

材料科学及测试技术丛书

高空间分辨

分析电子显微学

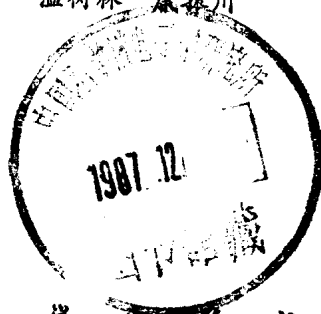
朱 静 叶恒强 王仁卉 编著
温树林 康振川

科学出版社

材料科学及测试技术丛书

高空间分辨 分析电子显微学

朱静 叶恒强 王仁舟 编著
温树林 康振川



科学出版社

1987

8710706

内 容 简 介

本书主要论述高空间分辨分析电子显微术的基本理论, 包括一般透射和扫描透射成象技术, 高分辨结构象及晶格象, 电子能量损失谱及X射线能量谱, 会聚束及 μ -衍射, 表面电子显微术等。此外, 对高空间分辨分析电子显微术的实验方法和应用也作了简要介绍。

本书可供从事固体物理、固态化学、材料科学、地质矿物、生命科学及电镜工作的科研、工程技术人员和高等院校师生参考。

材料科学及测试技术丛书

高空间分辨

分析电子显微学

朱静 叶恒强 王仁卉 编著
温树林 康振川

责任编辑 童安齐

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年8月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1987年8月第一次印刷 印张: 12 3/4 插页: 1

印数: 0001—3,900 字数: 288,000

统一书号: 15031·837

本社书号: 4645·15-10

定价: 5.10 元

材料科学及测试技术丛书

编辑委员会

主 编：严东生

副主编：柯 俊 颜鸣皋

编辑委员：冯 端 刘嘉禾 孙珍宝 师昌绪

许顺生 肖纪美 沈华生 李恒德

吴人洁 范 棠 柯 成 徐祖耀

钱人元 殷之文 郭可信 郭慕孙

章守华 葛庭燧 桂继健

材料科学及测试技术丛书

出版说明

材料科学是现代科学技术的基础，是属于全局性的重要科学技术领域。由于许多材料的局限性会影响国民经济和国防现代化的进程，因此，为了提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平，为各个部门提供充足和优质的材料，我们出版了这套材料科学及测试技术丛书。本丛书分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理。我们力求本丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解，同时也反映国外的最新经验和成果。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及高等院校的有关专业师生。

我们不仅期望本丛书能对我国的材料科学与技术的发展起到一定的推动作用，并且希望它对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要。

材料科学及测试技术丛书编辑委员会

序 言

在高分辨电子显微学诞生的同时或略晚一些时候, 分析电子显微学也脱颖而出, 标志是 G. I. Hren、J. I. Goldstein 和 D.C. Joy 合著的 “Introduction to Analytical Electron Microscopy” 一书在 1979 年问世, 其后于 1981 年在美国召开了分析电子显微学会议, 并出版了文集 “Analytical Electron Microscopy” (R.H. Geiss 编)。分析电子显微学的内容是在电子显微镜非常高的放大倍率下, 分析线性长度小到几十埃的固体的组成和结构。分析电子显微学与高分辨电子显微学相辅相成, 为人们以原子尺度全面地认识微观世界开辟了一条新的途径。

在组成分析方面, X 射线能谱分析 (EDS) 已经是一种成熟的技术, 电子能量损失谱 (ELS) 则仍处于发展中。由于后者能分析轻元素、原子近邻关系以及价键状态, 因此很受人们重视, 估计在今后几年里还会有较大的进展。这些微观分析方法的空间分辨率已达几十至一百埃。

在结构分析方面, 尽管会聚束电子衍射 (CBED) 现象早在三十年代就已发现, 对其深入了解并应用到微观结构分析, 还是近十年多的事。它不仅能提供有关晶体的三维结构的资料, 并能给出电子与物质交互作用的信息。可喜的是会聚束电子衍射技术及其在晶体结构方面的应用已在我国的电镜实验室中生根, 并取得了有意义的进展。线性长度为 10 埃的微晶微衍射 (μD) 或微微衍射 ($\mu\mu\text{D}$) 是近几年来随着高分辨扫描透射电镜 STEM 的问世才发展起来的新技术, 可以

用来研究单个位错、层错、畴界面的结构。

表面电子显微术是当前最受人注目的一种实验技术，1983年在美国召开了第一次学术讨论会。它的优点是可以直接观察表面的一维结构、原子级的台阶等，并能记录其动态变化过程。这是一般表面分析技术所不及的。

