



科学

前沿进展

电子晶体学与 图像处理

李方华 著

KEXUE
QIANYAN
JINZHAI

上海科学技术出版社

《科学前沿进展》丛书

电子晶体学与图像处理

李方华 著

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

电子晶体学与图像处理 / 李方华著. —上海:上海
科学技术出版社, 2009.3

(科学前沿进展丛书)

ISBN 978-7-5323-9226-1/O·290

I. 电... II. 李... III. 晶体-电子衍射-研究
IV. 072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 189906 号

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行

上海科学技术出版社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

新华书店上海发行所经销

常熟市兴达印刷有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张 30 插页 4

字数: 414 千字

2009 年 3 月第 1 版 2009 年 3 月第 1 次印刷

印数: 1-1 500

定价: 138.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题,
请向工厂联系调换

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪,科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略,上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”,资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

内 容 提 要

本书是高分辨电子显微学和图像处理方面的专著,共分三篇,第一篇介绍了运动学和动力学衍射理论、各类电子衍射花样、晶体对称性的会聚束电子衍射测定、晶体结构的衍射分析方法,以及基于动力学电子衍射的晶体结构因子精确测定;第二篇介绍了高分辨电子显微像的成像原理、像衬度及其近似理论、像的理论计算以及借助高分辨电子显微像测定晶体结构的模型法;第三篇简单介绍了高分辨电子显微像的各种图像处理方法,着重于高分辨电子显微学的求逆,包括从显微像求定出射波和从显微像直接求定晶体结构。其中电子晶体学图像处理技术及其在测定晶体结构和缺陷中的应用是第三篇的重点,亦是全书的重点。

本书可作为从事电子晶体学研究和显微图像处理技术方面的研究人员和高等院校师生的参考书。

《科学前沿进展》序

科学是人类文化知识宝库中最具创造力和最有价值的一个部分，是人类文明高度发展的重要标志。科学的前沿处在人类探索自然由已知领域向未知领域推进的边界，是科学最富生命力的部分。科学前沿的推进，意味着人类对未知世界有了新的发现，有了新的认知。这必然会带来技术的发明、工业的应用和文化的进步。科学的发现越基本，发现的规律越普遍，所产生的技术和应用便会越重要，对社会的文明进步所起的作用也会越巨大。

经过好几代人的艰苦奋斗，中国的现代化进程已发展到一个重要时期，一个依靠增强科学技术自主创新能力来推进社会全面、协调和可持续发展的时期。而科学技术自主创新的源头，或者说原始性创新的初始源头，正是来自于科学向未知领域推进的新发现，来自于科学前沿探索的新成果。

前沿探索成果的价值在于首创。首创是无法靠摹拟仿效、引进跟踪来实现的，要靠推陈出新、标新立异。要在科学前沿研究上推陈出新、标新立异，有许多重要的事要做，其中有一样就是著书立说，即在大量研究实践的基础上，有创见地做学问，出版学术著作。

学术著作是研究成果的总结，它的价值也在于其原创性。一个国家，一个地区，学术著作出版的水平是这个国家、这个地区科学研究水平的重要标志。科学研究具有系统性和长远性，继承性和连续性等特点，科学发现的取得需要有充沛的好奇心和丰富的想象力，也需要有长期的、系统的研究成果的积累。因此，学术著作的出版也需要有长远的安排和持续的积累，来不得半点的虚浮，更不能急功近利。

学术著作的出版，既是为了总结、积累，更是为了交流、传播。交流传播了，总结积累的效果和作用才能发挥出来。为了在中国传播科学而于

2 电子晶体学与图像处理

1915 年创办的《科学》杂志,在自身发展的历程中,一直也在尽力促进中国学者的学术著作的出版。

几十年来,《科学》的编者和出版者,在不同的时期先后推出过好几套中国学者的科学专著,其中有早期的《**科学丛书**》,以及在 2000 年前后两个五年中的《**科学专著丛书**》和《**科学前沿丛书**》,形成了一个以刊物的名称和字样**科学**为标识的学术专著系列。在《**科学专著丛书**》名下,共出版了 14 部专著;在《**科学前沿丛书**》名下,共出版了 6 部专著,其中有不少佳作,受到了科学界和出版界的欢迎和好评。

为了促进中国学者对前沿工作做有创见的系统总结,在纪念《科学》创刊 90 周年的时候,《科学》的编者和出版者决定对**科学**系列学术著作做新的延伸,出版《**科学前沿进展**》学术丛书,继续为中国学者著书立说尽一份力。

坚持这种努力,随着中国科学研究向世界前列的挺进,在**科学**系列的学术专著之中,一定会有更多中国学者推陈出新、标新立异的佳作问世,也一定会有传世的名著问世!

