



# 近代电子显微学在材料科学上的应用

李方华

(中国科学院物理研究所)

固体材料的应用日趋广泛,稳定材料工艺、改善性能、不断探索具有特定性能的新材料是生产斗争向材料科学提出的问题。材料科学的一个重要任务是了解材料的形成和处理过程、结构(包括晶体结构、缺陷、组分等)以及性能之间的相互关系,总结其规律。材料的形成过程不同会使材料的结构和性能有差异,各种材料的物理性能(力学、光学、电学、磁学和超导性能等)又大都与结构有关,因而研究材料结构是了解材料工艺与性能之间关系的一个重要桥梁,是为稳定工艺条件、改善性能、探索新材料提供资料的一个重要方面。

电子显微学是用电子显微镜来研究各种材料微观和亚微观结构的科学。在科学不发达的古代人们只能靠肉眼来区别各种不同的物体,以后有了放大镜和光学显微镜,才大大开阔了人们的眼界。三十年代末期出现了电子显微镜,它的分辨本领(能分辨开的最短距离)远优于光学显微镜,揭开了物理学、化学、冶金学、生物学等领域中的许多科学之谜,因而受到极大的重视,获得迅速发展。电子显微学诞生以来三十多年间,它在材料科学上的应用大体可划分为以下三个阶段:

1. 1955年以前电子显微镜的功能基本上只限于显微放大。它在固体材料上的应用则局限于表面复型技术,电子不能透过材料本身以观测材料内部的结构,只能用电子易透过的有机材料薄膜把要观测材料的表面形态复制下来,然后将此复制品(称复型)置于电子显微镜中观察,以间接地了解固体的表面状况。此期间内虽已平行地发展了观测薄膜和表面晶体结构的电子衍射技术,但电子衍射与电子显微学的发展互不相干,各自成独立的学科。

2. 五十年代中期发展了直接观察薄膜内部结构的透射技术。从复型技术到透射技术是电子显微学发展史上一个大的转折点。一方面它对固体材料的研究发生了一个飞跃,使之成为研究固体内部微观结构(特别是晶体缺陷)的一个有力工具;另一方面,透射显微像远远越出了显微放大的范畴,它的成像机理建立在电子衍射理论的基础上,透射技术又促进了电子衍射动力学理论的发展,使电子衍射与电子显微学从此在材料科学的研究中得到统一。

3. 近十年来,电子显微镜的分辨本领不断提高,可直接观察到单个原子,发展了超高压电子显微镜和扫描电子显微镜,发展了显微图的分析技术,在透射技术中又发展了弱束技术。这几方面的新进展为电子显微学打开了一个崭新的局面,使它在材料科学中占有日益重要的地位。

本文简单介绍了电子显微学中除复型技术外,其他几方面的基本原理和发展现状。

## 一、透射技术

图1是电子透过物体而成像的路程图。物体  $AB$

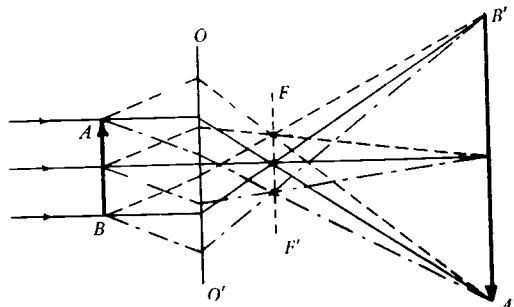


图1 电子透过物体成像的路程图  
 $AB$ -物体,  $A'B'$ -像,  $OO'$ -物镜,  $FF'$ -物镜后焦点

的衍射电子束聚焦于物镜后焦点  $FF'$ 。若在此平面内放置一个可调节的光阑(物镜光阑),改变光阑位置和孔径大小来选择成像的电子束,则可有以下三种成像方式:

### 1. 直接像

若令透过电子束(零级衍射束)和衍射束(一束或一束以上)同时通过物镜光阑,则得到一个反映出晶体点阵周期结构的像,称直接像或点阵像(图2a)。直接像的成像原理和光学显微镜相似,也和单晶体结构分析相类似。在单晶体结构分析中,收集了大量衍射数据之后,再进行傅立叶分析,换言之,衍射像的傅立叶

变换就是被分析晶体结构的像。如果取一个相应于通过原点的某倒易点阵平面的衍射图,对它作傅立叶变换,则可得晶体结构在垂直于此倒易点阵平面方向上的投影像。在电子显微镜中,聚焦在物镜后焦面上的衍射图永远相应于通过原点且垂直于入射电子束方向的倒易点阵平面,同时,物镜又自动完成了傅立叶分析的功能,因此最终所得的显微像便是晶体点阵周期结构沿入射电子束方向的投影像,不过由于透镜有像差,而且物镜光阑又只允许一部分衍射束通过,使所得的像是晶体结构一个很不完善的投影像。

### 2. 亮场像

若只允许透过电子束通过物镜光阑,则所得的像不能反映出晶体点阵的周期结构,这种像称亮场像(图2b)。物体中产生强衍射束的地方,透过电子束就减弱,像的反衬反映了物体上各点产生的衍射束强度,故亮场像亦称衍衬像。

### 3. 暗场像

暗场像是只允许一个衍射束通过物镜光阑(图2c),所得像的反衬亦反映了物体上各点所产生的衍射束强度,故与亮场像同属于衍衬像。它的反衬恰与亮场像互补。与亮场像相比,它的优点是可选区电子衍射来选定晶体的反射晶面,像的反衬也较好,但由于在一般仪器内,衍射束不平行于物镜光轴,球差较大,使像的分辨本领降低。如果能倾斜电子束光源系统,

使衍射束平行于物镜光轴,则像的分辨本领将和亮场像一样。

此外,若在物镜的像平面放一个光阑(选区光阑),在观察过程中改变中间镜的焦距,使其物面与物镜的后焦面相重合,从而使衍射束聚焦到萤光屏或照相底板上,则得到选区电子衍射图(图2d),选区面积随光阑孔径大小而定。选区电子衍射对拍摄和分析透射电子显微图有重要的作用。

