

 “十二五”国家重点图书出版规划项目
化学化工精品系列图书

材料测试技术与分析方法

CAILIAO CESHI JISHU YU FENXI FANGFA

杨玉林 范瑞清 张立珠 王平 编 著



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十二五”国家重点图书出版规划项目
化学化工精品系列图书

材料测试技术与分析方法

杨玉林 范瑞清 张立珠 王平 编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了材料测试仪器的组成、基本原理、样品的制备、测试步骤和数据分析。全书共 18 章,在编写过程中,以培养学生独立分析问题和解决问题的能力为重心,尽量简化理论深度,突出实用性。

本书可作为化学、化工、材料类专业本科生和研究生教材或辅助教材,也可作为相关科研人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料测试技术与分析方法/杨玉林等编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社,2014.9

ISBN 978-7-5603-4564-2

I. ①材… II. ①杨… III. ①材料科学-测试技术-
高等学校-教材②材料科学-分析方法-高等学校-教材
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 064570 号

策划编辑 王桂芝

责任编辑 何波玲

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 21.5 字数 520 千字

版 次 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-4564-2

定 价 48.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

随着科学发展和技术的进步,材料科学与化学、物理、生命、环境以及工程技术领域不断交叉融合,已打破原有单一学科界限,采用多学科联合解决实际问题,并发现新的研究领域和新问题。目前,已有大量具有新颖结构、组成和性能的新型功能材料问世。一方面,人们对材料的认知从宏观向微观发展,极大地推动了材料科学的进步;另一方面,人们在分子水平上对材料的研究又进一步地用来指导新型功能材料的设计和合成,这便对功能材料的表面、体相测试手段和分析方法提出了更高的要求。

材料是人类赖以生存的物质基础,功能材料是目前应用化学、应用物理和材料科学的研究热点之一。据统计,高校中有超过三分之一的化学和材料类专业将功能材料作为重要的专业方向,并开设相应的课程。这些课程主要集中于材料化学、材料物理和材料制备工艺等方面。虽然有些高校也开设材料分析测试技术课程,但大多围绕仪器分析或有限几个仪器,受课时限制,涉及的仪器较少,实用性不够强。目前许多高校的学生对材料分析测试的仪器不甚了解,需要掌握:功能材料要进行什么测试和表征;某一仪器测试表征能反映出的全部信息;测试的结果怎样分析。针对上述问题,作者选择 XRD、SEM、TEM、XPS、AFM 等 20 余种仪器,结合应用实例,系统介绍仪器的组成、基本原理、样品的制备(含用量、处理方法、仪器检测限)、测试步骤、理想的测试结果的选取、测试数据分析、通过数据分析发现哪些科学现象、得到什么结论以及如何解释功能材料的组成、结构与性能的关系等。本书以培养学生的科研能力为出发点,以培养学生独立分析问题和解决问题的能力为重心,表现形式上力求简明扼要,突出实用性。

本书由杨玉林、范瑞清、张立珠和王平撰写,全书由强亮生教授主审。其中,第 1~8 章由杨玉林编写,第 9、10、14、16、18 章由范瑞清编写,第 11、12、17 章由张立珠编写,第 5、13、15 章由王平编写。本书在编写过程中,感谢吉林大学化学学院刘云凌教授、大连理工大学徐铁奇副教授给予的指导和建议,感谢哈尔滨工业大学的王鑫博士、周广鹏博士、陈海燕硕士、胡伟硕士和孙钦杰硕士在收集整理材料方面所做的工作。

由于作者水平有限,书中难免有疏漏或不当之处,恳请读者提出宝贵意见。

作 者
2014 年 3 月

目 录

第 1 章 扫描电子显微镜	1
1.1 简介	1
1.2 扫描电子显微镜的系统组成	3
1.3 试样的制备	6
1.4 扫描电子显微镜的基本原理与分析方法	7
1.5 SEM 分析示例	17
1.6 扫描电镜的技术发展.....	20
习题	22
第 2 章 透射电子显微镜	23
2.1 简介.....	23
2.2 TEM 的系统组成及工作原理	23
2.3 样品制备技术(复型技术)	27
2.4 应用实例.....	33
2.5 高分辨透射电子显微镜简介与应用.....	36
第 3 章 X 射线光电子能谱	39
3.1 简介.....	39
3.2 XPS 系统组成.....	39
3.3 XPS 的基本原理.....	41
3.4 样品的制备.....	46
3.5 XPS 的功能.....	47
3.6 XPS 的应用及实例解析.....	48
习题	55
第 4 章 俄歇电子能谱	56
4.1 简介.....	56
4.2 系统组成.....	57
4.3 工作基本原理.....	58
4.4 样品的制备.....	60

