第七章 分析电镜技术

第一节 电子与固体的相互作用

第二节 X射线的测量谱

第三节 电子能量损失谱

第一节 电子与固体的相互作用

1、电子的散射

2、背散射电子

3、非弹性散射产生的信号

1、电子的散射

碰撞截面：Q=N/$n_t n_i$ （cm^2）

N：单位体积的散射事件数目；

nt：单位体积中的靶位数目；

ni：单位面积中的入射粒子数。

平均自由程：λ=A/$N_0 \rho$Q cm）

A：原子量；

N_0：阿伏加德罗常数；

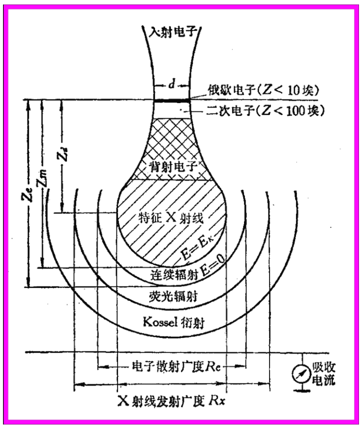
ρ：密度

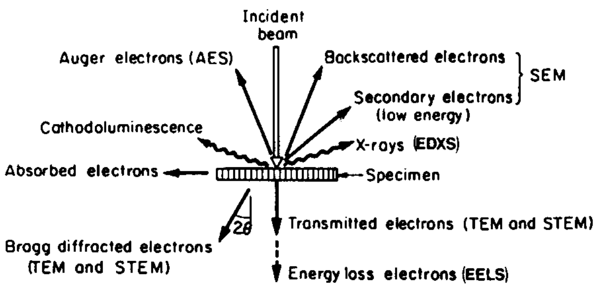
弹性散射：电子的运动方向发生改变，但速度不变，动能不变。

Q越大，λ越小，越容易发生弹性碰撞。---J. I. Goldstein

非弹性散射：电子的动能减少，能量在入射电子与靶之间有传递。

非弹性散射是进行电子分析的基础。





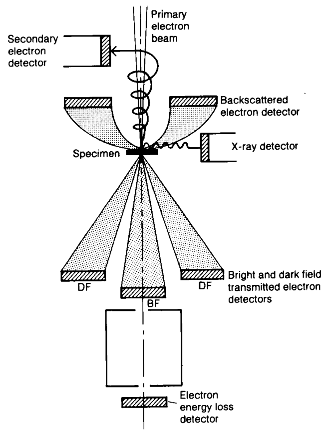


Figure 1.2. A schematic view of the various signal detectors used in AEM.

