

材料科学及测试技术丛书

电子衍射图

在晶体学中的应用

郭可信 叶恒强 吴玉琨 著

科学出版社

79.875

材料科学及测试技术丛书

电 子 衍 射 图

在晶体学中的应用

郭可信 叶恒强 吴玉琨 著

科 学 出 版 社

1 9 8 3

内 容 简 介

在电子显微镜中,电子波与晶体材料相互作用而形成电子衍射图。通过对电子衍射图的分析,可以测定未知晶体的结构,并对材料进行显微结构分析,还可以在不同层次(放大倍数)下对物体内部形态及晶体缺陷等进行观察。电子衍射是研究晶体结构与取向的一种重要方法。

本书系统地介绍了电子衍射图的基本知识、原理、分析方法以及在结构分析方面的应用。全书分为两大部分:第一部分包括一至五章,在介绍晶体学基础和倒易点阵与晶体几何关系的基础上,讨论电子衍射图标定的各种方法。第二部分包括六至十章,介绍较复杂的孪晶、复相、菊池衍射、长周期结构的标定与强度分析。本书注重约化胞等新概念的引入,强调电子计算机在衍射图标定中的应用。

本书可供高等院校材料科学、晶体学等高年级学生、研究生和从事电子显微镜工作的科研、工程技术人员参考。

电子衍射图 在晶体学中的应用

郭可信 叶恒强 吴玉琨 著

责任编辑 顾锦梗

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1983 年 1 月第一次印刷 印张: 16 1/4

精 1—1,850 插页: 精 4 平 2

印数: 平 1—1,400 字数: 373,000

统一书号: 15031·460

本社书号: 2899·15—2

布脊精装: 3.10 元

定价 平 装: 2.55 元

材料科学及测试技术丛书

出 版 说 明

材料科学是现代技术的基础，是具有全局性的重要科学技术领域之一。往往在某些领域中由于材料的限制而影响了国民经济和国防现代化的进程。因此，必须把材料科学搞上去，为各个部门提供充足和优质的材料。出版这套材料科学及测试技术丛书，目的在于促进科学技术人材的培养，为提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平服务。本丛书从内容上分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及有关专业的高等院校师生。在编写方法上，我们力求丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解；同时也要反映国外的最新经验和成果。

通过丛书的出版，我们不仅期望对我国的材料科学与技术的发展能起到一定的推动作用，并且对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要。

材料科学及测试技术丛书编辑委员会

1979年10月

• i •

材料科学及测试技术丛书

编辑委员会

主 编：李 薰

副 主 编：柯 俊 颜鸣皋

编辑委员：冯 端 刘嘉禾 孙珍宝 师昌绪

许顺生 严东生 肖纪美 沈华生

李恒德 范 棠 柯 成 徐祖耀

钱人元 郭可信 郭慕孙 章守华

葛庭燧

DL50/c/

序

1927 年的著名电子衍射实验不但证明了电子的波动性,从而为发展电子显微镜指明了方向,并为建立电子衍射这一新的学科开辟了道路。自从五十年前第一台电子显微镜问世以来,电子衍射一直是发展晶体的电子显微学的理论基础,而电子显微镜的发展又为开展多种电子衍射实验(如微束电子衍射,汇聚束电子衍射,小角度电子衍射等)创造了条件,二者互相促进共同提高,使对晶体的象的观察与结构分析密切结合在一起。五十年代中期的薄晶体双光束衍射象与点阵象实验使人们得以直接观察晶体中的位错、层错等缺陷。七十年代初的多光束高分辨结构象实验进一步使人们能在原子尺度直接观察晶体结构的二维投影,甚至可以分辨单个原子。近些年来分析电子显微学正方兴未艾,可以对 10—20 埃范围的物质进行成分分析与超微电子衍射实验。由此可见,五十年来发展已经使电子显微镜成为一个研究固体微观形貌、晶体结构及化学组成的综合仪器,对包括固体物理、固体化学、固体电子学、材料科学、矿物地质、晶体学等在内的固体科学的发展正起着越来越大的作用。

显然,为了能充分利用一台现代电子显微镜提供的各种实验可能性以及正确分析实验结果,电子衍射是不可缺少的基础知识。甚至可以概括地说,电子衍射知识掌握得越多,电子显微镜的各种功效才能发挥得越好。本书就是为了这个目的撰写的,希望能给从事固体科学研究的电镜工作者建立一个有关电子衍射的扎实基础。前五章是基本原理,包括晶体学基础、倒易点阵、电子的散射与衍射以及电子衍射图的标定,也可供与固体科学有关的各学科的高年级学生、研究生以

