

扫描电镜与能谱仪技术及其应用

路琪 徐鑫 张敬蕊

(质量检查站物理实验室)

摘要 迁钢公司质检站引进了一台扫描电镜及能谱仪,本文重点介绍了扫描电镜与能谱仪的工作原理与应用,以及对试验样品的要求和身背的安装与验收的程序。

关键词 扫描电镜 能谱 样品 安装 验收

1. 引言

迁钢公司质检站于 2009 年引进了一台进口扫描电镜及能谱仪,针对目前扫描电镜及能谱仪新的发展趋势和检测能力,结合迁钢其他单位需求进行了深入开发及应用。

扫描电镜及能谱仪分析技术是材料检测及研究领域的一种重要的检测分析手段,随着检测技术的不断发展,越来越成为材料分析研究不可或缺的助手。扫描电镜的特点是可直接对断口形貌进行观察,无需破坏断口,便于对断裂部位进行最直接的分析,同时配合能谱仪对试样直接进行微区成分分析,对试样可进行点、线、面的元素分布分析。

2. 扫描电镜的工作原理

扫描电子显微镜 (SEM) 是利用聚焦电子束在样品上扫描时激发的某些物理信号 (如二次电子) 来调制一个同步到秒的显象管 (CRT) 在相应位置的亮度而成像的一种显微镜。扫描电子显微镜的电子枪发出的电子束经过栅极静电聚焦后为点光源,然后在加速电压作用下,经 2~3 个磁透镜组成的电子光学系统,会聚成几纳米的电子束聚焦到样品表面。在末级透镜上有扫描线圈,在它的作用下,电子束在样品表面扫描。由于高能电子束与试样物质的相互作用,产生各种信号,如二次电子、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,经过放大器放大后送到显象管的栅板上,调制显象管的亮度。由于扫描线圈的电流与显象管的相应偏转电流同步,因此试样表面任意点的发射信号与显象管荧光屏上的亮度一一对应。试样表面由于形貌不同,对应与许多不相同的单元 (像元),他们在电子束轰击后,能发出为数不等的二次电子、背散射电子等信号,依次从各像元检出信号,再一一送出去。得到所要的信息,就可以合成出放大的表面形貌的像,工作原理如图 2-1 所示。

在扫描电子显微镜中,用来成像的信号主要是二次电子,其次是背散射电子和吸收电子。用于分析成分的信号主要是 X 射线和俄歇电子。二次电子像形成衬度原理源于形貌衬度、原子序数差异衬度和电压造成的衬度。入射角 α 越大,二次电子产额越多。二次电子可经过弯曲的路程到达探测器,即背着检测器的面发出的二次电子也可到达探测器,故二次电子像没有尖锐的阴影,显示较柔和的立体衬度。原子序数差异在一定程度上也可造成衬度。当原子序数大于 20 时,二次电子产额于原子序数无明显变化,只有轻元素和较轻元素二次电子产额与组成成分有明显变化。电压对二次电子衬度也有影响。对于导体,正电位区发射二次电子少,在图象上显得亮,形成衬度,适于集成电路的观察。背散射电子像形成衬度原理主要

源于原子序数和表面的凹凸不平。背散射电子走直线，故它的电子像有明显的阴影，背散射电子像较二次电子像更富于立体感，但阴影部分的细节由于太暗看不清，对分辨率有点影响。

