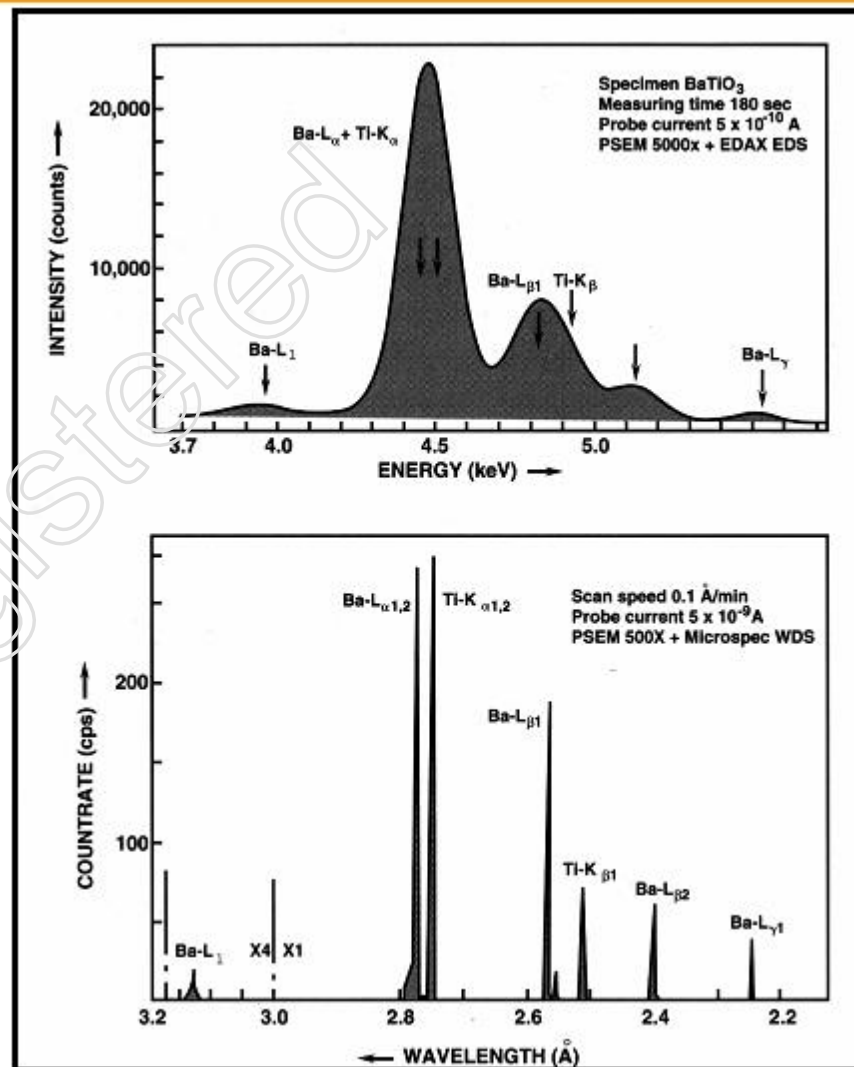
## 波谱仪和能谱仪的比较

对表面要求	平整，光滑	较粗糙表面也适用
典型数据收集时间	> 10 min	2~3 min
谱失真	少	主要包括：逃逸峰、峰重叠、脉冲堆积、电子束散射、铍窗吸收效应等
最小束斑直径	~ 200 nm	~ 5 nm
探测极限	0.01~0.1%	0.1~0.5%
对试样损伤	大	小



## 波谱仪和能谱仪的比较

- 综上所述，波谱仪分析的元素范围广、探测极限小、分辨率高，适用于精确的定量分析。其缺点是要求试样表面平整光滑，分析速度较慢，需要用较大的束流，从而容易引起样品和镜筒的污染。
- 能谱仪虽然在分析元素范围、探测极限、分辨率等方面不如波谱仪，但其分析速度快，可用较小的束流和微细的电子束，对试样表面要求不如波谱仪那样严格，因此特别适合于与扫描电子显微镜配合使用。
- 目前扫描电镜与电子探针仪可同时配用能谱仪和波谱仪，构成扫描电镜-波谱仪-能谱仪系统，使两种谱仪优势互补，是非常有效的材料研究工具。





