

《金属学报》第17卷第3期论文选印本

633976

51711

7/6075

超 高 压 电 子 显 微 镜 在金属材料性能研究中的应用

田 岡 忠 美 著
邹 本 三 译

51711

7/6075

冶 金 工 业 出 版 社

《金属学报》第17卷第3期论文选印本

超 高 压 电 子 显 微 镜

在金属材料性能研究中的应用

田 岡 忠 美 著
邹 本 三 译

冶 金 工 业 出 版 社

《金属学报》第17卷第3期论文选印本

**超高压电子显微镜
在金属材料性能研究中的应用**

田岡忠美 著

邹本三 译

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张3 字数79千字

1981年11月第一版 1981年11月第一次印刷

印数0,001~1,300册

统一书号: 15062·3800 定价0.40元

超高压电子显微镜在金属材料 性能研究中的应用[†]

田岡忠美

(日本职业训练大学 基础学科)

目 录

一、前 言.....	1	3.3 试样处理条件.....	15
二、HVEM 的优点	2	四、晶体缺陷的鉴定及其基本性质.....	17
2.1 在较厚试样中分辨本领的提高.....	2	4.1 点缺陷及其迁移速度.....	17
2.2 穿透本领的提高.....	6	4.2 位错.....	19
2.3 厚试样可观察范围的扩大.....	6	4.3 位错环.....	22
2.4 晶体缺陷、位错象的可见度及衬度的 提高.....	10	4.4 层错.....	22
2.5 选区衍射的精度.....	10	4.5 小角晶界, 重位晶界.....	24
2.6 电子辐照损伤、金属中的原子位移损 伤及有机物质的电离损伤.....	11	4.6 析出相、夹杂物.....	24
2.7 临界电压效应.....	11	五、微观缺陷和宏观性能的关系.....	24
2.8 提高超高压电子显微镜象质量的特殊 技术.....	11	5.1 力学性能.....	24
2.9 超高压扫描透射电镜.....	13	5.2 回复、再结晶.....	30
2.10 动态现象的原位观察	14	5.3 相变、析出相的产生和长大.....	32
三、试样、试样处理及观察条件.....	14	5.4 铁磁性磁畴、畴壁的结构及其与温度 关系.....	33
3.1 试样.....	14	5.5 半导体器件的性质和晶体缺陷.....	34
3.2 试样取向的正确选择.....	15	5.6 电子辐照损伤.....	35
		5.7 临界电压效应在材料性能研究中的应 用.....	38
		5.8 原位观察举例.....	39
		结束语.....	39

一、前 言

目前, 电子显微镜作为研究材料性能的一个有力手段, 正在开辟它独立的应用领域。这是因为电镜是能对原子排列、晶体微观结构、各种晶体缺陷进行观察的唯一手段。并且, 还因为它能分析出包含缺陷的微区成分; 有时, 也能分析其状态。

但是为了得到这样高分辨率的图象, 使用目前 100kV (或 200kV) 商品电镜时, 允许观察

的厚度需限制在几千埃。遗憾的是, 这个厚度虽然也用于观察目的, 但和材料的宏观性能相联系, 保存大块材料的微观结构, 还有很大局限性。因为制备如此薄的试样, 其中大部分晶体缺陷都要发生变化, 也就是存在着厚度效应。这种

[†] 应中国金属学会的邀请, 为交流电子显微镜技术, 于 1978 年 10 月 10 日—22 日访问中国。本文是在北京、上海的讲演稿基础上, 特将主要论文收集整理而成。

效应,通过各种现象,正为实验所证实。

超高压电子显微镜(以下简称 HVEM)在材料性能研究中的应用,本质上是消除对试样厚度的限制.用 1000kV 的 HVEM 能观察的厚度,大约为用 100kV 电镜的五倍.使用轻金属 Al 为 5 μ m,用重金属 Au 为 1 μ m,用中间的 Fe 为 2 μ m.这样,基本将大块材料内的晶体缺陷原样保存下来.此外,在试样室安装能影响材料性质的温度、应力、电磁场等装置,就可对条件变化引起微观组织的变化,进行原位观察、记录.这些技术上的进步,使 HVEM 的应用更富有吸引力^[1].

对于充满着吸引力的超高压电子显微镜学(简称 HVEY)的最终目标有各种各样的说法,图 1 所示的 Thomas^[2]的看法是一个例子.为了阐明各种条件下材料的性质,必须对它进行鉴定.所谓材料的“鉴定”,就是澄清显微组织、晶体缺陷和成分元素之分布等是如何随观察条件的不同而变化.为了观察、记录这些,有不同类型的电镜.但是,它们的实际状态,不能被电子显微象、电子衍射斑点等直观地表现出来,而必须根据电子衍射、成像理论,对象和衍射斑点加以分析和解释来阐明实际状态.并且,阐明已知实际状态的显微组织、晶体缺陷与宏观性能的关系,进而通过调整材料的显微组织、晶体缺陷,来改善宏观性能.这就是电镜,特别是 HVEM 的应用的最终目标。

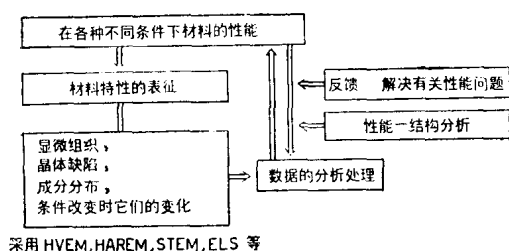


图 1 电子显微镜学在材料性质研究中的作用^[2]

HVEM 具备了为达到这一目标的优越条件.本文,以上述的最终目标为宗旨,依次概述以下问题:

1. HVEM 的优点;
2. 鉴定晶体缺陷所必要的试样条件及试样处理装置;
3. 晶体缺陷的鉴定和基本特性;

4. 宏观性能同微观组织、晶体缺陷相联系的应用范例(包括原位观察示例)。

HVEM 在材料性能研究中的应用,范围极为广泛.这里只就作者能力所及,尽量按照历史的重要性,将文献加以收集整理。

表 1 列出目前世界上正在工作的 HVEM (≥ 500 kV)。

二、HVEM 的优点

随着电镜加速电压的提高,电子波长 λ 减小、试样中的非弹性散射能量损失下降,有利于对材料物性的研究.这一点,从理论和实验两方面都得到证实。

1961 年以来,橘本、小林等人使用 300 kV 的 SHM-300 电镜,从理论、实验两方面弄清了在晶体中电子射线的消光距离、穿透率对电压的依赖性,并指出,较厚试样中的位错可见度,随电压增加而提高^[3].Hirsch 也在同一“磁性晶体”国际会议上提出用电镜象的衍射理论说明电压效应^[4].从 1966 年以来,金属材料技术研究小组,使用 500 kV 高压电镜 (SHM-500) 的结果进一步确定了 HVEM 在金属研究中的用途^[5].

