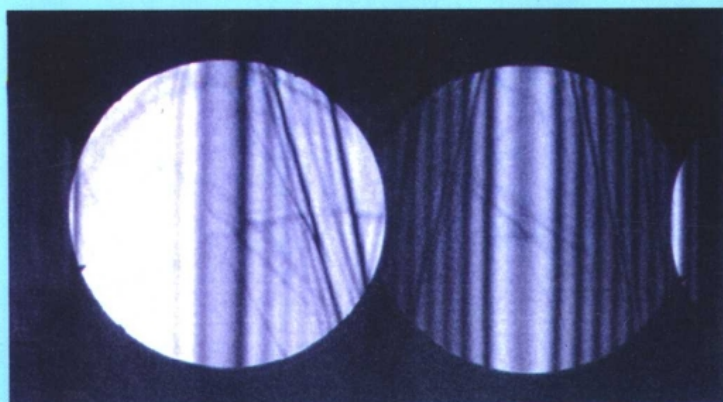
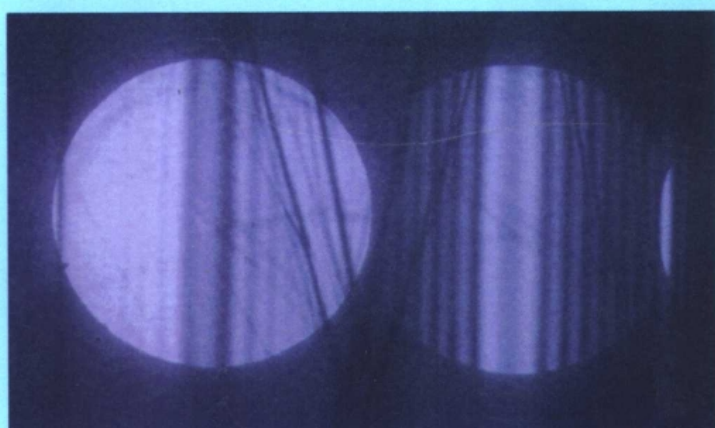
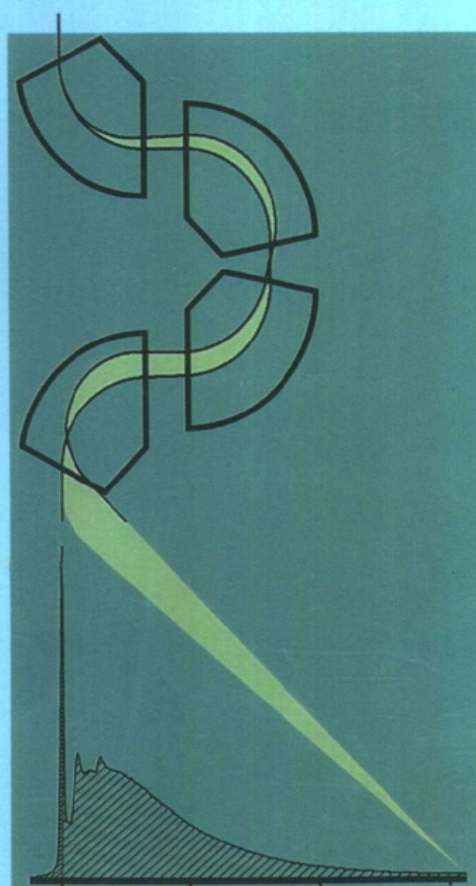
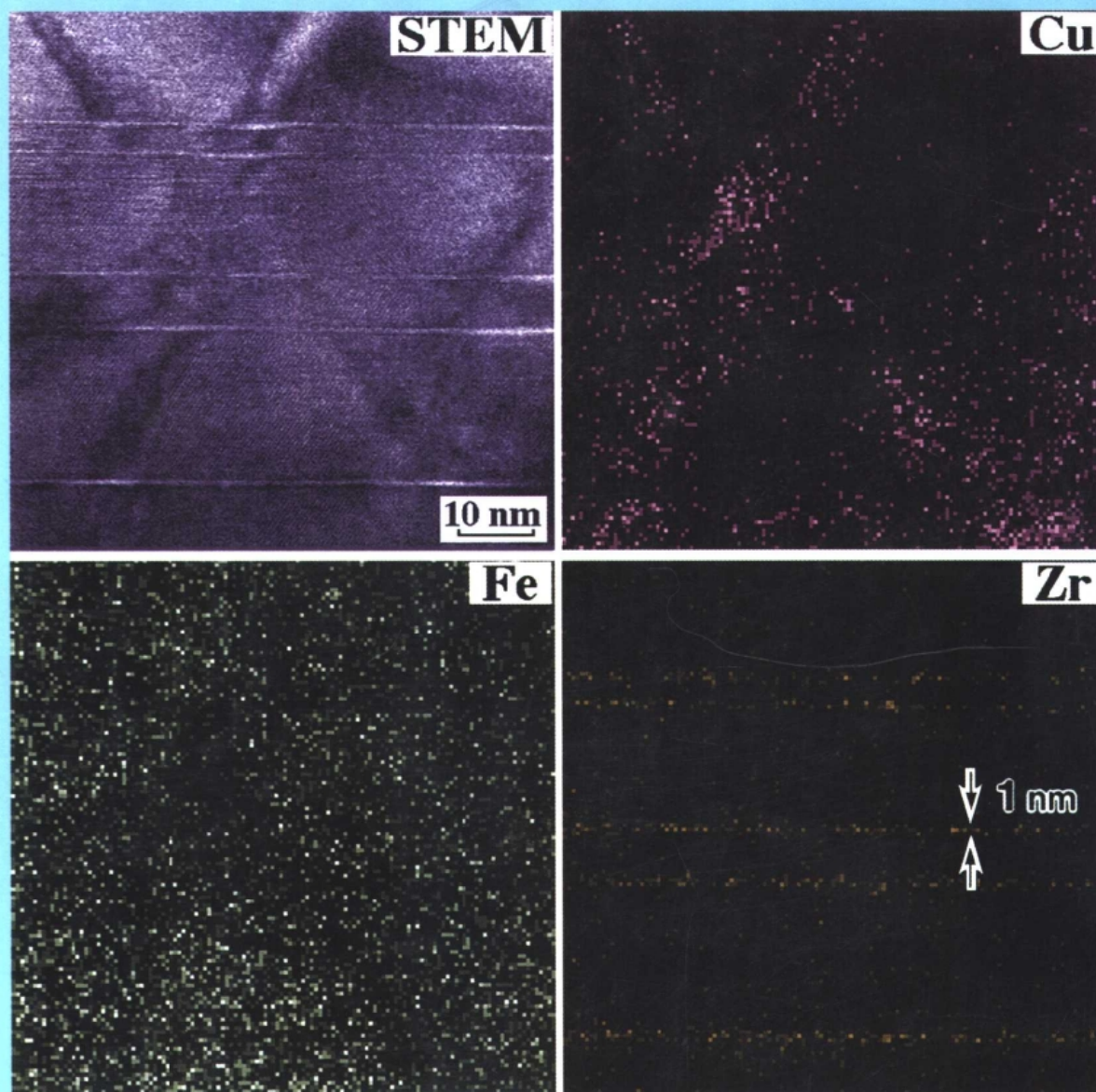
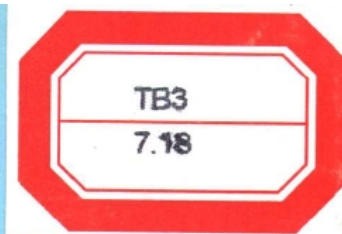


材料评价的分析 电子显微方法

〔日〕 进藤 大辅 合著
及川 哲夫
刘安生 译



冶金工业出版社



用FEG-TEM拍摄的X射线元素分布像

ISBN 7-5024-2735-X



9 787502 427351 >

ISBN 7-5024-2735-X

TB·58 定价 38.00 元

材料评价的 分析电子显微方法

[日] 进藤 大辅 合著
及川 哲夫
刘安生 译

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2001

北京市版权局著作权合同登记号图字:01-2001-0619 号

ANALYTICAL ELECTRON MICROSCOPY FOR MATERIALS SCIENCE

Originally published in Japanese by

Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Tokyo, JAPAN

Copyright © 1999 by Daisuke Shindo & Tetsuo Oikawa

All Rights Reserved.

图书在版编目(CIP)数据

材料评价的分析电子显微方法/[日]进藤 大辅,[日]及川 哲夫著;刘安生译. —北京:冶金工业出版社, 2001.10

ISBN 7-5024-2735-X

I. 材... II. ①进... ②及... ③刘... III. 材料—电子显微镜分析 IV. TB30

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 14780 号

材料评价的分析电子显微方法

出版人 曹胜利(北京市东城区沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009;网址:www.cnmp.com)

作者 [日] 进藤 大辅,及川 哲夫 合著

译者 刘安生

责任编辑 张 卫(联系电话:010-64027930; E-mail:bull.zw@sina.com.cn)

美术编辑 李 心

责任校对 符燕蓉

责任印制 牛晓波

版式设计 宋京萍

出 版 冶金工业出版社

发 行 冶金工业出版社发行部(电话:010-64044283; 传真:010-64027893)

冶金书店地址:北京东四西大街 46 号,邮编 100711; 电话:010-65289081

经 销 全国各地新华书店

印 刷 北京百善印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 12.25 印张

字 数 295 千字

页 数 181 页

版 次 2001 年 10 月第 1 版

印 次 2001 年 10 月第 1 次

印 数 1~2500 册

书 号 ISBN 7-5024-2735-X/TB·58

定 价 38.00 元

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

内 容 简 介

本书全面地介绍了各种分析电子显微方法。对两种最重要的电子显微分析技术——电子能量损失谱和 X 射线能谱分析方法的理论基础、实验技术、谱的解析,进行了系统的讲解,指出了定量分析时的注意事项。书中详细地讲述了能量过滤方法,比较了各种类型的能量过滤器的原理、结构和特点,并介绍了确定杂质原子或添加元素原子位置占有率的通道增强微分析方法、纳米束电子衍射和会聚束电子衍射技术、罗伦兹电子显微方法、电子全息照相术、高角度散射暗场的扫描透射电子显微方法等。

本书除了介绍方法原理和实验技术外,还用较大的篇幅对分析电子显微镜和各种分析装置的基本结构以及工作原理进行了详细的讲解。同时,讲述了电子显微镜的基本操作技术和最佳使用条件的设定方法等。书中还简要地介绍了有关的试样制备技术和方法的要点,附录中列出了许多有用的参数和有关的计算机软件目录。

本书内容系统实用、论述深入浅出,是一本既注重理论基础,又侧重于仪器和实验技术的科技专著。它可供电子显微学工作者、材料研究人员和大专院校有关专业师生阅读参考。

译者的话

分析电子显微方法和高分辨电子显微方法是现代电子显微学领域中的两个重要的组成部分,是从微观尺度认识和研究物质结构的非常有力的手段。现代电子显微镜、各种分析装置和分析方法的进步,不仅使我们可以获得原子分辨率为 0.1nm 的原子排列图像,同时,还可以分析物质中小于 1nm 的微小区域的微结构和组成。现代分析电子显微镜和分析方法具有高空间分辨率和高原子分辨率的特点。因此,它引起了大批电子显微学、材料科学、生物医学、信息产业、地质、石油化工和其他相关学科的工作者的关注,并被大量地用于各个领域的研究与开发中,已成为微结构观察和微区组成分析的不可缺少的工具。然而,微分析技术是建立在近代物理学基础上的,分析仪器的性能也越来越高,因此,研究和分析人员,除了应熟知分析方法的原理和有关的物理基础外,还应深入了解现代仪器的具体结构,熟知应用技巧。只有这样,才能实现仪器的最佳空间分辨率和原子分辨率,充分发挥仪器的性能,获得满意的实验结果。本书正是一本系统地讲解分析电子显微镜和各种附属分析装置的原理、基本结构、各种微分析方法,以及它们的理论基础的专著。本书首先讲述了电子与物质相互作用的机制,并重点阐述了电子与物质间发生的非弹性交互作用的各种现象。分析电子显微方法就是通过探测这些非弹性交互作用的信号,来获取物质的组成、电子态、成分分布、杂质原子位置等信息。同时,对分析中所涉及的一些基本物理参量也进行了简洁的论述。接着,本书全面地讲解了分析电子显微镜的原理和基本结构,对电子枪、加速管、镜筒的各透镜系统、试样台、观察和记录装置都分别作了较为详细的介绍。在此基础上,还讲述了电子显微镜的基本操作技术和最佳使用条件的设定方法。电子能量损失谱分析方法是分析电子显微方法中最重要的技术之一。近年来,这种技术有很大的发展,并已日趋成熟和完善。它不仅对轻元素分析特别有效,而且,已经可以对材料的微区组成进行定量分析。本书以较大的篇幅详细地讲解了电子能量损失谱方法,以及它的理论基础。同时,还举出一些典型的例子来说明解析能量损失谱的具体步骤。可应用的、高性能的能量过滤器的研制成功是近年来电子能量损失谱技术发展中的一个亮点。书中也比较全面地介绍和比较了各种类型的能量过滤器的原理、结构和特点。X射线能谱分析已是一种成熟的技术,作为分析电子显微镜的基本方法,已经被广泛应用。本书对其基础知识及其应用作了系统而简洁的讲解。重点讲述了定量分析时的注意事项。同时,比较详细地讲解了X射线能谱的强度随晶体学取向而变化的物理本质和由此发展起来的确定杂质原子或添加元素原子位置占有率的通道增强微分析方法的原理和定量分析技术。在正文的最后,介绍了分析电子显微方法的各种周边技

4 译者的话

术,包括纳米束电子衍射和会聚束电子衍射技术、罗伦兹电子显微方法、电子全息照相术、扫描电子显微方法和有关的试样制备技术等。附录列出了有关物理参数、电子结合能和特征X射线的能量表格,以及有关计算机软件目录等。总之,本书内容系统实用,论述深入浅出,是一本既注重理论基础的讲解,又侧重于仪器和实验技术介绍的比较全面的分析电子显微方法及其在材料科学中应用的技术专著。

本书的一位作者是日本东北大学多元物质科学研究所的进藤大辅教授,他一直从事电子显微学、图像解析和材料的微分析方面的研究工作。另一位作者是日本电子株式会社的及川哲夫主任研究员,他一直从事电子光学、图像工程和分析电子显微学的研究工作。他们分别是日本电子显微镜学会的理事和常务理事,鉴于他们在电子显微学研究中做出的贡献和在材料评价应用方面取得的创新性成果,他们曾多次获得奖励。进藤教授于1982年获日本电子显微镜学会濑藤奖,1995年获日本金属学会功绩奖。他非常重视科学实验,在技术上精益求精,具有丰富的实践经验,他拍摄的许多电子显微图片都相当完美,受到各国同行的赞誉,1989、1991、1993年均获得了日本金属学会的图片奖。进藤大辅教授与东北大学金属材料研究所平贺贤二教授合作撰写的《材料评价的高分辨电子显微方法》的中译本已于1998年由冶金工业出版社出版,本书正是该书的姊妹篇。本书是根据日本共立出版株式会社1999年出版的《材料評価のための分析電子顕微鏡法》一书日文版翻译的。

本译著的出版得到原著作者的支持和帮助,在此对他们致以诚挚的谢意。同时,译者还要衷心感谢译者所在单位北京有色金属研究总院和日本电子株式会社社长江藤辉一先生对本书出版的支持。最后,译者还要对冶金工业出版社为提高本书的编辑出版质量所做的细致工作和付出的辛勤劳动,表示深切的谢意。

译 者

2000年5月

前 言

先进材料的研究与开发是支持 21 世纪新兴科学技术的基础,而先进材料研究与开发的最基本和最重要的问题是弄清其结构。对于纳米尺度堆积的多层薄膜和从原子尺度控制结构与组成的梯度材料,要搞清楚它们的特性,必须准确地知道纳米范围的结构和组成。作为这样微小区域的结构和组成的分析手段,现在,可以寄希望于既具有高原子分辨率(约 0.1nm)特性,又具有小于 1nm 微小区域分析功能的分析电子显微方法。然而,电子显微镜主机和各种分析装置的性能愈来愈高,要充分发挥仪器特有的性能,就必须深入了解和掌握有关这些仪器的硬件和软件两方面的知识。

根据这种情况,作者出版了这本详细讲述最新的分析电子显微镜的硬件和软件,以及有关各种分析方法的专著。本书的一位作者(进藤大辅)以前执笔撰写的《材料评价的高分辨电子显微方法》(与日本东北大学平贺贤二教授合著)是以电子显微像的观察方法和像的解释为中心内容。而本书则是以仪器的硬件和分析方法为重点。但是,不管是哪一种情况,都是以材料评价为背景,所以,都冠以“材料评价的”书名。

与《材料评价的高分辨电子显微方法》一书相似,本书不仅可供有关电子显微技术的研究人员使用,也尽可能使从事材料研究与开发的有关研究人员和学生更容易阅读。因此,特地给出许多装置的示意图和分析数据。在详细叙述电子显微镜硬件的工作原理的同时,还围绕 EELS(电子能量损失谱)和 EDS(X 射线能谱)两种分析方法的原理和应用进行了通俗易懂的讲解。

本书第 1 章首先叙述了分析电子显微镜的原理和作为其分析方法的基础的电子与物质的相互作用。对计算散射截面和平均自由程等所必要的基本的物理参量也进行了说明。第 2 章介绍了构成分析电子显微镜的硬件,即场发射电子枪、电子透镜等的工作原理和它们的性能。同时,还根据它们的原理,讲解了进行分析时有关硬件的最佳使用条件的设定方法。第 3 章详细地讲解了 EELS 分析方法。在叙述伴随各种非弹性散射过程的能量损失谱的解释的同时,还介绍了最近生产出的能量过滤器的原理和应用。第 4 章讲述了作为分析电子显微镜的基本分析功能,也是用得最多的 EDS 的基础知识及其应用,以及介绍了定量分析时的注意事项。同时,详细地讲述了这种 X 射线能谱分析方法与电子衍射效应结合起来的确定杂质原子位置占有率的通道增强微分析方法(ALCHEMI)的原理和定量分析技术。第 5 章讲述了分析电子显微镜的周边技术。具体地说,简洁地介绍了电子衍射方法、电子全息照相术、扫描电子显微技术等原理和应用,以及试样制备方法。

6 前言

书中所列举的用分析电子显微方法研究材料的许多内容,得到了日本东北大学金属材料研究所的平贺贤二教授,以及作者所属的日本东北大学和日本电子株式会社的许多研究人员的帮助和支持。特别是,本书所采用的一部分数据是与日本东北大学多元物质科学研究所的谷山明博士(现在住友金属工业公司)、村上恭和博士、梁俊模博士(现在韩国现代电子公司)、池松阳一、以及朴英吉共同获得的。另外,本书的出版也得到日本电子株式会社社长江藤辉一先生和共立出版株式会社编辑部副部长古川昭政先生的大力支持。在此一并致以谢意。

作 者

1999年4月

目 录

第 1 章 分析电子显微方法的基础知识	(1)
1.1 电子与物质的相互作用	(1)
1.1.1 电子的散射	(1)
1.1.2 描述电子散射的基本参量	(2)
1.1.3 散射过程的模拟	(6)
1.2 电子的非弹性散射和分析电子显微方法	(7)
1.2.1 电子能量损失谱(EELS)分析方法和 X 射线能谱(EDS)分析方法的概述	(7)
1.2.2 分析电子显微方法和材料评价	(10)
1.3 仪器的计算机控制和分析数据的计算机处理	(12)
参考文献	(13)
第 2 章 分析电子显微镜的构成和基本操作	(15)
2.1 分析电子显微镜的基本结构	(15)
2.1.1 电子枪	(16)
2.1.2 高压发生器和加速管	(21)
2.1.3 照明透镜系统和偏转系统	(23)
2.1.4 试样台和试样架	(24)
2.1.5 放大和成像透镜系统	(27)
2.1.6 观察室和照相室(记录系统)	(32)
2.2 电子显微镜的基本操作	(42)
2.2.1 各种透镜的合轴调整和消像散	(42)
2.2.2 物镜聚焦的调整	(47)
参考文献	(49)
第 3 章 电子能量损失谱(EELS)分析方法	(50)
3.1 电子的非弹性散射和 EELS	(50)
3.2 EELS 的谱仪	(52)

3.2.1 能量色散	(52)
3.2.2 谱仪的光学系统	(52)
3.2.3 串行探测方式和并行探测方式	(53)
3.2.4 杂散磁场的校正	(55)
3.3 EELS 的分析技术	(56)
3.3.1 加速电压	(56)
3.3.2 接收角	(58)
3.3.3 分析模式	(58)
3.4 EELS 的理论基础	(59)
3.5 能量损失谱的解析	(65)
3.5.1 等离子激发的谱	(65)
3.5.2 非弹性散射平均自由程的测量和试样厚度的确定	(67)
3.5.3 内壳层电子激发谱	(70)
3.6 能量过滤方法的原理和应用	(81)
3.6.1 能量过滤器的光学系统	(81)
3.6.2 能量过滤器的种类和特点	(84)
3.6.3 能量过滤方法的应用	(85)
参考文献	(93)
第 4 章 X 射线能谱(EDS)分析方法	(95)
4.1 特征 X 射线的产生	(95)
4.2 X 射线探测器的种类和原理	(98)
4.2.1 铍窗口型	(98)
4.2.2 超薄窗口型	(98)
4.3 EDS 的分析技术	(101)
4.3.1 X 射线的测量	(101)
4.3.2 空间分辨率	(101)
4.3.3 峰/背比(P/B)	(101)
4.3.4 元素的面分布分析方法	(102)
4.4 定量分析	(103)
4.4.1 k 因子	(103)
4.4.2 定量分析实验	(105)
4.5 定量分析时的注意事项	(106)
4.5.1 试样对 X 射线的吸收	(106)
4.5.2 统计误差	(107)

4.5.3 逃逸峰、合峰等	(108)
4.5.4 晶体试样分析时的注意事项	(108)
4.6 原子位置确定的通道增强微分析(ALCHEMI)方法	(113)
4.6.1 ALCHEMI 的原理	(113)
4.6.2 用 ALCHEMI 确定位置占有率	(116)
4.6.3 ALCHEMI 的精度和注意事项	(118)
参考文献	(121)
第5章 分析电子显微方法的周边技术	(123)
5.1 电子衍射方法	(123)
5.1.1 纳米束电子衍射方法	(123)
5.1.2 会聚束电子衍射方法	(124)
5.2 罗伦兹电子显微方法	(132)
5.2.1 离焦方法	(132)
5.2.2 正焦方法	(136)
5.3 电子全息照相术	(138)
5.3.1 电子全息照相术的原理	(138)
5.3.2 用全息图像测量试样的厚度	(139)
5.3.3 用电子全息照相术研究磁性	(142)
5.4 扫描电子显微方法	(144)
5.4.1 扫描电子显微镜的原理和应用	(144)
5.4.2 高角度散射暗场 STEM 方法	(148)
5.5 试样制备方法	(150)
5.5.1 粉碎和分散方法	(150)
5.5.2 电解减薄方法	(150)
5.5.3 化学减薄方法	(151)
5.5.4 切片方法(超薄切片法)	(152)
5.5.5 离子减薄方法	(152)
5.5.6 会聚离子束(FIB)方法	(153)
5.5.7 真空蒸涂方法	(155)
5.5.8 试样观察时的注意事项	(155)
参考文献	(156)
附录	(158)
附录1 物理常数、转换系数和电子波长等	(158)

10 目录

附录 2 电子结合能和特征 X 射线的能量	(159)
附录 3 真空排气系统	(168)
附录 4 分析电子显微方法的有关计算机软件	(170)
参考文献	(174)
 索引.....	 (175)

专栏

1) 电子透镜的工作原理	(29)
2) 高压颤动器和像颤动器	(46)
3) 能量过滤器的像差和单色性	(83)
4) 表示电子能量状态的量子数	(96)
5) 布拉格公式和高阶反射	(130)
6) 三维信息和立体观察	(143)

第 1 章 分析电子显微方法的基础知识

在详细介绍分析电子显微镜的装置和具体的分析方法之前,本章将概述其基础知识:电子与物质的交互作用、分析电子显微方法的原理和分析数据的处理方法。

1.1 电子与物质的相互作用

1.1.1 电子的散射

如图 1-1 所示,在透射电子显微镜(TEM: transmission electron microscope)主体的中部,被高电压加速的电子照射到试样上。在这里,入射电子与试样之间发生各式各样的相互作用。对于非常薄的试样,有许多电子不与试样发生相互作用而穿过试样,这种电子称为透过电子。除这种电子外,其余的电子与试样相互作用而发生散射,试样愈厚,被散射的可能性愈大。物质对电子的散射,可以分为弹性散射(elastic scattering)和非弹性散射(inelastic scattering)两类。对于弹性散射,被散射电子的方向发生变化,但是,散射电子的速度(和能量)不变。引起布拉格反射的衍射波和背散射电子是一种弹性散射。与这类弹性散射电子不同,电子的速度(和能量)发生变化的所有的电子都属于非弹性散射电子。明场·暗场方法、高分辨电子显微方法等的像观察方法主要是利用弹性散射电子,而分析电子显微方法(analytical electron microscopy)则着眼于非弹性散射电子。在非弹性散射中,存在各种激发过程,主要是:

(1) 晶格振动引起的散射(声子激发, phonon excitation);

(2) 价电子集体激发(等离子激发, plasmon excitation);

(3) 带间跃迁;

(4) 内壳层电子激发(核心的激发);

(5) 自由电子激发(二次电子激发);

(6) 韧致辐射(连续的 X 射线激发, bremsstrahlung); 等有关的各种散射过程中的能量损失,请参见 3.1 节。

关注这样的电子能量损失过程,将散射电子展开成谱就是电子能量损失谱方法(EELS: electron energy-loss spectroscopy)。而另一方面,试样接受入射电子的能量产生特征 X 射线,将这种特征 X 射线按能量展开成谱,就称为 X 射线能量色散谱方法(EDS: energy-dispersive X-ray spectroscopy),也叫 EDX 或 EDXS,或简称为 X 射线能谱方法。这两种方法是分析电子显微镜

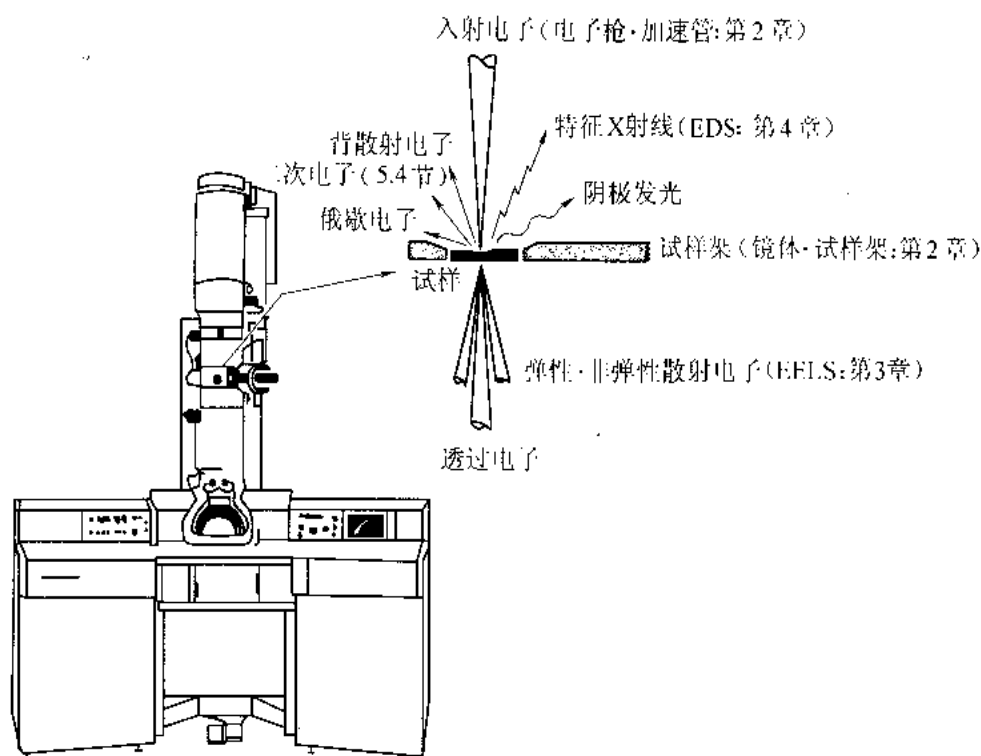


图 1-1 透射电子显微镜内入射电子与试样的相互作用

中用得最多的分析方法。为了掌握分析电子显微方法的概况,1.2.1 节概述了这两种方法的原理。其原理和应用的详细内容将分别在第 3 章和第 4 章中介绍。

1.1.2 描述电子散射的基本参量

物质内电子散射的类型和它的概率随构成物质的元素的种类和入射电子的能量等而变化。电子散射的状况可以用以下所示的几个基本参量来描述。

1.1.2.1 散射截面

散射截面(scattering cross section)能定量地描述散射过程。可以用散射产生的概率来定义散射截面 σ :

$$\sigma = \frac{N}{n_m n_e} \quad (1.1)$$

式中, N 是单位体积中特定散射(弹性散射、内壳层电子激发等)发生的次数,单位是次数/ cm^3 ; n_m 为物质中单位体积的原子数,单位是原子数/ cm^3 ; n_e 是单位面积入射电子的数目,单位是电子数/ cm^2 。式 1.1 中的次数、原子数、电子数是量纲为 1 的物理量。这样,散射截面的单位就是面积, cm^2 。各类散射的散射截面可以用散射角、能量损失等多个物理参量从理论上表述。

包含有总散射角、总损失能量宽度等所有散射结果的散射截面称为总散射截面(total scattering cross section)。由于观测仪器的原因,只能观测特定的散射角宽度和特定的能量损

失宽度等一些特定的量,在这样的限定条件下的散射截面称为部分散射截面(partial scattering cross section)。

A 弹性散射截面

在弹性散射情况中的散射截面称为弹性散射截面(elastic scattering cross section)。入射电子通过原子核附近时,由于原子核库仑力的作用,入射电子轨道弯曲,这种散射被称为核的散射,也称为卢瑟夫散射(Rutherford scattering)。考虑到入射电子的相对论修正和内壳层电子对原子核的屏蔽,文策尔(Wentzel)^[2]以及莫特(Mott)和马西(Massey)^[3]将卢瑟夫散射截面表示成如下公式:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{16E^2} \left\{ \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) + \frac{\Theta_0^2}{4} \right\}^{-2} \left\{ 1 - \beta_r^2 \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) + \pi\alpha\beta_r \left[\sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) - \sin^2\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right] \right\} \quad (1.2)$$

式中 Ω ——立体角;

$$d\Omega = 2\pi \sin\Theta d\Theta \quad (1.3)$$

$\Theta (0 \leq \Theta \leq \pi)$ ——散射角,后面的式 2.5 中的衍射角 θ 与 Θ 的关系为:

$$\Theta = 2\theta \quad (1.4)$$

Z ——原子序数;

E ——以 keV 为单位的入射电子的能量;

Θ_0 ——屏蔽参数(screening parameter);

$\beta_r = v/c$ (c 为光速)可以用下式计算(参见附录 1):

$$\beta_r = \{1 - [1 + (E/511)]^{-2}\}^{1/2} \quad (1.5)$$

式中 511keV——相对于电子静止质量的能量。

$d\sigma/d\Omega$ 是微小立体角中的散射截面,称为微分散射截面(differential cross section)。在式 1.2 中,屏蔽参数 Θ_0 ^[4] 和常数 α ^[5] 依赖于原子序数和入射电子的能量。虽然,微分散射截面与 $(Z/E)^2$ 没有直接的比例关系,但是,一般来说,当原子序数增大和加速电压降低时,微分散射截面有增大的倾向。

考虑到电子的波动性,根据波动方程可以推算出衍射强度分析中所用的原子散射因子 f 与弹性散射截面有如下的关系式:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2 \quad (1.6)$$

B 非弹性散射截面

非弹性散射发生时的散射截面称为非弹性散射截面(inelastic scattering cross section)。在非弹性散射中,有各种类型的散射过程,可以定义各种各样的散射截面。

下面公式表示等离子激发的微分散射截面:

$$\frac{d\sigma(\Theta)}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi a_0} \frac{\Theta_p}{\Theta^2 + \Theta_p^2} \quad (1.7)$$

4 第1章 分析电子显微方法的基础知识

式中, a_0 是波尔半径(Bohr radius), 它等于 0.0529nm ; $\Theta_p = \Delta E_p / 2E$, ΔE_p 是等离子激发的能量。在式 1.7 中, ΔE_p 的大小从几个电子伏到 30eV , 较之入射电子的能量(E)要小得多, 因为 Θ_p 具有很小的值, 随着散射角 Θ 增大, 散射截面将急剧减小。

下式表示了内壳层电子激发的散射截面:

$$\sigma = \frac{\pi e^4 b_s n_s}{\left(\frac{m_0 v^2}{2}\right) E_c} \left\{ \lg \left[c_s \left(\frac{m_0 v^2}{2} \right) / E_c \right] - \lg(1 - \beta_r^2) - \beta_r^2 \right\} \quad (1.8)$$

式中, E_c 是离化能, n_s 是内壳层电子数, m_0 是电子的静止质量, v 是入射电子的速度, e 是电子的电荷, b_s 和 c_s 是依赖于电子壳层(K 壳层、 L 壳层等)的常数。因此, 可以看出, 内壳层电子激发的散射截面在很大程度上受常数 b_s 和 c_s 控制。通常也可以根据实测的散射截面来确定这些常数。

1.1.2.2 平均自由程

入射电子在引起某种散射前行走的距离的平均值, 称为平均自由程(mean free path), 可用 λ 表示。下式表示了散射截面为 σ 的散射平均自由程:

$$\lambda = \frac{A}{\sigma N_0 \rho} \quad (1.9)$$

式中, N_0 是阿伏伽德罗常数(Avogadro's number), A 是原子质量, ρ 是密度, λ 的单位为 cm 。对于特定的散射现象 i , 只要将其散射截面 σ_i 代入式 1.9 中就能求出其平均自由程 λ_i 。

电子入射到试样并从试样出来期间, 仅发生一次散射的情况, 称为单次散射(single scattering); 在试样中发生两次至多次散射的情况, 称为多次散射(plural scattering); 发生更多次的散射的情况, 称为多重散射(multiple scattering)。

1.1.2.3 束的扩展

很细的电子束照射到试样时, 由于试样对电子束的散射, 引起束扩展。根据戈尔茨坦(Goldstein)等人提出的单次散射模型^[8], 可以估算束的扩展。在这个模型中, 散射过程被简化了, 如图 1-2 所示。

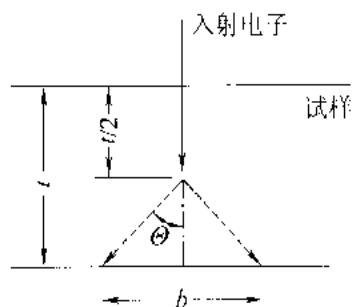


图 1-2 试样中电子束扩展模型的示意图

1.1.3 散射过程的模拟

利用散射截面和平均自由程的理论公式,可以计算物质中入射电子的散射和电子的轨道。但是,为了给出散射截面、平均自由程和穿透能力的统计概率,可以利用各种电子行为中的随机数进行模拟。图 1-4 是利用市场上销售的微型计算机软件(Electron Flight Simulator (参见附录 4))进行模拟的一个例子,示出了厚度为 $3\mu\text{m}$ 的铝合金中,加速电压为 1,10,100,400kV 下的散射过程。随着入射电子能量增加,电子的行程[●]增大,这种趋势在轻金属元素(Al)的情况中比较明显。图 1-5 详细地示出了 100kV 和 300kV 的加速电压下厚度为 100nm 的铝合金中电子的散射过程。在这个厚度范围内,不管是哪一种情况,随着试样厚度增加,电子束都同样有扩展的趋势,而且,元素越轻,加速电压越高,束的扩展越窄,这与式 1.10 能很好对应。这些软件也能进行非弹性散射引起的 X 射线强度的计算。这样,试样中电子散射的模拟可以用于电子束在试样内的行程、扩展和 X 射线强度的估算,它在实验结果的预测和实验数据的解释上是很有用的。

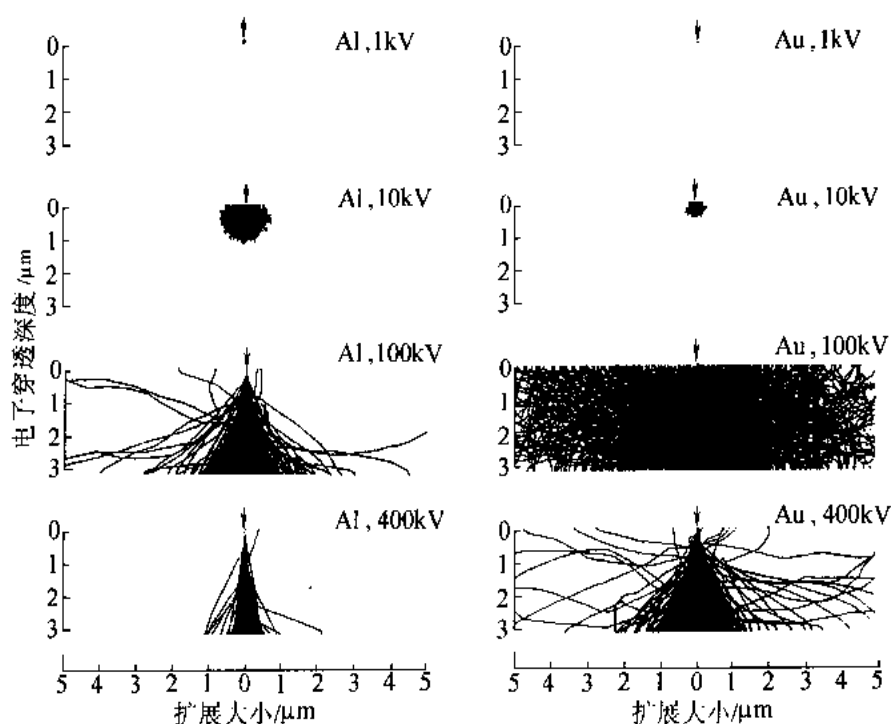


图 1-4 电子散射过程的模拟(加速电压为 1~400kV,试样(Al、Au)厚度为 $3\mu\text{m}$ 的情况)

● 电子等各种带电粒子在物质中通过时,由于与物质的交互作用,其能量将损失,直到带电粒子停止时通过的平均距离,称为平均行程。

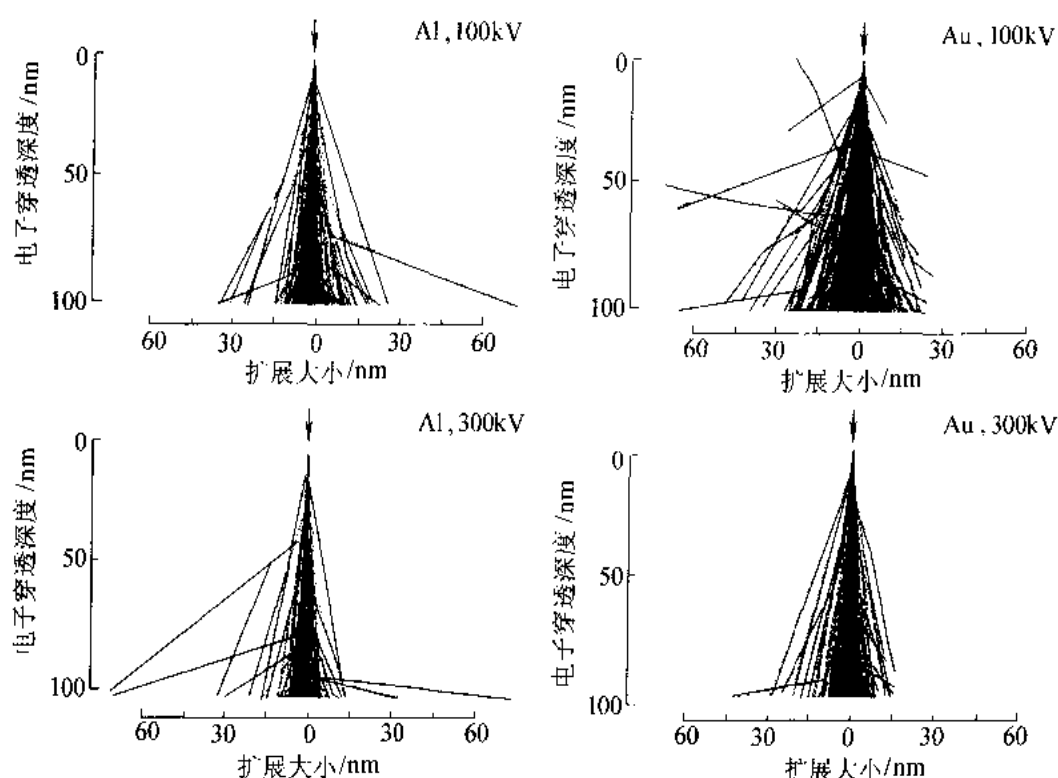


图 1-5 电子散射过程的模拟(加速电压为 100kV 和 300kV,试样(Al、Au)厚度为 100nm 的情况)

1.2 电子的非弹性散射和分析电子显微方法

1.2.1 电子能量损失谱(EELS)分析方法和 X 射线能谱(EDS)分析方法的概述

可以用内壳层电子激发这一种非弹性散射过程来说明 EELS 和 EDS 的原理。图 1-6 示出入射电子引起的内壳层 $1s$ 电子的激发和与之相伴的电子状态的变化,以及观测到的电子能量损失谱和 X 射线能谱的示意图。

我们考虑入射电子将能量给予试样,使 $1s$ 轨道(K 壳层)的电子激发的情况。在处于基态的原子中,费米能以下的能级被所有的电子占有,内壳层电子被激发之前,费米能级以上都是非占有状态的能级。因而,入射电子损失的能量大于 $1s$ 能级与费米能级的能量差 ΔE 时, $1s$ 电子被激发的概率就急剧地增大,在随之产生的能量损失谱中,在 ΔE 的能量值处就出现一个明锐的峰。伴随着这种内壳层电子激发,在电子能量损失谱中出现的峰,一般在高能一侧拉出一个尾巴尖。根据这种很陡的向上拉起的形状,就特地将这种峰称为边(edge)。这个边所在位置的能量 ΔE 是物质所固有的,根据这个值可以确定物质的种类,从这个边后面的峰的积分强度还可以获得有关组成的信息。而且,从 ΔE 的详细值和边的形状,可以获得原子结合状态的信息,详细的内容请参阅第 3 章。除此之外,在电子激发过程中,还有电子集体激发(等离子激发)和带间跃迁等。

另一方面,激发状态的原子回到基态时,放出多余的能量,这时,就放出特征 X 射线和俄歇电子。对于前一种情况,处于较高能量位置的电子中,满足所谓选择规则的某个条件的那些电子跳回到空着的低能轨道,以特征 X 射线的形式将多余的能量放出。与 EELS 一样,这种特征 X 射线的能量值是物质所固有的,根据这种特征 X 射线的峰值处的能量值就可以确定元素的种类,根据其积分强度还能确定其组成。图 1-6 示出了 $L_3 \rightarrow K$ 的跃迁引起的特征 X 射线放出的过程,伴随这种跃迁产生的特征 X 射线称为 $K_{\alpha 1}$ 。此外,在组成分析中经常使用的特征 X 射线 $K_{\beta 1}$ 、 $L_{\alpha 1}$,是分别对应于 $M_3 \rightarrow K$ 、 $M_5 \rightarrow L_3$ 的跃迁,它们的跃迁类型和称呼的名称记于 4.1 节中。

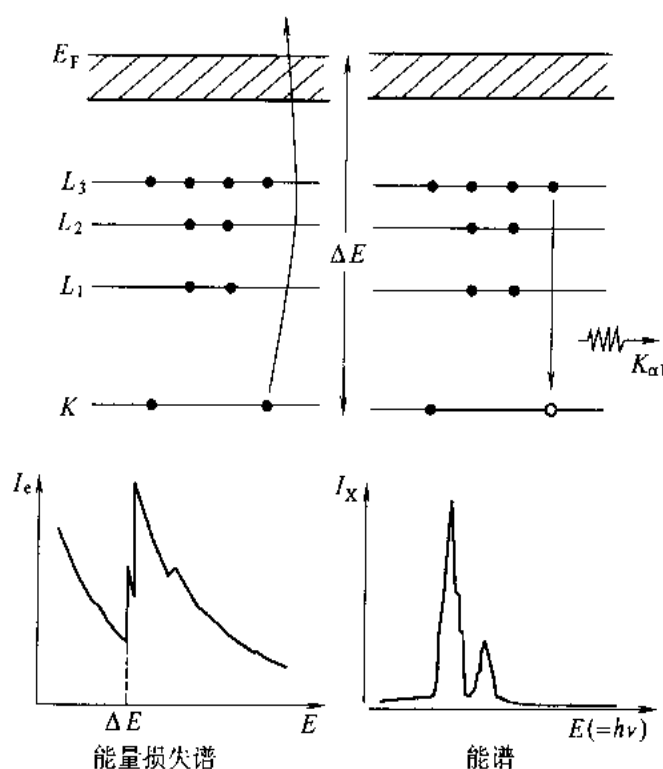
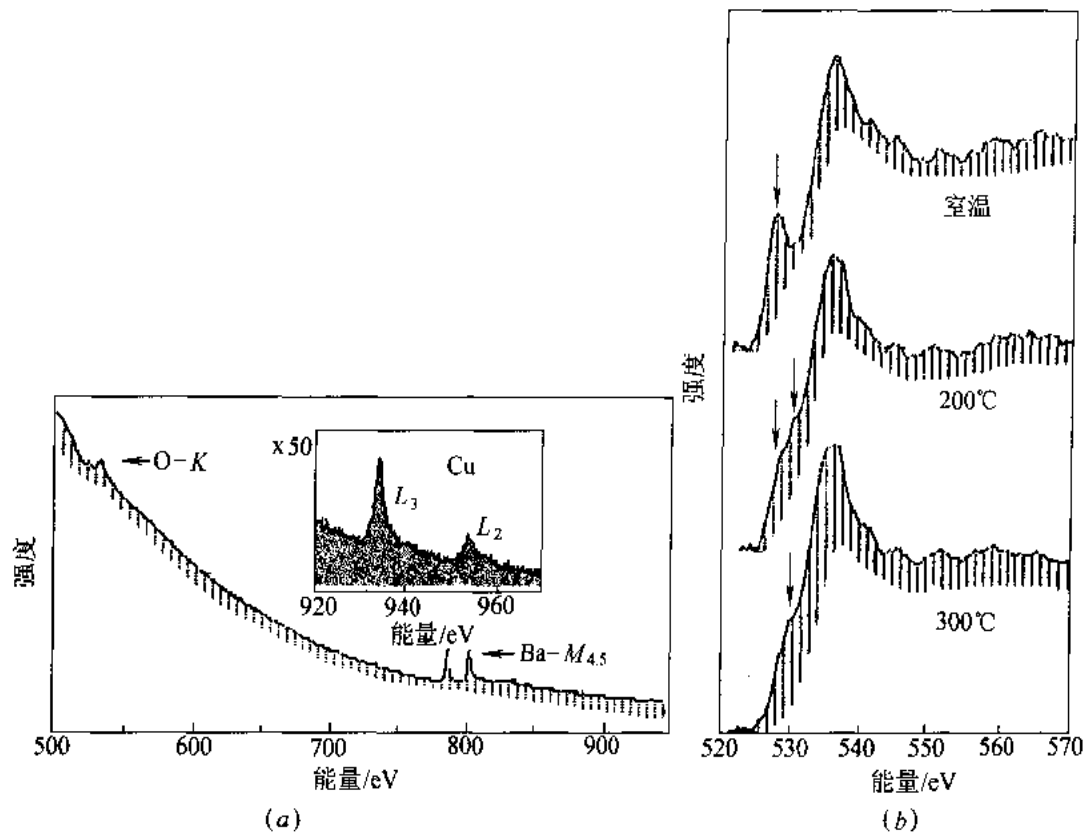


图 1-6 伴随内壳层电子激发的电子能量损失谱和特征 X 射线谱的示意图

以上介绍了作为最基本的分析电子显微方法的 EELS 和 EDS 的概况。如图 1-6 所示,这两种分析方法虽然都基于同样的内壳层电子激发的机制,但是,它们获得的信息还是有差异的。实际上,谱的背底的大小和它们的分辨率是不同的(EELS 约为 1eV, EDS 约为 150eV),得到的信息也有很大的区别。为了比较 EELS 和 EDS,图 1-7 给出超导氧化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的电子能量损失谱^[9],而图 1-8 给出了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的特征 X 射线谱。通常,对于一般的透射电子显微镜,可以在 0 ~ 2keV 范围测定电子能量损失谱。但是,图 1-7(a)示出的是大约 500 ~ 950eV 的谱。在很大的背底上可以辨认出氧的 K 边以及 Ba 的 $M_{4,5}$ 和 Cu 的 $L_{2,3}$ 边。

图 1-7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的电子能量损失谱。

(a) 能量范围为 500 ~ 950 eV; (b) 能量范围为 520 ~ 570 eV

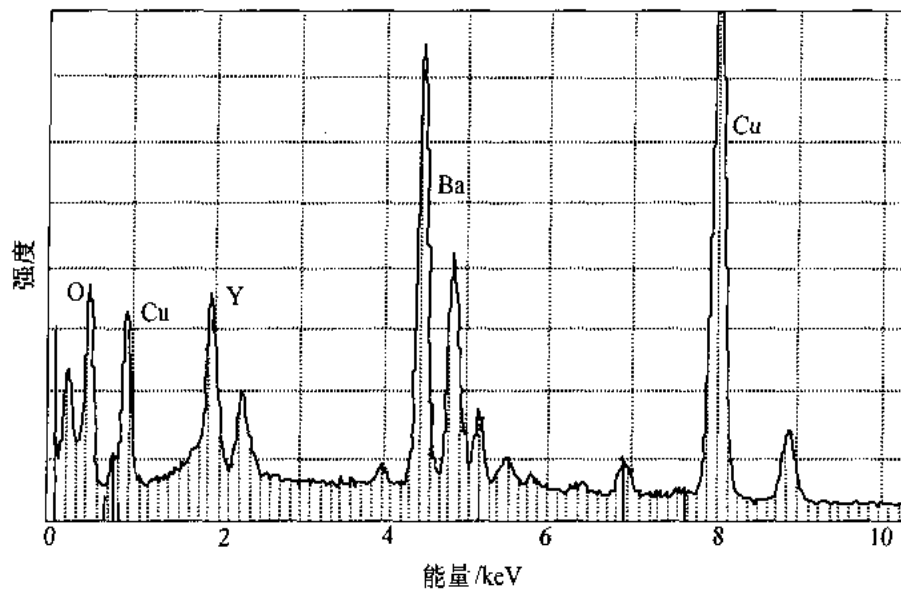
图 1-8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的特征 X 射线谱

图 1-7(b)还示出 520~570eV 能量范围内氧的 *K* 边随温度的变化。随着温度上升,氧丢失,试样中的空位浓度降低。因而,在 528eV 附近的峰变小。从电子能量损失谱,不仅能获得组成的信息,而且还能获得有关电子状态(非占有状态密度)的信息(参见 3.4.2 节)。另一方面,如图 1-8 所示,EDS 的能量分辨率低,不能获得有关电子状态的信息。但是,EDS 可以得到 0~10keV(根据需要可以到 20keV)的很宽能量范围的特征 X 射线谱,而且,其背底较低,进行组成的定量分析时,精度较高。

1.2.2 分析电子显微方法和材料评价

表 1-1 列出了本书叙述的 EELS 和 EDS 等各种分析方法,以及从这些方法能获得的信息。从这个表可以看出,材料评价中分析电子显微镜具有的功能。相反,表 1-2 列出了材料评价的项目和为了获得这些项目的信息可以采用的分析方法。从这个表可以看出,对于每一个评价项目,可以采用的分析方法常常不止一个。例如,为了要获得组成的信息,可以采用 EDS、EELS 和 Z 衬度等几种方法。但是,必须注意,在这些分析方法中,实验条件和精度一般是不同的。而且,对于所采用的某个特定的分析方法来说,由于试样不同(构成元素的原子种类和组成的不同),其分析精度也会发生变化。因此,在决定要采用的分析方法时,应当充分地理解括号内对该分析方法所作的说明。

表 1-1 分析方法和所能获得的信息

分析方法	获得的信息
电子能量损失谱方法(EELS)(第 3 章)	电子状态、组成、试样厚度
X 射线能谱方法(EDS)(第 4 章)	组成、杂质原子位置、试样厚度
高分辨电子显微方法(HREM) ^[1]	原子排列、晶格缺陷、表面形态
电子衍射方法(ED)(5.1 节)	晶体结构、晶体取向、试样厚度
罗伦兹电子显微方法(5.2 节)	磁畴结构
电子全息照相术(5.3 节)	磁畴结构、试样厚度(晶体势)
二次电子像(SEM)(5.4.1 节)	表面形态
Z 衬度方法(5.4.2 节)	组成、原子排列

表 1-2 评价项目和可以采用的方法。

评价项目	分析方法
组 成	EDS(4.3 节)
	EELS(3.3 节)
	HREM ^[1]
	Z 衬度方法(5.4.2 节)
电子状态	EELS(3.4 节)

续表 1-2

评价项目	分析方法
试样厚度	CBED(5.1.2节)
	EEIS(3.4.3节)
	电子全息照相术(5.3节)
晶体取向	ED(5.1节)
表面形态	SEM(5.4.1节)
	HREM ^[1]
原子排列	HRTEM ^[1]
	ED(5.1节)
	ETIS(4.6节)
晶格缺陷	HREM, WB, DF, DF ⁺
畴畴结构	罗伦兹电子显微方法(5.2节)
	电子全息照相术(5.3节)

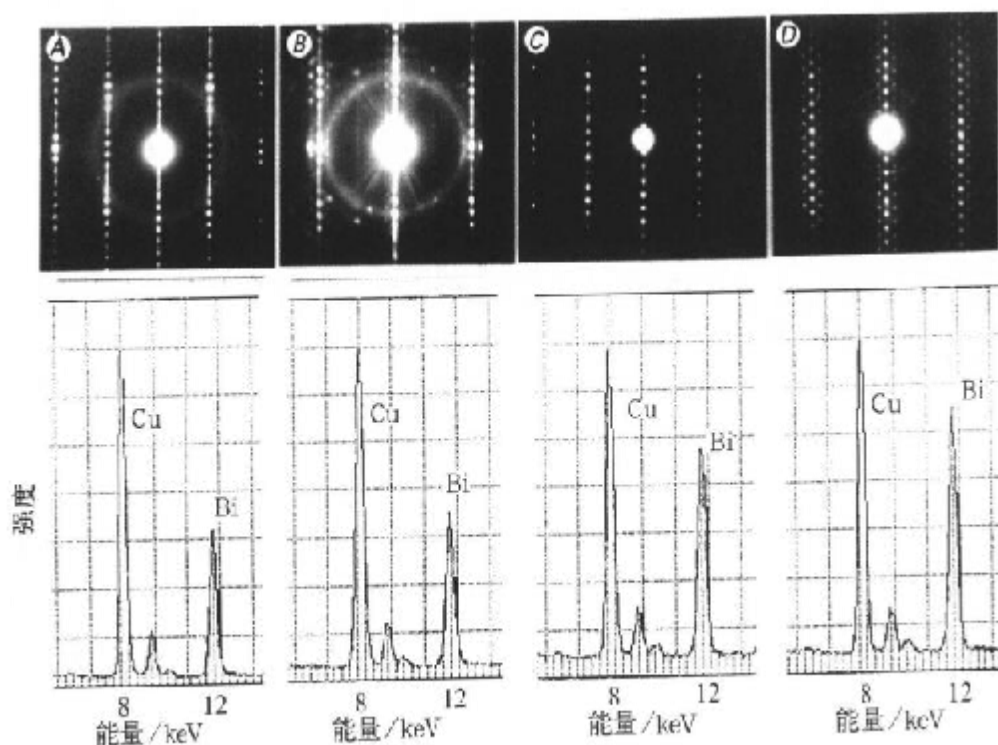


图 1-9 Bi 系超导氧化物的电子衍射花样和它们的特征 X 射线能谱

在实际进行材料评价时,采用单一的分析方法常常不能满足要求,如下面所示,采用几种分析方法,互相补充,是非常有效的。

图 1-9 是 Bi 系超导氧化物的电子衍射花样(又称为电子衍射图)和在同一区域获得的 X 射线能谱^[10]。在 A 和 B 试样的衍射花样中,可以看见沿 c 轴的拉长的线条,这表明平行于 c 面的堆积有错排。而在 C 和 D 试样的衍射花样中,看不见这样的线条。比较它们的 X 射线能谱时,就可以发现,在 A、B 试样中,相对于 Cu、Bi 的量明显地少。换句话说,Cu 的含量高

引起了结构的不完整。为了更进一步搞清楚这种情况,图 1-10 给出了引起衍射花样中比较强的线条的区域的晶格像(lattice image)。像中的白线对应于与 C 面平行的 Cu-O 层,而黑的带状区域则是对应于含有重原子 Bi 的层。图中的数字则表示 Cu-O 层的层数。可以看出,随位置不同,形成了 3 层、4 层 Cu-O 层。因此,在这个试样中,由于 Cu-O 层不规则的堆积,从局部区域看,其组成是有很大差异的。

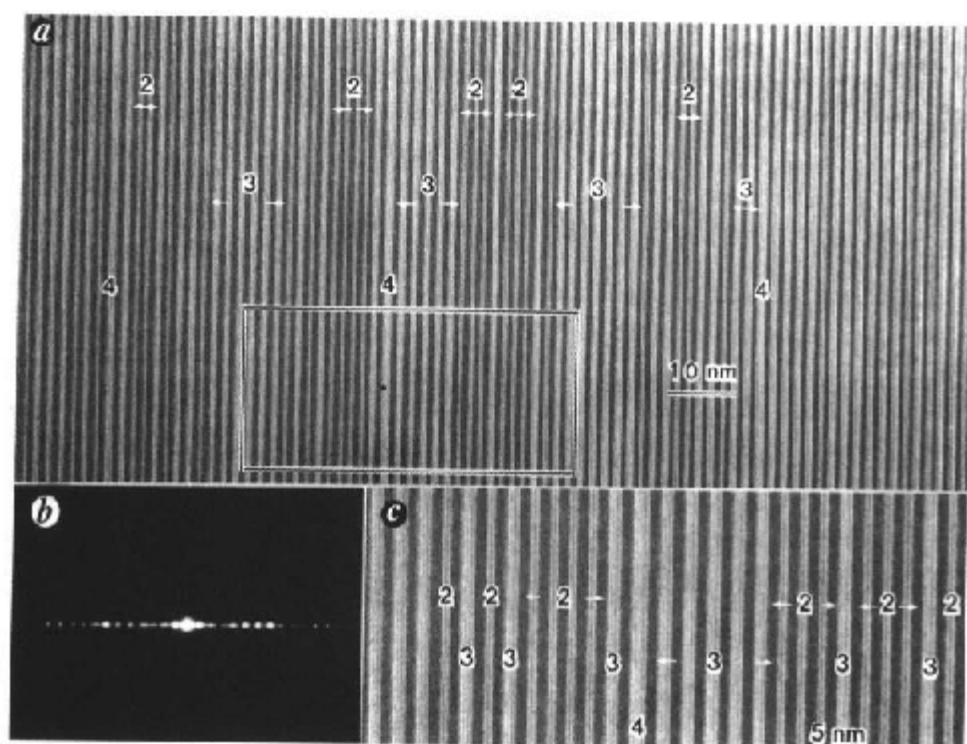


图 1-10 Bi 系超导氧化物的晶格像(a)、电子衍射花样(b)和(a)中矩形区域的放大像(c)

这样,除了电子衍射花样外,再利用晶格像就搞清楚了局部的堆积结构。采用 EDS,还能确定它的成分。综合利用各种分析功能来剖析尖端材料的微结构是十分有效的。最近,采用场发射电子枪使纳米尺度的分析成为可能,可以进行 1nm 以下区域的成分分析,并能获得优于 1nm 分辨率的元素分布图像(参见图 4-8)。

1.3 仪器的计算机控制和分析数据的计算机处理

近年来,透射电子显微镜的性能不断提高,从透镜系统到电子显微镜的主体都利用了计算机(CPU)来进行控制。例如,各透镜系统的电流值等都可以存储在 CPU 中,这样,就很容易使透镜系统实现最佳条件,或回到初始条件,或进行再设定。利用 CPU 还能实现自动聚焦和消像散的功能,而且,对于最小剂量系统 MDS(minimum dose system),从最小电子束剂量观察、聚焦、到照相等一系列操作都可以用计算机控制。

图 1-11 给出了分析电子显微镜的主体和各种分析装置的框图。从这个图可以看出,不

仅是分析电子显微镜的主体,它附属的各种分析系统的控制,以及获得的数据的处理都可以利用计算机。具体来说,除 EELS、EDS 系统外,二次电子探测器(SED)、背散射电子探测器(BED)、阴极发光探测器(CLD)等系统的控制都可以利用微机(个人计算机)和工作站等各种计算机系统。通常,获得的分析数据可被暂时记录在随机存储器(RAM)或硬盘中,最后再记录 and 保存在软盘或光盘中。分析结果还可以打印输出。最近,利用慢扫描 CCD 和成像板,还可以获得电子显微像和电子衍射花样的数字图像(参见 2.1.6 节),利用微型计算机或工作站可以分析和处理这些分析数据和图像数据,而且,可以通过网络将这些数据送到远方的计算机中。

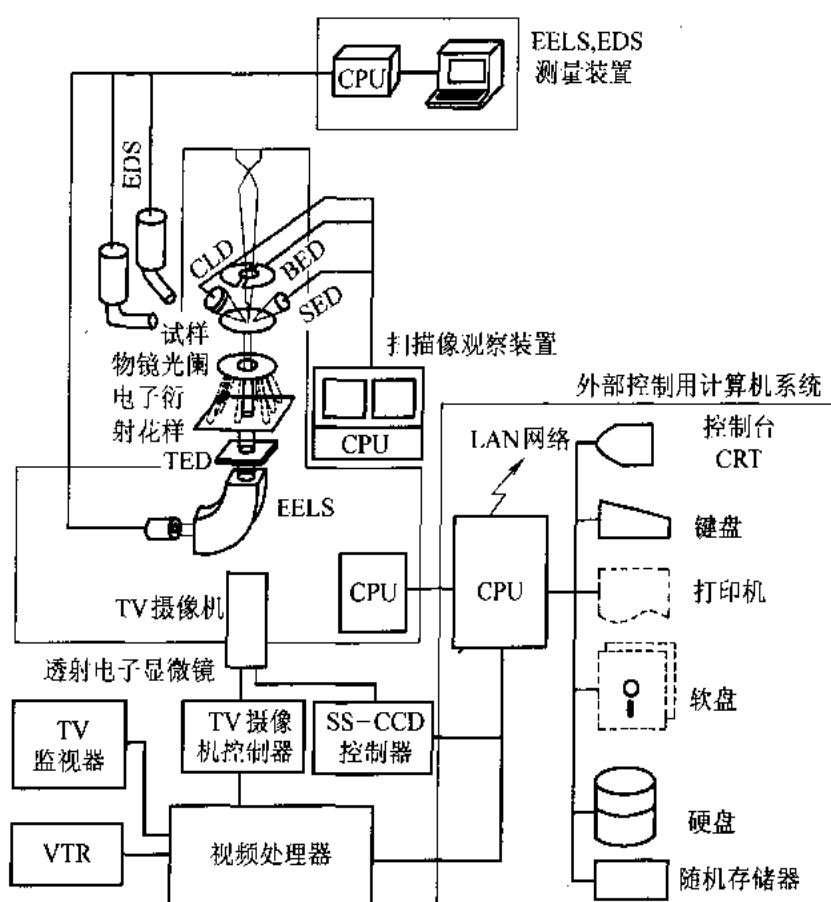


图 1-11 分析电子显微镜和它的各种附属装置的框图

对于这些数字数据的分析,已有许多现成的软件(参见附录 4)用于进行脱机和在线的分析。近年来,随着国际互联网应用的急剧发展,分析数据信息的交换已不局限于国内,在国际间也在积极地进行,并正在建立有关电子显微像和电子显微方法的各种信息的数据库。

参考文献

- 1 進藤大輔,平賀賢二. 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法. 共立出版, 1996([日]進藤大輔,平賀賢二)

14 第1章 分析电子显微方法的基础知识

賀賢二. 材料评价的高分辨电子显微方法. 刘安生译. 北京:冶金工业出版社, 1998)

- 2 Wentzel G. Zeit. f. Physik, 1927, 40:590
- 3 Mott N F, Massey H W W. The Theory of Atomic Collision. Oxford University Press, England, 1965
- 4 Cosslett V E, Thomas R N. Br. J. Appl. Phys., 1964, 16: 883
- 5 McKinley W A, Freshbach H. Phys. Rev., 1948, 74: 1759
- 6 Powell C J. Rev. Mod. Phys., 1976, 48: 33
- 7 Powell C J. Use of Monte Carlo Calculations, Natl. Bur. of Stds. Special Pub. 460, Washington, DC, 1976, 97
- 8 Goldstein J I, Costley J L, Lorimer G W, Reed S J B. Proc. 10th Annl. SEM Symp. ed. Johari O, SEM Inc., Chicago, Vol. I, 1977, 315
- 9 Shindo D, Hiraga K, Hirabayashi M, Kikuchi M, Syono Y, Furuno S, Hojou K, Soga T, Otsu H. J. Electron Microsc., 1989, 38:155
- 10 Shindo D, Hiraga K, Hirabayashi M, Kobayashi N, Kikuchi M, Kusaba K, Syono Y, Muto Y. Jpn. J. Appl. Phys., 1988, 27:L 2048
- 11 <http://asma7.iamp.tohoku.ac.jp/EMILLA>

第2章 分析电子显微镜的构成和基本操作

本章将介绍分析电子显微镜主体的结构以及它的功能和原理。在观察电子显微像和电子衍射花样,以及进行各种分析时,设定电子显微镜的最佳观察条件是很重要的。为此必须充分了解分析电子显微镜的各构成部分的原理和掌握恰当的操作方法。下面,首先介绍透射电子显微镜主体的基本构成。然后,依次说明各构成部分的原理和功能。在后半部分(2.2节),再涉及它们的操作,介绍各个透镜的合轴调整和消像散的方法。

2.1 分析电子显微镜的基本结构

图 2-1 示出通用的分析电子显微镜的外观。图 2-2 是电子显微镜的断面图,图中标出了各部分的名称。

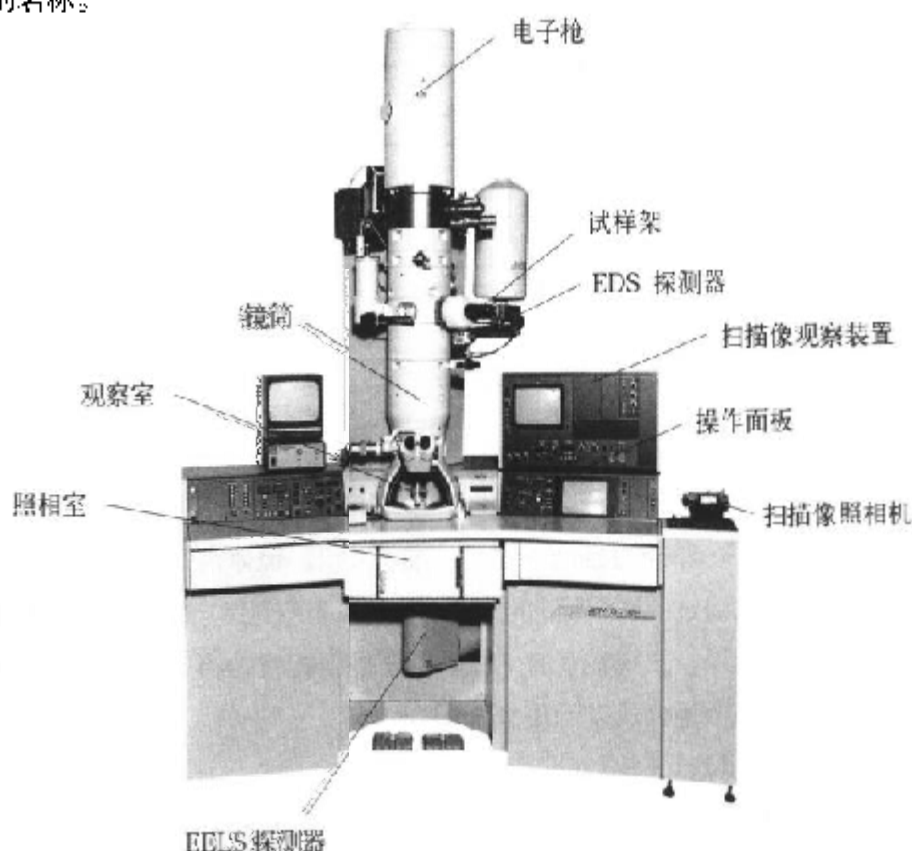


图 2-1 透射电子显微镜(JEM-2010F)的外观

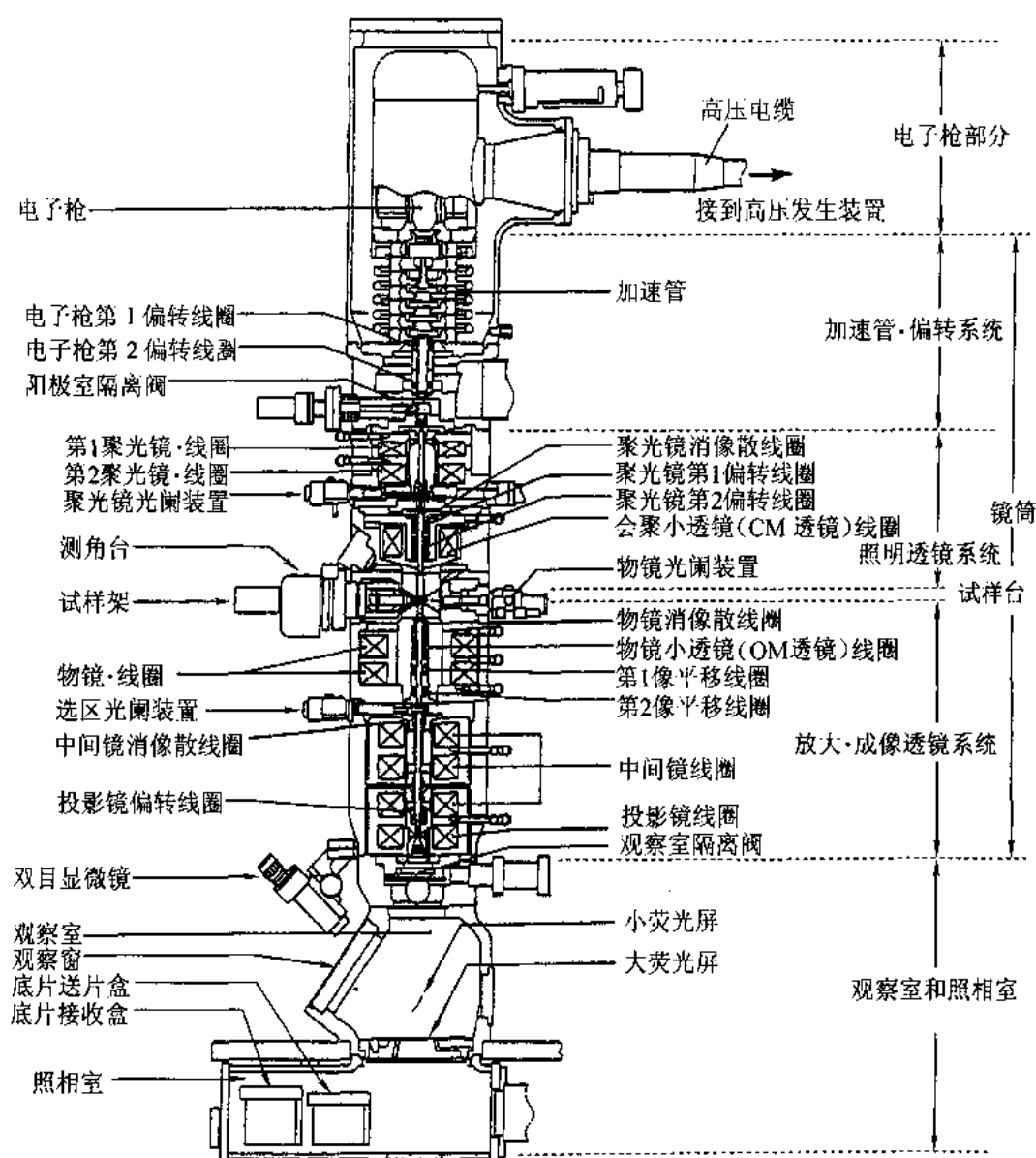


图 2-2 透射电子显微镜(JEM-2010F)主体的断面图

电子从透射电子显微镜的最上面部分的电子枪发射出。镜体内是真空状态。发射出的电子在加速管内被加速,通过照明系统的电子透镜,照射到试样上。透过试样的电子被成像系统的电子透镜放大、成像。从观察室的窗口观察像,在照相室拍摄照片。沿着电子在镜体内的路径,可以将电子显微镜分成以下几个部分:

- (1) 电子枪(电子源);
- (2) 高压发生器和加速管;
- (3) 照明电子透镜系统和偏转系统;
- (4) 试样台和试样架;

- (5) 放大和成像电子透镜系统;
- (6) 观察室和照相室。

下面,分别介绍各构成部分。

另外,在图 2-1 的电子显微镜外观的照片中,示出作为分析电子显微镜主要的分析装置
的电子能量损失谱仪和 X 射线能谱仪。这些分析装置,还要分别在第 3 章和第 4 章中详细
介绍。关于控制电子显微镜真空的各个真空排气系统,请参见附录 3。

2.1.1 电子枪

电子枪(electron gun)是产生电子的装置,它位于电子显微镜的最上部(图 2-2)。随电子
枪的种类不同,电子束的会聚直径、能量的发散度也不同。这些参数在很大程度上决定了照
射到试样上的电子的性质。大致可以将电子枪分为热电子发射型和场发射型两种类型。在
过去的透射电子显微镜中,使用的是热电子发射型的发夹式钨灯丝。近年来,已广泛使用同
样是热电子发射型的、高亮度的 LaB₆ 单晶灯丝。最近,已开始在分析电子显微镜中使用能
发射出亮度高、相干性好的电子束的场发射型电子枪(FEG;field emission gun)。在场发射型
中,有冷阴极方式和热阴极方式(也称为热场发射型)两种。表 2-1 比较了各种电子枪的特
性。

表 2-1 各种电子枪的特性比较

		热电子发射		场发射		
		W	LaB ₆	热阴极 FEG		冷阴极 FEG
				ZrO/W(100)	W(100)	W(310)
亮度(在 200kV 时)/A·cm ⁻² ·sr ⁻¹		约 5×10 ⁵	约 5×10 ⁶	约 5×10 ⁸	约 5×10 ⁸	约 5×10 ⁸
光源尺寸		50 μm	10 μm	0.1~1 μm	10~100 nm	10~100 nm
能量发散度/eV		2.3	1.5	0.6~0.8	0.6~0.8	0.3~0.5
使用条件	真空度/Pa	10 ⁻³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸
	温度/K	2,800	1,800	1,800	1,600	300
发射	电流/μA	约 100	约 20	约 100	20~100	20~100
	短时间稳定度	1%	1%	1%	7%	5%
	长时间稳定度	1%/h	3%/h	1%/h	6%/h	5%/15min
	电流效率	100%	100%	10%	10%	1%
维 修		无需	无需	安装时,稍 费时间	更换时, 要安装几次	每隔数小时必 须进行一次 闪光处理
价格/操作性		便宜/简单	便宜/简单	贵/容易	贵/容易	贵/复杂

