

X射线学及电子显微术的进展

全国第二届金属物理学术会论文集編輯委员会 編

上海科学技术出版社

双极性半导体器件微分方程理论

作者：(日) 田村 孝一 著 王 德 译

中国科学院图书馆藏

54.723
223

X射线学 及 电子显微术的进展

全国第二届金属物理学术会论文集编辑委员会 编

54.723 / 223

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本文集是中国科学院、中国金属学会、中国物理学会于1962年年底在上海召开的全国第二届金属物理学术会议上八篇綜合性評述論文的汇编。

全集包括两个主要部分:第一部分叙述現代实验 X 射线学中几个方面的原理、方法及应用,如晶体的电子密度测定中的光学轉換,不完整晶体的漫散衍射,小角度散射,纖构测定, X 射线譜精細結構研究,以及微区域 X 射线譜分析等。第二部分介紹透射电子显微术中衍衬法成象的理論及其用于观测晶体中位錯的实验結果。两部分內容都着重介紹这些方法在金属物理及金属学方面的实际应用。

本文集适合于金属物理、金属学以及其他有关专业的科学技术人員参考。

本文集由全国第二届金属物理学术會議論文集編輯委员会主編,編輯工作由許順生同志担任。

X 射线学及电子显微术的进展

全国第二届金属物理学术會議論文集編輯委员会 編

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海市印刷三厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 9 28/32 插頁 4 排版字數 203,000

1966 年 4 月第 1 版 1966 年 4 月第 1 次印刷

印數 1—1,300

統一書號 13119·705 定價(科七) 2.10 元

前 言

解放后,我国金属科学技术工作者,在中国共产党和毛主席的英明领导下,为建设社会主义而奋斗,经过不断学习,不断实践,不断总结,而不断有所前进。近几年来,由于生产的飞跃发展,科学研究工作也密切联系实际,朝着赶超国际先进水平方向迈进,对于实验技术提出了愈来愈高的要求。一些解放前在国内几乎是空白的实验科学如应用X射线学及电子显微术等,已经逐渐成为金属科学技术工作者经常使用和不可缺少的工具。有关这些近代实验科学的理论、仪器设备以及实验方法等方面的进展也受到了普遍的重视。从事这方面工作的同志们迫切希望能够时常有交流工作经验和相互学习的机会。

中国科学院、中国金属学会和中国物理学会鉴于此,于1962年年底在上海召开了全国第二届金属物理学术会,专门讨论有关X射线学及电子显微术两门实验科学的问题。会上除去宣读和讨论了不少篇原始的论文及工作报告外,还特邀了一部分同志就这两门学科中发展较快的几个方面,撰写了八篇综合性评述论文进行介绍。其中属于X射线学中不同方面者六篇,属于电子显微术中衍射法的原理及应用者二篇。虽然它们还不足以反映这两门学科的全貌,但对于到会同志的相互学习是有所裨益的。

为了满足我国广大科学技术工作者的需要,使这些实验科学能够获得更大的应用和发展,经出席同志建议,将上述八篇综合性论文汇编出版。并推选周志宏、方正知、冯端、许顺生、余瑞璜、周如松、胡玉和、郭可信、陶正耀、钱临照、颜鸣皋、戴礼智等组成编辑委员会主持其事,本论文集的具体编辑工作由许顺生同志担任。

周 仁 1965年10月

08661

目 录

前 言

晶体电子密度测定的一项重要进展——光学轉換·····余瑞璜	1
不完整晶体的漫散衍射·····郭可信	27
X 射綫小角度散射·····許順生	76
金属纖构的 X 射綫測定 ·····顏鳴皋	140
X 射綫譜精細結構研究的介紹·····陈 玉	201
微区域 X 射綫发射光譜分析法的进展 ·····徐萃章	211
电子显微鏡衍衬法成象的理論·····馮 端	267
金属中位錯的电子显微鏡衍衬法观测·····錢临照 楊大字	287
索 引	

晶体电子密度测定的一项重要 进展——光学轉換

余 瑞 璜
(吉林大学)

