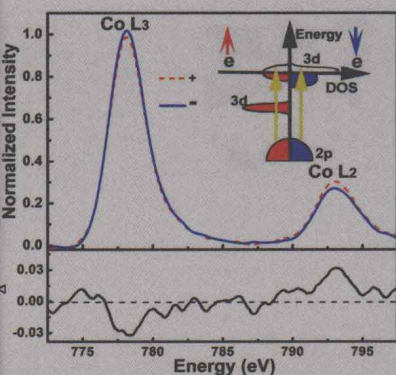


第二版

# 电子显微镜中的 电子能量损失谱学

Electron Energy-Loss Spectroscopy  
in the Electron Microscope



R. F. Egerton 著

段晓峰 高尚鹏 张志华 谢琳 王自强 译

材料科学经典著作选译

DIANZI XIANWEIJING ZHONG DE DIANZI NENGLIANG SUNSHI PU XUE

第二版

# 电子显微镜中的 电子能量损失谱学

Electron Energy-Loss Spectroscopy  
in the Electron Microscope

R. F. Egerton 著

段晓峰 高尚鹏 张志华 谢琳 王自强 译



高等教育出版社·北京  
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

**图字：01 - 2009 - 6682 号**

Translation from the English language edition:

***Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*** by R. F. Egerton

Copyright © Springer Science + Business Media,  
LLC 1996

Springer is part of Springer Science + Business Media  
All Rights Reserved

**图书在版编目(CIP)数据**

电子显微镜中的电子能量损失谱学：第2版/(加)  
埃杰顿(Egerton, R. F.)著；段晓峰等译．—北京：  
高等教育出版社，2011.3

书名原文：Electron Energy-Loss Spectroscopy in the  
Electron Microscope

ISBN 978 - 7 - 04 - 031535 - 6

I. ①电… II. ①埃… ②段… III. ①电子  
能量损失谱仪(LEELS) - 研究 IV. ①TH838

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第007499号

|      |     |      |     |      |     |
|------|-----|------|-----|------|-----|
| 策划编辑 | 刘剑波 | 责任编辑 | 王文颖 | 封面设计 | 刘晓翔 |
| 责任绘图 | 尹莉  | 版式设计 | 范晓红 | 责任校对 | 杨健艺 |
| 责任印制 | 朱学忠 |      |     |      |     |

---

|      |                 |      |                                                                                                                                  |
|------|-----------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 出版发行 | 高等教育出版社         | 购书热线 | 010-58581118                                                                                                                     |
| 社址   | 北京市西城区德外大街4号    | 咨询电话 | 400-810-0598                                                                                                                     |
| 邮政编码 | 100120          | 网址   | <a href="http://www.hep.edu.cn">http://www.hep.edu.cn</a><br><a href="http://www.hep.com.cn">http://www.hep.com.cn</a>           |
| 经 销  | 蓝色畅想图书发行有限公司    | 网上订购 | <a href="http://www.landaco.com">http://www.landaco.com</a><br><a href="http://www.landaco.com.cn">http://www.landaco.com.cn</a> |
| 印 刷  | 涿州市星河印刷有限公司     | 畅想教育 | <a href="http://www.widedu.com">http://www.widedu.com</a>                                                                        |
| 开 本  | 787 × 1092 1/16 | 版 次  | 2011年3月第1版                                                                                                                       |
| 印 张  | 28.75           | 印 次  | 2011年3月第1次印刷                                                                                                                     |
| 字 数  | 540 000         | 定 价  | 68.00元                                                                                                                           |

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

物料号 31535-00

# 中文版前言

我很高兴了解到透射电子显微镜(TEM)中的电子能量损失谱学(EELS)已经到了非常需要一本中译本的时候了,并且希望这一中文版更便于读者进行交流,不再为英文的某些疑难而烦恼。同时,中译本还更正了一些打印错误,尤其是公式(5.26), (3.63), (3.17)和(3.55)中的。

自从1996年本书英文版的第二版出版以来,EELS已经有了许多非常成功的应用,其中很多是在许多国家的中国学生和学者的努力工作的结果。另外,在仪器方面也有很多改进,包括单色器的商业化,使得在很多好的实验室中可以容易地得到 $\sim 0.2$  eV的能量分辨率。相对论 Bethe 理论已经扩展到涉及各向异性的样品,从而理解了所谓幻角的小值问题。虽然如此,但还没有人对公式(3.97)进行物理或几何上的解释,于是我想将此作为一个继续的挑战摆在中国学者的面前。

