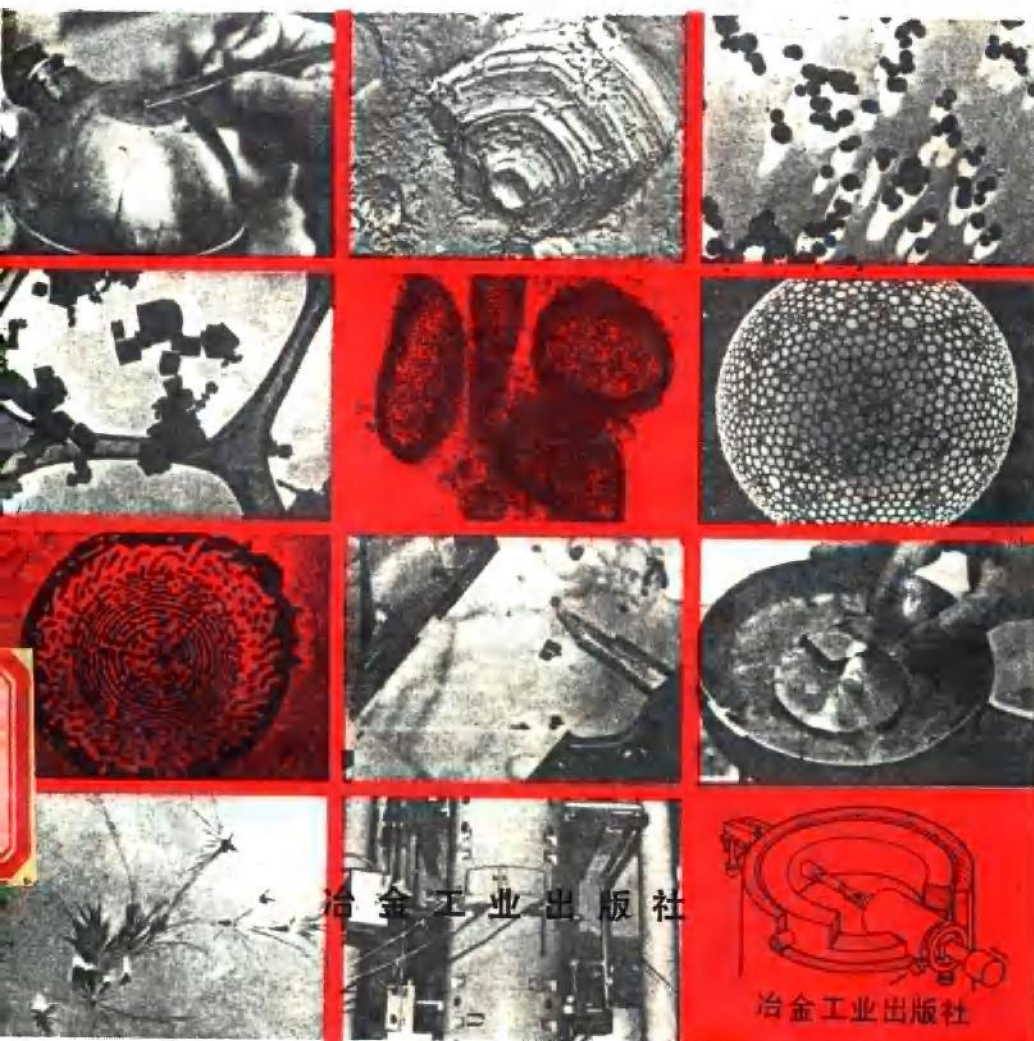


电子显微镜技术

[日本] 坂田茂雄 著

那宝魁 张永权 译



冶金工业出版社

冶金工业出版社

电子显微镜技术

〔日本〕坂田茂雄 著
那宝魁 张永权 译
黄孝瑛 校

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书介绍掌握和提高电子显微镜使用技术的经验。全书共分7章,除第1章介绍有关电镜的基本概念外,其他各章分别介绍电镜的构造与维护、通用的制样技术、电镜成象的衬度、选区电子衍射方法、能量色散谱仪(EDX)分析法和动态观察法。书后附有面指数和面间距表。本书可供从事材料科学(包括金属材料、高分子材料和陶瓷等)和生物医学电镜科研工作的人员使用,也可供大专院校师生教学有关课程时参考。