从上面的简述可以看出，分析电子显微学代表着电子显微学当前的发展方向。因此本书的出版必将对我国的电子显微学的发展起到有力的推动作用。更值得我们高兴的是，本书各章的作者都是近年来在国外在这些领域内作出优异成绩的中年科技工作者，目前又在国内的一些研究所及大学的电镜实验室中担任学术领导工作。我们相信，随着时间的推移，我国科技工作者一定能在这一新兴领域中取得更大进展，做出新的贡献。

郭可信

目 录

第一章 绪论	朱静	1
1.1 分析电子显微学、高空间分辨分析电子显微学的概念、特点及其在电子显微学发展史上的地位		1
1.2 高空间分辨分析电子显微学的特点和信息内容		3
1.3 高空间分辨分析电子显微学实验的主要限制因素		5
第二章 分析原理	叶恒强 朱静	7
2.1 引言		7
2.2 电子受物质的散射		7
2.3 普通透射电镜中的成象		11
2.4 透射扫描电镜中的成象		19
2.5 微束衍射		37
2.6 微分析		40
参考文献		45
第三章 晶体的高分辨电子显微术	叶恒强	48
3.1 引言		48
3.2 相衬电子显微术的概念		48
3.3 实验程序		70
3.4 研究实例		81
3.5 发展前景		92
参考文献		95

第四章 会聚束电子衍射	王仁舟	97
4.1 会聚束电子衍射的实验方法		98
4.2 膜厚和消光距离的会聚束衍射测定		111
4.3 HOLZ 线的指标化及应用		123
4.4 晶体学点群的会聚束衍射测定		138
4.5 会聚束电子衍射在空间群测定中的应用		161
参考文献		167
第五章 微衍射 (μ-衍射)	朱静	170
5.1 μ -衍射的定义		170
5.2 μ -衍射技术		172
5.3 μ -衍射花样的强度分析		184
参考文献		202
第六章 X 线显微化学分析	温树林	203
6.1 导言		203
6.2 定性 X 线显微分析		204
6.3 定量显微 X 线分析		216
6.4 实验 X 线显微分析		231
6.5 薄样显微分析		248
6.6 X 线能谱仪		260
6.7 X 线显微分析的应用		269
参考文献		273
第七章 电子能量损失谱原理、结构与应用	朱静	277
7.1 物理过程		277
7.2 电子能量损失谱谱仪结构及数据处理系统		279
7.3 电子能量损失谱谱图		284
7.4 电子能量损失谱的应用		293
参考文献		307

第八章 分析表面的电子显微术	康振川	309
8.1 表面敏感信号和成象模式.....		310
8.2 晶体表面层的结构.....		311
8.3 反射高能电子衍射运动学.....		318
8.4 反射衍射的多束动力学.....		327
8.5 表面反射电子显微术的成象方式和衬度 特征.....		330
8.6 应用举例.....		339
8.7 其它观察表面的技术.....		340
参考文献.....		342
附录		344
A 傅里叶变换与卷积.....		344
B 电子衍射与成象理论中的符号惯例.....		347
C 7.3.3节中7.14公式的详细推导		350
D EXELFS 分析程序		363
E 电子能量损失谱中主要的电离损失峰.....		390
F 扫描隧道效应显微术(STM).....		392

第一章 绪 论

朱 静

1.1 分析电子显微学、高空间分辨分析 电子显微学的概念、特点及其在电子 显微学发展史上的地位

自 1932 年世界第一台电子显微镜问世以来, 电子显微学的发展经历了三个重要阶段。第一阶段是在五十年代中期, 以当时英国剑桥大学凯文第什实验室的 Hirsch 和 Howie 等人为代表, 建立了一套直接观察薄晶体的缺陷和结构的实验技术及电子衍射衬度理论。由此, 晶体缺陷的理论得到了证实并得到了进一步的发展, 其代表作就是 P. 赫什等人写的《薄晶体电子显微学》(科学出版社, 1983)。第二个重要阶段是在七十年代初期形成的实验高分辨电子显微术。日本 Uyeda 等人 (1970, 1972), 美国亚利桑那州立大学电镜实验室 Lijima (1971) 相继照出了称为结构象的照片, 证实了 Cowley 在早年按照相位衬度理论提出的多层法模型的正确。其中尤以 Lijima 的工作更为严格、出色。结构象的衬度相当于样品在电子束方向的电荷投影密度, 因此, 可以从结构象的信息了解到原子点阵的排列, 从而打开了观察原子世界的大门。目前此领域在国际上无论是成像理论, 还是基本实验技术, 象模拟技术都已发展得较为成熟, 其代表作品是 J.M. Cowley 的 “Diffraction Physics”。

