

# 电子显微镜技术与物理学 和材料科学



·黄孝瑛·

从1931年 E. Ruska 在德国柏林工业大学研制成功第一台电子显微镜算起,已经整整58年了。它的出现,为人类揭示丰富多采的物质微观世界的奥秘提供了强有力的手段。现在,从电镜成像理论、实验技术,以及图像的分析原理和方法,都已自成体系,十分完善,并综合成为一门新的学科——电子显微学。电镜技术已经在固体物理学、材料科学、电子学、地质矿物、晶体化学以及生物医学等各个领域,得到了广泛的应用,取得了丰硕的研究成果。电子显微学和电子理论、晶体缺陷理论并称为近代材料科学的三大支柱。

电镜技术的出现和发展,和物理学的推动息息相关。德布洛依1925年提出运动微观粒子同时具有微粒性和波动性的二象性学说,两年以后,为戴维逊和汤姆孙等人的电子衍射试验所证实,他们为此获得了1937年的诺贝尔物理学奖。正是波粒二象性理论的确立及由此而形成的电子光学,成了 Ruska 设计制造第一台电镜的理论基础。几十年来,电镜技术在探索物质微观结构方面,取得的举世公认的辉煌成果,使得年过八十的 Ruska 教授,获得了1986年度的诺贝尔物理学奖。这在自然科学界是一件很有意义的事情。1931年发明电子显微镜,55年后,到1986年才获得诺贝尔奖这一殊荣,这说明当年实验物理技术上这一伟大贡献,需要经过一个相当长时间的实践考验,人们才能充

分认识到它给自然科学的广泛领域,带来了多么深刻的影响。与 Ruska 共享1986年诺贝尔物理学奖的另两位科学家 G. Binnig 和 H. Rohrer,在1982年发明了一种新型电子显微镜——扫描隧道电子显微镜。在这里,我们当然还应该提到另一位获得1982年诺贝尔奖的英国科学家 A. Klug 博士,他也是因为在发展晶体电子显微学方面做出了卓越贡献而获得这一荣誉的。

物理学基础理论的成果,帮助建立和发展了电子显微镜技术,反过来,电子显微镜技术研究成果,也论证和深化了物理学的理论成果。50至60年代发展起来的利用电子显微镜研究材料微观结构的电子衍射技术,对晶体缺陷直接进行观察,所获得的划时代的进展,就是一个突出的例子。1934年著名的物理学家 Taylor、Polanyi 和 Orowan 就从理论上预言了实际晶体中原子并不总是处于晶格结点的理想位置,这些偏离正常结点的原子,可以形成一种线性缺陷,即位错。几十年过去了,由于一直未能直接观测到位错,学者们对此,肯定者有之,否定者有之,更多的持怀疑态度。直到1956年, Menter 利用当时刚刚发展起来的高分辨率电子显微镜,才在铂钛花青晶体中直接观察到这种缺陷,经过22年的时间,晶体中是否存在位错的争论,才最终得到解决。电子显微镜技术的这一研究成果,对物理学和材料科学产生了十分深远的影响,在当

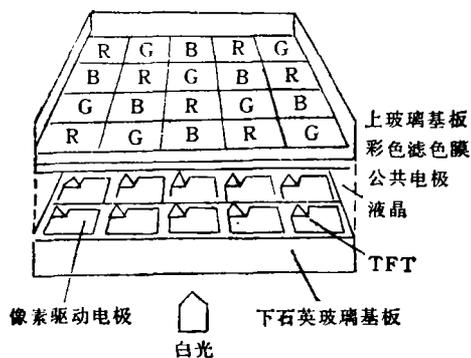


图4 彩色液晶电视机的色素配列法

液晶材料的介电各向异性 ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ) 要和等效电路的RC时间相匹配,  $\Delta\epsilon \approx 4 \sim 6$  为适宜。液晶材料本身以及对高温和紫外线都要稳定。

