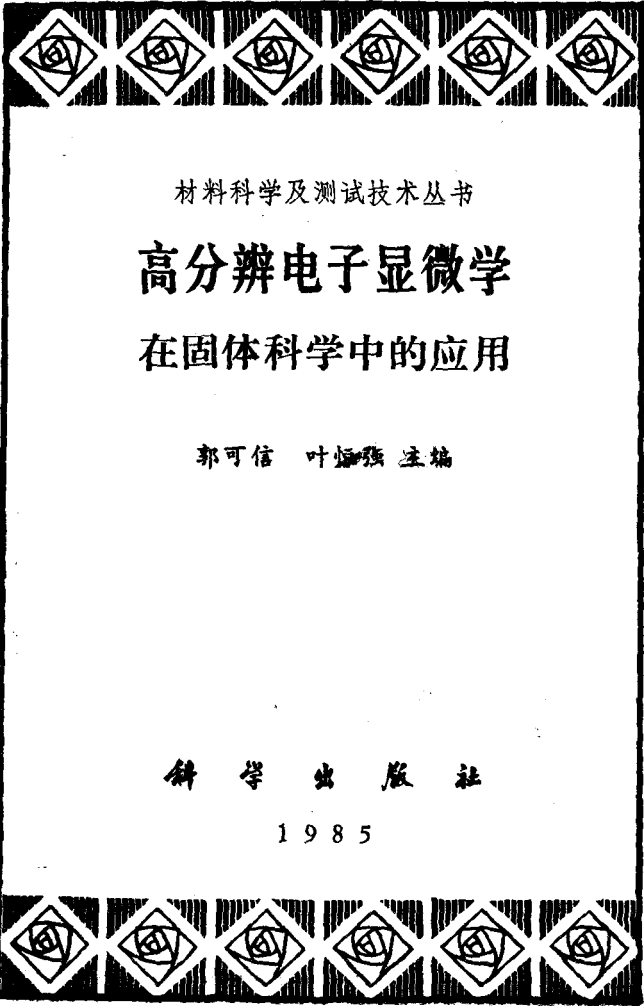




材料科学及测试技术丛书

高分辨电子显微学

在固体科学中的应用

郭可信 叶恒强 主编

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书系统地介绍了高分辨电子显微学的原理、实验方法、象的分析处理及在固体科学中的应用。全书共分两部分。第一部分包括第一—六章,系统论述了高分辨电子显微学的发展与现状、成象原理、高分辨电子显微镜结构、实验技巧、高分辨象的模拟计算及图象处理。第二部分包括第七—十二章,详细介绍高分辨电子显微术在晶体长周期结构、密堆合金相、金属氧化物、催化剂及矿物质的超显微结构中的应用。

本书可供从事固体物理、晶体学、材料科学及电镜等研究的科技人员及大专院校师生参考。

材料科学及测试技术丛书

高分辨电子显微学

在固体科学中的应用

郭可信 叶恒强 主编

责任编辑 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

*

1985年10月第一版 开本:787×1092 1/32

1985年10月第一次印刷 印张:15 1/4

印数:精1—1,200 插页:精2

平1—1,300 字数:348,000

统一书号:15031·678

本社书号:4236·15—10

定价:布脊精装4.20元
平 装3.60元

材料科学及测试技术丛书

出版说明

材料科学是现代技术的基础，是具有全局性的重要科学技术领域之一。往往在某些领域中由于材料的限制而影响了国民经济和国防现代化的进程。因此，必须把材料科学搞上去，为各个部门提供充足和优质的材料。出版这套材料科学及测试技术丛书，目的在于促进科学技术人材的培养；为提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平服务。本丛书从内容上分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及有关专业的高等院校师生。在编写方法上，我们力求丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解；同时也要反映国外的最新经验和成果。

通过丛书的出版，我们不仅期望对我国的材料科学与技术的发展能起到一定的推动作用，并且对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要。

材料科学及测试技术丛书编辑委员会

1979年10月

序

高分辨电子显微术是直接观察固体中原子级微观结构的一种实验方法,其特点是既直观,又微观,这一特征正是其他许多研究物质结构的实验方法所不能同时具备的。因此,自它七十年代初问世以来,就以其迅猛之势,冲击并推动着与固体科学有关的所有学科的发展,不到十年,便成为一门新兴的学科——高分辨电子显微学。1982年,英国分子物理实验室的 A. Klug 博士,因在发展生物大分子的高分辨电子显微术及研究核酸——蛋白质复合体的结构方面作出了杰出贡献而荣获诺贝尔化学奖。至此,高分辨电子显微学的重要意义便得到了国际自然科学界的公认。

