
附录 11 用于电子能量损失谱的电子结合能表 (EELS)	482
附录 12 分析电子显微术的有关计算机软件	484
附录出处说明	489
思考题与练习题	490

绪 论

自从 1924 年德布罗意提出了电子与光一样,具有波动性的假说和 1926 年 Busch 发现了旋转对称、不均匀的磁场可作为一个用于聚焦电子束的透镜,就为后来的电子显微镜的问世奠定了理论基础.柏林技术大学的 Knoll 和 Ruska 通过几年的努力,于 1933 年制造出世界上第一台电子显微镜,分辨本领为 50 nm. Knoll 和 Ruska 的先驱工作引起了人们的极大注意.许多科学工作者在此基础上进行了广泛的研究和改进,克服了透镜的缺陷和生物样品的损伤等问题.1939 年德国西门子公司生产了第一批作为商品的透射电子显微镜,其分辨本领优于 10 nm. 20 世纪 50 年代以来,电子显微镜开始了批量生产,并着重于改善仪器的分辨本领和生产更高加速电压的电子显微镜.至今,电子显微镜的点分辨率已优于 0.3 nm,晶格条纹分辨率优于 0.14 nm.透射电子显微镜在 20 世纪 50 年代后,开始配有选区电子衍射装置,这样不仅可获得形貌图像,而且可以进行微区的结构分析.另外,在样品室备有加热、冷却、拉伸的样品台等附件,使电子显微镜可进行原位动态观察.随着科学研究的需要和科学技术的发展,透射电子显微镜还可具有扫描透射功能,并配置以 X 射线谱仪、电子能量损失谱仪等,这样可对样品的组织、结构和成分进行原位对应的综合性分析,使其能成为高分辨分析电子显微镜.例如,日本电子公司出品的 JEM-2010,飞利浦公司的 Tecnai-20 和日本日立公司的 HF-2200 及其系列分析电子显微镜近几年来相继问世.这些高性能的分析电子显微镜呈现出诸多技术的发展.场发射电子枪的商业化使电子显微镜获得相干性好,照明亮度高和能量发散小的电子源.在原双聚光镜的基础上加入小聚光镜和物镜前置磁场作为会聚透镜,可获得平行或大角度会聚的纳米尺度电子束以满足不同成像和衍射的需要.能量过滤器的问世极大地改善了电子的单色性,从而显著地提高了电子显微像和电子衍射花样的质量.物镜的球差系数通过特殊的技术可以被校正为零或负值,这一突破性的技术发展使透射电子显微镜的分辨率进一步提高.慢扫描 CCD 和电子成像板实现了电子显微像和电子衍射花样的数字化,因此可以脱机和在线分析和处理图像数据.仪器的计算机控制使透镜系统获得最佳条件变得很容易,并可自动进行消像散和聚焦.

电子显微镜的诞生,首先在医学生物上应用,随后用于金属材料的研

究. 在早期的研究中, 由于金属样品的制备问题, 只能采用间接的复型技术. 1949 年, Heidenreich 第一个用透射电子显微镜观察了用电解减薄的铝试样, 他的工作说明了即使对电子具有强烈散射的金属也是能够在电子显微镜中观察的. 自从 50 年代后期, 材料的显微组织和亚结构的研究有着决定性的突破. 在这期间, 英国剑桥大学的 Hirsch 和他的合作者, 首先发展了电解减薄金属试样技术和建立薄晶体电子衍射运动学和动力学理论, 成功地分析了透射电子显微镜中所观察到的图像, 例如位错、层错等. 各种晶体缺陷以前只能在理论上描述和间接地演示, 现在能直接在电子显微镜下观察到.

1956 年, Menter 用双束电子成像的方法, 在电子显微镜下直接观察酚菁铂晶体中 $(20\bar{1})$ 点阵平面间距为 1.2 nm 的条纹像, 开创了高分辨电子显微术. 实验高分辨电子显微术的形成是在 20 世纪 70 年代初, 日本的 Uyeda 等人和美国亚利桑那州立大学电子显微镜实验室的 Lijima 相继拍摄出称为结构像的照片, 证实了 Cowley 按照相位衬度提出的多层法模型的正确性. 随着该理论的日趋成熟, 借助计算机可对不同厚度晶体的成百束衍射束在各种成像条件下重构高分辨像作细致模拟, 使高分辨像的解释有了坚实的理论基础. 因此, 可从高分辨结构像了解原子点阵的排列, 打开了观察原子世界的大门. 70 年代末日本大阪大学应用物理系教授 H. Hashimoto 应用透射电子显微镜直接观察到单个重金属原子 (金原子) 及原子集团中的近程有序排列, 并用快速摄影记录下原子跳动的踪迹, 终于实现了人类 2000 年来直接观察原子的夙愿. 20 世纪 90 年代末, 物镜球差校正器的研制成功, 使其安装在第一台场发射透射电子显微镜的点分辨率从 0.24 nm 提高到 0.13 nm, 并用负球差系数成像技术首次获得氧化物中单氧原子列清晰的高分辨像.

自从 1939 年 Kossel 和 Möllenstedt 发现了会聚束电子衍射后, 随着 20 世纪 60 年代微细电子束技术的出现, 会聚束电子衍射理论和应用得到系统的研究和发展, 至今已成为高分辨分析电子显微学的重要分支, 能用于晶体对称性的测定, 微区点阵参数的精确测定和薄晶体厚度和晶体势函数的测定.

20 世纪 90 年代发展了高分辨原子序数衬度成像技术, 这种扫描透射电子显微镜高角环形暗场像中的亮点总是反映真实的原子, 像的解释一般不需要繁琐复杂的计算机模拟, 并且亮点的强度与原子序数的平方成正比, 由此能得到原子分辨率的化学成分信息.

伽博 (Gabor) 在 1948 年提出了相干衍射的概念——全息成像原理, 用这种方法可以显示电子波的相位和振幅. 电子全息术在近十几年来随

商业化场发射枪电子显微镜的出现开始在材料研究中得到实际应用,显示出它在晶体陶瓷界面、薄膜和纳米材料的磁学和电学性能研究中的独特优点。

在 20 世纪 60 年代末被研制出的 X 射线能谱仪,在 70 年代中期被用于透射电子显微镜对薄样品的成分分析,随后电子能量损失谱仪的问世,不仅弥补了 X 射线能谱仪在超轻元素分析的不足,同时克服了 X 射线能谱仪微分析与高分辨成像的不兼容性,从而使现代的分析电子显微镜同时具有高分辨结构成像和高空间分辨率微区成分分析的功能,为材料的结构和成分表征提供了有力的工具。

50 多年来的实践证明,电子显微镜是 20 世纪最重大的发明之一。Ruska 教授由于他的先驱工作给科学带来的巨大贡献,从而获得了 1986 年的诺贝尔物理学奖。随着电子显微镜的进一步完善和各种电子显微术的产生和发展,毫无疑问,电子显微镜将对科学的发展产生不可估量的作用。

第一章 分析电子显微镜的构造及其功能

1.1 电子波长和电磁透镜^[1,2]

分析电子显微镜(AEM: analytical electron microscope)是具有成分分析功能的透射电子显微镜(TEM: transmission electron microscope). 它是一种以高能电子束为照明源,通过电磁透镜将穿过样品的电子(即透射电子)聚焦成像的电子光学仪器. 电子束照明源和电磁透镜是透射电子显微镜有别于光学显微镜的两个最主要的组分.

1.1.1 电子波长

1924年,德布罗意(de Broglie)鉴于光的波粒二象性提出这样一个假设:运动的实物粒子(静止质量不为零的那些粒子:电子、质子、中子等)都具有波动性质,后来被电子衍射实验所证实. 运动电子具有波动性使人们想到可以用电子束作为电子显微镜的光源. 对于运动速度为 v ,质量为 m 的电子,波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1.1)$$

式中, h 为普朗克常量.

一个初速度为零的电子,在电场中从电位为零处开始运动,因受加速电压 U (阴极和阳极的电位差)的作用获得运动速度为 v ,那么加速每个电子(电子的电荷为 $-e$)所做的功(eU)就是电子获得的全部动能,即

$$\begin{aligned} eU &= \frac{1}{2}mv^2 \\ v &= \sqrt{\frac{2eU}{m}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

加速电压比较低时,电子运动的速度远小于光速,它的质量近似等于电子的静止质量,即 $m \approx m_0$,合并(1.1)和(1.2)式得

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} \quad (1.3)$$

把 $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, $m_0 = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 代入(参见附录1)(1.3)式即为

$$\lambda = \left(\frac{1.5}{U} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

式中 λ 以 nm 为单位, U 以 V 为单位. 上式说明电子波长与其加速电压平方根成反比. 加速电压越高, 电子波长越短.

对于低于 500 eV 的低能电子来说, 用公式(1.4)式计算波长已足够准确, 但一般透射电子显微镜的加速电压在 80 ~ 200 kV 或更高, 而超高压电子显微镜的电压在 1 000 ~ 2 000 kV. 对于这样高的加速电压, 上述近似不再满足, 因此必须引入相对论校正, 即

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2}} \quad (1.5)$$

式中 c 为光速. 相应的电子动能为

$$eU = mc^2 - m_0c^2 \quad (1.6)$$

整理(1.1)、(1.5)、(1.6)三式得

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U(1 + eU/2m_0c^2)}} \quad (1.7)$$

与(1.3)式相比, (1.7)式中 $(1 + eU/2m_0c^2)$ 为相对论校正因子. 在加速电压 U 为 50 kV、100 kV 和 200 kV 时, 这个修正值分别约为 2%、5%、10%. 表 1.1 中列出了不同加速电压下电子的波长和速度. 从表中可知, 电子波长比可见光波长短得多. 以电子显微镜中常用的 80 ~ 200 kV 的电子波长来看, 其波长仅为 0.002 51 ~ 0.004 18 nm, 约为可见光波长的十万分之一.

表 1.1 不同加速电压下的电子波长和速度

U/kV	λ/nm	$V/(10^{11} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1})$
40	0.006 01	1.121 6
60	0.004 37	1.338
80	0.004 18	1.506
100	0.003 70	1.644
200	0.002 51	2.079
500	0.001 42	2.587
1 000	0.000 87	2.822

1.1.2 电磁透镜

一定形状的光学介质界面(如玻璃凸透镜旋转对称的弯曲折射界面)可使光波聚焦成像,而特殊分布的电场、磁场,也具有玻璃透镜类似的作用,可使电子束聚焦成像的电场和磁场统称为电子透镜(electron lens)。人们把用静电场做成的透镜称为静电透镜(electrostatic Lens)。最初静电透镜既用于电子枪又用于成像透镜,而现在只用于电子枪,成像透镜采用更安全的电磁透镜(electromagnetic lens),因此下面仅讨论电磁透镜的聚焦原理和特点。

磁场 B 对电荷量为 $-e$ 和速度为 v 的电子的作用力,即洛伦兹力,其矢量表达式为

$$F = -e(v \times B) \quad (1.8)$$

F 的大小为

$$F = evB \sin(\theta, B) \quad (1.9)$$

F 垂直于电荷运动速度 v 和磁感应强度 B 所决定的平面, F 的方向按矢量叉积($B \times v$)的右手法则来确定。为了便于分析电磁透镜聚焦原理,把透镜磁场中任意一点的磁感应强度 B 分解为平行于透镜主轴的轴向分量 B_z 和与之垂直的径向分量 B_r ,如图 1.1(a)所示。

如果一束速度为 v 的电子沿着透镜主轴方向射入透镜,其中精确的沿轴线运动的电子不受磁场力作用而不改变运动方向,由(1.9)式可知,轴线上磁感应强度径向分量为零。而其他与主轴平行的人射电子将受到电子所处位置磁感应强度径向分量 B_r 的作用,产生切向力 $F_t = evB_r$,使电子获得切向速度 v_t ,如图 1.1(b)所示。一旦电子获得切向速度 v_t ,开始做圆周运动的瞬间,由于 v_t 垂直于 B_z ,产生径向作用力 $F_r = ev_t B_z$,使电子向轴偏转。结果使电子做如图 1.1(c)、(d)所示的那样的圆锥螺旋运动。一束平行于主轴的人射电子,通过电磁透镜后被聚焦在轴线上一点,即焦点。这与光学玻璃凸透镜对平行于轴线入射的平行光聚焦作用十分相似[见图 1.1(e)]。

一、电磁透镜的折射行为

实验和理论证明,电子束在电磁透镜中的折射行为和可见光在玻璃透镜中的折射行为相似,满足下列性质:

- (1) 通过透镜光心的电子束不发生折射;
- (2) 平行于主轴的电子束,通过透镜后聚焦在主轴上一点 F ,称为焦点;经过焦点并垂直于主轴的平面称为焦平面;
- (3) 一束与某一副轴平行的电子束,通过透镜后将聚焦于该副轴与

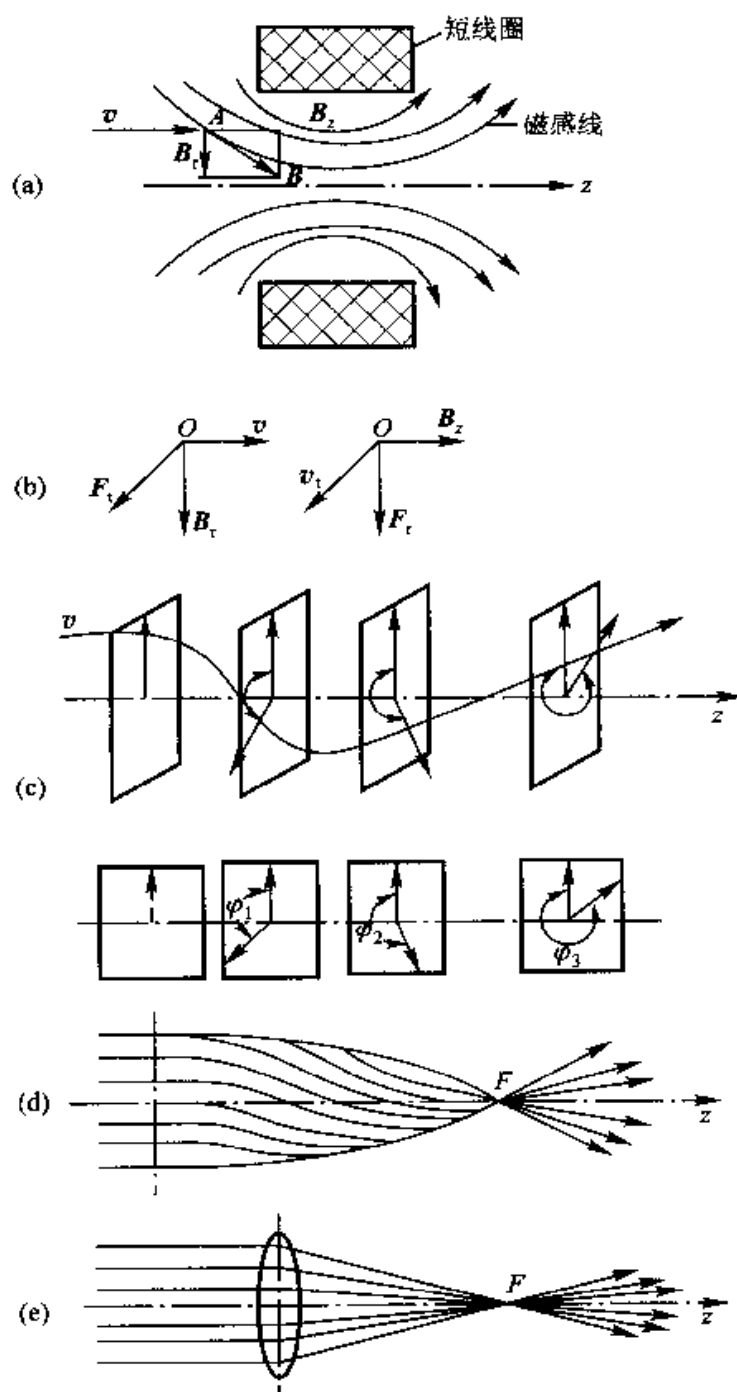


图 1.1 电磁透镜聚焦原理

焦平面的交点上。

二、电磁透镜的变焦

电磁透镜与玻璃透镜一个显著不同的特点是它的焦距(f)可变。经验公式表明：

$$f = K \frac{U_c}{(IN)^2} \quad (1.10)$$

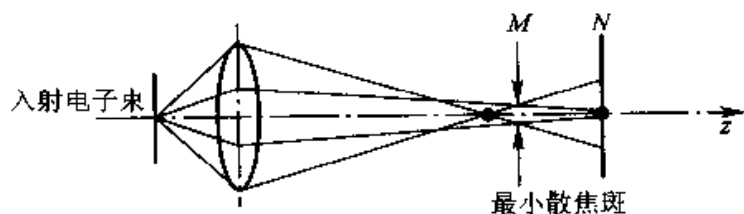
式中, K 是常数, U_i 是经相对论校正后的电子加速电压. 从(1.10)式中可知, 电磁透镜焦距与激磁安匝数(IN)的平方成反比, 也就是说, 无论激磁电流(I)方向如何改变, 焦距总是正的, 这表明电磁透镜总是会聚透镜. 激磁线圈匝数(N)是固定不变的, 只要调节激磁电流就可方便地改变电磁透镜的焦距.

三、电磁透镜的像差

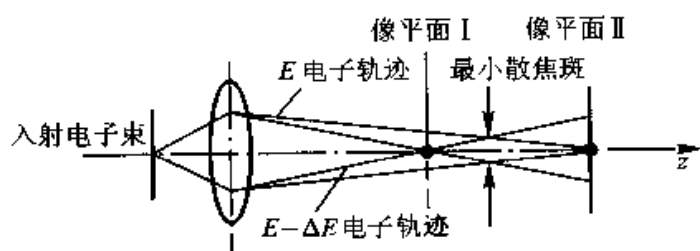
电磁透镜像玻璃透镜一样, 也要产生像差, 即使在不考虑电子衍射效应对成像的影响下, 也不能把一个理想的物点聚焦为一个理想的像点. 电磁透镜的像差也分为两类: 一类是因透镜磁场的几何缺陷产生的, 叫做几何像差, 它包括球面像差(球差)、像散等; 另一类是由电子的波长或能量非单一性引起的色差.

1. 球差

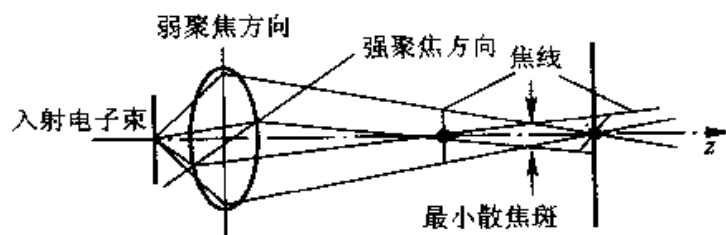
球差是由电磁透镜磁场中, 近轴区域(也称傍轴区域)对电子束的折射能力与远轴区域不同而产生的. 图 1.2(a)示意地表现出这种缺陷. 当一个理想的物点所散射的电子经过有球差的透镜后, 近轴电子聚焦在光轴的 O 点, 如果在 O 点作一平面 N 垂直于光轴, 此平面称为高斯像平面.



(a) 球差



(b) 像散



(c) 色差

图 1.2 电磁透镜的像差

所有近轴电子在高斯像平面上得到清晰的像,而远轴电子和近轴电子不交在一点上,而分别被会聚在一定的轴向距离上.因此,无论平面 N 位于何处,对所有参加成像的电子而言,我们不能得到清晰的图像,在平面 N 上仅呈现一个模糊的圆斑.但在这聚焦距离内可以找到一个适当位置,如垂直于光轴的 M 平面,在此平面获得比较清晰、具有最小直径的圆斑称为“最小散焦斑”.最小散焦斑的半径: $\Delta r'_s = C_s \alpha^3 M$,折算到透镜物平面时,有

$$\Delta r_s = \frac{\Delta r'_s}{M} = C_s \alpha^3 \quad (1.11)$$

式中, M 为透镜的放大倍率, C_s 为球差系数, α 为透镜孔径半角.由此可见,随着 α 增大,透镜的分辨率将迅速变差,为减小球差,孔径半角 α 宜取得小些.

2. 像散

像散是由于透镜的磁场非旋转对称引起的一种缺陷.电磁透镜极靴圆孔有点椭圆度,或者极靴孔边缘的污染等都会引起透镜磁场的非旋转对称.此时,在透镜磁场的同样径向距离,但在不同方向上对电子的折射能力不一样,一个物点散射的电子,经过透镜磁场后不能聚焦在一个像点,而交在一定的轴向距离上,如图 1.2(b) 所示.在该轴向距离内也存在一个最小散焦斑,称为像散散焦斑.其半径(折算到透镜物平面)可由下式确定:

$$\Delta r_A = \Delta f_A \alpha \quad (1.12)$$

式中, Δf_A 为由透镜磁场非旋转对称产生的焦距差.像散是像差中对电子显微镜获得高分辨本领有严重影响的缺陷,但它能通过消像散器有效地加以补偿矫正.

3. 色差

色差是由于成像电子波长(或能量)变化引起电磁透镜焦距变化而产生的一种像差.波长较短,能量较大的电子有较大的焦距;波长较长、能量较小的电子有较短的焦距.一个物点散射的具有不同波长的电子进入透镜磁场后,将沿着各自的轨迹运动,结果不能聚焦在一个像点,而分别在一定的轴向距离范围内,如图 1.2(c) 所示,其效果与球差相似.在该轴向距离范围内也存在着一个最小散焦斑,称为色差散焦斑.其折算到透镜物平面上的半径由下式确定:

$$\Delta r_0 = C_0 \cdot \alpha \cdot \left| \frac{\Delta E}{E} \right| \quad (1.13)$$

式中, C_0 为电磁透镜的色差系数, $\Delta E/E$ 为成像电子束能量变化率.造成电子束能量变化的原因很多,主要由两方面的因素:① 电子枪加速电压的不稳定,引起照明电子束的能量波动;但目前电子显微镜的高压稳定度在一分钟内

$|\Delta u/u|$ 小于 $10^{-6} \sim 10^{-5}$, 能够获得近单一能量的电子; ② 即使单一能量的电子束通过样品后, 也将与样品原子的核外电子发生非弹性散射而造成能量损失. 样品越厚, 电子能量损失幅度越大, 色差散焦斑越大. 在电子显微镜下观察的样品厚度通常小于 200 nm , 因而由此引起的色差通常可以不考虑.

另外, 透镜电流的波动 ΔI , 虽然与电子速度无关, 但 ΔI 也影响焦距的变化, 同样造成像的失焦现象. 因此也必须保持透镜电流的很好稳定度以致使焦距的变化引起的色差可忽略不计, 目前电子显微镜的设计已满足这一要求.

1.2 构造及其特性

图 1.3 是分析电子显微镜的剖面图, 图中标出了各组成部分的名称.

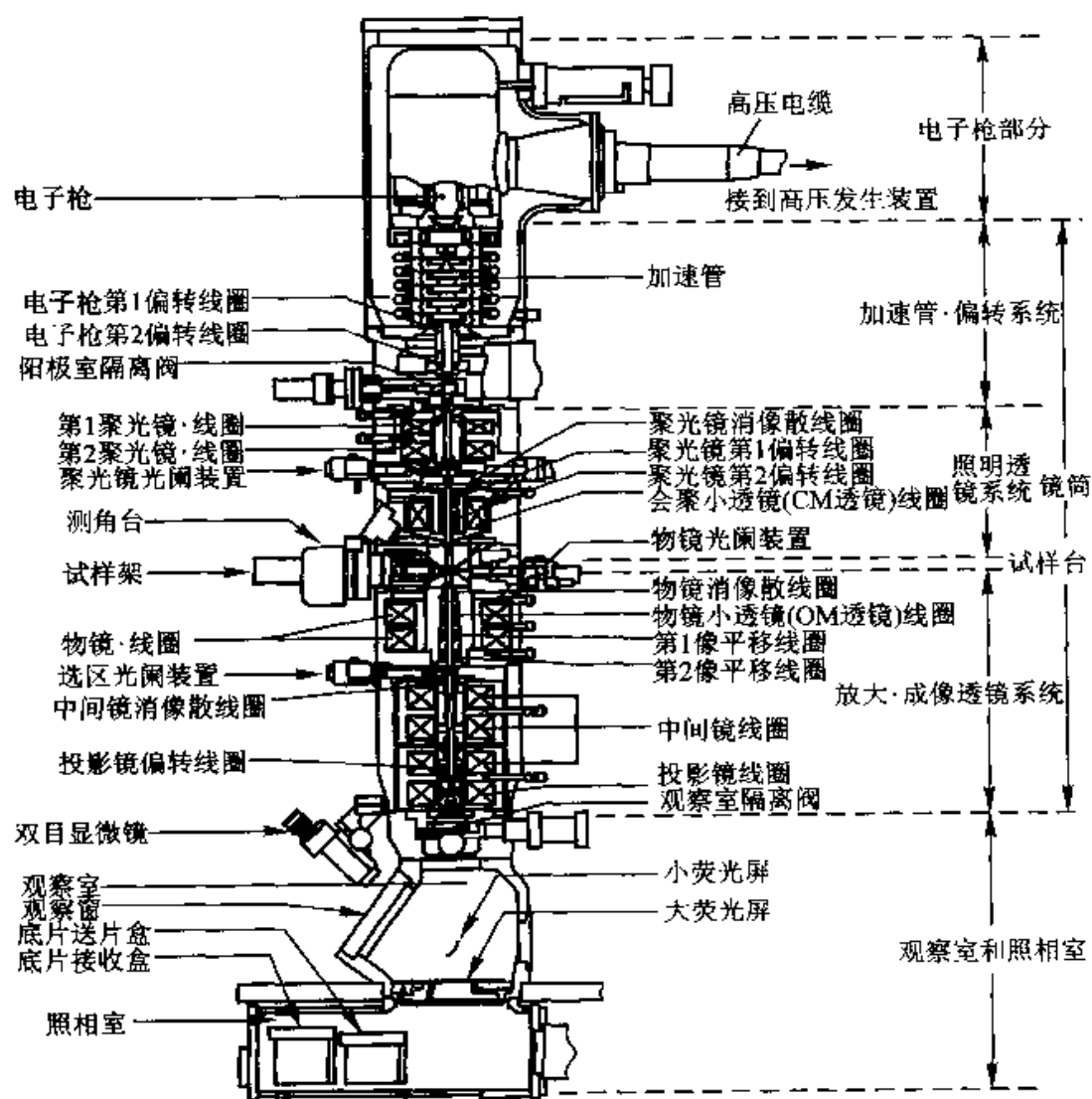


图 1.3 透射电子显微镜的剖面图

分析电子显微镜主要由电子光学系统(又称镜筒)、真空系统和供电系统三大部分组成。

镜筒是透射电子显微镜的主体部分,其内部的电子光学系统自上而下顺序地排列着电子枪、聚光镜、样品室、物镜、中间镜、投影镜、荧光屏和记录系统等装置。根据它们的功能不同又可将电子光学系统分为照明系统、样品室、成像系统和图像观察及记录系统。

1.2.1 照明系统^[3,4]

照明系统由电子枪、聚光镜和相应的平移对中、倾斜调节装置组成,其作用是提供一束亮度高、相干性好和束流稳定的照明源。通过聚光镜的控制可以实现从平行照明到大会聚角的照明条件。为满足中心暗场成像的需要,照明电子束可在 $2^{\circ} \sim 3^{\circ}$ 范围内倾斜。

一、电子枪

电子枪是透射电子显微镜的光源,要求发射的电子束亮度高、电子束斑的尺寸小,发射稳定度高。电子枪大致可分为热电子发射型和场发射型两种类型。过去的透射电子显微镜中使用的是热电子发射型的热阴极三极电子枪,它是由阴极、阳极和栅极组成,如图 1.4 所示。

阴极为 $0.1 \sim 0.95 \text{ mm}$ 的“V”形钨丝。当加热钨丝时,钨丝的尖端温度可高达 $2\,000^{\circ}\text{C}$ 以上。阴极与阳极之间加有高电压,电子在高电压的作用下加速从电子枪中射出,形成电子束。在阴极与阳极之间有一栅极(又称控制极),它比阴极还负几百至几千伏的偏压,它起着对阴极电子束流发射和稳定控制的作用。同时,由阴极、栅极、阳极所组成的三极静电透镜系统对阴极发射的电子束起着聚焦的作用。在阳极孔附近形成一个直径小于 $50 \mu\text{m}$ 的第一交叉点,即通常所说的电子源,或称点光源。

为了提高照明亮度,随后发明了电子逸出功小的六硼化镧(LaB_6)作阴极。它比钨丝阴极的亮度高 $1 \sim 2$ 数量级,而且使用寿命增长。 LaB_6 电子枪的结构原理如图 1.5 所示。阴极为 LaB_6 杆,其尖端半径仅为几个微米,另一端浸入油散热器中。 LaB_6 被环绕其周围的钨丝圈加热升温,钨丝圈相对阴极保持负电位,以大电流通过钨丝圈。 LaB_6 在钨丝圈的热辐射

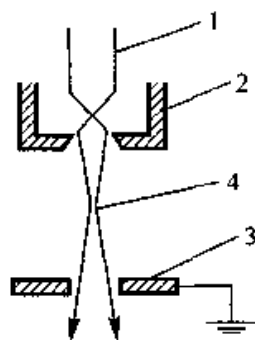


图 1.4 电子枪结构示意图

1——阴极;2——栅极;
3——阳极;4——电子束交叉点

和电子轰击下被加热而发射电子,在阳极附近形成电子源。

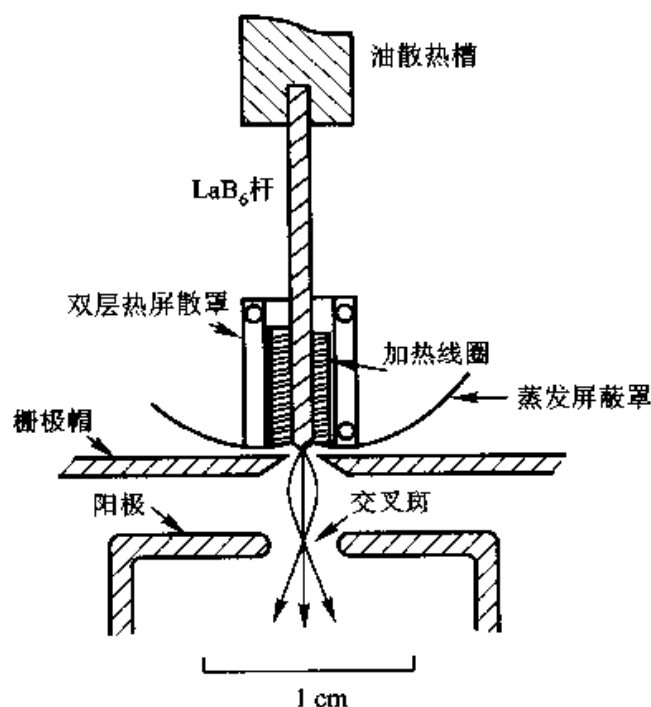


图 1.5 LaB_6 电子枪的结构原理图

目前亮度最高的电子枪是场发射电子枪 (FEG; field emission gun), 其结构原理如图 1.6 所示。在金属表面加一个强电场, 金属表面的势垒就变小, 由于隧穿效应, 金属内部的电子穿过势垒从金属表面发射出来, 这种现象称为场发射。冷场发射不需要任何热能, 阴极中的电子在大电场作用下可直接克服势垒离开阴极。阴极为有一尖端 (曲率半径 $< 10 \text{ nm}$) 的钨 $\langle 111 \rangle$ 位向的单晶杆, 以便获得低功函数和高发射。这样低的功函数只能在清洁的表面上获得, 即表面上无其他种类的外来原子。所以场发射需

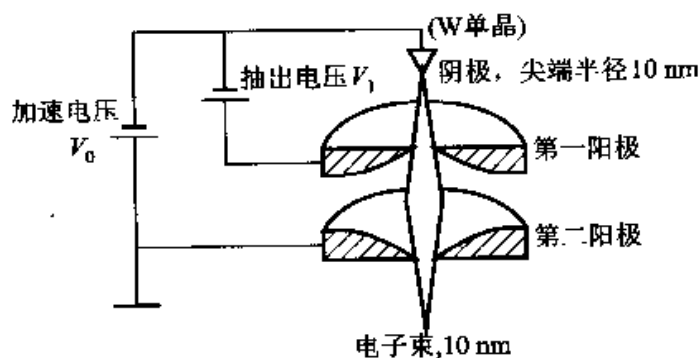


图 1.6 场致发射电子枪结构原理图

要极高的真空度,应为 $10 \mu\text{Pa}$ 或更高. 阴极对阳极为负电压,其尖端电场非常强 ($>10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$),以致电子能够借助“隧道”穿过势垒离开阴极. 场发射电子枪不需要偏压(栅极),在阴极灯丝下面加一个第一阳极,此电压不能加得太高(只加 5 kV),以免引起放电把灯丝打钝. 在其下再加几十千伏的第二阳极作静电系统,聚焦电子束并加速. 由于冷阴极 FEG 不依靠热能发射电子,所以发射的电子能量发散度很小,仅为 $0.3 \sim 0.5 \text{ eV}$,故有非常好的能量分辨率. 但发射是在室温下进行的,所以在发射极上就会产生残留气体分子的离子吸附而产生发射噪声,同时伴随着吸附分子层的形成而使发射电流逐渐降低,因此,必须定期进行除去吸附分子层的闪光处理,即在发射极尖端上瞬时通过大电流,除去尖端表面吸附分子层的处理.

热阴极 FEG 可克服冷阴极 FEG 的上述缺点. 在施加强电场的状态下,如果将发射极加热到比热电子发射低的温度 ($1600 \sim 1800 \text{ K}$),由于电场的作用,电子越过变低的势垒发射出来,这称为肖特基效应. 由于加热,电子的能量发散为 $0.6 \sim 0.8 \text{ eV}$,较冷阴极 FEG 稍增大,但发射不产生离子吸附,发射噪声大大降低,而且不需要闪光处理,可以得到稳定的发射电流.

高亮度的 LaB_6 和场发射电子枪特别适用于高分辨成像和微区成分分析,尽管它们的价格昂贵(尤其是场发射电子枪),而且为了保持电子枪的寿命和发射率,它们需要很高的真空度,但是高性能的分析电子显微镜配备场发射电子枪是必需的. 各种电子枪特性的比较列于表 1.2 中.

表 1.2 各种电子枪特性比较^[3,4]

类 型	钨 丝	LaB_6	热场发射	冷场发射
亮度(200 kV)/($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$)	5×10^5	5×10^6	5×10^8	5×10^8
光源直径/ μm	50	50	$0.01 \sim 0.1$	$0.01 \sim 0.1$
阴极温度/K	2800	1800	$1600 \sim 1800$	300
工作真空/Pa	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-8}
寿命/h	$60 \sim 200$	1000	$1000 \sim 2000$	>2000
稳定性/ h^{-1}	1%	3%	6%	5%
能量发散度/eV	2.3	1.5	$0.6 \sim 0.8$	$0.3 \sim 0.5$

二、聚光镜

在光学显微镜中,旋转对称的玻璃透镜可使可见光聚焦成像,而特殊分布的电场、磁场,也具有玻璃透镜类似的作用,可使电子束聚焦成像,人

们把静电场做成的透镜称为“静电透镜”(如电子枪中三极静电透镜),用电磁场做成的透镜称为“电磁透镜”.透射电子显微镜的聚光镜、物镜、中间镜和投影镜均是“电磁透镜”.图 1.7 是一个典型的电磁透镜的剖面图.它是一个软磁铁壳、一个短线圈和一对中间嵌有环形黄铜的极靴组成的.软磁铁壳可以屏蔽磁感线,减少漏磁;高磁导率材料制成的极靴在环形间隙处可获得更强的磁场,形成近似理想的“薄透镜”.聚光镜的作用是会聚从电子枪发射出来的电子束,控制束斑尺寸和照明孔径角.现在的高性能透射电子显微镜在原双聚光镜系统中再增加一个会聚小透镜(或称小聚光镜),并利用物镜的前置磁场来获得不同的照明条件.图 1.8 显示出照明透镜系统的光路图.在图 1.8(a)中,会聚小透镜的激磁电流很强,使电子束会聚在物镜前置场的前焦点的位置,电子束平行照射到试样很宽的区域,由此得到相干性好的电子显微像.在图 1.8(b)中,关闭会聚小透镜的激磁电流,由于物镜前置场的作用,电子束被会聚在试样上,由此得到大的会聚角(α_1)和高强度的电子束,其适用于能谱仪(EDS: energy dispersive spectroscopy)对微小区域的成分分析.图 1.8(c)是通过小的聚光镜光阑和小的会聚角(α_2)来获得照明区域小的、相干性好的电子显微像,也可使用这种照明条件获得纳米束电子衍射(NBD: nano-beam electron diffraction)花样.对于图 1.8(b)和(c)模式,适当激发会聚小透镜的激磁电流,使用不同的第二聚光镜光阑,从而获得不同会聚角的入射电子束,这是适用于会聚束电子衍射(CBED: convergent beam electron diffraction)模式.为了消除聚光镜的像散,在第二聚光镜下方装有消像散器.另外为了能方便地调整电子束地照明位置,在聚光镜与样品之间设有一个电子束对中装置,实施电子束平移(beam shift)和电子束倾斜(beam

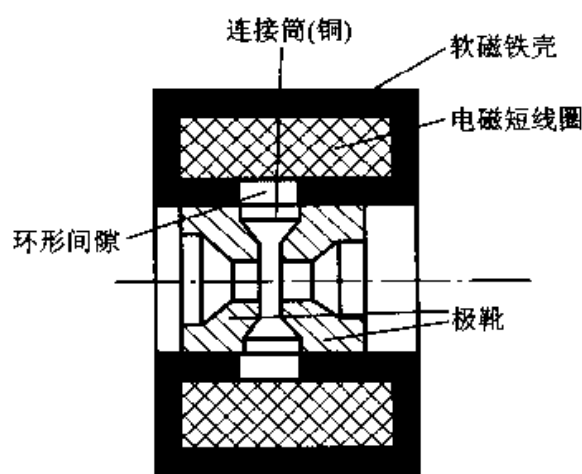


图 1.7 典型的电磁透镜剖面图

tilt) 调整以及电子束扫描 (beam scan), 它是通过电磁偏转线圈来实现调节的, 其原理如图 1.9 所示。

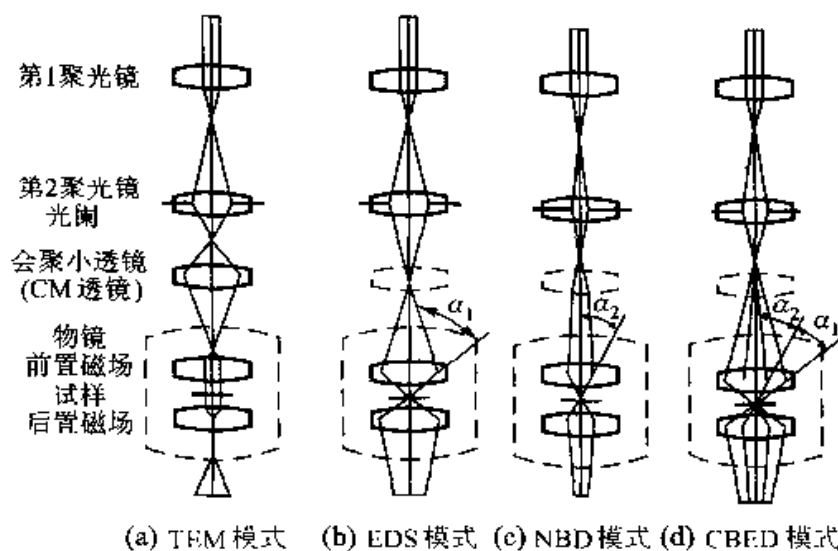


图 1.8 照明透镜系统的光路图

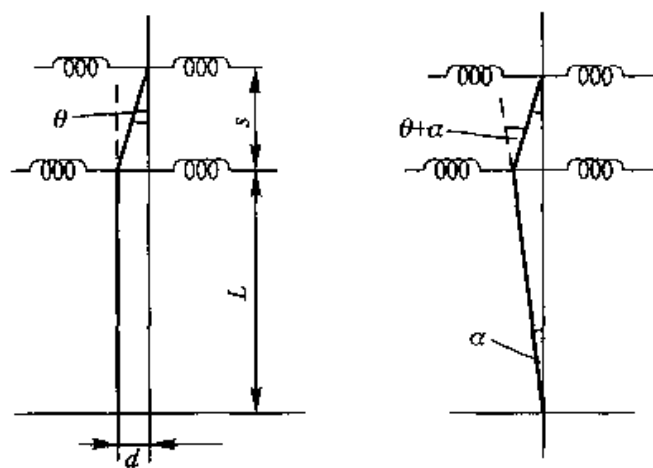


图 1.9 聚光镜电子束对中系统工作原理图

如果下线圈和上线圈均使电子束偏转相同角度, 但两者偏转方向相反, 则会得到单纯的平移, 移动距离 $d = s\theta$ 。如果下线圈反向偏转角度大于上线圈, 其为 $\theta + \alpha$, 当 $s\theta = L\alpha$, 则可使照明束斑不移动。

除此外, 装有电子束移动电路, 可使电子束在试样上位置移动, 即实现电子束在样品表面进行二维扫描的功能。

1.2.2 多功能样品室

它的主要作用是通过样品室承载样品台,并能使样品平移,以选择感兴趣的样品视域,再借助双倾样品台可使样品位于所需的晶体学位向进行观察。样品室内还可分别装有加热、冷却或拉伸等各种功能的侧插式样品座,以满足相变、形变等过程的动态观察。动态观察样品台通常只具有单倾功能,即只能使样品绕样品杆长轴方向旋转,现在已开发出动态观察的双倾台。样品台及其双倾旋转方向示意如图 1.10 所示。加热和冷却侧插式样品架外观如图 1.11 所示。

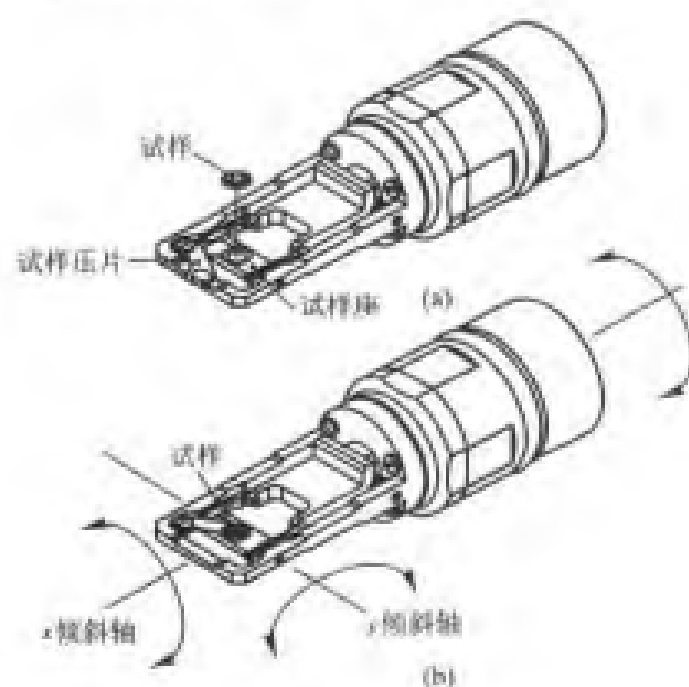


图 1.10 样品台及其双倾旋转方向



图 1.11 加热和冷却侧插式样品架外观

(1) 样品加热架:样品加热架是可选择附件.它与侧插式角读样品台结合在一起,因此,对加热样品能进行绕 x 轴在 $\pm 40^\circ$ 内倾转.加热样品与通常样品一样,直径为3 mm.加热最高温度一般可到800℃.在加热到某温度保温30分钟后,温度的稳定度通常为每分钟 $\pm 1^\circ\text{C}$.

(2) 样品拉伸架:样品拉伸架也是可选择附件.它与侧插式角读样品台结合在一起,因此,对拉伸样品能进行绕 x 轴在 $\pm 40^\circ$ 内倾转.拉伸样品可以是直径为3 mm,或者最大尺寸是5 mm $\times$ 8 mm矩形样品.样品台有2 mm内可调节的间隙,电子束通过该间隙照射样品.最大的拉伸长度为2.5 mm,根据不同放大倍率观察的需要,拉伸速度可在0.002~0.01 mm/s内调节.最大拉力可达9.8 N.

1.2.3 成像系统^[4]

成像系统是由物镜、中间镜和投影镜组成.物镜是成像系统的第一级透镜,由于它是第一次成像的透镜,因此它的分辨本领决定了透射电子显微镜的分辨率.为了获得最高分辨、高质量的图像,物镜采用球差系数小的强激励磁、短焦距透镜,借助物镜光阑进一步降低球差和提高像衬度,配有消像散器消除像散.图1.12是通常的电子显微镜的物镜极靴的剖面图.在极靴之间形成旋转对称的强磁场.试样位于极靴中间,在试样下面是物镜光阑,而在物镜的下极靴下面装有消像散器.

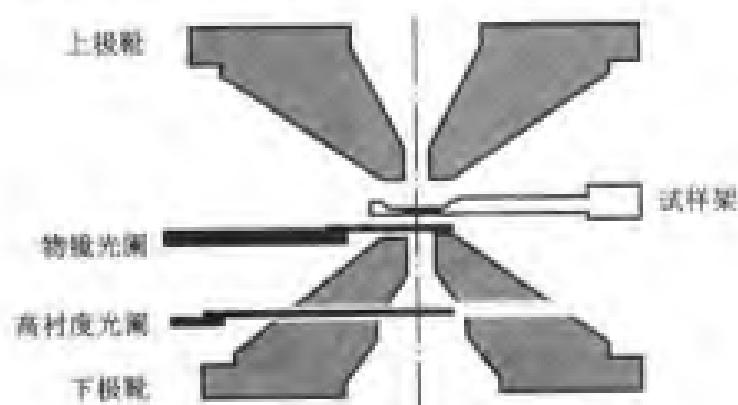


图 1.12 物镜极靴剖面图

中间镜和投影镜是将来自物镜给出的样品形貌像或衍射花样进行分级放大.通过成像系统透镜的不同组合可使透射电子显微镜从50倍左右的低倍到一百万倍以上的高倍的放大倍率内变化.透射电子显微镜放大倍率的绝对精度通常为5%~10%.因此,对于要求更高精度的情况下,通常用已知晶面间距的试样作标样,用它的晶格条纹间距来确定放大

倍率。

1.2.4 图像观察与记录系统^[4]

该系统由荧光屏、照相机和数据显示器等组成。投影镜给出的最终像显示在荧光屏上,通过观察窗,我们能观察到荧光屏上呈现的电子显微像和电子衍射花样。通常,观察窗外备有 10 倍的双目光学显微镜,其用于对图像和衍射花样的聚焦。对观察到的图像和衍射花样需要记录时,将荧光屏竖起后,它们就被记录在荧光屏下方的照相底片上。

一、慢扫描 CCD 摄像机

用视频摄像机记录透射电子显微像和使图像再生的方法可以方便地用于动态观察和快速记录图像以避免振动或热漂移对图像的影响,尤其在加热动态观察中,快速记录图像可极大节省稳定热漂移所需的时间。这种图像记录方法不仅可以多人一起观察,而且可以将图像输入计算机进行数字化处理和即时复制等。

电子显微镜中通常使用慢扫描电荷耦合器件 (CCD; charge-coupled device) 摄像机,其结构示于图 1.13 中。钇铝石榴石 (YAG; yttrium aluminium garnet; $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) 闪烁器将入射电子转换成光信号,并通过纤维光导板到达 CCD 上。CCD 表面的半导体电极将光转换成与该光的强度成比例的电荷量,并暂时积累在各像素的电极上。这种积累的电荷依次从相邻的像素的输出端取出,检测其电信号。对于慢扫描 CCD 摄像机,从采

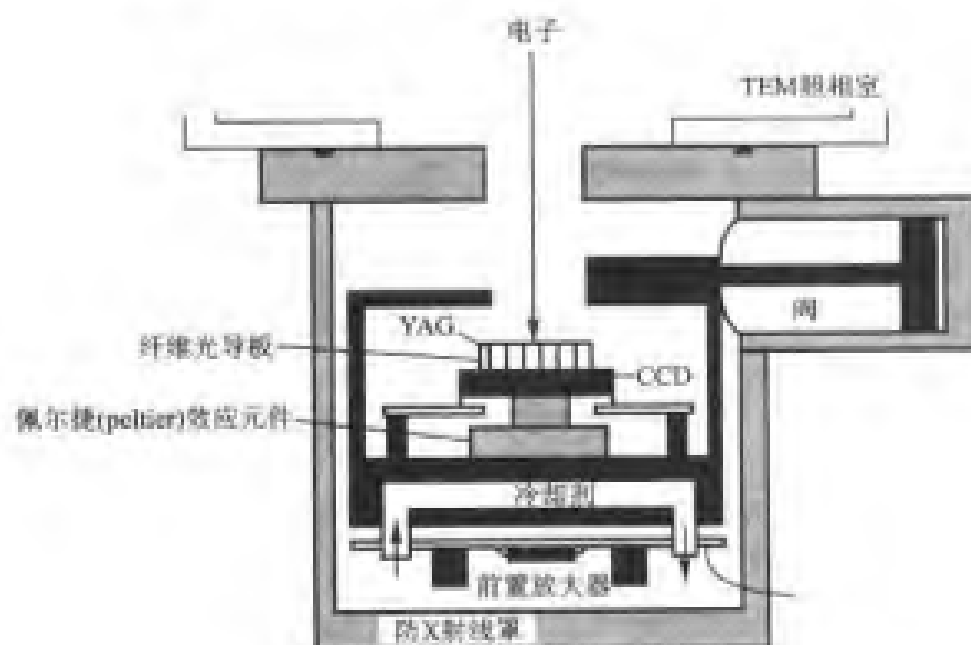


图 1.13 慢扫描 CCD 剖面图

集图像、转换成数字图像到监视器上显示出来仅需要几秒钟的时间. 对于慢扫描 CCD 摄像机, 由于其一边低速扫描一边积累电荷、检测信号, 因此它比通常的 CCD 摄像机检测灵敏度高、动态范围宽.

二、成像板

用于电子显微镜的成像板 (imaging plate) 与最初开发用于 X 射线的成像板是一样的. 它是在塑料片基上涂上掺 Eu^{2+} 荧光物质的二维记录材料. 它比 X 射线用的光板的尺寸 ($99.6 \text{ mm} \times 80.9 \text{ mm}$) 小. 图 1.14 示出成像板记录图像和再生的原理. 当电子束照射到光激励隐像显现性物质上将形成电子-空穴对. 电子被荧光体的缺陷部位 (阴离子的空格点) 捕获, 而空位被 Eu^{2+} 捕获. 如果将激光束照射到这种光激励隐像显现性荧光体上, 被捕获的电子就被释放在导带中, 与空位再结合后发出光. 这种光被光电倍增管转变成放大的电信号, 最后再生成图像. 图像的数据被读取后, 当成像板遇到强可见光时, 残余的电子-空穴对几乎完全消除, 由此成像板可以反复使用. 成像板和慢扫描 CCD 摄像机的性能比较列于表 1.3 中.

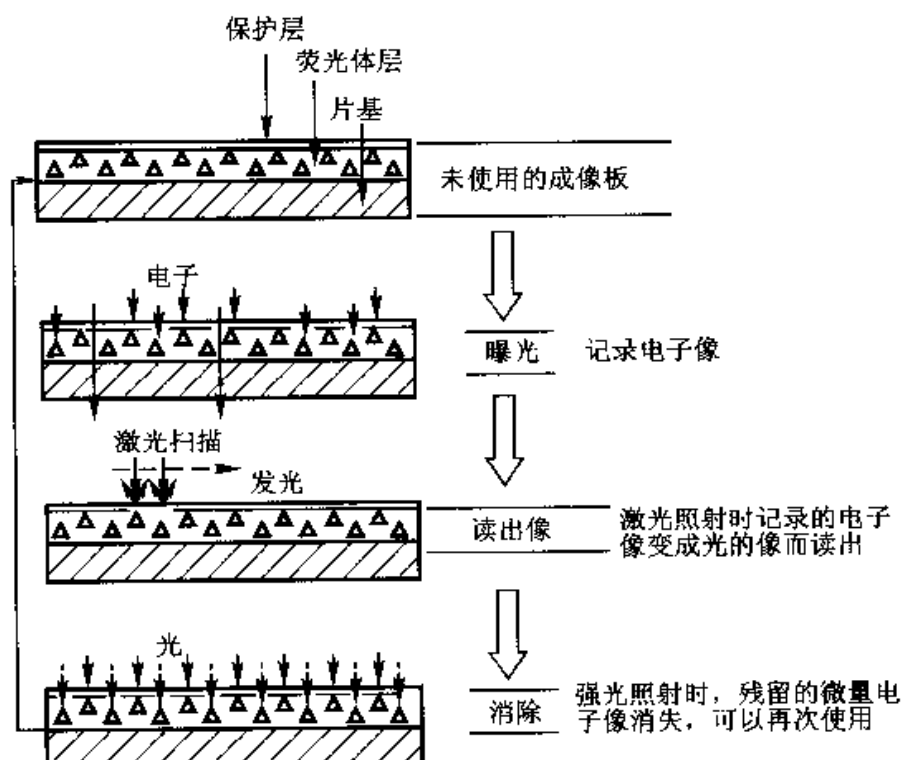


图 1.14 成像板记录图像和再生的原理

表 1.3 成像板和慢扫描 CCD 摄像机的性能比较^[4]

	像素尺寸	像素数目	动态范围	特 征	使用时的 注意事项
成像板	25 $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ (50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$)	3 000 $\times$ 3 760 (2 048 $\times$ 1 536)	4 ~ 5 个 数量级	和底片一样 可以装在各 种电子显微 镜中	有衰减特性
慢扫描 CCD 摄像机	24 $\mu\text{m} \times 24 \mu\text{m}$	1 024 $\times$ 1 024 (2 048 $\times$ 2 048)	4 个 数量级	可在几秒钟 内采集图像	电子射线饱 和时,图像上 出现人为的 假象

注:关于像素尺寸和像素数目,列出的是有代表性的通用的系统,其他型号的值作为参考列于括号中。

1.2.5 真空和供电系统^[4]

真空系统是为了保证电子的稳定发射和在镜筒内整个狭长的通道中不与空气分子碰撞而改变电子原有的轨迹,同时为了保证高压稳定性和防止样品污染,不同的电子枪要求不同的真空度。在 FEG 分析电子显微镜中,如 JEM-2010F,为了保持电子的稳定发射,采用专用的离子溅射泵(SIP:sputter ion pump)(抽气速度为 15L/s)来抽电子枪发射体周围的真空,为了防止加速管放电,采用专用的 SIP(60L/s)来抽加速管部分的真空,可以达到 3×10^{-8} Pa 的超真空。在加速管和镜筒之间设计了中间室,以实现梯度真空状态。用 SIP 抽试样室和镜筒的真空,使试样周围的真空度可达到 3×10^{-5} Pa。由于采用不使用油的 SIP 干式泵的真空系统,从而减少引起试样污染的碳氢物质的发生源。照相室和底片的排气量大,故采用 420L/s 的油扩散泵(DP:oil diffusion pump)抽真空。镜筒和照相室之间也处于梯度真空状态。扩散泵的前级采用机械泵(RP:rotary pump)排气,由于机械泵可以从大气压开始工作。

供电系统主要提供稳定的加速电压和电磁透镜电流。为了有效地减少色差,一般要求加速电压稳定在每分钟为 10^{-6} ;物镜是决定显微镜分辨本领的关键,对物镜电流稳定度要求更高,一般为 $(1 \sim 2) \times 10^{-6}/\text{min}$,对中间镜和投影镜电流稳定度要求可比物镜低,约为 $5 \times 10^{-6}/\text{min}$ 。

1.2.6 仪器的计算机控制和分析数据的计算机处理^[4]

现代的高性能电子显微镜都实现计算机(CPU)的控制。例如,各透镜

1.3 成像、变倍和衍射实现的原理^[2]

根据电磁透镜的折射性质,可用作图法确定物体成像后的位置和大小.当电磁透镜的物距、像距、焦距分别为 L_1 、 L_2 、 f ,三者之间的关系以及放大倍率 M 均与玻璃薄透镜相同:

$$\frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} = \frac{1}{f} \quad (1.14)$$

$$M = \frac{L_2}{L_1} \quad (1.15)$$

将(1.14)和(1.15)式分别整理得到

$$M = \frac{f}{L_1 - f} \quad (1.16)$$

$$M = \frac{L_2 - f}{f} \quad (1.17)$$

但电磁透镜在成像时与玻璃透镜不同,成像电子在透镜磁场中将产生旋转,导致一个附加的磁转角 Φ .因此,电磁透镜成像时,物与像的相对位向对于实像来说为 $180^\circ \pm \Phi$,因为成像是倒置的,故为 180° ;对于虚像来说为 $\pm \Phi$.电磁透镜磁转角是加速电压和透镜激磁电流的函数.磁转角 Φ 的存在对衍衬图像上的晶体学方向分析带来不便,需加以消除.电磁透镜与玻璃透镜另一显著不同的特点是它的焦距可变,通过改变电磁透镜的焦距,可方便实现放大倍率的变化.

在透射电子显微镜中,物镜、中间镜、投影镜是以积木方式成像,即上一透镜(如物镜)的像就是下一透镜(如中间镜)成像时的物,也就是说,上一透镜的像平面就是下一透镜的物平面,这样才能保证经过连续放大的最终像是一个清晰的像.

在这种成像方式中,如果电子显微镜是三级成像,那么总的放大倍率就是各个透镜倍率的乘积:

$$M_3 = M_o M_i M_p \quad (1.18)$$

式中, M_o 为物镜放大倍率,数值在 50 ~ 100 范围; M_i 为中间镜放大倍率,数值在 0 ~ 20 范围; M_p 为投影镜放大倍率,数值在 100 ~ 150 范围,总的放大倍率 M_3 在 1 000 ~ 200 000 倍内连续变化.

透射电子显微镜是如何进行变倍的?变倍中光路是如何调整的?我们以图 1.16 中所示的三级透镜成像系统为例来说明.图中所示的机械设计位置:物镜的物距 L_{o1} ,物镜主平面至中间镜主平面的距离 Z_{oi} 、中间镜

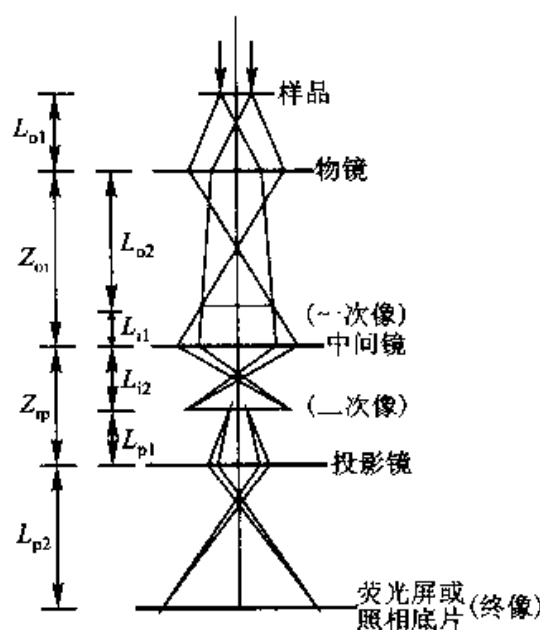


图 1.16 三透镜成像原理图

主平面至投影镜主平面的距离 Z_p 以及投影镜主平面至荧光屏(或照相底片)的距离(L_{p2})都是固定值. 同时, 投影镜的激磁电流也是个固定值. 由(1.10)式可知, 在一定的加速电压下观察, 投影镜的焦距 f_p 是个常数, 由成像公式:

$$\frac{1}{f_p} = \frac{1}{L_{p2}} + \frac{1}{L_{p1}}$$

可得, 投影镜物距 L_{p1} 不能变化, 是个定值. 中间镜至投影镜的距离 Z_p 是常数, 所以中间镜的像距 $L_{i2} = Z_p - L_{p1}$ 也是固定的. 而中间镜的激磁电流可在一定范围改变, 即其焦距 f_i 可变, 由成像公式:

$$\frac{1}{f_i} = \frac{1}{L_{i2}} + \frac{1}{L_{i1}}$$

可知, 当 f_i 改变时, 中间镜的物距 L_{i1} 也随之变化. 当选择某一 f_i 值时, 则 L_{i1} 也就被唯一地确定下来. 这时, 物镜的电流(即对应焦距 f_o)被限制为某一确定的值. 因为物镜像距 $L_{o2} = Z_{o1} - L_{i1}$, 由于 L_{i1} 被确定为某值, 而使 L_{o2} 也成为一确定值. 物镜的物距 L_{o1} 是机械设计的固定值, 由成像公式:

$$\frac{1}{f_o} = \frac{1}{L_{o2}} + \frac{1}{L_{o1}}$$

可得物镜的焦距 f_o 此时不能变化, 否则得不到清晰的像. 从上面的变倍光路分析中可知, 首先改变中间镜电流, 在实际光路中使中间镜物平面上

下移动,从而改变了中间镜的倍率.由于中间镜物平面的移动将造成它与物镜像平面的分离,使原清晰的图像变得模糊,因此随后必须通过改变物镜电流,使物镜像平面重新与中间镜物平面重合,从而使模糊的像变成清晰的像.物镜这时的倍率也有所变化,但变化相对于很大的物镜放大倍率是很小的,因此可近似认为物镜放大倍率不变.所以说,中间镜起着变倍的作用,它的倍率从0~20内改变,使总的倍率可在1 000~200 000内变化.物镜主要起着聚焦的作用,它的电流是由中间镜的电流所决定的,不是独立变量.三级透镜总的放大倍率 M_3 是中间镜电流 I_1 的函数:

$$M_3 = M_o M_i M_p = \left(\frac{L_{i2}}{f_i} - 1 \right) M_o M_p \quad (1.19)$$

由(1.10)和(1.19)式可得,当中间镜电流 I_1 增大时,中间镜的焦距 f_i 变小,而总的倍率 M_3 提高;反之, M_3 就下降.总倍率 M_3 与中间镜电流 I_1 呈抛物线关系,但近似于线性关系,如图1.17中直线2所示.直线1显示出低放大倍率时的情况.此时,物镜成像于中间镜之下,中间镜以物镜像为“虚物”(此时成像条件: $\frac{-1}{f_i} = \frac{-1}{L_{i2}} + \frac{1}{L_{i1}}$)将其形成缩小的实像位于投影镜之上.这种成像方式的目的是为了减少低倍成像时的畸变问题.根据上述成像条件可推出

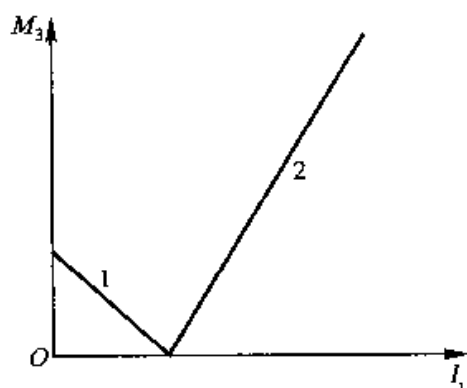


图 1.17 总倍率与中间镜电流的关系

$$M_3 = \left(1 - \frac{L_{i2}}{f_i} \right) M_o M_p \quad (1.20)$$

显然,当 I_1 增大, M_3 就下降,反之 M_3 提高.又可知,当 $L_{i2} = f_i$ 时, $M_3 = 0$.因此在实际操作中,通过中间镜电流的数值,查预制的 $M_3 - I_1$ 图就可确定观察图像的倍率,现在的电子显微镜已不采用此法,而直接通过数码管显示倍率.

上述通过调节中间镜电流使中间镜的物平面可上下移动,若和物镜的像平面重合,这种成像方式则得到样品的形貌像,获得形貌信息,如晶粒的形状与大小,析出相的形态与分布等.若使中间镜的物平面与物镜的背焦面重合,这种方式称为衍射方式,它将得到晶体样品的衍射花样,衍射花样包含了丰富的晶体结构信息.因此,透射电子显微镜可通过调节中间镜电流,方便地获得形貌和结构信息.

1.4 理论分辨本领极限^[2,5]

分辨本领是透镜最重要的性能指标,它是由像差和衍射误差的综合影响所决定的.对于光学玻璃透镜来说,因为可以采用会聚透镜和发散透镜的组合或设计特殊形状的折射面来矫正像差,使之减至相对于衍射误差来说可以忽略的程度,所以它的分辨本领可以认为仅仅取决于光的衍射效应.光学玻璃透镜最大孔径半角 $\alpha = 70^\circ \sim 75^\circ$,在最佳情况下,分辨本领可达到照明波长的一半,即可达半波长极限.

电子束的波长比可见光的波长约小 5 个数量级,如果能使电磁透镜像差(特别是球差)远小于衍射误差,那么电磁透镜的极限分辨本领也能达到照明电子束的半波长约 0.002 nm.实际上,目前电子显微镜的分辨本领是 0.2 nm 左右,与其极限值还差 100 倍,这是什么原因呢?

电磁透镜的分辨本领受到透镜像差的影响.由于在像差中,像散可由消像散器加以足够的补偿,照明电子束波长和透镜电流的波动所引起的色差已由供电系统的稳定性所解决,但电磁透镜中的球差至今无法通过某种方法得到有效的补偿,以致球差便成为限制电磁透镜分辨本领的主要因素.提高透镜分辨本领的可行的

方法之一是采用很小的孔径角成像,它是通过物镜背(后)焦平面上插入一个小孔径光阑来实现的,如图 1.18 所示.孔径半角 α 与光阑直径 D 、透镜焦距 f 之间的近似关系为

$$\alpha \approx \frac{D}{2f} \quad (1.21)$$

孔径光阑直径越小,孔径半角 α 越小,那么球差将大大下降.但孔径半角也不能无限制地小,因为当孔径半角缩小到一定程度,由电子波动性所

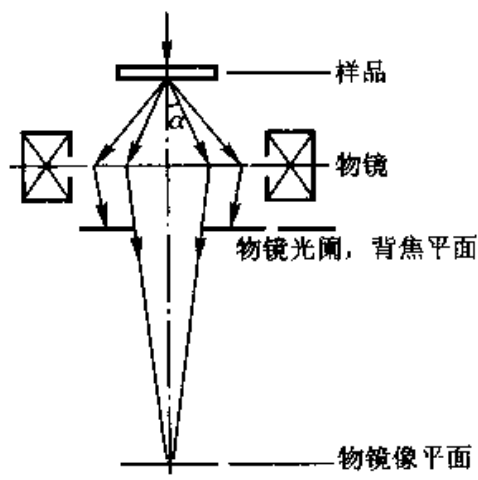


图 1.18 小孔径角成像

引起的衍射误差对像质量的影响便不可忽略. 因此, 透镜的分辨本领应综合考虑孔径半角对球差和衍射误差的影响. 一种粗略的方法是通过球差和衍射误差之和来求出透镜的分辨本领:

$$d = C_s \alpha^3 + \left(\frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \right) \quad (1.22)$$

因为照明电子束处于真空介质, 所以 $n = 1$, 同时, 电磁透镜成像的孔径半角很小, 所以 $\sin \alpha \approx \alpha$, 上式成为

$$d = C_s \alpha^3 + \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (1.23)$$

对 α 求导并求极值, 这个最小的 d 值就称为透射电子显微镜的理论分辨极限, 此时对应的孔径半角就称为最佳孔径半角, 其值为

$$\alpha_{\text{opt}} = \left(\frac{0.61\lambda}{3C_s} \right)^{1/4} \quad (1.24)$$

把(1.24)式代入(1.23)式, 就获得了理论分辨本领极限:

$$d_{\text{min}} = A(C_s \lambda^3)^{1/4} \quad (A = 1.2) \quad (1.25)$$

电子显微镜中物镜的球差系数是 1 mm 数量级, 当在 100 kV 加速电压下, 电子波长 $\lambda = 0.0037 \text{ nm}$, 那么最佳孔径半角 $\alpha_{\text{opt}} = 5 \times 10^{-3} \text{ rad}$. 如果物镜焦距 $f = 2800 \text{ }\mu\text{m}$, 那么由(1.21)式可得物镜光阑直径是 $28 \text{ }\mu\text{m}$. 因此, 在电子显微镜中实际使用的物镜光阑直径是 20、30 或 $50 \text{ }\mu\text{m}$. 一个 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 的孔径对应的 $\alpha = 10^{-2} \text{ rad}$.

更精确的方法计算获得理论分辨本领极限是(1.25)式中 $A = 0.43$. 采用这个数据, 在 100 kV 加速电压下的电子束, 当 $C_s = 1 \text{ mm}$ 时, 理论分辨本领极限为 $d_{\text{min}} = 0.2 \text{ nm}$. 以上分析说明, 虽然电子波长仅为可见光波长的十万分之一, 但电磁透镜分辨本领并没有因此而提高十万倍, 这主要是受球差的限制. 要进一步改善电子显微镜的分辨本领, 从(1.25)式可知, 提高加速电压和研制低球差系数的物镜是两个不同的途径.

要说明和估计一台电子显微镜的分辨本领, 是通过拍摄点分辨率和线分辨率的照片来验证的. 点分辨率测定通常为: 在碳支撑膜上均匀蒸发铂、金等金属细小颗粒, 粒子粒度为 $0.5 \sim 1 \text{ nm}$, 间距为 $0.2 \sim 1 \text{ nm}$. 在电子显微镜下拍摄其像后再经光学放大, 在照片上找出粒子间最小间距, 其除以总放大倍率(要预先用某种晶体晶格条纹像来精确测定拍摄时仪器的放大倍率), 即表征了相应电子显微镜的点分辨率. 线分辨率的测定比较简单. 图 1.19 是一个线分辨率的例子. 它是利用外延生长法制得的定向单晶薄膜作为标样, 拍摄其晶格条纹像. 这种方法的优点是不需要知道仪器的放大倍率或用晶体颗粒作内标, 因为事先已知道该样品的晶面

间距精确值,例如图 1.19 中金的(220)晶面间距就是 0.144 nm,(400)晶面间距就是 0.102 nm,表明该仪器可获得 0.102 nm 的线分辨率。

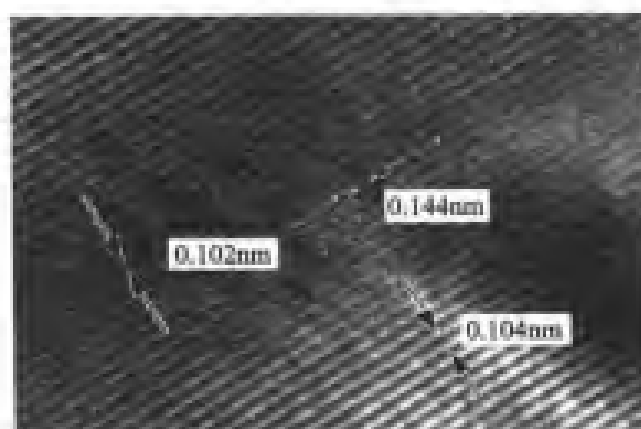


图 1.19 由金的晶格条纹像所测定的线分辨率

参考文献

- [1] 陈世朴,王永瑞.金属电子显微分析[M].北京:机械工业出版社,1982
- [2] 漆曙,戎咏华,X射线衍射与电子显微分析[M].上海:上海交通大学出版社,1992
- [3] 唐汝钧.物理金相卷[M]//桂立丰.机械工程材料测试手册.沈阳:辽宁科学技术出版社,1999
- [4] 进藤 大辅,及川 哲夫.刘安生,译.材料评价的分析电子显微方法[M].北京:冶金工业出版社,2001
- [5] Manfred Von Heimendahl. Electron Microscopy of Materials; an Introduction [M]. Translated by Ursula E. Wolff. London: Academic Press, 1980

第二章 透射电子显微镜 样品的制备方法

2.1 表面复型技术^[1-3]

透射电子显微镜利用穿透样品的电子束成像,这就要求被观察的样品对入射电子束是“透明的”.电子束穿透固体样品的能力,主要取决于加速电压和样品物质原子序数.加速电压越高,样品原子序数越低,电子束可以穿透样品厚度就越大,如图 2.1 所示.对于透射电子显微镜常用的加速电压 100 kV,如果样品是金属,其平均原子序数在 Cr 的原子序数附近,因此适宜的样品厚度约 200 nm.

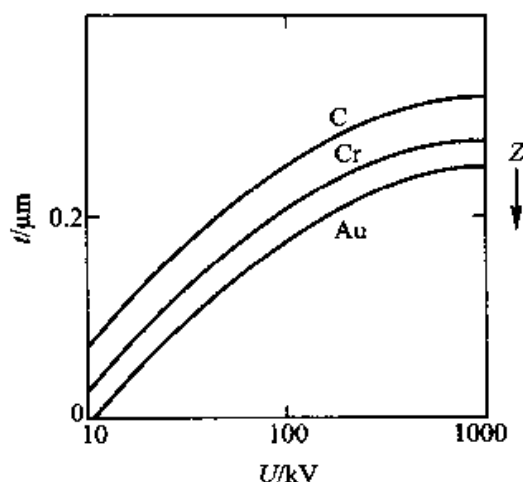


图 2.1 可穿透厚度 t 与加速电压 U 的关系

显然,要制备这样薄的金属样品不是一件轻而易举的事情.因此,当透射电子显微镜诞生后,首先被应用于观察医学生物样品,而金属样品遇到的困难就是样品制备问题.20 世纪 40 年代初期才出现了“复型”技术,即把金相试样表面经浸蚀后产生的显微组织浮雕复制到一种很薄的膜上,然后把复制薄膜(叫做“复型”)放到透射电子显微镜中去观察分析,这样才使透射电子显微镜应用于显示金属材料的显微组织有了实际的可能.

用于制备复型的材料本身必须是“无结构”的(或“非晶体”的),也就是说,为了不干扰对复制表面形貌的观察和分析,要求复型材料即使在

高倍(如十万倍)成像时,也不显示其本身的任何结构细节,常用的复型材料是塑料和真空蒸发沉积碳膜,它们都是非晶体。

根据复型所用的材料和制备方法,常见的复型有以下四种:塑料一级复型、碳一级复型、塑料-碳二级复型和抽取复型(萃取复型),如图 2.2 所示。塑料一级复型和碳一级复型经常碰到的困难就是膜与样品的分离,尤其对粗糙表面或具有裂纹的表面更难分离。在这种情况下,必须采用二级复型方法,不论是塑料或碳一级复型,还是塑料-碳二级复型,都只能提供样品表面形貌的信息,但抽取复型能够提供样品中第二相析出粒子的晶体结构信息。

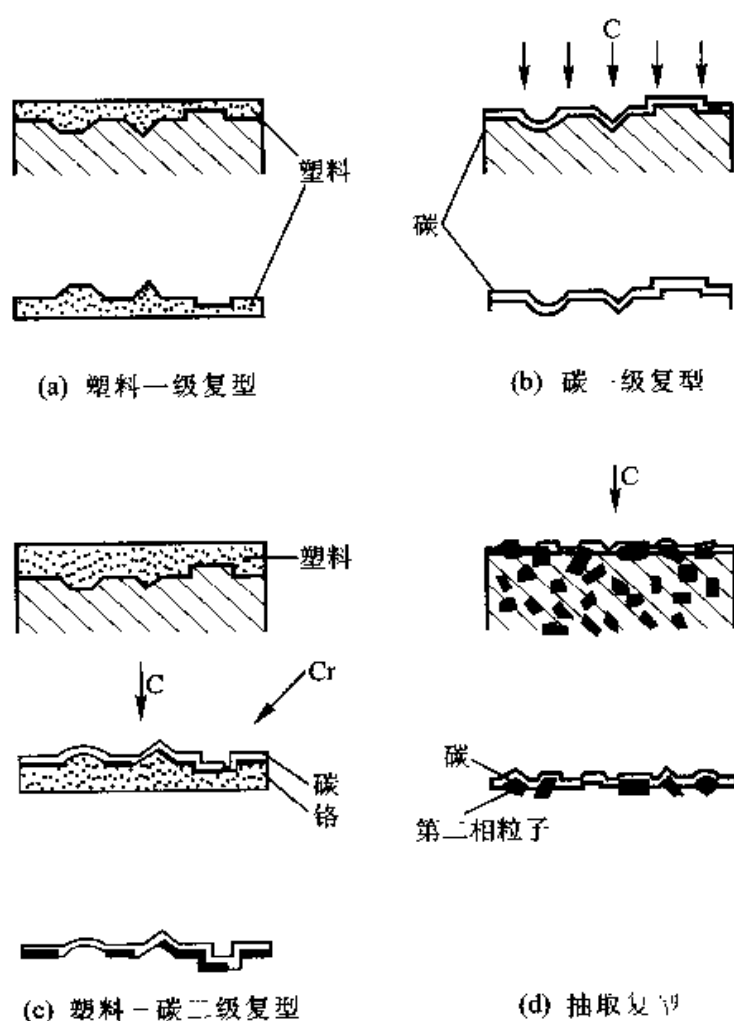


图 2.2 四种常见的复型

在应用复型技术研究材料表面形貌和显微组织时,为了得到好的复制效果,首先要注意制备好金相试样。金相试样表面必须仔细抛光,避免引起表层组织的变化;通常可以沿用光学显微镜分析所用的、能产生浮雕的浸蚀剂和规范,但以浸蚀得浅些为好,因为这样有利于保留显微组织的

细节,避免晶界、相界的过浸蚀,引起组成相粒子形状失真,甚至造成腐蚀坑等在光学显微镜中未必能显示的缺陷和假象,它们在透射电子显微镜下却可能被显示.所以常用活性或浓度较低的浸蚀剂,这样也能使浸蚀过程比较容易控制.

其次,要注意各种复型方法对样品表面浮雕的复制能力,碳一级复型分辨率最高,可达 2 nm;塑料分子尺寸比碳粒子大得多,约 10 nm,所以只能复制大于这一尺寸的显微组织细节.塑料-碳二级复型的分辨率主要取决于第一级塑料复型,它的分辨率与塑料一级复型相当.另外,也应了解在透射电子显微镜下观察,对复型材料的要求.复型材料除了对电子束足够的“透明”,即要求材料物质原子序数低之外,还必须具有足够的强度和刚度,在复制过程中不致破碎或畸变,以及具有良好的导电,耐电子束轰击.从上述几方面来看,碳复型比塑料复型要好.

20 世纪 50 年代后,随着金属薄膜技术的发展,复型技术的应用逐渐减少.尽管如此,由于复型技术能较简便地复制和显示试样表面的形貌细节,而且在一般情况下不损坏原始试样表面,至今在金属材料显微镜组织分析以及断口分析方面仍有一定范围的应用,尤其在一些特殊情况下(例如大件破坏的失效分析),能显示出其独特的优点.

2.1.1 一级复型

一级复型方法有三种:塑料、碳和氧化物复型.氧化物复型主要用于铝和铝合金,在电解减薄金属方法成熟之后已很少应用,故不加讨论.

一、塑料一级复型

塑料一级复型是最简单的一种表面复型,是用预先配制好的塑料溶液在已浸蚀好的金相试样上直接浇铸而成的.表 2.1 给出几种常用的塑料一级复型材料及其浓度.塑料一级复型的具体制备方法如下:

表 2.1 常用的塑料一级复型材料及其浓度^[1]

商品名称	化学名称	溶 剂	浓度/%
Collodion	低氮硝酸纤维素(火棉胶)	醋酸戊酯	0.5 ~ 4
Formvar	聚醋酸甲基乙烯酯	二氧陆圞(二恶烷)或氯仿	1 ~ 2
Farlodion	低氮硝酸纤维素	醋酸戊酯	0.5 ~ 4

(1) 用液滴管在金相试样表面放一滴塑料溶液,用清洁玻璃棒轻轻地将其刮平,静置干燥后,形成厚度约 100 nm 的塑料薄膜.其浮凸与金相试样表面正好相反,故这种复型又称负复型;

(2) 在透明胶纸上放几块略小于样品铜网(直径 $\phi = 3 \text{ mm}$)的纸片,再在其上放置样品铜网,这样仅使其边缘粘贴在胶纸上。

(3) 把贴有样品铜网的胶纸平整地压贴在已干燥的塑料表面,利用胶纸的粘性把塑料一级复型从金相试样表面干剥下来,如图 2.3 所示;

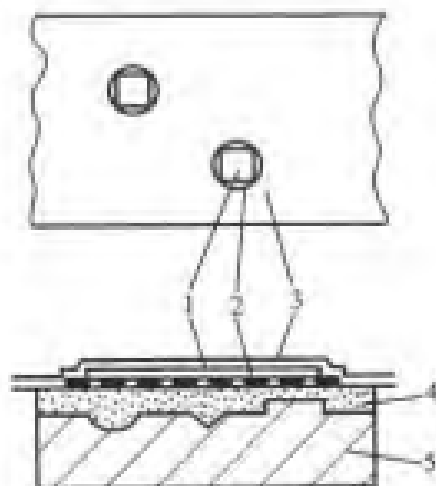


图 2.3 塑料一级复型干剥方法

1——纸片;2——样品铜网;3——透明胶纸;4——塑料一级复型;5——金相试样

(4) 用针尖或小刀在铜网边缘划一圈,将塑料薄膜划开,再用镊子把样品铜网连同贴附在它上面的塑料一级复型取下,即可放到透射电子显微镜中去观察。

塑料一级复型制备成败的关键在于能否顺利地使复型从金相样品表面上剥离下来,为了防止塑料膜的破裂,必要时采用背膜增强。例如在 Formvar 复型膜干燥后,再在其上浇铸一层较厚的 Collodion 膜。当复合膜从金相试样表面剥离下来后,剪成略小于样品铜网的小方块,放在醋酸戊酯中把 Collodion 背膜溶解掉,最后用样品铜网把 Formvar 一级复型捞起后把它放在滤纸上,把水吸干即成。图 2.4 显示了用 Formvar 一级复型获

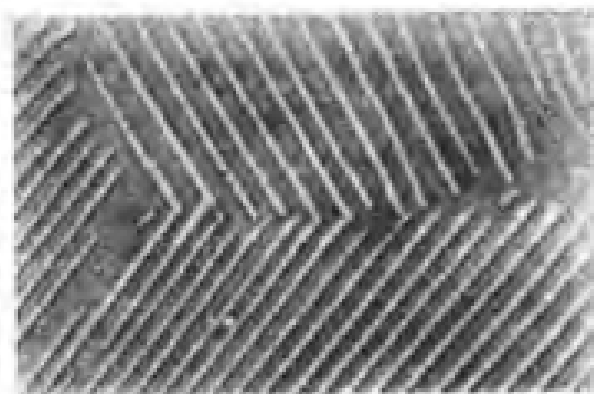


图 2.4 珠光体组织的塑料一级复型电子像

得的珠光体组织的形貌。

二、碳一级复型

由于塑料一级复型分辨率较低和耐电子束照射性较差,常常不能满足研究需要,此时可以采用碳一级复型(又称直接碳复型)。它是对已制备好的金相试样表面直接蒸发沉积碳膜制成的,蒸发碳膜的物质是光谱纯碳。具体制备方法如下:

(1) 在真空镀膜装置中,如图 2.5(a)所示,以垂直的方向在已浸蚀好的金相试样表面上直接蒸发沉积一层厚度数十纳米的碳膜(简称喷碳)。蒸发沉积碳膜的厚度,由放在金相试样旁边的乳白色瓷片(或玻璃片)表面在喷碳前后颜色的变化来估计,一般认为变成浅棕色为宜。

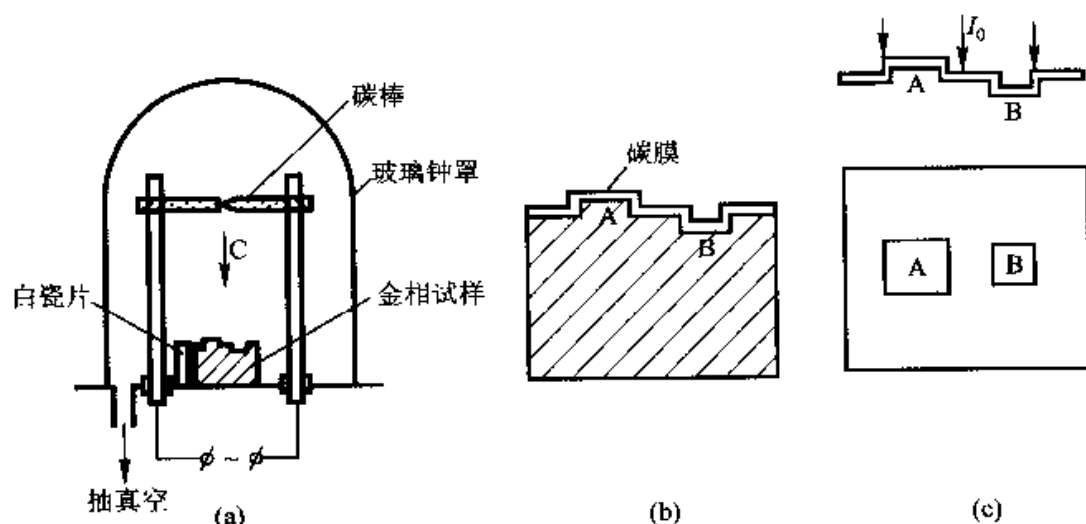


图 2.5 碳一级复型制备及其图像衬度

(2) 用针尖或小刀把喷过碳的金相试样表面划成略小于样品铜网的小方格,然后浸入适当的化学试剂中作第二次浸蚀或电解抛光,使碳膜与金相试样表面分离。对于金属来说,原则上任一适用于金属电解抛光的电解液都能使碳膜成功地与样品表面分离。例如对于普通的碳钢或合金钢,可采用 10% 硝酸酒精溶液, $10 \sim 15 \text{ mA/mm}^2$ 电流密度电解抛光 15 s 左右使碳膜分离,然后放到浓度为 30% ~ 40% 的硝酸洗涤 10 min 左右,再用蒸馏水洗涤约 5 min。

(3) 用样品铜网将碳复型捞起烘干即可放到透射电子显微镜中观察。由于垂直蒸发沉积的碳粒子几乎以均等的概率蒸发在金相试样表面上,同时不像塑料液体有流动性,因此所得的碳膜厚度基本上是均匀的,如图 2.5(b)所示。碳一级复型与塑料一级复型在这点上的不同,就决定

了它们在显示试样表面浮凸方式的不同。图 2.6 是 K-3 镍基高温合金中 σ 相的碳一级复型图像。

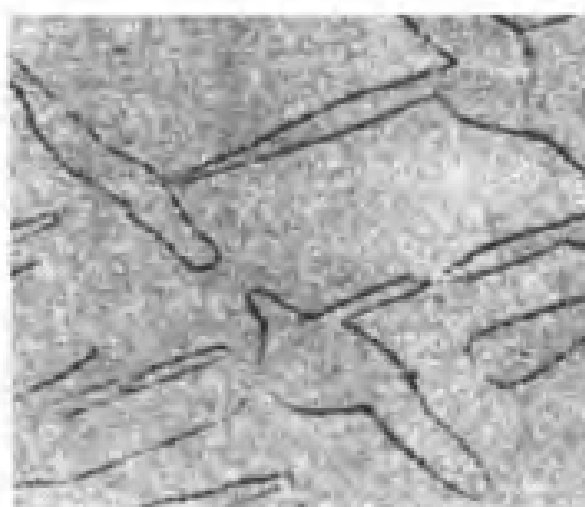


图 2.6 K-3 镍基高温合金

在所有复型中,碳一级复型具有最高的分辨率,而且在电子束照射下比较稳定,但是,其制备方法比较麻烦。在分辨率要求不高的情况下,宁可采用塑料一级复型或塑料-碳二级复型,后者还兼有制备简单和耐电子束照射等特点。

2.1.2 塑料-碳二级复型

塑料-碳二级复型是目前最常用的复型方法之一,它兼有塑料一级复型和碳一级复型的某些优点。在材料研究领域内,它主要应用于金相组织和断口形貌的观察,尤其对断口样品,它比一级复型有更多的应用。具体制备方法如下:

(1) 在经过浸蚀的金相试样(或不需浸蚀的断口试样)表面上放一两滴丙酮(或醋酸甲酯),然后贴上一小块醋酸纤维薄膜(简称 A·C 纸,厚度约 30~80 μm),如图 2.7(a)所示。注意不要留下气泡和褶皱。如果表面粗糙(如断口试样),可以在溶剂完全蒸发之前用软橡皮适当加压,静置片刻后,在热灯泡下烘一刻钟左右使之干燥。

(2) 揭下已经干燥的塑料复型(即第一级复型),剪去周围多余的部分,然后将复制面朝上平整地贴在衬有纸片的胶纸上,如图 2.7(b)所示。

(3) 将固定好的塑料复型放在真空镀膜装置中,先以倾斜方向“投影”重金属,再以垂直方向喷碳(即第二级复型),如图 2.7(c)所示。膜厚也用乳白色瓷片表面颜色变化来估计,一般认为变成浅棕色为宜。结果得

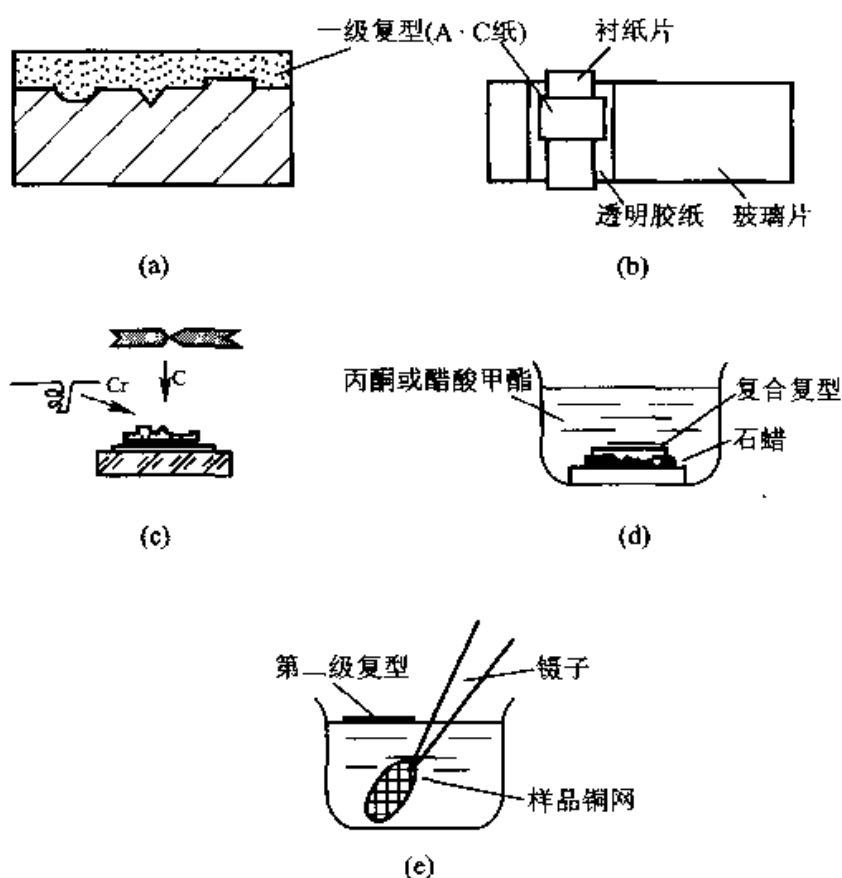


图 2.7 塑料-碳二级复型的制备步骤

到两级复型叠在一起的“复合复型”。由于第一级复型较厚,约 $30 \sim 80 \mu\text{m}$,对电子不透明,需要将其溶解掉。

(4) 把复合复型剪成略小于样品铜网的小方块,将生物切片石蜡(注意石蜡熔点 42°C 左右为宜)溶化后滴在小玻璃片上,然后将小方块喷碳一面贴在烘热的小玻璃片上的石蜡上。待玻璃片冷却和石蜡凝固后,放到盛有丙酮或醋酸甲酯的有盖容器中,如图 2.7(d) 所示,将第一级复型慢慢溶解。为了加速第一级复型和石蜡的溶解,可放在烘箱或热水内加热至高于石蜡熔点,低于丙酮(或醋酸甲酯)沸点的温度,约 55°C 左右,保温 $15 \sim 20 \text{ min}$ 。第一级复型和石蜡溶解后,第二级复型将漂浮在丙酮溶液中。

(5) 用铜网布制成的小勺把第二级复型转移到清洁的丙酮中洗涤(也可适当加热,保温 15 min);最后转移到蒸馏水中,依靠水的表面张力使第二级复型平展并漂浮在水面上,再用镊子夹住样品铜网把第二级复型捞起来[如图 2.7(e) 所示],放到滤纸上,干燥后即可

供观察。

塑料-碳二级复型的最大优点在于制备过程中不破坏金相试样原始表面,必要时可重复制备;由于第一级复型用较厚的塑料膜来制备,即使对粗糙的断口样品,剥离也比较容易,膜也不易损坏;供观察的第二级复型是碳膜,故导热导电性好,在电子束照射下较为稳定。图 2.8 是 K-3 镍基高温合金中的 σ 相的二级复型电子像。

在塑料-碳二级复型的第一级复型上进行重金属“投影”,除了大大提高复型图像的衬度,而且借助于判别样品表面凹凸的情况,这对显微组织的分析是十分重要的。为了由复型图像判别样品表面的凹凸,首先必须正确辨认投影方向,通常“白亮影子”尾部呈不规则锯齿状;如在复型上有明显的污物粒子,则影子总在粒子的后部,通过投影判别凹凸的方法如下:顺着投影方向看,投影金属堆积造成的暗区域在前,影子在轮廓线的后部,表明该部分在原始金相(或断口)样品表面是凹下去的;反之,若影子在前,堆积暗区在后,样品表面则是凸起来的。由此可见,投影方向的判别是最重要的,方向判别错了,样品表面的凹凸判别也错了。有时在一张照片上,投影方法不能判别,上述方法就失效了,但如果某部分的轮廓线很清楚,则不需要知道投影方向,根据“白亮影子”是在轮廓线外还是在内,就可确定。如果影子在轮廓线内,则该部分对应的原始样品表面是凸的,反之是凹的,这种情况与自然光照射到凹凸物上的情况正好相反,其原因是投影在“负复型”上进行的。由此可知,图 2.8 中的 σ 相在样品上是凸的;而在图 2.6 中 σ 相的碳一级复型像则不能鉴别之。

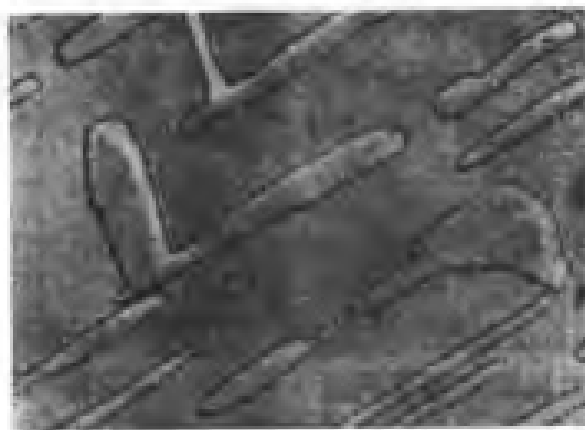


图 2.8 K-3 镍基高温合金中 σ 相的二级复型电子像

2.1.3 抽取复型

抽取复型是对一级复型步骤稍加改进的方法。它不仅能用复型显

示样品表面浮凸而且可用膜抽取出某些细小的组成相,例如第二相粒子,并能保持它们在样品中原有的分布。这个方法与其他复型方法相比,它的最大优点是除了能在透射电子显微镜下观察这些小粒子的大小、形态分布之外,还能通过电子衍射的方法确定其物相。抽取复型可以用碳蒸发膜也可以用塑料膜,目前常用碳蒸发膜,其具体制备方法如下:

(1) 选择合适的浸蚀剂,使其溶解样品的基体材料(如钢中的铁素体基体)比第二相粒子要快,以致这些粒子突出于样品表面;

(2) 在深浸蚀过的金相试样表面上,蒸发沉积一层较厚的碳膜(20 μm 以上),然后用针尖或小刀把碳膜划成小于样品铜网的小方块;

(3) 将喷碳、划过格的试样放到盛有浸蚀剂的器皿中进行第二次浸蚀(或进行电解抛光),使基体材料进一步溶解,这样使碳膜连同凸出试样表面的第二相粒子与基体分离。

(4) 将分离后的碳膜转移到某种化学试剂中洗涤,溶去残留的基体,最后移到酒精中去洗涤,用样品铜网捞起,干燥后即可供观察。

有时为了避免碳膜在第二次深浸和面后的洗涤过程中发生破碎,可以在喷碳之后,在碳膜上浇铸一层塑料背膜,待复合膜从试样表面分离后,再用溶剂把背膜溶解。图 2.9 是奥氏体钢塑性断裂断口的碳抽取复型,断口上的微坑特征依稀可见。经电子衍射鉴定,被抽取的粒子是 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 型碳化物。



图 2.9 奥氏体钢(0.3% C, 36% Ni, 1.0% Cr)
1 473 K, 1 h + 水淬 + 1 173 K, 30 h + 水淬,
在 -77 K 拉伸断裂, 碳抽取复型, 10 000 $\times$

2.2 粉末样品和薄膜样品的制备

2.2.1 粉末样品的制备^[4]

粉末样品的制备包括支持膜的制备和粉末均匀分布于支持膜上的方法. 对于细小的粉末或颗粒, 因不能直接用电子显微镜样品铜网来承载, 需在铜网上预先粘附一层连续而且很薄(约 20 ~ 30 nm)的支持膜, 细小的粉末样品放置于支持膜上而不致从铜网孔漏掉, 才可放到电子显微镜中观察. 较多使用的是火棉胶-碳复合支持膜, 制备方法如下:

(1) 配制质量分数约为 3% 火棉胶的醋酸戊酯溶液.

(2) 将一个直径大于 100 mm 的玻璃培养皿底部放一张滤纸, 然后注入蒸馏水, 再将铜网适距放在培养皿底部的滤纸上, 铜网的粗糙面朝上.

(3) 用滴管将火棉胶溶液滴一滴进入蒸馏水中, 火棉胶溶液瞬时在水面上展开, 将浮在水面上的第一次膜除去, 再制备第二次干净的膜, 用吸管沿培养皿边缘伸入水中, 将蒸馏水慢慢吸干, 火棉胶薄膜随之下沉, 最终吸附在含有铜网的滤纸上.

(4) 将附着铜网和火棉胶的滤纸放在真空镀膜台中, 喷一层很薄的碳. 用针尖划开铜网周围的膜和滤纸, 即制成火棉胶-碳复合支持膜.

有了支持膜, 粉末样品制备的关键是使细小的粉末均匀地分散在支持膜上, 方法有多种. 最简单有效的方法是将少许粉末放在存有蒸馏水或丙酮的烧杯中, 用超声波振动使之成为悬浮液. 然后用吸管吸一二滴溶液滴在有支持膜的铜网上, 铜网在经其底部预放的滤纸吸干后即可放入电子显微镜中观察.

2.2.2 薄膜样品的制备

一、薄膜平面样品的制备^[4]

直接制成可用于透射电子显微镜观察的薄膜样品有多种方法, 如真空蒸发、磁控溅射、溶液凝固等方法. 图 2.10 是 Al-4% Cu(质量百分数)薄膜的 TEM 明场像. 它是通过磁控溅射仪把 Al-Cu 靶上原子溅射到 KCl 基片上, 然后将溅射后的 KCl 基片放入含有一点丙酮(减小表面张力, 不致使 Al-Cu 膜破碎)的去离子水(或蒸馏水)中, 待 KCl 溶解后, Al-Cu 薄膜漂浮在水面上, 然后用铜网捞起后待水分蒸发后, 即可放入透射电子显微镜中观察.

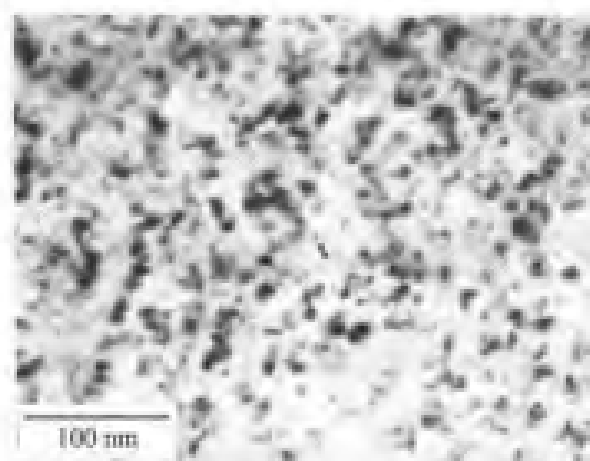


图 2.10 Al-4% Cu 多晶薄膜的 TEM 明场像^[14]

二、薄膜截面样品的制备^[2]

用于 TEM 观察的截面样品 (cross-sectional specimen) 制备是个难点, 薄膜的截面样品制备更困难。下面将介绍薄膜截面样品的制备方法, 以此可推广到块体截面样品的制备。制样过程具体描述如下:

(1) 采用电火花线切割技术从沉积有薄膜的不锈钢基片上切割两个 $\phi 2$ mm, 长约 10 mm 的半圆柱, 半圆柱的侧平面为膜面 (图 2.11a)。

(2) 将外径 3 mm, 内径 2 mm 的不锈钢管 (或纯铜管) 截成 10 mm 长的小段, 同一侧带有薄膜的半圆柱试样一起依次用丙酮和无水乙醇超声波清洗, 以除去表面脏物。干燥后将半圆柱试样的全部外表面和不锈钢管内表面涂上环氧树脂粘结胶, 然后将两个半圆柱粘合成一个整圆柱插入不锈钢管中, 并保证所有的粘合面都有粘结胶 [图 2.11(b)]。镶嵌好的试样按照所用环氧树脂的固化要求进行室温固化或加热固化。

(3) 采用薄片砂轮切割机将固化后的试样切割成厚度约为 0.3 mm 的圆片 [图 2.11(c)]。试样的切割也可以采用电火花线切割机进行, 考虑到线切割的电火花对切割面材料的损伤层较深, 可将所割试样片的厚度略为提高, 如为 0.5 mm。

(4) 用粒度为 10 ~ 30 μm 的金相砂纸将试样从两面研磨至约 0.1 mm 厚。然后, 同样采用环氧树脂, 在试样的一面粘上一个外径相同而内径为 1.5 mm, 厚度约为 0.03 mm 的专用 Mo 环并放置固化 [图 2.11(d)]。粘有 Mo 环的样品固化后, 继续用金相砂纸将样品磨至 0.05 mm 厚 (不含 Mo 环的厚度)。由于环氧树脂强度相对较低, 样品减薄至 0.1 mm 以下时, 容易从胶接面损坏。另外, 在随后的离子减薄过程中, 环氧树脂也比金属和陶瓷更容易被轰击去除, 而使样品损坏, 所以对试样粘

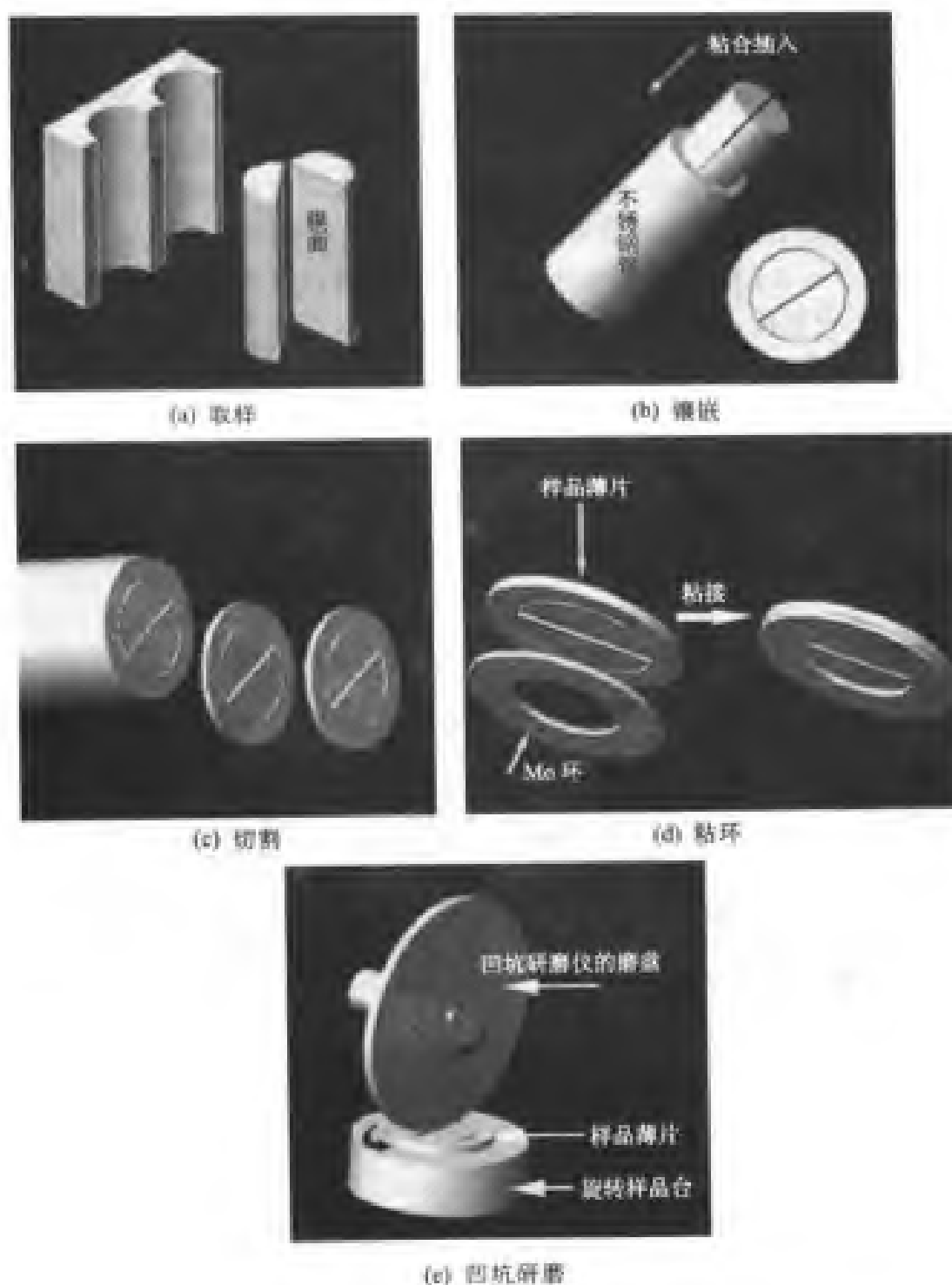


图 2.11 薄膜 TEM 截面样品制备过程

接 Mo 环是一个重要的环节, 所粘结的 Mo 环有很高的强度和刚性, 并且, Mo 环的内径为 1.5 mm, 可以使样品中 $\phi 2$ mm 的环形胶结面得到大大增强, 使样品不致在随后的磨制和离子减薄过程中从粘结面损坏。

(5) 采用 $0.1\ \mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏, 在凹坑研磨仪上对试样面进行研磨。在此工序中, $\phi 20\ \text{mm}$ 的磨盘和与之垂直的样品台同时转动, 在样品表面研磨出一个圆形的凹坑, 最终使凹坑中央的试样厚度为约 $0.02\ \text{mm}$ [图 2.11(e)]。这一厚度如果太小, 可能会使薄膜产生形变甚至穿孔等机械损伤, 而厚度太大则会使下一步的离子减薄时间过长。

(6) 采用离子减薄仪对磨有凹坑的样品进行离子束刻蚀减薄。在此工序中, 经聚焦的离子束对低速旋转的样品两面进行离子束刻蚀。首先采用与试样平面约为 10° 倾角的离子束进行刻蚀, 至观察到样品中央穿孔后, 将离子束倾角减小为约 4° , 以扩大穿孔临近区的薄区范围。至此, 用于 TEM 观察的薄膜截面样品就制备完成。

图 2.12 的光学金相照片显示了采用上述方法制备的薄膜截面 TEM 样品的形貌。图 2.12(a) 的低倍像显示了样品制备的结构及样品中心离子刻蚀形成的穿孔; 图 2.12(b) 的高倍像可观察到位于样品穿孔处的薄区和薄膜。

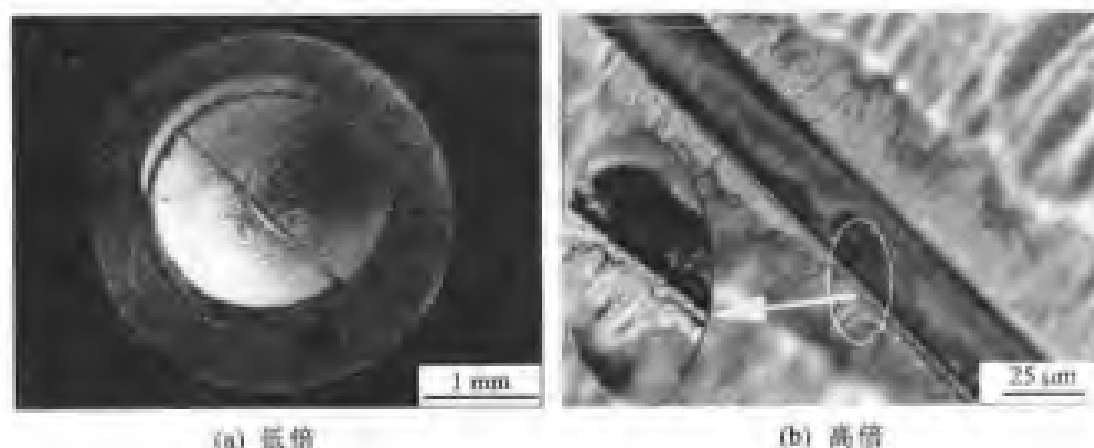


图 2.12 离子束减薄后的 TEM 截面样品光学显微形貌

2.3 块体样品制成薄膜的技术

2.3.1 金属块体制成薄膜样品^[1,3,6]

在 Heidenreich 于 1949 年用电解抛光方法首次制成铝薄膜之前, 用电子显微镜研究材料是通过复型方法来实现的。尽管复型技术曾为利用电子显微镜分析金相组织开辟了一条实际可行的途径, 但由于它依赖于浸蚀浮雕的复制, 与传统的光学金相方法相比, 只是在较高分辨率条件下

显示样品的表面形貌特征,两者没多少本质的差别.复型技术不仅限制了电子显微镜高分辨率性能的发挥,而且不能获得材料中大量的重要信息——晶体结构和亚结构等.以金属材料本身制成的薄膜作为电子显微镜观察分析的样品就解决了复型的局限性,它已成为直接观察和研究材料的晶体结构、晶体缺陷、显微组织、相变和形变过程以及它们之间内在联系的重要手段.

用于透射电子显微镜观察试样的要求是:它的上下底面应该大致平行,厚度应在 50 ~ 500 nm,表面清洁.制备这样的薄膜除了可采用上述用真空沉积等直接制成薄膜的方法外,更普遍的情况是需由块体材料制成薄膜试样.

由块体样品制成薄膜试样一般需要经历以下三个步骤:

(1) 利用砂轮片、金属丝或用电火花切割方法切取厚度小于 0.5 mm 的“薄块”.由于电火花切割适用于一切导电的样品,即使对半导体等导电性差的材料可浸入加热的油介质中进行切割;同时它的热损伤深度也较小,一般在几十个微米以下,因此它是一种广泛应用的切割方法.对于陶瓷等绝缘体则需用金刚石砂轮片切割.

(2) 用金相砂纸研磨,把薄块预减薄到 0.05 ~ 0.1 mm 的“薄片”,这种机械研磨具有易控制厚度的优点,但难免发生应变损伤和样品升温.当研究涉及材料中的位错组态、密度和应力诱发相变问题,这种方法就不可取,必须采取化学抛光方法.化学抛光是无应力的快速减薄过程.它和电解抛光的基本电化学机制是类似的,但由于不使用外加电压来促进试样的溶解,化学抛光溶液就需要比电解抛光溶液要剧烈些,而且一般是在较高的温度下(50 ~ 100 °C)范围内进行的,这些特点使得化学抛光制膜法在表面平整方面不如电解抛光容易控制,因此它在大块金属试样制成薄膜中不作为最终减薄.它的特长在于减薄不导电的陶瓷和金属陶瓷材料.表 2.2 列出了若干种金属材料预减薄用的化学抛光配方供参考.

表 2.2 金属材料预减薄用的化学抛光配方^[1]

材 料	溶 液 配 方	备 注
铝和铝 合金	(1) 40% HCl + 60% H ₂ O + 5g/l NiCl ₂ (2) 200g/l NaOH 水溶液	70 °C
铜	(1) 80% HNO ₃ + 20% H ₂ O (2) 50% HNO ₃ + 25% CH ₃ COOH + 25% H ₃ PO ₄	20 °C
铜合金	40% HNO ₃ + 10% HCl + 50% H ₂ O	

续表		
材 料	溶 液 配 方	备 注
镁和镁合金	(1) 稀 HCl 酒精溶液 (2) 6% HNO_3 + 94% H_2O	体积浓度 2% ~ 15% 3 °C
Ni 钢和不锈钢	50 ml 60% H_2O_2 + 50 ml H_2O + 7 ml HF	将样品放在 H_2O_2 溶液中, 然后加 HF 直到开始反应. 制取 100 nm 厚度的薄膜, 而后用标准的铬酸-醋酸溶液电解抛光方法
铁和钢	(1) 30% HNO_3 + 15% HCl + 10% HF + 45% H_2O	热溶液
	(2) 50% HCl + 10% HNO_3 + 5% H_3PO_4 + 35% H_2O	热溶液
	(3) 34% HNO_3 + 32% H_2O_2 + 17% CH_3COOH + 17% H_2O	H_2O_2 用时加入
	(4) 60% H_3PO_4 + 40% H_2O_2	

注: 表中数据均为体积浓度.

(3) 用电解抛光的方法进行最终减薄, 在孔洞边缘获得厚度小于 500 nm 的“薄膜”. 简单的电解抛光装置由直流电源、电压表、电流表、电解液容器、样品(作阳极)和阴极(通常用不锈钢)组成, 如图 2.13 所示. 在研究电解抛光槽内电极尺寸和形状对抛光质量影响的过程中, 相继形成了窗口法、博尔曼法和双喷电解抛光法. 双喷电解抛光法是目前最为流行的方法. 图 2.14 是磁力驱动双喷电解减薄装置原理图. 事先用冲剪方法得到 $\phi 3$ mm 圆片, 然后把它装入样品夹座中, 电解液通过两侧对称的喷嘴向圆片中心喷射进行抛光, 同时通过磁力驱动转子来搅拌电解液. 当样品穿孔时, 由样品一侧的光源发出的光线通过孔洞被光敏电阻接收而报警, 此时迅速关掉电源, 停止抛光. 抛光后的样品必须放在乙醇中清洗多次, 以致洗掉样品表面残留的抛光液. 由此制得的薄膜样品在穿孔附近有较大的透明度, 周边较厚便于夹持, 可直接供观察. 双喷电解抛光法与早期常用的窗口法和博尔曼法相比, 不仅有减薄速度快的优点(双喷电解抛光法使一个样品穿孔只需 1 ~ 5 min, 而窗口法和博尔曼法使一个试样抛光将花费 10 min 至 1 h 以上), 而且减薄后

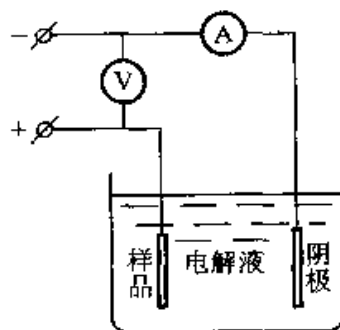


图 2.13 电解抛光装置示意图

装置原理图. 事先用冲剪方法得到 $\phi 3$ mm 圆片, 然后把它装入样品夹座中, 电解液通过两侧对称的喷嘴向圆片中心喷射进行抛光, 同时通过磁力驱动转子来搅拌电解液. 当样品穿孔时, 由样品一侧的光源发出的光线通过孔洞被光敏电阻接收而报警, 此时迅速关掉电源, 停止抛光. 抛光后的样品必须放在乙醇中清洗多次, 以致洗掉样品表面残留的抛光液. 由此制得的薄膜样品在穿孔附近有较大的透明度, 周边较厚便于夹持, 可直接供观察. 双喷电解抛光法与早期常用的窗口法和博尔曼法相比, 不仅有减薄速度快的优点(双喷电解抛光法使一个样品穿孔只需 1 ~ 5 min, 而窗口法和博尔曼法使一个试样抛光将花费 10 min 至 1 h 以上), 而且减薄后

的试样不需要用小刀切割成可供观察的尺寸,也不需要铜网支撑,这样既避免了切割时难免发生的一些机械损失,又避免了使用铜网支撑时对观察面积的遮蔽.双喷电解抛光法对电化学条件不是很苛刻,采用高氨酸酒精电解液能适用大部分的金属和合金,而且难制备的材料也容易抛光.表 2.3 列出几种金属和合金最终减薄用的电解抛光条件.

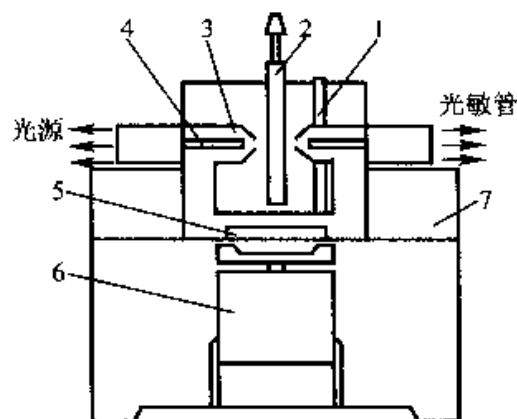


图 2.14 磁力驱动双喷电解减薄装置原理

1——阴极;2——样品夹座(阳极);3——喷嘴;
4——导光管;5——转子;6——马达;7——冷却管

表 2.3 某些金属和合金最终减薄的电解抛光方法

材 料	方 法	技 术 条 件
铝和铝 合金	B 或 W	62% H_3PO_4 + 24% H_2O + 14% H_2SO_4 + 160 g/l CrO_3 , 9 ~ 12 V, 70 °C
	J	10% HClO_4 + 90% CH_3OH , 20 V, < 20 °C
铜和铜 合金	W	33% HNO_3 + 67% CH_3OH , 4 ~ 8 V, < 30 °C
	B	同上, 4 ~ 7 V, 30 ~ 40 °C
	J	5% HClO_4 + 95% 酒精, 50 ~ 75 V, < -30 °C
碳钢和低 合金钢	W	135 ml CH_3COOH + 7 ml H_2O + 25 g CrO_3 , 25 ~ 30 V, < 30 °C, 不锈钢阴极, 依次在醋酸和甲醇中漂洗
	J	5% HClO_4 + 95% 酒精, 75 ~ 100 V, - (20 ~ 30) °C
不锈钢	J	5% HClO_4 + 95% 酒精, 75 ~ 100 V, - (20 ~ 30) °C
镍合金钢	J	(1) 5% HClO_4 + 95% 酒精, 75 ~ 100 V, - (15 ~ 30) °C
		(2) 5ml HClO_4 + 95 ml CH_3COOH + 2 g CrO_3 + 1 g NiCl_2 , 50 ~ 80 V, 10 °C
镍 - 铬	J	20% HClO_4 + 80% 酒精, 75 ~ 100 V, - 20 °C

续表

材 料	方 法	技 术 条 件
铜 - 铝	J	1% H_2SO_4 + 99% 甲醇, 20 V, -20 °C
钨 - 硅	J	15% HF + 30% $HClO_4$ + 55% 酒精, 20 V, 室温
钨	W	15% HF + 85% HNO_3 , 8 V, 50 °C, 白金或碳合金
	J	20% H_2SO_4 + 80% CH_3OH

注: W——窗口法; B——博尔曼法; J——双喷电解抛光法。

把大块试样成功地制成可观察的薄膜, 最终的电解抛光是个关键。影响电解抛光质量的因素很多: 电解液成分、浓度、抛光电压、温度和样品成分。虽然对电解抛光的真实机制仍不清楚, 但许多不同成分试样的抛光范围, 从有关书籍和手册中可查到。如果制备的是一种新材料, 必须通过试验来确定最佳电解抛光条件, 这时了解电解抛光的一般结论是很有益的。

电解抛光液实质是一种含有氧化剂和氧化产物的溶液。在抛光过程中, 氧化剂对样品表面进行腐蚀, 由于样品“毛面”上突出点的溶解速率大于低凹处的缘故, 因此这种腐蚀使样品表面越变越平。几乎所有的氧化剂都能起到阳极(样品)平整的作用, 但只有不多的氧化剂能够起到阳极抛光作用, 而且即使这样, 氧化剂也只有在一定的电位和电流密度条件下, 才能使阳极(样品)表面光亮。这些氧化剂通常是强酸(盐酸、硝酸、硫酸、高氯酸和氢氟酸等)、中强酸(正磷酸)和弱酸(醋酸和铬酸)。根据样品中原子的活泼性来选择合适的酸类和配比浓度。例如, 对碳钢和低合金钢既可用高浓度的弱酸, 135 ml 醋酸, 7 ml 水, 25 g 铬酸, 也可用低浓度的强酸, 如 5% 的高氯酸酒精溶液。但对于 Pd-Si 合金, 由于样品原子活泼性极差, 因此必须使用高浓度强酸, 如 30% 高氯酸 + 15% 氢氟酸的酒精溶液。当然这样的思路没有考虑合金相与纯金属的差异, 因此也有其不足之处。对于一种特定的材料, 决定一种电解液的最适当的成分条件还不十分清楚, 但根据上述的基本原理和书或手册中若干种基本电解液, 往往能从这些电解液中找到一个满意的衍生物。电解液中除氧化剂外, 有时还需添加剂, 它们是: ① 盐类, 用以改进电导率, 从而提高电解抛光速度。例如在醋酸为基的电解液中加入镍的氯化物。② 粘滞流体, 如甘油或纤维素等成分, 它们增加电解液的粘滞性。当材料含有电化学性质不同的较大第二相粒子时, 这种添加剂特别有用。

抛光电压一般是根据预先测定的电压-电流曲线来确定, 如图 2.15 所示。一般选择在曲线 1 中 c 点附近或比它稍高的电压。但是对某些材料

(如不活泼材料作阳极), 只能获得曲线 2, 这就给正确选择电流密度增添了困难. 但根据图中所示的原理, 最佳的抛光电压、电流可借助光学显微镜检查抛光表面的情况来决定. 如果表面浸蚀明显, 应提高电压. 如果仍然浸蚀, 应考虑适当降低电解液浓度. 这样不需要作电压 - 电流曲线, 就可较快地找到合适的抛光电压.

