



电子探针

(Electron Probe Microanalyzer, EPMA)



电子探针发展简史

- ✓ 1913年Moseley提出电子探针分析的基本原理。
- ✓ 1949年法国的Castaing用透射电镜改装成第一台电子探针样机。
- ✓ 1956年法国的CAMECA公司生产出第一台商业电子探针，电子束是静止的，没有扫描功能。
- ✓ 1959年电子束扫描方法安装到电子探针上，使电子探针的电子束在一个小区域内扫描，能给出该区域的元素分布和形貌特征，扩大了电子探针的应用范围。

电子探针实物图



电子探针的工作原理

电子探针仪(全称电子探针X射线显微分析仪)是一种微区成分分析仪器，它利用被聚焦成小于 $1\mu\text{m}$ 的高速电子束轰击样品表面，由X射线波谱仪或能谱仪检测从试样表面有限深度和侧向扩展的微区体积内产生的特征X射线的波长(可知元素的种类)和强度(可知元素的含量)，得到 $1\mu\text{m}^3$ 微区的定性或定量的化学成分。特别适用于分析试样中微区的化学成分。

电子探针分析的优点

1. 可进行微区结构及成分分析：

微区分析（几个立方微米范围）是电子探针的一个重要特点之一，它~~能~~将微区化学成份与显微结构对应起来，是一种显微结构的分析。而一般化学分析、X射线荧光光谱分析等，是分析试样较大范围内的平均化学组成，也无法与显微结构相对应，不能对材料显微结构与材料性能关系进行研究。

2. 元素分析范围广：

WDS分析的元素范围~~Be~~~U。H，He原子只有K层电子不能产生特征X射线，Li产生的特征X射线波长过长，还没有合适的分光晶体进行分光，故不能检测。

电子探针分析的优点

3. 定性、定量分析准确度高：

Moseley（莫塞莱）定律

$$\lambda = \frac{K}{(Z - \sigma)^2}$$

λ — X射线特征谱线波长

Z — 原子序数

σ — 屏蔽因子

- ✓ X射线特征谱线的波长和产生此射线的样品材料的原子序数 Z 有确定的关系，只要测出特征X射线的波长就可以确定相应元素的原子序数——**定性分析**。
- ✓ 特征X射线强度与该元素在样品中的浓度成比例，只要测出这种特征X射线的强度，就可以计算出该元素的相对含量——**定量分析**。
- ✓ 电子探针**波谱仪**的检测极限一般为 $(0.01 - 0.05)\%$ ，**能谱仪**的检测极限一般为 $(0.1 - 0.5)\%$ 。

特征X射线的检测（WDS和EDS）

检测特征X射线的波长和强度由X射线谱仪（波谱仪或能谱仪）来完成的。

（1）波长分散谱仪（WDS，简称波谱仪）

入射电子束激发样品产生的特征X射线是多波长的。波谱仪利用分光晶体对X射线的衍射作用使不同波长分散开来并分别加以检测，每一个检测位置只能检测一种波长的X射线。

（2）能量色散谱仪（EDS，简称能谱仪）

能谱仪与波谱仪不同，它是按X射线光子能量展谱的。关键部件：锂漂移硅固态检测器Si(Li)。

能谱分析和波谱分析的比较

相同点：

- 都是利用特征X射线来分析元素种类和含量。
- 一般作为电镜等大型仪器的附件，用来测试样品微区的化学成分。
- 为无损或微损的测试方法。

不同点：

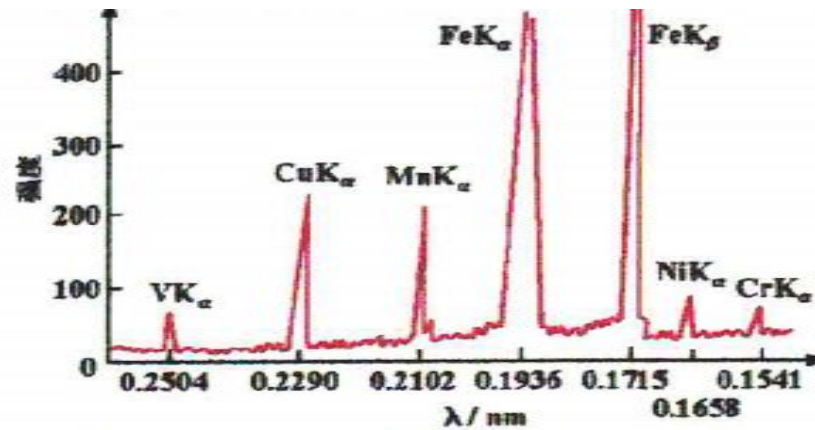
- 能谱同时测量所有元素，而波谱一次只能测量一个元素，所以能谱分析速度远比波谱快。
- 能谱探头紧靠试样，使X射线收集效率提高，这有利于试样表面光洁度不好及粉体试样的元素定性、定量分析。
- 能谱分析时所需探针电流小，对电子束照射后易损伤的试样，例如生物试样、快离子导体等试样损伤小。
- 但能谱的分辨率差，谱峰重叠严重，定量分析结果一般不如波谱等。

能谱分析和波谱分析的比较

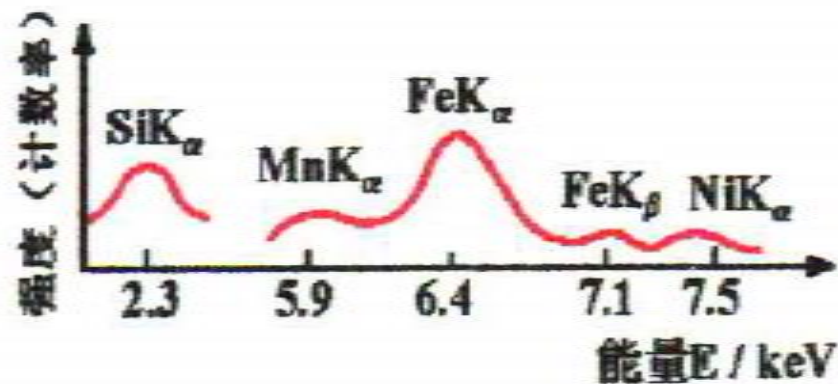
比较内容	WDS	EDS
元素分析范围	Be (4) — U (92)	Be — U
定量分析速度	慢	快
分辨率	高 ($\approx 5\text{eV}$)	低 (130 eV)
检测极限	10^{-2} (%)	10^{-1} (%)
定量分析准确度	高	低
X射线收集效率	低	高
峰背比 (WDS/EDS)	10	1

现在大部分扫描电镜都配能谱仪，使成分分析更方便。

能谱分析和波谱分析的比较



合金钢波谱仪定点分析谱线图



合金钢能谱仪定点分析谱线图

电子探针的样品制备

样品质量的好坏，对分析结果影响很大。

对用于电子探针分析的样品应满足以下要求：

- (1) 必须严格保证样品表面的清洁和平整；
- (2) 样品尺寸应大于X射线的扩展范围；
- (3) 样品表面须具有良好的导电性；
- (4) 在真空和电子轰击下稳定。

电子探针的分析方法

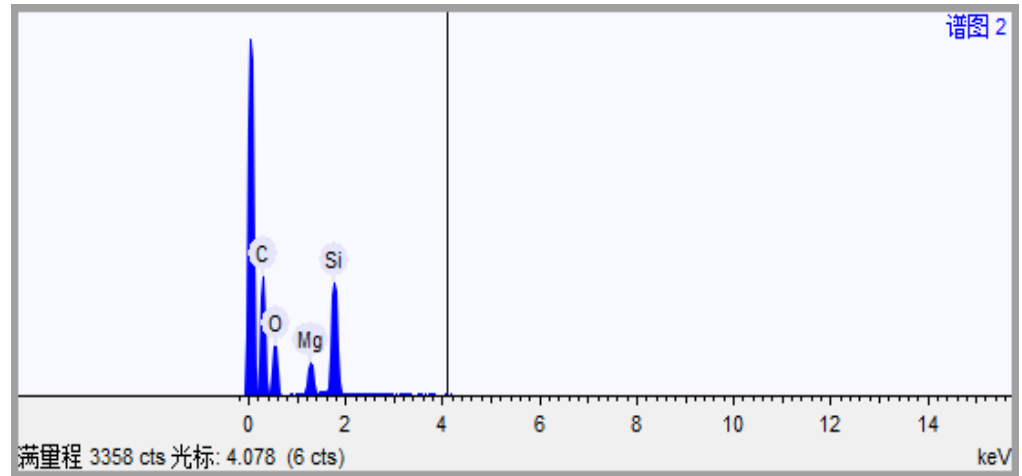
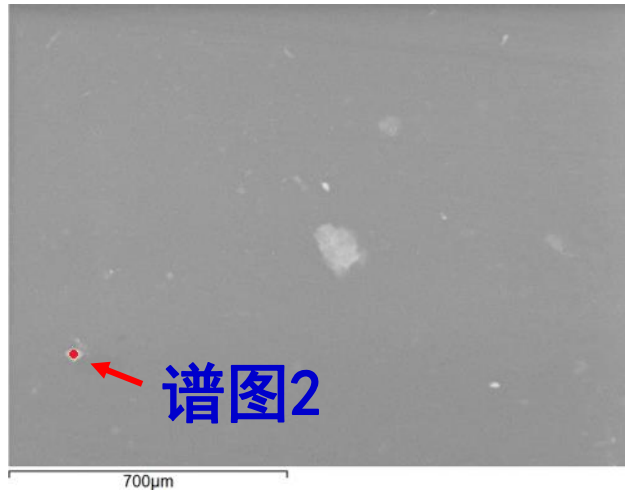
三种工作方式：

