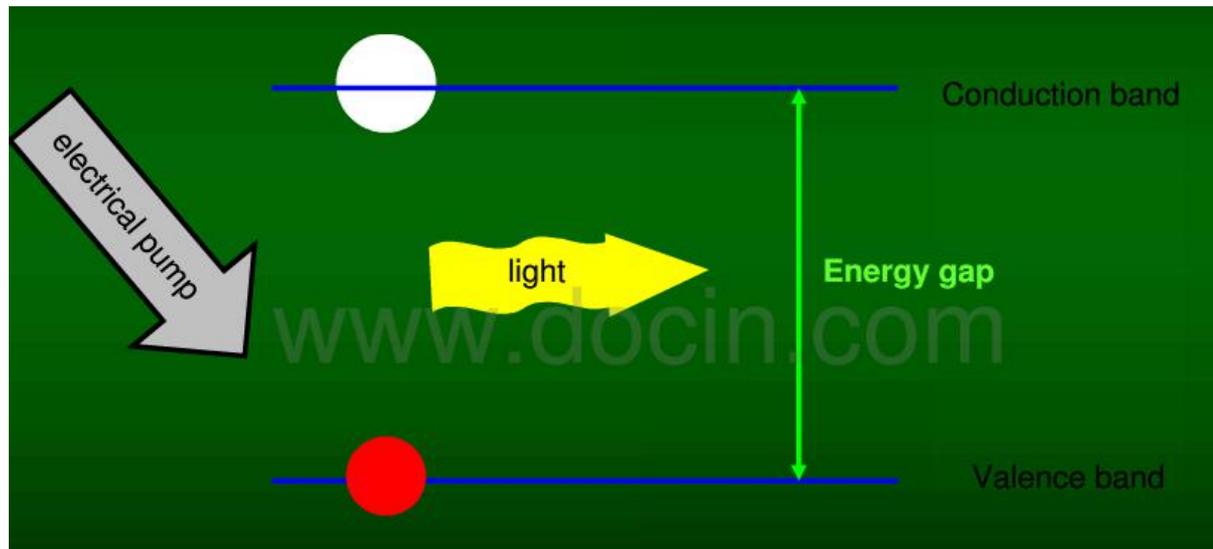


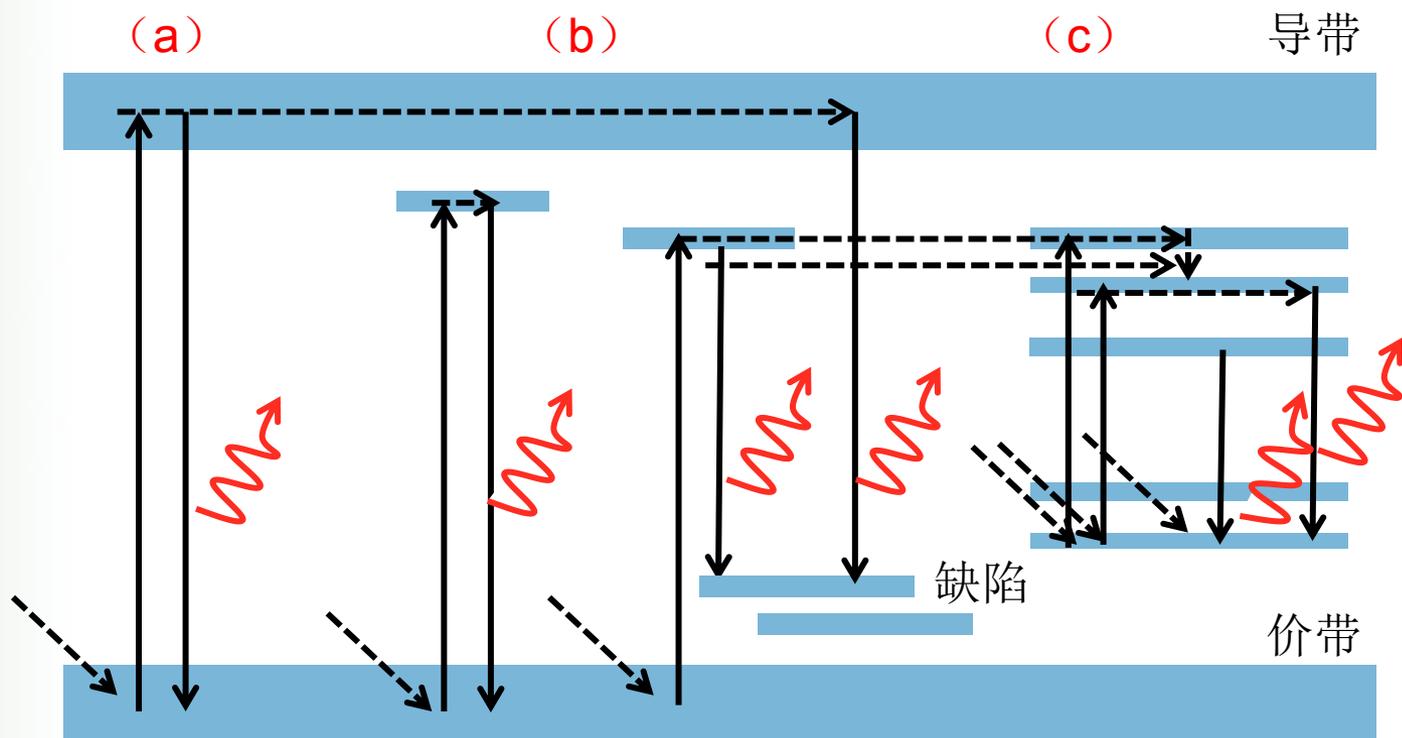
## 4. 阴极荧光光谱及能谱——阴极荧光光谱

阴极荧光（CL）是由加速电子撞击材料表面所放出的光子（Photon）信号。当加速电子撞击材料，将价带（**value band**）中的电子激发到导带（**conduction band**），产生电子空穴对（**electron-hole**），之后由于导带能量高不稳定，被激发电子又重新跳回价带，电子-空穴会发生复合，并释放出能量 $E \leq E_g$ （能隙）的特征荧光谱。通常用于研究半导体的结构特征。

扫描电子显微镜(**SEM**)的附件，可以在**SEM**测试样品表面形貌的同时，进行**CL**测试，得到样品的杂质、缺陷等信息。



电子激发产生阴极荧光有三种形式，一种是带间激发(图(a))，即受入射电子的激发，价带中的电子能够获得能量进入导带，使原子处于激发状态,去激过程导带电子跃回价带释放能量( $h\nu$ )，形成带间激发。带间激发可以表征所测矿物的特性，另一种是缺陷激发(图(b))，由于带间存在缺陷，去激过程发生在缺陷能级中。第三种是杂质激发(图(c)),由于材料中杂质的存在,在带间存在杂质能级，因此，去激过程发生在杂质能级中。





