

新实验技术在材料研究中的应用讲座

第十二讲 微区电子衍射及其应用

温 树 林

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

固体材料内微区结构和化学组分的研究是固体物理、固体化学以及材料科学共同关心的重要课题之一。它遇到的实际问题很多,其中包括多晶材料的晶界区域、固体中第二相微粒子以及晶体缺陷周围的应变场等。

微区结构和化学组成的研究,证明使用晶格象法是成功的^[1,2]。本文介绍的微区电子衍射也是一个很有特色的方法。

微区结构的范围,一般是指直径为 $1\mu\text{m}$ (10000Å)的范围。在我们这里,则特指 $5000-20\text{Å}$,因此有时称为超微区域。

在这样小的范围内进行结构分析,不但传统的X射线法遇到了困难,就是能进行一般微区分析的选区电子衍射法也会遇到麻烦。

一、选区电子衍射的限制

一般认为选区电子衍射适用于 $1\mu\text{m}$ 范围的结构分析,情况较好时可以达到 $0.5\mu\text{m}$ (5000Å)。限制选区衍射法在 $0.5\mu\text{m}$ 以下范围使用的根本原因是球差的存在。

产生球差的原因是穿过整个透镜偏离中心的那部分电子束比穿过中心区的那部分电子束有更强的聚焦,因此穿过整个电子透镜的电子束不能在同一个平面上聚焦。这样一个点的象,就成了一个圆斑。若定量表达,设该圆斑的半径为 r ,则

$$r = C_s \beta^3,$$

这里 C_s 为球差系数; β 为光阑角。

电子显微镜的明场象中[图1(a)]物镜的

光阑可以起到两个作用:一是防止衍射线成象;二是减小光阑角 β ,从而使球差减小。然而,对于选区电子衍射[图1(b)],物镜光阑必须退出,因此,球差不能减小。

由于球差的存在,透射束(000)与衍射束所成的象在象平面上不重合,这种偏离随倾斜角 $2\theta_B$ 增加而增大。这表明选区衍射图样上的不同衍射点已不再来自样品的同一区域。若 x 为透射束与衍射束所对应的两个区域中心之间的距离,则有

$$x = C_s (2\theta_B)^3. \quad (1)$$

计算和实验表明,球差大小与选区范围密切相关。当选区范围达 $0.5\mu\text{m}$ 时,球差之大已使透射束和衍射束对应的选区完全不能重叠。这表明选区衍射技术已不能使用,需要采用各类微区衍射技术。微区衍射包括会聚束电子衍射、聚焦电子束微区衍射、聚焦光阑微区衍射以及摇摆电子束微区衍射等。其中会聚束电子衍射方式很有特色,广泛用于测定晶体的对称性,确定点群和空间群,测定晶格常数以及晶胞内原子的排列等,在《物理》上已有专文介绍,这里不再叙述。下面简要介绍其他类型的微区电子衍射,它们特别适于 $20-5000\text{Å}$ 区域的结构分析。

二、聚焦电子束微区衍射

为了克服球差实现 5000Å 以下结构分析,最容易采用的技术是聚焦束微区衍射。聚焦束微区衍射需在透射扫描电子显微镜(STEM)

