

# 电镜测试中常用的元素分析方法

元素分析在电镜分析中经常使用，随着科学技术的发展，现代分析型电镜通过安装 X 射线能谱、能量过滤器、高角度环形探测器等配件，逐步实现了在多学科领域、纳米尺度下对样品进行多种信号的测试，从而可以获得更全面的结构以及成分信息。以下是几种现在常用的电镜中分析元素的方法。

## 1 X 射线能谱 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)

X 射线能谱是微区成分分析最为常用的一种方法，其物理基础是基于样品的特征 X 射线。当样品原子内层电子被入射电子激发或电离时，会在内层电子处产生一个空缺，原子处于能量较高的激发状态，此时外层电子将向内层跃迁以填补内层电子的空缺，从而释放出具有一定能量的特征 X 射线。

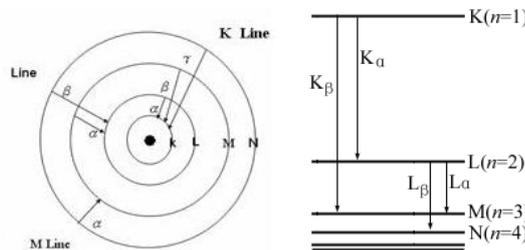


图 1 EDS 原理示意图

特征 X 射线是从试样 0.5~5μm 深处发出的，它的波长与原子序数之间满足莫塞莱定律：

$$\lambda = \frac{1}{(Z - \sigma)^2}, \quad \sigma \text{ 是常数}$$

不同的波长 λ 对应于不同的原子序数 Z。根据这个特征能量，即可知所分析的区域存在什么元素及各元素的含量。根据扫描的方式，EDS 可分为点分析、线扫描及面扫描三种：

EDS 点分析是将电子束固定于样品中某一点上，进行定性或者定量的分析。该方法准确性较高，用于显微结构的成分分析。定量分析样品中含量较低的元素时，常用点分析的方法。图 2 所示为陶瓷样品的 EDS 点分析结果。

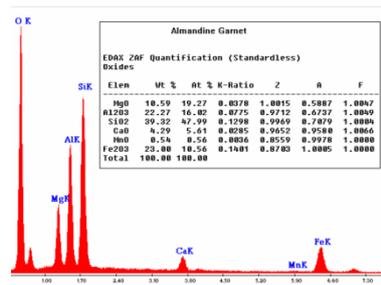


图 2 陶瓷样品的 EDS 点分析结果

EDS 线扫描分析是电子束沿一条线对样品进行扫描，能得到元素含量变化的线分布曲线。结合样品形貌像对照分析，能直观获得元素在不同区域的分布情况，如图 3 中，通过线扫描可以清楚地看出 CdS 和有机物含量沿异质结分布的情况。

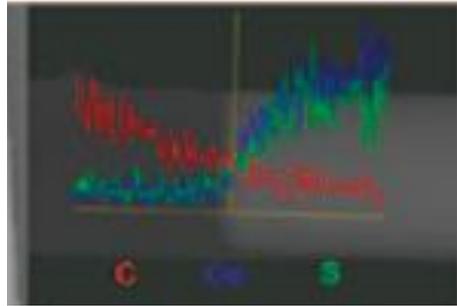


图3 无机(CdS)/有机(PPY)异质结线扫描分析结果

EDS 面扫描分析是电子束在样品表面扫描，试样表面的元素在屏幕上由亮度或彩色表现出来，常用来做定性分析。亮度越高，元素含量越高，结合形貌像常用于成分偏聚、相分布的研究中。图 4 所示的是有机、无机纳米线的面扫描结果，可以看出 C 和 Cd 元素的分布于纳米线的形貌像一致。

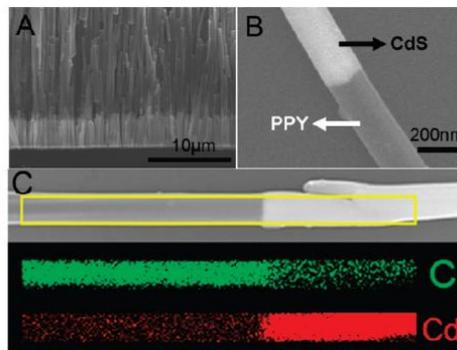


图 4 无机(CdS)/有机(PPY)异质结面扫描分析结果

## 2 电子能量损失谱 (Electron energy-loss spectroscopy, EELS)

入射电子穿透样品时，与样品发生非弹性相互作用，电子将损失一部分能量。如果对出射电子按其损失的能量进行统计计数，便得到电子的能量损失谱。由于非弹性散射电子大都集中分布在一个顶角很小的圆锥内，适当地放置探头，EELS 的接受效率会很高，相比 EDS 分析，EELS 的记谱时间更短，特别是用于小束斑分析薄样品时；另外，EDS 在探测轻元素 ( $Z < 11$ ) 时只有 1% 的信号能接收到，且谱线重叠比较严重，而 EELS 的能量分辨率 (1eV) 远高于 EDS (130eV)，因此，EELS 在探测轻元素方面更有优势；而且，除了对样品进行定性和定量的成分分析外，EELS 的精细结构还可提供元素的化学键态、最近邻原子配位等结构信息，这是其他电子显微分析方法所不能比拟的。