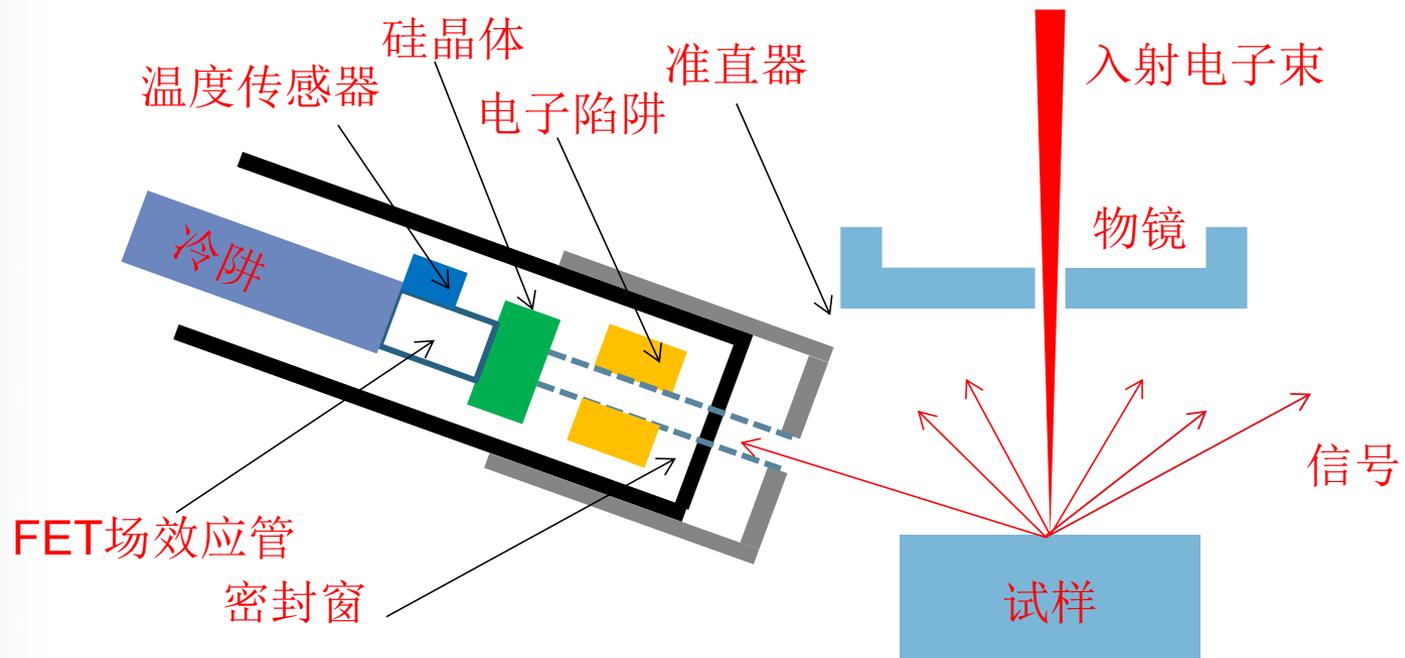
## 4. 阴极荧光光谱及能谱——阴极荧光光谱

### 阴极荧光成像主要应用：

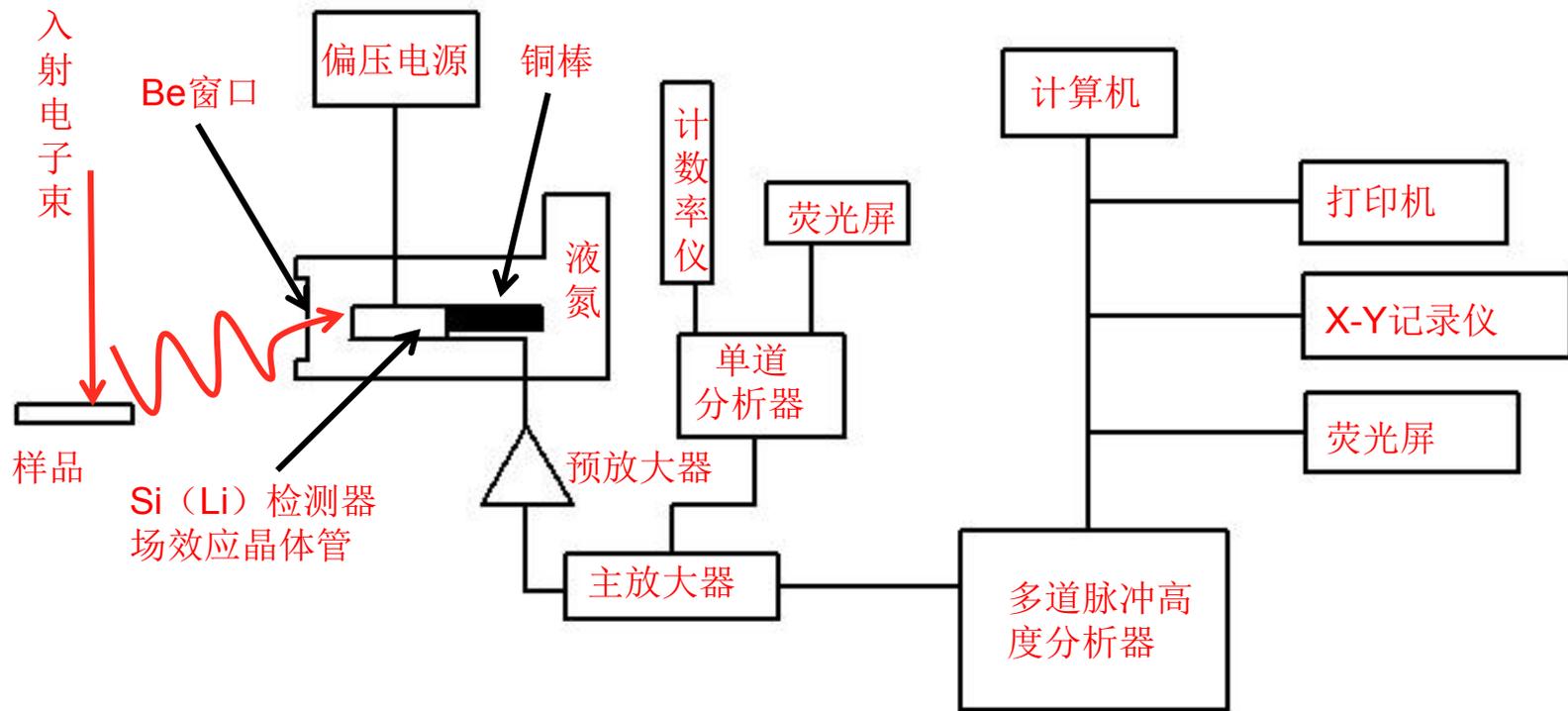
- ❑ 研究3和5族化合物半导体材料中晶体的缺陷、位错、自由电子和掺杂浓度的变化：GaAs、GaN、GaSb
- ❑ 根据荧光材料的发光情况，研究其材料的均匀性和夹杂物的分布及种类。
- ❑ 研究矿物的生长条件、晶体生长过程和矿床成因的类型
- ❑ 确定试样中某些微量元素的存在，特别是能谱仪难以检测的元素
- ❑ 印泥鉴别、射击残留物、指纹显像、毒品来源及生产工艺

## 4. 阴极荧光光谱及能谱—能谱仪

目前最常用的是**Si(Li)**X射线能谱仪，其关键部件是**Si(Li)**检测器，即**锂漂移硅固态检测器**，它实际上是一个以**Li**为施主杂质的**P-I-N**型二极管。

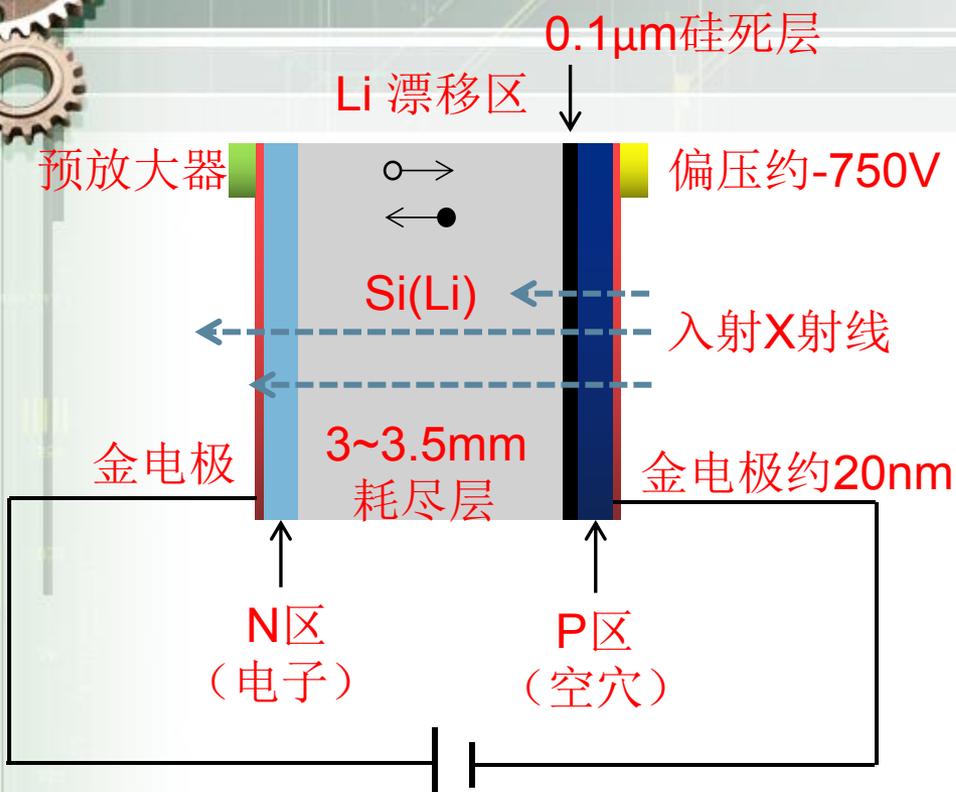


**Si(Li)**检测器探头结构示意图



**Si(Li)能谱仪系统方框图**

在Si(Li)晶体两端偏压来收集电子空穴对→(前置放大器)转换成电流脉冲→(主放大器)转换成电压脉冲→(后进入)多通脉冲高度分析器,按高度把脉冲分类,并计数,从而描绘图谱。



**P-I-N型Si二极管内部结构**

PN结 (Si/Ge) 空间电荷区理论上是一个完全不存在载流子的区域

纯化硅也存在杂质B, Li是唯一可以有足够高的浓度掺入Si或Ge中用来补偿受主的施主杂质

Li<sup>+</sup>的半径只有 $6 \times 10^{-2}$  nm,  
晶格间距:Si  $5.42 \times 10^{-1}$  nm、  
Ge  $5.64 \times 10^{-1}$  nm

中性离子对Li<sup>+</sup>B<sup>-</sup>, 这相当于受主原子把多余的一个电子还给了施主原子

电子和空穴都减少从而大大提高电阻, 这就是锂的补偿作用

X射线光子 → Si (Li) 探测器 → 电子-空穴对 → 消耗能量是3.8eV

例1: Mn K $\alpha$ 能量为5.895KeV, 最多形成电子-空穴对个数?

例2: Ca K $\alpha$ 能量为3.7KeV, 能产生多少电子-空穴对?



## Si(Li)能谱仪的特点

### 优点:

(1) **定性分析速度快** 可在几分钟内分析和确定样品中含有的几乎所有元素。

镀窗口:  $_{11}\text{Na}\sim_{92}\text{U}$ , 新型材料窗口:  $_4\text{Be}\sim_{92}\text{U}$

(2) **灵敏度高** X射线收集立体角大, 空间分辨率高。

(3) **谱线重复性好** 适合于表面比较粗糙的分析工作。

### 缺点:

(1) **能量分辨率低, 峰背比低**。能谱仪的能量分辨率(130eV)比波谱仪的能量分辨率(5eV)低。

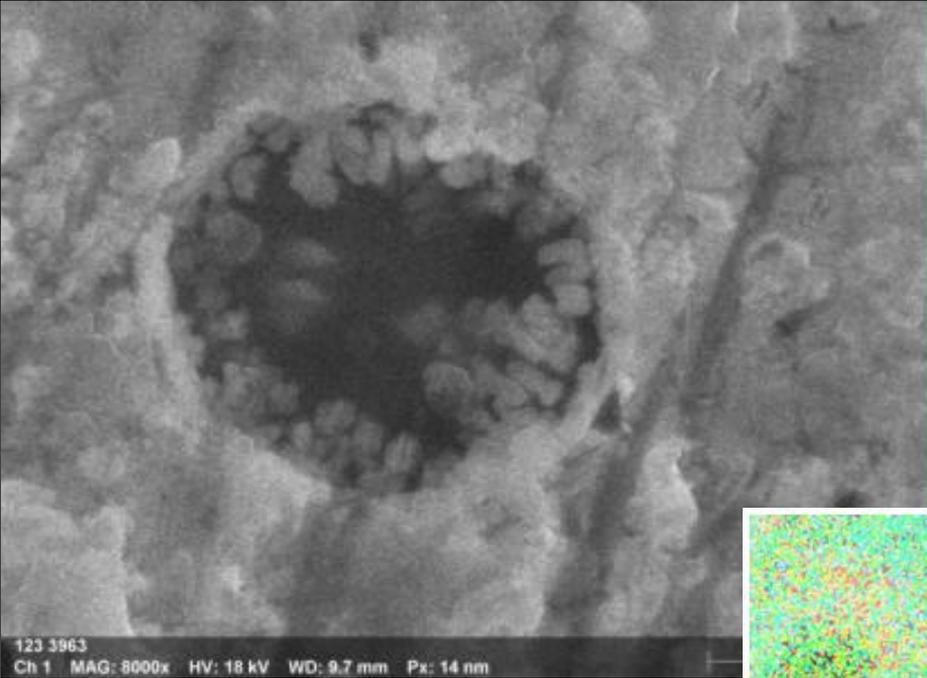
(2) **工作条件要求严格**。Si(Li)探头必须始终保持在液氮冷却的低温状态。