表 2 给出电子束的基本特性随加速电压的变化.下面从晶体缺陷观察的角度,参照表 2,按表 3 的顺序叙述 HVEM 的优点。

2.1 在较厚试样中分辨本领的提高

由于电子透镜的衍射现象和球差(球差系数为 c_s)、从象上尚能分辨的相邻两点的最小距离,称为最小分辨本领, δ_m ($\text{\AA}$),见表 3.使用最佳孔径角 $\alpha^\circ = 1.4\lambda^{1/4} c_s^{-1/4}$, 则 $\delta_m = 0.6\lambda^{3/4} c_s^{1/4}$. 把一般透镜的 c_s 值代入上式,分辨本领如表 3 所示,随加速电压增加而提高.1000 kV 电镜能分辨的最小距离为 100 kV 电镜的 1/2—1/3.虽然在技术上,由于 1000 kV 电源稳定性和 6 m 高的 HVEM 的机械振动的限制,难于实现计算值,但现在正逐渐接近这个理论值。

在厚试样情况下,由于试样内部电子反复进行非弹性散射,造成能量的损失,即伴随波长变化的色差变得重要起来.能量损失的主要原因有声子振动,等离子振荡,原子电离,原子位移等.但实验表明,在金属晶体中,能量损失为^[1,6]

表 1 全世界的超高压电子显微镜 (1979), 加速电压 $\geq 500\text{kV}$

国家	单 位	型 号	加速电压, MV
比利时	Univ. of Antwerp	JEOL	1.25
中 国		JEOL	1
法 国	CNRS Toulouse	CNRS	1
	CNRS Toulouse	CNRS	3
	ONERA	GESPA	1
	Univ. of Grenoble	GESPA	1
	Cent. Studi Nucl.	AEI	1
	Cent. Studi Nucl.	AEI	1
西 德	Max. Planck Inst.	HITACHI	0.65
	Max. Planck Inst.	AEI	1.2
东 德	Inst. Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie	JEOL	1
日 本	Univ. of Hokkaido	ITACHI	0.65
	Univ. of Tohoku	HIMADZU	0.5
	Univ. of Tohoku	JEOL	1
	Univ. of Tokyo	HITACHI	0.5
	Univ. of Tokyo	JEOL	1.25
	Univ. of Nagoya	HITACHI	0.5
	Univ. of Nagoya	HITACHI	1
	Univ. of Kyoto	SHIMADZU	0.5
	Univ. of Kyoto	JEOL	0.5
	Univ. of Osaka	HITACHI	0.65
	Univ. of Osaka	HITACHI	3
	Univ. of Kyushu	JEOL	1.25
	Japan Atomic Energy Res. Inst.	JEOL	1
	Nat. Res. Inst. Metals	SHIMADZU	0.5
	Nat. Res. Inst. Inorg. Mater.	HITACHI	1
	Nippon Steel, Fund. Res. Lab.	HITACHI	1
	Hitachi Ltd., Cent. Lab.	HITACHI	1
荷 兰	Univ. of Technology, Delft	TNO-TH	1
瑞 典	Swedish Inst. Metals Res.	JEOL	1
英 国	Univ of Oxford	AEI	1
	Univ. of Cambridge	AEI	0.75
	Univ. of Cambridge	AEI	0.6
	Univ. of Birmingham	AEI	1
	Imperial College	AEI	1
	National Physics Lab.	AEI	1
	A. E. R. E., harwell Lab.	AEI	1
	C. E. G. B., Berkely Nuc. Lab.	HITACHI	1
	British Steel Corp.	AEI	1
美 国	U. S. Steel Corp.	RCA	1.3
	Univ. of Virginia	RCA	0.5
	Univ. of Calif., Berkely	HITACHI	0.65
	Univ. of Calif., Berkely	HITACHI	1.5
	Univ. of Chicago	Univ. Chicago	1
	Univ. of Colorado	JEOL	1
	Case Western Reserve Univ.	HITACHI	0.65
	Arizona State Univ.	Ariz. St. Univ.	0.5
	N. Y. State Univ., Albany	AEI	1.2
	Univ. of Wisconsin	AEI	1
	Westinghouse-Hanford Co.	JEOL	1
	Oak Ridge Nat. Lab.	HITACHI	1
	Argonne Nat. Lab.	AEI	1.2
苏 联	Baikov Inst. Metals and Alloys	JEOL	1

by R. M. Fisher and T. Imura; Ultramicroscopy 3, p. 17, 1979,

表 2 电子束的基本特征值随加速电压的变化⁽¹⁾

加速电压, kV	100	200	500	1000	3000
λ , Å	0.0370	0.0251	0.0141	0.00872	0.00357
β	0.584	0.659	0.863	0.941	0.989
β^2	0.301	0.484	0.745	0.886	0.980
c_s , mm	3.0	3.1	3.5	3.0	18
α , 10^{-3} rad	8.3	7.4	6.6	5.6	2.9
δ_m , Å	3.7	2.8	1.9	1.3	1.0

$$\alpha = 1.4 \lambda^{1/4} c_s^{-1/4}, \delta_m = 0.6 \lambda^{3/4} c_s^{1/4}$$

表 3 用 HVEM 观察晶体缺陷的优越性

1. 提高厚样品的象分辨率

$$\delta_{d+s} = (\lambda^3 c_s)^{1/4}$$

$$\delta_c = c_s \alpha \Delta E / E = c_s \alpha \frac{K}{\beta^2 E} t \quad \text{Ploc 关系 } \delta_t(E, t)$$

2. 提高穿透能力

$$\text{透射功 } 1/e = k(N/c) = \beta^2$$

位错清晰度, 堆垛层错的干涉衬度

3. 厚样品的可观察区域大

$$\text{分辨距离大 } \xi_g = \frac{h^2}{2m_0^2 e V_g} \left(\frac{m_0 c}{h} \right) \frac{v}{c} \propto \beta$$

反常透射

4. 提高晶体缺陷的清晰度

位错象衬度

5. 通过减小球差改善暗场象

选区衍射精度

$$R = c_s (\lambda/d)^3 \propto \lambda^2$$

6. 晶体中的原子距离象

降低有机材料中由于电离作用造成的损伤

7. 临界电压效应

散射因子, Debye 温度, 有序度, 成分偏析等的确定

8. 利用特殊技术改进成像质量

多束技术, 高阶反射技术, 临界电压技术

9. 高压扫描透射电子显微镜

10. 原位观察

$$\Delta E = K t / \beta^2 \quad (1)$$

t : 试样厚度; $\beta = v/c$, 即电子速度与光速之比;
 K : 常数. Ploc⁽⁷⁾ 根据衍射、球差、色差对分辨本领的限制 $\delta_d = 0.61 \lambda / d$, $\delta_s = c_s \alpha^3$, $\delta_c = c_s \alpha \Delta E / E$, 则最终分辨本领为 $\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_s^2 + \delta_c^2)^{1/2}$. 根据这一关系, 分辨本领 δ_t , 加速电压 $E(v)$, 试样厚度 $t(\text{Å})$ 的关系如下:

$$t = \frac{E(\Omega^2 - 1)}{\alpha_0 c_s K N z \Omega^2} \left[D_1^2 - c_s^2 \alpha_0^6 \right. \\ \left. - \frac{2.19 \times 10^{-4}}{\alpha_0^2 (\Omega^2 - 1)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中 N : 原子数/ cm^3 , z : 原子序数, $\alpha_0 = 1.1 \lambda / D$, $\Omega = 1.956 \times 10^{-6} E + 1$, $K = 1.0134 \times 10^{-26}$, D : 由于总象差造成的最小弥散圆半径. 设 D 为参量, 将上式作为 t 与 E 的关系, 表示为图 2 中的一组虚线. 用于这个计算的试样是 $z = 40$ 的 Zr. 在同一个图中, 以实线表示出将在下面

要予以描述的穿透本领 $\frac{1}{\mu} \propto \beta^2 (\mu$: 吸收率)

