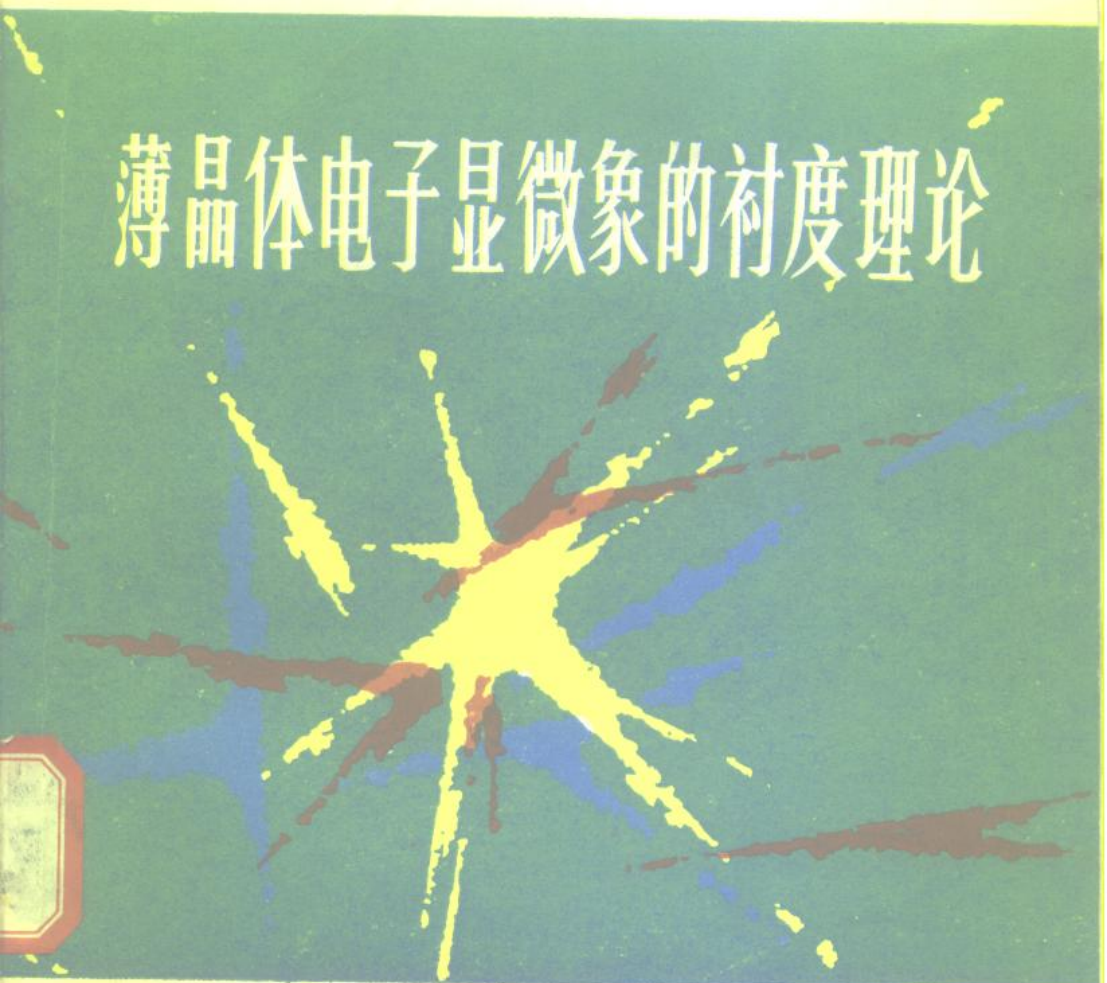




材料科学丛书

赵伯麟 编著

薄晶体电子显微象的衬度理论



上海科学技术出版社

材料科学丛书

薄晶体电子显微象的衬度理论

赵 伯 麟

上海科学技术出版社



内 容 提 要

本书对电子显微技术的成象衬度理论作了较全面的叙述。书中在阐明衍射的本质和特点的基础上,重点讲述衍衬运动学、衍衬动力学和位相衬度理论,同时还介绍了电子显微技术在材料科学中的一些应用。书末以附录形式对掌握本书主要内容需要用到的一些较深的数学概念作了简单介绍。全书叙述简明扼要,适合大学金属物理专业师生、电镜技术工作者和材料科学研究人员阅读参考。