2、背散射电子

背散射电子来源于弹性散射，与二次电子一起构成了扫描电镜成像的物质基础。

3、非弹性散射产生的信号

（1）二次电子：由高能入射电子与弱结合的导带电子相互作用而产生，能量转移在几个电子伏特。

（2）X射线：连续X射线和特征X射线。

（3）俄歇电子。来源于X射线以及入射电子。

（4）荧光辐射。来源于X射线。

（5）阴极荧光：有些材料被高能电子轰击时，在紫外和可见区发射长波长光子，这种现象称为阴极荧光。

第二节 X射线的测量谱

1、X射线测量谱的种类

（1）、波长分散谱（WDS）

（2）、能量分散谱（EDS）

（3）、WDS与EDS的比较

2、应用

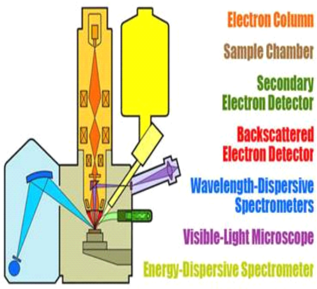
一、X射线测量谱的种类

电子探针（Electron Probe Microanalysis-EPMA）技术，主要功能是进行微区成分分析。

其原理是：用细聚焦电子束入射样品表面，激发出样品元素的特征X射线，分析特征X射线的波长（或能量）可知元素种类；分析特征X射线的强度可知元素的含量。

（1）、波长分散谱仪（WDS），简称波谱仪，用来测定特征X射线波长。

（2）、能量分散谱仪（EDS），简称能谱仪，用来测定X射线特征能量。

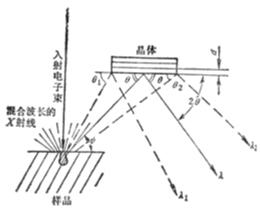


（1）、波长分散谱（WDS）

WDS的组成：波谱仪主要由分光晶体和X射线检测系统组成。

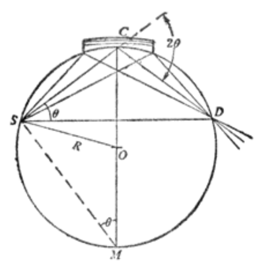
WDS原理：根据布拉格定律，从试样中发出的特征X射线，经过一定晶面间距的晶体分光，波长不同的特征X射线将有不同的衍射角。通过连续地改变θ，就可以在与X射线入射方向呈2θ的位置上测到不同波长的特征X射线信号。根据莫塞莱定律可确定被测物质所含有的元素。

$\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ =K（Z-σ）　Moseley 公式



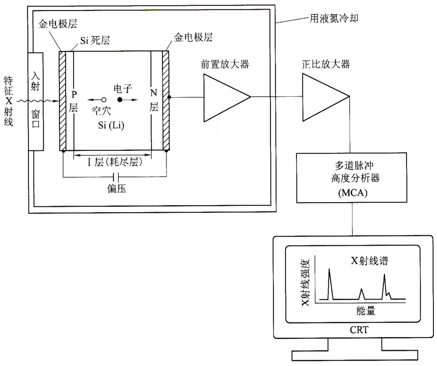
平整晶体对 X 射线的布喇格衍射

为了提高接收X射线强度，分光晶体通常使用弯曲晶体。



弯曲晶体谱仪的一种聚焦方式

（2）、能量分散谱（EDS）



EDS系统组成：

X射线探测器与显示系统

为了使硅中的锂稳定和降低FET的热噪声，平时和测量时都必须用液氮冷却EDS探测器。

保护探测器的探测窗口有两类：

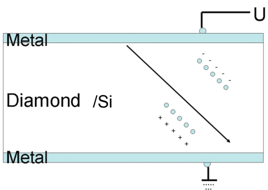
铍窗口型（beryllium window type）

这种探测器使用起来比较容易，但是，由于铍薄膜对低能X射线的吸收，所以，**不能分析比Na(Z＝11)轻的元素。**

超薄窗口型（UTW type : ultra thin window type ）

它吸收X射线少，**可以测量C(Z＝6)以上的比较轻的元素。**

EDS的工作原理：



Q=N·e

Q：电子产生的电荷量；

e：电子电量

N：激发的理想电子-空穴对数

N=E/ε

E：入射X光子的能量

ε：电子-空穴对形成能

N：激发的理想电子-空穴对数

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

（3） WDS与EDS的比较

Comparison Between WDS and EDS

	WDS	EDS
Efficiency	low (small collection solid angle), large beam current is required	high (large collection solid angle), smaller beam current can be used
Peak resolution	good (15 eV for Mo-k_α) good peak separation high P/B ratio	bad (150 eV for Mo-k_α) peak overlapping low P/B ratio
Spatial resolution	bulk specimen: ≥ 1-2 μm	bulk specimen: ≥ 1-2 μm thin film: ~ 10-20nm
Sensitivity	bulk specimen: ≥0.001% MDM: 10^{-11} g thin film: efficiency too low	bulk specimen: ≥0.01% MDM: 10^{-13} g thin film: MMF ≥0.1% MDM ≥10^{-20} g
Low Z element	possible, but difficult	Z ≥ 11 windowless: difficult, low P/B ratio, peak overlapping
Mechanical design	complicated	no movable parts
Spectrum	collection through "scanning" by the analyzing crystal, elements can only be analyzed one by one	whole spectrum display very fast analysis multi channel analysis possible
Quantitative analysis	very high accuracy "trace analysis" possible low Z element	good for medium element concentration "trace analysis": no good if peak overlapping exist

