

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
材料科学与工程专业系列教材



# 材料分析方法

杜希文 原续波 主编

Analysis Techniques  
in Materials Science



天津大学出版社  
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
材料科学与工程专业系列教材

# 材料分析方法

## Analysis Techniques in Materials Science

杜希文 原续波 主编

 天津大学出版社  
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

## 内容提要

本书将各种分析手段按材料研究方法的基本原理分为4篇,分别为组织形貌分析、晶体物相分析、成分和价键(电子)结构分析、分子结构分析,对每一类分析方法的共性进行分析和介绍。从每一类分析方法中精选最常规的分析手段,进行重点介绍,并采用大量典型研究成果作为范例,有利于学生对分析方法的掌握和实际运用。

本书为高等理工科院校材料学与工程专业本科公共理论课教材,同时也适用于本专业研究生的教学与科研。本书还可供从事材料研究、应用和生产的专业技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

材料分析方法/杜希文,原续波主编. —天津:天津大学出版社,2006.9

ISBN 7-5618-2340-1

I. 材... II. ①杜...②原... III. 工程材料—分析方法 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 098435 号

出版发行 天津大学出版社  
出版人 杨欢  
地 址 天津市卫津路 92 号天津大学内(邮编:300072)  
电 话 发行部:022-27403647 邮购部:022-27402742  
印 刷 天津市宝坻区第二印刷厂  
经 销 全国各地新华书店  
开 本 185mm × 260mm  
印 张 16.75  
字 数 429 千  
版 次 2006 年 9 月第 1 版  
印 次 2006 年 9 月第 1 次  
印 数 1 - 4 000  
定 价 26.00 元

# 前 言

材料分析方法是关于材料分析测试理论及技术的一门课程,内容包括材料研究中的成分、结构及组织分析,是材料及相关工作者的必备知识。

本教材是面向材料学专业本科生的专业教材,是在教育部、天津市教委和天津大学三级教改项目支持下多年教学经验的总结,是材料科学与工程专业平台课程系列教材《材料科学基础》、《材料物理性能》、《材料力学性能》、《材料分析方法》、《材料概论(双语)》和《材料科学与工程实验》的组成部分。

现代高等教育的发展方向是通才教育,本科教学越来越趋向于加强基础知识的学习和扩大学生的知识面。另一方面,随着现代研究水平的不断提高,各种新型的分析手段不断涌现,材料分析方法的的教学也需要不断更新、提高。如何构建一个开放的材料分析方法的理论体系,使这门知识系统化,并能容纳不断出现的新型分析手段,是本课程教学必须解决的一个紧迫问题。

为了满足以上的要求,本教材在知识的系统化和全面性方面做了很大努力。编著者依照材料研究方法的基本原理,将材料分析手段分成四大类,即组织形貌分析、晶体物相分析、成分和价键结构分析、分子结构分析,每一类分析方法具有共同的原理。本教材对共同原理进行了深入的分析和介绍,并对其中的各种技术手段作了分析对比,便于学生理解基本原理的本质。

同时,本教材注重学以致用。首先精选出若干种最常规的分析手段,避免对仪器细节和公式推导的过多铺陈,着重介绍原理和实例,从而有助于学生抓住重点,同时对于分析方法产生直观的认识,有助于将来的实际运用。其次,本书力求呈现给读者不同分析方法在多种材料和材料多层次结构中的应用,使读者对各种分析手段的应用有更宽的视野。

全书共分4篇16章,其中绪论、第1、2、5、6、7、10章由杜希文编写,第3章由杜希文、姚琲编写,第4章由姚琲编写,第8、11、13章由侯峰编写,第9章由杜希文、崔兰编写,第12章由杜海燕编写,第14章由李方编写,第15章由原续波编写,第16章由原续波、李方编写,李润卿、黄远参与了本书的编写工作。前3篇由杜希文统稿,第4篇由原续波统稿。