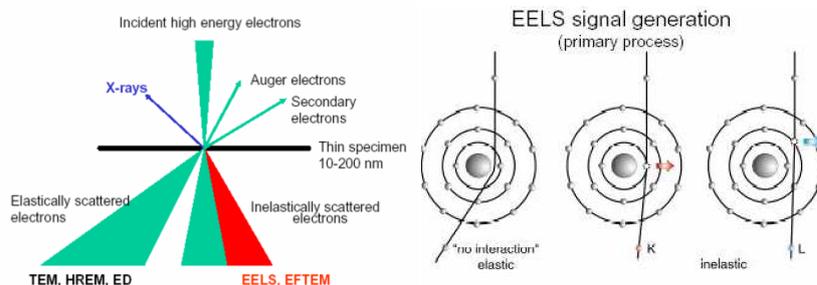


图 5 电子能量损失谱 EELS 原理

在 EELS 谱图中，除了几个电子伏特的化学位移，同一种元素的电离损失峰的能量坐标总是近似相同的，因此，通过标定电离损失峰的能量坐标，即可定性分析样品所含的元素。然后通过测量元素的电离损失峰曲线下扣除背底后的面积，即该元素的电离损失峰的总强度

$I_K$ ，可对该元素的含量进行定量分析。当样品很薄时， $I_K$ 可以近似地表示为：

$$I_K = N_K \sigma_K I$$

式中， $N_K$ 为样品单位面积上 $K$ 元素的原子数， $\sigma_K$ 为 $K$ 元素的总散射截面， $I$ 为总的透射电流强度，于是有：

$$N_K = \frac{I_K}{\sigma_K I}$$

如果样品中还有另一种元素 $J$ ，则两种元素的成分比为：

$$\frac{C_K}{C_J} = \frac{N_K}{N_J} = \frac{\sigma_J I_K}{\sigma_K I_J}$$

但是，在实验上很难测量电离损失峰的总强度 $I_K$ 和 $I_J$ ，通常只能在某一能量窗口内和某一散射角范围（ $0 \sim \beta$ ）内统计电离损失峰的总强度 $I_K(\Delta, \beta)$ 和 $I_J(\Delta, \beta)$ 及计算相应的散射截面 $\sigma_K(\Delta, \beta)$ 和 $\sigma_J(\Delta, \beta)$ 。于是两种元素的成分比可写成：

$$\frac{C_K}{C_J} = \frac{N_K}{N_J} = \frac{\sigma_J(\Delta, \beta) I_K(\Delta, \beta)}{\sigma_K(\Delta, \beta) I_J(\Delta, \beta)}$$

利用量子力学方法可以计算元素的散射截面，通常EELS定量分析的软件都给出了各种元素散射截面的理论计算方法，可以用来进行成分定量分析。

如图6所示为用EELS软件自动分析同时含有氧（ $Z_O=8$ ）、钡（ $Z_{Ba}=56$ ）及铜（ $Z_{Cu}=29$ ）元素的样品。从能量坐标可以判定出元素种类，通过计算可以得到氧、钡、铜的相对含量。

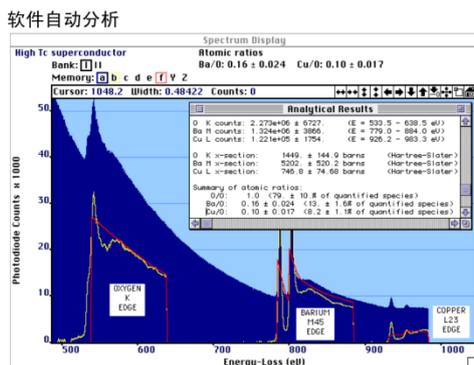


图6 EELS软件自动分析结果

### 3 Z衬度像/HAADF-STEM像（Z-contrast Imaging/ High angle annular dark field image, HAADF）

20世纪90年代以来，随着电镜硬件的不断发展，尤其是具有场发射电子枪的超高真空电镜的出现和普及，一种高分辨扫描透射成像技术，即高分辨或原子分辨率的原子序数（ $Z$ ）衬度像（High Resolution or Atomic Resolution），在材料微观分析方面崭露头角，成为当代电子显微技术发展的新领域。 $Z$ 衬度成像也可称为扫描透射电子显微镜高角环形暗场像（HAADF-STEM, High Angle Angular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy）。

