

79.87
3.63

电子束显微分析

〔美〕D.R.彼曼 J.A.伊塞思

王庆绥 方 玲译

董玉琢 李永祚校



出 版 说 明

随着我国社会主义建设事业的发展，在许多科研部门和生产单位中先后都增添了电子探针、电子显微镜、扫描电子显微镜等新型分析仪器。实践表明，在解决生产与科研工作中遇到的许多问题中，这类分析仪器起到了十分重要的作用。它们大都采用电子束作为产生被测信息的激发源，借此分析样品的形貌、组织结构、化学组成等因素间的关系，从而为各部门的基础理论研究、工艺改进以及产品控制等问题提供出极为有用的数据和资料。

为了帮助从事这方面工作的工人、技术人员能对各种电子束显微分析仪器有一概貌性的了解，尤其为了使电子探针分析仪的操作者能就仪器的使用、及定量分析技术等方面获得指导性的知识，以便在发展我国的科学事业和实现四个现代化的过程中充分发挥这类仪器的功能，我们遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导，翻译了“电子束显微分析”这本小册子。原文作者已从事该方面工作多年，积累了不少经验。结合他们的工作特将各种有关技术及应用方法做了较为系统的总结，并着重对电子探针定量分析方法做了评述。原文发表在美国 ASTM 出版的“Materials Research and Standards”（1971）11 卷第 11、12 两期，后又作为 ASTM 第 506 号专业技术出版物出了单行本。由于文末还向读者介绍了 1971 年以前在这一领域中已发表的四百余篇主要参考文献，所以对有关人员是份很有价值的参考读物。

在翻译过程中，只对个别的微小段落做了删改，如仪器制造厂商，鼓吹仪器使用者力争加入有关专业团体等，其余均照原文译出。文章第

一部分由王庆绥同志译；第二部分由方玲、王庆绥同志译；后经董玉琢、李永祚同志校对。在此过程中，还得到了情报室有关同志的协助与支持，特此一并致谢。由于时间紧迫，未能将近年来发表的有关文章引入，而且译文中也会有错误和不妥之处，请读者批评指正。

1976年12月

前 言

近年来,研制新的科学仪器和发展新的分析技术已经成了材料科学人员完成显微分析工作的必不可少而又有效的方法。适于表示直径一直到 $1\mu\text{m}$ 的颗粒及第二相之微小化学特征的能力,和以低于 100\AA 的深度分辨率来测定表面特征的能力使重大的材料问题及新产品与方法的发展问题得以解决。本文是一篇关于一些现有技术的可用性方面的评论。它多少说明了在合理地使用它们以及将之成功地组合到一台单机上去时所涉及到的各种技术。这篇评论的作用是:(1)有助于材料科学人员选择适合其特定问题的技术和仪器;(2)给开始致力于显微分析领域工作的初学者以指导;(3)对专家提供一份高要求的评论和该领域中技术发展水平方面的说明。重点则放在各种技术的定量功能方面,以使读者能够全面了解每种技术的功能和限制。还讨论了与电子束显微分析的准确度及精度有关的那些问题,以使研究人员和使用人员熟悉可能存在的诸问题。讨论了下述仪器及技术、或是它们的组合情况:电子探针分析仪、透射电镜、扫描电镜、奥格电子光谱学、散能量谱仪、离子质量分析仪、自动化仪器和定量金相等。最后,为了说明这些技术的巨大潜力而介绍了许多训练工作中的应用情况。

作 者

目 录

出版说明

前 言

第一部分 原理和应用

一、序 言	(1)
二、电子柱	(4)
三、电子在固体中的交互作用	(10)
四、散波长谱仪(WDS)	(16)
五、散能量谱仪(EDS)	(21)
六、组合仪器	(49)
七、奥格(俄歇)电子光谱学(AES)	(52)
八、离子质量分析仪和离子探针分析仪	(53)
九、各种分析技术的对比	(59)
十、自动化的仪器	(61)
十一、应 用	(63)
十二、对初学者的建议	(74)

第二部分 实验考虑及定性分析

一、准确的X射线强度比的测量	(77)
二、定量分析	(88)
三、验证工作的注释	(113)

附录 1 符号的定义

(113)

附录 2 Cu-Co-Al合金系的完全手工运算过程

(117)

参考文献

(129)

译后说明

(152)

33403

电子束显微分析

内 容 提 要

本评论叙述了测定材料微观体积内的化学成份、组织结构及形貌用的检验方法。所讨论的各种技术有电子探针分析方法(EPA)、扫描电子显微术(SEM)、透射电子显微术(TEM)、离子质量分析方法(IMA)、奥格(俄歇)电子光谱学(AES),以及组合仪的广阔的功能范围。对这些技术、应用范围以及把它们组合到一台单机中的合意性及可靠性做了讨论。主要的重点则放在电子探针分析上,因为这些年来电子探针已得到广泛应用和理论方面的广泛发展。

介绍了使用电子束激发技术进行准确的定量分析工作的基础知识。对 SEM-EDS 组合仪及常规的 EPA-WDS 装置的准确度、精度及分辨本领做了对比,并推荐出最合需要的各组合方式。还介绍了电子在固体中的交互作用及其对空间分辨率的影响,而且对由于使用新型电子枪——六硼化镧和场致发射而使性能显著增强的问题做了说明。

阐明了同EPA的X射线强度比测量方法有关的实验问题。全部算完了一个三元系定量分析的完整例题,而这一整节都会有助于初学者的起码需要。对仪器自动化的作用及可能性也做了进一步的探讨。涉及到了下述各领域中大量的杰出的应用情况:材料研究、地质学、考古学、法庭学、生态学、古钱学及生物学等。

第一部分 原理和应用

一、序 言

1. 化学显微分析的已有成就

在短时期内,电子探针分析仪已广泛而又成功地应用于许多科学训练工作,并在极大的意义上对改进现有条件和积蓄科学知识都做出了贡献。尽管它的原始投资高,又需要操作和维修的高度技能,而且还应详尽地通晓仪器及其功能,但是由于它能用于材料微小体积的化学分析工作,如单个的白血球的核、沉淀硬化材料中的颗粒等,所以仍得到不少益处。