电子显微镜技术

〔日本〕坂田茂雄 著

那宝魁·张永权 译

黄孝瑛 校

责任编辑 张 泉

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 6 1/2 字数 167千字

1988年9月第一版 1988年9月第一次印刷

印数00,001~2,200册

ISBN7-5024-0089-3

TG·13 定价 2.40 元

前 言

世界上首次利用电子显微镜获得图象是1932年(E.Ruska)的事,而在日本电子显微镜的普及是在战后。可是在六十年代前后,日本的电子显微镜就已开始出口,目前世界上有半数以上的电子显微镜是日本的产品,这一点对于我们这些从事电子显微镜工作的人员来说,可以说是很高兴的事情。

到了七十年代以后,电子显微镜随着性能的发展,已经进入了自动化阶段,包括自动曝光、自动传送底片、自动调整放大倍数和在底片上自动记录等。最近,还可以采用电子计算机进行控制。对于从事过电子显微镜技术工作的人员来说,这些确实是一些惊人的进步。

可是,尽管如此,从使用者角度来看,电子显微镜在机构上仍然是一种复杂的设备。虽然有了一定程度的自动化,但是还不能说不会发生故障了,也不能说可以不需要日常的保养和维修了。为了拍摄高质量的照片,当然需要有好的设备,但是也还有很多不能自动化的因素,例如制样技术、视场选择、倍数选择等。

本书正是从这种观点出发,叙述一些有关电子显微镜的技术。这里所谓的技术,与日本工业标准(JIS)并不矛盾,其中当然也包括有个人的技术诀窍。对于一个目的,完全可以用不同的方法(技术)加以解决。本书的特点,并不是把过去已经发表的技术报告加以汇编,而是作者本人过去三十年中对电子显微镜技术掌握和提高了的记实。所以很有可能有比本书中所介绍的更为先进的技术,但是凡不是作者本身的经验都不再重复阐述。

所谓技术,并不是只靠书本就能够学到的,任何一种技术都应当是首先从模仿开始,然后变为自己的东西加以改进。本书采取了这种方式来叙述电子显微镜技术,如果能够对从事电子显微镜的工作人员起到一点作用的话,我将感到十分高兴。

在本书完稿时，我要对始终给予支持的东京大学工学部附属综合研究所的安达公一先生，以及对本书内容，特别是对位相衬度给予指导的东北大学科学计测研究所的教授矢田庆治先生表示感谢。另外，对照相技术给予协助的新日铁基础研究所的黑川俊久先生也表示谢意。

坂田茂雄

1982年1月

目 录

第1章 基本概念	1
1.1 电子射线的波长和分辨率	1
光学显微镜的分辨率	1
电子显微镜的分辨率	2
1.2 电磁式电子透镜	4
电磁式电子透镜原理	4
实用电子透镜的构造	5
1.3 几何光学图的描述方法	8
透镜的几何光学图的基础	8
电镜几何光学图的变化	9
1.4 透镜的象差及其消除方法	13
第2章 电子显微镜的构造和维护	21
2.1 照明系统	21
电子枪	21
会聚透镜	23
摇摆原理	25
2.2 试样室	25
对试样室要求的条件	26
实用试样室的构造	29
2.3 成象系统透镜	30
物镜	31
中间镜和选区光阑	34
高分辨衍射试样室	35
2.4 观察与记录	36
低衬度试样的照相技术	37
金属薄膜试样的照相技术	38
2.5 真空系统	41
电镜中所必须达到的真空度	41
真空故障及其排除方法	42

2.6 对中调整方法	45
电子枪的对中调整	45
会聚透镜的对中调整	48
物镜的电流中心	48
象差的校正	49
第3章 通用的制样技术	50
3.1 试样的支持膜	51
火棉胶支持膜	51
高倍观察用的微栅	53
3.2 粉末分散法	58
撒落法	59
浆糊法	61
溶胶、凝胶分散法	62
喷雾法	65
3.3 真空蒸发法	70
蒸发法	72
阴影溅射法	73
复型法	74
粉末复型法	78
萃取复型法	79
3.4 金属薄膜制取法	84
切片与减薄	85
化学减薄	88
双面溅射减薄法	89
第4章 电镜成象的衬度	92
4.1 散射衬度	92
4.2 衍射衬度	94
4.3 相位衬度	100
第5章 选区电子衍射方法	106
5.1 选区电子衍射的几何光学	106
几何光学	106
装置的设定和操作方法	110