R. F. Egerton

2010年7月

# 第二版前言

从本书 1986 年的第一版至今，与电子显微镜中的电子能量损失谱学 (EELS) 相关的设备、研究人员以及研究出版物的数量都在持续增长。目前的趋势是朝着适用于中等加速电压和场发射源的方向发展，二者均有利于电子能量损失谱学的研究，而且现在有几种类型的能量过滤显微镜已经商业化。适于个人计算机进行数据处理的硬件和软件变得更加方便和易于操作。对于院校中的研究者们，更多的关注投向了对于近边精细结构的解释和应用上。最重要的是 EELS 已经具有了很多实际的应用。这或许反映出这一技术的潜力越来越被人们所认识，而且在很多情形下，这要归功于实验者们（通常是研究生）的技能和坚持不懈的努力。

考虑到这些方面的发展，本书经历了两年多广泛的修改，重写了不止三遍。我对插图作了很多小的修改，并且补充了大约 80 张新图。除了几处小的改动外，书中使用的符号与第一版相同，所有的方程都采用国际单位制。

第一章保持了原有的格式，但内容进行了更新。第二章省略了一些在历史上曾经是重要的仪器比如 Möllenstedt 分析仪的相关内容，同时缩减了串行记录的论述，以便有更多的篇幅来讨论最近发展的并行记录、能量过滤和谱成像系统。重写了关于谱仪前置透镜的章节，以便清晰地说明色差对定量谱分析的影响。

现在的第三章包含了多重散射的角分布的论述，收集光阑对泊松定则的影响，以及在芯损失谱中偶极近似的有效性。引入了等离子体尾流的概念，并且介绍了与之关联的 *begrenzungs* 效应。扩展了对近边沿精细结构的处理方法。在第四章中，补充了有关曲线拟合过程、差分谱和厚样品的元素分析的内容。

第五章被全部重写，以给出一些精选出的新应用，目的在于包括进对技术成功至关重要的实际操作细节，必要时可作为前几章的参考。增加了有关近边精细结构 (ELNES) 的指纹识别，白线比例和化学位移的应用的章节。在最后一节，我尝试说明 EELS 如何结合电子显微像和衍射在一些应用科学分支中提供新的信息。

附录部分也作了更新。扩展了相对论下的 Bethe 理论，以给出有关参数化小角度内壳层散射截面的公式。改进了 Fourier-log 解卷积的计算机程序以便能够考虑进仪器分辨率的影响，现在还配上可以进行矩阵解卷积，Fourier-ratio

解卷积的程序，以及一个单独的可进行 Kramers-Kronig 分析的程序。为了测试这些算法(或其他目的)，所提供的程序可以用来生成多重散射谱和 Drude 模型的数据(包括表面散射效应)。利用对于收集效率的解析表达式，简化了会聚度的校正程序。SIGMAK 与 SIGMAL 散射截面程序在提高其精确性方面有所翻新，并且增补了可以基于实验数据和 Hartree-Slater 计算方法，从列表中的振子强度来计算芯损失散射截面的程序。补充了一些新的程序，用于计算 Lenz 散射截面，进行振子强度与散射截面之间，以及平均能量损失与平均自由程之间的转换。像附录 B 中指出的那样，这些程序的源代码可以在网上获得。在附录 D 中，所有的能量都指的是阈值，即使是低能损失的  $N_{6,7}$  和 O 边也是如此。

感谢很多同事阅读了本书相关部分并提出了修改建议，他们是 Drs. P. Batson, J. Bruley, R. Brydson, G. Carpenter, P. Crozier, M. Disko, V. Dravid, P. Echenique, J. Fink, P. Goodhew, F. Hofer, D. Joy, O. Krivanek, M. Kundmann, R. Leapman, C. E. Lyman, D. Muller, S. Pennycook, P. Rez, R. Ritchie, P. Schattschneider, J. Spence, D. Williams 和 K. Wong。欢迎读者进一步提出任何关于第二版的改进意见。