4.5	测试方法	62
4.6	AES 分析方法和应用实例	64
	习题	68
第 5 章	拉曼光谱	69
5.1	简介	69
5.2	系统组成	69
5.3	工作原理	71
5.4	样品的制备	73
5.5	测试方法	73
5.6	分析方法与应用实例	75
	习题	79
第 6 章	扫描隧道电子显微镜	80
6.1	简介	80
6.2	系统组成	80
6.3	基本原理	81
6.4	测试方法	83
6.5	扫描隧道显微镜的应用	84
第 7 章	原子力显微镜	91
7.1	简介	91
7.2	AFM 的系统组成	91
7.3	基本原理	92
7.4	原子力显微镜的成像模式	94
7.5	原子力显微镜测试的关键技术	97
7.6	应用	97
第 8 章	X 射线衍射分析	103
8.1	简介	103
8.2	系统组成	103
8.3	工作原理	105
8.4	样品的制备	110
8.5	分析方法	112
8.6	应用实例	117
8.7	单晶 X 射线衍射分析	118
8.8	应用实例	122

第 9 章 红外吸收光谱	127
9.1 简介	127
9.2 系统组成	128
9.3 基本原理	128
9.4 样品的制备	134
9.5 分析方法和应用实例	135
习题	143
第 10 章 紫外-可见分光光度法和紫外漫反射光谱	145
10.1 简介	145
10.2 紫外-可见分光光度计系统组成	145
10.3 紫外-可见分光光度法的基本原理	147
10.4 紫外-可见分光光度计的测试技术	156
10.5 紫外-可见吸收分光光度法的应用	158
10.6 紫外-可见漫反射光谱	166
10.7 紫外-可见漫反射光谱在催化剂研究中的应用	167
习题	169
第 11 章 分子荧光光谱法	170
11.1 简介	170
11.2 分子荧光光谱仪的组成	170
11.3 分子荧光光谱仪工作基本原理	172
11.4 样品测试分析	181
习题	192
第 12 章 X 射线荧光光谱	193
12.1 简介	193
12.2 X 射线荧光光谱系统组成	193
12.3 X 射线荧光光谱定性和定量分析的基本原理	197
12.4 X 射线荧光光谱分析的样品制备	201
习题	210
第 13 章 核磁共振波谱法	211
13.1 简介	211
13.2 核磁共振系统组成	211
13.3 基本原理	213
13.4 样品的制备	220

13.5	测试方法	221
13.6	分析方法	226
13.7	应用实例	227
	习题	230
第 14 章	电子顺磁共振	231
14.1	简介	231
14.2	ESR 的系统组成	231
14.3	基本原理	233
14.4	ESR 测试方法	241
14.5	研究对象	243
14.6	应用举例	244
	习题	248
第 15 章	质谱分析法	249
15.1	简介	249
15.2	系统组成	250
15.3	工作原理	252
15.4	样品的制备	254
15.5	分析方法	256
15.6	应用实例	260
	习题	264
第 16 章	热分析技术	266
16.1	简介	266
16.2	热重分析法	267
16.3	差热分析法	272
16.4	差示扫描量热法	276
16.5	热分析应用	278
第 17 章	等离子体发射光谱	285
17.1	简介	285
17.2	ICP 系统组成	285
17.3	光谱分析的基本原理	287
17.4	样品的制备及分析方法	291
17.5	ICP 应用举例	293

第 18 章 电化学分析方法	302
18.1 简介	302
18.2 电极交流阻抗法	302
18.3 金属腐蚀速率的电化学测量法	319
习题答案	323
参考文献	330
名词索引	332