材料科学丛书

薄晶体电子显微象的衬度理论

赵 伯 麟

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 7.75 字数 202,000

1980年8月第1版 1980年8月第1次印刷

印数 1-2,100

书号: 15119·2048 定价:(科四) 0.90 元

《材料科学丛书》编辑委员会

金属材料方面

主任委员 周志宏

无机非金属材料方面

主任委员 严东生

高分子材料方面

主任委员 钱宝钧

委 员(以姓氏笔划为序)

委 员(以姓氏笔划为序)

委 员(以姓氏笔划为序)

马龙翔 王之玺
王启东 田庚锡
师昌绪 孙珍宝
孙德和 许顺生
李 薰 李恒德
汪 显 沈华生
吴自良 杨尚灼
陈新民 杜鹤桂
张文奇 张沛霖
邹元炳 邵象华
周行健 周宗祥
周惠久 郁国城
林栋梁 柯 俊
胡为柏 钱临照
徐采栋 徐祖耀
郭可信 顾翼东
黄培云 傅元庆
蒋导江 童光煦
葛庭燧 谭庆麟
魏寿昆

丁子上
干福熹
江作昭
苏 耕
吴中伟
张绶庆
袁润章
盛绪敏
黄蕴元
程继健

于 翹
王孟钟
方柏容
孙书棋
吴人洁
吴祥龙
李世璿
范 棠
张承琦
姚锡福
徐 僖
钱人元
郭钟福
姜书城

《材料科学丛书》序

无论在发展农业、工业、国防和科学技术方面,还是在人民生活方面,材料都是不可缺少的物质基础。材料的品种、数量和质量无疑是国家现代化程度的标志之一。随着材料的广泛生产和研究工作的不断深入,以及与材料有关的基础学科的日益发展,对材料的内在规律有了进一步了解,对各类材料的共性初步得到了科学的抽象,从而诞生了“材料科学”这个新的学科领域。

材料科学主要研究材料的组分、结构与性能之间的相互关系和变化规律,它是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学,与物理、化学、化工、电子、冶金、陶瓷等学科相互交叉、彼此渗透。热力学、动力学、固体物理、固体化学、化学物理等基础学科为材料科学提供理论基础,而材料科学又为应用科学提供发展新材料、新工艺和新技术的途径。

从当前来看,材料科学的发展大致有下列几方面的趋势:

(1) 高分子材料原料丰富、性能优良,在结构材料中所占的位置日益重要。塑料、合成橡胶和合成纤维比其他传统材料将有更大的发展。

(2) 功能材料显示广阔的发展前景。半导体的广泛应用,集成电路的发展,红外、激光和超导材料的发现和应用,使功能材料犹如异军突起,建立奇功。

(3) 在新能源材料方面,随着太阳能的利用,磁流体发电等的进展,出现了各种换能和储能材料,并已普遍受到重视。

(4) 对结构材料和耐磨、耐蚀等材料提出更高的要求,包括严酷的使用条件、更长的使用寿命等。

(5) 复合材料、定向结晶材料、初化陶瓷、定向石墨以及各种类型的表面处理与涂层的利用,使材料的效能进一步得到发挥。

(6) 探索材料在极端条件下的性能,例如玻璃态金属、超低温下的金属及金属氢都具有优越的性能。

(7) 改进制备工艺,提高质量,改进设计,更有效地使用材料。

(8) 对材料科学的基础研究趋向于更加深入和细致。尤其在表面,非晶态,原子象,固态中的杂质与缺陷,一维与二维结构,非平衡态,相变的微观机制,变形、断裂和磨损等的宏观规律和微观过程以及点阵结构的稳定性等领域,探索性研究正日益活跃。

人们期望,对材料基本规律的掌握将有助于按预定性能设计材料的原子或分子组成以及结构形态等。

我国在1978~1985年科学技术发展规划中把材料科学列为重点之一。我们必须十分重视和大力发展材料科学。

为了及时传播材料科学的基础理论,总结研究成果并扩大其工程应用,以有助于更快、更广泛地提高我国材料科学技术的水平,我们成立了《材料科学丛书》编辑委员会,由上海科学技术出版社出版这套丛书。

