

实验高分辨电子显微学

司潘斯 著
张存珪 朱 宜 译
朱 宜 校

高等教育出版社

内 容 简 介

本书杰出介绍了最新高分辨电子显微学的基本理论和实验技术。主要内容包括几何电子光学基础知识,波动电子光学成像理论,周期性和非周期性样品的高分辨象,影响高分辨象质的电子光学参量的测定以及获得高分辨象的实验方法。本书可供高等学校材料科学、地学、化学、生物学、医学等学科的高年级学生、研究生和有关教师作教材或阅读,也可供科研单位、工业部门的有关专业人员参考。本书为我国遍及各科研部门和各工业生产部门的广大电镜工作者提供了优秀的培训讲习教材,对指导电镜工作并充分发挥当代电镜作用和提高技术将起出色作用,特此慎重推荐给读者。

John C. H. Spence

EXPERIMENTAL HIGH-RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY

Oxford. 1980

实 验 高 分 辨 电 子 显 微 学

司潘斯 著

张存珪 朱 宣 译

朱 宣 校

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 12.25 字数 294,000

1988年4月第1版 1988年9月第1次印刷

印数 00,001—1,460

ISBN 7-04-001052-6/O·659

定价 4.15 元

目 录

序一	1
序二	1
引论	1
第一章 初步工作	8
1.1 相位衬度显微学的基本原理	9
1.2 高分辨率工作对仪器的要求和变动	18
1.3 初期实验	23
第二章 电子光学	28
2.1 电子波长和相对论	29
2.2 简单透镜的特性	32
2.3 旁轴射线方程	39
2.4 恒场近似	41
2.5 投影镜	42
2.6 物镜	46
2.7 实用透镜设计	48
2.8 象差	54
2.9 前置场	62
2.10 小结	63
第三章 波动光学	67
3.1 传播和非涅耳衍射	69
3.2 透镜作用和衍射极限	73
3.3 波动象差和射线象差	78
3.4 强相位和弱相位物体	82
3.5 光具座	85
3.6 小结	87
第四章 相干性	91
4.1 独立电子和计算象	94

4.2	相干象、非相干象以及阻尼包络线	95
4.3	相干性的表征	102
4.4	用空心锥照明的空间相干性	106
4.5	光源大小对相干性的影响	109
4.6	实际中的相干性要求	111
4.7	小结	115
第五章	周期性样品的高分辨象	118
5.1	透镜象差对简单晶格条纹的影响	119
5.2	束发散度对简单条纹景深的影响	125
5.3	衍射振幅的近似法	127
5.4	多束结构象	133
5.5	动力学计算和计算机算法之间的关系	140
5.6	对错的图象解释——案例的研究	145
5.7	在晶态固体中的缺陷象	151
5.8	多束晶格象的实验方面	162
5.9	晶格成象的应用	172
5.10	在 STEM 中的晶格成象	176
5.11	小结	182
第六章	非周期性样品的高分辨象	189
6.1	相位和振幅衬度	190
6.2	在明场象中的单个原子	194
6.3	更高加速电压的使用	204
6.4	衬度和原子序数	209
6.5	暗场方法	212
6.6	非弹性散射	217
6.7	象模拟	221
6.8	噪声和信息	225
6.9	最小曝光显微术	229
6.10	小结	233
第七章	电子源和照明系统	241
7.1	照明系统	242
7.2	亮度及其测量	244
7.3	偏压和高压稳定度	247

7.4	发叉形灯丝	251
7.5	点状灯丝	252
7.6	六硼化镧电子源	256
7.7	场发射电子源	256
第八章	影响高分辨象的电子光学参量的测定	261
8.1	物镜的焦距级差	261
8.2	球差系数	264
8.3	放大倍率的校准	266
8.4	物镜电流的测量	269
8.5	色差系数	270
8.6	象散系数	270
8.7	用光学衍射仪作测量	271
8.8	横向相干宽度	277
8.9	电子波长和相机长度	281
8.10	分辨率	282
第九章	不稳定性	290
9.1	磁场	290
9.2	高压不稳定性	293
9.3	振动	295
9.4	样品的移动	296
9.5	污染和真空系统	299
第十章	实验方法	302
10.1	消象散	303
10.2	照相	304
10.3	寻找和记录晶格条纹象——一例	308
10.4	用非同心样品架调晶体取向	317
10.5	调焦技术	321
10.6	支持膜	324
10.7	照相技术和显微观察	327
10.8	高分辨率 CTEM 用的乳胶片	331
10.9	高分辨率 CTEM 工作的辅助设备	333
10.10	为高分辨率工作用的检验单	334

