



合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

透射电子显微学

材料现代研究方法精品课程——黄新民



透射电子显微镜

光学显微镜的发明为人类认识微观世界提供了重要的工具。随着科学技术的发展，光学显微镜因其有限的分辨本领而难以满足许多微观分析的需求。上世纪30年代后，电子显微镜的发明将分辨本领提高到纳米量级，同时也将显微镜的功能由单一的形貌观察扩展到集形貌观察、晶体结构、成分分析等于一体。人类认识微观世界的能力从此有了长足的发展。



光学显微镜的分辨率

- 由于光波的波动性，使得由透镜各部分折射到像平面上的像点及其周围区域的光波发生相互干涉作用，产生衍射效应。一个理想的物点，经过透镜成像时，由于衍射效应，在像平面上形成的不再是一个像点，而是一个具有一定尺寸的中央亮斑和周围明暗相间的圆环所构成的Airy斑。如图5-1所示。

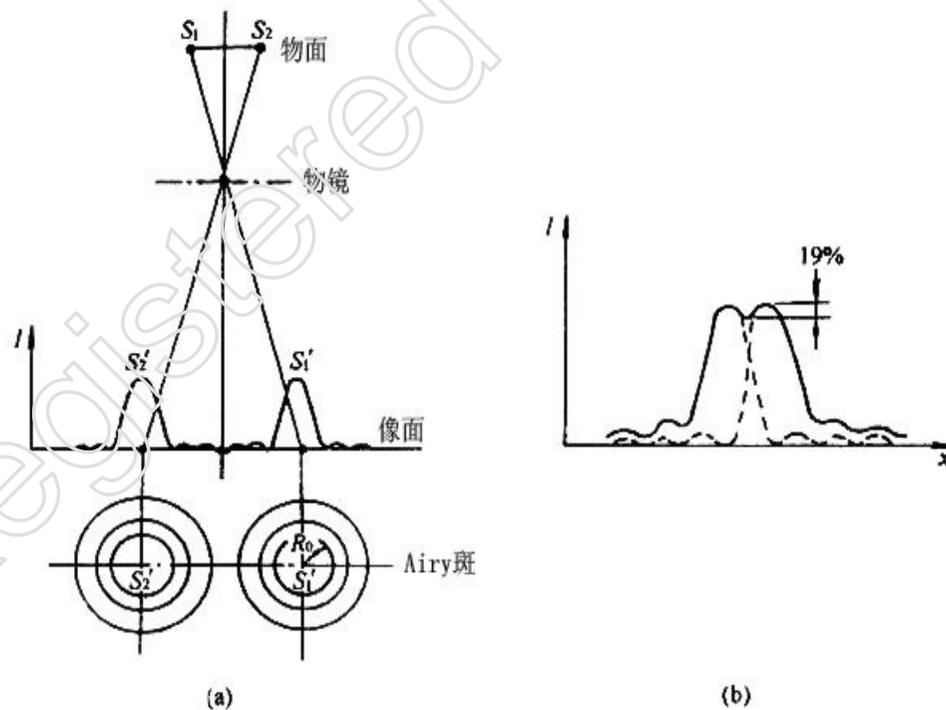


图5-1 两个电光源成像时形成的Airy斑
(a)Airy斑;(b)两个Airy斑靠近到刚好能分得开的临界距离时强度的叠加



透镜分辨率

- 测量结果表明Airy斑的强度大约84%集中在中心亮斑上，其余分布在周围的亮环上。由于周围亮环的强度比较低，一般肉眼不易分辨，只能看到中心亮斑。因此通常以Airy斑的第一暗环的半径来衡量其大小。根据衍射理论推导，点光源通过透镜产生的Airy斑半径 R_0 的表达式为：

$$R_0 = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} M \quad (5-1)$$

- 通常把两个Airy斑中心间距等于Airy斑半径时，物平面上相应的两个物点间距 (Δr_0) 定义为透镜能分辨的最小间距，即透镜分辨率（也称分辨本领）。由式5-1得：

- $$\Delta r_0 = \frac{R_0}{M} \quad \text{即} \quad \Delta r_0 = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (5-2)$$

- 对于光学透镜，当 $n \cdot \sin \alpha$ 做到最大时 ($n \approx 1.5$, $\alpha \approx 70-75^\circ$)，式(5-2)简化为：

$$\Delta r_0 \approx \frac{\lambda}{2}$$



不同加速电压下的电子波波长

- 加速电压U/KV 电子波波长 λ /nm 加速电压U/KV 电子波波长 λ /nm

20	0.00859	120	0.00334
40	0.00601	160	0.00285
60	0.00487	200	0.00251
80	0.00418	500	0.00142
100	0.00371	1000	0.00087



电磁透镜成像

- 光学透镜成像时，物距 L_1 、像距 L_2 和焦距 f 三者之间满足如下关系：

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} \quad (5-8)$$

- 电磁透镜成像时也可以应用式(5-8)。所不同的是，光学透镜的焦距是固定不变的，而电磁透镜的焦距是可变的。电磁透镜焦距 f 常用的近似公式为：

$$f \approx K \frac{U_r}{(IN)^2} \quad (5-9)$$

- 式中 K 是常数， U_r 是经相对论校正的电子加速电压， (IN) 是电磁透镜的激磁安匝数。
- 由式(5-9)可以发现，改变激磁电流可以方便地改变电磁透镜的焦距。而且电磁透镜的焦距总是正值，这意味着电磁透镜不存在凹透镜，只是凸透镜。



电磁透镜的像差及其对分辨率的影响

- 按式 (5-3) 最佳的光学透镜分辨率是波长的一半。对于电磁透镜来说，目前还远远没有达到分辨率是波长的一半。以日立H-800透射电镜为例，其加速电压达是200KV，若分辨率是波长的一半，那么它的分辨率应该是0.00125nm；实际上H-800透射电镜的点分辨率是0.45nm，与理论分辨率相差约360倍。
- 什么原因导致这样的结果呢？原来电磁透镜也和光学透镜一样，除了衍射效应对分辨率的影响外，还有像差对分辨率的影响。由于像差的存在，使得电磁透镜的分辨率低于理论值。电磁透镜的像差包括球差、像散和色差。



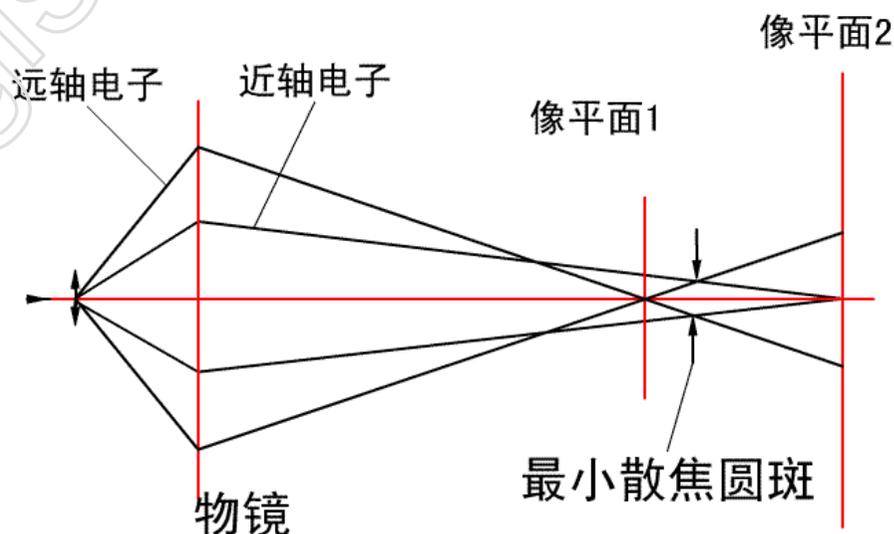
一、球差

- 球差是因为电磁透镜近轴区域磁场和远轴区域磁场对电子束的折射能力不同而产生的。

- 原来的物点是一个几何点，由于球差的影响现在变成了半径为 Δr_s 的漫散圆斑。我们用 Δr_s 表示球差大小，计算公式为：

- $$\Delta r_s = \frac{1}{4} C_s \alpha^3 \quad (5-10)$$

- 球差是像差影响电磁透镜分辨率的主要因素，它还不能象光学透镜那样通过凸透镜、凹透镜的组合设计来补偿或矫正。





二、像散

- 像散是由透镜磁场的非旋转对称引起的像差。当极靴内孔不圆、上下极靴的轴线错位、制作极靴的磁性材料的材质不均以及极靴孔周围的局部污染等都会引起透镜的磁场产生椭圆度。
- 将 RA 折算到物平面上得到一个半径为 Δr_A 的漫散圆斑，用 Δr_A 表示像散的大小，其计算公式为：

- $$\Delta r_A = \Delta f_A \alpha$$
- (5-11)

- 像散是可以消除的像差，可以通过引入一个强度和方位可调的矫正磁场来进行补偿。产生这个矫正磁场的装置叫消像散器。

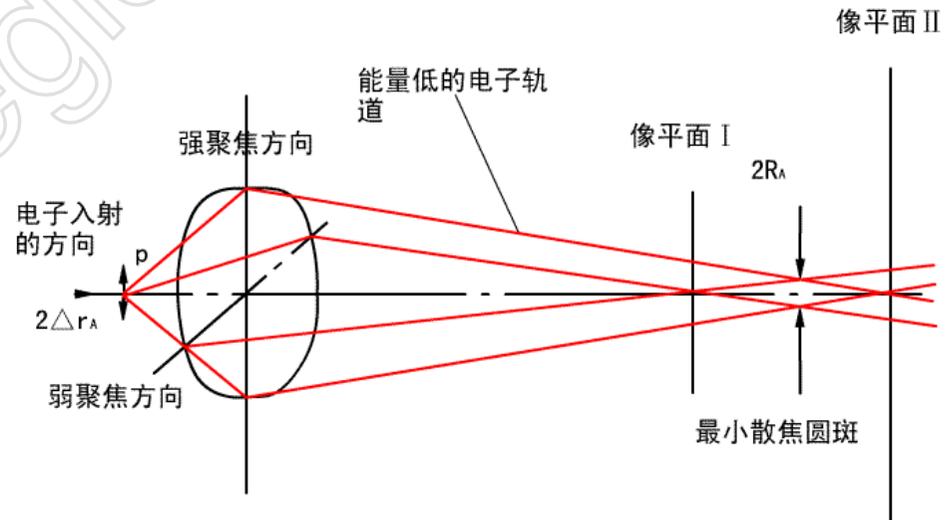


图 5-7 像散



三、色差

- 色差是由于成像电子的能量不同或变化，从而在透镜磁场中运动轨迹不同以致不能聚焦在一点而形成的像差。
- 最小的散焦斑 R_C 。同样将 R 折算到物平面上，得到半径为 Δr_C 的圆斑。色差 Δr 由下式来确定：

$$\Delta r_C = C_c \cdot \alpha \left| \frac{\Delta E}{E} \right|$$

- (5-12)

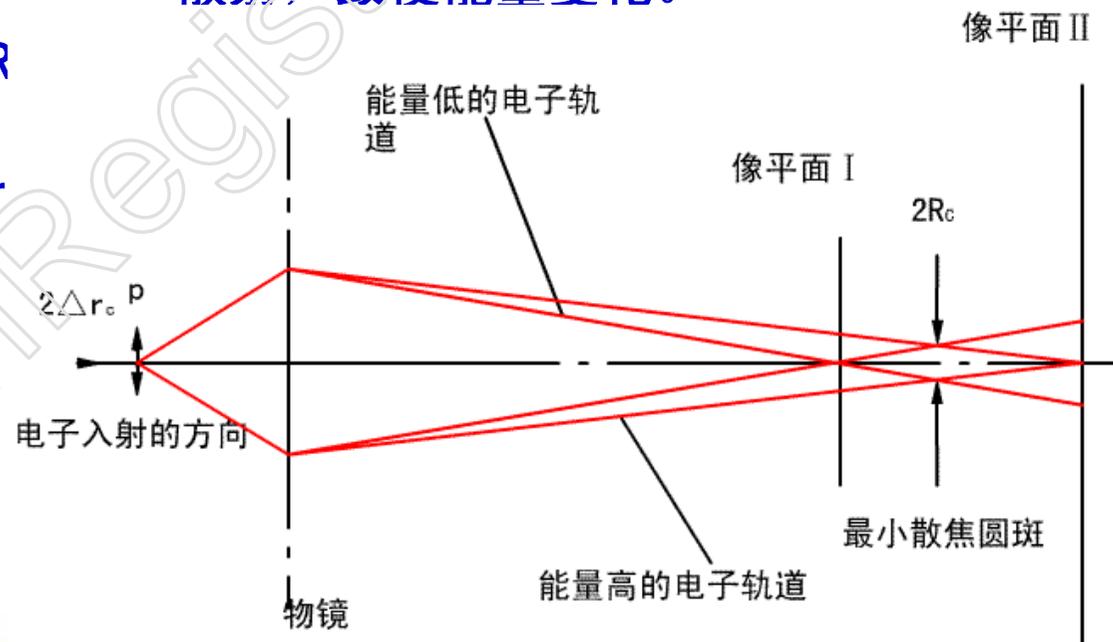


图5-8 色差



衍射效应的分辨率和球差造成的分辨率

- 比较式 (5-2) 和 (5-10)，可以发现孔径半角 α 对衍射效应的分辨率和球差造成的分辨率的影响是相反的。
- 提高孔径半角 α 可以提高分辨率 Δr_0 ，但却大大降低了 Δr_s 。因此电镜设计中必须兼顾两者。唯一的办法是让 $\Delta r_s = \Delta r_0$ ，考虑到电磁透镜中孔径半角 α 很小 (10^{-2} – 10^{-3} rad)，则

$$\Delta r_0 = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \approx 0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (5-13)$$

- 那么 $\Delta r_s = \Delta r_0$ ，即：
- 整理得：

$$0.61 \frac{\lambda}{\alpha_0} = \frac{1}{4} C_s \alpha_0^3 \quad (5-14)$$

- 将上式代入 (5-13)，

$$\Delta r_0 = 0.49 C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (5-15)$$

- 根据式 (5-15) 和 (5-16)，透射电镜孔径半角 α 通常是 10^{-2} – 10^{-3} rad；目前最佳的电镜分辨率只能达到0.1nm左右。



景深

- 电磁透镜景深是指当成像时，像平面不动（像距不变），在满足成像清晰的前提下，物平面沿轴线前后可移动的距离
- 当物点位于O处时，电子通过透镜在O'处会聚。让像平面位于O'处，此时像平面上是一像点；当物点沿轴线渐移到A处时，聚焦点则从O'沿轴线移到了A'处，由于像平面固定不动，此时位于O'处的像平面上逐渐由像点变成一个散焦斑。如果衍射效应是决定电磁透镜分辨率的控制因素，那么散焦斑半径R₀折算到物平面上的尺寸只要不大于Δr₀，像平面上就能成一幅清晰的像。
- 轴线上AB两点间的距离就是景深D_f。
- 由图5-9的几何关系可推导出景深的计算公式为：

$$D_f = \frac{2\Delta r_0}{\text{tg}\alpha} \approx \frac{2\Delta r_0}{\alpha} \quad (5-16)$$

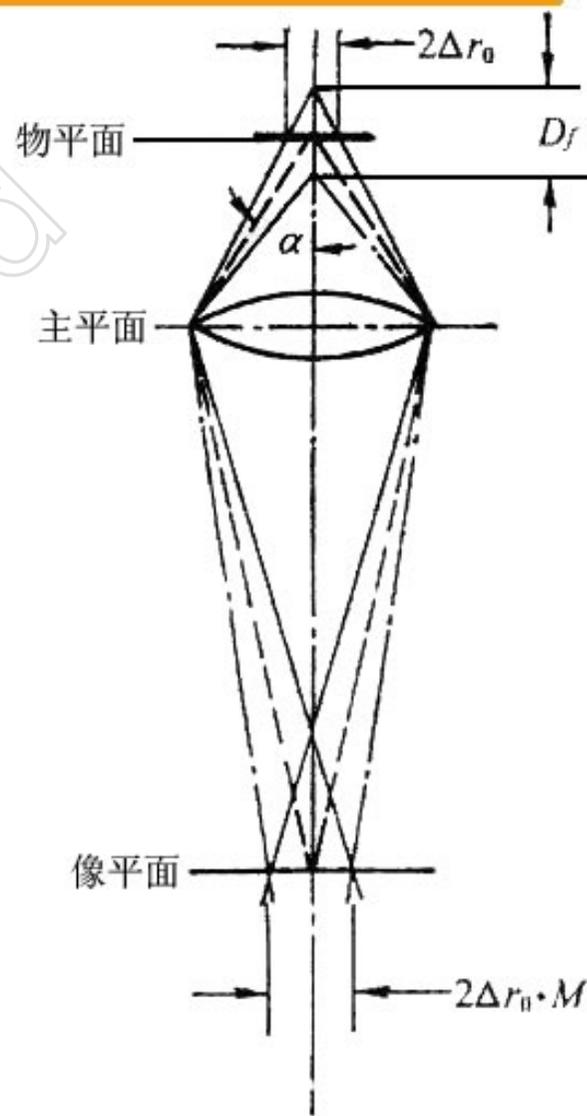


图5-9 电磁透镜景深



焦长

- 焦长是指物点固定不变（物距不变），在保持成像清晰的条件下，像平面沿透镜轴线可移动的距离。
- 当物点位于 O 处时，电子通过透镜在 O' 处会聚。让像平面位于 O' 处，此时像平面上是一像点；当像平面沿轴线前后移动时，像平面上逐渐由像点变成一个散焦斑。只要散焦斑的尺寸不大于 R_0 （折算到物平面上的尺寸不大于 Δr_0 ），像平面上将是一幅清晰的像。此时像平面沿轴线前后可移动的距离为 D_L ：由图5-10中几何关系得：

$$D_L = \frac{2R_0}{\text{tg}\beta} = \frac{2\Delta r_0 M}{\text{tg}\beta} \approx \frac{2\Delta r_0 M}{\beta} = \frac{2\Delta r_0}{\alpha} M^2$$

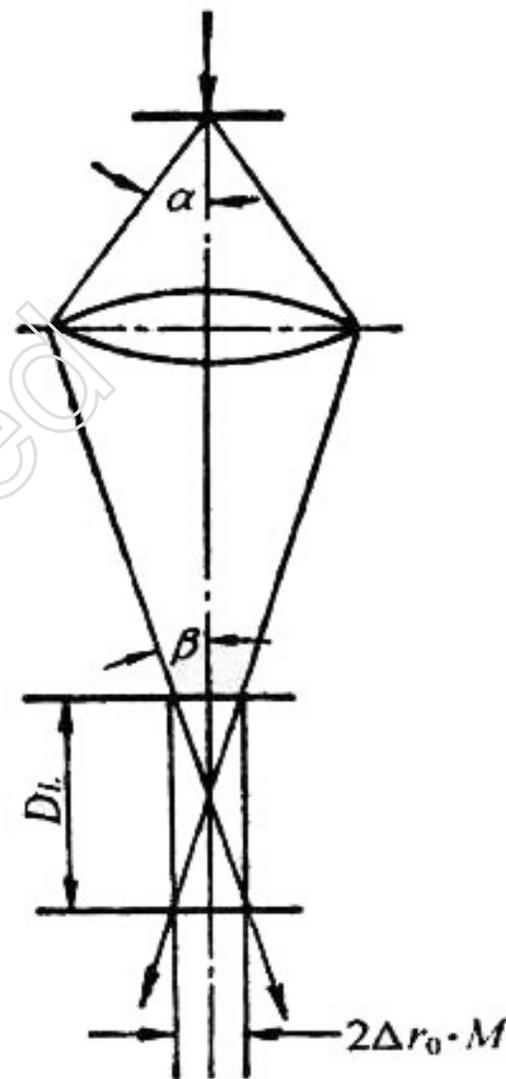


图5-10 电磁透镜焦长



透射电镜的结构

- 图5-11是透射电镜的外观照片。
- 通常透射电镜由电子光学系统、电源系统、真空系统、循环冷却系统和控制系统组成，其中电子光学系统是电镜的主要组成部分。





透射电镜的结构

- 图5-12是电子光学系统的组成部分示意图。由图可见透射电镜电子光学系统是一种积木式结构，上面是照明系统、中间是成像系统、下面是观察与记录系统。

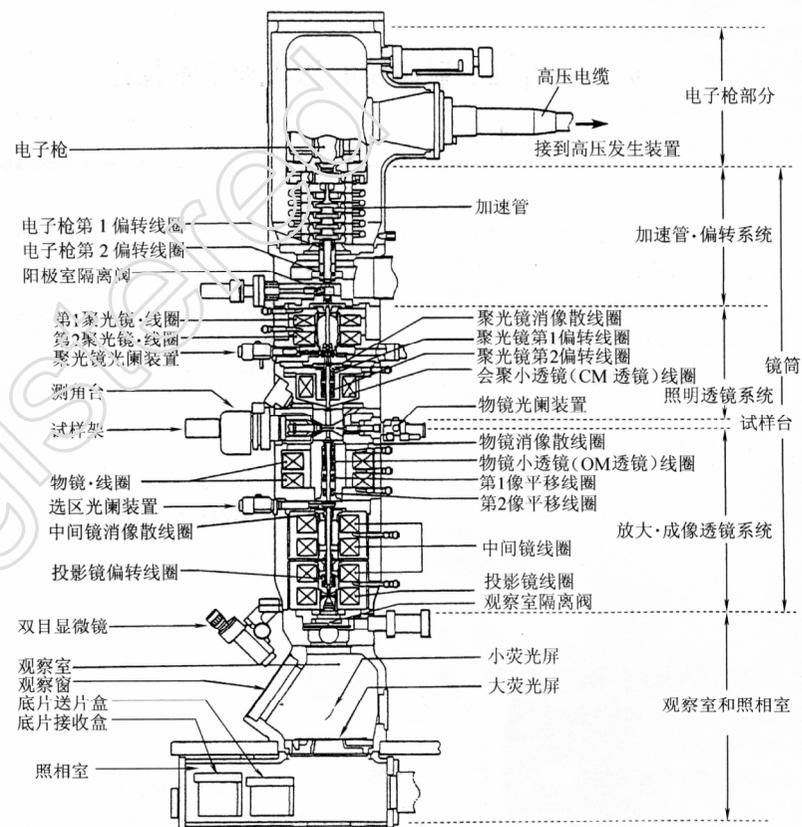


图5-12 透射电子显微镜(JEM-2010F)主体的断面图



照明系统

- 照明系统主要由电子枪和聚光镜组成。
- 电子枪是发射电子的照明光源。
- 聚光镜是把电子枪发射出来的电子会聚而成的交叉点进一步会聚后照射到样品上。
- 照明系统的作用就是提供一束亮度高、照明孔径角小、平行度好、束流稳定的照明源。



电子枪

- 电子枪是透射电子显微镜的电子源。
- 常用的是热阴极三极电子枪，它由发夹形钨丝阴极、栅极帽和阳极组成，
- 图5-13 (a) 为电子枪的自偏压回路，自偏压回路可以起到限制和稳定束流的作用。
- 图5-13 (b) 是电子枪结构原理图。在阴极和阳极之间的某一点，电子束会集成一个交叉点，这就是通常所说的电子源。交叉点处电子束直径约几十个微米。

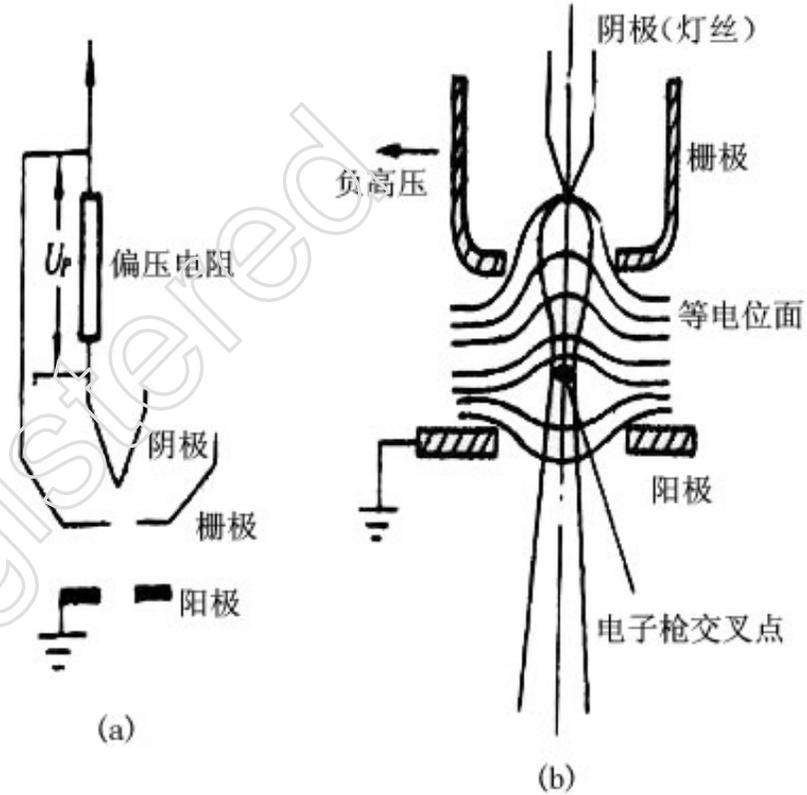


图5-13 电子枪

(a) 自偏压回路；(b) 电子枪内的等电位面



灯丝





聚光镜

- 聚光镜用来会聚电子枪射出的电子束，以最小的损失照明样品，调节照明强度、孔径角和束斑大小。一般都采用双聚光镜系统，如图5-14所示。第一聚光镜是强激磁透镜，束斑缩小率为10~50倍左右，将电子枪第一交叉点束斑缩小为1~5 μm ；而第二聚光镜是弱激磁透镜，适焦时放大倍数为2倍左右。结果在样品平面上可获得2~10 μm 的照明电子束斑。

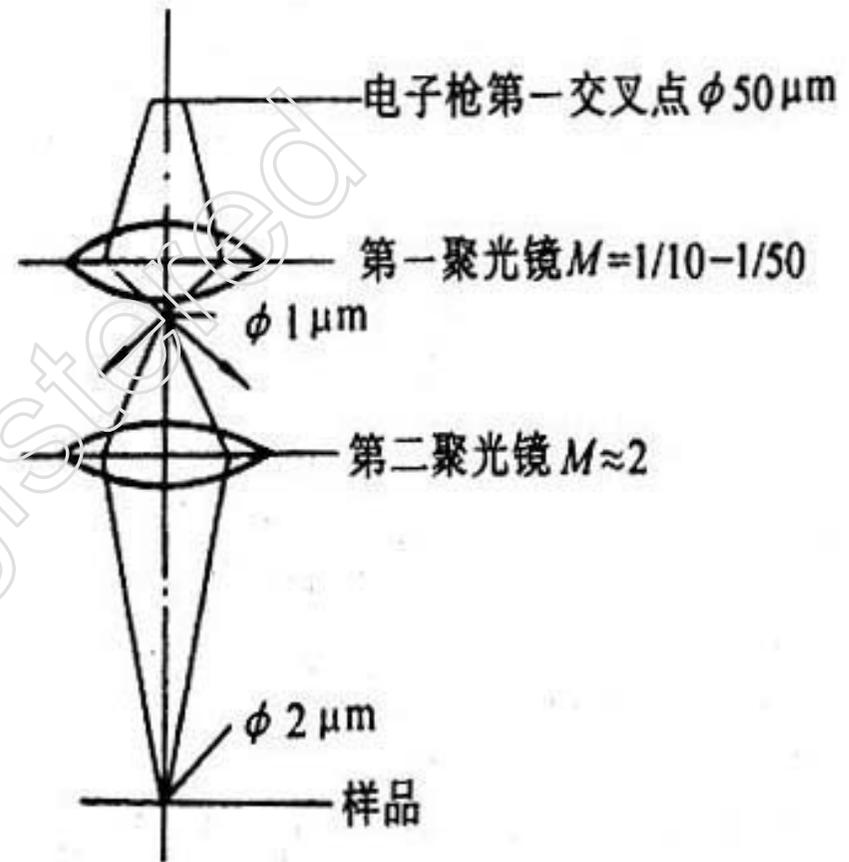


图 5-14 照明系统光路



- 成像系统主要由物镜、中间镜和投影镜组成。
- (一) 物镜
- 物镜是用来形成第一幅高分辨率电子显微图像或电子衍射花样的透镜。透射电子显微镜分辨本领的高低主要取决于物镜。因为物镜的任何缺陷都被成像系统中其它透镜进一步放大。欲获得物镜的高分辨率，必须尽可能降低像差。通常采用强激磁，短焦距的物镜。
- 物镜是一个强激磁短焦距的透镜，它的放大倍数较高，一般为100-300倍。目前，高质量的物镜其分辨率可达0.1nm左右。



- 物镜的分辨率主要取决于极靴的形状和加工精度。一般来说，极靴的内孔和上下级之间的距离越小，物镜的分辨率就越高。
- 为了减少物镜的球差，往往在物镜的后焦面上安放一个物镜光阑。物镜光阑不仅具有减少球差，像散和色差的作用，而且或以提高图像的衬度。
- 此外，我们在以后的讨论中还可以看到，物镜光阑位于后焦面的位置上时，可以方便的进行暗场及衬度成像的操作。
- 在用电子显微镜进行图像分析时，物镜和样品之间和距离总是固定不变的，（即物距 L_1 不变）。因此改变物理学镜放大倍数进行成像时，主要是改变物镜的焦距和像距（即 f 和 L_2 ）来满足成像条件。



(二) 中间镜

- 中间镜是一个弱激磁的长焦距变倍透镜，可在0-20倍范围调节。当 $M>1$ 时，用来进一步放大物镜的像；当 $M<1$ 时，用来缩小物镜的像。在电镜操作过程中，主要是利用中间镜的可变倍率来控制电镜的放大倍数。
- 如果把中间镜的物平面和物镜的像平面重合，则在荧光屏上得到一幅放大像，这就是电子显微镜中的成像操作，如图5-15 (a) 所示。如果把中间镜的物平面和物镜的后焦面重合，则在荧光屏上得到一幅电子衍射花样，这就是电子显微镜中的电子衍射操作，如图5-15 (b) 所示。

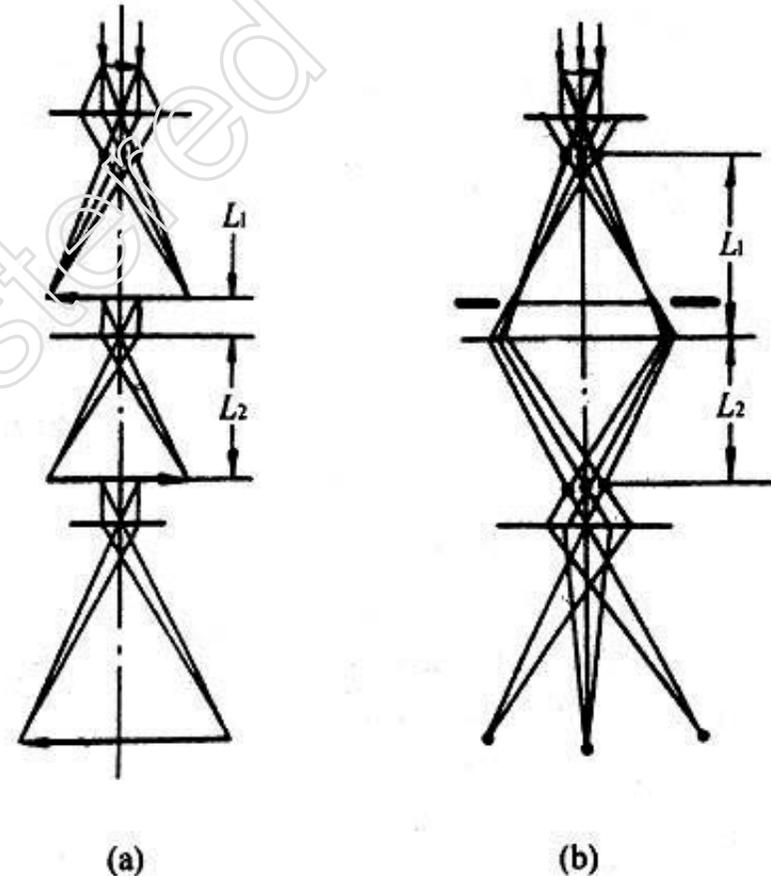


图5-15 成像系统光路

(a)高倍放大；(b)电子衍射



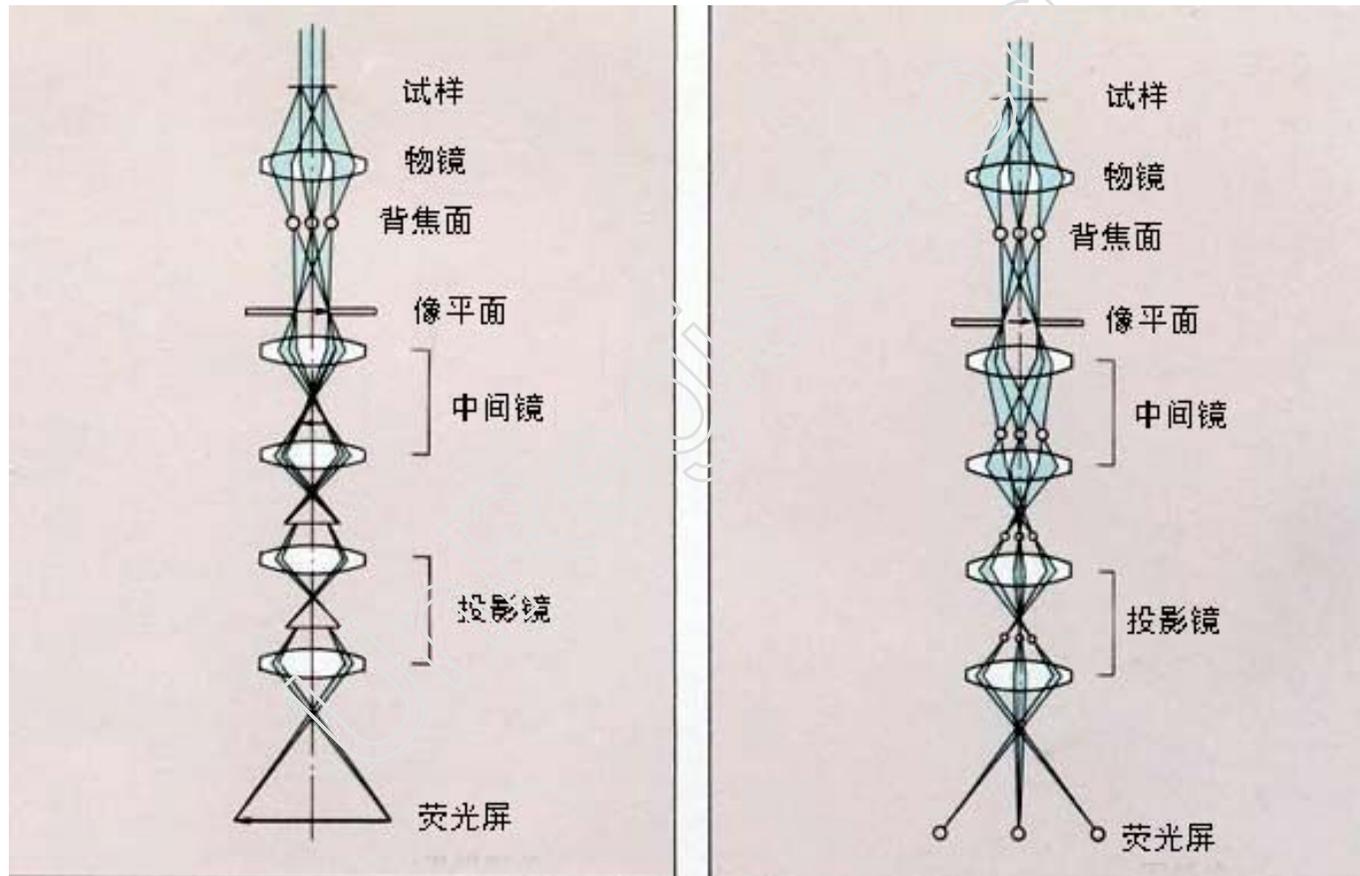
(三) 投影镜

- 投影镜的作用是把经中间镜放大（或缩小）的像（电子衍射花样）进一步放大，并投影到荧光屏上，它和物镜一样，是一个短焦距的强磁透镜。投影镜的激磁电流是固定的。因为成像电子束进入投影镜时孔径角很小（约 10^{-3} rad），因此它的景深和焦距都非常大。即使改变中间镜的放大倍数，使显微镜的总放大倍数有很大的变化，也不会影响图像的清晰度。有时，中间镜的像平面还会出现一定的位移，由于这个位移距离仍处于投影镜的景深范围之内，因此，在荧光屏上的图像仍旧是清晰的。