本丛书分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三个方面,选题包括材料科学的基础理论,研究方法和测试技术,研究成果,以及实际应用等方面。热忱地期望我国广大科学工作者,共同策进本丛书的编辑、出版工作,努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

《材料科学丛书》编辑委员会

一九七九年十二月

前 言

电子显微技术自本世纪五十年代兴起以来,一直在蓬勃发展,无论在仪器设计、实验技术或成象衬度理论方面都有很大进步。本书将只涉及成象衬度的理论问题。

和金相显微技术不同,电子显微镜下看到的象并不那么直观;一般讲,不能用直接对应的方法来判断象是什么东西。只有根据具体的实验条件,按成象理论分析实验结果才能无误地了解它。例如:位错的衍衬象和位错的原子结构本身相差很远,并且在不同实验条件下又呈现千姿百态的象,有时候它的象又和其他缺陷的衍衬象相类似。所以不了解成象衬度理论,就很难解释实验的观察结果。尤其是,若不按成象原理的要求设计实验和操作仪器,必定得不到预期的结果或者只得到一大批杂乱无章的照片,更使人如堕烟海,无法利用这些照片,引出必要的结论来。所以与金相技术不同,在做电子显微技术实验之前,应对成象衬度原理有所了解(事实上,金相技术也要了解成象原理,不过它的原理较简单些)。并且应该说,对成象原理了解得越深刻,在做实验时就心中越有数,在解释时就越能得到全面、正确的结论,也才能作计算象与实验象的匹配。

本书企图较全面地叙述电子显微技术的成象衬度理论。为此,前两章作为预备知识,先了解衍射的本质与特点。当然,衍衬象必须和衍射花样相配合才能得到更全面的知识。第三、四、五章是本书的重点,分别介绍:衍衬运动学、衍衬动力学与位相衬度理论。前两者已被大家普遍接受,而位相衬度在较近期才得到广泛的应用,其原理也才引起人们的注意。电子显微技术已有广泛的应用,新技术也在不断出现,应用范围也在不断扩大,本书各章中都有介绍。在第六章中,大体罗列了一些被人们注意的应用,并对

界面观察这一较新领域多用了一些笔墨。当然这一章只能是挂一漏万。全书所用数学,除大学一般所学的内容外,另在附录中给予介绍的有:群论概要,富氏变换,广义函数,格林函数,以及基尔霍夫定律的导出等。

本书是在几次讲稿的基础上整理出来的,特别是在北京、上海讲课时,同志们提出了许多意见,书中适当作了考虑。在写作过程中,又受到中国科学院金属研究所副所长郭可信研究员、南京大学冯端教授、北京钢铁学院柯俊、肖纪美教授的鼓励和帮助;五二研究所林保军,北京冶金研究所康振川和北京钢铁研究院芦洪修等同志分别细致地阅读了草稿,提出了不少宝贵意见;林保军同志又提供了数张高质量的照片,为本书增色。在此一并致谢!

由于作者才疏学浅,书中舛错,在所难免,希专家、读者不吝赐教。

赵伯麟 一九七九年七月

目 录

第1章 晶体衍射几何学	1
§ 1-1 引言	1
§ 1-2 晶体衍射实验的基本规律	1
§ 1-3 倒易点阵的引入	7
§ 1-4 爱瓦尔德作图法	14
参考文献	18
第2章 电子衍射	20
§ 2-1 引言	20
§ 2-2 电子衍射的布拉格公式和爱瓦尔德作图	21
§ 2-3 晶体尺寸、缺陷以及入射线的发散度等的影响	23
§ 2-4 衍射花样的对称性	26
§ 2-5 电子衍射强度问题	30
§ 2-6 菊池线	31
§ 2-7 会聚束衍射花样(cbp)与带轴花样(zaps)	34
参考文献	35
第3章 衍衬运动学理论	37
§ 3-1 衍衬象的定性概述	37
§ 3-2 运动学的适用界限	50
§ 3-3 完整晶体的衍衬运动学	55
§ 3-4 不完整晶体的衍衬运动学	59
参考文献	85
第4章 高能电子衍射动力学理论	86
§ 4-1 引言	86
§ 4-2 衍衬运动学理论的局限性	86
§ 4-3 动力学理论的基本物理概念	88
§ 4-4 完整晶体的衍衬动力学	91
§ 4-5 完整晶体动力学方程的求解	94
§ 4-6 色散面	99