金属电子结构是金属电子理论的基础，而金属电子结构又直接与金属中电子密度有关。所以用实验方法测定金属晶体的电子密度，近年来随着 X 射线强度测定技术的进展而日趋重要。这篇报告仅就简单而又极有前途的一种测定技术，即体现 X 射线衍射的光学轉換技术，亦即光学衍射仪技术，作一粗略介绍。

一、电子密度的傅氏级数展开

1. 电子密度的傅氏级数表达形式

完整晶体都由大量晶胞组成，每个晶胞又都一样。它们在三维空间中作周期性的排列，成为金属单晶体。因此，金属单晶体的电子密度也作周期性变化。也就是说：在晶体空间中电子密度是三维空间周期性函数。因此电子密度 ρ 完全符合傅氏级数展开的条件，而有

$$\rho(xyz) = \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} A(hkl) \times \cos \left(2\pi \frac{hx}{a} + 2\pi \frac{ky}{b} + 2\pi \frac{lz}{c} - \alpha_{hkl} \right) \quad (1)$$

式中 h, k, l 是任意整数或零， x, y, z 是晶体中任意一点的坐标， a, b, c 是三个晶轴轴长。 $A(hkl)$ 和 α_{hkl} 称为傅氏幅度与相角。

由于每一晶胞的密度变化都完全相同，知道一个晶胞的密度，就知道其他晶胞的密度。因此我们可以把研究限制在

$$-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}, \quad -\frac{b}{2} \leq y \leq \frac{b}{2}, \quad -\frac{c}{2} \leq z \leq \frac{c}{2}$$

之間。

2. 傅氏幅度 $A(hkl)$ 測定

根据三角函数 $\cos$ 、 $\sin$ 的正則性质, 我們有:

$$\begin{aligned} & \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \sin 2\pi \left(h_1 \frac{x}{a} + k_1 \frac{y}{b} + l_1 \frac{z}{c} \right) \\ & \quad \times \sin 2\pi \left(h_2 \frac{x}{a} + k_2 \frac{y}{b} + l_2 \frac{z}{c} \right) dx dy dz \\ & = 0, \quad \text{若 } h_1 \neq h_2, k_1 \neq k_2, l_1 \neq l_2 \left\{ \right. \\ & = \frac{abc}{2}, \quad \text{若 } h_1 = h_2, k_1 = k_2, l_1 = l_2 \left\{ \right. \end{aligned} \quad (2a)$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \cos 2\pi \left(h_1 \frac{x}{a} + k_1 \frac{y}{b} + l_1 \frac{z}{c} \right) \\ & \quad \times \cos 2\pi \left(h_2 \frac{x}{a} + k_2 \frac{y}{b} + l_2 \frac{z}{c} \right) dx dy dz \\ & = 0, \quad \text{若 } h_1 \neq h_2, k_1 \neq k_2, l_1 \neq l_2 \left\{ \right. \\ & = \frac{abc}{2}, \quad \text{若 } h_1 = h_2, k_1 = k_2, l_1 = l_2 \left\{ \right. \end{aligned} \quad (2b)$$

$$\begin{aligned} & \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \cos 2\pi \left(h_1 \frac{x}{a} + k_1 \frac{y}{b} + l_1 \frac{z}{c} \right) \\ & \quad \times \sin 2\pi \left(h_2 \frac{x}{a} + k_2 \frac{y}{b} + l_2 \frac{z}{c} \right) dx dy dz = 0 \end{aligned} \quad (2c)$$

将上三式应用到式(1)就得:

$$\begin{aligned} & A \cos \alpha_{hkl} \\ & = \frac{2}{abc} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \rho(xyz) \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right) dx dy dz \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & A \sin \alpha_{hkl} \\ & = \frac{2}{abc} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \rho(xyz) \sin 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right) dx dy dz \end{aligned}$$