和 E 的关系. 我们把透射电子流相对于入射电子流的比设为参量. 比较两组曲线, 就能很好理解加速电压 E 和试样厚度 t 与象的分辨本领和亮度的关系. 即分辨本领一定时, 试样厚度随加速电压提高而急速地增加; 亮度一定时, 试样的厚度饱和. 通观这一组线, 我们将发现, 在低的加速电压一端, 容易得到亮度, 但分辨本领不够; 而在高电压一端, 分辨本领容易获得, 亮度却不足. 这表明对轻元素的薄试样, 使用低加速电压就足够了; 而对重元素厚试样, 就必须使用高加

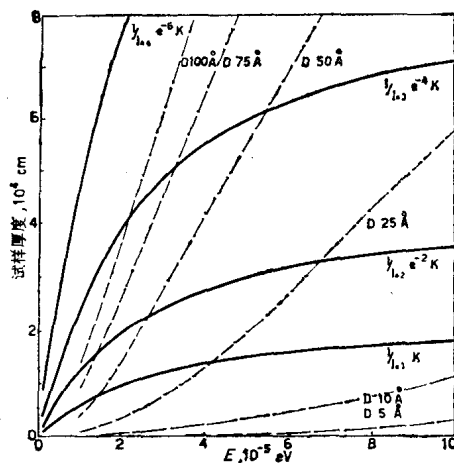


图 2 Zr 试样厚度随加速电压的变化⁽⁷⁾. 实线和虚线分别为亮度和象差一定的情况, K 系材料性质所决定的常数

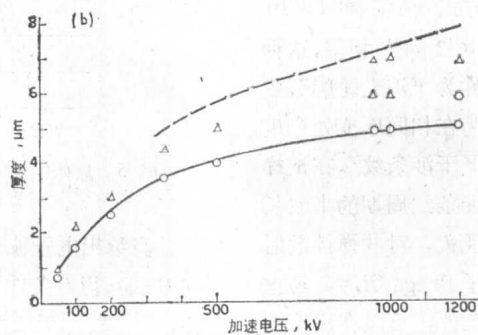
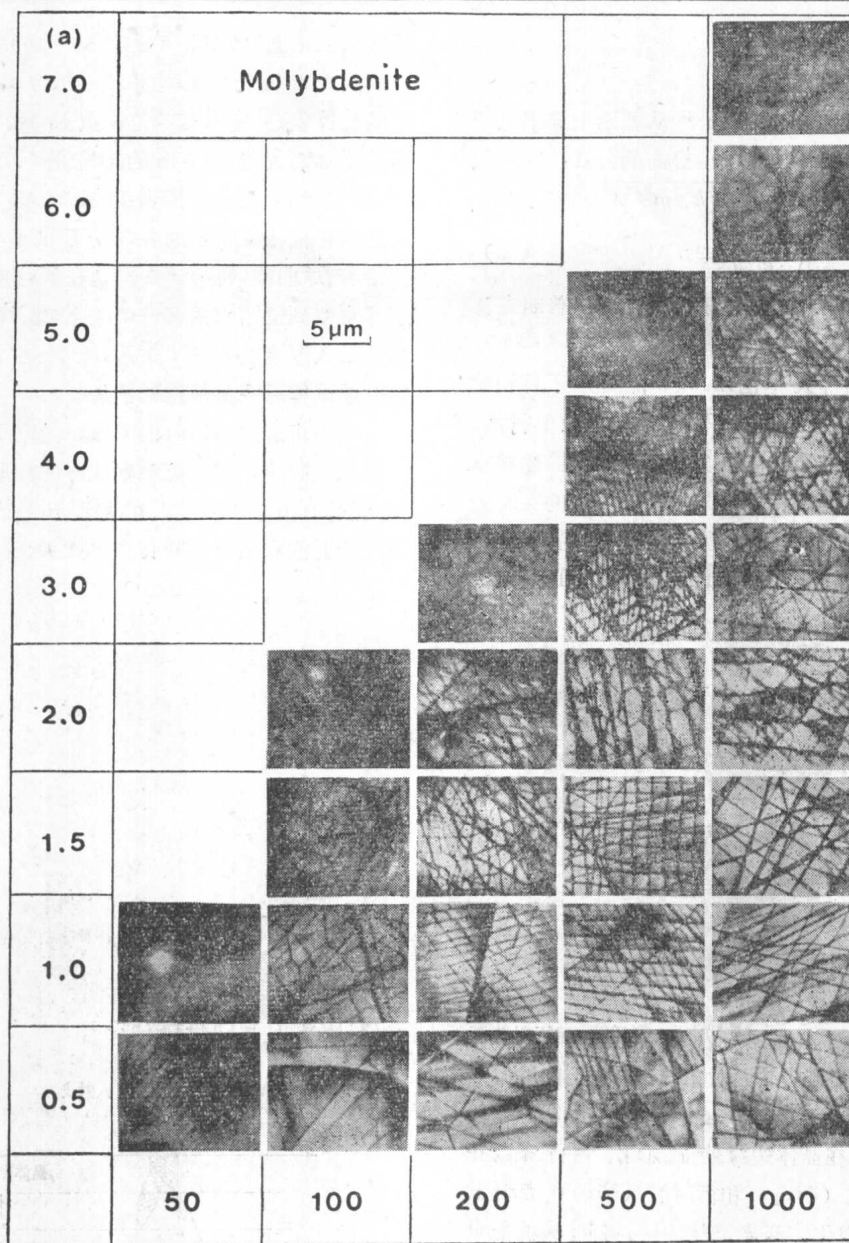


图 3 辉钼矿的位错象质量与试样厚度和电子束加速电压的关系^[8]

速电压。

2.2 穿透本领的提高

橋本等人^[3]和 Hirsch^[4]从理论上导出电子射线的穿透本领随加速电压提高的公式:

$$1/\mu = (1/\lambda \sqrt{1+h^2/m^2c^2\lambda^2})^2 \propto \left(\frac{v}{c}\right)^2 \equiv \beta^2 \quad (3)$$

这里 μ : 吸收率, m : 电子质量, h : 普朗克常数。

根据上田等人^[8]在1200kV 范围关于辉钼矿的位错象质量、Thomas^[9]关于层错条纹的衬度、藤田等^[10]人在2000kV 下关于金属中位错象观察的极限,求得的试样厚度与加速电压的实验关系,都有比理论的穿透本领大的倾向(特别是在高压端),历史上也早已清楚地证明。上田等人的

观察结果见图3。图3a是在50—1000kV,用同样的双光束条件所摄取的0.5—7.0 μm 厚的辉钼矿的位错象。一定厚度的位错象质量,随加速电压的增加而改善。图3b的实线是 $5.7\beta^2(E)$ 曲线。符号“ $\circ$ ”表示能得到和1000kV,5 μm 厚试样的同样位错象质量的各电压下试样厚度 t 。大体沿着 β^2 曲线。符号“ Δ ”是在低衬度下,然而还能观察到位错象的 $E-t$ 关系。虚线是可能观察的最大厚度的 $E-t$ 关系。

2.3 厚试样可观察范围的扩大

电子束通过晶体时的吸收,随电子的加速电压增加而减少,因此能观察试样的较厚部分是理所当然的。但必须注意,在接近Bragg衍射条件下,透射波和衍射波间将产生能量交换。

