

显微分析技术资料汇编

显微分析編輯組 編

科學出版社

内 容 简 介

本书收集了五篇文章：第一篇《电子光学微观分析仪器概述》，在讨论电子与物质的交互作用以及产生的各种信息（如弹性散射电子、二次电子、俄歇电子、特征X射线等）的基础上，简单介绍透射电子显微镜、扫描电子显微镜电子探针微分析仪、俄歇电子能谱仪等电子光学微观分析仪器的原理及特点，特别是它们在显微组织分析（微观形貌、化学成分、晶体结构）方面的应用。

第二篇《扫描电子显微镜》介绍了扫描电镜的性能特点、成象原理、仪器结构、样品制备和应用举例。其它三篇介绍了电子探针定量分析方法，电子探针中关于X射线测量的统计误差处理；以及电子探针的电气性能测试方法和维护使用问题。

本书可供从事金属材料分析、检验人员和高等院校金相和金属物理专业的师生参考。

显微分析技术资料汇编

显微分析编辑组 编

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1978年2月第一版 开本：787×1092 1/32

1978年2月第一次印刷 印张：6 5/8

印数：0001—8,670 字数：150,000

统一书号：15031·166

本社书号：979·15—2

定价：0.90元

31

前 言

在无产阶级文化大革命的推动下，我国生产和科研战线出现了一片欣欣向荣、蒸蒸日上的社会主义新气象。当前，自然科学战线的同志们，同全国人民一道，高举毛主席的伟大旗帜，抓革命、促生产。我国的社会主义革命和建设形势一片大好。

1973年8月在中国科学院党组织的领导下，组织了我国部分从事显微分析工作的科研和生产单位，召开了一次显微分析技术经验交流会。会上从事显微分析工作的同志会聚一堂，畅叙无产阶级文化大革命以来，在毛主席革命路线的指引下，在显微分析工作上（包括电子探针、扫描电子显微镜、离子探针以及其它探测技术）所取得的成绩，很受鼓舞。与会同志一致认为显微分析是一门对于物质的微小区域进行化学成分分析、显微形貌的观察以及微观结构测定的新技术。已被应用于国民经济的有关部门。随着我国社会主义革命和建设的不断深入和发展，使用和研制显微分析仪器的部门和单位将不断增多，其应用范围也将不断扩大。会议认为应该把无产阶级文化大革命以来在显微分析工作中所取得的成绩和经验加以总结，汇编成册，以便互相学习、交流经验，有力地普及和提高显微分析技术。为此，出版了本书。

本书的出版目的和主要任务是：在马列主义、毛泽东思想的指导下，以阶级斗争为纲，坚持科学研究为无产阶级政治服务，为工农兵服务，与生产劳动相结合的方针，把显微分析工作中的实践经验和原理加以汇集，反映战斗在科研生产第

一线上的广大工人和科技人员在显微分析的应用方面所取得的成果；在仪器的使用、维护和试制方面所取得的经验；介绍显微分析的基本理论和仪器的构造、性能等；适当地介绍国外有关显微分析技术的进展情况和重要研究成果；推动显微分析技术工作更快地发展，在毛主席革命路线指引下更好地为社会主义革命和建设服务，为巩固和加强无产阶级专政服务。

由于我们水平有限，并且对于显微分析技术的综合认识和全面了解很不够，编写工作中一定会有许多缺点和错误。我们恳切地希望广大工农兵和科技人员对于我们的工作提出宝贵的意见。

显微分析编辑小组

一九七五年五月

目 录

电子光学微观分析仪器概述	郭可信	1
一、前言		1
二、电子与物质的交互作用		2
(一) 散射		2
(二) 各种电子信息		12
(三) 衍射		18
(四) 各种信息及其在电子光学微观分析仪器 中的应用		23
三、电子探针及扫描电镜		25
(一) 仪器简述		26
(二) 空间分辨率		33
(三) 波长色散谱仪		38
(四) X射线能谱分析		42
四、透射电镜		52
(一) 仪器概述		52
(二) 选区衍射与选择衍射成象		54
(三) 能量分析电镜和能量选择电镜		63
(四) 透射扫描电镜		69
五、表面探针		75
(一) 低能电子衍射仪		76
(二) 俄歇电子能谱仪		80
六、结束语		87
参考文献		89
扫描电子显微镜	刘永康	91
一、扫描电镜的性能特点		92