附录 1	由光学衍射图定离焦量和球差系数的 Fortran 程序	338
附录 2	用一个吸收函数表示物镜孔径效应	343
附录 3	限制分辨率的因素及其与波长的关系	344
附录 4	什么是结构象?	351
人名索引		353
专业术语索引(英中对照)		357
专业术语索引(中英对照)		368
译者的话		379

引 论

本书是为那些利用和开发高分辨透射电子显微术、并从事高分辨率图象解释的电子显微学工作者所写的。书中也收入了关于利用扫描式透射电子显微镜 (Scanning Transmission Electron Microscopy, 通常缩写成 STEM) 对完整晶体高分辨成象的一节。小分子的 STEM 象, 在近期的一些评述性文章中(见 5.10 节)有所涉及; 然而, 本书的大部分内容也均可适用于这一领域。本书既有理论部分, 也有实际资料。“高分辨”是指样品细节的尺度约小于 1 nm (纳米)者。设想读者已具备大学理工科水平, 并有一定数学基础。

人们之所以能把电子当作研究物质结构的有用探针, 其成功取决于许多因素。与 X 射线不同, 电子透镜比较容易制作, 并可用来研究孤立缺陷的局部结构。电子受到固体样品的强烈散射, 因此可以用来进行散射和成象的实验, 而且在比较方便的短时间内获得有用的信息和极好的统计结果(相对于以 X 射线衍射和高能物理为基准而言)。随着电子源的发展, 有可能得到亮度远比粒子物理其他领域中高得多的高亮度光源, 同样, 高效率电子探测器(荧光物质、闪烁体和胶片)的存在已成为另一个影响研究物质结构的重要因素。最后, 用一个直径不大于几个 nm 的聚焦电子束探针可以激发出很多种电子跃迁, 这种效应在近二十年中为化学分析开辟了崭新的可能性, 原因是可以对这些跃迁的衰变产物(或损失能量的电子本身)进行分析。

尽管有这些显著的优点, 但是电子的散射和成象实验有两个主要的局限性。首先, 由于它们和物质的强相互作用及由此引起

的多重散射的结果，对电子衍射图和显微象的解释需要利用高深的理论，而运用这种理论通常也并不能在底片上记录到的显微象或衍射图和样品结构之间建立起简单的关系。第二个重要的局限性是由高能电子衍射的二维特性所产生的，这意味着电子象和衍射图对样品原子在电子束方向的移动是不敏感的。近年来，三维会聚束技术的发展和与之紧密相关的“禁止反射”^①法的运用，有可能为克服这一局限打开一些路子。

由于这些特性，电子显微镜成了研究有孤立缺陷的原子和电子结构的理想(实际是唯一)工具。这些缺陷，大量是未知结构的缺陷，通常被认为是控制着固体的大部分力学、电学、化学和热学性质的。从本世纪五十年代中期开始，首次制成了具有所需分辨率、能观察晶体中线缺陷和面缺陷的电镜仪器。尔后解释这些图象所需要的、以权威性“柱体近似”为基础的理论工作，也得到了蓬勃发展，而卓有成效的中等分辨率的衍衬显微学已被应用到材料科学中日益广阔的领域。

在这一时期，还开发了电子显微镜的很多新应用，其中包括X-射线分析和电子能量损失谱的微区分析新技术、阴极荧光技术以及地质学家和半导体物理学家们感兴趣的电子束感应导电成像法(Electron Beam Induced Conductivity, EBIC)。运用高压电镜既可原位研究化学反应，也可立体观察“厚的”生物切片，因此这种技术也得到了迅速的普及。近二十年来平行发展的扫描式透射电子显微镜和用这种仪器得到的引人注意的单原子象，将来也是很有希望的。最近期的成果表明：有希望用反射式高能电子衍射技术(Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED)首先获得真正有用的固体表面象(参看 Osakabe et al., 1980)。