成像系统

- 高性能的透射电镜大都采用5级透镜放大，即中间镜和投影镜有两级，分第一中间镜和第二中间镜，第一投影镜和第二投影镜。见图



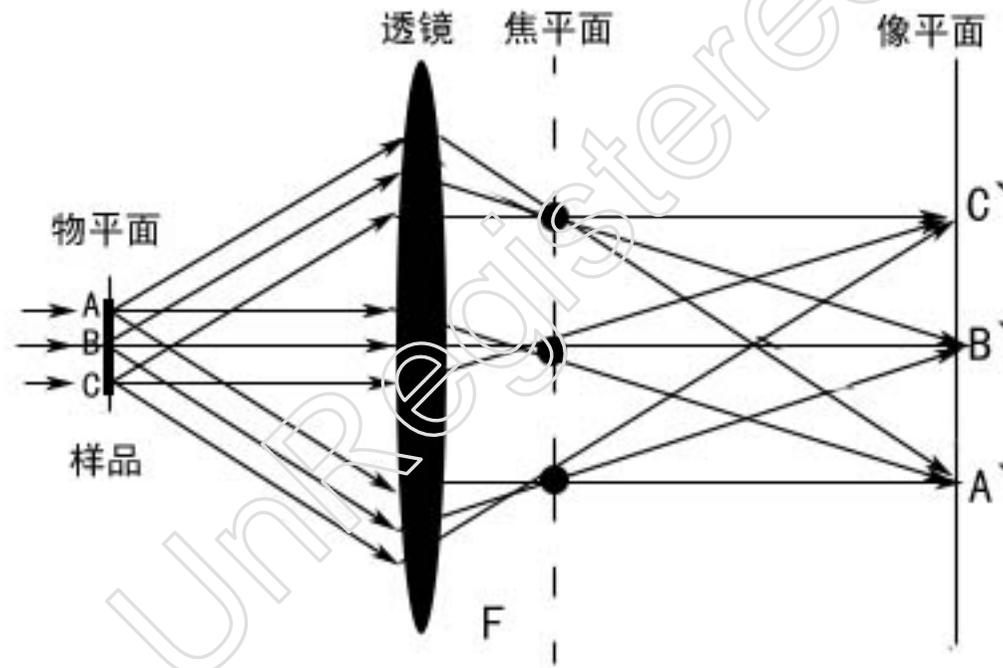


傅立叶 (Fourier) 变换

- 1874年，德国人阿贝 (E. Abbe) 从波动光学的观点提出了一种成像理论。他把物体通过凸透镜成像的过程分为两步：(1) 从物体发出的光发生夫琅和费衍射 (Fraunhofer diffraction)，在透镜的像方焦平面上形成其傅立叶频谱图；(2) 像方焦平面上频谱图各发光点发出的球面次级波在像平面上相干叠加形成物体的像。



傅立叶 (Fourier) 变换





傅立叶 (Fourier) 变换

- 电磁透镜成像和光学透镜成像一样可分为两次过程：
- 第一次是平行电子束与样品作用产生衍射波经物镜聚焦后在物镜背焦面形成衍射谱（衍射斑），即物的结构信息通过衍射谱呈现出来。该过程可用傅立叶（**Fourier**）变换来描述。
- 第二次是背焦面上的衍射斑发出的球面次级波通过干涉重新在像面上形成反映样品特征的像。该过程是傅立叶（**Fourier**）变换的逆变换。



观察与记录系统

- 观察和记录装置包括荧光屏和照相机构，在荧光屏下面放置一下可以自动换片的照相暗盒。照相时只要把荧光屏竖起，电子束即可使照相底片曝光。由于透射电子显微镜的焦长很大，虽然荧光屏和底片之间有数十厘米的间距，仍能得到清晰的图像



透射电镜的主要部件——样品台

- 样品台的作用是承载样品，并使样品能作平移、倾斜、旋转，以选择感兴趣的样品区域或位向进行观察分析。透射电镜的样品是放置在物镜的上下极靴之间，由于这里的空间很小，所以透射电镜的样品也很小，通常是直径3mm的薄片。

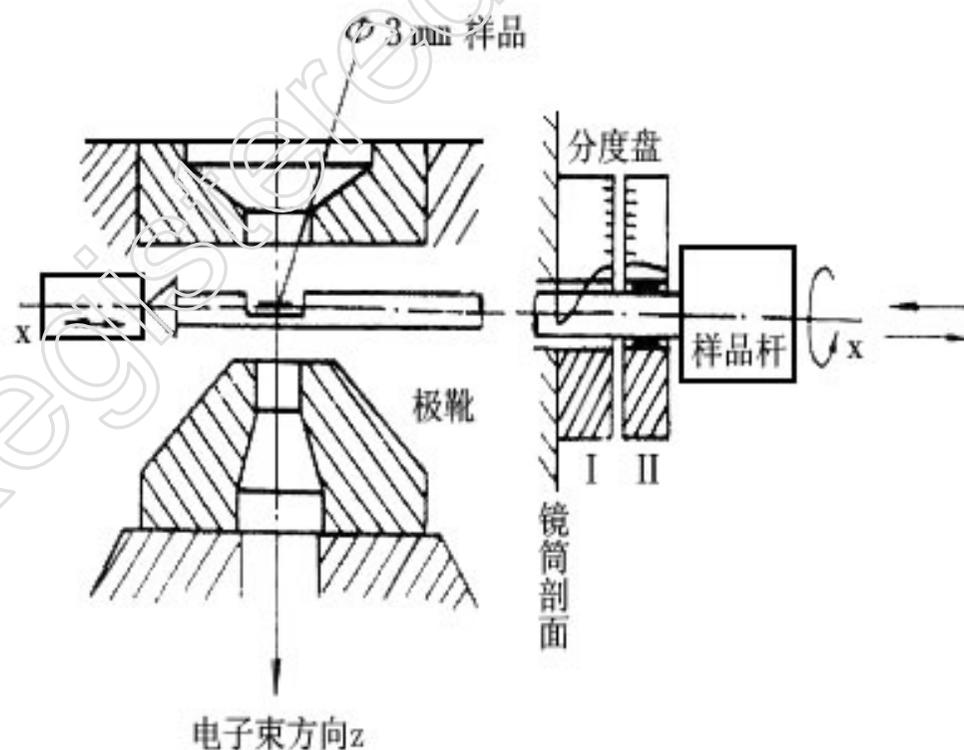


图5-17 测插式样品倾斜装置



(二) 物镜光阑

- 物镜光阑又称为衬度光阑，通常它被放在物镜的后焦面上。
- 常用物镜光阑孔的直径是 $20\sim 120\mu\text{m}$ 范围。
- 电子束通过薄膜样品后产生散射和衍射。散射角(或衍射角)较大的电子被光阑挡住，不能继续进入镜筒成像，从而就会在像平面上形成具有一定衬度的图像。光阑孔越小，被挡去的电子越多，图像的衬度就越大，这就是物镜光阑又叫做衬度光阑的原因。加入物镜光阑使物镜孔径角减小，能减小像差，得到质量较高的显微图像。
- 物镜光阑的另一个主要作用是在后焦面上套取衍射束的斑点(即副焦点)成像，这就是所谓暗场像。利用明暗场显微照片的对照分析，可以方便地进行物相鉴定和缺陷分析。



(三) 选区光阑

- 选区光阑又称场限光阑或视场光阑。
- 为了分析样品上的一个微小区域，应该在样品上放一个光阑，使电子束只能通过光阑限定的微区。
- 对这个微区进行衍射分析叫做选区衍射。由于样品上待分析的微区很小，一般是微米数量级。制作这样大小的光阑孔在技术上还有一定的困难，加之小光阑孔极易污染，因此，选区光阑都放在物镜的像平面位置。这样布置达到的效果与光阑放在样品平面处是完全一样的。但光阑孔的直径就可以做的比较大。如果物镜的放大倍数是50倍，则一个直径等于 $50\ \mu\text{m}$ 的光阑就可以选择样品上直径为 $1\ \mu\text{m}$ 的区域。
- 选区光阑同样是用无磁性金属材料制成的，一般选区光阑孔的直径位于 $20\sim 400\ \mu\text{m}$ 范围之内，它可制成大小不同的四孔一组或六孔一组的光阑片，由光阑支架分档推入镜筒。



透射电镜的功能及发展

- 从1934年第一台透射电子显微镜诞生以来，70年的时间里它得到了长足的发展。这些发展主要集中在三个方面。
- 一是透射电子显微镜的功能的扩展；
- 另一个是分辨率的不断提高；
- 第三是将计算机和微电子技术应用于控制系统、观察与记录系统等。



功能的扩展

- 早期的透射电子显微镜功能主要是观察样品形貌，后来发展到可以通过电子衍射原位分析样品的晶体结构。具有能将形貌和晶体结构原位观察的两个功能是其它结构分析仪器（如光镜和X射线衍射仪）所不具备的。
- 透射电子显微镜增加附件后，其功能可以从原来的样品内部组织形貌观察（TEM）、原位的电子衍射分析（Diff），发展到还可以进行原位的成分分析（能谱仪EDS、特征能量损失谱EELS）、表面形貌观察（二次电子像SED、背散射电子像BED）和透射扫描像（STEM）。



功能的扩展

- 结合样品台设计成高温台、低温台和拉伸台，透射电子显微镜还可以在加热状态、低温冷却状态和拉伸状态下观察样品动态的组织结构、成分的变化，使得透射电子显微镜的功能进一步的拓宽。
- 透射电子显微镜功能的拓宽意味着一台仪器在不更换样品的情况下可以进行多种分析，尤其是可以针对同一微区位置进行形貌、晶体结构、成分（价态）的全面分析。



分析型透射电子显微镜

- 利用电子束与固体样品相互作用产生的物理信号开发的多种分析附件，大大拓展了透射电子显微镜的功能。由此产生了透射电子显微镜的一个分支——分析型透射电子显微镜。

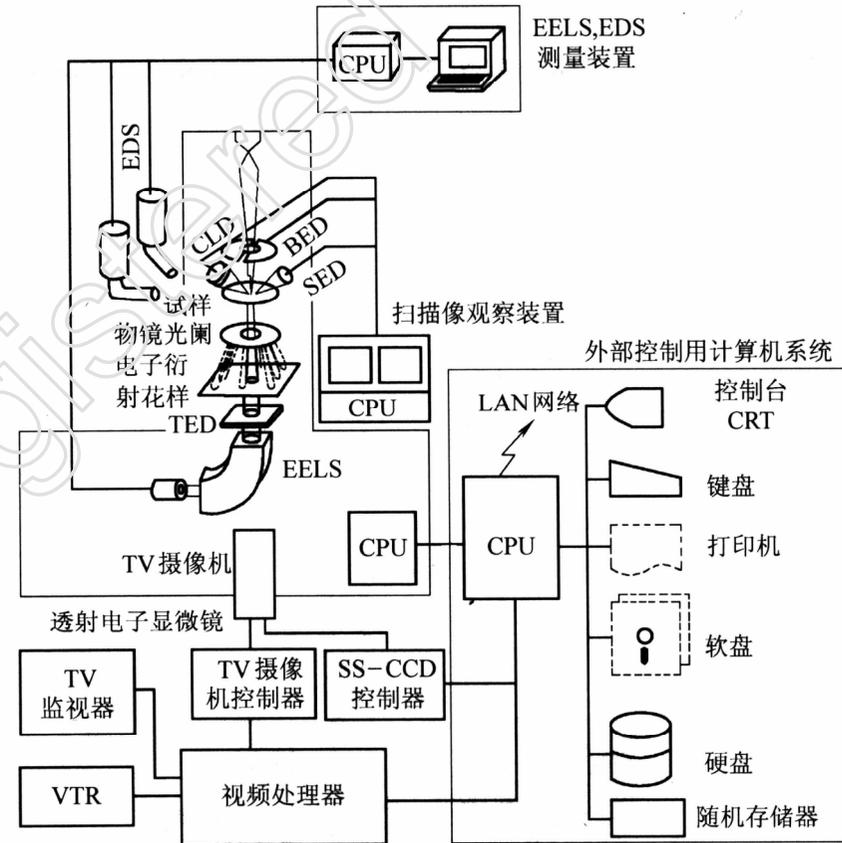


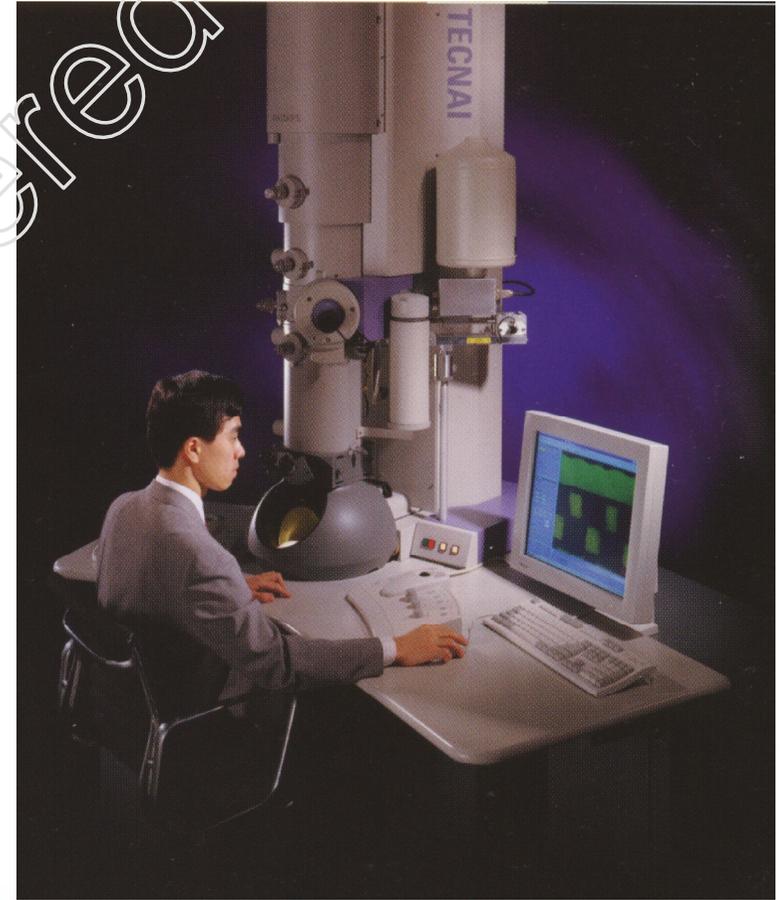
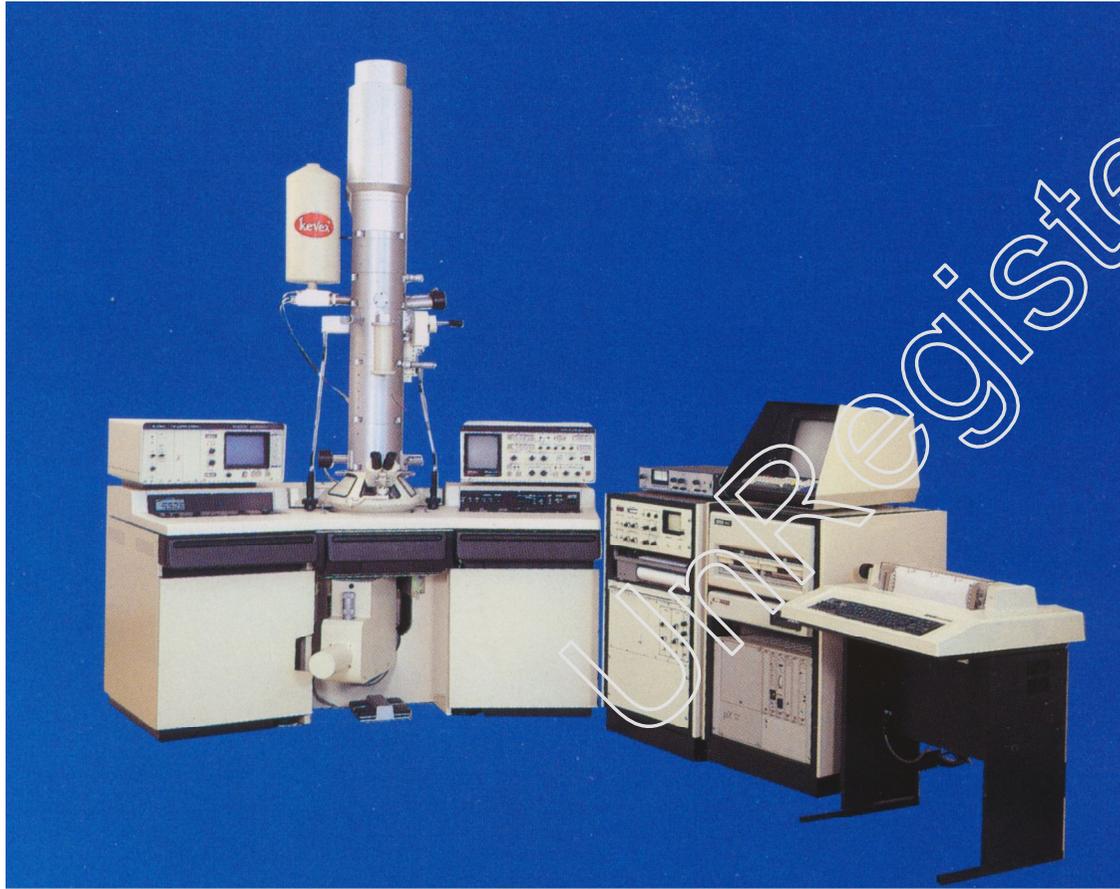
图5-20 分析电子显微镜和它的各种附属装置的框图



合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

分析型透射电子显微镜



材料现代研究方法精品课程——黄新民



合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

分析型透射电子显微镜



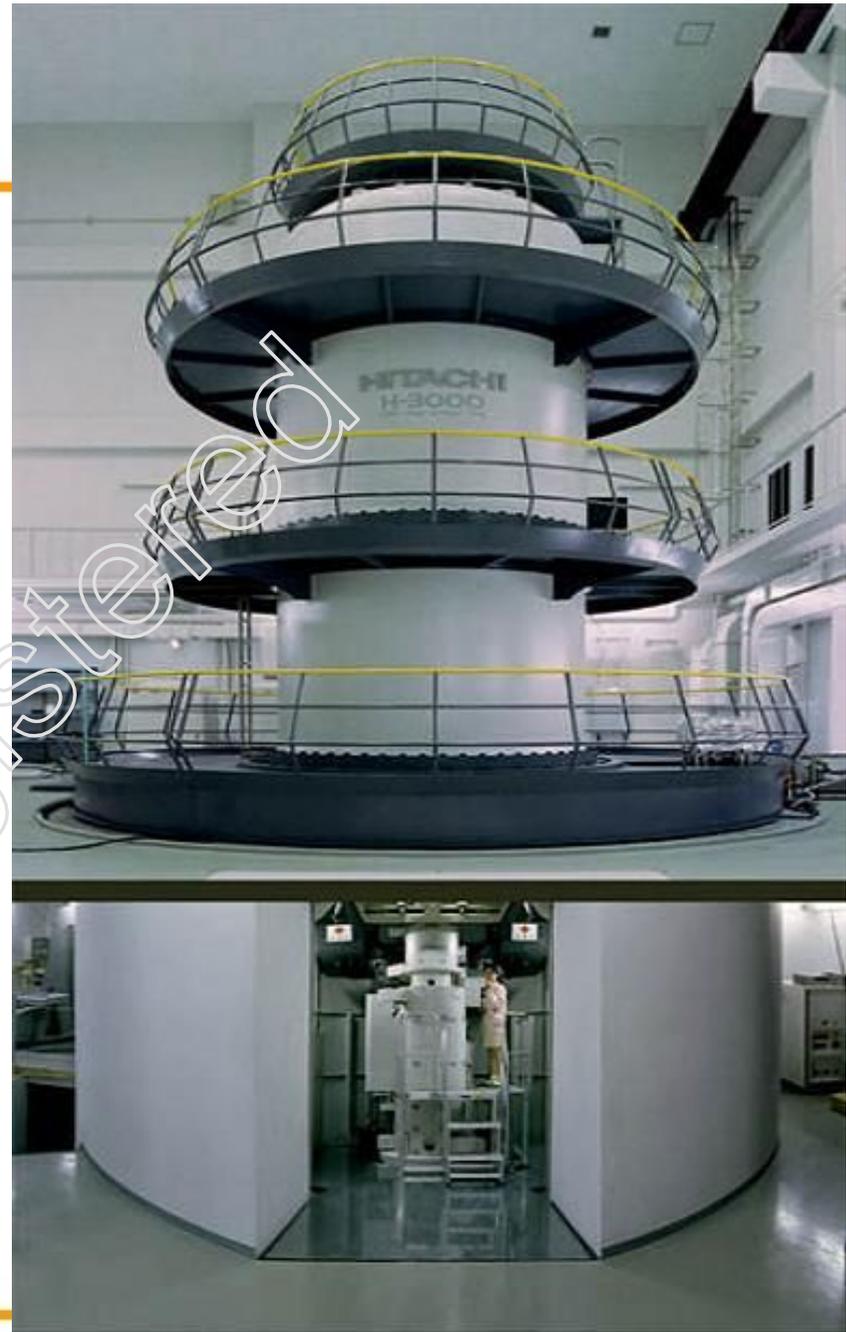
材料现代研究方法精品课程——黄新民



合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

超高压电镜



材料现代研究方法精品课程——黄新民



高分辨透射电子显微镜

- 透射电子显微镜发展的另一个表现是分辨率的不断提高。目前200KV透射电子显微镜的分辨率好于0.2nm，1000KV透射电子显微镜的分辨率达到0.1nm。
- 透射电子显微镜分辨率的提高取决于电磁透镜的制造水平不断提高，球差系数逐渐下降；透射电子显微镜的加速电压不断提高，从80KV、100KV、120KV、200KV、300KV直到1000KV以上；为了获得高亮度且相干性好的照明源，电子枪由早期的发夹式钨灯丝，发展到LaB6单晶灯丝，现在又开发出场发射电子枪。



高分辨透射电子显微镜

- 提高透射电子显微镜分辨率的关键在于物镜制造和上下极靴之间的间隙，舍弃各种分析附件可以使透射电子显微镜的分辨率进一步提高，由此产生了透射电子显微镜的另一个分支——高分辨透射电子显微镜（HREM）。
- 但是近年来随着电子显微镜制造技术的提高，高分辨透射电子显微镜也在增加各种分析附件，完善其分析功能。



电子衍射

- 电子衍射已成为当今研究物质微观结构的重要手段，是电子显微学的重要分支。
- 电子衍射可在电子衍射仪或电子显微镜中进行。电子衍射分为低能电子衍射和高能电子衍射，前者电子加速电压较低（10~500V），电子能量低。电子的波动性就是利用低能电子衍射得到证实的。目前，低能电子衍射广泛用于表面结构分析。高能电子衍射的加速电压 $\geq 100\text{kV}$ ，电子显微镜中的电子衍射就是高能电子衍射。
- 普通电子显微镜的“宽束”衍射（束斑直径 $\approx 1\mu\text{m}$ ）只能得到较大体积内的统计平均信息，而微束衍射可研究分析材料中亚纳米尺度颗粒、单个位错、层错、畴界面和无序结构，可测定点群和空间群。



电子衍射

- 电子衍射的优点是可以原位同时得到微观形貌和结构信息，并能进行对照分析。电子显微镜物镜背焦面上的衍射像常称为电子衍射花样。电子衍射作为一种独特的结构分析方法，在材料科学中得到广泛应用，主要有以下三个方面：
 - (1) 物相分析和结构分析；
 - (2) 确定晶体位向；
 - (3) 确定晶体缺陷的结构及其晶体学特征。

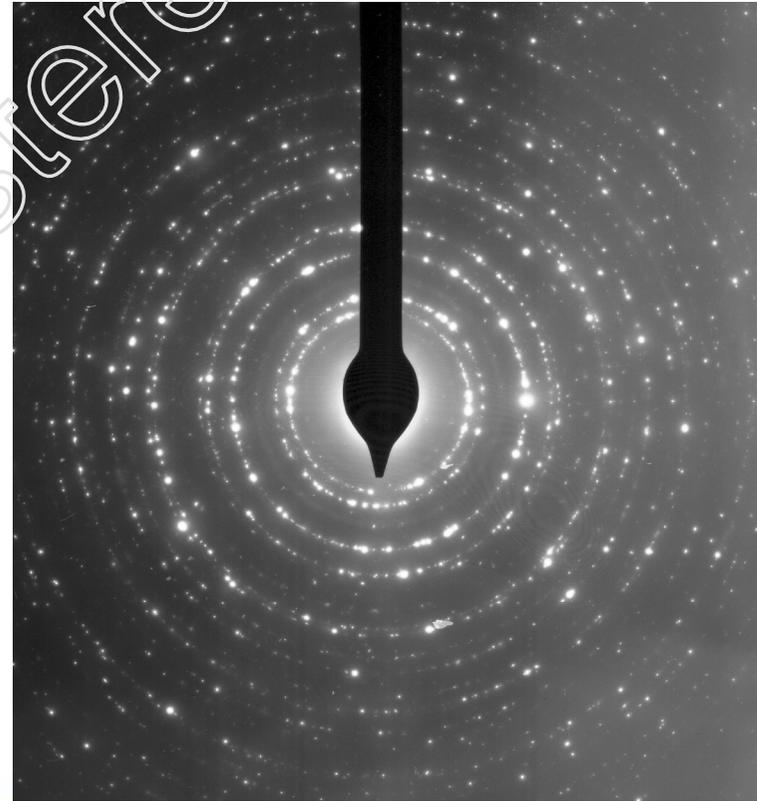
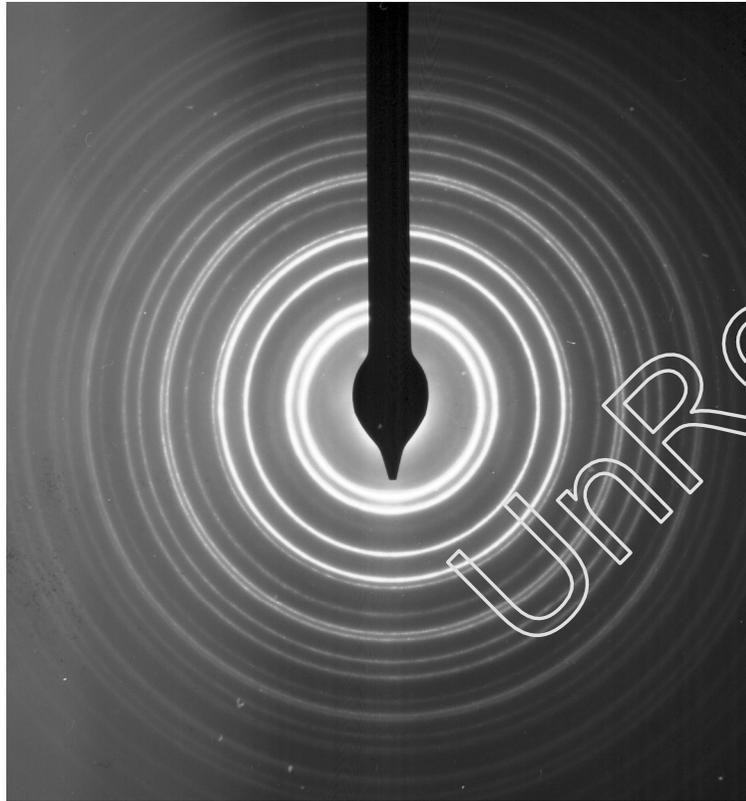


电子衍射和X射线衍射共同点

- 电子衍射的原理和X射线衍射相似，是以满足（或基本满足）布拉格方程作为产生衍射的必要条件。
- 两种衍射技术得到的衍射花样在几何特征上也大致相似：多晶体的电子衍射花样是一系列不同半径的同心圆环，单晶衍射花样由排列得十分整齐的许多斑点所组成，而非晶体物质的衍射花样只有一个漫散的中心斑点

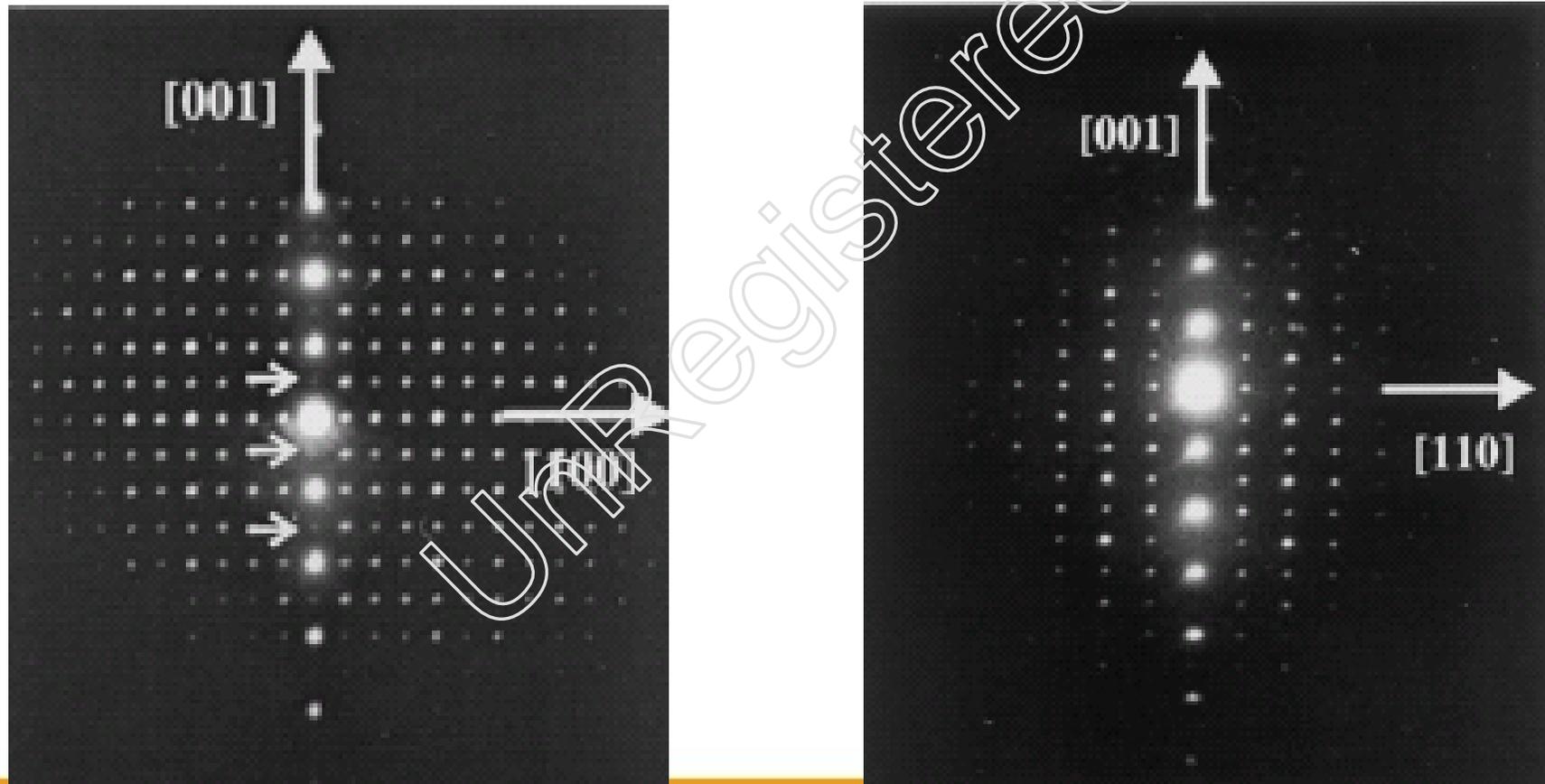


- NiFe多晶纳米薄膜的电子衍射





La₃Cu₂VO₉晶体的电子衍射图





合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

非晶态材料电子衍射图的特征





电子衍射和X射线衍射不同之处

- 由于电子波与X射线相比有其本身的特性，因此电子衍射和X射线衍射相比较时，具有下列不同之处：
- 首先，电子波的波长比X射线短得多，在同样满足布拉格条件时，它的衍射角 θ 很小，约为 10^{-2} rad。而X射线产生衍射时，其衍射角最大可接近。
- 其次，在进行电子衍射操作时采用薄晶样品，薄样品的倒易阵点会沿着样品厚度方向延伸成杆状，因此，增加了倒易阵点和爱瓦尔德球相交截的机会，结果使略为偏离布格条件的电子束也能发生衍射。



电子衍射和X射线衍射不同之处

- 第三，因为电子波的波长短，采用爱瓦德球图解时，反射球的半径很大，在衍射角 θ 较小的范围内反射球的球面可以近似地看成是一个平面，从而也可以认为电子衍射产生的衍射斑点大致分布在一个二维倒易截面内。这个结果使晶体产生的衍射花样能比较直观地反映晶体内各晶面的位向，给分析带来不少方便。
- 最后，原子对电子的散射能力远高于它对X射线的散射能力（约高出四个数量级），故电子衍射束的强度较大，摄取衍射花样时曝光时间仅需数秒钟。



布拉格方程

- 由X射线衍射原理我们已经得出布拉格方程的一般形式，
- $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$
- 因为 $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \leq 1$ 所以 $\lambda \leq 2d_{hkl}$
- 这说明，对于给定的晶体样品，只有当入射波长足够短时，才能产生衍射。而对于电镜的照明光源——高能电子束来说，比X射线更容易满足。通常的透射电镜的加速电压100~200kv，即电子波的波长为10⁻²~10⁻³nm数量级，而常见晶体的晶面间距为100~10⁻¹nm数量级，于是
$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \approx 10^{-2} \quad \theta \approx 10^{-2} \text{ rad} \approx 1-2^\circ$$
- 这表明，电子衍射的衍射角总是非常小的，这是它的花样特征之所以区别X射线的主要原因。

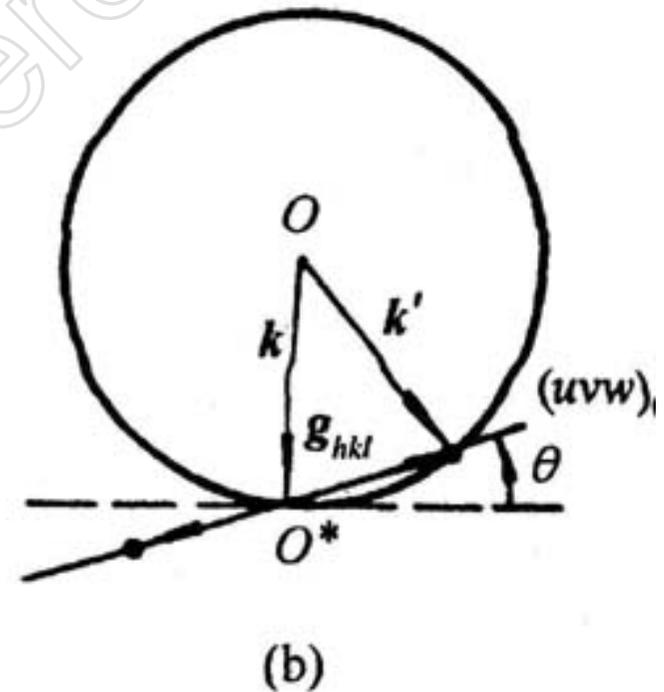
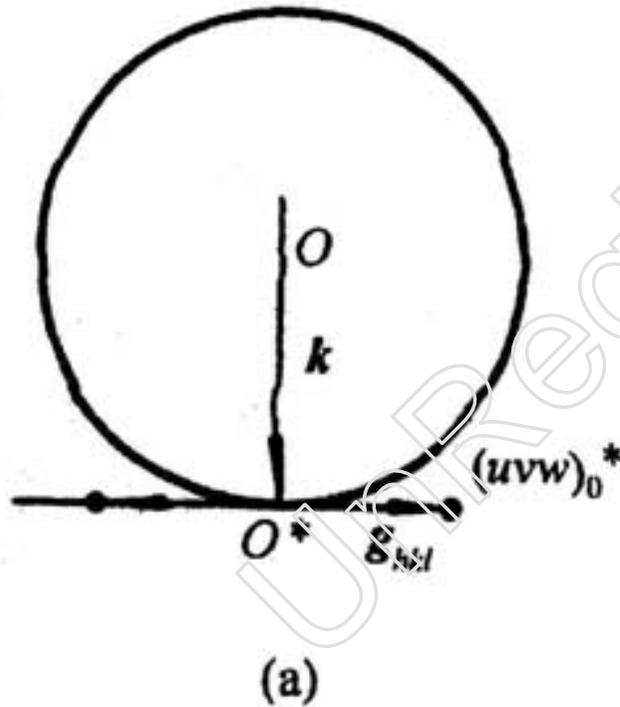