#### (四) 彩色液晶电视机

目前都是采用三基色滤色膜进行色相调制,即在MIM、TFT驱动的像素上,通过染料沉积,电着色法,真空镀膜法,印刷法或感光着色法将色素沉积在像素ITO膜上,利用液晶作为光开关以出现彩色电视图像。红、绿、蓝三基色的排列如图4。

总之,液晶电视机以其优越的显示原理、显示效果,成为当代世界电视机发展的新动向。它在大屏幕,计算机终端显示、TV立体声收录组合机以及其它音像组成商品中正在扩大其应用范围,可以说它的前途似锦。

小)。

时的物理学界引起了巨大的震动。50至60年代间,利用电子显微镜研究晶体缺陷达到了空前活跃的程度。特别是以英国剑桥大学卡文迪许实验室 Hirsch 教授为首的学派,在这方面取得了举世瞩目的研究成果。有趣的是原来一大批并非从事电镜工作的物理学家,从此转到以电镜为主要手段研究晶体材料的微观结构,并成为当今世界范围内的电子显微学权威学者。上面提到的 Hirsch 教授,原是利用微X射线束研究晶体范性形变的微观过程的,但由于无法使X射线聚焦得到显微图像,才改用电子衍射技术进行研究,并得到重大进展。比利时安特卫普大学的 Amelinckx 教授,早年是光学显微镜研究 SiC 的晶体生长机制的,后来也成为利用电镜研究晶体缺陷的金属物理家,并以他为核心,形成了国际电子显微学界有影响的比利时安特卫普学派。

物理学与电子显微镜技术和电子显微学的密切关系,还可以从电镜成像理论的发展与完善和物理学的联系得到说明。例如解释电子显微镜图像衬度的电子衍射动力学理论,就利用了量子力学方法。在理论处理过程中许多细节上,也都得到了物理学研究衍射现象方法的借鉴。Bethe 在电子衍射实验成功不久,就在解薛定谔方程的基础上,提出了电子衍射动力学理论,后来经过 Heidenreich、Kato 和 Hirsch 等人的发展,终于逐渐发展和完善了衍射动力学理论,在引入吸收衰减项以后,成功地解释了衍射实验像的衬度,没有这些学者物理学上的深厚基础和良好理论素养,就不可能有他们后来发展衍射理论的巨大成就。

由以上电镜技术发展历史的叙述可知,任何一种实验物理技术的建立和发展,总是深深植根于物理学的土壤中的。

电镜技术在许多学科领域得到广泛应用,而首先受益的是材料科学。

人类所要利用的是材料的各种性能,如力学性能、物理和化学性能。而性能决定于材料的成分与组织结构。电镜技术对了解材料的微观结构及变化规律起了重要作用。自第一台电子显微镜问世,经过半个多世纪不断发展,仪器的结构和性能,日臻完善。直接放大倍率已达到几十万倍,如经过光学放大,可达到上千万倍;商品电镜的分辨本领,已达到 $0.1-0.2\text{nm}$ 水平,可以直接分辨单个原子和晶面间距;电子光学系统的改进,加上在电镜上装配X射线能谱仪,使得近代分析型电镜,可以对小至几十埃或更小范围内的试样区域,同时进行成分和结构分析,实际上已经成为能够对毫微米尺度区域内材料微观结构进行综合分析的仪器。

阿贝关于光学显微镜的衍射成像理论,同样也适用于电子显微镜,使得在电镜萤光屏上既可以观察物镜像面上的放大像,也可显示物镜后焦面上的电子衍

射谱,后者提供了材料内部微观结构的直接信息。几十年来电镜技术围绕着材料的内部结构及其变化规律,开展了丰富多采的研究工作,这些成果对材料的强化机理、新材料的设计与开发,起了极为重要的作用。近些年来,由于高分辨电子显微技术在原子尺度水平上对材料结构的研究,获得了许多新的重要结果,加深甚至更新了人们对材料微观结构及其变化规律的认识。例如通过电子衍射和高分辨原子像和结构像技术,发现晶体中存在着过去不为人知的新的对称性,向传统的晶体学提出了挑战,就是一个明显的例子。1979年夏诺贝尔基金会在瑞典召开的“晶体及分子中原子的直接成像”讨论会上,充分肯定了高分辨电镜技术在推动物理学、化学和生物学的发展中的重要作用,并预期在八十年代将取得更为丰硕的成果。会后十年中的实践,完全证实了这种预言。