Ray Egerton  
亚伯达大学  
爱德蒙顿市，加拿大  
egerton@phys.ualberta.ca

# 目 录

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| <b>第一章 电子能量损失谱学引论</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 快电子与固体的相互作用         | 2         |
| 1.2 电子能量损失谱             | 5         |
| 1.3 实验技术的进展             | 7         |
| 1.3.1 能量选择(能量过滤)电子显微镜   | 10        |
| 1.3.2 作为电子显微镜附件的谱仪      | 11        |
| 1.4 其他分析方法              | 13        |
| 1.4.1 离子束方法             | 14        |
| 1.4.2 入射光子              | 15        |
| 1.4.3 电子束技术             | 16        |
| 1.5 EELS 和 EDX 的比较      | 19        |
| 1.5.1 探测极限与空间分辨率        | 20        |
| 1.5.2 对样品的要求            | 21        |
| 1.5.3 定量化的精度            | 21        |
| 1.5.4 使用的便捷性和信息内容       | 22        |
| 1.6 进一步的阅读              | 23        |
| <b>第二章 电子能量损失谱的仪器设备</b> | <b>25</b> |
| 2.1 能量分析和能量选择系统         | 25        |
| 2.1.1 磁棱镜谱仪             | 26        |
| 2.1.2 能量选择磁棱镜装置         | 29        |
| 2.1.3 Wien 过滤器          | 32        |
| 2.1.4 电子单色器             | 34        |
| 2.2 磁棱镜谱仪的光学系统          | 37        |
| 2.2.1 一阶性质              | 38        |
| 2.2.2 高阶聚焦              | 44        |
| 2.2.3 像差校正谱仪的设计         | 45        |
| 2.2.4 一些实际情况的考虑         | 48        |
| 2.2.5 谱仪合轴              | 49        |
| 2.3 谱仪前置透镜的使用           | 54        |

|       |                                |     |
|-------|--------------------------------|-----|
| 2.3.1 | CTEM 透镜的配置 .....               | 54  |
| 2.3.2 | 透镜像差对空间分辨率的影响 .....            | 55  |
| 2.3.3 | 透镜像差对收集效率的影响 .....             | 57  |
| 2.3.4 | 透镜对能量分辨率的影响 .....              | 59  |
| 2.3.5 | STEM 的光学系统 .....               | 60  |
| 2.4   | 能量损失谱的串行记录 .....               | 62  |
| 2.4.1 | 探测狭缝的设计 .....                  | 63  |
| 2.4.2 | 串行记录的电子探测器 .....               | 65  |
| 2.4.3 | 串行采集的噪声特性 .....                | 68  |
| 2.4.4 | 信号处理与存储 .....                  | 70  |
| 2.4.5 | 能量损失谱的扫描 .....                 | 71  |
| 2.4.6 | 重合计数 .....                     | 73  |
| 2.5   | 能量损失谱的并行记录 .....               | 74  |
| 2.5.1 | 自扫描二极管阵列的操作 .....              | 75  |
| 2.5.2 | 间接曝光系统 .....                   | 76  |
| 2.5.3 | 直接曝光系统 .....                   | 80  |
| 2.5.4 | 并行采集系统的噪声特性 .....              | 81  |
| 2.5.5 | 二极管阵列假象的处理 .....               | 84  |
| 2.6   | 能量选择成像 (ESI) .....             | 87  |
| 2.6.1 | 镜筒后置能量过滤器 .....                | 88  |
| 2.6.2 | 棱镜 - 镜面过滤器和 $\Omega$ 过滤器 ..... | 90  |
| 2.6.3 | STEM 模式下的能量过滤 .....            | 91  |
| 2.6.4 | 谱 - 成像 .....                   | 92  |
| 2.6.5 | 元素分布图 .....                    | 94  |
| 2.6.6 | 能量过滤 TEM 和 STEM 的比较 .....      | 95  |
| 2.6.7 | Z 比例成像 .....                   | 97  |
| 第三章   | 电子散射理论 .....                   | 101 |
| 3.1   | 弹性散射 .....                     | 101 |
| 3.1.1 | 一般表述 .....                     | 102 |
| 3.1.2 | 原子模型 .....                     | 102 |
| 3.1.3 | 衍射效应 .....                     | 106 |
| 3.1.4 | 电子通道效应 .....                   | 107 |
| 3.1.5 | 声子散射 .....                     | 109 |
| 3.2   | 非弹性散射 .....                    | 110 |
| 3.2.1 | 原子模型 .....                     | 111 |