二、能谱的应用

1、化学成分分析

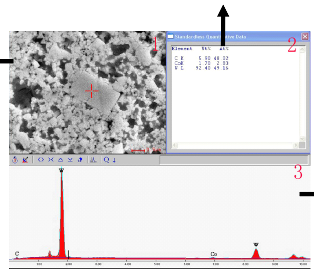
2、元素的线分析

3、元素的面分布

1、化学成分分析

EDS谱线收集完毕后定量计算的结果，给出了重量和原子百分比。

在电镜中看到的形貌及需要分析的区域(点或面)。

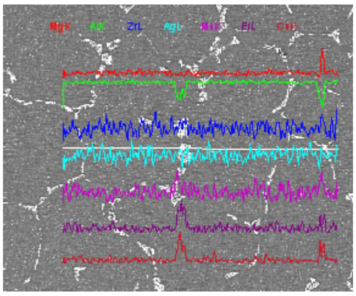


EDS谱线实时收集的结果，纵坐标是X射线光子的计数率CPS，横坐标是元素的能量值（KeV）。

EDS应用实例一——成分分析

2、元素的线分析

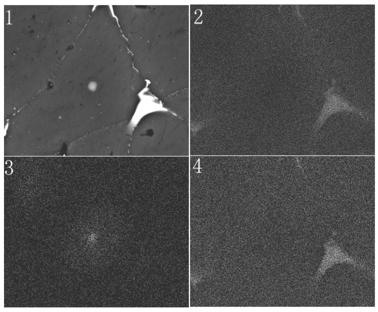
图中的白线是电子束扫过的分析区域，它通过了晶内及块状相（线的正中间白色）、晶界（线的右边白色）。从元素的分析结果可以看出：正中间白色块状相主要含Cu、Ni、Er元素，右边白色晶界上的相主要含Cu、Ni、Er、Mg和Zr元素。



EDS应用实例之二——元素的线分析。

3、元素的面分析

图中区域1是在电镜中看到的形貌。区域2、3、4是EDS信号收集完毕后给出的不同元素的定性结果。说明图中区域1中间的白点和右下边白色三角区域都有元素的偏聚。



第三节 电子能量损失谱

1、电子能量损失谱仪

2、电子能量损失谱

3、电子过滤成像和衍射

一、电子能量损失谱仪

电子能量损失谱（EELS）：入射电子束与试样相互作用，由于非弹性散射而损失能量，其中一部分电子所损失的部分能量值是样品中某个元素的特征值。通过采集透射电子信号强度，并按其损失能量大小展示出来，这就是电子能量损失谱（electron energy loss spectroscopy）。

其中具有特征能量损失的透射电子的信号是EELS进行微区分析的基础。

EELS与EDS的比较：

（1）EELS是测量透射电子，是初次激发过程；EDX是二次激发。EELS的信号强度大于EDS，可以测得元素含量比EDS低。

（2）EELS是电子与试样进行大范围的交互作用，信息大；而EDS只是内壳层电子激发，信息少。

EELS 和 EDS的比较

EELS

散射的一次过程

散射方向主要为入射束前进方向

效率高

适于分析轻元素

提供空态态密度、氧化态、局域的相邻原子成分和距离、能带结构信息

缺点：峰形复杂、本底变化

EDS

散射的二次过程

散射方向不是入射束前进方向

效率低

适于分析重元素

Comparison of the signal generating and collection process for EDS and EELS

1. Signal generation

EDS - secondary event

High energy incident electrons excitation of atoms

characteristic X-rays

or Auger electrons

EELS - primary event

2. Collection efficiency

EDS - very low !!