# 电子探针仪的分析方法及应用

- 1. 电子探针仪的分析方法
- 电子探针分析有四种基本分析方法：定点定性分析、线扫描分析、面扫描分析和定点定量分析。
- 准确的分析对实验条件有两大方面的要求。
- 一是对样品有一定的要求：如良好的导电、导热性，表面平整度等；
- 二是对工作条件有一定的要求：如加速电压，计数率和计数时间，**X**射线出射角等。





## 定点定性分析

- 定点定性分析是对试样某一选定点（区域）进行定性成分分析，以确定该点区域内存在的元素。
- 其原理如下：用光学显微镜或在荧光屏显示的图像上选定需要分析的点，使聚焦电子束照射在该点上，激发试样元素的特征X射线。
- 用谱仪探测并显示X射线谱。根据谱线峰值位置的波长或能量确定分析点区域的试样中存在的元素。



## 能谱定性分析

- 能谱谱线的鉴别可以用以下二种方法：
- (1) 根据经验及谱线所在的能量位量估计某一峰或几个峰是某元素的特征X射线峰，让能谱仪在荧光屏上显示该元素特征X射线标志线来核对；
- (2) 当无法估计可能是什么元素时，根据谱峰所在位置的能量查找元素各系谱线的能量卡片或能量图来确定是什么元素。



## 能谱定性分析

- X射线能谱定性分析与定量分析相比，虽然比较简单、直观，但也必须遵循一定的分析方法，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；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。



## 波谱定性分析

- 由于波谱仪的分辨率高（表8-2），波谱的峰背比至少是能谱的10倍，因此对一给定元素，可以在谱中出现更多的谱线。
- 此外，由于波谱仪的晶体分光特点，对波长为 $\lambda$ 的X射线不仅可以在  $\theta = \theta_B$ 处探测到 $n=1$ 的一级X射线，同时可在其它 $\theta$ 角处探测到 $n = 2, 3, \dots$ 的高级衍射线。
- 同样，在某一  $\theta = \theta_B$  处， $n=1$ ， $\lambda = \lambda_1$ 的X射线可以产生衍射； $n=2$ ， $\lambda = \lambda_1/2$ 的X射线也可以产生衍射，如果波谱仪无法将它们分离，则它们将出现于波谱的同一波长（ $\theta$ 角）处而不能分辨。



## 波谱定性分析

- 例如 $\text{SK}\alpha$  ( $n=1$ ) 线存在于 $0.5372 \text{ nm}$ 处，而 $\text{CoK}\alpha$  ( $n=1$ ) 存在于 $0.1789 \text{ nm}$ 处，但 $\text{CoK}\alpha$  ( $n=3$ ) 的三级衍射存在于 $3 \times 0.1789 \text{ nm} = 0.5367 \text{ nm}$ 处，因而， $\text{SK}\alpha$  ( $n=1$ ) 线和 $\text{CoK}\alpha$  ( $n=3$ ) 线靠得非常近而无法区分。
- 但是， $\text{SK}\alpha$ 和 $\text{CoK}\alpha$ 具有不同的能量，它们将使X射线探测器输出不同电压脉冲幅度。 $\text{CoK}\alpha$ 的电压脉冲幅度是 $\text{SK}\alpha$ 的三倍，因而可根据 $\text{SK}\alpha$ 电压脉冲信号设置窗口电压，通过脉冲高度分析器排除 $\text{CoK}\alpha$ 的脉冲，从而使谱中 $0.5372 \text{ nm}$ 处仅存在 $\text{SK}\alpha$ 线。
- 由此可知，波谱定性分析不象能谱定性分析那么简单、直观，这就要求对波谱进行更合乎逻辑的分析，以免造成错误。





