

TN04
1242
2

971171

高等学校
工科电子类

规划教材



电子材料 现代分析概论

(第二分册)

张有纲 罗迪民 宁永功

国防工业出版社

电子材料现代分析概论

(第二分册)

张有纲 罗迪民 宁永功 编著

国防工业出版社

(京)新登字 106 号

内 容 简 介

本分册主要讲述电子显微分析技术(包括 TEM、SEM、EPMA 等)及表面分析技术(包括 AES、XPS、SIMS 等)的基本原理、仪器构造和分析方法。重点介绍电子材料方面的应用,对其他类型材料的研究其原理同样适用。在论述上力求深入浅出,突出物理概念,使读者能较快掌握近代物理分析技术。本书可作为大专院校材料学科专业的研究生和本科生教材选用,也可供在材料与分析方面工作的科技人员参阅。

电子材料现代分析概论

(第二分册)

张有纲 罗迪民 宁永功 编著

责任编辑 杨其眉

中国科学院出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京市怀柔县王史山印刷厂印刷

*

850 × 1168 毫米 32 开本 印张 13 342 千字

1993 年 10 月第一版 1993 年 10 月第一次印刷 印数:0 001— 1500 册

ISBN 7-118-01124-X/TN · 180

定价:5.90 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作的规定,我公司承担了全国高等学校和中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978~1990年,已编审、出版了三个轮次教材,及时供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神,“以全面提高教材质量水平为中心,保证重点教材,保持教材相对稳定,适当扩大教材品种,逐步完善教材配套”,作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想,组织我公司所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会,在总结前三轮教材工作的基础上,根据教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1991~1995年的“八五”(第四轮)教材编审出版规划。列入规划的,以主要专业主干课程教材及其辅助教材为主的教材约300余种。这批教材的评选推荐和编审工作,由各编委会或教学指导委员会组织进行。

这批教材的书稿,其一是从通过教学实践、师生反应较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的,其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的,其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会(小组)、教学指导委员会和有关出版社,为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还可能有缺点和不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出批评和建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业总公司教材办公室

前　　言

本教材系按中国电子工业总公司的工科电子类专业教材1991～1995年编审出版规化,由“电子材料与固体器件教材编审委员会”的“电子材料与元件教材编审小组”征稿并推荐出版。

本教材由电子科技大学**张有纲**教授主编,他负责制订了本教材编写大纲及编写要求,具体安排落实了编写人选,对编写初稿进行了审定。

该教材分为二分册,第一分册内容为光谱分析篇和X射线分析篇,分别由天津大学张永祥及西安交通大学许恒生编写;第二分册内容为电子显微分析篇及表面分析篇,分别由电子科技大学罗迪民及宁永功编写。

该分册讲述的电子显微分析技术和表面分析技术在材料与元器件的各个领域均得到广泛的应用,它们已成为揭露材料微观结构与性能相互联系的重要研究手段。主要内容有透射电子显微术、扫描电子显微术、电子探针微区分析、俄歇电子谱、X射线光电子谱及二次离子质谱。并讲述了相关的基础知识、基本理论、分析方法及其应用。两篇内容分别由西南交通大学刘世楷教授,华中理工大学何华辉教授全面审阅,对各章、节提出了有益的修改意见和评论。何华辉教授担任该书主审,在此向他们表示衷心的感谢。同时也向本教材所引用的论文、图表和书籍的作者致以深切的谢意。

“电子材料现代分析概论”是电子类专业的必修课。本教材在编写时,考虑到本科生与研究生要求的差异,在教学中可根据教学需要加以取舍,大体可在40～60学时内安排教学。它还可供从事电子材料与元器件及分析研究工作的专业科技人员参考。

