

Lawrence Berkeley National Laboratory

Recent Work

Title

Quantitative microanalysis of impurity segregations in nanometer wide interfaces

Permalink

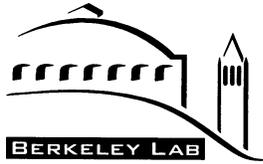
<https://escholarship.org/uc/item/31v222bm>

Author

Zhang, Xiao-Feng

Publication Date

2002-08-13



ERNEST ORLANDO LAWRENCE BERKELEY NATIONAL LABORATORY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY, CALIFORNIA 94720

MATERIALS SCIENCES DIVISION

LBNL-51122

Quantitative Microanalysis of Impurity Segregations in Nanometer Wide Interfaces

Xiao Feng Zhang

Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley,
CA 94720, USA

August 13, 2002

Book Chapter, in Chinese Language, with Abstract in English

Submitted to

Progresses in Transmission Electron Microscopy--Festschrift for Prof. K.H. Kuo's 80th Birthday
Anniversary, 2003

Work supported by the Director, Office of Energy Research, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences
Division of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF0098.

Quantitative Microanalysis of Impurity Segregations in Nanometer Wide Interfaces

Xiao Feng Zhang

Materials Sciences Division
Lawrence Berkeley National Laboratory
Berkeley, CA 94720, USA

Abstract:

A comprehensive review is given for recent developments of methodologies, experimental techniques, as well as instrumentation on quantitative electron microscopic analysis of impurity segregations in nanometer wide interfaces. Spectroscopy and imaging are two main techniques. Both techniques rely on the state-of-the-art transmission electron microscope or scanning transmission electron microscope (STEM), equipped with high-spatial resolution X-ray energy-dispersive spectroscopy (EDS) detector, or spectrometer for electron energy-loss spectroscopy (EELS). The microanalyses focus on a situation that impurity elements not only segregate in interfaces but also distribute in crystalline matrix grains.

The spectroscopy analysis is based on the so-called spatial difference method, in which EDS or EELS spectra are acquired from the interface area and interior matrix grains. The spectra acquisition can be performed in a 2-D frame, along a line, or within a circular spot, with a controllable dimension. Electron probe scanning in a STEM is required in the area- and line-scan analytical modes, while a conventional analytical transmission electron microscope is needed in the spot analytical mode. Equations are derived for determining atomic excess and site density of impurities within interfaces. The methods are particularly useful for statistical analysis. As an example, Al segregations in 1 nm-wide intergranular films in hot-pressed polycrystalline SiC samples were analyzed using the spatial difference EDS spot analytical method. Detailed experimental procedure, considerations in choosing experimental parameters, theoretical data treatment, error sources, as well as effects of beam spreading on the analysis results were described.

The methods for the imaging analysis include spectroscopic imaging and EELS-assistant Z-contrast imaging. The spectroscopic image is formed using electron probe scanning over a frame or along a line across the interface. During the scan, electron beam probe dwells at each spot to collect EDS or EELS spectra, all spectra are then stored in a computer for post-experimental data analysis. In EELS spectrum acquisition, energy filter is introduced either inside microscope (Ω filter) or in the EELS spectrometer under the microscope to screen out elements that are not interested. During post-experimental data processing, net counts under interested peaks in each spectrum are obtained. The net counts are then correlated with the scanned spots to form chemical mapping at and in the vicinity of interfaces. For any interested element, its net counts in all spectra can be integrated to obtain the total peak intensities, therefore atomic excess and site density of the element in interfaces can be quantitatively determined.

Z-contrast imaging with simultaneous EELS analysis has been developed in the past years, allowing recording chemical-sensitive images and doing EELS with a truly atomic spatial resolution (1.3 Å). This technique provides direct determination of chemical distribution and bonding configuration across the interface. The most recent innovation in experimental procedure made the Z-contrast technique being able to differentiate atomic columns containing all Si atoms from those containing only one Sb atom per column. With this progress, precise determination of segregation content in interfaces can be expected.

纳米宽界面成分的定量分析

章效锋

Materials Sciences Division
Lawrence Berkeley National Laboratory
Berkeley, California 94720, USA

1. 引言
2. 一些基本概念
3. 空间差值扫描能谱分析法
 - 3.1 EDS 面扫描分析方法
 - 3.2 EELS 面扫描分析方法
 - 3.3 线扫描分析方法
4. 空间差值点式能谱分析法
 - 4.1 实验方法及束斑尺寸的选择
 - 4.2 一个实例：SiC 晶界中 Al 成分的定量分析
 - 4.3 关于样品厚度影响的讨论
5. 成分电子显微像晶界成分分析方法
 - 5.1 能谱显微像方法
 - 5.2 Z-衬度像与同步 EELS 分析方法

1. 引言

德国科学家 Ruthemann 于 1941 及 1942 年先后发表文章报道了电子从铝样品出射后经过一个改良的磁谱仪后在照相底片上留下一系列的不连续谱峰,并且证实这些谱峰与电子在铝样品中的能量损失有关[1,2]。Ruthemann 的工作奠定了在透射电子显微镜中利用电子能量损失谱 (EELS) 进行微区成分分析的基础。而与 EELS 在原理上互补、在技术上各有所长的 X-射线能谱 (EDS) 起源虽然更早,但真正用之于微区成分定量分析则是在 1951 年左右。当时师从于法国巴黎大学著名固体物理学家 André Guinier 教授进行 X-射线能谱微区成分分析的 Castaing 在其发表的博士论文中详细介绍了如何会聚电子束以激发样品中原子的 EDS 谱,并利用波谱仪加以记录[3]。Castaing 的最大贡献还在于首次提出了微区成分 EDS 定量分析方法。自这些先驱性工作之后,利用 EELS 及 EDS 进行微区化学成分分析逐渐成为电子显微学的一个重要分支。经过半个多世纪的创新与发展,不论是在仪器及设备制造上,还是在分析方法及理论上都有了质的飞跃。例如,英国曼彻斯特大学的 Cliff 和 Lorimer 在 Castaing 的 EDS 定量分析方法基础上进行进一步的完善,于 1975 年发展出一套薄样微区成分定量分析技术[4]。这套以 Cliff-Lorimer 方程为根本的定量分析方法,自面世以来沿用至今,成为 EDS 定量分析的基础。现代的微区成分定量分析技术已经可以达到小于 1% 的精确度。而分析范围也从 1960 年代的微米尺度大幅缩小到纳米尺度。严格地说,称为“纳米化学分析技术”比仍然通用的“微分析技术”更为贴切。

在应用方面,定量分析一直是一个重要目标[5-14]。其中一个重要的应用是定量分析晶体界面上杂质元素的含量以及晶界的化学成分。例如,在近来不断发展的先进陶瓷材料中,利用高分辨电子显微术观察到在许多多晶陶瓷结构中,晶界结构并非总是如想像般地由晶体间直接键合而成,而是在晶体间形成一层薄仅 1 nm 左右的非晶晶界膜[15]。这方面的例子包括 SiC[16-18], Si_3N_4 [13, 19-20],以及 TiO_2 [11]等等。这层非晶晶界膜常含有许多来自于烧结添加剂的杂质元素。大量研究表明,非晶晶界膜的结构及成分对于先进陶瓷材料的力学性能有着直接的影响[20-25]。因此对这类宽仅纳米的晶界膜之定量成分分析就变得非常必要。

一般地说,EELS 及 EDS 分析方法都是将电子束会聚于样品表面然后收集能谱。由于目前在电子显微镜中实际可获得的最小电子束直径为大约 1nm 左右,因此当这个即使是纳米尺寸的电子束会聚于即使是 1nm 宽的晶界膜时,仍不可避免地接触到晶界两侧的晶体。从晶体而来的谱信号肯定会干扰对晶界膜成分的定量分析。这种干扰情况在以往很多分析工作中常常被忽略,盖因在这些分析中都可以假设杂质元素仅偏聚于晶界而不分布于两侧的晶体内[7]。然而在很多材料中(如上述先进陶瓷材料),一些杂质元素除了聚集于晶界外,也分布于两侧的晶体内部。这种在晶体上的杂质原子分布可以是热扩散造成的,也可以是高温下杂质在晶格中掺杂造成的。例如实验发现在 SiC 烧结过程中使用的 Al 添加剂不仅大量聚集于晶界膜内,也可置换 SiC 晶格中的 Si 而进入 SiC 晶体内。在这类系统中,如何定量分析晶界中杂质的含量而排除来自两侧晶体中同样元素产生的信号干扰就成为问题的中心。本文将就此一中心问题介绍一些目前常用的解决办法。介绍的重点将放在实验原理和方法上。至于在各定量分析方法中所用设备的详细情况,实验参数的选择,定量分析的具体处理过程(如谱的校正,去除背底)以及分析结果等请读者参考相关文献。除了通常所用的能谱方法外,本文也将介绍近年来逐渐成熟的成分电子显微像方法。当然,重点仍然是界面成分的定量分析。

2. 一些基本概念

在定量分析晶界的杂质含量时,现在多采用确定元素在晶界上的个数密度(单位是 atom/nm^3 ,或 nm^{-3})。对于元素同时分布于晶界及晶体内部的情况,则首先确定元素在晶界中相对于晶体内部的每单位面积的净超出原子个数(单位是 atom/nm^2 ,或 nm^{-2})。这比传统分析方法中以重量百分比或摩尔百分比做为表达方式更为直观,且因不需要假设晶界中含有多

少其它种原子, 所以结果更为精确。具体地说, 假如元素 A 在晶界中均匀分布, 每单位晶界体积含 N_A^{GB} (nm^{-3}) 个原子, 同时在晶体中元素 A 也均匀分布, 含量为 N_A^G (nm^{-3}) (这里上标 GB 和 G 分别代表晶界(Grain Boundary)和晶体基体(Grain), 则元素 A 在晶界中相对于晶体内部的每单位面积净超原子个数为:

$$\Gamma_A (\text{nm}^{-2}) = (N_A^{GB} - N_A^G) \times w_{GB} \quad (1)$$

这里 w_{GB} 代表晶界宽度。本文所介绍的晶界成分定量分析方法, 就是用来测定 Γ_A 的值。注意 Γ_A 如果是负值, 则表明元素 A 在晶界中的含量少于在晶体中的含量。

晶界成分的测定, 基础仍然是 Cliff-Lorimer 方程 (EDS 法。EELS 法有类似方程)。该方程可以直接测定样品中两种元素 A 和 B 的含量百分比。即:

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2)$$

这里 C_A 和 C_B 分别为元素 A 和 B 的重量百分比含量 (wt%), I_A 和 I_B 分别为元素 A 和 B 在 EDS 谱中对应谱峰的峰强度, K_{AB} 是 Cliff-Lorimer 常数, 与元素 A 和 B, 实验条件, 以及样品的几何形状有关[26-28]。如果采用 EELS 方法, 则公式 (2) 变为

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_k^A \sigma_k^B}{I_k^B \sigma_k^A} \quad (3)$$

这里 n_A 和 n_B 分别代表元素 A 和 B 在样品中的面密度 (atoms/nm^2)。 I_k^A 和 I_k^B 为 EELS 谱中, 元素 A 和 B 对应的 K 峰之积分强度 (去除背底之后), σ_k^A 和 σ_k^B 则代表造成两元素 K 峰的部分散射截面[29]。需注意的是, 公式(3)中采用 K 峰, 是为了表达上的方便。在具体实验中, K 峰通常用于分析元素周期表中较轻的元素 ($Z < 15$), 对于较重的元素, 公式 (3) 中的峰强值也可来自 L 峰, M 峰等等(如 $\frac{I_k^A}{I_L^B}$, 或 $\frac{I_k^A}{I_M^B}$)。显然, 公式(2)和公式(3)给出颇为类似的表达方式。只是前者直接定出元素含量的重量比, 后者给出的则是摩尔比。不论是公式 (2) 还是 (3), 都可直接应用于单一基体中成分的分析。如果要分析两晶体间的晶界成分, 则需进一步的数学处理, 在以后各章中将要一一介绍。

在利用能谱进行微区成分分析时, 一个必须要考虑的因素就是电子束穿过样品后的束斑扩散问题。这一问题在 EELS 分析中可能不太严重, 因为 EELS 分析通常在小于 10nm 厚的区域进行。对于这么薄的样品, 电子束斑扩散一般可以忽略。但在 EDS 分析中, 为了获取足够的 X-射线信号以减小统计误差, 收谱通常都是在厚度为 100nm 左右的区域进行。当电子束穿过这种较厚样品区域时, 因受到样品中原子核的散射而导致出射电子束直径增大。这时的电子束-样品作用体积不仅由入射束直径决定, 也与出射束大小有关。电子束的扩散程度与很多因子有关, 如样品的构成元素, 样品密度, 样品厚度, 电子束的加速电压, 以及入射束直径等。精确计算电子束扩散因此较为复杂。最准确的方法莫过于用计算机进行电子轨道的 Monte Carlo 模拟, 即对电子穿过样品时所遭散射进行随机化综合, 而得出出射电子束的大小[30-33]。也有人曾对电子束在样品中的多重散射提出计算理论, 如 Rez 的传递方程理论(Transport Equation Theory[34])。而较为简化但用得很多的处理方法则是 Goldstein 于 1979 年提出并于 1982 年由 Reed 给予改良的电子单散射近似模型[35-36]。许多实际的分析工作中都采用了这一近似模型[9,14,37-39], 并且实验证明单散射近似与 Monte Carlo 模拟结果吻合良好[38]。在这里对单散射模型稍详细介绍。

图 1 是一个电子束扩散示意图。单散射模型是假设电子在穿过薄膜样品时,只发生一次散射(如图 1 所示)。假设入射电子束直径为 d , 出射直径 D ($D \geq d$), 样品厚度 t , 则电子束与样品的作用体积并非是由 d 和 t 决定的圆柱形, 而是由 d , D 和 t 共同决定的圆台形。单散射模型给出下面两公式:

$$D = \sqrt{b^2 + d^2} \quad (4)$$

$$b(\text{cm}) = 7.21 \times 10^5 \times (Z/E_0) \times (\rho/A)^{\frac{1}{2}} \times t^{\frac{3}{2}} \quad (5)$$

这里 Z 为样品元素在周期表中的序数, A 为元素的原子数, E_0 为电子加速电压 (eV), ρ 为样品密度 (g/cm^3), t 为样品厚度 (cm)。对于含有多种元素的化合物样品, 可以取 Z 和 A 的平均值。有关电子束扩散对分析结果的具体影响, 在第四章第三节(4.3)会举例介绍。

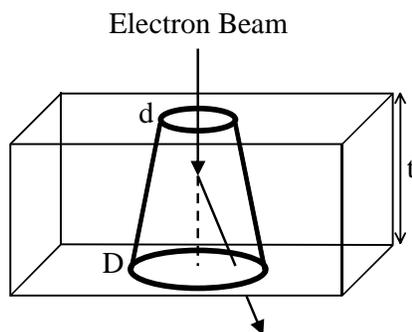


图 1: 电子束穿过样品时束斑扩散之单散射模型示意图。 d 和 D 分别代表入射束及出射束的直径。 t 为样品厚度。

在 EELS 及 EDS 分析中一般采用扫描式或点分析两种模式。前者常与 STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) 配合使用, 而后者则使用装有相关谱仪的分析型透射电镜。在专用 STEM 如 VG-系列中, 一般可取得小于 1nm 的电子束直径且束流仍可保证在 1nA 左右。因此可以在扫描过程中逐点进行 EELS 或 EDS 谱的收集。再将所有的谱集成做成分分析。当然, 因为是专用 STEM, 所以成像不如在一般透射电镜中那样方便。至于分析型场发射枪透射电镜, 束斑尺寸也可达几个纳米左右并能保证足够的束流强度。但因不便扫描, 所以多用来做点分析或线扫描分析。最方便的还是配备了 STEM 电子设备的透射电镜, 兼具易扫描及易成像的特点, 比较灵活。在以下的介绍中, 会提到各分析实例中所用仪器, 但不再作具体描述。

3. 空间差值扫描能谱分析法

3.1 EDS 面扫描分析方法

为了解决晶界成分分析过程中, 电子束直径大于晶界宽度引起的来自晶体内部信号的干扰问题, Ikeda 等人首先于 1993 年引入后来称之为空间差值 (Spatial Difference) 的方法来定量分析多晶 TiO_2 中晶界的 Al 和 Nb 杂质的含量 [10]。他们当时使用的是一台 100kV 的 VG-HB5 专用 STEM。具体实验方法如图 2 所示。采用一个 1.5nm 直径的电子束分别在晶界区和晶体内部做一个 $265 \times 265 \text{ \AA}$ 的面扫描。扫描过程中, 电子束在每个点停留 200-750 秒以便收取足够的 EDS 信号。对各 EDS 谱中感兴趣的谱峰进行处理得到谱峰强度, 再将各 EDS 谱中同一种元素的峰强叠加得到该元素的总峰强 I_A^{GB} 和 I_A^G (在本例中 $A = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Nb}, \text{Ga}$ 。上标

GB 和 G 分别代表晶界区和晶体区)。采用 TiO₂ 基体之 Ti 峰做为参照元素并假设杂质浓度不高, 由公式(2)中的 Cliff-Lorimer 方程, 可推出:

$$\frac{C_A^{GB}}{C_{Ti}^{GB}} = k_{ATi} \frac{I_A^{GB}}{I_{Ti}^{GB}} \quad (6)$$

$$\frac{C_A^G}{C_{Ti}^G} = k_{ATi} \frac{I_A^G}{I_{Ti}^G} \quad (7)$$

由上二式可进一步导出

$$C_A^{Excess} = C_A^{GB} - C_A^G = \left(\frac{\frac{I_A^{GB}}{I_{Ti}^{GB}} - \frac{I_A^G}{I_{Ti}^G}}{\frac{I_A^G}{I_{Ti}^G}} \right) \times C_A^{Bulk} (ICP) \quad (8)$$

公式(8)中 C_A^{Excess} 为元素 A 在晶界上相对于晶体内部的净超浓度(wt%)。 C_A^{Bulk} (ICP)是用 ICP 发射谱(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)测得的元素 A 在大块样品中的平均浓度。因为 C_A^{Excess} 是利用晶界区 (GB) 与晶体区 (G) 信号强度之差值 $(\frac{I_A^{GB}}{I_{Ti}^{GB}} - \frac{I_A^G}{I_{Ti}^G})$ 来计算

得出的, 因而后来称这种方法为空间差值法。由公式 (8) 可以进一步推导出元素 A 在单位晶界面积上的净超面密度:

$$\Gamma_A = \frac{C_A^{Excess} \times N_{Ti}^G \times V}{S} = C_i^{Excess} \times N_{Ti}^G \times w \quad (9)$$

其中 N_{Ti}^G 为 Ti 离子在 TiO₂ 晶格中的数密度 ($N_{Ti}^G=32.1\text{nm}^{-3}$), V 是电子束-样品作用体积 ($V=lwt$), S 是电子束覆盖的晶界面积 ($S=l$)。 Alber 等人用类似的方法研究了 Bi 在 Cu 晶界中的含量并详细说明了实验中各参数的选择与测定方法以及误差来源[12]。

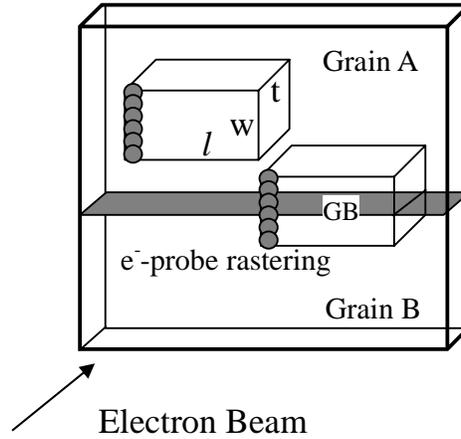


图 2: 面扫描空间差值法分析晶界成分之工作示意图。GB 代表晶界。电子束沿垂直于晶界的方向逐点扫描、收谱。电子束扫描总覆盖体积为 lwt 。

注意，公式(8)和公式(9)的运用实际是采用了内标法，即采用 TiO_2 基体之 Ti 信号做为内部固有的参照信号。这种做法实际上是假设 Ti 元素的分布是完全均匀的，并且在晶界上与晶体内 Ti 浓度相同。这种假设当然具有相当的不确定性。但是由于本方法采用的是垂直于晶界的扫描模式，电子束途经晶界的时间远远短于在晶体中的扫描时间，因此这种 Ti 平均分布假设带来的误差是非常有限的。当扫描面积足够大时，这种误差甚至可以完全被忽略。另外，较大的扫描面积及较薄的样品厚度也可以使电子束扩散效应降到最小。当然扫描面积也不能太大，以保证扫描区内样品厚度基本恒定。电子束强度的恒稳性也必须有所保障。

