

微分析物理及其应用

WEIFENXI WULI JIQI YINGYONG

丁泽军 吴自勤 孙 霞 张人佶 编著

中国科学技术大学出版社

0657.9
108
12

微分析物理及其应用

WEIFENXI WULI JIQI YINGYONG

丁泽军 吴自勤 孙 霞 张人佶 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书的主要内容包括电子显微学和电子束微分析、扫描探针显微术,以及和电子束微分析关联较多的表面分析、离子束微分析和X射线束微分析。在电子束微分析中,介绍了固体中入射电子的散射、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)中的微分析、固体中电子散射的蒙特卡罗模拟、TEM的像差和分辨率、电子显微像的各种衬度机制、高分辨透射电子显微像的相位衬度传递函数理论和原子级(亚埃级)分辨率球差校正TEM的进展。扫描探针显微术(包括扫描隧道电子显微术和多种原子力显微术)异军突起,分辨率在20世纪80年代前就达到了原子级。分析表面的电子显微术包括低能电子显微术、光电子(发射)显微术、反射电子显微术和俄歇电子显微术。离子束微分析中,介绍了入射离子束在固体中的散射、卢瑟福背散射谱、聚焦离子束仪和二次离子质谱。X射线束微分析中,介绍了固体对X射线的吸收、由此而来的光电子能谱、随后的弛豫过程引起的俄歇电子能谱和X射线荧光谱。

图书在版编目(CIP)数据

微分析物理及其应用/丁泽军等编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2009.1
ISBN 978-7-312-02290-6

I. 微… II. 丁… III. 电子显微镜分析 IV. O657.99

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第185530号

中国科学技术大学出版社出版发行

安徽省合肥市金寨路96号,230026

网址:<http://press.ustc.edu.cn>

安徽辉隆农资集团瑞隆印务有限公司

全国新华书店经销

开本:710mm×1000mm 1/16 印张:23.5 插页:1 字数:501千

2009年1月第1版 2009年1月第1次印刷

印数:1—3000册

定价:38.00元

前 言

微分析(microanalysis)是在历史悠久的显微术(microscopy)基础上发展起来的一门新兴交叉学科,推动它发展的技术基础是20世纪50年代以来逐渐普及的透射电子显微术(TEM)、扫描电子显微术(SEM)以及离子束和X射线束激发的其他显微术。电子束微分析发展得最快,目前它的最高横向分辨率已经达到0.1 nm。离子束和X射线束微分析的横向分辨率则分别达到1 μm 和10 μm 量级。X射线晶体结构分析也是一种微观分析,它的分辨率已经达到0.1 nm,但它是大量X射线衍射束强度经过傅里叶变换后得到的晶胞中原子位置的分辨率,不是大面积内原子位置的分辨率。X射线晶体结构分析早已发展为成熟的学科,并且其分析理论也构成微分析物理的一部分理论基础。

早期的TEM一般采用在常规的光学显微镜下观测图像的方法,即各像素同时成像方法。同时成像的优点是节省图像的成像时间。光学成像理论也是微分析物理的一部分理论基础。SEM采用微细的入射电子束在样品上逐行逐点扫描各个像素时对激发出来的信号进行同步探测,即扫描成像方法。近期的TEM也可以缩小电子束斑的尺寸,采用扫描成像方法。扫描成像的优点是:可以灵活地选用入射电子束、离子束或X射线束激发信号,而成像信号更可以在多种电子、离子和光子信号(特别是具有区分不同元素的特征信号)中选用,如分别选择入射电子激发的俄歇电子或特征X射线成像。相应地,发展了多种多样的以扫描成像为主的探测形貌、晶体结构、元素分布以及局域电子态密度的微分析方法。电子束成像分析方法的目的是,将其分辨率从光学显微术的200 nm不断向前推进以达到原子级分辨率(0.1 nm),完成人类直接观察原子的理想。

微分析扩展了显微术以探测样品形貌为主的局限,把显微术的信号种类大为扩展,得到的图像除了形貌图像外,还可以是透射电子衍射衬度图像、二次电子的表面起伏形貌图像、背散射电子的平均原子序数分布图像、标识X射线的体元素分布图像、俄歇电子的表面元素分布图像,等等。

微分析突破了分析化学以定量分析大范围材料中的元素成分为主的局限,把原子级分辨率作为自己的奋斗目标。在元素的分析方法上突破了分析化学以化学方法和光谱学方法为主的局限,引进了许多探测电子、离子和光子信号的物理方法。因此,微分析已经发展成为物理学的一个分支学科,即微分析物理。