周老召

(《科学》杂志编委会主编)

2005 年 10 月 25 日

本书序

电子衍射为和 X 射线相并立的晶体结构分析之实验手段,两者互相补充,进而发展了根据衍射花样来确定晶体结构的多种方法,从而测定了大量材料的晶体结构,为固体物理学和材料科学的发展奠定了基础。电子显微术则是光学显微术的进一步发展,利用了高电压下电子德布罗意波波长较短的特征,从而使显微术的分辨本领得到大幅度的提高,从亚微米的量级推进到亚纳米的量级,利用当今的高分辨电子显微镜,可以通过薄晶体的直接成像而获得接近原子尺度分辨率的结构像。从表面看来,作为结构分析的实验手段,电子衍射与高分辨显微术所走的道路大相径庭。前者探测倒易空间中的衍射花样,而后者则探测实空间中的显微像。但是,被观测物体的衍射花样和其显微像之间存在有根本性的内在联系。早在 19 世纪,阿贝(E. Abbe)在发展光学显微术之际,就提出了显微成像的衍射理论,将这一联系阐述得非常清楚。被观测的物体(例如光栅)通过物镜而形成衍射花样,而这些衍射光束的低散射角的部分再通过透镜而综合成显微像。事实上,这相当于对原物体进行了两次傅里叶变换,其一为将物体转换成衍射谱,其二为逆傅里叶变换使衍射谱重构成显微像。值得注意,由于显微镜物镜孔径的限制,使高散射角的衍射光束不能参与成像,再加上显微镜球差的制约,使得显微像的保真度和分辨率均受到限制。另一方面,若对光栅直接记录其衍射谱,则由于衍射振幅中相位信息的丢失,造成了结构分析的甘苦。幸好由于结构分析直接法的问世,使得衍射振幅的相位重建有规可循,大大地推进了结构分析技巧的发展。

当代高分辨电子显微镜既可以提供被观测晶片的两维显微像。又可以提供该晶体的衍射花样。但是传统的做法是将两者割裂开来进行的:有些科学家致力于利用电子衍射来进行晶体结构分析;而另一些科学家则致力于从显微像的衬度分布来提取结构像。后者的标准做法是尝试

2 电子晶体学与图像处理

法,即摄取一系列具有不同离焦量的显微像,从中猜出结构模型,并通过模拟像与实验像的匹配来确定正确的结构模型,显然此法需事先对被测定的结构有初步了解。

李方华院士多年来从事高分辨电子显微学的研究工作,在晶体和准晶体研究方面成效显著。早在 1977—1979 年间,她就意识到有可能将高分辨电子显微学与电子衍射结合起来创建一种晶体结构分析的新方法,从而开始了她与合作者一系列的探索与研究:首先是改进显微像的衬度理论,提出赝弱相位物体近似来取代沿用已久的弱相位物体近似,从而使试样的厚度增厚到几纳米的量级,为以后的工作奠定良好基础;继而采用直接法的 Sayre 等式和最大熵方法来进行显微像的解卷处理,得出晶体结构,事先无需具有被测结构的初步信息;进而用直接法的 Sayre 等式来实现相位外推,即利用低散射角衍射光束的相位信息外推求出高散射角的衍射光束的相位,从而使结构像的分辨率得到明显的提高。在她与合作者的实践中获得了将结构像的分辨率从 0.2 nm 推进到 0.1 nm 的优异结果,成为从观测到的显微像,结合衍射数据,从头起(ab initio)测定晶体结构的首例。随后她的研究组又发展了偏结构因子校正法、对超结构处理等方法,使这一结构分析方法更加完善。近年来,她与学生们把解卷处理应用于场发射电子显微镜,发展了衍射振幅校正法,把像的分辨率提高到显微镜的信息极限,从而得到原子分辨率的晶体缺陷。在这一系列的工作中,不仅实现了显微像与衍射数据的信息互补,也实现了显微像处理与结构分析在方法上的互补。当然这一系列研究工作之中也有众多合作者的贡献。特别是与直接法有关的研究,一位重要的合作者为范海福院士,当今结构分析直接法的权威学者。