衍衬像的观察工作虽早已开始,1949年海登赖希(Heidenreich)曾制备出足够薄的铝膜,用透射方法观察了薄膜的衍衬像,并用电子衍射效应来解释其成像原理<sup>[1]</sup>,但未能把薄膜的衍衬像与其内部微观结构联系起来。1956年博尔曼(Bollman)<sup>[2]</sup>和赫希(Hirsch)等<sup>[3]</sup>分别在铬镍不锈钢和铝薄膜的衍衬像中观察到位错线,而且赫希等在强电子束照射下观察到这些线的运动,从此透射电子显微学引起人们极大的兴趣,迅速发展成直接观察晶体缺陷的有力工具,在观测位错、层错、孪晶界、晶粒间界、点缺陷团以及铁磁体和铁电体的畴结构等方面进行了大量的工作。同时,由于衍衬像的成像机理建立在电子衍射理论的基础上,衍衬像的实验技术又与选区电子衍射有密切联系,因而使电子衍射与电子显微学在材料科学中成为一对不可分离的孪生兄弟。

随着电子显微镜分辨本领的提高,1956年门特(Menter)<sup>[4]</sup>在酞菁铂和铜衍生物薄膜的电子显微图中观察到(20I)点阵面的投影像(图4),像条纹的周期

反映出晶体点阵面的面间距。显然,为获得这种像,显微镜分辨本领的数值必须小于晶体点阵面间距。在缺陷晶体的直接像中,缺陷区域表现为条纹的中断和弯曲(图5)。如果把像条纹的中断等同于点阵面的中断,则由此可精确测定位错中心的距离;如果把像条纹的分布等同于点阵面的分布,则根据条纹中断处附近条纹的弯曲情形,可以直接测定位错中心的应力场。推而广之,可以研究更复杂的位错性质。在此假设的基础上曾进行过一些缺陷观测工作。然而科克因(Cockayne)等的工作否定了像条纹分布与点阵面之间有简单的一一对应关系,证明像条纹的中断和弯曲与衍射条件有关<sup>[6]</sup>。因此用直接像来研究晶体缺陷并不像通常所设想的那样简单。只有当改变了衍射条件,而像基本上不变时,才可用直接像来研究晶体缺陷的性质。

光学技术中的水纹图形法亦可用

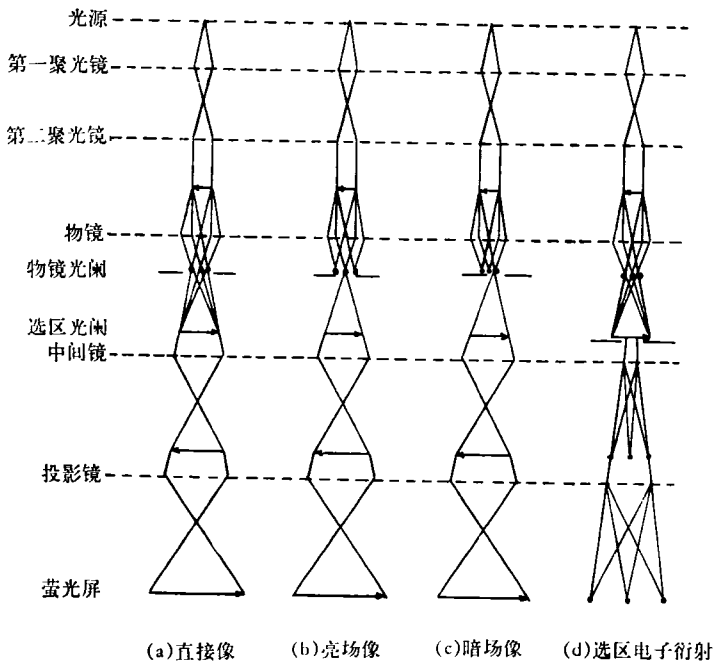


图2 电子显微镜不同成像方式的电子束路程图

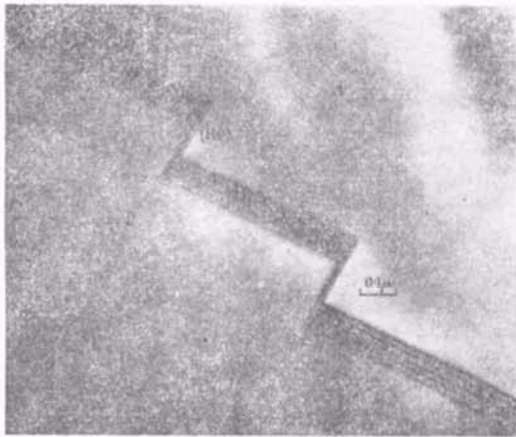
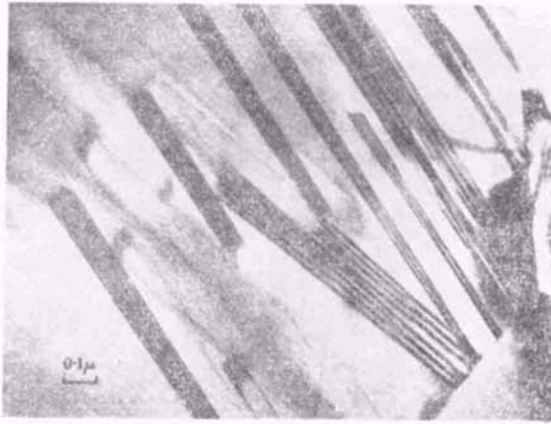
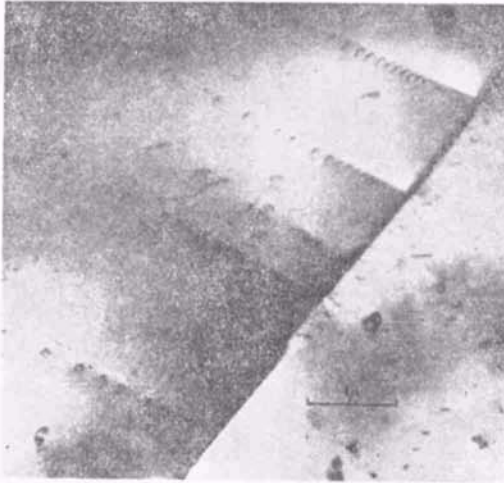


