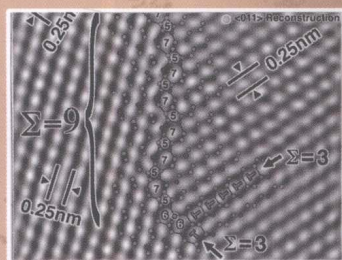




材料微观结构的 电子显微学分析

黄孝瑛 著

THE MICROSTRUCTURE
OF MATERIALS
AND ITS ELECTRON
MICROSCOPY
ANALYSIS



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

材料微观结构的电子显微学分析

THE MICROSTRUCTURE OF MATERIALS AND
ITS ELECTRON MICROSCOPY ANALYSIS

黄孝瑛 著

北 京
冶金工业出版社
2008

内 容 简 介

本书共分 12 章。第 1~4 章是电子显微镜图像分析的原理和基础知识,包括晶体学基础、倒易点阵、衍射衬度运动学理论及衍射衬度动力学理论。第 5 章论述了金属与合金的强化机理与材料的微观结构,简要介绍了材料科学提出的需要借助电子显微镜技术进行分析研究的微观结构问题。第 6~9 章介绍了近年来应用较多的电子显微分析新技术和方法,包括电子能量损失谱、高分辨电子显微术、会聚束电子衍射、电子背散射衍射与取向成像显微术。第 10、11 两章叙述了材料结构分析中晶体缺陷的衬度分析。第 12 章较全面地综述了材料科学中的界面(表面、晶界和相界)问题。

本书将电子显微学理论、分析技术和在材料科学中的应用密切结合,兼顾不同层次读者在专业和应用基础知识方面的需要,适用于材料、物理、化学、化工、机械、微电子、生物和医学等学科的本科生、研究生和材料科学与工程专业的教师,可以作为他们的专业基础课的教材和教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料微观结构的电子显微学分析/黄孝瑛著. —北京:
冶金工业出版社, 2008. 4

ISBN 978-7-5024-4245-3

I. 材… II. 黄… III. 材料科学—电子显微学分析
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 009179 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张 卫 张爱平 王雪涛 美术编辑 王耀忠

版式设计 张 青 责任校对 王贺兰 李文彦 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4245-3

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2008 年 4 月第 1 版; 2008 年 4 月第 1 次印刷

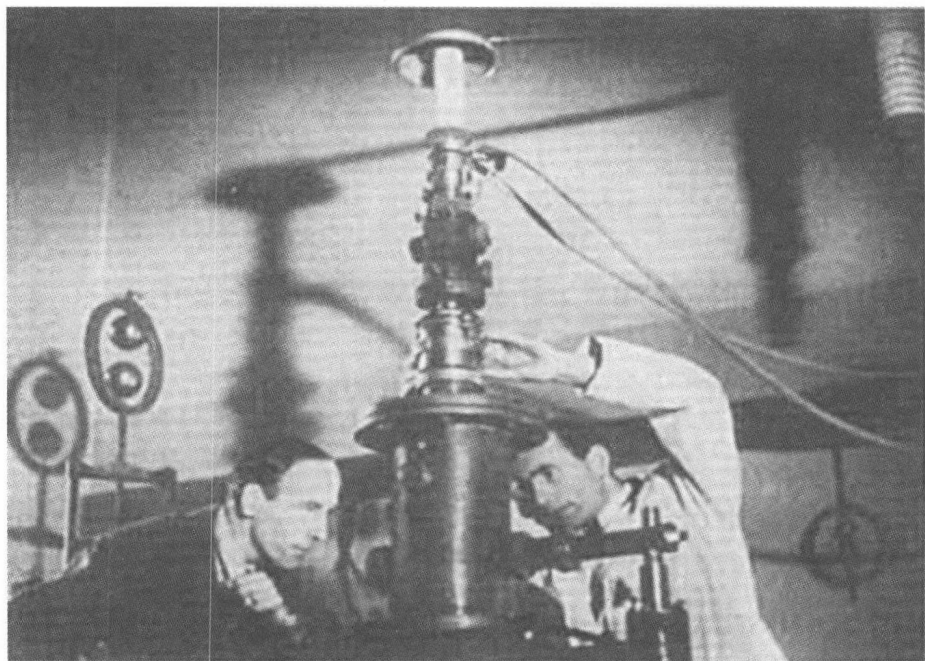
169mm×239mm; 40.25 印张; 739 千字; 619 页; 1~3000 册