① 即“消光”——译注

这些不同技术的多数并不要求仪器有特别高的分辨能力，但是从使用中提出的要求导致电镜的质量，尤其是分辨率，有了不断提高。当代 100 kV(千伏)电镜所具有的点分辨率在 0.3-0.4 nm 之间。也许在这种分辨率下，高分辨率工作最大的冲击对象是固体化学和矿物学。在这里，单胞分辨率常足以解释化学反应的机制，或区分在原子尺度上偏离配比的多型和多相。现在有很多文献介绍在这些大单胞材料中所看到的多种缺陷以及科学家们如何设法从高分辨率电子显微象来推断矿物的地质和地热形成史。这里，电子显微镜具有一种独特的功能，它能提供的信息在 X 射线结晶学中却仅能以统计平均的形式给出。在材料科学的高分辨率工作中，近期内颇有希望的一些进展表明：今后二十年内如果采用本书所述的结构成像方法，则当作为下一代的高电压高分辨率电镜用于决定有缺陷的原子结构时，将能再次看到上述成就。尤其是当代很多人的兴趣都集中在决定半导体中缺陷的结构，而半导体的单胞尺度恰好介于矿物和密堆积结构的金属之间。但是，为了分析这些缺陷，人们通常希望能分辨单胞中的细节，这样对现有仪器所提出的要求已达其性能的真正极限。必须强调指出：为了研究缺陷，在定结构时所受的限制是电镜的“点”分辨率（见 6.2 节），而不是通常所谓的用理想晶体测定的“晶格”或线分辨率。因此，尽管半导体物理方面近年来进展不小，但是从金相工作的角度看，要从样品得到真正有用的结果还需有几年时间。看来，生物分子所适用的结构分析方法在最近的将来也会得到发展。用电子显微镜，无论是透射型或扫描型电子显微镜，研究表面都可能会有进一步的提高。

最近二十年来仪器的改进实际是大量小改进的结果。如果孤立起来看任何一个改进似乎都是微不足道的。它们是改善样品台的热稳定性，生产稳定的测角倾动台，控制污染，提高电子线路的

稳定性以及实现可减少维护和停机时间的许多方便的功能等。因而,当一个未经特殊训练的操作人员使用一台近代仪器时,现在也能易于获得具有高分辨率细节的电子显微照片。然而,对这些细节的解释要特别注意。近年来所发生的事是:照片上看到的细节尺度已变得小于所用电子束的相干宽度[它的近似估计量是非涅耳(Fresnel)条纹的宽度]。在这种条件下,用样品密度和厚度之积来解释图象衬度的做法已不再有效,必须运用类似经典光学中的波动光学来作图象解释。在高分辨率工作时,电镜成了一种电子干涉仪,而离焦电子象就是一种电子干涉图样。本书就是从事于这些干涉图样的控制和解释。

鉴于高分辨率工作中干涉效应的重要性,我划出了单独几章专门讨论相干性和波动光学。其中包含了一些数学内容,但我已尽量使其简化。尽管如此,不熟悉数学的读者还是可以跳过第三和第四章。书中有两章关于电子束和样品的相互作用(第五和第六章)。遗憾的是:虽然理论家们作了很大努力,但是尚未找到一般样品的高分辨率象和样品结构之间某种简单的解析关系。因此必须仔细研究可以用样品结构作简单图象解释时的各种不同的实验条件。只有理解了影响图象的实验参量,才能对某种特定样品的实验条件作出明智的选择。例如,高分辨率的暗场象很可能包含一些错误的特征。然而,由于制样技术的进展(现在有些样品可以制成仅为几个 nm 厚)和使用了较高的加速电压,所以有关成象的最简单理论很可能继续流行下去。

我试图在书中收入与高分辨电子显微学有关的所有数学结果(主要在书的前一半)和如何得到高分辨率象的大量实际知识(主要在本书后一半)。在书的后一半中我还力求包罗尽可能最详细的实用资料(大多数写在电子显微镜的内容中)。遗憾的是这些资料很快就会过时,因为电镜类型会改变,技术在进步。当人们想要

寻找更微小的样品细节或允许样品厚度增至比 10 nm 大得多时, 图象解释的复杂性还将急剧增加, 因此不可能仅从简明性考虑而回避一定量的数学内容。然而, 我还是试图不用理论性著作的风格, 而是在它和只有操作步骤的处方性书籍之间取折衷。

