

# 利用电子衍射观测晶体结构

杨佳宇\*

北京大学物理学院 学号：1800011409

2020 年 9 月 30 日

本实验使用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 来观测不同晶体的形貌图以及其频谱面上的电子衍射图样. 电子衍射图样既验证了电子的波动性, 同时也包含了晶体倒易空间的信息, 并可以依此得出晶体的实空间结构信息.

本实验利用指标化方法对多晶金、银、铜的衍射图样德拜环进行测定和分析, 得到金、银、铜的晶胞结构类型, 再结合金的晶格常数来测算银和铜的晶格常数. 同时通过对单晶硅的衍射图样的测定, 并利用指标化方法分析, 结合金的晶格常数和衍射图样测定结果分析并得出单晶硅的晶体结构特征和晶格常数.

**关键词:** 电子衍射, 晶体结构, 透射电子显微镜, 指标化方法

---

\*1800011409@pku.edu.cn; Tel: (+86) 180 9268 9592

# 1 引言

1924 年, 在爱因斯坦与普朗克提出的光的粒子性理论的基础上, 德布罗意 (Louis-Victor de Broglie) 提出了德布罗意波的理论, 认为微观粒子也具有波粒二象性. 微观粒子在体现出波动性时, 它的频率与波长与其作为粒子的能量动量有关, 满足德布罗意关系, 如(1)式所示.

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ \mathbf{p} &= \frac{h}{\lambda}\mathbf{n} = h\mathbf{k} \end{aligned} \tag{1}$$

其中  $\mathbf{n}$  为其波阵面法线方向单位矢量,  $\mathbf{k}$  为波矢, 如果是电子束经过加速器加速, 可以根据(1)式得到德布罗意波长  $\lambda$  和加速电压  $V$  的关系:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \tag{2}$$

1927 年, 戴维孙 (Clinton Davisson) 和革末 (Lester Germer) 用电子束轰击镍单晶, 得到的结果与 X 射线衍射的现象完全相同, 并且根据衍射图形求出入射电子的波长, 发现与(2)式符合得很好. 这一发现从实验上验证了德布罗意波的理论假设, 也为量子力学的建立奠定了坚实的基础.

从几何学的角度来讲, 电子衍射与 X 射线衍射完全相同, 衍射极强的条件都可以由劳厄方程和布拉格方程所描述, 但是电子在物质中的穿透深度很小, 因此电子衍射更适合用来研究微晶、表面和薄膜的晶体结构. 低能电子对样品的穿透能力特别弱, 只有表面几层的原子对衍射图样有贡献, 因此低能电子衍射现在被有效地用于表面结构的分析.<sup>[4]</sup>

本实验利用电子衍射效应, 研究不同多晶和单晶的晶体结构. 首先使用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM), 实现电子束对待测样品的轰击, 并观察样品的电子衍射图样, 利用指标化方法对它们衍射图样进行分析, 来得到其结构特征和晶格常数.

# 2 理论

## 2.1 单晶的晶体衍射

### 2.1.1 劳厄方程

在量子力学中, 原子对电子的散射可以用薛定谔方程(3)描述:

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - e\varphi_a(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) = 0 \tag{3}$$

其中  $\psi(\mathbf{r})$  为波函数,  $E$  为电子的总能量;  $\varphi_a(\mathbf{r})$  为原子势场的大小. 当  $\varphi_a(\mathbf{r}) = 0$  时,(3)式的解为平面波解, 假设电子入射方向与  $z$  轴平行, 其解如(4)式所示.

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \exp(i2\pi k_0 z) \quad (4)$$

其中

$$k_0 = \frac{\sqrt{2mE}}{h} \quad (5)$$

当电子在原子势场中的能量  $e\varphi_a(\mathbf{r})$  远小于电子入射能量时, 根据微扰近似, 薛定谔方程(3)式的解如(6)式所示.