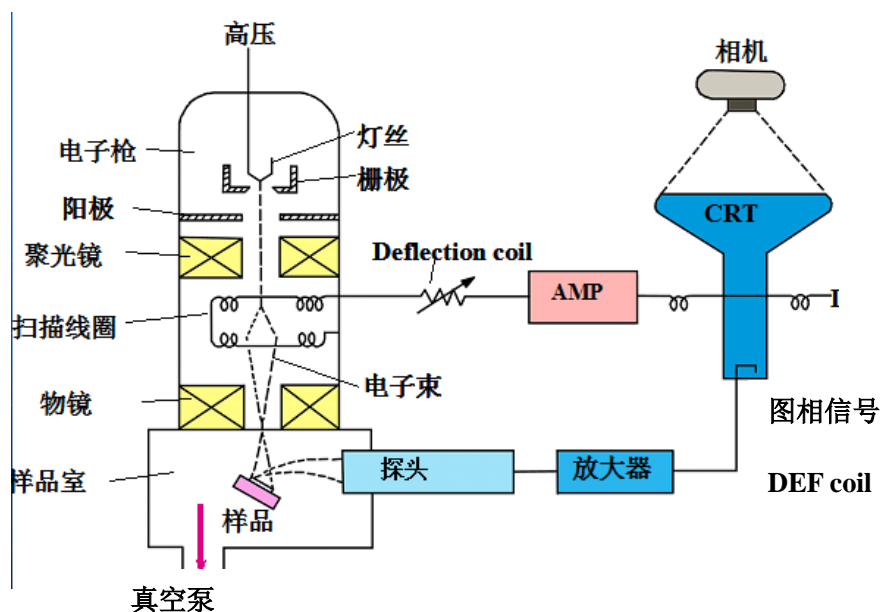


图 2-1 SEM 的工作原理

2.1 二次电子成像原理及其应用

2.1.1 二次电子成像原理

二次电子信号主要用于分析样品的表面形貌，被入射电子束激发出的二次电子数量和原子序数没有明显关系，但二次电子对微区表面的几何形状非常敏感。图 2-2 说明了样品表面和电子束相对位置与二次电子产额之间的关系。入射束与样品表面法线平行时，即图中的 $\theta = 0^\circ$ ，二次电子的产额最少。若样品表面倾斜了 45° ，则电子束穿入样品激发二次电子的有效深度增加 $\sqrt{2}$ 倍，入射电子束使距表面 5 到 10nm 的作用体积内逸出表面的二次电子增多（见图中黑色区域）若入射电子束进入了较深的部位（如图中的 A 点）虽然也能激发一定数量的自由电子，但因为 A 点距表面太远（大于 5 至 10nm），自由电子只能被样品吸收而无法逸出表面。

图 2-3 为根据上述原理图画出的造成二次电子形貌衬度的示意图。图中样品的上 B 面得倾斜度最小，二次电子产额最少，亮度最低。反之 C 面倾斜度最大，亮度也最大。

实际样品表面的形貌要比上面讨论的要复杂的多，但二次电子像的衬度的原

理是相同的。图 2-4 为实际样品中二次电子被激发的一些典型例子。从中可以看出，凸出的尖棱，小粒子以及比较陡的斜面处二次电子产额比较多，在荧光屏上这些部位的亮度较大；平面上的二次电子产额较少，亮度较低；再深的凹槽底部虽然也能产生较多的二次电子，但这些电子不容易被检测器收集到，因此槽底部的衬度也会显得较暗。