微分析和表面分析是两个紧密相关的分支学科,微分析强调的是:使横向分辨率达到原子级;表面分析强调的是:使表面的纵向分辨率达到原子级。表面分析中的光电子能谱、俄歇电子能谱、二次离子质谱等内容已经自成体系,不必将它们看作微分析的一部分。X射线全外反射荧光分析的表层分辨率已达到 nm 量级。X射线荧光分析是一种成分分析方法,横向分辨率也在逐步提高,我们把它归入微分析范围。

20 世纪 80 年代发明的扫描探针显微术 SPM(包括扫描隧道显微术 STM 和原子力显微术 AFM),横向分辨率一下子超过 TEM,已成为微分析和表面分析共同发展的新方向。扫描探针显微术看到了表面原子结构,高分辨 TEM 看到了体原子结构,它们是互补的。它们一起获得诺贝尔物理奖也说明了这一点。

总之,可以把微分析看成新的、信号种类多样的、分辨率不断改进的显微术,也可以把“显微术和微分析”(microscopy and microanalysis)统一起来,以说明新学科已经大大扩展了显微术的内涵。实际上微分析和显微术都可以互相包容,显微术会议交流的内容包括微分析,微分析的结果都可以用显微图像表示出来。

我们编写此书的目的是:系统介绍显微术和微分析的物理基础,及时反映它的迅速进展和说明其广泛应用。

丁泽军 吴自勤

2008 年 4 月

目 录

前 言	(i)
绪 论	(1)
0.1 微分析学科的发展	(1)
0.2 学术交流的发展	(7)
0.3 学科期刊的发展	(9)
0.4 本书内容的安排	(10)
参考文献	(12)
第 1 章 有关的基础物理知识	(13)
1.1 有关的原子物理知识	(13)
1.2 有关的固体物理知识	(22)
1.3 有关的晶体衍射物理知识	(29)
参考文献	(39)
第 2 章 入射电子的弹性散射和非弹性散射	(40)
2.1 处理入射电子散射的量子力学方程	(40)
2.2 入射电子的微分弹性散射截面	(43)
2.3 入射电子的非弹性散射	(56)
2.4 原子对电子的散射截面和散射平均自由程	(65)
2.5 阻止本领和非弹性散射截面	(71)
2.6 介电函数方法	(72)
2.7 低能电子的非弹性散射平均自由程	(76)
2.8 低能电子的非弹性散射和能带结构的阈值效应	(78)
参考文献	(79)
第 3 章 电子束显微分析	(81)
3.1 扫描电子显微镜的主体结构与成像原理	(81)
3.2 场发射扫描电子显微镜的分辨率	(82)
3.3 扫描电子显微镜的信号	(85)
3.4 SEM 中二次电子和背散射电子信号的采集及其能谱	(87)
3.5 透射电子显微镜(TEM)中显微像和衍射图样的获得	(91)
3.6 透射电子显微镜(TEM)的主要部件和成像模式	(92)
3.7 扫描电子显微像的形貌衬度	(96)

3.8	SEM 中晶体取向的测定	(97)
3.9	X 射线能谱(EDS)和波谱(WDS)分析	(99)
3.10	SEM 中厚样品微区成分分析方法	(102)
3.11	TEM 中薄膜微区成分 EDS 定量分析方法	(115)
3.12	薄膜微区成分的电子能量损失谱(EELS)定量分析	(118)
3.13	微区成分分析的空间分辨率和探测限	(123)
	参考文献	(125)
第 4 章	固体中电子散射的蒙特卡罗模拟	(127)
4.1	蒙特卡罗方法简介	(127)
4.2	蒙特卡罗方法的基本原理和一般步骤	(128)
4.3	由已知概率分布进行的随机抽样	(128)
4.4	随机数与伪随机数	(131)
4.5	蒙特卡罗模拟固体中的电子散射	(132)
4.6	蒙特卡罗模拟固体中电子散射的一些结果	(145)
	参考文献	(158)
第 5 章	电子显微像的像差和分辨率	(160)
5.1	成像原理中常用的傅里叶变换和卷积公式	(160)
5.2	透射电子束成像	(166)
5.3	磁透镜的像差	(168)
5.4	瑞利判据决定的显微像的分辨率	(171)
5.5	由电子束直径决定的扫描电子显微镜的分辨率	(175)
5.6	图像衬度(对比度)决定的显微镜分辨率	(177)
5.7	信息通过量密度决定的显微镜分辨率	(181)
5.8	分辨率的实验测量	(183)
5.9	离子显微镜的分辨率	(185)
	参考文献	(186)
第 6 章	电子显微像的衬度	(187)
6.1	电子束的相干性和衍射振幅衬度	(187)
6.2	晶态和非晶态样品的衬度	(190)
6.3	衍射(振幅)衬度像	(190)
6.4	样品的质厚衬度和 STEM 中的 Z 衬度	(200)
6.5	SEM 中的各种不相干信号的衬度	(204)
	参考文献	(214)
第 7 章	高分辨透射电子显微像	(216)
7.1	高分辨电子显微像(HREM)的形成	(216)
7.2	高分辨像形成过程中的衬度传递函数	(219)
7.3	高分辨像的点分辨率和信息分辨率	(222)

