

现代扫描电镜的发展及其在材料科学中的应用

吴立新, 陈方玉

(武钢技术中心 湖北 武汉 430080)

摘要:介绍了扫描电子显微镜的工作原理和特点,特别是近几年发展起来的环境扫描电镜(ES-EM)及其附带分析部件如能谱仪、EBSD 装置等的原理、特点和功能,并结合钢铁材料研究展望了其应用前景。

关键词:环境扫描电镜;能谱仪;EBSD 装置

中图分类号:TG115.21+5.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-4371(2005)06-0036-05

Development of Modern SEM and its Application in Material Science

WU Li-xin, CHEN Fang-yu

(The Technology Center of WISCO, Wuhan 430080, China)

Abstract: The present paper introduces the basic principle and characteristics of the Scanning Electron Microscope, especially of the Environmental SEM and its accessories such as EDS and EBSD etc., and also discusses the application of the modern SEM in the material science.

Key words: environmental SEM; energy dispersive X-ray spectrometry; electron backscatter diffraction

1 扫描电镜原理

扫描电镜(Scanning Electron Microscope, 简称为 SEM)是一个复杂的系统,浓缩了电子光学技术、真空技术、精细机械结构以及现代计算机控制技术。成像是采用二次电子或背散射电子等工作方式,随着扫描电镜的发展和应用的拓展,相继发展了宏观断口学和显微断口学。

扫描电镜是在加速高压作用下将电子枪发射的电子经过多级电磁透镜汇集成细小(直径一般为 1~5 nm)的电子束(相应束流为 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ A)。在末级透镜上方扫描线圈的作用下,使电子束在试样表面做光栅扫描(行扫+帧扫)。入射电子与试样相互作用会产生二次电子、背散射电子、X 射线等各种信息。这些信息的二维强度分布随试样表面的特征而变(这些特征有表面形貌、成分、晶体取向、电磁特性

等等),将各种探测器收集到的信息按顺序、成比率地转换成视频信号,再传送到同步扫描的显像管并调制其亮度,就可以得到一个反应试样表面状况的扫描图像^[1]。如果将探测器接收到的信号进行数字化处理即转变成数字信号,就可以由计算机做进一步的处理和存储。

扫描电镜主要是针对具有高低差较大、粗糙不平的厚块试样进行观察,因而在设计上突出了景深效果,一般用来分析断口以及未经人工处理的自然表面。扫描电镜的主要特征如下:

- (1) 能够直接观察大尺寸试样的原始表面;
- (2) 试样在样品室中的自由度非常大;
- (3) 观察的视场大;
- (4) 图像景深大,立体感强;
- (5) 对厚块试样可得到高分辨率图像;
- (6) 辐照对试样表面的污染小;
- (7) 能够进行动态观察(如动态拉伸、压缩、弯曲、升降温等);
- (8) 能获得与形貌相对应的多方面信息;
- (9) 在不牺牲扫描电镜特性的情况下扩充附加功能,如微区成分及晶体学分析。

收稿日期:2005-08-02

作者简介:吴立新(1966-),男,湖北红安县人,高级工程师。

传统扫描电镜的主体结构如图 1 所示^[2]。

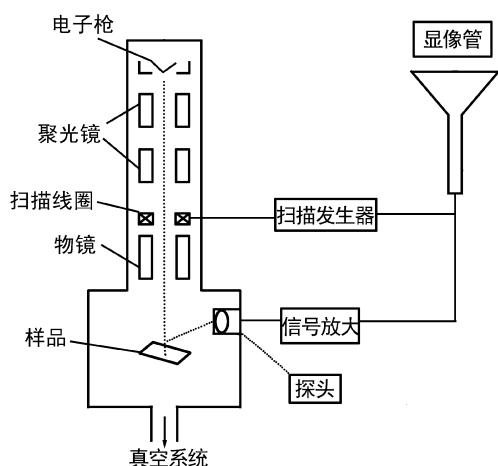


图 1 传统扫描电镜的主体结构

2 近代扫描电镜的发展

扫描电镜的设计思想早在 1935 年便已提出, 1942 年在实验室制成第一台扫描电镜, 但因受各种技术条件的限制, 进展一直很慢。1965 年, 在各项基础技术有了很大进展的前提下才在英诞生第一台实用化的商品仪器。此后, 荷兰、美国、西德也相继研制出各种型号的扫描电镜, 日本二战后在美国的支持下生产出扫描电镜, 中国则在 20 世纪 70 年代生产出自己的扫描电镜。前期近 20 年, 扫描电镜主要是在提高分辨率方面取得了较大进展, 80 年代末期, 各厂家的扫描电镜的二次电子像分辨率均已达到 4.5 nm。在提高分辨率方面各厂家主要采取了如下措施:

