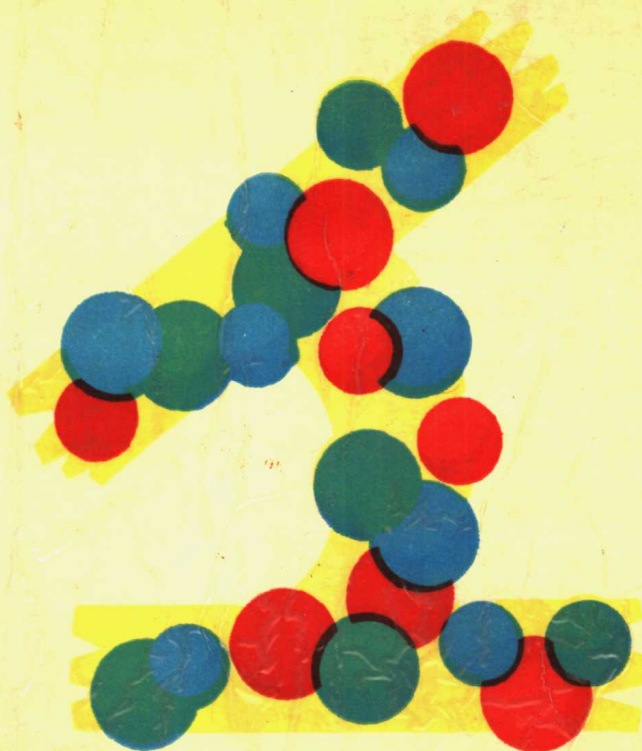




聚合物显微学

JU HE WU XIAN WEI XUE

张 权 主编

化学工业出版社

聚合物显微学

张 权 主编

化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

内 容 提 要

聚合物电子显微技术是研究高分子形态结构的重要手段。本书系统介绍了电子显微技术在高分子研究领域中的应用及试样制备方法。

本书可供高等院校高分子专业学生、研究生以及从事聚合物研究的科技人员参考。

聚合物显微学

张 权 主编

责任编辑：宋向雁

封面设计：陆挺斐

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号)

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 8 $\frac{5}{8}$ 字数 196 千字

1993 年 9 月第 1 版 1993 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数 1—1,200

ISBN 7-5025-1143-1/TQ · 665

定 价 9.80 元

序 言

近年来，由于电子显微技术的普及和发展，电子显微镜在研究高分子结晶结构、多相体系的形态以及高分子材料增韧机理等方面得到了广泛的应用。

本书介绍了电子显微技术的基本原理，结合我们多年的研究工作讨论了电子显微技术在聚合物研究中的应用，并介绍了一些新的研究方法及成果。

本书由张权主编，书中第一、二、三、四章由张权编写，第五章由施用晞编写，并由施用晞承担全书的照片印制工作。

本书初稿由金日光教授审阅，在此表示感谢。

由于我们水平有限，书中可能存在错误和不妥之处，请读者指正。

作者

一九九二年七月

目 录

第一章 透射式电子显微镜 (TEM)	1
第一节 引言	1
第二节 透射电镜的成象原理	3
一、电子波长	3
二、磁透镜的聚焦原理	5
三、理想成象 (高斯成象)	15
四、景深与焦深	17
第三节 电镜的象差	18
一、理想成象	18
二、几何象差	20
三、色差	26
四、理想分辨率	29
五、放大倍数和象的衬度	31
第四节 透射电镜的构造	35
一、电子光学部分	35
二、真空系统	49
三、电源系统	49
第五节 电子衍射	51
一、引言	51
二、晶体概念	54
三、倒易点阵	57
四、电子衍射的基础知识	68
五、电子衍射实验技术	97
第二章 试样制备方法	103

