

分析晶体缺陷的 电子显微术

[美] M·H·洛雷托 R·E·斯莫尔曼著

康 振 川 王 桂 金 译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书是在伯明翰大学教学讲义的基础上,经补充、提高编写而成。书中主要讨论分析晶体缺陷的电子显微技术,同时简要地阐述了有关象衬及电子衍射的一些基本理论,对一些正在发展的新技术,如超高压电子显微镜和扫描透射电子显微镜,也作了适当的介绍。本书附录中收有许多标准的面心立方、体心立方和密排六方晶体的衍射花样和绘制的菊池图,可供读者参考。

本书共分五章: (一)电子显微镜的基本操作; (二)衍射花样的形成和分析; (三)象衬导论; (四)晶体缺陷分析; (五)缺陷分析的其他新技术。

本书可供从事晶体缺陷的电子显微镜分析工作的专业人员和大专院校有关专业师生参考。

序

二十多年来, 透射电子显微技术 (T. E. M.) 已从早期的用衍衬观测位错, 发展到了今天的处理包括电子动力学相互作用、电子光学计算模拟象在内的课题。当今电子显微技术几乎在材料科学研究的全部学科分支中都占有重要地位。因而, 差不多全部涉及金属和材料科学的学士和硕士课程中, 都不同程度地包括有这门课程。随着这方面的逐渐成熟, 伯明翰大学已经设置和发展了这门课程。我们在这些年的教学和实践的基础上写成了这本书, 并曾用它在金属物理和材料科学系向大学生和研究生进行了讲授。我们希望本书能够对其他高等院校中的类似课程提供一个有益的基础, 以及对那些在自己的研究工作中使用电子显微术的年轻的科学工作者提供一个有益的参考依据。

本书的宗旨在于以最简洁的语言阐明晶体缺陷的电子显微镜分析技术。由于衍衬理论是解释电子显微象的基础, 故要进行这些分析, 对于实验工作来说, 就必须了解象衬及电子衍射的基本理论知识。有关基础理论都已包含在现在通常可以得到的优秀教科书中了(参看本书末尾的参考书目), 因此在本书中不打算重述这些理论的细节, 而仅仅是给出这些理论的物理基础和用物理概念解释的重要结论。人们之所以要系统地发展这些理论是为了处理与理论和实践有关的一些问题。晶体缺陷分析技术的不断发展已经提出了一些这样的问题, 并使最初采用的工作程序变得不适用或显得过于繁琐。因此本书选择和阐明了特定缺陷的最确切的分析方法。此外, 我们在适当的地方尽可能地纠正了一些以前的基本概念, 这些概念现在已确知是不正确的, 但至今还在这门新学科中被人沿用。

这本书虽然主要是讨论现在已经完整建立起来的通用透射电

镜的分析技术,但也概述了一些正在发展的缺陷分析技术,例如超高压电镜和扫描透射电镜。这些叙述决不是详细的,只是为了说明这门学科目前仍然活跃地以挑战式姿态发展着。在本书附录中包含有许多标准的面心立方、体心立方和密排六方晶体的衍射花样*和绘制的菊池图。这些图和花样可以在许多著作中找到,但不幸的是,在这些著作中有很多衍射花样的指数不能自洽,很多菊池图的指数是不正确的。因为这些菊池图不包含它与相应习惯的极射赤面投影图之间应有的一个反演对称。本书中全部衍射花样和菊池图的指数都是自洽的。

作者希望对几位同事和朋友表示感谢,感谢他们提供了一些显微照片和恰当的插图说明。特别要感谢 E. 费罗斯夫人,在准备和复印许多图和照片时她给予了很大的帮助;也感谢波琳·德威格小姐,她为打印手稿花费了很多时间。