旋转角的校正	112
选区电子衍射法的精度	114
5.2 晶体学基础 (概要)	116
周期结构和衍射现象	117
面间距的计算	120
消光规律	124
晶面角	125
晶体学符号	126
5.3 电子衍射图的计算	129
单晶衍射花样的计算	129
德拜-谢乐环的计算	130
5.4 利用单晶衍射花样鉴定物质	133
单晶衍射花样的注释条件	133
定性分析实例	135
5.5 利用电子计算机标定指数	148
程序概要	148
计算程序	151
第6章 能量色散谱仪(EDX)分析法	154
6.1 能量色散谱仪信号的定量分析	155
薄膜试样的厚度和X射线强度	155
微粒试样的X射线强度	157
6.2 分析精度	159
薄膜厚度的测量精度	159
微粒重量的测量精度	159
6.3 利用能量色散谱仪进行定量分析的方法	160
第7章 动态观察法	164
7.1 多用途试样室的构造	166
7.2 各种试样夹持器	167
7.3 防止氧化、脱碳的措施	173
7.4 动态观察实例	174
参考书目	177
附录: 面指数和面间距表	178

第1章 基本概念

本书中把电子显微镜简称为“电镜”。

本章所介绍的基本概念，对于电镜技术人员和应用研究人员来说，是进行操作、维护和图象解析时最低限度的必要的理论。

1.1 电子射线的波长和分辨率

“这台电镜最高的放大倍数有多少？”这是很多参观人员提出的问题之一。对这种问题感到难以回答的不只是作者本人。正确的提问应当是“这台电镜的分辨率如何？”回答“大约1埃”也是笼统的，这是因为分辨率随成象衬度类型不同而不同，所以其定义不能笼统确定。下面来说明一下分辨率的定义。

光学显微镜的分辨率

1870年阿贝（Abbe）曾经用衍射象差来表示光学显微镜的分辨率极限。所谓分辨率就是仪器把接近的两点能够区分开来仍然成象为两点的最小距离。如果把这一距离定为 d 的话，那么

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \cdot \sin\theta} \quad (1-1)$$

这就是著名的阿贝公式。现在我们利用图1-1加以解释。

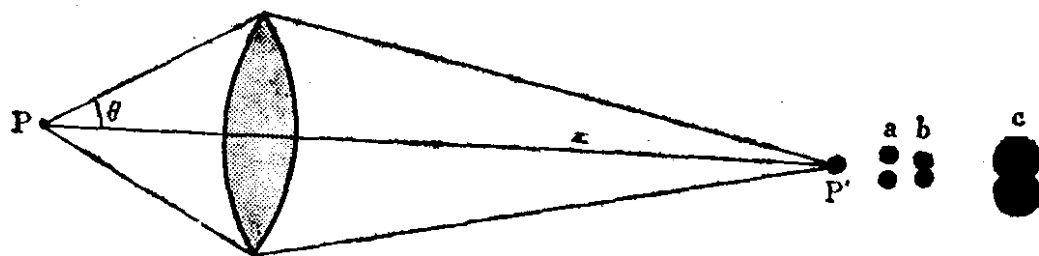


图 1-1 分辨率和衍射象差

a—分离的两个点；b—相切的两个点；c—放大的不分离的两个点

从 P 点放出来的光，借助于透镜在 P' 点上成象。即使点 P 为无限小，由于衍射象差也会使点 P' 具有一定的面积。当在 P 点附近有两个点存在时，如图1-1右侧中的(a)所示，点 P' 就会分