偏离矢量与倒易点阵扩展

- 从几何意义上来看，电子束方向与晶带轴重合时，零层倒易截面上除原点 0^* 以外的各倒易阵点不可能与爱瓦尔德球相交，因此各晶面都不会产生衍射，如图6-2（a）所示。
- 如果要使晶带中某一晶面（或几个晶面）产生衍射，必须把晶体倾斜，使晶带轴稍为偏离电子束的轴线方向，此时零层倒易截面上倒易阵点就有可能和爱瓦尔德球面相交，即产生衍射，如图6-2（b）所示。



偏离矢量与倒易点阵扩展





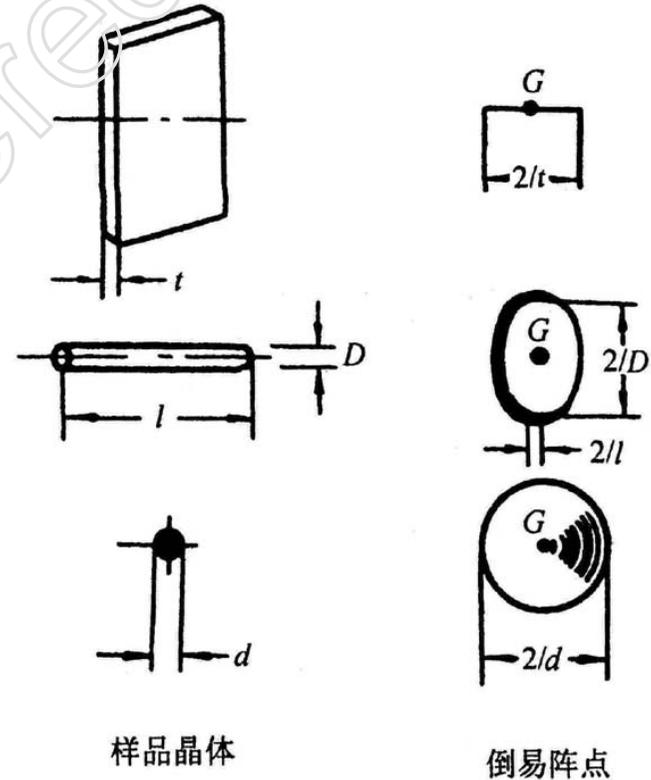
偏离矢量与倒易点阵扩展

- 但是在电子衍射操作时，即使晶带轴和电子束的轴线严格保持重合（即对称入射）时，仍可使g矢量端点不在爱瓦尔德球面上的晶面产生衍射，即入射束与晶面的夹角和精确的布拉格角 θ_B （ $\theta_B = \sin^{-1} \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$ ）存在某偏差 $\Delta \theta$ 时，衍射强度变弱但不一定为零，此时衍射方向的变化并不明显



偏离矢量与倒易点阵扩展

- 对于电子显微镜中经常遇到的样品，薄片晶体的倒易阵点拉长为倒易“杆”，棒状晶体为倒易“盘”，细小颗粒晶体则为倒易“球”，如图6-3所示。

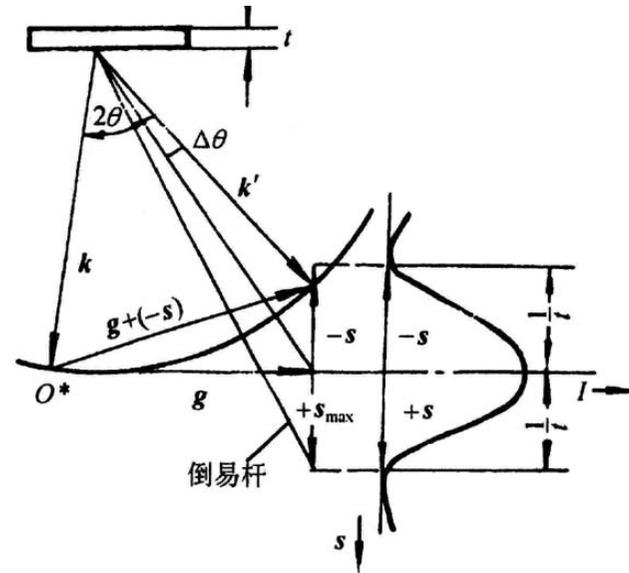




倒易点阵扩展

- 图6-4示出了倒易杆和爱瓦尔德球相交情况，杆子的总长为 $2/t$ 。
- 由图可知，在偏离布拉格角 $\pm \Delta \theta_{\max}$ 范围内，倒易杆都能和球面相接触而产生衍射。
- 偏离 $\Delta \theta$ 时，倒易杆中心至与爱瓦尔德球面交截点的距离可用矢量 s 表示， s 就是偏离矢量。

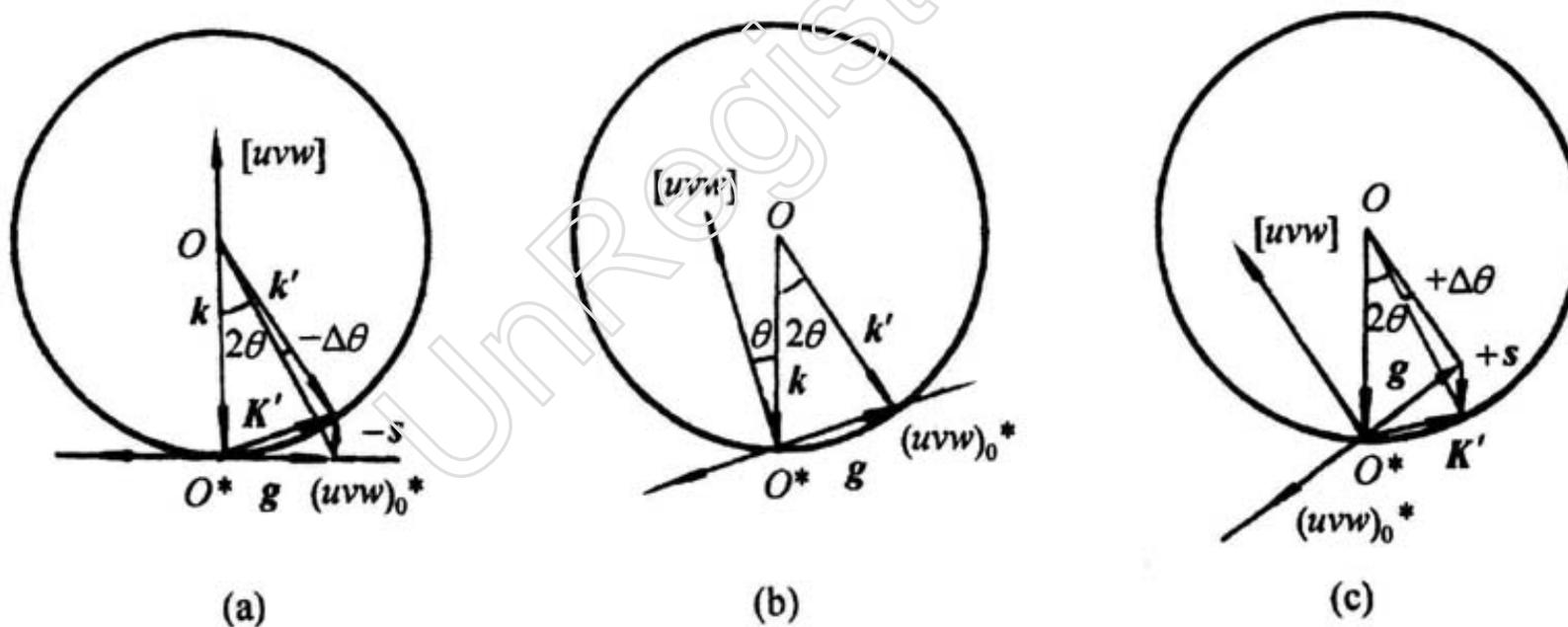
- $\Delta \theta$ 为正时， s 矢量为正，反之则为负。精确符合布拉格条件时， $\Delta \theta = 0$ ， s 也等于零。





倒易点阵扩展

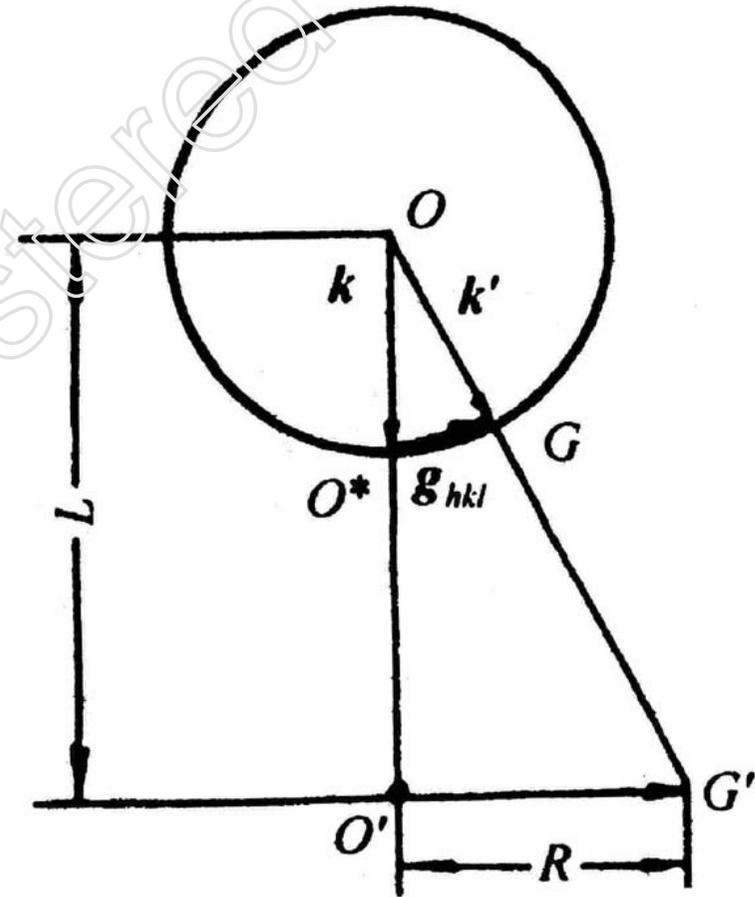
- 图6-5示出偏离矢量小于零、等于零和大于零的三种情况。如电子束不是对称入射，则中心斑点两侧和各衍射斑点的强度将出现不对称分布。





电子衍射基本公式

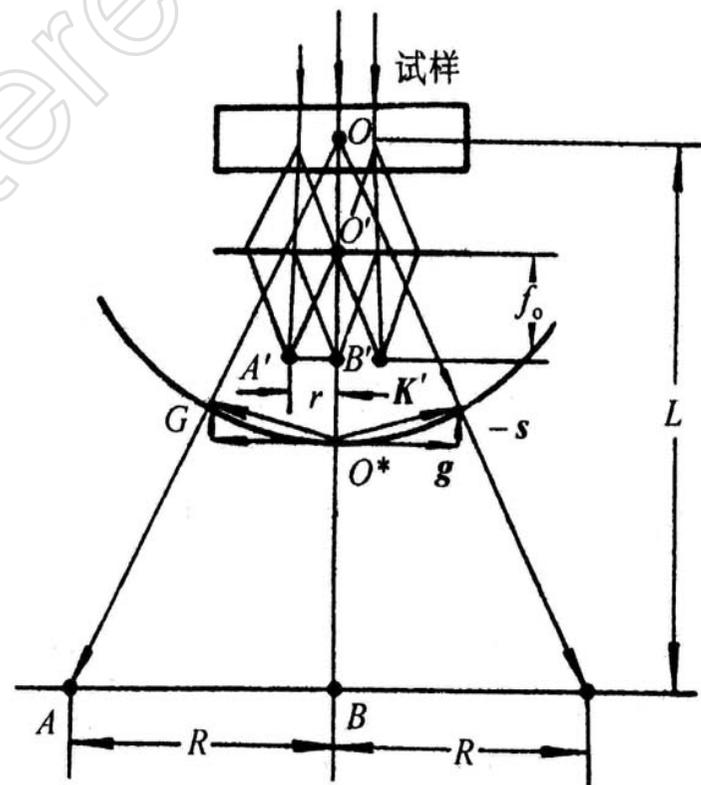
- 电子衍射操作是把倒易点阵的图像进行空间转换并在正空间中记录下来。用底片记录下来的图像称之为衍射花样。图6-6为电子衍射花样形成原理图。
- $R = \lambda Lg = Kg$
- $R = \lambda L/d = K/d$





电子衍射基本公式

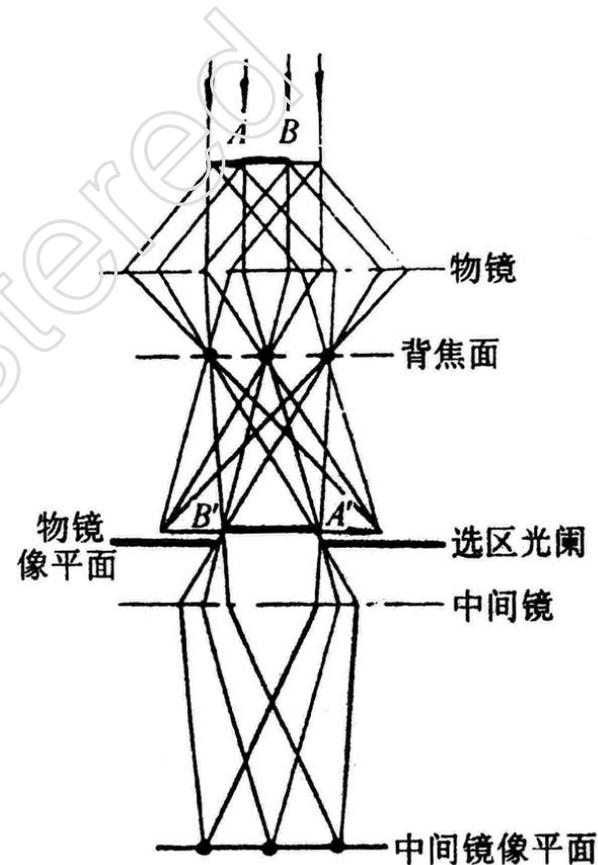
- $R = \lambda L/d = K/d$
- $L\lambda$ 称为电子衍射的相机常数，而 L 称为相机长度。 R 是正空间的矢量，而 g_{hkl} 是倒易空间中的矢量，因此相机常数 $L\lambda$ 是一个协调正、倒空间的比例常数。
- $Rd_{hkl} = f_0 \cdot M_l \cdot M_p \cdot \lambda = L' \lambda$





选区衍射

- 选区衍射就是在样品上选择一个感兴趣的区域，并限制其大小，得到该微区电子衍射图的方法。也称微区衍射。
- a. 光阑选区衍射（Le Poole方式） 此法用位于物镜像平面上的光阑限制微区大小。先在明场像上找到感兴趣的微区，将其移到荧光屏中心，再用选区光阑套住微区而将其余部分挡掉。理论上，这种选区的极限 $\approx 0.5 \mu\text{m}$ 。





单晶电子衍射花样的标定

标定电子衍射图中各斑点的指数 hkl 及晶带轴指数 $[uvw]$ 。

电子衍射图的标定比较复杂，可先利用衍射图上的信息（斑点距离、分布及强度等）帮助判断待晶体可能所属晶系、晶带轴指数。

- 例如斑点呈正方形，仅可能是立方晶系、四方晶系；正六角形的斑点，则属于立方晶系、六方晶系。
- 熟练掌握晶体学和衍射学理论知识：收集有关材料化学成分、处理工艺以及其它分析手段提供的资料，可帮助解决衍射花样标定的问题。



单晶电子衍射花样的标定

- 电子衍射花样几何图形 可能所属晶系
- 平行四边形  三斜、单斜、正交、四方、六方、三方、立方
- 矩形  单斜、正交、四方、六方、三方、立方
- 有心矩形  同上
- 正方形  四方、立方
- 正六边形  六方、三方、立方



标定前的预先缩小范围

- 根据斑点的规律性判断：
 - 1. 平行四边形---7大晶系都有可能
 - 2. 矩形---不可能是三斜晶系
 - 3. 有心矩形---不可能是三斜晶系
 - 4. 正方形---只可能是四方或立方晶系
 - 5. 正六角---只可能是六角、三角或立方晶系



单晶电子衍射花样的标定

- 通常电子衍射图的标定过程可分为下列三种情况：
 - 1) 已知晶体（晶系、点阵类型）可以尝试标定。
 - 2) 晶体虽未知，但根据研究对象可能确定一个范围。就在这些晶体中进行尝试标定。
 - 3) 晶体点阵完全未知，是新晶体。此时要通过标定衍射图，来确定该晶体的结构及其参数。所用方法较复杂，可参阅电子衍射方面的专著。



单晶电子衍射花样的标定

- 在着手标定前，还有几项事项要引起注意：
 - 1) 认真制备样品，薄区要多，表面没有氧化。
 - 2) 正确操作电镜，如合轴、选区衍射操作等。
 - 3) 校正仪器常数。
 - 4) 要在底片上测量距离和角度。长度测量误差小于 $\pm 0.2\text{mm}$ ，（或相对误差小于3—5%），角度测量误差 $\pm 0.2^\circ$ ，尚需注意底片药面是朝上放置的。



衍射花样标定

- 一. 已知样品晶体结构和相机常数：
 - 1. 由近及远测定各个斑点的R值。
 - 2. 根据衍射基本公式 $R=\lambda L/d$ 求出相应晶面间距
 - 3. 因为晶体结构已知，所以可由d值定它们的晶面族指数 $\{hkl\}$
 - 4. 测定各衍射斑之间的 φ 角
 - 5. 决定透射斑最近的两个斑点的指数 (hkl)
 - 6. 根据夹角公式，验算夹角是否与实测的吻合，若不，则更换 (hkl)
 - 7. 两个斑点决定之后，第三个斑点为 $R_3=R_1+R_2$ 。
 - 8. 由 $g_1 \times g_2$ 求得晶带轴指数。



衍射花样标定

- 未知晶体结构的标定1（尝试是否为立方）
 1. 由近及远测定各个斑点的R值。
 2. 计算 R_1^2 值，根据 R_1^2 ， R_2^2 ， $R_3^2 \dots = N_1$ ， N_2 ， $N_3 \dots$ 关系，确定是否是某个立方晶体。
 3. 有N求对应的{hkl}。
 4. 测定各衍射斑之间的 ϕ 角
 5. 决定透射斑最近的两个斑点的指数（hkl）
 6. 根据夹角公式，验算夹角是否与实测的吻合，若不，则更换（hkl）
 7. 两个斑点决定之后，第三个斑点为 $R_3=R_1+R_2$ 。
 8. 由 $g_1 \times g_2$ 求得晶带轴指数。



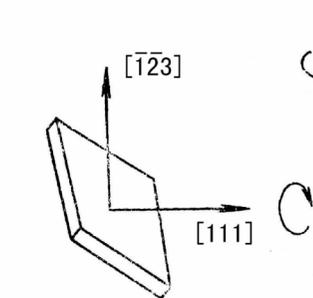
衍射花样标定

- 未知晶体结构的标定2
- 1. 由近及远测定各个斑点的R值。
- 2. 根据衍射基本公式 $R=\lambda L/d$ 求出相应晶面间距
- 3. 查ASTM卡片，找出对应的物相和 $\{hkl\}$ 指数
- 4. 确定 (hkl) ，求晶带轴指数。



180° 不唯一性

- 此外，反射面有正、反两面，有 hkl 斑点，必有斑点。即电子束是电子衍图的二次旋转对称轴。这样，一个斑点即可标定为 hkl ，也可标定为 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 。这就是所谓的180°不唯一性。在作取向分析时，若晶体没有二次旋转对称性（指晶带轴不是二次旋转对称轴），那么，经这种操作后，晶体不能复原。故所确定的两种空间关系只有一种是正确的。所以当 $[uvw]$ 不是二次旋转轴时，要考虑180°不唯一性。不作取向分析时，无须考虑180°不唯一性。
- 分析两个相近晶带的重迭电子衍射图或倾转试样前后的两张电子衍射图，可以解决180°不唯一性。

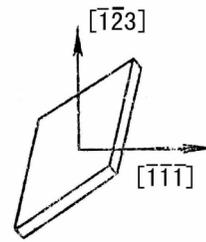
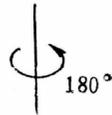


$\bar{4}20$ $\bar{3}31$

$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 000 111

$\bar{3}\bar{3}\bar{1}$ $\bar{4}20$

a) $B=[\bar{1}23]$

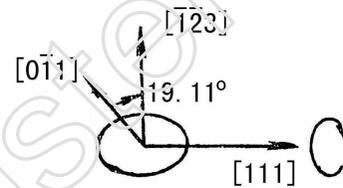


$\bar{4}20$ $\bar{3}\bar{3}\bar{1}$

111 000 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

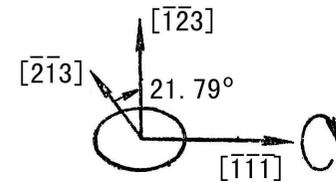
$\bar{3}31$ $\bar{4}20$

b) $B=[\bar{1}23]$



$\bar{2}00$ $\bar{1}11$
 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 000 111
 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ 200

a) $B=[0\bar{1}1]$



$\bar{3}\bar{3}\bar{1}$ $\bar{2}40$
 111 000 $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$

$\bar{2}40$ $\bar{3}\bar{3}\bar{1}$
 b) $B=[\bar{2}\bar{1}3]$



多晶电子衍射图标定

- 多晶试样可以看成是由许多取向任意的小单晶组成的。故可设想让一个小单晶的倒易点阵绕原点旋转，同一反射面 hkl 的各等价倒易点（即 (hkl) 平面族中各平面）将分布在以 $1/d_{hkl}$ 为半径的球面上，而不同的反射面，其等价倒易点将分布在半径不同的同心球面上，这些球面与反射球面相截，得到一系列同心园环，自反射球心向各园环连线，投影到屏上，就是多晶电子衍射图。
- 多晶电子衍射图是一系列同心园环，园环的半径与衍射面的面间距有关。



d值比较法

- 标定步骤
- 1、测量园环半径 R_i
(通常是测量直径 D_i , $R_i=D_i/2$ 这样测量的精度较高)。
- 2、由 $d=L \lambda / R$ 式, 计算 d_{Ei} , 并与已知晶体粉末卡片或d值表上的 d_{Ti} 比较, 确定各环 $\{hkl\}_i$ 。

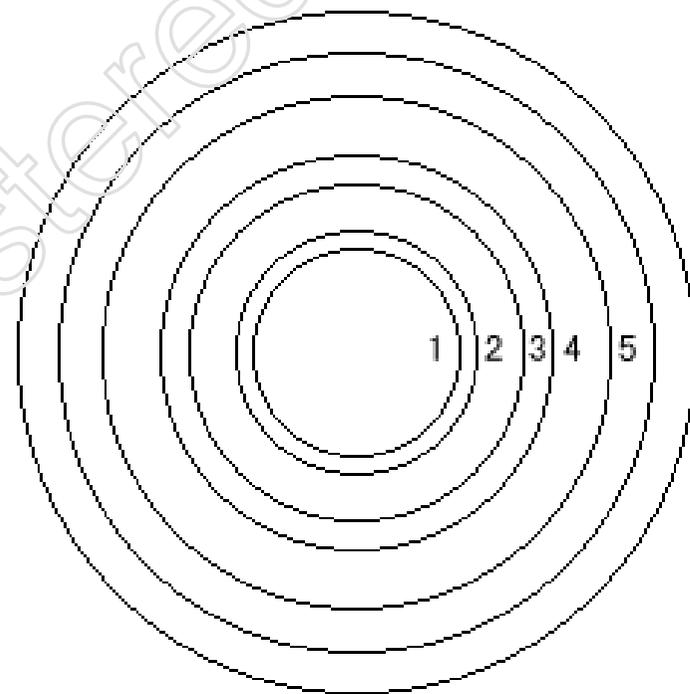


图 6-14 Au多晶电子衍射图标定



R²比值规律对比法

- R²比值规律对比法与我们在第三章德拜花样标定中介绍的方法完全相同
- 其实德拜花样就是多晶衍射环被矩形截取的部分

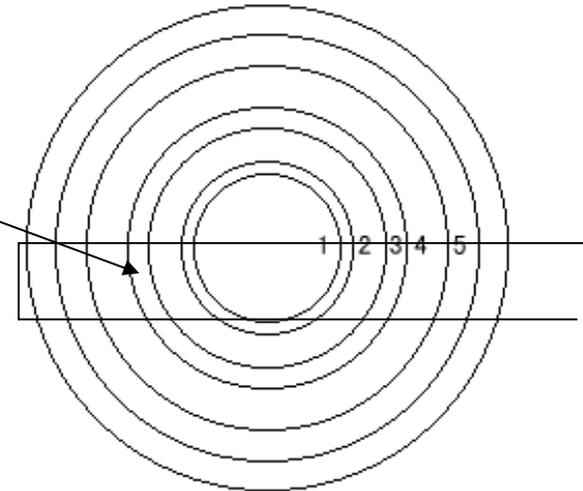


图 6-14 Au多晶电子衍射图标定



例：标定TiC多晶电子衍射图

• 编号	1	2	3	4	5
• D_i	19.0	22.2	31.6	36.6	38.5
• d_i	18.5	21.5	30.0	35.0	37.0
• R_i	9.38	10.93	15.36	17.88	18.88
• R_i^2	87.89	119.36	236.39	319.52	356.27
• R_i^2 / R_1^2	1	1.36	2.69	3.64	4.05
• $(R_i^2 / R_1^2) \times 3$	3	4.07	8.07	10.91	12.16
• N	3	4	8	11	12
• $\{hkl\}_i$	111	200	220	311	222

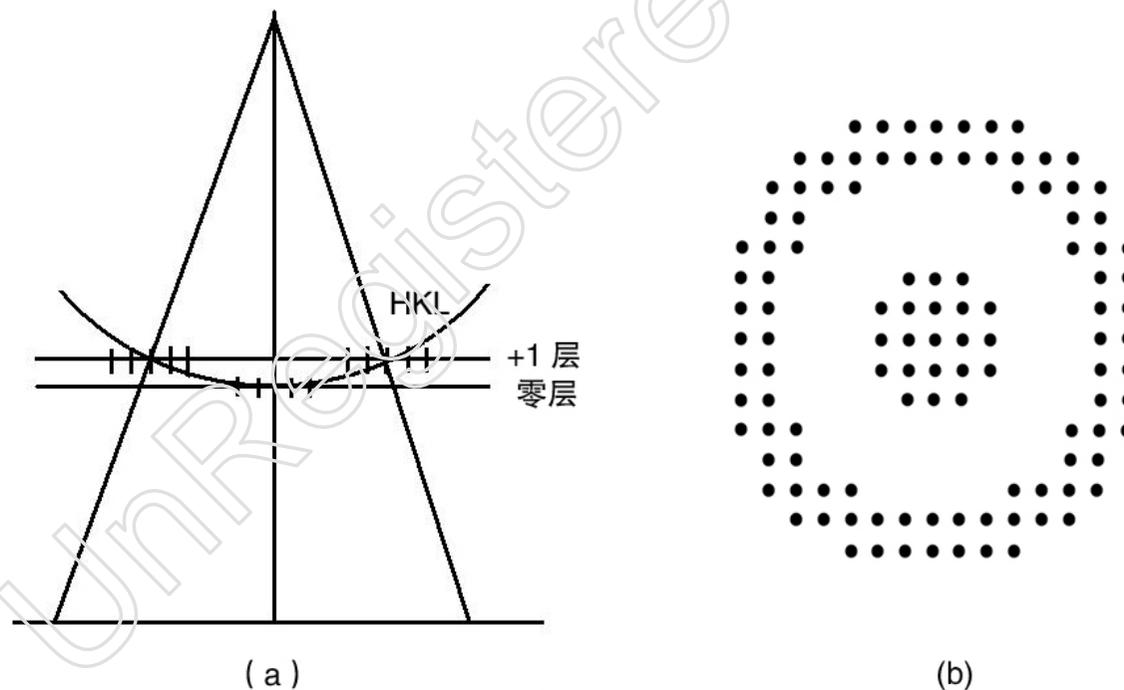


1__高阶劳厄斑点

- 点阵常数较大的晶体，倒易空间中倒易面间距较小。如果晶体很薄，则倒易杆较长，因此与爱瓦尔德球面相接触的并不只是零倒易截面，上层或下层的倒易平面上的倒易杆均有可能和爱瓦尔德球面相接触，从而形成所谓高阶劳厄区。如图6-15所示，图中通过倒易原点的倒易面为零层倒易面。在零层倒易面上面的各层平行倒易面分别为+1层、+2层...倒易面。在零层倒易面下面的各层倒易面，称为-1层、-2层...倒易面。



为了描述晶带轴与各层倒易面上倒易点指数的关系，可将晶带定律推广为 $Hu + Kv + Lw = N$
式中 N 为阶数， $N = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 。



(a)

图 6-15 产生高阶劳厄带的示意图

(a) 反射球构图

(b)

(b) 电子衍射图



高阶劳厄斑点

- 高阶劳厄区的出现使电子衍射花样变得复杂。在标定零层倒易面斑点时应把高阶斑点排除。因为高阶斑点和零层斑点分布规律相同，所以只要求出高阶斑点和零层斑点之间的水平位移矢量，便可对高阶劳厄区斑点进行标定，此外还可以利用带有高阶劳厄斑点的标准衍射花样和测定的花样进行对比，来标定阶劳厄斑点。
- 高阶劳厄斑点可以给出晶体更多的信息。例如可以利用高阶劳厄斑点消除 180° 不唯一性和测定薄晶体厚度等。



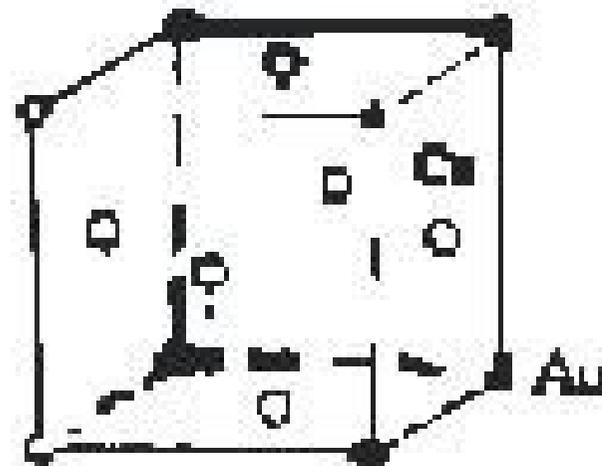
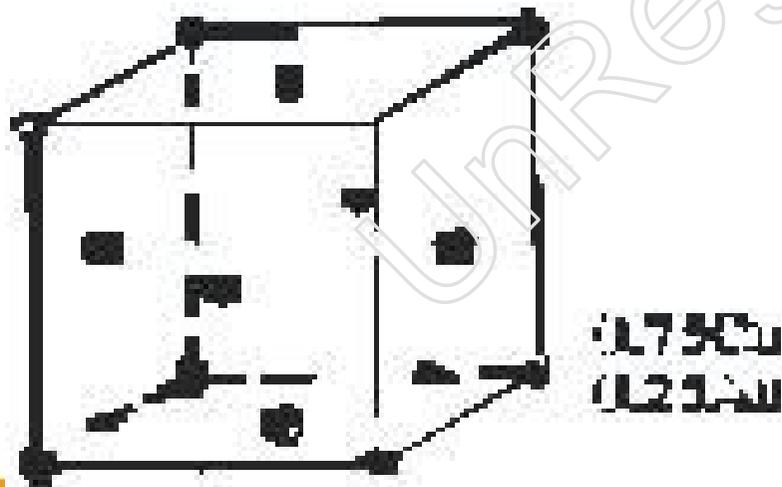
高阶劳厄带出现规律

点阵类型	u v w	N
简单 (P)	任意	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$
体心 (I)	全奇、全偶	$\pm 2, \pm 4, \pm 6 \dots$
	奇偶混合	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$
面心 (F)	指数和为偶数	$\pm 2, \pm 4, \pm 6 \dots$
	指数和为奇数	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$
底心 (C)	奇奇偶	$\pm 2, \pm 4, \pm 6 \dots$
	其余	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$
密排六方结构 (HCP)	$+v+w=3n$	
菱形 (用六方坐标)	$u+v=3n$	$\pm 3, \pm 6 \dots$
	其余	$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$



2 超点阵斑点

- 当晶体内部的原子或离子产生有规律的位移或不同种原子产生有序排列时，将引起其电子衍射结果的变化，即使本来消光的斑点出现，这种额外的斑点称为超点阵斑点。
- AuCu₃合金是面心立方固溶体，在一定的条件下会形成有序固溶体，如图6-16所示，其中Cu原子位于面心，Au位于顶点。

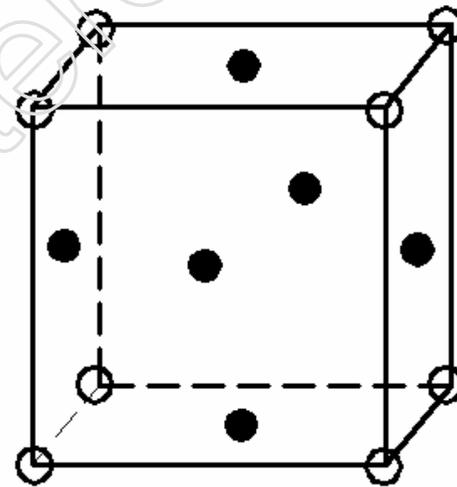




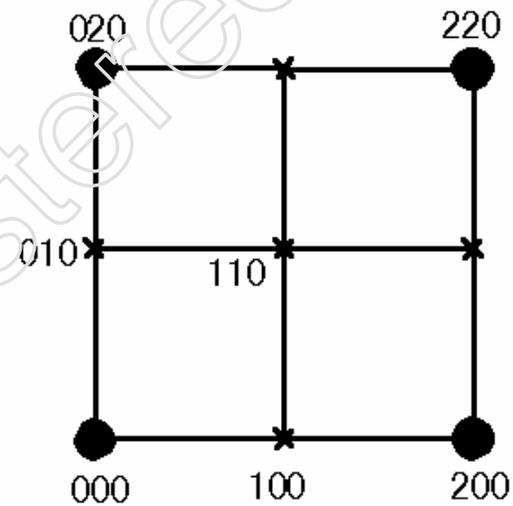
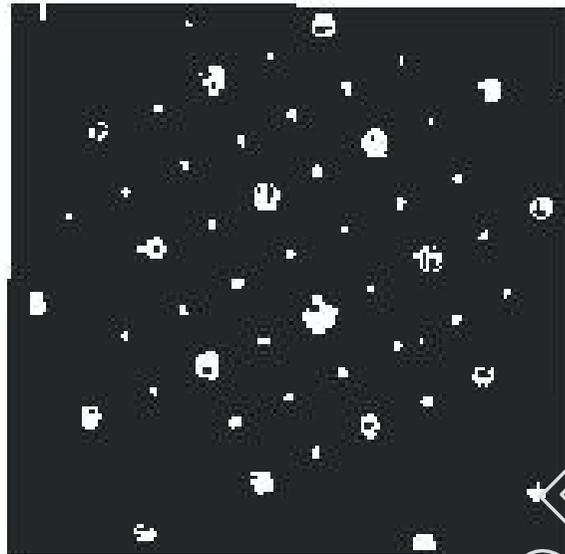
复杂电子衍射花样

2__超点阵斑点

- 从两个相的倒易点阵来看，在无序固溶体中，原来由于权重为零（结构消光）应当抹去的一些阵点，在有序化转为之后F也不为零，构成所谓“超点阵”。于是，衍射花样中也将出现相应的额外斑点，叫做超点阵斑点。



0.75Cu ●
0.25Au ○



AuCu₃有序相的超点阵花样 (a) 及指数化结果 (b)



3__二次衍射斑点

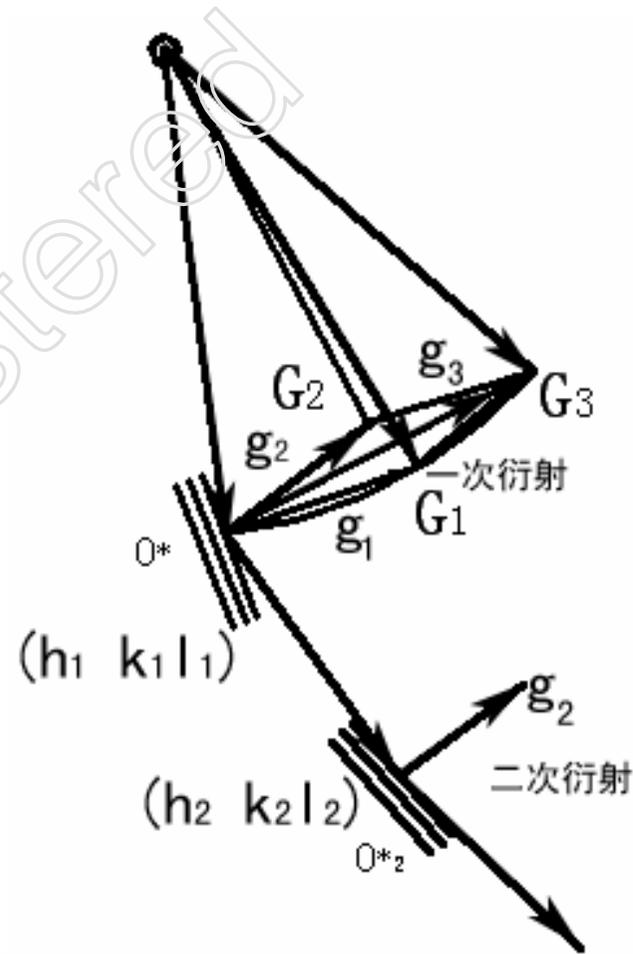
- 电子受原子散射作用很强，以致衍射束强度可与透射束强度相当（动力学交互作用），故衍射束可作为新的入射束，并产生衍射，称为二次衍射。
- 二次衍射可使上述一些 $F_{hkl}=0$ 的消光又出现强度；也使 $F_{hkl} \neq 0$ 处的反射强度发生变化。二次衍射效应还能在透射斑点或衍射斑点周围出现一些卫星斑点，使斑点花样复杂化，故指数标定前应将二次衍射斑点区分出来。