7.4	高分辨像的计算	(226)
7.5	赝弱相位物的 HREM	(230)
7.6	解卷高分辨像测定晶体结构	(231)
7.7	高分辨像和电子衍射图样相结合提高分辨率	(233)
7.8	电子全息术高分辨显微像	(235)
7.9	Lichte 欠焦和衬度离位	(239)
7.10	原子级(亚埃级)分辨率透射电子显微术	(243)
7.11	原子级分辨率扫描透射电子显微术	(247)
7.12	原子级分辨率 TEM 和 STEM 的前景	(251)
	参考文献	(252)
第 8 章	分析表面的电子显微术	(255)
8.1	低能电子衍射(LEED)	(256)
8.2	低能电子显微术及其应用	(259)
8.3	光电子(发射)显微术(PEEM)及其应用	(267)
8.4	其他低能电子显微方法	(271)
8.5	低能电子的非弹性散射的作用	(271)
8.6	反射高能电子衍射(RHEED)	(272)
8.7	反射电子显微术(REM)及其应用	(274)
8.8	俄歇电子显微术	(276)
	参考文献	(280)
第 9 章	扫描探针显微术	(282)
9.1	扫描探针显微术简介	(282)
9.2	STM 的工作原理及应用	(283)
9.3	扫描隧道电子显微术(STM)和扫描隧道电流谱(STS)的 一些应用	(290)
9.4	自旋极化扫描隧道电子显微术和弹道电子发射显微术(BEEM) ..	(294)
9.5	原子力显微术(AFM)及其应用	(297)
9.6	扫描近场光显微术(SNOM)及其应用	(303)
	参考文献	(306)
第 10 章	入射离子束和固体的作用	(309)
10.1	入射离子的弹性散射和非弹性散射	(310)
10.2	离子溅射和离子注入	(313)
10.3	离子束分析	(317)
10.4	聚焦离子束(FIB)仪	(321)
10.5	二次离子质谱(SIMS)	(325)
10.6	几种离子束和电子束成分分析方法的比较	(333)
10.7	场离子显微镜(FIM)	(334)

参考文献	(336)
第 11 章 入射 X 射线束和固体的作用	(337)
11.1 固体对 X 射线的吸收	(337)
11.2 光电子能谱	(342)
11.3 内层电子电离后的弛豫过程	(347)
11.4 俄歇电子能谱	(350)
11.5 X 射线荧光分析(XRF)	(356)
11.6 微区及表层 X 射线荧光分析	(358)
11.7 软 X 射线显微术	(361)
参考文献	(368)

绪 论

在绪论中分为几个方面(学科的发展、重大学术交流活动的发展和学术期刊的发展)介绍显微术和微分析的发展过程。在本章的最后,介绍本书各章的主要内容。

0.1 微分析学科的发展

0.1.1 光学显微术

约 400 年前(17 世纪初)Fontana 发明了第一架光学显微镜。相应地,显微术作为光学(首先是几何光学,随后是波动光学)的组成部分得到了发展。显微学指出:光学显微镜的分辨率主要受像差(球差、色差等)和衍射的限制。像差限制可以通过不同折射率,不同曲率半径的凹、凸透镜的组合而得到相当可观的校正;衍射限制只能通过采用短波长可见光等方法得到少量的改进。具体的分析得出:光学显微镜的分辨率和数值孔径 $n\sin u$ (n 为折射率; $\sin u$ 为孔径角 u 的正弦)成正比,和波长 λ 成反比。光学显微镜一般用较短的绿光(波长 λ 约 500 nm)成像,采用数值孔径尽可能大(达到 1.25)的油浸高倍物镜后它的分辨率也不能优于 200 nm。这样的分辨率比原子尺寸大三个数量级,是不能令人满意的。

显微镜的成像可以用阿贝原理进行解释:经过样品的物波在物镜的焦平面上形成空间频谱图样(例如透过光栅后的周期性物波在焦平面上形成一维衍射图样),各个空间频率的波(例如各个衍射波)继续前进,在透镜的像平面会聚成像^[1]。

显微图像的衬度可以是由物波不同的振幅(如样品不同部位对透射光有不同的吸收)引起的振幅衬度,由不同的相位(如样品不同部位对透射光有不同的路程和折射率,从而有不同的光程差和相位差)引起的相位衬度,或由不同的振幅和相位同时引起的常规衬度。