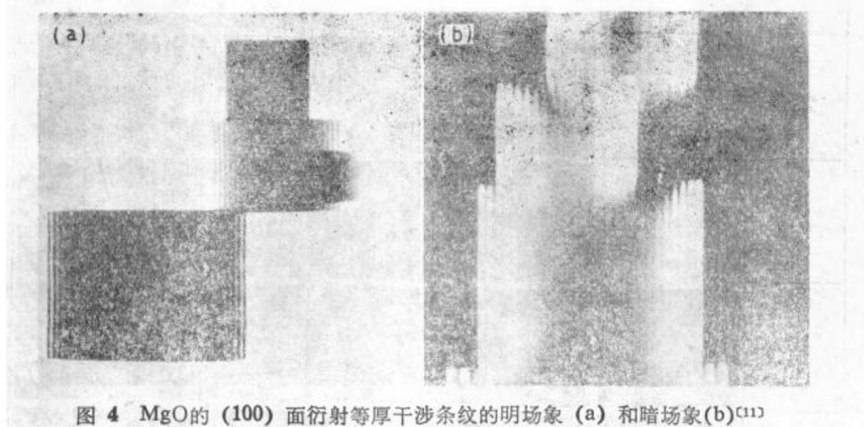


图4 MgO的(100)面衍射等厚干涉条纹的明场象(a)和暗场象(b)^[11]

图4是沿MgO晶面对角线(110)方向的电子射线用(100)面进行Bragg衍射时的明、暗场象。可以看到在晶体边缘处显示出平行条纹花样^[11]。透射波(明场)和衍射波(暗场)都随试样厚度周期变化,两者位相倒转。将两束波能量消光效应和吸收效应以图解方式表示,如图5所示,两束光交换能量,保持 $\pi/2$ 的位相差。这种现象称为“消光”,平行条纹称为“消光轮廓”。或者,试样断面为楔形时,因为在相同厚度处产生相同条纹,所以也称为“等厚干涉条纹”。在试样断面厚度方向,把相当于干涉条纹周期的半波长距离称为“消光距离”。这一现象,对非弹性散射能量吸收显著的厚试样,近于Bragg衍射,考虑相对论效应的波动力学衍射条件,可以在理论上清楚地加以表示^[12]。

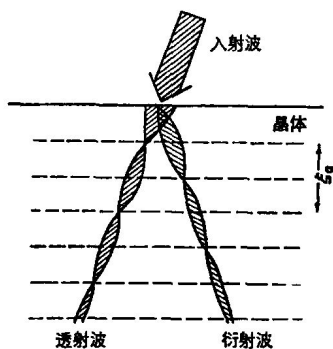
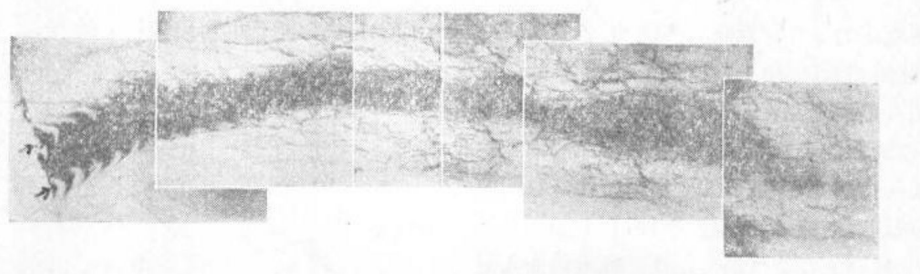


图5 晶体中透射波和衍射波的能量交换、消光的示意图^[3]

当给出电子波长 λ 、晶体类型及反射面时,在Bragg衍射条件下,消光距离 ξ_g 是一定的。

$$\begin{aligned} \text{即, } \xi_g &= h^2/2m_0eV_g\lambda\beta' \quad (\text{相对论的}) \\ &= h^2/2m_0eV_g\lambda \quad (\text{非相对论的}) \end{aligned} \quad (4)$$

图 6 缓慢弯曲楔形面的Al晶体薄膜的消光轮廓^[13]表 4 在 100kV($\lambda=0.0370\text{\AA}$)下, 作相对论修正的消光距离 $\xi_g^{(14)}$

反射	Al	Cu	Ni	Ag	Pt	Au	Pb	LiF	MgO
111	556	242	236	224	147	159	240	1717	2726
200	673	281	275	255	166	179	266	645	461
220	1057	416	409	363	232	248	359	942	662
311	1300	505	499	433	274	292	418	2199	11797
222	1377	535	529	455	288	307	436	1210	852
400	1672	654	652	544	343	363	505	1463	1033
331	1877	745	745	611	385	406	555	3352	10756
420	1943	776	776	634	398	420	572	1710	1201
422	2190	897	896	724	453	477	638		
511	2363	985	983	792	494	519	688		
333	2363	985	983	792	494	519	688		
440	2637	1126	1120	901	558	587	772		
531	2798	1206	1196	964	594	626	822		
600	2851	1232	1221	984	606	638	838		
442	2851	1232	1221	984	606	638	838		

反射	Fe	Nb	反射	Mg	Co	Zn	Zr	Cd	反射	金刚石	Si	Ge
110	270	261	$\bar{1}100$	1509	467	553	594	519	111	476	602	430
200	395	367	$11\bar{2}0$	1405	429	497	493	438	220	665	757	452
211	503	457	$\bar{2}200$	3348	1027	1180	1151	1023	311	1245	1349	757
220	606	539	$\bar{1}101$	1001	306	351	379	324	400	1215	1268	659
310	712	619	$\bar{2}201$	2018	620	704	691	608	331	1972	2046	1028
222	820	699	0002	811	248	260	317	244	511	2613	2645	1273
321	927	781	$\bar{1}102$	2310	702	762	837	683	333	2613	2645	1273
400	1032	863	$11\bar{2}2$	1710	524	578	590	501	440	2151	2093	1008
411	1134	944	$\bar{2}202$	3917	1215	1339	1333	1140				
420	1231	1024										
332	1324	1102										
422	1414	1178										
510	1500	1251										
431	1500	1251										
521	1663	1390										

式中 V_g : 反射晶面势的富氏系数, $\beta' = (1 - \beta^2)^{-1/2}$. (4) 式表示 ξ_g 与波长成反比, 在高加速电压端, 与加速电压成正比地扩大. 在 Bragg 衍射条件下 ξ_g 变为最大 ξ_g^0 , 偏离 Bragg 条件则按下式减小

$$\xi_g^w = \xi_g^0 / \sqrt{1 + w^2}, \quad w = \xi_g \cdot s_g \quad (5)$$

即, 在 Bragg 条件下, 透明区域随加速电压增加而增加. 并且, 电子象的衬度随衍射条件, 与 ξ_g 有关, 也同晶体缺陷存在的深度和位置密切相关

关.加速电压的上升,意味着形成电子象的同一条件的区域扩大.本质上,扩大了可观察的厚度范围.图6是消光现象的典型照片^[15],是具有很锐的楔形断面的 Al 晶体薄膜缓慢弯曲的消光轮廓.箭头所指之处满足 Bragg 衍射条件,它们的附近区域则逐渐偏离 Bragg 条件.在 Bragg 条件下,消光轮廓的宽度(消光距离)最大,而其附近区域变窄,表现出所谓笋状弯曲消光轮廓.表4示出在加速电压 100kV ($\lambda = 0.037 \text{ \AA}$) 时,若干种材料的某些衍射面的“消光距离”^{[14]*}.

