

第八章 电子衍射及显微分析

1. 透射电镜的一般知识
2. **TEM**工作原理
3. 透射电镜的结构
4. 电子衍射物相分析
5. 电子显微衬度像

1. 透射电镜的一般知识

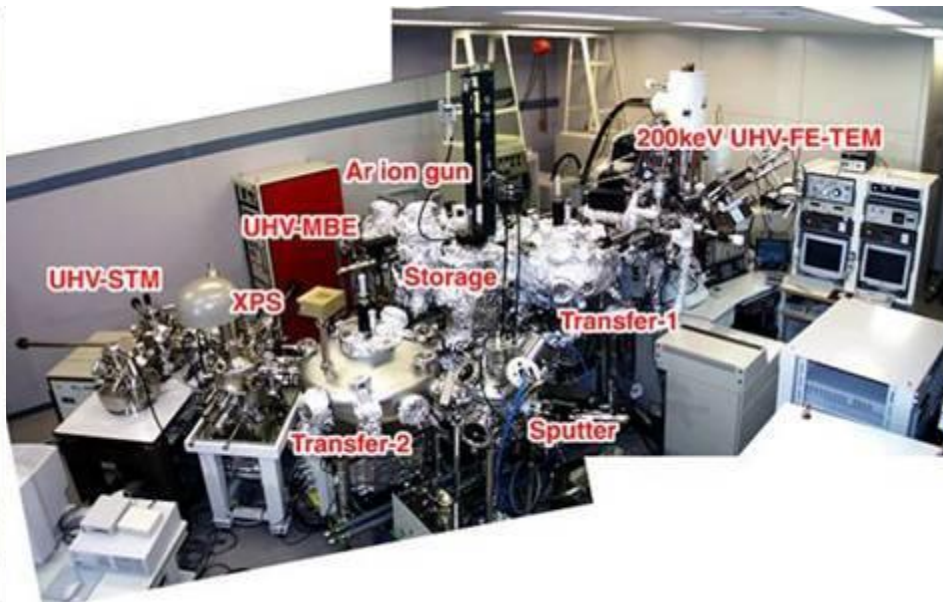
1.1 什么是TEM? 

1.2 TEM发展简史 

1.3 为什么要用TEM? 

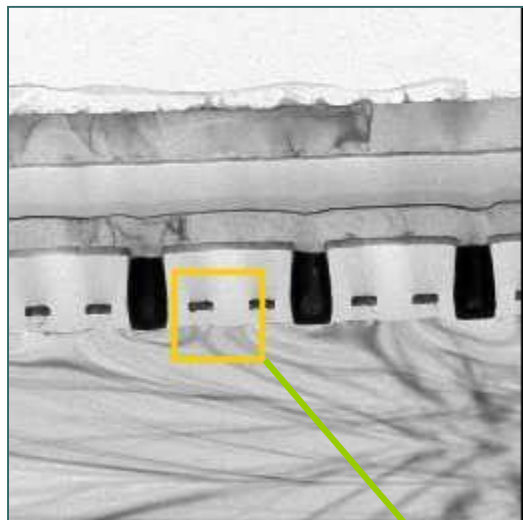


1.1 什么是TEM?

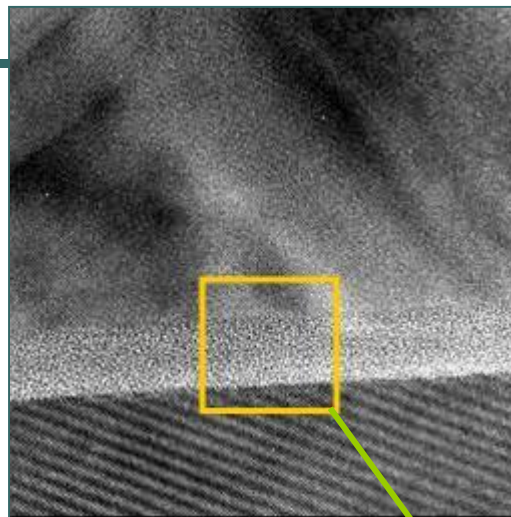


透射电子显微镜是以波长很短的电子束做照明源，用电磁透镜聚焦成像的一种具有高分辨本领，高放大倍数的电子光学仪器。

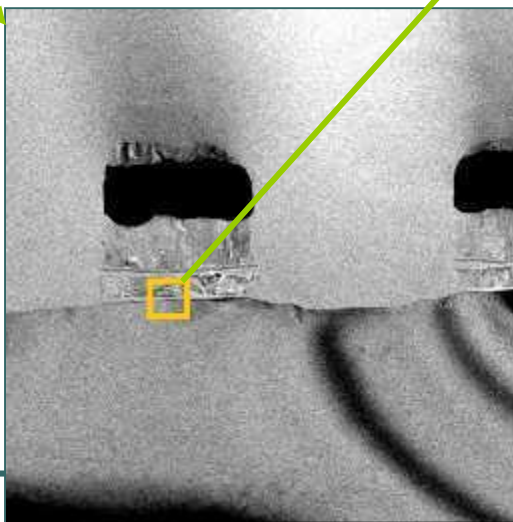
应用举例—半导体器件结构



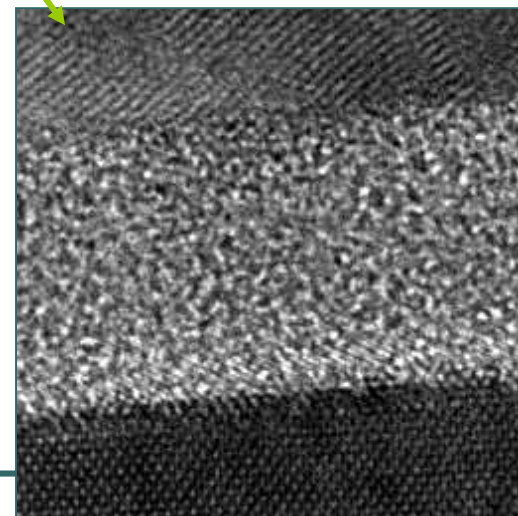
1.2 kx



150 kx

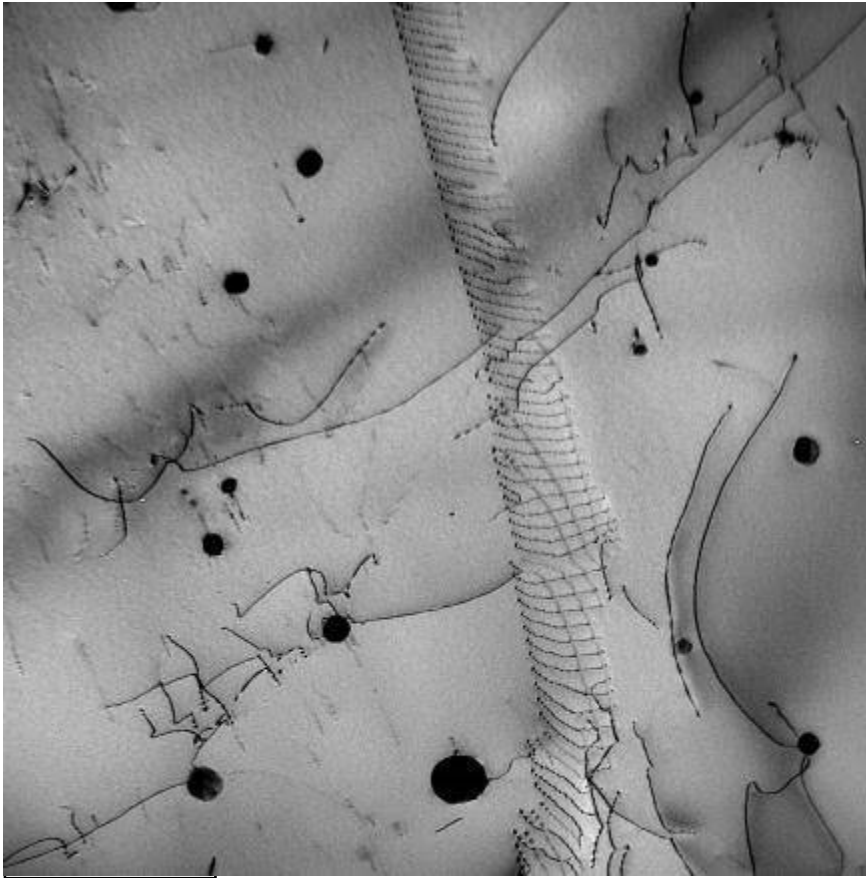


8 kx

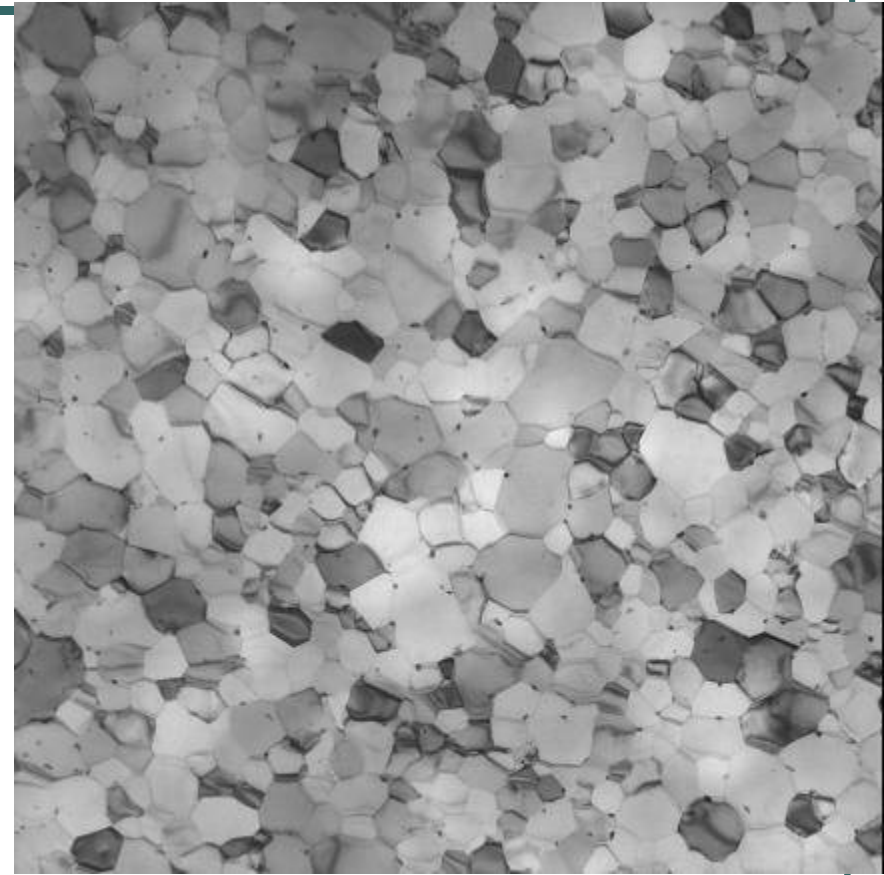


600 kx

应用举例—金属组织观察

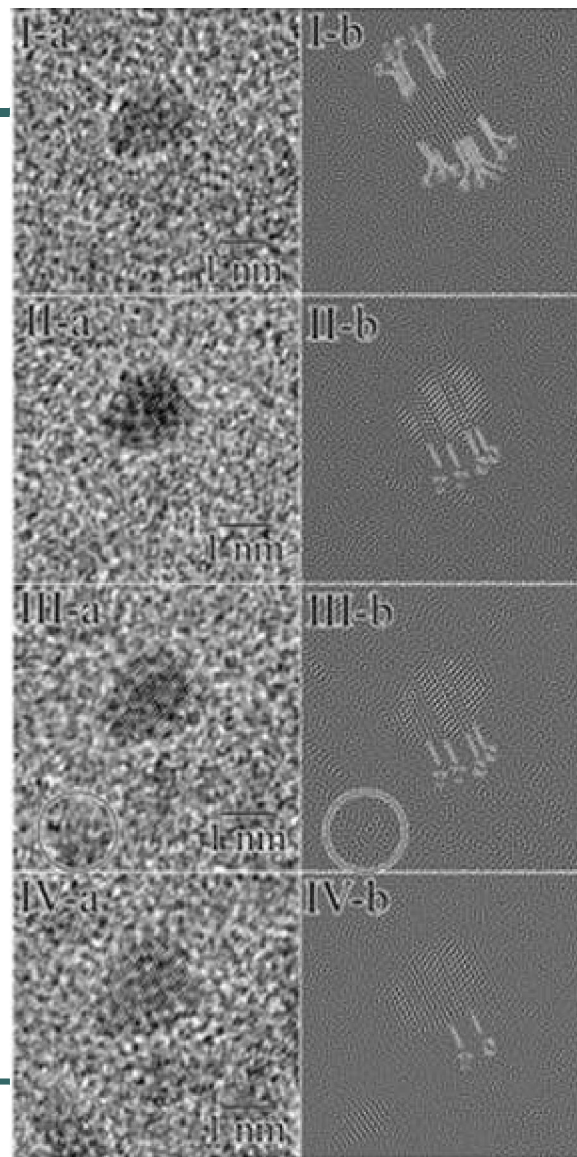
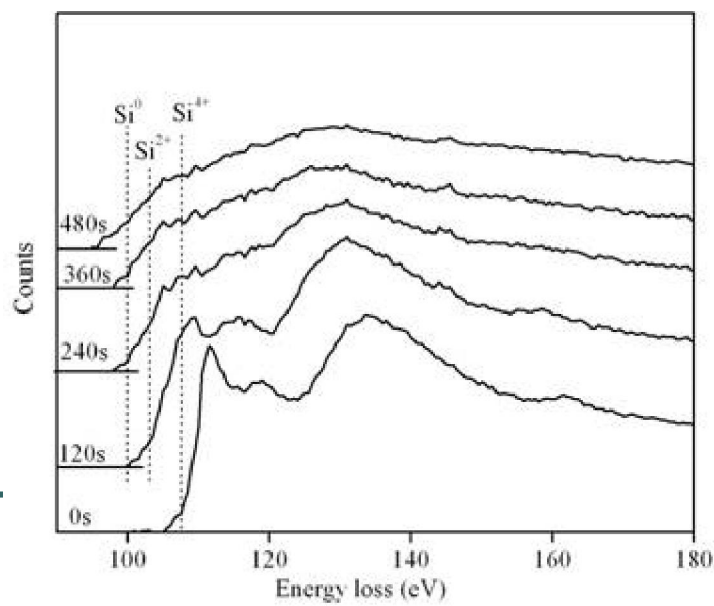
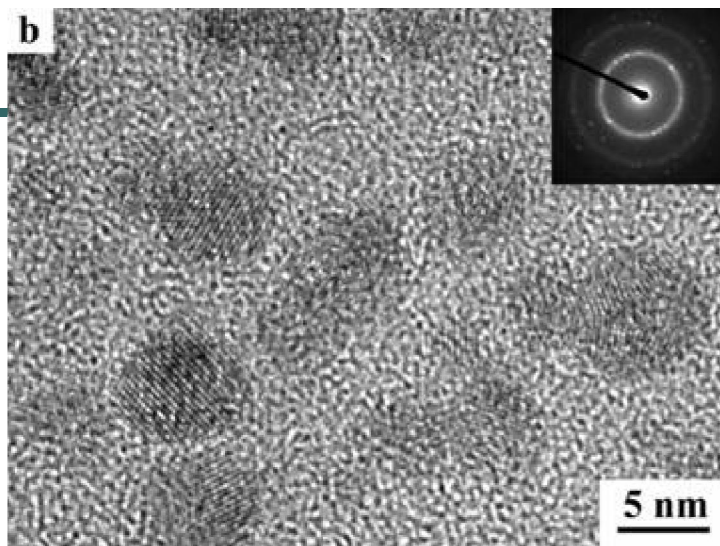


