

层状晶体层错的会聚束电子衍射研究

冯 国 光

(中国科学院物理研究所)

1985 年 1 月 30 日收到

提 要

用会聚束电子衍射得到了石墨和辉钼矿的底面横向层错的带轴图样。带轴图样显示了层错引起的变化,对称性降低和部分衍射分裂。本文首先指出衍射分裂或不分裂可以用晶体缺陷衍射衬度理论来解释,这对应于缺陷的可见和不可见。这结果对缺陷的研究有普遍性意义。这方法为研究晶体缺陷提供了强有力的手段。

一、引 言

层状晶体是各向异性很强的材料,层状晶体解理极完全,解理面是晶体底面,底面也是位错滑移面和层错面。石墨和辉钼矿是典型的层状晶体,石墨的层错能低,全位错分解为两不全位错,不全位错之间是一层错,和近邻的完整晶体对比,层错显示了衬度,Amelinckx 和 Delavignette^[1] 利用这个原理,用衍衬方法研究了石墨的位错和层错。但层错内部没有衬度,所以底面横向层错用衍衬是没法看见的。但层错改变了衍射振幅,用会聚束电子衍射(CBED)可以研究横向层错。特别是如果层错改变了晶体的对称性,用 CBED 可以很容易地检测层错的存在。Johnson^[2] 用 CBED 研究了层错在石墨中引起的对称性变化。CBED 图样有明显的对称性,CBED 给出三维的高阶劳厄带(HOLZ)衍射,使 CBED 成为测定晶体对称性最有效的方法^[3]。近年来发展的大角度 CBED^[4],提供了很大的视场,使我们能够看到第一个布里渊区以外各衍射条纹,更有效地显示了图样的特征和对称性。

过去衍射方法主要是用作晶体学分析,衍衬方法主要是用来研究晶体缺陷。CBED 是围绕对称性发展起来的,CBED 主要是用于测定晶体的对称性,CBED 用于研究晶体缺陷的工作不多,而且缺乏系统性。在这里我们用 CBED 研究层状晶体的横向层错,并且首次指出和证明晶体衍射衬度理论^[5]可以直接用来解释 CBED 结果。这样 CBED 统一了衍射和衍衬方法,同时也为用 CBED 研究晶体缺陷建立了理论基础。下面我们通过研究 2H 石墨和辉钼矿的层错来说明这一观点。

二、实 验 方 法

石墨和辉钼矿是解理极完全的层状晶体,通过剥离,我们可以很容易地得到适合透射

电子显微镜用的薄膜样品. CBED 实验工作是在 Philips EM 400 T 电子显微镜上进行. 电子显微镜提供了大的会聚角, 小的电子束斑和清洁的真空, 有利于得到高质量的 CBED 图样. 用这镜子做大角度 CBED 也很方便, 详情请看文献 [4].

三、结 果

图 1 (见图版 I) 是石墨的一衍衬象, 图中的黑带是层错双重带和三重带, 层错是在不全位错之间, 层错内衬度没有变化, 但层错带和近邻区域的衬度不同. 从衍衬象, 我们没法判断层错带旁边衬度白的区域是否也有层错, 但我们可以决定黑区域比白区域多一个层错. 把 CBED 束斑放在白区域内, 我们得到了图 2(a) (见图版 I). 图样的对称性是 6 mm , 这正是意料中石墨的对称性, 所以白区域是完整晶体, 黑带是一个层错引起的衬度变化. 石墨层错带宽比束斑直径大, 我们可以很方便地把束斑移到层错带上, 这样得到了图 2 (b) (见图版 I). 这是单个层错的 CBED 图样. 可以看出一个层错引起的变化很大, 图样的对称性不但由 6 mm 降为 3 m , 图中条纹也有明显的变化. 但是, HOLZ 线的对称性仍是 6 mm , 和完整石墨 HOLZ 线一样, 没有变化. 由于视场受到限制, 我们没法看到条纹如何变化, 这样对解释图样的变化带来了障碍. 这困难可以用大角度 CBED 来解决. 图 3 (a), (b) (见图版 II), 分别是完整石墨和有层错石墨的大角度 CBED 明场图样. 可以看出, 图 2 的明场小于图 3 中央第一布里渊区. 很明显, 层错使图样的对称性从 6 mm 降至 3 m , 此外, 层错还使 $\{10\bar{1}0\}$, $\{20\bar{2}0\}$ 衍射产生很大的变化, 但 $\{30\bar{3}0\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 衍射则不受影响. $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{20\bar{2}0\}$ 衍射分裂, 位移和强度变弱. 不分裂的衍射可以作为衡量分裂衍射的内标. 相对于 $\{30\bar{3}0\}$, $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{20\bar{2}0\}$ 衍射向相反方向位移. $\{20\bar{2}0\}$ 衍射也不通过 $\{22\bar{4}0\}$ 衍射线的交点 $\bar{\Gamma}_B$. 不变的 HOLZ 线为一阶衍射, 其指标为 $\{24\bar{6}1\}$ 和 $\{42\bar{6}1\}$, $(24\bar{6}1)$ 和 $(42\bar{6}1)$ 是近邻衍射. $(24\bar{6}1)$ 和 $(42\bar{6}1)$ 线在明场相交, 在相交点附近, 交叉的直线变为双曲线, 这是近邻衍射耦合的结果, 近带轴的内线增强, 外线减弱, 我们用双指数来标定这些复合线.