电子探针分析仪或EPA(不要与新创建的环境保护办事处相混淆*)在美国已有四百台以上、全世界有七百台以上都用于冶金学、矿物学、犯罪学、生物化学、病理学、动物学、农学、物理学和电子学等不同科学领域中的研究、发展与质量控制工作。虽然该仪器在材料与矿物研究工作中具有最大的效能,但在其它领域中的应用也得到很快推广,而且这种技术在生物学和环境科学领域中是尤有希望的。举例来说,在我们自己的实验室中,近三年内我们已分析了金属、塑料、玻璃、橡胶、软组织、血液、深海海底矿瘤、砖、各种未查明真象的空中飞行器(UFOs)、地毯纤维、兔毛及人发、磁带、熔渣、刹车油、牙齿、骨骼、胆结石、陶瓷、增强纤维材料、半导体、腐蚀及氧化薄膜、电极结点、TFE树脂、薄膜、涂层、

* 该单位的英文缩写亦为EPA。——译者注

泡沫塑料、纸张、油漆、胶、空气的污秽颗粒、油、瓦斯及蒸气涡轮的排出物、以及植物分泌物等。

2. 组合仪的出现

EPA在显微化学方面的应用已相当成功,致使当前正在一致努力把它的功能并入到扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)中去。显然,大量的工程工作也直接把SEM和TEM的功能增加到现有的电子探针中去。最终目的都是为了能够完全是在同一台仪器上测定材料微小体积的化学组成、形貌、显微结构及晶体结构,以避免把该体积从这台仪器向另一台仪器进行转移时、以及用每一仪器都分析同一区域时所常遇到的那些难于克服的困难。将几种技术并入一台单机中去并不是一种新的主张,1959年就曾制成一台这样的仪器^[1],不过这一大胆的尝试还不是商品成果。

关于着手研制通用仪器的一个迫切要求,就是要解决许多没有分析工作经验的人所突然面临、而又为探针人员多年来所遇到和争论着的那样一类问题。初看起来,这篇评论似乎使电子束定量显微分析工作显得很曲折,但对从事这项工作的新手来说都是最有用的。希望,所有这些都具有启发作用,并树立起勇于完成这类分析工作的信心。当对每一种组合的优点要求多种多样的时候,为了尽量对一次选择仪器时所面临的那一迫切问题有所帮助,将介绍不同的仪器组合情况的优缺点。还将介绍像离子质量分析和奥格电子光谱学等有关技术的作用。

3. 本评论的目的及概要介绍

主要内容都是关于准确的定量分析的问题。对限制EPA性能的那些特点讨论完之后,有个EPA的简短评论,以指明矫正这类问题所需的知识及改进组合仪性能的方法。由于散能量谱仪(EDS)为所有的电子束分析仪器开阔了一幅新的远景,所以也介绍了有关其潜力方面的详细讨论情况。主要的企图是要证实在定量分析工作中EDS的现有的及潜在的功能,但是也指出了当前限制它在定性及定量两种用法上的那些问题。

因为用所有方法对有意义的显微分析数据进行收集时所遇到的问题都是类似的,所以不管所用的谱仪或仪器的类型如何,便在定量理论的详细讨论之前写了一小节有关实验误差的问题。关于理论的一节中,也研究了必须应用于原始数据上的诸种修正方法,以使读者能够了解在完成这一修正时并不复杂,以及对准确性的现有的限制之原因。就显微分析人员所用仪器的定量功能方面的知识来说,这样的资料不但能帮助他去处理问题;而且也有助于全面了解所希望的准确度和精度、分辨能力及灵敏度等功能所受的限制。在附录中介绍了一个完整的例题,它包括了一个三元系的典型分析工作中所需要的所有步骤和物理学的数据。在此我们需要提到的是,在另一附录中还给出了以它们在文内出现的顺序及以字母顺序的所有术语的完整定义(符号、缩写及单位),以使读者在我们进行讨论之前便能自己掌握该领域中的技术术语。可是,这些术语在整个文章内都叙述过了,故不再赘述。为了使分析人员通晓所能加以检验的大量材料,便介绍了用EPA已完成了的一些独特的工作。

提供了一份有用的书籍及论文的目录,以帮助初学者收集近些年来的文献。设置在全美国、加拿大和欧洲的现有的电子探针使用者小组都被提到了;对正着手于极诱人的定量显微分析事务的新的分析人员来说,这些小组是个极好的场所。在讨论显微分析工作的复杂内容之前,先对历史加以少许评论,并指出EPA主要的实用领域似乎是恰当的。

4. 历史情况

Moseley^[2]最先发现了X射线线条频率的平方根同原子序数呈线性的关系。1913年他通

过对电子轰击所产生的X射线谱的检验,实现了化学分析的可能性。可是,1949年以后Castaing和Guinier^[3]才叙述了一种被称为“微区电子术”或电子探针的仪器。1951年6月, Raymond Castaing在他的博士论文^[4]中不仅介绍了他所设计的这台仪器的细节,而且还提出了定量分析的基本原则。

1955年, Castaing在法国物理学会的一次会议上展出了作为最初的商品仪器的原型机,1958年则把一台仪器装到了国际镍公司的研究实验室中。原先的Castaing探针没有电子束的扫描功能,是后来由Cosslett及Duncumb^[5]在1956年所发展的,并于1959年并到EPA之中^[6]。Birks^[7]在他那本书中介绍了仪器发展的详细历史,同时指出了五十年代中叶许多科学家的活动情况,以及与Castaing同时在俄国由Боровский^[8]所开展的工作。

5. 仪器概述

在被抽成真空状态的EPA的柱体内,具有一定能量的电子束于样品表面上可被聚焦成大约 $0.3\mu\text{m}$ 的直径。这些电子使原子的内壳层(K、L、M)离化。接着产生的X辐射便可用晶体谱仪加以探测,谱仪还能给出这一辐射的谱线分布和电子计数系统所量子化了的强度。通过电子束在表面上的一块小面积内的快速偏转,便能对样品这一范围内的元素空间分布进行观测。该仪器的价值就在于它能用接近于 $1\mu\text{m}^3$ 材料的极小体积产生出可以测量的X射线强度;而且在许多情况下都能提供出原子序数为3以上的所有元素的定量化学分析及鉴定工作的结果。虽然金属样品的定量分析工作一般不属常规方法,但因把测到的X射线转换成化学成分要有许多修正以及在收集可靠的实验数据时要求十分谨慎,故在使用纯元素标样时通常还是能得到为总含量1~3%的被测浓度之相对准确度的。