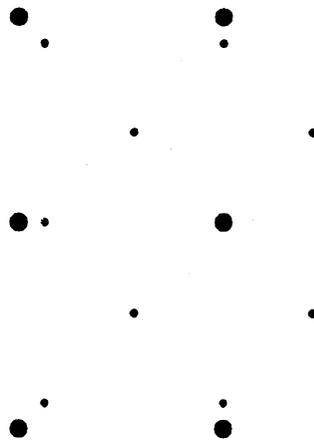
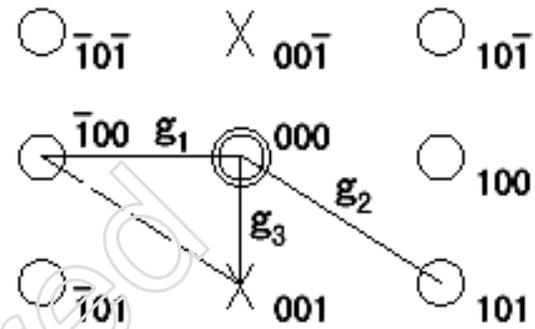


复杂电子衍射花样

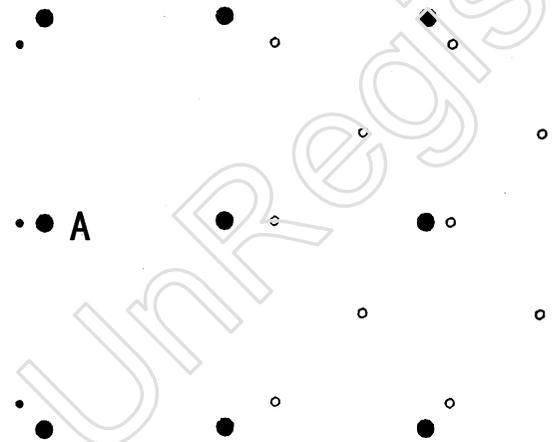
3__二次衍射斑点

- 二次电子衍射几何条件：
如入射电子照射到
 $h_1k_1l_1$ 、 $h_2k_2l_2$ 及 $h_3k_3l_3$
三组晶面，设 $h_1k_1l_1$ 倒易
点落在反射球上 G_1^* 处，为
允许反射； $h_3k_3l_3$ 落在 G_3^*
处，为禁止反射； $h_2k_2l_2$
不一定要落在反射球上，
但为允许反射；且
 $h_3=h_1+h_2$ ， $k_3=k_1+k_2$ ，
 $l_3=l_1+l_2$ ，即 $g_3=g_1+g_2$ ，
见图6-18

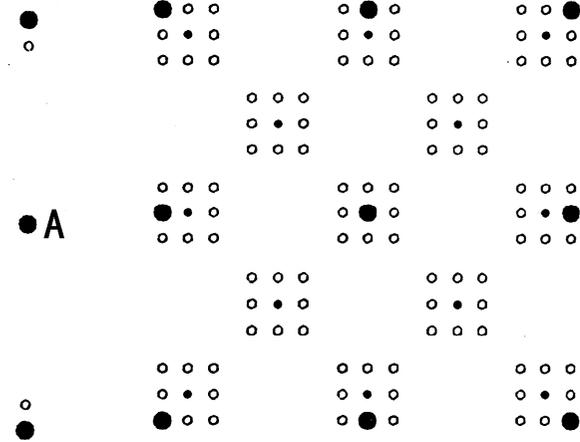




(a) 一次衍射图



(b) 二次衍射图

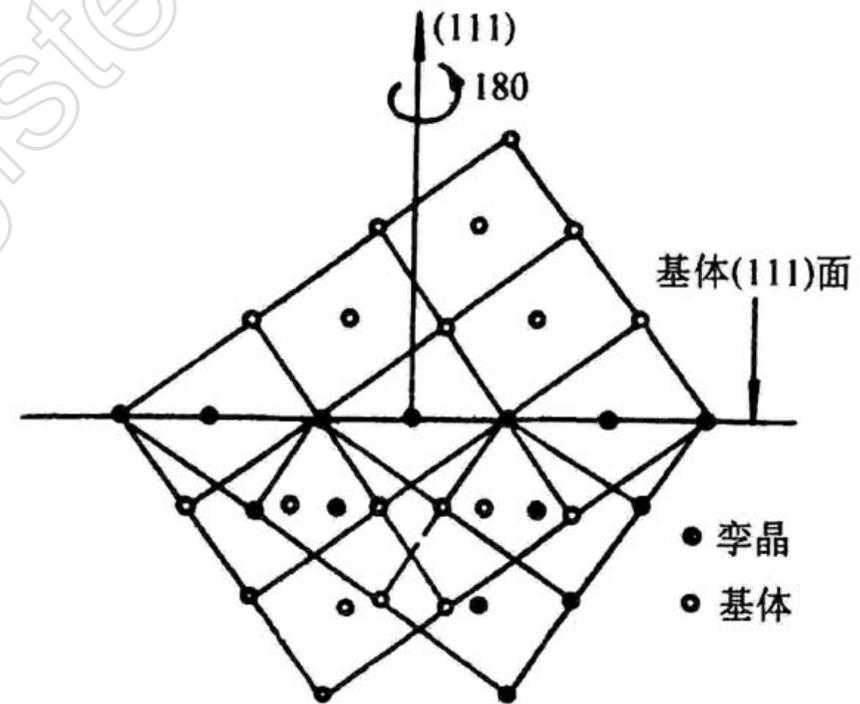


(c) 合成衍射图



4__孪晶斑点

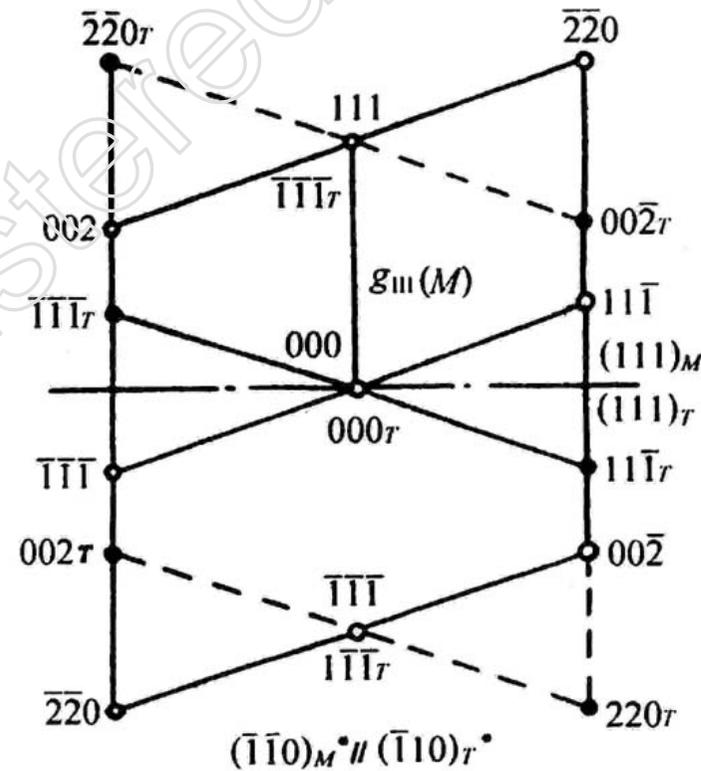
- 材料在凝固、相变和变形过程，晶体内的一部分相对于基体按一定的对称关系生长，即形成了孪晶。
- 图6-20为面心立方晶体(110)面上的原子排列，基体的(111)面为孪晶面。
- 若以孪晶面为镜面，则基体和孪晶的阵点以孪晶面作镜面反射。若以孪晶面的法线为轴，把图中下方基体旋转 180° 也能得到孪晶的点阵。





4__孪晶斑点

- 既然在正空间中孪晶和基体存在一定的对称关系，则在倒易空间中孪晶和基体也应存在这种对称关系，只是在正空间中的面与面之间的对称关系应转换成倒易阵点之间的对称关系。所以，其衍射花样应是两套不同晶带单晶衍射斑点的叠加，而这两套斑点的相对位向势必反映基体和孪晶之间存在着的对称取向关系。





4__孪晶斑点

- 如果入射电子束和孪晶面不平行，得到的衍射花样就不能直观地反映出孪晶和基体间取向的对称性，此时可先标定出基体的衍射花样，然后根据矩阵代数导出结果，求出孪晶斑点的指数。

- 对体心立方晶体可采用下列公式计算

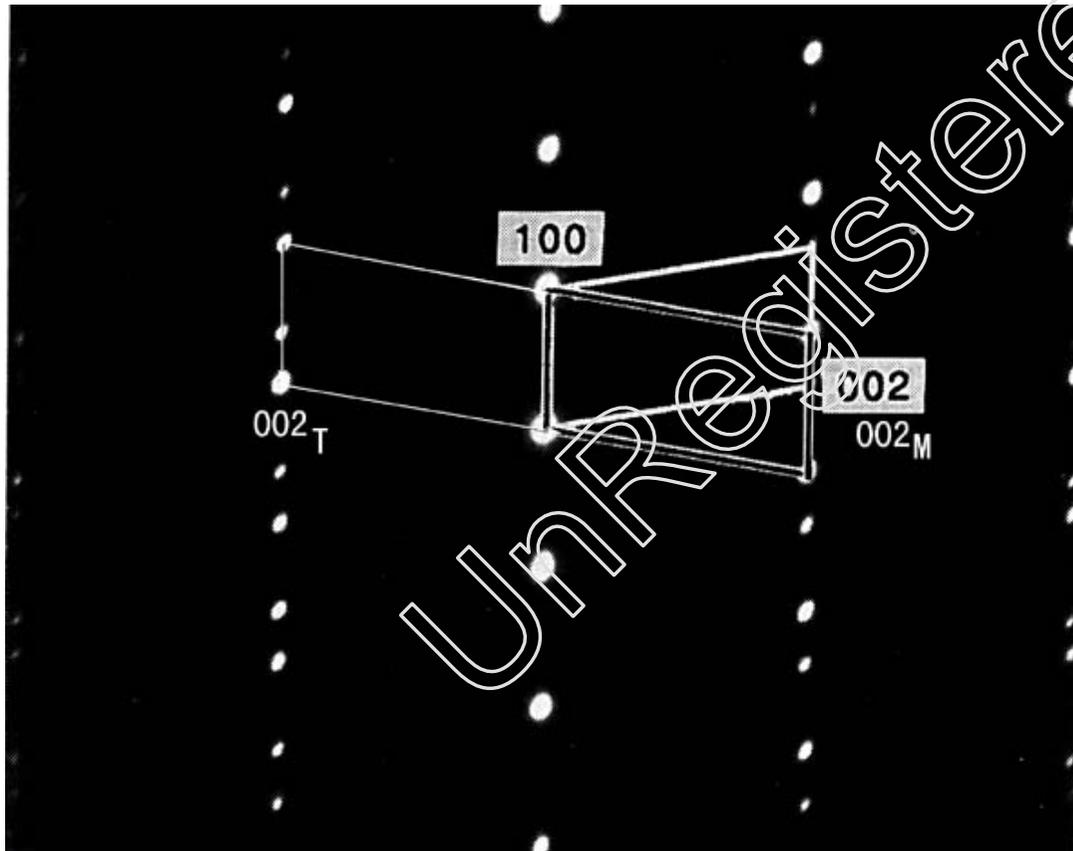
$$\left\{ \begin{array}{l} h^t = -h + \frac{1}{3}p(ph + qk + rl) \\ k^t = -k + \frac{1}{3}q(ph + qk + rl) \\ l^t = -l + \frac{1}{3}r(ph + qk + rl) \end{array} \right.$$

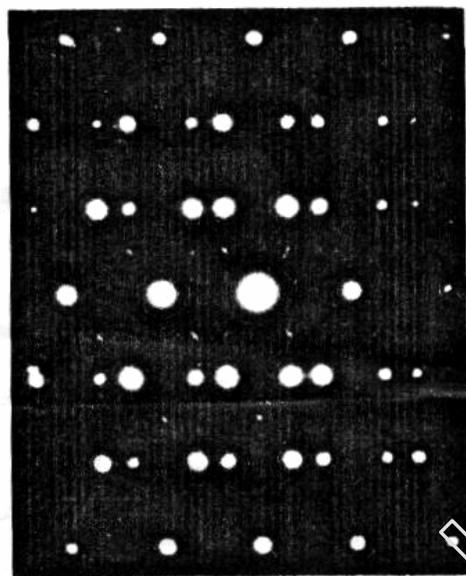
- 对于面心立方晶体，其计算公式为

$$\left\{ \begin{array}{l} h' = -h + \frac{2}{3}p(ph + qk + rl) \\ k' = -k + \frac{2}{3}q(ph + qk + rl) \\ l' = -l + \frac{2}{3}r(ph + qk + rl) \end{array} \right.$$

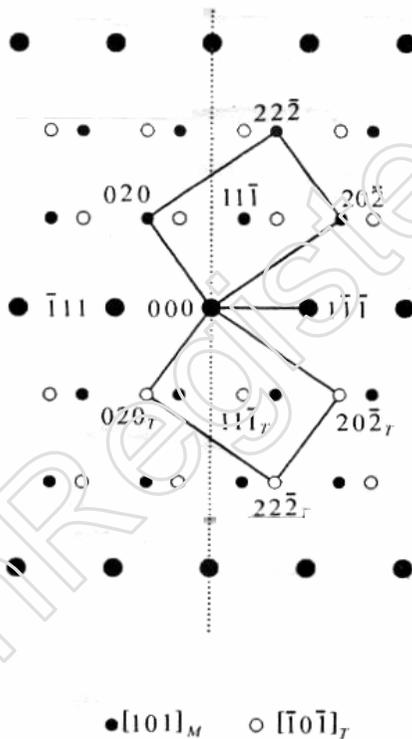


x 相的孪晶衍射斑点





(a) 面心立方晶体衍射图



(b) 标定结果

图 3-7 面心立方晶体孪晶电子衍射图及其标定

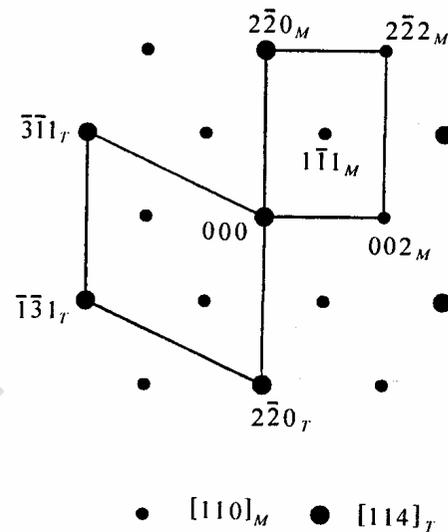


图 3-5 面心立方(111)孪晶电子衍射图

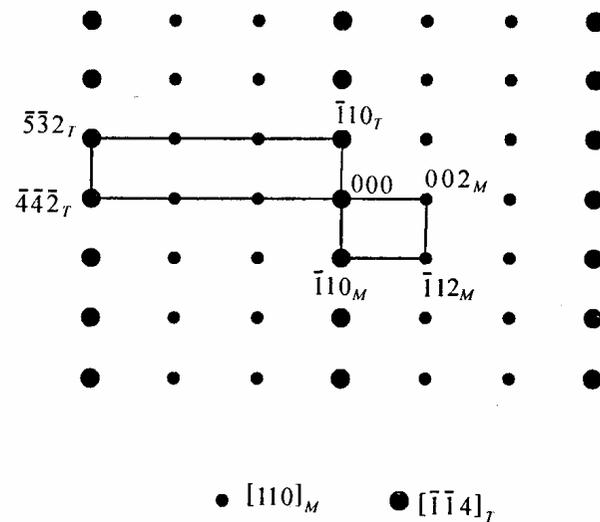


图 3-6 体心立方(112)孪晶电子衍射图



5__菊池衍射花样

- 当电子束穿透较厚的完整单晶体样品时，衍射图上除斑点花样外，又出现一些平行的亮暗线对。这就是菊池线或菊池衍射花样。
- 这是受到非弹性散射的电子随后又被弹性散射的结果。非弹性散射电子损失的能量 $< 100\text{eV}$ ，比入射电子能量小得多，故随后的弹性散射的电子波波长被视为等于入射电子波波长。



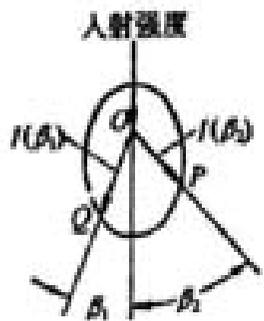
5__菊池衍射花样

- 电子波遭到样品非弹性散射后，其强度随散射角度呈液滴状分布，见图6-23a。图中以散射位矢的长度表示强度大小。非弹性散射在荧光屏上将成为花样的背底（图6-23c）。不同方向的散射束射到 hkl 面，在符合Bragg条件时，将发生衍射，见图6-23b。与入射束呈 α 角非弹性散射束从 hkl 面左侧入射可满足Bragg条件，与入射束呈 β 角非弹性散射束从 hkl 面右侧入射也可满足Bragg条件，在屏上分别交于B、D两点。由于 $|\alpha| > |\beta|$ ，则B处背底增强，D处背底减弱。

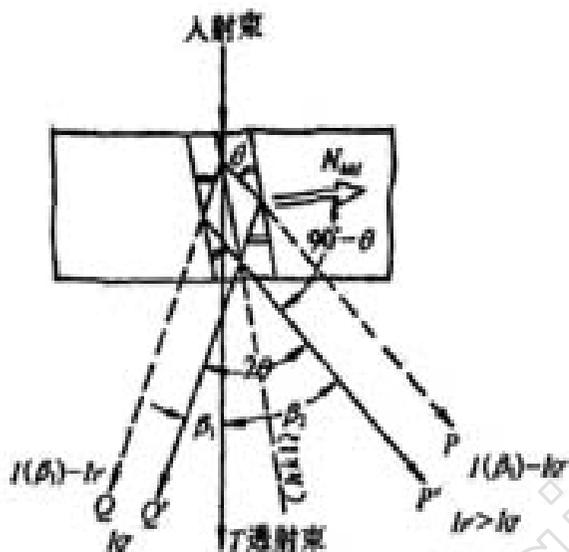


5__菊池衍射花样

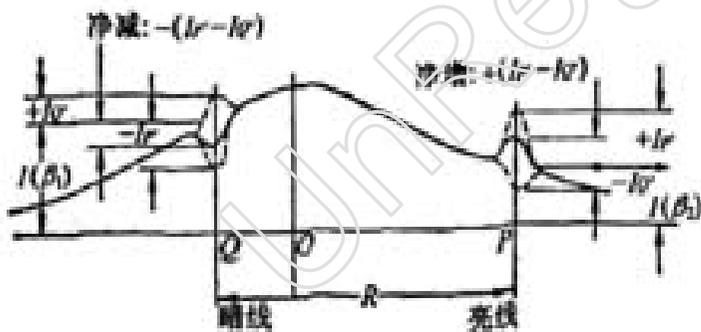
- 上面介绍了花样平面上背底强度变化。实际上，非弹性散射强度呈三维空间分布，可能的入射和衍射方向分布在以 hkl 面的正、反面（左、右侧）法线方向（ ON 和 ON' 方向）为轴，半顶角为 $(90^\circ - \theta)$ 的圆锥面上。圆锥面与荧光屏相截，得到两条近似平行的亮暗线对（增强线与减弱线）即菊池线对（图6-23d）。菊池线对间夹角为 2θ ，与透射斑到 hkl 衍射斑间夹角相同，故线对间距 $RK=R$ 。其他晶面的反射也可得到类似的菊池线对。



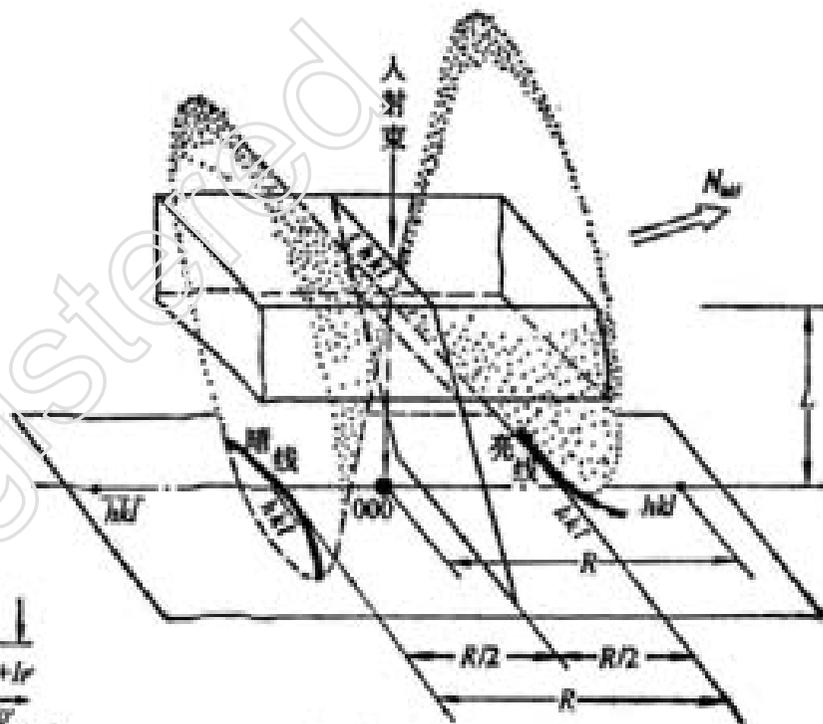
(a) 非弹性散射电子强度的角分布 $\beta_2 > \beta_1, I(\beta_2) < I(\beta_1)$



(b) 晶面(hkl)对非弹性散射电子的衍射



(c) 菊池衍射引起的背景强度变化

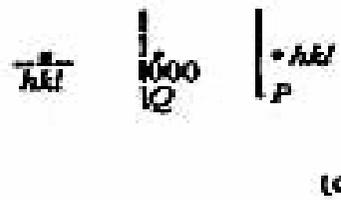
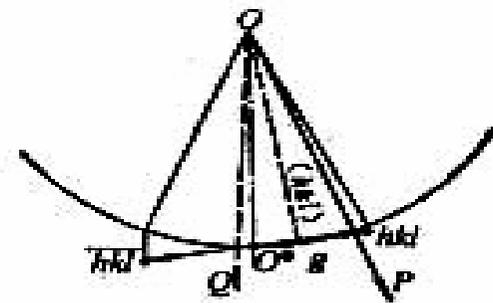
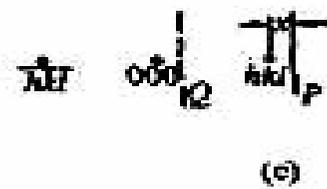
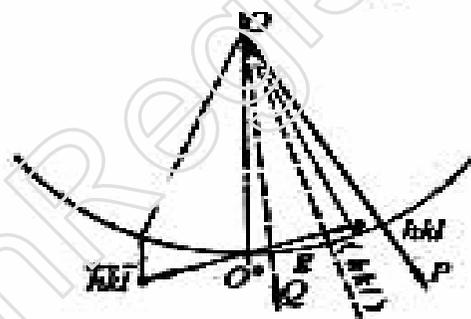
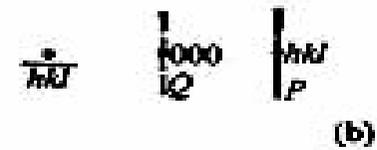
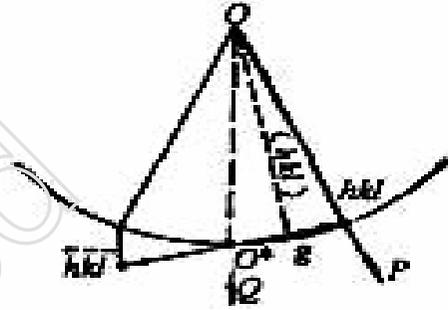
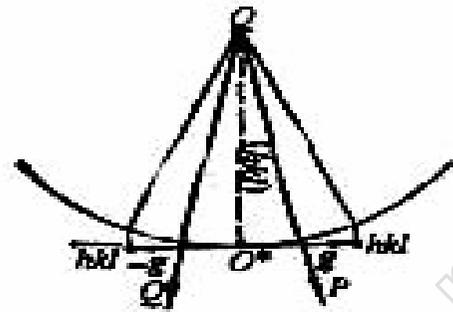


(d) 菊池线对的产生及其衍射几何
($R = L \tan \theta = \lambda L / d \sin \theta = \lambda L \sin \theta$)



5__菊池衍射花样

- 图6-25示出几种不同衍射位置时菊池线对与衍射斑点间的相对位置。图6-25a是对称衍射位置，中线通过透射斑点，菊池线对在透射斑点左右对称分布。图6-25b是双光束衍射位置，亮菊池线通过衍射斑点，暗菊池线通过透射斑点。衍衬分析时，多采用双光束位置。图6-25c为一般衍射位置。由图可知
- $x \approx L \cdot \Delta \theta$
- $$s = g \cdot \Delta \theta \approx g \frac{x}{L} = \frac{1}{d} \frac{x}{L} = \frac{x \lambda}{Rd^2} \quad (6-8)$$
- 已规定，倒易点在反射球内， s 为正，故菊池线（亮线）在 hkl 衍射斑点外侧， x 为正。 s 是衍衬分析中一个重要参量。
- 样品倾斜时，衍射斑点位置无明显改变，而菊池线对明显移动，故对取向非常敏感，常用于精确测定晶体取向。





电子显微图像

- 阿贝成像原理的第一步，通过衍射谱的形成，揭示样品的晶体结构和取向信息。阿贝成像原理的第二步，衍射谱中透射斑和各个衍射斑的球面波在像平面通过干涉成像。干涉成像的结果是获得一幅有黑白衬度的图像。
- 图像为何产生不同的衬度以及这些衬度像与物的对应关系如何就需要衬度理论来给予诠释。结合电镜操作，图像衬度是在物镜的背焦面上通过物镜光阑选择衍射斑成像的结果。不同的选择有不同的衬度，如图7-2所示。

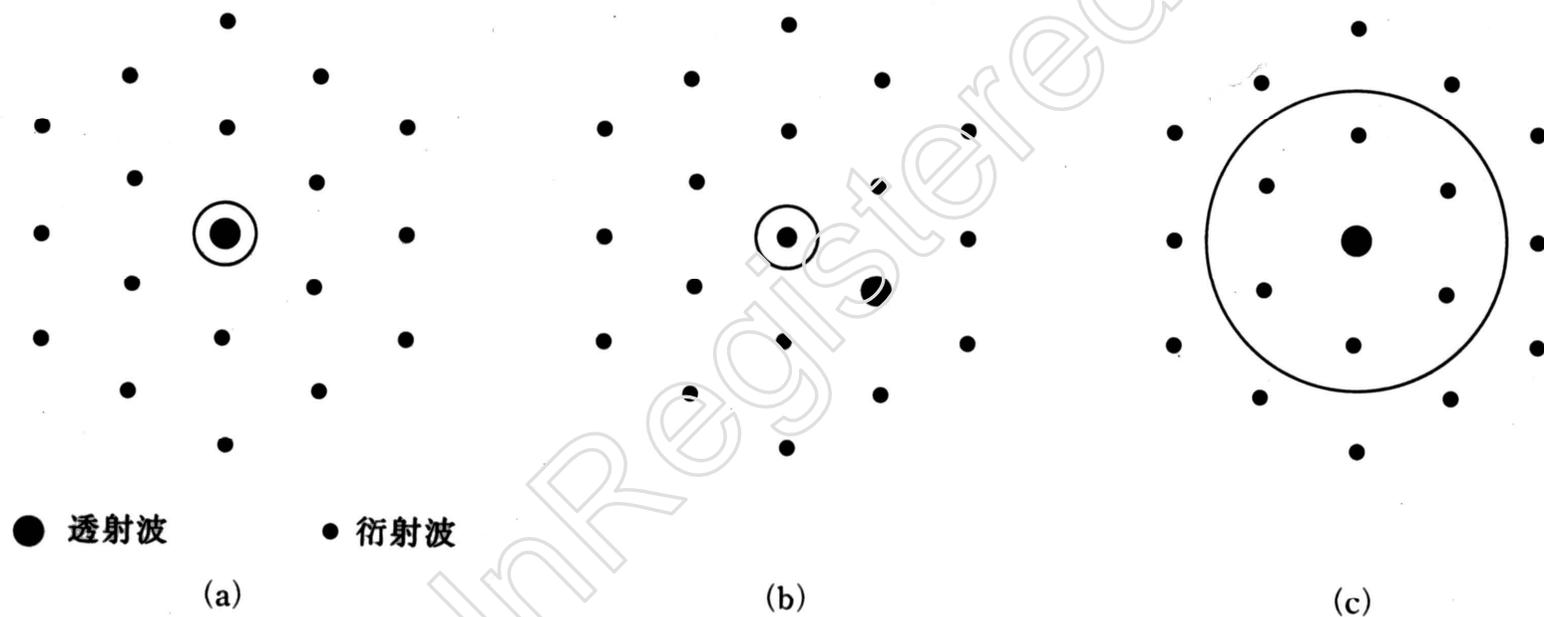


图 7-1 各种电子显微观察方法中物镜光阑插入的模式

(使圆形的物镜光阑中心与透镜的光轴一致)

(a) 明场方法；(b) 暗场方法；(c) 高分辨电子显微方法（轴向照明法）



- 当以物镜光阑套住透射斑，而挡掉所有衍射斑成像称之“明场像”（图7-1 a））；让光阑套住一个衍射斑，挡掉透射斑和其它衍射斑（图7-1 b））成像称之“暗场像”。明、暗场操作方式下，光阑挡掉部分电子波不能在像平面参与成像，从而导致像平面上出现振幅差异。这种振幅差异产生的衬度称振幅衬度，振幅衬度包括质厚衬度和衍衬衬度。图7-1 c）的操作方式是让透射束和多个衍射束共同到达像平面干涉成像，这时的衬度是由衍射波、透射波的相位差引起的，所以称之相位衬度。



质厚衬度原理

- 非晶体材料成像操作是以物镜光阑套住透射斑，材料对电子的散射角大时，散射电子射向光阑孔外而被光阑挡掉。质厚衬度就是建立在非晶体样品中原子对入射电子的散射和透射电子显微镜小孔径角成像基础上的成像原理，是解释非晶样品电子显微图像衬度的理论依据。



原子散射截面

- 当一个电子穿透非晶体薄样品时，将与样品发生相互作用，或与原子核相互作用，或与核外电子相互作用。
- 当与原子核相互作用时，由于电子的质量比原子核小得多，所以原子核对入射电子的散射作用，一般只引起电子改变运动方向，而能量没有变化（或变化甚微），这种散射叫做弹性散射。散射电子运动方向与原来入射方向之间的夹角叫做散射角，用 α 来表示，如图7-2所示。散射角 α 的大小取决于瞄准距离 r_n 、原子核的电荷 Ze 和入射电子加速电压 U ，其关系如下：

- $$\alpha = \frac{Ze}{Ur_n} \quad \text{或} \quad r_n = \frac{Ze}{U\alpha}$$



- 如果我们把式（7-1）式中的 α 作为穿过光阑孔径电子的临界散射角，那么对应存在一个临界半径 r_n 。所以可用 πr_n^2 来衡量一个孤立的原子核把入射电子散射到比 α 角度大的方向上去的能力，习惯上叫做弹性散射截面，用 σ_n 来表示 $\sigma_n = \pi r_n^2$

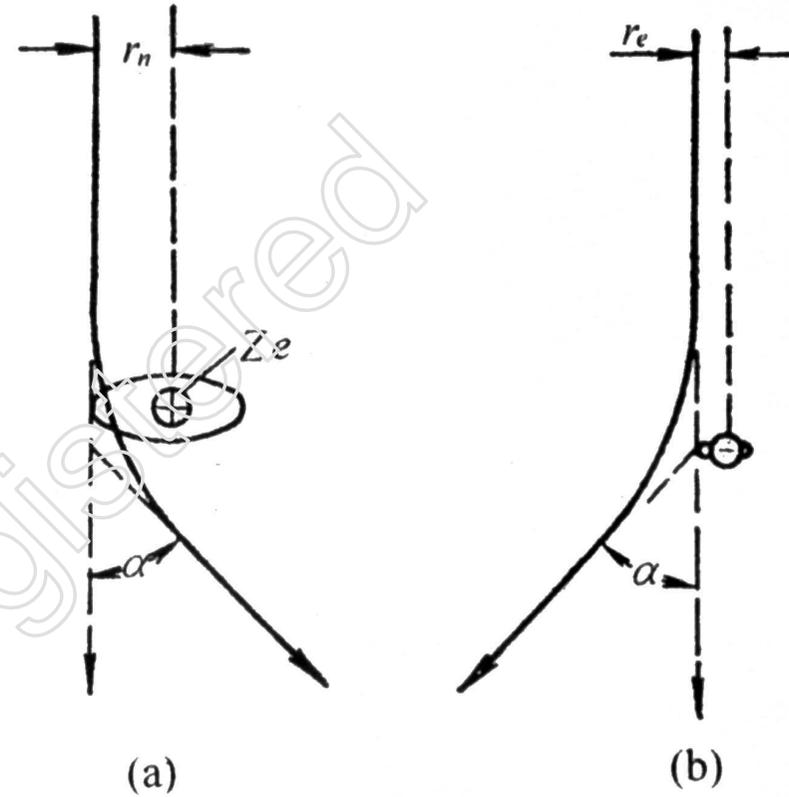


图 7-2 电子受原子的散射

(a)被原子核弹性散射； (b)被核外电子非弹性散射



- 但是，当一个电子与一个孤立的核外电子发生散射作用时，由于两者质量相等，散射过程不仅使入射电子改变运动方向，还发生能量变化，这种散射叫做非弹性散射。散射角可以由下式来定
- $$\alpha = \frac{e}{Ur_e} \quad \text{或} \quad r_e = \frac{e}{U\alpha} \quad (7-2)$$
- 式中 r_e — 入射电子对核外电子的瞄准距离； e — 电子电荷。
- 同样也可用 πr_e^2 来衡量一个孤立的核外电子把入射电子散射到比 α 角大的方向上去的能力，习惯上叫做核外电子非弹性散射截面，用 σ_e 来表示，即 $\sigma_e = \pi r_e^2$ 。



- 一个原子序数为 Z 的原子有 z 个核外电子。因此，一个孤立原子把电子散射到 α 以外的散射截面，用 σ_0 来表示，等于原子核弹性散射截面 σ_n 和所有核外电子非弹性散射截面 $Z\sigma_e$ 之和，即 $\sigma_0 = \sigma_n + Z\sigma_e$ 。原子序数越大，产生弹性散射的比例就越大。弹性散射是透射电子显微成像的基础；而非弹性散射引起的色差将使背景强度升高，图像衬度降低。



小孔径角成像

- 为了确保透射电子显微镜的高分辨本领，采用小孔径角成像。它是通过在物镜背焦平面上沿径向插入一个小孔径的物镜光阑来实现的，如图7-3所示。结果，把散射角大于 α 的电子挡掉，只允许散射角小于 α 的电子通过物镜光阑参与成像