二、扫描电子显微镜的成像原理	93
三、扫描电子显微镜仪器的结构	99
四、扫描电子显微镜样品的制备	101
五、扫描电子显微镜的应用举例	102
参考文献	104
电子探针定量分析方法	崔乃俊 106
一、引言	106
二、定量分析的基本原理	107
三、定量分析的修正方法	111
四、实验条件的选择和操作中应注意的问题	133
五、结束语	140
参考文献	141
电子探针中关于X射线测量的统计误差	
处理问题	刘茂江 李永祚 143
一、前言	143
二、X射线测量误差的定义	144
三、电子探针中关于元素定量分析的误差运算	152
四、分析实例	155
五、附录	163
参考文献	166
电子探针分析仪电气性能的测试方法和	
维护使用中若干问题的分析处理方法	
.....	牛存义 周美安 陈永祺 167
一、电子探针主要电气性能的测试方法	167
二、维护使用中若干问题分析处理方法	188
参考文献	205

电子光学微观分析仪器概述

金属研究所 郭可信

一、前 言

无论是金属材料还是非金属材料,它们的力学、物理和化学性质莫不与其显微组织有关,也就是与组成相的微观形貌、晶体结构和化学成分密切相关。人们一直在不遗余力地改进研究这些微观形貌、结构和成分的手段。电子显微镜的出现和不断完善使形貌观察的放大倍率从光学显微镜的一千多倍提高到几十万倍甚至到几百万倍,达到能分辨两三个埃的很高水平。X射线衍射、电子衍射和中子衍射几种晶体结构分析方法,各有所长,互相补充,使晶体结构分析达到了可以确定由几百到上千个原子构成的高分子物质的晶体结构的很高水平。近十几年来微区成分分析仪器的的发展很快,如电子探针、激光探针、离子探针、原子探针、表层探针等新型仪器相继问世,使分析区域缩小到微米以下,测量下限也可以低到 10^{-6} — 10^{-9} 。过去,这些仪器是根据各自不同的要求发展出来的专用仪器,各有其应用领域。近来由于材料研究强调综合分析,因此仪器的发展也有互相渗透的趋势,逐渐发展成为能同时进行微观形貌观察、晶体结构分析和成分分析的综合性仪器。这种多用途的综合性仪器对于弄清材料的显微组织非常有效,尽管它们仍处于发展阶段,但在一些材料的组织结构

研究中已显示出其强大威力。

电子光学微观分析仪器是指将聚焦到很细的电子束打到试样上待测的一个微小区域上,产生各种不同的信息,加以收集、整理和分析,得出材料的微观形貌、结构和成分等有用资料的仪器。这些仪器向综合性、多样化方面发展,一方面是由于材料研究的需要,一方面也是由于我们对于电子与物质的交互作用有了比较深入的了解,并在仪器的设计与制造上采取了一系列革新措施而实现的。下面将首先讨论电子与物质的交互作用和产生的各种信息,其次讨论这些信息的应用。前者是电子光学微观分析仪器的原理,后者是仪器的特点。但是我们主要是从材料研究使用仪器的角度,不是从物理的角度,也不是从电子光学仪器设计的角度分析讨论这些问题,更不是仪器的全面介绍,只是就材料研究有关的一些问题略加阐述,主要是利用一些概念,模型和示意图来说明电子光学微观分析仪器的原理,俾能有助于了解这些仪器的特点、应用和发展趋势。由于作者水平所限,文中肯定会有一些不恰当甚至错误的地方,请批评指正。