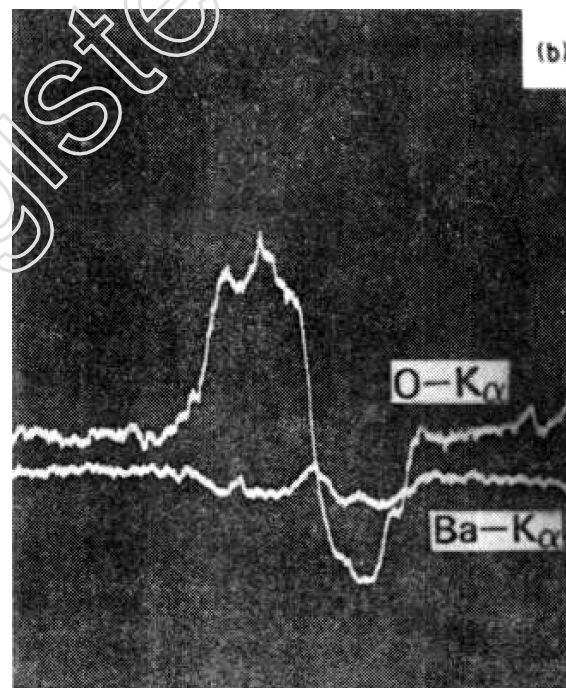
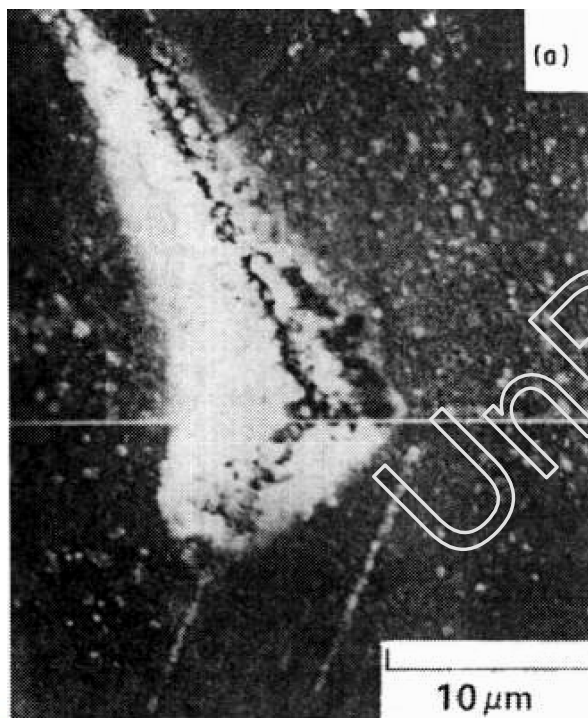
## 线扫描分析

- 使聚焦电子束在试样观察区内沿一选定直线（穿越粒子或界面）进行慢扫描，X射线谱仪处于探测某一元素特征X射线状态。显像管射线束的横向扫描与电子束在试样上的扫描同步，用谱仪探测到的X射线信号强度（计数率）调制显像管射线束的纵向位置就可以得到反映该元素含量变化的特征X射线强度沿试样扫描线的分布。



## 线扫描分析

- 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（参见图8-31）。





## 线扫描分析

- 电子束在试样上扫描时，由于样品表面轰击点的变化，波谱仪将无法保持精确的聚焦条件，为此可将电子束固定不动而使样品以一定的速度移动，但这样做并不方便，重复性也不易保证，特别是仍然不能解决粗糙表面分析的困难，考虑到线扫描分析最多只能是半定量的，因而目前仍较多采用电子束扫描的方法。如果使用能谱仪，则不存在X射线聚焦的问题。
- 线扫描分析对于测定元素在材料相界和晶界上的富集与贫化是十分有效的。在有关扩散现象的研究中，电子探针比剥层化学分析、放射性示踪原子等方法更方便。在垂直于扩散界面的方向上进行线扫描，可以很快显示浓度与扩散距离的关系曲线，若以微米级逐点分析，即可相当精确地测定扩散系数和激活能。