- (1) 降低透镜球像差系数, 以获得小束斑;
- (2) 增强照明源即提高电子枪亮度(如采用 LaB6 或场发射电子枪);
- (3) 提高真空度和检测系统的接收效率;
- (4) 尽可能减小外界振动干扰。

目前, 采用钨灯丝电子枪扫描电镜的分辨率最高可以达到 3.5 nm; 采用场发射电子枪扫描电镜的分辨率可达 1 nm。到 20 世纪 90 年代中期, 各厂家又相继采用计算机技术, 实现了计算机控制和信息处理。

2.1 场发射扫描电镜

采用场致发射电子枪代替普通钨灯丝电子枪, 这项技术从 1968 年就已开始应用, 由于该电子枪的亮度(即发射电子的能力)大为提高, 因而

可得到很高的二次电子像分辨率。采用场发射电子枪需要很高的真空度, 在高真空度下由于电子束的散射更小, 其分辨率进一步得到提高。近几年来, 各厂家采用多级真空系统(机械泵 + 分子泵 + 离子泵), 真空度可达 10^{-7} Pa。同时, 采用磁悬浮技术, 噪音振动大为降低, 灯丝寿命也有增加。束流稳定度在 12 h 内 $< 0.8\%$ 。场致发射扫描电镜的特点是二次电子像分辨率高, 如果采用低加速电压技术, 在 TV 状态下背散射电子(BSE)成像良好, 对于未喷涂非导电样品也可得到高倍像。可以预期, 场发射扫描电镜将对半导体器件、精密陶瓷材料、氧化物材料等的发展起到很大的作用。

2.2 分析型扫描电镜及其附件

所谓分析型扫描电镜即是指将扫描电镜配备多种附加仪器, 以便对被测试样进行多种信息的分析, 其附件一般有如下几种。

2.2.1 能谱仪附件

能谱仪(即 X 射线能量色散谱仪, 简称 EDS)通常是指 X 射线能谱仪。自能谱仪在 20 世纪 70 年代末和 80 年代初期普遍推广以来, 首先是在扫描电镜和电子探针分析仪器上得到应用, 其优点是可以分析微小区域(几个微米)的成分, 并且可以不用标样。能谱仪收集谱线时一次即可得到可测的全部元素, 因而分析速度快, 另外, 在扫描电镜所观察的微观领域中, 一般并不要求所测成分具有很高的精确度, 所以, 扫描电镜配备能谱仪得到了广大用户的认可, 并且其无标样分析的精确度能胜任常规研究工作。目前, 最先进的采用超导材料生产的能谱仪, 分辨率达到了 5 ~ 15 eV, 已超过了 25 eV 分辨率的波谱仪, 这是目前能谱仪发展的最高水平。

能谱仪主要是用来分析材料表面微区的成分, 分析方式有定点定性分析、定点定量分析、元素的线分布、元素的面分布。例如夹杂物的成分分析、两个相中元素的扩散深度、多相颗粒元素的分布情况。其特点是分析速度快, 作为扫描电镜的辅助工具可在不影响图像分辨率的前提下进行成分分析。分析元素范围为 B5 ~ U92。可测质量分数 0.01 % 以上的重元素, 对 0.5 % 以上的元素有比较准确的结果, 主元素的测量相对误差在 5 % 左右。像 B、C、N、O 这些超轻元素则跟波谱仪一样, 检测灵敏度较低, 难以得到好的定量结果。目前采用超薄窗口甚至是无窗口的探测器, 对 B、C、N、O 检测的灵敏度有较大的提高。

综述与评论

2.2.2 EBSD 附件

早在 20 世纪 70 年代中期,有些材料工作者在扫描电镜上发现了背散射电子的衍射现象,由于这些衍射花样与所测单晶体的晶体结构有关,便将其用作材料的结构研究。直到 90 年代中期,有些厂家针对背散射电子衍射作用制作了专门的探测器并引进计算机技术,形成了背散射电子衍射分析技术,这就是我们通常说的 EBSD(电子背散射衍射)。EBSD 主要可做单晶体的物相分析,同时提供花样质量、置信度指数、彩色晶粒图,可做单晶体的空间位向测定、两颗单晶体之间夹角的测定、可做特选取向图、共格晶界图、特殊晶界图,同时提供不同晶界类型的绝对数量和相对比例,即多晶粒夹角的统计分析、晶粒取向的统计分析以及它们的彩色图和直方统计图,还可做晶粒尺寸分布图,将多颗单晶的空间取向投影到极图或反极图上可做二维织构分析,也可做三维织构即 ODF 分析。