由于编著者的学术水平有限,不足之处,欢迎读者批评指正,以便再版时加以提高完善。

编者

2006年8月

# 目 录

绪论 .....	(1)
----------	-----

## 第1篇 组织形貌分析

第1章 组织形貌分析概论 .....	(3)
第2章 光学显微技术 .....	(5)
2.1 光学显微镜的发展历程 .....	(5)
2.2 光学显微镜的成像原理 .....	(6)
2.2.1 衍射的形成 .....	(6)
2.2.2 阿贝成像原理 .....	(7)
2.3 光学显微镜的构造和光路图 .....	(9)
2.3.1 光学系统 .....	(9)
2.3.2 机械装置 .....	(9)
2.4 显微镜的重要光学技术参数 .....	(10)
2.4.1 数值孔径 .....	(10)
2.4.2 分辨率 .....	(11)
2.4.3 放大率和有效放大率 .....	(11)
2.4.4 光学透镜的像差 .....	(12)
2.5 样品制备 .....	(13)
2.5.1 取样 .....	(14)
2.5.2 镶样 .....	(14)
2.5.3 磨光 .....	(14)
2.5.4 抛光 .....	(14)
2.5.5 腐蚀 .....	(15)
第3章 扫描电子显微镜 .....	(16)
3.1 扫描电镜的特点 .....	(16)
3.2 电子束与固体样品作用时产生的信号 .....	(17)
3.2.1 弹性散射和非弹性散射 .....	(17)
3.2.2 电子显微镜常用的信号 .....	(18)
3.2.3 各种信号的深度和区域大小 .....	(18)
3.3 扫描电镜的工作原理 .....	(19)
3.4 扫描电镜的构造 .....	(20)
3.4.1 电子光学系统 .....	(20)
3.4.2 信号收集及显示系统 .....	(23)
3.4.3 真空系统和电源系统 .....	(24)

3.5 扫描电镜衬度像 .....	(24)
3.5.1 二次电子像 .....	(24)
3.5.2 背散射电子像 .....	(26)
3.6 扫描电镜的主要优势 .....	(28)
3.6.1 分辨率 .....	(28)
3.6.2 放大倍数 .....	(28)
3.6.3 景深 .....	(29)
3.7 扫描电镜的制样方法 .....	(30)
3.8 扫描电镜应用实例 .....	(30)
3.8.1 断口形貌分析 .....	(30)
3.8.2 纳米材料形貌分析 .....	(31)
3.8.3 在微电子工业方面的应用 .....	(32)
<b>第4章 扫描探针显微分析技术 .....</b>	<b>(33)</b>
4.1 扫描隧道显微镜 (STM) .....	(33)
4.2 原子力显微技术 .....	(34)
4.2.1 原子力显微镜的结构 .....	(34)
4.2.2 造成原子力显微镜悬臂偏转的力 .....	(35)
4.2.3 两种类型的原子力显微镜 .....	(35)
4.3 其他扫描探针显微技术 .....	(37)
4.3.1 磁力显微技术 (MFM) .....	(37)
4.3.2 力调制显微技术 (FMM) .....	(38)
4.3.3 相位检测显微技术 (PDM) .....	(39)
4.3.4 静电力显微技术 (EFM) .....	(40)
4.3.5 扫描电容显微技术 (SCM) .....	(40)
4.3.6 热扫描显微技术 (TSM) .....	(40)
4.3.7 近场扫描光学显微技术 (NSOM) .....	(41)
4.3.8 纳米光刻 .....	(41)

## 第2篇 晶体物相分析

<b>第5章 物相分析概论 .....</b>	<b>(42)</b>
5.1 材料的相组成及其对性能的影响 .....	(42)
5.2 物相分析的含义 .....	(43)
5.3 物相分析的手段 .....	(43)
5.3.1 X射线衍射 .....	(43)
5.3.2 电子衍射 .....	(44)
5.3.3 中子衍射 .....	(44)
<b>第6章 晶体几何学基础 .....</b>	<b>(45)</b>
6.1 正空间点阵 .....	(45)
6.1.1 晶体结构与空间点阵 .....	(45)
6.1.2 晶向和晶面 .....	(46)