图3 不锈钢薄膜的衍衬像<sup>[4]</sup>

(上)位错, (中)堆垛层错, (下)孪晶界

于电子显微镜中<sup>[7,8]</sup>。当两个有周期结构的图形相重叠时,所得的叠加图形亦有周期结构,只是其周期间距较原来的图形大,这种叠加图形称水纹图形。设有两组平行线,其线间距分别为 $d_1$ 及 $d_2$ ,若将此两组线平行



图4 酞菁铂晶体(20T)面的完整结构<sup>[5]</sup>

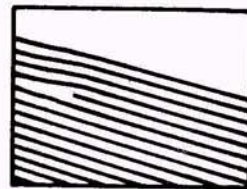
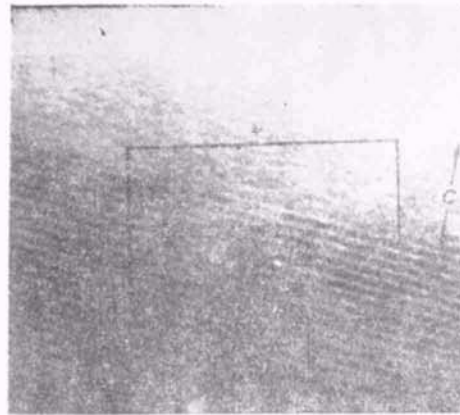


图5 (上)酞菁铂晶体的位错在(001)面上的投影<sup>[5]</sup>, (下)位错的示意图

重叠(图6a),则叠加图形周期结构的周期间距为

$$D = \frac{d_1 d_2}{d_1 - d_2},$$

若将两组平行线相互旋转一个小角 $\alpha$ 而重叠(图6b),且 $d_1 = d_2 = d$ ,则得

$$D = \frac{d}{\alpha}.$$

由此可见,只要选取合适的 $d_1$ 、 $d_2$ 和 $\alpha$ ,总可以用水纹图形来放大原始图形的周期间距。水纹图形法就是利用此原理来放大被观察晶体点阵的周期间距,从而降低了对电子显微镜分辨本领的要求。若两个重叠薄膜中之一包含着位错,则水纹图形中亦呈现出位错的形式(图7)。水纹图形的主要优点是可在仪器分辨本领较低的情形下直接观察到晶体的缺陷,然而严重的缺

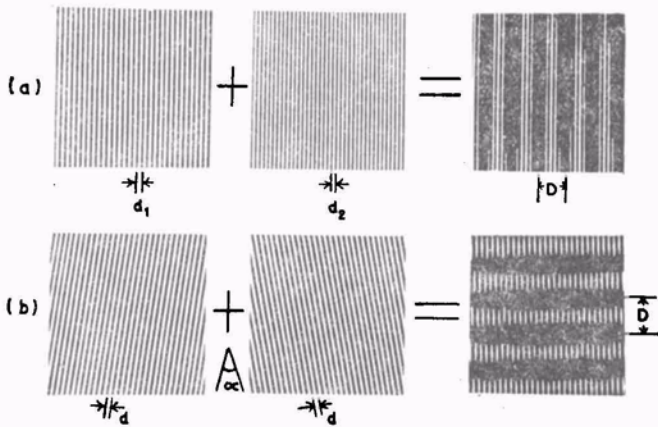


图6 水纹图形的形成

(a) 平行水纹图形, (b) 旋转水纹图形

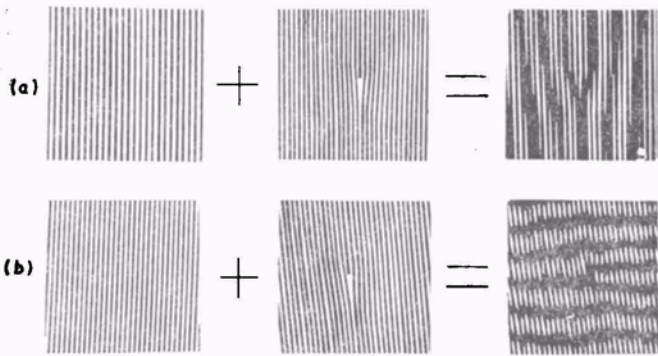


图7 位错对形成水纹图形的影响

(a) 平行水纹图形, (b) 旋转水纹图形

点是并不明确缺陷处于两个重叠薄膜中的那一个膜上。

直接观测法和水纹图形法虽均有能直观地反映出晶体缺陷的优点,但如上所述,像条纹分布与晶体点阵面之间并无简单的一一对应关系,因此用它们来研究晶体缺陷的性质时需要很谨慎小心,而且所用放大倍率高,视场小,对观测缺陷的运动受限制,被观察试样又要求很薄,制备试样较困难。衍衬法与它们相比,虽然不能直观地反映出晶体的缺陷,但是仪器不需要很高的分辨本领,放大倍率低,视场大,试样可以厚数倍,制备试样比较简单。因此在观测晶体缺陷的实际工作中,衍衬法获得较广泛的应用。

可是,近来高分辨电子显微镜的发展使像的分辨本领已达 $2\text{Å}$ 左右,用直接观测法除获得晶体点阵的条纹像外,还可以分辨出单胞中的一些细节,例如直接可见单个原子(图8)。最近几年,一些作者在实验时力求精确控制试样取向,并选用大单胞的复杂氧化物作为观察对象,使许多衍射束能同时通过物镜光阑,在多束