由于编者水平有限,书中难免存在一些缺点与错误,殷切希望广大读者批评指正。

编　　者

目 录

电子显微分析篇

第一章 电子与物质的相互作用	(1)
1.1 电子的性质	(1)
1.2 电子的散射	(3)
第二章 透射电子显微镜(TEM)	(8)
2.1 电子透镜成像原理	(10)
2.2 电磁透镜的像差、分辨能力、场深与焦长	(18)
2.3 透射电镜的结构与光学系统	(23)
第三章 试样制备技术	(31)
3.1 粉末试样制备技术	(32)
3.2 复型技术	(34)
3.3 薄膜试样制备	(39)
第四章 电子衍射	(44)
4.1 倒易点阵	(45)
4.2 电子衍射几何学原理	(54)
4.3 倒易点阵与晶体衍射强度	(57)
4.4 透射电子显微镜中的电子衍射	(64)
4.5 多晶体和单晶体电子衍射谱	(70)
4.6 简单电子衍射谱指数标定	(74)
4.7 复杂电子衍射谱指数标定	(81)
第五章 透射电镜显微图像衬度原理	(102)
5.1 质量厚度(质厚)衬度成像	(102)
5.2 衍射衬度(衍衬)成像	(104)
5.3 相位衬度成像	(107)
5.4 完整晶体衍衬像运动学理论	(113)
5.5 不完整晶体的运动学理论	(116)

5.6 衍衬动力学理论简介	(126)
5.7 动力学理论在层错晶体中的应用	(136)
第六章 扫描电子显微镜(SEM)	(142)
6.1 扫描电子显微镜结构与工作原理	(142)
6.2 电子激发的各种信息及其发射区域	(144)
6.3 各种成像类型及其特点	(145)
第七章 电子探针 X 射线显微分析(EPMA)	(158)
7.1 波谱仪 WDS	(159)
7.2 能谱仪 EDS	(162)
7.3 WDS 与 EDS 的比较	(164)
7.4 X 射线显微分析的模式	(164)
7.5 元素的定量分析	(170)
第八章 分析电子显微镜简介	(174)
8.1 电子能量损失谱(EELS)	(175)
8.2 会聚束电子衍射(CBED)	(178)
第九章 电子材料显微分析应用	(182)
参考文献	(199)
附录	(201)

表面分析篇

第十章 绪论	(209)
10.1 表面科学与表面分析技术	(209)
10.2 表面分析技术的特点	(215)
10.3 表面分析方法简介	(217)
第十一章 表面分析谱仪	(222)
11.1 概述	(222)
11.2 真空系统	(223)
11.3 清洁表面的制备	(225)
11.4 入射源	(227)
11.5 电子能量分析器	(238)
11.6 检测器	(247)
第十二章 俄歇电子能谱分析	(249)
12.1 概述	(249)

12.2 俄歇效应	(249)
12.3 俄歇峰的能量	(254)
12.4 元素的特征俄歇系列峰	(258)
12.5 俄歇峰的精细结构	(259)
12.6 俄歇信号强度	(267)
12.7 AES 的定量分析	(272)
12.8 AES 技术的应用	(281)
12.9 小结	(290)
第十三章 X 射线光电子能谱分析	(291)
13.1 概述	(291)
13.2 基本原理	(292)
13.3 谱图的主要结构	(294)
13.4 化学位移	(301)
13.5 谱图的次结构——伴线特征	(309)
13.6 XPS 定量分析	(315)
13.7 XPS 在电子材料中的应用	(324)
第十四章 二次离子质谱分析	(334)
14.1 概述	(334)
14.2 离子和固体的相互作用	(335)
14.3 溅射机理与基本规律	(340)
14.4 二次离子发射和能量分布	(347)
14.5 二次离子质谱仪	(355)
14.6 静态 SIMS 分析技术	(358)
14.7 动态 SIMS 分析技术	(367)
第十五章 深度剖析	(382)
15.1 基本概念	(382)
15.2 XPS 和 AES 深度剖析在电子材料中的应用	(387)
15.3 非破坏性深度分析	(400)
参考文献	(404)
附录	(406)

电子显微分析篇

第一章 电子与物质的相互作用

透射电子显微镜、扫描电子显微镜及其他以电子束为照明源的分析仪器,都是利用运动电子与物质的相互作用所产生的各种信息来揭示物质的内部结构,见图 1-1。

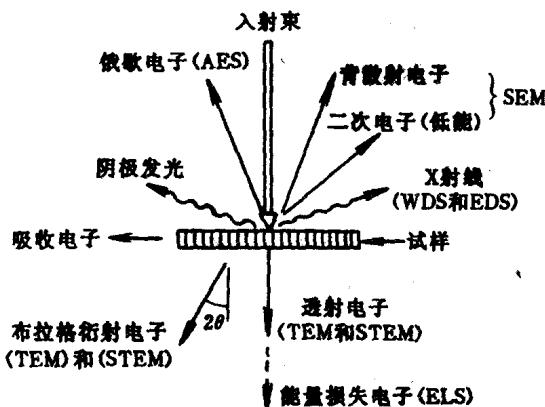


图 1-1 电子束与物质交互作用产生的信息

1.1 电子的性质

德布罗意指出,任何快速运动的微观粒子(如电子、中子、离子等)均具有波粒二象性,其波长 λ 与粒子质量 m_0 和运动速度 v 有以下关系:

