



北京大学物理学院 李健

利用电子衍射分析晶体结构

吴熙楠

北京大学物理学院 学号：1900011413^{*}

(日期：2021 年 12 月 9 日)

本实验使用透射电子显微镜 (Transmission electron microscope, TEM) 获得电子经晶体散射的衍射图样，由此验证电子的波动特性；在此基础上，总结电子的衍射规律，并以此为工具分析晶体的结构。

实验获得了金属多晶银、金、铜的衍射环 (德拜环, Debye rings) 以及单晶硅的衍射斑 (劳厄斑, Laue spots)，此现象强有力地验证了德布罗意的物质波假定；且以金为标准试样进行校准，借鉴衍射图样分析的一般方法，测定了其余样品的晶格常数。

关键词：电子衍射，波粒二象性，晶体结构，德拜环

^{*} xinanwu@pku.edu.cn;

I. 引言

为了解决旧量子论中难以调和的诸多困难，1924 年，德布罗意 (Louis de Broglie) 在其发表的博士论文 [1] 中提出了一种全新的量子化思路。德布罗意由爱因斯坦的光量子假定出发，推而广之，认为实物粒子同样具有波粒二象性，其相波 (phase wave) 波长为：

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1)$$

该关系式与光量子的动量公式 $p = \frac{h}{\lambda}$ 完全一致。对于电子而言，在非相对论情形下， $p = \sqrt{2mE} = \sqrt{2meU}$ ，其中 U 为加速电压，则有：

$$\lambda \cong \sqrt{\frac{150 \text{ V}}{U}} \text{ \AA} \quad (2)$$

这一假定的优越性在于，原先强加上的玻尔-索末菲量子化 (Bohr-Sommerfeld quantization)，即粒子的角动量 (或系统的作用量) 为 \hbar (或 h) 的整数倍这一条件，可由相波的共振条件给出。所谓共振条件，指的是此时的相波为给定边界条件下的驻波。对于原子而言，情况如 [图 1](#) 所示。不难看出，这自然导致了量子化。

相波的假定暗示了实物粒子可像电磁波那样发生干涉和衍射。在相波观点的基础上，薛定谔 (Erwin Schrödinger) 于随后的两年内给出了相应的非相对论性波动方程：

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \Psi, \quad \mathbf{p} = -i\hbar \nabla \quad (3)$$

对于稳恒系统，例如原子的定态或恒定电子流的散射过程，可取 $\Psi = \psi e^{-iEt/\hbar}$ ，将问题简化为求解定态方程：

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \psi = E\psi \quad (4)$$

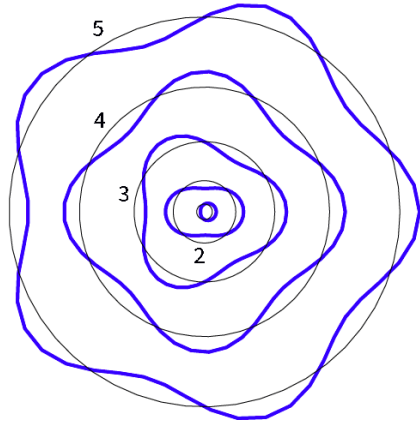


图 1: 根据相波形成的驻波解释原子能级的量子化^a

^a 图像据网络资源修改得到:

<https://skullsinthestars.com/2015/05/20/1975-the-year-that-quantum-mechanics-met-gravity/>

利用这一方程，薛定谔给出了比玻尔模型更为精确、丰富的原子描述。特别地，对于 $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + e\varphi(\mathbf{r})$ ，方程展开为：

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - e\varphi) \psi = 0 \quad (5)$$

这是一个实的赫姆霍兹方程，完全类似于稳恒电磁波的传播；这进一步加强了前面的猜想，即特定能量的入射电子流可通过弹性散射形成与电磁波散射完全类似的现象。果不其然，戴维森与革末 (Clinton Davisson and Lester Germer) 在以电子束轰击镍以研究其表面形貌时，意外地发现了电子在晶体表面反射形成的图样完全类似于 X 射线衍射图案^[2]；这便证实了物质波的假定。更进一步，X 射线晶体学的相应方法均可推广至电子衍射，从而对衍射图样进行分析。

在此基础上，如果样品充分地薄，使得电子流能够以充分的强度透射样品，应当也能形成类似的衍射图样。在本实验中，我们将取用薄金属及单晶硅样品，尝试通过电子流透射的办法获得相应的衍射图样，以进一步佐证物质波假定；并尝试推广 X 射线晶体学的研究方法，考察电子衍射在晶体分析中的可能应用。