Ion polished commercial Al alloy



Al-Cu metallization layer thinned on Si substrate

应用举例— Si纳米晶的原位观察



1.2 TEM发展简史

- TEM是量子力学研究的产品
- 黑体辐射：可以把金属看成近似的黑体，给它加热，先呈暗红，而黄而白，发出耀眼的光线，能量随温度的升高而增加。
- 问题的焦点是求出能量、温度与波长之间的关系式。
- 瑞利和金斯 一紫外灾变，维恩 一红外灾变
- 普朗克：辐射的能量不是连续的，像机关枪里不断射出的子弹。这一份一份就取名为“量子”。能量子相加趋近于总能量。
- 能量子又与它的频率有关：

能量子 = $h \times$ 频率。

- 光电效应：又一有力证据
- 爱因斯坦，1921年的诺贝尔奖金。普朗克，1920年的诺贝尔奖金。

1.2 TEM发展简史

- 德布罗意：光波是粒子，那么粒子是不是波呢？光的波粒二象性是不是可以推广到电子这类的粒子呢？——“物质波”的新概念
- 物质波的波长公式 $\lambda = h/P$

例：质量 $m=50\text{Kg}$ 的人，以 $v=15\text{ m/s}$ 的速度运动，
试求人的德布罗意波波长。

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{50 \times 15} = 8.8 \times 10^{-37} \text{ m}$$

人的德波波长仪器观测不到，宏观物体的波动性不必考虑，只考虑其粒子性。

例：求静止电子经 200kV 电压加速后的德波波长。

解：静止电子经电压 U 加速后的动能

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2}mv^2 = eU \\ P = mv \end{array} \right\} P = \sqrt{2meU}$$

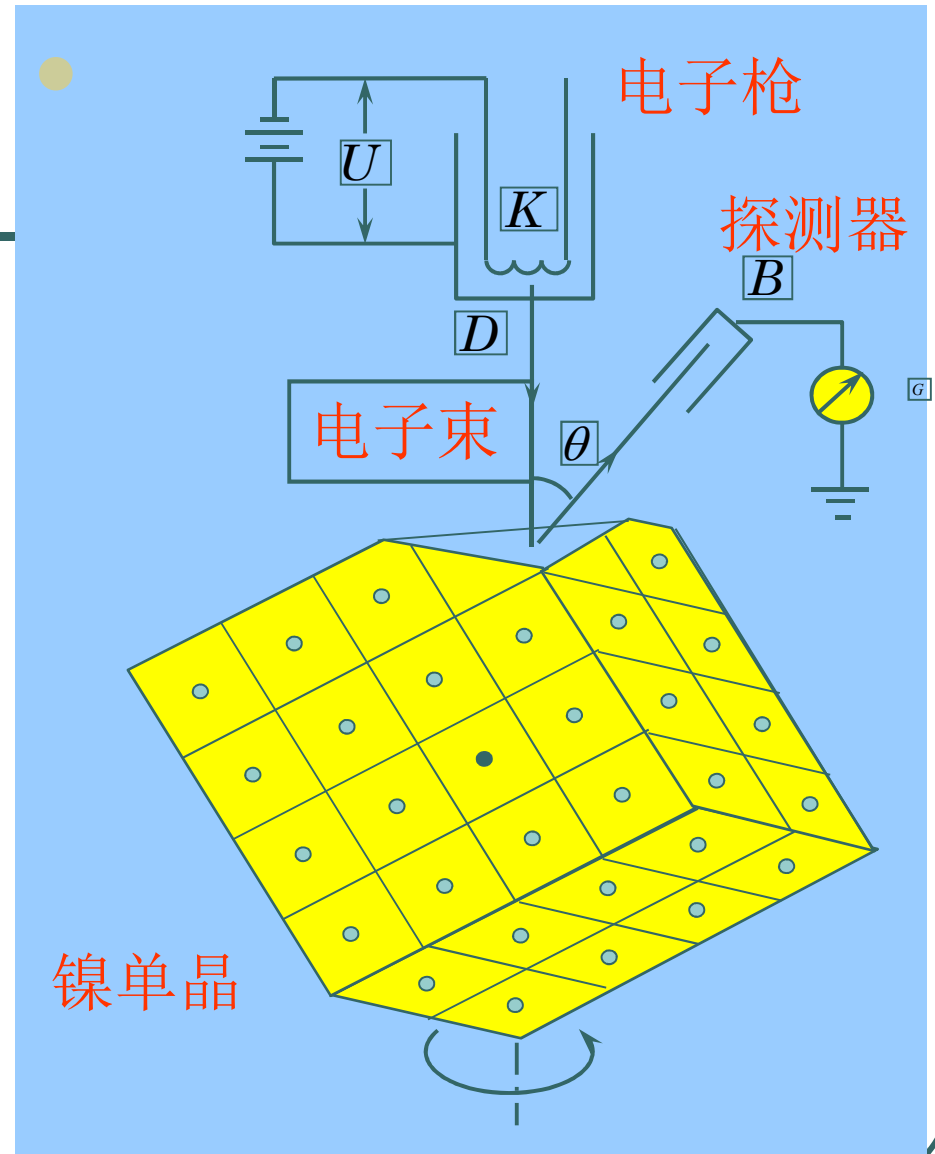
$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{\sqrt{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 1.6 \times 10^{-19} \times 200000}}$$
$$= 2.74 \times 10^{-12} \text{ m} = 2.74 \times 10^{-2} \text{ \AA}$$

电子的德波波长很短，用电子显微镜可放大200万倍。



德布罗意波的实验验证-- 电子衍射实验1

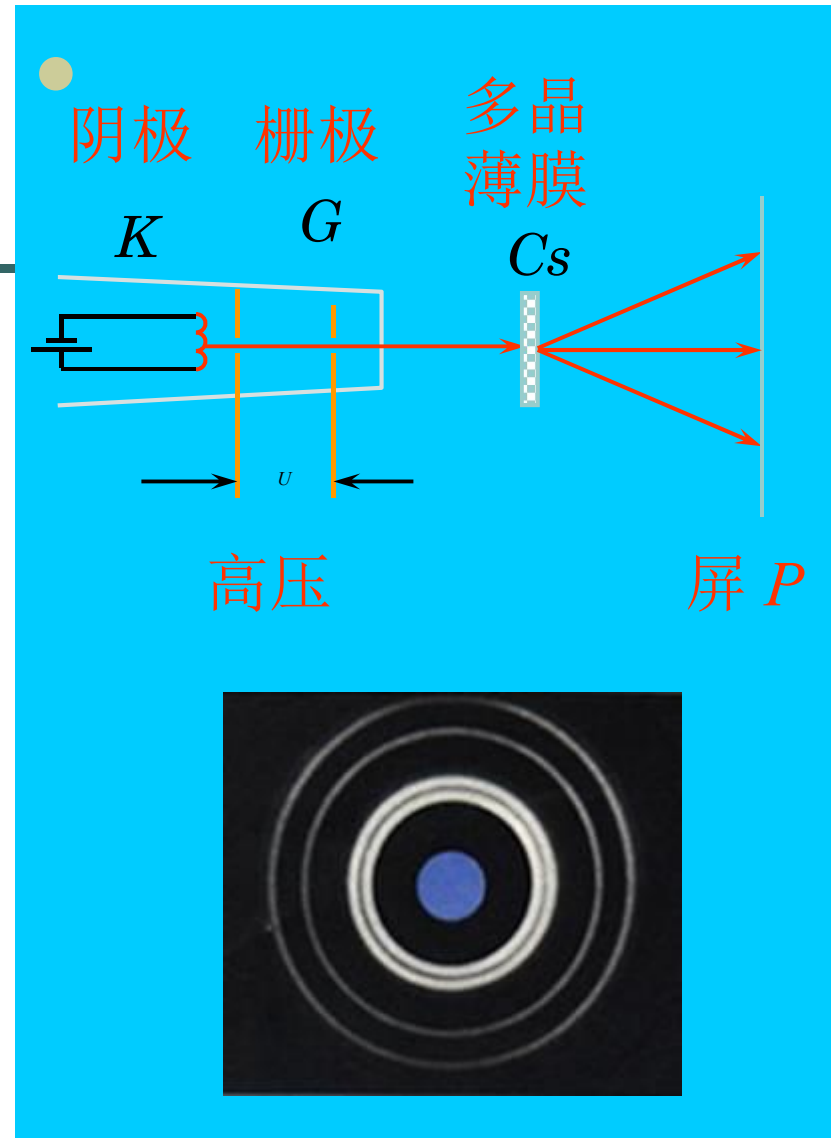
1927年 **C.J. Davisson & G.P. Germer** 戴维森与革末用电子束垂直投射到镍单晶，做电子轰击锌板的实验，随着镍的取向变化，电子束的强度也在变化，这种现象很像一束波绕过障碍物时发生的衍射那样。其强度分布可用德布罗意关系和衍射理论给以解释。



德布罗意波的实验验证-- 电子衍射实验2

同时英国物理学家**G.P. Thompson & Reid**也独立完成了电子衍射实验。电子束在穿过细晶体粉末或薄金属片后，也象X射线一样产生衍射现象。

德布罗意理论从此得到了有力的证实，获得**1929**年的诺贝尔物理学奖金，**Davisson**和**Thompson**则共同分享了**1937**年的诺贝尔物理学奖金。



1.2 TEM发展简史

- 1924年de Broglie提出波粒二象性假说
- 1926 Busch指出“具有轴对称性的磁场对电子束起着透镜的作用，有可能使电子束聚焦成像”。
- 1927 Davisson & Germer, Thompson and Reid 进行了电子衍射实验。
- 1933年柏林大学的Knoll和Ruska研制出第一台电镜（点分辨率50nm, 比光学显微镜高4倍），Ruska 为此获得了Nobel Prize（1986）。
- 1949年Heidenreich观察了用电解减薄的铝试样；

1.2 近代**TEM**发展史上三个重要阶段

- 像衍理论(50—60年代):

英国牛津大学材料系 P.B.Hirsch, M.J.Whelan; 英国剑桥大学物理系 A.Howie

(建立了直接观察薄晶体缺陷和结构的实验技术及电子衍射衬度理论)

- 高分辨像理论 (70年代初) :

美国阿利桑那州立大学物理系J.M.Cowley, 70年代发展了高分辨电子显微像的理论与技术。

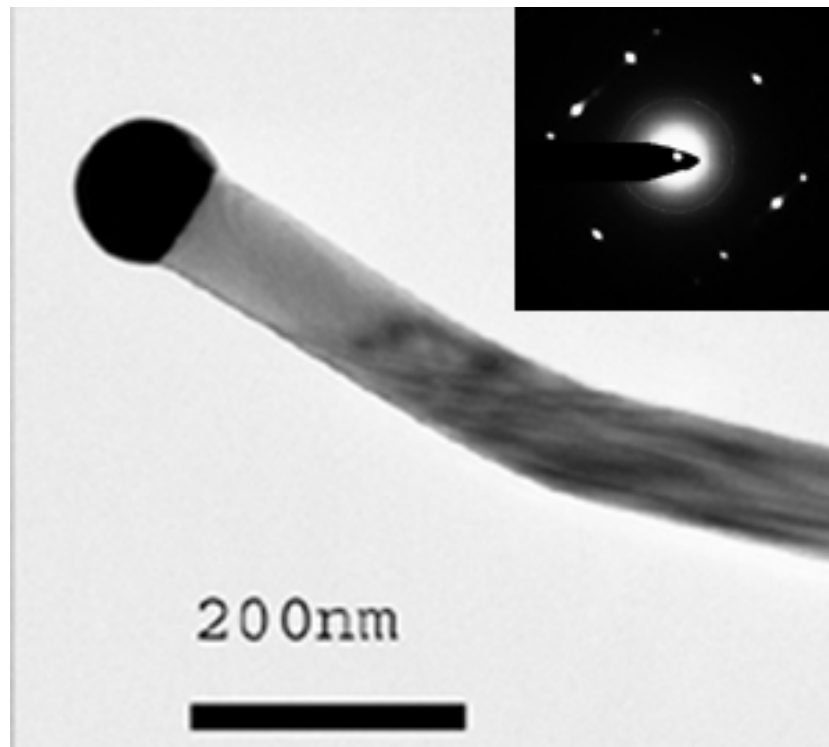
- 高空间分辨分析电子显微学 (70年代末, 80年代初)
采用高分辨分析电子显微镜 (HREM, NED, EELS, EDS) 对很小范围 ($\sim 5\text{\AA}$) 的区域进行电子显微研究
(像, 晶体结构, 电子结构, 化学成分)

1.2 各国代表人物

- 美国伯克莱加州大学G.Thomas将TEM第一个用到材料研究上。
- 日本岗山大学H. Hashimoto日本电镜研究的代表人。
- 中国：钱临照、郭可信、李方华、叶恒强、朱静。
- 国内电镜做得好的有：北京电镜室（物理所）、沈阳金属所、清华大学。

1.3 为什么要用TEM?

