

薄晶体 电子显微学

[英] P.赫什 A.豪伊 R.B.尼科尔森 著
D.W.帕施利 M.J.惠 兰



科学出版社

79.871
714

薄晶体电子显微学

[英] P. 赫什 A. 豪伊 R.B. 尼科尔森 著
D. W. 帕施利 M. J. 惠兰

刘安生 李永洪 译

吴自勤 梁静国 校

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书是世界电子显微镜及材料科学工作者公认的透射电子显微术的经典著作,它简明地介绍了透射电子显微镜的原理、结构、附件、各种成象方法和样品制备技术,系统地阐述了电子衍射和衍衬理论,以及如何应用这些理论来解释电子衍射花样,分析和计算了位错、层错等晶体缺陷象、复相材料、周期结构和有序结构材料中的衍射衬度。书末所附的大量附录,有助于加深和理解本书内容,并为实际计算和实验操作提供了有益的数据。

本书可供材料科学、冶金、化学、矿物学、生物学以及晶体学等方面从事电子显微技术工作的科技人员和大专院校有关专业的教师、研究生及高年级学生参考。

P. Hirsch A. Howie R. B. Nicholson

D. W. Pashley M. J. Whelan

ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS

Robert E. Krieger Huntington

New York 1977

薄 晶 体 电 子 显 微 学

[英] P.赫什 A.豪伊 R.B.尼科尔森 著
D. W. 帕施利 M. J. 惠兰

刘安生 李永洪 译

吴自勤 梁静国 校

责任编辑 顾锦梗 童安齐

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年11月第一版 开本: 850×1168 1/32

1983年11月第一次印刷 印张: 20 1/8

印数: 0001—3,600 字数: 529,000

统一书号: 15031·528

本社书号: 3282·15—4

定 价: 3.70 元

译 者 的 话

在我国,透射电子显微镜在材料科学中的应用已经日益广泛和深入,许多电子显微学工作者和材料科学工作者都希望有一本关于电子显微镜原理、先进的操作技术、电子衍射理论以及电子显微照片上衍射花样和图象衬度解释的著作.本书正是这样一本系统和完善的专著.本书的作者赫什原在英国剑桥大学物理系金属物理组,现任英国牛津大学冶金及材料科学系主任,他和其他作者是金属薄膜衍射理论的奠基人,对这一领域以及晶体缺陷理论的开拓和发展做出了重大的贡献.原书自1965年初版以来,受到世界电子显微学工作者和有关科学工作者的普遍重视和好评.公认该书为电子显微学的一本经典著作.

本书重点是讲述电子衍射和衍射理论,以及它们在晶体材料科学中的应用.书中还比较简明地介绍了透射电子显微镜的重要特点和主要附件,同时扼要地介绍了各种试样制备的基本技术.在后面几章中讨论了透射电子显微术的一些其它基本方法和这些方法的应用,如暗场技术,洛伦茨显微术,立体显微术和痕迹分析方法.书中还论述了晶体中电子的非弹性散射理论.书末有篇幅较大的附录,包括各种试样制备的规范,典型衍射花样的指标化示例,电子显微术中的典型问题的解答等九个部分.这将给实际操作和计算带来很大的方便.原书前后共印刷四次,1977年修订再版时增加了第十九章,它简要地总结了近十年来电子显微学的最新发展,并且列出了最近的参考文献.

译者希望本书中译本能对我国材料研究及电子显微学工作者和有关读者有所帮助.

北京钢铁学院柯俊教授审阅了译稿,给译者很大帮助,特此表示衷心的感谢.河北工学院孙以材同志参加了校订工作,也在此致以谢意.

限于译者水平,书中难免出现缺点、错误,欢迎读者批评指正.