第 1 章 扫描电子显微镜

1.1 简介

随着科学技术的进步,显微镜的类型和用途在不断地更新和发展。虽然不同类型的显微镜所依据的物理基础不同,但其基本工作原理都是类似的,即采用一种照明源,使其缩小成极细的照明束,再以一定方式照射到被观察的试样上。根据照明源与被观察试样物质的相互作用结果所发回的信息,通过成像放大系统构成放大影像,再由人眼进行观察。

根据照明源的性质、照明方式以及被观察对象所收回信息的性质和对信息的相应放大处理方法,显微镜通常可以分为光学显微镜(OM)、透射电子显微镜(TEM)、场发射电子显微镜(FEM)和扫描电子显微镜(SEM)等。一般情况下,SEM 景深比 TEM 大 10 倍,比 OM 大 100 倍。

图 1.1 所示的是在相同条件下多孔硅的光学显微镜和扫描电子显微镜照片。从图 1.1 中可以看出,扫描电子显微镜景深很大,照片更加清晰,分辨率很高,可以得到完整的多孔硅的形貌像。

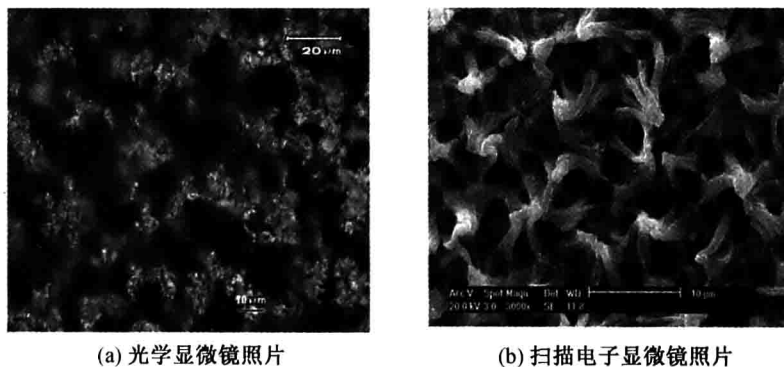


图 1.1 多孔硅的两种形貌像比较

扫描电子显微镜简称为扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM), SEM 与电子探针(EPMA)的功能和结构基本相同,但 SEM 一般不带波谱仪(WDS)。SEM 采用细聚焦的电子束轰击样品表面,通过电子与样品相互作用产生的二次电子、背散射电子等对样品表面或断口形貌进行观察和分析。SEM 与能谱(EDS)组合,可以进行样品组成和含量分析。因此,SEM 是显微结构分析的主要仪器,已广泛应用于材料、冶金、矿物、生物学等领域。其主要特点为:

- ①直接观察大尺寸试样的原始表面。能够直接观察尺寸直径为 100 mm、高 50 mm

或更大尺寸的试样,对试样的形状没有任何限制,粗糙表面也能进行观察,样品制备方法简单,而且能真实反映试样本身物质成分不同的衬度。

②试样在样品室可调的自由度大。其他显微镜的工作距离通常只有 2~3 mm,实际上只允许试样在二维空间内运动。但在扫描电子显微镜中则不同,由于工作距离大(可大于 15 mm),景深大(比电子显微镜大 10 倍),样品室的空间也大,因此,允许试样在三维空间内有 6 个自由度运动(即三维空间平移和空间旋转),且可动范围大,对观察不规则形状试样的各个区域细节带来很大的方便。

③观察试样的视场大。

④景深大,图像富立体感。扫描电子显微镜的景深比透射电子显微镜大 10 倍,比光学显微镜大几百倍。由于图像景深大,所得扫描电子像富有立体感,很容易获得一对同样清晰聚焦的立体对照片,并进行立体观察和立体分析。

⑤放大倍数的可变范围很宽,且不用经常对焦。扫描电子显微镜的放大倍数范围很宽(5~20 万倍连续可调),基本包括了从金相显微镜到电子显微镜的放大倍数范围,且一次聚焦好后即可从低倍到高倍,或高倍到低倍连续观察,不用重新聚焦,这对进行材料分析特别方便。