2.1.1.1 热电子发射型电子枪

图 2-3(a)和(b)示出热电子发射型电子枪的外观和它的构造的示意图。采用钨和 LaB_6

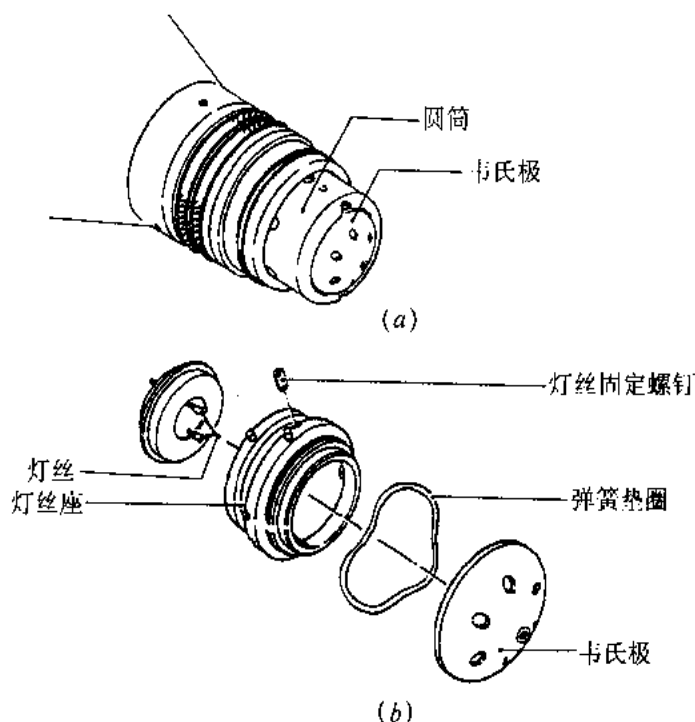


图 2-3 热电子发射型电子枪的外观(a)和结构(b)

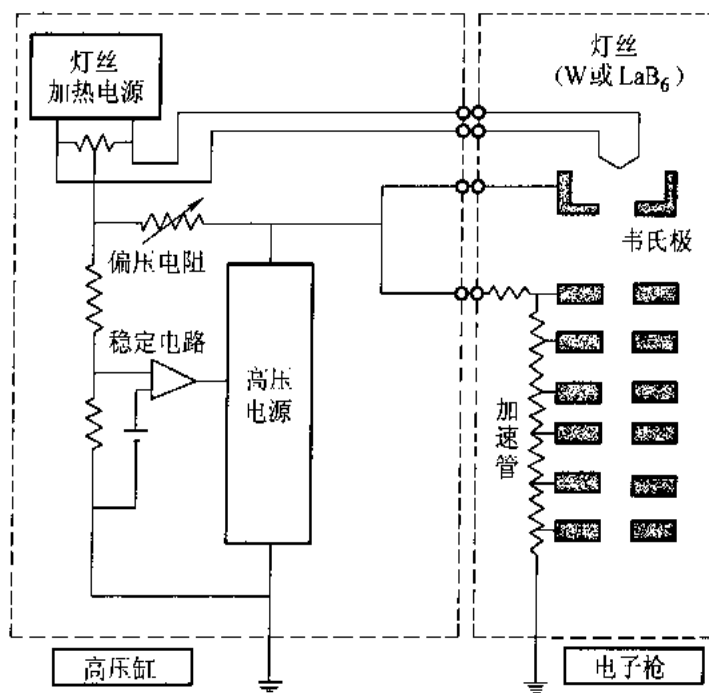


图 2-4 热电子发射型电子枪的框图

单晶作为发射电子的灯丝。从表 2-1 中可以看出,与钨灯丝相比, LaB_6 灯丝必须在更高的真

空度下使用。它亮度高、光源尺寸和能量发散都小,对于分析电子显微镜来说,是很有利的。图 2-4 中示出了热电子发射型电子枪的框图。从阴极灯丝发射出的电子被加速管(阳极)加速。通常,将加速管一侧作为地电位,灯丝上加一个负高压,在紧靠灯丝的下面有一个韦氏极,在韦氏极上加一个比灯丝更负的电压,这个电压称为偏压(bias voltage)。这个偏压控制了电子束流和它的扩展状态。图 2-4 所示的施加偏压的方式称为自偏压(self bias)。自偏压的工作原理是:与发射电子束流相等的电流流过偏压电阻,偏压电阻上电压下降的份额加在灯丝与韦氏极之间,这种反馈作用限制了发射的电子束流,结果,使发射的电子束流保持稳定。关于电子枪调整的具体方法,请参见 2.2.1 节。反过来,与自偏压的方式不同,不用偏压电阻,引入一个偏压来控制发射电子束流的增减。这种方式称为固定偏压(fixed bias)方式。另外,还有采取两者的优点的方式,称为半固定偏压的方式。图 2-5 示出发夹式钨灯丝发射的电子束流示意图和荧光屏上观察到的灯丝像(灯丝的花样)。从加热的灯丝的尖端发射出的热电子被韦氏极会聚。改变韦氏极的形状和设定的偏压条件,就能得到不同的灯丝的模样。

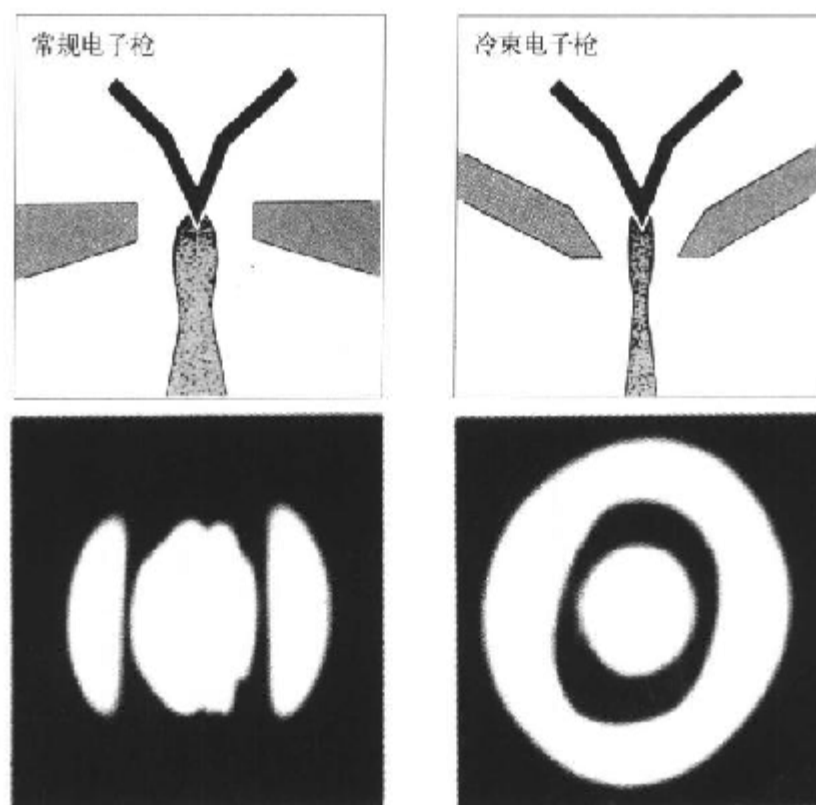


图 2-5 发夹式钨灯丝电子束流和冷束电子枪束流的示意图和灯丝像的模样

2.1.1.2 场发射型电子枪(FEG)

如果在金属表面加一个强电场,金属表面的势垒就变浅,由于隧道效应,金属内部的电子穿过势垒从金属表面发射出来,这种现象叫场发射。为了使阴极的电场集中,将尖端的曲率半径做成小于 $0.1\mu\text{m}$ 的尖锐的形状,这样的阴极称为发射极(或者叫尖端)。较之使用 LaB_6 单晶

灯丝的热电子发射电子枪,场发射电子枪亮度要高约 100 倍,光源尺寸也非常小。因为这样微小的探针样子的阴极容易制作,这种场发射电子枪在分析电子显微镜中的应用正在普及。还有,由于其电子束的相干性很好,所以,它也可用于电子全息照相术(5.3 节)中。

A 冷阴极 FEG 的特点

将钨(W)的(310)面作为发射极,不加热,在室温下使用。因为完全不将热能给发射出的电子,所以,其能量发散仅为 $0.3 \sim 0.5\text{eV}$,可以期望它有非常好的能量分辨率。另一方面,发射是在室温下进行的,在发射极上就会产生残留气体分子的离子吸附,这就是发射噪声产生的重要原因。同时,伴随着吸附分子层的形成,发射电流就会渐渐降低,因此,必须定期进行除去吸附分子层的所谓闪光处理。^①

B 热阴极 FEG 的特点

在施加强电场的状态下,如果将发射极加热到比热电子发射低的温度($1600 \sim 1800\text{K}$),由于电场的作用,电子越过变低的势垒发射出来,这称为肖特基效应。由于加热,电子能量的发散为 $0.6 \sim 0.8\text{eV}$,较之冷阴极方式稍有增大,虽然这是它的缺点,但是,其发射极不产生离子吸附,发射噪声大大地降低了,也不需要闪光处理,可以得到稳定的发射电流。图2-6示出热阴极 FEG 和它的电源系统的框图。对于热阴极 FEG,不采用韦氏极,而是用吸出极和静电透镜。图 2-7 示出用热阴极得到的电子束直径(半高宽为 0.5nm)的实测的例子。

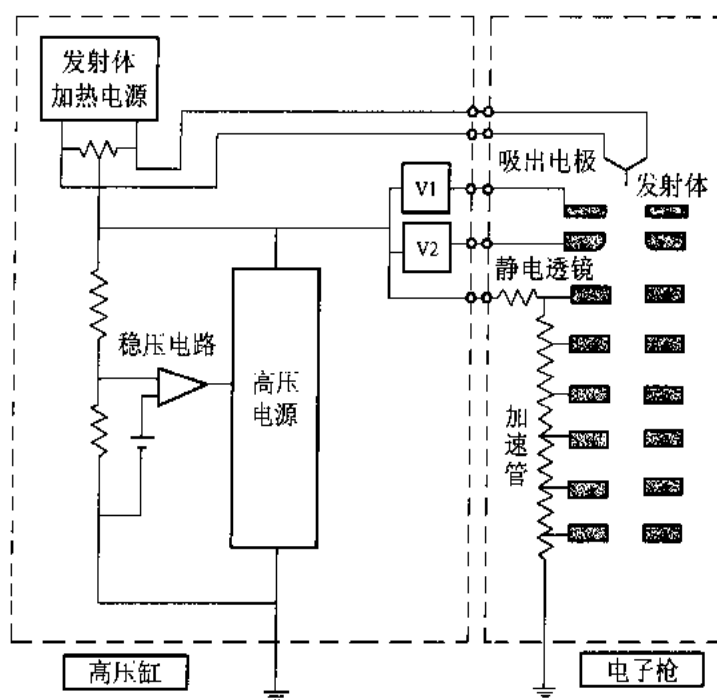


图 2-6 热阴极 FEG 的框图

① 在尖端上瞬时通过大电流,除去尖端表面吸附分子层的处理。

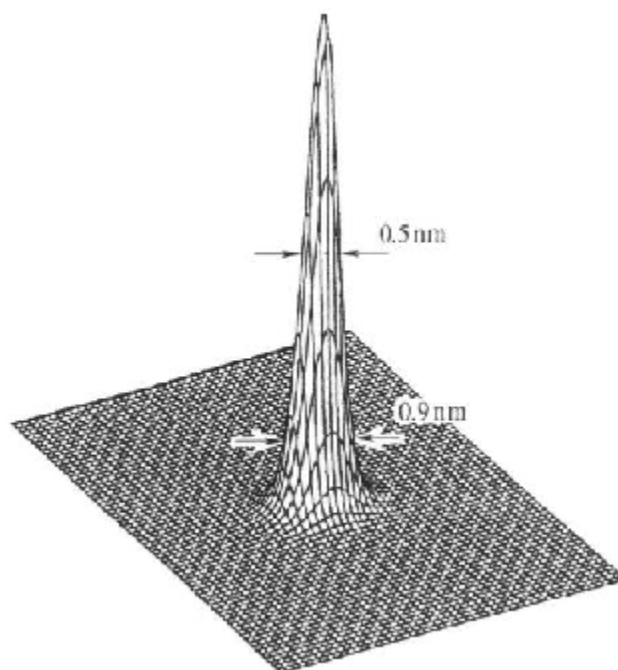


图 2-7 用热阴极 FEC 获得的电子束尺寸的定量测量
(JEM-2010F, 在 200kV 下用成像板测量的)

2.1.2 高压发生器和加速管

将电子枪产生的电子加速, 需要高电压。产生这种高电压的装置就是高压发生器。利用这个高电压加速电子的部分就是加速管。通常, 将放置高压发生器的容器称为高压缸。高压发生器和电子显微镜主体之间是由高压电缆(high voltage cable)连接起来的(图 2-2)。

从高压发生器输出的电压发生变化时, 将引起色差, 从而造成电子显微像的拖尾。因此, 应当使这种电压变化尽可能小。在透射电子显微镜中使用的高压发生器是考克洛夫特-瓦尔顿型高压电路(Cockcroft-Walton's high voltage circuit), 其原理如下。

如图 2-8 所示, 考克洛夫特-瓦尔顿型高压电路是由变压器 T 与电容 $C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, \dots, C_{B1}, C_{B2}, C_{B3}, \dots$ 整流二极管 $D_1, D_2, D_3, \dots$ 一级一级地连接起来的电路组成的。在变压器的一次侧加上交流电压时, 在二次侧发生的交流电压的峰电压为 V_0 。 A_0 的电压较之 B_0 低时, 通过二极管整流管 D_1 的电流流到 A_1 , 在电容 C_{A1} 中充电的电量 $Q = CV$ (C 是 C_{A1} 的容量)。接着, 当交流电的相位变化时, A_0 变成 $+V$, 此时, A_1 就增高到 $2V$ 电压。这样的过程一级一级地反复进行下去, B_1, B_2, B_3 就分别变成 $2V, 4V, 6V$ 。实际上, 因为电容不可能充电很完全, 对于 n 级电路, 得到的最高电压 $V_{\max}$ 为:

$$V_{\max} = 2nV - \frac{2}{3} n^3 \frac{1}{fC} \quad (2.1)$$

式中 f ——交流电的频率。

图 2-9 示出 200kV 的高压发生器的内部结构。这里产生的高电压通过电缆加到加速管上。加速管就利用这个高电压加速电子。加速电压高于 200kV 的透射电子显微镜的加速管

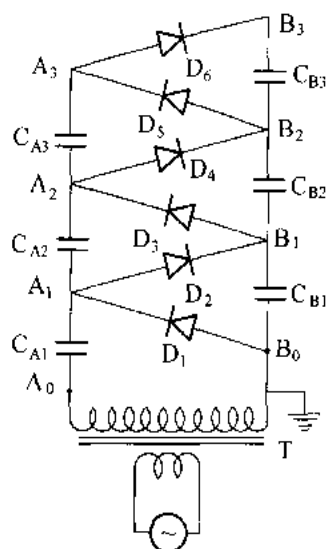


图 2-8 考克洛夫特-瓦尔顿型高压发生器电路(CWC)

都采用多个电极(称为多级加速极)加速电子。加速电压高于 1000kV 的超高压电子显微镜的加速管是由十几级加速电极组成的。

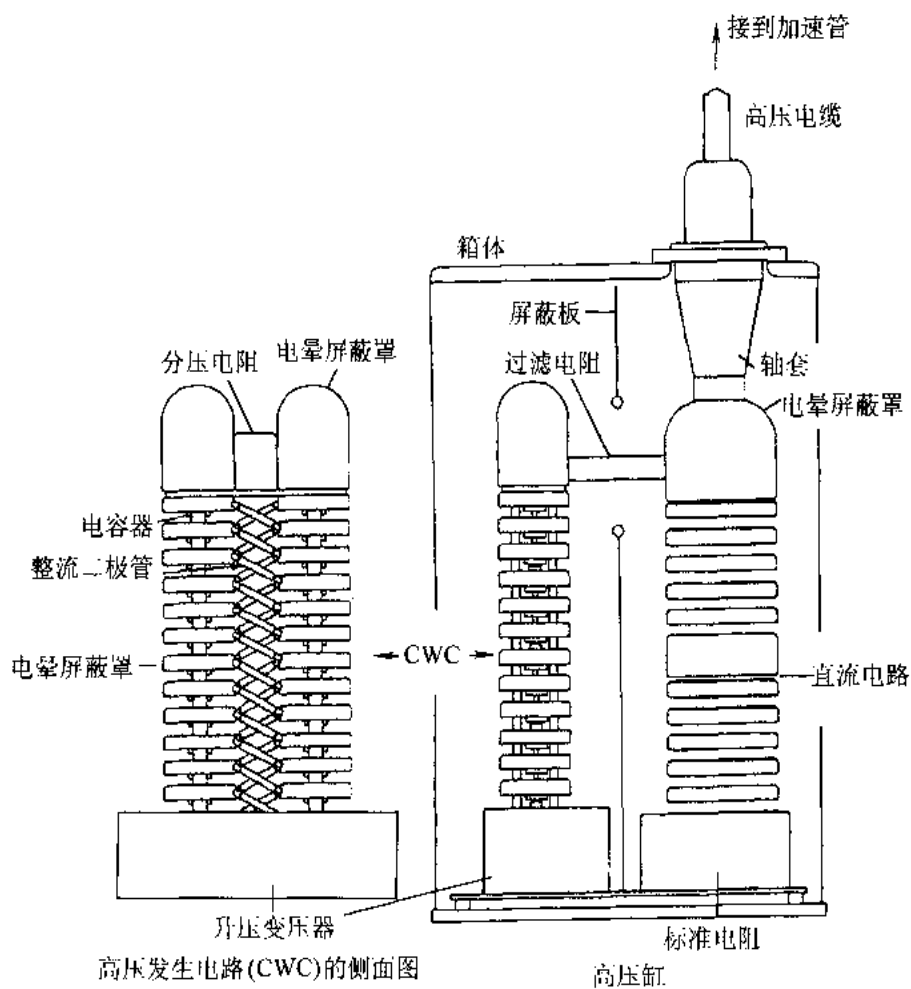


图 2-9 高压发生器的结构(加速电压为 200kV 的情况)

2.1.3 照明透镜系统和偏转系统

将加速管加速的电子会聚并照射到试样上的一组透镜称为照明透镜系统。分析电子显微镜具有能分析微小区域(直径 1nm 以下)的特点。可以用光阑使照射到试样上的电子束直径变小,同时,这种自由控制的照明系统可以实现从平行照明到大会聚角的照明条件。图 2-10 示出照明透镜系统的光路图。在图 2-10(a)中,会聚小透镜(condenser mini-lens)也称为 CM 透镜,它的励磁电流很强,使电子束会聚在物镜前方磁场的前焦点位置,电子束平行照射到试样上很宽的区域。这样,就能得到相干性好的电子显微像。在图 2-10(b)中,关闭了会聚小透镜的励磁电流,由于物镜前方磁场的作用,电子束被会聚在试样上,这时的会聚角(α_1)很大,能够得到高强度的电子束,适合于微小区域的分析。图 2-10(c)是使用很小的聚光镜光阑和小的会聚角(α_2),照明的区域小,能够获得相干性好的电子显微像。可以使用这种照明条件获得纳米束电子衍射(nano-beam electron diffraction)花样。对于(b)和(c)模式,改变聚光镜和会聚小透镜的励磁电流时,就可以使电子束的直径保持一定,而会聚角(α)发生变化,这就是适合于会聚束电子衍射(convergent beam electron diffraction)花样观察的条件。

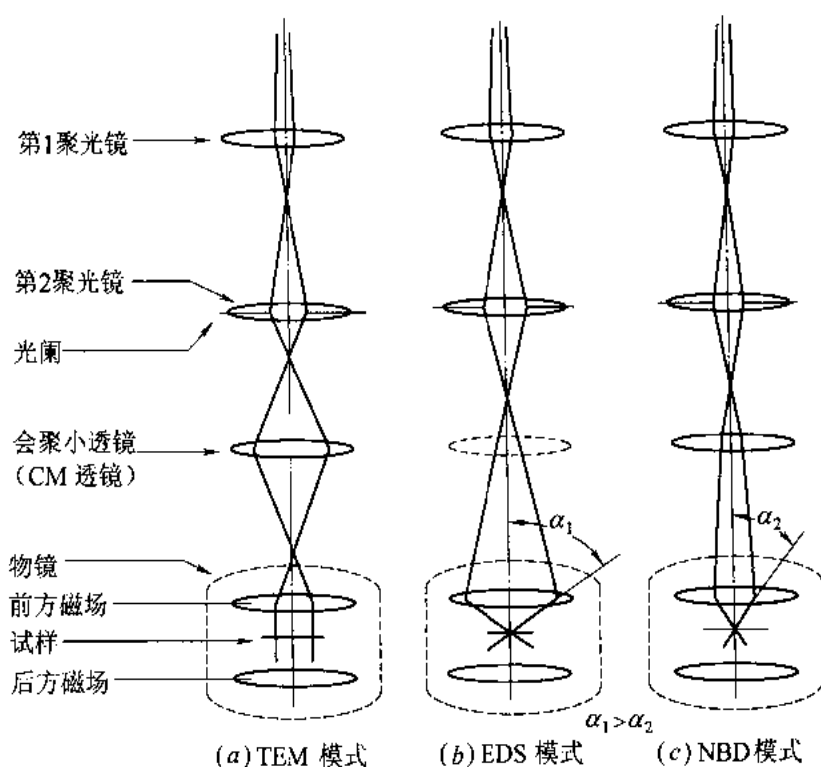


图 2-10 照明透镜系统的光路图

使电子偏转的偏转线圈(deflection coil)可以用于合轴调整、电子束倾斜(beam tilt)、电子束移动(beam shift)、电子束扫描(beam scan)等。一般来说,偏转线圈是由称为两级偏转的两组相对的线圈组成的,其操作性良好。两级偏转的原理如下所述。

如图 2-11 所示,两级偏转装置是由两级偏转线圈组成,它使电子束转向。要使电子束入射到试样上的倾斜角为 θ_2 时,先用第一级偏转线圈(DEF1)向反方向偏转 θ_1 ,然后再用第二级偏转线圈(DEF2)使它偏转回来,实现电子束的倾斜。这时, θ_1 和 θ_2 之间有如下的几何关系:

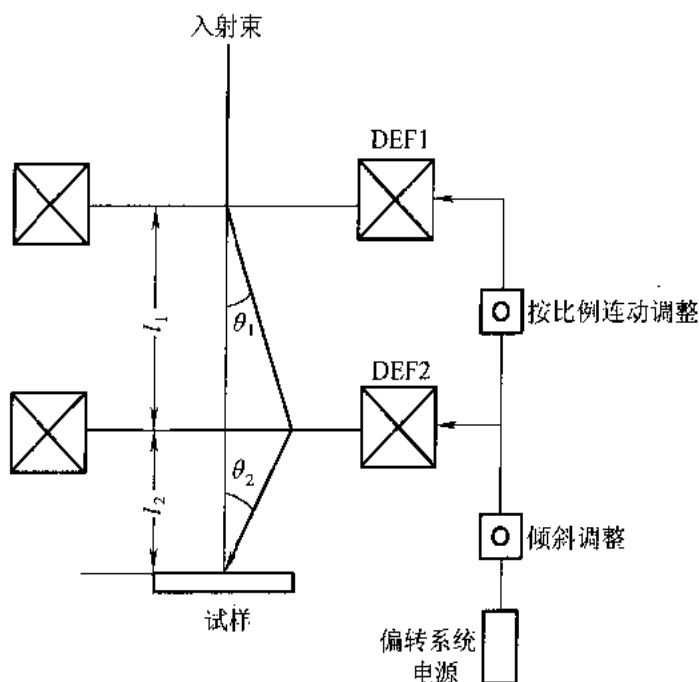


图 2-11 使电子束倾斜时两级偏转的原理

$$\tan \theta_2 = \frac{l_1}{l_2} \tan \theta_1 \quad (2.2)$$

式中, l_1 是 DEF1 与 DEF2 间的距离, l_2 是 DEF2 与试样之间的距离。如果按上述几何关系设定流过偏转线圈(DEF1, DEF2)的励磁电流的比,那么,只要简单地调整一个电流,就能调整倾斜角 θ_2 。这时,即使改变照在试样上的倾斜角,电子束在试样上的位置也不变化。

同样,用图 2-12 所示的电子束移动电路,就可以使电子束的倾斜角保持一定,使电子束在试样上的位置移动,即可以独立地进行电子束的倾斜和移动操作。由于它是按连动比调整的,所以,在调整倾斜或移动时,只使用一个旋钮就可以了。偏转系统不仅用于照明系统,在电子枪、成像系统、投影镜系统等进行合轴调整时都要使用。

2.1.4 试样台和试样架

装载 3mm 直径的试样的台子称为试样台。为了调节试样的晶体学方位,具有倾斜功能的是测角试样台。能插入电子显微镜中的试样的支持装置称为试样架。观察高分辨电子显微像和电子衍射花样时,必须使试样的晶带轴与电子束入射的方向平行,此时,使用两个垂直方向上能倾斜的试样台是很有好处的。

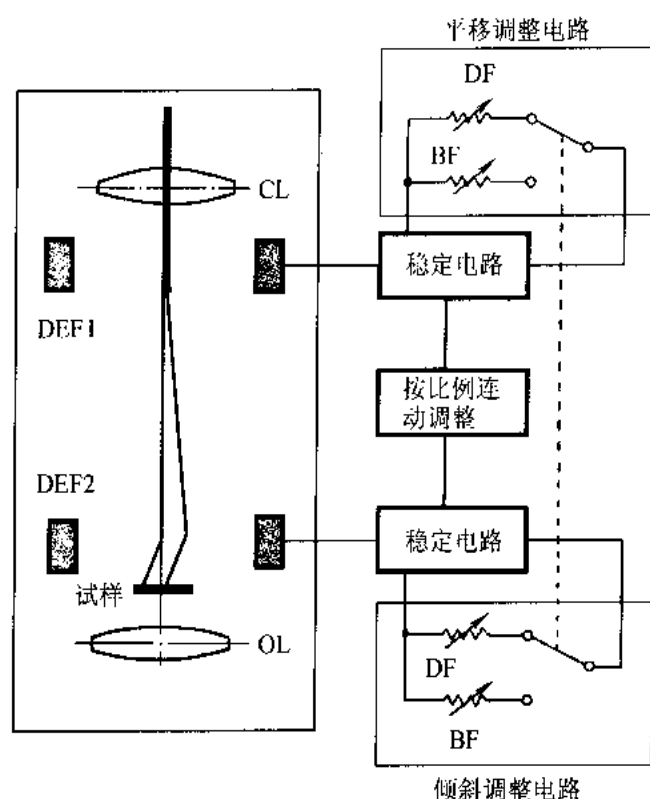


图 2-12 使电子束移动的二级偏转的原理

将载有试样的装置放入电镜中的方式有两种,从极靴上方装入的称为顶插方式,从横向插入上下极靴之间的称为侧插方式。对于顶插方式,试样座相对于光轴是旋转对称的,而且,它是放入镜体内的,所以,它具有很好的抗振动和热稳定性的特点。以前,在高分辨电子显微像的观察时,普遍采用顶插试样座。但是,从结构上看,顶插方式不可能有很大的倾斜角,要增加分析功能也很困难。考虑到这种情况,分析电子显微镜中都采用侧插方式。这样,就可以从试样上方检测背反射电子和 X 射线等信号,并具有探测效率高以及可以使试样大角度倾斜的优点。图 2-13 示出了侧插双轴倾斜试样架的构造和动作原理示意图。

除通用的双轴倾斜试样架外,在 EDS 分析时,还常常使用产生硬 X 射线^① 背底低的铍试样架,因为铍的毒性很强,操作时禁止手的皮肤直接接触。

为了研究试样结构和状态随温度的变化,还有加热试样架、冷却试样架。为了观察试样中位错的运动,还有拉伸实验试样架。在加热试样架中,通常使用钼作加热器,试样温度可达到 800℃ 左右。对于冷却试样架,如果用液氮(沸点为 -195.8℃)作冷却剂,可达 -180℃ 左右,如果要在更低的温度下进行实验,可采用液氦(沸点为 4.21K = -268.94℃)作冷却剂,此时,可达 -250℃ 左右。

① 由于电子束照射,从试样和它周围部分发射出高能 X 射线的韧致辐射。

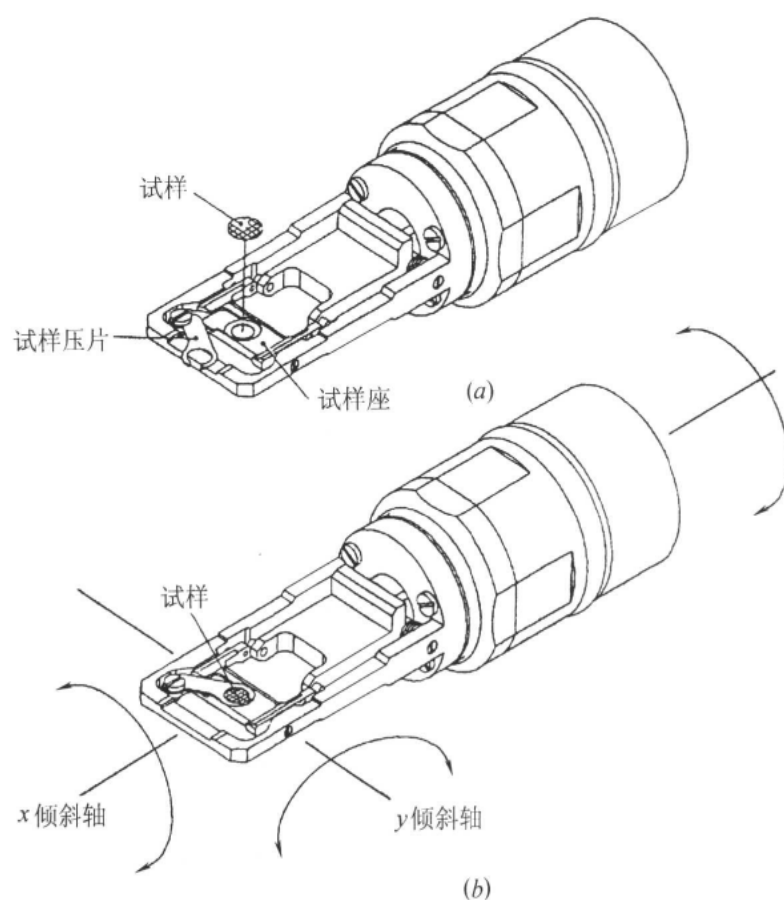


图 2-13 双轴倾斜试样架倾斜部的结构和动作示意图

铍制双轴倾斜试样架



加热双轴倾斜试样架



冷却双轴倾斜试样架

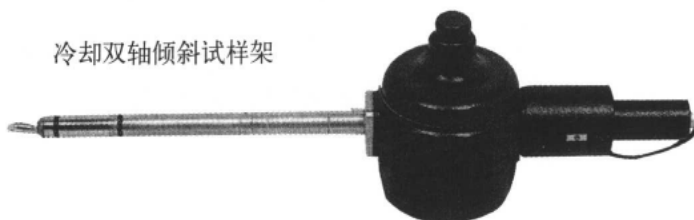


图 2-14 各种侧插试样架的外观

2.1.5 放大和成像透镜系统

2.1.5.1 物镜

物镜(objective lens)是使透过试样的电子第一次成像的透镜,透射电子显微镜的像质几乎取决于物镜的性能。物镜是由透镜线圈、轭铁(磁回路)、极靴构成的。对于物镜来说,极靴的形状直接影响透镜的性能。图 2-15 示出了通常的电子显微镜(JEM-2010F)的物镜极靴的断面图。在上下极靴之间形成旋转对称的强磁场。试样几乎在极靴的中央,在试样下面是物镜光阑。为了消除像散,在下极靴的下面装有消像散器。

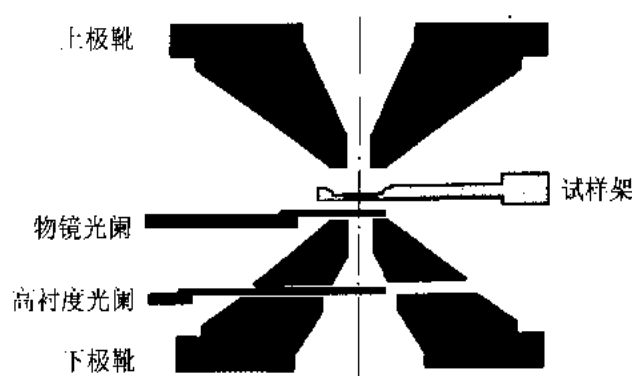


图 2-15 物镜极靴的断面图(JEM-2010F)

物镜有下列四个特征参数,它们是表征透射电子显微镜性能的有代表性的光学指标。

A 焦距(f_0)

对于磁透镜而言,励磁越强,焦距越短。通常,物镜是在一定的励磁下使用的,焦距也是一定的。一般来说,焦距越短,球差越小,分辨率越高。焦距越长,像的衬度越高。

B 球差系数(C_s)

如像下面的公式所表示的那样,透射电子显微镜的点分辨率 d 是由物镜的球差系数 C_s 和波长 λ 决定的:

$$d = 0.65(C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (2.3)$$

一般来说,物镜的励磁愈强,球差系数 C_s 愈小,因此,可以获得高的分辨率。

C 色差系数(C_c)

物镜的励磁电流微小的变化(ΔI)就会引起焦距的变化,这就是产生色差的一个原因。加速电压的微小变化(ΔV_0)、电子从灯丝发射时能量的发散(ΔV_e)、以及试样中电子的非弹性散射引起的能量损失(ΔV_s)都能引起电子波长的变化,产生色差。励磁越强,色散越小。色差引起的聚焦的变化 Δ 可由下式求得:

$$\Delta = C_c \sqrt{\left(2 \frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_0}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_e}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_s}{V}\right)^2} \quad (2.4)$$

式中 V ——加速电压;

I ——物镜的励磁电流。

D 聚焦的最小可变量(Δf)

为了使透射电子显微像有衬度,一般使用比正焦点励磁电流稍弱一点的励磁电流来进行观察(欠聚焦)。在观察高分辨电子显微像时,采用逐步变化聚焦的方法,即系列聚焦方法(through-focus method)。 Δf 越小,能够得到的离焦(defocus)量的最小分度也越小。

因为物镜有像散,必须对像散进行校正(消像散)。

物镜的成像作用主要是由试样后方的磁场来实现。对于最近生产的分析电子显微镜,物镜前方的磁场起到会聚电子束的透镜的作用,能够得到很小的探针(电子束)。这样,同时有会聚作用和成像作用的物镜称为会聚·物镜(C-O:condenser-objective)。

一般来说,是将物镜光阑置于物镜的后焦面(back focal plane)上,以限制散射角,使像产生衬度。图 2-16(a)示出物镜的成像作用和物镜光阑的效果。用物镜光阑阻挡了散射电子,看起来好像在试样中被吸收了一样,这样,就出现了衬度。这种衬度称为散射吸收衬度(又叫振幅衬度)。如果用偏转系统使之处于斜照明的条件下,用物镜光阑选择衍射波成像,就可以进行暗场像的观察。后焦面相对于试样来说是它的倒易空间,物镜光阑限制了它的空间频率,所以,在高分辨电子显微像观察时要注意这一点。在高分辨电子显微像中,像的衬度是由于透射波和衍射波的相位干涉而形成的(图 2-16(b)),因而,称为相位衬度。

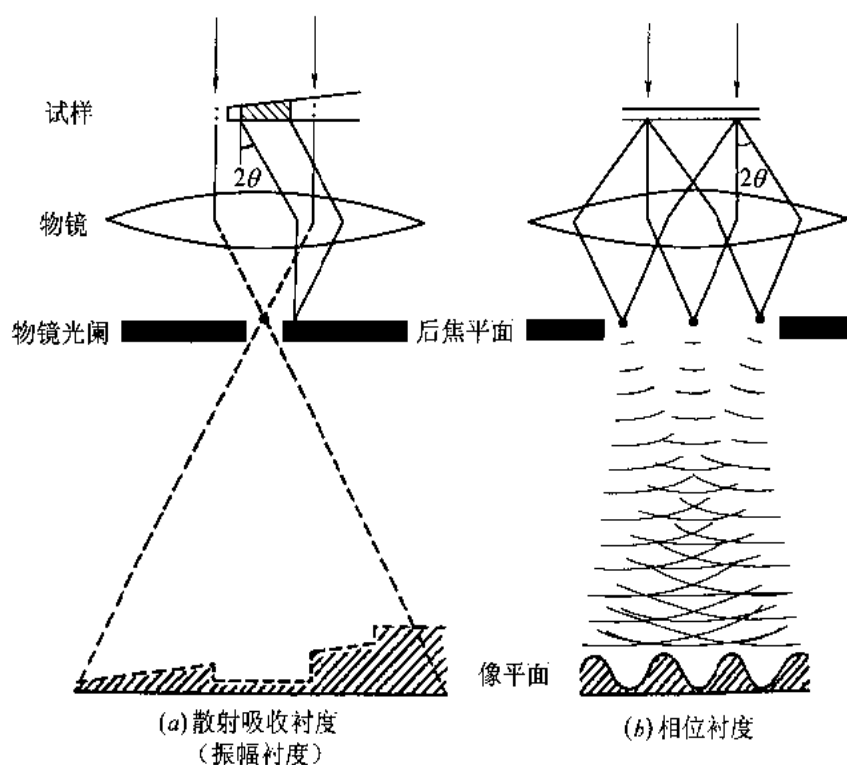


图 2-16 物镜的成像作用和物镜光阑的效果(图下面的斜线部分表示强度)

专栏 1 电子透镜的工作原理

透镜线圈产生的磁场通过轭铁(磁回路)集中在极靴内。如图 2-17(a)所示,极靴相对于光轴是旋转对称的,极靴的孔径为 b ,上下极靴的间隙为 s ,磁力线集中在这个间隙之间。

严格地沿着光轴前进的电子,完全不受磁场的作用。离光轴 r 的入射电子,由于磁场 B_1 的 r 方向的分量(B_{1r})的作用,受到相对于纸面向前的力,开始向右(纸面左侧方向)的旋转运动。然后,由于 B_2 的 Z 方向分力 B_{2z} 的作用,受到向光轴会聚方向(r 方向)的力,会聚到光轴的一点(焦点)。

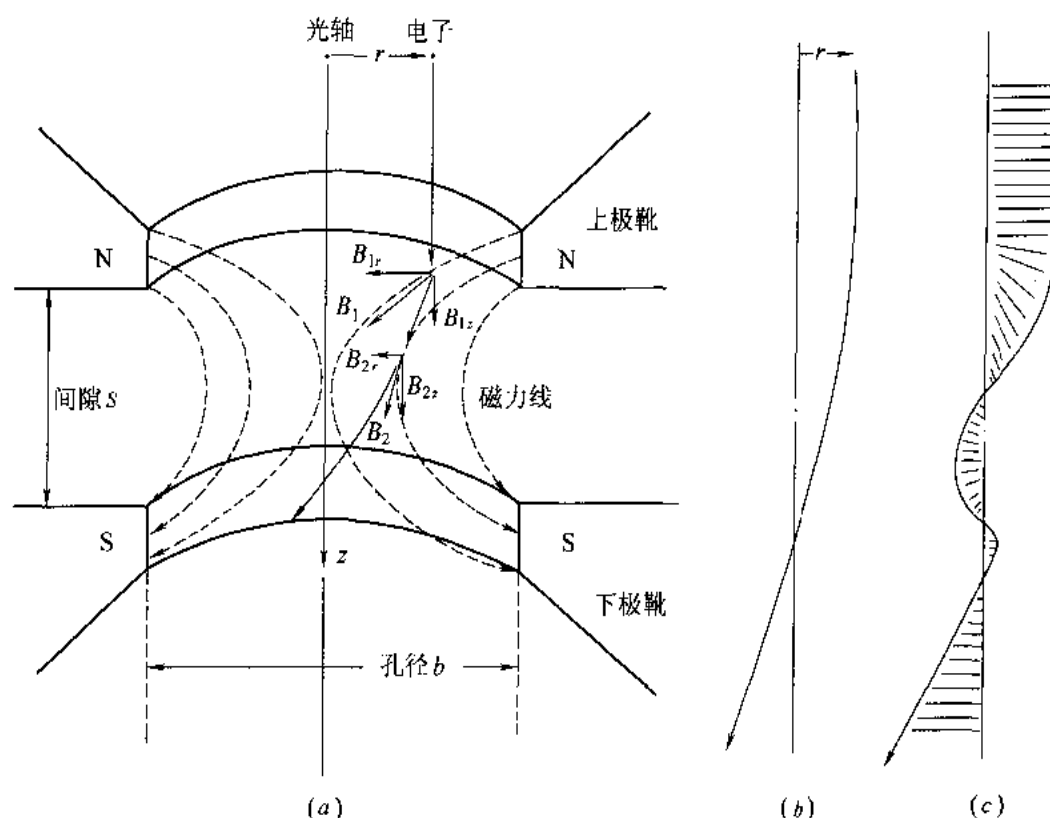


图 2-17 电子透镜的工作原理

电子受磁场作用力的方向遵从夫累铭左手法则。图 2-17(b)是不管旋转运动,只考虑相对于光轴会聚轨道的图。可以认为,这种会聚作用与光学凸透镜是完全一样的。图 2-17(c)示出的是旋转轨道。这种旋转作用是电子透镜特有的。如果磁场的方向反过来,旋转的方向就反转。旋转角比例于透镜产生的总磁通量。因此,电子透镜成的像不同于光学透镜的倒立像,它是一种旋转像。

2.1.5.2 放大透镜系统(中间镜、投影镜)

透射电子显微镜可以从 50 倍左右的低倍到一百万倍以上的高倍的很宽的放大倍率范围内变化。这是因为利用了磁场强度的变化,使透镜能自由改变焦距。图 2-18(b)是获得放大的透镜组合示意图。电子束照明的透射像马上被物镜放大成像。然后,由物镜的小透镜(OM 透镜)、中间镜、投影镜等几个透镜组成的放大成像透镜系统将这个像进行 2~4 级放大,在荧光屏或记录用底片上成像。对于低倍像(Low Mag 模式)的情况,不用物镜,只用中间镜和投影镜,如图 2-18(a)所示。图中示出的光路图连第一中间镜都不用。随电子透镜的磁场强度变化,电子显微像转动,因此,如果倍率变化,像就转动。但是,最近市场销售的透射电子显微镜可以保证在倍率变化时,放大透镜系统的总体磁场强度保持一定,像不旋转。而且,可以实现倍率保持一定时,透镜系统的总体磁场强度改变,使像能自由旋转的功能。倍率是拍摄的底片上的尺寸与试样上的实际尺寸之比,可以在照相底片上校正。为了使拍摄的像的倍率与电子显微镜显示的倍率一致,应注意以下两点:

- (1)应将试样正确地置于物镜内规定的试样位置^①(z 方向);
- (2)使物镜聚焦。

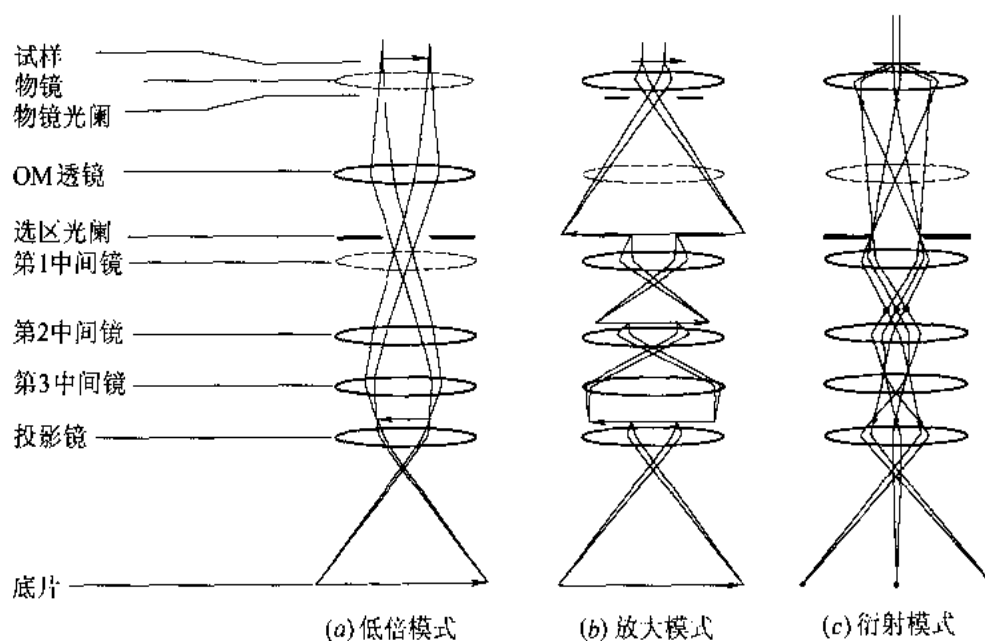


图 2-18 成像透镜系统的光路图

因为透射电子显微镜放大透镜系统倍率的绝对精度通常为 5%~10%,所以,仪器显示的倍率的精度也为 5%~10%。对于要求更高精度的情况,可以将已知晶面间距的试样放入电子显微镜中,用它的晶格条纹像来校正。另外,像还有百分之几的畸变,可以根据研究的

^① 对应于在电子显微镜中有试样高度调整机构(z 轴控制)的情况,是指采用物镜规定电流值(称为聚焦电流)能聚焦的试样位置。

目的来校正仪器。对于实际应用来说,知道仪器的这些性质是很重要的。

图 2-18(c)是拍摄电子衍射花样(电子衍射图)的模式(Diff 模式)。与 X 射线衍射花样一样,电子衍射花样也是用来测定试样的晶体取向、晶面间距和粒度等。对于图 2-18(b)的放大模式(Mag 模式)和图 2-18(c)的衍射模式,都不使用 OM 透镜。在放大模式时,第一中间镜的焦点在选区光阑的位置。而在衍射模式时,第一中间镜的焦点是在物镜的后焦面上,这样,后焦面上的衍射花样就被后面的中间镜和投影镜放大,显示在荧光屏上。

图 2-19 是电子衍射的原理和放大衍射花样的光路示意图。照射到试样的电子束,依试样的结构而发生衍射,这时的衍射角 2θ 由布拉格(Bragg)公式表述如下:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2.5)$$

式中, d 和 λ 分别是试样的晶面间距和入射电子的波长。由于物镜的作用,衍射电子在后焦面上形成衍射花样。物镜的焦距 f_0 也就是照相机长度^① L_0 ,再经过放大透镜系统(放大倍率 $M = b/a$)将这个衍射花样放大,投影到记录用的底片或荧光屏上。因此,它最终的照相机长度为:

$$L = L_0 \cdot M \quad (2.6)$$

对应于衍射花样上距离 r (图 2-19)的 d 为:

$$d = L \cdot \lambda / r \quad (2.7)$$

TEM 的照相机长度和倍率可以用底片上的距离来校正。严格地讲,观察荧光屏上的实际尺寸与仪器表示的照相机长度(在像的情况下是倍率)算出的尺寸是稍有差别的。

为了要求出准确的 d ,操作上必须注意以下几点:

- (1)试样应放置在 z 方向上的规定位置;
- (2)用平行电子束照明;
- (3)物镜要聚焦;
- (4)放大透镜系统要聚焦。

一般来说,TEM 放大透镜的倍率的绝对精度为 5% ~ 10%。所以,电子衍射花样测量的绝对精度也为 5% ~ 10%。通常,在上述条件下,拍摄已知晶面间距试样的电子衍射花样,求出照相机长度,再在同样拍摄条件下,拍摄未知试样的电子衍射花样,再用上面求得的照相机长度算出其晶面间距。如果将金蒸涂在试样上,将已知(金)和未知试样的电子衍射花样一起拍摄下来,就能达到三位数的精度。另外,为了在电子衍射花样上直接测量衍射角,可以不使用透镜来获得电子衍射花样,现在,具有这种功能的电子显微镜在市场上已有销售。

图 2-20 示出照明条件与电子衍射斑点扩展的关系。如图 2-20(a)所示,当平行电子束照射到试样时,从原理上说,衍射斑点应当无限小。另一方面,如图 2-20(b)所示,当试样被会聚的电子束照射时,衍射斑点扩展,形成圆盘状(disk)。与衍射角 2θ 比较时,就能求出会聚角 α 。

^① 本来,照相机长度应定义为试样后方没有透镜时试样与记录面(底片表面)之间的距离,但是,透射电子显微镜都采用了放大透镜,所以,透射电子显微镜的照相机长度应称为等效的照相机长度,通常简称为照相机长度。

用会聚入射电子束得到的电子衍射花样,称为会聚束电子衍射花样(参见 5.1.2 节)。

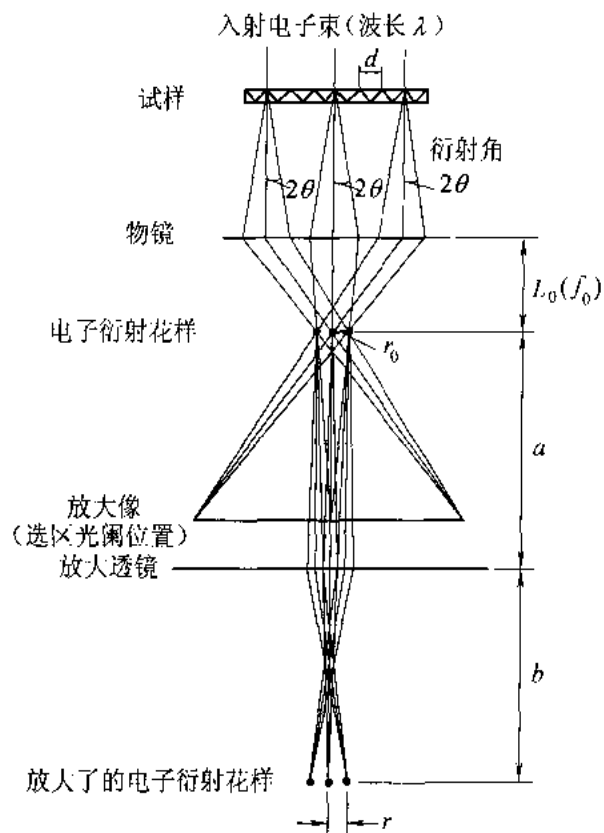


图 2-19 电子衍射的原理和放大衍射花样的光路示意图

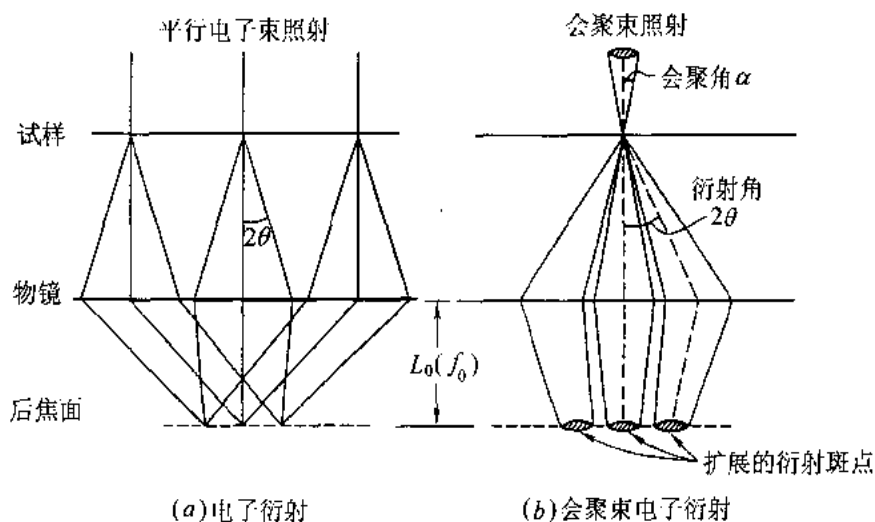


图 2-20 照明条件和衍射斑点扩展的示意图

2.1.6 观察室和照相室(记录系统)

通过观察窗可以观察到电子显微镜观察室中荧光屏上呈现的电子显微像和衍射花样。通常,观察窗外备有双目光学显微镜。在对像和衍射花样聚焦时,可以使用这个双目光学显

显微镜。荧光屏是在铝板上均匀涂布荧光粉制得的。为了屏蔽镜体内产生的 X 射线,采用了铅玻璃来制作观察窗。一般来说,加速电压越高,铅玻璃应当越厚。因此,对于超高压电子显微镜,从荧光屏观察像衬度的细节就比较困难。在这种情况下,在观察室下面的照相室中安装 TV 照相机,从监视器上观察图像的方法是非常有效的。

下面介绍电子显微镜的记录系统。

2.1.6.1 照相底片

最常用的透射电子显微镜的照相底片是片状的胶片,这种底片市场上有销售。从操作方便和经济的角度来说,也可以使用 70mm 和 35mm 的成卷的胶片。照相底片在透射电子显微镜的照相室中直接受电子曝光,照相底片对电子的感光特性基本上与对可见光的感光特性是一样的(只是灵敏度和噪声不同)。显像的底片的黑度(光学浓度) D ,在光照射底片(负片(negative))时,可以根据它的透光度 T 来测定:

$$D = \lg(1/T) \quad (2.8)$$

式中 T ——透光度;

$$T = I/I_0 \quad (2.9)$$

I_0 ——入射(照明)光的强度;

I ——透过光的强度。

D 很大时,就是黑度很高的底片。如果 D 超过 1,要合格地印像或放大就较困难。通常,在 $D = 0.1 \sim 1$ 范围内进行曝光和显影比较合适。底片的曝光量 E 的对数和 D 的关系称为特性曲线,或者称为 $H-D$ 曲线(是由赫特尔(Hurter)和德里菲尔德(Driffeld)提出来的)。根据特性曲线的斜度,可以用下式定义的一个称为衬度(contrast)的参量 γ 来表示:

$$\gamma = \tan \theta = \Delta D / \Delta \lg E \quad (2.10)$$

如果 γ 变大,衬度就变高,但是,宽容度变窄,合适的曝光范围也就变窄了。图 2-21 示出一个实际的特性曲线的例子。必须注意,即使对于同样的底片,拍摄时加速电压和显影条件不同,特性曲线也会有差异。底片的分辨率随底片、显影液的种类、以及显影条件有很大的差异。一般认为,底片的分辨率应达到 $10\mu\text{m}$ 。

图 2-22 中示出了底片的另一个性质,即信号(S)与噪声(N)之比(S/N)。图中将这些数据与后面将要叙述的成像板(UR-III 型; $50\mu\text{m}$ /像素)的数据进行了比较。对于成像板示出了两种读取模式(高灵敏度读取模式(high gain mode)和低灵敏度读取模式(low gain mode))的测试的例子。

2.1.6.2 TV 摄像机

用视频摄像机记录透射电子显微像和使图像再生的方法可以非常方便地用于动态观察、可以让许多人在一起观察、可以输入计算机和即时复制等。透射电子显微像的视频摄像机是由专用的荧光屏和电视摄像机组成的。图 2-23 示出了一般的 TV 摄像机的感光部件的构造。透射电子显微像经透明荧光屏转换成光信号,再通过纤维光导板或者传递透镜,传送到摄像元件上。荧光屏的分辨率随其种类,制作方法和使用的加速电压不同,多少有些差

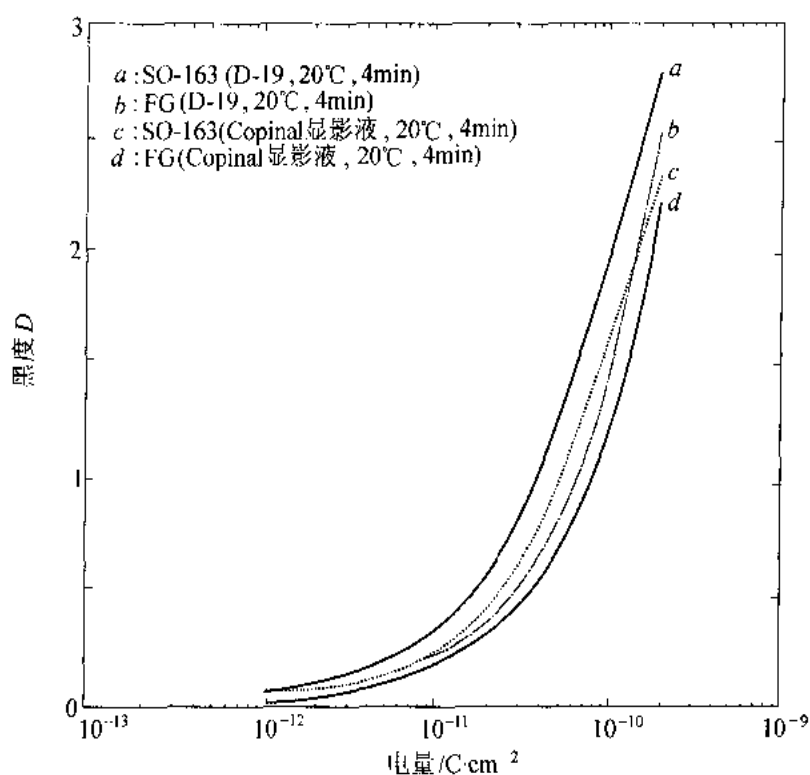


图 2-21 照相底片的特性曲线(200kV)

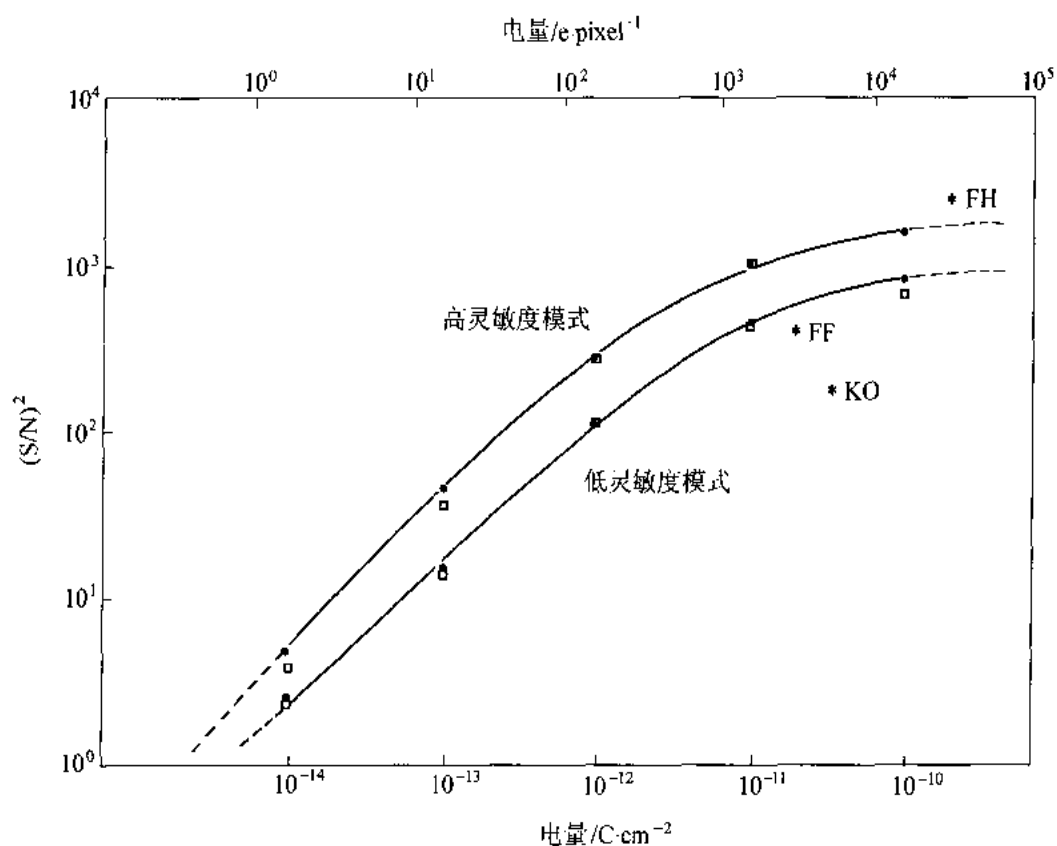


图 2-22 照相底片(*)和成像板(□,●)的 $(S/N)^2$

(□, * :100kV, ●:200kV)(FH:富士(Fuji)HR11, FF:富士(Fuji)FG, KO:柯达(Kodak)4489)

别,大致为 $100\mu\text{m}$ 左右。纤维光导板是由大量直径为 $6\mu\text{m}$ 的光导纤维排在一起做成的,它的光损失少,像的畸变也小。但是,另一方面,纤维的缺陷和纤维粘接的花样也可能出现在图像上。这些是纤维光导板尚存在的问题。另外,它尺寸小,视场范围窄也是它的缺点。通过选择传递透镜的倍率,可以使视场比较宽,但是,它光损失大,周边的像模糊和可能有像畸变。通常都使用 SIT(silicon intensifier tube)摄像管作为摄像元件。它同时具有电荷积累和电子倍增两方面的功能,在几个毫勒克斯(mlx)的低照度下就能工作,它是灵敏度很高的摄像管。相对于电子强度(亮度)来说,其工作范围(动态范围)也很宽,使用也简单。但是,这种摄像管的缺点是它的周边有特有的阴影。SIT 的制造需要精细的玻璃手工艺,所以,最近市场上已停止销售。使用比 SIT 的灵敏度低的摄像管时,可以用图像增强器(II: image intensifier)来提高它的灵敏度,这种组合装置市场上有销售,其光电倍增效果与 SIT 基本上一样。

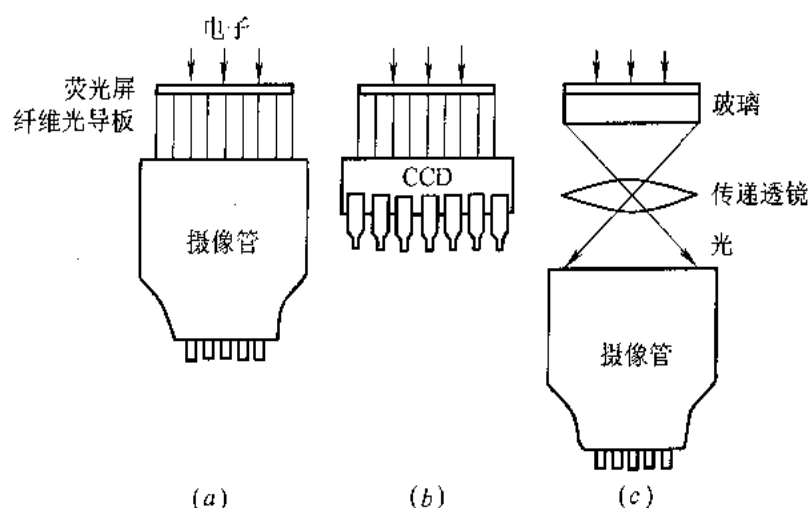


图 2-23 TV 摄像机感光部件的构造

(a)纤维光导板/摄像管方式; (b)纤维光导板/CCD 方式; (c)传递透镜/摄像管方式

电荷耦合器件(CCD: charge-coupled device)没有阴影、体积小、价格便宜。但是,它的缺点是灵敏度低、对电子强度的动态范围窄。

从 TV 摄像机输出的视频信号输入到视频处理器(video processor)中,可以进行衬度变换、阴影校正、图像累加等处理。特别是利用图像的相减处理([原图像] - [没有试样时的均匀的电子像]),可以有效地除去探测器系统的缺陷。

TV 像输入到计算机中是很容易的。最近出品的图像处理的计算机中,几乎都附有 TV 输入接头(RS-170/NTSC),将视频信号输入到这个接头上就可以了。必须注意,扫描像观察装置和扫描电子显微镜(SEM)的输出可能没有标准的视频信号规格。

2.1.6.3 成像板

成像板最初是为 X 射线用的高灵敏度记录材料而开发的^[2],后来,才为电子显微镜开发了成像板^[3,4]。原理上,电子显微镜用的成像板与 X 射线用的成像板是一样的。它是在塑料片基上涂布光激励隐像显现性荧光粉(在 $\text{BaF}(\text{Br}, \text{I})$ 的卤素化合物中掺 Eu^{2+} 的荧光物质[BaF

(Br,I):Eu²⁺]的二维记录材料。它比 X 射线用的感光板的尺寸小(99.6×80.9mm),而且,表面涂布的色素呈蓝色。图 2-24 是成像板构成的断面示意图。如果电子束射到光激励隐像显现性荧光物质上,就形成电子和空位对。电子被荧光体的缺陷部位(阴离子的空格点)捕集,而空位被 Eu²⁺ 捕集。如果将激光束照射到这种光激励隐像显现性荧光体上,被捕集的电子就被释放在导带中,与空位再结合发出光。这种光被光电倍增管变成电信号,然后,再生成图像。图像的数据被读取之后,当成像板遇到强可见光时,残余的电子空位对几乎完全消去,这样,成像板就可以反复使用了(如图 2-25 所示)。

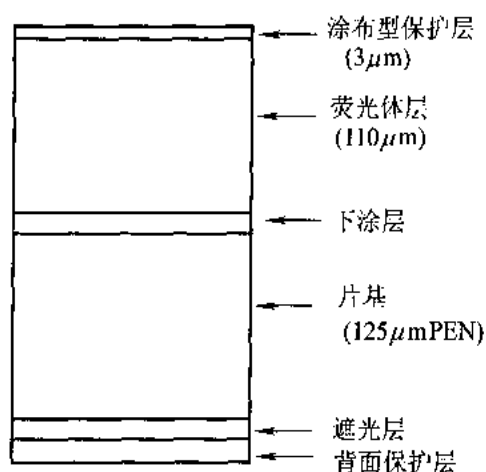


图 2-24 成像板(FDL-UR-V)断面结构的示意图
(PEN:聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene naphthalate))

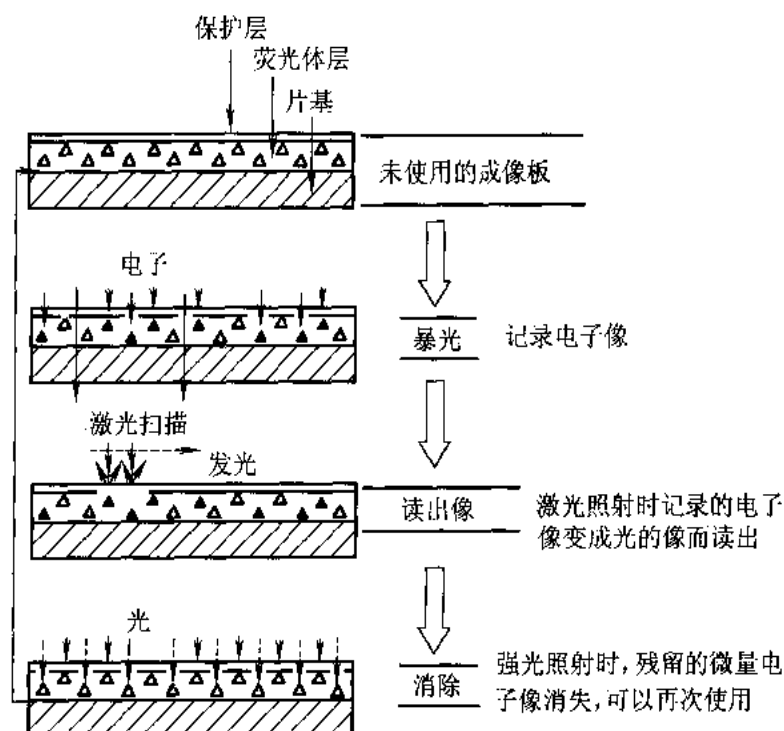


图 2-25 成像板记录图像和再生的原理

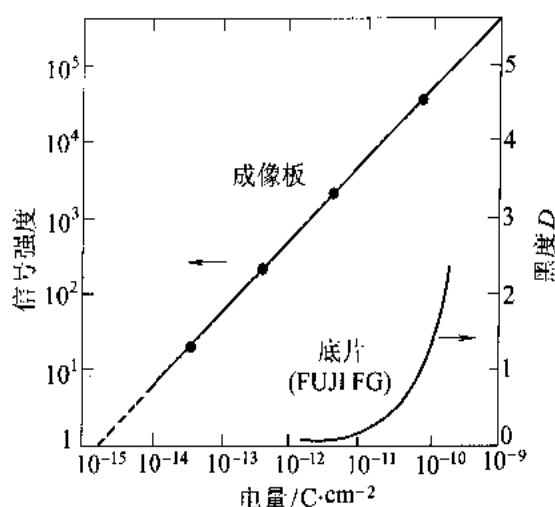


图 2-26 成像板和照相底片对电子射线灵敏度的特性

图 2-26 示出成像板的人射电子射线强度与输出信号间的关系曲线。为了进行比较,示出了通常用的电子显微镜照相底片的黑度与人射电子射线强度的关系。从这个图可以看出,较之通常使用的照相底片,成像板的灵敏度很高、动态范围也宽很多,输出信号与人射电子射线强度关系的线性精度好。因此,即使对于弱电子照射,也可以进行摄影。如果要进行精密的图像分析,必须注意信号(S)和噪声(N)之比(S/N)。图 2-27 示出了加速电压为 100kV 和 200kV 时,电子射线照射量与成像板的信噪比的平方(S/N)² 之间的关系。电子照射强度增加时, (S/N)² 增大。所以,电子照射量很小时,噪声相对于信号的比例增大,这就难于进行高精度的图像分析了。电子照射强度(电子/像素[e/pixel])达到 10^3 时, (S/N)² 就饱和了,即使电子照射强度超过这个量,再增加时,也不可能期望再提高 (S/N)²。

除了 S/N 外,量子探测效率(DQE; detective quantum efficiency)也是记录介质的性能指标。可以用输入信号的 S/N ((S/N)_{IN}) 和输出信号的 S/N ((S/N)_{OUT}) 来表示量子探测效率:

$$DQE = (S/N)_{OUT}^2 / (S/N)_{IN}^2 \quad (2.11)$$

对于理想的记录系统,输出信号的 S/N 和输入信号的 S/N 保持同样的值,即 DQE 为 1。在评价 DQE 时,为了估计像素的实际值,必须测量表征入射电子在记录介质内扩散的点扩展函数(point spread function)。图 2-28 是对成像板测量的点扩展函数。图 2-29 示出了成像板系统在高灵敏度读取模式下,考虑这个点扩展函数时的 DQE。在电子照射强度低和高的范围内, DQE 都变小。必须注意,当 DQE 很小时,对于记录系统输出信号的 S/N 比输入信号的 S/N 小的电子照射剂量,不可能有效地提高图像的质量。因此,对于易受电子辐照损伤的试样,应尽可能在 DQE 高的电子照明范围进行观察。相反,对于抗电子辐照性能好的试样,应在 S/N 值尽可能大的电子辐照范围观察和记录。一般来说,随着加速电压升高, DQE 值变小。这是由于电子射线的透过能力随能量的升高而增大,一部分电子透过了成像板的荧光层的缘故。另外,即使在高加速电压下,在低电子强度照射范围和高电子强度照射范围,

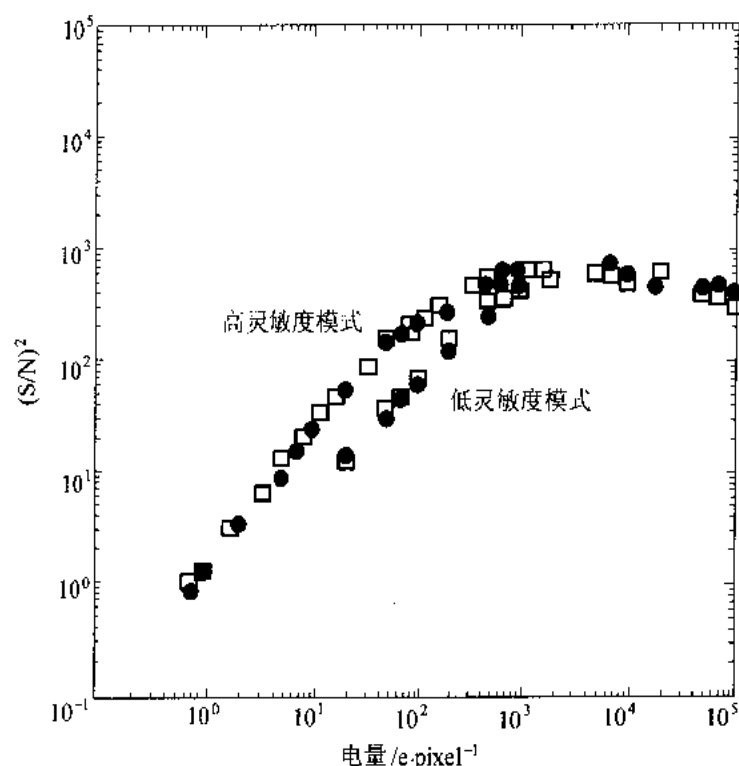


图 2-27 在高灵敏度读取模式(high gain mode)和低灵敏度读取模式(low gain mode)下成像板(FDL-UR-V)的 (S/N) 特性(□:100kV, ●:200kV)

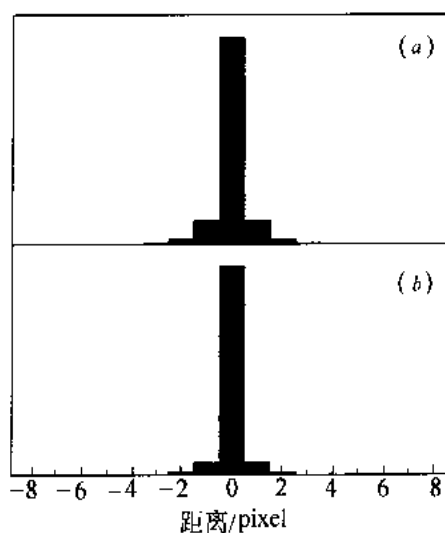


图 2-28 成像板的点扩展函数

(a) 高灵敏度读出方式; (b) 低灵敏度读出方式

DQE 都降低。成像板的 DQE 在低和高电子射线强度范围降低的现象,在下一节慢扫描 CCD 照相机中也可以看到。

另一方面,成像板记录的信号还将随电子照射后到读出的时间间隔的增长而变弱,这种现象称为衰减(fading)现象。图 2-30 示出成像板输出的信号随照射后到读出的时间间隔的

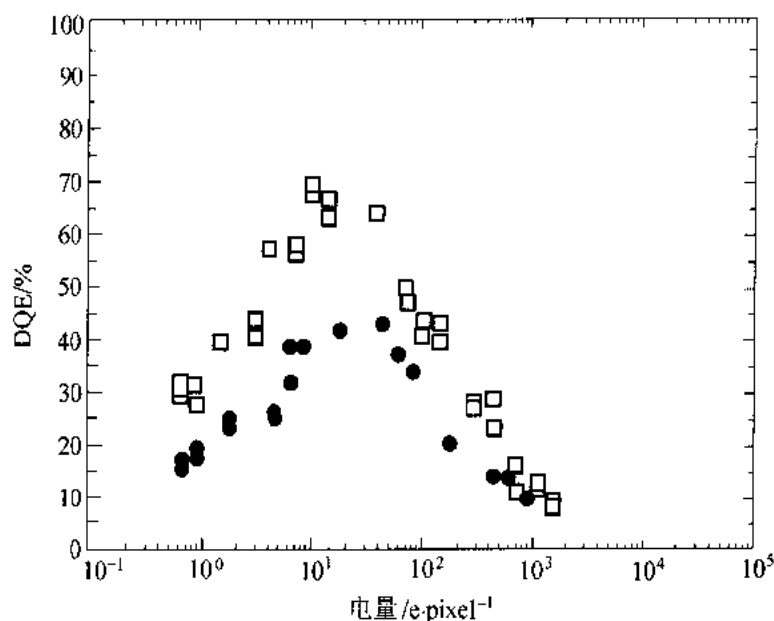


图 2-29 成像板相对于电子射线的 DQE 特性(□:100kV,●:200kV)

变化^[5]。从这个图可以看出,照射后的 5h 内,成像板的信号强度急剧地衰减,以后,变化比较缓慢。以刚受电子照射后(0.1h=6min)的输出信号作为基准 I_0 ,经过时间间隔($t+0.1h$)后的输出信号 $I(t)$ 可以由下面公式近似地表述:

$$I(t) = I_0 [c_1 \cdot \exp(-0.638 \cdot t/T_1) + c_2 \cdot \exp(-0.638 \cdot t/T_2)] \quad (2.12)$$

式中, c_1, c_2, T_1, T_2 为常数。 T_1 和 T_2 的意义与放射性同位素的半衰期相当。在 25°C 时,对于 25 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 成像板(FDL-UR-V 型),可以求出,这些常数为^[5]:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0.2, & c_2 &= 0.8 \\ T_1 &= 1.2\text{h}, & T_2 &= 850\text{h} \end{aligned} \quad (2.13)$$