作 者

1975.3. 于伯明翰

* 国内有人称 Electron pattern 为电子衍射谱,也有人译成衍射花样,我们取后面这种译名。——译注

目 录

序

第一章 电子显微镜的基本操作	1
1-1 引言	1
1-2 电子显微镜的基本构造	1
1-3 象和衍射花样的关系	2
1-4 选区衍射花样	6
1-4-1 选区衍射的误差	7
1-5 透射电子显微镜中图象的形成	9
第二章 衍射花样的形成和分析	12
2-1 引言	12
2-2 根据电子衍射花样确定电子束方向 B 和衍射斑点指数 g	14
2-3 菊池线的成因和用菊池线测定入射束方向 B	19
2-4 衍射晶面与布拉格角的偏差的测定	23
2-5 菊池图	25
2-6 由电子显微象测定真实方向	27
第三章 象衬导论	29
3-1 引言	29
3-2 象衬理论	30
3-2-1 象衬运动学理论	30
3-2-2 象衬动力学理论	35
3-3 衬度计算结果概要	38
3-3-1 全位错的特点	39
3-3-2 层错等面缺陷的成象特点	43
3-3-3 偏位错的衬度	45
3-3-4 空洞及其他三维缺陷的衬度	45
3-3-5 扩张线衬度	47
第四章 晶体缺陷分析	48
4-1 引言	48

4-2	立体显微术和膜厚、膜面法线的测定	48
4-3	用象消失判据测定位错线的柏格斯矢量	50
4-4	利用实验象的计算机模拟来进行缺陷的鉴定	53
4-5	平面缺陷的分析	54
4-5-1	面心立方晶体中堆垛层错的分析	54
4-5-2	密排六方晶体中堆垛层错的分析	56
4-5-3	有序合金中反相畴边界的分析	59
4-5-4	应用于薄脱溶产物	60
4-6	偏位错的鉴定	61
4-6-1	面心立方金属中的偏位错	61
4-7	位错环性质的分析	64
4-7-1	纯刃型位错环	65
4-7-2	非刃型位错环的分析	67
4-7-3	小位错环的分析	72
4-7-4	大应变中心引起的衬度分析	74
第五章	缺陷分析的其他新技术	76
5-1	引言	76
5-2	弱束显微术	76
5-2-1	弱束技术的原理	78
5-2-2	弱束技术的实验方法	80
5-3	超高压电子显微镜 (H. V. E. M.)	82
5-4	扫描透射电子显微镜 (S. T. E. M.)	84
5-4-1	S. T. E. M. 作缺陷分析	87
5-5	一般进展	88
附录一	倒易点阵及一些重要的晶体学关系	91
附录二		96
参考文献		111

第 一 章

电子显微镜的基本操作

1-1 引言

本书的宗旨是尽量简明扼要地向读者介绍目前利用透射电子显微镜技术鉴定晶体缺陷的各种方法。

下面要讨论的这些方法的理论基础涉及到许多领域的概念,主要是电子光学、电子与晶体的相互作用、弹性理论、晶体缺陷理论和晶体学等。由于假定读者已具有关于上述各领域的基础知识,这里不准备再作介绍,而只在书末列举适用的专业参考书目供深入了解基础知识时参考。

为了便于以后讨论各种操作方法,介绍不同的技术,本章首先扼要说明电子显微镜的构造。

1-2 电子显微镜的基本构造

电子显微镜(以下简称电镜——译注)的主体由电子枪和安置在直立镜筒中的一组磁透镜组成,镜筒内的真空度抽到 10^{-5} 托以上。电子枪产生相干平行电子束,利用双聚光镜系统可使其照在样品上的束斑直径在 $1\sim 50$ 微米(μm)范围内变化。固定试样的特制样品台正好放进物镜孔内,并能让样品绕相互垂直的两根轴转动 30° 以上,以便进行专门的晶体学分析。通过样品的电子束在物镜后焦面上聚焦。这个物镜和所有电磁透镜一样,是会聚镜,在它的后焦面上会产生衍射花样,而在一次象平面上则呈现倒转的象。镜筒里后面三个透镜,即衍射镜、中间镜和投影镜,是用来放大图象或衍射花样。若衍射镜对物镜后焦面聚焦,萤光屏上就看到放大的衍射花样;反之,若衍射镜对一次象平面成象,就得到放大的试样象。典型的现代电镜在萤光屏上的最终放大率可在 $10^2\sim$