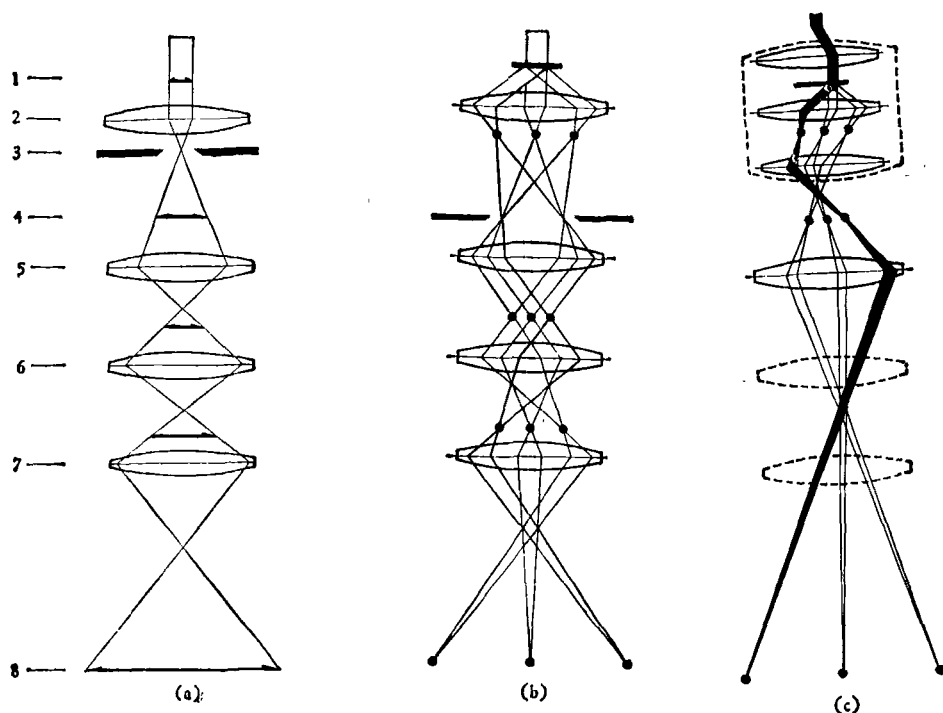


图1 电子显微镜不同工作方式的光路图

(a) 高倍放大象 (1—样品; 2—物镜; 3—物镜光阑; 4—选区光阑; 5—中间镜; 6—第二中间镜; 7—投影镜; 8—荧光屏) (b) 选区衍射; (c) 微区衍射

上进行,也可在带有 STEM 附件的透射电镜上进行。

当仪器在以透射扫描方式运行时,电子枪发射的电子束通过聚光镜由扫描线圈产生偏转,达到三个独立透镜所组成的组合物镜上[见图 1(c)]. 在组合物镜中,第一物镜起前物镜场作用,用于会聚电子束,样品置于第一物镜和第二物镜之间,通过第一物镜会聚的电子束垂直地投射在样品上,穿过样品的电子束在第二物镜的背焦面上产生衍射图样. 此衍射图样由第三物镜和中间镜放大投影在荧光屏上,形成聚焦束微区电子衍射图样[图 1(c)].

由于第一物镜的会聚,投射在样品上的电子束特别细,即样品中非常微小的区域受到电子束的照射,于是就可以通过组合物镜上面的扫描线圈在样品的这一微小区域进行扫描. 这样,一部分透射电子在阴极射线管上形成 STEM 象;与此同时,电子衍射图样在同一物镜焦面上形成,并记录在镜筒下照相机的底片上。

电子束照射样品的范围取决于电子束直径. 当然也取决于依赖样品厚度的散射效应. 电子束的直径可以利用第一聚光镜加以改变. 第二聚光镜和它下面的聚光镜光阑可控制电子束的会聚程度. 平均说来,会聚后电子束的会聚程度比透射电镜同一直径的电子束大十倍.

由此可见,聚焦束微区电子衍射的突出特点是电子束直径小,会聚程度高,从而可以克服选区衍射无法克服的球差,使结构分析的范围推进到 100 \AA 左右。

三、摇摆电子束微区衍射

摇摆电子束微区衍射使用单场聚光镜/物镜 (C/O) [见图 2(a)]^[3]. 由于 STEM 中的对称物镜可以作为 C/O 透镜系统用于摇摆电子束微区衍射,因此摇摆电子束微区衍射通常可在 STEM 上进行。