二、电子与物质的交互作用

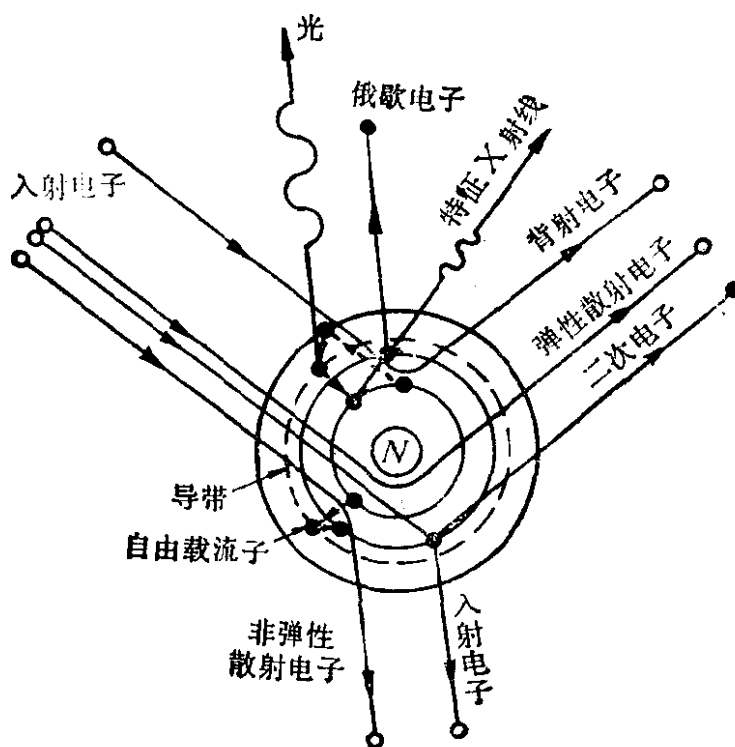
(一) 散射

当一束聚焦电子沿一定方向射入到试样内,在原子的库伦电场作用下,入射电子方向改变,称为散射。原子对电子的散射还可以进一步分为弹性散射和非弹性散射。在弹性散射中,电子只改变方向,基本上无能量变化。在非弹性散射中,电子不但改变方向,能量也有不同程度的减少,转变为热、光、X射线、二次电子发射等。图1是这些散射过程的示意图,简述如下。

1. 原子核对电子的弹性散射

当入射电子从距原子核 r_n 远处经过时, 由于原子核的正电荷 Ze 的吸引作用(Z 是原子序数, e 是电子的电荷), 入射电子偏离入射方向(见图 1). 根据卢瑟福的经典散射模型, 散射角 θ_n 是:

$$\theta_n = \frac{Ze^2}{E_0 r_n}$$



○ 入射电子 ● 原子中的核外电子或二次电子

图 1 入射电子与原子的交互作用产生的各种信息的示意图^[1]

E_0 是入射电子的能量, 单位是电子伏。由此可见, 原子序数越大, 电子的能量越小, 距核越近, 则散射角越大。显然, 这是一个相当简化了的模型, 除了考虑核对电子的散射作用外, 还

应考虑核外电子的负电荷的屏蔽作用。这种弹性散射是电子衍射及成象的基础，原子对入射电子在 θ 角方向的弹性散射振幅(即散射因子)是：

$$f_e(\theta) = 2.38 \times 10^{-10} \left(\frac{\lambda \times 10^8}{\sin \theta} \right)^2 [Z - f_x(\theta)]$$

其中第一项包括 Z ，代表核对入射电子的弹性散射； $f_x(\theta)$ 是原子对 X 射线的散射因子，由于只有核外电子才对 X 射线有散射作用，所以这一项代表核外电子对入射电子的散射作用，它的负号表示核外电子的负电荷对原子核的弹性散射的屏蔽作用。一般说来，原子对电子的散射远较对 X 射线的散射为强，因此电子在物质内部的穿透深度要较 X 射线小得多。

2. 原子核对电子的非弹性散射

由于这种非弹性散射，入射电子不但改变方向，并有一定程度的能量损失，因此速度减慢。损失的能量 ΔE 转变为 X 射线，它们之间的关系是：

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

式中 h 是普朗克常数， c 是光速， ν 及 λ 分别是 X 射线的频率与波长。显然，能量损失越大，X 射线的波长越短，其短波极限($\lambda_{\text{极小}}$)相当于电子损失其全部能量 E_0 ，即

$$E_0 = hc/\lambda_{\text{极小}}$$

由于能量损失是小于 E_0 的一个变量，所以波长也是大于 $\lambda_{\text{极小}}$ 的一个变量。这种 X 射线无特征波长值，连续可变，一般称为连续辐射或白光，如图 2 所示。入射电子遭到减速，有如刹车，可以使高速运转的车轮减速甚至停止，因此这种 X 射线也称为轫(刹车)致辐射。这种连续辐射无特征波长值，它本身不能用来进行成分分析，反而会产生连续背景，影响分析的灵敏度及准确度。