EBSD 会因测试条件而受到各种限制。只有在所测单晶体完整并且没有应力的情况下才会产生背散射衍射花样,试样必须平整并且始终保持与入射电子 70° 的空间位向关系,这样才能保证衍射锥面向接收的探测器,否则,探测器接收不到衍射的信号。也就是说当试样存在应力时不宜做 EBSD 分析,试样粗糙不平时也不能做 EBSD 分析。另外,背散射电子的信息来自于试样表层几个纳米的深度、几个微米的宽度,因而,EBSD 只能做几个微米以上大小晶粒的分析。诸如析出相及晶界相之类的分析,采用 EBSD 则难以收集到衍射花样。也就是说 EBSD 面向微米级的晶粒,主要是用做微米级的机理研究。而 X 射线衍射仪主要是针对大块试样和粉末压块试样,并且对有应力的试样仍可进行物相分析和织构分析,可测定应力的大小,这是 EBSD 力所不及的。

2.2.3 波谱仪附件

波谱仪(即 X 射线波长色散谱仪,简称 WDS)本是随着电子探针的发明而诞生的,它是电子探针的核心部件,用作成分分析。成分分析的原理可用 $\lambda = (d/R)L$ 公式表示。是电子束激发试样时产生的 X 射线波长,跟元素有关; d 是分光晶体的面间距,为已知数; R 是波谱仪聚焦圆的半径,为已知数; L 是 X 射线发射源与分光晶体之间的距离。对于不同的 L 则有不同的 X 射线波长,根据 X 射线波长就可得知是什么元素。因此,波

谱仪是通过机械装置的运动改变距离 L 来实现成分分析。将波谱仪装在扫描电镜上,这是借用电子探针的成分分析功能。与能谱仪相比较,波谱仪的检测灵敏度更高,在电子探针的理想工作条件下能达到 100×10^{-6} 的检测能力。

但波谱仪对分析条件要求苛刻,如电子束流要大于 $0.1 \mu A$,样品要求非常平整并且只能水平放置,准确的成分定量分析还需要相关的标准样品并在相同工作条件下作对比分析,对主机的稳定度也要求极高。电子探针在设计上对 X 射线取出角要求很大,这是因为,在大的取出角条件下,电子束激发的 X 射线在试样内部经过的路程短,被试样本身的吸收就会小,这才能保证有较大的检测信号,所以,有的电子探针厂家采用在物镜上穿孔的方式来获得大的取出角,还有的电子探针厂家采用倒易透镜的方式来获得大的取出角。但对物镜的任何损害都会导致二次电子像分辨率下降,所以,扫描电镜厂家不会去迎合成分分析而变通物镜,而牺牲空间分辨率这一具有扫描电镜特征的主要性能指标,只能采用较低的 X 射线取出角,这也就是扫描电镜和电子探针本质上的区别。扫描电镜在波谱仪要求的大电流工作条件下,不可能得到高空间分辨率的二次电子像。另外,扫描电镜的分析试样通常为粗糙面,难以满足波谱仪对试样的各种要求,这是波谱仪在扫描电镜上应用的局限性。

3 现代扫描电镜的发展

近代扫描电镜的发展主要是在二次电子像分辨率上取得了较大的进展。但对不导电或导电性不太好的样品还需喷金后才能达到理想的图像分辨率。随着材料科学的发展特别是半导体工业的需求,要尽量保持试样的原始表面,在不做任何处理的条件下进行分析。早在 20 世纪 80 年代中期,便有厂家根据新材料(主要是半导体材料)发展的需要,提出了导电性不好的材料不经过任何处理也能够进行观察分析的设想,到 90 年代初期,这一设想就已有实验雏形,90 年代末期,已变成比较成熟的技术。其工作方式便是现在已为大家所接受的低真空和低电压,最近几年又出现了模拟环境工作方式的扫描电镜,这就是现代扫描电镜领域出现的新名词“环扫”,即环境扫描电镜。