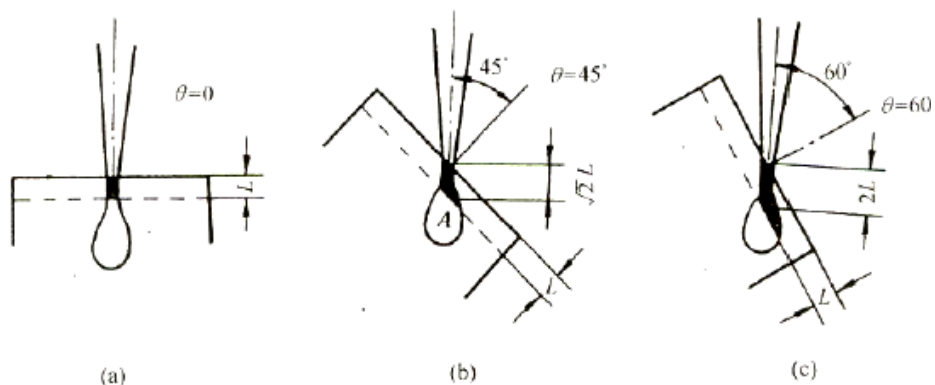


图 2-2 二次电子成像原理图

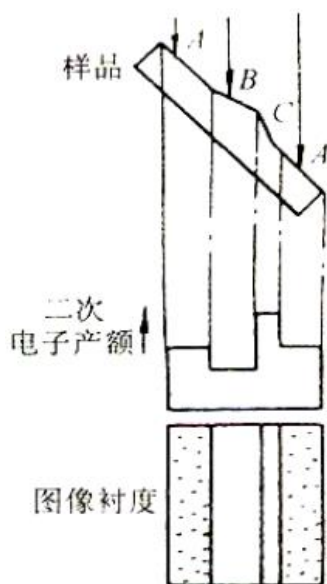


图 2-3 二次电子形貌衬度示意图

实际样品表面的形貌要比上面讨论的要复杂的多，但二次电子像的衬度的原理是相同的。图 2-4 为实际样品中二次电子被激发的一些典型例子。从中可以看出，凸出的尖棱，小粒子以及比较陡的斜面处二次电子产额比较多，在荧光屏上这些部位的亮度较大；平面上的二次电子产额较少，亮度较低；再深的凹槽底部虽然也能产生较多的二次电子，但这些电子不容易被检测器收集到，因此槽底部的衬度也会显得较暗。

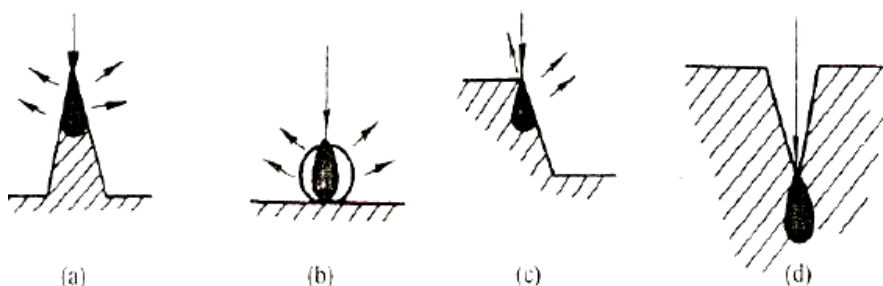


图 2-4 实际样品中二次电子的激发过程示意图

2.1.2 二次电子形貌衬度的应用

二次电子最大的用途是观察断口形貌，也可用做抛光腐蚀后的金相表面自然分析。

(一) 断口分析

(1) 沿晶断口

图 2-5 是普通沿晶断裂断口的照片。因为靠近二次电子检测器的断裂面的亮度大，背面暗，故断口呈冰糖状或石块状。发生沿晶断裂，一般认为其原因是 S、P 等有害杂质元素在晶界上偏聚使晶界强度降低，从而导致沿晶断裂。沿晶断裂属于脆性断裂，断口上无塑性变形迹象。

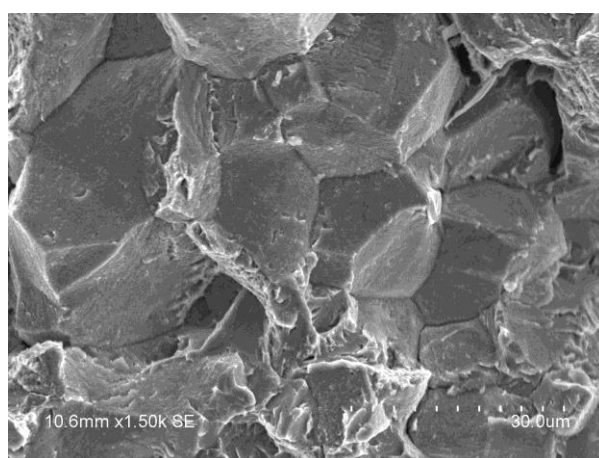


图 2-5 沿晶断口二次电子像

(2) 韧窝断口

图 2-6 是典型的韧窝断口显微照片。因为韧窝的边缘类似尖棱，故亮度较大，韧窝底部比较平坦，图像亮度较低。有些韧窝的中心部位还有第二相小颗粒，由于小颗粒的尺寸很小，入射电子束能在其表面激发出较多的二次电子，所以这种颗粒往往是比较亮的。韧窝断口是一种韧性断裂断口，无论从试样的宏观变形上，还是从端口的微观区域都能看出明显的塑性变形。一般韧窝底部有第二相例子存在，这是由于试样在拉伸或剪切变形时，第二相粒子与基体界面首先开裂形成裂纹（韧窝）。

