

# 扫描透射电子显微镜及电子能量损失谱的原理及应用\*

李超 杨光<sup>†</sup>

(西安交通大学电子与信息工程学院 电子陶瓷与器件教育部重点实验室 西安 710049)

2014 - 06 - 26收到

<sup>†</sup> email :g.yang@mail.xjtu.edu.cn

DOI :10.7693/wl20140904

## The principle and applications of STEM and EELS

LI Chao YANG Guang<sup>†</sup>

(Electronic Materials Research Laboratory ,Key Laboratory of the Ministry of Education ,The School of Electronic and Information Engineering ,Xi an Jiaotong University ,Xi an 710049 ,China)

**摘要** 扫描透射电子显微镜是透射电子显微镜的一种,近几年随着球差校正器的问世,扫描透射电子显微镜的分辨率达到亚埃级,结合能量分辨率为亚电子伏特的电子能量损失谱,可以对材料进行高空间分辨率及高能量分辨率的微结构和成分分析。文章简述了扫描透射电子显微镜的发展历程和工作原理,重点讲述了高角环形暗场像的成像机理以及基于高角环形暗场像对材料结构和成分进行分析的原理和应用;电子能量损失谱的成谱过程、谱的特征及其在材料化学和电子结构分析方面的优势和主要应用。

**关键词** 扫描透射电子显微镜,高角环形暗场像,电子能量损失谱

**Abstract** The scanning transmission electron microscope (STEM) is one kind of transmission electron microscope. With the invention of the spherical aberration corrector, the resolution of STEM can reach sub-Ångstrom levels. High spatial resolution imaging and high energy resolution spectroscopy can be achieved simultaneously through the combination of STEM and electron energy loss spectroscopy (EELS). The fundamentals and application of STEM will be briefly introduced, with emphasis on the basics of high angle annular dark field imaging and its application in microstructural and chemical analyses. The characteristic features of EELS and its application in material science will also be discussed.

**Keywords** scanning transmission electron microscope (STEM), high angle annular dark field imaging (HAADF), electron energy loss spectroscopy (EELS)

## 1 引言

扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscope,简称STEM)是一种结合了扫描电子显微镜特点的透射电子显微镜。世界上第一台扫描透射电子显微镜于1938年由西门子公司

的Manfred von Ardenne在德国主持研制成功<sup>[1]</sup>,但其分辨率性能并不如当时的普通透射电镜。由于二战爆发等原因,Manfred von Ardenne对STEM的研究只进行了不到两年的时间,便转向了传统透射电子显微镜(TEM)的研究和回旋加速器以及离心机的研制。这台具有划时代意义的电镜在1944年的一次空袭中不幸被彻底毁坏。二战结束以后,Manfred von Ardenne并没有继续从事电子

\* 国家自然科学基金(批准号:51202180)、教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

显微镜的研究工作，而是转向了其他领域，对这段历史以及 Manfred von Ardenne 感兴趣的读者可以参阅他的自传。

至此这项技术并没有得到进一步发展。直到 20 世纪 70 年代，STEM 才重新得到科研工作者的认可和喜爱。这主要归功于芝加哥大学的 Albert Crewe 团队对场发射电子枪<sup>[2]</sup>(场发射枪能够提供高亮度、高相干性的电子源)的成功研制和高质量物镜(能将电子束会聚成直径  $5 \text{ \AA}$  左右的束斑)的出现。1970 年，Albert Crewe 团队用配备有最新发明的冷场发射电子枪的 STEM 直接观测到了单个重原子<sup>[3]</sup>。这也是人类首次用电子显微镜观测到单个原子。1973 年，Humphreys 等人首次提出高角环形暗场(high angle annular dark field, HAADF)探测器的概念，并指出，当环形暗场探测器内角增加到更高角度后，图像的衬度将不再是与原子序数  $Z$  成正比，而是大约与  $Z$  的平方成正比，因此高角环形暗场像也被称为元素衬度像( $Z$  contrast image)。1988 年，美国 Oak Ridge 国家实验室的 Pennycook 和他的同事借助  $100 \text{ kV}$  加速电压下的 VG HB501 STEM(仅可在 STEM 模式下工作的

电镜，没有 TEM 模式)，首次观测到  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  和  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  的低指数晶带轴的高分辨 HAADF 像<sup>[4]</sup>。从此 STEM 成像达到真正意义上的原子分辨率水平。1993 年，Browning 和 Pennycook 在  $300 \text{ kV}$  的 VG HB603 STEM 中加装了电子能量损失谱仪，利用穿过环形探测器的中空部分透射电子束做电子能量损失谱(electron energy loss spectroscopy, EELS, 简称能损谱)分析，实现了得到分辨率为  $0.13 \text{ nm}$  的 HAADF 像的同时同步原子分辨量级的 EELS 采集<sup>[5]</sup>。这两种方法互不干扰，可先用 HAADF 像定位将要分析的原子柱，紧接着用能量损失谱仪采集该原子柱的 EELS。2003 年，Batson 等人将球差矫正器应用于 HB501 STEM 中，把电子束斑尺寸减小到  $0.078 \text{ nm}$ ，使原子图像实现了前所未有的清晰度<sup>[6]</sup>。这样不仅 HAADF 衬度像本身直接显示样品中的元素分布，还可以对衬度像中的每一个原子柱进行原位的 EELS 分析，从而直接辨别与像点对应的原子种类及其成键情况和电子结构。图 1(a)是日本电子公司(JEOL)最新推出的分辨率为  $0.63 \text{ \AA}$  的  $300 \text{ kV}$  球差校正扫描透射电镜。