- 定点分析（定性或定量）
- 线扫描分析
- 面扫描分析

定点分析

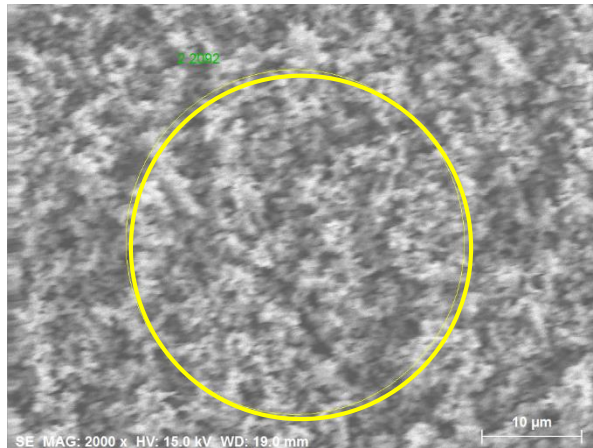
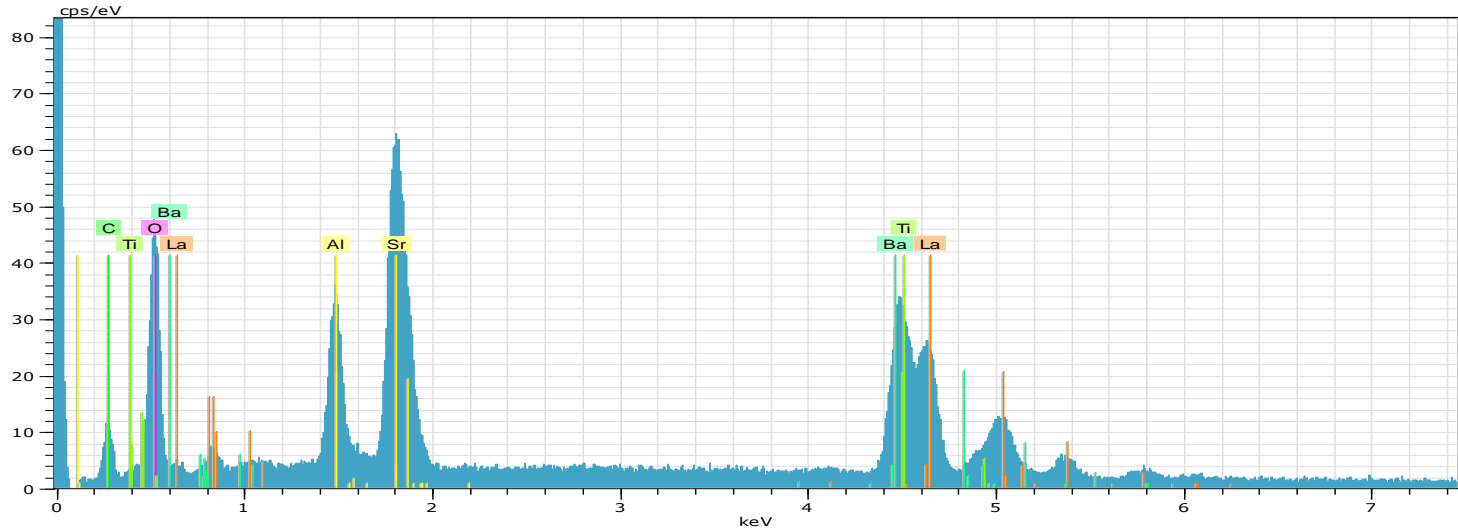
- ✓ **定点分析**是对试样某一点（微区）进行定性或半定量成分分析，以确定该点存在的元素及其大致含量。
- ✓ 定点分析用光学显微镜或荧光屏显示的图像上选定需要分析的点，使聚焦电子束照射在该点上，激发试样元素的特征X射线，用谱仪探测并显示X射线谱，根据谱线峰值位置的波长或能量确定分析点的试样中存在的元素，根据谱线强度粗略估计元素的含量。
- ✓ 该方法用于显微结构的成分分析。如对材料晶界、夹杂、析出相、沉淀物、奇异相等研究。

定点分析



元素	重量%	原子%
Carbon	58.052	66.796
Oxygen	33.340	28.799
Magnesium	2.215	1.259
Silicon	6.393	3.146

选区分析



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [wt.%]

Sr	38	L-series	25.12	24.56	9.49	1.1
O	8	K-series	22.78	22.27	47.12	3.2
La	57	L-series	22.45	21.95	5.35	0.7
Ti	22	K-series	11.60	11.34	8.02	0.4
C	6	K-series	7.86	7.69	21.66	1.5
Ba	56	L-series	7.01	6.85	1.69	0.3
Al	13	K-series	5.45	5.33	6.68	0.3