## 面扫描分析

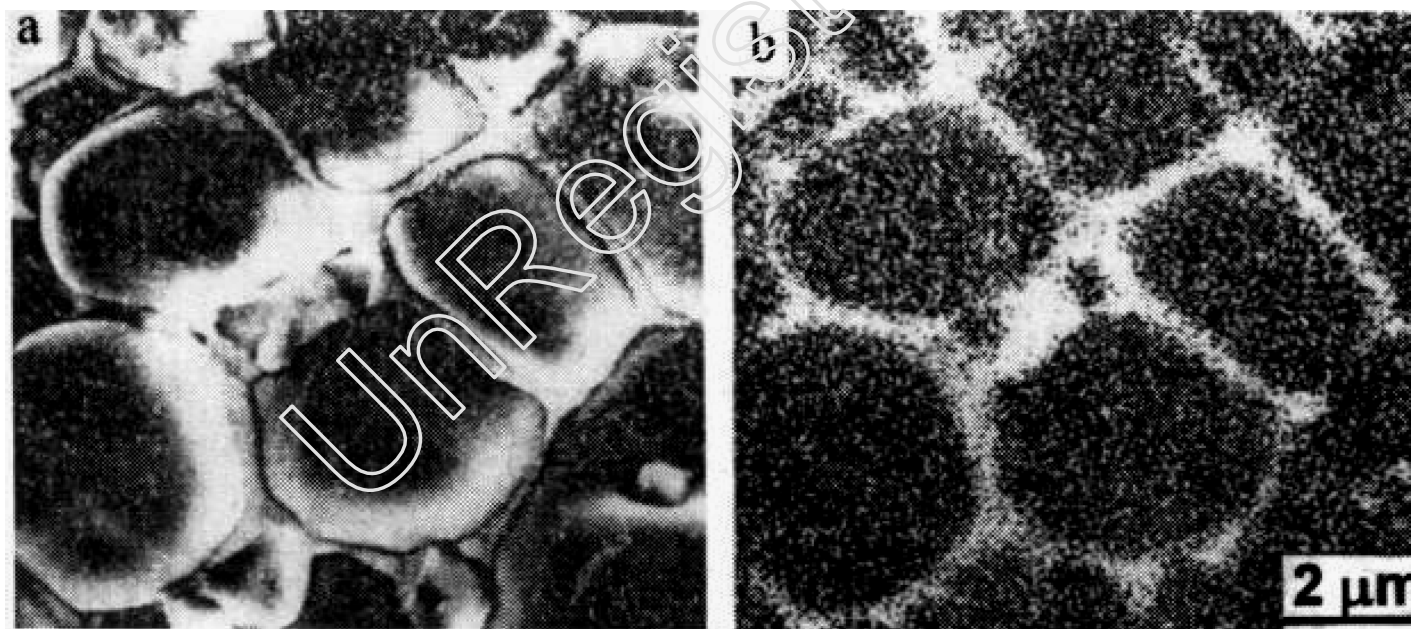
- 聚焦电子束在试样上作二维光栅扫描，X射线谱仪处于能探测某一元素特征X射线状态，用谱仪输出的脉冲信号（用波谱仪时为经放大的脉冲信号，用能谱仪时，为多道分析器的相应于该元素X射线能量通道输出的信号）调制同步扫描的显像管亮度，**在荧光屏上得到由许多亮点组成的图像**，称为X射线扫描像或元素面分布图像。试样每产生一个X光子，探测器输出一个脉冲，显像管荧光屏上就产生一个亮点。若试样上某区域该元素含量多，荧光屏图像上相应区域的亮点就密集。根据图像上亮点的疏密和分布，可确定该元素在试样中分布情况。