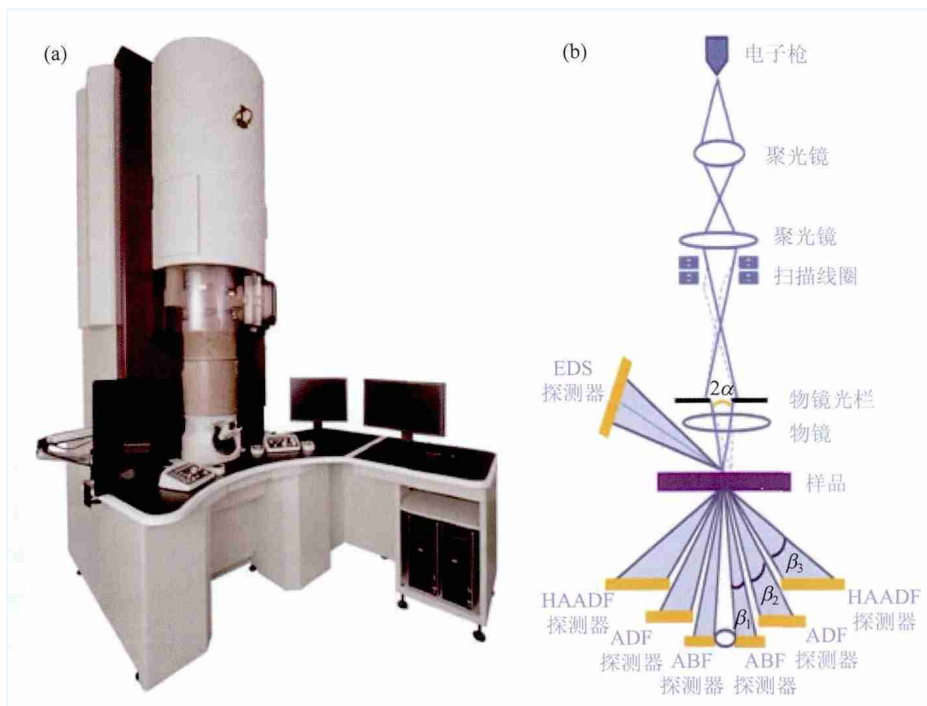


图 1 (a)日本电子株式会社(JEOL)新一代最高分辨率的商业化透射电镜 JEM-ARM300F ; (b)STEM 成像原理图

## 2 扫描透射电子显微镜(STEM)

扫描透射电子显微镜的成像基本原理如图 1(b) 所示。首先通过一系列线圈将电子束会聚成一个细小的束斑并聚焦在样品表面，利用扫描线圈精确控制束斑逐点对样品进行扫描。同时在样品下方安装具有一定内环孔径的环形探测器来同步接收被散射的电子。当电子束扫描样品某个位置时，环形探测器将同步接收信号并

转换成电流强度显示在相连接的电脑显示屏上。这样,样品上的每一点与所产生的像点一一对应。当探测器的电子接收角度包括部分未被样品散射的电子和部分散射的电子,如在 $\beta_1$ 范围内,那么得到的图像就为环形明场像(annular bright field, ABF);当接收角度主要包括布拉格散射的电子,如在 $\beta_2$ 范围内,那么所得到的图像就为环形暗场像(annular dark field, ADF);其中环形探测器接收角度进一步加大,如在 $\beta_3$ 范围内,主要接收高角度非相干散射电子,那么得到的就是高角环形暗场像(HAADF)。通过图示可以看出,由于接收角度不同,在实验过程中可同时收集一种或几种信号,得到同一位置材料不同的图像。这些图像往往包含材料的不同信息,可以对材料的分析起到互相补充的作用。与此同时,在样品的上方放置一个X射线能谱仪(EDS),就可以在得到样品图像的同时得到相关成分信息。同样,如果采用除ABF以外的其他环形探头,通过收集从环形探测器内环通过的电子使其经过磁棱镜光谱仪就可得到电子能量损失谱(EELS),从而得到高能量分辨率的元素成分、配位及化合价信息。

在扫描透射电子显微镜中最常用的成像技术就是高角环形暗场像(也被称为HAADF像或元素衬度像)。如图1(b)所示,HAADF探头通过内孔滤掉大部分布拉格散射和未发生散射的电子,主要收集高角散射的电子。高角散射电子主要由入射电子束与样品中原子内壳层1s态电子相互作用发生卢瑟福散射所决定<sup>[7]</sup>。当电子束扫描至样品某一位置时,相当于会聚束电子衍射(CBED)模式。虽然此时由入射电子束激发的布洛赫波之间的干涉将导致探测器平面内的各个衍射盘和重叠区域包含复杂的相干特征,但HAADF像只显示探测器收集的总的电子信号强度,且HAADF探头的几何尺寸是单个衍射盘大小的数倍,所以大部分干涉效应将被平均掉,从而并不会显示在HAADF像中。因此电子束在扫描过程中,HAADF像只显示电子信号强度随扫描位置的变化而波动。另外,由于1s态电子分布非常局域且没有色散,理论上说被1s态电子散射的电子束随着样品