高分辨电子显微学不仅在生物及有机化合物方面取得了突破性进展,而且在金属、半导体、氧化物、硅酸盐及矿物等无机物质方面的应用,同样也取得了重大成就,并得到了更广泛的应用。这是因为,这些物质不象生物及有机物那样容易在电子束照射下产生辐照损伤,并且由于有原子序数较碳、氢、氧和氮为高的原子存在,从而使高分辨象具有较好的衬度。另外,无机物的晶体结构显然要比有机化合物及生物大分子的结构简单,这就使高分辨电子显微象的实验观察和理论分析容易多了。本书的第二部分(第七—十二章),主要就是介绍高分辨电子显微学在一些无机物质方面的应用。

高分辨电子显微学是一门综合性学科,或更确切一点说是一门边缘性的学科。电子穿透固体并受其中原子的散射,电子和原子的相互作用显然属于原子物理或固体物理的范畴;

从固体发射出的电子波要经过电磁透镜的聚焦及放大作用才能产生分辨率高达 $2\text{\AA}$ 的象，这属于电子光学的研究主题。高分辨电子显微象有时由于衬度不够或是不够清晰还要进一步经过包括傅里叶变换在内的图象处理，这最好用电子计算机与电子显微镜联机进行处理。其试验结果是一些电子衍射图及三维晶体结构的二维投影象，它的诠释除了需要用到晶体衍射理论外，还需要对所研究的固体材料的晶体结构有深入的了解。以上这些都说明，从事高分辨电子显微学的研究人员要有多学科的素养和渊博的知识。Klug 博士先前攻读物理学，曾在化学实验室从事多年的 X 射线晶体结构研究，后来才在生物大分子的高分辨电子显微学方面作出了卓越贡献。这充分说明，物理、化学、生物等基础学科之间既互相渗透，且又通过高分辨电子显微学而联合起来，另外，也说明电子显微学已经渗透到物理、化学、生物、地学及材料科学等领域。

显然，高分辨电子显微学的发展要求多方面专家的密切配合，充分发挥集体智慧。本书就是由本学科领域的不同学者集体编写的。各章的作者都在各自所撰写的领域里从事过深入的研究工作。第一章就高分辨电子显微学的发展与现状作了综合性评述；第二—六章是基础部分，讨论高分辨电子显微学的实验与原理；第七—十二章是应用部分，读者可各取所需。遗憾的是，限于我们这个集体的工作经历，未能在本书中把高分辨电子显微学在半导体、有机化合物及生物大分子等方面的应用包括在内。

李黎光和李静环同志在本书的制图、打字方面付出了艰辛的劳动，特在此致以衷心的感谢。

目 录

第一章 高分辨电子显微学的历史、现状与展望	
..... 郭可信	1
1.1 历史	1
1.2 现状	6
1.3 展望	23
参考文献	36
第二章 成象原理 叶恒强	40
2.1 引言	40
2.2 电子波的传播与衍射	43
2.3 透镜成象	48
2.4 物镜的光学传递函数	55
2.5 高分辨象的解释	70
2.6 单个原子象	113
参考文献	117
第三章 高分辨电子显微镜 乔桂文 周 敬	119
3.1 照明系统	120
3.2 电子源	127
3.3 样品台	133
3.4 物镜	135
3.5 投影镜	142
3.6 分辨率	144
3.7 图象增强器	145
3.8 高分辨电子显微镜的新发展及讨论	146
参考文献	152

第四章 实验技术	邹本三	154
4.1 引言		154
4.2 束对中		155
4.3 寻找最薄的样品区域		157
4.4 倾动晶体		161
4.5 校正象散		163
4.6 微栅的制备方法		165
4.7 聚焦		167
4.8 记录象		175
4.9 产生不稳定性因素		184
参考文献		190
第五章 象的计算	叶恒强	191
5.1 引言		191
5.2 电子波受晶体动力衍射公式		195
5.3 计算衍射波振幅的本征值法		214
5.4 计算衍射波振幅的多层法		216
5.5 成象计算		222
参考文献		227
第六章 象的处理	邹本三 王元明	229
6.1 引言		229
6.2 象的光学处理		230
6.3 象的计算机数字处理		245
参考文献		264
第七章 长周期结构	郭可信	266
7.1 概述		266
7.2 SiC 的多型		272
7.3 AB ₃ 型有序合金的高层结构——Ni ₃ (Ti, V)		276
7.4 Cu-Ti 系中富铜端的长周期有序结构		280
7.5 MnSi _{2-x} 的一维调制结构		282
7.6 合金的有序结构		284

