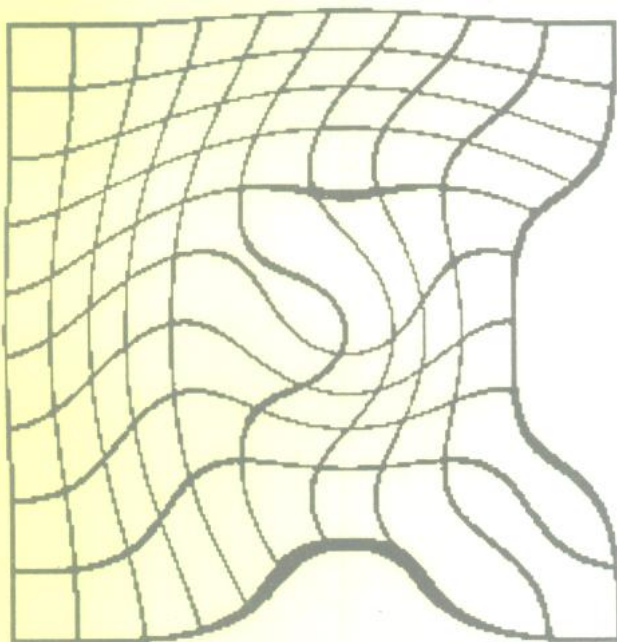


透射电子显微镜

孟庆昌 编著



哈尔滨工业大学出版社

433557

透射电子显微学

孟庆昌 编著

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书内容主要包括四大部分,共十一章。第一部分介绍倒易点阵基础知识和电子衍射基本原理;第二部分着重介绍了单晶电子衍射图的分析标定及电子衍射分析的应用;第三部分阐述了晶体薄膜的衍射衬度理论,以及晶体缺陷和合金中第二相的衬度效应及分析方法;第四部分介绍了几种实用的透射电镜分析技术。

本书可作为材料学科的研究生教材,也可供材料科学、冶金、晶体学、金属物理等有关研究领域的科技人员和高校师生及电镜工作者参考。

D301/10

透 射 电 子 显 微 学

Toushe Dianzi Xianweixue

孟庆昌 编著

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨理工大学东区印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 10.75 字数 248 千字

1998年7月第1版 1998年7月第1次印刷

印数 1—2 000

ISBN 7-5603-1321-3/TG·41 定价:16.00 元

前 言

电子显微镜是近代科学研究工作中不可缺少的重要分析仪器。电子显微镜技术在材料科学研究领域得到了广泛的应用,并且在理论、技术方法和实际应用等方面不断取得新的突破和进展。透射电子显微镜及其分析技术,不仅丰富了人们对材料微观组织和结构的认识,而且作为一种强有力的研究手段,揭示了材料微观组织结构与材料宏观性能之间的联系,从而有力地推动了材料显微分析技术的发展。同时,它对材料科学及其它相关学科的发展也产生了不可估量的影响。透射电子显微学及其分析技术,是当代学习材料科学的大学生、研究生及材料科学工作者应该了解和掌握的知识与技能。

本书编者鉴于材料学科研究生教学的需要,曾于1989年参考有关书籍和资料,结合研究生论文工作所需的透射电子显微学方面的知识,编写了一本讲义,供教学使用。该讲义融汇了编者从事透射电镜工作积累的经验 and 体会,并经过不断地修改和补充,在教学中颇受学生的欢迎。

本书内容主要包括四大部分共十一章。第一部分简要介绍了倒易点阵基础知识和电子衍射基本原理;第二部分着重介绍了单晶电子衍射图的分析标定以及电子衍射分析的应用;第三部分阐述了晶体薄膜的衍射衬度理论,以及晶体缺陷和合金中第二相的衬度效应及分析方法;第四部分介绍了几种实用的透射电镜分析技术。

编者向在本书编写过程中给予关心和支持的同志,表示由衷的感谢。由于编者在透射电镜分析方面的理论基础和经验有限,书中缺点和不足之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 著 者

1997年11月

目 录

第一章 倒易点阵及电子衍射基础	1
1.1 倒易点阵	1
1.2 正点阵与倒易点阵的指数互换	3
1.3 晶面间距、晶面间夹角、晶向间夹角计算公式	5
1.4 布拉格定律及其几何图解	6
1.5 倒易点阵与电子衍射图的关系	7
第二章 单晶电子衍射图的分析及标定	12
2.1 单晶电子衍射图的几何特征	12
2.2 晶带定律	14
2.3 已知结构晶体电子衍射图的标定	15
2.4 未知结构晶体电子衍射图的标定	20
2.5 标定电子衍射图的注意事项	20
第三章 孪晶电子衍射图的分析	25
3.1 孪晶的晶体几何特征及倒易点阵	25
3.2 二次旋转孪晶指数变换公式	28
3.3 立方晶系孪晶电子衍射图的分析	30
第四章 菊池衍射图的分析及应用	37
4.1 基本概念	37
4.2 菊池线的产生及衍射几何	37
4.3 菊池线的几何特征	39
4.4 菊池线的标定	40
4.5 菊池衍射图的应用	42
第五章 两相取向关系的测定	47
5.1 概述	47
5.2 两相取向关系的描述	48
5.3 由两相合成电子衍射图直接确定两相的取向关系	48
5.4 测定两相取向关系的矩阵方法	50
5.5 测定两相取向关系的矩阵方法的应用	53
5.6 测定两相取向关系应注意的问题	58