厚度的增加并不会发生串扰(即电子束斑会聚在某原子柱上,近邻原子柱位置也会有电子强度分布),而在实际实验中,对于较厚的电镜样品会发生电子束的串扰现象,这主要源于有色散的非局域电子对入射电子的散射,但串扰效应不影响HAADF像的非相干特性。

另一方面,由于声子对入射电子的散射导致被散射电子的能量和动量发生改变。电子能量的变化将进一步破坏入射电子的相干性;而动量的波动则使电子散射方向偏离布拉格散射方向,从而导致衍射模式下电子强度呈现弥散分布。如果我们将声子散射作用分解为垂直和平行于电子束方向两个分量,由于HAADF探测器的几何结构已经破坏了电子在垂直分量上的相干性,声子散射在垂直方向的作用便不太明显。在平行于电子束方向,探测器的形状对电子的相干性则没有任何影响,但声子散射将平均掉电子束方向的电子分量因样品厚度变化而出现的振荡,使图像中强度的变化只反映样品中不同位置化学成分的变化。

这种非相干高分辨像不同于传统的高分辨透射电子显微像(high resolution transmission electron microscopy image, 简称HRTEM image),一般不会随着样品的厚度和电镜的聚焦变化发生衬度的迅速反转,即图像中的亮点一直是亮点,暗的区域一直是暗的,不会随着欠焦量等的变化而致使暗区变亮。曾有一段时间人们认为,HAADF—STEM图像显示强的原子序数衬度(因此也被称为原子序数衬度像),并能直接反应材料的结构,图像解释简明直接,所以不必如相干相位衬度高分辨像那样需要图像模拟。事实并非理想的那么简单,虽然在一般条件下HAADF像衬度不会发生迅速反转,但像强度却会随着欠焦量、样品厚度以及各种相差的不同发生明显变化,从而并不一定与样品中元素的原子序数成单调函数关系。换句话说,虽然我们能确定材料中某一个位置有原子存在,但我们不能直接从HAADF像中得出某一确切位置上的原子到底是哪一种元素(即不能对其进行直接的成分分析)。甚至在某些情况下,图像中也会出现一些假象。比如在2001年,Takashi

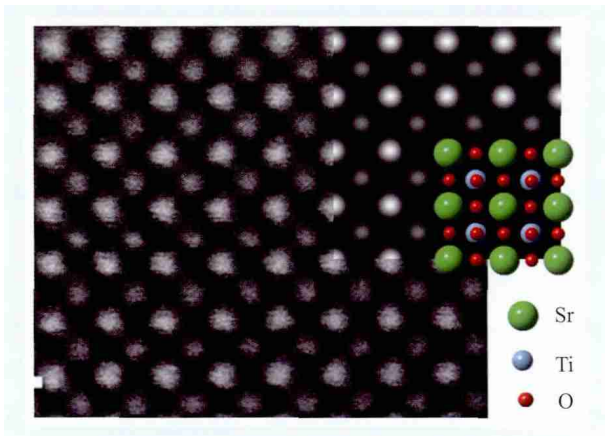


图2 SrTiO<sub>3</sub> [001]晶向HAADF—STEM像(模拟的图像和投影结构叠加在实验图像的右上方)

Yamazaki 等人在实验中发现, Si 晶体沿[110]方向投影的HAADF像中, 两原子柱之间本没有原子但却出现了明显的亮点, 沿着SrTiO<sub>3</sub>[001]晶带轴方向的Z衬度像中, 氧原子柱位置出现明显的亮斑<sup>[8]</sup>, 而进一步的理论计算表明, 图像中的氧原子柱是不可见的。这主要是由于O的1s态散射截面比Ti和Sr原子中1s态电子的散射截面低很多。另外, 当有一定的欠焦量时, 电子将不仅局限在O原子柱上, 由于电子的散射, 一部分电子会分布于临近Sr和Ti的原子柱上。因此, 虽然束斑聚焦在O原子柱位置, 但HAADF探测器收集的是来自氧原子周围的Sr和Ti原子柱的混合电子信号。所以, 氧原子柱位置显示为亮斑好像O原子可见一样, 当然这只是一假象而已。如此, 这些图像中的假象很容易致使我们在做成分分析时产生困惑甚至错误。所以, 图像的计算模拟对于某些样品, 特别是较厚的样品而言是必要的。

有了图像模拟的辅助, 我们就可以从原子分辨的HAADF—STEM图像中得到材料确切的结构和成分信息。如图2所示, 在计算像和晶体结构模型的辅助下, 可以确定图中稍大的亮点为原子序数较大的Sr原子柱, 而较小稍暗的亮点则对应于原子序数较小的Ti原子。由于氧的高角散射截面要比Sr和Ti原子的截面低很多, 所以Sr原子柱位置之间的氧原子柱在HAADF像中不可见。进一步通过HAADF—STEM技术, T. Yamazaki 等人得到了As掺杂Si中[110]带轴方向As的二维浓度