7.7 畸变波结构	289
7.8 β - Al_2O_3 族的结构	291
参考文献	294

第八章 过渡族金属合金的四面体密堆结构

.....叶恒强	297
8.1 引言	297
8.2 结构的描述	298
8.3 高分辨象成象条件	309
8.4 σ 相中微畴结构	311
8.5 Laves 和 μ 相的堆垛层错	319
8.6 M相、P相中平面缺陷	324
8.7 结束语	327
参考文献	328

第九章 铜的初期氧化过程

关若男	330
9.1 前言	330
9.2 Cu_4O	332
9.3 Cu_8O	341
9.4 Cu_{16}O	351
9.5 讨论	353
参考文献	355

第十章 过渡族金属氧化物的晶体结构与晶体缺陷

.....李斗星	357
10.1 Nb_2O_5 - WO_3 系氧化物 MO_x 的晶体结构	358
10.2 MO_x 氧化物的结晶学剪切结构	362
10.3 块状结构氧化物的有序、无序及缺陷结构	369
10.4 通道结构氧化物的晶体结构及晶体缺陷	378
10.5 点缺陷、氧空位、氧化物的还原及氧化	387
参考文献	395

第十一章 催化剂

乔桂文	397
11.1 在氧化物载体上淀积的金属(及合金)小颗粒	

催化剂	398
11.2 沸石分子筛催化剂	407
11.3 夹层化合物催化剂	418
11.4 讨论和展望	419
参考文献	421
第十二章 矿物的精细结构	邹本三 423
12.1 引言	423
12.2 孤立及环状硅氧四面体矿物的结构象	425
12.3 高铁铁橄榄石 Fe^{2+} 空位的有序分布	430
12.4 几种顽火(古铜)辉石的多型现象	439
参考文献	444
* * * *	
高分辨电子显微象	446

第一章 高分辨电子显微学的历史、 现状与展望

郭 可 信

1.1 历 史

德布罗意在 1925 年关于微观粒子波动性假说, 在 1927 年就分别由 Thompson 以及 Davisson 和 Germer 的电子衍射实验所证实, 从而为电子显微镜的诞生奠定了理论基础。由于电子波的波长非常短(在 100kV 加速电压下的波长是 0.037 Å), 人们期望有朝一日能用电子显微镜观察到物质中的原子。Ruska 及 Knoll 在 1931 年研制成功的第一台电子显微镜(以下简称电镜), 尽管当时其分辨率不高, 距分辨单个原子还有不小的距离, 但是毕竟为用电子观察物质的微观结构开辟了一条新的途径。经过三、四十年的不断发展, 两千年来人们直接看到原子的美好愿望终于在七十年代实现了, 一门新兴的高分辨电子显微学学科也因此而诞生。人们可以在电镜中直接观察固体中原子尺度的微观结构, 这不但可以验证过去提出的一些晶体结构与晶体缺陷模型是否正确, 并且可以从实验中得出远远超出人们想象的更丰富的结构内容。高分辨电子显微学的兴起不仅给固体物理、固体化学、固体电子学、材料科学及地质矿物等固体科学带来了新的活力, 并且也为生命科学中至关重要的生物大分子结构的研究作出了贡献。英国医学委员会的分子生物实验室的 A. Klug 博士在

这方面作出了卓越的贡献,把衍射原理与电子显微术巧妙地结合起来,发展出一整套用电子计算机进行图象处理的方法,由此把生物大分子的结构研究提高到一个新的水平($5-7\text{ \AA}$),从而获得了1982年诺贝尔化学奖^[1].经过半个世纪的艰苦努力,高分辨电子显微学的重要意义终于获得国际自然科学界的公认.