而对于 50 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 的成像板(UR-Ⅲ型),

$$\begin{aligned} c_1 &= 0.3, & c_2 &= 0.7 \\ T_1 &= 2\text{h} & T_2 &= 170\text{h} \end{aligned} \quad (2.14)$$

已经知道^[6],拍摄过的成像板保存在 0°C 时,也难于抑制信号的衰减。

成像板的衰减特性可以记为式 2.12 那样的形式,因此,如果经过的时间一定,输出信号的强度比例于入射电子强度,就能够使用输出信号进行定量分析。另外,如果用式 2.12 和照射一定时间以后的输出信号与入射电子量的关系的灵敏度曲线(如图 2-26),就可以从任意时间的输出信号求出入射到成像板上的绝对强度。

2.1.6.4 慢扫描 CCD 摄像机

电子显微镜中通常使用的慢扫描 CCD(charge-coupled device)摄像机的结构示于图 4-14 中。钇铝石榴石(YAG:yttrium aluminium garnet: $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)闪烁器将入射电子射线转换成光,通过纤维光导板到达 CCD 上。到达 CCD 表面的半导体电极的光被转换成与这光的强度

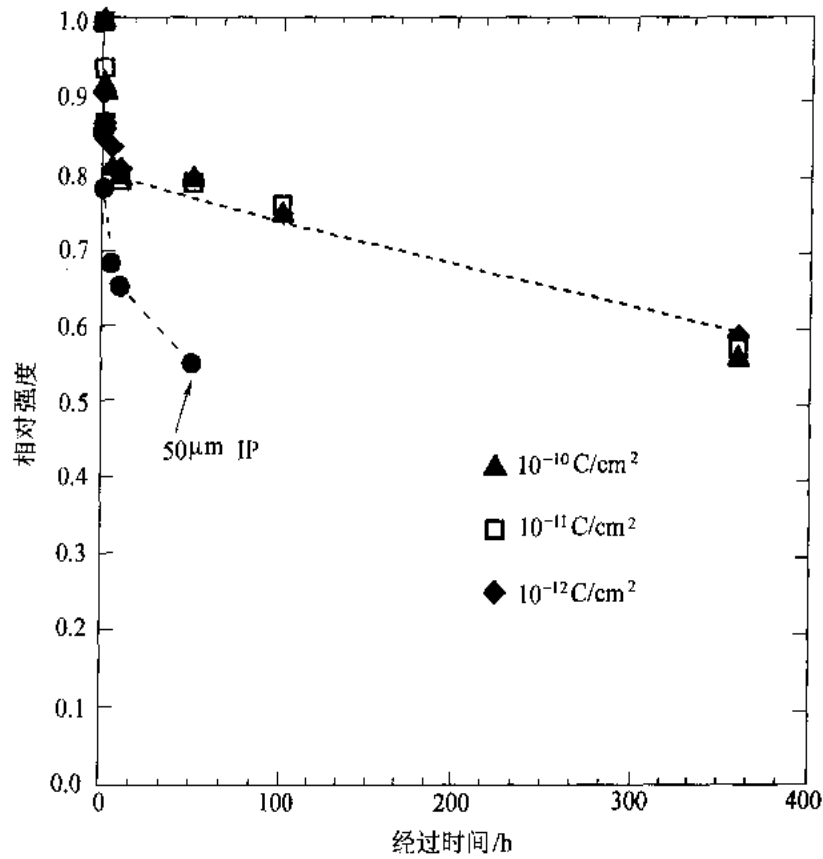


图 2-30 UR-III 型(50μm IP)成像板的衰减特性

成比例的电荷量,暂时积蓄在各像素的电极上。这种积蓄的电荷依次从相邻的像素的输出端子取出,检出其电信号。对于慢扫描的 CCD 摄像机,是一边低速扫描一边积蓄电荷,检出信号。因此,它比通常的 CCD 摄像机检出灵敏度高、动态范围宽。而且,冷却 CCD 可以使引起噪声的暗电流减小。在图 2-32 和图 2-33 中示出了 100kV 下慢扫描 CCD 摄像机(Gatan Model 792 BioScan)的 S/N 和 DQE 特性。^[9]

对于慢扫描 CCD 摄像机,从采集图像、转换成数字图像到监视器上显示出来仅需要数秒钟的时间。表 2-2 中比较了成像板和 CCD 摄像机的主要性能指标。

表 2-2 成像板和慢扫描 CCD 摄像机的性能比较

	像素尺寸	像素数目	动态范围	特 征	使用时的注意事项
成像板	25×25μm (50×50μm)	3000×3760 (2048×1536)	4~5 个 数量级	和底片一样可以装在各种电子显微镜中	有衰减特性
慢扫描 CCD	24×24μm	1024×1024 (2048×2048)	4 个 数量级	可在几秒钟内采集图像	电子射线饱和时,图像上出现人为的假象

注:关于像素尺寸和像素数目,列出的是有代表性的通用的系统,其他型号的值作为参考列于括号中。

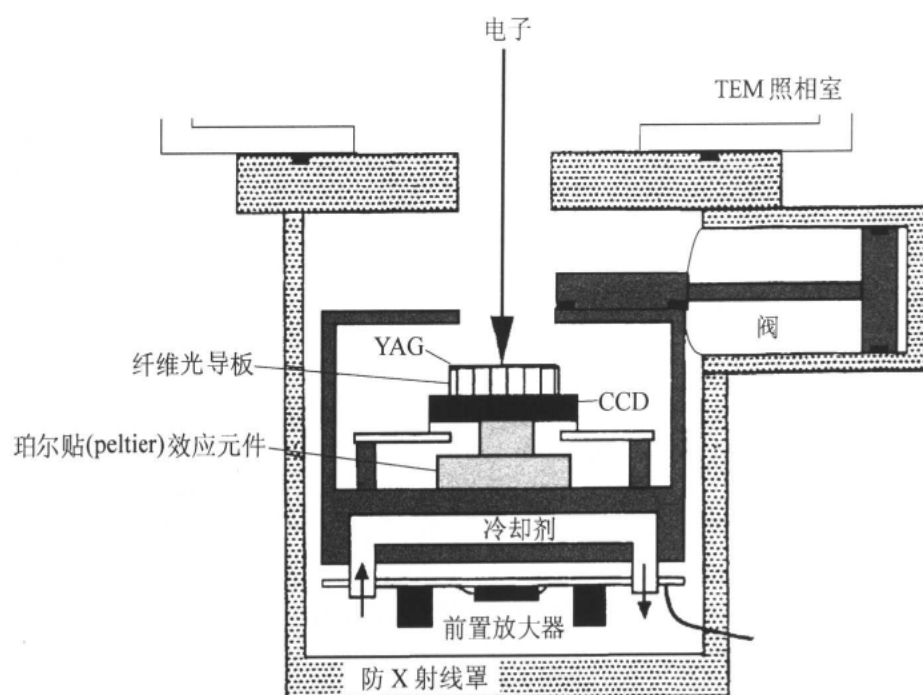
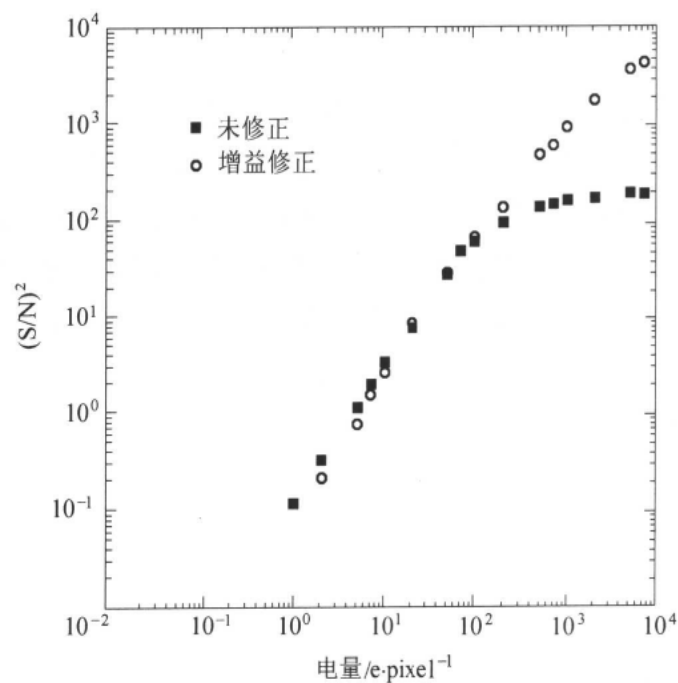


图 2-31 慢扫描 CCD 摄像机的构成

图 2-32 慢扫描 CCD 摄像机的 S/N

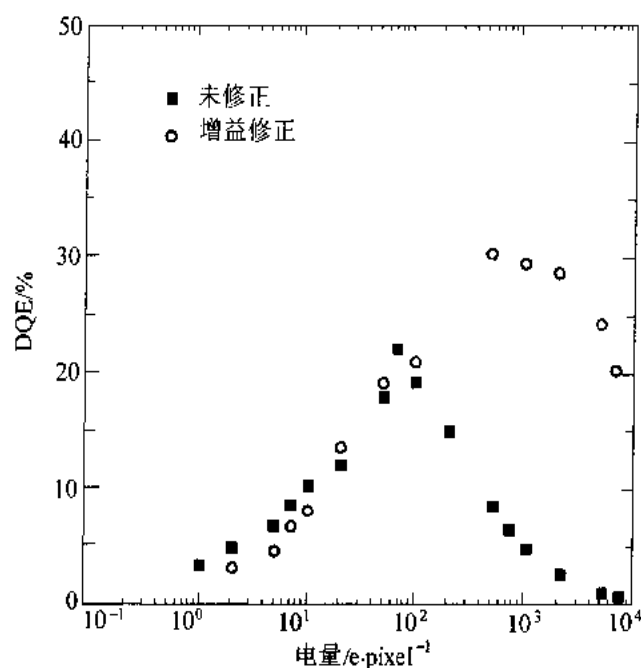


图 2-33 慢扫描 CCD 摄像机的 DQE 特性

2.2 电子显微镜的基本操作

2.2.1 各种透镜的合轴调整和消像散

电子显微镜用户必须进行的日常操作项目是有关透镜的调整。其基本操作如下面所述。操作的顺序是从电子显微镜上部的单元调起,一级一级向下部单元进行调整。但是,在进行这些调整之前必须将物镜的励磁电流调到规定的电流值(称为聚焦电流^①)和将试样放置在 Z 方向规定的位置上。每次合轴调整前都要确认以上前提条件。当透镜偏离光轴很大时,一次将某个透镜调得很好是困难的,只能按照顺序,反复调整几次,这样,将会愈调愈好,直到所有透镜全部合轴。

- (1) 电子枪的调整;
- (2) 聚光镜的合轴调整;
- (3) 聚光镜消像散;
- (4) 物镜电压中心调整;
- (5) 物镜消像散;
- (6) 中间镜消像散;

^① 用聚焦电流来表示物镜的励磁状态。实际上,有的仪器是在操作面板上标出相对于这个电流值的标准电阻的电压值。

(7) 投影镜合轴调整。

2.2.1.1 电子枪的调整

下面介绍热电子发射型电子枪的调整。

A 偏压和灯丝加热温度的调整方法

一般来说,如果提高偏压,则发射电流增加。为了达到灯丝电流的饱和点,必须提高灯丝的加热温度。如果提高灯丝的加热温度,发射电流增加,电子束的能量分布范围就变宽,灯丝的寿命变短。通常,对于 LaB_6 灯丝,使用的发射电流约为 $15\mu\text{A}$ 左右。实际调整时,是将灯丝的加热电流设定在标准值,用荧光屏上显现出的灯丝花样来判断灯丝是否处于饱和状态。然后,对灯丝的温度稍作一些调整,使之饱和,即增大灯丝的加热电流时,束流也不增加。然后,再调整偏压,使发射电流到 $15\mu\text{A}$ 左右。这个偏压值依赖于灯丝安装的机械位置。如果调整完了,可将灯丝加热电流调整旋钮锁死,这样,通常使用的位罝就固定了。

B 电子枪的合轴调整

在未装入试样的状态下,将入射电子束会聚,这一状态可以从荧光屏上看到。然后,使灯丝处于未饱和(使灯丝加热温度稍低的)状态,观察灯丝像。调整电子枪灯丝的倾斜(X, Y)旋钮,使灯丝像呈中心对称状态。当像是中心对称时,灯丝像最亮,这时,就是正常的灯丝状态。图 2-34 示出 LaB_6 灯丝未达到饱和状态时典型的灯丝像。当灯丝已经变形时,可能会在灯丝像呈非对称状态下才能达到最亮状态。这时,只能在对称性和亮度方面取一个折衷状态。如果灯丝变形很大时,就应当更换新的灯丝了。调整完了以后,用灯丝加热旋钮调到饱和状态。

对热阴极场发射型电子枪的情况,合上阳极颤动器的开关,用电子枪灯丝倾斜调整旋钮(X, Y)调整到使电子束中心不动

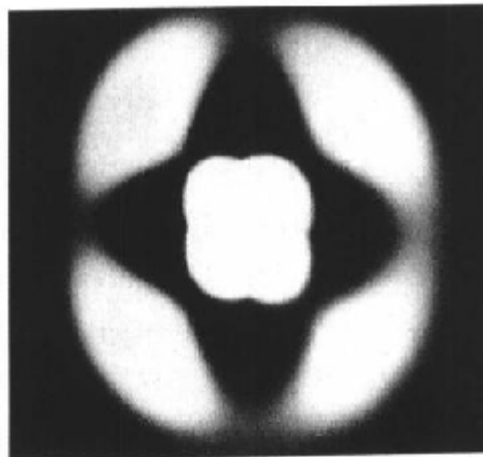


图 2-34 LaB_6 灯丝未饱和状态的灯丝像

2.2.1.2 聚光镜的合轴调整

将束斑控制旋钮置于大斑点位置(使第一聚光镜处于弱励磁状态),用电子枪对中的平移(X, Y)旋钮将电子束中心调到荧光屏中心。然后,将束斑控制旋钮置于小斑点位置(使第

44 第2章 分析电子显微镜的构成和基本操作

聚光镜处于励磁状态),用聚光镜对中的平移(X,Y)旋钮将电子束中心调到荧光屏中心。反复进行几次上述的操作,直到变换束斑尺寸时,电子束中心都不从荧光屏中心移开。

2.2.1.3 聚光镜消像散

用亮度调整旋钮(第2.3聚光镜的聚焦)将电子束聚焦在荧光屏上。用聚光镜消像散器(X,Y)旋钮来消像散,使会聚的束斑变得很圆。这时,用亮度调整旋钮将电子束斑稍稍调到过聚焦一侧和欠聚焦一侧,就可以很容易判断像散的状况。如果聚焦变化时,会聚的电子束还保持很圆,那么,就说明它没有像散了。如果束斑变成在X或Y方向拉长的椭圆,就说明还残留有像散(参见图2-35)。当更换光阑和束斑尺寸时,聚光镜的像散都会变化,所以,每一次都必须确认其像散的状况。

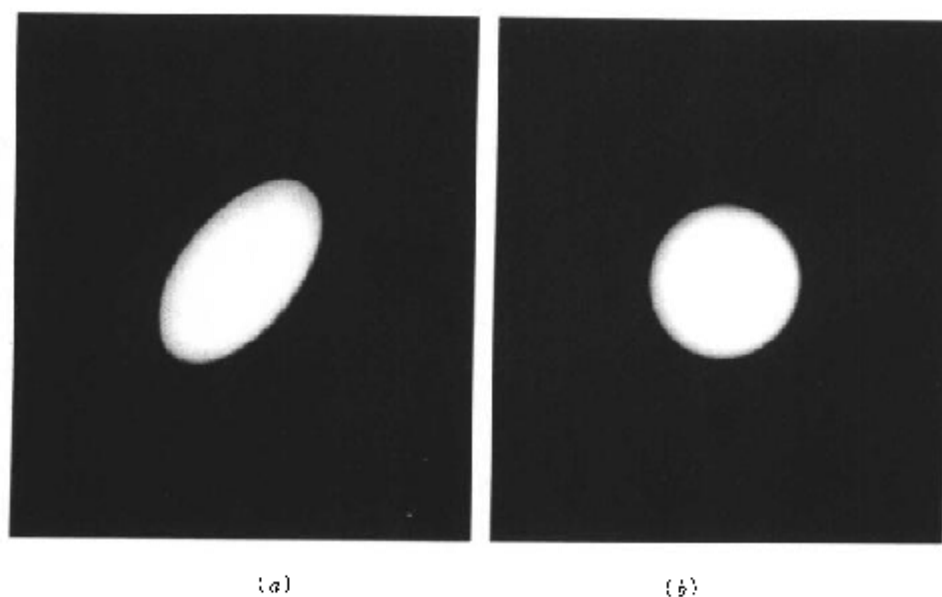


图 2-35 聚光镜消像散调整

(a)有像散时电子束斑的形状;(b)无像散时电子束斑的形状

2.2.1.4 物镜的电压中心的调整

使用高压颤动器(high voltage wobbler)进行物镜电压中心的调整。将试样放入电子显微镜中,在观察电子显微像的状态,合上高压颤动器开关,由于高压变动,电子显微像扩大和收缩。它扩大和收缩的中心就是电压中心。用照明系统两级偏转的倾斜旋钮(聚光镜对中倾斜(X,Y)旋钮)倾斜电子束,使这个中心与观察荧光屏的中心一致(图2-36)。在进行这种操作时,要将物镜光阑拉出光轴外,电压中心调整完毕以后,再将物镜光阑插入。在进行电压中心调整时,如果利用如图2-37所示的微栅三叉接点的像,调整起来就比较容易。在高压颤动器开关合上的情况下,用两级偏转倾斜旋钮调整到使像不移动,而只是在箭头所示方向上伸缩。当束斑尺寸和倍率改变时,电压中心都可能变化,所以,改变这些条件时,每次都必须确认电压中心的状况。特别是,前方磁场C-O透镜很强时,这种情况更明显。

作为物镜合轴调整,还利用物镜颤动器使物镜励磁电流变化来进行物镜的合轴调整(称为电流中心的合轴调整)。但是,在最近出品的电子显微镜中,物镜的励磁电流变化很小,电

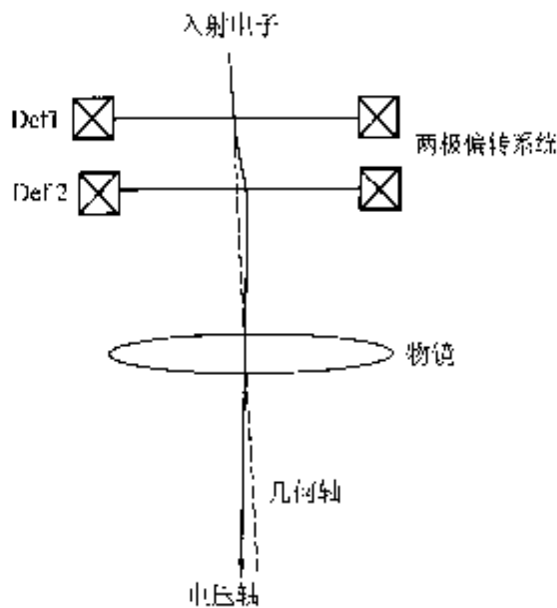


图 2-36 电压中心合轴调整原理的示意图

子波长变化的主要原因是试样中的非弹性散射。因此,现在一般都采用电压中心的调整方法来进行物镜的合轴调整。

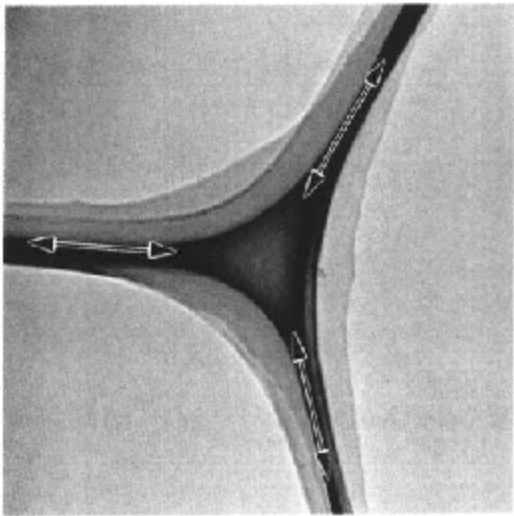


图 2-37 用于电压中心合轴调整的微栅的三叉接点

2.2.1.5 物镜消像散

插入物镜光阑,进行物镜的像散调整。更换物镜光阑和倍率变化较大时,像散都会变化,因此,每次改变都要确认像散的状况。

A 中、低倍下消像散

在低于 10 万倍的倍率下消像散时,利用试样中圆形或方形的孔(碳的微栅孔最适合)作为观察目标。

专栏2 高压颤动器和像颤动器

高压颤动器是使高压发生电路的基准电压周期性变化,造成加速电压上叠加 $\pm 250\text{V}$ 的周期性变化的装置。相对于高压变化的物镜的光轴称为电压轴。电压轴是由物镜极靴的磁场特性,加工精度等决定的,因此,它与几何光轴是不会一致的。使电子沿电压轴通过的操作,称为电压中心的合轴调整。高压颤动器就用于这种操作。在进行透射电子显微像观察时,由于入射电子在试样中有能量损失,物镜使电子成的像就好像加速电压变动时那样的像。因此,电压中心合轴调整是为了得到像质好的图像的一种重要的操作。

用试样上部照明系统的二级偏转装置使入射电子在试样正焦点位置上下周期性地倾斜,具有这种功能的装置叫像颤动器(image wobbler)(参见图 2-38)。像颤动器用于使试样处于正焦点位置,或将物镜调整到正焦点位置。

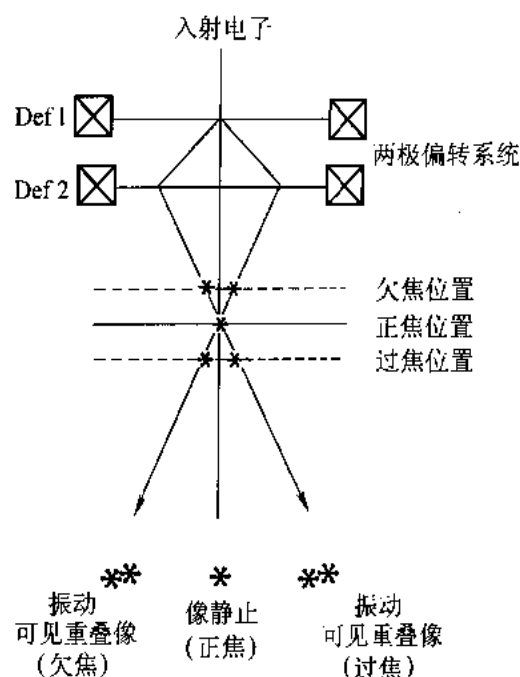


图 2-38 电流合轴调整原理的示意图

首先,在正焦点位置调整物镜消像散器(X,Y)旋钮,使孔边缘的衬度在 X 和 Y 方向都一致。然后,将它调到欠焦,确认孔边缘的干涉衬度(欠焦条纹)无论是在 X 或 Y 方向都是一样的。再在正焦点确认和调整。并且,也要在过焦点确认和调整。反复进行几次这样的操作,直到条纹的衬度在 X 方向和 Y 方向都一致。

B 高倍率下消像散

在高于 20 万倍的倍率下消像散时,可以利用试样中的非晶质部分或在试样边缘部分看

到的污染造成的非晶薄层(碳蒸发层最适合)作为观察目标物(图 2-39)。

首先,在正焦条件下,调整物镜的消像器(X,Y)使非晶物质的相位衬度的颗粒状像在 X、Y 方向上都没有方向性,然后,调到欠焦,确认并调整,使这种颗粒状的方向性不出现。再一次在正焦条件下确认和调整。然后,在过焦条件下确认和调整,看这种颗粒状的方向性是否存在。反复几次这样的操作,最后,再在正焦条件下确认这些颗粒状的像没有方向性。

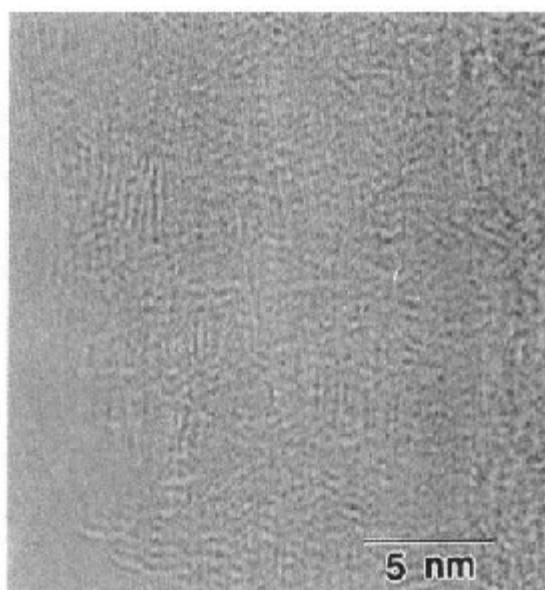


图 2-39 物镜有像散时非晶膜的衬度

2.2.1.6 中间镜的像散调整

在观察试样的状态插入选区光阑,再从光路拉出物镜光阑,并转到衍射模式,在荧光屏上就呈现出电子衍射花样。用中间镜聚焦旋钮使电子衍射花样聚焦。然后,调整中间镜消像散器(X,Y),使中心束斑的形状变得很圆。此时,将电子衍射花样的聚焦稍微调到过聚焦和欠聚焦一侧时,就可以很容易看出像散的状况。

2.2.1.7 投影镜合轴调整

使电子衍射花样投影在荧光屏上,调整投影镜对中(X,Y)旋钮,使电子衍射花样的中心束斑在荧光屏中心。如果投影镜的轴偏离中心,对像质的影响不大,对中的目的只是使投影像在荧光屏的中心。这种调整还是有应用价值的,例如,在使用离轴型 TV 摄像机时,可用来调整视场的位置。

2.2.2 物镜聚焦的调整

2.2.2.1 中、低倍率下的聚焦

在电子显微像观察时,试样应处于正焦位置。这样,就必须将试样位置和物镜的励磁调到正焦条件。因此,使用像颤动器(image wobbler)(参见专栏 2)来判断像是否处于正焦是进行正确的电子显微镜观察的重要操作。

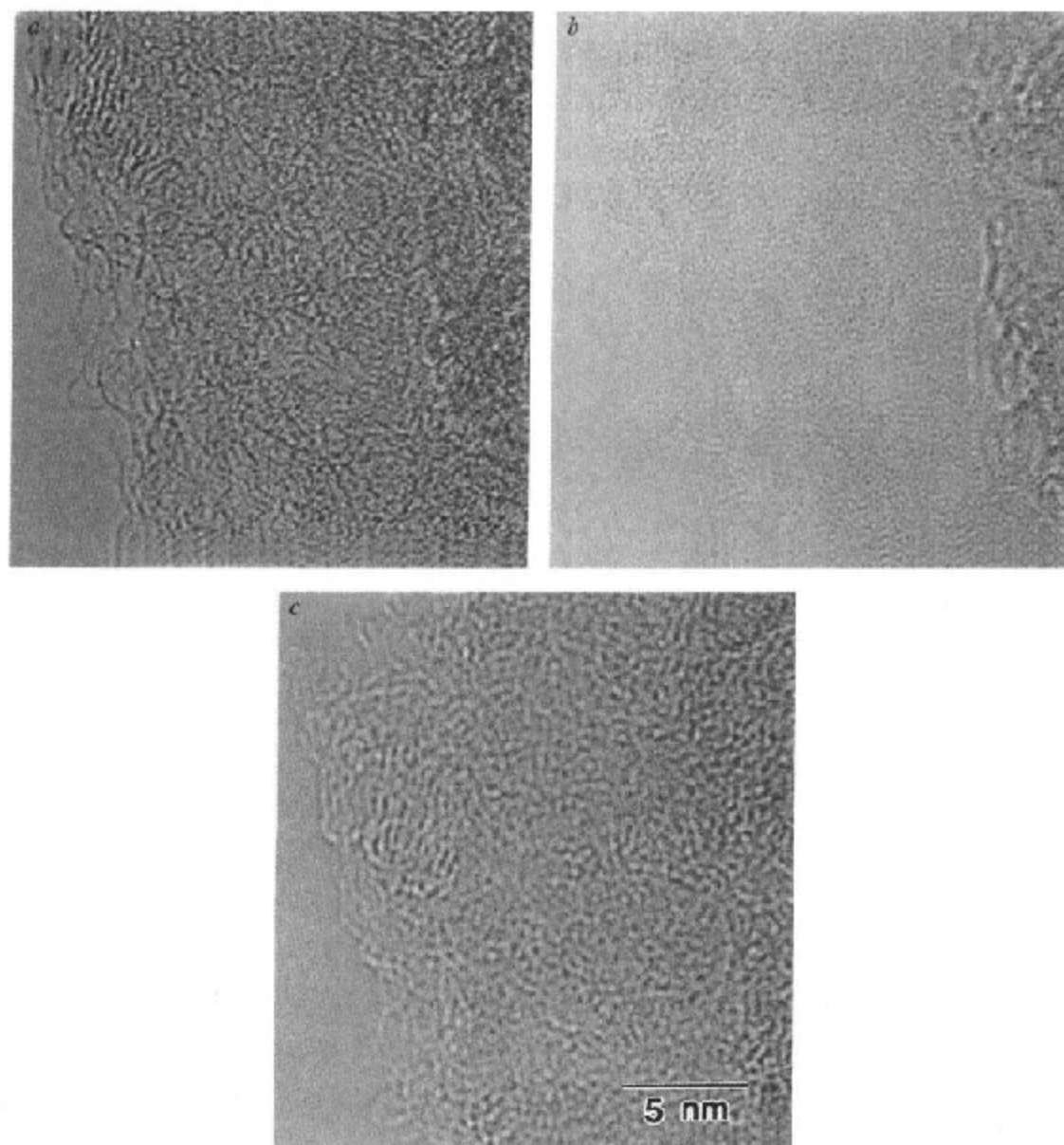


图 2-40 非晶膜的衬度
(a) 欠焦; (b) 正焦; (c) 过焦

将试样装入电子显微镜中,转到像观察模式,合上像颤动器开关,像就变成颤动的样子。预先将物镜的励磁电流调到正焦电流的值(聚焦电流是仪器固有的值,在仪器验收时会告诉用户),如果像有颤动,就说明试样偏离正焦位置。这时,可调整试样在 Z 方向的位置,使电子显微像的颤动停止。反过来,也可以预先将试样位置调到正焦点位置,如果还能看见像在颤动,说明物镜还没有处于正焦点状态。这时,可以使用物镜聚焦旋钮进行聚焦,直到看不见像的振动为止。只从像的颤动还不能够判断是欠焦还是过焦,所以,只有改变聚焦或使试样在 Z 方向移动来寻找正焦点的位置。

2.2.2.2 高倍率下的聚焦

在高于 20 万倍的倍率下观察电子显微像,注意观察试样边缘像的衬度,即非涅耳条纹。在过焦时,在试样边缘能看到暗的非涅耳条纹,而在欠焦时,能看到亮的非涅耳条纹。正焦时,在试样边缘看不见这些条纹,而且,对于很薄的非晶膜,像的衬度变得最弱(图 2-40)。在高分辨电子显微像观察时,采用从正焦稍稍欠一点点的聚焦是最适合的,通常,称这种聚焦的方法叫谢尔策(Scherzer)聚焦。

参 考 文 献

- 1 進藤大輔,平賀賢二. 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法. 共立出版, 1996
- 2 Sonoda M, Takano M, Miyahara J, Kato H. Radiology, 1983, 148:833
- 3 Mori N, Oikawa T, Katoh T, Miyahara J, Marada Y. Ultramicroscopy, 1988, 25:195
- 4 Ogura N, Yoshida K, Kojima Y, Saito H. Proc. 13th Int. Cong. on Electron Microsc., 1994, 1:219
- 5 谷山明, 進藤大輔, 及川哲夫. 分析電顕討論会予稿集, 1995, 11:76
- 6 Oikawa T, Shindo D, Hiraga K. J. Electron. Microsc., 1994, 43: 402
- 7 Mooney P E, Fan G Y, Meyer C E, Truong K V, Bui D B, Krivanek O L. Proc. 12th Inter. Cong. for Electron Microscopy, Seattle, San Francisco Press, 1990, Vol 1, 164
- 8 Krivanek O L, Mooney P.E, de Ruijter W J, Fan G Y, Bui D N, Meyer C E, Leber M L. 電子顕微鏡, 1992, 27:170
- 9 Taniyama A, Oikawa T, Shindo D. J. Electron Microsc., in press

第3章 电子能量损失谱(EELS)分析方法

电子能量损失谱方法(EELS; electron-energy loss spectroscopy)和下一章将要叙述的 X 射线能谱方法(EDS; energy dispersive X-ray spectroscopy)都是分析电子显微镜中应用得最多的分析方法。以往,一直认为,与 EDS 的成分分析功能比较起来,EELS 对轻元素的成分分析有明显的优势,但是,定量分析较为困难。可是,近年来,由于探测器性能的改进和场发射型电子枪的利用,分析精度有显著的提高。而且,最近,选择能量损失谱的一部分来成像的能量过滤装置已装入电子显微镜,EELS 的元素分布图、电子衍射花样背底的扣除等各种新技术的应用都受到大家的广泛关注。

下面,首先介绍作为 EELS 基础的电子非弹性散射。其次,再介绍 EELS 的谱仪和分析方法。在后半部分,再涉及 EELS 的基础理论,深入讨论损失谱的分析方法、能量过滤方法的原理和应用。

3.1 电子的非弹性散射和 EELS

如 1.1 节所述,可以将通过试样的电子分为没有能量损失的透射电子,又称为弹性散射电子和由于与物质相互作用,有能量损失的非弹性散射电子(图 3-1)。其中,专门关注非弹性散射过程,将发生能量损失的电子谱展开就是 EELS。入射电子经受能量损失的过程有很多种,具有代表性的有:

- (1)晶格振动引起的散射(声子激发)——约 0.1eV 以下;
- (2)价电子集体激发(等离子激发)——约 30eV 以下;
- (3)带间跃迁——约 10eV 以下;
- (4)内壳层电子激发(核心激发)——约 13eV 以上;
- (5)自由电子激发(放出二次电子)——约 50eV 以下的背底;
- (6)韧致辐射(发出连续 X 射线)——主要是背底。

在图 3-2 中示出氧化铁粒子的典型的电子能量损失谱。在能量损失谱的左侧,出现一个具有入射电子能量的明锐的峰,其能量损失为零,称为零损失(zero loss)峰。在它的旁边,出现一个伴随有等离子激发的电子能量损失的峰。而且,在高能量一侧,可以观察到氧、铁以及试样重叠的支持膜中碳的内壳层电子激发的能量损失峰。这样,上述的(2)和(4)的能量损失过程在谱上形成明显的峰,根据它的能量值和强度分布就可以确定其元素,进行成分和状态的分析。虽然,在电子能量损失谱上没有明显地显示出(3)(带间跃迁)引起的峰,但

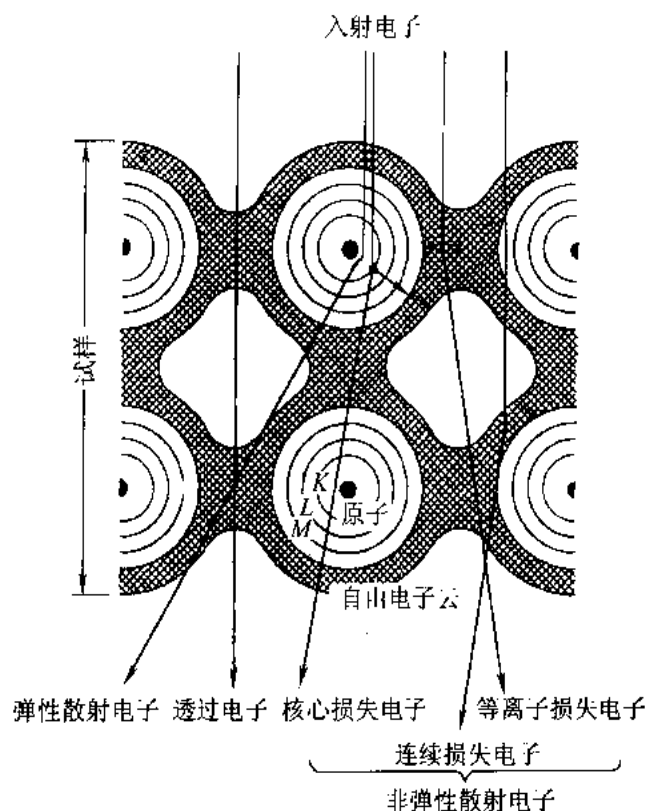


图 3-1 入射电子与试样中原子相互作用的示意图

是,它对低能侧的谱有很大的影响,根据谱的分析可以得到这种信息(参见 3.4 节)。

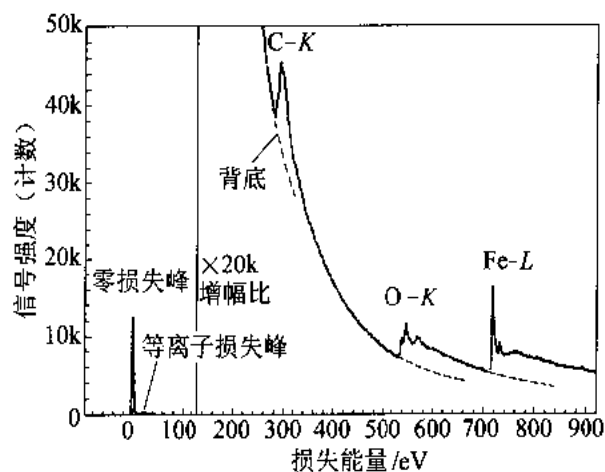


图 3-2 氧化铁的电子能量损失谱

对于通常使用的 EELS 的分辨率,不可能探测到(1)的声子激发,而(5)和(6)的激发过程不形成明显的峰,只形成谱的背底,一般来说,它们不给出有用的分析信息(在特殊的衍射条件下,从(6)的韧致辐射也能得到有用的信息,关于这一点,请参见 4.6.4 节)。所以,下面将围绕(2)~(4)这三种非弹性散射过程叙述它们的分析方法。在讲解谱的测量和分析的具体例子之前,首先介绍 EELS 的谱仪(3.2 节)和分析方法(3.3 节),然后,介绍 EELS 的理论背景(3.4 节)。

3.2 EELS 的谱仪

3.2.1 能量色散

电子以速度 v 运动,入射到均匀磁场(磁场强度为 B)中,这时,这个电子受到与运动方向垂直的罗伦兹力的作用,开始圆周运动。这个圆的半径 R 由下式给出:

$$R = \frac{\beta_m m_0}{eB} v \quad (3.1)$$

式中 $\beta_m = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}$;

m_0 ——电子的静止质量;

c ——光速。

根据式 3.1,如果磁场强度一定时,电子的轨道半径 R 只依赖于电子的速度 v 。如果具有各种速度的电子混在一起,那么,对应于各种速度的电子的轨道半径不同,这样,就可以进行电子速度的分析。

另一方面,电子的动能可以表述为:

$$E = (\beta_m - 1) m_0 c^2 \quad (3.2)$$

电子的动能和电子的速度是对应的。所以,如果具有各种能量的电子入射到具有均匀磁场的磁铁(谱仪, spectrometer)中,就可以将入射电子按能量展开。因而,可以获知电子数目随其能量变化的状况,即是,可以得到能谱。这样,利用谱仪,就可以对试样中发生的各种能量损失的电子进行能量分析。

3.2.2 谱仪的光学系统

谱仪对电子按能量的分散作用与棱镜对光波按波长的分散作用是类似的,所以,我们将谱仪称为磁棱镜。透射电子显微镜的电子透镜是旋转对称的磁透镜,谱仪的结构与它有很大的不同,但是,在作为透镜的作用方面,它们还是有类似的地方的。图 3-3 是谱仪和电子轨道的示意图。实线示出的是零损失的电子轨道,虚线示出有能量损失的电子轨道,它们分别聚焦在出射面上。入射电子轨道偏转的角度称为偏转角(Φ),从原理上讲,几度都可以,但是,为设计方便,通常的商品仪器都采用 $\Phi = 90^\circ$ 。

谱仪的光学特点是点光源入射,并且,像也会聚成一点。这一点与凸透镜型的磁透镜很相似。点光源称为谱仪的入射点,通常,可以理解为透射电子显微镜投影镜(放大透镜的最后一级)后焦面上的交叉点。如果入射电子有一个能量宽度,成像点就变成一个能量色散面,谱在这个面上成像(图 3-3)。入射点的尺寸 d_0 越大,成像点的尺寸 d_0' 就越大,能量分辨率就越低。

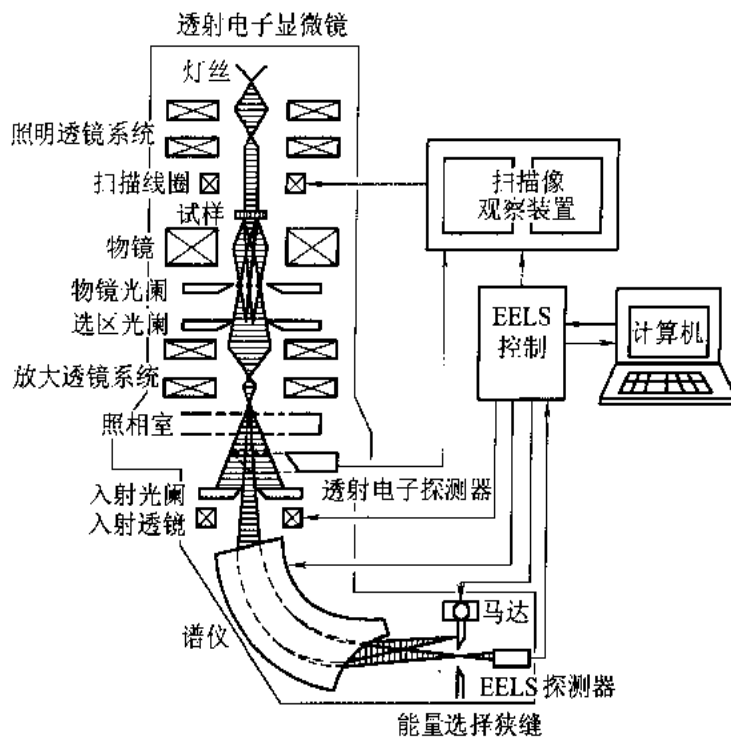


图 3-4 透射电子显微镜上安装的串行探测型 EELS 谱仪和它的光路图

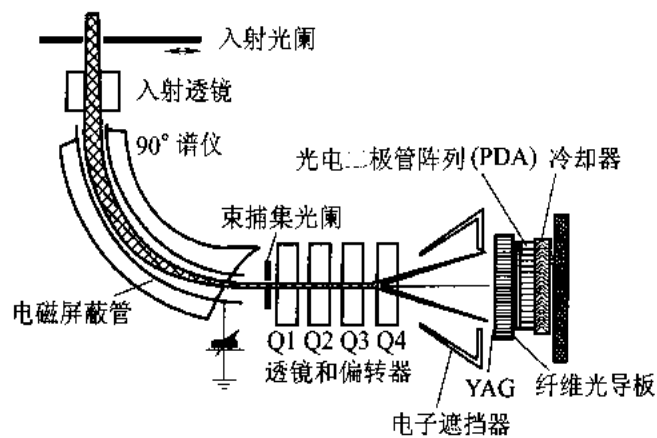


图 3-5 并行探测型 EELS 谱仪和它的光路图

范围就变窄了,这是它的缺点。因此,强度高的 0eV 附近入射电子的谱和强度低的等离子峰以及内壳层电子激发的峰可能不包含在一个谱中。而且,信号非常弱时,二极管特性(各通道的灵敏度不同,光电二极管的暗电流以及读出噪声)对谱会有很大的影响,因此,校正这种二极管的特性对于解析谱是十分必要的。

对于加速电压 200kV 级的 TEM,能量分辨率为 1~2eV 左右。图 3-6 是加速电压 200kV 时,用场发射电子枪得到的零损失峰的强度分布。它的半高宽为 0.7eV,可以由谱仪的能量分辨率和电子源的能量发散宽度的卷积给出。通常,在测量高能量一侧的内壳层电子激发谱时,要用强入射电子束,这就要使电子枪中流过大电流,而且要使电子束会聚,这样,电子

的能量发散宽度就增加,此时,即使使用场发射电子枪,EELS 的能量分辨率也只有 $0.8 \sim 1\text{eV}$ 。最近,为了要达到更高的分辨率,开发了将单色器与谱仪组合起来的分析电子显微镜,实现了零损失峰的半高宽小于 0.1eV 的高能量分辨率^[2]。

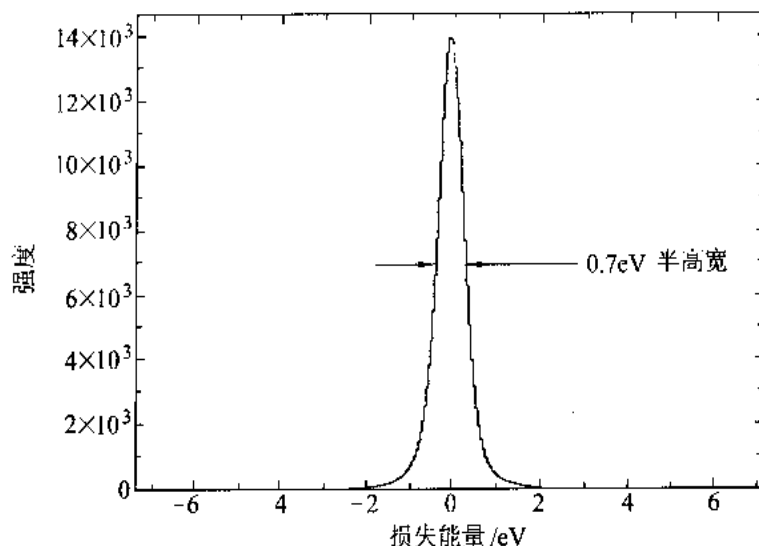


图 3-6 用场发射型电子枪得到的零损失峰(加速电压:200kV)

3.2.4 杂散磁场的校正

即使对于 200kV 级的电子显微镜,谱仪也能达到优于 1eV 的分辨率。对于这种能量分辨率的加速电压,相对分辨率为:

$$\delta_R = \frac{1}{200,000} = 5 \times 10^{-6} \quad (3.3)$$

这就要求谱仪的磁场具有很高的稳定性。外界磁场和电源系统的交流磁场等形成的杂散磁场都能引起谱仪磁场的变化,使能量分辨率下降。

这就有必要将谱仪放在磁屏蔽箱子内,并且,采取积极的校正磁场变化的措施。为此,在谱仪的磁场上施加一个补偿杂散磁场变化的磁场。图 3-7 中示出杂散磁场补偿电路的一个例子。图 3-8 示出这种补偿的效果。当外界杂散磁场很大时(图 3-8(a)),零损失峰分裂,

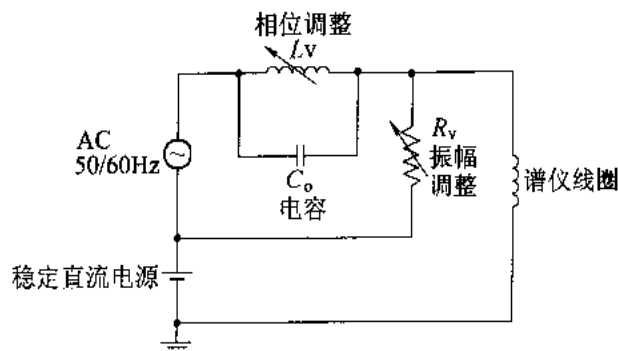


图 3-7 谱仪的杂散磁场校正电路

能量损失谱的细结构就丧失了。采用与电源相同的频率 50/60Hz, 微调相位和振幅, 就能补偿外界杂散磁场。

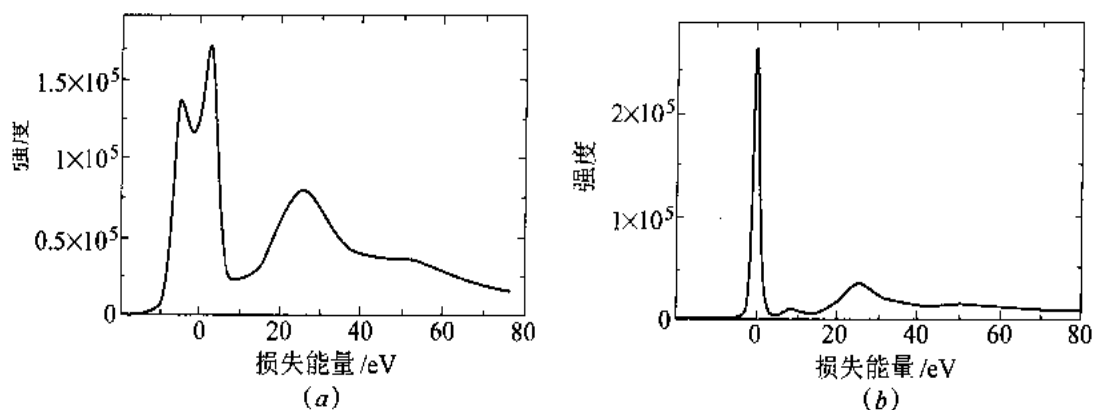


图 3-8 谱仪的外界杂散磁场大时的谱(a)和校正以后的谱(b)

3.3 EELS 的分析技术

3.3.1 加速电压

一般来说, 如果提高 TEM 的加速电压, 能量分辨率将变差, 但是, 电子对试样的透过能力增加了, 多次散射减少, 有效接收角^①增大, 所以, 峰和背底之比, 即峰背比(P/B) (也称为跃变比 jump ratio)增大了。

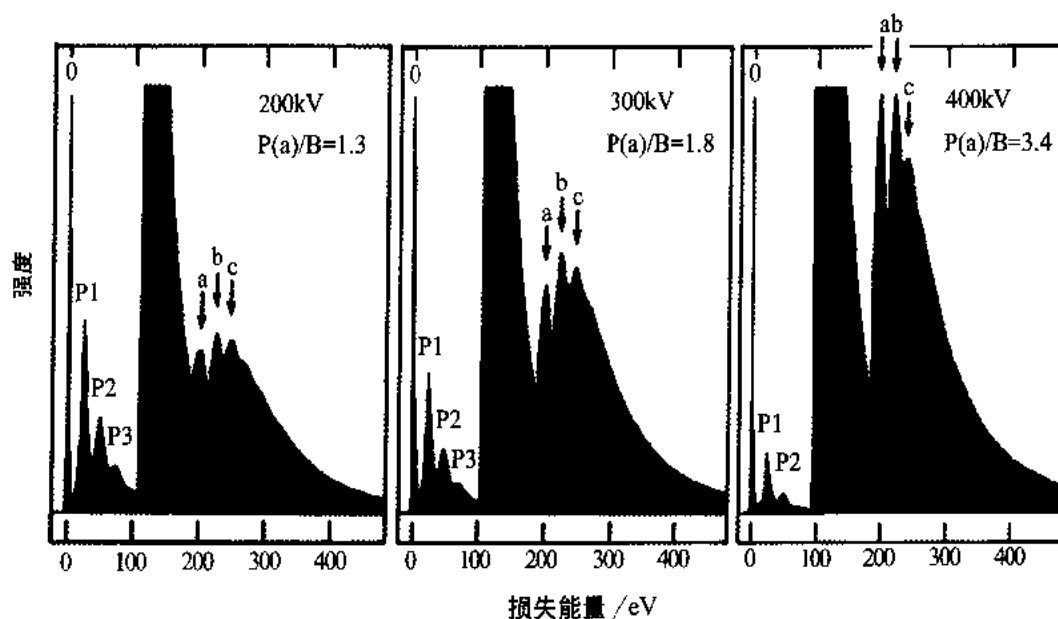


图 3-9 能量损失谱(B-K)与加速电压的关系($t = 0.5\mu\text{m}$ 的硼单晶)

① 指从试样出射的电子进入光阑或电镜有效孔径的夹角。

图 3-9 示出硼单晶的能量损失谱与加速电压的关系。图中给出加速电压为 200kV、300kV 和 400kV 时得到的峰,它们均用零损失强度进行过规一化处理。从这个图可以看出,随着加速电压升高,在高能损失区域,硼的 K 边的峰($a \sim c$)的 P/B 增大。可见,在高加速电压条件下, P/B 高,这样,在低加速电压下难于测量的高能损失区域的弱的内壳层电子激发的谱也有可能测量了。在图 3-10 中示出加速电压为 400kV 下得到的铁的电子能量损失谱。即使使用 200kV 级的电子显微镜,也可以测定 1000eV 以下的铁的 M 边、 L 边和试样表面吸附的氧产生的氧 K 边。而且,此图还清晰地给出 7114eV 的高能位置的铁的 K 边。

如果注意图 3-9 的零损失峰附近伴随的等离子激发的峰(P_2, P_3 是多次等离子激发引起的,参见 3.5.1 节),可以看出,随着加速电压升高,这些峰降低。这就表明,对于等离子激发,非弹性散射平均自由程随加速电压升高而变长。图 3-11 是从 Al 的能量损失谱求出的非弹性散射的平均自由程(参见 3.5.2 节)与加速电压的关系^[3]。实线是由下式计算出的理论曲线,黑点为测量值:

$$\lambda_p = \frac{a_0}{\Theta_E \ln\left(\frac{\beta}{\Theta_E}\right)} \quad (3.4)$$

$$\Theta_E = \frac{E_K(1 + 2\epsilon E_0)}{2E_0(1 + \epsilon E_0)} \quad (3.5)$$

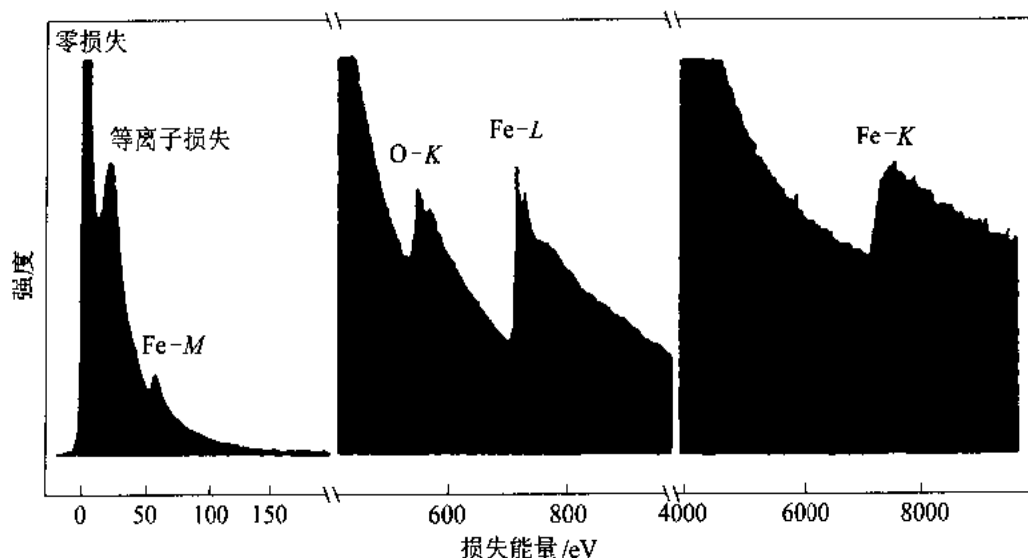


图 3-10 在很宽的能量范围测量的铁的能量损失谱(加速电压 400kV)

式中, a_0 为玻尔半径, E_K 为我们关注的损失能量, E_0 为入射电子的能量, ϵ 为相对论修正项。从下一节可以看出,如果接收角一定,随着加速电压升高,非弹性散射的平均自由程也增大。

3.3.2 接收角

如果沿着图 3-11 的横轴,即接收角(β)看非弹性散射平均自由程时,可以看出,随着接收角减小,非弹性散射平均自由程增大。这表明,伴随等离子激发等的非弹性散射电子从中心电子束向外扩展(参见 3.6.3 节之 2)。

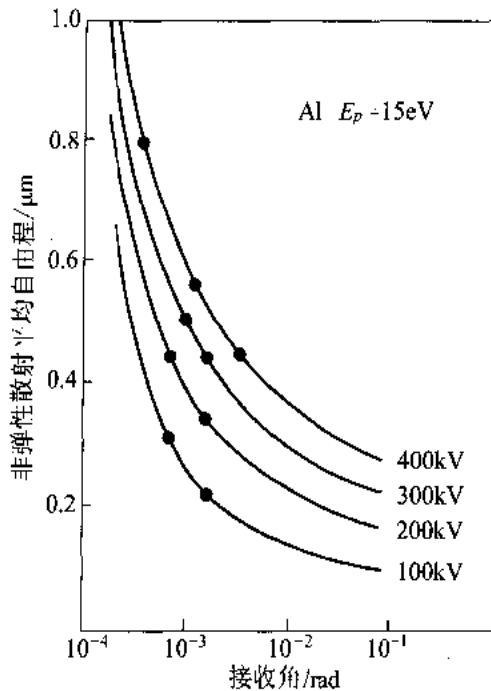


图 3-11 非弹性散射的平均自由程 $\lambda_p(\beta)$ 的理论值(实线)和测量值(黑点)

在元素分析和状态分析中,探测元素的信号强度 I_s 可以用试样中被分析的元素单位体积的原了数 n 、试样厚度 t 、部分散射截面 $\sigma(\beta, \Delta E, E_0)$ 和入射电子束强度 I_T 表示成下式^[4]:

$$I_s = n \cdot t \cdot \sigma(\beta, \Delta E, E_0) \cdot I_T \quad (3.6)$$

式中, ΔE 是能量窗口的宽度。在上式中的部分散射截面与总散射截面 $\sigma_t(\pi, \infty, E_0)$ 的关系为:

$$\sigma(\beta, \Delta E, E_0) = \eta_\beta \cdot \eta_{\Delta E} \cdot \sigma_t(\pi, \infty, E_0) \quad (3.7)$$

式中 η_β ——接收角 β 的探测效率;

$\eta_{\Delta E}$ ——能量窗口宽度 ΔE 的探测效率。

图 3-12 是对 δ_i 的 K 边,以探测效率(η_β)作为接收角 β 的函数计算得的曲线^[3],可以看出,接收角越大、加速电压越高,探测效率也越高。

3.3.3 分析模式

TEM 的放大透镜系统是谱仪前的透镜系统,它既具有 TEM 的成像功能,同时又具有形

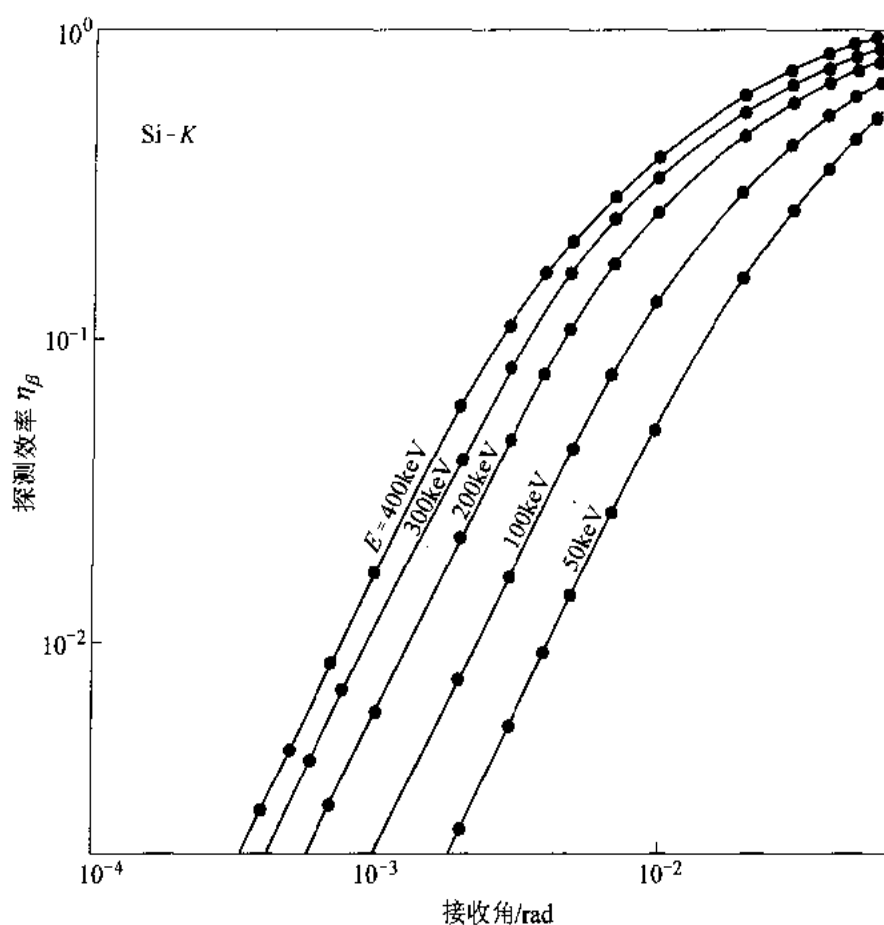


图 3-12 探测效率与接收角的关系

成谱仪的入射束的功能,所以,分析模式的选择(成像模式或衍射模式)是一个重要的问题。对于成像模式,在 TEM 的荧光屏上呈现出像,在谱仪的入射点上形成衍射花样。在这种场合,可以用谱仪的入射光阑限制分析区域。增加或减小 TEM 的倍率,就可以调整分析区域的大小。对于衍射模式,在荧光屏上呈现出衍射花样,在谱仪的入射点处就形成像。这时,可以用入射光阑限制散射角(接收角)。另外,对于成像模式,要限制散射角时,可先暂时观察衍射花样,插入物镜光阑就可以限制散射角。

3.4 EELS 的理论基础^[5,6]

一般来说,可以用介电函数 $\epsilon (= \epsilon_1 + i\epsilon_2)$ 来表示入射电子在试样内能量损失的微分散射截面:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{1}{\pi^2 a_0^2 e^2} \cdot \frac{1}{q^2} \cdot \text{Im} \left[-\frac{1}{\epsilon} \right] \quad (3.8)$$

式中, $\text{Im}[-1/\epsilon]$ 含有 $-\frac{1}{\epsilon}$ 的虚部,称为能量损失函数 (energy loss function) (或称为损失函

数), 可以用介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 来表示:

$$\text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon}\right] = \frac{\epsilon_2}{|\epsilon|^2} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad (3.9)$$

在 3.8 式中, a_0 是玻尔半径(参见附录 1), q 是图 3-26 中所示的散射矢量。而且, 介电函数可以由入射电子电荷密度引起的电位移 D_ω 和伴随它的感生电场 E_ω 来表示:

$$\epsilon = \frac{D_\omega}{E_\omega} \quad (3.10)$$

试考虑入射电子激发自由电子的情况(德鲁德(Drude)模型), 如果在自由电子中, 以频率 ω 振动的电场表示为 $E_\omega = E_0 \exp(-i\omega t)$, 弛豫时间用 τ 表示, 那么, 自由电子的位移量 x 满足下述运动方程:

$$m_0 \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} \right) = -eE_\omega \quad (3.11)$$

这个方程式的解为:

$$x = \frac{eE_\omega}{m_0 \left(\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau} \right)} \quad (3.12)$$

这个振动感生的电子偶极矩 P 为:

$$\begin{aligned} P &= -nex \\ &= -\frac{ne^2}{m_0} E_\omega \cdot \frac{1}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

式中, n 表示电子的密度, 因此, 可以求得自由电子的介电函数为:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \frac{D_\omega}{E_\omega} = 1 + 4\pi \frac{P}{E_\omega} \\ &= 1 - \frac{4\pi ne^2}{m_0} \cdot \frac{1}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \\ &= 1 - \omega_p^2 \cdot \frac{1}{\omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

式中, ω_p 称为等离子体的振动数, 可以写为:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m_0} \quad (3.15)$$

如果用损失能量来表示, 根据 $E = \hbar\omega$ 的关系, 上面的式子变成:

$$\epsilon(E) = 1 - \frac{E_p^2}{E^2 + iE \frac{\hbar}{\tau}} \quad (3.16)$$

$$\text{式中} \quad E_p = \hbar\omega_p \quad (3.17)$$

它对应于试样中电子集体运动量子化(称为等离子体激发元)时的能量(称为等离子体能量)。为了区别试样表面的电子的集体运动,将前者称为体积等离子体激发元,将后者称为表面等离子体激发元。根据上面的关系式,可以分别将介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 写为:

$$\epsilon_1(E) = 1 - \frac{E_p^2}{E^2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta E_p}{E}\right)^2} \quad (3.18)$$

$$\epsilon_2(E) = \frac{\Delta E_p}{E} \cdot \frac{E_p^2}{E^2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta E_p}{E}\right)^2} \quad (3.19)$$

式中, $\Delta E_p (= \hbar/\tau)$ 对应能量损失函数的半高宽(FWHM; full width at half-maximum)。如果我们考虑等离子体振动的能量衰减的弛豫时间十分长的情况,即是 ΔE_p 很小的情况,根据式 3.18,在 $E = E_p$ 时, ϵ_1 变为零。这时,式 3.9 变为:

$$\text{Im}\left[-\frac{1}{\epsilon(E)}\right] \simeq \frac{1}{\epsilon_2} \quad (3.20)$$

根据式 3.19, $1/\epsilon_2$ 的值变得很大,能量损失函数在等离子体能量值处形成 δ 函数的峰。实际上,弛豫时间具有有限的值, ϵ_1 变为零就意味着:

$$E(\epsilon_1 = 0) = [(E_p)^2 - (\Delta E_p)^2]^{1/2} \quad (3.21)$$

图 3-13 中示出 $E_p = 15\text{eV}$ 、 $\Delta E_p = 1\text{eV}$ 时的 ϵ_1 和 ϵ_2 , 以及能量损失函数。损失函数的峰位置与 $E_p = 15\text{eV}$ 很好对应,在这个能量值处, ϵ_1 变为零。在高能量一侧, ϵ_1 几乎等于 1, 而 ϵ_2 的值变得很小。在图 3-13 中,虚线表示出用 $\Delta E_p = 4\text{eV}$ 计算的能量损失函数,其半高宽增大,峰的位置稍稍移向低能量一侧(从虚线与实线的两个交点高度不同,可以看出这一点)。

如果考虑价电子的带间跃迁,要在式 3.11 中加上与这个激发能量 $E_i = \hbar\omega_i$ 对应的振动项,即是,电子满足的方程变为:

$$m_0 \left(\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_i^2 x \right) = -eE_\omega \quad (3.22)$$

从这个方程可以得到:

$$\epsilon_1(E) = 1 - \left(\frac{E_p}{E}\right)^2 \cdot \frac{1 - \left(\frac{E_i}{E}\right)^2}{\left(1 - \left(\frac{E_i}{E}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{\Delta E_p}{E}\right)^2} \quad (3.23)$$

$$\epsilon_2(E) = \frac{\Delta E_p}{E} \cdot \left(\frac{E_p}{E}\right)^2 \cdot \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{E_i}{E}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{\Delta E_p}{E}\right)^2} \quad (3.24)$$

假设价电子浓度是图 3-13 中使用的与等离子体能量对应的价电子浓度,图 3-14 中示出 $E_i = 5\text{eV}$ 时的 ϵ_1 和 ϵ_2 ,以及能量损失函数。在高能量一侧,与图 3-13 一样, ϵ_1 接近 1, ϵ_2 的值很小。在低能量一侧,在对应于带间跃迁的能量 E_i 处, ϵ_2 形成一个峰。较之图 3-13 中的 E_p ,等离子体的能量向高能量一侧移动。 ϵ_1 在对应于 ϵ_2 形成峰的带间跃迁的 E_i 处和能量损失函数形成峰时的能量 E (见公式 3.25) 值附近变为零。这样,带间跃迁将不直接在能量损失函数或损失谱中出现峰,但是,可以通过 ϵ_2 显示出来。 ϵ_2 与光学吸收谱对应,可以直接给出带间跃迁的信息。但是,对于能量损失谱,从式 3.9 可知,得到的并不是 ϵ_2 本身,而要受一个 $1/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$ 的调制。因此,要从测量的价电子激发求得 ϵ_2 时,首先,必须用克雷默斯-克罗尼格(Kramers-Kronig)变换,从能量损失函数求出 $1/\epsilon$ 的实部。对于这样的计算,也包含零损失附近的低能范围,要注意,如果得不到很高分辨率的损失谱,也不可能得到正确的信息。

$$E = (E_p^2 + E_i^2)^{1/2} \quad (3.25)$$

另外,沿着金属表面也将感生电子的纵波,产生的表面等离子激发能 E_s 可以由上述的体积等离子体的能量 E_p 来表示:

$$E_s = E_p / \sqrt{2} \quad (3.26)$$

一般来说,较之体积等离子激发,它的峰出现在低能量一侧。

在内壳层电子激发的情况中,单电子激发的处理是很简单的。首先,对于内壳层激发引起的高能损失区域,从图 3-13 和图 3-14 可以看到,介电函数 ϵ_1 几乎等于 1,而 ϵ_2 比 1 却小得多。因此,根据式 3.9,可以将损失函数与光学吸收谱相关的 ϵ_2 对应起来,直接进行解释,即是,可以用量子力学的跃迁概率来表示非弹性散射截面:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} &= \frac{1}{\pi^2 a_0^2 e^2} \cdot \frac{1}{q^2} \cdot \epsilon_2 \\ &= \frac{4}{a_0^2 q^4} \cdot \sum_{if} | \langle f | \exp(iq\gamma) | i \rangle |^2 \delta(E - E_f + E_i) \end{aligned} \quad (3.27)$$

式中, $|i\rangle$ 、 $|f\rangle$ 表示试样单电子激发过程中初始状态和最终状态的波函数。而且,初始态在能量上是局域的,对于散射角比较小的情况,可以将 $\exp$ 项展开(偶极子近似),并可简化为下式:

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} = \frac{4}{a_0^2 q^4} \sum_f | \langle f | q\gamma | i \rangle |^2 \delta(E - E_f + E_i) \quad (3.28)$$

这里,利用了初始态与最终态正交这一关系。式 3.28 表明,根据损失函数,可以直接观察到满足向费米能级以上的未占据电子轨道跃迁的选择规则,即是满足轨道量子数(参见 4.1 节

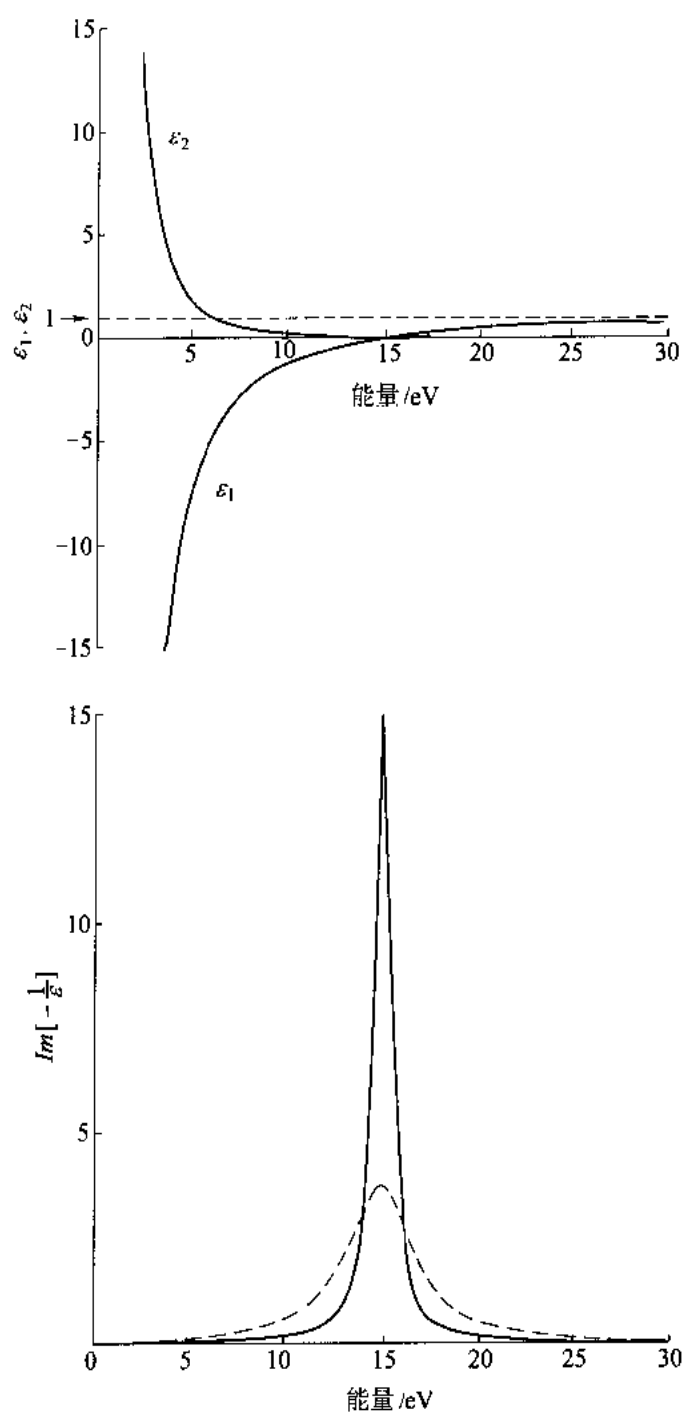


图 3-13 基于自由电子模型计算的 ϵ_1 、 ϵ_2 和 $Im[-\frac{1}{\epsilon}]$

($E_p = 15\text{eV}$, $\Delta E_p = 1\text{eV}$ 的情况, 虚线为 $\Delta E_p = 4\text{eV}$ 的情况)

的专栏)变化 $\Delta l = \pm 1$ 的跃迁。因此,例如在激发内壳层的 s 电子的场合, p 轨道的未占有状态密度,或者在激发 p 电子的场合, d 轨道的未占有状态密度都能在能量损失谱中反映出来。图 3-15 表示出 s 电子的激发过程和与能量损失谱中出现的 K 边的对应性。一般来说,由于 EELS 的分辨率的限制,未占有状态密度的细结构有时可能不会在能量损失谱上很好地

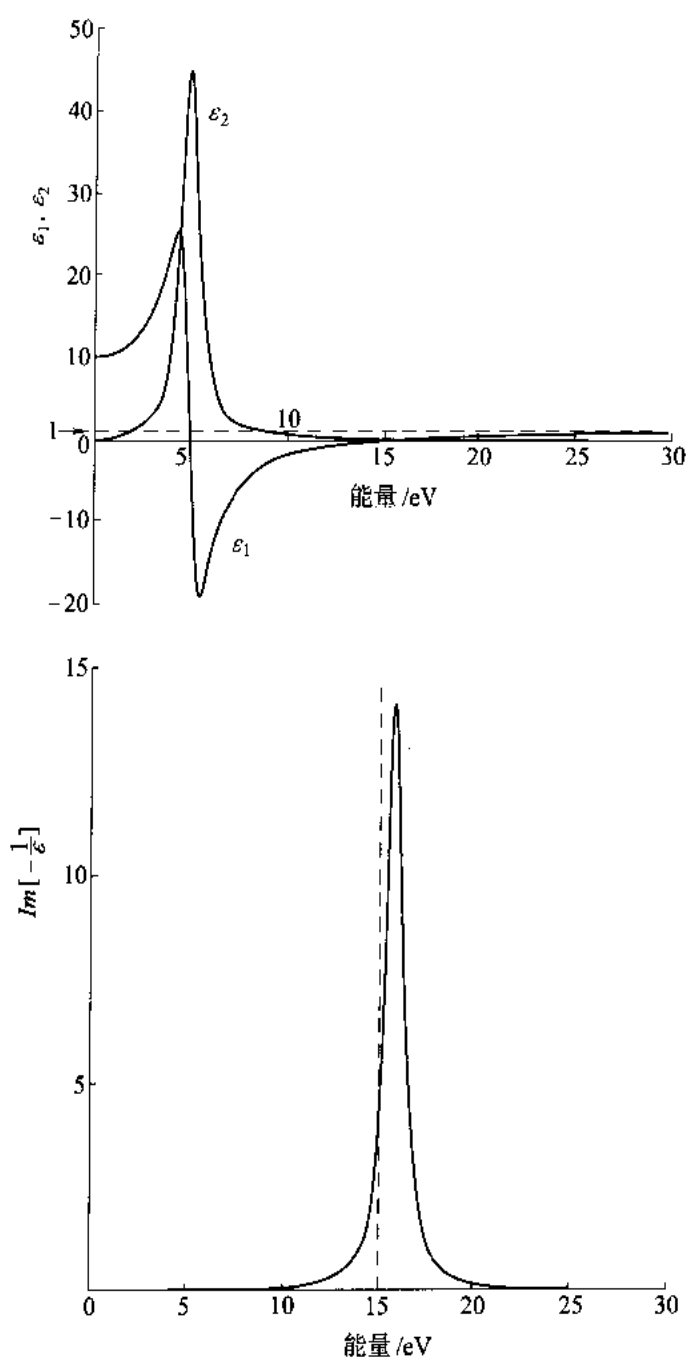


图 3-14 考虑带间跃迁时的 ϵ_1 、 ϵ_2 和 $Im[-\frac{1}{\epsilon}]$ ($E_i = 5\text{eV}$ 的情况)