分布, 并实现了单原子柱中杂质原子浓度的测量<sup>[9]</sup>。2011年, Reinald Hillebrand 等人用HAADF—STEM技术研究了La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>界面的微结构, 并在图像模拟的辅助下, 定量分析了界面处成分的变化<sup>[10]</sup>。

### 3 电子能量损失谱(EELS)

在入射电子束与样品的相互作用过程中, 一部分入射电子只发生弹性散射并没有能量损失, 另一部分电子透过样品时则会与样品中的原子发生非弹性碰撞而损失能量, 且有能量损失的这部分电子主要为向前散射(<10 mrad)<sup>[11]</sup>, 所以利用环形探测器收集弹性散射电子成像的同时, 通过图3(a)所示方法收集并显示穿过环形探测器内孔的非弹性散射电子就可得到样品的化学成分及微结构信息。具体来说, 具有不同能量的电子在磁棱镜(实际上就是一个扇形铁磁体)内受磁场的作用沿着半径为R的圆弧形轨迹前进, 从而在磁场的作用下发生至少90°的方向偏转。相同能量的电子偏转相同的角度, 且能量损失越多的电子发生的偏转角度越大。接着将具有相同能量损失但传播方向不一致的电子重新聚焦在像平面上一点。如此我们便得到了以电子能量损失为横坐标以电子强度分布为纵坐标的电子能量损失谱(EELS)。该过程中磁棱镜原理和三棱镜对自然光的散射相似(图3(a)右上角插图), 这也就是为什么将其称为磁棱镜的原因。图3(b)是一款Gatan公司新出产的EELS能谱仪, 通常作为电镜的附件产品安装在透射电镜镜筒位置下方, 电子束可直线到达的最底端。

我们知道EDS已经可以识别和定量分析元素周期表中碳元素以上的所有元素, 并且对于某些材料而言可以达到原子级别的空间分辨率。那么我们为什么还要用EELS这种手段去对材料进行表征呢? 理由是EELS可以探测元素周期表中的所有元素, 尤其擅长于轻元素的探测, 并且可以分析出大量原子分辨率的化学和电子结构信息, 从而了解材料的成键、价态、原子结构、成分、介电性能、能带宽度以及样品厚度等信息。既然

如此，那为什么STEM中仍然会配备EDS探头呢？主要原因是EDS很适合对重元素进行探测和定量分析。另外，从实验技术上讲，要想通过EELS得到准确的样品信息，样品必须足够薄，随后需要做大量的数据处理，对图谱数据的理解需要更多的物理知识，所以对个人实验技术和专业知识都有很高的要求。因此，在扫描透射电子显微镜中两种谱仪总是搭档出现。EELS

测量的能量范围从0 eV到数千 eV，而常用的范围为1000 eV以下。通常把电子能量损失谱分为低能损失谱和高能损失谱(图4)。前者主要包括零损失峰和由外壳层电子跃迁造成的入射电子能量损失，后者主要记录由内壳层激发而造成的电子能量损失。

### 3.1 零损失峰

顾名思义，零损失峰(zero loss peak, ZLP)主要由能量保持为入射电子能量 $E_0$ 的电子贡献。这类电子主要是透过样品后保持向前散射的电子。所以当样品很薄时，得到的能损谱应该主要显示ZLP特征。严格意义上讲，零损失峰这个定义并不确切。一方面，到目前为止商业电子枪发射的电子都具有一定能量色散(约为几十到数百 meV)，还不能制造只发射单一波长电子的电子枪。另一方面，由于入射电子和声子的相互作用过程中损失的能量一般小于谱仪的能量分辨率，所以ZLP中包含有这部分能量损失小于能损谱仪分辨率极限的电子。一般来说，能损谱中的ZLP是强度最强的峰，也就是说，在对薄样品的透射电镜观察中，绝大多数电子可以透过样品而不经与样品中原子的相互作用。

对于能损谱而言，零损失峰虽然包含了很多有用的信息，但是其对于信号的采集往往不利，因为如果在能损谱采集的过程中谱中包含ZLP，则探测器接收的电子信号太强很容易致使CCD图