离成为两个点，这是没有问题的。但是，如果P处的两点再接近一些的话，如（b）所示，它们的象就会重合成葫芦状，这两个点便分不开了。如果把这种状态强行再加以放大的话，那么如（c）所示，得到的只是一个放大的葫芦形，并不能看到更为精细的结构。这样，把P处的两点仍然能够作为两点予以分开的最小距离，就定义为这种显微镜的分辨率。这种最小距离 d ，如（1-1）式所示，与 λ 即使用射线的波长成正比，与入射角度 θ 和折射率 n 成反比。 θ 称为孔径角，最大为 90° ，所以 $\sin\theta$ 总是小于1的。 n 通常接近于1，当物镜采用油浸式时， n 值会大一些。（1-1）式中的分母 $n \cdot \sin\theta$ 叫做数值孔径，此值一般小于2。

决定光学显微镜分辨率的因素是波长 λ ，而光波的波长为4000埃~7000埃，所以光学显微镜的分辨率大约是光波波长的一半。于是光学显微镜在其最高放大倍数下其分辨率为2000埃=0.2微米，而肉眼的分辨率约为0.2厘米，所以光学显微镜的放大极限约为肉眼的1000倍。

电子显微镜的分辨率

电镜的分辨率，目前发表的都在1埃以下（不是单纯的两点间的距离）。现在我们将复杂的问题加以简化，仅用阿贝公式来分析一下。

电子射线的波长与加速电压 V 有关，可用下式来表示

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (\text{埃}) \quad (1-2)$$

V 的单位是伏特。例如加速电压为6万伏特时， $\lambda = 0.05$ 埃，它比光波波长小五个数量级。

公式（1-1）虽然不能保证可以直接适用于电子束，但我们仍然可以将有关数据代进去加以分析。在电镜情况下， λ 虽然小五个数量级，而 θ 却不可能变大。光学显微镜的物镜好象一个“四层结构”，它由凸透镜和凹透镜组合而成，这样做是为了消除各种象差。对于光学显微镜来说，为了使孔径角增大，曾经下过很多功夫去改进。而电镜的电子透镜，正如下面将要谈到的，只可

能是一种单一的凸透镜，特别是对于球差，目前还没有任何消除办法。为此，只好在物镜下面放入一个0.1毫米以下的光阑，以便只利用透镜的中心部分。这虽然可以使球差的影响减小，但孔径角 θ 就大约只有 10^{-3} 弧度了。

可见尽管波长 λ 小了五个数量级，但是 θ 角也损失了三个数量级。其结果是，分辨率仅能提高两个数量级。把这些数值代入(1-1)式以后粗略估算一下，大约为20埃。可是前面已经说过，目前最新电镜的分辨率，点分辨率（用两点的最小间距来表示的分辨率）已经能达到几个埃的水平。

表示电镜分辨率的另一种方法是晶格象分辨率。因为不可能制作一种标准试样，使其中两个点的距离能够非常可靠地在几个埃的范围内，所以可以把晶体的晶格象拍摄下来，从它们之间的间距来求分辨率。

这种晶格象，因为从成象原理上来看，球面象差影响很小，所以可以得到比点分辨率更好的数值。图1-2是金的晶格象照片。可以明显地看出间隔为1.44埃的条纹。可以想象得到，如果用点分辨率来判断的话，还可以看得更小一些，但是因为成象原理不同，所以并不那么简单。这一点在4-3节中还将详细介绍。

在电镜发展初期，加速电压多数为50千伏，这是从放电等技术问题出发加以选定的。后来，发展了100千伏、200千伏和高压电镜，最近几年已经有了1000千伏的电镜产品。加速电压提高，波长 λ 变小，有利于改善分辨率。但是，实际上，主要的目的还在于增加透射能力，然而也会同时产生一个缺点，即对于微小试样来说，过分透射以后，反而容易看不清楚。

当生物试样不能切成超薄片时，为了提高加速电压以对厚试样也可以进行透射观察，发展了300千伏、500千伏级的电镜。但是当这种电镜问世以后，超薄切片技术又有了新的发展，生物学家们又感到没有必要采用这种电压较高的电镜了。后来，金属界用电解减薄方法获得了金属薄膜试样，直接观察金属内部的技术又有了新的发展，所以1000千伏的电镜又开始普及了。目前，超