所谓摇摆电子束,就是将电子枪发出并且

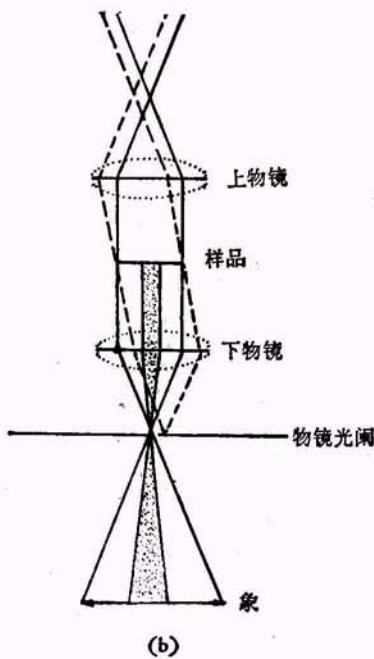
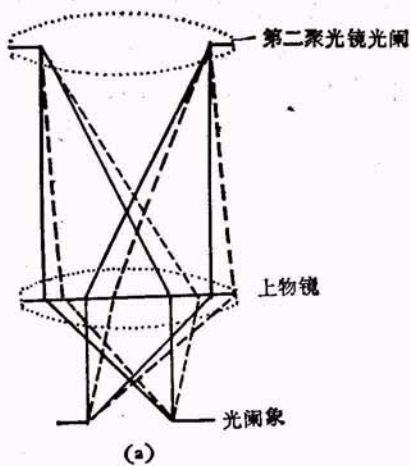


图 2

(a) 摇摆电子束微区衍射中使用单场聚光镜/物镜(C/O)系统光路图;(b) 摇摆电子束微区衍射光路图

经过聚光的电子束通过扫描线圈的作用,使其围绕样品平面上的一个点进行摇摆。这样一来,物镜背焦面上形成的电子衍射图案也就会在 STEM 固体探头上进行扫描,并显示在阴极射线管的荧光屏上。

摇摆衍射要求样品位置与第二聚光镜光阑的象相合,一般位于上下物镜中间的空隙[见图 2(b)],但不是恰好居中,而是有一点点的偏离。

由于存在球差,在电子束摇摆衍射过程中,

样品的象必然产生位移 x :

$$x = KC_s\theta^2 \quad (2)$$

这里 K 是与仪器有关的参数, θ 为最大摇摆角。

我们注意到,扫描线圈偏转使电子束产生的摇摆与手动倾斜电子束相比,两者给出的暗场没有任何差别。因此,摇摆电子束微区衍射就是使用扫描线圈摇摆电子束,以使样品的明场和各个暗场象依次出现在 STEM 探头上的技术。

在选区衍射中,象的区域选择使用选区光阑。在摇摆衍射中,则由固体探头的直径决定象的区域选择。由于在 STEM 中,减小扫描区域要增加放大倍数,而增加放大倍数,则会使更小的象区域对固体探头进行扫描,从而形成更小样品区域的微区衍射。

为了使结构分析的区域尽量减小,达到超微区范围,首先应设法减小固体探头的直径。如果在探头前设置一个光阑,还能进一步减小分析区域。

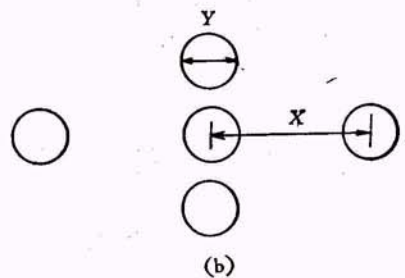
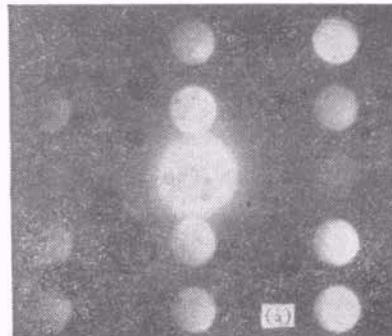


图 3 由摇摆电子束衍射图样测量角分辨率

设 A 为可探测的区域的直径, D 为固体探头直径, M 为在探头位置的最大放大倍数,则

$$A = D/M.$$

若探头直径为 0.5 mm, 放大倍数 $M = 200,000$, 则可以探测直径为 25 \AA 的区域的结构信息. 实际上, 目前有许多已经商品化的 STEM 可在 30 \AA 范围进行结构分析.