及科研工作者学习。后五章是应用部分,读者可以各取所需,不一定按章节顺序阅读。

电子衍射有两个明显特点:一是电子波长短,衍射角小,因此单晶的电子衍射斑点坐落在一个二维网格的格点处,相当于一个二维倒易点阵平面的投影,非常直观地显示晶体的几何学特征;二是电子散射强,衍射的动力学效应明显,一则衍射强度的计算比较复杂,二则轻元素的贡献要比X射线衍射明显得多。本书主要讨论电子衍射的几何关系,也就是电子衍射图的特征,如第五至第九章的高阶劳厄带、孪晶、取向关系、菊池衍射、高层结构等,只是在最后一章才简单介绍电子衍射的强度分析,特别是氢、碳等轻元素原子位置的测定。

根据我们的经验,初学者学习电子衍射图遇到的主要困难还是晶体学基础知识不够,而一般的X射线晶体学教科书对此又缺乏较详尽的叙述,因此我们在第一、二章中用较多的篇幅讨论点阵、点群、空间群、晶带以及倒易点阵的基本概念。其中有关约化胞一节比较烦琐,初学者可略去,但这绝不意味着约化胞不重要。恰恰相反,约化胞的选法是唯一的,因此它在晶体分类及点阵几何学方面的应用越来越显得重要。这方面的系统资料不多,我们在本书中作了详细介绍。

近几年来汇聚束电子衍射与微束电子衍射发展很快,本书未能包括在内,实为遗憾,愿在今后再版时充实这些内容。

本书的第一稿曾作为学习材料于1975---1977年分两册铅印发行,得到广大读者的支持并提出许多很好的修改建议。但错误之处仍在所难免,衷心欢迎读者指出,以便今后改正。

我国的科学事业正在蓬勃开展,电子显微镜的应用日趋广泛,如果本书能在提高我国电子显微学水平方面起到一点作用,我们就感到满意了。

著 者 1980年于沈阳

目 录

第一章 晶体学基础	(1)
1.1 引言	(1)
1.2 二维晶体	(2)
1.2.1 平移对称	(2)
1.2.2 点对称	(6)
1.2.3 平面点阵	(9)
1.2.4 平面群	(13)
1.3 三维晶体	(23)
1.3.1 布喇菲点阵	(23)
1.3.2 点群	(36)
1.3.3 空间群	(42)
1.4 约化胞	(49)
1.4.1 约化条件	(49)
1.4.2 约化胞类型	(58)
1.4.3 Niggli矩阵	(75)
参考文献	(88)
第二章 倒易点阵与晶体几何关系	(90)
2.1 引言	(90)
2.2 倒易点阵	(91)
2.2.1 定义	(91)
2.2.2 倒易关系	(95)
2.2.3 单胞参数	(98)
2.3 点阵方向与点阵平面的几何关系	(99)
2.3.1 晶带与晶带定律	(99)
2.3.2 计算公式	(102)

2.3.3	指数变换	(106)
2.3.4	密勒-布喇菲指数	(108)
2.4	非初基点阵的倒易点阵	(116)
	参考文献	(121)
第三章	电子的散射与衍射	(122)
3.1	引言	(122)
3.2	电子波	(124)
3.3	原子对电子的散射	(127)
3.3.1	卢瑟福散射	(128)
3.3.2	散射波的合成	(131)
3.3.3	原子散射因数	(132)
3.4	单胞对电子的散射	(135)
3.5	晶体对电子的衍射	(136)
3.5.1	衍射方程	(136)
3.5.2	布喇格方程	(137)
3.5.3	劳厄方程	(138)
3.6	倒易点阵与电子衍射图的关系	(140)
3.6.1	电子衍射图是二维倒易点阵平面的投影	(140)
3.6.2	干涉函数	(143)
3.6.3	系统消光	(147)
	参考文献	(153)
第四章	电子衍射实验方法	(155)
4.1	引言	(155)
4.2	选区衍射	(157)
4.2.1	阿贝显微镜成像原理	(157)
4.2.2	衍射与选区的对应	(162)
4.2.3	操作步骤	(166)
4.2.4	提高衍射精确度的方法	(167)
4.3	高分辨率电子衍射	(170)
4.4	高分散率电子衍射 (小角度衍射)	(172)

