

# 用高分辨电子显微镜测定晶体结构\*

李 方 华

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文提出一个把高分辨电子显微图和相应的选区电子衍射图结合起来以测定晶体结构的方法。此法可解决从电子衍射数据求解结构振幅绝对值的问题,亦可解决各种衍射分析所共有的相角问题。所得结构图像的分辨本领将优于电子显微图,而有可能接近于衍射分辨极限。

## 一、引 言

要获得完整的晶体结构图像,可以通过衍射分析或者显微放大。高分辨电子显微镜兼有这两种功能,既能得到高分辨电子显微图,从中可求得有关结构的信息,亦能得到电子衍射图,为衍射分析提供数据。

电子衍射测定晶体结构虽有多年历史,但在应用上远不及X射线衍射广泛,原因之一是电子衍射有相当强的动力学效应,运动学近似不能成立,增加了分析的困难。尽管有些作者认为,若选用动力学效应较弱的试样(如有织构的薄膜),还是可以用运动学理论来处理电子衍射的强度,或者可以借助二束动力学理论来修正衍射强度与结构振幅绝对值之间的运动学关系式,但是这些都带有局限性。

近年来高分辨电子显微镜的发展提供了用显微放大方法观测晶体结构的途径。可是,高分辨电子显微图并不等同于被观察试样的结构,它只不过是像波的强度分布。为了从电子显微图中获得结构信息,目前有两方面的工作,一方面是校正电子显微图,另一方面是探讨使电子显微图尽可能接近结构的实验条件。

## 二、原 理

在电子显微镜中,试样的衍射图和试样的放大像分别聚焦在物镜的后焦面和像面上,我们把后焦面和像面上的电子波分别称为衍射波和像波。调节中间镜的焦距,使中间镜的物面与物镜的后焦面或像面相重合,则可在最终的接收面上得到放大的电子衍射图或显微图。电子显微图只记录下像波振幅,而没有给出相角关系;电子衍射图则只记录下衍射波振幅,也没有给出相角关系。利用衍射波与像波之间的傅里叶变换关系,可设法从

\* 1975年12月31日收到。

像波和相应的衍射波振幅中解出波的相角<sup>[1,2]</sup>。只不过一方面应考虑透镜球差和离焦效应的影响;另一方面应注意物镜光阑只允许一部分衍射波到达像面,以致只能直接解出此部分衍射波的相角。因此,用这种解相角的方法虽可校正电子显微图和衍射图,但它们最终所包含的结构信息仍受物镜光阑所限。可是,借助衍射波与结构振幅之间的关系式,能够进一步求知物镜光阑孔以外的衍射波相角,以及与衍射图相应的全部结构振幅绝对值和相角。如此所得结构图像的分辨本领就摆脱了物镜光阑的限制。

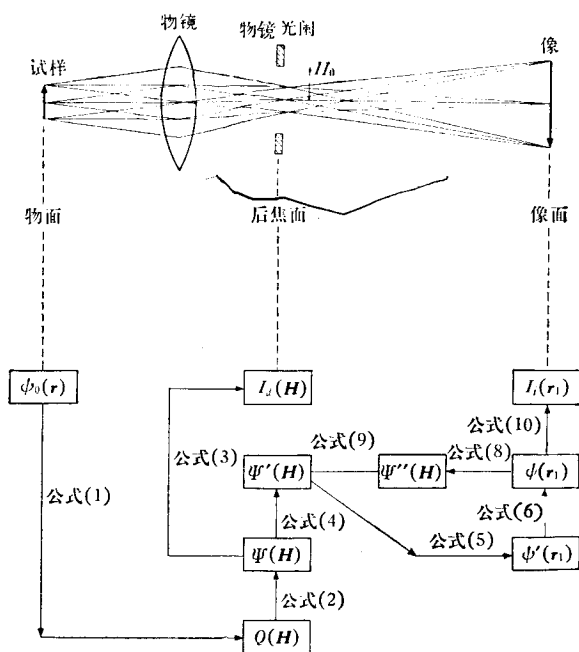


图1 物波、衍射波、像波、衍射图以及显微图之间关系示意图

$\phi_0(\mathbf{r})$ ——物波函数;  $Q(\mathbf{H})$ ——理想衍射波函数;  $\Psi(\mathbf{H})$ ——考虑了物镜球差的衍射波函数;  $\Psi'(\mathbf{H})$ ——受物镜光阑限制后的衍射波函数;  $\Psi''(\mathbf{H})$ ——包含了离焦效应的衍射波函数;  $\phi'(\mathbf{r}_1)$ ——高斯像面上的像波函数;  $\phi(\mathbf{r}_1)$ ——离焦像波函数;  $I_d(\mathbf{H})$ ——电子衍射图的强度分布函数;  $I_i(\mathbf{r}_1)$ ——电子显微图的强度分布函数