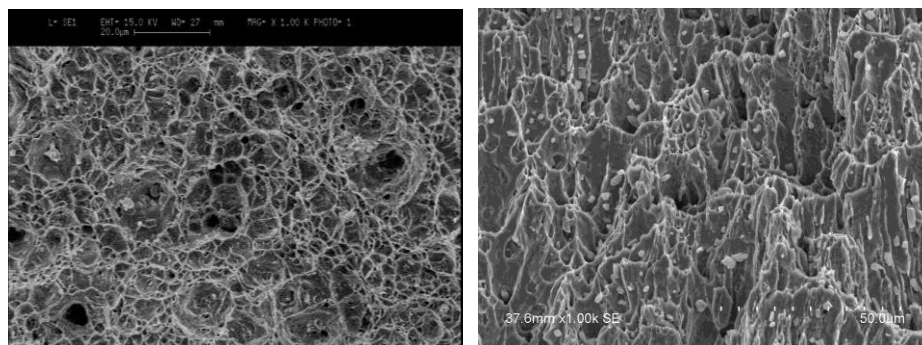


图 2-6 韧窝断口的二次电子像

(3) 解理断口

图 2-7 是解理断口的电子显微照片。解理断裂是脆性断裂，是沿着某特定的晶体学面产生的穿晶断裂。从图中可以看到，由于相邻的晶粒的位向不一样，因此解理裂纹从一个晶粒扩展到相邻的晶粒内部，在晶界处开始形成河流花样（解理台阶）。

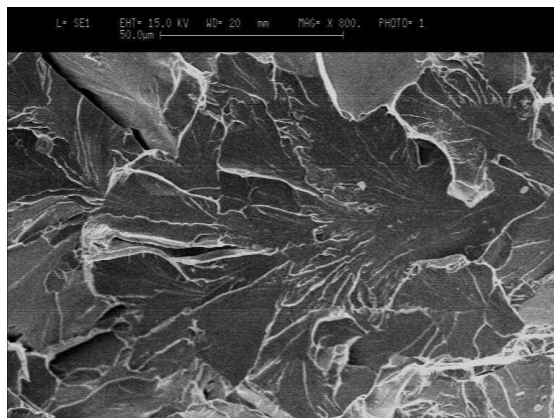


图 2-7 解理断口的二次电子像

(二) 样品表面形貌观察

图 2-8 是为经抛光腐蚀后金相样品的二次电子像，可以看出其分辨率及立体感均远好于光学金相照片。光学金相上显示不清的细节在这里可以清晰地显示出来，如索氏体中 Fe_3C 和铁素体的层片形态。

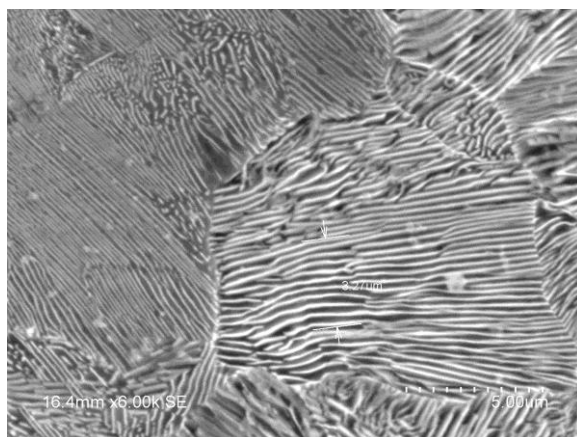
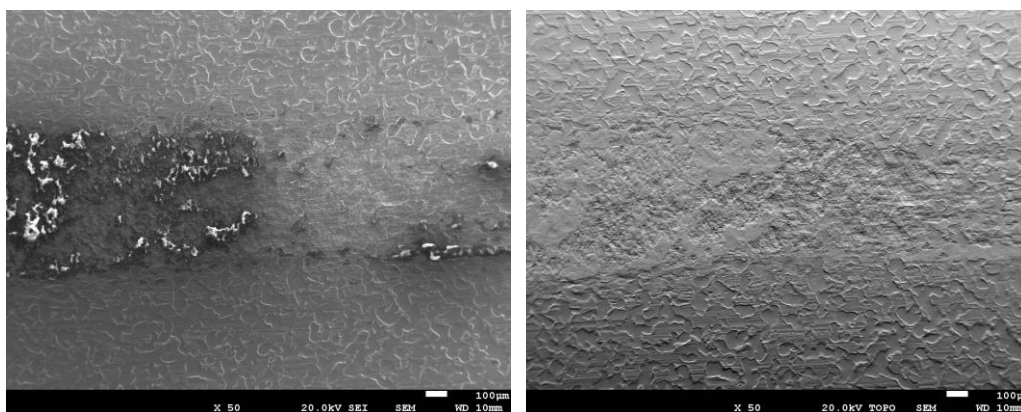