§ 4-7	异常吸收	103
§ 4-8	缺陷晶体的衍衬动力学	107
§ 4-9	劳埃、爱瓦尔德、白特理论	130
§ 4-10	不完整晶体的白特理论	136
§ 4-11	非弹性散射的影响	140
§ 4-12	超高压电子衍衬动力学理论	143
	参考文献	155
第 5 章	位相衬度及原子象的成象理论	156
§ 5-1	引言	156
§ 5-2	成象过程的物理光学	158
§ 5-3	光的相干性	168
§ 5-4	物的光学性质	170
§ 5-5	极薄晶体电子显微象的物理光学理论	171
§ 5-6	晶片方法的近似计算程序	186
§ 5-7	电镜中位相衬度成象特点	188
§ 5-8	用电镜技术作未知结构测定的展望	196
	参考文献	197
第 6 章	透射式电镜技术在材料科学中的一些应用	199
§ 6-1	引言	199
§ 6-2	历史回顾	199
§ 6-3	电镜技术可起作用的若干领域	201
§ 6-4	界面结构的研究	207
	参考文献	219
附录 I	富氏级数与富氏变换	220
附录 II	广义函数	223
附录 III	基尔霍夫公式的导出	226
附录 IV	群论原理简介	231

第 1 章

晶体衍射几何学

§ 1-1 引 言

晶体衍射几何学只研究衍射束的方向,而不考虑它的强度;不过当某一衍射束的强度为零时,该光束已不存在,所以说晶体衍射几何学仅研究所有不为零的衍射束方向问题。

晶体衍射几何学最初是从 X 射线衍射实验总结而来的,然后推广到电子衍射等方面;实验证明:无论是 X 射线或电子衍射,其衍射几何学的根本规律完全一致。它们可以用布拉格 (Bragg) 反射定律或爱瓦尔德 (P. P. Ewald) 作图法来表述。本章为此还要引入倒易点阵。仔细研究倒易点阵的性质可以看到它是周期性结构的根本属性。深入了解这些内容就可以掌握衍射实验的基本规律,并对固体物理和金属物理的研究,都能奠定一定的基础。

下面从 X 射线衍射实验出发建立衍射几何规律,在了解这些规律的本质之后再建立衍射运动学以及衍射动力学理论。

§ 1-2 晶体衍射实验的基本规律

一、概述

在 X 射线衍射被发现之前,早就有人总结出了关于光学现象的规律。这些理论上的认识是基于当时的可见光实验与生产上需要做精密观测的实践而总结出来的。

进入本世纪后,光学和电磁学的进一步发展使人们更认清了光的本质。当 X 射线被发现之后,通过许多实验事实人们逐步感觉到 X 射线的本质应和可见光一样,而可见光的一个重要性质就是它在光栅上可以产生衍射,这就自然地使人想到 X 射线也应该

和可见光一样应能产生衍射。于是人们用可见光的衍射规律来设计 X 射线的衍射实验。从光学的平行光衍射可知: 要想观察到衍射现象, 一个重要的条件是光栅常数的大小和入射光波长应处于同一个数量级。所以, 在实践上重要的是设法找到合适的光栅才能做好 X 射线衍射实验, 在这个基础上才能总结新的实验结果, 得到新的实验规律。

历史上, 人们经过多次失败, 才发现当时所有的人造刻痕光栅和实验方法都不能使 X 射线产生衍射。这是为什么呢? 这主要是因为 X 射线的波长很短而当时的光栅常数过大, 所以不能产生衍射。在 1907 年威廉姆 (William) 从 X 射线的光电效应实验估计 X 射线的波长约为 7×10^{-9} cm; 在 1912 年索莫菲 (Sommerfeld) 用狭缝得到 X 射线衍射, 所测得的波长为 4×10^{-9} cm。这一切都告诉我们必须寻找光栅常数为 10^{-9} cm 数量级的光栅才能得到 X 射线衍射现象。