前 言

物理研究所和物理学会于 1963 年在其电子显微镜技术组的成员中巡回征询了关于是否需要出版电子显微学教程的意见。回答表明, 虽然许多人十分熟悉电子显微镜的基本原理和操作, 但是, 使用时并不能充分发挥它的优点, 因此, 欢迎举办一个关于先进操作技术、电子衍射理论、电子显微照片上衍射花样和衬度解释的技术讲座。为了满足这种需要, 于 1963 年 7 月在英国剑桥举办了一个暑期讲习班, 本书的作者担任了这个讲习班的教师。课程包括二十讲, 并且通过习题课和电子显微镜的示范来辅助讲课。

这个讲习班不仅引起英国电镜工作者的极大兴趣, 而且也引起了欧洲的其他国家和美国的电镜工作者的广泛兴趣。这个讲习班的名额是有限的, 但是大大地超过了预约的名额。鉴于对本课题浓厚的兴趣, 我们认为, 值得将这个讲义写成一个永久性的教程。虽然, 本书对原来的讲义作了一些重要的修改, 使整个教程更系统化了, 并且增补了最新的资料。但是, 这本书仍然具有和暑期讲习班的讲义相同的体系。本书的宗旨在于要讲授最新的晶体试样的电子显微术。因此, 在取材方面, 本书作了一定的选择, 而不是包罗万象, 面面俱到; 也不是关于仪器本身的设计和构造方面的一般性论述; 书中涉及到如结晶学、经典光学和量子力学这样一些有关课题的知识, 但是, 这里只考虑它们在结晶试样的电子显微术中的各种应用, 而不讲述这些学科本身更加广泛的内容。

我们发现, 习题课是暑期讲习班的一个很有益的部分。因此, 将许多例题放在附录 6 中, 并在附录 7 中给出这些例题的解。我们对提供这些例题材料的 M. F. Ashby, C. Baker, G. R. Booker, L. M. Brown, J. D. Embury, G. W. Groves, P. Hazzledine, J. Jakubovics 和 J. W. Steeds 表示感谢。

本书中所有的电子显微照片都是在 80 或 100 kV 的工作电压下拍摄的。

修订版前言

自 1965 年本书初版问世以来, 薄晶体的透射电子显微术不仅在冶金学和材料科学, 而且也在化学、矿物学和生物学中获得了广泛的应用。同时, 仪器本身的改进和解释方法的进展显著地增加了这种技术的威力。仪器分辨能力的提高开创了高分辨电子显微术的领域, 单个重原子已能成象, 晶格直接成象方法与 n -束动力学理论的计算结合起来已经很成功地应用于过渡族金属的复杂氧化物结构的研究。因此, 这种技术正在开始成为一种有用的结构分析工具。一些诸如弱束技术等特殊的方法, 使得它能够以高分辨本领来研究晶格缺陷的精细结构。此外, 还发展了能够揭示原子尺度的表面台阶的一些技术, 这就为将来在高分辨条件下研究表面化学反应提供了可能性。同时, 象的处理方法也得到发展, 并且相当成功地应用于生物样品。高压电子显微术扩大了能用透射显微方法研究的材料的范围, 高压电子显微镜上的气体反应室、湿室、加热和形变台极大地推动了可控制条件下的原位动态研究。高压电子显微镜还广泛应用于电子位移辐照损伤的研究, 更普遍一点说, 电子显微术对辐照损伤机理的研究是近十年中最重要的发展之一。象模拟的方法特别富有成效地应用于辐照损伤的领域之中。场发射电子枪的研制使得扫描电子显微镜的分辨率可以和最好的常规的电子显微镜的分辨率相媲美, 并且还能形成具有各种不同信息的象和易于对象进行处理的优点。在联合使用各种电子显微术和在高分辨条件下进行成分分析方面, 这类仪器还有很大的潜力。

近十年来, 这一学科虽然已经有了十分显著的进展, 但是其中的某些新技术还远没发挥出全部潜力。虽然, 作者的愿望是想修订本书并使它详细地包括这些重要的最新的发展, 然而, 实践证明

这是不可能的。由于初版中的基本原理仍然适宜作为电子显微学及其新发展的主要理论基础，因此，在这一版中，我们仅限于对原有内容作一些小的修订，更正了一些错误，同时新增加了一章以简要地总结这些新发展，并且列出了最近的参考文献。