3.2 EELS 面扫描分析方法

根据同样的空间差值原理，顾辉等人采用 EELS 面扫描方法对 Si_3N_4 中 1nm 宽晶界膜的成分进行了分析[13,40]。所用的扫描方式与图 2 所示的类似。扫描面积为 $35 \times 45 \text{ \AA}$ 。使用一台 100kV VG-HB501 专用 STEM，束斑直径小于 1nm，束流 0.5nA。每一扫描点上停留时间为 0.025 秒。与上一节中信号处理方法类似，对各谱中有关元素的谱峰进行处理后得到积分净峰强。然后将所有谱中同种元素的峰强迭加得出该元素对应的总峰强。如果选择元素 r 为参照元素，则根据方程(3)及 3.1 节中的推导方式，可导出元素 A 的单位面积晶界净超值：

$$\Gamma_A = \left(\frac{I_A^{GB} \sigma_r}{I_r^G \sigma_A} - \frac{I_A^G \sigma_r}{I_r^G \sigma_A} \right) \cdot N_r^G \cdot w \quad (10)$$

这里 I 为总峰强度， N_r^G 为元素 r 在晶体内的数密度，w 则为扫描区在跨越晶界方向的宽度。公式(10)与公式(9)有着极为相似之处，只是公式(10)是以 EELS 为基础，因而引入部分截面参数 σ 。每个元素的 σ 值可以通过计算获得[41-42]，或用 EELS 方法直接测出 $\frac{\sigma_r}{\sigma_A}$ 的比值[27,29,43]，类似于 EDS 法中 Cliff-Lorimer 常数的确定。

如果没有合适的外部参照元素，常可选择材料中的某个含量高且分布均匀的元素做为参照。例如在 Si_3N_4 中可选择 Si 做参照元素，则公式(10)中 $N_r^G = N_{\text{Si}}^G = 41.3 \text{ nm}^{-3}$ 。除了用公式(10)测定晶界中杂质含量外，EELS 方法的优点还在于可以用 ELNES (Energy-Loss Near Edge Structure) 方法得出元素在晶界中分布的化学宽度[13,44]，但是需要知道准确的晶界宽度值。这时化学成分显微像就非常有用，在后面会介绍到。

从上面的介绍可以看出，不论是 EDS 法的公式(9)还是 EELS 法的公式(10)都不需要知道晶界宽度而可直接推导出 Γ_A 。这一点很有利于对大量晶界进行统计分析。由于多晶样品中晶界数目众多，且杂质在晶界上的含量也不会完全一样，所以通常要求在确定样品的 Γ_A 值时对尽可能多的晶界进行分析然后进行统计平均并计算标准差。由于不需要用高分辨像测量每一个晶界的宽度（高分辨像测量最为准确[45]），所以统计分析可在较短的时间内完成。在统计分析过程中，因为大量的计算都是重复式的，可以借助于计算机程序进行运算工作。

在实验确定了 Γ_A 的值之后，也可进一步通过公式(1)来得出元素在晶界中单位体积的原子数：

$$N_A^{GB} = \frac{\Gamma_A}{w_{GB}} + N_A^G \quad (11)$$

当然这时就需要知道确切的晶界宽度 w_{GB} 了。计算出 N_A^{GB} ， N_B^{GB} ， N_C^{GB} 后就可以确定晶界上所含 A,B,C.....等元素间的比例从而得出化学成分。还可以计算出每种元素在晶界的

化学分布宽度。通常以 Monolayer 作为单位。以 Monolayer 为单位的杂质含量表达法可以更直观地反映杂质原子在晶界的覆盖程度。Monolayer 的一个简单而又合理的定义乃由 Hondros 和 Seah 给出[46]。计算方式则如下面公式：

$$M_A = \Gamma_A / (N_A^{GB})^{\frac{2}{3}} \quad (12)$$

M_A 为元素 A 在晶界的 Monolayer 数。也可用

$$M_A = \Gamma_A / n \quad (13)$$

来做近似估算。这里 n 定义为界面原子单位面积数密度。对于晶体来说 n 大约等于 $10^{15}/\text{cm}^2$ 。

3.3 线扫描分析方法

除了做面积扫描外，还可以将空间差值法用于线扫描，以方便在分析型电镜中做分析工作。图 3 给出线扫描工作方式示意图。以 EDS 线扫描为例，在分别做跨晶界扫描及晶体内部扫描之后，将在各扫描点所收取之 EDS 谱中有关谱峰处理后得到峰强值，再将所有 EDS 谱中相应元素谱峰迭加得到总峰强。如果两侧晶体成分相同的话，晶体内部元素之总峰强可采用两晶体中扫描所得平均值。若选择元素 r 为参照元素，则有：

$$\Gamma_A = k_{Ar} \left(\frac{I_A^{GB}}{I_r^{GB}} - \frac{I_A^G}{I_r^G} \right) \cdot N_r^G \cdot w \quad (14)$$

公式 (14) 中各符号含义前面都介绍过了，不再重复。EELS 或 EDS 线扫描分析方法还常用来测定元素的跨晶界分布曲线（如[14,18]）。借助于图 3 的扫描方式，辅以多变量统计分析法(Multivariate statistical analysis)及 EDS 或 EELS 谱模拟，晶界偏析元素在亚纳米距离上的含量分布变化可以被测定[47-49]。

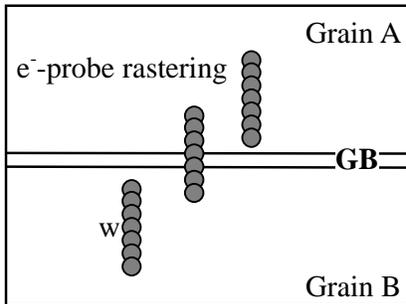


图 3: 线扫描空间差值法分析晶界成分之工作示意图。GB 代表晶界。电子束沿垂直于晶界的方向逐点扫描、收谱。电子束扫描总覆盖长度为 w 。

本章所介绍的扫描分析方法的一大优点就是分析结果几乎不受束斑尺寸扩散的影响。当然确切了解所用束斑尺寸可以帮助决定采用合适的扫描点间距等实验参数。使得被予定区域能够最终被电子束全部扫描覆盖。

4. 空间差值点式能谱分析法

4.1 实验方法及束斑尺寸的选择

由于现代 EDS 系统很多采用无窗口探头,可以探测到硼的谱峰,加上 EDS 分析理论成熟、处理简便,所以 EDS 比 EELS 较经常用于成分的快速定量分析。本章因此着重介绍以 EDS 为手段的晶界成分点分析方法。正如前面介绍过的扫描分析方法一样,EDS 和 EELS 的分析公式是颇为类似的,感兴趣的读者可以自行推导空间差值法 EELS 点分析公式。在这里需再次强调的是,本文的重点是针对晶界及两侧晶体都含有相同杂质元素的系统进行成分分析,比杂质仅偏聚于晶界的情况复杂一些。当然,所采用的实验方法及相关的公式普适性也就较高。

相对于扫描分析而言,点分析具有更为快捷的特点,并且可达到很高的探测率(现在已可探测到 2 个原子的含量[39])。如果杂质在晶界上是均匀分布的话,那么点分析可以用比扫描分析短得多的时间得出结论。另外点分析一般也可保证在电子束照射范围样品厚度的均匀性。当然,由于点分析是采用会聚电子束进行微区分析,束斑扩散成为必须要考虑的因素。如果样品较厚而又不考虑束斑扩散的影响,则所计算出来的晶界杂质浓度会大于实际值。作者利用空间差值的原理对 EDS 点分析晶界成分的方法进行了详细的研究,包括束斑尺寸及样品厚度的影响。并用此方法实际分析 Al 在 SiC 晶界的含量。

作者所用的点分析取谱方式显示于图 4。其中实线圆代表直径为 d 的入射电子束之覆盖范围。取谱分别在晶界上的圆区内 (GBC) 及晶体内部的圆区 (GC) 内进行。所使用的是 200kV 的 Philips CM200(FEG)分析型透射电镜。所采用的电子束直径应当大于晶界宽度。束斑尺寸的实验测定方法是使电子束跨越一个两侧成分不同的突变界面做 EDS 扫描并将包含 90% 电子的束斑范围定为束斑直径。具体方法及实例见[38,50]。图 4 中三处取谱点间距大约 50nm。图 4 也显示了束斑扩散效应的立体图,电子束-样品作用体积是园台形的,下底直径 D 大于入射束直径 d 。

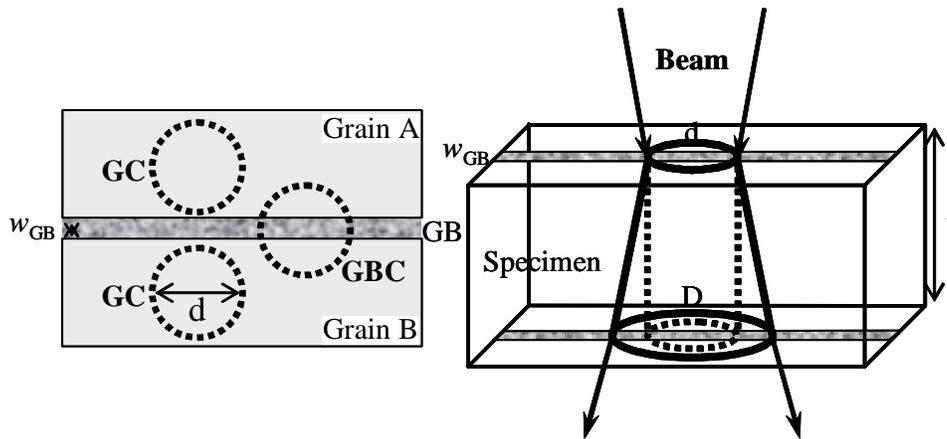


图 4: 空间差值点式能谱法分析晶界成分之工作示意图。GB 代表晶界。晶界宽度 w_{GB} 。GBC 标明晶界收谱区,GC 标明晶体内部收谱区。 d 和 D 分别代表入射束及出射束的直径。 t 为样品厚度。三维立体图中实线圆台示意电子束扩散效应,虚线圆柱为电子束扩散效应可被忽略时的电子束-样品作用体积。

由公式 (4) 和 (5) 可知在样品厚度 t , 加速成电压 E_0 , 及样品成分不变时, d 越小, 束斑扩散的程度越大。可见选择什么样的电子束尺寸用于 EDS 点分析, 要经过多方面的考虑。首先, 尽管所用电镜的电子束斑可小至大约 1nm, 但本方法并不需要那么小的束斑尺寸。原因是束斑尺寸除了必须大于晶界宽度外, 还要兼顾到束流大小, 信号强度, 信噪比, 易操作性及束斑扩散程度等因素。较大的电子束直径 (几十纳米) 比较便于形成, 也可以增强