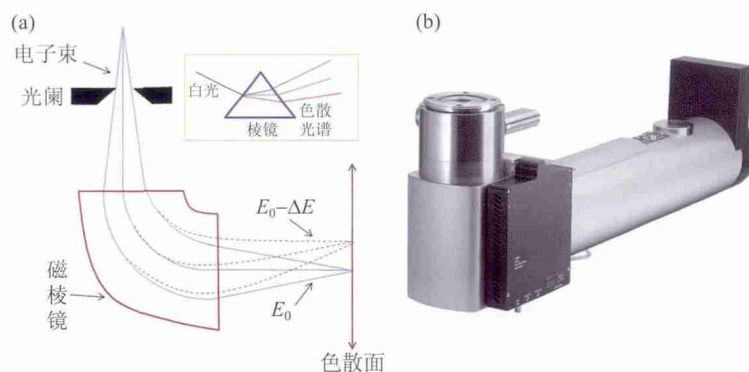


图3 (a)磁棱镜谱仪原理图；(b)Gatan Enfinitum™ER(977)型EELS谱仪

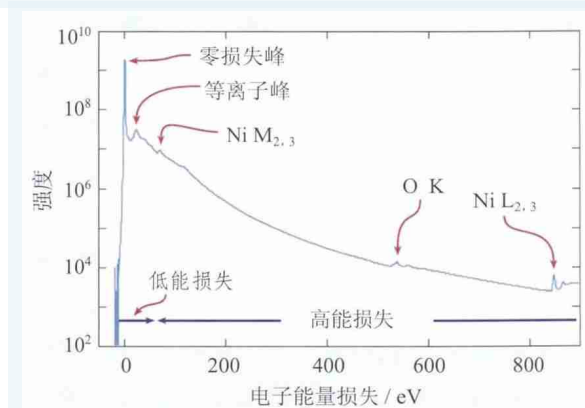


图4 电子能量损失谱示意图<sup>[11]</sup>

像传感器饱和甚至有可能烧坏。所以在实际应用中，在校对零峰时，我们需要将电子束聚集在样品相对厚一点的位置来保护CCD，而在随后的成分分析或成像过程中，一般排除ZLP信号只收集包含元素特征的能量范围内的电子信号。对于某些能损谱的特定应用而言，可只选择ZLP范围的电子而将有能量损失的电子排除在外，然后再成像或者形成衍射花样，这是一项非常有用的技术，因为此时用于成像的电子的单色性非常好，相当于消除了透射电镜中色差的影响。

### 3.2 低能损失谱

在低能损失谱范围内，最显著的特征就是等离子峰，它主要对应于价电子(金属中的导电电子)的集体振荡，这种振荡行为类似于往湖中扔一块石头后荡起的涟漪，只不过等离子振荡会由于

晶格的阻尼和电子跃迁而迅速衰减。等离子峰对应的能量与价电子的态密度相关，而其宽度反映了单电子跃迁(产生电子—空穴对)的衰减效应。因此，我们可以利用等离子峰鉴定物相，由等离子体能量估算合金的组成。另外，我们也可以从等离子峰的强度来估计样品的厚薄，如果EELS中只有一个等离子峰，则说明样品很薄；如果出现了几个等离子峰，则说明样品较厚。在单散射条件下，可以用如下公式计算样品的厚度：

$$t = \lambda_p \frac{I_p}{I_0}$$

其中， $\lambda_p$ 是等离子平均自由程， $I_p$ 是第一个等离子峰强度， $I_0$ 是零损失峰的强度。在低能损失谱范围内，能损谱主要反映了电子从价带到导带的跃迁，而材料的电子特性主要由价电子决定，所以低能损失谱除了等离子峰之外还包含诸如成分、价键、介电常数、能带宽度、自由电子密度以及光学特性等有用信息。当高能入射电子转移足够能量到价带中的电子上，价电子将跃迁到导带中的未占据态，这就是价电子的带内或带间跃迁。例如，通过电子与分子轨道(比如 $\pi$ 轨道)相互作用，将在低能区域产生特征峰，有时也会造成等离子峰的移动。通过特征峰的强度变化和位置改变等特征，我们就可以确定其特有的相。但如果从高能入射电子转移的能量不足以使价带中的电子跃迁到导带上，则带间跃迁不能发生，因此电子能量损失谱中该能量范围内的电子强度将接近探测器的噪声水平。这部分能量范围就显示了禁界跃迁区，这也正好对应应该材料的能带宽度。

从另一个角度来看，我们也可以把能量损失过程看成是快电子穿过样品时样品的介电响应，在能损谱20 eV以内包含着介电常数的信息。比如通过EELS技术，可以实现对材料局部(通常在纳米量级)介电常数的测量，这对半导体工业来说是非常有意义的。由于材料的厚度往往会影响等离子峰的强度及位置，因此通过EELS对陶瓷、半导体材料介电常数的测量需要很薄的样品。但是半导体材料一般来说比较硬也比较脆，制备超薄的样品往往成为了获得实验结果的关键步骤。

### 3.3 高能损失谱

高能损失区一般是指能量损失大于50 eV以上的区域，主要由电离损失峰、能量损失近边结构和广延精细结构三部分组成。从壳层理论我们知道，原子核周围K, L, M等壳层上的电子能量是不一样的，相对于外壳层价电子，越靠近原子核的内壳层，电子被原子核束缚得越紧。换句话说，当高能入射电子与样品中的原子发生相互作用时，要让内壳层电子摆脱原子核的束缚，入射电子需要损失更高的能量。所以高能区域的电子能量损失谱由高能入射电子使材料中内壳层电子被激发而形成。定义对于某一受原子核束缚的内壳层电子发生电离所需要的最低能量为电离阈值 $E_c$ 。当转移到壳层电子上的能量 $E > E_c$ 时，由于电离散射截面的减小，电离几率反而逐渐降低。因此在谱中，能量为 $E_c$ 时电子强度呈现激增，随着能量的进一步增加，电子强度逐渐降低到背景水平。总体来看，电离损失峰为近似三角形或锯齿形状。电离峰的起始位置对应于内壳层电子电离所需的最低能量，元素及不同轨道电子电离所需最低能量的唯一性使得通过观察能损谱中电离峰的起始位置来确定元素的种类成为可能。正是由于这种电离损失峰，能损谱成为微区成分在轻元素范围内重要的分析手段。比如，对于Li，需要大约55 eV的能量才能电离一个K壳层的电子，所以相对应的能损电子会在高能损失区55 eV附近位置出现一个电离峰。另外，相对于等离子激发，电离非弹性散射截面相对较小，且由于平均自由程较大，以致内层电子被激发的概率要比等离子激发概率小2到3个数量级。