知道了图样的变化规律以后, 我们在这里指出, 图 3 的结果是可以常规 CBED 得到. 适当的激发某一衍射或某些衍射, 我们可以看到哪些衍射分裂, 哪些不分裂. 另外, 我们也可以有规律地改变晶体的取向, 从而得到图 2 明场周围的图样, 把所有这些明场图样组合起来, 可以得到和图 3 等效的蒙太奇图样^[6].

图 4 (见图版 II) 是有层错 $2H$ 辉钼矿的低相机长度 $[0001]$ 带轴图样. 图样的明场和全图都是 3 m 对称. 完整的 $2H$ 辉钼矿应该给出 6 mm 对称的图样. 图 4 一阶衍射 $(43\bar{7}1)$ 和 $(34\bar{7}1)$ 显示不同的强度, 所以 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 不是镜面, 一阶劳厄带衍射只是 3 m 对称. 这和石墨的一阶衍射不同, 石墨的一阶衍射显示了 6 mm 对称, $(24\bar{6}1)$ 和 $(42\bar{6}1)$ 衍射相同. 应该指出, 单考虑对称性, 图 4 有可能是 $3R$ 辉钼矿图样, 但一阶劳厄带直径表明这是 $2H$ 多型体, 所以我们肯定图 4 是有层错 $2H$ 辉钼矿图样. 我们也可以从低相机长度带轴图样的一阶劳厄带直径来肯定图 2、图 3 是 $2H$ 石墨图样. 大角度 CBED 带轴图样表明层错也使辉钼矿 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{20\bar{2}0\}$ 衍射分裂, $\{30\bar{3}0\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 衍射则不分裂, 情况和石墨相似. 但辉钼矿的 $[0001]$ 带轴图样比石墨带轴图样复杂, 衍射的分裂、位移和强

度的变弱都不象在石墨那么清楚。图样的对称性是 $3m$, HOLZ 线也是 $3m$ 对称。交叉的近邻一阶线没有偶合的表现,这和一阶衍射情况相同,和石墨的情况则不一样。

四、讨 论

Hirsch, Howie 和 Whelan^[5] 用一附加因子 $\exp(-i\alpha)$ 来描述晶体缺陷对衍射振幅的影响,位相角 $\alpha = 2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$, \mathbf{g} 为衍射矢量, \mathbf{R} 为描述缺陷引起的位移矢量。很明显,当 \mathbf{R} 为一点阵平移矢量时,附加位相因子不起作用,我们得到的是完整晶体的衍射振幅。因