(3) **定量分析精度不如波谱仪**。



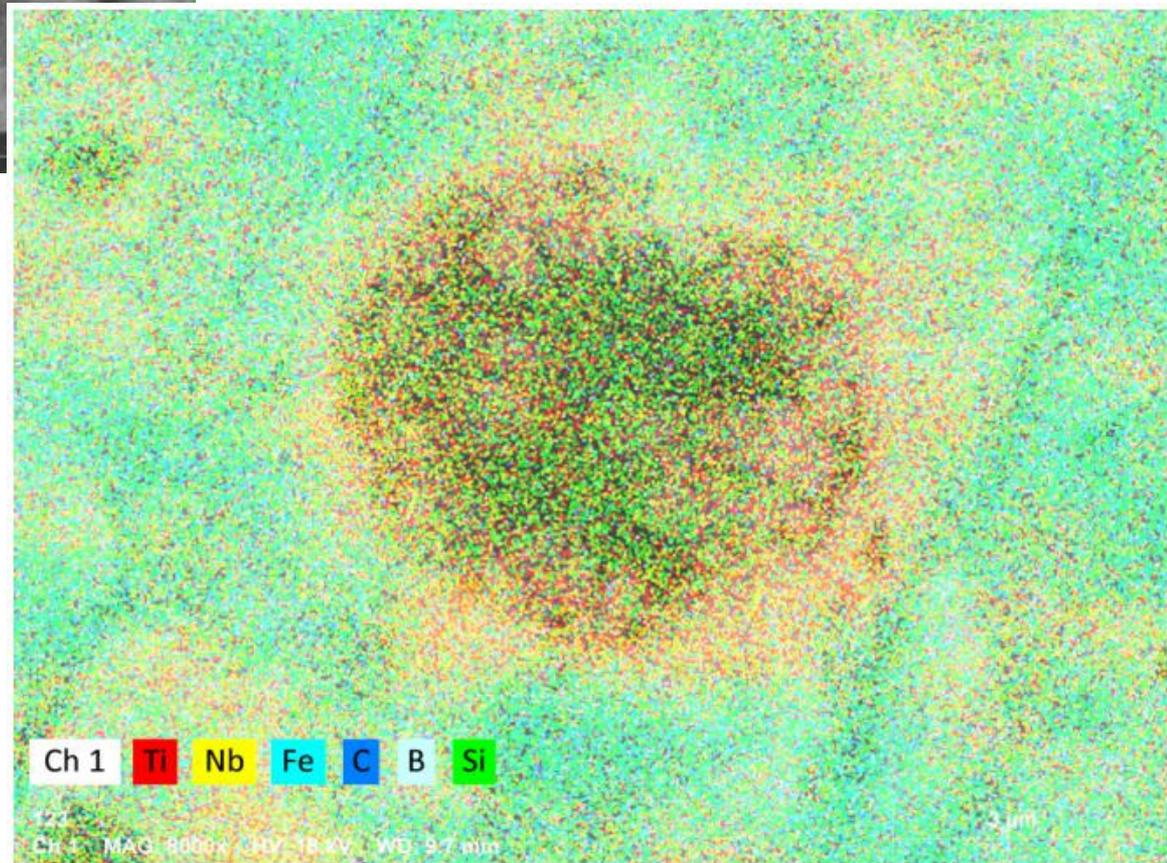
## 4. 阴极荧光光谱及能谱——电子探针

- **定点分析：** 将电子束固定在要分析的微区上用能谱仪分析时，调整好束流，即可得到分析点的X射线谱线；用能谱仪分析时，几分钟内即可直接从荧光屏（或计算机）上得到微区内全部元素的谱线
- **线扫描分析：** 将谱仪（波、能）固定在所要测量的某一元素特征X射线信号（波长或能量）的位置，把电子束沿着指定的方向作直线轨迹扫描，便可得到这一元素沿直线的浓度分布情况。
- **面扫描分析（X射线成像）：** 电子束在样品表面作光栅扫描，将谱仪（波、能）固定在所要测量的某一元素特征X射线信号（波长或能量）的位置，此时，在荧光屏上得到该元素的面分布图像。



SEM

EDS





## 5.SEM前景分析

如何进一步提高扫描电镜的图片质量和分辨力？

- 分辨力（二次电子扩散、球差）
- 探测器
- 清洗装置
- 试样座及样品台的稳定性
- 信噪比
- 轻元素



1. 理解扫描电子显微镜的工作原理、结构与组成，掌握表征仪器性能的主要技术指标。
2. 熟悉扫描电子显微镜的**样品制备**方法。
3. 掌握二次电子像、背散射电子像的像衬原理、特点、分析方法及应用；了解其它电子像的像衬原理、特点、分析方法及应用。
4. 了解能谱仪的工作原理，掌握它们的应用特点。
5. 电子探针的点分析、线分析和面分析的应用

# 扫描电子显微镜

## 样品制备及注意事项

“材料人”系列讲座——第二讲  
2017年10月29日





# 目录

1. SEM常规要求
2. 样品导电膜的制备技术
3. 样品制备注意事项
4. 举例分析



# 1.SEM常规要求

在不损伤样品原始结构状态的情况下，保证样品的体积和表面积不发生改变，充分暴露样品表面的微细结构。

- **必须**是干燥的，不含水分或挥发性物质；
- 具有一定机械强度，能耐受电子束轰击；
- 具有导电性，被激发时能够产生足够的二次电子。

1、形貌形态，必须耐高真空，例如有些含水量很大的细胞，在真空中很快被抽干水分，细胞的形态也发生了改变，无法对各类型细胞进行区分。

2、样品表面不能含有有机油脂类污染物。油污在电子束作用下极端容易分解成碳氢化物，对真空环境造成极大污染。样品表面细节被碳氢化合物遮盖；碳氢化合物降低了成像信号产量；碳氢化合物吸附在电子束光路引起极大**像散**；碳氢化合物被吸附在探测器晶体表面，降低探测器效率。对低加速电压的电子束干扰严重。



3、样品必须为干燥。水蒸气会加速电子枪阴极材料的挥发，从而极大降低灯丝寿命；水蒸气会散射电子束，增加电子束能量分散，从而增大色差，降低分辨能力。

4、样品表面必需导电：在大多数情况下，初级电子束电荷数量都大于背散射电子和二次电子数量之和，因此多余的电子必须导入地下，即样品表面电位必须保持在0电位。如果样品表面不导电，或者样品接地线断裂，那么样品表面静电荷存在，使得表面负电势不断增加，出现充电效应，使图像畸变，入射电子束减速，此时样品如同一个电子平面镜。

5、在某些情况下，样品制备变成重要的考虑因素。若要检测观察弱反差机理，就必须消除强反差机理（例如，形貌反差），否则很难检测到弱的反差。EBSD、磁畴等。采用化学抛光，电解抛光等，产生一个几乎消除形貌的镜面。

磁性材料,为什么必须退磁.



一般要求环境杂散磁场强度小于3个毫高斯。一般样品表面距离物镜下极靴仅仅10mm左右，如果样品具有磁性，其磁场势必对电子光学系统的工作造成破坏。

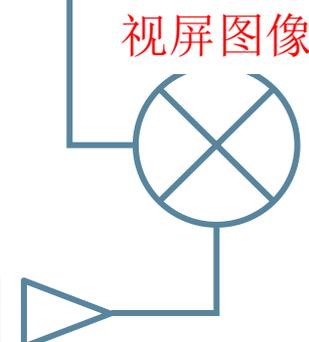
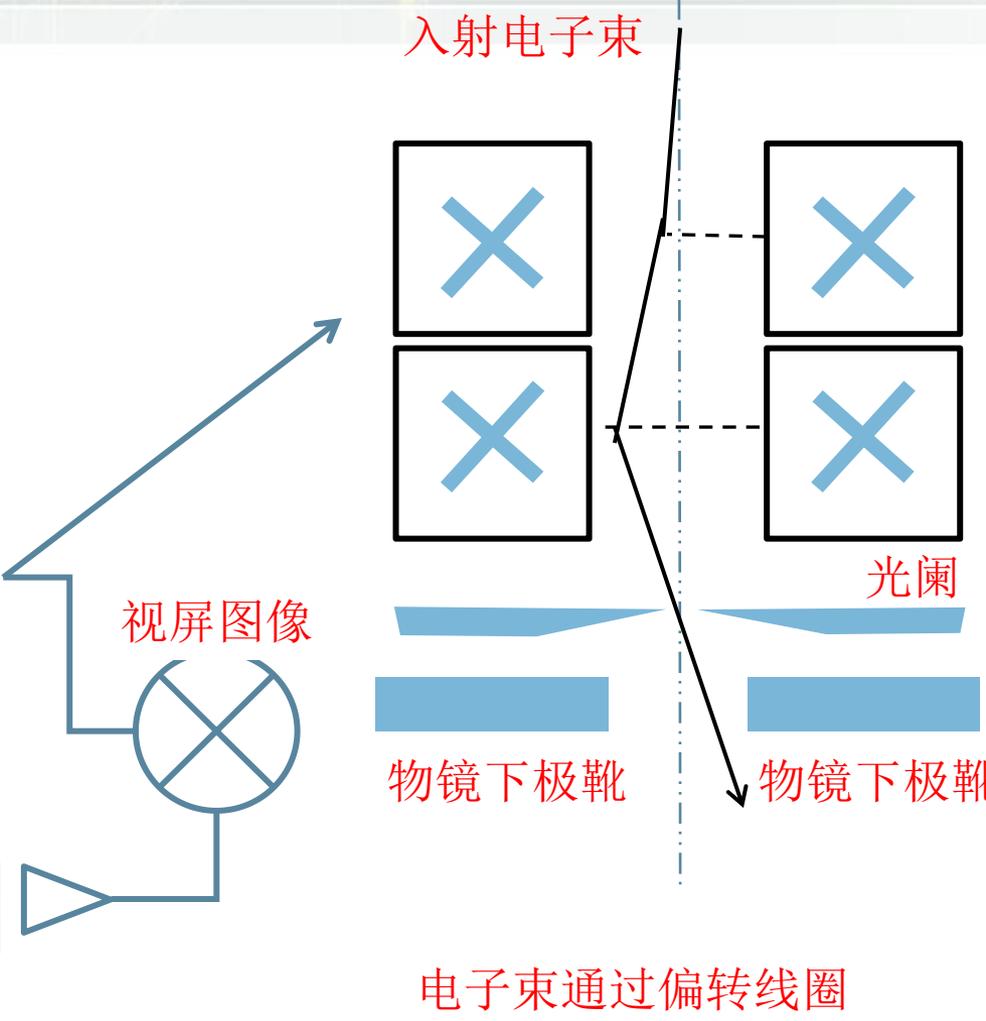
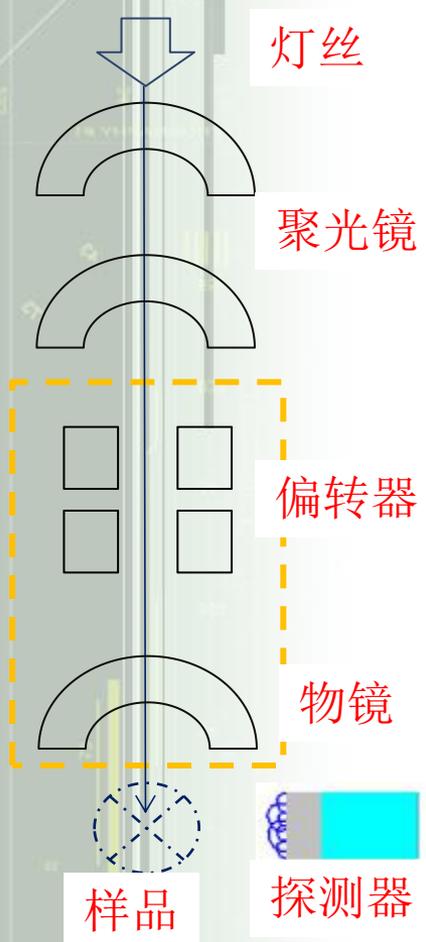
### 破坏电子光学系统的正常工作：