X-Ray generation: for carbon: 1 in every 400 k-shell ionization

for Na, 1 in 40

Collection efficiency: WDS: 10^{-3} - 10^{-4} EDS: ~ 10^{-2}

Gold layer (20nm): only allow 67% be transmitted !

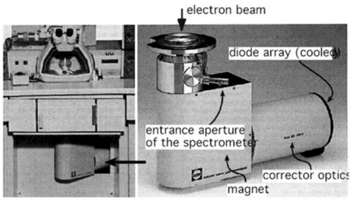
The Dead layer below the gold layer: 37% of the 67% be transmitted!

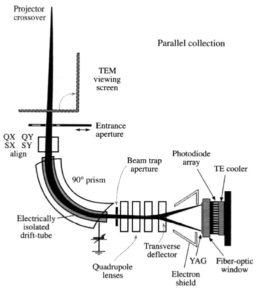
EELS: very high!!

75% of the energy loss electrons with a collection angle of 10 mrad

100% when collection angle is 30 mrad

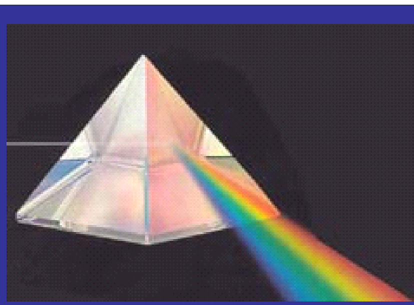
EELS仪分两种：1、磁棱镜谱仪（也称为后（外）置式）；2、内置Ω过滤器。



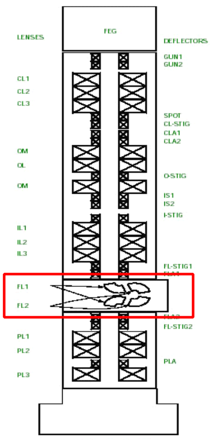


后（外）置式 **GATAN – PEELS** 系统

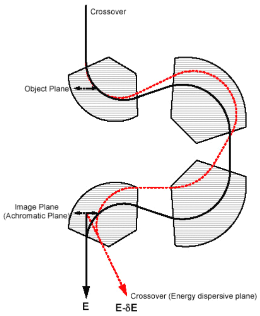
*在TEM系统下面。



As in light optics the resultant polychromatic illumination can be broken down based on the wavelength, which in tern, is determined by the energy of the beam.



Lens and coil allocation



Energy dispersion

内置Ω过滤器

谱仪的一些重要参数－色散度

dispersion: d*x*/d*E*　　色散度

x: 色散面上的空间坐标

E: 电子能量

色散度随　（**1**）入射电子的能量变化而变化

（**2**）磁棱镜的磁场变化而变化

对**PEELS,**

d*x*/d*E* ≈ ***1.5*** μ ***m/eV***

谱仪的一些重要参数－能量分辨率

energy resolution Δ***E:*** 能量分辨率

Δ***E*** 与电子源种类有关

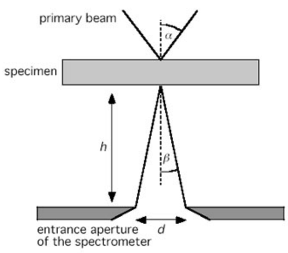
(Δ***E*[W]** > Δ***E*[LaB6]** > Δ***E*[FEG])**

冷场发射枪的能量分辨率可达**0.3eV**

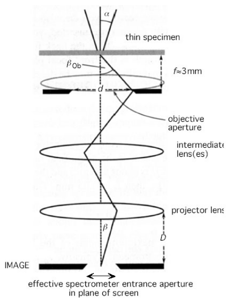
随损失能量增加，能量分辨率变差

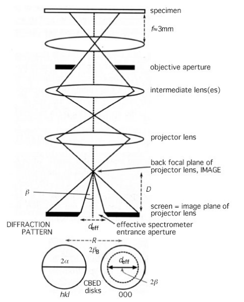
***ΔE:* 零损失峰的半高宽**

谱仪的一些重要参数－谱仪接收角β



β **= d/2h**





TEM image mode

$\beta = \beta_{ob}/M$

$\beta \sim$ **100mrad.** 无物镜光栏

TEM diff. mode

$\beta = d_{eff}\,\theta_B/R$

谱仪的一些重要参数—空间分辨率

Spatial resolution

取决于采集谱时，所选择的电子显微镜的模式

TEM mode:

谱仪光栏直径/放大倍率 ＝ **1mm/100000 = 10nm**

能量损失大时，受物镜色差影响，可造成偏离物位置约 **100nm**

适合于采用大的谱仪接收角，获得好的能量分辨率，空间分辨率差

TEM diff. :

空间分辨率 ＝ 样品上的束斑直径

一般电镜：由选区衍射光栏确定样品上对**EELS**谱有贡献的区域

DSTEM: 由聚焦电子束确定样品上对**EELS**谱有贡献的区域

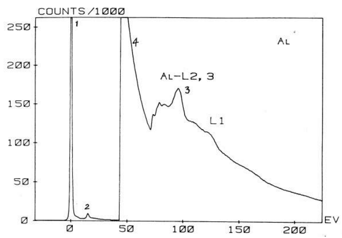
有可能获得接近一个原子柱的空间分辨率

Important parameters and considerations for the collection of EEL spectra under different modes of microscope operation.

	TEM Diffraction Coupled	TEM Image Coupled	STEM
Incident illumination	Parallel	Parallel	Converged probe
Object plane of spectrometer	Diffraction pattern	Image	Specimen
Selection of sample area	Spectrometer entrance aperture and magnification	Selected area aperture or electron beam	Electron beam
Collection angle: defined by	Objective aperture	Spectrometer entrance aperture and camera length	Collector aperture
Effect of chromatic aberration	Error in area of analysis	Small	Small
Effect of spherical aberration	Small for small α and β	Small	Incident beam only

二、电子能量损失谱

1、电子能量损失谱的解释



Al的电子能量损失谱图

i：零损失峰和**phonons**损失

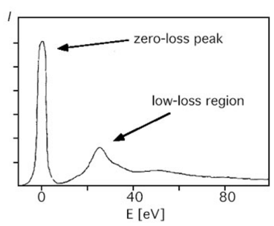
ii：等离子振荡和带间跃迁损失

iii：电离化过程损失

iv：本底

process	energy loss E [eV]	scattering angle θ_E [mrad]
phonons	≈ 0,02	5-15
intraband transitions	5-25	5-10
plasmons	5-25	< 0,1
ionization	10-1000	1-5

（1）零损失峰



零损失峰不包含样品信息

入射电子与样品未发生交互作用

入射电子与样品发生弹性交互作用（但不包括大散射角的**Bragg**衍射）

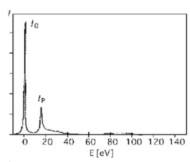
入射电子造成样品中原子振动，声子激发，损失能量小于**0.1eV**

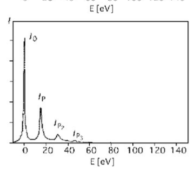
零损失峰的半高宽表征谱仪的能量分辨率

零损失峰可用作于：

谱仪的调整（*峰型应为高斯*）

（2）低能损失—等离子损失峰（plasmons)