由图1可看出,电子波透过被观察试样时,波的振幅和相角均被调制。此被调制的波(物波)通过物镜后,在物镜的后焦面形成衍射波。在不考虑物镜球差的理想情形下,衍射波是物波的傅里叶变换。若令 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{H}$ 分别表示物面和像面的坐标矢量, $\phi_0(\mathbf{r})$ 表示物波函数, $Q(\mathbf{H})$ 表示无球差时的理想衍射波函数,则

$$Q(\mathbf{H}) = \mathcal{F}\{\phi_0(\mathbf{r})\}, \quad (1)$$

$\mathcal{F}$ 表示傅里叶变换。实际上,物镜球差会改变衍射波的相角,使后焦面上真正的衍射波函数为

$$\Psi(\mathbf{H}) = Q(\mathbf{H}) \exp\left(-\frac{i}{2} \pi C_s \lambda^3 H^4\right), \quad (2)$$

$C_s$ 为球差系数, $\lambda$ 为电子波长。于是,实验所得电子衍射图的强度分布 $I_d(\mathbf{H})$ 为

$$I_d(\mathbf{H}) = \Psi(\mathbf{H})\Psi^*(\mathbf{H}), \quad (3)$$

观察电子显微像时,物镜光阑遮挡了一部分衍射波.通过物镜光阑孔的衍射波函数可表为

$$\Psi'(\mathbf{H}) = A(\mathbf{H})\Psi(\mathbf{H}), \quad (4)$$

$A(\mathbf{H})$  为光阑函数,它在物镜光阑孔内 ( $H \leq H_0$ ) 等于 1,在光阑孔外 ( $H > H_0$ ) 等于零.

高斯像面上的像波函数  $\phi'(\mathbf{r}_1)$  应为衍射波函数  $\Psi'(\mathbf{H})$  的傅里叶反变换:

$$\phi'(\mathbf{r}_1) = \mathcal{F}^{-1}\{\Psi'(\mathbf{H})\}, \quad (5)$$

$\mathbf{r}_1$  为像面的坐标矢量,对于离焦像应考虑离焦效应的影响.离焦像波函数可表达为  $\phi'(\mathbf{r}_1)$  与离焦函数  $T(\mathbf{r}_1)$  的卷积:

$$\phi(\mathbf{r}_1) = \int \phi'(\mathbf{r}'_1)T(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)d\nu_{\mathbf{r}'_1}. \quad (6)$$

函数  $T(\mathbf{r}_1)$  的傅里叶变换有很简单的表达式:

$$\mathcal{F}\{T(\mathbf{r}_1)\} = \exp(\pi i \Delta f \lambda H^2), \quad (7)$$

$\Delta f$  为离焦值.可见把离焦效应的影响表达在衍射波函数上更为简便,为此引用一个包含了离焦效应的衍射波函数,它是  $\phi(\mathbf{r}_1)$  的傅里叶变换:

$$\Psi''(\mathbf{H}) = \mathcal{F}\{\phi(\mathbf{r}_1)\}. \quad (8)$$

因两个函数卷积的傅里叶变换等于此二函数各自傅里叶变换之乘积,故

$$\Psi''(\mathbf{H}) = \Psi'(\mathbf{H})\exp(\pi i \Delta f \lambda H^2). \quad (9)$$

最终所得电子显微图的强度分布为

$$I_i(\mathbf{r}_1) = \phi(\mathbf{r}_1)\phi^*(\mathbf{r}_1). \quad (10)$$

利用上述公式,可从电子衍射图和相应显微图的强度分布中,求出与试样结构直接有关的理想衍射波函数  $Q(\mathbf{H})$  在  $H \leq H_{\max}$  范围内的振幅,以及在  $H \leq H_0$  范围内的相角. $H_0$  为光阑孔内的最大  $H$  值; $H_{\max}$  为电子衍射图上能观察到的最大  $H$  值.通常  $H_{\max}$  比  $H_0$  大好几倍,亦即衍射分辨极限远高于显微像的分辨本领.于是在  $H \leq H_0$  的范围内,可以得出  $Q(H)$  的振幅和相角,而在  $H_{\max} \geq H > H_0$  的范围内,只能得出  $Q(\mathbf{H})$  的振幅.为使所得结构图像的分辨本领不受显微像的限制,还必须求出  $Q(\mathbf{H})$  在  $H_{\max} \geq H > H_0$  范围内的相角.

