

## 雷尼绍用于扫描电子显微镜的“结构与化学分析仪”(SCA)



### 引言

结构与化学分析仪 (Structural and Chemical Analyser, 简称SCA) 使扫描电镜学家在用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品, 或用能量色散谱 (EDS) 分析样品的同时, 受益于从光谱学角度得到的化学的、结构的和电子的信息。SCA能够与雷尼绍的任何一个型号的光谱仪连接, 并支持单个或多种技术。这样用单一仪器实现广泛全面的原位样品表征就成为可能的了。SEM-SCA系统是两种成熟技术的一种独一无二的联用, 成为赋予方便、效率和产能新的概念的一个多种技术的成套工具。

### 光谱学

物质对光的发射、吸收、反射或散射形成了光谱学的很大范围上的基础。一般在样品中诱发了一个跃迁或振动, 这样光的发射或散射过程就产生了。光谱通常表达为绘制光的强度随光的频率变化的图, 带有显示光的发射或吸收的若干谱峰或波谷。研究这些现象需要谱仪: 雷尼绍的谱仪将光能量色散到光敏探测器上, 这样频率和强度的变化就能够测量了。由SCA支持的光谱的范围, 涉及到的激发的机制, 及它们可以传达的信息将在下面评述。

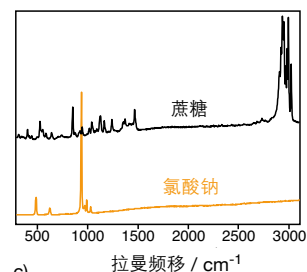
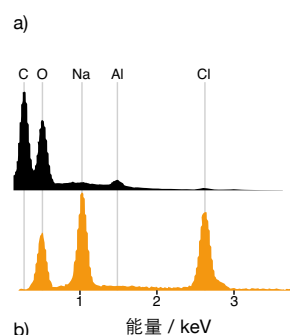
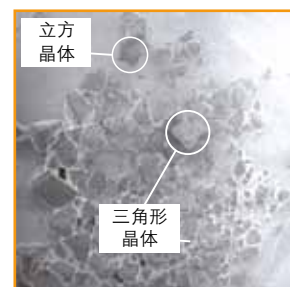
### 拉曼光谱

这是SCA所支持的主要分析方法。当样品被单色光照射时, 非常小的一部分入射光和样品中的振动相互作用。并发生能量交换。具有通过这个途径交换能量的散射光就是拉曼散射光, 它的能量低于或高于入射光, 而总量与样品的振动能量相当。这些能量交换引起拉曼光谱中的谱峰, 而总量即是相对入射光能量的位移, 称为拉曼位移。拉曼光谱代表一个特定样品的指纹, 并且这些峰的拉曼位移受到样品的化学构成、晶体取向和晶化程度, 以及样品中的应力等的影响。

拉曼光谱学具有与EDS相当的空间分辨率 - 尺寸为微米量级的一个激光光斑可以聚焦到样品上, 光谱即从这个样品体积中收集。只要提供的激光能到达的样品, 拉曼效应不受周围环境的影响。所以这种技术在通常环境的, 低的、高的或超高真空的SEM条件中都工作得同样好。

图1a. 表示了一个SEM样品柱上的晶体混合物。这类可能来自刑侦学家的样品, 要确认可疑物质的性质。从SEM的高景深图像马上看到存在两类晶体。大的占优势的立方晶体和较小的三角形晶体。

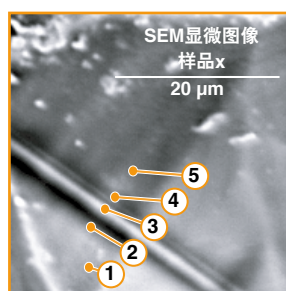
能量色散X射线分析 (EDS) 可用于多数的SEM, 并且是一种分析未知样品的常规的选择。对于所显示的两种晶体,



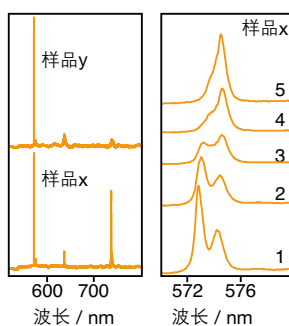
c)

图1

- a) 在一个扫描电镜 (SEM) 样品柱上的晶体的低倍率图像
- b) 立方的和三角型的晶体的EDS谱
- c) 以上两种晶体的拉曼谱



a)



b)

c)