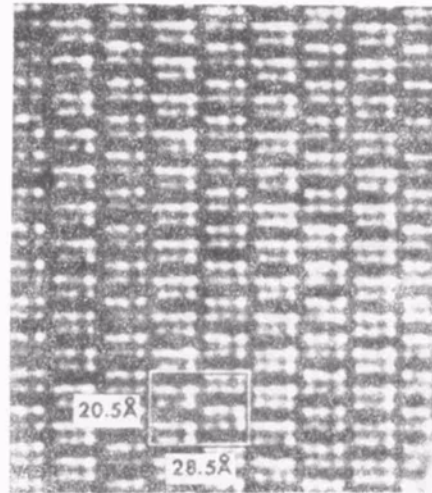


图8  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{23}$  的二维点阵像,电子束平行于  $b$  轴,框内为单胞投影 ( $a = 2.85\text{Å}$ ,  $c = 20.5\text{Å}$ )<sup>[10]</sup>

动力学衍射理论的基础上分析此种晶体点阵像的细节,发现在某些情形下,像衬与结构之间确有一一对应的联系<sup>[9,10,11]</sup>。因此,直接观测法的发展前景是颇值得注意的。

## 二、电子衍射理论

1927年发现了电子衍射现象,次年贝蒂(Bethe)首先发展了电子衍射理论<sup>[12]</sup>。此后在相当长的时间内,电子衍射与电子显微学互不相干地发展着,各自成独立的学科。透射电子显微技术问世之后,用电子衍射理论解释衍衬像成像机理的工作迅速发展起来,从此,电子衍射理论虽然在晶体结构分析工作中还有它独特的用途,但同时亦成为电子显微学的一个重要组成部分。

电子衍射理论通常有运动学理论和动力学理论之分。从外电场获得一定能量的电子进入晶体内的周期场后,其运动状态可以用薛丁格方程来表达:

$$H\Psi = E\Psi,$$

或

$$\nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}[E - V(x,y,z)]\Psi = 0,$$

式中  $H$  为哈密顿算子,

$$H \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V(x,y,z),$$

$E$  为电子的总能量,若  $U$  为加速电压,  $e$  为电子电荷,则

$$E = eU,$$

$V$  为电子进入晶体后获得的位能,若  $\varphi$  表示晶体内的周期电位,则

$$V = e\phi.$$

在一般电子显微镜的情形, 电子的加速电压为 50—100kV, 电子从外电场获得的能量 (50—100keV) 远大于电子进入晶体后的位能, 或者说  $E \gg V$ , 此时可用微扰理论来求方程式的解. 电子衍射的运动学理论乃建立在此方程最低级近似解的基础上, 其物理意义是认为电子进入晶体后只被衍射一次, 而且衍射波强度远弱于透射波的强度, 于是忽略掉透射电子束与衍射电子束之间以及衍射束彼此之间的相互作用. 然而事实上由于电子与物质的相互作用很强, 上述的运动学假设与实际情形相距甚远, 因此运动学理论只能定性解释电子衍射和电子显微图, 更定量的分析工作要靠动力学理论来进行. 动力学理论建立在方程较高级近似解的基础上, 它考虑到透射束与衍射束之间, 以及衍射束彼此之间的相互作用. 最简单的动力学理论就是贝蒂所发展的二束理论, 它假设衍射束中只有一束是强的, 考虑了此衍射束与透射束之间的相互作用, 而其余衍射束与透射束之间, 以及衍射束彼此之间的相互作用均忽略不计. 虽然二束理论的假设并不符合一般实际情形, 衍射束中往往有许多束是相当强的, 但是用二束理论却成功地解释了许多晶体缺陷的衍射像, 也成功地用于单晶体结构测定中. 近年来多束理论(认为衍射束中有许多束是强的)的研究有较大进展, 无论在单晶体结构分析抑或在点阵像和衍射像的分析中, 欲进行更精确的分析工作, 都应该考虑到多束衍射效应.

### 三、衍射像的定量分析技术<sup>[13]</sup>

如前所述, 用电子衍射动力学理论可以成功地解释各种晶体缺陷电子显微图的反衬, 而欲从衍射像来鉴定晶体缺陷的工作目前基本仍建立在尝试法的基础上, 即从实验的衍射像出发, 假定出晶体缺陷的模型, 根据电子衍射理论推算出假定模型的衍射像反衬, 再与实验结果相比较. 对于简单、常见的缺陷情形, 分析工作比较简单, 而对于复杂的缺陷情形, 分析过程往往冗长烦琐, 且难以作定量分析. 近年来在提高分析速度, 进行较定量的分析工作方面有一定进展, 更直接的分析方法亦正在探讨中.

黑德 (Head)<sup>[14]</sup> 首先用电子计算机计算出位错的计算机模拟衍射像(以下简称计算像), 亨伯耳 (Humble)<sup>[15]</sup> 发展了黑德的思想, 计算了在电子显微镜中常见的较复杂的缺陷情形的衍射像. 计算像的主要优点是直接用黑度显示出反衬的计算值(图 9), 这不仅便于对比实验和理论结果, 提高了分析速度, 而且可以使分析工作更定量一些. 计算像的用途大体上