显示出来。对于金属材料,伴随内壳层电子激发的空位可能被周围的电子屏蔽(屏蔽效应),而对于非金属材料,这种屏蔽效应很弱,就不能不考虑内壳层的空位与激发电子的相互作用(core hole effect),因此,在解释能量损失谱时必须注意这一点。当散射角很大时,也看到不满足选择规则的跃迁^[7]。

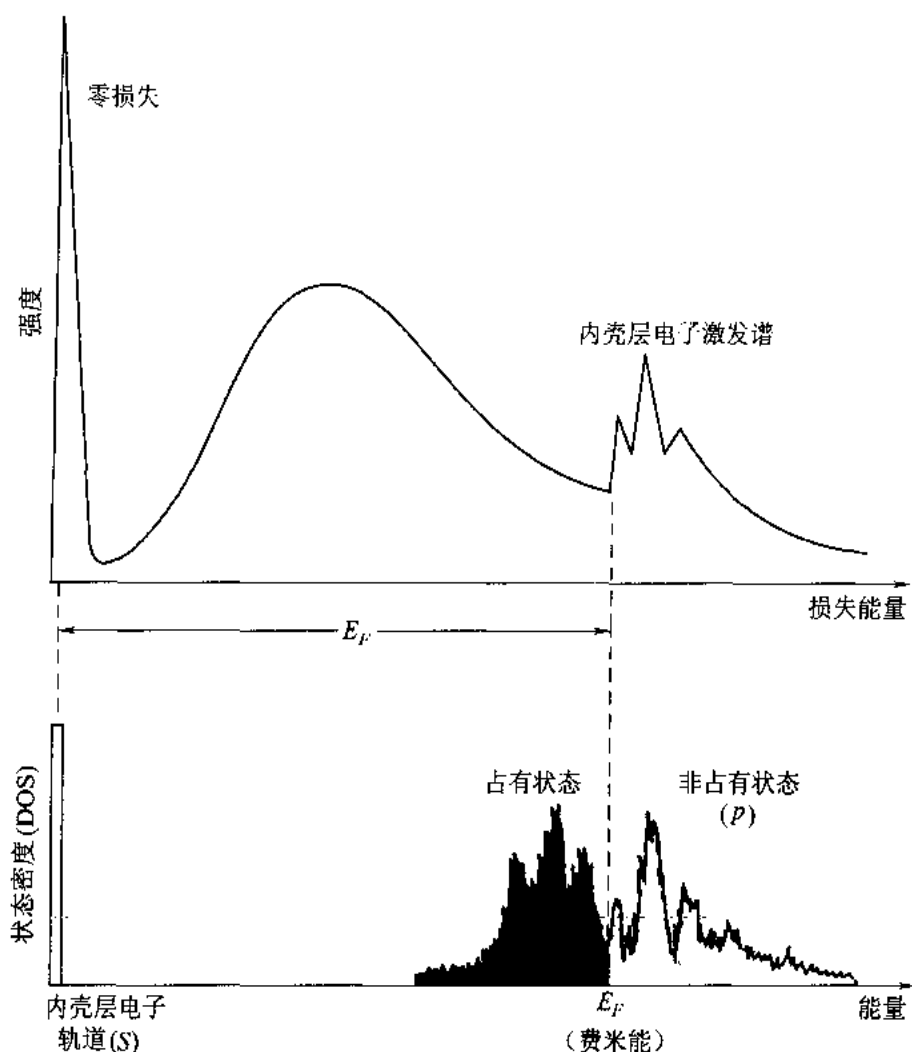


图 3-15 内壳层电子激发谱和与它对应的电子态密度的示意图

3.5 能量损失谱的解析

3.5.1 等离子激发的谱

在低能区域看到的价电子激发主要是等离子激发。如 3.4 节中所述能量损失谱中出现的峰是在等离子能量 E_p 附近(参见式 3.19)。因此,根据等离子激发能量就可以确定物质的种类和知道它的组成。图 3-16 是由于电子束照射产生的微小金属钠^①的价电子谱。如 3.4 节所述,紧邻零损失峰旁边的地方出现的价电子激发的峰的位置(5.70eV)比等离子激发的能量的理论值(5.95eV,参见表 3.1)稍小。在 11.4eV 附近看到的峰,称为二次等离子激发峰,因为它是一次等离子激发的电子在试样中再次发生等离子激发,所以,它出现在第一次

① 通常,钠在空气中,即使在室温也要氧化,因而,观察金属态的钠是困难的。但是,如果在电子显微镜内,用电子束照射 NaAlH_4 化合物,可以使纯金属的钠析出,并进行观察^[8]。

峰的两倍能量的位置。如果试样变厚,可以观察到多个这样的峰。图 3-17 是从 Al 得到的价电子激发的谱,随着厚度增加,产生多次等离子激发,就可以观察到多个峰。

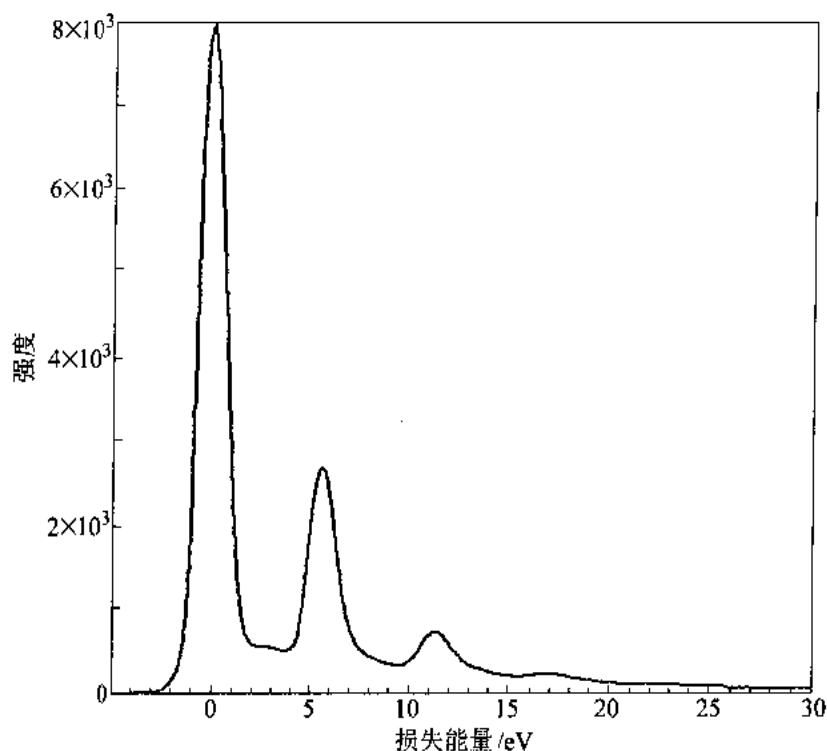


图 3-16 Na 的能量损失谱

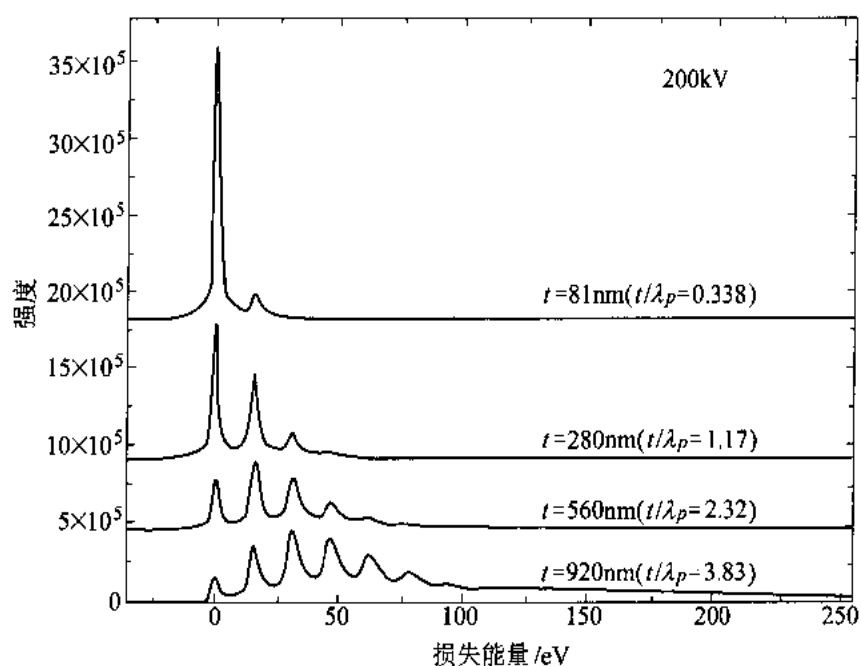


图 3-17 在铝单晶试样的不同厚度处的价电子激发谱

表 3-1 中列出了几种物质的价电子激发谱的峰的理论值和实测值^[9-14]。与高能量一侧的内壳层电子激发谱比较时,这种价电子激发谱的散射截面大,容易得到谱,这是它的优点。

表 3-1 等离子激发能量 E_p 和它的半高宽 (ΔE_p) 的测量值与 E_p 的理论值的比较

物 质	实 测 值		理论值 E_p/eV	文 献
	E_p/eV	$\Delta E_p/\text{eV}$		
Na	5.72	0.4	5.95	[9]
Al	14.95 ± 0.05	0.5 ± 0.1	15.8	[10]
金刚石 (C)	34	14	31	[11]
Si { 晶体 非晶	16.45 ± 0.1	3.6	16.6	[12]
	16.1 ± 0.1	4.0		[12]
Ge { 晶体 非晶	15.9 ± 0.1	3.4 ± 0.2	15.6	[13]
	15.8 ± 0.2	4.1 ± 0.8		[14]

3.5.2 非弹性散射平均自由程的测量和试样厚度的确定

如图 3-17 所示, 等离子激发谱的峰随试样厚度的增大而增多。而零损失峰的强度却随试样厚度的增大而减小。一般来说, 用 I_T 表示电子束的强度时, 可以将厚度为 t 的试样的零损失峰的强度 I_0 写成:

$$I_0 = I_T \exp\left(-\frac{t}{\lambda_p(\beta)}\right) \quad (3.29)$$

式中, $\lambda_p(\beta)$ 称为非弹性散射的平均自由程, 它依赖于接收角 β 。试样中入射电子引起的等离子激发的概率最大, 对于非弹性散射的平均自由程 (参见 1.1.2 节) 来说, 等离子激发的平均自由程是主要的。根据式 3.29, 可以将试样的厚度写成:

$$t = \lambda_p(\beta) \ln(I_T/I_0) \quad (3.30)$$

可以很容易从 EELS 测量出 I_T 和 I_0 , 如果能确定 λ_p , 就能够从 EELS 精确地求得试样的厚度。

图 3-18 示出了 Al 试样的厚度 t 与相对于平均自由程的相对试样厚度 t/λ_p 的关系。从

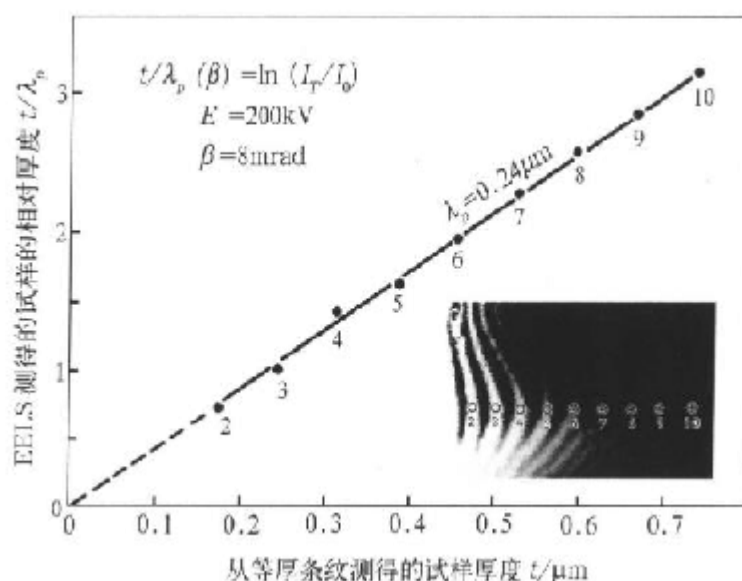


图 3-18 从等厚条纹测得的试样厚度与用 EELS 求得的试样厚度的关系

双束激发衍射条件下的等厚条纹求得的厚度 t 与相对试样厚度 $\ln(I_T/I_0)$ 之间显示出很好的直线关系,从激发的 111 反射的消光距离求得加速电压为 200kV 时的 $\lambda_p(\beta=8\text{mrad})\approx 240\text{nm}^{[15]}$ 。

图 3-19 示出了用厚度已知的六方盘状氧化铁粒子得到的试样厚度 t 与 $\ln(I_T/I_0)$ 间的关系。这种试样的外形如图 3-20(a)所示,电子束平行于 $[0001]$ 入射时,从试样侧面的宽度 d

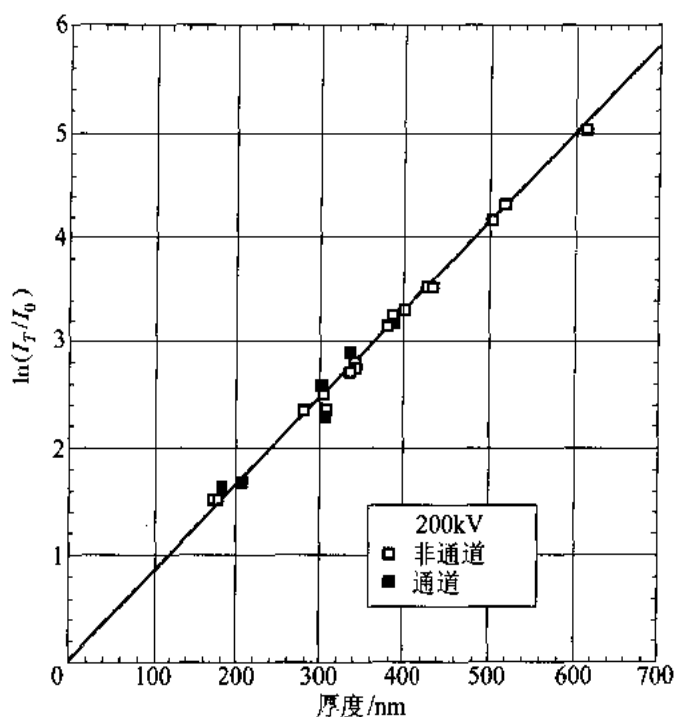


图 3-19 氧化铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)试样的厚度 t 与 $\ln(I_T/I_0)$ 的关系

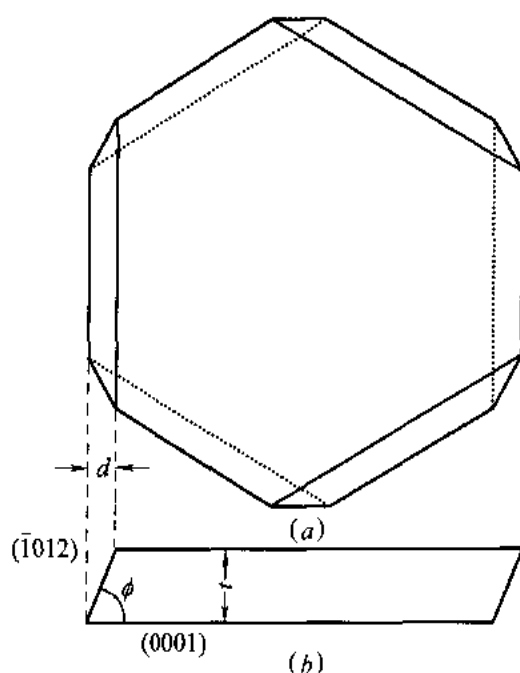


图 3-20 六方盘状氧化铁粒子的几何形态($\phi=57.5^\circ$)
(a)外形; (b)断面

可以求出试样的厚度(图 3-20(b))。用两种不同厚度的试样得到的谱示于图 3-21 中。图 3-19 显示出 t 和 $\ln(I_T/I_0)$ 之间具有良好的直线关系,使电子束平行于晶带轴入射,换句话说,即使使用通道条件,这个关系也不受影响。根据这个图,可以求出加速电压 200kV 时的氧化铁粒子的 $\lambda_p = 120 \pm 10\text{nm}^{[16]}$ 。用这个 λ_p 值,就可能确定具有其他复杂形状的氧化铁粒子以及它们的切片的厚度。而且,上述的 λ_p 是未插入物镜光阑时测量的。图 3-22 示出氧化铁粒子的 λ_p 相对于接收角 β 的变化,如图 3-22(a) 中所示的那样,一般来说,如果 β 变小, $1/\ln(I_T/I_0)$ 则变大,即是, λ_p 变大,显示出与图 3-11 的 Al 的情况同样的倾向。但是,使电子束平行于晶带轴入射时,特别是当接收角很小时, λ_p 并不随 β 单调地增大。可以认为,这是因为衍射效应的影响很强的缘故(图 3-22(b))。

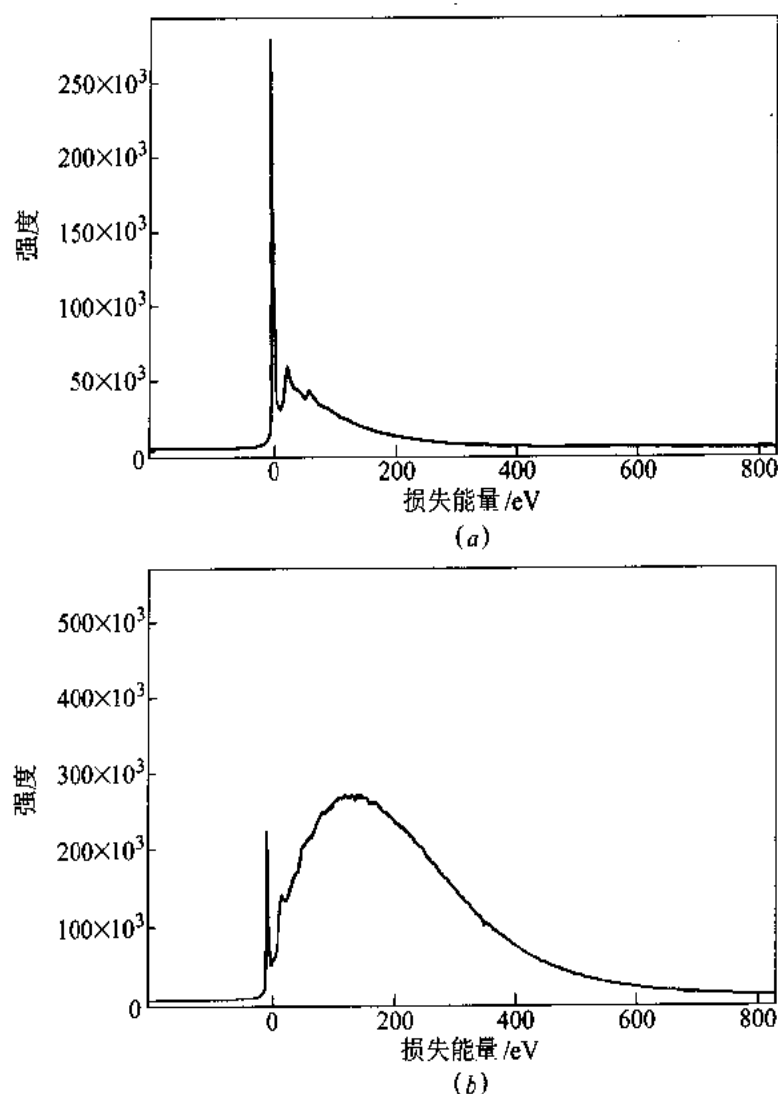
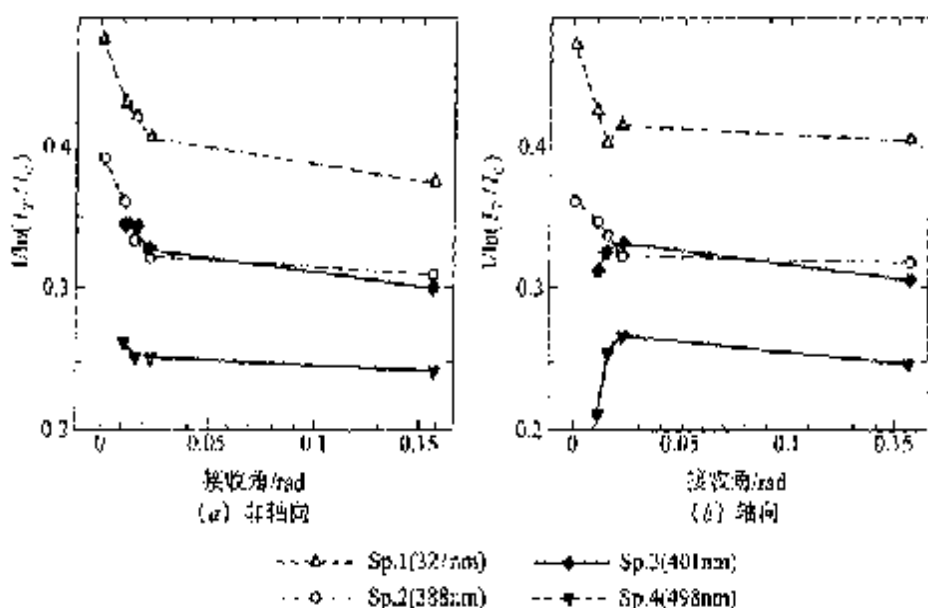


图 3-21 氧化铁典型的电子能量损失谱

(a)薄试样的情况;(b)厚试样的情况

虽然,可以用 5.1.2 节中所述的会聚束电子衍射等方法来测量试样的厚度,但是,如果

图 3-22 不同厚度的氧化铁试样接收角 β 与 $\ln(I_T/I_0)$ 的关系

一旦求出上述非弹性散射的平均自由程 λ_p , 无论试样的结晶性是否良好、晶体的方位如何、以及是否有缺陷, 都可以很容易测定试样的厚度。这是应用 EELS 的优点。

3.5.3 内壳层电子激发谱

3.5.3.1 元素分析

如图 3-15 所示, 内壳层电子激发谱起点的能量对应于内壳层电子能量和费米能之差, 探测这个起点的能量就可以确定元素的种类。图 3-23 是硅钨钼氮耐热陶瓷 (SiAlON) 的定性分析的例子。这两个谱是分别从晶粒内 (C) 和晶界 (B) 上直径约 30nm 的区域探测出氮和氧。与 EDS 谱不同 (参见图 4.22), 氮和氧的 K 边都出现在很大的背底上, 从这些边的信号强度进行元素的定量分析时, 必须首先扣除增的背底。用下面的近似公式减去谱中的背底强度 I_B , 就能测量出元素的实际信号强度:

$$I_B = C \cdot E^{-r} \quad (3.31)$$

式中, E 是能量损失值, C 、 r 为常数。另一方面, 从理论上说, 试样的分析区域中所含元素 A 的核心损失信号强度 I_A 可以根据式 3.6, 再利用入射束的强度 I_0 , 按下式求出:

$$I_A = n_A t \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0) I_0 \quad (3.32)$$

式中, n_A 和 t 是元素 A 的单位体积中的原子数和试样的厚度。而 $\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)$ 是接收角为 β 、能量窗口的宽度为 ΔE 、入射电子能量为 E_0 时的元素的部分散射截面。因为原子序数越小散射截面越大, 因此, EELS 探测轻元素的灵敏度很高。用 EELS 进行定量分析时, 可以从探测信号的强度和理论计算求出散射截面, 再用式 3.33 求得含有的原子数:

$$n_A = \frac{I_A}{I_0} \cdot \frac{1}{t \cdot \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)} \quad (3.33)$$

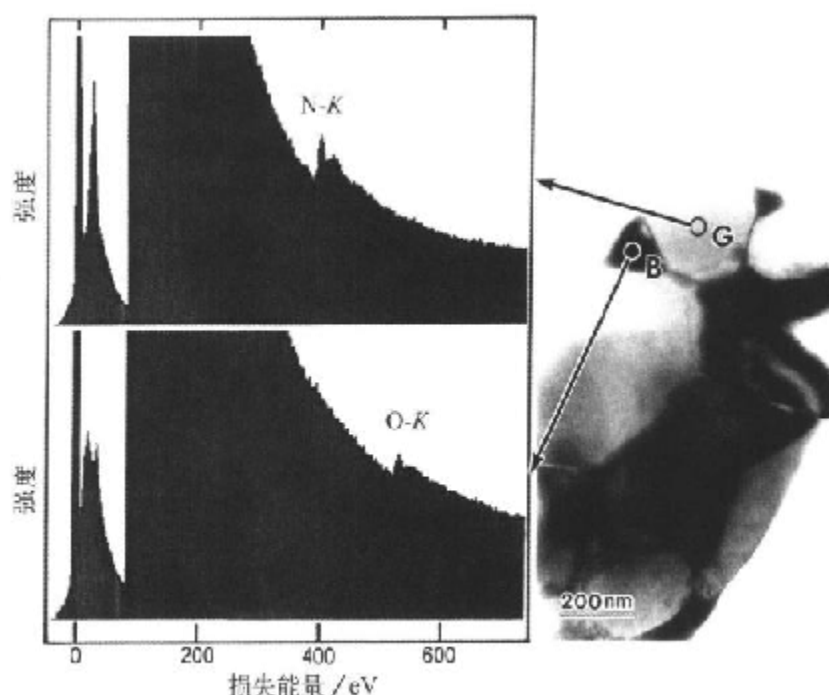


图 3-23 硅铝氧氮耐热陶瓷(SIALON)的 EELS 元素分析的例子

同一个分析点(同一个谱上)的两个元素(A,B)的组分比可以由下式求出^[17]:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B(\beta, \Delta E, E_0)}{\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)} \quad (3.34)$$

但是,必须注意,在进行 EELS 分析时,多次散射对定量分析精度有很大的影响,因此,应将试样制作得很薄,以便可以忽略多次散射。

3.5.3.2 内壳层电子激发谱的精细结构

如 3.4 节所述,在内壳层电子激发谱中,含有未占有状态密度等有关电子状态的信息,可以进行各种材料的精细结构的分析。下面以内壳层电子激发谱的精细结构为例,示出硼、碳和氧的 K 边,以及过渡金属的 L 边。前者测定的是关于 $1s \rightarrow 2p$ 的跃迁的电子能量损失谱,而后者测定的是关于 $2p \rightarrow 3d$ 跃迁的电子能量损失谱。还有,从各个边升起点到约 50eV 的范围是强烈地反映未占有态密度的区域,因此,特别将它称为能量损失近边结构(ELNES; energy-loss near-edge structure)。而高于各个边的 50eV 以上的高能区域反映了这种激发的原子周围环境的情况,也就是说,它反映了原子间距等信息,为了区别起见,将它称为扩展能量损失精细结构(EXELFS; extended energy-loss fine structure)(参见后面的图 3-29)。EXELFS 与 X 射线吸收谱的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS; extended X-ray absorption fine structure)是对应的。

A 硼和碳的 K 边

a 硼的 K 边与散射角的关系

图 3-24 示出具有六方晶体结构(图 3-25)的氮化硼的能量损失谱与接收角的关系。升起点的能量在 188eV 处,它是硼的 K 边的位置,在该处观察到称为 π' 、 σ' 的强峰。这些峰对

应于内壳层 $1s$ 电子向各个未占有导带 π^* 和 σ^* 激发^① 的边。 π^* 键(对应于硼和氮的 $2p_z$ 轨道)具有沿 c 轴的指向, σ^* 键(对应于硼和氮的 $2p_{x,y}$ 轨道)在 c 面内扩展。因此,如图 3-26 所示,如果在倒易晶格原点测量能量损失谱,散射矢量 q 是平行于 c 轴的散射成分,如图 3-26(a)所示,即是可以选择性地测量向 π^* 的激发过程,另一方面,在远离倒易晶格原点的位置测量谱时,如图 3-26(b)所示,散射矢量表征了平行于 c 面的成分,即是可以选择性地测量向 σ^* 键的电子激发。图 3-24 中除了给出倒易晶格原点 000 处的测量结果外,还示出了倒易晶格原点和 100 反射之间距离($1/d, d:0.217\text{nm}$)的四分之一位置($1/4d$)和它的二分之一位置($1/2d$)处的测量结果。将接收角的宽度限制到很小,为 $1/50d$ 时,就可以很明显地看到,随着散射角增大,从 π^* 跃迁向 σ^* 跃迁的相对变化。

b 碳的 σ 键和 π 键

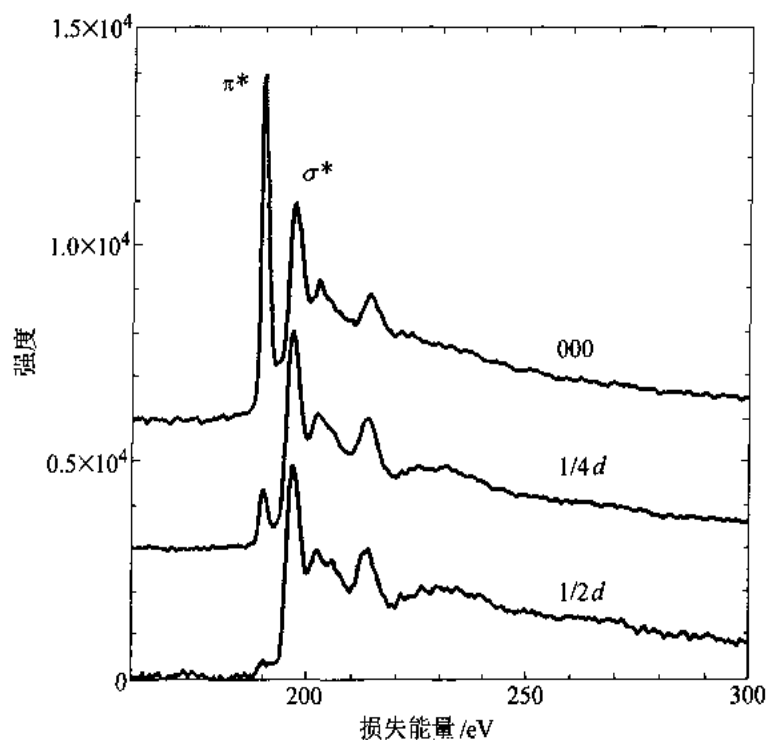


图 3-24 BN 的 B-K 边与散射角的关系

众所周知,碳可以形成金刚石、石墨、非晶等不同晶体结构的材料。金刚石具有图 3-27(a)所示的金刚石型晶体结构(与硅同晶型),碳(C)原子与周围的 4 个 C 原子结合(4 配位)。这时的 C 和 C 结合称为 σ 键,这是一种很强和很稳定的键。如果用 EELS 分析金刚石,能够在 291eV 处观察到对应于 σ 键的 σ^* 边。

石墨具有如图 3-27(b)所示的石墨型晶体结构(六边形层状结构),C 与同一层面上的三个 C 原子结合(3 配位)。这时的 C-C 键,也是 σ 键。结合能与金刚石的 σ 键的结合能一样。

① 相对于电子占有的 π, σ 键,将更高能量的未占有的反键轨道记为 π^*, σ^* 。

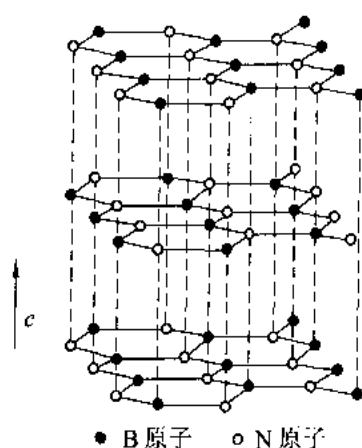
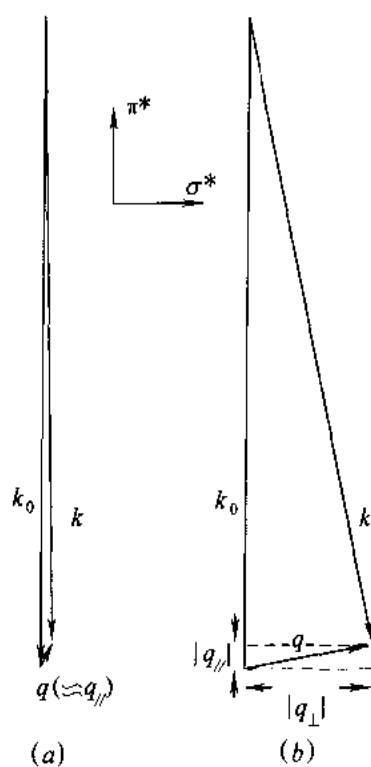


图 3-25 具有六方结构的氮化硼的晶体结构

图 3-26 BN 晶体中电子散射矢量 q 的几何表示(a) q 平行于 c 轴; (b) q 垂直于 c 轴

但是,碳原子本来应该有四个结合键,对于 3 配位来说,还剩余一个结合键,这个键与六边形层面外的相邻原子结合,将这种键称为 π 键。因此,在分析石墨时,与上述的六方结构的氮化硼一样,在 K 边升起的能量位置,首先可以在 284eV 处观察到对应于 π 键的 π^* 边。还可以在 291eV 处观察到 σ^* 边(图 3-28)。对于非晶,在 π^* 的位置处,可以测量到很小的峰。可见,它只含有少量的 3 配位微晶,还有, σ^* 能量位置的峰很宽,这表明, σ 键的原子间距不是一定的。另外,对于金刚石,通过测量 π^* 的谱,就可以确认,在其晶界和晶格缺陷等处,存在

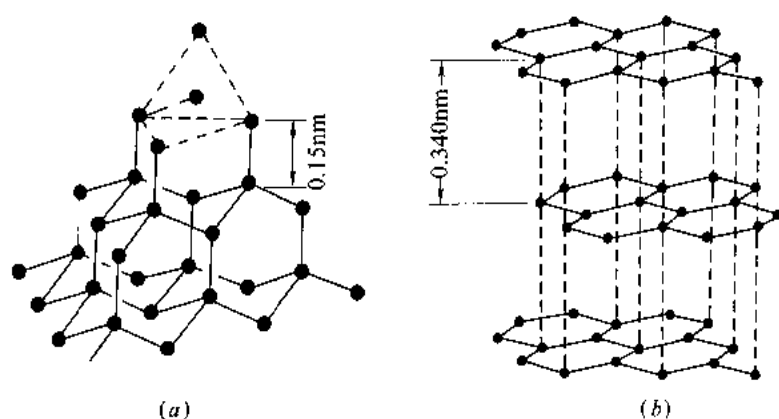


图 3-27 金刚石(a)和石墨(b)的晶体结构

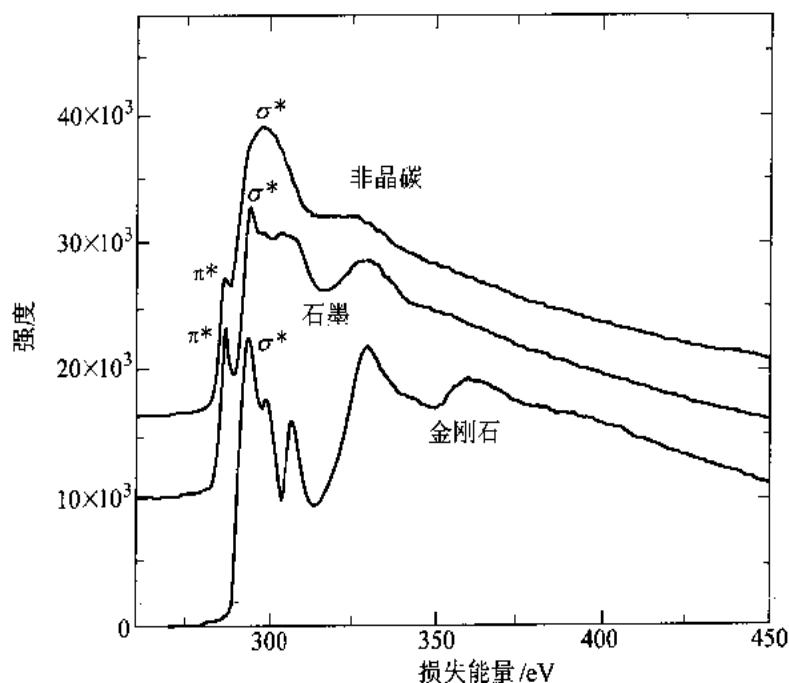


图 3-28 非晶碳、石墨、金刚石的能量损失谱

局域的 3 配位结合的 C 原子。

图 3-29 示出了有关石墨的 C-K 边高能区域(EXELFS)的分析结果。图中的(a)是除去背底的谱,(b)是为了除去试样中电子多次散射的影响,对含有零损失和等离子损失峰的低能端的谱进行去卷积运算后得到的谱,(c)是扣除非振动成分,强调振动成分的谱,对这个谱进行傅里叶变换,就可以求得径向分布函数(RDF: radial distribution function)。在得到的径向分布函数(d)的 0.14 nm 处看到一个主峰,它对应于石墨的碳原子间距(0.14 nm)。对于这样的分析,需要统计精度尽可能高的数据,虽然可以尝试轻元素的 K 边等的分析,但是,一般来说,对于高能一侧强度弱的边进行这样的分析还是比较困难的。

B 氧的 K 边

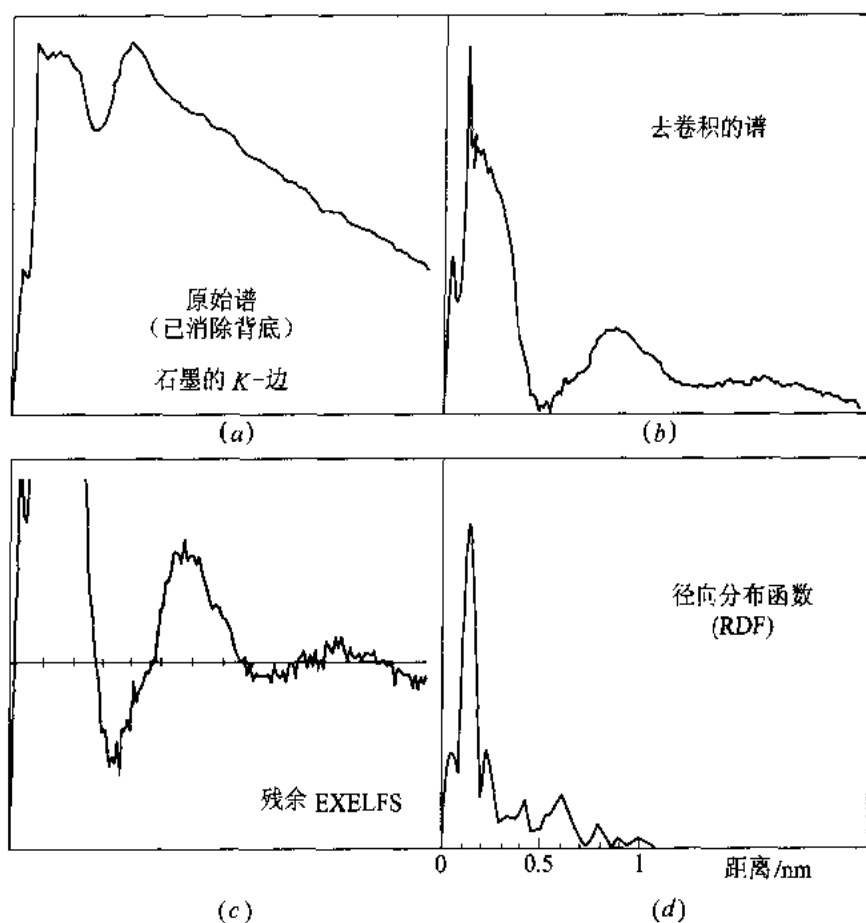


图 3-29 石墨的 C-K 边和谱(a)以及求出的石墨的径向分布函数(RDF)(d)

a 铜氧化物(超导氧化物)

图 3-30 示出 La 系超导氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的氧的 K 壳层电子激发谱($1s \rightarrow 2p$)^[20]。用 Sr(价数: +2)置换 La(价数: +3)时,将引入空位,大约在 528eV 处能看到峰,随着 Sr 量增加,空位的量逐渐变大。这表明,作为超导载流子的空位主要是在氧原子位置。可以用图 3-31 所示的所谓电荷转移型模型来说明 Cu-O 的电子状态。

b 锰氧化物

具有巨磁阻效应(colossal magnetoresistance)的锰氧化物(Bi, Ca) MnO_3 已引起人们的关注。图 3-32 和图 3-33 分别示出了随其组成变化和相变,氧 K 壳层电子激发($1s \rightarrow 2p$)的变化^[21]。可以认为,对于这种氧化物系,用 Ca 置换 La 时导入的空位主要进入 Mn 的 3d 轨道。但是,由于这个轨道与氧的 2p 轨道杂化,在氧的 K 壳层电子激发谱上,特别是在约 527eV 处,看到的峰上,明显地反映了空位的状态密度(图 3-34)。伴随着图 3-33 中所示的相变,这个峰的强度变弱。这可以解释为,伴随低温相中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的电荷有序化(charge ordering),晶格发生畸变, Mn-3d 和 O-2p 的杂化变弱的缘故。对于显示同样物理性质的 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$, 也可以详细地研究相变引起的晶体结构和电子状态的变化^[22]。

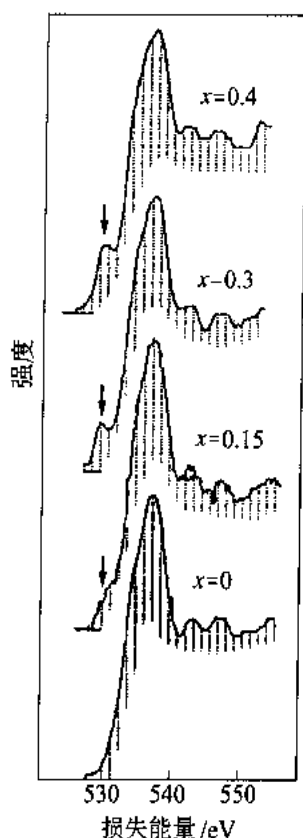


图 3-30 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$)
中氧的 K 边

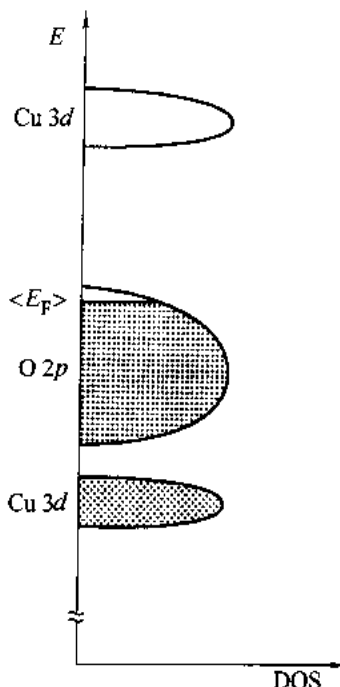


图 3-31 显示 Cu-O 电子状态密度(DOS)
的电荷转移型模型的示意图

C 过渡金属的 L 边

一般来说,在过渡金属中 d 轨道的一部分是空着的。在内壳层电子激发谱中可以看到对应于满足选择规则的 $p \rightarrow d$ 跃迁的明锐的峰,人们特地将这个峰称做白线(white line)。从这些白线强度的测量值,就可以估算 d 轨道中的电子占有率。为了从内壳层电子激发谱测定微小的电子态变化,必须用尽可能薄的试样,并且测量同一个厚度的谱。这里,给出利用 EELS 探测相变引起的电子态微小变化的例子。图 3-35(a)和图 3-35(c)示出伴随 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ 合金的母相向马氏体相转变, Ti 和 Ni 的内壳层电子激发谱的变化。图 3-35(b)和图 3-35(d)分别是图 3-35(a)和图 3-35(c)的放大图。 $L_{2,3}$ 表示对应于 $L_2(2p_{1/2} \rightarrow 3d)$ 和 $L_3(2p_{3/2} \rightarrow 3d)$ 跃迁的白线(关于 $L_2, 2p_{1/2}$ 等的记号,请参见 4.1 节中的专栏)。对于这些 $L_{2,3}$ 边的谱,测定的总是从 $2p$ 向空的 $3d$ 跃迁的概率。可以从电子显微像上组织的变化来直接确认马氏体相变,见图 3-36。测量是在相变前后的同一位置(图 3-36 中 $\times$ 标记的位置)进行的,如图 3-35 所示的那样, Ti 的 $L_{2,3}$ 边的强度稍有减少,与之相反, Ni 的边则变大。在确认这样的低温相变伴随的微小的谱的变化时,希望在低温相测定后,回到室温状态再一次测量和确认。图 3-37 示出室温 $\rightarrow$ 低温 $\rightarrow$ 室温的测定的例子。一旦在低温测量之后,再回到室温测量母相的 Ti 的边仍然还是要比马氏体相的要大。这样,就可以确认上述的结果。根据这样的事实,就可以得出结论:伴随相变, Ti 的 $3d$ 的未占有状态密度减小,而 Ni 的 $3d$ 的未占有状态密度增

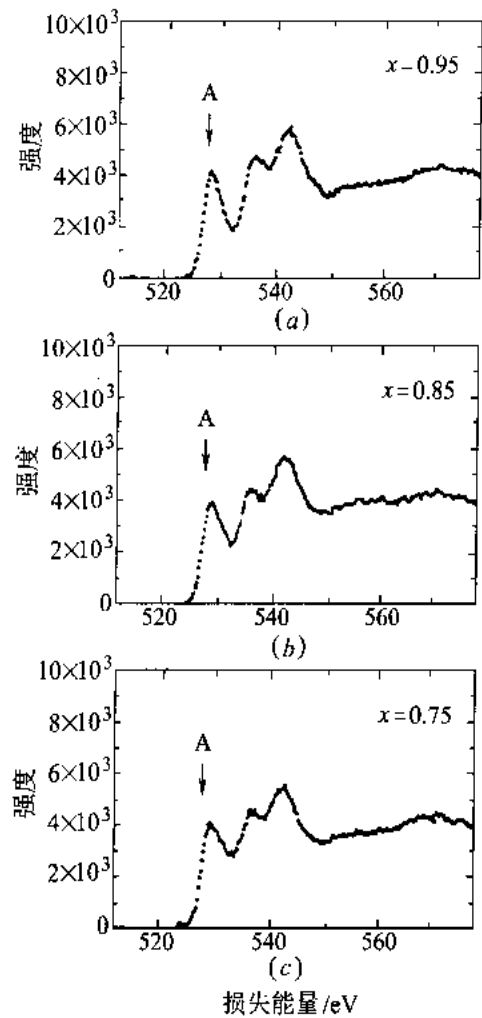


图 3-32 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的氧的 K 边的变化

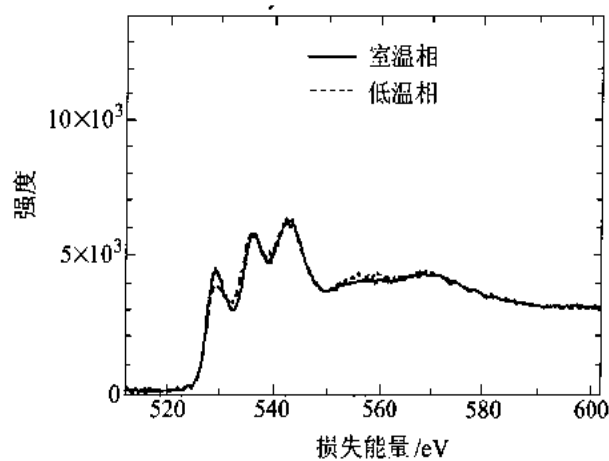


图 3-33 伴随 $\text{Bi}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 相变, 氧的 K 边的变化

加^[21]。要定量地表征对应于这样小的电子态变化时谱的变化,就必须用离峰足够远的区域的强度(I_B)来规一化峰位置的强度(I_A),如图 3-38 所示。表 3.2 中列出在两个试样(1 号,2

号)的不同区域(1-1号,1-2号等)得到的峰位置处的强度比(I_A/I_B)和伴随其相变的变化量。即使更换试样和改变视场,Ti和Ni的谱的变化也能很好再现,可以肯定地说,这些谱的微小的变化都反映了试样发生相变时的有关信息。

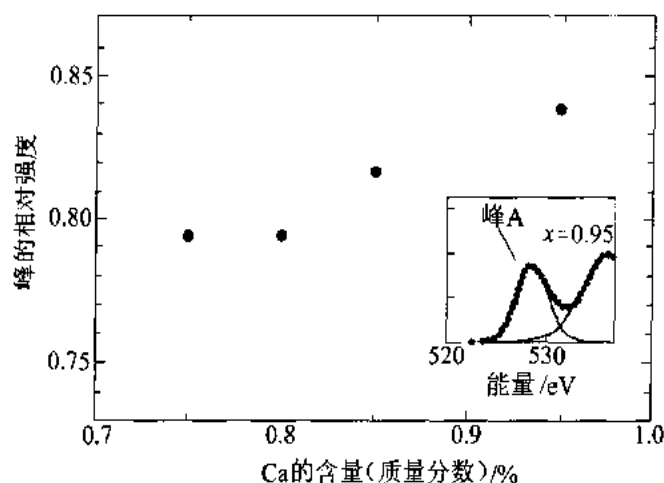


图 3-34 伴随 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的组成变化,氧 K 边(A 区域)的强度变化

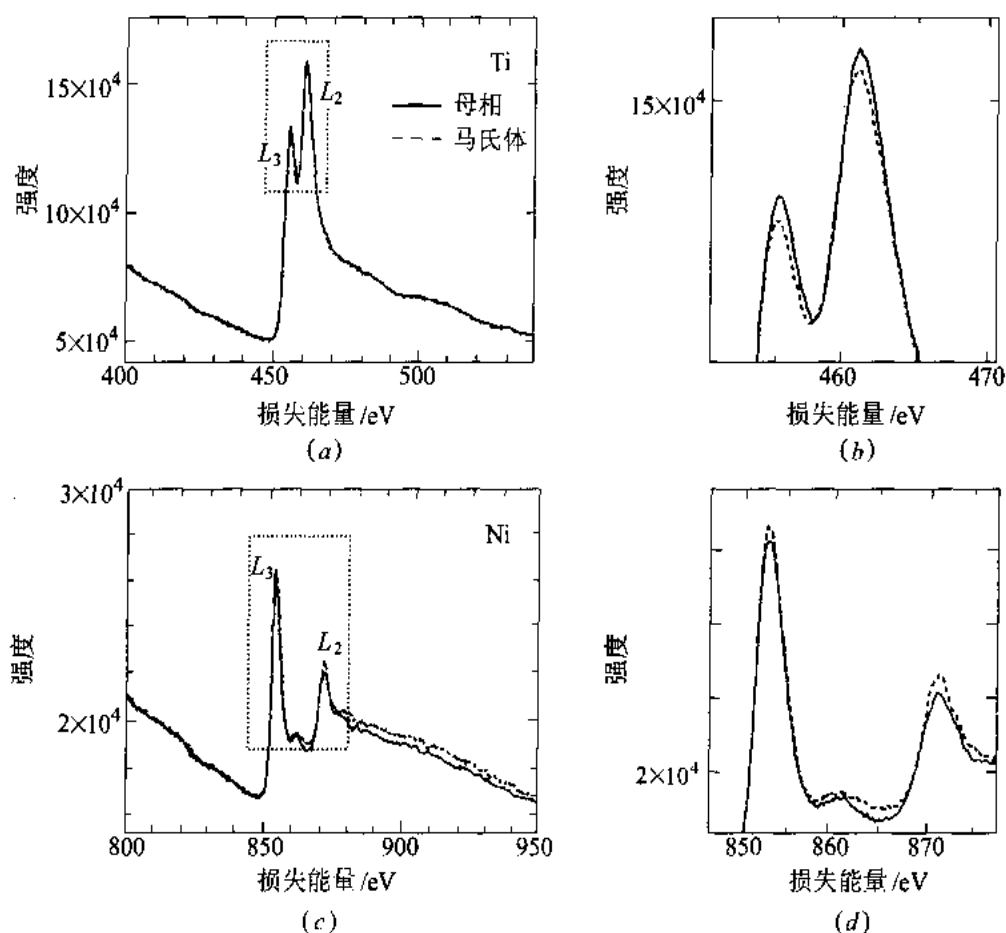
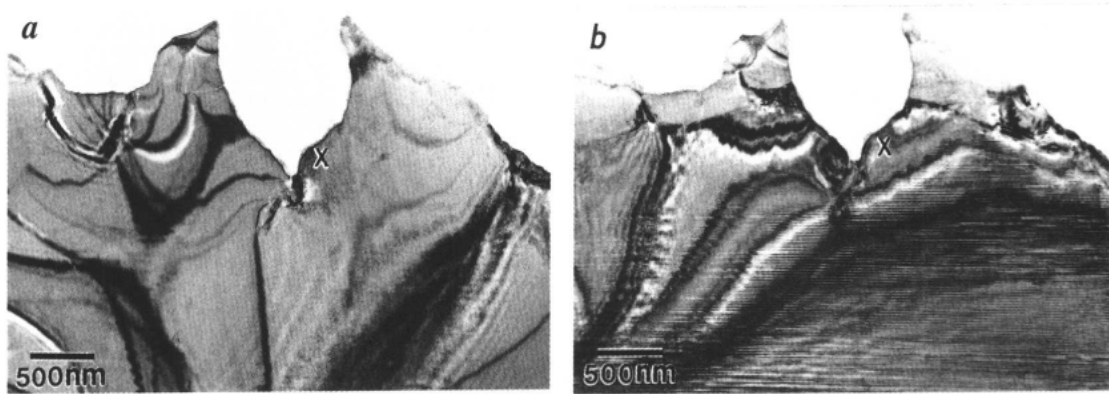


图 3-35 $\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ 的 Ti(a)和 Ni(c)的 $L_{2,3}$ 边随相变的变化((b),(d)是(a),(c)的放大图)

图 3-36 伴随相变 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ 的组织变化

(a)母相;(b)马氏体相

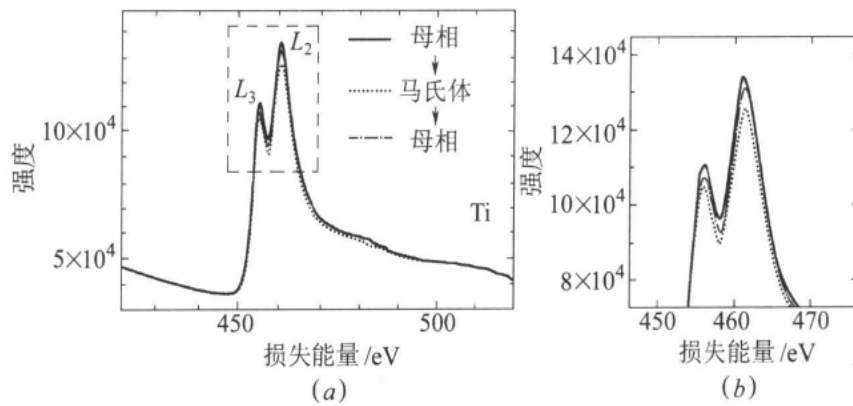
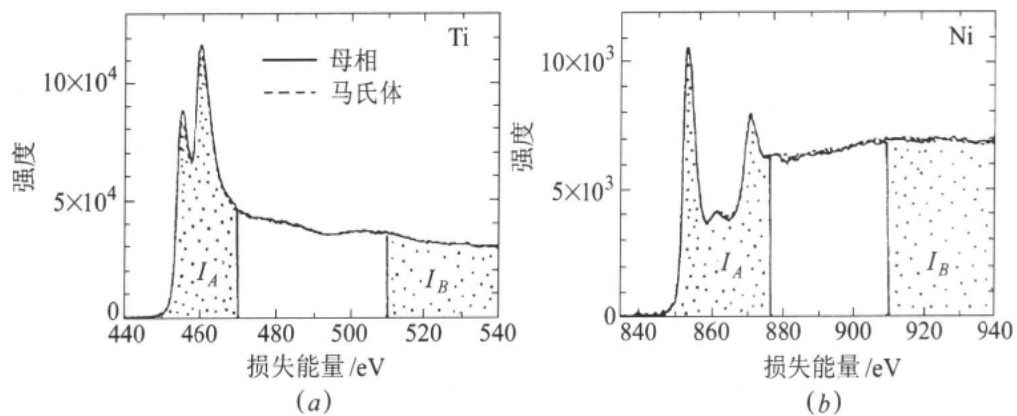
图 3-37 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ 的母相→马氏体相→母相时,Ti 的 $L_{2,3}$ 边的变化(a)Ti 的 L_2, L_3 边的谱图;(b)是(a)中虚线框内的放大图图 3-38 Ti 和 Ni 的 $L_{2,3}$ 边的强度(I_A)和将其强度进行规一化时使用区域的强度(I_B)

表 3-2 母相和马氏体(Martensite)相测量的强度比 I_A/I_B 和它的差

试 样	$(I_A/I_B)_p$ 母相	$(I_A/I_B)_M$ 马氏体相	$(I_A/I_B)_M - (I_A/I_B)_p$ 马氏体相-母相
1-1 号 Ti	1.33	1.27	-6×10^{-2}
Ni	0.682	0.687	$+5 \times 10^{-3}$
1-2 号 Ti	1.37	1.31	-6×10^{-2}
Ni	0.832	0.832	0
1-3 号 Ti	1.57	1.51	-6×10^{-2}
Ni	0.721	0.728	$+7 \times 10^{-3}$
2-1 号 Ti	0.899	0.836	-6×10^{-2}
Ni	0.645	0.653	$+8 \times 10^{-3}$
2-2 号 Ti	0.959	0.946	-1×10^{-2}
Ni	0.706	0.707	$+1 \times 10^{-3}$

图 3-39 示出厚度不同的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ 试样的 $L_{2,3}$ 边的峰背比, 即是 P/B 。从图 3-39(a) 可以看出, 如果用边的前方的背底强度规一化时, 试样越薄, $L_{2,3}$ 边的峰越高。在图 3-39(b) 中, 示出作为试样厚度函数的 P/B , 随着试样变厚, P/B 减小。当试样厚度在 150nm 以下时, 可以观察到很高的 P/B 。如果试样的厚度小于 100nm 时, 由于所谓的薄膜效应, 它的相变行为将与块状试样不同, 在进行实验时必须注意这一点。

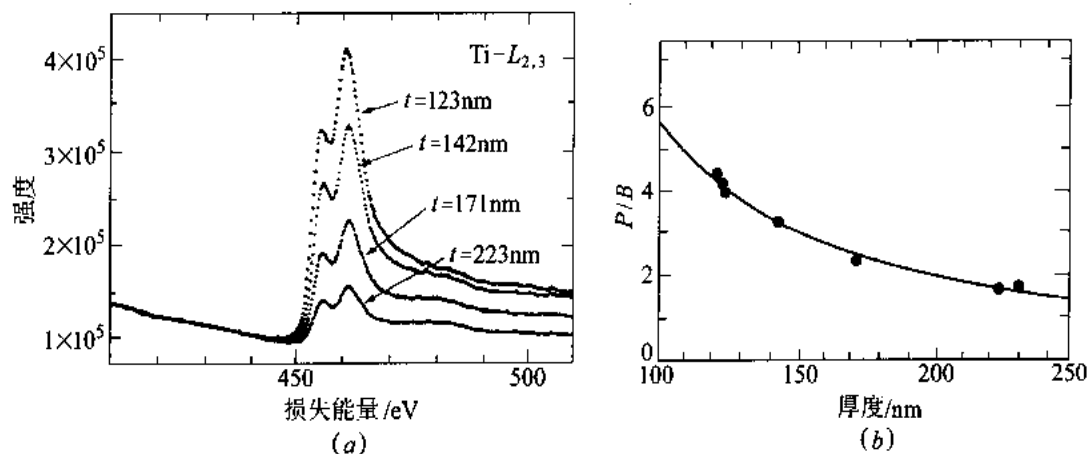
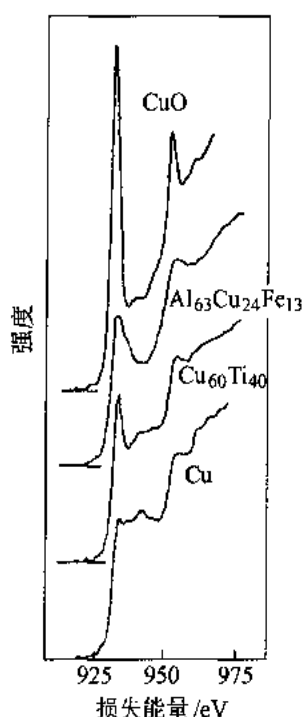
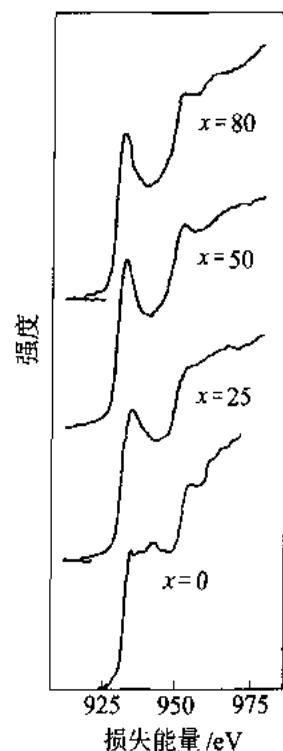
图 3-39 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{48}\text{Fe}_2$ 的白线 $L_{2,3}$ 与厚度的关系

图 3-40 示出了铜和铜的化合物的内壳层电子激发谱。对于纯铜, $3d$ 轨道被 10 个电子填满, 看不到对应于 $2p$ 到 $3d$ 强跃迁产生的明锐的峰。但是, 如果形成铜的氧化物, 它的一部分 $3d$ 电子给了氧, $3d$ 轨道中的一部分就空出来了。因此, 对于图中所示的 CuO 的情形, 就能够观测到 $2p \rightarrow 3d$ 的强跃迁(白线)。而在 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ 和 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ 的情况, 只观察到比较小的 $L_{2,3}$ 的

边。这可以理解为,由于 Cu 的 3d 轨道和 Ti 等的其他过渡金属的 3d 轨道间的电荷转移(charge transfer),Cu 的 3d 轨道只有少量是空着的,所以,只能观察到小的 $L_{2,3}$ 边。但是,如果比较 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ 和 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ 的谱,前者的峰的半高宽大。对于 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ 的情况,可以用如上所述的过渡金属间的 3d 带(一般认为它的带宽较窄)的电荷转移来说明,而对于 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ 的情况,就要考虑试样中大量的 Al 具有的很强的影响了,即,在这种情况下,由于 Al 的 s, p 带(一般来说,可以认为其带宽很宽。)和 Cu 的 3d 轨道杂化,出现了 $L_{2,3}$ 峰^[24]。如图 3-41 所示,对于 Al 和 Cu 的化合物,随 Al 含量的增加,这个宽的峰单调增大,这也就证实了上述现象。

图 3-40 铜和铜的化合物中铜的 $L_{2,3}$ 边图 3-41 $\text{Cu}_{100-x}\text{Al}_x$ 中铜的 $L_{2,3}$ 边

3.6 能量过滤方法的原理和应用

3.6.1 能量过滤器的光学系统

图 3-42(a) 示出欧米伽(Ω)型过滤器^[25]的光路图。如图所示,谱仪的入射点是一个交叉点,在它的出射处也形成一个交叉点。谱仪上面的中间镜形成的像是谱仪的入射像,在谱仪出射点前面形成出射像。在成像模式(image mode)时,中间镜的焦点在物镜的像平面上,谱仪的入射像和出射像都是电子显微像。在电子衍射模式(diffraction mode)时,中间镜的焦点与物镜的电子衍射花样的平面(物镜的后焦面)一致,谱仪的入射像和出射像都是电子衍射花样。

图 3-42(b) 示出欧米伽型过滤器的能量色散的示意图。入射到第一个谱仪的电子按能

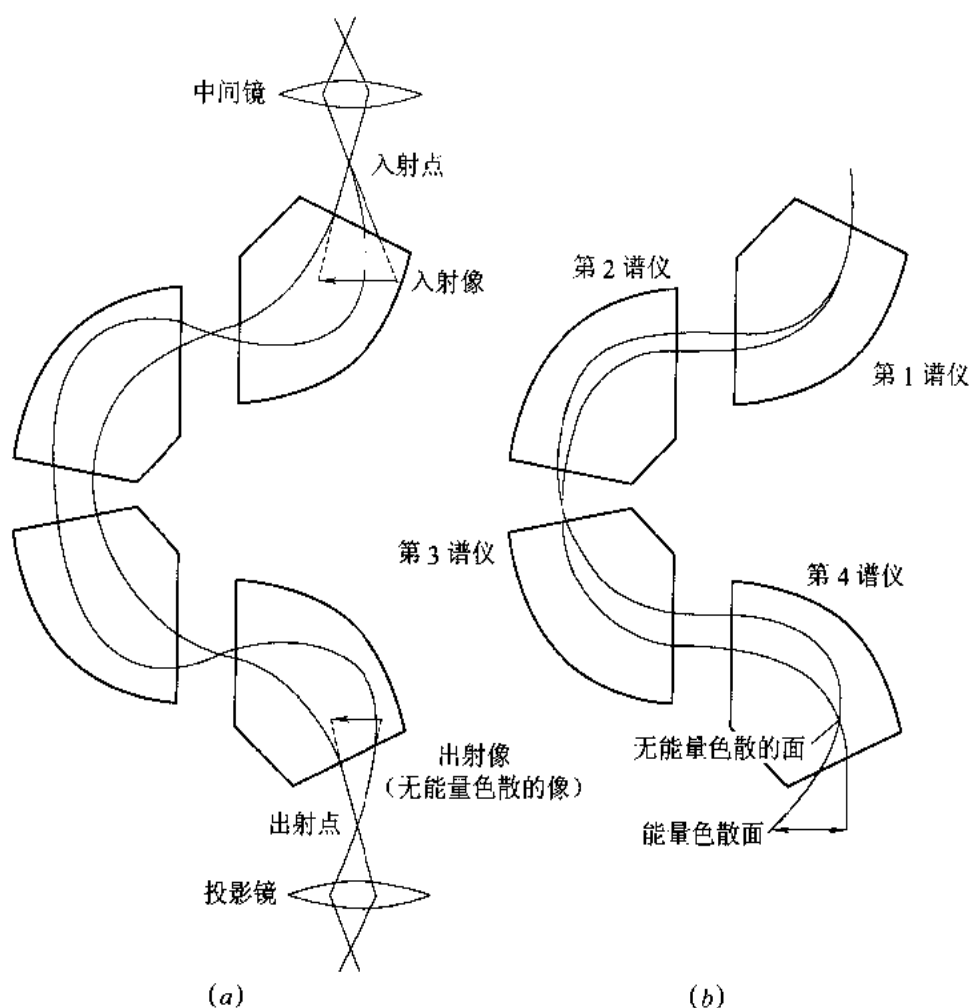


图 3-42 欧米伽型过滤器的光路图(a)和能量色散的示意图(b)

量色散,然后,进入第二个谱仪,已被能量色散的电子被第二个谱仪再会聚。这个会聚的面称为无能量色散的面(无色差面)。然后,用第三个谱仪进行能量色散,在第四个谱仪内的无色散面后面的谱仪部分使电子产生很大的能量色散。

设计上,使出射点与最终的能量色散面的位置一致,这样,就能得到聚焦状态的,明锐的能量损失谱。另一方面,设计上使出射像在第四个谱仪内的无色散面上,所以,这个像被称为无能量色散的像(无色差像,achromatic image)。

如果将谱仪后面的投影镜的焦点调到能量色散面上,就能够观察到能量损失谱。如果用投影镜对无色散像聚焦,就能观察到电子显微像,但是,如果此时能量色散面上未插入能量选择狭缝,那么,就观察到未被能量过滤器过滤的像(与入射像相同的像)。如果插入狭缝,就可以观察到能量过滤像。

对于投影镜来说,无能量色散像是处于聚焦状态,所以,即使能量狭缝很宽或不插入狭缝,也能观察到没有能量扩展的无能量色散的像。欧米伽型能量过滤器的光学系统的原理与其他型号的能量过滤器是一样的。

专栏3 能量过滤器的像差和单色性

如果能量过滤器中使用的谱仪是理想的、无像差的,那么,在能量色散面上形成图 3-43 所示那样的无畸变的能量损失谱。但是,在实际的能量损失谱仪中,像差是不能完全校正的。对于单向会聚谱仪的情况,观察到矩形谱交弯(见图 3-47)。图 3-44(a)是双向会聚谱仪含有二级像差的谱仪示意图。等能轴偏离能量损失轴而变弯曲。对于这样弯曲的谱,如果用直线的矩形能量选择狭缝来选择能量,对于大入射角 γ ,就可能选择到不同的能量损失值。对于无像差的情况, P 点是零能量损失的地方。对于有像差的情况, P 点具有弯曲的等能轴与能量损失轴的交点的能量值 ($-\Delta E$)。如果按这种方式形成能量过滤像,那么它将形成如图 3-44(b)所示的视场中心部分和周围部分能量不同的过滤像。斜线部分的区域形成能量损失低于 $-\Delta E$ 的图像。一般来说,电子进入谱仪的入射角 γ 变大时,谱仪的像差变大。在这样的能量过滤像的有效视场内,能量值的单一性称为单色性(isochromaticity)(单色性是能量相等的无色差性)。

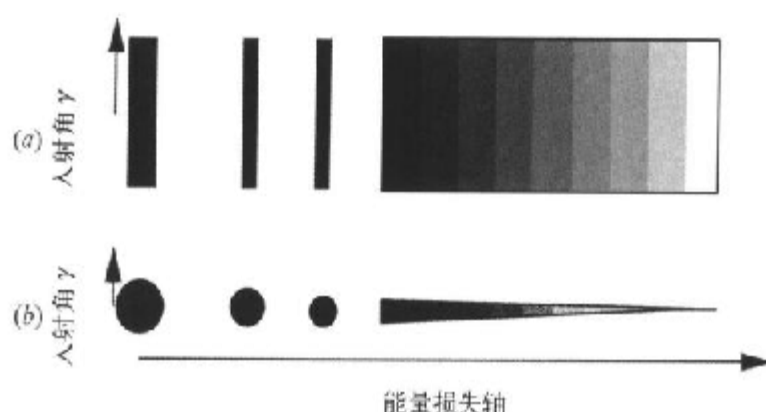


图 3-43 用无像差的谱仪得到的能量损失谱

(a) 单向会聚谱仪的情况; (b) 双向会聚谱仪的情况

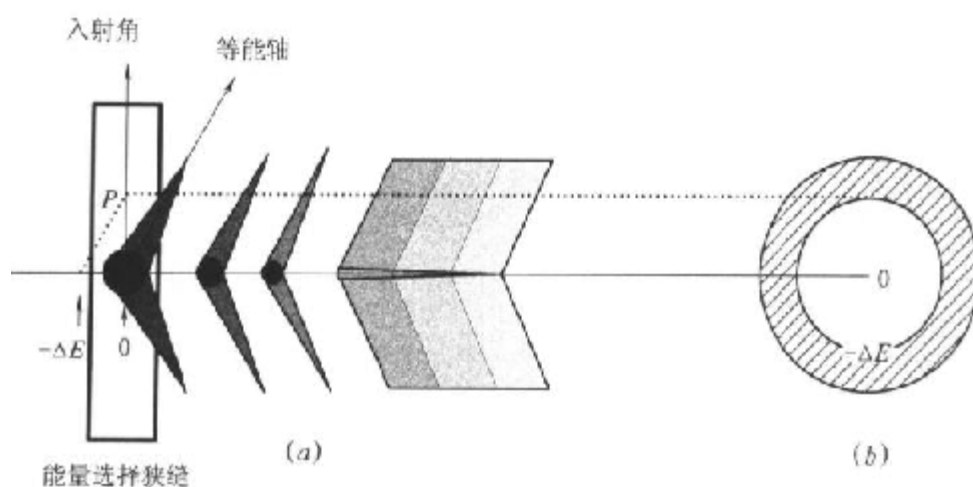


图 3-44 在双向会聚谱仪中,像差引起的畸变谱(a)和它产生的能量过滤像(b)

实际使用时,插入物镜光阑、选区光阑和谱仪的入射光阑都会使入射角 γ 变小,这样,就可以尽可能消除这种像差(图 3-46)。另外,如果要放开能量选择狭缝的宽度,只能放开到使过滤像的能量差(*non-isochromaticity*)小到不影响实际研究问题的程度。

3.6.2 能量过滤器的种类和特点

最近生产出的电子显微镜中安装的能量过滤器,大致可以分为两类(图 3-45)。一类是装入电子显微镜镜体中的(柱体中(*in-column*)方式)能量过滤器,这种类型的例子有:欧米伽(Ω)型^[25]、卡斯特因-亨利(*Castaing-Henry*)型^[26]等能量分析器。另一种是在电子显微镜荧光屏下面安装的类型(柱体下(*post-column*)方式),即通常使用的扇型谱仪^[27,28]。无论是哪种情况,都是在监视器上显示出能谱,用狭缝选择特定的能量损失的电子就能够获得电子显微像和电子衍射花样。对于柱体中(*in-column*)方式,可以利用成像板或慢扫描 CCD 作为记录装置,但是,对于柱体下(*post-column*)方式,现在还只采用慢扫描 CCD 作为记录装置。而对于柱体下(*Post-column*)方式,要在很宽的散射角范围内摄取电子衍射花样是困难的,但是,它可以安装在各种类型的显微镜上,特别是,它可以应用于高分辨电子显微技术中。下面,分别叙述各种能量过滤装置的特点和简单情况。

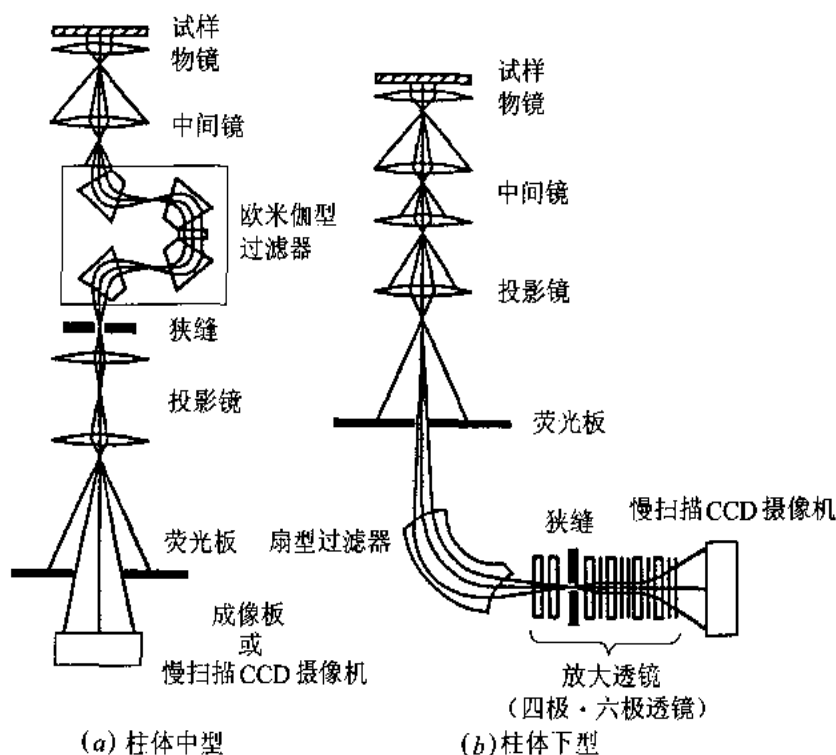


图 3-45 两种类型的能量过滤器

3.6.2.1 卡斯特因-亨利(*Castaing-Henry*)型的能量过滤器

这种过滤器是 1962 年由卡斯特因和亨利开发的^[26], 1986 年由蔡司(*Zeiss*)公司商品化,

1994 年底停止生产。过滤器是置于透射电子显微镜的两个中间镜之间,用一个等腰三角形的磁场型谱仪使电子转 90° ,并且使之按能量色散,经一个横置的电场型反射镜反射,再一次进入谱仪,在透射电子显微镜的光轴上形成能量色散面。用狭缝选择特定能量的电子,用后一级中间镜对透射电子显微像聚焦,那么,在荧光屏上就能得到能量过滤像。因为在反射镜电极上要加与加速电压同样高的电压,所以,它在高加速电压上应用时,受到技术上的限制。