图6中最亮的异常透射位置,除衍射条件外,还受电子波波长(加速电压)、材料的原子序数、厚度的制约^[15]. C.J.Humphreys 等人^[16]在 100kV 到 1000kV 加速电压范围内,根据弯曲轮廓明、暗场象,用系统衍射从理论和实验上对给出最大穿透方向进行了研究.多光束动力学衍射理论表明,根据晶体中高速电子射线的分支波的通道性质,在对称位置 Bloch 波的强通道起着重要作用.将这一计算扩大到 10MV 的结果如图7^[17]. (a), (b), (c) 分别为轻、中、重金属 Al, Fe, Au 的结果.这些图给出在每个晶体的三个方向,透射波强度为入射波的 10^{-3} 的试样厚度与加速电压的关系.如图所示,最佳透射是在对称位置和一级、二级 (111) Bragg 衍射取向之间变动.粗略地说,用对称位置的明场,在 Al, Fe, Au 中分别在 3MV, 2MV, 1MV 得到给定亮度时最大试样厚度.

最佳透射的衍射条件见表5^[16].在 1000kV 明场下的最高透射,随轻 $\rightarrow$ 中 $\rightarrow$ 重元素,由二级 Bragg 衍射取向转移到对称位置或者三级 Bragg 衍射取向.选择这一条件时,首先从低指数面的对称位置开始,依次向一级、二级 Bragg 衍射取向倾斜.一般情况下,在非对称衍射位置,透射束强度下降.

其次,在获得最高透射条件的同时,重要的是选择得到晶体缺陷高衬度的衍射条件.一般情况下,多光束干涉的高加速电子波,在低指数面的对称位置,能同时获得良好的透射和良好的衬度.在二级 Bragg 衍射的外侧取向,能得到良好透射和衬度的位错象.如上所述,衍射条件,不仅对提高电子束的透射度、象衬度是重要的,而且对于鉴定晶体缺陷及其特点,也极为重要.下

面叙述决定正确的衍射条件方法^[18].

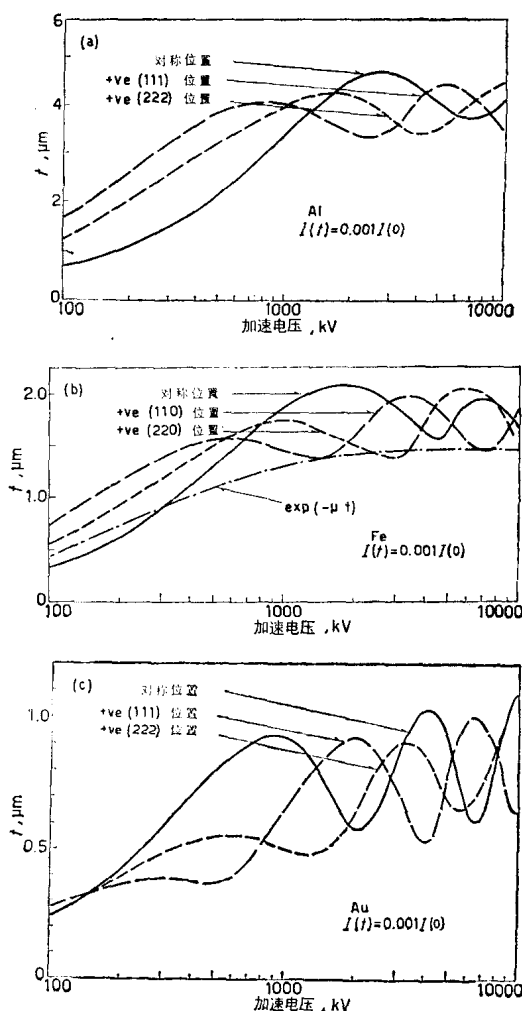


图7 晶体位于三种取向时,得到一定亮度的明场象的试样厚度随加速电压的变化^[17]

图8a用模型表示楔形断面的向上缓慢弯曲的薄晶体之等厚干涉条纹(参照图6的照片).以两个弯曲轮廓(满足 Bragg 条件的取向)为基准,把不同的衍射条件区域分成典型的七个部分,用 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \zeta, \eta$ 表示.图8b表示各个区域的选区衍射斑点与菊池线的相对位置和它们的衍射条件.图8c是各区域的倒易点

* 编者按:某些常见材料在其它电压(100—1000kV)时的消光距离参见 L.E.Murr: *Electron Optical Applications in Material Science*, McGraw-Hill, 1970, pp.517—524.

(用 $\pm g$ 表示倒格矢) 相对于反射球 (Ewald 球) 的关系. 倒格矢 g 偏离反射球的量用 s_g 表示. s_g 的符号按照 g 位于反射球的外侧或内侧定为正或负. 另外, 在弯曲轮廓上的 β, ζ 区域, 严格地满足 Bragg 衍射条件, 但是衍射分别在晶面的右、左两侧产生, 以 $-g, +g$ 区别之. 各区域相互倾斜 Bragg 衍射角 θ_g 的一半. 与图 6 的弯曲轮廓相对照, 位于 $+g$ 的 Bragg 衍射区域 ζ 右边的 η 区亮, 而左边 ε 区暗. 而对于 $-g$ 的 β 区域, 明、暗区分布与 $+g$ 的情形相反, 分别在左、右侧. 在 β 和 ζ 弯曲轮廓中间部分, 可以看到暗而宽的一条带, 有的称之为“消光带”.

表 5 透射率最佳的晶体取向^[16]

100kV 的电子投射在大多数金属晶体上	
明场:	正 1 级 Bragg 位置
暗场:	Bragg 位置
1000kV 的电子投射于轻元素	
明场:	只有正或负 2 级 Bragg 位置
暗场:	Bragg 位置
1000kV 的电子投射于中等原子量元素	
明场:	对称位置或正 2 级 Bragg 位置
暗场:	正 2 级 Bragg 位置和负对称位置
1000kV 的电子投射于重元素	
明场:	对称位置, 可能还有正 2 级和正 3 级 Bragg 位置
暗场:	正 2 级或正 3 级 Bragg 位置, 以及和 g 对称的相当位置

附注:

(1) 为了得到最大的穿透, 晶体的取向必须使只有指数最低的系列起作用, 然后旋转到所示的 Bragg 偏离位置.

(2) 如果被激发的系列不属于低指数, 则透射将减低, 在这种情况下, 在 1000kV 的最佳透射位置往往和在 100kV 时的类似.

(3) 表中“暗场”一词是指 1 级暗场象, 即在 fcc 和 bcc 材料中分别为 (111) 和 (110) 暗场象.

透射波沿图 8 中的 AB, CD 的强度变化如图 9 a, b 所示. 强度沿 AB 变化的特点是: 相对于偏离 Bragg 条件的 $\pm s_g$ (在图上 $w = \xi_g s_g$), 在暗场下是对称的; 在明场下是非对称的. 变化到试样厚的区域, 吸收效应显著, 成为光滑曲线. 沿 CD (见图 8) 的透射强度, 是在 Bragg 衍射条件下的等厚干涉条纹强度变化. 厚区域因为吸收显著, 周期变化变小.