第六章 高阶劳厄电子衍射图的分析及应用	60
6.1 高阶劳厄带斑点的形成	60
6.2 高阶劳厄带斑点的几何特征	60
6.3 高阶劳厄带斑点指数的标定(垂直投影法)	62
6.4 高阶劳厄带斑点的应用	65
第七章 晶体的其它衍射效应及复杂衍射花样特征	68
7.1 概述	68
7.2 超点阵斑点	69
7.3 二次衍射斑点	70
7.4 层错的衍射条纹	74
7.5 卫星斑点	74
第八章 晶体薄膜的衍射衬度原理概述	76
8.1 衍衬的一些基本概念	76
8.2 衍衬成像的运动学理论	78
8.3 衍衬成像的动力学理论	80
8.4 消光条纹	83
第九章 晶体缺陷和第二相的衍衬分析	86
9.1 衍衬分析所要求的基本信息和实验条件	86
9.2 晶体缺陷的不可见性及其判据	87
9.3 位错的衍衬分析	88
9.4 层错的衍衬分析	98
9.5 晶体缺陷的定量分析	104
9.6 第二相的衍衬分析	106
9.7 界面的衍衬分析	111
第十章 系列倾转技术与迹线分析	116
10.1 双倾操作及其等效转换	116
10.2 相邻晶粒取向差的测定	119
10.3 迹线分析方法	121
第十一章 弱束暗场成像技术	126
11.1 弱束暗场成像原理	126
11.2 弱束像的类型及衍射几何关系	128
11.3 弱束像的实验条件及操作	129
11.4 弱束暗场技术在材料研究中的应用	130
附录 I 常用晶体学公式	131

附录 II	立方晶体晶面(或晶向)夹角表	135
附录 III	立方晶体电子衍射图特征平行四边形表	144
附录 IV	立方晶体单晶电子衍射图	150
附录 V	电子的原子散射因子(\AA)	154
附录 VI	电子波长的数据	157
附录 VII	钢与合金中常见相的晶体学数据	158
主要参考书		164

第一章 倒易点阵及电子衍射基础

倒易点阵是厄瓦尔德在 1912 年建立的一种晶体学表达方法。晶体是原子在三维空间内呈周期性规则排列的物质,这种三维周期性分布可以概括地用点阵平移对称来描述,因此称这种点阵为晶体点阵。当晶体点阵与倒易点阵相提并论的时候,又常称为正点阵。尽管倒易点阵的建立原是对晶体点阵(正点阵)的一种数学抽象,但实践表明,这种抽象十分巧妙地、正确地反映了晶体点阵周期性的物理本质。正点阵和倒易点阵是在两个空间内相互对应的统一体,它们互为倒易而共存。倒易点阵的概念比较抽象和难以理解,但在电子衍射和衍射分析工作中的应用却甚为广泛,而且在有些情况下,用倒易点阵分析晶体几何关系要比用正点阵方便得多,如电子衍射图相当于一个二维倒易平面上阵点的投影,每一个衍射斑点与一个倒易阵点相对应。可以利用单晶的电子衍射图绘制倒易点阵。反之,亦可利用倒易点阵来分析和解释电子衍射图的几何特征。倒易点阵是解析电子衍射图最重要的理论基础,是电子衍射分析工作中不可缺少的工具。因此,掌握倒易点阵的概念是十分必要的。

1.1 倒易点阵

通常把晶体点阵称作正点阵,它所占据的空间称为正空间。所谓倒易点阵,是指与正空间某一特定的点阵相对应,且在量纲为 $[L]^{-1}$ 的空间内的另一个点阵,它所占据的空间称为倒空间。

1.1.1 倒易点阵基矢

如果正点阵单胞的基矢为 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, 则定义相应的倒易点阵基矢为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / V \\ \mathbf{a}_2^* &= \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 / V \\ \mathbf{a}_3^* &= \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 / V \end{aligned} \right\} \quad (1-1)$$

其中 V 是正点阵单胞的体积

$$V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$$

由式(1-1)不难看出, $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$ 分别垂直于 \mathbf{a}_2 和 \mathbf{a}_3 , \mathbf{a}_3 和 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 所在的平面。由此可以得到正、倒点阵基矢之间的关系如下

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_i = 1 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1-2 \text{ a})$$

和

$$\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 0 \quad (i \neq j; i, j = 1, 2, 3) \quad (1-2 \text{ b})$$

式(1-2 a)决定了倒易点阵基矢的长度,

即

$$\mathbf{a}_i^* = \frac{1}{a_i \cos(\mathbf{a}_i^*, \mathbf{a}_i)} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1-3)$$