图 2-8 索氏体组织

2.2 背散射电子衬度原理

背散射电子的信号既可用于进行形貌分析，也可用于成分分析。用背散射电子进行形貌分析时，其分

分辨率比二次电子低的多如图 2-9，因为背散射电子是在一个较大的作用体积内被入射电子激发出来的，成像单元变大是分辨率降低的原因。因此，在做无特殊要求的形貌分析时，都不用背散射电子成像。



(a) (b)
图 2-9 (a) 二次电子形貌像 (b) 背散射电子形貌像

图 2-10 给出了原子序数对背散射电子产额的影响。在原子序数小于 40 的范围内，背散射电子产额对原子序数十分敏感。在进行分析时，样品中原子序数较高的区域中由于收集到的背散射电子数量较多，故在荧光屏上的图像较亮。因此利用原子序数造成的衬度变化可以对各种金属和合金进行定性的成分分析。图 2-11 给出了二次电子形貌像，背散射电子形貌像及背散射电子成分像。

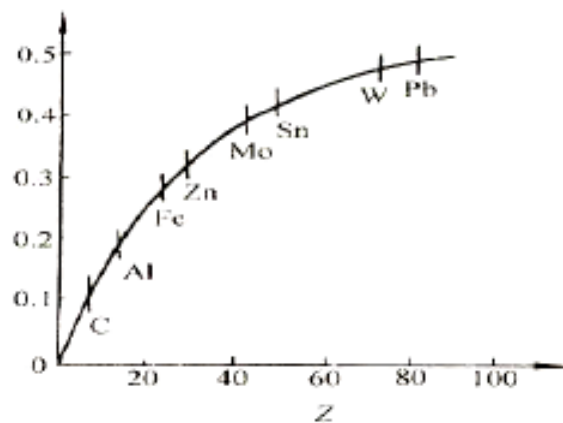
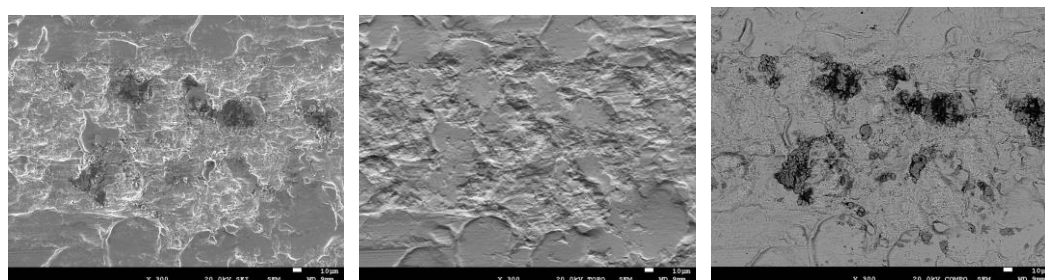


图 2-10 原子序数和背散射电子产额之间的关系



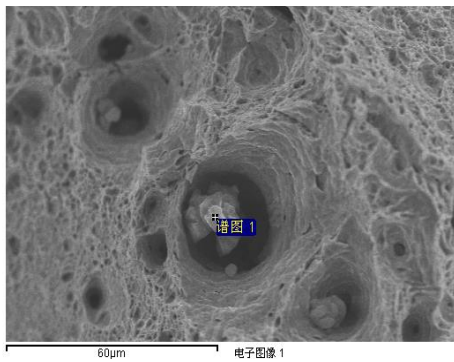
(a) (b) (c)