110.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



E. Ruska 教授(左)和他在 1932 年发明的第一台电子显微镜

序 1

作为《自然科学进展》的主编,我和黄孝瑛教授有过十几年的交往,他在该杂志编辑部主要负责中文版的组稿、审稿与定稿等工作,通过他和编辑部同仁的共同努力,该杂志在国内建立了很好的声誉,英文版已进入SCI,中文版连续几年成为“中国百种杰出学术期刊”之一,在此我对他表示衷心的感谢。

黄孝瑛教授不仅是一位治学严谨、卓有成就的科学家,书法绘画方面在国内也享有盛名。他长期在北京钢铁研究总院从事电子显微镜工作,除了精通电子显微分析理论以外,特别在对实际材料细微组织结构和失效分析等方面进行了深入研究,积累了丰富经验,并做出了令人瞩目的贡献:一方面他编著出版了五本专著(《电子衍衬分析方法》、《透射电子显微学》、《电子显微镜图像分析原理与应用》、《材料结构电子显微分析》、《电子衍衬分析原理与图谱》);另一方面,他受聘于几所大学和研究院所,担任兼职教授,多次讲授电子显微分析原理,结合多年实践,用实例阐明材料的微观结构和宏观性能的关系。这种生动灵活的教学方法无疑受到听众的欢迎,为培养实用型人才,做出了很大努力;与此同时,长期的实践也使他的著作内容不断得到充实。

他的著作经过教学的考验,普遍反映深入浅出、通俗易懂,比较实用,是理论与实践相结合的典范,是当前高等教育教学所应提倡的。这些著作在国内同行中产生了广泛的影响。最近黄孝瑛教授结合多年的教学和研究工作实践,在过去已出版的有关电子显微学著作的基础上,又编著了这本《材料微观结构的电子显微学分析》。该书的特点是以全书12章中的大量篇幅介绍了近些年来电镜技术和分析方法的最新进展,并配有大量同行和作者自己的工作实例,作为佐证;以很大篇幅联系材料科学中提出来的实际问

题,对电镜分析方法和技术的最新进展和应用作了详细的介绍。

我国电子显微镜生产水平虽然不高,但很多高校、科研院所乃至有些企业都从国外引进了不同档次的电镜,据估计已达 4000 台之多。但它们在发展新材料、解决材料使用中存在的问题时,还没有充分发挥应有的作用。这是我国长期以来需要解决的问题,原因之一是有些电镜工作人员对图像的成像原理与分析技术还没有完全掌握,从事材料工作或教学的人员对电镜的作用也了解不够。黄孝瑛教授这一系列著作,将有助于解决这些问题,希望我国材料工作者对此给予充分重视,使我国现有电镜装置发挥应有的作用。

中国科学院、中国工程院院士

师昌绪

2006 年 11 月 20 日

序 2

E. Ruska 在 1932 年研制成功第一台电子显微镜,迄今已 75 周年。回顾电子显微学发展的历史,它既是生产力发展的需要,也是生产力发展的产物。没有 1925 年 De. Broglie 关于微观粒子波动学说的建立和两年后电子衍射实验的成功,就不会有几年后 Ruska 电子显微镜的发明。另一方面,没有物理学关于电子与物质相互作用产生各种信息的充分发掘,也就不可能有几十年来的一系列新的电子显微分析新技术的诞生。正是这些新技术,极大地推动了包括材料科学、生命科学和固体科学在内的广泛的科学技术领域的大发展。可以认为,科学技术包括分析测试技术的水平,总是和一定时期的社会生产力发展水平和人类文化文明的发展水平相适应的。

