

电子能量损失谱学及其在材料科学中的应用

王永瑞 邹 骥 卢党吾

(上海交通大学材料科学系, 上海 200030)

讨论了电子能量损失谱学及其在材料科学中的应用。主要包括: 能量分析和选择系统、低能损失谱学、内层损失谱学、能量选择成像以及电子能量损失谱的精细结构的分析。

关键词 电子能量损失谱学, 能量分析和选择系统, 能量选择成像, 谱精细结构

Abstract

In this paper, we discuss the development and application of electron energy loss spectroscopy in materials science. The main contents will include: energy analyzing and selecting systems, low loss spectroscopy, core loss spectroscopy, energy filtered imaging, and analysis of fine structure of the electron energy loss spectrum.

Key words electron energy loss spectroscopy, energy analyzing and selecting systems, energy filtered imaging, fine structure of spectrum.

高能电子入射样品过程发生两类交互作用, 其中一部分入射电子未与样品发生任何散射作用, 或仅与原子核发生弹性散射作用, 未引起能量变化。而另一些入射电子是通过声子激发、带间(内)跃迁、导带电子集体振荡(等离子元)和内层电离等非弹性散射过程发生能量损失^[1,2]。电子能量损失谱学(EELS)主要研究非弹性散射引起能量损失的初级过程, 不涉及原子回复基态过程发生的特征激发。因此从理论上说, 电子能量损失谱学在检测效率和检测超轻元素方面要比X射线能谱学(EDS)好。本文主要讨论电子能量损失谱学的进展及其在材料科学中的应用。

一、电子能量损失谱仪的构造原理

电子能量损失谱仪系统由电子源、能量分析器(谱仪)和谱记录系统三部分组成。它的能

量分辨率取决于电子源的能量宽化和谱仪的色散度。热发射电子源的能量宽化为1—2eV, 场发射电子源为0.3eV。如果加Wien能量过滤器(单色器), 电子源的能量宽化可降到2meV^[3]。这里不讨论电子源问题, 仅就电子能量损失谱仪构造原理作简要的介绍。

电磁棱镜是一种常用的具有聚焦作用的横向扇形磁场能量分析器[见图1(a)]。它可检测0—2000eV范围内的电子强度分布。扇形磁场中心电子的回旋半径为

$$r_0 = \gamma m_0 v / eB, \quad (1)$$

其中 γ 为相对论校正因子, m_0 为电子静止质量, v 为电子速度, B 为磁场强度。

入射和出射电子的轨道分别垂直于扇形角为 ϕ 的磁场边缘。当特定能量的点电子源通过扇形磁场时, 在其出口一侧聚焦。通过焦点且垂直于出射轴线的平面叫做色散面。如果能量损失为 ΔE 的电子在色散面上的偏移距离为