6. 什么时候才能有效地使用EPA

整个这节讨论有益于记住这种仪器所能最有利地加以运用的范围以及对样品状态有什么限制。能维持高电流及小直径的电子束的能力便使极小区域的化学分析工作通常是在 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 的空间分辨率及 $1\sim 10\mu\text{m}^3$ 的分析体积条件下进行成为可能。因此,EPA的典型用途就包括以 μm 尺度所做的浓度梯度的研究,尤其是在相边界、表面、晶界、扩散的双金属界面与接合段等处;对夹杂物及相(金属间化合物)于其原位上加以鉴定;单相范围内的成分变化(偏析)以及材料之外来的或原有的污染物的鉴定等。当被测浓度超过10%、Z(此处为原子序数) >10 、样品是经仔细抛光过的平试样时,分析工作便能以所希望的、为总含量的1~3%的准确度量。考虑到被分析元素的质量可在 $10^{-14}\sim 10^{-16}\text{g}$ 的范围内这一事实,其功能也就是很卓越的了。

电子束扫描(EBS)把局部化学分析能力扩大为对 $20\times 20\mu\text{m}$ 以上的面积所相应的 μm 尺度上的化学分布的测定功能。过去已完成的EPA的大部分工作用的都是这种扫描方式。由于产生X射线及进行有效的探测而使质量灵敏度高(10^{-16}g),这就允许对少量材料做准确的分析,如对样品座上检验彼此分开的薄膜(能低于 100\AA);液体及溶剂的残渣,腐蚀膜;氧化及腐蚀过程;0.3到大约 $10\mu\text{m}$ 深的表面分析等。由于该分析方法通常都是非破坏性的,所以对贵重的艺术品、稀有的硬币以及罪犯的证据等均可分析。任何一种在真空中稳定的元素,只要其原子序数大于3就能分析,而且最大灵敏度在 $Z=12\sim 30$ 范围内。一般提供的都是元素的资料,而不是结构方面的。探测极限也是适中的,一般为 $50\sim 1000\text{ppm}$ 范围。现在,让我们根据对EPA及其功能的这一一般评论做更详细的进一步叙述。

二、电 子 柱

1. 概 述

图1是现代电子探针装置的一张照片。图2是电子柱的原理图。借助热的(2500~3000°K) V形或发针形钨丝(充当阴极用)进行热离子发射所释放出的电子,被阳极和灯丝间所加的电位(1~50KV)加速。在这种三极管式的电子枪中,由于使用了可调的偏压电阻而使Wehnelt圆柱体或栅极保持在高于阴极的负电位上(几百伏的偏压)。这种自偏压结构提供出稳定的发射过程,以控制灯丝的发射面积和给出电子的虚光源。虚光源的面积是由直径在50~100 μm 范围内的高流密度的发散电子束所构成。被加速了的电子便以恒速离开电子枪,进入到恒电位的电子柱后,便被电磁会聚透镜和物镜聚焦。会聚透镜具有能被透镜电流加以控制的可变焦距,其功能就是为改变束流并给出虚光源的缩小率。由于减小了会聚透镜的焦距,便使透过的束流和束的直径(象的大小)也减小了。电流的降低是因为在这一透镜的成象侧随着缩小率的增大而使射束发散度同时增加所致。发散的射束在进入物镜之前被一孔径光阑遮去一部分,该孔径使束流稳定化。在我们的仪器中,遮去的那部分束流被用于反馈回路,以改变会聚透镜的电流(焦距),因此才维持束流恒定。而恒定焦距的物镜则把会聚器形成的象以通常为五分之一到十分之一的比例进一步缩小。由于物镜的球面象差而使射束的最终直径较之几何学所缩小了的源的直径 d_g 为大。

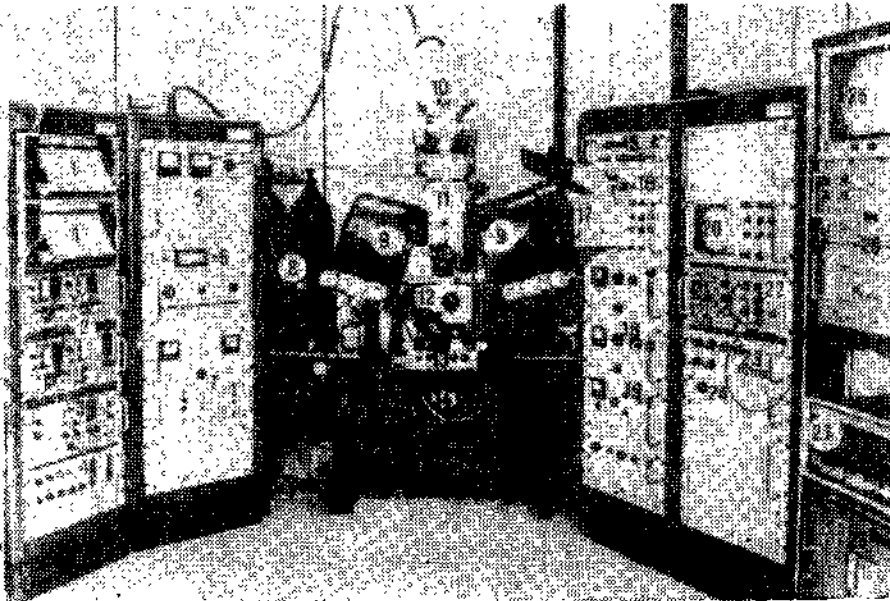


图1 电子探针分析仪及有关设备

(1)纸带记录器 (2)X射线的四条计数波道 (3)电流数字转换器和打印机控制器 (4)分步扫描装置 (5)高压电源 (6)防污染控制装置 (7)真空逻辑线路 (8)气流式X射线正比探测器的气体源 (9)两台散波长谱仪 (10)电子枪 (11)电子柱 (12)样品台 (13)透射电子显微镜(TEM)的控制装置 (14)TEM底片盒 (15)毫微安表 (16)二次和背散射电子图像的控制装置 (17)即显底片照相机 (18)会聚透镜及物镜的电源 (19)电子束的扫描及偏转控制装置 (20)散能量谱仪(EDS)的显示器 (21)正比探测器的电源 (22)EDS系统的电子设备 (23)线扫描装置 (24)光学电源 (25)EDS的显示器 (26)多道分析器 (27)PDP8/L型计算机 (28)与计算机联用的磁带盒