10^6 倍之间变化。形成电子显微象或电子衍射花样的两种不同操作方法的光路示意图分别见图 1-1 和 1-2。

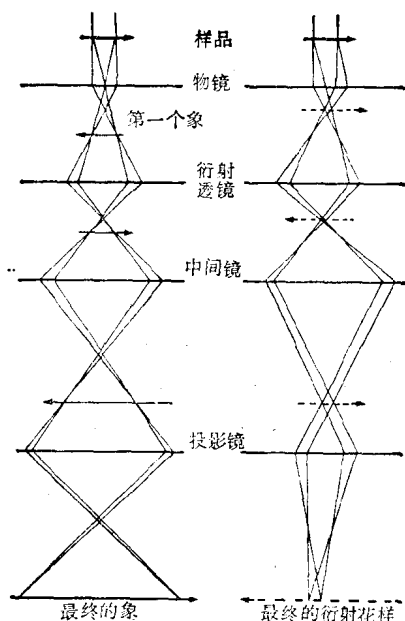


图 1-1 在电镜中形成电子光学象的光路示意图

图 1-2 在电镜中形成衍射花样的光路示意图

实际上, 在进行一切晶体缺陷分析时都把一个光栏插在物镜后焦面或其附近, 以保证只有一束电子参加成像。此外, 当缩短衍射镜焦距以使衍射花样在物镜后焦面上成象时, 还应在一次象平面处放置一个光栏限定产生衍射花样的试样区域, 这叫做选区电子衍射, 将在 1-4 节中讨论。

1-3 象和衍射花样的关系

如前所述, 要形成衍射花样必须改变流经衍射镜线圈的电流, 使衍射镜励磁强度降低, 即应把放大一次象所需电流减小。因为磁透镜造成的象转和透镜励磁强度有关, 显然在衍射花样和相应的电子显微象之间就有个转角。在任何操作条件下都必须知道这

个转角的大小和方向，这样才能把衍射花样所含信息和电子显微象联系起来。标定转角的常用方法是在一张底片上依次拍摄 MoO_3 晶体的衍射花样和电子显微象。 MoO_3 晶体通常长成易识别的长直棱垂直于 $[100]$ 方向。因此根据衍射花样中 $[100]$ 方向与晶体长直棱法线方向的夹角，立即就可求得转角。图 1-3 就是对于特定放大率和衍射位置采用二次曝光技术的例子，相对转角为 θ 度。目前的习惯都采取底片乳胶朝上印制显微象和衍射花样，所以实验所得转角与萤光屏上转角方向相同，就如图 1-3 所示。