随着元素原子序数的增加，K壳层电子被原子核束缚得更紧，相应K壳层电子激发需要更大能量，且电离非弹性散射几率减小。在电子能量损失谱中，大约1000 eV以上，K壳层电子电离峰强度将大幅降低且信噪比明显变差，这将不利于元素的鉴别和成分分析。所以对于原子序数大的元素，我们一般使用它的L和M电离峰。但

是，L和M系损失峰很容易与材料中轻元素的K系电离损失峰混淆，因此，在通过EELS对重元素进行表征时，需要注意不同元素电离峰的叠加现象。在通过能损谱对某一未知元素进行标定时，常常是用未知材料谱图同标准元素谱图中的电离峰起始位置及峰形进行对比判断。Gatan公司(能损谱仪的主要生产商)的常用商业软件DigitalMicrograph中也附带了所有元素的标准谱图，可以通过电脑运算直接得出位置元素的信息。

### 3.3.1 能量损失近边结构

在大于电离阈值 $E_c$ 约50 eV范围内，电子能量损失谱存在明显的精细结构振荡，这就是能量损失近边结构(energy-loss near-edge structure, ELNES)。当样品中的内壳层电子从入射电子获得足够能量时，壳层电子将从基态跃迁到激发态，而在内壳层留下一个空穴。但如果获得的能量不足以使其完全摆脱原子核的束缚成为自由电子，那么内壳层电子只能跃迁到费米能级以上导带中某一空的能级。此时从入射电子获得的能量等于所激发壳层电子跃迁前后所处能级能量之差。虽然电子跃迁到导带中任意能级都是可能的，但导带中能级是分立的，且每一能级所能容纳电子的能力也是不一样的。又因电子跃迁而从入射电子获得的能量正好和能损谱中入射电子的损失能量相对应，我们可以通过电子能量损失谱中能损电子的强度分布得到样品中导带能级分布和态密度等电子结构信息。因为电子能级分布和态密度(电子在一定能量范围内的相对分布)对原子间的成键和价态非常敏感，这些将直观的在ELNES上反应出来。例如，金属Cu氧化成 $Cu_2O$ 和CuO后，Cu的L系ELNES也发生明显变化(如图5)。通过对比未知化合价态的铜的能损谱图与这些标准单一化合价态的标准谱图或其不同比例的线性拟合谱图，就可以判断铜元素的化合价态。目前这一方法已广泛应用于判断某些过渡金属(例如Fe, Co, Ni等)在不同化合物中的化学价态。

### 3.3.2 广延能量损失精细结构

随着能量增加，近边精细结构的振幅逐渐减小，若在随后几百电子伏特范围内没有其他电离

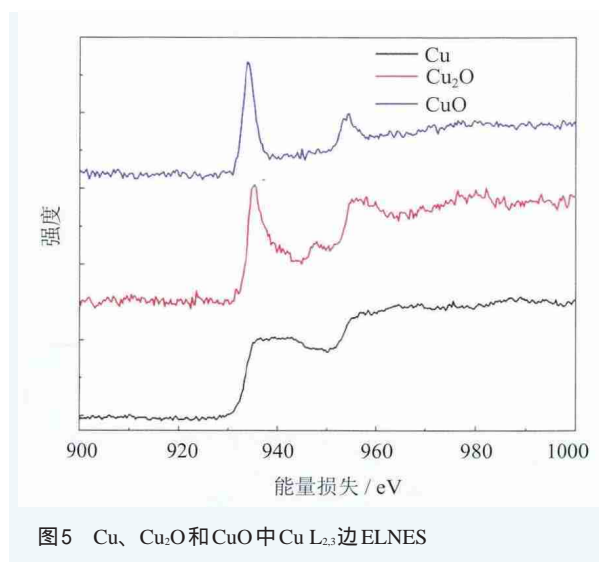


图5 Cu、 $Cu_2O$ 和CuO中Cu  $L_{2,3}$ 边ELNES

边，而我们还可以观测到微弱的强度振荡，称之为广延能量损失精细结构(extended energy-loss fine structure, EXELFS)，如图6(a)所示，这主要是由电离原子的近邻原子对从电离原子中激发出的自由电子的散射引起的。通过EXELFS振荡，我们可以得到电离原子位置以及近邻原子的信息，所以对非晶态和短程有序材料的研究将非常有用。比如，利用EXELFS可以得到一个特定原子周围的径向分布函数(radial distribution function, RDF)。径向分布函数(又名对关联函数)为相距参考粒子 $r$ 处粒子的密度。虽然扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)也能够进行RDF测量，但只适合原子序数大于18的元素，而EXELFS则没有此限制。所以EXELFS很适合用于非晶硅等含有低原子序数元素的玻璃以及准晶结构等。特别是对于玻璃材料，由于短程有序，往往只能用这种技术才能得到其原子结构信息。同测量半导体材料的介电常数一样，EXELFS要求透射电镜样品必须非常薄(越薄越好)，因为EXELFS调制主要来源于单次散射，而样品厚度的增加会导致复散射强度增强，从而掩盖弱的EXELFS峰。所以在实际中为了得到RDF，一般需要先扣除背底，接着进行去卷积处理，最后再进行傅里叶变换。得到RDF之后，我们就能知道特定原子周围的局部原子环境。RDF中峰强度表明距离电离原子特定距离上存在原子的概率。比如在石墨RDF中，在0.14 nm处有一