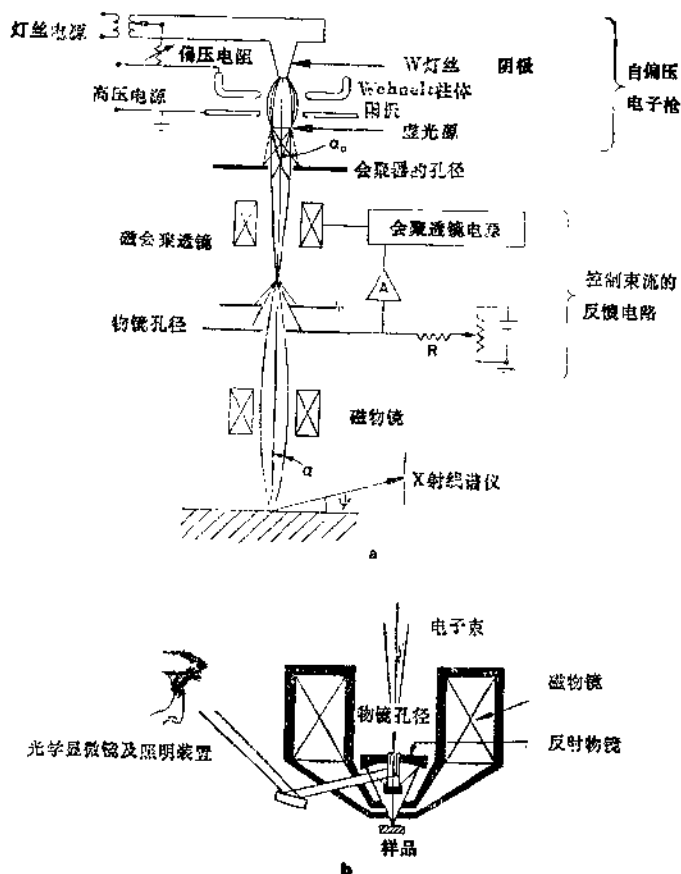


图2 电子探针分析仪中的电子光学系统原理图
(a)三极自偏压电子枪及柱体的其它部件 (b)磁物镜及照明光学的几何排布

2. 探针直径和探针电流的关系

在发散的电子束中，距光轴最远的电子被聚焦得最强，因此就产生了球面象差。球面象差对总射束的影响(d_s)是透镜结构及射束半锥角 α 的函数。这些量的关系用方程 $d_s = C_s \cdot \alpha^3/2$ 表示，式中 C_s 为球面象差系数，它是透镜结构的函数。在具有工作距离约为1cm的EPA中， C_s 的典型值在3~8cm之间变化。根据上式，很明显的是 d_s 随 α 的减小而降低，而 α 又因物镜的孔径尺寸之缩小而下降，不过由于 $i(\text{通过的}) = i(\text{入射}) (\alpha(\text{孔径})/\alpha(\text{发散束}))^2$ ，故透过的电流也会严重下降，也就是说透过的电流随孔径角的平方而变化。球面象差还因缩短透镜焦距而减小，但在实际上则需在 C_s 与工作距离间得出一种折衷的方案。照明光学所需空间、各类探测器等的要求便定下了工作距离的一个实际的最小值。在样品表面上，电子束的尺寸 d 由下式给出：

$$d^2 = d_g^2 + d_s^2$$

这是因为射束中的电子分布状态是高斯分布^[9]。在EPA中，由色差造成的射束直径的增量和衍射效应是可以忽略不计的。由于会聚透镜焦距的缩短， d_g 和束流便降低，所以由 d_s 所造

* 原文为“边缘射线同光轴的半夹角”，考虑我们的习惯改译为此。——译者注

成的相对影响也就有所增加。直径 d_g 的几何射束中的电流量 i 是样品表面上的枪亮度、射束面积和它所包括的立体角三者之积：

$$i = (\beta) \frac{(\pi d_g^2)}{4} (\pi \alpha^2)$$

式中 β —— 枪亮度，单位是 $A/cm^2/S_r$ 。在用相当于虚光源处的流密度（根据 Langmuir⁽¹⁰⁾）、 $i_0 e E_0 / kT$ A/cm^2 及相应于 d_g^2 的 $(d^2 - (C_s \alpha^3 / 2)^2)$ 时， i 便是：

$$i = \left(\frac{i_0}{\pi} \cdot \frac{e E_0}{kT} \right) \cdot \left(d^2 - \frac{C_s^2 \alpha^6}{4} \right) \cdot \left(\frac{\pi^2 \alpha^2}{4} \right)$$

式中 e —— 电子电荷； k —— 玻耳兹曼常数； T —— 以 $^\circ K$ 表示的灯丝温度； E_0 —— 以伏特表示的加速电位； i_0 —— 灯丝发射的电流密度。对给出最大 i 值的 α 值进行微分并求解，此时 $\alpha(\text{最佳}) = (d/C_s)^{1/3}$ ，便得：

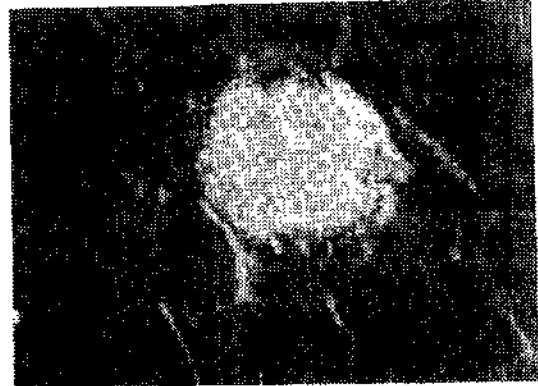
$$i = \left(\frac{i_0}{\pi} \cdot \frac{e E_0}{kT} \right) \cdot \frac{3\pi^2}{16} \cdot \frac{d^{8/3}}{C_s^{2/3}} \quad (1)$$