- 1) 可以实现微区物相分析。



GaP纳米线的形貌及其衍射花样

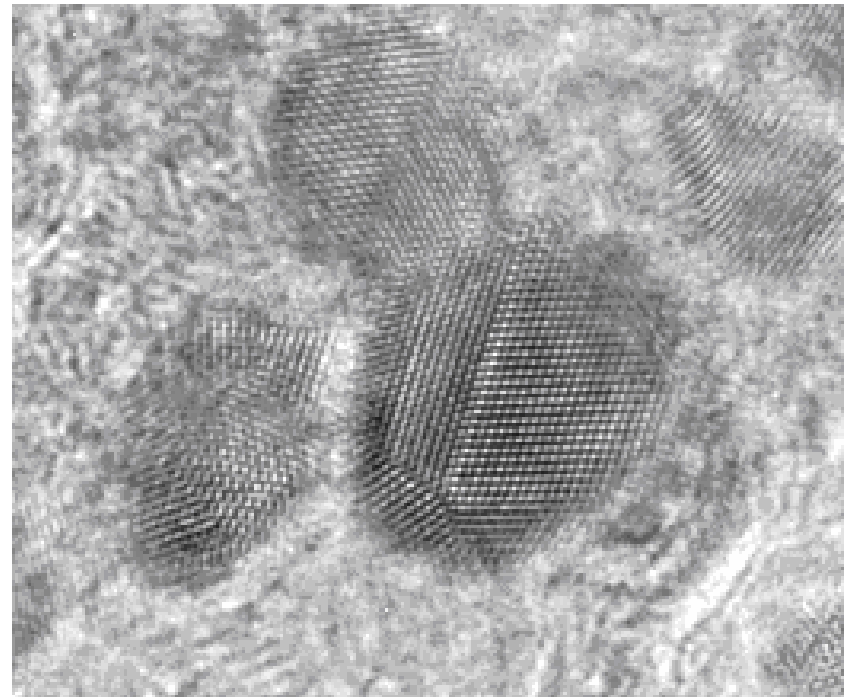
1.3 为什么要用TEM?

- 2) 高的图像分辨率。

$$\Delta r_0 = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha}$$

不同加速电压下电子束的波长

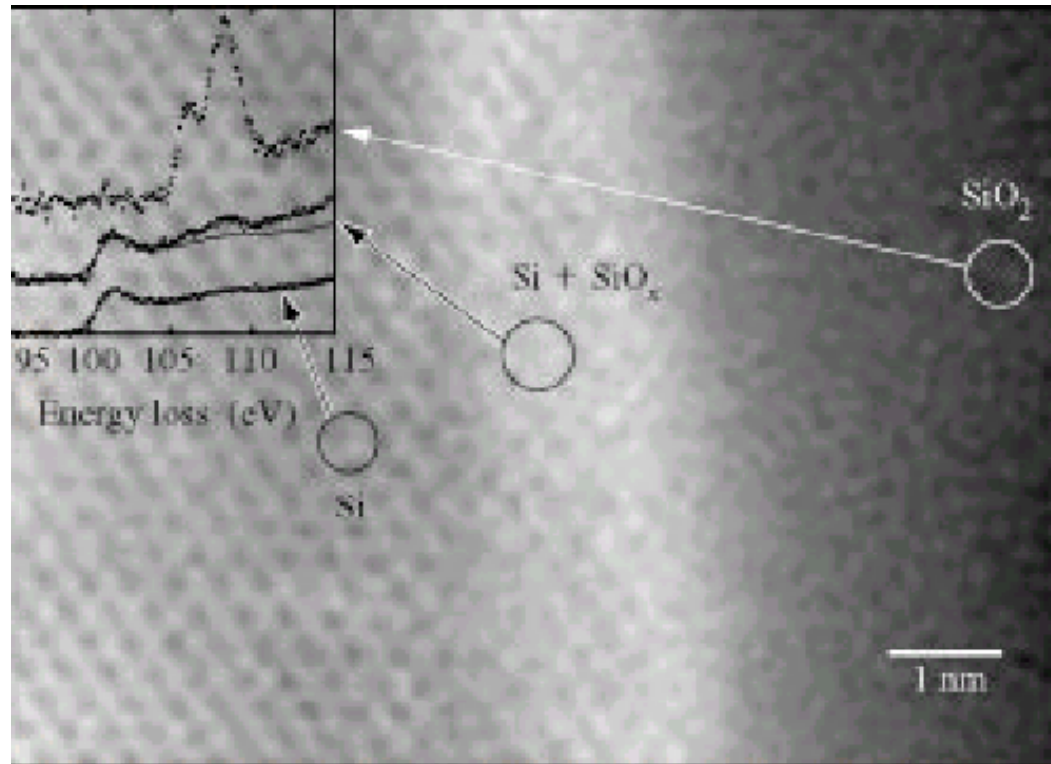
V(kV)	$\lambda(\text{\AA})$
100	0.0370
200	0.0251
300	0.0197
1000	0.0087



纳米金刚石的高分辨图像

1.3 为什么要用TEM?

- 3) 获得立体丰富的信息。



三极管的沟道边界的高分辨环形探测器（ADF）图像及能量损失谱

1.3 为什么要用TEM?

	波长	分辨率	聚焦	优 点	局限性
光学显微镜	4000 ~8000Å	2000Å	可聚焦	简单，直观	只能观察表面形态，不能做微区成份分析。
X射线衍射仪	0.1 ~100 Å		无法聚焦	相分析简单精确	无法观察形貌
电子显微分析	0.0251 Å (200kV)	TEM: 0.9- 1.0 Å	可聚焦	组织分析; 物相分析（电子衍射）; 成分分析（能谱，波谱，电子能量损失谱）	价格昂贵 不直观 操作复杂; 样品制备复杂。

2. 成像原理

- 阿贝成像原理
- ① 平行光束受到有周期性特征物体的散射作用形成各级衍射谱。（同级平行散射波经过透射后都聚焦在后焦面上同一点形成衍射振幅的极大值…… S_2' , S_1' , S_0 , S_1 , S_2 ……）
- ② 各级衍射波通过干涉重新在像平面上形成反映物的特征的像。

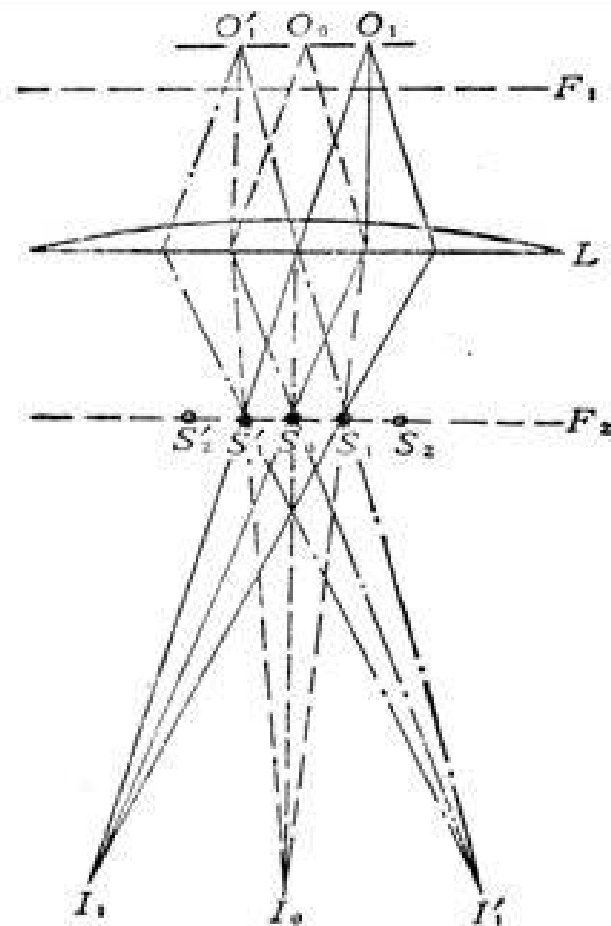


图2-9

阿贝成象原理示意图

两种工作模式

- 在电子显微镜中，用电子束代替平行入射光束，用薄膜状的样品代替周期性结构物体，就可重复以上衍射成像过程。
- 在TEM中，改变中间镜的电流。使中间镜的物平面从一次像平面移向后焦面，可得到衍射谱，反之，让中间镜的物面从后焦面向下移到一次像平面，就可看到像。这就是为什么TEM既能得到衍射谱又能观察像的原因。