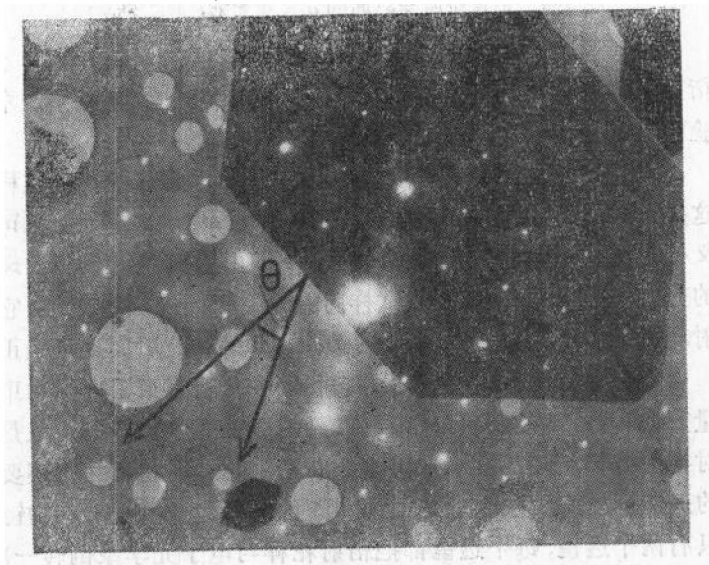


图 1-3 三氧化钼晶体的衍射花样和显微象重迭照片，
从中可直接得出衍射空间和象空间的磁转角 θ

转角方向一致特别有利于试验工作者从萤光屏上迅速评定晶体学特征，正是这个原因导致了乳胶朝上印相。

除了衍射镜强度变弱引起象转之外，衍射花样和显微象之间还可能会出现倒转。图 1-3 所示二次曝光技术不能察觉衍射花样和显微象之间这种附加的 180° 转动。但是很明显，除非必须知道方向的符号，即该方向是 $[hkl]$ 还是 $[\bar{h}\bar{k}\bar{l}]$ ，否则就没必要搞清图象

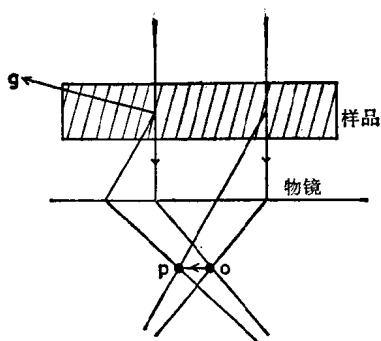


图 1-4 垂直于所绘晶面的 $\mathbf{g}$ 与矢量 $\overrightarrow{OP}$, 即与从透射束指向衍射束的方向一致

和衍射花样之间是否转动 180° 。然而确有这类试验(参见第四章), 试验中这种信息对全面解释电子显微象是必不可少的。

与一切会聚镜一样, 象和物是倒转的*, 但形成的衍射花样没有这类倒转。于是, 若在后焦面形成衍射斑 P (图 1-4), 那末可以定义衍射花样矢量 $\mathbf{g}$ 的方向为 O 到 P , 即由透射束斑 O 指向斑点 P 的方向。矢量 $\mathbf{g}$ 是相应的试样内的衍射平面的法线方向, 它与衍射花样的 $\overrightarrow{OP}$ 方向相同。从图 1-4 可以看出, 后面这点是正确的。反射面法线已清楚地画出, 它和图中从透射束引向衍射束的矢量方向一致。在萤光屏上最终看到的电子光学象即显微象是否相对衍射花样转动 180° , 取决于象和衍射花样在物镜之下还要被别的透镜倒转多少次。老式电镜和廉价的现代电镜一般在物镜之后只有两个透镜, 每个透镜都把衍射花样与电子光学象倒转一次, 结果在这些“三透镜”电镜中(其中“三”是指成象透镜数量), 终端象和衍射花样呈现出物镜所造成的象空间与衍射空间的 180° 倒转。然而, “四透镜”电镜的操作灵活性较大, 象与衍射花样既可能倒转也可能不倒转。例如图 1-5(a) 和 (b) 所示的形成终端象和衍射花样的光路示意图中, 终端象和衍射花样之间没有 180° 倒转; 相反, 图 1-1 和图 1-2 所示的同一电镜的光路图中, 却由于透镜组合不同而呈现倒转。

* 指的是实象。——译注

所以,对于现在已相当普遍的四透镜电镜来说,如果需要知道晶体学方向是正或负, 操作者必须知道在所用的具体操作条件下是否发生这两种象的倒转。电镜制造厂提供的手册通常缺少这方面的资料, 不过仍有数种方法能够确定, 在什么样的一组具体操作条件下会出现这种倒转。比如, 若把衍射镜欠焦, 它的成象平面位于衍射花样平面上方, 这样的象就不会相对于衍射花样倒转。于是, 只需比较正常象和散焦象就可以确定终端象和衍射花样之间是否倒转。当然, 最好用试样进行这种试验标定。试样可选前述的 MoO_3 , 因为它的特性易于识别。图 1-6(a) 的透镜组合与图 1-1 及 1-2 一致, 可以设想, 若衍射镜欠焦, 所见到的散焦衍射花样试样象 (图中只有散焦透射束象) 相对显微象是倒转的。图 1-6(b)