目 录

译者的话	i
前言	ii
修订版前言	iii
第一章 电子显微镜	1
§ 1.1 电子显微镜的基本设计	1
§ 1.2 象的形成和衬度, 选区衍射	3
§ 1.3 电磁透镜的特性及其象差	6
§ 1.4 分辨本领, 场深和景深	9
§ 1.5 磁透镜极靴的设计	11
§ 1.6 电子显微镜的校正	13
§ 1.7 试样照明	15
§ 1.8 选区衍射的精度	19
第二章 试样制备技术	26
§ 2.1 引论	26
§ 2.2 由较大试样制备薄膜的方法	27
§ 2.3 薄膜沉积法	50
§ 2.4 在薄膜的制备和观察中引入的假象	54
第三章 仪器附件	72
§ 3.1 引论	72
§ 3.2 试样倾斜装置	72
§ 3.3 加热试样台	78
§ 3.4 冷却台和限制试样污染	81
§ 3.5 形变试样台	84
§ 3.6 反射附件和倾斜照明	87
§ 3.7 电影照相	88
§ 3.8 微区分析附件	89
第四章 电子衍射的运动学理论	92

§ 4.1	引论	92
§ 4.2	电子波长	92
§ 4.3	原子对电子的散射	93
§ 4.4	单胞对电子的散射	98
§ 4.5	完整晶体对电子的散射	99
§ 4.6	消光距离	108
§ 4.7	折射	111
§ 4.8	不完整性的影响	112
§ 4.9	畸变晶体的衍射振幅	113
第五章	电子衍射花样的几何学	117
§ 5.1	倒易点阵作图法	117
§ 5.2	单晶斑点花样的作图和标定指数	119
§ 5.3	反射球曲率的影响——劳厄区	122
§ 5.4	织构多晶体衍射花样的画法	126
§ 5.5	二次衍射效应	127
§ 5.6	菊池线	129
§ 5.7	电子衍射观察的精确度	135
第六章	电子衍射花样精细结构的结晶学知识	140
§ 6.1	引论	140
§ 6.2	形状效应的衍射几何学	144
§ 6.3	孪晶结构的衍射几何学	153
§ 6.4	二次衍射造成的额外反射	160
§ 6.5	折射造成的精细结构	165
第七章	衬度的运动学理论	169
§ 7.1	引论	169
§ 7.2	暗场象	169
§ 7.3	明场象	173
§ 7.4	双光束成像的效应	174
§ 7.5	非完整晶体的衬度	176
§ 7.6	结论	210
第八章	衬度的动力学理论(波动光学表述)	212
§ 8.1	衍射运动学理论的失效	212

§ 8.2	完整晶体动力学理论的发展	213
§ 8.3	完整晶体动力学理论方程的解	217
§ 8.4	完整晶体的透射和衍射强度——异常吸收效应	220
§ 8.5	异常吸收效应的唯象处理方法	225
第九章	衬度的动力学理论(波动力学表述)	229
§ 9.1	周期势场中薛定格方程的解	229
§ 9.2	色散面	231
§ 9.3	动力学理论两种表述法的等价性	234
§ 9.4	边界条件	235
§ 9.5	布洛赫波的对称性: 异常吸收效应	237
§ 9.6	形变晶体的动力学理论方程	240
§ 9.7	电子衍射的相对论	242
第十章	动力学理论在有层错晶体中的应用	246
§ 10.1	有层错晶体的双光束动力学方程的解	246
§ 10.2	面心立方结构中位相角 α 的表示法	253
§ 10.3	堆垛层错条纹	256
§ 10.4	堆垛层错性质的确定	261
§ 10.5	堆垛层错衬度的一般讨论	264
§ 10.6	相关效应, 波纹图样, 空洞, 重叠的层错	272
第十一章	动力学理论在有位错晶体中的应用	278
§ 11.1	问题的意义	278
§ 11.2	螺型位错和刃型位错象	283
§ 11.3	位错衬度机制的讨论	290
§ 11.4	混合位错和刃型位错环	292
§ 11.5	柏格斯矢量和位错环性质的确定	296
§ 11.6	不全位错	300
§ 11.7	其他效应, 滑移痕迹, 表面松弛, 双象	304
第十二章	电子衍射的矩阵表述和多光束效应的处理方法	310
§ 12.1	多光束效应的出现: 系列反射	310
§ 12.2	高对称性取向中的多光束效应	317
§ 12.3	完整晶体多光束理论的一般矩阵表述	322
§ 12.4	非完整晶体多光束理论的矩阵表述	326