电子显微学和电子显微镜技术对科学技术和社会生产力的发展起着巨大的推动作用,这一点已得到全球科技界的广泛承认。这就是为什么 Ruska 在发明电子显微镜经过 50 多年后的 1986 年,仍然获得了崇高的诺贝尔物理奖。电子显微镜技术应用从材料科学、生命科学开始,今天已经覆盖了几乎所有的科学领域,在 Ruska 获奖的前 4 年,还有 A. Klug 因发展晶体电子显微学的卓越贡献而获得诺贝尔化学奖。

黄孝瑛同志从北京钢铁学院毕业后,几十年来一直坚持以电子显微镜和电子显微学为手段,从事材料物理领域的应用研究。他治学严谨,勤于思考,一方面他潜心于电子显微学基本理论的学习与研究,并形成了自己的见解;另一方面他始终致力于将这一技术应用于实际工程材料中微观结构与宏观性能之间的关系的研究,先后在国内外发表学术论文 100 余篇,出版有关电子显微学专著 5 部,这些论著在同行中获得好评,产生了广泛的影响,相继被

清华大学等一些大学选做教材,为我国冶金科学和金属材料科学,作出了卓越的贡献。

不熟悉电子显微学基本原理的电镜工作者,只能起一个仪器操作机械手的作用;不熟悉材料微观结构与性能的关系及材料生产和处理工艺对材料组织结构变化历程的影响,就不能有针对性地利用电子显微镜的优越性能,并揭示电子显微图像的丰富信息,这使得电子显微镜仅仅能起到超高倍放大的作用,这是最大的浪费。有鉴于此,黄孝瑛同志在他的一系列著作中,在内容的取舍安排上,一直贯彻了他多年形成的解决上述不足的一贯思想,将成像原理和分析技术及其实际应用紧密结合起来。

黄孝瑛同志编著的这本书,有如下一些特点:

(1) 以适当的篇幅介绍电子显微学的理论基础即成像原理,尤其注意深入浅出地从物理概念上诠释理论的物理内涵,并和材料分析测试中的相关参数相联系。这使得读者尤其是初学者对理论不感到枯燥乏味,可望而不可即。

(2) 强调向读者反复阐释衍射物理的关于正、倒空间的概念,指出电子显微镜中的结构分析,实际就是从正空间到倒空间,再从倒空间到正空间的变换过程。这是衍射物理的最核心问题。看过他的著作或听过他的课的学生和电镜工作者,都因牢固地建立了正、倒空间的概念而受益匪浅。

(3) 强调联系实际。电子显微学本质上是一门建立在衍射物理基础上的实验科学,实验科学只能在应用中体现出它的价值。在他的新著中,也体现了这一点,他在介绍近些年发展起来的电子显微镜新技术时,引用了文献上发表过的他自己和同行工作中的大量典型实例,这将使读者更易理解和接受新技术的原理并掌握实际操作步骤。

(4) 由于电子显微镜新技术不断出现,已有的电子显微学书籍和教材,已不能满足要求,亟待补充和更新,本书以极大的篇幅从原理到操作和应用,重点介绍了下述新技术:电子能量损失谱(EELS)、会聚束电子衍射(CBED)、背散射电子衍射(EBSD)以及以它为基础的取向成像显微学(OIM)和高角度环形暗场像(HAADF)STEM等。近年来各高等院校、科研院所用大量资金相

继装备了新型电子显微镜,它们大多配备有能实现上述分析技术的装置,因此了解和掌握上述分析技术,将有助于发挥这些新型电镜的作用和潜力,提升材料科学研究的水平。我们热切地期待黄孝璜同志这一新著在推动我国电子显微学、电子显微分析技术的普及与提高的崇高事业中做出新的贡献。

中 国 科 学 院 院 士
北京科技大学材料物理学 教授
及冶金材料技术史研究所

柯俊



2007年6月

前 言

电子显微学发展的历史,就是电子与物质相互作用产生的信息不断被利用的历史。阿贝关于光学显微镜衍射成像的原理,同样适用于电子显微镜电子光学成像过程。

自 E. Ruska 和 M. Knoll 1932 年发明电子显微镜以来,迄今已 70 多年。Ruska 不到 20 岁就萌发了利用波长比可见光短得多的电子射线成像,以寻求一种新型高分辨率“成像装置”。1928 年他受另一位年轻工科学生 H. Busch 思想的启发,认识到电子射线成像必须要使电子射线聚焦。1929 年, Ruska 在自己的学年论文中披露了他的研究结果,公布了利用短线圈磁透镜聚焦电子射线获得的第一批电子光学图像。终于在 1932 年研制成电子显微镜。1986 年 Ruska 获得诺贝尔物理奖。如此高龄获得诺贝尔奖,当时舆论认为,是因为“电子显微镜对人类和科学的贡献实在太大了”。