⑥在观察厚块试样时,扫描电子显微镜能观测到高分辨率且较真实的试样形貌,其分辨率是介于光学显微镜和透射电子显微镜之间。对厚块试样进行观察比较时,透射电子显微镜要采用复膜方法,而复膜的分辨率通常只达 10 nm,且观察的并不是试样本身。因此,用扫描电子显微镜观察厚块试样更有利,能够得到真实的试样表面资料。

⑦电子照射对试样的损伤和污染程度很小。同其他方式的电子显微镜相比,观察时所用的电子探针电流小(一般为 10^{-12} ~ 10^{-10} A),电子探针的束斑尺寸小(通常为 5 nm 到几十纳米),电子探针的能量也比较小(加速电压可以小到 2 kV),不是固定一点照射试样,而是以光栅状扫描方式照射试样。因此,通过电子照射而发生试样的损伤和污染程度很小,这对观察一些生物试样特别重要。

⑧动态观察。在扫描电子显微镜中,成像的信息主要是电子信息。如果在样品室内安装有加热、冷却、弯曲、拉伸和离子刻蚀等附件,可以通过连接电视装置,观察相变、断裂等动态的变化过程。

⑨通过试样表面形貌可获得多方面资料。在使用扫描电子显微镜时,可以利用入射电子和试样相互作用所产生各种信息来成像。因此,通过不同信号处理方法,可以获得多种图像的特殊显示方法,从试样的表面形貌获得多方面资料。

扫描电子像不是同时记录的,而是将样品分解为近百万个像元,逐次依次记录构成的,因此扫描电子显微镜除了观察表面形貌外,还能进行成分和元素的分析。此外,采用三透镜式的扫描电子显微镜还能够通过电子通道花样进行结晶学分析,选区尺寸可以为 10~2 μm 。由此可见,扫描电子显微镜是一种多功能的仪器,可以进行如下 3 种基本分析:

①三维形貌的观察和分析。

②在观察形貌的同时,进行微区的成分分析。

③在观察形貌的同时,进行微区的结晶学分析。

由于扫描电子显微镜具有上述特点和功能,所以受到科研工作者的重视,用途日益广泛。

1.2 扫描电子显微镜的系统组成

图 1.2 所示的扫描电子显微镜为 JSM-6700F 场发射扫描电镜,其系统主要包括电子光学系统、真空系统、透镜系统、检测-放大系统、信号处理和扫描显示系统等。



图 1.2 JSM-6700F 场发射扫描电镜

1. 电子光学系统

图 1.3 所示为扫描电镜电子光学系统示意图。该系统由电子枪、电磁透镜、扫描线圈和样品室等部件组成,以获得扫描电子束,作为信号的激发源。为了得到较高的信号强度和图像分辨率,扫描电子束应具有较高的亮度和尽可能小的束斑直径。

为了获得扫描电子像,通常用探测器把来自试样表面的信息接收,再经过信号处理系统和放大系统(变成信号电压),最后输送到显像管的栅极,用来调制显像管的亮度。显像管中的电子束和在镜筒中的电子束是同步扫描的,其亮度由试样所发回的信息的强度来调制,进而得到一个反映试样表面状况的扫描电子像。

(1) 电子枪

电子枪的作用是产生电子照明源,它的性能决定了扫描电子显微镜的质量,商业生产扫描电子显微镜的分辨率可以说是受电子枪亮度所限制。

应用于电子显微镜的电子枪可以分为 3 类:

①直热式发射型电子枪。阴极材料用钨丝(直径为 0.1 ~ 0.15 mm),制成发夹式或针尖式形状,并利用直接电阻加热来发射电子,它是一种最常用的电子枪。

②旁热式发射型电子枪。阴极材料是用电子逸出功小的材料,如 LaB_6 、 YB_6 、 TiC 或 ZrC 等,其中 LaB_6 应用最多,它是用旁热式加热阴极来发射电子。