3. 傅氏幅度与晶体结构因数

根据晶体结构因数 $F(hkl)$ 的定义, 我们可以得出

$$\begin{aligned}
 |F(hkl)| &= 2 \left\{ \left[\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \rho(xyz) \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right) dx dy dz \right]^2 \right. \\
 &\quad \left. + \left[\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \int_{-\frac{b}{2}}^{\frac{b}{2}} \int_{-\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} \rho(xyz) \sin 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right) dx dy dz \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\
 &= V_c A(hkl)
 \end{aligned}$$

式中 V_c 是一个晶胞的体积。

因此有:

$$\begin{aligned}
 \rho(xyz) &= \frac{1}{V_c} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} \sum_{-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \\
 &\quad \times \cos \left[2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} + l \frac{z}{c} \right) - \alpha_{hkl} \right] \quad (3)
 \end{aligned}$$

式中 $|F(hkl)|$ 完全可由实验测出。因此, 若 α_{hkl} 为已知, 则 $\rho(xyz)$ 可以完全确定。

金属晶体的结构, 一般说来, 都比较简单, α_{hkl} 容易确定; 因此 ρ 的确定也比较简单。

让我们举两个例子来具体认识晶体中电子密度的变化。

二、晶体电子密度举例二则

1. 电子密度投影在一条轴线上——NaCl 投影在 $[111]$ 轴线上

NaCl 中 Na^+ 离子和 Cl^- 离子都分别位置在相互穿插、相互平行而公共垂直于 $[111]$ 轴线的平面内, 如图 1 所示。

所以, 若单晶体的 NaCl 以 $[111]$ 方向为柱轴切成一圆柱 (图 2), 那么 Cl^- 离子和 Na^+ 离子将分别位置在如图 2 中的 a 、 b 圆盘上, 这些圆盘都垂直于 $[111]$ 轴线。将这些圆盘上离子中的电

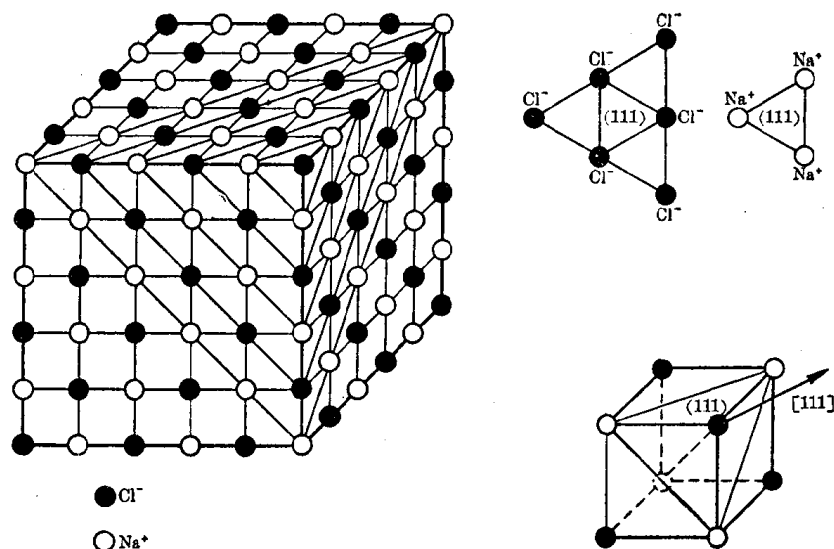


图 1

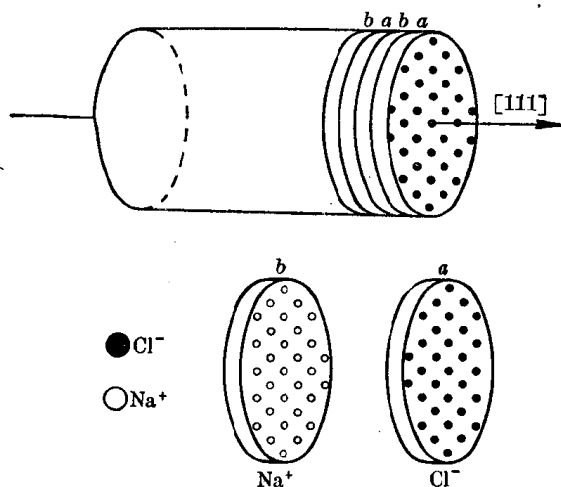


图 2

子分布全部投影到 $[111]$ 轴线上, 就得到 NaCl 沿 $[111]$ 方向的电子密度的周期性变化, 如图 3 的示意图, 它的周期是 $d_{111} \equiv d$ 。