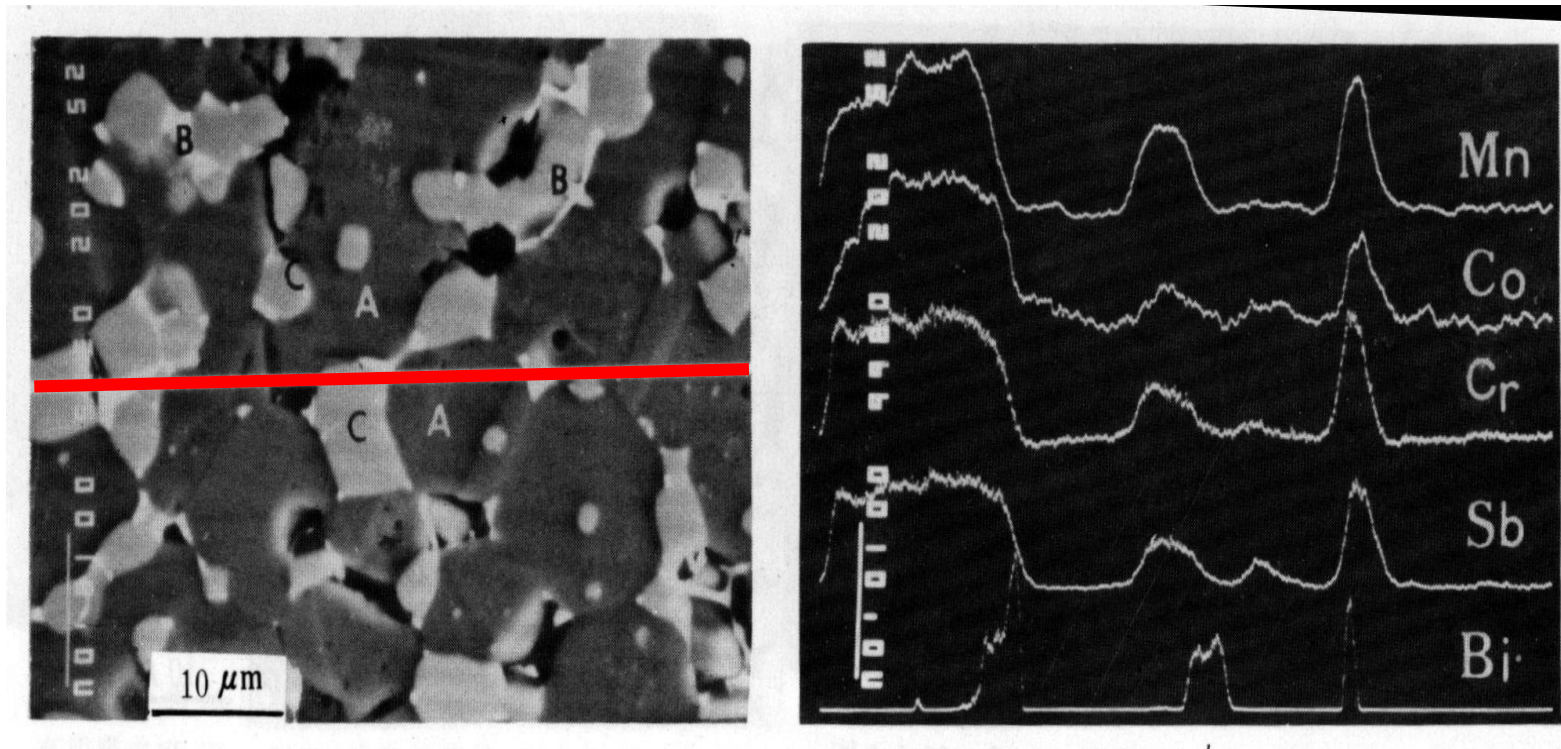
Total: 102.27 100.00 100.00

微波陶瓷粉末

线扫描分析

- ✓ **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，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。
- ✓ 将电子束扫描线，特征X射线强度分布曲线与二次电子图像对照观察，可直观显示元素含量分布与形貌、结构之间的关系。
- ✓ 该方法对于测定元素在材料相界和晶界上的富集与贫化十分有效。