李方华院士这一系列的研究工作理所当然地得到了国际学术界的高度重视。她由于对电子显微学的突出贡献而获得了 2003 年欧莱雅—联合国教科文组织世界杰出女科学家成就奖(俗称为女诺贝尔奖)的殊荣。

过去的一些有关电子晶体学的专著,有的侧重电子衍射和用它来测定晶体的结构;有的是侧重高分辨电子显微学;可以说迄今为止,在国际上还缺乏一本将这两种方法融会贯通起来的一本专著。李方华院士的这本专著的问世正好消除了这一缺陷。在这本著作之中,首先从电子衍射的理论和实践出发,一直讲到如何用它来测定晶体的对称性和结构;然后

论述了高分辨电子显微像的成像原理与衬度理论,以及用它来定晶体结构的传统方法;在最后一篇中介绍了电子晶体学中两步进行图像处理的新方法,作者自己的重要贡献构成了这一篇的主干,一些实例也多半取自她领导的研究组的工作。这本专著体现了作者的科学思想,又为新进入这一领域的研究生或研究工作者指出了掌握电子晶体学的一条康庄大道。这是一本优秀的科学著作,很值得翻译成英语出版,可望在国际学术界产生更广泛的影响。

冯端

2006. 8. 24

前 言

1923 年德布罗意(L. V. De Broglie)^[1]提出物质波粒二象性的假说,认为电子既是粒子,亦是物质波。1927 年戴维孙(C. J. Devission)、革末(L. H. Germer)^[2]以及汤姆森(G. P. Thomson)^[3]分别发现了电子衍射现象,从实验上证明了电子有波的性质。此后,电子衍射结构分析逐渐成为测定晶体结构的一种重要手段。与 X 射线衍射相比,电子衍射较适宜研究微小晶体、薄膜和表面的结构。1931 年 Knoll 和 Ruska^[4]发明了电子显微镜。当时电子显微镜只能用于形貌观察,同是基于电子与物质相互作用的电子显微学与电子衍射互不相关。1956 年, Hirsch^[5]和 Menter^[6]分别得到了衍射衬度像和相位衬度像,二者均利用衍射电子成像。前者用于间接观察晶体缺陷,后者可直接观察晶体点阵。于是,电子衍射与电子显微学开始相互靠拢,商品电子显微镜增加了电子衍射的功能。随着电子显微镜分辨本领的不断提高,20 世纪 70 年代初 Iijima^[7]借助相位衬度像直接观察到晶体中的原子团, Uyeda^[8]等观察到晶体中的分子轮廓,此后逐渐形成了透射电子显微学的一个新分支——高分辨电子显微学,它提供了一种直接观察原子分辨率晶体结构和缺陷的途径。

长时间以来,或单独借助电子衍射方法测定晶体结构,或单独借助高分辨电子显微学方法测定晶体结构,二者完全独立,互不相干。这明显反映在迄今出版的两类专著中,一类是电子衍射晶体结构分析的专著, Veinshtein^[9]的《电子衍射结构分析》俄文原版书出版于 1956 年,英译本出版于 1964 年,后来有 Zvyagin^[10]著的《层状矿物电子衍射分析》,1995 年出版了 Dorset^[11]的《结构电子晶体学》。这三本书中只有最后一本略涉及高分辨电子显微学。另一类是高分辨电子显微学的专著,如 Spence^[12]著的《高分辨电子显微学》(1981 年第一版的书名为《实验高分辨电子显微学》),郭可信和叶恒强^[13]主编的《高分辨电子显微学在固体

2 电子晶体学与图像处理

科学中的应用》，以及 Buseck, Eyring 和 Cowley^[14] 编著的《高分辨电子显微学》等，均只涉及借助高分辨电子显微像研究晶体结构，未涉及衍射结构分析。然而，高分辨电子显微像和电子衍射花样所含结构信息是互补的。早在 1975 年，Unwin 和 Henderson^[15] 在测定蛋白质晶体结构时，就曾用电子衍射强度来补充显微像的结构信息。自 20 世纪 70 年代中期以来，本书作者及其合作者们致力于发展一种把高分辨电子显微学与电子衍射分析相结合以测定晶体结构的新方法。欲掌握这种方法，需同时熟悉电子衍射理论、衍射分析方法及高分辨电子显微像的成像原理，于是萌生了把这几方面都写在同一本书中的想法。