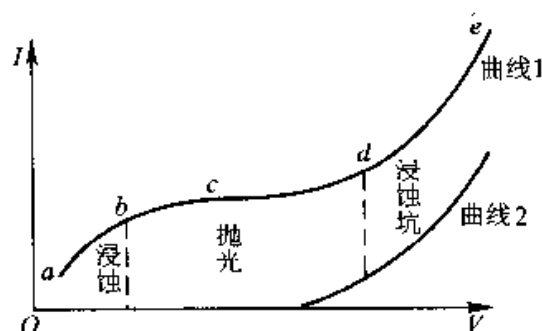


图 2.15 电解抛光时的电压 - 电流曲线

电解抛光液的温度也是需要考虑的重要因素. 它不仅受电解液成分控制, 还和电解抛光方法有关. 双喷电解抛光法减薄速率很快, 其原因用更高的电压和相当高的电流密度, 也就是图 2.15 中曲线 1 上的 d 段, 这是通过喷射过程中电解液快速流动以保持较薄的粘滞层来实现的. 在这种方法中, 电解液冷却到 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下是有益的, 通常为 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, 降温除可防止氧化外, 还可增加粘滞性, 电解抛光效果好得多. 虽然粘滞性的增加会减慢抛光速度, 但抛光速度不是双喷电解抛光法的主要问题. 窗口法和博尔曼法采用较低的抛光电压和电流密度 (即图 2.15 中曲线 1 中 c 点附近电压和电流), 抛光速率就是一个主要问题. 为了提高抛光速度, 窗口法和博尔曼法必须采用较高的温度, 使电解液的电导率和化学活泼性增加, 同时降低电解液的粘滞性, 这后两种方法通常使用的温度范围是 $0\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 甚至更高的温度.

对于某种材料来说, 当电解抛光液成分选定后, 抛光电压、抛光电流和温度三个因素中只有两个独立变量. 如果把抛光电压和温度设置在某个值, 则抛光电流就不能变化了.

2.3.2 无机非金属块体制成薄膜样品

一、离子减薄法^[7]

上述电解抛光减薄法适用于金属材料. 化学抛光减薄方法适用于在化学试剂中能均匀减薄的单质材料, 如半导体 Si、Ge, 氟化物等. 对于多

相的无机非金属材料,上述方法均不适用.20 世纪 60 年代出现的离子减薄特别适用于无机非金属(主要是陶瓷)块体材料的薄膜制备.

陶瓷块体薄膜制备方法是用专用切片机将块体样品割成薄片,再经机械减薄抛光等过程预减薄至 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ 的薄片.用超声波打孔机或其他方法把薄片钻取为 $2.5 \sim 3 \text{ mm}$ 的小片.将小片装入离子减薄仪进行离子轰击减薄和离子抛光.离子减薄仪的结构如图 2.16 所示.

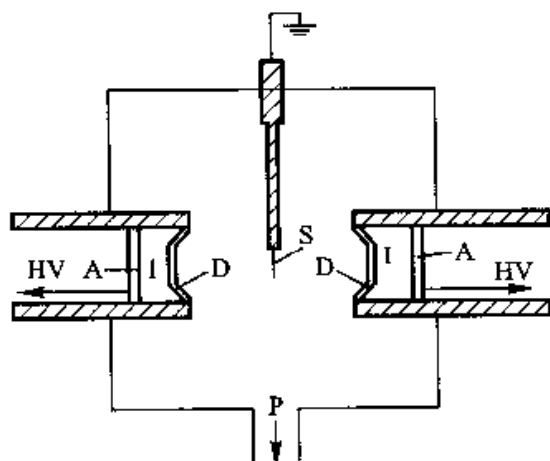


图 2.16 离子轰击减薄装置结构示意图

S——试样;I——电离室;A——离子枪阳极;

D——离子枪阴极;P——泵系统;HV——高压

离子减薄原理是,在高真空中,两个相对的冷阴极离子枪,提供 $1 \sim 10 \text{ keV}$ 的高能量的氩离子流,以一定角度(一般 $10^\circ \sim 15^\circ$)对旋转样品的两面进行轰击.当轰击能量大于样品材料表层原子的结合能时,样品表层原子受到氩离子激发而溅出,经较长时间的连续轰击,最终样品中心部分穿孔.穿孔边缘很薄,对电子束是透明的,就成为薄膜样品.离子减薄的最大优点是制得的样品厚度较为均匀,薄区面积大,样品表面清洁,并几乎适用于所有固体材料的样品制备.其缺点是因为离子束对样品的减薄速度较慢,制备一个样品往往要几或十几小时,制作成本较高.为了减少离子减薄的时间,通常需要用凹坑研磨仪预减薄非金属无机样品.

二、凹坑研磨法^[8]

材料的机械凹坑研磨(mechanical dimpling)自 20 世纪 70 年代初已开始用于减薄材料直至对电子束透明或接近透明.凹坑研磨基于研磨切割和研磨抛光同样的原理.在凹坑研磨过程中材料的磨去是通过一些参数特殊控制的,如研磨工具压力、研磨剂的类型、润滑剂的类型和工具速

度. 直径为 3 mm 的样品(厚度约 10 μm)安装在涂有低熔点石蜡的压盘上,然后研磨工具(典型的是黄铜)与样品垂直接触,工具的压力可设置,研磨工具与样品的界面之间涂上少量的研磨剂. 研磨工具和压盘相对旋转,由此在样品上磨出一个凹坑(dimple),如图 2.17 所示. 凹坑研磨的优点就是在样品中心产生一个力学稳定的最薄区,同时凹坑研磨避免了电解抛光中可能产生的化学变化和优先侵蚀.

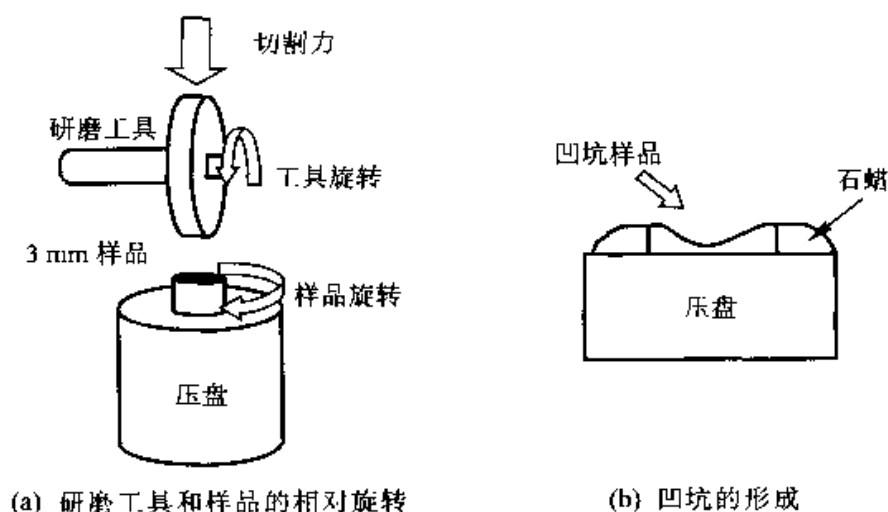
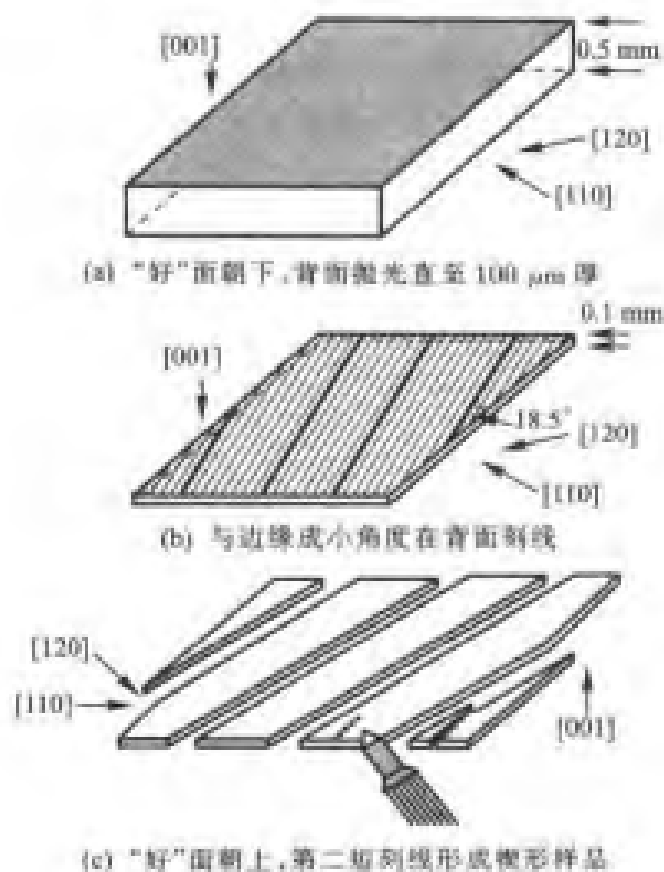


图 2.17 凹坑研磨过程的示意图

三、解理法^[8]

许多具有层状结构的材料有一个容易解理的面,例如云母、石墨等,其原因是这些解理面的结合能特别小. 对于这些材料,可以采用两块粘胶粘贴样品两面进行撕裂,撕裂发生在解理面,反复这样的解理过程使样品足够薄(样品的厚度可由它的干涉颜色粗略地估计),把胶带上的胶溶解后可把样品取下,这些样品可直接放到电子显微镜下观察.

另一种简便、快速的小角度解理技术(SACT; small-angle cleavage technique)被用于制备 TEM 截面样品. 这种技术最初用于半导体和光电材料,现在已被扩展到其他结晶的脆性材料. SACT 的步骤(图 2.18)是,将小片试样(约 3 mm $\times$ 5 mm)“好”面朝下放在手工抛光压盘上,然后抛光样品背面直至厚度约 0.1 mm,在样品背面上沿所需的特定方向(即某特定解理面)与边缘成小角度刻线;将刻下的样品“好”面朝上,最后第二个短刻线形成可供 TEM 观察的楔形样品. 这种技术的基础就是不同晶面的解理能不同. 例如, Si 单晶不同晶面的解理能已被计算(表 2.4),它们是正比于单位面积的键数. 当合适的应力被作用到晶体上(即刻线),晶体就会在一个方向上沿具有最少键数的面解理.

图 2.18 小角度解理技术^[9]表 2.4 单晶 Si 的晶面键密度^[4]

晶面	键数/ nm^2
$\{100\}$	13.57
$\{110\}$	9.59
$\{111\}$	7.83
$\{120\}$	12.14

2.3.3 高分子块体制成薄膜样品^[17]

用超薄切片机可获得 $50\ \text{nm}$ 左右的薄试样。这种方法已广泛地应用于生物样品和高分子样品的制备。高分子样品超薄切片机与陶瓷超薄切片机一样,只是将制备生物样品和高分子样品的玻璃刀取代可切割陶瓷材料的金刚石刀。超薄切片机的原理是装在枢轴上的样品向切刀逐渐推进,装置示意图如图 2.19 所示。

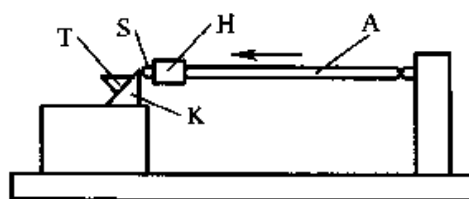


图 2.19 超薄切片制备金属薄膜装置

S 样品;H 样品夹持器;A——待推进装置的枢轴;K——刀;T——薄膜收集槽

用超薄切片机切割生物样品或高分子样品,往往将切好的薄片从刀刃上取下时会发生变形或弯曲.为克服这一困难,可以将样品在液氮中冷冻,或把样品镶嵌在一种可以固化的介质中(如环氧树脂),镶嵌后再切片就不会引起薄片样品的变形.高分子样品由于组成的原子是轻元素,对电子的散射能力不强,故在透射电子显微镜中形成的像衬度很差,因此常需要用“染色”的方法来增加衬度,即将某种重金属原子选择性地引入试样的不同部位,利用重金属散射能力大的特点,提高超薄切片样品的像衬度.常用的金属有钨、钨、银等的盐类,不同高分子可用不同的染色方法.

2.3.4 聚焦离子束方法^[8-10]

聚焦离子束(FIB;focused ion beam)仪器与我们熟知的扫描电子显微镜相似,它用离子束取代扫描电子显微镜的电子束来扫描样品,通常的加速电压为 5 ~ 50 kV.高能离子束轰击试样,会使样品表面散射出二次离子,通过探测器的检测可形成样品的高清晰度、高分辨率、大景深的扫描离子像(简称 SIM),放大倍率可达 10 万倍.由于 FIB 使用离子束作为照射源,而离子束比电子具有大的电荷及质量,高能离子束扫描并轰击样品表面时,会造成表面发生气化、离子化等现象而溅出中性原子、离子、电子等,同时入射离子可能植入试片内部.利用离子束的这种溅射效应,FIB 可以精确地对扫描离子像中样品特定微区进行刻蚀,刻蚀深度由 FIB 的束流大小和刻蚀时间等参数决定;进一步施加大电流可快速切割试片而挖出所需的洞或剖面,由此实现对试样特定微区进行 TEM 制样的方法.FIB 最初用于半导体器件的线路修复,现在在 TEM 制样上的应用引起广泛的兴趣.

FIB 系统主要组成部分:离子源、离子束聚焦/扫描系统和样品台.图 2.20 示出了 FIB 仪器中液态金属离子源(LMIS;liquid metal ion source)

和透镜系统. 在 FIB 中液态金属使用的是 Ga, 用 Ga 有两个优点: 一是 Ga 有低的熔点 (29.75°C), 因此在室温附近以液体存在; 二是 Ga 能被聚焦成小于 10 nm 的细小束斑. Ga 的熔池与 W 针相接触. 液态 Ga 润湿 W 针并流入 W 针尖. 液态 Ga 在高场 (大于 10^8 V/cm) 下从 W 针的锥型尖 (锥的半径约几个 nm) 中被拔出. 离子经高电压加速通过透镜形成很小的离子束斑 ($5\sim 10\text{ nm}$), 轰击位于样品台上的样品. 通过控制静电透镜的电流和选择光阑尺寸, 可以改变探针的电流密度来改变束斑直径. 通常使用的工作电压为 30 kV , 最大工作电流可达 20 nA . 离子束到达样品表面的束斑直径可达 5 nm . 该系统还配备了一个用于气体增强刻蚀和薄膜淀积的辅助气体系统 (气体为卤素气体, 如 Cl_2 、 I_2 或 XeF_2). 整个系统处于 10^{-4} Pa 以上的高真空条件下工作.

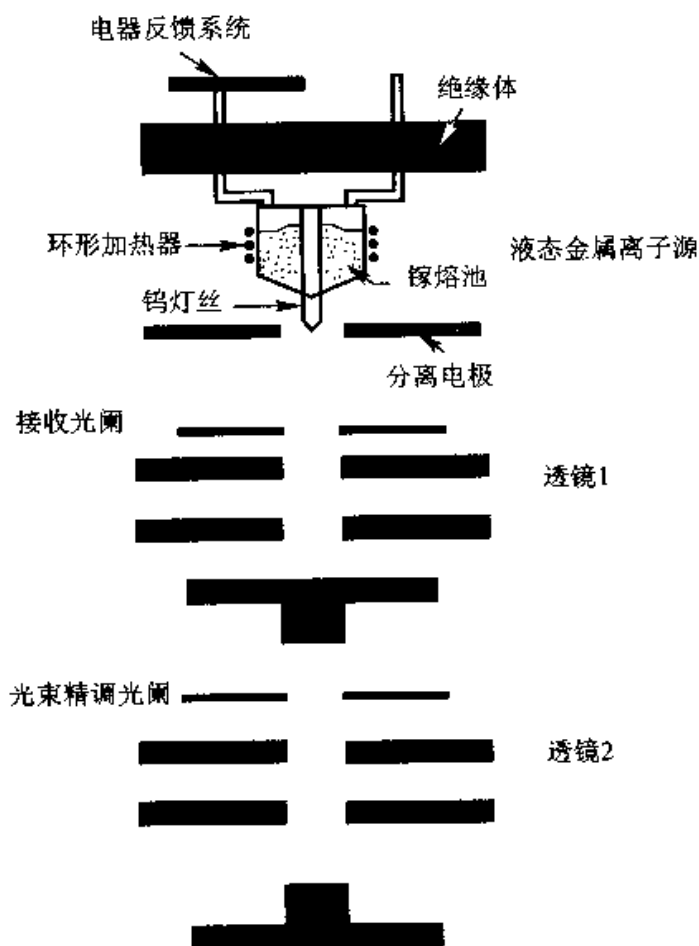


图 2.20 FIB 系统主要组成部分示意图

常用的透射电子显微镜 (TEM) 样品制作方法有电解双喷法和离子减薄法等, 它们除费时、费力外, 无法对材料中特定的区域进行 TEM 样品

制作. 利用 FIB 可以快速地制备 TEM 样品. 目前有两种方法. 第一种方法是传统的“刻槽法”(trench method), 具体过程见图 2.21(a), 先把所要加工的样品切割成 $3\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$, 粘在直径为 3 mm 铜制半圆上. 将样品采用离子减薄法减至 $20 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$. 此时的被分析目标应落于样品的中心位置. 然后利用 FIB 加工出 $10\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, 薄度可达 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的 TEM 样品. 第二种方法是“取出法”(lift-out method), 图 2.21(b) 显示在材料表面制备 TEM 样品的过程. 其具体过程为首先在表面制样部位沉积一层碳, 以起保护作用, 然后在碳沉积膜的一边刻蚀出一个横断面, 接着同样在另一边刻蚀一个横断面, 此时一个 TEM 锥形样品已成, 但由于厚度在 $0.8\text{ }\mu\text{m}$, 还未达到 TEM 观察的试样厚度要求, 需对样品继续减薄, 在减薄之前把样品台倾转 45° , 切断底部再回到原位置, 进行减薄至所需尺寸 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 切断薄膜两端, 这样一个 TEM 样品就被制成了, 最后采用特殊的 PICK-UP 系统把样品取出. 在微型操作手的控制下, 尖端 $0.2 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃棒靠近样品, 样品和玻璃棒尖端产生静电作用, 样品被吸引到玻璃棒尖端上. 最后把样品放到带火胶棉的铜网上. 采用这种方法制备一个普通的 TEM 样品最快只需 30 min . 图 2.22(a) 是利用 Seiko SMI2200 FIB 观察到的钛基复合材料的微观形貌, 黑色组织为稀土增强体. 在 FIB 中首先找到界面, 然后就在此位置制备样品, 尺寸为 $10\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, 图 2.22(b) 为制成的样品. 图 2.18(c) 为在透射电子显微镜下观察到的组织.

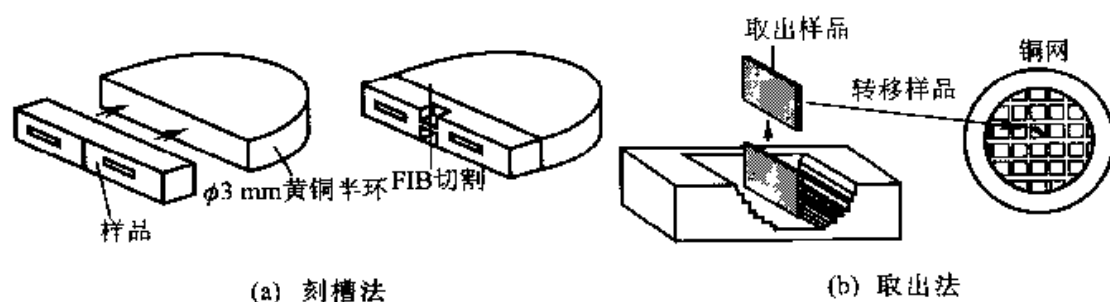


图 2.21 FIB 法制备 TEM 样品^[10]

FIB 技术成功地解决了用传统方法无法制作的 TEM 样品, 可以对材料中特定的区域进行 TEM 样品制作, 从上述过程可以看出, “刻槽法”过程中, 需对样品先进行离子减薄, 而利用第二种方法, 无需前期的预减薄, 尤其适合于诸如 IC 芯片和复合材料等特殊材料 TEM 样品的制作. 由于加工的区域很小, 可以对同一样品, 做一系列的处理. Seiko SMI2200 系统配备了 200 mm 的样品台, 可以把 200 mm (8 inch) 晶圆片直接放入系统

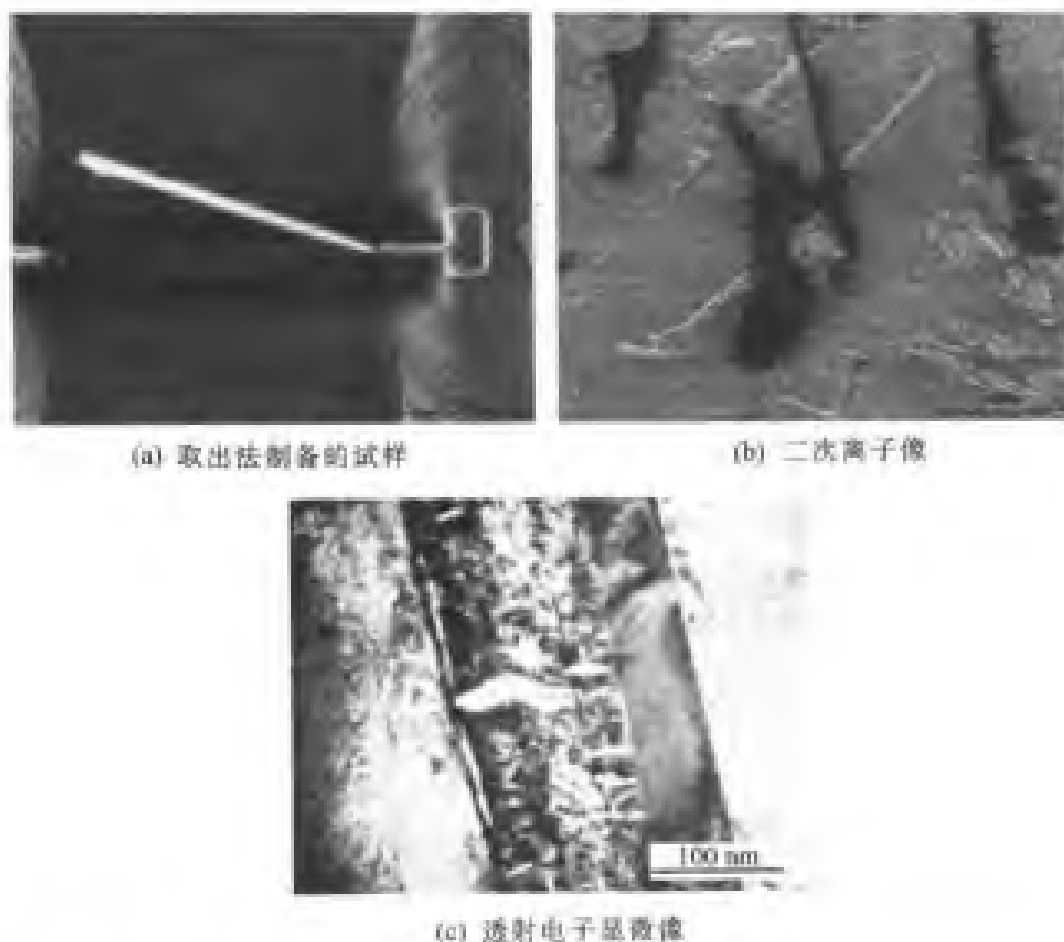


图 2.22 Seiko SM12200 FIB 制备的钛基复合材料及其透射电子显微像^[12]

中,对特定区域进行分析,而不破坏其他区域。

与传统的 TEM 制样方法相比,FIB 技术有速度快、精确度高、成品率高的特点,它能解决大多数集成电路的 TEM 制样问题。尽管 FIB 仪器非常昂贵,但它已逐步被企业和研究机构所采用。

参 考 文 献

- [1] 陈世朴,王永瑞.金属电子显微分析[M].北京:机械工业出版社,1982
- [2] Manfred Von Heimendahl. Electron Microscopy of Materials; an Introduction[M]. Translated by Ursula E. Wolff. London: Academic Press, 1980
- [3] 漆曙,戎咏华. X 射线衍射与电子显微分析[M]. 上海:上海交通大学出版社,1992
- [4] 徐山清. 纳米晶 Al-Cu 薄膜相变及理论模型[D]. 上海:上海交通大学博士学位论文,2006

- [5] 戴嘉维,孔明. 薄膜的截面 TEM 样品制备[J]. 理化检验(物理分册)(印刷中)
- [6] Hirsch P,Howie A,Nicholson R B,et al. Electron Microscopy of Thin Crystals [M]. London:Butterworths,1967
- [7] 唐汝钧. 物理金相卷[M]//桂立丰. 机械工程材料测试手册. 沈阳:辽宁科学技术出版社,1999
- [8] Zhang Xiaofeng,Zhang Ze. Progress in Transmission Electron Microscopy 1: Concepts and Techniques[M]. Berlin:Springer, 2001
- [9] 进藤 大辅,及川 哲夫. 刘安生,译. 材料评价的分析电子显微方法[M]. 北京:冶金工业出版社,2001
- [10] 周伟敏. 高性能聚焦离子束技术的应用[J]. 理化检验(物理分册),2004, 40:453

第三章 电子衍射

3.1 电子衍射与 X 射线衍射的比较^[1]

晶体对电子的衍射与对 X 射线一样,也要满足衍射几何条件(布拉格公式)和物理条件(结构因子),所获得的衍射花样,对多晶体则为一系列半径不同的同心衍射环,对单晶体是一系列规则排列的衍射斑点,如图 3.1 所示.电子衍射和 X 射线衍射的相似性和差异性的主要几方面列在表 3.1 中,其中最重要的是用于衍射的电子波长比 X 射线波长短得多,导致了电子衍射角很小,使单晶电子衍射花样在结构分析方面比 X 射线容易得多.

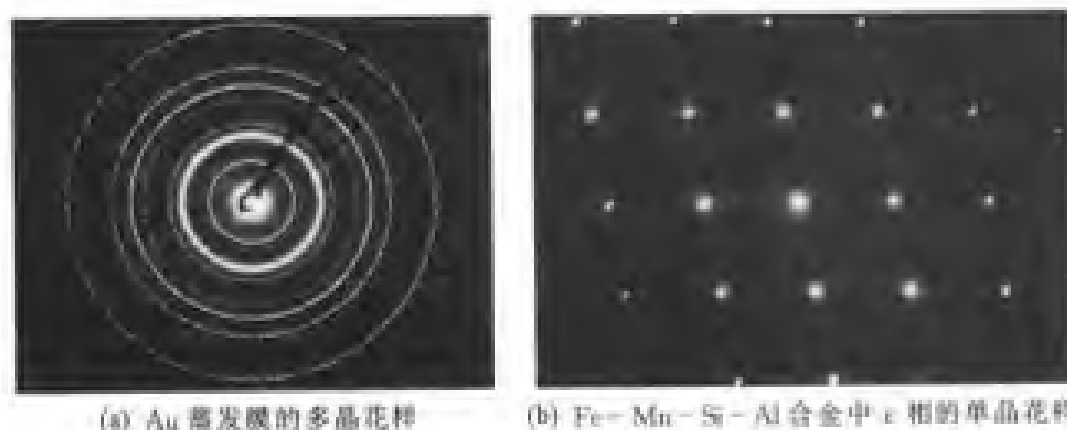


图 3.1 电子衍射花样

电子衍射花样的分析包括两个方面:

- (1) 衍射几何:电子束经晶体散射后所产生的干涉线或斑点的位置;
- (2) 衍射强度:电子束经晶体散射后所产生的干涉线或斑点的强度.

单从衍射几何方面的分析就可获得大量的晶体学信息,本章重点讨论这一内容,对衍射强度分析只作粗略讨论.

表 3.1 电子衍射与 X 射线衍射的比较

相 似 性	差 异 性
1. 波的叠加性导致: 布拉格公式 结构因子 消光规律	1. 单原子散射的特性: (E):受原子核散射 (X):受核外电子散射
2. 衍射花样类型: 单晶花样 多晶花样	2. 衍射波长及衍射角: (E): $\lambda = 10^{-3}$ nm, 衍射角 2θ 从 $0^\circ \sim 3^\circ$ (X): $\lambda = 10^{-1}$ nm, 衍射角 2θ 从 $0^\circ \sim 180^\circ$
3. 单晶花样能确定晶体位向	3. 衍射斑点强度 $I_k/I_h \approx 10^6 \sim 10^7$
	4. 辐射深度: (E)低于 1 μm 数量级 (X):低于 100 μm 数量级
	5. 作用样品体积: (E): $V \approx 1 \mu\text{m}^3 = 10^{-9} \text{ mm}^3$ (X): $V \approx 0.1 \sim 5 \text{ mm}^3$
	6. 晶体位向测定精度: (E):用斑点花样测定,约 $\pm 3^\circ$ (X):优于 1°

注:(E)表示电子衍射,(X)表示 X 射线衍射.

3.2 衍射产生的条件^[1,2]

3.2.1 几何条件

电子衍射产生的条件与 X 射线衍射相同.本节主要以 X 射线衍射为基础作进一步的分析.

布拉格公式是衍射几何条件在正空间中的表示法,爱瓦尔德球构图则是对衍射几何条件在倒易空间中的描述.图 3.2 是应用爱瓦尔德球构图来表示衍射条件.以晶体点阵原点 O 为球心,以 $1/\lambda$ 为半径作球面.沿平行于入射方向,从 O 作入射波波矢 $\mathbf{k}$,并且 $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$,其端点 O^* 作为

性质($g_{hkl} \parallel N_{hkl}$, N_{hkl} 是 (hkl) 晶面的法线, $g_{hkl} = 1/d_{hkl}$)不难画出:点阵常数为 a 的简单立方正点阵的倒易点阵也是简单立方,其点阵常数 $a_0^* = 1/a$;点阵常数为 a 的体心立方正点阵的倒易点阵则是点阵常数为 $a_0^* = 2/a$ 的面心立方点阵;而面心立方正点阵的倒易点阵则是体心立方,其点阵常数也是 $a_0^* = 2/a$.并且,立方正点阵的三个轴向与立方倒易点阵是平行的.图3.3画出了体心立方正点阵的倒易点阵.

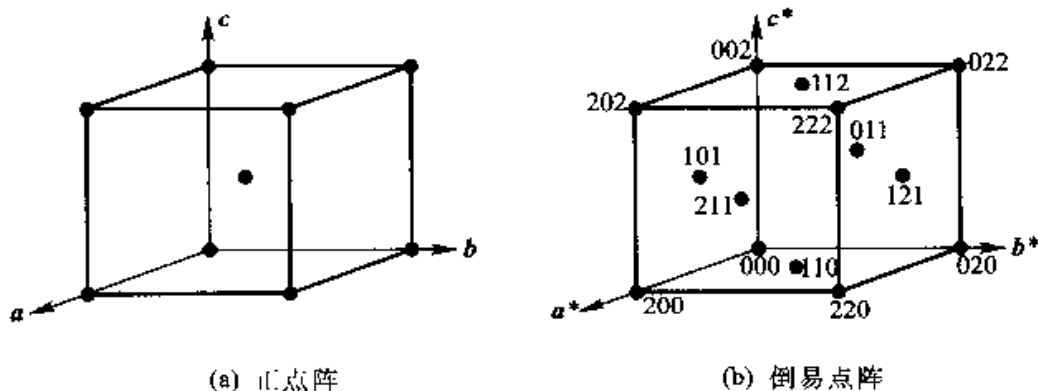


图 3.3 体心立方正点阵的倒易点阵

上述讨论指出,只有当入射束与点阵平面的夹角 θ 正好满足布拉格公式时才有可能产生衍射,否则衍射强度为零.在爱瓦尔德球构图中,倒易阵点应严格落在球面上,而倒易阵点则是几何意义上的点.实际并非如此,一则真实晶体的大小是有限的,二则晶体内部还含有各式各样的晶体缺陷,因此衍射束的强度分布有一定的角范围,相应的倒易阵点也是有一定的大小和几何形状的点.这意味着在尺寸很小的晶体中,倒易阵点要扩展,扩展量与晶体的厚度(考虑一维的情况)成反比,当厚度为 t ,扩展量等于 $2/t$,倒易阵点扩展为倒易杆.考虑三维空间的情况,不同形状的实际晶体扩展后的倒易阵点也就有不同的形状.对于透射电子显微镜中经常遇到的样品,薄片晶体的倒易阵点拉长为倒易“杆”,棒状晶体为倒易“盘”,细小颗粒晶体则为倒易“球”,如图3.4所示.这时,即使倒易阵点中心不落在爱瓦尔德球球面上,只要倒易阵点的扩展部分与爱瓦尔德球相截也能产生衍射,只是衍射强度减弱而已.当偏离布拉格公式产生衍射时,由图3.5可得到倒易空间中的衍射几何条件为

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{s} \quad (3.3)$$

式中 $\mathbf{s}$ 称为偏离矢量或偏离参量.它与 $\mathbf{g}$ 和 $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{k}'$ 一样也是倒易空间中的参量.当 $\mathbf{s} = 0$ 时,为精确地符合布拉格条件,(3.3)式就为(3.1)式,此时在倒易阵点中心处有最大的衍射强度. $\mathbf{s}$ 是以倒易阵点的中心作为该矢

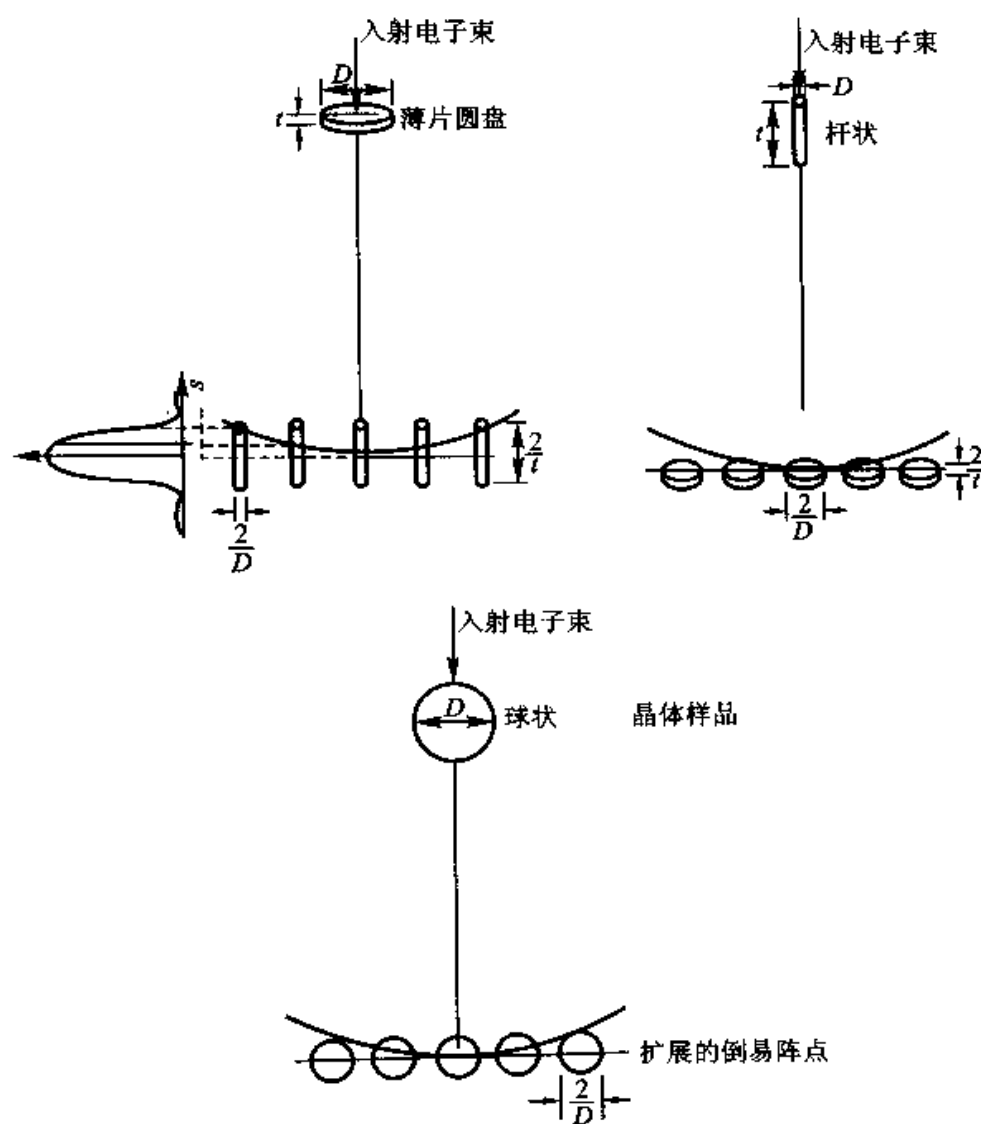


图 3.4 晶体形状的倒易阵点扩展

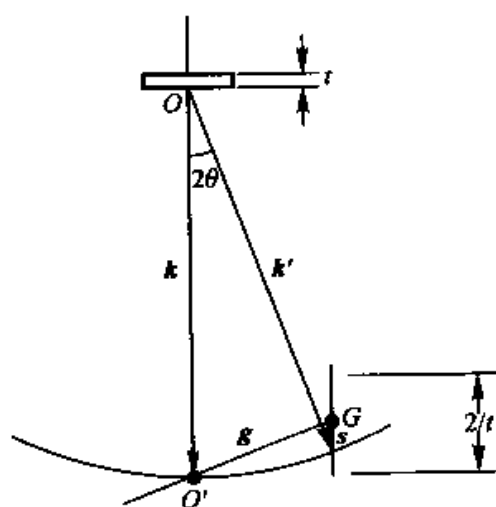


图 3.5 与衍射条件存在偏差时的爱瓦尔德球构图

量的原点,由倒易阵点中心指向球面为其方向. 一般规定: s 方向平行于 k , 其值取正; s 方向与 k 反平行则取负. 或者说,倒易阵点中心在爱瓦尔德球内, s 值取正; 若在球外, 取负. 由于 $\Delta\theta$ 很小, 根据几何关系可得

$$s_g \approx |g_{hkl}| \cdot \Delta\theta \quad (3.4)$$

式中 $\Delta\theta$ 以弧度为单位. 由于 $|g_{hkl}|$ 恒为正值, 所以当 $s < 0$ 时, $\Delta\theta < 0$ ($\Delta\theta$ 定义为实际入射角 θ 减去布拉格角 θ_B 所得角度差), 表示实际入射角 θ 小于布拉格角; 当 $s > 0$ 时, 则 $\Delta\theta > 0$, 即 $\theta > \theta_B$.

3.3 电子衍射几何分析公式及相机常数^[1-3]

3.3.1 电子衍射仪中的衍射

图 3.6 是普通电子衍射仪装置示意图. 电子枪发射电子, 经聚光镜会聚后照射到样品上. 若样品内某 (hkl) 晶面满足布拉格条件, 则在入射束呈 2θ 角方向上产生衍射. 透射束 (零级衍射) 和衍射束分别与离开样品距离为 L 的照相底片相交于 O' 和 P' 点. O' 称为衍射花样的中心斑点, 用 000 表示; P' 点则以产生该衍射的晶面指数来命名, 称为 hkl 衍射斑点. 衍射斑点与中心斑点之间的距离用 R 表示. 由图可得

$$\frac{R}{L} = \tan 2\theta$$

对于高能电子, 2θ 很小, 近似有

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

代入布拉格公式得

$$\begin{aligned} \frac{\lambda}{d} &= 2\sin \theta = \frac{R}{L} \\ Rd &= \lambda L \end{aligned} \quad (3.5)$$

这就是电子衍射几何分析公式. 当加速电压一定时, 电子波长 λ 就是恒定值, 这时相机长度 L 与电子波长 λ 的乘积为常数:

$$K = \lambda L \quad (3.6)$$

叫做电子衍射相机常数. 若已知相机常数 K , 即可从花样上斑点 (或环) 测得的 R 值计算出衍射晶面组 (或晶面族) 得 d 值:

$$d = \lambda \frac{L}{R} = \frac{K}{R} \quad (3.7)$$

目前, λ 、 d 以 nm 为单位, 但有些书还保留了用 Å 为单位的习惯; L 、 R 以 mm 为单位, 所以 K 的单位应是 mm · nm. 该式是衍射花样指数化的基

础. 由于 K 是常数, 所以 R 反比于 d . 由此可见, 在电子衍射中, 晶体参数 d 与衍射斑点距离 R 之间的关系比 X 射线衍射中相应的关系简单.

利用爱瓦尔德球构图推导电子衍射几何分析公式可进一步说明电子衍射花样的物理意义. 参看图 3.6, 因为 2θ 很小, 使发生衍射的晶面 (hkl) 近似平行于入射束方向, 或者说其倒易矢量 $g(//N_{hkl})$ 近似垂直于入射波矢量 k , 而底片上斑点 P' 的坐标矢量 $R = \overrightarrow{O'P'}$ 也垂直于入射束方向, 于是近似有

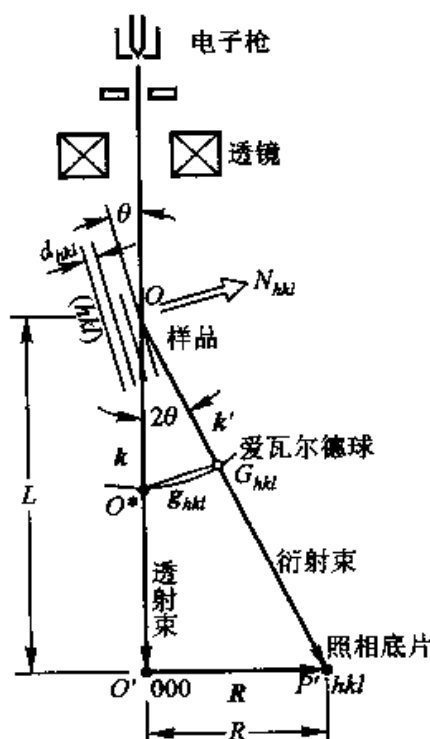


图 3.6 普通电子衍射装置示意

$$\triangle OO^*G \sim \triangle OO'P'$$

所以

$$\frac{R}{g} = \frac{L}{k} = \lambda L$$

$$R = (\lambda L)g = Kg \quad (3.8)$$

因为 $g = 1/d$, (3.8) 式就是电子衍射几何分析公式的另一种表示方式. 考虑到 R 近似平行 g , 故上式可进一步写成矢量表达式:

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

这就是说, 衍射斑点 R 矢量就是产生这一斑点晶面组的倒易矢量 g 的比例放大. 于是, 对单晶样品而言, 衍射花样就是落在爱瓦尔德球球面上所有倒易阵点中满足衍射条件的那些倒易阵点所构成图形的放大像. 所以,

相机常数 K 有时也被认为是电子衍射花样的“放大倍率”。如果仅就花样的几何性质而言,它与满足衍射条件的倒易阵点图形完全一致。单晶花样中的斑点可以直接被看成是相应衍射晶面的倒易阵点,各个斑点的 R 矢量也就是相应的倒易矢量 g 。因此,我们可得到:两个衍射斑点坐标矢量 R 之间的夹角就等于产生衍射的两个晶面之间的夹角。

3.3.2 透射电子显微镜中的衍射

20 世纪 50 年代以来,电子显微镜发展很快,电子衍射仪已逐渐被电子显微镜所代替。在透射电子显微镜中除了有双聚光镜的照明系统外,还有由三个以上透镜组成的成像系统。如果待观察的试样是晶体,我们不但可以获得结构信息的衍射花样,还可以获得形貌和亚结构信息的电子显微像,借助选区电子衍射可使电子显微形貌像和其结构在微米数量级内一一对应。这种选区电子衍射方法在物相分析和金属薄膜的衍衬分析中用途很广。

在透射电子显微镜中是如何得到电子衍射花样的?利用薄透镜的性质,可从几何上来说明在物镜背焦面处形成第一幅衍射花样的过程,参看图 3.7。① 未被样品散射的透射束平行于主轴,通过物镜后聚焦在主轴上的一点,形成 000 中心斑点;② 被样品中某 (hkl) 晶面散射后的衍射束平行于某一副轴,通过物镜后将聚焦于该副轴与背焦平面的交点上,形成 hkl 衍射斑点。

由于通过透镜中心的光线不发生折射,则有

$$r = f_o \tan 2\theta$$

式中 f_o 是物镜的焦距, r 是 hkl 斑点至 000 斑点的距离。代入布拉格公式可得

$$rd = f_o \lambda$$

由于底片上(或荧光屏上)记录到的衍射花样是物镜背焦面上第一幅花样的放大像。若中间镜与投影镜的放大倍率分别为 M_i 和 M_p , 则底片上相应衍射斑点与中心斑点的距离 R 应为

$$R = rM_iM_p$$

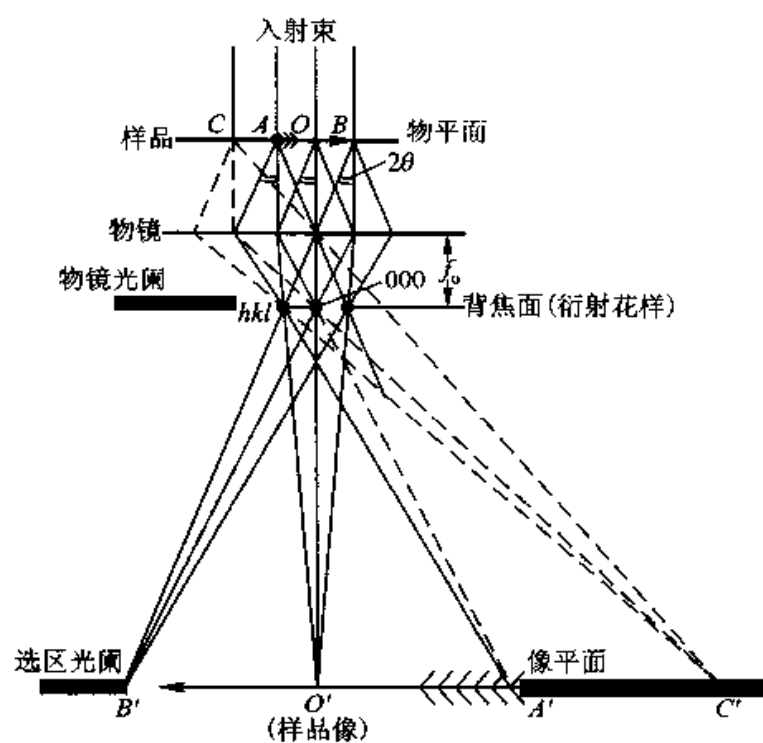
$$\text{因为} \quad \left(\frac{R}{M_iM_p}\right)d = \lambda f_o$$

$$\text{则} \quad Rd = \lambda f_o M_i M_p$$

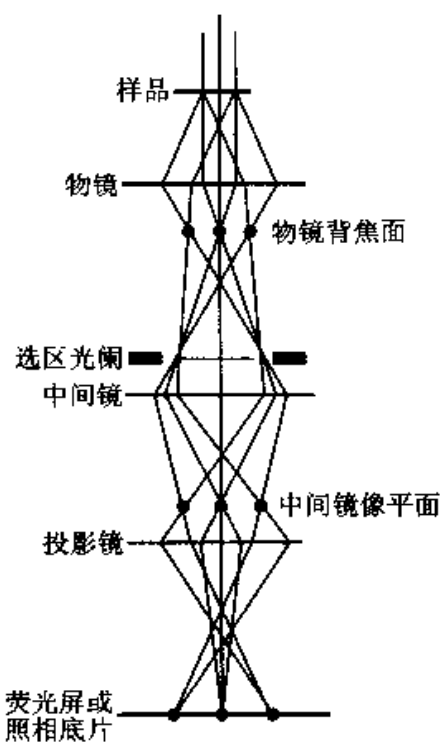
如果我们定义 $L' = f_o M_i M_p$ 为“有效相机长度”, 则有

$$Rd = \lambda L' = K' \quad (3.9)$$

其中 $K' = \lambda L'$ 称为“有效相机常数”。这样,透射电子显微镜中得到的电子



(a) 第一幅衍射花样的形成和选区电子衍射原理



(b) 三透镜衍射方式原理图 (不考虑磁转角)

图 3.7 透射电子显微镜中衍射花样的形成方式

衍射几何分析公式仍然与(3.5)式相一致,但是式中 L' 并不直接对应于样品至照相底片的实际距离,只需记住这一点,我们习惯上不加区别地使用 L 和 L' 这两个符号,并用 K 代替 K' 。

因为 f_o 、 M_i 和 M_p 分别取决于物镜、中间镜和投影镜的激磁电流,因而有效相机常数 $K = \lambda L$ 也将随之变化。为此,我们必须设法使三个透镜的电流固定,在这一条件下来标定仪器的相机常数,使 R 和 $1/d$ 之间保持确定的比例关系。

物镜、中间镜、投影镜磁场的作用,使电子束除了径向折射以外,还使其绕光轴转动,以致使斑点 R 矢量与衍射晶面的法线方向(即 g 方向)之间不再保持近似平行关系。如果不考虑物镜下方的中间镜和投影镜相继对衍射花样放大所产生的 180° 倒转,则 R_{hkl} 必须加上或减去 φ_d (衍射模式下的磁转角)后的方向才近似平行于 g_{hkl} 。但是两个斑点坐标矢量 R 之间的夹角等于两个衍射晶面之间的夹角关系仍然成立。同样原因,样品上的某一晶体学方向对应形貌图像上的晶体学方向也存在一个磁转角 φ_i ,只有补偿 φ_i 后,样品上的晶体学方向与对应形貌图像上的晶体学方向才能保持平行。为了能使衍射花样给出的晶体学方向标在形貌图像上,必须补偿衍射花样和形貌图像之间的相对磁转角 $\varphi = \varphi_i - \varphi_d$ 。为了确定在某一相机长度和放大倍率下衍射花样与形貌图像的相对磁转角,通常选择外形特征可以直接反映其晶体学方向的 MoO_3 晶体作为标定磁转角的标样。目前,先进的透射电子显微镜都有自动电子补偿器使形貌图像和衍射花样不存在相对磁转角,这给在显微图像上显示出晶体学方向提供了便利。

比较成像光路和衍射光路可清楚地看到,成像方式与衍射方式不同仅在于中间镜所处的状态不同而已:中间镜的物平面与物镜的像平面重合即为成像方式,与物镜的背焦面重合即为衍射方式。由前述的三透镜变倍原理可知,只要改变中间镜的电流就可使中间镜的物平面上下移动。显然,由成像方式转为衍射方式,只要降低中间镜电流,使中间镜物平面由物镜像平面处上升到物镜背焦面;反之,由衍射方式转为成像方式,只要提高中间镜电流,使其物平面由物镜背焦面下降到物镜像平面处。

3.4 选区电子衍射的原理及操作^[1,2]

为了在电子显微镜中,使选择成像的视域范围对应于产生衍射晶体的范围,所采用的方法是在物镜像平面处插入一个限定孔径的选区光阑,如图3.7(a)所示,大于光阑孔径 $A'B'$ 的成像电子束会被挡住,不能进入

下面的透镜系统继续被聚焦成像. 虽然物镜背焦面上第一幅衍射花样可由受到入射束辐照的全部样品区域内晶体的衍射所产生, 但是其中只有在 AB 微区以内物点散射的电子束可以通过选区光阑孔径进入下面的透镜系统, 这就相当于选择了试样 AB 范围的视域, 从而实现了选区形貌观察和电子衍射结构分析的微区对应, 这种方法称为选区电子衍射. 显然, 如果物镜的放大倍率为 M_o , 则样品上分析的微区尺寸为 $AB = A'B'/M_o$. 通常 M_o 为 50 ~ 200 倍, 利用孔径为 50 ~ 100 μm 的选区光阑, 即可对样品上 0.5 ~ 1 μm 的微区进行电子衍射分析.

选区电子衍射技术由于受到物镜聚焦的精度 (即物镜像平面与选区光阑重合的程度) 和透镜的球差影响, 会产生选区误差, 使样品上被选择分析的范围以外物点的散射电子束仍然对衍射花样有所贡献, 典型的情况下, 物镜的聚焦误差 (即失焦量) $\Delta f_o \approx 3 \mu\text{m}$, 球差系数 $C_s = 3.5 \text{ mm}$, 孔径半角 α ($\alpha = 2\theta$) $\approx 0.03 \text{ rad}$, 则选区误差

$$\delta = \Delta f_o \alpha + C_s \alpha^3 \approx 0.2 \mu\text{m}$$

由此可见, 在这种情况下, 想要通过缩小选区光阑的孔径使样品上被分析范围小于 0.5 μm , 这时分析的误差接近 50%, 就失去了选区的意义. 通常有效选区范围约为 1 μm .

为了保证物镜像平面和选区光阑的重合, 获得选区电子衍射花样, 必须遵循下面的标准操作步骤:

(1) 插入选区光阑, 调节中间镜电流使荧光屏上显示该光阑边缘的清晰像. 此时意味着中间镜物平面和选区光阑重合;

(2) 插入物镜光阑, 精确调节物镜电流, 使所观察的样品形貌在荧光屏上清晰显示; 意味着物镜像平面与中间镜物平面重合, 也就是与选区光阑重合;

(3) 移去物镜光阑, 降低中间镜电流, 使中间镜的物平面上升到物镜的背焦面处, 使荧光屏显示清晰的衍射花样 (中心斑点成为最细小、最圆整). 此时获得的衍射花样仅仅是选区光阑内的晶体所产生的.

采用这样的标准操作步骤, 同时也使相机长度和磁转角保持恒定, 对于三级透镜成像的电子显微镜, 其选区放大倍率和选区电子衍射相机长度是唯一的, 不可变的. 现在, 先进的电子显微镜大多采用四级透镜成像系统, 以致使我们在任一档选放倍率下采用不同的选区衍射相机长度, 以适应点阵常数不一的晶体均可获得足够数量或足够分散的斑点或环花样. 要了解四级透镜成像与三级透镜成像系统在这一方面的差异原因, 我们在分析两者光路时, 须注意下面几个条件: ① 每个透镜必须满足

成像基本公式 $\frac{1}{f} = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2}$; ② 透镜之间必须满足: 下一透镜的物平面必是上一透镜的像平面; ③ 每个透镜的主平面、样品以及照相底片位置都是固定位置; ④ 投影镜电流一般是不可变的. 这样, 我们就能分析清楚: 为什么四透镜成像系统, 选区放大倍率和相机常数是可变的.

3.5 多晶电子衍射花样及其应用^[1,2]

3.5.1 多晶衍射花样的产生及几何特征

电子衍射花样的标定指的是: 对多晶样品, 确定各个产生衍射环的晶面族 $\{hkl\}$ 指数; 对单晶样品, 确定其衍射斑点的晶面组 (hkl) 和它们的晶带轴 $[uvw]$ 指数. 花样指数化后, 可获得晶体点阵类型和点阵常数.

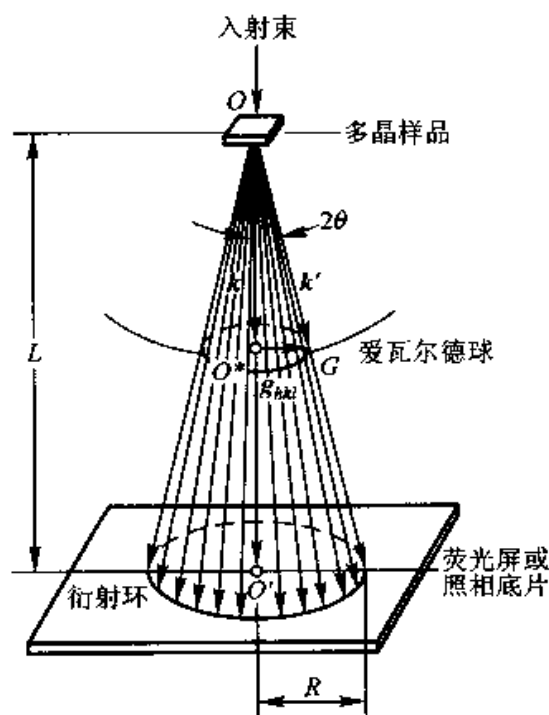


图 3.8 多晶样品电子衍射花样的产生

多晶衍射花样的产生及其几何特征示于图 3.8 中. 平行的人射电子束照射到晶体取向杂乱的多晶样品上, 使各个晶粒中 d 值相同的 $\{hkl\}$ 晶面族内符合衍射条件的晶面组所产生的衍射束, 构成以入射束为轴, 2θ 为半顶角的圆锥面, 它与底片相交获得圆环, 其半径 $R = \lambda L/d$. 由此可见,

晶面间距不同的晶面族产生衍射得到以中心斑点为圆心的不同半径的圆心环. 具有大 d 值的低指数晶面族的衍射环在内, 小 d 值的高指数晶面族的衍射环在外. 事实上, 属于同一晶面族, 但取向杂乱的那些晶面组的倒易阵点, 在空间构成以 O^* 为中心, $g (= 1/d)$ 为半径的球面, 它与爱瓦尔德球面的交线是一个圆, 记录到的衍射环就是这一交线的投影放大像.

(1) 立方晶系结构是材料科学研究中最经常碰到, 也是最简单的. 立方晶体的晶面间距:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{N}}$$

式中 a 是点阵常数, $N = h^2 + k^2 + l^2$, 于是

$$\frac{1}{d^2} = \frac{N}{a^2} \propto N$$

花样中各个衍射环的半径之比:

$$R_1 : R_2 : \dots : R_j : \dots = \sqrt{N_1} : \sqrt{N_2} : \dots : \sqrt{N_j} : \dots$$

或 $R_1^2 : R_2^2 : \dots : R_j^2 : \dots = N_1 : N_2 : \dots : N_j : \dots$ (3.10)

因为 N 都是整数, 所以立方晶体中电子衍射花样具有这样一个特点: 各个衍射环半径的平方比值一定满足整数比.

由于结构振幅的原因, 立方晶系中不同结构类型对应于衍射可能出现的 N 值:

简单立方结构: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, ...

体心立方结构: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, ...

面心立方结构: 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, ...

金刚石结构: 3, 8, 11, 16, 19, 24, ...

(2) 四方晶系:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{N}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

当 $l=0$ 时, $R^2 \propto N = h^2 + k^2$.

简单四方: 1, 2, 4, 5, 8, ...

体心四方: 2, 4, 8, 10, 16, 18, 20, ...

(3) 六方晶系:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4N}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

当 $l=0$ 时, $R^2 \propto N = h^2 + hk + k^2$, 可能出现的 N 值为: 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, ... 不同晶系可能含有不同类型的结构(晶体几何关系见附录 2). 根据

结构消光原理,不同结构有各自不同的消光条件,因而显示出自己固有的特征衍射环,这是鉴别不同结构类型晶体的依据.根据晶体结构的点阵常数不同,又可以把即使同种晶体结构的不同物相鉴别出来.

多晶衍射花样的分析是非常简单的.如果衍射晶体的晶体结构和点阵常数是已知的,根据已知的相机常数可计算出不同衍射环对应的 d 值,然后以该晶体的 ASTM 卡片中给出的 d 值最接近的晶面族 $\{hkl\}$ 指数作为该衍射环的指数.如果衍射晶体是未知的,则可采用下列方法:

测量环的半径 R ; 计算 R_i^2 及 R_i^2/R_1^2 (R_1 为最内环半径),找出最接近的整数比规律,由此确定了晶体的结构类型,并可写出衍射环的指数;根据 K 和 R_1 值可计算出不同晶面族的 d . 根据前面 8 个最大 d 值和衍射环的估计强度,借助《芬克索引》,就可找到相应的 ASTM 卡片.全面比较 d 值和强度,就可最终确定衍射晶体是什么物相.

3.5.2 多晶电子衍射花样的应用

多晶电子衍射花样的主要用途有两个方面:利用已知晶体标定仪器的相机常数和大量弥散粒子的物相鉴定.

一、相机常数的标定及影响因素

如前所述,在一定的加速电压下,遵循标准操作步骤时选区电子衍射的相机常数是固定的.要正确地分析未知晶体的选区电子衍射花样,必须精确地标定仪器的相机常数.利用已知晶体的衍射花样,经指数化后,测得的衍射环半径 R 与相应的晶面间距 d 的乘积就是 K 值.常用的标定样品有:

氯化铈(TlCl):简单立方结构, $a = 0.3841 \text{ nm}$;

金(Au):面心立方结构, $a = 0.4079 \text{ nm}$;

铝(Al):面心立方结构, $a = 0.4041 \text{ nm}$.

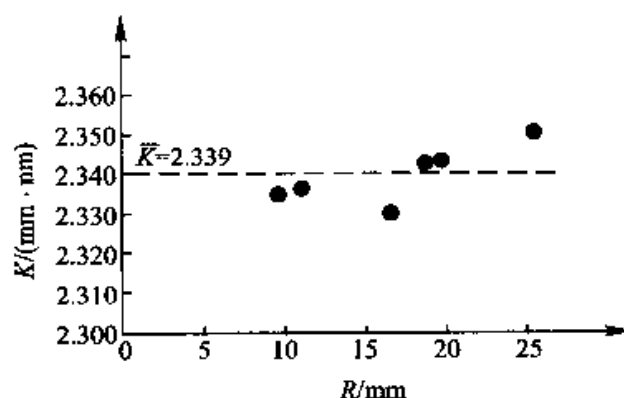
它们均可以通过真空蒸发沉积得到颗粒细小的多晶薄膜.

例如图 3.1 就是为标定相机常数而拍摄的金蒸发膜多晶电子衍射花样.加速电压 100 kV ($\lambda = 0.00370 \text{ nm}$),花样的测量和分析计算结果如表 3.2 所示.花样的测量和分析的结果表明,相机常数 K 随花样上的环半径 R 不同稍有变化,画成曲线如图 3.9 所示.要对未知相正确标定,清楚地了解相机常数的误差来源是非常重要的.引起误差的原因,除了与 R 的测量有关外,还受下面一些因素影响:

表 3.2 利用金多晶花样标定相机常数的分析计算结果

衍射环编号 i	1	2	3	4	5	6
R/mm	9.92	11.46	16.13	19.03	19.88	25.10
R_i^2/mm^2	98.41	131.33	261.15	362.14	395.21	630.01
R_i^2/R_1^2	1	1.33	2.65	3.68	4.02	6.40
$(R_i^2/R_1^2) \times 3$	3	3.99	7.95	11.04	12.06	19.21
N	3	4	8	11	12	19
$ hkl $	111	200	220	300	222	331
d/nm	0.235 5	0.203 9	0.144 2	0.123 0	0.117 8	0.093 58
$K = Rd/(\text{mm} \cdot \text{nm})$	2.336	2.337	2.330	2.341	2.342	2.349

注: $K = \frac{\sum_{i=1}^6 R_i d_i}{6} = 2.339 (\text{mm} \cdot \text{nm})$

图 3.9 $K-R$ 标定曲线

(1) 由 $\lambda L = \lambda f_o M_i M_p$, 可得

$$\frac{\Delta(\lambda L)}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta f_o}{f_o} + \frac{\Delta M_i}{M_i} + \frac{\Delta M_p}{M_p} \quad (3.11)$$

从上式可看到相机常数随波长 λ 、物镜焦距 f_o 、中间镜放大倍率 M_i 和投影镜放大倍率 M_p 的误差而变化。高压不稳定会引起波长有 $\Delta\lambda$ 的变化, 由于高性能电子显微镜的高压稳定度优于 10^{-5} , 所以由此引起的 $\Delta\lambda/\lambda$ 很小。投影镜的放大倍率较大, 而且在有些仪器中是固定值, 相对变化很小, 一般可不考虑。对中间镜来说, 只要保证透射斑小而圆, 其变化也不大。因此, 就光学系统而言, 影响电子衍射重复性的主要因素是物镜的焦距 f_o 。由于采用了选区衍射的标准操作, 即使不能保持 f_o 恒定, 其变化值

也很小。

(2) 在推导公式时引入近似关系 $\tan 2\theta \approx 2\sin \theta$, 如果要得到更精确的关系, 应用下列公式^[3]:

$$Rd = L\lambda \left(1 + \frac{3R^2}{8L^2} \right) \quad (3.12)$$

由公式可知, 随着衍射角 θ 的增大 (即 R 的增大), R 的实际测量值比真实值要长一些。底片上径向的 λL 并不是一个恒定值。当 $L = 400 \text{ mm}$, $R = 25 \text{ mm}$, 上式括号中的修正项仅为 0.15%。因此, 在鉴别相结构的电子衍射分析中应用 $Rd = \lambda L$ 的精度已经足够, 而测定晶体的点阵常数仍以采用精度更高的 X 射线衍射技术为宜。

(3) 相机常数的标样和实际观察样品的厚度差别一般较大, 这就带来了物镜的聚焦误差 Δf 。尤其是在标定相机常数的多晶衍射花样是在样品台零倾斜条件下拍摄, 而在拍摄实际样品的单晶花样都需要倾动样品。样品倾动时, 与电子束正交的倾转轴如果不通过电子束, 将会引起样品位置有较大的变化, 这也相当于试样的高度变化。当 f_0 为 3 mm, 样品高度变化 0.1 mm 就会使 λL 有 3.3% 的误差。

实验表明, 对于同一张底片上的同一衍射环, 由于方向不同, 其衍射环直径 D 也略有差别, 从而使 λL 也有所不同, 这是由于中间镜和投影镜 (特别是中间镜) 的像散造成的。实验还表明, 相机常数 K 值随衍射环半径 R 增大而增大, 表明透镜有正球差。如果分析要求精度不高, 一般采用平均值作为标定的相机常数。

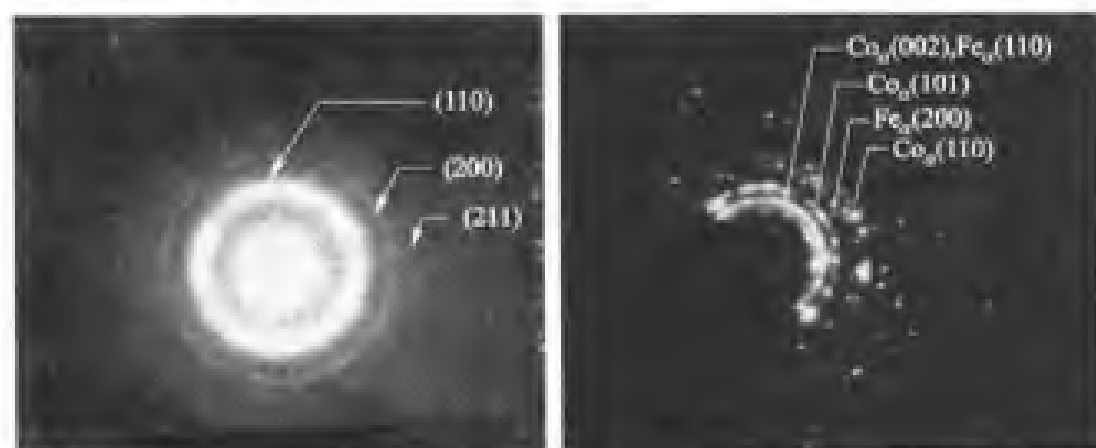
要克服上述引起相机常数不恒定的因素, 内标是一种行之有效的方法。在分析衍射花样时, 把金、铝或其他标样直接蒸发到待测样品上。这种方法的缺点是在待测晶体上有几十纳米厚的内标物质, 将减弱晶体的衍射强度。另一种内标方法就是利用待测样品中的某一已知晶体作为内标, 求出相机常数, 由此来测定样品中其他未知晶体, 这样可以保证内标和待测晶体在仪器、操作和样品状态上的完全一致。

二、小尺寸颗粒的物相鉴定

由于弥散粒子颗粒极小 (直径远小于 $1 \mu\text{m}$), 分布较密, 选区光阑套住的不是一个粒子 (即一个小晶体) 而是大量的粒子; 即使能套住一个粒子, 其衍射强度也是不够的。如果弥散粒子足够多, 就能获得比较完整、连续的环花样。如果粒子不十分多, 得到的是不连续的环花样, 在标定前, 可用圆规在正片上使之成为连续环。至此, 利用前述的未知晶体测定方法就可以鉴别弥散粒子所属的物相。在实际分析中, 了解样品的化学成分、热处理工艺等其他资料有利于对物相的鉴定。下面将举例说明多晶衍射花

样的应用^[4]。

具有巨磁电阻效应的 $\text{FeCo} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒膜, 室温溅射的颗粒膜和 823 K 溅射的颗粒膜具有不同的磁电阻效应, 其原因应与它们的结构相关。室温溅射颗粒膜选区衍射花样如图 3.10(a) 所示, 通过衍射花样的标定, 确认为 BCC 结构, 结合对嵌入在 Al_2O_3 基体中的纳米颗粒进行 X 射线能谱分析, 确认颗粒为 BCC $\alpha - \text{Fe}(\text{Co})$ 。823 K 溅射颗粒膜选区衍射花样如图 3.10(b) 所示, 通过衍射花样的标定, 确认为 BCC 和 HCP 两种结构, 由此分析了该体系颗粒膜在时效过程中的结构演变。



(a) BCC $\alpha - \text{Fe}(\text{Co})$ 衍射花样

(b) 823 K 溅射薄膜中的 BCC $\alpha - \text{Fe}$ 和 HCP $\alpha - \text{Co}$ 复合衍射花样

图 3.10 室温溅射和 823 K 溅射的 $\text{FeCo} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的衍射花样^[4]

3.6 单晶电子衍射花样及其应用^[1,2]

我们进行观察的样品大半是多晶体, 晶粒尺寸一般是微米数量级, 但通过选区电子衍射方法, 用选区光阑套住某一晶粒, 获得就是单晶电子衍射花样。单晶花样比多晶花样能提供更多的晶体学信息, 所以它是本章主要研究对象。

3.6.1 单晶电子衍射花样的几何特征和强度

本章第一节就强调了用于衍射的电子波长很短, 导致了衍射角很小。例如, 在 100 kV 加速电压下 ($\lambda = 0.00370 \text{ nm}$), 铝的 (111) 晶面反射的衍射角 2θ 只有 0.92° 。对于更高指数的反射, 衍射角 2θ 在 $1^\circ \sim 3^\circ$ 范围内, 因此 θ 是在 $0^\circ \sim 1.5^\circ$ 。布拉格公式在电子衍射的具体运用中, 导致了下面的结论:

反射点阵平面几乎平行于入射束。

在晶体学中,平行于某一方向 $\mathbf{r} = [uvw] = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 的所有晶面组构成 $[uvw]$ 晶带, 它们共有的方向 $\mathbf{r}$ 称为晶带轴(见图 3.11), 因此上述结论又可表达为:

晶带轴方向几乎平行于入射电子束的晶带才能产生衍射。

从上述概念出发, 我们不能清楚地理解单晶电子衍射花样中斑点为什么是规则排列的。如果用倒易点阵概念和爱瓦尔德球构图则可得到清楚的解释。

根据倒易矢量 $\mathbf{g}$ 的两个基本性质, 用作图法不难得到: 在倒易点阵内, $[uvw]$ 晶带中的晶面对应的倒易阵点或倒易矢量必然都在垂直于 $[uvw]$ 方向, 并且位于通过倒易原点 O^* 的一个平面内, 这个平面就称为 $(uvw)^*$ 零层倒易平面[见图(3.11)]。其下标“0”表示平行的倒易平面组 $(uvw)^*$ 中通过倒易原点 O^* 的那一个平面。零层倒易平面的法线即为正点阵中 $[uvw]$ 的方向。由此可得: 倒易点阵中的一个零层倒易平面对应正点阵中垂直于该倒易平面的晶带轴所构成的晶带。因为 $(uvw)_0^* \perp [uvw]$, 则 $(uvw)_0^*$ 中 $\mathbf{g}$ 垂直于 $\mathbf{r} = [uvw]$

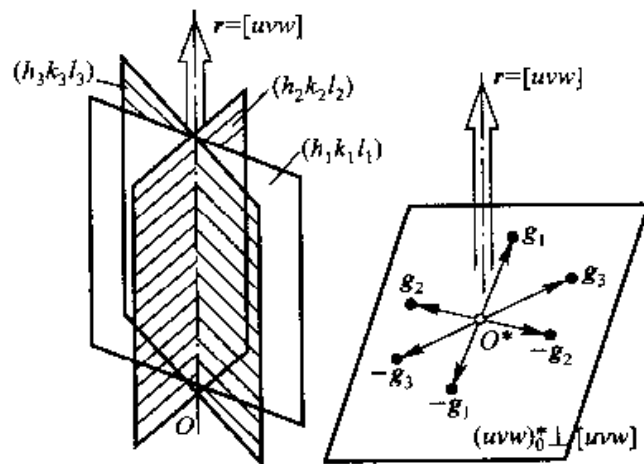


图 3.11 $[uvw]$ 晶带与 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面

所以

$$\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = 0$$

即

$$(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}) = 0$$

得

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3.13)$$

这就是“晶带定理”, 它描述了晶带轴指数 $[uvw]$ 与该晶带内所有晶面指数 (hkl) 之间的关系。由于倒易点阵中的倒易矢量 $\mathbf{g}$ (或倒易阵点 G) 对应于正点阵中的一组 (hkl) 晶面, 零层倒易平面 $(uvw)_0^*$ 垂直于正点阵中晶

带轴,所以电子衍射的几何条件又可表述为:

只有当某个 $(uvw)_0^*$ 几乎垂直于入射电子束时,该面上所有倒易矢量 g 才满足衍射几何条件.

由 $R = Kg$ 所表达的物理意义:电子衍射花样就是满足衍射条件的倒易点阵图形的放大像.现在我们可获得比此更明确的结论:单晶电子衍射花样实质满足衍射条件的某个 $(uvw)_0^*$ 零层倒易平面的放大像.电子衍射花样对应的是一个简单的二维倒易平面,而不像X射线衍射花样对应一个复杂的三维倒易体.对于这一点,从爱瓦尔德球与倒易矢量的相对大小,可以得到进一步的理解.在高能电子衍射中,若取加速电压为100 kV,则 $\lambda = 0.0037 \text{ nm}$, $k = 270 \text{ nm}^{-1}$;常见的晶体,取 $d = 0.2 \text{ nm}$,则 $g = 5 \text{ nm}^{-1}$,那么 $k/g = 50$, $k \gg g$.这就是说爱瓦尔德球对于能产生衍射的 g 来说是一个很大的球,真正能产生衍射的球面,只是倒易原点 O^* 周围极小部分的球面.这么小部分的球面对于一个半径很大的球来说可近似认为是垂直于 k 的平面;因而在确定的样品位向下,倒易点阵中也只有近似地垂直于 k 并且通过 O^* 的一个平面内的倒易阵点,有可能与球面接触而满足衍射几何条件.图3.12综述了单晶电子衍射花样的产生及其几何特征.图中以面心立方单晶为例,其 $[001]$ 方向平行于入射束,那么 $[001]$ 晶带将满足衍射几何条件.虽然 (100) , (010) , (110) 晶面属于 $[001]$ 晶带,由于它们的结构振幅等于零,不能产生衍射,所获得的衍射花样就是去除了那些结构振幅等于零的倒易阵点后的 $(001)_0^*$ 零层倒易平面的放大像.图中的 B 矢量称为入射电子束方向,但它定义为实际电子束入射方向 k 的反方向矢量,它是金属薄膜衍射衬度成像中的一个重要参数.我们所研究的晶体具有对称性和平移性,这种对称性和平移性决定了其对应的倒易点阵的对称性和平移性.然而,单晶电子衍射花样的规则排列则又是倒易平面中阵点的对称性和平移性的直接反映,因此它的特征是由衍射晶体的对称性和平移性所决定的.

单晶电子衍射花样除了其斑点按一定规则排列外,另一个重要特点是,花样中出现了大量的、强度不同的衍射斑点,如图3.1(b)所示.如果晶体是无限大,倒易阵点不扩展,那么无论电子束与晶带轴 $[uvw]$ 严格平行[相当于 $(uvw)_0^*$ 与爱瓦尔德球面相切,这种情况称为对称入射],还是两者稍偏差[相当于 $(uvw)_0^*$ 与球面相割],只可能是少量倒易阵点正好落在爱瓦尔德球面上满足衍射条件,因而斑点总不会很多.由于观察试样是薄晶体样品,其尺寸在入射方向上很小,倒易阵点扩展为倒易杆并沿着入射束方向扩展(见图3.4),大大增加了与爱瓦尔德球面接触机会,导致

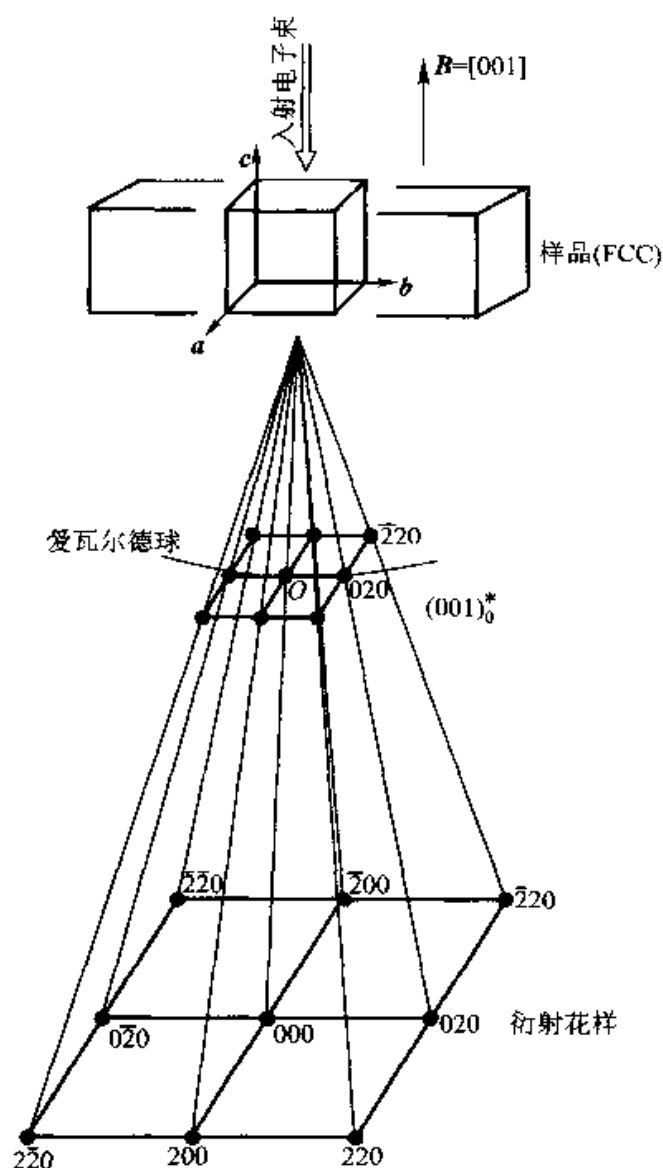


图 3.12 单晶电子衍射花样的产生及几何特征(忽略磁转角)

了单晶花样中出现大量的衍射斑点. 此外, 由于加速电压不够稳定, 入射电子束波长略有波动, 使爱瓦尔德球面具有一定的厚度; 入射电子束不是严格平行, 说明 k 方向略有变化, 也使球面变厚, 这些因素也略增加了衍射的概率.

电子衍射斑点的强度一方面与晶体本身结构有关. 若 (hkl) 晶面的结构振幅大, 所获衍射强度大; 若结构振幅小, 则衍射强度弱; 如果结构振幅等于零, 则不能产生衍射. 例如 $M_{23}C_6$ 碳化物(面心立方点阵, 晶胞中部 116 个原子), 它的 (333) 晶面组的 $|F_{hkl}|^2$ 假定为 100, 则 (111) 和 (222) 晶面组相对值只有 $5^{1/3}$. 这三者的斑点在同一点列上, 在花样中明显呈现

出它们的弱、弱、强的特征. 衍射斑点强度除了与其晶体结构本身有关外, 还受实验条件所影响, 即受到偏离参量 s 值的影响. s 值的大小表征着入射电子束与衍射晶面之间 θ 角满足布拉格条件的精确程度. 某个操作反射 g_{hkl} , 当具有大的 s 值, 即表示它偏离布拉格条件程度大, 衍射强度就弱; 反之就强. 如果当它处于 s 值等于零时, 则表示精确满足布拉格条件, 此时它具有最大的衍射强度. 当倾动样品台使样品朝某一方向转动时, 样品中的各晶面与入射电子束的相对位向随之在变化, 原来精确满足布拉格条件的反射晶面, 它由 s 值等于零逐渐变大, 其衍射斑点也由弱变强, 当 s 值大于 $1/l$ 时, 衍射斑点将消失; 而原来不满足布拉格条件的晶面将有可能逐渐满足之, 其衍射斑点强度将由弱变强 (对应 s 值由大变小的过程). 当样品倾动角较大时, 就能使某个晶带从满足衍射几何条件到不满足而消失, 而可能使另一个晶带从不满足到满足衍射几何条件而在荧光屏上呈现其晶带的衍射花样. 电子衍射斑点强度十分灵敏地与实验条件有关这一特点, 在电子衍射衬度成像中有着十分重要的应用, 但它也给运用衍射斑点强度信息带来一定的困难.

3.6.2 单晶电子衍射花样的标定方法

如前所述, 单晶电子衍射花样就是近似垂直于入射电子束方向的某个二维的零层倒易平面放大像. 因此, 电子衍射花样的许多几何特征都可借助倒易点阵平面加以说明, 利用其性质可使单晶花样分析工作大为简化.

倒易点阵平面可由任意两个不共方向的初基倒易矢量 g_1 和 g_2 确定, 这平面上所有点阵平移关系均可由此导出:

$$g(m, n) = mg_1 + ng_2 \quad (3.14)$$

m, n 是任意整数. 但如选倒易点阵中最短的矢量为 g_1 , 不与它在一直线上的次最短的矢量为 g_2 , 此时, 倒易阵点就排列在由 g_1 和 g_2 确定的平行四边形的角上, 这些阵点进行 $mg_1 + ng_2$ 平移就构成一个无穷的二维点阵平面. 显然, 由 $R = \lambda Lg$ 式可知, 衍射斑点之间也应有与此相似的几何关系 (见图 3.13):

$$R_3 = R_1 + R_2$$

R_1 和 R_2 是衍射花样中两个最短、次最短的衍射斑点矢量, 作为描述整个衍射花样的基本矢量. 值得注意的是, 由于结构消光的原因, $R_1(h_1, k_1, l_1)$ 和 $R_2(h_2, k_2, l_2)$ 是实际衍射花样的基本矢量, 并不一定是倒易点阵平面的基本矢量. 三个衍射斑点间的几何关系为 $R_3^2 = R_1^2 + R_2^2 + 2R_1R_2\cos\theta$,

θ 是 R_1 与 R_2 之间的夹角. 因此, 我们既可以用三个长度 R_1 、 R_2 和 R_3 , 也可以用两个长度 R_1 、 R_2 和其夹角 θ 作为二维网格或平行四边形的基本参量. 从上式还可得出下列指数关系:

$$h_3 = h_1 + h_2, k_3 = k_1 + k_2, l_3 = l_1 + l_2$$

同时它们都应满足晶带定律:

$$h_i u + k_i v + l_i w = 0 \quad (i = 1, 2, 3)$$

式中 $[uvw]$ 是与 B 方向一致的点阵方向. 下面介绍两种标定单晶衍射花样的方法.

1. 尝试 - 校核法

下面通过具体例子来说明这种方法的步骤. 图 3.14 是由某低碳合金钢薄膜样品中基体的选区电子衍射花样的示意图.

(1) 选择靠近中心斑点而且不在一条直线上的几个斑点 A、B、C、D. 测量 R 值分别为

$$R_A = 7.1 \text{ mm}, R_B = 10.0 \text{ mm}$$

$$R_C = 12.3 \text{ mm}, R_D = 21.5 \text{ mm};$$

R 矢量之间夹角的测量值为: R_A 与 R_B 约 90° , R_A 与 R_C 约 55° , R_A 与 R_D 约 71° .

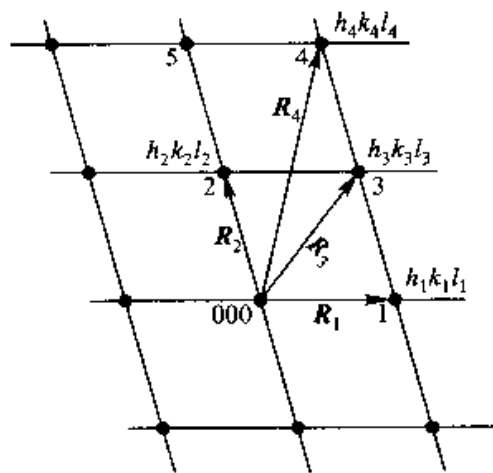


图 3.13 单晶花样指数化方法

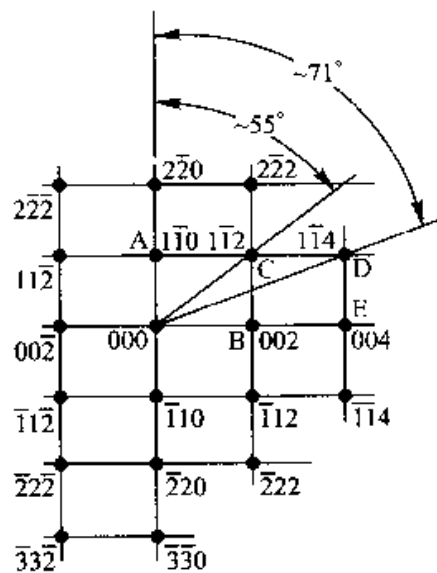


图 3.14 由照片的负片描制的花样示意及其指数化 (相机常数 $K = 1.41 \text{ mm} \cdot \text{nm}$)

(2) 求 R^2 比值, 找出最接近的整数比, 由此确定各斑点所属的衍射晶面族.

$$R_A^2:R_B^2:R_C^2:R_D^2 \approx 2:4:6:8$$

这是体心立方结构的 N 值. 当然也可写成 $1:2:3:9$ 作为简单立方结构的比值, 这是在指数化过程中经常遇到的情况. 解决这一问题可以通过多渠道:

① 按简单立方结构比值标定, 继续用下面的夹角和 N 值来校核, 极大多数情况, 斑点指数不能自治被否定, 本例花样就属此情况. 但有时斑点指数可能自治. 如果一幅花样可同时被标定为两种不同结构类型的指数或标定为同一结构类型的不同晶带的斑点指数, 这被称为花样的“偶合不唯一性”.

② 花样指数的“偶合不唯一性”在不考虑晶体的点阵常数时容易出现. 我们对研究的对象一般不会一无所知, 如果遇到上述情况, 可把研究对象限制在可能出现的几种物相中, 通过晶面间距的校核就可判断出哪一种标定是正确的.

③ 一幅衍射花样的“偶合不唯一性”的根本原因是它仅提供了晶体的二维信息. 如果绕衍射斑点中某点列转动, 获另一晶带电子衍射花样, 两个晶带的组合就提供了三维信息. 通过对它们的指数化以及比较两个晶带之间的夹角计算值和倾动测量值, 即使晶体是未知的, 也能排除这种“偶合不唯一性”.

因为 A、B、C、D 斑点的 N 值分别为 2, 4, 6, 18, 所以它们的晶面族指数是 $\{110\}$, $\{200\}$, $\{211\}$, $\{411\}$ 类型.

(3) 尝试斑点的指数, 最短矢量的 A 斑点对应的晶面族 $\{110\}$ 共有 12 个晶面 (包括正反符号):

$$\begin{aligned} & (110), (1\bar{0}1), (011), (\bar{1}10), (\bar{1}01), (0\bar{1}1) \\ & (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1}), (1\bar{1}0), (10\bar{1}), (01\bar{1}) \end{aligned}$$

可以任选一指数, 这样就有 12 种选法. 假设 A 的指数为 $1\bar{1}0$. B 斑点的 $\{200\}$ 晶面族共有 6 个晶面 (200) , (020) , (002) , $(\bar{2}00)$, $(0\bar{2}0)$, $(00\bar{2})$. 如果尝试 B 的指数为 200, 代入立方晶体的晶面夹角公式:

$$\begin{aligned} \cos \varphi &= \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{N_1} \sqrt{N_2}} \\ &= \frac{1 \times 2 + \bar{1} \times 0 + 0 \times 0}{\sqrt{1^2 + \bar{1}^2 + 0^2} \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

所以

$$\varphi = 45^\circ$$

显然, 这与实际测得 R_A 和 R_B 之间夹角等于 90° 不符, 尝试失败. 再用其他指数尝试, 或者通过查表 (附录 3) 可知, 当 B 的指数取 002 时, $\varphi_{AB} =$

90°, 实测相符. 如果 B 指数取 $00\bar{2}$ 时, 同样相符. 这说明 B 斑点指数有两种取法. 因此花样按这一顺序标定就有 $12 \times 2 = 24$ 种标法, 它们是等价的, 其原因是由于立方晶体的高对称性.

(4) 按矢量运算求出 C 和 D 的指数:

$$\mathbf{R}_C = \mathbf{R}_A + \mathbf{R}_B$$

因为 $h_C = h_A + h_B = 1 + 0 = 1$, $k_C = k_A + k_B = (-1) + 0 = -1$, $l_C = l_A + l_B = 0 + 2 = 2$, 所以 C 为 $1\bar{1}2$, 同理求出 D 为 $1\bar{1}4$.

(5) 对求出的指数继续用 N 和 φ 校核

$N_C = h_C^2 + k_C^2 + l_C^2$, 与实际 R^2 比值所得 N 值相符; $(1\bar{1}0)$ 与 $(1\bar{1}2)$ 的夹角为 54.74° , 与实测 55° 相符 (一般允许有 $\pm 2^\circ$ 误差), 说明上述的斑点指数化是自洽的.

(6) 求晶带轴 $[uvw]$.

在电子衍射分析中, 可用两个不共线的斑点 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 求出晶带轴方向. 由晶带定律得

$$\begin{cases} h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0 \\ h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0 \end{cases}$$

三个未知数, 两个方程有不定解. 对 $[uvw]$, 我们只需知道三个指数的比例, 用行列式表示为

$$u:v:w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

一种易记的方法为

$$\begin{array}{c} h_1 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & l_1 & h_1 \\ k_2 & l_2 & h_2 \end{array} \right| l_1 \\ \quad \quad \quad u \quad \quad v \quad \quad w \\ h_2 \left| \begin{array}{ccc} k_1 & l_1 & h_1 \\ k_2 & l_2 & h_2 \end{array} \right| l_2 \end{array}$$

在本例中, 由于图 3.15 对应负片时的花样, 通常我们选择 N 值小的为 g_1 , 大的为 g_2 , 则 $g_2 = g_B = g_{002}$, $g_1 = g_A = g_{1\bar{1}0}$. 采用右手定则, 本例中的 g_1 位于 g_2 的逆时针方向上, 于是晶带轴方向或当对称入射时 B 的方向为

$$\mathbf{B} = [uvw] = [002] \times [1\bar{1}0] = [220]$$

由此求得 B 方向是 $[220]$, 应化成互质整数比, 所以 $B = [110]$, 这是 24 种标法中的一种结果. 24 种标法所获得的全部可能结果就是 $\langle 110 \rangle$ 晶向族中所包含的所有晶向, 共有 12 个.

根据已知的相机常数 $K = 1.41 \text{ mm} \cdot \text{nm}$ 计算相应的晶面间距, 发现与 $\alpha\text{-Fe}$ 的标准 d 值符合得很好. 由此可以确定样品上该微区为铁素体.

2. 标准花样对照法

前面已论述了单晶电子衍射花样实质就是符合衍射条件的某一晶带对应的零层倒易平面的放大像. 如果我们预先画出各种晶体点阵主要晶带的倒易平面, 以此作为不同入射条件下的标准花样, 则实际观察、记录的衍射花样可以直接通过与标准花样对照, 写出斑点指数和晶带轴方向. 书中附录 4 给出了面心立方、体心立方和密排六方晶体的几个主要低指数的零层倒易平面, 但在实际研究中常常出现其他晶带指数的衍射花样, 这时掌握标准花样的作图方法就显得尤为重要. 现以画出体心立方晶体的 $B = [uvw] = [110]$ 晶带的标准衍射花样为例, 也就是画出 $(110)^*$ 零层倒易平面, 其步骤如下:

(1) 满足晶带定律:

$$hu + kv + lw = 0$$

因为 $[uvw] = [110]$, 所以

$$h \times 1 + k \times 1 + l \times 0 = 0, k = -h$$

所以 h, k, l 指数必属 $|h \bar{k} l|$ 晶面族类型, l 可以为任意指数.

(2) 满足 F_g 不等于零

对于体心立方晶体 (BCC), 不消光的条件为 $h + k + l = \text{偶数}$, 所允许的 N 值和晶面族为

$$\begin{array}{ccccccc} N & 2 & 4 & 6 & \cdots \\ |hkl| & |110| & |200| & |211| & \cdots \end{array}$$

在 $\{110\}$ 晶面族中, $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 满足晶带定律, 而在 $\{200\}$ 晶面族中, (002) 、 $(00\bar{2})$ 满足, $\{211\}$ 中有四个晶面满足.

(3) 取模最小的两个 g_1 和 g_2 作为零层倒易平面的基矢 ($g_2 \geq g_1$), 若取 $g_1 = 110, g_2 = 002$, 则

$$\frac{g_2}{g_1} = \frac{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}$$

所以

$$\frac{g_{002}}{g_{110}} = 1.414$$

(4) 求 g_1 和 g_2 之间的夹角, 并使 $g_1 \times g_2$ 或 $g_2 \times g_1$ 与 B 方向一致. 由晶面夹角公式或查表求出对 g_{002} 和 g_{110} 之间夹角为 90° , 尝试得到 $g_2 \times g_1$ 与 $B = [uvw] = [110]$ 晶带轴方向一致. 对于负片 (它与荧光屏上观察到的花样方位一致) 用右手定则, 故 $1\bar{1}0$ 应在 002 的逆时针方向上.

(5) 根据矢量运算, 求出其余倒易阵点指数. 利用下面两个性质有助

于指数标定:

① 通过倒易原点直线上并位于其两侧等距的两个倒易阵点,其指数相同,符号相反;

② 由倒易原点出发,在同一直线方向上与倒易原点的距离为整数倍的两个倒易阵点,其指数也相差同样的整数倍. 此含意的数学表达式为

$$\begin{aligned} \text{如果} \quad \frac{g_{h'k'l'}}{g_{hkl}} &= n \\ \text{则} \quad g_{h'k'l'} &= g_{nhknlnl} \end{aligned}$$

根据上述的结果就可以画出体心立方 $(110)_0^*$ 零层倒易平面,如图 3.15 所示.

这与前面的体心立方的 α 铁素体的 $[110]$ 电子衍射花样几何上完全相似,也就是标准花样中两个倒易矢量 g_i 和 g_j 的模之比和夹角与衍射花样中对应衍射斑点矢量 R_i 和 R_j 模之比和夹角分别相等. 反之,在应用标准花样来指数化时,必须确保实际衍射花样中斑点之间关系必须满足上述条件,才能把标准花样中 g_i 和 g_j 的指数标到实际衍射花样中 R_i 和 R_j 上去.

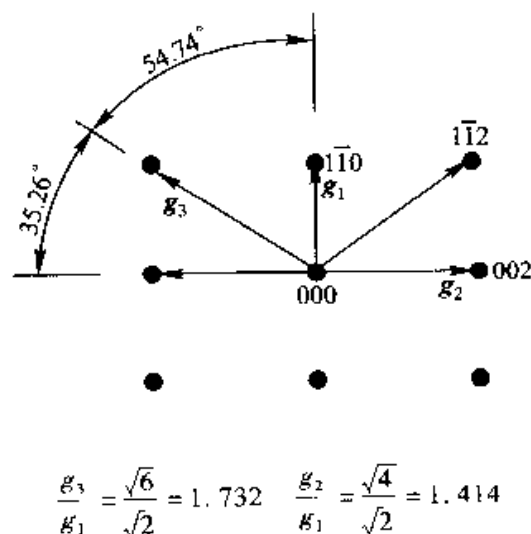


图 3.15 体心立方点阵 $[110]$ 晶带标准电子衍射花样

从标准花样作图过程中可看出,立方晶体只有一个待定的点阵常数 a ,而对 g_1/g_2 的比值及它们之间的夹角 φ 都与 a 无关,所以绘制的标准衍射花样适用于所有立方晶体,使用起来比较方便. 对于两个点阵常数不同而结构类型相同的立方晶体,它们相同晶带指数的衍射花样是相似的,只是大小比例不同而已,与标准花样对照,就可直接确定衍射花样中每个斑点的指数,再通过 d 值的计算就可把两者区分出来.

在标定衍射花样时,尝试-校核法具有普遍性,它不仅适用于立方晶

系的晶体,而且适用于任何晶系的晶体,但是它的计算量大,比较繁琐,标准花样对照法就弥补了这一缺点.但是一般书中只给出少数几个结构类型的、有限的几个低指数晶带的标准花样,往往不能满足实际研究的需要;而要作出不同结构类型的不同晶带的标准花样,就需要花费大量的时间.因此,对于这两种方法存在的问题,借助电子计算机是最好的解决方法.

3.6.3 单晶电子衍射花样的基本应用

单晶电子衍射花样在材料科学的研究中应用很广,其中物相鉴定和晶体取向分析是最基本的研究,本书仅讨论这两方面的内容.

1. 物相鉴定^[2]

X 射线衍射一直是物相分析的主要手段,但是电子衍射的应用日益增多,与 X 射线物相分析相辅相成.一方面,电子衍射物相分析的灵敏度非常高,就连一个小到几十甚至几个纳米的微晶也能通过现代的纳米衍射技术给出清晰的电子衍射花样.因此它特别适用于:① 待定物相在试样中含量很低,如晶界的微量沉淀物,第二相在晶内的早期析出过程等;② 物相的颗粒非常小,如结晶或相变开始时生成的微小产物等.另一方面,选区电子衍射都给出单晶电子衍射花样,当出现未知的新结构时,可能比 X 射线多晶衍射花样易于分析.不仅如此,单晶花样还可以得到有关晶体取向关系的信息,如晶体生长时择优取向,析出相与基体的取向关系,在基体中析出的惯习面等.电子衍射物相分析可以与形貌观察同时进行,还能得到物相大小、形态、分布等重要信息,这是 X 射线物相分析所不能比拟的.此外,透射电子显微镜中加上 X 射线能谱仪和电子能量损失谱仪附件,可直接得到所测物相的化学成分.因此,电子衍射物相分析已成为研究材料的重要方法.

单晶电子衍射花样鉴别物相的原理与多晶电子衍射花样(或多晶 X 射线衍射)鉴别物相的原理相同,即利用晶面间距 d 值和衍射强度两方面的信息.但它与多晶花样有所不同,在利用信息时将遇到一些特殊的问题.在确定未知晶体时,需要获得前面 8 个最大的 d 值.单晶花样一般只包含某一晶带的衍射斑点,由此获得的 d 值是不完整的.例如,面心立方晶体中几个低指数晶带能够得到 d 值的情况示于表 3.3 中.从表中可知,在这几个低指数晶带中,任何一个晶带均不能获得前面 8 个全部 d 值.解决这一问题并不难,只须倾动晶体样品,拍摄不同晶带的衍射花样.比如面心立方晶体,拍摄 $[110]$ 和 $[100]$ 或 $[112]$ 等两个晶带的衍射花样,就可获得完整的 8 个晶面间距 d 值.通过《芬克索引》找到待测物相的 ASTM 卡片, d 值大的斑点一定是低指数的,所以尽可能拍摄含有较多大 d 值的

低指数晶带花样。

单晶电子衍射花样中斑点强度和 X 射线衍射粉末照相中衍射环强度的计算方法差别很大,而且单晶衍射斑点的强度灵敏地随晶体位向不同而变化,当偏离参量 s 值增大时,强度迅速下降。因此,ASTM 粉末 X 射线衍射卡片中的强度数据常常与单晶电子衍射斑点实际强度相差甚远,造成应用强度信息作为物相鉴别依据的困难。尽管如此,在某些特殊情况下,衍射斑点强度分析在物相分析中起着决定性的作用。例如有两种晶体具有同样的点阵类型,而且点阵常数的差别在电子衍射的实验误差附近,这时通过结构振幅的计算可以分析相同晶带的衍射花样中两者衍射强度的差异,以此鉴别物相。例如高温合金中常见的两种碳化物 $M_{23}C_6$ 和 M_6C ,它们都是面心立方点阵晶体, $M_{23}C_6$ 的点阵常数约为 1.06 nm(晶胞中有 116 个原子), M_6C 约为 1.10 nm(晶胞中有 112 个原子),由于电子衍射测量点阵常数的准确度不如 X 射线衍射高,较难从衍射花样的几何配置来区别它们,这时衍射花样的强度分析就成为区分两种碳化物的重要依据。在进行强度分析时,必须使电子衍射花样处于对称入射条件,这样可减小偏离参量 s 值对强度的影响,使实际的衍射斑点相对强度接近理论计算值。又如,在前述的“偶合不唯一性”中,同一斑点可用不同指数标定,由于计算获得 d 值相同或非常接近而无法从几何上判别何种标定正确,此时应用强度的信息就可以有助于确定之。下面将举例说明在不能用衍射几何信息确定物相时,可用衍射强度信息来确定之。

表 3.3 面心立方晶体中几个低指数晶带可能获得的前 8 个 d 值

FCC		$B = [uvw]$			
N	$\{hkl\}$	[100]	[110]	[111]	[112]
3	111		✓		✓
4	200	✓	✓		
8	220	✓	✓		✓
11	311		✓		✓
12	222		✓		✓
16	400	✓	✓	✓	
19	331		✓		
20	420	✓			✓

随氮含量不同,存在着三种六方结构类型的 ε 相: $\varepsilon - Fe_3N$ 、 $\varepsilon - Fe_{2-3}N$ 和 $\varepsilon - Fe_2N$, 其中 $\varepsilon - Fe_3N$ 和 $\varepsilon - Fe_2N$ 的空间群分别是 $P6_322$ 和

P312^[36]。它们的点阵类型相同,点阵常数相近,所以借助电子衍射花样的几何关系难以区别,Jack 指出:有序地占据六方点阵八面体间隙的氮原子会导致超点阵反射,由于氮含量不同,使它们的超点阵反射的强度和分布不一样,我们可以通过结构因子计算获得电子衍射斑点强度。结构因子计算中由等效点系确定的原子的坐标位置:

$\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 的 6 个铁原子: $1/3, 1/3, 3/4; -1/3, 0, 3/4; 0, -1/3, 3/4; -1/3, -1/3, 1/4; 1/3, 0, 1/4; 0, 1/3, 1/4$; 3 个氮原子: $0, 0, 0; 1/3, 2/3, 0; 2/3, 1/3, 1/2$; $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 除 000 坐标是空着之外,其余原子坐标均与 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 相同。

由于 $\epsilon\text{-Fe}_{2.5}\text{N}$ 是非化学计量化合物,无法确定出氮原子的正确坐标,为此,认为 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_{2.5}\text{N}$ 和 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 之间的差异仅表现在 000 坐标上氮原子出现的概率(r)不同,当 $r=1$ 时,为 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$; 当 $r=0$ 时,为 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$; 若 $0 < r < 1$, 为 $\epsilon\text{-Fe}_{2.5}\text{N}$, 计算中取 $r=0.5$ 。

根据结构因子的大小,用圆点的半径近似地表示其大小,由此画出 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带电子衍射花样模拟图[如图 3.16(b)、(c)、(d)所示],与实际衍射花样[如图 3.16(a)]对照,确定了渗氮 20 钢中 ϵ 相为 $\epsilon\text{-Fe}_{2.5}\text{N}$ 。

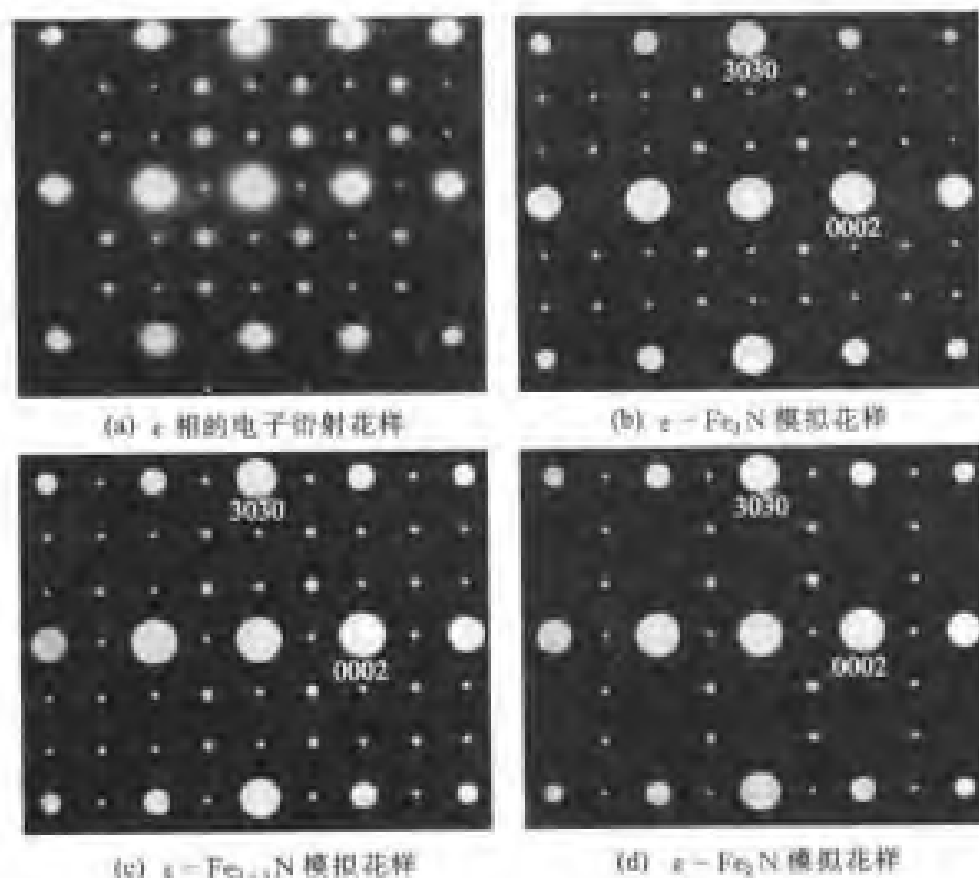


图 3.16 ϵ 相 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 晶带电子衍射花样及电子衍射斑点强度模拟像^[46]

在大部分的实际研究中,我们一般对被分析样品的显微组织与结构都是有一定的了解,根据已知的样品化学成分和热处理工艺等,常可把待测物相限制于为数不多的几种可能性.此时,只需根据下面三个条件,仅由一幅衍射花样从中把物相鉴别出来.物相验证的三个条件是:①由衍射花样确定的点阵类型必须与 ASTM 卡片中物相符合;②衍射斑点指数必须自洽;③主要低指数晶面间距与卡片中给出的标准 d 值相符,允许的误差约为 3% 左右.

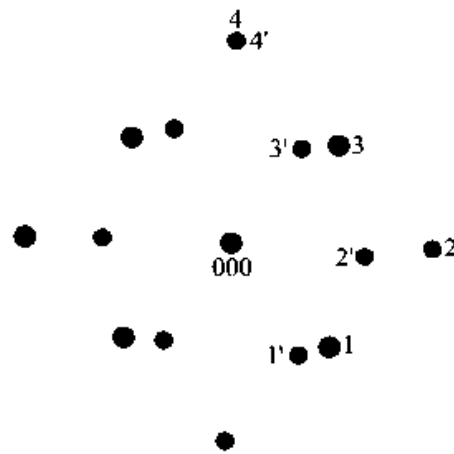


图 3.17 某低碳钒钢中基体与析出相的选区电子衍射花样示意图

2. 晶体取向关系的验证^[2]

晶体取向分析一般分为两种情况,一种是已知两相之间可能存在的取向关系,用电子衍射花样加以验证,另一种是对两种晶体取向关系的预测,这将在第四章讨论.在相变过程中,两相之间常有固定的取向关系,这种关系常用一对互相平行的晶面及面上一对平行的晶向来表示.例如奥氏体(γ)转变为马氏体(α)的西田取向关系为: $(1\bar{1}0)_\alpha // (1\bar{1}\bar{1})_\gamma$, $[001]_\alpha // [011]_\gamma$.由于两者均属立方晶系,这种取向关系也可写成两对平行的方向或平行的面.现举例说明如何用电子衍射花样来进行取向关系验证.某低碳钒钢金属薄膜样品,已知 α 铁素体(体心立方晶体,点阵常数 $a = 0.2866 \text{ nm}$)和 V_4C_3 析出相(面心立方晶体,点阵常数 $a = 0.4130 \text{ nm}$),两相的选区电子衍射花样负片示意如图 3.17 所示.对两相花样分别指数化,计算过程列于表 3.4 中(已知相机常数 $K = 2.065 \text{ mm} \cdot \text{nm}$).

由单晶电子衍射花样产生的几何条件可知,这两套衍射花样的晶带轴方向都近似地平行于电子束,因此可得 $[001]_{\alpha-\text{Fe}} // [011]_{V_4C_3}$.从两套衍射花样中,某一对斑点 R 矢量在同一方向上,即表示对应晶面法线平

行,也就是晶面平行,由此得到 $(200)_{\alpha-\text{Fe}} // (02\bar{2})_{\text{V}_4\text{C}_3}$,这就获得了一对平行的晶面及面上一对平行的晶向.从衍射花样看出, $\alpha-\text{Fe}$ 的020斑点与 V_4C_3 的 $02\bar{2}$ 斑点重合,由 d 值的计算表明两者有一定的错配度,存在半共格的关系,这种错配度对材料有应变强化的作用.由此可得到 α 铁素体和 V_4C_3 之间的取向关系: $[001]_{\alpha-\text{Fe}} // [011]_{\text{V}_4\text{C}_3}$, $(100)_{\alpha-\text{Fe}} // (01\bar{1})_{\text{V}_4\text{C}_3}$ 或 $[001]_{\alpha-\text{Fe}} // [011]_{\text{V}_4\text{C}_3}$, $(010)_{\alpha-\text{Fe}} // (01\bar{1})_{\text{V}_4\text{C}_3}$.对于立方晶系,两者取向关系可写成一般关系: $\langle 100 \rangle_{\alpha-\text{Fe}} // \langle 110 \rangle_{\text{V}_4\text{C}_3}$, $\{100\}_{\alpha-\text{Fe}} // \{110\}_{\text{V}_4\text{C}_3}$.

表 3.4(a) $\alpha-\text{Fe}$ 的 $[001]$ 晶带衍射花样分析计算(已知 $K=2.065 \text{ nm} \cdot \text{nm}$)

斑点	R/nm	R_j^2/R_1^2	N	$\{hkl\}$	(hkl)	$\varphi(\text{测量})$	$\varphi(\text{标准})$	$d_{\text{计算}} = \frac{K}{R}$	$d_{\text{标准}} / \text{nm}$
1	10.1	1	2	110	$1\bar{1}0$			0.204 4	0.202 4
2	14.4	2.032	4	200	200	45°_{1-2}	45°_{1-2}	0.143 4	0.143 3
3	10.1	1	2	110	110	90°_{1-1}	90°_{1-1}	0.204 4	0.202 7
4	14.4	2.032	4	200	020	135°_{1-4}	135°_{1-4}	0.143 4	0.143 3

表 3.4(b) V_4C_3 的 $[011]$ 晶带衍射花样分析计算

斑点	R/nm	R_j^2/R_1^2	N	$\{hkl\}$	(hkl)	$\varphi(\text{测量})$	$\varphi(\text{标准})$	$d_{\text{计算}} = \frac{K}{R}$	$d_{\text{标准}} / \text{nm}$
1'	8.7	1	3	111	$1\bar{1}1$			0.237 4	0.238 5
2'	10.1	1.35	4	200	200	$55^\circ_{1'-2'}$	54.74°	0.204 5	0.206 5
3'	8.7	1	3	111	$11\bar{1}$	$110^\circ_{1'-2'}$	109.47°	0.237 4	0.238 5
4'	10.1	2.63	8	200	$02\bar{2}$	$145^\circ_{1'-2'}$	144.74°	0.146 4	0.146 0

在上述取向关系验证的实际研究中,最简便而有效的方法是采用标准花样对照法,即根据两相间可能存在的取向,预先画出对应的衍射花样合成图,其方法如下:

(1) 以平行面上的一对平行方向分别作为两相衍射花样的晶带轴方向,根据晶带定理,结构振幅等就可作出对应晶带轴的标准衍射花样,花样的比例大小由操作仪器的相机常数来决定或任意设定;

(2) 让两者倒易原点(即中心斑点)000重合,并使一对平行面所对应的衍射斑点处于同一方向上.

在电子显微镜操作中,倾动样品,使一相(衍射斑点强的一相)位于所要求的晶带轴方向,并使斑点强度力求对称均匀,即尽可能接近对称入射条件.根据荧光屏上出现的两者衍射斑点之间的配置与标准花样合成图进行比较,即可在操作过程中就可确认两相间是否存在这种取向关系.

3.7 大量平行层错的单晶电子衍射花样^[7,9]

在低层错能的材料中经常会产生大量的层错,根据厚度为 t 的样品,倒易阵点将在该厚度方向上扩展为 $1/t$ 的倒易杆,因此可经常在衍射花样中看到在垂直层错面的方向上有衍射斑点拉长的条纹(streak)^[3].当薄片层错对应的倒易杆在某些方位上能与爱瓦尔德球相交,则能产生额外的斑点.然而,最值得注意的是,大量的层错可能导致斑点的位移,如果不认识这一点,那么对衍射花样就标定不出来.确定斑点的位移特点,不仅对花样的标定是重要的,而且从斑点位移的程度,我们可以得到层错概率(与层错能成反比关系)的重要参数.

3.7.1 HCP 结构的花样特征和层错概率的计算^[7,8]

一、HCP 结构的花样特征

在密排结构中原子层面只有三种方式 A、B、C 可堆垛,原子层面结构因子分别表示为

$$V_A = V_0, V_B = V_0 \varepsilon^*, V_C = V_0 \varepsilon (\varepsilon = \exp[2\pi i(h-k)/3]) \quad (3.15)$$

式中 V_0 为层面结构因子,当 $h-k=3n(n=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$, 即 $\varepsilon=1$ 时,其衍射强度公式为

$$I(\varphi) = V_0 V_0^* \sin(N\varphi/2) / \sin(\varphi/2) \quad (3.16)$$

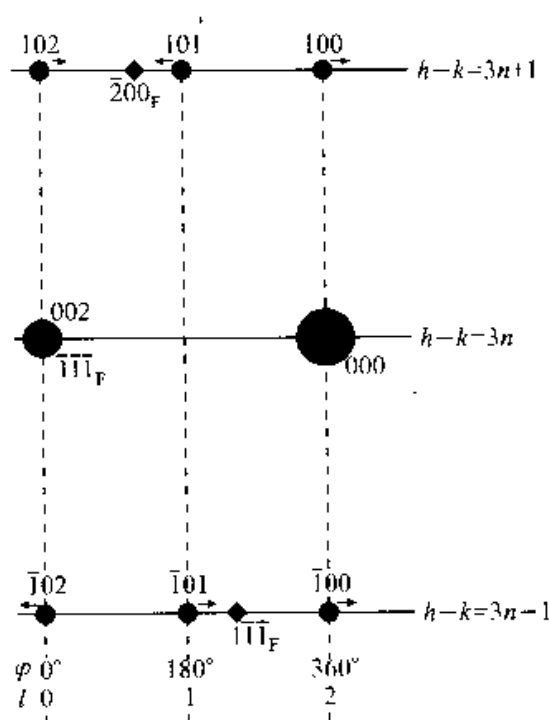
式中 V_0^* 是 V_0 的共轭复数, N 为层面数, $\varphi=2\pi\zeta$, ζ 为沿着倒易轴 c^* 的连续变量,对应于衍射矢量:

$$\frac{s}{\lambda} - \frac{s_0}{\lambda} = \xi a^* + \eta b^* + \zeta c^* \quad (3.17)$$

式中 s 和 s_0 分别表示为入射和散射方向的单位矢量, a^* 、 b^* 和 c^* 为三维倒易空间矢量.下面讨论 $h-k=3n \pm 1$ 的情况.

Kakinoki 在理论推导过程中用变量 s 来表明原始完整晶体的原子堆垛情况.

在 $s=1$ 的情况下只需一个参数 α 来描述堆垛次序,以原子排列 AB、BC、CA 为正序,对任意两个原子层面正序排列的概率为 α ,反之,原子层

图 3.19 HCP 马氏体 $[010]^*$ 晶带轴衍射斑点示意图

针对 $s=2$ 的情况, Kajiwarra 根据在电子衍射图 1. 的斑点分布, 马氏体的衍射斑点总是朝着残余奥氏体斑点方向位移, 因此假设 $\alpha' = 0$, 得到

$$D_{\perp}(\varphi) = \frac{X(\alpha, 0)}{Y(\alpha, 0, \varphi)} \quad (3.20)$$

其中

$$X(\alpha, 0) = \frac{3(1-\alpha)\alpha}{2-\alpha} \quad (3.20a)$$

$$Y(\alpha, 0, \varphi) = 2(1-\alpha+\alpha^2) + \alpha^2 \cos \varphi - 2(1-\alpha) \cos 2\varphi \mp \sqrt{3}\alpha(2-\alpha) \sin \varphi \quad (3.20b)$$

衍射强度反比于 $Y(\alpha, 0, \varphi)$, 求得 $Y(\alpha, 0, \varphi)$ 的极小值即得到衍射斑点的位置 φ , 即

$$\frac{\partial Y(\alpha, 0, \varphi)}{\partial \varphi} = -\alpha^2 \sin \varphi + 4(1-\alpha) \sin 2\varphi - \sqrt{3}\alpha(2-\alpha) \cos \varphi = 0 \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial^2 Y(\alpha, 0, \varphi)}{\partial \varphi^2} = -\alpha^2 \cos \varphi + 8(1-\alpha) \cos 2\varphi + \sqrt{3}\alpha(2-\alpha) \sin \varphi > 0 \quad (3.22)$$

根据 φ 的定义, 结合 HCP 的 $[010]^*$ 倒易点阵, 令 $\varphi = 360^\circ \times l/2$, 通过解方程可以得到 φ 和 α 的关系, 其对应的衍射斑点分布如图 3.19 所示. 图 3.19 中“◆”表示为 FCC 奥氏体母相的衍射斑点, 不同大小的“●”

表示为马氏体衍射斑点,但同时也可能是奥氏体的衍射斑点与其重合,图中已作了详细的标定.

二、测量与计算

以 $h-k=3n+1$ 为例,由(3.21)式得到 A 和 B 两斑点是朝母相奥氏体斑点移动的. 对应不同的 α 值, φ_A 和 φ_B 值也随之变化,那么根据(3.21)式可以画出 φ_A 和 φ_B 与 α 的曲线如图 3.20 所示.

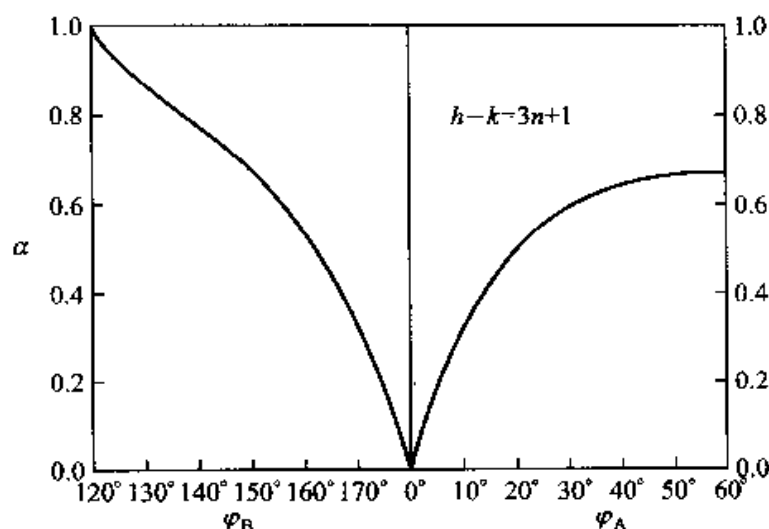


图 3.20 φ_A 和 φ_B 随 α 变化的曲线

但是,由于绝对位移 φ 的测定有一定的困难,而且会产生相当的误差. 从图 3.19 中可以发现 φ_A 和 φ_B 的方向是相反的,可以通过测量其相对位移来减少测量误差. 这时相对位移 $\varphi_A - \varphi_B$ 对 α 的关系可以由图 3.21 求出. 测量衍射斑点的相对位移,就可以得到所测金属的层错概率.

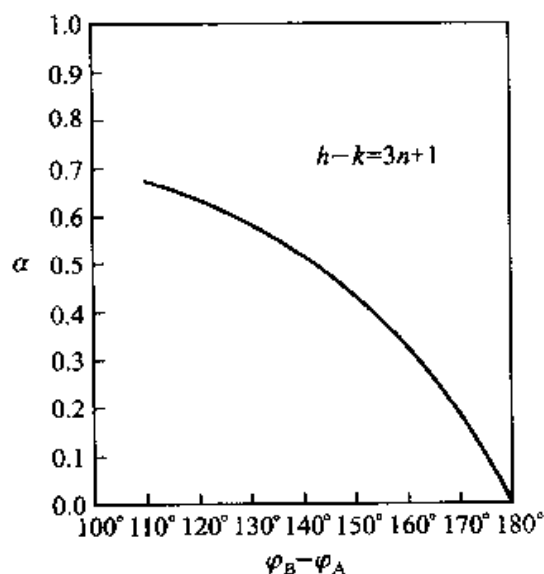


图 3.21 $\varphi_B - \varphi_A$ 随 α 变化的曲线

同理, $h - k = 3n - 1$ 的情况也可由以上步骤得到类似的结果.

三、层错概率测定举例^[8]

以两组电子显微镜样品为例, 第一组为三个样品: Q0、Q1、Q2; 第二组为 Fe - Mn - Si - Cr - N 合金的拉伸训练样品, 尺寸为 $160 \times \phi 3.25 \text{ mm}$, 取自轧制的细棒 ($\phi 3.25 \text{ mm}$), 共三根, 编号为 X1、X2 和 X3. 其训练情况如表 3.6 所示, 室温拉伸应变为 2%.

表 3.6 试样成分及编号

编组	试样 编号	化学成分			
		Mn	Si	Fe	
第 一 组	Q0	30.30	6.06	63.64	
	Q1	26.36	5.87	67.77	
	Q2	23.37	5.91	70.72	训练次数
第 二 组	X1	Fe - 24.58Mn - 6.47 Si - 6.02Cr - 0.082N			2
	X2				4
	X3				5

表 3.7 不同处理方法 Fe - Mn - Si 合金马氏体的层错概率

试样	$\varphi_B - \varphi_A / (^\circ)$	α
Q1	177.231	0.054
X1	170.585	0.171

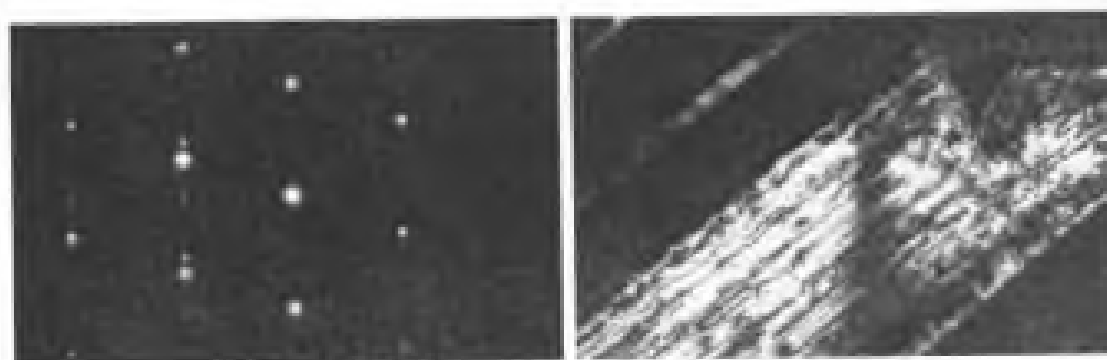
在电子显微镜观察中, 淬火样品和拉伸样品中均有马氏体的存在. 未拉伸样品 (Q1) 的选区衍射花样及其马氏体中心暗场像如图 3.22 所示. 图 3.23 是拉伸样品 (X1) 的选区电子衍射花样和中心暗场像. 衍射花样中的马氏体斑点出现明显的位移. 根据图 3.22 和图 3.23 的衍射花样可分别确定层错概率为 0.054 和 0.171, 测量结果如表 3.7 所示. 表中数据表明, 拉伸态的合金中层错概率远远大于退火态的层错概率, 从图 3.22 和图 3.23 的比较也可以明显地观测到, 拉伸态试样的电子衍射斑点中马氏体斑点有明显的位移存在, 凭肉眼就能观测得到. 同时衍射斑点伴随有层错导致的斑点拉长.