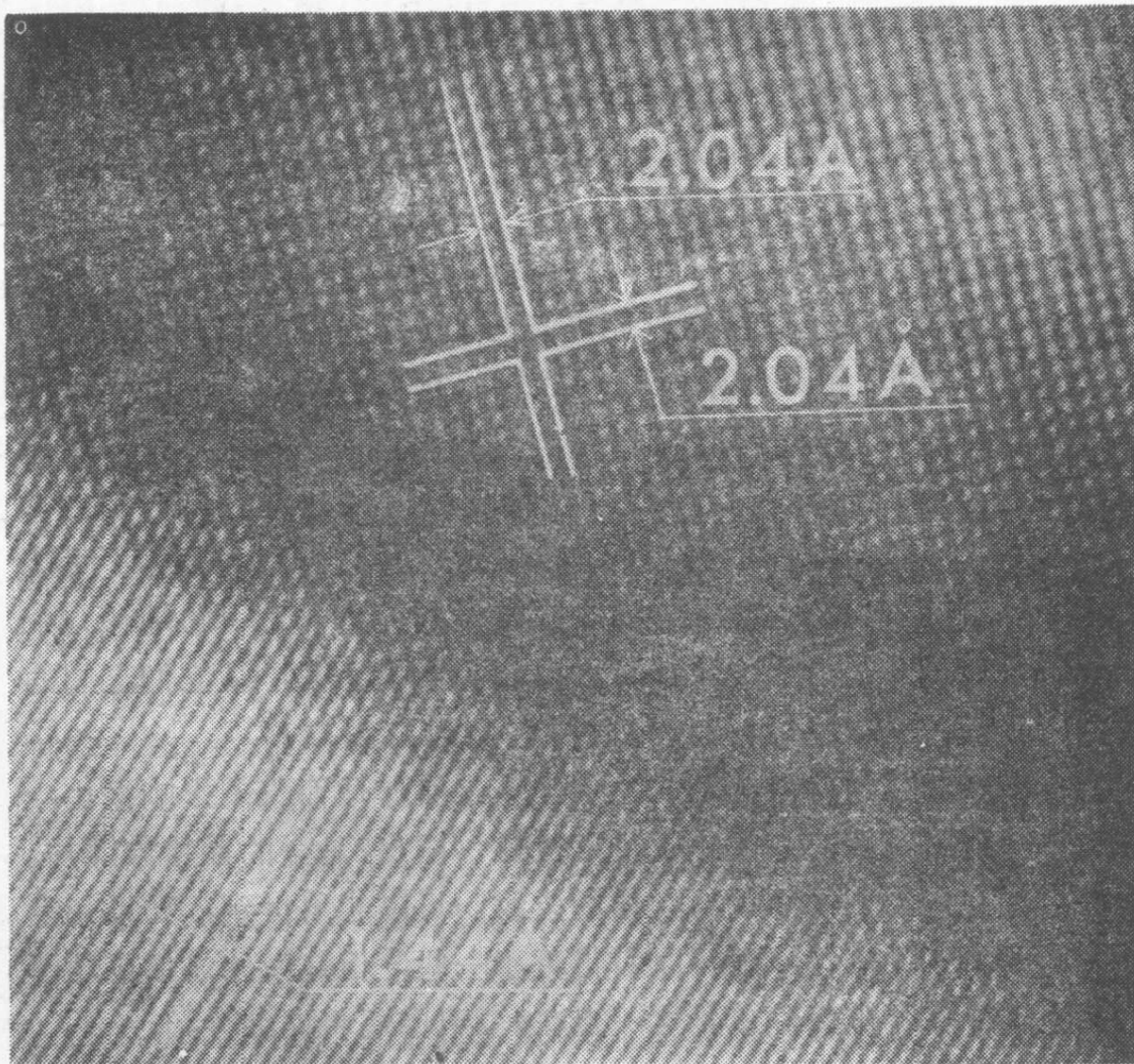


图 1-2 金的晶格象

高压电镜的设备已经稳定，正在利用短波长进行高分辨率研究。

1.2 电磁式电子透镜

电子透镜，根据原理的不同，有两种类型，一种叫静电透镜，是在电极中加有高电压，使电子轨迹发生弯曲，基本上是一种电视显象管式的透镜；另一种叫电磁透镜，利用磁场使电子轨迹弯曲，目前的电镜产品都采用这种透镜。初期也曾采用过静电透镜制造电镜，但是由于在透镜上加高压时，在安全方面存在不少技术问题，所以没有得到发展。