II. 理论

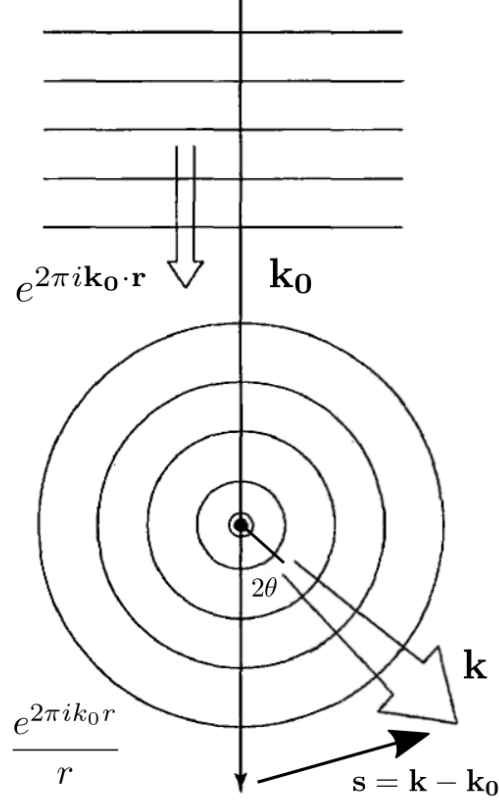


图 2: 平面波弹性散射过程的基本描述, 参考 [3].

我们介绍晶体分析的基本方法, 并将 X 射线衍射的过程自然推广为电子衍射。晶体由晶胞对叠而成。我们首先考虑单晶, 记位于原点的晶胞势场为 $\varphi_0(\mathbf{r})$, 则晶体的势场可表示为:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{l,m,n} \varphi_0(\mathbf{r} - (l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})) = \varphi_0(\mathbf{r}) * \sum_{l,m,n} \delta(\mathbf{r} - (l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})) \quad (6)$$

其中 $(l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})$, $l, m, n \in \mathbb{Z}$ 描绘了晶格点阵, 而 $*$ 表示卷积。对于弹性散射而言, 引用电磁波散射的相应结论, 设散射所得的次波为 $\Phi(\mathbf{s}) \frac{e^{2\pi i k_0 r}}{r}$, $\mathbf{s} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 为散射

方向相对原方向的偏离，则散射振幅将是势场的傅立叶变换；具体对电子而言，有¹：

$$\Phi(\mathbf{s}) = \frac{2\pi me}{h^2} \mathcal{F}\{\varphi(\mathbf{r})\} = F(\mathbf{s}) \sum_{h,k,l} \delta(\mathbf{s} - (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)) \quad (7)$$

这里运用了卷积定理，且此处的傅立叶变换采用了 [4] 中的约定²； $F(\mathbf{s})$ 是单个晶胞的散射振幅，它包含了系数 $\frac{2\pi me}{h^2}$ 。

$(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ 是晶格点阵的傅立叶变换像，它是动量（波矢）空间中的点阵，称为倒易点阵 (reciprocal lattice)。这里我们仅考虑立方晶系，则 $\|\mathbf{a}\| = \|\mathbf{b}\| = \|\mathbf{c}\| = a$ 为晶格常量， $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 两两正交，进而有：

$$\|\mathbf{a}^*\| = \|\mathbf{b}^*\| = \|\mathbf{c}^*\| = \frac{1}{a}, \quad \mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^* \text{ 两两正交} \quad (8)$$

衍射极强出现在 $\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ 处，对于立方晶系，此时：

$$s = \|\mathbf{s}\| = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (9)$$

约定衍射角为 2θ ，在小角度近似下，有 $\sin(2\theta) = \frac{s}{k_0} = s\lambda = \frac{\lambda}{a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ，即：

$$\sin \theta = \left(\frac{\lambda}{a}\right) \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2} \quad (10)$$

测得衍射极强对应的角 θ 和相应的德布罗意波长 λ ，即可推算出 a 以及衍射极强对应的指数 (h, k, l) ，进而得到晶体的结构。

对于多晶而言，其晶胞的取向各异，衍射图样为各取向晶胞的衍射图样之叠加；假定多晶中晶胞各种取向概率均等，将得到各向同性的衍射图像，这正是所谓的德拜环 (Debye rings)。

¹ 参见 [4], p. 207.