历史上, 在人们发现 X 射线很早以前, 由于生产的需要, 许多人从矿石晶体的外形分析研究入手已经得到了大量有关晶体内部结构的知识。这些知识使研究 X 射线的人们想到用晶体做光栅就可能得到 X 射线衍射, 这个想法最早由爱瓦尔德提出^[1], 由劳埃 (Max Von Laue) 发展了这一概念, 最终在 1912 年由福里德里

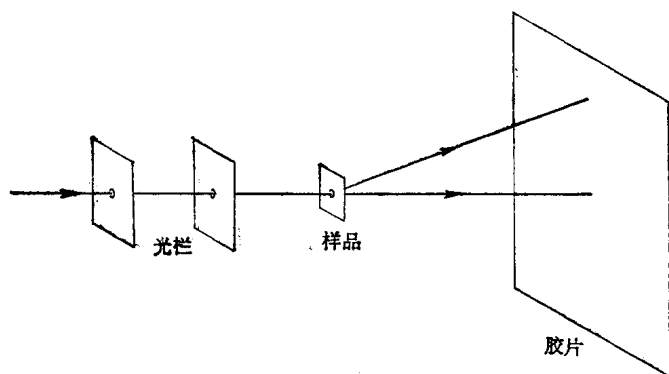


图 1-1 劳埃照相示意图

用两个针孔从 X 射线管引出一束 X 射线, 照射到晶体上,
右方为记录用的胶片

希 (Friedrich) 和尼平 (Knipping) 用硫酸铜晶体完成了 X 射线的类光栅衍射实验^[2] (当时这些人都在德国莫尼黑大学工作, 这个实验的完成是他们多次讨论研究的结果)。这个实验的方法很简单: 就是从 X 射管中引出一窄束 X 射线, 使它照射到硫酸铜晶体上, 在晶体的另一方面放置胶片记录衍射结果 (图 1-1)。

二、布拉格实验的布置与实验结果

为了引出晶体衍射的基本理论, 下面提出一个实验, 这个实验的布置和布拉格最早做的实验基本一致。这方法和劳埃实验比较起来, 在了解衍射的规律性上有更好的清晰性。在历史上, 虽然劳埃先做了晶体衍射实验, 但由于布拉格找到了更容易分析结果的实验方法, 所以他能首先对岩盐的晶体结构进行了测定。

大家知道可见光在镜面上的反射规律是:

- (1) 入射线、镜面 (或晶体表面) 法线与反射线在同一平面内。
- (2) 入射角等于反射角。

和可见光在镜面上发生反射的现象做类比, 我们可以想到: 如果一方面认为 X 射线和可见光一样, 另一方面认为晶体的光滑解

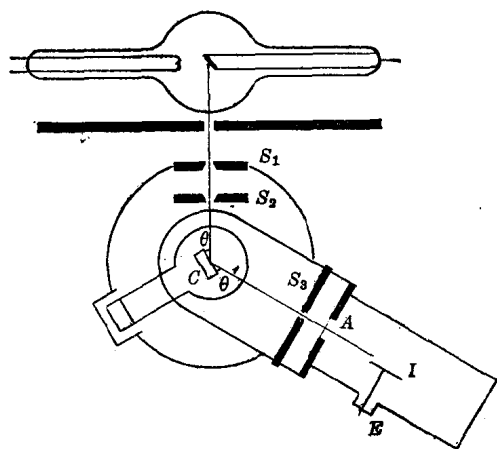


图 1-2 布拉格实验布置^[3]

S_1 、 S_2 、 S_3 为光栏, C 为晶体, I 为电离室, E 表示接电子学记录仪器。实验时, 总保持入射角和反射角相等; 图上表示的是掠射角 θ

理表面和镜面一样,我们也按反射规律做 X 射线的晶面反射实验,就应该看到 X 射线在晶面上如同可见光在镜面上一样的反射。现在就让我们根据这一设想来设计我们的实验。如图 1-2 所示,从 X 射线管中引出一细束 X 射线,照到晶体上,并把晶体放在一个可转动的台子上,使晶体转动某一 θ 角时,记录装置转动 2θ 角,借以保持入射角等于反射角这一反射条件(当然,这个设计自然使入射束、反射束与晶面法线同在图面内)。