## 面扫描分析

- 在一幅X射线扫描像中，亮区代表元素含量高，灰区代表元素含量较低，黑色区域代表元素含量很低或不存在。







## 定量分析

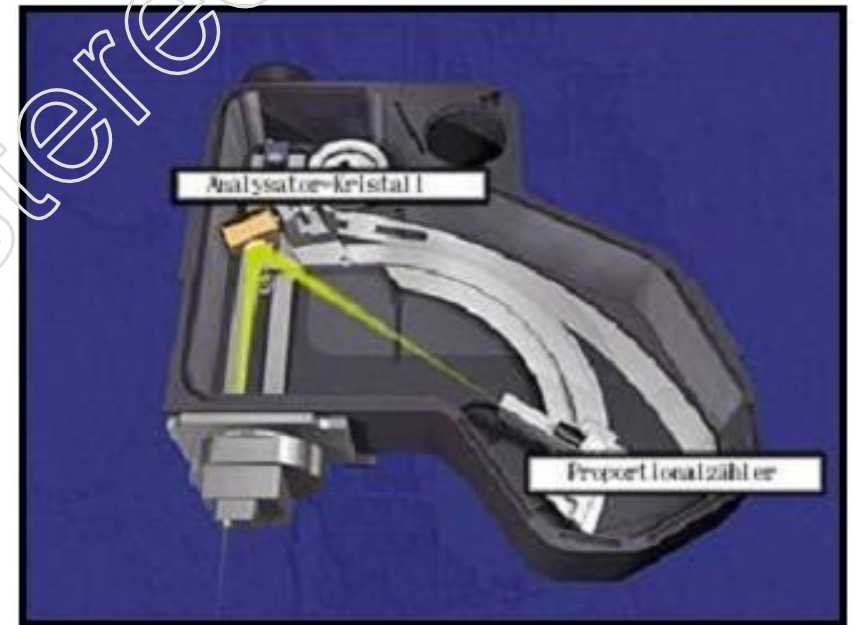
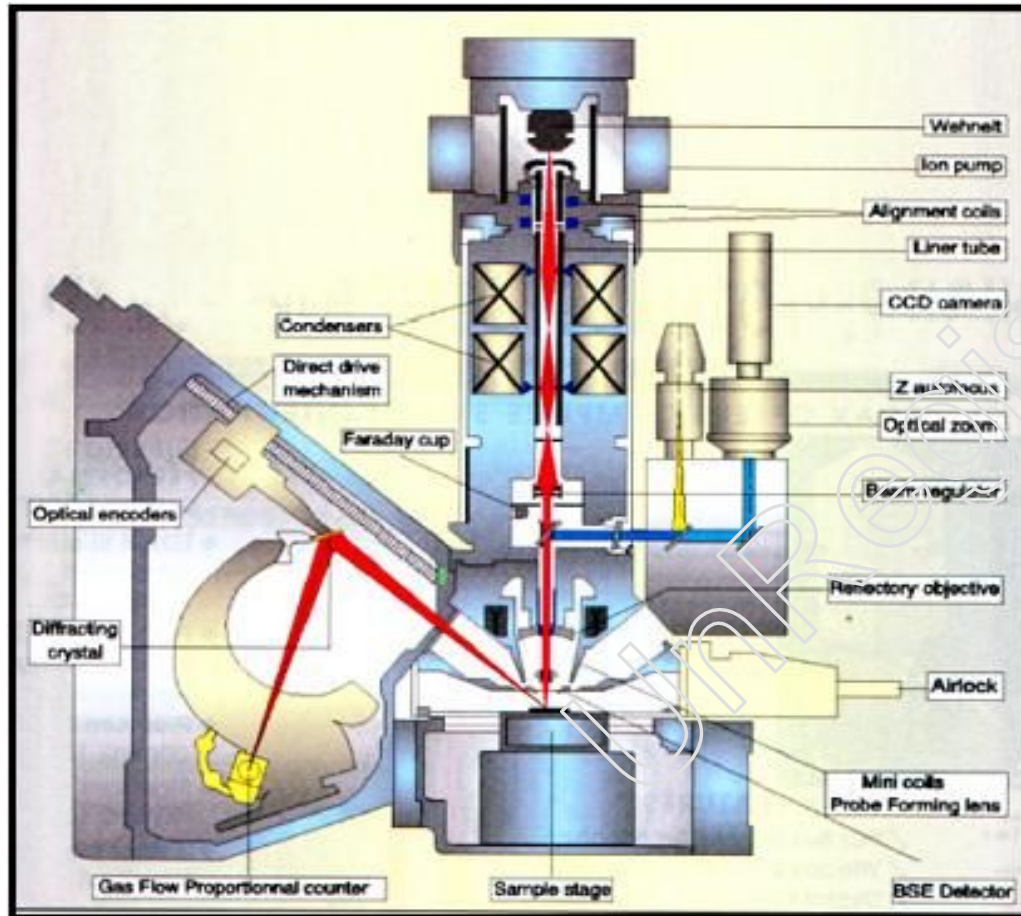
- 在稳定的电子束照射下，由谱仪得到的X射线谱在扣除了背景计数率之后，各元素的同类特征谱线（通常均采用K线）的强度值应与它们的浓度相对应。然而，由谱线强度的直接对比只能对元素的相对含量作出粗略的估计，即使通过强度的归一化求得的浓度值，最多也只能是一种半定量分析结果，其误差是相当大的。
- 产生这种误差的原因是：谱线强度除与元素含量有关外，还与试样的化学成分有关，通常称为“基体效应”，谱仪对不同波长（或能量）随X射线探测的效率有所不同。如何消除这些误差，这就是定量分析所要解决的问题。