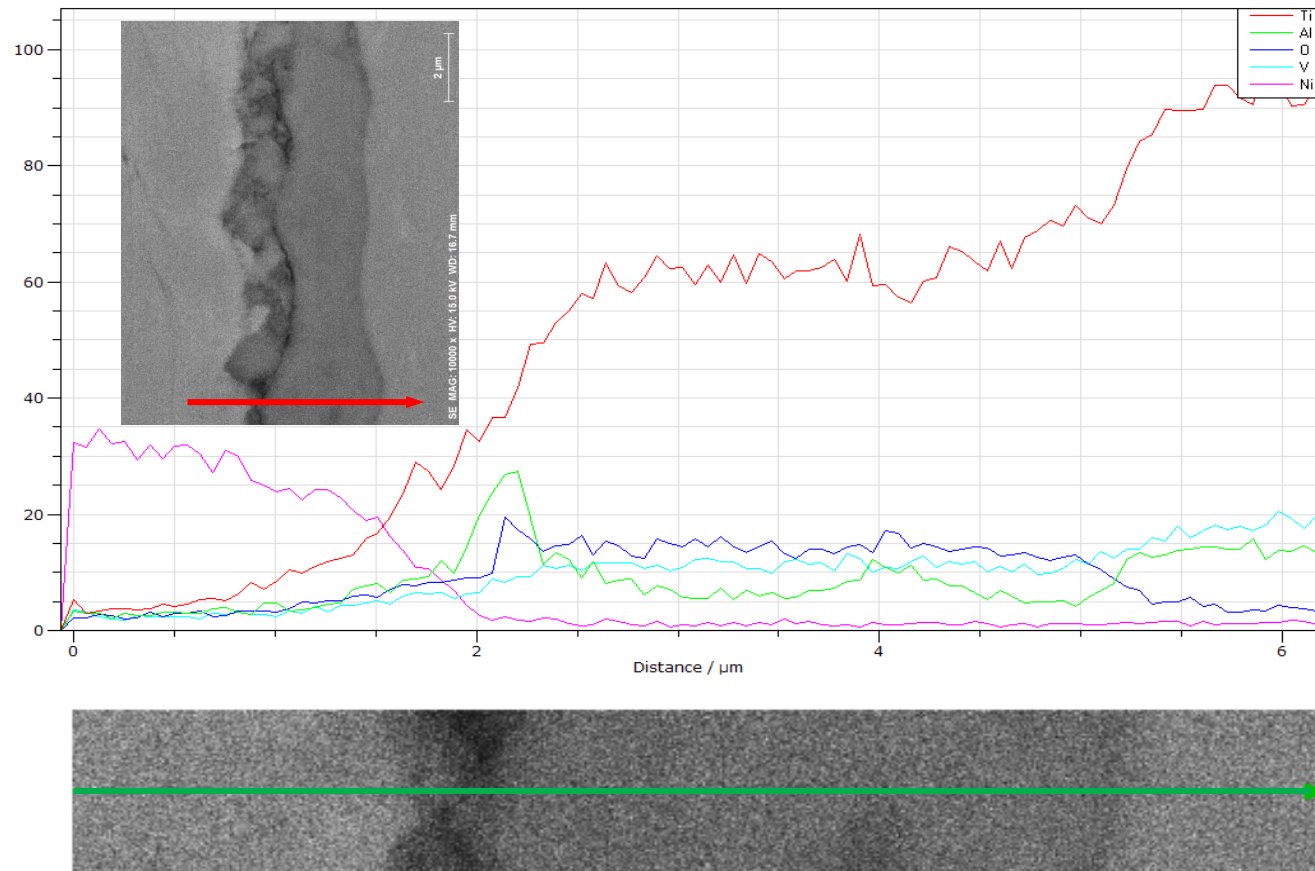
线扫描分析



多组分ZnO陶瓷的显微结构分析

(a) 背散射电子组分成像 (b) 线扫描成分分析

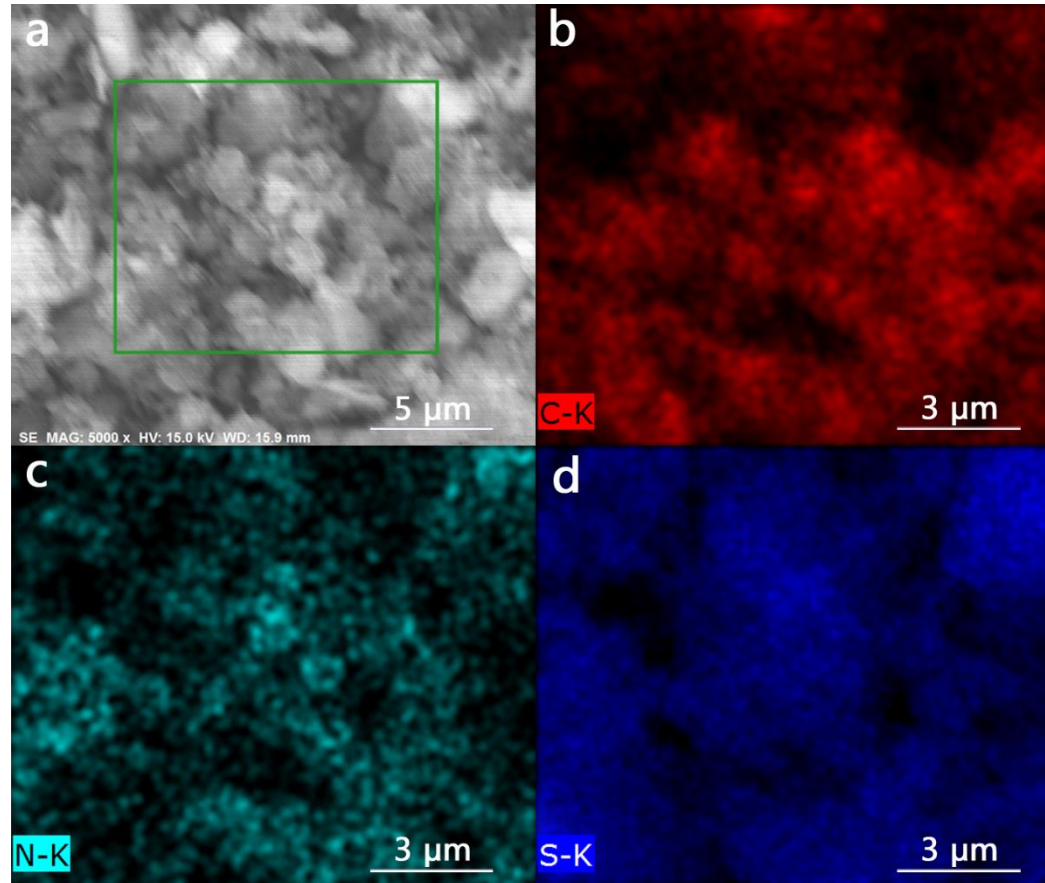
线扫描分析



面扫描分析

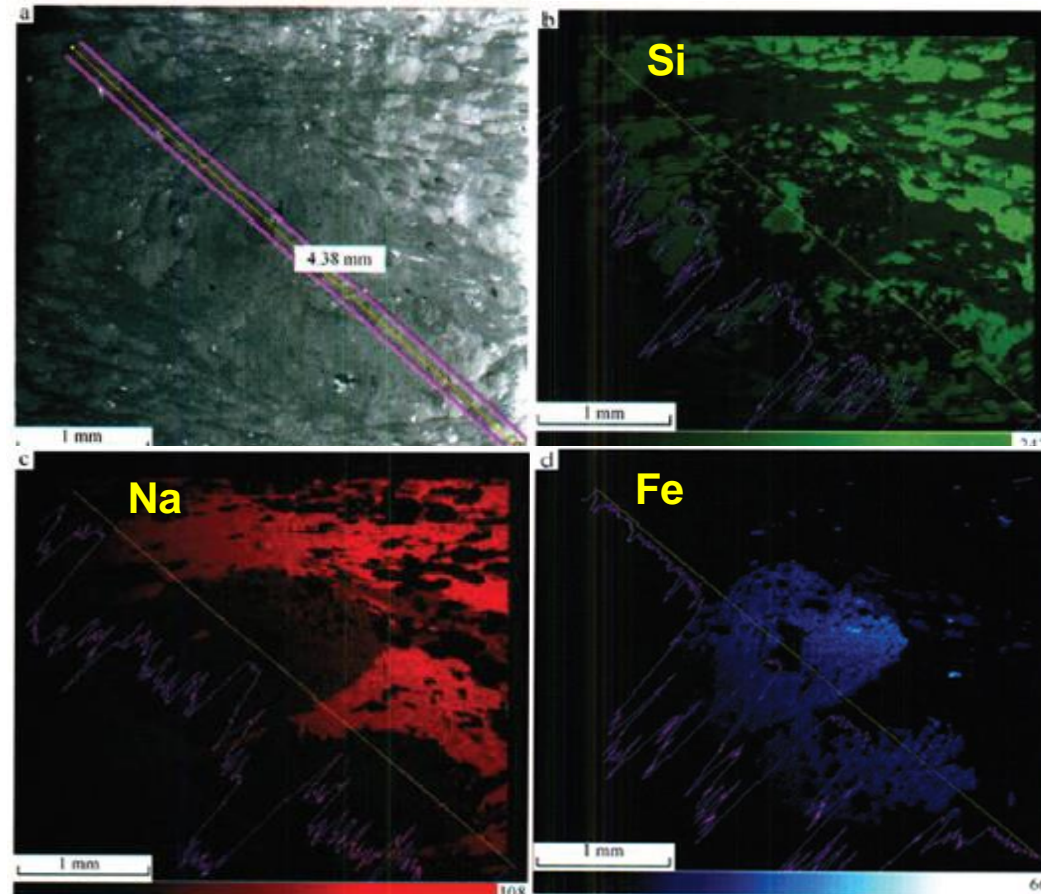
- ✓ **面扫描分析**是指聚焦电子束在试样上作二维光栅扫描，X射线谱仪处于能探测某一元素特征X射线状态，荧光屏上得到由许多亮点组成的图像，称为元素面分析图像。
- ✓ 若试样上某区域该元素含量多，荧光屏图像上相应区域的亮点就密集。根据图象上亮点的疏密和分布，可确定元素在试样中的分布情况。

面扫描分析



分级孔碳/聚（2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑）/聚苯胺三元复合材料

面扫描分析



石榴石斑晶及其基质的元素分布

定点、线扫描、面扫描三种分析方法的检测灵敏度不同，定点分析的灵敏度最高，面扫描分析的灵敏度最低，但观测元素分布最为直观。三种分析方法的用途各不相同，应根据分析目的的不同选用合适的分析方法。

电子探针的应用

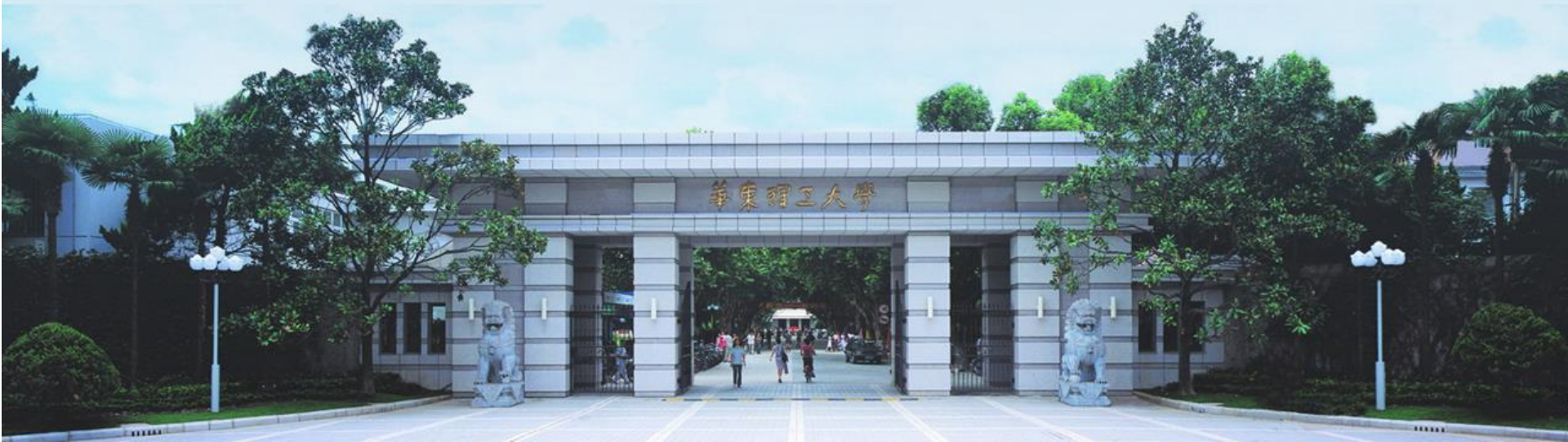
- ✓ 广泛应用于冶金方面、矿物学方面、考古、半导体材料、生物学、医学、金属、高分子材料、宝石、金银首饰等。主要进行微区定量和定性化学成分分析。
- ✓ 对于原子序数高于10、浓度高于10%的元素来说，定量分析的相对精度约为 $\pm 1\% \sim 5\%$ 。但对于原子序数低于10的一些轻元素或超轻元素来说，无论从定性还是定量分析的角度来看，尚有许多方面需要改善和提高。

- ✍ 1. 电子探针的工作原理是什么？
- 2. 能谱分析和波谱分析有何异同点？
- 3. 电子探针的分析方法有哪些？
- 4. 比较电子探针能谱分析与能量色散型X射线荧光光谱(EDXRF) 分析有何异同？
- 5. 电子显微分析的用途？