根据马氏体 ε 和母相奥氏体 γ 的取向关系: $\langle \bar{1}10 \rangle_\gamma // \langle 1\bar{1}20 \rangle_\varepsilon$, $\{111\}_\gamma // \{0001\}_\varepsilon$. 可知, 在 $\{111\}_\gamma$ 中有四个方向等价的晶面, 而每一个 $\{111\}$ 面上有三个等价的 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向和马氏体的 $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ 方向平行, 因



(a) 衍射花样

(b) 暗场像

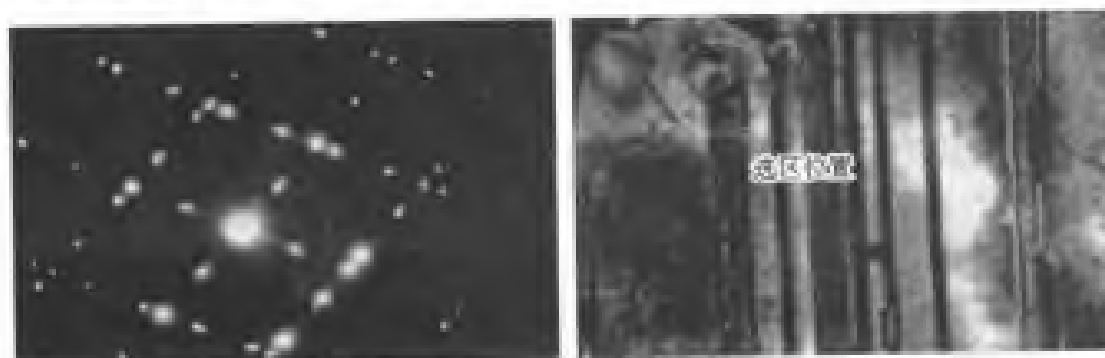
图 3.22 Q4 号样品的电子衍射花样和 α 相的暗场像^[4]

(a) 衍射花样

(b) 暗场像

图 3.23 X1 号样品的电子衍射花样和 α 相的暗场像^[4]

此马氏体有 12 种变体, 图 3.24 显示出母相奥氏体呈现孪晶关系, 以致使奥氏体基体及其孪晶中的某一马氏体变体也呈孪晶关系。



(a) 复合电子衍射花样

(b) 明场像显示出选区的位置

图 3.24 母相呈孪晶关系并与马氏体具有取向关系的复合电子衍射花样^[4]

3.7.2 FCC 结构的花样特征和层错概率的计算^[9]

--、FCC 结构花样特征

FCC 完整晶体的原子层面排列为 ABCABC (正序) 或 CBACBA (反序) 两种方式, FCC 晶体中的层错概率的定义为:

α 代表 FCC 正序排列晶体中产生原子面错排的概率, 而 α' 代表 FCC 反序排列晶体中产生原子面错排的概率. 同样, 在 FCC 结构中, 当 $\alpha = 1$ 或 $\alpha' = 1$ 时, FCC 结构就转变为无层错的 HCP 结构.

比较图 3.18 和图 3.25, 以图 3.25 中 α 替代图 3.18 中的 $1 - \alpha$, 以 α' 替代 $1 - \alpha'$, 可以得到 FCC 晶体的衍射强度的表达式为

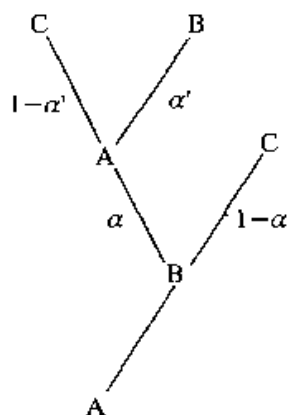


图 3.25 FCC 晶体中层错概率的定义

$$D_s(\varphi) = 3\alpha\alpha'(2 - \alpha - \alpha') / (\alpha + \alpha') \times [2(\alpha + \alpha' - 1 + (1 - \alpha)^2) + (1 - \alpha)(1 - \alpha') + (2 - \alpha - \alpha')^2 \cos \varphi - 2(\alpha + \alpha' - 1) \cos 2\varphi \mp \sqrt{3}(\alpha' - \alpha)(\alpha + \alpha') \sin \varphi]^{-1} \quad (3.23)$$

假设 $1 - \alpha' = 0$, 则

$$Y(\alpha, 1, \varphi) = 2(\alpha + (1 + \alpha)^2) + (1 - \alpha)^2 \cos \varphi - 2\alpha \cos 2\varphi \mp \sqrt{3}\alpha(1 - \alpha)(1 + \alpha) \sin \varphi \quad (3.24)$$

令 $\frac{\partial Y(\alpha, 1, \varphi)}{\partial \varphi} = 0$, 则有

$$2\cos(\varphi + 30^\circ)\alpha^2 + (2\sin \varphi + 4\sin 2\varphi)\alpha - 2\cos(\varphi - 30^\circ) = 0 \quad (h - k = 3n + 1) \quad (3.25a)$$

$$2\cos(\varphi + 150^\circ)\alpha^2 + (2\sin \varphi + 4\sin 2\varphi)\alpha + 2\cos(\varphi + 30^\circ) = 0 \quad (h - k = 3n - 1) \quad (3.25b)$$

求解一元二次方程,可以得到层错概率 α 和斑点位移参数 φ 的关系曲线,如图 3.26 所示.

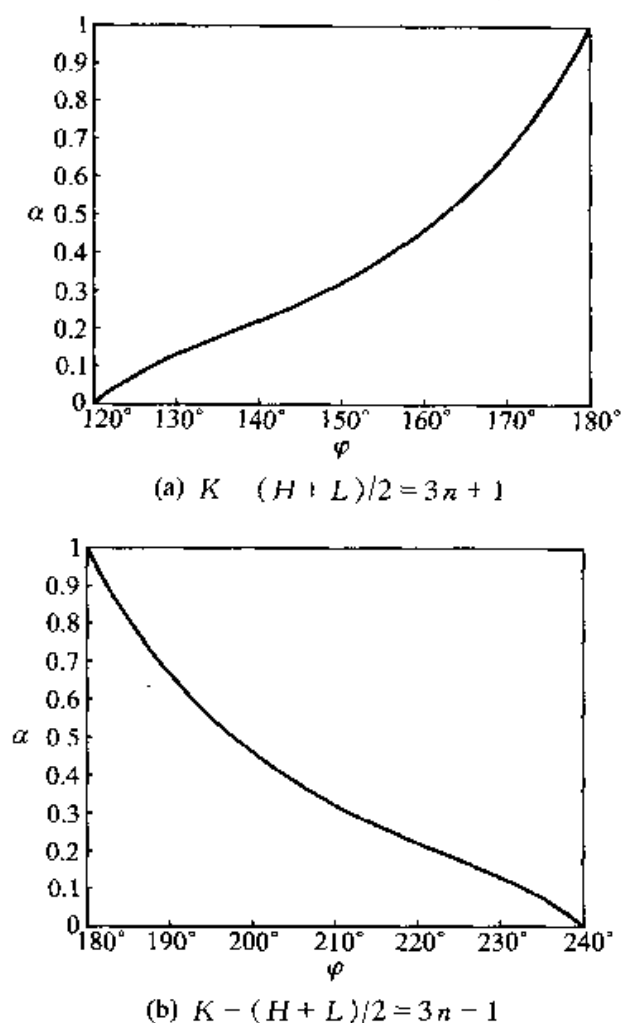


图 3.26 φ 随 α 变化的曲线

由于以上推导过程中 (hkl) 为六方系的晶面指数,不能直接应用在 FCC 晶体中,必须首先进行晶面指数变换.立方系晶面指数 (HKL) 和六方系 (hkl) 的坐标转换为

$$h = -\frac{H}{2} + \frac{K}{2}, k = -\frac{K}{2} + \frac{L}{2}, l = H + K + L$$

如满足六方系的 $h - k = 3n$,则相应的立方系中倒易阵点应满足 $K - (H + L)/2 = 3n$,同理可推至 $h - k = 3n \pm 1$ 的情况.但是立方系的倒易阵点指数可交换,所以要确定到底是哪一层斑点参与位移,可通过斑点宽化来判断.

解方程(3.25a,3.25b)得到 FCC 晶体 φ 与层错概率的对应关系,可

知对于满足 $K - (H + L)/2 = 3n \pm 1$ 的衍射斑点, 其斑点位移是同向的, 如图 3.27 所示. 不同于 HCP 在 $\varphi = 0^\circ \sim 360^\circ$ 的一个周期中有两个不同的衍射斑点, FCC 的只有一个, 所以导致不能利用衍射斑点间相对位移来测量计算层错概率. 将斑点位移值 φ 转化为斑点的夹角 ψ , 得到图 3.28. 解 (3.25) 式得到衍射斑点夹角与层错概率 α 的对应曲线. 在 $h - k = 3n + 1$ 或 $h - k = 3n - 1$ 时, 由图 3.28 可以进一步知道 $1\bar{1}\bar{1}_f$ 斑点由 $\psi = 70.52^\circ$ 朝马氏体斑点 $\bar{1}01$ ($\psi = 62.06^\circ$) 移动, 而 $\bar{2}00_f$ 斑点由 $\psi = 54.74^\circ$ 朝马氏体 101 斑点 ($\psi = 62.06^\circ$) 移动. 当 FCC 中每隔一层 $\{111\}$ 面产生层错即为马氏体结构时, 此时对应层错概率为 1, 故 FCC 斑点转化为 HCP 斑点, 这是一种极限的情况.

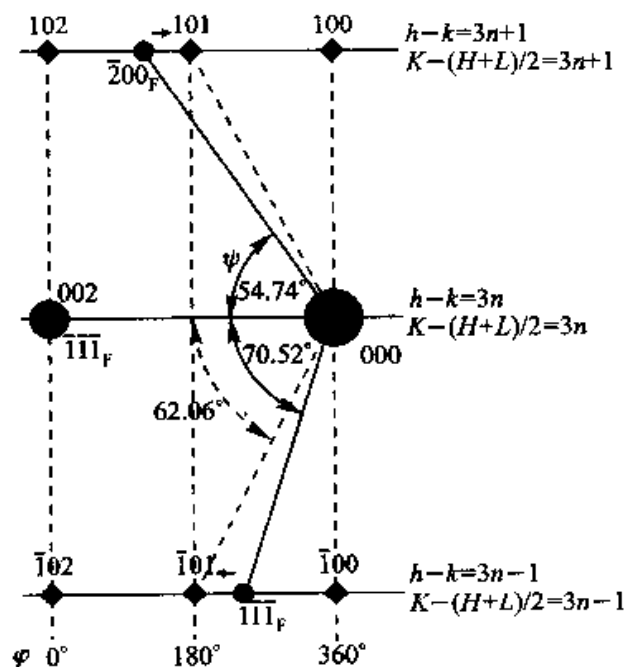


图 3.27 FCC 晶体的 $[0\bar{1}1]^*$ 倒易阵点示意图

“◆”表示为 HCP 马氏体的衍射斑点, “●”表示为 FCC 奥氏体的衍射斑点, ψ 是 FCC 奥氏体倒易阵点相对于中心衍射斑点的夹角, $\psi = 62.06^\circ$ 的数值为斑点未发生位移前的角度值, h, k, l 对应为六方系指数, H, K, L 对应为立方系指数

二、FCC 结构中层错概率测定举例^[9]

以 Fe-22Mn-2Si-2Al 试样为例进行电子显微镜观察, 一组样品为原始态, 另一样品经 -75°C 拉伸后再进行观察, 结果如图 3.29 和 3.30 所示.

由图 3.29 和图 3.30 可以看出, 原始试样中存在着层错和孪晶, 其层

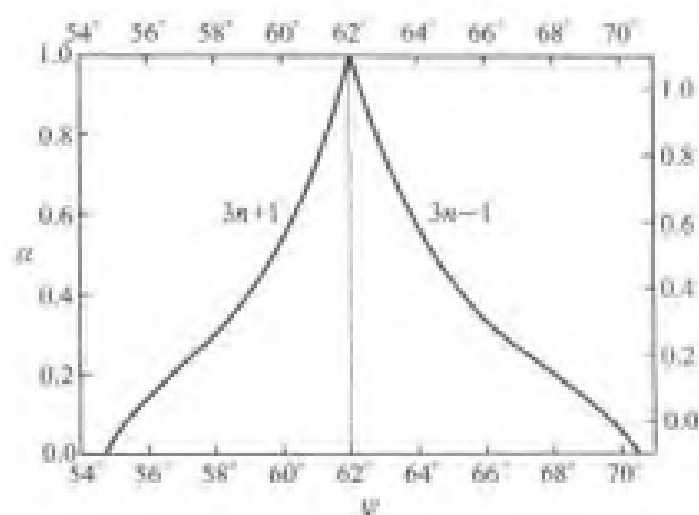


图 3.28 FCC 层错晶体 $\langle 110 \rangle^*$ 倒易阵点衍射斑点位移角 ψ 与层错概率的关系

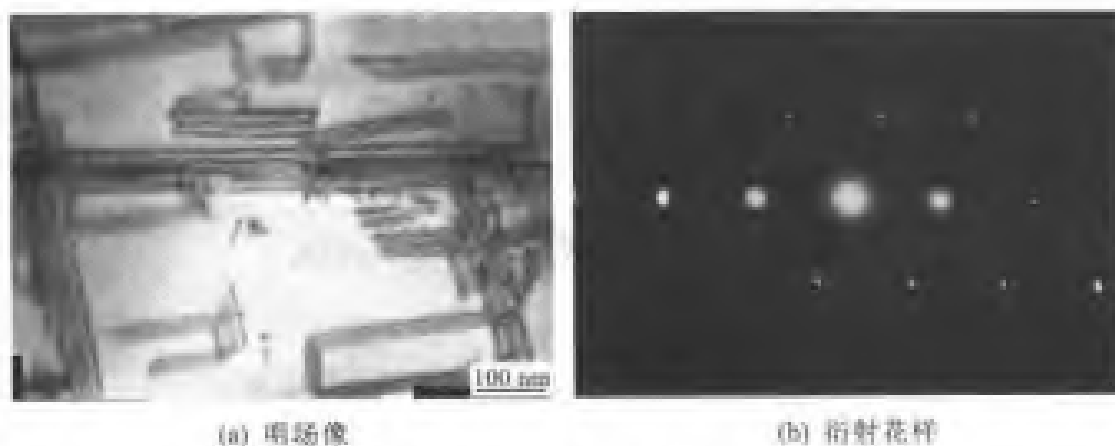


图 3.29 原始试样中层错形貌的明场像和对应的衍射花样^[9]

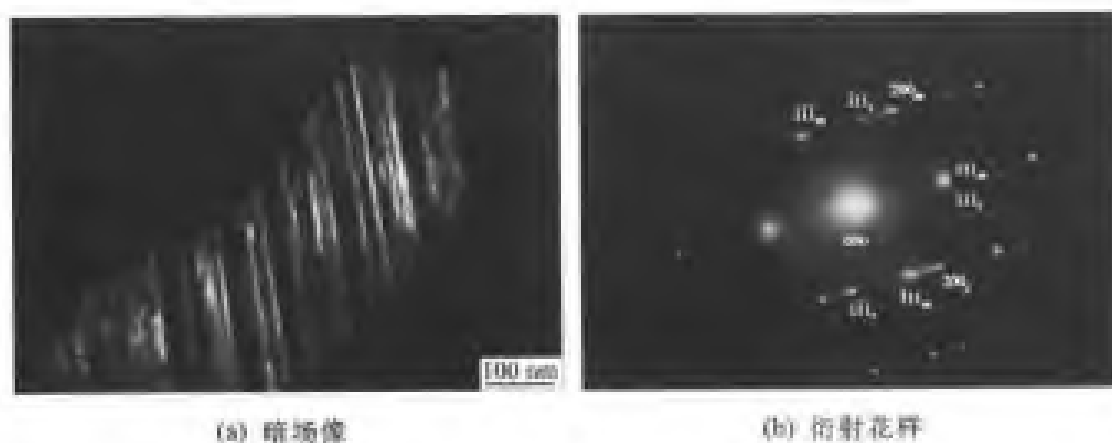
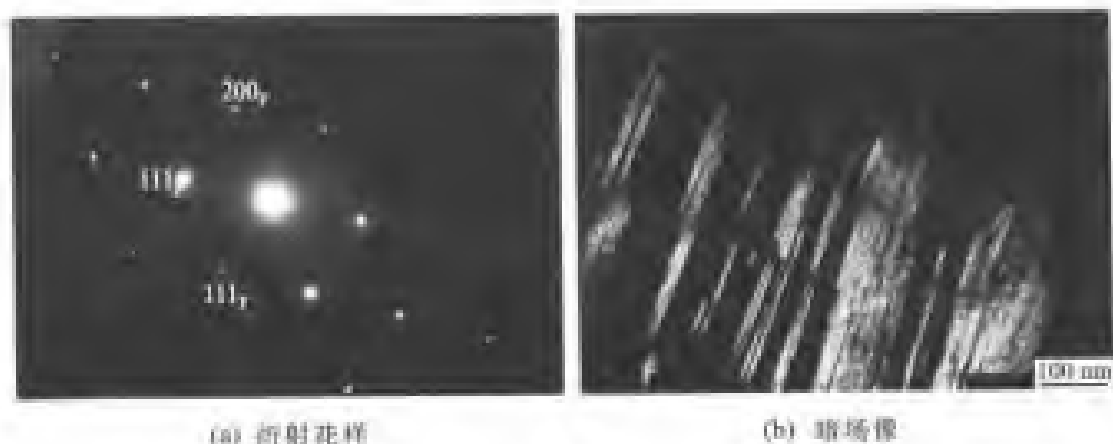
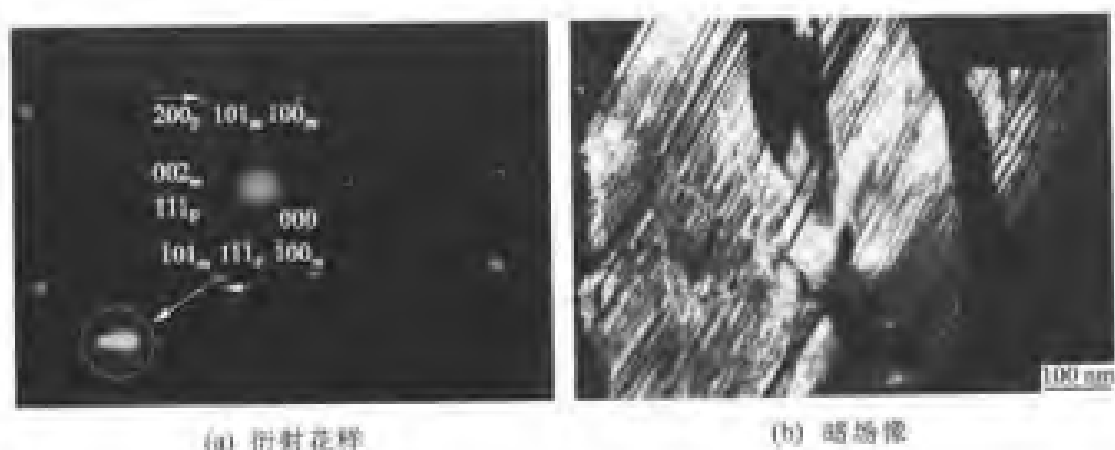


图 3.30 原始试样中孪晶形貌的暗场像和对应的衍射花样^[9]

图 3.31 拉伸试样中低密度平行层错的衍射花样和暗场像^[9]图 3.32 拉伸试样中高密度平行层错的衍射花样和暗场像^[9]

错呈无序排列,对应的衍射花样没有任何偏移。而从图 3.31 和图 3.32 可以看出,经拉伸后的试样中出现了大量平行排列的层错,利用图 3.28 中衍射斑点位移角 ϕ 与层错概率的关系可以求出其对应的层错概率分别约 0.15(图 3.31)和 0.35(图 3.32)。不难想像,当层错进一步增加,即当 $\alpha=1$ 或 $\alpha \rightarrow 1$ 时, FCC 结构转变为理想的 HCP 结构($\alpha=1$)或有层错的 HCP 结构($\alpha \rightarrow 1$)。由此提出 FCC $\rightarrow$ HCP 马氏体相变的层错化机制,即首先,形变或降温为全位错分解提供了额外能量,在这过程中产生了大量的不全位错和层错,而不全位错附近的应力场将更加有利于其他全位错的产生,从而促进层错的进一步增加,导致层错在某些区域内高度密集;其次,在层错高度密集的区域,层错将由无序排列发展为有序平行排列;最后,当平行层错进一步密集时,即当 $\alpha=1$ 时,这个区域中将会产生完整

的 HCP 马氏体,即完成了奥氏体向马氏体的转变.如果此区域内的层错概率 $\alpha \rightarrow 1$,意味着带有层错的 HCP 马氏体形成.

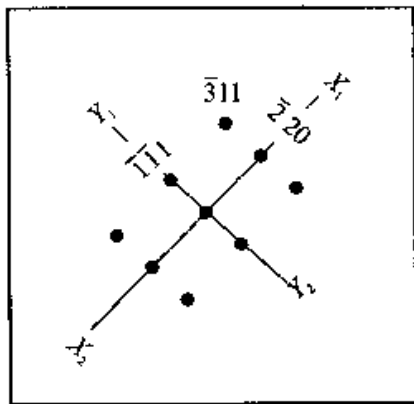
3.8 系统倾转技术及其应用

系统倾转是通过双倾样品台两个倾轴(X 轴和 Y 轴)按一定的角度比逐步倾动样品,完成晶体绕其某一晶向的系统转动,从而获得相关的不同晶带电子衍射花样的一种方法,它是透射电子显微镜(TEM)操作的一种重要实验技术.未知晶体确定的三维倒易点阵重构,位错柏氏矢量和位错滑移面的确定,以及许多重要的迹线分析均离不开系统倾转技术.下面将介绍不依赖菊池花样的系统倾转技术,并举例说明该技术的应用.

3.8.1 双倾台系统倾转技术^[10]

当样品具有清晰菊池线花样时(见 3.9.8 节),系统倾转样品就成为非常简单的事情.倾动样品时,只要保证荧屏中心的电子束方向始终在某晶面菊池线对的中间做相对运动,即可到达某菊池极,获得该菊池极对应的晶带衍射花样.然后用同样方法可从该菊池极倾转到另一菊池极,这样可唯一地确定每个晶带菊池衍射花样的指数.但是样品通常不能获得理想的菊池花样,如果样品太薄,缺陷太多,就不能得到清晰的菊池花样;再则要获得具有三菊池极的衍射花样对样品位向也有很大的限制.因此,不依赖菊池花样达到系统倾转样品的目的,就显得有重要实际意义.下面以 JEM100 - CX 透射电子显微镜为例简介该方法:

(1) X 、 Y 的轴向倾动是由电子显微镜台面下的四块踏板完成的.其中两块控制 X 轴,分别命名为 X_1 和 X_2 ,一块正转,一块反转;另两块控制 Y 轴,分别命名为 Y_1 和 Y_2 ,同样正转和反转.在进行系统倾动前,可先利用菊池线清晰样品(例如退火不锈钢)在某一选定的相机长度下(考虑磁转角),由菊池线的走向确定每块踏板使荧屏中某方位的倒易平面向上转动的方向.图 3.33 画出了本实验室 JEM100 - CX 在 83 cm 相机长度下四块踏板使荧屏中倒易平面向上转动的示意图.



(2) 图 3.33 为面心立方 $[112]$ 晶 图 3.33 倒易平面上倾方位示意图

带对称电子衍射花样示意图,图中的 $\bar{2}20$ 点列与 X 轴重合, $\bar{1}\bar{1}1$ 点列与 Y 轴重合.如果保持 $\bar{2}20$ 点列,即以 $\bar{2}20$ 点列为转轴,只要踩动 Y 轴两块踏板,如果保持 $\bar{1}\bar{1}1$ 点列,只要倾转 X 轴.如果要以 $\bar{3}11$ 点列为旋转轴,并要求面朝 $\bar{3}11$ 点列逆时针转动,由图 3.33 可知, $\bar{3}11$ 轴的垂直方向矢量在 Y_1 和 X_2 有分量,而且 Y_1 的分量大于 X_2 的分量,因此主要踩动 Y_1 轴,辅助踩动 X_2 .当倾转 30° ,由极图可知(见附录 7),将获得 $[100]$ 晶带电子衍射花样.

(3) 在样品倾动过程中,倾轴上的斑点会逐渐不对称以至消失,待研究的样品区域也会偏离光轴,以致不能保持所观察区域在荧屏中.为此,在选区衍射操作时,让中间镜电流处于欠焦或过焦状态,以致在有一定尺寸的中心斑点中可清楚显示出观察视域形貌.于是在倾动中,这样既可看到衍射花样中倾轴上点列是否对称和整个花样变化,又可看到样品中观察视域偏离光轴的方向,据此可及时平移样品,使观察视域在倾动过程中始终保持在光轴上,及时调整 X 、 Y 轴使倾轴点列始终对称出现在荧屏上.

3.8.2 电子束方向的测定^[11]

在非对称入射条件中,双光束 $(0, g)$ 条件下的电子束方向 B 的测定是衍射分析中最有用的实验数据之一,故我们以此为例说明系统倾转测定 B 的基本原理和方法.为了获得该条件下的晶体学方向指数 $B(0, g)$,我们从含有该 g 的对称花样出发,借助二次倾转,如图 3.34 所示.该方法基于两个正交坐标系之间的坐标变换,图中 P 为该对称花样的晶带轴方向 $[uvw]$, P' 是为了坐标变换设定的矢量,它与 g 垂直并且与 g 构成的平面内含有 B 方向.设 P 和 P' 之间的夹角为 α , P' 与 B 之间的夹角为 β ,则有:① P 绕 g 作 α 角度旋转可得到 P' ,如图 3.34 所示的(a);② P' 绕 $P \times g$ 作 β 角度旋转可得到 B ,如图 3.34 所示的(b).

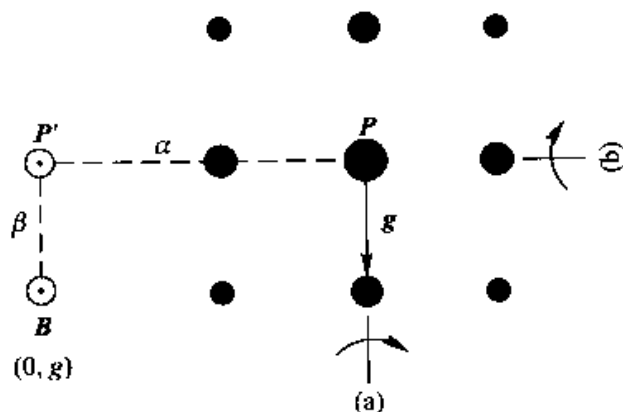


图 3.34 二次倾转原理图

设倒易矢量为 g , 它和品带轴 P 和 $P \times g$ 构成一个三维直角坐标系, 它们在晶体中均以基矢 $|a_i|$ 来表示:

$$\begin{aligned} g &= X_{11}a_1 + X_{12}a_2 + X_{13}a_3, & P &= X_{21}a_1 + X_{22}a_2 + X_{23}a_3 \\ P \times g &= X_{31}a_1 + X_{32}a_2 + X_{33}a_3 \end{aligned}$$

进行两次坐标正交变换可得

$$\begin{aligned} B &= (\cos \beta \cos \alpha X_{21}/|P| + \cos \beta \cos \alpha X_{31}/|P \times g| + \sin \beta X_{11}/|g|)a_1 \\ &+ (\cos \beta \cos \alpha X_{22}/|P| + \cos \beta \cos \alpha X_{32}/|P \times g| + \sin \beta X_{12}/|g|)a_2 \\ &+ (\cos \beta \cos \alpha X_{23}/|P| + \cos \beta \cos \alpha X_{33}/|P \times g| + \sin \beta X_{13}/|g|)a_3 \end{aligned} \quad (3.26)$$

由式(3.26)可知, 只要获得 g, P, α 和 β 四个参数, 就可以求出 B . 在我们的方法中, α 和 β 值是通过绕双倾台样品平面内 X, Y 两个方向分别倾转一定角度后, 由双倾样品台的角度读数 ψ 和 φ 值计算得到. 设倾转前后 X, Y 的角度读数分别为 ψ_2, φ_2 和 ψ_1, φ_1 , 则 α 角可由下式计算:

$$\cos \alpha = \cos(\psi_1 - \psi_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (3.27)$$

同样, 下一步倾转前后 X, Y 的角度读数分别为 ψ_1, φ_1 和 ψ_0, φ_0 时, 则样品的倾转角 β 为

$$\cos \beta = \cos(\psi_0 - \psi_1) \cos(\varphi_0 - \varphi_1) \quad (3.28)$$

鉴于余弦函数性质, $\cos \alpha = \cos(-\alpha)$, 所以计算所得的 α 和 β 角的符号, 应由倾转方式决定. 经过实验测定, 当样品绕指定的方向 g 或 $P \times g$ 顺时针转动时, α 和 β 应取正值 (如图 3.34 所示), 反之取负值. g 和 P 两个参数可通过对对称花样的指数标定后得到. 上述方法由初态 P , 经二次倾转达到终态 $B(0, g)$; 如果初态为 $B(0, g)$ 则采用二次相反倾转达到终态 P , 均可计算出 $B(0, g)$, 这两种方法在后面测定双晶位向时均将采用. 后一种方法还可用来测定薄晶体膜面的法线方向 (F)——在位错衍衬像计算机模拟中 $B(0, g)$ 和 F 的精确值对模拟的正确与否有重要的影响. 作者在上述测定电子束方向的方法基础上, 发展了测定重位点阵特征参数的方法^[11].

3.8.3 重位点阵特征参数的测定^[11,12,13]

如果晶界两侧晶粒的点阵 (具有公共原点) 互相穿插并充满整个空间, 它们的某些阵点重叠 (即两个晶粒共有) 就形成重位点阵 (CSL; coincidence site lattice)^[11]. 重位点阵的概念对于高角度晶界理论的发展有重要的影响. 重位点阵的获得可看做一个晶粒与另一个晶粒以它们共有的某一个晶向方向 $[uvw]$ 为轴相对转动某一特殊角度 (轴/角对), 以致使它们部分的

阵点重合. 将晶体单胞阵点总数与 CSL 单胞阵点数之比用 Σ 表示, 则 $1/\Sigma$ 表示重位密度 (详见 4.1.3 节). 因此, 重位点阵的特征参数为: 轴/角对和 Σ . 如果晶界两侧的两个晶粒不具有公共旋转轴 (或者说两个晶粒不具有同指数晶带轴方向) 或者具有公共旋转轴但旋转的角度不能使它们的阵点部分重合, 这样的大角度晶界称为自由晶界 (random boundary). 重位点阵仅取决于两个晶粒的相对位向, 与晶界位向无关. 具有重位点阵的大角度晶界, 其晶界结构较自由晶界简单, 其能量较自由晶界低^[12]. 下面介绍用系统倾转法测定双晶位向中的这些特征参数方法.

一、双晶位向的系统倾转法测定^[11]

上述电子束方向 B 的测定是对一个晶体中的某一晶体学方向 $[uvw]$ 的测定. 要测定双晶体中两对平行晶向, 可采用如下方法:

(1) 先让晶体 A 处于对称入射, 用 A_1 表示此时的电子束方向, 并以此为起始点.

(2) 晶体 A 处于对称入射时, 晶体 B 通常处于非对称入射, 通过绕某一 g 二次倾转得到对称入射花样 (P_1), 由此计算出 B_1 方向.

(3) 再通过倾转使 A 晶粒恢复原对称入射条件, 然后再绕某 g 倾转得到另一个对称入射花样, 通过计算得到 A_2 方向.

(4) 最后晶体 B 再次通过二次倾转得另一对称入射花样 (P_2), 计算出 B_2 方向.

我们对 (3.26) 式、(3.27) 式、(3.28) 式和以下相关的计算都编写了相应的计算机程序. 表 3.8 给出了一个 Inconel 718 合金长时间时效样品的大角度晶界两侧晶体两对平行晶向测定的数据. 该实验测定在 EM-400T 中进行, 其 y 轴角度 ψ_2 等于 11.70° 为起始零度.

$$\begin{array}{ccc} P_1(\text{对}) & P_2(\text{对}) & \\ \uparrow & \uparrow & \\ B_1(\text{非}) \rightarrow B_2(\text{对}) & & \\ A_1(\text{对}) \rightarrow A_2(\text{对}) & \text{晶界} & \end{array}$$

图 3.35 双晶位向测定原理图

二、轴/角对 (l/θ) 的计算

通过系统倾转法获得晶界两侧 A、B 晶粒的两对平行的晶向指数 $A_i [u_i v_i w_i] // B_i [U_i V_i W_i]$ ($i=1, 2, 3$), 即 $A_1 // B_1$ 和 $A_2 // B_2$, 两者的叉积可得第三对平行的晶向指数 $A_3 // B_3$. 对于立方晶体, 晶向指数可直接转换为同指数的晶面指数, 如果设 $(H_1 K_1 L_1) // (h_1 k_1 l_1)$, $(H_2 K_2 L_2) // (h_2 k_2 l_2)$, $(H_3 K_3 L_3) // (h_3 k_3 l_3)$, $(H_i K_i L_i)$ 和 $(h_i k_i l_i)$ ($i=1, 2, 3$) 分别表示

B 晶体和 A 晶体的三组晶面,由此可导出下式(3.29)中两者的晶向指数的转换矩阵 R (详细的推导见 4.1.1):

$$[U] = R[u]$$

$$\text{式中: } R = \begin{bmatrix} H_1 & K_1 & L_1 \\ H_2 & K_2 & L_2 \\ H_3 & K_3 & L_3 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} d_1/D_1 & 0 & 0 \\ 0 & d_2/D_2 & 0 \\ 0 & 0 & d_3/D_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{bmatrix} \quad (3.29)$$

$[U]$ 和 $[u]$ 分别是 B 晶粒和 A 晶粒晶向指数的列矩阵, D_i 和 d_i ($i=1,2,3$) 分别对应 $(H_i K_i L_i)$ 和 $(h_i k_i l_i)$ 的晶面间距.

上式的转换矩阵就是 R_{CSL} 旋转矩阵 (详见 4.1.3):

$$R_{\text{CSL}} = \frac{1}{\Sigma} \begin{bmatrix} u_1 & u_2 & u_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \\ w_1 & w_2 & w_3 \end{bmatrix} \quad (3.30)$$

而旋转轴 $[uvw]$ 和旋转角 θ 分别为

$$[u \ v \ w] = [w_2 - v_3, u_3 - w_1, v_1 - u_2] \quad (3.31)$$

$$\theta = \arccos\left(\frac{T-1}{2}\right) \quad (3.32)$$

表 3.8 晶界两侧晶体的平行晶向测定

$\psi_0/(^{\circ})$	$\varphi_0/(^{\circ})$	$\psi_1/(^{\circ})$	$\varphi_1/(^{\circ})$	$\psi_2/(^{\circ})$	$\varphi_2/(^{\circ})$	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	g	P	$[uvw]$
9.5	12.8	9.5	12.8	9.5	12.8	0	0	002	110	0.707 1
										0.707 1(A_1)
										0
9.5	12.8	11.0	12.3	11.5	12.65	1.58	0.61	002	110	0.687 3
										0.726 3(B_1)
										0.010 6
9.5	12.8	0	11.7	0	11.7	9.56	0	002	110	0.579 9
										0.814 7(A_2)
										0
0	11.7	11.0	12.1	11.0	11.2	11.01	0.1	$\bar{1}\bar{1}3$	110	0.572 5
										0.815 7(B_2)
										0.083 0

式中 T 是 R 矩阵中主对角线元素之和. 输入表 3.8 中的数据可计算出表 3.9 中的输入数据 (A_1, B_1, A_2, B_2), 再通过 (3.29) 式、(3.31) 式和 (3.32) 式可计算出 R 和 l/θ , 各种参数的计算结果列于表 3.9 中.

表 3.9 R 和 l/θ 的计算

A_i	B_i	A_i	B_i	R		l	$\theta/(^\circ)$
0.707 1	0.687 3	0.579 9	0.572 5	0.934 3	0.089 9	-0.301 5	0.104 4
0.707 1	0.726 3	0.814 7	0.815 7	0.037 7	0.937 2	0.316 5	0.103 1
0.000 0	0.010 6	0.000 0	0.083 0	0.318 8	-0.314 7	0.894 1	0.008 0

根据 l/θ 值查表(附录 8)可确定晶界的 Σ 值和对应的 CSL 矩阵 R_{CSL} . 判断一个被测晶界的 Σ 是否有效, 必须满足 Brandon 判据^[13]: $\Delta\theta \leq 15^\circ/\Sigma^{1/2}$, 式中 $\Delta\theta$ 定义为实验测定的 θ 角与对应的标准 CSL 旋转角 θ_{CSL} 之差. 根据上述 $l/\theta = [0.1044, 0.1031, 0.0080]/28.02^\circ$ 的计算结果, 与附录 8 中 $l/\theta = [110]/26.53^\circ$ 和 $\Sigma = 19$ (或 $19a^{(12)}$) 比较, 得 $\Delta\theta = 1.49^\circ$, 而 $15^\circ/\Sigma^{1/2} = 3.44^\circ$, 满足 Brandon 判据, 因此所测得的晶界的 Σ 被确定为 $19a$. $\Sigma = 19a$ 所对应的标准旋转矩阵(附录 8)为

$$R_{\text{CSL}} = \frac{1}{19} \begin{bmatrix} 18 & 1 & \bar{6} \\ 1 & 18 & 6 \\ 6 & \bar{6} & 17 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.9474 & 0.0526 & -0.3158 \\ 0.0526 & 0.9474 & 0.3158 \\ 0.3158 & -0.3158 & 0.8947 \end{bmatrix}$$

R_{CSL} (即表 3.9 中的 R 值) 与 R_{CSL} 也相符合. Inconel 718 合金长时间时效样品被测定的大角度晶界如图 3.36 所示.

图 3.36 $\Sigma = 19a$ 的大角度晶界

3.8.4 三维重构法确定物相^[7,14]

对于未知晶体, 甚至于 ASTM 卡片中没有的新相, 或者出现“偶合不唯一性”则不能从一幅或几幅不相关的不同晶带的单晶电子衍射花样把物相鉴别出来. 如果利用 TEM 双倾台, 绕衍射花样中某点列(具有间距较

小的密排衍射斑点)系统地倾动样品,拍摄几幅具有共同点列的不同晶带的电子衍射花样,根据它们之间的夹角构成一个三维倒易点阵,能方便地确定晶体点阵类型及其点阵常数。

一幅单晶电子衍射花样对应于一个满足衍射条件的二维零层倒易平面,而三维倒易点阵可看成由一系列零层倒易平面构成。例如面心立方晶体衍射对应的倒易点阵是体心立方[如图 3.37(a)所示],它可以看成具有 200 公共点列的若干个倒易平面[图 3.37(b)]构成。这些倒易平面之间的夹角可以用立方晶系夹角公式计算出来。因此,就可以构画出对应的倒易点阵。

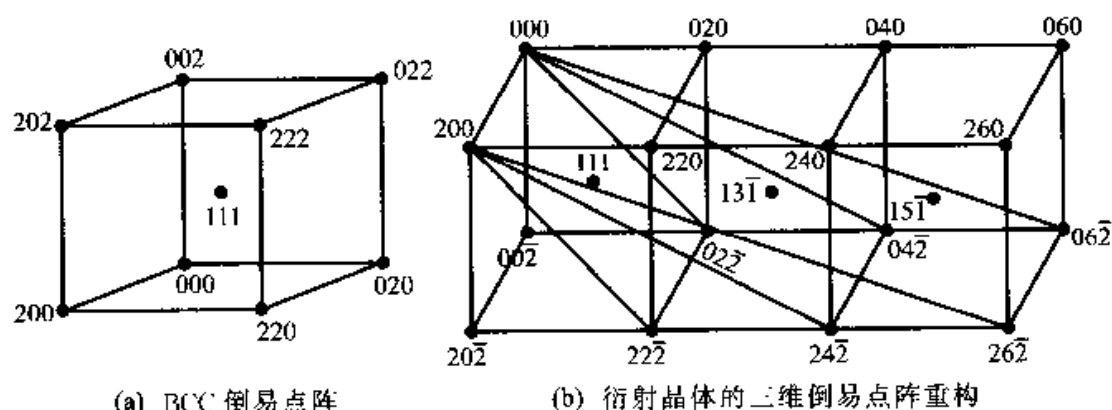


图 3.37 面心立方晶体对应的倒易点阵和构成它的倒易平面

绕 200 点列系统倾转就可获得上述倒易点阵中四个零层倒易平面对应的衍射花样,如图 3.38 所示。根据计算可得晶带花样之间的夹角:

$$[001] - [013] = 18^\circ, [001] - [012] = 26^\circ, [001] - [011] = 45^\circ, \\ [001] - [010] = 90^\circ$$

显然,以公共点列 200 为倾转轴,可把与公共点列相垂的点列按不同零层倒易平面之间的夹角画出,由此得到 $(100)_0^*$ 零层倒易平面,如图 3.39 所示。再将重构的二维倒易平面结合公共点列 200,就可用矢量相加作出三维倒易点阵图。

下面以奥氏体碳氮共渗化合物层的结构分析为例说明确定点阵类型的方法^[14]。绕密排点列系统倾转获得五幅晶带的电子衍射花样,其中两幅相同,不同的三幅分别为图 3.40(a)、(b)、(c)。经指数化后,分别确定为密排六方结构的 $\langle 1\bar{2}10 \rangle_0$ 、 $\langle \bar{1}5\bar{4}0 \rangle_0$ 和 $\langle 1100 \rangle_0$ 晶带的衍射花样。它们与图(a)的相对倾转的角度分别为:(a) $0^\circ, 61.9^\circ$; (b) $18.7^\circ, 41.8^\circ$; (c) 29.6° 。经重构得到具有六次对称的倒易平面,即为密排六方的 $(0001)_0^*$ 。

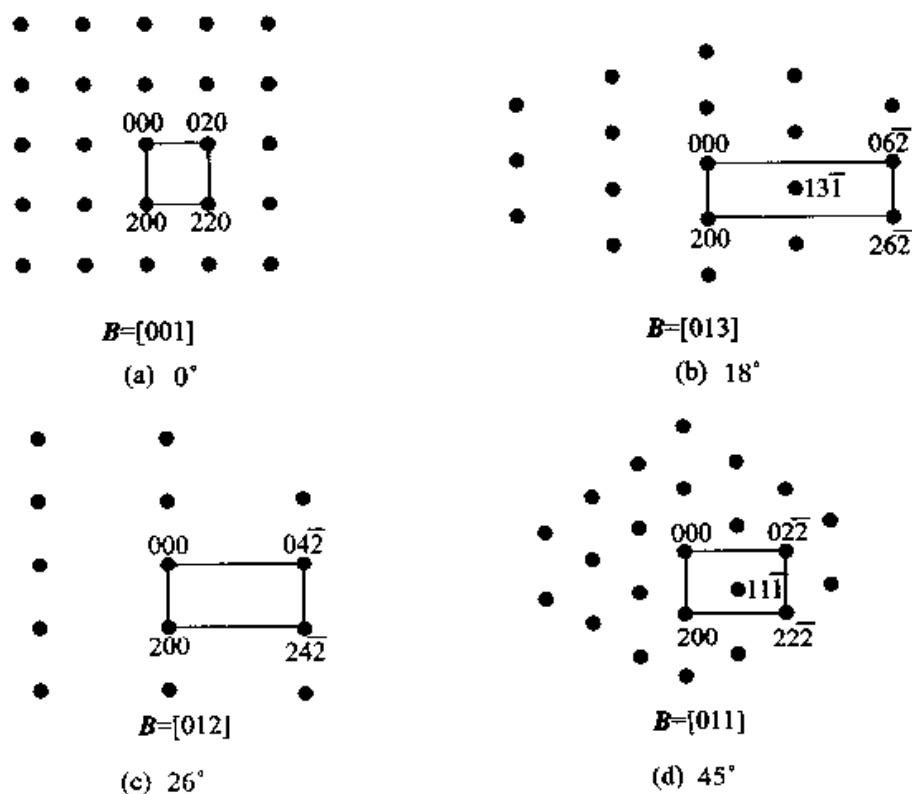


图 3.38 绕 200 密排点列倾动, 依次获得的四幅电子衍射花样的示意和其指数化

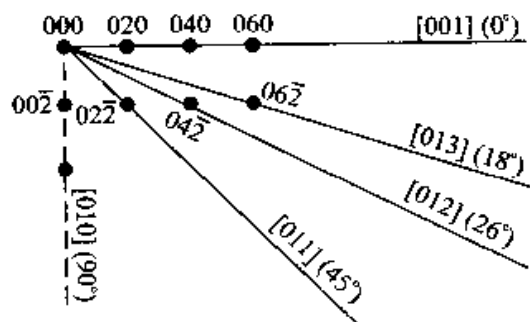
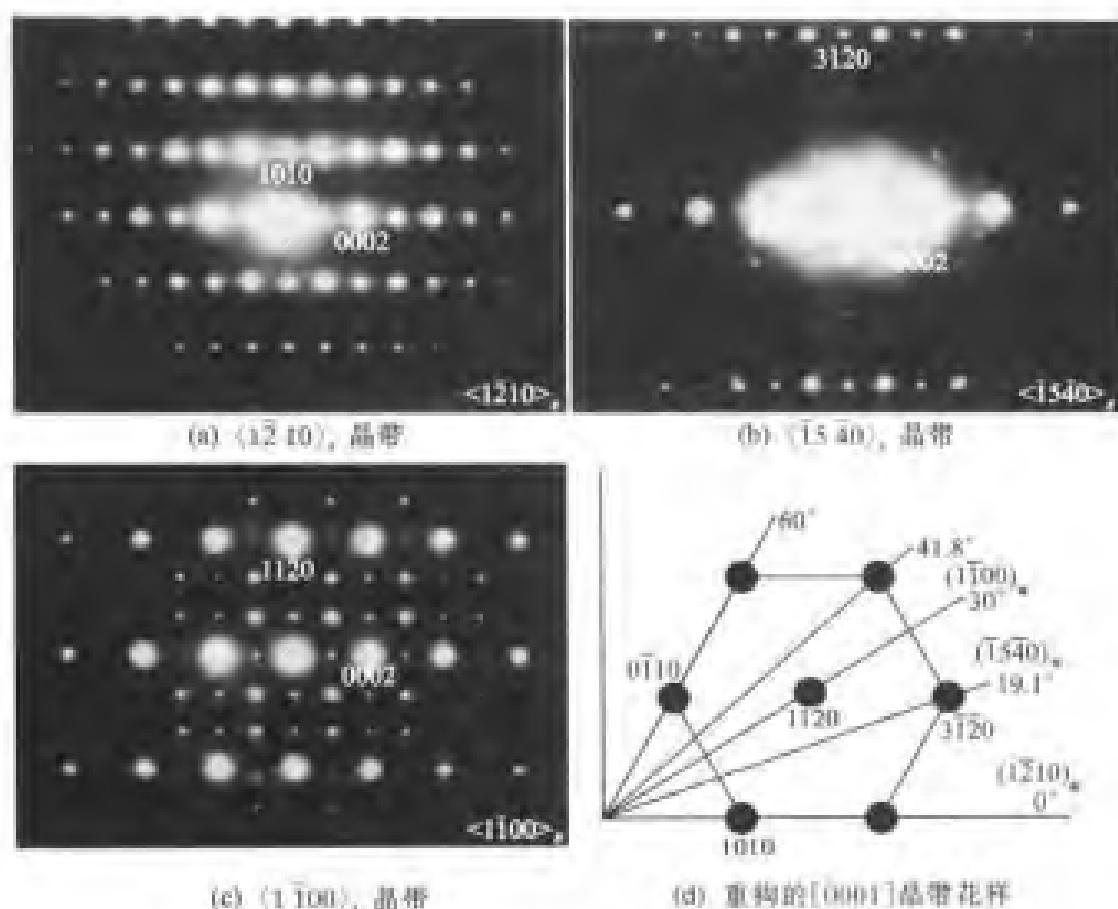


图 3.39 由绕 200 点列系统倾转获得的晶带花样构成的 $(100)_0^*$ 倒易平面

如图 3.40(d) 所示, 由此进一步确定该化合物层为密排六方结构的 ϵ 相。

总结“三维重构”方法应注意的事项:

- (1) 要具有公共点列的各个不同零层倒易平面(单晶电子衍射花样);
- (2) 公共点列的指数在各个不同零层倒易平面是相同的;
- (3) 各个不同零层倒易平面之间的夹角必须是已知的(可由实验测

图 3.40 具有 0002 公共点列的 ϵ 相不同晶带电子衍射花样

出)；

(4) 各个零层倒易平面的指数必须自洽,可用实测角和理论计算角是否相符来校核。

3.8.5 迹线分析方法^[12,46]

所谓迹线分析,就是对晶体材料中的线状结构(如位错线、滑移线等)和平面状结构特征(如层错面、惯习面等)在二维平面像上投影迹线的分析,由此获得它们在三维空间中的晶体学数据。迹线分析就是把电子衍射花样中的晶体学信息转移到衍衬像上去,故必须考虑衍射花样和衍衬像之间的相对旋转角。在新型电子显微镜中,相对旋转角已被自动校正,故可把衍射花样中某倒易矢量方向直接标在衍衬像上。

一、直线形位错线方向的确定^[12]

下面以直线形位错线为例,说明用系统倾转法测定其迹线的方法。首

先在某对称入射条件下(电子束方向为 B_1)拍摄位错像,该位错像就是真实位错在二维像上的投影,即位错的迹线,它的方向(l_1)可由 B_1 衍射花样经磁转角校正后确定,由此可得到 B_1 和 l_1 构成的平面法线方向 P_1^* ,位错线方向 u 在 B_1 和 l_1 构成的平面内,即与 P_1^* 垂直.为提高测量精度,位错线尽可能与电子束方向呈大的角度,即位错线呈现较长;然后绕接近 l_1 方向的轴倾

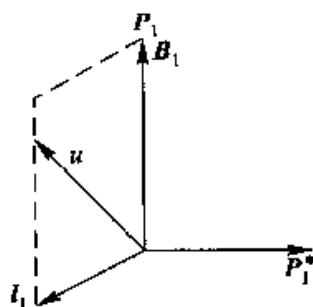


图 3.41 位错线方向的确定

转,获得第二幅对称电子衍射花样(电子束方向为 B_2 ,注意两幅花样标定的自洽性),同样可得到 l_2 和 P_2^* (B_2 和 l_2 构成的平面法线方向).同理, u 与 P_2^* 垂直,因此 P_1^* 和 P_2^* 的叉积就得到直位错线的方向(u),即 $u // P_1^* \times P_2^*$,如图 3.41 所示.

二、平面状迹线分析^[16]

测定特征平面指数有多种方法,当具有清晰特征平面迹线时,特征平面的指数确定通常采用 edge on 法(使待测定面竖直以致与电子束方向平行,在本书称竖直面法),即通过双倾台倾转样品,使待测平面与电子束方向平行,即使特征平面竖立.此时拍摄电子衍射花样,经磁转角修正后,与特征平面迹线平行的倒易矢量方向指数就是特征平面的指数.当实际可倾转的最大角度不能使待测平面与电子束平行,则通过两次倾转方法来确定特征平面指数.其方法如图 3.42 所示.图 3.42(a)是垂直于迹线的试验截面图,其中 l 表示特征平面在迹线垂直方向的尺寸, α 为绕迹线倾转的角度, W_0 和 W_1 分别为倾转前后底片上两个迹线间的宽度,如图 3.42(b)所示.倾转前后两者的比值为

$$\frac{W_1}{W_0} = \frac{l \sin(\theta + \alpha)}{l \sin \theta}$$

解出

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sin \alpha}{W_1/W_0 - \cos \alpha}\right) \quad (3.33)$$

这种方法的具体步骤如下:

(1) 以某一对称入射条件下作为倾转前状态,此时拍摄明场像和选区电子衍射花样,从明场像可得到 W_0 .将修正磁转角后的电子衍射花样与明场像重合后,可得到迹线方向 $T(h_T k_T l_T)$ 和与 T 垂直方向 $B(h_B k_B l_B)$;

(2) 用双倾台以 T 迹线为轴倾转 α 角获得另一晶带电子衍射花样和明场像, 由此得到 W_1 , 而 α 角可根据上述的方法, 通过 x 轴和 y 轴的倾角可计算得到; 值得注意的是, 要判断特征平面是向左倾斜, 还是向右倾斜. 这可通过倾转试样 α 角后迹线宽度的变化来判断, 即宽度变大时说明图 3.42 所示的特征平面的倾斜方向是正确的, 如果宽度变小了, 说明图 3.42 所示的特征平面的倾斜方向相反了. 另一个要注意的是, 面朝 T 方向看, 倾转 α 角时的顺时针方向还是逆时针方向, 本例是逆时针方向.

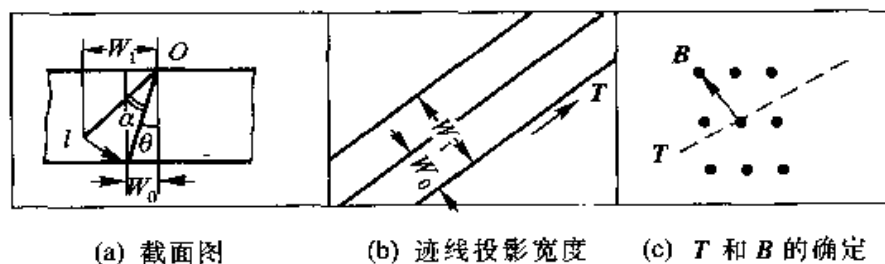


图 3.42 倾转法测定特征平面指数

(3) 将 α 、 W_0 和 W_1 代入 (3.33) 式求出 θ 角. 由图 3.43 可知, 特征平面的法线 A 和与迹线方向垂直的 $B(h_n k_n l_n)$ 所构成的平面垂直于 $T(h_T k_T l_T)$, 由此可根据极图确定特征平面的法线 A 的指数;

(4) 在图 3.44 所示的极图中标出 T 对应的极点和晶带轴大圆, 而 B 和 A 的极点必在该大圆上. 把 $B(h_n k_n l_n)$ 的极点标出, 然后面朝 T 方向看, 绕 T 逆时针方向转 θ 就在该大圆上得到 A 的指数.

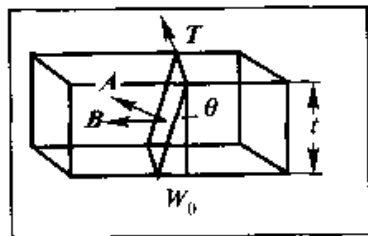


图 3.43 T 、 A 和 B 之间的关系

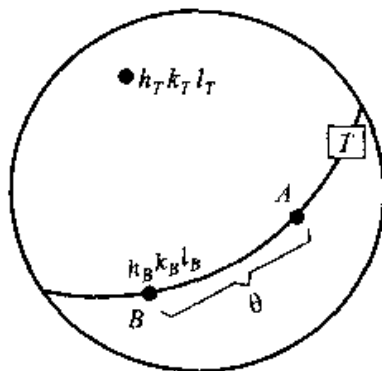


图 3.44 借极图求特征平面指数

显然, 如果样品的厚度被测出, 由图 3.43 可知, 通过 W_0 和厚度的比值就可确定 θ 角, 不需要通过二次倾转. 上述方法的精度主要取决于是否

十分严格得绕待测平面的迹线倾转,由此影响到测定的 α 角与实际的 α 角的偏差. 由于通常的特征平面是已知在某个范围,如在面心立方晶体中的滑移面通常为 $\{111\}$,我们只需测定 $\{111\}$ 中具体的某一晶面而已. 同样在测定惯习面也是如此. 完全未知、特殊的特征平面指数的测定的正确性必须有理论来支持.

三、惯习面测定方法^[17]

现以三元形状记忆陶瓷 $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 马氏体相变的惯习面的测定为例详细说明测定的方法.

采用共沉淀法制得纳米尺寸 $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 粉末. 将所得的 $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 颗粒在 200 MPa 压应力下形成方坯,在 1500 °C 空气中烧结 6 小时后在 1200 °C 中退火 30 分钟以消除内应力. 样品首先被磨至 30 μm ,然后抛光. 为了防止样品在抛光过程中断裂,将 Mo 环用环氧树脂粘于样品上. 将制得的样品最后进行离子减薄和镀碳膜,得到可用于 TEM 观测的样品.

用 JEM 100 - CX II 型透射电子显微镜进行图像观察和电子衍射分析,加速电压为 100 keV. 用 Dmax - rC X 射线衍射仪测定 $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 中 t 相(四方结构,母相)和 m 相(单斜,马氏体)的晶格常数,结果列于表 3.10 中,将其用于 WLR 理论的惯习面计算. 实验过程中的磁转角用 MoO_3 单晶测定.

表 3.10 室温下 $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 陶瓷的晶格常数

成 分	相结构	晶 格 常 数			
		a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$
$8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$	四方	0.512 22		0.519 46	
	单斜	0.518 14	0.519 26	0.537 31	81.102 5

惯习面是马氏体相变重要特征之一. 由 Wechsler、Lieberman 和 Read 提出的 WLR 理论(即马氏体相变晶体学表象理论)已被成功地用于描述 $\text{Ce} - \text{TZP}$ 和 $\text{Y} - \text{TZP}$ 二元系的马氏体相变的晶体学. $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 中新相与母相的点阵对应关系为 LCB(Hayakawa 符号为 CAB),位向关系为

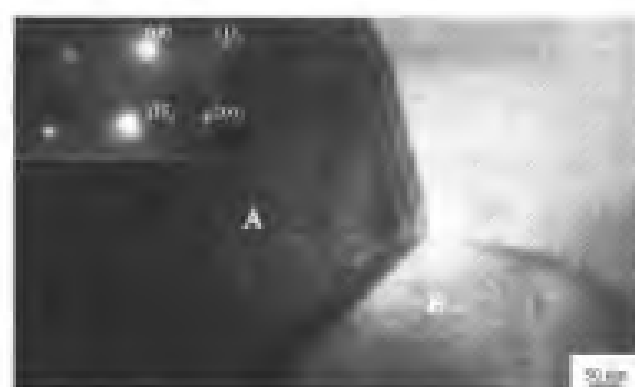
$$(001)_m // (100)_t, [100]_m // [010]_t$$

在表象理论求解过程中,需给定点阵不变切变(LIS)的切变面和切变方向. 然而,目前还未有实验证实氧化锆陶瓷中的 $t \rightarrow m$ 相变遵循哪一个 LIS 体系. 因而,我们假定一系列低指数晶面族 $\{100\}_t$, $\{011\}_t$ 和 $\{111\}_t$,

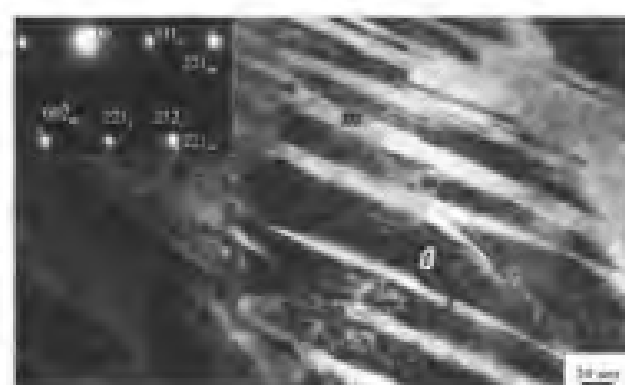
为 LIS 面, LIS 方向在给定 LIS 面上连续变化, 由此计算出 $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 马氏体相变惯习面为 $(0.298\ 45, 0.954\ 43, 0)$, 和 $(0.997\ 39, 0.072\ 24, 0)$, 近似为 (130) , (误差约 1°) 和 (1110) , (误差约 1°).

为了精确测定马氏体相变的惯习面, 样品需通过系统倾转至马氏体的 Edge-on 位置. 在系统倾转的过程中, 拍摄一系列不同晶带轴的选区电子衍射花样. 由于 $8\text{CeO}_2 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 马氏体相变的开始温度为 $-20\ ^\circ\text{C}$, 因而其在室温时为 t 相. 为得到马氏体组织 (m 相), 用聚焦电子束辐照样品, 通过热应力诱发马氏体相变.

图 3.45(a) 是电子束辐照前的 t 相的明场像和左上角插入的电子衍射花样, 其中 A 和 B 为两个不同取向的 t 相晶粒. 图 3.45(b) 为电子束原位辐照后 t 相和 m 相共存的明场像插入的选区电子衍射花样, 证明了电子束辐照产生热应力诱发了 $t \rightarrow m$ 马氏体相变.



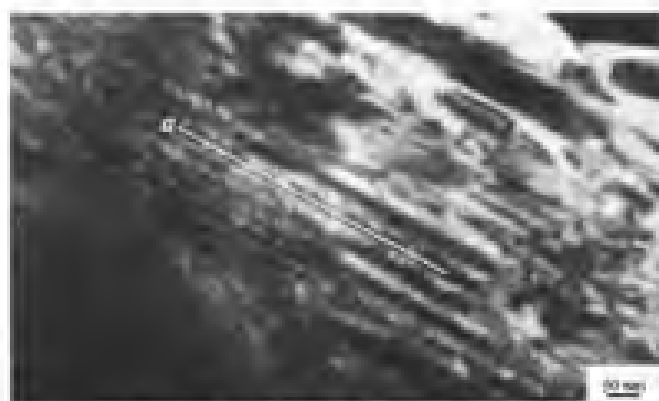
(a) t 相组织



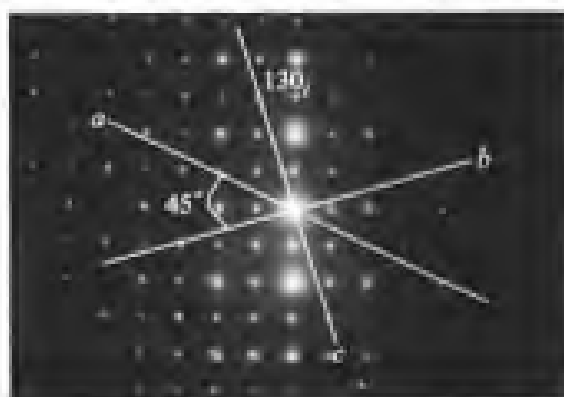
(b) 热应力诱发的马氏体组织

图 3.45 热应力诱发前后的 $8\text{Ce} - 0.5\text{Y} - \text{TZP}$ 陶瓷的组织明场像和插入的电子衍射花样^[11]

为确定理论计算的惯习面 $(130)_\beta$ 和 $(1110)_\beta$ 中哪个为实际的惯习面,最为方便的方法就是得到同时具有 $(130)_\beta$ 和 $(1110)_\beta$ 斑点的 $[001]_\beta$ 晶带轴的衍射花样.为使惯习面处于 Edge-on 位置,样品必须被倾斜至马氏体板条厚度最小的方向.因而样品由 $[0\bar{1}1]_\beta$ 晶带轴方向起始沿 g_{100} 倾斜,经历 $[0\bar{2}3]_\beta$ 、 $[0\bar{1}2]_\beta$,最终转至 $[001]_\beta$.图 3.46(a)显示出惯习面已接近于 Edge-on 位置.由于马氏体板条的厚度在 $[001]_\beta$ 位置时非常窄,而且在完全对称入射时强电子衍射造成明场像较暗的衬度,因而无法得到清晰的 $[001]_\beta$ 晶带轴的明场,因此通常在稍偏离对称入射条件下拍摄明场像.图 3.46(a)中标出的 a 线为惯习面的迹线方向.图 3.46(b)是 $(130)_\beta$ 和 $(1110)_\beta$ 斑点同时出现的 $[001]_\beta$ 晶带轴的电子衍射花样.图 3.46(b)中 b 线段为在补偿旋转角(45°)后惯习面的迹线方向,它的法线方向 c 与 $(130)_\beta$ 斑点相交,由于惯习面是 Edge-on 位置,因此 c 方向就是惯习面的法线方向.因而证明了 $8\text{CeO}_2-0.5\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TZP}$ 马氏体相变的惯习面为 $(130)_\beta$,而不是另一个计算结果 $(1110)_\beta$.



(a) 马氏体惯习面近 Edge-on 时的形貌



(b) 选区电子衍射花样

图 3.46 $8\text{Ce}-0.5\text{Y}-\text{TZP}$ 马氏体相变惯习面的确定^[12]

与已报道的 Ce-TZP 的习惯面 (130), 相比较, 少量 Y 元素的加入虽然明显的改善了其机械性能和形状记忆效应, 但是对其晶体学却没有影响。

3.9 复杂电子衍射花样的特征和标定方法

至此, 我们讨论的花样主要属于简单电子衍射花样, 它们是由单质或均匀(无序)固体中的某一晶带衍射所产生的。许多情况都会产生复杂电子衍射花样。例如, 如果有两种或以上的相, 它们的复合衍射花样就比较复杂; 如果非零层倒易平面产生的衍射花样与零层倒易平面的花样复合在一起, 也使花样复杂化。除此外, 晶体中的孪晶, 固溶体的有序化, 成分的调幅, 晶体的长周期结构等都会得到复杂衍射花样, 这使花样的标定变得困难。但这种复杂花样通常能比简单花样呈现更多的信息。

3.9.1 具有取向关系的电子衍射花样^[18]

图 3.47 是拍摄 650 °C, 5.5 h ANCT + 250 °C, 2 h 时效处理后化合物

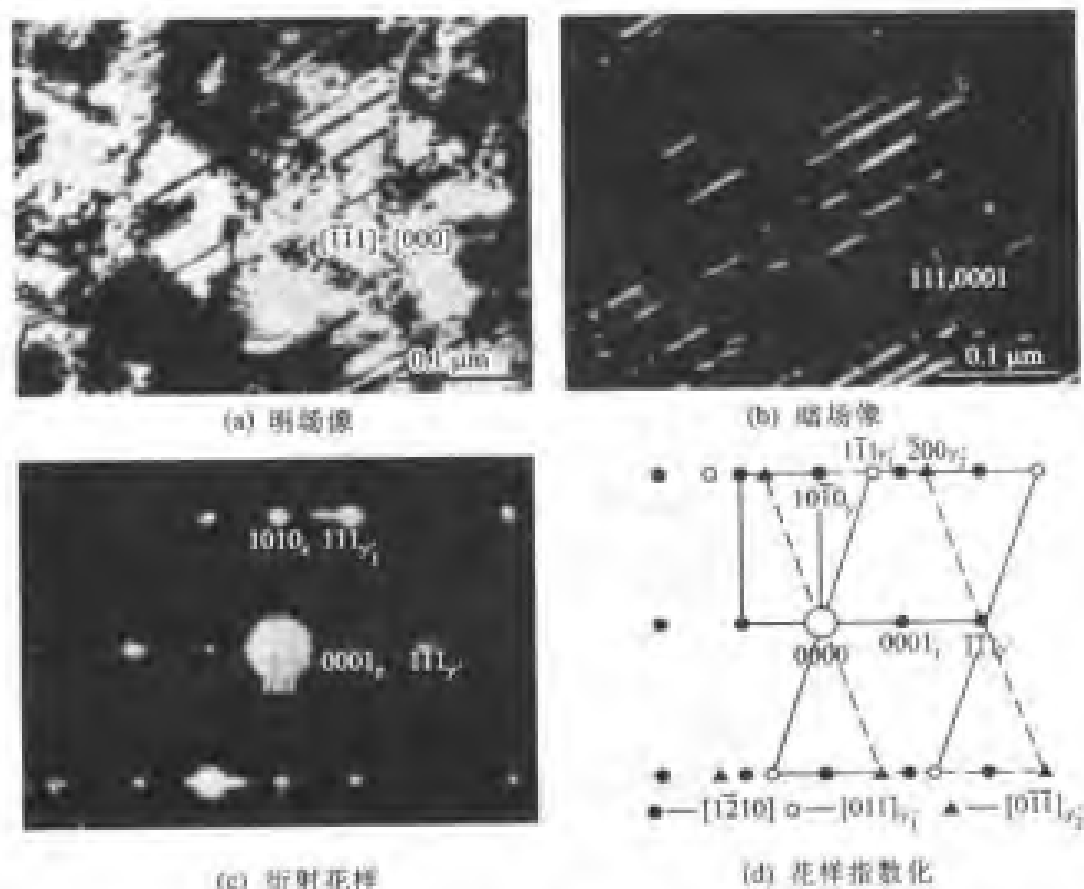


图 3.47 20 钢氮碳共渗时效态化合物“灰区”的形貌和 γ' -Fe₄N 相的鉴别^[18]

层“灰区”的典型取向电子衍射花样(c)及对应区域的衍衬明场像、暗场像(a)、(b),衍射花样标定结果(d),其中以实心圆点表示的呈矩形排列的一套电子衍射花样是 ε 母相的 $[1\bar{2}10]$ 晶带;空心圆点和小三角表示的两套电子衍射花样是 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 相的 $\langle 011 \rangle$ 晶带电子衍射花样,两者呈现以 $\langle 111 \rangle$ 为轴的 180° 旋转对称关系^[16].由图3.47(c)可确定 γ' 相与 ε 相存在如下取向关系:

$$\{0001\}_\varepsilon // \{111\}_{\gamma'} \text{ 和 } \langle 1\bar{2}10 \rangle_\varepsilon // \langle 011 \rangle_{\gamma'}$$

3.9.2 孪晶电子衍射花样^[18,19]

孪晶是两个相同结构的晶体,通过对称操作,其中一个晶体的原子位置可以与另一个晶体的原子位置相重合,两者并呈镜面对称.孪晶在材料中具有重要的作用.我们熟知的孪晶马氏体具有硬而脆的特性.孪晶在形状记忆合金中有重要的作用.例如, $\text{Ni} - \text{Mn} - \text{Ga}$ 磁控形状记忆合金就是通过孪晶界的迁动得以实现的.又如,在 $\text{Fe} - \text{Mn} - \text{Si} - \text{Al}$ 钢中通过孪生诱发塑性(TWIP)可显著提高钢的塑性,这类钢的塑性可高达95%,比传统钢高几倍.

一、孪晶的几何特征^[19]

用一个半径为单位长度的晶球来说明孪晶几何(图3.48).把直角坐标的原点放在球心上,赤道平面(OXY 面)是孪生面(twinning plane),球

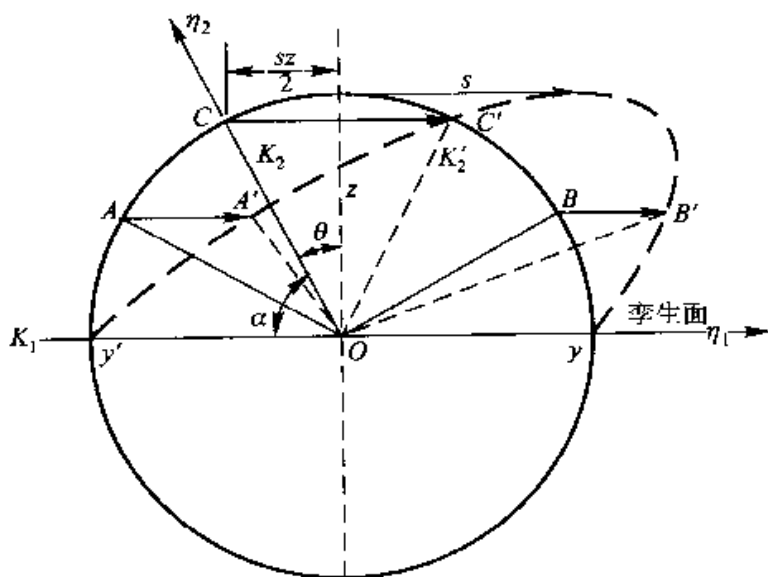


图 3.48 说明孪晶几何的单位球^[17]

的上半部形成孪晶. 在孪生过程中, 赤道平面既不改变形状又不改变位置, 称这个平面就是孪生面, 又称第一不畸变面 (first undistorted plane), 以 K_1 表示. 孪生的切动方向称孪生方向 (twinning direction), 以 η_1 表示. 垂直于 K_1 面并包含 η_1 方向的平面称为切变平面 (shear plane). 孪生切动时, 上半球各点的 X 和 Z 坐标都不改变, 只有 Y 坐标改变. 设球的顶点 ($Z=1$) 切动的距离为 s , 即孪生切变 $s/Z = s$. 在不同的 Z 坐标点的切动距离为 sZ , 即孪生切动的大小与孪生面的距离成正比. 切动后, 上半球变成一个和原来体积相等的椭球.

从图 3.48 看出, 在孪生切动后, 只有一个垂直于切变平面的面在切动前后形状和尺寸不发生改变 (图中的 OC 面), 这个面称第二不畸变面 (second undistorted plane), 以 K_2 表示. K_2 和切变平面的交线以 η_2 表示. 第一不畸变面和第二不畸变面间的夹角记为 α . 和切变平面垂直并和 K_1 的夹角小于 α 的面 (例如图 3.48 中的 OA 面) 在孪生切动后变短; 和切变平面垂直并和 K_1 的夹角大于 α 的面 (例如图 3.48 中的 OB 面) 在孪生切动后变长.

根据图 3.48 可得出孪生切变 s 与 K_1 和 K_2 间的夹角 α 的关系, 即

$$\tan(90^\circ - \alpha) = \frac{sZ}{2} \frac{1}{Z} = \frac{s}{2}$$

式中 $s = 2 \cot \alpha$, K_1 、 K_2 、 η_1 和 η_2 是表述孪生几何的重要参量, 称孪生元素. 在 3 种典型的金属结构中, 按照孪生元素的性质, 可把孪晶分成 4 类. I 类孪晶: K_1 和 η_2 具有有理指数, K_2 和 η_1 具有无理指数; II 类孪晶: K_2 和 η_1 具有有理指数, K_1 和 η_2 具有无理指数; 倒易型孪晶: 若有另一个孪晶, 它的孪生元素为 K'_1 、 K'_2 、 η'_1 和 η'_2 , 如果它和原孪晶的孪晶元素对应相等, 称这类孪晶是原来孪晶的倒易孪晶; 混合型 (有理型孪晶): 4 个孪晶元素均是有理指数. 对称性较高的晶体结构的孪晶一般属于有理型孪晶. 常见的面心立方 (FCC), 体心立方 (BCC) 和密排六方 (HCP) 的孪生元素示于图 3.49, 各种金属的孪生元素列于表 3.11 中.

表 3.11 一些金属的孪生元素

金属	晶体结构	c/a 轴比	K_1	K_2	η_1	η_2	s
Al, Cu Au, Ni Ag, γ -Fe	FCC		$\{111\}$	$\{11\bar{1}\}$	$\langle 11\bar{2} \rangle$	$\langle 112 \rangle$	0.707
α -Fe	BCC		$\{112\}$	$\{\bar{1}\bar{1}2\}$	$\langle 1\bar{1}1 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	0.707
Cd	HCP	1.886	$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	0.17

续表

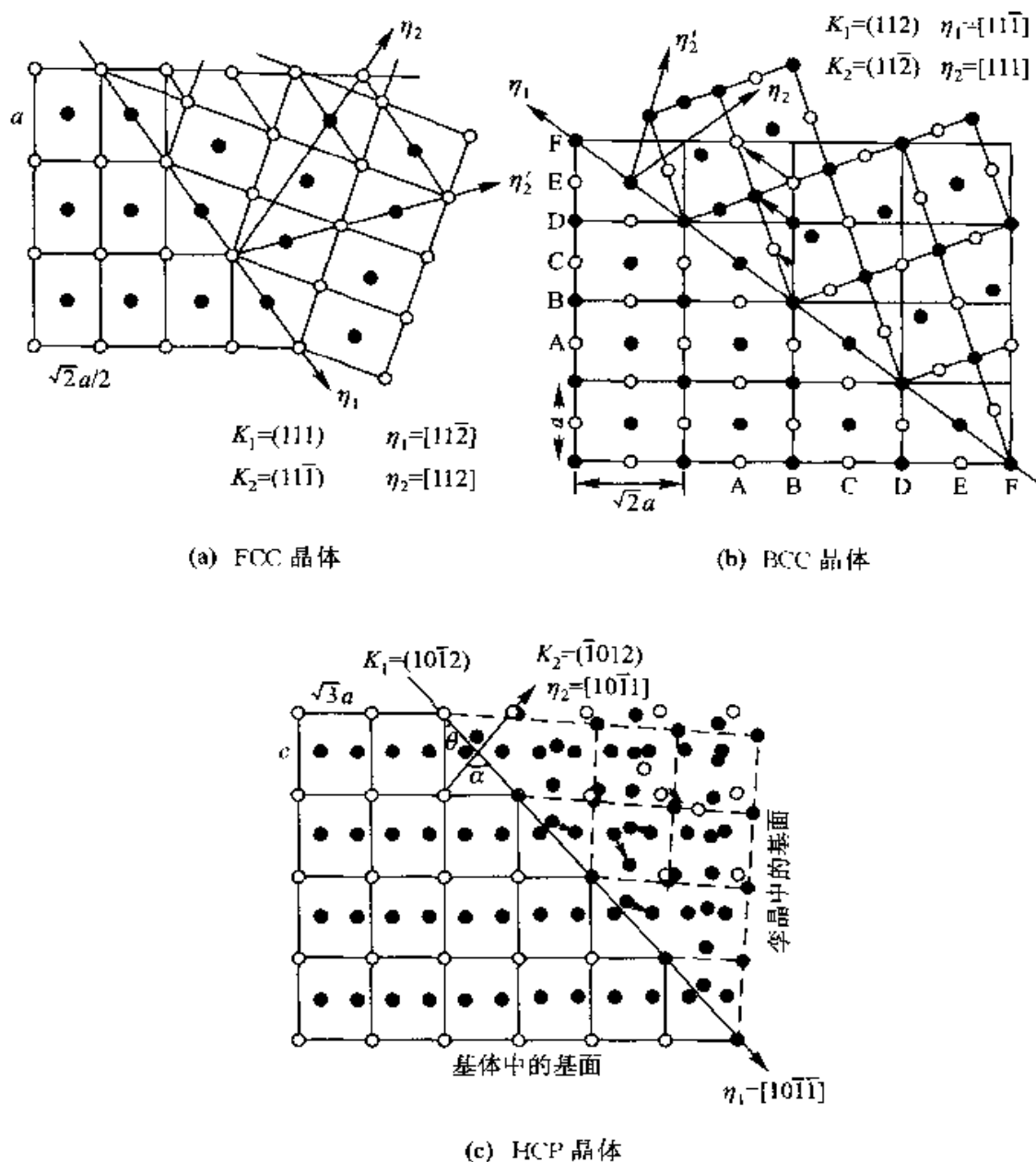
金属	晶体结构	c/a 轴比	K_1	K_2	η_1	η_2	s
Zn	HCP	1.856	$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	$\langle 1011 \rangle$	0.139
Mg	HCP	1.624	$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	$\langle 1011 \rangle$	0.131
Zr	HCP	1.589	$\{11\bar{2}1\}$	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}6 \rangle$	$\langle 1120 \rangle$	0.64
			$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	$\langle 1011 \rangle$	0.167
			$\{1121\}$	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}\bar{6} \rangle$	$\langle 1120 \rangle$	0.63
Ti	HCP	1.587	$\{11\bar{2}2\}$	$\{1124\}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\langle 22\bar{4}3 \rangle$	0.225
			$\{10\bar{1}2\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	$\langle 1011 \rangle$	0.167
			$\{1121\}$	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}6 \rangle$	$\langle 1120 \rangle$	0.638
Be	HCP	1.568	$\{1122\}$	$\{11\bar{2}4\}$	$\langle 1128 \rangle$	$\langle 22\bar{4}3 \rangle$	0.225
			$\{1012\}$	$\{\bar{1}012\}$	$\langle 10\bar{1}1 \rangle$	$\langle 1011 \rangle$	0.199

通过上述分析可归纳以下孪晶几何特征：

- (1) 孪晶面为孪晶部分与基体部分的交界面,该面上的原子在切变过程中为两相共有,保持不变;
- (2) 孪晶和基体以孪晶面为镜面,通过镜面反映对称操作,可使孪晶中的原子和基体中的原子完全重合;
- (3) 孪晶和基体以孪晶面的法向(孪晶轴)为二次对称轴,通过绕孪晶轴旋转 180° 可以与基体完全重合(旋转对称中可以有不同的旋转角,但 180° 旋转孪晶是最常见的,故本书只讨论 180° 旋转孪晶)。

孪晶可以分为生长孪晶和形变孪晶。生长孪晶是在晶体生长过程中形成,如退火时形成的孪晶;而形变孪晶是在形变过程中以切变方式形成的孪晶,如形变孪晶、马氏体孪晶。不管是生长孪晶还是切变孪晶,它们的几何性质是相同的。图 3.50 给出面心立方和体心立方的常见的孪晶电子衍射花样²⁰。

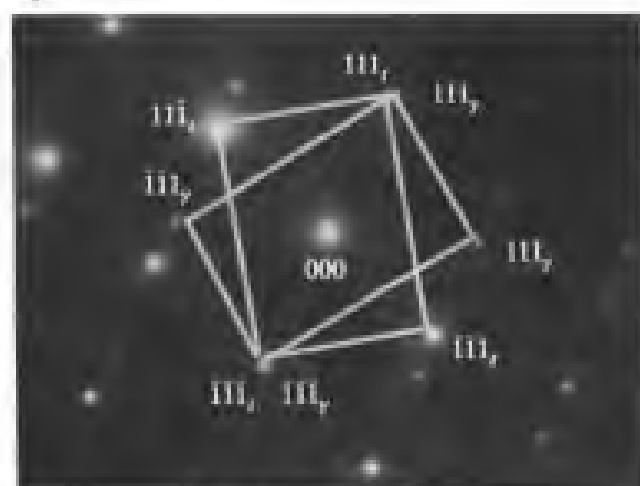
在拍摄孪晶花样时我们通常使孪晶面平行于电子束方向(即使孪晶面处于 edge on),这样的电子衍射花样含有孪晶轴方向,以致可以直接呈现以孪晶轴为 2 次旋转轴的对称孪晶花样。我们只要标出一套衍射花样作为基体花样,然后将基体的衍射斑点绕孪晶轴旋转 180° 就得到相同指数的孪晶斑点。基体花样晶带轴方向与孪晶呈 180° 反转。尽管我们在第四章将会给出面心和体心立方晶体的孪晶转换矩阵,由此可计算出任意晶带的孪晶电子衍射花样,但是不仅使花样的标定变得复杂,而且孪晶的

图 3.49 三种晶体结构的孪生元素¹¹⁷

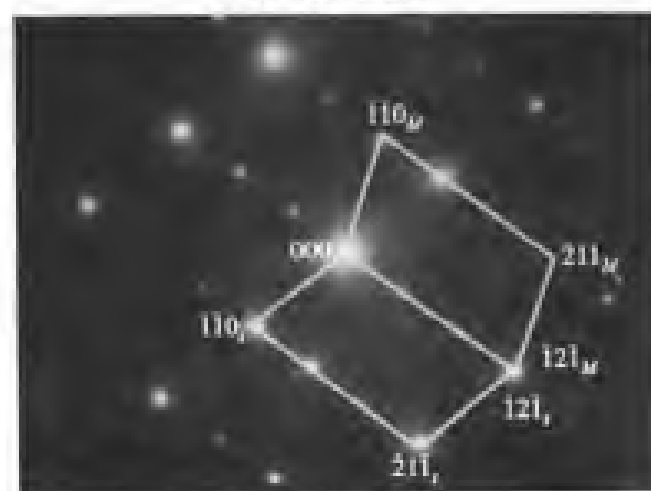
对称性从花样不能体现出来,因此拍摄孪晶面平行于电子束方向的花样是最重要的。

二、不同变体导致的 180°孪晶关系

在这里需要指出的是,导致具有 180°旋转对称的孪晶花样的不仅是生长孪晶和机械孪晶,而且不同变体的相,当它们具有 180°旋转对称关系时也会出现具有孪晶对称的花样。例如,图 3.51¹⁸ 是渗氮 20 钢中析出



(a) FCC 奥氏体



(b) BCC 马氏体

图 3.50 两种常见晶体的孪晶花样^[16]

相 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 的明场像 (a)、中心暗场像 (b), 通过迹线分析表明, γ' 相是沿 ε 母相的 $\{0001\}$ 面以细片状析出 [如图 (a) 中的箭头所示], 厚度约为几个纳米, 这样小的尺寸在光学显微镜和扫描电子显微镜下是无法观察到的。当采用 γ' 相 $[011]$ 晶带中 111 斑点作中心暗场, 仅某些 γ' 相呈亮衬度 [图 3.51 (b)], 而用 $[01\bar{1}]$ 晶带中的 200 作中心暗场像, 则另一些 γ' 相细片呈亮的衬度 [图 3.51 (c)], $[011]$ 晶带花样与 $[01\bar{1}]$ 晶带呈孪晶对称关系 [图 3.51 (d)], 但中心暗场像表明, 这种孪晶对称关系并没有发生在一个片内, 而是发生在这些片之间。

在上述分析的基础上, 我们提出面心立方 γ' 相从 ε 母相中析出的模型, ε 母相是 $abab\cdots$ 顺序堆垛, 而 γ' 相则是 $abcabc\cdots$ 顺序堆垛, 因此 γ' 相从 ε 母相析出时, ε 母相的一些 $\{0001\}$ 面只需位移 $\frac{3}{a}\langle 10\bar{1}0 \rangle$, 就可以形

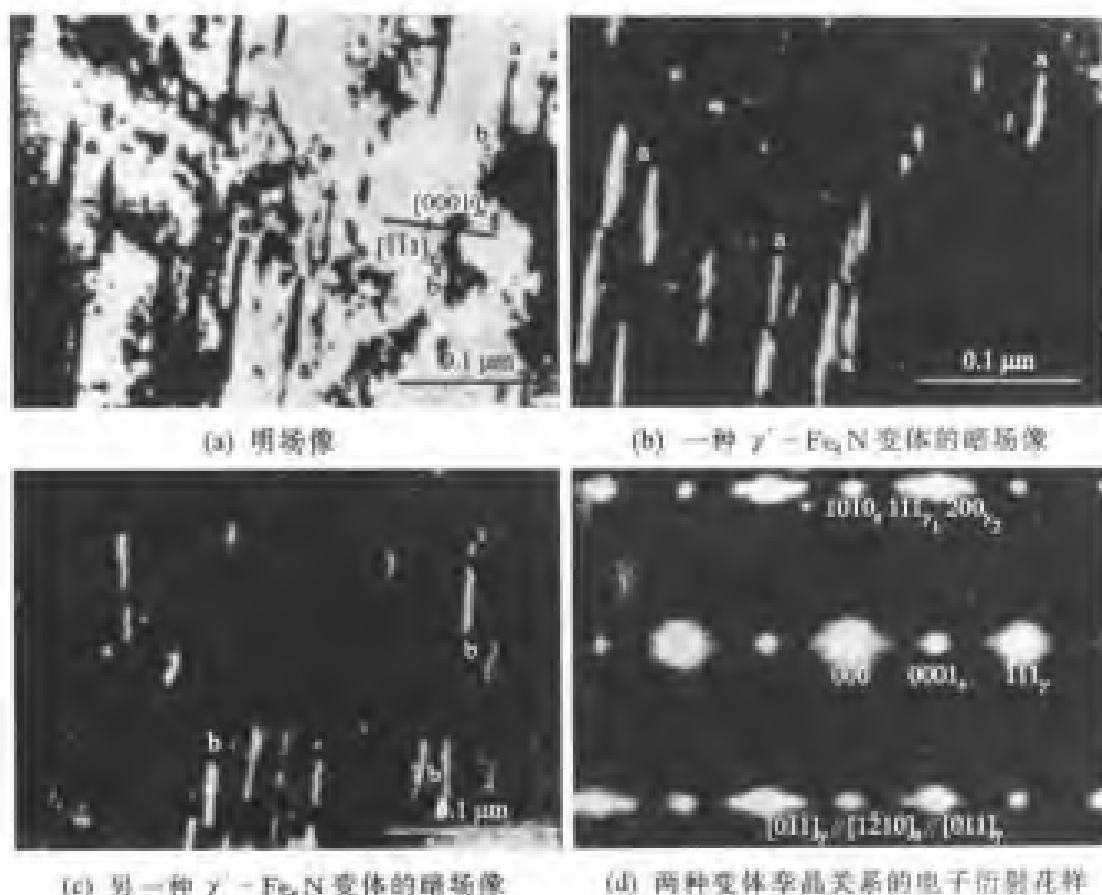


图 3.51 γ' - Fe_4N 相形貌及薄片间呈孪晶关系的电子衍射花样^[14]

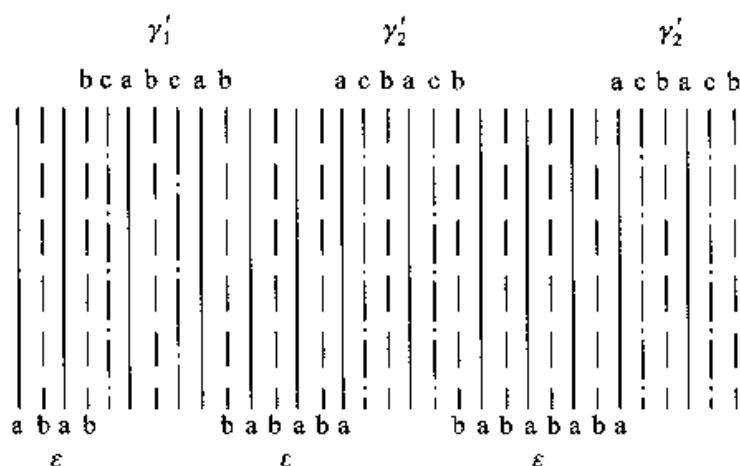
成 abc 堆垛方式, 成为 γ' 相的生长核心, 再通过氮碳原子的短程扩散, 重新分布而形成 γ' 相。而且, γ' 薄片之间的 180° 旋转对称关系通过图 3.52 也可清楚地得到解释, 所以它是不同于面心立方中的生长孪晶关系。

3.9.3 高阶劳厄花样^[14, 21]

在电子衍射中, 爱瓦尔德球半径远大于能产生衍射的倒易矢量 g 的模, 因而在倒易原点附近, 能产生衍射的这部分爱瓦尔德球面可近似地看做是一个平面, 实际是一个弯曲的球面。在这基础上, 如果衍射晶体的点阵常数较大, 倒易空间中倒易平面的间距就较小; 如果晶体很薄, 倒易阵点扩展成很长的倒易杆, 此时与爱瓦尔德球面相接触的并不只是零层倒易平面, 与之平行的上层或下层的倒易平面上的倒易杆均有可能和爱瓦尔德球面相接触, 由此还可能形成所谓的高阶劳厄区。

一、广义晶带定理和高阶劳厄花样的标定^[14]

1. 广义晶带定理

图 3.52 从 ϵ 母相析出的 γ' -Fe₃N 薄片及其 180° 旋转对称关系的模型

以 FCC 晶体为例说明:我们已知 FCC 立方晶体结构对应的倒易点阵为体心立方,如图 3.53 所示.倒易点阵可看成由一系列平行的倒易平面堆垛而成.以垂直于 $[001]$ 方向的倒易平面为例:前已推出,对 $[uvw]$ 晶带内的任一晶面 (hkl) ,均满足晶带定理: $hu + kv + lw = 0$.

上述晶带定理仅适用 (uvw) 零层倒易平面的倒易矢量 (g_{hkl}) .例如: $(001)_0^*$ 的 g_{200} ,

$$0 \times 2 + 0 \times 0 + 1 \times 0 = 0$$

现在考查零层倒易平面上方一层中 g_{111} 和 $[001]$ 之间关系,即

$$hu + kv + lw = 1 \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 1 = 1$$

再考查零层倒易平面上方第二层中 g_{002} 和 $[001]$ 之间关系,即

$$hu + kv + lw = 0 \times 0 + 0 \times 0 + 1 \times 2 = 2$$

同理考查零层倒易平面下方一层中 $g_{1\bar{1}\bar{1}}$ 和 $[001]$ 之间关系,即

$$hu + kv + lw = 1 \times 0 + 1 \times 0 + (-1) \times 1 = -1$$

由此可推广得到:

对于在 $[uvw]$ 方向上与零层倒易平面平行的第 N 层倒易平面中的倒易矢量 g_{hkl} ,必满足:

$$hu + kv + lw = N \quad (3.34)$$

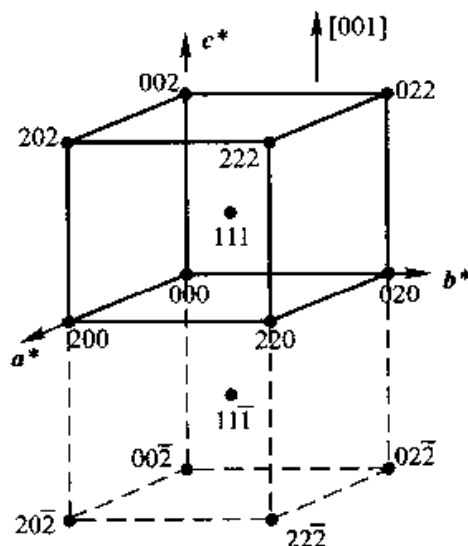


图 3.53 BCC 倒易点阵

其中 $N=0, \pm 1, \pm 2$, 上式称为广义晶带定理. 由此我们把上述第 N 层倒易平面称为 N 阶劳厄带, 如 $N=+1$, 称为 $+1$ 阶劳厄带, 并记作 $(uvw)_+^*$, 如 $N=-1$, 称为 -1 阶劳厄带, 并记作 $(uvw)_-^*$, 如 $N=0$, 称为零阶劳厄带, 并记作 $(uvw)_0^*$.

上面通过列举法得到广义晶带定理, 下面将对广义晶带定理进行推导. 由图 3.54 可得

$$\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{n}_0 = Nd_{uvw}^*$$

从正、倒空间的互为倒易性质可知

$$|\mathbf{r}_{uvw}| = \frac{1}{d_{uvw}^*}$$

上面两式两边相乘得

$$\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{n}_0 \cdot |\mathbf{r}_{uvw}| = N$$

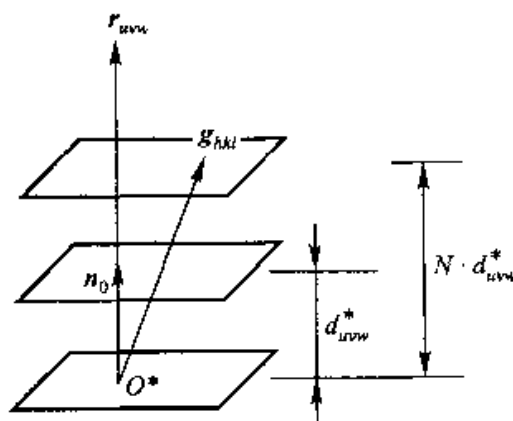


图 3.54 广义晶带定理推导原理图

即 $\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{uvw} = N$, 展开后就得 (3.34) 式的广义晶带定理.

2. 高阶劳厄花样的标定^[2].

高阶劳厄花样标定有多种方法, 但基本原理都是求高阶倒易点在零阶倒易平面上的投影位置, 找出投影位置和高阶倒易阵点指数之间的关系.

如图 3.55 所示, 设 N 阶倒易平面上一倒易阵点 $R(h_R, k_R, l_R)$ 投影到零阶倒易平面上的位置为 P 点, 均以倒易矢量表示之, 则有

$$\mathbf{R} = \mathbf{Q} + \mathbf{P} \quad (3.35)$$

$\mathbf{Q}$ 为零层至 R 所在倒易平面间的垂直倒易矢量. P 点在倒空间的坐标 (即指数), 可以从它相对零阶斑点 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的位置确定之, 即

$$\mathbf{P} = x\mathbf{g}_1 + y\mathbf{g}_2 = x[h_1 k_1 l_1]^* + y[h_2 k_2 l_2]^*$$

$$= \begin{bmatrix} 9.697 & -4.849 & 0 \\ -4.849 & 9.697 & 0 \\ 0 & 0 & 24.85 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4.85 \\ 4.85 \\ 24.85 \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 5 \end{bmatrix}$$

由六方晶面间距公式得

$$d_{(115)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}} = 0.08396 \text{ nm}$$

$$d_{(111)^*} = \frac{1}{r_{[111]}} = \frac{1}{\sqrt{a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2w^2}} = 1.70 \text{ nm}^{-1}$$

对 HCP, 假设 $N=1$, (通常从 $N=+1$ 尝试)

故 $z = Nd_{(111)^*} \times d_{(115)} = 0.08396 \text{ nm} \times 1.70 \text{ nm}^{-1} = 0.1427$

将有关各值代入(3.39)式得

$$\begin{bmatrix} h_H \\ k_H \\ l_H \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 5 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.1427 \\ 0.72 \\ 0.14 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.0027 \\ 0.0027 \\ -0.0065 \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

即和 P 点对应的高阶倒易阵点 R 指数为 (100) , 根据 $-g_1 = [\bar{1}01]$, 由此可得

$$g_{100} + (-g_1) = 001$$

依次可求出一阶劳厄的其他斑点(面心立方、体心立方和密排六方高阶劳厄标准电子衍射花样, 见附录5)。

在上述计算中假设了 $N=+1$, 这样就存在 N 值选择的一般原则。

在广义晶带定理($hu + kv + lw = N$)中 $[uvw]$ 是零层劳厄花样的晶带轴, 可通过零层花样的标定得到, 因此, 一般原则为: 通过 hkl 的选择, 得到尽可能低的 N 绝对值, 即尝试 $|N|$ 值小的, 对于无点阵消光结构, 高阶的阶次是连续的整数 $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$, 则从 $N = \pm 1$ 开始, 一般从 $N = +1$ 开始(因为正一阶劳厄带最易与爱瓦尔德球相截); 对于具有点阵消光的结构, 有时 $N = \pm 1$ 不存在, 则从 $N = \pm 2$ 开始。

例如面心立方(FCC)结构, hkl 总为全奇或全偶, 因此:

(1) 当 $[uvw]$ 三指数为两奇一偶时, 例如 $[uvw] = [123]$, 则不论 h, k, l 为全奇或全偶, N 必为偶数, 故最近倒易层的阶次只能是 ± 2 , 例如: $(hkl) = (200), N = 2; (hkl) = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), N = -2$ 。

(2) 当 $[uvw]$ 三指数为两偶一奇或三奇时, 例如 $[uvw] = [302]$, 高阶的阶次 N 值可奇可偶, 其中最低为 $N = \pm 1$, 如 $(1\bar{1}\bar{1}), N = 1; (\bar{1}31), N = -1$, 但是这一层的斑点指数必为全奇。

同样,其他具有点阵消光的结构也有类似的情况.

再如体心立方(BCC)结构,BCC能产生衍射的 (hkl) 三指数之和必为偶数.因此:

(1) 当 $[uvw]$ 三指数为全奇时, N 必为偶数,例如 $[uvw] = [113]$,若 $(hkl) = (200)$, $N = 2$; $(hkl) = (0\bar{2}0)$, $N = -2$;

(2) 当 $[uvw]$ 三指数为两偶一奇时,存在 $N = \pm 1$,例如 $[uvw] = [421]$,若 $(hkl) = (\bar{1}21)$,则 $N = 1$; $(hkl) = (0\bar{1}1)$, $N = -1$.

二、高阶劳厄花样的应用

1. 物相的确定^[1]

由于零层倒易平面(零阶劳厄带)对应的电子衍射花样仅给出晶体的二维晶体学信息,因此一幅花样有时可以标定为不同晶体的晶带指数,则就是所谓的偶合不唯一性.例如,TiC(FCC, $a = 0.435\text{ nm}$)的 $(112)_0^*$ 和 Mo_2C (HCP, $a = 0.306\text{ nm}$, $c = 0.498\text{ nm}$)的 $(1\bar{1}0)_0^*$ 的花样配置完全相同,所以单靠零阶斑点花样无法确定是哪一种晶体,但是两者高阶劳厄带斑点在零层倒易平面上的投影位置是不同的,由此可清楚鉴别两者,如图3.57所示.注意在FCC TiC的 $[uvw] = [112]$ 晶带中,由于三指数为两奇一偶,故不存在 $N = \pm 1$,因此最可能的是正二阶劳厄带.

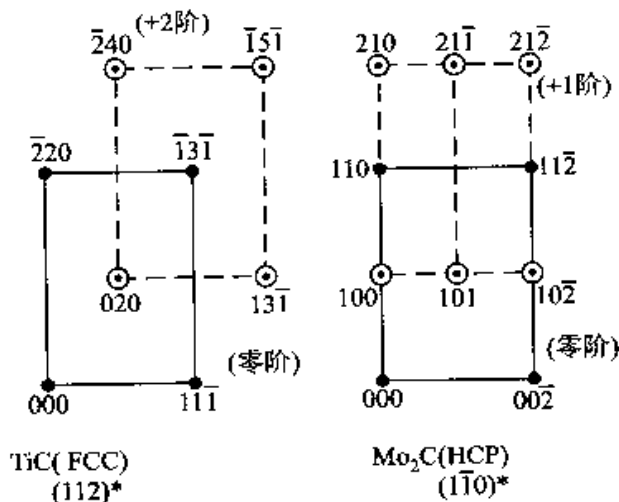


图 3.57 TiC 和 Mo_2C 高阶劳厄带斑点在零层倒易平面上的投影位置比较

2. 厚度和点阵常数的估计

在对称入射的条件下,测量零阶斑点区最外缘斑点的 R_0 ,可以大致估计样品晶体的厚度 t ,如图 3.58 所示.最外缘斑点偏离参数 $s \approx 1/t$,由 $\triangle O^*GG' \sim \triangle O^*DO$ 可得

$$\frac{s}{g} = \frac{g/2}{k}$$

即

$$\frac{1/t}{1/d} = \frac{1/2d}{1/\lambda}, d = \sqrt{\frac{\lambda t}{2}}$$

因为

$$R_0 d = \lambda L$$

所以

$$R_0 = \frac{\lambda L}{d} = L \sqrt{\frac{2\lambda}{t}}, t = \frac{2\lambda L^2}{R_0^2} \quad (3.44)$$

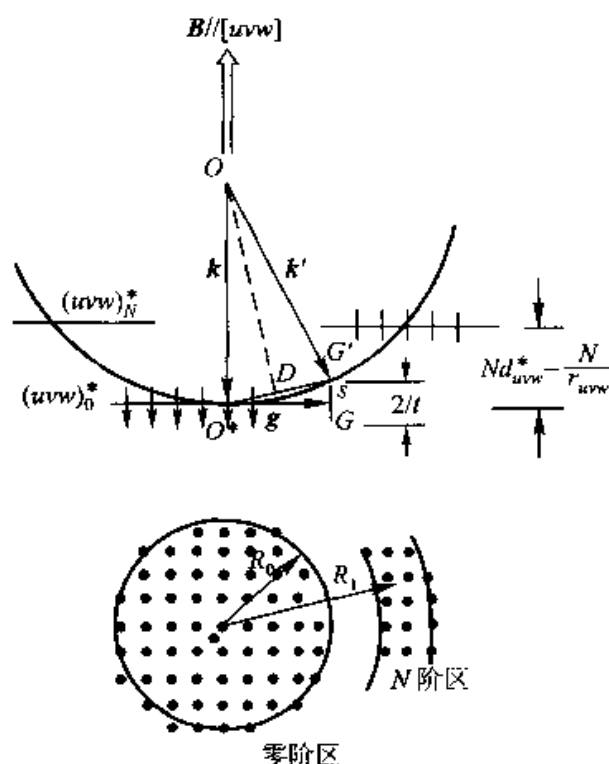


图 3.58 利用高阶劳厄斑点区测定样品厚度和晶体点阵常数的原理图

同理,测量第 N 阶劳厄带斑点区中心部位的 $|R_1|$,由于该倒易截面与 $(uvw)_0^*$ 的间距为 $Nd_{uvw}^* = N/r_{uvw}$ (其中 r_{uvw} 是指数为 $[uvw]$ 的矢量 ($r_{uvw} = ua + vb + wc$) 的长度),由图可知,用 N/r_{uvw} 替代上式中的 $1/t$,即可得

$$R_1 = L \sqrt{\frac{2\lambda N}{r_{uvw}}} \quad (3.45)$$

由此求出 r_{uvw} ,根据立方晶系的矢量模的求解公式: $r_{uvw} = a \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$,就可求出立方晶体的点阵常数.而对于正交点阵,如果摄取 $B//[001]$ 条件下的高阶劳厄带花样,则有: $r_{uvw} = d_{001} = c$ 代入式(3.45),由此可计算出晶体的点阵常数 c ,而点阵常数 a 已有零层衍射花样求出.

3.9.4 超点阵衍射花样^[1,2]

原子有序分布的固溶体或类似的化合物称为有序固溶体或超点阵. 超点阵内各类原子将分别占据固定的位置, 此时的结构因子计算与所对应的无序结构时就不同. 例如, 镍基高温合金中 γ' [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$] 是一种重要的沉淀强化相, 它和基体(γ)都是面心立方结构晶体, 但 γ' 为有序金属间化合物, 其 Ni 原子分布在面心位置, 而 Al 或 Ti 在立方体晶胞八个角上(假定 Ti 只取代 Al 的位置), γ 和 γ' 晶胞中的原子分布如图 3.59 所示.

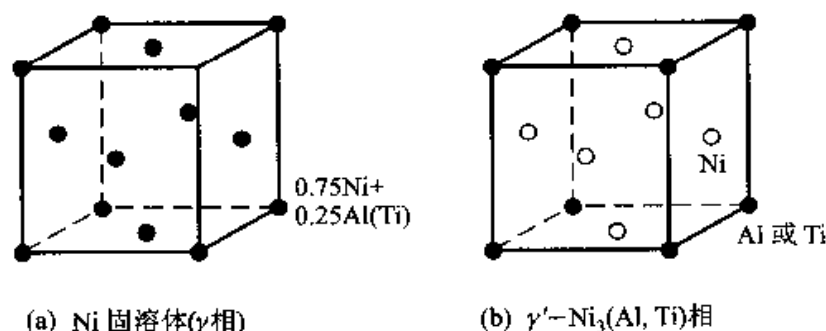


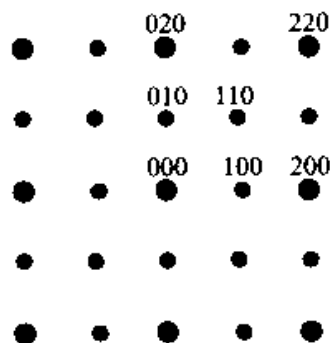
图 3.59 Ni 固溶体(γ)与 γ' 相晶胞中各类原子占据的位置

面心立方结构晶胞中有四个原子. 在无序的情况下, 对 h, k, l 全奇或全偶的晶面组, 结构振幅 $F_\gamma = 4f_{\text{平均}}$. 例如, 含 0.25 Al(或 Ti)的 Ni 固溶体, $f_{\text{平均}} = 0.75f_{\text{Ni}} + 0.25f_{\text{Al(Ti)}}$. 当 h, k, l 有奇有偶时, $F_\gamma = 0$, 发生消光.

可是在 γ' 相中, 晶胞内这四个位置分别确定地由一个 Al(Ti) 和三个 Ni 原子所占据. γ' 相的结构振幅为

$$F_{\gamma'} = f_{\text{Al(Ti)}} + f_{\text{Ni}} [e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]$$

所以, 当 h, k, l 全奇全偶时, $F_{\gamma'} = f_{\text{Al(Ti)}} + 3f_{\text{Ni}}$; 而当 h, k, l 有奇有偶时, $F_{\gamma'} = f_{\text{Al(Ti)}} - f_{\text{Ni}} \neq 0$, 并不消光. 在无序固溶体的衍射花样中不出现的斑点在有序超点阵中出现了, 这些额外斑点就称为超点阵斑点, 它们的强度较弱. 图 3.60 是镍基高温合金中基体 γ 和 γ' 相的 $[001]$



晶带的电子衍射花样示意图, 图中 010, 110, 100 即为 γ' 相的超点阵斑

图 3.60 镍基高温合金中基体 γ 和 γ' 相的 $[001]$ 晶带的电子衍射花样示意图

点, γ' 的基本反射斑点和 γ 相的斑点相重. 图 3.61 给出 Inconel 718 合金基体 γ 和 γ' 相的 $[111]$ 晶带的电子衍射花样.



图 3.61 Inconel 718 合金基体 γ 和 γ' 相的 $[111]$ 晶带的电子衍射花样

如果间隙原子在空间有序地排列, 会形成间隙型超点阵 (如 Fe_3N , Fe_3N 等), 它和置换型超点阵一样也会产生超点阵斑点 (材料常见的几种晶体结构见附录 6)。

3.9.5 二次衍射花样^[1,16,22,23]

二次衍射是一种动力学现象. 由于原子对电子的散射作用远比 X 射线强, 当电子束在晶体里传播时, 晶面组 $(h_1k_1l_1)$ 的衍射束 D_1 可以作为新的人射束使另一晶面组 $(h_2k_2l_2)$ 发生衍射, 这就是二次衍射现象 (或双衍射). 参看图 3.62(a), 如果二次衍射很强时, 还可以作为入射束再发生衍射, 这就是所谓的多次衍射. 显然, 如果 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 之间发生二次衍射, 则在花样中除了透射斑点 $T(000)$ 和这两组晶面的一次衍射斑点 $D_1(h_1k_1l_1)$ 和 $D_2(h_2k_2l_2)$ 以外, 还有二次衍射斑点 D' , 如图 3.62(c) 所示.

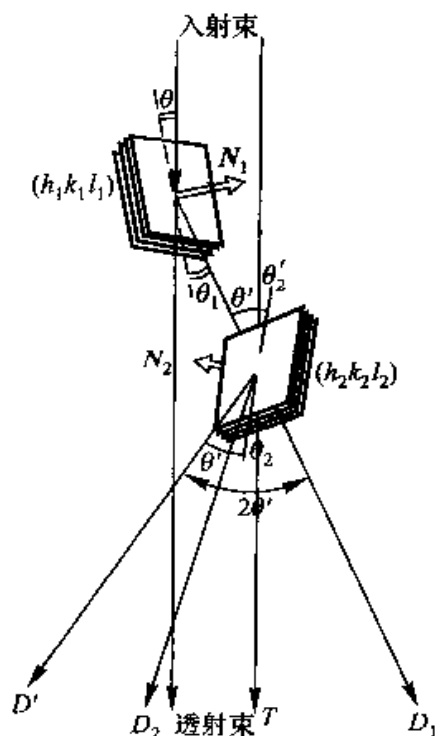
在爱瓦尔德球作图法中, 以 D_1 为入射束使 g_2 发生二次衍射, 就相当于将倒易原点移至 G_1 处, 并将 g_2 平移至 G_1G' , 其端点 G' 恰在反射球面上, 于是出现新的倒易矢量 $g' = \overrightarrow{O^*G'}$. 由图 3.62(b) 和 (c) 显见:

$$g' = g_1 + g_2$$

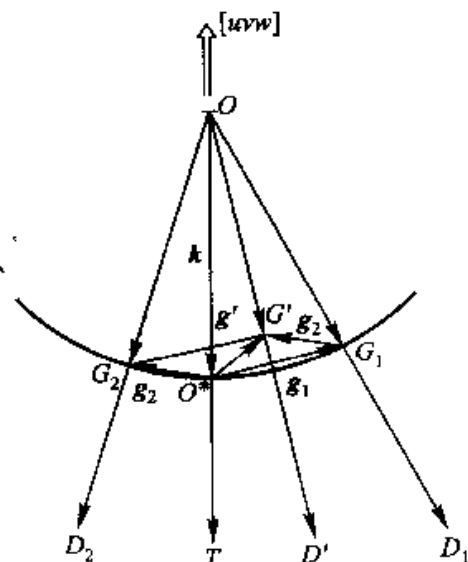
在衍射花样中, R' 和 R_1 、 R_2 之间也必有同样的关系. 于是, 二次衍射斑点 D' 的指数为

$$h' = h_1 + h_2, k' = k_1 + k_2, l' = l_1 + l_2$$

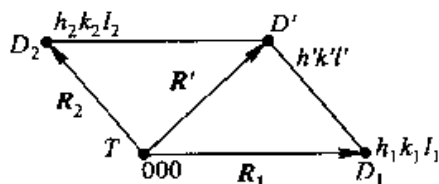
如果晶体的 $(h'k'l')$ 晶面组的结构振幅为零(消光), 即阵点 G' 的权重原来为零, 那么双衍射将导致花样出现额外的衍射斑点.



(a) 双衍射斑点的产生



(b) 在爱瓦尔德球中表示双衍射的产生



(c) 双衍射斑点的标定

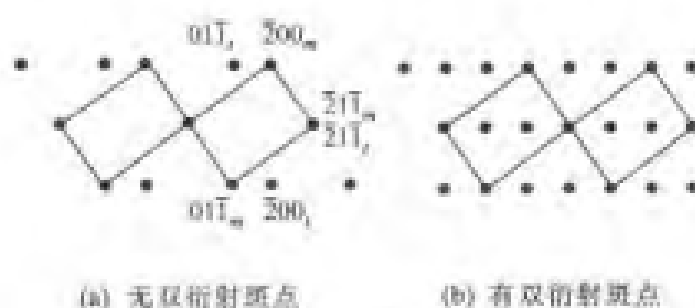
图 3.62 双衍射斑点的产生及其几何特征 ($g' = g_1 + g_2$)

如图 3.63(a) 所示的密排六方晶体中 $[2\bar{1}10]$ 晶带中 $\{0001\}$ (图中用 A 表示), $\{0001\}$ 的结构振幅为零, 但通过二次衍射可产生 $\{0001\}$ 斑点 [图 3.63(b)], 产生二次衍射的 $\langle 2110 \rangle$ 晶带衍射花样见图 3.40(a) 所示. 而面心立方和体心立方晶体中的二次衍射斑点和一次衍射斑点相重, 不出现额外的斑点, 仅使衍射斑点的强度发生变化; 但存在孪晶时则不同, 图 3.64(a) 和 (b) 分别表示体心立方 $\langle 011 \rangle$ 位向二次衍射产生前后的孪晶花样示意图. 实际的衍射花样见图 3.64(c) 马氏体孪晶花样^[18].

若在基体和析出物之间产生二次衍射将使花样变得更复杂. 例如

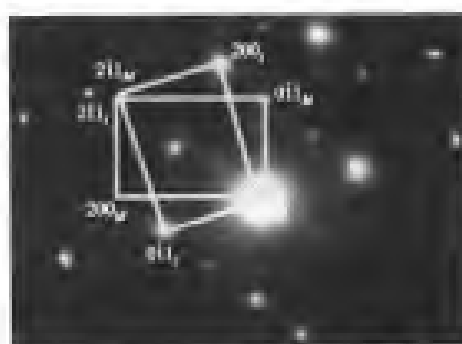


图 3.63 密排六方中双衍射产生额外的禁射斑点



(a) 无双衍射斑点

(b) 有双衍射斑点



(c) 具有双衍射斑点的马氏体孪晶电子衍射花样

图 3.64 体心立方晶体(110)晶带花样在双衍射产生前后的对比

Al-Mg-Si 合金中基体 α (Al) 固溶体和时效析出的 Mg_2Si 共存时的初次衍射如图 3.65(a) 所示, 图中大的斑点代表 α (Al) 固溶体反射, 小的斑点代表 Mg_2Si ; 若以 α (Al) 固溶体的 P 斑点作为二次衍射源, 则原始花样变成图 3.65(b) 所示; 同理, 如图中 α (Al) 固溶体的每个衍射斑点作为二次衍射源, 总的合成花样如图 3.65(c) 所示。

在电子显微镜技术发展的早期, 由于仪器的分辨本领尚不足以直接分辨晶格条纹像, 曾利用双衍射所提供的 Moiré 条纹 (Moiré fringes) 或称

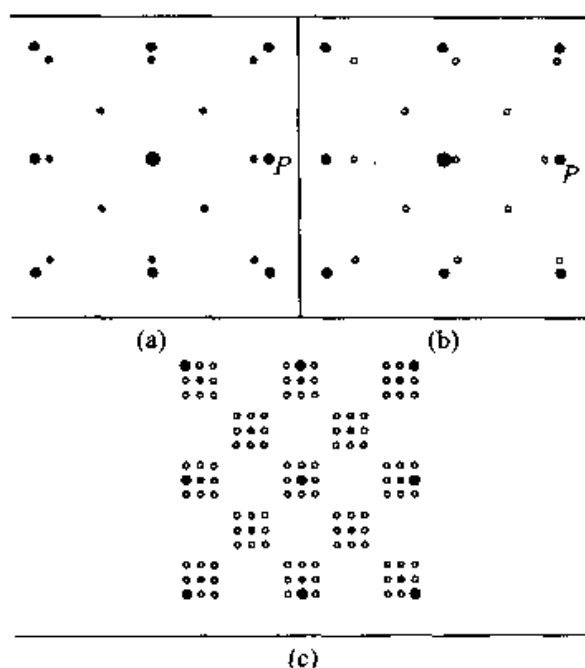


图 3.65 Al-Mg-Si 合金中基体 $\alpha(\text{Al})$ 与析出相 Mg_2Si 共存时的双衍射花样形成过程

“水纹图形”(Moiré pattern)间接地显示晶面的规则排列和缺陷. 其方法是把两片不同晶体的单晶薄膜叠在一起, 让晶面间距稍有不同的两组晶面互相平行[图 3.66(a)], 则双衍射斑点的倒易矢量所对应的晶面间距为

$$d' = \frac{1}{\Delta g} = \frac{1}{|g_1 - g_2|} = \frac{1}{|1/d_1 - 1/d_2|} = \frac{d_1 d_2}{|d_2 - d_1|} \quad (3.46)$$

在物镜背焦面上的物镜光阑孔套住中心斑点和双衍射斑点, 使透射束与双衍射束在像平面上复合, 两波的干涉产生 Moiré 条纹. 由于干涉图像中的条纹间距比晶面间距大得多[见图 3.66(a)], 因此能显示出晶面的规则排列和缺陷. 这种图形称为平行 Moiré 条纹(parallel Moiré fringes). 如果把两片相同的单晶薄膜相对旋转一个极小的角度 β 后叠在一起[图 3.66(b)], 则所得的水纹图形间距为

$$d' = \frac{1}{\Delta g} = \frac{1}{2g_1 \sin \frac{\beta}{2}} \approx \frac{d}{\beta} \quad (3.47)$$

这种图形称为旋转 Moiré 条纹(rotation Moiré fringes). 通常的情况是既存在不同晶面间距又存在旋转角 β [图 3.66(c)], 则条纹间距为

$$d' = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{(d_2 - d_1)^2 + d_1 d_2 \beta^2}} \quad (3.48)$$

这种图形称为通常 Moiré 条纹 (general Moiré fringes). 值得指出的是, 上述三种情况的 Moiré 条纹均垂直于 Δg .

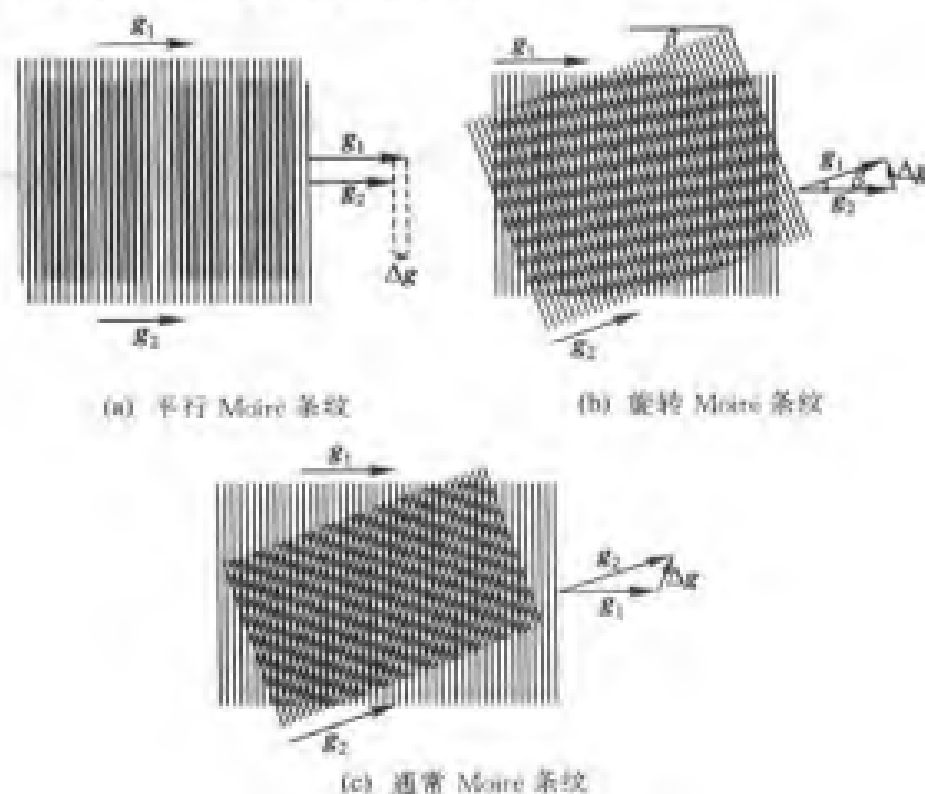


图 3.66 Moiré 条纹形成原理图

在高分辨电子显微镜出现后, 利用高分辨成像技术直接获得品格条纹像已不是一件难事 (见第六章), 以后已摒弃 Moiré 条纹来间接显示晶面的规则排列和缺陷. 但在多相金属薄膜的衍衬图像中, 两相的界面上有时可发现因双衍射而造成的这种 Moiré 条纹. 在多相或多晶薄膜的高分辨像中, 除了实际晶面的品格条纹像外有时也会出现比实际晶面间距大的 Moiré 条纹, 应注意它们对分析带来的干扰或作用.