|       |                     |     |
|-------|---------------------|-----|
| 3.2.2 | Bethe 理论 .....      | 113 |
| 3.2.3 | 介电性的表述 .....        | 116 |
| 3.2.4 | 固态效应 .....          | 117 |
| 3.3   | 外壳层电子的激发 .....      | 120 |
| 3.3.1 | 体等离子体 .....         | 120 |
| 3.3.2 | 单电子激发 .....         | 129 |
| 3.3.3 | 激子 .....            | 133 |
| 3.3.4 | 辐射损失 .....          | 135 |
| 3.3.5 | 表面等离子体 .....        | 137 |
| 3.3.6 | 表面反射谱 .....         | 142 |
| 3.3.7 | 小粒子的表面模式 .....      | 145 |
| 3.4   | 单次散射、复散射和多次散射 ..... | 146 |
| 3.4.1 | 泊松定律 .....          | 146 |
| 3.4.2 | 非弹性复散射的角分布 .....    | 148 |
| 3.4.3 | 弹性散射的影响 .....       | 150 |
| 3.4.4 | 多重散射 .....          | 152 |
| 3.4.5 | 相干的双重等离子体激发 .....   | 152 |
| 3.5   | 内壳层损失边的背底 .....     | 153 |
| 3.5.1 | 价电子散射 .....         | 153 |
| 3.5.2 | 芯损失边的拖尾 .....       | 154 |
| 3.5.3 | 韧致辐射能量损失 .....      | 155 |
| 3.5.4 | 复散射 .....           | 155 |
| 3.6   | 内壳层激发的原子理论 .....    | 158 |
| 3.6.1 | 广义振子强度 .....        | 158 |
| 3.6.2 | 散射运动学 .....         | 163 |
| 3.6.3 | 电离散射截面 .....        | 166 |
| 3.7   | 内壳层损失边的形状 .....     | 170 |
| 3.7.1 | 损失边的基本形状 .....      | 170 |
| 3.7.2 | 偶极选择定则 .....        | 175 |
| 3.7.3 | 复散射的影响 .....        | 176 |
| 3.7.4 | 阈值能量的化学位移 .....     | 177 |
| 3.8   | 近边精细结构(ELNES) ..... | 178 |
| 3.8.1 | 态密度解释 .....         | 179 |
| 3.8.2 | 偶极近似的有效性 .....      | 180 |
| 3.8.3 | 分子轨道理论 .....        | 183 |

|            |                          |            |
|------------|--------------------------|------------|
| 3.8.4      | 多重散射(XANES)理论 .....      | 184        |
| 3.8.5      | 芯激子 .....                | 185        |
| 3.8.6      | 多重态与晶体场分裂 .....          | 186        |
| 3.9        | 广延能量损失精细结构(EXELFS) ..... | 187        |
| <b>第四章</b> | <b>能量损失谱的定量分析 .....</b>  | <b>193</b> |
| 4.1        | 去除低能损失区的复散射 .....        | 194        |
| 4.1.1      | Fourier-log 解卷积 .....    | 194        |
| 4.1.2      | Misell-Jones 法和矩阵法 ..... | 201        |
| 4.1.3      | 角度受限谱的解卷积 .....          | 202        |
| 4.2        | Kramers-Kronig 分析 .....  | 203        |
| 4.2.1      | 角度修正 .....               | 204        |
| 4.2.2      | 数据外推与归一化 .....           | 204        |
| 4.2.3      | 介电函数的推导 .....            | 205        |
| 4.2.4      | 表面损失的修正 .....            | 207        |
| 4.2.5      | 对结果的校核 .....             | 207        |
| 4.3        | 内壳层损失边中复散射的去除 .....      | 208        |
| 4.3.1      | Fourier-log 解卷积 .....    | 208        |
| 4.3.2      | Fourier-ratio 解卷积 .....  | 210        |
| 4.3.3      | 收集光阑的影响 .....            | 213        |
| 4.4        | 电离损失边的背底拟合 .....         | 214        |
| 4.4.1      | 最小二乘法拟合 .....            | 215        |
| 4.4.2      | 双窗口法 .....               | 216        |
| 4.4.3      | 更复杂的方法 .....             | 217        |
| 4.4.4      | 背底去除的误差 .....            | 218        |
| 4.5        | 基于内壳层电离边的元素分析 .....      | 221        |
| 4.5.1      | 积分方法 .....               | 221        |
| 4.5.2      | 部分散射截面的计算 .....          | 224        |
| 4.5.3      | 对入射束会聚性的修正 .....         | 224        |
| 4.5.4      | 对参考谱的 MLS 拟合 .....       | 226        |
| 4.5.5      | 能量差分和空间差值技术 .....        | 227        |
| 4.6        | 能量损失谱的广延精细结构分析 .....     | 228        |
| 4.6.1      | 数据分析的傅里叶变换方法 .....       | 228        |
| 4.6.2      | 曲线拟合步骤 .....             | 236        |
| <b>第五章</b> | <b>能量损失谱的应用 .....</b>    | <b>239</b> |
| 5.1        | 样品厚度的测量 .....            | 240        |