对于正交、四方、立方点阵,式(1-3)可变为如下的简单形式(因为 $\mathbf{a}_i^* \parallel \mathbf{a}_i$)

$$\mathbf{a}_i^* = \frac{1}{a_i} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1-4)$$

关于倒易基矢的方向,可由(1-2 b)决定,即下标不同的正、倒基矢互相垂直。

1.1.2 倒易点阵矢量

倒易点阵矢量(简称倒易矢量),即由倒易点阵原点 O^* (阵点 000) 指向任一坐标为 (hkl) 的阵点的矢量,记为

$$\mathbf{g}_{hkl} = h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* + l \mathbf{a}_3^* \quad (1-5)$$

该倒易矢量垂直于对应的正点阵的同名晶面 (hkl) , 它的长度 g_{hkl} 等于 (hkl) 晶面间距 d_{hkl} 的倒数,

即
$$\mathbf{g}_{hkl} \perp (hkl), g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (1-6)$$

如图 1-1, 平面 ABC 的指数是 (hkl) , 按照晶体学的定义, (hkl) 在三个晶轴上的截距分别为 $\frac{a_1}{h}$ 、 $\frac{a_2}{k}$ 和 $\frac{a_3}{l}$ 。显然, 矢量 $\mathbf{AB} = \frac{a_2}{k} - \frac{a_1}{h}$,

而
$$\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{AB} = (h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*) \cdot \left(\frac{a_2}{k} - \frac{a_1}{h}\right) = 0$$

所以 $\mathbf{g}_{hkl} \perp \mathbf{AB}$ 。同理可证 $\mathbf{g}_{hkl} \perp \mathbf{BC}$, 及 $\mathbf{g}_{hkl} \perp \mathbf{CA}$, 所以 \mathbf{g}_{hkl} 必垂直于平面 ABC , 即 $\mathbf{g}_{hkl} \perp hkl$ 。

由上述证明已知 $\mathbf{g}_{hkl} \perp (hkl)$, 而 \mathbf{g}_{hkl} 的方向为 (hkl) 晶面的法线, 而晶面间距 d_{hkl} 应为该平面任一截距在法线上投影的长度,

即
$$d_{hkl} = \frac{a_1 \cdot g_{hkl}}{h \cdot g_{hkl}} = \frac{(h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*) \cdot \mathbf{a}_1}{hg_{hkl}} = \frac{1}{g_{hkl}}$$

即
$$g_{hkl} = 1/d_{hkl}$$

由于正点阵与倒易点阵之间是互为倒易的, 根据前述的倒易点阵定义, 应该有如下结论:

(1) 正点阵中的方向矢量 \mathbf{r}_{uvw} 或 $[uvw]$ 垂直于倒易点阵中的同名指数平面 $(uvw)^*$, 即 $\mathbf{r}_{uvw} \perp (uvw)^*$ 。

(2) 正点阵中的方向矢量 \mathbf{r}_{uvw} 的长度 r_{uvw} , 等于倒易点阵中的同名指数平面间距的倒数 $\frac{1}{d_{uvw}^*}$, 即, $r_{uvw} = 1/d_{uvw}^*$ 。

综上所述, 正点阵与倒易点阵是完全对应的, 倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl} 或它的端点 (hkl) 倒易阵点与正点阵 (hkl) 晶面对应。同样, 正点阵中的方向矢量 \mathbf{r}_{uvw} 与倒易点阵中的 $(uvw)^*$ 倒易平面相对应。正点阵与倒易点阵互为倒易, 即正点阵

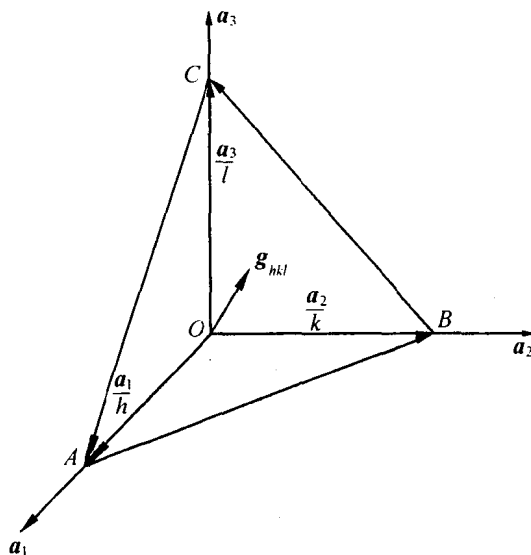


图 1-1 证明倒易矢量和正点阵晶面的关系

的倒易是倒易点阵,倒易点阵的倒易是正点阵。

1.2 正点阵与倒易点阵的指数互换

在晶体学及电子衍射分析工作中,有时需要求出 (hkl) 晶面的法线的指数 $[uvw]$,有时还要求出与 $[uvw]$ 方向垂直的晶面的指数 (hkl) 。这一工作实际上就是同一方向的矢量用正点阵基矢或倒易点阵基矢表达的问题,它将涉及到正倒点阵的平行平面或平行方向间指数互换,以及各自点阵中平面与其法线间的指数互换。