图3 阿波罗11号所得到的直径约为0.2mm之玻璃质小球中的微陨石撞击坑。彩色扫描的X射线显微照片(SXM)表明了与陨石有关的金属的高含量情况，主要是高Ni的Fe，还有一些troilite、FeS。颜色符号为：兰→Fe，绿→Ni，红→S 300×(转引自Heinrich⁽²⁴⁰⁾)



(a)



(b)

图4 阿波罗11号所得到的玄武岩的电子探针扫描的彩色成份图(转引自Heinrich⁽²⁴⁰⁾)。(a)该幅显微照片表明：存在有两种硅酸盐和一种钛铁矿。紫色区表示含铁辉石的硅酸盐；浅蓝色区表示无铁的(长石)硅酸盐；橙色区表示钛铁矿。为了说明显微结构而将样品电流图像亦并入其中200×(b)该幅显微照片表明有金属Fe(砖红色)的夹杂物和一种troilite(FeS)。颜色符号为：红→Fe，兰→Ni，绿→S 1000×

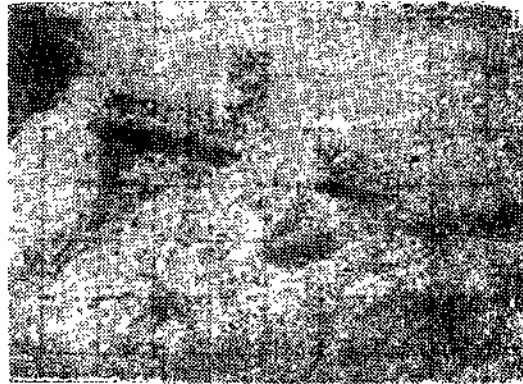


图5 表示三种不同硅酸盐的Disco岛的地球玄武岩的彩色SXM。桃红色-紫色的面积代表含Ca及Al的硅酸盐；蓝色-绿色的面积代表含Fe及Al的硅酸盐；橙色区代表含Fe及Ca的硅酸盐。颜色符号为：绿→Fe，红→Ca，蓝→Al 300×(转引自Heinrich^[240])



图6 南Sumaria遗址青铜出土文物的复色的样品电流图像。颜色符号为：蓝→平均原子序数低的(主要是Cu-CI的腐蚀产物)，浅红-橙色→平均原子序数是中等的(Cu的颗粒)；绿→平均原子序数高的(Cu-Sn基体) 750×(转引自Picca^[235]) 关于图3~6的进一步说明见187页

另些人^[11,12]曾使用 $d = d_g + d_s$ ，在此情况下常数 $(3\pi^2/16)$ 变为 $9\pi/64$ ； α (最佳) = $(d/2C_s)^{1/2}$ 。相应于W灯丝的 i_0 典型值，在2700°K条件下为 $2A/cm^2$ 。因为所用的 $i_0 e E_0 / \pi k T$ 值相应于虚光源处高斯分布的最大值，所以关于枪亮度的理论值实际上是不能达到的。故所得到的不是 $83000 A/cm^2 / S_r$ ，而是近于 $60000 A/cm^2 / S_r$ 这一值。图7是15KV和30KV的EPA之 E_0 所相应的 i 和 d 的关系曲线。

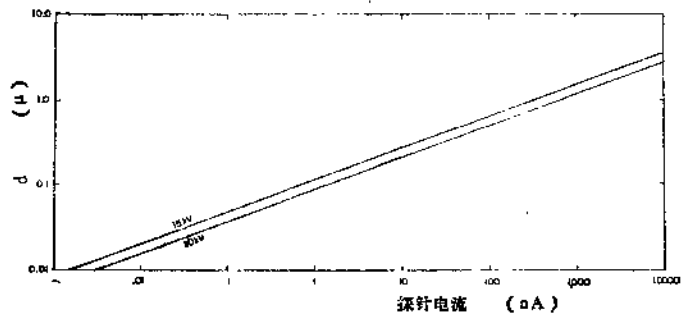


图7 在两种不同的加速电压(E_0)下,电子束的几何直径 d 随束流的变化。该曲线是由典型的EPA方程(1)导出的

3. 灵敏度及分辨率的改进方法

电子枪产生出强的、稳定的、聚焦的高能电子源。这就使操作人员能把足够量的电流聚焦到样品表面上，以造成一个强的X射线点状源。对这一细小源的高效探测便完成了对某一真实情况的电子探针分析。该技术的空间分辨率在很大程度上取决于束流，而灵敏度（单位电流 i 的 cps）则主要取决于探测系统。因而改进探测系统便允许用较低的电流，同时又改进了分辨率；可是在射束直径恒定的条件下，增大电流也会产生更好的灵敏度。后面便将讨论使用固态探测器时探测的改进情况。大部分在市场上可买到的 EPA，现在都能提供出对 Cu 是在 $500 \sim 1200 \text{ cps/nA}$ 范围的灵敏度和 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的 d 的最小值。

1) 球面象差 C_s —— 怎样才能增大特定直径的电子束的电流呢？减小物镜透镜的球面象差是不能达到目的的，因为最后一只透镜的工作距离必须大到足以满足探测器和 X 射线谱仪的要求才行。此外，有效地改进 C_s 将需要从根本上改变透镜的结构才能提供电流的微小增加，例如把 C_s 减小一半（确实是一种很难的技巧） i 才增大 0.6 倍。