|       |                     |     |
|-------|---------------------|-----|
| 5.1.1 | log-ratio 方法        | 240 |
| 5.1.2 | 绝对厚度的 K - K 加和定则测量  | 245 |
| 5.1.3 | 质量厚度的 Bethe 加和定则测量  | 247 |
| 5.2   | 低能损失谱               | 249 |
| 5.2.1 | 用低能损失精细结构鉴定物相       | 249 |
| 5.2.2 | 由等离子体能量测合金的组成       | 253 |
| 5.2.3 | 表面、界面和小粒子的表征        | 256 |
| 5.3   | 能量过滤像和衍射花样          | 258 |
| 5.3.1 | 零损失像                | 258 |
| 5.3.2 | 零损失衍射花样             | 261 |
| 5.3.3 | 低能损失像               | 262 |
| 5.3.4 | Z 比例像               | 262 |
| 5.3.5 | 衬度调节与 MPL 成像        | 263 |
| 5.3.6 | 芯损失像和元素分布图          | 265 |
| 5.4   | 利用芯损失谱的元素分析         | 268 |
| 5.4.1 | 氢、氦的测量              | 270 |
| 5.4.2 | 锂、铍和硼的测量            | 271 |
| 5.4.3 | 碳、氮和氧的测量            | 273 |
| 5.4.4 | 氟和较重元素的测量           | 275 |
| 5.5   | 空间分辨率和探测极限          | 276 |
| 5.5.1 | 电子光学上的考虑            | 277 |
| 5.5.2 | 弹性散射造成的分辨率降低        | 277 |
| 5.5.3 | 非弹性散射的离域性           | 278 |
| 5.5.4 | 统计上的局限性             | 283 |
| 5.6   | EELS 谱的结构信息         | 286 |
| 5.6.1 | 电离边的取向依赖性           | 286 |
| 5.6.2 | 芯损失衍射花样             | 290 |
| 5.6.3 | ELNES 指纹和原子配位       | 291 |
| 5.6.4 | 从白线比例确定价态           | 296 |
| 5.6.5 | 化学位移的应用             | 299 |
| 5.6.6 | 广延精细结构的应用           | 300 |
| 5.6.7 | 电子 - 康普顿 (ECOSS) 测量 | 304 |
| 5.7   | 特定材料体系中的应用          | 306 |
| 5.7.1 | 碳基材料                | 306 |
| 5.7.2 | 聚合物与生物样品            | 312 |

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| 5.7.3 辐照损伤与钻孔 .....                  | 315        |
| 5.7.4 高温超导体 .....                    | 321        |
| <b>附录 A 相对论 Bethe 理论 .....</b>       | <b>325</b> |
| <b>附录 B 计算机程序 .....</b>              | <b>329</b> |
| B.1 矩阵解卷积 .....                      | 329        |
| B.2 Fourier-log 解卷积 .....            | 333        |
| B.3 Kramers-Kronig 分析法与厚度测量 .....    | 338        |
| B.4 Fourier-ratio 解卷积 .....          | 342        |
| B.5 入射束会聚度的修正 .....                  | 346        |
| B.6 类氢 K 壳层散射截面 .....                | 348        |
| B.7 修正后的类氢 L 壳层散射截面 .....            | 351        |
| B.8 参数化的 K, L, M, N 和 O 壳层散射截面 ..... | 355        |
| B.9 Lenz 截面和复散射角分布 .....             | 359        |
| B.10 振子强度与散射截面间的转换 .....             | 361        |
| B.11 平均能量与非弹性散射平均自由程间的转换 .....       | 363        |
| <b>附录 C 一些单质与化合物的等离子体振荡能量 .....</b>  | <b>365</b> |
| <b>附录 D 内壳层能量和损失边的形状 .....</b>       | <b>369</b> |
| <b>附录 E 电子波长和相对论因子基本常数 .....</b>     | <b>375</b> |
| <b>参考文献 .....</b>                    | <b>379</b> |
| <b>索引 .....</b>                      | <b>431</b> |
| <b>译者后记 .....</b>                    | <b>443</b> |