第一节 引言	103
一、目的	103
二、高分子电镜试样的制备方法	104
第二节 试样制备的共同操作	105
一、金属网的种类	105
二、支持膜的性质和种类	106
三、支持膜的制法	107
四、投影	110
第三节 固定方法	114
第四节 复型	116
一、一级复型	118
二、二级复型	120
三、复型的预处理	123
第五节 超薄切片	124
一、玻璃刀的制备	124
二、聚合物试样的包埋	125
三、包埋块的修整	127
四、切片厚度的判断	128
五、切片放在网上	128
六、丙烯酸酯包埋实例	129
七、环氧树脂包埋实例	129
八、染色	130
九、高分子试样制样方法	134
第三章 透射电镜在分子研究中的应用	135
第一节 引言	135
第二节 结晶性高分子	135
一、单晶的形成与结构	135
二、高分子单晶的制法	140
三、影响单晶生长的各种因素	141
四、球晶	146

五、串晶	150
六、伸直链结晶	150
七、结晶的形变与热处理	152
八、聚合过程中的结晶	154
第三节 非结晶性高分子	155
一、聚合物非晶态结构的研究	155
二、高分子合金	157
三、其它应用	164
第四章 扫描电子显微镜 (SEM)	168
第一节 引言	168
一、工作原理	168
二、性能及特点	170
第二节 扫描电镜的结构	172
一、电子光学系统	172
二、检测系统	176
三、真空系统	178
四、显示系统	179
第三节 衬度和分辨率	179
一、衬度	179
二、分辨率	188
第四节 扫描电镜在高分子研究中的应用	196
一、研究高分子试样的操作条件	197
二、真空镀膜	202
三、扫描电镜的应用实例	204
四、动态和其它特殊实验	223
第五章 X 射线显微分析	225
第一节 引言	225
第二节 X 射线的产生	225
一、空间分辨率	225
二、连续 X 射线和特征 X 射线	226

第三节 X 射线能谱仪	230
一、能谱仪的工作原理	230
二、能谱仪的基本构成	231
三、能谱仪的操作	235
第四节 X 射线波谱仪	250
一、波谱仪的工作原理	250
二、波谱仪的基本构成	251
三、波谱仪的操作	255
四、X 射线扫描	261
五、能量谱仪与波长谱仪的比较	262
第五节 X 射线显微分析在聚合物中的应用	263
一、对聚合物进行 X 射线显微分析的特殊性	263
二、X 射线显微分析在聚合物中的应用	265

第一章 透射式电子显微镜 (TEM)

第一节 引 言

一束电子射到试样上，电子与物质相互作用，当电子的运动方向被改变时，称为散射。但当电子只改变运动方向而电子的能量不发生变化时，称为弹性散射。如果电子的运动方向和能量同时发生变化，称为非弹性散射。

电子与试样相互作用可以得到如图 1-1 所示的各种信息。

1. 感应电动势 (感应电导)

当在试样上加一个电压时，试样中会产生电流，在电子束照射下，由于试样中电子电离和电荷积累，试样的局部电导率发生变化，于是试样中产生的电流有所变化，这就是感应电动势。这种现象对研究半导体材料很有用。

2. 荧光 (阴极发光)

当入射电子与试样作用时，电子被电离，高能级的电子向低能级跃迁并发出可见光称为荧光 (或阴极发光)。各种元素具有各自特征颜色的荧光，因此可作光谱分析。

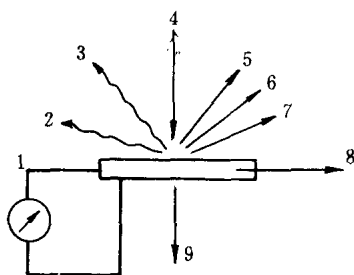


图 1-1 电子与试样作用产生的信息

1—感应电导；2—荧光 (阴极发光)；

3—特征 X 射线；4—二次电子；

5—背散射电子；6—俄歇电子；

7—吸收电子；8—试样；9—透射电子

3. 特征 X 射线

入射电子与试样作用，被入射电子激发的电子空位由高能级的电子填充时，其能量以辐射形式放出，产生特征 X 射线。各元素都具有自己的特征 X 射线，因此可用来进行微区成分分析。