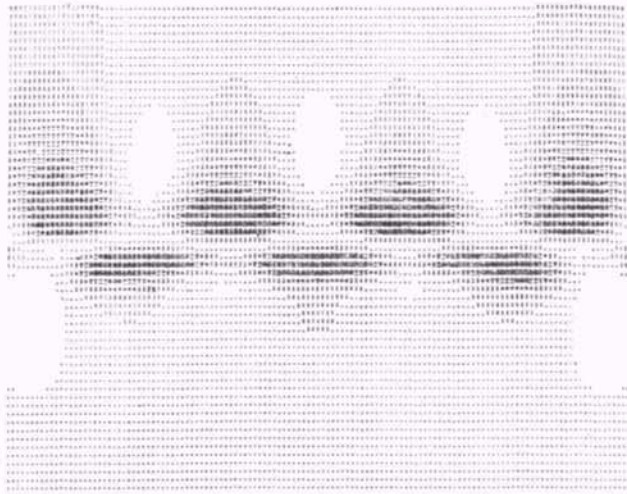


图 9 电子计算机模拟的位错衍射像<sup>[14]</sup>

可概括为以下三个方面: 第一, 迅速测定缺陷的类型. 为此预先就各类缺陷(如位错、层错等)的一些简单特点, 求出其计算像, 使观察者在电子显微镜萤光屏上进行观察时, 就可以迅速定出被观察缺陷的类型. 第二, 确定观察缺陷的最佳实验条件. 定出缺陷类型之后, 针对这类缺陷求出各种不同衍射条件下的计算像, 从中找出最有利于发现某些特殊缺陷参数微小变化的衍射条件, 以便于下一步在这些衍射条件下进行观察、对比实验和理论结果. 第三, 缺陷的鉴定. 在摄取了一系列实验像后, 从中选出有最佳特征性的实验像, 假定出各种可能的缺陷模型, 求出其计算像, 从计算像和实验像的对比中, 淘汰掉理论与实验不一致的缺陷类型. 然后选用有次佳特征性的实验像, 就余下的缺陷模型求出计算像, 再对比理论和实验像. 如此进行两三次后, 通常就只剩下两三种可能的缺陷模型. 此时针对全部能用的实验像的衍射条件, 求出这两三种缺陷模型的计算像, 再与实验像相比较, 直至最后鉴定出被观察缺陷为止.

然而, 上述鉴定缺陷的方法仍摆脱不了尝试法的范畴, 欲进一步简化衍射像的分析过程, 使分析工作更定量一些, 必须发展更直接的分析方法. 1969 年黑德指出<sup>[16]</sup>, 有可能从实验衍射像直接造出缺陷的应力场, 目前也已有一些实现这种定量分析技术的途径, 如果这种鉴定缺陷的方法获得实际应用, 则将使电子显微学在研究晶体缺陷方面发挥更大的作用.

### 四、高压电子显微技术

加速电压为 200kV 或更高一些的电子显微镜是与一般电子显微镜(加速电压不超过 100kV)同时开始研制的, 但由于设计上的问题, 约经过廿年后才有所进

展,特别是近十年来因显示出较大的优越性而发展甚快,目前已有加速电压达 3MV 的商品高压电子显微镜。

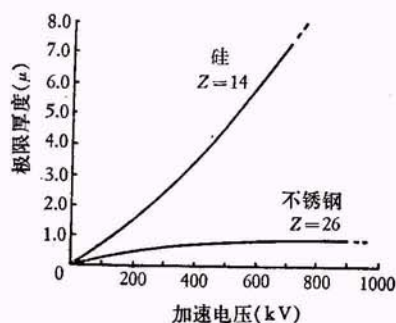


图 10 硅和不锈钢的极限厚度与电子加速电压的关系<sup>[17]</sup>

用高压电子显微镜研究晶体缺陷的主要优越性是电子的穿透能力大。当加速电压从十万伏增加至数十万伏时,被观察薄膜的极限厚度可达数微米(图 10)<sup>[17]</sup>。因此,高压电子显微镜可以用来直接观察某些厚度为微米范围的固体器件,以及某些不易薄化至数千埃,或者由钨、铀等重元素构成的固体材料。而且从厚度为微米范围的试样上观察到的晶粒长大、位错运动、相变等动力学过程,比从薄膜样品观察到的更接近大块材料的真实情况。于是,在研究固体动力学方面,高压电子显微技术能提供许多通常得不到的资料。

其次,高压电子显微图的质量优于一般电子显微图,例如位错像的宽度可以减小三倍<sup>[18]</sup>,像的反衬也得到改善。因为电子波长随加速电压升高而减短,使透镜球差和色差相应减小,从而提高了像的分辨本领和反衬。如前所述,通常暗场像的质量较亮场像差,而在高压电子显微镜的情形,球差和色差的减小使暗场像质量的提高尤为显著。

加速电压较高时,曾发现在某一电压值下,二阶消光轮廓变得很微弱<sup>[19,20]</sup>,或者二阶菊池衍射消失<sup>[21]</sup>,此现象称临界电压效应。多束动力学衍射理论指出,二阶以上的高阶衍射强度亦应在一定的电压值下出现极小值,然而高阶衍射强度极小值的实用价值较小(除测定合金的有序度外),且难以进行精密观察。因而通常说到临界电压效应时,多指二阶衍射而言。高压下的临界电压效应亦可用来改善像的反衬。在临界电压下完整晶体的二阶衍射很弱,于是缺陷暗场像的背底亦很弱,从而使像衬佳于一般情况。图 11 为 Cu222 暗场像中第五对厚度条纹的可见性与电子能量的关系曲线<sup>[22]</sup>,虽然在临界电压下电子的透过率较高的电压时为小,但反衬却显著改善。图 12 为 Cu-12%Ge 在临界电压下及偏离临界电压时的层错像。(400) 衍射<sup>[22]</sup>左-620kV =  $V_c$ , 右-800kV。  $V_c$ -临界电压