§ 12.5	非完整晶体散射矩阵的对称性质	328
第十三章	暗场, 立体显微术和痕迹分析	332
§ 13.1	暗场显微术	332
§ 13.2	晶体的立体显微照相	347
§ 13.3	痕迹分析	349
第十四章	多相材料的衍射和衬度效应	355
§ 14.1	引论	355
§ 14.2	相界面	356
§ 14.3	第二相粒子的电子衍射	357
§ 14.4	第二相粒子的衬度	366
第十五章	周期结构和有序结构	395
§ 15.1	引论	395
§ 15.2	周期晶格象的形成	396
§ 15.3	周期结构的分辨极限	408
§ 15.4	晶格缺陷对周期象的影响	414
§ 15.5	有序结构和反相边界	422
§ 15.6	周期性反相结构	427
第十六章	磁畴的洛伦茨显微术	433
§ 16.1	引论	433
§ 16.2	电子在磁场中的运动	433
§ 16.3	磁畴的观察	435
§ 16.4	实验细节	441
§ 16.5	畴壁象中的强度分布	441
§ 16.6	成象的波动理论	446
§ 16.7	对衍射花样的影响	451
§ 16.8	对消光轮廓的影响	453
§ 16.9	应用	455
§ 16.10	反铁磁晶体的研究	459
第十七章	各种应用	462
§ 17.1	厚度的测量	462
§ 17.2	位错密度的测量	470
§ 17.3	粒子尺寸和密度的测量	472

§ 17.4 堆垛层错能的测量	476
第十八章 非弹性散射	484
§ 18.1 引论	484
§ 18.2 晶体中非弹性散射的几率	487
§ 18.3 非弹性散射过程	488
§ 18.4 进一步的实验观察	499
第十九章 最近的发展	506
§ 19.1 引论	506
§ 19.2 高分辨电子显微术	506
§ 19.3 高压电子显微术	512
§ 19.4 扫描电子显微术	513
§ 19.5 今后的发展	514
附录	526
1. 试样制备技术	526
2. 矩阵代数的规则	566
3. 原子对电子的散射振幅	568
4. 电子波长数据和消光距离	578
5. 标定衍射花样指数的例子	582
6. 电子显微术中的典型问题	593
7. 问题的答案	609
8. 物理常数和换算关系	621
9. 标准极射赤面投影, 晶体几何学和晶面间夹角	623
英中名词对照	628

第一章 电子显微镜

§ 1.1 电子显微镜的基本设计

电子显微镜现在在生物学和物理学、化学领域中已经是一种常用的研究工具，已有好几种权威性的教本和论著论述电子光学这一专门领域和仪器的设计^{[1]-[7]}。因此，本章的目的不是详细说明仪器的设计，而是要使读者熟悉最重要的电子光学原理。只有清楚地了解了这些，读者才能在晶体材料的透射工作中充分地利用现代高分辨仪器的各种装置。因此假定读者已熟悉电子光学和仪器设计的基本原理。需要广泛了解电子光学知识的人可以参考上面引用的参考书，如需了解特定仪器的专门(但不大明白的)说明，还应该去研究各种仪器制造厂所发行的说明书。

如图 1.1 所示，电子显微镜由电子枪和电子透镜组构成。该图示意地画出了采用三级放大和照明试样的单聚光镜系统的电子显微镜光路图。透镜既可以是电磁式的，也可以是静电式的。但是，由于稳定的电流源和电压源的发展，现在差不多都采用磁透镜，因为它的光学象差较小，并且避免了高压引起的常见的麻烦。许多早期的电子显微镜采用两级放大。通常在带有双聚光镜照明系统的现代高分辨仪器中，三级放大(物镜、中间镜和投影镜)已成了很标准的设计。关于显微镜对中调整应遵循的程序可参考各个仪器的说明书或 Agar(1961)的书^[8]。

磁透镜最精密的部分是软铁极靴(图 1.4)，极靴产生一个轴对称磁场使电子聚焦。透镜的其余部分是含有绕组的磁轭铁，通过绕组的直流电流激励透镜并改变极靴系统的焦距。用透射电子检验的试样置于物镜极靴腔的入口附近，物镜极靴的设计及其完善性对显微镜的电子光学性能的影响最大。由物镜产生的放大象