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + f_e(\mathbf{s}) \cdot \frac{\exp(i2\pi k_0 z)}{r} \quad (6)$$

其中  $\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , 为出射波矢与入射波矢的差. $f_e(\mathbf{s})$  为原子散射因子, 决定了不同方向散射的球面波振幅之间的相互关系. 根据玻恩一级近似, 有

$$f_e(\mathbf{s}) = \frac{2\pi me}{h^2} \int \varphi_a(\mathbf{r}) \exp(i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) = \frac{2\pi me}{h^2} \mathcal{F}\{\varphi_a(\mathbf{r})\} \quad (7)$$

从上式可知  $f_e(\mathbf{s})$  正比于原子势场  $\varphi_a(\mathbf{r})$  的傅里叶变换.

考虑理想三维晶体, 其晶格基矢为  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , 对应的倒格矢为  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ , 其势场可以表示为

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \sum_l \sum_m \sum_n \varphi_0[\mathbf{r} - (l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})] \\ &= \varphi_0(\mathbf{r}) * \sum_l \sum_m \sum_n \delta[\mathbf{r} - (l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})] \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $\varphi_0(\mathbf{r})$  代表晶体中晶胞的势场. 并设  $F(\mathbf{s}) = \mathcal{F}\{\varphi_0(\mathbf{r})\}$ .

将(8)式代入(7)式中, 可以得到整个晶体对入射电子的散射为

$$\Phi(\mathbf{s}) = \sum_h \sum_k \sum_l F(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) = \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \quad (9)$$

其中  $F_{hkl}$  代表当

$$\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (10)$$

时的晶胞结构振幅  $F(\mathbf{s})$  的取值, 同时意味着晶面族  $(h, k, l)$  发生衍射的振幅. 而(10)式即为描述晶体衍射的劳厄方程, 给出了发生衍射极强的条件.<sup>[1]</sup>

## 2.1.2 反射球

我们根据劳厄方程(10), 可以在倒易空间引入反射球, 如图1所示. 反射球与倒易空间倒格点的交点代表着满足劳厄方程的衍射极强方向和对应的倒格矢  $\mathbf{g}_h$ .

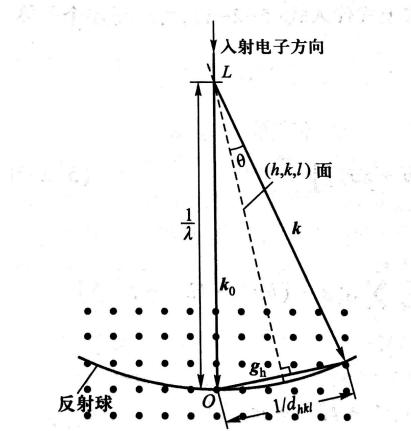


图 1. 反射球示意图

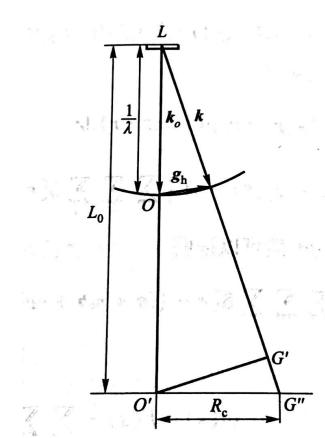


图 2. 由衍射斑求晶面间距

在一般的电子衍射中, 电子能量较高, 波长  $\lambda$  较小, 反射球半径相对倒格基矢来说很大. 因此在垂直电子入射方向附近反射球面可以近似为一个平面, 我们在这个方向后方放一底片, 入射束、衍射束与底片的交点正好与反射球面上倒格点的位置相对应, 因此我们得到的电子衍射图形与在  $O$  点所作的与入射方向垂直的二维截面上的倒格点的图形相似.<sup>[1]</sup>

在入射方向放置一底片, 如图2所示. 假设底片到样品距离为  $L_0$ , 底片上入射束斑  $O'$  与衍射束斑  $G''$  之间的距离为  $R_c$ , 根据几何关系以及衍射角小角近似, 有

$$L_0 \lambda = R_c \cdot d_{hkl} \quad (11)$$

实验中当  $L_0$  和  $\lambda$  固定的时候,  $R_c \cdot d_{hkl}$  也为一个定值. 已知晶格常数为  $a_0$ , 则有

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (12)$$

## 2.1.3 晶胞结构振幅对衍射图形的影响

(8)式中的  $\varphi_0(\mathbf{r})$  可以根据晶胞的结构得出, 因此傅里叶变换后的  $F(\mathbf{s})$  也可随之得出

$$F(\mathbf{s}) = \sum_j f_0^j(\mathbf{s}) \cdot \exp[i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j] \quad (13)$$

式中  $f_0^j$  为晶胞中第  $j$  个原子的散射因子.