若利用第一节中的同样道理就会求得沿 $[111]$ 方向以 w 为坐标变数的电子密度如下:

$$\rho(w) = \frac{1}{d} \left[F_{000} + 2F_{111} \cos 2\pi \frac{w}{d_{111}} + 2F_{222} \cos 4\pi \frac{w}{d_{111}} + 2F_{333} \cos 6\pi \frac{w}{d_{111}} + \dots \right] \quad (4)$$

因此只要从 X 射线衍射实验中测出 $F_{111} \equiv F(111)$ 、 $F_{222} \equiv F(222)$ 、 $F_{333} \equiv F(333)$ 、 $\dots$ 后, $\rho(w)$ 就完全可以算出。 $F_{000} = Z_{\text{Na}^+}; Z_{\text{Cl}^-}$ 是两个离子 Na^+ 和 Cl^- 的电子总数。

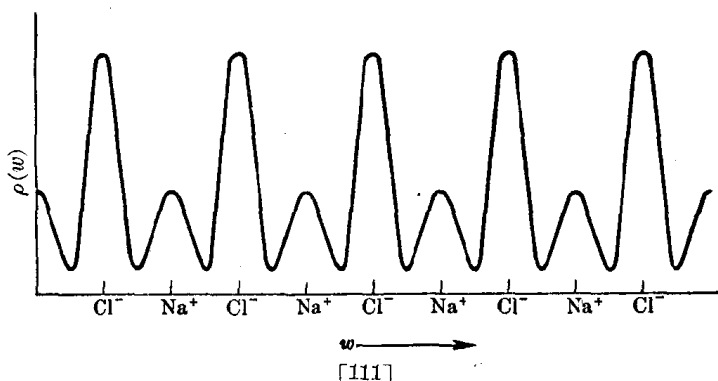


图 3

2. 不同温度下 NaCl 在 [111] 轴綫上的电子密度投影

一个有名的经典实验^[1]是利用上述技术来测出食盐在不同温度下电子密度分布的变化。实验很简单,只要将食盐在不同温度下,测量 X 射线衍射线 111、222、333、 $\dots$ 的强度,从而推出 F_{111} 、 F_{222} 、 F_{333} 、 $\dots$ 。 α_{111} 、 α_{222} 、 α_{333} 、 $\dots = 0$ 。再利用式(4)就可以算出不同温度下的电子密度分布。图 4a 就是在一个晶胞中三种不同温度 ($T = 86^\circ\text{K}$ 、 290°K 和 900°K) 的结果。

更细致的工作显示出,每一个顶峰下总电子数的确接近于 $Z_{\text{Na}^+} = 10$; $Z_{\text{Cl}^-} = 18$ 。

上述曲线很明显地表示出,低温 86°K (即液体空气温度) 下电子比较集中,因此顶峰最高,峰幅最窄。室温下 290°K 次之,而在高温 900°K 下,由于热运动使顶峰降低,峰幅变宽,有如图 4b 所示。