2) 枪亮度 —— 除了根据所分析的问题在相当窄的极限范围内确定 E_0 之外，方程 (1) 中仅有的一种可能就是改进枪亮度。由于 $i_0 = AT^2 \exp(-B/kT)$ ，故热离子发射的流密度 i_0 便随温度而急剧增大。式中 B 与灯丝材料的功函数呈正比， A 是材料常数。灯丝寿命因升华效应而很快地缩短，所以 W 丝的工作温度便固定在大约 2700°K 这一实际的极限值。这相当于大约是 $2\text{A}/\text{cm}^2$ 的流密度及大约为 $60000\text{A}/\text{cm}^2/\text{Sr}$ 的枪亮度。对于 3.5cm 的 C_s 值说， 30KV 下的大约为 $1\mu\text{A}$ 和 2nA 的电流分别为 $1\mu\text{m}$ 及 $0.1\mu\text{m}$ 的探针最大值^[13]。改进后的枪亮度将会给出同样的灵敏度和较好的分辨率（电流或加速电位较低），或是给出同样的分辨率和较好的灵敏度。但要注意，为了维持恒定的强度，则需在缩小射束直径的同时大大增加亮度。Duncumb^[9] 曾发现，在相应于特定计数率的最佳分辨率条件下，计数率是与枪亮度和 X 射线源尺寸的 4.4 次幂的积呈正比的。

3) LaB_6 热离子阴极 —— 图 8 中所示出的那种独特而又最有希望的电子枪构造是由 Broers^[15] 研制出来的。借助于辐射效应或是借助于被 W 的蛇形线圈所环绕、但不与之接触的阴极进行电子轰击，使六硼化镧热离子阴极加热。Broers 和 Brandis^[16] 在 12KV 下曾得到了 $560000\text{A}/\text{cm}^2/\text{Sr}$ 的枪亮度，而且对特定的射束直径来说，估计分辨率增高二倍、电流功能增加 $5 \sim 10$ 倍，而灯丝寿命可达几千小时。发射过程是稳定的，而且这种枪可以装到现有仪器中。Koopman^[17] 报导过，用 Broers 的电子枪代替常规电子枪可使分辨率由 200Å 改进到 75Å 。单独抽可拆式枪室的真空便提供了稳定的发射过程，同时保持了高的性能。现在有两家 SEM 厂商已经制成了可供他们所生产的 SEM 用的 Broers 电子枪^[18]。Wolter 和 Sanders^[19] 还叙

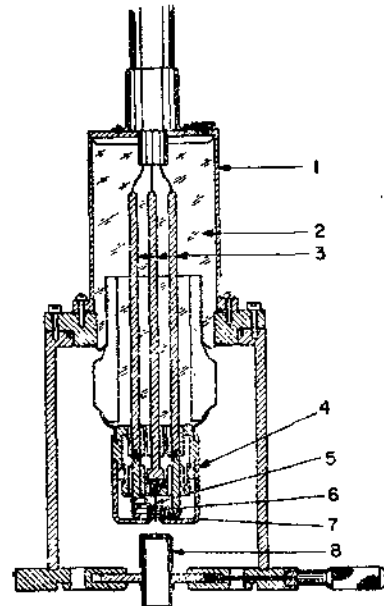


图 8 Broers 的 LaB_6 电子枪原理图
直接加热线圈所加热的 LaB_6 阴极 (1) 油容器；(2) 油；(3) 冷却铜棒；(4) Wehnelt 电极；(5) LaB_6 阴极棒；(6) 加热器线圈；(7) 热屏蔽罩；(8) 阳极 (转引自 Broers^[14])

述过一种需要10W输入功率的直热式 L_aB_6 电子枪,它比得上一台需要60W的Broers间接加热式装置。在15KV下,它能给出 $100000A/cm^2/sr$ 的源亮度而且有3000小时的估计寿命。

4) 涂层阴极——以前,涂层阴极在电子枪上一直是不成功的,主要是因为正常遇到的不良真空度(10^{-5} torr)的钝化作用会使性能不适当而造成的。Albert等人^[20]研制成一种烧结粉末阴极,它的发射密度(亮度 \times 立体角)要比标准的W丝大5~10倍。他们是把一根标准的W灯丝电解腐蚀掉直径的30~40%,然后浸到几种细粉构成的混合物中(90%W($3.5\mu m$), 9.5%Th及0.5%Zr),再同粉状的硝化纤维胶合剂一起加热。于1300~1400°C下进行烧结便能给出大约0.005in厚的金属涂层。在电镜中,对涂有W-Th-Zr的W阴极和纯的W阴极来说,分别在大约1650°C及2650°C下得到了 $10A/cm^2$ 的电流密度^[20]。在较低的工作温度下预计有几千小时的阴极寿命。Gransden和Beaman^[21]使用类似的涂层阴极也获得了一定程度的改进。他们发现,在100nA及25KV条件下用Ni可把 $0.25\mu m$ 的X射线源的尺寸缩小,然而由于灯丝结构上的困难而未能改善灯丝寿命。

5) 场致发射源——Crewe等人^[22]研制出一种以场致发射源为基础的电子枪。源乃是一个点状的W尖针($\sim 500\text{Å}$ 半径)。发射的稳定性只有在高真空条件下(10^{-9} torr)才是令人满意的,且当射束尺寸小于 $2000\text{Å}\sim 3000\text{Å}$ 时载流功能才较常规W灯丝好;可是,用Broers^[23]文章中表1所给出的小射束($<1000\text{Å}$)能够使枪亮度大为改善。一家厂商只公布了能把场致发射枪用于SEM的消息。现在用于SEM中的W丝,由于射束尺寸小于 100Å 就不可能产生足够的电流以使该射束造成令人满意的图象,所以限制了它的分辨率。

6) 热离子场致发射——Castaing^[12]曾提到过使用热离子场致发射(TF)效应,其中,在抽出场作用下可把灯丝加热到恰好是低于发射的温度。然而没有进一步报导已经有了TF枪的问题。热离子点状灯丝通常是在TEM上试验过,但只是近于成功,主要是由于不十分可靠和寿命短。

7) 四极管式电子枪——1967年,Kanaya等人^[24]报导过一种四极管式的电子枪,它有两个栅极而不是一个栅极。像标准的三极管式装置一样,也曾用于X射线微焦点部件的结构中。在30KV下,具有 $150\mu A$ 束流的一个 $10\mu m$ X射线源可得到 $600\mu A$ 的发射电流。据所知,还没有发表这种枪的进一步报导,而且用小探针所能得到的电流密度尚不得而知。