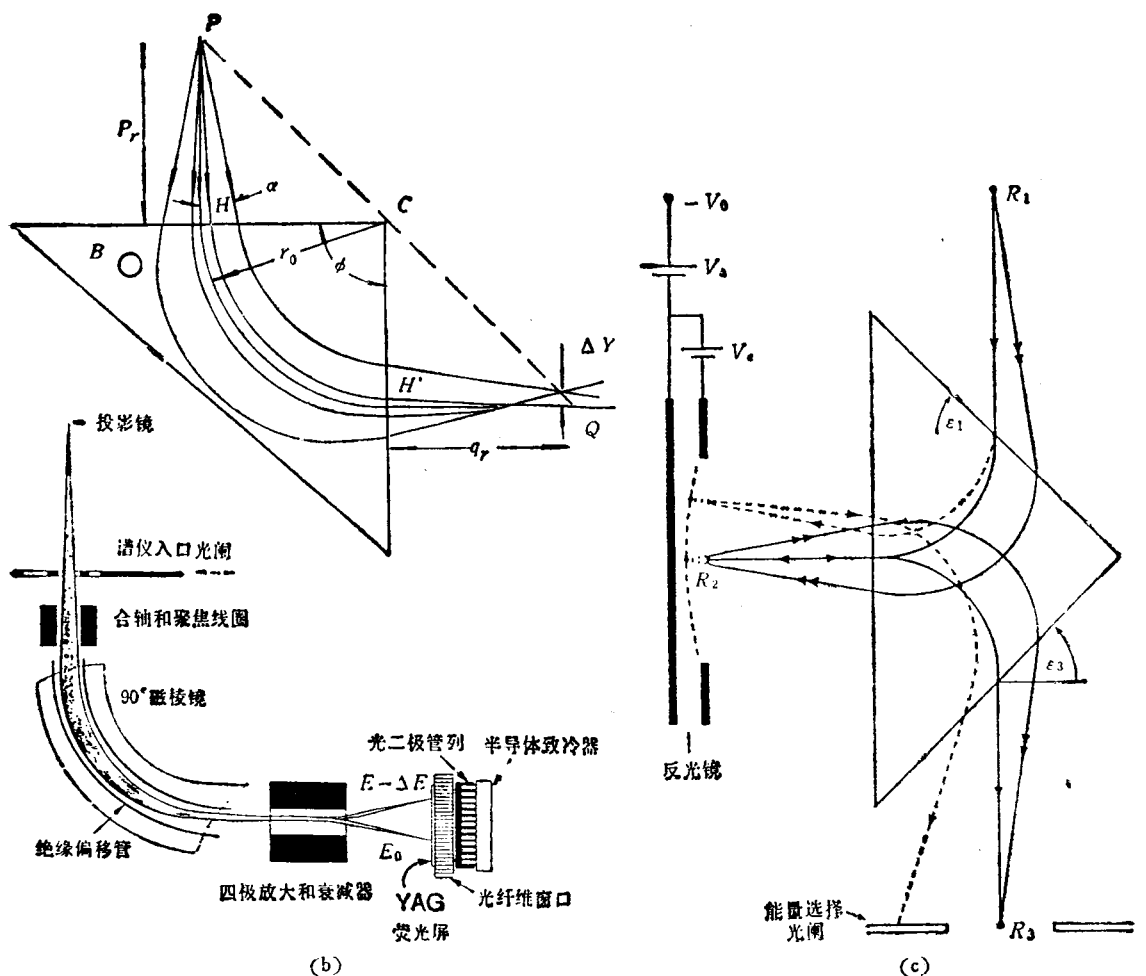


图 1 电子能量损失谱仪构造原理

(a) (左上)扇形磁场的色散和聚焦作用; (b) 并列检测电子能量损失谱仪; (c) Castaing-Henry 能量过滤器

Δy , 那么谱仪的色散度为

$$\Delta Y / \Delta E = (2r/E)(1 + E/E_0) / (1 + E/2E_0), \quad (2)$$

其中 E 为入射电子能量, ΔE 为损失能量, $E_0 = m_0 c^2$ 为电子静止能量.

以往常用的顺序检测电子能量损失谱仪 (SEELS) 是让损失谱扫过装在色散面上的窄缝, 由装在出口窄缝后的单检测器逐一能量窗口进行检测. 近年出现的并列检测电子能量损失谱仪 (PEELS) 由三部分组成: 磁棱镜、使色散度提高 10—100 倍的四极透镜放大装置及由 YAG 闪烁体和 1024 通道光纤-光电二极管组成的并列检测器 [见图 1(b)]. 与顺序检测

谱仪相比, 具有对样品辐照损伤小、操作方便和省时等优点.

Castaing-Henry 能量过滤器是综合了磁棱镜和静电反光镜特点设计而成的. 在棱镜的上半部使电子束成 90° 折射. 静电反光镜总处于比电子源更负的电位, 先使电子减速, 然后加速, 再通过棱镜的下半部且成反向 90° 折射后会聚于色散面上. 通过改变偏压 v_c , 使某一能量损失的电子通过能量选择(过滤)光阑参与成像(谱) [见图 1(c)]. 由四个电磁棱镜组成的 Ω 能量过滤器具有类似的作用. 它们都可以装在透射电子显微镜的任何两个成像透镜之间. 由于主束不偏离光轴, 尤其适用于能量选择(过