图 2-11 (a) 二次电子形貌像; (b) 背散射电子形貌像; (c) 背散射电子成分像

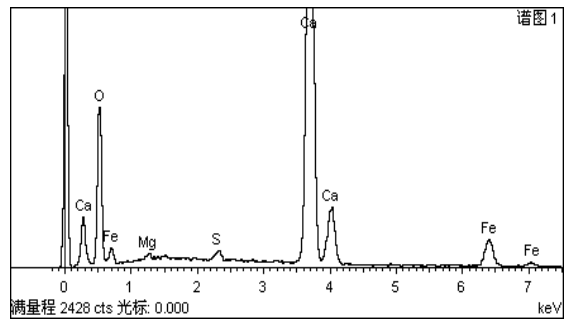
3. 能谱仪 (EDS) 的原理

高能电子入射到样品时, 样品中元素的原子内壳层(如 K、L 壳层) 电子将被激发到较高能量的外壳层, 如 L 或 M 层, 或直接将内壳层电子激发到原子外, 使该原子系统的能量升高一激发态。这种高能量态是不稳定的, 原子较外层电子将迅速跃迁到有空位的内壳层, 以填补空位降低原子系统的总能量, 并以特征 X 射线或 Auger 电子的方式释放出多余的能量。由于入射电子的能量及分析的元素不同, 会产生不同线系的特征 X 射线, 如 K 线系、L 线系、M 线系。如果原子的 K 层电子被激发, L3 层电子向 K 层跃迁, 所产生的特征 X 射线称 $K\alpha 1$, M 层电子向 K 层跃迁产生的 X 射线称 $K\beta$ 。扫描电镜用 EDS 的定性和定量分析时, 就是利用电子束轰击样品所产生的特征 X 射线。每一个元素都有一个特征 X 射线对应, 从而可以进行定性和定量分析。

3.1 EDS 的分析方法及应用

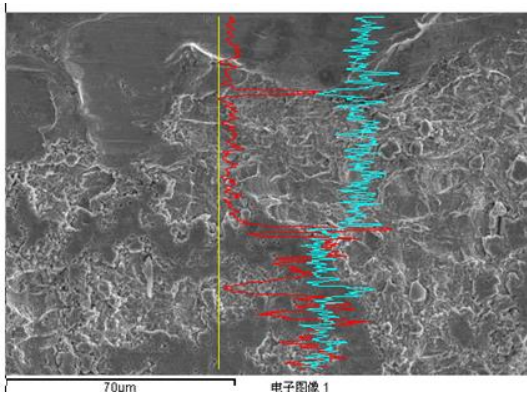


(a) 韧窝断口处的夹杂物

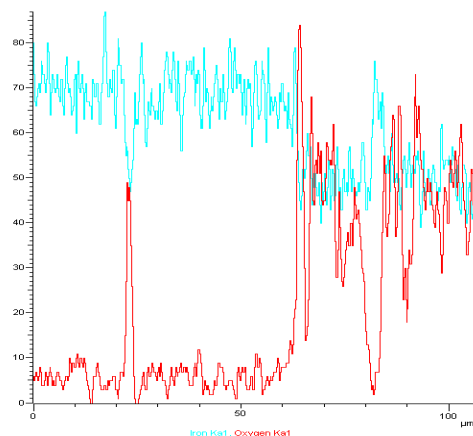


(b) 电子束激发出夹杂物成分的谱图

图 3-1 断口夹杂物的点分析



(a) 热轧板表面缺陷处



(b) 沿扫描线铁、氧元素的浓度分布

图 3-2 二次电子像形貌线分析

(一) 点分析

将电子束固定在样品感兴趣的点上, 进行定性或定量分析。该方法用于显微结构的成份分析, 例如, 对材料晶界、夹杂、析出相、沉淀物、奇异相及非化学计量材料的组成等研究。如图 3-1 所示, 可知韧窝中夹杂物含有 O、S、Al、Fe、Ca 元素。