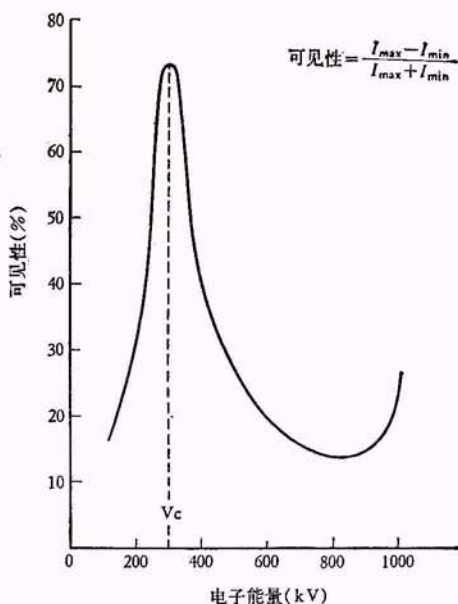


图 11 Cu (222) 暗场像第五对厚度条纹的可见性与电子能量的关系曲线<sup>[22]</sup>,

$I_{极大}$ -第五条亮线的强度,  
 $I_{极小}$ -第五条暗线的强度,  
 $V_c$ -临界电压

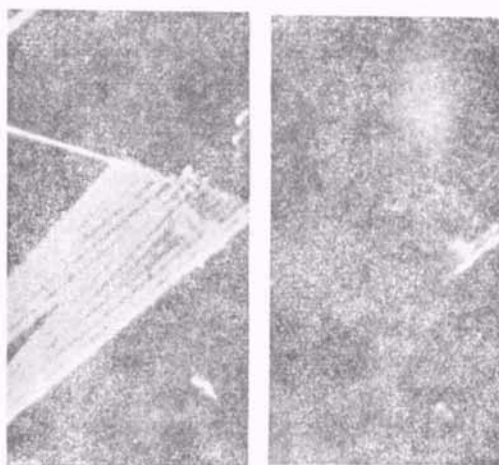


图 12 Cu-12%Ge 在临界电压下和偏离临界电压时的层错像,(400) 衍射<sup>[22]</sup>左-620kV =  $V_c$ , 右-800kV。  $V_c$ -临界电压

高压下的临界电压效应不仅可以用来提高像的质量,还可以用来精确测量原子散射因子、德拜温度因子、合金的局部有序度、晶体点阵参数的变化,以及任何引起结构因子或点阵参数变化的不均匀性等。

高压电子显微镜中高能电子对固体材料所引起的辐照损伤有利有弊,一方面它可以作为研究材料辐照损伤的一种简单方法,然而另一方面,它不利于区分高能电子与其他因素对材料损伤所起的作用。

## 五、弱束技术

弱束技术(或弱束法)是用电子显微镜观测晶体缺陷的一种新方法。图 13 中  $O$  为倒易点阵原点,  $A$  为反

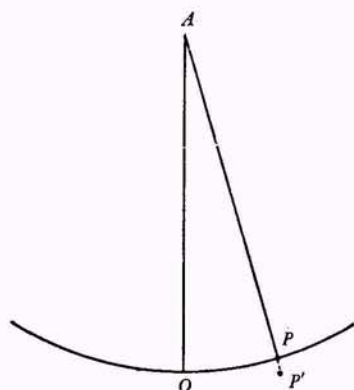


图 13 弱束法成像原理

射球球心,  $P$  为任意倒易阵点, 当  $P$  落在反射球面上时, 沿  $AP$  方向有衍射束产生。此时若只令衍射束  $AP$  通过物镜光阑, 则得到一般情形(强束法)的暗场像。若旋转晶体, 使  $P$  点离开反射球面, 则在实际情形中, 沿  $AP$  方向的衍射束不是突然消失, 而是逐渐减弱。用弱束法观测晶体缺陷时就是用这种减弱了的衍射束(弱束)来成像, 令晶体的完整区域偏离了布拉格 (Bragg) 衍射条件, 而有应力的畸变区恰好满足布拉格衍射条件。

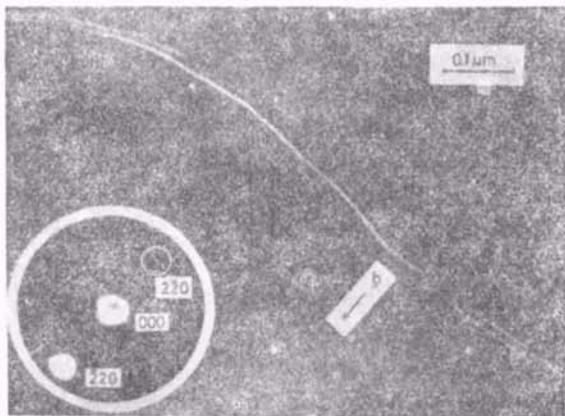


图 14 Cu-10% Al (220) 弱束的暗场像  
扩展位错的弱束像呈现双峰, 峰强度远比背底大。左下角为成像区域的选区衍射图, 220 衍射束是用来成像的弱束

多束动力学衍射理论的计算结果指出, 用弱束成像时, 晶体完整区域的衍射强度虽然很弱, 但有应力的区域(如位错中心等)可以有相当大的强度<sup>[23, 24]</sup>, 实验证明<sup>[25]</sup>, 用弱束法观测缺陷时, 像峰强度比背底大好几倍, 峰的宽度则比较窄, 而且像的位置很接近缺陷

中心位置, 例如当位错线本身的宽度为  $5 \text{ \AA}$ , 位错像的宽度可减小至  $15 \text{ \AA}$ , 而在一般强束法的情形, 像的宽度约达  $100 \text{ \AA}$ 。弱束像的峰有如此特点的原因是它的产生与应力场的局部地区有极密切的关系。于是, 从位错的弱束像可以较精确地测定位错线的宽度(精确度在  $10 \text{ \AA}$  以内)和位错线之间的距离, 研究位错的几何, 研究不全位错的分离情况以求出层错能, 研究小的点缺陷团的性质等。

用高分辨电子显微镜观测晶体缺陷时, 若像的反衬足够大, 则像的分辨本领常常受衍衬效应所限制, 弱束法则为提高像的分辨本领提供了一条有效的出路。

用弱束法、临界电压法和高阶衍射法(利用高阶衍射成像的方法)来提高像质量的原理基本相同。在此值得对这三种方法在改善像的质量方面作一个比较。在像衬方面, 以弱束法最佳, 临界电压法次之, 高阶衍射法更次之。而在像的分辨本领方面, 弱束法与高阶衍射法较高, 临界电压法较低。

## 六、扫描电子显微技术

扫描电子显微镜亦与一般电子显微镜诞生于同一个年代, 早期的扫描电子显微镜因分辨本领低, 像的质量差而未被推广。迟至 1965 年才开始出现商品扫描电子显微镜, 目前商品扫描电子显微镜的分辨本领已优于  $100 \text{ \AA}$  (二次电子), 并正在研制分辨本领约  $2 \text{ \AA}$  的透射扫描电子显微镜<sup>[26]</sup>。