理论是实践的指南,高分辨电子显微学也不例外.早在1946—1947年,Boersch^[2,3]就讨论了电子与原子间的交互作用会改变电子波的位相,以及利用位相衬度观察单个原子和固体中原子排列的可能性.这是高分辨电子显微学的理论基础.Scherzer^[4]在1949年进一步研究了电子波在磁透镜中产生的位相变化,提出用欠焦来补偿由于磁透镜球差所产生的象差,从而显著提高了电子显微象的分辨率.这是高分辨电子显微学的实验基础.在这之后,Cowley及Moodie^[5]在1957年发展出多片层方法,用光学衍射理论处理了电子与物质的交互作用,计算出电子波穿透试样后的位相衬度.这就为高分辨电子显微象(以下简称高分辨象)的计算找到一种简单易行的算法,这种计算直至今天仍在广泛使用.

Menter^[6]在1956年用点分辨率为 $8\text{ \AA}$ 的电镜观察到酞菁铂晶体中 $(20\bar{1})$ 点阵平面的间距为 $12\text{ \AA}$ 的条纹象,并称之为点阵象或晶格象.他不仅观察到完整晶体的点阵条纹象,还首次直接观察到位错的条纹象,从而引起了晶体学及固体物理界的重视.接着他又在1957年观察到间距为 $6.9\text{ \AA}$ 的 MoO_3 的 (002) 点阵条纹象.随着电镜分辨率的提高以及点阵象实验方法的改进(如采用倾斜对称照明)^[7],点阵象条纹的分辨率很快提高到 $2\text{ \AA}$ 的水平,目前已达 $0.7\text{ \AA}$.应当指出,这种一维点阵象是透射电子束与一个或一系列衍射束相干的结果,其原理有如可见光经过光栅产生衍射后成条纹象一样,点阵条

纹象的位置随成象条件而移动,并不反映晶体中点阵平面的确切位置。一维点阵象所给出的结构信息并不很多,因此,一维点阵象在过去二十多年中主要是用来鉴定电镜的分辨能力。尽管这种点阵条纹象的分辨率并不是仪器根据爱里斑得出的点分辨率,但仍不失为鉴别电镜性能的一种实用方法。

如果让两列或更多的衍射电子束参予成象,就可以得到二维点阵象。照片1是261R SiC多型体^[8]的高分辨二维点阵象,而照片2是其中的一部分^[9],其中一列列的亮点不但给出相当于2.5 Å间距的(001)点阵平面,并给出这些点阵平面在C方向堆垛的具体位置。在一个八层单元内,先是按一种堆垛顺序排列四层,如ABCA,然后按相反顺序排列四层,如CBAC,两层合起来就构成一个 $^+A^+BC^-A^-C^-B^-A^-C^-$ 的(4,4)单元。在七层单元内,还是先排四层,但是相反顺序只有三层,其堆垛顺序是(4,3)。

因此261R的结构式可写为 $[(4,4)_{10}(4,3)]_3$,方括号外的下角标3表示其中的八十七层堆垛方式重复三次,三次的起点位置分别是A、B及C位置,第四个亚单元的位置与第一个亚单元相同。不仅如此,二维点阵象还可显示晶体缺陷的原子尺度的结构,照片3是ZnS的[011]取向的二维点阵象,其中不但在(1 $\bar{1}$ 1)面有一个三层厚的微孪晶(T),并且在(11 $\bar{1}$)面上有一个扩展位错(S)^[10]。它完全证实了一个全位错分解为两个不全位错且其中夹有一片层错的假想模型。应当指出,照片2及3中的一个亮点不是单个原子的象,在前者中与一对Si及C原子对应,在后者中与一对Zn及S原子对应。

Allpress、Sanders及Wadsbly^[11]首先研究了 $WNb_{12}O_{33}$ 、 $W_3Nb_{14}O_{44}$ 及 $W_4Nb_{26}O_{77}$ 的一维点阵象,并试图将条纹象的强度与晶体结构结合起来进行分析。但是一维点阵象所给出的结构信息很有限。饭岛(Iijima)^[12]在此基础上研究了

$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 的二维象，终于将晶体结构与电子显微象结合起来。他指出高分辨象中的一个亮点对应于晶体结构中电子束入射方向的一个通道。这是由于通道与周围相比对电子的散射较弱，因此在象中呈现为亮斑。这样，高分辨电子显微象就成为晶体结构在电子束方向的投影。后来这种直观地显示晶体结构的高分辨象就称为结构象，Cowley 给出了理论解释及模拟象的计算方法^[13]。