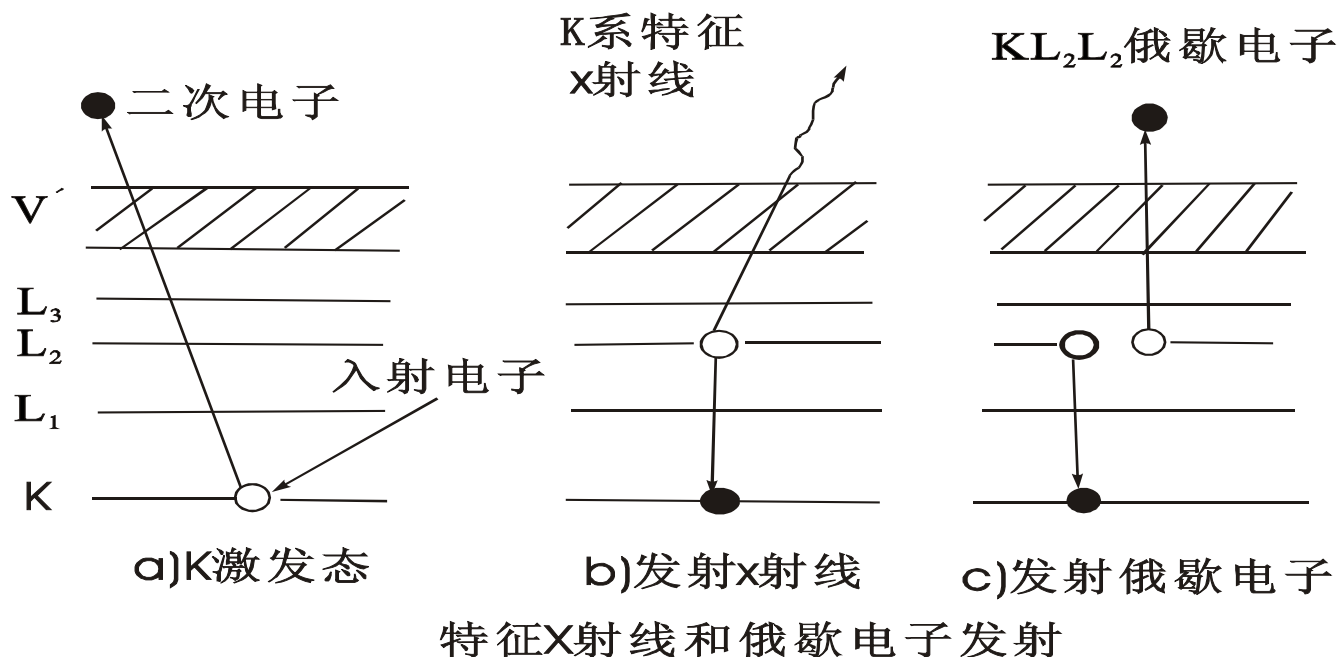
俄歇电子能谱

(Auger Electronic Spectrom, AES)



俄歇电子能谱简介

- 俄歇电子能谱（AES）是用具有一定能量的电子束（或X射线）激发样品产生俄歇效应，通过检测**俄歇电子的能量和强度**，从而获得有关材料**表面层化学成分和结构信息**的方法。



基本原理

- 原子内层因电离激发而留下一个空位，由较外层电子填补其空位，此时多余的能量不以辐射特征X射线的方式放出，而是将这部分能量交给另外一个外层电子引起进一步的电离，发射一个具有特征能量的俄歇电子。检测俄歇电子的能量和强度获得有关表面层化学成分定性或定量信息。
- 俄歇电子的能量和入射电子的能量无关，只依赖于原子的能级结构和俄歇电子发射前它所处的能级位置。

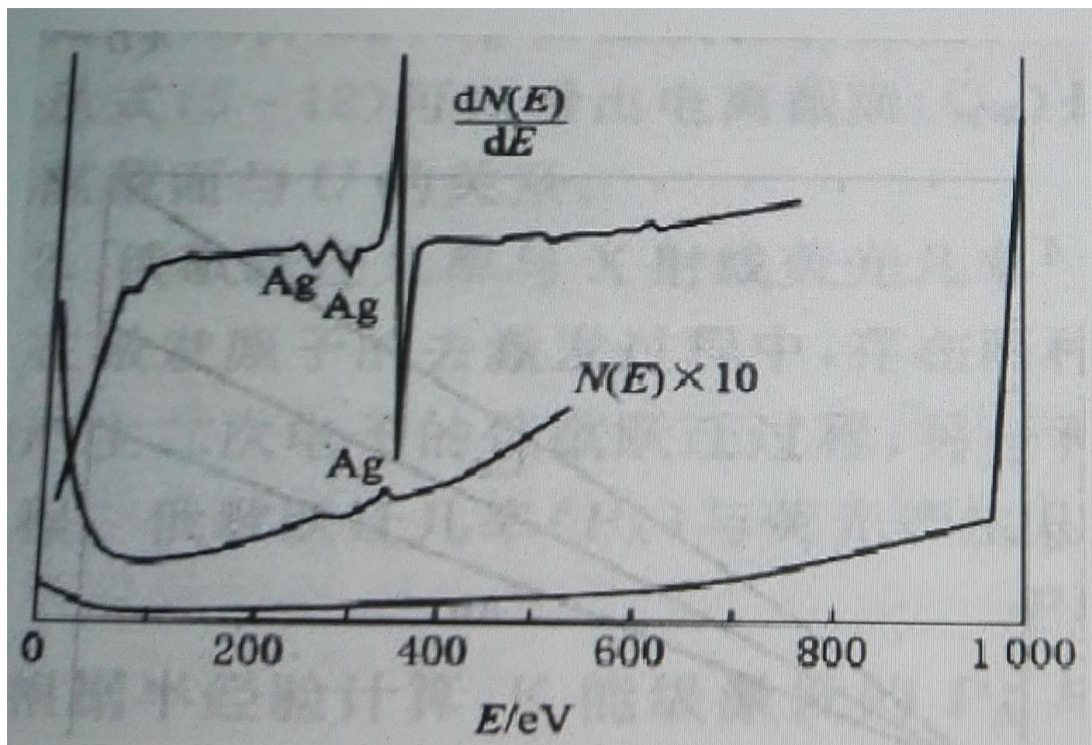
俄歇能谱的类型

直接谱:

俄歇电子的强度
(密度、电子数) $N(E)$
对其能量 E 的分布
 $N(E)-E$ 。

微分谱:

将直接谱微分而
来, 是 $dN(E)/dE$ 对能
量 E 的分布 $dN(E)/dE-E$ 。



金属银的俄歇能谱

俄歇电子能谱的优点

- ✓ 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。
- ✓ **可分析除H、He以外的各种元素。**
- ✓ 对于轻元素**C、O、N、S、P**等有较高的分析灵敏度。
- ✓ 对 **$2 < Z < 20$** 的轻元素，俄歇能谱是表面及微区分析的有效手段，特别适于**无机非金属材料**的分析，因为组成这类材料的元素Si、Al、Mg、Na、O等都在这一范围。
- ✓ 可进行成分的**深度剖析或薄膜及界面分析**。

俄歇电子能谱的局限性

- ✓ 不能分析H、He元素；
- ✓ 定量分析的准确度不高；
- ✓ 对多数元素的探测灵敏度为原子摩尔分数0.1%~1.0%；
- ✓ 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；
- ✓ 对样品要求高，表面必须清洁（最好光滑）等。

俄歇电子能谱的样品制备

样品制备：

- ✓ 要求固体导电样品。
- ✓ 块状样品：长度和宽度不超过10mm，高度小于5mm。
- ✓ 粉末样品：要求不含水分。

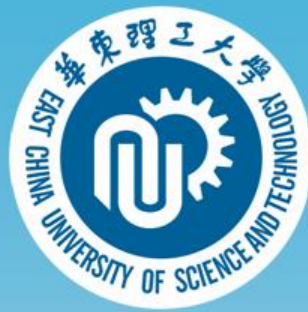
采样深度：

- ✓ 与俄歇电子的能量、材料性质有关；
- ✓ 采样深度一般为俄歇电子自由程的3倍；
- ✓ 金属：0.5-2nm；无机物：1-3nm；有机物：1-3nm

俄歇电子能谱的应用

- 材料表面偏析、表面杂质分布、晶界元素分析；
- 金属、半导体、复合材料等界面研究；
- 薄膜、多层膜生长机理的研究；
- 表面的力学性质(如摩擦、磨损、粘着、断裂等)研究；
- 表面化学过程(如腐蚀、钝化、催化、氢脆、氧化等)研究；
- 固体表面吸附、清洁度、污染物鉴定等。

简称	英文全称	使用的物理信号	用途
TEM	Transmission Electron Microscope	透过电子	透过电子成像与电子衍射
SEM	Scan Electron Microscope	二次电子、背散射电子、吸收电子	表面形貌图像和微区成分分析
EPMA	Electron Probe X-ray Micro Analyzer	特征X射线	微区成分分析
EDS	Energy Dispersive Spectrum	特征X射线能量	微区成分分析
WDS	Wavelength Dispersive Spectrum	特征X射线波长	微区成分分析
AES	Auger Electronic Spectrum	俄歇电子	表面层成分分析



原子力显微镜

(Atomic Force Microscope, AFM)