$$\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{p} \quad (1-1)$$

式中 h —— 普朗克常数；
 p —— 粒子的动量。

这个波叫物质波或德布罗意波。当电子束通过晶体产生衍射现象时，显示出电子的波动性；电子与电子或其他基本粒子碰撞时则表现出电子的微粒性。

一个初速为零的电子，在电场中从电位为零的点开始加速运动，受加速电压 U 的作用获得的能量（动能）等于电场对电子所做的功。

$$\frac{1}{2} m_0 v^2 = eU \quad (1-2)$$

式中 m_0 —— 电子静止质量；
 e —— 电子电荷；
 v —— 电子运动速度。

所以 $v = \sqrt{2eU/m_0}$ (1-3)

将式(1-3)代入式(1-1)得

$$\lambda = h / \sqrt{2em_0 U} \quad (1-4)$$

在电子显微镜中，加速电压 U 很高，一般在几十千伏以上。电子运动速度高到可与光速相比，电子的质量随速度的增加而增大见式(1-3a)，因而对高能电子波长的计算，必须引入相对论校正，利用式(1-1)及相对论校正公式(见表 1-1)可得

$$\lambda = \frac{h}{[2em_0 U (1 + \frac{eU}{2m_0 c^2})]^{1/2}} \quad (1-5)$$

将 h, e, m_0 数值代入上式得

$$\lambda = \frac{12.25}{[U(1 + 0.9788 \times 10^{-6}U)]^{1/2}} \text{ (Å)} \quad (1-6)$$

式中 U —— 加速电压(V)。

由式(1-6)可计算出不同加速电压下的电子波长值：

U (kV)	20	50	100	200	1000	3000
λ (nm)	0.00859	0.00536	0.00370	0.00251	0.00087	0.00036

由上可知,当加速电压为100kV时,电子的波长(0.0037nm)约为可见光波长(390~760nm)的十万分之一。由2-2节可知,采用这样短波长的电子波作照明源,可显著地提高显微镜的分辨本领和有效放大倍数。为了获得单色电子波,由式(1-6)可知需加速电压 U 稳定。

表 1-1 电子的有关特性及常数

经典公式($E \ll E_0$)		相对论校正公式($E \geq E_0$)	
牛顿定律	$F = \frac{dp}{dt} = m_0 \frac{dv}{dt}$	$F = \frac{dp}{dt} = \frac{d}{dt}(mv)$	(1-7)
质量	$m = m_0$	$m = m_0(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$	(1-8a)
能量	$E = eU = \frac{1}{2}m_0v^2$	$mc^2 = m_0c^2 + eU = E_0 + E$	(1-9)
		$m = m_0(1 + E/E_0)$	(18-b)
速度	$v = (2E/m_0)^{1/2}$	$v = c \left[1 - \frac{1}{(1 + E/E_0)^2} \right]^{1/2}$	(1-10)
动量	$p = m_0v = (2m_0E)^{1/2}$	$p = mv = [2m_0E(1 + E/2E_0)]^{1/2}$ $= \frac{1}{c}(2EE_0 + E^2)^{1/2}$	(1-11)
波长	$\lambda = h/p = h(2m_0E)^{-1/2}$	$\lambda = h[2m_0E(1 + E/2E_0)]^{-1/2}$ $= hc(2EE_0 + E^2)^{-1/2}$	(1-5)

有关常数

静止质量	$m_0 = 9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$
电荷	$Q = -e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
动能	$E = eU, 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ N} \cdot \text{m}$
光速	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m/s}$
静止能量	$E_0 = m_0c^2 = 511 \text{ keV} = 0.511 \text{ MeV}$
自旋	$s = h/4\pi$
普朗克常数	$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$