下面择要介绍电镜技术在材料科学几个主要领域应用研究中所取得的进展。

### 一、关于界面研究

工程材料一般是多晶和复相材料,界面(包括晶界、相界和畴界等)对合金的力学行为和电化学行为,有着重要的影响。近十年来,材料工作者越来越将注意力集中到界面的研究上。许多材料工作者同意这样的观点:强化界面特别是晶界,是强化合金的主要途径。近代晶界结构的理论和实验研究,引起了固体理论和材料工作者的广泛兴趣,富有创见的晶界和界面结构理论模型相继提出;透射电子显微镜作为一种能分辨原子尺度细节的高性能观测手段,在界面结构研究中,取得了一批引人注目的成果,它们加深了人们对界面结构的认识,为发展新材料提供了有益的启示。

空间群为143的铜铝(Al:36at%)合金中的长周期超结构,一直为学者们所注意。电镜工作者已经成功地观察到这种超结构的反演界面的细节,肯定了合金存在 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 225 \rangle$ 两种取向的长周期,且前者是主要的,已观察到 $\langle 110 \rangle$ 长周期的 $60^\circ$ 和 $90^\circ$ 两种畴。利用 $g \cdot b$ 规则和像计算方法,测定了畴界的位错结构。摄下了沿 $[111]$ 带轴的反演畴界的高分辨结构像,揭示出畴界两侧单胞原子的相对位移。

界面的位错结构和台阶结构,近年来引起了许多电镜工作者的关注,相继发表了大量论文。这些研究成果大大丰富了人们对材料中界面结构细节的认识。

我们应用衍射技术和电子衍射方法,对不锈钢的晶界结构也进行了研究,直接观察到界面上周期排列的位错列,相应衍射谱上,在每一晶内基体反射附近,出现了由周期位错墙提供的斑点列,经转角校正后,斑点列方向垂直于位错线方向。界面本身在衍射谱上提供斑点列的前题,是界面结构具有周期性,且界面有足够的厚度和相对于电子束方向取向合适。我们对倒空间(衍射谱)上的晶界斑点列,和正空间(衍射像)晶界位



## 来稿须知

《现代物理知识》是一份中高级物理科普杂志,主要报道现代物理

各学科的新知识、新发展。本刊欢迎广大读者来稿。来稿务求论点明确,论据可靠,数字准确,文字精

练,形式多样,图文并茂,可读性强。总结、综述类文稿一般不超过6000字,其它文稿限4000字以内。文稿需用16开单面方格稿纸抄写,要求字迹清楚,简化字以国务院公布者为准。计量务必采用法定计量单位。外文用印刷体书写,并分清大小写和正斜体。写明作者通讯地址及邮政编码。来稿不符者,需退请作者处理后再送审。无论刊登与否,恕不退稿。如需退稿或不同意编辑部删改者,请预先声明。3个月内未接到采用通知时,请自行处理。

错列的对应关系作了理论处理,由此计算得到的位错间距与实测间距符合得很好。

### 二、关于相变微观机制研究

金属与合金相变微观机制的研究,是十多年来广大材料科学工作者包括电镜工作者的热门课题,由于电镜手段进入这一领域,使相变研究大大向纵深发展了。不同学派之间的学术思想更活跃了,甚至原来已经或基本定论的问题,又根据各自的试验新发现,引发了新的争论,例如贝茵转变的两种机理之争,以及马氏体相变机理中某些问题的新看法等。出现了这样的趋势:争论的各方都在求助于电镜及其它高性能分析手段的支持。