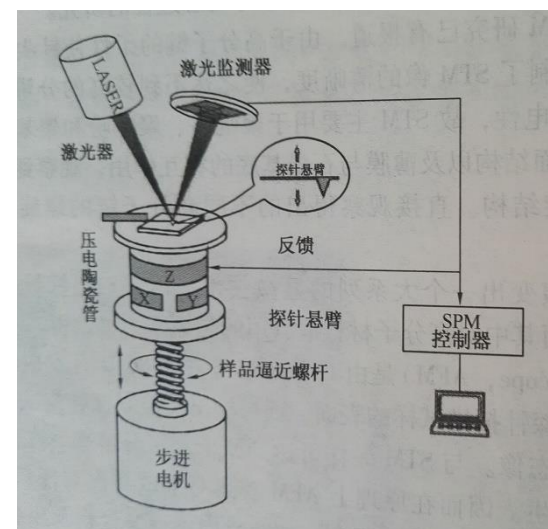
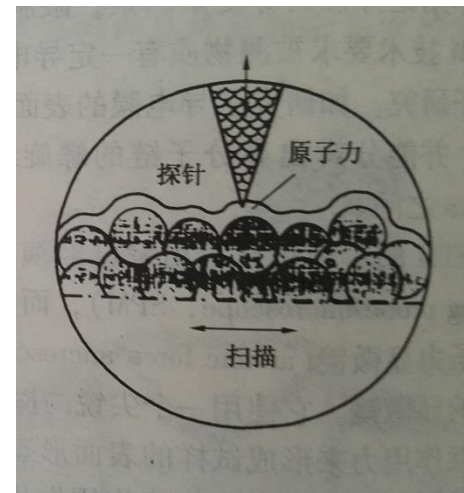


原子力显微镜发展简况

- ✓ 1982年IBM公司苏黎士研究实验室的Gerd Binnig与Heinrich Rohrer博士发明了扫描隧道显微镜（Scanning tunnel electron microscope, STM），其基本原理是基于**量子的隧道效应**。STM只能测导体和部分半导体。
- ✓ 1986年，IBM公司G. Binnig和Stanford大学的Quate等发明了原子力显微镜（Atomic Force Microscope, AFM），其工作原理是利用探针尖端和样品表面**原子间特殊作用力**来成像。可用于绝缘性试样，弥补了STM的不足。
- ✓ STM和AFM均属于扫描探针显微镜（scanning probe microscope, SPM）。

原子力显微镜的工作原理

- ✓ 当探针与样品表面间距小到纳米级时，按照近代量子力学的观点，由于探针尖端的原子和样品表面的原子具有特殊的作用力，并且该作用力随着距离的变化非常显著。
- ✓ 当探针在样品表面来回扫描的过程中，顺着样品表面的形状而上下移动。独特的反馈系统始终保持探针的力和高度恒定，一束激光从悬臂梁上反射到感知器，这样就能实时给出高度的偏移值。样品表面特性就能记录下来，构建出三维的表面形态像。



原子力显微镜的工作原理



Shimadzu AFM (SPM-9500J3)

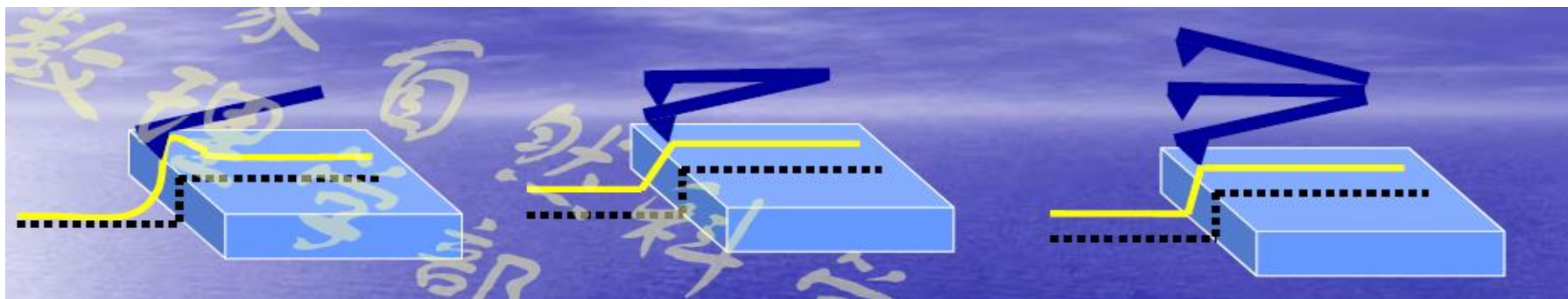
原子力显微镜的派生功能

- 摩擦力显微镜 (FFM)
- 磁力显微镜 (MFM)
- 导电AFM (CAFM)
- 静电力显微镜 (EFM)
- 表面电势成像 (SP imaging)
- 扫描电化学显微镜 (SECM)
- 扫描电容显微镜 (SCM)
- 扫描热显微镜 (SThM)

这些新型的显微镜，都利用了反馈回路通过针尖和样品的某种作用（光、电、热、磁、力等）来控制针尖在距表面一定距离处扫描，从而获得表面的各种信息。

原子力显微镜的工作模式

- 接触扫描成像模式（contact mode）：试样-探针间作用力保持一定。
- 非接触扫描成像模式（non-contact mode）：保持方向扫描器的高度不变。
- 轻敲扫描成像模式（Tapping mode）：保持一定的振幅和相位差。



原子力显微镜的工作模式

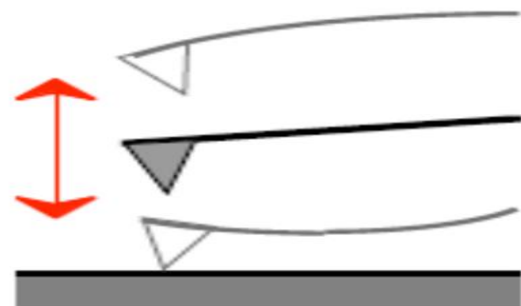
接触式



非接触式



轻敲式



•优点:

高速扫描;
分辨率高(原子级);
可扫描起伏较大的样品。

•缺点:

切向力和法向力易干扰
样品图像;
不适用于软表面。

•优点:

不直接作用于样品
表面。

•缺点:

侧向分辨率低;
扫描速率慢;
只可工作于极憎水样
品。

•优点:

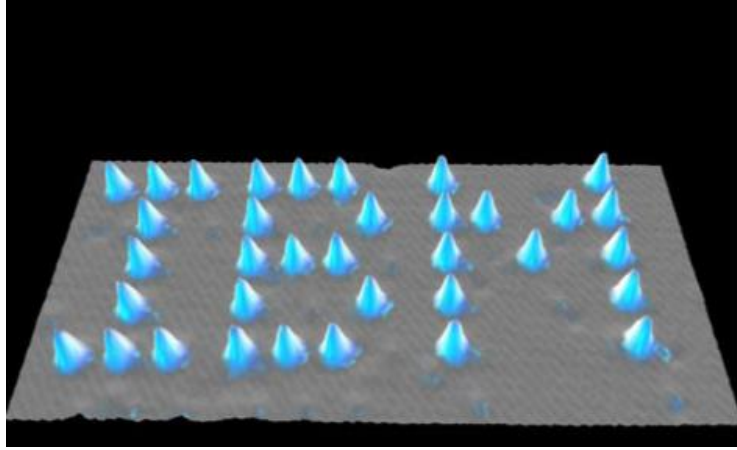
侧向分辨率高;
低作用力, 不易损伤
表面。

•缺点:

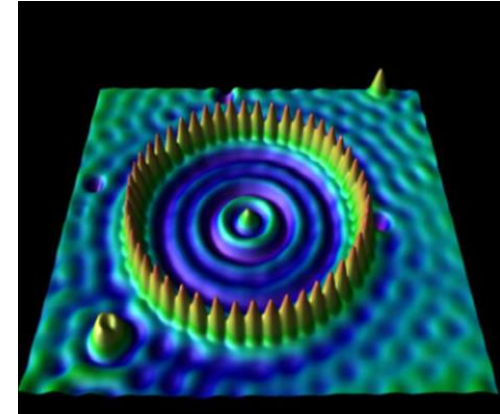
较接触式扫描速率稍
慢。

原子力显微镜的特点

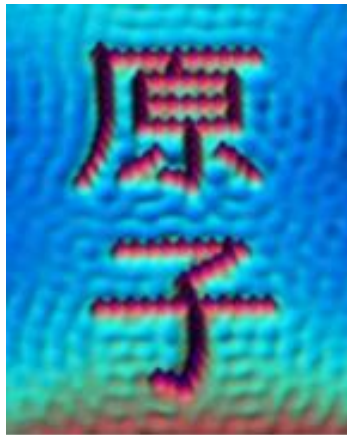
- ✓ 样品制样简单，无须导电处理，操作时无须真空条件。
- ✓ 分辨率高，其横向与纵向分辨率分别达到0.1nm和0.01nm，完全可分辨单个原子。
- ✓ 得到的是表面三维图像，可用于具有周期性或非周期性的表面结构观察，这种可实时观察的特性可用于表面扩散等动态过程的观察。
- ✓ 特别适用于在纳米/原子级别表征起伏不大的纳米薄膜（导体与非导体）。
- ✓ 探索纳米尺度下，微观物性（光、力、电、磁等）的测量，甚至操作。