书中把对高分辨率工作有用的许多公式收集在一起是另有原因的。看来, 电子显微学中的计算方法, 无论在图象模拟或图象分析方面, 都还要进一步发展。当人们对样品结构已有一个大致的概念, 而想查对不同条件下可能得出的图象时, 前一种(图象模拟)技术是有用的; 第二种(图象分析)技术的目的在于后天地去除由电镜引入的电子光学缺陷。对于具有一定编程序经验的有关读者来说, 把本书中那些能决定(结构已知)样品图象的各种表达式绘制出来, 并研究实验条件改变所造成的影响, 是一件容易的事情。因此, 我希望这本书也能成为计算机模拟和分析图象用的、公式符号统一的一本有用汇编。如果具备较便宜的在线计算机终端和效率较高的图象读出器, 则对相片的计算机分析可以象对 X 射线数据一样, 成为一种常规的手段。然而应该记住: 图象的复原充其量也只能把离开样品下表面处的波动函数予以检回, 而它和样品结构之间的关系是另一个单独且同样困难的问题。与其说象重建, 不如说物体的重建是电子显微学的最终目的。目前对这一问题的解决办法是比较麻烦的, 即如第五章所述; 检查各种可能的计算机模拟结构象, 直到找出一个与实验象相匹配时为止。

我没有详细讨论高分辨率工作中自己实际经验不多的那些领域。因此, 这本书中没有介绍高分辨率衍衬技术(例如弱束法), 而在下述几本书中却有这方面的详细叙述: Hirsch, Howie, Nicholson, Pashley 和 Whelan (1977) 所著一书的新版, Loretto 和 Smallman (1975) 的书以及 Edington (1976) 的书。书中对图象

模拟和分析的硬件有一些介绍,但是除了它们所依据的基本方程之外,对图象分析法没有作详细的数学讨论。Frank(1973), Missell(1979)和 Saxton(1978)等对这个课题曾作过详细的综述。此外,我没有讨论三维物体重建的原理。

全书所用的是标准国际单位制结合长度公分制。散射角通常是指中心束和特定布拉格(Bragg)反射束之间的夹角(即布拉格角的两倍),然而,在可能出现任何混淆的情形时文中对有关的符号都作了定义。我还用了一个缩写名词“光学衍射图”,实际指的是用一个激光源及光具座所得电子显微相片的光学衍射图。入射平面波取为 $\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}+\omega t)$, 而电子波的相位,相继的电子光学相位移和傅里叶(Fourier)变换等所用的符号规则都与前者一致。

与当前的出版趋势相反,为了希望本书能成为一本有用的实际参考书,我在书中汇集了大量索引。

高分辨电子显微学方面最有用的姊妹篇可能是 Hayat(1976)所著一书,其中包含有 J. M. Cowley 为不熟悉数学的读者所写的关于高分辨电子显微学的原理。Hall(1976), Grivet(1972)和 Hawkes(1972)等所著的书可提供电子光学入门。Agar, Alderson 和 Chescoe(1974)的书包含了许多有关电镜使用方面的基础实验知识,它们也能补充本书的内容。

参 考 文 献

- Agar, A. W., Alderson, R. H., and Chescoe, D. (1974). Principles and practice of electron microscope operation. In *Practical methods in electron microscope* (ed. A. M. Glauert). North Holland. Amsterdam
- Edington, J. W. (1976). *Practical electron microscopy in materials science*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Frank, J. (1973). Computer processing of electron micrographs in *Advanced techniques in biological electron microscopy* (ed. J. K. Koehler). Springer-Verlag, Berlin.
- Grivet, P. (1972). *Electron optics*, 2nd edn. Pergamon. Oxford
- Hall, C. E. (1966). *Introduction to electron microscopy*, 2nd edn. McGraw-Hill, New York.
- Hawkes, P. W. (1972). *Electron optics and electron microscopy*. Taylor and Francis, London.
- Hayat, M. A. (1976). *Principles and techniques of electron microscopy*. Vol. 6. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Hirsch, P. B., Howie, A. Nicholson, R. B. Pashley, D. W. and Whelan, M. J. (1977). *Electron microscopy of thin crystals*. 2nd edn. Krieger, New York.
- Loretto, M. H. and Smallman, R. E. (1975). *Defect analysis in electron microscopy*. Chapman and Hall: Halsted/Wiley, London and New York.
- Misell, D. (1979). Image analysis, enhancement and interpretation. In *Practical methods in electron microscopy* (ed. A. M. Glauert) North Holland, Amsterdam.
- Saxton, O. (1978). *Computer techniques for image processing in electron microscopy*. Academic Press, New York.
- Osakabe, N., Tanishiro, Y., Yagi, K., and Honio, G. (1980). Reflection electron microscopy of clean and gold deposited (111) silicon surfaces. *Surface Science*, in press.