测量摇摆电子束衍射图样的角分辨率如图 3 和公式(3)所示.

$$\frac{\alpha_i}{\theta_b} = \frac{Y}{X}, \quad (3)$$

式中 α_i 为电子束与光轴所夹的半角; θ_b 为衍射线与光轴所夹的半角; X 为透射盘中心与衍射盘中心的距离; Y 为衍射盘直径.

摇摆电子束微区衍射斑所对应的角分辨率可由物镜光阑加以控制. 使用最小的物镜光阑(直径为 $5 \mu\text{m}$), 可以得到典型的摇摆电子束微区衍射图样. 使用最大的物镜光阑其角分辨率与选区衍射相近. 而如果撤去物镜光阑, 则形成摇摆通道图案.

在摇摆电子束微区衍射中, 最大角分辨率 ρ 由下式表示:

$$\rho = d/f, \quad (4)$$

式中 f 为物镜的焦距; d 为物镜光阑直径. 若物镜焦距为 3.7 mm , 光阑直径为 $5 \mu\text{m}$, 则 $\rho = 1.35 \times 10^{-3} \text{ rad}$. 此值与其它微区衍射角分辨率大致相同.

摇摆衍射的极限分辨率由下式给出:

$$\delta = (1/M)C_s\theta^3, \quad (5)$$

式中 M 为放大倍数; C_s 为球差系数; θ 为摇摆半角.

对于 Philips-301 型电镜, $C_s = 3.7 \text{ mm}$; $\theta = 3 \times 10^{-2} \text{ rad}$, $M = 35$, 于是给出 $\delta = 28 \text{ \AA}$.

四、微区电子衍射的应用

聚焦电子束微区衍射可由 STEM 方便地进行. 它广泛地用于材料内短程有序研究, 也用于金属、合金和陶瓷中沉淀相和母相之间结构关系和取向的研究^[4,5].

摇摆电子束微区衍射最突出的优点是: 污染速率低, 对样品的辐射损伤小. 这是因为样

品只受偏焦电子束的照射. 另一个优点是观察区易于控制, 只要改变放大倍数就行了.

摇摆衍射最早由 R. H. Geiss 加以完善并用于研究材料中的微区结构问题^[3]. 他最早成功地研究了分散在碳膜上的金粒子. 该粒子的尺寸大约 30 \AA , 约含 10^4 个金原子. R.H. Geiss 得到了第一张摇摆电子束微区衍射图样, 即金的粒子的衍射图样, 它与选区衍射图样十分相似, 然而探测的范围却可达 30 \AA 左右, 是选区衍射做不到的.

摇摆电子束微区衍射还用于研究非晶态锆薄膜中微晶出现的区域. 实验指出, 在范围达 25 \AA 的区域均获得了结构信息.

在具有重要应用意义的催化剂研究中, 微区衍射发挥了作用. 为了清楚地了解催化过程, 需要知道能促进化学反应的金属催化剂微粒子团的一些物理参数, 其中包括形状和结构. 一般这类金属微粒子团的尺寸在 10 \AA 左右, 由于尺寸太小, 用其它方法遇到了困难. 使用微区衍射很方便地给出了 20 \AA 范围的结构信息, 用这方法至今已解决了很多问题. 同时在相应理论计算上也已获得成功^[6].

我们使用 JEM200CX 型电镜上的微区衍射附件对工程陶瓷材料氮化硅进行了研究. 该电镜在使用 $20 \mu\text{m}$ 的聚光镜光阑时, 可以获得 200 \AA 区域上的结构信息, 这很明显地优于选区衍射.