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# SEM+(WDS+EDS)

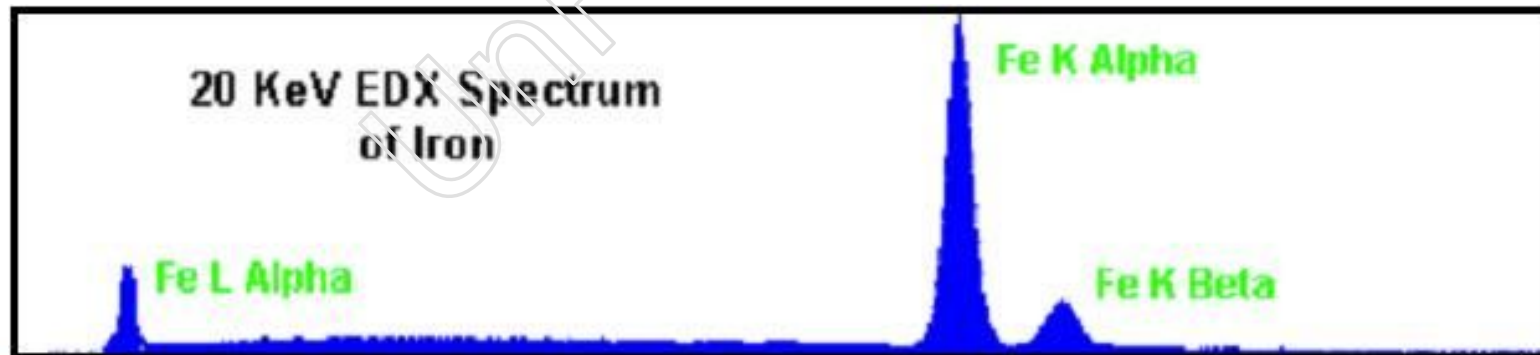


材料现代研究方法精品课程——黄新民



# 电子探针仪的应用

- (1) 组分不均匀合金试样的微区成分分析
- (2) 扩散对试样中成分梯度的测定
- (3) 相图低温等温截面的测定
- (4) 金属 / 半导体界面反应产物





## 组分不均匀合金试样微区成分分析

- 利用背散射电子的原子序数衬度可以区别平均原子序数不同的区域，但不能对具体的元素及其含量进行分析。
- 利用X射线光谱仪或能谱仪可以对微区成分进行定量分析，在钢铁等复相材料中相的鉴定和夹杂物分析中，在铸造合金的成分偏析的分析中得到了广泛的应用。
- 在厚试样中，由于电子散射范围较大，微区成分的空间分辨率约 $1\ \mu\text{m}^3$ ，在薄试样中空间分辨率可达 $(10\ \text{nm})^3$ 。