电磁式电子透镜原理

了解电磁式电子透镜的原理，对于对中调整、试样位置和成像原理的理解是十分重要的。

首先请看图1-3 (a) 中所表示的螺旋线圈。如果在该线圈中通入直流电流时，线圈内便会产生磁场。电子束从图中 S 方向进入时，由于磁场的作用，电子束便被弯曲（结果如图1-3 (b) 所示），在旋转的同时，在 P' 点上汇集成一点。如图1-3 (c) 所示，该轨迹如同一个从 P 点出发的光，通过透镜在 P' 点上成像的轨迹一样，与光不同的是电子束的轨迹是旋转的。如图1-4所示，在光的情况下，P 点物体在 P' 点上成倒立像的，而在电子束的情况下，在 P' 的成像方向是随磁场强度而变化的。

图1-4是光学透镜放大系统的几何光学图，描述 P 平面上的物体通过透镜后在 P' 平面成像的情况。设物平面 P 和透镜中心面之间的距离为 a ，透镜中心面和象平面之间的距离为 b ，那么通过透镜中心的光便直线前进，而从偏离透镜中心部位垂直进入透镜的光，则通过后焦面 F 的中心，把这一点称为焦点。该点与透镜中心的距离，称为焦距 f 。

f 和 a 、 b 之间存在以下关系

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} \quad (1-3)$$

这就是光学透镜的基本原理，(1-3) 式也完全适于电磁式电子透镜。

在前面介绍的阿贝分辨率公式中，只需用电子束的波长代入，所得结果与实际分辨率相当一致。这一事实，也说明了 (1-3) 式是适用于电磁式电子透镜的。

实用电子透镜的构造

实际电子透镜的基本构造表示在图1-5中。为了把线圈包起来，采用了软铁包套。在线圈中空部分有一个能产生强大磁场的磁性狭缝。在这个狭缝中间装有产生更强磁场的磁极片（极靴）。具有这种构造的透镜叫做电子透镜。通常也只把这种磁极片叫做电子透镜，这种磁极片的孔径 d 和间隙 h 决定着透镜的性能和象差。

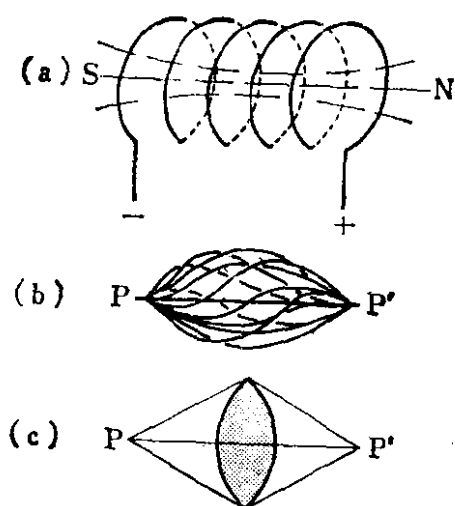


图 1-3 电磁式电子透镜原理

(a)一螺旋线圈内的磁场；(b)一磁场内的电子轨迹；(c)一光学透镜中光的轨迹

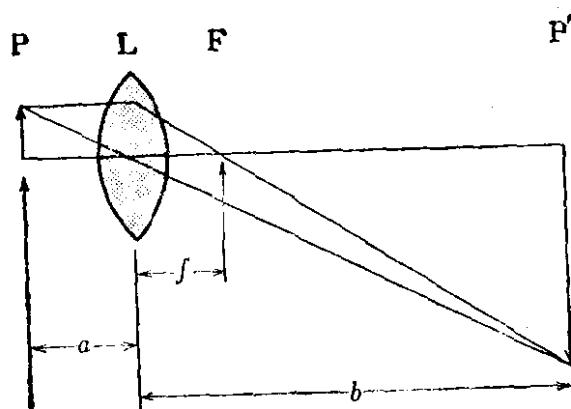


图 1-4 透镜的物面、成象面和焦距的几何光学图

P—物面；P'—成象面；L—透镜中心；F—后焦点

它的加工精度要求特别严格。所以把磁极片叫做透镜，也是为了提醒人们十分注意它的作用，但这并不意味着磁极片本身具有透镜的全部作用。

电镜中的透镜有会聚镜、物镜、投影镜、中间镜等各种各样的透镜，其基本构造如图1-5。但是，根据不同的目的，线圈的圈数、整体的尺寸会有变化，另外这种磁极片的 d 和 h 也有变化。特别是物镜的磁极片，对电镜的性能有很大影响，所以需要最高的