- 改变物镜磁场强度，焦距不准所测得的工作距离和物理工作距离产生误差,进而造成放大倍数误差
- 叠加的磁场可能不均匀，使得物镜磁场偏离轴心对称，造成额外象散，如果样品磁场过强，物镜象散过大超过象散器的校正范围，严重降低分辨率
- 会导致EDS或WDS分析过程中，对电镜参数的识别错误，从而造成计算误差加大
- 污染或碰坏电子光学镜筒

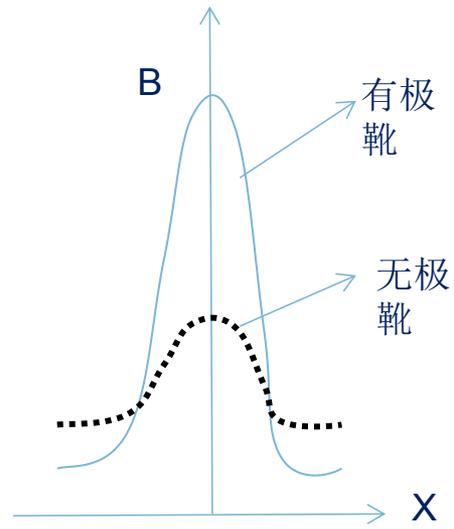
### 改变焦点位置：

- 样品表面的磁场很强，而且不均匀，可能直接改变电子束样品作用区编址，使得图像像素紊乱。无法获得良好的材料形貌图像。

# 极靴的主要作用是“引导”磁场



电子束通过偏转线圈



SEM



## 对策:

牢固粘结	air duster	夹具
退磁	阿库洛夫役	
镶样	喷金	
烧结	抛光	



## 2. 样品导电膜的制备技术

### 1、理想膜层的特点：

- ✓ 良好的导热和导电性能。
- ✓ 在3-4nm分辨率尺度内不显示其几何形貌特点，避免引入不必要的人为图像
- ✓ 不管样品的表面形貌如何，覆盖在所有部位的膜层需要薄厚均匀。
- ✓ 膜层对样品明显的化学成分有干扰，也不显著的改变从样品中发射的X射线强度。这层膜主要增加样品表面的导电性能和导热性能，导电金属膜层的厚度普遍电位在1-10nm。

### 2、导电膜制备技术

在样品表面形成薄膜有多种方法，对于扫描电镜和X射线显微分析，只有**热蒸发和离子溅射镀膜**最实用。**纳米**

- **蒸发镀膜：**许多金属和无机绝缘体在真空中被某种方法加热，当温升足够高蒸发气压达到**1.3Pa**以上时，就会迅速蒸发为单原子。
- **离子溅射镀膜：**高能离子或者中性原子撞击某个靶材表面，把动量释放给几个纳米范围内的原子，碰撞时某些靶材原子得到足够的能量断开与周围原子的结合键，并且被移位。如果撞击原子的力量足够，就能把表面原子溅射出靶材。

## 1、加热方法

- 电阻加热法：电流加热一个难熔材料，钨丝，钼丝，钽丝或者某种金属氧化物制成的容器
- 电弧法加热：在两个电极之间，拉出电弧，导体表面则迅速蒸发，用于蒸发高熔点金属
- 电子束加热法：金属蒸发材料如钨、钽、钼等，作为阳极，被2-3keV的电子束辐射，这个电子束流一般要mA级别。由于电子束加热法，温度最高的地方为靶材表面，所以效率最高，另外金属材料蒸发沉积下的颗粒很细小。电子枪加热也可以蒸发熔点相对较低的Cr和Pt

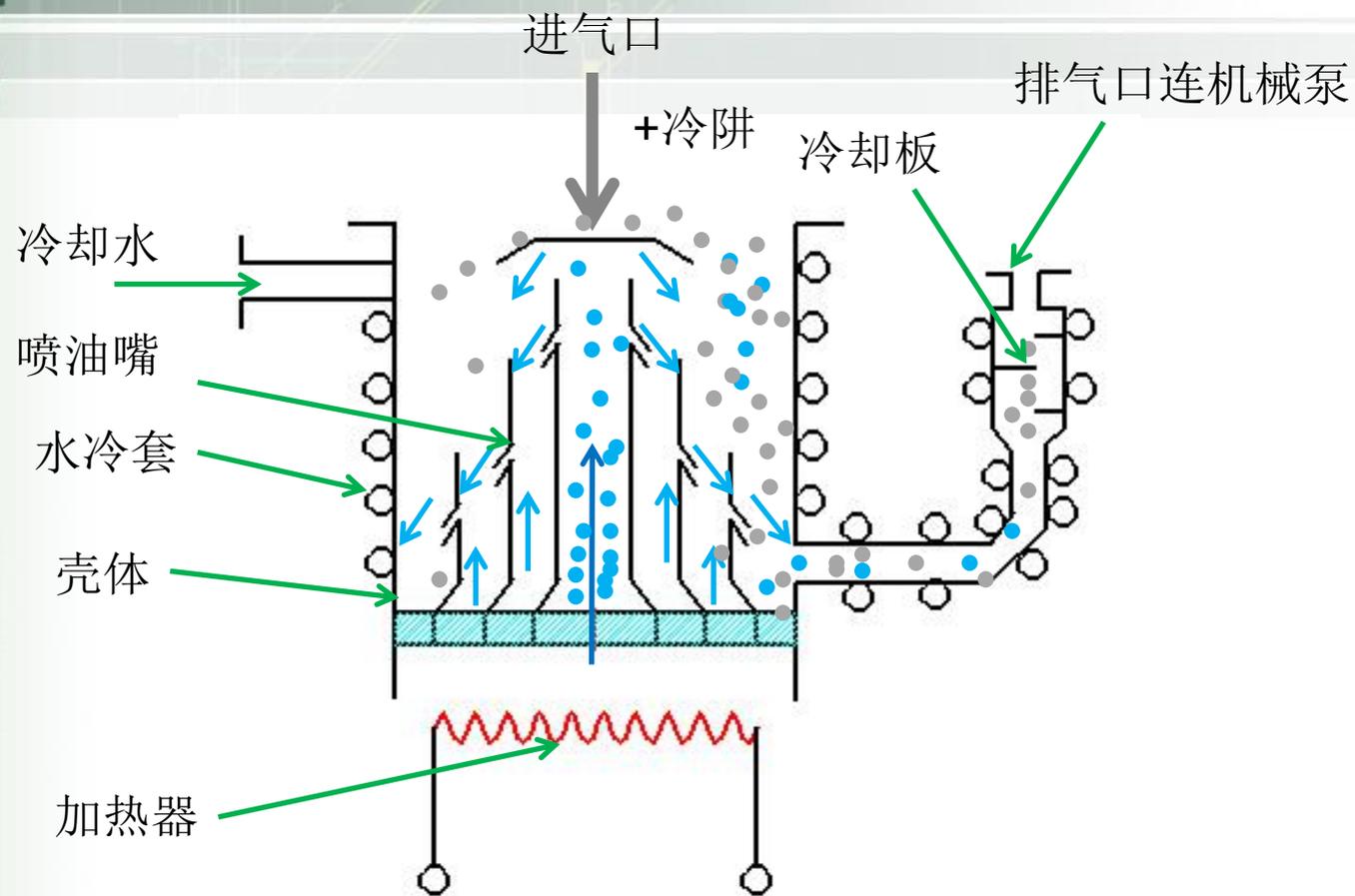
## 2、高真空蒸发

### 机械泵+扩散泵（涡轮分子泵）

- 首先，油扩散泵里的气体压强不能超过1帕，高于1帕会加速油的氧化，所以需要排气来满足油扩散泵的工作环境。
- 其次，扩散泵不能独立将气体排出，所以需要与机械泵连用（相当于前级），借助机械泵把气体抽走。
- 防油 氧化

