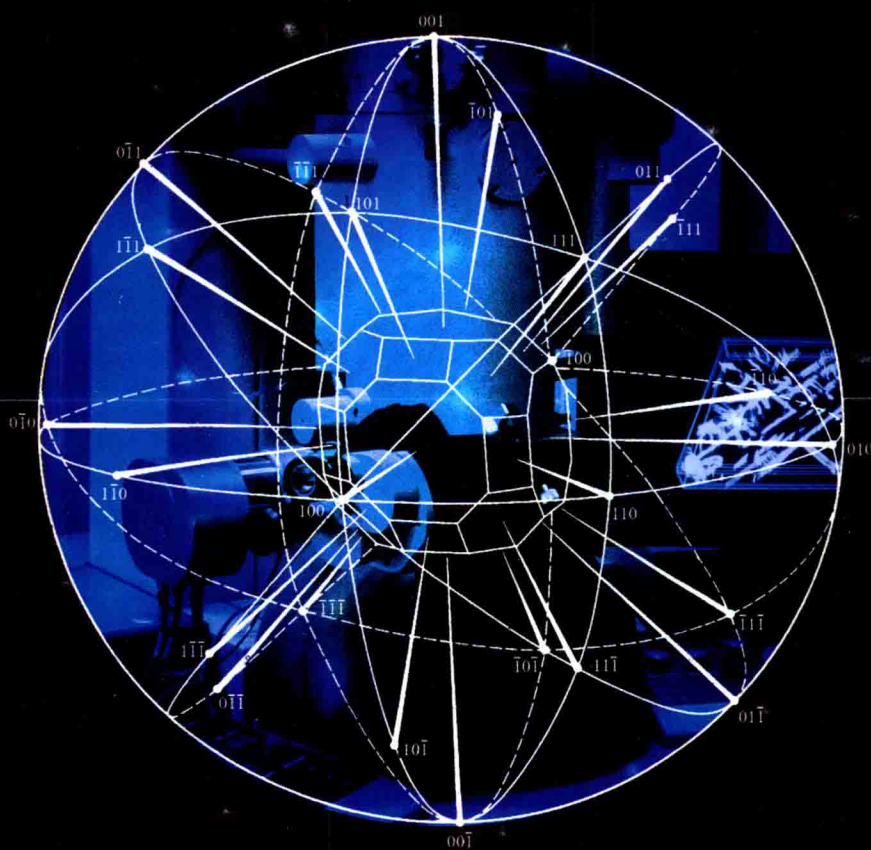


电子显微分析实用方法

柳得橧 权茂华 吴杏芳 编著

张大同 田文怀 审



中国质检出版社
中国标准出版社

电子显微分析实用方法

柳得棹 权茂华 吴杏芳 编著

张大同 田文怀 审

中国质检出版社

中国标准出版社

北 京

内 容 提 要

本书立足于实验教学和技术培训,着重电子显微技术在分析材料中的应用。主要包括透射电镜与扫描电镜的图像衬度原理与观察,选区电子衍射、会聚束衍射和背散射衍射技术及应用,X射线能谱分析原理与实验方法以及试样制备技术。为顺应我国的标准化潮流,本书将多项国际标准和国家标准与相关分析方法相结合,力图把标准化意识贯彻到教学中。

本书是实验实践类教材,适用于材料类专业本科生和研究生的实验性教学,也可供教师与技术人员参考,还可作为微束分析领域国家标准宣贯的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

电子显微分析实用方法/柳得檀,权茂华,吴杏芳编
著. —北京:中国质检出版社,2018.3
ISBN 978-7-5026-4565-6

I. ①电… II. ①柳…②权…③吴… III. ①电子显微
镜分析-高等学校-教材 IV. ①0657.99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 048723 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 21.75 字数 525 千字
2018 年 3 月第一版 2018 年 3 月第一次印刷

*

定价 60.00 元



如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



致 谢



本书为北京科技大学2016年度“十三五”规划教材,获得北京科技大学教材建设经费资助,在此表示感谢。

感谢北京科技大学材料国家级实验教学示范中心领导和同事们的支持与帮助。

在本书的编写过程中承蒙全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)委员陈家光、贺连龙、汤斌兵以及河南大学郭新勇等专家分别仔细阅读了有关章节,提出了宝贵意见。特此感谢!