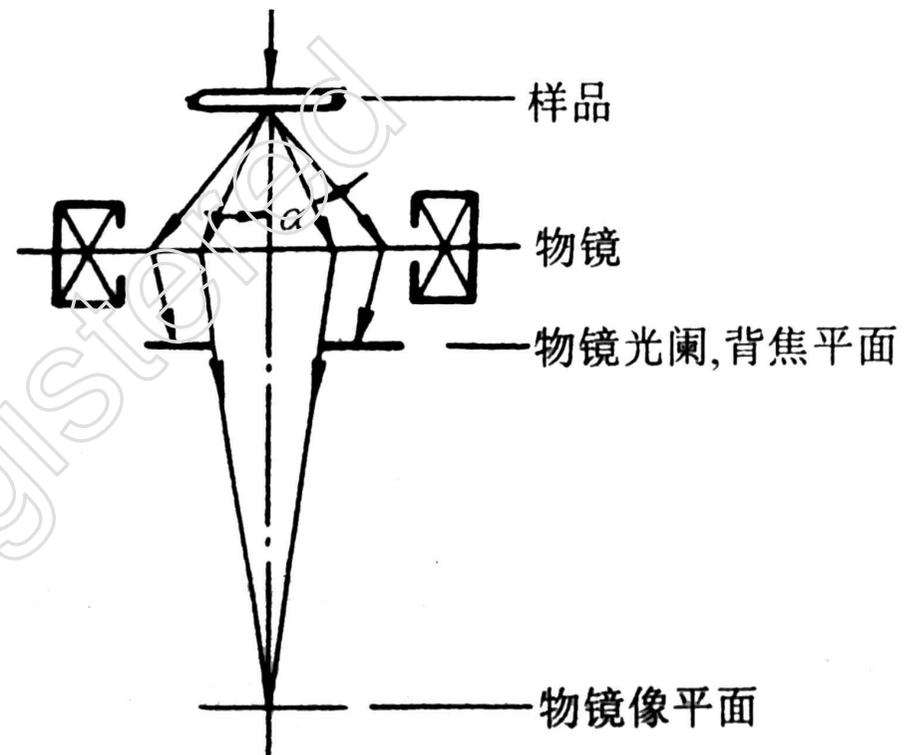


图 7-3 小孔径角成像



质厚衬度原理

- 电子显微镜图像的衬度取决于投射到荧光屏或照相底片上不同区域的电子强度差别。对于非晶体样品来说，入射电子透过样品时碰到的原子数目越多(或样品越厚)，样品原子核库仑电场越强(或样品原子序数越大或密度越大)，被散射到物镜光阑外的电子就越多，而通过物镜光阑参与成像的电子强度也就越低。



- 在试样中取一截面为单位面积的柱体，忽略原子之间的相互作用，入射电子的散射可以一个柱体单独考虑，单位高度电子受到的散射与这段柱体包含的原子数有关，其散射截面为：

- $$Q = N\sigma = N_0 \frac{\rho}{A} \sigma_0 \quad (7-3)$$

- 式中N——单位体积样品包含的原子数， ρ ——密度；
A ——原子量； N_0 ——阿伏加德罗常数， σ_0 ——原子散射截面。



- 如果入射到单位样品表面积的电子数为 n ，当其穿透 dt 厚度样品后有 dn 个电子被散射到光阑以外，即其减小率为 dn/n ，因此有

- $$-\frac{dn}{n} = Qdt \quad (7-4)$$

- 若入射电子总数为 n_0 ，由于受到 t 厚度的样品散射作用，最后只有 n 个电子通过物镜光阑参与成像。将式(9-4)积分得到

- $$n = n_0 \exp(-Qt) \quad (7-5)$$

- 由于电子束强度 $I = ne$ (e 为电子电荷)，因此上式可写为

- $$I = I_0 \exp(-Qt) \quad (7-6)$$



- 上式说明强度为 I_0 的入射电子穿透总散射截面为 Q ，厚度为 t 的样品后，通过物镜光阑参与成像的电子束强度 I 随 Qt 乘积增大而呈指数衰减。
- 当 $Qt=1$ 时 $t=1/Q=t_c$
(7-7)
- t_c 叫临界厚度，即电子在样品中受到单次散射的平均自由程。因此，可以认为， $t \leq t_c$ 的样品对电子束是透明的，相应的成像电子强度为
- $I=I_0/e \approx I_0/3$ (7-8)
- (7-3) 式两边乘以 t 得： (7-9)

$$Qt = N_0 \frac{\sigma_0}{A} (\rho \cdot t)$$



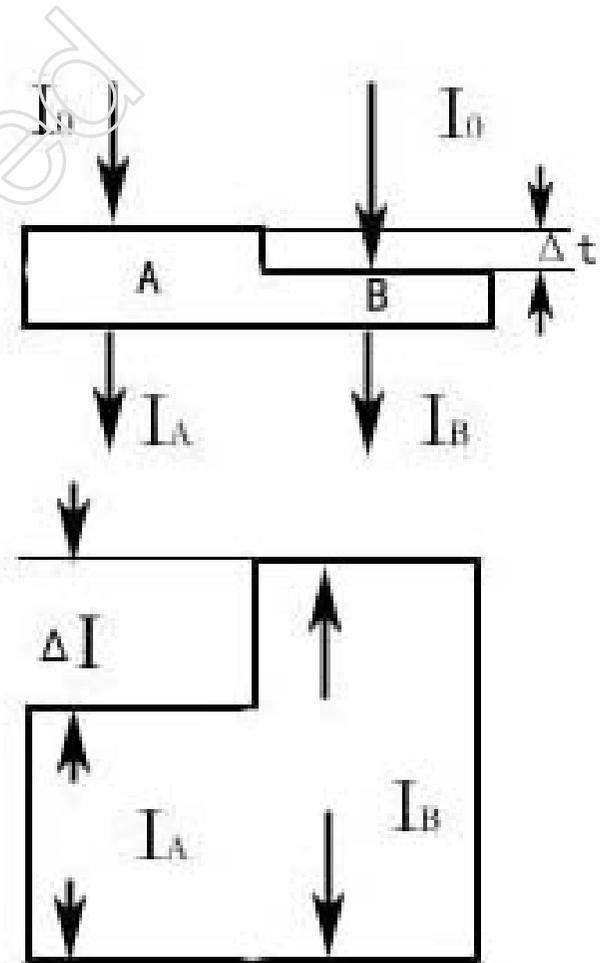
- 若定义 ρt 为质量厚度，那么参与成像的电子束强度 I 随样品质量厚度 ρt 增大而衰减。当 $Qt = 1$ 时
- $(\rho t)c = A / (N_0 \sigma_0) = \rho tc$ (7-10)
- 我们把 $(\rho t)c$ 叫做临界质量厚度。下面来推导质厚衬度表达式。
- 如图7-4所示，如果以 I_A 表示强度为 I_0 的入射电子，通过样品A区域（厚度 t_A ，总散射截面 Q_A ）后，进入物镜光阑参与成像的电子强度； I_B 表示强度为 I_0 的入射电子通过样品B区域（厚度 t_B ，总散射截面 Q_B ）后，进入物镜光阑参与成像的电子强度，那么投射到荧光屏后照相底片上相应的电子强度差 $\Delta I_A = I_B - I_A$ （假定 I_B 为像背景强度）。



- 习惯上以 $\Delta I_A/I_B$ 来定义图像中A区域的衬度（或反差），因此
- $$\Delta I_A/I_B = (I_B - I_A)/I_B = 1 - I_A/I_B$$

(7-11)
- 因为
- $I_A = I_0 \exp(-Q_A t_A)$ ，
 $I_B = I_0 \exp(-Q_B t_B)$ ，所以有
- $$\Delta I_A/I_B = 1 - \exp[-(Q_A t_A - Q_B t_B)]$$

(7-12)





- 上式说明不同区域的Qt值差别越大，图像衬度越高。一般认为肉眼能辨认的最低衬度不应小于5%，倘若同种材料，则材料必须具有最小的厚度差
- $\Delta t=0.05/Q=0.05tc$
(7-13)
- 相邻区域厚度差别越大，图像衬度越高。倘若同样厚度，则Q差异越大，图像衬度越高。



衍衬衬度原理

- 在透射电子显微镜下观察晶体薄膜样品所获得的图像，其衬度特征与该晶体材料同入射电子束交互作用产生的电子衍射现象直接有关，此种衬度被称为衍射衬度，简称“衍衬”。
- 本章仅讨论其中最简单的情况，即所谓“双光束条件”下的衍衬图像。



“双光束条件”下的衍衬图像

- 衍射衬度则是只利用透射束或衍射束获得的图像，像点亮度将仅由相应物点处的衍射波振幅 Φ_g 决定 ($I_g \propto |\Phi_g|^2$)，也被称为振幅衬度。
- 这种利用单一光束的成像方式可以简单地通过在物镜背焦平面上插入一个孔径足够小的光阑（光阑孔半径小于 r ）来实现。

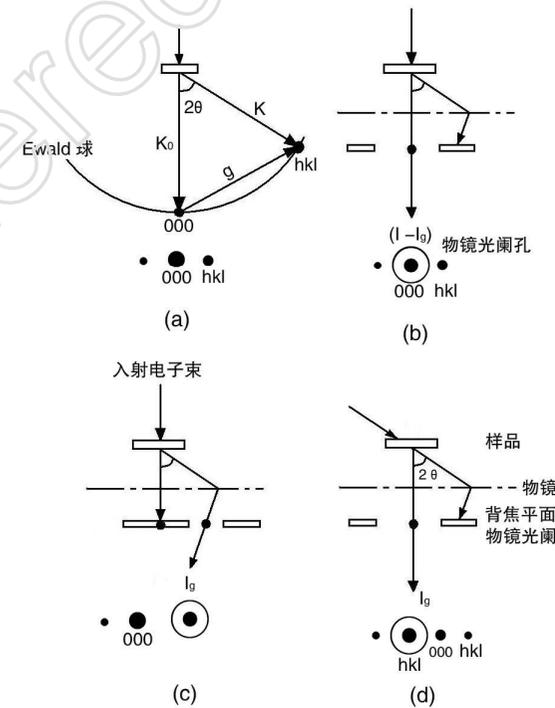


图 7-8 双光束衍射条件下的衍衬成像方法
 (a) 双光束衍射条件 (b) 明场成像
 (c) 暗场成像 (d) 中心暗场成像



明, 暗场衬度

- 明场:
- 光阑孔只让透射束通过, 荧光屏上亮的区域是透射区
- 暗场:
- 光阑孔只让衍射束通过, 荧光屏上亮的区域是产生衍射的晶体区

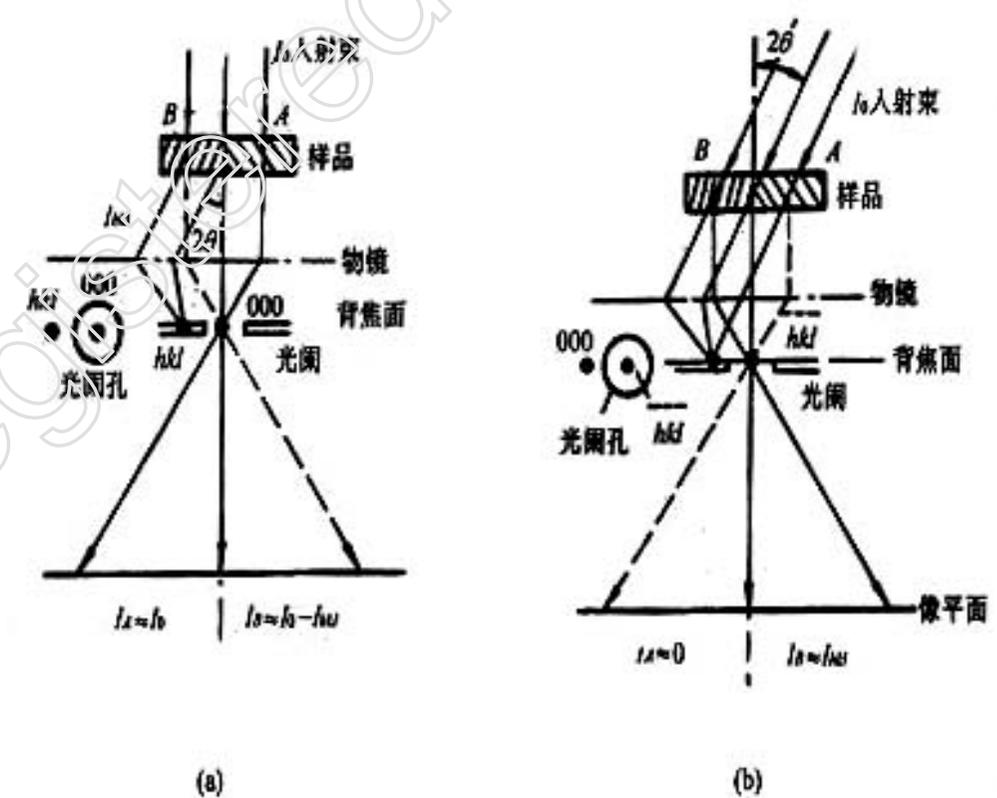


图 11-3 衍射成像原理
(a)明场像; (b)中心暗场衍射成像



衍衬运动学理论简介

- 衍衬理论所要处理的问题是通过入射电子波在晶体样品内受到的散射过程作分析，计算在样品底表面射出的透射束和衍射束的强度分布，即计算底表面对应于各物点处电子波的振幅进而求出它们的强度，这也就相当于求出了衍衬图像的衬度分布。
- 借助衍衬理论，可以预示晶体中某一特定结构细节的图像衬度特征；反过来，又可以把实际观察到的衍衬图像与一定的结构特征联系起来，加以分析、诠释和判断。



衍衬理论的两种处理方法

- 衍衬理论可有两种处理方法。考虑到电子波与物质的交互作用十分强烈（与X射线相比，电子的原子散射因子要大四个数量级），所以在晶体内透射波与衍射波之间的能量交换是不容忽视的，以此为出发点的**衍衬动力学理论**成功地演释出了接近实际情况的结果，是衍衬图像定量衬度计算的必要方法。
- 然而，如果只需要定性地了解衍衬图像的衬度特征，可应用简化了的**衍衬运动学理论**。运动学理论简单明了，物理模型直观，对于大多数衍衬现象都能很好地定性说明。下面我们将讲述衍衬运动学的基本概念和应用。



1. 运动学理论的近似

- 运动学理论是讨论晶体激发产生的衍射波强度的简单方法，其主要特点是不考虑入射波与衍射波之间的动力学相互作用。
- 从入射电子受到样品内原子散射过程的分析中我们知道，此种散射作用在本质上是非常强烈的，所以忽略了动力学相互作用的运动学理论只能是一种相当近似的理论。
- 运动学理论所包含的基本近似是：
 - 1) 入射电子在样品内只可能受到不多于一次的散射；
 - 2) 入射电子波在样品内传播的过程中，强度的衰减可以忽略，这意味着衍射波的强度与透射波相比始终是很小的。



实验中的两个先决条件

- 结合晶体薄膜样品的透射电子显微分析的具体情况，我们可以通过以下两条途径近似地满足运动学理论基本假设所要求的实验条件：
 - (1) 采用**足够薄的样品**，使入射电子受到多次散射的机会减少到可以忽略的程度。同时由于参与散射作用的原子不多，衍射波强度也较弱；
 - (2) 或者让衍射晶面处于足够偏离布喇格条件的位向，即存在**较大的偏离参量 S** ，此时衍射波强度较弱。正是由于我们采用较薄的样品，由非弹性散射引起吸收效应一般也不必在运动学理论中加以认真的考虑。



两个基本假设

- 为了进一步简化衍射图像衬度的计算，我们还必须引入两个近似的处理方法。
- 首先，我们通常仅限于在“**双光束条件**”下进行讨论
- 样品平面内位于座标 (x, y) 处、高度等于厚度 t 、截面足够小的一个晶体柱内原子或晶胞的散射振幅叠加而得。
- 该柱体外的散射波并不影响 g ，这叫做“**柱体近似**”。

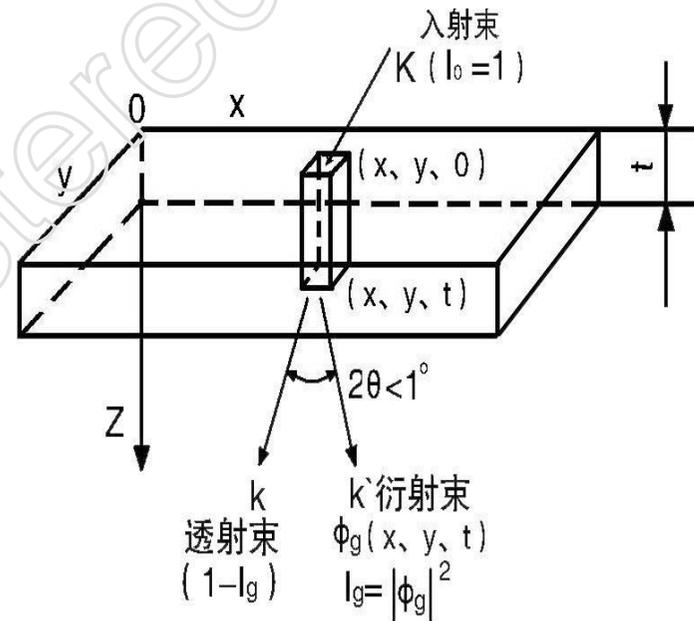


图 7-9 双光束近似和柱体近似



2. 理想晶体的衍射强度

- 考虑图7-10所示的厚度为t完整晶体内晶柱OA所产生的衍射强度。首先要计算出柱体下表面处的衍射波振幅 Φ_g ，由此可求得衍射强度。晶体下表面的衍射振幅等于上表面到下表面各层原子面在衍射方向 k' 上的衍射波振幅叠加的总和，考虑到各层原子面衍射波振幅的相位变化，则可得到 Φ_g 的表达式如下

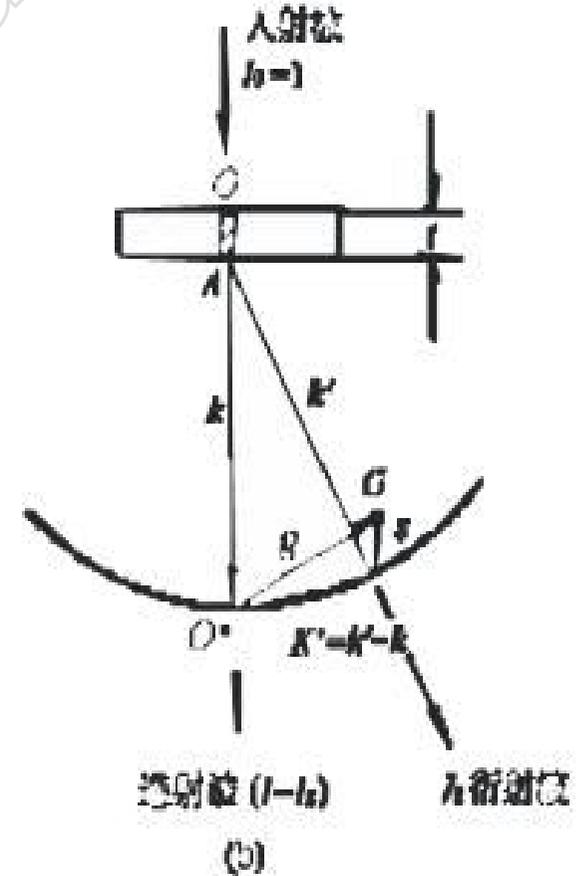
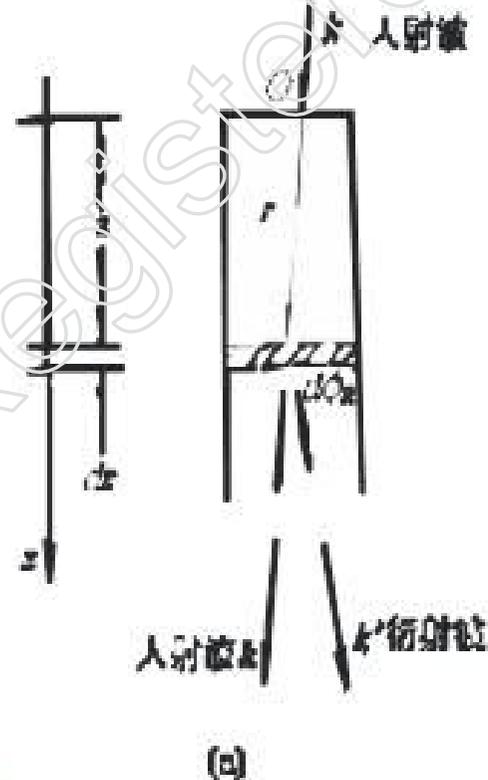
- $$\phi_g = \frac{in\lambda F_g}{\cos\theta} \sum_{\text{柱体}} e^{-2\pi i K' \cdot r} \quad (7-1)$$
- $$= \frac{in\lambda F_g}{\cos\theta} \sum_{\text{柱体}} e^{-i\phi}$$

- 式中， $\phi = 2\pi i K' \cdot r$ 是r处原子面散射波相对于晶体上表面位置散射波的相位角差



消光距离 ξ_g

- 引入消光距离 $\xi_g = \frac{\pi d \cos \theta}{\lambda n F_g}$
- 则得到
- $\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \sum_{\text{柱体}} e^{-i\varphi}$
- ξ_g 是衍衬理论中一个重要的参数，表示在精确符合布拉格条件时透射波与衍射波之间能量交换或强度振荡的深度周期。





衍射波振幅与强度

- 考虑到在偏离布拉格条件时（图7-10b），衍射矢量 K' 为 $K' = k' + k = g + s$ 故相位角可表示如下： $\phi = 2\pi i K' \cdot r$
- $= 2\pi s \cdot r = 2\pi s z$ 其中 $g \cdot r = \text{整数}$ （因为 $g = ha^* + kb^* + lc^*$ ，而 r 必为点阵平移矢量的整数倍，可以写成 $r = ua + vb + wc$ ）， $s \parallel r \parallel z$ 。且 $r = z$ ，于是有：

$$\phi_g = \sum_{\text{柱体}} \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi i s z) dz = \frac{i\pi}{\xi_g} \sum_{\text{柱体}} \exp(-2\pi i s z) dz$$

- 整理, 积分得:

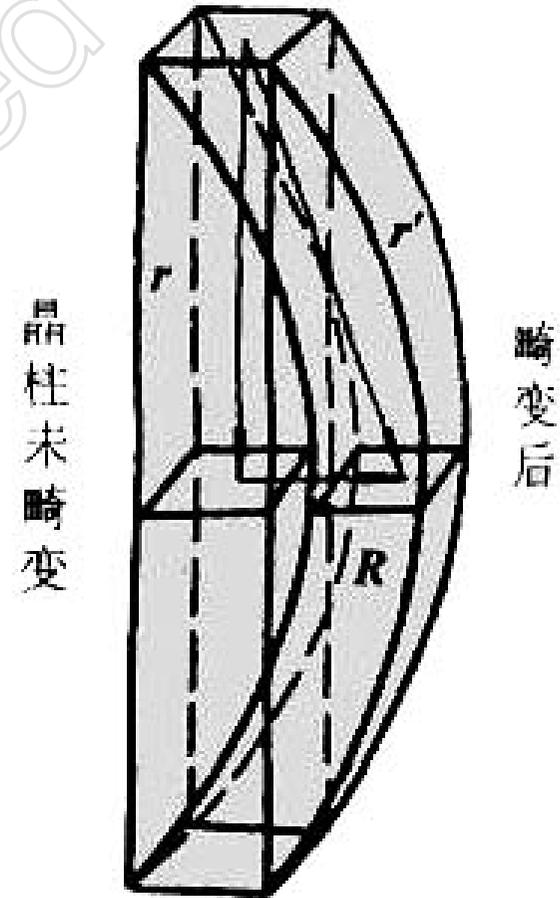
- 衍射波振幅： $\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \frac{\sin(\pi s t)}{\pi s} e^{-\pi i s t}$

- 衍射波强度： $I_g = \phi_g \cdot \phi_g^* = \left(\frac{\pi^2}{\xi_g^2}\right) \frac{\sin^2(\pi t s)}{(\pi s)^2}$



3. 缺陷晶体的衍射强度

- 与理想晶体相比，不论是何种类型缺陷的存在，都会引起缺陷附近某个区域内点阵发生畸变。此时，图7-10中的晶柱在OA也将发生某种畸变，柱体内位于 z 深度处的体积元 dz 因受缺陷的影响发生位移 R ，其坐标矢量由理想位置的 r 变为 r' ：
- $r' = r + R$ (7-6)
- 显然，当考虑样品平面内一个确定位置 (x, y) 的物点处的晶体柱时， R 仅是深度 z 的函数；在一般情况下， R 当然也与柱体离开缺陷的位置有关。至于 $R(z)$ 函数的具体形式，因缺陷的类型而异。





缺陷晶体的衍射强度

- 晶体柱发生畸变后，位于 r' 处的体积元 dz 的散射振幅为

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi} \sum_{\xi_g \text{ 柱体}} e^{-i\varphi'}$$

- $e^{-i\varphi'} = e^{-2\pi i[(g_{hkl} + s) \cdot (r + R)]}$
- $= e^{-2\pi i(g_{hkl} \cdot r + s \cdot r + g_{hkl} \cdot R + s \cdot R)}$

- 因为 $g_{hkl} \cdot r$ 等于整数， $s \cdot R$ 数值很小，有时 s 和 R 接近垂直可以略去，又因 s 和 R 接近平行，故 $s \cdot R = sr$ ，所以

- $e^{-i\varphi'} = e^{-2\pi i sr} \cdot e^{-2\pi i g_{hkl} \cdot R}$

- 据此，式 (7-7) 可改为

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi} \sum_{\xi_g \text{ 柱体}} e^{-i(2\pi sr + 2\pi g_{hkl} \cdot R)}$$

- 令 $\alpha = 2\pi g_{hkl} \cdot R$

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi} \sum_{\xi_g \text{ 柱体}} e^{-i(\varphi + \alpha)}$$

- 与理想晶体相比，可发现缺陷晶体附近的点阵畸变范围内衍射振幅的表达式中出现了一个附加位相角 $\alpha = 2\pi g \cdot R$ 。



缺陷的衬度

- 一般地说，附加位相因子 $e^{-i\alpha}$ $\alpha = 2\pi g \cdot R$ 。引入将使缺陷附近物点的衍射强度有别于无缺陷的区域，从而使缺陷在衍衬图像中产生相应的衬度。
- 对于给定的缺陷， $R(x, y, z)$ 是确定的； g 是用以获得衍射衬度的某一发生强烈衍射的晶面倒易矢量，即操作反射。通过样品台的倾转，选用不同的 g 成像，同一缺陷将呈现不同的衬度特征。如果
- $g \cdot R = \text{整数} (0, 1, 2, \dots)$ (7-10)
- 则 $e^{-i\alpha} = 1$ ， ($\alpha = 2\pi$ 的整数倍。) 此时缺陷的衬度将消失，即在图像中缺陷不可见。
- 如果 $g \cdot R \neq \text{整数}$ ，则 $e^{-i\alpha} \neq 1$ ， ($\alpha \neq 2\pi$ 的整数倍。) 此时缺陷的衬度将出现，即在图像中缺陷可见。
- 由式 (7-10) 所表示的“不可见性判据”，是衍衬分析中用以鉴定缺陷的性质并测定缺陷的特征参量的重要依据和出发点。



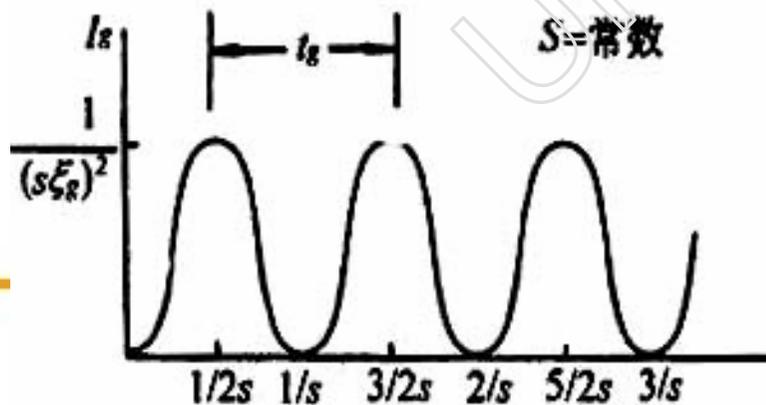
衍衬图像的基本特征

等厚条纹和等倾条纹

- 当操作反射的偏离参量 **s** 恒定时, 强度

$$I_g = \frac{1}{(s\xi_g)^2} \sin^2(\pi st) \propto \sin^2(\pi st)$$

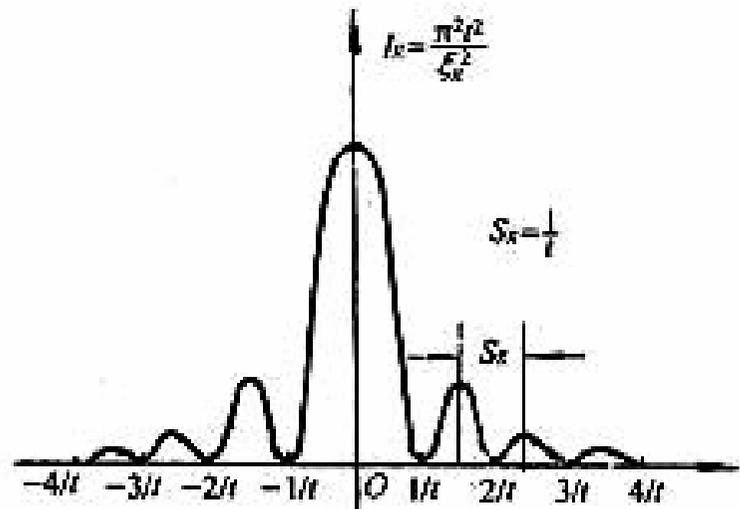
- 衍射强度将随样品的厚度 **t** 发生周期性的震荡, 其深度或厚度周期为 **$t_g = 1/s$**



- 当试样厚度 **t** 恒定时, 强度

$$I_g = \frac{\pi^2 t^2 \sin^2(\pi st)}{\xi_g^2 (\pi st)^2} \propto \frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi st)^2}$$

- 衍射强度也将发生周期性震荡: 震荡周期为 **$S_g = 1/t$**





等厚条纹和等倾条纹

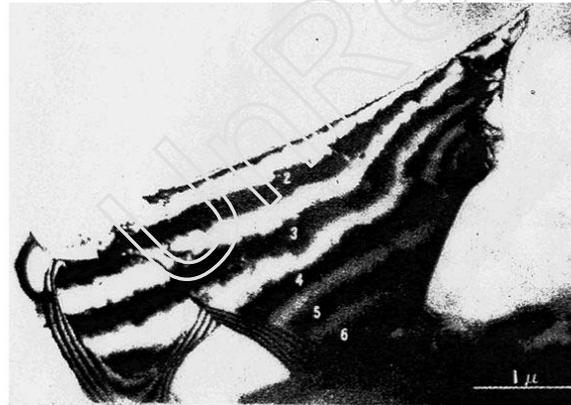
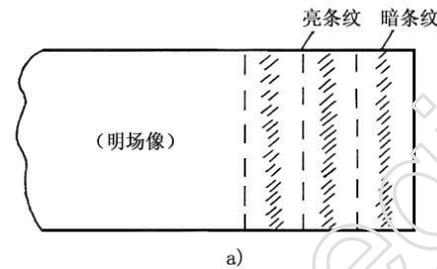
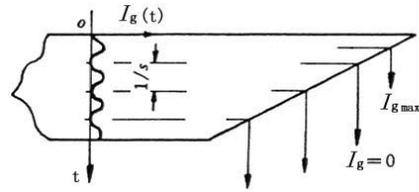


图 7-11等厚条纹的形成机理和举例

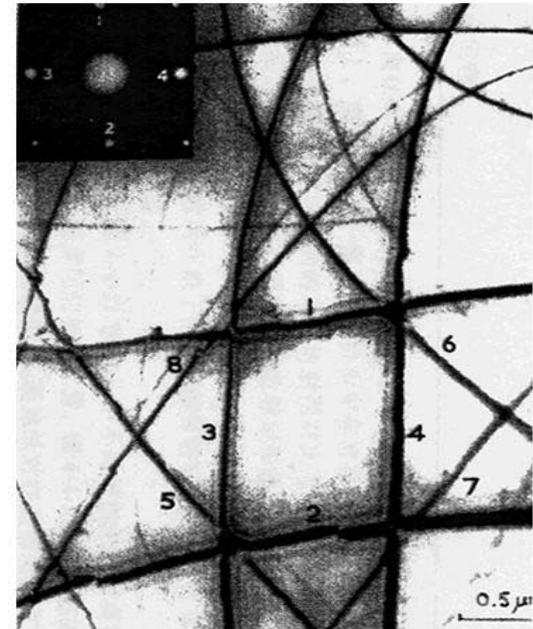
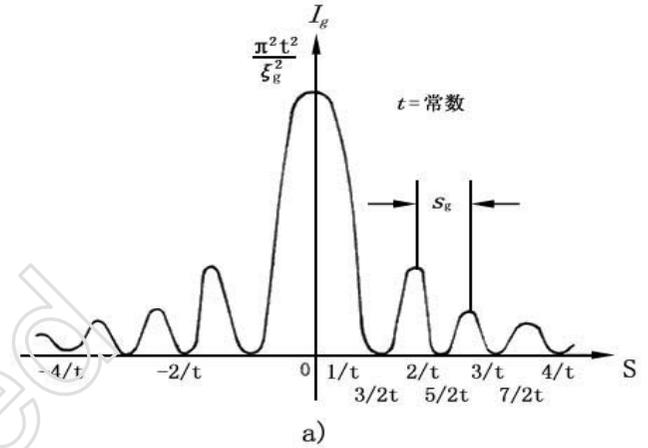
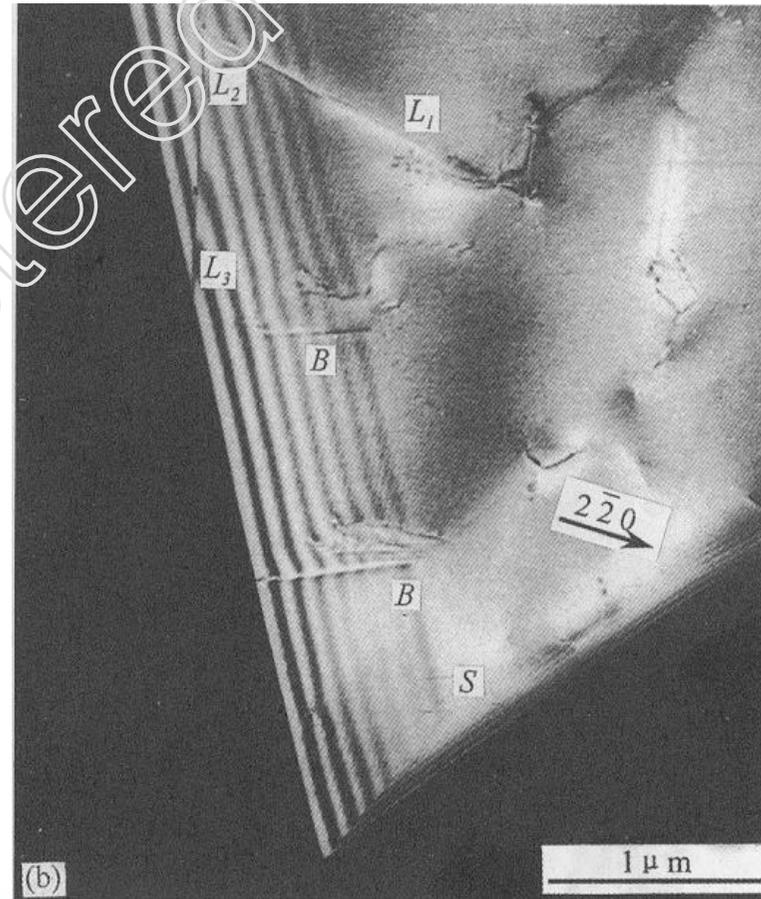


图 7-12等倾条纹的形成机理和举例



晶界和相界的衬度

- 等厚条纹衬度不只出现在楔形边缘等厚度发生变化的地方，两块晶体之间倾斜于薄膜表面的界面上，例如晶界、孪晶界和相界面，也常常可以观察到。





晶界和相界的衬度

- 这是因为此类界面两侧的晶体由于位向不同，或者还由于点阵类型不同，一边的晶体处于双光束条件时，另一边的衍射条件不可能是完全相同的，也可能是处于无强衍射的情况，那么这另一边的晶体只相当于一个“空洞”，等厚条纹将由此而产生。
- 当然，如果倾动样品，不同晶粒或相区之间的衍射条件会跟着变化，相互之间亮度差别也会变化，因为那另一边的晶体毕竟并不是真正的孔洞。



堆垛层错的衬度

- 层错是晶体中最简单的平面型缺陷，是晶体内局部区域原子面的堆垛顺序发生了差错，即层错面两侧的晶体发生了相对位移 R 。
- 所以，层错总是发生在密排的晶体学平面上，典型的如面心立方晶体的 $\{111\}$ 平面上，层错面两侧分别是位向相同的两块理想晶体。
- 对于面心立方晶体的 $\{111\}$ 层错， R 可以是 $\pm 1/3 \langle 111 \rangle$ 或者 $\pm 1/6 \langle 112 \rangle$ ，它们分别代表着层错生成的两种机制。