(二) 线分析

电子束沿一条分析线进行扫描(或样品扫描)时, 能获得元素及其含量变化的线分布曲线。如果和样品形貌像(二次电子像或背散射电子像)对照分析, 能直观地获得元素在不同相或区域内的分布。如图 3-2 所示, 从中可知含有 O、K 元素及沿线方向上的分布。

(三) 面分析

将电子束沿样品表面扫描时, 元素在样品表面的分布能在 CRT 上以亮度分布显示出来(定性分析), 如图 3-3 所示。图中分别显示出 O、Ti、Mn、Fe、Nb 的分布特征。研究材料中杂质、相的分布和元素偏析常用此方法。

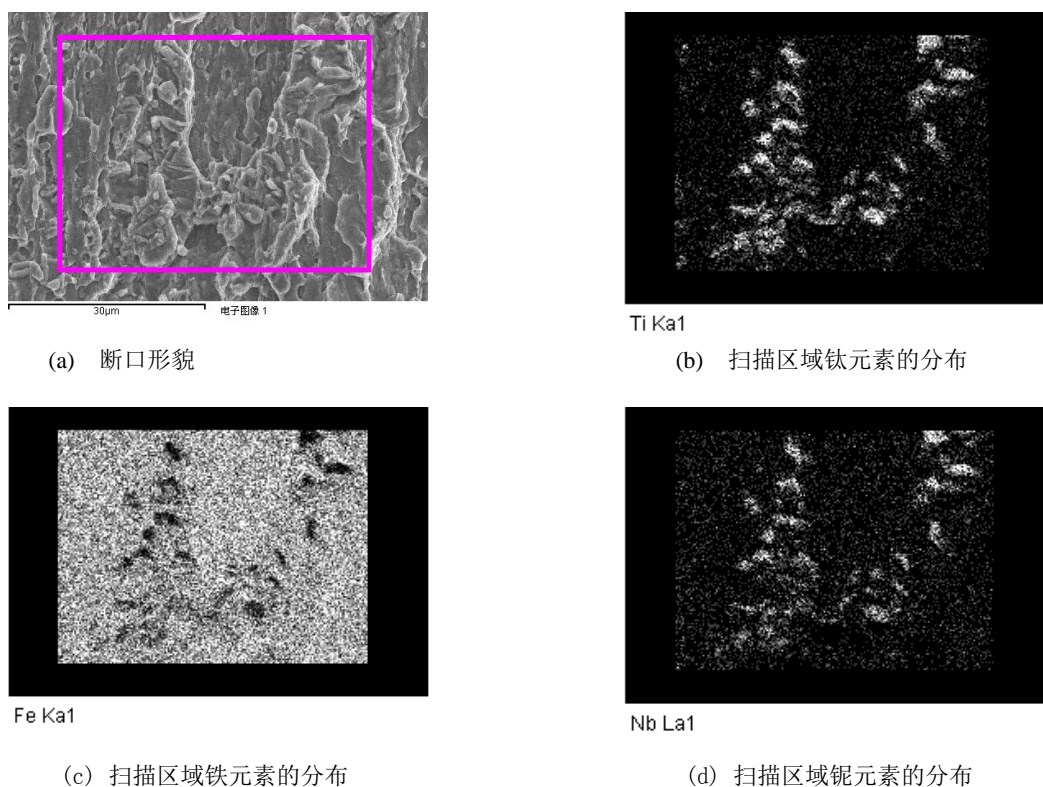


图 3-3 二次电子像形貌面分析

3. 扫描电镜对样品的要求

- (1) 样品必须是无毒、无放射性的物质, 以保证工作人员的人身安全。
- (2) 样品可以是块状、片状、纤维状; 也可以是颗粒或粉末状, 无论是什么样的样品都不能是有机挥发

物和含有水分。如果将含有水分的样品放在镜筒内能产生三种严重不良后果:一是当真空达不到要求强行通高压时,其产生的水蒸汽遭遇高能电子流产生电离而放电引起束流大幅度波动,使所成的像模糊,或根本不能成像;二是造成镜筒污染;三是损坏灯丝,当高能电压通过灯丝时,温度高达 2 000 K,碰到水蒸汽而氧化变质或熔断,因此,应先烘干样品中的水分。