序 言

标准是人类文明进步的成果,随着经济全球化的深入发展,标准已成为世界的“通用语言”,而国际标准化组织 ISO 则被称为“技术联合国”。我国在国际标准上实现了从跟随到引领的跨越,提出了“实施标准化战略,促进世界互联互通,标准助推创新发展,标准引领时代进步”的主题。

全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)1984年成立,至今已制定国家标准90余项。在其工作基础和所获成就的背景下,为适应高新技术产品的迅猛发展和市场全球化的国际环境,由我国向ISO提出成立“微束分析技术委员会”即ISO/TC 202委员会,并于1992年在中国设立了ISO的第一个秘书处,由我国专家担任主席和秘书。微束分析领域,包括透射电镜、扫描电镜、电子衍射、背散射电子衍射和X射线能谱分析等,其标准化工作包括测量参数、分析方法、标准样品以及专业术语等,例如利用电子作为入射束,电子和光子作为探测信号的分析技术、参考物质、术语等。

探索物质微观世界的结构、形态和化学组成离不开电子显微分析技术,当今在大学和研究机构服役的大型仪器设备大多制造精良、功能先进。如何充分发挥这些高精尖设备的作用?正所谓“工欲善其事、必先利其器”,在拥有现代化设备的情况下,“利其器”是指理解与掌握相关分析技术的核心原理并执行规范的操作以获得真正有意义、可靠的实验数据,从而得出合理而科学的结论。

为顺应我国标准化的时代潮流,把标准化的方法技术贯彻到教学中,本书的作者尝试把国际标准和国家标准的相关内容与实践结合,特别是在微束分析术语、电子衍射、背散射电子衍射、晶体学分析、X射线能谱分析等章节参照相关标准,按照规范的术语和分析方法编写。目的在于使学生建立起标准化的观念,在应用电子显微分析技术和方法进行分析研究工作中实施规范的术语和实验方法。同时也可作为宣贯国家标准的参考资料。希望在大学的本科与研究生教学实践中能出现越来越多的课程把标准与专业教学结合起来。在实现标准促进世界互联互通、协同发展的目标中打下基础。



国际标准化组织微束工作委员会(ISO/TC 202)主席

中国科学院化学研究所 研究员

2017年12月29日于北京

前 言

自 20 世纪 30~40 年代透射电镜、扫描电镜和电子探针相继问世以来,被誉为“20 世纪最重大的发明之一”的电子显微镜经过近八十年的发展,在世界上获得了十分广泛的应用,成为许多领域(如材料科学、固体物理、固体化学、地质、矿物、石油化工、考古、生命科学、医学、刑侦、失效分析等)不可缺少的科研和分析手段,至今仍在迅速发展。电子显微分析这一领域通常包含透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)、分析电镜(AEM)等互相关联而又有差别的几个分支。

最早出现的是透射电镜,其分辨率目前已高达 0.1 nm,主要用于观察分析薄试样的微观形貌、晶体缺陷、高分辨点阵像和原子像,利用电子衍射技术可以测定微米、亚微米级试样区的晶体结构和取向关系,进行晶体学分析等。扫描电镜则利用电子束从试样中激发的各种讯号成像,对试样表面进行形貌观察、X 射线微区化学分析和晶体学分析。20 世纪 80 年代发展起来的分析电子显微技术兼有二者的功能,可以分析试样纳米级微区的晶体结构和化学成分并获得高分辨的试样显微图像以及能量选择电子像,也可以用试样发射的多种讯号成像。所有上述分析技术都包涵在微束分析技术领域内。

另外,伴随着电子显微分析技术的日新月异,其标准化进程也在迅速推进中。全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)于 1984 年成立,至今已制定国家标准 90 余项。在我国专家提议和努力下于 1992 年成立的“ISO TC 202 微束分析技术委员会”是 ISO 组织在中国的设立的第一个秘书处。已发布了多项国际标准,包括透射电镜、扫描电镜、选区电子衍射、背散射衍射、电子探针和 X 射线能谱分析等各项技术。本书主要作者有幸担任了国际标准与国家标准有关项目的负责人与起草人,参与了多个标准的制、修订。为顺应我国标准化的时代潮流,把标准化的观念与技术贯彻到教学中,帮助读者了解并贯彻规范的实验方法,本书引入了多项国际标准和国家标准,有些章节是根据相关标准编写的。