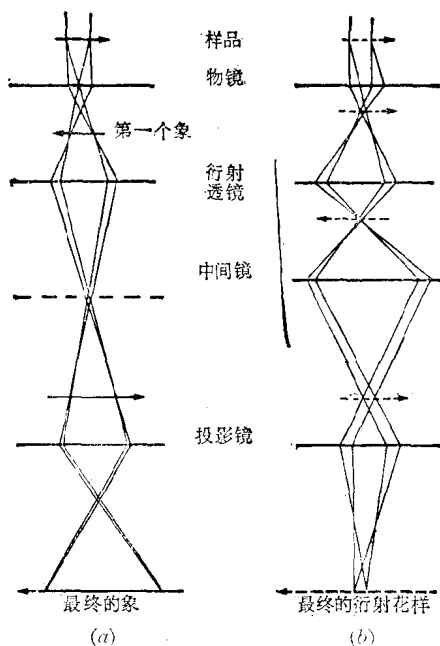


图 1-5 形成终端象(a)和衍射花样(b)的光路示意图 (显微象和衍射花样之间没有倒转, 这正与图 1-1 和 1-2 相反; 后者是同一电镜的不同操作方式, 终端象和衍射花样之间呈现倒转)

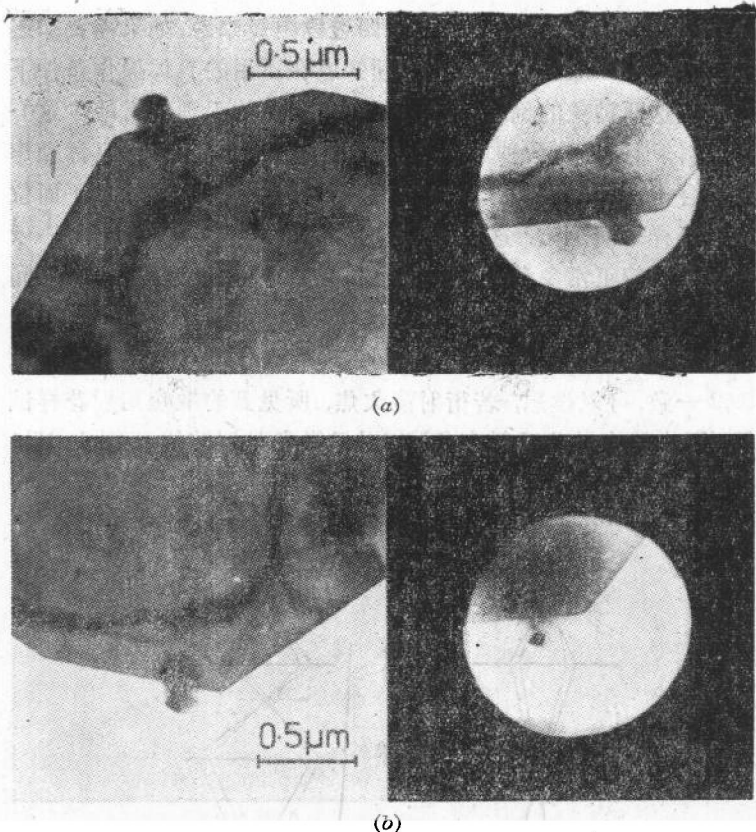


图 1-6 确定显微象和相应电子衍射花样之间是否反转 180° 的技术说明

- (a) 左边是正常的亮场电子显微象，它与欠焦衍射花样上看到的象相反，图上只看到透射束，透镜组合与图 1-1 及 1-2 一致；
 (b) 在这种场合下两种象之间没有倒转，透镜组合与图 1-5(a) 和 (b) 一致