任何一种新技术,如果不付诸应用,不会有生命力。从研制成功电子显微镜到今天的 70 多年中,电子显微镜技术经历了三个标志性阶段:第一阶段是 20 世纪 50~60 年代的衍射成像阶段,对厚度为几百纳米的薄晶体中的缺陷进行观察,形成了透射电子显微学(transmission electron microscopy, TEM);第二个阶段是 70 年代兴起的对厚度约 10 nm 的极薄晶体进行高分辨结构像和原子像的直接观察阶段,形成了高分辨电子显微学(high resolution electron microscopy, HREM);第三个阶段是 80 年代以后发展起来的对纳米尺寸区域结构(直至元素化学键合状态)和成分的微小变化,进行研究和分析的高空间分辨率分析电子显微学(high spacial resolution analytical electron microscopy, HSRAEM)阶段。

与上述三个阶段相对应的电子显微镜分析技术,分别利用了电子与物质相互作用产生的某一类信息。可见,电子与物质的相

互作用是发展电子显微学的理论基础。

近代电子显微镜技术的发展,表现出两种趋势:一是由于电子计算机技术的应用,成像系统和操纵系统的设计日益新颖、精确和科学;二是受固体科学(包括材料科学、地质学和矿物学等)、生命科学、微电子信息科学等的推动,电子显微镜的分析功能日益扩大。

近些年来,我国高等学校、科研院所相继引进了具有上述新的分析功能的电子显微镜和相关设备。但是怎样操作使用这些设备,尤其重要的是,怎样分析解释电子显微镜及其附加装置给出的结果,并用于相关科学研究,是目前从事固体科学、生命科学研究者十分缺乏的,也是十分需要的。为此,相关专业工作者和研究、教学人员普遍反映需要更新已有的电子显微镜技术的教材,新的教材应从材料科学对微观(原子、纳米、亚纳米)结构分析提出的要求出发,论述兼及分析原理和测试技术与方法。为适应上述需要,在2005年中国金属学会材料科学分会组织的锦州会议上在柯俊院士的积极倡导下、在冶金工业出版社大力推动下,作者编著了这本《材料微观结构的电子显微学分析》。

全书共分12章,第1~4章是电子显微镜图像分析的基础知识。这是对作者已经出版的著作中有关这一内容的浓缩,简约了那些不必要的展开,所介绍的内容都是为了读者阅读本书后面章节作铺垫。

第5章论述了金属与合金的强化机制与微观结构。简要介绍了材料科学提出的需要借助电子显微镜技术进行分析研究的微观结构问题。

第6~9章介绍近年来先后发展起来且应用较多的电子显微分析新技术和方法,如电子能量损失谱(EELS)、高分辨电子显微术(HREM)、会聚束电子衍射(CBED)、电子背散射衍射(EBSD)和取向成像显微术(OIM)等。

第10、11两章叙述了材料结构分析中晶体缺陷的衬度分析。第12章较全面地综述了材料科学中的界面(表面、晶界和相界)问题,还介绍了纳米晶热稳定性热力学和纳米晶晶粒长大动力学研究的最新成果;作为示例,给出了作者历年来在界面研究工作的一

些成果。正文后的附录给出了与本书内容有关、方便读者查阅的资料。其中“高阶、零阶劳厄区斑点重叠图形”是作者 1973 年完成的。由于某些已出版的著作在引用此图谱时出现过一些疏漏,借此次本书出版的机会,将经过认真校核的图谱,重新予以发表。