滤)成像^[1]。

Wien 能量过滤器(单色器)是由相互垂直的磁场和电场组成的一种能量过滤装置。磁场强度 B 平行于 Y 轴,电场强度 E 平行于 X 轴。磁场和电场强度的选择,使得作用于电子上的磁场力和电场力的方向相反,净力为零。这样,具有速度 v_1 和能量 E_1 作平行于 Z 轴运动的电子作直线运动;而速度和能量不同于 v_1, E_1 的电子则作摆线运动。由于该系统在 Y 方向不聚焦,可以形成以入口窄缝限定的直线距离为函数的能量损失谱^[1]。

二、电子能量损失谱的分析和应用

电子能量损失谱可分为三个区:零损失区、低能损失区和高能损失区。

1. 零损失区

严格地说该区不只是由未与原子发生任何散射作用的“零损失”电子组成,还包括与原子核发生弹性散射未损失能量的电子和虽发生很小能量损失的非弹性散射(如声子激发),但谱仪系统难以分辨的电子。加上电子源的能量宽化,使得零损失峰变宽。

(1) 谱仪系统能量分辨率的测定:通常以零损失峰的半高宽(FWHM)定义谱仪系统的能量分辨率。

(2) 能量过滤电子衍射分析:近年出现的透射电子显微镜样品后扫描和多晶或非晶薄膜的能量过滤电子衍射分析,具有选区小、联机数据采集和快速导出约化密度函数(RDF)等优点^[3]。它是通过微机控制的斜坡电路使呈径向对称的电子衍射花样逐步地扫过电子能量损失谱仪(设定只接收零损失电子)的入口光阑,获得零损失强度 $I(s)$ 与散射矢量 $s = 2 \sin \theta / \lambda$ 的函数关系。然后导出约化分布函数。对于非晶或多晶薄膜,

$$\Phi(s) = [(I(s) - N\langle f^2 \rangle) / N\langle f \rangle^2] s$$

$$= \int_0^\infty 2r [\rho(r, s) - \rho_0] \sin(2\pi r s) dr, (3)$$

其中 N 为参加散射的总原子数, f 为原子散射

因子, $\rho(r, s)$ 为位于坐标 r 的原子密度, ρ_0 为平均原子密度。对 $\Phi(s)$ 进行傅里叶变换导出反映近邻原子间距的约化密度函数为

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r, s) - \rho_0]$$

$$= 8\pi \int_0^\infty \varphi(s) \sin(2\pi r s) ds. (4)$$

原子的配位数 CN 为

$$CN = \int_{r_A}^{r_B} G(r) dr + \frac{4}{3} \pi \rho_0 (r_B^3 - r_A^3), (5)$$

式中 r_A, r_B 为直线 $L(r) = -4\pi \rho_0 r$ 与 $G(r)$ 的两个交点 A, B 的 r 值。对多晶单原子材料(如 Pt), 配位数计算的准确度高达 5%; 对非晶材料(如碳、硅)约为 10%; 但对多元素材料尚有许多问题有待解决^[4]。

2. 低能损失区 ($< 50\text{eV}$)

低能损失区含有与外层电子非弹性散射作用产生的一个以上的峰。在多数材料中,主峰是体等离激元峰,其能量与价电子密度有关;而峰宽则反映了单电子跃迁的阻尼效应。一些固体的带间(内)跃迁会在低能损失区上有所反映,出现精细结构。对低能损失区进行分析,可获得有关样品厚度、微区化学成分、电子密度及电子结构等方面的信息。

(1) 样品厚度的测算:样品微区的厚度 t 可从强度高、易于检测的低能损失区来测算(见图 2):

$$t = \lambda_p \ln(I_t / I_0), (6)$$

其中 I_0 为零损失强度, I_t 为在谱仪设定的能量范围 $(0-E)$ 内谱的总强度, λ_p 为等离激元

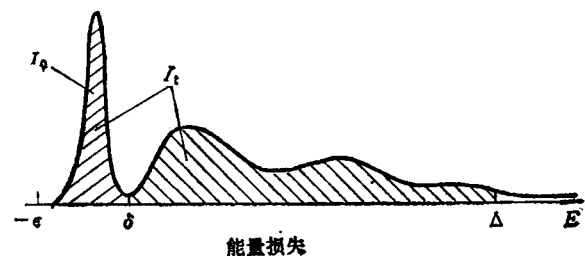


图 2 电子能量损失谱低能损失区的零损失强度 I_0 和谱总积分强度 I_t 。

振荡平均自由程。如果低能损失区存在尖锐的等离激元峰,可由下式计算 λ_p ^[3]:

$$\lambda_p(\beta) = 2a_0 m_0 v^2 / E_p \ln(1 + \beta^2 / \theta_E^2), \quad (7)$$