如果用岩盐 (NaCl) 作试样,入射束波长为 $1.54 \text{ \AA}$ (铜靶 K_{α} 辐射);从 $\theta=0^{\circ}$ 起,逐渐增大 θ 角,可以得到如下的实验结果:在确定角度下,记录系统可以记录到强的反射光束。例如,当记录装置与入射束大约成 30° 角时(此时晶面与入射束成约 15° 角)记录到强光束;转动后,在 64° 角(晶体与入射束成约 32° 角)又记录到强光束;在其他方向上没有记录到这样高的强度。

三、实验结果分析——布拉格方程的导出

将上述实验结果再做归纳,我们看到 X 射线在晶面上的反射只在某些确定的方向上产生,而在另一些角度上就不产生反射。让我们用与可见光做类比的方法来分析这些感性材料。稍作对比看到:它们之间有共同之处,即都满足反射所要求的两个条件;但也有不同的地方,即可见光以任何角度入射到镜面上都有反射发生,而 X 射线在晶面上的反射只有在一定的角度上才能发生。根据 X 射线在晶面上的这一反射特点,我们将这种反射称为“选择角度的反射”,简称“选择反射”。

为了建立精确的定量关系,我们必须用数学形式把上述规律表示出来,因为晶体的点阵常数一般为 $1 \text{ \AA}$ 的数量级;另一方面,做实验时,布置光源到晶体、晶体到记录装置的距离为 10 cm 的数量级。所以,这个距离相对于晶面间距来说,可认为 X 射线是从无限远处来的,这就是说应把入射线和反射线都看成是平行光。又因为光束的横截面积为 0.1 cm 数量级,它相对于记录装置的狭缝而言,反射线可认为是从一点发出的;同时,相对于晶面间距而

言, 这样大横截面积的光束又可以照射到千百个晶面或者说照射到大量的原子。理解这种无限大或无限小的相对性对认识 X 射线、电子衍射中的许多作图有重要意义。

现在让我们先把该实验结果中和可见光反射的相似之处用数学形式表示出来。因为我们讨论的是光束和晶面之间的相对方位问题, 所以最好引入单位矢量 $\mathbf{S}_0$, 它的绝对值为一个单位, 即 $|\mathbf{S}_0|=1$ 。用它来表示入射线的方向; 用另一个单位矢量 $\mathbf{S}$ 表示反射线的方向(一般表示观察方向)。晶面的方位可用晶面法线来表示(注意这里引入的法线矢量不是单位矢量)。按照反射规律:

$\mathbf{S}_0$ 、 $\mathbf{S}$ 和晶面法线应在同一平面内, 并且入射角等于反射角。图 1-3 中, 晶面画成水平直线, AO 是入射方向 $\mathbf{S}_0$; OB 是观察方向 $\mathbf{S}$; 在晶体衍射实验中, 常用掠射角描述光束和晶体的相对取向关系, 所以入射角等于反射角就是两个 θ 角相等, 或者说掠射角 θ 是入射线与反射线夹角之半(图

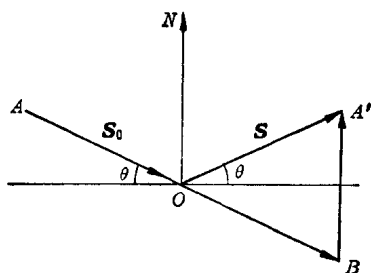


图 1-3 推导布拉格公式的晶面与光束间关系的示意图

中 $\angle A'OB$ 之半)。从图 1-3 可知, 反射条件可以用下式描述:

$$\mathbf{S} - \mathbf{S}_0 \parallel \mathbf{ON}$$

这就是 X 射线反射和可见光的反射相似之点的数学表示。

X 射线在晶面上反射的特点(与可见光在镜面上反射的不同点)在于 θ 角必须是确定大小时才能反射。一般讲, θ 角等于什么角度时才能反射呢? 这与晶体以及 X 射线的性质有关。所以我们应从 X 射线和可见光的差别之处来考虑。首先, X 射线不同于可见光, 它可以穿透到晶体内部, 因此可以认为 X 射线能在晶体内部的许多平行的晶面上同时发生反射(可见光只在镜面表面上反射), 又因为晶体内部的周期性决定这些互相平行的晶面间距相同, 所以从这样一系列晶面上同时发生的许多反射线和可见光方和菲(Fraunhofer)衍射类比, 它们之间应有光程差, 在不同方向