结构振幅  $F(\mathbf{H})$  为电势分布函数  $\varphi(\mathbf{r})$  的傅里叶变换:

$$F(\mathbf{H}) = \mathcal{F}\{\varphi(\mathbf{r})\}. \quad (11)$$

对于相角物体

$$\phi_0(\mathbf{r}) = \exp[-i\sigma\varphi(\mathbf{r})]. \quad (12)$$

式中  $\sigma = 2\pi m\lambda/h^2$ ,  $m$  为电子质量,  $h$  为普朗克常数.于是可得出衍射波与结构振幅之间的关系式为

$$Q(\mathbf{H}) = \mathcal{F}\{\exp[-i\sigma\mathcal{F}^{-1}\{F(\mathbf{H})\}]\}, \quad (13)$$

$$F(\mathbf{H}) = \mathcal{F}\left\{\frac{i}{\sigma} \ln[\mathcal{F}^{-1}\{Q(\mathbf{H})\}]\right\} \quad (14)$$

或者

$$Q(\mathbf{H}) = \int \exp\{-i\sigma \int F(\mathbf{H}')\exp(2\pi i\mathbf{H}'\mathbf{r})d\nu_{\mathbf{H}'}\} \exp(-2\pi i\mathbf{H}\mathbf{r})d\nu_{\mathbf{r}}, \quad (13')$$

$$F(\mathbf{H}) = \frac{i}{\sigma} \int \ln\{Q(\mathbf{H}')\exp(2\pi i\mathbf{H}'\mathbf{r})d\nu_{\mathbf{H}'}\} \exp(-2\pi i\mathbf{H}\mathbf{r})d\nu_{\mathbf{r}}, \quad (14')$$

利用公式(13)和(14),可以从 $H \leq H_0$ 的 $Q(H)$ 值出发,用迭代方法,求出 $Q(H)$ 在 $H_{\max} \geq H > H_0$ 范围内的相角.至此我们求出了 $Q(H)$ 在 $H \leq H_{\max}$ 范围内的振幅和相角.用此 $Q(H)$ 值计算结构振幅 $F(H)$ 及其傅里叶变换 $\varphi(\mathbf{r})$ ,则所得结构图像的分辨本领将取决于衍射分辨极限.

### 三、计算步骤

从实验所得的高分辨电子显微图和相应的选区电子衍射图出发,到测定出晶体结构的计算过程,大体可分两步.第一步是求物镜光阑孔内的衍射波相角;第二步是求物镜光阑孔之外的衍射波相角,以及与衍射图相应的全部结构振幅,再由此求出电势分布函数.