本书的主要作者们在电子显微分析及其相关领域从事教学和科研工作 40 余年,几乎倾注了毕生的精力,深感正确应用有关实验技术对解决科研中关键问题的重要性。作者希望通过本书能把多年学习研究的体会与积累奉献给有关专业的师生和研究人员。在编写上力求理论与实践相结合,立足于实验教学和技术培训,而把重点放在对各个实验方法的具体说明与指导上,以期对读者应用与掌握这些技术有所帮助。

由于电子显微分析技术涉及的知识面很宽广,每个实验技术都建立在相当深厚的理论基础之上,正确完成一个实验分析往往牵涉到诸多方面细致的考虑。尽管本书已经过反复修改、数易其稿,错误与不足仍然在所难免,诚挚地希望读者指出问题所在,提出宝贵意见。

编著者

2017 年 10 月



目 录

第 1 章 透射电子显微镜的基本结构和操作	1
1.1 电磁透镜的基本原理	1
1.2 透镜的像差	2
1.2.1 球差	2
1.2.2 色差	3
1.2.3 像散	3
1.2.4 衍射差	4
1.3 显微镜的分辨率	4
1.3.1 显微镜的极限分辨率	4
1.3.2 实际分辨率	5
1.4 透射电镜的基本结构	5
1.4.1 照明系统	5
1.4.2 成像系统	7
1.4.3 试样台	7
1.4.4 照相记录系统	8
1.5 透射电镜的主要工作模式	8
1.5.1 放大成像模式	8
1.5.2 电子衍射模式	9
1.5.3 明场像和暗场像	10
1.5.4 点阵像(晶格像)	10
1.6 实验内容	12
1.7 透射电镜的各功能键以及合轴调整技巧	12
1.7.1 JEOL JEM-2010 透射电镜主要功能钮简介	12
1.7.2 JEOL JEM-2010 透射电镜的合轴调整	13
1.7.3 Tecnai G ² F-20 或 F-30 透射电镜主要功能钮简介	16
1.7.4 Tecnai G ² F-20 或 F-30 透射电镜的合轴调整	16
练习题	18
参考文献	18



第2章 透射电镜放大像的观察与记录	19
2.1 透射电子显微像的衬度	19
2.1.1 衬度的概念	19
2.1.2 复型试样和非晶试样的放大像观察与记录	19
2.1.3 晶体试样衍衬像的观察与记录	20
2.1.4 晶体缺陷衍衬像简介	28
2.2 TEM 的高分辨像观察与记录	32
2.2.1 晶格像的原理	33
2.2.2 晶格像的观察	34
2.3 TEM 高分辨像的傅里叶变换	36
2.3.1 傅里叶变换简介	36
2.3.2 TEM 高分辨像的傅里叶变换	37
2.3.3 环形滤波工具在傅里叶变换中的应用	38
2.3.4 孪生滤波在傅里叶变换中的作用	38
2.4 薄膜试样厚度的测定	39
2.4.1 消光轮廓法	39
2.4.2 迹线法	40
2.4.3 污染斑点法	41
练习题	42
参考文献	43
第3章 扫描电镜的基本原理与实验方法	44
3.1 扫描电镜工作原理	44
3.1.1 扫描电镜的基本结构	44
3.1.2 扫描电镜的工作原理	46
3.2 扫描电镜工作条件的选择	47
3.2.1 影响 SEM 成像品质的主要参数	47
3.2.2 入射电子束尺寸和束流	48
3.2.3 加速电压	50
3.2.4 放大倍率	51
3.2.5 工作距离与物镜光阑的选择	52
3.3 扫描电镜的图像观察	55
3.3.1 扫描电镜的成像方式	55
3.3.2 SEM 像的衬度来源	55