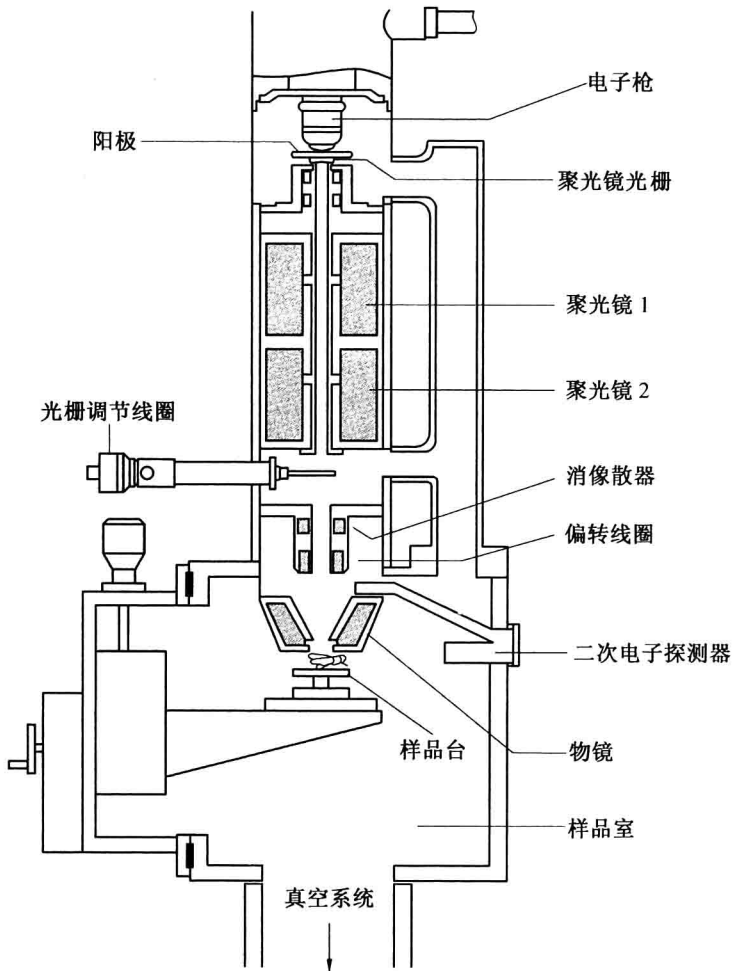


图 1.3 扫描电镜电子光学系统示意图

③场致发射型电子枪。阴极材料是用(310)位向的钨单晶针尖,针尖的曲率半径大约为 100 nm。它是利用场致发射效应来发射电子的。

目前,商业生产的扫描电子显微镜大多是采用发夹式钨灯丝电子枪,故这里仅介绍直热式发射型电子枪中发夹式钨灯丝电子枪。

(2) 发夹式钨灯丝电子枪的工作原理

发夹式钨灯丝电子枪的结构如图 1.4 所示。它是一种典型的三极电子枪,灯丝本身为阴极,并直接通过阴极电流来加热灯丝,使其发生热电子发射。为了改善灯丝发射电子的稳定性,通常采用自栅偏压方法。阴极所发射的电子被阳极的电位加速,穿过栅极孔,在电极间的电场作用下,形成一个亮度为 B_0 ,交叉点尺寸为 G_0

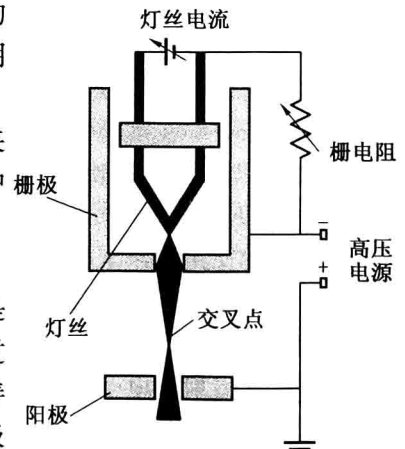


图 1.4 发夹式钨灯丝电子枪的结构图

的虚光源。 G_0 的大小取决于栅极电位和阳极电位的比值(V_g/V_A , V_g 为栅极电位, V_A 为阳极电位)。适当地调节灯丝-阳极距离和栅极-阳极距离,获得最细的电子束。