限于篇幅,凡涉及电子衍射谱与透射电子显微术的基础性知识的内容,本书从略,建议读者阅读本书时同时参考作者先后出版的下列著作:黄孝瑛的《电子衍射分析方法》、《透射电子显微学》、《电子显微镜图像分析原理与应用》,刘文西、黄孝瑛、陈玉如的《材料结构电子显微分析》,以及黄孝瑛、侯耀永、李理的《电子衍射分析原理与图谱》。

在本书编写过程中,师昌绪院士、柯俊院士对作者给予了热情关怀与鼓励,并为本书作序;写作过程中,作者也得到了李方华院士和朱静院士的关心和支持;徐庭栋教授、宋晓艳教授提供了他们新近完成的工作结果,这为本书增色不少。对上述各位对作者在完成本书的工作中给予的帮助和支持,作者表示衷心的感谢。作者还要感谢冶金工业出版社及其有关同志,为本书的顺利出版所付出的辛勤劳动和他们在编校工作中精益求精、认真负责的敬业精神。本书的出版,获得国家科学技术学术著作出版基金的资助,在此表示衷心的感谢。

黄孝瑛

2008 年 1 月

目 录

1 晶体学基础	1
1.1 引言	1
1.2 点阵与阵点	1
1.3 点阵方向(晶向)与点阵平面(晶面)	2
1.4 布拉菲胞	6
1.5 对称、对称操作与对称元素	10
1.5.1 对称操作	10
1.5.2 对称元素	11
1.5.3 对称元素的表示举例	14
1.6 点群	17
1.7 对称操作的数学表达	24
1.8 数学中的群与晶体学中对称操作组合的联系	26
1.9 空间群	27
1.9.1 概述	27
1.9.2 晶体内部结构的对称素(微观对称素)	33
1.9.3 材料中物相的空间群测定	38
参考文献	43
2 倒易点阵	44
2.1 引言	44
2.2 倒易空间的建立	46
2.3 倒易矢量基本定律	49
2.4 标准单晶电子衍射图谱绘制方法	51
2.5 晶面间距、晶面夹角及晶向长度的倒易点阵方法处理	53
2.5.1 求晶面间距与晶面指数的关系	54

2.5.2 求晶面夹角余弦表达式	60
2.5.3 求晶向长度的表达式	62
2.6 正点阵与倒易点阵的指数互换	62
2.6.1 正点阵与倒易点阵的互换公式和转换矩阵	62
2.6.2 六方晶系指数换算中的问题	66
2.7 晶体几何形状对倒易阵点形状的影响	69
参考文献	73
3 衍射衬度运动学理论	74
3.1 引言	74
3.2 电子显微镜图像的衬度	75
3.2.1 质厚衬度	75
3.2.2 衍射衬度	76
3.2.3 相位衬度	77
3.3 运动学理论的基本假设和适用界限	78
3.3.1 基本假设	78
3.3.2 消光距离	79
3.4 完整晶体衍射衬度运动学理论基本方程的推导	88
3.4.1 菲涅耳半波带法推导完整晶体运动学方程	88
3.4.2 玻恩近似法处理完整晶体运动学理论	96
3.5 不完整晶体衍射成像运动学基本方程	107
3.5.1 材料晶体结构中的不完整性	107
3.5.2 不完整晶体运动学基本方程的推导	108
参考文献	112
4 衍射衬度动力学理论	113
4.1 引言	113
4.2 物理光学方法对衍射动力学的处理	113
4.2.1 完整晶体双束动力学基本方程的推导	113
4.2.2 完整晶体多束动力学基本方程的推导	116
4.2.3 不完整晶体双束和多束动力学基本方程的推导	116
4.3 量子力学方法对衍射动力学的处理	117
4.3.1 概述	117