X-射线信号强度，并可降低由束斑扩散、束斑或样品漂移、束斑尺寸的微小变化、以及晶界面不完全平行电子束等因素产生的负面影响。但是过大的束斑尺寸会导致点分析的空间分辨率及探测率下降，且易造成样品表面较大面积的污染。基于上述各方面优、缺点的平衡考虑，在不需要最高探测率的情况下，可以认为 10-20nm 的电子束直径对分析宽度大约为 1nm 的晶界是比较合适的。

由于如图 4 所示的，电子束即照射在晶界也同时照射到了晶体上，所以有必要区分电子束-样品作用总体积 (V) 与电子束覆盖下的晶界体积 (V_{GB})。由图 4 的三维示意图，可以直接推导出：

$$\frac{V}{V_{GB}} = \frac{\pi}{4w_{GB}} \frac{d^2 + D^2 + dD}{d + D + \sqrt{dD}} = \frac{q}{w_{GB}} \quad (15)$$

$$q = \frac{\pi}{4} \frac{d^2 + D^2 + dD}{d + D + \sqrt{dD}} \quad (16)$$

d 和 D 的关系可由公式 (4) 和 (5) 确定。当然公式 (4) 和 (5) 是采用单散射模型得出的结果，并且没有考虑穿过样品时电子密度的减小。Keast 等人给出了考虑电子密度减小时电子束-样品作用体积的表达式[13]。这种样品厚度的影响在选择仅数纳米直径的小束斑时尤为明显，必须进行厚度效应校正[6,14,51]。

4.2 一个实例：SiC 晶界中 Al 成分的定量分析

为了使读者对空间差值点分析法有一个更直观的了解，在这里举一个具体的例子。所分析的样品是经高温热压而成的多晶 SiC。热压过程中使用了 Al, B 和 C 作添加剂[16]。这些添加剂在高温下形成液体，有利于 SiC 的致密化。这种液相烧结的结果是在 SiC 晶粒间形成了宽约 1nm 左右的晶界非晶膜[18]，如图 5 所示。EDS 分析发现晶界膜中含有 Si, Al, O 和 C 元素（其中氧是来自于 SiC 粉末表面的氧化层）。一些元素如 Al 不仅在晶界膜中存在，也分布于 SiC 晶体内部（取代 Si）。在此我们将介绍定量分析 Al 在晶界膜内含量的具体方法与分析结果。

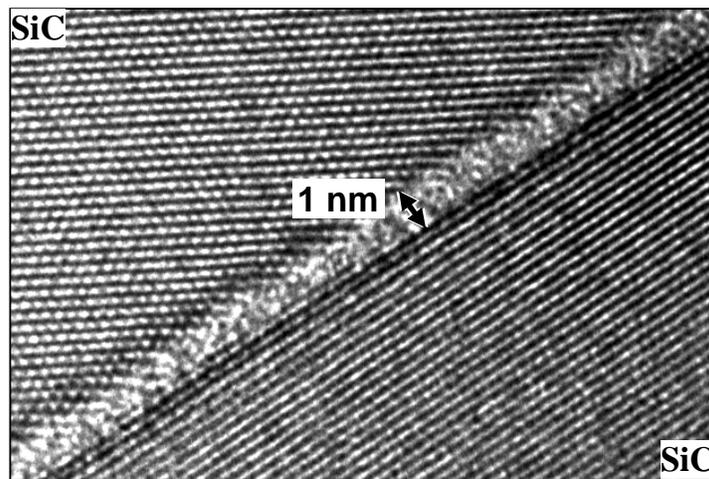


图 5：SiC 中非晶晶界的高分辨像。晶界宽 1 nm。

首先，在分析理论方面，仍然由公式（2）的 Cliff-Lorimer 方程出发，参照图 4 中的收谱位置示意图（注意 GBC 和 GC 的含意），可得：

$$\frac{C_{Al}^{GBC}}{C_{Si}^{GC}} = K_{AlSi} \frac{I_{Al}^{GBC}}{I_{Si}^{GC}} = \frac{N_{Al}^{GB} V_{GB} + N_{Al}^G (V - V_{GB})}{N_{Si}^G V} \frac{A_{Al}}{A_{Si}} \quad (17)$$

$$\frac{C_{Al}^{GC}}{C_{Si}^{GC}} = K_{AlSi} \frac{I_{Al}^{GC}}{I_{Si}^{GC}} = \frac{N_{Al}^G}{N_{Si}^G} \frac{A_{Al}}{A_{Si}} \quad (18)$$

公式(17)和（18）中 A 代表原子数，N 为原子分布的数密度(nm^{-3})。由公式（15）-（18）及（4）和（5），可推导出：

$$\Gamma_{Al} = (N_{Al}^{GB} - N_{Al}^G) \cdot w_{GB} = q k_{AlSi} \frac{A_{Si}}{A_{Al}} N_{Si}^G \frac{I_{Al}^{GBC} - I_{Al}^{GC}}{I_{Si}^{GC}} \quad (19)$$

$$N_{Al}^G = \frac{A_{Si}}{A_{Al}} k_{AlSi} \frac{I_{Al}^{GC}}{I_{Si}^{GC}} \quad (20)$$

这里 q 是与电子束斑大小有关的常数（公式（16））， N_{Si}^G 为 Si 在 SiC 晶格中的数密度（对六角结构 SiC, $N_{Si}^G = 16.1 \text{nm}^{-3}$ ）。公式（19）表明要确定 Γ_{Al} ，只需知道 Al 峰及 Si 峰的峰强度，而不需要知道确切的晶界宽度。

实验所得 Γ_{Al} 数值可能的误差来源包括 EDS 收谱统计误差，q 因子误差， k_{AlSi} 误差，X-射线吸收、荧光误差，谱峰形状的高斯分布拟合误差，束斑扩散及漂移误差，以及晶界面小角度倾斜（不完全平行电子束）误差。其中 q 因子误差是由束斑尺寸测量及样品厚度微小起伏造成，总和误差小于 10%。 k_{AlSi} 的测定使用了样品内部存在的含 Al 和 Si 的第二相，所以误差不会超过 4%。由于 Al 和 Si 原子序数相邻，因此具有相似的 X-射线吸收率[8]，X-射线吸收及荧光误差很小，可忽略。电子束或样品漂移可以采用计算机程序在收谱时每隔数秒校正一次，使这方面误差可以忽略。另外，应通过仔细的倾转样品使晶界面与电子束尽量平行（偏差小于 1° ）。这些误差考虑及校正的结果表明 Γ_{Al} 的最大误差来源是 EDS 收谱的统计误差。如果采用 99.7% 的统计误差置信度，并综合上述所有的误差来源分析，可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta \Gamma_{Al}}{\Gamma_{Al}}\right)^2 &= \left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_{AlSi}}{k_{AlSi}}\right)^2 + \left(\frac{3\sqrt{I_{Si}^{GC}}}{I_{Si}^{GC}}\right)^2 + \left(\frac{3\sqrt{I_{Al}^{GBC} - I_{Al}^{GC}}}{I_{Al}^{GBC} - I_{Al}^{GC}}\right)^2 \\ &\approx 0.01 + \frac{9}{I_{Si}^G} + \frac{9}{I_{Al}^{GBC} - I_{Al}^{GC}} \end{aligned} \quad (21)$$

一般来说， Γ_{Al} 的相对误差范围在 10-15 % 左右。

还要说明的是，上述方法中实际是预设了各收谱点的样品厚度基本相同。实际上在制备电镜样品的过程中有时会出现晶界处与晶体内部减薄速率不一样的情况，使得在晶界处样品厚度稍薄（或相反）。如果出现这种情况，公式(17)和(18)中统一采用晶体内部所得 Si 峰强度（ I_{Si}^{GC} ）做为参照就可能产生新的误差。一个解决的办法是在分析中分别采用晶界区及晶体区之 Si 峰强度 I_{Si}^{GBC} 和 I_{Si}^{GC} 进行各自区域之信号处理的参照。换句话说，在计算中使用 $I_{Al}^{GBC} / I_{Si}^{GBC}$ 和 $I_{Al}^{GC} / I_{Si}^{GC}$ 来区别对待晶界区及晶体区的信号处理。但是在推导 Γ_{Al} 时则需引

入假设。例如，若假设 Al 的含量在各处都不高，而 Si 的含量在各处分布基本是均的，则有 $N_{Si}^{GB} + N_{Al}^{GB} = N_{Si}^G + N_{Al}^G$ 。依据前面公式 (19) 的推导方法，可得

$$\Gamma_{Al} = q \times p \times N_{Si}^G \quad (22)$$

$$p = \frac{\frac{I_{Al}^{GBC}}{I_{Si}^{GBC}} - \frac{I_{Al}^{GC}}{I_{Si}^{GC}}}{\frac{I_{Al}^{GBC}}{I_{Si}^{GBC}} + \frac{1}{k_{AlSi}}} \quad (23)$$

由于在我们研究的 SiC 中并未发现明显的晶界区与邻近晶体区之厚度差异，所以我们在分析中采用了不需假设的公式(19)。下面给出一个分析例子。

首先对加有 3wt% Al, 0.6wt% B 及 2wt% C 的 SiC 进行分析。采用 10nm 直径电子束，按图 4 所示收集 EDS 谱。图 6 显示典型的 EDS 谱。比较晶界区及晶体区之 EDS 谱可知晶界膜中有明显的 Al 偏聚，而 SiC 中亦含少量 Al。去除谱峰背底后，对 Al-K α 峰及 Si-K α 峰进行高斯分布拟合,然后积分得净峰强，分别为：

$$I_{Si}^{GC} = 14021 \quad I_{Al}^{GC} = 254 \quad I_{Al}^{GBC} = 1558$$

其它计算所需实验参数为：

$$q = 7.9 \text{ nm} \quad K_{AlSi} = 1.03 \quad \frac{A_{Si}}{A_{Al}} = 1.04 \quad N_{Si}^G = 16.1 \text{ nm}^{-3}$$

由公式(19)和(21)，马上可计算出 $\Gamma_{Al} = 12.7 \pm 1.7 \text{ nm}^{-2}$ 。采用同样的方法还可测定晶界膜中其它元素的含量从而计算晶界的化学成分。