2. 真空系统

真空系统在电子光学仪器中十分重要,因为电子束只能在真空下产生和操纵。真空系统保证电子枪和试样室有较高的真空度,而高真空度能减少电子的能量损失并提高灯丝寿命,减少电子光路的污染。对于扫描电子显微镜来说,要求真空度优于 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa。任何真空度的下降都会导致电子束散射加大,电子枪灯丝寿命缩短,产生虚假的二次电子效应,使透镜光栅和试样表面受碳化物的污染加速等,从而严重影响成像质量。因此,真空系统的质量是衡量扫描电子显微镜质量的参考指标之一。

通常用机械泵——油扩散泵,抽真空。油扩散泵的残余油蒸气在电子束的轰击下,会分解成碳的沉积物,影响超轻元素的定量分析结果,特别是对碳的分析影响严重。用液氮冷阱冷却试样附近的冷指,或采用无油的涡轮分子泵抽真空,可以减少试样碳污染。目前,商品扫描电子显微镜,多采用油扩散泵系统。为了减轻污染程度并提高真空度,常在油扩散系统上方安装一个液氮冷阱,从而大大改善真空系统的质量。

3. 透镜系统

(1) 基本要求

①把虚光源的尺寸从几十微米缩小到5 nm(或更小),并且从几十微米到几个纳米间连续可变。

②控制电子束的开角,在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ rad内可变。

③所形成的聚焦电子束可以在试样的表面上做光栅状扫描,且扫描角度范围可变。

为了获得上述扫描电子束,其透镜系统通常是由电磁透镜、扫描线圈和消像散器等组成。采用电磁透镜的优点是:透镜可以安置在镜筒外面,可避免污染和减小真空系统的体积,而且透镜的球像差系数较小。

(2) 样品室

理想的扫描电子显微镜样品室,在设计上要求如下:

①为了试样能进行立体扫描,样品室的空间应足够大,以便放进大试样后还能进行旋转 360° 、倾斜 $0 \sim 90^\circ$ 和沿三度空间做平移等动作,并且能动范围越大越好。

②在试样台中试样能进行拉伸、压缩、弯曲、加热或深冷等,以便研究一些动力学过程。

③试样室四壁应有数个备用窗口,除安装电子检测器外,还能同时安装其他检测器和谱仪,以便进行综合性研究。

④备有与外界接线的接线座,以便研究有关电场和磁场所引起的衬度效应。

4. 检测-放大系统

检测-放大系统的作用是把入射电子和物质相互作用所产生的各种信息进行接收和放大,并转换为视频信号电压。实践表明,检测系统的性能对扫描电镜的图像质量起重要作用。在扫描电子显微镜中最普遍使用的是电子检测器,它由闪烁体、光电导管和光电倍增器组成。

5. 信号处理和扫描显示系统

信号处理和扫描显示系统如图1.5所示。扫描显示系统是将电子束在试样表面和观

察图像的荧光屏(CRT)进行同步光栅扫描,把电子束与试样相互作用产生的二次电子、背散射电子及 X 射线等信号,经过探测器及信号处理系统后,送到 CRT 显示图像或照相记录图像。以前采集图像一般为模拟图像,现在都是数字图像,数字图像可以进行图像处理 and 图像分析。检测样品在入射电子作用下产生的物理信号,经视频放大作为显像系统的调制信号。