照片 33 是 $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ 的结构象^[14]，图 10.4 是其示意图，其中每个画线的正方形表示一个由六个氧离子构成的正八面体，其中心处有一个金属离子，它对电子散射较强，在高分辨象中呈现为暗斑。四个这样的八面体顶角相连就形成一个正方形通道，与高分辨象中的一个亮斑对应。照片 33 中有 3×3 及 3×2 两种亮斑群，相当于 4×4 及 4×3 两种八面体块，前者与 $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ 片对应，后者与 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 片对应，见示意图 10.4。 $\text{W}_4\text{Nb}_{26}\text{O}_{77}$ 的晶体结构就可以看作是这两种结构片交替出现而构成的。照片 33 中两个可分辨的黑点的间距是 $1.9 \text{ \AA}$ ，相当于两个共棱的八面体中心处两个金属离子间的投影距离，这是用 200 kV 电镜所能获得的相当高的结构象分辨率。

饭岛的结构象观察及 Cowley 的理论分析很快就引起固体科学界的广泛重视，并因此而获得美国晶体学会 1977 年的奖章。他们所在的亚利桑那州立大学在物理、化学、矿物、材料科学等方面开展了高分辨结构象的研究工作，并建立了一个设备齐全、人才济济的高分辨电子显微学研究中心，各国学者前去访问及进修者络绎不绝，高分辨电子显微学也由此传播开来。

高分辨电子显微学在七十年代里逐渐发展成为一门成熟的科学，不但在结构简单的金属与合金、半导体、氧化物、矿物

等方面得到广泛的应用，并且也在结构比较复杂的有机化合物中获得了质量高的结构象^[15]，甚至还在生物大分子如蛋白质与核酸的复合物方面取得了很有意义的成果^[16]。英国的 Hirsch 学派在五十年代中后期发展出薄晶体衍衬象方法，开拓了晶体缺陷直接观察的研究^[17]。比利时的 Amelinckx 学派在六十年代里用衍衬法对许多种固体中的精细结构进行了细致的观察和晶体学分析。他们在七十年代里都不同程度地把工作重点转移到高分辨电子显微象这个领域中来，由此也可以看出电子显微学的发展趋势。

高分辨电子显微学的进一步发展就是直接观察单个原子，桥本(Hashimoto)^[18]及 Crewe^[19]在这方面都做了一些开创性的工作，不但在碳膜上观察到单个重金属原子及原子集团中的近程有序排列，并且用快速摄影记录下原子跳动的踪迹。人类两千年来直接观察原子的宿愿终于在七十年代末得以实现。

瑞典的诺贝尔基金会 1979 年夏在斯德哥尔摩举办了一次“晶体与分子中原子的直接成象”讨论会^[20]，认为这符合该基金会的“促进科学及文化方面知识及思想的国际交流以确认国际上出现的新研究方向的宗旨”。除宣读了涉及到衍射物理、电子成象的光学理论、金属、氧化物、半导体、硅酸盐、矿物、催化剂、有机化合物、生物大分子的三十一篇论文外，还对高分辨电子显微学在物理、化学、生物三个方面的成就及前景进行了讨论。我们借用其中一段话作为这一段历史回顾的结束语：

“高分辨电子显微术已经成为固体化学家的一种非常有用的技术并已发展到成熟的阶段，它的新奇性已成过去，而应用正在日益增长。展望未来，我们可以看到需要进行研究的新材料的类型，每一种研究都会对揭示自然界中的有序化进

程有所贡献”。

1.2 现 状

1.2.1 概述

进入八十年代,高分辨电子显微学仍处于活跃发展阶段。下面列举近几年来的一些重要学术会议:

(1) 1981 年美国化学会召开了“高分辨电子显微学在化学中应用”的讨论会,并有专刊发行^[21]。

(2) 1981 年英国物理学会召开了“高分辨电子显微学”讨论会,并有专刊发行^[22]。

(3) 1983 年日本金属学会出版了“金属材料的原子级高分辨电子显微学”专刊^[23],日本结晶学杂志也出版了这方面的专刊^[23a]。

(4) 1985 年 1 月在美国为纪念亚利桑那州立大学建校一百周年召开了高分辨电子显微学国际会议,到会三百余人。

除了这些专门会议外,高分辨电子显微学在国际电子显微学会议中也占有重要位置。如在 1982 年第十届国际电子显微学会议中,除了在材料科学部分有晶体结构与晶体缺陷的高分辨象讨论会(36 篇论文)外,在生物部分还有生物大分子中的周期性结构讨论会(22 篇论文)。此外在成象与象处理、二维及三维重构、超点阵结构、相变及沉淀、界面结构、半导体及新材料等分组讨论会中还有不少有关高分辨电子显微学的论文^[24]。