本书共分三篇。第一篇“电子衍射”介绍了运动学和动力学衍射理论、各类电子衍射花样、晶体对称性的会聚束电子衍射测定、晶体结构的衍射分析方法，以及基于动力学电子衍射的晶体结构因子精确测定。第二篇“高分辨电子显微学”介绍了高分辨电子显微像的成像原理、像衬度及其近似理论、像的理论计算，以及借助高分辨电子显微像测定晶体结构的模型法。第三篇“电子晶体学图像处理”简单介绍了高分辨电子显微像的各种图像处理方法，着重于高分辨电子显微学的求逆，包括从显微像求定出射波和从显微像直接求定晶体结构。求定出射波不涉及晶体学；求定晶体结构结合了衍射晶体学，故称之为电子晶体学图像处理。作者和合作者们所建立的电子晶体学图像处理技术及其在测定晶体结构和缺陷中的应用是第三篇的重点，亦是全书的重点。该技术的理论依据是第二篇中介绍的赝弱相位物体近似像衬理论。

为避免过于臃肿，本书没有详细介绍电子衍射和高分辨电子显微学的实验装置和实验技术。并认为读者已了解几何晶体学的基本知识。第一、二篇对电子衍射和高分辨电子显微学的叙述不求详尽，但求能为阅读第三篇作充分准备。

在撰写过程中，得到冯端院士的鼓励和提出宝贵意见，并为本书作序。吴自勤教授、王蓉教授和王怀斌博士阅读了书稿部分篇章，并给予指正。作者对此深表感谢，并感谢研究组全体同事和学生们的的大力支持。

李方华

2006 年 7 月

- [1] De Broglie L. *Nature*, 1923;540.
- [2] Davisson C J, Germer L H. *Nature*, 1927, **119**:558; *Phys. Rev.*, 1927, **30**:705.
- [3] Thomson G P, Reid A. *Nature*, 1927, **119**:890.
- [4] Knoll M, Ruska E. *Zeit fur Tech Phys*, 1931, **12**:389; *Ann de Physik*, 1932, **12**:607.
- [5] Hirsch P B, Howie A, Nicholson R B, Pashley D W, Whelan M J. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. 2nd ed. New York: Krieger Publishing Company, 1977.
- [6] Menter J W. *Proc Roy Soc*, 1956, **A236**:119.
- [7] Iijima S. *J Appl Phys*, 1971, **42**:5891.
- [8] Uyeda N, Kobayashi T, Suito E, Harada Y, Watanabe M. *J Appl Phys*, 1972, **43**:5181.
- [9] Vainshitein B K. *Structure Snalysis by Electron Diffraction*. Oxford: Pergamon Press, 1964; 俄文版:Вайнштейн Б К. Структурная Электронография. Москва: Издательство Академии Наук, СССР, 1956.
- [10] Zvyagin B B. *Electron Diffraction Analysis of Clay Mineral Structure*. New York: Plenum Press, 1967.
- [11] Dorset D L. *Structural Electron Crystallography*. New York and London: Plenum Press, 1995.
- [12] Spence J C H. *Experimental High-Resolution Electron Microscopy*. 3rd edition. Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [13] 郭可信,叶恒强主编. 高分辨电子显微学在固体科学中的应用. 北京:科学出版社,1985.
- [14] Buseck P R, Cowley J M, Eyring L. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*. Oxford: Oxford University Press, 1988.
- [15] Unwin P N T, Henderson R. *J Mol Biol*, 1975, **94**:425.

目 录

第一篇 电 子 衍 射

第 1 章 运动学电子衍射理论	3
§ 1.1 电子波	3
§ 1.2 薛定谔方程和玻恩近似	4
§ 1.3 散射波振幅	6
§ 1.4 原子散射因子	7
§ 1.5 无界和有界周期点阵对电子的衍射	11
1.5.1 点阵函数	11
1.5.2 无界 δ 周期点阵对电子的衍射	12
1.5.3 有界 δ 周期点阵对电子的衍射	12
§ 1.6 晶体对电子的衍射和结构因子	13
§ 1.7 电子衍射几何	14
1.7.1 倒易点阵	14
1.7.2 反射球	18
1.7.3 布拉格方程	18
§ 1.8 电子衍射强度	19
1.8.1 严格满足布拉格衍射	19
1.8.2 偏离布拉格衍射	20
第 2 章 动力学电子衍射理论	23
§ 2.1 玻恩迭代方法	24
§ 2.2 布洛赫波方法	25