6.1.3 晶带 .....	(47)
6.2 倒易点阵 .....	(47)
6.2.1 倒易点阵的引入 .....	(47)
6.2.2 倒易点阵定义 .....	(48)
6.2.3 倒易点阵与正空间点阵的关系 .....	(48)
<b>第7章 电磁波及物质波的衍射理论 .....</b>	<b>(50)</b>
7.1 衍射的概念与原理 .....	(50)
7.1.1 X射线衍射产生的物理原因 .....	(50)
7.1.2 电子衍射产生的物理原因 .....	(51)
7.2 衍射方向 .....	(51)
7.2.1 布拉格方程 .....	(51)
7.2.2 厄瓦尔德图解 .....	(53)
7.3 衍射强度 .....	(54)
7.3.1 单电子的散射强度 .....	(54)
7.3.2 原子散射强度 .....	(56)
7.3.3 晶胞散射强度 .....	(57)
7.3.4 晶粒衍射强度 .....	(59)
7.3.5 多晶体衍射强度 .....	(62)
7.3.6 影响衍射强度的其他因素 .....	(62)
7.3.7 完整的多晶体试样衍射强度公式 .....	(63)
<b>第8章 X射线物相分析 .....</b>	<b>(64)</b>
8.1 X射线的产生及其与物质的作用方式 .....	(64)
8.1.1 X射线的发现 .....	(64)
8.1.2 X射线的本质、产生及命名规则 .....	(64)
8.1.3 X射线谱 .....	(66)
8.1.4 X射线与物质的相互作用 .....	(68)
8.1.5 三种常用的实验方法 .....	(70)
8.2 德拜(Debye)相机和X射线衍射仪 .....	(72)
8.2.1 德拜相机 .....	(72)
8.2.2 X射线衍射仪 .....	(74)
8.3 X射线衍射(XRD)物相分析方法 .....	(77)
8.3.1 定性分析 .....	(78)
8.3.2 定量分析 .....	(80)
<b>第9章 电子衍射及显微分析 .....</b>	<b>(86)</b>
9.1 透射电镜的一般知识 .....	(86)
9.1.1 什么是透射电镜 .....	(86)
9.1.2 透射电镜发展简史 .....	(87)
9.1.3 为什么要用透射电镜 .....	(88)
9.2 透射电镜的工作原理——阿贝成像原理 .....	(90)
9.3 透射电镜的结构 .....	(90)

9.3.1	电子光学系统 .....	(90)
9.3.2	真空系统 .....	(93)
9.3.3	电源与控制系统 .....	(93)
9.3.4	电磁透镜 .....	(93)
9.4	电子衍射物相分析 .....	(94)
9.4.1	电子衍射花样的形成 .....	(94)
9.4.2	电子衍射的基本公式 .....	(95)
9.4.3	各种结构的衍射花样 .....	(96)
9.4.4	选区电子衍射 .....	(97)
9.4.5	衍射花样分析 .....	(98)
9.5	电子显微衬度像 .....	(106)
9.5.1	衬度定义 .....	(106)
9.5.2	四种衬度 .....	(106)
9.6	衍射衬度理论解释——运动学理论 .....	(111)
9.6.1	运动学理论的基本假设 .....	(111)
9.6.2	完整晶体衍射衬度的运动学理论 .....	(112)
9.6.3	不完整晶体的衍射衬度理论 .....	(114)
<b>第 3 篇 成分和价键(电子)结构分析</b>		
<b>第 10 章</b>	<b>成分和价键分析概论 .....</b>	<b>(117)</b>
10.1	原子中电子的分布和跃迁 .....	(117)
10.2	各种特征信号的产生机制 .....	(117)
10.3	各种成分分析手段的比较 .....	(120)
10.3.1	X 光谱的特点和分析手段比较 .....	(120)
10.3.2	电子能谱的特点和分析手段比较 .....	(121)
<b>第 11 章</b>	<b>X 射线光谱分析 .....</b>	<b>(122)</b>
11.1	电子探针仪 .....	(122)
11.2	能谱仪 .....	(123)
11.2.1	Si(Li)半导体探测器 .....	(123)
11.2.2	能量色散谱仪的结构和工作原理 .....	(123)
11.3	波谱仪 .....	(124)
11.3.1	波谱仪的结构和工作原理 .....	(124)
11.3.2	波谱图 .....	(126)
11.4	波谱仪和能谱仪的分析模式及应用 .....	(127)
11.5	波谱仪与能谱仪的比较 .....	(128)
11.6	X 射线光谱分析及应用 .....	(130)
11.6.1	定性分析 .....	(130)
11.6.2	定量分析 .....	(130)
<b>第 12 章</b>	<b>X 射线光电子能谱分析 .....</b>	<b>(131)</b>
12.1	X 射线光电子能谱分析的基本原理 .....	(131)