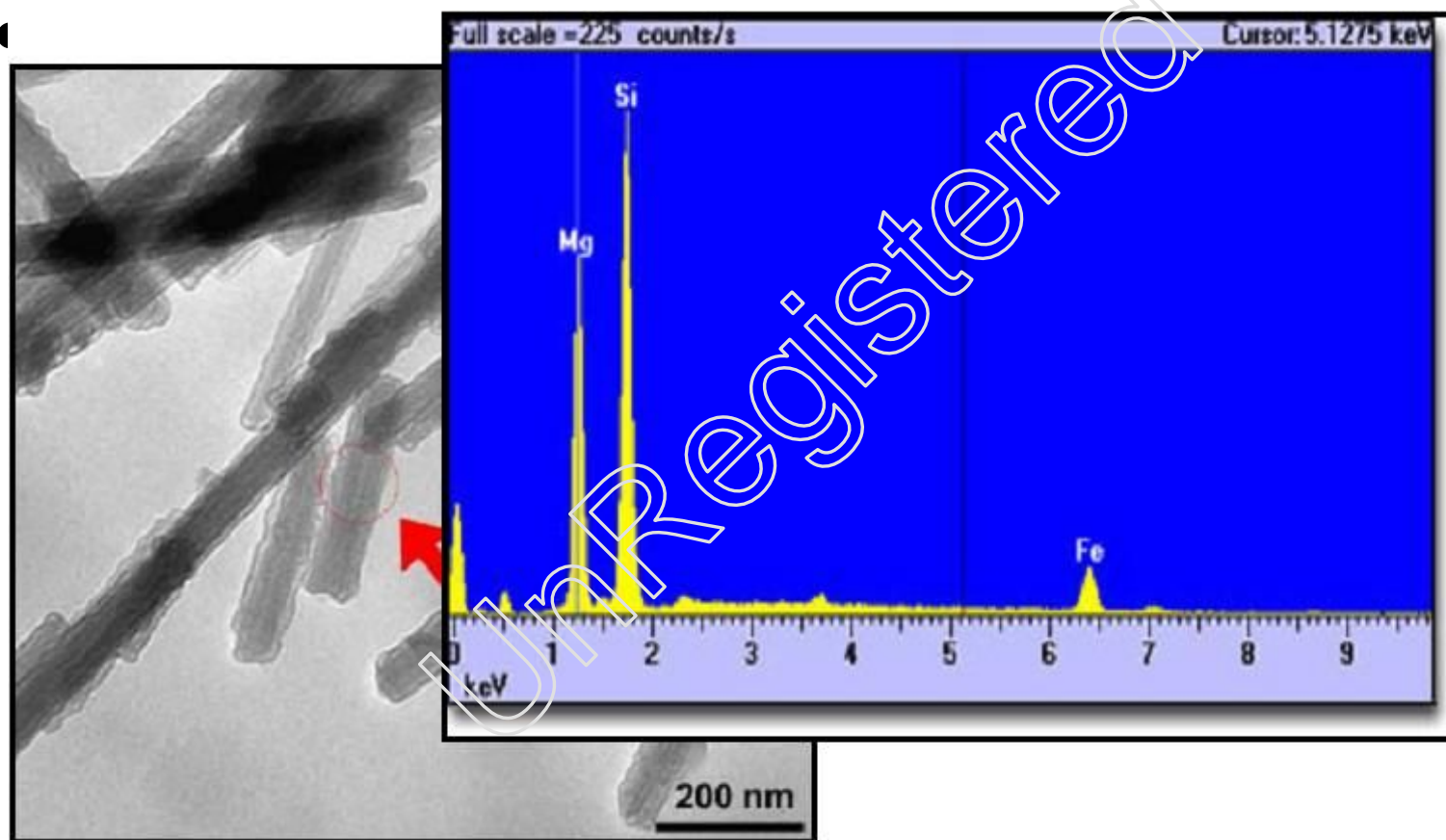




合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# 微区成分分析



材料现代研究方法精品课程——黄新民





# 扩散对试样中成分梯度的测定

- 不同成分的二种材料紧密接触并加热后形成扩散对，扩散对试样中的成分梯度可以沿扩散方向每隔几个 $\mu\text{m}$ 进行测定，和扩散方程的结果进行对照后还可进一步测定扩散系数。