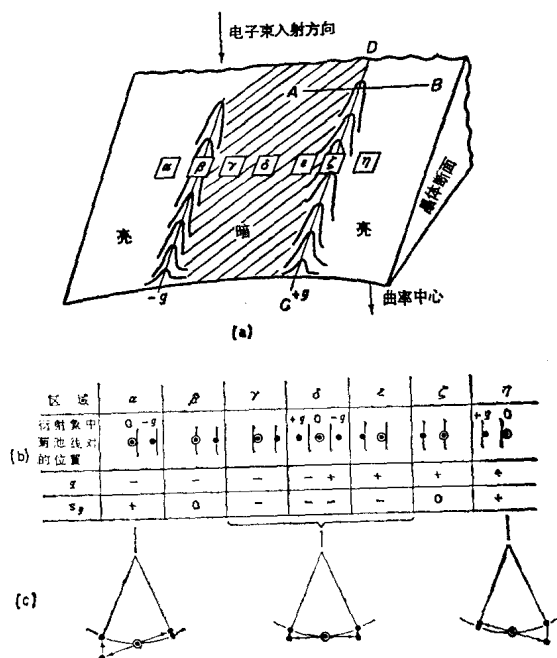


图 8 逐渐弯曲的楔形膜晶体的消光轮廓和衍射斑点^[18]

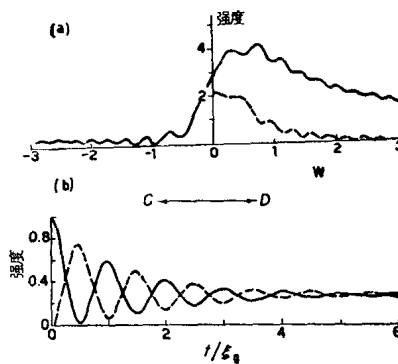


图 9 沿图 8 中 AB (a), CD (b), 透射束强度的变化^[15] (根据双光束动力学近似理论, 吸收 $\xi_g/\xi'_g=0.10$ 时计算). (a) 系厚度 $t=4\xi_g$ 处, 实线表示明场象, 虚线表示暗场象

在衍射条件与上述不同的区域, 晶体缺陷的象都不一样. 为确定缺陷性质, 必须确认衍射条件, 并加以分析. 有关这类缺陷性质的确定基本上用橘本等人^[15]的双光束近似动力学衍射理论说明.

还有, 在观察晶体缺陷时, 为提高透射度需要增加加速电压, 并且最好不选择厚的试样. 因

为一般在厚试样情况下, 由于电子束多次非弹性散射, 象的衬度降低. 并且, 如果把电子的加速电压提高, 由于电子辐照损伤产生晶体缺陷, 使透射强度变弱, 会使待观察的缺陷象观察困难. 并使缺陷发生变化. 尤其是在动态观察时, 可能使现象发生本质变化. 因此按照不同试样、观察对象来选择最适宜的试样厚度和加速电压是很重要的.

2.4 晶体缺陷、位错象的可见度及衬度的提高

在晶体缺陷周围, 原子偏离正常位置, 晶面倾斜, 而间距也发生变化. 因此, 与无缺陷的基体衍射条件不同, 产生缺陷象. 另一方面, 随着电子束的加速电压变化, 在晶体中的吸收不同, 缺陷象的衬度也会发生变化.

利用简单的位错模型, 根据双光束近似动力学衍射理论, 晶体中位错象衬度与电子的加速电压和试样厚度有如下的关系^[19]:

$$\exp\left[-\left(\frac{c}{v}\right)^2 z\right] = 1/e^{\frac{z}{\beta^2}} \quad (6)$$

z : 试样厚度

即衬度随加速电压加大而增加, 随厚度加大而减小. 图 10 是厚度不同的两个试样在 100, 500, 1000kV 加速电压下, 位错象的强度轮廓. 很明显, 衬度随加速电压升高而增加.

2.5 选区衍射的精度

通过衍射斑点对指定选区的微观结构进行晶体分析是很重要的. 但是, 视场的尺寸受两个方面的制约. 第一是由于物镜球差, 使选区光阑所限区域以外的电子射线通过光阑, 对衍射斑点有贡献. 因此, 最小有效选区的半径 R 为^[20]

$$R = c_s (2\theta_{hkl})^3 = c_s (\lambda/d_{hkl})^3 \quad (7)$$

θ_{hkl} : hkl 面的 Bragg 衍射角,

d_{hkl} : hkl 面间距.

有效选区半径大体与 λ^2 成正比*, 特别是在高的加速电压下, 急剧变小. 设 100kV, 1000kV 的 c_s 为 2mm, 3mm, 则 R 的值为 1000Å 及 20Å.

第二个限制是实际光阑的最小直径 (10μm) 和在光阑位置处象的倍数. 1000kV 时在第二物镜或衍射镜下方的第二选区光阑, 如果放大倍数为

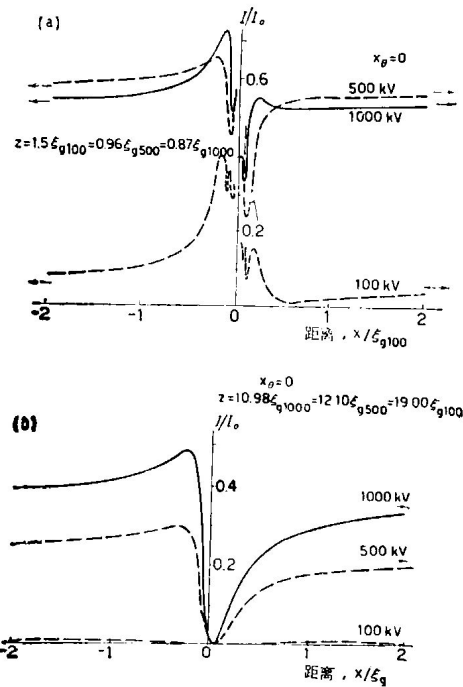


图 10 在不同加速电压电子束下, 试样厚度为 $1.5 \xi_{g100}$ (a), 和 $10.98 \xi_{g100}$ (b) 的位错象强度剖面^[19]

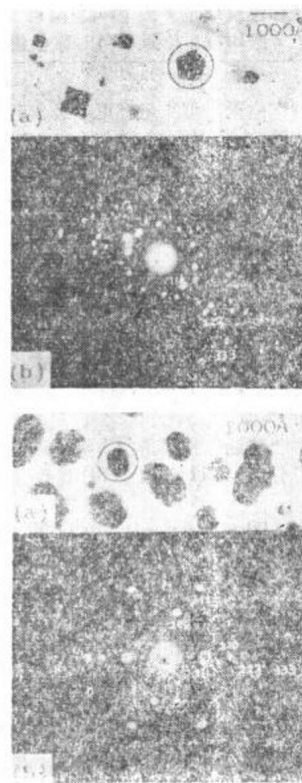


图 11 单个 Au 镀膜粒子的选区衍射斑点^[21]

* 编者注: c_s 大约与 λ^{-1} 成正比.