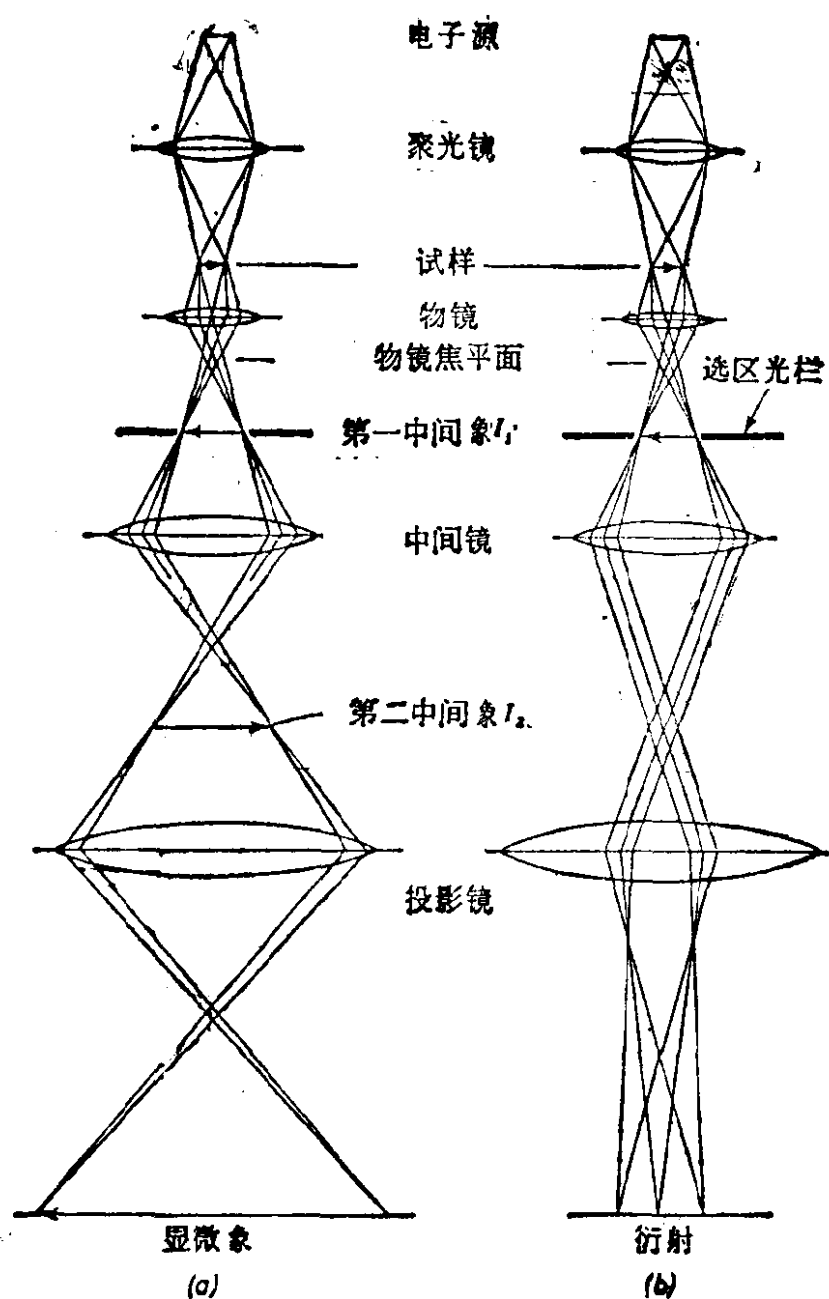


图 1.1 电子显微镜光路图

(a) 显微成象条件; (b) 衍射条件

I_1 (图 1.1)叫做第一中间象,这个象作为中间镜的物产生第二个中间象 I_2 , I_2 又被投影镜进一步放大在荧光屏上产生最终象。为了把象记录下来,照相底版直接放在它的下面。各透镜产生的典型的大致倍数是:

物镜 $\times 25$
中间镜 $\times 8$
投影镜 $\times 100$

因此, 在荧光屏上得到的总放大倍数约为两万倍. 这种放大倍数是检验晶体材料中许多缺陷的适宜的放大倍数. 因为试样通常是在物镜极靴孔内的固定位置, 这一级的放大倍数是固定的*. 总放大倍数可以通过调节中间镜或者投影镜的励磁电流来改变. 在有些显微镜中, 例如在 Elmiskop 1 中, 为了方便起见, 将投影镜调节到标准放大倍数, 总放大倍数的控制则只是单独通过改变中间镜电流来达到的. Elmiskop 1 型在第二中间象平面内设有一个可动荧光屏, 在它上面能迅速地观察到试样的低倍象, 它对于找出试样薄的区域来加以观察是非常有用的. 这种仪器在操作中可以方便地更换投影镜极靴, 因此可以用大孔径极靴获得低倍无畸变象, 而用小孔径极靴则可得到总放大倍数到 16 万倍的象. 最大极靴孔径大到可以得到低倍象(只用物镜时为 200 倍)和不拆去部件就能获得透射衍射花样(只用聚光镜系统). 然而在后一情况下, 为了得到最佳结果, 物镜极靴应该拆除, 因为其剩磁会引起衍射花样轻微的畸变.

光栏可以方便地插入各个透镜极靴孔内, 铂光栏和钨光栏最常用. 在双聚光镜系统情况下 (§ 1.7), 聚光镜 1 通常带有一个直径为 400μ 的固定光栏, 聚光镜 2 通常装置直径在 $100\text{--}400\mu$ 范围内可互换的光栏. 物镜也有直径约为 $10\text{--}50\mu$ 的可互换光栏. 用选区衍射检验试样时, 光栏插入到第一中间象平面内.

§ 1.2 象的形成和衬度, 选区衍射

图 1.2 说明透射显微照片上衬度产生的机制. 几乎平行的照

* 这种陈述特别适用于选区衍射条件, 在这种条件下, 中间象 I_1 和选择光栏平面重合(见 § 1.2). 上面列举的各级放大倍数是 Siemens Elmiskop 1 型电镜在这种条件下的典型数据. 在别的情况下, 稍微高一点的中间镜放大倍数和较低的投影镜放大倍数可能才是典型数据.

明电子束被试样散射,在晶体物质情况下,这种散射以一个或多个

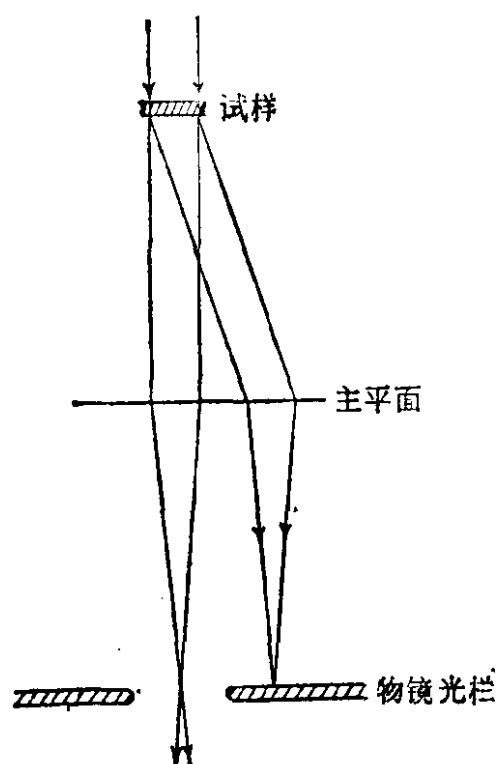


图 1.2 衍射衬度的形成机制

布拉格衍射束的形式,在与入射束成微小角度(约 1° 或 2°)的方向传播,并由物镜聚焦,在其后焦平面内形成一透射衍射花样.如果物镜是理想的,当所有这些衍射束都能达到最终象并按通常的周期性物体的阿贝(Abbe)成象理论发生干涉时(例如见文献[9])就能形成产生衍射束的晶面的高分辨象.然而,物镜的球差和其它效应相结合使得这样的高分辨象难于实现,除非在具有大晶格间距的薄试样情况下^[10](见第七,十五章).在金属薄膜情

况下,最低阶布拉格反射对应于大约为 $2\text{\AA}$ 的晶格间距,上述效应使得晶格的直接分辨发生困难.因此象衬度通常是由一种完全不同的机制产生的,这种机制的目的不在于揭示晶体的原子结构.