在薄样品中由光波振幅引起的衬度通常比由相位引起的衬度更弱,采用常规的探测信号振幅的方法常常得不到图像。Zernike 在 1937 年提出:在光路中(物镜的焦平面上)插入一个 1/4 波带片,使靠近光轴的较低空间频谱的衍射波分量相对外侧较高空间频谱的衍射波分量有 $\pi/2$ 的相位差(1/4 波长的光程差)。于是,薄样品中的相位差别转化为振幅差别,得到了衬度较高的图像。Zernike 在 1938

年制成了第一台相位衬度光学显微镜,1947年蔡司公司制成相位衬度显微镜商品。1953年 Zernike 由于发明了相位衬度显微镜而获得诺贝尔物理学奖^[1]。

20世纪70年代开始发展起来的薄样品高分辨透射电子显微术(HRTEM)也建立在相位衬度的理论基础之上。HRTEM像也是通过阿贝成像原理并利用相位衬度传递函数将相位差别转化为振幅差别后获得的。

0.1.2 晶体结构分析和元素的 X 射线荧光分析

1895年伦琴发现了 X 射线并在 1901 年获得第一届诺贝尔物理学奖。1912 年劳厄利用 X 射线连续谱发现了单晶体的 X 射线衍射现象(即目前高等院校近代物理实验中的劳厄相),证实了晶体由原子的周期性排列组成的假设,劳厄在 1914 年获得诺贝尔物理学奖。布拉格父子在 1912 年发明了多晶体 X 射线衍射仪,建立了晶体衍射方法(相当于近代物理实验中多晶体的德拜相),1913 年得到布拉格公式。他们的贡献和劳厄发现的单晶体 X 射线衍射现象一起,奠定了晶体结构分析的基础^[2]。他们在 1915 年获得诺贝尔物理学奖。

巴克拉在 1906 年证实 X 射线是一种电磁波横波,并发现了硬 X 射线能激发各个元素的特征的 K 和 L 系 X 射线荧光,奠定了固体、液体样品中元素 X 射线荧光分析的基础,他在 1917 年获得诺贝尔物理学奖。Manne 西格巴恩在 1916 年发现了硬 X 射线激发的各个元素的特征 M 系 X 射线荧光,得到了精确测定 X 射线波长的方法,他在 1924 年获得诺贝尔物理学奖。顺便提一下,Manne 西格巴恩的儿子 Kai 西格巴恩 1981 年因发展了精密 X 射线光电子能谱方法而获得诺贝尔物理学奖。

20 世纪初期一系列有关 X 射线晶体结构分析和元素的特征 X 射线荧光分析方法获得诺贝尔物理学奖说明: X 射线学在这一时期获得了飞速的发展。但是,利用 X 射线晶体结构分析可以确定晶体的晶胞中原子的位置(例如可以测定含 A、B 元素的有序立方晶体,如 Cu_3Au 晶胞顶角位置或面心位置 A 和 B 原子各自占有的百分比,从而研究它的有序无序转变),但是这仅仅是一个统计结果。利用它不能直接看到晶体中具体位置上的原子。样品中元素的 X 射线荧光分析的结果与之类似,它也只能测定一定体积范围内各种原子统计的百分比。

1948 年美国的 Wollan, Shull 等利用反应堆中的能量为 0.1 eV 量级、波长为 0.1 nm 量级的连续谱中子束(类似于连续谱 X 射线束)获得了 NaCl 单晶体的中子衍射劳厄图。中子衍射的优点是:可以得出 X 射线衍射难以分析的超轻原子在晶胞中的位置(X 射线散射强度随原子序数的减小而持续地减小,超轻原子的信息容易被淹没在重原子的信息之中),并可以得出晶体的磁结构,如 MnO 晶体中相邻 Mn 原子面上自旋相反的反铁磁结构。他们的中子衍射方法使用的是相干的弹性散射中子^[3]。1950 年前后加拿大的 Brockhouse 等利用中子的非弹性散射研究材料的原子的微观动力学性质。Shull(Wollan 已经去世)和 Brockhouse 由于发展了中子的弹性散射和非弹性散射方法和技术在 1994 年获得诺贝尔物理学奖。

X 射线结构分析方法不能直接看到原子的原因是：① X 射线的折射率 n 接近 1 (略小于 1) 并且线吸收系数大, 难以将 X 射线如可见光 (可见光的 n 可以达到 1.4, 线吸收系数可以很小) 那样用玻璃透镜进行聚焦, 得到更高分辨率的常规图像; ② 难以将 X 射线束斑直径聚焦到 50 nm 以下并激发出足够强的信号进行扫描成像。中子衍射方法也由于难以利用中子波成像和难以聚焦成微中子束而看不到原子。于是, 显微学家把电子束分析作为实现原子级分辨率图像这一重要目标的主攻方向。