400 倍, 则最小的选区直径为 $10 \mu\text{m} / 400 = 250 \text{ \AA}$, 可见受球差的限制是相当厉害的。

图11是单个 Au 镀膜粒子的选区衍射图^[21]。

2.6 电子辐照损伤、金属中的原子位移损伤及有机物质的电离损伤

随电子能量增加, 由于电子同试样的原子相互作用, 发生金属材料的原子位移损伤和有机材料的电离损伤。

质量为 m_0 , 能量为 E_0 的电子与质量为 m 的原子发生 Rutherford 碰撞时, 原子获得的能量如下^[22]

$$E = \frac{2E_0}{mc^2} (E_0 + 2m_0c^2) \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (8)$$

θ : 电子运动方向和原子位移方向的夹角。

这个能量, 在 $\theta = 180^\circ$ 时极大, 这是将原子从正常位置轰击出来所需要的最小能量, 即“阈能” E_d 。如果能量大于 E_d , 将形成空位和间隙原子的 Frenkel 缺陷对。这些点缺陷聚集, 就形成二次晶体缺陷, 引起所谓电子辐照损伤。表 6 为主要金属的阈能和与此阈能相应的电子加速电

表 6 轰击出原子的阈能及产生这一阈能的电子加速电压^[22]

元素	E_d eV	电子能量 keV
Al	16	169
Ni	24	447
Cu	19	397
Ag	26	742
Pt	37	1394
Au	40	1474
Pb	15	797
Th	35	1502
V	26	426
Cr	28	459
α -Fe	22	402
Nb	28	703
Mo	35	841
Ta	32	1210
W	45	1519
Mg	10	101
Ti	19	317
Zn	13.5	309
Zr	21	563
Cd	19	610

$$E_d = \frac{2E}{mc^2} (E + 2m_0c^2) \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

压^[22]。加速电压在 200—1500kV 时, 几乎所有金属原子都能被轰击出。

单个空位或间隙原子这类点缺陷, 不可能观察到。但达到热饱和值以上的点缺陷聚集形成所谓二次缺陷, 则可以观察。观察二次缺陷的发生、长大, 可以精确地测得空位、间隙原子的基本性质、迁移率或扩散激活能^[23]。并且可以模拟原子反应堆材料的中子辐照损伤^[24]。

另一方面, 由电子辐照生成的空位、间隙原子的扩散, 对具有原子扩散的相变、再结晶等具有重要影响, 甚至, 有可能引起它们本质的变化^[25]。

离子晶体、有机物质的电子辐照损伤, 由于原子电离而改变晶体的结合状态, 进而使之非结晶化。在 1000kV 以下, 这个效应随加速电压而减少^[26]。

2.7 临界电压效应

临界电压效应是 HVEM 应用初期完全未能预料的一种特殊现象。当电子射线的加速电压改变时, 相对于晶体的强一级衍射、二级衍射在某一临界电压 E_c 下消失。因此, 这一现象也称为二级衍射消失效应^[27]。这一效应于 1966 年由永田等人^[28]发现, 后又被上田、渡边等人^[29]所发展。该效应是考虑了相对论的多光束动力学理论相互作用的结果, 相对于强的一级衍射, 对二级衍射有贡献的主要色散面的退化现象, 详细描述, 见渡边等人的理论^[27]。

Fe 的二级菊池线, 在 1280kV 下消失 (见图 12)^[27]。确定临界电压的另一个方法是利用系统衍射的弯曲轮廓的二级衍射线的消失^[30]。

临界电压效应依赖于晶面的低次衍射的原子散射因子。如表 7 所示, 原子散射和原子序数越大, E_c 越小。因此, 可以用来测定原子散射因子、德拜温度、合金原子排列有序度、成分偏析等^[27, 30]。

2.8 提高超高压电子显微镜象质量的特殊技术

已经发展了若干改善晶体缺陷象质、取得衬度好的象的特殊方法。图 13 是这些方法的衍射条件。图中所示, 是用系统衍射强激发二级衍射的状态。在这个条件下, 使用临界电压拍摄二级衍射的暗场象, 称为临界电压暗场法^[31]。用强激发高阶衍射拍摄明场象, 就称为高阶衍射明场

法^[32]，用对称衍射，选择对加速电压和衍射面合适尺寸的光阑，使用多个衍射束拍摄明场象，称为多光束干涉成像法^[33]。

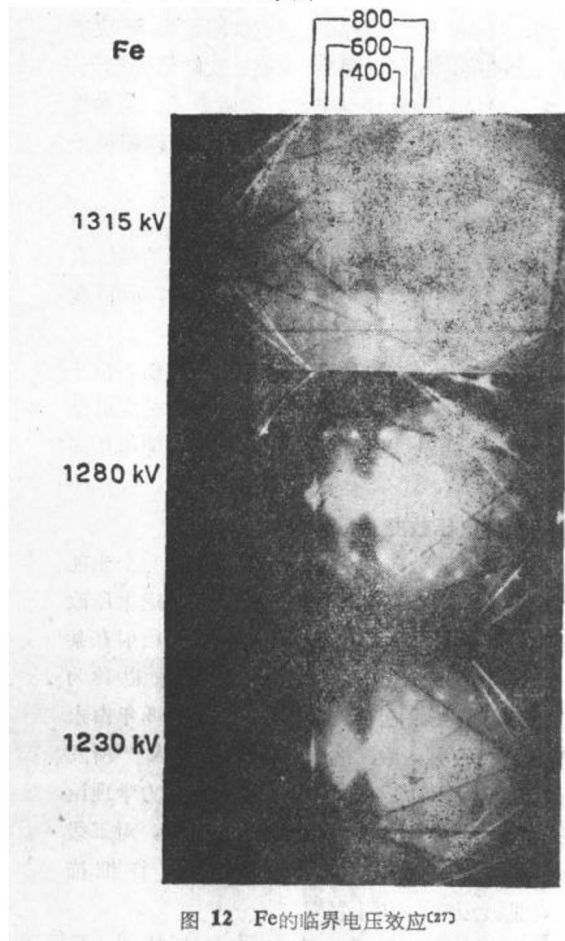


图 12 Fe 的临界电压效应^[27]

表 7 金属二级菊池线消失的临界电压 (kV) 和原子序数

元 素	原子序数	反射	111	200	220	311
Al	13		425	918		
Co	27		276	555		
Ni	28		298	588		
Cu	29		310	605	1750	2700
Ag	47		55	225	919	
Au	79			108	726	

元 素	原子序数	反射	110	200
V	23		230	1141
Cr	24		265	1285
Fe	26		305	1276
Nb	41		35	749
Mo	42		35	789
Ta	73			651
W	74			660

元 素	原子序数	反射	00.2	11.1
Be	4			718
Mg	12		678	310
Ti	22		236	
Co			278	

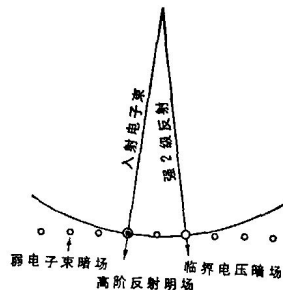


图 13 用以提高超高压电镜象质量的衍射条件



图 14 Co-33Cr-0.18C 合金经700°C 2h时效后的层错和微小析出物的电镜象($E_e = 230\text{kV}$)^[31]

图14是Co-33Cr-0.18C合金在700°C时效两个小时后的层错及在基体中出现的析出相 Cr_{23}C_6 的电镜象^[31]。(a)是普通111衍射明场象,难于发现层错上的析出相。(b)是333衍射时的明场象(三级衍射明场法)。析出物容易被发现,但层错条纹衬度却变差了。(c)是220衍射的明场象,层错条纹衬度消失,容易发现缺陷上的析出相。(d)是在临界电压230kV,222二级衍射的暗场象(临界电压暗场法)。得到最优的析出相的衬度和象的分辨率,显示了它比其它方法的优越性。图15是Al的位错明场象^[34]。自上而下是双光束强激发(2n00)衍射的一、二、三、四级强激发时的明场象(高次衍射明场法)。随着衍射级数增加,衬度多少有些变坏,但位错象的宽度变得窄而锐。位错相互缠结情况显而易见。