3.6.2.2 欧米伽型能量过滤器(图 3-42)

这种过滤器是在 1975 年由赞基(Zanchi)等人开发的^[25],1991 年由蔡司(Zeiss)公司商品化,它基本上与卡斯特因-亨利型过滤器相同,但它不用电场型反射镜,而是用使磁场方向反转的谱仪。它具有不需要在谱仪上加高电压的优点,因此,可以应用到高加速电压的电子显微镜上。它由 3~4 个谱仪构成,电子运动的轨道形成一个希腊字母“ Ω ”,因此,把它称为欧米伽型能量过滤器。图 3-46 示出了用这种谱仪得到的能量损失谱和它的强度分布。作为记录系统,除慢扫描 CCD 摄像机外,也可以使用成像板。因而,利用 3000×3000 以上的高像素数记录装置时,就可能对能量损失谱进行高精度的记录。对于这种谱仪,它的人射点到出射点的距离比较长,因此,电子显微镜的镜筒要变高,这是它的缺点。

3.6.2.3 扇型能量过滤器(图 3-45b)

这种过滤器是由味香夏夫等人在 1983 年开发^[29],由伽坦(Gatan)公司在 1992 年商品化的,它发展了以往的透射电子显微镜照相室下安装的谱仪,将能量选择狭缝置于谱仪的能量色散面上,选择特定能量的电子后,再经放大透镜形成过滤像。图 3-47 是用这种谱仪得到的能量损失谱。试样内的散射强度是按一维色散方式得到的。对应零损失的带稍有一些弯曲,它是由于谱仪的二级像差引起的。图 3-48 示出衍射花样上的能量展开谱。从一维激发,或者说从系列反射的衍射花样,可以得到各反射的能量展开谱。由于谱仪引起的像畸变大,所以,用 4 极透镜和 6 极透镜来校正这种畸变。因为只能使放大的电子显微像的中心部分进入到谱仪中,这样,就限制了观察的视场,这是它的缺点。但是,它可以安装在用户已有的各种显微镜上,这是它的优点。

3.6.2.4 伽玛(γ)型能量过滤器

这种过滤器是由田谷等人在 1996 年商品化的^[30]。从原理上看,它与欧米伽型过滤器是同样的,但是,其电子运动轨道成“ γ ”形,而且,它是由两个谱仪组成的,它的机械结构简单。从入射点到出射点的距离比较短。所以,可以使其电子轨道半径变大,用小的谱仪就能产生大的能量色散,这些都是它的优点。

3.6.3 能量过滤方法的应用

3.6.3.1 元素面分布的分析

EELS 的面分布分析方法称为能量过滤方法,它是通过只选择特定能量的电子形成电子显微像的方式来实现的。对于 EELS,由于背底的强度是很强的,在用能量过滤方法获得元素分布图像(元素面分布图像)时,必须使用图像处理的方法,从元素峰处的能量过滤像减去

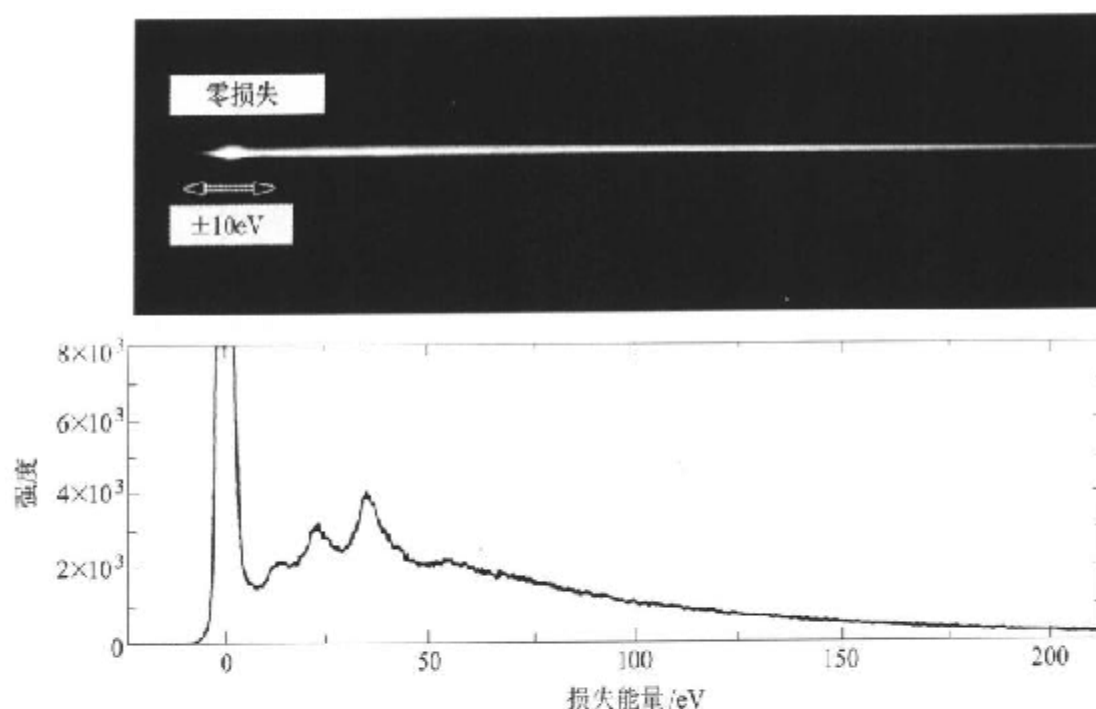


图 3-46 用欧米伽型能量过滤器得到的能量损失谱(使用了成像板)

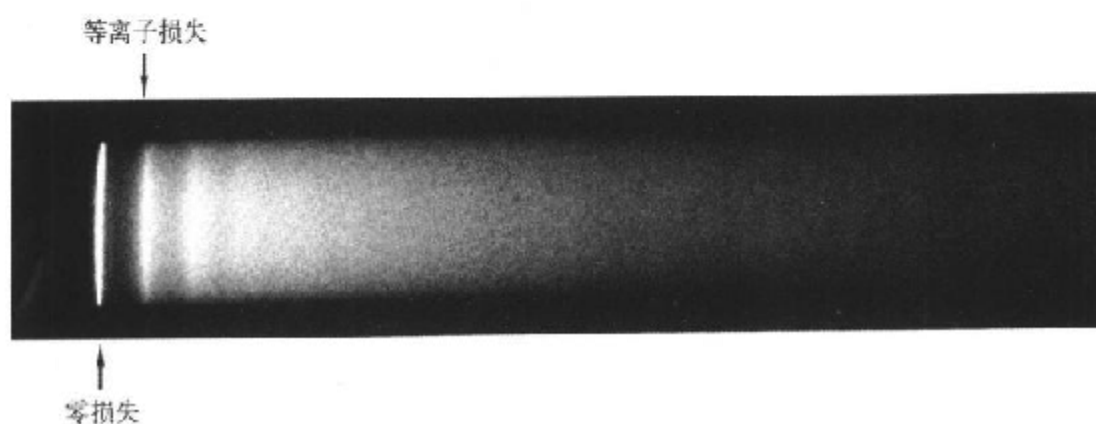


图 3-47 用扇型能量过滤器得到的能量损失谱(使用了慢扫描 CCD 摄像机)

边前面的背底的过滤像的强度。

A 用 EELS 作元素面分布图的技术

用能量过滤器,将能量选择狭缝置于特定元素的能量损失值处,就能得到该元素信号的过滤像。但是,对于 EELS 来说,元素的信号是重叠在比较高的背底上的,这个过滤像的信号正好是背底和元素信号重叠在一起的信号。因此,为了获得只有真正的元素信号的分布像,必须使用图像处理方法除去背底的信号。

其实,以前就一直在研究从能量过滤像中扣除背底的计算方法^[31]。最近,由于微型计算机的采用,使图像处理能力有很大的提高,目前,广泛地使用了下述两种方法:

a 双窗口方法(2-window method)(跃变比方法)

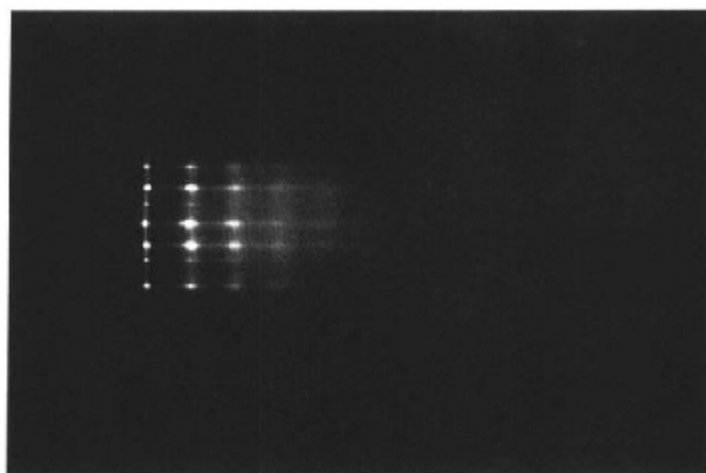


图 3-48 用缝型能量过滤器得到的衍射花样的能量色散谱

如图 3-49 所示,在同一个视场拍摄元素信号前面的能量位置(边前的位置) E_1 的过滤像 I_1 和元素信号位置(边后的位置) E_2 的过滤像 I_2 。关于这两个过滤像,可以对它们各自对应的像素 $I_1(x, y)$ 和 $I_2(x, y)$ 进行如下的演算(图 3-50):

$$I_s(x, y) = \frac{I_2(x, y)}{I_1(x, y)} \quad (3.35)$$

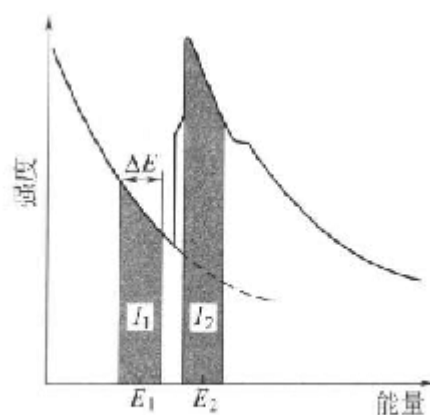


图 3-49 双窗口方法原理的示意图

这样得到的信号分布 $I_s(x, y)$ 表示了元素信号和背底的跃变之比,所以,也称为跃变比方法。虽然, $I_s(x, y)$ 不是元素的定量值,但是,这种方法对背底强度高的试样和不均匀的试样是有效的。

b 三窗口方法(3-window method)

如图 3-51 所示,在紧靠元素信号前的背底能量位置摄取两个过滤像(边前 1,2),在边后位置摄取一个过滤像,共三幅过滤像。为了能够用前面所述的式 3.31:

$$I_B = C \cdot E^{-\tau}$$

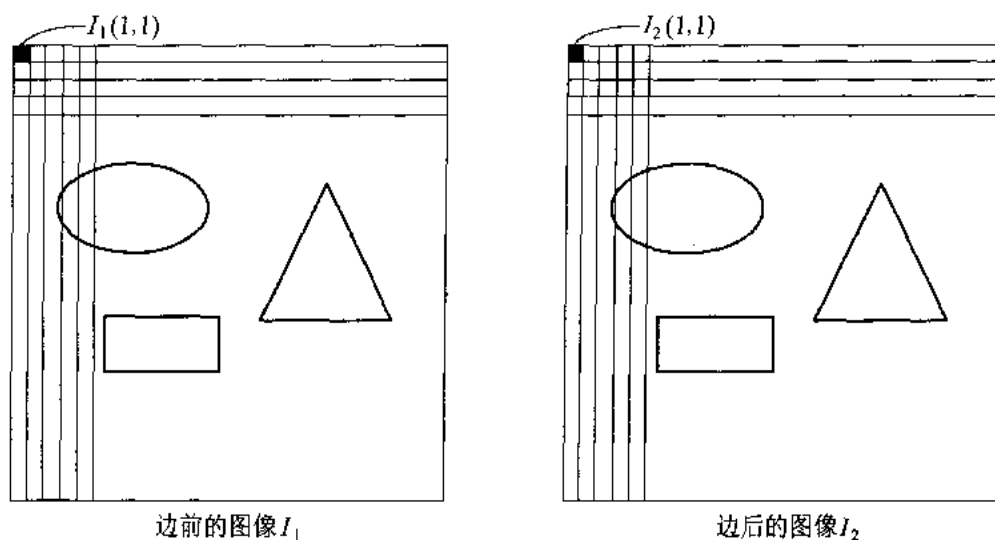
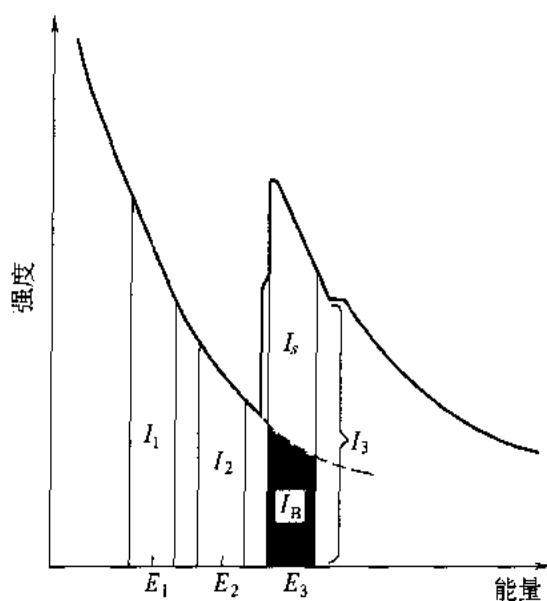
图 3-50 图像 I_1 和 I_2 像素的示意图

图 3-51 三窗口方法原理的示意图

拟合背底的强度 I_B , 可以根据边前 1, 2 像素间的演算求出各自像素的背底参数 C 和 r , 再外推到边后位置 E_3 处的背底强度分布 $I_B(x, y)$ 。

然后, 从边后像 $I_3(x, y)$ 减去这个背底的像 I_B , 就能求出 $I_s(x, y)$:

$$I_s(x, y) = I_3(x, y) - I_B(x, y) \quad (3.36)$$

图 3-52 是这种计算过程的示意图。得到的信号分布 $I_s(x, y)$ 表示了真正的元素分布, 而且是定量地表示了元素的含量^[32]。在这些处理中, 很重要的一点是, 对于实际的像素之间的计算, 要充分校正在拍摄各自的过滤像时由于试样漂移等引起的视场的偏离。

B 元素面分布分析方法的应用

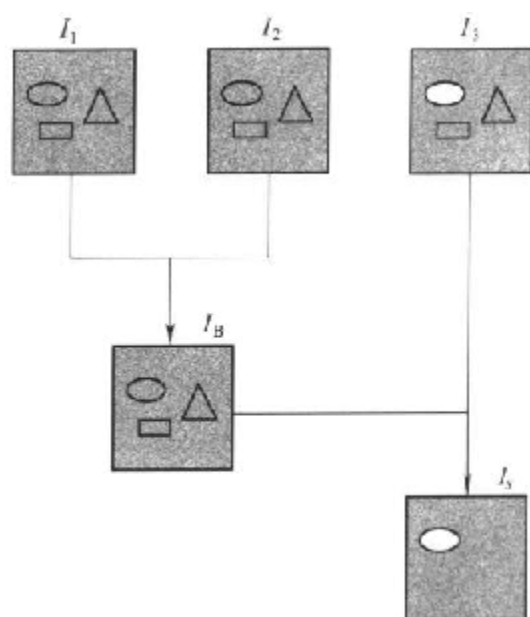


图 3-52 三窗口方法图像间的计算处理的示意图

图 3-53 是含有 SiC 和 SiN 陶瓷材料的元素面分布像的例子。用三窗口方法得到了 C 和 N 的元素分布像,这样,就可以清楚识别两种硅化物。

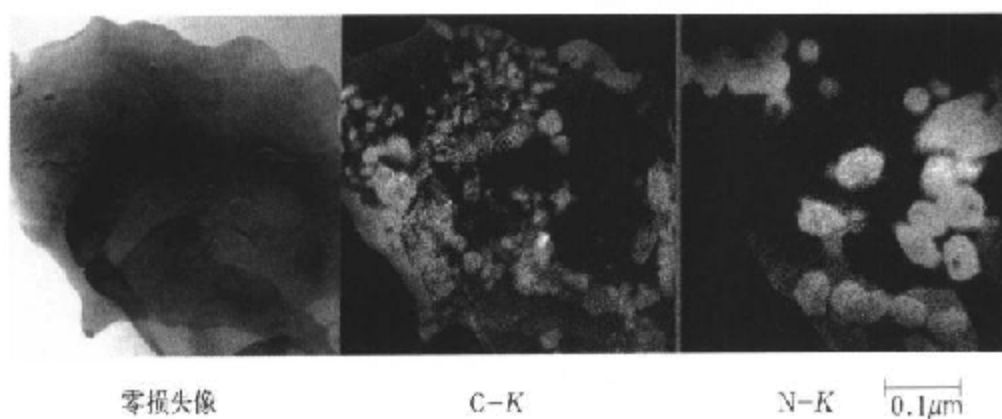


图 3-53 SiN-SiC 的能量过滤像

图 3-54 是能量过滤方法在 N 基耐热因科(Inconel)合金中应用的例子。我们知道,这种合金是依靠 γ' 相(Li_2 型结构)和 γ'' 相(TiO_2 型结构)析出而强化的析出强化型合金, γ' 析出相中含有 Ti,用 Ti 的 L 边(图 3-54(b)),采用双窗口法进行上述的计算就能准确地找出 γ' 析出相的形态。

3.6.3.2 采用能量过滤器处理电子衍射花样的效果

A 非弹性散射电子对电子衍射花样的影响

伴随着动力学衍射效应和电子的非弹性散射,在衍射花样上产生很强的背底,这就使电子显微定量分析,特别是电子衍射花样的定量分析成了问题。这个背底主要是热漫散射和

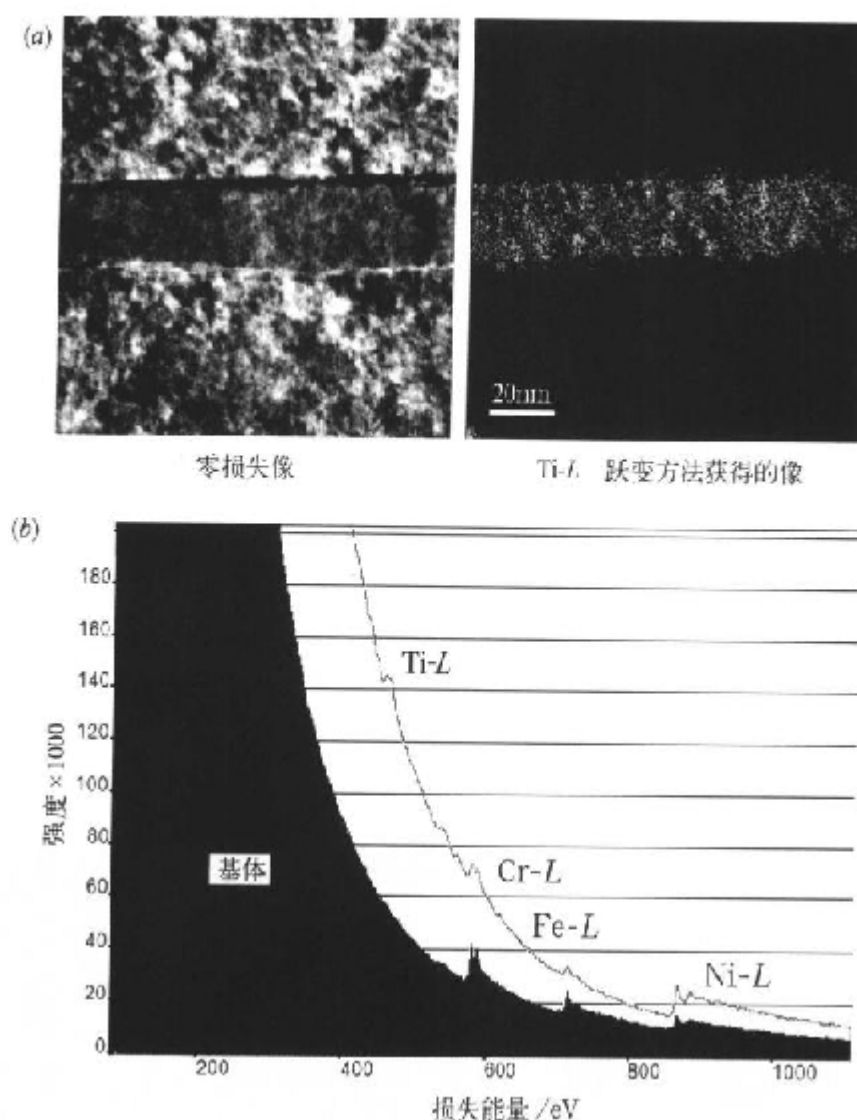


图 3-54 能量过滤方法在因科镍合金中的应用

(a) 因科镍合金中析出物的能量过滤像; (b) 因科镍合金的能量损失谱

等离子散射引起的。假定原子作独立的晶格振动(爱因斯坦模型),热漫散射的强度为:

$$I^r(\theta) \propto f^2(1 - \exp(-2B(\sin\theta/\lambda)^2)) \quad (3.37)$$

式中, f 是原子散射因子,而 $\exp$ 这一项是德拜—瓦勒因子, B 是按各元素求出的参数^[3]。从式 3.37 可知,热漫散射强度在倒易晶格原点为零,随散射角增大而增强,到极大值后,又随散射角而缓慢减弱。如 3.1 节所述,声子激发引起的能量损失很小,用通常的电子显微镜中安装的能量过滤器很难去除这种非弹性散射。一般来说,利用冷却试样架,使试样处于低温状态,可以使热漫散射效应减小。

另一方面,等离子激发引起的散射强度在理论上可用式 1.7 来表示:

$$I^p(\theta) \propto \frac{\Theta_p}{\Theta^2 + \Theta_p^2} \quad (3.38)$$

式中, $\Theta = 2\theta$ (θ 为衍射角), 可以用等离子体能量 $\hbar\omega_p$ 和入射电子能量 E 将 Θ_p 表示为 $\Theta_p = \hbar\omega_p/2E$ 。对于 $100 \sim 1000\text{keV}$ 的入射电子能量, 如果认为, 等离子体能量为几个 eV 到 30eV , 那么, 从上式可以看出, 等离子散射引起的背底在透射束周围具有很大的强度, 并随着散射角增大, 而急剧地衰减。因此, 在进行会聚束电子衍射花样分析时, 以及在进行原子有序排列引起的漫散射和基本晶格反射周围的有序晶格反射那样的弱的散射强度分析时, 由于等离子散射对背底有很大的贡献^[3], 所以, 很重要的一点是要适当扣除它们的背底。下面, 介绍能量过滤方法在会聚束电子衍射花样和漫散射分析方面的应用。

B 会聚束电子衍射花样的评价

如上所述, 由于等离子散射会在透射束和基本晶格反射周围形成很大的背底, 为了要正确地测量会聚束电子衍射花样的强度, 我们希望拍摄低背底的、并且由弹性散射形成的衍射花样。图 3-55 是能量过滤方法在氧化铁($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 的衍射花样中应用的例子。由于使用了

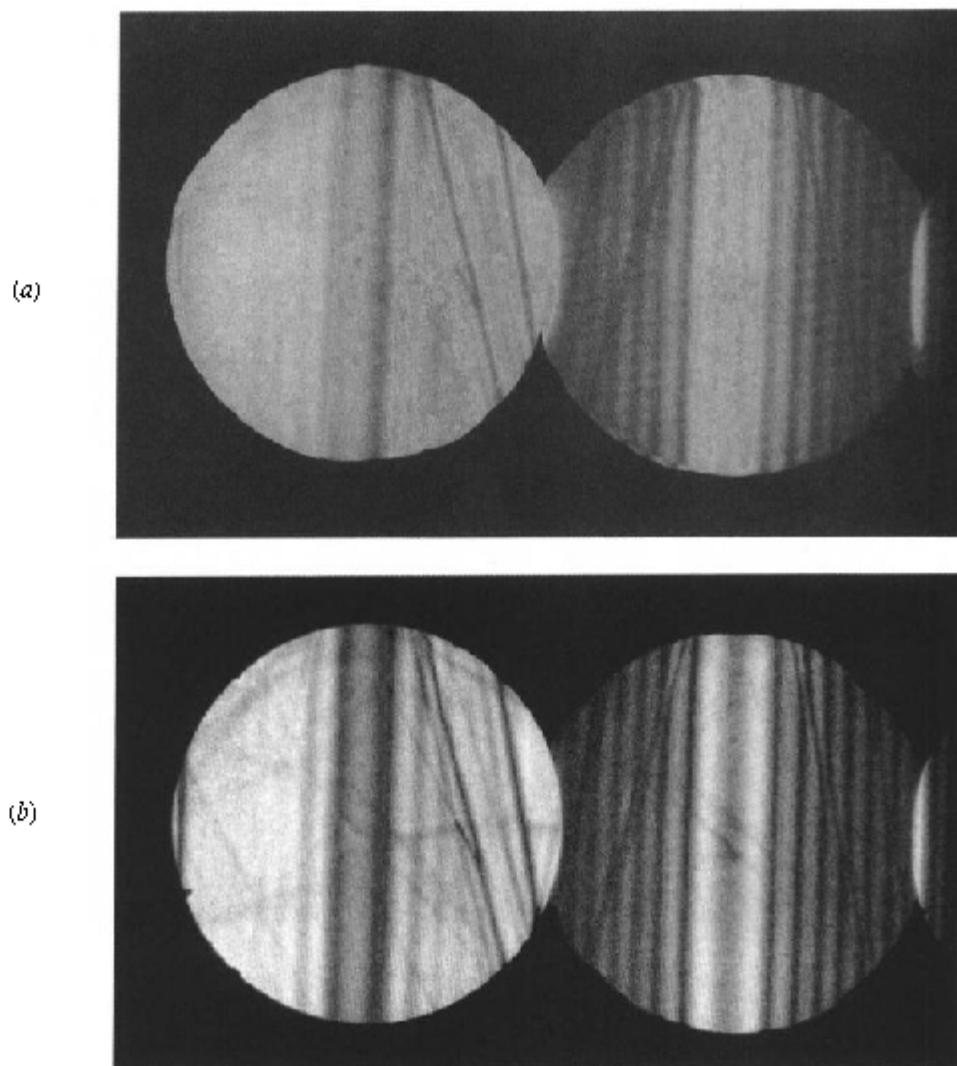


图 3-55 氧化铁的会聚束电子衍射花样
(a)未使用能量过滤器的情况;(b)使用能量过滤器的情况

欧米伽型过滤器,所以,可以清晰地观察到在双光束条件下拍摄的会聚束电子衍射花样中的黑白带。图 3-55(b)的衍射花样是用图 3-46 所示的能量宽度为 20eV 的狭缝,只由弹性散射电子形成的衍射花样。如 5.1.2 节所述,根据这些带的强度分析,可以准确地确定强度极大和极小的位置,从而,可以高精度地测定试样的厚度。根据会聚束电子衍射花样的强度分析,还能获得晶体结构的定量信息^[36-38]。

C 漫散射的分析

在图 3-56 中,示出在光通讯装置中有重要应用的 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ ^[39] 电子衍射花样和它的强度分布。测量时用了慢扫描 CCD 摄像机,图 3-56(a)是未经能量过滤(unfilter)的,在常温下拍摄的通常的电子衍射花样。(b)是在 107K 温度下拍摄的电子衍射花样。而(c)是经能量过滤、在 107K 下拍摄的、只由能量损失为 ΔE ($-5\text{eV} < \Delta E < 5\text{eV}$) 的弹性散射电子形成的电子衍射花样^[40]。在除去了热漫散射和等离子散射的图 3-56(c)中,可以看到,能够很好地测量构成元素有序排列造成的弱的漫散射。特别是,用能量过滤器可以有效地除去透射束周围等离子散射引起的背底,这样,就可以正确地确定漫散射峰的位置和准确地分析它的强度^[40],如图 3-57 所示。可以看出,用这样的能量过滤器可以精确地测定由于构成元素有序排列造成的电子衍射中弱的漫散射的强度分布。根据高分辨电子显微像得到的构成元素(Ⅲ族元素)有序排列的晶体结构模型,就可以很好地说明这些漫散射强度分布的特征^[41]。

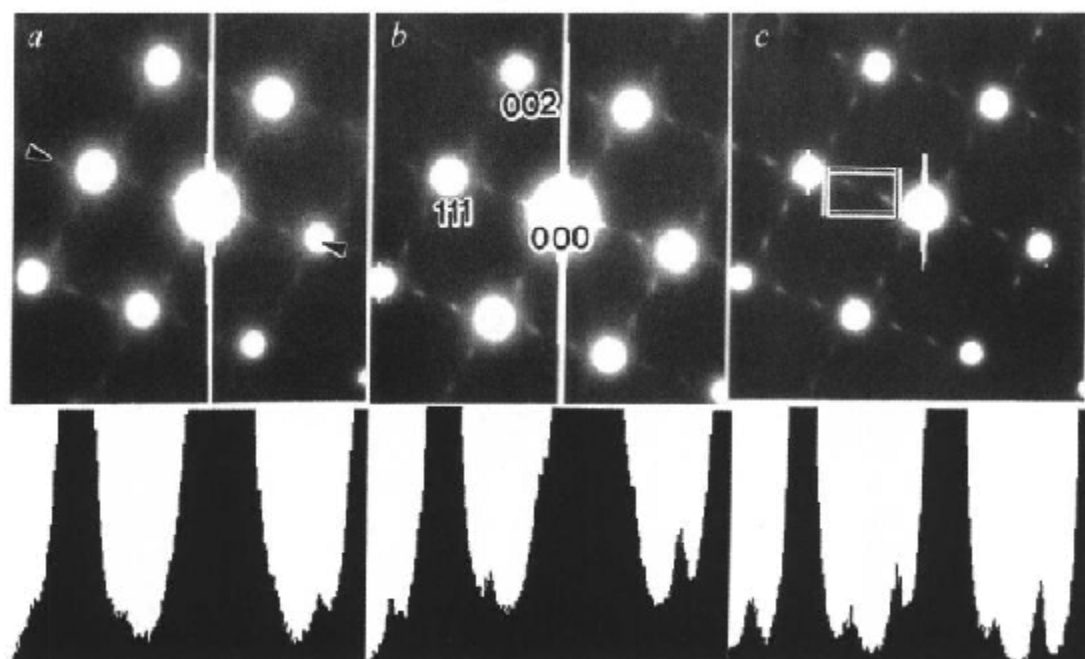


图 3-56 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 的电子衍射花样及其强度分布

(a) 常温下 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 的未过滤的电子衍射花样(下图是上图中所标的箭头们的强度分布。贯穿透射束斑上下的线条是在电子束强度饱和时出现的,它是慢扫描 CCD 摄像机特有的人工假象);

(b) 107K 时得到的未过滤的电子衍射花样;

(c) 在 107K 下由弹性散射电子($-5\text{eV} < \Delta E < 5\text{eV}$)得到的衍射花样

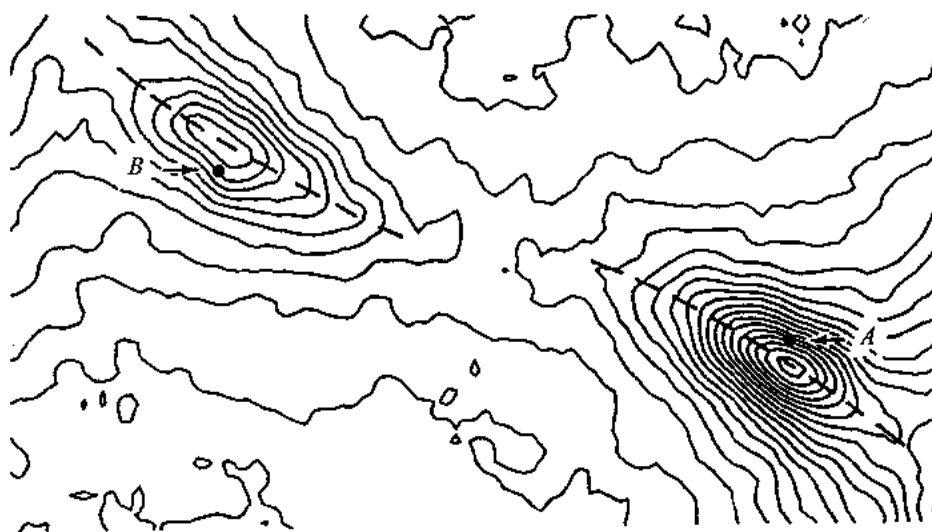


图 3-57 用等强线来表示的图 3-56(c)中矩形区域的强度分布

(A 和 B 分别为 $\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ 和 $\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$ 反射)

参考文献

- 1 Krivanek O L, Bui D B, Burgner R P, Keeney R B, Kundmann M K, Owen D, Rosado R, (八木克道翻译). 電子顕微, 1988, 23: 161
- 2 葛尾竜一, 寺内正己, 田中通義, 津野勝重, 大山純一. 日本物理学会 1991 春予稿集 2: 525
- 3 Oikawa T, Bando Y, Hosoi J, Kokubo Y. "In Situ Experiments with High Voltage Electron Microscopes" (Proc. Inter. Sym. on "Behavior of Lattice Imperfections in Materials-In Situ Experiments with HVEM" held in Osaka on November, 1985, 18 ~ 20: 409
- 4 Egerton R F. Scanning Electron Microscope (SEM Inc.), 1978, 1: 133
- 5 Egerton R F. "Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope", 2nd ed. Plenum Press, New York, 1996
- 6 Raether H. "Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons" (1980) Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 88, Springer-Verlag, New York
- 7 Auerhammer J M, Rez P. Phys. Rev., B40 1989, 2024.
- 8 Jones W, Sparrow T G, Williams B G. Materials Lett. 1984, 2: 377
- 9 Kunz C. Z. Phys., 1966, 196: 311
- 10 Kloos T. Z. Phys., 1973, 265: 225
- 11 Daniels J, Festenberg C V, Raether H, Zeppenfeld K. "Optical Constants of Solids by Electron Spectroscopy" in Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 54 (Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1970), 78
- 12 Zeppenfeld K, Raether H. Z. Phys., 1966, 193: 471
- 13 Sueoka O. J. Phys. Soc. Jpn., 1965, 20: 2203
- 14 Aiyama T, Yada K. J. Phys. Soc. Jpn., 1974, 36: 1554

94 第3章 电子能量损失谱(EELS)分析方法

- 15 Oikawa T, Hosoi J, Inoue M, Harada Y. JEOL News, 1982, 20E: 8
- 16 Nishino D, Nakafuji A, Yang J M, Shindo D. ISIJ International, 1998, 38: 1369
- 17 倉田博基, 小林隆史. 電子顕微鏡, 1995, 30: 175
- 18 Ichinose H, Zhang Y, Ishida Y, Ito K, Nakanose M. JEOL News, 1996, 32E: 16
- 19 Hosoi J, Oikawa T, Kokubo Y. J. Electron Microsc., 1985, 34: 73
- 20 Shindo D, Ohishi K, Hiraga K, Syono Y, Hojou K, Furuno S. Mater. Trans. JIM, 1991, 32: 872
- 21 Murakami Y, Shindo D, Chiba H, Kikuchi M, Syono Y. Phys. Rev., 1999, B59: 6395
- 22 Shindo D, Murakami Y, Chiba H, Kikuchi M, Syono Y. Proc. 3rd Pacific Rim Inter. Conf. on Advanced Materials Processing edited by Imam M A, DeNale R, Hanada S, Zhong Z and Lee D N. The Minerals Metals & Materials Society, 1998, 1479 ~ 1484
- 23 Murakami Y, Shindo D, Otsuka K, Oikawa T. J. Electron Microsc., 1998, 47: 301
- 24 Shindo D, Hiraga K, Tsai A P, Chiba A. J. Electron Microsc., 1993, 42: 48 ~ 50
- 25 Zanchi G, Perez Ph J, Sévely J. Microscopie Electronique à Haute Tension (Proc. 4 th Int. Conf. for HVEM, 1975, Toulouse), 55
- 26 Castaing R, Henry L. Comptes Rendus, 1962, B255: 76
- 27 Krivanek O L, Gubbens A J, Dellby N. Micros. Microanal. Microstret., 1991, 2: 315
- 28 Hashimoto H, Makita Y, Nagaoka N. Proc. 50th Annu. EMSA Meeting, Boston, 1992, 1194
- 29 味香夏夫, 橋本初次郎, 遠藤久満, 山口浩司, 富田雅人, Egerton R F. 日本電子顕微鏡学会第 39 回学術講演会予稿集, 1983, 134
- 30 Taya S, Taniguchi Y, Nakazawa E, Usukura J. J. Electron Microsc., 1996, 45: 307
- 31 Oikawa T, Sasaki H, Matsuo T, Kokubo Y. Proc. 40th Annu. EMSA Meeting, Washington D.C., 1982, 736
- 32 木本浩司. まてりあ, 1997, 36: 344
- 33 Sears V F, Shelley S A. Acta Cryst., 1991, A47: 441
- 34 Ferrel R A. Phys. Rev., 1956, 101: 554
- 35 進藤大輔, 工藤純一, 飯島澄男, 及川哲夫, 根元義章. 日本金属学会誌, 1993, 57: 1385
- 36 Spence J C H, Zuo J M. Electron Microdiffraction, Plenum Press, New York, 1992
- 37 友清芳二, 進藤大輔, 電子顕微鏡, 1996, 31: 153
- 38 田中通義, 津田健治, 寺内正己, 斉藤晃, 金山俊克, 津野勝重, 本田敏和. 日本電子顕微鏡学会予稿集, 1997, 261
- 39 Gomyo A, Makita K, Hino I, Suzuki T. Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 673.
- 40 Shindo D, Spence J C H, Gomyo A. Proc. 2nd Pacific Rim Inter. Conf. on Advanced Materials Processing edited by Shin K S, Yoon J K and Kim S J, The Korean Institute of Metals and Materials, 1995, 1077
- 41 Shindo D, Gomyo A, Zuo M, Spence J C H. J. Electron Microsc., 1996, 45: 99.

第 4 章 X 射线能谱(EDS)分析方法

本章将叙述分析电子显微技术最基本和一直使用的、具有成分分析功能的 X 射线能量色散谱分析方法,通常称为 X 射线能谱分析方法,简称 EDS 方法,也简称为 EDX 或 EDXS。与前一章叙述的 EELS 比较起来,近年来,它的探测器等硬件方面并没有很大的改进,分析方法也没有特别的变化,但是,对于成分分析来说,它是分析电子显微方法中最基本、最可靠、最重要的分析方法,所以现在还一直被广泛使用。

下面,将从特征 X 射线的产生过程和探测器的原理开始,来叙述 EDS 分析技术和定量分析方法。在本章的后半部分,将介绍在晶体试样中观察到的相干韧致辐射和利用电子通道效应确定原子位置的 ALCHEMI 方法,以及有关的实验数据。

4.1 特征 X 射线的产生

如 1.2.1 节所述,特征 X 射线的产生是入射电子使内壳层电子激发而发生的现象。即内壳层电子被轰击后跳到比费米能高的能级上,电子轨道内出现的空位被外壳层轨道的电子填入时,作为多余能量放出的就是特征 X 射线。高能级的电子落入空位时,要遵从所谓的选择规则(selection rule),只允许满足轨道量子数 l (参见专栏 4) 的变化 $\Delta l = \pm 1$ 的特定跃迁。图 1-6 示出空位在内壳层 $1s$ 轨道(K 壳层)中形成时,由于 L_3 向 K 跃迁,放出 K_{α_1} 的特征 X 射线的过程。图 4-1 示出空位在 K 壳层和 L 壳层中形成时产生的主要的特征 X 射线。按照图 4-1,可以用 K_{α_1} 、 K_{α_2} 等记号来表示特征 X 射线的种类。 α_1 和 α_2 中的希腊字母和数字表示各壳层间跃迁的种类,即表示特征 X 射线的种类,这是西格巴恩(Siegbahn)表示方法^① K_{α_1} 、 K_{α_2} 等的特征 X 射线的能量相差很小而分不开时,就写成 $K_{\alpha_{1,2}}$,或者简单写成 K_{α} 。

特征 X 射线具有元素固有的能量,所以,将它们展开成谱后,根据它的能量值就可以确定元素的种类。而且,根据谱的强度分析就可以确定其含量。

另外,从空位在内壳层形成的激发状态变到基态的过程中,除产生 X 射线外,还放出俄歇电子。一般来说,随着原子序数增加,X 射线产生的几率(荧光产额)增大,但是,与它相伴

① 与 K_{α_1} 、 K_{α_2} 等的西格巴恩(Siegbahn)记号对应,按 IUPAC 表示^[1,2],可以将它们分别表示为 $K-L_3$ 、 $K-L_2$ 等,这种记号明确地表示出各壳层间的跃迁。

的俄歇电子的产生几率却减小。因此,在分析试样中的微量杂质元素时,可以说,EDS对重元素的分析特别有效。

专栏4 表示电子能量状态的量子数

根据泡利原理(Pauli principle)(也称为泡利不相容原理),原子内的电子状态由4个量子数(n, l, m_l, m_s)决定,两个电子不可能具有4个相同的量子数。

如果电子围绕具有 Ze 电荷的原子核做圆形轨道旋转,那么它的能量可以写为:

$$E_n = \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (4.1)$$

式中, m_0 为电子质量, h 是普朗克常数。决定这个能量的正整数 n ,称为主量子数。考虑到与圆形轨道偏离而形成椭圆轨道时,必须要引进与椭圆长轴和短轴有关的轨道量子数(或称为方向量子数) l 。而且,为了详细地表征电子的状态,还需要表示磁场对电子角动量影响的磁量子数 m_l 和表示电子自旋对总角动量影响的自旋量子数 m_s 。

主量子数 n 表示电子壳层,可以用惯用的记号对应表示,壳层内最多的电子数为 $2n^2$,如表4-1所示。

表4-1 主量子数表示的壳层的记号和壳层内最多的电子数

主量子数(n)	1	2	3	4	5	6	7……
壳层的记号	K	L	M	N	O	P	Q……
壳层中最多的电子数($2n^2$)	2	8	18	32	50	72	98

可以将表4-1中主量子数表示的壳层分成次壳层,并用轨道量子数 l ($l=0,1,2,\dots < n-1$)来表示。表4-2给出轨道量子数表示的次壳层的记号和次壳层最多的电子数($2(2l+1)$)。表示次壳层的记号为: s (sharp)、 p (principle)、 d (diffuse)、 f (fundamental)等。

表4-2 轨道量子数表示的次壳层的记号和次壳层内最多的电子数

轨道量子数(l)	0	1	2	3	4	5	6……
次壳层的记号	s	p	d	f	g	h	i……
次壳层内最多的电子数 $[2(2l+1)]$	2	6	10	14	18	22	26……

磁量子数 m_l (整数)和自旋量子数 m_s 的值分别为 $-l \leq m_l \leq l$ 和 $s = \pm \frac{1}{2}$ 。

考虑到电子自旋角动量和轨道角动量之间的相互作用（自旋-轨道相互作用，spin-orbit interaction）的情况时，可以用主量子数 n 、轨道量子数 l 、总角动量量子数 j 来表征次壳层。 j 可以取的值为 $|l - \frac{1}{2}| \leq j \leq l + \frac{1}{2}$ 。当 $l > 0$ 时， j 可以取两个值。在 l 次壳层中，由于 j 的不同又可以形成分枝，在 j 次壳层中，最多可以进入的电子数为 $(2j+1)$ ，即在 $j = l + \frac{1}{2}$ 的次壳层中可以有 $(2j+1) = 2(l+1)$ 个电子进入，而在 $j = l - \frac{1}{2}$ 的次壳层中，可以有 $(2j+1) = 2l$ 个电子。这样，用三个量子数来表征次壳层的种类时，可以记为 $2s_{1/2}$ 等（如图 4-1 右侧所示）。也可以简略地在主量子数表示的壳层记号加上一个数字来表示这个次壳层，如 $L_1, L_2, L_3, M_1, M_2, M_3, \dots$ （也有加罗马字来表示的，如 $L_I, L_{II}, L_{III}, \dots$ ），在第三章中讲述电子能量损失谱 EELS 的内壳层电子激发的各个边时，使用了这种记号（如图 4-1 左侧所示）。

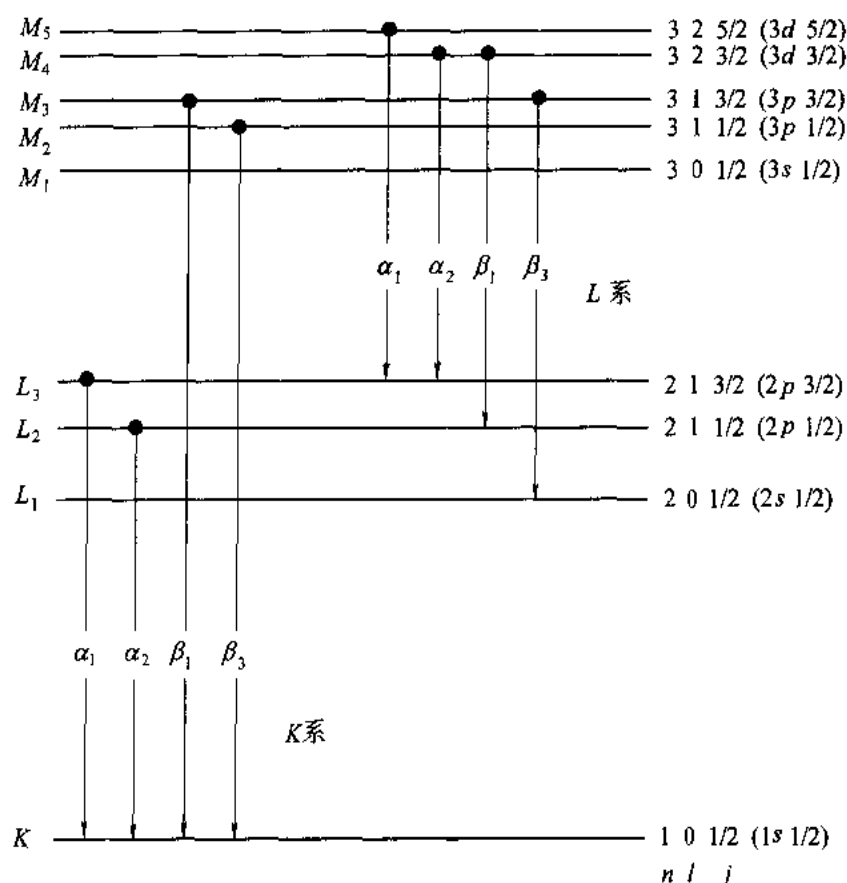


图 4-1 电子能级和特征 X 射线的种类

4.2 X射线探测器的种类和原理

对于试样产生的特征X射线,有两种展成谱的方法:X射线能量色散谱方法(EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy)和X射线波长色散谱方法(WDS: wavelength dispersive X-ray spectroscopy)。在分析电子显微镜中均采用探测效率高的EDS。图4-2示出了装有EDS探测器的试样室的断面图。从试样产生的X射线通过测角台进入到探测器中。图4-3示出EDS探测器系统的框图。对于EDS中使用的X射线探测器,一般都是用高纯单晶硅中掺杂有微量锂的半导体固体探测器(SSD: solid state detector)。SSD是一种固体电离室,当X射线入射时,室中就产生与这个X射线能量成比例的电荷。这个电荷在场效应管(FET: field effect transistor)中聚集,产生一个波峰值比例于电荷量的脉冲电压。用多道脉冲高度分析器(multichannel pulse height analyzer)来测量它的波峰值和脉冲数。这样,就可以得到横轴为X射线能量,纵轴为X射线光子数的谱图。为了使硅中的锂稳定和降低FET的热噪声,平时和测量时都必须用液氮冷却EDS探测器。最近,正在开发不需要用液氮冷却的EDS探测器^[5]。

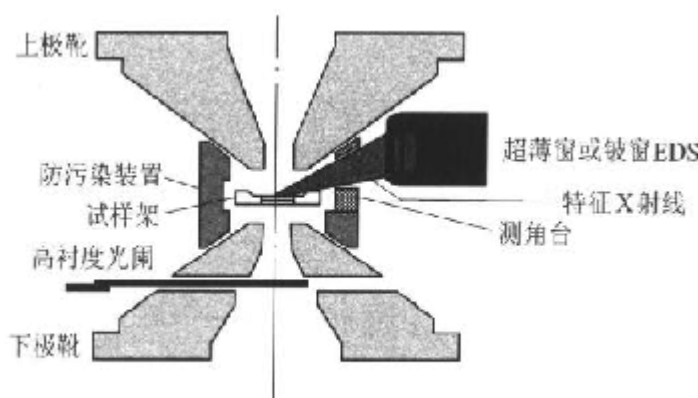


图 4-2 装有 EDS 探测器的 TEM 的试样室的断面示意图

保护探测器的探测窗口有两类,其特性和使用方法各不相同。

4.2.1 铍窗口型(beryllium window type)

用厚度为 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 的铍薄膜制作窗口来保持探测器的真空,这种探测器使用起来比较容易,但是,由于铍薄膜对低能 X 射线的吸收,所以,不能分析比 Na($Z = 11$)轻的元素。

4.2.2 超薄窗口型(UTW type: ultra thin window type)

保护膜是沉积了铝,厚度 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的有机膜,它吸收 X 射线少,可以测量 C($Z = 6$)以上的比较轻的元素。但是,采用这种窗口时,探测器的真空保持不太好,所以,使用时要多加小心。最近,对轻元素探测灵敏度很高的这种类型的探测器已被广泛使用。

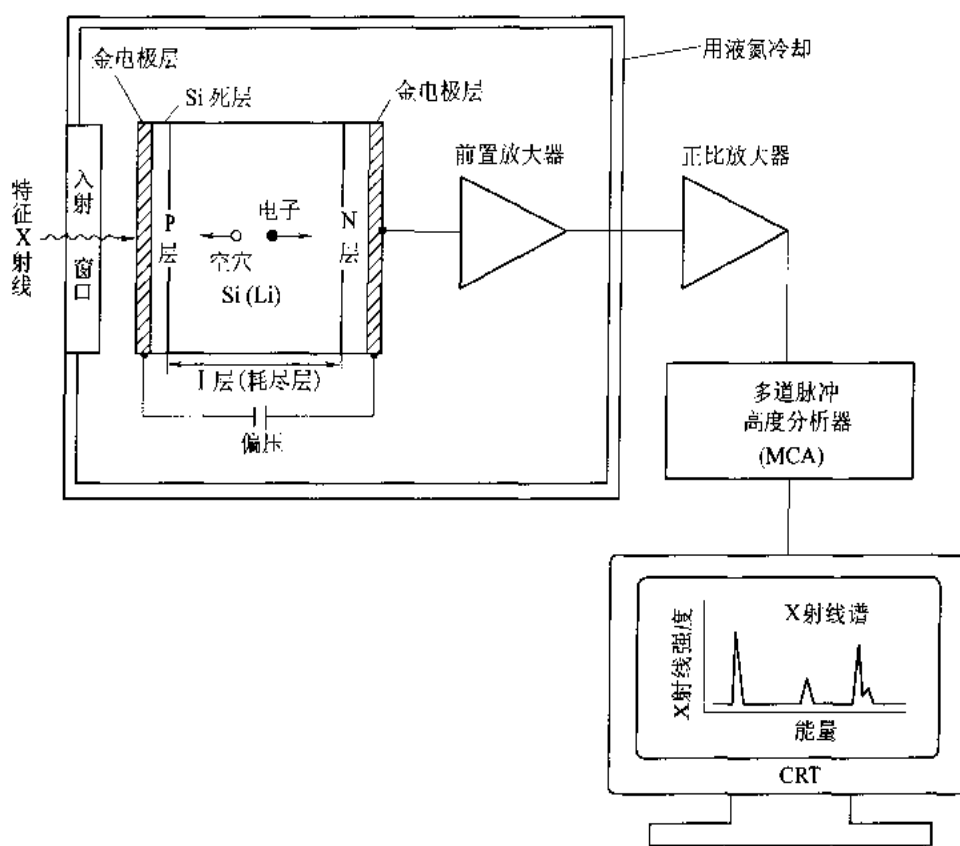


图 4-3 EDS 系统的框图

此外,还有去掉探测器窗口的无窗口型(windowless type)探测器,它可以探测 $B(Z=5)$ 以上的元素。但是,为了避免背散射电子对探测器的损伤,通常将这种无窗口型的探测器用于扫描电子显微镜(5.4节)等低加速电压的情况。

EDS 的分辨率约为 150eV ,比 EELS 和 WDS 低 $1\sim 2$ 个数量级。与 EDS 不同,WDS 采用 LiF (晶格常数: $d_{200} = 0.2013\text{nm}$) 和 RAP (邻苯二硼酸 $d_{001} = 1.305\text{nm}$) 等作为 X 射线的分光晶体,通常它能探测 $B(Z=5)$ 以上的元素,而且,分辨率也比较高(约 10eV)。但是,WDS 的探测效率比较低,需要较长的测量时间。对于通常的分析型透射电子显微镜,是要检测从薄膜的微小区域发出的特征 X 射线,所以,它采用探测效率高的 EDS。而电子探针(EPMA:electron probe micro-analyzer),所用的试样是块状的,产生的 X 射线剂量大,所以,大都采用 WDS。

图 4-4 是用金属间化合物 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{25}\text{Fe}_5$ 试样得到的 EDS 谱的例子。为了进行比较,图 4-5 示出了用 EPMA 的 WDS 对同一个样品测量的一部分谱。图 4-4 是用 EDS 测量的,观察到 Al 的 K 线为一个峰,而用 WDS 测量(图 4-5)时, K_α 和 K_β 很明显地被分成两个峰了。还有,用 EDS 测量时,Fe 的 K_β 与 Ni 的 K_α 部分重合,而用 WDS 测量时,则是完全独立的峰。

在尝试提高 EDS 的分辨率时,使用过微量热敏式(microcalorimeter)EDS 方法。它能得到可与 EELS 相当的分辨率。

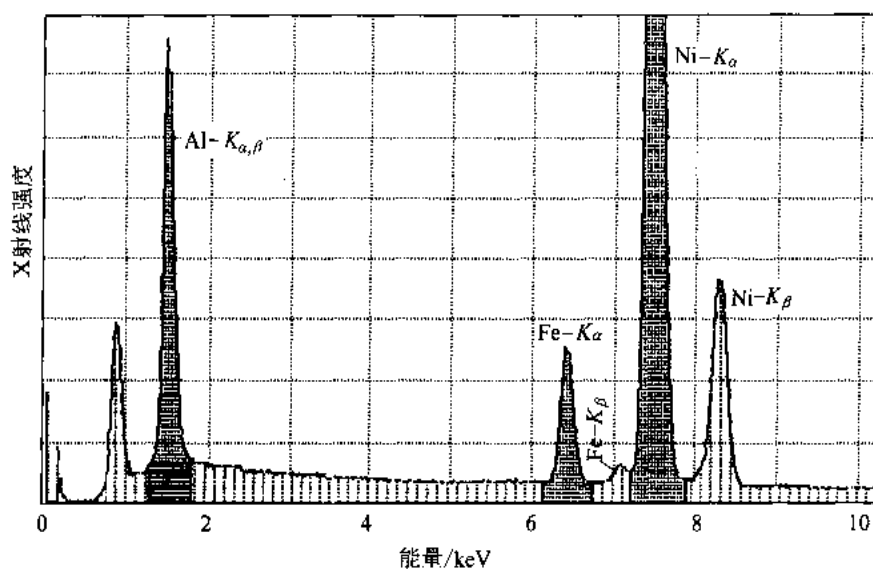


图 4-4 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{25}\text{Fe}_5$ 试样的 EDS 谱

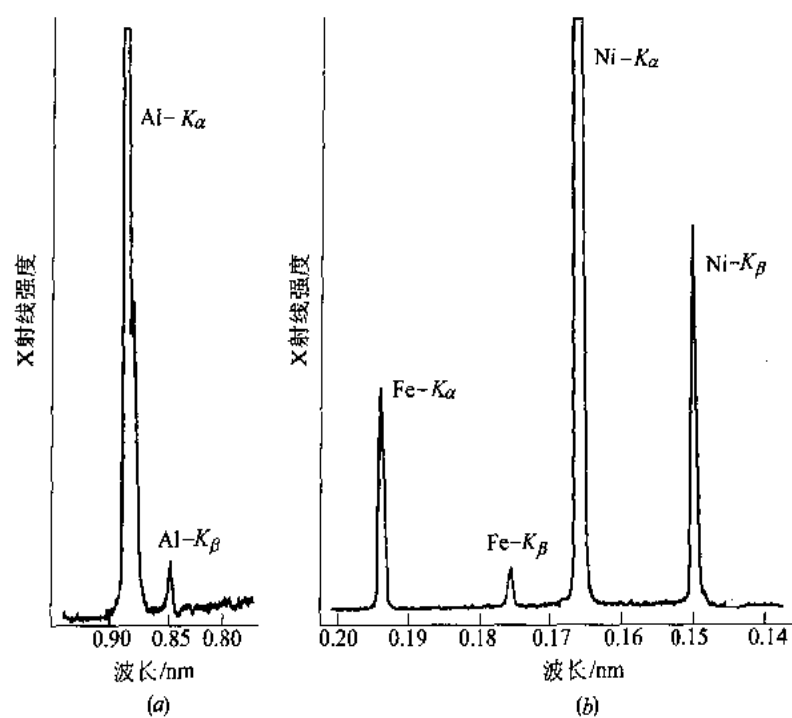


图 4-5 $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{25}\text{Fe}_5$ 试样的 WDS 谱

(a) Al 的 K 线; (b) Fe 和 Ni 的 K 线

(由日本东北大学多元物质科学研究所佐藤雄孝协助完成)

4.3 EDS 的分析技术

4.3.1 X 射线的测量

连续X射线和从试样架产生的散射X射线也都进入X射线探测器,形成谱的背景,因此,要根据情况注意是否形成人为的假象。为了要减少从试样架散射的X射线,可以采用镀制的试样架。对于支持试样的栅网,也应采用与分析对象的元素不同的材料制作。

当用强电子束照射试样,产生大量的X射线时,系统的漏计数就增加。这个漏计数的百分比就称为死时间 T_{dead} ,它可以用输入侧的计数率 R_{IN} 和输出侧的计数率 R_{OUT} 来表示:

$$T_{\text{dead}} = (1 - R_{\text{OUT}}/R_{\text{IN}}) \times 100\% \quad (4.2)$$

当死时间超过 50%时,就应当降低电子束强度,以使得计数效率最佳。这一点很重要。

4.3.2 空间分辨率

图 4-6 示出入射电子束的直径和电子束在试样内的扩展,即 X 射线产生区域的示意图。对于分析电子显微镜使用的试样厚度,入射电子几乎都透过薄膜试样。因此,入射电子在试样内的扩展不像图 4-6 左边大块试样中扩展的那样大,分析的空间分辨率比较高。在分析电子显微镜的分析中,电子束在试样中的扩展对空间分辨率是有影响的,加速电压、入射电子束直径、试样厚度、试样的密度等都是决定空间分辨率的因素。

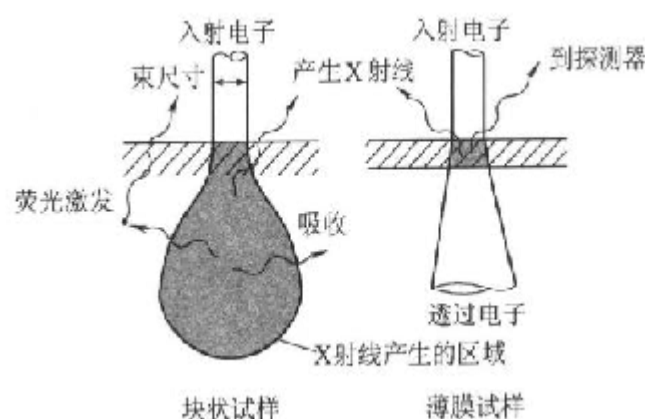


图 4-6 入射电子束在试样内的扩展

4.3.3 峰/背比(P/B)

与EELS一样(参见3.3.1节),特征X射线的强度与背景强度之比称为峰背比 P/B ,在

进行高精度分析时,希望峰背比 P/B 高。按照札卢泽克(Zaluzec)理论^[6],探测到的薄膜试样中元素的 X 射线强度 N 的表示式如下:

$$N = (I \omega p N_0 \rho C t \Omega \epsilon) / 4\pi M \quad (4.3)$$

式中 I ——入射电子束强度;

σ ——离化截面;

ω ——荧光产额;

p ——关注的特征 X 射线产生的比值;

N_0 ——阿弗加德罗常数;

ρ ——密度;

C ——化学组成(浓度)(质量分数,%);

t ——试样厚度;

Ω ——探测立体角;

ϵ ——探测器效率;

M ——相对原子质量。

如果加速电压增高,产生的特征 X 射线强度稍有下降,但是,来自试样的背底 X 射线却大大减小,结果,峰背比 P/B 提高了^[7]。

4.3.4 元素的面分布分析方法

电子束只打到试样上一点,得到这一点的 X 射线谱的分析方法是点分析方法。与此不同的是,用扫描像观察装置,使电子束在试样上做二维扫描,测量特征 X 射线的强度,使与这个强度对应的亮度变化与扫描信号同步在阴极射线管 CRT 上显示出来,就得到特征 X 射线强度的二维分布的像。这种观察方法称为元素的面分布分析方法,它是一种测量元素二维分布的非常方便的方法。图 4-7 是硅铝氧氮耐热陶瓷(SIALON)的 X 射线谱和元素面分布像的例子。这些面分布像的信号强度是扣除背底以后元素信号的真实强度。与图 3-23 的 EELS 谱比较,EDS 谱的背底低,定量准确度高。

如果用场发射电子枪,能够得到优于 1nm 的分辨率的元素面分布像。图 4-8 是 Sm-Co 系磁性材料的元素面分布像^[8]。我们知道,这种材料具有由 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (称为 2:17 相)和存在于 2:17 相之间的 SmCo_5 (1:5 相)这两种相构成的胞状组织。如果采用场发射电子枪进行元素面分布分析,利用 Zr 的特征 X 射线时,就能清晰地看到 1nm 宽的,称为 Z 相的微量添加元素富集的平板状析出相。从这个面分布像还可以知道控制其磁性的添加元素 Cu 和 Fe 的分布。特别是,在进行了最佳热处理并且磁性非常好的试样中,1:5 相含有大量的铜(图 4-8(b))。如果比较 Zr 和 Fe 的面分布像,可以看出,Z 相中 Fe 的浓度较低。

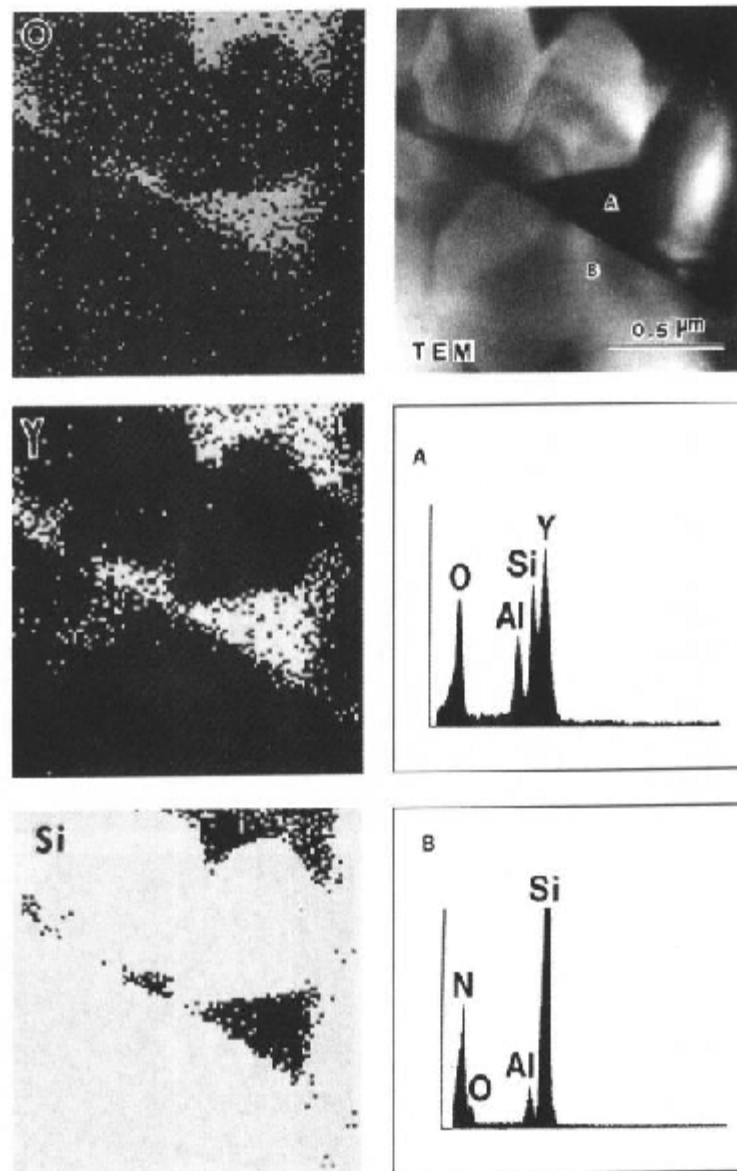


图 4-7 硅铝氧氮耐热陶瓷(SiAlON)的 X 射线元素(O, Y, Si)面分布像和 A、B 区域的 X 射线谱

4.4 定量分析

4.4.1 k 因子

试样十分薄时(薄膜近似),根据公式 4.3,探测器测得的 A 元素的特征 X 射线的强度 N_A 为:

$$N_A = (I \sigma_A \omega_A \rho_A N_0 \rho C_A t \Omega \epsilon_A) / (4\pi M_A) \quad (4.4)$$

因此,化合物 $A-B$ 中元素 A 和 B 的特征 X 射线的强度比为:

$$N_A / N_B = (\sigma_A \omega_A \rho_A C_A \epsilon_A M_B) / (\sigma_B \omega_B \rho_B C_B \epsilon_B M_A) \quad (4.5)$$

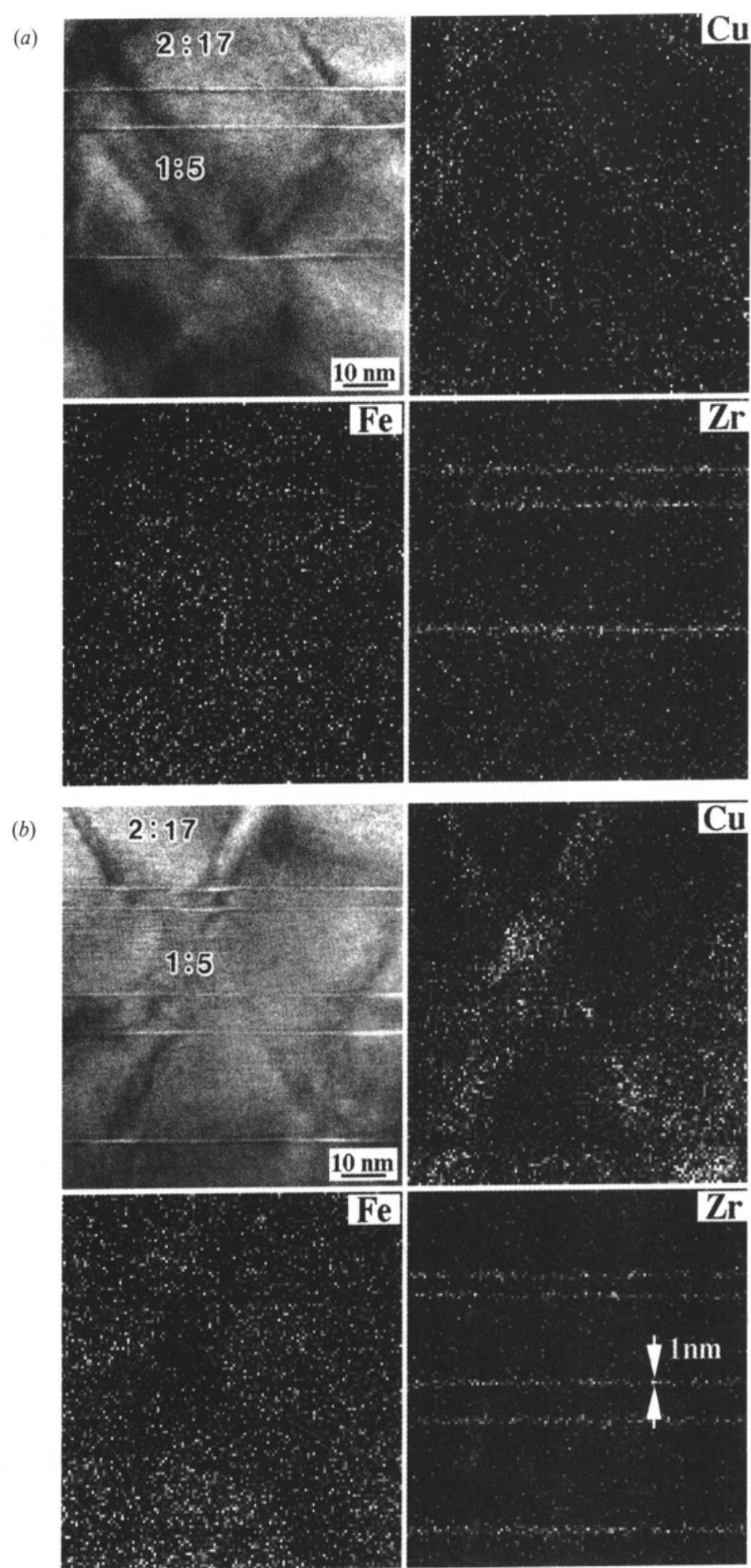


图 4-8 不同热处理的 Sm-Co 系永磁材料的元素面分布像(左上为透射扫描电子显微像)

(a)等温时效(isothermal aging)的试样;(b)阶段时效(steped aging)的试样

根据这个公式,用测得的特征 X 射线的强度比 N_A/N_B 就可以将 A、B 元素的浓度(质量分数,%)比 C_A/C_B 写成下列表示式:

$$\begin{aligned} C_A/C_B &= [(\sigma_B \omega_B p_B \epsilon_B M_A)/(\sigma_A \omega_A p_A \epsilon_A M_B)](N_A/N_B) \\ &= k_{AB} (N_A/N_B) \end{aligned} \quad (4.6)$$

式中 k_{AB} ——称为 k 因子(也称为克利夫-洛里默(Cliff-Lorimer)因子^[9])

$$k_{AB} = (\sigma_B \omega_B p_B \epsilon_B M_A)/(\sigma_A \omega_A p_A \epsilon_A M_B) \quad (4.7)$$

从式 4.6 可知,元素的浓度比可以由依赖于物质和装置的 k 因子和特征 X 射线的强度来确定。同样,也可以将原子浓度比 C_A'/C_B' 写成:

$$\begin{aligned} C_A'/C_B' &= [(\sigma_B \omega_B p_B \epsilon_B)/(\sigma_A \omega_A p_A \epsilon_A)](N_A/N_B) \\ &= k'_{AB} (N_A/N_B) \end{aligned} \quad (4.8)$$

这样,通过 k 因子 k'_{AB} ,就可以求得原子浓度。

另外,对于图 4-6 左侧所示的块状试样的 EPMA 的成分分析,由于原子序数(Z : atomic number)不同,电子的散射不同,必须进行 X 射线吸收(A: absorption)和荧光(F: fluorescence)修正^①,我们将它称为 ZAF 修正。

4.4.2 定量分析实验

可以由式 4.6 求出化合物的浓度,得到的分析精度是受 k 因子的精度制约的。关于求解 k 因子的方法,有理论计算的方法和采用已知成分的标准试样从实验确定两种方法。

对于从理论上求 k 因子的方法,可用下式来求离化截面^[10,11]:

$$\sigma = \frac{6.51 \times 10^{-20}}{E_c^2 U^{d_s}} \cdot n_s b_s \ln(c_s U) \quad (4.9)$$

式中, n_s 是对应壳层内的电子数,对于 K 壳层是 2,对于 L 壳层和 M 壳层分别是 8 和 18(参见表 4-1)。 U 是入射电子能量 E 和离化能量 E_c 之比,称为过电压(overvoltage)。 b_s , c_s , d_s 是参数^[12],与 K 壳层、L 壳层、M 壳层有关^[6,8,11,13,14]。对于分析电子显微镜上安装的常规 EDS 系统,都备有对通常的各种元素理论计算的 k 因子的软件包。用户只要运用这种软件,就能够很容易从特征 X 射线的强度,用式 4.6 确定浓度比。另外,对于多个特征 X 射线峰重叠的情况,可以根据计算机中贮存的标准峰来进行分离峰的处理和定量分析。但是,用理论公式计算的 k 因子一般来说误差较大。特别是,对于原子序数差异很大的元素构成的化合物,不可能期望获得高精度的定量结果。

对于实验确定 k 因子的方法,需要准备组成与被测化合物组成相近,并且已知组成的标准试样,再按式 4.6 求出 k 因子。在这种情况下,确定组成的精度通常可以优于百分之几。

① 对于具有能量 E_1 的特征 X 射线来说,由于比它稍大的能量 $E_2 = E_1 + \Delta E$ 的特征 X 射线引起二次激发,使 E_1 的特征 X 射线增强的强度修正。

对于特征X射线谱重叠的情况,必须根据这个标准试样的谱来进行重叠峰的分离,然后进行定量分析。

表 4-3 EDS 定量分析结果与 EPMA 的分析结果的比较

试 样	EDS	EPMA
(1) Al-Pd-Cu	Al _{73.0} Pd _{10.3} Cr _{16.7}	Al _{77.3} Pd _{9.0} Cr _{13.7}
(2) Al-Pd-Co	Al _{66.8} Pd _{11.2} Co _{22.0}	Al _{74.6} Pd _{9.0} Co _{16.4}
(3) Al-Pd-Mn	Al _{69.8} Pd _{13.1} Mn _{17.1}	Al _{69.2} Pd _{13.3} Mn _{17.5}

注:表中(1)和(2)使用了计算的 k 因子;(3)是用标准试样求得的 k 因子的情况。

在表 4-3 中,示出用 EDS 测量组成的一个例子。(1)和(2)是用计算的 k 因子求得的组成;(3)是用预先已知组成的标准试样求出 k 因子,然后确定的组成。在表中,将这些结果与通常认为置信度高的 EPMA 的结果进行了比较。使用计算的 k 因子来进行定量分析时,对于含有原子序数差异大的元素的情况,分析误差也可能大。

4.5 定量分析时的注意事项

4.5.1 试样对 X 射线的吸收

在 4.4 节中叙述了组成的定量分析,但是,它并没有考虑试样内 X 射线的吸收。如果是厚试样,必须要对 X 射线的吸收进行修正。图 4-9 示出用氧化铝(α -Al₂O₃)粒子得到的 O 和 Al 的 k 因子随厚度变化的依赖关系。因为粒子是球形,试样的厚度是很容易知道的。随着试样厚度增加, k 因子的值(图中的黑点所示)从可以不考虑吸收的值($k = 3.49$)依次逐渐增大。这样一种趋势在特征 X 射线的能量相差很大时更显著^[15]。

对于厚度为 t 的平板状试样,考虑如图 4-10 所示的 X 射线通过试样的路径的长度来进行吸收修正。即是,利用质量吸收系数(μ/ρ)时,来自元素 A 的特征 X 射线的强度为:

$$\begin{aligned}
 N_A &= \frac{I_0 \omega_A \rho_A N_0 \rho C_A t \Omega \epsilon}{4\pi M_A} \cdot \int_0^t \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cdot \operatorname{cosec} \alpha_X \cdot \rho z\right] dz \\
 &= \frac{I_0 \omega_A \rho_A N_0 \rho C_A t \Omega \epsilon}{4\pi M_A} \cdot \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cdot \operatorname{cosec} \alpha_X \cdot \rho t\right]}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cdot \operatorname{cosec} \alpha_X \cdot \rho}
 \end{aligned} \quad (4.10)$$