4.3.2 达尔文方法对衍衬动力学的处理	118
4.3.3 衍射衬度动力学方程的不同表现形式	124
4.4 完整晶体双束动力学方程求解	125
4.5 厚度条纹衬度和弯曲消光轮廓	130
4.6 反常吸收效应的唯象处理	133
4.6.1 吸收唯象处理的一般思考	133
4.6.2 考虑吸收时完整晶体双束动力学方程求解	134
4.6.3 考虑吸收时明暗场像衬强度	137
4.7 贝特方法对衍衬动力学的处理	141
4.7.1 完整晶体的贝特方程的一般描述	141
4.7.2 双束条件下完整晶体的贝特(Bethe)方程	145
4.7.3 关于色散面的讨论	146
4.7.4 边界条件	153
4.7.5 异常吸收与异常透射	157
4.8 动力学处理的矩阵方法	163
4.8.1 完整晶体动力学方程的矩阵处理	163
4.8.2 含层错晶体的分析	165
4.8.3 用布洛赫波方法处理含层错晶体的衬度	169
4.8.4 贝特方法对不完整晶体衍衬动力学的处理	175
参考文献	178

5 金属与合金的强化与微观结构

179

5.1 引言	179
5.2 固溶强化	181
5.2.1 弹性相互作用	182
5.2.2 模量相互作用	183
5.2.3 层错相互作用	187
5.2.4 电相互作用	188
5.2.5 短程序相互作用	189
5.2.6 长程序相互作用	190
5.2.7 从工程合金设计看固溶强化	191
5.3 质点强化	196
5.3.1 概述	196
5.3.2 沉淀(弥散)强化	196

5.3.3 有序第二相的强化作用	203
5.4 位错强化	208
5.4.1 典型面心立方金属加工硬化过程的位错解释	208
5.4.2 体心立方金属单晶体加工硬化的位错解释	213
5.4.3 位错与断裂	215
5.5 晶界强化	221
5.5.1 位错理论推导 Hall-Petch 公式	221
5.5.2 晶界对合金范性的影响	224
5.5.3 相界面面积增加引起的强化	227
参考文献	227
6 电子能量损失谱	230
6.1 引言	230
6.1.1 透射电子显微学	231
6.1.2 高分辨电子显微学	232
6.1.3 分析电子显微学	236
6.2 电子与物质的交互作用	240
6.2.1 原子对电子的散射	240
6.2.2 各种电子信息	247
6.3 电子能量损失谱原理和基本知识	251
6.3.1 概述	251
6.3.2 电子能量损失谱原理	256
6.4 电子能量损失谱在材料科学中的应用	262
6.4.1 概述	262
6.4.2 EELS 的识谱	263
6.4.3 EELS 的应用	265
6.5 原子序数衬度成像与原位电子能量损失谱分析	271
6.5.1 概述	271
6.5.2 高角度散射环形暗场(HAADF)的 STEM 方法原理	272
6.5.3 应用示例	274
参考文献	277
7 高分辨电子显微学	280
7.1 引言	280

7.2 高分辨电子显微相位衬度像的成像原理	280
7.2.1 概述	280
7.2.2 高分辨电子显微像的成像过程	281
7.2.3 高分辨电子显微像的计算机模拟	291
7.3 高分辨电子显微观察和拍摄图像的程序	296
7.3.1 电子显微镜性能和工作状态的预检和调整	296
7.3.2 正确的观察操作程序	297
7.3.3 高分辨电子显微图像的类型和应用实例	299
7.4 我国科学家对高分辨电子显微学的贡献	308
参考文献	310
 8 会聚束电子衍射	 312
8.1 会聚束电子衍射的原理与实验技术	312
8.1.1 新型透射电子显微镜分析功能的切换与 CBED 模式的获得	 312
8.1.2 精心合轴	314
8.1.3 CBED 实验的操作要求	314
8.1.4 不同结构特点试样 CBED 实验工作模式	315
8.1.5 LACBED 图上正倒空间信息认读	316
8.1.6 图像记录	316
8.1.7 选择低指数高对称性带轴方向	317
8.2 CBED 术语	317
8.2.1 明场	317
8.2.2 暗场	317
8.2.3 $\pm G$	317
8.2.4 HOLZ 环	318
8.2.5 HOLZ 线	318
8.2.6 菊池线	318
8.2.7 回摆曲线	318
8.2.8 G-M 条纹	318
8.2.9 全图	318
8.3 会聚束衍射图的常见类型	319
8.3.1 带轴图和全图	319
8.3.2 双束 CBED 图	320