图2

SEM-SCA联用的威力在这里通过对化学气相沉积法(CVD)制备的金刚石膜的分析表现出来:

a) SEM微区形貌表现出线性结构

b) 从两堆样品('x'和'y')在-172摄氏度收集的PL谱; 并且

c) 在-172摄氏度, 样品x上跨越线性结构收集的CL光谱

SEM显微照片显示了样品x的精细结构, 这是在光学显微镜下观察不到的。

样品y的PL谱中有比样品x宽的峰, 提示其晶体质量比样品x的差。它的Si空缺陷峰(~740 nm)也比样品x的强度低得多, 这表明样品y在生长过程中的对Si的增量获取更低。

CL谱显示出与样品x中的结构相关的晶格中应力的改变。

图1b中的EDS谱给出一种晶体中含碳和氧, 另一种含氧、钠和氯——这些元素的分析, 不能给出晶体结论性的认定。

SEM内(in-SEM)使用SCA的拉曼分析得到的谱图在图1c里给出。它们可与雷尼绍的拉曼数据谱库对照, 给出这两种晶体是蔗糖和氯酸钠-糖和除草剂, 是自制炸药的通常构成组分。

## 光致发光谱 (PL)

这个技术如同拉曼光谱, 用激光照射到样品上。与拉曼不同的是, 得到的光谱代表一种发射过程而不是散射。这个入射激光能够激发样品。当系统弛豫返回初始状态时, 多出的能量可以通过发射一个带有特定的能量的光子消耗(虽然其它的辐射和非辐射弛豫机制也是有可能的)。对于半导体, 特征性的PL发射跨越能带隙(导带和价带之间)产生, 并来自带隙中的缺陷能态。

PL光谱对样品的物理性质敏感(如应力、晶化程度、晶格缺陷), 它的电子性能(如载流子浓度), 还有痕量杂质。所以PL谱提供一个分析物质的某些物理的和电子的结构方面敏感且空间上分辨的手段。适合的物质中的能带结构常常在样品冷却到液氮或液氦温度后更加分离。在这样条件下, 真空中的实验(比如在SEM中)是特别有好处的。相关的结冰就避免了, 而且信号收集更好, 因为不带窗口的冷台意味着不需要长工作距离的显微物镜了。

激光波长需小心选择, 要能够激发感兴趣的跃迁。对于宽带隙的样品(3到4 eV), 需要用短波长的激光(紫外或蓝色激光)来研究相应的跃迁。图2里给出一个PL光谱的例子。

## 阴极发光光谱 (CL)

阴极发光光谱 (CL) 是用电子束作为激发源。“当高能光子(X射线)由激发内壳层电子的高能初级电子(被EDS检测)产生时”二次电子(典型能量低于50 eV)和价带电子之间的相互作用, 引发在可见和紫外谱段的CL谱峰。CL光谱可提供的谱信息(见图2)很大程度与PL得到的信息近似。

虽然入射的电子束有一个特定的能量, 电子束和样品的相互作用造成能够激发一个扩展的能量范围的二次电子能级的连续带。

与PL相比, CL还提供一定数量的附加优势。变化电子束的加速电压改变CL信号在样品中被激发出来的深度(约几个微米)——所以缺陷、杂质和载流子(参杂物)的“深度轮廓”可被产生出来。当束电压降低时, CL的激发体积也减少, 这样可达到亚微米的空间分辨率。

用CL收集空间分辨的数据容易。当光谱仪设置来检测一个特别的波长, 同时选择一个辅助的快速探测器(一个用于紫外可见的光电倍增管或一个用于近红外InGaAs光电二极管), 与束扫描可建立起同步的CL图像。在进行图像收集之间, 改变选择的CL峰, 允许对不同的电的和成分的性质进行亚微米分辨率下的探测。CL图像的收集时间与X射线图像收集时间类似。

虽然以上主要考虑CL谱产生的电子性能的信息, 这个技术的另一重要特点是它对化学组成细微改变的灵敏度。CL图像常用到矿物晶体的区域标记方面, 而且可以频繁地补充拉曼(和PL)光谱提供的化学的和结构的数据和来自EDS的元素的数据。

## SEM-SCA系统可获得的信息

当SCA固定于一个带有EDS的SEM，它提供以下原位表征样品的手段：

- 来自SEM二次电子图像的形貌
- 来自SEM的成分信息（从背散射电子图像得到的平均原子序数）
- 来自EDS的元素组成
- 来自拉曼光谱的化学成分和认证
- 来自阴极射线发光 (CL) 和光致发光谱 (PL) 的电子结构
- 来自拉曼、CL和PL的物质的物理的结构和性质（晶体学和力学数据）



## SCA的优势

雷尼绍在十多年前生产了第一台自己的显微拉曼光谱仪，它革命性的设计使拉曼光谱远比用早期大而复杂并昂贵的多级单色仪拉曼系统更易使用和灵活。

SCA提供了一种新的**SEM内 (in-SEM)** 分析技术，它不但补充了光学显微镜为基础的拉曼光谱学，而且克服了**SEM内 (in-SEM)** 传统的分析技术EDS的一些局限性。