3.9.6 调幅结构的电子衍射花样^[24]

在调幅分解中, 当成分发生周期性调制时, 调制周期就会在衍射花样上出现边带斑点 (sideband spots), 即在沿调制方向主斑点的两侧出现卫星斑点, 它们与对应主斑点的间距 (Δ_s) 是反比于调制的波长 λ_s . 具有调幅分解的 Mn-Cu 合金, 它的调幅结构形貌和选区电子衍射花样显示在

图 3.67 中。

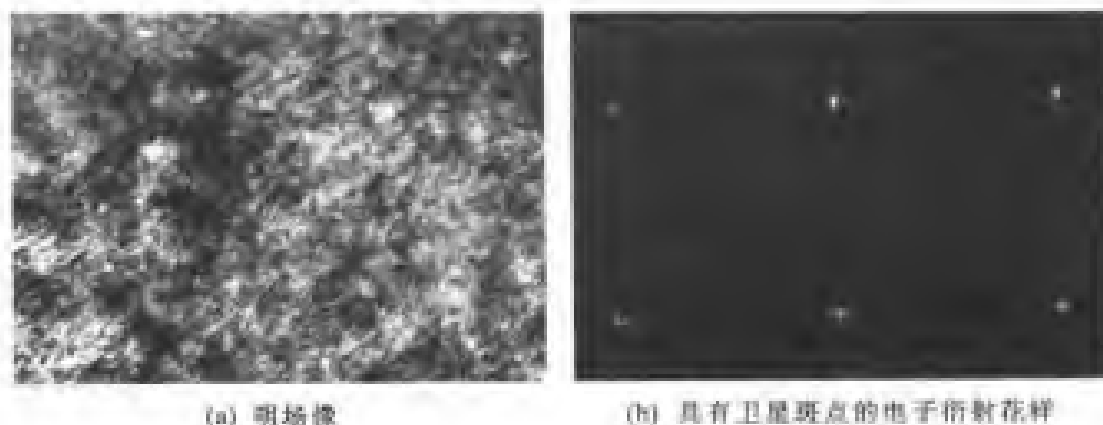


图 3.67 Mn-Cu 合金中调幅分解组织

在调幅分解中,成分周期波动沿弹性软的方向发生,在立方晶体结构的金属中一般是 $\langle 001 \rangle$ 。若取 $h00$ 反射,则有

$$\lambda_r = \frac{ha}{h^2 + k^2 + l^2} \times \frac{g}{\Delta_g} \quad (3.49)$$

式中 a 是点阵常数, g/Δ_g 可从衍射花样直接得到,即 000 到 hkl 斑点的距离与卫星斑点到 hkl 斑点的距离之比。类似的方法可以用到调幅的 $0k0, 00l$ 方向。为了精确测量,含有调制方向的对称位向花样应该选择, Δ_g 的方向是平行于立方晶体中 $\langle 001 \rangle$ 的调制方向,例如图 3.67 中的 $[100]$ 和 $[010]$ 。用上述的方法测量 λ_r 比在形貌图像测量更方便,原因有二:① g/Δ_g 与衍射花样的相机常数(或称放大倍率)无关;② 在选区衍射中 λ_r 分布的平均值可直接获得,不需要对形貌图像中的分布 λ_r 进行统计。

3.9.7 长周期结构的电子衍射花样^[3,16]

在晶体点阵的周期上再叠加一个新的更长的周期,这种结构称为长周期结构。例如, AuCu II 的结构可看做在 b 方向上,每隔 5 个 AuCuI 单胞有一个 $[1/2, 0, 1/2]$ 位移。因此每隔 10 个 AuCuI 单胞就重新回到原来的位置。这种结构可以看做是点阵常数 b 扩大 10 倍的超点阵结构,也可以看做在晶体点阵的周期上再在 b 方向上叠加一个 10 倍于晶体点阵的长周期,如图 3.68 所示。

长周期结构的电子衍射的特征是在基体衍射斑点外,还出现一系列间隔较密、排列成行的衍射斑点,这是容易理解的。在正交晶系中,晶体点

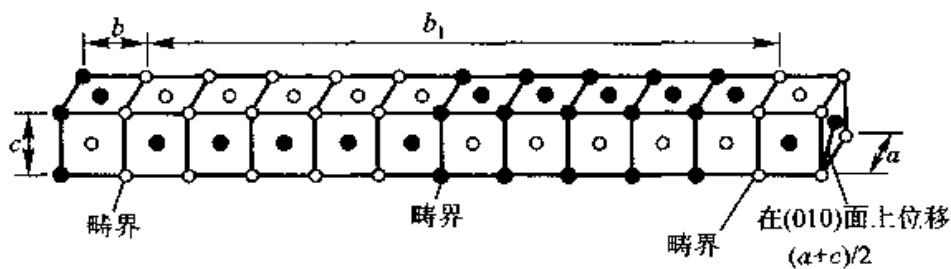


图 3.68 CuAu II 超点阵

阵在一个方向的周期是 a , 相应的倒易点阵的周期是 $1/a$, 电子衍射斑点间的距离正比于 $1/a$. 在点阵周期上叠加一个新的更长的周期 La , 就会出现间距相当于 $1/La$ 的衍射斑点列, 从这些长周期衍射斑点的间距与基体衍射斑点间距的比值, 可简便地看出长周期结构的周期.

密排原子层在空间堆垛成长周期结构称为多型结构. 密堆结构在晶体学中常常用密排原子层的堆垛来说明. 把同类原子当做等径钢球, 在平面上构成六角密排层, 如图 3.69 所示. 密排层的堆垛位置只有 A、B 和 C 三种. 若其中一层位置为 A (图 3.69), 继续堆垛时不是在 B, 就是在 C 位置. 这种密堆的特点是不能在同类位置连续堆垛两次, 只能三种位置错开. 密排层的长程有序堆垛种类繁多, 有的多到数百层,

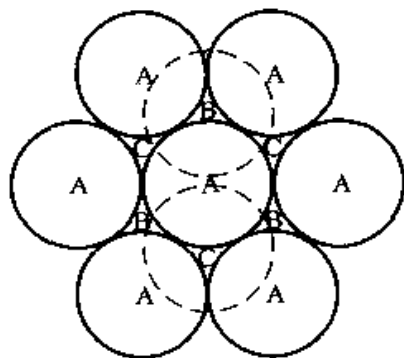


图 3.69 密堆的三种位置

但其中最基本的不外乎两种. 一种是 ABCABC... 顺序的堆垛, 一般认为是面心立方点阵沿 $\langle 111 \rangle$ 方向密排层的堆垛, 但也可看做是菱面体沿 $[111]_R$ 方向的 $3R$ 堆垛. 另一种是六角密排结构沿 $[0001]$ 方向的 ABAB... 顺序的堆垛. 在这些密排层的堆垛中很容易出现层错, 例如在 C 层上引入一个 B 层而不是 A 层, 则形成 $ABC \perp BCABC$, 因为就近邻而言 ($\perp$ 表示错排), 在 C 层上堆垛一层 A 或一层 B 是等价的, 只是次近邻不同面异. 在层错附近, ABC... 的顺序遭到局部的破坏, 出现 BCBC 局部的六角密堆顺序. 如果这些层错是长程有序排列, 可以降低整个系统的能量, 产生稳定的基体结构. 根据层错的周期不同和一个周期内密排层的堆垛方式不同, 可以产生众多密堆结构. 由于多型的各种结构能量差别很小, 因此通常几种结构共存.

1. 多型结构描述的基本参数

多型结构的特征描述通过下面例子加以说明. 例如某种多型结构如下:

$$\begin{array}{c} E \\ \overbrace{A B C B C A C A B A B C B C A C A B \cdots} \\ \underbrace{\vee \vee \wedge \vee \vee \wedge \vee \vee \wedge \vee \vee \wedge \vee \vee \wedge \vee \vee} \\ L \end{array}$$

用字母表示出一种多型结构排列位置的循环, 分别表明位置周期层数 E 与顺序周期层数 L ; 用符号“ $\vee$ ”和“ $\wedge$ ”分别表示层间排列顺序的正 ($ABCABC\cdots$) 和反 ($ACBACB\cdots$). 从这两种符号循环中可看出, 存在两种周期: 一种是排列顺序正反变换的循环周期. 这个周期的层数为 3, 一般用字母 L 表示, 其中的正排顺序层数用 m 表示, 反排顺序层数用 P 表示. 显然下式成立:

$$L = m + P$$

另一种周期就是排列位置的循环周期, 它的周期由 $ABCBCACAB$ 组成, 这个排列位置的周期层数用 E 来表示, 此时 $E = 9$. 在这种情况下, $E = 3L$. 然而也有 $E = L$ 的情况, 例如:

$$\begin{array}{c} E \\ \overbrace{A B A B A B \cdots} \\ \underbrace{\vee \wedge \vee \wedge \vee} \\ L \end{array}$$

其中 $E = L = 2$.

2. 多型结构的分类及其判据

多型结构可以按排列顺序的周期层数 L 和排列位置的周期层数 E 之间的关系分为两类. 若 $E = L$ 时, 它与一般六角结构类似, 用“H”表示. 若 $E = 3L$ 时, 它与菱形结构的配置相似. 无论是单层情况, 如 $ABCABC\cdots$ 还是具有相同顺序的三段结构单元, 如 $A\cdots B\cdots C\cdots$ 它们领衔的仍是 $ABCABC\cdots$ 所以用菱形体的字头“R”表示. 上述的第一个例子, $E = 3L$, 即为 R 结构. 第二个例子, $E = L = 2$, 即为 H 结构. R 结构的特点是经过一个排列顺序周期后, 起始位置的类别没有再现, 而必须经过这样三个顺序循环之后, 位置才能再现. H 结构不同, 经过一个顺序循环之后, 起始位置就能再现.

如何判定一个顺序循环之后的位置能否再现, 下面给出判定的公式. 对于 H 结构的判据:

$$\Delta = m - P = 3n$$

或 $\Delta = L - 2P = 3n$

当 $\Delta \neq 3n$ 时, 则为 R 结构. 当 Δ 被 3 除余数为 1 时为 A...B...C... 的情况, 称为正 R 结构; 当余数为 2 时为 A...C...B... 的情况, 称为反 R 结构. 正 R 结构上述第一个例子已给出. 对于反 R 的例子给出如下:

ABCACABCBCABA

其中每个排列顺序循环中 $m = 3, P = 1, \Delta = m - P = 2$.

两种结构的判据式可归纳如下:

正 R 结构: $\Delta - 3\text{INT}(\Delta/3) = 1$

反 R 结构: $\Delta - 3\text{INT}(\Delta/3) = 2$

H 结构: $\Delta - 3\text{INT}(\Delta/3) = 0$

式中 $\text{INT}(x)$ 表示取整函数.

3. 多型结构的表示方法

多型结构目前常用的有两种表示法:

(1) Жданов 表示法

主要表示多型结构各顺序循环的正反排列的层数和各循环的重复次数. 例如: $[(3,1)(1,1)]_3$ 表示该结构有两类排列循环组成的多型结构. 其中第一类是 (3,1), 表示该节中正排 3 次, 反排 1 次; 第二类是 (1,1), 表示正反排各 1 次. 按累积式判据, $\Delta = 2$, 故为 R 结构. 然而, 这样还未构成一个位置的再循环, 因此需要按上述排列顺序再循环 3 次, 位置才能再现. 因而 R 结构的外面括号必须有“3”的下标. 这种表示法清楚地说明结构排列地细节.

(2) Ramsdell 表示方法

表示出位置的循环总层数和结构的基本类型. 例如, 上例 $[(3,1)(1,1)]_3$ 的多型结构用 Ramsdell 方法表示为 18R, 这种方法简便, 但未给出具体排列顺序的特征.

4. 多型结构的 [010] 电子衍射花样

在分析多型结构衍射时, 拍摄六角点阵的 [010] 晶带的电子衍射花样最易揭示多型结构的类型和特征, 因为它包含了多型结构在 c 轴方向上堆垛的信息. 由于在 c 轴方向上, E 为最小的循环周期层数, 因此, 在 $00l$ 点列中, $l = En$, 式中 n 为含零的整数. 用六角坐标系描述六角密排层的多型结构, 此时三种位置的原子 A, B 和 C 的坐标分别为 $0, 0, z_A, 2/3, 1/3, z_B, 1/3, 2/3, z_C$. 在 A, B, C 为同类原子, 或无序分布时, 由结构因子的计算得到 [010] 晶带电子衍射花样有以下的特征:

(1) 无论是 R 结构还是 H 结构, 均存在 $\bar{1}0l, 00l, 10l$, 并且 $10l, \bar{1}0l$ 分布在 $00l$ 两侧;

(2) 对于 R 结构, $\bar{1}0l$ 点列满足 $\bar{h} + k = 3n + 1, l = 3n - 1$; $00l$ 满足 $\bar{h} + k = 3n, l = En$; $10l$ 点列满足 $\bar{h} + k = 3n - 1, l = 3n + 1$; 式中 n 为含零的整数.

(3) 对于 H 结构, $\bar{1}0l$ 点列满足 $\bar{h} + k = 3n + 1, l = n$; $00l$ 满足 $\bar{h} + k = 3n, l = En$; $10l$ 点列满足 $\bar{h} + k = 3n - 1, l = n$; 式中 n 为含零的整数.

从上述的规律, 我们可得到以下的结论;

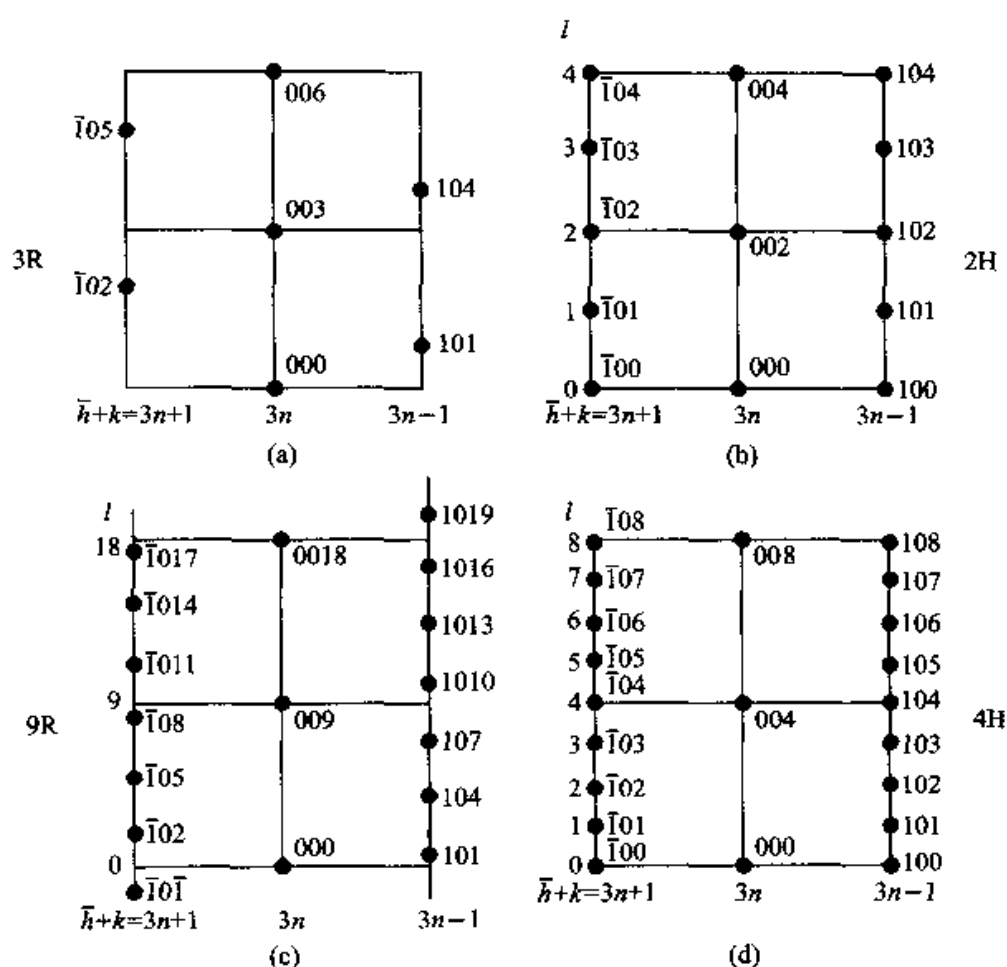
(1) 由于 H 结构的 $[010]$ 晶带电子衍射花样中, l 可取 $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 任意整数, 所以 $10l, \bar{1}0l$ 两列斑点是等高的, 即以 $00l$ 点列对称分布;

(2) 由于 R 结构的 $[010]$ 晶带电子衍射花样中, $\bar{1}0l$ 点中 $l = 3n - 1$; $10l$ 点列中 $l = 3n + 1$, 因此两列斑点本身各自相间的 l 相差 3, 两者斑点以 $00l$ 点列不呈对称分布;

(3) 无论是 R 结构还是 H 结构, $00l$ 中 $l = En$, 所以对于 3R 结构, $00l = 003, 006, 009, \dots$; 对于 9R 结构, $00l = 009, \dots$; 对于 2H 和 4H 结构, $00l = 002, \dots$ 和 $004, \dots$;

(4) 由于多型结构中密堆原子层在空间不同的周期堆垛, 所以对于 R 结构, 在 $00l$ 列的一个斑点的间距内, $\bar{1}0l$ 和 $10l$ 列各自只能有 $E/3$ 个衍射斑点 (这是由 $l = 3n \pm 1$ 所决定的); 对于 H 结构, 在通过 $00l$ 列的间距内, $\bar{1}0l$ 和 $10l$ 列各自只能有 E 个衍射斑点, 或者说 $00l$ 列之间, $\bar{1}0l$ 和 $10l$ 列各自只能有 $E - 1$ 个衍射斑点 (这是由 $l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 任意整数所决定的).

下面将通过例子来说明上述规律的应用. 我们以熟知的面心立方的 3R 结构和 2H 的密排六方为基本结构, 来考察在基本结构中引入周期错排后对 $[010]$ 晶带电子衍射花样的影响, 郭可信对此进行了细致地研究^[3]. 图 3.70(a) 是 3R 结构的 $[0\bar{1}0]$ 晶带电子衍射花样示意图, 图中的六方指数 $(\bar{1}02)$ 斑点对应菱形指数的 (011) 斑点, 其又对应于面心立方指数的 (002) 斑点; 六方指数 (101) 斑点对应于菱形指数的 (100) 斑点, 即对应于面心立方指数的 $(11\bar{1})$ 斑点; 面六方指数 (003) 斑点对应于菱形指数的 (111) 斑点, 也就是对应于面心立方指数的 (111) 斑点. 因此, 密排六方的 $[0\bar{1}0]$ 晶带电子衍射花样对应于面心立方的 $[1\bar{1}0]$ 晶带电子衍射花样. 图 3.70(b) 可从密排六方晶体的标准电子衍射花样中直接得到 (四指数为 $[12\bar{1}0]$ 晶带). 图 3.70(c) 是 9R 结构 ($E = 9$) 的 $[0\bar{1}0]$ 晶带电子衍射花样, 故 $00l$ 为 $009, 0018, \dots, 000$ 与 009 斑点间有 $9/3 = 3$ 个斑点. 图 3.70(d) 是 4H 结构 ($E = 4$), 所以 $00l$ 为 $004, 008, \dots, 000$ 与 004 斑点间, 有 4 个斑点 (含 004 等高的斑点), 而在它们之间的斑点 (不含 004 等高的斑点) 有 $4 - 1 = 3$ 个斑点.

图 3.70 多型结构的 $[010]$ 晶带的电子衍射花样示意图

对比 9R 与 3R、4H 与 2H 结构,由此可看出, $00l$ 仍保持基本结构的衍射特征,而左右两侧的斑点相对于基本斑点发生分裂而增值.斑点分裂的点数和对应的部分多型结构列于表 3.12 中.

表 3.12 多层结构举例

分裂 点数 (L)	斑点 排列	Ramsdell 类别	Жданов 类别	堆垛位置及顺序
1	不对称	3R	$(1,0)_3$	A B C A B C ... V V V V V
			$(0,1)_3$	A C B A C B ... ^ ^ ^ ^ ^
2	对称	2H	$(1,1)$	A B A B A ... V ^ V ^

续表

分裂 点数 (L)	斑点 排列	Ramsdell 类别	Жданов 类别	堆垛位置及顺序
3	不对称	9R	$(2,1)_3$	A B C B C A C A B A ... V V $\wedge$ V V $\wedge$ V V $\wedge$
			$(1,2)_3$	A C B C B A B A C A ... $\wedge$ $\wedge$ V $\wedge$ $\wedge$ V $\wedge$ $\wedge$ V
4	对称	4H	$(2,2)$	C A B A C A B A C ... V V $\wedge$ $\wedge$ V V $\wedge$ $\wedge$
	不对称	12R	$(3,1)_3$	A B C A C A B C B C A B A ... V V V $\wedge$ V V V $\wedge$ V V V $\wedge$
			$(1,3)_3$	A B A C B C B A C A C B A ... V $\wedge$ $\wedge$ $\wedge$ V $\wedge$ $\wedge$ $\wedge$ V $\wedge$ $\wedge$ $\wedge$
	对称	6H	$(3,3)$	A B C A C B A ... V V V $\wedge$ $\wedge$ $\wedge$
6	不对称	18R	$(21)(12)$	A B C B C B A ... V V $\wedge$ V $\wedge$ $\wedge$
			$(4,2)_3$	A B C A B A C A B C A C B V V V V $\wedge$ $\wedge$ V V V V $\wedge$ $\wedge$ C A B C B A V V V V $\wedge$ $\wedge$
			$[(3,1)(1,1)]_3$	A B C A C A C V V V $\wedge$ V $\wedge$
				A B C B C B V V V $\wedge$ V $\wedge$ C A B A B A V V V $\wedge$ V $\wedge$

电子衍射是研究长周期结构的有利工具. 在层数不高的情况下, 即使不进行衍射强度的分析, 仅从衍射斑点的分裂特征就可以快速得知有关堆垛类型及单胞内密排层的层数. SiC 是一种典型的由密排层堆垛而成的层状晶体, Si 原子和 C 原子由共价键紧密结合在一起, 组成一个层状单元. 两个层状单元的间距 $d_1 = 0.251 \text{ nm}$, 相应的倒易距离是 $1/d_1$. 根据层的堆垛方式不同, 可以生成类型繁多的多型体, 目前已发现的已有 100 多种, 但最常见的多型体是 6H, 15R, 4H, 21R 等, 有它们可衍生出大量的多型体. 图 3.71(a) 和 (b) 是将工业用 SiC 研磨成粉制成电镜试样拍摄的 $[010]$ 电子衍射花样. 通过原点的 $00l$ 点列, 两侧分别是 $10l, \bar{1}0l$, 用箭头

表明相当于 $1/d_1$ 的距离. 在图 3.71(a) 中这个距离内有 6 个斑点, 而且排在等高线上, 因此它是 6H 结构的衍射花样. 图 3.71(b) 中衍射斑点不位于等高线上, 在相当于与 $1/d_1$ 的距离内有 5 个斑点, 故为 15R 结构. 注意, 00 l 点列上出现的强衍射斑点是允许的衍射, 分别是 6H 的 006 衍射和 15R 的 0015 衍射, 其他弱的衍射斑点是属于应消光的衍射, 由于多次衍射效应产生二次衍射斑点.



图 3.71 SiC 多型体的 [010] 电子衍射花样

3.9.8 菊池电子衍射花样

一、菊池电子衍射花样的形成原理和特征^[1]

当电子束穿透较厚、缺陷较少的单晶样品时, 在衍射花样中, 除了规则的斑点以外, 还常出现一些亮/暗成对的平行线条, 这就是菊池线. 由此构成的衍射花样称为菊池衍射花样. 因菊池 (S. Kikuchi) 首先发现并对这种衍射现象作了定性的解释, 故此命名. 菊池线的形成原理可由图 3.72 说明. 入射电子在样品内受到两类散射, 一类是相干的弹性散射, 由此产生衍射环或衍射斑点; 另一类是非弹性散射, 即入射电子不仅改变了方向, 而且有能量损失, 这形成了衍射花样中的背景强度. 非弹性散射电子的强度角分布如图 3.72(a) 所示, 图中的散射矢量的长度表示强度, 由此可见, 散射角愈大, 强度愈低.

通常, 原子对电子的单次非弹性散射, 只引起入射电子极少的能量损失 (< 50 eV), 相对于 100 keV (当加速电压为 100 kV 时) 的入射电子能量, 可认为其波长没有发生变化. 由于非弹性散射电子在晶体内呈现三维空间分布, 在符合布拉格条件下, 它们将发生相干散射而使晶面发生衍

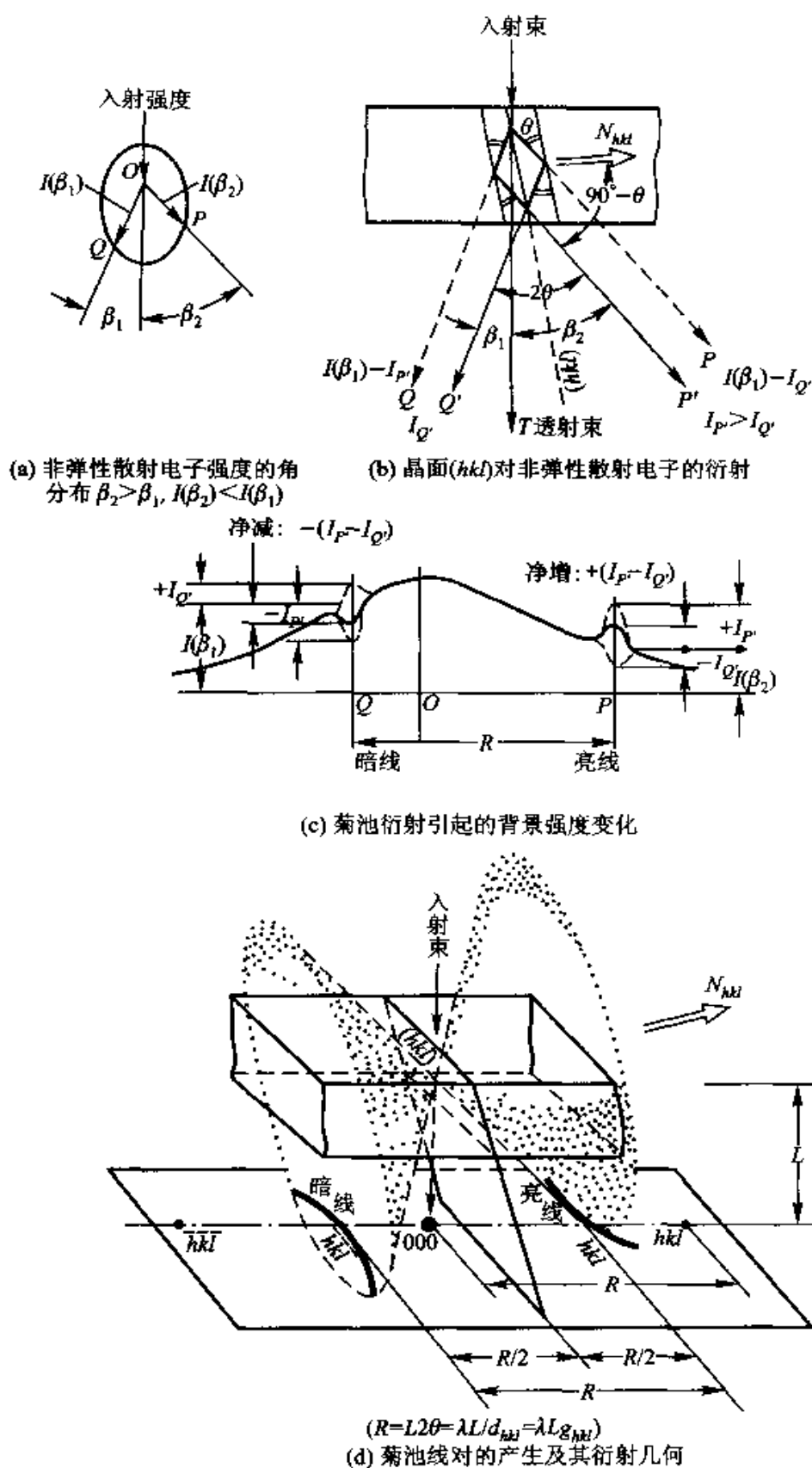


图 3.72 菊池线对的产生及其几何特征

射,如图 3.72(b)所示.如果在 OP 方向上传播的非弹性散射波[散射角为 β_2 ,强度为 $I(\beta_2)$]恰与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 晶面成布拉格角 θ ,则衍射波方向为 Q' 线方向,即平行于图(b)中 OQ ;同时 OQ 方向的非弹性散射波[散射角为 β_1 ,强度为 $I(\beta_1)$]必然导致 (hkl) 晶面的衍射,其衍射方向为 P' 线方向并平行于 OP .由于 $\beta_2 > \beta_1$,所以 $I(\beta_2) < I(\beta_1)$,同时由于衍射强度正比于入射强度,所以 $I_{P'} > I_{Q'}$,因此,在 OP 方向上的背景强度为 $I(\beta_2) - I_{Q'} + I_{P'} = I_P + (I_{P'} - I_{Q'})$,而在 OQ 方向上的背景强度为 $I(\beta_1) - I_{P'} + I_{Q'} = I_Q - (I_{P'} - I_{Q'})$,显然,前者净增强度呈现亮的衬度,后者净减了强度,呈现暗的衬度,如图 3.72(c)所示.考虑到非弹性散射波在三维空间方向上传播,由此产生的 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 晶面的衍射波分别是分布在以它们的法线为轴,半顶角为 $(90^\circ - \theta)$ 的圆锥面,这两个圆锥面与荧光屏(或照相底片)相截为成对的双曲线, P 为亮线, Q 为暗线,如图 3.72(d)所示.由于样品至荧光屏(或照相底片)的距离(即相机长度 L)很大,故交线实际上是一对平行的亮、暗线,称为菊池线对,而且在非对称入射条件下,菊池线对中靠近中心斑点的线为暗线,远离中心斑点的为亮线,这就是菊池衍射花样的形成原理.

由图 3.72(d)可见,菊池线间距 $R = L \cdot 2 \tan \theta \approx L \cdot 2 \sin \theta = L \cdot \frac{\lambda}{d}$,所以菊池线对的间距 R 就等于相应衍射斑点 hkl (或 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$)至中心斑点的距离.线对的垂线与斑点方向 R 平行.同时,菊池线对的中线,即为 (hkl) 晶面与荧光屏的(或相机底片)的交线,亦称迹线(花样中并不显示).由此可见,菊池花样的指数化与单晶斑点花样相同,如果已知相机常数 K ,可通过测出线对距离 R ,计算晶面间距 d .

图 3.73 显示出不同入射条件下菊池线对的位置.应指出的是,在对称入射条件下,因 $\beta_1 = \beta_2 = \theta$, $I_P = I_Q$, $I_{P'} = I_{Q'}$,背景强度的净增和净减为零,则不应出现菊池线对.实际上在线对之间出现暗带,称为菊池带,可能是由于“反常吸收效应”的缘故.

由于菊池线对总是分布在晶体的 (hkl) 晶面两侧,该晶面与荧光屏(或相机底片)的交线总是分别与对应亮、暗线保持 $R/2$ 的距离,所以样品的倾转改变 (hkl) 晶面与入射电子束的方向,菊池线将在荧光屏上随之扫动,显示出菊池衍射花样线对位置十分灵敏地随晶体位向而改变的特点,这与单晶花样中斑点随晶体位向改变,仅发生斑点强度明显变化,而斑点位置基本保持不动的特点不同.两者特点的差异可证明如下.如果晶面 (hkl) 的位向由双光束条件($s=0$)转动 $\Delta\theta$ 角度,斑点的位移为

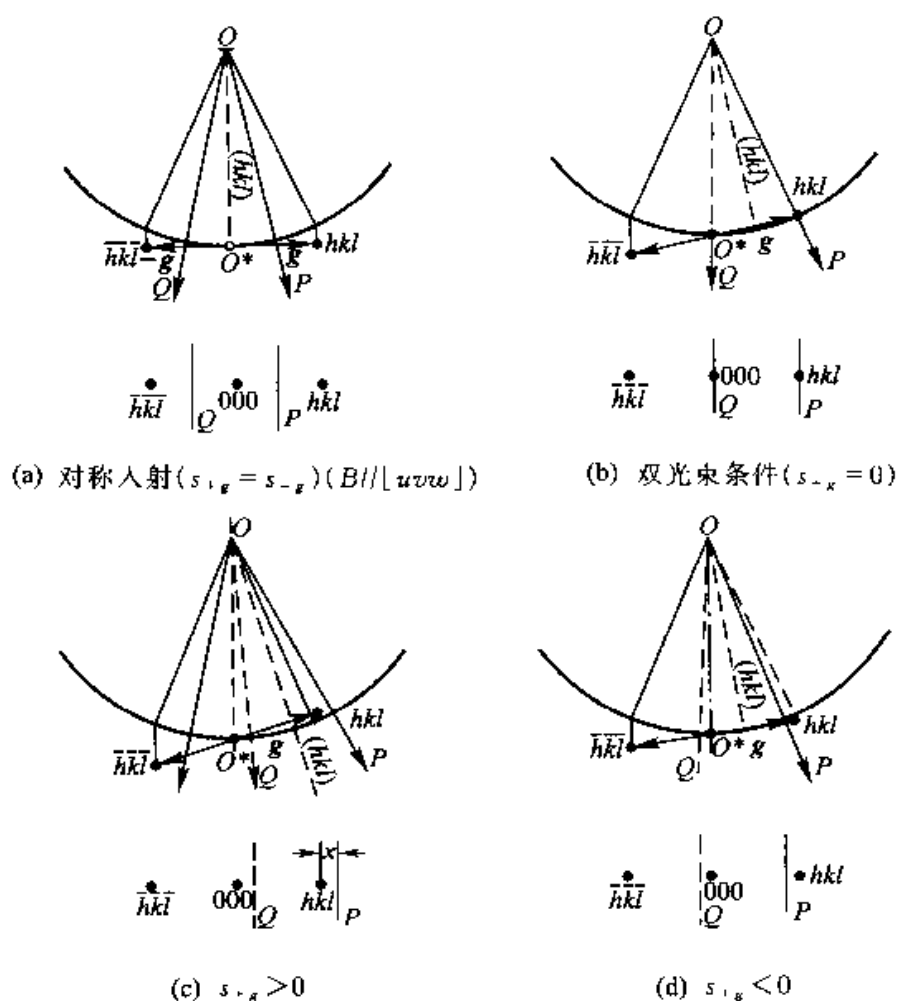


图 3.73 不同入射条件下菊池线对的位置

$$x_s \approx L \left(\frac{g}{k} \right) (\Delta\theta)^2 = L \left(\frac{\lambda}{d} \right) (\Delta\theta)^2 \quad (3.50)$$

由于 $\frac{\lambda}{d} \ll 1, \Delta\theta \ll 1$, 故 x_s 极小以致不能观测到. 菊池线对的位移为

$$x_k \approx L \cdot \Delta\theta \quad (3.51)$$

故在相同的 $\Delta\theta$ 下, $x_k \gg x_s$.

若有几个不同晶面的菊池线对相交, 它们中线(迹线)相交点, 称为菊池极, 它是晶带轴在荧光屏上的投影点. 通常, 在荧光屏上可看到几个晶带的菊池极, 或者说, 在一张底片上可以包括几个菊池极的菊池线(由此给出晶体的三维信息), 把具有各种确定位向下的菊池花样拼接起来, 就可得到如图 3.74 所显示的由 $[001]$ 、 $[011]$ 和 $[111]$ 三个极点为顶点的单位极射投影三角形标准花样, 称为菊池图. 利用菊池图与试样菊池衍射花样对照可直接确定其中菊池极的指数, 以及晶体相对于入射电子束的

位向,并能据此方便地确定样品应采取的倾动方向,以达到预期的晶体另一个新位向.所以,菊池图在晶体样品的透射电子显微分析中是一个非常有用的工具.

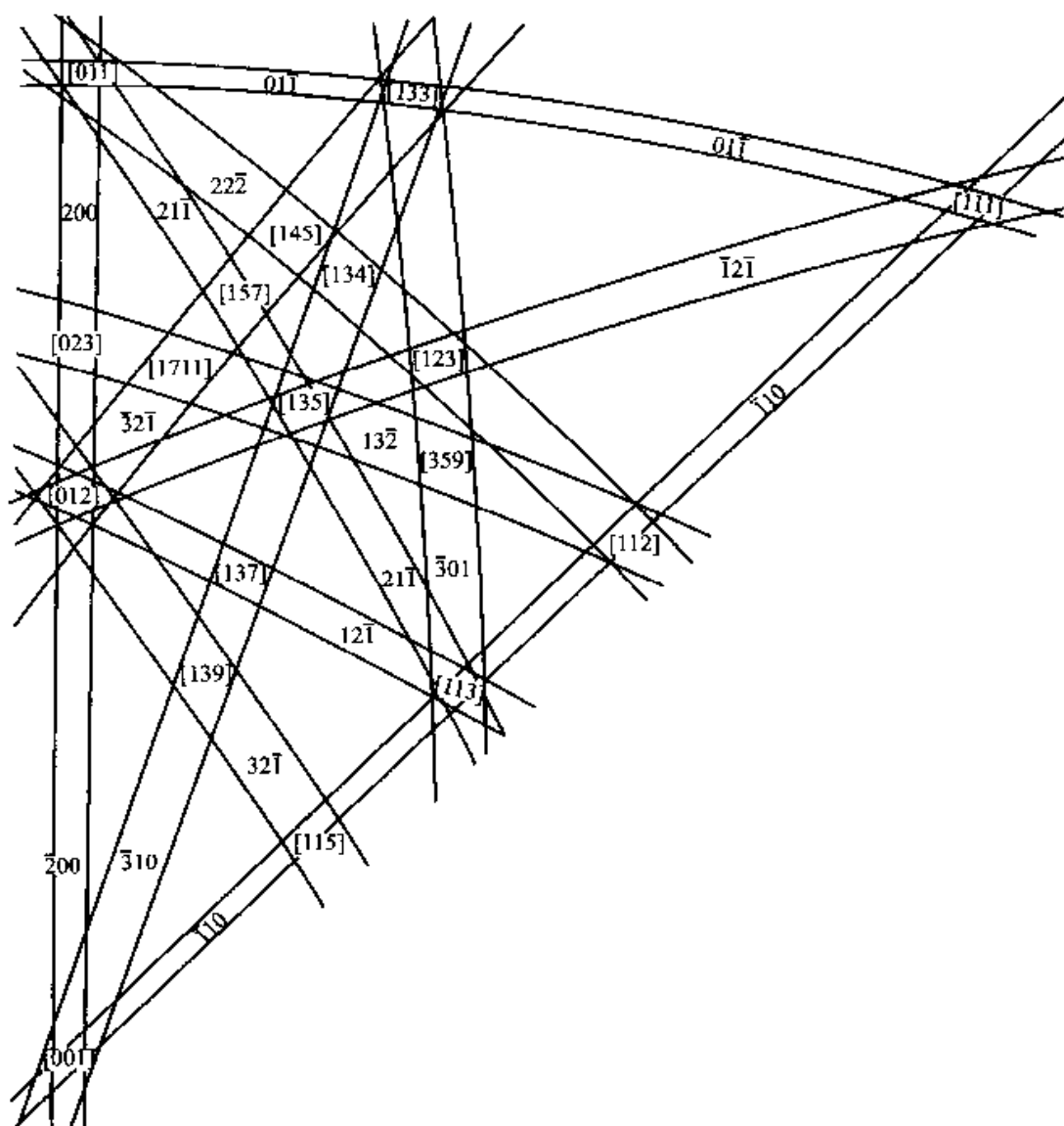


图 3.74 体心立方菊池图

二、菊池花样的标定方法^[25]

标定前的前期知识:

(1) 晶面的指向: (hkl) 晶面的法线方向应与作为对应的菊池线的垂直方向的指向平行;三组晶面的距离 $R_i (i=1,2,3)$ 的平方不满足整数比的规律(对立方晶系),因三组晶面不属同一晶带.

(2) 菊池极(晶带轴)方向的确定,由两组菊池线的指向按右手法则

来确定菊池极。

(3) 以两组菊池线指向的夹角(也就是对应两个斑点 R 矢量的夹角)来表示指数面的夹角。

(4) 多菊池极衍射谱中,菊池极指数与不属于此晶带的其他菊池线的外侧面指数的乘积之和应大于零,原因如下:菊池极矢量 r_{uvw} 和不属于此晶带的菊池线的倒易矢量 g_{hkl} 之间恒为锐角,故有: $r_{uvw} \cdot g_{hkl} > 0$ 展开为: $hu + kv + lw > 0$ 。

注意:晶带定理中 hkl 属于 $[uvw]$ 晶带,而这里 hkl 不属于 $[uvw]$ 晶带。

一般菊池线独立标定需含三组菊池线对的衍射谱。例:标定 Al 的菊池衍射图(如图 3.75 所示),已知: $L\lambda = 2.008 \text{ mm} \cdot \text{nm}$

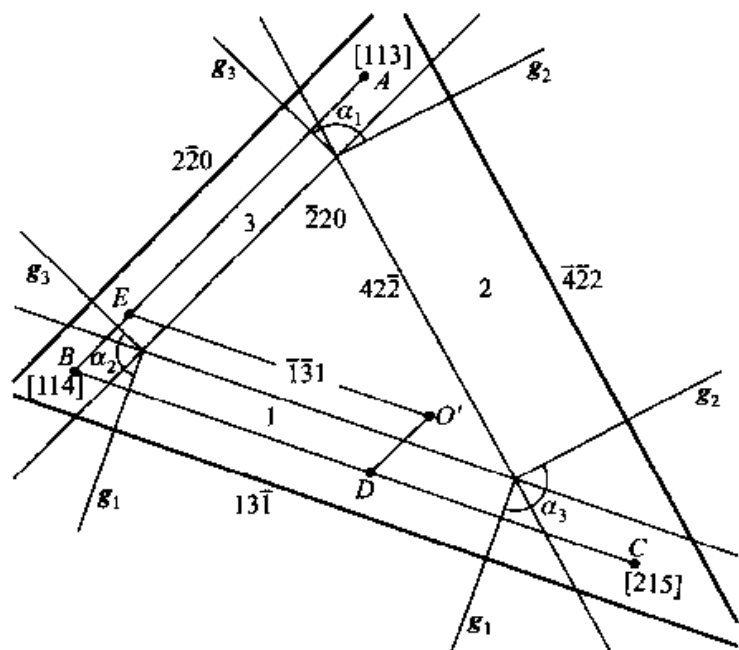


图 3.75 Al 的菊池衍射图

(1) 如果衍射图上只有部分菊池线,可将它们延长、相交,以便清楚地看到三个菊池极。

(2) 测各线对间距:

$$R_{k1} = 16.5 \text{ mm}, R_{k2} = 24.5 \text{ mm}, R_{k3} = 14 \text{ mm},$$

测各线对之间外侧夹角:

$$\alpha_1 = \widehat{g_2 g_3} = 107^\circ, \alpha_2 = \widehat{g_3 g_1} = 115^\circ, \alpha_3 = \widehat{g_1 g_2} = 138^\circ$$

(3) 用 $d_{\text{衍}} (= K/R)$ 与 Al 的 d 标准值对照法来确定各菊池线对所属

的晶面族. 初步标定为:

$$h_1 k_1 l_1 = \{113\}, h_2 k_2 l_2 = \{224\}, h_3 k_3 l_3 = \{022\}$$

(4) 任选 $h_1 k_1 l_1 = 13\bar{1}$, 由 α_3 查立方晶系夹角表可得 $h_2 k_2 l_2 = 4\bar{2}2$. 再由 $h_1 k_1 l_1$ 和 $h_2 k_2 l_2$ 以及分别与 $h_3 k_3 l_3$ 的夹角 α_1 和 α_2 , 查表可得 $h_3 k_3 l_3 = 2\bar{2}0$.

(5) 计算菊池极:

$$[u_A v_A w_C] = g_2 \times g_3 = [113]$$

$$[u_B v_B w_C] = g_3 \times g_1 = [114]$$

$$[u_C v_C w_C] = g_1 \times g_2 = [215]$$

(6) 校验

$$[u_A v_A w_A] \cdot g_1 = u_A h_1 + v_A k_1 + w_A l_1 = 1 \times 1 + 1 \times 3 + 3 \times \bar{1} = 1 > 0$$

$$[u_B v_B w_B] \cdot g_2 = 2 > 0$$

$$[u_C v_C w_C] \cdot g_3 = 1 > 0$$

均合理.

若底片上还有衍射斑点, 由菊池线标定结果, 按菊池线与靠近的衍射斑点指数相同的特点, 重新调整斑点指数 (按斑点指数化有偶合不唯一性和 180° 不唯一性).

三、菊池花样的应用举例

1. 入射束方向 B 的精确测定^[25]

以上题为例 (图 3.75), 由菊池花样测定入射电子束方向一般有两种: 一种是标尺因子法, 另一种是晶向矢量法. 标尺因子法的具体步骤如下:

(1) 计算标尺因子 P (底片上单位长度对应的夹角)

测量各菊池极间距: $AB = 80.5 \text{ mm}$, $BC = 114.2 \text{ mm}$, $CA = 109.0 \text{ mm}$ 利用晶向夹角公式计算各菊池极之间夹角:

$$\widehat{AB} = [113] \widehat{[114]} = 5.77^\circ, \widehat{BC} = [114] \widehat{[215]} = 8.21^\circ,$$

$$\widehat{CA} = [215] \widehat{[113]} = 7.75^\circ$$

$$P = \frac{5.77/80.5 + 8.21/114.2 + 7.75/109}{3} = 0.0715^\circ \text{mm}^{-1}$$

(2) 计算透射斑点 O' 至菊池极 A 、 B 及 C 之间的角度

从底片上测得 $O'A = 67.5 \text{ mm}$, $O'B = 69 \text{ mm}$, $O'C = 48.7 \text{ mm}$. 标尺因子计算得到:

$$\widehat{O'A} = 4.826^\circ, \widehat{O'B} = 4.934^\circ, \widehat{O'C} = 3.842^\circ$$

(3) 计算电子束方向 B (即 $[uvw]$)

由公式:
$$\cos \theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

由此可得: $A = [113]$; $B = [114]$; $C = [215]$.

$$\begin{cases} \frac{1 \times u + 1 \times v + 3w}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 3^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \cos 4.826^\circ \\ \frac{1 \times u + 1 \times v + 4w}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 4^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \cos 4.934^\circ \\ \frac{2 \times u + 1 \times v + 5w}{\sqrt{2^2 + 1^2 + 5^2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \cos 3.842^\circ \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{u + v + 3w}{\sqrt{11} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \cos 4.826^\circ \\ \frac{u + v + 4w}{\sqrt{18} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \cos 4.934^\circ \\ \frac{2u + v + 5w}{\sqrt{30} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} = \cos 3.842^\circ \end{cases}$$

令 $\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} = 1$ (归一化), 计算机解为: $B = [1 \quad 0.723 \quad 2.888]$.

2. 偏离矢量 s 值的测定^[1]

图 3.73 示出几种不同电子入射条件时菊池线对与衍射斑点间的相对位置. 从菊池线和斑点位置可容易判断某 g 所对应的 s 正负情况; 由 $x = L \cdot \Delta\theta$, 则

$$s \approx g \cdot \Delta\theta \approx g \cdot \frac{x}{L} = \frac{1}{d} \cdot \frac{x}{L} = \frac{x\lambda}{dL\lambda} = \frac{x\lambda}{Rd^2} \quad (3.52)$$

根据这一公式可以精确计算偏离矢量的值.

参 考 文 献

- [1] 陈世朴, 王用瑞. 金属电子显微分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982
- [2] 漆曙, 戎咏华. X 射线衍射与电子显微分析[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1992
- [3] 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨. 电子衍射图在晶体学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1983
- [4] Zhou Ning, Wang Changzheng, Guo Zhenghong, et al. The Characterization of phase separations for FeCo - Al₂O₃ nanogranular films[J]. Materials Letters 2003, 57: 2168

- [5] 戎咏华,王闽,王永瑞. ϵ 氮碳化合物电子衍射花样的计算机模拟分析[J]. 理化检验(物理分册),1993,29:5
- [6] Rong Yonghua, Wang Yongrui, Chen Xingkang, et al. TEM Investigation of the As - Quenched Compound Layer Formed by Austenitic Nitrocarburizing [J]. Materials Characterization, 1998, 41:35
- [7] Kajwara S. Stacking disorder in Martensites of cobalt and its alloys. [J]. Japan J. Appl. Phys., 1970, 9:385
- [8] 何刚. 形状记忆合金层错几率和层错能[D]. 上海:上海交通大学硕士论文,1999
- [9] Wang X D, Huang B X, Rong Y H, et al. Determination of stacking fault probability in fcc Fe - Mn - Si - Al alloy by electron diffraction[J]. J Appl. Phys. (in press)
- [10] 戎咏华,何刚,陈世朴,等. 系统倾转技术在 TEM 中的新应用[J]. 电子显微学报,1998,17:758
- [11] Rong Yonghua, He Gang, Chen Shipu, et al. On the methods of Beam Direction and Misorientation Angle/Axis Determination by Systematic Tilt[J]. Journal of Materials Science & Technology, 1999, 15:410
- [12] Christian J W. The theory of Transformations in Metals and Alloys(Part I). 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1975
- [13] Brandon D G. The structure of high - angle grain boundaries[J]. Acta Metallurgica, 1966, 14:1479
- [14] 戎咏华,王永瑞,王纪文,等. 20 钢奥氏体氮碳共渗后淬火态与时效态的化合物层[J]. 金属学报,1996,32:462
- [15] 黄孝瑛,侯耀水,李理. 电子衍射分析原理与图谱[M]. 济南:山东科学技术出版社,2000
- [16] 刘文西,黄孝瑛,陈玉如. 材料结构电子显微分析[M]. 天津:天津出版社,1989
- [17] 赵诚,张玉龙,戎咏华,等. $8\text{CeO}_2, 0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TZP}$ 马氏体相变的惯习面[J]. (待发表)
- [18] Wang Yongrui, Rong Yonghua, Chen Xingkang, et al. Characterization of $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ Precipitates in a Compound Layer Formed by Austenitic Nitrocarburizing Treatment [J]. Materials Characterization, 1995, 34:213
- [19] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京:冶金工业出版社,2000
- [20] 温春生. 表面机械研磨处理对金属材料微观组织、相变及性能的影响[D]. 上海:上海交通大学博士论文,2005
- [21] 黄孝瑛. 电子显微镜图像分析原理与应用[M]. 北京:宇航出版社,1989
- [22] Hirsch P, Howie A, Nicholson R B, et al. Electron Microscopy of Thin Crystals [M]. London: Butterworths, 1967
- [23] Marc de Graef, Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy

[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003

[24] Thomas G, Goringe M J. Transmission Electron Microscopy of Materials[M]. New York: A Wiley - Interscience Publication, 1979

[25] 唐汝钧. 物理金相卷[M]//桂立丰. 机械工程材料测试手册. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1999

第四章 晶体衍射中的数学处理

在晶体衍射中,我们经常涉及到以下几个方面的问题:

(1) 已知基体和第二相的取向关系,欲知基体任意位向下的两相取向衍射花样;

(2) 已知基体和第二相的晶体结构和点阵常数,需预测两相可能的取向关系;

(3) 晶体在不同坐标系中晶向和晶面指数的转换;

(4) 晶粒之间的位向关系,作为一种特殊的情况就是孪晶关系;

(5) 晶体对称性引起的系统消光.

晶体衍射中涉及许多数学处理,本章主要论述与上述问题相关的数学处理方法.

4.1 取向关系的转换矩阵

4.1.1 基体任意位向下两相取向花样的预测

已知基体和第二相的取向关系,欲知基体任意位向下的两相取向衍射花样,只要导出两相平行晶向(作为衍射花样的晶带轴,并可分别画出它们的晶带花样)和平行晶面(作为衍射花样中平行的斑点)的转换矩阵即可.

一、两相正空间和倒空间基矢关系的转换^[1,2]

设基体的正空间坐标基矢为 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, 记作 $\mathbf{a}_i$, 相应的倒空间基矢为 $\mathbf{a}_1^*, \mathbf{a}_2^*, \mathbf{a}_3^*$, 记作 $\mathbf{a}_i^*$. 第二相的正空间坐标基矢为 $\mathbf{a}'_1, \mathbf{a}'_2, \mathbf{a}'_3$, 记作 $\mathbf{a}'_i$, 相应的倒空间基矢为 $\mathbf{a}'_1^*, \mathbf{a}'_2^*, \mathbf{a}'_3^*$, 记作 $\mathbf{a}'_i^*$. 基体和第二相正空间坐标矢量以矩阵 $\mathbf{S}$ 相关联, 即

$$\begin{aligned} [\mathbf{a}'_i] &= \mathbf{S}[\mathbf{a}_i] \\ [\mathbf{a}_i] &= \mathbf{S}^{-1}[\mathbf{a}'_i] \end{aligned} \quad (4.1)$$

基体和第二相在倒空间坐标矢量以矩阵 $\mathbf{B}$ 相关联, 即

$$\begin{aligned} [\mathbf{a}'_i^*] &= \mathbf{B}[\mathbf{a}_i^*] \\ [\mathbf{a}_i^*] &= \mathbf{B}^{-1}[\mathbf{a}'_i^*] \end{aligned} \quad (4.2)$$

可以证明: S 和 B^T 互为逆矩阵, 即

$$\begin{aligned} S^{-1} &= B^T, [B^T]^{-1} = S \\ B^{-1} &= S^T, [S^T]^{-1} = B \end{aligned} \quad (4.3)$$

证明如下:

设基体(M)和第二相(S)取向关系表达式为

$$(h'_i k'_i l'_i)_S // (h_i k_i l_i)_M \quad (4.4)$$

式中 $i=1, 2, 3$. 下面将找出可描述上述取向关系的转换矩阵.

两相的 hkl 晶面法线方向分别为两相的倒易矢量 $\mathbf{g}_{hkl}$ 和 $\mathbf{g}_{hkl}'$ 的方向, 各矢量若分别除以它们的模, 则成为单位长度矢量, 故两者矢量平行就变为不仅平行而且相等, 则得

$$\frac{1}{g'_i} [h'_i \mathbf{a}_1^* + k'_i \mathbf{a}_2^* + l'_i \mathbf{a}_3^*] = \frac{1}{g_i} [h_i \mathbf{a}_1^* + k_i \mathbf{a}_2^* + l_i \mathbf{a}_3^*] \quad (4.5)$$

式中 $g'_i, g_i (i=1, 2, 3)$ 分别为倒易矢量 $[h'_i k'_i l'_i]_S^*$ 和 $[h_i k_i l_i]_M^*$ 的长度. 将 g'_i 移项后, 再对 (4.5) 改写成矩阵表达:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} h'_1 & k'_1 & l'_1 \\ h'_2 & k'_2 & l'_2 \\ h'_3 & k'_3 & l'_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} g'_1/g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g'_2/g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g'_3/g_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \end{bmatrix} = \\ & \begin{bmatrix} d_1/d'_1 & & \\ & d_2/d'_2 & \\ & & d_3/d'_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1^* \\ \mathbf{a}_2^* \\ \mathbf{a}_3^* \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (4.6)$$

上式中 $g_i = \frac{1}{d_i}, g'_i = \frac{1}{d'_i}$, 上式可简写为

$$[h'] [\mathbf{a}_i^*] = [D] [h] [\mathbf{a}_i^*] \quad (4.7)$$

所以

$$[\mathbf{a}_i^*] = [h']^{-1} [D] [h] [\mathbf{a}_i^*] \quad (4.8)$$

和 (4.2) 式比较, 得到转换规律:

$$B = [h']^{-1} [D] [h] \quad (4.9)$$

$$\text{式中 } [h']^{-1} = \begin{bmatrix} h'_1 & k'_1 & l'_1 \\ h'_2 & k'_2 & l'_2 \\ h'_3 & k'_3 & l'_3 \end{bmatrix}^{-1} \quad [D] = \begin{bmatrix} d_1/d'_1 & 0 & 0 \\ 0 & d_2/d'_2 & 0 \\ 0 & 0 & d_3/d'_3 \end{bmatrix} [h] =$$

$$\begin{bmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{bmatrix}$$

二、两相平行晶面和平行晶向指数的转换矩阵

1. 两相平行晶面的转换矩阵

设两相正空间基矢 $[a'_i]$ 和 $[a_i]$ 存在以下关系:

$$\begin{aligned} a'_1 &= s_{11}a_1 + s_{12}a_2 + s_{13}a_3 \\ a'_2 &= s_{21}a_1 + s_{22}a_2 + s_{23}a_3 \\ a'_3 &= s_{31}a_1 + s_{32}a_2 + s_{33}a_3 \end{aligned} \quad (4.10)$$

用矩阵表示:

$$\begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

简写为

$$[a'_i] = S[a_i] \quad (4.12)$$

而由(4.2)式可知:

$$\begin{bmatrix} a'_1{}^* \\ a'_2{}^* \\ a'_3{}^* \end{bmatrix} = B \begin{bmatrix} a_1{}^* \\ a_2{}^* \\ a_3{}^* \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

上式两边转置 $[a'_1{}^* a'_2{}^* a'_3{}^*] = [a_1{}^* a_2{}^* a_3{}^*] B^T$, 注意: $(AB)' = B'A'$. 将(4.11)式左乘上式, 即

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{bmatrix} [a'_1{}^* a'_2{}^* a'_3{}^*] &= S \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} [a_1{}^* a_2{}^* a_3{}^*] B^T \\ \begin{bmatrix} a'_1 a'_1{}^* & a'_1 a'_2{}^* & a'_1 a'_3{}^* \\ a'_2 a'_1{}^* & a'_2 a'_2{}^* & a'_2 a'_3{}^* \\ a'_3 a'_1{}^* & a'_3 a'_2{}^* & a'_3 a'_3{}^* \end{bmatrix} &= S \begin{bmatrix} a_1 a_1{}^* & a_1 a_2{}^* & a_1 a_3{}^* \\ a_2 a_1{}^* & a_2 a_2{}^* & a_2 a_3{}^* \\ a_3 a_1{}^* & a_3 a_2{}^* & a_3 a_3{}^* \end{bmatrix} B^T \end{aligned}$$

根据倒易基矢的性质: 当 $i=j, a_i{}^* a_j = 1$; 当 $i \neq j, a_i{}^* a_j = 0$. 得

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = S \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} B^T$$

所以 $SB^T = I$, 即 $B = [S^{-1}]^T, S = [B^T]^{-1}$ (4.14)

式中 I 为单位矩阵. 这证明(4.3)式中 S 和 B 之间的关系.

设两相对应指数的倒易矢量相等, 则有 $g_{h'k'l'} = g_{hkl}$, 上式中倒空间基矢为 a_1^*, a_2^*, a_3^* , 基体的晶面指数为 hkl , 第二相晶面指数为 $h'k'l'$, 故

$$h'a_1'^* + k'a_2'^* + l'a_3'^* = ha_1^* + ka_2^* + la_3^*$$

将上式分别乘(4.10)式中的三式,得

$$\begin{aligned} h' &= s_{11}h + s_{12}k + s_{13}l \\ k' &= s_{21}h + s_{22}k + s_{23}l \\ l' &= s_{31}h + s_{32}k + s_{33}l \end{aligned} \quad (4.15)$$

写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

上式简写为: $[h'] = S[h]$, (4.16)式中的 S 矩阵就是两相晶面平行的转换矩阵.

2. 两相中平行晶向指数的转换矩阵

设两相的某晶向矢量相等,即: $r_{u'v'w'} = r_{uvw}$, 式中 $u'v'w'$ 和 uvw 分别为第二相和基体的晶向指数, 它们的基矢为 $a_1'a_2'a_3'$ 和 $a_1a_2a_3$, 故

$$u'a_1' + v'a_2' + w'a_3' = ua_1 + va_2 + wa_3$$

写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} a_1' & a_2' & a_3' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$$

将(4.12)式转置:

$$\begin{bmatrix} a_1' & a_2' & a_3' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \end{bmatrix} S^T$$

再将其代入上式:

$$\begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \end{bmatrix} S^T \begin{bmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$$

$$\text{由此可得: } \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = S^T \begin{bmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{bmatrix}, \text{简写为: } [u] = S^T [u'] \quad (4.17)$$

$$\text{或 } \begin{bmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{bmatrix} = [S^T]^{-1} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}, \text{简写为: } [u'] = [S^T]^{-1} [u] \quad (4.18)$$

归纳上述的结果:

$$[a_i'] = S[a_i] \quad (4.19)$$

$$[h'] = S[h] \quad (4.20)$$

$$[u'] = [S^T]^{-1} [u] \quad (4.21)$$

由此表明(4.20)式中晶面指数的变换与(4.19)式中基矢的变换完全相同,而(4.21)式中晶向指数的变换矩阵则为基矢转换矩阵的转置逆阵. 基于(4.20)式中 $h'k'l'$ 和 hkl 为两相的晶面指数,(4.21)式中 $u'v'w'$ 和 uvw 为两相的晶向指数; 又根据 $S = [B^T]^{-1}$, 而 B 为倒易基矢的转换矩阵, 得

$$[a_i^*] = B[a_i] \quad (4.22)$$

$$[h'] = [B^T]^{-1} [h] \quad (4.23)$$

$$[u'] = B[u] \quad (4.24)$$

(4.23)式中,由于 B 为倒易基矢的转换矩阵,所以 hkl 和 $h'k'l'$ 也可理解为倒易矢量(g_{hkl})的指数[与(4.20)式正空间含义不同]. uvw 和 $u'v'w'$ 也可理解为零层倒易平面指数[与(4.21)式正空间含义不同]

由上可知:(4.24)式中倒易平面指数的变换与(4.22)式中倒易基矢的变换完全相同,而(4.23)式中倒易矢量指数的转换矩阵为倒易基矢转换矩阵的转置逆阵.

三、正、倒点阵的指数转换

在立方晶体中(hkl)晶面的法线方向的晶向指数就是该晶面的指数 $[hkl]$,但在非立方晶体中就不满足上述关系. 为了求非立方晶体中晶面所对应的法向的晶向指数,就需要知道正、倒点阵的指数转换. 设正空间晶向为 $[uvw]$,与它平行并相等的倒易矢量指数是 $[hkl]$,即为(hkl)晶面法向,可得: $ua + vb + wc = ha^* + kb^* + lc^*$,即

$$[a \quad b \quad c] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = [a^* \quad b^* \quad c^*] \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

对(4.25)式两边左乘 $[a \quad b \quad c]^T$, 则

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} [a \quad b \quad c] \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} [a^* \quad b^* \quad c^*] \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

$$\text{即} \quad \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} aa & ab & ac \\ ba & bb & bc \\ ca & cb & cc \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = G \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}$$

根据图 4.1 中基矢间夹角的定义,式中

$$G = \begin{bmatrix} aa & ab & ac \\ ba & bb & bc \\ ca & cb & cc \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{bmatrix}$$

对(4.25)式两边左乘 $[a^* \ b^* \ c^*]^T$, 则式中:

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = G^{-1} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}, G^{-1} = \begin{bmatrix} a^*a^* & a^*b^* & a^*c^* \\ b^*a^* & b^*b^* & b^*c^* \\ c^*a^* & c^*b^* & c^*c^* \end{bmatrix}$$

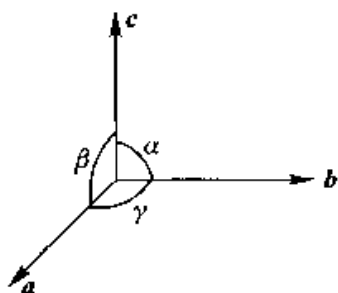


图 4.1 坐标中基矢间夹角的定义

常用晶系的坐标变换矩阵:

$$\begin{array}{cc} \mathbf{G} & \mathbf{G}^{-1} \\ \text{正交:} & \begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/b^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{bmatrix} \end{array} \quad (4.26)$$

$$\begin{array}{cc} \mathbf{G} & \mathbf{G}^{-1} \\ \text{四方:} & \begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{bmatrix} \end{array} \quad (4.27)$$

$$\begin{array}{cc} \mathbf{G} & \mathbf{G}^{-1} \\ \text{立方:} & \begin{bmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 1/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/a^2 \end{bmatrix} \end{array} \quad (4.28)$$

$$\begin{array}{cc} \mathbf{G} & \mathbf{G}^{-1} \\ \text{六方:} & \begin{bmatrix} a^2 & -a^2/2 & 0 \\ -a^2/2 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 4/3a^2 & 2/3a^2 & 0 \\ 2/3a^2 & 4/3a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{bmatrix} \end{array} \quad (4.29)$$

四、取向关系转换矩阵的应用举例^[3,4]

Inconel 718 合金基体 γ 相是面心立方结构, 从基体中析出的 γ' 相是有序面心立方结构, γ'' 相是体心四方结构, 而 δ 相是正交结构. 它们的点阵常数和结构如表 4.1 所示.

表 4.1 点阵常数与结构

相	结 构	点阵常数/nm		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
γ (基体)	A1	0.361 6		
γ'	L_{12}	0.360 5		
γ''	DO_{22}	0.362 4		0.740 6
δ	DO_8	0.515 4	0.423 1	0.453 4

3 种析出相与基体的晶体学取向关系如下:

$$\begin{aligned}
 \gamma' - \gamma & \{100\}_{\gamma'} // \{100\}_{\gamma}; \langle 100 \rangle_{\gamma'} // \langle 100 \rangle_{\gamma} \\
 \gamma'' - \gamma & \{100\}_{\gamma''} // \{100\}_{\gamma}; [001]_{\gamma''} // \langle 100 \rangle_{\gamma} \\
 \delta - \gamma & (010)_{\delta} // [111]_{\gamma}; [100]_{\delta} // \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\gamma}
 \end{aligned} \quad (4.30)$$

由于 δ 、 γ'' 相与 γ' 相不同,它们不具有基体高对称性的面心立方结构,导致在上述取向关系下的多种变体出现。 γ'' 相有 3 种变体,其定义为: γ'' 相的 c 轴平行基体 γ 相的 a 轴称为 A 变体;平行 b 轴为 B 变体;平行 c 轴为 C 变体^[3,4]。具体如下:

$$\begin{aligned}
 \text{A 变体} & (100)_{\gamma''} // (010)_{\gamma}; [001]_{\gamma''} // [100]_{\gamma} \\
 \text{B 变体} & (100)_{\gamma''} // (001)_{\gamma}; [001]_{\gamma''} // [010]_{\gamma} \\
 \text{C 变体} & (100)_{\gamma''} // (100)_{\gamma}; [001]_{\gamma''} // [001]_{\gamma}
 \end{aligned} \quad (4.31)$$

δ 相由于对称性低于 γ'' 相,因而有 12 种变体,其定义如下:

$$\begin{aligned}
 1 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (111)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} \\
 2 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (111)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [\bar{1}0\bar{1}]_{\gamma} \\
 3 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (111)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} \\
 4 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}11)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [110]_{\gamma} \\
 5 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}11)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [101]_{\gamma} \\
 6 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}11)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [0\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} \\
 7 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\gamma} \\
 8 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}1)_{\gamma}; [100]_{\delta} // [\bar{1}01]_{\gamma} \\
 9 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}; [100]_{\delta} // [011]_{\gamma} \\
 10 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}; [100]_{\delta} // [110]_{\gamma} \\
 11 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}; [100]_{\delta} // [\bar{1}0\bar{1}]_{\gamma} \\
 12 \text{ 变体: } & (010)_{\delta} // (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\gamma}; [100]_{\delta} // [011]_{\gamma}
 \end{aligned} \quad (4.32)$$

一幅具有析出相与基体取向关系的复合电子衍射花样,可以通过两

相一对平行晶面及面上的一对平行晶向来预先画出. 一对平行晶向即为两相各自衍射花样的晶带轴方向, 一对平行晶面即对应于该晶带花样中一对平行的衍射斑点.

如果设 $(H_1K_1L_1) \parallel (h_1k_1l_1)$, $(H_2K_2L_2) \parallel (h_2k_2l_2)$, $(H_3K_3L_3) \parallel (h_3k_3l_3)$, $(H_iK_iL_i)$ 和 $(h_ik_il_i)$ ($i = 1, 2, 3$) 分别表示 γ'' 和 γ 的三组晶面, 则 γ'' 相中 $[UVW]$ 方向和 γ 相中 $[uvw]$ 方向具有平行关系的矩阵 $R(d)$ 可通过两者取向关系式导出:

$$[U \ V \ W]^T = R(d) [u \ v \ w]^T$$

$$\text{式中, } R(d) = \begin{pmatrix} H_1 & K_1 & L_1 \\ H_2 & K_2 & L_2 \\ H_3 & K_3 & L_3 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} d_1/D_1 & 0 & 0 \\ 0 & d_2/D_2 & 0 \\ 0 & 0 & d_3/D_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

为转换矩阵 [$R(d)$ 即为 (4.24) 式中的 B 矩阵], 其中 d_i 和 D_i ($i = 1, 2, 3$) 分别对应 $(h_ik_il_i)$ 和 $(H_iK_iL_i)$ 的晶面间距. 如果设 $R(p)$ 为 (HKL) 和 (hkl) 晶面平行的转换矩阵, 则有

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = R(p) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

式中 $R(p) = [R(d)^T]^{-1}$ [$R(p)$ 即为 (4.20) 式中的 S 矩阵], 由此可见, $R(p)$ 是 $R(d)$ 转置的逆矩阵. 值得注意的是 (4.34) 式不仅表示两晶面平行, 而且表示对应的晶面间距相等. 对 (4.33) 式和 (4.34) 式用 Fortran 语言编写了相应计算程序. 为了简化计算, 设两相的点阵常数有以下关系: $a(\gamma'') = a(\gamma) = 0.3616 \text{ nm}$, $c(\gamma'') = 2a(\gamma)$, 由 (4.31) 式、(4.33) 式和 (4.34) 式可得 γ'' 析出相 3 种变体的 $R(d)$ 和 $R(p)$ 具体表达式:

$$\begin{aligned} \text{A 变体: } R(d) &= \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 0 & 0 \end{pmatrix}, R(p) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \text{B 变体: } R(d) &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \end{pmatrix}, R(p) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \\ \text{C 变体: } R(d) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}, R(p) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.35)$$

同理, 对于 δ 相 12 种变体的转换矩阵, 输入 δ 相的点阵常数和 3 组与基

体平行的晶面,由上述参数,可获得 δ 相 12 种变体的转换矩阵:

$$\begin{aligned}
 &1 \text{ 变体: } \mathbf{R}(d) = \begin{pmatrix} 0.4974 & -0.4974 & 0 \\ 0.4934 & 0.4934 & 0.4934 \\ -0.3256 & -0.3256 & 0.6512 \end{pmatrix}, \\
 &\quad \mathbf{R}(p) = \begin{pmatrix} 1.0052 & -1.0052 & 0 \\ 0.6756 & 0.6756 & 0.6756 \\ -0.5119 & -0.5119 & 1.0238 \end{pmatrix} \\
 &2 \text{ 变体: } \mathbf{R}(d) = \begin{pmatrix} 0.4974 & 0 & -0.4974 \\ 0.4934 & 0.4934 & 0.4934 \\ 0 & -0.6512 & 0.3256 \end{pmatrix}, \\
 &\quad \mathbf{R}(p) = \begin{pmatrix} 1.0052 & 0 & -1.0052 \\ 0.6756 & 0.6756 & 0.6756 \\ 0.5119 & -1.0238 & 0.5119 \end{pmatrix} \\
 &3 \text{ 变体: } \mathbf{R}(d) = \begin{pmatrix} 0 & -0.4974 & 0.4974 \\ 0.4934 & 0.4934 & 0.4934 \\ -0.6512 & 0.3256 & 0.3256 \end{pmatrix}, \\
 &\quad \mathbf{R}(p) = \begin{pmatrix} 0 & -1.0052 & 1.0052 \\ 0.6756 & 0.6756 & 0.6756 \\ -1.0238 & 0.5119 & 0.5119 \end{pmatrix} \\
 &4 \text{ 变体: } \mathbf{R}(d) = \begin{pmatrix} 0.4974 & 0.4974 & 0 \\ -0.4934 & 0.4934 & 0.4934 \\ 0.3256 & -0.3256 & 0.6512 \end{pmatrix}, \quad (4.36) \\
 &\quad \mathbf{R}(p) = \begin{pmatrix} 1.0052 & 1.0052 & 0 \\ -0.6756 & 0.6756 & 0.6756 \\ 0.5119 & -0.5119 & 1.0238 \end{pmatrix} \\
 &5 \text{ 变体: } \mathbf{R}(d) = \begin{pmatrix} 0.4974 & 0 & 0.4974 \\ -0.4934 & 0.4934 & 0.4934 \\ -0.3256 & -0.6512 & 0.3256 \end{pmatrix}, \\
 &\quad \mathbf{R}(p) = \begin{pmatrix} 1.0052 & 0 & 1.0052 \\ -0.6756 & 0.6756 & 0.6756 \\ -0.5119 & -1.0238 & 0.5119 \end{pmatrix} \\
 &6 \text{ 变体: } \mathbf{R}(d) = \begin{pmatrix} 0 & -0.4974 & 0.4974 \\ -0.4934 & 0.4934 & 0.4934 \\ -0.6512 & -0.3256 & -0.3256 \end{pmatrix},
 \end{aligned}$$

$$R(p) = \begin{pmatrix} 0 & -1.005\ 2 & 1.005\ 2 \\ -0.675\ 6 & 0.675\ 6 & 0.675\ 6 \\ -1.023\ 8 & -0.511\ 9 & -0.511\ 9 \end{pmatrix}$$

$$7 \text{ 变体: } R(d) = \begin{pmatrix} 0.497\ 4 & -0.497\ 4 & 0 \\ -0.493\ 4 & -0.493\ 4 & 0.493\ 4 \\ -0.325\ 6 & -0.325\ 6 & -0.651\ 2 \end{pmatrix},$$

$$R(p) = \begin{pmatrix} 1.005\ 2 & -1.005\ 2 & 0 \\ -0.675\ 6 & -0.675\ 6 & 0.675\ 6 \\ -0.511\ 9 & -0.511\ 9 & -1.023\ 8 \end{pmatrix}$$

$$8 \text{ 变体: } R(d) = \begin{pmatrix} 0.497\ 4 & 0 & 0.497\ 4 \\ -0.493\ 4 & -0.493\ 4 & 0.493\ 4 \\ 0.325\ 6 & -0.651\ 2 & -0.325\ 6 \end{pmatrix},$$

$$R(p) = \begin{pmatrix} 1.005\ 2 & 0 & 1.005\ 2 \\ -0.675\ 6 & -0.675\ 6 & 0.675\ 6 \\ 0.511\ 9 & -1.023\ 8 & -0.511\ 9 \end{pmatrix}$$

$$9 \text{ 变体: } R(d) = \begin{pmatrix} 0 & 0.497\ 4 & 0.497\ 4 \\ -0.493\ 4 & -0.493\ 4 & 0.493\ 4 \\ 0.651\ 2 & -0.325\ 6 & 0.325\ 6 \end{pmatrix},$$

$$R(p) = \begin{pmatrix} 0 & 1.005\ 2 & 1.005\ 2 \\ -0.675\ 6 & -0.675\ 6 & 0.675\ 6 \\ 1.023\ 8 & -0.511\ 9 & 0.511\ 9 \end{pmatrix}$$

$$10 \text{ 变体: } R(d) = \begin{pmatrix} 0.497\ 4 & 0.497\ 4 & 0 \\ -0.493\ 4 & 0.493\ 4 & -0.493\ 4 \\ -0.325\ 6 & 0.325\ 6 & 0.651\ 2 \end{pmatrix},$$

$$R(p) = \begin{pmatrix} 1.005\ 2 & -1.005\ 2 & 0 \\ -0.675\ 6 & 0.675\ 6 & -0.675\ 6 \\ -0.511\ 9 & 0.511\ 9 & 1.023\ 8 \end{pmatrix}$$

$$11 \text{ 变体: } R(d) = \begin{pmatrix} 0.497\ 4 & 0 & -0.497\ 4 \\ -0.493\ 4 & 0.493\ 4 & -0.493\ 4 \\ 0.325\ 6 & 0.651\ 2 & 0.325\ 6 \end{pmatrix},$$

$$R(p) = \begin{pmatrix} 1.005\ 2 & 0 & -1.005\ 2 \\ -0.675\ 6 & 0.675\ 6 & -0.675\ 6 \\ 0.511\ 9 & 1.023\ 8 & 0.511\ 9 \end{pmatrix}$$

$$12 \text{ 变体: } R(d) = \begin{pmatrix} 0 & 0.497\ 4 & 0.497\ 4 \\ -0.493\ 4 & 0.493\ 4 & -0.493\ 4 \\ -0.651\ 2 & -0.325\ 6 & 0.325\ 6 \end{pmatrix},$$

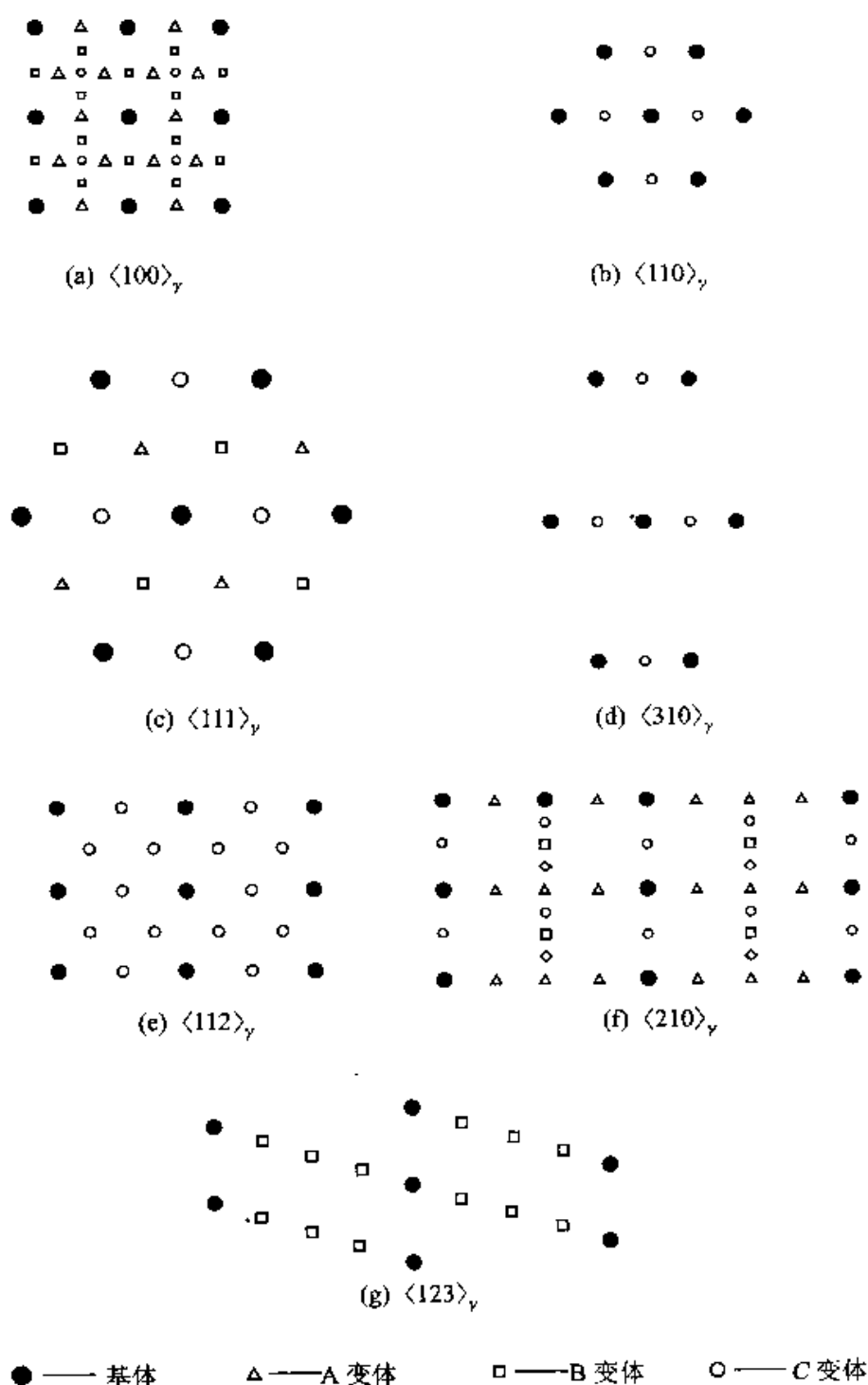
$$R(p) = \begin{pmatrix} 0 & 1.005\ 2 & 1.005\ 2 \\ -0.675\ 6 & 0.675\ 6 & -0.675\ 6 \\ -1.023\ 8 & -0.511\ 9 & 0.511\ 9 \end{pmatrix}$$

根据(4.36)式中 $R(d)$ 和 $R(p)$ 以及 γ'' 相的衍射条件: $h+k+l=2n$ (n = 整数), 画出了 γ 相 7 种低指数晶带并含有 γ'' 相的复合电子衍射花样(见图 4.2), 相关的计算列于表 4.2 中. 对应的衍射花样示于图 4.3 中. 拍摄了 γ 相的 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 120 \rangle$, $\langle 123 \rangle$ 和 $\langle 310 \rangle$ 7 种晶带的电子衍射花样, 无一与理论计算相悖. 由图 4.3 中发现, 其中 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 123 \rangle$ 两幅图与 Quist 等人的研究结果不同. Quist 等人的研究结果中所示的图如图 4.4 所示.

表 4.2 在几个基体晶带中三种 γ'' 变体和 γ 的取向关系:

$$[UVW]_{\gamma''} // [uvw]_{\gamma}, (HKL)_{\gamma''} // (hkl)_{\gamma}$$

晶带轴	变体 A	变体 B	变体 C
$[001]_{\gamma}$	$[010] // [001]$ $(100) // (010)$	$[100] // [001]$ $(010) // (100)$	$[001] // [001]$ $(110) // (110)$
$[110]_{\gamma}$	$[201] // [110]$ $(11\bar{2}) // (\bar{1}11)$	$[021] // [110]$ $(1\bar{1}2) // (\bar{1}11)$	$[110] // [110]$ $(002) // (001)$
$[111]_{\gamma}$	$[221] // [111]$ $(1\bar{1}0) // (01\bar{1})$	$[221] // [111]$ $(1\bar{1}0) // (\bar{1}01)$	$[221] // [111]$ $(1\bar{1}0) // (\bar{1}\bar{1}0)$
$[310]_{\gamma}$	$[203] // [310]$ $(020) // (002)$	$[061] // [310]$ $(200) // (002)$	$[310] // [310]$ $(002) // (001)$
$[112]_{\gamma}$	$[241] // [112]$ $(1\bar{1}2) // (\bar{1}1\bar{1})$	$[421] // [112]$ $(\bar{1}12) // (\bar{1}1\bar{1})$	$[111] // [112]$ $(1\bar{1}0) // (\bar{1}\bar{1}0)$
$[210]_{\gamma}$	$[101] // [210]$ $(020) // (002)$	$[041] // [210]$ $(200) // (002)$	$[210] // [210]$ $(002) // (001)$
$[213]_{\gamma}$	$[131] // [213]$ $(1\bar{1}2) // (\bar{1}1\bar{1})$	$[641] // [213]$ $(\bar{1}12) // (\bar{1}1\bar{1})$	$[423] // [213]$ $(11\bar{2}) // (\bar{1}1\bar{1})$

图 4.2 七种基体低指数晶带并含有 γ' 相的电子衍射花样示意图

由 (4.35) 式计算出在基体 $[111]$ 晶带衍射花样中, A 变体: $[221]_\gamma // [111]_\gamma, (\bar{1}10)_\gamma // (01\bar{1})_\gamma$; B 变体: $[221]_\gamma // [111]_\gamma, (\bar{1}10)_\gamma // (10\bar{1})_\gamma$; C 变体: $[221]_\gamma // [111]_\gamma, (\bar{1}10)_\gamma // (\bar{1}10)_\gamma$. 在基体 $[123]$ 晶带中,

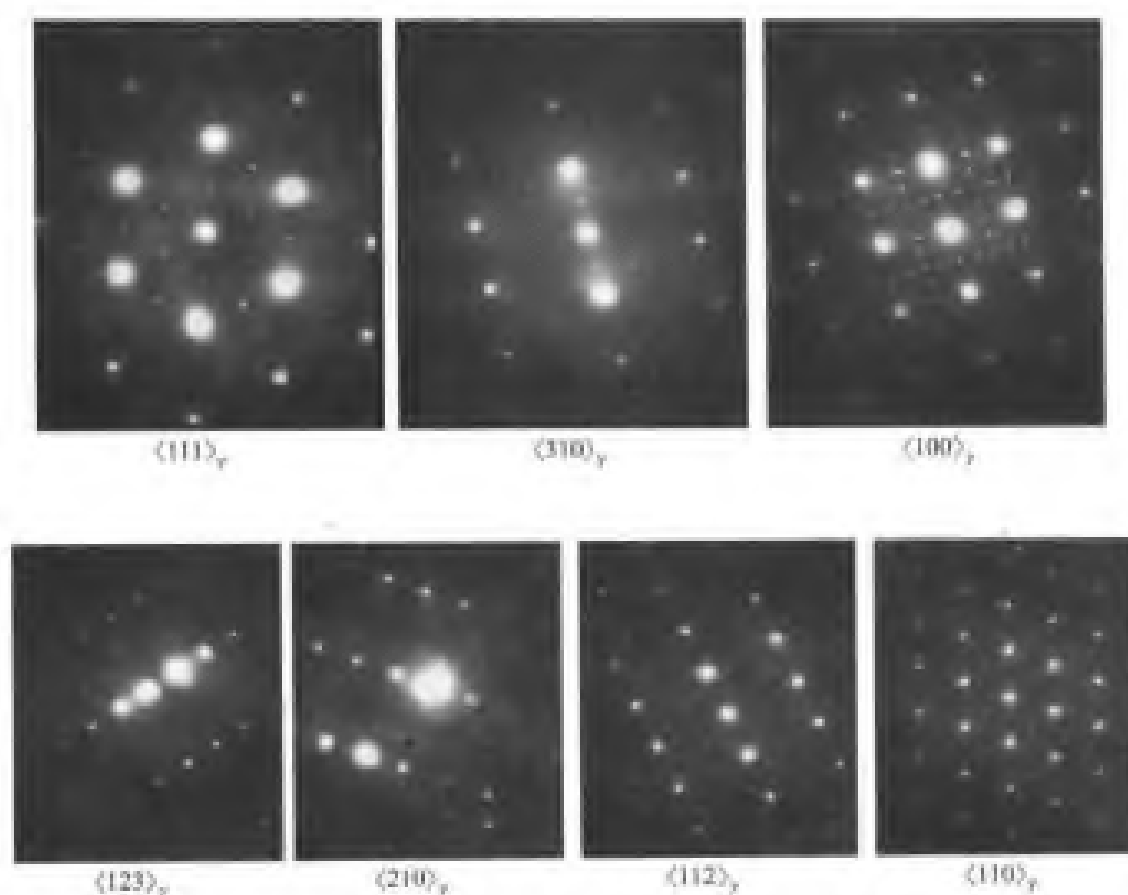
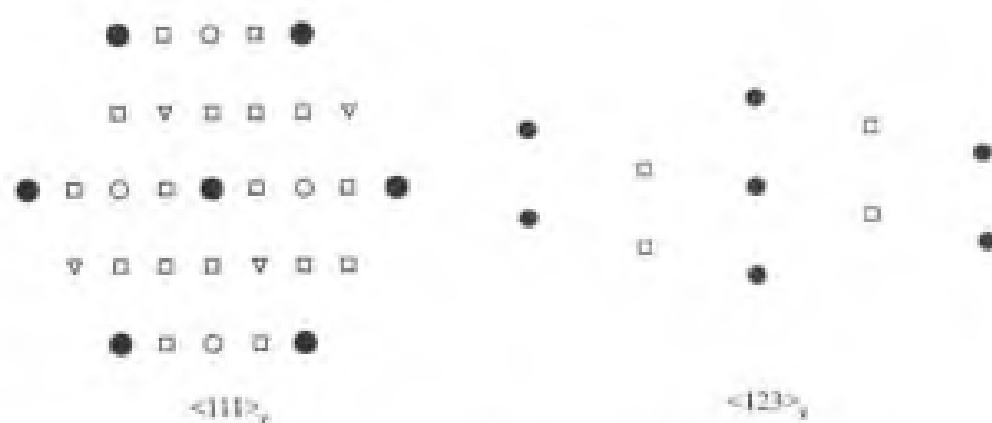
图 4.3 七种基体低指数晶带并含有 γ' 相的电子衍射花样

图 4.4 Quist 等人的所示图

A 变体: $[\bar{4}\bar{6}\bar{1}]_\gamma // [\bar{1}\bar{2}\bar{3}]_\gamma, (\bar{1}\bar{1}2)_\gamma // (\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$; B 变体: $[\bar{3}\bar{1}\bar{1}]_\gamma // [\bar{1}\bar{2}\bar{3}]_\gamma, (\bar{1}\bar{1}2)_\gamma // (\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$; C 变体: $[\bar{2}\bar{4}3]_\gamma // [\bar{1}\bar{2}\bar{3}]_\gamma, (\bar{1}\bar{1}2)_\gamma // (\bar{1}\bar{1}1)_\gamma$. 计算和实验均证明 Quist 等人的预测花样是错误的.

δ 相和基体 γ 相的取向关系有 12 种变体, 它们具有同样的花样配置, 如图 4.5 所示. Sundararaman 等用迹线方法确定了 δ 相析出的惯习面为基体的 $\{111\}$ 面, 而四个 $\{111\}$ 面上存在三个可能的不同变体并没有实验证明. 我们预测了每个 $\{111\}$ 面上三种变体的合成花样, 它们是相同的, 如图 4.6 所示的基体 $\langle 111 \rangle$ 晶带衍射花样示意图. 该花样实际上是三个 δ 单变体绕基体某一个 $\langle 111 \rangle$ 方向互相旋转 60° 构成的. 图 4.7 是 Inconel 718 合金从 γ 相中析出的三个变体 δ 相的复合衍射花样^[3], 由此可见, 预测花样和实际衍射花样完全相符.

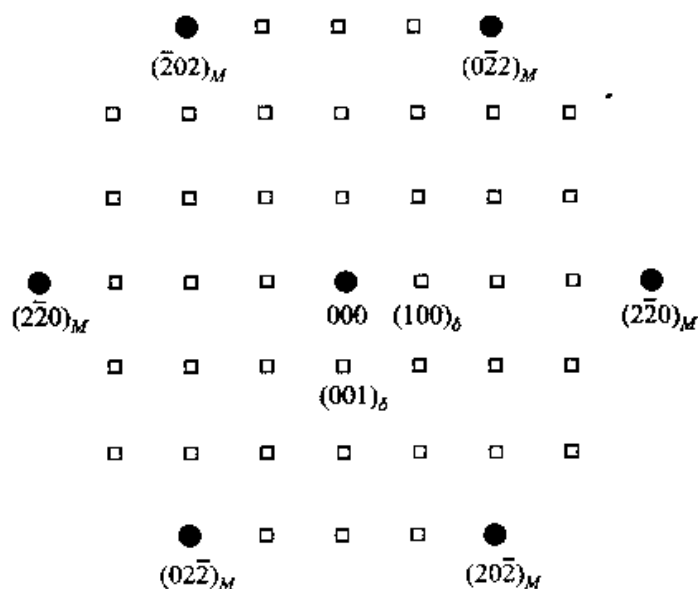


图 4.5 基体 $\langle 111 \rangle$ 晶带衍射花样示意图

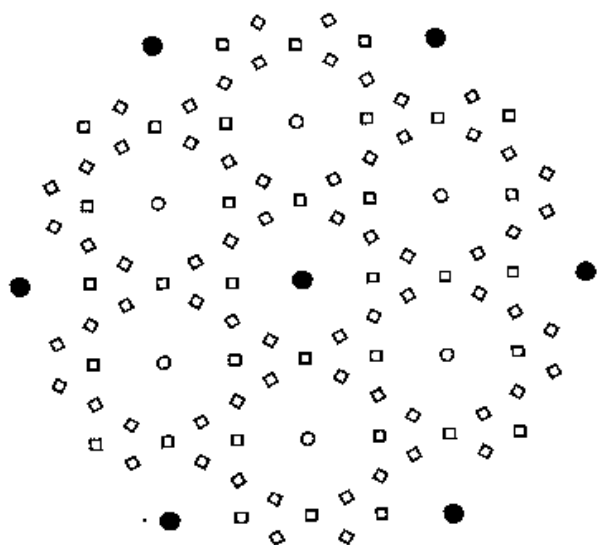


图 4.6 γ 相和 δ 析出相具有取向关系花样示意图

图 4.7 γ 相和三种 α' 变体的复合花样

4.1.2 晶体在不同坐标下的晶向和晶面指数的转换矩阵

一、HS 和 HCP 的晶向指数和晶面指数的矩阵变换^[2,8]

在电子衍射研究中,经常要涉及不同坐标下的晶向和晶面指数的转换,例如,要研究 ε 相的超点阵反射,必须采用以氮原子为基的六方超点阵(HS),若用通常的以铁原子为基的密排六方结构(HCP),有时将无法用米勒指数标定超点阵斑点,两者的点阵参数关系: $a = \sqrt{3}a_0$, $c = c_0$,其中 a_0 , c_0 为 HCP 的点阵参数.为了把 HCP 的晶向指数和晶面指数转换为相应的 HS 的晶向指数和晶面指数,或者反之,我们导出了两者的变换矩阵,存在两种情况:

HS 的 a 轴顺时针旋转 30° 取为 HCP 的 a_0 轴,令 $[u]$ 和 $[u_0]$ 分别为 HS 的晶向指数和 HCP 的晶向指数的列矩阵, A 是两者的变换矩阵, A^{-1} 是 A 的逆矩阵,根据图 4.8 所示的几何关系可导出:

$$[u] = A[u_0] \text{ 或 } [u_0] = A^{-1}[u]$$

具体推导如下:设 HS 的基矢为 a'_1, a'_2, c' , HCP 的基矢矢量为 a_1, a_2, c ,由图 4.8 中的几何关系可得

$$\begin{cases} a'_1 = a_1 + (a_1 + a_2) = 2a_1 + a_2 \\ a'_2 = a_2 + (-a_1) = -a_1 + a_2 \\ c'_1 = c \end{cases} \quad (4.37)$$

写成矩阵形式:

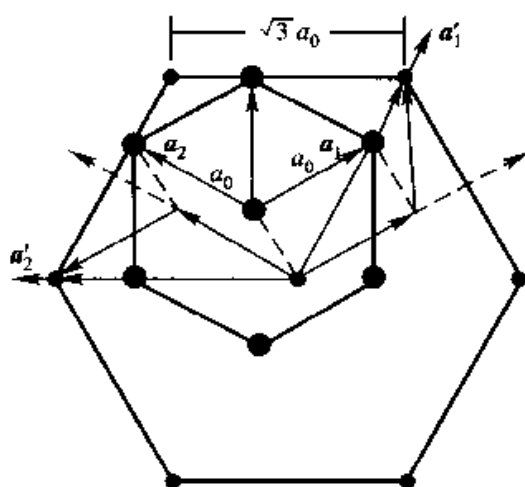


图 4.8 HS 和 HCP 的几何关系

(小黑点为氮原子, 大黑点为铁原子)

$$\begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ c'_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ c_1 \end{bmatrix} = S_1 \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ c_1 \end{bmatrix}, S_1 = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.38)$$

S_1 为 HS 的基矢和 HCP 的基矢之间的转换矩阵。

令 $[u]$ 和 $[u_0]$ 分别为 HS 的晶向指数和 HCP 的晶向指数的列矩阵, A 是两者的变换矩阵, A^{-1} 是 A 的逆阵, 则它们晶向指数转换为: $[u] = A_1[u_0]$ 或 $[u_0] = A_1^{-1}[u]$

令 $[h]$ 和 $[h_0]$ 分别为 HS 的晶面指数和 HCP 的晶面指数的列矩阵, B 是两者的变换矩阵, B^{-1} 是 B 的逆阵, 则它们晶面指数转换为: $[h] = B_1[h_0]$ 或 $[h_0] = B_1^{-1}[h]$

根据晶面指数的变换与基矢的变换完全相同, 而晶向指数的变换矩阵为基矢转换矩阵的转置逆阵, 故两者的晶面转换矩阵为

$$B_1 = S_1 = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, B_1^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{3} & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.39)$$

两者的晶向转换矩阵为

$$A_1 = [B_1^{-1}]^T = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & 0 \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, A_1^{-1} = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.40)$$

另一种情况为 HS 的 a 轴逆时针旋转 30° 时的情况, 推导与上类似.

二、面心立方点阵和其简单点阵之间晶向指数和晶面指数的矩阵变换^[7]

面心立方点阵中取出简单点阵, 如图 4.9 所示. 设面心立方点阵的三个基矢分别为 a, b, c , 由面心立方点阵中取出的简单点阵的三个基矢分别为 A, B, C , 则有

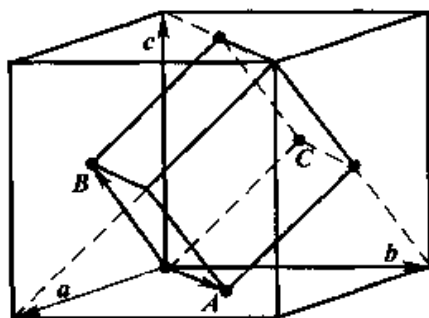


图 4.9 面心立方晶胞中取出简单晶胞

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b, & a = A + B - C \\ B = \frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c, & b = A - B + C \\ C = \frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c, & c = -A + B + C \end{cases}$$

所以面心立方点阵与取出的简单点阵的晶面转换矩阵为

$$B = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (4.41)$$

晶向转换矩阵为

$$A = [B^T]^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.42)$$

三、六方点阵与菱形点阵间晶面和晶向的转换矩阵^[8]

六方点阵单胞基矢为 a_h, b_h, c_h , 菱形点阵单胞基矢为 a_r, b_r, c_r (图 4.10), 求基矢变换矩阵 S .

由图 4.11 可得

$$a_r = \frac{2}{3}a_h + \frac{1}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h$$

$$b_r = -\frac{1}{3}a_h + \frac{1}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h$$

$$c_r = -\frac{1}{3}a_h - \frac{2}{3}b_h + \frac{1}{3}c_h$$

写成矩阵形式, 为

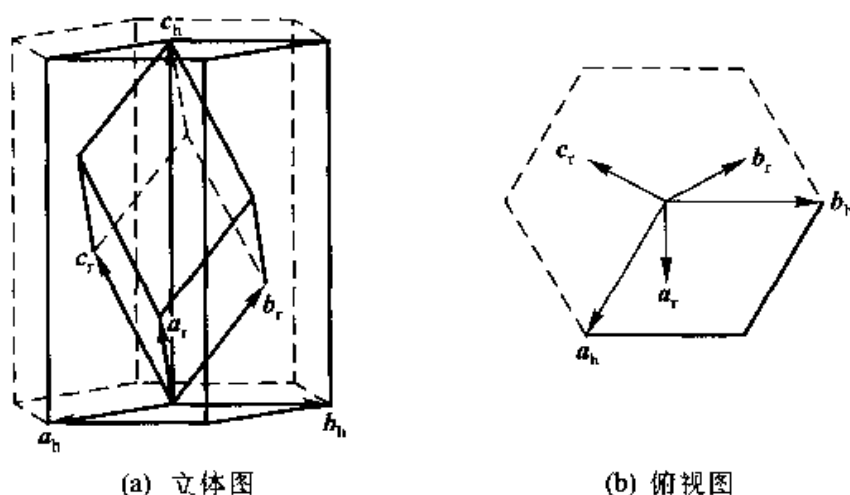


图 4.10 六方点阵单胞与菱形点阵单胞的关系

$$\begin{bmatrix} a_r \\ b_r \\ c_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 3 \\ -\frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ -\frac{1}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_h \\ b_h \\ c_h \end{bmatrix}$$

$$\text{故 } S = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix} \quad S^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.43)$$

上述的基矢的转换矩阵就是两者晶面指数的转换矩阵,而基矢转换矩阵的转置逆阵就是它们的晶向转换矩阵。

4.1.3 晶体间的重位点阵^[9-12]

晶界两侧的晶粒,当一个晶粒的某 (hkl) 晶面以另一晶粒同指数晶面的法线方向为轴(l)旋转某个特殊角度(θ),两者不仅公共的起源重合,其他的某些阵点也重合而构成的超点阵就是重位点阵。例如,选择简单立方的两个晶体,以 $[\bar{1}10]$ 作为旋转轴,然后画出与之垂直的两个 (110) 晶面点阵图。操作时,先使其重合,晶粒A不动,然后将晶粒B绕轴旋转 70.53° ,可发现两晶粒 (110) 晶面中的部分阵点重合,则它们构成了一个新的超点阵——重位点阵,如图4.11所示^[9]。图中重合阵点连接成的最小重复单元(此时为最小矩形)即为CSL单胞。该单胞内有晶体A或晶体B的两个阵点,四个角上是两个晶体的重合阵点,每个阵点为四个单胞共有,所以单胞中某一晶体的阵点数为 $2 + 4 \times (1/4) = 3$,而CSL的重合阵点数为 $4 \times (1/4) = 1$ 。引入 Σ 参数,其定义为CSL单胞内一个晶体单胞阵点总数与

CSL 单胞重合阵点数之比,故上述例子中 $\Sigma = 3, 1/\Sigma = 1/3$ 即为重位密度。图 4.12 显示出两个面心立方晶体绕 $\langle 111 \rangle$ 轴相对旋转 38° 形成 $\Sigma = 7$ 后它们公共 $\{111\}$ 面上的原子位置^[10], 具有低值 Σ 的旋转轴是垂直于密排面, 具有高重位密度的晶界应具有相对低的能量。图中的原子被假设维持重位关系, 该图显示出具有不同位向的两个倾斜晶界 (tilt boundary)。在所示的硬球模型中, 由于两个原子靠近的距离不可能小于通常的原子最近邻间距, 因此在晶界附近存在相对多的空隙。重位点阵的概念对大角度晶界 (high-angle boundary) 理论的发展有重要的影响。

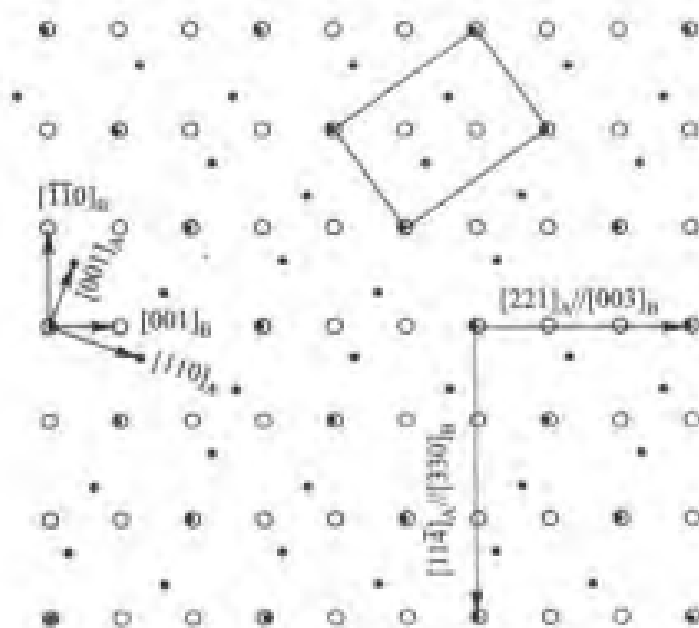


图 4.11 简单立方双晶 (110) 晶面旋转 70.53° 的重位点阵单胞

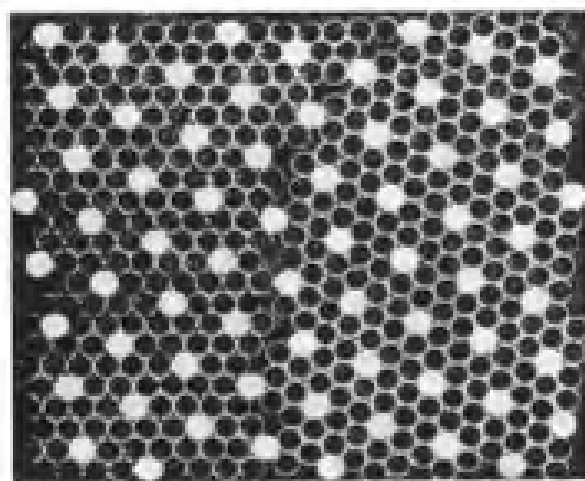


图 4.12 绕公共轴 $\langle 111 \rangle$ 旋转 38° 的两个面心立方晶体间晶界的 Frank 模型

Warrington 等人给出重位点阵数学和物理意义的描述^[11], 具体如下: 令 R 是两立方晶体之间对应的 CSL 旋转矩阵, 该矩阵的三个列矢量表示 B 晶体基矢在 A 晶体基矢中的坐标. 每一个列矢量必须具有 $h/n, k/n, l/n$ 的形式, h, k, l 和 n 均是整数, 并有 $h^2 + k^2 + l^2 = n^2$, 或 $\sqrt{\left(\frac{h}{n}\right)^2 + \left(\frac{k}{n}\right)^2 + \left(\frac{l}{n}\right)^2} = 1$, 即每个列矢量指数的模是归一化指数, 则旋转矩阵的形式表示如下:

$$R_{\text{CSL}} = \frac{1}{n} \begin{pmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

式中, $h_3 k_3 l_3 = h_1 k_1 l_1 \times h_2 k_2 l_2$. 当 h, k, l 和 n 没有公因子时, 则 $n = \Sigma$ (立方晶体重位点阵特征参数之间关系见附录 8). (4.44) 式矩阵中的 $h_i k_i l_i$ ($i=1, 2, 3$) 就是 (3.30) 式矩阵中的 $u_i v_i w_i$.

为了更具体理解上述含意, 以图 4.11 为例来说明^[9]. 在图中寻找两个合适的重合阵点矢量, 分别标出晶体 A 和 B 对应的矢量, 例如 $[221]_A // [003]_B$ 和 $[11\bar{4}]_A // [330]_B$, 两者叉积得 $[\bar{1}\bar{1}0]_A // [\bar{1}10]_B$, 并且对应矢量的模相等. 晶粒 B 的 $[003]$ 为 $[001]$ 的基矢方向, 而 $[330]$ 又可分解为 $[300]$ 和 $[030]$ 两个基矢方向, 相应的晶粒 A 的 $[11\bar{4}]$ 也对应地分解为 $[2\bar{1}\bar{2}]$ 和 $[\bar{1}\bar{2}\bar{2}]$, 因而晶粒 A 的 $[2\bar{1}\bar{2}]$ 、 $[\bar{1}\bar{2}\bar{2}]$ 和 $[221]$ 分别对应晶粒 A 的 $[300]$ 、 $[030]$ 和 $[003]$. 归一化后, 晶体 B 的三个基矢 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 分别在晶体 A 中的坐标为 $\frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{2}]$, $\frac{1}{3}[\bar{1}\bar{2}\bar{2}]$, $\frac{1}{3}[221]$, 这样得到旋转矩阵 R 的三个列矢量, 即

$$R_{\text{CSL}} = \begin{pmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \\ -\frac{2}{3} & -\frac{2}{3} & \frac{1}{3} \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & \bar{1} & 2 \\ \bar{1} & 2 & 2 \\ \bar{2} & \bar{2} & 1 \end{pmatrix}$$

从上式中可得 $\Sigma = 3$. 值得指出的是, Σ 必须是奇数, 如果是偶数, 必须连续除 2 直至为奇数, 这样才能获得最小单胞. 另外, 如果晶体均改为面心立方和体心立方晶体, 与简单立方晶体相同原子面相比, 阵点数可能增多, 按原简单立方晶体取 CLS 单胞, Σ 值有可能变为其偶数倍, 将该值连除 2, 最终 Σ 值变为奇数, 仍和简单立方晶体 Σ 值相同. 另外, 在文献 [10] 中 CSL 中的某些 Σ 有 a, b 区分, 如 $\Sigma 19a (l/\theta = [110]/26.53^\circ)$, $\Sigma 19b (l/\theta$

$= [111]/46.83^\circ$), 这是根据 Σ 性质所列的方程有两个解, 故加以区分, 而在附录 8 中则不加以区分.

附录 8 中的 CLS 特征参数之间的关系可通过下面方程计算得到^[12]. 令旋转轴为 $u = [u_1 \ u_2 \ u_3]$ 并归一化, 即, $u_1 u_1 + u_2 u_2 + u_3 u_3 = 1$, 旋转角为 θ , 则旋转矩阵为

$$R = \begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} & J_{13} \\ J_{21} & J_{22} & J_{23} \\ J_{31} & J_{32} & J_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 u_1 (1-m) + m & u_1 u_2 (1-m) + u_3 n & u_1 u_3 (1-m) - u_2 n \\ u_1 u_2 (1-m) - u_3 n & u_2 u_2 (1-m) + m & u_2 u_3 (1-m) + u_1 n \\ u_1 u_3 (1-m) + u_2 n & u_2 u_3 (1-m) - u_1 n & u_3 u_3 (1-m) + m \end{pmatrix} \quad (4.45)$$

其中, $m = \cos \theta$, $n = \sin \theta$, 旋转角为:

$$J_{11} + J_{22} + J_{33} = 1 + 2 \cos \theta \quad (4.46)$$

即

$$\theta = \arccos \left(\frac{J_{11} + J_{22} + J_{33} - 1}{2} \right) \quad (4.47)$$

旋转轴为

$$u_1 = \frac{J_{23} - J_{32}}{2 \sin \theta}, u_2 = \frac{J_{31} - J_{13}}{2 \sin \theta}, u_3 = \frac{J_{12} - J_{21}}{2 \sin \theta}, \quad (4.48)$$

即

$$u_1 : u_2 : u_3 = (J_{23} - J_{32}) : (J_{31} - J_{13}) : (J_{12} - J_{21}) \quad (4.49)$$

根据(4.45)式就可通过计算机计算出 CSL 的特征参数, 具体方法如下. 设置初始旋转角 $\theta = 15^\circ$ (因为大于 15° 为大角度晶界), 逐次增加 0.01° , 直到 180° , 再设置旋转轴 $u = [u_1 \ u_2 \ u_3]$, 从低指数 $[100]$ 开始直到所需的高指数. 知道 θ 和 u 就可得到(4.45)式中的旋转矩阵. (4.45)式中的 $J_{ij} (i, j = 1, 2, 3)$ 是小数, 将它们试探乘以可能的 Σ 值: $3, 5, 7, \dots, (2n+1)$ 奇数, 一旦 $J_{ij}(2n+1) = \text{整数}$, 则此时的 $(2n+1) = \Sigma$. 这样就得附录 8 中的 $\theta, \Sigma, u_1 \ u_2 \ u_3$ (即附录中的 HKL) 和 R_{CSL} . 例如当 $\theta = 26.53^\circ, u =$

$[110] = \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \ \frac{1}{\sqrt{2}} \ 0 \right] = [u_1 \ u_2 \ u_3]$ (归一化), 代入(4.45)式, 得到

$$R_{\text{CSL}} = \begin{bmatrix} 0.9474 & 0.0526 & -0.3158 \\ 0.0526 & 0.9474 & 0.3158 \\ 0.3158 & -0.3158 & 0.8947 \end{bmatrix} = \frac{1}{19} \begin{bmatrix} 18 & 1 & \bar{6} \\ 1 & 18 & 6 \\ 6 & \bar{6} & 17 \end{bmatrix}$$

这样就得到附录 8 中的特征参数: $\theta = 26.53^\circ, HKL = [110], \Sigma = 19, R_{\text{CSL}}$

$$= \begin{bmatrix} 18 & 1 & \bar{6} \\ 1 & 18 & 6 \\ 6 & \bar{6} & 17 \end{bmatrix}.$$

4.1.4 孪晶关系的转换矩阵^[1,2]

一、任意晶系 180° 旋转孪晶的转换矩阵

以孪晶要素中的孪晶轴和孪晶面来说明孪晶倒易点阵的几何特征, 如图 4.13 所示. 图中符号表示: (HKL) - 孪晶面, $[uvw]$ - 孪晶轴指数; g_{HKL} - 孪晶面法线方向; g_m - 基体坐标中的倒易矢量, 其指数为 $[h_m k_m l_m]$; g_l - 孪晶坐标中与基体同指数 $[h, k, l]$ 的孪晶倒易矢量. 例如, $g_m = [110]$, 则 $g_l = [\bar{1}10]$. 为了显示 180° 旋转孪晶的特征, 当基体坐标系中某一倒易矢量 (g_m) 与孪晶坐标系某一倒易矢量 (g_l) 以孪晶轴呈 180° 旋转对称, 特定义两者在各自的坐标系中具有相同的指数. 下面推导的目标就是要获得与基体同指数的孪晶倒易矢量在基体坐标系中表示的转换矩阵.

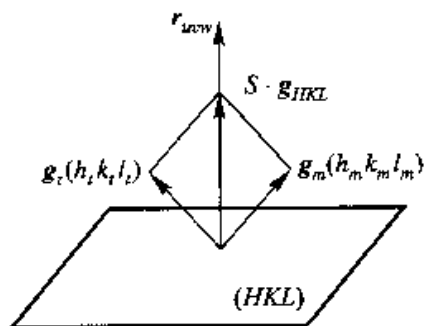


图 4.13 基体与 180° 孪晶
倒易矢量的关系

由图 4.13 可知, 基体倒易矢量 g_m 绕孪晶轴旋转 180° 与孪晶倒易矢量 g_l 重合, 同时, g_m 、 g_l 、 r_{uvw} 三个矢量共面, r_{uvw} 与 g_m 和 r_{uvw} 与 g_l 之间的夹角相等. 则将 g_m 和 g_l 两矢量合成, 其合成矢量一定在 g_{HKL} 方向, 但数值不一定等于 g_{HKL} , 故引入比例系数 S . 故有

$$g_m + g_l = S \cdot g_{HKL} \quad (4.50)$$

展开上式并化简得

$$\frac{h_m + h_l}{H} = \frac{k_m + k_l}{K} = \frac{l_m + l_l}{L} = S$$

由图 4.12 可知: $\frac{S}{2} g_{HKL} \cdot r_{uvw} = g_m \cdot r_{uvw}$

展开后求得 S 值:

$$\frac{S}{2} (Ha^* + Kb^* + Lc^*) (ua + vb + wc) = (h_m a^* + k_m b^* + l_m c^*) (ua + vb + wc)$$

$$\frac{S}{2} (Hu + Kv + Lw) = h_m u + k_m v + l_m w$$

$$S = \frac{2(h_m u + k_m v + l_m w)}{Hu + Kv + Lw}$$

及由(4.50)式展开移项得

$$\begin{aligned} h_i &= HS - h_m \\ k_i &= KS - k_m \\ l_i &= LS - l_m \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\text{所以} \quad \begin{cases} h_i = -h_m + \frac{2H(h_m u + k_m v + l_m w)}{Hu + Kv + Lw} \\ k_i = -k_m + \frac{2K(h_m u + k_m v + l_m w)}{Hu + Kv + Lw} \\ l_i = -l_m + \frac{2L(h_m u + k_m v + l_m w)}{Hu + Kv + Lw} \end{cases} \quad (4.52)$$

将上式逐步写成矩阵形式:

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} + \frac{2}{Hu + Kv + Lw} \begin{bmatrix} Hu & Hv & Hw \\ Ku & Kv & Kw \\ Lu & Lv & Lw \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} \quad (4.53)$$

因为

$$- \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix}$$

$$Hu + Kv + Lw = (u \quad v \quad w) \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} Hu & Hv & Hw \\ Ku & Kv & Kw \\ Lu & Lv & Lw \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} (u \quad v \quad w)$$

所以(4.52)式用矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = \left\{ -I + \frac{2 \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} (u \quad v \quad w)}{(u \quad v \quad w) \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}} \right\} \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} \quad (4.54)$$

上式大括弧中的项为孪晶中晶面指数转换矩阵,用 T 表示:

$$T = -I + \frac{2 \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} (u \ v \ w)}{(u \ v \ w) \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}} \quad (4.55)$$

称为任意晶系孪晶的变换矩阵。

二、立方晶系中孪晶衍射花样的特征

1. 孪晶斑点在基体中的两种位置

对于 FCC, 孪晶面 (HKL) 指数为 $\{111\}$, 孪晶轴方向 $[uvw]$ 为 $\langle 111 \rangle$, 因此(4.52)式中的 $Hu + Kv + Lw = 3$, 故(4.52)式简化为

$$\begin{aligned} h_i &= -h_m + \frac{2}{3}H(h_mu + k_mv + l_mw) \\ k_i &= -k_m + \frac{2}{3}K(h_mu + k_mv + l_mw) \\ l_i &= -l_m + \frac{2}{3}L(h_mu + k_mv + l_mw) \end{aligned} \quad (4.56)$$

对 BCC, 孪晶面指数 $\{112\}$, 孪晶轴方向 $\langle 112 \rangle$, 故 $Hu + Kv + Lw = 6$, 则(4.52)式变为

$$\begin{aligned} h_i &= -h_m + \frac{1}{3}H(h_mu + k_mv + l_mw) \\ k_i &= -k_m + \frac{1}{3}K(h_mu + k_mv + l_mw) \\ l_i &= -l_m + \frac{1}{3}L(h_mu + k_mv + l_mw) \end{aligned} \quad (4.57)$$

(a) 若 $h_mu + k_mv + l_mw = 3n$, n 为包括零的任意整数, 则(4.56)和(4.57)式可分别写成下列形式:

$$\text{FCC: } \begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} + 2n \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}, \langle u \ v \ w \rangle = \langle 1 \ 1 \ 1 \rangle \quad (4.58)$$

$$\text{BCC: } \begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} + n \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}, \langle u \ v \ w \rangle = \langle 1 \ 1 \ 2 \rangle \quad (4.59)$$

此时无论 FCC 或 BCC, 孪晶斑点均和基体斑点重合, 因为每个 $[h_i k_i l_i]$ 都在 $(h_m k_m l_m)$ 整数倍的位置上. 实际上满足 $h_mu + k_mv + l_mw = 3n$ 这个反射条件还是很多的, 例如 FCC, (111) 孪晶面, 则下列晶面反射满

足上述条件: $\bar{4}2\bar{4}, \bar{4}4\bar{2}, 04\bar{4}, 40\bar{2}, \bar{1}\bar{1}3, 3\bar{1}\bar{1}, \bar{1}\bar{1}\bar{1}, 15\bar{3}$; 而对于 BCC 的 $(\bar{1}21)$ 孪晶面, 则有: $\bar{1}01, 02\bar{4}, 4\bar{2}4, 3\bar{1}4, 11\bar{4}$ 在特定条件下, 整个倒易面上的所有孪晶斑点均和基体斑点相重.

(b) 若 $h_m u + k_m v + l_m w = 3n + 1$, n 为包括零的任意整数, 则(4.56)和(4.57)式可分别写成下列形式:

$$\text{FCC: } \begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} + (2n + 1) \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} - \frac{1}{3} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}, \langle u \ v \ w \rangle = \langle 1 \ \bar{1} \ 1 \rangle \quad (4.60)$$

$$\text{BCC: } \begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} + n \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}, \langle u \ v \ w \rangle = \langle 1 \ 1 \ 2 \rangle \quad (4.61)$$

在立方晶系孪晶面 $\{HKL\}$ 与其法向的孪晶轴 $\langle uvw \rangle$ 是同指数, 因此孪晶斑点位于在孪晶轴 $[uvw]$ 方向上两个基体斑点的 $1/3$ 处, 因此得出如下重要结论:

在立方晶系中, 孪晶斑点的位置有两种可能: 与基体斑点相重; 或者位于两个基体斑点的 $1/3$ 处. 由于孪晶斑点在两个斑点的 $1/3$ 处, 也可以所在 $2/3$ 处, 因此 $h_m u + k_m v + l_m w = 3n + 1$ 与 $h_m u + k_m v + l_m w = 3n + 2$ 是等同的.

下面举例说明孪晶斑点的位置有两种可能.

(1) 体心立方 (BCC) $[\bar{1}11]$ 晶带, 取 $[uvw] = [12\bar{1}] \perp (HKL) = (12\bar{1})$, $(h_m k_m l_m) = (01\bar{1})$, 则

$$h_m u + k_m v + l_m w = 0 \times 1 + 1 \times 2 + (-1) \times (-1) = 3 = 3 \times 1$$

故(4.59)式中的 $n = 1$, 则

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \bar{1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ \bar{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix},$$

即与基体同指数的 $(01\bar{1})$ 孪晶斑点与基体 (110) 斑点相重, 见图 4.14.

(2) 面心立方 (FCC) $[\bar{1}12]$ 晶带, 如取 $[uvw] = [\bar{1}1\bar{1}]$, $(h_m k_m l_m) = (13\bar{1})$, 则 $h_m u + k_m v + l_m w = 3$, 故(4.58)式中的 $n = 1$, 则

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \\ \bar{1} \end{bmatrix} + 2 \begin{bmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ \bar{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{3} \\ \bar{1} \\ \bar{1} \end{bmatrix}$$

即与基体同指数的 $(13\bar{1})$ 孪晶斑点与基体 $(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ 相重.

如取 $(h_m k_m l_m) = (220)$, 则 $h_m u + k_m v + l_m w = 0, n = 0$, 则

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} 2 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix} + 0 \begin{bmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ \bar{1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{2} \\ \bar{2} \\ 0 \end{bmatrix}$$

即与基体同指数的 (220) 孪晶斑点与基体 $(\bar{2}\bar{2}0)$ 相重, 见图 4. 15.

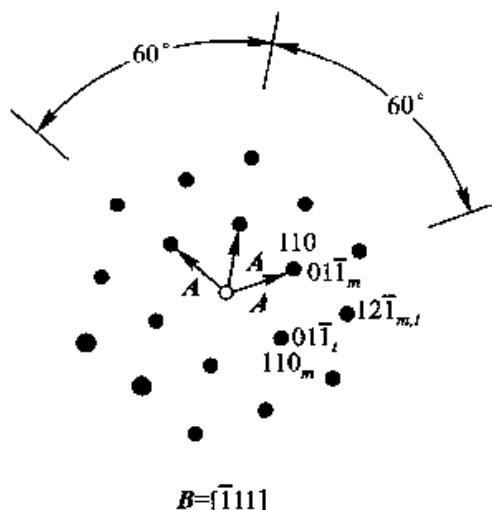


图 4. 14 $(01\bar{1})$ 孪晶斑点
与基体 (110) 斑点相重

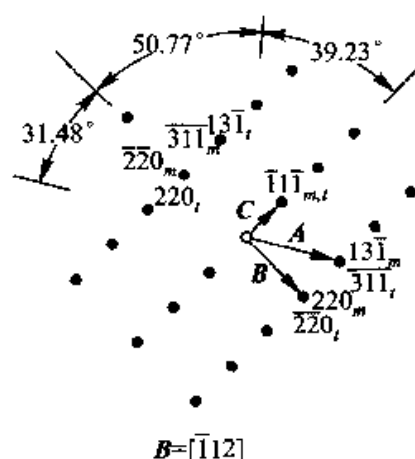


图 4. 15 $(13\bar{1})$ 和 (220) 孪晶斑点分别
与基体的 $(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ 和 $(\bar{2}\bar{2}0)$ 斑点重合

当孪晶面与电子束平行时, 孪晶面就能产生衍射, 它既属于基体, 又属于孪晶, 故孪晶面衍射斑点属基体和孪晶的公共斑点, 两者具有相同指数 $[hkl]$, 如图 4. 14 中的 $12\bar{1}$ 斑点和图 4. 15 中的 $11\bar{1}$ 斑点, 故它们分别写成 $12\bar{1}_{m,i}$ 和 $11\bar{1}_{m,i}$. 以孪晶面的法向 (孪晶轴方向) 为二次旋转轴, 将基体的斑点绕孪晶轴转 180° , 就得到与该基体斑点同指数的孪晶斑点指数. 因此对于孪晶面与电子束平行的某晶带电子衍射花样, 若花样中的孪晶斑点与基体不重合, 不需要通过上述繁琐的计算就可通过基体斑点绕孪晶轴旋转 180° 得到与该基体斑点同指数的孪晶斑点. 图 4. 16(a) 显示出 FCC 奥氏体的孪晶花样, 基体 $[1\bar{1}0]_m$ 晶带轴与孪晶晶带轴 $[\bar{1}10]_i$ 平行, 而图 4. 16(b) 显示出 BCC 马氏体中 $[0\bar{1}1]_m // [01\bar{1}]_i$ 的孪晶花样. 由图 4. 16(a)、(b) 均可看出孪晶斑点均在孪晶轴方向上两个基体斑点的 $1/3$ 处.