4. 二次电子

入射电子射到试样上以后，使表面物质发生电离，被激发的电子离开试样表面而形成二次电子。二次电子的能量较低，在电场的作用下可呈曲线运动翻越障碍进入检测器，因而能使试样表面凹凸的各个部分都能清晰成象。二次电子的强度与试样表面的几何形状、物理和化学性质有关。

5. 背散射电子

入射电子与试样作用，产生弹性或非弹性散射后离开试样表面的电子称为背散射电子。通常背散射电子的能量较高，基本上不受电场的作用而呈直线运动进入检测器。背散射电子的强度与试样表面形貌和组成元素有关。

6. 俄歇电子 (Auger Electron)

在入射电子束的作用下，试样中原子某一层电子被激发，其空位由高能级的电子来填充，使低能级的另一个电子电离，这种由于从高能级跃迁到低能级而电离逸出试样表面的电子称为俄歇电子。每一种元素都有自己的特征俄歇能谱，因此可以利用俄歇电子能谱进行轻元素和超轻元素的分析（氢和氦除外）。

7. 吸收电子

入射电子与试样作用后，由于非弹性散射失去了一部分能量而被试样吸收，称为吸收电子，吸收电子与入射电子强度之比和试样的原子序数、入射电子的入射角、试样的表面结构有关。

8. 透射电子

当试样很薄时，入射电子与试样作用引起弹性或非弹性散射透过试样的电子称为透射电子。

利用上述信息的仪器有透射电镜 (TEM)、扫描电镜 (SEM)、扫描透射电镜 (STEM)、X 射线能谱仪 (EDS)、X 射线波谱仪 (WDS)、俄歇电子能谱仪 (AES)、电子探针 (EP) 和低能电子衍射仪 (LEED) 等。

下面分别介绍透射电镜、扫描电镜、能谱仪、波谱仪的原理及其在聚合物研究中的应用。

第二节 透射电镜的成象原理

一、电子波长

快速运动的电子具有波动和粒子双重性，电子波的波长为：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1-1)$$

式中 λ —— 电子波波长；
 m —— 运动电子的质量；
 v —— 电子的运动速度；
 h —— 普朗克常数。

在不考虑相对论的情况下，电子的运动质量等于电子的静止质量，即 $m = m_0$ 。根据能量守恒定律：

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_0 v^2 &= eU \\ v &= \sqrt{\frac{2eU}{m_0}} \end{aligned} \quad (1-2)$$

将式 (1-2) 代入式 (1-1)

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU}} \quad (1-3)$$

式中 $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$;

$e = 4.8 \times 10^{-10}$ 绝对静电单位电量;

$m_0 = 9.1 \times 10^{-28} \text{ g}$;

U —— 加速电压, (V);

$$eU = \frac{4.8 \times 10^{-10}}{300} \cdot U = 1.6 \times 10^{-19} U \text{ (J)}.$$

将上述各有关数值代入式 (1-3) 中, 得到电子波波长为:

$$\lambda = \frac{1.225}{\sqrt{U}} \text{ nm} \quad (1-4)$$

上式对计算低能电子波长已足够准确, 但是一般透射电镜的加速电压为 50~200kV, 超高压电镜则可达 1000~3000kV, 电子运动速度很快, 具有较高的能量, 因此必须引入相对论修正。考虑相对论后的电子动能为:

$$eU = mc^2 - m_0 c^2 \quad (1-5)$$

式中 c —— 光速。

相对论的电子质量为:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1-6)$$

式 (1-5) 两端乘 $(m + m_0)$, 并将式 (1-6) 代入得:

$$(m+m_0) eU = m^2 v^2 \quad (1-7)$$

将式 (1-7) 中的 mv 代入式 (1-1) 得:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{(m+m_0) eU}} \quad (1-8)$$

或

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}} \quad (1-9)$$

化简 $\lambda = \frac{1.225}{\sqrt{(1+0.9788 \times 10^{-6}U) U}} = \frac{1.225}{\sqrt{(1+10^{-6}U) U}} \quad (1-10)$

比较式 (1-9) 可以看出 $\left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)$ 为相对论修正因子, 表 1-1 中列出了不同加速电压下所对应的电子波长。