² 同样参见 [4], p. 207, 即约定 $\mathcal{F}\{f(\mathbf{r})\}_{(\mathbf{s})} = \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}}$.

由于薄金属（多晶）样品可以通过沉积法制备，较为简易，我们将首先以电子束透射金属多晶，尝试观察电子衍射产生的德拜环，这将再次验证电子的波动特性。

III. 实验装置

本实验采用透射电子显微镜（Transmission electron microscope, TEM）实现电子的加速及透射成像。本次使用的仪器型号为 JEM-200CX, 购置于 1981 年 11 月，其结构示意图与实际照片如图 3 所示。

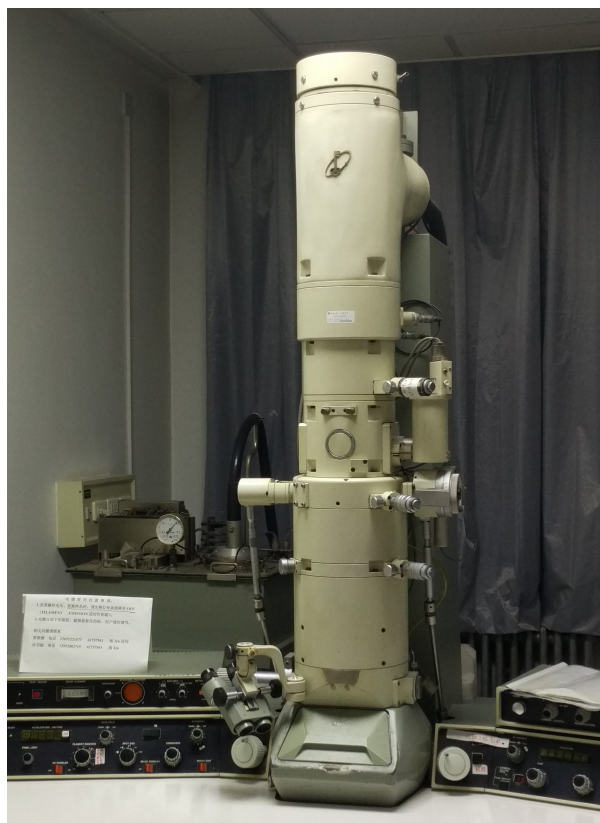
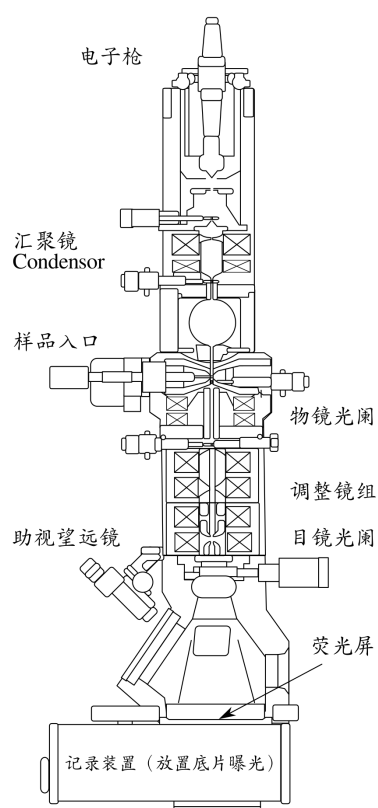


图 3: 透射电子显微镜 JEM-200CX,
左为一般的透射电子显微镜之原理示意图^a, 右为实际用仪器的照片。

^a 图像据网络资源修改得到:

https://zh.wikipedia.org/wiki/File:Scheme_TEM_en.svg

仪器生产的年代早于信息时代，故所有的操作均通过操作控制台上的按键与旋钮完成。然而，电子加速和散射应当在真空中进行，因此仪器通过精妙的设计，几乎实现了电子加速、样品调整、衍射图样记录曝光的自动化。

TEM 对电子束流的调整通过电子透镜实现。如 图 3 所示，此处大量借用了光学中的术语；这是因为电子透镜对电子束的作用类似于光学透镜对光线的作用，但实际上并非字面上的镜面。

使用 TEM 时，首先保证真空环境；在此基础上，加 160kV 加速电压，调整汇聚系统，使透射电子成清晰的几何光学像；此时 TEM 处于 MAG 模式，显示倍率为 100×1000 ，在荧光屏上可见样品的表面形貌。事实上，戴维森-革末实验的初衷正是用电子反射构成的几何光学像来研究镍的表面^[2]。