因此,可以在浓度比的表达式中加上下述的吸收修正 CF:

$$C_A/C_B = (k_{AB} \cdot CF) \cdot (N_A/N_B) \quad (4.11)$$

式中

$$CF = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cdot \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B \cdot \operatorname{cosec} \alpha_X \cdot \rho t\right]\right]}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_B \cdot \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_A \cdot \operatorname{cosec} \alpha_X \cdot \rho t\right]\right]} \quad (4.12)$$

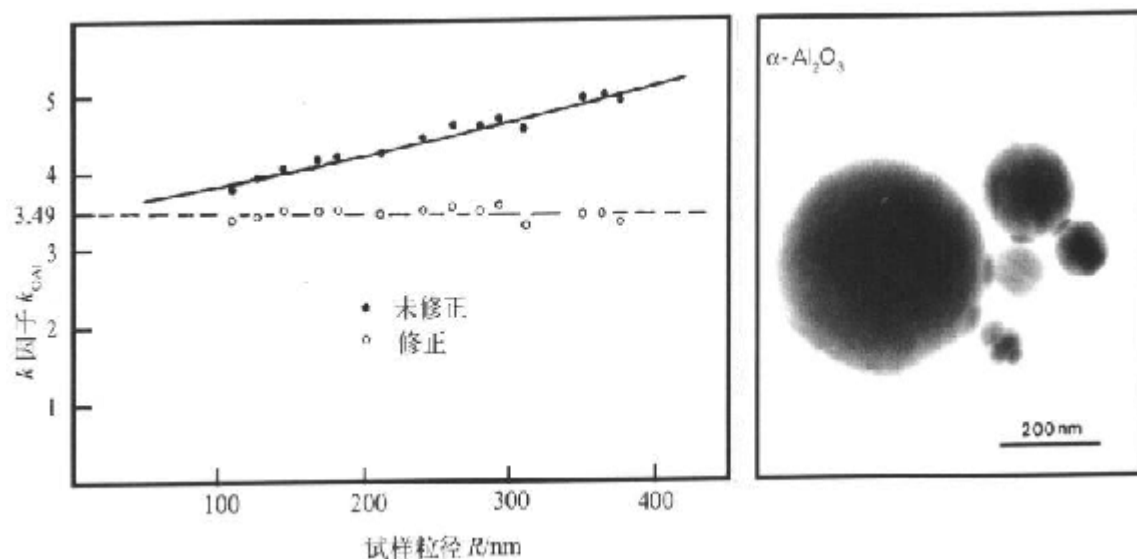


图 4-9 用氧化铝粒子实测的 k 因子值(k_{cal})(黑点)和 X 射线吸收修正后的结果(白圈)的比较

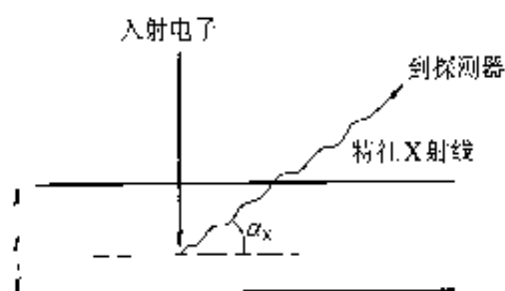


图 4-10 试样内产生的特征 X 射线的路径的示意图

也有人提出^[16],利用外插法将实验上获得的不同厚度区域的测定值外推到很薄的情况,求出理想的薄试样的 k 因子的方法。

4.5.2 统计误差

在分析含有微量元素的化合物时,必须进行长时间的测量,以满足统计精度的足够的 X 射线的强度。现在,假设特征 X 射线的峰为高斯分布(正态分布),其标准偏差 σ 可以由特征 X 射线的积分强度 N 给出:

$$\sigma = N^{1/2} \quad (4.13)$$

例如,用置信度为 99.7% 的 $\Delta N = 3\sigma$ 来评价误差(error)时:

$$\begin{aligned} \text{误差} &= (\pm 3N^{1/2}/N) \times 100 \\ &= \pm 3N^{-1/2} \times 100(\%) \end{aligned} \quad (4.14)$$

从这个关系式可以看出,当 $N = 10^3$ 时,误差为 $\pm 1\%$ 。

4.5.3 逃逸峰、合峰等

4.5.3.1 逃逸峰

如4.2节所述,当特征X射线(能量为 E_X)入射到Si(Li)半导体探测器时,就产生与这个能量成比例的电荷。处于激发状态的探测器的Si放出 K_α 的特征X射线(能量为1.740keV),当这个 K_α 线从探测器逃逸(escape)时,看到的是具有能量:

$$E_{\text{esc}} = E_X - 1.740\text{keV} \quad (4.15)$$

的特征X射线入射,在这个能量值处,出现一个小峰,这个峰就称为逃逸峰(escape peak)。在确定特征X射线的峰时,要注意这一点。

4.5.3.2 合峰

两个特征X射线光子几乎同时进入探测器,而探测器无法识别它们,此时,在这两个特征X射线光子的能量之和(sum)的位置就产生一个峰。这个峰称为合峰(sum peak)。当能量 E_1 和 E_2 的特征X射线很强时,在 $E_1 + E_2$ 和 E_1 、 E_2 的二倍能量值处出现合峰。如果入射的量子数增大,死时间变大(参见4.3.1节)时,合峰更明显。

4.5.3.3 系统的X射线和杂散X射线

从电子显微镜的照明系统的透镜附近发出的X射线称为系统的X射线(system X-ray)。此外,来自被电子束照射的视场以外的试样区域的X射线称为杂散X射线(spurious X-ray)。为了知道这些X射线的影响有多大,有必要测定试样边缘附近的空区域(孔洞)的X射线的强度(hole count)。

4.5.4 晶体试样分析时的注意事项

4.5.4.1 相干韧致辐射

如3.1节所述,电子通过原子核附近时,受到原子引力的作用,轨道发生弯曲,这时放出的就是韧致辐射。如像沿晶带轴入射那样,电子沿原子列通过晶体内部时,周期性地产生韧致辐射,由于干涉而增强,在X射线谱上形成很小的峰。这种现象称为相干韧致辐射(coherent bremsstrahlung)。1956年乌贝罗(Uberall)^[17],1962年巴尔比里尼(Barbiellini)等人^[18]都对这种相干韧致辐射进行了理论解释和实验测定。在他们研究的基础上,斯彭斯(Spence)等人用分析电子显微镜测量和解释了相干韧致辐射^[19-21]。

关于相干韧致辐射的特点,可以概括如下:

- (1)相干韧致辐射的峰位能量与平行于电子束的原子列的原子间距(L)的倒数成比例;
- (2)相干韧致辐射的峰位能量与电子束的入射方向、加速电压,以及探测器与晶面的夹角有密切的关系;
- (3)相干韧致辐射峰出现在X射线谱的低能区域。

图4-11示出测定相干韧致辐射X射线时的入射电子束、晶面,以及探测器之间的几何

关系。相干韧致辐射的峰位能量 E_{CB} 由下式给出：

$$E_{CB} = L(1 - \beta_r \cos(90 + \alpha_t)) \frac{hc\beta_r}{\lambda}$$

(4.16)

- 式中 h ——普朗克常数；
 β_r ——电子速度与光速之比(v/c)；
 L ——与韧致辐射有关的晶面间距(单位为 Å)；
 α_t ——示于图 4-11 中,它是这个面与探测器所夹的角。

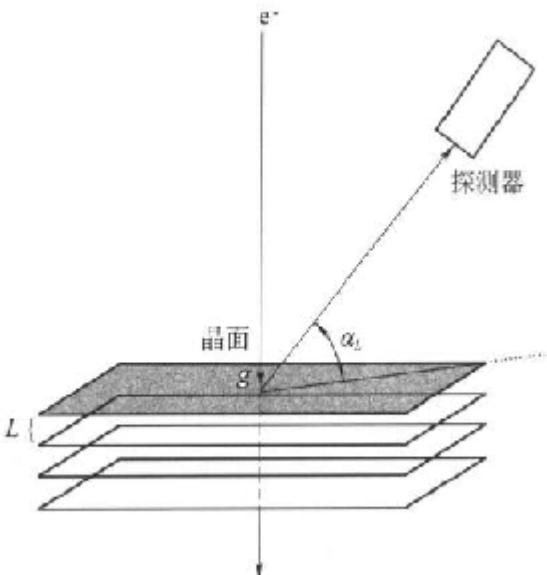


图 4-11 对应于倒易晶格 g 的晶面间距 L 的晶体与 EDS 探测器的几何关系

图 4-12 示出电子束平行于 Mn-Zn 铁素体(Ferrite)的 $[100]$ 方向入射时得到的 X 射线谱^[21]。圆圈中间的数字 n 表示对应于 L/n 的面间距的相干韧致辐射的峰。加速电压从 100kV 变到 300kV。可以看出,随着加速电压升高,相干韧致辐射的峰向高能方向移动。表 4-4 中示出了相干韧致辐射峰的能量测量值和用式 4.16 计算的值。

表 4-4 Mn-Zn 铁素体(Ferrite)的相干韧致辐射峰的能量

加速电压 /kV	$\beta (= v/c)$	晶面间距 L/nm	[100]		
			劳厄带 n	E_{CB}/keV	
				计算值	测量值
300	0.7765	0.4240	①	1.320	1.32
		0.2827	②	1.980	1.99
		0.2120	③	2.641	2.65
		0.1696	④	3.301	3.30
250	0.7410	0.4240	⑤	1.125	1.29
		0.2827	⑥	1.927	1.92
		0.2120	⑦	2.569	2.56
		0.1696	⑧	3.21	3.21
200	0.6953	0.4240	⑨	1.236	1.23
		0.2827	⑩	1.854	1.86
		0.2120	⑪	2.473	2.46
		0.1696	⑫	3.091	3.09

续表 4-4

加速电压 /kV	[100]				
	$\beta(=v/c)$	晶面间距 L/nm	劳厄带/ n	E_{CB}/keV	
				计算值	测量值
150	0.6343	0.4240	②	1.168	—
		0.2827	③	1.752	(1.75)
		0.2120	④	2.336	2.33
		0.1696	⑤	2.920	2.93
100	0.5482	0.4240	②	1.063	—
		0.2827	③	1.594	1.58
		0.2120	④	2.126	2.11
		0.1696	⑤	2.657	2.65

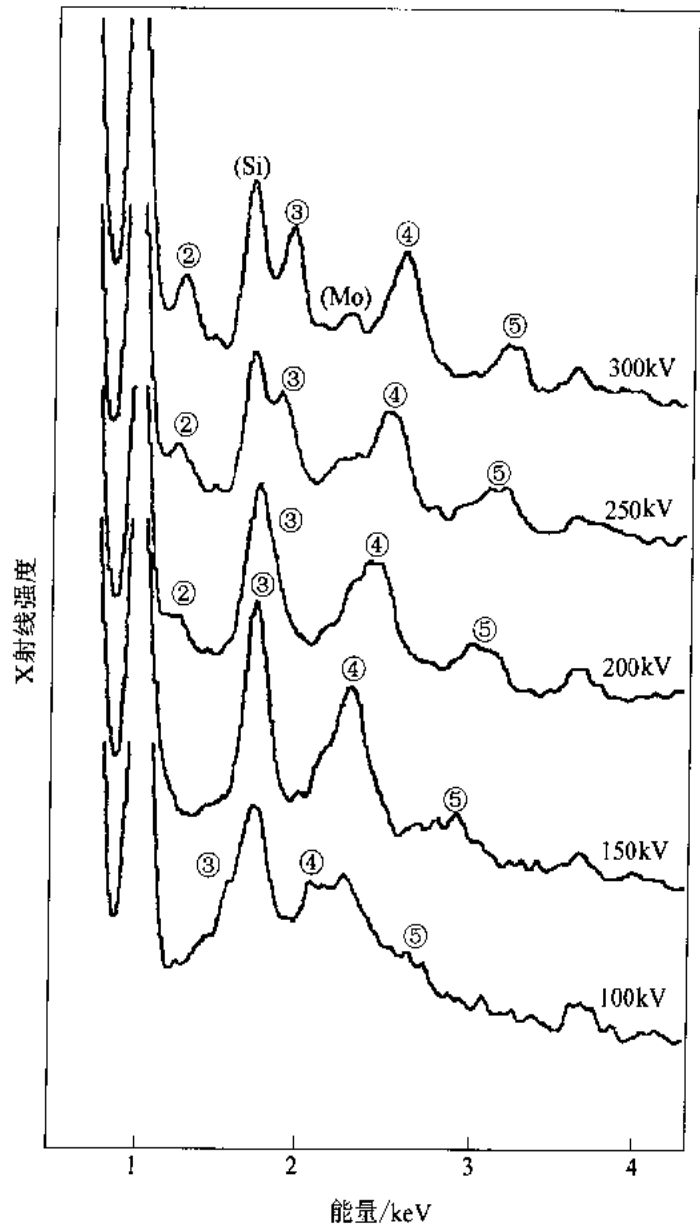


图 4-12 在 100 ~ 300kV 加速电压下,用 Mn-Zn 铁素体(Ferrite)的[100]入射得到的
相干韧致辐射(Mo 和 Si 的特征 X 射线是由于支持栅网和探测器引起的)

图4-13是电子束沿 $[211]$ 晶带轴入射时和相对于这个晶带轴倾斜 10° 入射时的X射线谱。可以看出,如果偏离晶带轴 10° 入射到晶体中时,就不可能观察到相干韧致辐射的峰。

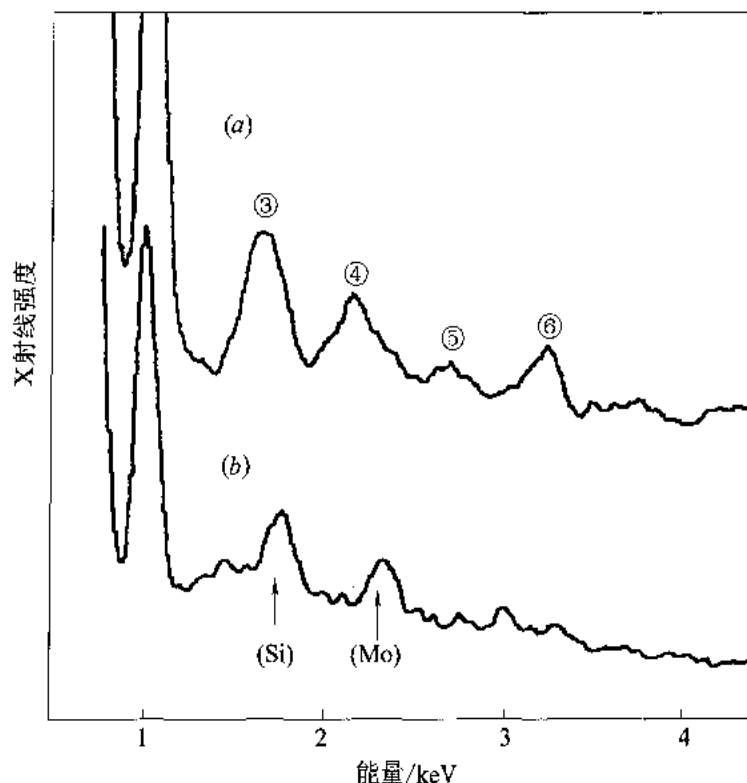


图 4-13 电子束沿晶带轴入射时的 X 射线谱(加速电压为 300kV)

(a)沿 Mn-Zn 铁素体(Ferrite)的 $[211]$ 入射;(b)偏离 $[211]$ 10° 倾斜入射

4.5.4.2 电子通道效应

在晶体试样中,除了可以观察到相干韧致辐射外,特征 X 射线的强度还可能发生变化。图 4-14 示出了铋系超导氧化物($Tl_2Ba_2CuO_y$)在两种衍射条件下测量的 X 射线谱。两个谱都用 Ba 的 L 线作为标准。图中的(a)是在低阶反射没有强激发时(非通道条件)测量的谱,(b)是 c^* 轴系列反射激发的状态(通道条件)下测量的谱。可以看出,在(b)中铋(Tl)的特征 X 射线的强度明显地降低,这说明在这种条件下产生了明显的衍射效应。图 4-15 是用 Al-Fe-Cu 准晶试样得到的 X 射线谱的例子。在这种情况下,是以 Al 的特征 X 射线强度为标准使谱规一化的。可以看出,沿五次轴和二次轴入射得到的 Fe 和 Cu 的 X 射线的强度与非通道条件下得到的强度有很大的差异^[23]。

这样,在沿晶带轴入射观察电子衍射花样后测定 EDS 谱时,以及一边观察异相界面和夹杂物的晶格像一边进行微区分析时,都要注意衍射效应对特征 X 射线强度的影响。特别是同时使用高分辨电子显微像研究界面的组成时,在界面附近的基体晶格区域,用高分辨电子

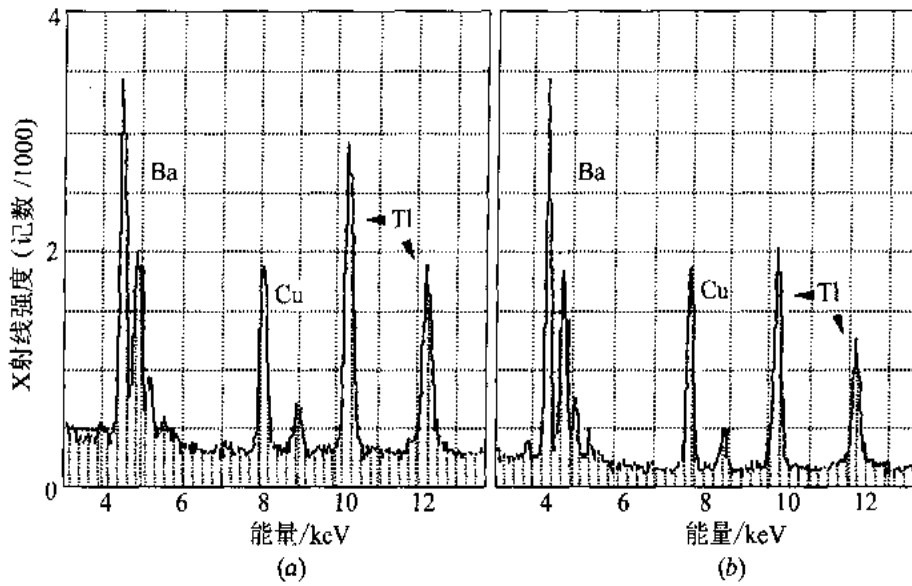


图 4-14 在非通道条件(a)和通道条件(b)下, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ 的 X 射线谱

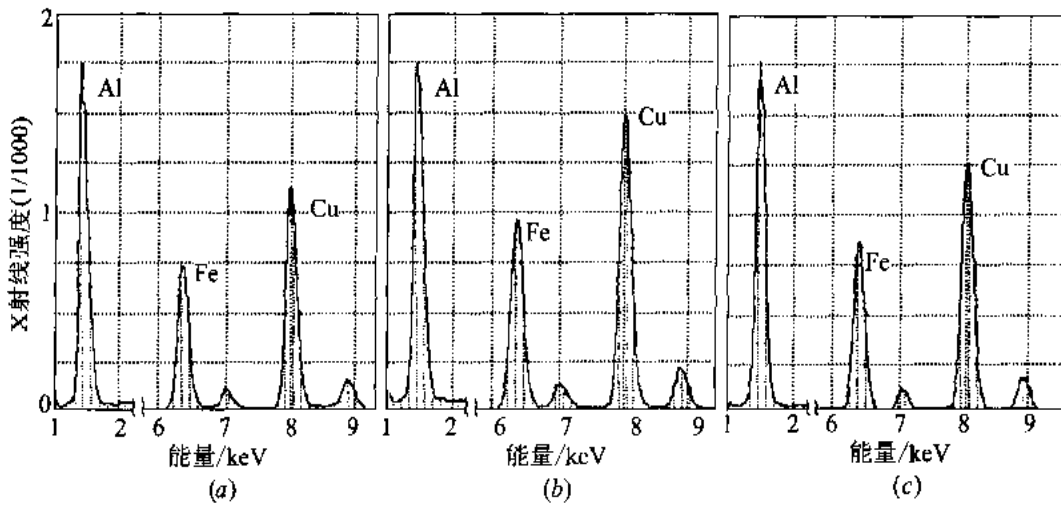


图 4-15 Al-Fe-Cu 准晶在非通道条件(a),沿五次轴入射(b),沿二次轴入射(c)时的 X 射线谱

显微像观察时的沿晶带轴入射,即通道条件下,测量 X 射线谱时,以及非通道条件下测量 X 射线谱时,要注意这两个谱是否有差异。如果这两个谱有较大的差异,那么,它是难于对界面和基体的组成进行比较的。

在确定组成时,要避免产生通道效应。与此相反,我们可以利用这种效应来确定微量杂质在晶格中的位置占有率。下面将介绍这种方法。

4.6 原子位置确定的通道增强微分析(ACHEMI)方法

4.6.1 ACHEMI 的原理

很早以前就已经知道,随着衍射条件变化,入射波在晶体中的强度分布是不同的。1964 年考利(Cowley)^[24]提出了利用这种效应确定原子位置的设想。1969 年巴特曼(Batterman)^[25]首次进行了利用 X 射线确定晶体中微量杂质的原子位置的实验。这些实验有效地确定了杂质是置换型的还是间隙型的,以及它们占据了什么样的位置。但是,该实验方法要求样品是大的单晶,所以,它的应用仅限于 Si 等一部分晶体材料。这个原理可应用于电子射线的情况中,它适用于化合物分析,可以定量地确定置换型杂质的位置占有率。这个方法称为原子位置确定的通道增强微分析方法,简称 ACHEMI(atom location by channelling enhanced microanalysis)^[26]。这种方法的优点是,可以一边看着电子衍射花样一边很容易地改变衍射条件,利用分析电子显微镜的 EDS 就可以对微米和小于微米的晶粒进行分析。另外,也无需知道成分分析时所必须知道的 k 因子和入射电子束在晶体内的密度分布,只要得到特征 X 射线的强度就可以定量确定它的位置占有率。最近,这种方法正用于各种化合物的分析。

为了理解 ACHEMI 的原理^[27,28],我们考虑由轻原子 A 和重原子 B 构成的化合物中衍射条件变化时晶体内入射电子密度分布的变化,如图 4-16 所示。在激发一个有序晶格反射的近双光束激发的衍射条件下,调整晶体使由 A 原子、B 原子构成的面大致与入射电子束平行。如果是完全的双束条件(two beam condition)($s = 0$),那么在晶体的 B 原子列上形成电子密度极大的波(Bloch 波 1)和 A 原子列上也产生密度极大的波(Bloch 波 2)。在晶体内,这些波强度的和基本不变。这里, s 是表示从有序晶格反射 g 的倒易晶格点到厄瓦尔球(Ewald sphere)面的距离的参量,称为偏离参量(deviation parameter)。倒易晶格点在厄瓦尔球的内侧时,定义 s 为正;而倒易晶格点在厄瓦尔球的外侧时,定义 s 为负(图 4-17)。如果让晶体从这个双束条件一点一点地倾斜,那么,在 A 原子列上和 B 原子列上的平均强度就会变得不同。图 4-16 示出 $s = 1/\xi_g$ 和 $s = -1/\xi_g$ (ξ_g 为消光距离)时的入射电子的密度分布的变化。从下面示出的晶体厚度方向上入射电子的密度分布的变化可以看出,一般来说, $s > 0$ 时,入射电子的极大出现在轻原子列(A 原子列)上, $s < 0$ 时,这个极大出现在重原子列(B 原子列)上。沿着这样的原子列入射电子的密度增大的现象称为电子通道效应。激发沿着平行于晶带轴的原子列的通道效应,称为轴通道效应(axial channelling);而激发沿着原子面的通道效应,称为面通道效应(planar channelling)。由于入射电子在晶体内密度的变化,当 $s > 0$ 时,将引起轻原子 A 的特征 X 射线的强激发;当 $s < 0$ 时,将引起重原子 B 的 X 射线的强激发。

现在,我们考虑由轻原子 A 和重原子 B 构成的化合物中含有少量杂质原子 C 的情况,如图 4-18 所示。比较 $s > 0$ 和 $s < 0$ 的两个谱,就可以知道杂质原子的位置。在图 4-18 的情况下,来自 C 原子的特征 X 射线的强度与 B 原子的一样,在第二种衍射条件下变大,由此可

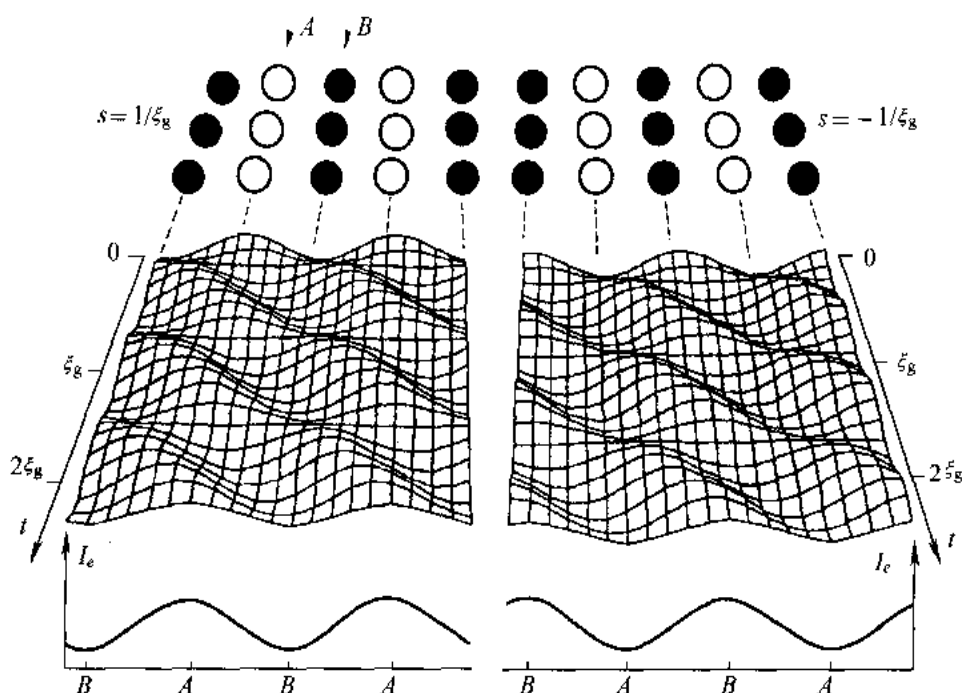


图 4-16 在轻原子 A 和重原子 B 组成的化合物内,随厚度变化时,入射电子密度的变化(下面是电子束的投影方向入射电子的平均密度)

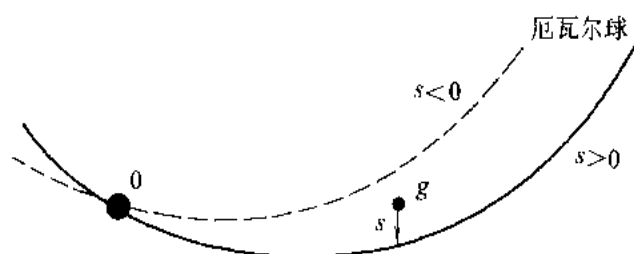


图 4-17 倒易晶格点 g 和厄瓦尔球面间的距离 s 的示意图

以推断, C 原子占有 B 原子的位置。

作为一个具体的例子,下面介绍具有 $L1_0$ 型晶体结构的 $Ti_{50}Al_{50}$ 的测定情况^[29,30]。图 4-19(a) 示出这种结构在 $[001]$ 方向投影的原子排列,可以看出, $(\bar{1}10)$ 面是由只有 Ti 原子的面 (α 面) 和只有 Al 原子的面 (β 面) 构成的(对于(b)中所示的 $L1_2$ 型的 Ni_3Al 的晶体结构,ALCHEMI 的精度是不同的,这将在 4.6.3 节中叙述)。其 X 射线谱是在激发系列反射的状态下,使 $\bar{1}10$ 反射强激发时收取的(图 4-20)。图 4-21 示出两个衍射条件下, $Ti_{43}Al_{55}Nb_2$ 的 X 射线能谱。如上所述,根据这些谱可以看出,以 Al 作为标准,在 $s < 0$ 的条件下,来自比 Al 重的 Ti 的特征 X 射线强度明显地增强。添加元素 Nb 也和 Ti 一样,在 $s < 0$ 的条件下增强,可见, Nb 占有 Ti 的位置。关于这种位置占有率的定量分析方法将在下一节中介绍。

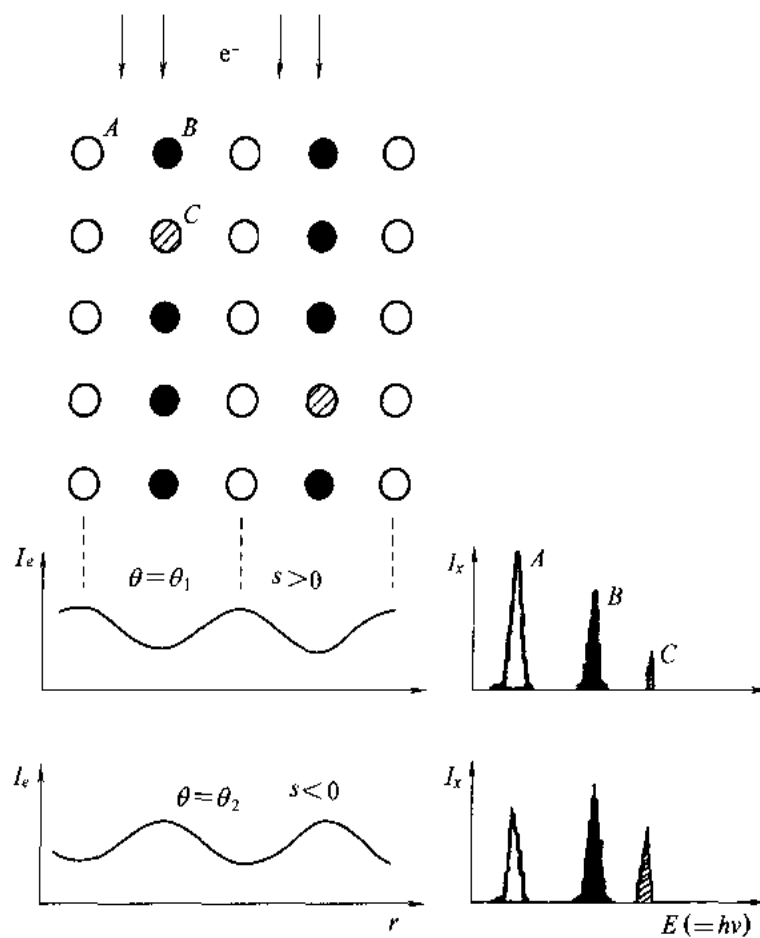
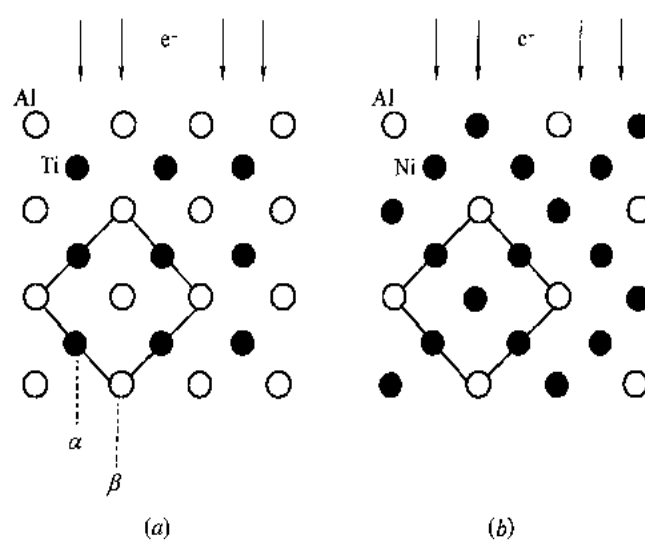


图 4-18 ALCHEMI 原理的示意图

图 4-19 具有 $L1_0$ 型结构的 TiAl(a)和具有 $L1_2$ 型结构的 Ni_3Al (b)的原子排列

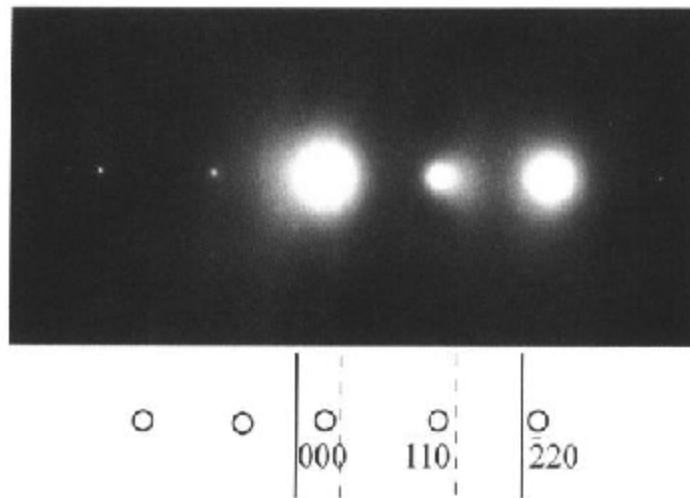


图 4-20 面通道条件($s > 0$)下, $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_2$ 的电子衍射花样(下面是菊池线位置的示意图)

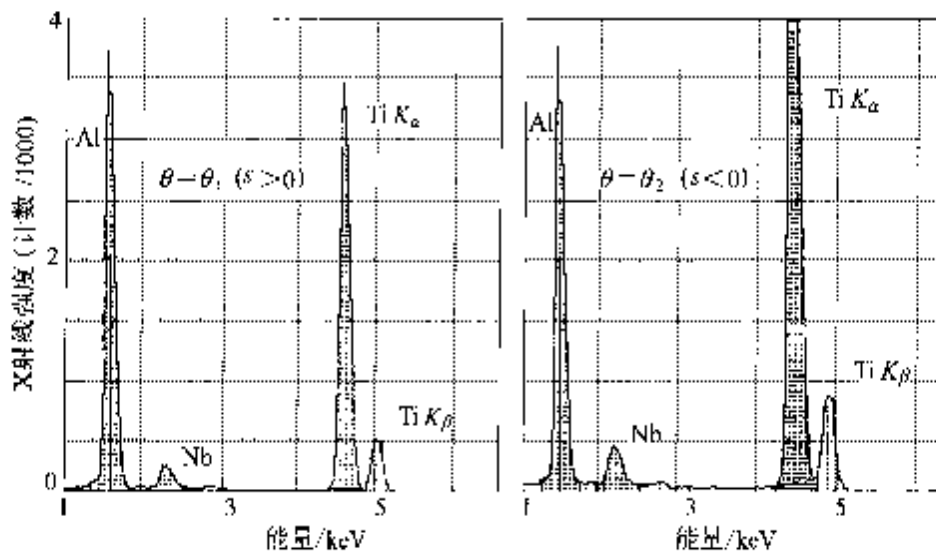


图 4-21 $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_2$ 在两个衍射条件下的 X 射线能谱图

4.6.2 用 ALCHEMI 确定位置占有率

为了用 ALCHEMI 方法定量地确定位置占有率,首先要介绍一些计算公式。在 ALCHEMI 方法报道后,斯彭斯(Spence)等人最先对含有微量杂质元素的情况导出了求原子占有率的表示式^[36]。这些表示式可以被推广到非化学计量的化合物、杂质含量高的情况,以及主元素 A 占有其他主元素 B 的位置的情况^[37]。虽然,可以根据两个衍射条件下的数据确定位置占有率,但是,因为这些公式都是利用强通道效应,所以,他们一般都用一个非通道条件和两个通道条件($s > 0, s < 0$)即是三个衍射条件。堀田等人导出了根据两个衍射条件的测量数据求位置占有率的一般表示式^[38]。罗索(Rossouw)等人引入拟合参数,用统计方法处理大量的数

据,可以高精度地确定位置占有率^[32]。

下面,介绍用三个衍射条件确定位置占有率的方法。考虑由元素 A 和元素 B 构成的化合物 AB 中存在少量添加元素 C 的情况。对于这种情况,在三种衍射条件 n ($n=1:s>0, n=2:s<0, n=3$:非通道条件)下,来自元素 A 、 B 、 C 的特征 X 射线强度 $N_A^{(n)}$ 、 $N_B^{(n)}$ 、 $N_C^{(n)}$ 可以由下式表示:

$$N_A^{(n)} = P_A (A_\alpha I_\alpha^{(n)} + A_\beta I_\beta^{(n)}) \quad (4.17)$$

$$N_B^{(n)} = P_B (B_\alpha I_\alpha^{(n)} + B_\beta I_\beta^{(n)}) \quad (4.18)$$

$$N_C^{(n)} = P_C (C_\alpha I_\alpha^{(n)} + C_\beta I_\beta^{(n)}) \quad (4.19)$$

式中, $I_\alpha^{(n)}$ 、 $I_\beta^{(n)}$ 是在试样厚度方向上, α 原子面(主元素 A 构成的面)、 β 原子面(主元素 B 构成的面)上入射电子的平均密度分布; n 表示衍射条件。 P_A 、 P_B 、 P_C 是考虑了各特征 X 射线的荧光产额等的系数(参见式(4.3))。 A_α 、 A_β 表示 A 原子在 α 、 β 原子面上的比例数。 B_α 、 B_β 、 C_α 、 C_β 表示 B 原子和 C 原子分别在各个面上的比例数。化合物的组成为 $A_x B_y C_z$ ($x+y+z=1$)时,如果 C 原子在 α 原子面上存在的比例数为:

$$C_\alpha = z \cdot k \quad (4.20)$$

那么,在 β 原子面上存在的比例数为:

$$C_\beta = z(1 - k) \quad (4.21)$$

因此,可以用化合物的组成 x 、 y 、 z 和 k 来表示 $A_{\alpha,\beta}$ 、 $B_{\alpha,\beta}$ 、 $C_{\alpha,\beta}$,从这些公式中消去 $I_\alpha^{(n)}$ 、 $I_\beta^{(n)}$ 、 P_A 、 P_B 、 P_C ,那么,从特征 X 射线的强度 $N_A^{(n)}$ 、 $N_B^{(n)}$ 、 $N_C^{(n)}$ 就可以求出添加元素 C 占有 α 原子面的比例 k :

$$k = \frac{R_\alpha \cdot R_{\beta\alpha}^{(1)} - N_C \cdot R_{\beta\alpha}^{(2)}}{N_C(1 - R_{\beta\alpha}^{(2)}) - R_\alpha(1 - R_{\beta\alpha}^{(1)})} \quad (4.22)$$

式中, R_α 、 $R_{\beta\alpha}^{(n)}$ 、 N_C 分别为

$$R_\alpha = \frac{N_A^{(1)}}{N_A^{(2)}} \cdot \frac{A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(2)}}{A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(1)}} \quad (4.23)$$

$$R_{\beta\alpha}^{(n)} = \frac{A_\alpha \cdot P_{AB} - B_\alpha \cdot \frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}}}{B_\beta \cdot \frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}} - A_\beta \cdot P_{AB}} \quad (4.24)$$

$$N_C = \frac{N_C^{(1)}}{N_C^{(2)}} \quad (4.25)$$

关于这些公式的推导,请参照本章末尾所附的“补充”。如果已知化合物的基本结构和组成,就可求出含有 k 的 $A_{\alpha,\beta}$ 、 $B_{\alpha,\beta}$ 、 $C_{\alpha,\beta}$,只要根据特征 X 射线的强度 $N_A^{(n)}$ 、 $N_B^{(n)}$ 、 $N_C^{(n)}$,就能通过演算求出 k 。

例如,对于图 4-21 所示的 $Ti_{0.43}Al_{0.55}Nb_{0.02}$ 的情况,在表 4-5 中给出 α 原子面和 β 原子面

上的 Ti、Al、Nb 的比例,测得的特征 X 射线如表 4-6 所示的那样时,就可以确定 Nb 占有 Ti 位置的比例数为 96%^[29]。

表 4-5 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{Nb}_z$ 中 α 面(Ti)和 β 面(Al)上存在的各元素的比例数
(这里, $x = 0.43, y = 0.55, z = 0.02$)

元 素	α 面	β 面
Ti	x	0
Al	$y - w$	$w = 0.5 - z \cdot (1 - k)$
Zr	$z \cdot k$	$z \cdot (1 - k)$

通过考虑统计误差,就可以评价位置占有率的分析精度。位置占有率是由衍射条件(n)时构成元素 i 的特征 X 射线的强度 $N_i^{(n)}$ 决定的。衍射条件($n = 1$)下添加元素 C 的特征 X 射线强度 $N_C^{(1)}$ 带来的统计误差为:

$$\begin{aligned} \Delta k_C^{(1)} = & k(N_A^{(1)}, N_B^{(1)}, N_C^{(1)} + \Delta N_C^{(1)}, N_A^{(2)}, \dots) \\ & - k(N_A^{(1)}, N_B^{(1)}, N_C^{(1)}, N_A^{(2)}, \dots) \end{aligned} \quad (4.26)$$

式中, $\Delta N_C^{(1)}$ 可以用 3σ (式 4.13)等来表示。所以,位置占有率 k 的误差可以由下式确定:

$$\Delta k = \left(\sum_{i,n} (\Delta k_i^{(n)})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.27)$$

表 4-6 $\text{Ti}_{0.43}\text{Al}_{0.55}\text{Nb}_{0.02}$ 的 ALCHEMI 的数据

	衍 射 条 件		
	$n = 1 (s > 0)$	$n = 2 (s < 0)$	$n = 3$ (非通道条件)
$N_{\text{Ti}}^{(n)}$	56,778	100,267	64,867
$N_{\text{Al}}^{(n)}$	51,368	55,543	48,485
$N_{\text{Nb}}^{(n)}$	4,067	7,042	4,370

作为 ALCHEMI 应用的例子,本书已经介绍了具有 $L1_0$ 型结构的 TiNi。另外,这种方法还被应用于具有 $L1_2$ 型结构的 Ni_3Al ^[33,34],具有 B_2 型结构的 TiNi^[35,36]和具有其他结构的材料中^[37,38]。

另外,对于能得到结构因子信息的情况,不需要作主元素占有特定的亚点阵的假设,从交叉菊池线方法 (IKL method: intersecting Kikuchi-line method)^[39]就能确定各晶格点上元素的占有率^[40,41]。

4.6.3 ALCHEMI 的精度和注意事项

4.6.3.1 ALCHEMI 的精度

A 晶体结构

首先,ALCHEMI 的精度与被分析样品的晶体结构有很大的关系。对于图 4-19(b)所示的情况, Ni_3Al 具有 $L1_2$ 型结构,它是由平行于电子束的 Ni 面和由 Ni 与 Al 原子组成的混合

面构成的,它较之 $L1_0$ 型结构的情况(图 4-19(a)),有序晶格反射的强度要弱,通道效应降低。所以,对于这样的结构,面通道条件下的 ALCHEMI 的精度要下降。

B 晶体的完整性

对于畸变较大的晶体,随位置不同,衍射条件要发生变化,不能实现强激发通道效应,精度通常会变差。ACHEMI 应当在图 4-20 所示的菊池线尽可能明锐的区域进行。另外,为了减小热漫散射的影响,可以在低温下进行 ALCHEMI 分析^[37]。

C 构成元素

对于构成元素为有序排列的情况,有序晶格反射的强度大,激发的电子通道效应强。因此,一般来说,主元素 A、B 的原子序数差别大时,可以期望获得高精度的解。

D 杂质元素或添加元素

对于含有通常所说的微量杂质的情况,根据其特征 X 射线,就能确定式 4.27 表示的统计误差。如 4.1 节所述,原子愈重,荧光产额愈大,所以,一般来说,对于原子序数大的杂质原子的情况,即使杂质原子的量很少,也能确定其位置占有率。

4.6.3.2 注意事项

A 离域(delocalization)效应的影响

在 4.6.2 节介绍的,用 ALCHEMI 求位置占有率的公式中,随衍射条件改变,特征 X 射线产生的比例发生变化是假定了它只与入射电子的强度分布有关。即是,忽略了与特征 X 射线产生有关的电子轨道的展宽,也就是假定了在原子列中央,电子按 δ 函数分布。但是,在轴通道条件下测定时的多束激发的情况中,晶体入射电子的密度分布是很明锐的,此时,就有必要充分考虑产生各特征 X 射线的构成元素的电子轨道展宽的差别(离域(delocalization)效应)^[43,44]。

B 用 EELS 进行 ALCHEMI 分析

ACHEMI 是利用晶体内电子与物质的强相互作用,从最后产生的 X 射线强度分布来获得原子位置的信息。这时,放出的特征 X 射线与物质的相互作用很小,它不受衍射效应的影响,所以,从它的强度变化就可以定量地求出位置占有率。将 ALCHEMI 的原理应用于 EELS 的内壳层电子激发谱也是可能的。但是,在这种情况下,测量的对象是非弹性散射电子,定量分析时必须注意它在晶体内是否又产生了衍射效应。

补充

在 ALCHEMI 分析方法中,利用三个衍射条件求位置占有率的公式(式 4.22)的推导如下:

首先,消去 P_c ,根据公式 4.19

$$P_c = N_c^{(n)} / (C_\alpha \cdot I_\alpha^{(n)} + C_\beta \cdot I_\beta^{(n)}) \quad (4.28)$$

再代入衍射条件 $n = 1, 2$

$$N_c^{(1)} / (C_\alpha \cdot I_\alpha^{(1)} + C_\beta \cdot I_\beta^{(1)}) = N_c^{(2)} / (C_\alpha \cdot I_\alpha^{(2)} + C_\beta \cdot I_\beta^{(2)}) \quad (4.29)$$

$$N_C^{(1)}(C_\alpha \cdot I_\alpha^{(2)} + C_\beta \cdot I_\beta^{(2)}) = N_C^{(2)}(C_\alpha \cdot I_\alpha^{(1)} + C_\beta \cdot I_\beta^{(1)}) \quad (4.30)$$

然后,变换形式

$$\frac{N_C^{(1)}}{N_C^{(2)}}(C_\alpha + C_\beta \cdot \frac{I_\beta^{(2)}}{I_\alpha^{(2)}}) = \frac{I_\alpha^{(1)}}{I_\alpha^{(2)}}(C_\alpha + C_\beta \cdot \frac{I_\beta^{(1)}}{I_\alpha^{(1)}}) \quad (4.31)$$

这里,设 $N_C = N_C^{(1)}/N_C^{(2)}$, $R_{\beta\alpha}^{(n)} = I_\beta^{(n)}/I_\alpha^{(n)}$, $R_\alpha = I_\alpha^{(1)}/I_\alpha^{(2)}$, 式 4.31 可简化为:

$$N_C(C_\alpha + C_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(2)}) = R_\alpha(C_\alpha + C_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(1)}) \quad (4.32)$$

现在,设 C 原子在 α 面的占有率为 k , 则 $C_\alpha = z \cdot k$, $C_\beta = z(1 - k)$, 将它们代入, 则有

$$N_C(z \cdot k + z(1 - k) \cdot R_{\beta\alpha}^{(2)}) = R_\alpha(z \cdot k + z(1 - k) \cdot R_{\beta\alpha}^{(1)}) \quad (4.33)$$

经整理, 求出 k , 就得到式(4.22)

$$k = \frac{R_\alpha \cdot R_{\beta\alpha}^{(1)} - N_C \cdot R_{\beta\alpha}^{(2)}}{N_C(1 - R_{\beta\alpha}^{(2)}) - R_\alpha(1 - R_{\beta\alpha}^{(1)})}$$

下面, 求 $R_{\beta\alpha}^{(1)}$, $R_{\beta\alpha}^{(2)}$, R_α 。在求它们之前, 先求 $P_A/P_B = P_{AB}$ 。为此, 利用非通道条件时的数据。

利用式 4.17 和式 4.18(但是, $n=3$), 有

$$\begin{aligned} \frac{N_A^{(3)}}{N_B^{(3)}} &= \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{A_\alpha \cdot I_\alpha^{(3)} + A_\beta \cdot I_\beta^{(3)}}{B_\alpha \cdot I_\alpha^{(3)} + B_\beta \cdot I_\beta^{(3)}} \\ &= \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{A_\alpha + A_\beta}{B_\alpha + B_\beta} \end{aligned} \quad (4.34)$$

在非通道条件下, α 面和 β 面上的电子密度是相等的, $I_\alpha^{(3)} = I_\beta^{(3)}$,

$$P_{AB} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{N_A^{(3)}}{N_B^{(3)}} \cdot \frac{B_\alpha + B_\beta}{A_\alpha + A_\beta} \quad (4.35)$$

下面, 利用衍射条件(n), 求 $R_{\beta\alpha}^{(n)} (= I_\beta^{(n)}/I_\alpha^{(n)})$ 。

根据 4.17 和式 4.18, 有

$$\begin{aligned} \frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}} &= \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{A_\alpha \cdot I_\alpha^{(n)} + A_\beta \cdot I_\beta^{(n)}}{B_\alpha \cdot I_\alpha^{(n)} + B_\beta \cdot I_\beta^{(n)}} \\ &= \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{A_\alpha + A_\beta \cdot I_\beta^{(n)}/I_\alpha^{(n)}}{B_\alpha + B_\beta \cdot I_\beta^{(n)}/I_\alpha^{(n)}} \\ &= \frac{P_A}{P_B} \cdot \frac{A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(n)}}{B_\alpha + B_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(n)}} \end{aligned} \quad (4.36)$$

从式 4.35, 可以得到

$$\frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}}(B_\alpha + B_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(n)}) = P_{AB}(A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(n)}) \quad (4.37)$$

$$R_{\beta\alpha}^{(n)}(B_\beta \frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}} - A_\beta \cdot P_{AB}) = A_\alpha \cdot P_{AB} - B_\alpha \cdot \frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}} \quad (4.38)$$

$$R_{\beta\alpha}^{(n)} = \frac{A_\alpha \cdot P_{AB} - B_\alpha \cdot \frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}}}{B_\beta \cdot \frac{N_A^{(n)}}{N_B^{(n)}} - A_\beta \cdot P_{AB}} \quad (4.39)$$

最后,求 $R_\alpha (= I_\alpha^{(1)}/I_\alpha^{(2)})$,

从式 4.17,可以得到

$$\begin{aligned} \frac{N_A^{(1)}}{N_A^{(2)}} &= \frac{P_A (A_\alpha \cdot I_\alpha^{(1)} + A_\beta \cdot I_\beta^{(1)})}{P_A (A_\alpha \cdot I_\alpha^{(2)} + A_\beta \cdot I_\beta^{(1)})} \\ &= \frac{I_\alpha^{(1)}}{I_\alpha^{(2)}} \cdot \frac{A_\alpha + A_\beta \cdot I_\beta^{(1)}/I_\alpha^{(1)}}{A_\alpha + A_\beta \cdot I_\beta^{(2)}/I_\alpha^{(2)}} \\ &= R_\alpha \cdot \frac{A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(1)}}{A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(2)}} \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$R_\alpha = \frac{N_A^{(1)}}{N_A^{(2)}} \cdot \frac{A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(2)}}{A_\alpha + A_\beta \cdot R_{\beta\alpha}^{(1)}} \quad (4.41)$$

参考文献

- 1 Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis – VII: Nomenclature System for X-ray Spectroscopy, Recommendations, 1991
- 2 Jenkins R, Marne R, Robin J, Senemaud C. Part VII. Nomenclature System for X-ray Spectroscopy: Pure Appl. Chem. 1991, 63: 735
- 3 山田満彦, Rolf Woldseth. 電子顕微鏡, 1992, 27: 165
- 4 Wollman D A, Irwin K D, Hilton G C, Dulcie L L, Newbury D E, Martinis J M. J. Microscopy, 1997, 188: 196
- 5 Wollman D A, Irwin K D, Hilton G C, Dulcie L L, Bergen N F, Newbury D E, Martinis J M. Proc. 14 th International. Conf. on Electron Microscopy, 1998, Vol. III: 573
- 6 Zaluzec N J. in "Introduction to Analytical Electron Microscopy", Hren J J, Goldstein J I, Joy D C. ed., Plenum Press, New York, 1979, 121
- 7 Suzuki S, Honda T, Bando Y. Proc. Inter. Symp. on Behavior of Lattice Imperfection in Materials-In Situ Experiments with HVEM, (Osaka Univ.), 1985, 405
- 8 梁俊模, 進藤大輔, 竹口雅樹, 川崎正博, 及川哲夫. 日本金属学会誌, 1999, 63: 542
- 9 Cliff G, Lorimer G W. J. Microscopy, 1975, 103: 203
- 10 Powell C J. NBS Special Pub. 460, Heinrich K F J, Newbury D E and Yakowitz H ed., 1976, p.97
- 11 Schreiber T P, Wims A M. Ultramicroscopy, 1981, 6: 323
- 12 Goldstein J I, Williams D B, Cliff G. in "Principles of Analytical Electron Microscopy", Joy D C, Romig A D, Goldstein J I ed. Plenum Press, New York, 1986, 155
- 13 Mott N F, Massey H S W. in "The Theory of Atomic Collisions", 2nd ed. Oxford Univ. Press, London, 1949, 243
- 14 Green M, Cosslett V E. Proc. Phys. Soc., 1961, 78: 1206.

122 第4章 X射线能谱(EDS)分析方法

- 15 板東義雄. 第14回分析電子顕微鏡討論会予稿集, 1998, 11
- 16 堀田善治, 佐野毅, 根本実. 第6回分析電子顕微鏡討論会予稿集, 1990, 1
- 17 Uberall H. *Phys. Rev.*, 1956, 103: 1055
- 18 Barbiellini G, Bologna G, Diambrini P G, Murtas G P. *Phys. Rev. Lett.*, 1962, 8: 454
- 19 Spence J C H, Reese G, Yamamoto N. *Phil. Mag.*, 1983, B48: 1: 39
- 20 Reese G M, Spence J C H, Yamamoto N. *Phil. Mag.* 1984, A49: 697
- 21 Spence J C H, Reese G. *Acta Cryst.* 1986, A42: 577
- 22 Satoh T, Otsuki E, Shindo D. *J. Electron Microscopy*, 1998, 47: 345
- 23 Shindo D, Hiraga K, Williams T, Hirabayashi M, Inoue A, Masumoto T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, 28: L 688.
- 24 Cowley J M. *Acta Cryst.* 1964, 17: 33
- 25 Batterman B W. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 22: 703
- 26 Spence J C H, Taftø. *J. J. Microscopy*, 1983, 130: 147
- 27 進藤大輔. 日本金属学会会報, 1990, 29: 511
- 28 進藤大輔. 電子顕微鏡, 1990, 25: 11
- 29 Shindo D, Hirabayashi M, Kawabata T, Kikuchi M. *J. Electron Microscopy*, 1986, 35: 409
- 30 Shindo D, Chiba A, Hiraga K, Hanada S. *Proc. International Symposium on Intermetallic Compounds* edited by Izumi O, 1991, 87
- 31 Horita Z, Matsumura S, Baba T. *Ultramicroscopy*, 1995, 58: 327
- 32 Rossouw C J, Forwood C T, Gibson M A, Miller P R. *Phil. Mag.* 1996, A74: 57
- 33 Shindo D, Kikuchi M, Hirabayashi M, Hanada S, Izumi O. *Trans. JIM*, 1988, 29: 956
- 34 Chiba A, Shindo D, Hanada S. *Acta Metall. Mater.*, 1991, 39: 13
- 35 Nakata Y, Tadaki T, Shimizu K. *Mater. Trans. JIM*, 1991, 32: 580
- 36 中田芳幸. 日本金属学会会報, 1993, 32: 858
- 37 Spence J C H, Graham R J, Shindo D. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1986, 62: 153
- 38 Okaniwa H, Shindo D, Yoshida M, Takasugi T. *Acta Materialia* in press
- 39 Gjønnes J, Høier R. *Acta Cryst.*, 1971, A 27: 313
- 40 Matsumura S, Morimura T, Oki K. *Mater. Trans. JIM*, 1991, 32: 905
- 41 沖憲典, 桑野範之, 松村晶, まてりあ, 1996, 35: 695
- 42 Bentley J. *Proc. 11 the Inter. Congr. on Electron Microscopy*, Kyoto, 1986, Vol. 1: 551
- 43 Pennycook S J. *Proc. 43 rd Annual Meeting of EMSA*. Bailey G W ed., San Francisco Press, 1985, 296
- 44 Pennycook S J. *Ultramicroscopy*, 1988, 26: 239

第 5 章 分析电子显微方法的周边技术

5.1 电子衍射方法

电子衍射方法是获得材料晶体学信息的重要的和基本的实验技术。从电子衍射得到的信息是倒易空间中的量,这与 X 射线衍射和中子衍射基本相同。但是,X 射线衍射和中子衍射的强度分析是遵从运动学的衍射理论(kinematical diffraction theory),其强度可以用结构因子的绝对值的平方来表征。而对于电子衍射,就必须充分考虑包含多次衍射效应的动力学衍射理论(dynamical diffraction theory)。关于电子衍射的动力学衍射效应和衍射花样的基本解释,在有关高分辨电子显微方法的书籍中已有叙述^[1]。这里,仅介绍属于分析电子显微镜功能的纳米束电子衍射方法和会聚束电子衍射方法的原理和它们的应用。

5.1.1 纳米束电子衍射方法

5.1.1.1 选区电子衍射方法的局限性

在 2.1.5 节中给出了获得电子衍射花样的光路图。电子束照射试样上很宽的区域(图 2.10(a),TEM 模式),在物镜的像平面上插入光阑,在选择观察视场的状态下得到电子衍射花样的方法,称为选区电子衍射方法(selected-area electron diffraction method)。而视场选择光阑称为选区光阑(selected-area aperture)。在这个方法中,得到的电子衍射花样是来自选区光阑选择的区域。由于机械加工的限制,选区光阑的最小直径只能小到 $5\mu\text{m}$ 左右。通常,物镜的放大倍率为 50 倍左右,所以,选区光阑所选择的视场相当于试样上的最小直径 d_a 为:

$$d_a = 5\mu\text{m}/50 = 0.1\mu\text{m} \quad (5.1)$$

这就是选区电子衍射方法所能分析的最小区域。

5.1.1.2 纳米束电子衍射方法

使成像系统的透镜还是处于电子衍射模式(Diff 模式),利用照明透镜系统使入射电子束变细,形成很细的探针(图 2-10(c),NBD 模式),用这个细探针照射试样上很微小的区域,就能得到电子衍射花样(图 5-1(a))。由于这个电子束探针可以小到纳米数量级,所以,称为纳米束电子衍射方法(nano-beam electron diffraction method)。这种方法不用选区光阑。纳米束电子衍射方法对微沉淀的鉴别和界面结构的分析都能发挥很大的作用。

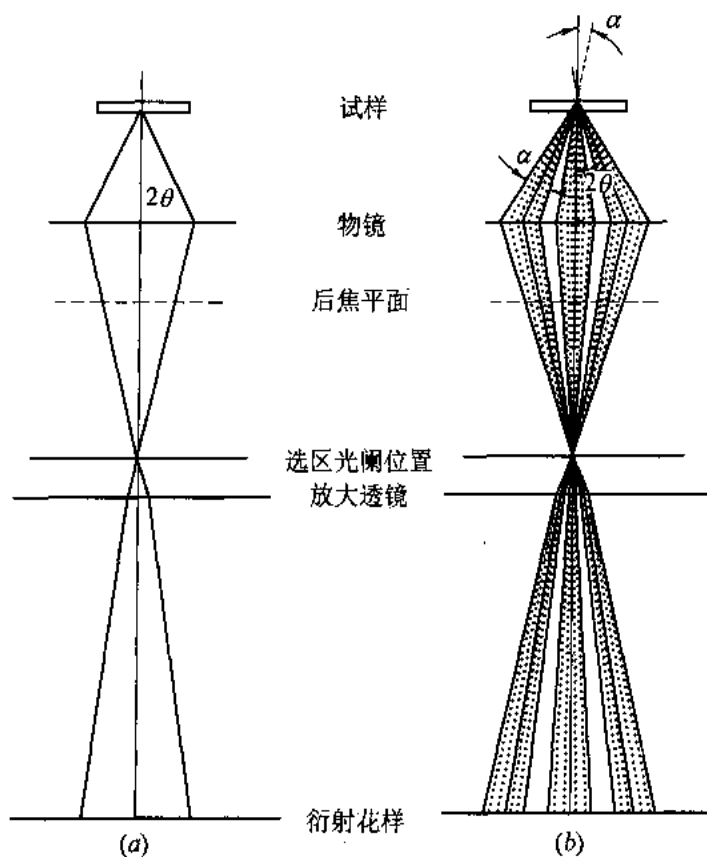


图 5-1 纳米束电子衍射方法(a)和会聚束电子衍射方法(b)的光路图

5.1.1.3 纳米束电子衍射方法的注意事项

在图 5-1(a)中画出的电子束直径是非常的细,而且是平行束。但是实际上照射到试样上的电子束是会聚的,并照射在有限的区域上。这时,相应于电子束的会聚角为 α ,电子衍射花样的衍射斑点变成小圆盘(disk)状。因此,为了要得到小的衍射斑点,就必须用小的聚光镜光阑,使会聚角变小。另外,为了获得正常的照相机长度,必须将衍射花样的焦点(第一中间镜的焦点)正确地调到物镜的后焦面上。为此,可以先将电镜的工作状态设置在通常的 TEM 的衍射模式条件下,用平行电子束照明来调节电子衍射花样的焦点。另外,如图 5-1(b)所示,电子束照射角 α 变大时,就可以利用衍射盘内的信息。这就是下一节要介绍的会聚束电子衍射方法。

5.1.2 会聚束电子衍射方法

5.1.2.1 会聚束电子衍射方法的原理

如果不用平行的入射电子束照射试样,而用会聚束照射获得电子衍射花样时,衍射斑就变成圆盘状(图 5-1(b)),这种花样称为会聚束电子衍射花样(也称为会聚束电子衍射图)。会聚束电子衍射花样不同于纳米束电子衍射花样,伴随着电子相对于试样的人射角的变化,

能够获得散射电子的信息。可以获知厄瓦尔球的位置相对于特定倒易晶格点变化时,即是,随偏离参量(deviation parameter) s 变化时,衍射强度的变化。会聚角 α 可以表示为:

$$\alpha = \frac{\lambda r}{dR} \quad (5.2)$$

式中 λ ——电子波长;

d ——晶面间距;

r ——底片上测得的衍射圆盘的半径;

R ——从透射束到对应于 $1/d$ 的倒易晶格点的距离。

下面将介绍,根据这种会聚束电子衍射花样,确定晶体的对称性、试样的厚度和晶格畸变等的方法。

5.1.2.2 会聚束电子衍射花样的应用

A 确定晶体的对称性

根据会聚束电子衍射花样确定晶体的对称性时,要利用试样中平行的平板状晶粒。这是因为衍射花样中出现的强度分布含有试样厚度的信息。应当注意,厚度不一样时,不可能求得正确的对称性。平行的平板状晶粒的对称元素示于表 5-1 中。二维对称元素有 6 个,三维对称元素有 4 个,共有 10 种。

表 5-1 平行平板状晶粒具有的对称元素

二维对称元素	三维对称元素
1 次轴	平行于试样表面的 2 次轴
2 次轴	平行于试样表面的镜面
3 次轴	反转中心
4 次轴	垂直于试样表面的 4 次倒反轴
6 次轴	
镜面	

图 5-2(a)是 Si[111]晶带轴入射的会聚束电子衍射花样的例子。为了更仔细地表示衍射花样的强度分布,图 5-2(b)是用等强线来表示的该会聚束衍射花样的强度分布。图 5-2(a)的中央透射束以及它周围的强度分布呈六次对称分布,它反映了 0 级劳埃区的信息,即是,电子束方向投影的信息(二维对称元素)。但是,如果考虑对应于箭头所示的高阶劳埃区对应的菊池线和透射盘内强度分布的细节,可以看出,它显示了三次对称性。由于它反映了三维对称元素,这表明,这个衍射花样具有三次轴和镜面。

除沿晶带轴入射外,还可以从双束激发(g 反射激发和 $-g$ 反射激发)的会聚束电子衍射花样求这些对称元素和求它们的衍射群。现在,已经有表列出 31 种衍射群和它们的会聚束电子衍射花样中出现的对称性^[2]。

通常,拍摄几个入射方向的会聚束电子衍射花样,通过其对称性求出衍射群,再找出同时满足这些衍射群的点群。衍射群和点群(共 32 种点群)的关系也已列成表^[2]。最后,根据这个点群和电子衍射花样的消光法则就能确定空间群(共 230 种空间群)^[3,4]。

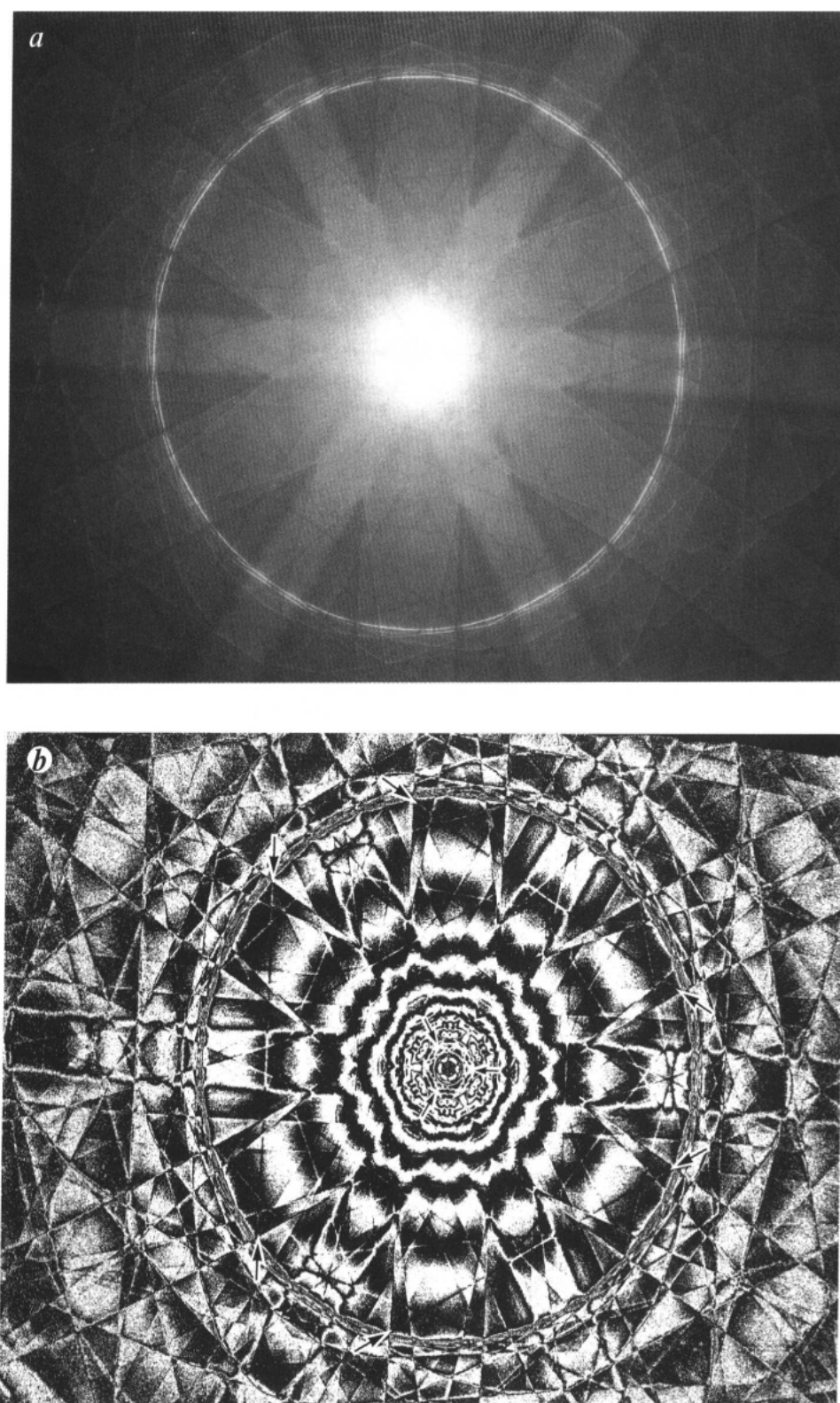


图 5-2 硅[111]入射的会聚束电子衍射花样(a)和它的等强线表示图(b)

B 试样厚度的确定

如 3.5.2 节所述,用 EELS 可以确定试样的厚度。但是,在这种情况下,必须知道非弹性散射的平均自由程。如果用会聚束电子衍射,从一个花样就能直接地、精确地确定试样的厚度^[5,6]。

a 厚度测量的原理

如果试样的厚度为 t ,采用双束近似时,可以将激发的 g 反射的衍射强度写为:

$$|\Phi_g|^2 = \sin^2 \beta \cdot \sin^2 \pi \Delta k t \quad (5.3)$$

式中

$$\beta = \tan^{-1} \left(\frac{1}{s \xi_g} \right) \quad (5.4)$$

$$\Delta k = \frac{\sqrt{1 + (s \xi_g)^2}}{\xi_g} \quad (5.5)$$

s 是表示从倒易晶格点到厄瓦球的距离的偏离参量, ξ_g 是衍射波的消光距离。如图 5-3 所示,可以将 s 与会聚角 α_s 联系起来,考虑到式 5.2,有

$$s = g \alpha_s = \frac{\lambda r_s}{d^2 R} \quad (5.6)$$

式中, r_s 是衍射盘内衍射盘中心 ($s=0$) 到相应偏离参量 s 的强度极小的距离。式 5.3 取为极小或极大时,对式 5.3 微分,可得

$$\Delta k t = \text{整数} \quad (5.7)$$

$$\tan \pi \Delta k t = \pi \Delta k t \quad (5.8)$$

这里,如果假设满足式 5.7 和式 5.8 的 $\Delta k \cdot t$ 为 n_k 和 x_k ,可以求出对应于正整数 k 的 n_k 和 x_k ,如表 5-2 所示。式中 k 可以表示为 $k = i + j$ 。即是,正整数 i 表示从 g 衍射盘内的中心 ($s=0$) 开始的第 i 个强度极小和极大, j 是依赖于 t/ξ_g 值的正整数 (≥ 0)^[6]。根据式 5.5, n_k 、 x_k 和 s_i 的关系为:

$$(s_i/n_k)^2 = -(1/\xi_g)^2 (1/n_k)^2 + (1/t)^2 \quad (5.9)$$

$$(s_i/x_k)^2 = -(1/\xi_g)^2 (1/x_k)^2 + (1/t)^2 \quad (5.10)$$

表 5-2 相对于正整数(自然数) k 的 n_k, x_k 值

k	1	2	3	4	5
n_k	1	2	3	4	5
x_k	1.431	2.459	3.471	4.477	5.482

因此,如果给出相应于式 5.9 中试样厚度的合适的整数 j ,求出表示第 i 个强度极小的激发偏离量 s_i ,就可以得到 $(s_i/n_k)^2$ 和 $(1/n_k)^2$ 关系的直线。这时,直线的斜率为 $-(1/\xi_g)^2$,直线与 $(s_i/n_k)^2$ 轴的截距为 $(1/t)^2$,根据这个截距,就可以确定试样的厚度。在对应于强度极大的

式 5.10 中, 也同样可以相对于 $(1/x_k)^2$ 作 $(s_i/x_k)^2$ 的图, 得到一条直线, 从而可以求得厚度。

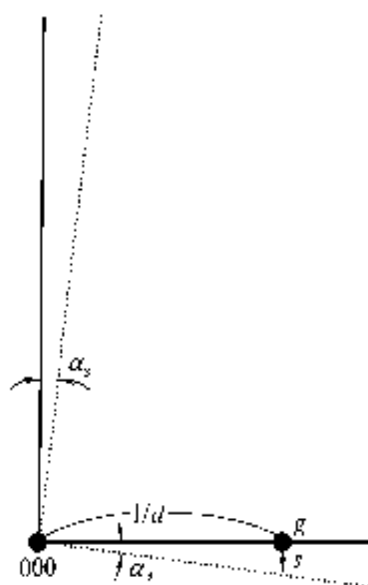


图 5-3 偏离参量 s 和会聚角 α_s 的关系

b 厚度测量的实验方法

图 5-4 示出确定六边形盘状氧化铁粒子的厚度的具体的例子。这个氧化铁粒子

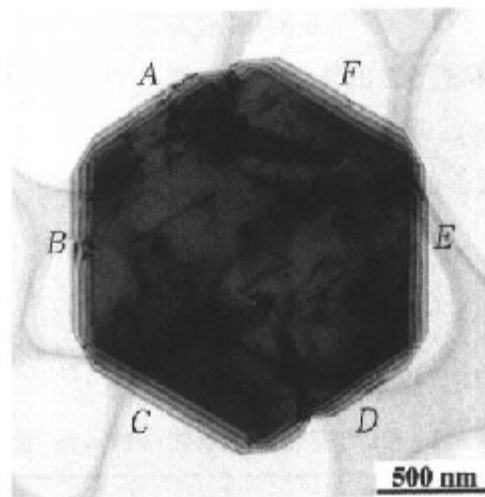


图 5-4 六边形盘状氧化铁粒子的透射电子显微像
(图中 A ~ F 表示边(参见图 5-25))

($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 具有刚玉结构, 激发 0330 反射的双束条件时的会聚束电子衍射花样示于图 5-5 (a) 中。图中示出双束衍射条件下会聚束电子衍射花样, 测量花样中心到第 i 条暗线的距离 ($r_i = \Delta\theta_i$) 和衍射角 ($R = 2\theta_g$) (图 5-5 (b)). 用式 5.6 就能求出 s_i 。如果求 k 值所必须的 j 值不

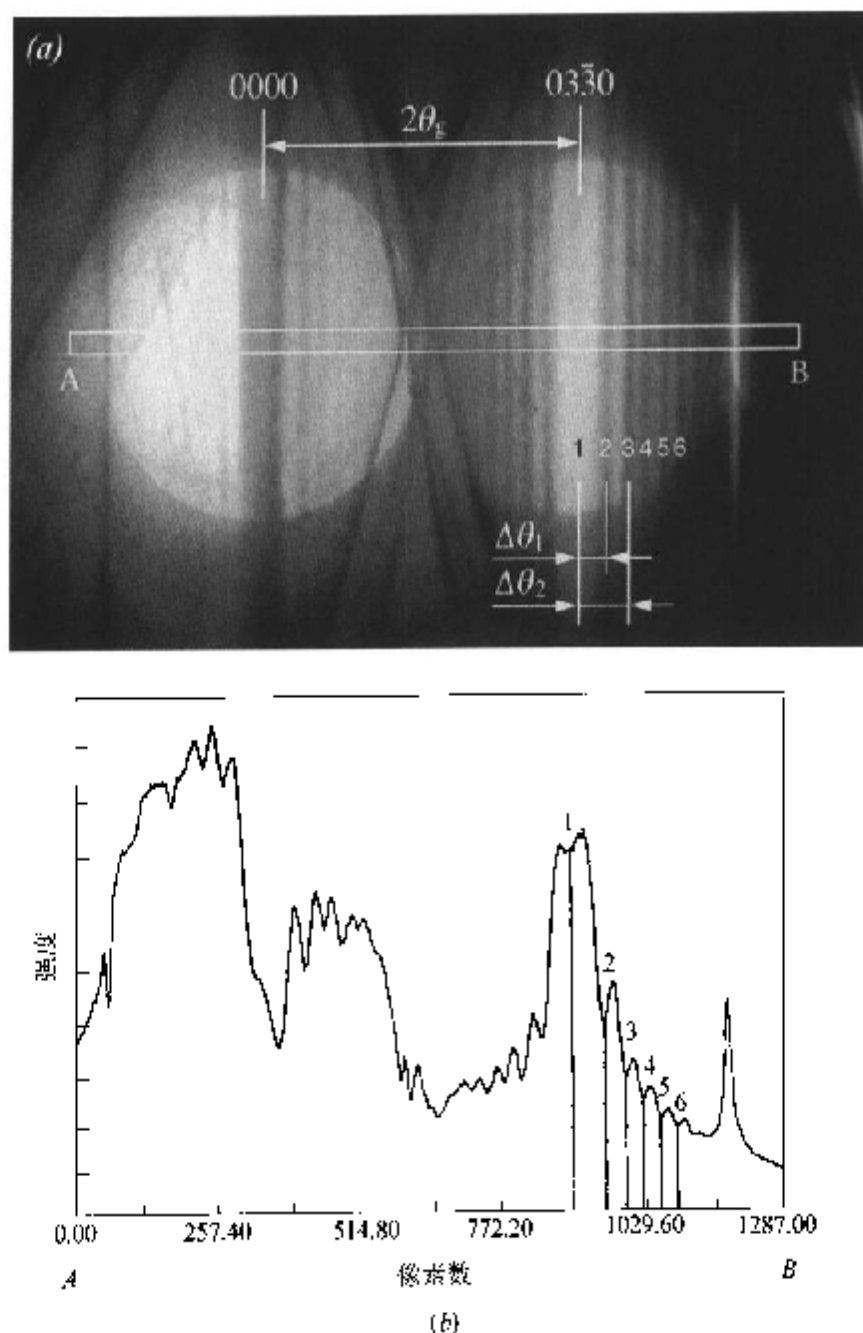


图 5-5 六边形盘状赤铁矿微小粒子在双束激发条件下的
会聚束电子衍射花样(a)及该花样的强度轮廓(b)