式中 a_0 为玻尔半径, m_0 为电子静止质量, v 为电子速度, $E_p = \hbar\omega_p$ 为体等离激元能量, β 为收集半角, θ_E 为特征散射角。得到了 λ_p 值, 可以计算样品的厚度 t 。

(2) 等离激元损失显微分析: 体等离激元振荡具有特征频率 $\omega_p = (4\pi Ne^2/m)^{1/2}$, 即正比于固体价电子密度 N 的平方根。这一特点已用于固体的电子密度测算和合金(如铝、镁合金等)成分的定量分析。例如, 测试了碳同素体的等离激元能量 E_p , 因电子密度上的差异导致体等离激元峰分别出现在 33eV (金刚石)、27eV (石墨) 和 25eV (非晶态碳)(见图 3)。此外还利用这项技术研究了铝合金的偏析效应, 研究急冷合金的晶界贫化, 估算扩散系数和固溶重分布^[4,5]。

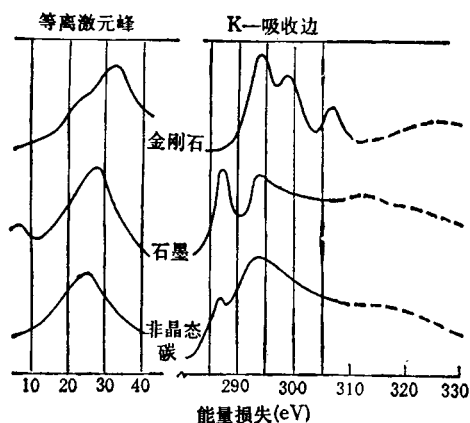


图 3 碳同素体的等离激元峰和吸收边^[4]

(3) 体等离激元色散分析: 当散射矢量 q 很小时, 随 q 的增大, E_p 与 q 之间存在色散关系。体等离激元能量 $E_p(q)$ 与散射矢量 q 关系为

$$E_p(q) = E_p(0) + \alpha(\hbar^2/m_0)q^2, \quad (8)$$

$$\alpha = (3/5)E_F/E_p(0) \quad (9)$$

其中 $E_p(0)$ 为 $q = 0$ 时体等离激元能量, α 为色散系数, E_F 为费米能。已有利用体等离激元色散研究了金属、半导体和氧化物高温超导体

物理

的电荷各向异性等方面的报道^[6,7]。

(4) Kramers-Kronig 分析: 在低能损失区, 等离激元激发占主导, 而外层电子的单电子激发又受到屏蔽效应的调制, 难以直接显示有关电子结构方面的信息。这就需要从低能损失区扣除零损失峰, 借助傅里叶变换扣除多次散射, 得到单散射分布。通过 Kramers-Kronig 变换, 求得损失函数 $L_m(-1/\epsilon)$, 导出描述固体材料色散和吸收过程的复数介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 。进而演算光导率、光反射率和有效电子数等光学常数^[8-10]。此外根据束缚电子介电函数理论, 可把经 $K-K$ 变换得到的损失函数作为目标函数进行参数拟合分析, 估算带间(内)跃迁振子强度和阻尼系数^[11]。

3. 电子能量损失谱的高能损失区 (>50eV)

电子能量损失谱的高能损失区由迅速下降的光滑背景和一般呈三角形电离吸收边组成。吸收边是样品中所含元素的一种表征, 用于元素的定性和定量分析。

(1) 元素的定性分析: 在 50—2000eV 范围内, 能观察到的吸收边主要有: 元素 Be-Si 的 K-吸收边; 元素 Si-Rb 的 L-吸收边和较重元素的 M, N, O 吸收边。K-吸收边能比较清晰地显示电离临界能, 易于鉴别相应的元素。但是有些 L, M 和高能级的吸收边的极大值滞后, 难以测定相应的电离临界能。

钢中析出的氮化物和碳化物的鉴别是显微分析的重要内容之一。借助电子能量损失谱学来鉴别要比显微形貌学和电子衍射学容易(见图 4)。此外是电子能量损失谱学首先证实了在金刚石的 {100} 面上存在氮单层, 在锗的位错核心存在氧偏析, 在硅中析出的氧化物^[12]。

