

微觀科學檢測利器—— 掃描式電子顯微鏡暨能量散射光譜儀

Advanced Instrument for Micro-Science Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy

方建能 蘇建華 國立臺灣博物館典藏管理組

Fang, Jiann-Neng Su, Jian-Hua Department of Collection Management, National Taiwan Museum

文物微觀察檢測

文物微觀察檢測意指藉由現代的精密科學儀器，將文物表面放大至微米(um)甚至是奈米(nm)等級，再進行型態與結構的觀察；並依文物材料特性檢測與分析其組成化學成分。微觀察所獲得的寶貴資訊可提供做為後續文物研究、鑑定、分類、展覽、典藏與保存維護的依據。

部分文物因其稀有性與不易再現的珍貴性，在進行微觀察檢測時，須注意以不損害文物材質的前提下進行非破壞性檢測，此已經是國際上共同認知的趨勢。當然也有部分文物和自然類(例如動物或植物等)的標本，因數量眾多、分布廣泛，因應需求而可進行必要的破壞性檢測與分析。微觀察科學檢測當然也不例外。

國立臺灣博物館(簡稱臺博館)為研究、典藏與保存維護業務的需求，近年來採購掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, 簡稱SEM)與能量散射光譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, 簡稱EDS)，就是具有微觀察科學檢測能力的精密儀器，可以針對研究樣品型態結構和材質化學成分，獲得檢測觀察結果。

本文目的即在介紹臺博館現有的掃描式電子顯微鏡與能量散射光譜儀的原理、用途與研究的案例。

SEM 檢測原理及構造

掃描式電子顯微鏡(SEM)係利用被激發的電子束與檢測樣品中的原子交互作用，可產生各種信號以

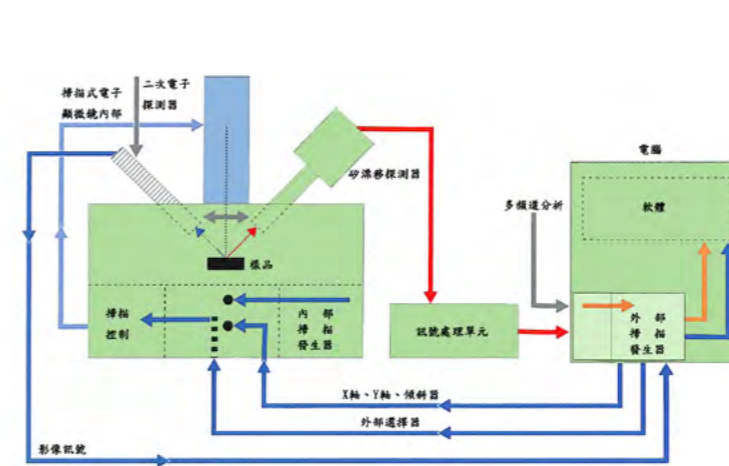
測繪樣品表面形貌和結構資訊。儀器產生的電子束通常以光柵掃描，光束的位置與檢測到的信號組合以產生圖像。最常見的掃描電子顯微鏡工作模式是檢測由電子束激發的原子發射的二次電子，即通過掃描樣品並使用特殊檢測器收集被發射的二次電子，創建顯示表面的形貌的圖像；其亦能產生樣品表面的高解析度的二維及三維圖像，以觀察鑑定樣品的表面結構。