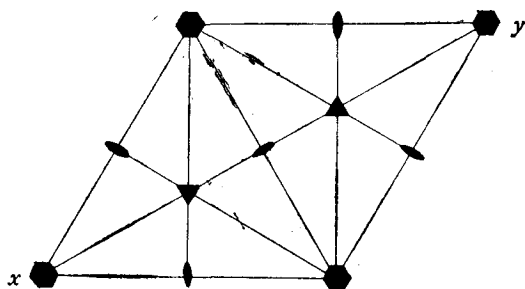


图5 $6mm$ 单胞对称元素的位置

此, \mathbf{R} 必需是非点阵平移矢量。即使这样,我们仍然可以找到一些衍射 \mathbf{g} 使 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ 为整数或零,这样衍射振幅还是不变,所以用这些衍射是看不见缺陷的,这就是衍射方法中的不可见条件。如果 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ 不等于整数或零,衍射振幅受余弦式的调制,用这些衍射可以看见缺陷。对层错来说, \mathbf{R} 是一突变量。考虑一横向层错,层错把晶体分为两部分,一是层错上面的晶体 (1), 一是层错下面的晶体

(2), 晶体 (1) 和晶体 (2) 都是完整晶体,但在这两者之间有一相对的非点阵平移 \mathbf{R} 。

石墨和辉钼矿的空间群均为 $P6_3/mmc$, 所以其点群为 $6mm$, 图5给出了点群的对称元素在单胞内的位置。层错使图样的对称性从 $6mm$ 降至 $3m$, 这一改变要求晶体 (1) 的六次轴平移与晶体 (2) 的三次轴重合, 而晶体 (2) 的六次也与晶体 (1) 的三次轴重合。

为此, $\mathbf{R} = \frac{1}{3} [01\bar{1}0]$ 。这样 α 可以写成 $\alpha = 2\pi \left(\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k \right)$ 。对 $\{30\bar{3}0\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 衍射来说, $\alpha = 2\pi$ 。对 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{20\bar{2}0\}$ 衍射来说, $\alpha = \pm \frac{2\pi}{3}$, α 只取这三个值。 $\alpha = 2\pi$, 层错没有改变衍射振幅, 所以有层错晶体和完整晶体的 $\{30\bar{3}0\}$ 和 $\{11\bar{2}0\}$ 衍射相同, 层错对这些衍射来说是不可见。 $\alpha = \pm \frac{2\pi}{3}$, 衍射振幅受余弦式调制, 导致 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{20\bar{2}0\}$ 衍射分裂、位移和强度改变。由于 $\exp\left(\pm i \frac{2\pi}{3}\right)$ 在 $\exp(-i2\pi)$ 的两旁, 所以 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{20\bar{2}0\}$ 衍射相对于 $\{30\bar{3}0\}$ 在相反方向位移。

用同样的理由来考虑高阶劳厄带衍射, 石墨一阶衍射 $\{24\bar{6}1\}$ 和 $\{42\bar{6}1\}$ 给出 $\alpha = \pm \frac{2\pi}{3}$, 辉钼矿一阶衍射 $\{43\bar{7}1\}$ 和 $\{34\bar{7}1\}$ 也给出 $\alpha = \pm \frac{2\pi}{3}$ 。图4表明辉钼矿 $\{43\bar{7}1\}$ 和 $\{34\bar{7}1\}$ 衍射受不同的调制, 其强度分布不相同, 和完整晶体的相应的衍射强度分布也有差别。但石墨的 $\{24\bar{6}1\}$ 和 $\{42\bar{6}1\}$ 衍射的强度分布相同, 而且和完整晶体一样。石墨和辉钼矿一阶衍射的差别在于石墨一阶近邻衍射偶合, 产生了复合 HOLZ 线, 而辉钼矿一阶衍射却没有偶合作用。复合线 $\{24\bar{6}1/42\bar{6}1\}$ 的等效衍射矢量是偶合衍射的平均, 即

{3361}. 所以相应的 $\alpha=2\pi$, 从而不受层错的影响, 结果有层错和完整晶体的 {2461/4261} 线相同. 这些结果列于表 1.

上面我们只考虑了一个层错的运动学效应, 得到了定性的结果. 层错在样品的深度对衬度的影响, 有待用 Whelan 和 Hirsch^[7] 的动力学理论来定量计算. 多个层错的效应可以按序重复使用单个层错的结果得到.