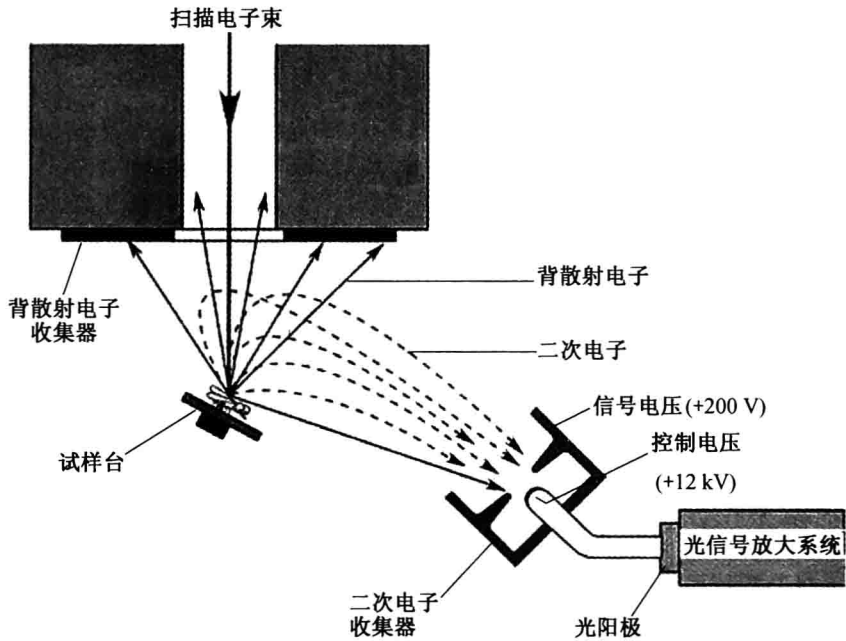


图 1.5 信号处理和扫描显示系统

信号处理的目的:

- ①人工控制图像的衬度以改善图像的质量。
- ②实现各种特殊图像的显示以获得更多的形态分析资料。

扫描电子显微镜的优点是:能把从样品所获得的信息电子化,应用电子学信号处理和电子计算机处理去提高图像的质量,或者用多种方式去显示图像,而后者是通过信号处理和成像系统来完成的。

1.3 试样的制备

试样的制备主要包括以下 3 个方面:

(1) 粉体试样的制备

粉体可以直接撒在试样座的双面碳导电胶上,用表面平的物体(例如玻璃板)压紧,然后用洗耳球吹去黏结不牢固的颗粒。当颗粒比较大时,例如大于 $5\ \mu\text{m}$,可以寻找表面尽量平的大颗粒分析。也可以将粗颗粒粉体用环氧树脂等镶嵌材料混合后,通过粗磨、细

磨及抛光方法制备。

对细颗粒的粉体分析时,特别是对团聚体粉体形貌观察时,需将粉体用酒精或水在超声波机内分散,再用滴管把均匀混合的粉体滴在试样座上,待液体烘干或自然干燥后,粉体靠表面吸附力黏附在试样座表面。

(2) 块状试样的制备

块状试样,特别是测定其薄膜厚度、离子迁移深度、背散射电子观察相分布时,可以用环氧树脂等镶嵌后,进行研磨和抛光处理。较大的块状试样也可以直接研磨和抛光,但容易产生倒角,影响薄膜厚度及离子迁移深度的测定,因此,对尺寸小的试样只能镶嵌后加工。多孔或较疏松的试样,例如某些烧结材料、腐蚀产物等,需采用真空镶嵌方法。将试样用环氧树脂胶浸泡,在 500 ~ 600 °C 时放入低真空容器内抽气,然后在 60 °C 恒温烘箱内烘烤 4 h,即可获得坚固的块状试样。这样可以避免试样在研磨和抛光过程中脱落,同时可以避免抛光物进入试样孔内引起污染。

(3) 蒸镀导电膜的制备

对不导电的试样,例如陶瓷、玻璃、有机物等,在电子探针进行图像观察、成分分析时,会产生放电、电子束漂移、表面热损伤等现象,使分析点无法定位、图像无法聚焦。大电子束流时,例如 6 ~ 10 A,有些试样电子束轰击点会产生起泡、熔融。为了使试样表面具有导电性,必须在试样表面蒸镀一层金或者碳等导电膜。试样在镀膜后应马上分析,避免其表面污染和导电膜脱落。

进行一般形貌观察时,蒸镀小于 10 nm 厚的金导电膜。金导电膜具有导电性好、二次电子发射率高、在空气中不氧化、熔点低、膜厚易控制等优点,可以拍摄到质量好的照片。

成分定性、定量分析,必须蒸镀碳导电膜。碳为超轻元素,对所分析元素的 X 射线吸收小,对定量分析结果影响小。蒸镀碳只能用真空镀膜仪,镀膜要均匀,厚度控制在 20 nm 左右,为了保证试样与标样镀膜厚度相同,标样和试样应该同时蒸镀。