的透镜组合与 1-5(a) 和 (b) 一致，在这种情况下，两种象没有相对倒转，所以与图 1-5 的光路图相符。

1-4 选区衍射花样

1-2 节中已指出，进行选区衍射时通常要把一个光阑放进一次象平面内限定试样在终端萤光屏形成衍射花样的区域。然而，若

选区光栏平面不与一次象平面准确共面，从光栏限定选区外边来的衍射束也可以参加衍射花样的成象。现在，既然光栏只能被放进一个固定好的平面内，所以应该在这个平面形成一次象，并让衍射镜对它聚焦。从实验上可以做到这点，就是用衍射镜把选区光栏聚焦到终端萤光屏上；要是先移走物镜光栏再这么做，可得到最好的精确度（然后重新推入物镜光栏），只用物镜对试样聚焦。这步操作能保证一次象平面和选区光栏在误差范围内共面。应该指出，必须对“三透镜”电镜进行这步操作是由于它的选区衍射只许可在一种放大倍数下进行（对于一种固定的投影镜设计而言），这正是此类电镜的重大不便之处。更现代的“四透镜”电镜由于增加了灵活性，克服了这种限制，可采用的选区衍射典型放大倍数是10000到500000倍。

如果在衍射工作中要考虑误差，以使衍射数据与显微象的空间位置准确对应起来，还必须考虑会使选区光栏限定的区域之外也产生衍射束的两种因素。其一是可达到的象及光栏的聚焦精确度，其二是物镜球差，下面讨论这两项误差。

1-4-1 选区衍射的误差

(i) 聚焦误差

假定物镜过焦一个距离 d ，如图 1-7 所示，那末可以看出，光栏限定区域之外的离轴束仍然可通过光栏。图 1-7 说明与透射束成 α 角的电子束来自 BB' 限定的区域，而不是来自光栏限定的区域 AY 。这项误差的偏离就是 $x=BA$ ，并可求得 $x=\pm d\alpha$ ，式中 d 是聚焦误差，+号表示过焦。显然，离轴远的衍射束要比离轴近的衍射束误差更大。要揭示这点只需把电镜旋钮打到衍射位置，然后依次选择离轴衍射束成象就行了（这种方法形成低分辨率暗场象，见 1-5 节）。 α 越大，选用的电子束离轴越远，衍射光栏限定的成象试样区域偏离透射束的成象试样区就越远。这可参看图 1-8，它选的是一块 MoO_3 晶体。对于同一个物镜聚焦位置，用图 1-8(c) 圈定的衍射束成象[图 1-8(b)]和透射束成象[图 1-8(a)]相对错动约 0.1 微米。若物镜故意散焦，如图 1-8(d) 所示，则选区也变

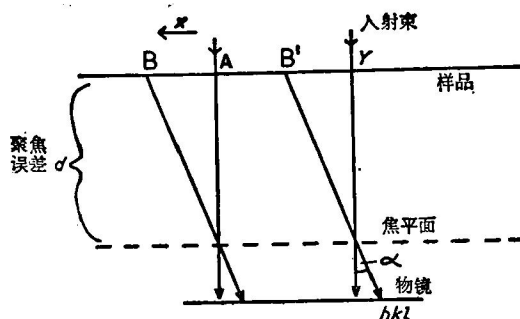


图 1-7 说明物镜聚焦不正确, 选区光栏选定区域 AY 出现误差的根源的光路示意图(已标出聚焦误差 d , BB' 产生的离轴光线可通过光栏)