我们用双束结果定性地解释了层错的效应. 双束衍射是一区域性现象, 大角度 CBED 带轴图样不处于交叉衍射的区域都可以近似地满足局域化的双束条件. 大角度 CBED 带轴图样同时显示了各种不同的双束衍射和对称信息, 这样不但简化了实验工作, 而且更有利于自洽地解释结果, 使我们很有把握地从一张图样得到所有的信息.

表 1 $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$, $\mathbf{R} = \frac{1}{3} [01\bar{1}0]$

\mathbf{g}	α	\mathbf{g}	α
10 $\bar{1}$ 0	$\frac{2\pi}{3}$	2461	$\frac{2\pi}{3}$
2020	$-\frac{2\pi}{3}$	4261	$-\frac{2\pi}{3}$
3030	2π	3361	2π
1120	2π	4371	$\frac{2\pi}{3}$
		3471	$-\frac{2\pi}{3}$

五、结 语

CBED 图样显示了层状晶体石墨和辉钼矿层错引起的对称性变化和衍射强度的分裂. 从对称性的改变, 我们得到了层错的位移矢量, $\mathbf{R} = \frac{1}{3} [01\bar{1}0]$. 衍射强度的分裂和不分裂可以用晶体缺陷的衍射理论来解释. 层错 \mathbf{R} 对衍射 \mathbf{g} 的影响为一附加因子 $\exp(-i\alpha)$, $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$, α 只取 $2\pi, \pm \frac{2\pi}{3}$ 三个值. $\alpha = 2\pi$, 衍射不受影响, $\alpha = \pm \frac{2\pi}{3}$, 衍射受调制, 强度分裂. HOLZ 衍射效应比较复杂, 没有耦合的 HOLZ 衍射是否分裂取决于其衍射矢量. 耦合的近邻 HOLZ 衍射产生了复合线, 复合线的等效衍射矢量是耦合衍射的平均. 层错对耦合 HOLZ 衍射的影响, 决定于等效衍射矢量.

应该指出, 研究层状晶体的底面横向层错, 用 CBED 简便有效, 但这是别的方法不能解决的难题. 用 CBED 可以研究其他的晶体缺陷, 位错引起的 HOLZ 线的分裂^[8]也可以用 Hirsch 等的理论定性解释, 详情另文报道^[9]. 所以本文的结果有普遍意义. 从另一个角度来看, 层错是一晶界面, 所以层错的结果对界面的研究是很有意义的. 界面研究有着十分重大的应用价值, 特别是在半导体微器件中, 横向界面是一重要的研究课题. 利用 CBED

的高空间分辨率和 HOLZ 效应, CBED 在半导体的研究中可以发挥很好的作用。

实验用的石墨和辉钼矿晶体分别由中国科学院物理研究所伍乃娟, 北京地质博物馆胡承志和中国地质科学院矿床研究所林盛中同志提供。实验工作是在中国林业科学院 Philips EM 400 T 电子显微镜上完成的。作者在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] S. Amelinckx and P. Delavignette, *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 2126.
- [2] A. W. S. Johnson, *Acta Cryst.* **A28**(1972), 89.
- [3] B. F. Buxton, J. A. Eades, J. W. Steeds and G. M. Rackham, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A281** (1976), 171.
- [4] 冯国光, 物理学报, **33**(1984), 1287.
- [5] P. B. Hirsch, A. Howie and M. J. Whelan, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A252** (1960), 499.
- [6] G. M. Rackham and J. A. Eades, *Optik*, **47** (1977), 227.
- [7] M. J. Whelan and P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, **2**(1957), 1121.
- [8] R. W. Carpenter and J. C. H. Spence, *Acta Cryst.*, **A38**(1982), 55.
- [9] 冯国光, 本刊本期.

CONVERGENT-BEAM ELECTRON DIFFRACTION STUDY OF TRANSVERSE BASAL STACKING FAULTS IN LAYER STRUCTURES

FENG GUO-GUANG (K. K. FUNG)
(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Convergent-beam electron diffraction zone-axis patterns have been obtained from transverse basal stacking faults in graphite and molybdenite. These patterns show a reduced symmetry and split reflections. The splitting and unsplitting of the reflections correspond to the visibility and invisibility of the stacking faults in the theory of diffraction contrast of imperfect crystals. This analysis can be extended to zone-axis patterns obtained from other crystal defects.