就所提到的Broers枪的结构来说,虽然并不便宜,但却显示出性能方面的直接长进。增大亮度可能在特殊情况下(热传导性差)造成热负荷问题,但是这些一般都不成为一种限制因素。

4. 透镜结构

虽然枪结构的重大的改进成果将被加到新仪器中去已是明显的了,但电子光学系统方面可能的改进却是不显著的。

1) 小透镜——Duncumb^[25]曾评述过LePoole^[26]研制出的那种小透镜的用途,它去掉了常规的铁罩及极靴。在这一透镜中,锥形的内径只有 $1\sim 3mm$,并把线圈绕在一个细的非磁性的成形器上。使用5cm直径的小透镜便可达到10cm直径的常规物镜一样的光学性能。由于直径小,自然就有许多优点。在电子垂直入射的结构中,由于直径缩小了就能有相当大的X射线出射角。尺寸小也就为同样品靠得很近的辅助设备留下更大的空间。

Fontijn等人^[27]已经制成了使用这种极为有利的小透镜的EPA。由于电子柱(电子光学的轴线)同样品的水平表面呈 45° 倾斜,所以能够借助于垂直装配的优质显微镜观察样品。但

是显微镜不在探针形成的柱体范围内,而是在这一真空系统之外。现在的谱仪是以提供出 30° 出射角而装上的,但根据谱仪的结构,出射角可以是 $0^\circ\sim 60^\circ$ 间的随便一个角度。倘若用一台谱仪去代替光学显微镜,则出射角为 90° 便成可能。

表1 具有不同阴极结构的电子枪的特性

阴 极	W 丝 针	$L_a B_6$	$L_a B_6$	W 绕 线
尖端直径	0.005"	20 μ	1 μ	500 \AA
探针直径 \AA	50	30	25	10
探针电流 a	8×10^{-13}	1×10^{-12}	2×10^{-12}	1×10^{-10}
亮 度 $10^6 a/cm^2/sr$	0.07	1	6	200
工作温度 $^\circ K$	2859	1970	2000	环境温度
所需真空度 torr	5×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^{-9}

转引自 A. Broers^[27]

Cooke和Duncumb^[28]已制成一台EPA-TEM组合仪,它是用小透镜作为EPA的物镜,而且实际上又是部分地处于电镜的物镜范围之内。这类仪器之更详细的情况将在后面介绍。Chapman^[29]也用这种小透镜研制出一种可以以 $0.25\mu m$ 的最小射束直径进行TEM显微分析的附件。迄今,无论是EPA的还是TEM的厂商均已把小透镜装到商品仪器上去。其原因可能是已经建成了透镜的最佳结构。

2) 平透镜——Bassett和Mulvey^[30]已讨论了各种无铁透镜的几何学,并断定最合需要的似乎就是薄的(平的或扁平的)透镜。用这种透镜时要采用螺形绕组,以使电子能在透镜的上方或前方聚焦。这种负的工作距离便允许无限制地去选取X射线出射角;倘若是在透镜下方聚焦的话,也就允许有高的出射角。

5. 束流及束位置的稳定性

借助对灯丝和孔径的简单定位及调节透镜电流的方法,极易完成电子束的对中。就电子柱来说,束流和束位置的稳定性具有头等的重要性。最近对几种商品仪器所做的试验表明,现有的大多数仪器都有良好的射束稳定性^[31]。Fitzgerald^[32]写了一篇讨论稳定性问题的权威性论文,指出了物镜、会聚透镜和加速电位所要遵从的规则,以使束位置稳定在 $0.1\mu m$ 范围内和束流稳定在0.1%范围内。Reed^[33]报导过电子枪参数对EPA稳定性的影响问题。枪高压、栅偏压、灯丝电流、透镜电流、灯丝位置以及孔径位置等参数的变化,都会导致束的不稳定。还必须改进长期稳定性(若干小时),以简化复杂的实验方法和允许对仪器做计算机控制的问题。应建立起电子的对中方法,并能在改变加速电位时也应保持这一对中情况。

三、电子在固体中的交互作用

在对所发射出的X辐射的探测方法进行讨论之前,我们先来考虑实际上已达到的分析结果的分辨率问题,因为它往往要比(1)式中给出的样品表面上的射束直径d大得多。所产生的X辐射之深度分布取决于碰撞电子在整个这一深度上被散射和被吸收的方式。遗憾的是,

对固体靶进行碰撞的快速电子遇到了一种极复杂的环境。这些碰撞电子要经历着与原子核、与束缚于原子上的电子进行弹性的(改变方向但忽略能量损耗)和非弹性的(改变方向且有能量损耗)交互作用。对显微分析来说要考虑四种可能:(1)被原子核进行的弹性散射——可忽略能量损耗,但又与入射方向有明显偏离;(2)被束缚电子进行的弹性散射——可忽略不计;(3)与原子核的非弹性交互作用——相当于在原子核库仑场中运动的电子所发射出的辐射,也就是连续辐射或韧致辐射;(4)与束缚电子的非弹性交互作用——由于移去了被松散束缚的外层电子以及偶尔移去了内层电子的结果,使这一不连续的能量损耗往往造成原子的离化。在显微分析的能量范围内(1~50keV),头一种和末一种交互作用占主要地位。

1. 激发出X射线的体积之形状与大小

由于电子质量小而容易被原子核所偏转,甚至在与原子核呈很大距离时也是这样,所以被原子核进行的弹性散射是最普遍的。Cosslett和Thomas发表了一系列杰出的文章^[34~39]把现有的散射理论同他们的实验数据联系起来。他们描述了四种散射过程。(1)单一的散射,它是用单纯的高角($\theta > 90^\circ$)散射动作作为其特征,也就是卢瑟福散射;(2)多次散射;(3)多重散射,散射过程中电子要经受一系列的小角散射动作,而使入射电子逐渐偏离其原有方向;(4)漫散射,是用电子的无规则运动来表征的。