从这些会议及具体的论文题目可以看出,高分辨电子显微学方兴未艾,结构象的成象原理已日臻成熟,目前正在各有关固体科学领域中得到日益广泛的应用。

晶体结构的 X 射线衍射分析迄今已相当完善,测定的晶

体结构的分辨率已优于 $1\text{ \AA}$ ，比高分辨电子显微术目前所达到的 $1.5\text{ \AA}$ 还高。但是，它给出的是大于 0.1 mm 大小的单晶中亿万个单胞的平均结构。高分辨电子显微象除了直观外，它的主要特点是能给出晶体中小到几 $\text{\AA}$ 或几十 $\text{\AA}$ 的局部结构。换句话说，可以观察单个单胞内的原子排列，这要比 X 射线结构分析的体积小 10^{14} 倍。更重要的是观察对象不一定是周期性结构，如单个空位、位错、层错等晶体缺陷及晶界、畴界等界面都能清晰成象。

此外，X 射线结构分析记录的是衍射强度，失掉了各衍射束之间的位相信息，这样就不能直接从衍射强度(仅能得出振幅大小)计算出晶体结构。解决的办法或者是在一些假想的结构模型的基础上进行试算以验证这些结构模型是否正确，或者用重原子置换待研究的化合物中的一部分原子以得出有关位相的一些信息。无论哪种方法都比较繁琐。在电镜的成象过程中，位相信息基本上都保留下来了，从而可从高分辨象中得出晶体结构的二维投影，粗略地知道单胞中诸原子的位置，这就为进一步进行 X 射线结构分析以得出原子的精确位置创造了良好的基础。由此可见，这两种结构分析是相辅相成的。在简单的结构中，可以用高分辨象直接测定晶体结构^[25-28,74]，甚至在复杂的结构中(如在有机及生物大分子的结构研究中)，高分辨象也是有用的^[2]。

但是，高分辨象用于晶体结构及晶体缺陷的研究也有其弱点和局限性。首先，高分辨象给出的是位相衬度，与试样厚度及成象条件密切相关。照片 29 给出的是同一 Cu_2O 晶体在不同厚度及不同欠焦量下拍得的高分辨象，其差别很大，甚至衬度可以完全反转，原来是亮斑而在另一种情况下则呈现为暗斑^[25]。由此可见，结构象可以随试样厚度及欠焦量而变化，这就需要根据实验条件计算模拟象，并与观察结果对比

(见照片 29)。特别是在接近分辨极限的情况下,象的变化格外明显,因此有时需要对比一系列厚度不同、欠焦量不同情况下的模拟象及高分辨象,只有全部基本符合才能认为结构象的诠释是正确的。这种实验与计算的工作量都相当大。其次,高分辨象是晶体结构沿电子束方向投影的二维象,一则不能直接给出三维晶体结构,二则对研究的晶体也有一定限制,除了要使电子束入射方向很薄(约 $100\text{ \AA}$)外,它的结构与取向还应满足在电子束方向上的原子排列成串的要求。尽管如此,高分辨象仍不失为研究晶体结构特别是晶体缺陷的一种直观的、并且相对来说是比较简单的方法。

高分辨电镜特别是高压(500—1000kV)高分辨电镜是非常昂贵的设备,最近的发展趋势是集中人力物力建设高分辨电镜研究中心。最早成立的是美国亚利桑那州立大学的高分辨电子显微学研究中心,这为物理、化学、固体电子学、地质矿物及材料科学诸方面的科学工作者提供了物质条件及学术交流场所。1983年日本大阪大学及美国加州大学(Berkley)又分别建立了两个高压高分辨电子显微学研究中心。

我国的高分辨象工作起步较晚,研究工作于1982年才开始,但是实验工作进展较快,本书的第七—十二章中的内容不少就是在1983年内取得的科研成果。随着高等学校及一些科研单位在今后几年内引进一批一级电镜,我国的高分辨象研究的高潮很快就会到来。

下面在讨论电镜分辨率的现状后,举例说明高分辨象在微晶、晶体缺陷、界面等方面的应用,最后简单叙述图象处理及其在生物大分子结构方面的应用。

1.2.2 电镜的分辨率

饭岛在1971年用分辨率略优于 $4\text{ \AA}$ 的电镜第一次观察