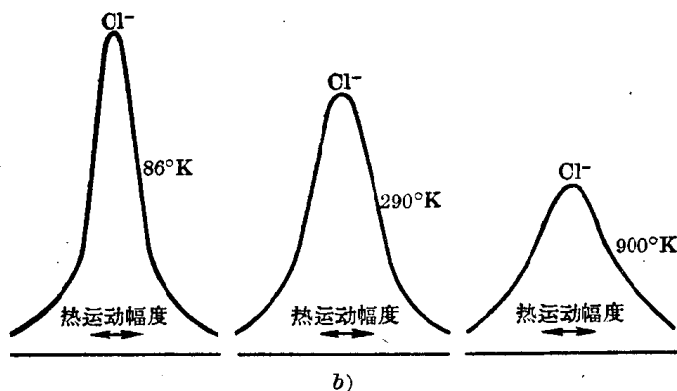
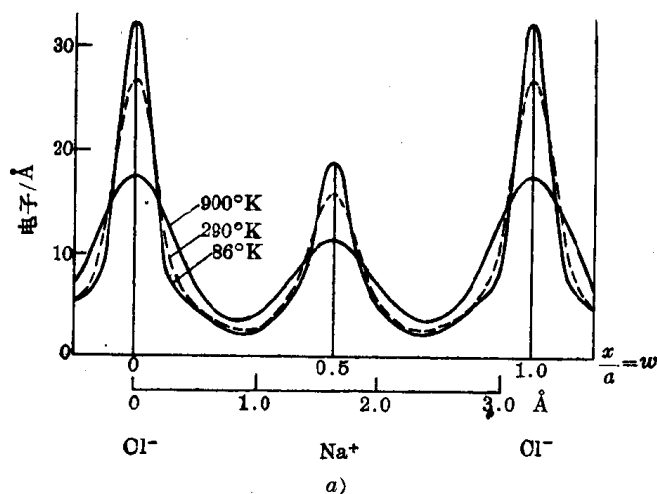


图 4

这个实验生动地由 X 射线衍射强度直接显示出原子的热运动。

3. 三度空间中电子密度截面

让我们举一个对研究钢铁有兴趣的例子，即渗碳体中铁原子和碳原子的电子分布。

渗碳体的晶体结构早在 1932 年即初步测定^[2]，电子密度的测定则在 1940 年^[3]。渗碳体属正交晶系。图 5 是它的结构图， a 、 b 轴在纸平面内， c 轴则垂直纸面。图 5 中的大圆圈表示铁原子而小圆圈则表示碳原子。晶胞的 ab 截面边界用虚线表示，原点在左

下角。每一原子的中心坐标 x 、 y 由圆圈的中心位置表示，它的 z 坐标在图上也略可看出。最近的圆圈表示 $z=0.25$ 的原子，而最远的圆圈则表示 $z=-0.25$ 的原子。所以总共只画出了 $-\frac{1}{4} \leq z \leq \frac{1}{4}$ 半个晶胞中的原子位置。

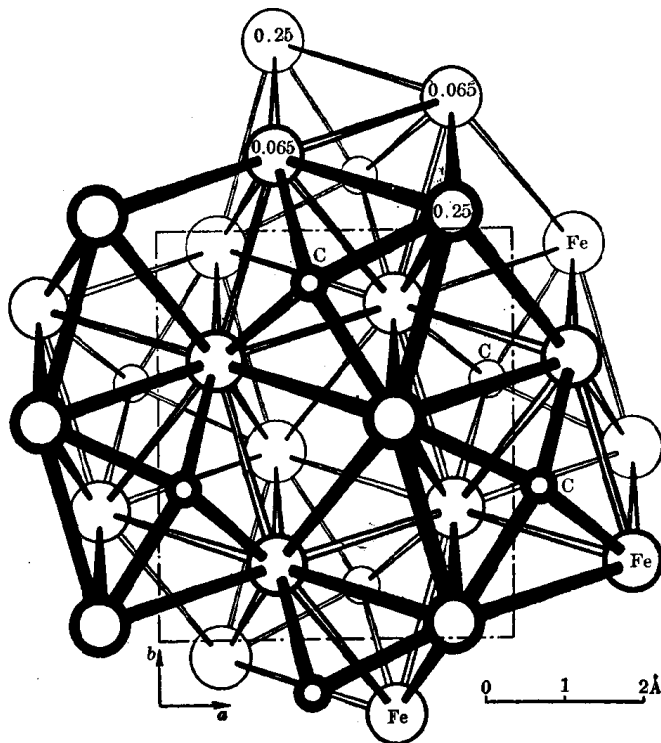


图 5

现在来看这个结构在两个截面中的电子密度（实际密度而不是投影）。两个截面都平行纸面，它们的高度分别是 $z=0$ 和 $z=\frac{1}{4}$ 。由图 5 可以检查出截面 $z=0$ 上没有原子中心。但靠近这个面有四个原子中心，两个在截面之前即 $z=0.065$ ，两个在截面之后，即 $z=-0.065$ ，见图 6a。