知道,就不能确定试样的厚度。在那里,假设 j 为适当的整数,试作 $(s_j/n_k)^2$ 和 $(1/n_k)^2$ 的关系图。这样,只有当给出对应于试样厚度的适当的 j 值时,才能得到直线,根据这个就能确定 j ,从直线的截距就能求出厚度。对于图 5-5,假设 $j=0,1,2,3$,根据表 5-2 画出 $(s_j/n_k)^2$ 和 $(1/n_k)^2$ 的关系,这个关系示于图 5-6 中。 $j=2$ 时,得到直线,从截距的值就可以求出试样的厚度 $t=171\text{nm}$ [7]。

这里,是以衍射盘内强度极小为对象来分析的,如果以强度极大来分析,直线的判定会更容易。

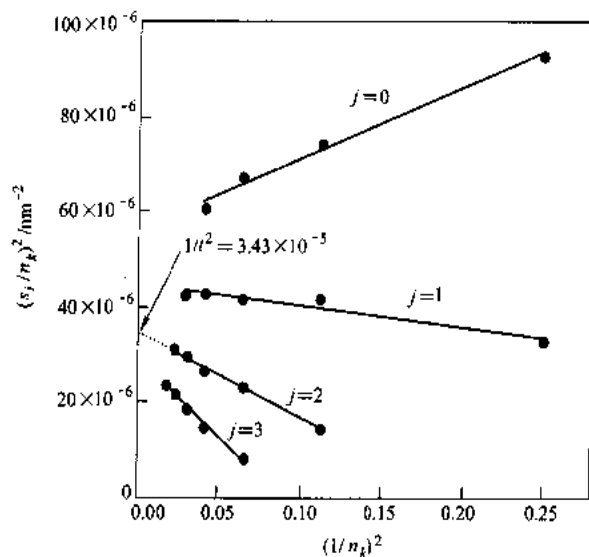


图 5-6 从会聚束电子衍射花样得到的 $(s_i/n_k)^2$ 和 $(1/n_k)^2$ 的关系图

专栏 5 布拉格公式和高阶反射

表示衍射条件的布拉格(Bragg)公式通常写为:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.11)$$

式中, d 为晶面间距, θ 为衍射角(散射角为 2θ)。而 λ 为电子的波长, n 为正整数, 表示 n 阶衍射。即这个公式表示, 波长 λ 的电子入射到面间距为 d 的晶体中时, 产生了对应于正整数 n 的 n 阶散射波。如果将式 5.11 改写为:

$$2\left(\frac{d}{n}\right)\sin\theta = \lambda \quad (5.12)$$

可以将前面所说的衍射波解释为是从图 5-7 中所示的、面间距为 d/n 的假想的晶面(即不含有原子的面)的 1 阶衍射产生的。因此, 将 d/n 再定义为晶面的 d , 就可以把

$$2d\sin\theta = \lambda$$

作为布拉格公式来使用。实际上, 这与第二章中采用的式 2.5 一样, 这是通常采用的形式。

与 X 射线衍射所用的波长(0.1nm 左右)相比,电子显微镜的电子波长(参见附录 1)是非常短的。因此,厄瓦球的半径($1/\lambda$)变得非常大,在倒易晶格原点附近,可以把通常的厄瓦球面近似地看成平面,所以,可以把电子衍射花样看成是倒易晶格的一个截面。

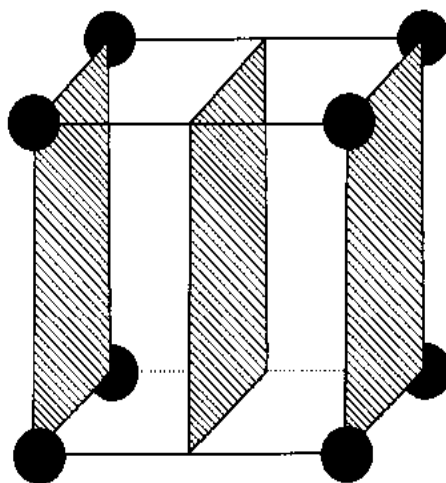


图 5-7 $n=2$ 的假想晶面

5.1.2.3 HOLZ 花样和晶格常数,以及晶格畸变的确定

在图 5-2(a)的会聚束电子衍射花样中,中央的透射束和它周围的 220 反射等明亮的区域对应零阶劳厄区(ZOLZ: zero-order Laue zone)。在零阶劳厄区的外侧,可以观察到明锐的菊池线连接起来的白色环。它对应于 1 阶劳厄区(FOLZ: first-order Laue zone),随着激发偏离参量增大,其强度急剧下降,以致无法辨认衍射盘,而盘内的菊池线很明显地显露出来。我们知道,菊池线是以一对黑白平行线的方式出现的^[8]。与一阶劳厄区的亮的菊池线相反,在零阶劳厄区中是暗的菊池线。一般来说,在低加速电压下,在 1 阶劳厄区的环的外侧出现 2 阶劳厄区(SOLZ: second-order Laue zone),而在 2 阶劳厄区的外侧还出现 3 阶劳厄区(TOLZ: third-order Laue zone)的环。对应于这样的高阶劳厄区明亮的环,在透射束和它的周围,出现许多条暗的菊池线。由高阶劳厄区造成的这样的菊池线称为 HOLZ 线(higher order Laue zone line),而它的图形称为 HOLZ 花样。相应于 HOLZ 花样,将零阶劳厄区的衍射形成的图形称为 ZOLZ 花样。在 ZOLZ 花样中,只反映有关晶体的二维投影信息,而在 HOLZ 花样中,却能反映三维的信息。

HOLZ 花样可以很敏感地反映晶体的晶格常数的变化。加速电压已知时,利用 HOLZ 花样就能够确定晶格常数。具体来说,就是用运动学近似画出 HOLZ 图形,将这个图形与观察结果比较,就能够确定晶格常数^[4],而且,温度变化引起的晶格常数的变化和晶格缺陷周围的晶格常数很微小的变化也能被检测出来^[9]。另外,用会聚束电子衍射方法还能确定位错的柏氏矢量^[10]。

除此以外,测量菊池线分裂的间隔^[11]和利用菊池线的强度随加速电压的变化(临界电压效应^[12]),还可以高精度地确定结构因子^[13]。

5.2 罗伦兹电子显微方法

用电子显微镜来研究材料的磁畴结构时,是基于罗伦兹力(Lorentz force)使电子偏转的原理。这种利用罗伦兹力引起偏转的观察方法称为罗伦兹显微方法(Lorentz microscopy)^[14,15]。在利用罗伦兹显微方法观察磁畴结构的技术中,有以下两种方式。一种是不在聚焦状态下观察的离焦方式,另一种是在正聚焦条件下观察的正焦方式。

对于通常的电子显微镜,物镜加在试样位置有1特斯拉(1T)的强磁场,在这个强磁场的作用下,试样中的磁畴产生磁饱和,磁畴的排列将发生变化。因此,要研究材料本身的磁畴结构必须关闭物镜,将试样放置在物镜上部漏磁磁场小的位置,再进行观察。另外,也可以使用具有磁屏蔽功能的、用于磁性材料观察的特殊的物镜极靴^[16]。下面介绍的观察采用了东北大学的超高压电子显微镜,在磁畴观察时将试样放在物镜的上部,在试样位置,物镜的漏磁磁场小于0.5mT。另外,在超高压电子显微镜中使用罗伦兹显微分析方法时,由于其电子束的能量高,能穿透的厚度大,可以观察接近块状样品状态的厚度的试样。这是超高压电子显微镜的又一个优点。

5.2.1 离焦方法

入射电子受到试样内磁场的罗伦兹力的作用,发生偏转,如图5-8所示。这时电子受到的力遵从夫累铭左手定则,即左手的拇指表示力 F 的方向,食指指向磁场 B 的方向,中指指向电流 I 的方向。设电子的速度为 v ,光速为 c ,则力的大小为:

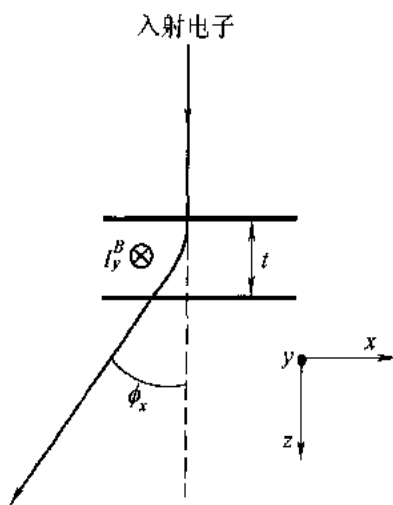


图5-8 电子在磁场 B_y 作用下发生的偏转

$$\mathbf{F} = \frac{-e\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{c} \quad (5.13)$$

这时,可将电子的运动方程表述为:

$$\dot{p}_x = \frac{4\pi e}{c} v I_y^B \quad (5.14)$$

式中, $\dot{p}_x (= m \ddot{x})$ 是电子在 x 方向的动量、 I_y^B 表示 y 方向的磁化强度。因此,对于厚度为 t 的试样,其偏转角 ϕ_x 为:

$$\phi_x = \frac{\dot{x}}{v} = \frac{4\pi e t}{mcv} I_y^B \quad (5.15)$$

式中, m 是电子的质量。图5-9(a)所示的离焦方法(defocus method)(这种观察方法又称为菲

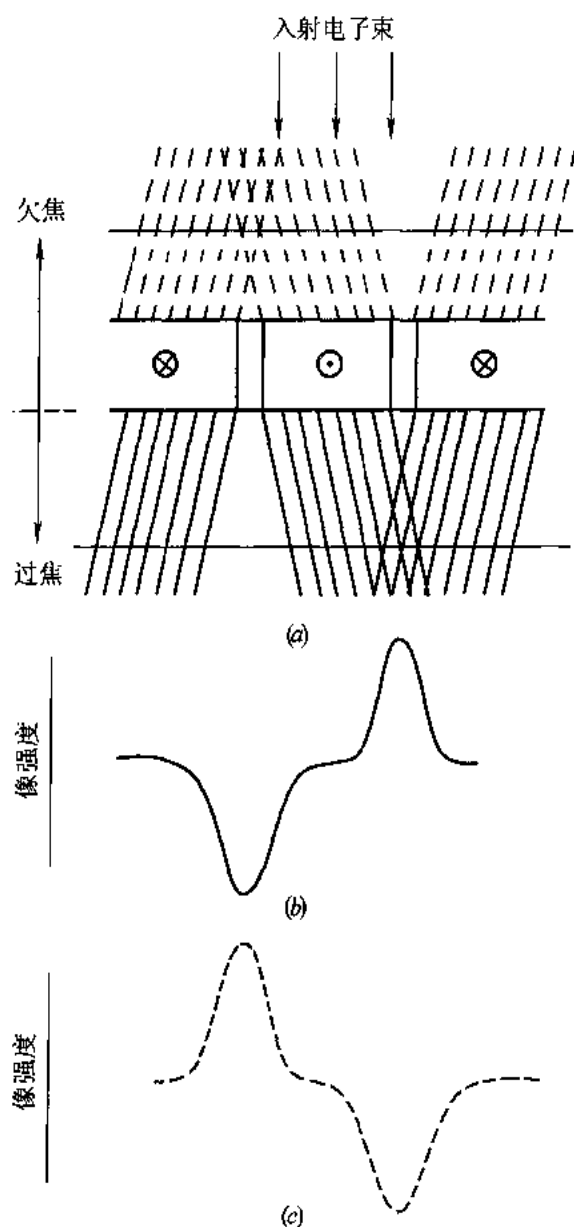


图 5-9 离焦方法的示意图(a),过焦(b)和欠焦(c)时像的强度

涅耳(Fresnel)模式)是在偏离正焦点比较大的条件下进行观察的。对于过焦侧(过焦:透镜的励磁增强时的情况),偏转的电子束形成强、弱衬度的像,如图 5-9(b)所示。而对于欠焦一侧(欠焦:透镜的励磁减弱的情况),像的衬度反过来(图 5-9(c))。由于电子的偏转,磁畴壁的像强度增大的情况,称为会聚像(convergent image);而像的强度减弱的情况,称为发散像(divergent image)。

图 5-10 示出 Sm-Co 系磁性材料的罗伦兹像与聚焦量的关系^[12]。可以看出,从正焦点向

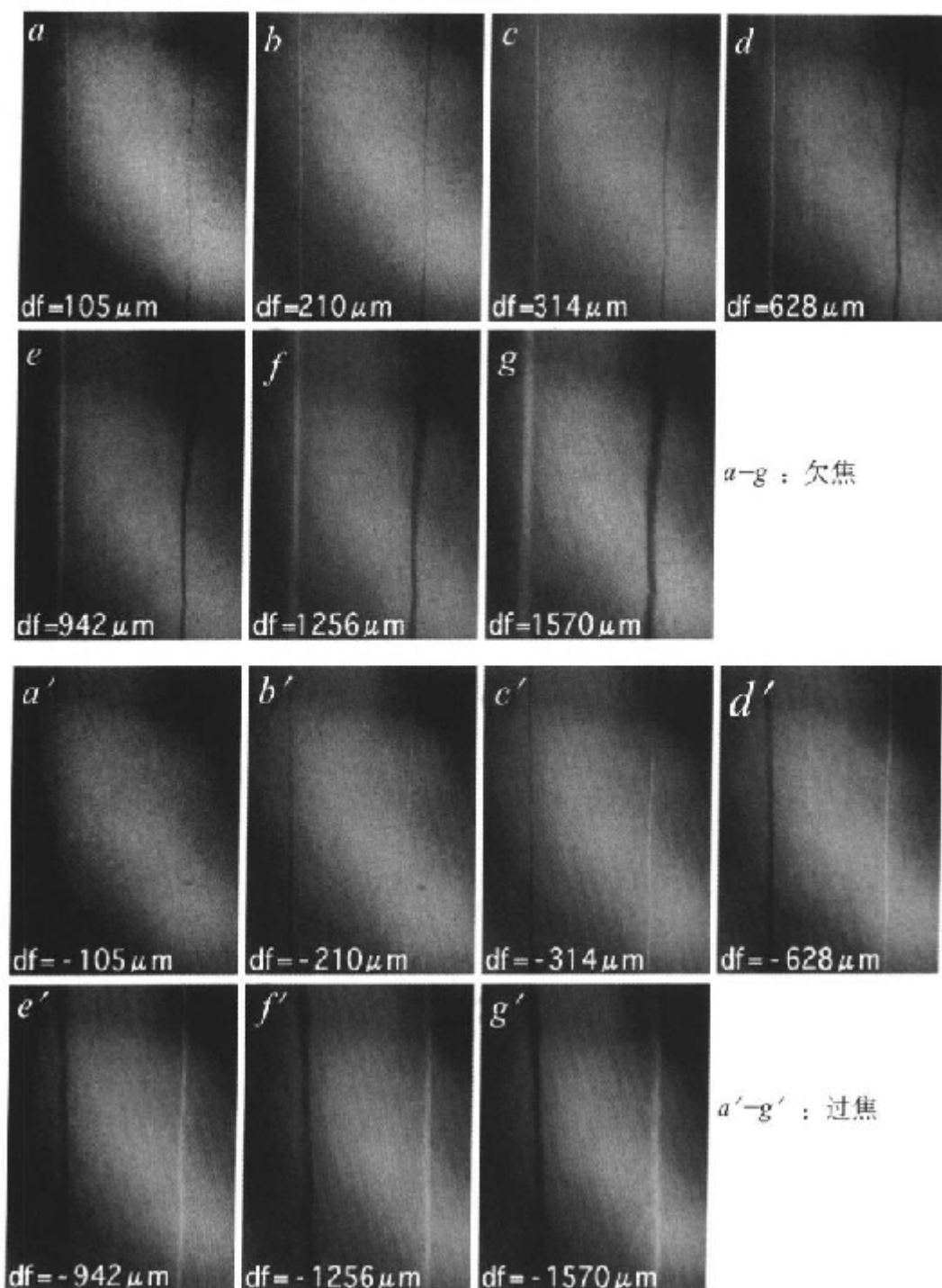


图 5-10 聚焦改变时 Sm-Co 系磁性材料的像衬度的变化

欠焦(用正号表示欠焦值)一侧增大离焦量时,表示磁畴壁的黑带和白带的宽度逐渐变宽。而在过焦(用负号表示过焦值)一侧,这个带的像衬度反转过来。图 5-11 比较了用成像板拍摄的磁畴壁的发散像(a)和会聚像(b)的强度分布与它们的理论曲线。设磁畴壁的宽度为 $2a$,对于图中的横轴,可以用 a 规一化的值 U 来表示距离 X 。可以看出,离焦量的绝对值相同时,一般来说,观察到的磁畴壁的宽度在发散形的场合比较宽。相对于一系列变化的离焦量,测量磁畴壁像的宽度的变化,利用外推的方法就可以求出正焦点时的磁畴壁的宽度。图 5-12 是一系列像的黑白带半高宽相对于聚焦量变化的关系图。根据这个图可以求出 Sm-Co 磁性材料的磁畴壁的宽度为 $10\text{nm}^{[18]}$ 。

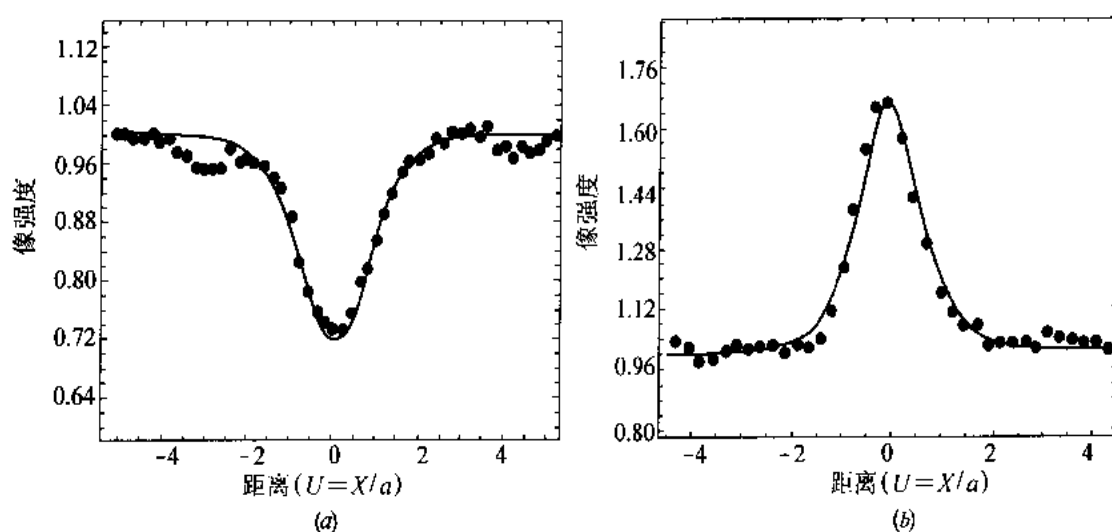


图 5-11 磁畴壁的发散像(a)和会聚像(b)的像强度的实测值与理论曲线的比较

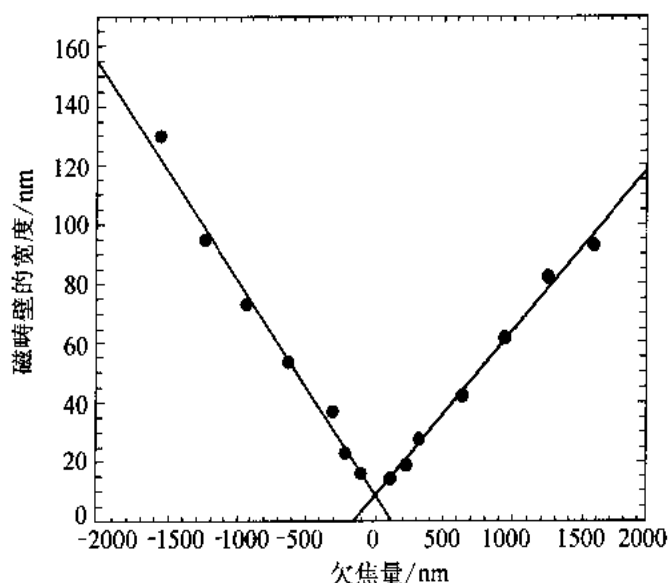


图 5-12 磁畴壁的宽度相对于离焦量的变化

要注意,如果畴壁相对于膜面呈倾斜状态时,测出的畴壁宽度将偏大。为了要精确地测定畴壁的宽度,要倾斜试样或更换视场,在宽度最窄的区域进行测量,使畴壁与电子束平行是非常重要的。

对于这种观察方法,要求离焦量比较大,所以,像必然有些模糊,难于在高倍率下观察细微的组织。这是这种方法的缺点。要将磁畴结构置于正焦点位置进行观察时,必须采用正焦方法(in-focus method)。下面就介绍这种方法。

5.2.2 正焦方法

图 5-13 中示出正焦观察方法(这种观察方法也称为傅科(Foucault)模式)的示意图。在式 5.13 所表示的洛伦兹力的作用下,电子将按式 5.15 所表示的方式偏转,并在电子衍射花样上形成稍有分裂的透射束和衍射束。如果将分裂的束一起在正焦点条件下成像,那么,将得不到任何有关磁畴结构的信息(见图 5-13 (a))。如果只用分裂束中的一枝束来成像,就能识别磁畴的结构。图 5-14 (a) 示出 Nd-Fe-B 系磁性材料的电子衍射花样。用物镜光阑选择分裂的透射束中的一枝,就可以清晰地观察到磁畴(图 5-14 (b)、(c))。图 5-15 (a)、(b) 比较了采用离焦方法和正焦方法观察的 Sm-Co 系磁性材料的洛伦兹显微像。(a) 是用离焦方法观察到的畴壁,这些畴壁呈之字状的白线或黑线,它表明,畴壁产生了很强的钉扎作用。而对于用正焦方法观察的像(b),其观察倍率较高,可以观察到图 4-8 所示的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 相和 SmCo_5 相的细小的胞状组织。可以看到,畴壁的之字形状是沿着这两相的界面。

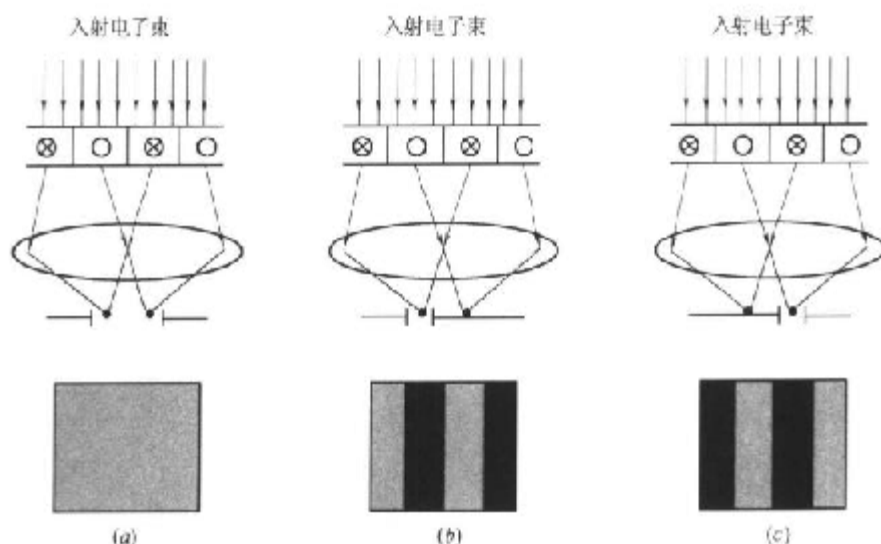


图 5-13 用正焦法观察磁畴的示意图

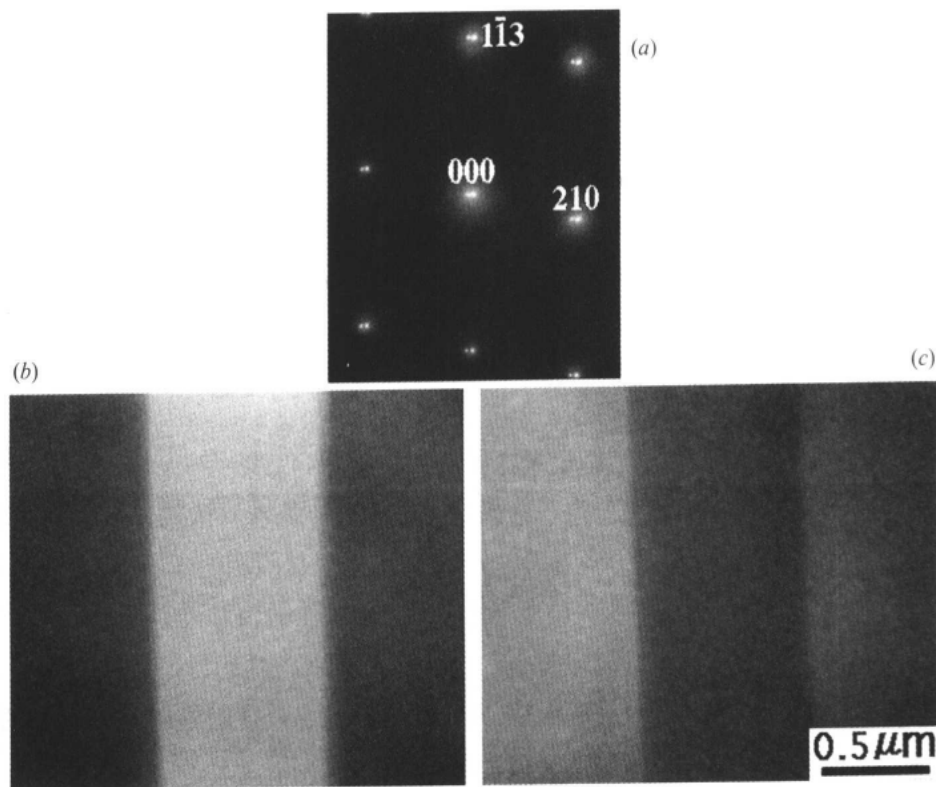


图 5-14 Nd-Fe-B 系磁性材料的电子衍射花样(a)和采用正焦方法观察磁畴的实例(b)、(c)
((b)和(c)的像是用物镜光阑选择分裂的透射束中的一枝来成像的)

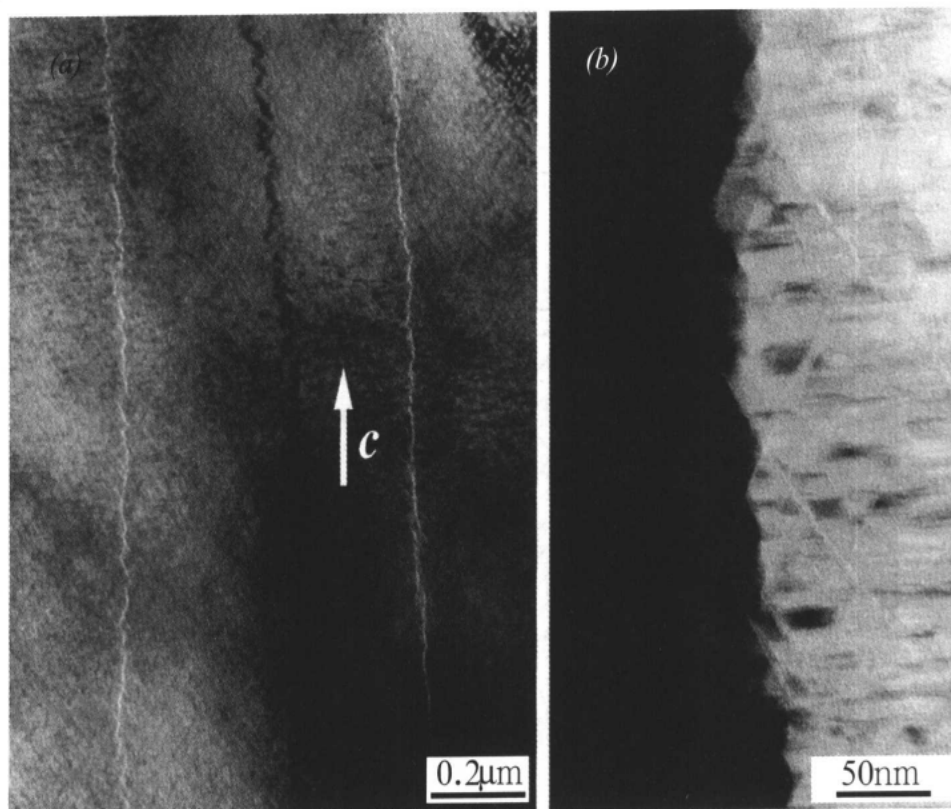


图 5-15 用离焦方法(a)和正焦方法(b)得到的 Sm-Co 系磁性材料的罗伦兹显微像

5.3 电子全息照相术

从场发射型电子枪发出的电子束具有很高的相干性,利用这种高相干性可以进行电子波的相干实验。从这个电子波的干涉像,再生晶体下表面的电子相位的信息就是电子全息照相术(electron holography)^[19~21]。这种技术已用于晶体内势的研究^[22]、磁化强度分布的观察^[23,24],以及物镜球差的校正^[25]。

5.3.1 电子全息照相术的原理

电子全息照相术是由电子显微镜记录电子的相位信息和它的再生两个阶段组成的。对于相位信息的记录,是在带有场发射电子枪的电子显微镜中装入双棱镜,拍摄电子波的相干条纹(即制备全息照片)。图 5-16 示出透射电子显微镜内全息照相的光路图。从场发射电子枪发射出的相干性好的电子波由于双棱镜的作用,通过试样的波和通过真空的波重合在一起,用底片或成像板等记录材料就可以将全息图像记录下来。对于相位信息的再生,以前一直是用激光和光学透镜组成的系统来进行。但是,最近是将全息图像以数字数据的形式输入到计算机中,采用傅里叶变换进行相位像的再生。

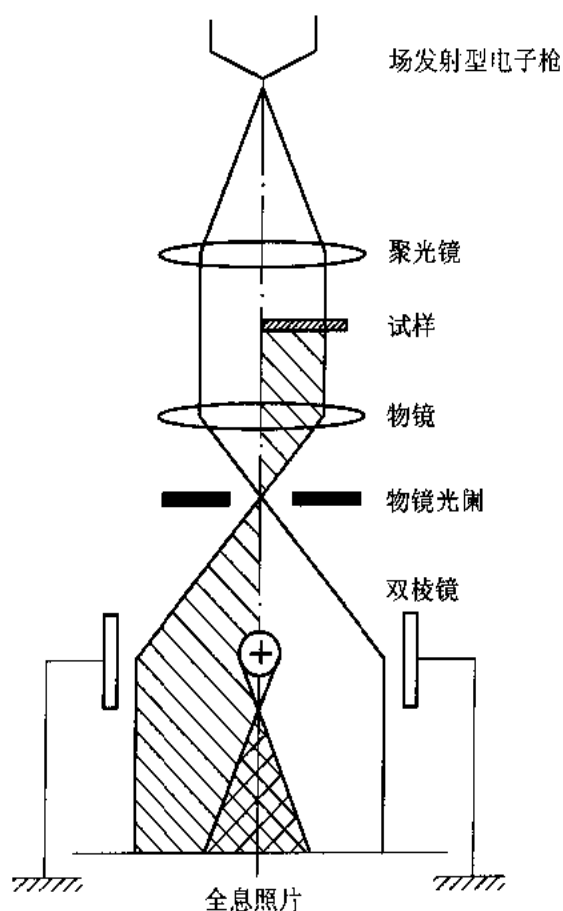


图 5-16 记录全息图像的光路图

可以将全息照片的制备和相位像的再生过程表述如下。对于薄膜试样,由于试样厚度和内势^①的作用,入射电子的相位将发生变化,较之通过真空的电子,其相位超前。而对于磁性材料的情况,它还要受到如 5.2 节所述的罗伦兹力的作用,使相位发生变化。由于这样的物质的作用,可以将电子的相位和振幅的变化表述为:

$$q(r) = A(r) \exp(i\phi(r)) \quad (5.16)$$

另一方面,通过真空的平面波(参照波)由于双棱镜的作用将发生偏转,偏转角为 α_h ,如果这个波与上述的电子波发生干涉,它的散射振幅 g_h 为:

$$g_h(r) = A(r) \exp(i\phi(r)) + \exp(-2\pi i \frac{\alpha_h}{\lambda} x) \quad (5.17)$$

这样,全息图像的强度分布 I_h 为:

$$\begin{aligned} I_h(r) &= |g_h(r)|^2 \\ &= 1 + A(r)^2 + 2A(r) \cos\left(\phi(r) + 2\pi \frac{\alpha_h}{\lambda} x\right) \end{aligned} \quad (5.18)$$

从式 5.18 可知,在全息图像上显示的 λ/α_h 的周期条纹受到由于物体存在引起的相位变化 $\phi(r)$ 的调制。如果将全息图像进行傅里叶变换,就有:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[I_h(r)] &= \delta(u) + \mathcal{F}[A(r)^2] \\ &\quad + \mathcal{F}[A(r) \exp(i\phi(r))] * \delta(u - \frac{\alpha_h}{\lambda}) \\ &\quad + \mathcal{F}[A(r) \exp(-i\phi(r))] * \delta(u + \frac{\alpha_h}{\lambda}) \end{aligned} \quad (5.19)$$

式中的 * 表示卷积运算。可以看出它反映了 $u = +\alpha_h/\lambda$ 的倒易空间中物体引起的入射电子相位变化的信息。因此,对式 5.19 的第 3 项进行傅里叶逆变换时,就有:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[A(r) \exp(i\phi(r))] * \delta(u - \frac{\alpha_h}{\lambda})] &\exp(-2\pi i \frac{\alpha_h}{\lambda} x) \\ &= A(r) \exp(i\phi(r)) \end{aligned} \quad (5.20)$$

求物体引起的相位变化和振幅变化,就可以得到相位像和振幅像。

5.3.2 用全息图像测量试样的厚度

图 5-17 示出纺锤形赤铁矿粒子边缘附近的全息图像。拍摄时,使用了成像板。从放大像(c)可以看出,从试样的边缘开始,随着试样厚度增加(照片的右下),由于晶体内势的作用,电子干涉条纹的位移量逐渐增大。图 5-18 比较了真空处(X)和试样位置处(Y)的干涉条纹的强度分布。在真空处,干涉条纹的峰间距离是均匀的,而在试样位置处则受到晶体内势的影响,例如,可以看到,第48根条纹处的峰位置位移。图5-19(a)示出以真空的某个干涉

① 电子入射到试样中时,将受到一个引力作用。它的实际大小称为平均内势。它也依赖于密度。一般来说,内势随着原子序数增大有变大的趋势。例如,Al 的内势为 13.0V^[26]、Cu 的为 23.5V^[26]、Au 的为 21.1V^[27]。

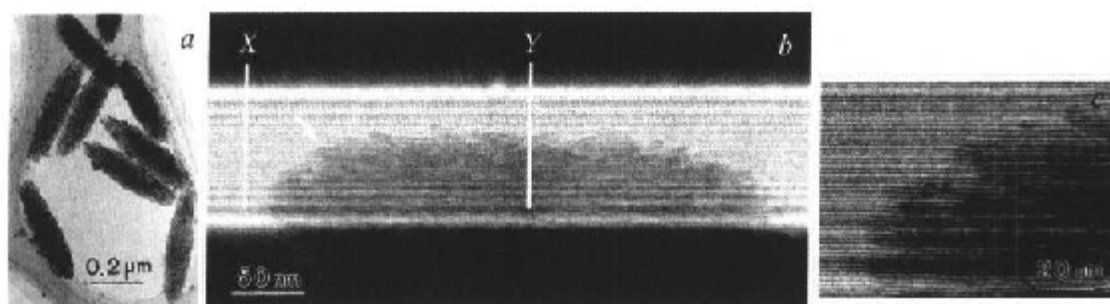


图 5-17 纺锤形赤铁矿粒子边缘附近的全息图像和电子显微像

- (a) 纺锤形赤铁矿粒子的透射电子显微像;
 (b) 纺锤形赤铁矿粒子的全息图像;
 (c) 是(b)中箭头部分的放大像

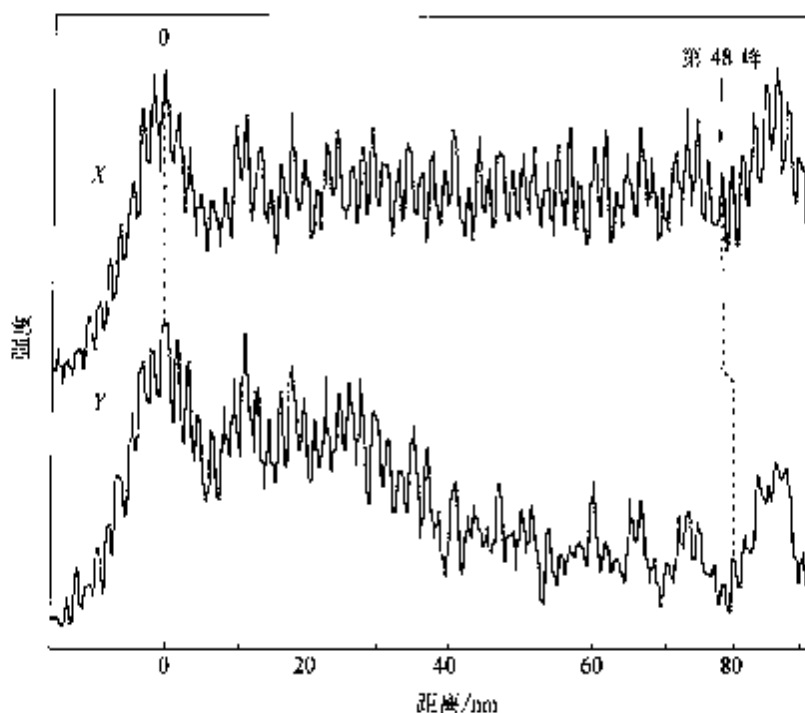


图 5-18 图 5-17(b)中的 X、Y 处的电子干涉条纹的强度分布

条纹的峰为基准,到 X 和 Y 的各峰的距离,可以看出, Y 处干涉条纹的峰(黑球)从试样位置逐渐位移。以真空处干涉条纹的间隔 l_0 为基准,根据条纹间隔 l 的变化来判定相位的变化 $\{2\pi(l - l_0)/l_0\}$ 的实验结果示于图 5-19(b)中。真空处的条纹间隔是一定的,而 Y 处的条纹间隔从试样的边缘开始变化,它的变化量并不是单调的,它反映了这个粒子表面的凹凸和密度的变化情况。可以算出,在试样的中心部位,干涉条纹的最大位移量为 2.98π (相当于厚度为 102nm)。而且,根据干涉条纹局部的摇摆也可以估算出多晶粒子的形态的起伏为 18nm。

对于由比较大的单晶组成的试样,不能忽视动力学衍射效应的影响,在确定试样的厚度

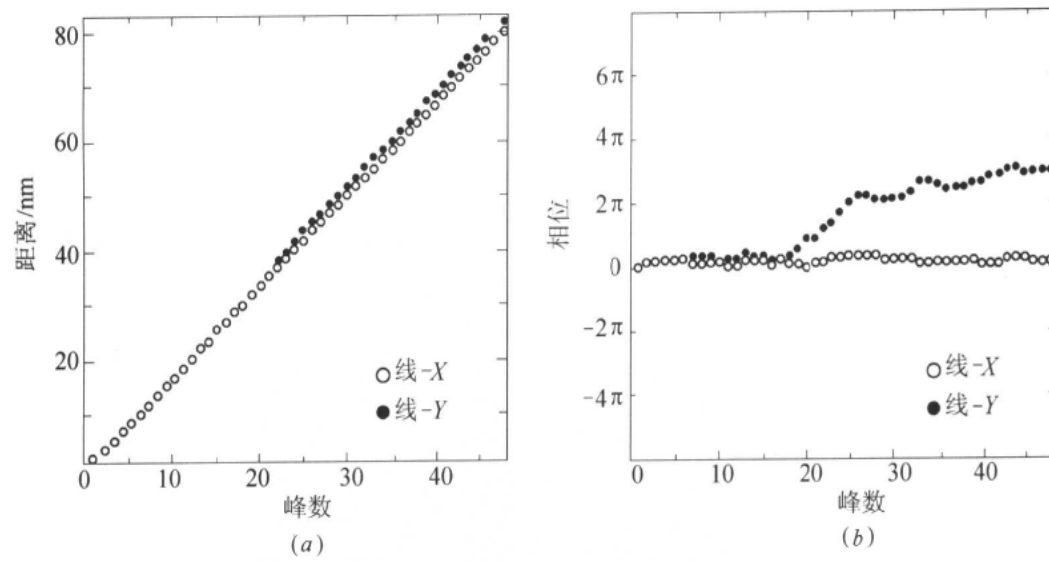


图 5-19 图 5-17(b)中 X、Y 处的干涉条纹的峰的距离(a)及 X、Y 处干涉条纹的峰位置的相位变化(b)

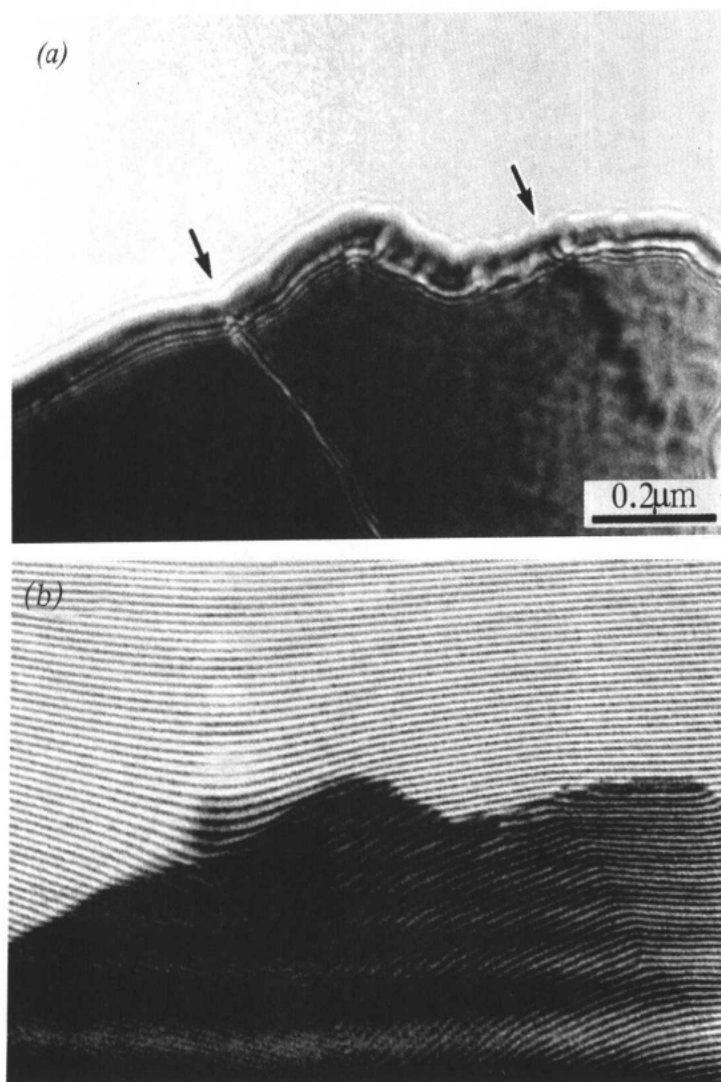


图 5-20 Sm-Co 系永磁材料的罗伦兹像(a)和全息图像(b)

和内势时,必须注意这一点^[20]。

5.3.3 用电子全息照相术研究磁性

图 5-20 示出 Sm-Co 永磁材料试样的同一视场的罗伦兹显微像和全息图像^[20]。如 5.2 节所述,图 5-20(a)的罗伦兹显微像中箭头所示的白、黑带区域对应于磁畴壁。从图 5-20(b)的

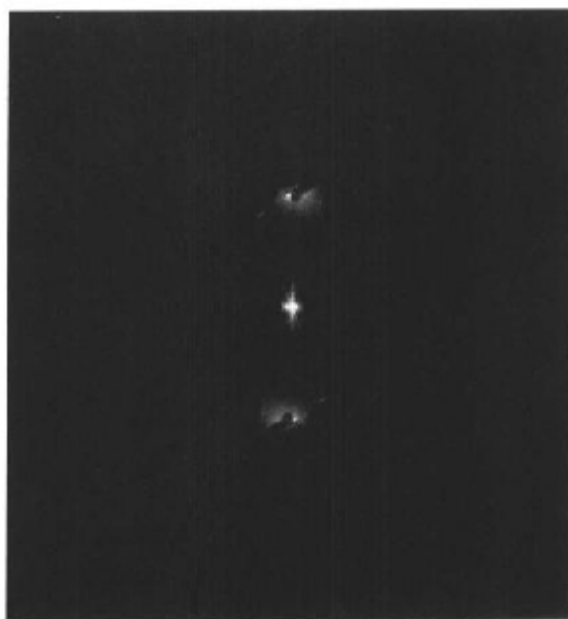


图 5-21 图 5-20(b)的全息图像的傅里叶变换花样



图 5-22 从全息图像(图 5-20(b))再生的相位像(箭头示出了磁力线的方向)

全息图像可以看出,电子的干涉条纹在这个峭壁处有比较大的偏转。如 5.3.1 节所述,从这个全息图像可以得到傅里叶变换花样(图 5-21),并可以再生成相位像。对于图 5-22 的相位再生像,从干涉条纹偏离的方向就能确定磁力线的方向,也能看出试样外的磁力线的样子与试样内是不一样的。从罗伦兹显微像(图 5-20(a))是不能得到这些信息的。

专栏 6 三维信息和立体观察

一般来说,电子显微镜的观察结果是电子束方向投影的二维信息。采用明场·暗场方法、高分辨电子显微方法,以及电子衍射方法等都可以进行高精度的分析。但是,一般来说,它们都是获取二维信息的分析方法,在获取有关电子束方向上的试样厚度等的三维信息方面却是有限的。作为试样厚度的评价方法,本书第 3 章 3.5.2 节介绍了 EELS 的方法,第 5 章 5.1.2 节介绍了会聚束电子衍射方法,以及本节的电子全息照像术。其他还有利用试样上污染斑^[31]、面缺陷等几种方法。其中,立体观察法^[32]是获得三维信息的最有效的方法之一。

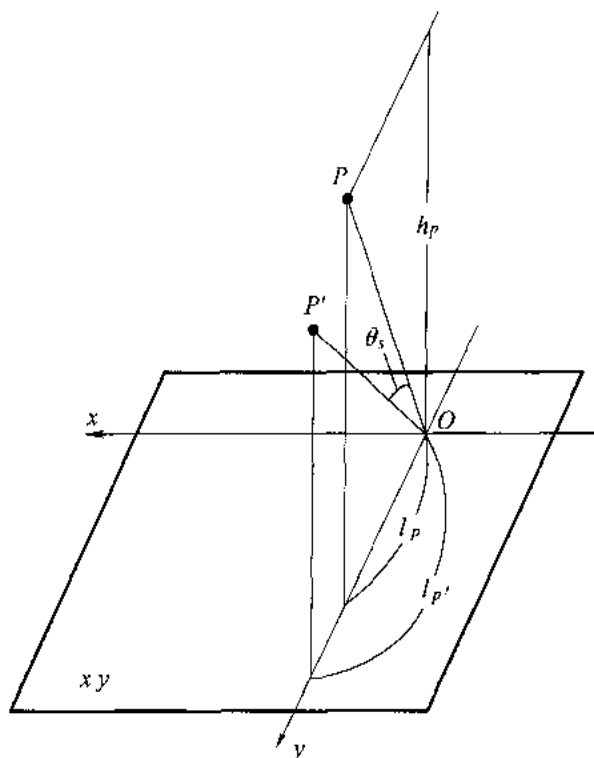


图 5-23 立体观察的原理图

我们看物体时有一个立体感是因为用了两只眼睛,即是利用了从不同角度观察到的两张像,获得了远近的信息,这就是立体观察方法的原理。用电子显微镜进行立体观察时,是使试样倾斜不同角度拍摄两张像。如图 5-23 所示,将试样的旋转轴作为 x 轴,包含这个旋

转轴并垂直于电子束的平面为 xy 面, 试求试样中的一点 P 到这个平面的距离 h 。试样倾斜 θ_s 时, P 点移动到 P' 点, P 点在平面上的垂足到这个轴的距离 l_p 变到 $l_{p'}$, h_p 为:

$$h_p = \frac{l_{p'}}{\sin\theta_s} - \frac{l_p}{\tan\theta_s} \quad (5.21)$$

如果试样内存在其他目标 Q , 试样倾斜 θ_s 时, 距离 l_q 变成 $l_{q'}$, 这时 Q 到 xy 面的高度可以写为:

$$h_q = \frac{l_{q'}}{\sin\theta_s} - \frac{l_q}{\tan\theta_s} \quad (5.22)$$

根据式 5.21 和式 5.22, 试样内 P 、 Q 两点的高度差为:

$$\begin{aligned} |h_q - h_p| &= \left| \frac{l_{q'} - l_{p'}}{\sin\theta_s} - \frac{l_q - l_p}{\tan\theta_s} \right| \\ &= \left| \frac{l_{q'-p'}}{\sin\theta_s} - \frac{l_{q-p}}{\tan\theta_s} \right| \end{aligned} \quad (5.23)$$

式中, l_{q-p} 、 $l_{q'-p'}$ 是试样倾斜前后 P 、 Q 两点在 y 轴方向的距离。因此, 如果知道试样倾斜轴的方位, 就能够用立体观察方法来测量试样内任意两点的高度差。试样倾斜角度 θ_s 小时, 测量的误差大。如果倾斜角度过大时, 又可能由于像的模糊带来误差。

5.4 扫描电子显微方法

到目前为止所讲述的电子显微镜都是将电子束照射到薄膜试样的特定区域, 用透过的电子束成像, 这种电子显微镜称为透射电子显微镜 (TEM: transmission electron microscope)。使用这种电镜来观察电子显微像的方法, 称为透射电子显微方法 (transmission electron microscopy), 与此不同, 可以将电子束会聚成很小的探针在试样表面上扫描, 同时接收从试样表面发出的二次电子等的信息, 获得与入射电子探针位置同步的二维图像, 这样的电子显微镜就称为扫描电子显微镜 (SEM: scanning electron microscope), 而这种观察方法称为扫描电子显微方法 (scanning electron microscopy)^[33]。以前, 扫描电子显微方法是利用 10~20kV 加速电压下试样表面放出的二次电子和背散射电子束成像, 最近, 加速电压低到 1kV 左右的低压扫描电子显微镜已商品化。另一方面, 还有在较高的加速电压 (100kV 以上) 下检测透过薄膜试样的透过电子信号的扫描透射电子显微镜 (STEM: scanning transmission electron microscope)。下面, 先介绍采用低加速电压的通常的扫描电子显微方法的原理和应用。在 5.4.2 节中, 将介绍作为扫描透射电子显微方法的应用的高角度散射暗场 STEM 方法。

5.4.1 扫描电子显微镜的原理和应用

图 5-24 示出扫描电子显微镜的原理。对于电子枪, 以前一直使用 LaB_6 灯丝, 最近, 已

经使用可以得到更小电子探针直径的场发射电子枪(FEG)。为了使探针的直径变得更小,可以采用试样插入物镜内的浸没型(in-lens type)扫描电镜,这时由探针直径确定的分辨率可达到1nm的水平。对于像半导体单晶片那样大直径的试样,由于不可能插入物镜内,也开始使用开放物镜上极靴的半浸没(semi in-lens)型。试样发出的信号,除二次电子外,还有背散射电子和阴极发光的信号。对于扫描电子显微镜,不需要像透射电子显微镜那样的薄膜试样,用块状试样就可以进行观察。在观察绝缘的试样时,为防止荷电,有必要沉积一层碳或Pt-Pd等导电物质,或在高温下观察。最近,也出品了低真空试样室的扫描电镜(low vacuum SEM)。用这种电镜观察,就是对于绝缘材料也不荷电,而且,还具有含水试样不需处理就能直接观察的优点。

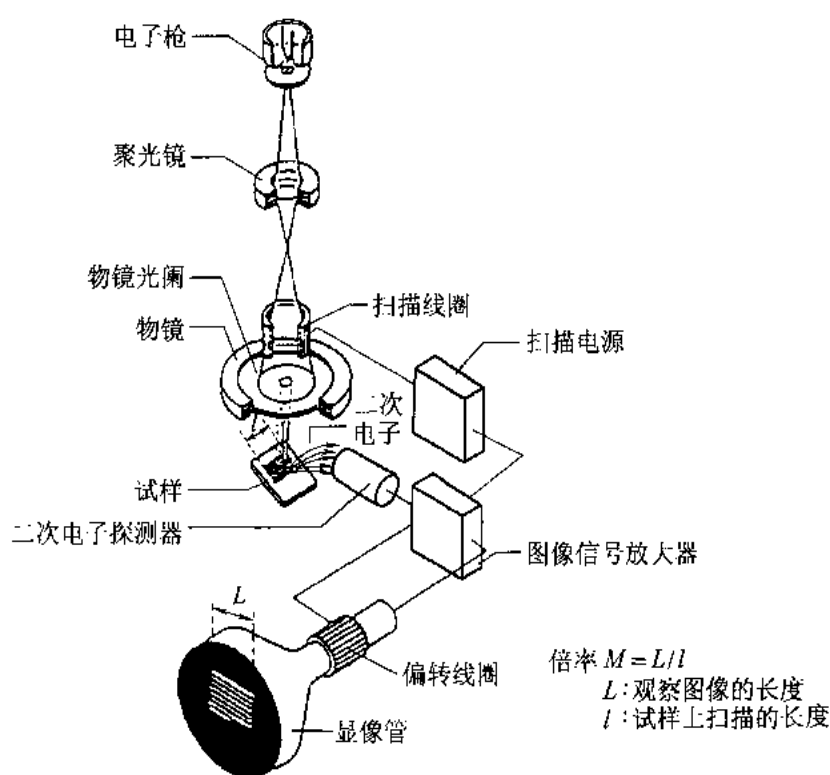
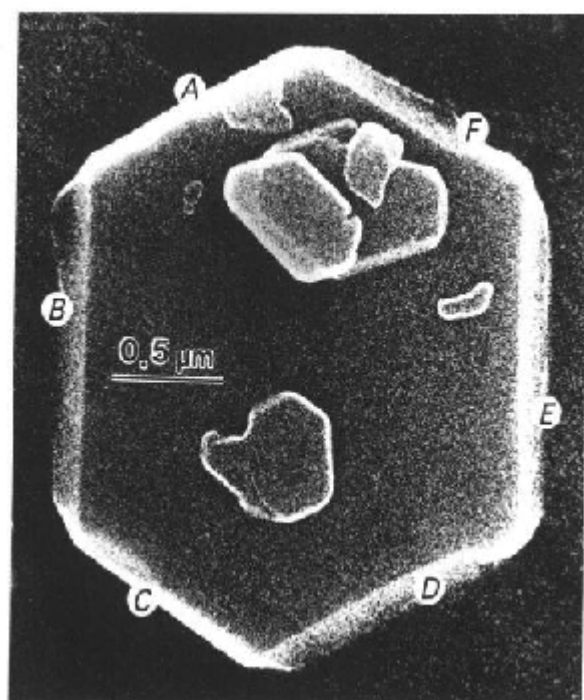


图 5-24 扫描电子显微镜的原理

图 5-25(a)是六边形盘状氧化铁粒子($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)的扫描电子显微像(SEM像)。这种扫描电子显微像主要是由二次电子来成像,像的亮的部分对应于放出二次电子多的区域。当试样中存在边或棱的部分时,边或棱处放出的二次电子的几率较其他地方明显地高(称为边缘效应),观察到是亮的区域。在图 5-25(a)中,A、C、E 部分较试样的其他边要亮,可以认为这些部分是突出的边缘,这样,就可以很容易识别支持台上试样的其他的边(参见图 5-25(b)和(c)的示意图)。

图 5-26 是用场发射 SEM(FEG-SEM)在低电压下观察锐蚀刻的硅上氧化硅膜的例子。在高加速电压时,入射电子的穿透深度较大,从试样内部发出的信息将大大地妨碍表面形态的



(a)

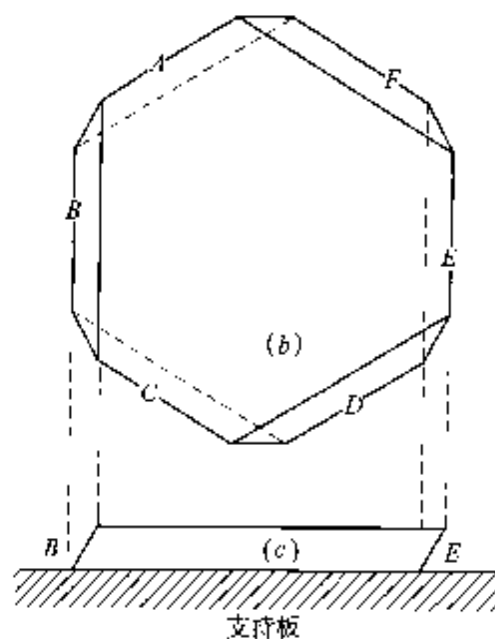


图 5-25 六边形盘状氧化铁粒子的 SEM 像(a)和六边形盘状粒子的示意图(b)及其断面图(c)

观察,使得这种表面起伏变化很细密的试样观察很困难。如果用低加速电压观察时,就可能真实地观察试样表面的形状。

图 5-27 是用低真空 SEM 观察的纸的表面的像。试样没有经过喷涂导电层等任何前处理,所以,可以认为,它保持了试样原有的形状。这样,由于低真空 SEM 没有荷电的问题,没有

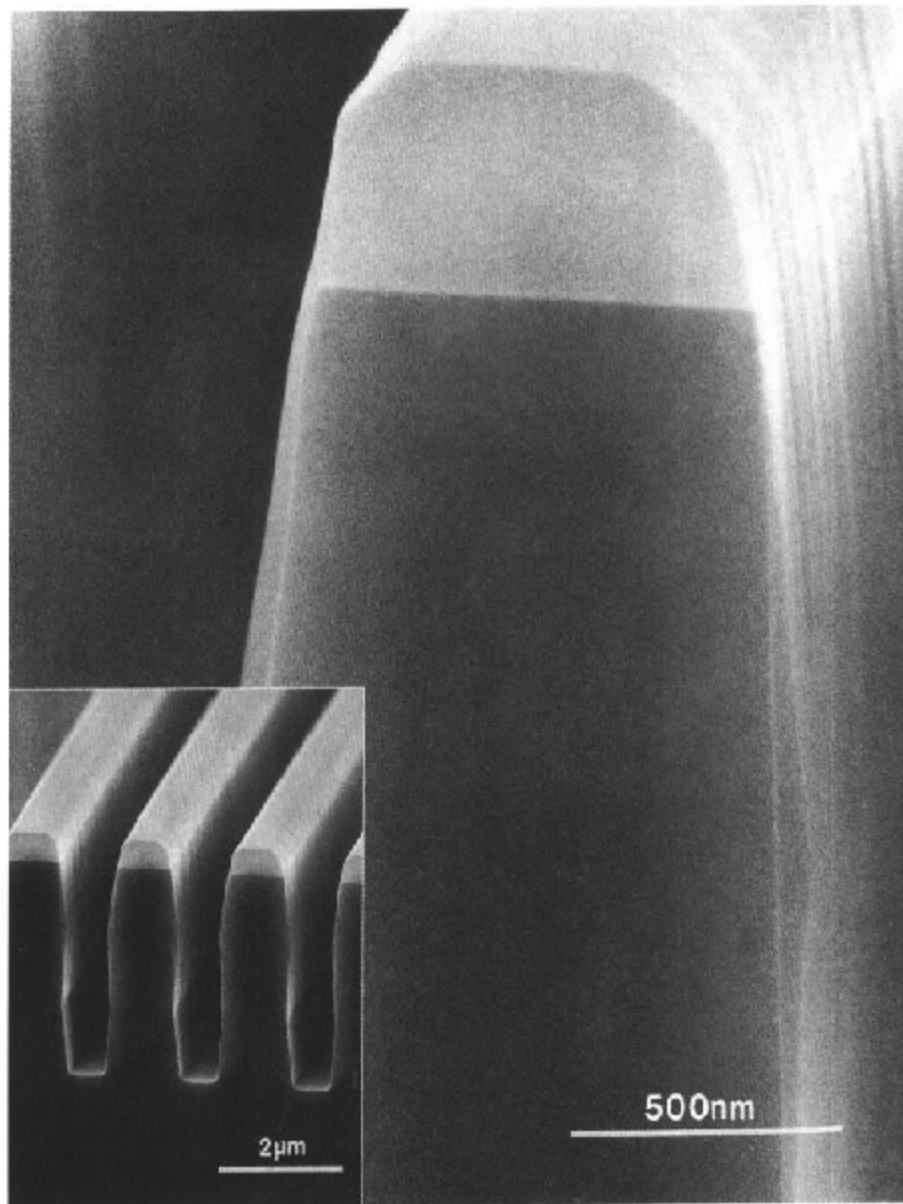


图 5-26 光刻硅上氧化硅膜的 SEM 像(加速电压为 7kV(JSM-890.FEG-SEM)
在无涂层的条件下拍摄的)

必要对试样进行前处理,所以,有可能观察含有水分和油脂的试样。

图 5-28 是硅单晶的电子通道花样(ECP: electron channelling pattern)。在获得 ECP 时,是使 SEM 的电子束射到试样的一点上,一边使入射角 $\theta_{x,y}$ 依次改变(使束摇摆),一边检测从试样发出的背散射电子。这时,将入射角 $\theta_{x,y}$ 取作二维坐标 x, y ,对背散射电子强度绘图时就能显示相对于入射角的通道效应,这就是 ECP。ECP 是利用背散射电子的衍射花样,它对应于透射电子显微方法中的菊池花样。这个方法是高精度地评价块状试样的晶粒取向的一种有效的手段。

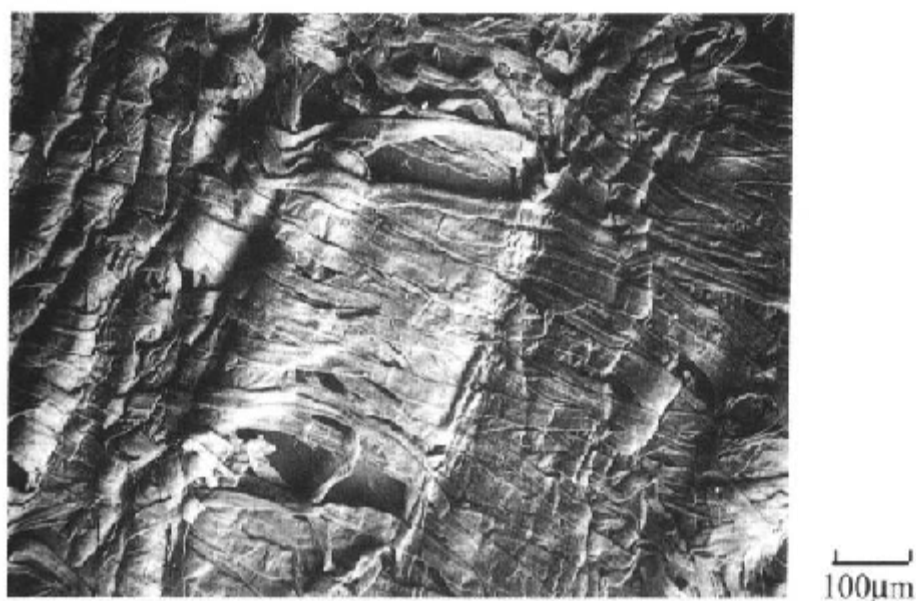


图 5-27 用低真空 SEM 观察到的纸的表面
(在加速电压为 15kV(JSM-5300LV, FEG-SEM) 和 $\times 100$ 倍时拍摄的)

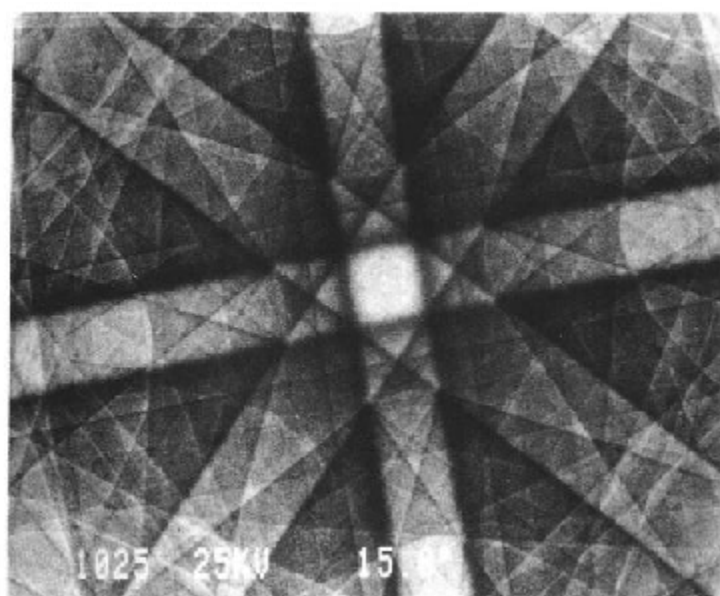


图 5-28 硅(100)的电子通道花样(ECP)
(加速电压为 25kV(JSM-880))

5.4.2 高角度散射暗场 STEM 方法

试样中弹性散射电子分布在比较大的散射角范围内, 较之弹性散射, 非弹性散射电子却分布在较小的散射角范围内, 因此, 只探测高角度散射电子, 则主要探测到弹性散射电子。这种方式并没有利用中心部分的透射电子, 所以, 观察到的是暗场像。将这种方式与扫描透

射电子显微方法(STEM)结合,就能得到暗场 STEM 像。除晶体试样产生的布拉格反射外,电子散射是旋转对称的,所以,为了实现高探测效率,使用了环状(annular)探测器。这种方法称为高角度散射暗场 STEM 方法,也称为高角度环形暗场(HAADF; high-angle annular dark-field)方法。

图 5-29 示出 HAADF 的原理图。按照彭尼库克(Pennycook)等人的理论^[4],散射角 θ_1, θ_2 间的环状区域中散射电子的散射截面 $\sigma_{\theta_1, \theta_2}$ 可以用卢瑟夫散射强度从 θ_1 到 θ_2 的积分来表示:

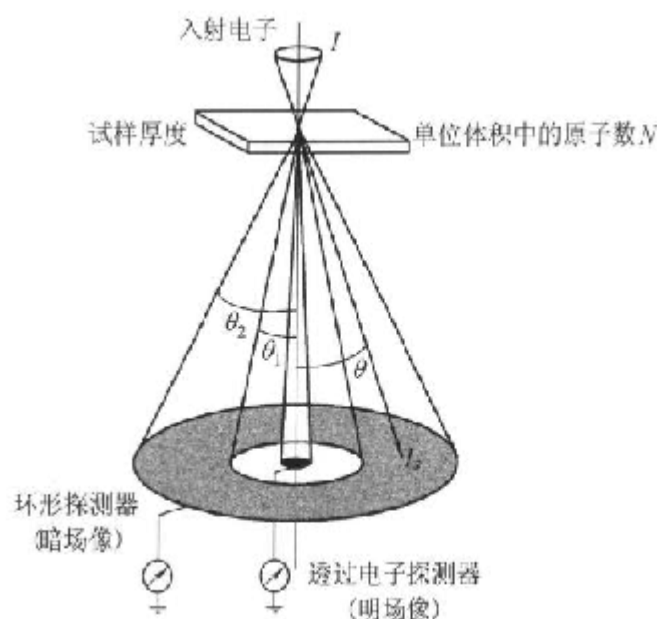


图 5-29 高角度环形暗场(HAADF; High-Angle Annular Dark-Field)方法的原理图

$$\sigma_{\theta_1, \theta_2} = \left(\frac{m}{m_0} \right) \frac{Z^2 \lambda^4}{4\pi^3 a_0^2} \left(\frac{1}{\theta_1^2 + \theta_0^2} - \frac{1}{\theta_2^2 + \theta_0^2} \right) \quad (5.24)$$

式中 m ——高速电子的质量;

m_0 ——电子的静止质量;

Z ——原子序数;

λ ——电子的波长;

a_0 ——波尔半径;

θ_0 ——博恩(Born)特征散射角。

因此,厚度为 t 的试样中,单位体积中原子数为 N 时的散射强度 I_s 为:

$$I_s = \sigma_{\theta_1, \theta_2} \cdot N t f \quad (5.25)$$

根据式 5.24 和式 5.25 可以看出,HAADF 的强度比例于原子序数的平方,观察像的衬度与试样中原子的原子序数有密切的关系。因此,这种像称为 Z 衬度像(Z -contrast image),也称为 Z 平方衬度像。

这种像不是干涉产生的像,它与以往的高分辨像和明场 STEM 像中出现的相位衬度像不同,像的解释是很容易的,就是说,如果试样厚度一定,亮的衬度就表示是原子序数大的原子。这样,由于像解释容易和可以用探测器的电路使衬度增强等优点,最近已受到人们的重视。

但是,如果是晶体试样,它的布拉格反射引起的衍射衬度还会混入 HAADF 像的衬度中,同时,试样的厚度对像衬度的影响也很大,在解释图像时,都必须十分注意。

5.5 试样制备方法

分析电子显微镜用的试样制备方法与通常观察透射电子显微像时所使用试样的制备方法是基本相同的。但是,对于 EELS 和 EDS 方法,为了减少分析时背底的影响和提高峰背比 P/B ,希望尽可能将样品做得薄一些。另外,还要注意,制备试样时,在薄膜试样表面还可能形成一个污染层,它将对能量损失谱和 X 射线能谱产生很大的影响。

下面,将介绍一般的分析电镜使用的薄膜试样的制备方法的概况和注意事项。

5.5.1 粉碎和分散方法

这种方法多用于氧化物陶瓷材料。这是最简单的试样制备方法,它表面污染小,可以看到几纳米的非常薄的区域,特别是对 EELS 实验,是有效的试样制备方法。但是,这种粉碎法仅适用于可以解理的试样。

首先,将试样在玛瑙研钵中研碎。将研碎的薄片放入与试样不发生反应的有机溶剂(例如,丁醇、丙酮等)中,用超声波(为了简单,也可以用玻璃棒搅拌)分散。将碳增强的微栅网放在通常的滤纸上,再将这种悬浮液滴在微栅网上,使试样附着在上面。如果试样是微细的粉末,就不用粉碎,直接放入有机溶剂中分散,然后,滴在微栅网上就行了。图 5-30 是在有机溶剂中搅拌,滴在微栅上的氧化铁粒子的例子。分析时,必须注意作为支持膜上的碳所造成的背底。

5.5.2 电解减薄方法

这个方法主要用于金属和合金的薄膜试样的制备。作为前处理,用精密切割机或复式线锯将块状试样切成 0.3mm 左右的薄片。接着,将这个薄片在金刚砂纸上机械研磨到 0.1mm 厚。把研磨好的薄片作为阳极,用白金或不锈钢作为阴极,加直流电压进行电解减薄。最近,广泛使用双喷电解减薄方法(图 5-31),即向作为阳极的试样中心部分的两侧,喷射电解液进行电解减薄。这时,要电解减薄的试样常常需要制成厚 0.1 ~ 0.2mm、直径为 $\phi 3\text{mm}$ 的圆片。在进行喷射电解减薄时,当圆片的中心出现小孔,光电控制元件就动作,电解减薄将自动终止。使用的电解液随试样种类而异,电解温度和所加的电压也必须恰当。各类试样的电解减薄液和减薄条件已列于有关文献^[35~37]。

电解减薄后,要迅速将薄膜试样放入酒精等(根据情况,也可以放入水)中漂洗干净。漂

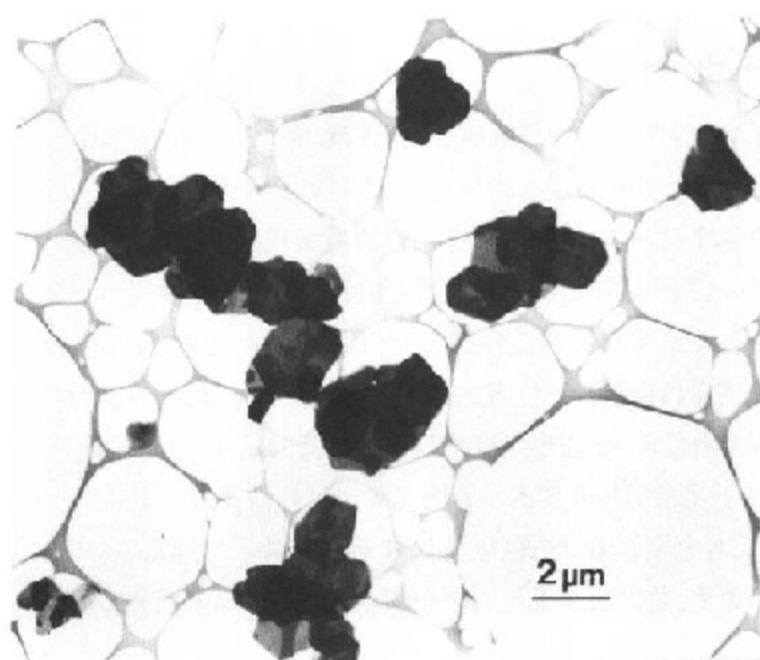


图 5-30 微栅上分散的氧化铁粒子

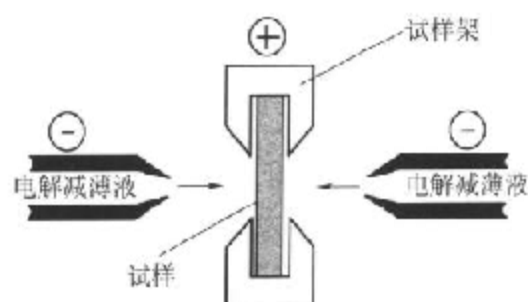


图 5-31 双喷电解减薄方法的示意图

洗不干净时,试样表面就会形成一层氧化物之类的污染层。要注意,这些表面污染层就是造成能量损失谱上很大背底的原因。如果存在氧化物层,在能量损失谱上就能探测到氧的 K 边,在 EDS 谱上就出现氧的 K_{α} 线。另外,在电子衍射花样上,可以看到,多晶产生的德拜环 (Debye ring) 或非晶产生的晕环 (halo ring)。

5.5.3 化学减薄方法

主要用于硅等半导体材料的减薄。作为前处理,可以用金刚石切割器切成 $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ 的薄片。用磨坑机将薄片的中央部分磨成凹坑,试样的边缘比较厚,以便使化学减薄时中央穿孔。有关化学减薄液的种类和温度等条件,请参见有关文献^[35-37]。如果化学减薄终了时没有漂洗干净,将和电解减薄的情况一样,在试样的表面形成氧化物之类的表面层,在能量损失谱

上形成很大的背底。为了要除去表面污染层,用离子减薄法作为最终处理也是很有有效的。

5.5.4 切片方法(超薄切片法)

切片方法可用于生物试样的薄片制备和比较软的无机材料的切割。在用金刚石刀进行超薄切片之前,要进行包埋(固定试样)和用玻璃刀对其整形(使金刚石刀切起来比较容易)。对于固定试样的包埋剂,可以使用丙烯基系列的树脂或环氧系列的树脂^[38]。丙烯基系列树脂容易切薄,而且,切了以后可以用三氯甲烷等除去树脂。在使用丙烯基系列树脂时,可以用明胶胶囊作为包埋试样的容器。环氧系列树脂的优点是硬化时间短,而且,耐电子束轰击。整形以后的试样和金刚石刀位置的确定(使切削面与刀刃平行),以及切片后试样在铜网上的固定都需要有经验,要切出厚度均匀而且很薄的试样,也需要具有熟练的技术。