掃描式電子顯微鏡由三大系統組成，包括真空系統、電子束系統及成像系統。

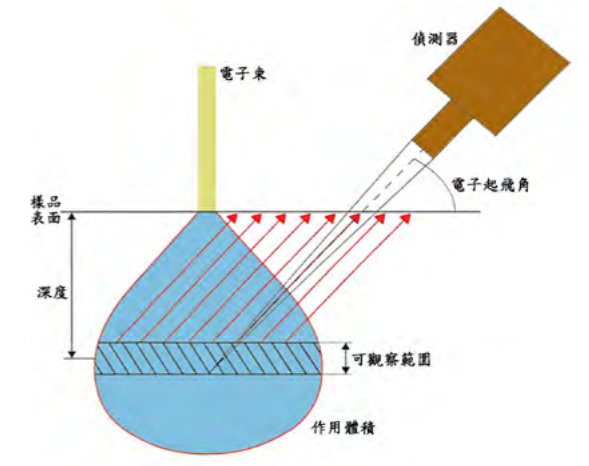
真空系統：掃描式電子顯微鏡工作時，基於兩點原因須利用真空泵讓待檢測樣品保持在真空狀態下：1. 電子束系統中產生電子束的燈絲，在空氣中會迅速氧化而燒毀，故在使用時需保持真空環境；2. 為增大電子的平均自由徑，使得用於成像的電子更多。

電子束系統：此系統係由電子槍和電磁透鏡兩部分組成，主要用於產生一束分布極窄、能量確定的電子束用以掃描成像，其中電子槍的部分因為燈材料的不同有分為鎢(W)燈絲及六硼化鎢(LaB₆)燈絲兩種。鎢燈絲壽命在30-100小時之間，雖然鎢燈絲的使用時間比六硼化鎢燈絲來的短，但是因為價格便宜，常作為標準SEM配置。

成像系統：此系統係電子經過一系列電磁透鏡成束後，打到待檢測樣品產生包括次級電子、背向散射電子、歐傑電子及X射線等一系列信號，所以需要不同



掃描式電子顯微鏡結構示意圖(修改自John, 2017)



掃描式電子顯微鏡搭配能量散射光譜儀的檢測示意圖(修改自John, 2017)

的探測器來接收及區分這些信號。探測器包括次級電子探測器、X射線能譜分析儀等。

顯微鏡在材料微結構分析領域中是相當重要的一項分析儀器，然而在進入奈米的世界中，更高倍率與高性能的掃描式電子顯微鏡是必備的；掃描式電子顯微鏡解析度可高於1奈米。

EDS 檢測原理及構造

利用掃描式電子顯微鏡可進行高倍率影像觀察功能，如果再結合能量散射光譜儀(EDS)更可執行微區化學成分分析，這已成為奈米材料檢測分析技術上不可缺少的工具。

能量散射光譜儀的工作原理，係當電子束入射於待檢測樣本表面時，會引發一連串彈性及非彈性碰撞，其中除可激發二次電子和背向散射電子作為掃描式電子顯微鏡的成像外，另可產生特性X光、歐傑電子等訊號，而各種訊號皆能作為該固態材料檢測分析用途。

特性X光和歐傑電子產生的機制很類似，當原子的內層電子受到外來能量源(如電子束、離子束或光源等)的激發而脫離原子時，原子外層電子將很快的遷降至內層電子的空穴並釋放出兩能階差的能量。當被釋出的能量可能以X光的形式釋出，或者此釋出的能量轉而激發另一外層電子使其脫離原子。由於各元素的能階差皆不同，所以分析此X光的能量或其波長，