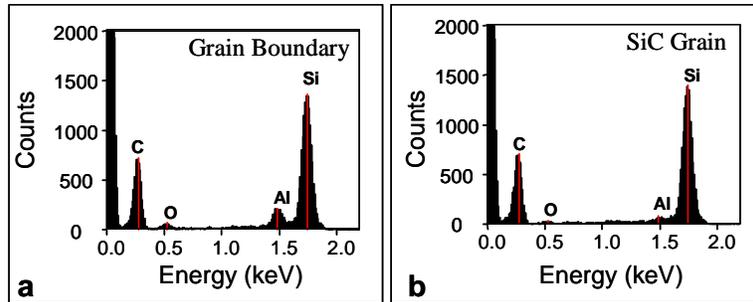


图 6: 按照图 4 所示在(a) SiC 晶界区，及(b) SiC 晶体内部收取的 EDS 谱。注意晶界上 Al 和 O 明显增多。

由这个例子可见这种空间差值 EDS 点分析法是简单易行的。为了取得更为可靠的结果，可以选择在同一晶界的不同点上做类似的分析。对于每个样品而言，应对尽可能多的晶界进行分析以取得统计分布及统计平均值。由于不需要知道每个被分析晶界的宽度，所以可以在收集完 EDS 谱后，直接利用计算机程序对大量数据进行处理，非常快速、方便。在研究工作中，我们对加有不同含量 Al 的 SiC 样品进行了分析。例如在图 7 中给出了加有 5wt% Al (B, C 量不变) 的 SiC 样品中晶界膜之 Γ_{Al} 值的统计分布。显然 Γ_{Al} 值多集中于 $15\text{-}20 \text{ nm}^{-2}$ ，而统计平均值是 $17.5 \pm 4.5 \text{ nm}^{-2}$ 。

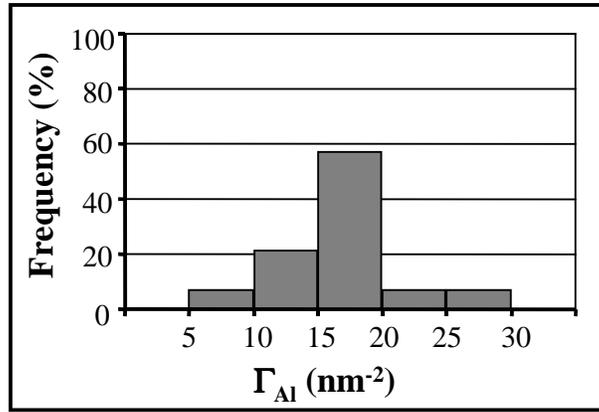


图 7: 对含 5wt% Al, 0.6wt% B, 2.0wt% C 的热压 SiC 样品中晶界 Al 含量(Γ_{Al})进行点式 EDS 分析的统计结果。 Γ_{Al} 平均值为 $17.5 \pm 4.5 \text{ nm}^{-2}$ 。

4.3 关于样品厚度影响的讨论

前面曾提到 EDS 点分析易受到样品厚度的影响。这种影响在分析晶界偏聚时尤其明显。Doig 和 Flewitt 在 1982 年对钢中晶界偏聚进行分析时就注意到样品厚度增加会使总的 X-射线信号增强,但是从晶界中出来的信号之强度占全部信号总强度的比例反而下降了[6]。在对 SiC 样品中晶界的研究中,我们也发现了同样的现象[52]。例如,我们选择了一个沿电镜样品中心孔径径向延伸的晶界进行样品厚度与 X-射线信号强度的关联性研究。由于晶界向离孔渐远的方向伸展,所以样品厚度渐增。我们在晶界上大约等间距地选则一些分析点。在这些点处按图 4 所示方案收集 EDS 谱。然后利用会聚束电子衍射的方法测量各点处的样品厚度。所得结果如图 8 中曲线所示。由图 8 可见,在晶体内部之 $I_{Al}^{GC} / I_{Si}^{GC}$ 比值几乎不受样品厚度的影响。这也证明了 Al 和 Si 之间并无明显的 X-射线吸收现象。但是如果比较晶界区之 I_{Al}^{GBC} 与晶体内部之 I_{Si}^{GC} 的比值,则可见 $I_{Al}^{GBC} / I_{Si}^{GC}$ 比值随样品厚度增加而快速下降。这一变化将直接影响到利用公式(19)对 Γ_{Al} 进行计算,导致因样品厚度变化带来的巨大误差。

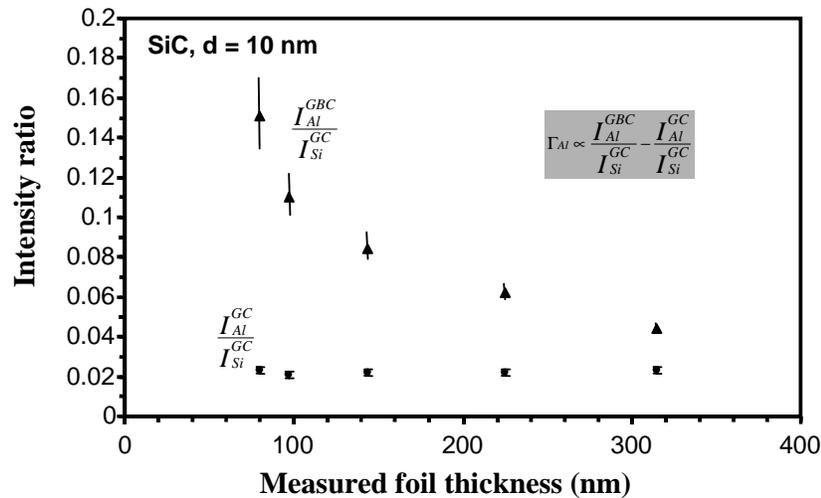


图 8: 沿单一 SiC 晶界测得晶界区 Al 信号强度随样品厚度增加而迅速减小。但 SiC 晶体内 Al 信号强度不受样品厚度的影响。电子束直径为 10nm。

图 8 中 $I_{Al}^{GBC} / I_{Si}^{GC}$ 比值随样品厚度的增加而骤降的根源可以从束斑扩散造成的圆台形电子束-样品作用体积来理解 (图 4)。由于包含于这一圆台体积中的晶界体积呈梯形 (图 4 中之立体图), 所以当样品厚度增加时, 梯形晶界体积的增加小于圆台总体积的增加幅度。或者说公式(15)中的 V/V_{GB} 并非常数而是随样品厚度增加而增大。显然, 要想消除这一误差来源, 关键就在于找到使 V/V_{GB} 保持不变的样品厚度范围。

因已知 SiC 中晶界膜厚度为 1nm, 所以可以由公式(15)和(16)计算出不同电子束直径所对应的 V/V_{GB} 与样品厚度 t 的函数关系 ($\frac{V}{V_{GB}}-t$ 曲线)。图 9 中显示了束斑直径 $d=10\text{nm}$, 5nm , 和 20nm 时的 $\frac{V}{V_{GB}}-t$ 曲线 (小方块构成)。同时还给出了出射束直径 D 与 t 的 $D-t$ 关系曲线。

由图 9a 可见当 $d=10\text{nm}$ 时, 只要样品厚度小于 70nm , 就能保证 V/V_{GB} 比值基本不变。我们因此可以定义一个样品厚度临界值。当样品厚度小于此临界值时, Γ_{Al} 分析值可以不受厚度变化的影响。从图 9 还可了解到这一厚度临界值正比于束斑直径。当束斑直径从 10nm 改为 5nm (图 9b) 或 20nm (图 9c) 时, 临界厚度分别变为 40nm 或 100nm 。因而除了在 4.1 节中列举的选择束斑尺寸的诸般考虑因素外, 还应考虑到较大的束斑尺寸可以增大厚度临界值这一优点。对比图 9 各组曲线, 可知 $V/V_{GB}-t$ 曲线与 $D-t$ 曲线具有相似的走势。说明在厚度临界值以下的厚度范围内, 束斑扩散效应可以忽略。这时的电子束-样品作用总体积不再是圆台形而变为圆柱形 (图 4 立体图中虚线), 相应地晶界体积也成为长方板状, V/V_{GB} 因此为常数而不随厚度变化。需要注意的是, 上述这种厚度效应是几乎所有以 TEM 及 STEM 为基础的微区分析方法中固有的问题。当然, 在 EELS 分析中, 由于多使用很薄的区域 ($\sim 10\text{nm}$) 以及 EELS 谱仪入口光阑档掉了大角散射电子, 使得束斑扩散效应大为减弱。但 EELS 方法对厚度方面的要求较高且谱分析较为复杂, 在成分分析的灵活性及简捷性方面逊于 EDS 方法。

样品临界厚度的确定对于 EDS 点分析晶界杂质含量有重要的意义。在对大量晶界进行统计分析时, 对每个晶界的样品厚度进行测定太费时间而显得不实际。一个较好的解决办法是采用适当的判断方法来选择厚度小于临界值的分析区域。厚度通常可以由 EDS 探头的计数率来进行估算[53]。也可以利用样品厚度与 EDS 谱中背底强度的正比关系[6,12]。就我们所研究的 SiC 样品来说, EDS 谱中 Al 峰的背底强度与样品厚度的正比关系在实验中得到了肯定。

最后要强调的一点就是关于晶界上杂质探测率与束斑尺寸的关系。虽然图 9 显示了较大束斑对应较大的样品厚度临界值因而选区灵活性较高, 但不应忘记较大束斑也降低了对晶界元素的探测率。仍以我们的 Al-SiC 系统为例, 探测率的定义要求当公式 (19) 中 $I_{Al}^{GBC} - I_{Si}^{GC} > 3\sqrt{2I_{Al}^b}$ (99%置信度, I_{Al}^b 为 Al 峰的背底强度)才认为晶界上的 Al 净超数可被探测到。因此单位面积晶界上最小可被探测 Al 净超数 (Γ_{Al}^{\min}) 可表达为:

$$\Gamma_{Al}^{\min} = qk_{AlSi} \frac{A_{Si}}{A_{Al}} N_{Si}^G \frac{3\sqrt{2I_{Al}^b}}{I_{Si}^{GC}} \quad (24)$$

注意公式 (24) 中 q 因子是由束斑尺寸决定的, 因此 Γ_{Al}^{\min} 与束斑直径有着正比的关系。对于直径为 10nm 的束斑, $\Gamma_{Al}^{\min} = 0.7\text{nm}^{-2}$ (大约 0.07 monolayer)。在我们所研究的 SiC 晶界膜中, Al 含量远远大于 0.7nm^{-2} 。因此在本例中选择 10nm 电子束并不受探测率方面的影响。