在TEM中，被高电压加速的电子照射到试样上，入射电子与试样中原子之间发生多种相互作用。其中弹性散射电子分布在比较大的散射角范围内，而非弹性散射电子分布在较小的散射角范围内，因此，如果只探测高角度散射电子则意味着主要探测的是弹性散射电子。这种方式并没有利用中心部分的透射电子，所以观察到的是暗场像。

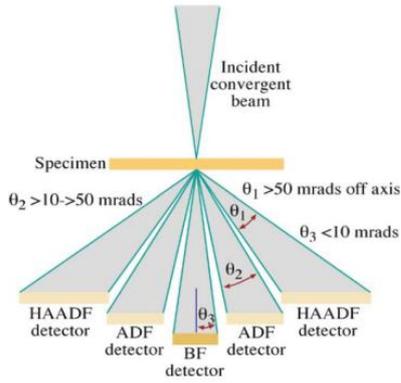


图 7 HAADF 像原理示意图

图 7 所示为高角度环形暗场（HAADF）像的原理图。按照 Pennycook 等人的理论，若环形探测器的中心孔足够大，散射角 $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 间的环状区域中散射电子的散射截面 $\sigma$ 可以用卢瑟福散射公式在环形探测器上直接积分得到：

$$\sigma_{\theta_1, \theta_2} = \left(\frac{m}{m_0}\right) \frac{Z^2 \lambda^4}{4\pi^3 \alpha_0^2} \left(\frac{1}{\theta_1^2 + \theta_0^2} - \frac{1}{\theta_2^2 + \theta_0^2}\right)$$

式中  $m$ ——高速电子的质量， $m_0$ ——电子的静止质量， $Z$ ——原子序数，  
 $\alpha_0$ ——波尔半径， $\theta_0$ ——波恩特征散射角

因此，厚度为  $t$  的试样中，单位体积中原子数为  $N$  时的散射强度：

$$I_s = \sigma N t I$$

由以上两式可以看出，HAADF 像的强度正比于原子序数  $Z$  的平方。这种成像技术产生的非相干高分辨像不同于相干相位衬度高分辨像，相位衬度不会随样品的厚度及电镜的焦距有很大的改变，像中的亮点总是反应真实的原子，由此我们能够得到原子分辨率的化学成分信息，像的解释一般不需要复杂繁琐的计算机模拟。另外，在应用这种技术的同时，可以得到单个原子列的电子能量损失谱，这样就可在一次实验中得到原子分辨率的材料晶体结构以及电子能带结构信息。这种方法尤其适用于缺陷、晶界和界面的微观结构及成分分析。

$Z$  衬度像是扫描透射成像，成像时用的是会聚在样品表面的高强度小束斑，样品污染是一个常见问题。轻微的样品污染就会使电子束照过的地方产生碳化物污染斑，使得  $Z$  衬度像变得模糊。为了减少污染，要尽量保持样品的清洁，并在实验前用等离子清洗仪将样品清洗后再进电镜观察。

图 8 为  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  和 4H-SiC 的界面，其中原子序数  $Z_{\text{H}}=1$ ， $Z_{\text{C}}=6$ ， $Z_{\text{Si}}=14$ ， $Z_{\text{Ti}}=81$ 。图中较亮的区域为  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ，较暗的区域为 4H-SiC。从图中可以清楚地看到 Ti 原子（最亮的点）以及 Si 原子（较暗的点）的排列情况。

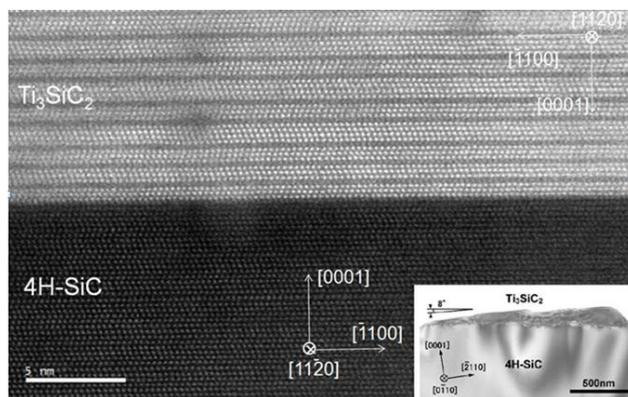


图 8  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  和 4H-SiC 界面的 HAADF 像

主要参考文献:

- 1.章晓中, 电子显微学分析, 清华大学出版社, 2006
- 2.段晓峰, 孔翔, 电子能量损失谱及其在材料科学中的应用, 科学出版社, 2003
- 3.辛燕, 原子分辨率原子序数衬度成像, 科学出版社, 2003