另外,现在许多 SEM 具有图像处理和图像分析功能。有的 SEM 引入附件后,能进行加热、冷却、拉伸及弯曲等动态过程的观察。

1.4 扫描电子显微镜的基本原理与分析方法

1.4.1 扫描电子像的衬度效应和专门技术分析

采用亮度调制所获得的扫描电子像,其图像的细节是通过各像元之间的亮度差异(即明暗度)而显示出来的,这种显示图像细节的明暗度称为衬度。由于人肉眼对一幅图像明暗度的适应能力是有限的,如果从肉眼的感观来衡量,通常把这幅图像的反差定义为在图像中最亮部分和最暗部分的亮度比值,即

$$C = \frac{B_{\max}}{B_{\min}}$$

式中, C 为图像的反差; B_{\max} 为图像中最亮部分的亮度; B_{\min} 为图像中最暗部分的亮度。

经验表明:对于一幅令人感观良好的图像,图像的反差 C 应控制在 15 ~ 40,超出这个

范围,就会使人感觉图像平淡,不够鲜明或反差过大。因为扫描电子像的特点是每个像元的亮度(它同相应的视频信号电压成正比)同试样的表面状态(包括几何形状、组织结构以及其他物理和化学状态)有关。为了对扫描电子像进行正确的解释,首先要弄清它的衬度效应来源及其同试样性质的关系。

扫描电子像衬度的影响因素可以归纳为3个方面:①成像信息本身性质所决定的衬度;②试样本身性质所决定的衬度;③信号处理和成像系统所控制的人工衬度。因为第一种和第二种衬度效应是相互依存的,故通常把这两种衬度效应合起来又称为原衬度效应,它是对图像进行正确解释的基础。

1. 电子与固体试样的交互作用

当一束聚焦电子束沿一定方向入射到试样内时,由于受到固体物质中晶格位场和原子库仑场的作用,其入射方向会发生改变,这种现象称为散射。

(1) 弹性散射

如果在散射过程中入射电子只改变方向,但其总动能基本上无变化,则称这种散射为弹性散射。弹性散射的电子符合布拉格定律,携带有晶体结构、对称性、取向和样品厚度等信息,在电子显微镜中用于分析材料的结构。

(2) 非弹性散射

如果在散射过程中入射电子的方向和动能都发生改变,则称这种散射为非弹性散射。在非弹性散射情况下,入射电子会损失一部分能量,方向也有微小变化并伴有各种信息的产生。非弹性散射既能用于电子能量损失谱,提供成分和化学信息,也能用于特殊成像或衍射模式。

当一束细聚焦的电子束轰击试样表面时,入射电子与试样的原子核和核外电子将产生弹性或非弹性散射作用,并激发出反映试样形貌、结构和组成的各种信息,如二次电子、背散射电子、阴极发光、特征X射线、俄歇过程和俄歇电子、吸收电子、透射电子等。

(3) 二次电子

入射电子与样品相互作用后,使样品原子较外层电子(价带或导带电子)电离产生的电子称为二次电子。二次电子能量比较低,习惯上把能量小于50 eV的电子统称为二次电子,仅在样品表面5~10 nm的深度内才能逸出表面,这是二次电子分辨率高的重要原因之一。

二次电子像是表面形貌衬度,它是利用对样品表面形貌变化敏感的物理信号作为调节信号得到的一种像衬度。因为二次电子信号主要来自样品表层5~10 nm的深度范围,它的强度与原子序数没有明确的关系,但对微区表面相对于入射电子束的方向却十分敏感,而且二次电子像分辨率比较高,所以适用于显示形貌衬度。

(4) 背散射电子

背散射电子是指入射电子与样品相互作用(弹性散射和非弹性散射)之后,再次逸出样品表面的高能电子,其能量接近于入射电子能量(E_0)。背射电子的产额随样品的原子序数增大而增加,所以背散射电子信号的强度与样品的化学组成有关,即与组成样品的各元素平均原子序数有关。背散射电子像的形成,就是因为样品表面上平均原子序数 Z 大的部位而形成较亮的区域,产生较强的背散射电子信号;而平均原子序数较低的部位则产