1.2 电子的散射

当聚焦电子束沿一定方向射入试样内,在原子库仑场作用下,入射电子方向改变,称为散射。原子对电子的散射可分为弹性散射

和非弹性散射。弹性散射时，电子只改变方向，能量基本上无变化。在非弹性散射中，电子不但改变方向、能量也有不同程度的减少，转变为热、光、X射线及二次电子发射等。

1.2.1 原子核对电子的弹性散射

当能量为 $E = eU$ 的入射电子距原子核 r_n 处经过时，由于原子核正电荷 Ze 的吸引作用，入射电子偏离入射方向，散射角 θ_n 为

$$\theta_n = Ze/Ur_n \quad (1-12)$$

式中 Z ——原子序数；

e ——电子电荷；

U ——加速电压。

以上仅考虑核对电子的散射，并未计入核外负电子的屏蔽作用。原子对入射电子在 θ 角方向的弹性散射振幅（散射因子）为

$$f_r(\theta) = \frac{m_0e^2}{2\hbar^2} \left(\frac{\lambda}{\sin\theta} \right)^2 [Z - f_x(\theta)] \quad (1-13)$$

式中第一项原子序数 Z 反映核对入射电子的弹性散射；第二项 $f_x(\theta)$ 是原子对 X 射线的散射因子，该散射主要决定于核外电子，所以它代表核外电子对入射电子的散射作用，其负号表明核外电子负电荷对原子核的屏蔽。一般来说， $f_e(\theta)$ 比 $f_x(\theta)$ 大 $10^3 \sim 10^4$ 倍，因而电子在物质中穿透深度比 X 射线小得多。由于原子对电子的散射强度很大，电子衍射可从很小试样区域中获得，如对一个晶粒或单个析出相进行衍射时，所需曝光时间很短，只需几秒钟即可。

1.2.2 原子实对电子的非弹性散射

束电子在原子实（由原子核与紧密束缚电子组成）的库仑场中减速，形成能量连续的 X 射线谱，其能量从零延伸到入射电子束的能量值 ($E = eU$)。这种 X 射线连续谱无特征波长值，不能用作成份分析，它将产生连续背底，影响分析的灵敏度和准确度。

1.2.3 核外电子对入射电子的非弹性散射

在非弹性散射中，入射电子改变方向，能量减少，损失的能量除主要转变为热能外，还会引起电离、阴极发光、电子云集体振荡等。

一、电离

电离是指入射电子与核外电子的非弹性散射作用使核外电子脱离原子变为二次电子，而原子在失去一个电子后变成离子。电离使原子处于较高能量的激发态，成为不稳定态，外层电子将迅速填补内层电子空位而使能量降低。如一个原子在入射电子作用下失去一个K层电子，它就处于K激发态，能量为 E_K ，见图1-2(a)。当一个 L_2 层电子填补了这个空位后，K电离就变为 L_2 电离，能量由 E_K 降为 E_{L_2} ，这将有 $(E_K - E_{L_2})$ 的能量释放出来。能量释放可采取两种方式，一种方式是产生特征X射线，即该元素的K_α辐射见图1-2(b)。其X射线波长为