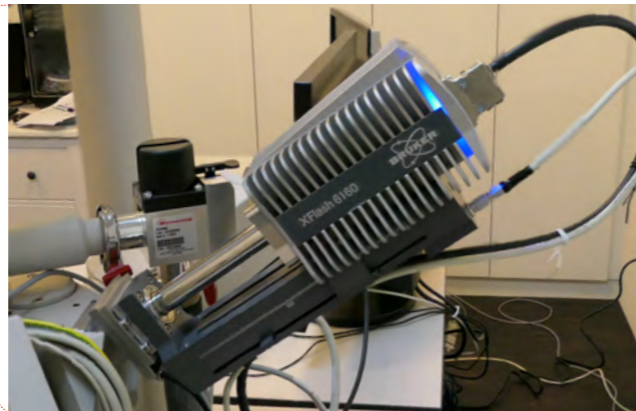
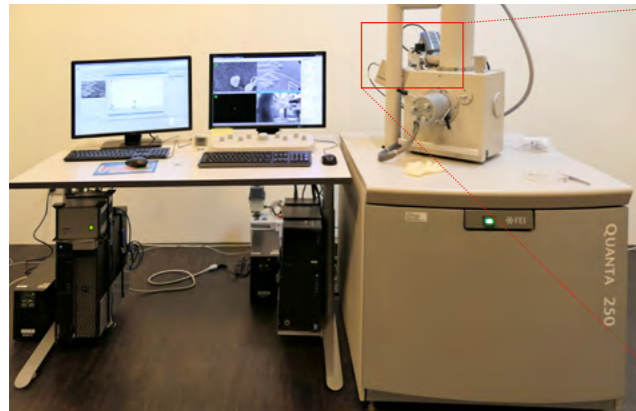
即可鑑別待檢測樣本的組成元素種類及含量比例。此X光即稱為特性X光。

能量散射光譜儀主要由四個系統組成，包括激發源、X射線偵檢器、脈衝處理器、分析儀。激發源系統即由掃描式電子顯微鏡所激發出的電子束打到待檢測樣本上，激發出特性X光，再由X射線偵檢器系統轉換脈衝電流，送給脈衝處理器系統處理，最終將相關的數據送至分析儀系統分析，將相關的信號放入所對應的位置，最終呈現於螢幕上。

總而言之，當EDS和SEM結合時可以提供直徑小至奈米的區域進行元素分析。電子束對樣品的撞擊會產生待檢測樣品所含元素的特性X光，現代的EDS已可快速並同時偵測不同能量的X光能譜；另使用一次電子束電流較低，除可得到較佳的空間解析度外，也較不會損傷待檢測樣品表面，且接收訊號的角度大。

儀器用途

掃描式電子顯微鏡主要是來觀察物體的表面型態，其待檢測樣品製作要求簡單，檢測解析度可達奈米尺度且景深長，在觀察材料表面形貌上非常清楚而容易，目前已被廣泛的用在自然類的樣品上。能量散射光譜儀為極普遍的掃描式電子顯微鏡附屬分析儀器可進行化學成份、化學鍵結和電子結構的電子光學裝置，以了解檢測樣品材料所含元素的定性、半定量、面掃描及線掃描分析。



臺博館現有的掃描式電子顯微鏡配備能量散射光譜儀

臺博館掃描式電子顯微鏡規格

項目	說明
加速電壓	200V~30KV
放大倍率	13 to 1,000,000x
高真空: $6e^{-4}$ Pa	高真空: $6e^{-4}$ Pa 低真空: 10 to 130 Pa 環境模式真空: 10 to 2,600 Pa
解析度	高真空下, 加速電壓30KV, 解析度為3.0nm 高真空下, 加速電壓3KV, 解析度為8.0nm 低度真空下, 加速電壓30KV, 解析度3.0nm 低度真空下, 加速電壓3KV, 解析度10.0nm 環境模式真空下, 加速電壓30KV, 解析度3.0nm
樣品空間	直徑最大284mm, 工作距離為10mm
四軸電腦馬達控制台	X軸移動距離50mm、Y軸移動距離50mm、Z軸移動距離50mm、旋轉連續360°

臺博館購置的掃描式電子顯微鏡是採用FEI廠牌Quanta 250機型，其具有三種真空模式：高度真空、低度真空及環境式真空，其中環境式真空模式可以應用於生物，使得生物不會因為真空環境而造成破壞。

能量散射光譜儀採用Bruker XFlash® 6|60機型，其對樣品可以進行點、線及面分析，分析面向更為廣泛；可針對分析的結果進行元素的自動及手動判斷，以增進分析的準確度。