扫描电子显微镜与透射电子显微镜的主要区别是只有二或三个聚光镜, 而在试样之后无透镜, 并且落在试样上的电子束与显像管上被试样信号调制的电子束作同步扫描。电子与物质相互作用时, 随入射电子能量转换的各种不同情形而产生不同的效应, 可以产生弹性和非弹性散射电子、二次发射电子(包括高能背散射电子和低能二次电子), 俄歇 (Auger) 电子、X 射线、光子等。此外还有一部分电子被物体所吸收, 当被观察试样为导体时, 这部分电子可对地产生电流, 称吸收电流, 当试样为半导体或绝缘体时, 则在体内形成电荷分布, 称电子束感生电荷。按所收集信号的种类扫描电子显微镜通常有以下几种使用方式:

使用方式	信号种类
发射式	二次电子 (全部二次电子或分别收集高能背散射电子和低能二次电子)
阴极发光式	光子
X 射线辐射式	X 射线
吸收式	吸收电流
传导式	感生电荷
俄歇电子式	俄歇电子
透射式(观察薄膜)	透过电子、衍射电子或二次电子

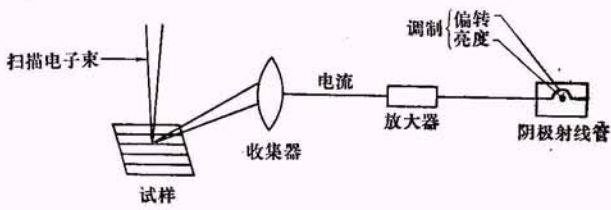


图 15 扫描电子显微镜的工作原理

由此可见,扫描电子显微镜的功能远超出一般电子显微镜,除观察固体材料表面状况和薄膜内部微观结构外,还可作定性和定量的元素分析、检测半导体器件的质量,研究发光晶体辐照过程的能量转换情况,用于高精度的微电子学器件加工等。近来把俄歇电子能谱分析结合到扫描电子显微镜中,又提供了一种表面微区( $1\mu$ )定量元素分析的新技术<sup>[27]</sup>。特别值得提出的是,自从在大块试样的扫描电子显微图中发现了与菊池图相似的反衬以来,扫描电子显微学又为观测大块固体材料的微观结构提供了一个新的途径(图 16)<sup>[28]</sup>。

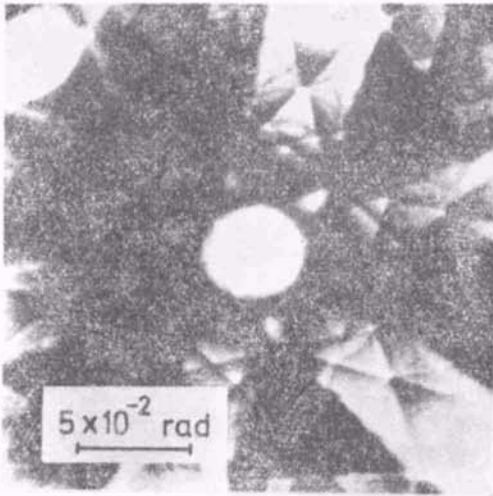


图 16 硅单晶的电子通道图

按动力学衍射理论的结果<sup>[29,30]</sup>,当高能电子入射在晶体上,并满足布拉格条件时,晶体内的电子可看作是两种驻波的叠加,而且这两种波透过晶体时的吸收系数不同(图 17)。若入射电子与反射晶面之间夹角小于布拉格角( $S < 0$ 的情形),则吸收系数大的驻波占优势,若入射电子与反射晶面之间夹角大于布拉格角( $S > 0$ 的情形),则吸收系数小的驻波占优势。此见解曾用来解释弯晶薄片的透射电子衍衬像,此时入射电子与反射晶面之间的夹角在布拉格角的左右变化。用扫描电子显微镜观察大块晶体时,扫描电子与反射晶面之间夹角亦在一定范围内变化,因此类似于用透

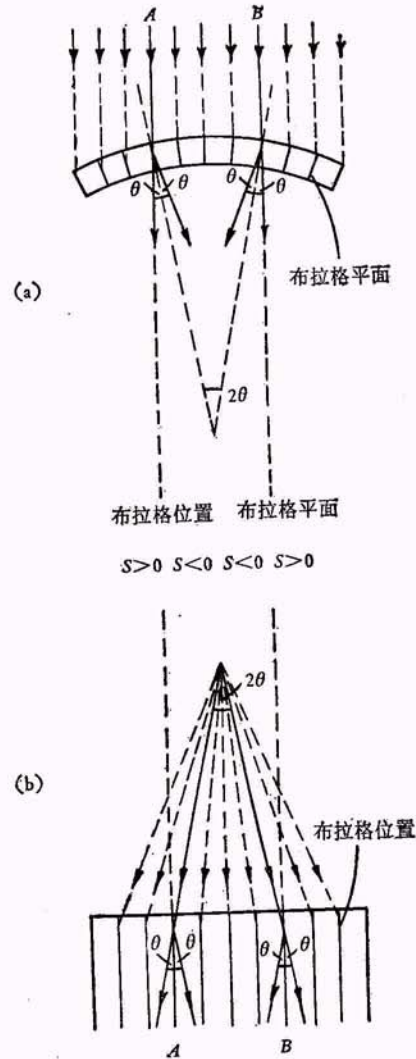


图 17 对比(a)用透射电子显微镜观察弯晶薄片和(b)用扫描电子显微镜观察大块单晶体时的布拉格位置。 $\theta$ -布拉格角

射电子显微镜观察弯晶薄片时的情形。于是,上述见解亦可解释扫描电子衍衬像,亦即解释腰菊池图反衬之由来。在 $S < 0$ 的区域,电子进入晶体时遭到强烈吸收,也可以说是电子通道不好,所以反射电子和二次发射电子的数目大;反之,在 $S > 0$ 的区域,也可以说是电子通道好的区域,反射电子和二次发射电子的数目小。于是,像衬反映出电子进入晶体时的通道情况,故上述腰菊池图称作电子通道图。既然电子通道图的反衬与入射电子和反射面之间的夹角有关,亦即与晶体的取向有关,则当晶体内有缺陷而引起局部取向变化时,在电子通道图的反衬上亦应有所反映。因此,电子通道图不仅可用来测定大块晶体的取向,特别是精确测定不同晶粒之间的相互取向,而且可用以观测晶体表