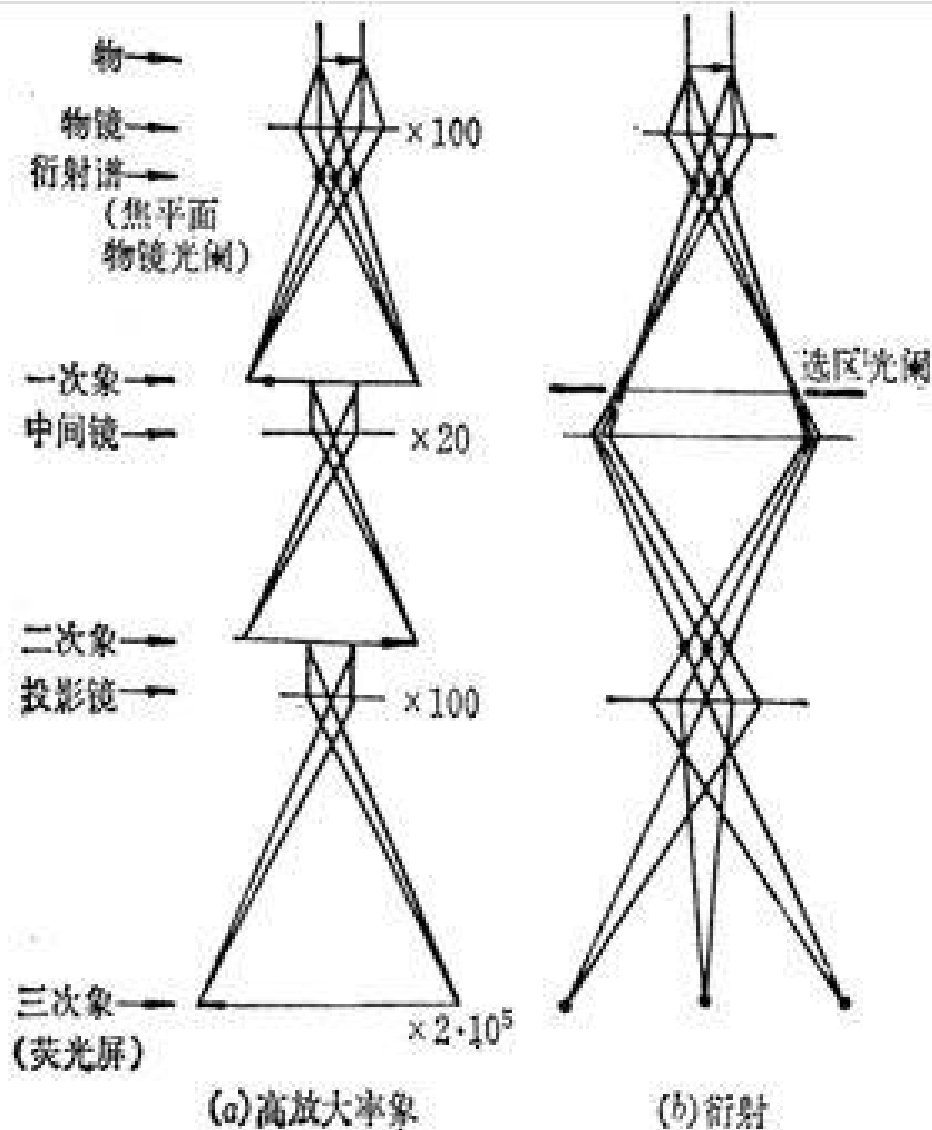
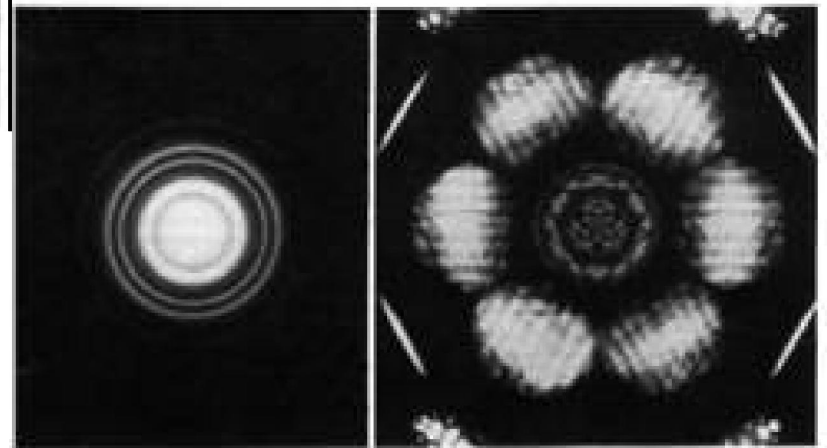
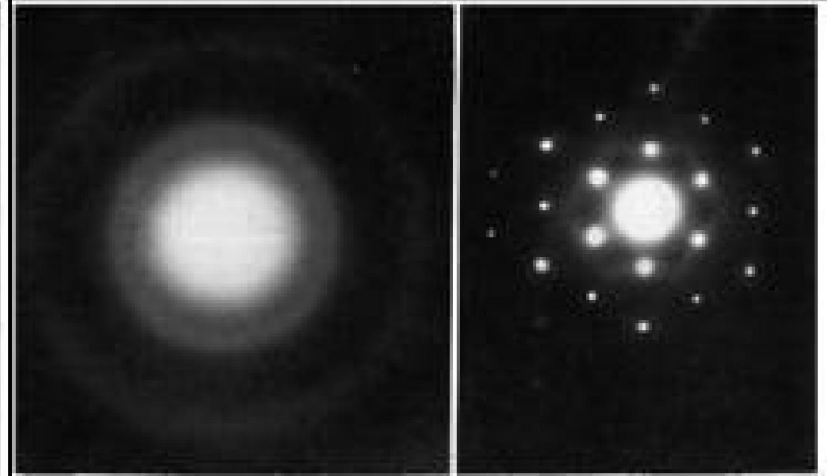
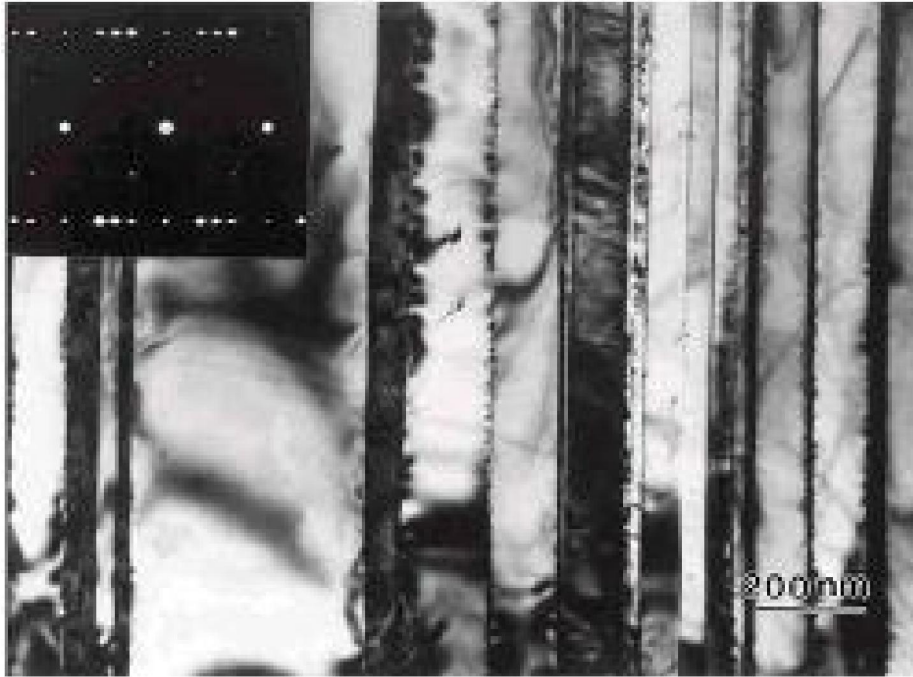
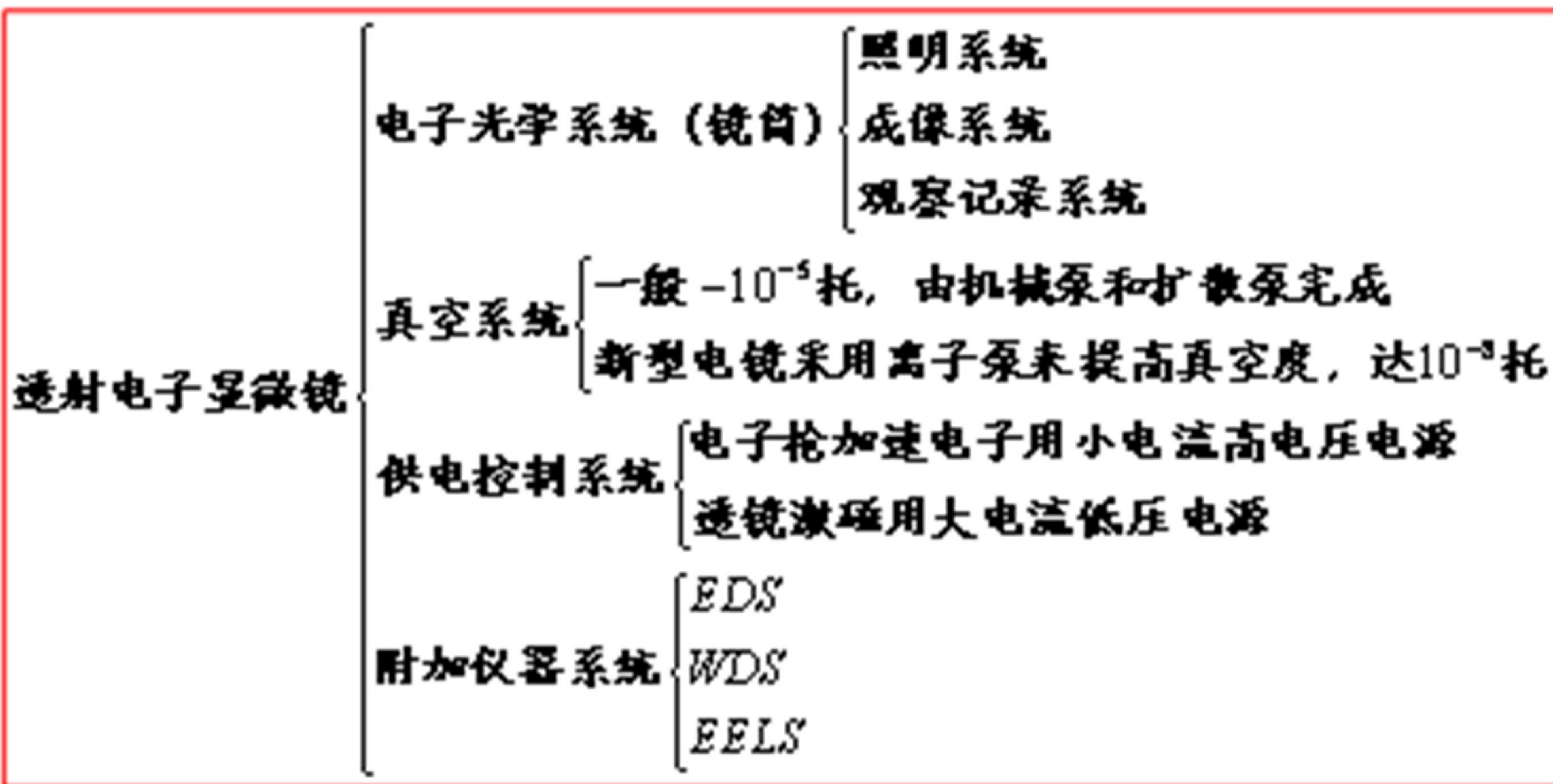


图2-10 三级放大成像



3.透射电镜的结构



3.透射电镜的结构

3.1 电子光学部分 

3.2 真空部分 

3.3 电源与控制系统 

3.4 电磁透镜的工作原理 



3.1 电子光学部分

A 照明系统

- 电子枪
- 聚光镜

B. 成像系统

- 物镜 (Objective lens)
- 中间镜 (Intermediate lens)
- 投影镜 (Projector lens)

C. 观察和记录系统

阴极发射电子→阳极加速→聚光镜会聚→作用样品→物镜放大→中间镜放大→投影镜放大→荧光屏成像→照相记录

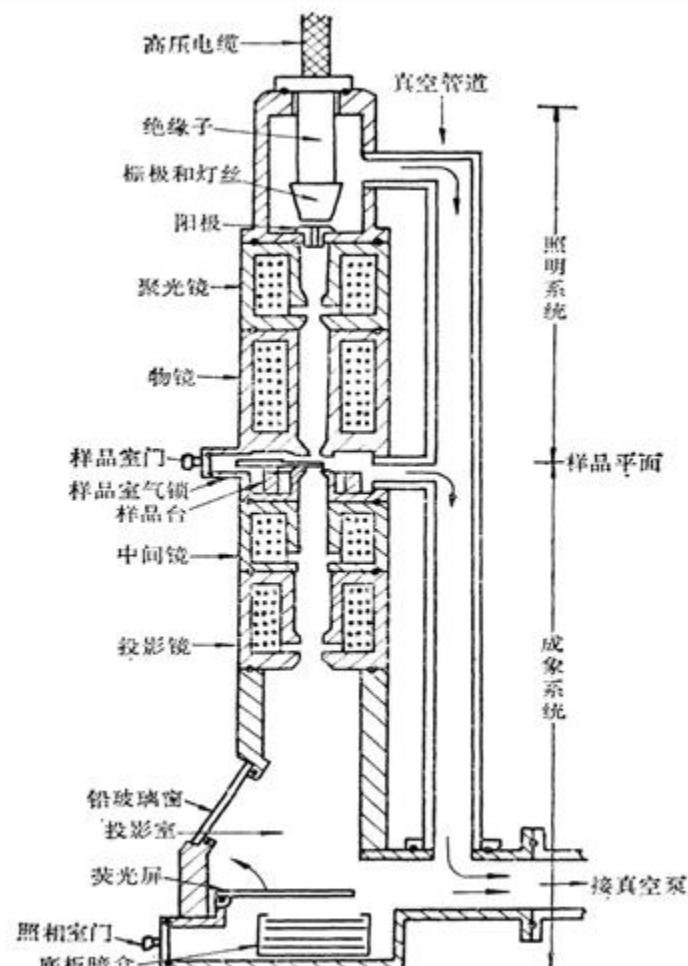
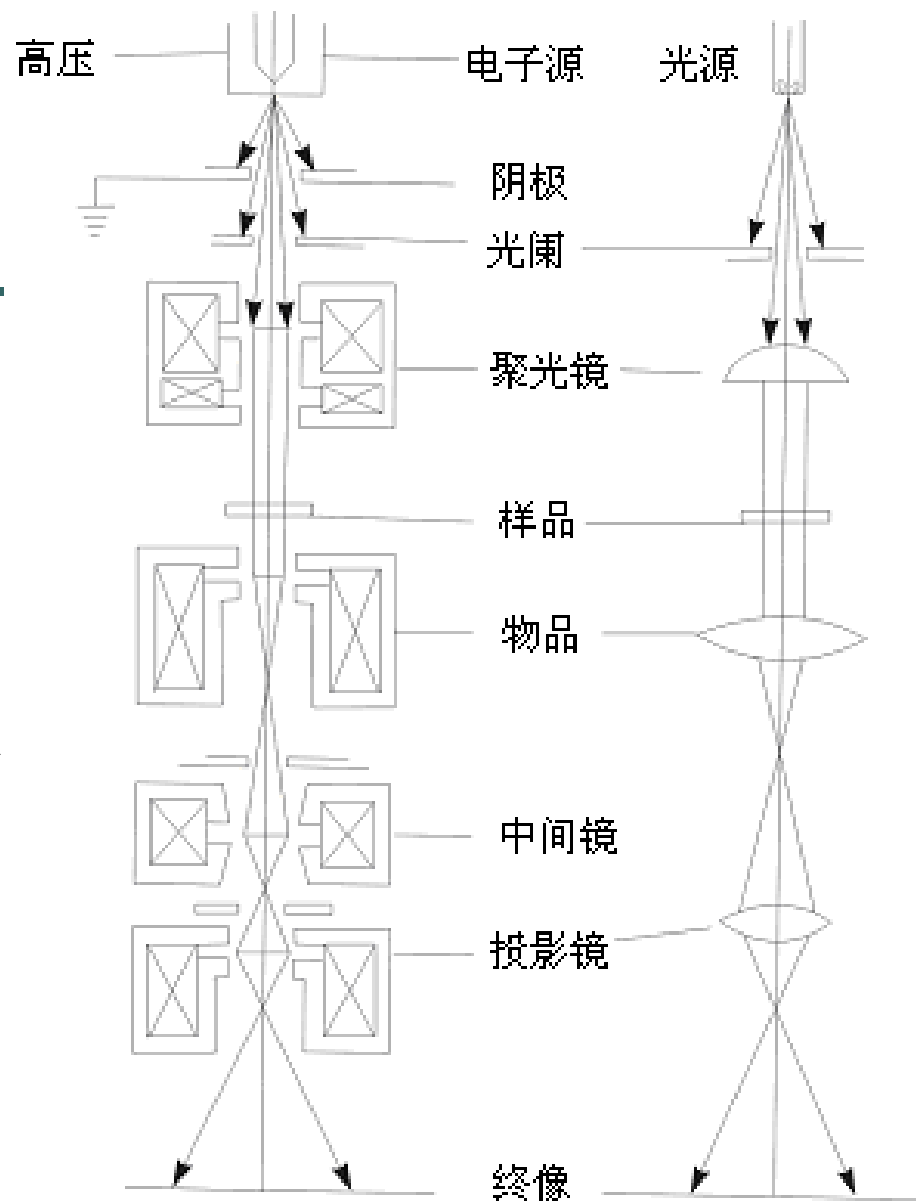