结合(9)式和(13)式, 我们可以根据衍射强度的分布给出晶胞中原子排列的信息. 我们假

设晶体由同一种原子组成,  $f^i$  均相同: 对于体心立方晶体而言,  $(h + k + l)$  为奇数的衍射束消失; 对于面心立方, 衍射面指数  $h, k, l$  中部分为偶数、部分为奇数时对应的衍射束消失. <sup>[1]</sup>

## 2.2 多晶的晶体衍射

对于多晶体, 可以视为许多个小晶粒的集合体, 而其衍射图像也可以看做是许多单晶的电子衍射图叠加在一起. 当晶粒的取向在各个方向的概率完全相同的时候, 其电子衍射图像为若干同心圆环, 我们称为德拜环.

德拜环的半径记为  $R_c$ , 则  $R_c$  依然遵循(11)式给出的关系. 我们可以在  $L_0$  与  $\lambda$  确定下来之后通过对德拜环半径  $R_c$  的测量来得到晶面间距  $d_{hkl}$ , 并得到晶体的结构类型、晶格常数等信息. <sup>[1]</sup>

## 3 实验

### 3.1 装置介绍

本次实验使用透射电子显微镜来实现电子投射成像, 实验装置如图3所示.

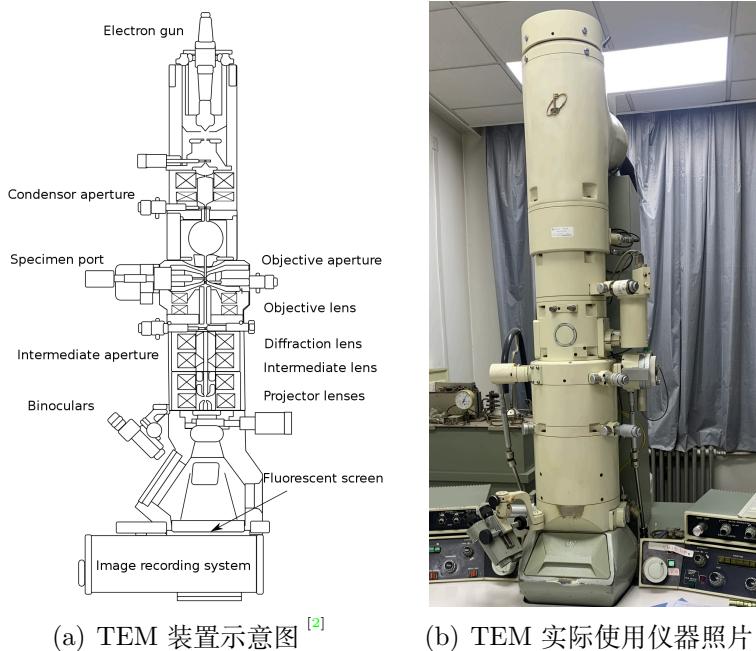


图 3. 透射电子显微镜 (TEM) 装置图

TEM 装置内部各个部分在实验过程中均处于真空状态, 电子从其内部的热阴极发出, 经过加速电场加速后形成具有波动性的电子束. TEM 内部的电子透镜为通有可变电流的线圈, 通过电流产生的磁场, 利用磁聚焦效应来实现对电子束的会聚.

通过透镜系统的聚焦和样品散射, 最终在电子束上成像, 底片上的荧光屏在电子束打在上面之后会发光, 将电子像呈现在视野中. 照相系统可以设置曝光时间, 将电子像记录在胶片上, 以供分析讨论.

实验中在 TEM 处于 MAG 模式时, 放大倍率调节到 100k 倍, 可以观察到样品的形貌像. 将放大倍数调至 50k 倍, 并将 TEM 由 MAG 模式调节至 SA DIFF 模式, 仪器会将原本成像系统的透镜焦平面调节至荧光屏处, 根据阿贝成像原理, 焦平面为样品的频谱面, 荧光屏上看到的也就是样品的电子衍射图样.