研究案例

中國古錢新鮮時常呈棕黃色，風化後生成白、青藍、綠和紅等顏色物質，或混雜呈現，這些風化後所形成的次生礦物可被用來當作真偽鑑定的依據。由於古銅錢常是價昂且稀有的，所以其次生礦物的觀察與鑑定，需要使用非破壞性的分析方法與儀器上，這和一般傳統礦物學使用的破壞性的分析方法與儀器，是有差異的且受到侷限的。掃描式電子顯微鏡就是常使用的精密儀器之一。

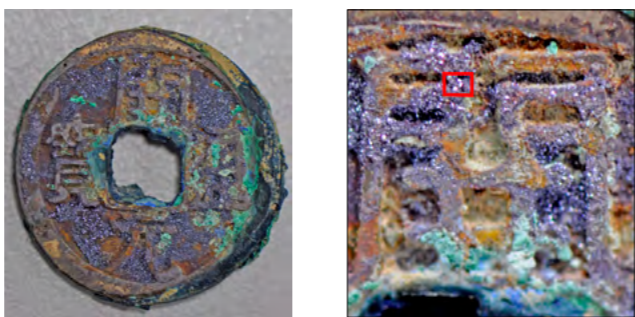
如果古銅錢上的次生礦物既小且少，有時表層和裏層礦物不同，或混雜其他礦物，就需用高倍率一放大數萬倍的掃描式電子顯微鏡影像，以觀察次生礦物的

臺博館能量散射光譜儀規格

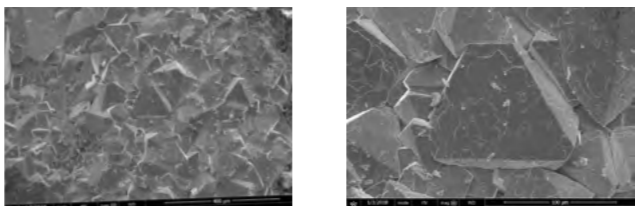
項目	說明
偵測器為矽漂移探測器(SDD)	60平方公厘(60mm ²)
偵測器的冷卻系統	為電冷式，冷卻溫度為-20°C
元素偵測範圍	鈹(Be)至錒(Am)

外觀形狀。因大部分的古銅錢導電性佳，無須鍍膜、塗碳膠、以銅或碳質膠帶覆蓋分析樣品來增加導電性，因此不會有汙染疑慮。

中國古代歷史上使用時間非常長，發行數量也非常大的唐朝時代開元通寶古錢。使用掃描式電子顯微鏡可觀察到赤銅礦八面體的外觀，八面體的每個面都呈三角形的形狀。古錢界所稱的「硃砂沁」，其實就是指赤銅礦。顆粒大的赤銅礦，在青銅和紅銅（純銅）的古錢上都有發現，最大的八面體邊長可達0.12公分。顆粒小的赤銅礦在電子顯微鏡下，可觀察到邊長僅數微米。



中國唐朝開元通寶古錢：(a)正面全圖(b)開字放大圖



開元通寶在電子顯微鏡下的次生礦物：(a)非常多的赤銅礦結晶，(b)具三角形晶面特徵的赤銅礦

貳拾元硬幣的金屬化學成分(wt%)