(2) 元素的定量分析: 吸收边前背景强度主要取决于由低能损失区尾部的延伸, 而吸收边后背景强度取决于吸收边的尾部的延伸。一般地说样品越厚或接收半角 β 越大, 背景强度越高, 检测灵敏度越低。因此在定量分析时必须扣除背景强度。由于吸收边形状的不对称性, 需要先设定被积分的吸收边的能量范围 Δ (~50eV) 和接收半角 β , 获得吸收边的积分

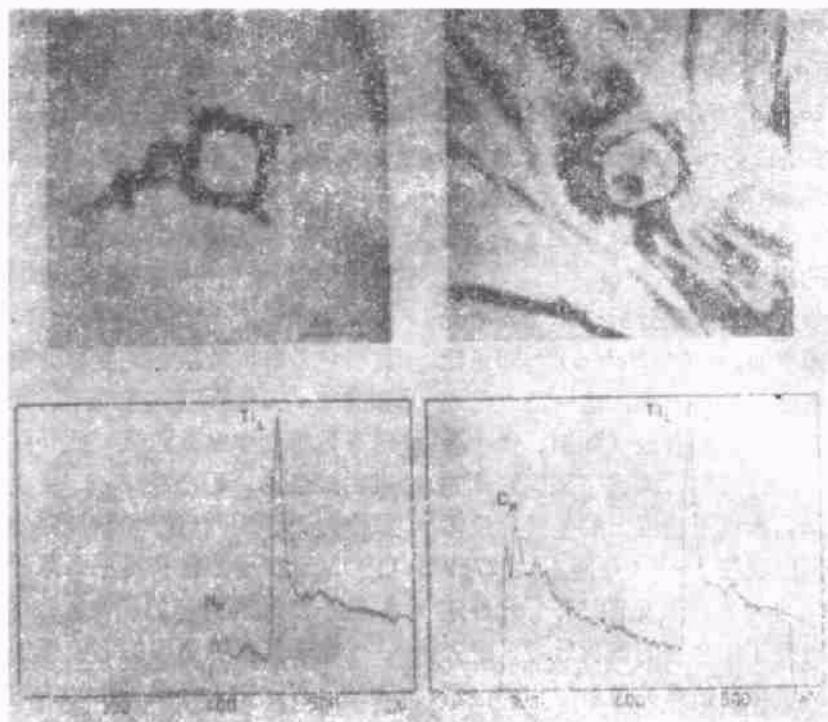


图4 不锈钢中析出的两种富镍相的 EELS 分析^[12]

强度(见图5)。假定 K-吸收边的积分强度为 $I_K(\beta, d)$, 在低能损失区从零至 d 能量范围内的积分强度为 $I_0(\beta, d)$, 那么对 K-吸收边有贡献的原子数 N , 以氮硼(BN)样品为例^[5,12]:

$$N_B = [I_{BK}(\beta, d)/I_0(\beta, d)]/\sigma_{BK}(\beta, d), \quad (10)$$

$$N_N = [I_{NK}(\beta, d)/I_0(\beta, d)]/\sigma_{NK}(\beta, d), \quad (11)$$

其中 $\sigma_{BK}(\beta, d)$, $\sigma_{NK}(\beta, d)$ 为硼、氮 K-电离部分散射截面; $I_{BK}(\beta, d)$, $I_{NK}(\beta, d)$ 为硼、氮 K-

吸收边积分强度。其相对含量为

$$N_B/N_N = [I_{BK}(\beta, d)/I_{NK}(\beta, d)] \cdot [\sigma_{NK}(\beta, d)/\sigma_{BK}(\beta, d)]. \quad (12)$$

可以看出相对量法节省了从零损失峰开始的低能损失区 d 能量范围的强度积分。由于吸收边背景强度扣除的不确定性, 影响了定量分析的准确性。

(3) 吸收边的精细结构: 如果谱仪系统的能量分辨率和灵敏度高, 在吸收边的前后两侧能显示一些精细结构, 即吸收边近边结构(ELNES)和吸收边广延精细结构(EXELFS)。