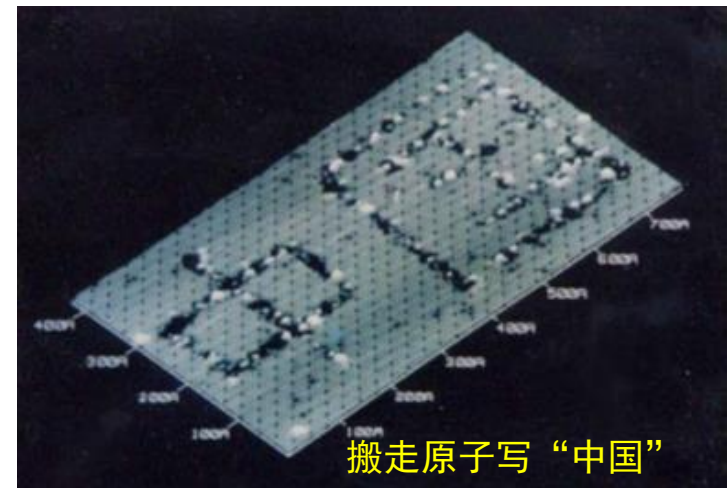
氩原子在镍(110)表面排成的最小IBM商标



铜(111)表面上的铁原子量子围栏

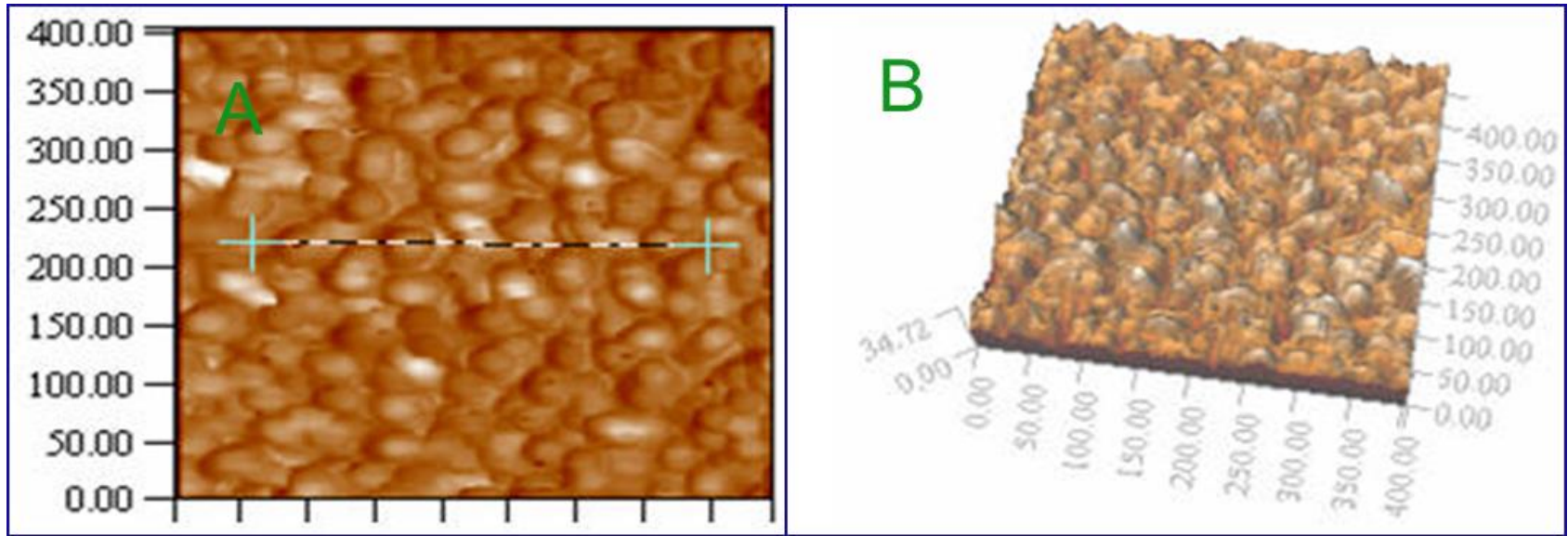


铁原子在铜(111)表面排成的汉字



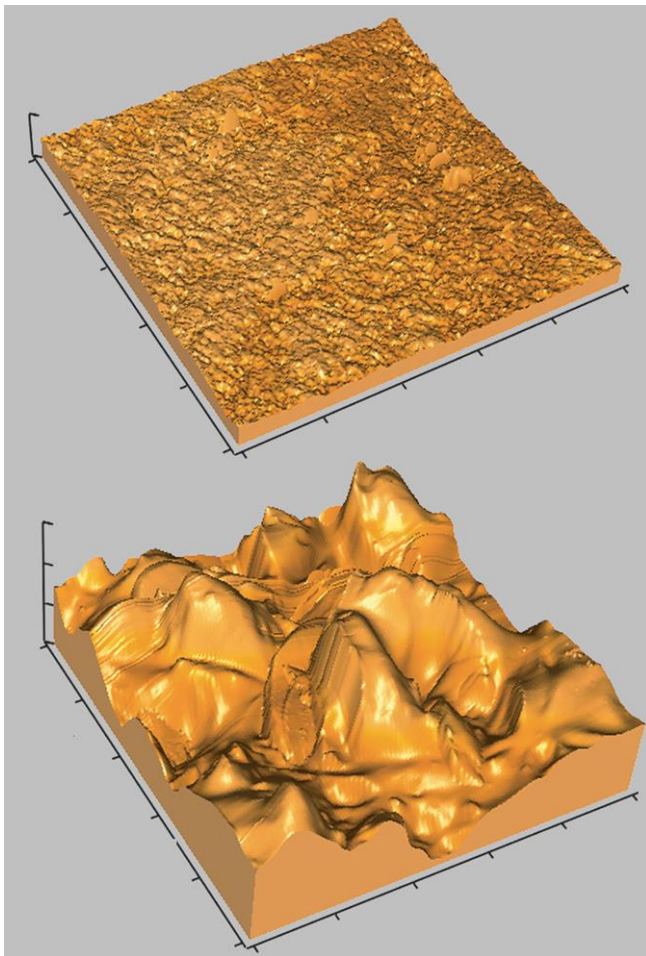
搬走原子写“中国”

原子力显微镜的应用实例



乳胶薄膜的AFM图(A)和三维立体图(B) (单位: nm)