### 3.2 实验方法和条件

本次实验使用已经制备好的样品进行测量, 在铜网上镀有多晶金、多晶银、多晶铜薄膜, 以及单晶硅的薄膜. 通过 TEM 观察样品的形貌像和衍射图样.

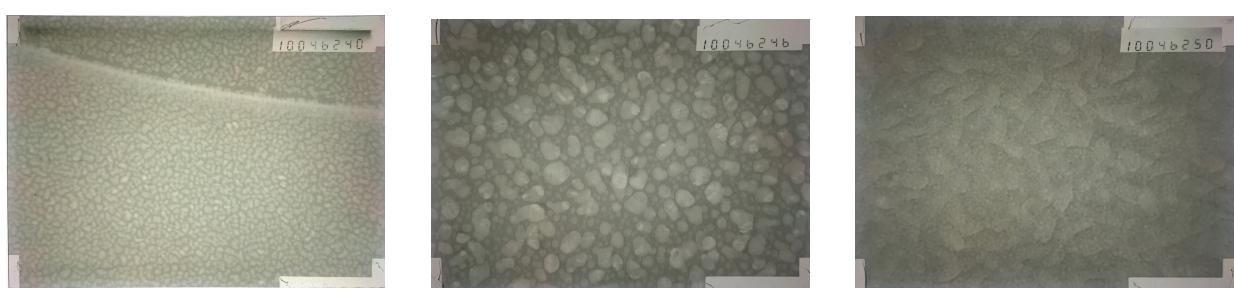
TEM 内部全程在真空环境中工作, 电子枪加速电压保持在 160 kV, 调节出样品形貌像和衍射图样分别使用记录装置曝光拍照, 在实验结束后在暗室中洗胶卷, 就可完成对样品形貌像与衍射图样的记录.

在得到样品的衍射图样后, 对其进行测量, 并使用指标化方法对测量结果进行处理, 处理之后可以得到每个衍射斑或衍射环所对应的晶面指数. 感觉这些晶面指数可以大致得到样品的晶胞类型. 再结合具体测量结果和得到的对应的晶面指数, 并已知金的晶格常数为  $a_0 = 4.0782 \text{ \AA}$ , 利用(11)式和(12)式可以推算出其他晶体的晶格常数.

## 4 结果与讨论

### 4.1 多晶德拜相的记录和分析

分别对样品多晶 Au、多晶 Ag、多晶 Cu 进行观测, 在 MAP 模式下放大倍数为 100k 倍时记录其形貌像, 如图4所示.



(a) 多晶 Au 的形貌像

(b) 多晶 Ag 的形貌像

(c) 多晶 Cu 的形貌像

图 4. 多晶样品的形貌像, 在 TEM 的 MAP 模式下, 放大倍数为 100k 倍时记录

在 SA DIFF 模式下记录多晶 Au、多晶 Ag、多晶 Cu 的衍射图样, 曝光时间为2s, 实验结果如图5所示.