# 第一章

## 电子能量损失谱学引论

电子能量损失谱(EELS)分析具有单一能量的电子在与样品相互作用后的能量分布。低能电子束(100 ~ 1 000 eV)会从固体表面“反射”，这种相互作用主要发生在几个原子层的范围内。由于不涉及高压，仪器可以相对较小；但是小的穿透深度意味着要使用超高真空，否则所得的信息主要来自于样品表面的含碳物或氧化层。在入射电子能量比较低时，可以使用单色仪将电子束的能量分布范围减小到千分之一电子伏(Ibach, 1991)，并且倘若谱仪有相应的分辨率，谱线可包含表面原子振动模式及价电子激发的信息。因此，这种技术被称为高分辨电子能量损失谱(HREELS)，用来研究表面和吸附原子或分子的物理和化学性质。尽管HREELS是表面科学中的重要工具，但其所涉及的概念与电子显微学中的概念有实质上的差别，因此本书对HREELS不作更进一步的讨论。HREELS所涉及的物理和仪器可见Ibach和Mills(1982)的工作。

如果电子以一定掠射角到达表面，从而在被散射出前只能穿透很浅，那么在入射电子能量较高时也可得到表面敏感特性。反射电子能量损失谱(REELS)已经用在分子束外延(MBE)反应室中，电

子能量为 30 keV。样品、电子源和谱仪间相对长的距离(30 cm)使得 REELS 在晶体生长过程中可作元素和结构的表面原位分析(Atwater 等, 1993)。REELS 也已经用于电子显微镜中, 电子能量可达 100 keV 或更高, 参见本书 3.3.5 节。

如果入射电子能量足够高且样品足够薄, 那么实际上几乎所有的入射电子都可穿过样品而不被反射或吸收。相互作用发生在样品内, 把透射电子束引到谱仪中可得到样品内部结构的信息。对 100 keV 入射能量, 样品厚度应小于 1  $\mu\text{m}$ , 最好不超过 100 nm。

这样薄的样品仅仅在有限大小的面积上是可以自支撑的, 因此入射电子必须会聚成一个直径很小的束斑; 这样做我们可以得到分析小区域的好处。会聚电子束并使之进入一个电子谱仪的电子透镜在透射电子显微镜(TEM)中已经存在。因此, 透射电子能量损失谱通常都在透射电子显微镜中完成, 并且透射电子显微镜还有成像和衍射的功能, 能够判定所分析的材料的结构。

在本引论中, 首先, 简要介绍“快”电子穿过样品时发生的物理过程; 然后, 综述能量损失谱和为采集谱而发展的仪器设备; 最后, 为了更好地评价电子能量损失谱的优势和劣势, 介绍分析固体样品的化学和物理性质的其他技术手段。

## 1.1 快电子与固体的相互作用

当电子进入材料时, 电子与材料中的原子通过静电(库仑, Coulomb)力发生相互作用。一些电子被散射, 动量方向发生改变, 并且在很多情况下, 电子向样品转移一定的能量。可以简单地把散射分为两大类: 弹性散射和非弹性散射。

弹性散射涉及电子与原子核的库仑作用。每个原子核代表一个空间分布高度集中的电荷; 原子核最近邻区域的电场很强, 入射电子束靠近原子核时可被偏转很大的角度。这种高角度散射通常称为卢瑟福散射; 其角度分布与卢瑟福对  $\alpha$  粒子散射的计算一致。如果散射角超过  $90^\circ$ , 就称电子发生背散射, 这时散射电子有可能从它之前进入的样品表面出来[图 1.1(a)]。

绝大多数电子从距原子中心较远处通过, 由于库仑力的平方反比定律和核外电子对原子核的部分屏蔽, 该处的核电场较弱。因此, 大多数入射电子的散射角较小, 在入射电子能量为 10 ~ 100 keV 的情况下, 散射角通常为几度(10 ~ 100 mrad)。在气体或(在一级近似下)非晶体中, 原子或分子可以看做彼此独立散射的电子; 但在晶体中, 入射电子的波动特性不可忽略, 电子波间的干涉将使散射强度的连续分布变为在可以表征原子间距的角度上的尖峰分布。弹性散射于是被称为衍射。

虽然弹性这个词通常是指碰撞过程中交换的能量可以忽略的情况, 这仅在散射角很小时才适用。对一个对撞(散射角 =  $180^\circ$ )来说, 能量转移  $E_{\text{max}}$  由  $E_{\text{max}}$