第一章 初步工作

直至最近, 本书所述方法还只局限于少数具有开展超高分辨显微学研究所需专门设备的少数研究性实验室。目前这些方法正迅速普及。若图象分辨率限制在 0.35 nm 左右, 则现在可能提出一种直接的步骤来记录许多样品的象, 它们可以无困难地按样品结构予以解释。这种方法将在 5.8 节和第十章介绍。

常规透射型电子显微镜与光学显微镜相比, 就其图象衬度(强度变化)是由于样品上逐点的光学吸收不同所引起的, 从这一点来看, 两者是极其相似的。许多电子显微学家也用类似的方法来解释其电镜象, 他们用‘吸收’来表示电子在物镜孔径 (aperture, 或光阑)*外的散射。实际上电子绝不会被样品‘吸收’, 它们只能因大角度散射到物镜光阑以外而从图象中丢失, 或者是由于在样品中能量损失和波长变化, 它们可能在距显示弹性散射象的观察屏较远的一个平面上聚焦。故这种离焦(out-of-focus)‘非弹性’散射或能量损失象(‘inelastic’ or energy loss images)对正聚焦(in-focus)弹性散射象的影响, 只是提供了一个均匀的背景。因而图象衬度一般可理解为由于在大角度散射, 即大‘质量厚度’区域产生的强度损失而造成的, 这种大角度散射射线被物镜光阑所截住。描述这个过程的理论是非相干成像理论[例, 可见 Cosslett(1958)]。

通过比较可知, 高分辨率透射电子显微镜与光学相(位)衬(度)显微镜(phase contrast microscope)是十分类似的。关于这些仪器的原理和应用的透彻分析在 Bennett, Jupnik, Osterberg

* 注意本书作者以同一词 aperture 指孔径或光阑。孔径多用于数值, 光阑多用于实际。第二章中遇到的 pupil, 则统一译为瞳孔或光瞳。——编注

和 Richards (1951) 的书中可以查到。这些光学仪器的发展是为了满足生物电镜工作者的需要，因为他们遇到的困难是难以从最薄的试样获得足够的衬度。十九世纪显微学者沮丧地发现，生物试样的衬度随着其厚度的减少而下降。在一个多世纪以后，由于试样制备技术的改进，当观察仅为几个原子层厚度的样品时，使得我们也可以在电子显微学中看到完全相同的衬度下降的现象[10.5 节中解释了如何利用正聚焦时的这种衬度亏损 (lack of contrast) 来为电镜校准很好服务]。因为透射象一定是样品结构在电子束方向的一个投影(焦深很大——见 2.2 节)，故如需要在原子尺度分辨细节的话，则必须使用低衬度的极薄样品。

因而从广义角度看，尽管低分辨生物显微学主要涉及到与光学显微镜有类似用法的电子显微镜，但本书却是把电子显微镜作为高分辨研究用的一种相位衬度仪器进行讨论。也可以把它等效地称为‘极限分辨显微学 (Ultimate resolution microscopy)’ 或 ‘电子干涉学成像 (Imaging by electron interferometry)’。

为了照顾到具有较少数学基础的读者，在讲述理论的前面各章的末尾都有一个简单的小结。这些数学内容多的各节既是为具有某些大学数学训练的电镜工作者而写，也因为它在将来高分辨显微学中用计算机进行图象模拟和分析时可能会起越来越大的作用。如 X 射线结晶学中的各种 Fortran 程序，为了明智地应用它们，则需要对基础理论有所了解。本书附录 1 给出了一个简单的 Fortran 程序，可用它来分析从一个光学衍射图得到的数据，以给出显微镜的聚焦级差和球差系数。

1.1 相位衬度显微学的基本原理

菲涅耳边缘条纹，原子晶格条纹和小分子的象都是相位衬度的例子。这些衬度效应中没有一个能用大多数电镜工作者所熟悉

的‘质量厚度’成象模型来解释。它们全是干涉效应。干涉或相位衬度与常规低分辨率衬度之间的区别将在 6.1 节更为详细地讨论。然而，在本节先介绍一个简单的光具座实验，使电镜工作者对相位衬度有一些感性认识，并使之能由此推测许多电子成象实验的结果。重复这个实验并不需要昂贵的光具组——用一个大直径的透镜[焦长 f_0 约 14 cm (厘米)，直径 d 约 5 cm] 和便宜的 1.5 mW (毫瓦) 氦-氖激光器，就可以获得好的结果。由物到透镜和透镜到象的距离分别用 U 和 V 表示，它们约为 17 cm 和 80 cm，如图 1.1 所示。