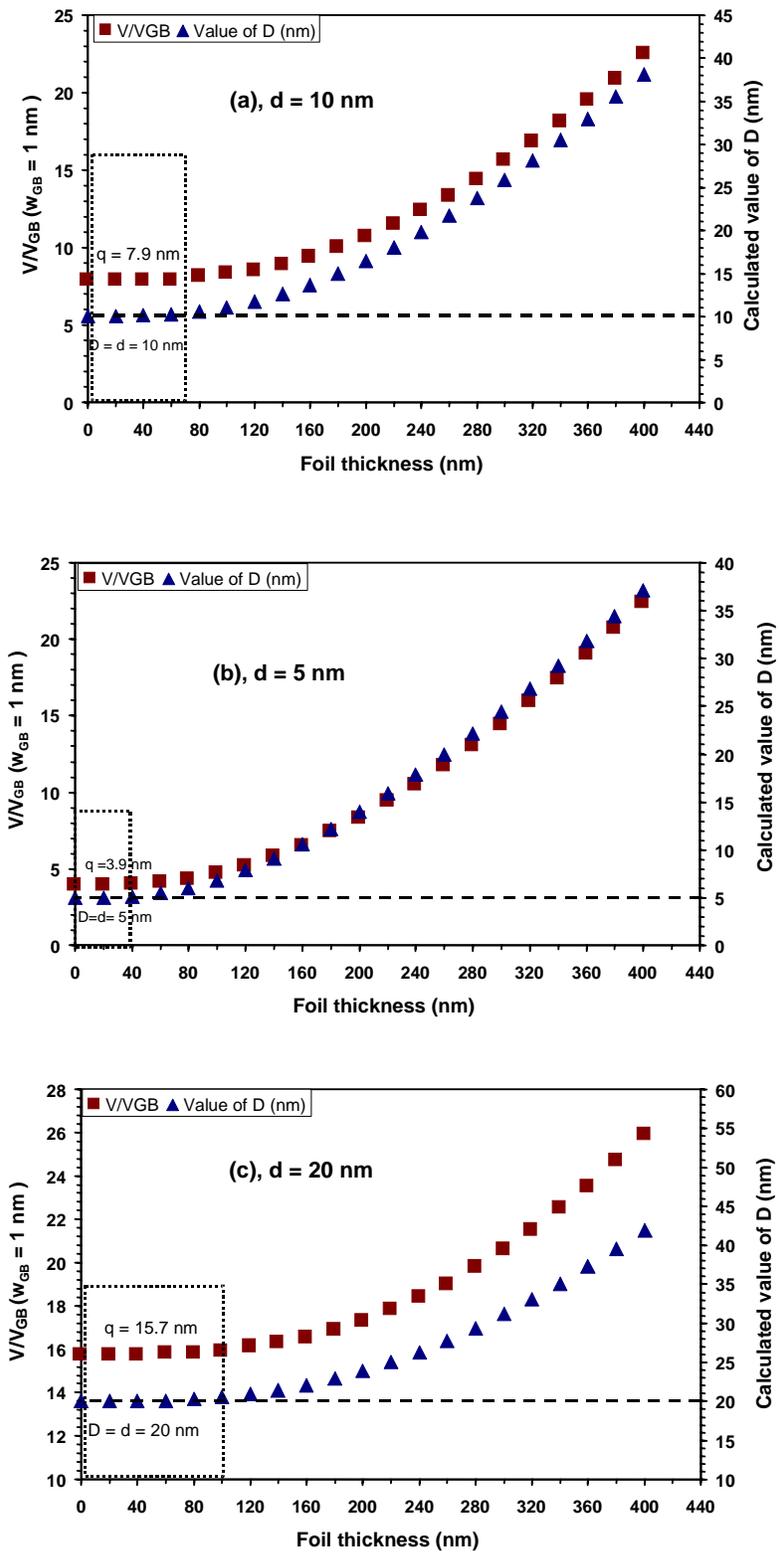


图 9: 入射束直径分别为 $d=10\text{nm}$, $d=5\text{nm}$, 和 $d=20\text{nm}$ 时 $\frac{V}{V_{GB}}$ - t (以小方块表示) 和 D - t (以小三角形表示) 计算曲线图。虚线框内范围内的样品厚度小于临界值, 因而电子束扩散效应可被忽略。

5. 成分电子显微像晶界成分分析方法

前面两章中介绍的分析方法都属于能谱分析方法。其特点是只进行单一的成分分析而没有晶界形貌的配合。而成分电子显微像方法可以一举两得，将所分析对象（如晶界）与其化学成分分布相结合。比之单一的能谱成分分析可传达更多的信息。这种方法以前一直受到仪器性能方面的限制使得空间分辨率只能达到微米量级。但近些年来电镜及其附属设备性能的大幅改善以及实验方法的进步已使成分显微像的空间分辨率达到了原子尺度。因此这种方法正受到越来越多的关注。大体上说，显微像与成分分析相配合的分析方法可分为两大类。一类可称为能谱显微像法，另一类则为 Z-衬度像为主的分析方法。在下面分别给予简单介绍。

5.1 能谱显微像方法

这一方法的基本原理是采用面扫描的工作模式使电子束在被分析样品区域（如晶界）上逐点扫描，在每一扫描点上收集 EDS 或 EELS 谱。将所有收集的谱存储于计算机中。通过计算机程序将各谱中某一元素对应的峰强计算出来。再把峰强与取谱点相结合而构成显微像，就称为该元素的成分电子显微像。在这种像中每一个像点的强度都直接正比于该点处某元素的含量。像点越亮代表某元素的含量越高。因此显微像中各点的明暗程度就一目了然地勾画出了元素在该区域的二维分布图。这类成分显微像因而又称为化学成分图 (Chemical map)。

由于使用面扫描模式，所以这种方法多配合 STEM 使用。这种能谱像方法看起来与第三章中的扫描能谱分析法类似，但在实际操作过程中有很大区别。其中主要的一个区别就是能谱像的构成要求扫描的空间分辨率要尽可能高。因此不仅要使用可获得的最小电子束直径，一般还要在高倍数下（如 50 万倍到 100 万倍）选择扫描面积(Pixel×Pixel)以使扫描像中每一个像素(pixel)大小约与电子束直径相仿。这样才能最大程度地使电子束扫描覆盖整个区域而又保证最高空间分辨率，从而给出全面而高分辨率的成分形貌图。在每一个扫描点收谱的时间大约为 50 微秒至一分钟，所以总的收谱时间是十分可观的。对于一幅 64×64 pixel 的显微像，以每个 pixel 上停留一分钟计算，则总收谱时间可达三天之久。克服样品漂移就变得非常重要。而且大量的能谱收集也要占据计算机可观的存储空间。当然在实际工作中可视情况减少在每一扫描点的停留时间。尤其是在收取 EELS 谱时，可以不必顾虑 EDS 定量分析所要求的 $\sim 10^5$ 总计数，收谱时间可以大大减少(比如 1 秒/点)。

取决于收 EDS 谱还是 EELS 谱，所得的能谱像分别称为 EDS 谱像(又名 X-射线显微像)或 EELS 谱像(又名 ESI, 即 Electron Spectroscopic Image)。对于 EELS 谱像，在扫描时多配以能量过滤系统的使用。能量过滤系统可以是装在电镜内部的 Ω 过滤器，或是装在 EELS 谱仪中的能量过滤装置[29]。能量过滤系统可使具有指定能量的电子通过而屏蔽掉其它电子。由于穿过样品的电子束中电子能量损失程度与其在样品中遭遇的元素有一一对应的关系，所以能量过滤器的使用可以仅允许指定的元素参与成像。图 10 显示一个例子。图 10a 是 Si_3N_4 -SiC 纳米复合材料之明场像，而图 10b 则为利用 EELS 能量过滤所得氧元素的化学分布图。可以发现氧主要分布于晶界和三晶界的交点区(氧的来源为 SiC 颗粒表面氧化层)。有关 EELS 谱像的详细成像原理、方法、应用、和影响成像的因素等可参阅[27,54-57]。近年来 EELS 谱像的最高空间分辨率已达到 5Å 的水平。

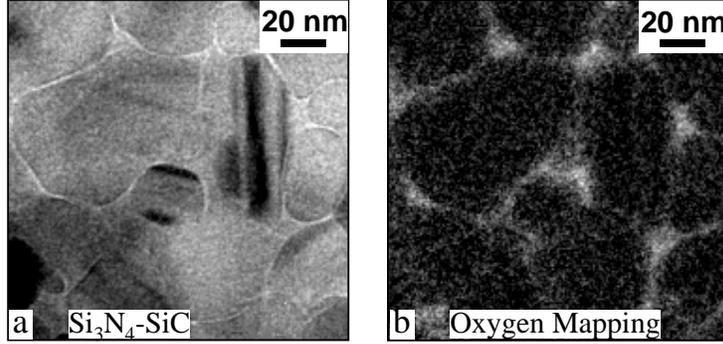


图 10: (a) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 纳米复合材料之明场像。(b) 相应的 EELS 能量过滤氧分布图。亮区为富氧地带。(Courtesy of Matt Gasch, NASA Ames Research Center, California, USA)

能谱像应用于晶界成分分析的最大优点就是可直观显示杂质元素在晶界及其附近的分布图，并可直接测量晶界的化学宽度（而能谱法只能间接计算化学宽度）。除直观性外，当然也可以进行杂质含量的定量分析。如果通过成分显微像看到元素 A 仅分布于晶界，则一幅晶界区扫描像就可给出定量成分分析结果。将各扫描点得的 EDS 谱之元素 A 及参照元素 r 对应的谱峰迭加得到总谱峰 I_A 及 I_r ，则有：

$$N_A^{GB} = \left(\frac{q}{w_{GB}} - 1 \right) \cdot k_{Ar} \cdot \frac{I_A}{I_r} \cdot N_r^G \quad (25)$$

$$\Gamma_A = N_A^{GB} \times w_{GB} = (q - w_{GB}) \cdot k_{Ar} \cdot \frac{I_A}{I_r} \cdot N_r^G \quad (26)$$

公式(25)和(26)所用符号与前面各公式中符号同义，不再复述。若采用 EELS 方法，则根据 Plitzko 等人文章，可得：

$$\Gamma_A = \int_0^{w_{GB}} \frac{I_A(\beta, \Delta)}{I_o(\beta, \Delta) \cdot \sigma_A(\beta, \Delta)} \cdot t \quad (27)$$