0.1.3 透射电子显微术(TEM)

德布罗意在 1924 年发表了电子的波动学说, 提出电子和光一样具有波粒二象性, 他在 1929 年获得诺贝尔物理学奖。1927 年戴维孙发现电子被金属晶体反射衍射, 1922 年汤姆孙发现电子被金属多晶体透射衍射 (后来发展成为 TEM 中的电子衍射), 这两个实验证实了德布罗意的电子的波粒二象性学说, 他们在 1937 年获得诺贝尔物理学奖。

1932 年 Knoll 和 Ruska 发明了透射电子显微镜^[3] (Transmission Electron Microscope, TEM), 得到了薄样品的电子显微像。根据德布罗意理论, 能量为 100 keV 的电子的波长是 0.037 nm, 比可见光的波长短得多, 分辨率的衍射效应限制降低为次要因素。假如电子显微镜能和光学显微镜一样地消除像差, TEM 的分辨率可以轻而易举地达到原子级分辨率。遗憾的是: TEM 主要受到难以校正的像差 (球差、色差) 的限制。电子光学可以证明透射电子显微镜中常用的磁透镜的球差不能通过轴对称磁透镜得到校正, 而只能通过很难加工的多极 (如六极) 磁透镜得到校正。因此, TEM 从 1954 年德国西门子公司公司的 Elmiskop 电子显微镜的分辨率达到 0.6 nm 后进展缓慢。但当时在仪器综合性能方面竞争激烈。德国公司开始占有的优势不久被日本、荷兰公司替代, 竞争的结果是 TEM 的逐步普及。

20 世纪 60 年代 TEM 在材料研究方面得到的主要成果集中在薄晶体中的电子衍射衬度理论和缺陷 (位错、层错等) 的直接观测, 并且反映在经典著作《薄晶体电子显微学》之中^[4]。该书五位作者后来都成为英国皇家学会会员, 其中的 Howie 博士在 21 世纪初还担任了国际显微学会联合会主席。

到 20 世纪 80 年代, 电子显微镜的分辨率从 0.6 nm 提高到 0.2 nm, 人们可以方便地得到晶体的二维点阵图像。以相位衬度传递函数理论为主的高分辨电子显微学得到迅速发展^[5,6]。由于电子显微镜的分辨率 0.2 nm 已经比光学显微镜的分辨率高三个量级, 使 TEM 在材料研究和生物研究方面都得到丰硕的成果, 如准晶态的发现、晶体结构和缺陷的直接观测、生物大分子三维图像的获得等。

TEM 的球差一直难以校正, 使分辨率不能显著优于 0.2 nm, 从而只能直接看到特殊取向薄金属晶体中相距较远的原子列, 而不能看到 $[110]$ 取向 Si 中相邻 0.136 nm 的两个 Si 原子列, 更不能看到 $[112]$ 取向 Si 中相距 0.078 nm 的原子列。

0.1.4 扫描电子显微术(SEM)和其他微分析术

从20世纪60年代开始,伴随着TEM的发展,另一种观测厚样品微区形貌和成分的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和电子探针微分析仪(Electron Probe Microanalyser, EPMA)得到发展^[7],它除了利用入射电子束激发的二次电子、背散射电子信号形成厚样品的形貌图像之外,还可以利用激发出来的特征X射线对厚样品微米范围(受到入射电子激发特征X射线范围的限制)的成分进行分析,以及利用激发出来的俄歇电子对样品表面50 nm横向范围(受到入射电子激发的俄歇电子信号必须达到一定强度的限制)的成分进行分析。这些扫描成像的信号一般是不相干的强度值。

入射电子束(10 keV量级)激发出来的常用扫描像有:阴极发光像(信号是光)、X射线像(信号是特征X射线)、二次电子像、背散射电子像和俄歇电子像(信号是各种相关的电子)。

入射离子束(10 keV量级)激发出来的常用扫描像有:二次电子像(信号是二次电子)和二次离子质谱像(信号是二次离子)。高能(MeV量级)入射离子束还可以激发出卢瑟福背散射谱和特征X射线谱。

入射X射线束(1 keV量级)激发出来的常用扫描像有:二次X射线荧光像(信号是特征X射线)和X射线光电子像(信号是X射线光电子)。

探测出射X射线的仪器是X射线波谱仪(Wavelength Dispersive Spectroscopy, WDS,用来测定特征X射线的波长)和能谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS,用来测定特征X射线的能量)。探测俄歇电子能量的仪器是筒镜分析器(Cylinder Mirror Analyzer, CMA)。另一种探测低能的光电子能量的仪器是半球分析器(Hemispherical Analyzer, HSA)。探测二次离子质谱的仪器是磁场偏转质谱仪、四极质谱仪或飞行时间质谱仪。