在截面 $z=\frac{1}{4}$ 上则有两个铁原子和两个碳原子的中心，这些

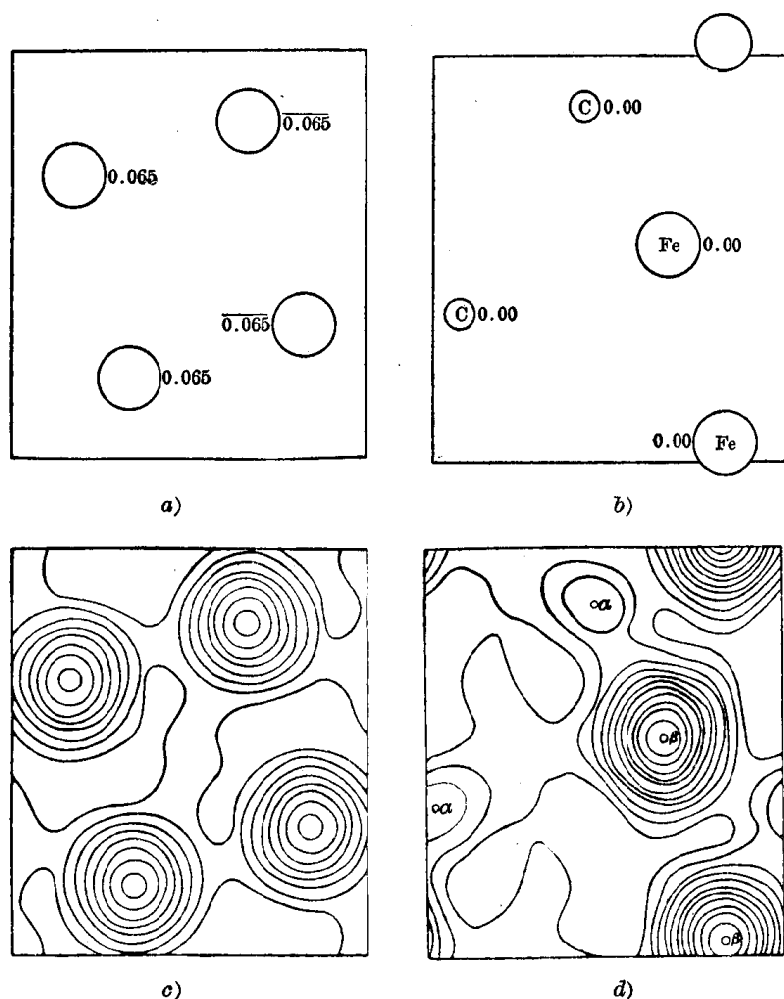


图 6

中心表示在图 6b。相应于两个图的电子密度表示在图 6c 和图 6d。

在图 6c 和图 6d 中等高线都按每立方埃 ($\text{\AA}^3$) 中有一个电子的密度递增来表示。所以在图 6d 中, 铁原子由密度为零到最中心的第 12 圈的等高线时, 中心密度是每立方埃 12 个电子。而碳原子中心则只是第三圈等高线, 每立方埃三个电子的密度。

在图 6c 中, 最里面的等高线是第 8 圈, 显示反映铁原子的电子密度只是每立方埃 8 个电子。

現在,既然图 6c 中峰巒中心的电子密度只是每立方埃 8 个电子,因此和图 6d 比較就得出結論,即鉄原子中心不在图 6c 的平面 $z=0$ 內。实际上图 6a 告訴我們鉄原子的确不在 $z=0$ 內,有两个是 $z=0.065$, 另外两个是 $z=-0.065$ 。