上述操作并不依赖电子的波动性。但若电子确实具有波动性，则会对几何光学像的极限分辨率造成限制。而且，根据阿贝成像原理，此时若切换成像光圈至透镜的后焦面处，而不是像平面上，则将得到物的频谱面，即衍射图样。调整 TEM 至 SA DIFF 模式，仪器自动完成上述切换。此时，记控制台上的 Camera length 参数为 L_0 ，在小角近似下，有几何关系： $\sin(2\theta) = \frac{R}{L_0}$ ，即：

$$\sin \theta = \frac{R}{2L_0} \quad (11)$$

其中， R 为荧光屏上的点相对中心的偏离。这一式给出了荧光屏上的点与相应角 θ 的对应关系。在此基础上进行实验。

IV. 结果与分析

A. 多晶衍射的德拜环

首先观察多晶银 (Ag) 样品。按上一节所述准备仪器后, 荧光屏上立即可见略微模糊的环状图样。调整 $L_0 = 82\text{ cm}$, 微调聚焦, 得到了清晰的图像, 如 图 4 所示。

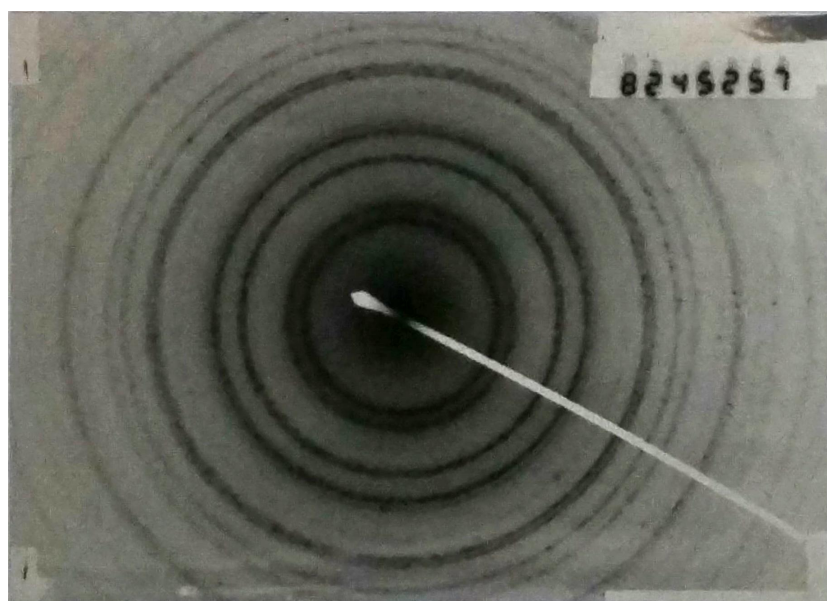


图 4: 多晶银 (Ag) 的电子衍射图样 (德拜环),
(Camera length $L_0 = 82\text{ cm}$, 底片编号 № 45257)

观察图样, 其结构与 X 射线衍射的德拜环完全类似; 这便又一次验证了电子的波动性。与最早检验物质波假定的戴维森-革末实验 [2] 相比, 我们采用了透射电子而非反射电子的方案, 这对样品制备有更高的要求。



在此基础上, 利用晶体学的方法研究衍射图样。对多晶银 (Ag)、多晶金 (Au)、多晶铜 (Cu) 重复上述操作, 获得相应的德拜环; 测量各级衍射环的半径 R , 利用 (11)

得到相应的 $\sin \theta$; 结合 (10), 可以得到关于指数 $(h, k, l) \in \mathbb{N}$ 和常量 $(\frac{\lambda}{a})$ 的不定方程组。这一方程可以采用 [4] 中介绍的指标化方法几何地求解³。

表 I: 多晶 Ag 衍射环半径 R 及对应的指数 (h, k, l) ,
 (h, k, l) 利用指标化方法获得, $\Delta R/R$ 衡量了两组数据的差异。
 “—” 表示该衍射环不够清晰, 未能记录或比较。

R/cm		(h, k, l)	$\Delta R/R$
№ 45257	№ 45258		
1.04	1.02	111	1.96%
1.21	1.19	200	1.68%
1.72	1.71	220	0.58%
2.00	2.01	311	0.50%
2.10	2.16	222	2.86%
2.42	—	400	—
2.65	—	331	—
2.73	—	420	—
2.98	2.98	422	0.00%
3.15	3.17	333/511	0.63%