$$\lambda_{K_{\alpha_2}} = hc / (E_K - E_{L_2}) \quad (1-14)$$

式中 h ——普朗克常数；

c ——光速。

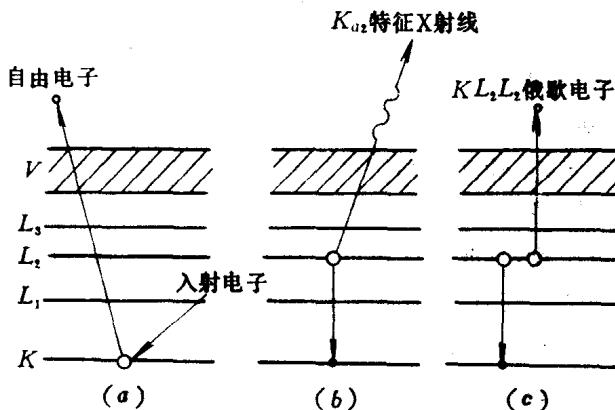


图1-2 原子的K电离及其跃迁过程
(a) K激发态；(b)发射K光子；(c)发射俄歇电子。

因此可根据特征 X 射线波长及强度得出试样内某一微区元素的定性和定量的分析结果。另一种方式是产生俄歇电子,上述 K 层电子复位释放出的能量 $E_K - E_{L_2}$ 还能继续产生电离使另一核外电子脱离原子变为二次电子。如 $E_K - E_{L_2} > E_L$, 它就有可能使 L_2 、 L_3 、 M 、 N 或导带 V 上的电子逸出, 产生相应的电子空位, 见图 1-2 (c)。使 L_2 层电子逸出的能量应略大于 E_L , 因为这时不但要产生 L_2 层电子空位, 还要克服逸出功, 这种二次电子称为 KL_2L_2 电子, 它的能量具有固定值近似为 $E_K - E_{L_2} - E_{L_2}$, 随原子的不同而异, 这种具有特征能量值的电子称为俄歇电子。既然俄歇电子具有特征能量值, 与激发源(光子或电子)的能量无关, 只取决于物质原子的能级结构, 每种元素都具有自己的特征俄歇电子能谱, 利用它可作元素的成份分析。又由于俄歇电子能量很低, 一般为几百电子伏, 其平均自由程非常短, 如碳的 KL_2L_2 俄歇电子的能量为 267eV, 在银中的平均自由程为 7 Å, 大于这个距离, 俄歇电子将不断损失能量, 甚至被吸收, 不能逸出试样表面, 这样所测得的具有特征能量的俄歇电子, 其来源仅局限于表面 2~3 层原子, 因而可利用俄歇电子这一特点, 来分析试样表面 2~3 个原子层的成份。

由上可知, K 激发及其后复位释放出来的能量或者产生 K 系辐射或者给出 K 系俄歇电子, 这二个过程是对立的, 有此无彼。对轻元素而言, 后者的产额远大于前者。

二、阴极荧光

一些半导体、磷光体和绝缘体在高能电子束的轰击下可发出可见光, 这种现象称为阴极荧光。阴极荧光发射是由于电子跃迁释放出的能量所致, 其波长约在可见到近红外范围, 其机理是与固体中电子态的带结构有关。在半导体和绝缘体中, 价带和导带由能隙 $\Delta E = E_C - E_V$ 所分离, 由于入射电子的非弹性碰撞, 使价带电子激发到导带, 形成电子-空穴对。对于某些物质来说, 当电子-空穴对复合时将引起阴极荧光发射, 光子的能量 $h\nu = \Delta E$ (h 为普朗克常数, ν 为光子的频率), ΔE 不但与主体物质有关, 还与晶体內存在的杂质有关, 引入施主杂质或受主杂质原子将在导带和价带之间

的禁带中形成局部能级，使能量差 ΔE 减小，从而影响阴极荧光发射的波长。如光发射二极管中，半导体 GaP 中加入 Zn-O 对发红光；加入 N 发绿光；加入 N-N 对发橙色光。由于晶体缺陷，析出物等附近的原子能态发生改变，可利用阴极荧光来观察判断它们。另外，带隙 ΔE 与温度有关，温度不同将引起发射谱线的移动，反之，可利用它来测量器件的温度。

三、电子束感生电流(EBIC)

在半导体中由于入射电子束的作用将激发产生许多电子-空穴对，它们的复合时间较长，而且随着纯度的提高而增长。如果在试样上加一电场，它们分别向电场方向和相反于电场方向运动，这将在外接电路中产生电流，称为电子束感生电流(EBIC)。在试样中若存在位错等晶体缺陷，将促使电子-空穴对复合，引起感生电流下降，这样可利用 EBIC 研究晶体缺陷。

四、等离子体激发

原子在金属和合金晶体中是长程有序分布，带正电的原子基本上是处于晶体点阵的阵点上，而价电子漫散于晶体中为电子云，保持着平衡的电子密度。总体而言，系统呈现电中性，可把它看为一种等离子体。当高能电子入射到晶体中，在库仑力的作用下，会破坏入射区域的电中性，将激发电子云的集体振荡，电荷密度的分布为纵波，这种感生振荡称为等离子激发。它具有特征角频率 ω_p ，对应的能量为等离子能量 $\Delta E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p$ ，数值约在 5~50eV 之间。如在纯铝中，入射电子激发等离子后能量损失 $\Delta E_p = 15.6\text{ eV}$ ，因此是一种特征能量损失过程，出现相应的特征谱峰，此现象在具有电子能量损失谱仪的透射电镜中可以观察到。

另外，入射电子和晶格的相互作用可引起声子激发，它也属于一种非弹性散射过程。

关于固体试样受入射电子激发产生的其他物理信息，如二次电子、背散射电子等将在 6.3 节中详细讨论。

第二章 透射电子显微镜(TEM)