8710.706

人们期待电子显微镜分辨本领的进一步提高，为进入金属及合金的领域开辟广阔的道路。同时，应进一步改进电子显微镜的各种附件及调整系统，使其能在极短时间内得到对称的电磁场，并在观察图象的同时得到图象的傅氏转换结果以及厚样品的高分辨象的解释。第三个重要阶段是七十年代末期、八十年代初期，在电子衍射学说和高分辨电子显微学的实验和理论的基础上，在人们对电子和物质交互作用的认识进一步深化以及各种电子探测分析仪器获得巨大进展的条件下，高分辨分析电子显微学随着人们对物质世界探索的需求而逐渐形成。

什么是分析电子显微学呢？用简单的话说就是样品被高能电子束照射时，收集、测定和分析从样品局部区域发射出的各种不同信号的学说和技术。为什么又称高空间分辨分析电子显微学呢？高空间分辨率的概念和高分辨电子显微术中的分辨率是两个概念，后者讲的分辨率是指样品上最小的可分辨的两点间的距离，而高空间分辨率指的是信息来自样品上多大的区域，实际上就是被电子束照射的样品的区域大小（当然在样品增厚时，需考虑电子束展宽效应的影响）。高空间分辨率分析电子显微学是一种研究物质超显微尺度的原子排列、原子种类、原子位置、元素价态的方法。众所周知，物质的性能取决于其内部各层次的组织结构。随着人们对微观世界认识能力越来越深入，许多重要的物质性质必须从原子的尺度加以说明。这方面明显的例子，如用作催化剂的金属微晶的物理化学特性对几十个埃尺度的结构与成分变异十分敏感；微电子学方面的半导体材料发展用于高集成度，在几十个埃甚至几个埃尺度的缺陷与杂质对器件性能与寿命有极大影响；再如含量为百分之双零几的微量元素对合金性能起着明显的改善作用，在它们起最佳作用时可能聚集

的程度都是在几十埃甚至几埃的范围。

一台分析电子显微镜相当于集一般透射电镜、衍射仪、电子探针于一身，而且有的功能是它们单独都做不了的。这种多功能又是基于高指标，即高空间分辨率的基础之上。这就使这门学科得以蓬勃的生命力在固体物理、固态化学、材料科学、地质矿物学以至生命科学等各领域迅速进展。目前高分辨分析电子显微学处于兴起发展阶段，无论是实验技术还是理论都不完善。世界上许多知名的电子显微学的理论家、实验工作者以及各个学科从事电子显微学应用于本学科的工作者、电子显微镜的制造厂商都把注意力集中到这个领域上来了。可以预料，高空间分辨电子显微学在理论、实践和应用在最近几年都将会有新的突破和进展。

1.2 高空间分辨分析电子显微学

的特点和信息内容

1.2.1 特点

此处的特点主要是指高空间分辨分析电子显微术仪器上的特点，此类型仪器是在通常的电镜结构基础上加上三个必要的部分：

(a) 形成非常小的和非常强的电子束，属于“微束型”。束斑尺寸一般在 $500 \text{ \AA}$ 以下。目前国际上实验室的电镜从已发表的工作来看，最小束斑尺寸可达 $5 \text{ \AA}$ （亚利桑那州立大学，改造过的 HB-5），商品生产电镜最小束斑直径可达 $10 \text{ \AA}$ （Philips-430）。

(b) 有减少污染的高真空系统。

(c) 配置合适的各种信号探测器，加上信号收集系统和

分析系统。

1.2.2 信息内容

(a) 直接从弹性散射电子得到样品的图象或者称之为固定束透射电子显微象。通常透射电镜中的衍衬象、晶格象、结构象、电子衍射花样都属于此类。

(b) 用一细电子束扫描样品，收集弹性或非弹性散射电子得样品图象，这就是通常透射扫描图象。透射扫描电子信号极易被进一步运算和处理，Z-衬度象（见第七章）等也属于此类。

(c) 从样品的一极微小区域得到电子衍射花样，称为会聚束花样或 μ -衍射。它可以提供晶体被电子束照射区域的结构、对称性，缺陷区域的原子排列情况，测定预沉淀微小颗粒结构以及样品厚度，也有用会聚束花样的 HOLZ 线测位错布氏矢量、显微应力分布、点阵常数。