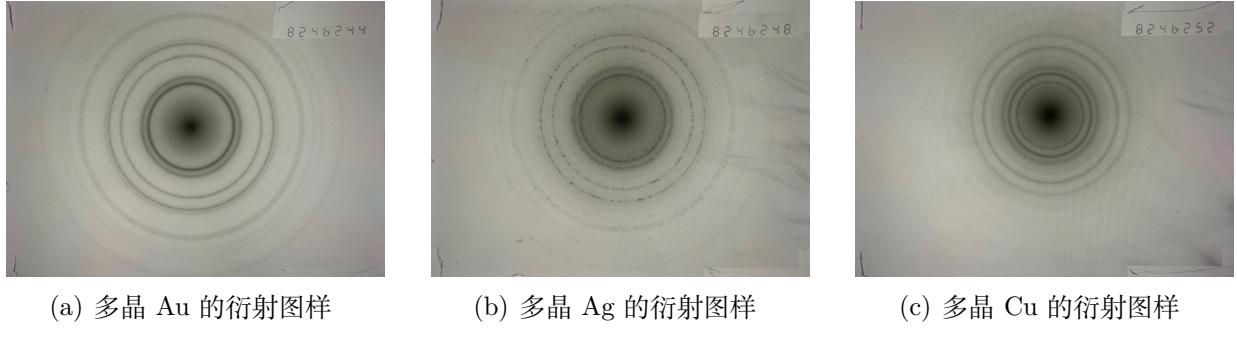


图 5. 多晶样品的衍射图样, 在 TEM 的 SA DIFF 模式下记录, 曝光时间为2s

根据图5的实验结果可以看出, 多晶的衍射图样为同心圆环, 即德拜环. 测量图5中各个多晶样品的各德拜环半径, 并将测量结果使用指标化方法进行分析, 得到各个德拜环对应的晶面指数  $(h, k, l)$ . 测量和指标化处理结果如表1所示.

表 1. 图5中多晶衍射德拜环测量与分析数据表

Au	德拜环半径 $D/\text{cm}$		$h^2 + k^2 + l^2$	衍射面指数 $(h, k, l)$
	Ag	Cu		
—	—	1.57	2	110
2.02	2.03	1.93	3	111
2.32	2.36	2.21	4	200
—	—	2.71	6	211
3.31	3.31	3.15	8	220
3.89	3.89	3.66	11	311
4.03	4.06	—	12	222
4.69	4.69	—	16	400
5.10	5.10	—	19	331
5.25	5.25	4.95	20	420
5.73	5.75	—	24	422
6.08	6.09	—	27	333, 511
6.96	6.96	—	35	531

指标化图如图6(a)、图6(b)、图6(c)所示. 利用(11)式和(12)式, 可以得到

$$D = \frac{1}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{L_0 \lambda}{a} \quad (14)$$

上式中  $D$  为德拜环半径, 在图6(a)-6(c)中, 直线的斜率均为  $\frac{1}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ .

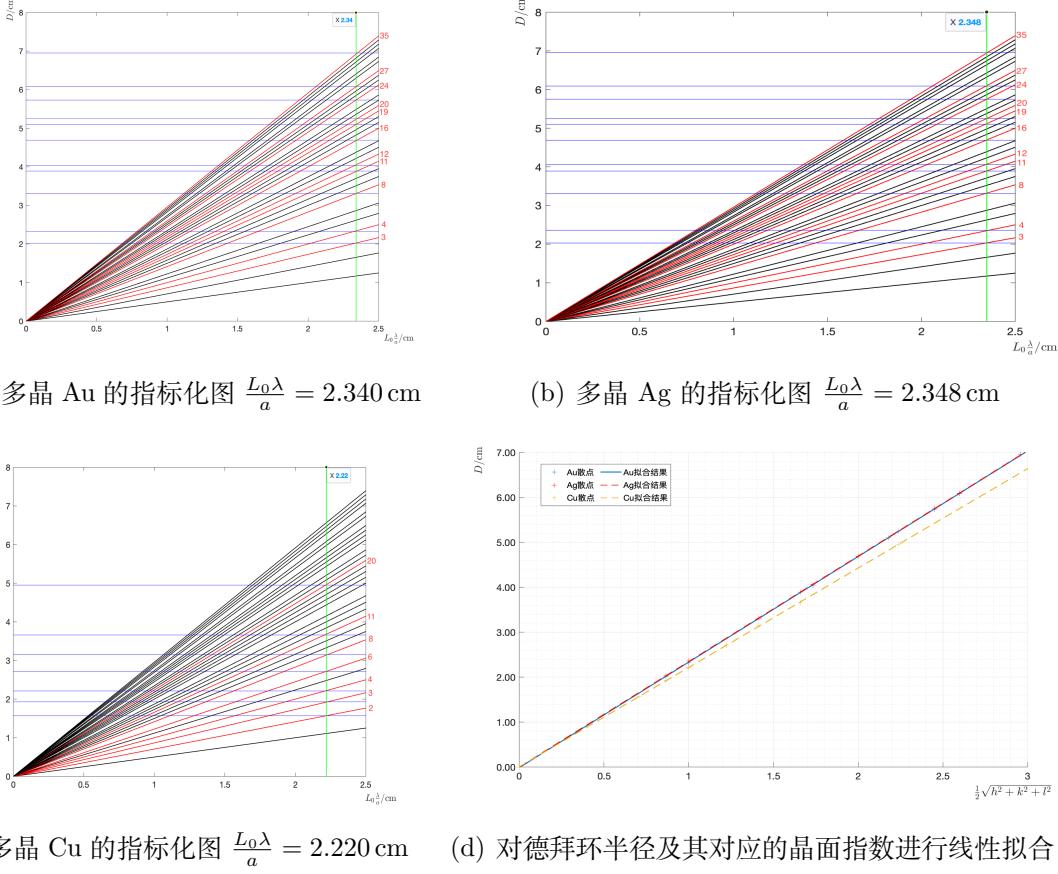


图6. 图6(a)-6(c): 多晶样品指标化方法处理实验数据, 图中斜线的斜率为  $\frac{1}{2}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , 右侧标出了对应斜线的  $h^2 + k^2 + l^2$  的值, 水平蓝线代表着存在对应半径的德拜环, 竖直绿线代表着由指标化方法得到的  $L_0 \frac{\lambda}{a}$  的取值, 红线为相应德拜环对应的  $h^2 + k^2 + l^2$  决定的斜线.

图6(d): 根据德拜环半径和其对应的晶面指数进行线性拟合, 以更准确地求出  $L_0 \frac{\lambda}{a}$  的值.

从图6(a)-6(c)中, 可以直接得到三种多晶  $L_0 \frac{\lambda}{a}$  的取值, 但这并不精确, 在对图中绿线水平位置进行确定是存在较大随机误差. 因此我们结合(14)式, 对  $D - \frac{1}{2}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  进行线性拟合, 求出其斜率, 即为  $L_0 \frac{\lambda}{a}$ .

将图6中用指标化方法直接求出的  $L_0 \frac{\lambda}{a}$  和用线性拟合求出的  $L_0 \frac{\lambda}{a}$  作对比, 由于  $L_0$  与  $\lambda$  不变, 根据 Au 的晶格常数求出 Ag 与 Cu 的晶格常数. 计算结果如表2所示.

表 2. 指标化方法对多晶晶体结构分析结果表

多晶原子	晶胞类型	$L_0 \frac{\lambda}{a}$ /cm		晶格常数 $a/\text{\AA}$		
		指标化	拟合	指标化	拟合	理论值
Au	面心立方	2.340	2.350	—	—	4.0782
Ag	面心立方	2.348	2.348	4.0643	4.0817	4.0853
Cu	待讨论	2.220	2.212	4.2986	4.5206	3.6149

从表2中可以看出, 对于 Ag 而言是用线性拟合求得的结果更加贴合理论值, 在指标化方法的基础上再配合线性拟合, 可以大大降低纯粹指标化方法的误差, 因为如果仅仅使用指标

化方法来确定晶面指数,除非对图像判断出现明显失误,否则是不会引入随机误差的.

但是表2中 Cu 的实验结果十分反常,(1,1,0) 和 (2,1,1) 衍射面的存在与面心立方并不相符,其测量得到的晶格常数也与理论值相去甚远.这可能是本实验使用的多晶铜在制备的过程中发生了塑性变形,生成了新的丝织构,使得多晶铜的测量结果与单晶铜实际结果出现偏差.<sup>[3]</sup>而除去这两个特殊的衍射面,可以看出 Cu 依然是面心立方结构.

## 4.2 单晶体衍射相的记录和分析

在 TEM 的 SA DIFF 模式下看到单晶 Si 的衍射图样,通过对单晶 Si 取向的旋转,寻找正对入射电子束的单晶 Si 取向.记录衍射图样,如图7(a)所示.