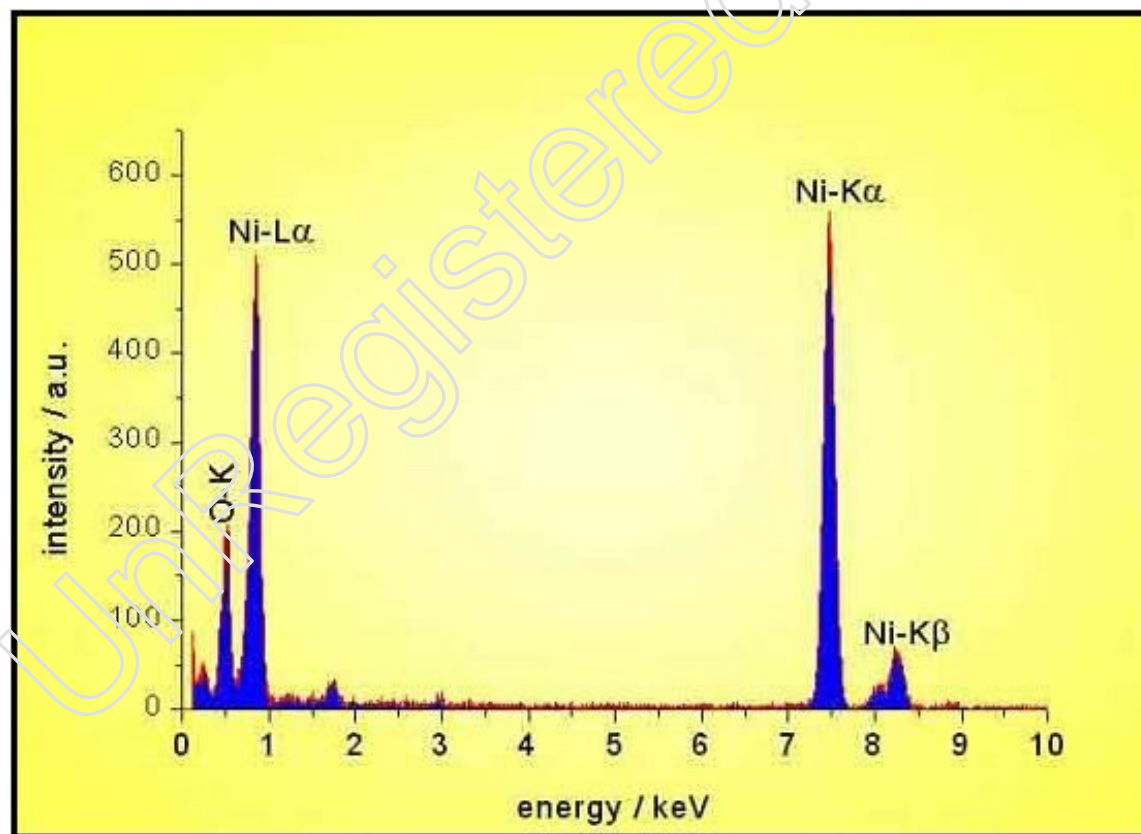


## 相图低温等温截面的测定

- 合金的低温等温截面由于扩散缓慢试样成分不均匀很难测定。但是这种成分不均匀是宏观范围内的不均匀，在接触的两相界面两侧微观范围内( $1\mu\text{m}$ 量级)成分还是均匀的，并且达到了平衡状态。利用薄试样微区成分分析方法可以测定相互接触的两相的平衡成分，从而测定低温等温截面。



# 试样中的成分





## 金属 / 半导体界面反应产物

- 半导体(硅、砷化钾等)上通常沉积金属薄膜(厚度约几百nm)并经热处理后形成欧姆接触或肖特基接触。热处理过程中,在界面上常形成界面反应产生的化合物,利用薄的截面试样可以测定这些厚度小于**100 nm**的化合物的成分、结构以及界面平整度等。



# 化合物的成分