1.2.1 正点阵基矢与倒易点阵基矢间的变换矩阵

假设通过变换矩阵 $[G]$ 可以给出正倒点阵基矢之间的定量关系如下

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = [G] \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \end{bmatrix} \quad (1-7)$$

将等式两端右乘正点阵基矢的行矩阵 $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$, 则有

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3] = [G] \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \end{bmatrix} [\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3]$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = [G] \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_1^* \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_1^* \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_3 \\ \mathbf{a}_3^* \mathbf{a}_1 & \mathbf{a}_3^* \mathbf{a}_2 & \mathbf{a}_3^* \mathbf{a}_3 \end{bmatrix}$$

由(1-2 a)和(1-2 b)式可知,上式右端后面的矩阵为单位矩阵,因此可以求出 $[G]$ 如下

$$[G] = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix} \quad (1-8)$$

其中 $A_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \quad (i, j = 1, 2, 3)$

将(1-7)式两端左乘 $[G]$ 的逆矩阵 $[G]^{-1}$ 得

$$[G]^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \end{bmatrix} \quad (1-9)$$

再将(1-9)式两端右乘倒易基矢的行矩阵 $[\mathbf{a}_1^* \mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_3^*]$, 再做类似上述的处理得

$$[G]^{-1} = \begin{bmatrix} A_{11}^* & A_{12}^* & A_{13}^* \\ A_{21}^* & A_{22}^* & A_{23}^* \\ A_{31}^* & A_{32}^* & A_{33}^* \end{bmatrix} \quad (1-10)$$

其中 $A_{ij}^* = \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* \quad (i, j = 1, 2, 3)$

对于不同晶系的变换矩阵 $[G]$ 和 $[G]^{-1}$ 经计算或简化后列于附录 I。

1.2.2 正点阵与倒点阵的指数互换

设与正点阵方向 $[uvw]$ 平行且长度相等的倒易矢量的指数是 $[hkl]^*$,显然 $[uvw]$ 是晶面 (hkl) 的法线,因此可以把 $[uvw]$ 和 $[hkl]^*$ 看作是同一矢量在正倒空间的不同表达方式,可用数学式表示如下

$$\mathbf{r}_{uvw} = \mathbf{g}_{hkl}$$

即

$$ua_1 + va_2 + wa_3 = ha_1^* + ka_2^* + la_3^* \quad (1-11)$$

将(1-11)式两端分别同时右乘 a_1, a_2, a_3 经整理后可得

$$\left. \begin{aligned} h &= ua_1 \cdot a_1 + va_2 \cdot a_2 + wa_3 \cdot a_3 \\ k &= ua_2 \cdot a_1 + va_2 \cdot a_2 + wa_3 \cdot a_3 \\ l &= ua_3 \cdot a_1 + va_3 \cdot a_2 + wa_3 \cdot a_3 \end{aligned} \right\} \quad (1-12 a)$$

写成矩阵式

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = [G] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (1-12 b)$$

利用(1-12 b)式可以将正点阵方向 $[uvw]$ 的指数转换成与其平行的倒易矢量 $[hkl]^*$ 指数或与其垂直的正点阵平面 (hkl) ;也可以认为是将倒易点阵平面指数 $(uvw)^*$ 转换成与其平行的正点阵平面指数 (hkl) ,或与其垂直的倒易矢量 $[hkl]^*$ 的指数。在一般情况下,通过(1-12 b)式的转换求得的 h, k, l 不是整数。习惯把它们同乘以一个系数,化成彼此无公约数的整数。

同理可以推出

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [G]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (1-13)$$

(1-12 b)和(1-13)式中的 $[G]$ 和 $[G]^{-1}$ 即为正倒基矢的变换矩阵。利用(1-13)式可以完成以下指数转换

$$\begin{aligned} [hkl]^* &\rightarrow [uvw], [hkl]^* \rightarrow [uvw]^*, \\ (hkl) &\rightarrow [uvw]^*, (hkl) \rightarrow [uvw]. \end{aligned}$$

归纳上述指数互换规则,可以用图解的方法表示,以便记忆。由图 1-2 可见,图中上、下两行表示正倒点阵线面之间是相互对应的,转换时指数不变;对角之间表示正倒空间平行方向或平行平面之间指数转换关系,从上一行转换到下一行需左乘变换矩阵 $[G]$;左右两列表示正点阵和倒点阵垂直线面之间的指数转换关系,从上一行转换到下一行需左乘变换矩阵 $[G]$ 。进行上述相反的转换,即由下一行转换到上一行需左乘 $[G]^{-1}$ 矩阵。由上述图解可清楚地反映正倒点阵线面的平行或垂直关系以及指数转换规则。

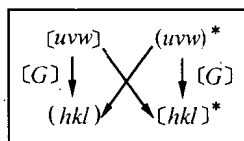


图 1-2 正倒点阵指数转换图解

例 1 已知立方晶体中的方向指数 $[uvw]$,求与其垂直的晶面指数 (hkl) 。
对于立方晶系

$$[G]_{\text{立方}} = \begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{bmatrix}$$