探测X射线能量的EDS被引入SEM后不久,EDS被引入TEM(WDS也曾被引入,但由于它的光路和部件的庞大,后来没有获得成功),使它发展成为分析电子显微镜^[8](Analytical Electron Microscope, AEM)。分析电子显微镜可以同时测定微区的形貌、结构和成分,在材料科学和生物科学中得到了十分广泛的应用。由于入射电子束在薄样品中激发特征X射线的范围可以减小到nm量级,AEM的成分分析的分辨率可以比SEM提高三个量级以上。薄样品成分还可以利用信号比X射线EDS更强的电子能量损失谱(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)分析。

以上的进展说明,以常规成像为主的显微术(Microscopy)已经向以扫描成像为主的微分析(Microanalysis)扩展,微分析可以定义为:在入射的光束、X射线束、电子束或离子束的激发下对样品不同微区物理和化学性质(特别是元素成分)的探测。这些物理和化学性质一般以不同的信号(光子、电子或离子信号)强度随位置的变化表现为二维的显微图像。在特定的条件下(例如在入射离子束逐层剥

蚀样品表层的条件下),可以得到三维图像。

在常规的同时成像的显微术中可以把电子显微术和图像处理方法(如三维重构方法)结合起来获得高分辨的三维图像。1982年克卢格由于利用三维图像重构方法得到许多生物大分子结构的三维电子显微像(分辨率达到 0.7 nm)而获得诺贝尔化学奖^[3]。

显微术和微分析的共性是它们都可以表现为二维的显微图像。各种显微图像的最重要的指标是它的分辨率和衬度(Contrast,译为“对比度”或“反差”),两者是有关联的。在不少场合下由于信号弱、衬度低,影响到分辨率的提高。例如,利用电子束激发的俄歇电子进行表面成分分析时,由于信号弱,必须增强入射电子束的强度,为此不得不增大入射电子束的束斑,使俄歇电子显微图像的分辨率一般不能优于 50 nm (虽然入射电子束的束斑可以降低到 1 nm 量级)。

0.1.5 扫描透射电子显微术(STEM)

20世纪70年代Crewe等^[9]研制了专门的扫描透射电子显微术(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM),能量为几十keV的入射电子由高亮度电子枪发射,入射电子束通过静电透镜在薄样品上聚焦并扫描,在样品下面配置两个探测器,用中心探测器接收微电子束的小角度非弹性散射电子,用环状探测器接收微电子束的大角度弹性散射电子。在极薄样品条件下,中心探测器得到的信号主要是未散射的透射电子信号,环状探测器得到的信号主要是弹性散射电子信号。用两个探测器组合起来(例如两者相除)的信号得到的STEM图像的衬度比TEM图像显著得多,并且随原子序数的增大而迅速增长,因此这种衬度被称为Z衬度。不久,TEM中也引进了STEM操作模式,使电子束可以在样品上聚焦、扫描,进行微分析。

STEM的分辨率主要由聚焦到样品上的束斑尺寸决定,它也受到透镜球差的限制,多年来一直不能优于 0.2 nm 。利用专门STEM的很强的Z衬度,可以得到极薄C膜上nm级氧化铀颗粒和许多孤立的铀原子的图像(氧原子的Z比铀小得多,不能显示),看到的氧化铀中的铀原子的间距为 0.34 nm 。这种在STEM中得到的直接原子像是很难用TEM获得的。显然,得到这种原子像的条件比较苛刻(极薄C膜上氧化铀颗粒中只含有几个铀原子),难以在大量常用微细颗粒材料中推广应用。此外,用这种STEM难以看到常规晶体中的原子列。

VG公司把STEM中入射电子的能量提高到 120 keV 以上,并且配置了EELS和EDS探测器,实际上制成了扫描透射分析电子显微镜。随着电子显微镜性能的不断改进,高分辨STEM图像也达到高分辨TEM图像的水平,它也能直接看到特殊取向薄晶体中相距较远的原子列,并且具有可以直观解释的优点。

0.1.6 原子级分辨率TEM和STEM

近十几年来球差校正理论和实践被认为是电子光学和电子显微技术的重大

进展,因为它突破了分辨率改进迟缓的局面,使 TEM 真正达到了原子级分辨率^[10],已经能用商品仪器看到[110]取向、[112]取向 Si 中和[110]取向金刚石中相邻的原子列,分辨率已经达到了 0.08 nm。目前正在向分辨率 0.05 nm 的目标进军,为此除了进一步减小球差,还需要减小色差(包括减小透镜色差、提高加速电压和透镜电流的稳定度)。