图2-2 四级透射电子显微镜简图

3.1.1 照明系统

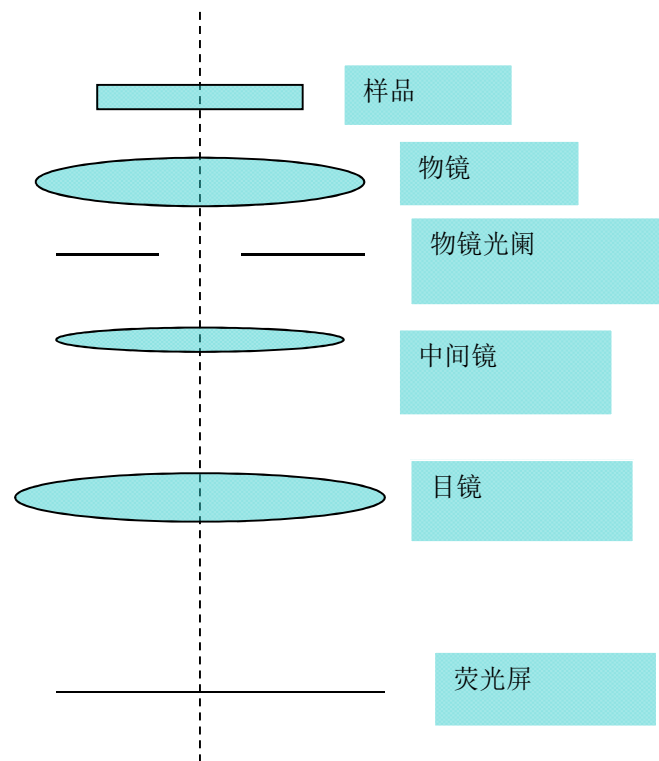
- 电子枪
- 聚光镜
- 为成像系统提供一个亮度大尺寸小的照明光斑。
- 亮度—由电子发射强度决定
- 大小—主要由聚光镜的性能决定。



3.1.2 成像系统 --物镜

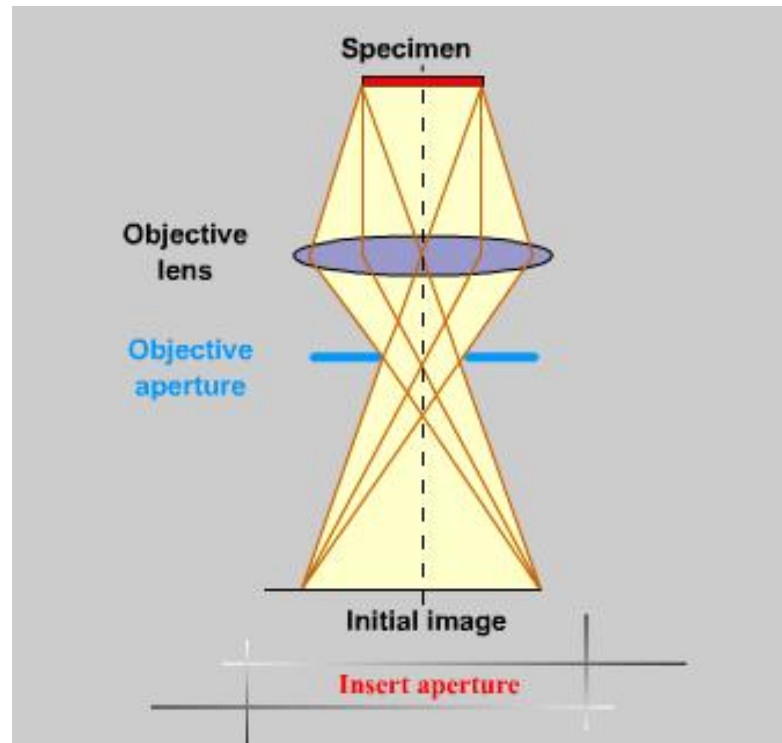
形成第一幅电子像或衍射谱，它还承担了物到像的转换并加以放大的作用，既要求像差尽可能小又要求高的放大倍数（100x-200x）。

物镜光栏在后焦面附近



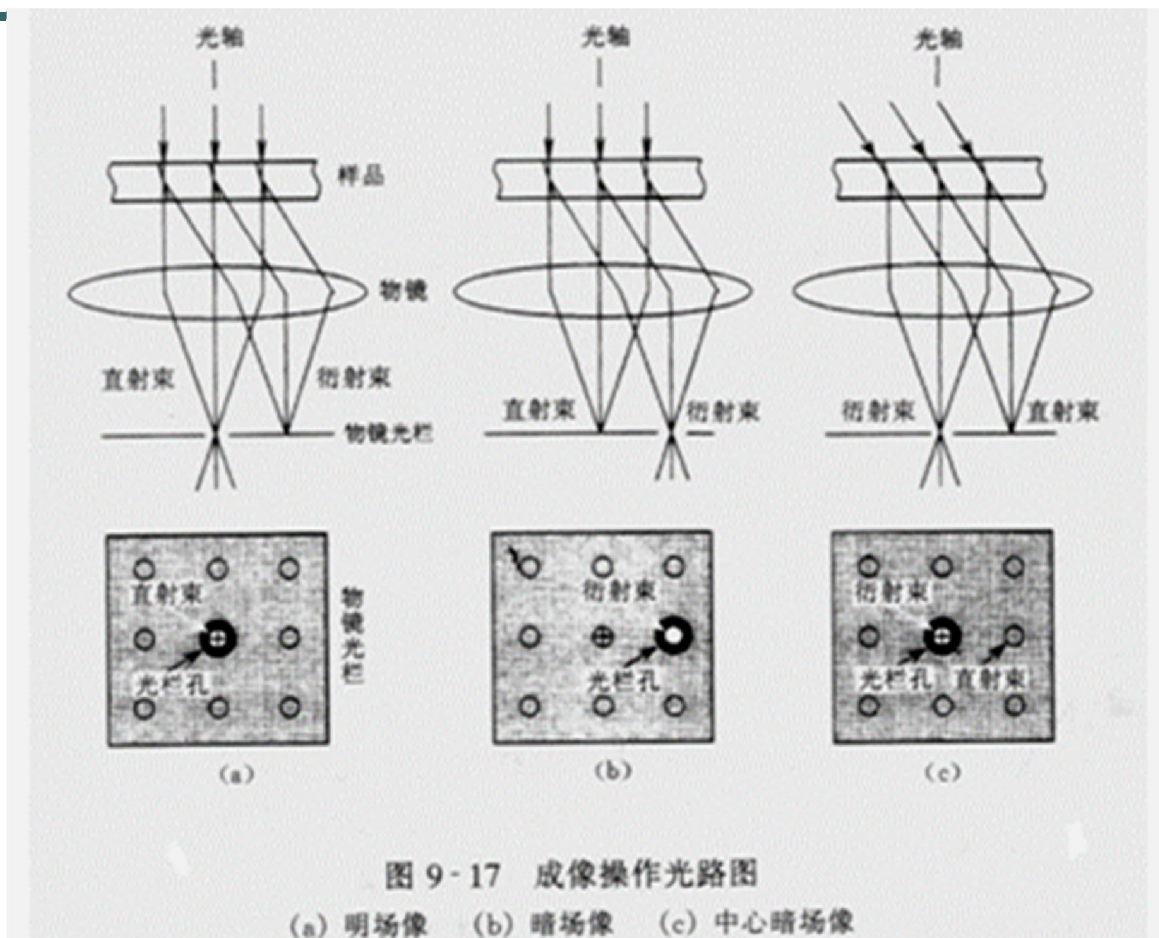
3.1.2 成像系统--物镜光栏

挡掉大角度散射的非弹性电子，减少色差和球差，提高衬度



3.1.2 成像系统--物镜光栏

- 选择后焦面上的晶体样品衍射束成像
- 获得：
- 明场像
- 暗场像



明、暗场像

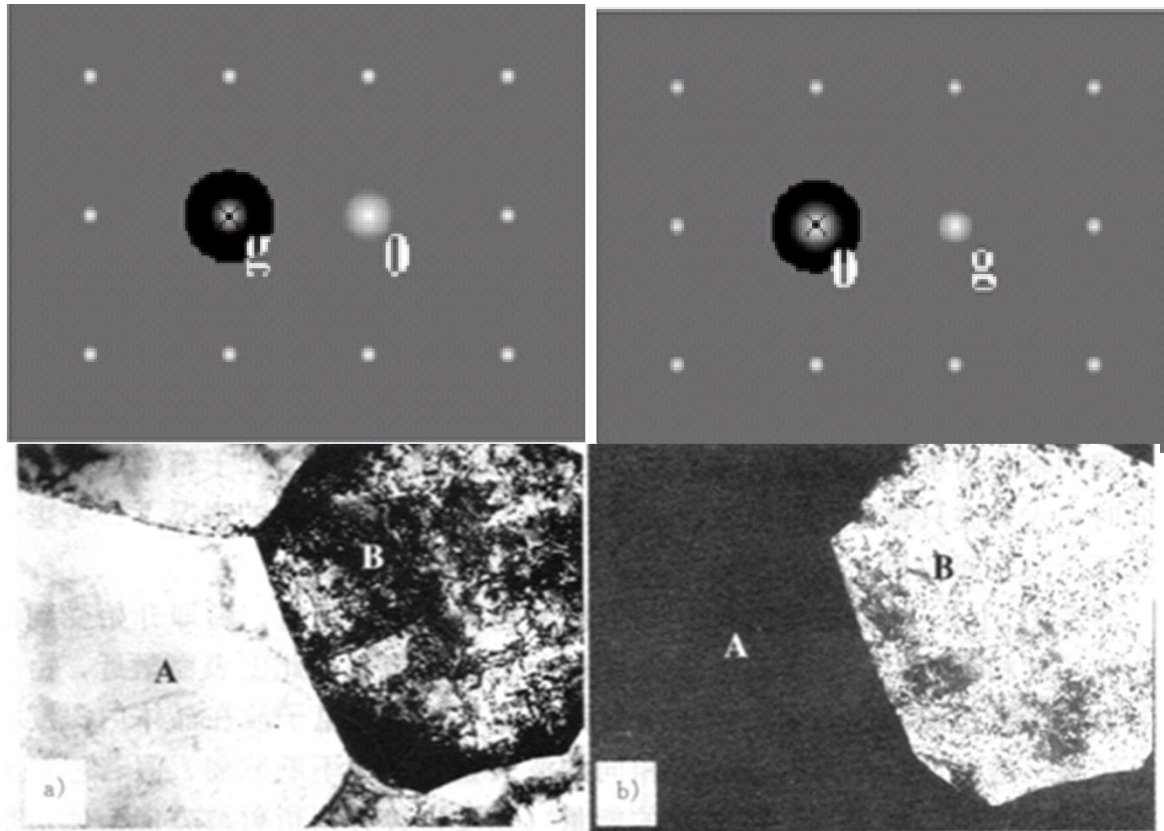
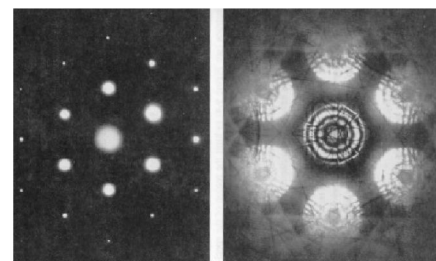
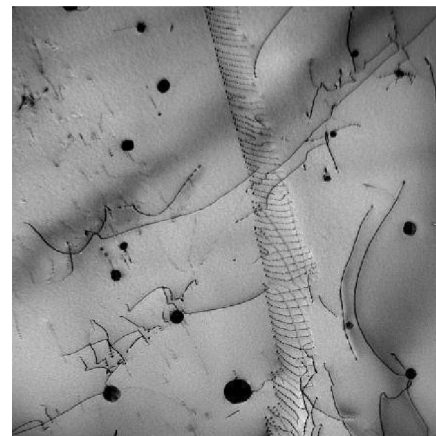
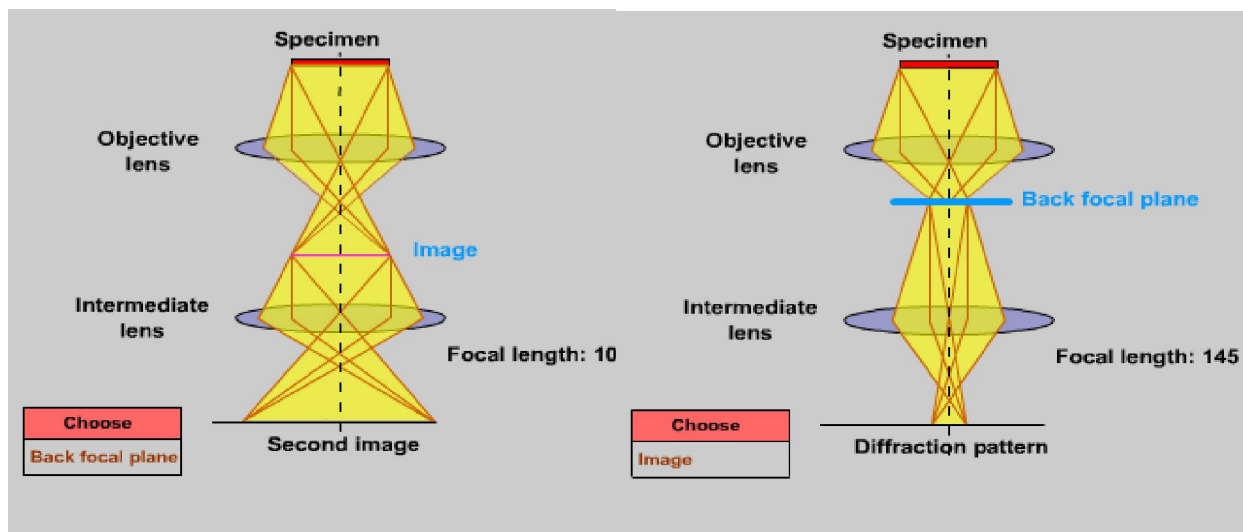