3.1 低电压扫描电镜

在扫描电镜中,低电压是指电子束流加速电压在 1 kV 左右。此时,对未经导电处理的非导体试样其充电效应可以减小,电子对试样的辐照损伤小,且二次电子的信息产额高,成像信息对表面状态更加敏感,边缘效应更加显著,能够适应半导体和非导体分析工作的需要。但随着加速电压的降低,物镜的球像差效应增加,使得图像的分辨率不能达到很高,这就是低电压工作模式的局限性。

3.2 低真空扫描电镜

低真空为是为了解决不导电试样分析的另一种工作模式。其关键技术是采用了一级压差光栏,实现了两级真空。发射电子束的电子室和使电子束聚焦的镜筒必须置于清洁的高真空状态,一般用 1 个机械泵和扩散泵来满足之。而样品室不一定要太高的真空,可用另一个机械泵来实现样品室的低真空状态。当聚焦的电子束进入低真空样品室后,与残余的空气分子碰撞并将其电离,这些离化带有正电的气体分子在一个附加电场的作用下向充电的样品表面运动,与样品表面充电的电子中和,这样就消除了非导体表面的充电现象,从而实现了非导体样品自然状态的直接观察,在半导体、冶金、化工、矿产、陶瓷、生物等材料的分析工作方面有着比较突出的作用。

3.3 环境扫描电镜(ESEM)

上述低真空扫描电镜样品室最高低真空压力为 400 Pa,现在有厂家使用专利技术,可使样品室的低真空压力达到 2 600 Pa,也就是样品室可容纳分子更多,在这种状态下,可配置水瓶向样品室输送水蒸气或输送混合气体,若跟高温或低温样品台联合使用则可模拟样品的周围环境,结合扫描电镜观察,可得到环境条件下试样的变化情况。环扫实现较高的低真空,其核心技术就是采用两级压差光栅和气体二次电子探测器,还有一些其它相关技术也相继得到完善。它是使用 1 个分子泵和 2 个机械泵,2 个压差(压力限制)光栅将主体分成 3 个抽气区,镜筒处于高真空,样品周围为环境状态,样品室和镜筒之间存在一个缓冲过渡状态。使用时,高真空、低真空和环境 3 个模式可根据情况任意选择,并且在 3 种情况下都配有二次电子探测器,都能达到 3.5 nm 的二次电子图像分辨率。

ESEM 的特点是:

(1) 非导电材料不需喷镀导电膜,可直接观

察,分析简便迅速,不破坏原始形貌;

(2) 可保证样品在 100 %湿度下观察,即可进行含油含水样品的观察,能够观察液体在样品表面的蒸发和凝结以及化学腐蚀行为;

(3) 可进行样品热模拟及力学模拟的动态变化实验研究,也可以研究微注入液体与样品的相互作用等。因为这些过程中有大量气体释放,只能在环扫状态下进行观察。

环境扫描电镜技术拓展了电子显微学的研究领域,是扫描电子显微镜领域的一次重大技术革命,是研究材料热模拟、力学模拟、氧化腐蚀等过程的有力工具,受到了国内广大科研工作者的广泛关注,具有广阔的应用前景。

4 高温样品台及动态拉伸装置的功能

4.1 高温样品台的功能

利用高温台在环境模式下对样品进行加热并采集二次电子信号可进行适时动态观察。而在普通高真空扫描电镜和低真空扫描电镜中,只能对极少数特殊样品在高温状态下进行观察,并要求在加热过程中不能产生气体、不能发出可见光和红外辐射,否则,会破坏电镜的真空,并且二次电子图像噪音严重,乃至根本无法成像。高温台配有专用陶瓷 GSED(气体二次电子探头),可在环境模式下,在高达 1 500 °C 温度下正常观察样品的二次电子像。加热温度范围从室温到 1 500 °C,升温速度每分钟 1 ~ 300 °C。环境扫描电镜的专利探测器可保证在足够的成像电子采集时抑制热信号噪音,并对样品在高温加热时产生的光信号不敏感。而这些信号足以使其它型号扫描电镜中使用的普通二次电子探头和背散射电子探头无法正常工作。