3.3.3 背散射电子像	57
3.3.4 二次电子像	60
3.4 扫描电镜的基本操作	63
3.4.1 SEM 仪器的启动	63
3.4.2 电子光学系统的合轴调整	63
3.4.3 试样交换	64
3.4.4 扫描电镜的图像观察与记录	64
3.4.5 中断使用及关机	66
练习题	67
参考文献	67
第4章 扫描透射电镜的原理及应用	69
4.1 STEM 的基本原理	69
4.2 STEM 像的形成原理	70
4.2.1 STEM 的成像方式	71
4.2.2 STEM 像的放大倍数	72
4.3 STEM 像的分辨率	72
4.4 STEM 像的衬度	73
4.4.1 STEM 和 TEM 像的比较	73
4.4.2 STEM 的质量厚度衬度像	74
4.4.3 STEM 的衍射衬度像	75
4.4.4 STEM 的 Z 衬度像	76
4.5 STEM 的衍射	76
4.5.1 扫描透射衍射	77
4.5.2 衍射的相机常数	78
4.5.3 锥形扫描衍射	78
4.6 会聚角和接收角的控制	79
4.6.1 探测器接收角 β_s 的控制	79
4.6.2 STEM 入射束会聚角 $2\alpha_s$ 的控制	80
4.6.3 入射束会聚角 α_s 和探测器接收角 β_s 的测定	80
4.7 STEM 像的观察与记录	81
4.7.1 薄试样的 STEM 明场像	81
4.7.2 薄试样的 STEM 暗场像	81
4.7.3 STEM 的高角环形暗场像	82



4.8 STEM 的 X 射线能谱分析	84
4.8.1 STEM 的 X 射线能谱采集	84
4.8.2 STEM 的 EDS 分析操作	85
练习题	85
参考文献	86
第 5 章 TEM 的选区电子衍射法	87
5.1 基本原理	87
5.2 适用的试样	88
5.3 仪器准备	89
5.3.1 实验所需仪器设备	89
5.3.2 透射电镜的工作条件	89
5.4 电子衍射花样的获得	89
5.4.1 操作步骤	89
5.4.2 确认并记录衍射花样	91
5.5 做好选区电子衍射分析的关键	92
5.5.1 电子光学系统的最佳匹配	92
5.5.2 衍射花样与试样选区的对应性	92
练习题	94
参考文献	95
第 6 章 多晶试样衍射花样的分析和相机常数测定	96
6.1 多晶试样的电子衍射花样	96
6.2 多晶衍射花样的指数标定	97
6.2.1 已知试样的多晶衍射花样分析步骤	97
6.2.2 未知晶体试样衍射花样的分析	97
6.2.3 立方晶系衍射花样的指数标定	98
6.3 测量精度的影响	99
6.4 电子衍射相机常数的测定	100
6.4.1 参考物质	100
6.4.2 实验步骤	101
6.5 不确定度分析	102
练习题	103
参考文献	104



第7章 单晶斑点衍射花样及其分析	105
7.1 原理	105
7.2 获得试样的三维倒易空间信息	106
7.2.1 试样倾转法	106
7.2.2 多体法	107
7.3 适用的试样	108
7.4 实验步骤	108
7.4.1 获取单晶衍射花样	108
7.4.2 操作提示	109
7.4.3 已知试样结构的衍射花样指数标定	109
7.4.4 未知试样晶体结构的分析	111
7.5 不确定度分析	112
练习题	112
参考文献	114
第8章 菊池花样的分析与应用	116
8.1 菊池花样的特征	116
8.2 菊池线的指数标定	118
8.3 晶体的倾转	119
8.3.1 晶体取向的倾转方法	119
8.3.2 双束条件的获得和偏离矢量 s 的测定	120
8.4 晶体方位的精确测定	120
8.5 测定衍射相机常数	122
练习题	122
参考文献	123
第9章 晶体学分析	124
9.1 晶体投影和极图	124
9.1.1 晶体投影原理	124
9.1.2 标准极图的获得	127
9.1.3 极射赤面投影的操作方法	127
9.2 像转角的测定	128
9.2.1 标准样品	128
9.2.2 实验测定方法	129
9.3 晶体方向的测定	129