12.1.1	光电子的产生	(131)
12.1.2	化学位移	(134)
12.2	X射线光电子能谱实验技术	(136)
12.2.1	X射线光电子谱仪	(136)
12.2.2	实验方法	(138)
12.2.3	X射线光电子谱仪谱图分析	(140)
12.3	X光电子能谱的应用	(145)
12.3.1	半导体方面的研究	(146)
12.3.2	生物医用材料聚醚氨酯的表面表征	(146)
<b>第13章</b>	<b>俄歇电子能谱</b>	<b>(149)</b>
13.1	俄歇过程理论	(149)
13.1.1	俄歇电子的能量	(149)
13.1.2	俄歇电子的强度	(150)
13.2	俄歇电子谱仪	(152)
13.2.1	初级探针系统	(152)
13.2.2	能量分析器及信号检测系统	(153)
13.2.3	俄歇谱仪的分辨率和灵敏度	(154)
13.3	俄歇电子能谱图的分析技术	(155)
13.3.1	俄歇电子能谱的定性分析	(155)
13.3.2	表面元素的半定量分析	(156)
13.3.3	表面元素的化学价态分析	(157)
13.3.4	元素深度分布分析	(158)
13.3.5	微区分析	(159)
13.4	俄歇电子能谱的应用	(160)
13.4.1	表面吸附和化学反应的研究	(160)
13.4.2	薄膜的界面扩散反应研究	(161)
13.4.3	薄膜制备的研究	(161)

#### 第4篇 分子结构分析

<b>第14章</b>	<b>分子结构分析概论</b>	<b>(163)</b>
14.1	分子光谱与分子结构	(163)
14.2	分子光谱分类	(164)
14.2.1	分子吸收光谱	(164)
14.2.2	分子发射光谱	(165)
14.2.3	核磁共振波谱	(165)
<b>第15章</b>	<b>振动光谱</b>	<b>(166)</b>
15.1	红外光谱基本原理	(166)
15.1.1	分子中基团特性与共振频率的关系	(166)
15.1.2	多原子分子的简正振动和红外对称性选择定则	(167)
15.2	基团频率和红外光谱区域的关系	(168)

15.2.1	基团振动和红外光谱区域的关系 .....	(168)
15.2.2	影响基团频率的因素 .....	(170)
15.3	红外光谱的解析 .....	(176)
15.3.1	红外光谱解析的标准谱图方法 .....	(176)
15.3.2	红外光谱的解析 .....	(176)
15.3.3	红外光谱的解析步骤 .....	(179)
15.4	傅里叶红外光谱 .....	(180)
15.4.1	红外光谱仪及其基本实验技术 .....	(180)
15.4.2	红外光谱的样品制备技术 .....	(183)
15.5	傅里叶变换红外光谱在材料研究中的应用 .....	(184)
15.5.1	有机高分子材料 .....	(184)
15.5.2	无机非金属材料 .....	(195)
15.6	红外光谱表面及界面结构分析方法 .....	(196)
15.6.1	透射光谱与光谱差减 .....	(196)
15.6.2	衰减全反射 .....	(197)
15.6.3	漫反射红外光谱 .....	(198)
15.6.4	傅里叶变换红外光声光谱 .....	(199)
15.6.5	反射吸收光谱 .....	(201)
15.7	激光拉曼光谱 .....	(203)
15.7.1	拉曼散射及拉曼位移 .....	(203)
15.7.2	激光拉曼光谱与红外光谱的比较 .....	(203)
15.7.3	拉曼光谱在材料研究中的应用 .....	(205)
<b>第 16 章</b>	<b>核磁共振光谱 .....</b>	<b>(213)</b>
16.1	核磁共振的基本原理 .....	(213)
16.1.1	原子核的自旋和磁矩 .....	(213)
16.1.2	饱和与弛豫 .....	(215)
16.2	化学位移 .....	(216)
16.2.1	化学位移的产生和表示方法 .....	(216)
16.2.2	影响化学位移的因素 .....	(216)
16.3	自旋偶合及自旋裂分 .....	(220)
16.4	质子化学位移与分子结构的关系 .....	(222)
16.4.1	键合在非环 $sp^3$ 杂化碳原子上的质子 .....	(224)
16.4.2	键合在非芳环 $sp^2$ 碳原子上的质子 .....	(227)
16.4.3	键合在芳环和杂芳环 $sp^2$ 碳原子上的质子 .....	(228)
16.4.4	键合在 $sp$ 碳原子上的质子 .....	(229)
16.4.5	与 O、S、N 等杂原子相连的质子 .....	(229)
16.5	$^{13}\text{C}$ -核磁共振谱 .....	(230)
16.5.1	$^{13}\text{C}$ 的化学位移 .....	(230)
16.5.2	$^{13}\text{C}$ 的弛豫和分子结构 .....	(235)
16.5.3	分子运动速度与弛豫时间 .....	(235)

---

16.5.4 核磁共振实验技术 .....	(236)
16.5.5 核磁共振技术在材料研究中的应用 .....	(238)
附录 .....	(247)
参考文献 .....	(254)