2. 立方晶系中孪晶转换矩阵

由 (4. 55) 式可得面心立方和体心立方孪晶转换矩阵的具体表达式:

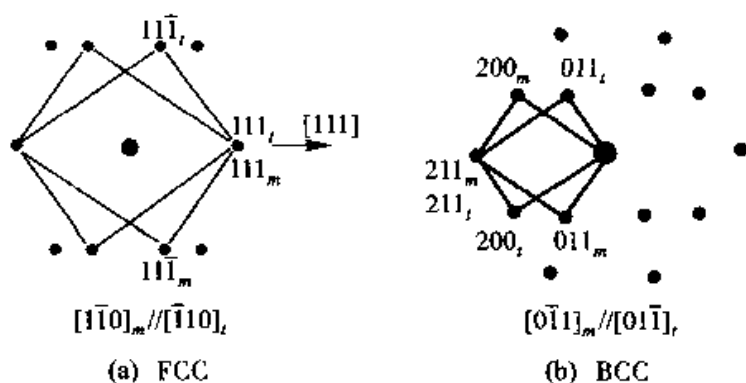


图 4.16 奥氏体(FCC)和马氏体(BCC)的孪晶花样

$$T = -I + \frac{2 \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u & v & w \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} u & v & w \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}}, \text{ 对于面心立方, 孪晶面 } \{111\} \text{ 有四个, 孪晶轴}$$

$\langle 111 \rangle$ 方向也有四个, 对于(111)孪晶面和 $[111]$ 孪晶轴方向, 即

$$T = -I + \frac{2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}} = -I + \frac{2 \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}}{1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times 1} = -I + \frac{2}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{2}{3} - 1 & \frac{2}{3} - 0 & \frac{2}{3} - 0 \\ \frac{2}{3} - 0 & \frac{2}{3} - 1 & \frac{2}{3} - 0 \\ \frac{2}{3} - 0 & \frac{2}{3} - 0 & \frac{2}{3} - 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & 2 \\ 2 & 2 & -1 \end{bmatrix} \text{ 是对称矩阵.}$$

同理可列出

$$(\bar{1}\bar{1}1): T = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & -2 & -2 \\ -2 & -1 & 2 \\ -2 & 2 & -1 \end{bmatrix}$$

$$(\bar{1}\bar{1}1)_1: T = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & -2 & 2 \\ -2 & -1 & -2 \\ 2 & -2 & -1 \end{bmatrix} (\bar{1}\bar{1}\bar{1})_2: T = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & 2 & -2 \\ 2 & -1 & -2 \\ -2 & -2 & -1 \end{bmatrix}$$

对于体心立方, 孪晶面 (112) 有 12 组: $(11\bar{2}), (\bar{1}21), (\bar{2}11), (211),$
 $(\bar{1}\bar{1}2), (\bar{1}2\bar{1}), (2\bar{1}\bar{1}), (112),$

$(1\bar{1}2), (12\bar{1})$

$(\bar{1}21), (2\bar{1}1)$

例如: 孪晶面 (112) ,

$$T = -I + \frac{2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix} [1 \ 1 \ 2]}{[1 \ 1 \ 2] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix}} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 2 \\ 1 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \end{bmatrix}$$

其余 11 个孪晶面的转换矩阵均可用 (4.52) 式计算出来, 书中不再罗列。

3. 孪晶衍射花样标定举例

以 Fe-30Ni 孪晶马氏体衍射花样为例说明孪晶花样标定的全过程和应注意的方面^[8,10]。图 4.17 是实际拍摄到的孪晶花样, 粗看为具有矩形的单晶花样, 但按小的矩形标定发现, 由斑点最小距离计算出的点阵常数远大于合金马氏体的点阵常数。仔细看衍射花样, 由强斑点构成的矩形符合马氏体的 $[011]$ 晶带花样, 其余的斑点是孪晶斑点和二次衍射斑点。具体标定如下:

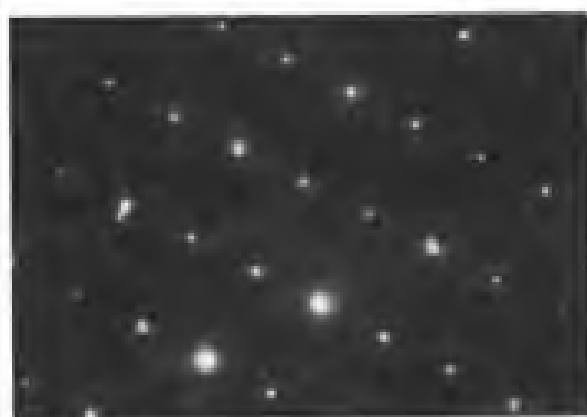


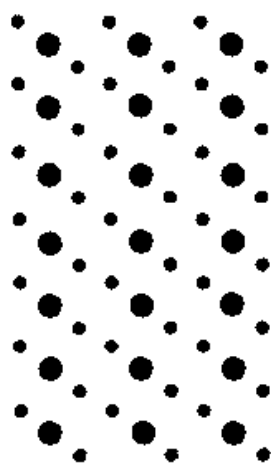
图 4.17 实际拍摄的孪晶花样^[10]

(1) 分别确定两套花样, 可任取一套花样为基体花样, 通常取强斑点

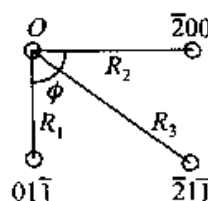
为基体,弱斑点为孪晶;

(2) 先标出基体斑点的指数,求出其晶带轴方向,如图 4.18(b) 所示为 $[uvw]_m = [011]$;

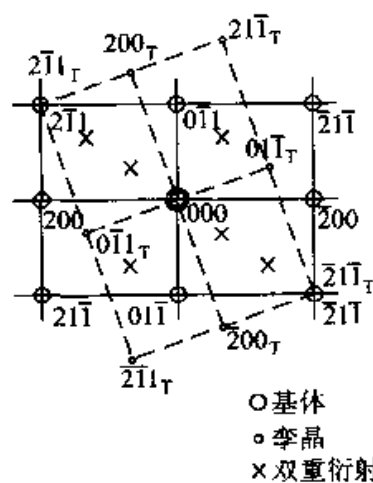
(3) BCC 的孪晶面为 $\{112\}$ 类型,故 (211) 或 $(\bar{2}11)$ 为孪晶面,其既属于基体,又属于孪晶,故为公共斑点,分别标为 $2\bar{1}1$, 211_T ;



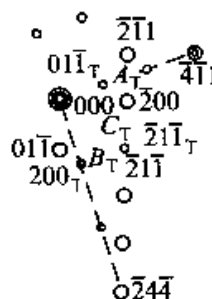
(a) 衍射照片示意图



(b) 基体斑点的标定



(c) 指数标定 $[011]$, $[0\bar{1}1]_T$



(d) 重标孪晶斑点

图 4.18 孪晶马氏体电子衍射标定

(4) 根据孪晶轴方向为二次旋转轴,故绕其转 180° ,即得到与基体同指数的孪晶斑点指数,如图 4.18(c) 中的 200_T 、 $0\bar{1}1_T$,由此确定孪晶花样晶带轴为 $[0\bar{1}1]$.

(5) 在图 4.18(c) 中 000 与 211 之间的斑点,无法用米勒指数标定,经分析,孪晶斑点是由二次衍射所产生.

(6) 用孪晶矩阵验算.

确定与基体同指数的 $01\bar{1}_T$ 孪晶斑点在基体中的位置, 即 $(h_m k_m l_m)$ 为 $(01\bar{1})$, 并由 T_{211} 变换矩阵可得

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = T_{211} \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & \bar{2} & 2 \\ \bar{2} & 2 & 1 \\ 2 & 1 & \bar{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \bar{4} \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

即 $01\bar{1}_T$ 孪晶斑点应处在基体 $R_{\bar{4}11}$ 斑点矢量的 $1/3$ 处 [见图 4.18(d)], 与实验相符.

实际上, 该例子的花样是孪晶面与电子束方向平行, 故不需要孪晶矩阵验算. 但孪晶面与电子束方向不平行, 就要用不同的孪晶矩阵来尝试, 确定孪晶面和每个孪晶斑点在基体中的位置.

4.2 取向关系的理论预测^[14,15]

面心立方结构 (FCC)、体心立方结构 (BCC) 和密排六方结构 (HCP) 是金属和合金中最常见的三种晶体结构. 材料相变过程的母相和析出相经常是以上三种结构中的两种. 在过去的半个世纪中, 人们不断研究以上三种结构之间的晶体学关系. 其中, FCC/BCC 体系是人们研究最多、最成熟的体系, 相比之下, 对 HCP/BCC、HCP/FCC 体系的研究却较少. Ramanujan 等^[16] 提出了“离散点阵面模型” (discrete lattice plane model) 以 Al-Ag 合金为例分析了 HCP/FCC 体系的表面能; Howe^[17] 运用了“原子位置关联” (atomic site correspondence) 的概念来理解在 FCC—HCP 结构转变中的表面松弛, 并指出扩散控制型相变和马氏体相变都能在该体系中产生表面松弛; Furuhashi 等^[18] 使用“结构台阶模型” (structural ledge model) 以 Ti-Cr 合金为例对 HCP/BCC 体系的晶体学关系进行研究, 在假定一个特定的位向关系的前提下描绘了该合金的界面结构; W. Z. Zhang (张文征) 等^[19-23] 用 O 点阵模型理论来解释在 Zr-Nb 合金、Ti-Cr 合金及其他合金中观察所得的位向关系、惯习面和界面间结构.

近期, M. X. Zhang 和 Kelly^[14] 提出了“边-边匹配”晶体学模型 (Edgetoedge matching model), 列举了 HCP/BCC 体系中所有可能的位向关系, 并且最终归纳为被实验所证实的四种位向关系 (OR), 即

The Burgers OR: $(0001)_H // (011)_B$; $[2\bar{1}\bar{1}0]_H // [1\bar{1}1]_B$

The Potter OR: $(0001)_H$ 2° 偏离 $(011)_B$; $(01\bar{1}1)_H // (110)_B$; $[2\bar{1}\bar{1}0]_H // [1\bar{1}1]_B$

The Pistch - Schrader OR: $(0001)_H // (01\bar{1})_B; [11\bar{2}0]_H // [100]_B;$

The Rong - Dunlop (R - D) OR: $(0001)_H // (021)_B; (1\bar{1}10)_H // (0\bar{1}2)_B;$
 $[2\bar{1}\bar{1}0]_H // [100]_B$

之后,两人又以 Zr - Nb 合金为例验证了“边 - 边匹配”晶体学模型推算得到的位向关系和实验测得的结果完全吻合. 这种方法的优点是物理概念和计算较为简单. 下面将介绍该模型的概念和计算方法,并以 HCP/BCC 体系和 HCP/FCC 体系为例说明具体计算的过程和结果.

4.2.1 原理和判据^[14]

材料的母相和析出相之间要构成位向关系,两者必须满足一定的匹配条件:析出相中存在一组晶面和母相中的一组晶面平行,同时这两组晶面上存在一对晶向彼此平行,而且通常这些晶面和晶向是密排面和密排方向,如图 4.19 所示.

在应用该理论进行推算过程中,先找出母相和析出相的原子最密排方向和近似密排方向,分别计算各自晶向的原子间距. 如果两相中存在一对晶向,其方向上的原子间距相差小于 10%,那么这对晶向就有可能匹配.

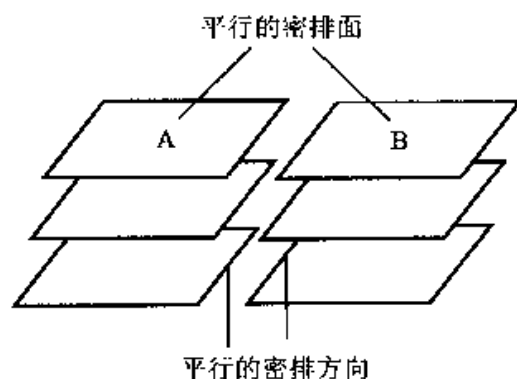


图 4.19 “边 - 边匹配”原理图

然后找出母相和析出相的原子最密排面和近似密排面,分别计算各自晶面组的面间距. 如果两相中存在一对晶面,其面间距相差小于 6%,那么这对晶面就有可能匹配. 这两个判据是从较多实验归纳出来的.

由于匹配的晶向必须位于匹配的晶面上才能构成一组位向关系,所以最后只需对所有可能匹配的晶向和晶面校检,可得出母相和析出相的晶体学关系.

需要指出的是:原子匹配方向上的原子有两种可能的排列方式:直线型原子排列 (straight row) 和之字型原子排列 (zigzag row). 通常情况下,一个相的直线型排列原子将和另一个相中的直线型排列原子匹配. 一个相的之字型排列原子将和另一个相中的之字型排列原子匹配,对于之字型原子排列的情况,原子间距指的是“有效原子间距” (effective atomic spacing),如图 4.20 所示. 上述也是经验规律.

一个晶向上的原子构成之字型排列的条件是所有的原子必须“碰

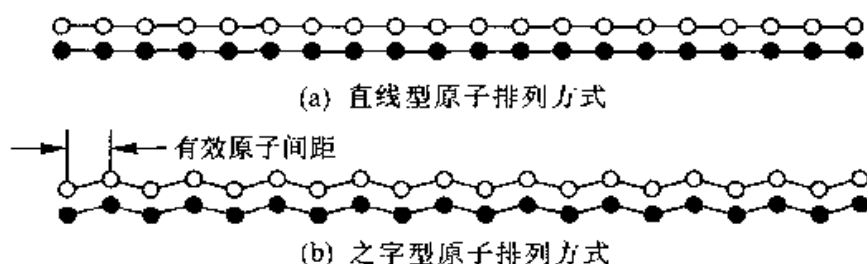


图 4.20 直线型原子排列和之字形原子排列方式示意图

到”直线,即从偏离直线的原子中心到该直线的垂直距离必须小于原子半径,以确保沿匹配方向的直线穿过所有以之字型方式排列的原子,如图 4.21 所示.假设原子 A、B 和 C 构成之字型原子排列, r 表示原子半径,那么以下经验条件必须满足:

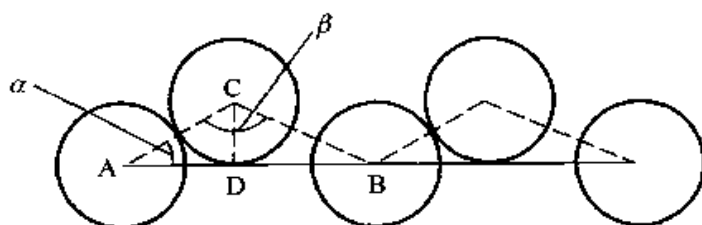


图 4.21 之字型原子排列的满足条件

(a) 至少两个原子(原子 A 和 C)接触,另外两个原子(原子 C 和 B)接触或几乎接触;

(b) 连线 AC 和 AB 的夹角 α 小于等于 30° ;

(c) 连线 CA 和 CB 的夹角 β 大于等于 120° ;

(d) 连线 CD 必须小于等于原子半径 r .

M. X. Zhang 和 Kelly 已将该模型涉及 FCC/BCC 体系和 HCP/BCC 体系中位向关系的预测.下面将以 Zhang 和 Kelly 研究的 HCP/BCC 和我们研究的 HCP/FCC 为例说明这种模型预测晶体取向关系的方法.

4.2.2 HCP/BCC 体系^[14]

下面以 HCP/BCC 体系为例,具体说明“边-边匹配”晶体学模型的计算过程,并且举 Zr-Nb 合金作为例子,验证该理论的适用性.

一、HCP/BCC 体系位向关系的推测

1. 晶向的匹配

根据“边-边匹配”晶体学模型,HCP 结构和 BCC 结构之间的位向关系同时取决于 c_H/a_H 和 c_H/a_B 的比值(a_B 代表 BCC 结构的点阵常数, a_H

和 c_H 代表 HCP 结构的点阵常数), 因为晶向上的原子间距和两相的晶面间距 (d 值) 随这些常数不同而不同. 为了能预测位向关系, 需要确定原子密排方向或者接近密排方向.

对 HCP 结构来说, 有三个可能的密排或是接近密排方向: $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H$ 和 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H$. 第一个密排方向是直线原子排列, 另外两个是之字型原子排列. 这些可能的匹配方向上的原子间距可以用点阵常数 a_H 和 c_H 来表示. 如果用 f_H 和 f_B 分别表示 HCP 和 BCC 结构中直线排列原子的间距, 用 f'_H 和 f'_B 表示两种结构的之字型原子排列的有效原子间距, 那么

对 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H$ 晶向, $f_H = a_H$

对 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H$ 晶向, $f'_H = \frac{\sqrt{3}}{2} a_H$

对 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H$ 晶向, $f'_H = 0.5(a_H^2 + c_H^2)^{0.5} = 0.5a_H[1 + (c_H/a_H)^2]^{0.5}$

对 BCC 结构而言, 也有四个可能的原子密排或接近密排方向, 即 $\langle 111 \rangle_B$ 、 $\langle 100 \rangle_B$ 、 $\langle 110 \rangle_B$ 、 $\langle 113 \rangle_B$. 前三个是直线型原子排列, 最后一个为之字型原子排列. $\langle 112 \rangle_B$ 方向看似之字型原子排列, 但实际上这个方向并不满足上述之字型原子排列的条件. 图 4.22 反映了 $(\bar{1}10)_B$ 晶面上的这两个晶向.

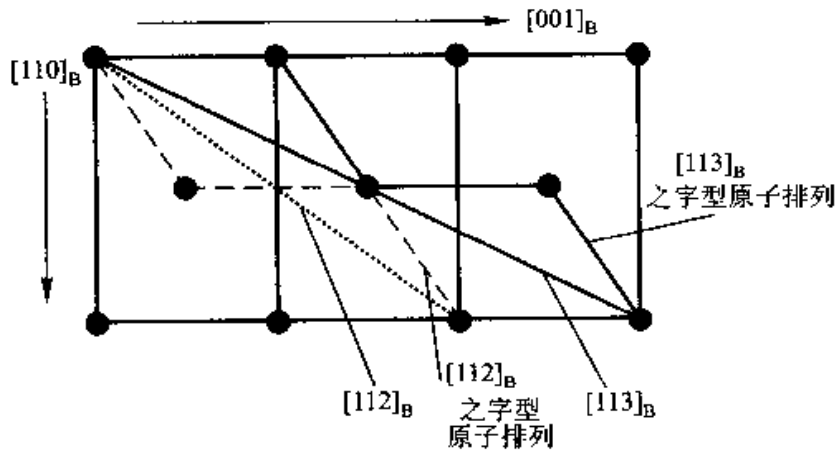


图 4.22 $(\bar{1}10)_B$ 晶面上 $\langle 113 \rangle_B$ 和 $\langle 112 \rangle_B$ 之字型原子排列示意图

沿着这四个方向上的原子间距分别是

$$f_B = \frac{\sqrt{3}}{2} a_B \quad \langle 111 \rangle_B$$

$$f_B = a_B \quad \langle 100 \rangle_B$$

$$f_B = \sqrt{2} a_B \quad \langle 110 \rangle_B$$

$$f'_B = \frac{\sqrt{11}}{4}a_B \quad \langle 113 \rangle_B$$

根据“边-边匹配”晶体学模型, HCP 和 BCC 结构之间将会有五组晶向配对组合, 它们是最有可能的匹配方向, 即 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_B$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_B$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 110 \rangle_B$, $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$ 以及 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$. 如果母相结构是 BCC, 新相结构是 HCP, 又知道每个晶向对的 a_H/a_B 比值, 就能计算出沿着这些晶向对方向的原子间距错配度. 如果母相结构是 HCP, 新相结构是 BCC, 计算过程相同, 得到的结果也是一致的.

现在假设 BCC 是母相结构, HCP 是析出相结构. 原子错配度的计算公式是

$$\delta = \frac{f_B - f_H}{f_B} \times 100\% \quad (4.62)$$

$$\text{对于 } \langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_B, \delta = \left[\frac{\sqrt{3}}{2}a_B - a_H \right] / \frac{\sqrt{3}}{2}a_B = 1 - 1.155a_H/a_B$$

$$\text{对于 } \langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_B, \delta = (a_B - a_H) / a_B = 1 - a_H/a_B$$

$$\text{对于 } \langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 110 \rangle_B, \delta = (\sqrt{2}a_B - a_H) / \sqrt{2}a_B = 1 - 0.707a_H/a_B$$

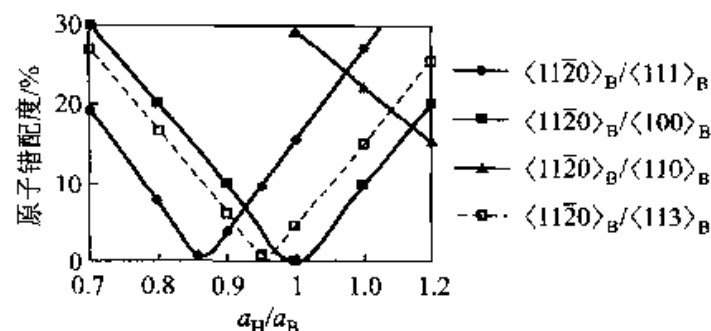
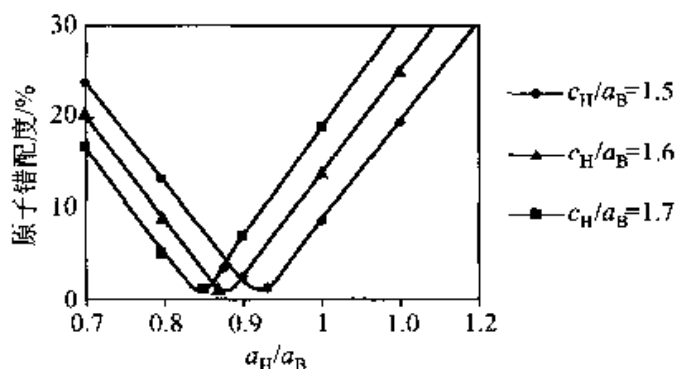
$$\text{对于 } \langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B, \delta = \left(\frac{\sqrt{11}}{4}a_B - \frac{\sqrt{3}}{2}a_H \right) / \frac{\sqrt{11}}{4}a_B = 1 - 1.044a_H/a_B$$

以上四组晶向对的错配度 δ 只随 a_H/a_B 比值的不同而变化, 其变化规律如图 4.23(a) 所示; 而对于晶向对 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$, 其错配度同时取决于 a_H/a_B 和 c_H/a_H 两个变量, 即

$$\delta = \left\{ \frac{\sqrt{11}}{4}a_B - 0.5a_H[1 + (c_H/a_H)^2]^{0.5} \right\} / \frac{\sqrt{11}}{4}a_B$$

其变化规律如图 4.23(b) 所示. a_H/a_B 的比值范围从 0.7 到 1.2, c_H/a_H 的比值范围从 1.5 到 1.7, 这包括了绝大多数的真实 HCP/BCC 体系^[16].

可以看到每组晶向对的最小错配度对应于一个特定的 a_H/a_B 值. 如果取 10% 作为原子间距错配度的临界值, 对于给定的 c_H/a_H 、 a_H/a_B 比值, 可能的匹配晶向可以从图 4.22 中确定. 表 4.3 对其进行了罗列. 选 10% 作为临界值是基于 van de Merwe 的 FCC 结构和 BCC 结构之间沿密排方向的能量计算. 他的计算结果指出, 为获得沿这些方向的最小应变能, Kudjmov - Sachs (OR) 的临界错配度是 9%, Nishiyama - Wassermann OR 的临界错配度是 7%. 另外, 在 40 多个实验观察所得的不同体系的位

(a) 包括 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H$ 和 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H$ 晶向并且与 c_H/a_H 比值无关(b) 在不同 c_H/a_H 比值情况下 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$ 晶向对的变化情况图 4.23 晶向对错配度随比值 a_H/a_B 的变化情况

向关系中,又对沿平行方向上的原子间距错配度进行计算,结果显示所有的原子间距错配度小于 10%。因此,取 10% 作为临界值是合理的。

表 4.3 给定 a_H/a_B 和 c_H/a_H 比值范围下可能的匹配晶向对

a_H/a_B	c_H/a_H			
	Any c_H/a_H	1.5	1.6	1.7
0.7 ~ 0.8	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_B$	None	None	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$
0.8 ~ 0.9	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_B$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$
	$\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$			
0.9 ~ 1.0	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_B$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$
	$\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$			
	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_B$			
1.0 ~ 1.1	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_B$	None	None	None
	$\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$			
1.1 ~ 1.2	None	None	None	None

2. 晶面的匹配

推测匹配晶面对的方法和晶向的方法类似,同样先要找出 HCP 和 BCC 结构中的原子密排面,然后根据给定的 c_H/a_H 、 a_H/a_B 比值进行校核.

在 HCP 结构中,密排面或接近密排面包括 $\{0002\}_H$ 、 $\{10\bar{1}1\}_H$ 和 $\{10\bar{1}0\}_H$. 在 BCC 结构中,也有三个密排面或接近密排面,即 $\{110\}_B$ 、 $\{200\}_B$ 和 $\{111\}_B$. 因此,总共有 9 组可能的晶面对. 由于 $(200)_B$ 晶面的间距和其他的晶面间距差距较大,故实际只有 6 组可能的晶面对.

每个晶面的面间距(d 值)计算如下:

$$\text{对 } \{0002\}_H \text{ 晶面, } d = \frac{1}{2}c_H$$

$$\text{对 } \{10\bar{1}0\}_H \text{ 晶面, } d = \frac{\sqrt{3}}{2}a_H$$

$$\text{对 } \{10\bar{1}1\}_H \text{ 晶面, } d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} + \left(\frac{1}{c}\right)^2}}$$

$$\text{对 } \{110\}_B \text{ 晶面, } d = \frac{\sqrt{2}}{2}a_B$$

$$\text{对 } \{111\}_B \text{ 晶面, } d = \frac{\sqrt{3}}{3}a_B$$

d 值错配度的计算公式如下:

$$\delta = \frac{d_B - d_H}{d_B} \times 100\% \quad (4.63)$$

由于晶面间距(d 值)取决于 c_H 、 a_H 和 a_B , 这些晶面对的 d 值错配度随 c_H/a_H 、 a_H/a_B 比值参数而变化,如图 4.24 所示. 图 4.24(a) 反映了两个含有 $\{10\bar{1}0\}_H$ 的晶面对的错配度,它和比值 c_H/a_H 无关. 图 4.24(b)、(c)、(d) 显示出 c_H/a_H 比值分别为 1.5、1.6、1.7 时晶面对错配度随 a_H/a_B 的变化. 在图 4.24(b) 中,由于 $\{0002\}_H$ 和 $\{10\bar{1}1\}_H$ 的面间距相等(当 $c_H/a_H = 1.5$ 时),两组各含有一个 $\{0002\}_H$ 面和 $\{10\bar{1}1\}_H$ 面的晶面对互相重叠,图上只显示了两条曲线,一条是 $(110)_B$,另一条是 $(111)_B$.

从图 4.24 中可看出,每组晶面对的最小错配度对应于一个特定的 a_H/a_B 比值. 取 6% 作为临界值,对于特定的 c_H/a_H 、 a_H/a_B 比值,可能的匹配面(互相平行或是和这些面上的匹配晶向存在一个小的旋转角)可以被确定下来. 它们以 0.1 为间隔显示在表 4.4 中, a_H/a_B 变化范围从 0.7 到 1.2,并且取了三个 c_H/a_H 比值.

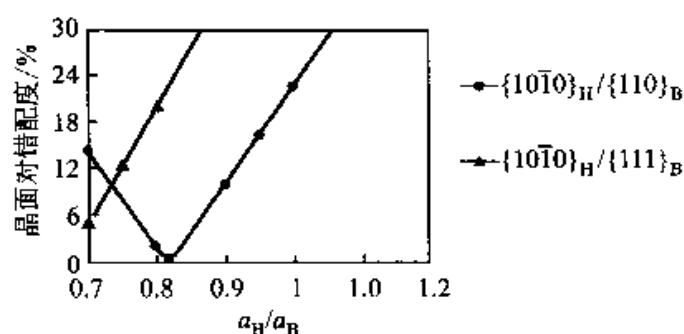
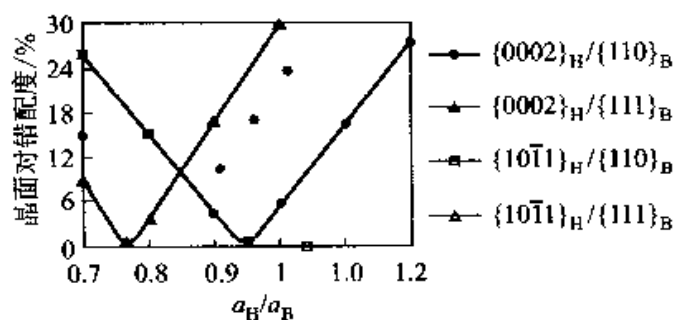
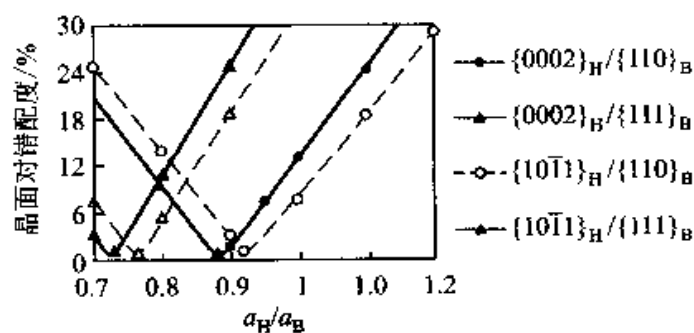
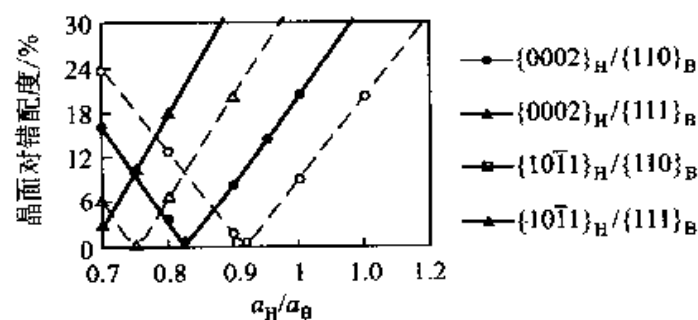
(a) 包含 $\{10\bar{1}0\}_H$ 的晶面对, 与 c_H/a_H 比值无关(b) $c_H/a_H = 1.5$ (c) $c_H/a_H = 1.6$ (d) $c_H/a_H = 1.7$ 图 4.24 晶面对错配度随 a_H/a_B 比值的变化规律

表 4.4 晶面对错配度小于 6%, 给定 a_H/a_B 和 c_H/a_H 比值范围下可能的匹配晶面对

a_H/a_B	c_H/a_H			
	任意 c_H/a_H	1.5	1.6	1.7
0.7 ~ 0.8	$\{10\bar{1}0\}_H / \{110\}_B$	$\{0002\}_H / \{111\}_B$	$\{0002\}_H / \{111\}_B$	$\{0002\}_H / \{111\}_B$
	$\{10\bar{1}0\}_H / \{111\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{111\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{111\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{111\}_B$
0.8 ~ 0.9	$\{10\bar{1}0\}_H / \{110\}_B$	$\{0002\}_H / \{111\}_B$	$\{0002\}_H / \{110\}_B$	$\{0002\}_H / \{110\}_B$
		$\{1011\}_H / \{111\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$
		$\{0002\}_H / \{110\}_B$		
		$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$		
0.9 ~ 1.0	None	$\{0002\}_H / \{110\}_B$	$\{0002\}_H / \{110\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$
		$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$	$\{1011\}_H / \{110\}_B$	
1.0 ~ 1.1	None	$\{0002\}_H / \{110\}_B$	$\{0002\}_H / \{110\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$
		$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$	$\{10\bar{1}1\}_H / \{110\}_B$	
1.1 ~ 1.2	None	None	None	None

3. 匹配晶面对和晶向对的校核

根据匹配晶向必须位于匹配晶面内的规则, HCP 结构和 BCC 结构之间的位向关系可以通过“边-边匹配”模型从表 4.3 和表 4.4 中预测得到. 将表 4.3 中的晶向对和表 4.4 中的晶面对进行比较, 如果表 4.3 中的一个匹配晶向正好位于表 4.4 中的一个匹配晶面内, 那么它们就能构成一组位向关系, 将所有比较得到的结果以 a_H/a_B 、 c_H/a_H 的取值范围为条件, 列于表 4.5 中. 在表 4.5 中, 错配度小于 6% 的晶面对的位向关系被写成平行对. 否则, 它们以斜体字的格式被列出.

在表 4.5 中, 一共罗列了 11 个位向关系, 并在表 4.6 中予以归纳. 由于目前的研究包括了更广的 c_H/a_H 、 a_H/a_B 比值范围, 所以预测所得的位向关系的数量多于实际观察数量. 在绝大多数真实体系中, a_H/a_B 比值范围在 0.9 到 1.05 之间, c_H/a_H 比值范围在 1.55 到 1.65 之间. 在这样的条件下, 表 4.5 列出了 6 个位向关系, 包括了 Burgers OR, Potter OR, P-S OR 以及一个未知的位向关系, 它近似于 R-D OR, 两者在 $[1\ 1\ -2\ 0]_H // [1\ 0\ 0]_B$ 晶向对上有 10° 的偏转. 在后面的部分中可以看到其余的两个位向关系实际上和 Burgers OR 很接近, 可以认为是近似 Burgers OR. 因此, 用“边-边匹配”模型预测位向关系和已经发表的实验结果完全一致.

表 4.5 简单密排六方/体心立方 (HCP/BCC) 体系中可能的位向关系

a_H/a_B	c_H/a_H		
	1.5	1.6	1.7
0.7 ~ 0.8	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$
	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$
0.8 ~ 0.9			$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$
			$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$
	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$
	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$
	$(\bar{1}101)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}101)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}101)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B$	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B$	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B$
	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$
	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$
	$(\bar{1}011)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}011)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}011)_H // (\bar{1}10)_B$
0.9 ~ 1.0	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$
	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}101)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B$
	$(\bar{1}101)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}101)_H // (\bar{1}10)_B$	$(1101)_H // (011)_B$
	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$
	$(0002)_H // (011)_B$	$(0002)_H // (011)_B$	$(\bar{1}011)_H // (\bar{1}10)_B$
	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	
	$(\bar{1}101)_H // (011)_B$	$(\bar{1}101)_H // (011)_B$	
	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B$	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B$	
	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	
	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B$	
	$(\bar{1}011)_H // (\bar{1}10)_B$	$(\bar{1}011)_H // (\bar{1}10)_B$	
	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$
	$(0002)_H // (011)_B$	$(0002)_H // (011)_B$	$(\bar{1}101)_H // (011)_B$
1.0 ~ 1.1	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	
	$(0002)_H // (011)_B$	$(0002)_H // (011)_B$	
	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B$	
	$(\bar{1}101)_H // (011)_B$	$(\bar{1}101)_H // (011)_B$	
	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B$	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B$	
1.1 ~ 1.2	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	$(0002)_H // (\bar{1}10)_B$	
	None	None	None

表 4.6 根据“边-边匹配”模型预测所得的 HCP/BCC 体系中的位向关系
 $(a_H/a_B = 0.9 \sim 1.05, c_H/a_H = 1.55 \sim 1.65)$

OR	Expression of OR	Comments
(1)	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [111]_B : (\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	Dysan - Andrews OR [51]
(2)	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [111]_B : (0002)_H // (\bar{1}10)_B$	Burgers OR
(3)	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B : (\bar{1}100)_H // (\bar{1}10)_B$	Close to the Crawley OR [52]
(4)	$[11\bar{2}0]_H // [111]_B : (1101)_H // (\bar{1}10)_B$	Potter OR
(5)	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B : (0002)_H // (\bar{1}10)_B$	Near Burgers OR
(6)	$[11\bar{2}3]_H // [113]_B : (\bar{1}011)_H // (\bar{1}10)_B$	Near Burgers OR
(7)	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B : (0002)_H // (011)_B$	P - S OR
(8)	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B : (\bar{1}101)_H // (011)_B$	Close to the R - D OR
(9)	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B : (0002)_H$ deviates from $(011)_B$	Close to the P - S OR
(10)	$[11\bar{2}0]_H // [100]_B : (\bar{1}101)_H$ deviates from $(011)_B$	Close to the P - S OR
(11)	$[10\bar{1}0]_H // [113]_B : (0002)_H$ deviates from $(\bar{1}10)_B$	Near Burgers OR

二、Zr - Nb 合金对“边-边匹配”模型的验证

以下通过 Zr - Nb 合金的具体例子来验证“边-边匹配”模型理论在 HCP/BCC 体系中推导的适用性. 限于篇幅, 只对该合金的一个晶带的衍射花样图谱进行分析, 其余分析可以以此类推.

1. Zr - Nb 合金的晶体学数据

研究表明, 经过在 1000 °C 的溶解处理, 从 HCP 结构的 Zr 固溶体母相中将形成不同类型的 BCC 结构沉淀物. 在 500 °C 进行热处理后, 只有富含 Nb 的 BCC 结构的 β_2 相沉淀析出. 在 550 °C 进行热处理后, BCC 结构的富 Nb 的 β_1 相和富 Nb 的 β_2 相的混合物沉淀析出. Zr 母相以及析出相 β_1 和 β_2 的晶体学常数如下:

Zr (HCP): $a_H = 0.322 \text{ nm}, c_H = 0.5123 \text{ nm}$

β_1 (BCC): $a_B = 0.351 \text{ nm}$

β_2 (BCC): $a_B = 0.331 \text{ nm}$

通过数据 ($a_H/a_B = 0.917 \beta_1, a_H/a_B = 0.973 \beta_2$ 以及 $c_H/a_H = 1.591$ 母相), 从表 4.5 中可以看出有 6 个可能的位向关系. 它们是 Burgers OR, Potter OR, P - S OR 和第 5, 6, 8 OR, 如表 4.6 所示. 沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_B$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_B$, $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$ 和 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_B$ 的原子间距错配度 (包括 β_1 相和 β_2 相) 列于表 4.7 中. (取 10% 作为位向关系的临界值)

表 4.7 Zr-Nb 合金中 β_1 和 β_2 相沿晶向对的原子间距错配度

析出相	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{H}} / \langle 111 \rangle_{\text{B}}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{H}} / \langle 100 \rangle_{\text{B}}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_{\text{H}} / \langle 113 \rangle_{\text{B}}$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{H}} / \langle 113 \rangle_{\text{B}}$
β_1	5.9	8.3	4.0	4.2
β_2	12.3	2.7	10.2	1.6

2. 衍射花样图分析

通过透射电子显微镜下观察得到的该合金的衍射花样图,并且与标准花样比较分别得到母相和析出相衍射花样的晶带轴以及晶面的匹配.将该结果和先前通过“边-边匹配”模型得出的位向关系进行比较,看是否吻合.不断倾动样品的角度,从而得到所有的匹配关系,其结果应该就是用“边-边匹配”模型得到的所有的位向关系.

张文征等^[18-21]提出的 Δg 平行法则等价于准 O 线条件,即相变系统需满足以下两个条件:

(1) 正空间存在不变应变线 x ,使得 $Ax = x$,这时 $|T| = 0$. (其中 A 为相变矩阵, $T = I - A^{-1}$)

(2) 倒空间的不变应变线 n , $(A^{-1})^T n = n$,必须垂直于晶体的某个低指数矢量 b .

在上述条件下,以 b 为晶带轴的某个 g 和相关的 g 形成的 Δg ,必然平行于其他相关点形成的 Δg .这些平行的 Δg 很可能定义了析出相惯习面的法线.这就是 Δg 平行法则.

运用 Δg 平行法则求得析出相惯习面的法线方向,其具体方法在下面的例子中加以说明.以下仅对该合金 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{H}} / \langle 111 \rangle_{\text{B}}$ 晶向的衍射花样进行分析.

$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{H}} / \langle 111 \rangle_{\text{B}}$ 晶向的模拟衍射花样如图 4.25 所示,其中空心的点代表母相 Zr 的倒易点阵,实心的点对应析出相 β_1 的倒易点阵.将该图中空心点阵和实心点阵分别与标准的 HCP 结构衍射花样以及 BCC 结构衍射花样进行比较(标准花样对照法),可以得出空心倒易点阵的晶带轴是 $[11\bar{2}0]$,实心倒易点阵的晶带轴是 $[1\bar{1}1]$.现在用 g'_1, g'_2, g'_3 表示中心原点指向 1, 2, 3 号实心点的矢量, g'_1, g'_2, g'_3 表示这三个矢量的长度,从而对图中几个实心点进行标定.分别得到 1 号位置实心点代表的晶面为 $(10\bar{1})_{\text{B}}$, 2 号实心点代表 $(011)_{\text{B}}$ 晶面, 3 号实心点代表 $(110)_{\text{B}}$.三者符合平行四边形法则 $\{(10\bar{1}) + (011) = (110)\}$.通过计算不难证明, $g'_1 = g'_2 = g'_3 = \sqrt{2}$ 且 g'_1 与 g'_3, g'_2 与 g'_3 的夹角均为 60° .这些与图中测得的几何关系吻合.将 g'_1 矢量 $(10\bar{1})$ 又乘 g'_2 矢量 (011) ,就能得到该衍射图中析出相 β_1 的晶带轴 $[1\bar{1}1]_{\text{B}}$.

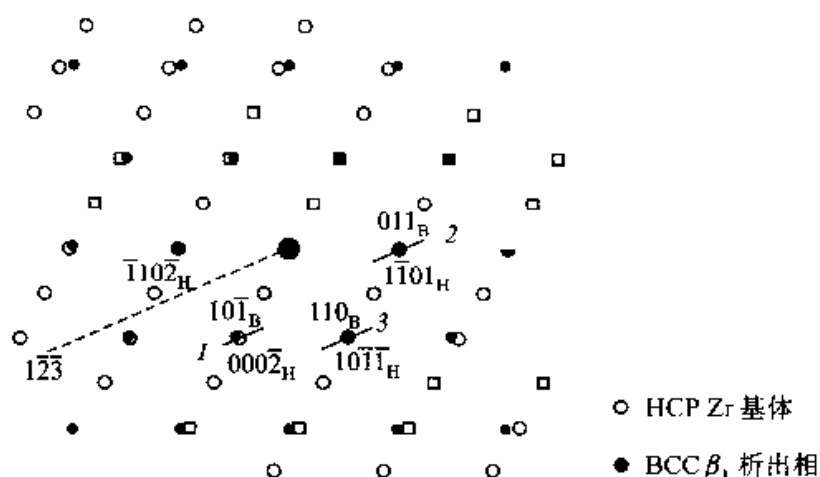


图 4.25 Zr-Nb 合金晶带轴 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H // \langle 11\bar{1} \rangle_B$ 模拟衍射花样

同理,用 g_1, g_2, g_3 表示中心原点指向 1, 2, 3 号空心点的矢量, g_1, g_2, g_3 表示这三个矢量的长度,从而对图上几个空心点进行标定. 可以得到 1, 2, 3 号空心点对应的倒易点所表示的晶面分别为 $(000\bar{2})_H, (\bar{1}101)_H, (10\bar{1}\bar{1})_H$, 以及母相衍射斑点的晶带轴 $[11\bar{2}0]_H$. 由此得到两者的取向关系为: $[11\bar{2}0]_H // [1\bar{1}1]_B, (000\bar{2})_H // (101)_B$, 与理论预测一致.

可以看到, 1, 2, 3 号位置的倒易实心点和倒易空心点几乎重合. 这些位置的倒易点称为相关点. 令 $\Delta g_i = g'_i - g_i (i=1, 2, 3)$, 图 4.25 中的 3 条实线分别代表 $\Delta g_1, \Delta g_2, \Delta g_3$ 的方向, 并且 $\Delta g_1 // \Delta g_2 // \Delta g_3$. 可以证明, 所有的 Δg_i 都是平行的. 这些平行的 Δg_i 的共同方向就是惯习面的法线方向, 在图 4.25 中已经用虚线标出. 离该虚线最接近的倒易点分别对应母相的 $(\bar{1}102)_H$ 和析出相的 $(1\bar{2}\bar{3})_B$, 故惯习面为 $(\bar{1}102)_H$.

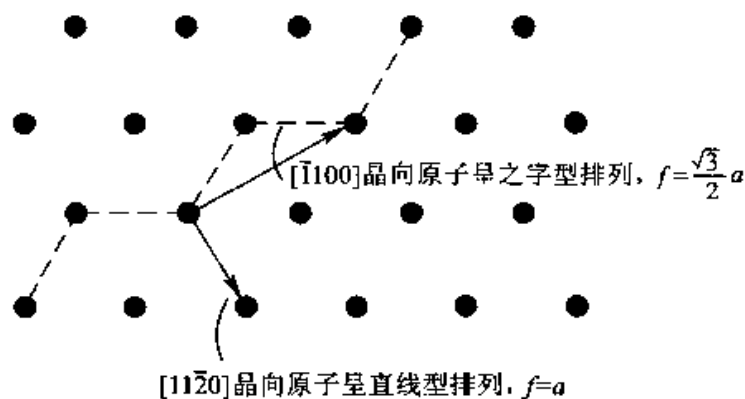
4.2.3 HCP/FCC 体系^[15,24,25]

根据“边-边匹配”晶体学模型, HCP 结构和 FCC 结构之间的位向关系同时取决于 c_H/a_H 和 a_H/a_F 的比值 (a_F 代表 FCC 结构的点阵常数, c_H 和 a_H 代表 HCP 结构的点阵常数), 因为晶向上的原子间距和两相的晶面间距 (d 值) 随这些常数的变化而改变. 为了能预测位向关系, 需要确定原子密排方向和近密排方向, 以及密排面和近密排面.

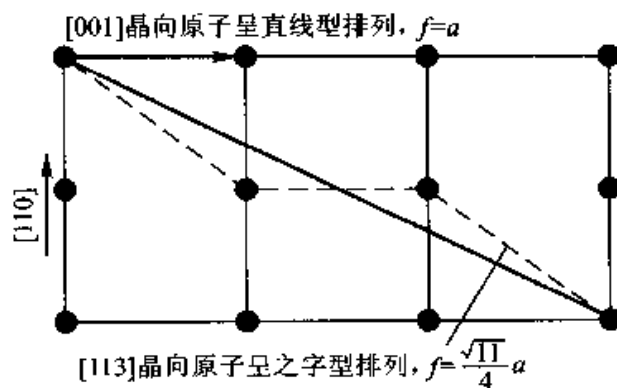
一、晶向的匹配^[24]

对 HCP 结构来说, 存在 3 个可能的密排或是接近密排方向: $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H, \langle 10\bar{1}0 \rangle_H$ 和 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H$. 第一个密排方向是直线原子排列, 另外两个是之字型原子排列. 图 4.26(a) 所示为 HCP $[0001]$ 面原子排列示意图, 图中 $[11\bar{2}0]$ 方向上原子呈直线型排列, 而 $[10\bar{1}0]$ 方向上原子排列成之字型, 其中虚线

表示沿着 $[10\bar{1}0]$ 方向构成之字型排列的原子. 用点阵常数 a_H 和 c_H 来表示可能的匹配方向上的原子间距. 如果用 f_H 来表示 HCP 结构中直线排列原子的间距, 用 f'_H 来表示之字型原子排列的有效原子间距, 那么



(a) $[11\bar{2}0]$ 晶向和 $[\bar{1}100]$ 晶向



(b) $[113]$ 晶向

图 4.26 HCP(0001)面和 FCC($\bar{1}10$)面上的晶向匹配

对 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H$ 晶向, $f'_H = a_H$;

对 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H$ 晶向, $f'_H = \frac{\sqrt{3}}{2}a_H$;

对 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H$ 晶向, $f'_H = 0.5(a_H^2 + c_H^2)^{0.5} = 0.5a_H[1 + (c_H/a_H)^2]^{0.5}$.

对 FCC 结构而言, 有 6 个可能的密排方向和近似密排方向, 分别是 $\langle 110 \rangle_F$ 、 $\langle 100 \rangle_F$ 、 $\langle 112 \rangle_F$ 、 $\langle 111 \rangle_F$ 、 $\langle 120 \rangle_F$ 、 $\langle 113 \rangle_F$, 其中前四个是直线型原子排列, 最后两个是之字型原子排列. 图 4.26(b)所示为 FCC $[\bar{1}10]$ 面原子排列示意图, 图中 $[001]$ 方向上原子呈直线型排列, 而 $[113]$ 方向上原子排列成之字型, 其中虚线表示沿着 $[113]$ 方向构成之字型排列的原子. 沿着这 6 个晶向的原子间距分别是:

对 $\langle 110 \rangle_F$ 晶向, $f_F = \frac{\sqrt{2}}{2}a_F$;

对 $\langle 100 \rangle_F$ 晶向, $f_F = a_F$;

对 $\langle 112 \rangle_F$ 晶向, $f_F = \frac{\sqrt{6}}{2} a_F$;

对 $\langle 111 \rangle_F$ 晶向, $f_F = \sqrt{3} a_F$;

对 $\langle 120 \rangle_F$ 晶向, $f_F = \frac{\sqrt{5}}{2} a_F$;

对 $\langle 113 \rangle_F$ 晶向, $f_F = \frac{\sqrt{11}}{3} a_F$;

根据“边-边匹配”晶体学模型,以上的9个位向互相比配(直线型原子列之间互相匹配,之字型原子列之间互相匹配),总共可以得到8组可能的匹配关系,即 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 110 \rangle_F$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_F$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 112 \rangle_F$ 、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_F$ 、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ 、 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ 、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$ 以及 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$. 根据原子错配度的计算公式:

$$\delta = \frac{f_F - f_H}{f_F} \times 100\% \quad (4.64)$$

可以分别计算这8组晶向关系的错配度,如下:

$$\text{对于 } \langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 110 \rangle_F, \delta = \left[\frac{\sqrt{2}}{2} a_F - a_H \right] / \frac{\sqrt{2}}{2} a_F = 1 - 1.414 a_H / a_F$$

$$\text{对于 } \langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_F, \delta = (a_F - a_H) / a_F = 1 - a_H / a_F$$

$$\text{对于 } \langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 112 \rangle_F, \delta = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} a_F - a_H \right) / \frac{\sqrt{6}}{2} a_F = 1 - 0.816 a_H / a_F$$

$$\text{对于 } \langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_F, \delta = (\sqrt{3} a_F - a_H) / \sqrt{3} a_F = 1 - 0.577 a_H / a_F$$

$$\text{对于 } \langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F, \delta = \left(\frac{\sqrt{5}}{2} a_F - \frac{\sqrt{3}}{2} a_H \right) / \frac{\sqrt{5}}{2} a_F = 1 - 0.775 a_H / a_F$$

$$\text{对于 } \langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F, \delta = \left(\frac{\sqrt{11}}{3} a_F - \frac{\sqrt{3}}{2} a_H \right) / \frac{\sqrt{11}}{3} a_F = 1 - 0.783 a_H / a_F$$

可以看到,这6个匹配关系的原子间距错配度只取决于 a_H/a_F 的比值.而对于 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ 和 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$ 而言, δ 值错配度同时取决于 a_H/a_F 和 c_H/a_H 两个变量,即

$$\delta = \left\{ \frac{\sqrt{11}}{3} a_F - 0.5 a_H [1 + (c_H/a_H)^2]^{0.5} \right\} / \frac{\sqrt{11}}{3} a_F$$

取 a_H/a_F 的比值范围从 0.7 到 1.2, c_H/a_H 的比值范围从 1.5 到 1.7, 表 4.8、表 4.9 中列出了所有配对晶向的错配度(单位: %).

表 4.8 晶向对 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ 的错配度随变量 a_H/a_F 、 c_H/a_H 的变化关系

c_H/a_H	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$	a_H/a_F					
		0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
1.5	$0.901a_H \frac{\sqrt{5}}{2}a_F$	43.58	35.52	27.46	19.40	11.34	3.28
1.6	$0.943a_H \frac{\sqrt{5}}{2}a_F$	40.99	32.56	24.13	15.70	7.27	1.16
1.7	$0.986a_H \frac{\sqrt{5}}{2}a_F$	38.26	29.44	20.62	11.80	2.98	5.84

晶向对 $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$ 的错配度随变量 a_H/a_F 、 c_H/a_H 的变化关系

c_H/a_H	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$	a_H/a_F					
		0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
1.5	$0.901a_H \frac{\sqrt{11}}{3}a_F$	42.93	34.77	26.62	18.47	10.31	2.16
1.6	$0.943a_H \frac{\sqrt{11}}{3}a_F$	40.27	31.73	23.20	14.67	6.13	2.40
1.7	$0.986a_H \frac{\sqrt{11}}{3}a_F$	37.56	28.64	19.72	10.80	1.88	7.04

表 4.9 HCP/FCC 体系 5 种匹配晶向的错配度随变量 a_H/a_F 的变化关系 (与 c_H/a_H 无关)

a_H/a_F	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 110 \rangle_F$						
$a_H \frac{\sqrt{2}}{2}a_F$	1.00	13.14	27.28	41.42	55.56	69.71
$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_F$						
$a_H a_F$	30	20	10	0	10	20
$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 112 \rangle_F$						
$a_H \frac{\sqrt{6}}{2}a_F$	42.85	34.68	26.52	18.35	10.19	2.02
$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 111 \rangle_F$						
$a_H \sqrt{3}a_F$	59.58	53.81	48.04	42.26	36.49	30.72
$\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$						
$\frac{\sqrt{3}}{2}a_H \frac{\sqrt{5}}{2}a_F$	45.75	38.00	30.25	22.50	14.75	7.00
$\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$						
$\frac{\sqrt{3}}{2}a_H \frac{\sqrt{11}}{3}a_F$	45.17	37.33	29.50	21.66	13.83	6.00

以 a_H/a_F 为横坐标(变化范围为 0.7 ~ 1.2, 0.1 为间隔), 原子间距错配度为纵坐标(变化范围为 0 ~ 30%, 10% 为间隔), 图 4.27 给出了所有的匹配晶面对随 a_H/a_F 的变化关系.

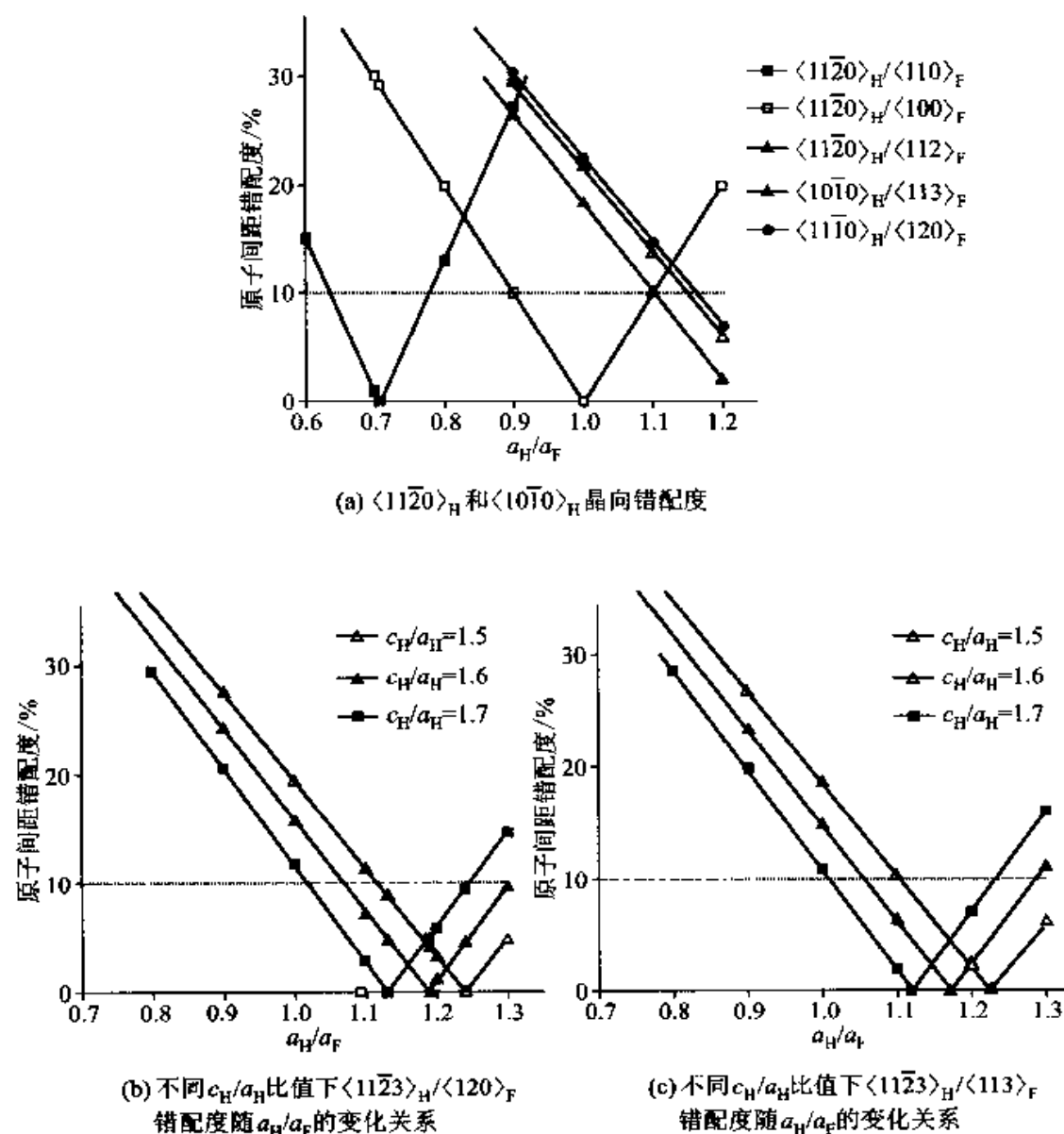


图 4.27 原子间距错配度随比值 a_H/a_F 的变化关系

从图 4.27 中可以看到, 每组晶向对的最小错配度对应于一个特定的 a_H/a_F 值. 取 10% 作为原子间距错配度的临界值, 对于每一个给定的 c_H/a_H 、 a_H/a_F 比值, 可能的匹配晶向可以从图 4.27 中确定. 表 4.10 对其进行了罗列.

表 4.10 给定 a_H/a_F 和 c_H/a_H 比值范围下可能的匹配晶面对

a_H/a_F	c_H/a_H			
	任意值	1.5	1.6	1.7
0.7 ~ 0.8	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 110 \rangle_F$	无	无	无
0.8 ~ 0.9	无	无	无	无
0.9 ~ 1.0	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_F$	无	无	无
1.0 ~ 1.1	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 100 \rangle_F$	无	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$
1.1 ~ 1.2	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_H / \langle 112 \rangle_F$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 120 \rangle_F$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle_H / \langle 113 \rangle_F$

二、晶面的匹配

匹配晶面的预测和晶向完全类似,首先找到 HCP 结构和 FCC 结构中的原子密排面和近密排面,分别计算每个面的面间距(d 值),然后再计算匹配面的错配度,以 6% 作为临界值,得出最后可能的匹配晶面对。

在密排六方结构 HCP 中,有 3 个密排面(包括近密排面)分别为: $\{0002\}_H$ 、 $\{10\bar{1}1\}_H$ 和 $\{10\bar{1}0\}_H$;而在面心立方结构中,密排面为 $\{110\}_F$ 、 $\{200\}_F$ 和 $\{111\}_F$ 。在 HCP 中晶面的三指数(hkl)与四指数($hkil$)的关系为 $i = -(h+k)$,由此得出这 6 个晶面的面间距(d 值)如下:

$$\text{对 } \{0002\}_H \text{ 晶面, } d = \frac{1}{2}c_H \qquad \text{对 } \{111\}_F \text{ 晶面, } d = \frac{\sqrt{3}}{3}a_F$$

$$\text{对 } \{10\bar{1}0\}_{\text{H}} \text{ 晶面, } d = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{\text{H}}$$

$$\text{对 } \{200\}_{\text{F}} \text{ 晶面, } d = \frac{1}{2}a_{\text{F}}$$

$$\text{对 } \{10\bar{1}1\}_{\text{H}} \text{ 晶面, } d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} + \left(\frac{1}{c}\right)^2}}$$

$$\text{对 } \{110\}_{\text{F}} \text{ 晶面, } d = \frac{\sqrt{2}}{2}a_{\text{F}}$$

因此总共可以组成 9 组匹配面对,如下:

$$\begin{array}{lll} \{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{111\}_{\text{F}}; & \{0002\}_{\text{H}}/\{111\}_{\text{F}}; & \{10\bar{1}1\}_{\text{H}}/\{111\}_{\text{F}}; \\ \{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{200\}_{\text{F}}; & \{0002\}_{\text{H}}/\{200\}_{\text{F}}; & \{10\bar{1}1\}_{\text{H}}/\{200\}_{\text{F}}; \\ \{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{110\}_{\text{F}}; & \{0002\}_{\text{H}}/\{110\}_{\text{F}}; & \{10\bar{1}1\}_{\text{H}}/\{110\}_{\text{F}}. \end{array}$$

计算得到这 9 组匹配面对的错配度列于表 4.11 中. 其中 $\{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{111\}_{\text{F}}$ 、 $\{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{200\}_{\text{F}}$ 以及 $\{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{110\}_{\text{F}}$ 的错配度与 $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$ 无关, 另 9 个匹配面对同时取决于 $a_{\text{H}}/a_{\text{F}}$ 和 $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$ 的比值.

表 4.11 HCP/FCC 体系匹配晶面的错配度随变量 $a_{\text{H}}/a_{\text{F}}$ 和 $c_{\text{H}}/a_{\text{H}}$ 的变化关系(单位: %)

$a_{\text{H}}/a_{\text{F}}$	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
$\{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{110\}_{\text{F}}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}a_{\text{H}} \quad \frac{\sqrt{2}}{2}a_{\text{F}}$	14.27	2.02	10.23	22.47	34.72	46.97
$\{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{200\}_{\text{F}}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}a_{\text{H}} \quad \frac{1}{2}a_{\text{F}}$	21.24	38.56	55.88	73.20	90.52	107.85
$\{10\bar{1}0\}_{\text{H}}/\{111\}_{\text{F}}$ $\frac{\sqrt{3}}{2}a_{\text{H}} \quad \frac{\sqrt{3}}{3}a_{\text{F}}$	5	20	35	50	65	80
$c_{\text{H}}/a_{\text{H}} = 1.5$						
$\{0002\}_{\text{H}}/\{110\}_{\text{F}}$ $0.75a_{\text{H}} \quad \frac{\sqrt{2}}{2}a_{\text{F}}$	25.75	15.15	4.54	6.07	16.67	27.28
$\{0002\}_{\text{H}}/\{200\}_{\text{F}}$ $0.75a_{\text{H}} \quad \frac{1}{2}a_{\text{F}}$	5	20	35	50	65	80

续表

a_H/a_F	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
$\{0002\}_H/\{111\}_F$ $0.75a_H \frac{\sqrt{3}}{3}a_F$	9.07	3.92	16.91	29.90	42.89	55.88
$\{10\bar{1}1\}_H/\{110\}_F$ $0.75a_H \frac{\sqrt{2}}{2}a_F$	25.75	15.15	4.54	6.07	16.67	27.28
$\{10\bar{1}1\}_H/\{200\}_F$ $0.75a_H \frac{1}{2}a_F$	5	20	35	50	65	80
$\{10\bar{1}1\}_H/\{111\}_F$ $0.75a_H \frac{\sqrt{3}}{3}a_F$	9.07	3.92	16.91	29.90	42.89	55.88

 $c_H/a_H = 1.6$

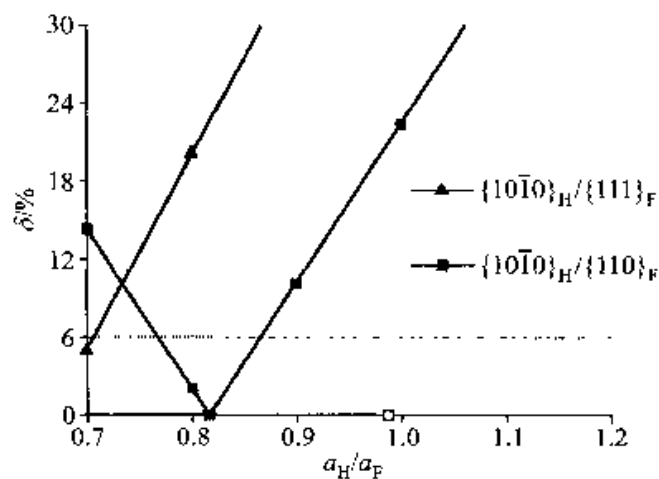
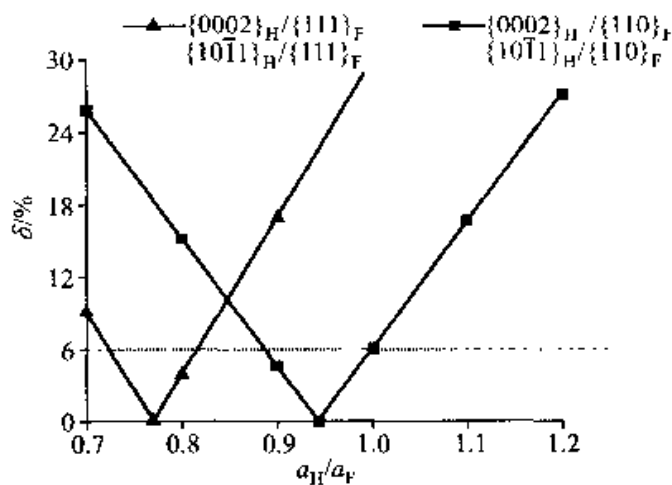
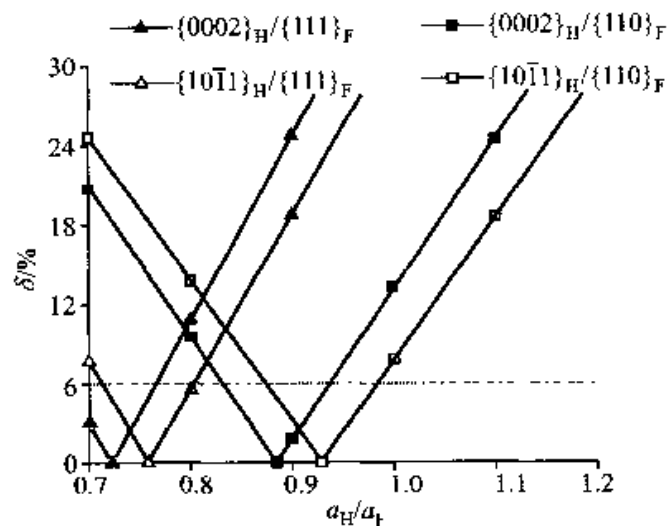
$\{0002\}_H/\{110\}_F$ $0.8a_H \frac{\sqrt{2}}{2}a_F$	20.80	9.49	1.82	13.14	24.45	35.76
$\{0002\}_H/\{200\}_F$ $0.8a_H \frac{1}{2}a_F$	12	28	44	60	76	92
$\{0002\}_H/\{111\}_F$ $0.8a_H \frac{\sqrt{3}}{3}a_F$	3.00	10.85	24.71	38.57	52.43	66.29
$\{10\bar{1}1\}_H/\{110\}_F$ $0.762a_H \frac{\sqrt{2}}{2}a_F$	24.56	13.79	3.01	7.76	18.54	29.32
$\{10\bar{1}1\}_H/\{200\}_F$ $0.762a_H \frac{1}{2}a_F$	6.68	21.92	37.16	52.40	67.64	82.88

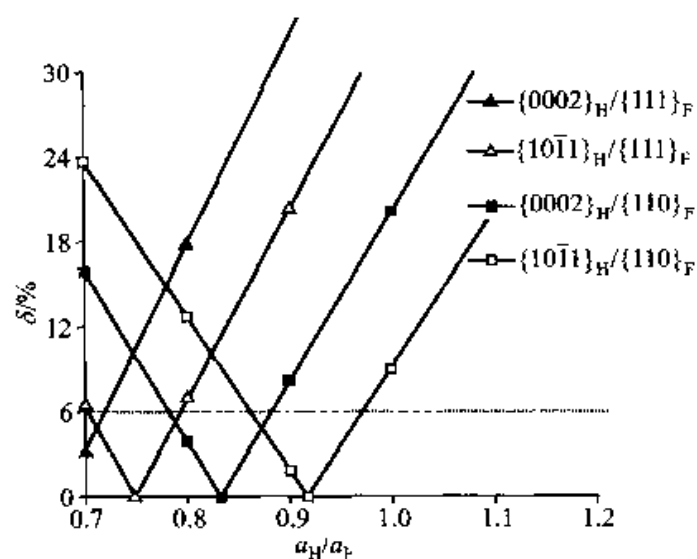
续表

a_H/a_F	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
$\{10\bar{1}1\}_H/\{111\}_F$ $0.762a_H \quad \frac{\sqrt{3}}{3}a_F$	7.66	5.53	18.72	31.92	45.12	58.32
$c_H/a_H = 1.7$						
$\{0002\}_H/\{110\}_F$ $0.85a_H \quad \frac{\sqrt{2}}{2}a_F$	15.85	3.83	8.19	20.21	32.23	44.25
$\{0002\}_H/\{200\}_F$ $0.85a_H \quad \frac{1}{2}a_F$	19	36	53	70	87	104
$\{0002\}_H/\{111\}_F$ $0.85a_H \quad \frac{\sqrt{3}}{3}a_F$	3.06	17.78	32.50	47.22	61.94	76.66
$\{10\bar{1}1\}_H/\{110\}_F$ $0.7717a_H \quad \frac{\sqrt{2}}{2}a_F$	23.61	12.69	1.78	9.13	20.05	30.96
$\{10\bar{1}1\}_H/\{200\}_F$ $0.7717a_H \quad \frac{1}{2}a_F$	8.04	23.47	38.91	54.34	69.77	85.21
$\{10\bar{1}1\}_H/\{111\}_F$ $0.7717a_H \quad \frac{\sqrt{3}}{3}a_F$	6.44	6.93	20.29	33.65	47.01	60.37

以 a_H/a_F 为横坐标(变化范围为 0.7 ~ 1.2, 0.1 为间隔), δ 值错配度为纵坐标(变化范围为 0 ~ 30%, 6% 为间隔), 图 4.28 给出了所有的匹配晶面对随 a_H/a_F 的变化关系。

由于 $\{200\}_F$ 晶面和其他晶面的错配度较大, 为了简便, 图 4.28 中未包括含有 $\{200\}_F$ 晶面的晶面对。取 6% 作为晶面间距错配度的临界值, 对于每一个给定的 c_H/a_H 、 a_H/a_F 比值, 可能的匹配晶向可以从图 4.28 中确定, 表 4.12 对其进行了罗列。

(a) 包括 $\{10\bar{1}1\}_H$ 晶面与 c_H/a_H 比值无关(b) $c_H/a_H = 1.5$ (c) $c_H/a_H = 1.6$

(d) $c_H/a_H=1.7$ 图 4.28 晶面间距错配度 δ 随 a_H/a_F 比值的变化关系表 4.12 给定 a_H/a_F 和 c_H/a_H 比值范围下可能的匹配晶面对

a_H/a_F	c_H/a_H			
	任意值	1.5	1.6	1.7
0.7 ~ 0.8	$\{10\bar{1}0\}_H/\{110\}_F$ $\{10\bar{1}0\}_H/\{111\}_F$	$\{0002\}_H/\{111\}_F$	$\{0002\}_H/\{111\}_F$	$\{0002\}_H/\{111\}_F$
		$\{0002\}_H/\{200\}_F$	$\{1011\}_H/\{111\}_F$	$\{0002\}_H/\{110\}_F$
		$\{10\bar{1}1\}_H/\{111\}_F$	$\{10\bar{1}1\}_H/\{200\}_F$	$\{10\bar{1}1\}_H/\{111\}_F$
		$\{10\bar{1}1\}_H/\{200\}_F$		$\{10\bar{1}1\}_H/\{200\}_F$
0.8 ~ 0.9	$\{10\bar{1}0\}_H/\{110\}_F$	$\{0002\}_H/\{110\}_F$	$\{0002\}_H/\{110\}_F$	$\{0002\}_H/\{110\}_F$
		$\{0002\}_H/\{111\}_F$	$\{1011\}_H/\{110\}_F$	$\{0002\}_H/\{110\}_F$
		$\{1011\}_H/\{110\}_F$	$\{10\bar{1}1\}_H/\{111\}_F$	$\{10\bar{1}1\}_H/\{110\}_F$
		$\{10\bar{1}1\}_H/\{111\}_F$		
0.9 ~ 1.0	无	$\{0002\}_H/\{110\}_F$ $\{10\bar{1}1\}_H/\{110\}_F$	$\{0002\}_H/\{110\}_F$ $\{10\bar{1}1\}_H/\{110\}_F$	$\{10\bar{1}1\}_H/\{110\}_F$
1.0 ~ 1.1	无	无	无	无
1.1 ~ 1.2	无	无	无	无

三、匹配晶向对和对应晶面对的组合

根据匹配晶向必须位于匹配晶面的规则,对表 4.10 和表 4.12 中的晶向对和晶面对进行校核,经计算得到所有的位向关系,如表 4.13 所示。

表 4.13 理论推导 HCP/FCC 体系中的位向关系

a_H/a_F	c_H/a_H		
	1.5	1.6	1.7
0.7 ~ 0.8	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}00)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}00)_H // (1\bar{1}0)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(0002)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(0002)_H // (002)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (002)_F$	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}00)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}00)_H // (1\bar{1}0)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(0002)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (002)_F$	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}00)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}00)_H // (110)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(0002)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(0002)_H // (1\bar{1}0)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (1\bar{1}1)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [110]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (002)_F$
0.8 ~ 0.9	无	无	无
0.9 ~ 1.0	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [100]_F$ $(0002)_H // (011)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [100]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (011)_F$	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [100]_F$ $(0002)_H // (011)_F$ $[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [100]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (011)_F$	$[\bar{1}1\bar{2}0]_H // [100]_F$ $(1\bar{1}01)_H // (011)_F$
1.0 ~ 1.1	无	无	无
1.1 ~ 1.2	无	无	无

四、“边-边匹配”模型在 Fe-30Mn-6Si 中的应用^[15]

Fe-Mn-Si 形状记忆合金是一个典型的 HCP/FCC 体系. 面心立方 (FCC) 结构的 γ 奥氏体母相发生位移型相变得到密排六方 (HCP) 结构的马氏体. Fe-30Mn-6Si 形状记忆合金中 γ 奥氏体的点阵常数为 $a_F = 0.360$ nm, 密排六方 (HCP) 马氏体的点阵常数为 $a_H = 0.255$ nm, $c_H = 0.416$ nm. 由 $a_H/a_F = 0.708$, $c_H/a_H = 1.631$ 和表 4.12 中的范围进行对比, 可以看到存在 5 组可能的位向关系. 进一步计算在 $a_H/a_F = 0.708$, $c_H/a_H = 1.631$ 条件下密排晶向对和密排晶面对的错配度, 得到的结果列于表 4.14 中.

表 4.14 Fe-30Mn-6Si 特定晶向和晶面的错配度(单位: %)

	$[1120]_{\text{H}}//$	$[11\bar{2}0]_{\text{H}}//$	$[1120]_{\text{H}}//$	$[1120]_{\text{H}}//$	$[11\bar{2}0]_{\text{H}}//$
	$[110]_{\text{F}}$	$[110]_{\text{F}}$	$[110]_{\text{F}}$	$[110]_{\text{F}}$	$[110]_{\text{F}}$
	$(1100)_{\text{H}}//$	$(1\bar{1}00)_{\text{H}}//$	$(0002)_{\text{H}}//$	$(1\bar{1}01)_{\text{H}}//$	$(1\bar{1}01)_{\text{H}}//$
	$(111)_{\text{F}}$	$(110)_{\text{F}}$	$(111)_{\text{F}}$	$(1\bar{1}1)_{\text{F}}$	$(002)_{\text{F}}$
晶向	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
晶面	6.2	13.3	0.004	6.2	8.4

从上表中可以看出, $[11\bar{2}0]_{\text{H}}//[110]_{\text{F}}$ 、 $(0002)_{\text{H}}//(1\bar{1}1)_{\text{F}}$ 位向关系的错配度最小, 因此这种取向关系的可能性最大; 而 $[1120]_{\text{H}}//[110]_{\text{F}}$ 、 $(1\bar{1}00)_{\text{H}}/(110)_{\text{F}}$ 由于晶面错配度偏大而难以形成位向关系; 其余三个位向关系错配度相差不大, 形成位向关系的概率也近似。

图 4.29(a) 为预测的 HCP 和 FCC 具有 $[1120]_{\text{H}}/[0\bar{1}1]_{\text{F}}$ 、 $(0002)_{\text{H}}/(1\bar{1}1)_{\text{F}}$ 取向关系的示意图。图 4.29(a) 中, 实心圆点代表奥氏体 FCC 结构的衍射斑点, 用带“F”的数字表示每个斑点对应的晶面指数; 实心菱形代表析出相 ϵ 马氏体 HCP 结构的衍射斑点, 用不带“F”的数字表示每个斑点对应的晶面指数(用三指数表示)。可以看到, 代表母相 $(1\bar{1}1)_{\text{F}}$ 晶面的斑点和代表析出相 $(0002)_{\text{H}}$ 晶面的斑点相互重合, 说明该晶面对几乎完全匹配。

在 Fe-30Mn-6Si 合金中母相和析出相只存在一种取向关系的电子衍射花样, 如图 4.29(b) 所示, 将该衍射花样和标准花样进行对照, 确定衍射花样具有 $\langle 110 \rangle_{\text{F}}//\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{H}}$ 、 $[111]_{\text{F}}/[0001]_{\text{H}}$ 的取向关系, 图中 γ 和 ϵ 分别代表奥氏体和马氏体。在 HCP 中, (0001) 是禁射的, 如图 4.29(a) 所示。因此, 图 4.29(b) 中的 (0001) 斑点是二次衍射所致。

从上述的例子可以看到, “边-边匹配”晶体学模型不仅物理概念简明, 而且能方便预测简单体系中两相的取向关系。然而, 在这个模型中, 晶面对错配度小于 6%, 原子间距错配度小于 10%, 之字型原子排列的匹配条件均是经验性判据。因此, 对于比 FCC、BCC、HCP 更复杂的体系, 这些经验判据是否能应用还有待检验。我们将“边-边匹配”晶体学模型用于预测珠光体中铁素体(BCC)和正交结构的 Fe_3C 的取向关系时发现^[23], 这些判据条件均需放宽, 才能预测某些取向关系。

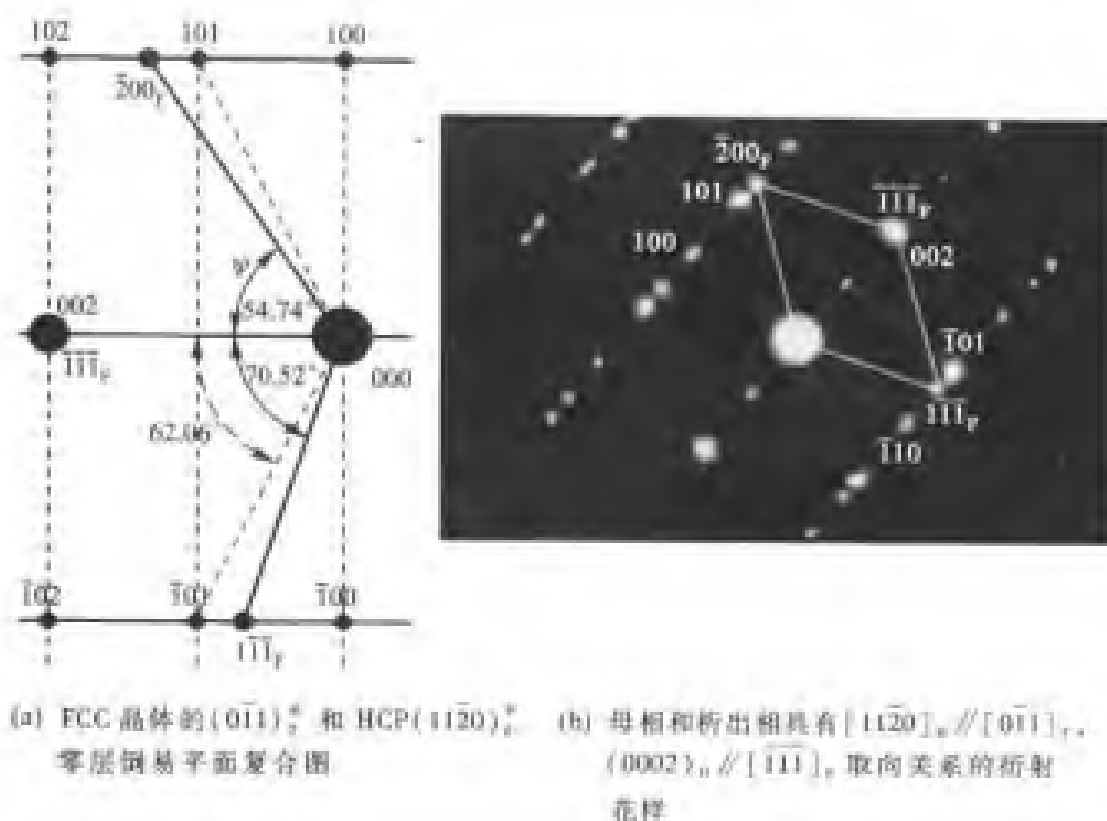


图 4.29 HCP 和 FCC 具有取向关系的衍射花样预测图和

Fe-30Mn-6Si 合金中母相和析出相的衍射花样

图中“●”代表 HCP 马氏体的衍射斑点，“○”代表 FCC 奥氏体的衍射斑点

4.3 晶体对称性引起的系统消光

4.3.1 对称元素及其对应操作的矩阵^[1]

在晶体的宏观对称中,只有以下 8 种基本的对称元素:旋转轴:1,2,3,4,6;反演中心: i (对称中心);镜面: m 和旋转-反演: $\bar{4}$,可用图 4.30 分别表示如下:

不同的对称元素操作可用其对应转换矩阵表达,具体推导如下.

一、旋转轴

若以晶体结构中一固定直线作为旋转轴,整个晶体绕轴旋转 $2\pi/n$ 角度后能复原,则称此晶体具有 n 次旋转对称. n 为旋转操作的次数,设 $\theta = 2\pi/n$,称为基转角,则 $n = 2\pi/\theta$.

当晶体绕晶体坐标系($Oxyz$)的原点 O 顺时针旋转 θ 角 n 次后能复

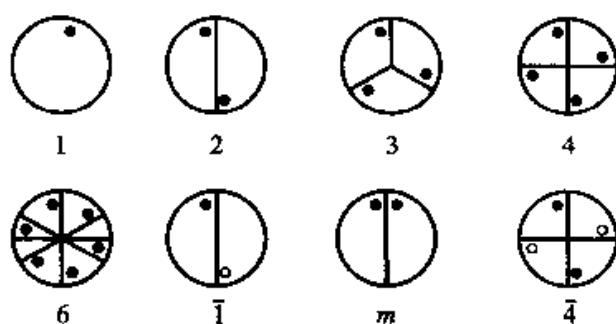
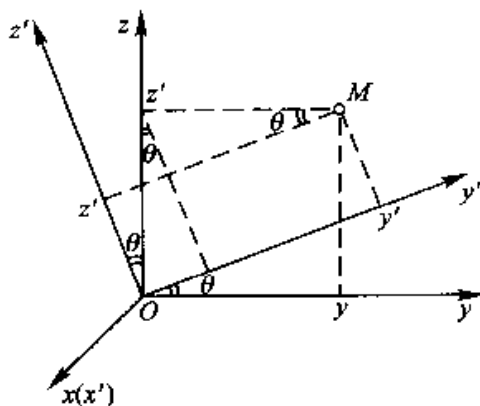


图 4.30 点群中基本对称元素的示意图

原时,上述操作也可看做原晶体坐标系绕原点逆时针旋转 θ 角,此时得到一个新坐标系($Ox'y'z'$),则晶体中某固定点 M 的新坐标($x'y'z'$)参照旧坐标的表达式为

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

其中 $(\alpha_{ij}) = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$ 是变换矩阵,式中 $i, j = 1, 2, 3$.

图 4.31 新旧坐标绕 x 轴旋转的对应关系

当坐标系绕 x 轴逆时针旋转 θ 角时(见图 4.31),则变换矩阵为

$$(\alpha_{ij}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.65)$$

若晶体点阵中的 a 轴定为 x 轴, 且当 a 轴分别为 2、4、3、6 次轴时, 它们的旋转角 θ 分别为 $180^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ 和 60° , 则相应的对称变换矩阵分别为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (4.66)$$

二、镜面

晶体内部每一点通过该晶体中的一个平面反映, 在平面的另一侧等距离处都能找到相应的等同点, 即图形互为镜像而又不能叠合 (见图 4.32), 这种对称操作称为反映. 实行对称操作的元素称为镜面, 记为 m . 该对称操作有: $m, m^2 = 1$ (表示经二次反映后与未经对称操作一样), 故阶次是 2.

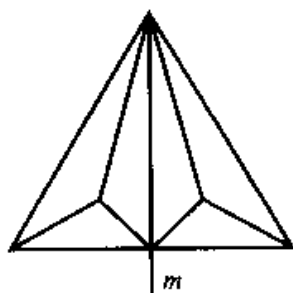


图 4.32 具有镜面对称的图案

当晶体点阵中垂直于 a 轴的 bc 面为镜面, 则晶体点阵中某一点 M 的反映对称操作相当于新旧坐标系中的 a 轴相互旋转了 180° 而 b, c 轴保持不变, 因此, 对称变换矩阵为:

$$\text{当 } bc \text{ 面为镜面时的操作矩阵: } \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.67)$$

$$\text{当 } ab \text{ 面为镜面时的操作矩阵: } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.68)$$

$$\text{当 } ac \text{ 面为镜面时的操作矩阵: } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.69)$$

三、反演

若通过晶体中心的任一直线上,离中心等距离处均能找到相应等同点,则晶体具有对称中心,称此对称操作为反演,记为“ i ”。反演操作矩阵为

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.70)$$

四、 $\bar{4}$ 反演轴(旋转-反演)

晶体绕某个固定轴旋转 $\theta(2\pi/n)$ 角度后再经反演,晶体复原,称这种对称操作为旋转-反演,或称反演轴,也称非普通旋转轴。 $\bar{4}$ 在晶体中最容易混淆,它是一个基本对称元素,若 a 轴为 $\bar{4}$ 轴,其对称变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.71)$$

4 i 4

应该指出的是,在反演轴中, $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 中,在考虑了镜面、旋转和反演对称元素后,只有 $\bar{4}$ 是独立的,其余可由这些对称元素的组合而得到,例如, $\bar{1} = i; \bar{2} = m$ (垂直于该 $\bar{2}$ 轴的镜面); $\bar{3} = 3 + i; \bar{6} = 3/m$, 因此它们不再列为基本对称元素。

综上所述,在晶体的宏观对称中,只有 8 种基本的对称元素。为了用图直观地表示出对称元素及其组合的含义,为此用简明的作图符号来表示是非常方便的。表 4.15 列出了对称元素的国际符号与其对应的作图符号。

表 4.15 对称元素的国际符号与其对应的作图符号

国际符号	1	2	3	4	6	$\bar{1}$	2	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
作图符号	无									

4.3.2 宏观对称元素的组合规律^[7]

上述 8 种宏观对称元素可能组合数为 32 种,构成了晶体 32 种宏观对称类型,这种点对称操作的集合称为点群(point group),共有 32 种点群。为了概括地了解晶体的宏观对称性和 32 种点群的由来,下面的对称

元素组合律是对 32 种点群导出的基础.

一、旋转轴与旋转轴的组合

在任何两个旋转轴的交点处可以找到一个或一个以上的新旋转轴, 这个新旋转轴是派生出来的, 故不是独立的. 一个 m 次旋转轴与一个 n 次旋转轴相交时, 则有 n 个 m 次旋转轴绕着 n 次旋转轴, 并交于一点. 同时也有 m 个 n 次旋转轴绕着 m 次轴, 并交于一点. 而且任意两个相邻旋转轴的交角服从欧拉定理, 即

$$\cos(\hat{AB}) = \frac{\cos \frac{\gamma}{2} + \cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\beta}{2}} \text{ 或 } \cos(\hat{BC}) = \frac{\cos \frac{\alpha}{2} + \cos \frac{\beta}{2} \cos \frac{\gamma}{2}}{\sin \frac{\beta}{2} \sin \frac{\gamma}{2}}$$

同理可得 $\cos(\hat{AC})$ 的公式. 式中 α, β, γ 分别为 A, B, C 三个轴的旋转角, $\hat{AB}$ 为 A, B 轴的夹角. 例如, 若一个 2 次轴和一个 3 次轴垂直相交, 则有 3 个 2 次轴同时与 3 次轴垂直相交, 两个相邻 2 次轴的交角等于 3 次轴基转角的一半 (60°), 详见图 4.33 [图中大圆表示极射赤面投影面, 空心小圆表示在投影面的上方(或下方), 实心小圆表示在投影面的下方(或上方)]:

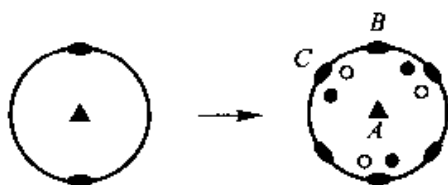


图 4.33 2 次轴与相垂直的 3 次轴的组合

设 3 次轴为 A 轴 ($\alpha = 120^\circ$), 2 次轴为 B 轴 ($\beta = 180^\circ$), 派生出的 2 次轴为 C 轴 ($\gamma = 180^\circ$), 则 $\cos(\hat{BC}) = \cos 60^\circ$, 即相邻 2 次轴的交角为 60° , 它是 3 次轴基转角的一半.

二、镜面与镜面的组合(万花筒定理)

两个镜面的交线必为一个旋转轴, 其基转角为两个镜面交角的两倍, 例如两个镜面以 60° 相交, 则镜面的交线必为一个旋转轴, 其基转角为两个镜面交角的 2 倍, 即为 120° , 故为 3 次轴, 用图 4.34 表示如下.

三、镜面和旋转轴的组合

一个镜面通过 n 次旋转轴则有 n 个镜面同时通过这 n 次轴, 两相邻镜面交角应等于该旋转轴的基转角的一半. 例如一个镜面通过一个 2 次

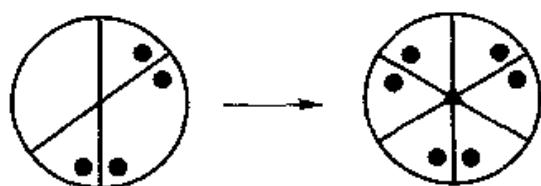


图 4.34 两个镜面的组合

轴,则有两个镜面通过2次轴,两个镜面的夹角为2次轴基转角 180° 的一半,即 90° ,如图4.35所示.

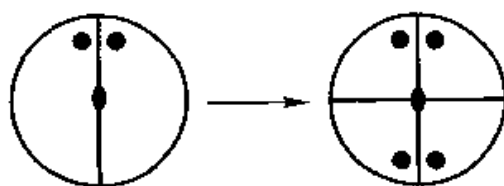


图 4.35 镜面与2次轴的组合

四、产生对称中心的组合

偶次轴和垂直于它的镜面组合,必产生一个对称中心(反演中心).例如,一个2次轴与之垂直的镜面组合,则产生一个对称中心,如图4.36所示.显然,2次轴与对称中心组合必产生一个通过对称中心并垂直于2次轴的镜面.

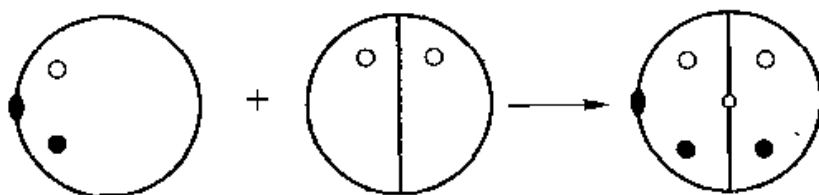


图 4.36 2次轴与垂直于它的镜面组合

奇次反演轴必存在对称中心,例如3次反演轴必存在一个对称中心,如图4.37所示.

但偶次反演轴不存在对称中心,例如垂直于纸面2次反演轴(c 轴),不存在对称中心,而是等价于垂直2次反演轴的镜面(纸面),如图4.38所示;同样,若2次反演轴为 a 轴(b 轴),等价于垂直于 a 轴(b 轴)的镜面.

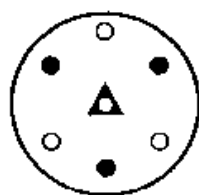


图 4.37 奇次反演轴
必存在对称中心

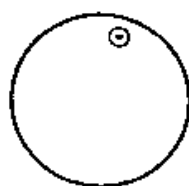


图 4.38 2 次反演轴等价
于垂直它的镜面

五、偶次反演轴与垂直它的 2 次轴组合

偶次(n)反演轴与垂直它的 2 次轴组合,必产生 $n/2$ 个垂直反演轴的 2 次轴和 $n/2$ 个包含 n 次反演轴的镜面,例如一个 4 次反演轴和垂直于它的 2 次轴组合,必产生 $4/2 = 2$ 个垂直反演轴的 2 次轴和 2 个包含反演轴的镜面,如图 4.39 所示。

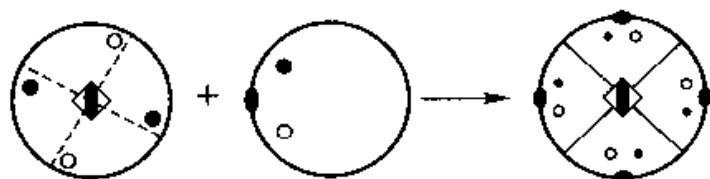


图 4.39 4 次反演轴与 2 次旋转轴的组合

4.3.3 点群的推导和转换矩阵

在推导 32 种点群前,先介绍点群的国际符号。

点群的国际符号按一定的次序表示其中的各种对称元素,一般情况下包括三位,每位代表与 a, b, c 三轴形成确定的方向,在某个方向上出现的旋转轴和反演轴是指与该方向平行,在某个方向上出现镜面是指与该方向垂直,当某个方向同时出现旋转轴(或反演轴)和镜面时,可将旋转轴或反演轴写在分子位置,而镜面写在分母位置,如 $2/m$ 表示与 2 次轴垂直方向上有一个镜面,各晶系中与国际符号相应的方向列于表 4.16 中,例如,立方晶系中,第一位对称元素的方向是 c 轴方向(即 $[001]$ 方向),第二位对称元素的方向是 $a + b + c$ 方向,(即 $[111]$),第三位对称元素的方向是 $a + b$ 方向(即 $[110]$)。

表 4.16 各晶系的国际符号中三位对称元素依次代表的方向

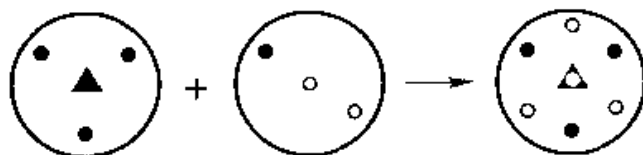
晶 系	国际符号中三位的方向			备 注
立方晶系	c	$a + b + c$	$a + b$	
六方晶系	c	a	$2a + b$	
四方晶系	c	a	$a + b$	
三方晶系	c	a		也可按六方晶系
正交晶系	a	b	c	
单斜系	b			
三斜系	a			

旋转轴和反演中心是两类基本的对称元素,它们的组合产生一种新的对称操作,即旋转-反演,其对称元素称为反演轴,这三种最基本的对称元素的组合就能产生全部的 32 种点群.而镜面可看做一个偶次旋转轴或偶次的反演轴与一个反演中心组合而成.

一、一个旋转轴或一个反演轴与反演中心的组合

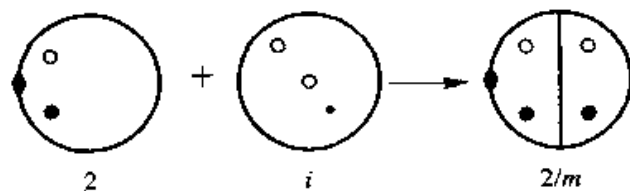
1 或 $3 + i \rightarrow \bar{1}$ 或 $\bar{3}$

例如: $3 + i$,如图 4.40 所示.

图 4.40 $3 + i$ 的组合

2 或 4 或 6 $+ i \rightarrow \frac{2}{m}$ 或 $\frac{4}{m}$ 或 $\frac{6}{m}$

例如: $2 + i$,如图 4.41 所示.

图 4.41 $2 + i$ 的组合

$$\bar{2} \text{ 或 } 4 \text{ 或 } 6 + i \rightarrow \frac{2}{m} \text{ 或 } \frac{4}{m} \text{ 或 } \frac{6}{m}$$

例如: $\bar{2} + i$, 如图 4.42 所示.

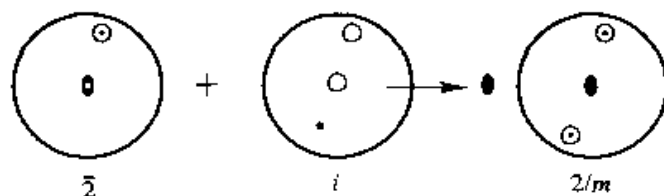


图 4.42 $\bar{2} + i$ 的组合

综合基于一个旋转轴(含反演轴)与反演中心的组合可共得 13 个点群, 如表 4.17 所示. 表中括号内产生的点群已存在, 故不是新的点群.

表 4.17 旋转轴(含反演轴)与反演中心的组合所得 13 个点群

一个普通轴	1	2	3	4	6
一个非普通轴	$\bar{1}$	$\bar{2} = m$	3	$\bar{4}$	$\bar{6}$
旋转轴 + i	($\bar{1}$)	$2/m$	(3)	$4/m$	$6/m$

二、非平行旋转轴的组合

当普通轴与非普通轴组合时, 必须遵守一个条件, 即三个轴中一点要有两个非普通轴(组合定律 1). 在组合时, 三个轴次上的符号可以相互对调. 在这些组合得到的点群中, 某些点群不含反演中心, 将它们再与反演中心组合可产生新的点群. 由此共产生 19 个点群, 具体列于表 4.18 中(表内无对称中心的一列中 m 实际是二次反演轴 $\bar{2}$, 例如 $2mm$ 为 $2\bar{2}2$).

表 4.18 基于非平行旋转轴组合成的 19 个点群

非平行普通轴的组合	无对称中心	有对称中心	加上对称中心
222	$2mm$		$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
322	$3mm$	$\bar{3} \frac{2}{m} \frac{2}{3}$	
422	$4mm$ $\bar{4}2m$		$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
622	$6mm$ $6m2$		$\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
233		$\frac{2}{m} \bar{3} \bar{3}$	
432	$\bar{4}3m$	$\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m}$	

下面以表中第一行的点群为例说明 19 个点群导出的过程. 通过非平行(正交)的三个 2 次轴组合得到 222 点群, 由 2 次轴与其分别垂直的两个 2 次反演轴组合得到 $2\bar{2}\bar{2}$ 点群(写为 $2mm$), 由于偶次轴组合没有对称中心, 故其再与反演中心组合得到 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$, 具体如图 4.43 所示.

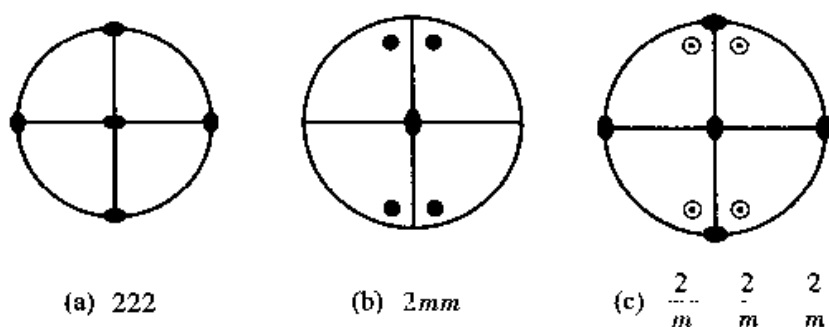


图 4.43 222 , $2mm$ 和 $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 三种点群的图示

三、32 点群的矩阵和极图表示^[1,2]

32 个点群均有相应的转化矩阵. 当点群中只包含一个对称元素时, 则对称元素的坐标转换矩阵即为点群的转换矩阵; 当点群是由两个或两个以上对称元素组合而成时, 则把相应的转换矩阵相乘即得该点群的转换矩阵. 但必须指出, 其中不包括由组合定律推演出来的对称元素的转换矩阵, 因为它们不是独立的. 例如, 正交晶系的点群 222, 其中只有两个 2 次轴是独立的, 即 c 轴(一般以它为主轴)和 a 轴(或 b 轴), 另一个 b (或 a 轴)上的 2 次轴可由前两者组合而产生, 因此, 这个点群是由两个对称元素的转换矩阵相乘, 如表 4.19 所示. 又如, 四方晶系中的 $4/mmm$ 表示在 c 轴上有一个 4 次轴和垂直该 4 次轴有一个镜面, 在 a 轴和 $a+b$ 两个方向上各有一个镜面, 但只有垂直 a 轴的镜面是独立的, 因此 $4/mmm$ 中独立的对称元素为 c 轴上的 4 次轴、分别垂直 c 轴和 a 轴上的两个镜面, 这个点群的转换矩阵就是这三个对称元素转换矩阵的相乘, 如表 4.19 所示. 表 4.19 列出了 32 个点群的转换矩阵.

表 4.19 32 个点群的转换矩阵

晶 系	国际符号	在正交坐标中的转换矩阵	
三斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	1 $\bar{1} = i$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	
单斜 $a \neq b \neq c$ $\gamma = \alpha = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	2 m $\frac{2}{m}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	
正交 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222 $mm2$ mmm	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	
四方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 4 422 $\frac{4}{m}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	

续表

晶 系	国际符号	在正交坐标中的转换矩阵
四方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{4}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	$\frac{4}{m}mm$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
三方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{3}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	32	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	$3m$	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$3m$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

续表

晶 系	国际符号	在正交坐标中的转换矩阵
六方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	6	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$\bar{6}$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	$\bar{6}m2$	$\begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	622	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	$\frac{6}{m}$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
	6mm	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
立方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\frac{6}{m}\bar{3}m$	$\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
	23	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
	432	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
	$\frac{2}{m}\bar{3}(m\bar{3})$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
	$\bar{4}3m$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
	$m\bar{3}m$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$

32 点群的极图表示见图 4.44.

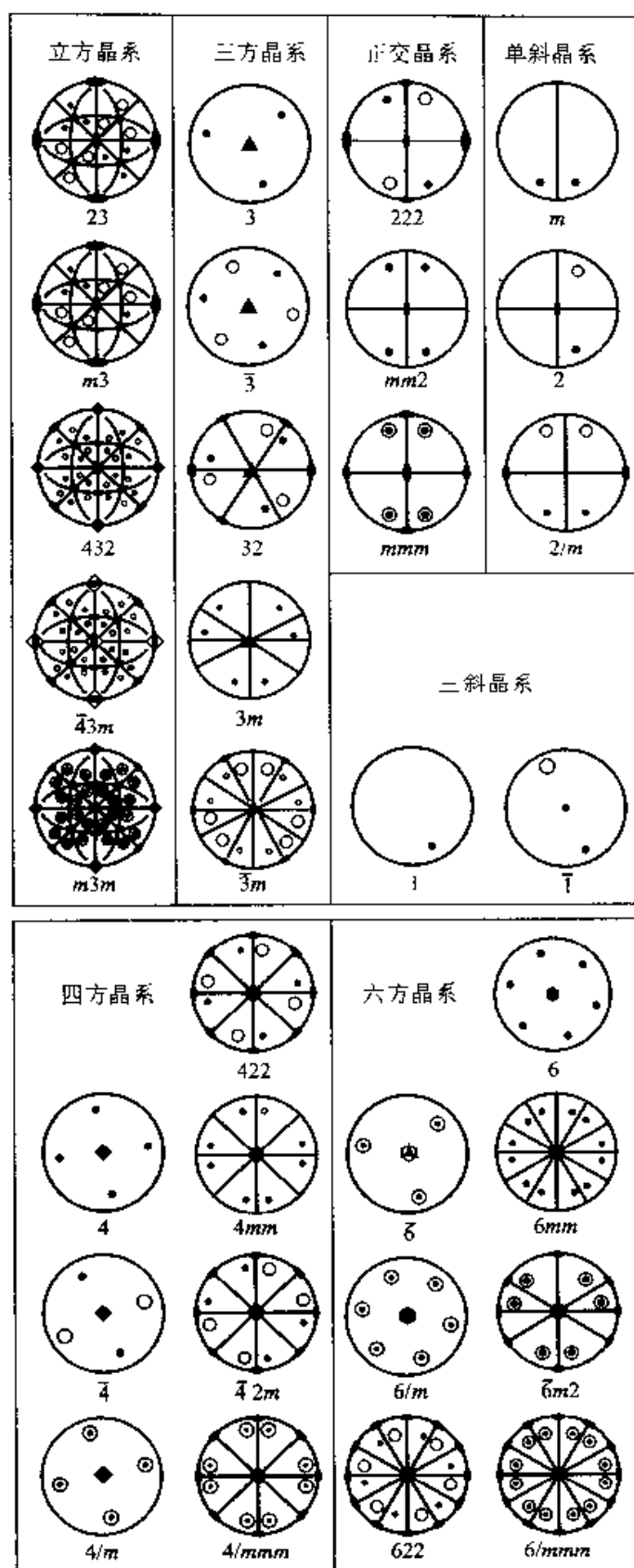


图 4.44 32 点群的极图表示

4.3.4 点群、晶系和布拉菲点阵之间的关系^[1,7]

根据点群的特征对称元素可以将其归为七个晶系. 值得强调的是, 晶系所具有的点阵对称性决定了晶体所属的晶系, 尽管通常七个晶系是用单胞的边与角来表征的. 对七个晶系的初基胞进行有心化时, 推演出的新单胞共有 14 种形式, 称为 14 种布拉菲点阵, 有心化点阵一定能容纳所属晶系(初基胞)中最高对称性的点群. 表 4. 20 简明地表示出 7 个晶系, 14 种布拉菲点阵, 特征对称元素和晶系的最高对称性的点群之间的关系. 七个晶系在晶体宏观对称元素上显示出明显的对称性差异, 三斜、单斜、正交三个晶系属低对称性晶系. 三斜晶系中晶体无 2 次旋转轴和镜面, 它的特征对称元素是反演中心; 单斜晶系的特征对称元素是一个 2 次旋转轴; 正交晶系的特征对称元素是三个 2 次旋转轴. 菱形(三方)、四方和六方晶系属于中等对称性晶系, 它们的特征对称元素分别只有一个: 3, 4 和 6 次旋转轴. 而立方晶系属于高对称性晶系, 它的特征对称元素是四个 3 次旋转轴. 七个晶系的特征对称元素在表 4. 20 中的最后一栏标出.

在表 4. 20 中用国际符号和熊夫利(Schönflies)符号分别表示点群. 为了便于阅读, 下面简介两种符号的用法和意义.

一、国际符号的用法和意义

(1) 用数字 n 表示 n 次旋转轴; 用 $\bar{n}$ 表示 n 次反演轴. 例如, 4 、 $\bar{4}$ 分别为 4 次旋转轴和 4 次反演轴.

(2) 用 n/m 和 nm 分别表示镜面与 n 次旋转轴垂直和平行. 例如, $3/m$ 和 $3m$ 分别表示镜面与 3 次旋转轴垂直和平行.

(3) 用 $n2$ 表示 2 次旋转轴垂直于 n 次旋转轴; $n3$ 和 $m3$ 后面的“3”表示有四个斜交的 3 次旋转轴.

(4) 在表 4. 20 中, nm 表示有 n 个镜面, 如正交晶系中的 $3m$ 表示有 3 个镜面, 并不表示 3 次轴和镜面平行.

二、熊夫利符号的用法和意义

(1) 用 C_n 表示有一个 n 次竖立的旋转轴; C_{nh} 和 C_{nv} 表示除了有一个 n 次旋转轴外, 还有一个与该轴垂直和平行(包含)的镜面, 即相当于水平和垂直的镜面.

(2) D_n 表示存在 n 次旋转轴以及与其垂直的 n 个 2 次旋转轴; S_n 表示具有 n 次转动的反演轴, 例如 S_4 表示 4 次反演轴, S_6 表示 6 次反演轴. i 表示反演中心; d 表示有镜面通过对角线. $V = D_2$, 两者是等价的.

(3) T 表示存在四个 3 次轴和三个 2 次轴; O 表示有三个 4 次轴、四个 3 次轴和六个 2 次轴.

表 4.20 七大晶系和 14 种布拉菲点阵

晶 系	初基(P)	底心(C)	体心(I)	面心(F)	含有的对称元素、特征对称元素和所容纳的最高对称性的点群*
三斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$					i $1(C_1)$
单斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$					$[1C_2] \quad 1m \quad 1i$ $\frac{2}{m}(C_{2h})$
正交 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					$[3C_2] \quad 3m \quad 1i$ $\frac{2}{m} \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m}(D_{2h})$
三方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$					$[1C_3] \quad 3C_2$ $3m \quad 1i$ $\bar{3} \cdot \frac{2}{m}(D_{3d})$
四方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					$[C_4] \quad 4C_2$ $5m \quad 1i$ $\frac{4}{m} \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m}(D_{4h})$
六方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$					$[C_6] \quad 6C_2$ $7m \quad 1i$ $\frac{6}{m} \quad \frac{2}{m} \quad \frac{2}{m}(D_{6h})$
立方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$					$[4C_3] \quad 3C_4$ $6C_2 \quad 9m \quad 1i$ $\frac{4}{m} \quad \frac{3}{m} \quad \frac{2}{m}(O_h)$

* 方框内的为特征对称元素,括号内的是最高对称性的点群(熊夫利符号)

4.3.5 空间群中的平移对称元素^[7]

描述晶体宏观对称性的点群与晶体结构内部的平移对称性组合起来形成了描述晶体内部结构对称性的空间群(space group). 由于点群中的各个对称元素必须通过或至少相交一点(点群中心), 此点必为固定的点, 显然, 只有当这些点群中心与同一晶系的布拉菲点阵的阵点重合时, 空间点阵中的其他阵点才服从点群中的对称元素操作. 因此, 布拉菲点阵的每个阵点均可看做点群中心. 这样, 置于某一特定空间点阵阵点上的结构基元必须具有该空间点阵所属晶系中的任一点群的对称性, 否则, 就不能自洽. 例如对于初基的四方单胞, 不能把具有 3 次旋转对称性的结构基元置于它的阵点上, 这样会破坏四方初基单胞的 4 次对称性, 而必须把具有特征对称元素 4 次旋转轴的各种点群对称性的结构基元置于其上方能吻合. 所以, 当不考虑空间点阵的平移对称性时, 结构基元的对称性实质上是点群来描述的.

由于空间点阵是由具有平移性(周期性)的等同点(阵点)所构成. 因此, 当空间点阵的每个阵点加上结构基元成为晶体结构时, 晶体结构的对称性应由相应的点群中的对称元素与空间点阵中所包含的平移对称元素组合而成的空间群来描述. 因此, 在空间群的推导中, 我们首先应考虑点群中的镜面和旋转轴与空间点阵中的平移对称元素相互组合形成两类新的对称元素, 即滑移面和螺旋轴. 它们再与点群中的其他对称元素组合形成一系列空间群. 总之, 32 个点群分别作用在相应晶系的布拉菲点阵上将产生 230 个空间群.

一、螺旋轴

一个 n 次螺旋轴, 表示绕该轴旋转 $2\pi/n$ 角度后, 再沿轴的方向平移 T/n , 则点阵复原, 其中 n 为整数, T 为沿轴方向的周期矢量. 点阵也只有 1, 2, 3, 4, 6 次螺旋轴.

当 1 次旋转轴与平移(T)组合时, 旋转 360° 后沿旋转轴平移一个周期(T), 由于 1 次旋转轴和平移(T)都是周期复原的主动作(1), 任何对称元素与主动作组合不会产生新的对称元素.

当 2 次轴与平移组合时, 即 2 次轴与平移($T/2$)组成, 记为 2_1 ; 2 次轴与平移(T)组合, 仍为 2 次轴, 即 $2_2 = 2$.

同理, 当 3 次轴与平移组合时, 将产生对称元素: 3_1 (即沿 3 次轴平移 $1/3$), 3_2 (平移 $2/3$); $3_3 = 3$.

当 4 次轴与平移组合时, 产生 3 种新的对称元素: 4_1 (即每旋转 90° 沿

4 次轴平移 $1/4$, 旋转 4 次和平移 4 次后点阵复原), 4_2 (平移 $2/4$), 4_3 (平移 $3/4$), 如图 4.45 所示.

当 6 次轴与平移组合时, 产生 5 种新的对称元素: $6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$.

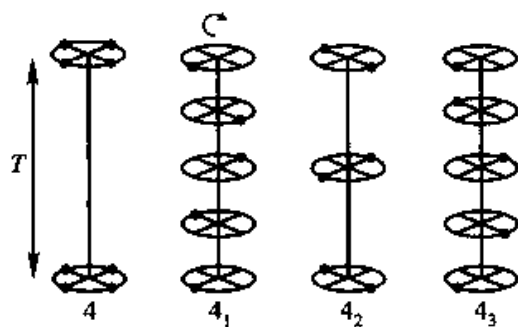


图 4.45 4 次螺旋轴

二、滑移面

由镜面和平移结合而形成的对称元素为滑移面, 即晶体中某一点凭借一个镜面反映之后, 紧接着平行于镜面再施行平移操作 t , 晶体复原, 如图 4.46 所示.

在晶体中可以存在的滑移面有 a 滑移面 ($t = a/2$), b 滑移面 ($t = b/2$), c 滑移面 ($t = c/2$), n 滑移面 [$t = (a+b)/2, (b+c)/2, (c+a)/2$] 和 d 滑移面 [$t = (a+b)/4, (b+c)/4, (c+a)/4$].

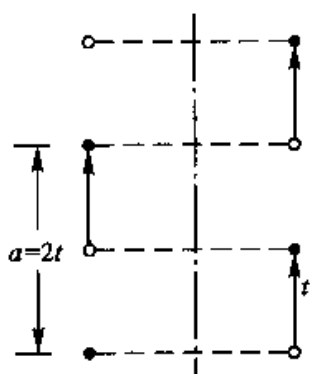


图 4.46 $t = a/2$ 的滑移

各种对称性操作图示符号列于表 4.21 中.

表 4.21 各种对称性操作图示符号

符号	垂直于投影面	平行于投影面	符号	垂直于投影面	符号	垂直于投影面
$m(2)$			3		$\bar{4}$	
a, b			3_1		6	
c			3_2		6_1	
n			$\bar{3}$		6_2	
d			4		6_3	
$\bar{1}$			4_1		6_4	
2			4_2		6_5	
2_1			4_3		$\bar{6}$	

4.3.6 等效点系

利用一个空间群所有的对称操作用于一个起始点,可得到无限个完全等同的点系,而无限个等效点在一个晶胞内将是有限的数目.习惯上称这些点为该空间群的等效点系.也就是说可以用等效点系描述空间群.在晶体结构的分析中,等效点系的概念非常重要.在等效点系的每一个点上可以安置一个原子、离子等质点,它们应该是相同的质点,不仅具有相同的化学性质,而且在晶体内部所处的条件(从配位数、键的类型等)均相同.等效点系又分为一般等效点系与特殊等效点系.

一、一般等效点系

当起始点不在空间群的任一对称元素上时,通过空间群的全部对称元素操作而重复得到的点系称为一般等效点系.

二、特殊等效点系

当起始点在空间群的某一对称元素上时,通过空间群中全部对称元素操作而重复得到的点系称为特殊等效点系.显然,特殊等效点数比一般等效点数少许多,但要求这些起始点本身必须具有不低于它放置上去的那个对称元素所具有的对称性.现以空间群 $Pmm2(C_{2v}^1)$ 为例加以说明,见图 4.47,一般等效点和特殊等效点对应的等效点的数目和坐标示于表 4.22 中.

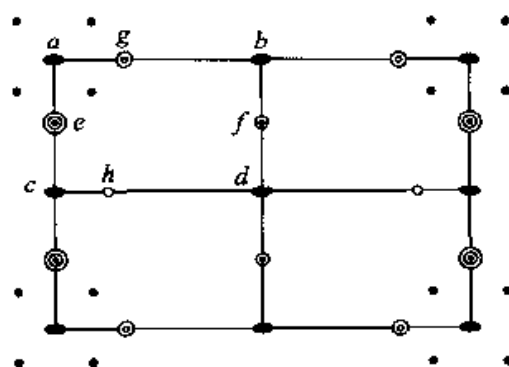


图 4.47 $Pmm2(C_{2v}^1)$ 空间群,当起始点在不同位置时的等效点系的分布

表 4.22 $Pmm2(C_{2v}^1)$ 空间群的数据

等效点数目	Wyckoff 等效	点对称性	坐标
4	i	1	$x, y, z; \bar{x}, y, z; x, \bar{y}, z; x, y, \bar{z}$
2	h	m	$\frac{1}{2}, y, z; \frac{1}{2}, y, \bar{z}$
2	g	m	$0, y, z; 0, y, \bar{z}$
2	f	m	$x, \frac{1}{2}, z; x, \frac{1}{2}, \bar{z}$
2	e	m	$x, 0, z; \bar{x}, 0, z$
1	d	mm	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$
1	c	mm	$\frac{1}{2}, 0, z$
1	b	mm	$0, \frac{1}{2}, z$
1	a	mm	$0, 0, z$

表 4.22 中第一列是当起始点在不同位置时得到的等效点数目,随着

起始点所处的对称元素阶次愈高,等效点数目愈少.第二列是 Wyckoff 符号,表示不同的起始点位置,字母的次序愈靠前($a, b, c, \dots, i$),则起始点所处位置的对称元素阶次愈高,相应的等效点数愈少.第三列表示对等效点的对称性的要求,“1”表示在一般等效点情况下对等效点的形状没有任何要求. m 表示等效点具有镜面对称,随着 Wyckoff 字母次序越前,对等效点的对称性要求愈高.第四列表示不同起始点位置时的等效点的坐标.在图 4.47 中,表示当起始点在不同位置时的等效点的分布,并标上相应的 Wyckoff 字母.对图中 Wyckoff 符号中的 i 和 a 加以具体说明,如图 4.48 所示.当点对称性为 1 时,表示一般起始位置.当等效点处于某个位置(x, y, z),则通过 $Pmm2$ 中两个互相垂直镜面(xz 平面和 yz 平面)作用到(x, y, z)等效点上,可分别得到($x, -y, z$)和($-x, y, z$)等效点;通过两个垂直镜面派生出的 2 次旋转轴作用到(x, y, z)等效点上,可得到($-x, -y, z$)等效点;当然($-x, -y, z$)等效点也可通过两个镜面分别对($x, -y, z$)和($-x, y, z$)作用得到.这样四个等效点具有 $mm2$ 对称性.当点对称性为 mm 时,表示某个等效点在两个互相垂直镜面的交线上(即它们派生出的 2 次轴上),故等效点坐标为($0, 0, z$),当两个互相垂直镜面作用于($0, 0, z$)等效点不会产生其他等效点,因为($0, 0, z$)等效点就在两个镜面上.因此,当起始点在空间群越高的对称元素上,相应的等效点数越少.

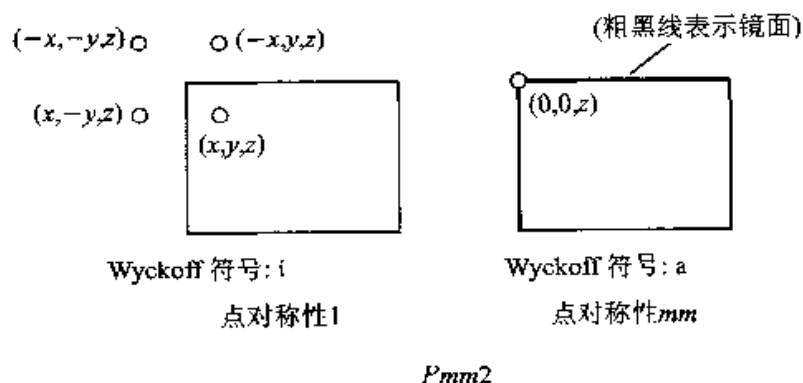


图 4.48 不同起始点(i, a)的等效点数目及其坐标

4.3.7 二维点阵、平面点群和平面群^[24]

我们已论述某晶带的电子衍射花样通常是零层倒易平面的放大像,反映了晶体二维信息,因此研究晶体的二维平移对称性,对电子衍射花样的理解将会更深刻.

点阵并不是晶体结构,而只是其中的平移对称关系.从点阵出发,赋

予每个阵点以结构内容就得到晶体结构;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到点阵. 阵点是由平移矢量给出,因此与阵点位置的选择无关,但通常把阵点放在对称性高的点处. 平面点阵中各个阵点是等同的,因此可任选其中之一为原点,由此引出两个初基矢量 a 和 b 确定一个平行四边形. 每个基胞只包含一个阵点,它是晶体的最小重复单元.

为了能唯一地确定基胞的选法,一种作法是加入人为的规定,如约化胞,即在二维点阵中,选最短的点阵矢量为初基矢量 a ,不与它在一条线上的次最短的点阵矢量为初基矢量 b . 约化胞的选法是最唯一的,因此用它来表征一个二维点阵平面或倒易点阵平面上阵点分布的特征,这对电子衍射花样的分析是有用的,详细的内容可阅读文献[23].

另一种确定基胞或多重胞(单胞中包括一个以上的阵点)的选法是利用点阵的点对称关系,如布拉菲胞,它共有五种二维布拉菲点阵,它们的导出方法如下.