9.3.1	前言	129
9.3.2	试样要求	130
9.3.3	TEM 的工作条件	130
9.3.4	实验方法	130
9.3.5	实验数据的分析处理	131
9.3.6	晶体学指数的转换	133
9.3.7	测定结果的不确定度	134
9.4	晶体取向关系分析	134
9.4.1	取向关系及其表征方法	134
9.4.2	电子衍射花样的获得	134
9.4.3	取向关系分析	134
9.4.4	分析的不确定度	136
9.5	晶体缺陷分析	136
9.5.1	位错线方向和伯格斯矢量的测定	136
9.5.2	层错性质的判断	138
9.5.3	特征平面的分析(惯态面的测定)	140
	练习题	142
	参考文献	143
第 10 章	会聚束电子衍射	144
10.1	会聚束电子衍射的实验方法	144
10.1.1	原理	144
10.1.2	会聚束衍射花样的特征	144
10.1.3	用 TEM/STEM 获得 CBED 衍射花样的方法	146
10.1.4	大角会聚束衍射(LACBED)实验技术	149
10.2	入射束孔径角 $2\alpha_i$ 的测定	150
10.2.1	入射束孔径角与衍射束布拉格角的关系	150
10.2.2	半孔径角 α_i 的测定方法	151
10.3	HOLZ 线的指数标定	152
10.4	点阵常数的测定	154
10.4.1	几何原理	154
10.4.2	实验测定方法	154
10.5	位错伯格斯矢量的 CBED 测定	155
10.5.1	原理	155



10.5.2	试验方法	156
10.5.3	分析计算	157
10.6	薄晶体试样厚度和消光距离的会聚束衍射测定	158
10.6.1	原理	158
10.6.2	实验方法与步骤	160
10.6.3	实验报告格式示例	162
	练习题	162
	参考文献	163
第 11 章	晶体点群的会聚束衍射测定	164
11.1	晶体的对称性	164
11.1.1	点对称操作	164
11.1.2	点群	165
11.2	衍射群	166
11.2.1	相关术语	166
11.2.2	衍射群的对称性	166
11.2.3	衍射群和晶体点群的关系	168
11.2.4	衍射群的图像表示	168
11.3	点群的 CBED 测定方法	171
11.3.1	会聚束衍射花样的获得	171
11.3.2	晶体点群的确定	173
	练习题	176
	参考文献	176
第 12 章	电子背散射衍射分析与取向成像方法	177
12.1	引言	177
12.2	EBSD 分析的基本原理	177
12.3	仪器设备	179
12.3.1	主要装置	179
12.3.2	EBSD 分析的分辨率	180
12.3.3	透射菊池衍射技术	180
12.4	实验条件的选择	180
12.5	适用的试样	182
12.6	EBSD 的数据采集	183
12.6.1	菊池花样的指数自动标定	183



12.6.2	物相鉴别	184
12.6.3	取向成像图	185
12.6.4	晶粒尺寸和晶界表征	185
12.6.5	织构(texture)	187
12.7	实验操作步骤	190
12.8	EBSD 测定的不确定度	192
12.8.1	影响不确定度的因素	192
12.8.2	绝对取向的不确定度	192
12.8.3	相对取向的测定	193
12.9	分析结果报告	193
	练习题	193
	参考文献	193
第 13 章	X 射线能谱微区化学分析的基本原理及定性分析	195
13.1	X 射线的发射与特征	195
13.1.1	特征 X 射线的发射	195
13.1.2	荧光产额 ω_K	196
13.1.3	特征 X 射线的发射强度	196
13.1.4	连续谱 X 射线或韧致辐射	197
13.1.5	X 射线谱峰的峰背比	198
13.2	X 射线在试样中的吸收和荧光效应	199
13.2.1	X 射线与试样的相互作用	199
13.2.2	质量衰减系数	199
13.2.3	X 射线分析的空间分辨率	201
13.3	X 射线的检测	203
13.3.1	波谱法	203
13.3.2	能谱法	204
13.4	能谱分析的设备及实验条件	211
13.4.1	仪器准备	211
13.4.2	实验参数的选择	212
13.5	定性分析	214
13.5.1	定性分析的任务	214
13.5.2	采集能谱	214
13.5.3	EDS 谱主要峰的鉴别	214