在图 6d 中,两个碳原子中心密度是每立方埃 3 个电子,和鉄原子最高密度为每立方埃 12 个电子的密度的比例为 $\frac{3}{12} = \frac{1}{4}$ 。現在鉄、碳的原子序数之比是 $\frac{z_C}{z_{Fe}} = \frac{6}{26} = \frac{1}{4.3}$ 和 $\frac{1}{4}$ 很接近,說明图 6d 中的 β 和 α 峰的确是鉄、碳原子。

实际上將鉄原子所占体积的电子总数和碳原子所占体积的电子总数积分起来,得到的数目分別是:

$$n_{Fe} = 4\pi \int_0^{a_{Fe}} \rho(r) r^2 dr = 23.1$$

$$n_C = 4\pi \int_0^{a_C} \rho(r) r^2 dr = 4.7$$

式中 a_{Fe} 和 a_C 是由原子中心到 $\rho=0$ 的距离。考虑到 Fe 和 C 的一部分外壳电子在点陣中公有化,所以 23.1 和 $z_{Fe}=26$ 相比, 4.7 和 $z_C=6$ 相比得出鉄和碳的公有化电子数分別为:

$$\Delta n_{Fe} = 26 - 23.1 = 2.9 \approx 3$$

$$\Delta n_C = 6 - 4.7 = 1.3 \approx 1.5$$

也相当合理。这个結果能直接看出公有电子数,証明这种用 X 射綫方法直接定出电子密度是一个相当有效和可靠的方法。

这种电子密度的測定是客观的实驗結果,反映客观的真实情况。它的效果比显微鏡更定量地反映出物质存在的本来面目。放大倍数达到千分之一埃。

但是,它和显微鏡不同,制造一張图案,要消耗大量劳动。最大的劳动量是在計算 $\rho(xyz)$ 的数值。

因此用 X 射綫測定电子密度的科学研究有几个基本問題,而內中的一个問題是如何簡化造象的劳动,即如何縮短時間来求出 $\rho(xyz)$, 这就是本篇報告中所計劃介紹的中心目标。介紹一种簡

便求 ρ 的方法,即光学轉換方法。

三、光学轉換与倒易空間轉換—— 电子密度与傅氏幅度

現在来介紹測定电子密度的一个有趣而同时又十分有用的表达方法,即光学轉換。讓我們先看一个最简单的例子。

1. 显微鏡的阿貝成象原理

設想有一个光栅 G 由 Cl^- 和 Na^+ 离子組成,如图 7 最左方所示,高峰所在表示光强透过最大。高峰的光經過透鏡 L 后在焦面 S 上形成光譜 $\cdots, F_{-7}, \cdots, F_{-2}, F_{-1}, F_0, F_1, F_2, \cdots, F_7$, 最后成象在 P 处。每一个光源 O_n 形成相应的象 I_n 。所以 O_{-1} 光源所发射而又經過透鏡所透过光最后就收敛到影象 I_{-1} 。

这是通常的看法。另一个更深刻的看法是注意光譜 $\cdots, F_{-7}, \cdots, F_7, \cdots$ 的作用。由图看到,右側的任何影象 I_n , 都可以看作是一序列光譜点 $\cdots, F_{-7}, F_{-6}, \cdots, F_0, F_1, \cdots, F_7, \cdots$ 的总和。

若将光綫傳播的方向反过来,那么这些光譜点 $F_0, F_1, F_2, \cdots, F_7, \cdots$ 就会反过来透过透鏡 L , 收敛成原象 $O_0, O_1, O_2, \cdots$ 等。

因此光譜点 $F_{-7}, \cdots, F_7, \cdots$ 等和影象 $I_0, I_1, \cdots$ 或和原象 $O_0, O_1, \cdots$ 都有密切的几何关系。

若原象 $O_0, O_1, O_2, \cdots$ 表示电子密度, $F_0, F_1, F_2, \cdots$ 就相应于傅氏幅度 F_h 。若用真实和倒易空間的术语來說,那就是 $O_0, O_1, O_2, \cdots$ 代表真实空間的結点而 $F_0, F_1, F_2, \cdots$ 則代表倒易空間的結点。