图 11-4 铝合金晶粒形貌衍衬像

a) 明场像 b) 暗场像

3.1.2 成像系统--中间镜

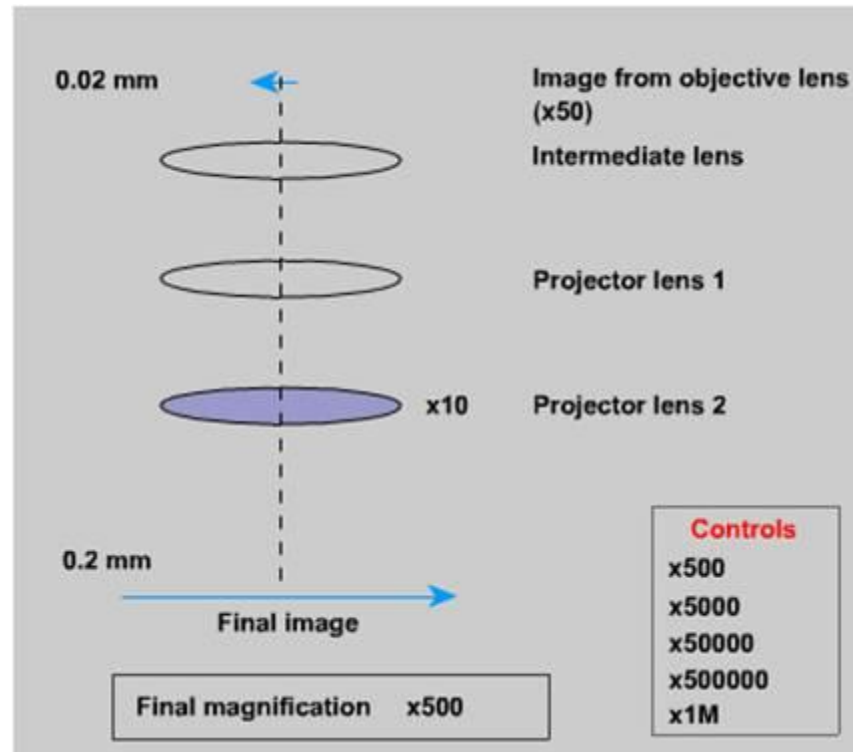
弱激磁长焦距可变倍率透镜。作用是把物镜形成的一次中间像或衍射谱投射到投影镜的物平面上。中间镜控制总放大倍数 $M=M_0 \times M_I \times M_p$



- 作用A. 控制电镜总放大倍数。
B. 成像操作 / 衍射操作选择。

3.1.2 成像系统--投影镜

短焦距强磁透镜。把经中间镜形成的二次中间像及衍射谱投影到荧光屏上，形成最终放大的电子像及衍射谱。



3.1.3 观察和记录系统

观察:

荧光屏，小荧光屏和5-10倍的光学放大镜。

记录:

- 底片:典型的颗粒乳剂，由大约10%的卤化银颗粒分散在厚度约为25 μm 的明胶层中
- TV camera: 可做动态记录。
- CCD (Charge-Coupled Device) camera: 其最大特点是可以加工信息，缺点是速度慢及价格贵。
- Imaging plate(IP), 若将TEM像摄在专门的negative (IP) 上，取下IP，放入专用的照相处理机上。马上印出相片，像的质量比普通胶片好。

3.2真空部分

需要真空的原因：

高速电子与气体分子相互作用导致电子散射，引起炫光和减低像衬度

电子枪会发生电离和放电，使电子束不稳定；

残余气体会腐蚀灯丝，缩短其寿命，且会严重污染样品。

样品室要求真空度为 $\sim 10^{-7}$ torr

UHV TEM $< 10^{-9}$ torr

FEG TEM Gun 10^{-11} torr

3.3 电源与控制系统

- 供电系统主要用于提供两部分电源：
- 一是电子枪加速电子用的小电流高压电源；
- 一是透镜激磁用的大电流低压电源。



3.4 电磁透镜的工作原理

● 电子显微镜可以利用电场或磁场使电子束聚焦成像，其中用静电场成像的透镜称为静电透镜，用电磁场成像的称为电磁透镜。

● 由于静电透镜从性能上不如电磁透镜，所以在目前研制的电子显微镜中大都采用电磁透镜。

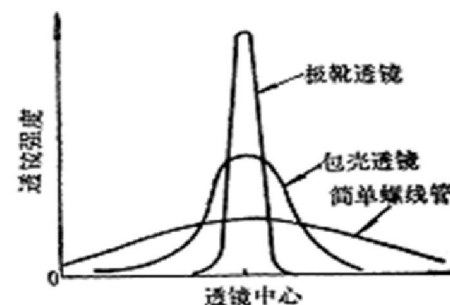
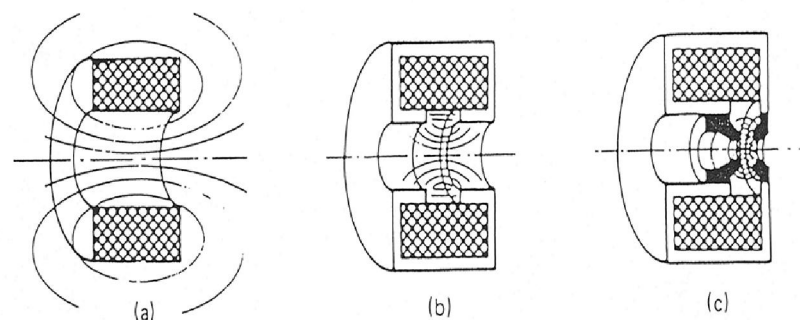


图 7—4 磁场强度沿简单螺旋管、包壳透镜和极靴透镜的轴向分布

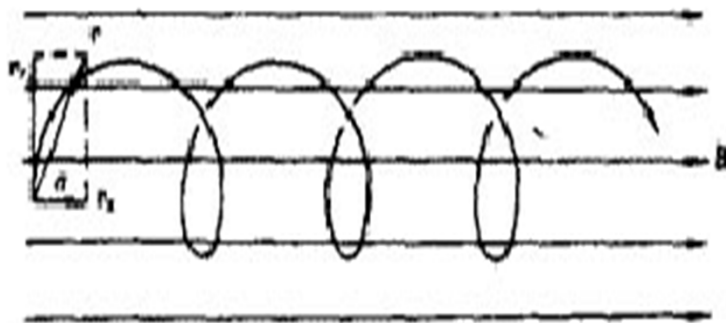
3.4 电磁透镜的工作原理

运动电子在磁场中受到 Lorentz 力作用，其表达式为：

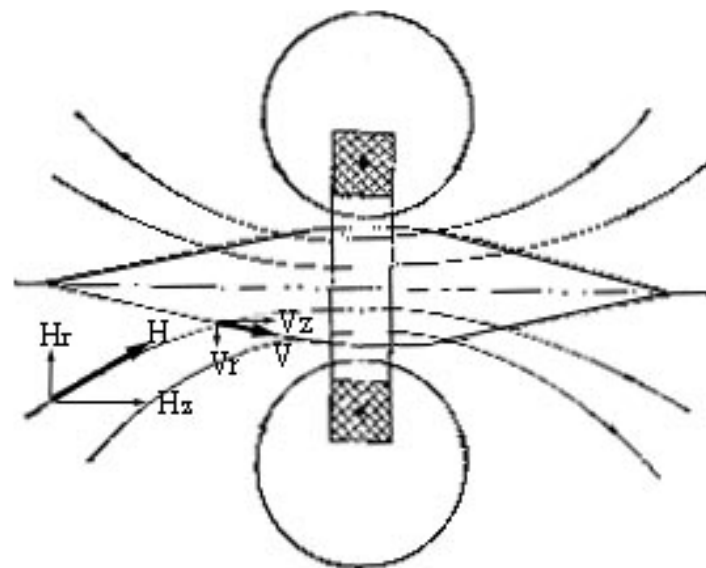
$$\vec{F} = -e\vec{V} \times \vec{B}$$

式中：e---运动电子电荷；v----电子运动速度矢量；B-----磁感应强度矢量；F-----洛伦兹力
F的方向垂直于矢量v和B所决定的平面，力的方向可由右手法则确定。

3.4 电磁透镜的工作原理



电子在均匀磁场的运动方式



电磁透镜的磁场

电磁透镜可以放大和汇聚电子束，是因为它产生的磁场沿透镜长度方向是不均匀的，但却是轴对称的，其等磁位面的几何形状与光学玻璃透镜的界面相似，使得电磁透镜与光学玻璃凸透镜具有相似的光学性质。

4. 电子衍射物相分析

4.1 电子衍射花样的形成

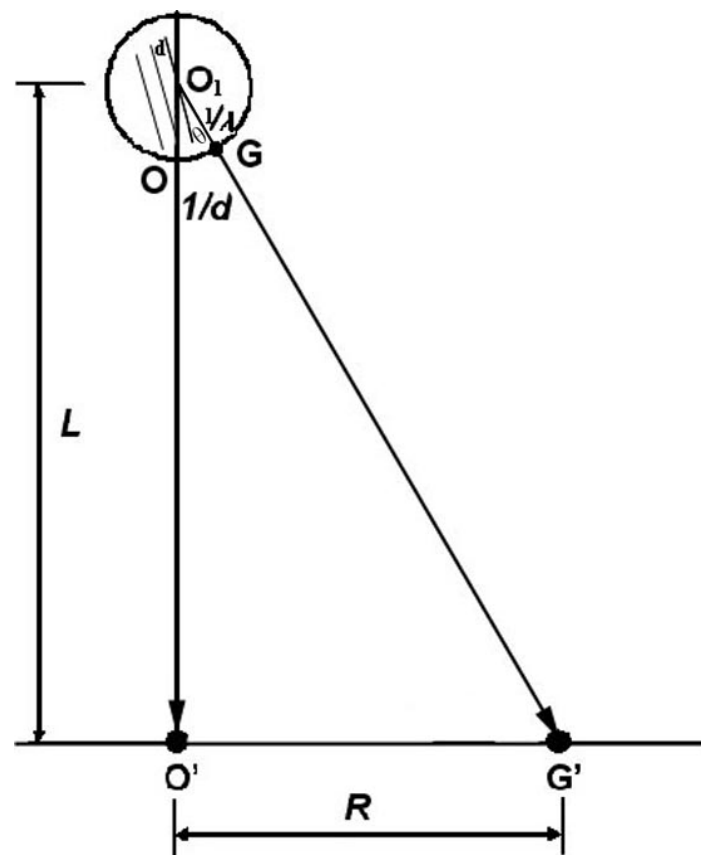
4.2 各种结构的衍射花样

4.3 选区电子衍射



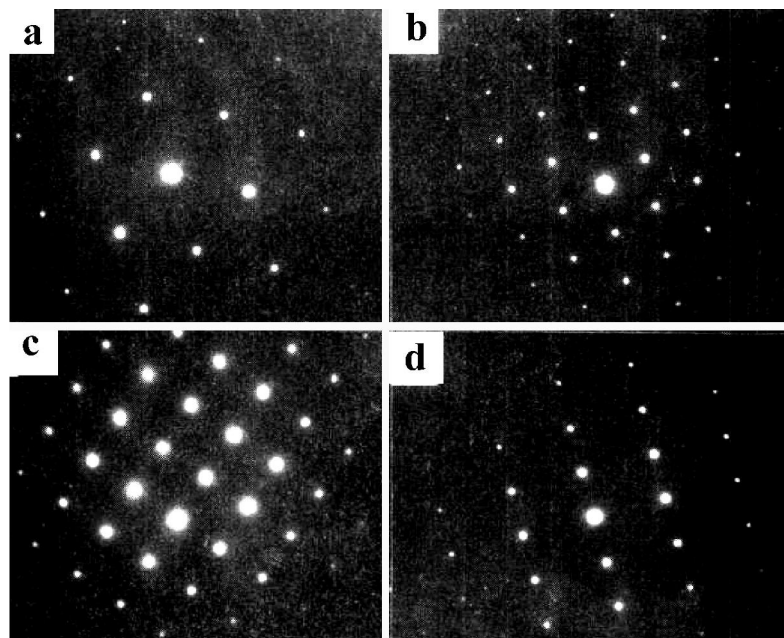
4.1 电子衍射花样的形成

- 电子衍射花样实际上是晶体的倒易点阵与衍射球面相截部分在荧光屏上的投影。
- 电子衍射图取决于倒易阵点相对于衍射球面的分布情况。



4.2 各种结构的衍射花样

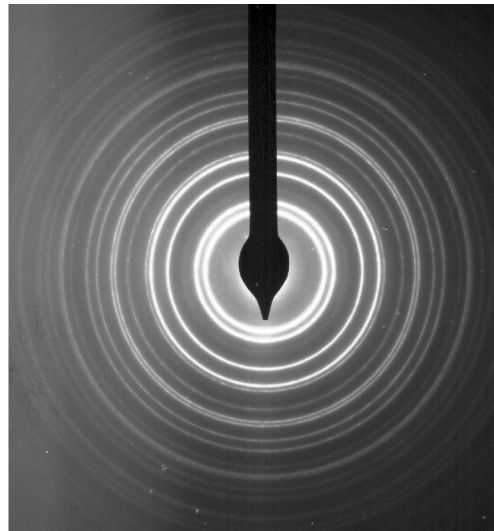
- 1) 单晶体的衍射花样。



不同入射方向的C—ZrO₂衍射斑点 (a)[111]; (b)[011]; (c) [001]; (d) [112]