13.5.4 重叠峰	218
13.5.5 弱小峰的识别	218
13.5.6 剔除硅逃逸峰	219
13.5.7 和峰	219
13.5.8 杂散辐射	221
13.6 元素的线分布和面分布图	221
练习题	223
参考文献	223
第 14 章 块状试样的 X 射线能谱定量分析	225
14.1 定量分析原理	225
14.2 标样的选择与使用	226
14.3 定量分析的实验条件	227
14.3.1 试样准备	227
14.3.2 扫描电镜的工作状态	228
14.3.3 能谱仪	229
14.3.4 采集能谱的计数时间	229
14.4 实验测定 X 射线的强度比	230
14.4.1 采集试样和标样的 X 射线能谱	230
14.4.2 鉴别谱峰	231
14.4.3 扣除背底	231
14.4.4 重叠峰的剥离	233
14.4.5 强度比(k 比值)的获得	234
14.5 基体校正	234
14.5.1 原子序数校正因子 Z_i	235
14.5.2 吸收校正因子 A_i	236
14.5.3 特征荧光校正因子 F_i	238
14.5.4 试样成分的计算	238
14.6 无标样分析法	238
14.6.1 特征 X 射线强度的计算	239
14.6.2 配置标样的无标样方法	239
14.7 分析举例	240
14.8 分析的不确定度	240
练习题	242



参考文献	242
第 15 章 薄试样的 X 射线能谱分析	243
15.1 分析原理	243
15.1.1 薄膜的特征 X 射线强度	243
15.1.2 比例法	244
15.1.3 薄标样分析 ζ 因子法	245
15.1.4 无标样分析法	245
15.2 薄膜分析的判据	246
15.3 吸收与荧光校正	247
15.3.1 吸收校正	247
15.3.2 荧光校正	249
15.4 分析的统计误差	250
15.5 K_{AB} 因子的测定	250
15.5.1 标样的选择	250
15.5.2 实验测定 K_{AB} 因子	251
15.6 薄试样能谱分析的空间分辨率	252
15.7 薄试样 X 射线能谱分析的灵敏度	254
15.8 薄试样 X 射线能谱分析的实验技术	255
15.8.1 仪器设备	255
15.8.2 试样台	255
15.8.3 试样	255
15.8.4 实验条件的选择	256
15.8.5 X 射线能谱的采集方式	259
15.8.6 实验步骤	262
15.9 X 射线能谱的定性分析	264
15.10 X 射线能谱的定量分析	266
15.10.1 定量分析的基本步骤	266
15.10.2 扣除背底	267
15.10.3 重叠峰剥离	267
15.10.4 计算特征峰强度	268
15.10.5 确定比例因子 K_{AB}	268
15.10.6 初步计算试样化学成分	268
15.10.7 薄膜条件的判定	269



15.10.8 吸收校正和荧光校正	270
15.10.9 不确定度评估	271
练习题	272
参考文献	272
第 16 章 电镜试样的制备	274
16.1 透射电镜试样的制备方法	274
16.1.1 自支撑试样的制备	274
16.1.2 复型试样的制备	276
16.1.3 薄膜试样的制备	278
16.1.4 超薄切片试样的制备	283
16.1.5 聚焦离子束(FIB)试样的制备	283
16.1.6 解理法制备试样	284
16.2 扫描电镜试样的制备方法	285
16.3 制样操作的注意事项	286
练习题	287
参考文献	287
附录 1 电子的波长表	288
附录 2 几种电子枪的参数	289
附录 3 原子对电子的散射因子	290
附录 4 立方晶系的指数平方根比	293
附录 5 晶体的晶面间距公式	295
附录 6 BCC、FCC 和 HCP 结构的单晶体斑点衍射花样	296
附录 7 晶体的晶面夹角及晶向夹角公式	306
附录 8 BCC、FCC 和 HCP 单晶体的菊池图	307
A.8.1 FCC 晶体的菊池图	307
A.8.2 BCC 晶体的菊池图	311
A.8.3 HCP 晶体的菊池图	315
附录 9 标准极图	318
附录 10 晶体的指数变换公式	322
附录 11 元素的特征 X 射线能量及吸收边能量表	323
索引	326