# 绪 论

材料分析方法是关于材料分析测试技术及有关理论的一门课程。成分、结构、加工和性能是材料科学与工程四个基本要素,成分和结构从根本上决定了材料的性能,对材料的成分和结构进行精确表征是材料研究的基本要求,也是实现性能控制的前提。为了深入理解材料本质、提高材料研究水平,必须掌握先进的材料分析手段。

## 1. 材料分析的主要内容

材料分析测试技术的发展,使得材料分析不仅包括材料整体的成分、结构分析,也包括材料表面与界面分析、微区分析、形貌分析等诸多内容。材料分析已经成为材料科学的重要研究手段,广泛应用于解决材料理论和工程实际问题。本教材将材料分析分为四部分内容:

(1)表面和内部组织形貌 包括材料的外观形貌(如纳米线、断口、裂纹等)、晶粒大小与形态、界面(表面、相界、晶界)。

(2)晶体的相结构 各种相的结构(即晶体结构类型和晶体常数)、相组成、各种相的尺寸与形态、含量与分布、位向关系(新相与母相、孪生相)、晶体缺陷(点缺陷、位错、层错)、夹杂物。

(3)化学成分和价键(电子)结构 包括宏观和微区化学成分(不同相的成分、基体与析出相的成分)、同种元素的不同价键类型和化学环境。

(4)有机物的分子结构 包括高分子链的局部结构(官能团、化学键)、构型序列分布、共聚物的组成等。

相应地,材料分析方法可以分为形貌分析、物相分析、成分与价键分析及分子结构分析四大类。此外,基于其他物理性质或电化学性质与材料的特征关系而建立的色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法也是材料分析的重要方法。但相对而言,上述四大类方法在材料研究中的应用更为频繁,因此本教材重点介绍这四类常见的分析方法。

## 2. 材料分析方法的理论依据

尽管材料分析手段纷繁复杂,但它们也具有共同之处。除了个别研究手段(如扫描探针显微镜)以外,基本上是利用入射电磁波或物质波(X射线、电子束、可见光、红外光)与材料作用,产生携带样品信息的各种出射电磁波或物质波(X射线、电子束、可见光、红外光),探测这些出射的信号,进行分析处理,即可获得材料的组织、结构、成分、价键信息。下面对四类主要的分析方法作简单介绍。

(1)组织形貌分析 微观结构的观察和分析对于理解材料的本质至关重要,组织形貌分析借助各种显微技术,认识材料的微观结构。表面形貌分析技术经历了光学显微镜(OM)、电子显微镜(SEM)、扫描探针显微镜(SPM)的发展过程,现在已经可以直接观测到原子的图像。

(2)物相分析 物相分析是指利用衍射的方法探测晶格类型和晶胞常数,确定物质的相

结构。主要的物相分析手段有三种: X 射线衍射(XRD)、电子衍射(ED)及中子衍射(ND),其共同的原理是:利用电磁波或运动电子束、中子束等与材料内部规则排列的原子作用产生相干散射,获得材料内部原子排列的信息,从而重组出物质的结构。

(3)成分和价键分析 大部分成分和价键分析手段都是基于同一个原理,即核外电子的能级分布反应了原子的特征信息。利用不同的人射波激发核外电子,使之发生层间跃迁,在此过程中产生元素的特征信息。按照出射信号的不同,成分分析手段可以分为两类: X 光谱和电子能谱,出射信号分别是 X 射线和电子。X 光谱包括 X 射线荧光光谱(XFS)和电子探针 X 射线显微分析(EPMA)两种技术,而电子能谱包括 X 射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)、电子能量损失谱(EELS)等分析手段。

(4)分子结构分析 其基本原理是利用电磁波与分子键和原子核的作用,获得分子结构信息。红外光谱(IR)、拉曼光谱(Raman)、荧光光谱(PL)等是利用电磁波与分子键作用时的吸收或发射效应,而核磁共振(NMR)则利用原子核与电磁波的作用来获得分子结构信息。

随着科学研究和生产实践的水平不断提高,现代材料分析方法也获得了突飞猛进的发展,新型的材料研究手段日益精密、全面,并向综合化和大型化发展,比如一台新型的场发射透射电子显微镜,除了具备原子分辨水平的结构分析功能之外,通常配备成分分析附件(EDS)和电子结构分析附件(EELS)从而具备了全面的分析功能。同时,单一的分析手段已经不能满足人们对于材料分析的要求,在一个完整的研究工作中,常常需要综合利用形貌分析、物相分析和成分与价键分析才能获得丰富而全面的信息。