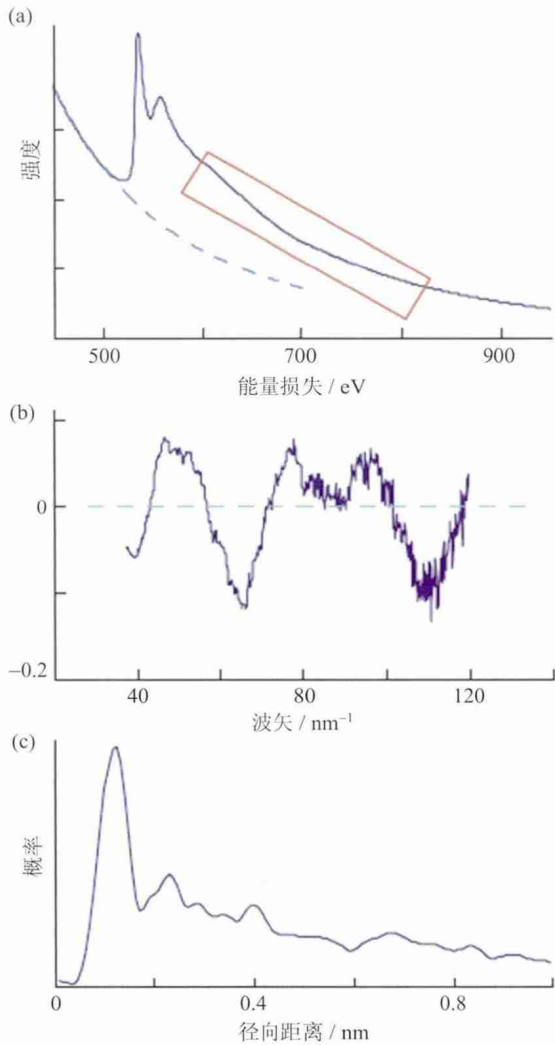


图6 (a)大于电离阈值 $E_c$ 的广延能量损失精细结构振荡；(b)广延精细结构的倒易空间分布图；(c)对(b)图进行傅里叶变换后得到的径向分布函数，图中峰对应的径向距离正是材料中原子的间距<sup>[11]</sup>

个很强的峰，它对应石墨中碳原子间距(0.14 nm)。

#### 4 扫描透射电镜及电子能量损失谱应用实例

扫描透射电镜结合电子能量损失谱研究材料的最大优势就是，其结合高的空间分辨率(亚埃量级)和高的能量分辨率( $<1$  eV)对材料微结构及成分进行表征。虽然EELS相对于一些X射线吸收技术(比如EXAFS, XANES等)能量分辨率不够高，但是通过同STEM的结合可以在原子尺度对

材料的成分、化学价态、配位等信息进行表征，其空间分辨率远远大于X射线技术所常用的微米级别。而且近几年配备有冷场电子枪或单色器的扫描透射电镜在能量分辨率上有很大提高，可以接近X射线相关技术所能达到的数量级。扫描透射电镜结合电子能量损失谱最多的应用就是，解决一些X射线技术无法实现的问题，比如材料界面纳米区域的结构、成分变化、非均匀材料各成分等信息。

薄膜材料或其他不均匀材料的界面结构往往区别于材料的母体，而材料的很多性能往往是通过修饰/修改其界面结构来实现的，因此研究、了解材料的界面性能非常重要。一般材料的界面往往仅包括几个原子层，因此只有通过扫描透射电镜结合电子能量损失谱，才可以获得界面附近材料的价态或配位信息。透射电镜结合能谱或能损谱只能获得材料微小区域的化学成分平均信息，而扫描透射电镜结合X射线能谱仪和电子能量损失谱，可以实现元素成分的点、线或面扫描，做到真正意义上的原子分辨率成分分析。目前商业化电镜中美国FEI公司的Titan系列电镜，Nion公司单一扫描透射电镜(dedicated STEM)，日本JEOL公司的ARM系列电镜以及日立公司部分电镜都具有此类功能。

电子能量损失谱的主要应用是对元素的辨别及其价态或配位的确定。通过EELS谱线可以判断原子序数为1—92的元素，特别是对原子序数小于碳(原子序数是6)的轻元素具有很好的鉴别性。由于EELS对于所激发原子的周围环境很敏感，因此可以通过电子能量损失谱对某些元素的配位进行研究。例如在硼硅酸盐玻璃材料中的硼和氧具有3配位( $BO_3$ )和4配位( $BO_4$ )结构，而这两种不同结构对于玻璃材料的性能有很大影响。核磁共振(NMR)技术可以用来测量玻璃材料中 $BO_3$ 和 $BO_4$ 的含量，但是由于用来测量硼配位的实验需要装配专用的信号源，目前世界范围内装配有此源的专门测试硼元素的核磁共振仪较少。通过电子能量损失谱可以获取硼元素的谱图，经过同标准样品进行比对量化，可以获得 $BO_3$ 和 $BO_4$ 的相对比例，达到NMR相似的结果<sup>[12]</sup>。另外，由于