I_A 为元素 A 之去背底谱峰强度， I_o 为零损失峰强度， σ_A 为元素 A 部分散射截面，t 为样品厚度。实际上，在 Plitzko 等人的工作中，还在(27)式分母上引入了一个校正因子用以校正 Ω 能量过滤装置带来的系统性偏差[56]。不论是公式 (26) 还是 (27)，都可应用计算机对能谱进行处理后，再进行一系列重复性运算操作得到 Γ_A 值。同样地不论是公式 (24) 或 (25)，在 Γ_A 的运算过程中都需要提供准确的晶界宽度值 (w_{GB})。不过，这一 w_{GB} 值可以从高分辨成分像中直接测量获得。

如果能谱电子显微像显示杂质元素同时分布于晶界及两侧之晶体内部，则定量分析晶界上杂质含量仍需采取空间差值法。这将至少需要在晶界区和晶体内部各获取一幅成分能谱像。至于数据处理及 Γ 的计算方式则与第三章中方法相似，不再重复。总之，成分能谱显微像将元素分布与形貌直接结合起来，可以表达很多信息并具有很好的直观性。再加上其原子空间分辨率，因而是个十分有用的方法。但谱的收取，信息的存储和处理，及至最终成像需要大量时间和计算机内存，故不适合于对大量晶界进行统计分析。

5.2 Z-衬度像与同步 EELS 分析方法

Z-衬度像技术是一种基于 STEM 的,利用非相干高角散射电子束进行成像的技术。这种技术最早由 Crewe 等人于 1970 年提出并有实际应用[58],但真正使成像达到原子分辨率水平而名噪一时的是美国 Oak Ridge 国家实验室的 Pennycook。他与他的同事于 1988 年借助于一台新购买的 100kV 高分辨 STEM 发展出一整套对晶体结构进行原子分辨率 Z-衬度成像的方法和理论[59,60]。

Z-衬度原子像的工作原理见图 11。在 STEM 中将直径仅为原子尺度(例如 1.3\AA 。小于 1\AA 的束斑直径也将成为现实[61])的电子束在晶体样品上逐点扫描。样品下方的中空环形探测器接收经过样品非弹性散射后出射的高角散射电子束(100kV 时, $\sim 75\text{-}150\text{mrad}$)来构成电子显微像。由于环形接收器仅接收高角散射束成像,所以这类显微像也称高角环形暗场像(HAADF)。因为是非相干电子束成像,各电子束之间没有固定的相关系。所以每一个像点的强度只与电子束的强度相关,确切地说就是取决于电子束强度分布与样品之物函数的相互作用(卷积)。其结果是像点的强度正比于 Z^2 , Z 是原子的元素周期表序数。这就是 Z-衬度原子像名称的由来。Z-衬度原子像的原理在本书其它章节有详细介绍,这里不再深入讨论。

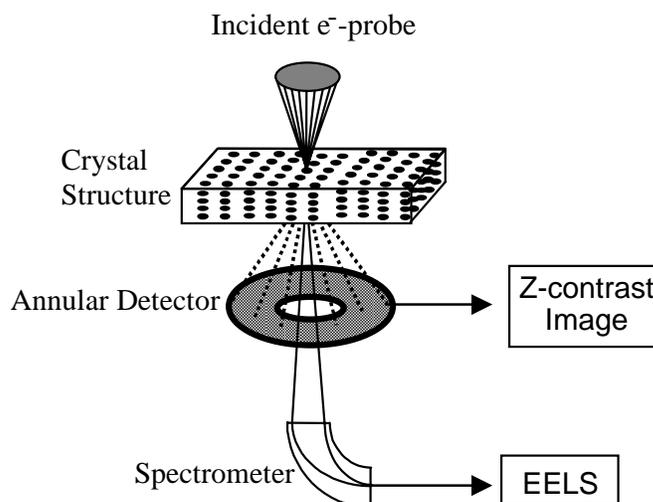


图 11: Z-衬度像成像原理图。会聚电子束逐点扫描晶体,所产生的高角散射电子出射束被一个中空环形探测器接收并经处理后成像。穿过环形探测器中空区的电子束可被用于进行 EELS 分析。

可想而知的是 Z-衬度原子像不仅仅能够显示晶体结构的原子显微像,而且每一个像点的强度变化还反应了晶体中化学成分分布。更为可观的是,1993 年 Browning 和 Pennycook 合作对 STEM 进行改装,在环形探测器下方加装了 EELS 谱仪。利用穿过环形探测器中空部分的电子束做 EELS 分析,实现了与 Z-衬度原子像同步的原子空间分辨率的 EELS 分析[62-63]。至此,不仅 Z-衬度像本身直接显示样品中化学分布特征,在每一个像点所对应的原子柱上进行同步的 EELS 分析还可以直接辨别该像点对应的原子种类及其电子结构。可以想像,这种同步对应的、原子分辨率水平上的像、谱结合对于研究晶界面的结构和成分有着极大的助益。

例如, Browning 等人利用这种综合技术对 CdTe/Si 界面进行了研究[64]。在利用一台 300kV VG-HB603U STEM 及 1.26\AA 电子束所获得的 Z-衬度像中清楚地显示了 CdTe 薄膜在 Si 衬底上的外延生长结构。由于 Cd 和 Te 的原子序数 ($Z=48, 52$) 远高于 Si 的原子序数 ($Z=14$),所以在 Z-衬度像中很容易将 CdTe 与 Si 区分开来。两者之间的界面清晰可辨。采

用 EELS 对界面处各单一原子柱进行分析获知 Si 衬底表面上膜的第一原子层为 Te,而且在 CdTe 膜生长过程中 Te 也扩散进入 Si 衬底 4 个原子层深。扩散的 Te 取代 Si 位置,但 Cd 却未有扩散进入 Si 中。Te 扩散进入 Si 不仅由 EELS 探测到,也在 Z-衬度像上反映了出来。Si 中部分接近界面的像点呈现比其它 Si 像点更亮的衬底。显然,如果点算这些 Si 衬底中的超亮点,就可计算出 Si 衬底在靠近界面之处各原子层中的 Te 含量及 Te 的分布图。

由于 EELS 分析还可测知电子结构,所以这种同步像、谱结合技术还可用于研究界面处电子态的改变。但必须认识到的是,这种技术在分析过程中仍然存在着一些问题。例如成像中的背底(噪音)干扰,样品漂移以及电子束照射导致局部结构变化等[65]。

在利用 Z-衬度像进行化学分布的定量分析时,还必须注意的一点就是尽管在上面的 CdTe/Si 例子中,含大量 Te 的 Si 原子柱能够被分辨出来,但却不易定量判断出每个原子柱内含有多少杂质原子。造成点算杂质原子的数目时出现误差。为了克服这一问题,美国贝尔实验室的 Voyles 等人花了近两年时间对实验方法进行改进并于最近成功地对 Si 原子柱中的 Sb (Z=51)掺杂原子的数量进行了定量分析[66]。首先借助于对 Z-衬度像的计算机模拟,他们发现只有当样品厚度小于 5nm 时,才能使含有一个 Sb 原子的 Si 原子柱在 Z-衬度像中所成的像点比纯 Si 原子柱所成像点亮度高 25%。也就是说,如果样品厚度大于几个纳米的话,用 Z-衬度像定量分析杂质含量将产生较大误差。Voyles 等人因而舍弃传统的离子减薄方法,转而采用化学-机械抛光的手段制备电镜样品,并腐蚀掉样品表面的氧化层。Z-衬度像是在一台 200kV JEOL 2010F-ARP STEM 中使用小于 2Å 的电子束扫描获得的。经过一定的图像处理并与模拟相结合,最终可以辨别出 Si 基体中那些仅含一到两个 Sb 掺杂原子的 Si 原子柱。进一步通过点算一定面积内的 Sb 原子个数得出了 Sb 在 Si 中掺杂浓度[66]。可以预见的是,如果将这种改进的技术用于界面成分的定量分析,必可得出既有直观原子结构又有极精确含量分布的最佳结果。

ACKNOWLEDGMENT

This work is supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, Materials Sciences Division of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC03-76SF0098.

参考文献

1. G. Ruthemann, "Diskrete Energieverluste Schneller Elektronen in Festkörpern", *Naturwissenschaften* **29** (1941) 298.
2. G. Ruthemann, "Elektronenbremsung an Röntgenniveaus", *Naturwissenschaften* **30** (1942) 145.
3. R. Castaing, "Application des Sondes Électroniques à une Méthode d'Analyse Pontuelle Chimique et Cristallographique", 1951, Ph.D Thesis, University of Paris, ONERA Publication #55.
4. G. Cliff, and G.W. Lorimer, "The Quantitative Analysis of Thin Specimens", *J. Microsc.* **103** (1975) 203.
5. D.R. Clarke, N.J. Zaluzec, and R.W. Carpenter, "The Intergranular Phase in Hot-pressed Silicon Nitride: I, Elemental Composition", *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 601.
6. P. Doig, and P.E.J. Flewitt, "The Detection of Monolayer Grain Boundary Segregations in Steels Using STEM-EDS X-ray Microanalysis", *Metallur. Trans.* **13A** (1982) 1397.
7. J.R. Michael, and D.B. Williams, "An Analytical Electron Microscope Study of The Kinetics of the Equilibrium Segregation of Bismuth in Copper", *Metall. Trans.* **15A** (1984) 99.
8. D.A. Bonnell, M. Rühle, and T.Y. Tien, "Redistribution of Aluminum Ions During Processing of Sialon Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 623.
9. R.G. Faulkner, E.A. Little, and G.J. Adetunji, "Comparative STEM and FEGSTEM Analysis of Grain Boundaries in Steels", *Materials Characterization* **25** (1990) 83.
10. J.A.S. Ikeda, Y.-M. Chiang, A.J. Garratt-Reed, and J.B. Vander Sande, "Space Charge Segregation at Grain Boundaries in Titanium Dioxide: II, Model experiments", *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2447.
11. Y.-M. Chiang, L.A. Silverman, R.H. French, and R.M. Cannon, "Thin Glass Film Between Ultrafine Conductor Particles in Thick-Film Resistors", *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1143.
12. U. Alber, H. Müllejans and M. Rühle, "Improved Quantification on Grain Boundary Segregation by EDS in a Dedicated STEM", *Ultramicroscopy* **69** (1997) 105.
13. H. Gu, R.M. Cannon, and M. Rühle, "Composition and Chemical Width of Ultrathin Amorphous Films at Grain Boundaries in Silicon Nitride", *J. Mater. Res.* **13** (1998) 376.
14. V.J. Keast, and D.B. Williams, "Quantification of Boundary Segregation in the Analytical Electron Microscope", *J. Microsc.* **199** (2000) 45.