下面讓我們用两度空間的光学系統来精确找寻这个关系。

2. 真实空間与倒易空間^[4]

設想有一块不透明的薄片 G , 在它上面钻穿有网状的小孔, 形成两度空間的結点, 結点間距沿 a 軸方向是 a , 沿 b 軸方向是 b , 內中一孔作为原点 O (見图 8 左側)。設想一个平面波的光源 W_0 , 平行地傳播而通过这个两度空間的光栅 G 。設由 G 上孔洞通过向右侧傳播的光在某一个方向 R 組成一个平面波前 W , 这个波前

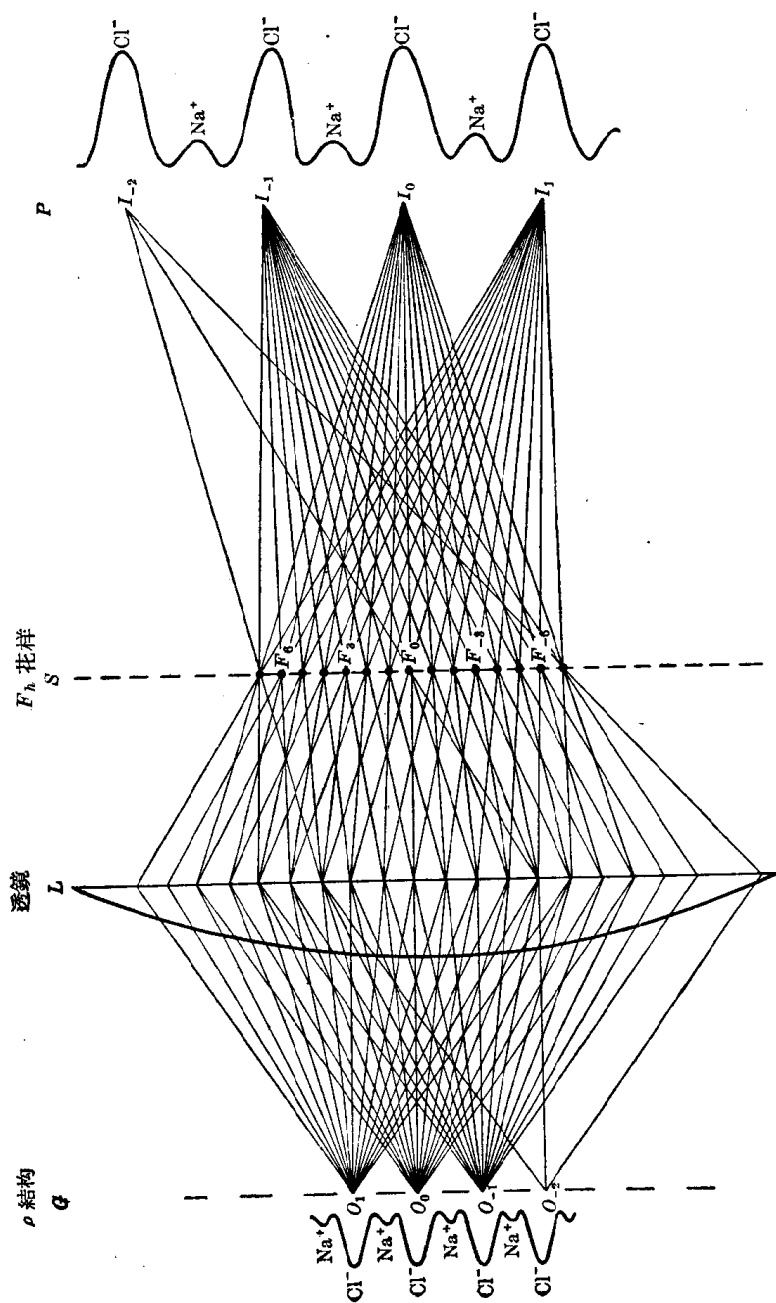


图 7