图 4 的左右上角分别为氮化硅多晶中两颗小粒子的微区衍射图样(箭头所指的粒子). 正

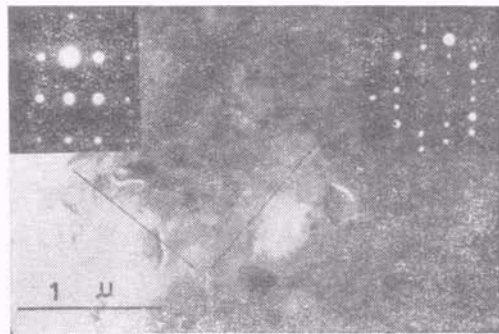


图 4 多晶氮化硅陶瓷中小粒子的微区衍射图样和相应的形貌照片

中为其形貌照片。从照片可以看出,许多约几千埃尺寸的晶粒取向不同地通过晶界连在一起。晶界处往往含有几百埃的小粒子,有时正是它们的存在影响着材料使用的力学性能。选区衍射往往难于给出它们的结构信息,而微区衍射则能很好地胜任。照片的左上角给出约1000 Å 尺寸晶粒的微区衍射图样,照片的右上角给出它邻近的尺寸只有约250 Å 的小粒子的电子衍射图样。氮化硅陶瓷的晶界含有第二相,占有几埃至几百埃的区域,称为晶界相,其厚度常称晶界宽度。加入氧化镁的氮化硅陶瓷的晶界含有非晶态硅酸盐,又称玻璃态。这些玻璃态硅酸盐分布区域很小,常在几埃至几百埃之间,采用微区衍射,可以探测它们的存在和分布,当然也需同时使用晶格象技术。其他作

者和我们的研究都指出,改变晶界的结构可以人为地改善材料的性能^[2,7]。这就是晶界工程。它建立在准确而清楚地了解和掌握晶界结构这一基础上。了解和掌握晶界结构,需要各种实验手段,微区衍射就是其中之一。

参 考 文 献

- [1] 温树林等,化学通报, 11(1983), 23.
- [2] 温树林等,硅酸盐学报, 10(1982), 1.
- [3] R. H. Geiss, *Appl. Phys. Lett.*, 27(1975), 174.
- [4] J. Chevalier et al., *Phil. Mag.*, 36(1977), 67.
- [5] R. W. Carpenter et al., *Scanning Electron Microscopy*, V. 1, Om Johari Ed., IIT Res. Inst., p. 411.
- [6] G. V. Polo et al., *Appl. Phys. Lett.*, 38(1981), 990.
- [7] C. B. Carter et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(1981), 335.

第二届全国光散射学术会议简讯

第二届全国光散射学术会议于1983年10月12日至16日在苏州大学举行。出席会议的有55个单位的110名代表。会议宣读交流了论文近80篇,其中特邀报告三篇。

报告主要涉及到物理、化学、生物、矿物、谱学、材料、仪器和测试方法等学科。关于导波光的散射、布里渊散射、受激光散射的特邀报告引起了较大兴趣。物理方面的工作主要有:喇曼散射研究固体(主要是铁电体、半导体和非晶态)的晶格振动模和结构相变;高压下晶体的喇曼光谱及压力相变;晶体中的布里渊散射;非线性喇曼散射涉及到相干反斯托克斯喇曼散射,高压氢气、液态空气和光纤中的受激光散射等目前国际上比较新的课题。化学方面的工作有:有机物质、催化剂和络合物等的喇曼光谱;胶团、高聚物的瑞利散射、布里渊散射和小角散射等。生物方面的工作有:生物大分子、蛋白和磷脂等的喇曼光谱。仪器的研制和应用方面开始注意了微处理机的使用,小型喇曼谱仪的研制有利于光散射工作的普及。有一些报告如催

化、燃烧诊断、测试方法等工作注意到光散射工作在国民经济中发挥效益问题。

我国的光散射研究工作重新起步较晚,从这次会议看已有了迅速的发展,与上届会议相比在所涉及领域的广度和深度上都有显著的提高,但与国际先进水平相比仍然有较大的差距,要提高光散射研究队伍的基础理论水平。考虑到最近我国又将有多台光散射谱仪投入工作,这项工作是有着战略意义的。还要更加广泛地探索光散射在国民经济各部门中应用的课题;继续加强物理、化学和生物等各学科的联系和合作。

1984年的学术活动将有:外国专家光散射讲习班(兰州大学负责);喇曼谱仪使用维修经验交流讲习班(长春物理所负责);外国专家布里渊散射讲习班(同济大学负责)。第一届及本届会议的论文集将由四川大学负责出版。第三届全国光散射学术会议于1985年下半年在武汉举行,由南开大学和武汉大学负责筹备。

(会议秘书组)