代入(1-12 b)式,可得

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} ua^2 \\ va^2 \\ wa^2 \end{bmatrix}$$

约去公因子, $(hkl) = (uvw)$ 即与 $[uvw]$ 垂直的晶面为 (uvw) 。在立方晶系中,同名的晶向与晶面互相垂直。

例 2 已知 $\gamma''\text{Ni}_3\text{Nb}$ 为四方结构, $a = 3.624\text{\AA}$, $c = 7.406\text{\AA}$,求其 (111) 晶面的法线 $[uvw]$ 。

对于四方晶系

$$[G]_{\text{四方}}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix}$$

代入(1-13)式,可得

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h \cdot \frac{1}{a^2} \\ k \cdot \frac{1}{a^2} \\ l \cdot \frac{1}{c^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3.624^2} \\ \frac{1}{3.624^2} \\ \frac{1}{7.406^2} \end{bmatrix}$$

$$[uvw] = [0.0762, 0.0762, 0.0182] = [1, 1, 0.239] \approx [4\ 4\ 1]$$

1.3 晶面间距、晶面间夹角、晶向间夹角计算公式

晶面间距、晶面间夹角以及晶向间夹角等是在电子衍射分析中经常用到的数据。利用倒易点阵的概念可以推导出晶面间距等晶体学计算公式。

晶面间距

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= g_{hkl}^2 = (ha_1^* + ka_2^* + la_3^*) \cdot (ha_1^* + ka_2^* + la_3^*) \\ &= [hkl] \cdot [G]^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1-14)$$

晶面间夹角

$$\begin{aligned} \cos(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2) &= \frac{\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_2}{g_1 g_2} = \frac{(h_1 \mathbf{a}_1^* + k_1 \mathbf{a}_2^* + l_1 \mathbf{a}_3^*) \cdot (h_2 \mathbf{a}_1^* + k_2 \mathbf{a}_2^* + l_2 \mathbf{a}_3^*)}{g_1 g_2} \\ &= \frac{1}{g_1 g_2} [h_1 \ k_1 \ l_1] [G]^{-1} \begin{bmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1-15)$$

晶向间夹角

$$\begin{aligned} \cos(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2}{r_1 r_2} = \frac{(u_1 \mathbf{a}_1^* + v_1 \mathbf{a}_2^* + w_1 \mathbf{a}_3^*) \cdot (u_2 \mathbf{a}_1^* + v_2 \mathbf{a}_2^* + w_2 \mathbf{a}_3^*)}{r_1 r_2} \\ &= \frac{1}{r_1 r_2} [u_1 \ v_1 \ w_1] [G] \begin{bmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1-16)$$

上述计算公式的具体表达式见附录 I。

1.4 布拉格定律及其几何图解

晶体对电子波的衍射现象,如同 X 射线衍射现象一样,也可简单地采用布拉格定律加以描述。如图 1-3,设波长为 λ 的单色平面电子波以掠射角 θ (入射方向与晶面间夹角) 入射到晶体中晶面间距为 d_{hkl} 的晶面组 (hkl) , 且满足:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1-17)$$

则在与入射方向成 2θ 角的方向上, 相邻平行晶面的反射波在离开晶体后, 将具有相同的位相, 即它们的波程差为波长的整数倍 ($n\lambda$), 它们在这个方向上因相互加强而成为衍射波, 在其它方向上则互相干涉而抵消, 这就是著名的布拉格定律”式中 n 为包括零的整数, 称为衍射级数。零级衍射束 ($n=0$) 就是透射束或称直射束, 它平行于入射方向, 严格地说它是由散射角 2θ 为零的散射波相互加强而产生的。

(1-17) 式也可改写成如下的形式

$$2\left(\frac{d_{hkl}}{n}\right) \sin \theta = \lambda$$

因为 $\frac{d_{hkl}}{n} = d_{nh, nk, nl}$, 所以可以把 (hkl) 晶面组的 n 级衍射束看成是与之平行, 但晶面间距缩小 n 倍的 (nh, nk, nl) 晶面组的一级衍射。这样布拉格定律可以写成常见的形式