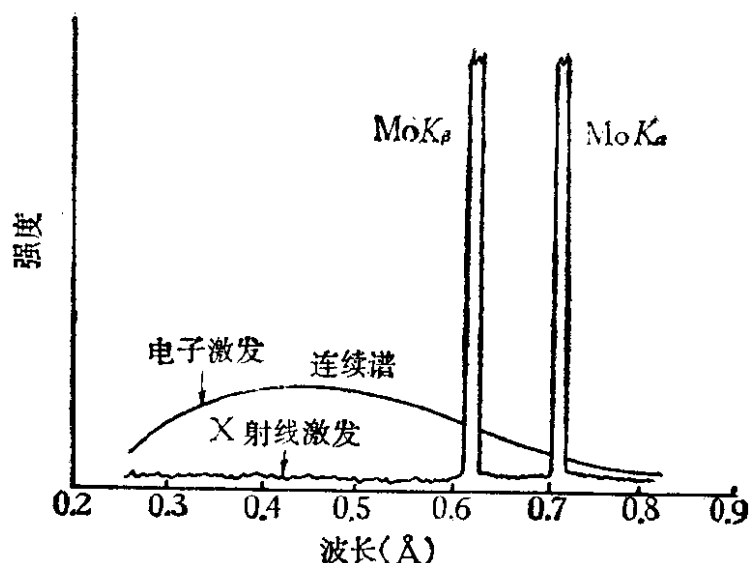


图 2 能量为 35 仟电子伏的电子激发的连续谱和钼的特征 X 射线谱;与此相比, X 射线激发的次级 (荧光) X 射线谱的背景要弱得多

3. 核外电子对入射电子的非弹性散射

电子对电子的散射作用几乎全都是非弹性散射, 入射电子改变方向, 能量减少, 损失的能量除了主要转变为热外, 还会产生电离、阴极发光、电子云的集体振荡等。

(1) 电离

电离是指入射电子与核外电子的非弹性散射作用使后者脱离原子变成二次电子, 而原子在失掉一个电子后变成离子 (见图 1)。电离使原子处于较高能量的激发态, 这是不稳定的, 外层电子会迅速填补内层电子空位而使能量降低。如一个原子在入射电子的作用下失掉一个 K 层电子, 它就处于 K 激发态, 能量是 E_K (图 3 a)。当一个 L_2 层电子填补了这个空位后, K 电离就变为 L_2 电离, 能量由 E_K 变为 E_{L_2} , 这就会使有数值等于 $(E_K - E_{L_2})$ 的能量释放出来。能量释放可以采取两种方式, 一种方式是产生 X 射线, 即该元素的 K_α 辐射, 如图 3 b 所示。

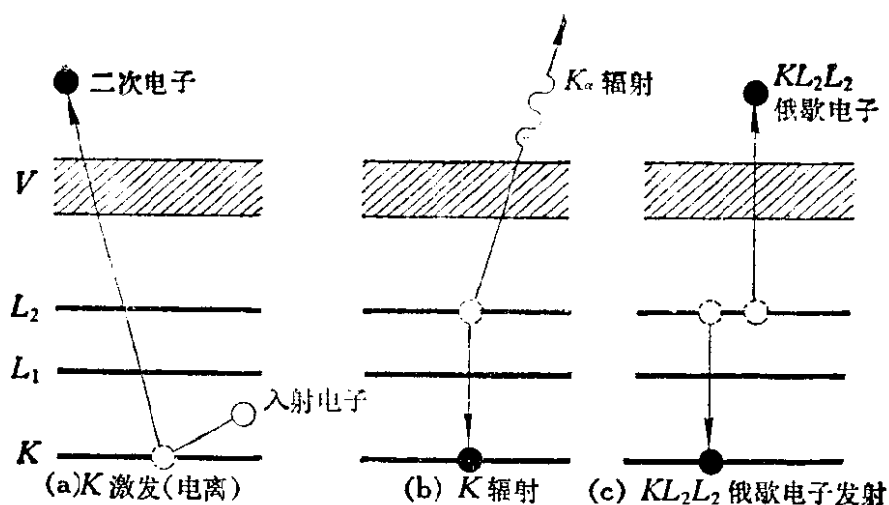


图 3 处于 K 激发态的原子(a)产生 K_{α} 射线(b)或 KL_2L_2 俄歇电子(c)的示意图

这种 X 射线的波长是:

$$E_K - E_{L_2} = hc / \lambda_{K\alpha}$$

由于 E_K 及 E_L 都有特定数值,随元素不同而异,所以 X 射线的波长 $\lambda_{K\alpha}$ 也有特征值。这种 X 射线一般称为特征 X 射线或标识 X 射线,如图 2 中钼的 K_{α} 及 K_{β} 射线的波长分别是 0.71069 及 0.632253 埃。特征 X 射线谱叠加在连续谱上,我们可以利用它的固定波长进行成分分析和晶体结构研究。特征 X 射线的波长与原子序数的关系(莫塞莱定律)是:

$$\lambda \sim \frac{1}{(Z - \sigma)^2}$$

式中 σ 是一个常数。对应每一个元素,就有一个特定的波长 λ 。根据特征 X 射线的波长及强度就能得出定性及定量分析结果。

上述 K 层电子复位释放出的能量 $E_K - E_{L_2}$ 还能继续产生电离,使另一核外电子脱离原子变成二次电子。如 $E_K - E_{L_2} > E_L$,它就有可能使 L_2, L_3, M, N 层以及导带 V 上的电子逸出,产生相应的电子空位,如图 3 c 所示。使 L_2 层电子逸出的能量略大于 E_L ,因为这不但要产生 L_2 层电子空位,还

要有逸出功。这种二次电子称为 KL_2L_2 电子, 它的能量近似地等于 $E_K - E_{L_1} - E_{L_2}$, 因此也有固定值, 随元素不同而异。这种具有特征能量值的电子是俄歇 (Auger) 在 1925 年发现的, 一般称之为俄歇电子。既然俄歇电子有特征能量值, 我们就可以利用它来进行元素分析, 称为俄歇电子能谱分析, 简称为 AES, 代表 Auger Electron Spectroscopy。俄歇电子的能量很低, 一般是几百电子伏, 因此其平均自由程非常短。例如, 碳的 KL_2L_2 俄歇电子的能量是 267 电子伏, 在银中的平均自由程是 7 埃, 大于这个距离, 这种俄歇电子就要不断损失能量, 甚至被吸收。这就使我们能测得的具有特征能量的俄歇电子的来源局限于表面两三层原子。这个特点使俄歇电子具有表面探针的作用, 仅分析表面两三个原子层的成分, 详见第五节第 (二) 小节。

综上所述, K 激发及复位释放出来的能量或者产生 K 辐射或者给出 K 俄歇电子。这两个过程是对立的, 有此无彼, 这也可以从图 1 中看出。图 4 给出一些元素在 K 电离后产生 K

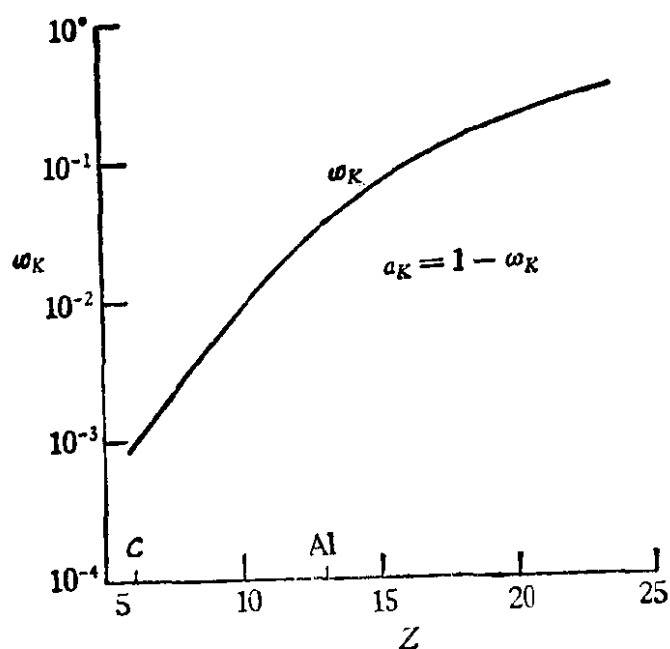


图 4 荧光产额 ω_K 随原子序数 Z 的变化

辐射的几率 ω_K 随原子序数的变化, ω_K 一般称为荧光产额。显然, 产生 K 俄歇电子的几率 $\alpha_K = 1 - \omega_K$ 。随着原子序数变小, 荧光产额剧烈下降。对于轻元素来说, 荧光产额就相当低了, 如铝 ($Z=13$) 是 0.040; 超轻元素的荧光产额就更低了, 如碳 ($Z=6$) 仅为 0.0009。因此, 对超轻元素而言, K 电离产生 K 辐射是一种几率非常小的能量转化过程。这是用 X 射线光谱进行超轻元素分析的主要困难之一, 并且是一个无法克服的困难。因此, 用 X 射线光谱进行超轻元素分析灵敏度和准确度都不高。相反, 产生俄歇电子的几率很高, 这是用俄歇电子能谱分析轻元素及超轻元素的一个明显优点。氢及氦原子只有 K 层电子, 不能产生俄歇电子, 因此不能使用俄歇电子能谱分析这两个元素。