如图 1.2 中所示的那样,将一个光阑插入物镜内,这个光阑不允许布拉格反射通过到达最终象,因此最终象是由透射束和所有小角度非弹性散射电子形成的.这种象称为明场象.由薄试样各个区域散射到布拉格反射束中的电子的强度的差别形成的衬度,通常称之为“衍射衬度”.一个直径为 30μ 的物镜光阑在焦距约为 3mm 的一个典型物镜内的半孔径角大约为 5×10^{-3} 弧度.对于低阶衍射束的偏转角来说,典型的 2θ 值大约是 2×10^{-2} 弧度.可见衍射束不能通过光阑.在物镜光阑的讨论中,通常假定物镜光阑位于物镜的后焦平面内,如图 1.2 所示.实际上将光阑放在那里是不方便的,因为这个面通常位于下极靴的孔内[图 1.4(a)].物镜光阑通常同心地放在极靴隙内.由于从直径为几微米的区域产生的衍射束在中心隙面上仍很好地分开,使得升高了位置的光阑同

样地有效。

用任一衍射束都可以成象,可以通过移动光栏来接收衍射束,也可以倾斜照明使所需要的衍射束沿物镜光轴通过. 所得到的这种象称之为暗场象. 利用这种方法可以得到大量有用的信息,这将在第十三章中讨论.

图 1.3 表示出由物镜产生的第一中间象. 在获得显微图象时,中间镜及投影镜系统聚焦在 I_1 面上,在荧光屏上产生一个 I_1 平面的放大象. 然而可以减小中间镜强度,使物镜的后焦平面聚焦在荧光屏上,这样就可以观察到试样照明区域的透射衍射花样. 如果将直径为 D 的光栏置于 I_1 平面内,并且如果物镜是理想的,那末只有通过试样上直径为 D/M 的区域的那些电子才能到达荧光屏上,此处 M 是物镜的放大倍数. 实际上, D 大约是 25μ , 在典型情况下 M 约为 25, 因此试样上所选区域的直径约为 1μ . 因此只有这个区域的衍射花样才能观察到. Le Poole(1947 年)首先发展的这种方法叫做选区衍射^[11]. 该方法能从试样的很小区域中获得衍射花样,因此可以将在显微照片上观察到的特征和试样的晶体学联系起来. 这对于非均匀试样中相的鉴别也是非常有用的. 这种方法有一定的误差,包括系统误差和偶然误差,这将在 § 1.8 节中讨论.

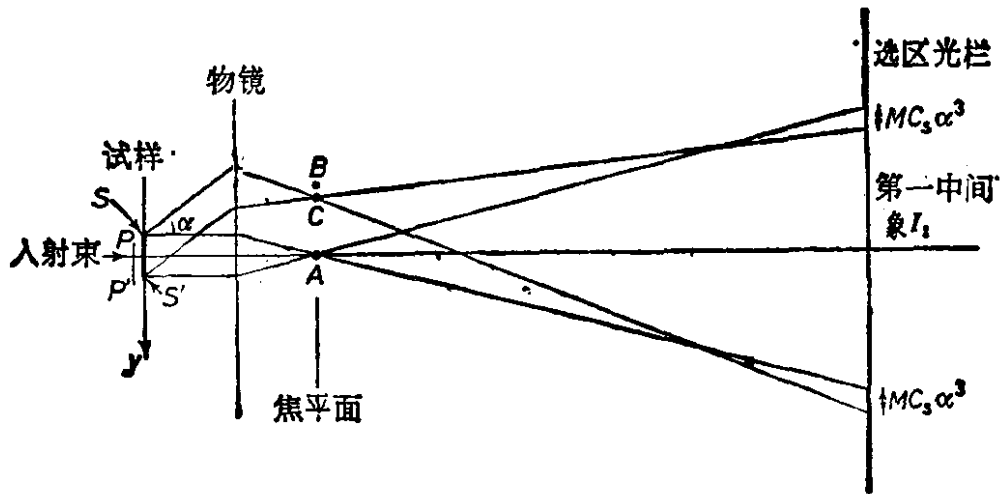


图 1.3 物镜形成的第一中间象

应该注意的是,选区衍射的正确操作要求固定中间象平面,因为中间镜光栏的移动机构通常是放在固定的位置. 将中间镜聚焦