## 3、低真空蒸发

为避免氧化，用氩气保护



扩散泵的结构图

电镜抽真空  
喷金抽真空



蒸发碳  
蒸发镀膜  
蒸发金属

把碳棒或者碳绳链接在两个电极上，为了避免碳在空气中加热燃烧，使其在高真空中通入交流电或者在低真空 $1\text{Pa}$ 时用氩气保护。碳棒或者碳绳这时候相当于白炽灯的灯丝。“灯丝”的温度随着交流电压的加大而升高。当达到 $3000^\circ\text{C}$ 以上，开始白炽发光的时候，大量的碳原子从“灯丝”表面向任意方向发射。把样品放在灯丝附近，在样品表面可以形成致密的碳膜。为了使得样品不至于被高温灼烧，可以调节工作距离。另外蒸碳的时间非常短，可以在瞬间完成。

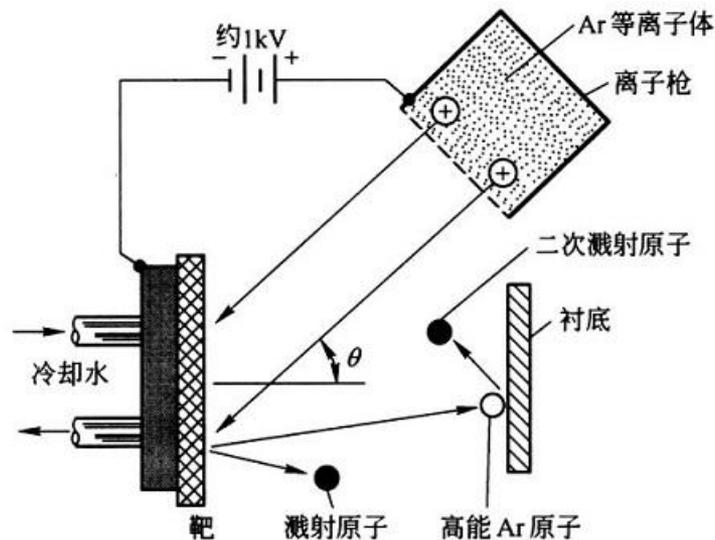
一般用钨丝篮作为电阻加热装置，把小于1毫米以下的金属丝缠绕在其表面。就像在白炽灯灯丝上，或者电炉的加热丝上加上需要蒸发的金属；也有用加热坩埚，蒸发金属粉末。

优点：可提供碳和多种金属的镀层，镀层精细均匀，适合非常粗糙的样品，高分辨研究。可以喷碳（碳棒或碳绳），有利于对样品中非碳元素的能谱分析。非导电样品观察背散射电子图像，进行EBSD分析，也应该喷碳处理。

缺点：这种方法容易对样品产生污染，蒸发温度过高（例如碳的蒸发温度为 $3500\text{K}$ ），会损伤热敏感材料。

# 离子溅射

- 离子束溅射：氩气态离子枪，发射的离子，被加速到1-30keV，经过准直器或一个简单的电子透镜系统，聚焦形成撞击靶材的离子束。高能离子撞击靶材原子，原子以0-100eV的能量发射，这些原子沉积到样品与靶材有视线的范围内的所有表面。可以实现1.0nm分辨率镀膜。
- 二极直流溅射：是最简单的一种。1-3keV
- 冷二极溅射：将二极直流溅射改进，用几个装置保持样品在整个镀膜过程中都是冷态。克服二极溅射的热损伤问题。采用环形靶材代替盘形靶；在中间增加一个永磁铁，并且在靶的周围加上环形极靴，偏转轰击在样品表面的电子。如果用一个小帕尔贴效应的低温台，可以实现融点在30摄氏度的样品镀膜。

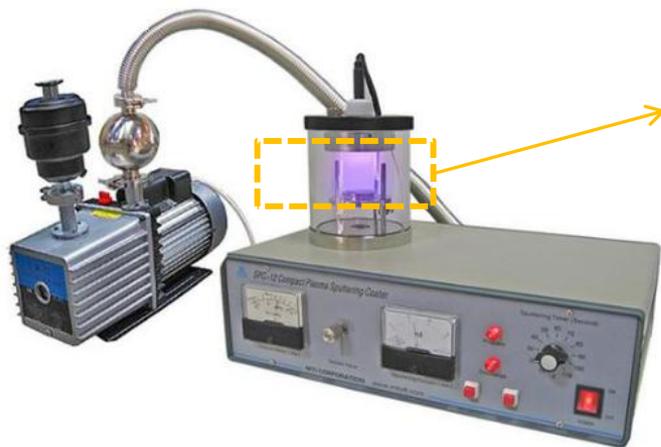
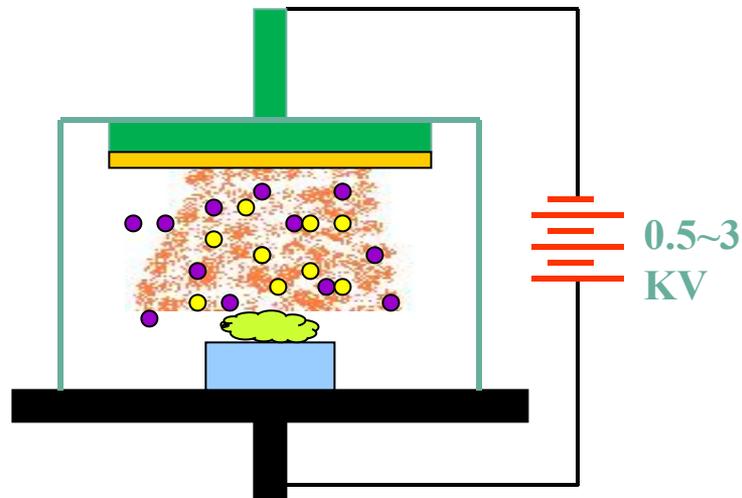


离子溅射

要求：镀膜必须**薄而均匀**，本身无结构，能够再现样品表面的固有形态，化学性质稳定，不与样品发生化学反应。

金、铂、金—钽、铂—钽合金

两极间加电场后，产生辉光放电  
↓  
气体电离产生阳离子轰击阴极金属靶  
↓  
金属原子溅射出来飞向样品



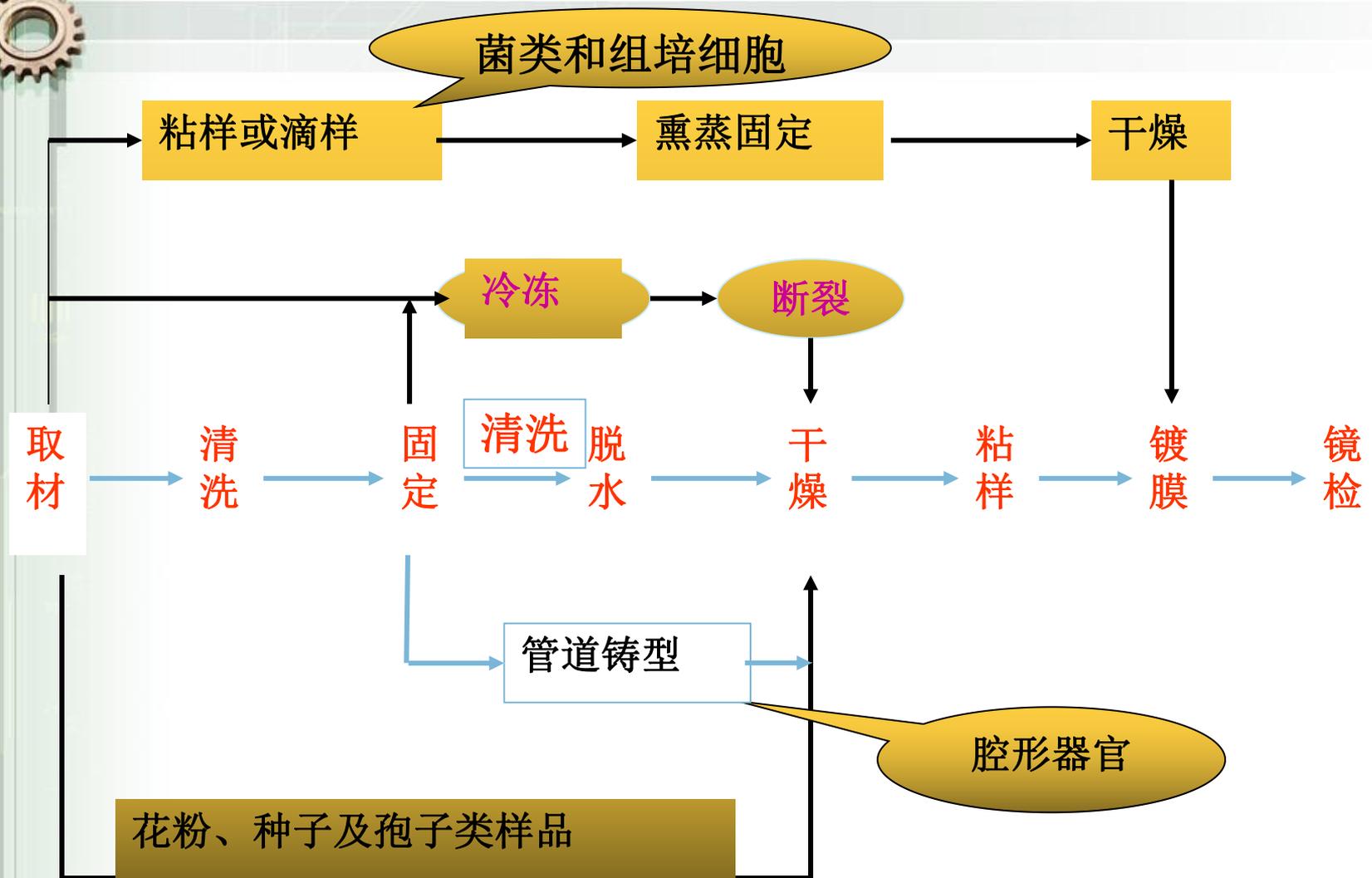


### 3. 样品制备注意事项

- ✓ 生物样品
- ✓ 金属和陶瓷
- ✓ 颗粒及纤维
- ✓ 矿物制品
- ✓ 电子器件



### 3. 样品制备注意事项---生物样品---一般的

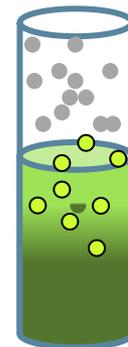
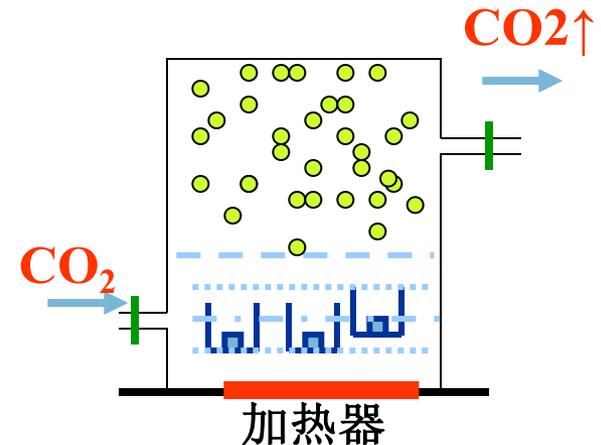