### 3. 本教材的结构和特点

本教材分为四篇,分别为组织形貌分析、晶体物相分析、成分和价键(电子)结构分析和分子结构分析,每一篇中的材料分析方法具有共同的原理。在每一篇的开始,专门设一章概论来介绍该类分析的含义,介绍共同的理论基础,对各种技术手段作分析对比。

本教材的编著者来自科研和教学的第一线,具有丰富的材料分析和仪器使用经验,依照材料研究方法的基本原理,将各种分析手段按照材料研究的本质分类,使知识的系统性大大提高,这是本教材的第一个特点。

编著者通过自己的理解和分析,提炼出每一类分析方法共同的本质,对共同原理进行深入分析和介绍,便于学生从本质上理解基本原理,这是本教材的第二个特点。

教材的第三个特点是对研究手段进行有选择的介绍。材料分析手段纷繁复杂,很难也没有必要在一本教材里对每种方法进行详细的介绍。本教材首先精选出若干种最常规和广泛使用的分析手段,其次着重从每种分析手段的分析原理上介绍,而避免对仪器细节和公式推导的过多铺陈,从而有助于学生抓住重点,获得明晰的认识。

教材的另一个特点是使用大量典型研究成果作为范例,使学生对于仪器的使用效果产生直观的认识,有助于将来的实际运用。

# 第1篇 组织形貌分析

## 第1章 组织形貌分析概论

微观结构的观察和分析对于理解材料的本质至关重要。一部探索微观世界的历史,是建立在不断发展的显微技术之上的,从光学显微镜到电子显微镜,再到扫描探针显微镜,人们的观测显微组织的能力不断提高,现在已经可以直接观测到原子的图像。

光学显微镜首先打开了人类的视野,使人们看到了神奇的微观世界,它的最高分辨率为 $0.2\ \mu\text{m}$ ,比人眼的分辨率提高了500倍。光学显微镜最先用于医学及生物学方面,直接导致了细胞的发现,在此基础上形成了19世纪最伟大的发现之一——细胞学说。冶金及材料学工作者利用显微镜观察材料的显微结构,例如:经过抛光腐蚀后可以看到不同金属或合金的晶粒大小及特点,从而判断其性能及其形成条件,使人们能够按照自己的意愿改变金属的性能,或合成新的合金。在失效分析过程中光学显微镜也是一个不可缺少的手段,由于加工工艺、方法和步骤不当造成的材料缺陷,以及使用中条件和环境的变化导致的损坏,都能通过检验显微组织来识别。此外,光学显微镜在印刷电路板、半导体元件、生物、医学等领域都得到广泛的应用。

光在通过显微镜的时候要发生衍射,使物体上的一个点在成像的时候不会是一个点,而是一个衍射光斑。如果两个衍射光斑靠得太近,它们将无法被区分开来。所以对于使用可见光作为光源的显微镜,它的分辨率极限是 $0.2\ \mu\text{m}$ 。分辨率与照明源的波长直接相关,若要提高显微镜的分辨本领,关键是要有短波长的照明源。顺着电磁波谱短波长方向,紫外线的波长比可见光的短,在 $130\sim 390\ \text{nm}$ 范围。由于绝大多数样品物质都强烈地吸收短波长紫外线,因此,可供照明使用的紫外线限于波长 $200\sim 250\ \text{nm}$ 的范围。这样,用紫外线作照明源,用石英玻璃透镜聚焦成像的紫外线显微镜分辨本领可达 $100\ \text{nm}$ 左右,比可见光作光源的显微镜提高了一倍。X射线波长很短,在 $0.05\sim 10\ \text{nm}$ 范围, $\gamma$ 射线的波长更短,但是由于它们直线传播且具有很强的穿透能力,不能直接被聚焦,不适用于显微镜的照明源。为此,必须寻找一种既要波长短,又能使之聚焦成像的新型照明源,才有可能突破光学显微镜的分辨本领。

1924年,德国物理学家 De Broglie 鉴于光的波粒二象性提出这样一个假设:运动的实物

粒子(静止质量不为零的那些粒子:电子、质子、中子等)都具有波动性质。这个假设后来被电子衍射实验所证实。运动电子具有波动性使人们想到可以用电子作为显微镜的光源。1926年 Busch 提出用轴对称的电场和磁场聚焦电子线。在这两个理论上,1931—1933年 Ruska 等设计并制造了世界第一台透射电子显微镜。1952年,英国工程师 Charles Oatley 发明了用于组织形貌分析的扫描电子显微镜(SEM)。