面的完整性,埋藏在表面内的缺陷,以及磁畴结构等。目前,扫描电子显微学的衍衬效应还有待于进一步深入研究,可以想象,它将如十余年前透射电子显微学的衍衬效应那样,可能会对材料科学的研究和电子显微学的发展产生巨大的影响。

扫描电子显微镜不仅用途广,而且还有许多独特的优点。例如观察固体表面状况时,试样无需作特殊处理,无需做复型,景深比一般电子显微镜大数百倍,图像的立体感强(图 18),放大倍数的范围较大,一般可从

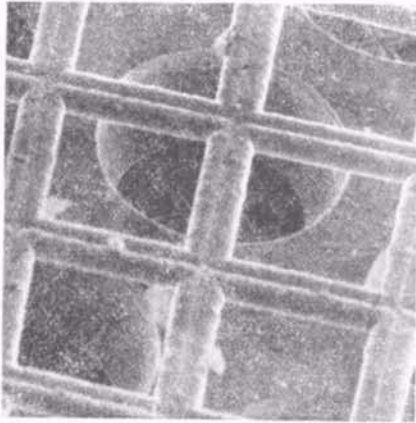


图 18 由三张铜网迭成的试样的扫描电子显微图

20×到 20000×,有利于作各种动态观察,其中观察大块试样的机械形变等是透射电子显微镜做不到的。可以在试样的同一点上作综合分析,如电子衍射、组分分析、显微分析等等。此外,它收集信号的方式有利于实现数据贮存,并进一步用电子计算机自动处理数据的可能。因此近几年来,扫描电子显微学获得迅速发展,目前几乎已发展成电子显微学中一个独立的分支。

## 七、展 望

自从五十年代中期电子衍射同电子显微学相结合之后,发展起了衍衬像和直接像,使电子显微学越出了显微放大的范畴,进入了结构分析的领域。此后,电子显微学中的一个重要问题就是如何从衍衬像和直接像中获得更多的结构资料。

一方面是发展衍衬像的实验和分析技术,提高像的分辨本领,改善像衬,用电子衍射理论来解释像的细节,并探讨像的直接分析方法<sup>[16]</sup>。另一方面是提高直接像的质量。虽然在某些特殊的实验条件下,直接像可以显现出单个原子,但通常它并不能直接代表被观察试样的结构。为了从直接像中得到更多的结构信息,需要进一步研究成像机理,运用电子衍射技术和理论来校正像,或者探讨使像尽可能接近真实结构的实验条件<sup>[11,31]</sup>。这些工作的进一步发展,必将使电子显微

学出现崭新的面貌。

作者认为,欲从直接像中寻求更多的结构信息,还可能有另外一条途径,即利用直接像来解决衍射图的相角问题,从而直接解出试样的结构。如此所测得结构的分辨本领只取决于衍射图的分辨极限,因而势必超出像的分辨本领,这种方法如能成功,将使测定晶体和分子结构的工作提高到一个新的水平。尽管衍衬像和直接像的出现打破了电子衍射和电子显微学的界限,可是电子衍射测定结构的工作还保留着相对的独立性,而上述方法则将使后者亦与电子显微学汇成一体。

## 参 考 文 献

- [1] Heidenreich, R. D., *J. Appl. Phys.*, **20** (1949), 993.
- [2] Bollmann, W., *Phys. Rev.*, **103** (1956), 1588.
- [3] Hirsch, P. B., Horne, R. W., Whelan, M. J., *Phil. Mag.* **1** (1956), 677.
- [4] Whelan, M. J., Hirsch, P. B., Horne, R. W., Bollmann, W., *Proc. Roy. Soc.*, **A240** (1957), 524.
- [5] Menter, J. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A236** (1956), 119.
- [6] Cockayne, D. J. H., Parsons, J. R., Hoelke, C. W., *Phil. Mag.*, **24** (1971), 139.
- [7] Hashimoto, H., Uyeda, R., *Acta Cryst.*, **10** (1957), 143.
- [8] Pashley, D. W., Menter, J. W., Bassett, G. A., *Nature*, **179** (1957), 752.
- [9] Cowley, J. M., Sumio Iijima, *Z. Naturforsch.*, **27a** (1972), 445.
- [10] Sumio Iijima, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 5891.
- [11] Allpress, J. G., Sanders, J. V., *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973), 165.
- [12] Bethe, H. A., *Ann. & Physik*, **87** (1928), 55.
- [13] Humble, P., *Modern Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*, (1970), 99.
- [14] Head, A. K., *Aust. J. Phys.*, **20** (1967), 557.
- [15] Humble, P., *ibid.*, **21** (1968), 325.
- [16] Head, A. K., *Aust. J. Phys.*, **22** (1969), 345.
- [17] Thomas, G., *Phil. Mag.*, **17** (1968), 1097.
- [18] Osiecki, R., Thomas, G., *Proceedings of 29th annual EMSA meeting*, (1971), 178.
- [19] Nagama, F., Fukuhara, A., *Japan. J. Appl. Phys.*, **6** (1967), 1233.
- [20] Uyeda, R., *Acta Crystallogr.*, **A24** (1968), 175.
- [21] Watanabe, D., Uyeda, R., Kogiso, M., *Acta Crystallogr.*, **A24** (1968), 249.
- [22] Lally, J. S., *Phil. Mag.*, **25** (1972), 321.
- [23] Cockayne, D. J. H., Ray, I. L. F., Whelan, M. J., *Fourth European Regional Conference on Electron Microscopy*, (1968), 129.
- [24] Cockayne, D. J. H., *Z. Naturforsch.* **27a** (1972), 452.

(下转 147 页)