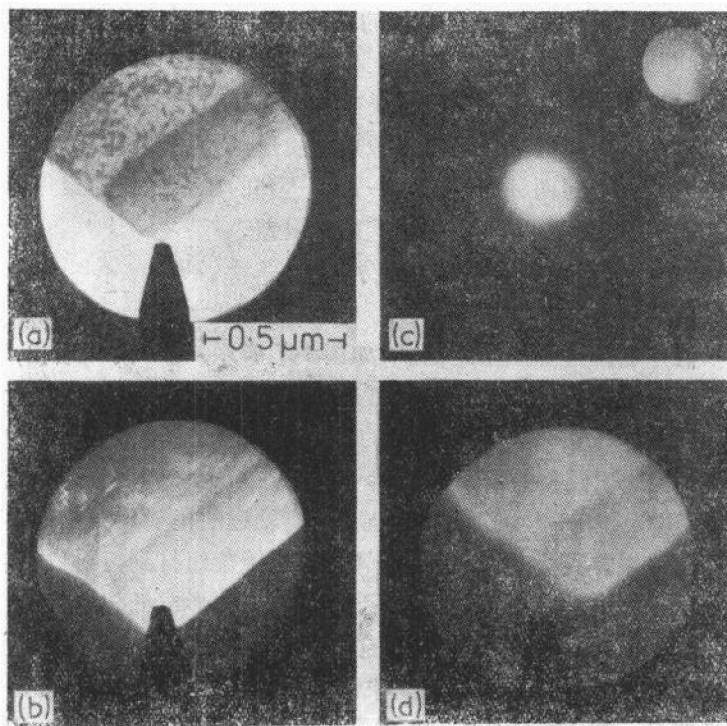


图 1-8 电子显微象(按次序采用透射束 (a) 和图 (c) 中圈定的离轴束 (b) 对某一物镜操作位置成像。图 (d) 中同一离轴束在第二种物镜操作位置成像, 这时聚焦误差更大。注意: (a), (b), (d) 的成像部位有变化。在显微象上可见电子束挡板, 所以能够从固定不变的束斑挡板阴影判断成像区域的变化)

化。图 1-8 所示选区误差也与物镜球差有关, 现在讨论这项误差的含义。

(ii) 与球差有关的误差

磁透镜的球差总是把离轴束聚焦到比近轴束更接近透镜的地方。因此即使没有聚焦误差, 与透射束成 α 角的衍射束也会在一次象平面上造成偏移距离: $y = MC_s\alpha^3$, 式中 M 是放大倍数, C_s 是球差系数(见图 1-9)。那末在试样平面上的相应偏移误差也是 α 的函数, 并可简化为 $C_s\alpha^3$, 因此不同衍射束将来自试样的不同区域。

现代电镜的典型数据是 $C_s = 3$ 毫米*, 低指数衍射束 $\alpha = 0.02$ 弧度, 误差大约 0.025 微米。然而, 由于这种误差随 α^3 变化, 故象 2~3 微米那样大的误差很容易发生。至于老式电镜, 其 $C_s = 12$ 毫米, 误差更大。如同 1-4-1 节已指出的, 聚焦误差的符号取决于散焦的符号, 并且对于特定的衍射束和聚焦误差组合, 选区误差可以为零。尽管如此, 这种幸运的状况很难出现。因而在研究例如再结晶这类问题时, 必须具体考虑这项误差的大小, 因为正确解释新生的再结晶小晶粒和衍射花样之间的关系是至关重要的。

1-5 透射电子显微镜中图象的形成

1-2 节中已指出, 使试样形成电子显微象时要把光阑放进物镜后焦面。进行晶体缺陷分析实验时, 总是只允许一束电子通过光阑, 选透射束成象就得到亮场象, 取衍射束则得到暗场象(见图 1-10)。最现代化的电镜在试样上方配备有偏转线圈, 它能使任何衍射束都折回电镜光轴而得到高分辨率暗场象。使入射电子束偏转的方法可把减小离轴束成象分辨率的球差降低到最小。

只许一束电子参加成象的结果显示不了被检测试样的周期性, 因为要在图象中呈现任何周期性, 至少必须有两束电子在一次象平面相干迭加。晶体点阵清晰的周期性只能在极其细心制备的薄试样上观察到。尽管点阵直接分辨方法用得越来越多(见第

* 原书 $C_s = 3$ 毫米可能大些, 据我们所知, 现代电镜的球差系数为: EM-400, $C_s = 1.8$ 毫米; 国产 DSA4-10, $C_s = 1.3$ 毫米; 最新技术有 $C_s = 0.5$ 毫米的。——译注