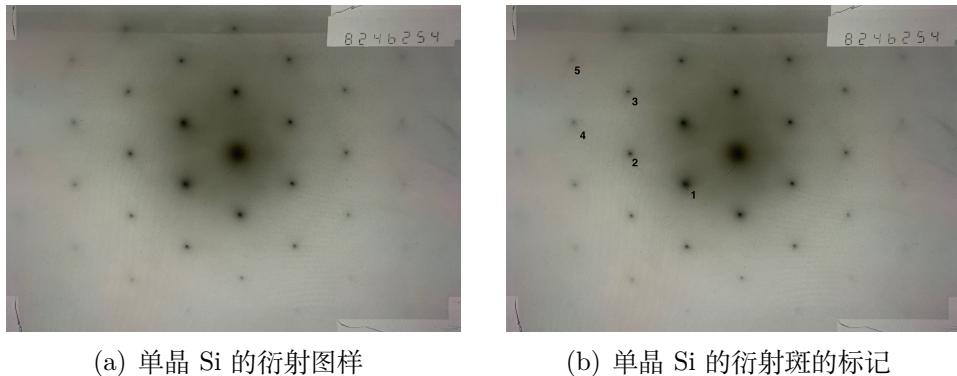


图 7. 单晶 Si 的衍射图样, 在 TEM 的 SA DIFF 模式下记录, 曝光时间为2.8 s

从图7(a)中可以看出,衍射图样为六角分布的劳厄斑.这一衍射图样与单晶 Si 倒易空间对应平面的倒格点分布相同.按照衍射斑到中心点的距离不同,将衍射斑进行分类标记,如图7(b)所示.从图中可以看出 1,2,3,5 号衍射斑有 6 个与之完全相同、旋转对称的衍射斑点,4 号衍射斑有 12 个与之相同的衍射斑.这说明了单晶 Si 晶胞的  $C_6$  旋转对称性.

测量每种衍射斑到中心的距离  $D$ , 并使用指标化方法得到对应的晶面指数, 结果如表3所示.

表 3. 图7中单晶 Si 衍射斑测量与分析数据表

衍射斑序号	到中心距离 $D/\text{cm}$	$h^2 + k^2 + l^2$	衍射面指数 $(h, k, l)$
1	1.22	2	110
2	2.12	6	211
3	2.45	8	220
4	3.25	14	321
5	3.68	18	330,411

与4.1节中相同, 指标化图如图8(a)所示. 利用指标化方法得到的衍射面指数之后, 对  $D - \frac{1}{2}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  进行线性拟合, 拟合结果如图8(b)所示.

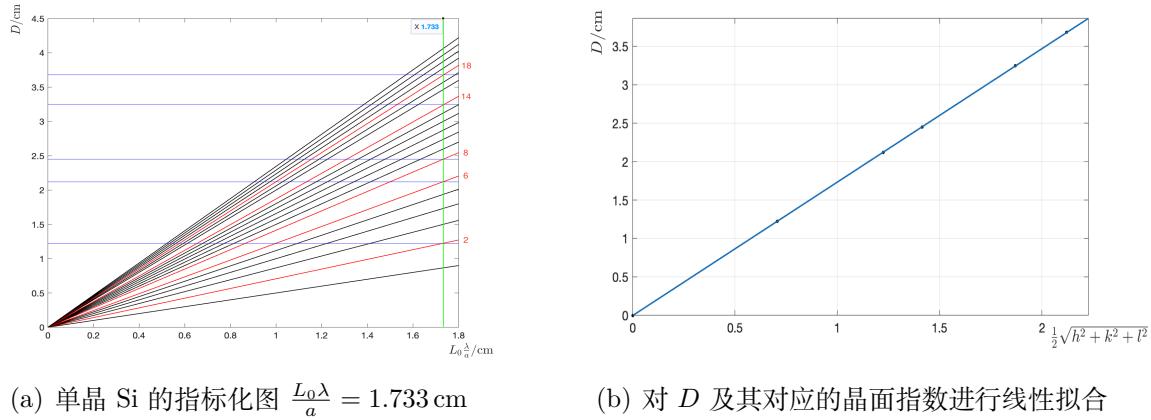


图8. 图8(a): 单晶 Si 样品指标化方法处理实验数据, 图中斜线的斜率为  $\frac{1}{2}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ , 右侧标出了对应斜线的  $h^2 + k^2 + l^2$  的值, 水平蓝线代表着存在对应的与中心距离为  $D$  的衍射斑, 坚直绿线代表着由指标化方法得到的  $L_0 \frac{\lambda}{a}$  的取值, 红线为相应衍射斑对应的  $h^2 + k^2 + l^2$  决定的斜线.  
图8(b): 根据衍射斑到中心距离和其对应的晶面指数进行线性拟合, 以更准确地求出  $L_0 \frac{\lambda}{a}$  的值.

结合4.1节中的测量结果, 计算单晶 Si 的晶格常数, 如表4所示.