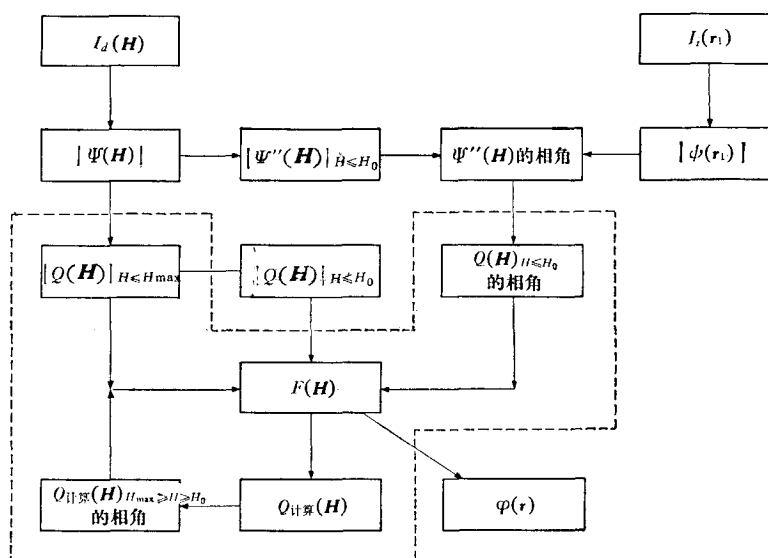


图2 计算框图

虚线框内表示结构振幅的迭代

从显微图和衍射图可分别求出像波函数 $\phi(\mathbf{r}_1)$ 的振幅和衍射波函数 $\Psi(H)$ 的振幅. Gerchberg 和 Saxton 曾利用像波与衍射波之间的傅里叶变换关系,提出两种从像波和衍射波振幅求波相角的方法<sup>[1,2]</sup>.可是如前所述, $\phi(\mathbf{r})$ 与 $\Psi(H)$ 并不直接有傅里叶变换关系. $\phi(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换 $\Psi''(H)$ 是一个包含了球差、离焦和光阑效应的衍射波函数,它与物镜后焦面上实际存在的衍射波函数 $\Psi(H)$ 在 $H \leq H_0$ 的范围内(以下称低角度)有相同的振幅,但有不同的相角,而且在 $H_{\max} \geq H > H_0$ 的范围内(以下称高角度)它的振幅为零.所以,我们可以先求出 $\Psi''(H)$ 的相角,再消去物镜球差和离焦效应所引进的相角因子,求出理想衍射波函数 $Q(H)$ 在低角度的相角(图2).

理想衍射波函数 $Q(H)$ 与后焦面上实际存在的衍射波函数 $\Psi(H)$ 振幅相同,取其中低角度的振幅连同以上求出的低角度相角,按公式(14)可计算出与衍射图相应的全部结

构振幅  $F(\mathbf{H})$  的模和相角(包括低角度和高角度), 然后用此  $F(\mathbf{H})$  值按公式(13)计算出衍射波函数  $Q_{\text{计算}}(\mathbf{H})$ . 由于光阑效应的影响, 使计算出的  $F(\mathbf{H})$  和  $Q_{\text{计算}}(\mathbf{H})$  有严重的断尾效应. 因此, 从  $Q_{\text{计算}}(\mathbf{H})$  中只取用其高角度的相角, 弃去低角度相角和全部振幅值不用, 而用以上所求出的  $Q(\mathbf{H})$  的低角度相角和全部振幅值, 再按公式(14)计算  $F(\mathbf{H})$  (图2). 如此循环迭代, 直至  $Q_{\text{计算}}(\mathbf{H})$  中的低角度相角和全部振幅值与  $Q(\mathbf{H})$  值之差小于某一给定的值为止. 此时做  $F(\mathbf{H})$  的傅里叶变换, 可以得到被观察试样电势分布函数沿电子束方向的投影.

#### 四、结 语

电子衍射有相当显著的动力学效应, 衍射强度与结构振幅的模之间无简单可靠的关系式, 这是电子衍射一直不如其他衍射结构分析技术成熟的一个重要原因. 可是, 电子有一个较 X 射线及中子有利之处, 即电子可以用透镜聚焦. 尽管电子显微像不能直接代表被观察试样的结构, 但是它所包含的结构信息有助于解出衍射波的相角. 所以, 把电子衍射图和相应的显微图结合起来, 就能从实验数据中求出结构振幅的模和相角. 这既绕开了从电子衍射强度求结构振幅的模时所遇到的困难, 亦克服了各种衍射方法所共有的相角问题, 而显现出电子衍射结构分析技术的优越性.

从另一角度看, 物镜球差是影响电子显微像分辨本领的一个重要因素. 人们曾想出不同的方法校正球差, 但是像的分辨本领总难达到衍射分辨极限. 利用衍射波与像波之间的内在联系所求出的波相角, 亦受像的分辨本领所限. 可是如上所述, 对于相角物体, 从分辨本领较低的显微像出发, 借助衍射波与结构振幅之间的关系式, 最终有可能得到接近衍射分辨极限的高分辨结构图像, 从而突破了物镜球差对电子显微像分辨本领的限制.

#### 参 考 文 献

- [1] R. W. Gerchberg, W. O. Saxton, *Optik*, **34** (1971), 275.
- [2] R. W. Gerchberg, W. O. Saxton, *Optik*, **35** (1972), 237.

## DETERMINATION OF CRYSTAL STRUCTURES BY HIGH RESOLUTION ELECTRON MICROSCOPY

LI FANG-HUA

*(Institute of Physics, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

In this article a method incorporating the information yielded by high resolution electron micrographs and the corresponding electron diffraction patterns is proposed for the determination of crystal structures. Using this method it is possible to solve the problem of extracting structure amplitude moduli from electron diffraction data and also to solve the phase problem that commonly occurs in diffraction analysis. The resolution of the structure image so obtained may be higher than that of the original electron micrographs and may approach the diffraction limit.