4.5	扫描电子衍射	(174)
4.6	试样倾斜转动台	(176)
4.7	试样制备	(178)
4.7.1	分散晶体	(179)
4.7.2	萃取复型	(180)
4.7.3	薄膜	(182)
	参考文献	(185)
第五章	电子衍射图的标定	(186)
5.1	引言	(186)
5.2	电子衍射图的几何特征	(188)
5.2.1	二维网格	(188)
5.2.2	对称性	(205)
5.2.3	高阶劳厄带	(210)
5.2.4	多次衍射	(217)
5.3	晶体点阵已知情况下电子衍射图的标定	(226)
5.3.1	uvw 法	(227)
5.3.2	hkl 法	(233)
5.3.3	电子衍射物相分析	(238)
5.4	晶体点阵未知情况下电子衍射图的标定	(241)
5.4.1	几何构图法	(241)
5.4.2	三维约化胞法	(242)
	参考文献	(249)
第六章	孪晶的电子衍射图	(251)
6.1	引言	(251)
6.2	孪晶的晶体几何关系	(253)
6.3	孪晶的倒易点阵与电子衍射图	(258)
6.4	立方晶系孪晶电子衍射图的分析	(262)
6.4.1	孪晶指数的变换公式	(262)
6.4.2	用基体的倒易点阵进行分析	(264)
6.4.3	分别用基体及孪晶的倒易点阵进行分析	(269)

6.5	孪晶电子衍射图的矩阵分析	(276)
6.5.1	立方晶系的孪晶矩阵	(276)
6.5.2	立方晶体的高次孪晶	(279)
6.5.3	孪晶矩阵的一般形式	(290)
6.5.4	非立方晶系的孪晶矩阵	(293)
	参考文献	(295)
第七章	从电子衍射图确定取向关系	(296)
7.1	引言	(296)
7.2	用电子衍射图测定晶体取向	(298)
7.2.1	不唯一性	(298)
7.2.2	不准确性	(302)
7.3	从两相的合成电子衍射图测定晶体取向关系	(306)
7.4	取向关系及对应矩阵	(309)
7.4.1	钢中的马氏体相变	(309)
7.4.2	钢中的珠光体相变	(313)
7.4.3	电子衍射图的矩阵分析	(314)
7.5	合成电子衍射图的重合特征	(319)
7.5.1	相重的衍射图	(319)
7.5.2	不相重衍射图	(324)
7.6	择优取向	(326)
7.6.1	纤维织构的衍射图	(327)
7.6.2	轧制织构的衍射图	(331)
	参考文献	(335)
第八章	菊池衍射图	(336)
8.1	引言	(336)
8.2	菊池线的几何特征	(337)
8.3	精确测定晶体取向	(343)
8.3.1	菊池衍射的指数标定	(343)
8.3.2	晶体相对于电子束的方向	(345)
8.3.3	晶体取向	(353)

8.4	双晶取向关系的测定	(357)
8.5	菊池图	(360)
8.6	菊池线在其他方面的应用	(365)
8.6.1	晶体的完整性	(365)
8.6.2	晶体的对称性	(366)
8.6.3	电子波长和加速电压的标定	(367)
	参考文献	(368)
第九章	长周期结构	(370)
9.1	引言	(370)
9.2	密堆长周期结构	(372)
9.2.1	密排层与密堆结构	(372)
9.2.2	密堆结构的 $[010]$ 电子衍射图	(376)
9.2.3	sic 多型体的电子衍射分析	(383)
9.3	有序长周期结构	(389)
9.3.1	有序密排层与有序结构	(389)
9.3.2	有序结构的 $[001]$ 电子衍射图	(392)
9.3.3	$\text{Co}_3\text{V}-\text{Ni}_3\text{V}$ 伪二元系的电子衍射分析	(396)
9.3.4	非保守性位移产生的长周期结构	(399)
9.3.5	长周期结构符号	(402)
9.4	晶体缺陷的长程分布	(405)
9.4.1	空位群	(405)
9.4.2	位错网	(406)
9.4.3	层错的衍射条纹	(408)
	参考文献	(410)
第十章	电子衍射的强度分析	(412)
10.1	引言	(412)
10.2	电子衍射结构分析的特点	(413)
10.3	电子衍射的强度	(416)
10.3.1	电子散射振幅的运动学公式	(417)
10.3.2	电子衍射强度与结构因素的关系	(419)