堆垛层镜的衬度

- 在衍衬成像条件下，层错区域内的晶体柱被层错面分割成两部分，下部晶体相对于上部晶体存在整体的位移 R 。根据式（7-8），可以计算下部晶体的附加位相角 $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ ，如果把 $\mathbf{R} = \pm 1/3 \langle 111 \rangle$ 或者 $\pm 1/6 \langle 112 \rangle$ 代入，可得
- $\alpha = \frac{2\pi}{3}(h+k+l)$ 或者 $\alpha = \frac{2\pi}{6}(h+k+2l)$
- 考虑到面心立方晶体的操作反射 \mathbf{g} 为 hkl 全奇或全偶，则 α 只有0、和 $\pm 2\pi/3$ 三种可能的值。显然，
- 当 $\alpha = 0$ 时，层错将不显示衬度，即不可见；
- 而当 $\alpha = \pm 2\pi/3$ 时，将在图像中观察到它们的衬度



堆垛层镜的衬度

- 尽管也有层错面正好与薄膜的上、下表面平行的特殊情况，此时如果附加位相角 $\alpha \neq 0$ ，层错所在的区域会有不同于无层错区域的亮度；
- 更经常遇到**倾斜于薄膜表面的层错**，见图7-14，在 $\alpha \neq 0$ 的条件下，表现为平行于层错面与薄膜上、下表面交线的亮暗相间条纹，其衬度机理可简单说明如下。
- 柱体OA被层错面分割为上、下两部分，OS= t_1 和SA= t_2 （薄膜总厚度 $t = t_1 + t_2$ ），在层错面处下部晶体整体位移R。当 $t_1 = ntg = n/s$ 时，合成振幅与无层错区域的理想晶体柱没有差别，而在 $t_1 \neq n/s$ 处，合成振幅发生变化，从而形成了与孪晶界等厚条纹十分相似的规则平行亮暗条纹；
- 因为层错面两侧晶体取向相同，两侧像亮度即使在样品倾转时也始终保持一致，可以与孪晶界条纹衬度加以区别。



堆垛层错的衬度

- 倾斜于薄膜表面的层错，见图7-14，在 $\alpha \neq 0$ 的条件下，表现为平行于层错面与薄膜上、下表现交线的亮暗相间条纹

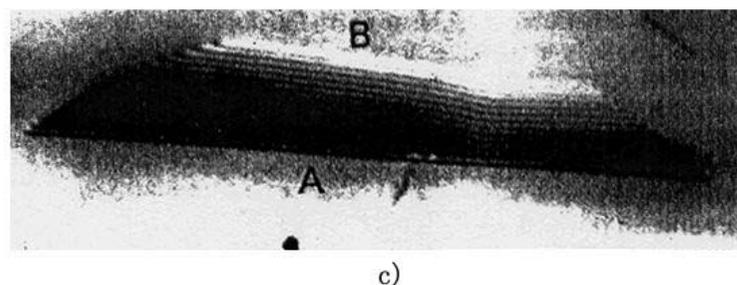
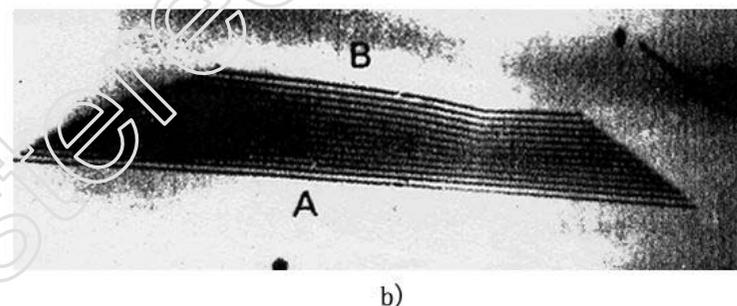
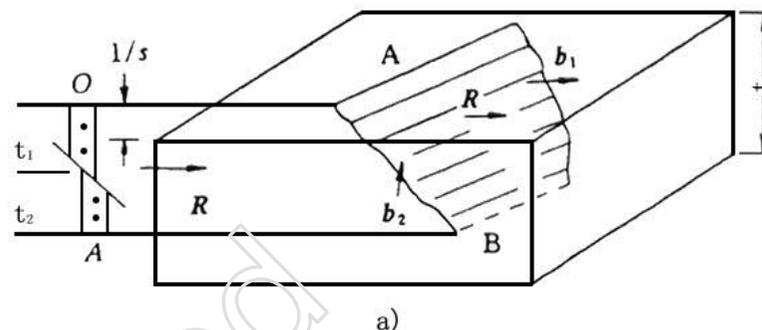


图 7-14 倾斜于薄膜表面的层错图像

a) 柱体OA在层错面处发生R位移及条纹衬度示意
b) 明场像 c) 暗场像 (操作反射与明场像b) 相同)



条纹衬度特征比较

界面条纹	平行线	非直线	间距不等
孪晶条纹	平行线	直线	间距不等
层错条纹	平行线	直线	间距相等

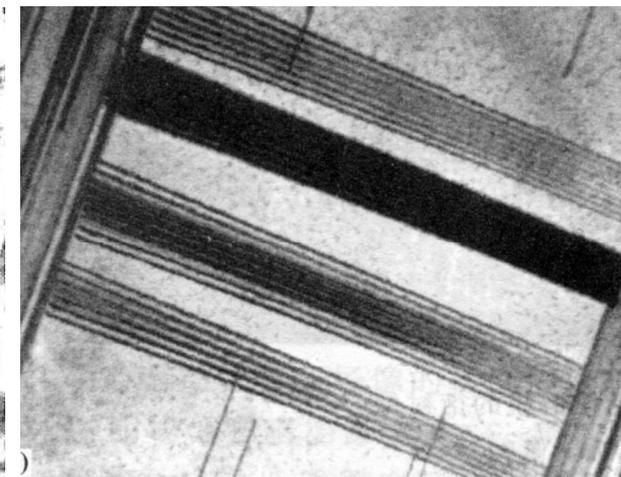
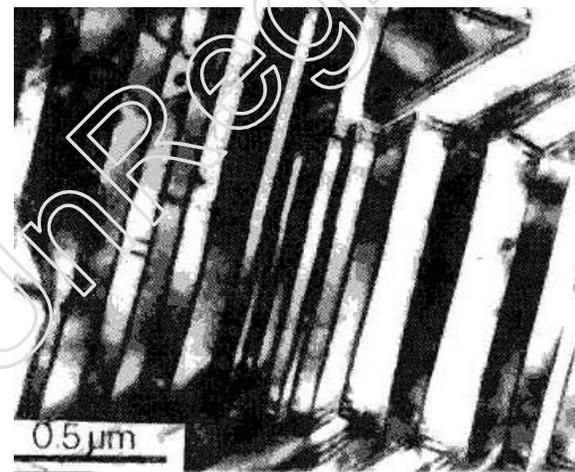
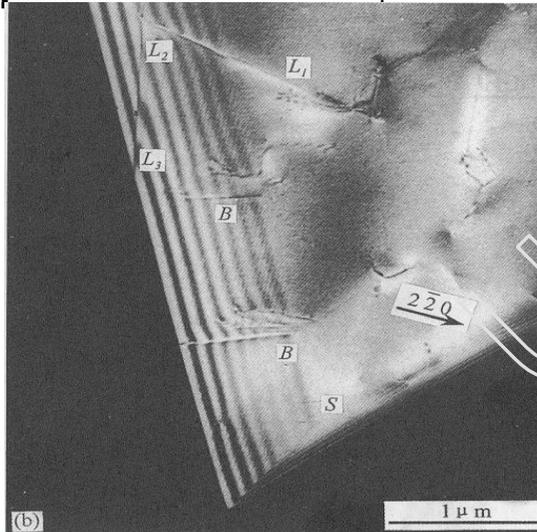


图 7-13. 氧化锆中的孪晶



四、位错的衬度

- 非完整晶体衍射衬运动学基本方程可以很清楚地用来说明螺位错线的成像原因。
- 图7-15是一条和薄晶体表面平行的螺型位错线，螺型位错线附近有应变场，使晶体PQ畸变成P'Q'。
- 根据螺型位错线周围原子的位移特性，可以确定缺陷矢量R的方向和布氏矢量b方向一致。

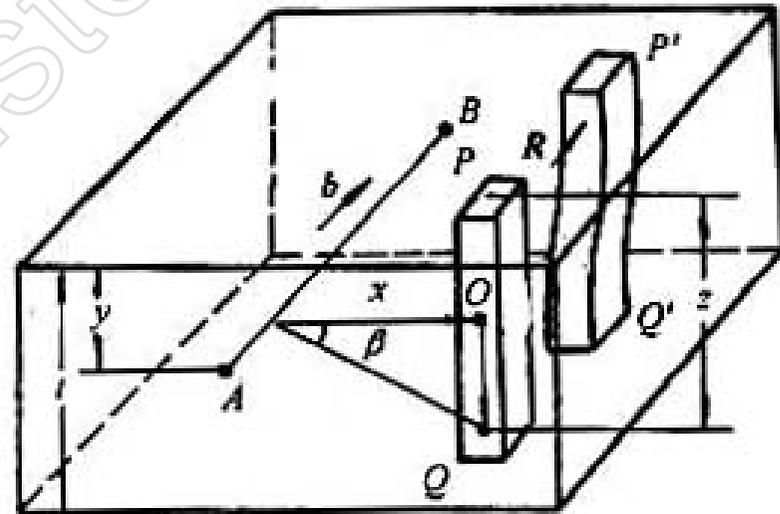


图 7-15 与膜面平行的螺位错线使晶柱 PQ 畸变



位错的衬度

- 图中x表示晶柱和位错线之间的水平距离，y表示位错线至膜上表面的距离，z表示晶柱内不同深度的坐标，薄晶体的厚度为t。因为晶柱位于螺型位错的应力场之中，晶柱内各点应变场都不相同，因此各点上R矢量的数值均不相同，即R应是坐标z的函数。为了便于描绘晶体的畸变特点，把度量R的长度坐标转换成角坐标 β ，其关系如下

$$\frac{R}{b} = \frac{\beta}{2\pi} \quad R = b \frac{\beta}{2\pi} \quad \beta = \tan^{-1} \frac{z-y}{x} \quad R = \frac{b}{2\pi} \tan^{-1} \frac{z-y}{x}$$

- 从式中可以看出晶柱位置确定后（x和y一定），R是z的函数。因为晶体中引入缺陷矢量后，其附加位相角

$\alpha = 2\pi \mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{R}$ ，故

$$\alpha = g_{hkl} \cdot b \tan^{-1} \frac{z-y}{x} = n\beta$$



位错的衬度

- $g_{hkl} \cdot b$ 可以等于零，也可以是正、负的整数。如果 $g_{hkl} \cdot b=0$ ，则附加位相角就等于零，此时即使有螺位错线存在也不显示衬度。如果 $g_{hkl} \cdot b \neq 0$ ，则螺位错线附近的衬度和完整晶体部分的衬度不同。
- $g_{hkl} \cdot b=0$ 称为位错线不可见性判据，利用它可以确定位错线的布氏矢量。因为 $g_{hkl} \cdot b=0$ 表示 g_{hkl} 和 b 垂直，如果选择两个 g 矢量作操作衍射时，位错线均不可见，则就可以列出两个方程，即

$$\begin{cases} g_{h_1k_1l_1} \cdot b = 0 \\ g_{h_2k_2l_2} \cdot b = 0 \end{cases}$$



位错线不可见性判据

- 如果 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ ，则位错的衍衬像不可见。由此规则可以确定位错的Burgers矢量： **B**
- $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{b} = 0$
- $\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{b} = 0$ 则
- $\mathbf{b} // \mathbf{g}_1 \times \mathbf{g}_2$



面心立方晶体全位错的g·b值

b	$1\bar{1}1 \quad \bar{1}11$	$\bar{1}11 \quad 11\bar{1}$	$\bar{1}11 \quad 11\bar{1}$	$1\bar{1}1 \quad 111$	$1\bar{1}1 \quad 11\bar{1}$	$111 \quad \bar{1}11$
g	$\frac{1}{2}[110]$	$\frac{1}{2}[\bar{1}10]$	$\frac{1}{2}[101]$	$\frac{1}{2}[\bar{1}10]$	$\frac{1}{2}[011]$	$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$
111	1	0	1	0	1	0
$\bar{1}11$	0	$\bar{1}$	0	1	1	0
$1\bar{1}1$	0		1	0	0	1
$11\bar{1}$	1	0	0	$\bar{1}$	0	$\bar{1}$
200	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	0	0
020	1	1	0	0	1	$\bar{1}$
002	0	0	1	1	1	1



刃型位错衬度的产生及其特征

- 位错引起它附近晶面的局部转动，意味着在此应变场范围内，(hkl)晶面存在着额外的附加偏差 S'
- 位错线的像将出现在其实际位置的另一侧。
- 位错线的像总是有一定的宽度 对应“应变场衬度”

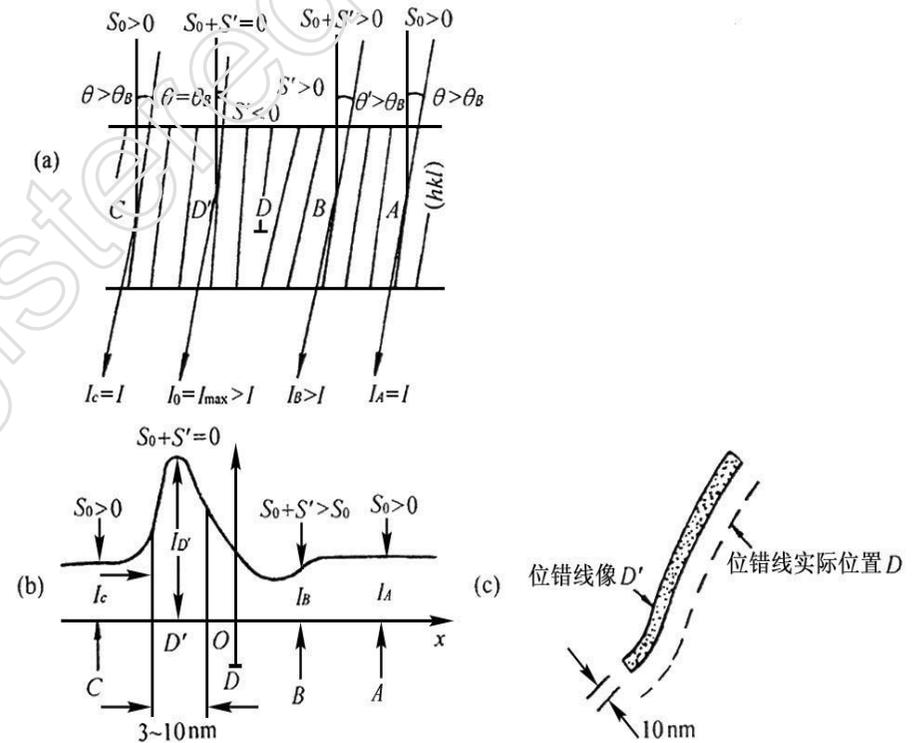
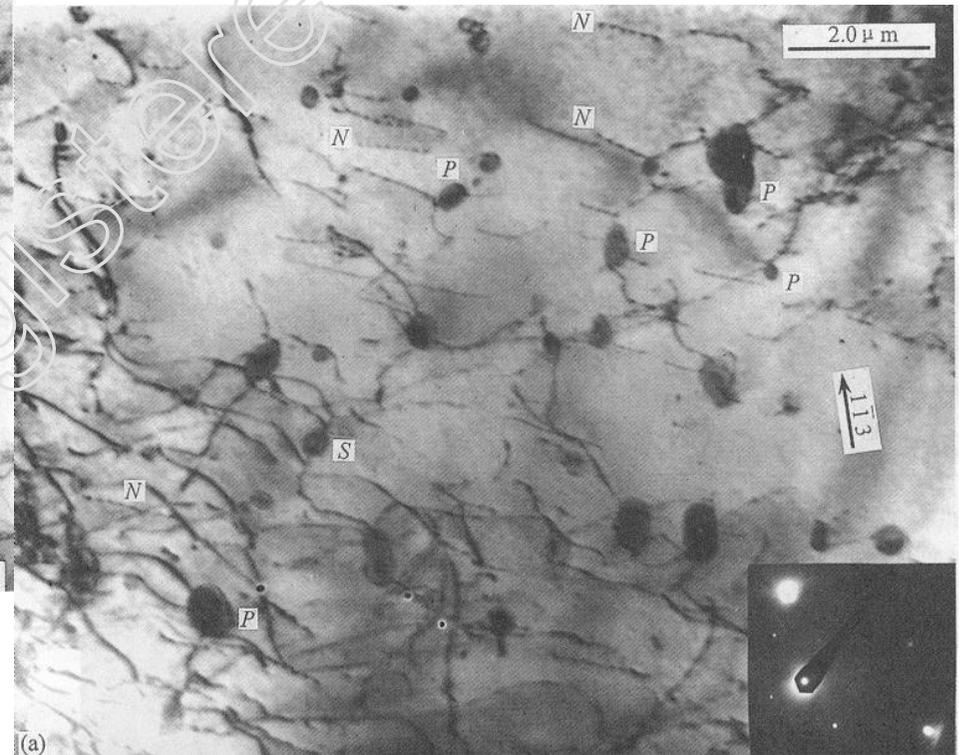
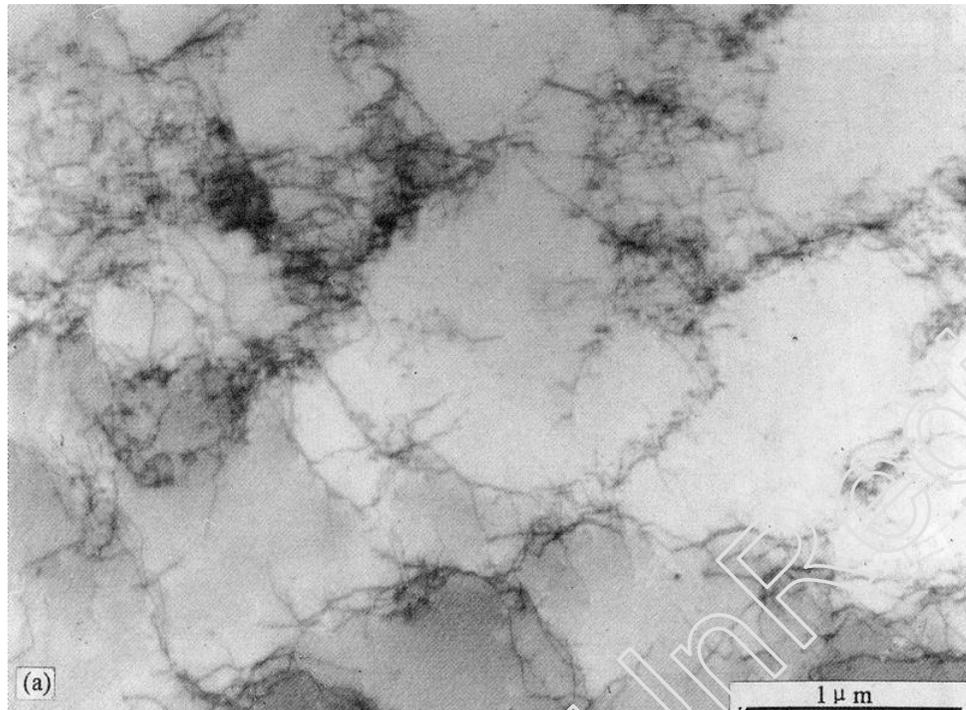


图 7-16 刃型位错衬度的产生及其特征

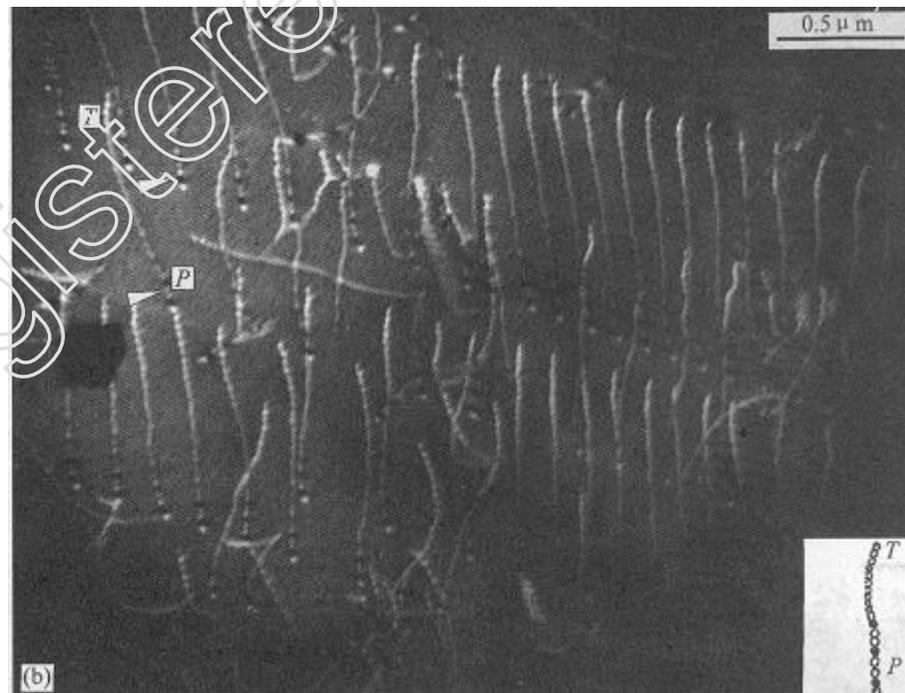
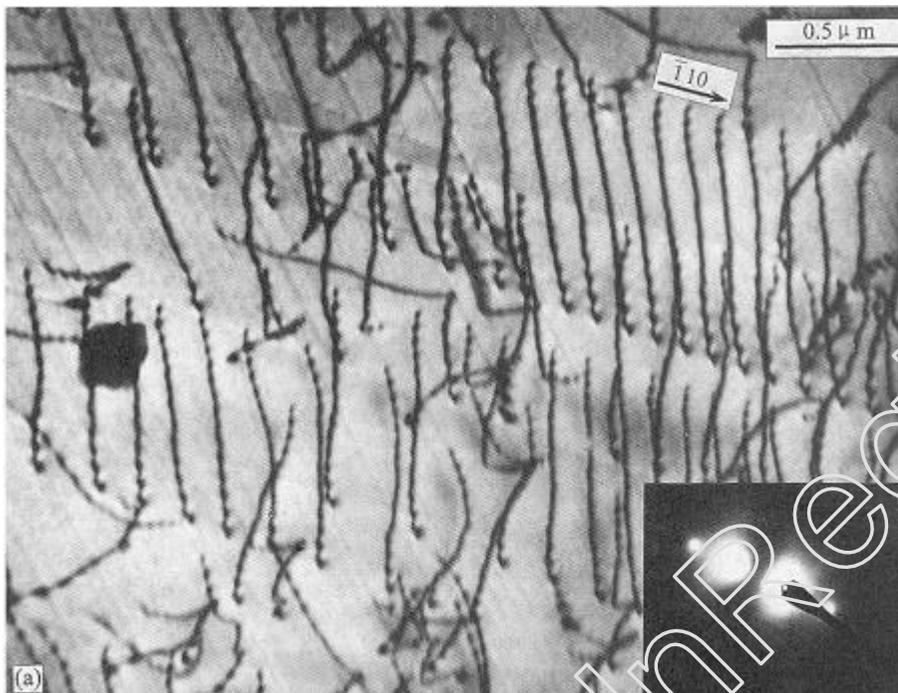


位错衬度





位错衬度





五、第二相粒子衬度

- 这里指的第二相粒子主要是指那些和基体之间处于共格或半共格状态的粒子。
- 它们的存在会使基体晶格发生畸变，由此就引入了缺陷矢量 R ，使产生畸变的晶体部分和不产生畸变的部分之间出现衬度的差别，因此，这类衬度被称为应变场衬度。

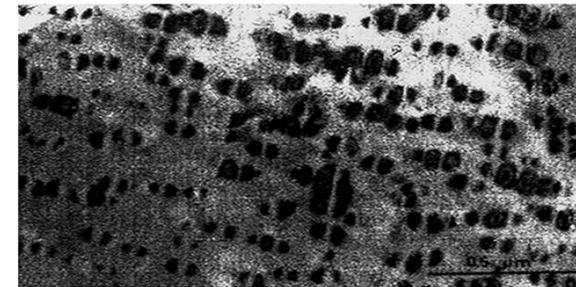
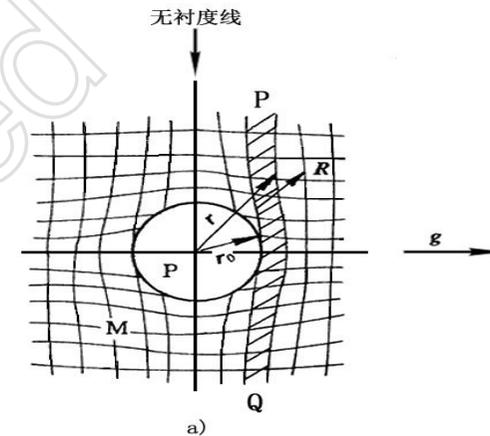


图 7-19a) 球形共格有错配度粒子的“无衬度线”
b) “花瓣状”基体衬度效应



第二相粒子衬度

- 以球形共格粒子为例，粒子周围基体中晶格的结点原子产生位移，结果使原来的理想晶柱弯曲成弓形，两者衍射波振幅必然存在差别。
- 但是，凡通过粒子中心的晶面都没有发生畸变，这些晶面上不存在任何缺陷矢量（即 $R=0$ ， $\alpha=0$ ），从而使带有穿过粒子中心晶面的基体部分也不出现缺陷衬度。
- 球形共格沉淀相的明场像中，粒子分裂成两瓣，中间是个无衬度的线状亮区（如图7-19b所示）。
- 操作矢量 g 正好和这条衬度线重直，这是因为衍射晶面正好通过粒子的中心，晶面的法线为 g 方向，电子束是沿着和中心无畸变晶面接近平行的方向入射的，根据这个道理，若选用不同的操作矢量，无衬度线的方位将随操作矢量而变。操作矢量 g 与无衬度线成 90° 角。



第二相粒子衬度

- 在进行薄膜衍衬分析时，样品中的第二相粒子不一定会引起基体晶格的畸变，因此在荧光屏上看到的第二相粒子和基体间的衬度差别主要是下列原因造成的。
- 1. 第二相粒子和基体之间的晶体结构以及位向存在差别，由此造成的衬度。利用第二相提供的衍射斑点作暗场像，可以使第二相粒子变亮。这是电镜分析过程中最常用的验证与鉴别第二相结构和组织形态的方法。
- 2. 第二相的散射因子和基体不同造成的衬度。如果第二相的散射因子比基体大，则电子束穿过第二相时被散射的几率增大，从而在明场像中第二相变暗。实际上，造成这种衬度的原因和形成质厚衬度的原因相类似。另一方面由于散射因子不同，二者的结构因数也不相同，由此造成了所谓结构因数衬度。



相位衬度

- 当以图7-1 c)的方式成像，如果样品晶体的厚度较薄，电子波振幅变化可以忽略时，那么图像的衬度是电子波相位不同引起的，这个衬度称——相位衬度。在相位衬度的成像模式下，可以获得高分辨率的晶格点阵像和晶格结构像，展示材料物质在原子尺度上的精细结构。因此，把这种像也称为高分辨像。
- 高分辨透射电子显微术的成像方式是让透射波和各级散射波共同在像平面干涉成像，对于薄试样透射波和各级散射波到达像平面时，振幅几乎没有变化，只有相位差不同。因此不能再用振幅衬度来解释图像。所以解释高分辨图像得引入新的衬度理论——相位衬度。



高分辨透射电子显微术的相衬原理

- 高分辨像的成像过程有两个环节。一是电子波与物样相互作用，电子波被物样所调制，在物样下表面形成透射波；二是透射波经物镜成像，经多级放大后显示在荧光屏上。



透射波函数的近似表达式

- 在不考虑相对论修正的情况下，由高压 v 加速的电子波波长为

- $$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\alpha \text{ meV}}} \quad (7-30)$$

- 电子通过晶体势场时，波长将随电子的位置而变化

- $$\lambda' = \frac{h}{\sqrt{\alpha \text{ meV} (V + \phi(r))}} \quad (7-31)$$

- 或写成

$$\lambda' = \lambda (1 + \phi(r))^{-1/2}$$



- 设电子沿正方向运动，经试样一薄层后，由于晶体势场的调制作用，电子波将产生一相位差

$$d_{\gamma}(\mathbf{r}) = \left(\frac{\alpha\pi}{\lambda'} - \frac{\alpha\pi}{\lambda} \right) d_z \approx \frac{\pi}{\lambda v} \phi(\mathbf{r}) d_z$$

- 或写成 $d_{\gamma}(\mathbf{r}) = \sigma\phi(\mathbf{r}) d_z$ 其中： $\sigma = \pi/\lambda v$
- 称为相互作用常数。电子波经整个试样所产生的相位差为：

- $$\gamma(x'y) = \sigma \int_0^z \phi(xyz) d_z = \sigma\phi(xy) \quad (7-32)$$

$$\gamma(x'y) = \sigma \int_0^z \phi(xyz) d_z = \sigma\phi(xy)$$

- 表示试样的晶体势场在z方向上的投影。



- 表示试样的晶体势场在z方向上的投影。
- 对于很薄的晶体试样，假定电子波穿过试样无振幅改变而仅有相位变化，这时试样就是一个纯相位体，故其透射波函数为
- $q(xy) = e^{-i\gamma} = \exp[-i\sigma\varphi(xy)]$ (7-33)
- 在试样极薄的情况下，可认为是弱相位体，这时，将透射函数 $q(xy)$ 展开并忽略高阶项，则有
- $q(xy) \approx 1 - i\sigma\varphi(xy)$ (7-34)



物镜的成像过程和衬度传递函数

- 根据傅立叶光学可知，一个物波函数经透镜成像的过程中，在物镜后焦面形成衍射波，这相当于一次傅立叶变换。
- $Q(uv) = F[q(xy)]$ (7-35)
- 如果物镜是一个理想透镜，无像差，则从后焦面到像平面的过程是一次傅立叶变换，于是有：
- $\Psi(xy) = F^{-1}[Q(uv)] = F^{-1}[f(q(xy))] = q(xy)$
- (7-36)



- 这表明像是物的准确复现。对于相位体而言，这时的像强度为：
- $I(xy) = q(xy) q^*(xy) = e^{-i\sigma\varphi} e^{i\sigma\varphi} = e^0 = 1$ (7-37)
- 这个结果意味着，对于理想透镜，相位体的像不可能产生任何衬度。
- 那么，高分辨像的衬度又是如何引入的呢？原因在于实际透镜都存在像差，而且要有意识地使像不在准确的聚焦位置，即有一个合适的离焦量。为此，有必要引入衬度传递函数的概念。



- 那么，高分辨像的衬度又是如何引入的呢？原因在于实际透镜都存在像差，而且要有意识地使像不在准确的聚焦位置，即有一个合适的离焦量。为此，有必要引入衬度传递函数的概念。
- 物镜像差、离焦量以及物镜光阑等对像的影响，相当于在物镜后焦平面上给衍射波乘上了一个因子，该因子定义为衬度传递函数，用 $S(u, v)$ 表示。
- $S(u, v) = A(u, v) \exp[i\chi(u, v)]$ (7-38)



- 式中 $\chi(u, v) = \pi\Delta f\lambda(u^2 + v^2) + \frac{\pi}{\alpha} C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2$
- 和 C_s 分别为物镜的离焦量和球差系数
- $A(u, v) = \begin{cases} 1 & \sqrt{u^2 + v^2} \leq r \\ 0 & \sqrt{u^2 + v^2} > r \end{cases} \quad (7-39)$
- $A(u, v)$ 表示物镜光阑的作用， r 是物镜光阑的半径，物镜光阑把空间频率大于 r 的衍射波挡住，使之不能参与成像，其作用是限制了成像的衍射分辨率。为简化起见，可近似假设： $A(u, v) = 1$



- 于是， $S(u, v) = \exp[i\chi(u, v)]$
- 引入衬度传递函数后，后焦面上的衍射波可表示为： $Q'(u, v) = Q(u, v) S(u, v)$
- 这样，到达像平面所形成的像面波是的傅立叶变换：
- $$\begin{aligned} \psi(x, y) &= F^{-1}[Q(u, v)S(u, v)] = F^{-1}[Q(u, v)] * F^{-1}[S(u, v)] \quad (7-40) \\ &= q(x, y) * s(x, y) = q(x, y) * [F^{-1}(e^{i\chi(u, v)})] \end{aligned}$$



- 符号*表示乘积运算。该式表明像面波是被衬度传递函数 $S(u,v)$ 所调制的透射波（物面波）。这时，像强度应为像平波函数的平方：
- $I(x, y) = \psi(x, y) \psi^*(x, y)$ (7-41)
- 将此式展开运算，并略去的高阶项，可得到：
- $I(x, y) = 1 + 2\sigma\varphi(x, y) * F^{-1}[\sin\chi(u, v)]$ (7-42)
- 在一个合适的欠焦值下， $\sin\chi(u,v)$ 的值可在相当大的空间范围内接近与 -1 ，这时，
- $I(x, y) = 1 - 2\sigma\varphi(x, y)$ (7-43)



- 这时的像强度分布称为最佳欠焦像。像的衬度为
- $$I(x, y) = \frac{I - I_0}{I_0} = I(x, y) - 1 = -2\sigma\varphi(x, y) \quad (7-44)$$
- 由此式可知，像的衬度与投影势成比例关系，或者说，像是试样晶体势场的直接投影。



关于 $\sin x$ 函数和电镜分辨率

- $\sin x$ 是一个很复杂的函数，其曲线大致如图7-16所示。 $\sin x$ 函数综合反应了球差Cs和欠焦量对成像质量的影响。由于它在像强度中与理想的像卷积在一起，很难重构理想的像，所以在定性讨论中，往往取 $\sin x = -1$ 的一段作为电镜操作时追求的条件，该条件即最佳欠焦条件。由图可见，总可以找到一个最佳欠焦值，使 $\sin x$ 曲线在较宽一段的值接近于 -1 的平台。



- $\sin x$ 曲线与横坐标轴相交点之间的所有物点间距的细节，都几乎无畸变地同位相干涉重建近于理想的像，也就是说，他们是可分辨的。这被定义为仪器的分辨率——谢尔策（**Scherzer**）聚焦条件下的分辨率。谢尔策聚焦值，即最佳欠焦值由下式给出：
$$\Delta f = 1.2(C_s \lambda)^{1/2}$$
- 此时，：
$$\chi(u, v) = 0 \quad (u^2 + v^2)^{1/2} = \sqrt{2.4} C_s^{-1/4} \lambda^{-3/4}$$



因此，电镜的分辨率为：

- $$d_s = (u^2 + v^2)^{-1/2} \approx 0.65 C_s^{-1/4} \lambda^{3/4}$$

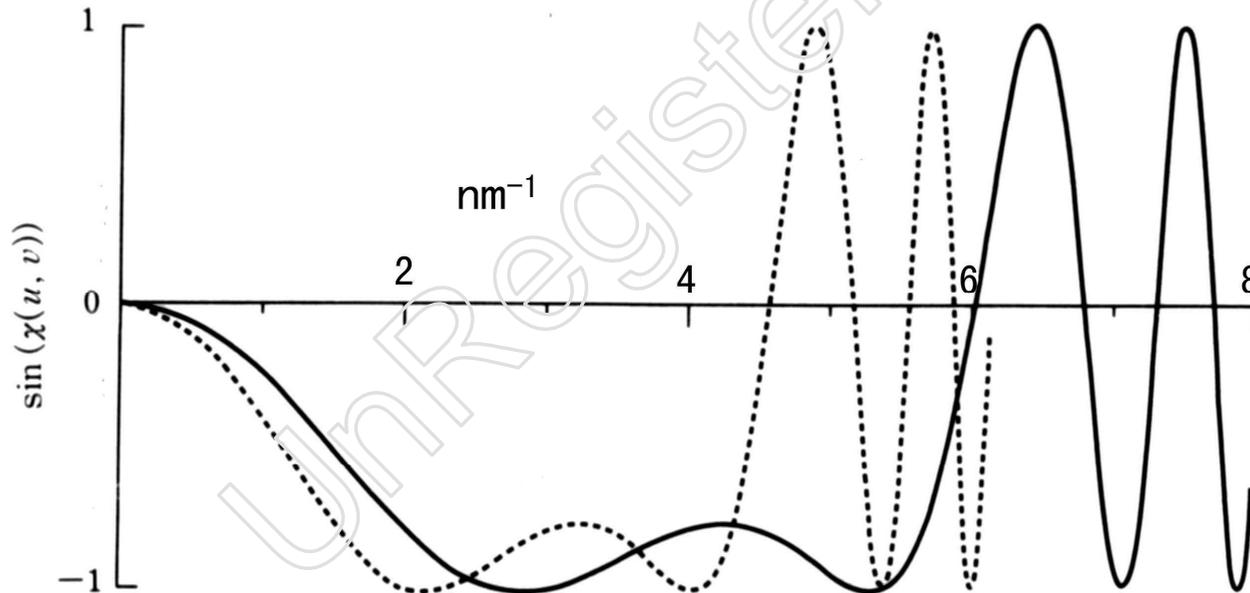


图7-16 加速电压 200kV(虚线)和 400kV(实线)电子显微镜在谢尔策聚焦条件下，物镜的衬度传递函数(假定球差系数分别为 0.8mm 和 1.0mm)