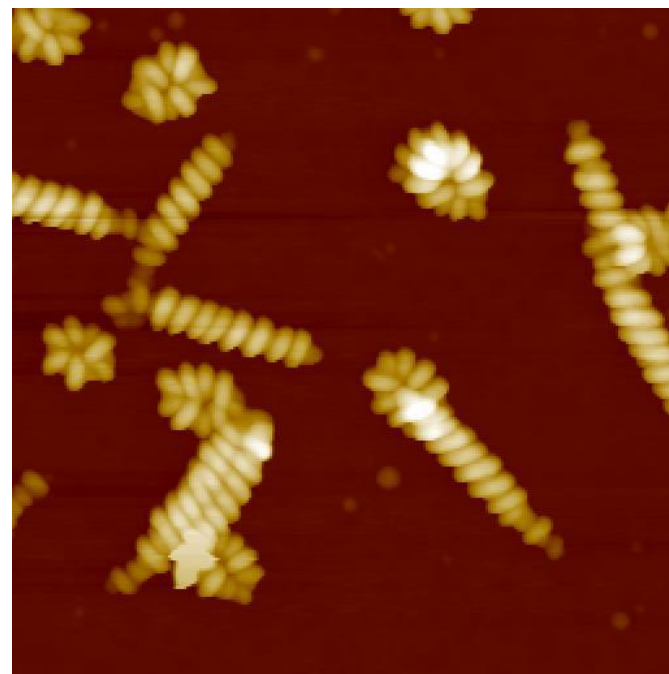
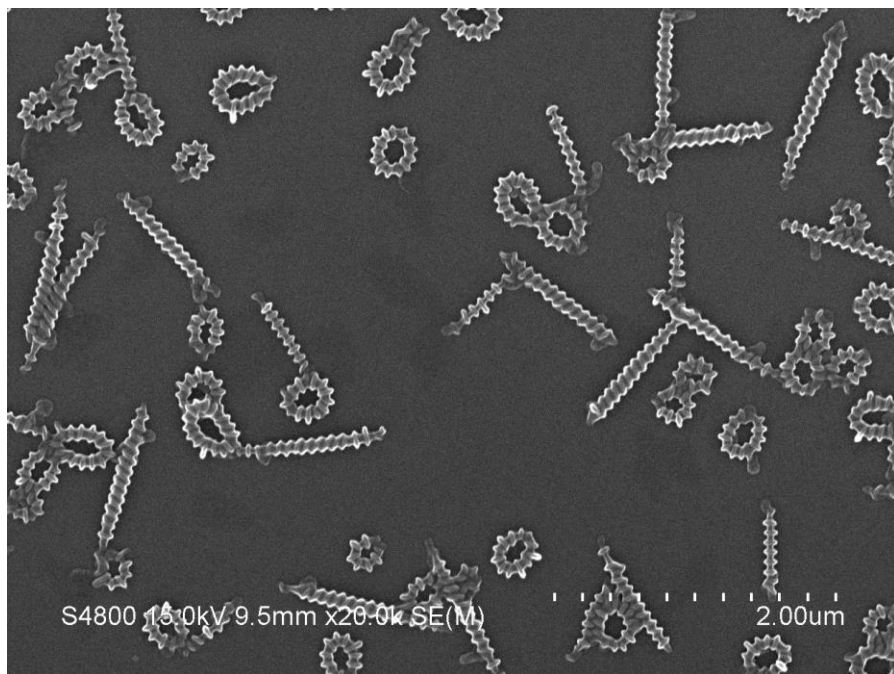
原子力显微镜的应用实例



- 甲基丙烯酸-2-羟基乙酯 (HEMA) 聚合物微球表面的 AFM 照片。
- 上：干燥时
- 下：吸水后

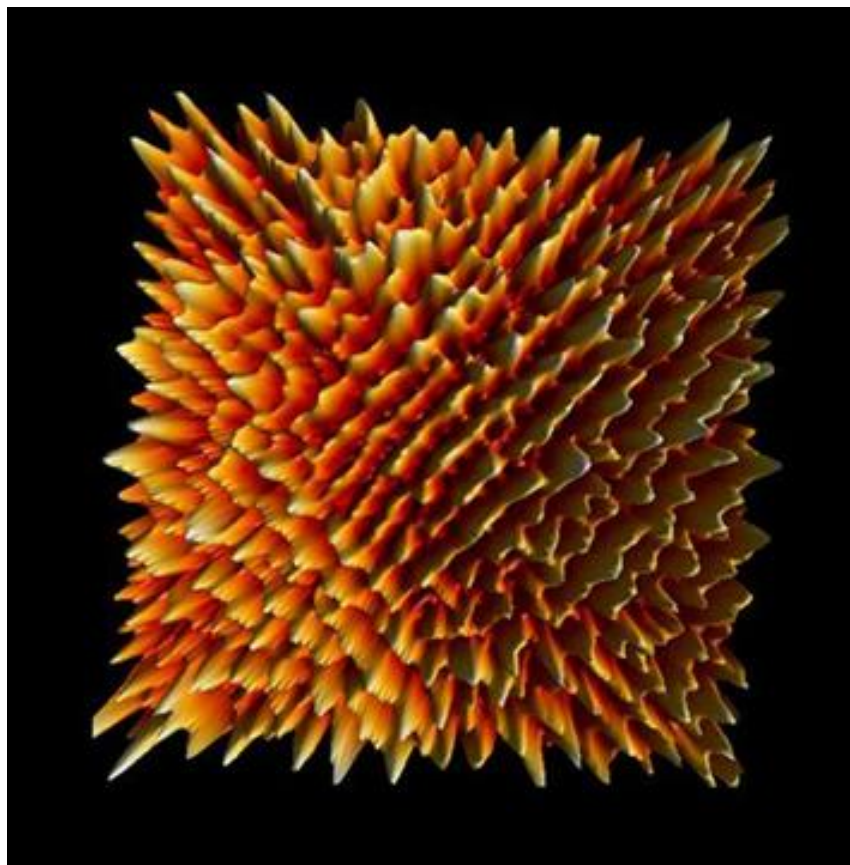
图像大小 $25\text{nm} \times 25\text{nm}$

原子力显微镜的应用实例



聚谷氨酸 α 酯-b-聚乙二醇聚谷氨酸 α 酯共混体系超螺旋胶束

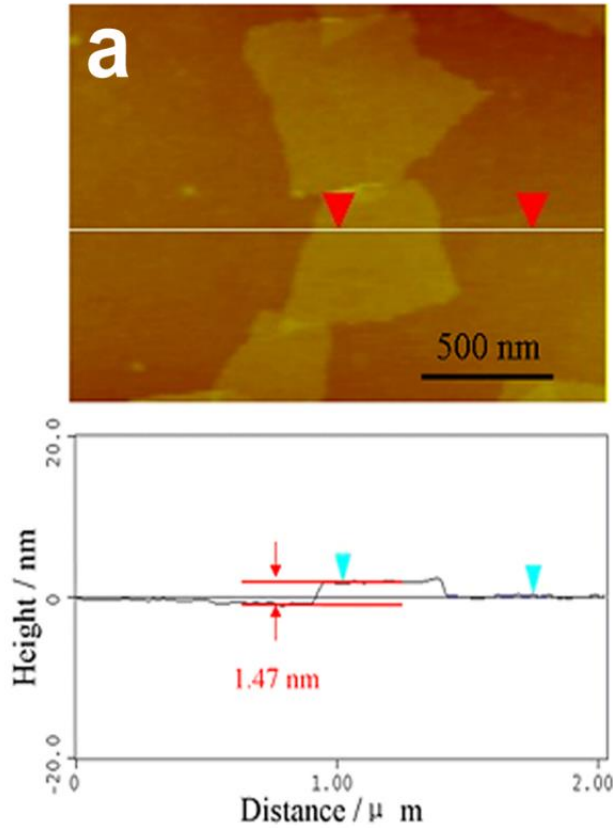
原子力显微镜的应用实例



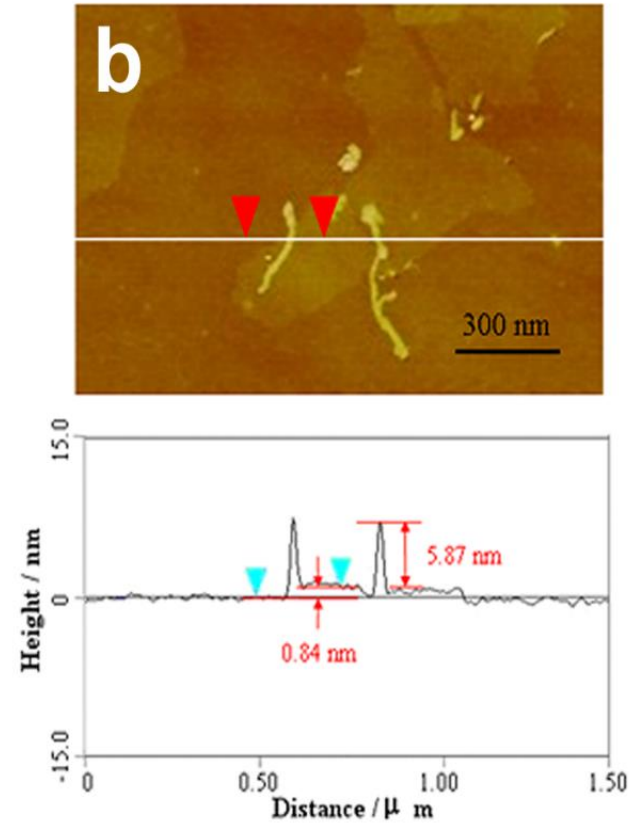
金晶体的
AFM图片

极其微小的悬臂

原子力显微镜的应用实例



石墨烯



石墨烯/碳纳米管杂化物

本章思考

- ✍ 1. 原子力显微镜工作模式?
- ✍ 2. 原子力显微镜的样品有何要求?