扫描电子显微镜是将电子枪发射出来的电子聚焦成很细的电子束,用此电子束在样品表面进行逐行扫描,电子束激发样品表面发射二次电子,二次电子被收集并转换成电信号,在荧光屏上同步扫描成像。由于样品表面形貌各异,发射的二次电子强度不同。对应在屏幕上亮度不同,得到表面形貌像。目前扫描电子显微镜的分辨率已经达到了 2 nm 左右。扫描电镜与 X 射线能谱配合使用,使得在分析表面形貌的同时,还能分析样品的元素成分及在相应视野内的元素分布。因此,扫描电镜不仅是对光学显微镜的简单延伸,而是一种能够同时实现形貌和成分分析的仪器。在研究物质微观结构及性能方面,它已经成为必要的分析手段。在各类分析手段中,它使用率最高,是研究物质表面结构最有效的工具,不但可以用来检查金属或非金属的断口、磨损面、涂覆面、粉末、复合材料、切削表面、抛光以及蚀刻表面等等,而且可对物体表面迅速作定性与定量上的分析。同时,也广泛地应用于磁头、印刷电路板、半导体元件、材料、生物、医学、电子束微影等研究、生产制造与分析检验上。

用电子代替光,已经是一个伟大的进步,但是创新永无止境。1983年,IBM公司的两位科学家 Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 发明了扫描隧道显微镜(STM)。这种显微镜比电子显微镜更新奇,它完全失去了传统显微镜的含义。扫描隧道显微镜依靠所谓的“隧道效应”工作。扫描隧道显微镜没有镜头,它使用一根探针。探针和物体之间加上电压。如果探针距离物体表面很近——大约在纳米级的距离上——隧道效应就会起作用。电子会穿过物体与探针之间的空隙,形成一股微弱的电流。如果探针与物体的距离发生变化,这股电流也会相应的改变。这样,通过测量电流可以探测物体表面的形状,分辨率可以达到原子的级别。因为这项奇妙的发明,Binnig 和 Rohrer 获得了 1986年的诺贝尔物理学奖。今天,这项技术已经被推广到许多方面,改变微探针的性能,可以测量样品表面的导电性、导磁性等等,现在已经成为庞大的扫描探针显微镜(SPM)家族。建立在 SPM 技术之上的纳米加工工艺研究、纳米结构理化性能表征、材料和器件纳米尺度形貌分析、高密度储存技术,是当今科学技术中最活跃的前沿领域之一。它已被用来探测各种表面力、纳米力学性能、对生物过程进行现场观察;还被用来将电荷定向沉积、对材料进行纳米加工等。



图 1-1 Ernst Ruska, Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer(从左至右)分别因为发明电子显微镜和扫描隧道显微镜而分享 1986 年的诺贝尔物理学奖

## 第2章 光学显微技术

### 2.1 光学显微镜的发展历程

显微镜(microscope)一词,于1625年由法布尔首先提出,并一直沿用至今。早在12世纪初,阿拉伯人阿尔·海真就磨制了透镜。詹森父子约在1590年就制造出第一台放大倍数约为20倍的显微镜。1610年意大利物理学家伽利略制造了具有物镜、目镜及镜筒的复式显微镜。1611年开普勒阐明了显微镜的基本原理。1628年前后舒纳在开普勒设计的基础上制造出近代显微镜。

英国物理学家罗伯特·胡克在1665年制造的复式显微镜能放大140倍(图2-1(a))。他用这台显微镜观察软木塞,发现了小的蜂房状结构,称为“细胞”,由此引起了细胞研究的热潮,并由德国学者施旺和施莱登最终建立了细胞学说。