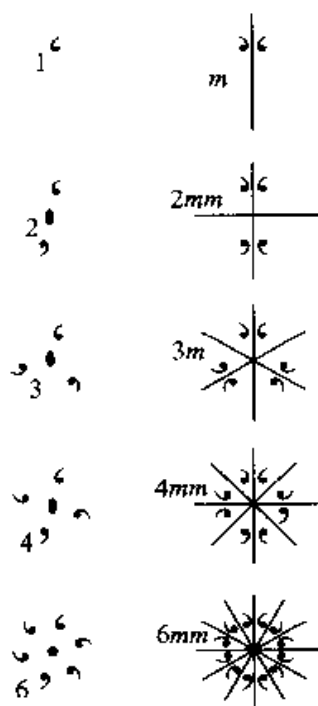


图 4.49 十种平面点群

我们知道,由于点对称和平移对称的互相协调和彼此制约,使旋转对称操作只有 1, 2, 3, 4, 6 五种. 平面中的另一种对称关系是镜线(对应于三维的镜面). 镜线和镜线反映操作用 m 表示. 把五种旋转对称与镜线反映操作结合起来就得出十种点对称群或称平面点群如图 4.49 所示,它

们是:

1, 2, 3, 4, 6, m , $2mm$, $3m$, $4mm$, $6mm$

根据前述的宏观对称元素组合规律可知,当旋转轴是偶次轴时,除了原有的一套镜线外,还产生另外一套新的镜线,如 $2mm$, $4mm$, $6mm$ 中的第三列 m . 当旋转轴为 2, 4, 6 次时,两套镜线 mm 间的夹角分别为 90° , 45° , 30° .

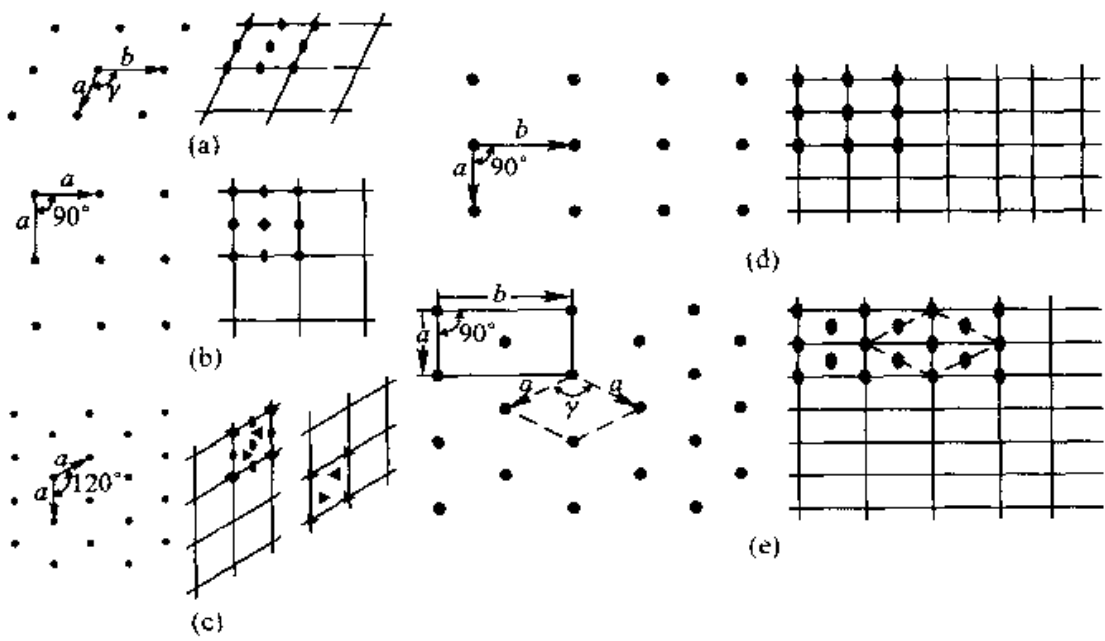


图 4.50 五种平面点阵及与其正交的旋转轴
● 2 次轴; ▲ 3 次轴; ◆ 4 次轴; ● 6 次轴

表 4.23 五种二维布拉菲点阵

图	点 阵	惯用单胞	轴与夹角	晶 系	点对称
4.50a	斜交点阵 p	平行四边形	$a \neq b, \gamma \neq 90^\circ$	斜交	1, 2
4.50d	矩形点阵 p	长方形	$a \neq b, \gamma = 90^\circ$	矩形	$1m, 2mm$
4.50e	c				
4.50b	正方点阵 p	正方形	$a = b, \gamma = 90^\circ$	正方	$4, 4mm$
4.50c	六角点阵 p	六角形	$a = b, \gamma = 120^\circ$	六角	$3, 3m, 6, 6mm$

注: $\neq$ 表示有可能相等

现在来考虑旋转和镜面对称元素对点阵的约束. 如果不考虑点群对称, 即平移对称和平面点阵不受任何约束, 基胞的边长和夹角可以是任意

值,这是一个斜交的平行四边形[图 4.50(a)]. 平面点阵本身具有 2 次旋转对称,因此 1 或 2 次旋转对称能容纳在这种点阵中,(表 4.23),如图 4.50(a)所示. 但是 3,4 和 6 次旋转对称与这种平移对称不相容,为了能容纳 4 次旋转对称就需要有一个正方点阵,两个初基平移矢量长度相等,交角为 90° ,由此不但在每个阵点处有 4 次旋转对称,并且在正方形的中心诱导出一个新的 4 次轴,在两个阵点之间诱导出新的 2 次轴[图 4.50(b)]. 显然,为了能容纳 3 次和 6 次旋转对称就需要一个等边三角形构成的六角点阵,单胞的两个边长相等,交角为 120° [图 4.50(c)]. 交角为 120° 本是 3 次旋转对称特征,由于点阵本身具有 2 次旋转对称,因此它也显示 6 次旋转对称. 与旋转对称一样,镜线反映这种点对称也对点阵的平移对称有一定的约束,镜线 m 和 mm 能容纳在正方及六角点阵中,因此点群 $4mm$, $3m$, $6mm$ 也能分别容纳在这些点阵中. 显然 m 和 mm 与斜交点阵是不相容的. m 和 mm 对平移对称的约束只能产生以下两种新的矩形点阵:在一列阵点中引入镜线 m 只有两种可能性[如图 4.51(a)(b)所示].

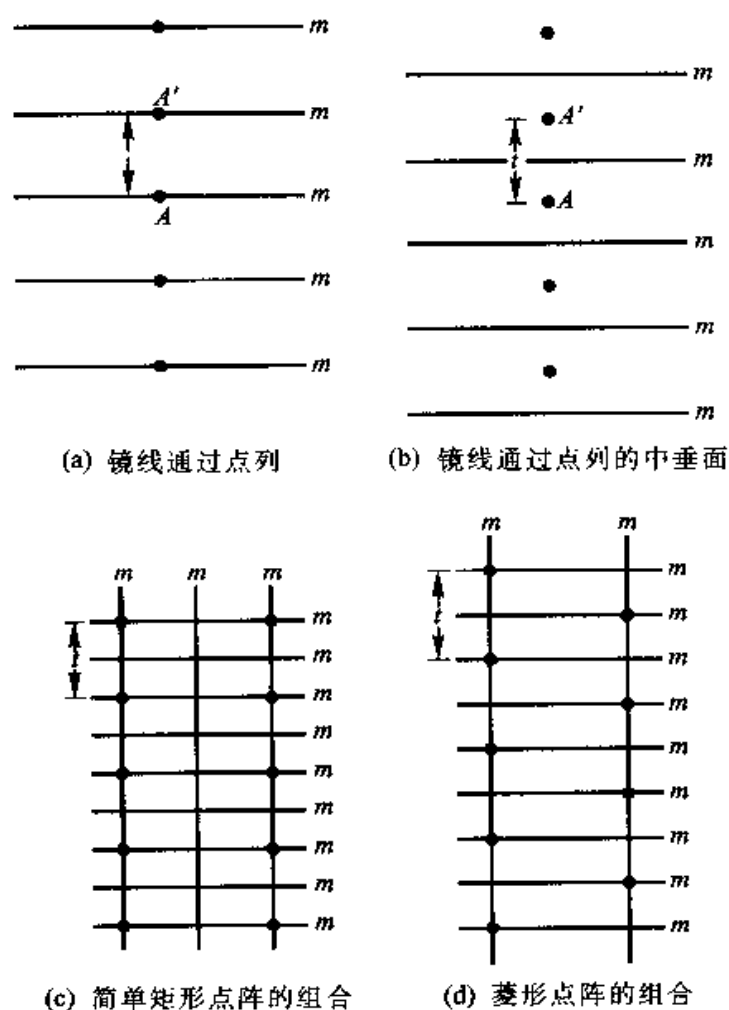
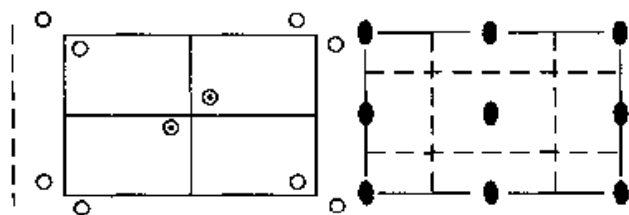


图 4.51 镜线受平移对称约束后的分布及其与点列的组合

一是通过阵点 A 、 A' ，另一是在两个阵点 A 、 A' 的中垂面位置，由此才能同时满足点阵的平移对称和镜线的反映对称。把两种情况结合起来所构成平面点阵不外是如图 4.51(c)、(d) 所示两种组合，前者是简单矩形点阵 p [图 4.51(c)]，后者是菱形点阵，但更常用的是非初基的 c 心矩形点阵 [图 4.50(e)]。 c 心矩形点阵一方面能明显地显示 m 或 $2mm$ 点群对称特征，另一方面其交角为 90° ，点阵几何关系比较简单，因此选用这个有两个阵点（坐标是 $0,0$ 和 $1/2,1/2$ ）的非初基点阵，而不是菱形初基点阵，这在三维布拉菲点阵也通常是这样处理的。在表 4.24 概括五种二维布拉菲点阵的特征。用单胞的初基矢量 a 、 b 作为坐标轴 x 、 y 方向的初基矢量，由坐标轴关系得出四种晶系。简单矩形点阵 p 与 c 心矩形点阵同属于矩形晶系，其他三种晶系中仅有一个简单点阵 p 。

表 4.24 二维点阵、平面点群和平面群

晶系和点阵符号	平面点群	平面群符号		平面群序号
		完全的	简短的	
斜交 P	1	$P1$	$P1$	1
	2	$P211$	$P2$	2
矩形 P 及 C	m	$P1m1$	Pm	3
		$P1g1$	Pg	4
		$C1m1$	Cm	5
	$2mm$	$P2mm$	Pmm	6
		$P2mg$	Pmg	7
		$P2gg$	Pgg	8
		$C2mm$	Cmm	9
正方 P	4	$P4$	$P4$	10
	$4mm$	$P4mm$	$P4m$	11
		$P4gm$	$P4g$	12
六角 P	3	$P3$	$P3$	13
	$3m$	$P3m1$	$P3m1$	14
		$P31m$	$P31m$	15
	6	$P6$	$P6$	16
	$6mm$	$P6mm$	$P6m$	17

No. 8 $Pgg(P2gg)mm$ 矩形

原点在 2

等效点的坐标

$$4 \quad 1 \quad x, y; \bar{x}, \bar{y}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y$$

$$2 \quad 2 \quad \frac{1}{2}, 0; 0, \frac{1}{2}$$

$$2 \quad 2 \quad 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

图 4.52 $P2gg$ 空间群 (No. 8)

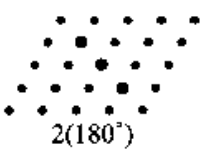
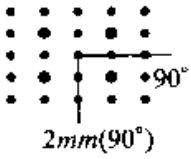
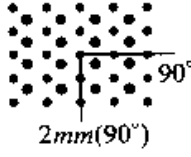
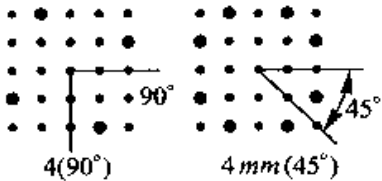
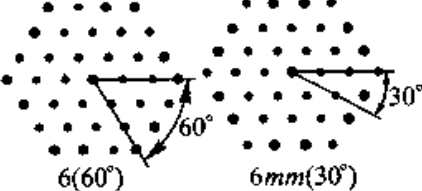
如果将二维对称元素中镜线和平移结合起来会产生滑移反映这种新的复合对称元素,镜线不再是单纯的反映,而是带有平移的滑移镜线 g ,用虚线表示.它的特点是每经 $1/2$ 单位平移就进行一次镜线反映,连续进行两次反映操作,指向不变,满足平移对称的重复条件.它对应于三维对称元素的滑移面.滑移反映是一种微观对称元素,它的平移仅是单胞的一半,故这种微小的滑移在宏观上是觉察不到的,在外观上表现为单纯的镜线反映.把二维宏观对称元素和微观对称元素结合起来就得到 17 种平面群,如表 4.24 所示.详细的推导见文献[23].17 种平面群中每个平面群用两个图表示,左边是由平面群的对称元素联系起来的等效点的分布图,右边是对称元素的配置图,如图 4.52 所示.图上边是平面群的序号、平面群的简短和完全符号、点群符号和晶系.平面群完全符号由点阵符号(P 或 C)和点群符号合并而成,不过在有滑移反映的情况下,用 g 代替 m .将完全符号中不必要的符号略去,就得出常用的简单符号.图下边是原点的点对称和等效点的坐标,其中包括等效点的数目、点对称和坐标.点对称性为 1 的位置是一般位置,等效点数目最多,其他是特殊位置,点对称性越高,等效点数越少,因为这些点不再起产生新等效点的作用.

4.3.8 电子衍射花样的对称性^[8]

单晶电子衍射花样的对称性取决于晶体二维投影的对称性.上节已

导出二维周期图形有 5 种布拉菲平面点阵和 10 种平面点群. 由于对称入射的电子衍射花样本身具有 2 次旋转轴, 故从电子衍射花样中不能区分 10 种平面点群, 只能区分 6 种平面劳厄群, 即平面点群 1 和 2 的电子衍射花样的对称性都是 2, 平面点群 m 和 $2mm$ 的电子衍射花样对称性都是 $2mm$, 平面点群 3 和 6 的电子衍射花样对称性都是 6, 平面点群 $3m$ 和 $6m$ 的电子衍射花样对称性都是 $6mm$, 而平面点群 4 和 $4mm$ 的电子衍射花样对称性仍是 4 和 $4mm$. 表 4.25 列出了电子衍射花样的斑点分布图形及其对应的点群和可能的晶系.

表 4.25 电子衍射图的对称性

二维倒易单胞	电子衍射图及相应的点群	可能所属晶系
平行四边形 	 $2(180^\circ)$	三斜, 单斜, 正交, 六方, 四方, 立方, 三方
矩形 	 $2mm(90^\circ)$	单斜, 正交, 六方, 四方, 立方, 三方
有心矩形 	 $2mm(90^\circ)$	单斜, 正交, 六方, 四方, 立方, 三方
四方形 	 $4(90^\circ)$ $4mm(45^\circ)$	四方, 立方
正六边形 	 $6(60^\circ)$ $6mm(30^\circ)$	六方, 立方, 三方

4.3.9 系统消光^[26]

前面我们已强调了电子衍射的条件包括几何条件和物理条件: 几何

条件是满足布拉格方程,物理条件就是满足结构因子不等于零. 我们已知道,对一种晶体结构有多种选取晶胞的方法,通常选取晶胞的方法是,要求晶胞具有尽可能高的对称性,因此我们通常选取高对称性的有心点阵取代低对称性的初基胞. 例如,我们选取面心立方点阵,而不选取初基菱形点阵. 由于选取了有心的面心立方点阵,有些倒易阵点的指数将系统消光. 在面心立方点阵中, h, k, l 为奇数、偶数相同时,这些指数对应的衍射就不发生. 在有心点阵中,倒易阵点指数不出现的规律已列于表 4.26 中,这些消光规律可由结构因子的计算得出. 这种因选非初基点阵而引起的系统消光一般称为点阵消光. 除点阵消光外,若晶体结构中存在微观对称元素,由于这种附加的平移作用,也会产生系统消光.

表 4.26 非初基点阵的倒易点阵

非初基点阵	基矢变换矩阵	允许的 hkl 阵点	不存在的 hkl 阵点	倒易点阵	备注
底心 (C)	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$h + k = 2n$	$h + k = 2n + 1$	底心 (C)	
面心 (F)	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$h + k = 2n$ $h + l = 2n$ 或 h, k, l 为全奇或全偶 $l + h = 2n$	h, k, l 奇偶混合	体心 (I)	
体心 (I)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$h + k + l = 2n$	$h + k + l = 2n + 1$	面心 (F)	
菱面体 (R) 用六角坐标	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	$-h + k + l = 3n$	$-h + k + l = 3n \pm 1$	菱面体 (R)	

首先讨论 a, b, c 滑移面引起的消光. 以 (100) 为滑移反映平面,以 b 为滑移方向,则滑移矢量为 $b/2$ (图 4.53). 若铅垂投影在 (100) 面上,就会使 b 方向的平移矢量减半. 显然,这仅适用于 $h = 0$ 的 $0kl$ 指数,因为只有投影在 (100) 面上才有这种点阵平移减半的现象. 从结构因子的计算也可证实这一点. 图 4.53 中两个等效点的坐标分别是 x, y, z ; $-x, y +$

$\frac{1}{2}, z$, 则结构因子为

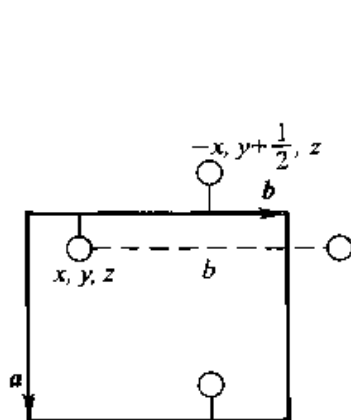


图 4.53 (100) 滑移反映 ($b/2$) 及投影

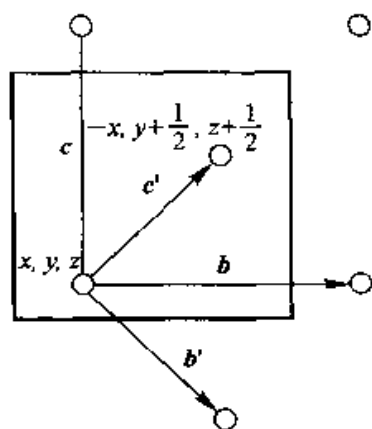


图 4.54 面对角线滑移反映 n 在 (100) 面上的投影

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] + f \exp[2\pi i(-hx + ky + \frac{k}{2} + lz)]$$

如果指数 h 不为零, 将不会有任何有规律的消光出现. 但当 $h = 0$, 上式简化为

$$F(0kl) = f[1 + \exp(\pi ik)] \exp[2\pi i(ky + lz)]$$

当 $k = 2n$, $\exp(\pi ik) = 1$, $F \neq 0$, 而当 $k \neq 2n$, $\exp(\pi ik) = -1$, $F = 0$. 因此在 $0kl$ 衍射中, k 为奇数的衍射均消光. 同理, 对称面仍然是 (100), 但滑移矢量是 $c/2$, 消光规律是 $0kl$ 衍射中 l 为奇数的衍射均不出现.

图 4.54 是对角线滑移反映 n 在 (100) 面上的投影图, 滑移矢量是 $b/2 + c/2$, 有如 c 心点阵一样. 从结构因子来看, 两个等效点的坐标分别为 $x, y, z; -x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$. 同样的方法, 我们可得到 $h = 0$ 的 $0kl$ 的结构因子表达式:

$$F(0kl) = f[1 + \exp[\pi i(k + l)]] \exp[2\pi i(ky + lz)]$$

当 $k + l \neq 2n$ 时, $\exp[\pi i(k + l)] = -1$, $F = 0$, 因此只有 $k + l = 2n$ 的 $0kl$ 衍射出现. 同样的方法可用于金刚石滑移反映 d 在 (100) 面上的分析.

除 (100) 面外, 还有 (010)、(001)、(110) 滑移面, 消光规律列于表 4.27 中. 从表 4.27 可看出, 有非初基点阵引起的消光最普遍, 有半数以上的衍射不出现, 它们的指数分散在整个倒易空间中. 滑移面会使有一个指数为 0 的 hkl 中某些衍射系统不出现. 分析倒易阵点指数不出现的规律或消光规律, 有助于确定晶体的点阵类型及微观对称元素, 以便进一步确

定所属的空间群,这是电子衍射结构分析的重要步骤.

表 4.27 系统消光与对称元素间的关系

衍射	不消光的条件 ($n = \text{整数}$)	消光的解释	对称元素符号
hkl	$h + k + l = 2n$	体心点阵	I
	$h + k = 2n$	C 心点阵	C
	$h + l = 2n$	B 心点阵	B
	$k + l = 2n$	A 心点阵	A
	$\begin{cases} h + k = 2n \\ h + l = 2n \\ k + l = 2n \end{cases}$	面心点阵	F
	$h, k, l, \text{全奇或全偶}$		
	$-h + k + l = 3n$	菱面体点阵用六角坐标系指数	R
	$h + k + l = 3n$	六角点阵用菱面体坐标系指数	C
$0kl$	$k = 2n$	(100) 滑移面, 滑移分量 $\frac{b}{2}$	$b(P, B, C)$
	$l = 2n$	(100) 滑移面, 滑移分量 $\frac{c}{2}$	$c(P, C, I)$
	$k + l = 2n$	(100) 滑移面, 滑移分量 $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$	$n(P)$
	$k + l = 4n$	(100) 滑移面, 滑移分量 $\frac{b}{4} \pm \frac{c}{4}$	$d(F)$
$h0l$	$h = 2n$	(010) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{2}$	$a(P, A, I)$
	$l = 2n$	(010) 滑移面, 滑移分量 $\frac{c}{2}$	$c(P, A, C)$
	$h + l = 2n$	(010) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$	$n(P)$
	$h + l = 4n$	(010) 滑移面, 滑移分量 $\frac{c}{4} \pm \frac{a}{4}$	$d(F)$
$hk0$	$k = 2n$	(001) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{2}$	$a(P, B, I)$
	$h = 2n$	(001) 滑移面, 滑移分量 $\frac{b}{2}$	$b(P, A, B)$
	$h + k = 2n$	(001) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	$n(P)$
	$h + k = 4n$	(001) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{4} \pm \frac{b}{4}$	$d(F)$

续表

衍射	不消光的条件 ($n = \text{整数}$)	消光的解释	对称元素符号
hkl	$l = 2n$	(110) 滑移面, 滑移分量 $\frac{c}{2}$	$c(P, C, F)$
	$h = 2n$	(110) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	$b(C)$
	$h + l = 2n$	(110) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{4} + \frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	$n(C)$
	$2h + l = 4n$	(110) 滑移面, 滑移分量 $\frac{a}{4} + \frac{b}{4} + \frac{c}{4}$	$d(I)$
$h00$	$h = 2n$	(100) 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{a}{2}$	$2_1, 4_2$
	$h = 4n$	(100) 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{a}{4}$	$4_1, 4_2$
$0k0$	$k = 2n$	[010] 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{b}{2}$	$2_1, 4_2$
	$k = 4n$	[010] 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{b}{4}$	$4_1, 4_2$
$00l$	$l = 2n$	[001] 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{c}{2}$	$2_1, 4_2, 6_2$
	$l = 3n$	[001] 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{c}{3}$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_3$
	$l = 4n$	[001] 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{c}{4}$	$4_1, 4_2$
	$l = 6n$	[001] 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{c}{6}$	$6_1, 6_3$
$hh0$	$k = 2n$	[110] 螺旋轴, 滑移分量 $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$	2_1

4.3.10 晶体对称性在结构分析中的应用举例^[5,6]

正如 3.6.3 节所述, 对于点阵类型相同、点阵常数相近的不同结构, 我们借助电子衍射花样的几何信息难以区分这些不同的结构类型, 例如前述的 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 的鉴别. 因此, 必须借助它们的电子衍射强度信息, 包括某些特殊的消光规律. 不同结构类型具有不同的晶体对称性, 从而导致它们具有不同的结构消光规律, 因此, 从不同结构的晶体对称性着手, 不仅能鉴别出不同的结构类型, 而且能真正理解它们衍射花样不同特征的原因. 下面以 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 的鉴别为例, 说明晶体对称性在结构分析中的应用.

一、等效点系所确定的原子坐标

前人已给出了 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 晶胞中 Fe 和 N 的原子坐标位置,但这种原子坐标位置不能由原子分布显示出晶体的对称性,因此,确定两类原子的坐标位置应使它们符合所对应空间群中的等效体系,就能由原子的分布显示出它们的晶体对称性.为此,分别画出了 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 六方超点阵(0001)投影面上的原子配置图,并确定了它们所具有的对称元素,如图 4.55 所示,通过对称元素的分析证实了 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 的空间群分别为 $P6_322$ 和 $P312$,与文献报道结果一致.值得一提的是,在 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 中,由于所有等同于 000 位置上的氮原子具有 6 次旋转对称而不具有其他铁、氮原子的 6_3 螺旋对称,导致 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 的 c 轴不是 6_3 螺旋轴,而降低为 3 次旋转轴,这将使它与 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 在衍射上产生不同的消光规律.把图 4.55 与国际 X 射线晶体学表中 No. 182 和 No. 149 所示的 $P6_322$ 和 $P312$ 对称元素相比较,可发现两者所取的原点坐标在 z 方向存在着差异.对 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$, $z' = z + \frac{1}{2}$; $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$, $z' = z + \frac{1}{4}$, z 为国际 X 射线晶体学表中在 c 轴方向上的高度.根据铁、氮原子所处的对称位置,可确定出它们的特殊等效点系位置. $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 中 6 个铁原子在:

$$6g2: x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, x, 0; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, x, \frac{1}{2}$$

由图 4.55 可知, $x = \frac{1}{3}$, 因 $z' = z + \frac{1}{4}$, 所以 6 个原子的坐标为: $\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{4}; 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}; -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{4}; -\frac{1}{3}, 0, \frac{3}{4}; 0, -\frac{1}{3}, \frac{3}{4}; \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$. 2 个氮原子在:

$$2d32: \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$$

因 $z' = z + \frac{1}{4}$, 所以它们的坐标为: $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ ($z' = \frac{3}{4} + \frac{1}{4} = 1$, 根据晶体的周期性, 即 $z' = 0$). $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 中 6 个铁原子的一般等效点系位置:

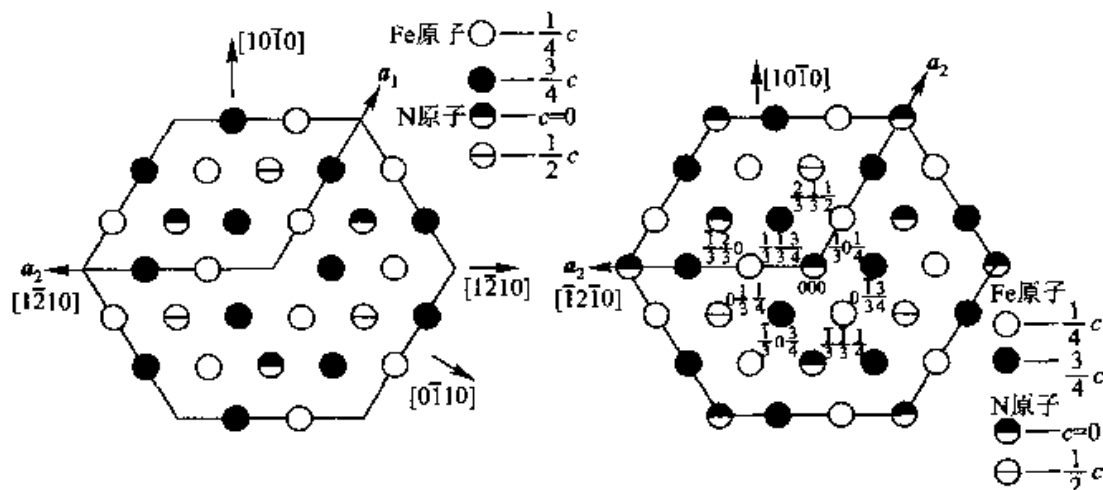
$$6l1: x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z; \bar{y}, x, \bar{z}; x, x - y, \bar{z}, y - x, y, \bar{z}$$

式中 z 取 $\frac{1}{4}$. 由图 4.55 可知: $x = \frac{1}{3}, y = \frac{1}{3}$, 因 $z' = z + \frac{1}{2}$, 故 6 个铁原子坐标为: $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}; -\frac{1}{3}, 0, \frac{3}{4}; 0, -\frac{1}{3}, \frac{3}{4}; -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{1}{4}; \frac{1}{3}, 0, \frac{1}{4}; 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$. 3 个氮原子分别在三个不同的特殊等效点系位置:

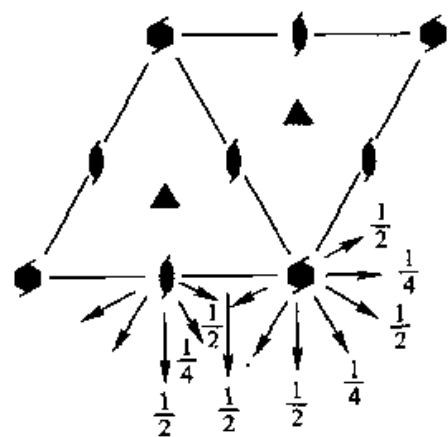
$$1b32:0,0,\frac{1}{2};1d32:\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2};1e32:\frac{2}{3},\frac{1}{3},0$$

因 $z' = z + \frac{1}{2}$, 故它们的原子坐标分别为: $0,0,0; \frac{1}{3},\frac{2}{3},0; \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$.

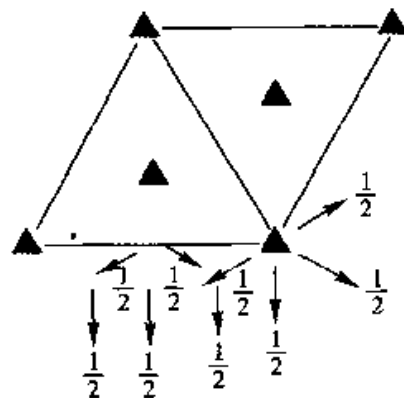
比较 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 的原子坐标可知, 两者的差异仅表现在 000 坐标上, $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 有氮原子, 而 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 是空着的, 其余原子坐标均相同.



(a) $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ ($P6_322$) 以氮原子为基的六方超点阵单胞中的原子在 (0001) 面的投影 (b) $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ ($P312$) 以氮原子为基的六方超点阵单胞中的原子在 (0001) 面上的投影



(c) $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 原子的晶体学对称元素分布空间群 $P6_322$ (No. 182)



(d) $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 原子的晶体学对称元素分布空间群 $P312$ (No. 149)

图 4.55 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ (0001) 投影面上原子配置和对称元素的分布

二、结构因子的计算

动力学条件下的电子衍射强度:

$$\begin{aligned}
 I \propto |F_{hkl}| &= \left| \sum_{j=1}^n f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right| \\
 &= \left\{ \left| \sum_{j=1}^n f_j \cdot \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 + \left| \sum_{j=1}^n f_j \cdot \sin(hx_j + ky_j + lz_j) \right|^2 \right\}^{1/2}
 \end{aligned}$$

式中, F_{hkl} 为 (hkl) 晶面组的结构因子; f_j 是晶胞中位于 (x_j, y_j, z_j) 坐标上原子的散射因子, 可按附录 9, 用线性内插法求出 f_j ; n 是晶胞中的原子数. $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 是非化学计量化合物, 无法确定出氮原子的正确坐标. 为了计算它的结构因子, 特作如下考虑: 认为 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 之间的差异仅表现在 000 坐标上氮原子出现的概率(r)不同, 当 $r=1$ 为 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$; 当 $r=0$ 为 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$; 若 $0 < r < 1$ 为 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$. 本文取 $r=0.5$, 即在该氮原子计算项前乘以 0.5. 根据上述原理可编写结构因子计算程序. 在 3.8.4 节中运用系统倾转法获得了 ϵ 相的 $[\bar{1}100]$ 、 $[\bar{1}210]$ 和 $[\bar{1}540]$ (HCP) 三个晶带电子衍射花样, 采用三维重构法确定 ϵ 相为六方点阵, 其中 $[\bar{1}210]$ 和 $[\bar{1}540]$ (HCP) 晶带中, 只存在 $(000l)$ 超点阵, 故无法区分三种结构类型的 ϵ 相; 而在 $[\bar{1}100]$ (HCP) 电子衍射花样中, 不同指数类型的超点阵斑点最多, 因此有可能鉴别之. 要研究 ϵ 相的超点阵反射, 必须采用以氮原子为基的六方超点阵 (HS), 若采用通常的以铁原子为基的密排六方结构 (HCP), 某些超点阵斑点无法用米勒指数表示. 在 4.1.2 节中已导出了 HS 和 HCP 两者之间晶向和晶面的转换矩阵. 由 (4.40) 式得到 HCP 的 $[\bar{1}100]$ 对应于 HS 的 $[\bar{1}210]$ (在转换中要用到六方点阵晶向的三指数和四指数的转换公式), 由 (4.39) 式可求出 HCP 的 $[\bar{1}100]$ 晶带衍射晶面指数对应于 HS 的 $[\bar{1}210]$ 晶带衍射晶面指数, 如表 4.28 所示. 根据编写的结构因子计算程序计算出 $[\bar{1}210]$ (HS) 晶带中晶面的 $|F_{hkl}|$ 相对值 (表 4.29), 并用圆点的半径值近似地表示其大小, 由此分别画出 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 的 $[\bar{1}210]$ (HS) 晶带电子衍射花样的斑点强度模拟像, 并和该晶带的电子衍射花样进行比较, 见 3.6.3 节中的图 3.16. 图 3.16(c) 中 $(h0\bar{h}0)$ 超点阵斑点的出现说明它不是 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$, 只可能是 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$. 再将后两者的模拟像与电子衍射花样比较, 衍射花样中 $(000l)$ 点列出现超点阵斑点, 与 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 模拟像一致, 可初步确定衍射的晶体为 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$, 但不能排除 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 的可能性, 因为足够多的二次衍射能使禁射的 $(000l)$ 点列出现. 通过绕 $(000l)$ 点列倾动试样, 使衍射花样几乎只出现 $(000l)$ 点列, 由此消除二次衍射源, 但这些斑点仍出现^[5], 表明 $(000l)$ 超点阵斑点不是由二次衍射产生, 这样最终确定了低

碳奥氏体氮碳共渗淬火态化合物主要是由 $\varepsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 结构类型的氮碳化合物组成。

三、超点阵花样特征的分析

从 $B = [\bar{1}210]$ (HS) 晶带电子衍射花样可看出, 三种结构类型 ε 超点阵斑点几何配置差异明显, 能反映出各自的衍射特征。在 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 的 $(000l)$ 点列中不出现 l 等于奇数的超点阵斑点; 而在 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 的 $[h0\bar{h}0]$ 点列中不出现超点阵斑点; 对 $\varepsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 来说, 不存在前两者所述超点阵消光条件。 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 的消光特征可从它们的微观对称元素的作用得到解释。

表 4.28 HS 和 HCP 的晶面指数对应关系

$B = [\bar{1}210] \text{ (HS)}$ $B = [\bar{1}\bar{1}00] \text{ (HCP)}$	
HCP	HS
001	001
002	002
003	003
004	004
—	100
—	101
—	102
—	103
—	104
—	200
—	201
—	202
—	203
—	204
110	300
111	301
112	302
113	303
114	304

$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 的 $[0001]$ 方向是一个 6_3 螺旋轴, 而 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 的该方向是 3 次旋转轴. 由于螺旋轴除了旋转分量外还有在轴向的平移分量, 6_3 螺旋轴在 $[0001]$ 点阵方向的平移矢量是 $c/2$, 若投影在这个轴上, 其作用使点阵矢量 c 减半, 或者说, 在 $c/2$ 处插入了一个原子平面, 且 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 相邻 $c/2$ 平面上氮原子数相同, 这样使 $(000l)$ 超点阵斑点中 l 等于奇数的晶面禁射 (表 4.29 中 $|F_{hkl}|$ 小于 1 的值, 实际上等于零, 由于计算中的四舍五入导致不等于零), 而 l 等于偶数晶面衍射与基本反射相重. 在 $[12\bar{1}0]$ (HS) 晶带中, 其他类似超点阵斑点 [如 $(h0hl)$ 点列] 的不出现是上述消光条件的周期性反映.

在 $(h0h0)$ 晶面的法线方向 $[10\bar{1}0]$ 上, $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 和 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 都存在一个 2_1 螺旋轴, 由于它作用在两个不同的空间群上产生了不同的衍射条件. $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 晶胞中三个氮原子处于三个等效点系, 通过 2_1 螺旋轴使它们在 $[10\bar{1}0]$ 方向上以 $\frac{1}{3}d_{10\bar{1}0}$ 间距呈周期性地相间排列. 由此可推测, $[h0h0]$ 中只能出现 $h = 3n$ 的基本反射, 不能产生超点阵反射. 结构因子计算表明, $F_{h00} = f_N(2\cos\frac{2\pi}{3}h + 1)$, 当 $h = 1, 4, \dots$ 或 $2, 5, \dots$, $F_{h00} = 0$; 当 $h = 3, 6, \dots$, $F_{h00} = 6f_N$. $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 晶胞中两个氮原子在一个等效点系中, 2_1 螺旋轴不能使它们在 $[10\bar{1}0]$ 方向上以 $\frac{1}{3}d_{10\bar{1}0}$ 间距、周期性相同排列, 因此可推测, 必然使 $[h0\bar{h}0]$ 中 $h \neq 3n$ 的超点阵斑点出现. 结构因子计算表明, $F_{h00} = 2f_N(2\cos\frac{2\pi}{3}h)$, 当 $h = 1, 4, \dots$ 或 $2, 5, \dots$, $F_{h00} = -2f_N$.

表 4.29 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\varepsilon - \text{Fe}_{2/3}\text{N}$ 、 $\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ 晶面的 $|F_{hkl}|$ 相对值

(hkl)	$[12\bar{1}0]$ (HS)		
	$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{N}$	$\varepsilon - \text{Fe}_{2/3}\text{N}$	$\varepsilon - \text{Fe}_2\text{N}$
001	0.15	5.67	12.00
002	100.00	100.00	100.00
003	0.19	2.89	5.83
004	64.18	68.68	73.50
100	11.16	5.91	0.43
101	16.76	18.12	20.95
102	6.96	3.57	0.16

续表

(hkl)	[1210] (HS)		
	$\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$	$\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$	$\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$
103	8.30	8.98	10.38
104	3.28	1.74	0.13
200	7.15	3.62	0.51
201	11.71	12.72	14.74
202	5.45	2.91	0.25
203	6.75	7.35	8.52
204	2.57	1.31	0.22
300	81.98	87.80	94.12
301	0.07	2.23	4.72
302	53.31	53.56	53.83
303	0.12	1.61	3.23
304	40.20	42.92	45.73

在 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 中, 由于它原点坐标上氮原子计算项前乘上了概率 $r = 0.5$ 的系数, 导致了它的相对强度计算值介于 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$ ($r=1$) 和 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$ ($r=0$) 之间. 只要两者中有一者不消光, $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 的 $[1210]$ 晶带中就会出现相应的超点阵衍射. r 值的大小代表了在 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 中氮含量的多少. 当 r 值越接近 1, 表示 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 的氮含量越接近 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$, 它的超点阵斑点的强度也越接近 $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$. 反之, 当 r 值越接近 0, 表示 $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 的氮含量越接近 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$, 它的超点阵斑点的强度也越接近 $\epsilon - \text{Fe}_3\text{N}$. 由此可见, 比较不同区域或不同试样上拍摄到的 ϵ 相超点阵衍射花样, 根据它们的超点阵斑点相对衍射强度的差异, 有可能定性地反映出它们之间的氮含量不同.

参 考 文 献

- [1] 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如. 材料结构电子显微分析 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1989
- [2] 黄孝瑛. 电子显微镜图像分析原理和应用 [M]. 北京: 宇航出版社, 1989
- [3] Rong Yonghua, Chen Shipu, Hu Gengxiang, et al. Prediction and Character-

ization of Variant Electron Diffraction Patterns for γ'' and δ Precipitates on an Inconel 718 Alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1999, 30A:2297

[4] 戎咏华, Gao Ming, Wei R P. 商业 Inconel 718 合金晶界析出相的鉴别[J]. 上海:上海交通大学学报, 1997, 31:27

[5] 戎咏华, 王闻, 王永瑞, 等. ε 氮碳化合物电子衍射花样的计算机模拟分析[J]. 理化检验(物理分册), 1993, 29:5

[6] Rong Yonghua, Wang Yongrui, Chen Xingkang, et al. TEM Investigation of the As - Quenched Compound Layer Formed by Austenitic Nitrocarburizing[J]. Materials Characterization, 1998, 41:35

[7] 杨于兴, 漆璿. X 射线衍射分析[M]. 上海:上海交通大学出版社, 1994

[8] 唐汝钧. 物理金相卷[M]//桂立丰. 机械工程材料测试手册. 沈阳:辽宁科学技术出版社, 1999

[9] 戎咏华, 彭珉, 胡赓祥, 等. 重位点阵特征参数 TEM 测定新方法[J]. 上海:上海交通大学学报, 1997, 31:34

[10] Christian J W. The theory of transformations in metals and alloys (part I) [M]. Oxford: Pergamon Press, 1975

[11] Warrington D H, Bufalini P. The coincidence site lattice and grain boundaries [J]. Scripta Metall., 1971, 5:771

[12] Bhadeshia H K D H. Worked examples in the geometry of crystals[M]. 2nd ed. London: Institute of Materials, 2001

[13] 温春生. 表面机械研磨处理对金属材料微观组织、相变及性能的影响[D]. 上海:上海交通大学博士论文, 2005

[14] Zhang M X, Kelly P M. Edge to edge matching and its applications Part I: Application to the simple HCP/BCC system[J]. Acta Materialia, 2005, 53:1073

[15] 曹晔, 钟宁, 王晓东, 等. 边 - 边匹配晶体学模型在 HCP/BCC 体系晶体学位向关系中的预测和应用[J]. 上海:上海交通大学学报(印刷中)

[16] Ramanujan R V, Lee J K, Aaronson H I. Discrete lattice plane analysis of the interfacial energy of coherent F. C. C/H. C. P. interfaces and its application to the nucleation of γ in Al - Ag alloys[J]. Acta Metall. Mater., 1992, 40:3421

[17] Howe J M. Atomic site correspondence and surface relief in the formation of plate - shaped transformation products[J]. Metall. Mater. Trans., 1994, 25A:1917

[18] Furuhashi T, Howe J M, Aaronson H I. Interphase boundary structures of intragranular proeutectoid α plates in a hypoeutectoid Ti - Cr alloy[J]. Acta Metall. Mater., 1991, 39:2873

[19] Zhang W Z, Perovic V, Perovic A, et al. Structure of hcp - bcc interfaces in a Zr - Nb alloy[J]. Acta Mater., 1998, 46:3443

[20] Zhang W Z, Purdy G R. TEM study of the crystallography and interphase boundary structure of α precipitates in a Zr - 2.5 wt% Nb alloy[J]. Acta Metall. Mater.,

1993, 41:543

[21] Zhang W Z, Purdy G R. O - lattice analyses of interfacial misfit I : General considerations[J]. Philos. Mag. , 1993, 68A:279

[22] Zhang W Z, Purdy G R. O - lattice analyses of interfacial misfit II : Systems containing invariant lines[J]. Philos. Mag. , 1993, 68A:291

[23] 叶飞, 张文征, 张驰. 等. 魏氏组织渗碳体与奥氏体的 Pitsch 和 T - H 位向关系[J]. 金属学报, 2000, 36:673

[24] 曹峰. HCP/FCC 结构晶体学位向关系的预测[D]. 上海:上海交通大学学士学位论文, 2005

[25] 钟宁. 共析钢表面纳米化机制和渗碳体/铁素体取向关系的预测[D]. 上海:上海交通大学硕士学位论文, 2005

[26] 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨. 电子衍射图在晶体学中的应用[M]. 北京:科学出版社, 1983

第五章 电子衍射衬度成像

5.1 电子像衬度的分类及其成像方法

电子像衬度可分为三类,即质量厚度衬度(简称质厚衬度)或称散射吸收衬度、电子衍射衬度(简称衍衬)和相位衬度.本节将简介三种衬度原理,比较它们的成像方式.

5.1.1 质厚衬度成像原理^[1]

质厚衬度是建立在非晶体样品中原子对入射电子的散射和透射电子显微镜小孔径角成像的基础上,是解释非晶态样品(如复型)电子显微图像衬度的理论依据.

一、单个原子对入射电子的散射

当入射电子穿透非晶体薄膜样品时,将与样品发生相互作用,即与原子核相互作用,或与核外电子相互作用.由于电子的质量比原子核小得多,所以原子核对入射电子的散射作用,一般只引起电子改变运动方向,而无能量变化(或变化甚微),这种散射叫做弹性散射.散射电子运动方向与原来入射方向之间的夹角叫做散射角,用 α 来表示,如图5.1所示.散射角 α 的大小

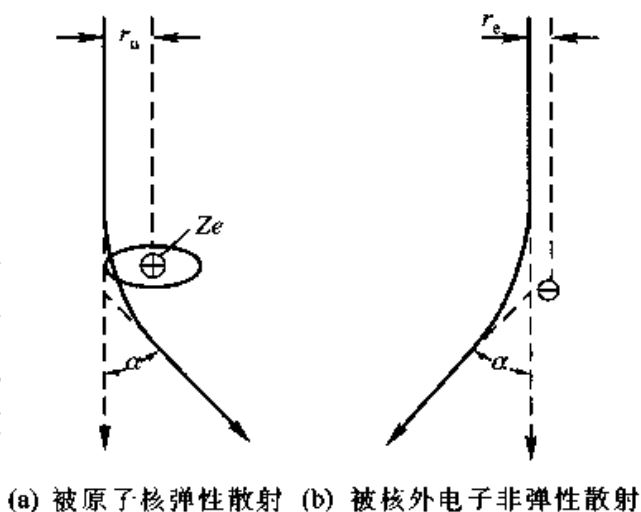


图 5.1 电子受原子的散射

取决于瞄准距离 r_n 、原子核电荷 Ze 和入射加速电压 U .它们的关系如下:

$$\alpha = \frac{Ze}{Ur_n} \text{ 或 } r_n = \frac{Ze}{U\alpha} \quad (5.1)$$

由此可见,所有瞄准以原子核为中心, r_n 为半径的圆内的入射电子将

被散射到大于 α 角度以外的方向上去. 所以可用 πr_n^2 来衡量一个孤立的原子核把入射电子散射到比 α 角度大的方向上去的能力, 习惯上称为弹性散射截面, 用 σ_n 来表示, 即 $\sigma_n = \pi r_n^2$.

但是, 当一个电子与一个孤立的核外电子发生散射作用时, 由于两者质量相等, 散射过程不仅使入射电子改变运动方向, 还发生能量变化, 这种散射叫做非弹性散射. 散射角可由下式来定:

$$\alpha = \frac{e}{Ur_e} \text{ 或 } r_e = \frac{e}{U\alpha} \quad (5.2)$$

式中: r_e ——入射电子对核外电子的瞄准距离;

e ——电子电荷大小.

所有瞄准以核外电子为中心, r_e 为半径的圆内的入射电子, 也将被散射到比 α 角大的方向上去. 所以也可用 πr_e^2 来衡量一个孤立的核外电子把入射电子散射到比 α 角大的方向上去的能力, 习惯上称为核外电子非弹性散射截面, 用 σ_e 来表示, 即 $\sigma_e = \pi r_e^2$.

一个原子序数为 Z 的原子有 Z 个核外电子. 因此, 一个孤立原子把电子散射到 α 以外的散射截面, 用 σ_0 来表示, 等于原子核弹性散射截面 σ_n 和所有核外电子非弹性散射截面 $Z\sigma_e$ 之和, 即 $\sigma_0 = \sigma_n + Z\sigma_e$. 原子序数越大, 产生弹性散射的比例 ($\sigma_n/Z\sigma_e = Z$) 就越大. 弹性散射是透射电子显微成像的基础; 而非弹性散射引起的色差将使背景强度增高, 图像衬度降低.

二、质厚衬度成像原理

衬度是指在荧光屏或照相底片上, 眼睛能观察到的光强度或感光度的差别. 电子显微镜图像的衬度取决于投射到荧光屏或照相底片上不同区域的电子强度的差别. 对于非晶体样品来说, 入射电子透过样品时碰到的原子数目越多 (样品越厚或原子密度越大), 样品原子核库仑电场越强, 被散射到物镜光阑外的电子就越多, 而通过物镜光阑参与成像的电子强度也就越低, 因此, 样品中相邻区域不同的厚度或密度就会导致成像电子强度的差异, 这就产生了衬度. 下面讨论非晶体样品的厚度、密度与成像电子强度的关系. 如果忽略原子之间的相互作用, 则每立方厘米包含 N 个原子的样品的总散射截面为

$$Q = N\sigma_0 \quad (5.3)$$

式中: N ——单位体积样品包含的原子数, $N = N_A \frac{\rho}{A}$ (ρ 为密度; A 为原子量; N_A 为阿伏伽德罗常数);

σ_0 ——原子散射截面.

所以

$$Q = N_A \frac{\rho}{A} \sigma_0$$

那么在面积为 1 cm^2 , 厚度为 dt 的样品体积内散射截面为

$$\sigma = Q dt = N_A \frac{\rho}{A} \sigma_0 dt$$

如果入射到 1 cm^2 样品表面积上的电子数为 n , 当其穿透 dt 厚度样品后有 dn 个电子被散射到光阑外, 即其减小率为 dn/n , 因此有

$$-\frac{dn}{n} = \sigma = Q dt \quad (5.4)$$

若入射电子总数为 $n_0 (t=0)$, 由于受到 t 厚度的样品散射作用, 最后只有 n 个电子通过物镜光阑参与成像. 将 (5.4) 式积分得到

$$n = n_0 e^{-Qt} \quad (5.5)$$

由于电子束强度 $I = ne$ (e 为电子电荷大小), 因此上式可写为

$$I = I_0 e^{-Qt} \quad (5.6)$$

上式说明强度为 I_0 的入射电子穿透总散射截面为 Q , 厚度为 t 的样品后, 通过物镜光阑参与成像的电子束强度 I 随 Qt 乘积增大而呈指数衰减. 当 $Qt = 1$ 时

$$t = \frac{1}{Q} = t_c \quad (5.7)$$

t_c 叫临界厚度, 即电子在样品中受到单次散射的平均自由程. 因此, 可以认为, $t = t_c$ 的样品对电子束是透明的, 相应的成像电子强度为

$$I = \frac{I_0}{e} \approx \frac{I_0}{3} \quad (5.8)$$

鉴于

$$Qt = \frac{N_A \sigma_0}{A} \rho t \quad (5.9)$$

若定义 ρt 为质量厚度, 那么参与成像的电子束强度 I 随样品质量厚度 ρt 增大而衰减. 当 $Qt = 1$ 时

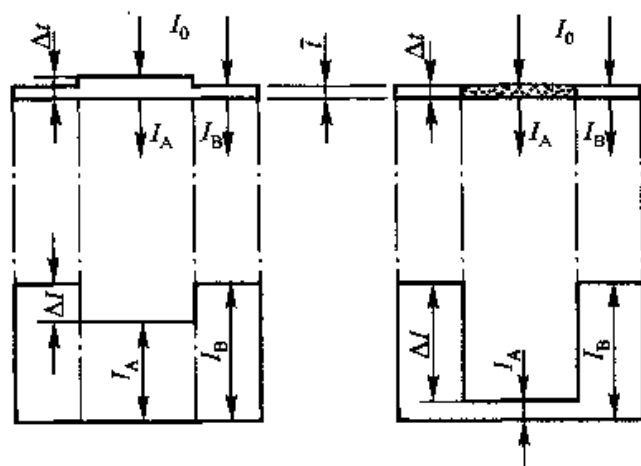
$$(\rho t)_c = \frac{A}{N_A \sigma_0} = \rho t_c \quad (5.10)$$

我们把 $(\rho t)_c$ 叫做临界质量厚度. 随加速电压的增加, 电子束对样品透明的临界质量厚度 $(\rho t)_c$ 增大.

下面来推导质厚衬度表达式.

如果以 I_A 表示强度为 I_0 的入射电子通过样品 A 区域 (厚度 t_A , 总散射截面 Q_A) 后进入物镜光阑参与成像的电子强度; I_B 表示强度为 I_0 的入射电子通过样品 B 区域 (厚度 t_B , 总散射截面 Q_B) 后, 进入物镜光阑参与

成像的电子强度,那么投射到荧光屏或照相底片上相应的电子强度差 $\Delta I_A = I_B - I_A$ (假定 I_B 为像背景强度). 习惯上以 $\Delta I_A / I_B$ 来定义图像中 A 区域的衬度(或反差),因此



(a) 区域厚度不同的复型 (b) 区域密度不同的复型

图 5.2 质厚衬度原理

$$\frac{\Delta I_A}{I_B} = \frac{I_B - I_A}{I_B} = 1 - \frac{I_A}{I_B} \quad (5.11)$$

因为 $I_A = I_0 e^{-Q_A t_A}$, $I_B = I_0 e^{-Q_B t_B}$, 所以

$$\frac{\Delta I_A}{I_B} = 1 - e^{-(Q_A t_A - Q_B t_B)} \quad (5.12)$$

这说明不同区域的 Qt 值差别越大,复型的图像衬度越高.倘若复型是同种材料不同区域厚度构成的,如图 5.2(a)所示,则 $Q_A = Q_B = Q$,那么上式可简化为

$$\frac{\Delta I_A}{I_B} = 1 - e^{-Q(t_A - t_B)} = 1 - e^{-Q\Delta t} \approx Q\Delta t \quad (Q\Delta t \ll 1) \quad (5.13)$$

这说明用来制备复型的材料总散射截面 Q 值越大或复型相邻区域厚度差别越大(后者取决于金相试样相邻区域浮雕高度差),复型图像衬度越高.

一般认为肉眼能辨认的最低衬度不应小于 5%,由(5.13)式可知,复型必须具有的最小厚度差为

$$\Delta t_{\min} = \frac{0.05}{Q} = 0.05 t_c \quad (5.14)$$

如果复型是由两种密度不同、厚度相同材料(A,B)组成的两个区域,如图 5.2(b)所示,假定 A 部分总散射截面为 Q_A ,此时复型图像衬度为

$$\frac{\Delta I_A}{I_R} = 1 - e^{-(Q_A - Q_R)t} \approx t\Delta Q \quad (t\Delta Q_A \ll 1) \quad (5.15)$$

显然,当两个相近区域的密度相差越大时,则衬度越高.

5.1.2 衍射衬度成像的原理^[1,2]

晶体样品中各部分相对于入射电子的方位不同或它们彼此属于不同结构的晶体,因而满足布拉格条件的程度不同,导致它们产生的衍射强度不同.利用透射束或某一衍射束成像,由此产生的衬度称为衍射衬度.

现以厚度均匀的单相多晶金属薄膜样品为例来具体说明衍射衬度的来源.设想薄膜内有两颗晶粒 A 和 B,它们没有厚度差,同时又足够的薄,以致可不考虑吸收效应,两者的平均原子序数相同,唯一差别在于它们的晶体位向不同.在强度为 I_0 的入射电子束照射下,假设 B 晶粒中仅有一个 (hkl) 晶面组精确满足衍射条件,即 B 晶粒处于“双光束条件”:故得到一个强度为 I_{hkl} 的 hkl 衍射斑点和一个强度为 $(I_0 - I_{hkl})$ 的 000 透射斑点.同时,假设在晶粒中任何晶面均不满足衍射条件,因此 A 晶粒只有一束透射束,其强度等于入射束强度 I_0 .

由于在透射电子显微镜中,第一幅电子衍射花样出现在物镜的背焦面处,若在这个平面上插入一个尺寸足够小的物镜光阑,把 B 晶粒的 hkl 衍射束挡掉,只让透射束通过光阑孔成像,在物镜的像平面上获得样品形貌的第一幅放大像.此时,两颗晶粒的像亮度不同,因为 $I_A \approx I_0, I_B \approx I_0 - I_{hkl}$,这就产生衬度.通过中间镜、投影镜进一步放大的最终像,其相对强度分布依然不变.因此,我们在荧光屏上将会看到, B 晶粒较暗而 A 晶粒较亮,这种只让透射束通过物镜光阑成像的方式称为明场像.如果以未发生衍射的 A 晶粒像亮度 I_A 作为背景强度 $\bar{I}$,则 B 晶粒的像衬度为

$$\left(\frac{\Delta I}{\bar{I}}\right)_B = \frac{I_A - I_B}{I_A} = \frac{I_0 - (I_0 - I_{hkl})}{I_0} = \frac{I_{hkl}}{I_0} \quad (5.16)$$

$\left(\frac{\Delta I}{\bar{I}}\right)_B$ 中下标 B 表示明场.明场原理见图 5.3(a).

如果我们把图 5.3(a)中物镜光阑位置平移一下,使光阑孔套住 hkl 斑点而把透射束挡掉,这种让单个衍射束成像的方式称为暗场成像.在这种方式下,衍射束倾斜于光轴,故又称离轴暗场.离轴暗场像的质量差,物镜的球差($\Delta\gamma_s = C_s\alpha^3$)限制了像的分辨能力,此时, $\alpha = 2\theta_B$. 因此,随后就出现了另一种方式产生暗场像,即通过倾斜照明系统使入射电子束倾斜 $2\theta_B$, 让 B 晶粒的 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 晶面处于布拉格条件,产生强衍射,而物镜光阑仍

在光轴位置上,此时只有 B 晶粒的 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射束正好沿着光轴通过光阑孔,而透射束被挡掉[如图 5.3(b)所示],这种方式称为中心暗场成像方式.在具体操作中要特别注意的是,把透射斑点移到 hkl 衍射斑点位置,随之透射束另一侧对称位置上的 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 斑点移至原透射斑点位置(即位于光轴上),在倾斜电子束过程中, $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 斑点强度逐渐增大至原 hkl 强度值.在暗场成像中,B 晶粒的像亮度为 $I_B = I_{hkl}$,而 A 晶粒像亮度几乎等于零,图像的衬度特征正好与明场像相反,B 晶粒亮而 A 晶粒很暗.由衬度公式推知,暗场像的衬度显著地高于明场像.

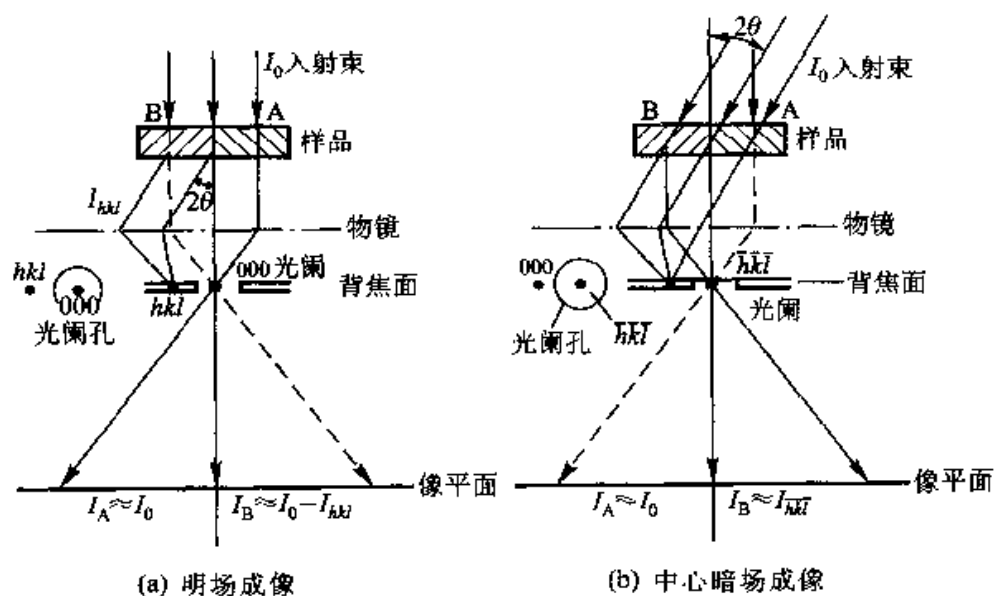


图 5.3 明场和中心暗场成像原理图

在暗场成像中还有一种非常有用的暗场技术,即弱束暗场像技术,它获得的图像的分辨率远高于双束的中心暗场像.例如,用一般中心暗场方式获得的位错像宽度约 20 nm,而弱束暗场显示出位错像宽度约 2 nm 左右.其操作方法正好与中心暗场相反.它是让强衍射斑点 hkl 移到透射斑点(即光轴位置)上,此时 hkl 衍射斑点强度极大减弱,而 $3h3k3l$ 晶面正好满足布拉格条件产生强衍射,让很弱的 hkl 衍射束(具有大的偏离参量 s 值)通过物镜光阑成像,获得的图像称为弱束暗场像,上述的方法又称 $g_{hkl}/3g_{hkl}$ 操作.图 5.4 显示出用 Ewald 球表示明场、中心暗场和弱束暗场满足衍射条件的不同 g 以及它们对应的衍射斑点位置特征.图 5.5 更清楚地比较了三种衍射方式在荧光屏上观察到的衍射斑点强度和位置特征.

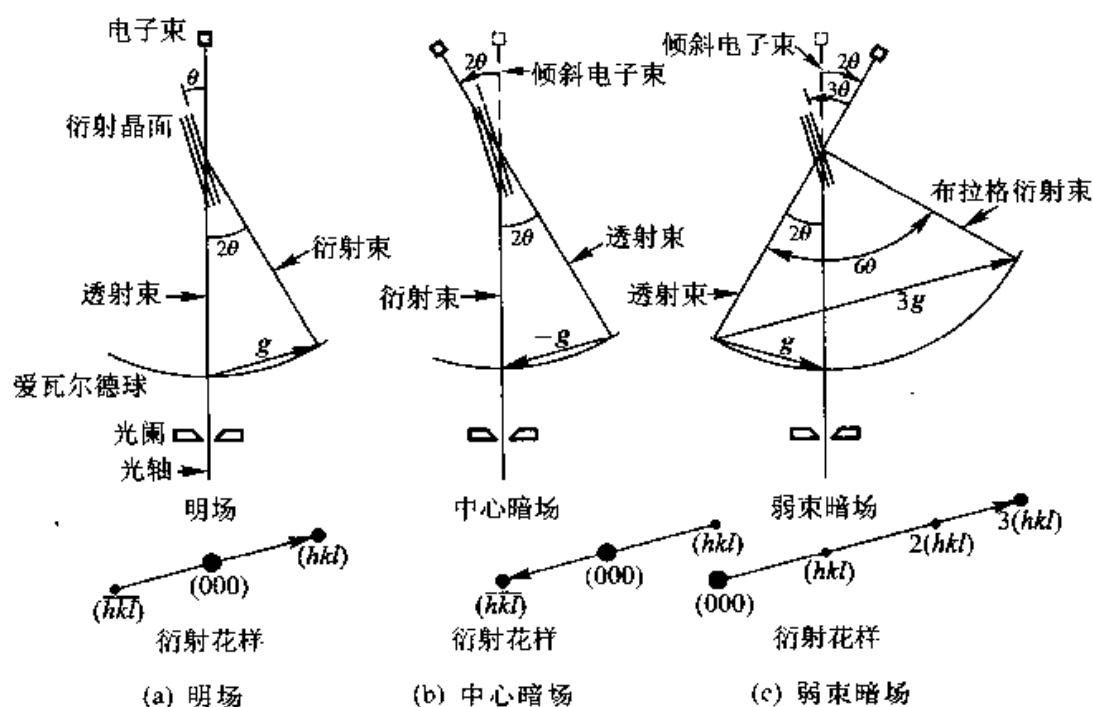


图 5.4 三种衍射方式的爱瓦尔德球表示

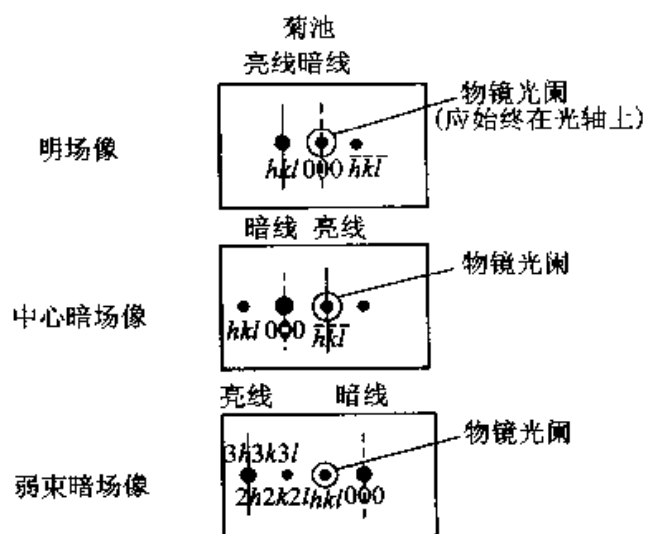


图 5.5 三种衍射方式产生的衍射斑点相对位置比较

5.1.3 相位衬度成像原理^[3]

如果除透射束外还同时让一束或多束衍射束参加成像,就会由于各束的相位相干作用而得到晶格(条纹)像和晶体结构(原子)像,前者是晶体中原子面的投影,而后者是晶体中原子或原子集团电势场的二维投影。

用来成像的衍射束越多,得到的晶体结构细节越丰富.衍射衬度像的分辨率不能优于 1.5 nm (弱束暗场像的极限分辨率),而相位衬度像能提供小于 1.5 nm 的细节.因此,这种图像称为高分辨像.用相位衬度方法成像,不仅能提供样品研究对象的形态(在通常的倍率下相当于明场像),更重要的是提供了晶体结构信息.图 5.6 显示出明场、中心暗场和高分辨成像是物镜光阑对衍射斑点的选择.

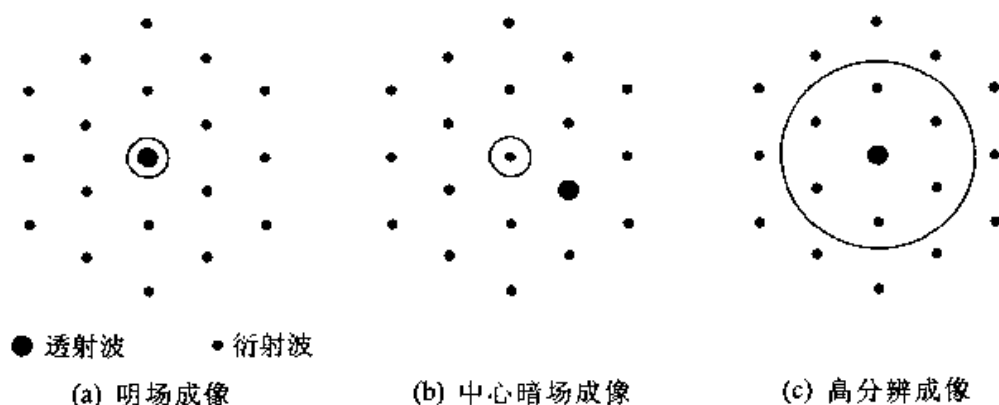


图 5.6 衍衬成像和高分辨成像的方式

5.2 衍衬运动学理论

衍射衬度理论简称衍衬理论.衍衬理论包括运动学理论和动力学理论,前者不考虑入射波和衍射波的相互作用,后者则需要考虑之.当样品足够薄,使入射电子受到多次散射的机会减少到可以忽略的程度,或者让衍射处于足够偏离布拉格条件的位向,使衍射束强度远小于透射束强度,这时基本认为满足衍衬运动学条件.衍衬运动学理论较简单,而且能很好地解释绝大部分缺陷衬度像的特征.

5.2.1 基本假设和近似处理^[4]

假设试样中透射束和衍射束之间,以及衍射束和衍射束之间不存在能量交换,即每个电子在试样中被散射一次,透射束的强度就等于入射束强度 I_0 ,在传播过程中不衰减.

同时假设双光束近似成立,即只考虑透射束和一支强衍射束,并有 $I_g \ll I_T (\approx I_0)$,其余衍射束强度对透射束可忽略不计;

具体处理运动学理论,采用柱体近似模型,电子束由试样上表面 A

入射,在样品下表面 P 点出射(见图 5.7),透射束和衍射束相应距离为

$$t \cdot 2\theta = 100 \times 2 \times 10^{-2} \text{ nm} \approx 2 \text{ nm}$$

因此,可以把晶体看成是由许多平行的小柱体所组成,小柱体间的散射互不影响,因此只需考虑一个小柱体内的原子(或晶胞)对电子的散射.

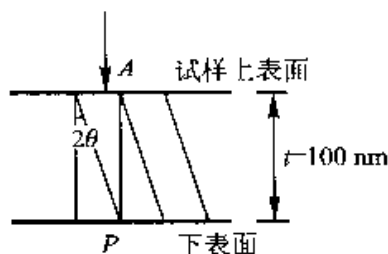


图 5.7 柱体近似模型

在处理完整晶体运动学方程时,要用到菲涅耳半波带法.图 5.8 中所示 A 为球面波的波阵面,波阵面上每一点子波处于同相位, P 点位置上波的振幅等于波阵面上各子波在 P 点处的振幅按相位的叠加.由于相邻两个圆圈到 P 点的距离差 $\lambda/2$,故称“半波带法”.

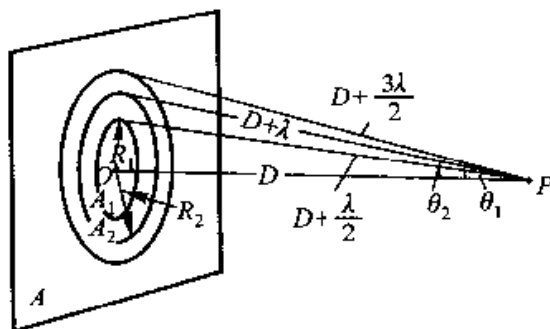


图 5.8 菲涅耳半波带法

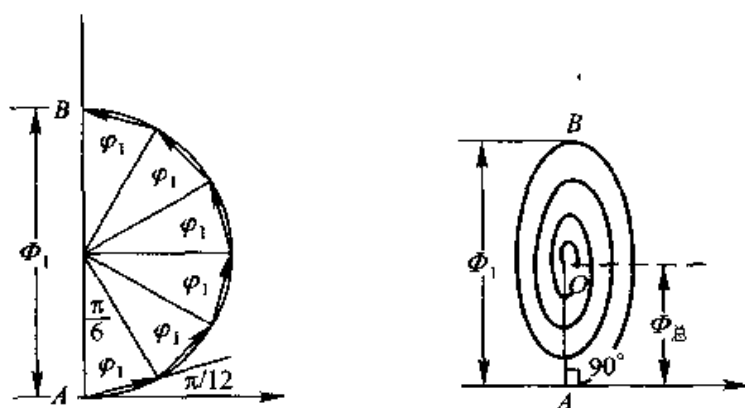
此法主要结论:

(1) A 面上各波带面积近似相等,与波带序号 n 无关,即

$$A_n \approx A_1 = \pi r \lambda \quad (R = \sqrt{(r + \lambda/2)^2 - r^2} = \sqrt{r\lambda + \lambda^2/4} \approx \sqrt{r\lambda} \approx \pi R^2 = \pi r \lambda) \quad (5.17)$$

(2) P 点处的合成振幅等于第一半波带所提供的振幅一半,并落后初始相位 $\pi/2$ (图 5.9),即

$$\text{圆周} = 2\pi \left(\frac{\overline{AB}}{2} \right) = 2 \widehat{AB} \quad (\overline{AB} \text{ 为直径}, \widehat{AB} \text{ 为半圆周长})$$



(a) 第一半波带的合成振幅 (b) 总合成振幅与第一半波带振幅的关系

图 5.9 振幅-相位图

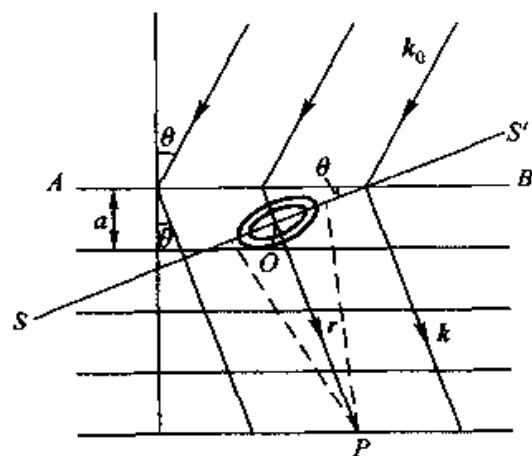
$$\Phi_{\text{总}} = \frac{1}{2} \Phi_1 = \frac{\overline{AB}}{2} = \frac{\widehat{AB}}{\pi}$$

式中 $\widehat{AB}$ 和 $\overline{AB}$ 分别为第一半波带内各子波源在 P 点产生的振幅的代数和与矢量和,而总的合成振幅 $\Phi_{\text{总}}$ 与 $\overline{AB}$ 方向相同,但落后初始相位 $\pi/2$,则振幅表达式应乘一相位因子,于是

$$\exp\left[i\left(\frac{\pi}{2}\right)\right] = \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + i\sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = i$$

$$\Phi_{\text{总}} = i \frac{\widehat{AB}}{\pi} \quad (5.18)$$

设单位振幅的平面电子波 $\exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ 入射到试样上表面 AB ,进入试样中受到原子的弹性散射,在试样下表面一点 P 射出(如图 5.10 所示). 计算 P 点的散射振幅 F_s ,分两步计算:

图 5.10 下表面 P 点散射振幅的计算方法示意图

① 计算上表面层原子对 P 点散射的贡献; ② 计算电子穿过试样在柱体底部 P 点产生的散射振幅, 即计算柱体内所有厚度元按相位叠加得到的合成散射振幅.

SS' 面为衍射束的垂直面, 面上各原子散射波的相位相同, 为等相位面, 设 AB 面上单位面积有 n 个晶胞, 晶胞的散射振幅为 F_g , 总的散射振幅为 nF_g , 把它折合到 SS' 面上, 单位面积的散射振幅 $nF_g/\cos\theta$, 根据菲涅耳半波带理论, 在 SS' 面上以 O 为圆心作一系列半波带, 它们在 P 点的合成振幅, 等于波阵面上第一半波带合成振幅的一半, 相位差 $\pi/2$. 故第一半波带包含的晶胞数为 $\pi r\lambda \left(\frac{n}{\cos\theta} \right)$, 这些晶胞的散射振幅的代数和为 $\pi r\lambda \left(\frac{n}{\cos\theta} \right) F_g$.

$$\text{所以散射波振幅为: } \phi_g = \frac{i(n\pi r\lambda/\cos\theta)F_g}{\pi} = i \left(\frac{F_g n\lambda}{\cos\theta} \right) r \quad (5.19)$$

上表面原子对 P 点产生的散射波函数可表达为球面波 (因为至观察点 P 的 r 矢量远大于原子库仑场的有效作用半径):

$$\Psi_g = \phi_g \frac{\exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})}{r} \quad (5.20)$$

式中, $\frac{\exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})}{r}$ 为球面波因子. 将 (5.19) 式代入 (5.20) 式得到

$$\Psi_g = i \left(\frac{F_g n\lambda}{\cos\theta} \right) \exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \quad (5.21)$$

由此可见, 虽然单个原子或晶胞的散射波为球面波, 但它们在 $\mathbf{k}$ 方向上的干涉波却具有平面波的形式, 式中 $\exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})$ 称为传播因子. 引入参量 q , 并令

$$q = \frac{F_g n\lambda}{\cos\theta}, \quad (5.22)$$

q 就是 AB 这一层原子面内单位面积散射波在 P 点的合成振幅.

对于一般的低指数衍射, $F_g \approx 10^{-7} \text{ cm}$, $n \approx 10^{15}/\text{cm}^2$, 100 kV 电子波长 $\lambda = 0.0037 \text{ nm}$, $\cos\theta \approx 1$, 代入上式得: $q \approx 0.04 = 1/25$, 这就是说, 每一层原子面的散射振幅大约是入射电子波振幅 ($F_0 = 1$) 的 $1/25$; 但是, 这并不等于说, 在经过大约 25 层原子面的散射之后, 入射波的能量就可以全部转移到衍射波方向, 因为必须考虑不同深度处的原子面与上表面的散射波之间的相位差.

5.2.2 完整晶体衍射的运动学方程^[1]

完整晶体是指不存在缺陷(如位错、层错等)的理想晶体. 为了简化衍射理论的推导, 引入两个“近似”处理, 即“双光束”近似和“柱体”近似. 将柱体平行于试样表面分成许多小晶体[如图 5.11(a)所示], 由柱体内离开上表面 r 处平行于上表面的一层原子面, 每单位面积产生的衍射方向 k' 上的散射振幅为

$$d\phi_g = \frac{in\lambda F_g}{\cos \theta} e^{-2\pi i K' \cdot r} \quad (5.23)$$

式中, n 为晶胞数, F_g 为结构振幅, 而 $-2\pi i K' \cdot r$ 是 r 处原子面散射波相对于晶体上表面位置散射波的相位差 $\varphi(z)$ [图 5.11(c)]. 其推导如下:

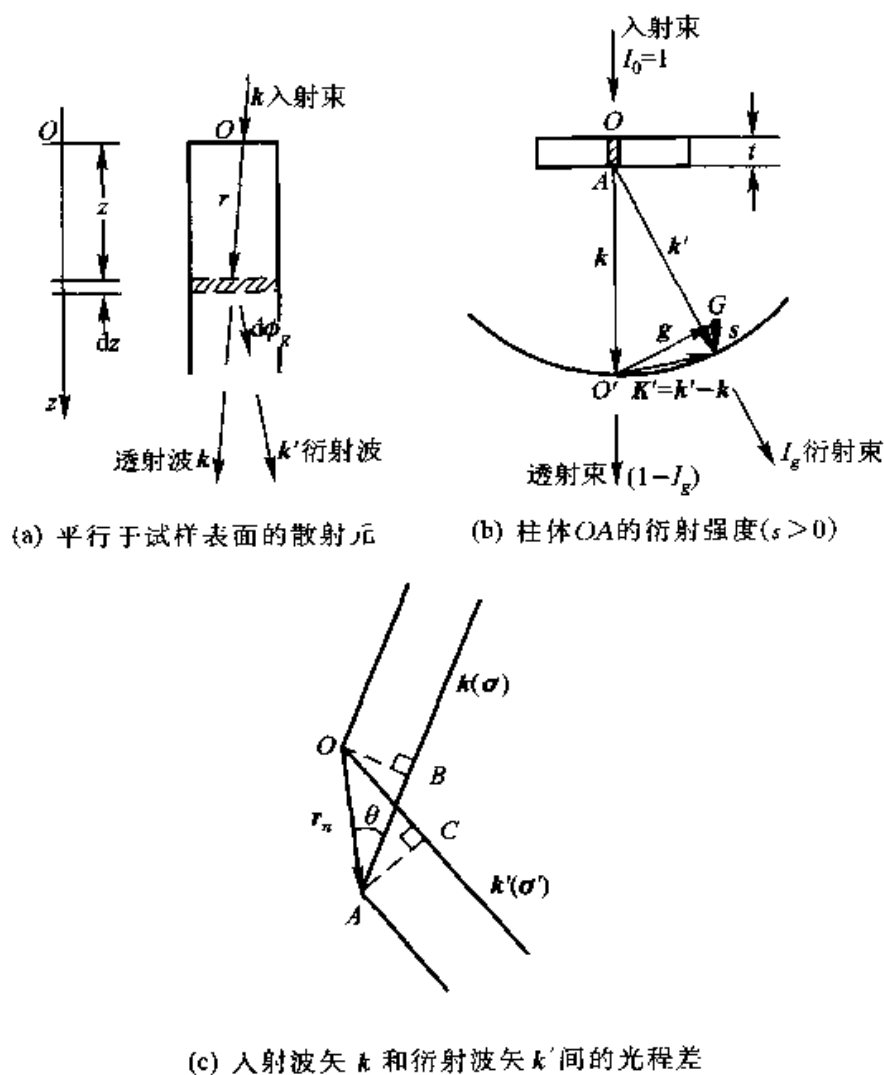


图 5.11 散射波间的光程差的推导原理图

$$\overline{AB} = r_n \cos \theta = r_n \cdot \sigma,$$

其中 σ 为单位矢量. 同理可得:

$$\overline{OC} = r_n \cdot \sigma',$$

其中 σ' 为单位矢量, 并有 $\sigma' = \lambda k$. 光程差为

$$\begin{aligned}\Delta &= \overline{AB} - \overline{OC} = \sigma \cdot r_n - \sigma' r_n = (\sigma - \sigma') \cdot r_n \\ &= \lambda(k - k') r_n = -\lambda K' \cdot r_n\end{aligned}$$

式中, $K' = k' - k$, r_n 为第 n 层原子与上表层原子面之间的距离, 故必为点阵矢量的整数倍, 因此可写成 $r_n = ua + vb + wc$, 则相位差为

$$\varphi(z) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = -2\pi K' \cdot r_n$$

上式中的 r_n 在以下的公式中用 r 表示. 比较 (5.22) 式和 (5.23) 式可知, 柱体内 A 原子层 (位于 r_n 处) 在 P 点的散射合成振幅就等于表面原子层在 P 点的散射合成振幅乘上一个相位因子 $e^{-2\pi i k' \cdot r_n}$. 考虑到在偏离布拉格条件时 [图 5.11(b)], 衍射矢量 K' 为

$$K' = k' - k = g + s$$

则上式中的相位因子:

$$\begin{aligned}\exp(-2\pi i K' \cdot r) &= \exp[-2\pi i (g + s) \cdot r] \\ &= \exp(-2\pi i s \cdot r) \\ &= \exp(-2\pi i s z)\end{aligned}$$

式中 $g \cdot r = \text{整数}$, $s \parallel r \parallel z$, 且 $r = z$. 如果该原子面的间距为 d , 则在厚度元 dz 范围内, 即 dz/d 层数内原子面的散射振幅为

$$d\phi_g = \frac{in\lambda F_g}{\cos \theta} \exp(-2\pi i s z) dz/d \quad (5.24)$$

引入消光距离参数 ξ_g , 其定义为

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_g} \quad (5.25)$$

其中晶胞体积 $V_c = d \left(\frac{1}{n} \right)$, 则得到衍射运动学理论的基本方程:

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi i s z) dz \quad (5.26)$$

因此, 柱体 OA 内所有厚度元的散射振幅按它们的相位关系叠加, 于是得到试样下表面 A 点处衍射波的合成振幅:

$$\phi_g = \sum_{\text{所有}} \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi i s z) dz = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi i s z) dz \quad (5.27)$$

其中的积分部分

$$\int_0^t \exp(-2\pi i s z) dz = \frac{1}{2\pi i s} (e^{-2\pi i s t} + 1)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\pi s} \cdot \frac{e^{\pi i s t} - e^{-\pi i s t}}{2i} \cdot e^{-\pi i s t} \\
 &= \frac{1}{\pi s} \cdot \sin(\pi s t) \cdot e^{-\pi i s t}
 \end{aligned}$$

将其代入(5.27)式,则得到

$$\phi_s = \frac{i\pi}{\xi_g} \frac{\sin(\pi s t)}{\pi s} e^{-\pi i s t} \quad (5.28)$$

而衍射强度为

$$I_g = \phi_s \cdot \phi_s^* = \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s t)}{(\pi s)^2} \quad (5.29)$$

上式表示出完整晶体的衍射强度 I_g 随样品厚度 t 和偏离参量 s 的变化规律. 用衍射束 I_g 成像得到暗场像, 当入射束强度为 I_0 时, 用透射束 $I_T (= I_0 - I_g)$ 成像得到明场像.

5.2.3 完整晶体运动学衍射理论的实验验证^[1]

下面将分别讨论 I_g 随 t 和 s 变化的两种情况.

一、 I_g 随 t 的变化

如果试样保持确定的晶体位向, 则衍射晶面的偏离参量 s 保持恒定, 此时(5.29)式可以改为

$$I_g = \frac{1}{(s\xi_g)^2} \cdot \sin^2(\pi t s) \quad (5.30)$$

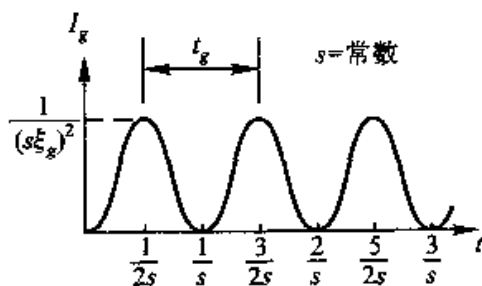


图 5.12 I_g 随 t 的变化

把 I_g 随 t 的变化画成曲线, 如图 5.12 所示. 显然, 当 $s = \text{常数}$, I_g 随 t 发生周期性的振荡, 振荡的深度周期为

$$t_g = \frac{1}{s} \quad (5.31)$$

这就是说, 当 $t = n/s$ (n 为整数) 时, $I_g = 0$; 而当 $t = (n + \frac{1}{2})/s$ 时, 衍射强度为最大:

$$I_{g,(\max)} = \frac{1}{(s\xi_g)^2} \quad (5.32)$$

样品孔洞边缘是楔形状的,其厚度由边缘向中心逐渐增厚,这种厚度的变化使衍射强度随之周期性振荡,产生明、暗相间的条纹,称为厚度消光条纹。由于样品的吸收,使这种强度衰减至消失,因此在衍衬像中通常仅能看到几条厚度消光条纹(图 5.13)。



图 5.13 孔洞边缘的厚度消光条纹(明场像)

当晶界、孪晶界以及相界倾斜于薄晶体样品表面时,衍射像中常常出现类似楔形边缘的厚度消光条纹,这类界面两侧的晶体,或是位向不同,或是成分、结构也不同(如相界面两侧的基体和第二相);在通常情况下,当一边晶体发生强烈衍射时,另一边晶体常常不能同样满足衍射条件,它们的衍射强度可视为零,仅有透射束,此处等价于一个空洞;而发生衍射的晶体在倾斜界面处类似于一个楔形边缘,因而产生厚度消光条纹。判别孪晶界条纹区别于其他界面条纹的最根本依据是其两侧的晶体衍射花样呈现孪晶对称关系,其他界面两侧晶体无此关系。从衍衬特征通常也可区别之,孪晶面是严格的晶体学平面,故它的条纹是平直的,而晶界和相界一般是曲折的,即使某些晶界是平直的,如退火晶界,但退火晶粒两侧的晶粒取向不同,而孪晶两侧的基体的晶体取向相同(在无高次孪晶的情况下),故它们的衬度相同,这一特征有别于退火晶界。

二、 I_e 随 s 的变化

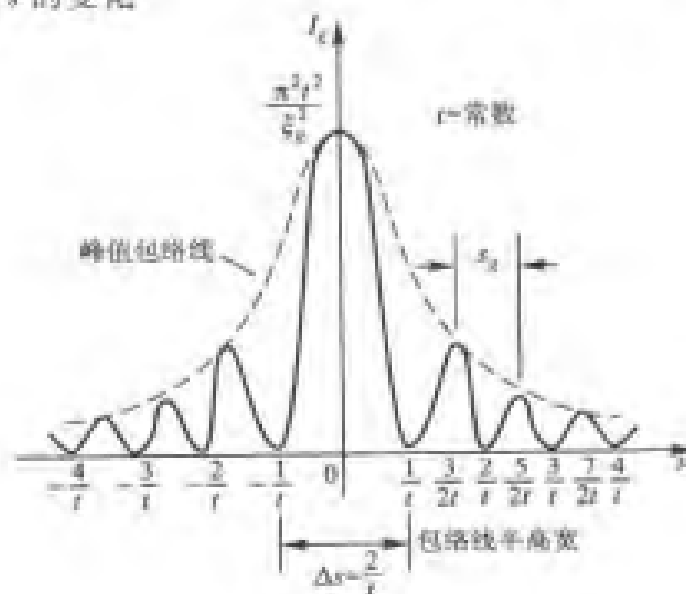


图 5.14 I_e 随 s 的变化

把(5.29)式改写为

$$I_s = \frac{\pi^2 t^2}{\xi_s^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s t)}{(\pi s t)^2} \quad (5.33)$$

当 $t = \text{常数}$, I_s 随 s 变化的曲线如图 5.14 所示,由此可见, I_s 随 s 绝对值的增大也发生周期性振荡,振荡周期为

$$s_s = \frac{1}{t} \quad (5.34)$$

如果 $s = \pm \frac{1}{t}, \pm \frac{2}{t}, \dots$ 时, $I_s = 0$; 而 $s = 0, \pm \frac{3}{2t}, \pm \frac{5}{2t}, \dots$ 时, I_s 有最大值,但随着 $|s|$ 的增大,极大值的峰值迅速衰减. 如果衍射晶面的位向精确符合布拉格条件,即 $s = 0$ 时, I_s 为最大,即:

$$I_{s,(max)} = \frac{\pi^2 t^2}{\xi_s^2} \quad (5.35)$$

从上述的讨论可定性解释倒易点阵在晶体尺寸最小方向上的扩展(见第一节),当只考虑衍射程度主极大值的衰减周期(从 $-1/t$ 到 $+1/t$)时,倒易阵点的扩展范围为 $2/t$,这就是通常认为晶面发生衍射所能容许的最大偏离范围($|s| < 1/t$).

若薄晶体样品厚度均匀但略有弯曲,将使得同一晶面组中的不同晶面与入射束的相对方位稍有变化,结果不同方位的晶面满足布拉格条件的程度不同,造成衍射强度周期性振荡,形成弯曲消光条纹. 这种振荡与厚度引起的振荡不同,在精确满足布拉格条件的区域具有最大的衍射强度,此为主极大值. 邻近区域随着偏离布拉格条件的增大,其衍射强度发生周期性振荡,峰值急剧下降. 第一次极大值强度峰约为主极大值峰的 $1/25$,因此,主极大值两侧的次峰有时很难看到,如图 5.15 所示. 从图中标出的衍射花样可看出,弯曲消光条纹

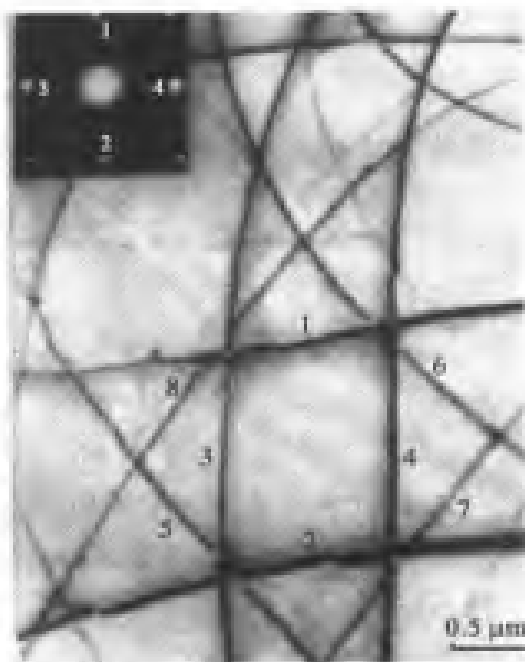


图 5.15 $[001]$ 取向时的弯曲消光条纹和插入的衍射花样

分布特征与花样特征有对应的关系. 识别弯曲消光条纹的方法: 只要倾动样品, 改变该晶面与人射束的相对方位, 使精确满足布拉格条件的位置改变, 在荧光屏上就可看到弯曲消光条纹随样品倾动而快速的移动.

5.2.4 缺陷晶体衍射的运动学理论及其应用^[1,46]

与完整晶体相比, 不论是何种缺陷的存在, 都会引起附近某个区域内点阵发生畸变, 则相应的柱体也发生某种畸变, 如图 5.16 所示. 此时, 柱体内深度 z 处厚度元 dz 因受缺陷的影响发生位移 R , 其坐标矢量由理想位置的 r 变为 r' :

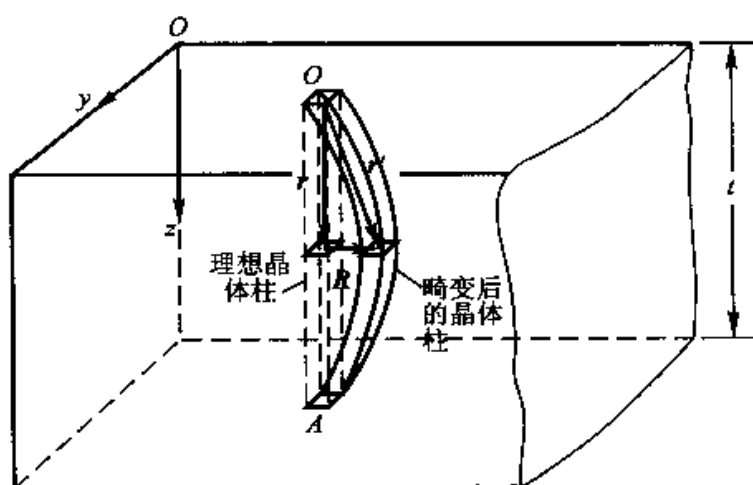


图 5.16 缺陷附近晶体柱的畸变

$$r' = r + R \quad (5.36)$$

晶体发生畸变后, 位于 r' 处的厚度元 dz 的散射振幅为

$$d\phi_s = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi i K' \cdot r') dz \quad (5.37)$$

其中相位因子

$$\begin{aligned} \exp(-2\pi i K' \cdot r') &= \exp[-2\pi i (k' - k) \cdot r'] \\ &= \exp[-2\pi i (g + s) \cdot (r + R)] \\ &= \exp[-2\pi i (g \cdot r + s \cdot r + g \cdot R + s \cdot R)] \end{aligned}$$

因为 $g \cdot r = \text{常数}$, $s \cdot R$ 很小, 可以忽略, $s \cdot r = sz$, 则得

$$\exp(-2\pi i K' \cdot r') = \exp(-2\pi i sz) \exp(-2\pi i g \cdot R)$$

代入(5.37)式得

$$d\phi_s = \frac{i\pi}{\xi_g} \exp(-2\pi i sz) \exp(-2\pi i g \cdot R) dz$$

对于厚度为 t 的试样, 畸变晶体柱下表面的衍射波振幅为

$$\phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi i s z) \exp(-2\pi i g \cdot R) dz \quad (5.38)$$

令

$$\alpha = 2\pi g \cdot R \quad (5.39)$$

$$\text{则} \quad \phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g} \int_0^t \exp(-2\pi i s z) \exp(-i\alpha) dz \quad (5.40)$$

与完整晶体的公式(5.27)相比,可发现由于晶体中的缺陷存在导致衍射振幅的表达式中出现了--个附加的相位因子 $\exp(-i\alpha)$, 其中附加的位向角 $\alpha = 2\pi g \cdot R$. 所以,一般地说,附加相位因子的引入使缺陷附近点阵发生畸变的区域(应变场)内的衍射程度有别于无缺陷的区域(完整晶体部分),从而在衍射图像中获得相应的衬度.

对于给定的缺陷, $R(x, y, z)$ 是确定的, g 是用以获得衍射图像的某一发生强衍射的晶面的倒易矢量,即操作反射. 通过样品台的倾转获得不同 g 成像,同一缺陷的强度出现不同的衬度特征,尤其是当选择的操作反射满足

$$g \cdot R = n (\text{整数}) \quad (5.41)$$

则 $\exp(-i\alpha) = 1$, 此时有缺陷的 ϕ_g 与完整晶体的 ϕ_g 相同,故此时缺陷衬度将消失,即在图像中缺陷不可见. 由(5.41)式所表达的“不可见判据”是缺陷的晶体学定量分析的重要依据. 下面将以晶体中最常见的缺陷层错和位错为例,讨论缺陷引起的衬度变化.

一、层错衬度分析^[46]

堆垛层错是最简单的平面型缺陷,层错发生在确定的晶面上,并且层错面上、下方分别是相位相同的两块理想晶体,但下方晶体相当于上方晶体存在一个恒定的位移 R . 例如,在 FCC 中,层错面为 $\{111\}$, 其位移矢量 $R = \pm \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ 或 $\pm \frac{a}{6} \langle 112 \rangle$, 层错可以通过以下五种途径形成,以 $\{111\}$ 中的 (111) 面为例:

抽出一层 (111) 原子面,抽出后原子堆垛顺序发生变化,被抽出处形成一个层错,一般约定,原子面 ABCABC... 正常顺序排列为正排,以“ ∇ ”表示;若顺序颠倒称为反排,以“ Δ ”表示. 因此未发生层错(即理想晶体)时,记作

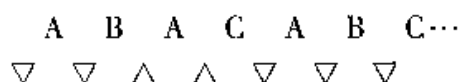
$$\begin{array}{cccccc} A & B & C & A & B & C \cdots \\ \nabla & \nabla & \nabla & \nabla & \nabla & \nabla \end{array}$$

当抽出一层 (111) 面原子层后,在正排顺序中,必夹有一个反排,记作

$$\begin{array}{cccccc} A & C & A & B & C \cdots \\ \nabla & \Delta & \nabla & \nabla & \nabla \end{array}$$

这时位移矢量变化为 $R = -\frac{a}{3} [111]$, 称为内禀层错(与插入两层相同).

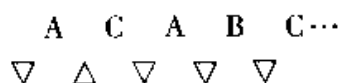
当插入一层(111)面原子层后,在排列顺序中必出现两个反排,记作



此时位移矢量 $R = +\frac{a}{3}[111]$, 称为外禀层错.

下层(111)面原子相对于上层原子面做 $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ 位移, 或上层(111)

原子面相对于下层做 $\frac{a}{6}[11\bar{2}]$ 位移, 则位移矢量分别为 $R = \frac{a}{6}[11\bar{2}]$ 和 $R = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$, 并形成下列排序



对于(111)面上另两个位移矢量 $R = \pm \frac{a}{6}[1\bar{2}1]$ 和 $R = \pm \frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 形成的排列顺序均与上述相同.

归纳上述五种产生层错的途径, 不仅过程不同, 而且层错周围围绕的不全位错(偏位错)也不相同. 如抽出、插入型, 其周边为 Frank 位错, 而切变滑移型的周边是布氏矢量不同的 Shokley 不全位错.

就层错堆垛顺序而言, 不外是两类, 其排列顺序为

$$\left. \begin{array}{l} R = -\frac{a}{3}[111] \\ R = \frac{a}{6}[11\bar{2}] \\ R = \frac{a}{6}[1\bar{2}1] \\ R = \frac{a}{6}[\bar{2}11] \end{array} \right\} \begin{array}{ccccccc} A & C & A & B & C \cdots \\ \nabla & \triangle & \nabla & \nabla & \nabla \end{array} \quad \text{内禀层错} \quad (5.42)$$

$$R = \frac{a}{3}[111] \quad \begin{array}{ccccccc} A & B & A & C & A & B & C \cdots \\ \nabla & \triangle & \triangle & \nabla & \nabla & \nabla & \nabla \end{array} \quad \text{外禀层错} \quad (5.43)$$

两种不同类型引起的相位角变化是不同的, 但在同一种内禀层错类型中, 不同位移矢量引起的相位角的变化是相同的. 例如: 对于(hkl)操作反射, 位移 $R = -\frac{a}{3}[111]$ 和 $R = \frac{a}{6}[11\bar{2}]$ 的层错衬度效果是一样的. 即:

对 $R = -\frac{a}{3}[111]$, 则

$$\alpha_1 = 2\pi g \cdot R = 2\pi(ha^* + kb^* + lc^*) \times \left[-\frac{1}{3}(a+b+c)\right] = -\frac{2\pi}{3}(h+k+l)$$

对于 $R = \frac{a}{6}[11\bar{2}]$, 则

$$\alpha_2 = 2\pi \cdot \frac{1}{6}[h+k-2l] = \frac{\pi}{3}(h+k-2l)$$

两者相位差为: $\alpha_2 - \alpha_1 = \pi(h+k) = 2n\pi$, 因为面心立方晶体产生衍射的条件为 h, k, l 为全奇或全偶, 所以两者相位差是 π 的偶数倍, 对层错衬度无影响.

由此可知, 根据层错有无衬度, 无法区分 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 和 $-\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 引起的内禀层错, 必须由层错边界的不全位错的确定来区分. 由于面心立方晶体衍射晶面的 h, k, l 为全奇或全偶, 所以 α 在 2π 内只可能是三种类型: $0(2\pi)$, $+2\pi/3$, $-2\pi/3$. 下面以 $\alpha = -2\pi/3$ 为例, 说明层错的一般特征:

(1) 平行于薄膜表面的层错

设在厚度为 t 的薄膜内存在平行于表面的层错 CD , 它与上、下表面的距离分别为 t_1 和 t_2 , 如图 5.17 所示.

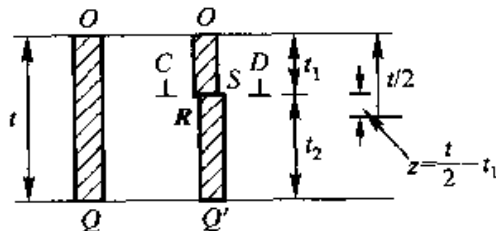


图 5.17 柱体中平行于薄膜表面的层错

对于无层错区域(OQ), 衍射振幅为

$$\varphi_g \propto A(t) = \int_0^t e^{-2\pi i s z} dz = \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s}$$

而在存在层错区域(OQ'), 衍射振幅则为

$$\varphi'_g \propto A'(t) = \int_0^{t_1} e^{-2\pi i s z} dz + \int_{t_1}^{t_2} e^{-2\pi i s z} \cdot e^{-i\alpha} dz \quad (5.44)$$

显然, 在一般情况下 $\varphi'_g \neq \varphi_g$, 衍射图像存在层错的区域将与无层错区域出现不同的亮度, 即构成了衬度, 层错区显示为均匀的亮区或暗区.

在振幅-相位图中(图 5.18), 振幅 $A(t)$ 相当于 $|OQ|$, 事实上, 如果把无层错区域的柱体也分为 t_1 和 t_2 两部分, 则 $OQ = OS + SQ$, 即 $A(t) = A(t_1) + A(t_2)$, 其中 $|A(t_1)|$ 和 $|A(t_2)|$ 分别是厚度为 t_1 和 t_2 的两段柱体的合成振幅. 因为不存在层错, 所有厚度元的散射振幅 $d\varphi_g$ 都在以 O_1 为

圆心的同一个圆周上叠加。

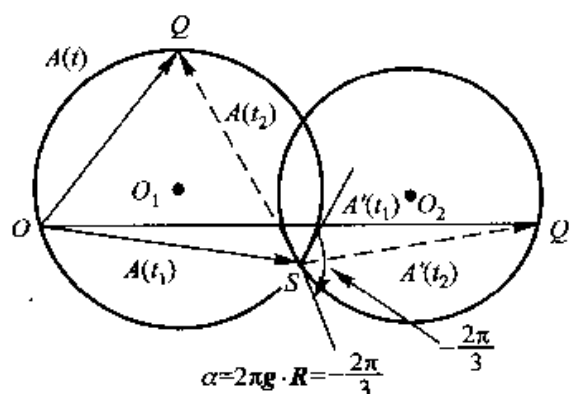


图 5.18 层错的振幅-相位图

可是对于层错区域,晶体柱在 S 位错(相当于 t_1 深度)以下发生整体的位移 R ,所以下部晶体厚度元的散射振幅将在另一个以 O_2 为圆心的圆周上叠加,在 S 点处发生 $\alpha = -2\pi/3$ 的相位角突变 [O_1 和 O_2 半径相同,均为 $1/(2\pi s)$],于是它们的合成振幅为 $OQ' = OS + SQ'$,即 $A'(t) = A(t_1) + A'(t_2)$.由此可见,尽管 $|A'(t_2)| = |A(t_2)|$,可是由于附加相位角 α 的引入,致使 $A'(t) \neq A(t)$.

作为一种特殊情况,当 $t_1 = nt_g = n/s$ (其中 n 为整数, $1/s$ 为圆周长),则在振幅-相位图上 S 与 O 点重合, $A(t_1) = 0$,此时 $|A'(t)| = |A(t)|$,层错也将不显示衬度。

(2) 倾斜于薄膜表面的层错

参看图 5.19,薄膜内存在倾斜于表面的层错,它与上、下表面的交线分别为 T 和 B ,此时层错区域内的衍射振幅仍由 (5.44) 式表示;但在该区域内的不同位置,晶体柱上、下两部分的厚度 t_1 和 $t_2 = t - t_1$ 是逐点变化的,不难想像, I_g 将随 t_1 厚度的变化产生周期性的振荡,同时,层错面在试样中同一深度 z 处, I_g 相同.因此,层错衍衬像表现为平行于层错面迹线的明暗相间的条纹。

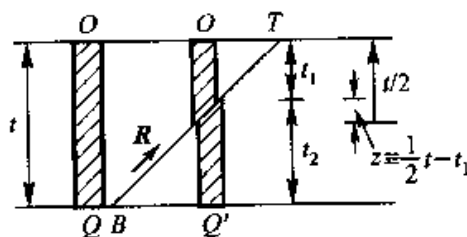


图 5.19 柱体中倾斜于薄膜表面的层错

(3) 内禀层错中 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 和 $-\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 型层错的鉴别

前已证明根据层错条纹衬度是否出现或消失,无法判别内禀层错中不同位移性质的层错,因此,我们必须进一步确定层错边界的不全位错布氏矢量。

在弹性各向同性的面心立方晶体中,不全位错(偏位错)的实际不可见条件为

$$g \cdot b = 0 \text{ 和 } g \cdot b = \pm 1/3 \text{ (不全位错不可见)} \quad (5.45)$$

而

$$g \cdot b = \pm 2/3, \pm 4/3 \text{ (不全位错可见)}$$

在 FCC 中 $\{111\}$ 层错面,可任取一个层错面,如 (111) 面,表 5.1 列出该面上所有肖克莱 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 不全位错和弗兰克 $-\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 不全位错在各种衍射条件的 $g \cdot b$ 值,由此判断不全位错是否可见,如表 5.1 所示。

表 5.1 FCC (111) 面上不全位错 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 和 $-\frac{a}{3}[111]$ 的 $g \cdot b$ 值

$\begin{matrix} b \\ \backslash \\ g \end{matrix}$	$\frac{a}{6}[11\bar{2}]$	$\frac{a}{6}[\bar{1}21]$	$\frac{a}{6}[211]$	$-\frac{a}{3}[111]$
$\bar{1}\bar{1}1$	$-\frac{1}{3}$	$+\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$
$\bar{1}1\bar{1}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$+\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{3}$
$11\bar{1}$	$+\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$
$2\bar{2}0$	0	+1	-1	0
$0\bar{2}2$	-1	+1	0	0
$20\bar{2}$	1	0	-1	0
200	$+\frac{1}{3}$	$+\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$-\frac{2}{3}$
020	$+\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$	$+\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$

值得指出的是, $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 类型必有两个不全位错, $-\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 类型只有一个位错圈。

对于 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 和 $-\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 类型层错,可选择两个或以上合适的 g 成

像,有其中的一个 g 使它们层错边界的不全位错不同时出现或消失即可判别. 例如:采用 $g = 200$ 成像, $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 中 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 和 $-\frac{1}{3}[111]$ 不全位错均出现,再用 $g = 2\bar{2}0$ 成像,若不全位错仍可见,必为 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$;若不全位错不可见,则为 $-\frac{1}{3}[111]$.

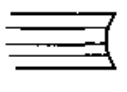
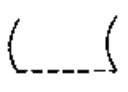
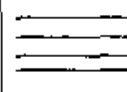
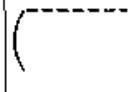
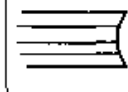
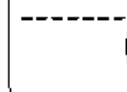
(4) (111) 面上 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 不全位错的鉴别

表 5.2 列出了面心立方晶体 (111) 面上 $\frac{a}{6}\langle 110 \rangle$ 全位错分解为两个不全位错的可能反应和鉴别不全位错类型的方法. 例如,采用 $g = 200$ 和 $g = 2\bar{2}0$ 鉴别 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 不全位错的方法. 若采用 $g = 200$ 成像,如果层错条纹和右侧的不全位错出现,则可能的位错反应为 $\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ 或 $\frac{a}{2}[\bar{1}01] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$;再用 $g = 2\bar{2}0$ 成像,若层错两侧不全位错均出现,则为 $\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$,若仅右侧出现不全位错,则为 $\frac{a}{2}[\bar{1}01] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$.

表 5.2 (111) 面上 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 不全位错的鉴别

位错反应	$\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$	$\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$	$\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$	$\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}0] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$	$\frac{a}{2}[\bar{1}01] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$	$\frac{a}{2}[\bar{1}01] = \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}2] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$
g	200	$2\bar{2}0$	200	$2\bar{2}0$	200	$2\bar{2}0$
gb 左不全位错	$+1/3$	1	$-1/3$	-1	$-1/3$	0
右不全位错	$+2/3$	1	$+1/3$	0	$-4/3$	-1
$\alpha = 2\pi gb$ 层错	$\frac{2\pi}{3}$	0	$-\frac{2\pi}{3}$	0	$-\frac{2\pi}{3}$	0

续表

衬度示意图						
衬度说明	层错可见; 仅一侧不全位错可见	层错不可见;左右位错均可见	层错可见; 不全位错均不可见	仅左不全位错可见	层错可见; 一侧位错可见	层错不可见;一侧位错可见

(5) 内禀层错和外禀层错的鉴别^[4,7]

上述已把面心立方晶体中的层错分成两类,即内禀层错和外禀层错,两者位移矢量符号相反。因为 $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$, 故在 $\mathbf{g}$ 相同的情况下, α 的正负符号不同,层错像的外侧条纹衬度(亮或暗)与 α 的符号有关。根据衍射动力学理论计算的结果(图 5.20)归纳如表 5.3 所示。若双束条件下的 $\mathbf{g}$ 使 $\alpha = \frac{2}{3}\pi$, 在明场像中首(顶)和尾(底)层错条纹均为亮条纹,但不能确定哪一条纹为首和尾,再用该 $\mathbf{g}$ (注意不是中心暗场的 $-\mathbf{g}$) 成普通暗场像,则呈现一亮和一暗的条纹,则亮的条纹对应首(顶)条纹。若双束条件下的 $\mathbf{g}$ 使 $\alpha = -\frac{2}{3}\pi$, 在明场像中首和尾层错条纹均为暗条纹,再用该 $\mathbf{g}$ 成暗场像,则呈现一亮和一暗的条纹,此时则暗的条纹对应首(顶)条纹,如图 5.21 所示出 $\alpha = -\frac{2}{3}\pi$ 的层错明场像和暗场像。若用中心暗场($-\mathbf{g}$)成像,规律正好相反,即明暗场像外侧条纹衬度相同的为尾条纹,衬度相反的为首条纹。

采用不同的操作反射,两类层错均可得到 $\alpha = \pm \frac{2}{3}\pi$, 因此,不可能从首尾条纹的衬度来确来两类层错。盖费斯(Gevers)等^[7]在首尾条纹衬度的基础上,进一步将各种情况归纳于图 5.22 中。利用该图所示的方法就可区分两类层错。在图中, B 和 D 分别表示亮条纹和暗条纹; A 型和 B 型分别表示操作反射类型,其中 A 型: $\{200\}, \{222\}, \{400\}$, B 型: $\{111\}, \{220\}, \{400\}$ 。

值得注意的是:倾斜层错与倾斜孪晶界(或笔直晶界)的等厚条纹很相似(图 5.23),深度周期均为 $1/s$, 但层错衬度是由附加相位角 α 提供,

选择适当的操作反射,使 $\alpha = 2\pi g \cdot R = 0$, 层错条纹可消失,而倾斜晶界、孪晶的等厚条纹不可能通过改变 g 使之消失。

表 5.3 $R = \frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 和 $R = -\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 的鉴别

$\alpha = 2\pi g \cdot b$	BF		DF	
	首条纹	末条纹	首条纹	末条纹
$\alpha = 2\pi/3$	亮	亮	亮	暗
$\alpha = -2\pi/3$	暗	暗	暗	亮

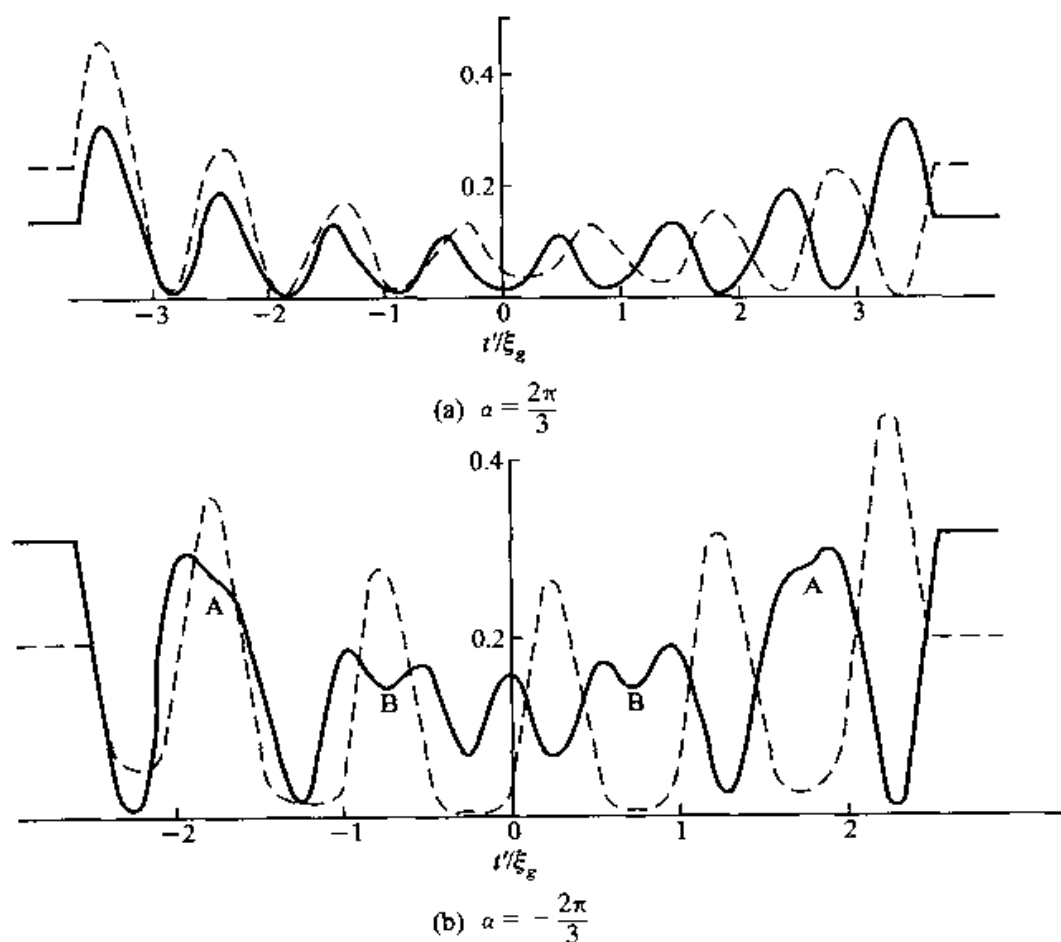


图 5.20 两种附加相位角的衍衬动力学计算
实线表示明场,虚线表示暗场

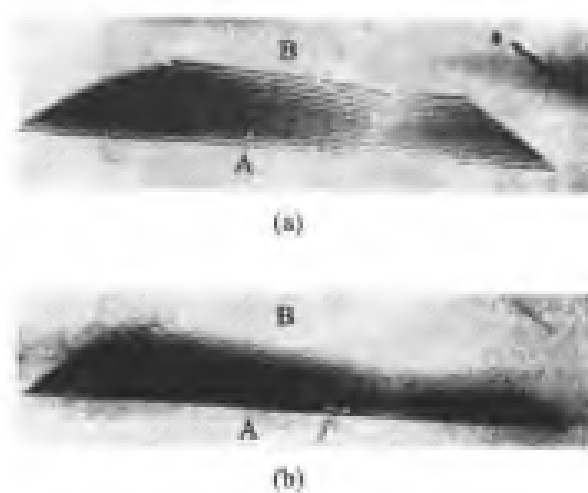


图 5.21 $\alpha = -\frac{2\pi}{3}$ 时的层错衍射像^[16]

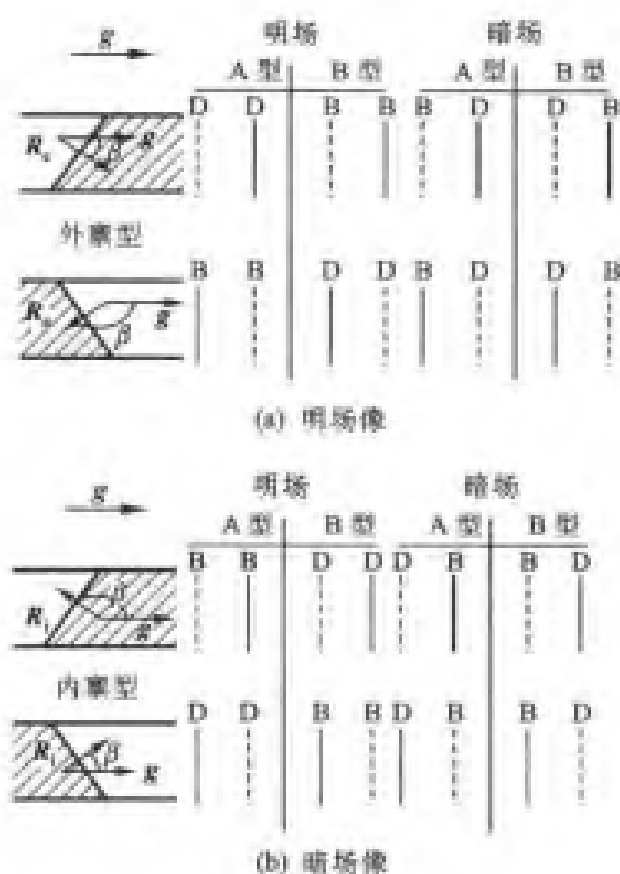


图 5.22 内禀层错和外禀层错的鉴别方法^[17]

图 5.23 孪晶界面等厚条纹^[18]

二、位错衬度分析^[1,4,5]

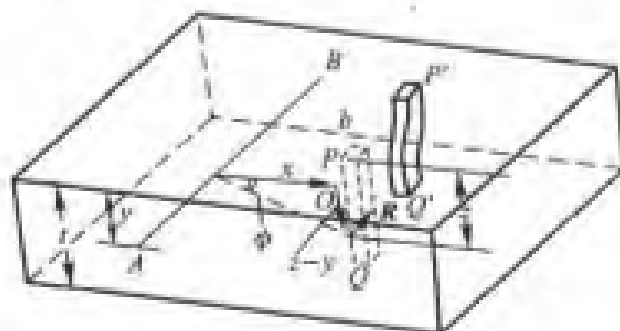
位错是一种线缺陷,描述位错晶体学特征的基本物理量就是它的柏格斯(Burgers)矢量 b ,由于位错的存在,在位错线附近的某个范围内点阵将发生畸变,其应力和应变场的性质均与 b 直接有关,根据 b 平行还是垂直于位错线的走向,位错有两种基本的类型,即 b 平行于位错线的螺型位错和垂直于位错线的刃型位错,而通常的混合位错总可以被分解成螺型位错分量和刃型位错分量。

不管是何种类型的位错,都会引起在它附近的某些晶面发生一定程度的局部转动,位错线两边的晶面的转动方向相反,而且离位错线越远转动量越小,远离位错线的地方是完整晶体,由此采用这些畸变晶面作为操作反射,则畸变区和完整区将产生不同的衍射衬度,即产生衍射衬度。

(1) 螺位错(screw dislocation)

(a) 平行于薄膜表面的螺位错(螺型位错)

图 5.24 中的一螺位错 AB 是平行薄膜表面,它使近旁的理想柱体 PQ 畸变为 $P'Q'$,相应的位移矢量为

图 5.24 平行于薄膜表面的螺位错 AB 使晶体柱由 PQ 畸变为 $P'Q'$

$$R = b \frac{\phi}{2\pi} = \frac{b}{2\pi} \arctan \frac{z-y}{x} \quad (5.46)$$

式中 b 柏格斯矢量, 坐标方向 x, y, z 在图 5.24 中画出, 因此

$$\alpha = 2\pi g \cdot R = g \cdot b \cdot \arctan \frac{z-y}{x} = n \arctan \frac{z-y}{x} \quad (5.47)$$

上述考虑 AB 是一个螺位错, 则 b 等于某一点阵平移矢量, 因此, $g \cdot b = n$ (n 为整数: 正、负整数或零). 当 $g \cdot b = 0$ 时, 则位错像不可见, 此时意味着位错躺在反射平面上, 位错产生的位移在反射平面上. 因此一般的原理为: 平行于反射平面的位移不产生衬度. 由此可用于决定位错的柏格斯矢量. 将 (5.47) 式代入 (5.40) 式得

$$\phi'_s = \frac{i\pi}{\xi_s} \int_0^t \exp(-i n \arctan \frac{z-y}{x}) \exp(-2\pi i s z) dz \quad (5.48)$$

或者
$$A' = \int_0^t \exp(-i n \arctan \frac{z-y}{x}) \exp(-2\pi i s z) dz \quad (5.49)$$

下面用振幅相位 (图 5.25) 来说明位错两侧的衬度差异.