对多晶 Ag, 我们拍摄了两张衍射图样, 并分别由不同的两人进行测算和分析, 结果如 表 I 所示。比较可知, 在距离 R 的测算上, 两人的结果有不超过 3% 的差异; 以此作为测量结果不确定度的一个估计。利用指标化方法, 相应地给出:

$$\left(\frac{\lambda}{a}\right) = \begin{cases} 7.40 \times 10^{-3}, & \text{№ 45257,} \\ 7.38 \times 10^{-3}, & \text{№ 45258,} \end{cases} \quad \left(\frac{\lambda}{a}\right)_{\text{Ag}} = 7.39(2) \times 10^{-3} \quad (12)$$

注意到, 这两个结果的差异只有 0.3%, 远小于前面估计的 3%, 这是因为 $(h, k, l) \in \mathbb{N}$ 的约束条件实际上对误差有一定的控制作用; 或者说, $(h, k, l) \in \mathbb{N}$ 相当于在求解的过程中有一步取整的运算, 这导致最终结果对度数造成的误差并不敏感。

³ 参见 [4], p. 195.

根据 (h, k, l) 可能的取值, 查表⁴可知, Ag 具有面心立方晶胞。类似地, 对多晶 Au, Cu 的衍射图样进行分析, 结果综合于 表 II 和 表 III.

表 II: 多晶 Au, Cu 衍射环半径 R 及对应的指数 (h, k, l) ,
 (h, k, l) 利用指标化方法获得。

Au, № 45259		Cu, № 45260	
R/cm	(h, k, l)	R/cm	(h, k, l)
1.02	111	1.17	111
1.18	200	1.32	200
1.66	220	1.90	220
1.93	311	2.20	311
2.04	222	2.91	331
2.37	400	3.27	422
2.56	331	3.49	333/511
2.65	420		
2.89	422		
3.07	333/511		

表 III: 多晶 Ag, Au, Cu 的 $(\frac{\lambda}{a})$ 和 a 测定值,
通过指标化方法得到, 其中 a 为晶格常量, λ 为入射波长。
 a_{Au} 为标准参考值, 以之定标得到其余的 a 值。

金属多晶	Ag	Au	Cu
$(\frac{\lambda}{a}) / \times 1 \times 10^3$	7.39	7.22	8.20
$a/\text{\AA}$	3.98	4.08	3.59

由于电子波长 λ 以及长度 L_0 的具体值不甚确定, 我们取 $a_{\text{Au}} = 4.0786 \text{\AA}$ 对结果进行定标, 得到其余金属的 a 值。如果相信 $L_0 = 82 \text{ cm}$ 是充分精确的, 我们将得到,

$$\lambda \approx 0.029 \text{\AA} \quad (13)$$

⁴ 同样参见 [4], p. 195, 表 5-0-2.

由 (2) 可得 $\lambda \approx 0.031 \text{ \AA}$, 两者基本一致。

参考 [5], 利用 X 射线衍射得到的晶格常量如 表 IV 所示。比较可见, 电子衍射与 X 射线衍射测定的结果基本一致, 但存在一定差异。首先, 我们使用的标准值 a_{Au} 源自于 [4], 其值大小本身就与 表 IV 中的参考值不同; 此外, 由于样品晶格实际上是三维点阵, 衍射图样实际上也具有三维结构, 这导致像具有一定的景深; 根据傅立叶变换的倒易特性, 样品越薄, 沿样品厚度方向的衍射展宽越大⁵。因此, 所拍摄的底片可能并没有恰好对焦, 这也将给测定结果造成一定的误差。

表 IV: 【参考】利用 X 射线衍射测定的金属多晶之晶格常量 a , 数据来源于 [5].

金属多晶	Ag	Au	Cu
$a/\text{\AA}$	4.079	4.065	3.597

⁵ 详细讨论参见 [4], p.211 to 212.