精密加工。

光学透镜进行聚焦时，因为(1-3)式中的 f 是由透镜来决定的，所以改变距离 a 和 b 便可以成象，而对电磁透镜来说，是通过改变线圈中的电流，来使透镜的强度发生变化，从而使 f 变化，也就是说，电镜的聚焦，是把试样位置固定，而改变 f ，这一点是同光学显微镜完全不同的。

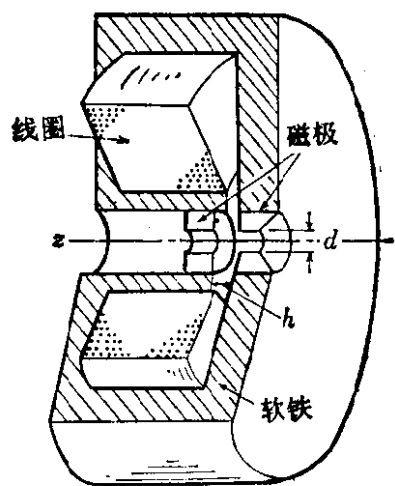


图 1-5 电磁式电子透镜的构造

三指定律(Fleming定律)

在磁场内电子束的旋转方向，服从于三指的左手定律。我想知道三指定律这个术语的人是很多的，即都知道把拇指、食指和中指互成 90° 方向，但是能够立即把电流、磁场和力的关系用右手和左手的哪一个来正确地加以解释的人却不多。下面我来介绍一个简单记忆而且不易忘掉的方法。

首先沿拇指、食指、中指的顺序，象念口诀一样，多念几遍“运、磁、电”、并且记住。运表示运动，磁表示磁场($S \rightarrow N$)*，电表示电流($+ \rightarrow -$)，这对右手和左手两个法则都是不变的。其次再来区别右手法则和左手法则，并记住“右手法则是发电，左手法则是马达”。也就是说，右手法则是使磁场中的线圈旋转来发电的原理，而左手法则是在磁场内的线圈中通以电流使它旋转，即马达的原理。电磁透镜中电子流通而动作的方向，与马达相同，服从左手法则。另外改变极性的话，只是旋转方向改变，凸透镜的作用不会变成凹透镜，电子束的方向和电流矢量是相反的，这一点必须注意。

* $S \rightarrow N$ 是线圈内磁场的方向，对马蹄形磁钢的极性来说是 $N \rightarrow S$ 。

1.3 几何光学图的描述方法

关于电子透镜的几何光学，除去旋转部分，首先介绍与光学透镜相同的部分。一般来说，在描述光学仪器的几何光学图时，往往在透镜位置上画一个透镜形状的图来加以说明。这可以比较明显地描述出凸透镜和凹透镜的作用，同时光阑等也在透镜附近，所以它的位置也可以看得清楚。可是在描述电镜的几何光学图时，用透镜形式图来说明就很麻烦。电子透镜是一种单纯的球形凸透镜，光阑是不可缺少的条件，而且它是放在透镜之中。图1-6是电子几何光学图的基本类型，因为这种透镜只是凸透镜，所以即使透镜图形略去问题也不大。图中只画出了透镜的中心位置，在表现光阑的时候，其间隔画得小一些。图1-6表示的是在物镜中加有小型光阑的情况。