EDS使微米尺度的元素分析和成像成为常规操作。但对质量轻的元素（如：B.C.N.O.F）不敏感，这样对样品的化学表征经常成为一种猜测。

SEM的场深度和空间分辨率通常好于光学显微镜的尺寸量级。并且SEM可以用由样品形貌和成分产生的许多不同的对比度途径对样品成像。SEM能快速确认感兴趣的区域和特点，然后就可以对他们用SCA和EDS表征。

SEM的样品台的设计可以在5个轴上移动样品（x、y、z、倾斜和旋转），并且许多SEM设计成能接纳大而且重的样品。这样的样品操作能力使得复杂的和有非常形貌的物体能够被快速检视。

SEM是一种成熟的技术，所以，这里有很多附件可以支持SEM腔中的实验（比如冷却、加热、机械检测、电测量）。当与这些附件联用时，与SEM观察样品的同时，拉曼、PL和CL光谱可以提供动态的结构、物理的、化学的、以及电子的信息，比如光纤或氧化层的应力的变化。聚合物中的相变和聚合反应可以被监测。

## 应用

<b>纳米技术</b>	分析自聚集纳米结构 表征碳纳米管
<b>材料科学</b>	腐蚀和氧化研究 检查化合物材料
<b>电子材料</b>	带隙和自由载流子研究 晶格、缺陷和杂质研究
<b>高分子科学</b>	表征混杂物和混合物 聚合作用和相转换研究
<b>矿物学/宝石学</b>	表征矿石和矿渣 认证热处理(HPHT)的金刚石
<b>生命科学</b>	生物医学材料 骨骼、牙齿和生物晶体研究

<b>器件缺陷分析</b>	薄膜检验和计量学 晶格、缺陷和杂质研究
<b>医药</b>	多形体的检测和表征 药片内组分的分布
<b>颜料/涂层</b>	颜料薄膜内组分的分布 老油画的无损研究
<b>污染物</b>	晶圆片和器件上的颗粒/污染物分析 过滤物质的检查
<b>刑侦学</b>	爆炸物和毒品的辨认 表征墨迹、纤维和油漆碎片
<b>环境</b>	空中污染物的分析 表征石棉纤维



## 优点和特点

- 在仪器之间转换样品时，不再浪费时间去“试图找到样品同一区域”。当SCA的收集用光学元件插入时，二次电子图像和EDS分析都可以实施。

- 无论如何，多用户的常规SEM操作不受影响。

SCA的用于光束内 (*in-beam*) 收集的光学元件可完全被收回：无须一个专用的SEM。

- 总能知道被分析的位置。

收集用光学元件以亚微米量级精度定位，而且激光光斑在白光图像中可见。

- 需要可视通路的分析和观察的方法不受妨碍。

"standby" 模式快速收回SCA用于收集的光学元件，使EDS分析和BE（背散射电子）成像可行。

- 停机中断时间和服务代价最小化。

SCA有很多安全特点，包括真空互锁，设计用于保护自身、SEM和样品不受意外损坏。SCA为无润滑油运行，保持清洁和低维护。

- 系统可以被定制来适应现在和未来的分析需要。

SCA完全可被配置并支持多激光波长和/或多种技术。一系列从即刻使用的解决办法到完全研究级能力都能兼容。

- 最低培训成本。

SCA具有高自动化水平：SEM操作者可以很快被培训来使用这个系统。

## 光谱

光谱	
激光波长	514 nm、532 nm 633 nm、785 nm
光斑尺寸	< 2 $\mu\text{m}$ FWHM (可见波段)
拉曼位移范围	< 150 $\text{cm}^{-1}$ 至 4000 $\text{cm}^{-1}$ (与波长范围有关)
光致发光 (PL) / 阴极发光 (CL) 范围	< 220 nm 至 1000 nm (与光栅有关)

### 插入和退出机械

插入/退出速度	> 20 $\text{mm s}^{-1}$
重复性	< 0.5 $\mu\text{m}$
光致发光 (PL) / 阴极发光 (CL) 范围	< 220 nm 至 1000 nm (与光栅有关)

### 插入和退出机械

插入/退出速度	> 20 $\text{mm s}^{-1}$
重复性	< 0.5 $\mu\text{m}$

### 白光图像

空间分辨率	2 $\mu\text{m}$
视场	> 25 $\mu\text{m}$ 视场 (对200 mm半径样品室而言)

### 光谱仪指标

所有光谱仪指标与雷尼绍的inVia显微拉曼相同。更多信息，请参阅雷尼绍的inVia显微拉曼样本（文档编号L-8012-1407）。