10.3.3	强度的测量	(423)
10.4	简单的强度分析	(426)
10.4.1	$M_{20}C_8$ 与 M_8C 的衍射强度比较	(426)
10.4.2	κ 碳化物中碳原子位置的测定	(430)
10.5	电子衍射结构分析的傅里叶方法简介	(432)
10.5.1	结构分析傅里叶方法的程序	(433)
10.5.2	测定立方冰中氢原子的位置	(437)
10.5.3	碳化镍中碳原子位置的测定	(439)
	参考文献	(444)
附录 A	立方晶系的夹角关系	(445)
附录 B	极射赤面投影	(452)
附录 C	电子衍射物相分析程序	(461)
附录 D	原子对电子的散射因数	(489)

第一章 晶体学基础

1.1 引言

电子衍射是研究晶体结构与取向的一种重要方法，因此有必要在讨论电子衍射图这一主题之前首先对晶体学的基础知识作一简单介绍，特别是其中与电子衍射密切有关的部分。晶体对电子的衍射可以看作是点阵平面对入射电子束的反射（布喇格方程），而单晶的电子衍射图实际上又与倒易点阵的一个二维截面相当，衍射斑点的分布与倒易阵点在倒易点阵平面上的分布相似。因此本章讨论的重点是点阵的几何关系，并且先从二维的平面点阵开始（1.2节），这一方面是由于二维平面点阵的几何关系比较简单，易于阐明，另一方面是由于它与电子衍射图有许多共同特征，可以作为理解电子衍射图的入门向导。为了使初学者了解晶体中各种类型对称的性质和作用，先从平移对称与点对称的相互制约导出十种二维点群及五种平面点阵，接着再从它们的互相补充导出十七种平面对称群，简称平面群。这是二维平面中可能有的全部对称内容，三维空间中的各种类型对称及其不同方式的结合原则上与此相同，只不过更为复杂而已。掌握了二维平面中的点阵、点群、平面群的相互关系，就不难理解三维空间中的对称关系。

晶体是物质在三维空间中的有规则的周期性排列，而晶体中原子对电子的散射也只有三维晶体中才构成明锐的衍射斑点（劳厄条件），因此在1.3节中对三维的空间点阵作了

比较详细的讨论。对 14 种布喇菲点阵的推导,除了说明对称元素的作用外,还强调它是由二维的点阵平面堆垛而成的。后一点对于理解单晶电子衍射图中的高阶劳厄带(见 5.2.3 节)等与二维倒易点阵平面的堆垛有关的现象是很有用的。

在上述 14 种布喇菲点阵中,除三斜点阵外,其它点阵都包含有旋转或反映对称关系,单胞的选择由这些对称元素所确定,习惯选法已有明文规定,一般只有一种。但是,在不考虑这些对称元素的情况下,这些点阵中基胞的选法是任意的,一如三斜点阵一样。Niggli^[1] 根据代数式中正二次型的约化条件,对基胞的选法作了严格的规定,这种基胞称为约化胞(reduced cell)或 Niggli 胞^[2]。引入约化胞概念,不但能唯一地确定三斜点阵中单胞的选法,并有助于在点阵未知情况下标定单晶电子衍射图,同时确定晶体的点阵(见 5.4 节)。除了 Niggli 的原著外,文献中尚无关于约化胞的详细记载,因此在 1.4 节中对约化条件和约化胞类型作了比较详细的讨论。

下面主要用对称图像及推理的方法讨论晶体学的几个侧面,既不严格,也不全面,目的是为以后讨论电子衍射的几何特征奠定基础。有关点阵几何的矢量分析留待第二章引入倒易点阵后再加以讨论(2.3 节)。关于晶体学的比较系统而全面的介绍见有关专著[3-8]。

1.2 二 维 晶 体

1.2.1 平 移 对 称

晶体的宏观特征在外形上表现为晶面、晶棱的对称性和晶面夹角的守恒性,这是物质在晶体内部的规则排列的反映。

映。晶体的微观特征是组成晶体的原子、分子或原子集团在三维空间中的有规则的周期性排列。图 1.1 a 是一个虚拟的二维晶体的一部分，它的结构可以看作是相同的结构单元的周期性重复，既包括这个结构单元内的原子种类、数目、位置及相互关系，也包括这个结构单元在平面上的重复出现规