吸收边近边结构: 在吸收边后侧 50eV 能量范围内出现两至三个清晰的峰。它与 X 射线吸收近边结构(XANES)相似, 与费米能级以上态密度的起伏以及引起电离吸收边的原子配位有关。因此它取决于固体的能带结构、化学及晶体学状态。如非晶态碳、石墨和金刚石的能带结构不同, 导致碳 K-吸收边近边结构的变化, 见图3。此外, 原子周围环境的变化也会引起势场和内层电子结合能的变化, 导致吸收边的化学位移。

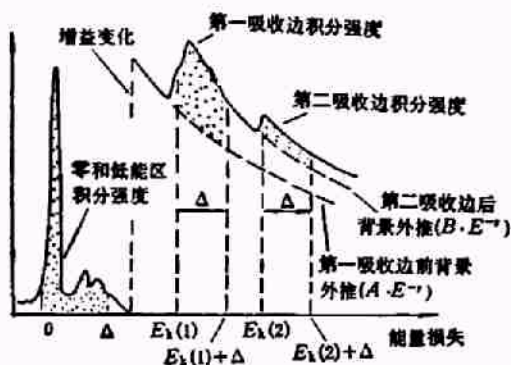


图5 吸收边的强度积分和背景扣除^[13]

吸收边广延精细结构：在吸收边后侧几百电子伏能量范围内存在的微弱振荡，它与X射线吸收广延精细结构相似，是电离电子波和从邻近原子反射回来的波之间的一种相互干涉效应。如果把强度中振荡分量分离出来，并进行傅里叶变换，可得到约化密度函数（RDF），估算薄膜材料的近邻原子间距和原子配位数等结构信息^[12]（见图6）。

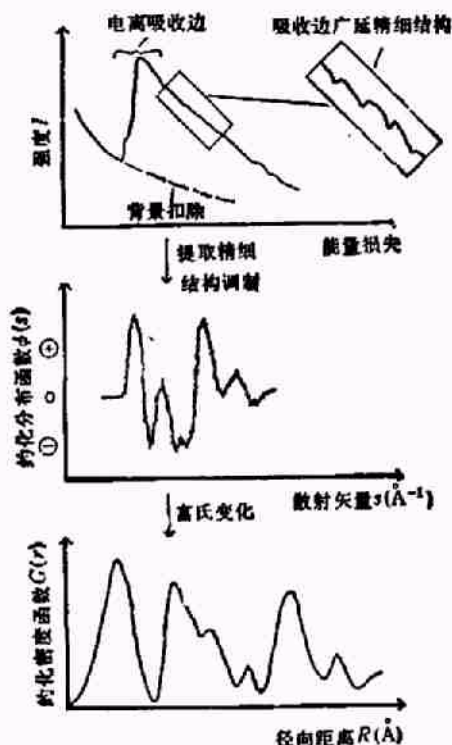


图6 吸收边广延精细结构

4. 能量选择(过滤)像

利用电子能量损失谱仪系统可以容易地把

弹性散射、非弹性散射和各种能量损失的电子区分开。如果只接收某一特征能量损失的电子进行成像，就能得到能量选择像。配备有能量选择系统的透射电子显微镜或扫描透射电子显微镜都可以进行能量选择成像。

(1) 零损失(弹性散射)像：只允许零损失电子通过能量选择光阑参与成像。由于它既把非弹性散射分量过滤掉，又改善成像电子的单色性，有利于提高像衬度和分辨率。

(2) Z-衬度像：是原子弹性散射截面与非弹性散射截面的比值像。Z-衬度像强度正比于样品原子序数Z。这项技术首先用于显示在很薄的碳衬底(<10nm)上单个重原子^[13]。

(3) 元素分布像：等离激元激发和内层电离损失都具有特征能量。如果只接收某一特征能量损失的电子成像，这就是元素分布像。许多固体材料都具有相当尖锐和分离的等离激元峰。因此可选择该特征能量损失的电子成像，称为等离激元损失能量选择像。由于受等离激元激发非局部化的限制，其空间分辨率约为10nm，但在晶界附近为10—20nm。如果成像时插入物镜光阑，会出现如同零损失或非能量选择像那样的衍射衬度或质厚衬度。图7为GaAs半导体中银的能量选择成像^[14]。