4.2 动态拉伸装置的功能

最新的动态拉伸装置配有内部马达驱动器、旋转译码器、线性位移传感器,由计算机进行控制和数据采集,配合视频数据采集系统,可实现动态观察和记录。可从材料表面观察在动态拉伸条件下材料的滑移、塑性形变、起裂、裂纹扩展(路径和方向)直至断裂的全过程等。该装置还可附带 3 点弯曲和 4 点弯曲装置,具有弯曲功能,从而可以研究板材在弯曲状态下的形变、开裂直至断裂的情况。最大拉伸力为 2 000 N,3 点弯曲最大压力为 660 N。动态拉伸装置可配合多种扫描电镜工作。

5 扫描电镜在材料研究中的应用

扫描电镜结合上述各种附件,其应用范围很广,包括断裂失效分析、产品缺陷原因分析、镀层结构和厚度分析、涂料层次与厚度分析、材料表面磨损和腐蚀分析、耐火材料的结构与蚀损分析等等,结合钢铁材料的研究粗略列举如下。

(1) 机械零部件失效分析,可根据断口学原理判断断裂性质(如塑性断裂、脆性断裂、疲劳断裂、应力腐蚀断裂、氢脆断裂等),追溯断裂原因,调查断裂是跟原材料质量有关还是跟后续加工或使用情况有关等等。

(2) 钢铁产品质量和缺陷分析,如连铸坯裂纹、气泡、中心缩孔;板坯过烧导致的晶界氧化;轧制过程造成的机械划伤、折叠、氧化铁皮压入;过酸洗导致的蚀坑;涂层剥落及其它缺陷等等。由于扫描电镜的分辨率和景深比电子探针的高,因而,可从新鲜断口上获得更为全面的信息,如晶界碳化物、中心疏松等。

(3) 利用高温样品台,可以观察材料在加热过程中组织转变的过程,研究不同材料在热状态下转变的差异。在材料工艺性能研究方面,可以直接观察组织形态的动态变化,弥补了以前只能通过间接观察方法的不足。例如,耐火材料和铁氧体的烧结温度都在 1 000 以上,实验中可以观察材料的原位变化,待冷却下来后,结合能谱仪和 EBSD,进而可以分析变化后的物相。

(4) 利用拉伸样品台,可预先制造人工裂纹,研究在有预裂纹情况下材料对裂纹大小的敏感性以及裂纹的扩展速度,有益于材料断裂韧性的研究。例如,钢帘线因其在后续加工过程中要拉拔到 0.2 mm 左右的直径,对夹杂物非常敏感,因此,其炼钢过程对夹杂物的控制要求特别严格。采用本仪器,可预先制作一个有夹杂物的钢帘线试样,在拉伸过程中观察夹杂物附近钢基的变化,直至开裂,然后对照钢帘线实物断口,讨论夹杂物类

型、形态、尺寸、分布对断裂的影响。另外,还可研究线材形变跟夹杂物类型和尺寸的关系,也可研究夹杂物对其它材料形变行为的影响。还可将试样经过不同介质的腐蚀,然后装入拉伸样品台做拉伸实验,研究腐蚀条件对材料力学性能的影响。

(5) 利用 EBSD 装置,对汽车板等小晶粒的组织产品,可在轧制并退火之后,统计各种取向晶粒的比例,研究轧制和退后工艺对组织的影响。又如焊接试样的熔合区为凝固状态的柱状晶,因其是定向生长,存在组织,可用 EBSD 得到各种取向晶粒的分布情况,并可进行统计,这对焊接材料、焊接工艺以及焊接性能的研究又扩展到了晶体学研究的层次。再如,管线钢在使用过程中可能出现选择性腐蚀,采用形貌观察,结合能谱仪成分分析,可以了解优先腐蚀的因素(如夹杂物类型、材料缺陷等);用 EBSD 分析,可以了解晶粒取向和组织结构跟腐蚀之间的关系。

6 结 语

新一代环境扫描电镜与能谱仪和 EBSD 配合,可在得到较好的试样形貌像的前提下同时得到成分信息和晶体学的信息。最近几年实现了拉伸台与计算机的完美结合,有比较完善的材料动态拉伸扫描电镜,研究才有可能开展得更为深入。环境扫描电镜真空系统和探测器等相关技术的成熟使得高温样品台的应用更安全可靠。可以预期,高温样品台、动态拉伸台、能谱仪、EBSD 和环境扫描电镜组合,必将在钢铁材料工艺研究和品种开发等方面发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 陈世朴. 金属电子显微分析[M]. 北京:机械工业出版社, 1992.
- [2] 谈育熙. 材料研究方法[M]. 北京:机械工业出版社, 2004. 5.