### 3. 样品制备注意事项---生物样品--一般的

**原因：**液态物质脱离样品表面时必须克服表面张力，其反作用力会使样品表面结构产生形变。

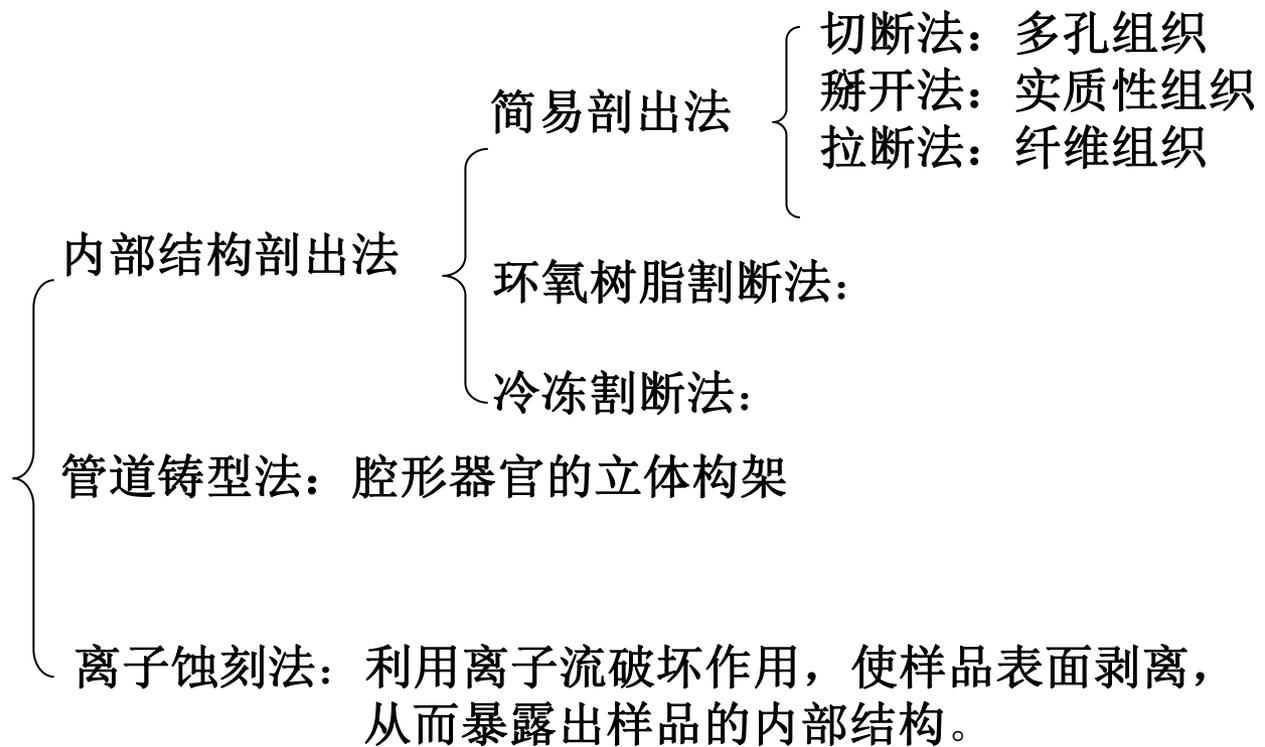
- ✓ 空气干燥法
- ✓ 冷冻干燥法：超低温快速冷冻
- ✓ **临界点干燥法**
- ✓ 有机溶剂干燥法

在密闭容器中加热，使液态干燥剂变为气态，当气态与液态物质的密度相等时，相界消失。这时液态干燥剂的分子内聚力为零，此时液体的表面张力系数为零(即**临界状态**)。在临界状态下继续对容器加热，同时以一定速度排出气体，直到排净为止。这时样品在无表面张力的临界状况下得以干燥。