表 4. 指标化方法对单晶 Si 晶体结构分析结果表

原子类型	$L_0 \frac{\lambda}{a}/\text{cm}$		晶格常数 $a/\text{\AA}$		
	指标化	拟合	指标化	拟合	理论值
Au	2.340	2.350	—	—	4.0782
Si	1.733	1.737	5.5066	5.5174	5.4309

从表4中可以看出, 计算得到的 Si 的晶格常数与理论值有一定偏差, 但偏差仅有 1% 左右. 而这一误差可能由德拜环半径、衍射斑到中心距离的测量以及仪器的不稳定性引起.

## 5 结论

使用 TEM 观察到了电子衍射效应, 验证了电子的波动性. 多晶的衍射图样为德拜环, 单晶硅的衍射图样为二维六角晶格. 再结合指标化方法, 测量得到银和铜的晶胞均为面心立方结构, 晶格常数  $a_{Ag} = 4.0817 \text{\AA}$ ,  $a_{Cu} = 4.5206 \text{\AA}$ . Si 的晶胞结构具有  $C_6$  对称性, 测量得到 Si 的晶格常数为  $a_{Ag} = 5.5174 \text{\AA}$ .

## 6 致谢

感谢季航老师对实验预习、过程的点评和整个实验总体上的讲解. 感谢贾春燕老师对TEM 仪器的讲解以及在实验过程中对实验仪器、实验操作的耐心讲解和悉心指导. 最后感谢我的搭档龚德炜在实验过程中的协力配合.

# 附录

## 1. 电子衍射与 X 射线衍射的异同

相同点:

遵循相同的散射理论, 都遵循劳厄方程、布拉格公式, 散射因子  $f_e(s)$  与  $f_X(s)$  有相同的整体趋势. 从纯粹的几何学角度电子衍射与 X 射线衍射几乎完全一样.

不同点:

X 射线衍射中轻原子的散射相对重原子可以忽略, 但是轻原子对电子的散射与重原子对电子的散射衍射强度可以比拟, 并不能忽略轻原子的电子衍射. 因此电子衍射在研究轻原子的分布时更为有利.

电子的波长比 X 射线短得多, 因此电子衍射的衍射角也要小很多, 在倒易空间中反射球的半径也远大于倒易空间的基矢长度, 反射球在衍射角很小的区域近似为一个平面, 因此电子衍射图形与晶体倒易空间的一个二维截面的倒格点分布完全相似. 因此电子衍射图样可以更直观的反应晶体倒易空间的结构, 同时便与研究晶体自身结构.

物质对电子散射比对 X 射线散射要强得多, 因此电子衍射束强度高, 因此不可忽略电子在晶体中的多次散射, 而应采用动力学衍射理论.

电子在物质中的穿透深度相对 X 射线很小, 因此更适合用来研究微晶、表面、薄膜的晶体结构.

## 2. 指标化方法的分析

指标化方法可以帮助我们便捷地确认下来衍射斑、衍射环对应的晶面指数, 但是作为一个作图方法, 在指标化方法中横坐标的确认是不精确的, 我们需要主观判断图像里哪一条竖直线对应穿过所有数据点. 但如果单纯使用指标化方法进行晶面指数的确认, 无疑是绝对精确的. 因为我们很容易可以看出哪些数据点在一条直线上, 而且一般情况下不太容易混淆.

为了避免确认指标化图中的横坐标引入的误差, 我们还可以将指标化方法与线性拟合结合起来. 这就是<sup>4</sup>中使用的方法. 根据(14)式, 只要我们得知了每一个  $D$  对应的  $(h, k, l)$ , 就可以利用线性拟合求斜率, 斜率即为我们在指标化图中无法精确得到的横坐标的值. 这样可以有效地减小实验过程中的随机误差.

## 参考文献

- [1] 吴思诚, 荀坤 2015 近代物理实验 (第 4 版)(北京: 高等教育出版社) P206-P215
- [2] Gringer 2009 Diagram outlining the internal components of a basic TEM system.  
[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme\\_TEM\\_en.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg)
- [3] 曹鹏, 方刚, 雷丽萍, 曾攀 2007 金属学报 43,9,P913-P919