上(不同 θ 角)光程差不同,因而有可能在某些方向上得到加强,而在另一些方向上受到减弱或抵消。这就有可能说明按一定 θ 角才能反射的现象。让我们按这一思路来建立起定量关系,然后去和实验比较,让实验来验证这一理论假设是否正确。

设晶面间距为 d ; 入射光的波长为 λ ; 相邻两晶面反射光的光程差是(图 1-4):

$$ML + LD = 2d \sin \theta$$

(和可见光不同, X 射线在一切物质中的折射系数近似为 1, 所以在光程差中都令折射系数为 1。)

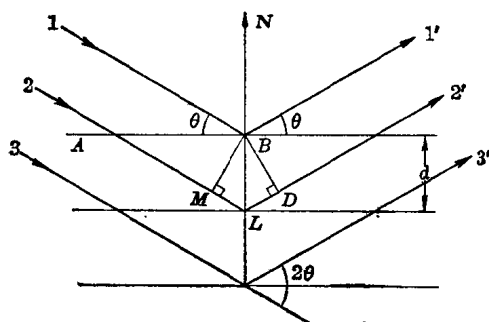


图 1-4 求光程差公式的示意图

根据物理光学定律, 加强方向应在满足光程差是波长的整数倍的方向上, 设 n 为任意整数(以后称干涉级数), 则有:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1-1)$$

当 θ 满足这个方程时, 将发生反射, 让我们通过实验数据的计算来验证这一结论。

已知岩盐的解理面间距为 $2.93 \text{ \AA}$ 。实验所用波长为 $1.54 \text{ \AA}$ 。按(1-1)式求出 θ 和所测结果 15° 及 32° 对比, 说明理论和实验一致。

方程式(1-1)称为布拉格方程。它是寻找 X 射线反射方向, 也是寻找电子在晶面上反射方向的基本规律, 如果我们已经知道 X 射线的波长, 通过实验利用这一方程(包括反射概念)可以研究

晶体的内部结构，具体说就是研究晶面的面间距及它的方位。这就是晶体结构测定。如果知道了晶体的结构，反过来又可以研究 X 射线的波长情况，这就是 X 射线光谱学。

§ 1-3 倒易点阵的引入

一、衍射矢量与倒易矢量

从上节看到，X 射线在晶体上的衍射规律可以总结为两条：

- (1) 它满足反射定律；
- (2) 按布拉格方程选择反射角。

现在我们把这两点用一个统一的数学式子表示出来。为此我们不用 θ 角来表示布拉格方程，而把 θ 角转换成入射线单位矢量和反射线单位矢量之差，即 $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0$ 。我们用这一矢量的绝对值大小，来表示选择规律。 $\mathbf{S}-\mathbf{S}_0$ 这一矢量我们称为衍射矢量。

从图 1-3 看到，只要满足反射定律，衍射矢量的方向总是平行晶面法线方向，它的绝对值和 θ 的关系从图 1-3 上可以找到。

$$|\mathbf{S}-\mathbf{S}_0| = 2 \sin \theta \quad (1-2)$$

当满足布拉格方程时，有：

$$|\mathbf{S}-\mathbf{S}_0| = 2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d/n}$$

总起来看，晶面发生反射的条件是衍射矢量的方向应是晶面法线方向（这是反射条件要求的），衍射矢量的长度应等于 $\frac{\lambda}{d/n}$ （这是选择性要求的）。

现在，我们就可以用一个新的方法来描述发生反射的条件。

设矢量 $\mathbf{g}_n^*$ 它的方向是晶面法线方向，它的大小是 $\frac{\lambda}{d/n}$ ，即：

$$\frac{\lambda}{d}, \frac{\lambda}{d/2}, \frac{\lambda}{d/3} \dots$$

这样一来，发生反射的条件就可以写成：

$$\mathbf{S}-\mathbf{S}_0 = \mathbf{g}_n^* \quad (1-3)$$