弯月面

### 3. 样品制备注意事项---生物样品---特殊的



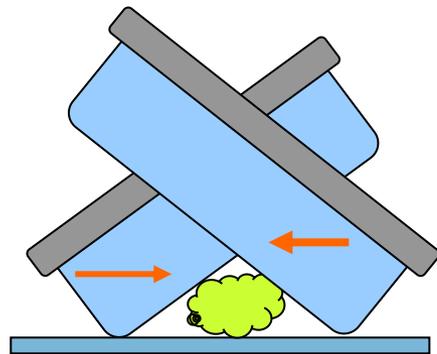
### 3. 样品制备注意事项---生物样品---特殊的

#### 一、组织内部结构简易剖出法：

1. 切断法：

适用于**多孔隙组织**，如肺、脾等。

方法：干燥的样品→双刀切割→粘样镀膜→观察

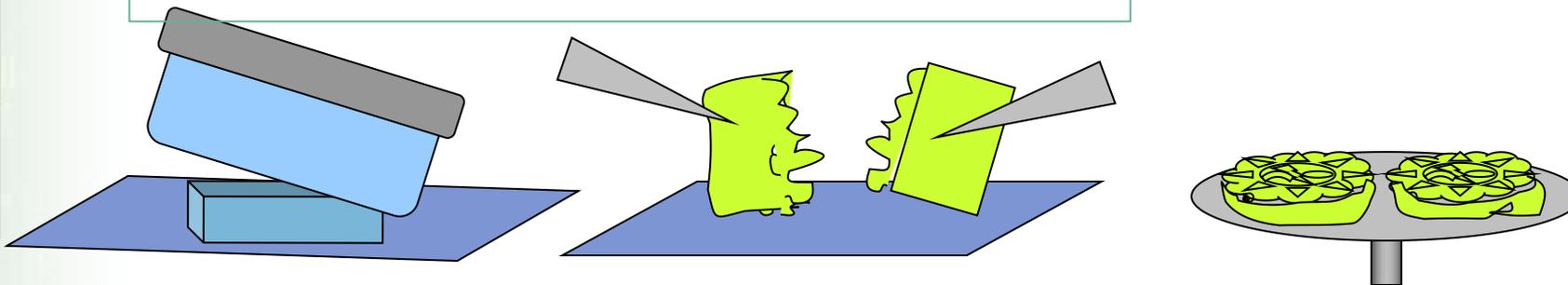


### 3. 样品制备注意事项---生物样品---特殊的

#### 2. 镊子掰开法

适用于肝脏等实质性器官以及密度大的组织

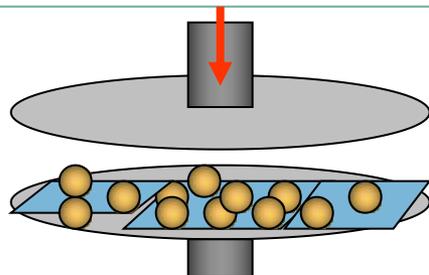
方法：切痕→掰开→粘样→镀膜观察



#### 3. 双面胶带拉断法:

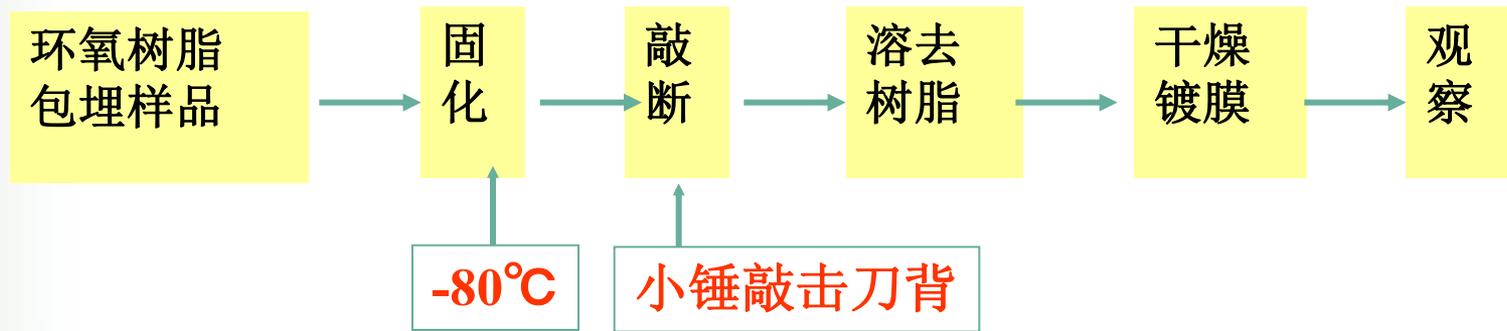
适用于纤维组织、颗粒样品

方法：干燥→粘样→拉断→镀膜观察



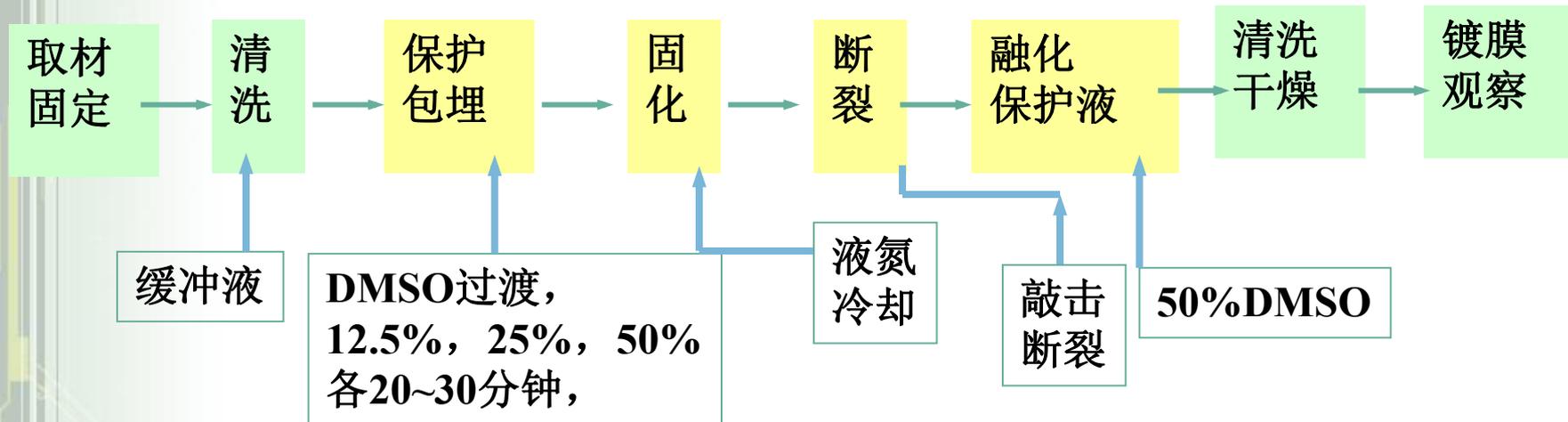
### 3. 样品制备注意事项---生物样品---特殊的

#### 二、环氧树脂割断法:



#### 三、冷冻割断法:

常用二甲基亚砷(DMSO)冷冻割断法

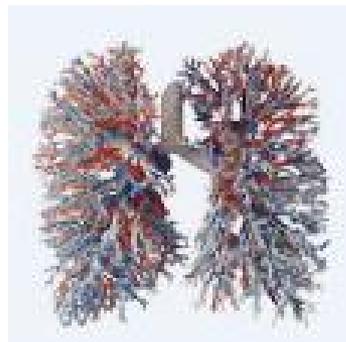
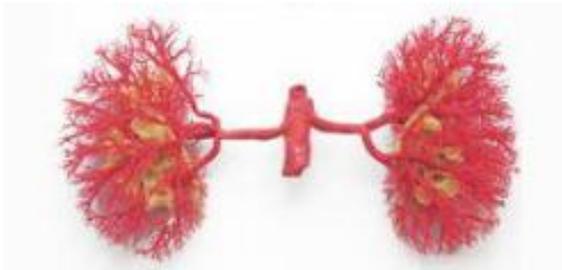


### 3. 样品制备注意事项---生物样品---特殊的

#### 四、管道铸型法

为观察腔形器官内循环系统的立体构筑和分布情况，而设计的制样方法。

铸型剂注入官腔内，待其固化成形后，用腐蚀剂去掉组织，从而使反映官腔真实情况的铸型样品保留下来，经干燥镀膜后观察分析。

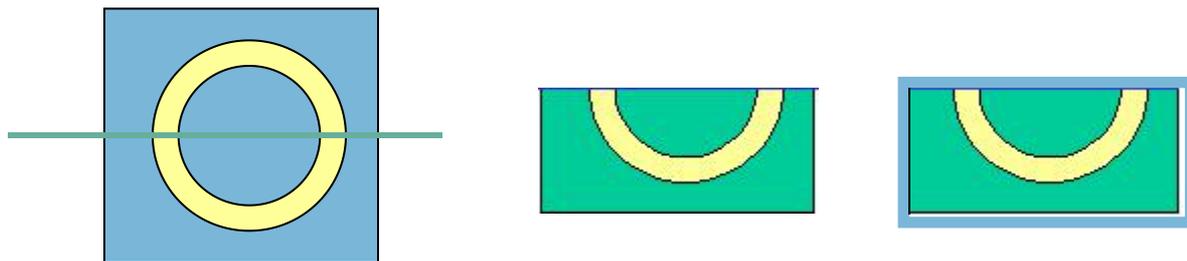


### 3. 样品制备注意事项---生物样品---特殊的

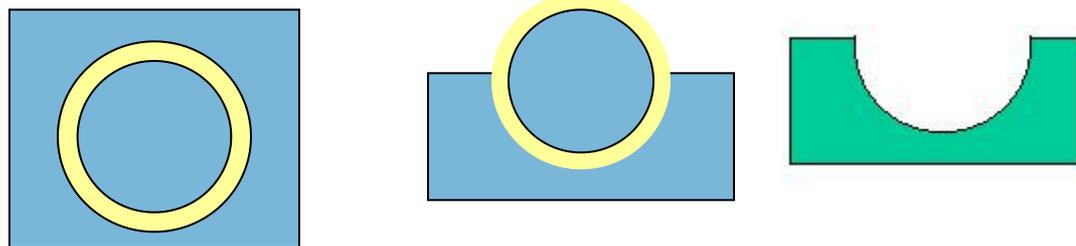
## 五、离子蚀刻法

利用离子溅射仪辉光放电时产生的**阴离子(电子)**冲击样品表面，使样品表面的成分被剥离，**暴露**出样品**内层结构**。

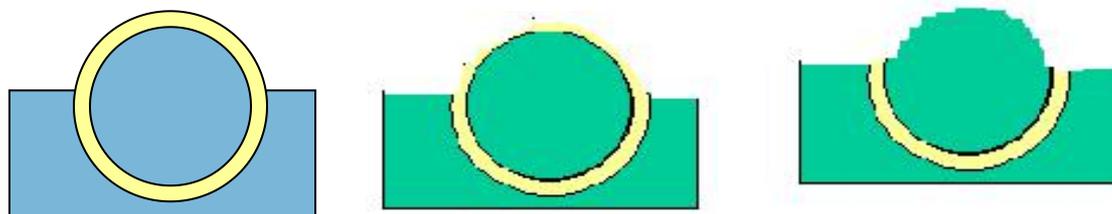
切割



断裂：界面断开



蚀刻：表面剥离





# 3. 样品制备注意事项---金属和陶瓷

磁性、不导电、粉末

❑ 彻底的去油污以避免碳氢化合物的污染。

超声波清洗机：溶剂为丙酮、乙醇、甲苯等。溶剂不危害样品表面形貌。

确定样品污染方法：在很高的放大倍数下观察样品，然后降低放大倍数。如果有污染，在低倍会观察到原来高倍的扫描区域有明显黑色痕迹。污染物沉积的速率和电子束照射区域的剂量有关，由于越高的放大倍数，相同扫描时间内样品单位面积电子束照射剂量越大。

绝缘样品需要喷镀导电膜：真空蒸发镀膜技术和离子溅射镀膜技术。实现导电，导热，很大程度上增加二次电子发率。

❑ 成分像或者原子序数反差：当我们需要研究弱反差机制（两个相之间的平均原子序数相差很小）的时候，必需消除样品形貌反差影响，对样品进行抛光。

❑ WDS化学元素显微定量分析：需要非常光滑的表面，机械抛光，电解抛光，化学处理等等。

❑ 冶金金相显微结构：机械抛光，腐蚀。

❑ 断口显微分析：采用低速金刚石锯，或者线切割取样，对材料产生最小的热量和机械损伤。

❑ 一般把样品用螺丝固定在样品托上，或者用双面导电胶带粘在样品托上。对于用环氧树脂或者胶木镶嵌的样品，必须保证样品能很好的导电和接地。



### 3. 样品制备注意事项---金属和陶瓷

二次电子发射率。

**1、导电率：**电阻率高的材料，在电子束入射下会迅速充电，而且形成相当高的电位，使样品某个区域绝缘击穿，导致样品表面电位发生变化，产生复杂的图像假象，所**荷电效应**。表现为，**低能二次电子被偏转或者加速**，在裂缝中，二次电子发射增加；严重的还会干扰物镜磁场，引起象散不稳定，亮度不均匀，和杂散的X射线信号；使得系统分辨率下降，分析能力下降。

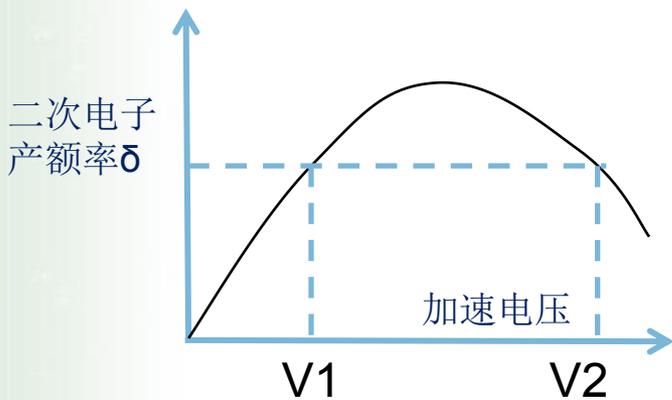
**2、减少热损伤：**在正常观察图像时，电子探针的束流通常为nA级，所以对于大多数样品，受热不是问题。但对于阴极荧光，x射线显微分析，探针电流往往是几百nA甚至μA级别，热效应较为严重。样品过渡受热会表现为图像扫描区域移动，不稳定，还可能会破裂损坏。---电子束损伤。表现为，样品起泡，龟裂，内部出现孔洞，较高的束流引起，**塑料，聚合物，生物样品中的有机材料迅速分解**，甚至造成大量元素损失。

**3、二次电子和背散射电子发射：**绝缘样品镀一层10nm厚的Au层，能够提高SE发射率。但对于某些含有**碱土的金属氧化物陶瓷**，SE产额反而会减少低很多。背散射电子观察，如果镀上一层重金属，会掩盖原子序数反差，因此常常利用一薄层地原子序数导体，蒸碳较为合适，这样不会大量散射入射电子。

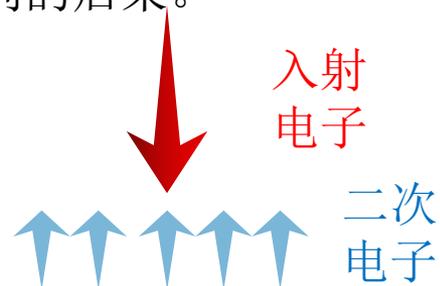
对于高分辨，低能量损失的信号，**样品必需镀有在分辨率1nm时不会显现结构的重金属层**，一般推荐，高熔点金属，钽或者钨作为镀层。