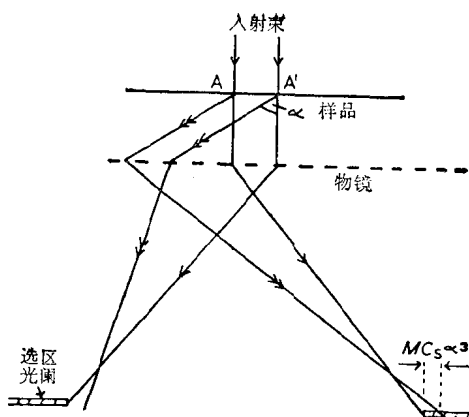


图 1-9 说明物镜球差使选区光阑选定区域出现误差的光路图(衍射束和直接束成 α 角)

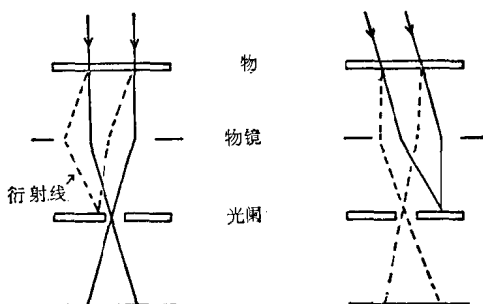


图 1-10 形成亮场象(a)和暗场象(b)的光路示意图(注意在(b)中试样上方的电子束已偏转,所以得到高分辨率暗场象)

五章),但衍衬机理*仍是普遍采用的技术。这种方法只许一束电子参加成象(衍衬技术不象点阵直接分辨方法那样,对试样厚度、制样技术和电镜分辨率要求那么严格)。

从图 1-11 上的光路图很容易领会衍衬机理。图中刃型位错使晶面弯曲,致使局部区域满足布拉格条件;反之,离位错中心较远的平面不发生弯曲,故不满足衍射条件。根据这幅简图可以预料,

* 在某些成象条件下,相位衬度也起作用(看第三章)。

离开晶体底面的衍射束的振幅应该处处皆小,只是在位错附近(并且只在一侧)衍射振幅大。因为衍射镜只放大一次象中包含的信息(见图 1-11),所以从试样得到的终端象仅仅反映按一定方向离开晶体的电子强度分布,此方向是物镜光栏选取并限定的。根据简化的示意图(图 1-11)可以预料,位错在亮场象中呈暗线;相反,在暗场中应是亮线。事情当然不象这里所说的这么直截了当(正如在第三章中所讨论的),然而,无论如何衍衬机理还是可通过这种简单的衍衬模型来加以理解。

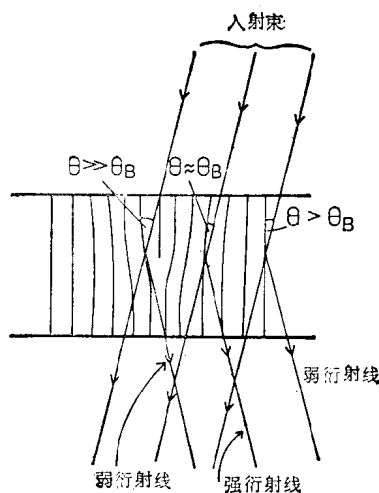


图 1-11 说明衍衬机理的光路图 (在位错的右手侧,晶面被弯曲到更接近布拉格条件的位置;因此在此部位,逸出晶体的透射束强度要比离开位错的其他部位弱;这是由于其他部位衍射不那么强)

根据图 1-11,很显然,采用衍衬技术观察图象必定依赖于晶体取向,即依赖于衍射条件。所以要正确解释观察到的衬度必须精确地确定晶体取向和衍射条件。这里,精确选区衍射技术的重要性就显示出来了。事实上,衍射花样包含大量信息,是缺陷分析所必不可少的。下一章将阐述衍射花样的形成并作出解释。