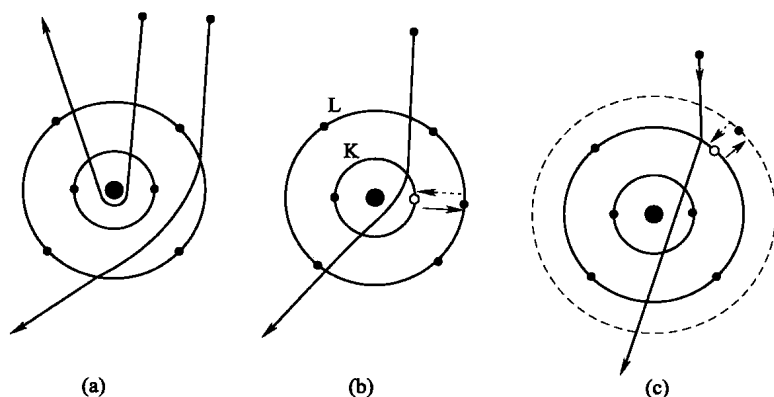


图 1.1 电子被单个原子(碳)散射的经典(粒子)视图(a)原子核库仑引力引起的弹性散射。非弹性散射由(b)内壳层或(c)外壳层核外电子的库仑斥力引起, 这些核外电子被激发到更高能态。逆跃迁(退激发)用虚线箭头表示。

$=2\,148(E_0 + 1.002)E_0/A$  决定, 式中  $E_{\max}$  以 eV 为单位,  $E_0$  是入射电子的能量, 以 MeV 为单位,  $A$  是靶原子核的相对原子质量。在  $E_0 = 100\text{ keV}$  时,  $E_{\max}$  大于 1 eV。在轻元素的情况下, 这个能量超过了使原子偏离晶格位置所需的能量, 造成晶体样品的位移损伤。但这种高角度碰撞发生的概率很小, 对大多数弹性相互作用, 能量转移远小于一个电子伏, 并且(在晶体材料中)可以用声子激发(整个原子阵列的振荡)的概念很好地描述。

非弹性散射来自于高速入射电子和每个原子核周围的核外电子间的库仑相互作用。一些非弹性过程可以用单个电子向原子的更高量子数的玻尔轨道的跃迁来解释[图 1.1(b)], 或者用能带理论解释为向更高能级的跃迁(图 1.2)。

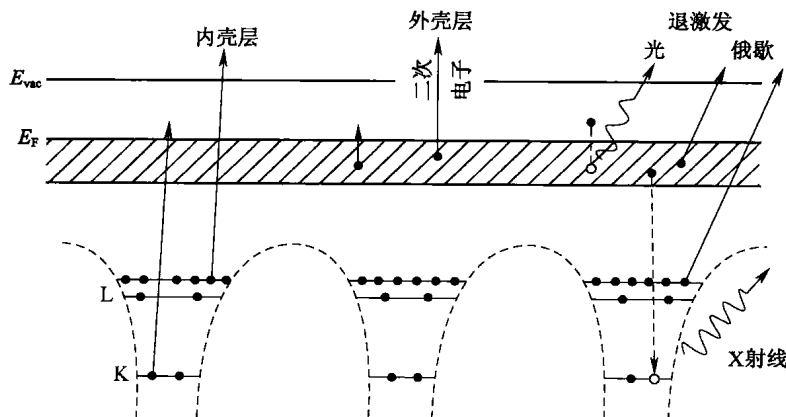


图 1.2 固体能级示意图, 包括 K 和 L 壳层芯能级和一个扩展态的价带(阴影部分);  $E_F$  和  $E_{\text{vac}}$  分别是费米能级和真空能级。内壳层和外壳层激发的初次过程在图的左侧部分展示, 光子和电子发射的二次过程在右侧显示。

首先考虑高速电子与内壳层电子的相互作用。内壳层电子的基态能量在固态费米能级以下几百到几千电子伏。未占据电子态在费米能级以上, 因此内壳层电子只有吸收与它的束缚能相当或更大的能量才能向上跃迁。由于在每次碰撞过程中总能量守恒, 于是高速电子将损失相同数量的能量, 并被散射, 对于能量为 100 keV 的入射电子, 其散射角通常约为 10 mrad 的量级。作为内壳层散射的结果, 靶原子处于激发(或电离)态并很快释放多余的能量。在退激发过程中, 一个外壳层电子(或一个具有较小束缚能的内壳层电子)向下跃迁到未占据的“空穴”, 多余的能量以电磁辐射(X 射线)或作为另外一个核外电子的动能(俄歇发射)的形式释放。

外壳层电子也可以产生单电子激发。在绝缘体或半导体中, 价电子越过禁带产生带间跃迁; 在金属中, 导带电子向更高能态跃迁, 有可能初末态都在同一能带内。如果这些跃迁的末态在固体的真空能级之上, 并且激发电子有足够的能量可以到达表面, 它就可以作为一个二次电子被发射。如前分析, 高速电子提供了所需的能量(通常从几个 eV 到几十个 eV)并且其散射角通常为 1 ~ 2 mrad。在退激发过程中电磁辐射有可能在可见光波段(阴极发光), 虽然在很多材料中, 逆跃迁过程是非辐射性的, 其能量源自高速电子, 以热的形式释放。特别是在有机化合物中, 不是所有的价电子都会回到最初的组态, 化学键的永久性破坏被称为辐照(电离)损伤。