4.2 各种结构的衍射花样

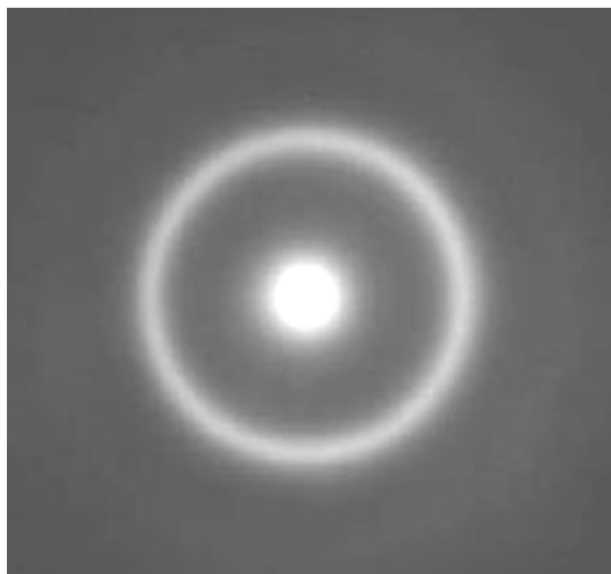
- 2) 多晶材料的电子衍射。



NiFe多晶纳米薄膜的电子衍射 (a) 晶粒细小的薄膜

4.2 各种结构的衍射花样

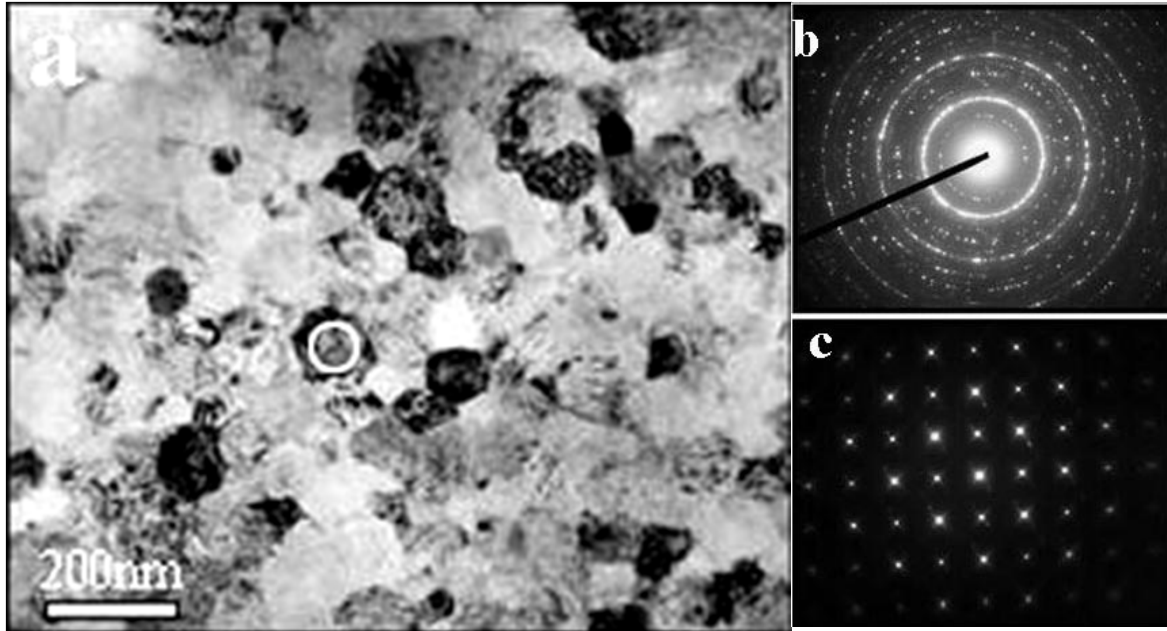
- 3) 非晶态物质衍射。



典型的非晶衍射花样



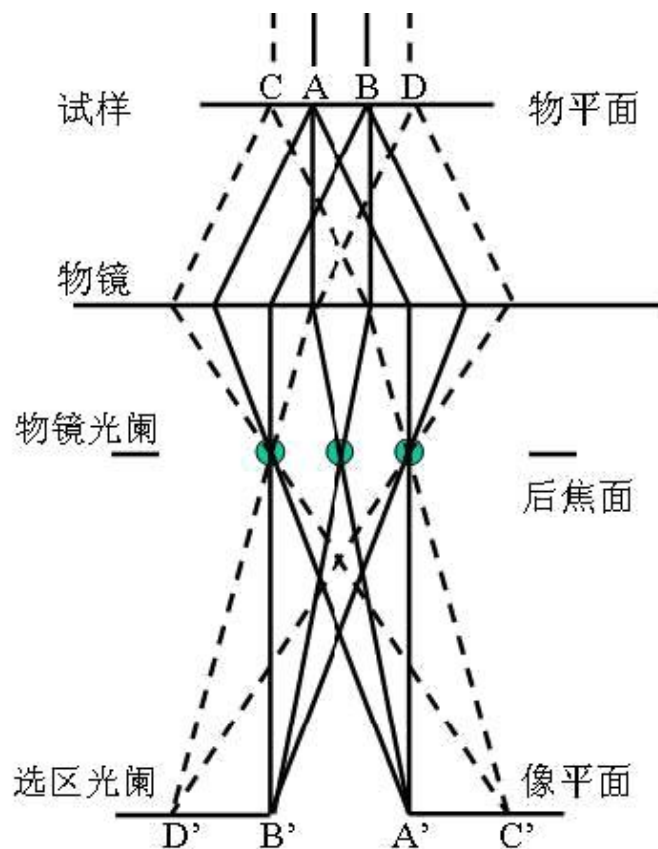
4.3 选区电子衍射



NiAl多层膜的组织形貌 (a)，大范围衍射花样(b)，单个晶粒的选区衍射(c)

4.3 选区电子衍射

- 电子束的光路具有可逆回溯的特点。
- 如果在物镜的像平面处加入一个选区光阑，只有**A'B'**范围内的成像电子能通过选区光阑，并最终在荧光屏上形成衍射花样，这一部分花样实际上是由样品上**AB**区域提供的，所以在像平面上放置选区光阑的作用等同于在物平面上放置一个光阑。



5. 电子显微衬度像

1. 衬度定义

2. 衬度

2.1 质厚衬度

2.2 衍射衬度

1. 衬度 (**contrast**) 定义

- 衬度 (**contrast**) 定义：两个相临部分的电子束强度差

$$C = \frac{I_1 - I_2}{I_2} = \frac{\Delta I}{I_2}$$

- 对于光学显微镜，衬度来源是材料各部分反射光的能力不同。
- 当电子逸出试样下表面时，由于试样对电子束的作用，使得透射到荧光屏上的强度是不均匀的，这种强度不均匀的电子象称为衬度象。

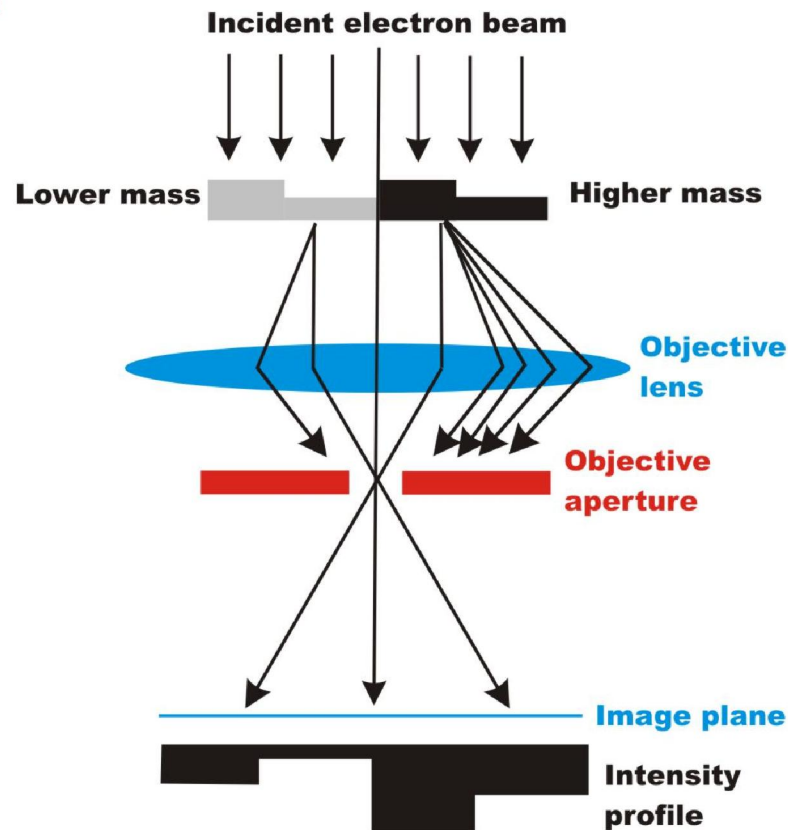


2. 衬度

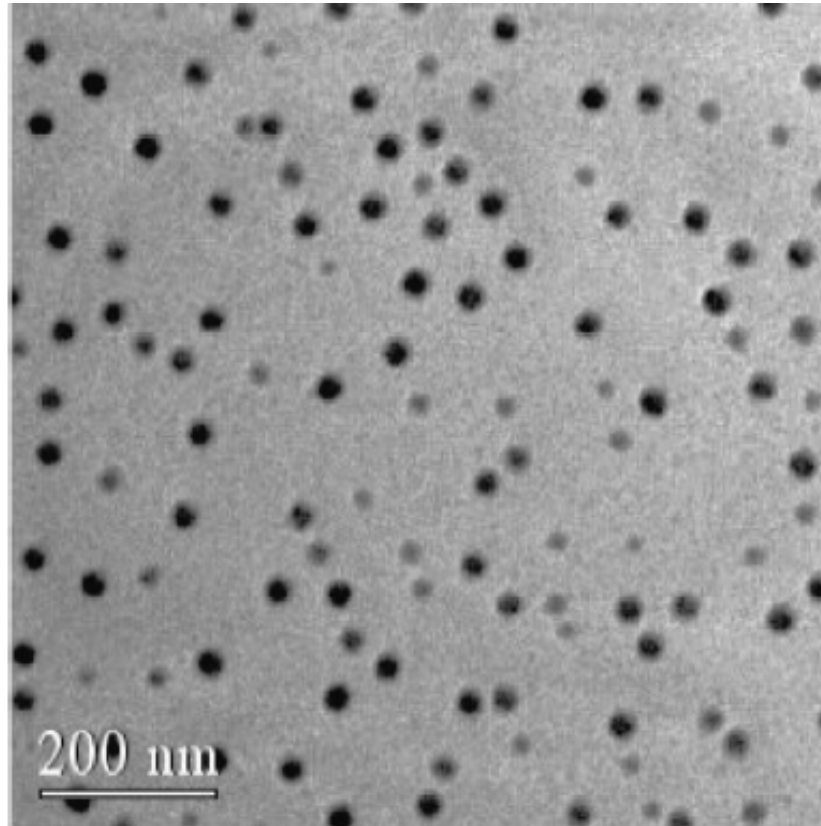
- 质量—厚度衬度 (**Mass-thickness contrast**): 是由于材料的质量厚度差异造成的透射束强度的差异而产生的衬度 (主要用于非晶材料)。
- 衍射衬度(**Diffraction contrast**): 由于试样各部分满足布拉格条件的程度不同以及结构振幅不同而产生的 (主要用于晶体材料)。

2.1 质厚衬度

- 质厚衬度的形成：由于试样各部分对电子散射能力不同，使得透射电子数目不同，而引起强度差异，形成衬度。
- 对于非晶样品，入射电子透过样品时碰到的原子数目越多（或样品越厚），样品原子核库仑电场越强（或原子序数或密度越大），被散射到物镜光阑外的电子就越多，而通过物镜光阑参与成像的电子强度就越低，即衬度与质量、厚度有关，故叫质厚衬度。



质厚衬度



The mass and thickness contrast of $\text{In}_x\text{Ga}_{12-x}\text{As}$ QDs on a GaAs surface.

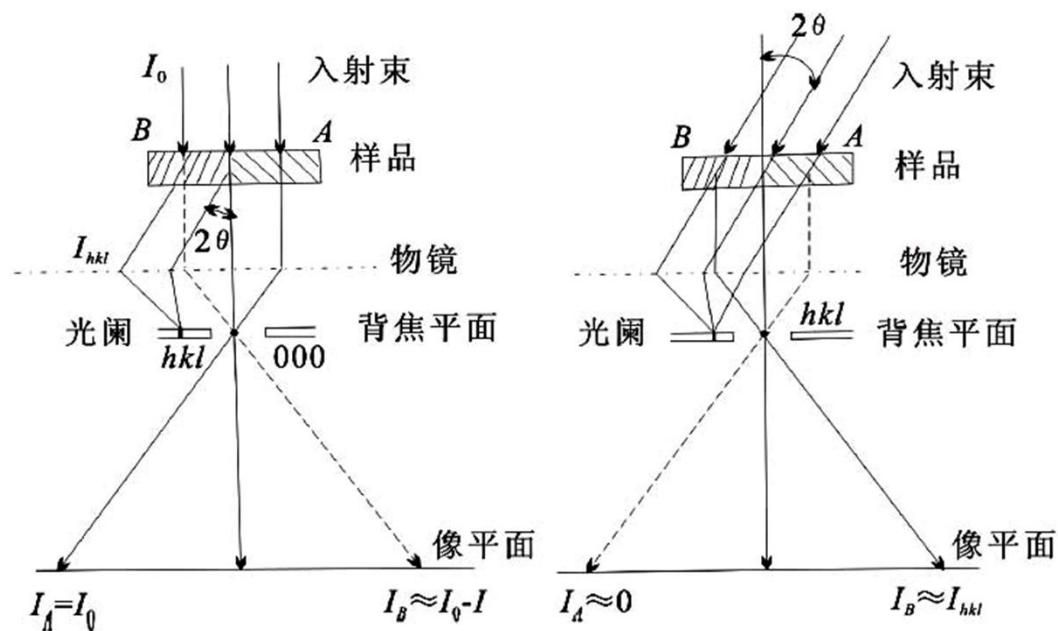
质厚衬度的公式

- 衬度与原子序数 Z ，密度 ρ ，厚度 t 有关。用小的光阑（ θ 小）衬度大；降低电压 V ，能提供高衬度

$$C = \frac{\pi N_0 e^2}{V^2 \theta^2} \left(\frac{Z_2^2 \rho_2 t_2}{A_2} - \frac{Z_1^2 \rho_1 t_1}{A_1} \right)$$