离焦条件对衬度的影响

- 对于弱相位体成像，在满足谢尔策欠焦条件下，像衬度能直接代表物的投影势，反映相位体中的原子及其排列状态。如果不满足谢尔策欠焦条件，像衬度就要改变（图7-17），不再与投影势成正比关系。此时如何解释像衬度代表的是什么就需要计算机模拟来辅助解决。

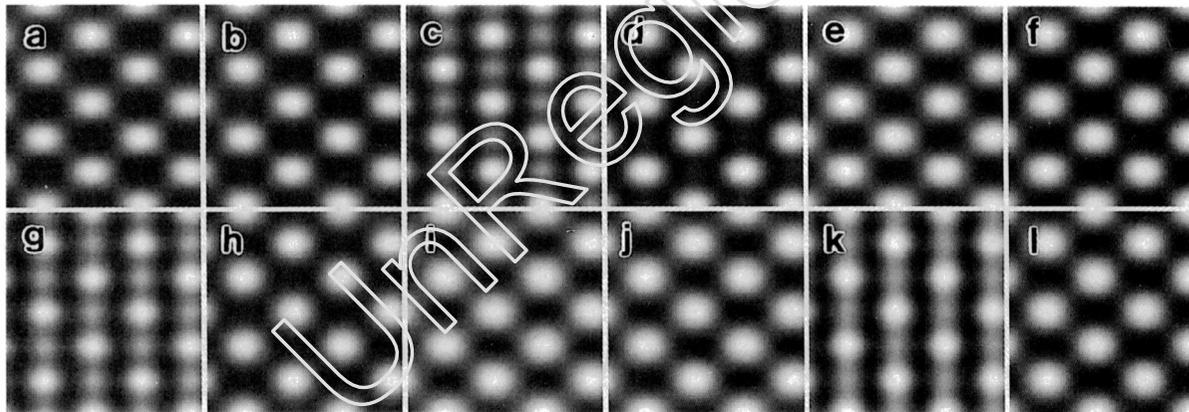


图7-17 硅单晶 $[1\bar{1}0]$ 入射的高分辨电子显微像随离焦量的变化
(按 200kV 电镜、试样厚度为 6nm 来计算) 从 a 到 l 对应于从过焦 -20nm 到欠焦 90nm
(每档为 10nm) 的变化



- 对于厚相位体成像，在投影电荷密度近似的条件下（可以考虑光阑的作用，但作用必须是微弱的）也能直观地解释图像。当然更准确的解释还是用计算机模拟辅助分析。
- 对于非周期性结构的非晶体、生物材料等，计算机就难以进行模拟成像。此时的衬度就只能依赖弱相位体近似和投影电荷密度近似模型来解释。



厚相位体成像

- 当样品厚度较厚 ($>5\text{nm}$)，式7-43给出的强度公式就不再适用了。对于厚试样必须充分考虑试样中的多次散射引起的相位变化。在试样中的透射波、散射波和散射波之间的相互作用造成的散射振幅变化称动力学衍射效应，厚试样中动力学衍射效应已经不能忽略。如何处理动力学因素的影响有多种方法，如多片层法，投影电荷密度近似等。
- 在多片层法中，将厚样品理解为由许多薄层 ($0.2-0.5\text{nm}$) 叠加而成。薄层对相位影响分为二步考虑，第一步考虑样品对散射波的影响，以透射函数 $q(x, y)$ 来描述；第二步为在薄层内传播引起的小角度散射，以传播函数 $p(x, y)$ 来描述。整个过程结束时，散射振幅 $\psi_1(x, y)$ 是 $q(x, y)$ 卷积 $p(x, y)$ 。第二薄层以第一薄层的 $\psi_1(x, y)$ 作为透射函数卷积 $p(x, y)$ 。如此叠代最后得到整个厚相位体的散射振幅与强度。



- 在薄样品（弱相位体）中，透射波的振幅远远大于衍射波的振幅。但在厚样品中，这种情况已不复存在，所以还要充分考虑两者的相互干涉。更高近似是用相互透射函数来描述成像过程，解释图像衬度。
- 投影电荷密度近似是利用微分方程在不考虑球差系数CS情况下，求出像强度分布：
- $I(x, y) \approx 1 + 2\lambda\Delta f\sigma\rho(x, y)$ (7-46)
- 式中 $\rho(x, y)$ 为投影电荷密度。这个结果显示像的衬度正比于投影电荷密度 $\rho(x, y)$ 和欠焦量。当 $\Delta f=0$ ，像无衬度， Δf 符号改变，像的衬度也随之反转。



高分辨电子显微像

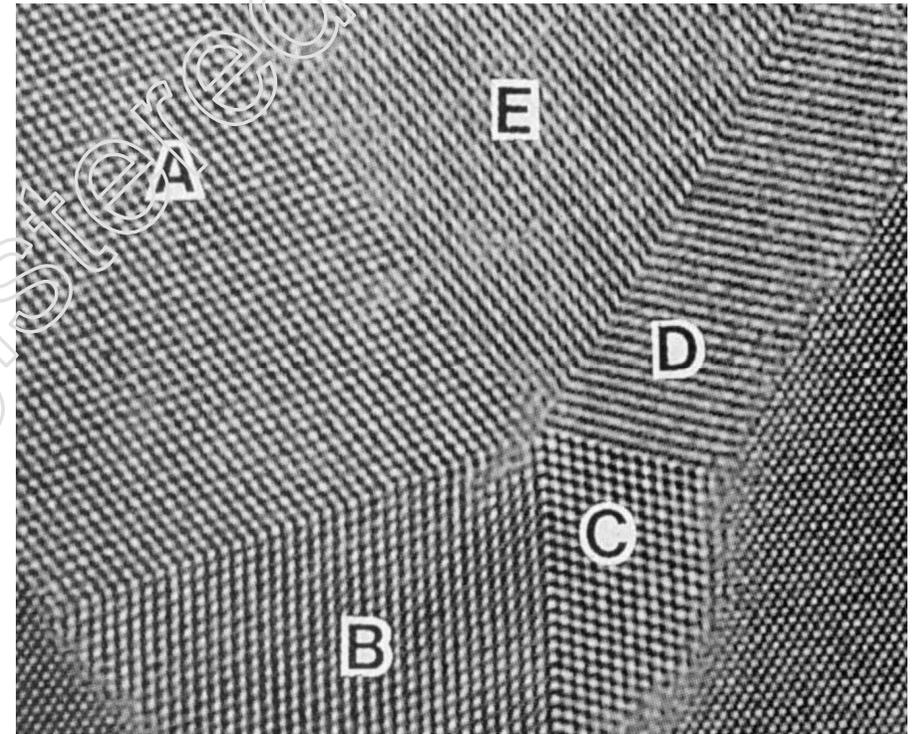
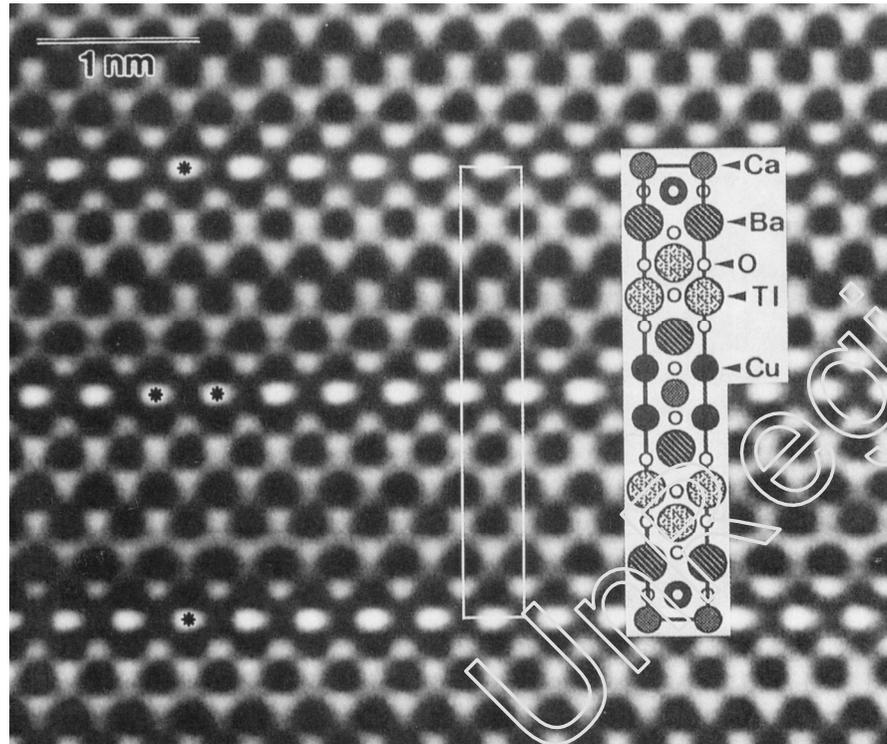
- 高分辨显微像的衬度与物的对应关系依赖于图像解释。图像解释要结合电镜实验操作的具体条件和成像原理来分析，或用计算机模拟图像比较来分析判断。高分辨电镜图像主要包括两类：晶格像和结构像。

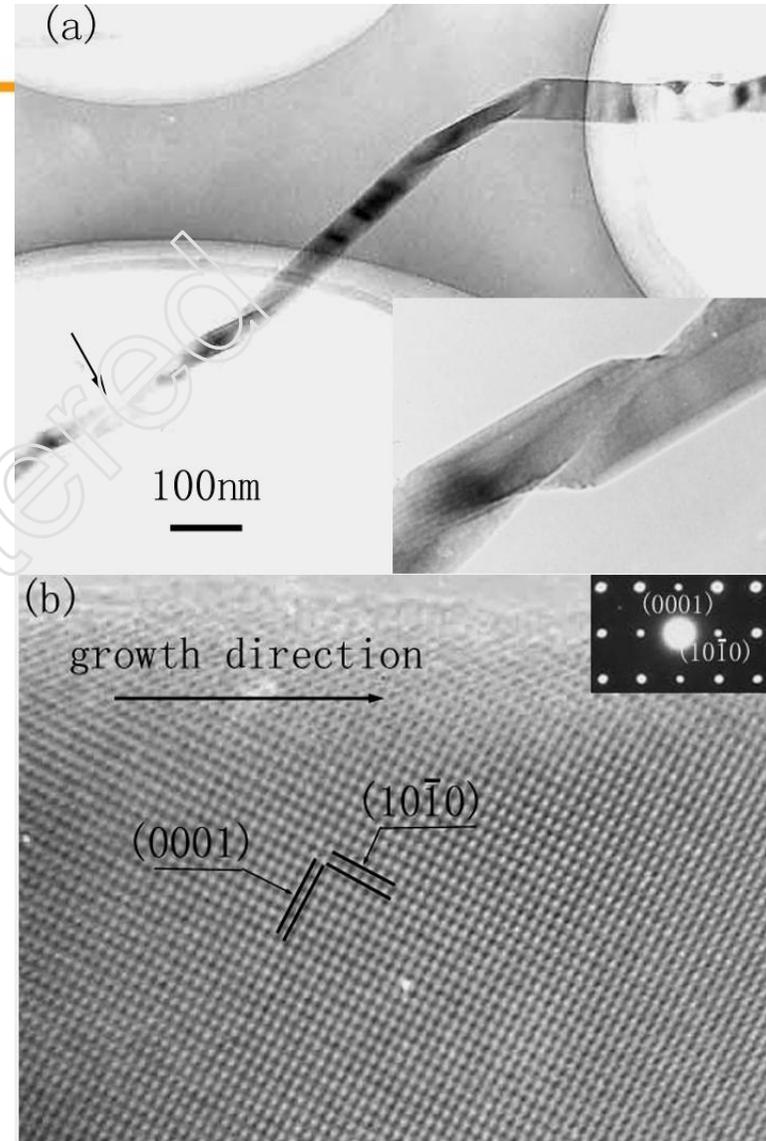
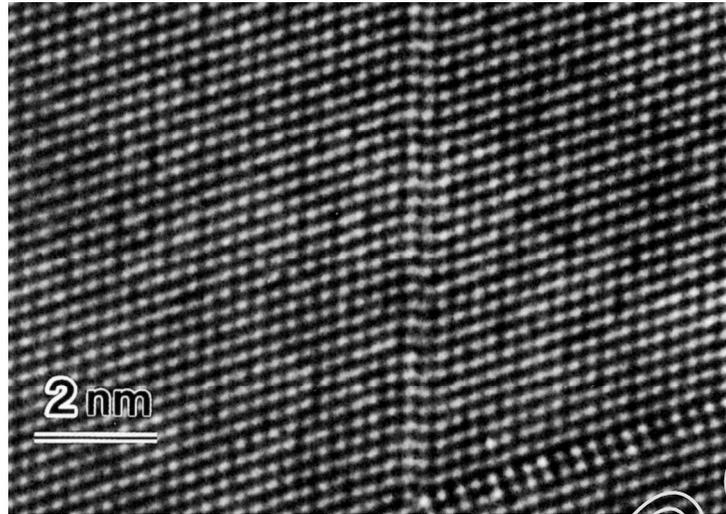


- 晶格像分为一维条纹像和二维晶格像。一维条纹像是以透射波和一束衍射波成像，在一维方向上强度呈周期变化的条纹花样。一维条纹像拍照时不要求电子束准确平行晶格平面，也可以是各种厚度的试样，不特别设定衍射条件，所以拍摄容易得多。一维条纹像可以帮助我们容易地在非晶中区分微晶区域，在晶体中识别非晶区域，在基体材料中区分夹杂物、析出相等。衍射花样计算的晶面间距与图像中测量的晶面间距是相同的。由于两个波干涉，二维晶格像是以透射波和同晶带的衍射波干涉生成二维晶格条纹。二维晶格像广泛用在晶格缺陷、界面、表面和相变等领域的研究上，期刊杂志上发表的大多数高分辨电镜图像是二维晶格像。更准确反映晶体结构信息和缺陷结构信息的图像应该是结构像。



- 结构像也分为一维结构像和二维结构像。一维结构像要求电子束平行于某一晶面簇入射，在谢尔策欠焦条件下拍摄。二维结构像是透射束加多个衍射束在平行晶带轴条件下成像，同样也要满足谢尔策欠焦。结构像最大特点是像衬度可以直接观察到单胞中原子及其排列的情况，或与模拟像进行比较可以确定衬度与样品原子及排列的对应关系，因此结构像可以在原子尺度上定量研究晶体结构和缺陷结构。结构像的拍摄难度大，对样品厚度、欠焦条件、光阑大小等成像条件要求苛刻。图7-18—7-22展示了多种材料的高分辨电子显微图像。



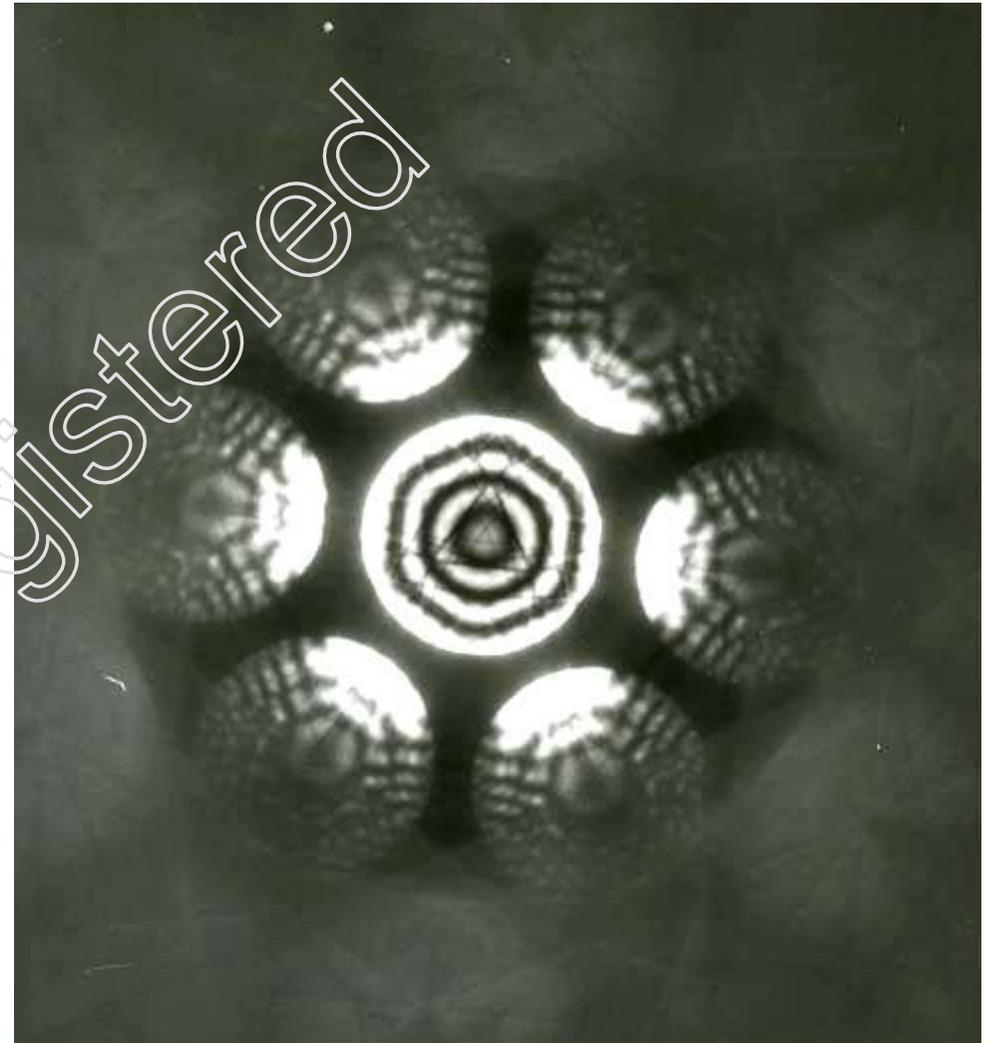
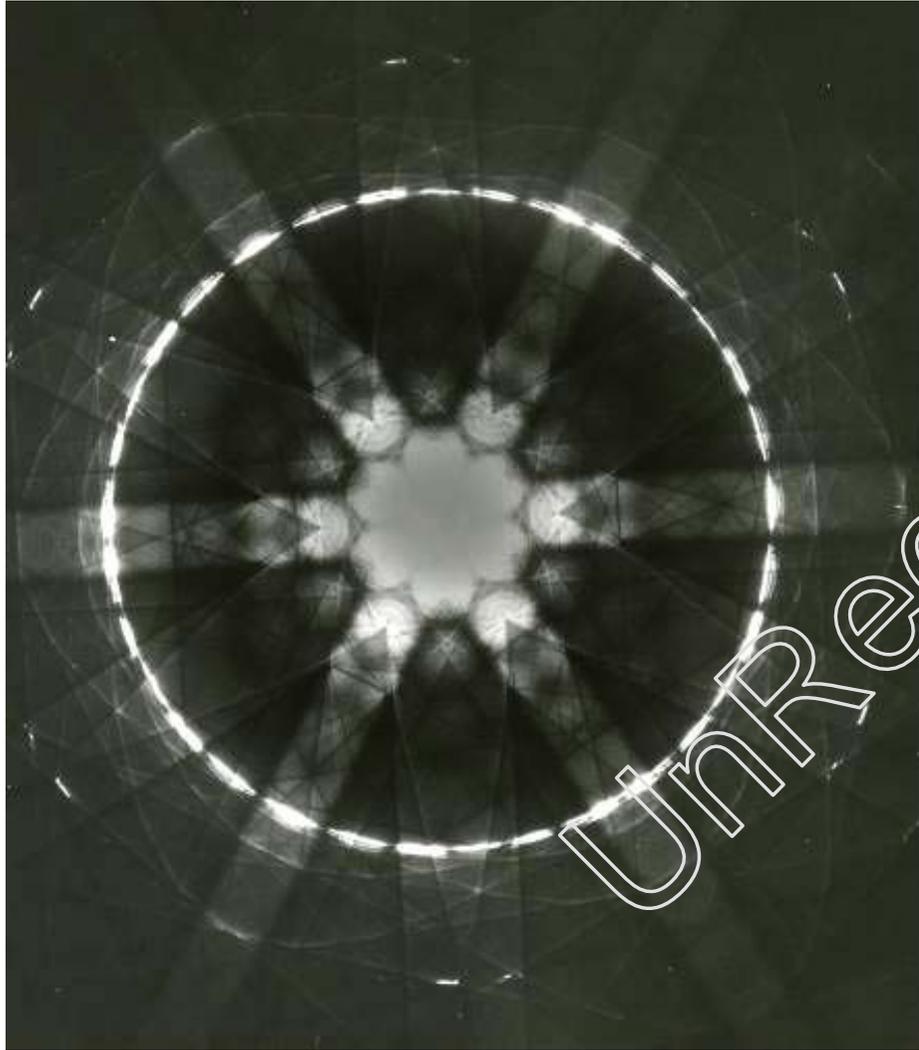




合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

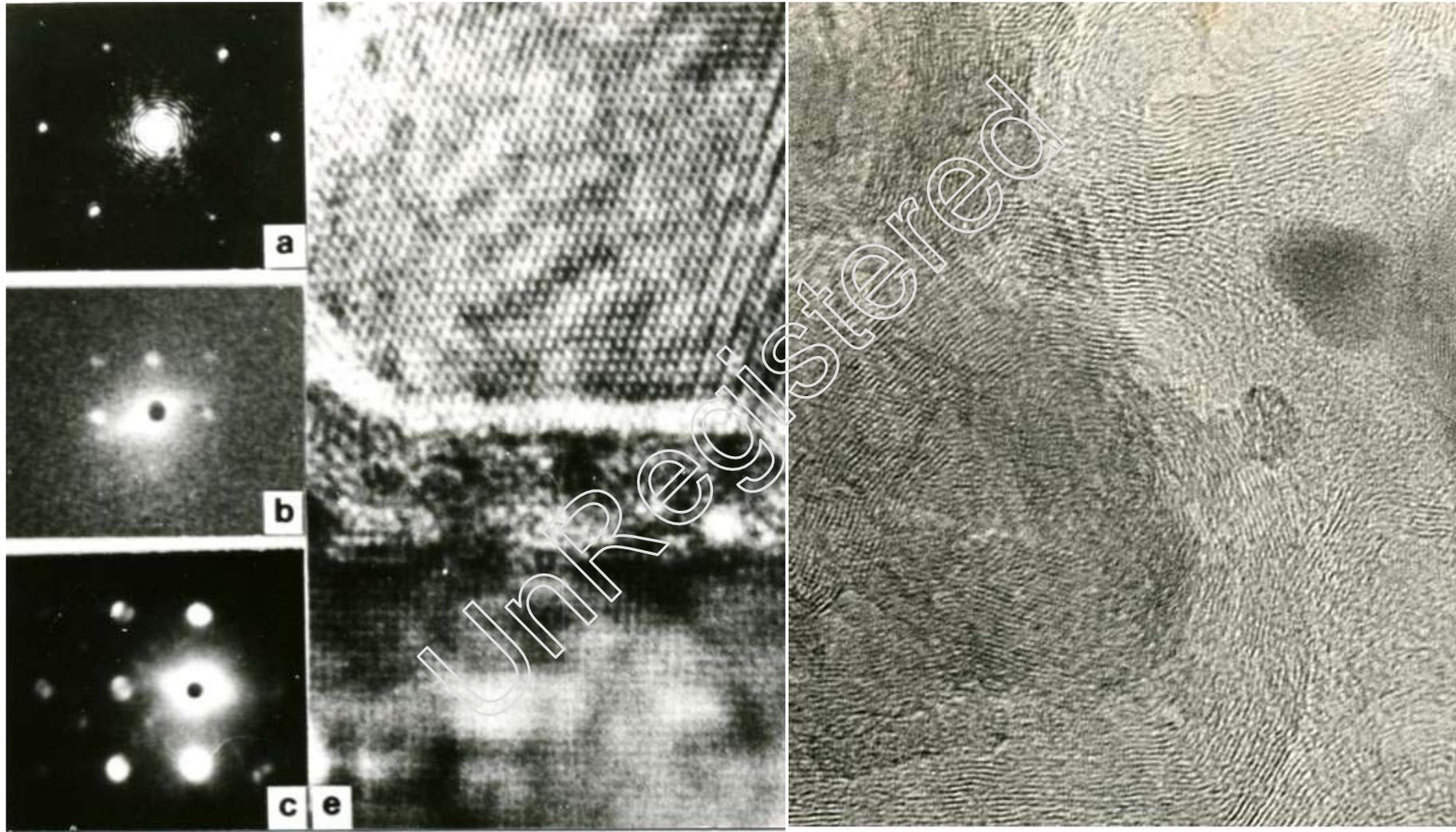
会聚束衍射



材料现代研究方法精品课程——黄新民



高分辨结构像

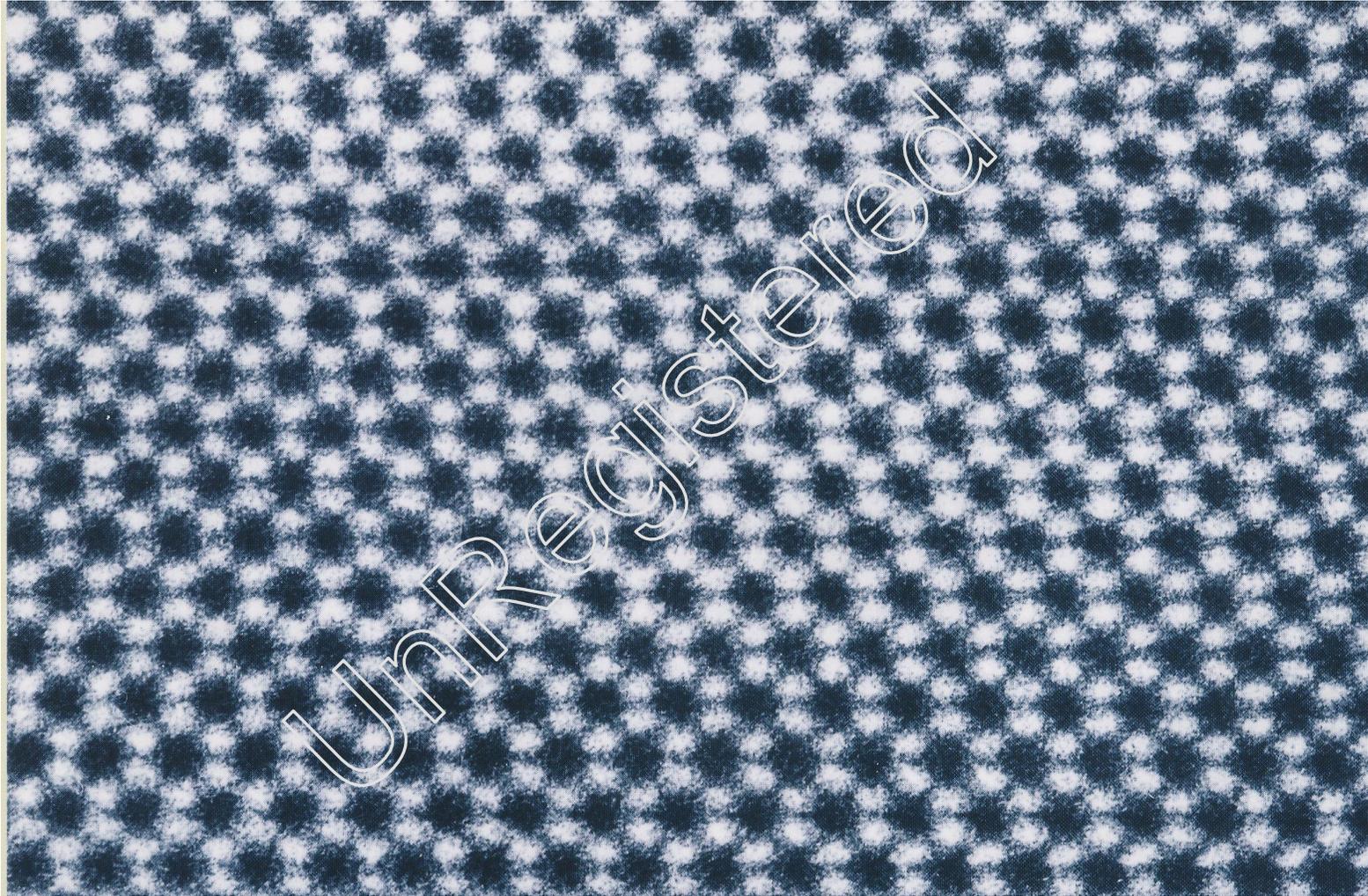




合肥工业大学

HeFei University
OF Technology

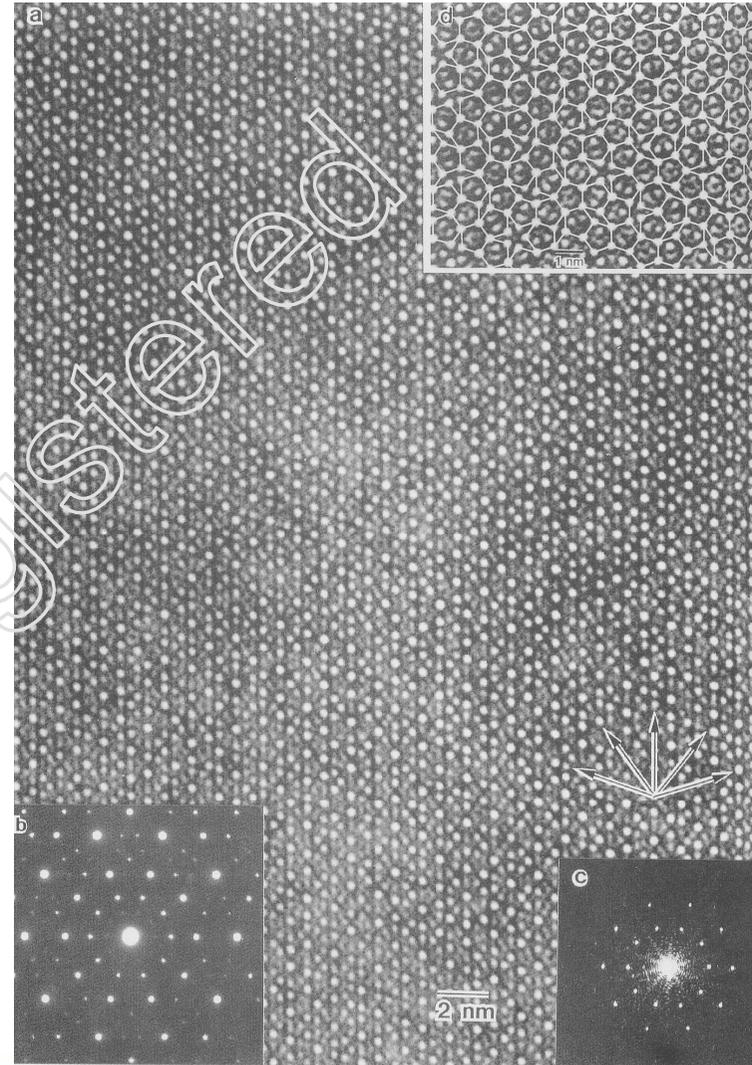
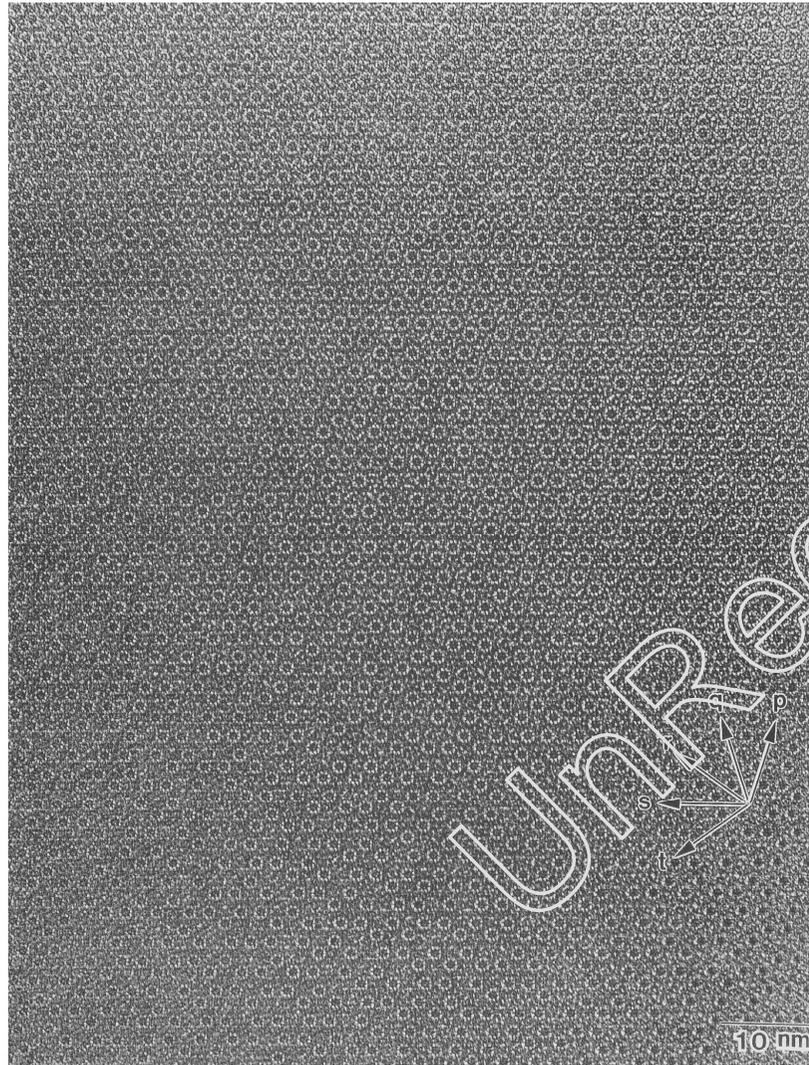
高分辨结构像