15. D.R. Clark, "On the Equilibrium Thickness of Intergranular Glass Phase in Ceramic Materials", *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) 15.
16. J.J. Cao, W.J. MoberlyChan, L.C. De Jonghe, C.J. Gilbert, and R.O. Ritchie, "In situ toughened silicon carbide with Al-B-C additions", *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 461.
17. W.J. MoberlyChan, J.J.Cao, and L.C. De Jonghe, "The Role of the Amorphous Grain Boundaries and the β - α Transformation in Toughening SiC", *Acta Mater.* **46** (1998) 1625.
18. X.F. Zhang, M.E. Sixta, and L.C. De Jonghe, "Grain Boundary Evolution in Hot-Pressed ABC-SiC," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 2813.
19. H.-J. Kleebe, M.K. Cinibulk, R.M. Cannon, and M. Rühle, "Statistical Analysis of the Intergranular Film Thickness in Silicon Nitride Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 1969.
20. Q. Jin, D.S. Wilkinson, and G.C. Weatherly, "High-Resolution Electron Microscopy Investigation of Viscous Flow Creep in High-Purity Silicon Nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 1492.
21. Y.H. Zhang, L. Edwards, and W.J. Plumbridge, "Effect of Crystallization on Fatigue Crack Growth in a SiC-reinforced Silicon Nitride Composite at 1200 °C", *Acta Mater.* **46** (1998) 1327.
22. D. Chen, C.J. Gilbert, X.F. Zhang, and R.O. Ritchie, "High-temperature cyclic fatigue-crack growth behavior in an in situ toughened silicon carbide," *Acta Materialia* **48** (2000) 659.
23. D. Chen, X.F. Zhang, and R.O. Ritchie, "Effects of grain-boundary structure on the strength, toughness and cyclic fatigue properties of monolithic silicon carbide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 2079.
24. D. Chen, M.E. Sixta, X.F. Zhang, L.C. De Jonghe, and R.O. Ritchie, "Role of the Grain-Boundary Phase on the Elevated-Temperature Strength, Toughness, Fatigue and Creep Resistance of Silicon Carbide Sintered with Al, B and C", *Acta Materialia*, **48** (2000) 4599.
25. M.E. Sixta, X.F. Zhang, and L.C. De Jonghe, "Creep of an *In-Situ* Toughened SiC", *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 2022.
26. A.D. Westwood, J.R. Michael, and M.R. Notis, "Experimental Determination of Light-Element k-Factors Using the Extrapolation Technique: Oxygen Segregation in Aluminum Nitride", *J. Microsc.* **167** (1992) 287.
27. D.B. Williams, and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, (Plenum Press, New York, 1996).
28. M. Malac, and R.F. Egerton, "Calibration Specimens for Determining Energy-Dispersive X-ray k-Factors of Boron, Nitrogen, Oxygen, and Fluorine", *Micro.*

Microanal. **5** (1999) 29.

29. R.F. Egerton, (1996, second edition), *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. New York and London: Plenum Press

30. R.G. Faulkner, and K. Norgaard, "X-ray Microanalytical Sensitivity and Spatial Resolution in Scanning Transmission Electron Microscopes", *X-ray Spectrometry* **7** (1978) 184.

31. D.F. Kyser, "Monte Carlo Simulations in Analytical Electron Microscopy" in *Introduction to Analytical Microscopy* (ed. by J.J. Hren, J.I. Goldstein and D.C. Joy) p199 (1979). Plenum, New York.

32. D.E. Newbury, and R.L. Myklebust, "Calculation of Electron Beam Spreading in Composite Thin Foil Targets", in *Microbeam Analysis* (ed. by D.B. Wittry), p. 173 (1980). San Francisco Press, San Francisco, California.

33. D.E. Newbury, "Beam Broadening in the Analytical Electron Microscope", in *Analytical Electron Microscopy* (ed. by K.F.J. Heinrich), p. 79 (1981). San Francisco Press, San Francisco, California.

34. P. Rez, "A Transport Equation Theory of Beam Spreading in the Electron Microscope", *Ultramicroscopy* **12** (1983) 29.

35. J.I. Goldstein, "Principles of Thin Film Analysis", in *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, (ed. by J.J. Hren, J.I. Goldstein and E.C. Joy) p82 (1979). Plenum Press, New York.

36. S.J.B. Reed, "The Single-Scattering Model and Spatial Resolution in X-ray Analysis of Thin Foils", *Ultramicroscopy* **7** (1982) 405.

37. P. Doig, and P.E.J. Flewitt, "Microanalysis of Grain Boundary Segregation in Embrittled iron-3wt% Nickel Alloys Using STEM", *J. Microsc.* **112** (1978) 257.

38. D.B. Williams, J.R. Michael, J.I. Goldstein, and A.D. Jr. Romig, "Definition of the Spatial Resolution of X-ray Microanalysis in Thin Foils", *Ultramicroscopy* **47** (1992) 121.

39. M. Watanabe, and D.B. Williams, "Atomic-Level Detection by X-ray Microanalysis in the Analytical Electron Microscope", *Ultramicroscopy* **78** (1999) 89.

40. H. Gu, X.Q. Pan, R.M. Cannon, and M. Rühle, "Dopant Distribution in Grain-Boundary Films in Calcium-Doped Silicon Nitride Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 3125.

41. R.F. Egerton, "K-Shell Ionization Cross-Sections for Use in Microanalysis", *Ultramicroscopy* **4** (1979) 169.

42. P. Rez, "Scattering Cross Sections in Electron Microscopy and Analysis", *Microsc. Microanal.* **7** (2001) 356.

43. R.F. Egerton, "Quantitative Analysis of Electron-Energy-Loss Spectra", *Ultramicroscopy* **28** (1989) 215.
44. H. Gu, "Quantification of Interfacial Parameters in Spatially Resolved Analysis Involving ELNES Separation", *Ultramicroscopy* **76** (1999) 173.
45. M.K. Cinibulk, H.-J. Kleebe, and M. Rühle, "Quantitative Comparison of TEM Techniques for Determining Amorphous Intergranular Film Thickness", *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 426.
46. E.D. Hondros, and M.P. Seah, *Int. Metals. Rev.* **222** (1977) 262.
47. J.M. Titchmarsh, S. Dumbill, and I.A. Vatter, "Investigation of Interfacial Segregation in Steels using Multivariate Analysis of EDX Spectra", in *Proceedings of the 29th Annual Conference of MAS*, E.S. Etz (ed.), p259, 1995, VCH, New York.
48. J.M. Titchmarsh, "EDX Spectrum Modeling and Multivariate Analysis of Sub-Nanometer Segregation", *Micron* **30** (1999) 159.
49. N. Bonnet, N. Brun, and C. Colliex, "Extracting Information from Sequences of Spatially Resolved EELS Spectra Using Multivariate Statistical Analysis", *Ultramicroscopy* **77** (1999) 97.
50. J.R. Michael, D.B. Williams, C.F. Klein, and R. Ayer, "The measurement and calculation of the X-ray spatial resolution obtained in the analytical electron microscope", *J. Microsc.* **160** (1990) 41.
51. P. Doig, D. Lonsdale, and P.E.J. Flewitt, "The Spatial Resolution of X-ray Microanalysis in the Scanning Transmission Electron Microscope", *Philos. Mag.* **A41** (1980) 761.
52. X.F. Zhang, Q. Yang, L.C. De Jonghe, and Z. Zhang, "Energy-Dispersive Spectroscopy Analysis of Aluminum Segregation in Silicon Carbide Grain Boundaries", *J. Microsc.* **207** (2002) 58
53. D.M. Longo, J.M. Howe, and W.C. Johnson, "Experimental Method for Determining Cliff-Lorimer Factors in Transmission Electron Microscopy (TEM) Utilizing Stepped Wedge-Shaped Specimens Prepared by Focused Ion Beam (FIB) Thinning", *Ultramicroscopy* **80** (1999) 85.
54. C. Colliex, M. Tencé, E. Lèfevre, C. Mory, H. Gu, D. Bouchet, and C. Jeanguillaume, *Mikrochim. Acta* **114/115** (1993) 71.
55. K.M. Knowles, *Ed. J. Microsc.* **174** (1994) 131.
56. J.M. Plitzko, and J. Mayer, "Quantitative Thin Film Analysis by Energy Filtering Transmission Electron Microscopy", *Ultramicroscopy* **78** (1999) 207.
57. Z.L. Wang, "Inelastic Scattering in Electron Microscopy-Effects, Spectrometry and Imaging", in *Progress in Transmission Electron Microscopy I, Concepts and Techniques*, Eds. X.F. Zhang, and Z. Zhang, 2001, Tsinghua Univ. Press, Beijing,

Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

58. A.V. Crewe, J. Well, and J. Langmore, "Visibility of Single Atoms", *Science* **168** (1970) 1338.
59. S.J. Pennycook, and L.A. Boatner, "Chemically Sensitive Structure Imaging with a Scanning Transmission Electron Microscope", *Nature* **336** (1988) 565.
60. S.J. Pennycook, and D.E. Jesson, "High-resolution Incoherent Imaging of Crystals", *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 938.
61. O.L. Krivanek, N. Dellby, and A.R. Lupini, "Towards Sub-Å Electron Beams", *Ultramicroscopy* **78** (1999) 1.
62. N.D. Browning, and S.J. Pennycook, "Atomic Resolution Spectroscopy for the Microanalysis of Materials", *Microbeam Analysis* **2** (1993) 81.
63. N.D. Browning, M.F. Chisholm, and S.J. Pennycook, "Atomic Resolution Chemical Analysis in Scanning Transmission Electron Microscope", *Nature* **366** (1993) 143.
64. N.D. Browning, D.J. Wallis, P.D. Nellist, and S.J. Pennycook, "EELS in the STEM: Determination of Materials Properties on the Atomic Scale", *Micron* **28** (1997) 333.
65. S.J. Pennycook, and Y.F. Yan, "Z-contrast Imaging in the Scanning Transmission Electron Microscope", in *Progress in Transmission Electron Microscope I, Concepts and Techniques*, Eds. X.F. Zhang, and Z. Zhang, 2001, Tsinghua Univ. Press, Beijing, and Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
66. P.M. Voyles, D.A. Muller, J.L. Grazul, P.H. Citrin, and H.-J.L. Gossmann, "Atomic-Scale Imaging of Individual Dopant Atoms and Clusters in Highly n-Type Bulk Si", *Nature* **416** (2002) 826.