魏迈等人近年来系统地研究了铁基马氏体的晶体学,对过去多从外形上分类的诸多马氏体形态,从晶体学和微观结构细节上,作了细微的观测和分析。正是由于许多年来电子显微镜作为一种高分辨分析手段,应用于这一领域的观察与研究,使得过去人们并不十分清楚的宏观马氏体片的深层次结构日益为人们所揭露。

在马氏体相变的电镜研究中一个很有新意的结果,是用电子衍射和弱束暗场像方法,观测到 $\{012\}_b$ 上的碳原子丛聚现象。例如将MS为273K的Fe-8Cr-1C合金部分转变成马氏体后,在室温时效几天,然后进行衍射观察和电子衍射,发现衍射谱上基体反射周围有成交叉状的漫散射卫星斑点,用 $(200)_b$ 和 $(020)_b$ 及其卫星斑点分别对应于4个 $\{012\}_b$ 面。在这些条纹上布有亮的点,即碳原子丛聚小片,小片相距3—4nm,厚度近似1—2nm。这种碳原子丛聚小片的发现,对传统的关于马氏体相变的观点,是一个不小的冲击。

贝氏体相变机理的研究,也因为电镜高分辨手段的利用及新试验结果的获得,近年来重新活跃起来。人们对于贝氏体转变的了解较之五六十年代大大深化了。近几年,先后召开了两次关于贝氏体相变的国际会议,集中反映了近年来国际范围内贝氏体转变研究的新成果。我国电镜工作者在这一领域也做出了自己的贡献。

### 三、关于晶体缺陷研究

晶体缺陷的理论研究已日益和实用的工程材料的组织结构和性能结合起来。可以毫不夸大地说,离开对晶体缺陷(包括位错)的了解,就不可能解决材料科学中以“组织结构-性能”为核心的许多重要问题。电子显微镜技术在近二十年来对材料中位错的研究,取得了举世瞩目的丰富成果,对推动材料科学的发展,发挥了重要作用,也丰富了位错理论本身。今天,电镜技术关于位错等晶体缺陷的研究,无论从成像理论到测试技术和分析方法都已臻成熟。

电镜下的位错研究工作,大体分为两大类:位错本身的试验研究,如位错源、位错增殖、位错交互作用(位错反应)等;以及实际材料中的位错问题,如相变、形变过程中位错的作用和强化机理等。

针对相变过程中新相与基体中的位错组态和性质,开展了大量观测与分析,许多问题得到澄清。如对Fe-Ni-Mn合金中马氏体内的位错组态,所得结果不完全一致,近年来经过电镜工作者的努力,看法已趋于统一。今天,通过电镜研究,晶体缺陷特别是位错在相变过程中的重要作用,比过去任何时候都清楚得多。这是材料研究中一个非常重要的进展。弄清实际晶体特别是界面处的位错性质,有助于澄清各种相变的机制,这促使许多电镜工作者十分注意研究界面处的微观结构细节,如人们熟知的马氏体共格界面的台阶结构模型,就是这样提出来的。近年来,我们对于珠光体中铁素体和渗碳体的位错性质和二者的界面精细结构,作了系统的电镜观测和分析,得到一些有意义的结果。第一次观测到 $\langle 112 \rangle$ 型位错,并对产生这类位错的可能机理进行了讨论。用弱束技术观察到 $\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$ 高共格方向存在的界面位错,并通过理论计算合理地解释了这一现象。

通过以上对电镜技术发展过程的简单回顾,可以看出电镜这一重要实验物理技术,和物理学、材料科学,有着多么深刻的联系;一方面,依靠物理学的支持,这一技术得以形成和发展;另一方面,它应用于材料科学,又极大地推动了材料科学的发展,将材料微观结构的研究工作,推进到前所未有的深度。这也许是一任何一门近代实验物理技术发展的共同规律。