专门的球差校正的 STEM 中电子束斑直径已经达到 0.1 nm 以下,STEM 也达到了原子级分辨率。此外,薄样品成分 EELS 分析的分辨率也达到了原子级分辨率,例如,可以分析一个 Si 原子列(共有二三十个 Si 原子)中的单个杂质原子。透射电子束的 EELS 测定需要在 STEM 中配置电子能量分析器。

在 STEM 的电子枪中增加单色器后,EELS 谱的空间分辨率达到原子级的同时,能量分辨率可以达到 0.1 eV。利用 STEM 的 EELS 谱中能量损失小于 1 keV 的电离损失峰(如轻原子的 K 电子、中等原子的 L 电子和重原子的 M 电子电离损失峰,即激发靠近价带的内层电子的电离损失峰),不仅可以进行原子级成分分析,而且可以进行原子的价态电子结构的分析(如中等过渡金属原子的 3d 电子的填充程度、化合物半导体禁带宽度随成分的变化等)。

0.1.7 扫描探针显微术(SPM)

1981 年 Binnig 和 Rohrer 发明扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM),不久 STM 的横向分辨率达到优于 0.1 nm,轻而易举地直接看到了晶体表面的原子,特别是直接测定了多年来难以测定的晶胞很大的 Si(111)-7×7 再构表面结构,引起了科学技术界的轰动^[11]。随后利用 STM 还直接看到了理想晶体表面上单个原子的扩散运动以及超薄膜的生长过程。

在 STM 中可以将针尖停留在样品的适当位置上,改变偏压 V 得到隧道电流 I 随 V 的变化曲线,进一步得出 dI/dV 随 V 的变化曲线,即扫描隧道电流谱(STS),用来研究局域电子态密度。

Binnig 和 Rohrer 发明 STM 时考虑到:要达到高的 nm 量级的空间分辨率,仪器的抗振动能力至关重要,因此,他们采用了液氮冷却的超导体铅碗上磁悬浮起来的底盘作为 STM 的抗振动平台^[12],使仪器相当复杂。以后的研究证明 STM 仪器可以显著简化,于是多种商品仪器很快出现。

1986 年 Binnig, Quate 和 Gerber 发明了原子力显微镜(AFM)^[13, 14],它的优点是突破了扫描隧道显微镜只能应用于导电样品的局限,它可以应用于导体、绝缘体等各种样品。AFM 很快也达到了原子级分辨率,例如直接看到了 Si(111)-7×7 再构表面的原子结构。

最初的原子力显微镜利用针尖和样品之间的作用力使针尖上下位移,再利用 STM 测定针尖的位移。这样的原子力显微镜后来也得到简化,利用在针尖背面反射的激光束的偏转测定针尖的位移。

STM 和 AFM 发明以来,已经发展了各种力显微镜,如摩擦力显微术(0.1~

1.0 nm)、吸引力显微术(5 nm)、磁力显微术(50 nm)、静电力显微术(10 nm),这里括号中的数值是横向分辨率。它们和 STM 一起被统称为扫描探针显微术(Scanning Probe Microscopy, SPM)。但是, SPM 只能看到暴露在表面的原子,而体内原子结构和表面原子结构有所不同。

1986 年 STM 的发明人 Binnig 和 Rohrer 以及电子显微镜(当时分辨率也达到了低标准的原子级水平)发明人 Ruska 一起获得诺贝尔物理学奖。有意思的是, STM 在发明 5 年后得诺贝尔奖,而电子显微镜在发明 54 年后得诺贝尔奖。这说明 STM 是一种灵感的发明,而电子显微镜的发展则经历了好几代科技工作者持久而艰苦的攻关,鼓舞人们奋斗的目标一直是“看到原子”(包括原子列和轻元素薄膜上的单个重原子)。

0.2 学术交流的发展

大型显微学和微分析学术会议对学科的发展有很大的推动作用。1949 年召开第 1 届国际电子显微学会议,后来每四年召开一次全球性国际会议,如 1986 年和 1990 年在日本京都和美国西雅图分别举行的第 11 届和第 12 届国际电子显微学会议。从京都第 11 届国际电子显微学会议开始,中国内地有较多学者前去参加会议,显著促进了中外显微学者的国际交流和合作。

1986 年在日本京都举行第 11 届国际电子显微学会议(International Congress on Electron Microscopy, ICEM),会议主持者是国际电子显微学会联合会(International Federation of Societies for Electron Microscopy, IFSEM, 成立于 1955 年,其前身国际科学理事会所属电子显微学联合委员会成立于 1951 年),日本电子显微学会(成立于 1949 年)主办。第 11 届组委会根据四年前在德国汉堡举行的第 10 届国际电子显微学会议的规模估计,会议收到的论文约 800 篇,最多不超过 1000 篇。实际上会议共交流了仪器科学、材料科学和生物科学方面的论文 1593 篇。会议交流的内容包含了电子显微术的所有课题。会议有 4 个大会报告,其中材料科学和仪器科学方面的报告人和题目分别是:①Cowley J M 的《晶体表面的高分辨像和衍射》;②Tonomura A 的《电子全息术》。