Al样品的不同厚度的等离子损失峰

等离子损失峰：入射电子与导体或半导体样品中的自由电子气交互作用，使电子气振荡. 能量**0-50eV**范围。

入射电子损失能量（等离子振荡能量）

$E_P = h\omega_P = h\,(ne^2/\varepsilon_0 m)^{1/2}$

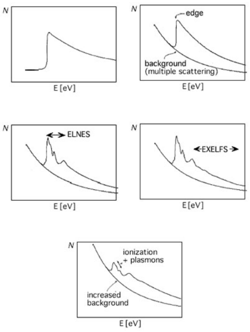
n: 自由电子气的局域态密度

可利用上式测定样品某个元素的浓度

可利用 $t/\lambda = \ln(I_o/I_t)$ 测量样品的厚度

λ：此能量范围的非弹性散射平均自由程 ≈**100nm** **t**：样品厚度，**Io:** 零峰强度，I_t：等离子损失峰强度

（3）高能损失范围的谱图



原子的内壳层电子被激发至费米能级的各个未占据态所引起的能量损失

入射电子越靠近原子的核，非弹性散射损失能量越大

➡ 高能损失范围：**E > 50eV**

高能损失范围谱图：

本底

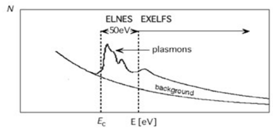
电离损失峰**(absorption edge) E=Ec**

近阈精细结构**(ELNES) E=Ec to Ec+50eV**

广延精细结构**(EXELFS) E>Ec+50eV**

等离子散射后电离 **E=Ec+15.25eV**

高能损失范围的谱图
一电离损失峰 (ionization edge)



Ec：onset energy

核对内壳层电子的束缚能

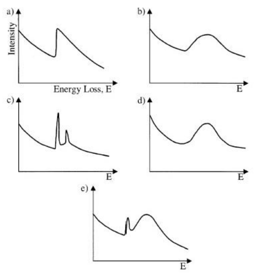
(binding energy)

E>Ec 时，才能被电离，**Ec** 是能被电离的最小的能量值

E=Ec 时，散射截面达最大值

随损失能量增加，散射截面减小，电离损失峰强度减小

高能损失范围的谱图一电离损失峰的形状



a) K-edge 陡峭齿形

b) 第三周期元素 **(Na-Cl)**、第四周期元素（**Zn-Br) $L_{2,3}$ edges**、第五周期元素的 **$M_{4,5}$ edges**的缓发的极大值

c) 过渡族和稀土元素的 **White line**

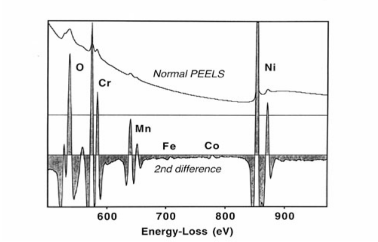
d) 第四周期元素 **(K-Ti)** 的 **$M_{4,5}$ edges (<~40eV，Plasma-like)**

e) Bound state + 缓发的极大值

元素的电离损失峰形状与它在元素周期表中位置相关，即与它的电子结构相关

高能损失范围的谱图
一电离损失峰用于成分分析

Compositional analysis of oxidized thermocouple wire



近阈精细结构ELNES

- **ELNES** 类同于 **XANES** 的解释。
- **Fingerprinting**

  电离损失峰的强度不仅取决于原子的微分散射截面，而且，与电子跃迁过程的末态态密度有关，由此，可得相关原子的化学价态信息。

- **ELNES**表示了原子的未被占据的轨道的空态态密度
- **ELNES**能反映**Symmetry-projected DOS**

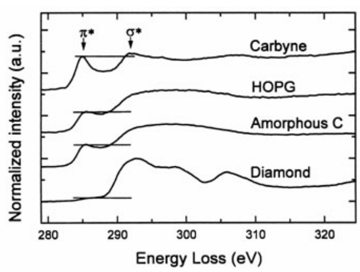
  K edge p-like 特征， **L edge d-like** 特征

- 电离损失峰化学位移 **(Chemical shift)**

  两类原子形成离子晶体，正（负）离子由于失去（得到）电子，使它们的内壳层电子处于更深（更外）的轨道能级上，电离所需能量更大（小）一些。由此产生**edge Ec**的位移。