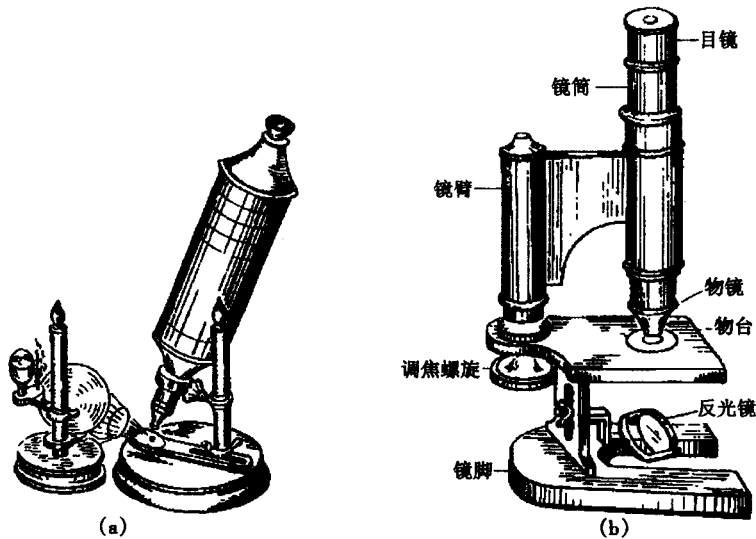


图2-1 早期的光学显微镜

(a) 罗伯特·胡克用来发现细胞的光学显微镜 (b) 1684年的显微镜

1684年,荷兰物理学家惠更斯设计并制造出结构简单且效果较好的双透镜目镜——惠更斯目镜,是现代多种目镜的原型。这时的光学显微镜已初具现代显微镜的基本结构(图2-1(b))。

在显微镜的发展史中,贡献最为卓著的是德国的物理学家、数学家恩斯特·阿贝。他提



出了完善的显微镜理论,阐明了成像原理、数值孔径等问题。他在 1870 年发表了有关放大理论的重要文章。两年后,又发明了油浸物镜,并在光学玻璃、显微镜的设计和改进等方面取得了很高的成就。

20 世纪中叶,人们采用短波长的光线作光源制造出荧光显微镜和紫外光显微镜,由于光源波长的缩短而提高了显微镜的分辨本领。

## 2.2 光学显微镜的成像原理

### 2.2.1 衍射的形成

物理光学把光视为一种电磁波,具有波粒二象性,即波动性和粒子性。由于光具有波动性质,使得光波相互之间发生干涉作用,产生衍射现象。

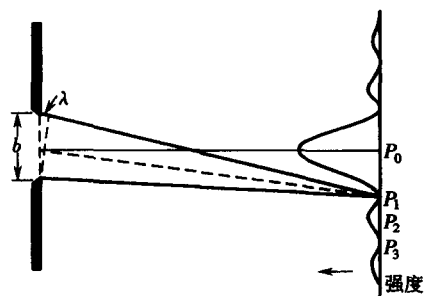


图 2-2 光波衍射示意图

一个样品可看成是由许多物点所组成的,当用波长为  $\lambda$  的光波照射物体时,每一个物点都可看成一个“点光源”。图 2-2 中的狭缝代表一系列点光源,定性地演示了衍射发生的原因。

如果照明光线为平行光,在狭缝中间连线  $b$  上的每一点可以看作是一个光源,发射子波,由于这些子波相互之间的干涉作用,光的能量分布变得不再均匀。屏幕上的  $P_1$  点到狭缝上边缘的距离和它到狭缝下边缘的距离之差为一个波长(如图中所示),因此从狭缝上缘和从狭缝下缘发出的两

列光波在  $P_1$  点相互增强,但这两列光波不过是从连线  $b$  上发出的无数光波中的一对,其他任意两列光波到达  $P_1$  点的波程差均小于一个波长。例如,考虑从狭缝上缘处发出的一个子波,和从它下方且紧邻着的点发出的第二个子波,二者的波程差非常小,接近相干增强的条件,但并不严格遵循相干增强。当第二个子波的发光点下移时,两个波的波程差将逐渐增加,直至发光点位于狭缝中央时,二者波程差为半个波长,此时发生相干抵消。发光点继续下移,相干抵消的程度逐渐下降,当到达狭缝下缘时,又发生完全的相干增强。这样从整个狭缝内发出的光波的累计相干效果,是在  $P_1$  点两侧造成一个光强的低谷, $P_1$  点位于谷底位置。

相反,在  $P_2$  点处,从狭缝上缘和下缘发出的光波的波程差  $1\frac{1}{2}$  个波长, $P_2$  成为相干增强区的中心,称为第一级衍射极大值。第二、第三和更高级的衍射极大值发生在波程差为半波长的奇数倍处,而相干极小值发生在波程差为半波长的偶数倍处。

综上所述,由于衍射效应,一个点光源在像平面上将形成一个具有一定尺寸的中央亮斑及其周围明暗相间的圆环所组成的所谓埃利(Airy)斑,如图 2-3(a)所示。通常以埃利斑第一暗环的半径来衡量其大小。用测微光度计沿通过埃利斑中心的直线进行扫描,可测得埃利斑光强度的分布。约 84% 的强度集中在中央亮斑,其余则分散在第一亮环、第二亮环……。由于周围亮环光强度比较低,一般情况肉眼不易分辨,只能看到中央亮斑。

根据衍射理论推导,点光源通过透镜产生的埃利斑第一暗环半径  $R_0$  的表达式为