表 1-1 电子波长

加速电压 V	电子波长 nm	电子速度 v $\times 10^{-10} \text{cm/s}$	加速电压 V	电子波长 nm	电子速度 v $\times 10^{-10} \text{cm/s}$
1	1.226	0.00593	50000	0.00536	1.237
10	0.388	0.01876	60000	0.00487	1.338
100	0.123	0.05932	70000	0.00449	1.427
1000	0.0388	0.1873	80000	0.00418	1.506
10000	0.0122	0.5846	100000	0.00370	1.644
30000	0.00698	0.9846	300000	0.00197	2.329
40000	0.00601	1.1216	1000000	0.00087	2.822

二、磁透镜的聚焦原理

为了了解电子在磁场中的运动特性, 首先讨论电子在均匀磁场中的运动。

(一) 长磁透镜

一个通电流的长螺线管产生的均匀轴对称磁场，称为长磁透镜，如图 1-2 所示。

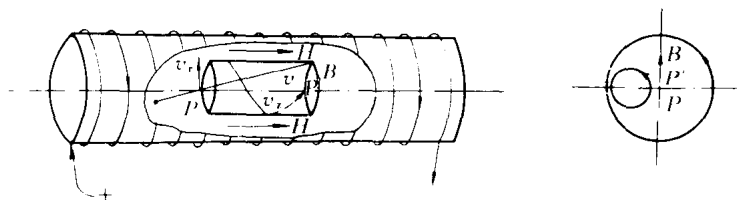


图 1-2 长磁透镜的聚焦作用

当这个均匀磁场的强度为 H 时，质量为 m 的电子进入磁场的速度为 v ，电子所受的洛伦茨力为：

$$\mathbf{F}_{\text{磁}} = -e (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \quad (1-11)$$

分别讨论下列几种情况。

(1) v 与 H 方向相同时，则 v 与 H 之间夹角 $\alpha = 0^\circ$ ，

$$|\mathbf{F}_{\text{磁}}| = ev \sin \alpha = 0 \quad (1-12)$$

即电子在磁场中作匀速直线运动，不受磁场的影响。

(2) v 与 H 相互垂直时， $\alpha = 90^\circ$ ，如图 1-3 所示，此时电子所受洛伦茨力为：

$$|\mathbf{F}_{\text{磁}}| = evH \quad (1-13)$$

其方向垂直于 v 和 H ，电子运动速度值不变，而只改变方向。当

电子运动速度不变, $v =$

$\sqrt{\frac{2eU}{m}}$ 且加速电压 U 不变时, 均匀磁场 H 为常量, 因此电子受力不变, 这个力所决定的曲率不变, 所以电子运动轨迹是一个圆, 其半径由下列公式决定:

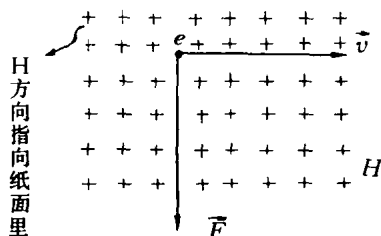


图 1-3 运动电子在磁场中所受的力

(图中 $\vec{F}$ 、 $\vec{v}$ 即为矢量 F 、 v)

$$evH = \frac{mv^2}{R} \quad (1-14)$$

$$R = \frac{mv}{eH} \quad (1-15)$$

而电子绕圆形轨道一周所需时间为:

$$T = \frac{2\pi R}{v} = \frac{2\pi m}{eH} \quad (1-16)$$

由此可见周期 T 与电子的运动速度无关。

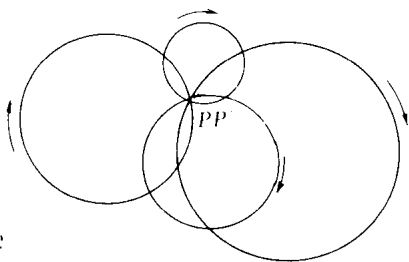
(3) v 与 H 之间的夹角为 α , v 在纵向和径向的两个分量为:

$$\begin{cases} v_z = v \cos \alpha \\ v_r = v \sin \alpha \end{cases} \quad (1-17)$$

v_z 使电子沿轴作匀速直线运动, v_r 使电子作圆周运动, 其合运动为一螺旋线。半径为:

$$R = \frac{mv_r}{eH} = \frac{mv}{eH} \sin \alpha \quad (1-18)$$

如果 H 和 v 一定时, 圆半径由电子出射时与 H 的夹角 α 决定, 电子出射方向不同, 圆的方位也不同, 如图 1-4。其螺距为:



$$PP' = v_z \cdot T = Tv \cos \alpha$$

$$= \frac{2\pi m}{eH} v \cos \alpha$$

当 α 很小时

$$PP' = \frac{2\pi m v}{eH} = \frac{2\pi}{H} \sqrt{\frac{2mU}{e}} \quad (1-19)$$

图 1-4 电子在均匀磁场中的运动轨迹

上式说明, 从 P 点以不同发射角发射的电子经过同样时间 T , 沿轴所前进的距离相等。都会聚在 P' 点上。也就是说长螺旋管所产生的均匀磁场有聚焦成象作用。对于过 P 点垂直于 Z 轴的平面 E 上的任

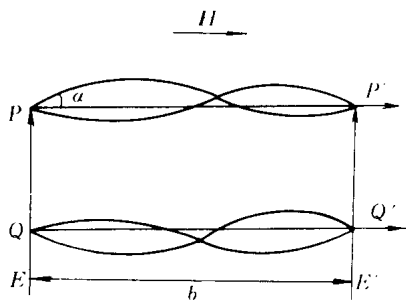


图 1-5 均匀磁场成象

何点来说, 这个结论都是正确的。因此在共轭平面 E' 上可得到平面 E 上的物体象。因为象上每一点都是在物点本身所在的力线上得到的, 而均匀磁场的力线互相平行, 所以物和象的大小一样, 而且总是正象, 如图 1-5。

(二) 短磁透镜

下面讨论短磁透镜对电子的聚焦成像作用。短磁透镜中是非均匀轴对称磁场，在柱坐标系中，场强 $H=H(r, \theta, Z)$ 。由于是轴对称磁场，所以场强只有两个分量：纵向分量 H_z 和径向分量 H_r ， $H=H_z+H_r$ ，其空间分布由下式决定：

$$\begin{aligned} H_z(r, z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n!)^2} H^{(2n)}(Z) \left(\frac{r}{2}\right)^{2n} \\ &= H(Z) - \frac{r^2}{4} H''(Z) + \dots \end{aligned} \quad (1-20)$$

$$\begin{aligned} H_r(r, z) &= - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! (n+1)!} H^{(2n+1)}(Z) \left(\frac{r}{2}\right)^{2n+1} \\ &= - \frac{r}{2} H'(Z) + \frac{r^3}{16} H'''(Z) \end{aligned} \quad (1-21)$$

在旁轴条件下，略去 r 的高次项得：

$$H_z(r, z) = H(Z) \quad (1-22)$$

$$H_r(r, z) = -\frac{r}{2} H'(Z) \quad (1-23)$$

若给定沿轴磁强度 $H(Z)$ ，则整个空间的磁场就已知了。

现在讨论电子在短磁透镜中的运动轨迹，假定电子是从对称轴上的 A 点射出来（如图 1-6），那么在进入线圈磁场以前，即在 P 点以前，电子沿直线运动。从 P 点起电子进入磁场，电子的速度 v 可分解为轴向分量 v_z 和径向分量 v_r 。这时 v_z 受到 H_r 的作用，对电子产生一个垂直于纸面向里的力，使电子得到一个绕轴旋转的切向速度 v_t ，而 v_t 与 H_z 作用则对电子产生一个指向轴的聚焦力 F_r 。在 F_r 的作用下，电子的运动轨迹弯折向对称轴，使电子聚焦。在磁透镜的右半部分 H_r 和 v_t 改变了方向，这