**4、提高机械稳定性：**颗粒样品和脆性的有机材料镀上一层碳后，可以被牢固的固定在样品杯上。甚至可以不用胶带固定，直接蒸镀碳膜或者溅射金属膜层，就能很好的固定。

**5、未镀膜的绝缘样品几种方法：**低电压操作--在反射率和二次电子产额等于1之间的电压下操作，对于钨灯丝扫描电镜，电子束亮度相对高电压会降低几十倍，而且电子光学系统的像差亦会增大，这需要考虑扫描电镜的潜能。而对于场发射扫描电镜来说，在低加速电压下，也可以获得好的分辨率；在样品表面增加离子，中和表面累积电荷，可采用低真空样品室，获得等离子气体；含水样品可以采用冷冻台，直接观察，有赖于样品中的水分有足够的电导率。



荷电其实就是入射电子的量大于产生的二次电子或者背散射电子的数量，从而导致在材料表面形成电子的富集（产生负电位）。由于负负相斥的原理，使得后面的入射电子不能在材料表面会聚，产生一系列的后果。





### 3.样品制备注意事项---颗粒及纤维

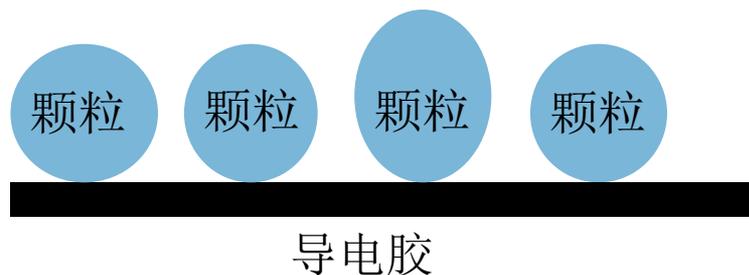
特点为大多数非导电样品，在电镜观察时候，往往**静电排斥**作用，机械不稳定。所谓样品漂移！ 小于1微米的尺度，电子束可能穿透样品，随后基底散射产生的信号，将使得图像反差降低。同时基地会增加X射线信号的成分。

- ❑ 超声波振荡分散：一定量样品放入**分散剂**中进行分散，分散剂中往往加入表面活性剂。
- ❑ 树脂分散：把颗粒样品镶嵌在树脂中。
- ❑ 导电胶带：直接沾一些颗粒或者纤维。绝缘的样品喷镀导电膜。
- ❑ 直接撒粉分散法：方便、牢固不紧、难以得到单层。

断面观察：

- ❑ 超薄切片法
- ❑ 固体膜包埋法
- ❑ 镶嵌抛光
- ❑ 喷雾法
- ❑ 冷冻法

玻璃板压紧  
压片机  
行星旋转镀膜台



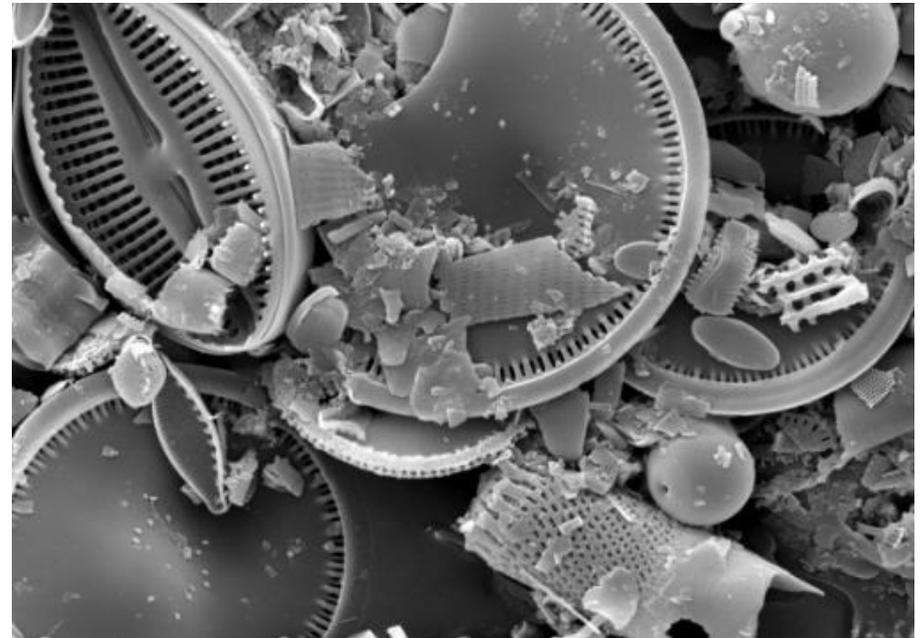


### 3. 样品制备注意事项---矿物制品

**地质矿物样品：**典型的非导电样品，喷镀导电膜是必要的。也可以使用低加速电压模式，或者环境扫描电镜。

**黏土，沙子，土壤：**样品制备需要从两个方面考虑 有机成分和无机成分 只有环境扫描电镜才可以直接观察两种成分。  
其他的扫描电子显微镜分析系统都需要对样品进行干燥。干燥方法如下：

烘箱干燥  
空气自然干燥  
真空干燥  
置换干燥，  
冷冻干燥  
临界点干燥



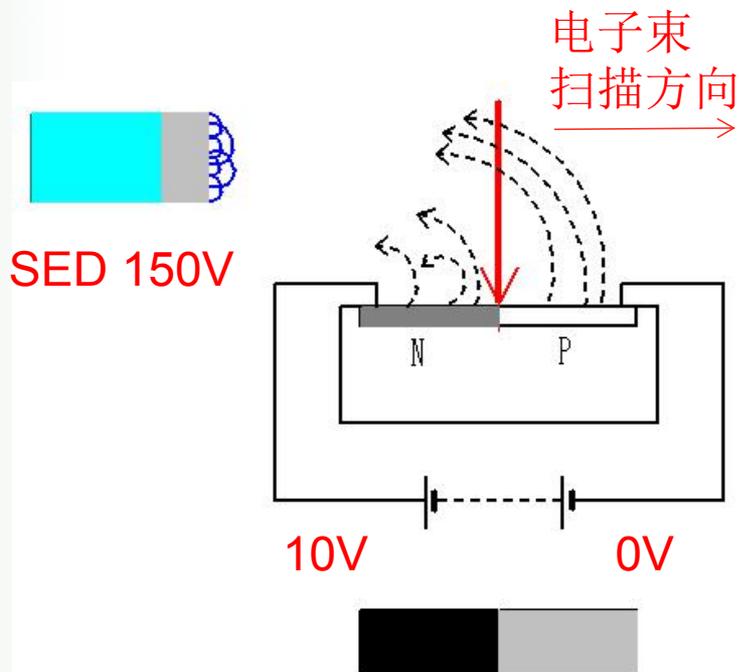


### 3.样品制备注意事项---电子器件

直接观察一般都是令人满意的。采用低加速电压模式效果更好。当然也需要镀膜情况要，高加速电压的高分辨模式观察。

X射线能谱分析，往往比较难做。因为其特征往往很薄小于1微米，必需选择合适的加速电压，否则得不到好结果。

半导体有些特殊的反差机制，如电压反差，电子通道反差，感生电流，样品电流等，半导体材料需要特殊的制备。





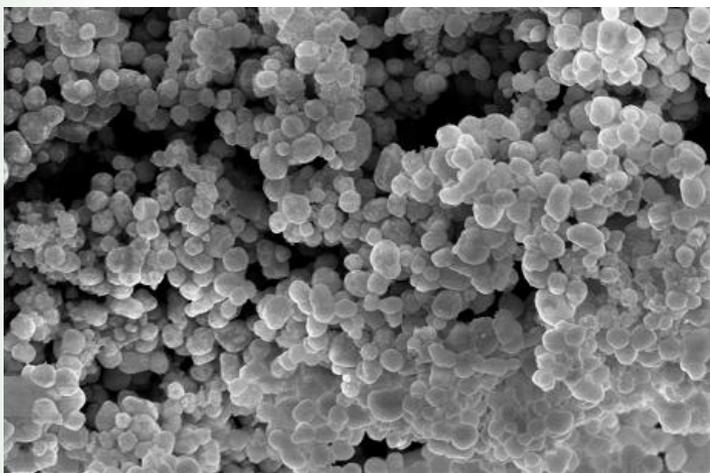
## 4. 举例分析

### 一、对样品处理的要求

1. 研究样品表面要处理干净
2. 研究样品必须彻底干燥
3. 非导体样品的导电处理
4. 保护样品研究面
5. 要求标记物要有形态

### 二、样品制备关键步骤

1. 取样、清洗、固定
2. 脱水
3. 干燥
4. 粘样
5. 导电处理



### Ag粉粒子:

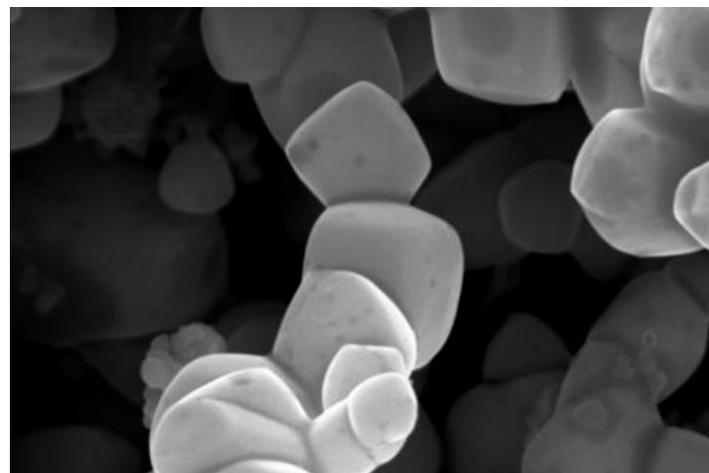
粉末洗净：酒精和纯水  
真空干燥

测前分散：超声波+酒精

粘样：牙签摊开

压片：玻璃片

干燥：吹风机



# 扫描电子显微镜

谢谢收听，如有不妥，敬请指出  
邮箱：[1412365584@qq.com](mailto:1412365584@qq.com)