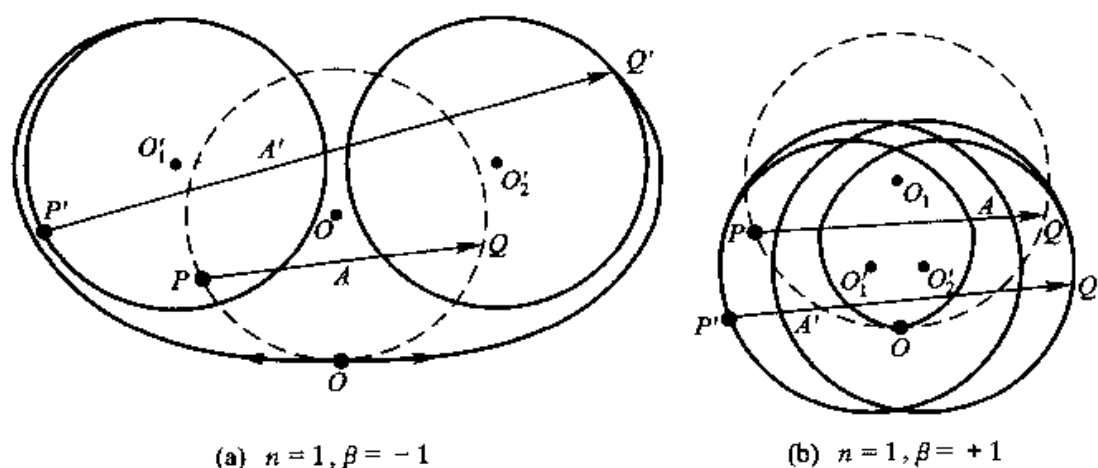


图 5.25 螺位错的振幅-相位图

O 点相应于图 5.24 中晶体柱的 $z=y$ 深度处, 虚线圆 O_1 为理想晶体柱的 $A-\phi$ 图

由于 $0 \leq \phi \leq 2\pi$, 因此理想晶体中柱体可位于位错线的一侧 ($+x$) 或另一侧 ($-x$). 为了说明理想柱体在位错等同两侧受到不同的影响, 由此产生不同的衬度, 假定理想晶体的位向固定, 即偏离参量 s 值恒定, 引入参量 $\beta = 2\pi s x$. 对于给定晶体位向 (即 s 一定时, 若为正值), 使 $\beta = +1$ ($x = +x$) 和 $\beta = -1$ ($x = -x$), 分别相当于位错线两侧距离 $x = \pm \frac{1}{2\pi s}$ 的柱体 (或者, 对于给定的柱体位置 x , $\beta = \pm 1$ 相当于晶体位向改变使偏离参量 s 改变符号). 图 5.24 中的 O 点与图 5.25 中的 O 点对应, 表示柱体中与位错线相同深度位置 $z=y$, 而 P, P' 和 Q, Q' , 分别对应于理

想柱体和畸变柱体的上、下表面位置。

在 $g \cdot b = n = 1$ 和 $\beta = -1$ 时, 由于 $x = -\frac{1}{2\pi s}$, 则 (5.49) 式中的相位因子可改写为

$$e^{-i\phi} \cdot e^{-2\pi i s x} = e^{-i(\phi - \frac{x}{s})}$$

如果晶体中不存在位错, 当 s 给定时, 曲线是一个半径为 $\frac{1}{2\pi s}$ 的圆 [图 5.25(a) 中的虚线圆], 晶体含位错, 振幅为双螺旋曲线, 如图 5.25(a) 中的 $\overline{P'OQ'}$, P' 、 O 、 Q' 相应于图 5.24 中畸变柱体的上表面、位错线深度 ($z = y$) 和下表面的位置, $\overline{P'Q'}$ 为总的合成振幅, O_1 是初始圆的圆心, O_2 是终止圆的圆心, 初始圆和终止圆分别表示上、下表面处不受位错应力场的影响部分, 含位错晶体的振幅曲线 $\overline{P'OQ'}$ 自 P' (入射点) 开始, 由于靠近上表面, 远离位错应力场, 故曲线开始基本沿着初始圆周前进, 随着电子束入射深度的增加, 渐渐受到位错应力场的作用, 曲线曲率半径逐渐增大而偏离原 $\frac{1}{2\pi s}$ 值, 当到达位错线的深度, 曲线达到 O 点, 电子束由 O 点继续深入直至柱体下表面 Q' 处, 呈现的 OQ' 曲线形状与 OP' 相同, 因为与 O 点同距离的位错线上下柱体处的相位相同 (即 ϕ 相同), 最终电子束到达 Q' 点, 远离位错应力场, 曲线最终为终止圆。

显然, 有位错的合成振幅 $\overline{P'Q'}$, 远大于无缺陷时的合成振幅 $\overline{PQ}$, 意味着位错这一侧的衬度强。

当位错不在薄膜的中间, 此时 O 点两侧的卷线是不对称的。

在位错的另一侧, $n = 1, \beta = +1, x = +\frac{1}{2\pi s}$, 相位因子可以写成

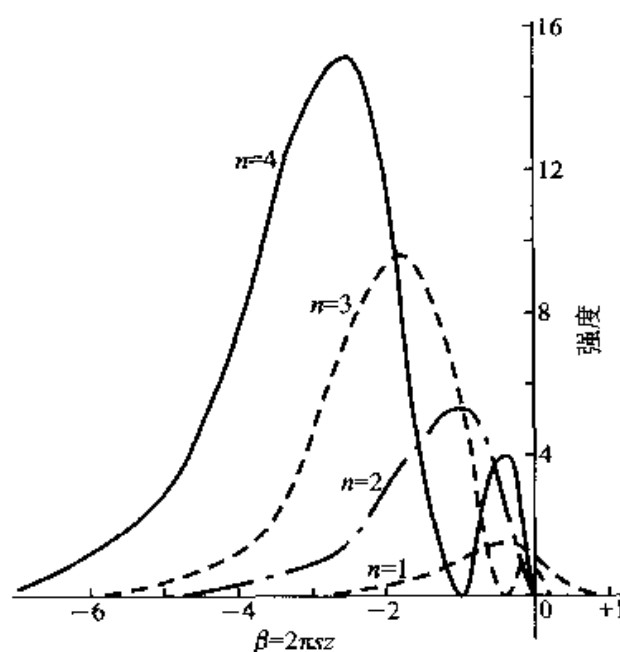
$$e^{-i\phi} \cdot e^{-2\pi i s x} = e^{-i(\phi + \frac{x}{s})}$$

ϕ 和 $2\pi s x$ 相加, 因而使原正的 s 值变大, 畸变柱体的合成振幅端点在较收拢 (曲率增大) 的卷线上运动, 最终使 $|P'Q'|$ 与 $|PQ|$ 相差不大, 意味着在位错这一侧的衬度弱。

以 β 为参变量, 对于一定的 s 值, 相当于小柱体的位置 x 作为参变量, 分别计算 $g \cdot b = n, n = 1, 2, 3, 4$ 时衍射波的强度, 可得到如图 5.26 所示的强度分布曲线, 注意, $\beta = 0$, 即 $x = 0$ 时, 表示位错线核心, 也就是位错的实际位置。

根据运动学理论, 位错线像的强度峰值偏离它的实际位置, 强度分布不是对称的。注意, 当 $n =$ 偶数时, 在位错核心上 ($x = 0$) 的衍射强度必为零, 因为

$$\alpha = 2\pi g \cdot R = g \cdot b \arctan \frac{z-y}{x} = n \arctan \frac{z-y}{x} = \frac{n\pi}{2}$$

图 5.26 不同 n 值时螺位错像的强度分布

当 n 为偶数 ($0, 2, 4, \dots$) 时, $\alpha = n\pi$, 故位错中心看不见像衬度. 由图可知, 理论预示当 $n=3$ 和 $n=4$ 时, 将出现两个强度峰值, 即位错像由强、弱不同的双线组成. (注意, 如果同时存在两个较强的操作反射 g_1 和 g_2 , 则可能出现双线像, 但这与 $n=3, n=4$ 时的情况完全是两回事, 下面将讨论如何区分之).

(b) 与晶体表面倾斜的螺位错

螺位错线 $A'B'$ (见图 5.27) 的位移矢量大小为

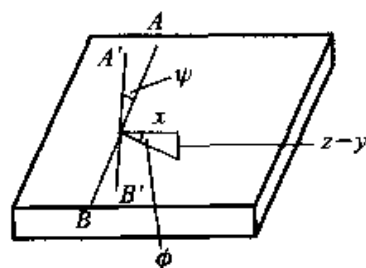


图 5.27 与晶体表面倾斜的螺位错

$$R = \frac{b}{2\pi} \arctan \left[\frac{(z-y) \cos \psi}{x} \right] \quad (5.50)$$

如果将 (5.50) 式代入 (5.48) 式, 则可计算出倾斜螺位错的衍射波振幅.

因为有一个 $\cos \psi$ 因子, 位错像变窄, 而且振幅也降低. 也就是说, 位

错的能见度变差,这种效应可解释平行于薄膜表面的位错圈和倾斜位错圈的不同衬度特征.

另外,由于倾斜位错的深度是变化的,位错像也会出现强度的振荡.详细解释这种现象需要应用衍衬动力学理论.

(2) 刃位错

对于刃位错(刃型位错 edge dislocation)有两个位移分量,一个是平行于滑移面(R_1),而另一个是与滑移面垂直(R_2),即 $R = R_1 + R_2$, 见图 5.28, 由位错理论可得,两个位移分量为

$$R_1 = \frac{b}{2\pi} \left[\Phi + \frac{\sin 2\Phi}{4(1-\nu)} \right] \quad (5.51)$$

和

$$R_2 = -\frac{b}{2\pi} \left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln|r| + \frac{\cos 2\Phi}{4(1-\nu)} \right] \quad (5.52)$$

式中 ν 是泊松比, Φ 是 b 与矢径 r 之间的夹角.

(3) 混合位错

混合位错(一般位错, a general dislocation)的位移矢量由其螺分量和刃分量相加可得

$$R = \frac{1}{2\pi} \left\{ b\Phi + b_r \frac{\sin 2\Phi}{4(1-\nu)} + b \times u \left(\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln|r| + \frac{\cos 2\Phi}{4(1-\nu)} \right) \right\} \quad (5.53)$$

式中, r_0 是位错核心严重畸变区的半径, b_r 是位错的刃性分量, u 是位错线方向的径向矢量; (r, Φ) 是在垂直于位错线的平面上, 以位错芯为原点的极坐标, 其中 r 是矢量, Φ 是 r 与 b 之间的幅角, 如图 5.29 所示.

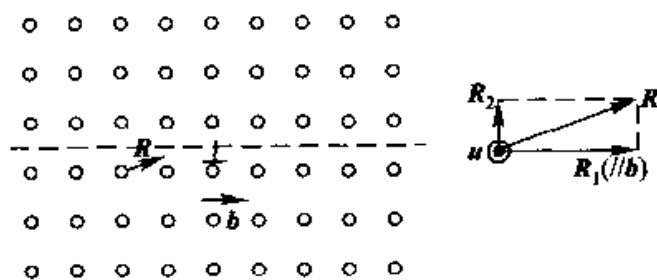


图 5.28 纯刃位错的位移矢量 R

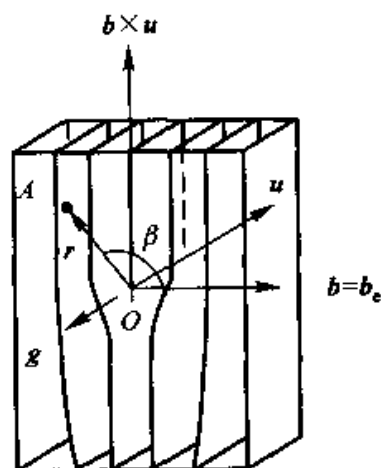


图 5.29 位错应变场的坐标系

三、位错衬度的判据^[1,5]

根据(5.53)式的位移矢量 R 表达式可求得 $g \cdot R = 0$ 的条件,这时 g 与表达式中各分项点积都必须为零. 各种位错衬度消失条件如表 5.4 所示.

表 5.4 弹性各向同性晶体位错衬度消失条件

螺 位 错	刃 位 错	混 合 位 错
$g \cdot b = 0$	$g \cdot b = 0$	$g \cdot b = 0$
	$g \cdot b \times u = 0$	$g \cdot b_c = 0$
		$g \cdot b \times u = 0$

表 5.4 中给出了螺位错、刃位错和混合位错的不可见条件,又称理论不可见的条件. 例如图 5.29 所示刃位错的情况,要求 g 既垂直于 b ,又垂直于 $b \times u$,同时满足这两个条件的 g 只能在与 u 平行的方向上,这种限制条件非常苛刻,试验中找到满足这种条件的操作反射是非常困难的. 实际操作中只要满足 $g \cdot b = 0$ 的条件,即使不是螺位错也只有微弱的残余衬度(因为 $|R_1| \gg |R_2|$). 因此,不管什么类型位错,只要满足 $g \cdot b = 0$,就可作弹性各向同性晶体中全位错的实际不可见条件. 这样问题大大地简化了. 应该指出的是,不可见的前提必须是双束或接近双束条件,因为 s 增大也能导致不可见.

由 $g_1 \cdot b = 0$ 和 $g_2 \cdot b = 0$,可得 $b // r[uvw] = g_1 \times g_2$.

下面举例说明位错柏氏矢量确定的步骤. 例如测定某面心立方晶体中全位错的柏氏矢量,具体步骤如下:

(1) 预备工作:列出面心立方全位错的全部类型及不可见判据中的操作 g ,如表 5.5 所示.

表 5.5 面心立方全位错的全部类型及不可见判据中的操作 g

$b \backslash g$	$\frac{1}{2}[110]$	$\frac{1}{2}[101]$	$\frac{1}{2}[011]$	$\frac{1}{2}[10\bar{1}]$	$\frac{1}{2}[\bar{1}10]$	$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$
020	√	0	√	0	√	√
200	√	√	0	√	√	0
11 $\bar{1}$	√	0	0	√	0	√
$\bar{2}20$	0	√	√	√	√	√

注:“√”表示可见,“0”表示不可见

(2) 寻找含有上述 g 的晶带,如 $[001]$ 含有 020, 200, $\bar{2}20$; $[011]$ 和

按预画的图倾转获得所需晶带 $[001]$, 拍摄衍射花样(记录倾转角度), 分别绕轴倾转获得 $020, 200, \bar{2}20$ 双光束, 拍摄明场、中心暗场像以及双束花样(记录倾转角度)。

(3) 如果选择不同的操作反射, 使它们处于在双光束条件或近似双光束条件并满足 $g \cdot R = n$, 就可把缺陷的性质确定。例如, 在面心立方晶体中, 在各个双束条件下全位错的可见和不可见的衍射像示意图如图 5.32 所示, 图中右下角插入衍射成像所用的操作反射 g 。由图可知, 用 g_{020} 成像, 出现 A、B、C、D 位错像, 用 g_{200} 成像, 则 C、D 位错消失, 但出现了 E 位错; 再用 $g_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$ 成像, A、C 位错消失, 仅存 B、D、E 位错成像。根据上述不同操作的反射 g 的衍射像, 结合面心立方位错的类型, 根据表 5.5 进行判断, 可方便确定出衍射像中位错的柏氏矢量, 它们分别为:

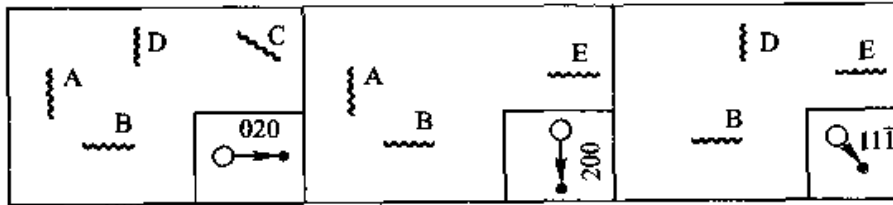


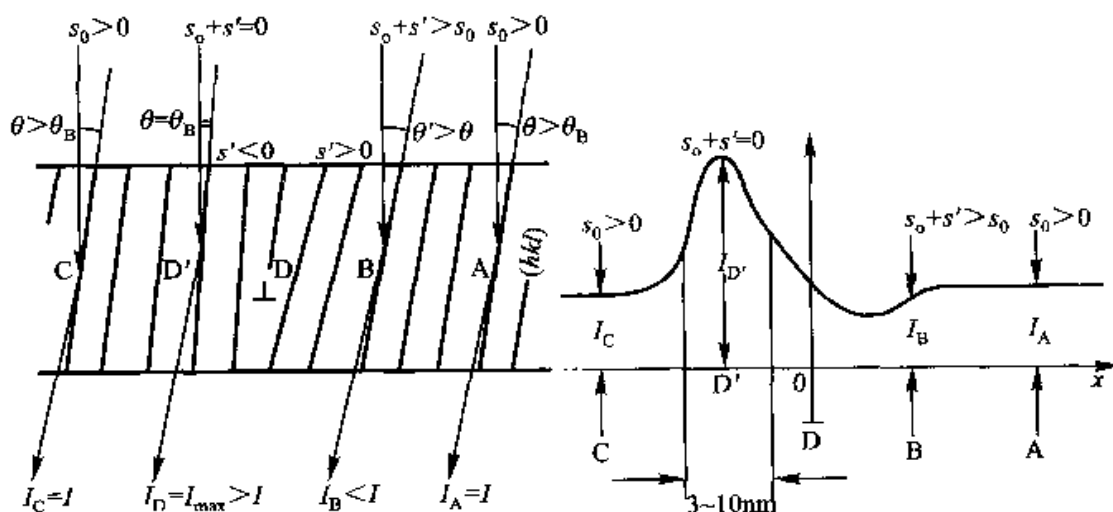
图 5.32 不同操作反射 g 下的位错像

A 位错的柏氏矢量为 $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$, B 为 $\frac{1}{2}[110]$, C 为 $\frac{1}{2}[011]$, D 为 $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$ 和 E 为 $\frac{1}{2}[10\bar{1}]$ 。

四、衍衬像中位错线真实的位置

位错是晶体中常见的缺陷之一, 由于位错的存在, 在位错线附近的点阵将发生畸变, 其应力和应变场的性质是由 b 决定的。位错有螺位错、刃位错和混和位错。不管什么类型的位错, 都会引起在它附近某些晶面发生一定程度的局部转动, 位错线两边晶面的转动方向相反, 且离位错线愈远转动量愈小。如果采用这些畸变晶面作为操作反射, 衍射强度将受到影响, 产生衬度。具体参看图 5.33。如果 (hkl) 是由于位错线 D 而引起的局部畸变的一组晶面, 并以它作为操作反射用于成像, 该晶面与布拉格条件的偏离参量为 s_0 , 并假定 $s_0 > 0$, 则在远离位错 D 的区域(例如 A 和 C 位错, 相当于理想晶体)衍射波强度为 I (即暗场像中的背景强度)。位错引起它附近晶面的局部转动, 意味着在此应变场范围内, (hkl) 晶面存在着额外的附加偏差 s' 。离位错愈远, $|s'|$ 愈小。在位错线的右侧, $s' > 0$, 在其左侧 $s' < 0$ 。于是在右侧区域内(例如 B 位置), 晶面的总偏差 $s_0 + s' > s_0$, 使衍射强度 $I_B < I_A$; 而在左侧, 由于 s' 与 s_0 符号相反, 总偏差 $s_0 + s' < s_0$, 而且在某位置(例如 D), 恰使 $s_0 + s' = 0$, 衍射强度 $I_D = I_{\max} > I_A$ 。这样, 在

偏差离位错线实际位错的左侧,将产生位错线的像(暗场像中为亮线,明场为暗线). 不难理解,位错像出现在实际位错的哪一侧,与位错的正、负,初始 s_0 的正负以及 g 的正负相关,即取决于 $(g \cdot b)s$ 的符号. 证明上述现象的一个最好例子如图 5.34 所示. 对应同一位错和同一 g 操作成像,则位错像在实际位错的哪一侧,仅取决于原始 s_0 的正负号. 当某一位错穿过弯曲消光条纹时,由于弯曲消光条纹两侧的 s_0 符号相反,使位错线像处于实际位错的两侧而使它产生转折,以致相互错开某距离.



(a) 位错引起局部晶面的转动(s 的变化) (b) 位错引起局部衍射强度的变化

图 5.33 位错衬度的产生及其特征

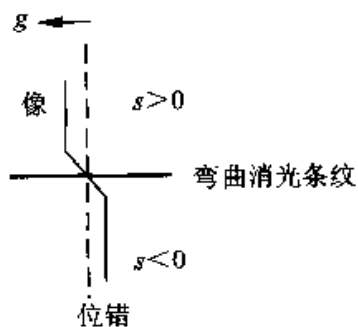


图 5.34 穿过弯曲消光条纹的位错像与真实位错的相对位置

五、位错双像和双位错像的鉴别

在材料的微观结构研究中,衍衬像上经常看见一些位错线成对出现,这有三种情况加以区别.

(1) 位错双像:这种情况实际只有一根位错,只是由于某种特殊的成像条件,一根位错两个像.例如: $g \cdot b > 1$,如 $g \cdot b = 2$,可能出现双像,只

要改变操作 g 使 $g \cdot b < 1$, 双像就会消失. 一般的说, 双像是容易识别的. 因为如果是双像, 则整个视域中各处相同位错都将显示双像.

(2) 位错偶: 分别位于相邻两个平行滑移面上的符号相反的位错, 彼此相互吸引, 靠得很近, 它们在衍衬像上成对出现, 称为位错偶, 亦称为位错偶极子. 识别方法: 只需改变 s 符号或只改变 g 的符号 ($-g$), 观察两位错线间距是否发生变化, 间距发生变化的为位错偶, 否则不是 (见图 5.35). 当位错偶很近时, 位错偶像间距缩小时可能使它们的像变成一根位错线的像. 显然, Frank 位错环 ($\pm \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$) 的像也会随 s (或 g) 的符号改变而增大或缩小.

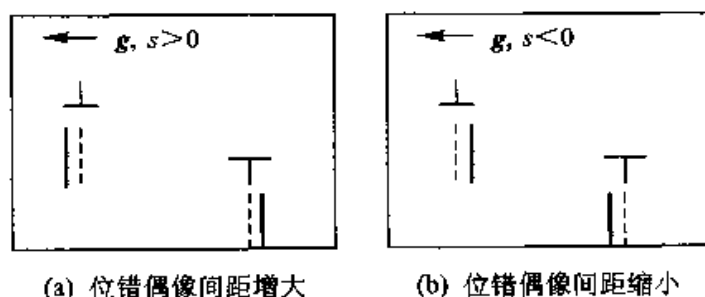


图 5.35 位错偶的像间距随 s 符号的变化
虚线表示位错实际的位置, 实线表示位错像的位置

(3) 超点阵位错

位于同一滑移面上且布氏矢量 b 相同的两根位错, 在许多短程或长程有序合金中常看到这种情况, 称为超点阵位错. 两个位错 (不全位错) 之间夹一个反相畴界 (APB). 由于当一个不全位错扫过某区域, 就会产生反相畴界, 使体系的能量升高, 若第二个相同的不全位错再扫过该区域, 则反相畴界消失, 使体系的能量降低, 因此在有序合金中经常看到成对的位错出现. 运用上述同样鉴别方法: 只需改变 g 或 s 的符号, 位错像的间距不变, 为超点阵位错, 如图 5.36 所示.

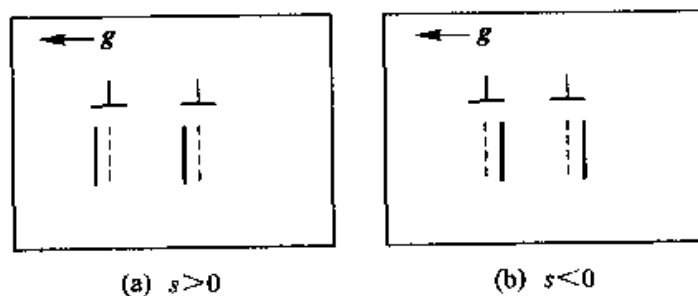


图 5.36 成对超点阵位错的像间距不随 s 符号改变
虚线表示位错实际的位置, 实线表示位错像的位置

六、衍衬成像的应用举例

1. 复杂组织的鉴别

衍衬成像方法通常和选区电子衍射方法结合使用,它的应用范围很广,但最基本的应用是复杂组织的鉴别.明场像是透射束贡献获得的像.样品中不论位向不同的晶粒,还是结构不同的相,在电子束任何入射条件下都有透射束产生,因为透射束是零级衍射.换言之,由电子束辐照区域的任何晶粒和物相都会产生透射束,只是透射束的强度不同而已,满足衍射条件的晶粒或物相的透射束弱,故在明场像中呈现较暗的衬度,而不满足衍射的则透射束强,在明场像中呈较亮的衬度.因此可以说,明场像给出研究对象的全貌,而暗场像显示出仅对衍射强度有贡献的那些区域的形貌.通过暗场像和明场像的比较,结合选区电子衍射花样,我们就很容易把复杂组织中的各种相鉴别出来,并清楚地显示出各自的形态.下面以 $18\text{Cr}_2\text{Ni}_4\text{WA}$ 钢中残留奥氏体的鉴别来说明之^[8].

高强度钢的强度、韧性的最佳配合始终是研究这类材料首先考虑的问题之一.许多工作者的研究表明,高强度钢中残留奥氏体形态分布对材料的强韧性有很大的影响.残留奥氏体是一韧性相,若以块状存在,则降低材料的硬度和强度;而以薄膜网状包围在马氏体外而,则对提高韧性是有利的. $18\text{Cr}_2\text{Ni}_4\text{WA}$ 钢经 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温奥氏体化加热后油淬,韧性比常规热处理提高很多.为了确定这是否与残余奥氏体的分布有关,首先要知道它有没有残留奥氏体存在,然后再观察残留奥氏体的形态和分布.若用X射线衍射方法来分析,一方面由于薄膜状残留奥氏体的数量较少而不易发觉,另一方面不能观察它的形态和分布以及与马氏体之间的取向关系.而用透射电子显微镜来做这项分析就比较容易,通过选区电子衍射和衍衬成像的方法就可清楚地确定残余奥氏体的存在和它的形态.透射电子显微镜观察表明: $18\text{Cr}_2\text{Ni}_4\text{WA}$ 钢高温淬火后的组织,除了有少量的孪晶结构外,均为板条状位错型马氏体.在明场图像中,单凭马氏体条间某种细狭的衬度区域及其形貌,不能确切地判断残留奥氏体是否存在,因为上贝氏体组织中 M_3C 型碳化物有时也呈观类似的形貌.我们知道,钢中马氏体和残留奥氏体之间可能存在两种确定的取向关系:Kurdjumov - Sachs (K - S) 和 Nishiyama - Wassermann (N - W) 关系.因此,如能获得反映上述某种取向关系的电子衍射花样,并利用其中的奥氏体衍射斑点获得暗场图像,就可令人信服地确认残留奥氏体的存在,并显示其真实的形貌.图 5.37(a) 是位错型马氏体和条间的薄膜状残留奥氏体的明场像;图 5.37(b) 是经指数化后的

选区电子衍射花样示意图. 指数化结果表明, 马氏体的 $[111]_M$ 和奥氏体的 $[110]_F$ 晶带斑点之间的取向符合K-S关系: $(\bar{1}\bar{1}1)_F // (\bar{1}\bar{1}1)_M$, $[110]_F // [111]_M$. 图5.37(c)是利用 $(\bar{1}\bar{1}1)_F$ 衍射束得到的暗场像, 它清楚地显示了残留奥氏体的形貌特征, 它以薄膜状分布于马氏体条间, 大多是连续的, 有些是断续的.

在选区电子衍射花样示意图中[如图5.37(b)所示], 有两套马氏体斑点与奥氏体的 $[110]_F$ 晶带斑点共存, 除了反映K-S关系的 $[111]_M$ 晶带外, 还有一套 $[100]_M$ 晶带斑点. 如果把 $[100]_M$ 和 $[110]_F$ 结合起来考虑, 可以得到N-M关系. 如何在众多的斑点中区分出哪些斑点属某相中一个晶带的斑点, 这是衍射花样指数化的重要一步. 一个方法是通过选区光阑套住某一相或某一晶粒, 这样得到的是该相(或晶粒)的一套花样. 但有些相很小, 以致选区光阑不能单独套住它, 上述残留奥氏体就是一例. 另一方法是根据一个晶带中的斑点必定构成同样的平行四边形的法则来区分不同晶带的斑点, 但这个方法在许多组织混合在一起的情况下也很难判断之, 这时利用暗场技术就可使复杂组织的选区电子衍射花样的注释变得很容易. 我们只要对衍射斑点逐个进行中心暗场成像, 则显示同一区域并呈同一四边形的衍射斑点必属于同一晶带的衍射斑点. 用这样方法很容易确定分属于马氏体和残留奥氏体的斑点以及同一马氏体中不同晶带的斑点.

上例用选区衍射和衍衬成像方法鉴别各种相, 验证两相之间的取向关系, 显示各相的形貌, 其操作和分析步骤大致归纳如下:

(1) 在明场的方式下, 选择所需研究的视域, 注意调整放大倍率, 使视域大小适合;

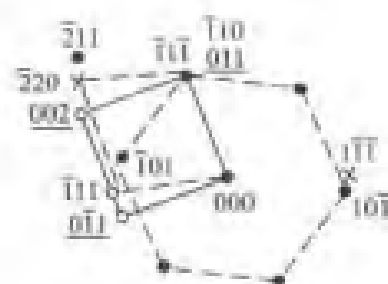
(2) 根据标准操作获得选区电子衍射花样. 然后通过样品倾转台倾动晶体样品, 使所需研究的晶带处于衍射, 并注意使衍射花样尽可能处于对称入射条件, 这样不仅在标定中便于构出平行四边形, 而且在取向关系分析时可提高精度. 此时记录衍射花样.

(3) 插入物镜光阑并套住中心斑点, 然后调节中间镜电流, 使衍射方式转为成像方式. 再调节物镜电流使图像聚焦, 最后调节物镜消像器使图像最清晰, 此时拍摄明场像;

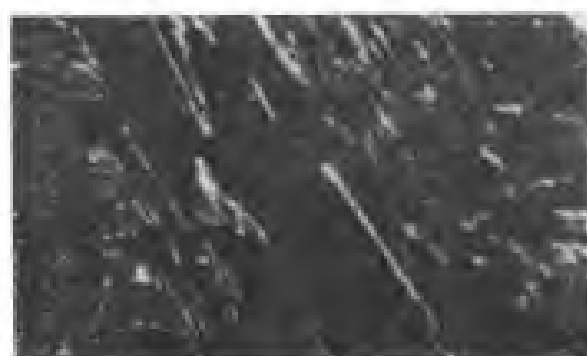
(4) 采用各相中的衍射斑点, 借助于照明倾斜装置分别进行中心暗场成像, 至少每相选择与中心斑点能构成平行四边形的两个衍射斑点, 分别拍摄它们的暗场像.



(a) 明场像



(b) 花样的示意和指数化



(c) 残余奥氏体的暗场像

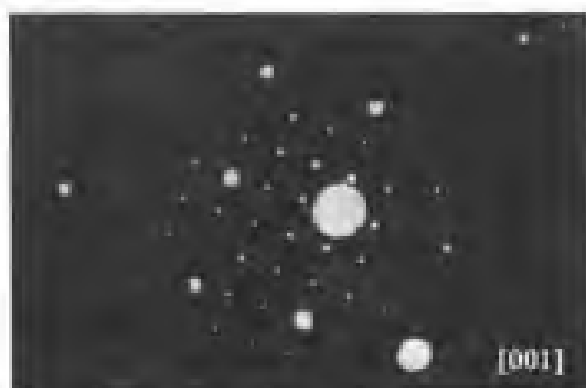
图 5.37 18Cr₂Ni1W 钢高温淬火的残余奥氏体的观察与鉴别^[8]

衍射花样的指数化可以采用尝试—核核法,也可采用标准花样对照法。在这基础上,进一步根据两相的晶带轴平行和一对斑点位于同一方向上就可验证取向关系。为了进一步确定这种验证的正确性,必须对若干视域进行类似的操作和分析,只有获得同样的结果,才能最终确定初次的验证是正确的。由暗场像和衍射花样的配合分析,可确定各相的形貌;由明场像和暗场像的对照,就可全面了解各种相的分布情况。

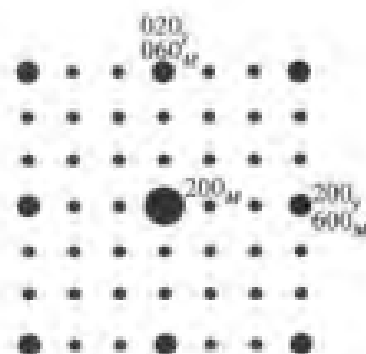
2. 晶界析出相与一侧基体共格性的显示^[9]

在相变过程中,析出相与基体除了保持一定的晶体学取向关系外,经常还保持着部分共格或完全共格的关系。GH33 镍基高温合金中 $M_{23}C_6$ 晶界析出相与基体 γ 之间的关系就属其中一例。图 5.38(a) 是该合金中晶界碳化物和基体的选区电子衍射花样。由花样指数化[图 5.38(b)]表明,密排的弱斑点是 $M_{23}C_6$ 碳化物的 $[001]$ 晶带衍射花样,强斑点是基体 γ 的 $[001]$ 晶带衍射花样。两者都是面心立方点阵, $M_{23}C_6$ 的点阵常数

$a_0^M = 1.059 \text{ nm}$, γ 的点阵常数 $a_0^\gamma = \frac{1}{3} a_0^M$, 所以两者相重叠斑点的 R 必满足: $R_{hkl}^\gamma = R_{3h3k3l}^M$. 由取向关系分析可得: $[100]_M // [100]_\gamma$, $\langle 100 \rangle_M // \langle 100 \rangle_\gamma$, 两者具有简单立方关系. 两套花样某些斑点的完全重叠意味着它们具有共格界面. 由于 $M_{23}C_6$ 碳化物在大角度晶界上析出, 因此它只能与一侧的基体具有上述的取向关系和共格关系.



(a) 选区电子衍射花样

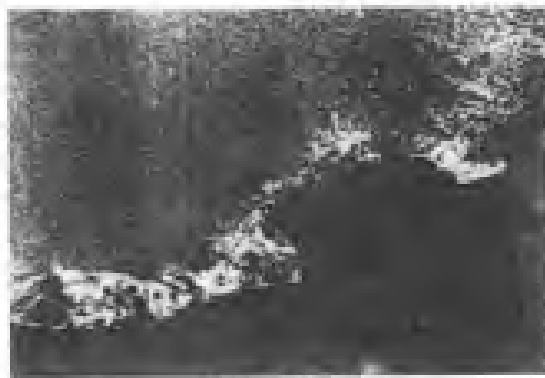


(b) 花样的标定

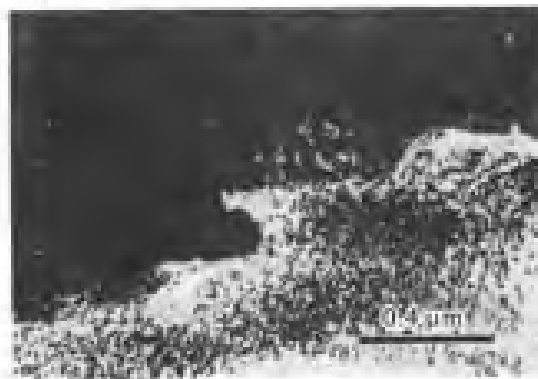
图 5.38 GH33 镍基高温合金中的晶界碳化物和基体的选区电子衍射花样及其标定^[4]



(a) 明场像



(b) 中心暗场像



(c) 中心暗场像

图 5.39 $M_{23}C_6$ 晶界碳化物分别与两侧基体共格关系的显示^[4]

如何确定析出相与哪侧基体具有共格关系有两种方法. 一种方法让选区光阑只套住析出相与一侧基体, 如果只出现一套花样, 说明析出相与该侧基体花样相重叠, 则两者具有共格关系; 如果出现两套花样, 说明两者无共格关系. 这种方法的缺点未能把两者的共格性直接在衍衬图像中显示出来. 另一方法就是在上述方法的基础上进一步选用基体和碳化物重叠斑点成暗场像, 就能清楚地显示出碳化物与哪一侧的基体共格. 图 5.39(a) 是 $M_{23}C_6$ 晶界碳化物的明场像. 图 5.39(b)(c) 是分别对两颗碳化物和基体进行选区电子衍射后, 用两者重叠斑点[即图 5.38(b)中的强斑点]所得到的中心暗场像. 显然, 碳化物与其共格的基体均呈亮的衬度, 由此发现在一条晶界上的碳化物可以分别和两侧某一基体具有上述关系, 同时也清楚地显示出晶界的弯曲形态. 这一实验事实显示出碳化物析出对弯曲晶界形成的作用.

3. 位错分解的确定^[10]

$L1_2$ 有序结构 Al_3Ti 金属间化合物由于低密度和高抗氧化性, 同时也呈现一定的压缩延性, 因此受到关注. 为了理解该类合金在不同温度下的力学行为, 必须对其不同温度下的结构进行分析. $L1_2$ Al_3Ti $\{111\}$ 面上存在三种面缺陷, 即反相畴界 (APB), 超点阵内禀层错 (SISF) 和复杂层错 (CSF), 它们具有的位移矢量分别为 $a/2\langle 110 \rangle$ (简写为 $1/2\langle 110 \rangle$), $1/3\langle 112 \rangle$ 和 $1/6\langle 112 \rangle$. 在 $L1_2$ 结构中一个 $a[\bar{1}01]$ 超位错在 (111) 面上可能分解为下列三种方式的一种:

$$(a) [\bar{1}01] \rightarrow 1/6[\bar{1}\bar{1}2] + CSF + 1/6[\bar{2}11] + APB + 1/6[\bar{1}\bar{1}2] + CSF + 1/6[\bar{2}11]$$

$$(b) [\bar{1}01] \rightarrow 1/2[\bar{1}01] + APB + 1/2[\bar{1}01]$$

$$(c) [\bar{1}01] \rightarrow 1/3[\bar{2}11] + SISF + 1/3[\bar{1}\bar{1}2]$$

前期的研究表明, 不全位错不可见的判据是, $g \cdot b = 0, \pm 1/3$. 图 5.40(a) 显示出 $L1_2 Al_{66}Mn_5Ti_{25}$ 在室温形变下的位错形态. 图中标为 A 和 B 的位错被选择进行位错分解的研究. 通过位错的迹线分析 (即通过不同电子束方向观察位错像) 确定位错 A 和 B 均在 $(\bar{1}11)$ 面上. 运用不同操作反射对位错进行衍衬分析. 表 5.6 列出了不同反射下的 $g \cdot b$ 值, 在它们中典型的衍衬像示于图 5.40(b)(c). 由表可见, 室温压缩形变下的超位错 A 分解方式是 $a[110] \rightarrow a/3[211] + SISF + a/3[12\bar{1}]$, 而 B 位错为 $a[0\bar{1}1] \rightarrow a/3[\bar{1}21] + SISF + a/3[1\bar{1}2]$.

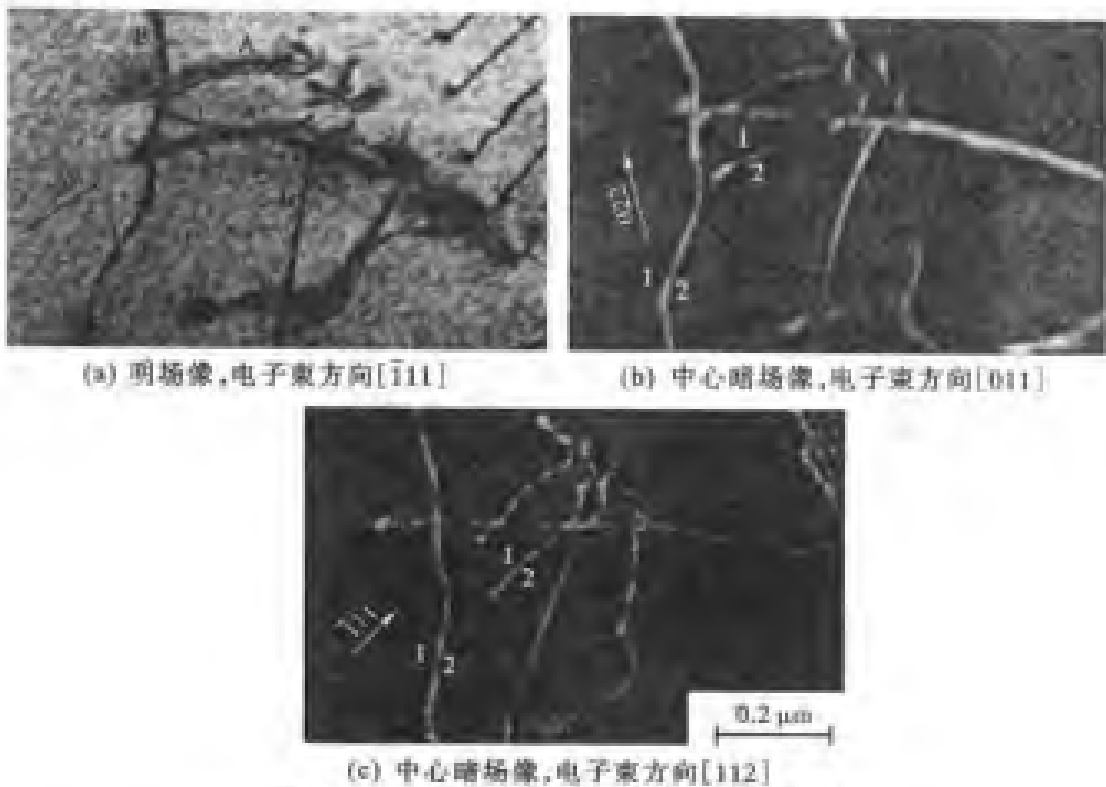


图 5.40 室温形变形成的位错衬度分析^[10]

表 5.6 室温形变形成的位错的 $g \cdot b$ 值

g	A				B				图 5.40
	$1(b=1/3[211])$		$2(b=1/3[121])$		$1(b=1/3[\bar{1}21])$		$2(b=1/3[112])$		
	观察值	$g \cdot b$	观察值	$g \cdot b$	观察值	$g \cdot b$	观察值	$g \cdot b$	
220	V.	2	V.	2	V.	-2	L.V.	0	(a)
022	L.V.	0	V.	2	V.	-2	V.	-2	(b)
311	V.	2	V.	2	V.	-2	L.V.	0	
3 $\bar{1}$ 1	V.	2	L.V.	0	L.V.	0	V.	2	
131	L.V.	0	V.	-2	V.	2	V.	2	
$\bar{1}\bar{1}$ 1	R.C.	-2/3	V.	-4/3	R.C.	4/3	V.	2/3	(c)

注：“V.”，可见，“L.V.”，不可见，“R.C.”，残余衬度。

在 673 K 温度形变下的位错分解方式与室温相同。在 873 K 温度形变下的位错分解与上述不同。衬度分析表明，在所有的操作反射下，不全位错或同时出现，或同时消失。这就提出位错分解是 $a/2(110)$ 类型。表 5.7 列出了 $g \cdot b$ 值，相应分析的弱束暗场像示于图 5.41(a)(b)(c)中。图中的超位错通过“不可见判据”确定为 $[\bar{1}01]$ ，分解方式为 $a[\bar{1}01] \rightarrow a/2[\bar{1}01] + \text{APB} + a/2[\bar{1}01]$ 。通过倾转样品，分解的最宽间距约 17 nm。通过不同位向的观察，APB 分解面为 (111)，而不是 $\{100\}$ 。

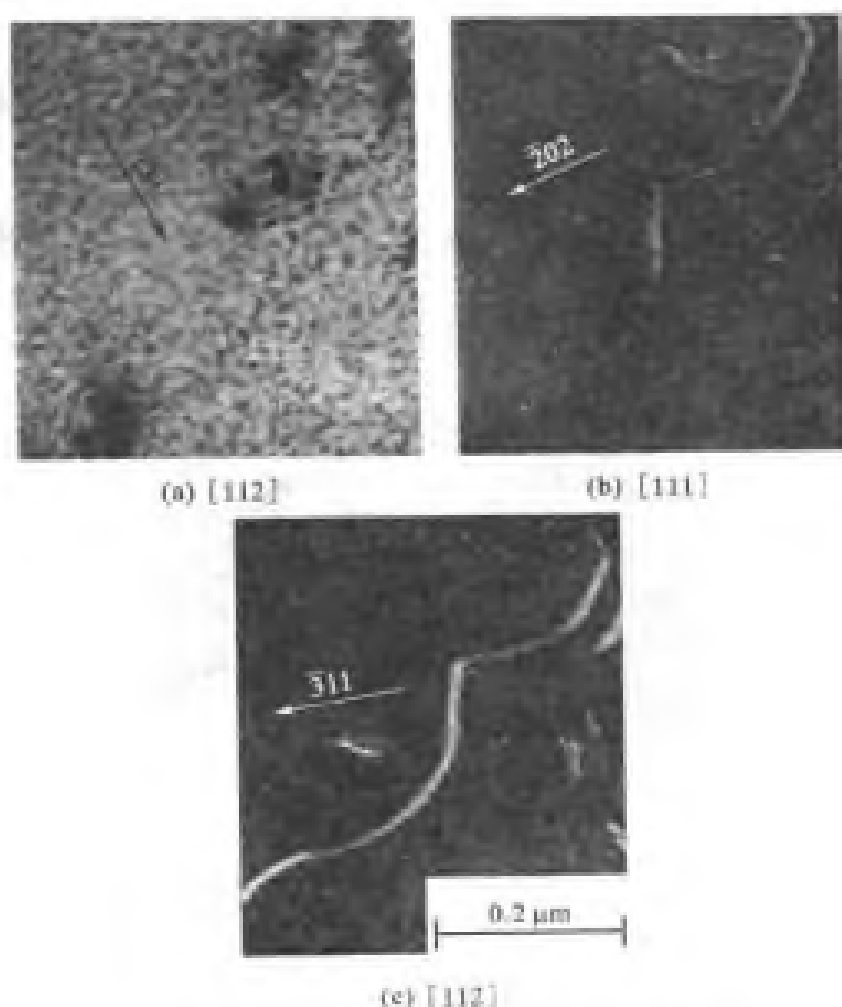
图 5.41 873 K 形变下形成的位错衬度分析^[99]

表 5.7 873 K 形变下形成的位错衬度分析

g	$b = b_1 = b_2 = 1/2[101]$		图 5.41
	观察值	$g \cdot b$	
020	L.V.	0	(a)
$\bar{1}\bar{3}1$	L.V.	0	
$1\bar{1}1$	V.	-1	
$\bar{2}20$	V.	1	(b)
$\bar{2}02$	V.	2	
$\bar{3}11$	V.	2	(c)

注：“V.”：可见，“L.V.”：不可见。

4. 相变的动态观察^[10]

8Ce-0.50Y-TZP (tetragonal zirconia polycrystalline) 四方氧化锆多晶陶瓷经 1773 K 烧结 6 小时后, 其具有在约 1.2% 应变下可获得 100% 的形状记忆效应。8Ce-0.50Y-TCP 陶瓷在室温下以 t 相(四方相)存在。

通过压缩产生应力来诱发马氏体(m 相,单斜相),从而使形状改变;卸载后形状不变;然后加热,在加热过程中将发生 $m \rightarrow t$ 马氏体逆相变,从而使形状逐渐恢复,约在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,达到形状的完全的恢复,即记忆了在压缩形变前的形状.为了研究在应力诱发过程中马氏体相变过程,应用电子束轰照样品产生热应力,通过改变电子束的辐照强度来控制应力的大小.图5.42显示出透射电子显微镜原位动态观察应力诱发 $t \rightarrow m$ 马氏体相变的过程.图5.42(a)~(d)显示出在逐渐加大聚光镜电流,随之马氏体变体(箭头所示)的产生和生长,然后逐渐减小聚光镜电流,该马氏体变体通过与母相之间的界面可逆移动而随之沿原路消失,这证明了徐祖耀提出的半热弹性马氏体的概念,即马氏体相变所需的驱动力是大的(如 $8\text{Ce}-0.5\text{Y}-\text{TZP}$ 四方氧化锆),但马氏体和母相之间的界面移动是可逆的.

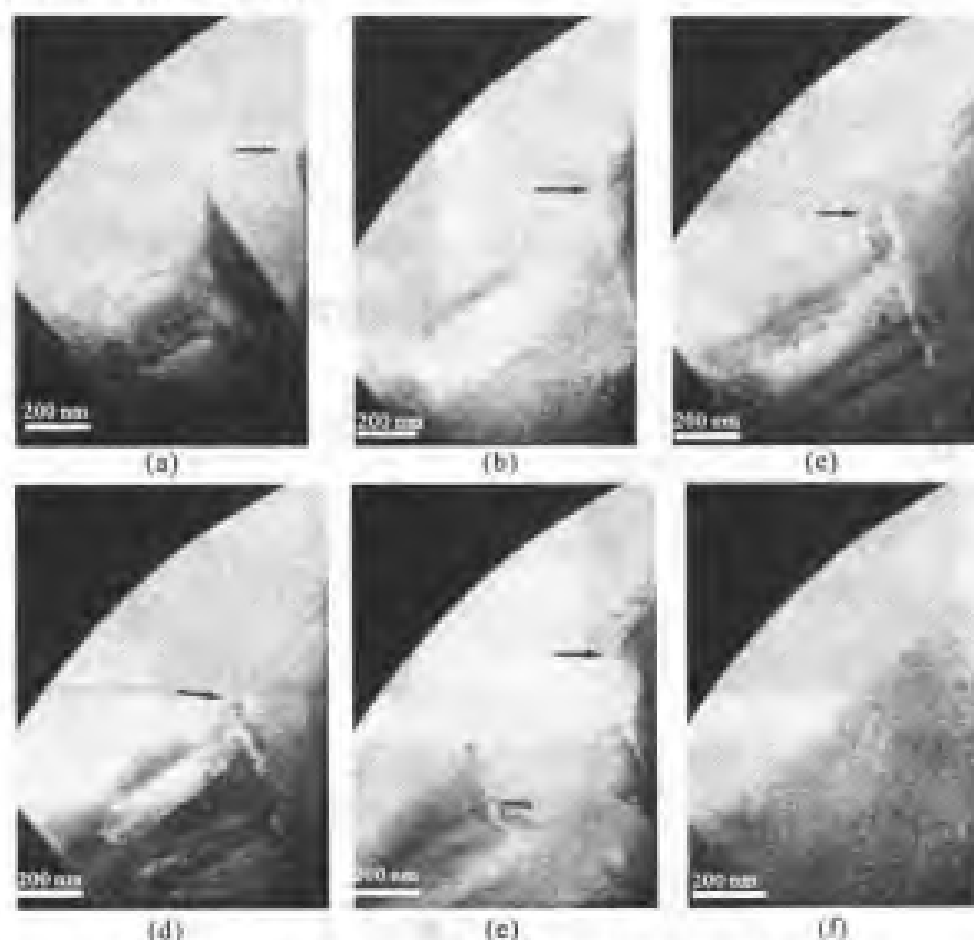


图5.42 $8\text{Ce}-0.50\text{Y}-\text{TZP}$ 四方氧化锆多晶陶瓷热应力诱发 $t \rightarrow m$ 马氏体相变的原位动态观察^[11]

5. 亚晶的鉴别^[12]

亚晶是由小角度晶界构成的晶粒,这不同于大角度晶界构成的通常

晶粒,亚晶经常可在形变再结晶或晶粒形变细化过程中观察到.亚晶的电子衍射花样特点是,几个亚晶的衍射构成某一晶带的单晶电子衍射花样,用该晶带中的不同衍射斑点成暗场像,对应不同亚晶亮的衬度.换言之,每个亚晶几乎或完全贡献一个强衍射斑点,而这些斑点构成一个晶带花样.而由大角度晶界构成的不同位向的几个晶粒给出相应几个晶带的单晶电子衍射花样.下面举例说明亚晶的鉴别.对 Fe-30Niwt% 合金进行表面机械研磨处理 30 分钟,研究该合金在机械研磨过程中纳米晶形成的机制,透射电子显微镜的衍衬分析表明,纳米晶的形成经历了位错缠结→位错胞的形成→亚晶的形成→大角度晶粒的形成,这些过程反复出现在母相奥氏体和应变诱发马氏体中,最终形成纳米晶马氏体.在这过程中奥氏体和马氏体均经历了亚晶的形成过程,这被证明如下.图 5.43(a) 显示出

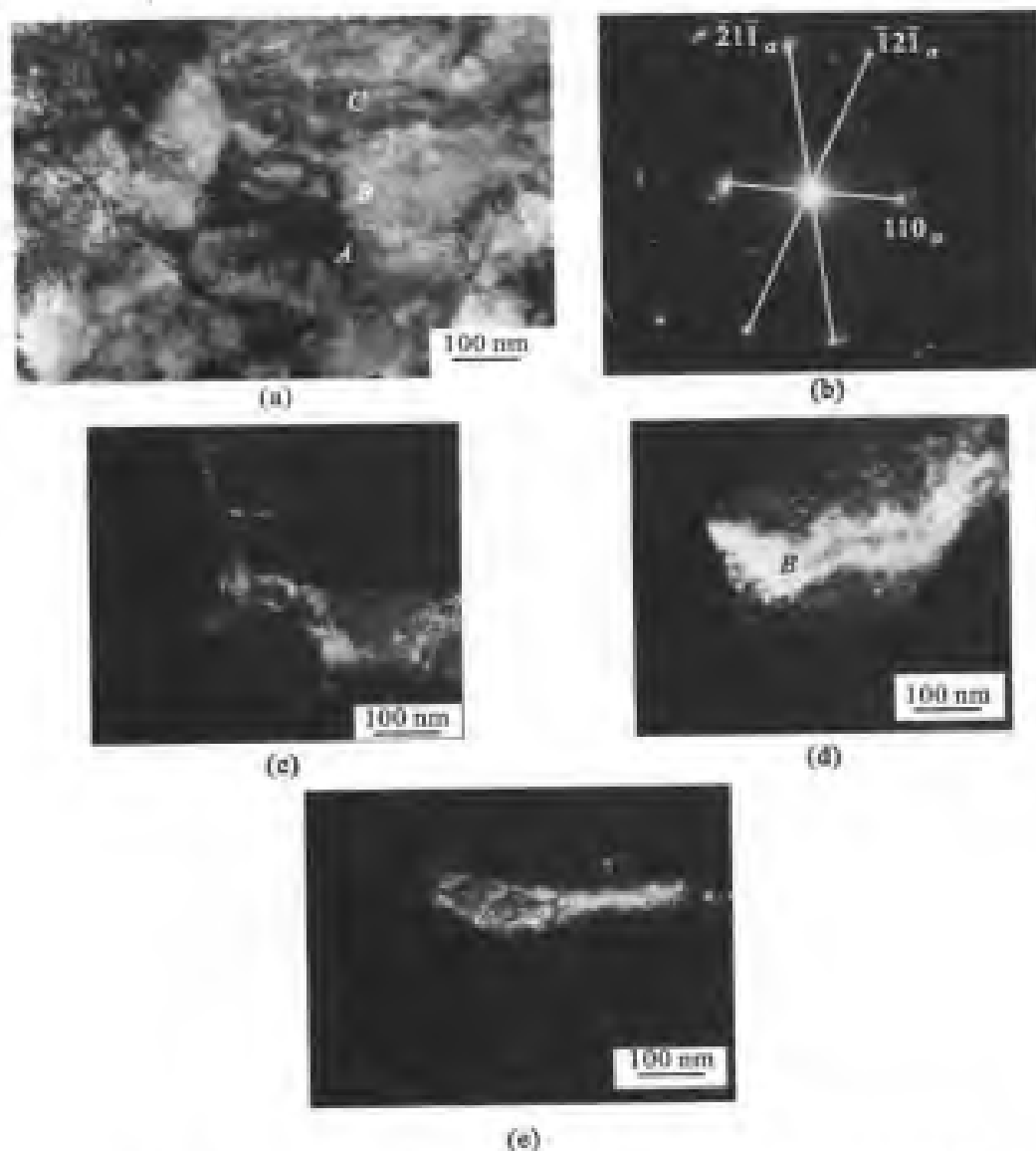


图 5.43 Fe-30wt% Ni 合金表面机械研磨过程中的马氏体亚晶粒

表面机械研磨后的马氏体(α)的几个晶粒的明场像,用 A、B、C 分别标出.选区电子衍射表明[图 5.43(b)],它们构成一套 $[\bar{1}13]_{\alpha}$ 晶带的电子衍射花样,分别用该晶带中的 $g = 110_{\alpha}$, $g = \bar{1}21_{\alpha}$ 和 $g = \bar{2}1\bar{1}_{\alpha}$ 成中心暗场像,显示出 A、B、C 三个晶粒的形貌[见图 5.43(c)(d)(e)],由此证明 A、B、C 三个晶粒是亚晶.用同样的方法证明了机械研磨过程中母相奥氏体的亚晶形成.

5.3 衍衬动力学理论(波动光学方程)

运动学理论中假设衍射波的振幅很小,因此不考虑衍射波被原子的再散射,运动学理论中的这一缺点当偏离参量 s 很小就凸现出来.例如在完整晶体情况下,若入射波振幅 $f_0 = 1$,面衍射波的强度为

$$|I_g|^2 = \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \cdot \frac{\sin^2 \pi t s}{(\pi s)^2}$$

当 $s = 0$ 时, $I_{g,\max} = \frac{\pi^2 t^2}{\xi_g^2}$. 如果 $t > \xi_g/\pi$, 则 $I_{g,\max} > 1$, 即衍射强度将超过入射强度,显然这是荒谬的结论.所以运动学理论要求 $I_{g,\max} \ll 1$, 表明样品的厚度应当满足 $t \ll \xi_g/\pi$, 如果认为 $I_{g,\max} \approx \frac{1}{10} f_0$ 对运动学理论是满足的话,则应有 $t = \xi_g/3\pi$.

一般金属的 $\xi_g \approx 30 \sim 100$ nm, 因此,为了满足运动学理论的基本假设,样品厚度至少在 10 nm 以下.显然这是一个难满足的苛刻要求.

5.3.1 电子的散射及其交互作用^[1]

衍衬运动学理论很难符合实际电子衍射情况,其根本在于晶体中的原子有很大的原子散射因子 $f(\theta)$. 根据原子中的电子散射理论可得

$$f(\theta) = 2.38 \times 10^{-10} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_x) \quad (\text{以 cm 为单位}) \quad (5.54)$$

式中 Z 是原子序数,反映了核对电子的卢瑟福散射, f_x 是核外电子对电子的散射,它的负值表明核外电子对核的正电荷的屏蔽作用.几种原子序数不同的金属的原子散射振幅随 $\sin \theta/\lambda$ 的变化示于图 5.44 中.各种元素的电子的原子散射振幅列于附录 9.而单个原子对 X 射线的散射振幅为

$$\left(\frac{e^2}{m_0 c^2} \right) f_x = 2.82 \times 10^{-13} f_x \quad (\text{以 cm 为单位}) \quad (5.55)$$

对于典型的低指数晶面衍射, $\sin \theta / \lambda \approx 0.02 \text{ nm}^{-1}$, 两者的比值: $\frac{f(\theta)}{\left(\frac{e^2}{m_0 c^2}\right) f_s}$

$\approx 10^4$. 由此表明, 原子对电子的散射能力比 X 射线高约一万倍, 因而电子在物质中的穿透深度比 X 射线小得多. 同时也表明, 由于电子的散射强度很大, 对于晶体的衍射强度可与透射束强度相当, 一般情况下应考虑透射束和衍射束之间的交互作用.

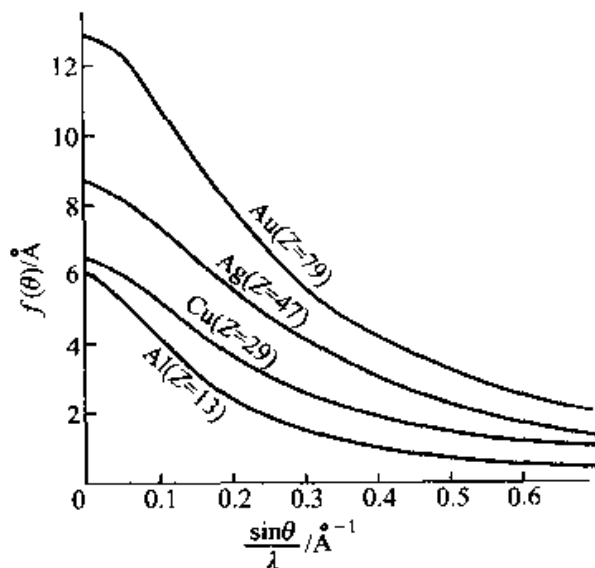


图 5.44 Al、Cu、Ag 和 Au 对电子的原子散射振幅

我们将从简单的双光束条件来说明入射波仅被激发的透射波和 (hkl) 晶面的衍射波之间的相互作用.

参考图 5.45, 当波矢量为 k 的入射波到达样品表面时, 随即开始受到晶体内原子的相干散射, 产生波矢量 k' 的衍射波. 但在此上表面附近, 由于参与散射的原子数量有限, 衍射强度很小; 随着电子波在晶体内深度方向上的传播, 透射波 (零级衍射波, 与入射波具有相同的波矢量) 强度不断减弱, 若不考虑非弹性散射的吸收效应, 则相应的能量 (强度) 转移到衍射波方向, 使衍射波的强度不断增大, 如图 5.45(a) 所示. 无疑, 当电子波在晶体内传播到一定深度 (如 A 位置) 时, 由于足够多的原子参与散射, 将使透射波的振幅 ϕ_0 下降为零, 全部能量转移到衍射波方向使之振幅上升为最大值 [图 5.45(b)], 它们的强度 $I_0 = \phi_0^2$ 和 $I_g = \phi_g^2$ 也相应发生变化 [图 5.45(c)].

与此同时, 由于入射波与 (hkl) 晶面交成精确的布拉格角 θ , 那么由入射波激发产生的衍射波也与该晶面交成同样的布拉格角, 于是在晶体

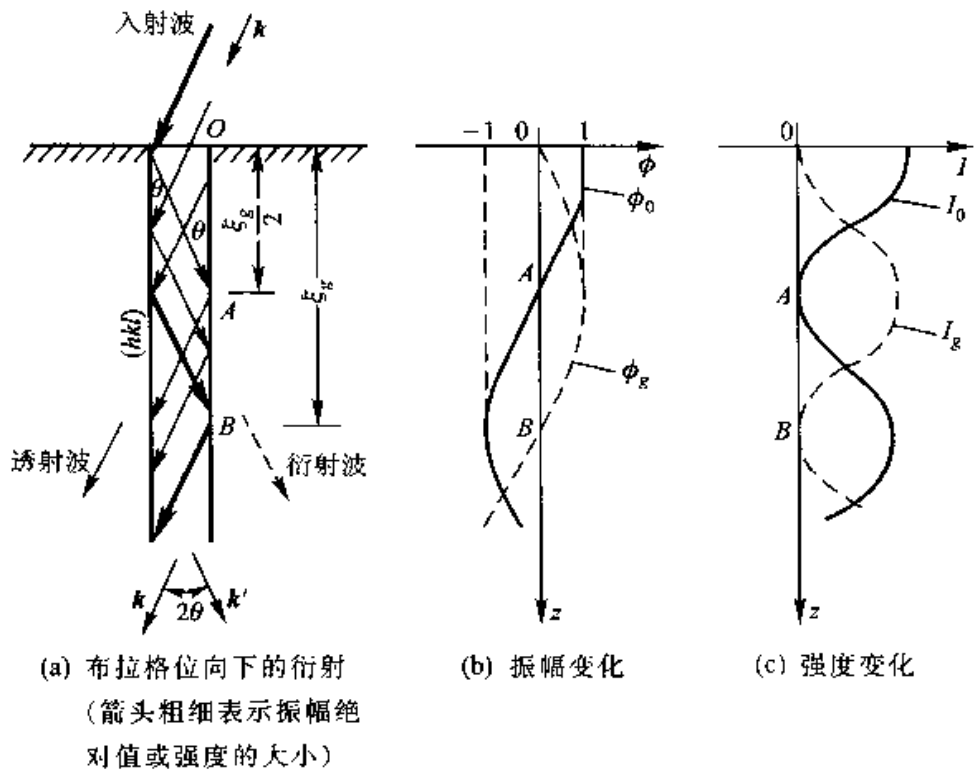


图 5.45 在 (hkl) 晶面为精确布拉格位向时电子波在晶体内深度方向上的传播

表 5.8 几种晶体的消光距离值及随加速电压的变化

晶 体	Z	点 阵	hkl			
			110	111	200	211
Al	13	FCC		560	680	
Ag	47	FCC		240	270	
Au	79	FCC		180	200	
Fe	26	BCC	280		400	500
Si	14	DC		600		

晶 体	Z	点 阵	$hkil$		
			1010	1120	2020
Mg	12	HCP	1500	1400	3350
Zr	40	HCP	600	500	1150

晶 体	hkl	50 kV	100 kV	200 kV	1 000 kV
Al	111	410	560	700	950
Fe	110	200	280	410	460
Zr	1010	450	600	900	1020

内逐渐增强的衍射波可作为新的入射波激发同一晶面的二次衍射,其方向恰与透射波的传播方向相同.随着电子波在晶体内深度方向上的进一步传播,OA 阶段的能量转移过程将以相反的方式在 AB 阶段中被重复,衍射波的强度逐渐下降至零而透射波的强度逐渐增大至极值.这种强烈的动力学作用的结果是, I_0 和 I_g 在晶体的深度方向上发生周期性的振荡,如图 5.45(c) 所示.振荡的深度周期称为消光距离,用 ξ_g 表示,消光距离 ξ_g 的表达式见(5.25)式.显然,原子散射振幅越小,振荡的深度周期越大.表 5.8 列出了几种晶体的消光距离值.

5.3.2 完整晶体衍射动力学方程^[1,4,13]

为了克服衍射运动学理论的不足,发展了衍射动力学理论.关于电子像衬度动力学理论又可分为两种方法,一种是从波动光学观点得到双束(近似)动力学公式,另一种从波动力学观点得到双束或多束动力学公式.从形式上看两种动力学方程式不一样,但实质上是等价的.

假设晶体中仅出现一组晶面的布拉格反射,虽然晶体也会出现其他弱的布拉格反射,但我们在双光束近似下不予考虑之.设晶体中透射波和衍射波的振幅分别为 ϕ_0 和 ϕ_g ,那么在双光束近似条件下,电子波在晶体中的传播可用如下波函数描述,其中透射波和衍射波由两个平面波组成:

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi_0(z) \exp[2\pi i \boldsymbol{\chi} \cdot \mathbf{r}] + \phi_g(z) \exp[2\pi i \boldsymbol{\chi}' \cdot \mathbf{r}] \quad (5.56)$$

其中 $\boldsymbol{\chi}$ 和 $\boldsymbol{\chi}'$ 是电子波在真空中的波矢量:

$$\boldsymbol{\chi} = \boldsymbol{\chi}' = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2meE}{h}} \quad (5.57)$$

当与精确的布拉格条件存在偏差时($s \neq 0$),就像运动学理论一样,两者满足下列关系.

$$\boldsymbol{\chi}' = \boldsymbol{\chi} + \mathbf{g} + \mathbf{s} \quad (5.58)$$

运动学理论中认为透射波振幅 ϕ_0 是常数,与之相反,动力学理论中考虑多次重复散射, ϕ_0 和 ϕ_g 都不是常数,而是随距离 z 周期性变化的,如图 5.45(b) 所示.

参看图 5.46,在晶体柱体内离上表面深度 z 处,透射波和衍射波的振幅分别为 $\phi_0(z)$ 和 $\phi_g(z)$,显然我们必须同等地看待这两个平面波.考虑到双光束下经过 dz 厚度元的薄层内原子的散射(在大多数方向这些散射波将互相抵消),只有两个方向($\boldsymbol{\chi}$ 和 $\boldsymbol{\chi}'$)是相互增加的.这两个方向中其

其中之一是波本身向前的散射($\chi \rightarrow \chi$ 或 $\chi' \rightarrow \chi'$, 散射角为零), 即两者处于同一相位, $\Delta\chi = 0$ 或 $\Delta\chi' = 0$; 另一方向是通过布拉格角的散射($\chi \rightarrow \chi'$ 或 $\chi' \rightarrow \chi$, 散射角为 2θ).

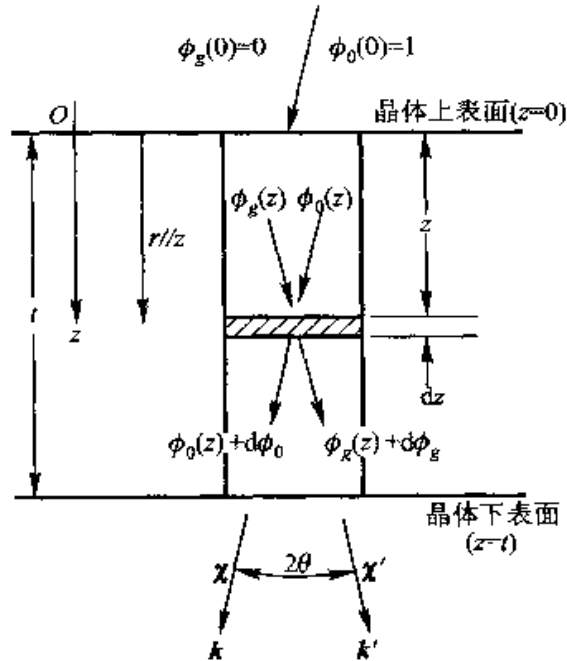


图 5.46 双光束条件下的柱体近似(动力学情况)

由于 dz 很小, 对这一薄层内的散射过程而言, 仍然可以引用运动学近似. 于是, 由 dz 薄层引起透射波方向散射的振幅增量可写成

$$\begin{aligned} d\phi_0 &= \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 \exp[-2\pi i(\chi - \chi) \cdot r] dz + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g \exp[-2\pi i(\chi - \chi') \cdot r] dz \\ &= \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 dz + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g \exp[2\pi i(\chi' - \chi) \cdot r] dz \end{aligned} \quad (5.59)$$

值得注意的是, 等式右边的第二项中, 散射方向为 χ , 它是由散射波(ϕ_g, χ')作为新的入射波, 通过布拉格角散射所产生的, 因此相位差为 $-2\pi(\chi - \chi') \cdot r$. 等式右边的第一项表示透射波(ϕ_0, χ)沿原来方向的散射, 其中 ξ_0 是类似于消光距离 ξ_g 的一个参量:

$$\xi_0 = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_0} \quad (5.60)$$

式中, F_0 是单位晶胞对电子波沿原传播方向散射($\theta = 0$)时的结构振幅(F_g 是晶胞对衍射波 ϕ_g 散射时的结构振幅), 即 ξ_0 正比于原子散射因子 $f(0)$, 而 ξ_g 正比于 $f(\theta)$.

考虑到 $\chi' - \chi = g + s$, 且 $g \cdot r = \text{整数}$, $s \parallel r, |r| = z$, 于是得到

$$d\phi_0 = \frac{i\pi}{\xi_0}\phi_0 dz + \frac{i\pi}{\xi_g}\phi_g \exp(2\pi isz) dz \quad (5.61)$$

同理,由 dz 薄层引起衍射波方向的振幅增量为

$$\begin{aligned} d\phi_g &= \frac{i\pi}{\xi_0}\phi_g \exp[-2\pi i(\chi' - \chi) \cdot r] dz + \frac{i\pi}{\xi_g}\phi_0 \exp[-2\pi i(\chi' - \chi) \cdot r] dz \\ &= \frac{i\pi}{\xi_0}\phi_g dz + \frac{i\pi}{\xi_g}\phi_0 \exp[-2\pi isz] dz \end{aligned} \quad (5.62)$$

等式右边的第二项中,散射方向为 χ' ,它是由透射波(ϕ_0, χ)通过布拉格角散射所产生的,因此,相位差为 $-2\pi(\chi' - \chi) \cdot r$,而第一项表示散射波(ϕ_g, χ')沿自身方向的散射. 如果 ϕ_g 很小, $\phi_0 = 1$,则上式就成为运动学情况的方程.

将(5.59)式和(5.61)式联立,就是不考虑吸收时的完整晶体动力学基本方程:

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0}\phi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g}\phi_g \exp(2\pi isz) \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0}\phi_g + \frac{i\pi}{\xi_g}\phi_0 \exp(-2\pi isz) \end{cases} \quad (5.63)$$

为了较为精确地描述晶体内电子波的传播,应引入由晶体的平均电位(势) V_0 引起的折射效应. 因为折射只造成波矢量在 z 轴(真空与晶体的界面法线)上分量的变化,已被证明,经校正后的入射波矢量 k 为

$$k_x = \chi_x, k_y = \chi_y, k_z = \chi_z + (2\xi_0)^{-1} \quad (5.64)$$

或者

$$k^2 = \chi^2 - U_0 = \frac{2me}{h^2}(U - V_0) \quad (5.65)$$

其中 U_0 表示折射引起的波矢量校正, $U_0 = 2me/h^2 V_0$, 与电子枪加速电压 U 相比, V_0 (约为正的 10 ~ 20 V) 很小,所以折射校正量通常只有 10^{-4} 左右. 由(5.64)式中的折射校正相当于电子波振幅引入一个相位因子 $\exp(-\pi iz/\xi_0)$, 作如下变换:

$$\begin{cases} \phi'_0(z) = \phi_0(z) \exp(-\pi iz/\xi_0) \\ \phi'_g(z) = \phi_g(z) \exp[2\pi isz - (\pi iz/\xi_0)] \end{cases} \quad (5.66)$$

对上式分别求导,并将(5.63)式代入,得到动力学方程的另一形式:

$$\begin{cases} \frac{d\phi'_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g}\phi'_g \\ \frac{d\phi'_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0}\phi'_0 + 2\pi is\phi'_g \end{cases} \quad (5.67)$$

注意上式中, ϕ'_0 和 ϕ'_g 上的“'”不是一阶导数,而是(5.66)式中的一种变换.

从(5.63)和(5.67)两式的比较可以看出,引入折射校正的结果可以从方程中消去取决于 ξ_0 的电子波沿原传播方向散射的项.实际上,由于我们感兴趣的是两支波的强度 $|\phi_0|^2$ 和 $|\phi_g|^2$,所以(5.66)式的变换并不影响图像衬度的计算,所以(5.67)式中振幅的上角标("')可以取消.与真空中电子波的波函数(5.56)式不同,在晶体内的电子波的波函数应由(5.56)式变为

$$\psi(r) = \phi_0(z) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \phi_g(z) \exp(2\pi i \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \quad (5.68)$$

式中, $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g} + \mathbf{s}$.

5.3.3 完整晶体的动力学方程的解^[1,4,13]

将(5.67)式中第一式对 z 微分并将第二式代入得到

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \phi_0}{dz^2} &= \frac{i\pi}{\xi_g} \cdot \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \left(\frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0 + 2\pi i s \phi_g \right) = -\frac{\pi^2}{\xi_g^2} \phi_0 + 2\pi i s \frac{d\phi_0}{dz} \\ \frac{d^2 \phi_0}{dz^2} - 2\pi i s \frac{d\phi_0}{dz} + \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \phi_0 &= 0 \end{aligned} \quad (5.69)$$

这是关于 ϕ_0 的二阶线性常系数微分方程,尝试解的形式为 $\phi_0(z) = \exp(2\pi i \gamma z)$,代入后则有

$$\gamma^2 - s\gamma - \frac{1}{4\xi_g^2} = 0 \quad (5.70)$$

得到 γ 的两个独立的实数根:

$$\begin{cases} \gamma^{(1)} = \frac{1}{2}(s - \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}) \\ \gamma^{(2)} = \frac{1}{2}(s + \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}) \end{cases} \quad (5.71)$$

因此,对透射波振幅 ϕ_0 有两个独立的解:

$$\begin{cases} \phi_0^{(1)}(z) = C_0^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) \\ \phi_0^{(2)}(z) = C_0^{(2)} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \end{cases} \quad (5.72)$$

式中 $C_0^{(1)}$ 和 $C_0^{(2)}$ 为待定常数.

将(5.72)第一式求导,并代入(5.67)第一式,得

$$\frac{d\phi_0^{(1)}(z)}{dz} = C_0^{(1)} 2\pi i \gamma^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g^{(1)}(z)$$

移项整理可得衍射波振幅 $\phi_g^{(1)}(z)$,同理可得 $\phi_g^{(2)}(z)$:

$$\begin{cases} \phi_g^{(1)}(z) = 2\gamma^{(1)} \xi_g C_0^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) \\ \phi_g^{(2)}(z) = 2\gamma^{(2)} \xi_g C_0^{(2)} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \end{cases} \quad (5.73)$$

$$\text{令} \quad \begin{cases} 2\gamma^{(1)}\xi_g C_0^{(1)} = C_g^{(1)} \\ 2\gamma^{(2)}\xi_g C_0^{(2)} = C_g^{(2)} \end{cases} \quad (5.74)$$

$C_g^{(1)}$ 和 $C_g^{(2)}$ 为衍射波振幅解中的两个待定常数. 则(5.73)式变为

$$\begin{cases} \phi_g^{(1)}(z) = C_g^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) \\ \phi_g^{(2)}(z) = C_g^{(2)} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \end{cases} \quad (5.75)$$

引入无量纲(即量纲为一)的偏离参量:

$$\omega = s\xi_g \quad (5.76)$$

结合(5.74)式和(5.71)式可得

$$\begin{cases} \frac{C_g^{(1)}}{C_0^{(1)}} = 2\gamma^{(1)}\xi_g = \omega - \sqrt{1 + \omega^2} \\ \frac{C_g^{(2)}}{C_0^{(2)}} = 2\gamma^{(2)}\xi_g = \omega + \sqrt{1 + \omega^2} \end{cases} \quad (5.77)$$

将(5.72)式和(5.75)式代入(5.68)式,可得到晶体中电子的波函数(独立解的线性组合):

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) = & [C_0^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + C_0^{(2)} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z)] \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \\ & + [C_g^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + C_g^{(2)} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z)] \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.78)$$

考虑到 $\mathbf{r} // z, \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = k_z z, \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} = k'_z z$, 于是

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) = & C_0^{(1)} \exp[2\pi i (k_z + \gamma^{(1)}) z] + C_0^{(2)} \exp[2\pi i (k_z + \gamma^{(2)}) z] \\ & + C_g^{(1)} \exp[2\pi i (k'_z + \gamma^{(1)}) z] + C_g^{(2)} \exp[2\pi i (k'_z + \gamma^{(2)}) z] \end{aligned} \quad (5.79)$$

$$\text{令} \quad \begin{cases} k_z^{(1)} = k_z + \gamma^{(1)}, k'_z{}^{(1)} = k'_z + \gamma^{(1)} \\ k_z^{(2)} = k_z + \gamma^{(2)}, k'_z{}^{(2)} = k'_z + \gamma^{(2)} \end{cases} \quad (5.80)$$

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \psi(\mathbf{r}) = & C_0^{(1)} \exp(2\pi i k_z^{(1)} z) + C_0^{(2)} \exp(2\pi i k_z^{(2)} z) \\ & + C_g^{(1)} \exp(2\pi i k'_z{}^{(1)} z) + C_g^{(2)} \exp(2\pi i k'_z{}^{(2)} z) \\ = & C_0^{(1)} \exp(2\pi i \mathbf{k}^{(1)} \cdot \mathbf{r}) + C_0^{(2)} \exp(2\pi i \mathbf{k}^{(2)} \cdot \mathbf{r}) \\ & + C_g^{(1)} \exp(2\pi i \mathbf{k}'^{(1)} \cdot \mathbf{r}) + C_g^{(2)} \exp(2\pi i \mathbf{k}'^{(2)} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.81)$$

$$\text{其中} \quad \mathbf{k}'^{(1)} = \mathbf{k}^{(1)} + \mathbf{g} + \mathbf{s}, \mathbf{k}'^{(2)} = \mathbf{k}^{(2)} + \mathbf{g} + \mathbf{s} \quad (5.82)$$

现在我们看到,由于晶体内电子波的动力学相互作用,总的波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 表现为四支平面波的线性组合,它们的波矢量分别为 $\mathbf{k}^{(1)}, \mathbf{k}^{(2)}, \mathbf{k}'^{(1)}$ 和 $\mathbf{k}'^{(2)}$. 这四支波的特点是两两绝对值近似相等 ($k^{(1)} \approx k^{(2)}, k'^{(1)} \approx k'^{(2)}$), 两两传播方向近似平行 ($\mathbf{k}^{(1)}$ 与 $\mathbf{k}^{(2)}, \mathbf{k}'^{(1)}$ 与 $\mathbf{k}'^{(2)}$), 如图 5.47 所示. 如果我们把这四支波按波矢量绝对值的大小分类组合起来,得到两支

布洛赫(Bloch)波,即

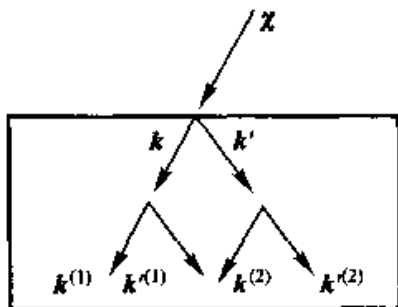


图 5.47 电子波在晶体内分裂为四支波: $k^{(1)}, k^{(2)}, k'^{(1)}, k'^{(2)}$
 $k^{(1)} \approx k'^{(1)}, k^{(2)} \approx k'^{(2)}$; $k^{(1)}$ 近似平行 $k^{(2)}$, $k'^{(1)}$ 近似平行 $k'^{(2)}$.

$$\begin{cases} b^{(1)}(r) = C_0^{(1)} \exp(2\pi i k^{(1)} \cdot r) + C_g^{(1)} \exp(2\pi i k'^{(1)} \cdot r) \\ b^{(2)}(r) = C_0^{(2)} \exp(2\pi i k^{(2)} \cdot r) + C_g^{(2)} \exp(2\pi i k'^{(2)} \cdot r) \end{cases} \quad (5.83)$$

所谓布洛赫(Bloch)波就是波矢模相等的平面波的线性组合. 总的波函数可以写成两支布洛赫波的线性组合:

$$\psi(r) = \psi^{(1)} b^{(1)}(r) + \psi^{(2)} b^{(2)}(r) \quad (5.84)$$

其中待定常数 $\psi^{(1)}$ 和 $\psi^{(2)}$ 是这两支布洛赫波的振幅, 由边界条件确定. 为了得到 $C_0^{(1)}, C_g^{(1)}, C_0^{(2)}, C_g^{(2)}$ 和 $\psi^{(1)}, \psi^{(2)}$ 待定常数, 选择归一化条件. (5.78) 式中 $C_0^{(1)}, C_g^{(1)}, C_0^{(2)}, C_g^{(2)}$ 应满足归一化条件:

$$|C_0^{(1)}|^2 + |C_g^{(1)}|^2 = |C_0^{(2)}|^2 + |C_g^{(2)}|^2 = 1 \quad (5.85)$$

由此可得

$$\begin{cases} C_0^{(1)} = C_g^{(2)} = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\omega}{\sqrt{1+\omega^2}} \right) \right]^{1/2} \\ C_0^{(2)} = -C_g^{(1)} = \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\omega}{\sqrt{1+\omega^2}} \right) \right]^{1/2} \end{cases} \quad (5.86)$$

$$\text{令} \quad \beta = \operatorname{arccot} \omega \text{ 或 } \omega = \cot \beta \quad (5.87)$$

β 仍是一个仅与偏离参量 s 有关的参量, 则

$$\begin{cases} C_0^{(1)} = C_g^{(2)} = \cos \frac{\beta}{2} \\ C_0^{(2)} = -C_g^{(1)} = \sin \frac{\beta}{2} \end{cases} \quad (5.88)$$

结合(5.78)、(5.83)和(5.85)式可得

$$\begin{aligned} \psi(r) = & [\psi^{(1)} C_0^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + \psi^{(2)} C_0^{(2)} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z)] \exp(2\pi i k \cdot r) \\ & + [\psi^{(1)} C_g^{(1)} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + \psi^{(2)} C_g^{(2)} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z)] \exp(2\pi i k' \cdot r) \end{aligned} \quad (5.89)$$

在(5.89)式中,等式右边方括号内项分别是透射波振幅 $\phi_0(x)$ 和衍射波振幅 $\phi_g(z)$. 考虑边界条件,当在晶体上表面($z=0$),入射波振幅 $\phi_0(0)=1$, $\phi_g(0)=0$,故得

$$\phi_0(0) = \psi^{(1)} C_0^{(1)} + \psi^{(2)} C_0^{(2)} = 1 \quad (5.90)$$

因为 $z=0$, 所以 $\exp(2\pi i \gamma^{(i)} z) = 1 (i=1,2)$, 同理可得

$$\phi_g(0) = \psi^{(1)} C_g^{(1)} + \psi^{(2)} C_g^{(2)} = 0 \quad (5.91)$$

将(5.88)式分别代入(5.90)和(5.91)式可得方程组:

$$\begin{aligned} \phi_0(0) &= \psi^{(1)} \cos \frac{\beta}{2} + \psi^{(2)} \sin \frac{\beta}{2} = 1 \\ \phi_g(0) &= -\psi^{(1)} \sin \frac{\beta}{2} + \psi^{(2)} \cos \frac{\beta}{2} = 0 \end{aligned} \quad (5.92)$$

解得

$$\begin{aligned} \psi^{(1)} &= \cos \frac{\beta}{2} \\ \psi^{(2)} &= \sin \frac{\beta}{2} \end{aligned} \quad (5.93)$$

因此,完整晶体内电子波的波函数[将各参数代入(5.84)式]为

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \cos \frac{\beta}{2} \left[\cos \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k^{(1)} \cdot r) - \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k'^{(1)} \cdot r) \right] \\ &\quad + \sin \frac{\beta}{2} \left[\sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k^{(2)} \cdot r) + \cos \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k'^{(2)} \cdot r) \right] \\ &= \cos^2 \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k^{(1)} \cdot r) - \cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k'^{(1)} \cdot r) \\ &\quad + \sin^2 \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k^{(2)} \cdot r) + \sin \frac{\beta}{2} \cos \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i k'^{(2)} \cdot r) \end{aligned}$$

对比(5.78)式和(5.81)式可知

$$\begin{aligned} \exp(2\pi i k^{(i)} \cdot r) &= \exp(2\pi i \gamma^{(i)} z) \exp(2\pi i k \cdot r) \\ \exp(2\pi i k'^{(i)} \cdot r) &= \exp(2\pi i \gamma^{(i)} z) \exp(2\pi i k' \cdot r) \quad (i=1,2) \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \left[\cos^2 \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + \sin^2 \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \right] \exp(2\pi i k \cdot r) \\ &\quad + \left[-\cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) \right. \\ &\quad \left. + \cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \right] \exp(2\pi i k' \cdot r) \end{aligned} \quad (5.94)$$

5.3.4 厚度消光和弯曲消光^[4,13]

由(5.94)式可写出透射波和衍射波的振幅表达式:

$$\phi_0(z) = \cos^2 \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + \sin^2 \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \quad (5.95)$$

$$\begin{aligned} \phi_g(z) &= -\cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + \cos \frac{\beta}{2} \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \\ &= -\frac{1}{2} \sin \beta \exp(2\pi i \gamma^{(1)} z) + \frac{1}{2} \sin \beta \exp(2\pi i \gamma^{(2)} z) \end{aligned} \quad (5.96)$$

化简透射波振幅表达式(5.95),令(5.80)式中

$$\Delta K \equiv k^{(2)} - k^{(1)} = \gamma^{(2)} - \gamma^{(1)} = \frac{\sqrt{1 + \omega^2}}{\xi_g}$$

由(5.71)式可知

$$\begin{cases} \gamma^{(1)} = \frac{1}{2\xi_g}(\omega - \sqrt{1 + \omega^2}) = \frac{\omega}{2\xi_g} - \frac{\Delta K}{2} \\ \gamma^{(2)} = \frac{1}{2\xi_g}(\omega + \sqrt{1 + \omega^2}) = \frac{\omega}{2\xi_g} + \frac{\Delta K}{2} \end{cases} \quad (5.97)$$

将(5.97)式代入(5.95)式,则

$$\begin{aligned} \phi_0(z) &= \cos^2 \frac{\beta}{2} \exp\left[2\pi i \left(\frac{\omega}{2\xi_g} - \frac{\Delta K}{2}\right)z\right] + \sin^2 \frac{\beta}{2} \exp\left[2\pi i \left(\frac{\omega}{2\xi_g} + \frac{\Delta K}{2}\right)z\right] \\ &= \exp(\pi i s z) \left[\cos^2 \frac{\beta}{2} \exp(-\pi i \Delta K z) + \sin^2 \frac{\beta}{2} \exp(\pi i \Delta K z) \right] \\ &= \exp(\pi i s z) [\cos(\pi \Delta K z) - i \cos \beta \sin(\pi \Delta K z)] \end{aligned} \quad (5.98)$$

同理可简化衍射波的振幅表达式:

$$\phi_g(z) = i \exp(\pi i s z) \sin \beta \sin(\pi \Delta K z) \quad (5.99)$$

试样下表面衍射波强度为

$$\begin{aligned} I_g(t) &= |\phi_g(z)|^2 = \phi_g(z) \phi_g^*(z) \\ &= \exp(\pi i s z) [i \sin(\pi \Delta K z) \sin \beta] \cdot \exp(-\pi i s z) [-i \sin(\pi \Delta K z) \sin \beta] \\ &= \sin^2 \beta \sin^2(\pi \Delta K z) \\ &= \frac{1}{1 + \omega^2} \sin^2 \left(\frac{\pi t \sqrt{1 + \omega^2}}{\xi_g} \right) \end{aligned} \quad (5.100)$$

式中 t 为试样厚度,上式即为暗场像强度.明场像的强度为

$$\begin{aligned} I_0(t) &= \phi_0(z) \phi_0^*(z) \\ &= \exp(\pi i s z) [\cos(\pi \Delta K z) - i \cos \beta \sin(\pi \Delta K z)] \cdot \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \exp(-\pi i s z) [\cos(\pi \Delta K z) + i \cos \beta \sin(\pi \Delta K z)] \\
&= \cos^2(\pi \Delta K z) + \cos^2 \beta \sin^2(\pi \Delta K z) \\
&= 1 - \sin^2(\pi \Delta K z) + \cos^2 \beta \sin^2(\pi \Delta K z) \\
&= 1 - \sin^2 \beta \sin^2(\pi \Delta K z) \\
&= 1 - I_g(t)
\end{aligned} \tag{5.101}$$

即明、暗场像的强度是互补的。

若我们把 ΔK 定义为有效偏离参量 s_{eff} , 即

$$s_{\text{eff}} = \Delta K = \frac{\sqrt{1 + \omega^2}}{\xi_g} = \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}} \tag{5.102}$$

那么衍射波的强度为

$$I_g(t) = \left(\frac{\pi}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s_{\text{eff}})}{(\pi s_{\text{eff}})^2} \tag{5.103}$$

与运动学理论结果比较, 能得出类似的结论:

完整晶体的衍射强度随晶体厚度 t 的变化发生周期性振荡, 其深度周期是

$$\xi_g^{\omega} = \frac{1}{s_{\text{eff}}} = \frac{1}{\Delta K} = \frac{1}{\sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}}} = \frac{\xi_g}{\sqrt{1 + \omega^2}} \tag{5.104}$$

当 $s = 0$, $\xi_g^{\omega} = \xi_g$, 这就是说厚度消光条纹的深度周期恰巧等于消光距离 ξ_g , 此时条纹间的间距最大, 此时图像中厚度条纹的数目可以用来估计样品厚度. 与运动学理论结果 $t_g = 1/s$ 比较, 当 $s = 0$, t_g 趋于 ∞ , 与实际不符. 而上式动力学结果避免了该谬误, $\xi_g^{\omega} = \xi_g$; 如果 $s \gg \xi_g^{-1}$, 则 $s_{\text{eff}} \approx s$, 那么 (5.104) 式即变为运动学的结果, 这时深度周期为

$$\xi_g^{\omega} \approx \frac{1}{s} \tag{5.105}$$

和运动学理论相似, 我们可以利用 (5.104) 式讨论动力学条件下完整晶体的厚度条纹衬度和弯曲消光轮廓.

由 (5.100) 式和 (5.101) 式可知, 当 s_{eff} 或厚度 t 改变时, 衍射强度 I_g 或透射强度 I_0 将周期性地发生变化.

一、弯曲消光条纹

厚度 t 恒定, s_{eff} 变化, 得到弯曲消光条纹. 图 5.48 显示出 $t = 4\xi_g$ (100 ~ 200 nm) 时弯曲消光条纹的强度分布曲线. 图 5.49(a) 是厚度约为 100 nm Cu 薄膜的弯曲消光条纹和对应的衍射花样 [图 5.49(b)]^[14]. 与运动学弯曲消光条纹 (图 5.15) 相比, $s = 0$ 处的弯曲消光条纹很宽, 并且消光条纹之间有很强的交互作用, 导致条纹交截处有复杂的图案.

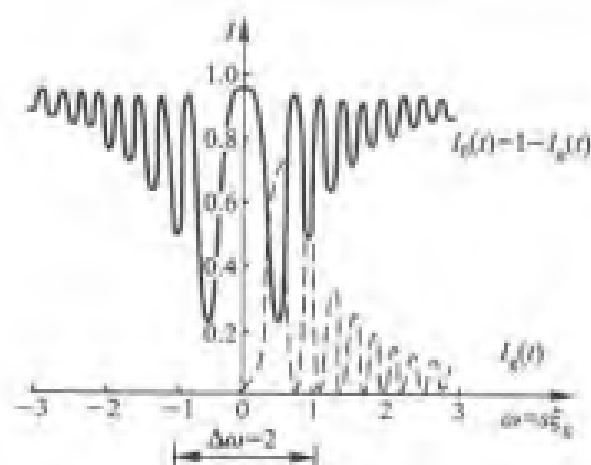
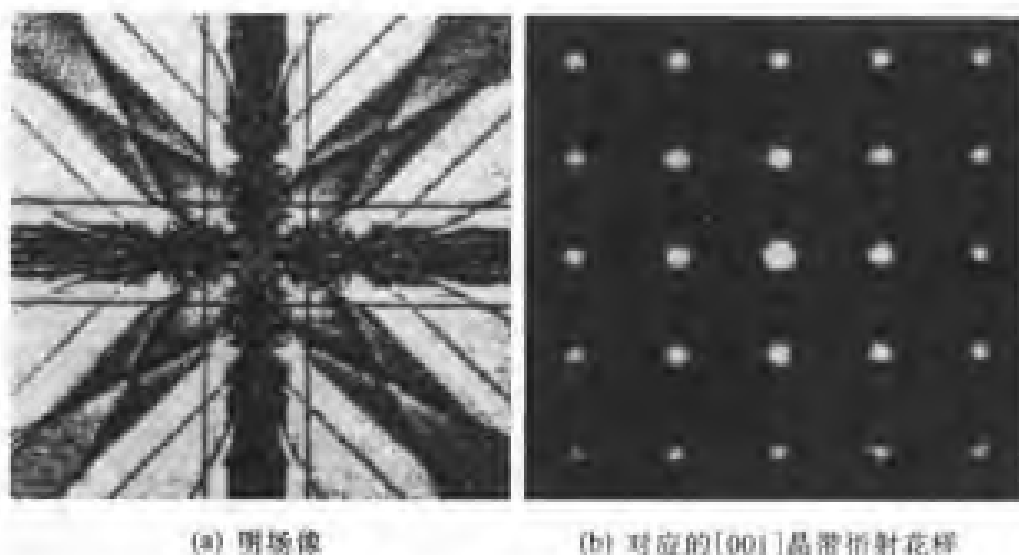


图 5.48 弯曲消光轮廓强度分布曲线

$t=4\xi_g^0$, 不考虑吸收; $I_g(t)$ 也呈对称分布, $\omega < 0$ 时的一半未画出。

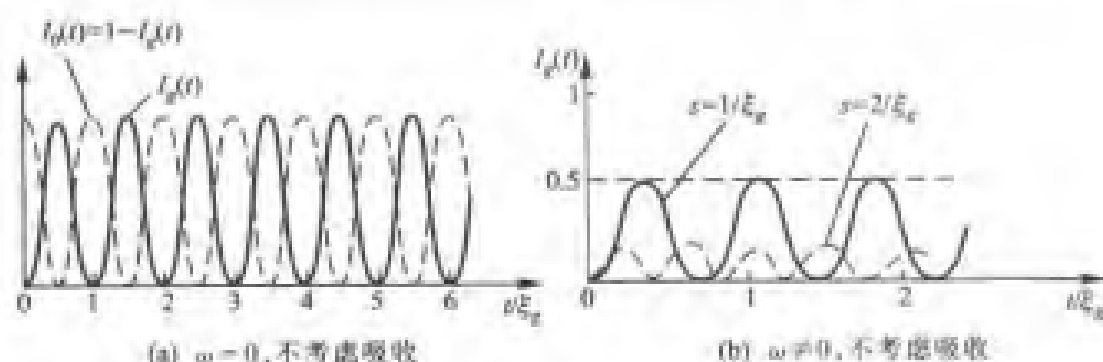
图 5.49 在 200 kV 下 Cu 薄膜球形弯曲消光条纹^[54]

二、厚度消光条纹

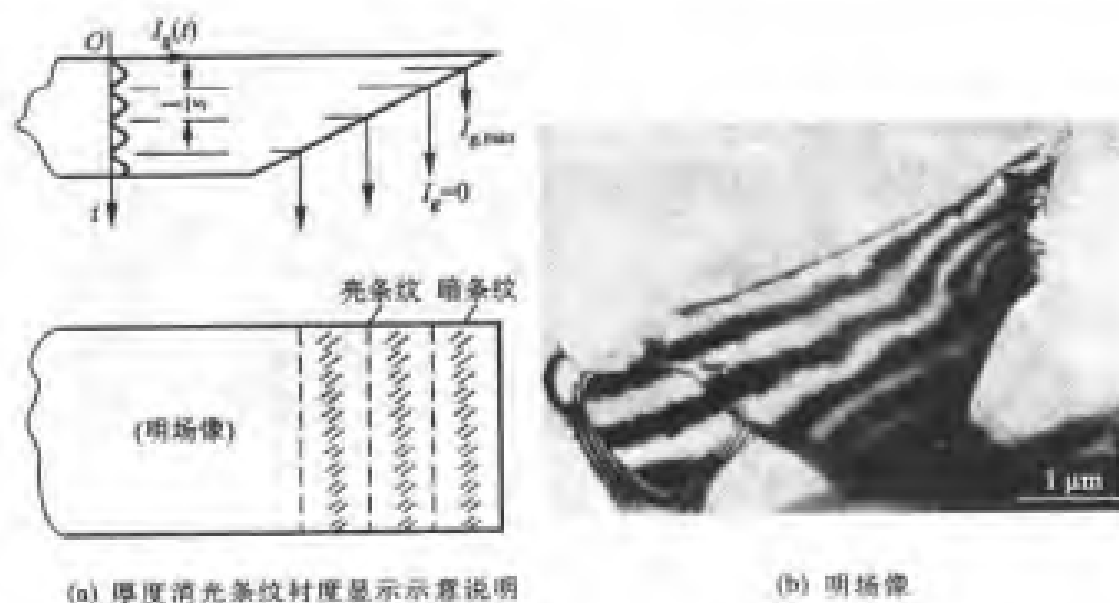
当 s_{eff} 恒定, t 变化, 得到厚度消光条纹的公式:

$$I_g(t) = \frac{1}{(\xi_g s_{\text{eff}})^2} \sin^2(\pi t s_{\text{eff}}) \quad (5.106)$$

对比图 5.50(a)、(b) 两图可知, 随 s 的增大, I_g 迅速下降, 但此时, 明、暗场像的强度仍是互补。图 5.51 为薄膜样品穿孔处的楔形边缘的厚度消光条纹^[6]。如果楔形边缘不仅厚度逐渐变化, 而且弯曲, 如图 5.52(a) 所示,

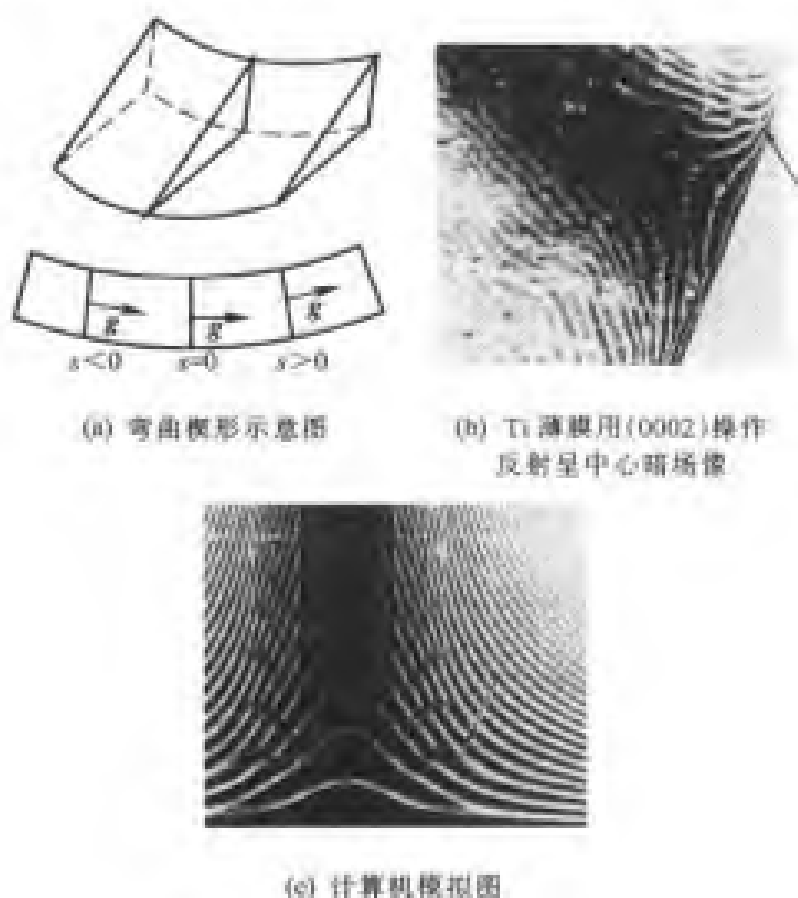
图 5.50 $\omega = 0$ 和 $\omega \neq 0$ 时的厚度条纹强度分布曲线

这使厚度等厚消光条纹在 $s = 0$ 处的间距显著增加, 达到最大值[参见 (5.104) 式], 此时条纹间距等于 ξ_g 。图 5.52(b) 是 Ti 薄膜类似(a)情况下的等厚条纹暗场像(用 g_{max} 成像)。图 5.52(c) 是双束动力学模拟暗场像^[14]。

图 5.51 薄膜样品穿孔处的楔形边缘的厚度消光条纹^[14]

5.3.5 反常吸收效应^[1,13]

上述我们只考虑了入射电子受晶体内原子弹性相干散射的情况, 在双光束条件下, 得到 I_0 和 I_g 随深度的振荡, 而且两者互补, 必须指出, 如果只存在弹性散射, 如图 5.51 所示, 这种深度振荡现象, 不管样品多厚,

图 5.52 弯曲楔形边缘的厚度消光条纹^[14]

均将无限持续下去,即楔形边缘的厚度条纹数目将不受限制.事实并非如此,一般在实验中只能出现为数不多的(小于 10 条纹)的厚度消光条纹,在较厚的区域条纹衬度很快地弱淡,同时保持着大致均匀、相当好的透明度,已被厚区的位错线图像得到证实.这些现象,必须利用动力学理论中关于非弹性散射引起的吸收效应的考虑,才能得到合理的解释.

正如我们所知,晶体内传播的电子波受到样品内原子的非弹性散射是产生吸收的根源.通常,此种吸收应满足指数衰减的规律:

$$I = I_0 e^{-\mu z} \quad (5.107)$$

式中, μ 是样品物质对电子的线吸收系数, I_0 是入射强度, I 是穿透 z 深度后的强度.显然,无论是对透射波还是衍射波,或者对两支布洛赫波,当它们在晶体内传播的过程中,理应受到同样程度的衰减.我们把这种强度均匀衰减的现象称为“正常吸收效应”.正常吸收效应在一定程度上可以用来解释厚度条纹衬度随厚度增大而减弱,因而条纹不能无限多.但无法解释在厚的区域,条纹无法看到,但其透明度却仍然相当好,为此,我们必须

进一步考察晶体内电子波的传播方式.

由(5.83)和(5.88)式可知,两支布洛赫波分别为

$$\begin{aligned} b^{(1)}(\mathbf{r}) &= \cos \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \mathbf{k}^{(1)} \cdot \mathbf{r}) - \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \mathbf{k}'^{(1)} \cdot \mathbf{r}) \\ b^{(2)}(\mathbf{r}) &= \sin \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \mathbf{k}^{(2)} \cdot \mathbf{r}) + \cos \frac{\beta}{2} \exp(2\pi i \mathbf{k}'^{(2)} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (5.108)$$

当晶体位向精确满足布拉格条件时, $\omega = 0$ 或 $\beta = \frac{\pi}{2}$ ($\omega = \cot \beta$), 此时,

(5.82)式变为

$$\mathbf{k}'^{(1)} = \mathbf{k}^{(1)} + \mathbf{g} + \mathbf{s} = \mathbf{k}^{(1)} + \mathbf{g}, \quad \mathbf{k}'^{(2)} = \mathbf{k}^{(2)} + \mathbf{g} + \mathbf{s} = \mathbf{k}^{(2)} + \mathbf{g} \quad (5.109)$$

将(5.109)第一式代入(5.108)第一式,可得

$$b^{(1)}(\mathbf{r}) = -i\sqrt{2} \sin(\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \exp\left[2\pi i \left(\mathbf{k}^{(1)} + \frac{1}{2}\mathbf{g}\right) \cdot \mathbf{r}\right] \quad (5.110)$$

由于衍射晶面大致平行于 z 轴方向, 则 $\mathbf{g}$ 平行于晶体表面, 可选择 x 轴方向使 $\mathbf{g} \parallel \mathbf{x}$, 故 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{g} \cdot \mathbf{x}$, 因此

$$b^{(1)}(\mathbf{r}) = -i\sqrt{2} \sin(\pi g x) \exp\left[2\pi i \left(\mathbf{k}^{(1)} + \frac{1}{2}\mathbf{g}\right) \cdot \mathbf{r}\right]$$

同理可得

$$b^{(2)}(\mathbf{r}) = \sqrt{2} \cos(\pi g x) \exp\left[2\pi i \left(\mathbf{k}^{(2)} + \frac{1}{2}\mathbf{g}\right) \cdot \mathbf{r}\right] \quad (5.111)$$

我们可发现, 两支布洛赫波 $b^{(i)}(\mathbf{r})$ (其中 $i=1, 2$) 的波矢量 $\left(\mathbf{k}^{(i)} + \frac{1}{2}\mathbf{g}\right)$ 平行于衍射晶面, 即它们均是沿 z 轴方向传播, 如图 5.53 所示.

它们的振幅在平行于 x 轴方向分别被调制为正弦和余弦的驻波形式, 这意味着两支布洛赫波的强度:

$$\begin{aligned} |b^{(1)}(\mathbf{r})|^2 &\propto \sin^2(\pi g x), \quad |b^{(2)}(\mathbf{r})|^2 \propto \\ &\cos^2(\pi g x) \end{aligned} \quad (5.112)$$

波函数的平方表示电子波中电子流密度的分布概率. 由(5.110)式和(5.111)式可知:

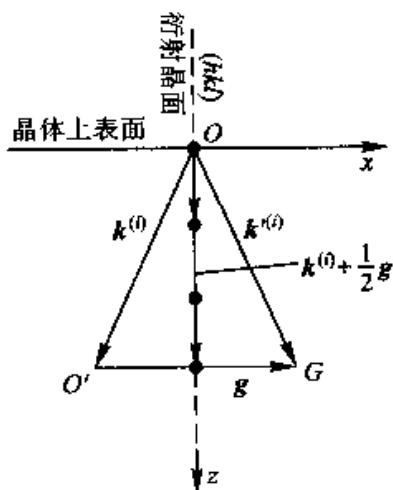


图 5.53 布洛赫波波矢量相对于晶体表面的方向

(1) 两支波具有相同的传播方向,即 $\left(\mathbf{k}^{(i)} + \frac{1}{2}\mathbf{g}\right)$ 沿着衍射晶面的方向.

(2) 第一支波 $b^{(1)}$ 沿 x 方向作正弦调幅,峰值在晶面的中间位置,因此遭受原子非弹性散射较弱,有异常的透射能力;而第二支波 $b^{(2)}$ 沿 x 方向作余弦调幅,峰值在原子面上,因此遭受原子非弹性散射较强,有异常的吸收(反射)作用.

(3) 当 $s_g = 0$ 时,由(5.86)式可知

$$C_0^{(1)} = C_g^{(2)} = \cos \frac{\beta}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$C_0^{(2)} = -C_g^{(1)} = \sin \frac{\beta}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

第一支波 $\left(C_0^{(1)} = \frac{\sqrt{2}}{2}, C_g^{(1)} = -\frac{\sqrt{2}}{2}\right)$ 是不对称的,而第二支波是对称的 $\left(C_0^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2}, C_g^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2}\right)$. 因此,当 $s_g = 0$ 时,这两支波存在明显的对称性差别. 值得指出,实际上当 $s_g \neq 0$ 时,这种对称性差别依然存在,不过没有像 $s_g = 0$ 时那样的明显. 事实上,两支布洛赫波的振幅 $\psi^{(1)}$ 和 $\psi^{(2)}$ 也随晶体的位向发生变化(见图 5.54),由(5.88)式可知

$$\begin{aligned} (1) \text{ 当 } s = 0, \text{ 即 } \omega = 0 \text{ 时, } \beta = \pi/2, \text{ 则 } \psi^{(1)} &= \cos \frac{\beta}{2} = \frac{\sqrt{2}}{2}, \psi^{(2)} = \sin \frac{\beta}{2} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2}, \text{ 即 } \psi^{(1)} = \psi^{(2)} \end{aligned}$$

$$(2) \text{ 当 } s < 0, \text{ 即 } \omega < 0 \text{ 时, } \beta > \pi/2, \text{ 则 } \psi^{(1)} < \psi^{(2)}.$$

$$(3) \text{ 当 } s > 0, \text{ 即 } \omega > 0 \text{ 时, } \beta < \pi/2, \text{ 则 } \psi^{(1)} > \psi^{(2)}.$$

图 5.54 示意说明了在精确的布拉格位置,两支布洛赫波受到同样程度的激发,而当 $s \neq 0$ 时,只有一支波被强烈激发. 特别是当 $s > 0$ 时,由于电子流密度主要集中于易穿透的 $b^{(1)}$ 波中,似乎晶体内存在一个“通道”得以传播得更深,使样品有好的透明度,这称为“异常透射”. 反过来,当 $s < 0$ 时,被强烈激发的 $b^{(2)}$ 波将受到严重的散射,并很快地被吸收,这称为“异常吸收”. 这就是所谓的“电子通道效应”. [扫描电子显微镜中的电子通道花样就是利用这一原理产生的,其中 $s < 0$ 的区域显示为背散射电子信号(在样品上方接收)较强的亮带]. 上述对反常吸收效应已作了定性解释,对其进行表象理论处理来修正动力学方程,可得到与实验结果很好的一致性. 其方法是用虚数项 $\frac{1}{\xi_0} + \frac{i}{\xi_0'}$ 和 $\frac{1}{\xi_g} + \frac{i}{\xi_g'}$ 分别替代动力学方程

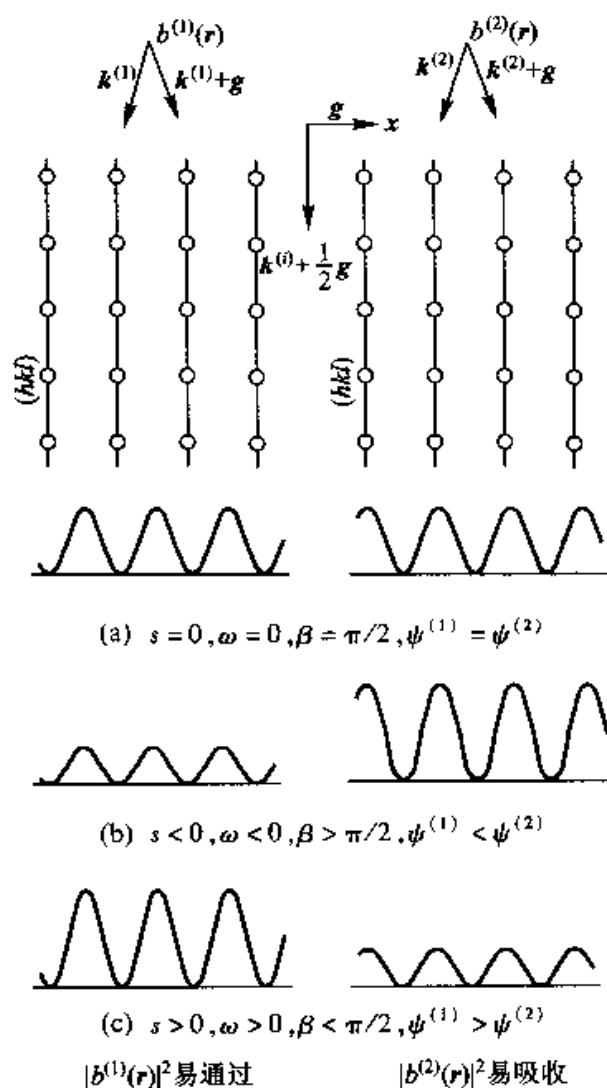


图 5.54 两支布洛赫波的振幅随晶体的位向发生变化

(5.63) 式中的实数项 $\frac{1}{\xi_0}$ 和 $\frac{1}{\xi_g}$, 其结果可很好地解释厚度条纹, 如图 5.55 所示. 图中, (a) $\xi_g/\xi'_g = 0$ (没有吸收), (b) $\xi_g/\xi'_g = 0.05$, (c) $\xi_g/\xi'_g = 0.10$, 实线是明场像, 虚线是暗场像. 在没有吸收时, 两者互补. 在 (c) 中当厚度 t 增加一定程度后条纹的能见度就变差了.

图 5.56 显示出对于厚度 $t = 4\xi_g$ 的晶体, 按双束理论计算出来的弯曲消光轮廓曲线, 图中实线是明场像, 虚线是暗场像. 暗场像对于 $\omega = s\xi_g = 0$ 轴是对称的 (图中对称的一半未画出). 在 (b) 和 (c) 中, 设 $\xi'_0 = \xi'_g$. 注意: 在 (a) 中, 明、暗场互补, 在 (b) 和 (c) 中, 明场是不对称的, 与暗场不互补, 并且 (c) 中振荡振幅随 ω 增大而减小.

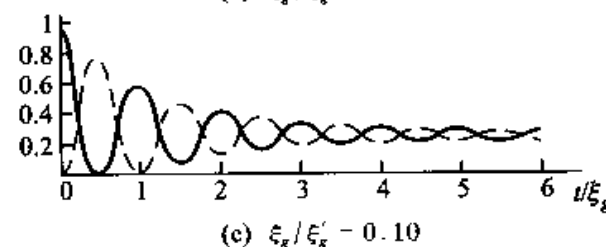
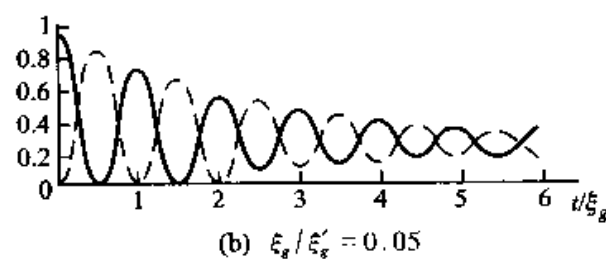
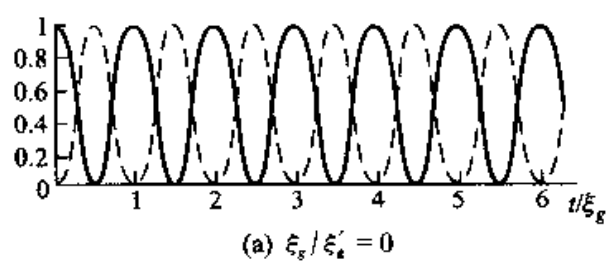
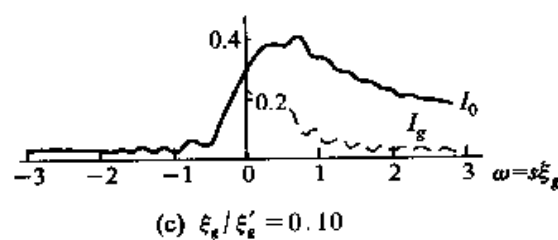
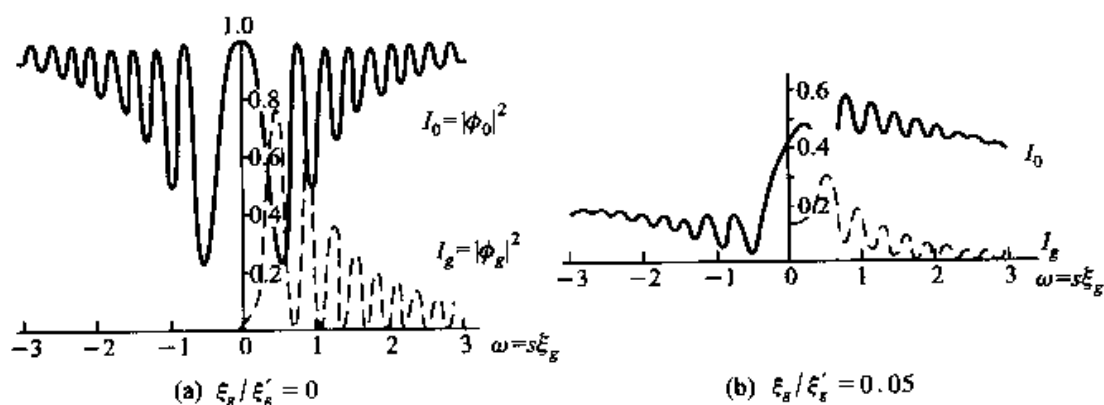


图 5.55 厚度条纹强度分布的计算曲线

图 5.56 双束条件下计算的晶体厚度 $t = 4\xi_g$ 时的弯曲消光轮廓曲线

5.3.6 缺陷晶体衍射动力学方程及其应用^[1,4]

和运动学理论中采用的方法一样,我们把缺陷对晶体的影响归结为柱体内原子由理想位置发生位移 $\mathbf{R}(z)$, 以 $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ 代替 $\mathbf{r}$ 代入(5.63)式得

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g \exp[2\pi i s z + 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}] \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_g + \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0 \exp[-2\pi i s z - 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}] \end{cases} \quad (5.113)$$

引入折射校正,相当于作如下的变换(用"表示)

$$\begin{cases} \phi_0'' = \phi_0 \exp\left(-\frac{\pi i z}{\xi_0}\right) \\ \phi_g'' = \phi_g \exp\left(2\pi i s z - \frac{\pi i z}{\xi_0} + 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}\right) \end{cases} \quad (5.114)$$

对(5.114)式分别求导,并将(5.113)式代入可得

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0''}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g'' \\ \frac{d\phi_g''}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0'' + \left(2\pi i s + 2\pi i \mathbf{g} \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dz}\right) \phi_g'' \end{cases} \quad (5.115)$$

同样,对于明、暗场强度的计算,上述变换没有影响,角标(")可以取消. 这就是缺陷晶体动力学方程的一般形式.

一、高分辨位错弱束暗场像

显然,对(5.115)方程的解,取决于特定缺陷所产生的位移函数 $\mathbf{R}(z)$, 只有少数简单的情况可以得到解析解,对较复杂的缺陷应变场,需借助于数值解. 如果我们令

$$s' \equiv s + \mathbf{g} \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dz} \quad (5.116)$$

则(5.115)式中第二式成为

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0 + 2\pi i s' \phi_g \quad (5.117)$$

这表明图像中缺陷的衬度是由 $\mathbf{g} \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dz}$ 产生,缺陷对衍射像的影响完全在于使某处的偏离矢量 s 值发生变化. 在完整晶体处其值为 s ; 在有畸变处变成 s' . 这个变化的物理意义在于:某处晶面遭受畸变影响,发生了转动,此处晶面与入射束所成的夹角有了改变,在倒空间中就使 s 值变成了 s' .

显然, $\mathbf{g} \cdot \frac{d\mathbf{R}}{dz} = 0$, 则 $s' = s$, 缺陷晶体动力学方程(5.115)与完整晶体动力

学方程一样,此时缺陷衬度消失而不可见。

由(5.116)式可见, $|\Delta s| = |s' - s|$ 越大,缺陷衬度越好。如果我们使完整晶体处的 s 很大,而使某畸变处 $s' = 0$ (即畸变晶面满足布拉格条件),即 $s' = s + g \cdot \frac{dR}{dz} = 0$, 此时 $|\Delta s|$ 很大,可得极高衬度。同时由于 s 很大,完整晶体处的衍射强度很弱,只有在 $s' = 0$ 处很小范围内才能获得可见衬度,这就是由 Cockayne 发展起来的“弱束暗场像”具有好的衬度和高分辨的缺陷像的原因。图 5.57(a) 是位错的传统暗场像不能分辨全位错的分解,但用弱束暗场成像[图 5.57(b)],可清楚地确认全位错已分解为两个不全位错^[12]。另外,由于 s 很大,要使 $s' = 0$, $g \cdot \frac{dR}{dz} = -s$ 的补偿值需要很大,对于一定的 g 和缺陷,只有缺陷核心附近才能获得大的补偿,因此缺陷弱束像的位置比一般中心暗场像更接近实际缺陷位置。

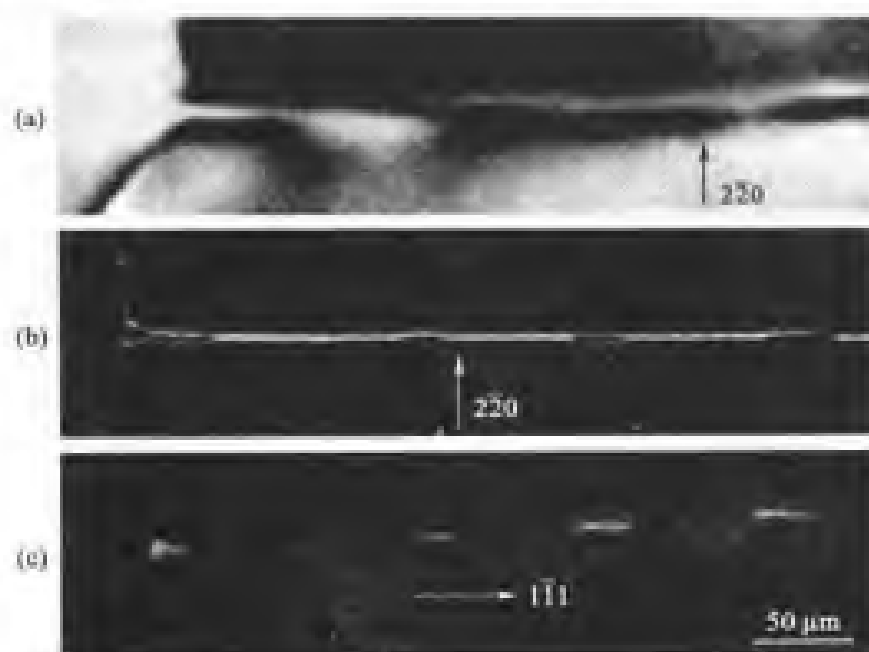


图 5.57 Si 材料中分解位错的衍射像^[12]

(a) 传统暗场像, (b) 和 (c) 为不同操作反射 g 的弱束暗场像

另外需要指出的是,当用弱束暗场成像时,由于偏离矢量 s 很大,倾斜层错的条纹显著增多,如在图 5.58(b) 所示的低层错能的不锈钢中的层错弱束暗场像中,层错条纹远多于双束明场像[图 5.58(a)]中的条纹。这种现象可从衍射运动学理论得到的衍射强度 I_s 随厚度周期性振荡变化,即振荡周期 $t_s = \frac{1}{s}$ 可得到解释,因为 s 增大,振荡周期 t_s 变小,厚度条纹增加。



(a) 双束明场像

(b) 弱束暗场像(采用 $g_{111}/3g_{111}$)

图 5.58 层错双束明场像与弱束暗场像的比较

二、位错的动力学衬度一般特征

位错的动力学衬度可归纳为一些主要特征:

(1) 由于“反常吸收”和“反常透射”的现象使靠近试样上表面处的位错,其明暗场衬度不一定是互补的。

(2) 在接近试样的上下表面处,倾斜位错的上下端部呈现“x”字形衬度特征,如图 5.59 所示的钢中的位错。注意这只是一般衍衬现象,并非实际位错端部存在的曲折起伏。像的强度起伏的幅度,在 $s_g = 0$ 处最大,因此,振荡的周期等于 ξ_g ,由此根据振荡的周次数可估计样品的厚度。

(3) 当 $g \cdot b = 2$ 时,在 $\omega = 0.1$ 时呈双像;但在运动学条件(ω 大)下产生单像,一般 $\omega = 0.1 \sim 1.0$ 之间,而当 $\omega = 0.1$ 时呈双像。

(4) 位错像的宽度,当 $s_g \approx 0$ 时最宽,高达 $\xi_g/3$,弱束像的宽度约为 $\xi_g/30$,应用弱束暗场技术观察,像宽可减至 1.5 nm 左右。

图 5.59 钢中呈现“ λ ”字形衬度特征的位错

三、层错像衬特征^[4,6]

1. 倾斜层错条纹衬度的分布特征

与样品表面平行的层错,其动力学理论计算的衬度特征与运动学计算结果没有明显的差异,其衬度仍是均匀的,其强度或高于完整晶体部分,或低于完整晶体部分,取决于层错在晶体中的深度.更多晶体的层错是倾斜于样品表面,其动力学及考虑吸收时的衬度有以下特点.