元素	銀色內圈	黃色外圈
銅(Cu)	73.70	92.93
鎳(Ni)	26.30	1.31
鋁(Al)	-	5.76

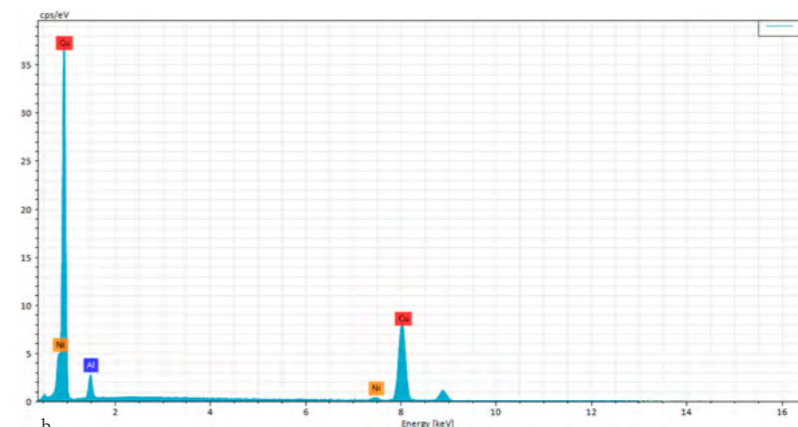
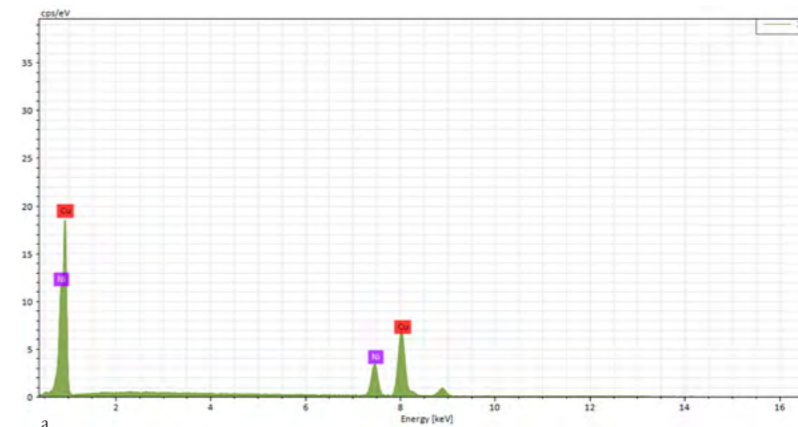


貳拾元硬幣：a.全圖正面，b.局部截圖

如果掃描式電子顯微鏡搭配上能量散射光譜儀，除可具有微觀科學檢測能力外，更可以研究樣品材質化學成分。本文以我國中央造幣廠民國九十年發行的貳拾元流通硬幣分析檢測為例來說明儀器的功能。

此貳拾元硬幣正面圖案為賽德克族抗日英雄莫那·魯道肖像及霧社抗日紀念碑，背面圖案蘭嶼達悟族拼板舟；硬幣直徑26.85毫米，重量8.5公克，從外觀可見硬幣係由內外兩圈不同顏色金屬材質所組成。

分析硬幣內圈銀色部位發現此部位含有銅與鎳金屬成分，檢測出銅佔73.70%，鎳佔26.30%；分析外圈黃色部位，發現此部位含有銅、鎳與錳金屬成分，其中銅佔93.02%，鎳佔1.31%，鋁5.76%。



分析貳拾元硬幣所含元素的特定EDS能譜訊號分布圖：a.內圈銀色部分呈現銅與鎳等元素訊號，b.外圈黃色部分呈現銅、鎳與鋁等元素訊號

結語

由於上述說明與研究案例可看出，掃描式電子顯微鏡搭配上能量散射光譜儀，除可具有微觀及材質科學檢測多項功能，所以在世界各國的知名博物館，都已使用在文物的鑑定分析，也已得到豐碩的成果，有非常高的研究與運用價值。

參考文獻

- John J. F. (2017) X-ray and Image Analysis in Electron Microscopy (3rd edition), Berlin, Pro BUSINESS.
- Sandu, I., Mircea, O., Sandu, A.V., Vasilache, V., and Sandu, I.G. (2014) Study of the Liesegang Chemical Effects in Antique Bronze Artefacts during Their Stay within an Archaeological Site. REVISTA DE CHIMIE 65(3):311-319.
- 維基百科 <https://zh.wikipedia.org>
- 國立中興大學 低溫高磁實驗室 <http://140.120.11.121/>