一些过渡金属的EELS图谱中存在两个突出的峰(也称为白线,“white lines”),而其不同的化合价对应的EELS谱线稍有不同,因此,同样通过对比实验EELS谱同标准样品(只含单一化合价的材料)的谱图,可以得到其价态信息。例如,德国的van Aken组早在1998年就通过对不同价态铁元素的能损谱分析,得出了一个铁元素的化合价态同其能损谱中白线相对比值之间关系的曲线,将未知铁化合价态的能损谱中 $L_3/L_2$ 积分比值带入曲线可以直接得到铁的化合价态<sup>[13]</sup>。类似的工作也被应用在Ce, Mn及Co等常见过渡金属元素中<sup>[14-16]</sup>。

## 5 结束语

本文介绍了扫描透射电子显微镜和电子能量损失谱的基本原理及其在材料微分析领域的应用,旨在给国内相关行业的同事、研究生提供一个目前国际上在研究材料方面比较常见的分析手段。同透射电镜的广泛应用不同,扫描透射电镜在上世纪90年代才在美国几个大的电镜实验室慢慢兴起,后因为球差校正器的问世使其具有了原子级别的分辨率,从而越来越多的学者开始使用扫描透射电镜进行科学研究。扫描透射电镜对仪器所在场地的要求比较高(例如磁场、温度、噪音等),但是获得的图像比较直观,相对于高分辨透射图像而言容易解释,因此近几年国内使用扫描透射电镜的人数逐年增加。电子能量损失谱的应用在国内相对较少,虽然已有不少场发射透射电

镜配备了能损谱仪,但是目前大多数工作仍停留在探测轻元素的种类方面,对于化学价态、元素配位等方面的研究工作还相对较少。能损谱的优点有很多,但是其应用远远比不上透射电镜中的能谱技术,究其原因除了能损谱需要较多的固体物理方面的知识及较为复杂的分析技术外,对于样品厚度的苛刻要求是制约其发展的最主要的因素之一。近几年透射电镜及其相关分析技术发展迅速,但是透射电镜样品的制备仍停留在几十年前。目前常用手段仍是离子减薄或聚焦离子束刻蚀方法,通过这些工艺所制备的透射电镜样品厚度不可人为控制,因此往往需要通过大量重复实验才能获得令人满意的样品。对于很多初学者来说,获得满意的能损谱所需工作量很大,因此其应用远比不上对于材料厚薄没有限制并易于解释和分析的能谱(EDS)。

总的来说,得益于场发射电子枪和球差校正器的发明,扫描透射电子显微镜结合电子能量损失谱已经能在亚埃的空间分辨率( $\sim 10^{-10}$  m)和亚电子伏特能量分辨率下,研究各种材料的原子尺度结构、化学信息以及电子结构等,从而理解材料的力学、物理和化学性能,并为新材料与器件的研发提供重要的实验和理论支持。随着国家对科研工作和教育实验的重视,国内大学和科研院所电镜实验室的硬件水平和师资力量都有了很大的提升。扫描透射电子显微镜方面的研究工作正蓬勃开展,也需要更多有志之士参与其中,推动扫描透射电镜和电子能量损失谱的发展和应用。

## 参考文献

- [1] von Ardenne M. Z. tech. Phys. ,1938 ,19 :407
- [2] Crewe A V ,Isaacson M ,Johnson D. Rev. Sci. Inst. ,1969 ,40 :241
- [3] Crewe A V ,Wall J ,Langmore J. Science ,1970 ,168 :1338
- [4] Pennycook S J ,Boatner L A. Nature ,1988 ,336 :565
- [5] Browning N D ,Chisholm M F ,Pennycook S J. Nature ,1993 ,366 :143
- [6] Batson P E. Microsc. Microanal. 2003 ,9 :136
- [7] 戎咏华. 分析电子显微学导论.高等教育出版社 ,2006
- [8] Yamazaki T ,Kawasaki M ,Watanabe K *et al.* Journal of Electron Microscopy 2001 ,50 :517
- [9] Yamazaki T ,Watanabe K ,Kikuchi Y *et al.* Phys. Rev. B ,2000 ,61 :13833
- [10] Reinald H ,Eckhard P ,Dietrich H *et al.* Phys. Status Solidi A ,2011 ,208 :2144
- [11] Williams D B ,Carter C B. Transmission Electron Microscopy. Springer ,2009
- [12] Yang G *et al.* Physics and Chemistry of Glasses B ,2006 ,47 :507
- [13] van Aken P A *et al.* Physics and Chemistry of Minerals ,1998 ,25 :323
- [14] Yang G *et al.* Micron ,2006 ,37 :433
- [15] Tan H *et al.* Ultramicroscopy ,2012 ,116 :24
- [16] Yang G *et al.* Physical Review B ,2008 ,78 :153109