材料现代研究方法精品课程——黄新民

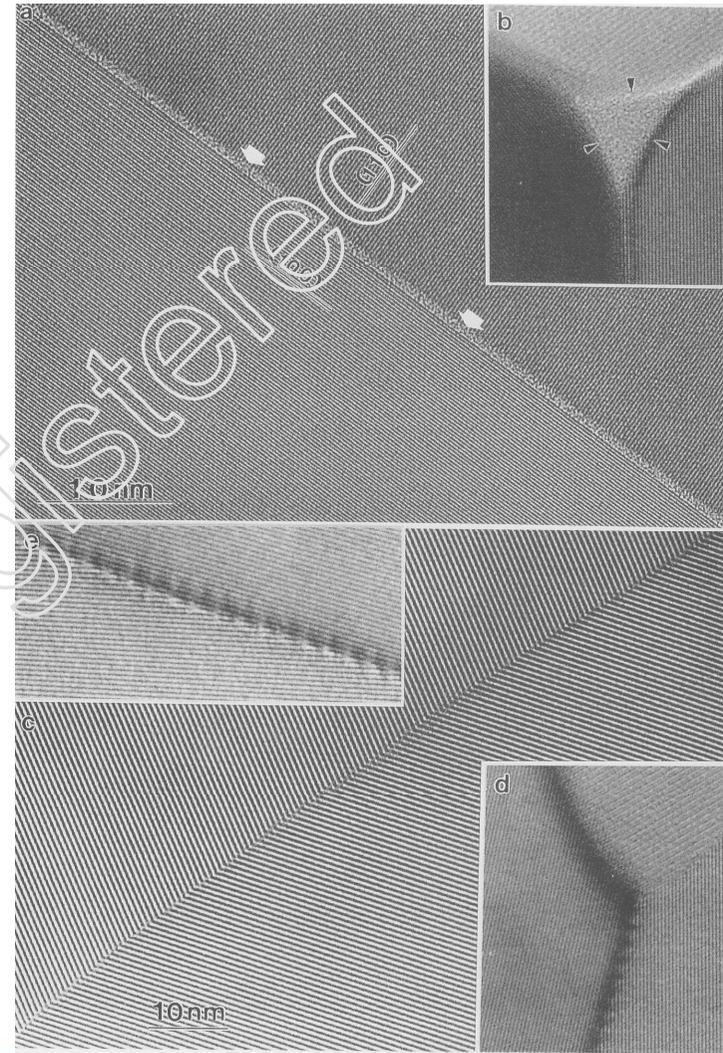
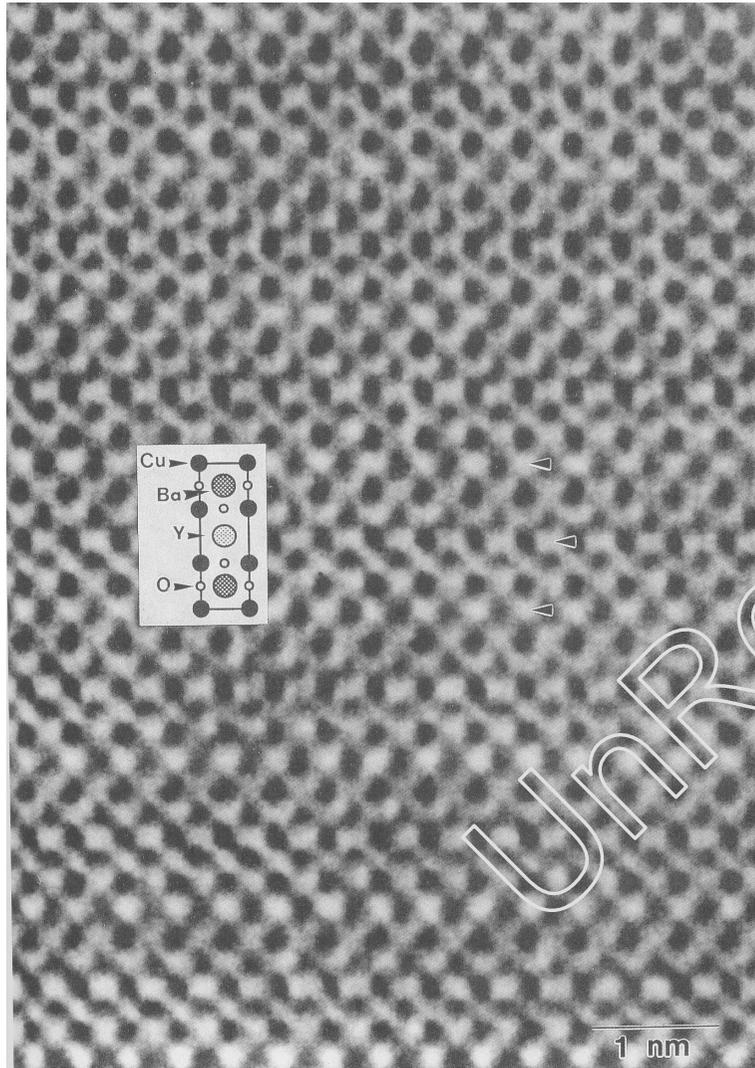


高分辨结构像





高分辨结构像





高分辨像的计算机模拟

- 从上面的介绍我们知道，即使是弱相位体，在不满足谢尔策欠焦条件下，像的衬度会因为欠焦量的不同而异。对于厚相位体，动力学衍射因素、物镜球差、色差等都会导致最终像衬度的改变。因此用计算机模拟成像条件与过程获得的模拟像来解释衬度与样品的对应关系显得十分重要。近年来更多的工作是以模拟像与实验高分辨像进行定量比较，从而恰当地判断未知晶体结构模型。另外，通过像模拟技术来研究成像过程本身。采用现有的高分辨电镜参数来进行成像模拟，可以找到提高电镜性能的途径，或获得最佳的成像条件。计算机模拟成像也可以帮助我们确认已知分辨率的高分辨电镜能否满足揭示某一晶体结构特征的要求。



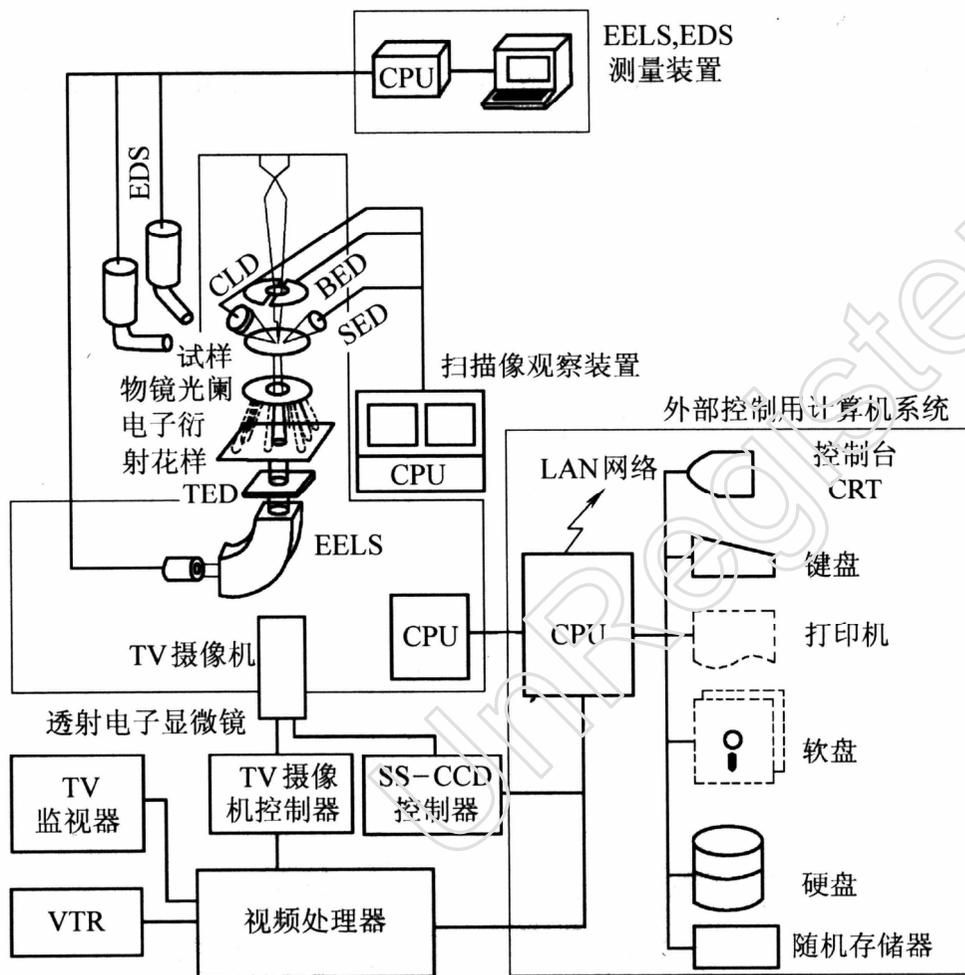
- 计算机模拟首先是建立晶体或缺陷的结构模型，然后依据成像原理进行计算。目前常用的模拟计算是基于**Bethe**近似或多片层近似来进行的。有关的模拟软件有“**Cerius**”，“**Deskrop Microscopist**”，“**EMS**”，“**EMS online**”和“**NCCEM**”等。这些软件中“**EMS online**”和“**NCCEM**”是免费使用的，其它的则是商业软件。关于更多的软件信息可以在一些网站上搜索查询。许多软件不仅能进行高分辨电镜图像模拟，还可以进行电子衍射、X射线衍射、相图等诸多模拟工作，具有多种功能。



- 值得注意的是计算机模拟像的正确性依赖于你建立的模型、近似处理方法和采样数等模拟参数，如果模拟参数不正确，给出的模拟图像显然不能反映真实样品。所以计算机模拟也有一定的局限性



分析型透射电 子显微镜 (AEM)





AEM的成像方式

- (1) TEM像——TEM像显示的是样品晶体组织与缺陷形貌
- (2) SEM像——AEM中的SEM装置就是一台扫描电镜，获得的就是一幅二次电子图像，给出的是样品表面组织形貌。
- (3) STEM像——这种成像方式是以聚焦电子束来扫描样品，在样品下方接收透过样品的扫描电子成像。STEM像衬度与TEM像衬度原理相同，但是STEM成像不存在色差，所以在样品较厚的区域，TEM成像很差或不能成像时，STEM仍然可以成一幅清晰度满意的像。STEM像在同等条件下比TEM像的分辨率低。STEM也可以通过接收大散射角的电子成暗场像（DSTEM）。



零损失像

C-K

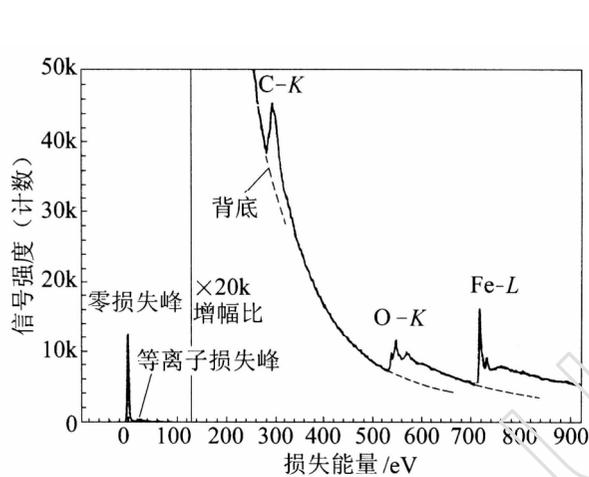
N-K 0.1 μm

SiN-SiC的能量过滤像

- (4) 成份像——这是以某一特征能量的电子束成像，对应于SEM或STEM图像，在含有该特征能量的元素的区域显示亮点。这是第二章中要介绍的EDS分析方法中的一种——“元素分布面扫描”。
- (5) 能量过滤图像——这种方法成像是通过能量过滤器将弹性散射、非弹性散射的各种能量损失的电子区分开，有选择地接受特征能量损失的电子成像。能量过滤像分为零损失像、Z-衬度像、元素分布像。



电子能量损失谱是AEM中一种成分分析方法。



氧化铁的电子能量损失谱

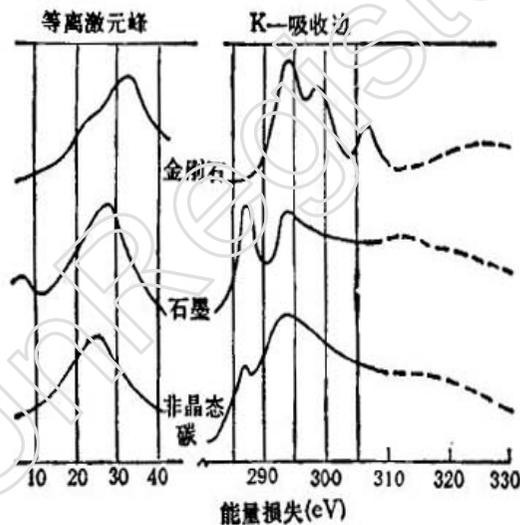
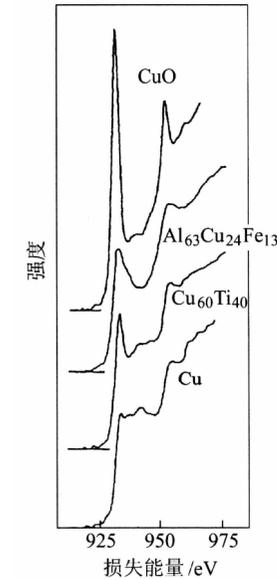


图3 碳同素体的等离激元峰和吸收边



铜和铜的化合物中铜的L2,3边



透射电子显微镜样品制备

- 透射电子显微镜成像时，电子束是透过样品成像。由于电子束的穿透能力比较低，用于透射电子显微镜分析的样品必须很薄。根据样品的原子序数大小不同，一般在50~500nm之间。制备透射电子显微镜分析样品的方法很多，这里介绍几种常用的制样方法。



1. 复型样品制备

- 所谓复型，就是把样品表面形貌复制出来，其原理与侦破案件时用石膏复制罪犯鞋底花纹相似。
- 复型法实际上是一种间接或部分间接的分析方法，因为通过复型制备出来的样品是真实样品表面形貌组织结构细节的薄膜复制品。
- 使用这种方法主要是早期透射电子显微镜的制造水平有限和制样水平不高，难以对实际样品进行直接观察分析。
- 近年来扫描电镜显微镜分析技术和金属薄膜技术发展很快，复型技术几乎为上述两种分析方法所代替。
- 但是，用复型观察断口比扫描电镜的断口清晰以及复型金相组织和光学金相组织之间的相似，致使复型电镜分析技术至今为人们所采用。



一级复型法

- 图是一级复型的示意图。在已制备好的金相样品或断口样品上滴上几滴体积浓度为1%的火棉胶醋酸戊酯溶液或醋酸纤维素丙酮溶液，溶液在样品表面展平，多余的溶液用滤纸吸掉，待溶剂蒸发后样品表面即留下一层100nm左右的塑料薄膜。把这层塑料薄膜小心地从样品表面揭下来就是塑料一级复型样品。
- 但塑料一级复型因其塑料分子较大，分辨率较低；塑料一级复型在电子束照射下易发生分解和破裂。

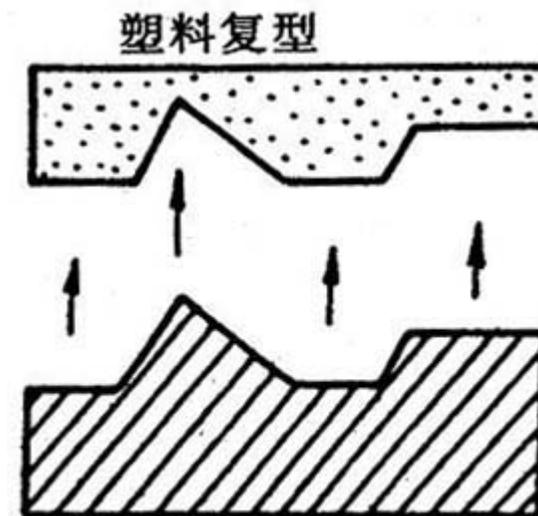


图7-1 塑料一级复型



一级复型法

- 另一种复型是碳一级复型，碳一级复型是直接把表面清洁的金相样品放入真空镀膜装置中，在垂直方向上向样品表面蒸镀一层厚度为数十纳米的碳膜。
- 蒸发沉积层的厚度可用放在金相样品旁边的乳白瓷片的颜色变化来估计。
- 把喷有碳膜的样品用小刀划成对角线小于3mm的小方块，然后把样品放入配好的分离液中进行电解或化学分离。碳膜剥离后也必须清洗，然后才能进行观察分析。
- 碳一级复型的特点是在电子束照射下不易发生分解和破裂，分辨率可比塑料复型高一个数量级，但制备碳一级复型时，样品易遭到破坏。



二级复型 法

- 二级复型是目前应用最广的一种复型方法。
- 它是先制成中间复型（一次复型），然后在中间复型上进行第二次碳复型，再把中间复型溶去，最后得到的是第二次复型。
- 塑料—碳二级复型可以将两种一级复型的优点结合，克服各自的缺点。制备复型时不破坏样品的原始表面；最终复型是带有重金属投影的碳膜，其稳定性和导电导热性都很好，在电子束照射下不易发生分解和破裂；但分辨率和塑料一级复型相当。



二级复型法

- 图7-2为二级复型制备过程示意图。图7-2 (A)为塑料中间复型，图7-2 (b)为在揭下的中间复型上进行碳复型。为了增加衬度可在倾斜 $15-45^\circ$ 的方向上喷镀一层重金属，如Cr、Au等（称为投影）。一般情况下，是在一次复型上先投影重金属再喷镀碳膜，但有时也可喷投次序相反，图7-2(c)表是溶去中间复型后的最终复型。

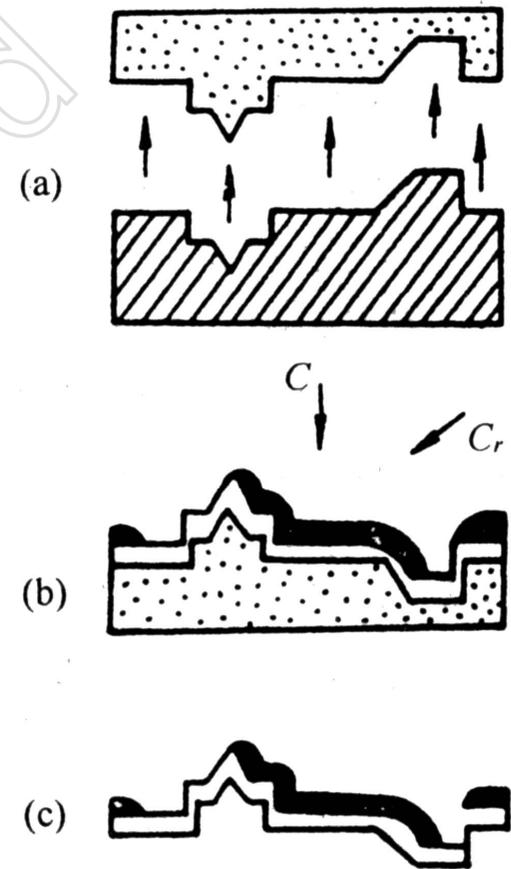
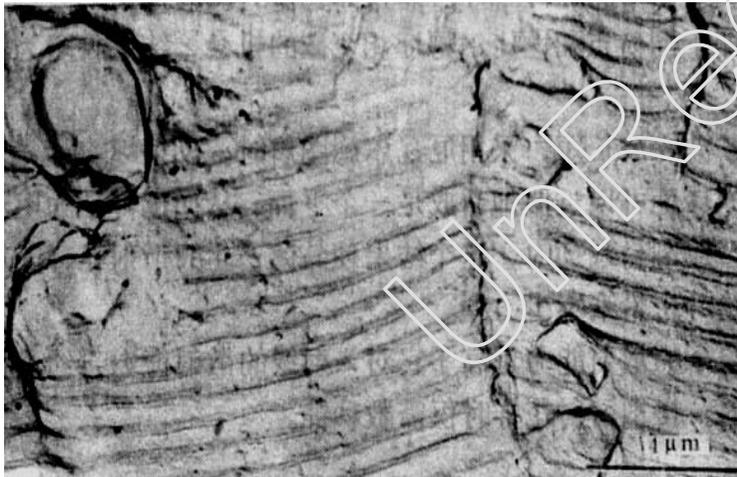


图 7-2 塑料-碳二级复型

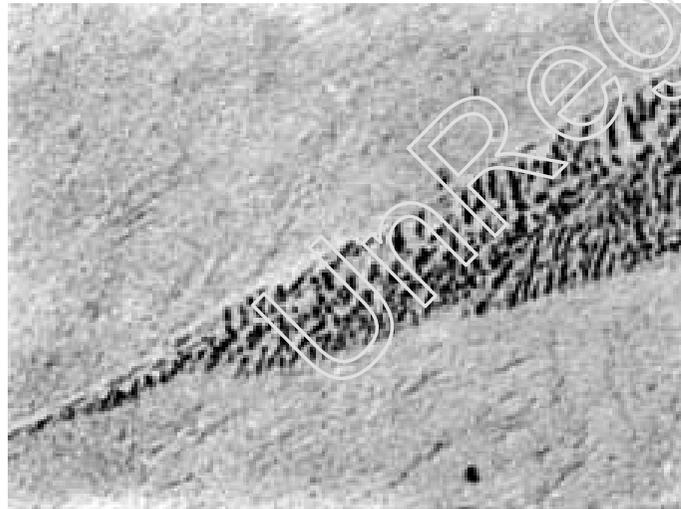
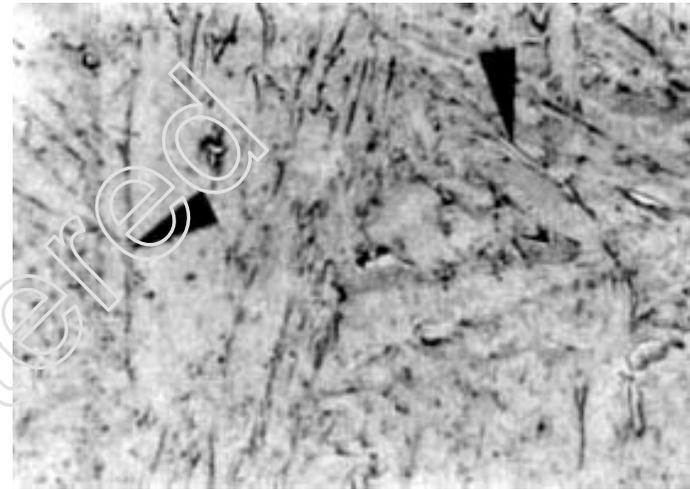
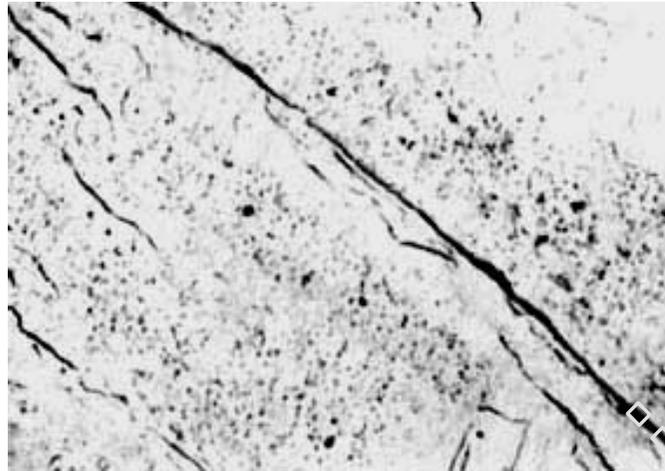


二级复型照片





二级复型照片





2. 萃取复型

- 在需要对第二相粒子形状、大小和分布进行分析的同时对第二相粒子进行物相及晶体结构分析时。常采用萃取复型的方法。
- 图7-4是萃取复型的示意图。
- 这种复型的方法和碳一级复型类似，只是金相样品在腐蚀时应进行深腐蚀，使第二相粒子容易从基体上剥离。
- 此外，进行喷镀碳膜时，厚度应稍厚，以便把第二相粒子包络起来。

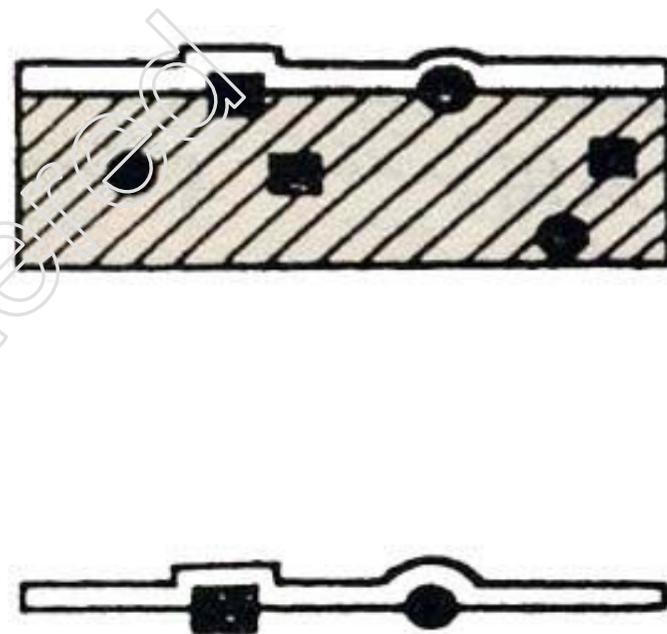


图 7-4 萃取复型



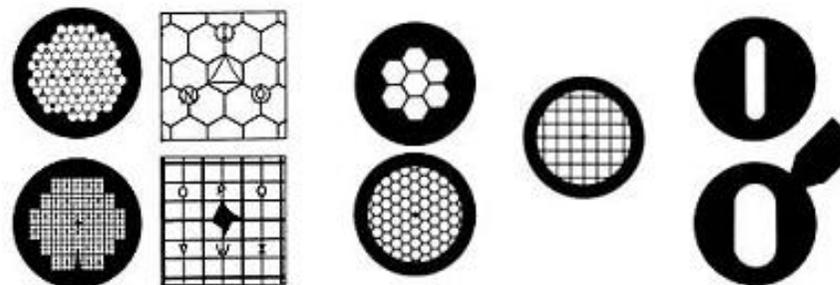
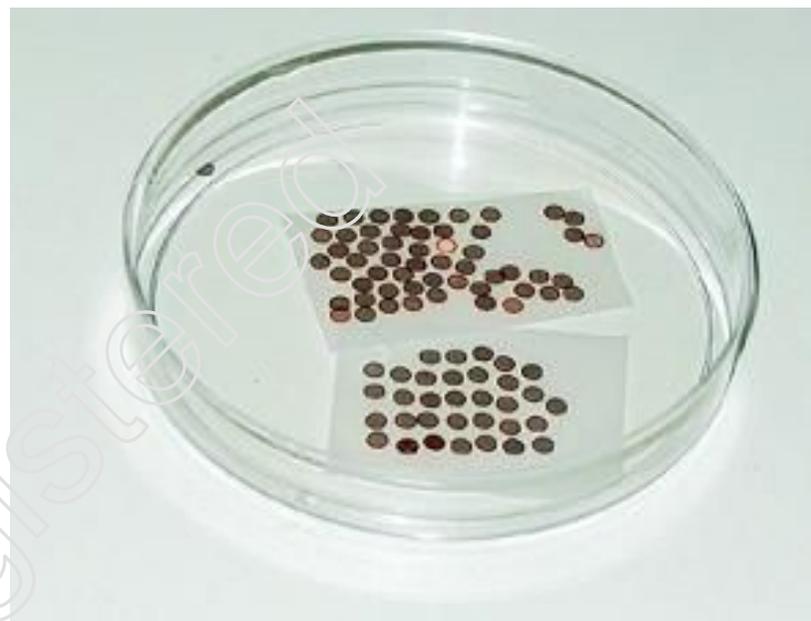
3.粉末样品制备

- 随着材料科学的发展，超细粉体及纳米材料发展很快，而粉末的颗粒尺寸大小、尺寸分布及形态对最终制成材料的性能有显著影响，因此，如何用透射电镜来观察超细粉末的尺寸和形态便成了电子显微分析的一的一项重要内容。
- 其关键工作是是粉末样品的制备，样品制备的关键是如何将超细粉的颗粒分散开来，各自独立而不团聚。



粉末样品制备

- 需透射电镜分析的粉末颗粒一般都小于铜网小孔，应此要先制备对电子束透明的支持膜。
- 常用支持膜有火棉胶膜和碳膜，将支持膜放在铜网上，再把粉末放在膜上送入电镜分析。
- 粉末或颗粒样品制备的关键取决于能否使其均匀分散到支持膜上。





4. 金属薄膜样品的制备

- 薄膜样品的制备必须满足以下要求：
 - 1. 薄膜样品的组织结构必须和大块样品相同，在制备过程中，这些组织结构不发生变化。
 - 2. 薄膜样品厚度必须足够薄，只有能被电子束透过，才有可能进行观察和分析。
 - 3. 薄膜样品应有一定强度和刚度，在制备，夹持和操作过程中，在一定的机械力作用下不会引起变形或损坏。
 - 4. 在样品制备过程中不容许表面产生氧化和腐蚀。氧化和腐蚀会使样品的透明度下降，并造成多种假象。



大块材料上制备薄膜样品大致 为三个步骤：

- 第一步是从大块试样上切割厚度为0.3—0.5mm厚的薄片。
- 电火花线切割法是目前用得最广泛的方法，见图7-5。
- 电火花切割可切下厚度小于0.5mm的薄片，切割时损伤层比较浅，可以通过后续的磨制或减薄除去。电火花切割只能用导电样品。
- 对于陶瓷等不导电样品可用金刚石刃内圆切割机切片。

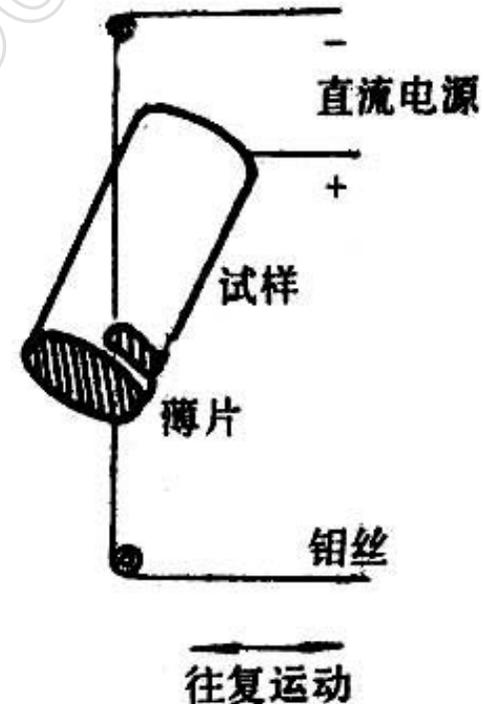


图 7-5 金属薄片的线切割



第二步骤是样品的预先减薄

- 预先减薄的方法有两种，即机械法和化学法。
- 机械减薄法是通过手工研磨来完成的，把切割好的薄片一面用黏结剂粘接在样品座表面，然后在水砂纸上进行研磨减薄。如果材料较硬，可减薄至 $70\ \mu\text{m}$ 左右；若材料较软，则减薄的最终厚度不能小于 $100\ \mu\text{m}$ 。
- 另一种减薄的方法是化学减薄法。这种方法是把切割好的金属薄片放入配好的试剂中，使它表面受腐蚀而继续减薄。
- 化学减薄的最大优点是表面没有机械硬化层，薄化后样品的厚度可以控制在 $20\text{--}50\ \mu\text{m}$ 。
- 但是，化学减薄时必须先把薄片表面充分清洗，去除油污或其他不洁物，否则将得不到满意的结果



第三步骤是最终减薄

- 最终减薄方法有两种即双喷减薄和离子减薄。
- 用这样的方法制成的薄膜样品，中心空附近有一个相当大的薄区，可以被电子束穿透，直径3mm圆片周边好似一个厚度较大的刚性支架，因为透射电子显微镜样品座的直径也是3mm，因此，用双喷抛光装置制备好的样品可以直接装入电镜，进行分析观察。常用双喷减薄液见表7-1。
- 效率最高和最简便的方法是双喷减薄抛光法；图7-6为一台双喷式电解抛光装置的示意图。

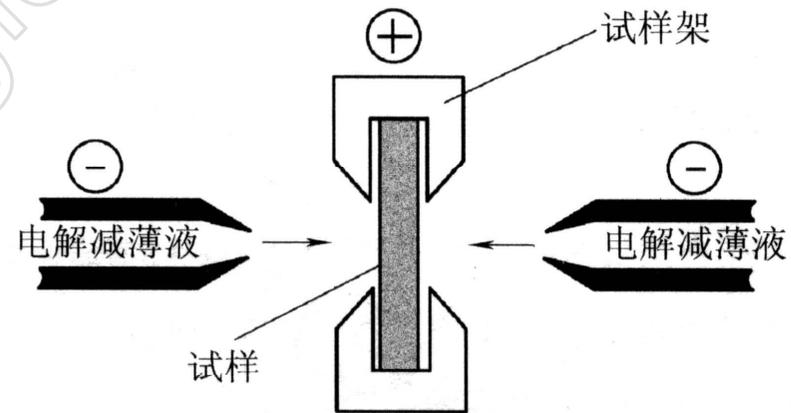


图7-6 双喷电解减薄方法的示意图



离子减薄

- 离子减薄是物理方法减薄，它采用离子束将试样表层材料层层剥去，最终使试样减薄到电子束可以通过的厚度。
- 图7-7是离子减薄装置示意图。试样放置于高真空样品室中，离子束（通常是高纯氩）从两侧在3-5KV加速电压加速下轰击试样表面，样品表面相对离子束成0-30°角的夹角。
- 离子减薄方法可以适用于矿物、陶瓷、半导体及多相合金等电解抛光所不能减薄的场合。
- 离子减薄的效率较低，一般情况下4 μ m/小时左右。但是离子减薄的质量高薄区大。

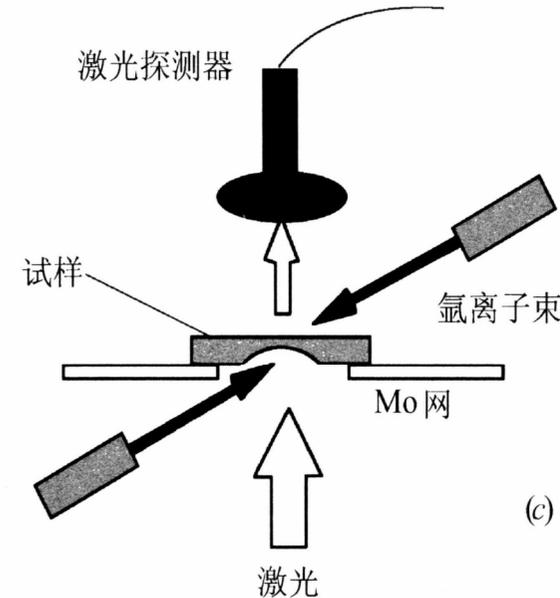


图7-7 用离子减薄方法制备试样的步骤



双喷减薄和离子减薄的比较

	适用的样品	效率	薄区大小	操作难度	仪器价格
双喷减薄	金属与部分合金	高	小	容易	便宜
离子减薄	矿物、陶瓷、 半导体及多相合金	低	大	复杂	昂贵

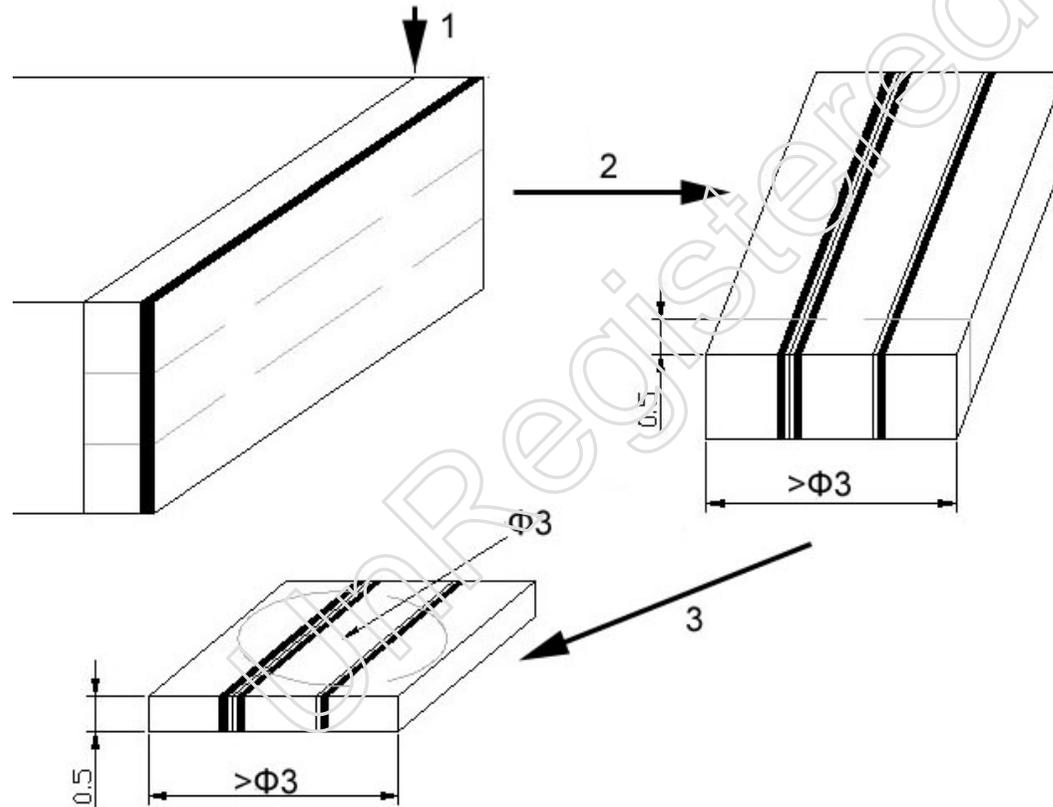


电解抛光液的成分

材料	电解抛光液成分 (%) (体积分数)	备注
铝及其合金	1. HClO_4 1%-20%+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2. HClO_4 8%+($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 11%+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 79%+ H_2O 2% 3. CH_3COOH 40%+ H_3PO_4 30%+ HNO_3 20%	双喷减薄, -10~-30℃ 电解抛光, 15℃ 双喷减薄, -10℃
铜及其合金	1) HNO_3 33%+ CH_3OH 67% 2) H_3PO_4 25%+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 25%+ H_2O 50%	双喷减薄或电解抛光, 10℃
钢	1) HClO_4 2%-10%+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 2) CH_3COOH 96%+ H_2O 4%+ CrO_3 200g/l	双喷减薄, -20℃~室温 电解抛光, 65℃搅拌1h
铁和不锈钢	HClO_4 6%+ H_2O 14%+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 80%	双喷减薄
钛和钛合金	HClO_4 6%+($\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 35%+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 59%	双喷减薄, 0℃



大块材料上的薄膜层样品制备





大块脆性材料的薄膜层样品制备