2006 年在日本札幌举行第 16 届国际显微学会议(International Microscopy Congress, IMC, 从这一届开始把原来会议名称中的“电子显微学”改为“显微学”),会议由国际显微学会联合会(IFSM)主持,日本显微学会主办,有 55 个国家 2073 名学者(日本学者 1077 名,国外学者 996 名,材料科学和仪器科学方面的学者 1458 名,生物科学的学者 615 名)参加。会议的主题是“21 世纪的显微术对生命科学和材料科学的贡献”,它强调的目标是:促进电子显微术和 21 世纪所有类型显微术的进步,为纳米级结构的研究和分析提供广阔的机遇。

会议有 5 个大会报告和 3 个 IFSM 主席 Cockayne D 主持的会议报告,大会报

告的报告人和题目分别是：①Rose H 的《像差校正的原理和前景》；②Eigler D 的《扫描隧道显微术 (STM) 的激发谱》；③Iijima S 的《高分辨电子显微术和碳纳米管》；④Hirokawa N 的《细胞内输运和运动性亚目蛋白：结构动力学和功能》；⑤Roth J 的《蛋白的生命和死亡，显微学者看到的蛋白质量控制》。3 个 IFSM 主席会议报告是：①Howie A 的《显微术的新领域：时间和频率》；②Yoshio B 的《纳米管高分辨电子显微术的未来》；③Baumeister W 的《冷冻电子层析术观察细胞内的结构》。会议有 19 次仪器科学分会、18 次材料科学分会和 26 次生物科学分会。会议共交流论文 1851 篇，其中材料科学和仪器科学论文 1305 篇，生物科学论文 546 篇。

召开全球性国际会议后两年分别召开地区性国际会议，如欧洲国际显微学会议和亚太国际显微学会议。这两个原名为电子显微学的会议 20 世纪 80 年代以来也是 4 年召开一次。第 1 届和第 2 届亚太会议分别于 1956 年 (东京) 和 1965 年 (加尔各答) 举行。经过近 20 年的停顿，在国际电子显微学会联合会主席 Hashimoto 和秘书长 Thomas 的推动下，第 3 届亚太国际会议于 1984 年在新加坡举行，1988 年、1992 年和 1996 年分别在曼谷、北京和香港举行第 4 届、第 5 届和第 6 届亚太国际电子显微学会议，2008 年将在韩国举行第 9 届亚太国际显微学会议。

1992 年在北京举行第 5 届亚太会议，会议由国际显微学会联合会 (IFSM) 主持，中国电子显微镜学会等主办，会议的组委会由中国电子显微镜学会理事长郭可信担任主席，交流了 7 篇大会报告，其中材料和仪器方面的 5 个报告的报告人和题目分别是：①Hashimoto H 的《像差校正的原理和前景》；②Hirsch P B 的《TEM 和 SEM 得到的缺陷的图像》；③Zeitler E 的《电子显微术和科学》；④Thomas G 的《电子显微术在材料科学中的意义》；⑤郭可信和王仁卉的《会聚束电子衍射和成像用来鉴别晶体缺陷特征》。会议交流了 63 篇邀请报告和 392 篇论文，论文总数 (共 462 篇) 比 1988 年的曼谷第 4 届会议增加约 50%，会议取得了很大的成功。会后郭可信担任 1992~1996 年亚太地区电子显微学会联合会主席。

此外，各国还召开国内显微学和微分析年会，如美国显微学会 (Microscopy Society of America, MSA) 和美国微束分析学会 (Microbeam Analysis Society, MAS) 的年会隔年联合举行和分别举行，并且欢迎国外学者参加。日本显微学会的年会每年联合举行。以上各种会议的文集一般在开会前就印刷出来，以便会议参加者人手一册进行交流。

与以上会议相关的还有另一组 X 射线光学和微分析国际会议。1956 年召开第 1 届“X 射线显微术和微射线照相术会议”，1959 年改称“X 射线显微术和 X 射线微分析会议”，1962 年改称“X 射线光学和 X 射线微分析会议” (X 射线显微术改为 X 射线光学)，1965 年把“X 射线微分析”改为“微分析”，正式使用“国际 X 射线光学和微分析会议 (International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, ICXOM)”名称，并确定此次会议为第 4 届会议。会议名称的变化反映出“微分析”当时已经扩展为以“电子束微分析”为主，而不是以“X 射线微分析”为主，因为电子