图 5-32 示出了超薄切片原理的示意图。固定试样的臂每上下运动一次就自动向前进一点,由于舟的前端有金刚石刀,这样,就将试样切成薄片了。通常,舟中都装满水,连续切出的薄片都浮在水面上,可以用小毛笔(细杆的前端带有毛的东西)将切片拾起来,然后,放在带有火棉胶膜或碳膜的网上供观察用。分析时要注意,除包埋树脂外,支持膜也会形成 EELS 或 EDS 谱的背底。使用丙烯基系列树脂时,用三氯甲烷就可以很容易除去树脂。图 5-33 是六边形盘状氧化铁粒子的切片例子。这是图 5-25 中所示盘状粒子的断面,从它的高分辨电子显微像和电子衍射花样可以确定主平面和侧面的晶面指数^[39]。

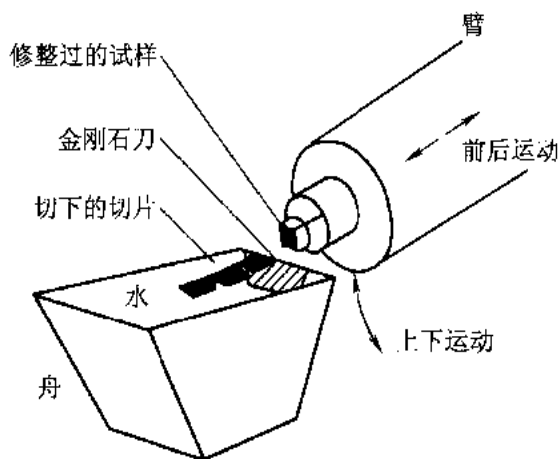


图 5-32 超薄切片的原理(斜线部分表示金刚石刀)

必须充分注意,如果前处理做得不好,切片时不仔细,就可能损坏很贵重的金刚石刀。另外,用切片方法制备薄膜试样时,常常引入晶格畸变(请参见图 5-33 右下方的照片)。

5.5.5 离子减薄方法

近年来,这种方法已广泛用于半导体、烧结陶瓷材料,以及多层膜的电镜试样的制备。其原理是利用加速的离子轰击试样表面,使表面原子飞出(溅射出)。作为前处理,用金刚

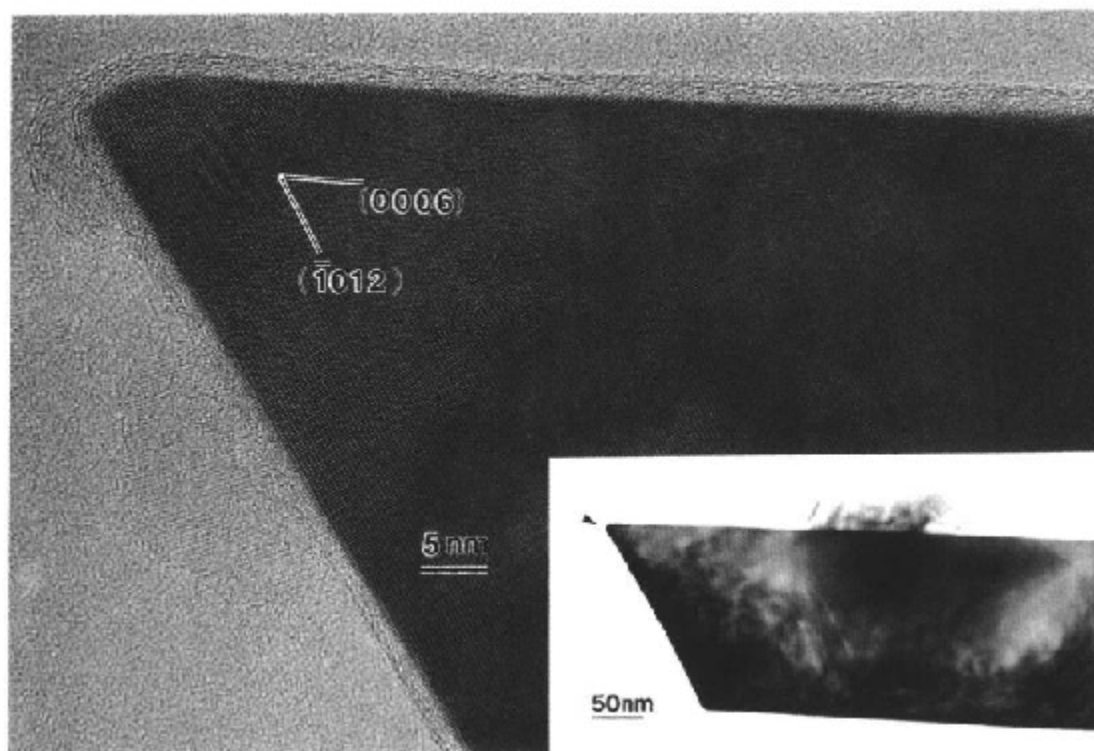


图 5-33 用切片方法得到的六边形盘状粒子断面的高分辨电子显微像

(它对应于右下方低倍像中箭头所指的部分;在右下方的照片中,可以观察到由于品格畸变引起的散射吸收衬度)

用切割器或机械研磨的方法将试样制成 0.1mm 以下的薄片,用超声波加工机之类的机械制作 $\phi 3\text{mm}$ 的圆片。再用磨坑机在圆片中央部位磨成一个凹坑(图 5-34(a))。对于脆性材料,需要用 $\phi 3\text{mm}$ 的 Mo 等金属环补强(图 5-34(b))。在离子减薄方法中,通常使用氩离子,入射到试样表面的角度为 $10 \sim 20$ 度,加速电压为几千伏。可以利用激光控制系统,在试样刚穿孔时,使离子减薄系统自动停止减薄。这样,就可以使试样的减薄自动地、长时间地运转。但是,应当注意,长时间进行离子减薄时,由于试样中不同成分和不同取向的溅射速率不同,试样表面的成分可能发生变化,同时,由于离子辐照损伤,表面层可能非晶化。为了要抑制表面组成的变化和非晶化,需要寻找最佳的减薄条件、使用较低的电压(这时,减薄的时间变长)、降低入射角等。同时,为了抑制试样温度的上升,使用低温(液氮)试样台也是有效的。应当注意,如果减小入射角,使用金属环补强时,可能会在试样表面形成一层蒸涂层。从 EELS 或 EDS 谱可以知道是否存在这个杂质层。离子减薄方法也可以用来作前面叙述的电解减薄、化学减薄后除去薄膜试样表面污染层的最终减薄方法。

5.5.6 会聚离子束(FIB)方法

以前,这种方法是用于半导体器件的线路修复^[40],其原理是将离子束会聚成很小的以

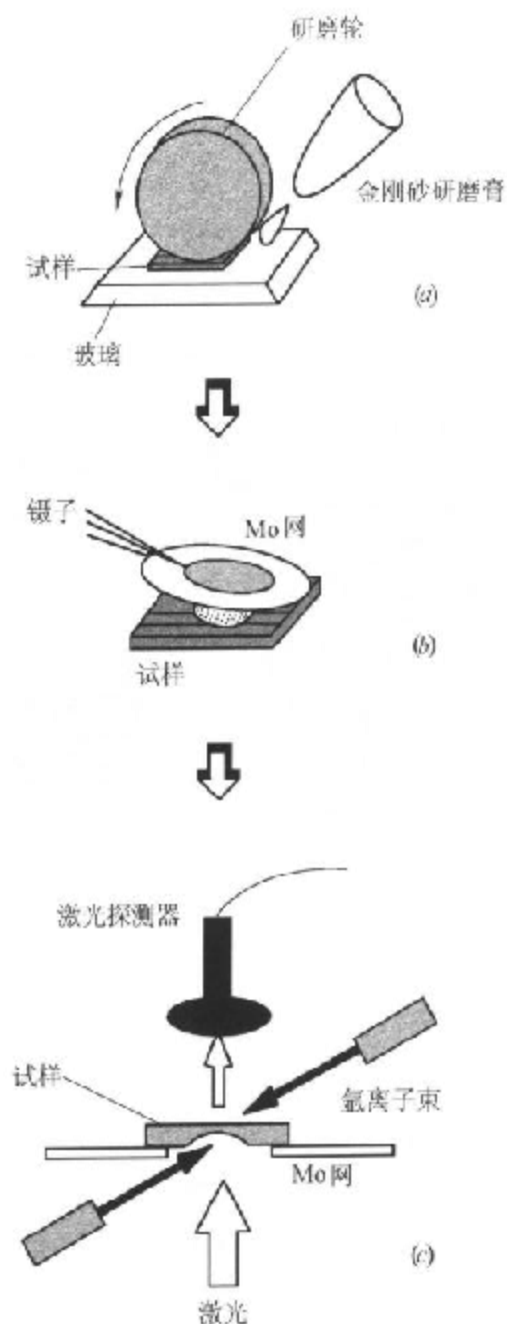


图 5-34 用离子减薄方法制备试样的步骤

域,通过溅射作用,将材料高速地加工减薄^[41]。通常,使用 Ga 离子,在 30kV 左右的加速电压下,将电流密度约 $10\text{A}/\text{cm}^2$ 的离子束缩小到几十纳米的微小区域来减薄试样。由于离子束照射能放出二次电子,与扫描电镜一样,通过检测二次电子,能够在试样制备过程中观察试样表面的像。因而,能高精度地选定电子显微镜要观察的区域来减薄。

图 5-35(a)示出了 FIB 方法中离子束的入射方向和电子显微镜观察时电子束入射方向的几何关系。图 5-35(b)示出了用 FIB 方法得到的 Si 薄膜部分的例子。对于 Si 单晶生长时仅形成低密度缺陷的情况,可用红外干涉等方法确定缺陷的位置,再用 FIB 法减薄,然后,用

分析电子显微镜观察缺陷的形态和分析它的成分^[4]。

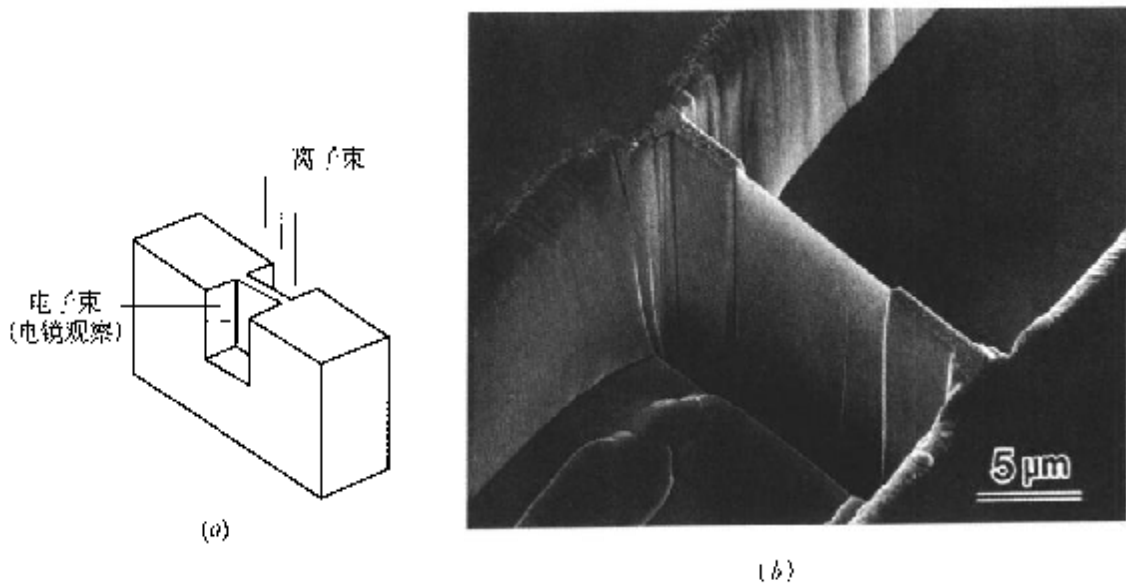


图 5-35 用 FIB 方法时离子束的入射方向与用 TEM 观察时电子束的入射方向的示意图(a)
及用 FIB 方法得到的 Si 的薄膜的二次电子像(b)

存在异质界面时,用离子减薄等方法是难以制备出厚度均匀的薄膜的,而这种方法却可以发挥威力。但是,强离子束可能造成试样损伤,Ga 离子轰击时,Ga 离子也可能会残留在试样中,可以用 EDS 分析来判定离子注入现象是否存在。与其他的减薄装置比较,这种减薄装置的价格是相当昂贵的。

5.5.7 真空蒸涂方法

这种方法可用于制备具有均匀厚度的金属和合金之类的试样。通常,将试样放入由钨制作的线圈或篮子中,通过电流,由于电阻加热,使试样熔化蒸发(或者升华),沉积在基体上。为了防止制备的薄膜表面产生污染,蒸发时的真空度要尽可能高,通常是 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa。可以用铜网支持的火棉胶膜、解理的岩盐等作为基体。岩盐能溶于水。然后,再用铜网捞起蒸发膜,供电子显微镜观察用。岩盐具有特定的取向,能有效地用于单晶蒸涂膜的制备。测定薄膜的正确厚度时,可以用石英振荡膜厚计。真空蒸涂方法可用于制备测量薄膜厚度时的标准试样。

5.5.8 试样观察时的注意事项

5.5.8.1 防止观察时造成的污染

分析微小析出物和界面时,必然要将电子束会聚到纳米数量级的微小区域,使用纳米探针来进行测量。应当注意,这时如果过分会聚电子束,在电子束周围就形成集中的污染。为

了减少试样的污染,必须在电子显微镜体的真空度尽可能高的状态下和防污染装置中加入液氮的情况下进行观察。另外,将电子束会聚到薄膜试样的特定区域之前,先用大的聚光镜光阑和大尺寸斑点的强电子束照射包含要观察位置的较大的区域(电子淋浴),这样,可以有效地降低污染。

5.5.8.2 污染和杂质的检测

可以从EDS上碳峰和EELS的价电子激发谱的变化,以及有无C-K边等来判断试样表面是否有污染和是否存在杂质层。图5-36是用粉碎法制备的氮化硼的能量损失谱。可以看出,除构成元素B和N的K边外,由于观察中发生污染,也出现了C的K边。另外,表面氧化层等是否存在,也可以通过观察氧的K边(参见图3.10)是否出现,以及电子衍射花样上是否有氧化物的多晶德拜环或非晶的晕环来判断。

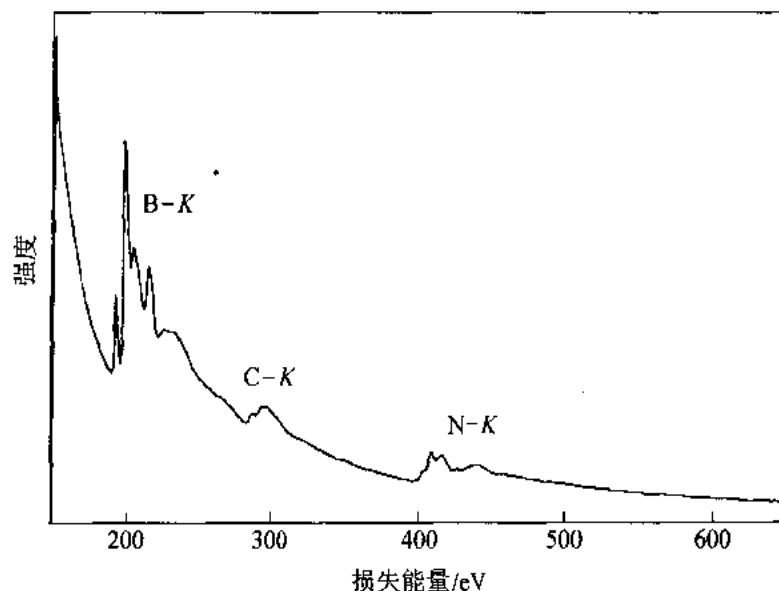


图 5-36 用粉碎法制备的 BN 的能量损失谱

参 考 文 献

- 1 進藤大輔, 平賀賢二. 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法. 共立出版, 1996, 156
- 2 Buxton B F, Eades J A, Steeds J W, Rackham G M. Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1976, 281: 171
- 3 田中通義. 電子顕微鏡. 1982, 17: 195
- 4 Tanaka M, Terauchi M. Convergent-Beam Electron Diffraction. JEOL-MARUZEN, 1985
- 5 Kelly P M, Jostons A, Blake R G, Napier J G. Phys. Stat. Sol. (a), 1975, 31: 771
- 6 Allen S M. Phil. Mag., 1981, A43: 325
- 7 Nishino D, Nakafuji A, Yang J M, Shindo D. ISIJ International., 1998, 38: 1369
- 8 進藤大輔, 平賀賢二. 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法. 共立出版, 1996, 163
- 9 友清芳二. 日本金属学会会報. 1986, 25: 1000

- 10 Chems D, Preston A R. Proc. XI th Inter. Congr. on Electron Microsc., Kyoto, 1986, Vol: I 721
- 11 Gønnes J, Høier R. Acta Cryst., 1971, A27: 313
- 12 渡辺伝次郎. 日本金属学会会報. 1975, 14: 482
- 13 Tomokiyo Y, Matsumura S, Eguchi T. Proc. XI th Inter. Congr. on Electron Microsc., Kyoto., 1986, Vol. II: 1085
- 14 Hirsh P B, Howie A, Nicholson R B, Pashley D W, Whelan M J. Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworth, London, 1968
- 15 Grundy P J, Tebble R S. Adv. in Phys., 1968, 17: 153
- 16 渡辺伝次郎, 関口隆史. 電子顕微鏡, 1984, 19: 10
- 17 Yang J M, Shindo D, Lim S H, Takeguchi M, Oikawa T. Proc. 14th Int. Cong. on Electron Microscopy, Cancun Mexico, edited by Benavides H A C and Yakaman M J, 1998, Vol. II: 559
- 18 Yang J M, Shindo D, Hiroyoshi H. Mater. Trans. JIM., 1997, 38: 363
- 19 Gabor D. Nature, 1948, 161: 777
- 20 外村彰. 電子顕微鏡, 1981, 15: 123
- 21 Tonomura A. Electron Holography, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany, 1993
- 22 Tomita H, Savelli M. C. R. Acad Soc, 1968, B267: 580
- 23 Tonomura A, Matsuda T, Endoh J. Phys. Rev. Lett, 1980, 44: 1430
- 24 Hirayama T, Ru Q, Tanji T, Tonomura A. Appl. Phys. Lett., 1993, 63: 418
- 25 丹司敬義, 矢田慶治. 応用物理. 1990, 59: 18
- 26 Keller M. Z. Phys., 1961, 164: 274
- 27 Buhl R. Z. Phys., 1959, 155: 395
- 28 Shindo D, Murakami Y, Hirayama T. Mater. Trans. JIM., 1998, 39: 322
- 29 矢田慶治. 日本結晶学会誌. 1975, 17: 226
- 30 梁俊模, 進藤大輔, 竹口雅樹, 川崎正博, 及川哲夫. 日本金属学会誌. 1999, 63: 542
- 31 Lorimer G W, Cliff G, Clark J N. in "Developments in Electron Microscopy and Analysis", Venables J A ed., Acad. Press, London, 1976, 153
- 32 桐谷道雄. 電子顕微鏡. 1981, 16: 71
- 33 田辺良美等編集. 走査電子顕微鏡の基礎と応用. 共立出版, 1983
- 34 Pennycook S J, Berger S D Culbertson R J. J. Microscopy, 1986, 144: 229
- 35 Hirsch P B, Howie A, Nicholson R B, Pashley D W, Whelan M J. Electron Microscopy of Thin Crystals. London Butterworths, 1965, 455
- 36 西山善次, 幸田成康編. 金属の電子顕微鏡写真と解説. 丸善, 1975
- 37 日本電子顕微鏡学会関東支部編. 電子顕微鏡試料技術集. 誠文堂新光社, 1970
- 38 会田嵯武朗. 第8回分析電子顕微鏡討論会予稿集. 1982, 39
- 39 D. Shindo, Lee B T, Waseda Y, Muramatsu A, Sugimoto T. Mater. Trans. JIM. 1993, 34: 580
- 40 Kirk E C G, Cleaver J R A, Ahmed H. Inst. Phys. Conf. Ser., 1987, 84: 691
- 41 黒田光太郎, 坂公恭. まてりあ. 1995, 34: 769
- 42 Ikematsu Y, Mizutani T, Nakai K, Fujinami M, Hasebe M, Ohashi W. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37: L 196

附录

附录 1 物理常数、换算系数和电子波长等

1.1 物理常数

		SI 单位	CGS 单位
电子的基本电荷(e)	$= 1.6022$	$\times 10^{-19} \text{ C}$	$\times 10^{-20} \text{ emu}$
	$= 4.8032$		$\times 10^{-10} \text{ esu}$
电子的质量(m_0)	$= 9.1094$	$\times 10^{-31} \text{ kg}$	$\times 10^{-28} \text{ g}$
质子的质量(m_p)	$= 1.6726$	$\times 10^{-27} \text{ kg}$	$\times 10^{-24} \text{ g}$
中子的质量(m_n)	$= 1.6749$	$\times 10^{-27} \text{ kg}$	$\times 10^{-24} \text{ g}$
光速(c)	$= 2.9979$	$\times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
电子的质量能量($m_0 c^2$)	$= 8.1871$	$\times 10^{-14} \text{ J}$	$\times 10^{-7} \text{ erg}$
	$(= 0.51100 \text{ MeV})$		
普朗克常数(h)	$= 6.6261$	$\times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$\times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
($\hbar = h/2\pi$)	$= 1.0546$	$\times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$\times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
玻尔半径(a_0)	$= 5.2918$	$\times 10^{-11} \text{ m}$	$\times 10^{-9} \text{ cm}$
康普顿波长($\lambda_c = h/m_0 c$)	$= 2.4263$	$\times 10^{-12} \text{ m}$	$\times 10^{-10} \text{ cm}$
阿伏加德罗常数(N_0)	$= 6.0221$	$\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1.2 换算系数

$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$	$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$	$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$
$1 \text{ Torr} = 133.32 \text{ Pa}$	$1 \text{ kX} = 0.10020 \text{ nm}$	$1 \text{ Oe} = \frac{10^3}{4\pi} \text{ Am}^{-1} = 79.577 \text{ Am}^{-1}$

1.3 电子波长和质量的相对论修正

加速电压 V/kV	波长 λ/nm	$\beta_r = v/c$	$\beta_m = (1 - \beta_r^2)^{-\frac{1}{2}}$
80	0.00417572	0.50240	1.1566
100	0.00370144	0.54822	1.1957
120	0.00334922	0.58667	1.2348
150	0.00295704	0.63432	1.2935
180	0.00266550	0.67315	1.3523
200	0.00250793	0.69531	1.3914
300	0.00196875	0.77653	1.5871
400	0.00164394	0.82787	1.7828
500	0.00142126	0.86286	1.9785
600	0.00125680	0.88795	2.1742
700	0.00112928	0.90661	2.3699
800	0.00102695	0.92091	2.5656
900	0.00094269	0.93212	2.7613
1000	0.00087192	0.94108	2.9570
1250	0.00073571	0.95697	3.4462
1300	0.00071361	0.95937	3.5440
1500	0.00063745	0.96718	3.9354
2000	0.00050432	0.97907	4.9139
2500	0.00041783	0.98549	5.8924
3000	0.00035693	0.98935	6.8709

附录2 电子结合能和特征X射线的能量

2.1 电子的结合能表^①(单位:eV)

Z	元素	1s _{1/2} K	2s _{1/2} L _I	2p _{1/2} L _{II}	2p _{3/2} L _{III}	3s _{1/2} M _I	3p _{1/2} M _{II}	3p _{3/2} M _{III}	3d _{3/2} M _{IV}	3d _{5/2} M _V	4s _{1/2} N _I	4p _{1/2} N _{II}	4p _{3/2} N _{III}	4d _{3/2} N _{IV}	4d _{5/2} N _V	4f _{5/2} N _{VI}	4f _{7/2} N _{VII}
1	H	14															
2	He	25															
3	Li	55															
4	Be	111															
5	B	188 ¹			5												
6	C	284 ¹			7												
7	N	399 ¹⁹			9												
8	O	532 ¹	24 ²		7												
9	F	686 ¹	31		9												
10	Ne	867	45		18												
11	Na	1 072 ¹	63 ³		31	1											
12	Mg	1 305 ¹	89 ³		52	2											
13	Al	1 560 ¹	118 ³	74	73	1											
14	Si	1 839 ¹	149 ³	100	99	8	3										
15	P	2 149 ¹	189 ³	136	135	16	10										
16	S	2 472 ¹	229 ³	165	164	16	8										
17	Cl	2 823 ¹	270 ³	202	200	18	7										
18	A	3 203	320 ³	247	245	25	12										
19	K	3 608 ¹	377 ³	297	294	34	18										
20	Ca	4 038 ¹	438 ³	350	347	44	26		5								
21	Sc	4 493 ¹	500 ³	407	402	54	32		7								
22	Ti	4 965 ¹	564 ³	461	455	59	34		3								
23	V	5 465 ¹	628 ³	520	513	66	38		2								
24	Cr	5 989 ¹	695 ³	584	575	74	43		2								
25	Mn	6 539 ¹	769 ³	652	641	84	49		4								
26	Fe	7 114 ⁵	846 ³	723	710	95	56		6								
27	Co	7 709 ⁴	926 ³	794	779	101	60		3								
28	Ni	8 333 ⁴	1 008 ³	872	855	112	68		4								
29	Cu	8 979 ⁶	1 096 ³	951	931	120	74		2								
30	Zn	9 659 ⁶	1 194	1 044	1 021	137	87		9								
31	Ga	10 367 ⁶	1 298	1 143	1 116	158	107	103	18				1				
32	Ge	11 104 ⁶	1 413 ⁶	1 249	1 217	181	129	122	29				3				
33	As	11 867 ⁶	1 527	1 359	1 323	204	147	141	41				3				
34	Se	12 658 ⁶	1 654	1 476	1 436	232	168	162	57				6				
35	Br	13 474	1 782 ⁷	1 596 ⁷	1 550 ⁷	257	189	182	70	69	27		5				
36	Kr	14 326	1 921	1 727	1 675	289 [*]	223	214	89		24		11				
37	Rb	15 200	2 065 ⁷	1 864 ⁷	1 805 ⁷	322	248	239	112	111	30	15		14			
38	Sr	16 105	2 216 ⁸	2 007 ⁸	1 940 ⁸	358	280	269	135	133	38		20				
39	Y	17 039	2 373 ⁸	2 155 ⁸	2 080 ⁸	395	313	301	160	158	46		26			3	
40	Zr	17 998	2 532 ⁸	2 307 ⁸	2 223 ⁸	431	345	331	183	180	52		29			3	
41	Nb	18 986	2 698 ⁸	2 465 ⁸	2 371 ⁸	469	379	363	208	205	58		34			4	
42	Mo	20 000	2 866 ⁸	2 625 ⁸	2 520 ⁸	505	410	393	230	227	62		35			2	
43	Tc	21 044	3 043 ⁸	2 793 ⁸	2 677 ⁸	544 [*]	445	425	257	253	68 [*]		39			2 [*]	
44	Ru	22 117	3 224 ⁸	2 967 ⁸	2 838 ⁸	585	483	461	284	279	75		43			2	
45	Rh	23 220	3 412 ⁸	3 146 ⁸	3 004 ⁸	627	521	496	312	307	81		48			3	

① 承蒙 K. Siegbahn 教授的好意,本表转载自 ESCA(1967, ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKER AB.)。* 符号表示用内插法得到的能量值,而 + 符号表示用外插法和自洽场(self-consistent field)法计算得到的能量值。

Z 元素	$1s_{1/2}$ K	$2s_{1/2}$ L_I	$2p_{1/2}$ L_{II}	$2p_{3/2}$ L_{III}	$3s_{1/2}$ M_I	$3p_{1/2}$ M_{II}	$3p_{3/2}$ M_{III}	$3d_{3/2}$ M_{IV}	$3d_{5/2}$ M_V	$4s_{1/2}$ N_I	$4p_{1/2}$ N_{II}	$4p_{3/2}$ N_{III}
46 Pd	24 350	3 605 ⁸	3 331 ⁸	3 173 ⁸	670	559	531	340	335	86	51	
47 Ag	25 514	3 806 ⁹	3 524 ^{6,9}	3 351 ⁶	717	602	571	373	367	95	62	56
48 Cd	26 711	4 018 ⁹	3 727 ⁹	3 538 ⁹	770	651	617	411	404	108	67	
49 In	27 940	4 238 ⁹	3 938 ⁹	3 730 ⁶	826	702	664	451	443	122	77	
50 Sn	29 200	4 465 ⁶	4 156 ⁶	3 929 ⁶	884	757	715	494	485	137	89	
51 Sb	30 491	4 699 ⁹	4 381 ⁹	4 132 ⁶	944	812	766	537	528	152	99	
52 Te	31 814	4 939 ⁹	4 612 ⁹	4 341 ⁶	1 006	870	819	582	572	168	110	
53 I	33 170	5 188 ⁷	4 852 ⁷	4 557 ⁷	1 072	931	875	631	620	186	123	
54 Xe	34 561	5 453	5 104	4 782	1 145 *	999	937	685 *	672	208 *	147	
55 Cs	35 985	5 713 ⁷	5 360 ⁷	5 012 ⁷	1 217	1 065	998	740	726	231	172	162
56 Ba	37 441	5 987 ⁷	5 624 ⁷	5 247 ⁷	1 293	1 137	1 063	796	781	253	192	180
57 La	38 925	6 267 ¹⁰	5 891 ¹⁰	5 483 ¹⁰	1 362	1 205	1 124	849	832	271	206	192
58 Ce	40 444	6 549 ¹⁰	6 165 ¹⁰	5 724 ¹⁰	1 435	1 273	1 186	902	884	290	224	208
59 Pr	41 991	6 835 ¹⁰	6 441 ¹⁰	5 965 ¹⁰	1 511	1 338	1 243	951	931	305	237	218
60 Nd	43 569	7 126 ¹⁰	6 722 ¹⁰	6 208 ¹⁰	1 576	1 403	1 298	1 000	978	316	244	225
61 Pm	45 185 *	7 428 * ¹¹	7 013 * ¹¹	6 460 * ¹¹	1 650 *	1 472 *	1 357 *	1 052 *	1 027 *	331 *	255 *	237 *
62 Sm	46 835	7 737 ¹⁰	7 312 ¹⁰	6 717 ¹⁰	1 724	1 542	1 421	1 107	1 081	347	267	249
63 Eu	48 519	8 052 ¹⁰	7 618 ¹⁰	6 977 ¹⁰	1 800	1 614	1 481	1 161	1 131	360	284	257
64 Gd	50 239	8 376 ¹⁰	7 931 ¹⁰	7 243 ¹⁰	1 881	1 689	1 544	1 218	1 186	376	289	271
65 Tb	51 996	8 708 ¹⁰	8 252 ¹⁰	7 515 ¹⁰	1 968	1 768	1 612	1 276	1 242	398	311	286
66 Dy	53 788	9 047 ¹⁰	8 581 ¹⁰	7 790 ¹⁰	2 047	1 842	1 676	1 332	1 295	416	332	293
67 Ho	55 618	9 395 ¹⁰	8 919 ¹⁰	8 071 ¹⁰	2 128	1 923	1 741	1 391	1 351	436	343	306
68 Er	57 486	9 752 ¹⁰	9 265 ¹⁰	8 358 ¹⁰	2 207	2 006	1 812	1 453	1 409	449	366	320
69 Tm	59 390	10 116 ¹⁰	9 618 ¹⁰	8 648 ¹⁰	2 307	2 090	1 885	1 515	1 468	472	386	337
70 Yb	61 332	10 488 ¹⁰	9 978 ¹⁰	8 943 ¹⁰	2 397	2 172	1 949	1 576	1 527	487	396	343
71 Lu	63 314	10 870 ¹⁰	10 349 ¹⁰	9 244 ¹⁰	2 491	2 264	2 024	1 640	1 589	506	410	359
72 Hf	65 351	11 272 ¹¹	10 739 ¹¹	9 561 ¹¹	2 601	2 365	2 108	1 716	1 662	538	437	380
73 Ta	67 417	11 680 ¹²	11 136 ¹²	9 881 ¹²	2 708	2 469 ¹²	2 194 ¹²	1 793 ¹²	1 735 ¹²	566	465	405
74 W	69 525	12 099 ¹²	11 542 ¹²	10 205 ¹²	2 820	2 575 ¹²	2 281 ¹²	1 872 ¹²	1 810 ¹²	595	492	426
75 Re	71 677	12 527	11 957 ¹²	10 535 ¹²	2 932	2 682 ¹²	2 367 ¹²	1 949 ¹²	1 883 ¹²	625	518	445

续表

$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$	$6d_{3/2}$	$6d_{5/2}$
N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_N	O_V	P_I	P_{II}	P_{III}	P_{IV}	P_V
1													
3													
9						2							
16						1							
24				1	1								
32				7	2								
40				12	2								
50				14	3								
63*				18*	7*								
79	77			23	13	12							
93	90			40	17	15							
99				33	15								
111		1		38	20								
114		2		38	23								
118		2		38	22								
121*		4*		38*	22*								
130		7		39	22								
134		0		32	22								
141		0		36	21								
148		3		40	26								
154		4		63	26								
161		4		51	20								
177	168	4		60	29								
180		5		53	32								
197	184	6		53	23								
205	195	7		57	28		5						
224	214	19 ¹⁷	18 ¹⁷	65	38	31	7						
242	230	27 ¹⁷	25 ¹⁷	71	45	37	6						
259	246	37 ¹⁷	34 ¹⁷	77	47	37	6						
274	260	47 ¹⁷	45 ¹⁷	83	46	35	4						

Z 元素	$1s_{1/2}$ K	$2s_{1/2}$ L_I	$2p_{1/2}$ L_{II}	$2p_{3/2}$ L_{III}	$3s_{1/2}$ M_I	$3p_{1/2}$ M_{II}	$3p_{3/2}$ M_{III}	$3d_{3/2}$ M_{IV}	$3d_{5/2}$ M_V	$4s_{1/2}$ N_I	$4p_{1/2}$ N_{II}	$4p_{3/2}$ N_{III}
76 Os	73 871	12 968	12 385	10 871 ¹²	3 049	2 792 ¹²	2 458 ¹²	2 031 ¹²	1 960 ¹²	655	547	469
77 Ir	76 111	13 419	12 824 ¹²	11 215 ¹²	3 174	2 909 ¹²	2 551 ¹²	2 116 ¹²	2 041 ¹²	690	577	495
78 Pt	78 395	13 880 ²⁰	13 273 ²⁰	11 564 ²⁰	3 298 ²⁰	3 027 ²⁰	2 646 ²⁰	2 202 ²⁰	2 121 ²⁰	724 ²⁰	608 ²⁰	519 ²⁰
79 Au	80 725	14 353	13 733 ¹²	11 918 ¹²	3 425 ¹²	3 150 ¹²	2 743 ¹²	2 291 ¹²	2 206 ¹²	759	644	546
80 Hg	83 103	14 839	14 209	12 284 ¹²	3 562	3 279	2 847 ¹²	2 385 ¹²	2 295 ¹²	800	677	571
81 Tl	85 531	15 347	14 698 ¹²	12 657 ¹²	3 704	3 416 ¹²	2 957 ¹²	2 485 ¹²	2 390 ¹²	846	722	609
82 Pb	88 005	15 861	15 200	13 035 ¹²	3 851	3 554 ¹²	3 067 ¹²	2 586 ¹²	2 484 ¹²	894	764	645
83 Bi	90 526	16 388	15 709 ¹²	13 418 ¹²	3 999 ¹²	3 697 ¹²	3 177 ¹²	2 688 ¹²	2 580 ¹²	939 ¹²	806 ¹²	679 ¹²
84 Po	93 105	16 939	16 244	13 814	4 149	3 854	3 302	2 798	2 683	995	851	705
85 At	95 730	17 493	16 785	14 214	4 317*	4 008	3 426	2 909	2 787	1 042*	886	740
86 Rn	98 404	18 049	17 337	14 619	4 482*	4 159	3 538	3 022	2 892	1 097*	929	768
87 Fr	101 137	18 639	17 906	15 031	4 652*	4 327*	3 663	3 136	3 000	1 153*	980	810
88 Ra	103 922	19 237	18 484	15 444	4 822*	4 490	3 792	3 248	3 105	1 208*	1 058	879
89 Ac	106 755	19 840	19 083	15 871	5 002	4 656	3 909	3 370	3 219	1 269*	1 080	890
90 Th	109 651	20 472	19 693	16 300 ¹³	5 182 ¹³	4 831 ¹³	4 046 ¹³	3 491 ¹³	3 332 ¹³	1 330 ¹³	1 168 ¹³	968 ¹³
91 Pa	112 601	21 105	20 314	16 733	5 367	5 001	4 174	3 611	3 442	1 387	1 224	1 007
92 U	115 606	21 758	20 948	17 168 ¹⁴	5 548	5 181 ¹⁴	4 304 ¹⁴	3 728 ¹⁴	3 552 ¹⁴	1 442 ¹⁴	1 273 ¹⁴	1 045 ¹⁴
93 Np	118 676	22 420	21 599	17 608	5 722	5 366 ¹⁵	4 435 ¹⁵	3 850 ¹⁵	3 664 ¹⁵	1 501 ¹⁵	1 328 ¹⁵	1 087 ¹⁵
94 Pu	121 818	23 102	22 266	18 057	5 933	5 546	4 562	3 973 ¹⁶	3 778 ¹⁶	1 558	1 377	1 120
95 Am	125 027	23 773	22 944	18 504	6 120	5 710	4 667	4 092	3 887	1 617	1 412	1 136*
96 Cm	128 220*	24 460*	23 779*	18 930*	6 288*	5 895*	4 797*	4 227*	3 971*	1 643*	1 440*	1 154*
97 Bk	131 590 ¹⁸	25 275 ¹⁸	24 385 ¹⁸	19 452 ¹⁸	6 556 ¹⁸	6 147 ¹⁸	4 977 ¹⁸	4 366*	4 132*	1 755 ¹⁸	1 554*	1 235*
98 Cf	135 960*	26 110*	25 250*	19 930*	6 754*	6 359*	5 109*	4 497*	4 253*	1 791*	1 616*	1 279*
99 Es	139 490*	26 900*	26 020*	20 410*	6 977*	6 574*	5 252*	4 630*	4 374*	1 868*	1 680*	1 321*
100 Fm	143 090*	27 700*	26 810*	20 900*	7 205*	6 793*	5 397*	4 766*	4 498*	1 937*	1 747*	1 366*
101 Md	146 780*	28 530*	27 610*	21 390*	7 441*	7 019*	5 546*	4 903*	4 622*	2 010*	1 814*	1 410*
102 No	150 540*	29 380*	28 440*	21 880*	7 675*	7 245*	5 688*	5 037*	4 741*	2 078*	1 876*	1 448*
103 Lr	154 380*	30 240*	29 280*	22 360*	7 900*	7 460*	5 810*	5 150*	4 860*	2 140*	1 930*	1 480*
104 Ku	158 300*	31 120*	30 140*	22 840*	8 120*	7 660*	5 910*	5 240*	4 980*	2 200*	1 970*	1 510*

续表

$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$4f_{3/2}$	$4f_{7/2}$	$5s_{1/2}$	$5p_{1/2}$	$5p_{3/2}$	$5d_{3/2}$	$5d_{5/2}$	$6s_{1/2}$	$6p_{1/2}$	$6p_{3/2}$	$6d_{3/2}$	$6d_{5/2}$
N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	P_I	P_{II}	P_{III}	P_{IV}	P_V
290	273	52 ¹⁷	50 ¹⁷	84	58	46	0						
312	295	63 ¹⁷	60 ¹⁷	96	63	51	4						
331 ²⁰	314 ²⁰	74 ²⁰	70 ²⁰	102	66	51 ²⁰	2 ²⁰						
352	334	87 ¹⁷	83 ¹⁷	108	72	54	3						
379	360	103 ¹⁷	99 ¹⁷	120	81	58	7						
407	386	122 ¹⁷	118 ¹⁷	137	100	76	16	13					
435	413	143 ¹⁷	138 ¹⁷	148	105	86	22	20	3	1			
464 ¹²	440 ¹²	163 ¹⁷	158 ¹⁷	160	117	93	27	25	8*	3			
500	473	184*		177*	132*	104*	31		12*	5*			
533	507*	210*		195*	148*	115*	40*		18*	8*			
567	541*	238*		214*	164*	127*	48*		26*	11*			
603	577	268*		234*	182*	140*	58*		34*	15*			
636	603	299		254	200	153	68		44	19			
675	639*	319*		272*	215*	167*	80*						
714 ¹³	677 ¹³	344 ¹³	335 ¹³	290	229	182 ¹³	95 ¹³	88 ¹³	60	49	43		2
743	708	371	360	310	223		94						
780 ¹⁴	738 ¹⁴	392	381	324	260	195	105	96	71	43	33		4
817 ¹⁵	773 ¹⁵	415 ¹⁵	404 ¹⁵	338*	283 ¹⁵	206 ¹⁵	109 ¹⁵	101 ¹⁵					
849 ¹⁶	801 ¹⁶	422		352	279	212	116	105					
879	828	440*		367*	290*	220*	116	103					
				382*									
				398 ¹⁸									
				419*									
				435*									
				454*									
				472*									
				484*									
				490*									
				500*									

2.2 特征 X 射线的能量表^① (单位: keV)

Z 元素	K-系					L _J -系					L _{III} -系					M-系				
	K-系					L _J -系					L _{III} -系					M-系				
	K(ab)	Kβ	Kβ1	Kβ2	Kα1	Kα2	L _I (ab)	L _{II} β3	L _{II} β4	L _{III} β1	L _{III} β2	L _{III} β3	L _{III} β4	L _{III} β5	L _{III} β6	M _{IV} (ab)	M _{IV} β3	M _{IV} (ab)	M _{IV} β4	M _{IV} β5
1 H	0.0136																			
2 He	0.025																			
3 Li	0.055					0.052														
4 Be	0.112					0.110														
5 B	0.192					0.185														
6 C	0.283					0.277														
7 N	0.399					0.392														
8 O	0.531					0.525														
9 F	0.687					0.677														
10 Ne	0.867					0.848														
11 Na	1.072		1.067			1.041														
12 Mg	1.305		1.295			1.253														
13 Al	1.559		1.553			1.486														
14 Si	1.838		1.829			1.739														
15 P	2.142		2.136			2.012														
16 S	2.472		2.464			2.306														
17 Cl	2.822					2.622														
18 Ar	3.202		3.190			2.957														
19 K	3.607		3.589			3.313														
20 Ca	4.038		4.012			3.691														
21 Sc	4.496		4.460			4.090														
22 Ti	4.965		4.931			4.510														
23 V	5.465		5.426			4.951														
24 Cr	5.989		5.946			5.414														

①本表是经 Kevex 公司的同意,从 XES (1973, X-ray Energy Spectrometry, Rolf Woldseth, 由 Kevex Corporation 出版)转载的。
K(ab), L_I(ab) 等分别表示 K 壳层, L_I 壳层的电子的结合能。

续表

Z 元素	K-系										L-系										M-系					Z 元素	
	K-系					L _I -系					L _{II} -系					L _{III} -系					M-系						
	K(α)	Kβ	Kβ ₁	Kβ ₂	Kα ₁	Kα ₂	L _I (α)	L _I (β)	L _I (γ)	L _I (ab)	L _{II} (γ ₁)	L _{II} (β ₁)	L _{II} (α)	L _{II} (ab)	L _{III} (β ₂)	L _{III} (α ₁)	L _{III} (α ₂)	L _{III} (β ₁)	L _{III} (β ₂)	L _{III} (β ₃)	M _K (ab)	M _K (β ₁)	M _K (β ₂)	M _K (α ₁)	M _K (α ₂)		
25 Mn	6.540	6.489			5.898	5.887	0.754	0.721	0.652	0.649	0.567	0.641	0.637	0.556													25 Mn
26 Fe	7.112	7.057			6.403	6.390	0.842	0.792	0.721	0.718	0.628	0.709	0.705	0.615													26 Fe
27 Co	7.709	7.648			6.929	6.914	0.929	0.866	0.794	0.791	0.694	0.779	0.776	0.678													27 Co
28 Ni	8.333	8.263			7.477	7.460	1.012	0.941	0.872	0.869	0.762	0.855	0.851	0.743													28 Ni
29 Cu	8.979	8.904			8.046	8.026	1.100	1.023	0.952	0.950	0.832	0.932	0.930	0.811													29 Cu
30 Zn	9.639	9.570			8.637	8.614	1.196	1.107	1.044	1.034	0.906	1.021	1.012	0.884													30 Zn
31 Ga	10.368	10.259	10.263	10.365	9.250	9.223	1.300	1.197	1.134	1.125	0.984	1.117	1.098	0.957													31 Ga
32 Ge	11.104	10.976	10.980	11.099	9.885	9.854	1.420	1.294	1.249	1.218	1.068	1.218	1.188	1.036													32 Ge
33 As	11.868	11.718	11.724	11.862	10.542	10.506	1.530	1.388	1.360	1.317	1.155	1.325	1.282	1.120													33 As
34 Se	12.658	12.437	12.444	12.650	11.220	11.179	1.653	1.490	1.477	1.419	1.244	1.436	1.379	1.204													34 Se
35 Br	13.474	13.282	13.289	13.467	11.922	11.876	1.794	1.596		1.526	1.339	1.550	1.480	1.293													35 Br
36 Kr	14.322	14.102	14.110	14.312	12.648	12.596	1.920	1.706	1.697	1.756	1.636	1.675	1.586														36 Kr
37 Rb	15.201	14.949	14.959	15.183	13.393	13.333	2.067	1.826	1.817	1.866	1.752	1.842	1.694	1.482													37 Rb
38 Sr	16.105	15.822	15.833	16.082	14.163	14.095	2.216	1.947	1.936	2.007	1.871	1.940	1.806	1.582													38 Sr
39 Y	17.037	16.723	16.735	17.013	14.956	14.880	2.369	2.072	2.060	2.145	1.995	1.761	1.922	1.685													39 Y
40 Zr	17.998	17.651	17.665	17.967	15.772	15.688	2.547	2.201	2.187	2.307	2.302	1.876	2.042	1.792													40 Zr
41 Nb	18.986	18.603	18.619	18.949	16.612	16.518	2.698	2.334	2.319	2.465	2.461	1.996	2.166	1.902													41 Nb
42 Mo	20.002	19.587	19.605	19.962	17.476	17.371	2.866	2.473	2.455	2.625	2.623	2.394	2.293	2.015													42 Mo
43 Tc	21.054	20.595	20.615	21.002	18.364	18.248	3.054			2.795	2.536		2.424														43 Tc
44 Ru	22.118	21.631	21.653	22.070	19.276	19.147	3.236	2.763	2.741	2.966	2.964	2.683	2.558	2.252													44 Ru
45 Rh	23.224	22.695	22.720	23.169	20.213	20.070	3.419	2.915	2.890	3.146	3.143	2.834	2.696	2.376													45 Rh
46 Pd	24.350	23.787	23.815	24.295	21.174	21.017	3.617	3.072	3.045	3.330	3.328	2.990	2.838	2.503													46 Pd
47 Ag	25.514	24.907	24.938	25.452	22.159	21.987	3.806	3.234	3.203	3.524	3.519	3.150	2.984	2.633													47 Ag
48 Cd	26.711	26.057	26.091	26.639	23.170	22.980	4.019	3.401	3.367	3.727	3.716	3.316	3.133	2.767													48 Cd
49 In	27.940	27.233	27.271	27.856	24.206	23.998	4.237	3.572	3.535	3.938	3.920	3.487	3.286	2.904													49 In
50 Sn	29.200	28.439	28.481	29.104	25.267	25.040	4.465	3.750	3.708	4.156	4.130	3.662	3.443	3.044													50 Sn

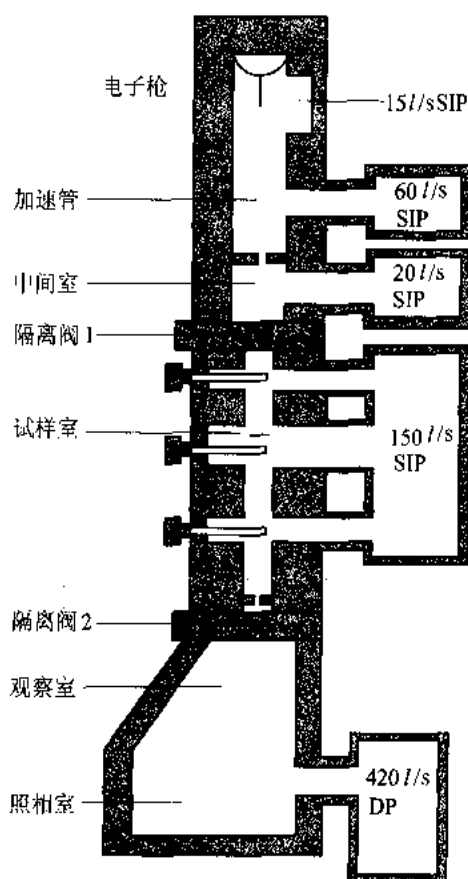
续表																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
K - 系						L - 系						M - 系																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
K - 系						L - 系						M - 系																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				
Z 元素	K(ab)	K β_3	K β_1	K β_2	K α_1	K α_2	L γ_1	L γ_2	L β_3	L β_1	L β_2	L α_1	L α_2	L γ	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab)	M γ (ab

续表

Z 元素	K-系										L-系										M-系									
	K-系					L _I -系					L _{II} -系					L _{III} -系					M _{IV} -系					M _V -系				
	K(α)	Kβ	Kβ ₁	Kβ ₂	Kα ₁	Kα ₂	L _I (α)	L _I (β)	L _I (γ)	L _I (δ)	L _{II} (α)	L _{II} (β)	L _{II} (γ)	L _{II} (δ)	L _{II} (ε)	L _{III} (α)	L _{III} (β)	L _{III} (γ)	L _{III} (δ)	L _{III} (ε)	M _{IV} (α)	M _{IV} (β)	M _{IV} (γ)	M _{IV} (δ)	M _{IV} (ε)	M _V (α)	M _V (β)	M _V (γ)	M _V (δ)	Z 元素
77 Ir	76.112	73.190	73.548	75.606	64.885	63.276	13.424	12.922	10.866	10.509	12.824	12.510	10.706	9.649	11.215	10.919	9.174	9.088	8.040	2.116	2.053	2.041	1.980	1.975	77 Ir					
78 Pt	78.395	75.355	75.735	77.864	66.821	65.112	13.892	13.359	11.233	10.852	13.273	12.940	11.069	9.973	11.564	11.249	9.441	9.360	8.267	2.202	2.127	2.122	2.050	2.046	78 Pt					
79 Au	80.723	77.567	77.971	80.172	68.792	66.978	14.353	13.807	11.608	11.203	13.733	13.379	11.440	10.307	11.918	11.583	9.712	9.626	8.493	2.291	2.204	2.206	2.123	2.118	79 Au					
80 Hg	83.103	79.809	80.240	82.530	70.807	68.883	14.846	14.262	11.993	11.561	14.239	13.828	11.821	10.649	12.284	11.922	9.987	9.896	8.720	2.385	2.282	2.295			80 Hg					
81 Tl	85.528	82.104	82.562	84.933	72.859	70.820	15.344	14.794	12.388	11.929	14.698	14.289	12.211	10.992	12.657	12.270	10.267	10.171	8.952	2.485	2.362	2.389	2.270	2.265	81 Tl					
82 Pb	88.006	84.436	84.922	87.351	74.956	72.792	15.860	15.215	12.791	12.304	15.198	14.762	12.612	11.347	13.035	12.621	10.550	10.448	9.183	2.586	2.442	2.484	2.345	2.339	82 Pb					
83 Bi	90.527	86.819	87.328	89.846	77.095	74.802	16.385	15.708	13.208	12.689	15.708	15.245	13.021	11.710	13.418	12.978	10.837	10.729	9.419	2.687	2.525	2.579	2.422	2.416	83 Bi					
84 Po	93.112	89.231	89.781	92.363	79.279	76.851	16.935		13.635	13.083	16.244	15.741	13.445		13.817	13.338	11.129	11.014	9.662						84 Po					
85 At	95.740	91.707	92.287	94.974	81.499	78.930	17.490		14.065		16.784	16.249	13.874		14.215		11.425	11.303							85 At					
86 Rn	98.418	94.230	94.850	97.622	83.768	81.051	18.058		14.509		17.337	16.768	14.313		14.618		11.725	11.596							86 Rn					
87 Fr	101.147	96.791	97.460	100.307	86.089	83.217	18.638		14.973		17.924	17.300	14.768		15.028	14.448	12.029	11.893							87 Fr					
88 Ra	103.927	99.415	100.113	103.051	88.454	85.419	19.233	18.354	15.442	14.745	19.078	17.845	15.233	13.661	15.442	14.839	12.338	12.194	10.630						88 Ra					
89 Ac	106.759	102.084	102.829	105.849	90.868	87.660	19.842		15.929		19.078	18.405	15.710		15.865		12.650	12.499							89 Ac					
90 Th	109.649	104.813	105.591	108.699	93.334	89.938	20.470	19.503	16.423	15.640	19.692	18.979	16.199	14.507	16.303	15.621	12.967	12.807	11.117	3.491	3.145	3.332	2.996	2.986	90 Th					
91 Pa	112.581	107.576	108.409	111.605	95.852	92.271	21.102	20.094	16.927	16.101	20.311	19.565	16.699	14.944	16.731	16.022	13.288	13.120	11.364		3.239		3.082	3.072	91 Pa					
92 U	115.603	110.387	111.281	114.587	98.422	94.649	21.756	20.709	17.452	16.573	20.947	20.164	17.217	15.397	17.167	16.425	13.612	13.437	11.616	3.728	3.336	3.552	3.170	3.159	92 U					
93 Np	118.619		113.725	118.067	100.781	96.844	22.417	21.336	17.986	17.058	21.596	20.781	17.747	15.874	17.614	16.837	13.942	13.757	11.887						93 Np					
94 Pu	121.760		116.943	120.350	103.300	99.168	23.095	21.979	18.537	17.553	22.263	21.414	18.291	16.330	18.053	17.252	14.276	14.082	12.122						94 Pu					
95 Am	124.876		120.350	123.960	105.949	101.607	23.793		19.103	18.060	22.944	22.061	18.849		18.525	17.673	14.615	14.409	12.381						95 Am					
96 Cm	128.088		122.733	126.490	108.757	104.168	24.503				23.640	22.703	19.399		18.990	18.096	14.953	14.740							96 Cm					
97 Bk	131.357		126.490	130.484	111.676	106.862	25.230				24.352	23.389	19.961		19.461	18.529	15.304	15.080							97 Bk					
98 Cf	134.683		127.794	133.290	114.778	109.699	25.971				25.080	24.070	20.557		19.938	18.983	15.652	15.418							98 Cf					

附录 3 真空排气系统

透射电子显微镜内的电子通道都是处于高真空状态的。附图 3-1 是 FEG 分析电子显微镜(JEM-2010F)的真空系统示意图。为了保持稳定的发射,采用了专用的离子溅射泵(SIP:sputter ion pump)(抽气速度为 15 l/s)来抽电子枪发射体周围的真空,为了防止加速管放电,采用了专用的 SIP(60 l/s)来抽加速管部分的真空,可以达到 3×10^{-8} Pa 的超高真空。在加速管与镜筒之间,设计了一个中间室,以实现梯度真空状态。用 150 l/s 的 SIP 抽试样室和镜筒的真空,试样周围的真空度可达到 3×10^{-5} Pa。在试样周围真空中残留的气体将会引起试样污染(contamination),妨碍观察和分析。为此,要尽量减少引起试样污染的碳氢物质的发生源,在真空系统中,采用了 SIP 干式泵的真空系统。而且,带有烘烤镜筒内壁和试样台的功能。同时,在试样附近还装有用液氮冷却的防污染装置,照相室和底片的排气量大,所以,采用 420 l/s 的油扩散泵(DP:oil diffusion pump)抽真空。镜筒与照相室之间也处于梯度真空状态。扩散泵 DP 的前级采用机械泵(RP:rotary pump)排气。在附表 3-1 中归纳了 TEM 中使用的真空泵的原理和特点。



附图 3-1 场发射型分析电子显微镜(JEM-2010F)的真空系统示意图

附表 3-1 透射电子显微镜用的真空泵的原理和特点

真 空 泵	原 理	使用真空度	特 点 等
机械泵 (RP: rotary pump)	在用油润滑和保持机械密封的容器内, 转子旋转, 吸入气体、压缩后排出气体	大气压 $\sim 10^{-2}$ Pa	因为它可以从大气压开始工作, 所以, 可以用于 TEM 的初始真空的排气, 以及作为油扩散泵和涡轮分子泵的前级泵 泵停止运转以后, 为防止返油, 必须放气, 使泵内处于大气状态
油扩散泵 (DP: oil diffusion pump)	将油加热到高温, 使油蒸气从喷嘴高速喷出, 这喷射流带着气体分子, 送到排气口	$10^{-1} \sim 10^{-8}$ Pa	它可以从比较低的真空度开始使用, 而且, 抽气速率很大, 所以, 它用于 TEM 中排气量大, 放出气体多的照相室的真空抽气。如果前级真空度低, 有真空系统返油的危险, 所以, 必须用机械泵作为它的前级泵抽气
离子溅射泵 (SIP: sputter ion pump)	磁控管放电产生的离子溅射在钛表面上, 它放出活性分子吸附气体分子附着在泵壁上	$10^{-2} \sim 10^{-9}$ Pa	因为不使用油, 所以, 称它为干式泵, 可以用于 TEM 的电子枪和镜筒排气 因为是使排出的气体吸附在泵的内壁上, 所以, 不适合放出气体多的真空系统, 也可以认为, 它是一种保持高真空的系统, 它不能吸附氮、氢等惰性气体分子。加热离子溅射泵, 用扩散泵抽, 这样的烘烤维护可以复活泵的抽气能力
涡轮分子泵 (TMP: turbo molecular pump)	用高速旋转的金属翼来抽气体分子	$10^{-2} \sim 10^{-8}$ Pa	可以从低真空开始工作, 是干式真空系统。所以, 可以用于 TEM 的镜筒排气, 为了降低机械振动, 可以用磁悬浮旋转翼的涡轮分子泵。用机械泵作为前级排气泵
低温吸气泵 (CP: cryo pump)	用液氮等冷却, 使气体分子吸附在金属表面上	$10^{-2} \sim 10^{-13}$ Pa	能够吸附包括惰性气体分子的所有气体分子。所以, 可以达到所谓的极限真空, 在试样室中设置的防污染装置的冷阱也是一种低温吸气泵

附录 4 分析电子显微方法的有关计算机软件

最近的微型计算机(PC)的处理能力已有惊人的发展,性能方面与以前的小型计算机和 workstation 计算机(EWS)已经可以媲美,并且,价格低,供应量大。以前,分析电子显微镜的数据处理和分析都是使用具有专用数据处理单元的计算机。现在,微型计算机已被广泛用于数据处理。这里,介绍供分析电子显微镜数据处理的有关软件。

4.1 软件分类

为方便起见,软件可以大致分为如下 3 类。

4.1.1 计算·模拟软件

输入物质的名称、拍摄和分析条件,按某个计算公式或模型输出计算结果。用于实验前结果的预测、与实验结果比较和数据评价。

4.1.2 数据分析·图像处理软件

输入实验结果(图像或谱的数据),按照指定的运算处理,输出计算结果。用于从实验结果抽出特定的信息、使之图像化。

4.1.3 设备控制软件

控制设备(TEM 和分析装置)的软件。如果输入拍摄、分析条件,那么,为实现这个条件的信号就送入设备,设备就按这些条件运转。一直运行到收集实验数据,还可能扩展到使设备自动运转。

4.2 软件简要介绍

附表 4-1 中列出了市场销售的主要软件。它们的名称和简要情况介绍如下:(M):Macintosh 版、(W):Windows 版。

4.2.1 计算·模拟软件

Desktop Microscopist (M)

可进行电子衍射、会聚束电子衍射花样的计算。也可以在输入电子衍射花样后解析电子衍射花样。

出版公司:Virtual Laboratories

Electron Flight Simulator (W)

根据蒙特卡罗模拟,求入射到试样中电子散射的轨迹。也可以计算试样产生的特征 X 射线谱。

附表 4-1 可用于微型计算机的分析、图像处理软件一览表

(M):Macintosh 版; (W):Windows 版

(1)计算·模拟	(2)数据分析·图像处理	(3)设备控制
Desktop Microscopist (M) ^① Electron Flight Simulator (W) Mac Tempas (M) Mss Win32 (W)	Adobe Photoshop (M)(W) analy SIS (W) CRISP (W) Desktop Microscopist (M) ^① DIFFPACK (M) Digital Micrograph (M) ^② ELD (W) EL/P (M) ^② Image Gauge (M)(W) Image-Pro Plus (M)(W) L Process (M) NIH Image (M)(W) Noesys(スノバイグラス) (M)(W) SEMPER (W) Tri Merge (W) Tri View (W) Ultimage (M)	Auto Adjust System (W) Digi Scan (M) Digital Micrograph (M) ^② Drift Correction System (W) ECL EL/P (M) ^② HREM(M) TEM Auto Tune (M)

①(1)和(2)是对应的软件;

②(2)和(3)是对应的软件。

出版公司:Small World

(E-mail: dchernoff@aol.com)

Mac Tempas (M)

按照多层法计算高分辨电子显微像和电子衍射花样。

出版公司:Total Resolution

<http://www.totalresolution.com/>

Mss Win32(W)

按照多层法计算高分辨电子显微像和电子衍射花样的计算。

出版公司:日本电子株式会社

4.2.2 数据分析·图像处理软件

Adobe Photoshop (M)(W)

通用图像处理和绘图软件。具有很多功能,应用范围很广。

出版公司:Adobe 系统公司

analySIS (M)

是 TEM 用的图像处理软件。可以进行三维图像分析、傅里叶变换(FFT)、图像运算等图像处理。

出版公司:Soft - Imaging System GmbH

CRISP (W)

输入 TEM 像,进行傅里叶变换(FFT)等的图像处理和晶体结构分析。

出版公司:Calidris

DIFPACK (M)

与 Digital Micrograph 软件组合起来使用,输入电子衍射花样,就可进行电子衍射分析。

出版公司:Gatan Inc.

Digital Micrograph (M)

可进行慢扫描(SS)-CCD 摄像机和像过滤器(GIF)的控制,以及 TEM 像的解析和图像处理。

出版公司:Gatan Inc.

ELD(W)

与 CRISP 软件组合起来使用,输入电子衍射花样,就能进行指标化等的电子衍射解析和晶体结构的分析。

EL/P(M)

EELS 谱仪的控制和 EELS 数据的分析。

出版公司:Gatan Inc.

Image Gauge(M)(W)

可进行成像板图像的显示、图像处理、打印等。

出版公司:富士胶片株式会社

Image-Pro Plus (M)(W)

是通用图像测量分析软件。可以进行傅里叶变换(FFT)、空间过滤处理、颗粒分析等。

出版公司:Planetron Inc.

L Process (M)(W)

与 Image Gauge 软件组合,可以进行傅里叶变换(FFT)、图像运算等的图像处理。

出版公司:富士胶片株式会社

NIH Image (M)(W)

用 NIH 做成的通用图像处理软件。也可以进行颗粒分析。

用下列地址可以下载免费软件:

<http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>

Noesys (M)(W)

通用图像测量分析软件,可以进行傅里叶变换(FFT)、可以实现高到 7 维数据的图像化处理等。

出版公司:Fortner Research 公司

SEMPER(W)

是用于 TEM 的图像处理软件,可以进行傅里叶变换(FFT)、图像运算等的图像处理和颗粒分析。

出版公司:Synoptics 公司

TriMerge (W)

将连续倾斜试样得到的一系列电子衍射花样输入进去,建立试样的三维结构。

出版公司:Calidris

TriView(W)

显示用 TriMerge 软件建立的三维结构。

出版公司:Calidris

Ulimage(M)

通用图像测量分析和颗粒分析软件,在科学测量分析领域中已广泛使用。

出版公司:GRAFTEK 公司

4.2.3 控制软件

Auto Adjust System (W)

可以对 TV 摄像机拍摄的非晶高分辨电子显微像进行傅里叶(FFT)变换,分析像散的值和聚焦值,进行 TEM 的合轴调整、消像散、聚焦控制。也可以进行无彗形像差轴的调整。

出版公司:日本电子株式会社

Digi Scan (M)

是控制 TEM(STEM)的扫描像观察装置的扫描系统软件。用数字扫描来拍摄 STEM 像。能将 STEM 像自动收入到 Digital Micrograph 软件中。

出版公司:Gatan Inc。

Drift Correction System (W)

控制装入 TEM 的试样台的压电单元,一边用 TV 摄像机监视 TEM 像,一边自动修正试样的漂移。也能高精度地使试样微动。

出版公司:日本电子株式会社

ECL

是日本电子株式会社生产的 TEM 的控制软件。可以用 TEM 内装的计算机或通用微型计算机(用 RS-232C 连接)进行 TEM 的控制。因为几乎可以控制所有的操作,所以,可以扩展到遥控和自动运转等操作中。

出版公司:日本电子株式会社。

HREM (M)

可以对慢扫描(SS)-CCD 摄像机拍摄的非晶高分辨电子显微像进行傅里叶变换(FFT),测量像散的大小和聚焦值,进行电镜的合轴对中调整、消像散和聚焦。

出版公司:Gatan Inc.

TEM Auto Tune (M)

可以控制 TEM 的偏转系统、启动像颤动功能、从慢扫描(SS)-CCD 摄像机拍摄的像确定

正焦点,并控制聚焦。

出版公司:Gatan Inc.

以上,列举了最近比较常用的数据处理和控制软件。

我们认为,以后这些软件还会被改进,或被新的软件代替。关于软件的情况,可以从国际互联网上获得新的信息^[1]。虽然市场销售的软件买来就可以用,比较省事,但是,它缺乏针对性和特点。在这种情况下,可以按照研究的目的,自己制作基于数字数据的软件。

参 考 文 献

- 1 <http://asma7.iamp.hohoku.ac.jp/EMILLA>

索引

西 文

π 键	72	(能量损失近边结构)	71
σ 键	72	EPMA: electron probe microanalyzer	
ALCHEMI: atom location by channelling		(电子探针微分析仪)	99
enhanced microanalysis(原子位置		EXAFS: extended X-ray absorption fine	
确定的通道增强微分析)	113	structure (扩展 X 射线吸收精细	
Bragg 公式(布拉格公式)	31	结构)	71
CBED: convergent beam electron diffraction		EXELFS: extended energy-loss fine structure	
(会聚束电子衍射)	23	(扩展能量损失精细结构)	71
CCD: charge-coupled device(电荷耦合		FEG: field emission gun(场发射枪)	16
器件)	35	FET: field effect transistor(场效应管)	98
Cliff-Lorimer 因子(克利夫-洛里默		FOLZ: first-order Laue zone(一阶劳	
因子)	105	厄区)	131
C-O: condenser-objective(会聚·		Foucault 模式(傅科模式)	136
物镜)	28	Fresnel 模式(菲涅耳模式)	133
delocalization 效应(离域效应)	119	HAADF: high-angle annular dark-field	
Diff 模式(衍射模式)	31	(高角度环形暗场)	149
DQE: detective quantum efficiency		HOLZ 花样(高阶劳厄花样)	131
(量子探测效率)	37	HOLZ 线(高阶劳厄线)	131
ECP: electron channelling pattern		II: image intensifier(图像增强器)	35
(电子通道花样)	147	in-column 方式(柱体中方式)	84
EDS: energy-dispersive X-ray spectroscopy		k 因子	103
(X 射线能量色散谱(X 射线能谱)		Kramers-Kronig 变换(克雷默斯-克罗	
方法)	1,98	尼格变换)	62
EELS: electron energy-loss spectroscopy		LaB ₆ 单晶(六硼化镧单晶)	16
(电子能量损失谱方法)	1,50	Low Mag 模式(低倍像模式)	30
ELNES: energy-loss near-edge structure		Mag 模式(放大像模式)	31
		MDS: minimum dose system(最小剂量	
		系统)	12

PMT: photo-multiplier (光电倍增管) 53

Post-column 方式(柱体下方式) 84

RDF: radial distribution function
(径向分布函数) 74

SEM 像(扫描电子显微像) 144

SIT: silicon intensifier tube (硅增强管) ... 35

SOLZ: second-order Laue zone
(二阶劳厄区) 131

SSD: solid state detector (半导体
固体探测器) 98

STEM: scanning transmission electron
microscope (扫描透射电子显
微镜) 144

TEM: transmission electron microscope
(透射电子显微镜) 1

TOIZ: third-order Laue zone (三阶劳
厄区) 131

TV 摄像机(视频摄像机) 33

UTW type: ultra thin window type
(超薄窗口型) 98

WDS: wavelength dispersive X-ray spectroscopy
(X 射线波长色散谱(X 射线波
谱)方法) 98

X 射线波长色散谱(X 射线波
谱)方法 98

X 射线能量色散谱(X 射线能
谱)方法 1, 98

YAG: yttrium aluminium garnet (钇铝
石榴石) 39

ZAF 修正(原子序数·吸收·荧光
修正) 105

Z 衬度像(原子序数衬度像) 149

ZOLZ: zero-order Laue zone (零阶劳
厄区) 131

ZOLZ 花样(零阶劳厄花样) 131

中 文

A

暗电流 40

B

白线 76

半导体固体探测器 98

半固定偏压方式 19

半浸没型 145

背散射电子 2

背散射电子探测器 13

倍率 30

边 7

边缘效应 145

表面等离子体激元 61

并行探测 53

薄膜近似 103

薄膜效应 80

布拉格公式 130

部分散射截面 3

C

参照波 139

侧插方式 25

场发射 19

场发射型电子枪 16

场效应晶体管 98

超薄窗口型 98

超薄切片方法 152

超导氧化物 75

衬度 33

成像板 35

串行探测 53

磁棱镜 52
磁量子数 96

D

带间跃迁 1,50
单次散射 4
单色性 83
弹性散射 1
弹性散射截面 3
德拜环 156
德拜-瓦勒因子 90
灯丝 18
等离子激发 1,3,50,65
等离子体 60
等离子体激发 等离子 61
低加速电压的 SEM 145
低真空 SEM 145
点分析 102
点扩展函数 37
点群 125
电荷耦合器件 35
电荷有序化现象 75
电荷转移 81
电荷转移型 75
电压颤动器 44
电压轴 46
电子能量损失谱方法 1,50
电子枪 16
电子全息照相术 138
电子通道效应 111
电子衍射方法 123
电子衍射花样 31
顶插方式 25
动态范围 35
多次散射 4

多道脉冲高度分析器 98
多级加速极 22
多重散射 4

E

俄歇电子 8
厄瓦尔球 113,131
二次电子探测器 13
二级偏转 23
二极管特性 54

F

发散像 134
发射电流 43
发射极 19
放大倍率 31
放大透镜系统 30
非弹性散射 1
非弹性散射截面 3
非弹性散射平均自由程 67
非通道条件 116
分析电子显微镜 15
分析模式 58
粉碎方法 150
峰背比 56,101
夫累铭左手法则 29,132

G

伽玛(γ)型能量过滤器 85
高角度散射暗场 STEM 方法 148
高阶反射 130
高斯分布 107
高压颤动器 46
高压电缆 21
高压发生器 21

高压缸	21
固定偏压方式	19
观察室	32
光电倍增管	53
光电二极管阵列	54
光激励隐像显现性荧光粉	35
轨道量子数	96

H

合峰	108
黑度	33
后焦面	28
化学减薄法	151
会聚·物镜	28
会聚小透镜	23
会聚离子束(FIB)方法	153
会聚束电子衍射方法	124
会聚束电子衍射花样	23, 125
会聚像	134

J

极靴	27
加热试样架	25
间隙	29
焦距	27
介电函数	59
接收角	58
金刚石	72
金刚石刀	152
径向分布函数	74
巨磁阻效应	75
聚光镜	43
聚焦电流	30, 42

K

卡斯特因-亨利型能量过滤器	84
---------------------	----

考克洛夫特·瓦耳顿型高压电路	21
空间分辨率	101
空间群	125
空位	75
扩展 X 射线吸收精细结构	71
扩展能量损失精细结构	71

L

冷却试样架	25
冷阴极 FEG	20
冷阴极方式	16
离化截面	102
离焦方法	132
离子减薄方法	152
立体观察	143
量子探测效率	37
零损失	50
卢瑟夫散射	3
罗伦兹力	52, 132
罗伦兹显微方法	132

M

马氏体相变	76
慢扫描 CCD 摄像机	39
漫散射	92
面通道效应	113
模拟	6
磨坑机	153

N

内壳层电子激发	1, 4, 50
内壳层电子激发谱	70
内势	139
纳米束电子衍射方法	123
能量过滤器	81

- 能量色散面 52
 能量损失函数 59
 能量损失近边结构 71
- O**
- 欧米伽(Ω)型能量过滤器 85
 偶极子近似 62
- P**
- 泡利原理 96
 铍窗口型 98
 铍试样架 25
 偏离参量 127
 偏压 19, 43
 偏转线圈 23
 平均自由程 4
 屏蔽效应 64
 屏蔽参数 3
 谱仪 52
- Q**
- 切片方法 152
 球差系数 27
 全息照片 138
- R**
- 热电子发射型电子枪 18
 热漫散射 92
 热阴极场发射电子枪 20
 热阴极方式 16
 韧致辐射 1, 50
- S**
- 三窗口方法 87
 散射截面 2
 散射吸收衬度 28
 声子激发 50
 扫描电子显微方法 144
 扫描透射电子显微镜 144
 色差系数 27
 闪光处理 20
 石墨 72
 试样架 24
 试样台 24
 束的扩展 4
 衰减 39
 双窗口方法 86
 双棱镜 138
 双喷射减薄方法 150
 双束激发 68
 死时间 101
- T**
- 逃逸峰 108
 特征 X 射线 8
 特性曲线 33
 体积等离子体 61
 投影镜 30
 透过电子 1
 透过能力 5
 透射电子显微镜 15
 图像增强器 35
- W**
- 微分散射截面 3
 微量热敏式 EDS 99
 韦氏极 18
 钨灯丝 18
 无窗口型 99
 无能量色散面 82

无色差面	82
物镜	27
物镜的小透镜	30

X

吸收系数	5
吸收修正	106
系统的 X 射线	108
纤维光导板	33
相干韧致辐射	108
相位衬度	28
相位像	138
像颤动器	46
消光距离	127
消像散	27
肖特基效应	20
行程	6
旋转像	29
选区电子衍射方法	123
选区光阑	123
选择规则	64, 95

Y

衍射群	125
钇铝石榴石闪烁器	39
阴极发光探测器	13
荧光产额	95
荧光屏	32
元素面分布分析方法	102

元素面分布图	85
原子散射因子	3
原子位置确定的通道增强微分 析方法	113
跃变比例法	86
晕环	156

Z

杂散 X 射线	108
杂散磁场校正	55
照明透镜系统	23
照相底片	33
照相机长度	31
真空蒸涂方法	155
振幅衬度	28
振幅像	139
整形	152
正焦方法	136
正态分布	107
质量吸收系数	5
中间镜	30
轴通道效应	112
主量子数	96
自偏压方式	19
自旋轨道相互作用	97
自由电子激发	1, 50
总角动量量子数	97
总散射截面	2

作者介绍

- 进藤 大辅** 工学博士
- 1953 年 7 月 生于日本国山形县鹤冈市
- 1982 年 3 月 东北大学研究生院 工学研究专业 博士毕业
- 1982 年 4 月 东北大学金属材料研究所 助教
- 1992 年 4 月 东北大学选矿冶炼研究所 (现:多元物质科学研究所) 副教授
- 1994 年 6 月至现在 东北大学多元物质科学研究所 教授
- 1997 年至现在 日本电子显微镜学会 理事
-
- 及川 哲夫** 工学博士
- 1951 年 8 月 生于日本国长崎县国见镇
- 1980 年 3 月 工学院大学研究生院 工学研究专业 博士毕业
- 1980 年 4 月 日本电子株式会社 工作
- 1994 年 4 月至现在 日本电子株式会社 主任研究员
- 1994 ~ 1995 年 东北大学 兼职讲师
- 1997 年至现在 日本电子显微镜学会 常务理事