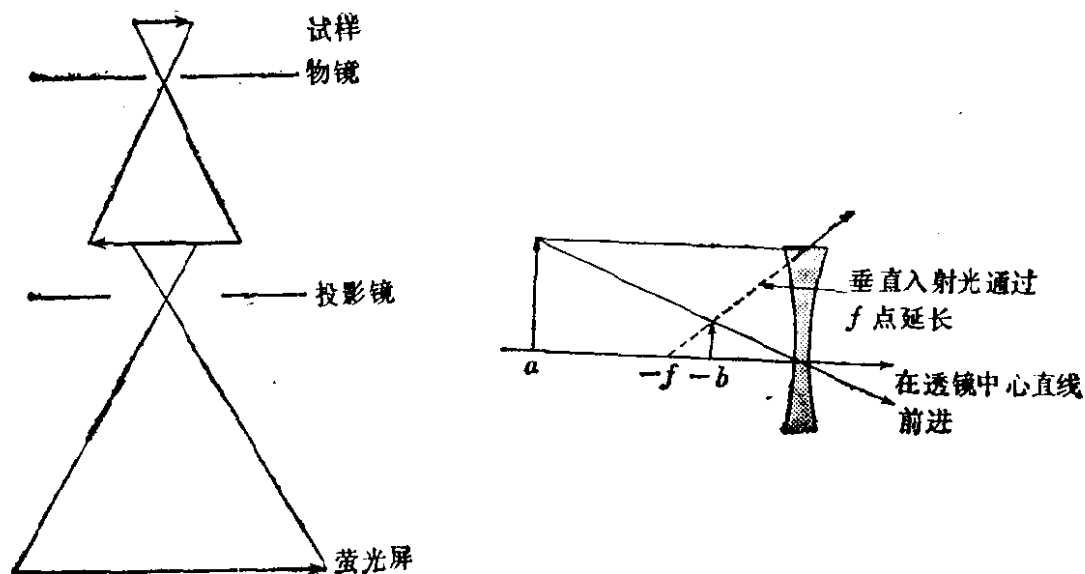


图 1-6 电子几何光学图的基本类型

透镜的几何光学图的基础

图1-6中描述的只是通过透镜中心的光，这是一种简化了的描述方式。图中没有画出后焦面，所以是不完善的。

现在我们用图1-7来说明一下透镜几何光学图的基本类型。

图1-7(a)是倍数为1:1的放大镜的光路图。用它来描述几何光学图时的步骤如下:

(1)通过光轴中心的光直线前进

例如: $P \rightarrow O \rightarrow P'$, $Q \rightarrow O \rightarrow Q'$

(2)从一点出来的光集中到一点上

例如: $P \rightarrow P'$, $Q \rightarrow Q'$

(3)垂直于透镜中心面入射的光,通过焦点F

例如: $P \rightarrow O \rightarrow F \rightarrow P'$, $Q \rightarrow S' \rightarrow F \rightarrow Q'$

(4)以等角度入射到透镜中心面的光,通过后焦面上的一点(通过F')

例如: $P \rightarrow S \rightarrow F'$, $Q \rightarrow O \rightarrow F'$

图1-6是只采用了“既定步骤”中的(1)和(2)来描述的一种简略图。

现在再按“既定步骤”说明一下显微镜和照相机。图1-7(b)表示的是显微镜的物镜的放大象,在这种情况下,(1-3)式中的 $a \ll b$, $f \approx a$ 。图1-7(c)表示的是照相机,相反地, $a \gg b$, $f \approx b$,即把照相底片放在后焦面上。从远距离被拍照的物体上的一点发出的光,从照相机的透镜来看,是入射角一定的平行光束,根据上述既定步骤中的(4),在后焦面上集中成为一点(即成象)。

这是第5章将要介绍的电子衍射的基本原理,因为电子束入射到晶体试样中、衍射出来的电子束是以等角度进入物镜的,所以在后焦面上集中成为一点,即在后焦面上形成衍射象。

电镜几何光学图的变化

对于光学显微镜来说,(1-3)式中的 f 和 b 是固定的,在聚焦时只能改变 a ,借助于放大倍率和照射条件不能改变几何光学图。而对电镜来说,会聚镜由两组透镜所组成,成象系统由物镜、中间镜和投影镜,至少是三组透镜所组成。通常通过改变中间镜以改变放大倍数。根据情况,还可以把投影镜和第四透镜的变化同时并用(最新电镜图象放大的设计方式是,综合改变各透镜的电流,即使改变倍数,象也不发生旋转)。这时的几何光学图的变化