除单电子激发模式外, 外壳层非弹性散射也可能包括固体中的很多原子。这种集体效应被称为等离子体共振(一种价电子密度的振荡), 并呈一种纵行波<sup>①</sup>的形式。根据量子力学, 激发也可以描述为一种赝粒子(等离子体)的产生, 其能量为  $E_p = \hbar\omega_p$ , 其中  $\hbar$  是普朗克常量,  $\omega_p$  是等离子频率(单位为弧度每秒)正比于价电子密度的平方根。对大多数固体,  $E_p$  为 5 ~ 30 eV。

等离子体激发是一种集体现象, 以一个长的时间周期来看, 其超额能量为很多原子共有。然而在某一给定瞬间, 能量也可以被一个电子携带(Ferrell, 1957); 这似乎可以解释一个事实, 在绝大多数绝缘体中都可以激发等离子体,  $E_p$  一般大于价电子的激发能(即禁带宽度)<sup>②</sup>。等离子体的寿命很短, 在它的衰减(退激发)过程中, 能量通过带间跃迁以热的形式被消耗。

除了在样品内激发的体(volume 或 bulk)等离子体外, 高速电子在每个表面都可以产生表面等离子体。不过, 这些表面激发仅对很薄(< 20 nm)的样品在数值上比较重要。

---

① 与声波相似, 差别在于回复力是静电力并且与晶格碰撞产生阻尼。

② 等离子体激发的关键要求是参与电子可以彼此交换并传递它们的多余能量。非局域的能带满足这个条件, 而与原子情况类似的内壳层能级不满足此条件。



等离子体激发和单电子激发代表了非弹性散射的两类可能模式。在价电子的行为类似于自由粒子的材料中(如碱金属),集体振荡的形式占支配地位。在其他系统中(如稀有气体固体),等离子体效应很弱或不存在。大多数材料介于这两种极端之间。

## 1.2 电子能量损失谱

电子和光子从样品中发射的二次过程可以用合适的谱仪进行详细研究,如1.4节所讨论。在电子能量损失谱中,我们直接研究电子激发的初次(primary)过程,它的每次电子激发都导致高速电子损失特定数量的能量。将透射电子束导入按照动能区分电子的高分辨电子谱仪,从而产生散射强度为高速电子动能减小值的函数的电子能量损失谱。

图1.3是一条典型的损失谱,采集自一薄样品,能量区间约1 000 eV。第一个零损失或“弹性”峰代表没有损失可测量能量的透射电子,包括受到弹性散射的向前传播的电子和引起声子激发的电子,其能量损失小于实验分辨率。此外,零损失峰还包括没有遭遇散射的电子,因为它们没有损失能量并且无偏转地穿过样品<sup>①</sup>。

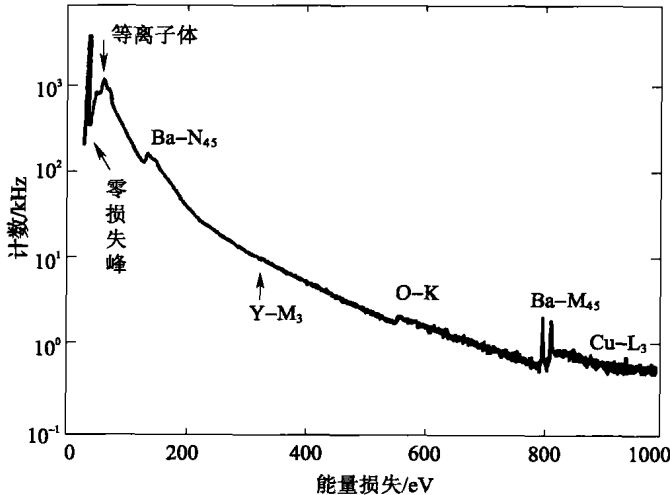


图1.3 高温超导体( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ )的电子能量损失谱,纵坐标(计数)采用对数标度,图中展示了零损失和等离子峰以及来自每种元素的电离边(康奈尔大学 D. H. Shin 提供)。

① 相应电子波会有一个相位变化,但这仅对高分辨成像是重要的。