- 过渡族和稀土元素的**White line**
- **ELNES**和样品晶体取向和入射电子束方向有关

近阈精细结构ELNES一同素异构碳



碳的**K**电离损失峰

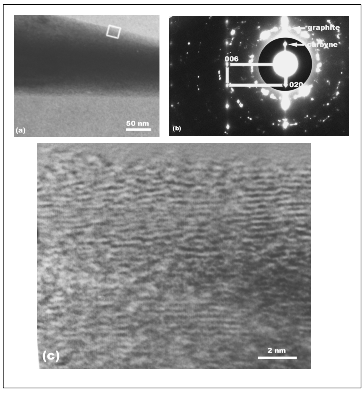
284eV 1s 跃迁至 π* 空带

292eV 1s 跃迁至 σ *空带

金刚石 **SP3**

石墨 **SP2**

Carbyne SP



(a) Morphology of the carbyne-like species appeared at the edge of expanded graphite;

(b) SAED pattern of this area;

(c) Enlargement from the area marked by white square in (a).

What is **carbyne**

Carbyne

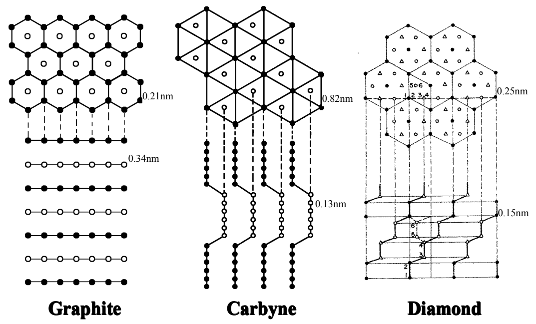
hexagonal

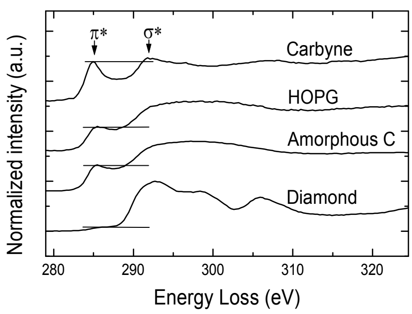
α-form Polyyne	β-form Polycumulene
$[-C\equiv C-C\equiv C-]_n$	$[=C=C=C=C=]_n$
$\begin{cases} a_0 = 0.872nm \\ c_0 = 1.536nm \end{cases}$	$\begin{cases} a_0 = 0.827nm \\ c_0 = 0.768nm \end{cases}$

Comparison of electronic structure of carbyne with other carbon allotropes

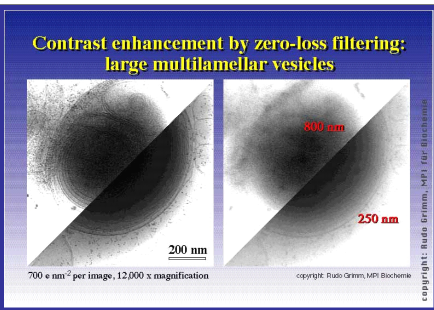
Diamond	sp^3 hybridization	$\pi:\sigma=0:4$
Graphite	sp^2 hybridization	$\pi:\sigma=1:3$
Carbyne	sp^1 hybridization	$\pi:\sigma=2:2$

Atomic arrangement of Carbyne as compared with Diamond and Graphite.

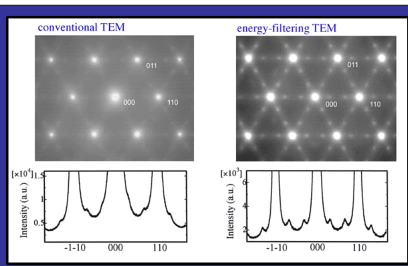




三、电子过滤成像和衍射



Zero-loss images are those created by only using the transmitted, and thus no energy loss, electrons. They have increased contrast due to the elimination of scattered electrons but retain high resolution because an objective lens aperture is not needed to eliminate scattered electrons.



Energy filtering can also be used to improve diffraction patterns eliminating scattered, but not diffracted, electrons from the image. Like transmitted electrons diffracted electrons have no energy loss.

作业：

1、简述**WDS**与**EDS**的区别。

2、简述**EELS**与**EDS**的各自特点。