就最基本的原理和功能来说,电子显微镜(EM)和光学显微镜(OM)是相同的。就是说,两者的工作原理都遵从射线的阿贝成像原理,功能都是为了放大通常用肉眼看不到的微小物体。两者基本不同点是,OM 采用普通可见光作为光源(也包括紫外线),而 EM 则用电子束作为射线源。从这点出发构成了它们之间的一系列特点:OM 用玻璃透镜聚焦成像与放大,而 EM 依赖于电磁透镜聚焦成像;由于电子波长很短,其分辨本领高得多;电子波通过晶体物质,遵从布拉格定律将产生衍射现象,借此可进行结构分析;为减少运动电子能量损失,EM 整个光路系统必须处于真空状态下;此外,EM 成像的衬度机理也不同于 OM,电子束与物质相互作用能提供丰富的信息,利用这些信息可得到同一微观尺度区域内的形貌、微结构、成份和晶体结构等多方面的资料,从而使 EM 发展成为一种完整的微观分析系统。表 2-1 列出了 EM 与 OM 的主要区别。图 2-1 是两种显微镜主要组成部分和光路示意图。

表 2-1 EM 与 OM 工作原理的比较

项目	EM	OM
照明源	电子束	光束
波 长	0.0086nm(20kV) ~0.0025nm(200kV)	750nm(可见光) ~200nm(紫外光)
媒 质	真 空	大 气
透 镜	电子透镜(电磁或静电)	光学透镜(玻璃)
孔径角	~35°	~70°
分辨本领	点分辨:0.35nm;晶格分辨:0.14nm	可见光:200nm;紫外线:100nm

(续)

项 目	EM	OM
放大倍数	100 [~] ~ 1000000 [~] (连续可调)	10 [~] ~ 2000 [~] (变换镜头)
聚焦方式	电磁控制、电子计算机控制	机械调焦
衬 度	质厚衬度、衍射衬度、相位衬度	吸收、反射衬度

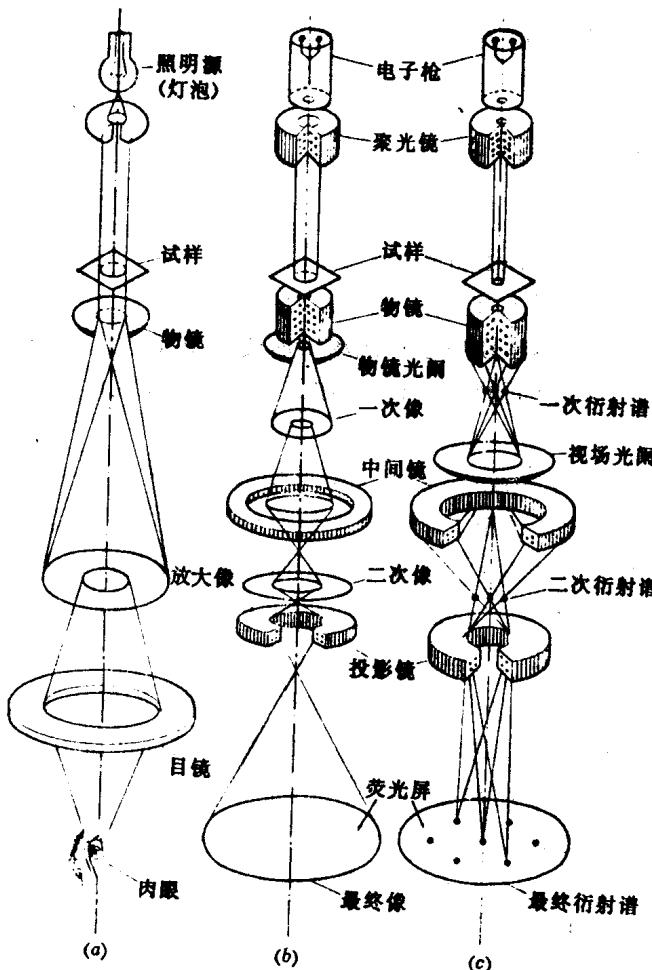


图 2-1 OM 与 EM 的成像原理

(a) 光学显微镜; (b) 电子显微镜; (c) 电子衍射花样。