B. 单晶衍射的劳厄斑

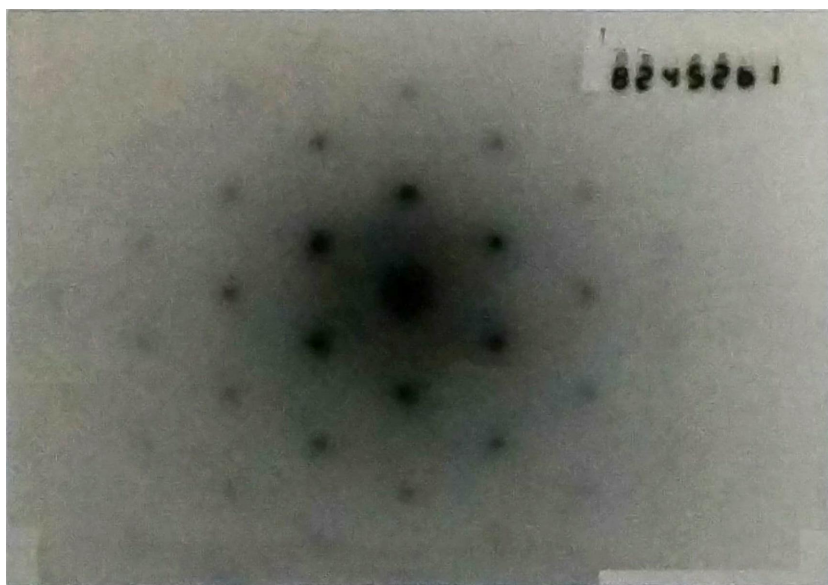


图 5: 单晶硅 (Si) 的电子衍射图样 (劳厄斑),
(Camera length $L_0 = 82$ cm, 底片编号 №45261)

进一步, 取单晶硅 (Si) 为样品观察衍射图样。选取样品边缘可透射区域进行观察, 在衍射模式下, 立即可见点阵状的衍射斑。微调样品的倾角, 得到旋转对称的衍射图样; 相邻 3 点均构成正三角形, 如 图 5 所示。

曝光获得底片, 测定任意两衍射斑点的间距, 得到常量:

$$R_0 = 1.12(5) \text{ cm} \quad (14)$$

利用衍射图样的对称性，可以无需测量，通过计算得到任意级别衍射斑到中心的距离 R 。事实上，如 图 6 所示，有：

$$\begin{aligned}\frac{R}{R_0} &= m \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^2 + \left(n + \frac{1}{2}\right)^2} \\ &= m \sqrt{n^2 + n + 1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad m = 1, 2, 3, \dots\end{aligned}\quad (15)$$

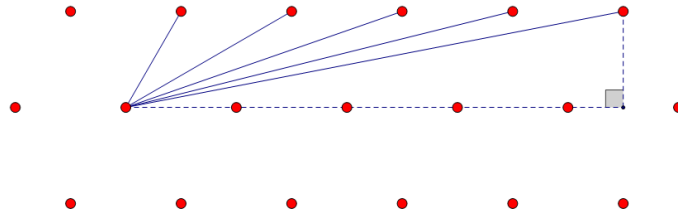


图 6: 单晶硅的劳厄斑示意图，
各级衍射斑点偏离中心的距离如图所示。

由对称性，可依次得到相应斑点对应的指标；类似可得，单晶 Si 也是面心立方结构，且：

$$a = 5.4(2) \text{ \AA} \quad (16)$$

比较参考值^[6] $a = 5.431 \text{ \AA}$ ，可见两者基本吻合。同样，可能的差异或许来源于景深问题，需要进一步实验加以证实。

V. 结论

本次实验利用透射电子的方案，再一次证实了电子的波动特性；在此基础上，成功地将 X 射线衍射晶体学的方法应用在了电子衍射的图像分析中，验证了 TEM 物质分析的可行性。

VI. 致谢

感谢我的合作伙伴曹睿泉同学，他的工作是不可或缺的；感谢耐心的指导老师对我们的巨大帮助。

VII. 参考文献

- [1] DE BROGLIE L. Recherches sur la théorie des quanta[D]. [S.l.]: Migration-université en cours d'affectation, 1924.
- [2] DAVISSON C, GERMER L H. Diffraction of electrons by a crystal of nickel[J]. Physical review, 1927, 30(6): 705.
- [3] GRIFFITHS D J. Introduction to quantum mechanics[M]. [S.l.]: Cambridge University Press, 2016.
- [4] 吴思诚, 荀坤. 近代物理实验[M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2015.
- [5] DAVEY W P. Precision measurements of the lattice constants of twelve common metals [J/OL]. Phys. Rev., 1925, 25: 753–761. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.25.753>.
- [6] Codata value: lattice parameter of silicon[EB/OL]. <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?asil>.