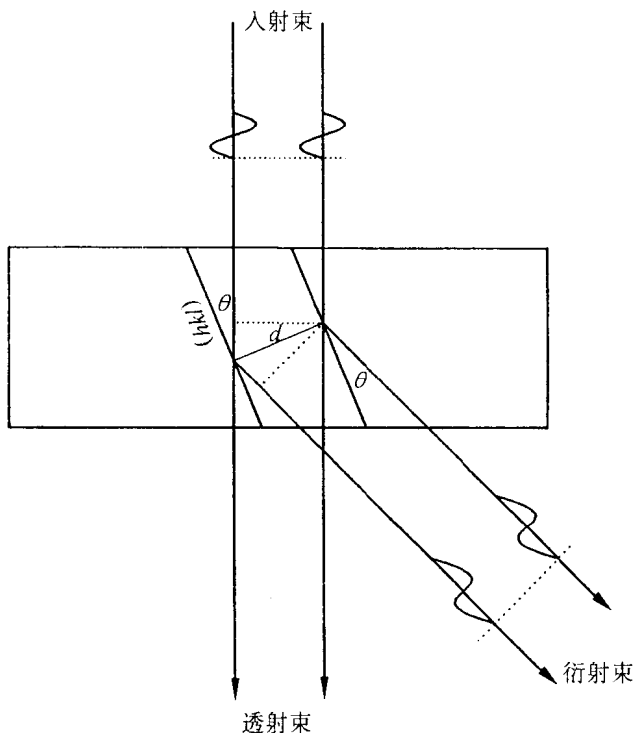


图 1-3 布拉格定律表示的晶体衍射几何关系

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1-18)$$

布拉格定律是衍射方程的一种比较直观的表达式,它的优点在于可把晶体的衍射看作是晶面的反射,易于理解。晶面间距 d 是晶体的特征,波长 λ 是入射电子波的特征,衍射角 2θ 是入射电子波的特征,衍射角 2θ 是入射电子波、衍射波、晶体间的相对取向。晶体中某晶面能够产生衍射,上述三者首先必须满足布拉格定律所规定的条件,即布拉格条件。

由(1-18)式和正弦函数的性质

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \leq 1$$

即

$$\lambda \leq 2d$$

这就是说,对于给定的晶体样品,只有当入射波的波长足够短,才能产生衍射。通常透射电镜的加速电压在 100 kV 以上,相应的入射波波长为 10^{-2}\AA 数量级,而常见晶体的晶面间距为 10\AA 数量级,于是

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d} \approx 10^{-2}$$

$$\theta \approx 10^{-2} < 1^\circ$$

这说明,电子衍射的衍射角非常小,这是电子衍射花样特征及其分析方法之所以有别于 X 射线衍射的一个主要原因。

利用倒易点阵把布拉格定律表示为图解的形式,能更加直观地阐明倒易点阵与晶体衍射的几何关系,这就是下面将要介绍的厄瓦尔德作图法。

以 O 点为球心, $\frac{1}{\lambda}$ 为半径作球,由 O 作入射波波矢 k ($k = \frac{1}{\lambda}$),其端点 O^* 作为倒易点阵的原点,这就是厄瓦尔德球,也称为反射球,见图 1-4。在以 O^* 为原点的倒易点阵中,若倒易阵点 G (指数为 hkl) 恰好位于反射球面上,则相应的晶面组 (hkl) 必满足布拉格条件,其衍射波波矢 k' 在球心 O 到这个倒易阵点 G

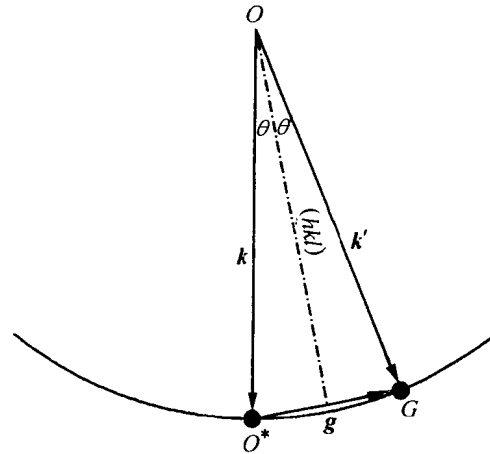


图 1-4 厄瓦尔德球作图法

的连线方向上(OG),长度等于反射球的半径 $\frac{1}{\lambda}$ 。由此容易得到

$$k' - k = g \quad (1-19)$$

利用厄瓦尔德球作图法可以把布拉格定律(1-18)和衍射方程(1-19)直观地联系起来,根据倒易阵点与反射球面的相对几何关系,能够方便地判断该晶面组是否满足布拉格条件。