应当指出, 不仅入射电子可以产生电离, 由它产生的连续及特征 X 射线也可以产生电离。只要这些 X 射线光子的能量大于某一元素的激发能量 $E_K, E_L \dots$, 就可以使 $K, L \dots$ 层电子从原子中脱离出来变成光电子, 同时给出这个元素的特征 X 射线, 一般称之为次级辐射或荧光。因此, 在电子与物质的交互作用中, 不但会产生初级 X 射线, 还会产生次级 X 射线, 二次电子中还有光电子。荧光是由初级 X 射线激发, 因此不伴随有由核对电子的非弹性散射所产生的连续 X 射线谱, 如图 2 所示。这使 X 射线荧光光谱的背景(本底)比初级 X 射线低得多, 从而其峰背比(峰值与背景的比值)要比后者高一个量级。这使得荧光光谱分析有较高的灵敏度和准确度, 从而得到广泛的应用。在电子探针 X 射线显微分析中, 荧光效应会加强特征 X 射线的强度, 如不进行修正, 分析结果会较真值偏高。因此, 在这种情况下, 应对试验值进行荧光修正。

(2) 自由载流子

当能量较高的入射电子照射到半导体、磷光体和绝缘体

上时，内层电子被激发产生电离。这个电子在激发过程中还可以通过碰撞电离使满带的电子激发到导带中去，这样就在满带和导带内产生大量电子和空穴等自由载流子。阴极发光、电子束电导和电子生伏特效 应等都是这些自由载流子产生的。

阴极发光是指晶体物质在 高能电子束的照射下发射出可见光或红外、紫外光的现象。物质显示发光的能力通常与有“激活剂”存在有关，这些激活剂可以是主体物质中浓度较低的杂质原子，也可以是由于物质中元素的非化学式比而产生的某种元素的过剩或晶格空位等晶体缺陷。后一种情况也可以称为自激发。换句话说，有些晶体物质在电子束照射下本身就会发光，有些则借助于杂质原子活化后发光。

下面用杂质原子导致阴极发光简单地说明其原理。在晶体中渗入杂质原子，一般会在满带与导带的能量间隔中产生局部化的能级 G 和 A (图 5a)，这可能是属于这些激活原子本身的能级，也可能是在激活原子的微扰作用下主体原子的能级。在基态时， G 能级由电子所占据而 A 则是空着的 (图 5a)，在激发态时适相反 (图 5c)。在入射电子的激发下产生大量自由载流子，满带中的空穴很快就被 G 能级上的电子所捕获，而导带中的电子为 A 能级所陷住 (图 5b)。这就使 AG 中心处于激发态，当电子从 A 能级跳回到基态的 G 能级时，释放出的能量可能转变为辐射，这就是阴极发光 (图 5c)。阴极发光的波长由能级 A 及 G 确定，它不但与杂质原子有关，也与主体物质有关。因此我们可以用阴极发光谱线的波长 (发光的颜色) 来鉴别主体物质和分析杂质含量，还可以用它来成象显示杂质及晶体缺陷的分布情况。