根据Cosslett和Thomas用薄膜研究的结果表明:多次散射^[34]平均说包括着大约十次弹性散射动作;多重散射^[35]大约在廿次之后开始;漫散射在 100 ± 10 次之后开始^[38]。根据对穿过薄膜的电子之角度分布所做的测量,Cosslett和Thomas^[35]测定出了属于不同散射范围的总散射之最可能的角度,漫散射为 38° 。引自Cosslett和Thomas^[35]的图9是穿过Cu及Au薄膜的电子百分数随薄膜的质量厚度(ρx)的变化曲线。在较高的原子序数条件下,早已证实了漫散射存在于一定范围之中,而且随着能量(E_0)的增大这种对Z的依赖性也要增强。在20KV条件下,电子在分别走过了Au和Al的这一范围的25%和65%之后才是漫散的。发现,该范围,因此也就是穿透深度主要依赖于能量^[39]。正如将会指出的那样,常常是把总的扩展范围,或是把与入射方向的偏离量做为穿透深度。

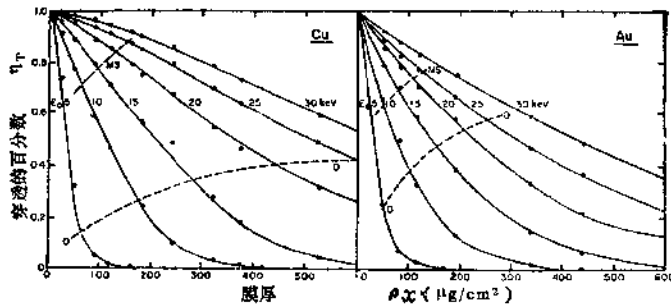


图9 电子穿透率百分数 η_T 随薄膜的质量厚度的变化。数据是用于Cu和Au薄膜的。MS代表由多次散射向多重散射过渡的部分,D代表由多重散射向漫散射过渡的部分。(转引自Cosslett和Thomas^[35])

在能量不变时,散射的横截面随 Z^2 而变,所有角度上的散射几率随 Z^2/E^2 而变。这样,受激体积的直径基本上也就是能量的函数;形状则基本上是原子序数的函数。由定性的概念推断,对低原子序数来说,在样品表面附近的散射并不那么容易。由于电子穿入并消耗着能量,故散射有所增加;而在完全是漫散过程的那一深度上,这些电子则早已穿入到它们再不

能逸出的程度了。因此，不存在什么背散射，也很少有早期的单一散射情况发生。最近才证实这一范围内有漫散射。这就说明了一般都把轻元素的电子分布描绘成泪滴形的原因所在〔40〕。由于入射能量增加仍维持其形状不变，只是穿透深度(当然还有直径)增加了，结果使尺寸有所加大。在重元素情况下，在样品表面附近有明显的散射(与 Z^2 成正比)，故早已证实这一范围内有漫散现象，而且由于多次散射及多重散射就可能有大量的背散射存在。这就造成了较重元素的电子分布大致呈半球形〔40〕。

2. 电子横向扩展范围的理论表达式

为了预测X射线的分辨率，必须知道电子的横向漫散情况。根据对全部穿透的电子(最大和外推的范围)在(平均范围)薄膜中损耗的能量加以测量的结果，得到了一个实验的范围值，它与穿透深度有关。而通过对能量损耗表达式进行积分的方法可简便地得出这一范围的理论表达式，Bethe〔41〕法便属这一类：

$$\frac{dE}{dx} = -2\pi e^4 \frac{N_0 \cdot \rho}{A} \cdot Z \cdot \ln\left(\frac{1.166E}{J}\right) \quad (2)$$

式中 J ——平均游离电位； N_0 ——阿伏伽德罗常数； A ——原子重量； ρ ——靶子密度。Bethe范围 R_B 由下述积分得出：

$$R_B = \int_{E=E_0}^{E=0} \frac{1}{dE/dx} dE$$

在产生X射线的过程中，有意义的能量范围是 $E = E_0$ 到 $E = Ec$ ，这正是有意义的那一原子能级的激发电位。在由 $S = -dE/\rho \cdot dx$ 确定阻止本领、由 $R = \int dE/\rho \cdot S$ 确定这一范围时，Castaing〔12〕还用Webster〔42〕的S表达式，即：

$$-\frac{dE}{\rho \cdot dx} = S = \frac{8.87(10^4)}{E^{0.7}} \cdot \frac{2Z}{A}$$

对此式直接积分便得：

$$R = 0.033(E_0^{1.7} - E_c^{1.7})A/\rho Z \mu m \quad (3)$$

Castaing〔12〕认为X射线的分辨率为 $R_x = R + d$ ，式中 $d^2 = dg^2 + ds^2$ 。

Duncumb〔9〕则令 $E = E_c$ 时的横向扩展范围等于穿透深度，并根据Thompson-Whiddington定律($E_0^2 - E^2 = 8 \cdot (10)^{11} \cdot A \cdot \rho x / Z$ ，式中 x 为薄膜厚度)得出 $R = 0.025(E_0^2 - E_c^2)/\rho$ 。令 $R_x^2 = R^2 + d^2$ 时，Duncumb〔9〕发现

$$\begin{aligned} R_{x(m;n)} &= 1.5dg = 2.5ds = 1.6R \\ &= 0.040(E_0^2 - E_c^2)/\rho \end{aligned} \quad (4)$$

式中 ρ 的单位用 g/cm^3 ， E 用 KeV ， R 用 μm 。这样，在最佳条件下X射线的分辨率便是电子单独散射时的1.6倍。

Reed〔43〕的电子散射R的表达式是以Cosslett和Thomas〔36〕发现的那一实验电压依赖关系为基础的，在那里， $R = kE^n$ ，而 $n = 1.2 \sim 1.7$ ，这取决于对范围的定义。Reed〔43〕发现：

$$R = 0.048(E_0^{1.5} - E_c^{1.5})/\rho$$

在使用Duncumb关系($R_x = 1.6R$)时，Reed把定性分辨率确定为 $0.077(E_0^{1.5} - E_c^{1.5})/\rho$ ，它是同最小的分离度有关的，与Reed曾将“物体本身中产生标识X射线总量的99%所需要的那一物体的最大尺寸”作为定量分辨率相比，在此分离度下能够把扫描图象中的两个目标区别开。Reed还提供了一幅列线图用来计算定性分辨率，而且强调分辨率不单是要依赖于 d 及电子的