2.2 衍射衬度



晶粒A与入射束不成布拉格角，不产生衍射，透射束强度 $I_A = I_0$

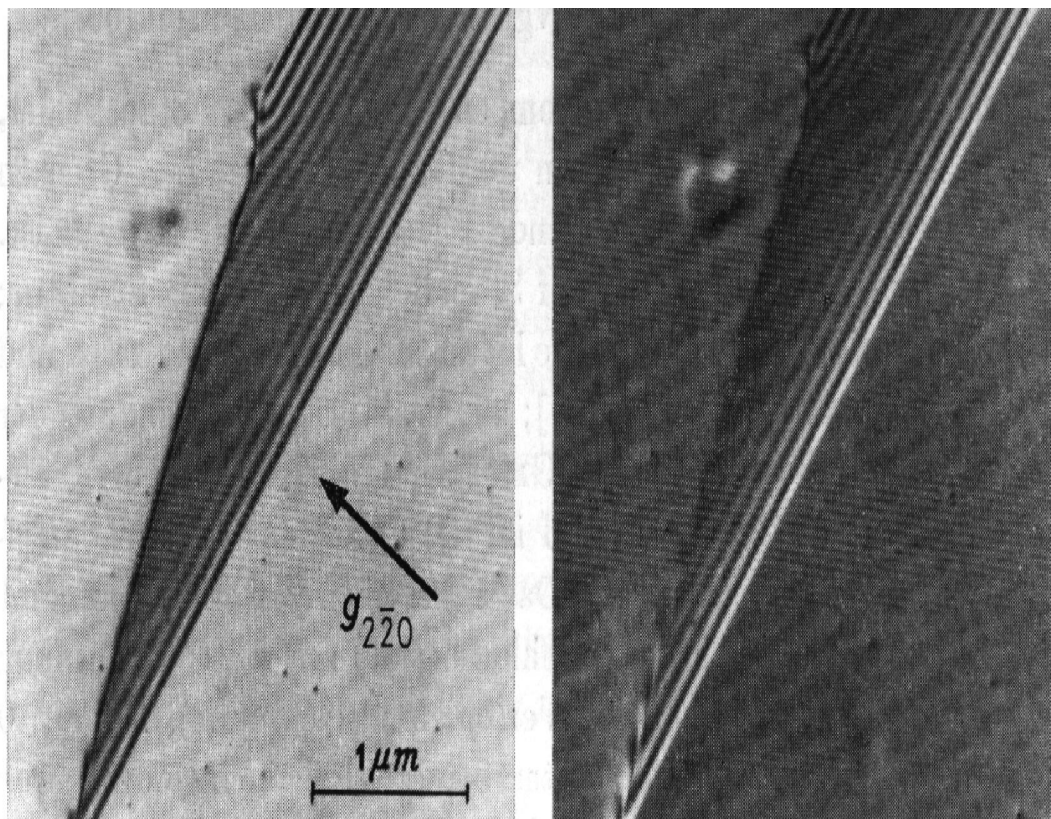
晶粒B与入射束满足布拉格衍射，衍射束强度为 I_{hkl} ，透射束强度 $I_B = I_0 - I_{hkl}$

如果让透射束通过物镜光阑，挡住衍射束，A晶粒比B晶粒亮(明场象)。

如果让hkl衍射束通过物镜光阑，挡住透射束，B晶粒比A晶粒亮（暗场象）

-
- “衍射衬度”，是指晶体中各部分因满足衍射条件(布喇格方程)的程度不同而引起的衬度，它是利用电子衍射效应来产生衬度的一种方法。

2.2 衍射衬度



硅中的堆积层错（左：明场；右：暗场）
堆积层错

TEM衍射分析必须的条件

- 必须有一个孔径足够小的物镜光阑 ($d \sim 10-30\mu\text{m}$)
- 样品必须在适当的角度范围内可任意倾斜，以便利用晶体位向的变化选择适于成像的合适条件。
- **TEM**应有方便的选区衍射装置，以便随时观察和记录衍射花样，选择用以成像的衍射束。
- 必须有可倾斜的照明系统（中心暗场象），目前多用电磁偏转系统来实现。



位错

刃位错 $b \perp u$

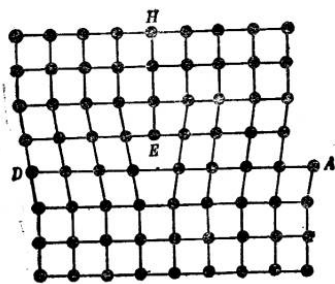
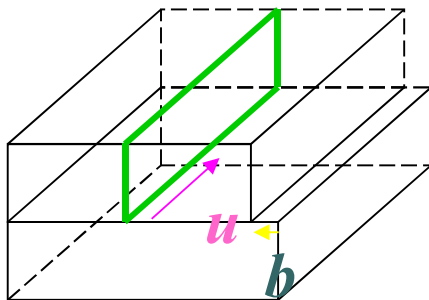
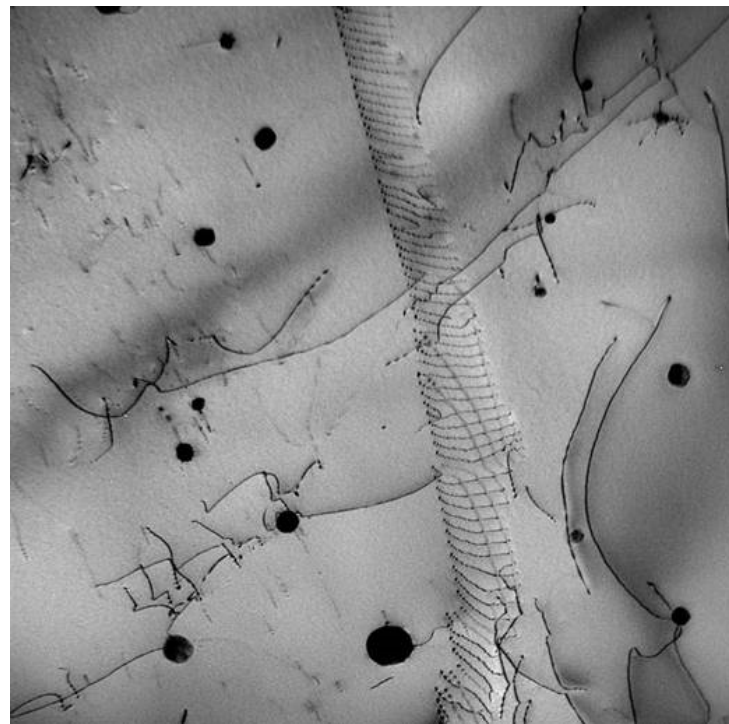
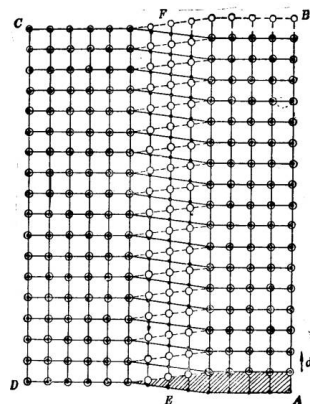
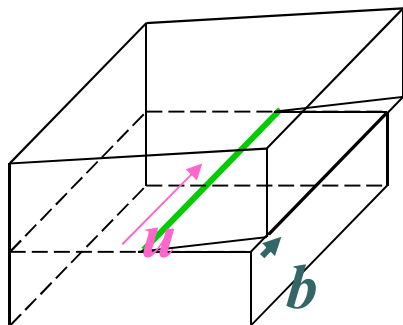
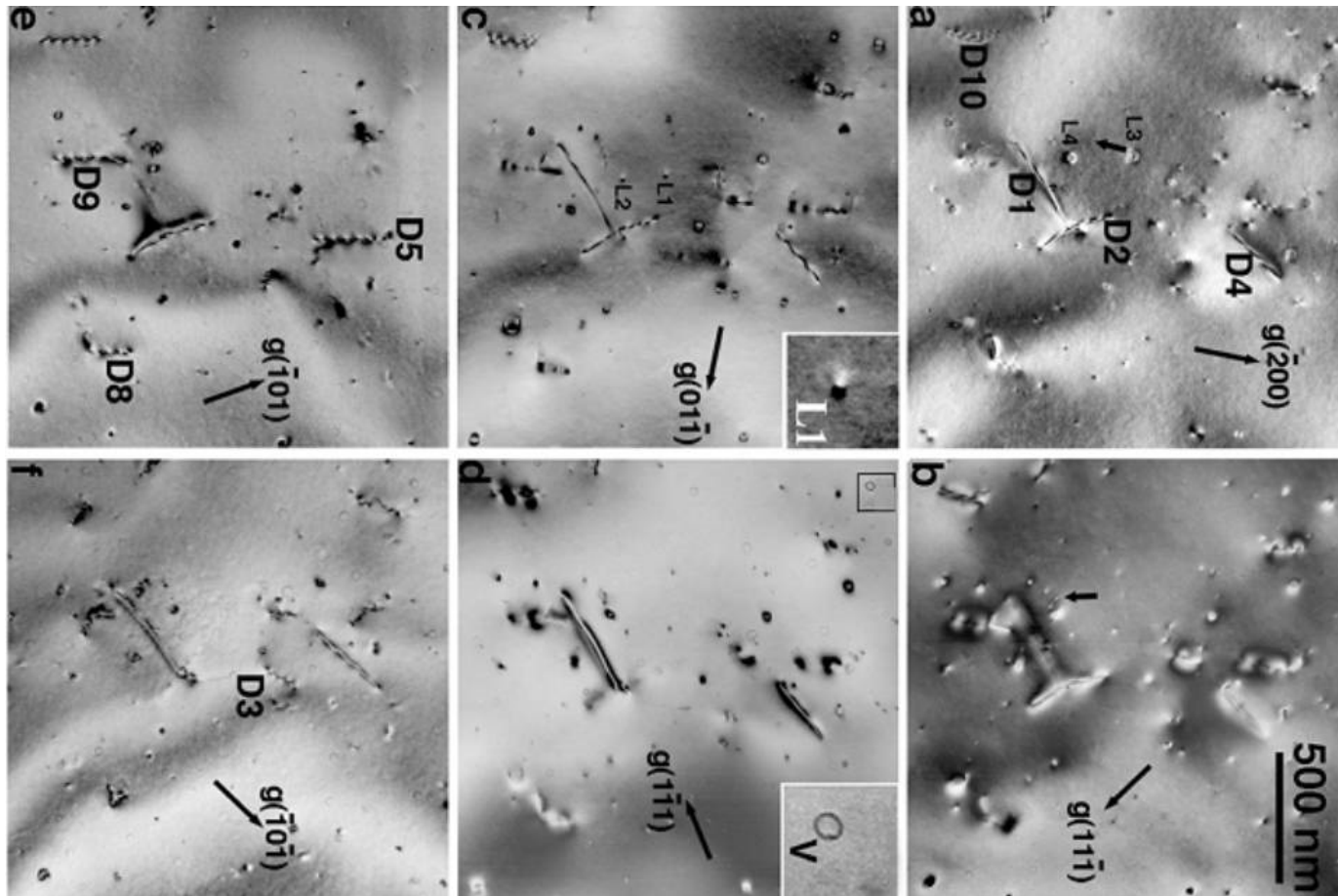


图 3-3 刃位错周围原子失去正常排列

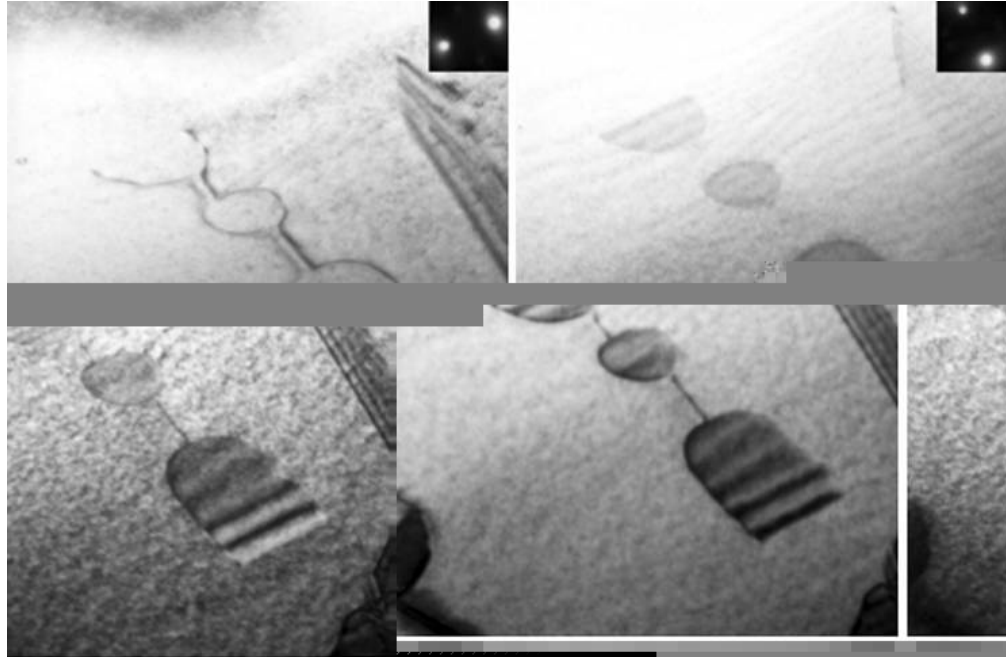
螺位错 $u // b$



位错—**SrTiO₃**



层错



层错

1. I_g 随 $t/2 - t_1$ 作周期性变化，故层错像为平行于层错与膜面交线的条纹；
2. $\alpha = 2n\pi$ 时，层错条纹不可见，由此可测定 R ；