在定性分析工作中，令电子束在试样表面上扫描或使其散焦照射到较大面积上，用电子光学仪器中的光学显微镜直

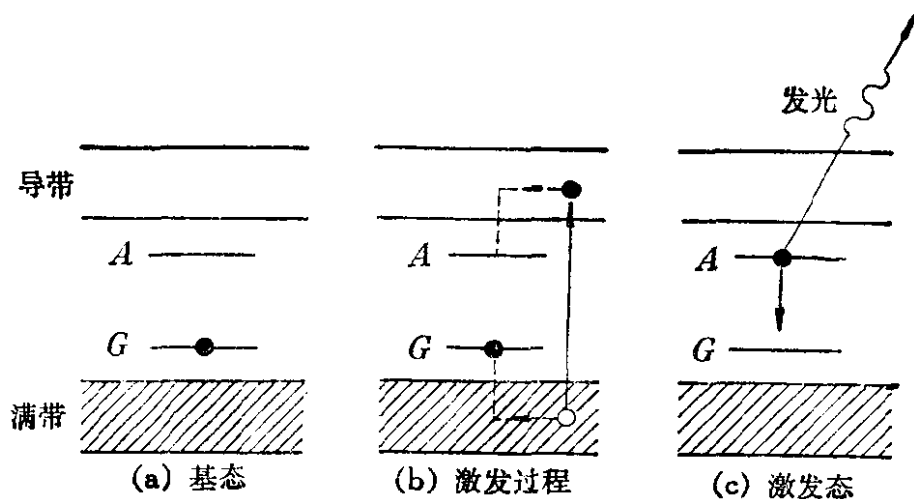


图 5 晶体中杂质原子激活产生阴极发光的示意图

(a) 基态: 杂质原子产生的局 部化 能级 G 和 A ; (b) 激发过程: 激发产生电子-空穴对, 电子为 A 能级陷住, 空穴为 G 能级捕获; (c) 激发态: 电子从 A 跳回到基态能级 G , 伴随有光的发射

接观察阴极发光的颜色。例如当钨中渗入的氧化钨颗粒尺寸非常小时, 检测不出钨的特征 X 射线, 但从发出的蓝色荧光却可以肯定有氧化钨存在。阴极发光在分析钢中的夹杂物方面也是很有用处的, 例如 AlN 发蓝光, Al_2O_3 发红光, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 发绿光, $6 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 发蓝光等。从阴极发光的强度差异还可以判断一些矿物及半导体中杂质原子分布的不均匀性。

在定量分析工作中, 我们可以用单色仪及光电倍增管把阴极发光的强度随波长变化的曲线绘制出来, 得到阴极发光谱。由于其它杂质及晶体缺陷的干扰, 谱线相当宽(例如谱线的波长是 5000 埃, 峰宽 500 埃), 有时还有重叠现象, 这会给定量分析带来一定困难。但是, 如一旦能肯定这个宽峰的属性, 例如 La_2O_3 的波长为 5100 埃的谱线是由杂质镨引起的, 就可以把能检测出杂质(镨)的下限降到 50 ppb ($1 \text{ ppb} = 10^{-9}$), 这要比 X 射线发射光谱分析的灵敏度高三个量级。

显然, 阴极发光的波长与半导体的禁带宽度有关(图 5)。

在电子探针中用 X 射线谱确定三元半导体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的成分,同时由阴极发光谱确定其禁带宽度,这样就可以得出禁带宽度随铝含量的变化关系。

从图 5b 可以看出,阴极发光的激发过程伴随有自由载流子在导带及满带内的运动,也就是导电作用。在外加电场的作用下,可以产生附加的电导,这就是电子束电导。p-n 结对这些自由载流子的收集作用可以产生电动势,这就是电子生伏特,可以用来测量半导体中少数载流子的扩散长度和寿命。

(3) 电子云的集体振荡

原子在晶体内的分布是长程有序的。我们可以把晶体看成是等离子体,价电子变成公有电子,构成流动的电子云,漫散在整个晶体空间内;正离子基本上处于晶体点阵内的固定位置上,好似骨架一样。在晶体空间内正离子与电子的分布基本上能满足电荷的中性。当一个人射电子射入到晶体内的一点,就会瞬时地破坏了那里的电中性,使入射电子周围的电子云受到排斥作用,作径向发散运动。当周围的电子获得足够动量,在径向发散运动过程中超过电中性要求的平衡位置,从而在入射电子的周围又产生局部的电正性。这又会使电子云受到吸引力,改作径向向心运动,超过其平衡位置,再度产生电负性,迫使入射电子周围的电子云再一次作径向发散运动,如此往复不已。电子云的这种纵波式的往复振荡是许多原子的价电子参加的长程作用,称为集体振荡。与单个原子对电子的散射这种短程作用不同,这是为数极多的原子构成晶体后才有的入射电子与晶体的交互作用。

电子云的这种集体振荡的频率是 ω_P , 能量是 $\Delta E = \frac{h}{2\pi}$

$\omega_P, \Delta E$ 一般称为 plasmon。由于这种振荡是由入射电子激发