1.5 倒易点阵与电子衍射图的关系

1.5.1 电子衍射图是二维倒易截面的投影

单晶电子衍射图能直观地显示倒易点阵的一个二维截面上阵点的排列,这是由于电子衍射采用波长极短的电子束作为光源这个特点决定的。在高能电子衍射的情况下,若

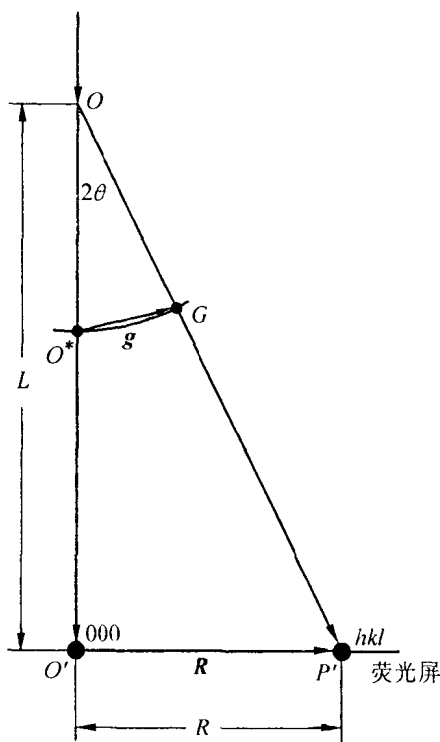


图 1-5 电子衍射几何构图

加速电压 100kV, 电子束的波长为 0.037\AA , 厄瓦尔德球的半径为 27\AA^{-1} ; 若加速电压 200kV, 电子束的波长为 0.025\AA , 厄瓦尔德球的半径为 39.84\AA^{-1} 。而典型金属晶体低指数晶面间距一般约为 2\AA , 如 $\alpha\text{-Fe}$ 的 (110) 面间距为 2.027\AA , $\gamma\text{-Fe}$ 的 (111) 面间距为 2.027\AA , Al 的 (111) 面间距为 2.338\AA , 其相应的倒易矢量长度约为 0.5\AA^{-1} 。这就是说, 在 100kV 和 200kV 的条件下, 厄瓦尔德球的半径和一些低指数晶面的侧易矢量长度相比分别相差 50 倍和 80 倍。因此, 在倒易原点 O^* 附近的低指数倒易阵点范围内, 厄瓦尔德球面十分接近于平面, 厄瓦尔德球面与倒易面相截, 近似于等同平面间的相截。在这个平面内的低指数倒易阵点均落在反射球面上, 从而满足布拉格条件, 产生相应的衍射束。

由图 1-5 所示的电子衍射几何构图可见, P' 是落在反射球面上的倒易阵点 G 所对应的晶面 (hkl) 产生的衍射束照射到荧光屏或底片上形成的衍射斑点, 它到中心斑点 (透射斑点) O' 的距离为 R 。由图易知

$$R = L \tan 2\theta$$

对于高能电子衍射, 2θ 很小, 一般仅为 $1 \sim 2^\circ$, 于是

$$\tan 2\theta \approx 2\sin \theta$$

代入布拉格定律 (1-18), 得

$$\lambda = 2d \sin \theta = d \frac{R}{L}$$

即

$$Rd = \lambda L \quad (1-20)$$

这就是电子衍射基本公式, 它是电子衍射几何分析的基础。入射电子束波长 λ 和样品到底片的距离 (电子衍射相机长度) L 的数值由衍射试验条件确定。在试验条件一定的情况下, 它们均为常数, 因此二者的乘积

$$K = \lambda L \quad (1-21)$$

叫做电子衍射相机常数。相机常数是电子衍射装置的重要参数, 因为已知 K 值, 则可由衍射图中衍射斑点 (或环) 到中心斑点的距离 R 计算相应晶面组 (或晶面族) 的面间距 d

$$d = \frac{L}{R\lambda} = \frac{K}{R}$$

通常, d, λ 以埃 (\AA) 为单位, L, R 以毫米 (mm) 为单位, 因此 K 的单位为毫米·埃 ($\text{mm}\text{\AA}$)。

在电子衍射分析工作中, R 与 $\frac{1}{d}$ 成正比的关系是衍射花样指数化的基础。

考虑到 $g = \frac{1}{d}$, 电子衍射基本公式 (1-20) 可以改写成

$$R = (\lambda L) g = Kg$$

又因为 2θ 很小, 产生衍射的晶面 (hkl) 近似平行于入射方向, 即倒易矢量 g 近似垂直于入

射束方向,而底片上衍射斑点的坐标矢量 $R = O'P'$ 也垂直于入射束方向,所以可以认为 $R // g$,于是可以将上式进一步写成矢量表达式

$$R = (\lambda L)g = Kg \quad (1-21)$$

(1-21)式表明,衍射斑点的 R 矢量是产生这一斑点的晶面组所对应倒易矢量 g 的放大,相机常数 K 就是倒易矢量在荧光屏上的放大倍率。仅就电子衍射图中斑点分布的几何特征来说,它与满足衍射条件的倒易阵点图形完全一致,衍射斑点可以直接被看成是相应衍射晶面的倒易阵点,各斑点的 R 矢量也就是相应衍射晶面的倒易矢量 g 。这就是说,电子衍射图是与反射球面相截的二维倒易平面阵点图形的放大像。

1.5.2 结构因子及倒易点阵的类型

前已述及,电子衍射图相当于一个二维倒易平面阵点图形的投影放大像,每一个衍射斑点与一个倒易阵点相对应。应该指出,衍射方程和布拉格定律及其图解——厄瓦尔德球作图法规定了产生衍射的条件和几何关系,但这仅是产生衍射的必要条件,还不够充分。满足布拉格条件的晶面组 (hkl) 能否产生衍射束以及衍射束的强弱还要取决于其结构因子的大小。这就是说,判定某晶面组能否产生衍射束,我们不仅要考察其所对应的倒易阵点是否与反射球面相截,而且还要计算相应的结构因子。结构因子常用 F_{hkl} 表示,它表示单胞中所有原子的散射波在 (hkl) 晶面的衍射方向上的合成振幅,因此也称其为结构振幅,计算公式为

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i g \cdot r_j] \quad (1-22)$$