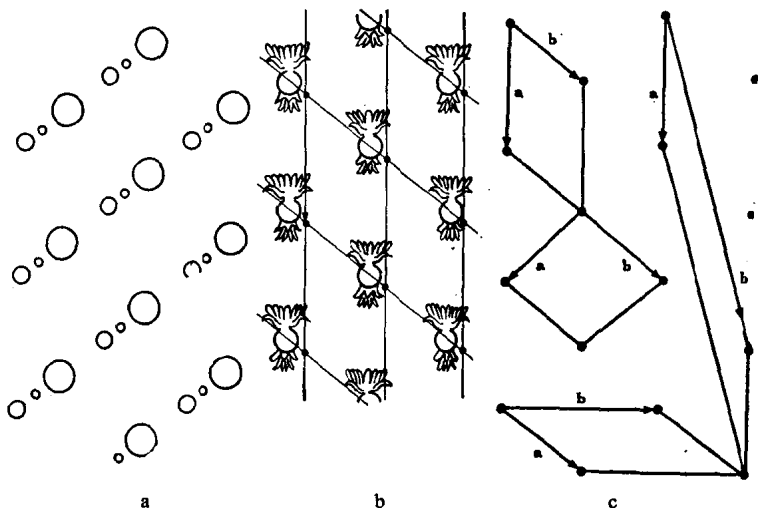


图 1.1 二维平移对称 a. 虚拟的二维原子排列 b. 墙纸图案 c. 斜交点阵中单胞的不同选法

律。在任一方向物质的周期性地重复出现称为平移对称。如果我们的目的是考察这种平移对称特征，而不是每个结构单元的具体组成和内部结构，就可以用在这个方向上的一系列等间距的点表征这种平移对称特征。每个点代表一个结构单元，点的间距就是它在这个方向上重复出现的周期(图 1.2)。这种一维的平移对称可用平移矢量 $\mathbf{a}$ 表示之。在一个平面上物质的周期性地重复出现可用排列在平行网格上的点来描述，如图 1.1 a 所示的二维晶体中物质的周期性重复出现规律可用图 1.1 c 的二维点列表征。这种二维点列构成一

个平面点阵，这些点称为阵点。共轭平移矢量是指以一个阵点为原点的平移矢量，共轭初基平移矢量是指由此构成的平行四边形(三维情况是一个平行六面体)只包含一个阵点。如选 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ 为这个平面点阵的共轭初基平移矢量，则从原点到任一阵点的平移矢量或点阵矢量是

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b}, \quad (1.1)$$

u, v 是任意整数。如对 u, v 取包括 0 在内的所有正、负整数值，就得出一个二维平移群，通过这种平移操作得到的阵点构成一个无穷尽的平面点阵。

显然，每个阵点代表相同的内容，这些阵点在相同的取向有相同的环境，由这些阵点构成的点阵的作用是显示物质的二维周期性排列或平移对称关系。阵点和点阵的作用也仅仅如是。因为我们对阵点所代表的内容(如组成和结构)是一无所知的。在最简单的情况下，它仅代表一个原子；稍微复杂一点，它代表一个分子；在更复杂的情况下，它可以代表由几百甚至上千个原子组成的原子集团。为了说明点阵仅表征平移对称关系，我们选了图 1.1b 所示的图案，它的周期性重复出现规律与图 1.1a 的二维晶体相同，因此也可以用图 1.1c 所示的平面点阵表征它的平移对称关系。由此可见，点阵并不是晶体结构，而只是其中的平移对称。从点阵出发，赋予每个阵点以结构内容就得出晶体结构；反之，从晶体结构中抽出平移对称元素并以阵点表示之就得出点阵。从(1.1)式可以看出，阵点是由平移矢量给出的，而矢量的要素是它的方向和模，与起点和终点无关。因此阵点位置的选择是无关紧要的，既可以如图 1.1a 那样选在一个原子的中心，也可以选在图中任一点上，每种选法都满足(1.1)式所代表的平移对称关系。一般我们总是把阵点放在对称性较高的点处。平面点阵中各个阵点都是等同的，因此可任选其中之一为原点，由此引