内层电离损失能量选择成像尤其适用于显示超轻元素碳、氮和氧的分布。

本文得到中国科技大学吴自勤教授的热心指导，深表谢意。



图7 GaAs 半导体中银的能量选择成像

(a) 零损失像，在GaAs基体上显示消光条纹；(b) GaAs等离激元激发能量选择像(17eV)；(c) 银等离激元激发能量选择像(24eV)^[14]

- [1] R. F. Egerton, *Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum Press, New York and London, (1986).
- [2] 吴自勤, 物理, 8, (1979), 440.
- [3] D. J. H. Cockayne, *Acta Cryst.*, **A44**(1988), 870.
- [4] D. J. H. Cockayne and D.R. Mckenzie, *Electron Microscopy I*, 5th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, Aug., Beijing, (1992), 166—169.
- [5] D. B. Williams, *Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science*, Verlag Chemie International, (1984).
- [6] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1980).
- [7] Y.R. WANG, Q. ZOU, D.W. LU et al, *Electron Microscopy I*, 5th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, Aug., 1992, Beijing, 284—285.
- [8] J. Yuan, L. W. Brown and W. Y. Liang, *J Phys. C*, **21**(1988), 517—526.
- [9] 王永瑞等, 电子显微学报, **12-3** 期(1993), 262—267.
- [10] 邹骥、王永瑞, 电子显微学报, **12-2**(1993), 134.
- [11] WANG Yong Rui, et al., *Chinese Physics Letters*, oct., suppl., (1991), 120—122.
- [12] 朱静、叶恒强; 王仁卉等, 高空间分辨分析电子显微学, 科学出版社, (1987).

慢正电子束技术在固体表面与界面研究中的应用

胡 勇 何元金

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

综述了慢正电子束技术的发展以及从放射源 β 衰变发射出的慢正电子的慢化原理, 概述了利用慢正电子束技术研究固体薄膜表面和界面的基本原理和方法, 并讨论了慢正电子束技术在固体薄膜表面和界面研究中的应用。

一、慢正电子束技术的产生及其发展

正电子是电子的反粒子, 它的许多基本属性和电子对称. 正电子具有和电子相同的质量、相同的电荷数, 带有和电子相反的电荷. 1930年, 获拉克在理论上预言了正电子的存在. 两年后, Anderson 通过观察宇宙射线在云室中的径迹, 首次在实验上证实了正电子的存在^[1]. 1949年, DeBenedetti 等发现一个热的正电子与一个固体中的电子湮没所产生的两个 γ 光子并不完全在同一条直线上^[2], 这是由于电子动量的影响. 正是这一发现, 标志着用正电子研究固体的开始. 这一领域发展很快, 形成了今日广泛使用的正电子湮没技术, 主要用于固体物理、材料科学、化学反应等过程的研究.

正电子湮没研究采用的正电子源常用 ^{58}Co 和 ^{22}Na , 放射源通过 β 衰变发射出的正电子具有从 0 到约 0.5 MeV 的连续能量, 在固体中的

射程约为几十到几百微米. 这样, 正电子湮没技术局限于研究大块材料. 1950年, Madanski 和 Rasetti 首次利用正电子和固体材料相互作用实现快正电子的慢化^[3]. 快正电子入射固体材料中, 在很短的时间内 ($\sim 10^{-12}\text{s}$) 热化, 穿透深度较小的正电子可能扩散回固体表面再发射. 然而当时在实验上还没有发现热的正电子发射, 直到 1958年 Cherry 在其博士论文工作中才第一次发现了低能正电子的产生. 他用来自 ^{64}Cu 源的快正电子轰击固体 Cr 表面, 将产生的低能正电子加速并聚焦在靶上, 研究二次电子发射, 发现其慢正电子转化效率只有 10^{-8} , 即从 ^{64}Cu 源发出的每 10^8 个正电子才能在 Cr 表面产生 1 个几电子伏能量的慢正电子. 遗憾的是这一工作没有发表, 直到十年后才出现了第一篇关于聚乙烯慢正电子发射的文章^[4], 从而开始了对慢正电子的产生和应用的研究. 目前, 慢正电子束技术已广泛用于薄膜表面和界面的研究^[5,6].