式中 f_j 是单胞中第 j 个原子的散射因子。

$g = ha_1^* + ka_2^* + la_3^*$ 为衍射晶面 (hkl) 对应的倒易矢量。

$r_j = x_j a_1 + y_j a_2 + z_j a_3$ 是第 j 个原子的位置矢量,第 j 个原子的座标为 (x_j, y_j, z_j) 。

(1-22)式也常写成如下形式

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1-23)$$

结构因子 F_{hkl} 的物理意义是表示 (hkl) 晶面的反射能力,其平方 F^2 具有强度的意义,即 F 值愈大,衍射强度也愈大;当 $F = 0$ 时,即使满足布拉格条件,也没有衍射束产生,这种现象称为消光, $F_{hkl} = 0$ 称为消光条件。常见晶体结构的消光规律列于表 1-1。

表 1-1 常见晶体结构的消光规律

晶体结构	消光条件 ($F = 0$)
简单立方	无消光现象
面心立方 (fcc)	h, k, l 奇偶混合
体心立方 (bcc)	$h + k + l =$ 奇数
密排六方 (hcp)	$h + 2k = 3n$, 且 $l =$ 奇数
金刚石型	h, k, l 全偶且 $h + k + l \neq 4n$ 或 h, k, l 奇偶混合
体心四 (bct)	$h + k + l =$ 奇数
NaCl 型	h, k, l 奇偶混合
复杂立方 (如 ZnS)	h, k, l 奇偶混合

由以上分析可知,满足布拉格定律只是产生衍射的必要条件,但并不充分,只有同时满足 $2ds\sin\theta = \lambda$ (或 $k' - k = g$) 和 $F \neq 0$ 的 (hkl) 晶面组才能产生衍射束。如果我们把结构因子的平方 F^2 作为相应倒易阵点的权重,则倒易点阵中各个阵点将不再彼此等同。各倒易阵点的权重代表其所对应晶面发生衍射时的强度大小。这样,应该把权重为零 ($F = 0$) 的那些倒易阵点从倒易点阵中除去,仅留下那些可能会产生衍射束的那些阵点。根据各种晶体结构的消光条件,由那些 $F \neq 0$ 的阵点所构成的倒易点阵的类型,与相应的正点阵类型比较,归纳起来有如下结论:

(1) 倒易点阵与对应的正点阵属于相同的晶系。

(2) 倒易点阵与对应的正点阵的布拉菲结构特征,除了面心与体心互为倒易外,其余都是相同的。

1.5.3 倒易阵点的形状

由前所述的内容可知,当入射电子束和晶面 (hkl) 的相对取向恰好满足布拉格条件时,才能产生衍射,此时该晶面所对应的倒易阵点应严格与反射球面相截。否则,如果倒

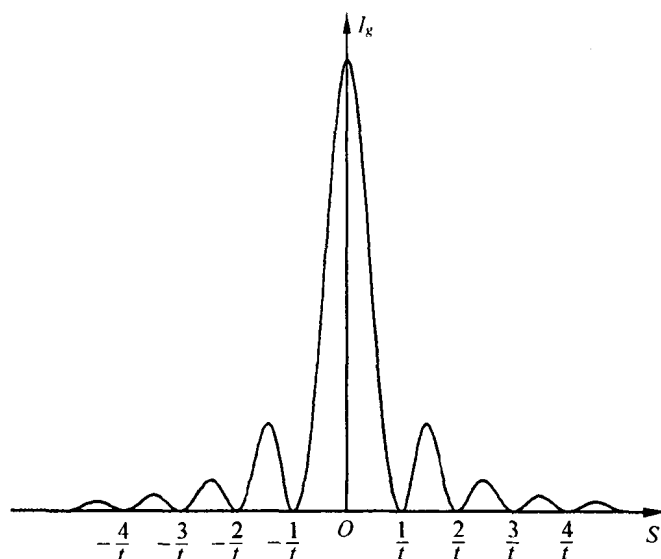


图 1-6 薄片体电子衍射时衍射强度随 S 的变化

易阵点稍偏高反射球面,则衍射强度为零。但事实上,衍射花样中常出现大量的强度不等的衍射斑点。如果仅以厄瓦尔德球的半径很大,而使 O^* 附近范围内的球面近似一个平面为理由,尚无法完全解释这种现象。因为尽管如此,也只能有少数的倒易阵点精确地落在反射球面上,因此在衍射图中出现的衍射斑点不会很多。这意味着,倒易阵点应该是数学上具有几何意义的点,而反射球面也应该是数学上具有几何意义的面,但实际情况并非如此。前面给出的布拉格定律是在衍射晶体具有无限大尺寸和入射电子束是单色的平面波的假设下建立起来的。而实际分析的晶体样品的尺寸是有限的,晶体内还会存在各种各样的缺陷。晶体有限尺寸的几何形状,将决定衍射束强度在一定范围内的分布,见图 1-6。图 1-6 所示的干涉函数显示了晶体形状及大小对衍射强度分布的影响。晶体尺寸