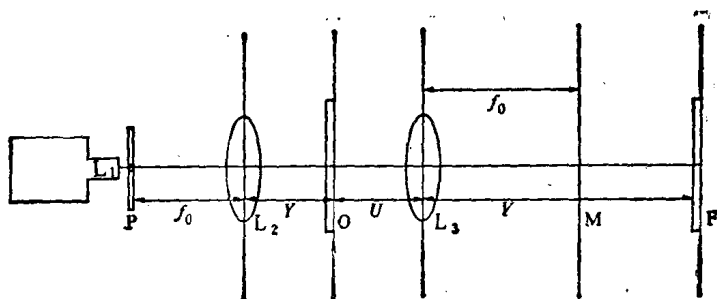


图 1.1 用来拍摄图 1.2 到 1.4 所示照片的光具座装置。L₁ 是 40 倍的显微镜物镜，其焦平面有一小孔光阑 P。透镜 L₂ 和 L₃ 的焦长为 $f_0=14$ cm。物在位置 O，在 F 处放置底片，距离 $Y=30$ cm。 $U=17$ cm 和 $V=80$ cm。小孔光阑作为一个空间滤波器，用以提供更均匀的照明。后焦面(back-focal plane)的掩膜(masks)插入位置 M。

在高分辨电子显微学中所用的极薄样品能类比为光学显微镜下的一片玻璃。一层无定形碳膜的作用很类似于具有光学波长下的毛玻璃屏。在典型的高分辨率电子显微镜实验中这个‘屏’用来支撑所需成象的分子(如 DNA)。图 1.2 展示了用单个透镜和一激光器所形成的一玻璃显微镜载片的象。激光束经一个 40 倍的光学显微镜的物镜扩展(并准直)。一个小分子或原子的存在难以精

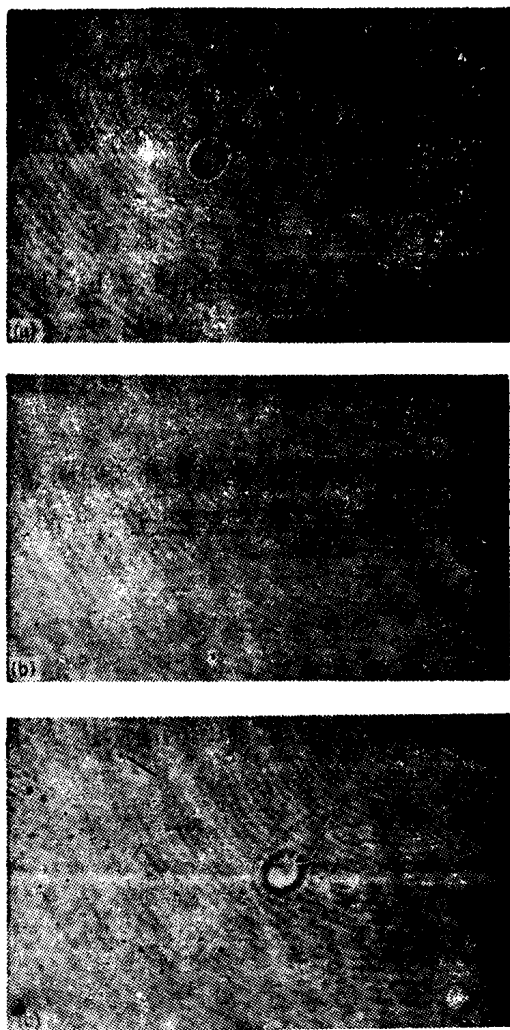


图 1.2 光学过焦点系列聚焦，表明聚焦变化对玻璃片(相位物体)上一小凹坑的象所产生的影响。(a) 是在欠焦 (under-focus) 时拍摄的，即物太靠近透镜 L_3 ，在凹坑周围显示出一个亮纹，类似于小孔的电子显微象。(b) 是在正聚焦 (at exact focus) 时拍摄的，显示出的只有很低的衬度。(c) 是在过聚焦 (over-focus) 情况下拍摄的 (物离 L_3 太远) 显示勾划出凹坑轮廓的一个菲涅耳暗条纹。背景条纹是由照明系统产生的。可与图 6.7 的电子显微图象加以比较。