(3)无论是块状样品,还是粉末颗粒状样品,其化学、物理性质要稳定,在高真空中的电子束照射下,都要能保持成分稳定和形态不变。

(4)表面受到污染的样品,要在不破坏样品表面结构的前提下,进行适当清洗、烘干。

(5)无论是样品的表面,还是样品新断开的断口或断面,一般不需要进行处理,以保持其原始的结构状态。

(6)对磁性样品要预先去磁,以免观察时电子束受到磁场的影响。

(7)粉末样品要适量,不易过多;块状样品大小要适合仪器专用样品底座的尺寸,不能过大。

4. 扫描电镜的安装和验收

4.1 电镜的安装

(1)整套电镜安装包括:主机、机械泵、不间断电源电器柜、计算机。

(2)电镜室最好在一楼,远离繁忙的交通线,周围没有大功率频繁启动的电气设备,避免震动和磁场干扰。在安装电镜前,厂方回来测量震动和杂散磁场指标,以确定它们对电镜的影响程度,最后厂方会对环境下一明确结论。

(3)电镜室的温度常年保持在 22~25℃,相对湿度小于 70%

(4)每台电镜都要接地线,而且是独立地线,厂方会提出接地电阻要求。因为电镜是弱信号设备,如果接地不良,甚至微小的杂散信号都会干扰图像。

(5)电镜室在满足上述条件后,可以安装。

4.2 电镜的验收

电镜安装调试好后,进入验收阶段。这期间要完成三件事:

(一)性能和技术指标测试

(1)分辨率

分辨率是电镜最重要的指标,它反映了仪器的综合性能。测定分辨率所用标样为碳台上的镀金颗粒,分辨率照片为金颗粒的二次电子像,,金颗粒图像边缘要清晰,没有明显的像散。钨灯丝电镜的分辨率为 3nm,只要图像的分辨率达到要求,此项性能就达到要求。

(2)放大倍率误差

电镜经常要对微观特征进行尺度测量,因此对放大倍率误差有要求,通常放大倍率误差应小于±5%。

测定所用标样：网格间距抑制的金属网，适用于几千倍以下的测量；几万倍使用光栅复型，例如 2160 条/1mm。

（二）人员现场培训

（1）电镜结构与原理。熟悉电子光学系统、真空系统、电源系统、样品室与样品台、附属设备之间的连接和功用，了解显示器上每个页面的操作内容，开机和关机程序。

（2）成像技术。熟悉二次电子像、背散射电子像的操作，包括样品安装、电子光学系统合轴、工作距离和加速电压的选择、放大倍率的调节、探测器的更换。重点练习图像聚焦和图像的消像散，掌握这两项基本操作技术。

（3）日常维护。长期保持室内温湿度，即便电镜没有开机也如此；UPS 工作是否正常，万一停电如何退出程序；更换灯丝和光阑。

（三）技术资料的整合

电镜说明书（含操作与维护）、各附件或部件说明书、实验室安装条件、仪器安装调试记录、验收报告、出厂检验报告、零部件与耗材明细表。

4. 结束语

扫描电镜的样品制备简单，放大倍率连续可调，分辨率高等特点，是观察样品表面打的有效工具，尤其适合于观察粗糙的表面，如金属断口等。扫描电镜配有能谱仪，可在观察形貌的同时，进行微区成分分析，提高分析效率。

质检站引进的扫描电镜辅助完成了迁钢多起质量异议分析，如板材中大型夹杂的种类，根据异常断口判断可能的失效原因，板材的各种表面缺陷的成因等。同时提高了科研课题研究深度，对迁钢新品种的开发具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 冯岩青，李智丽. 扫描电镜及能谱仪的主要功能开发[J]. 包钢科技，2008，34（4）：93-95.
- [2] 张大同. 扫描电镜与能谱仪分析技术[M]. 华南理工大学出版社，2009.
- [3] 周玉，武高辉. 材料分析测试技术[M]. 哈尔滨工业大学出版社，1998.