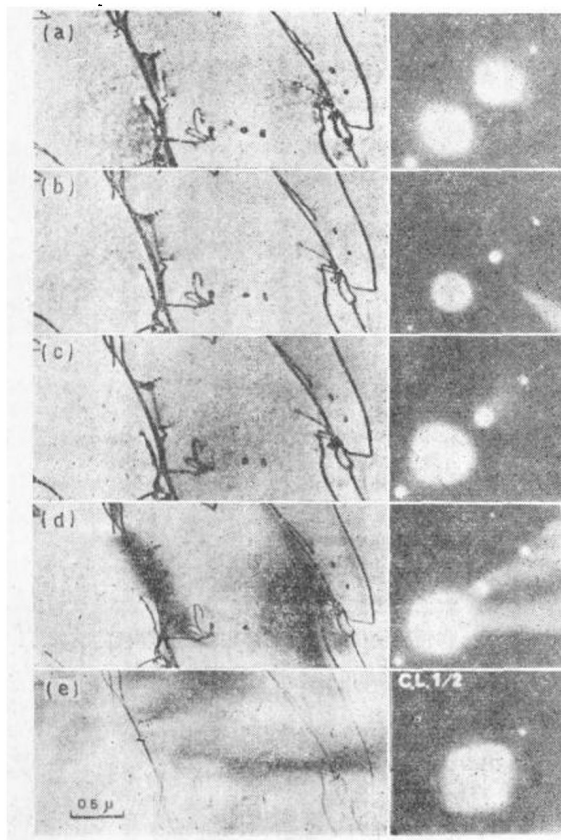


图15 Al的(2n 00)衍射的位错明场象^[34]

这些改善HVEM的象质的特殊技术与熟悉的弱束技术^[35]特点的比较,见表8。随试样变

厚、晶体缺陷数目增加,这些特殊技术将发挥各自的特长。在亮度上,多光束干涉成像法优越,而在衬度、明锐上,临界电压暗场法的效果较好。

表8 提高HVEM成象质量的各种技术的比较

类 别	亮度	清晰度	衬度
弱电子束技术(暗场)	低	清晰	高
高阶衍射技术(明场)	高	清晰	中等
临界电压技术(暗场)	低	中等	高
多电子束成象技术(明场)	最高	中等	中等

2.9 超高压扫描透射电镜

扫描透射电镜(STEM),在100kV级情况下,采用聚光镜、物镜,用于具有特点的亮扫描电镜象和超微区衍射等^[36]。在超高压电镜的发展过程中,芝加哥(Chicago)大学的Crew小组^[37],阿里桑纳(Arizona)州立大学的Cowloy-Strojnink小组^[40]成为中心,他们促进了专用仪器的研制,但尚未能达到最终性能。日本对标准HVEM,正在采用强励磁物镜(即所谓聚焦物镜),以图改善电镜的性能。

如倒易原理所示,在使用同样光学系统情况下,普通透射电镜(CTEM)象和STEM象,在成象、衬度方面,对各种方式的象应该适用同样的理论^[39]。在100—200kV的STEM中,已由山本等人证实^[40]。

关于超高压STEM^[41],期望实现下述几点:

(1) 由于取消成象透镜,消除了色差的影响,有利于观察特别厚试样的晶体缺陷。预料穿透率可以增加2—10倍,电压为0.5—1MV时,可以得到相当于CTEM三倍的穿透率。

(2) 薄试样或单原子暗场象的分辨本领与衬度将比CTEM的相位衬度象优越。

(3) 超微区衍射直径可望达到20Å。

(4) 作为分析显微镜用时,能分析超微区的成分。

以日本的观察为例,目前用400—800kV,分辨本领是50Å。丸势等人^[42]观察了5—15μm的Al膜上的MoO₃粒子,400kV的STEM象比800kV的CTEM象更明锐。作为一个特殊应用

例子,用扫描电镜的一次衍射电子象,能清楚地观察强磁材料的磁畴,因而具有很大实用价值.图16是Fe-3%Si的磁畴结构在不同加速电压下观察的结果^[43]:(b)表面经过粗抛光.(a)表面电解抛光,加速电压从50kV提高到200kV,明显提高了象的清晰度和衬度.

2.10 动态现象的原位观察

原位观察或原位实验,是在电镜内,把试样中发生随时间变化的现象,在同一位置进行连续观察.它充分发挥HVEM的特长,把材料的宏

观性质和微观结构变化更加紧密地联系在一起.作为HVEM应用的特点是:

1. 分析晶体缺陷原子尺度的结构变化、局部晶体分析.
2. 鉴定同大块材料中发生的相同现象.
3. 对电子辐照的二次晶体缺陷发生、长大的唯一直接观察方法.

最近由于发展了高低温、拉伸等试样处理装置^[44],并借助于电视摄像等记录技术^[45],原位观察正得到日益发展.

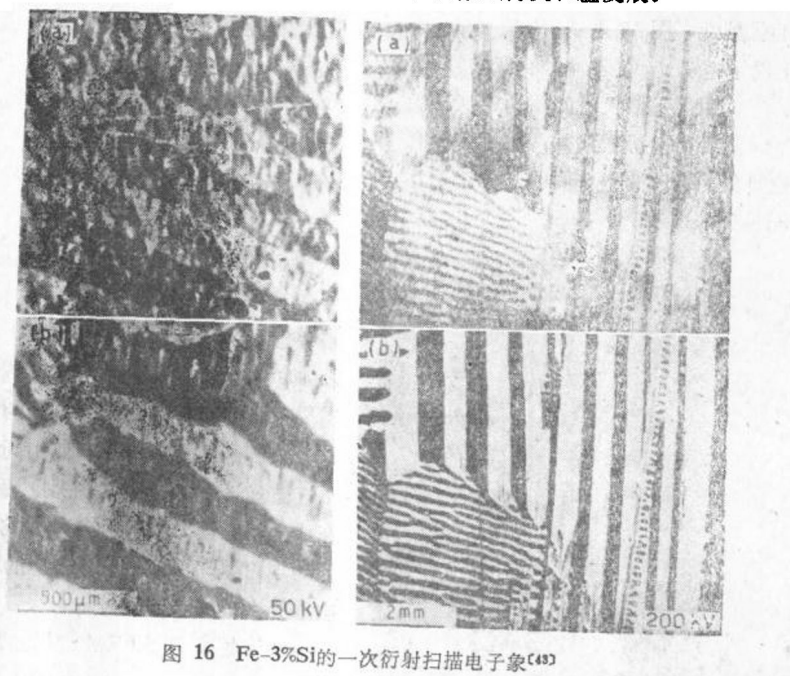


图16 Fe-3%Si的一次衍射扫描电子象^[43]

三、试样、试样处理及观察条件

为了达到电镜观察的最终目的,需要概述试样及其处理和观察条件.

3.1 试样

作为电镜试样的薄膜,按机械、化学、电解抛光减薄顺序制备.制备的具体方法和条件,必须根据材料和观察的目的,加以研究掌握^[46].表9列举了对试样要求的条件,但不能认为是标准的方法,而需要探索卓越的实验技术.有关各点,分述如下:

I) 厚度均匀,形状规整

采用化学抛光与电解抛光配合进行,根据阳极试样形状,选择阴极形状和数量.并且,要在

表9 电镜试样及其处理条件

1. 试样
 - 1) 均匀的厚度
 - 2) 几何学的形状
 - 3) 平滑的表面
 - 4) 保持块状样品缺陷的静态和动态特性的临界厚度
2. 取向控制
 - 1) 围绕选择轴偏心倾斜
 - 2) 平稳和精确地倾斜
3. 试样处理条件
 - 1) 温度
 - 2) 拉伸或压缩应力
 - 3) 磁场
 - 4) 气氛
 - 5) 复合处理