(d) 从 X-射线能谱和电子能量损失谱可以测定元素的成分。这两种手段配合在一起，互相补充。电子能量损失谱用于轻元素测定，X-射线能谱用于测定重元素，和 STEM 连用时可得元素分布图。

(e) 从电子能量损失谱谱形分布可以作：

广延精细结构分析，得到样品中近邻原子的间距、数量及种类的信息，可用于作非晶态径向分布函数的测定；

阈值值附近的精细结构分析，得到样品中元素的化学价态信息；

从测定等离子峰强度与零峰强度之比，得到被照射部分样品厚度的信息。

(f) 用 X 射线能谱和电子能量损失谱作通道效应。因为样品中被入射电子束激发的电子数量或被激发出的 X 射线的

量是随入射电子束的晶体学方向而变化，利用这种变化可确定原子在单胞中的位置。

(g) 从二次电子象、背射电子象得到样品的形貌信息。

(h) 有两项实验技术目前正处于实验室阶段，将来可能会作为附件配到分析电镜上。这就是用于研究半导体中缺陷电子结构的电子束感生电流象 (EBIC) 和用于缺陷观察的阴极荧光象 (C.I.)。

1.3 高空间分辨分析电子显微学

实验的主要限制因素

1.3.1 辐照损伤

由于要求电子束斑尺寸减小，要保证一定强度信号的获得，就要求有大的电子流密度。这就使被照射的样品的局部区域产生辐照损伤，这种辐照损伤对有机及生物材料尤为严重，而且对除导电体外的大多数物质也是有害的。在电子辐照过程中除了在 2.2 节所述的电子与试样交互作用产生弹性散射与非弹性散射的若干类型之外，还可以有其他一些非弹性散射过程，包括在辐照损伤中能量由入射电子传递给晶体试样（包括与声子的相互作用及引起等电子振荡），它们很快衰减，产生光子，这两种情况总合的结果使样品发热。入射电子的另一非弹性散射过程是产生离子化，使晶体的分子键断裂或重组，或在离子化合中产生局部的缺陷，在薄试样中，分子碎片或离位原子会被逐入或蒸发到真空的环境中。在一些情况中，金属和半导体在辐照下扩散过程的加速会产生相变，而晶体生长、退火以及其他使样品更接近于平衡态的过程。

直接观察在什么情况下晶体的衍射图变为无定形环来作为发生辐照损伤的证据，可估计出最小束斑的限制。当束斑尺寸小于 $20 \text{ \AA}$ 时，只能用于稳定性材料，这对大多数电导体仍然可行。当然也可借辐照损伤效应来研究辐照损伤过程。

1.3.2 污染

在电子束照射下，样品表面层要被污染。随着入射束斑的变小，这种效应增加。在 $133.332 \text{ Pa} \times 10^{-5}$ 真空度电镜中，若束斑小于 $100 \text{ \AA}$ ，几秒钟内就会在薄样品两边长出几千 $\text{\AA}$ 厚的污染层。

在普通电镜中，入射束斑在微米大小，此时污染斑实际上是一个环，束中心是抗污染的，若入射束斑小于 $1000 \text{ \AA}$ ，污染将覆盖整个辐照区。

防污染的重要措施为：降低样品环境温度，使用清洁的超高真空系统，尽可能从样品中除去有机物（样品在进入电镜样品室之前，先在合适的温度下烘烤一段时间）。此外，观察过程中取出会聚镜光栏，在较大的样品区域，用高强度电子束很快照一下，其中心区可较长时间不受污染，不过这不适用于对辐照敏感的材料。

第二章 分析原理

叶恒强 朱 静

2.1 引言

本书涉及到电子显微术中极广泛的问题。为使读者对分析电子显微学的全貌有所认识，使他们在进入每一分支之前对这一部分特殊信息在分析电子显微学所处理的全部信息的地位与作用，以及这部分特殊信息在何种条件下具有什么样的价值有所了解，我们在这一章集中讨论某些一般性的原理问题。希望这不但对于初入门的读者是有帮助的，而且对于读完全书再回过头来整理各分支之间的关系的读者，也是有益的。

2.2 电子受物质的散射

分析电子显微镜能将聚焦到很细的电子束打到试样上一个微小区域中，产生各种不同的信息，经过分析整理，给出试样的微观形貌、结构和成分等综合资料。下面首先讨论电子受物质的散射所产生的各种信息。

当电子沿一定方向射入试样内，在物质的电场作用下方向改变，称为散射。散射可进一步分为弹性散射和非弹性散射。在弹性散射中，电子只改变方向，基本上无能量变化。在非弹性散射中，电子将依散射的具体情况给出散射角分