2 电子晶体学与图像处理

2.2.1 贝特理论	25
2.2.2 色散面	31
2.2.3 双束近似	32
2.2.4 衍射波强度	35
2.2.5 布洛赫波的通道效应	41
§ 2.3 散射矩阵理论	42
§ 2.4 豪伊-惠兰方程	44
§ 2.5 物理光学方法	45
2.5.1 惠更斯原理和基尔霍夫公式	45
2.5.2 菲涅耳衍射	47
2.5.3 菲涅耳传播因子	49
2.5.4 夫琅禾费衍射	49
2.5.5 多片理论	50

第3章 电子衍射花样 54

§ 3.1 单晶体的电子衍射花样	56
3.1.1 电子衍射花样的形成和一般特征	56
3.1.2 零阶和高阶劳厄带	56
3.1.3 衍射斑形状	58
3.1.4 禁阻衍射	59
3.1.5 晶面间距测定和指标化	61
3.1.6 收集三维衍射数据和倒易点阵重构	61
3.1.7 衍射花样对称性和衍射群测定	63
§ 3.2 多晶体电子衍射花样	68
§ 3.3 织构电子衍射花样	69
§ 3.4 菊池衍射花样	71
3.4.1 菊池线的形成	71
3.4.2 菊池带	73
3.4.3 菊池线的指标化	74
3.4.4 菊池衍射花样的应用	75
§ 3.5 会聚束电子衍射花样	75

3.5.1 衍射花样的形成和分类	75
3.5.2 零阶和高阶劳厄带衍射	81
3.5.3 零阶劳厄带衍射中的宽条纹	83
3.5.4 高阶劳厄带线	85
第4章 晶体对称性的会聚束电子衍射测定	90
§ 4.1 倒易性原理	91
§ 4.2 三维对称元素导致的会聚束电子衍射花样对称性	92
§ 4.3 31 个会聚束电子衍射群	97
§ 4.4 点群测定	101
§ 4.5 空间群测定	103
第5章 电子衍射晶体结构分析	110
§ 5.1 尝试法	110
§ 5.2 帕特森方法	111
5.2.1 帕特森函数	111
5.2.2 帕特森图	112
5.2.3 从帕特森图推导晶体结构	112
§ 5.3 重原子法	113
§ 5.4 直接法	116
5.4.1 单位结构因子和归一结构因子	116
5.4.2 结构因子关系的不等式	117
5.4.3 结构不变量和半不变量	119
5.4.4 塞尔等式和符号关系式	122
5.4.5 一般相位关系式和正切等式	124
5.4.6 品质因子	126
§ 5.5 最大熵方法	128
5.5.1 信息论的最大熵原理	128
5.5.2 衍射相位的推导	129
§ 5.6 温度因子校正和结构修正	130
5.6.1 温度因子校正	130

4 电子晶体学与图像处理

5.6.2 傅里叶修正	132
5.6.3 最小二乘修正	133

第6章 结构因子和电荷密度分布测定..... 138

§ 6.1 精确测定结构因子的方法和原理	139
6.1.1 临界电压法	139
6.1.2 菊池线交截法(HOLZ 线交截法)	142
6.1.3 等厚条纹法	145
6.1.4 摆动曲线法	146
§ 6.2 会聚束电子衍射技术的应用	147
6.2.1 用会聚束电子衍射实现不同方法	147
6.2.2 温度感生临界电压效应	148
6.2.3 阴影像会聚束电子衍射技术	149
6.2.4 定量会聚束电子衍射技术的优化算法	151
§ 6.3 不同方法的比较	151
§ 6.4 电荷密度分布测定举例	152
6.4.1 Ni_3Al 合金	152
6.4.2 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金	154

第二篇 高分辨电子显微学

第7章 成像原理..... 161

§ 7.1 相位衬度电子显微像	162
7.1.1 电子显微像	162
7.1.2 点阵像和结构像	165
§ 7.2 电子与物体的相互作用	168
7.2.1 出射波与透射函数	168
7.2.2 相位物体	169
7.2.3 弱相位物体	170
7.2.4 物体的多片模型	171
7.2.5 赝弱相位物体	171