接近样品(晶体)上下表面的层错条纹强度高而清晰,接近样品中心部位的条纹不清晰,接近于均匀衬度(见图 5.21).上述特点可以用两支布洛赫波吸收不同加以定性解释,如图 5.60 所示.

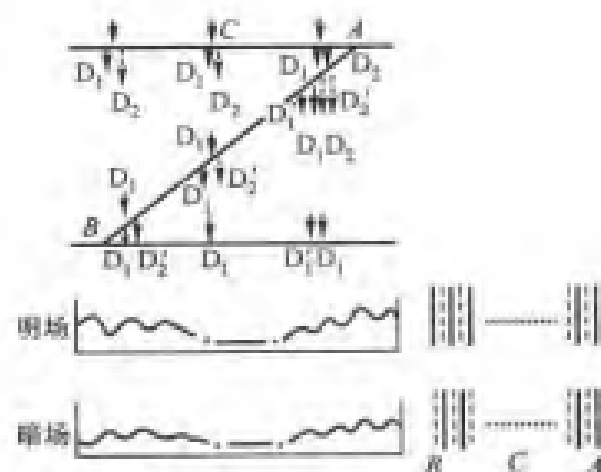


图 5.60 用布洛赫波方法解释倾斜层错的衬度特征,倾斜层错对电子波的吸收
虚线箭头表示该支波遭到严重吸收

选取三个典型位置:左、中、右.左侧选定上部晶体较厚处,右侧选定下部晶体较厚处,中部选上下两部分晶体等厚处.前已指出,两支布洛赫波在晶体中的性质是不同的,第一支布洛赫波“异常透射”,第二支布洛赫波“异常吸收”.以此为基础讨论三处情况.

左(B 处):第二支波吸收严重,并经过了上部分晶体较长距离,达到 B 点(下表面上方)时,强度消耗殆尽,余下的只有 D_1 及由它发生带间(层错面)散射所产生的 D'_2 (其方向与 D_2 相同,波长与 D_2 接近),达到下表面并由此出射.由于 D_1 和 D'_2 波长不同而产生“拍”,由此产生层错的等厚条纹.

右(A 处):层错面以上的晶体很薄,故入射束在上半部晶体中激发的 D_1 、 D_2 能视为无吸收地传播到靠近层错面,经过层错面后由带间散射面成为四支波: D_2 、 D'_2 、 D_1 、 D'_1 (D_1 产生 D'_2 , D_2 产生 D'_1).在向下半部晶体纵深传播时,就只剩下 D_1 和 D'_1 了,它们的干涉产生等厚条纹.衍射动力学计算表明, A 处的明、暗场衬度相同, B 处的明、暗场衬度互补.

中间(C 处):只有 D_1 到达层错面,它激发出 D'_2 ,因受到下半部吸收,达到底部时,近似等于零,出下表面时,只剩下 D_1 了.这时,层错中央部分衬度应有强度较均匀的带,但实际上还常观察到一些衬度的现象.

2. 倾斜层错条纹的分叉

布克(Booker)曾用计算机模拟方法研究了层错条纹衬度随试样厚度变化而变化的情况.图5.61是他计算的结果.此图相应于 $\alpha = \frac{2\pi}{3}$, $s = 0$,

$\xi_g/\xi'_g = 0.035$ [其中 $\xi_g^{(-1)} = \frac{2mt}{h^2|x|}\Omega'_g$, $\Omega'_g(r)$ 是晶体势的虚部,与实部 $\Omega_g(r)$ 有相同的对称性, ξ'_g 称为“吸收距离”或“吸收长度”,一般认为 $\xi'_g \approx 10\xi_g$].研究表明,当 $\alpha = \pm \frac{2\pi}{3}$,且试样足够厚时,层错条纹有如下特点:

随着膜厚的渐强,在条纹带中心部分出现新的条纹,每两根新增条纹之间的区域,相当于一个 ξ_g 的变化.

惠兰(Whelan)和赫什(Hirsch)研究了无吸收时面心立方晶体中的层错条纹,他们计算了条纹的周期随晶体厚度 t 和偏离参量 ω 的变化情况.如图5.62所示.计算结果表明:当固定 ω 而改变 t [图5.62(a)]或固定 t 而改变 ω 时[图5.62(b)],层错条纹均发生分叉现象,分叉处强度由强变弱或由弱变强.

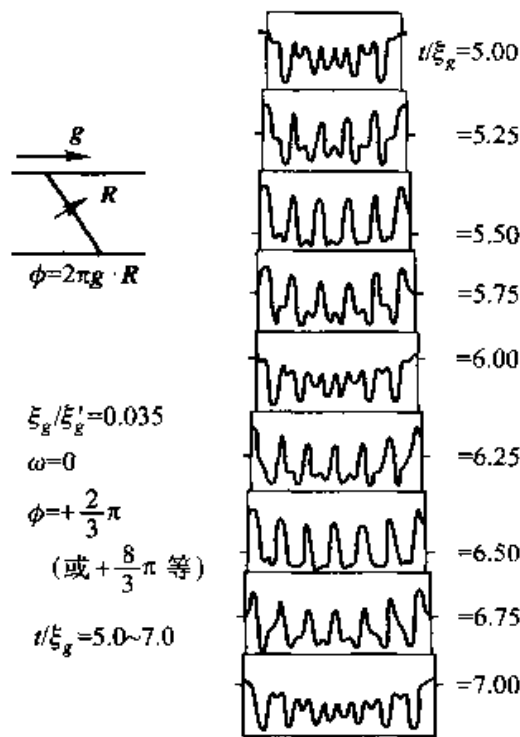


图 5.61 当 $\alpha = 2\pi/3$ 和 $s = 0$ 时层错条纹衬度随试样厚度变化的情况
厚度是用 t/ξ_g 的比值表示的

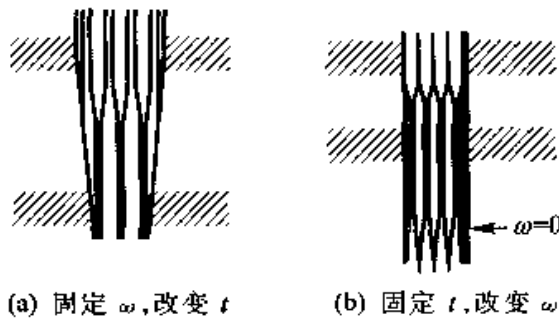


图 5.62 各因素对层错条纹形貌的影响(不考虑吸收)

3. 倾斜层错条纹明、暗场衬度的对应关系

由层错衬度动力学理论计算表明(图 5.63):

当 $\alpha > 0$, 明暗场像的首、末(顶、底)条纹衬度相同, 同为亮, 互补性只在另一侧保持; 对于 $\alpha < 0$, 明暗场像的首末条纹衬度仍相同, 只是同为暗, 互补性也在另一侧出现. 正如前已指出, 通过明、暗场像衬度的对比, 由此可确定层错的性质(内禀和外禀)和首末条纹(见表 5.3).

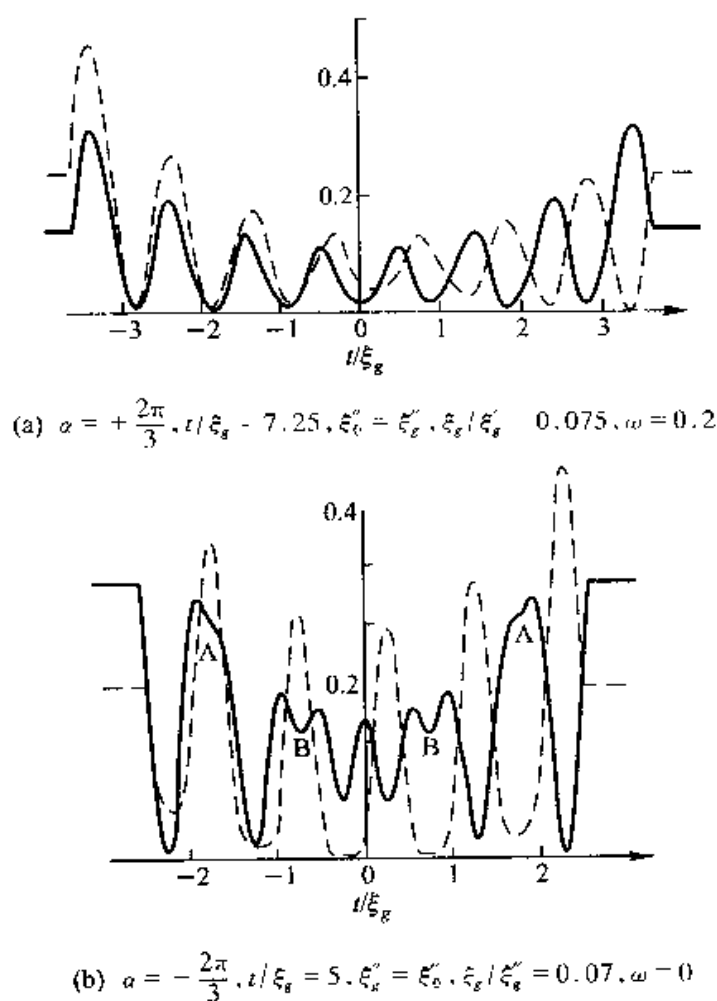


图 5.63 计算的层错条纹衬度轮廓

实线表示明场,虚线表示暗场

5.3.7 缺陷晶体衍衬像的计算机模拟及其应用^[16-20]

上述的晶体缺陷“不可见判据”主要适用于弹性各向同性或弱的各向异性晶体中的螺位错和刃位错的鉴别. 对于强的各向异性晶体中缺陷(包括混合位错)的可靠鉴别必须借助计算机模拟技术. Head 等在 1972 年出版的《Computed Electron Micrographs and Defects Identification》专著^[16]中详细地描述了他们开发的缺陷图像模拟技术的原理和方法.

在这种技术中,位错周围的位移场是应用线性各向异性弹性理论,因此能更好地呈现真实晶体中的缺陷. 然而位移是针对具体晶体中的位错通过数值解获得. 用计算机模拟图像确定缺陷的步骤如下. 首先用若干各操作反射拍摄不同晶体位向下未知缺陷的衍衬像,然后根据衍衬像获得

的信息,猜测可能的缺陷类型,以此作为输入数据获得在实验相同条件下的理论计算的模拟图像,如果对理论和实验图像匹配与某种猜测相当符合,那么这种缺陷就被鉴别. Head 等首先引用双束动力学方程对缺陷的明场像进行模拟.

当不全位错分解宽度很小时,往往需使用弱束暗场技术观察位错的特征,由于 Head 等发展的计算机图像模拟仅考虑双束条件下的明场像模拟,故通常不能用于缺陷的弱束暗场像的模拟. 在弱束暗场的实验条件下,与爱瓦尔德球相交的衍射斑点(即倒易阵点,如 $g/3g$ 弱束条件下的 $3g$ 斑点)远离透射束,其强度远大于用以成像的 $1g$ 衍射束(弱束)并为多束条件,故不满足双束和强衍射条件.

Stadelman 和 Schaublin^[17]等在 1993 年基于 Head 的工作开发了可以用于计算模拟 1~4 重分解不全位错且包含两个以上的多束计算机图像模拟技术^[17],使位错像模拟有了进一步的发展.

下面将对缺陷图像模拟理论和方法进行简介.

一、原理^[17]

为了计算电子束在有缺陷晶体中的传播,Head 等应用衍射动力学理论对位错进行衬度计算. 晶体中某点的错配势 $V(r)$ 可以写成傅里叶级数

$$V(r) = \frac{h^2}{2m_e} \sum_g [U_g \exp(-2\pi i g R(r))] \exp(2\pi i g \cdot r) \quad (5.118)$$

式中 m_e 为电子质量, h 为普朗克常数, $R(r)$ 是描述晶体缺陷周围的位移场,式中求和是对所有倒易矢量 g , 因此,薛定谔波动方程为

$$\nabla^2 \psi(r) + \left(\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \right) [E + V(r)] \psi(r) = 0 \quad (5.119)$$

式中 $\psi(r)$ 是电子在缺陷晶体中运动的波函数. 薛定谔方程解的形式为

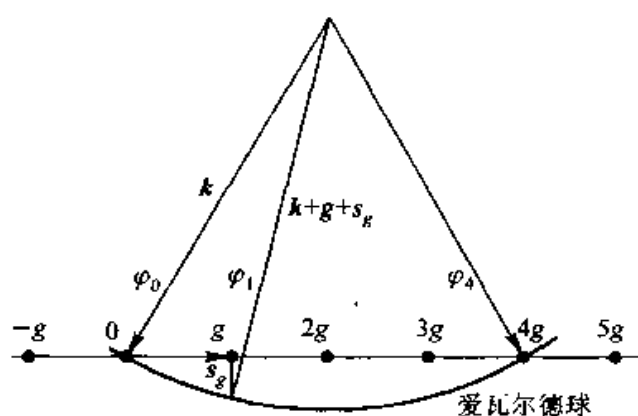
$$\psi(r) = \sum_g \varphi_g \exp(2\pi i (k + g + s_g) \cdot r) \quad (5.120)$$

式中 φ_g 函数与经样品射出的各电子有关(包括透射束和各衍射束). 透射电子显微像的衍射强度 I 简单地表示为

$$I = \psi_g(r) \cdot \psi_g^*(r)$$

图 5.64 为弱束暗场操作下倒易空间中各电子束间的关系. k 为透射束方向, g 为倒易矢量, s_g 为偏移矢量, $(k + g + s_g)$ 为 g 的衍射方向. 沿 $(k + g + s_g)$ 方向取一个坐标 η_g , 将 $V(r)$ 和 $\psi(r)$ 代入薛定谔方程, 可得

$$\frac{\partial \varphi_g(r)}{\partial \eta_g} \approx \sum_h \frac{\pi i}{\xi_{g-h}} \varphi_h(r) \exp[2\pi i (h - g) R(r) + 2\pi i (s_h - s_g) \cdot r] \quad (5.121)$$

图 5.64 $1g/4g$ 弱束条件倒易空间示意图

沿 η_z 方向对上式进行积分求解是很难获得解析解的. 为了简化起见, 使用柱体近似, 允许积分对于所有电子束均沿相同方向 (即 $\frac{\partial}{\partial \eta_z} = \frac{d}{dz}$), 从而可以将上式简化成一个矩阵形式

$$\frac{d\phi(r)}{dz} = M\phi(r) \text{ 其中 } \phi(r) = \begin{bmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \vdots \\ \varphi_n \end{bmatrix} \quad (5.122)$$

而 M 则是一个对称矩阵

$$\begin{vmatrix} A & A_1 & \cdots & A_i & \cdots & A_n \\ A_1 & B_1 & & & & \\ \vdots & & \ddots & & C_y & \vdots \\ A_i & & & B_i & & \\ \vdots & & C_y & & \ddots & \\ A_n & \ddots & \cdots & & & B_n \end{vmatrix} \quad (5.123)$$

其中 $A = -\xi_1/\xi'_0$, $A_i = i\xi_1(1/\xi_i + i/\xi'_i)$, $B_i = \{-\xi_1/\xi'_0 + 2is_0\xi_1 + 2\pi i \frac{d(g_i \cdot R(r))}{dz}\}$, $C_y = i\xi_1(1/\xi_{i-y} + i/\xi'_{i-y})$. ξ_i 是消光距离, ξ'_i 是与 ξ_i 相

关的一个与材料吸收有关的吸收常数.

方程(5.122)表明任何一个电子束的求导是所有电子束的组合, 每个电子束的贡献有基本参数矩阵(5.123)来权重的. 从微分方程组

(5.122)的联立解可计算出缺陷晶体的电子透射束和 ψ_1 至 ψ_n 各衍射束。

二、图像计算程序进行简介^[18]

图像计算程序采用 Fortran77 语言编制. 程序组成见图 5.65, 其中主程序的“获得的实验数据”部分为模拟参数的输入, “BU1”部分输入与样品的晶体结构类型, 原子占据位置坐标, 透射电子显微镜的加速电压等有关材料晶体学方面的数据, “FOREMS”程序计算各衍射束的消光距离, 确定输入图形的区域以及它与柏氏矢量 b , 衍射矢量 g , 电子束方向 B 以及薄膜法线方向 FN 之间的关系, “CUFOUR”程序用于多束(含双束)位错衍衬动力学方程的求解, “TV3”及“PR3”根据“CUFOUR”计算的衬度结

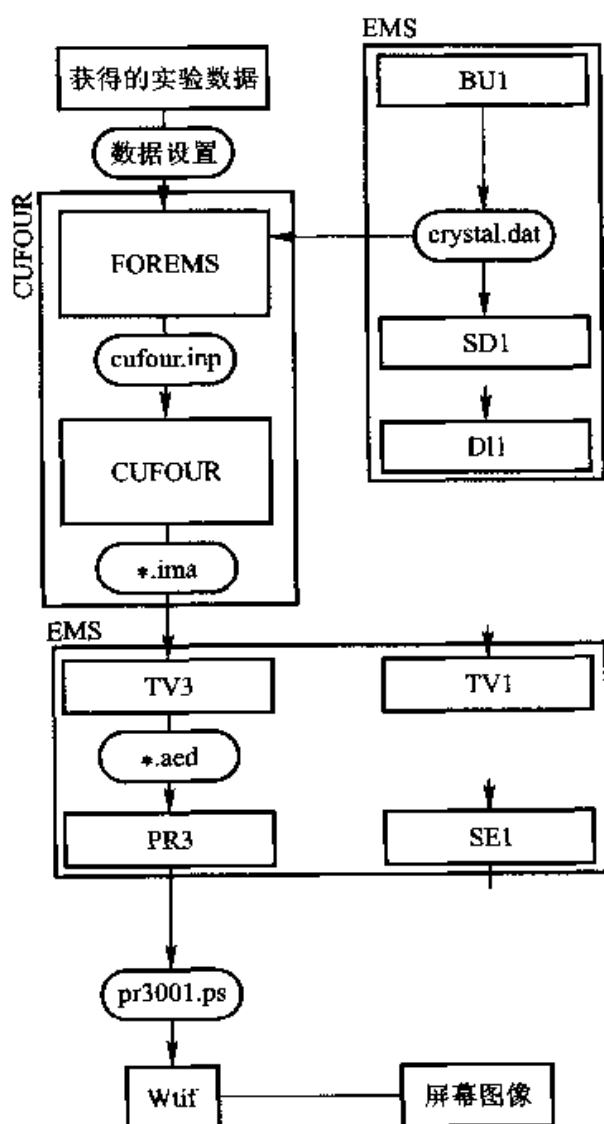


图 5.65 图像模拟程序示意图

果产生一个二进制的,用在 qms 系列打印机的输出文件。“Wtif”是用 C 语言编制的程序,它将“PR3”产生的文件转换成荧屏显示的具有 256 等级灰度的计算图像,而且可在各类打印机上输出。

三、应用举例^[18-20]

下面将以 $L1_2$ 型 $Al_{67}Mn_8Ti_{25}$ 合金经 2% ~ 3% 压缩形变后的位错为例,对其可能的两种分解方式(SISF 和 APB)分别进行双束明场像和多束的弱束暗场像进行模拟。

计算机模拟位错衍衬像所需参数主要有:

① C_{11} 、 C_{12} 、 C_{14} 是弹性各向异性参数,可通过查手册获得。 $L1_2$ 型 Al_3Ti 合金的 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{14} 分别为 1.77、0.77 和 0.85。

② LU、SH 分别是位错线方向指数和分解面指数,可由传统的迹线分析方法获得。

③ LG 是操作反射指数,直接由衍射花样得到。

④ CG 是与 s_g 有关的指数,由菊池线的位置确定。例如,在严格的 $1g/3g$ 弱束条件下,操作反射为 g_{111} 时,菊池线亮线位于 g_{333} ,此时,CG 的输入为 3,3,3,图中标为 $g(3g)$,前一个 g 表示模拟计算的是 g 衍射束的强度,即暗场像,而 $(3g)$ 表示为 $1g/3g$ 弱束条件。同样,表示严格双束条件下的明场像,用 $0(g)$,其中 0 表示计算的是透射束强度,即明场像,而 (g) 表示为 $s_g = 0$ 。在对实际的衍衬照片进行模拟时,菊池线位置根据实际情况而定。

⑤ B 是入射束方向指数,由前述的系统倾转法来确定,精度要求小于 1° 。

⑥ FN 是膜面法线指数,采用系统倾转法确定,精度要求小于 3° 。

⑦ ξ_g 、 ξ'_g , 是消光距离。

⑧ t 是膜厚,用位错衍衬像的振荡次数法来估计,以 ξ_g 为单位。

在输入数据时,应注意以下五个问题:

① 位错线方向 LU 与膜面法线应成锐角。

② FN 与电子束方向 B 应成锐角。

③ B 不能平行 LU。

④ B 应垂直于操作反射矢量 LG。

如果实际输入数据与上述条件不符,计算机将拒绝计算。

1. 位错明场像的计算机模拟

具体步骤是,首先在加速电压为 100 kV 的 JEM 100 - CX 透射电子显微镜下观察样品,选择合适的视域对某一根位错在不同的操作矢量下成像,通过上述方法获得模拟参数,调试并进行模拟计算,具体描述如下。

合金经室温变形后的样品用衍衬方法分析其位错的性质,透线分析和衬度表明(图 5.66 和表 5.9);图 5.66 中超位错的位错线方向为 $[011]$,位错分解面为 $(11\bar{1})$,柏格斯矢量为 $[\bar{1}10]$,其分解为 $\frac{a}{3}\langle 112 \rangle$ 型超不全位错(超偏位错, SISF),中间为超内禀层错,即 $a[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{3}[\bar{2}1\bar{1}] + \text{SISF} + \frac{a}{3}[\bar{1}21]$. 用弱束暗场成像测定其分解宽度(sep)约为 13 nm. 采

(a) $[110]$ 晶带(b) $[211]$ 晶带(c) $[111]$ 晶带图 5.66 室温变形超位错衬度分析的 TEM 图像^[20]

用系统倾转法测定膜面法线方向: $[587, 786, 202]$. 对应于不同操作 g 的电子束方向 B 列在表 5.10 中.

表 5.9 不全位错在不同类型 g 下的 $g \cdot b$ 值以及它们的观察衬度

g	$1/3[\bar{2}1\bar{1}]$		$1/3[121]$		图 5.66
	$g \cdot b$	观察值	$g \cdot b$	观察值	
$1\bar{1}1$	$-4/3$	可见	$-2/3$	不可见	(a)
$\bar{1}11$	$2/3$	可见	$4/3$	不可见	
131	-2	可见	-2	可见	(b)
220	2	可见	2	可见	(c)
$00\bar{2}$	$2/3$	可见	$-2/3$	不可见	
$1\bar{1}\bar{3}$	0	不可见	-2	可见	

通过输入模拟数据,模拟了 $[110]$ 、 $[111]$ 和 $[211]$ 三个晶带中不同操作反射条件下的位错明场像,由此表明,两种不同分解方式的偏位错衍衬像特征通过计算机模拟方法能有效地鉴别. 图 5.67 列出了四种不同类型操作反射 g 的衍衬像和对应两种不同分解方式的模拟像. 显然,按超点阵内禀层错 SISF 方式分解匹配得更好,各图中的模拟参数列于表 5.10 中. 在模拟中,仅调节偏离参量 w 值. 通过模拟分析进一步确定,该合金超位错在室温变形中,其分解方式是 SISF,而不是 APB. 在图像模拟中,由于按 SISF 方式分解的两个不全位错的 Burgers 矢量是不同的,因此,交换两不全位错的先后位置,将产生不同的图像衬度特征. 图 5.68 的模拟参数与图 5.67(b) 中 SISF 模拟像完全相同,仅改变两偏位错输入的次序,但它的衬度特征与图 5.67(b) 中 SISF 完全不同,因此在模拟时还应注意两者的相对位置.

表 5.10 计算机模拟参数

g	B	ξ_g	w	t	sep	$\mathcal{H}$	图
$1\bar{1}1$	627,766,139	55.7	0.285	6.60	0.18	0.065	5.67(a)
$00\bar{2}$	803,596,0	66.1	0.338	4.05	0.15	0.085	5.67(b)
$\bar{2}02$	533,658,533	101.9	0.522	3.01	0.10	0.095	5.67(c)
$1\bar{1}\bar{3}$	785,646,39	125.0	0.840	3.00	0.08	0.12	5.67(d)

注: ξ_g 的单位是 nm; $w = s\xi_g$; 厚度 t 和位错分解宽度的单位是 ξ_g ; $\mathcal{H}$: 反常吸收系数.

sep 大小对图像衬度也有重要的影响. $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 有序合金室温变形

时的位错分解宽度很小,因此考虑两不全位错的交互作用对正确认识位错图像特征和鉴别位错性质具有特殊意义. 我们的研究表明,两个靠近的不全位错本身衬度是一强一弱,如图 5.67(c) 中 SISF 所示,其衬度判据 $g \cdot b_1 = 0, g \cdot b_2 = 2$ (SISF 方式). 如果增大图 5.67(c) 中 SISF 的 sep , 设置 $sep = 1\xi_p$, 此时两远离的偏位错仍在图像衬度上显示出一强一弱,说明位错的交互作用基本上没有改变原有的衬度特征;但另一情况是两不全位错本身衬度是强的,如图 5.67(c) 中 APB 方式柏格斯矢量,其衬度判据值 $g \cdot b_1 = g \cdot b_2 = 1$ (APB 方式), 如果设 $sep = 1\xi_p$, 此时两个远离的不全位错显示出几乎相等的图像衬度,说明位错的交互作用减弱了它们的

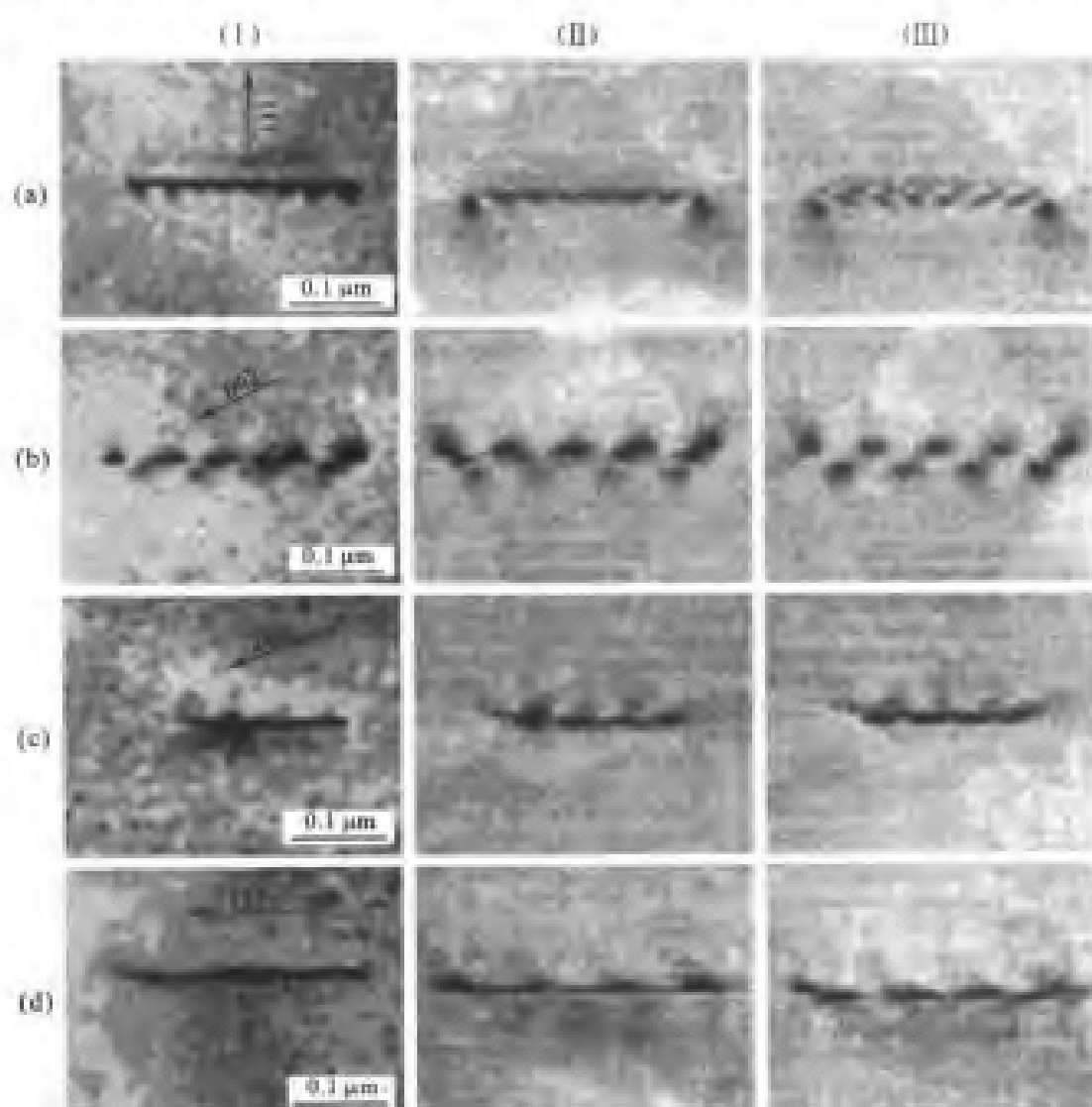


图 5.67 四种不同类型 g 的超位错的明场像及模拟像^[20]

(I) 明场像 (II) APB 分解方式的模拟 (III) SISF 分解方式的模拟

(a) $g = \bar{1}\bar{1}1$ (b) $g = 00\bar{2}$ (c) $g = 20\bar{2}$ (d) $g = 11\bar{3}$

衬度。除此之外,我们还发现,当两个不全位错靠近时衬度增加,远离时呈现弱的衬度,例如图 5.69 模拟像,除了 $sep = 1\xi_p$ 外,其余模拟参数与图 5.67(b)中 APB 方式相同,显示出随 sep 的增大而减弱。更有意义的是,当两不全位错靠的越近,SISF 和 APB 两种分解方式的位错衍衬像特征越接近,几乎与[110]全位错衍衬像相同,当分解宽度约小于 5 nm 时,难以用模拟方法来区别两者。

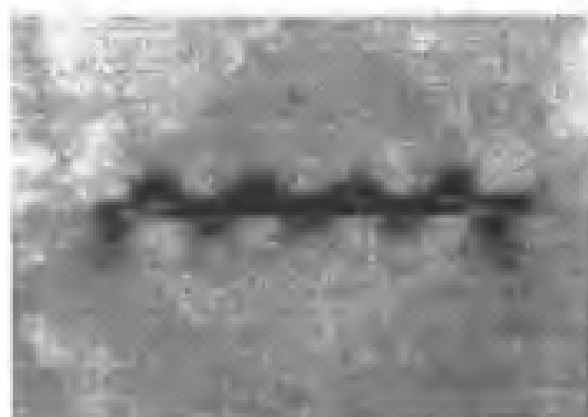


图 5.68 改变图 5.67 II b 两偏位错输入次序后的 SISF 模拟像

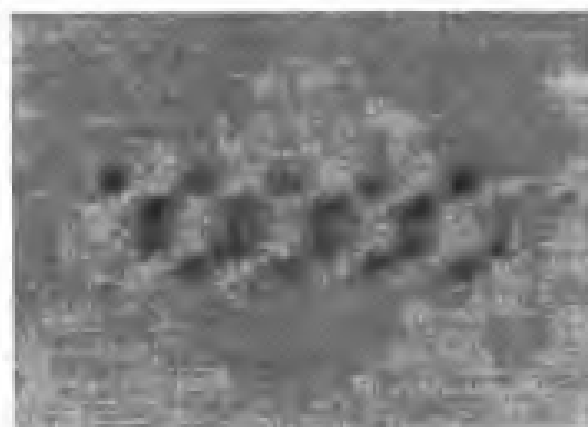


图 5.69 增大图 5.67 II c 中分解宽度至 $1\xi_p$ 后的 APB 模拟像

值得指出的是,为了保证模拟所需的位错衍衬像具有明显的振荡特征,我们采用较小的偏离矢量。在采用双光束明场时,由于用中心斑点成像,双光束($0, g$)以外任何其他衍射强斑点的出现都会影响衍衬图像的特征,从而有可能导致分析错误。因此明场成像的双光束条件较暗场更严格。位错像的计算机模拟参数近 20 个,为了减少人为的随意性,需满足至

少有三幅以上图像很好的匹配;参数调试值应尽可能接近测量值.

2. 位错弱束暗场像的计算机模拟^[18].

为了进一步确定 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金中位错的分解方式,张津徐对图 5.66 中的位错弱束暗场像进行了模拟.模拟参数列于表 5.11 中,模拟的结果示于图 5.70 中.可以看到,以 $g = [1\bar{1}1]$ 成弱束暗场像时该位错的 TEM 观察为单根位错像.另一根不全位错的衬度经计算属不可见[图 5.70(a)].以 SISF 分解的计算机模拟结果为一强一弱两不全位错[图 5.70(b)],而以 APB 分解的计算机模拟则为两相当强度的位错线[图 5.70(c)].在以 $g = [1\bar{3}1]$ 成像时,所选位错 TEM 照片为一强一弱两不全位错像[图 5.70(d)].虽然以 SISF 或 APB 分解的计算机模拟均为一强一弱,但仔细观察图像特征,可以发现它们的不同之处. SISF 分解模拟图像中那根弱衬度不全位错振荡图像是均匀等距离的[图 5.70(e)],而以 APB 分解的则是强弱不均的[图 5.70(f)].对比之下,所选位错以 SISF 分解可能性为大.然而,在 $g = [\bar{2}20]$ 成像条件下,无论位错以两者之一的何种方式分解,计算机模拟结果却是一样的[图 5.70(g)(h)(i)].归纳三种不同衍射 g 的实验和模拟结果,有理由认为 $\text{Al}_{67}\text{Mn}_8\text{Ti}_{25}$ 合金中位错的分解是 SISF 方式.需要指出的是,由于某些衍射条件下(例如,两种分解方式下 $g \cdot b_p$ 值相等),有时两种不同方式分解的不全位错 TEM 模拟像特征完全一样(如上述的 $g = [\bar{2}20]$),难以区分.因此在确定位错分解方式时,为作出正确判断,多选一些衍射条件进行模拟是必要的.

表 5.11 计算机模拟像图 5.70 的输入参数

弹性模量	$C_{11} = 1.77, C_{12} = 0.77, C_{44} = 0.85$
膜法线	292, 393, 101
位错线方向	0, 1, 1
分解面	1, 1, -1
分解宽度	10 nm

$g \cdot b$					B
g	SISF - type		APB - type		
	$b_1 = 1/3[\bar{2}1\bar{1}]$	$b_2 = 1/3[\bar{1}21]$	$b_1 = 1/2[\bar{1}10]$	$b_2 = 1/2[\bar{1}\bar{1}0]$	
$[1\bar{1}1]$	-4/3	-2/3	-1	-1	1, 1, 0
$\{1\bar{3}1\}$	-2	-2	-2	-2	2, 1, 1
$[\bar{2}20]$	2	2	2	2	1, 1, 1

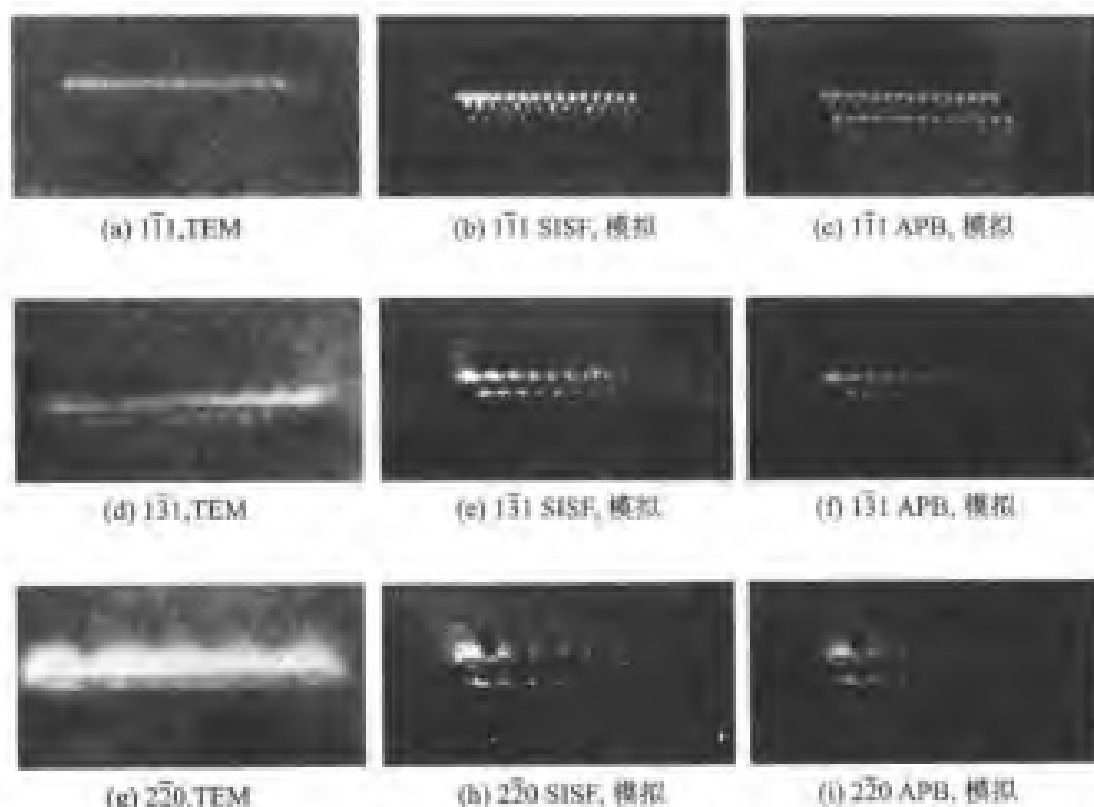


图 5.70 室温变形 2% ~ 3% $\text{Al}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ 合金中分解位错的实际弱束 TEM 照片及相应假设为 SISF 或 APB 分解的计算机模拟图像^[11]

参考文献

- [1] 陈世朴, 王永瑞. 金属电子显微分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982
- [2] Thomas G, Goringe M J. Transmission Electron Microscopy of Materials[M]. New York: A Wiley - Interscience Publication, 1979
- [3] 进藤 大辅, 平贺 贤二, 刘安生, 译. 材料评价的高分辨电子显微方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998
- [4] 黄孝琰. 电子显微镜图像分析原理和应用[M]. 北京: 宇航出版社, 1989
- [5] 刘文西, 黄孝琰, 陈玉如. 材料结构电子显微分析[M]. 天津: 天津大学出版社, 1989
- [6] 唐汝钧. 物理金相卷[M] // 杜立丰. 机械工程材料测试手册. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1999
- [7] Gevers B, Art A, Amelinckx S. Electron Microscopic Images of Single and Intersecting Stacking Faults in Thick Foils [J]. Phy. Stat. Sol., 1963, 3:1563
- [8] 格铃, 成咏华, 陈世朴. 18Cr₂Ni₂W4 钢高温淬火组织中残余奥氏体的透射电镜观察[J]. 理化检验(物理分册), 1982, 18: 3

- [9] Rong Yonghua, Guo Yongxiang, Hu Gengxiang. Characterization of $M_{23}C_6$ carbides precipitated at grain boundaries in a superalloy[J]. *Metallography*, 1989, 22:47
- [10] Wu Xiaohua, Rong Yonghua, Chen Shipu, et al. Dissociation of dislocations in $Al_{67}Mn_8Ti_{25}$ deformed at ambient and high temperatures[J]. *Scripta Metall. Mater.*, 1993, 28:1519
- [11] Zhang YL, Jin XJ, Rong YH, et al. On the $t \rightarrow m$ martensitic transformation in Ce-Y-TZP ceramics[J]. *Acta Mater.*, 2006, 54:1289
- [12] Wen Chunsheng, Chen Zi, Huang Baoyu, et al. Nanocrystallization and magnetic properties of Fe-30Ni alloy by surface mechanical attrition treatment[J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2006, 30A:1413
- [13] Hirsch P, Howie A, Nicholson R B, et al. *Electron Microscopy of Thin Crystals*[M]. London: Butterworths, 1967
- [14] Marc De Graef. *Introduction to conventional transmission electron microscopy* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003
- [15] Zhou Jin, Liao Xiaozhou, Vicki J. Keast. Cockayne, *Advanced Transmission Electron Microscopy Characterization of Semiconductor Quantum Structures*[M] // Balandin A A, Wang K L. *Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices*. New York: American Scientific Publisher(in press)
- [16] Head A K, Humble P, Clarebrough L M, et al. *Computed Electron Micrographs and Defect Identification*[M]. Amsterdam: North-Holl and Publishing Company, 1973
- [17] Schaublin R, Stadelmann P. A method for simulating electron microscope dislocation images[J]. *Materials Science and Engineering*, 1993, 164A:373
- [18] 张津徐, 戎咏华, 胡廣祥. 复杂位错 TEM 分析的计算机图象匹配技术[J]. *上海交通大学学报*, 1998, 32:32
- [19] Rong Yonghua, Wu Xiaohua, Chen Xiaofu, et al. TEM and Computer Images Simulation Studies on Dissociation of Superdislocation in $L_{12}Al_3Ti$ Alloy[J]. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1995, 364:1221
- [20] 戎咏华, 吴晓华, 陈小夫, 等. L_{12} 型 Al_3Ti 合金室温变形超位错的分解及计算机图象模拟[J]. *金属学报*, 1995, 31:294

第六章 高分辨和高空间 分析电子显微术

6.1 高分辨电子显微术

分析电子显微镜利用高能电子束照射样品来激发各种信号,运用各种成像和检测方法来获得试样中微小区域的化学成分、晶体结构和组织形态的信息.因此,分析电子显微镜具有如下特点:

- (1) 具有传统 TEM 特点:选区电子衍射、衍衬成像、高分辨结构像;
- (2) 纳米衍射和会聚束衍射,获得纳米尺度区域的三维晶体学信息;
- (3) 采用 X 射线能谱仪或电子能量损失谱仪可对纳米尺度的微区进行元素的定性和定量分析;
- (4) 若配有扫描电子显微镜功能,可使电子束对样品逐点扫描,可观察扫描透射像,二次电子像、背散射电子像,采用 X 射线能谱仪或电子能量损失谱仪可获元素的线分布和面分布图;
- (5) 对真空度要求高,尤其用场发射电子枪(FEG).

高分辨电子显微术(HREM: high resolution electron microscopy)是一种基于相位衬度原理的成像技术.入射电子束穿过很薄的晶体试样,被散射的电子在物镜的背焦面处形成携带晶体结构的衍射花样,随后衍射花样中的透射束和衍射束的子干涉在物镜的像平面处重建晶体点阵的像.这样两个过程对应着数学上的傅里叶变换和逆变换.

6.1.1 傅里叶变换与卷积理论

一、傅里叶变换^[1]

由电子枪发射的电子,在真空中行走时可视为波矢 $k(2\pi/\lambda)$ 的平面波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$,当其入射到试样上将发生散射,试样对平面波的作用以 $q(x,y)$ 函数表示,如图 6.1 所示.

从试样上的 (x,y) 点到距离 r 的 (s,t) 点的散射振幅可表示为

$$G(s,t) = c \iint q(x,y) \frac{\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}{r} dx dy \quad (6.1)$$

式中 c 为常数.相对试样大小而言,观察处远离试样,因此满足夫琅禾费

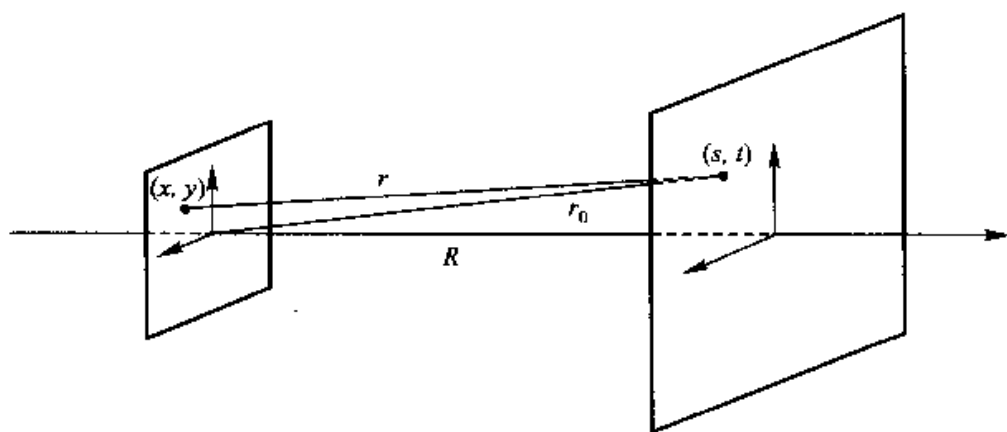


图 6.1 电子散射示意图

(Fraunhofer)衍射条件,故(6.1)式表示出散射波具有球面波的形式. 由于 $R \gg x, y$, 因此可作如下近似处理:

$$r = [R^2 + (s-x)^2 + (t-y)^2]^{1/2} \approx r_0 - \frac{sx}{r_0} - \frac{ty}{r_0} \quad (6.2)$$

这样,散射振幅可近似写成

$$G(h, k) \approx c' \iint q(x, y) \exp[-2\pi(hx + ky)] dx dy \quad (6.3)$$

式中

$$c' = c \exp(ikr_0)/r_0, h = s/\lambda r_0, k = t/\lambda r_0 \quad (6.4)$$

(6.3)式与傅里叶变换一致,这就表明 $G(h, k)$ 能够用 $q(x, y)$ 的傅里叶变换来得到,可简写为

$$G(h, k) = F\{q(x, y)\} \quad (6.5)$$

上述傅里叶变换表达是在夫琅禾费衍射条件(6.2)式下成立,由于电子显微镜中的电磁透镜可把平行光束会聚在其背焦面上,相当于使平行束在无穷远处相交,因此夫琅禾费衍射条件在透镜的背焦面处是成立的.

如果把振幅为 $G(h, k)$ 的衍射波视为次级波源,再进行一次傅里叶变换,即逆变换,便得到物镜像平面上的散射振幅 $q(x, y)$,即

$$q(x, y) = F\{G(h, k)\} \quad (6.6)$$

由此可见,通过傅里叶逆变换,在像平面上获得了晶体试样中的全部结构信息. 需要说明的是,在本节中入射电子的波函数采用 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, 其中 $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, 并定义三维函数 $f(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换 $G(\mathbf{k})$ 为

$$G(\mathbf{k}) = \int_V f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (6.7)$$

其逆变换为

$$f(r) = \int_V G(k) e^{ikr} dr \quad (6.8)$$

其一维、二维也是如此, (6.8) 式与数学教科书中定义的稍有不同, 目的是为了强调变数间的函数关系, 而不是严格的数间对应性。

在高分辨成像的数学处理中, 最重要的数学概念是傅里叶变换和卷积。理解它们的数学含意, 有利于理解高分辨成像的物理图像。下面以几种重要的函数图像来说明^[2]。

1. $f(x)e^{ikx}$ 的图形

考虑(6.7)式中被积函数为一维时的图形, 即 $f(x)e^{ikx}$ 的图形, 其中 e^{ikx} 、 $f(x)$ 和 $f(x)e^{ikx}$ 的图形分别显示于图 6.2 中的 (a)、(b) 和 (c)。

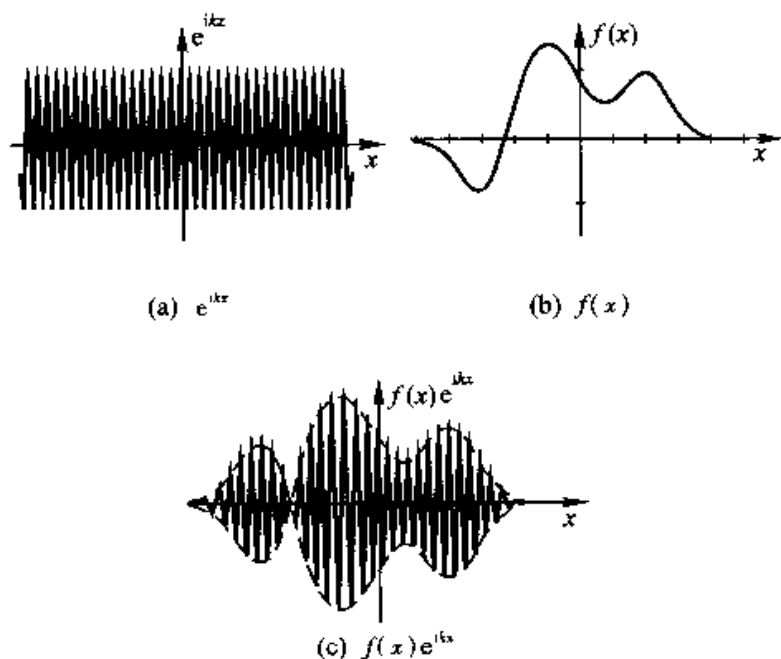


图 6.2 $f(x)e^{ikx}$ 的图形的物理概念

由此可见, 被积函数的图是被函数 $f(x)$ 所完全包裹的正弦波, $f(x)$ 称为包络函数, $f(x)$ 的傅里叶变换

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ikx} dx$$

表示被积函数曲线下的面积。

2. “顶盖”函数

“顶盖”函数的图形如图 6.3 所示, 其定义如下:

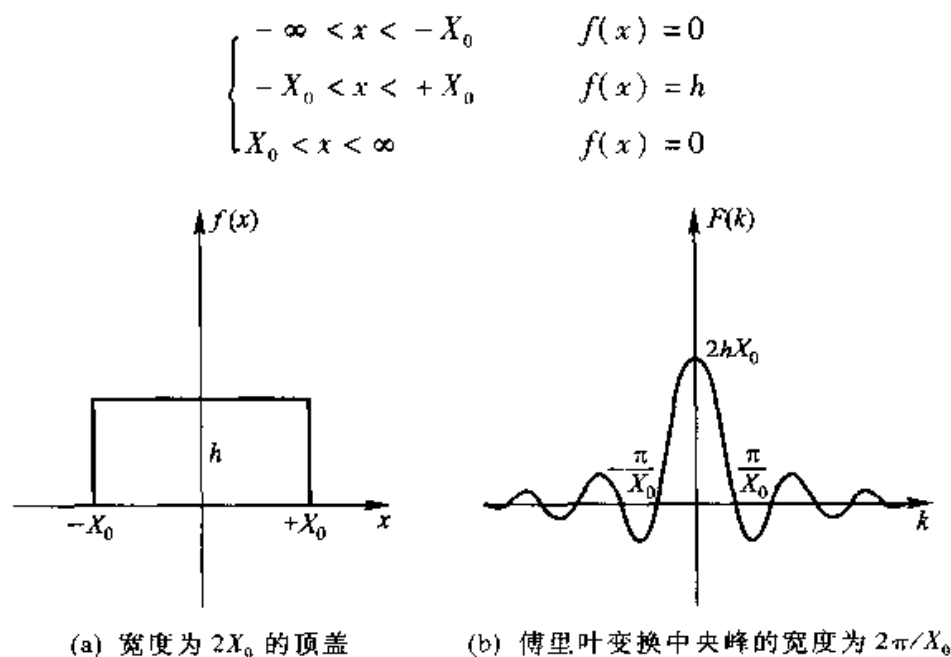


图 6.3 顶盖函数及其傅里叶变换

$f(x)$ 的傅里叶变换定义为

$$\begin{aligned} F(k) &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ikx} dx \\ &= \int_{-X_0}^{X_0} h e^{ikx} dx = h \frac{e^{ikX_0} - e^{-ikX_0}}{ik} \\ &= 2hX_0 \frac{\sin kX_0}{kX_0} \end{aligned}$$

上式中 $2hX_0$ 即为顶盖高度为 h , 宽度为 $2X_0$ 的矩形面积. $F(k)$ 图形的特点是: 在原点中央有一个锐峰的正弦波, 并且中央峰的宽度与顶盖函数的宽度成反比, 即顶盖的宽度为 $2X_0$ 时, 傅里叶变换中央峰的宽度为 $2\pi/X_0$.

3. δ 函数

狄拉克函数或称 δ 函数, 其定义为:

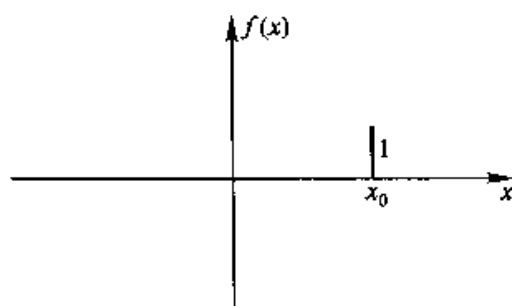
在点 $x = x_0$ 处的一个 δ 函数, 写作 $\delta(x - x_0)$, 当 $x = x_0$ 时, $\delta(x - x_0) = 1$, 当 $x \neq x_0$ 时, $\delta(x - x_0) = 0$.

δ 函数的图形见图 6.4.

在三维中, 点 $r = r_0$ 时, 用 $\delta(r - r_0)$ 表示, 晶体可用三维点阵来表示, 因此可用 δ 函数来描述.

由 δ 函数的定义, 可得到如下重要的数学结果:

对于一维情况:

图 6.4 δ 函数

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

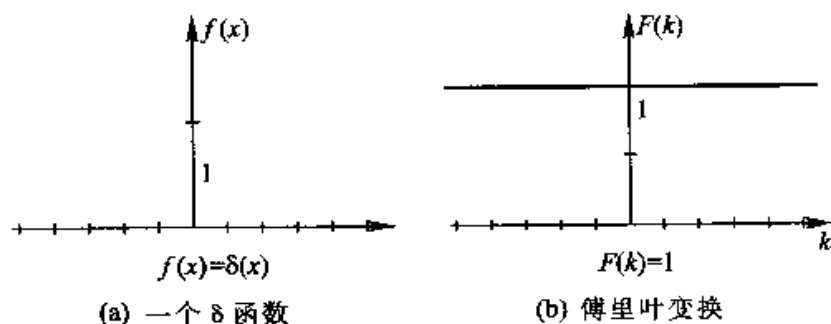
对于三维情况:

$$\int f(r) \delta(r - r_0) dr = f(r_0)$$

(1) 一个 δ 函数的傅里叶变换

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) e^{ikx} dx = 1$$

其图形见图 6.5.

图 6.5 一个 δ 函数及其傅里叶变换

(2) 两个 δ 函数的傅里叶变换

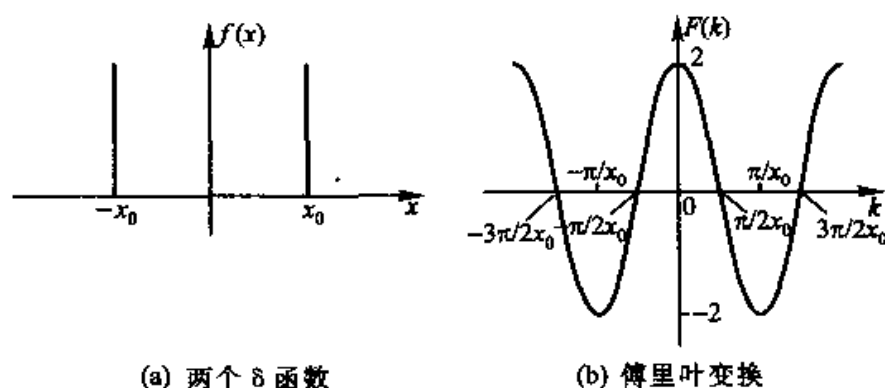
$$f(x) = \delta(x + x_0) + \delta(x - x_0)$$

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ikx} dx = 2 \cos kx_0$$

其图形见图 6.6.

(3) N 个 δ 函数

为了方便起见,取 $N = 2p + 1$ 为单数,其中 p 为整数.这意味在 origin 有一个 δ 函数,位于 origin 两侧对称地各有 p 个 δ 函数,如图 6.7(a) 所示. N

图 6.6 两个 δ 函数及其傅里叶变换

个 δ 函数的傅里叶变换为

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{ikx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=-p}^{n=+p} \delta(x - nx_0) e^{ikx} dx = \frac{\sin \frac{Nkx_0}{2}}{\sin \frac{kx_0}{2}}$$

N 个 δ 函数的图形见图 6.7.

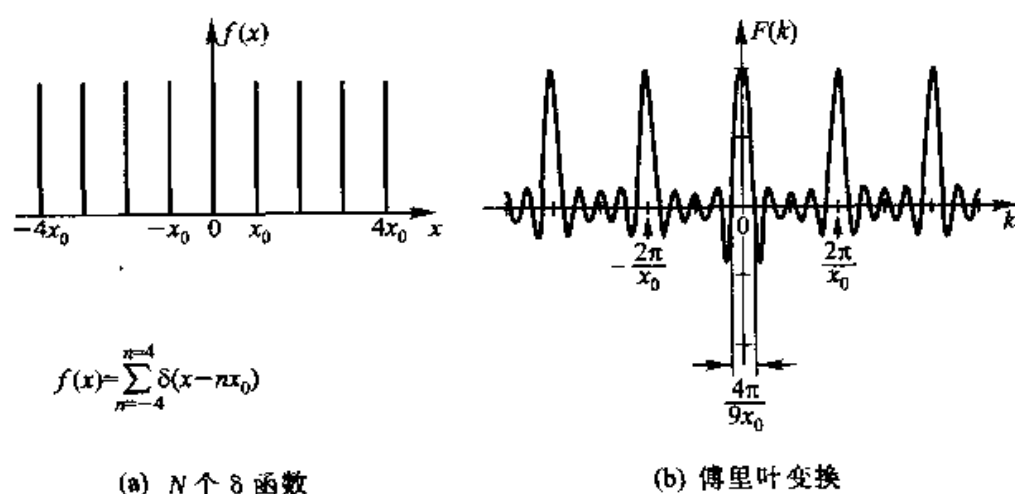
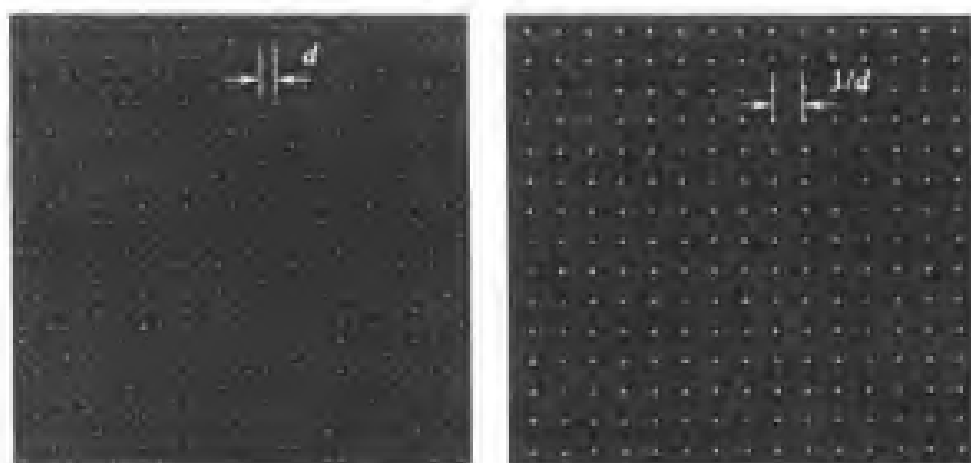
图 6.7 N 个 δ 函数及其傅里叶变换

图 6.8 给出以周期排列的 δ 函数二维物体 $q(x, y)$ 及其对应的傅里叶变换花样, 变换花样的振幅 $|Q(u, v)| = |F[q(x, y)]|^{[1]}$, 其中

$$q(x, y) = \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} \delta(x - md, y - nd)$$

$$|Q(u, v)| = \frac{1}{d^2} \sum_{m, n=-\infty}^{\infty} \delta(u - \frac{m}{d}, v - \frac{n}{d})$$



(a) 以周期排列的 δ 函数二维物体 (b) δ 函数二维物体的傅里叶变换花样

图 6.8 二维物体 $q(x, y)$ 及其对应的傅里叶变换花样^[1]

二、卷积和卷积理论^[2]

当积分形式是

$$c(u) = \int f(r) g(u - r) dr \quad (6.9)$$

称为 $f(r)$ 和 $g(r)$ 的卷积, 写作 $f(r) * g(r)$, 这个积分具有对称性:

$$f(r) * g(r) = \int f(r) g(u - r) dr = \int f(u - r) g(r) dr$$

对于一维情况, 则为

$$c(u) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(u - x) dx$$

如果 $f(x)$ 是一个 δ 函数的阵列, $g(x)$ 是任意函数, 那么卷积 $f(x) * g(x)$ 的结果就是将 $g(x)$ 的中心 ($x=0$ 的位置) 放在 δ 函数的位置上, 如图 6.9 所示. 只要 δ 函数的间距比函数 $g(x)$ 的宽度大, 那么函数在任何时候不会和一个以上的 δ 函数重合.



图 6.9 $f(x)$ 和一个 δ 函数的阵列卷积

如果我们用 $l(\mathbf{r})$ 表示具有三维离散(分立)和周期性的点阵函数,用 $u(\mathbf{r})$ 表示晶胞内所有原子位置的晶胞函数,那么它们的卷积就称为晶体结构函数,即

晶体结构函数 = 点阵函数 * 晶胞函数

$$c(\mathbf{u}) = l(\mathbf{u}) * u(\mathbf{r}) \quad (6.10)$$

$c(\mathbf{u})$ 就成为描述晶体结构的完整数学表达,这个概念用于原子众多晶胞的结构因子计算特别方便.

如果将函数 $f(\mathbf{r})$ 和 $g(\mathbf{r})$ 卷积进行傅里叶变换,即

$$F(k) = F[f(\mathbf{r}) * g(\mathbf{r})]$$

则有

$$F[f(\mathbf{r}) * g(\mathbf{r})] = F\{f(\mathbf{r})\} \cdot F\{g(\mathbf{r})\} \quad (6.11)$$

反之,两个函数 $f(\mathbf{r})$ 和 $g(\mathbf{r})$ 之积的傅里叶变换则是各自傅里叶变换的卷积:

$$F\{f(\mathbf{r}) \cdot g(\mathbf{r})\} = F\{f(\mathbf{r})\} * F\{g(\mathbf{r})\} \quad (6.12)$$

(4.11) 式和 (4.12) 式就称为卷积理论.

因此,晶体结构函数的傅里叶变换就是点阵函数和晶胞函数两者各自傅里叶变换之积:

$$F\{c(\mathbf{u})\} = F\{l(\mathbf{r}) * u(\mathbf{r})\} = F\{l(\mathbf{r})\} \cdot F\{u(\mathbf{r})\} \quad (6.13)$$

6.1.2 高分辨像形成过程描述的两个重要函数

一、透射函数 $q(x, y)^{[1,3]}$

以平面波(相位相同)出现的入射电子受晶体势场的调制后,在试样下表面形成了携带结构信息的振幅和相位均不同的电子波. 在加速电压 U 下,入射电子在轰击晶体试样前的波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}} \quad (6.14)$$

式中, h 为普朗克常数, m 为电子质量和 e 为电子电荷大小. 晶体由原子作三维周期性排列,原子由原子核和周围的轨道电子组成,因此晶体中存在一个周期分布的势场 $V(x, y, z)$, 电子通过晶体试样的过程中必然同时受到 U 和 V 的作用,使波长由 λ 变成 λ' :

$$\lambda'(x, y, z) = \frac{h}{\sqrt{2me[U + V(x, y, z)]}} = \frac{\lambda}{\sqrt{1 + V/U}} \quad (6.15)$$

如果电子束通过试样时,振幅无变化,只发生相位变化,这样的试样称为弱相位体. 在加速电压很高,试样非常薄的情况下,此时该试样可看成弱相位体. 若进一步假定电子束仅沿其入射方向(z)运动,通过一个 dz

薄层的电子波在势场作用下将产生一个相位移 $d\chi(x, y, z)$:

$$d\chi(x, y, z) = 2\pi \frac{dz}{\lambda'} - 2\pi \frac{dz}{\lambda} \approx \frac{\pi}{\lambda} \cdot \frac{V(x, y, z)}{U} dz \quad (6.16)$$

上式考虑到 $V/U \ll 1$, 由此运用 $\sqrt{1+V/U} \approx 1 + V/2U$ 级数展开. 到达试样下表面时, 各点的电子波相位不同, 考虑下表面某一点 (x, y) 处, 电子波在厚度为 t 试样内产生的总相位移, 即对上式积分:

$$\chi(x, y) = \sigma \int V(x, y, z) dz = \sigma \varphi(x, y) \quad (6.17)$$

式中 $\sigma = \pi/\lambda U$ 称为相互作用系数, $\varphi(x, y)$ 是试样中势场在 z 方向的投影. 试样起着“纯”相位体的作用, 这时到达下表面 (x, y) 处的透射波可以用一个透射函数 (transmission function) $q(x, y)$ 来表示:

$$q(x, y) = \exp[i\sigma\varphi(x, y)] \quad (6.18)$$

它是一个携带了晶体结构信息的透射波.

对于满足弱相位体的试样, 指数项值远小于 1, 故展开上式, 略去高次项, 可得

$$q(x, y) \approx 1 + i\sigma\varphi(x, y) \quad (6.19)$$

按照上述弱相位体近似 (WPOA; weak - phase - object approximation), 试样下表面处的透射电子波与试样的投影势呈线性关系. 如果考虑试样对电子的吸收使之衰减, 则在 (6.18) 式的函数中, 还应引入一个衰减因子 $\exp[-\mu(x, y)]$, 于是 (6.18) 式变为

$$q(x, y) = \exp[i\sigma\varphi(x, y) - \mu(x, y)] \approx 1 + i\sigma\varphi(x, y) - \mu(x, y) \quad (6.20)$$

如果在以后的成像过程中, 物镜是一个理想无像差透镜, 则它可以将 $q(x, y)$ 在像平面处还原成真实反映晶体结构的散射波. 然而实际情况是物镜存在像差, 这就要考虑像差对 $q(x, y)$ 的作用. 下面将讨论这种作用和其他因素对成像过程的影响.

二、衬度传递函数

物镜对试样下表面的透射波 $q(x, y)$ 进行傅里叶变换, 得到背焦面上的电子散射振幅 $G(h, k)$, 即

$$G(h, k) = G(g) = F\{q(x, y)\} \quad (6.21)$$

将式 (6.20) 式代入上式, 可得

$$G(h, k) = F\{q(x, y)\} = \delta(h, k) + i\sigma\varphi(h, k) - M(h, k) \quad (6.22)$$

式中 $\delta(h, k) = F\{1\}$

$$\varphi(h, k) = F\{\varphi(x, y)\} \quad (6.23)$$

$$M(h, k) = F\{\mu(x, y)\}$$

根据本文的傅里叶变换定义, δ 函数的傅里叶变换为 1, $\delta(h, k)$ 表示倒易空间原点的透射波振幅. 在 (6.22) 式中携带结构信息的透射函数经傅里叶变换后, 其在高分辨成像时, 还必须考虑物镜的球差 (C_s) 和离焦量 (Δf) 的影响, 因此电子散射振幅 $G(h, k)$ 需乘上一个修正项, 即“衬度传递函数”(contrast transfer function, CTF) [$T(h, k)$]:

$$T(h, k) \equiv \exp[i\chi(g)] \quad (6.24)$$

则电子散射振幅 $G(h, k)$ 为

$$\begin{aligned} G(h, k) &= F\{q(x, y)\} \exp[i\chi(g)] \\ &= [\delta(h, k) + i\sigma\varphi(h, k) - M(h, k)] \exp[i\chi(g)] \end{aligned} \quad (6.25)$$

式中

$$\begin{aligned} \chi(g) &= \chi_d + \chi_s = \pi(0.5C_s\lambda^3g^4 - \Delta f\lambda g^2) \\ &= -\pi\Delta f\lambda g^2 + \frac{\pi}{2}C_s\lambda^3g^4 \end{aligned} \quad (6.26)$$

式中, χ_d 、 χ_s 分别表示由离焦量和球差引起的相位移. 衬度传递函数是一个对高分辨成像质量至关重要的因子. 像平面处的电子散射振幅 $\psi(x, y)$ 可通过对 $G(h, k)$ 的傅里叶变换得到

$$\psi(x, y) = F\{G(h, k)\} \quad (6.27)$$

将 (6.22) 式代入上式, 根据欧拉公式: $\exp[i\chi(g)] = \cos\chi(g) + i\sin\chi(g)$ 并运用卷积原理 (6.12) 式和对 (6.23) 式进行傅里叶的逆变换可得

$$\begin{aligned} \psi(x, y) &= F\{[\delta(h, k) + i\sigma\varphi(h, k) - M(h, k)] \exp[i\chi(g)]\} \\ &= 1 - \sigma\varphi(x, y) * F\{\sin\chi\} - \mu(x, y) * F\{\cos\chi\} \\ &\quad + i\sigma\varphi(x, y) * F\{\cos\chi\} - i\mu(x, y) * F\{\sin\chi\} \end{aligned} \quad (6.28)$$

如果不考虑像的放大倍数, 像平面上观察到的像的强度为像平面上电子散射振幅的平方, 即散射振幅的共轭相乘:

$$\begin{aligned} I(x, y) &= \psi(x, y) \cdot \psi^*(x, y) = \{1 - \sigma\varphi(x, y) * F\{\sin\chi\} - \mu(x, y) \\ &\quad * F\{\cos\chi\}\}^2 + \{\sigma\varphi(x, y) * F\{\cos\chi\} - \mu(x, y) * F\{\sin\chi\}\}^2 \end{aligned}$$

略去所有与 $\sigma\varphi(x, y)$ 和 $\mu(x, y)$ 有关的高次项, 得

$$I(x, y) = 1 - 2\mu(x, y) * F\{\cos\chi\} - 2\sigma\varphi(x, y) * F\{\sin\chi\} \quad (6.29)$$

若试样足够薄, 可不考虑吸收, 则有

$$I(x, y) = 1 - 2\sigma\varphi(x, y) * F\{\sin\chi\} \quad (6.30)$$

由此可见, 像的强度与试样投影势呈线性关系被函数 $\sin\chi$ 所干扰, 因此 $\sin\chi$ 决定了图像的分辨率. 只有当 $\sin\chi = \pm 1$ 的理想情况, 像的强度与试样投影势呈线性关系, 因而能直接反映出试样的结构.

三、谢尔策欠焦 (Scherzer defocus)^[3]

从(6.30)式可知,衬度传递函数 $T(h, k) = \exp[i\chi(g)]$ 中,对像强度有实际影响的是 $\sin \chi$,它是倒易矢量 g 的函数,或者是衍射角 β 的函数.图 6.10 是以倒易矢量的长度 g 为横坐标, $\sin \chi$ 为纵坐标,显示出 $\sin \chi$ 与 g (或 β) 有复杂的对应关系[参看(6.26)式].图中的曲线是在加速电压为 100 kV 和物镜球差系数为 1.6 mm 计算得到的.可以看出,衬度传递函数随成像时的离焦条件不同发生急剧变化.值得注意的是,在 $\Delta f = 87$ nm 的欠焦(图 6.10 中定义欠焦为“正”,过焦为“负”)条件下 $\sin \chi \approx -1$ 处有一个较宽的平台(称为“通带”),说明像在此范围内受到衬度传递函数干扰最小,它与试样的投影势成正比,因而能够得到清晰、可分辨的、不失真的像.这种聚焦条件下的 $\sin \chi \approx -1$ 的平台是电镜操作时所追求的目标,这种最佳聚焦条件称为谢尔策聚焦,因该聚焦处在欠焦状态,故也称为谢尔策欠焦.

图 6.10 中 $\sin \chi \approx -1$ “平台”的右端对应着大的 g ($=1/d$),说明它们对应于较小的晶面间距 d 值,它就是在此成像条件下获得不失真像所能达到的分辨能力.平台的左端 g 值小,对应大的晶面间距,若在左侧偏离 $\sin \chi \approx -1$ 平台时,大尺寸晶体结构细节可以在电子显微镜中被观察到,但它们反而是失真的.

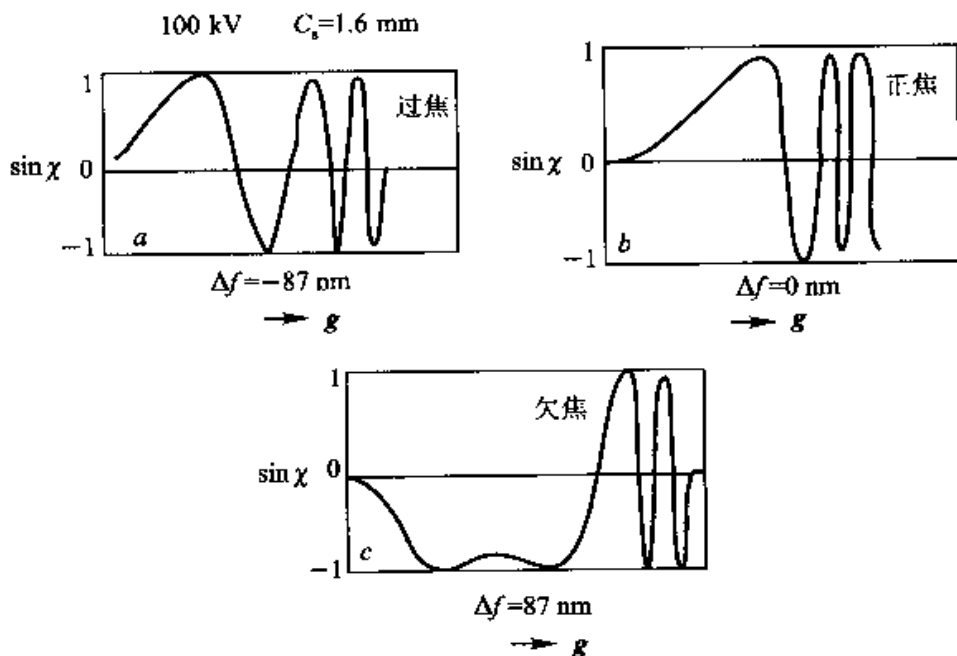


图 6.10 $\sin \chi$ 在不同离焦量下随 g 的变化

提高电子显微镜的加速电压,可扩大 $\sin \chi \approx -1$ “平台”的范围,并使

“平台”左端向更大的 g 方向移动,即可分辨更小的晶面间距,显著提高不失真图像的分辨率.图 6.11 示出常用的 200 kV 电子显微镜(球差系数 $C_s = 0.8 \text{ mm}$)和 400 kV 电子显微镜(球差系数 $C_s = 1.0 \text{ mm}$)在最佳聚焦条件下的物镜的衬度传递函数的虚部 $\sin \chi$ 随 g 的变化.从图 6.11 中可以看出,当 $\sin \chi \approx 1$ (图 6.11 中定义“欠焦”为负)时,200 kV 下在 $1.7 \sim 4.3 \text{ nm}^{-1}$ 范围和 400 kV 在 $2.1 \sim 5.7 \text{ nm}^{-1}$ 更宽的范围内,谢尔策欠焦量可近似用下式描述为

$$\Delta f \approx \left(\frac{4C_s \lambda}{3} \right)^{1/2} \quad (6.31)$$

一般取 $C_s^{1/2} \lambda^{1/2}$ 作为欠焦量的度量单位,称为 Sch.

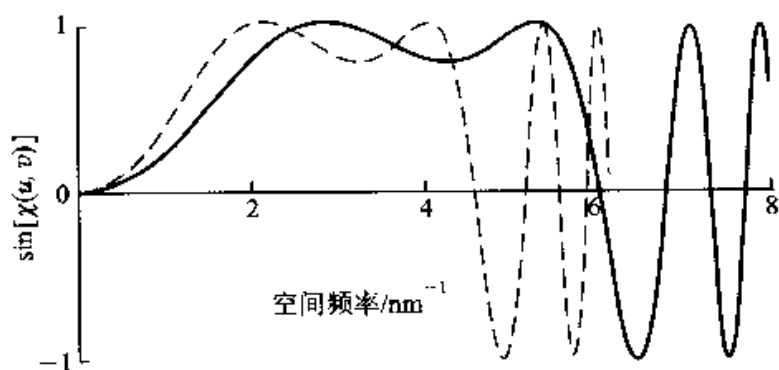


图 6.11 加速电压 200 kV(虚线)和 400 kV(实线)
电子显微镜在谢尔策聚焦条件下物镜的衬度

四、色差和会聚角对像分辨率的影响^[1]

在实际高分辨电子显微镜像的观察中,除物镜的衬度传递函数外,入射电子的能量变化,及色差和试样上入射电子的会聚角等都会引起分辨率下降.

由色差引起成像时聚焦的变化 Δ 为

$$\Delta = C_s \left[\left(\frac{\Delta V_r}{V_r} \right)^2 + \left(\frac{2\Delta I}{I} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (6.32)$$

式中, C_s 为色差系数, ΔI 为物镜电流的变化量. 色差引起散射波的衰减为

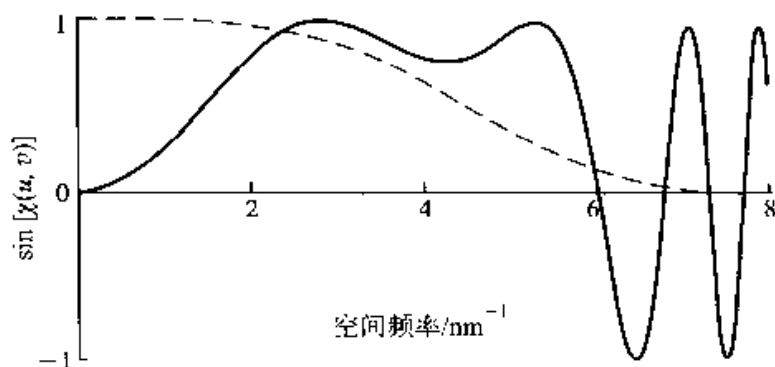
$$D = \exp[-0.5\pi^2 \lambda^2 \Delta^2 (h^2 + k^2)] \quad (6.33)$$

由电子会聚角引起散射波的衰减为

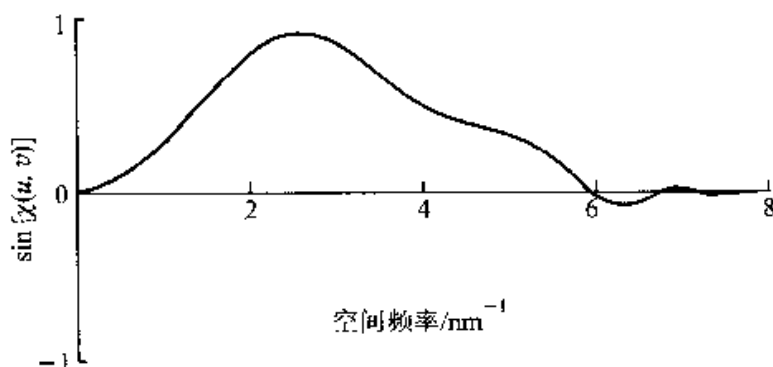
$$S = \exp \left\{ -\pi^2 \left(\frac{\alpha}{\lambda} \right)^2 [C_s \lambda^3 (h^2 + k^2)^{3/2} - \Delta f \lambda (h^2 + k^2)^{1/2}]^2 \right\} \quad (6.34)$$

式中, α 表示相对于试样入射电子的会聚角. 由于电子能量的变化和电子

会聚角的影响,散射波的高波数成分的贡献减弱,可以用一个包络函数来描述.图 6.12 示出了 400 kV 电子显微镜的衬度传递函数(实线)和色差引起的包络函数(虚线).这样,实际有效的传递函数变成如图 6.12(b)所示那样,在高波数区域使分辨率显著下降.



(a) 400 kV 电子显微镜($C_s = 1.0 \text{ nm}$) 在谢尔策聚焦条件下的物镜衬度传递函数(实线)和色差($\Delta = 11 \text{ nm}$)引起的包络函数(虚线)



(b) 以及考虑色差时实际有效的物镜传递函数

图 6.12 色差对物镜衬度传递函数的影响

6.1.3. 弱相位体高分辨像的直接解释^[1]

根据(6.30)式,我们知道像的强度与弱相位体在 z 方向投影势成正比的关系被 $\sin \chi$ 函数所干扰,但在谢尔策欠焦条件下,这种对应关系保持成立,因而根据图像的衬度可以了解弱相位体的投影势,从而获得样品的结构信息.反之,根据弱相位体的不同投影势的特征,可预测图像衬度的特征.

弱相位体由不同原子构成,那么在电子束方向上重原子列具有较大的势,轻原子列具有较小的势[如图 6.13(a)所示],由(6.30)式可知,在重原子列的位置,像强度弱,如图 6.13(b)所示.对比图(a)和(b),图像

强度变化范围比对应投影势分布稍宽,这是由于球差、色差和会聚角对分辨率的影响.

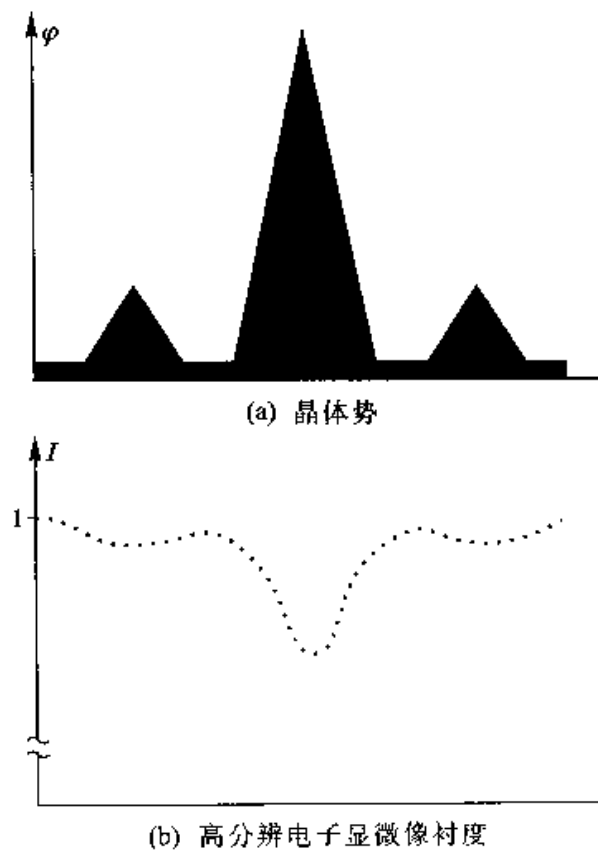


图 6.13 晶体势与高分辨电子显微像衬度对应的示意图

图 6.14 示出了 400 kV 拍摄的超导氧化物 $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_4\text{O}_{11}$ 的高分辨电子显微像. 对比插入的原子分布图与高分辨像可知, 重原子 Tl 和 Ba 的位置出现大黑点, 而这些金属原子周围相对来说是明亮, 特别是, 没有氧原子存在的空隙, 即势最低的区域最明亮, 与 (6.30) 式的预测对应得很好.

若样品中同时存在非晶体和晶体, 由于它们的投影势不同, 也将导致高分辨像不同的衬度特征. 图 6.15 (a) (b) 分别示出了薄样品的非晶投影势和晶体的投影势. 在非晶样品中, 原子的自由重叠导致投影势的分布与其平均势较小的偏离. 而在晶体中, 原子的规则排列, 投影势由明锐和高的峰主导, 其分布与平均势有显著的不同. 由此不难想像, 非晶势的分布将导致一个弱的衬度, 而晶体势的分布将导致一个强的衬度. 图 6.16 是 823 K 溅射的 $\text{FeCo}(41\% \text{ Vol}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒膜中非晶基体 Al_2O_3 的高分辨像及其傅里叶变换 (右下角插图)⁴¹.

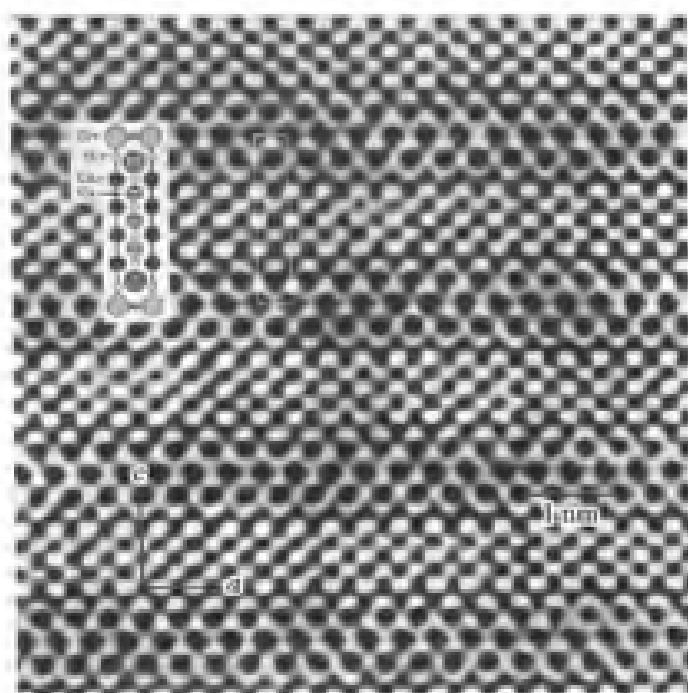


图 6.14 超导氧化物 $\text{TiBa}_2\text{CuO}_{4-x}$ 的高分辨电子显微像^[1]

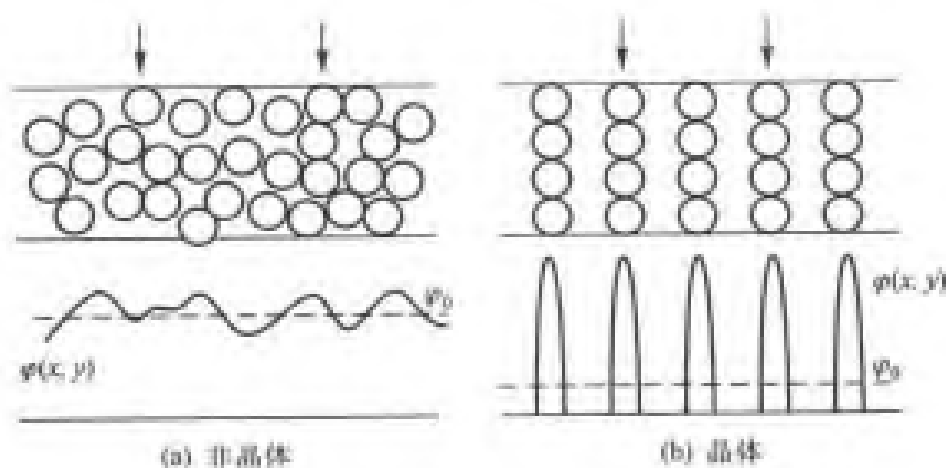


图 6.15 原子分布及其对应势分布

当试样满足弱相位体时,在谢尔策欠焦条件下拍摄的高分辨电子显微像,由此能对结构直接进行解释。高分辨像有一维结构像和二维结构像。

一、晶格条纹像和一维结构像^[1]

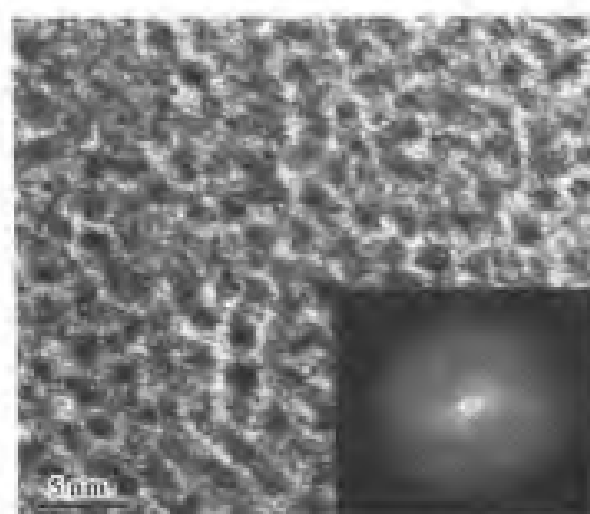


图 6.16 Al_2O_3 颗粒膜中非晶基体 Al_2O_3 的高分辨像及其傅里叶变换^[4]

如果用物镜光阑选择物镜背焦面上的两个波来成像(一个透射波,一个衍射波),由于两个波干涉,可得到一维方向上强度呈周期变化的条纹花样,这称为晶格条纹像(lattice fringe image),它不要求电子束准确平行于晶格平面.对于各种取向的微晶和纳米晶(由衍射环可知)是难以使电子束准确平行某晶粒的晶格平面.因此,对于这种试样,在拍摄高分辨电子显微像时不特别设定衍射条件.此时,只要微晶和纳米晶具有大于分辨率的晶面间距,这些晶面产生衍射时,由透射波和衍射波的干涉就能出现晶格条纹像.下面举两个例子说明晶格条纹像应用.为了研究 GH33 镍基高温合金中由暗场像和衍射单晶花样所证实的一颗碳化物是否一颗单晶,用高分辨条纹像发现许多这样的颗粒并不是一个晶核形成,而是由多

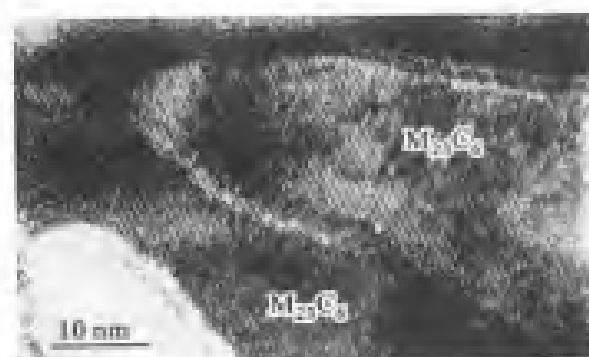
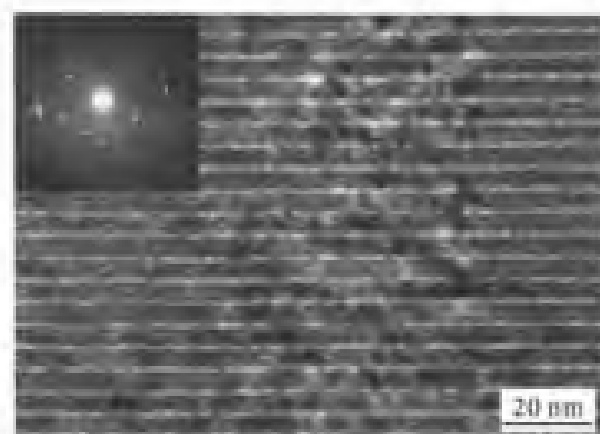


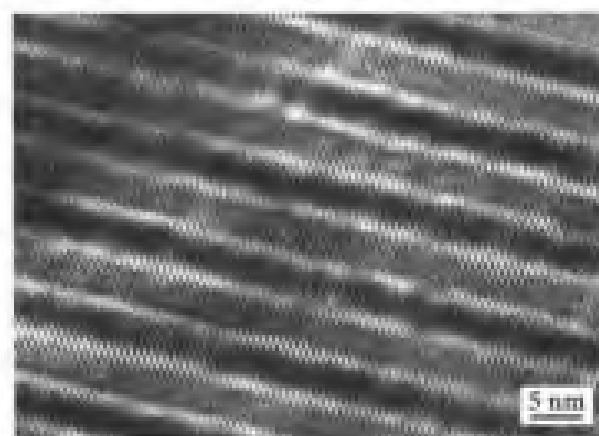
图 6.17 GH33 镍基高温合金中 M_{23}C_6 的晶格条纹像^[7]

个取向差很小的晶核而成,如图 6.17 所示^[5]。另一个例子是用于 TEM 观察用双靶反应溅射制备的 VN/SiO₂ 超晶格薄膜^[6]。

双靶反应溅射气体采用 Ar、N₂ 混合气体,其中 Ar 分压为 0.4 Pa, N₂ 分压为 0.08 Pa。金属 V 靶和 SiO₂ 化合物靶分别由两个独立的射频阴极控制,经镜面抛光的不锈钢基片在乙醇中经超声波清洗后装在可转动的基片架上,通过转动基片架分别在 V 靶前接受溅射的 V 原子与气体中的 N 原子在基片上反应生成 VN 层,而 SiO₂ 因不与 N₂ 反应而直接在基片上形成 SiO₂ 层,由此交替沉积获得 VN/SiO₂ 超晶格薄膜(或称多层膜),薄



(a) TEM 像和插入的电子衍射花样



(b) 高分辨像

图 6.18 VN/SiO₂ 超晶格薄膜
截面的形貌和结构^[6]

膜的总厚度为 2 μm,超晶格薄膜的截面 TEM 样品是采用第二章叙述方法制备的。图 6.18(a)示出了 VN/SiO₂ 超晶格薄膜的层状结构,图中 VN

层为深色宽条纹,厚度为 3.6 nm, SiO_2 层为浅色窄条纹,厚度为 0.9 nm。根据质量衬度确定 VN 和 SiO_2 层与实验设计的调制比(VN 层厚度与 SiO_2 层厚度之比)是对应的。层间界面明锐清晰,超晶格薄膜的周期性良好,双层周期的长度为 4.5 nm。图 6.18(a)中左上角的选区电子衍射花样(SADP)表明超晶格薄膜为 NaCl 结构的多晶体。图 6.18(b)为该样品的高分辨像,图中可见晶格条纹连续穿过 VN 层和 SiO_2 层,表明超晶格薄膜中的 SiO_2 层已经晶化,并与 VN 层形成共格外延生长的微结构。通常气相沉积的 SiO_2 薄膜为非晶态,超晶格薄膜中 SiO_2 在 VN 晶体作用下晶化并与 VN 形成共格外延生长。由于 SiO_2 的诸多晶形中并无 VN 的 NaCl 结构,以上超晶格薄膜中的晶体 SiO_2 可能是一种赧晶。这类超晶格薄膜中的非晶晶化将给薄膜带来超硬效应。

由于上述晶格条纹成像时的衍射条件不确定,因此不能用晶格条纹像得到原子位置的信息。如果倾转晶体,使电子束仅平行于某(*hkl*)晶面组入射,此时可获得对称点列分布的衍射花样,在最佳聚焦条件下拍摄的晶格条纹像,由于它能确定条纹所对应的原子的排列,故称为一维结构像。图 6.19 示出 Bi 系超导氧化物的一维结构像^[1],亮线对应于 Cu-O 层,从它的数目就可以知道 Cu-O 层堆垛的数目,这种像对于搞清多层结构的复杂堆垛方式是有效的。

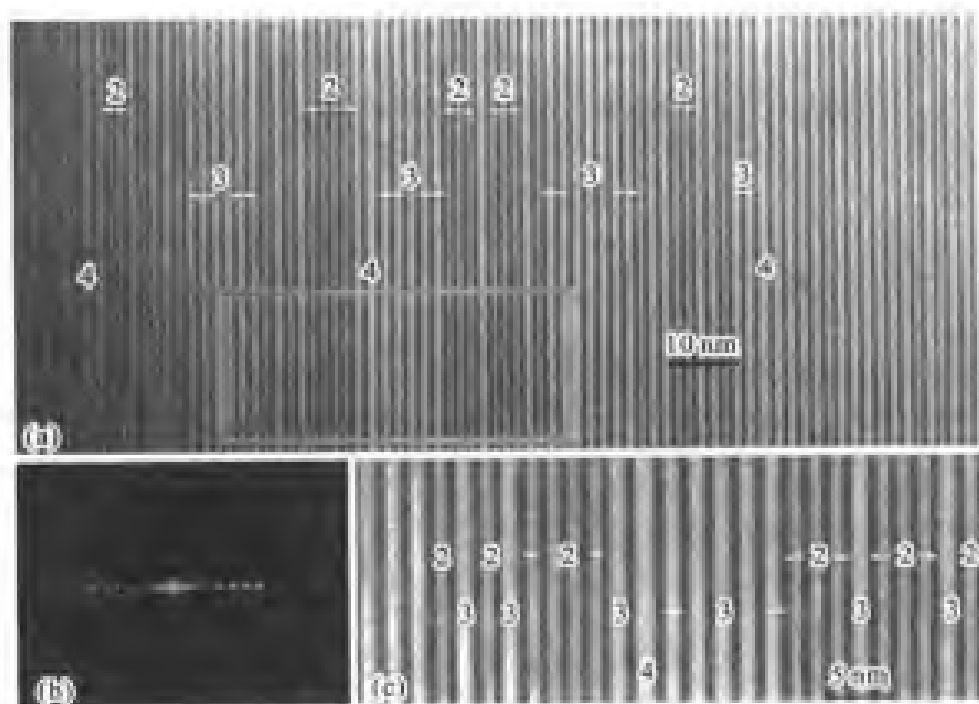


图 6.19 Bi 系超导氧化物的一维结构像(a),(c)和对应的衍射花样(b)^[1]

二、二维结构像

通过系统倾转技术,获得具有最多密排点列的对称入射衍射花样来成像是极其重要的。图 6.20 是沿 β 型氮化硅 c 轴入射获得的电子衍射花样(计算机模拟)。白圈表示与 400 kV 电子显微镜的分辨率 0.17 nm 对应的物镜光阑。在分辨率允许的范围内,用尽可能多的衍射斑点成像,就能得到含有单胞内原子排列的正确信息的像。

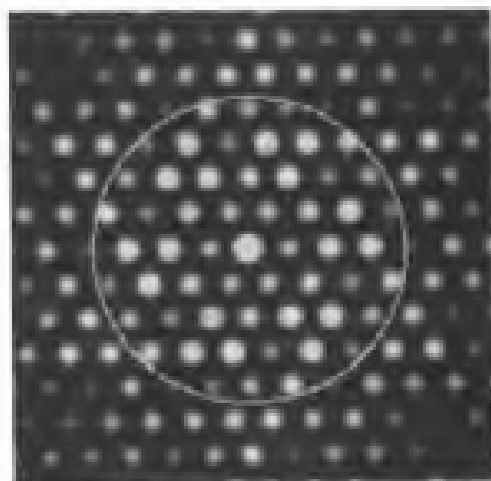


图 6.20 β 型氮化硅 c 轴入射的电子衍射花样计算机模拟图^[1]

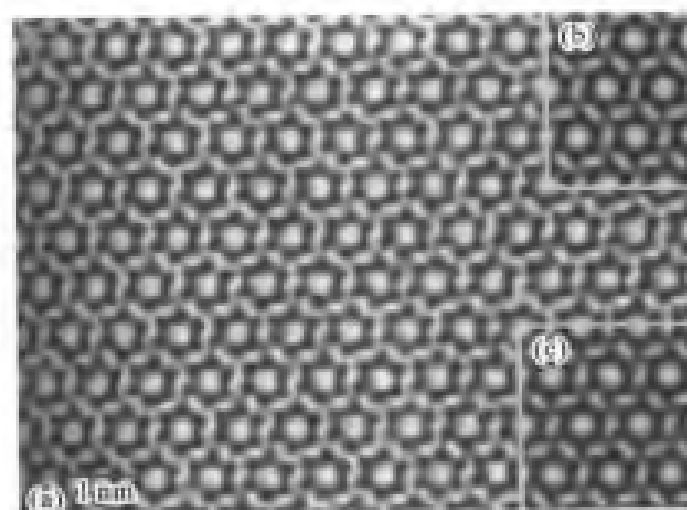


图 6.21 β 型氮化硅的高分辨电子显微像与原子排列投影图的比较

(a) 高分辨像, (b) 模拟像, (c) 原子排列投影图

图 6.21(a) 显示沿 c 轴入射的 β 型氮化硅的高分辨电子显微像. 插图(b)和(c)分别是 β 型氮化硅的计算机模拟像和原子排列像. 比较(a)和(c), 可清楚地看到, 原子位置是暗的, 没有原子的地方是亮的, 与原子列的投影势一一对应. 计算机模拟表明, 只有当试样厚度小于 5 nm 时可很好地对应.

6.1.4 高分辨像的多层法计算机模拟

为了从高分辨像直接得到晶体结构的信息, 要求试样非常薄, 通常厚度小于 5 nm, 以满足弱相位体近似的条件. 试样的厚度为 5 nm 以上时, 弱相位体近似将失效, 此时必须充分考虑试样内多次散射引起的相位变化. 试样中的透射波、散射波以及散射波的相互作用造成的散射振幅的变化称为动力学衍射效应. 在多束动力学衍射效应的处理中, 主要有四种方法来获得散射振幅 ψ_g : 多层法 (multislice formulation), 路径散射近似 (path scattering approximation, PSA), 迭代法 (iterative method) 和直接积分法 (direct integrating method)^[7]. 本节叙述更为通用的由考利 (Cowley) 和穆迪 (Moodie) 提出的物理光学处理的多层法.

一、多层法原理^[1]

20 世纪 50 年代, Cowley 和 Moodie 从物理光学的途径建立一种衍射动力学多片层法, 用来计算衍射振幅, 这已成为目前广泛用于计算高分辨像衬的一种方法, 其原理简介如下.

将晶体分割成一系列垂直于电子束方向的薄片层, 考虑每一层对入

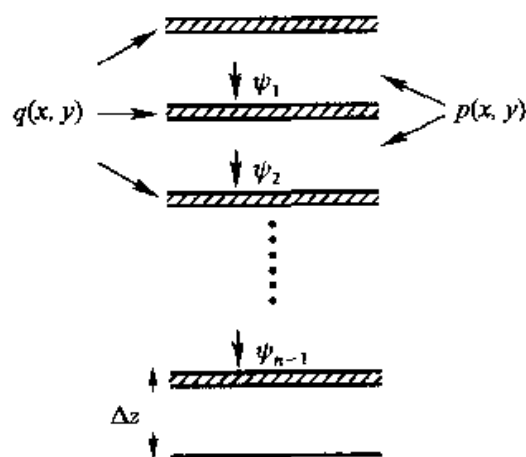


图 6.22 多层法中各薄片内透射函数和传播函数表示的示意图

射波的作用. 通常薄片层的厚度取与单胞长度对应的 $0.2 \sim 0.5 \text{ nm}$ 厚. 把各薄层中的作用分为由物体的存在使相位发生变化和在这个厚度范围内波的传播过程来考虑, 如图 6.22 所示.

首先, 第一薄层内物体对入射波的作用, 可以用 (6.18) 式的透射函数 $q(x, y)$ 表示. 然后把电子波的传播过程看成从晶体上表面到第一薄层的下表面后在真空中的小角散射, 这种试样近旁观察小角散射波 (与光镜相比, 电子衍射为小角散射) 满足菲涅耳衍射 (Fresnel diffraction). 这个小角度散射可用菲涅耳传播引起的传播函数 (propagation function) 来表述:

$$p(x, y) = \frac{1}{i\Delta z\lambda} \exp\left[\frac{ik(x^2 + y^2)}{2\Delta z}\right] \quad (6.35)$$

它描述了经 Δz 距离真空中传播引起电子波的相位移. 经第一薄层散射后的电子波振幅为

$$\begin{aligned} \psi_1(x, y) &= \frac{1}{i\Delta z\lambda} \iint \exp\left[\frac{ik(x^2 + y^2)}{2\Delta z}\right] q(x, y) \exp[-2\pi i(hx + ky)] dx dy \\ &= q(x, y) * p(x, y) \end{aligned} \quad (6.36)$$

第二个薄层产生的作用可以考虑为: 把 $\psi_1(x, y)$ 看做为第二个薄层的入射波, 第二层相位体对 $\psi_1(x, y)$ 的作用为 $q(x, y)\psi_1(x, y)$, 然后再经真空中传播. 按照第一个薄层同样的方法来处理, 因此, 在第一薄层下表面的散射振幅为

$$\psi_2(x, y) = [q(x, y)\psi_1(x, y)] * p(x, y)$$

把 (6.36) 代入得

$$\psi_2(x, y) = q(x, y) [q(x, y) * p(x, y)] * p(x, y) \quad (6.37)$$

这样, 由 n 个薄层组成的试样下表面处的散射振幅 $\psi_n(x, y)$ 为

$$\psi_n(x, y) = q(x, y) \{ \cdots [q(x, y) [q(x, y) * p(x, y)] * p(x, y)] \cdots \} * p(x, y) \quad (6.38)$$

$$n-1 \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad 2 \quad n-1$$

根据 (6.38) 式可求出试样厚度为 t 的衍射振幅, 从而计算出像的强度, 该方法取代厚度对散射振幅影响的积分.

二、完整晶体高分辨像的计算机模拟^[1]

如上所述, 高分辨像除受到像差影响外, 还受到试样内动力学衍射效应的影响. 因此, 为了从电子显微像恰当地引出有关原子排列的信息, 进行基于结构模型, 并考虑动力学衍射效应、物镜像差和色差的计算在进行计算机模拟是很必要的.

根据高分辨电子显微像的成像过程, 通常可以将计算机模拟程序分

为以下两个部分,其中每一部分由 2 个或 3 个计算项目组成:

1. 电子在物质内的散射

- (1) 结构因子的计算.
- (2) 透射函数和传播函数的计算.
- (3) 用多层法得到动力学效应的衍射振幅.

2. 像差的影响和像平面上像的形成

- (1) 物镜像散的影响.
- (2) 色差和会聚角的影响.

输入的数据有:晶体学参数(晶格常数 d 、原子坐标 r_i 、德拜参数 B_i 、原子散射因子 f 等)和电子显微镜性能和观察有关的参数,如加速电压 V (波长 λ),球差系数 C_s 、色差引起的聚焦的偏离 Δ 、会聚角 α .

图 6.23 绘出了计算机模拟方框图,显示出计算顺序和所用的参数.在动力学电子衍射效应的(6.38)式的反复计算中,有使用倒易空间中进行卷积运算的方法(方框图的左侧)和使用快速傅里叶变换(FFT: fast Fourier transform)的方法(方框图的右侧),倒易空间的卷积运算就是对(6.38)式作傅里叶变换.另外,在倒易空间中,传播函数 $p(u, v)$ 可表示为

$$p(u, v) = \exp[-i\pi\lambda\Delta z(u^2 + v^2)] \quad (6.39)$$

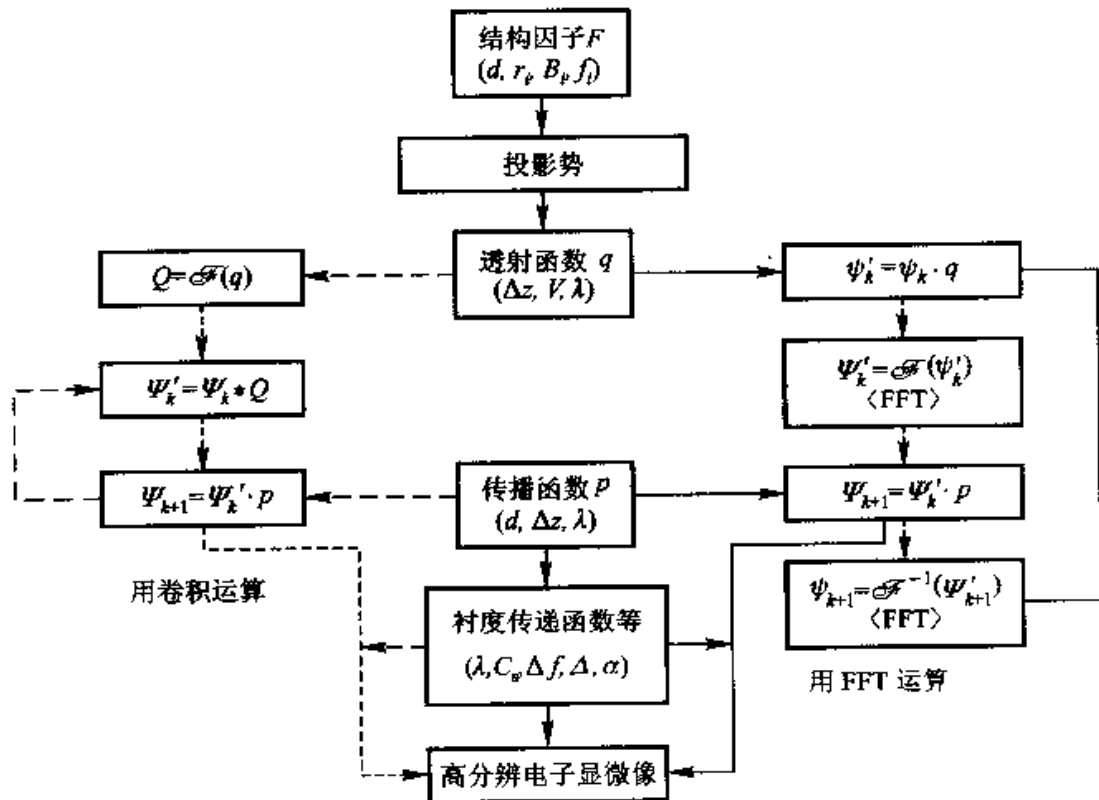


图 6.23 多层法的高分辨电子显微像的计算过程的方框图

并可在卷积运算中使用。

在使用快速傅里叶变换的情况中,晶体势引起的人射波的相位变化(透射函数)的运算在实空间进行,真空中电子波的传播(传播函数)是在倒易空间进行运算。不进行卷积运算,反复进行乘积运算时,使用快速傅里叶变换能有效地缩短运算时间。

正如前已叙述,若考虑吸收效应,只需在透射函数中引入吸收函数: $\exp[-\mu(x,y)\Delta z]$,这样考虑吸收效应的透射函数为

$$q(x,y) = \exp[i\sigma\varphi(x,y)\Delta z - \mu(x,y)\Delta z] \quad (6.40)$$

电子束偏离晶带轴很小一个角度(α_i, α_s)倾斜入射时,若考虑入射束倾斜对相位的影响,只需将(6.35)式的传播函数乘以下式的影响函数:

$$\exp[2\pi i\Delta z(k \cdot \tan \alpha_i + \tan \alpha_s)] \quad (6.41)$$

对于厚试样拍摄二维结构像,由于不满足弱相位体近似,高分辨像中的亮、暗区就不能确定为原子列的位置。为此,我们首先要对拍摄的试样厚度用各种方法进行估计,然后选择合理的取向获得对称入射条件下的衍射花样,用尽可能大的物镜光阑套住衍射斑点进行高分辨成像。连续调

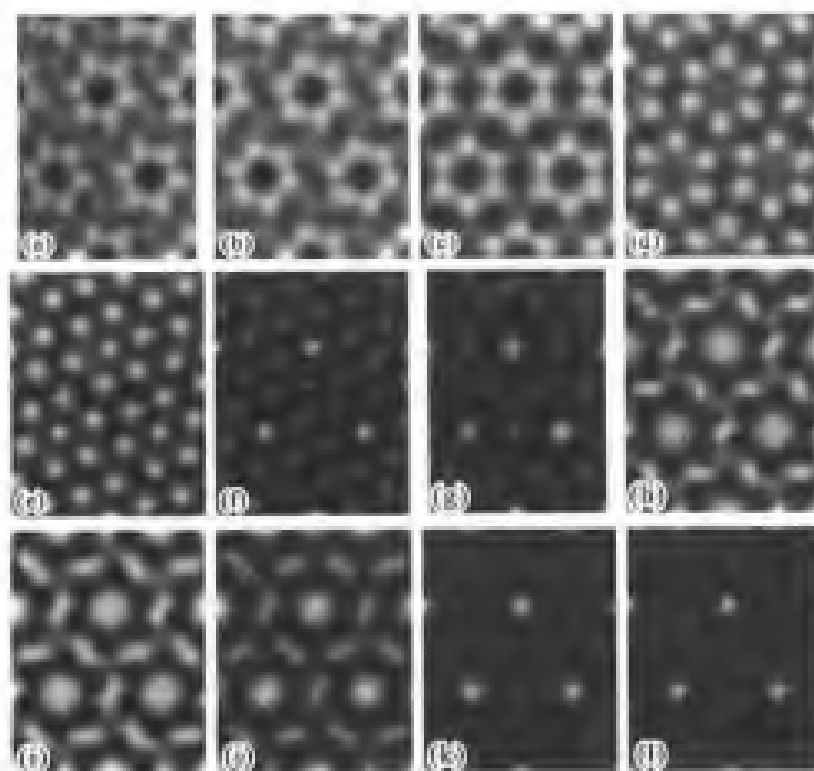


图 6.24 β 型氮化硅的高分辨模拟像随离焦量的变化⁽¹⁾

400 kV, 试样厚度设置为 3 nm。

离焦量每隔 10 nm 从 -40 nm 到 70 nm

节物镜电流,获得不同离焦量的高分辨像.在进行高分辨像模拟时,先设定试样厚度(以试样估计厚度为尝试点),计算高分辨像随离焦量的变化,对比模拟像与拍摄的高分辨像,根据模拟像与拍摄的高分辨像最接近的像确定离焦量的范围,然后在确定离焦量的范围内,分次设定离焦量来计算高分辨像随试样厚度变化的模拟像.比较高分辨像和计算机模拟像,由此确定符合高分辨像的模拟条件,对照拍摄取向下的原子分布图,就可确定高分辨像中亮、暗区域所对应的原子位置.图 6.24 给出 β 型氮化硅的高分辨模拟像随离焦量的变化,试样厚度设置为 3 nm,结合图 6.20 可知道,离焦量约为 40 nm 时的高分辨模拟像中,暗点能对应原子的位置.图 6.25 给出 β 型氮化硅的高分辨模拟像随试样厚度的变化,离焦量设置为 45 nm.对比图 6.20 可知,试样厚度小于 3 nm 的模拟像均与拍摄的高分辨像很好地对应.

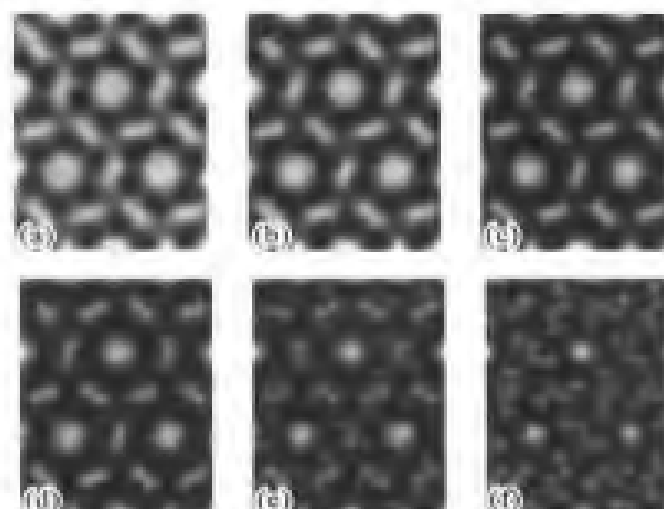


图 6.25 β 型氮化硅的高分辨模拟

像随试样厚度的变化^[1]

400 kV,离焦量设置为 45 nm,从 a 到 f,试样厚度对应
从 1 nm 到 11 nm 的变化,每级为 2 nm

三、缺陷晶体高分辨像的计算机模拟原理^[1]

上述的高分辨像的模拟是把试样作为相位体,而且假定是完整晶体.下面将考虑缺陷晶体高分辨像计算机模拟的原理.

为了评价晶体缺陷对衍射的作用,应当考虑含有孤立缺陷的无限大的晶体中的大量散射波,计算其散射振幅.但是,实际上,如果单胞取得很大,计算的散射波的数目(采样点数)也多,就需要大量的运算时间.因此,通常假定缺陷周期地排列在假想的晶体中进行计算.在这种情况下,

单胞的大小取为周期排列的晶体缺陷的模拟像不发生干涉的程度为好。为确定单胞大小是否选取恰当,可以通过离开缺陷的完整晶体部分的像与没有缺陷的计算像是否一致来判定。

6.1.5 高分辨像显示位错特征的方法^[1]

位错是对材料力学性能影响最重要的晶体缺陷。通常衍衬方法得到位错图像的分辨率最好约为 1.5 nm, 此时采用弱束暗场得到位错像的分辨率。要了解小于该尺寸的位错分解, 就必须采用高分辨像。值得强调的是, 尽管厚试样的高分辨像可采用计算机模拟技术加以分析, 但满足弱相位体近似的薄试样仍是作为高分辨像进行结构和晶体缺陷分析的主流, 再者薄样品的制备技术已很成熟, 这为薄样品的获得提供了基础。

采用高分辨电子显微术, 设定最佳拍摄条件就能从原子尺度搞清位错核心的结构, 在高分辨电子显微方法中, 观察的是沿电子束方向的投影势。通常, 使电子束平行于原子列入射进行观察。因而, 相对于位错线电子束入射的方向可以按照图 6.26 中模型所示的 a, b, c 三种方向, 能够得到表 6.1 中位错的不同信息。

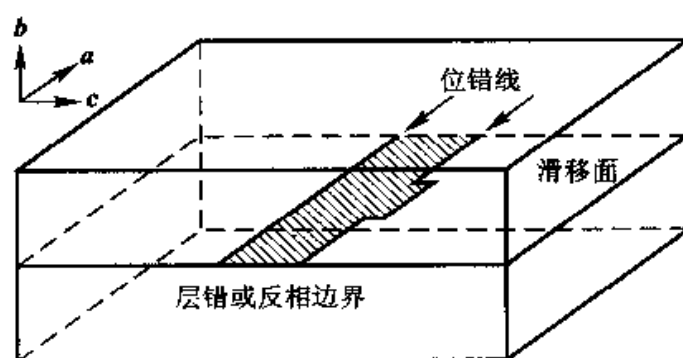


图 6.26 电子束入射方向(a, b, c)和位错几何排列的对应

表 6.1 电子束相对于位错的入射方向和从高分辨像能得到的信息

电子束入射方向	能得到的信息
平行于 a 轴	分解的样子
	分解的宽度
平行于 b 轴	分解的宽度
	扭折
平行于 c 轴	割阶

图 6.27 (a) 是 Fe-30Mn-6Si 合金经表面机械研磨后表层样品的高分辨像^[9], 图中暗的衬度是由形变缺陷导致的应变场衬度. 对形变影响小的区域可得到清晰的二维晶格像, 如图中方框中所示的区域. 对方框中的高分辨像进行傅里叶变换得到图 6.27 (b) 所示的花样, 对傅里叶变换花样进行过滤处理再进行逆变换得到的再生像[图 6.27 (c)], 清楚地显示出两个柏格矢量符号相反刃型位错的多余的原子面和位错核心结构. 这种位向是电子束方向平行于位错线方向, 即表 6.1 中的 a 轴方向.

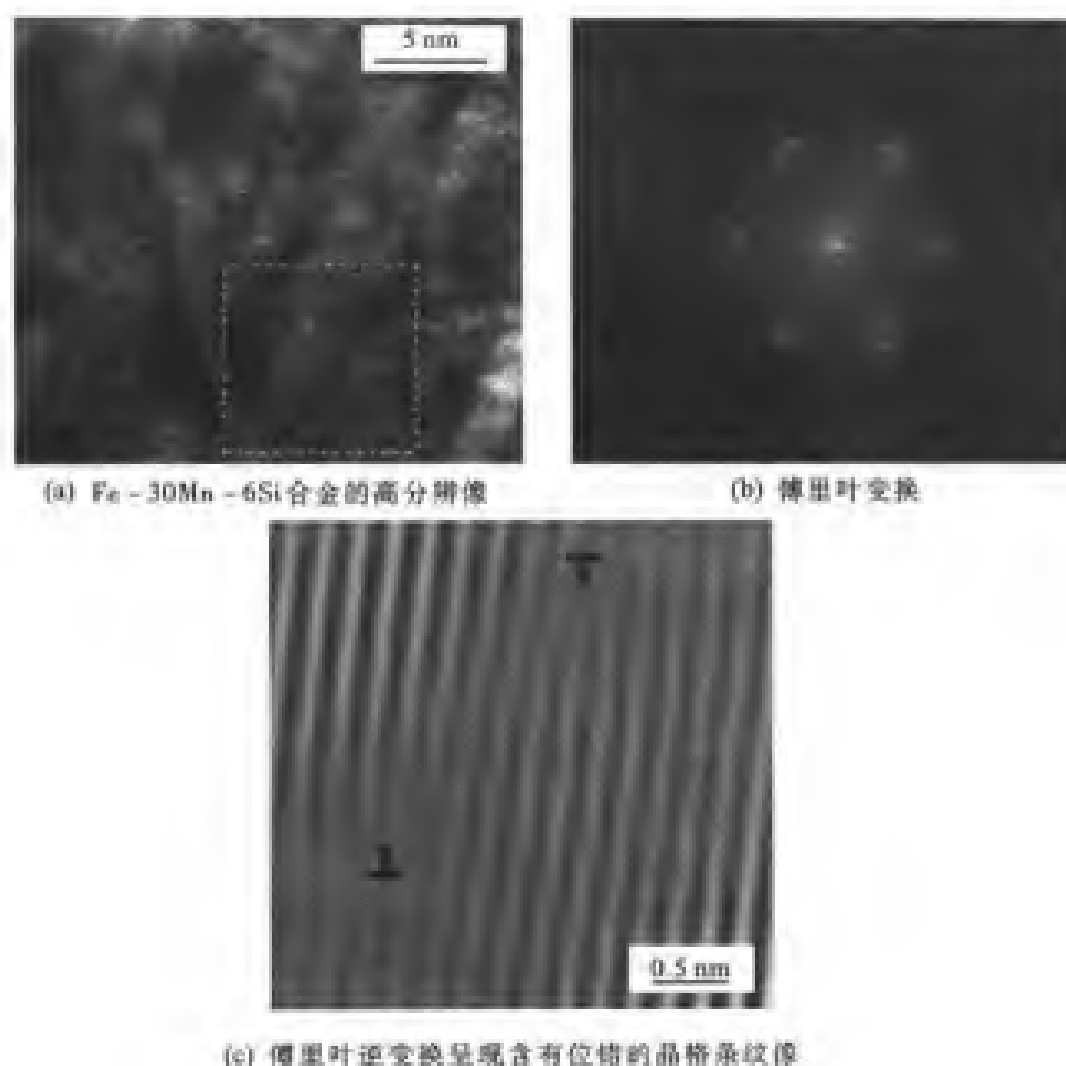


图 6.27 晶格条纹像显示的位错^[9]

图 6.28 (a) 是电子束垂直于位错线, 平行于反相边界情况下的高分辨像(即沿表 6.1 中的 c 轴入射), 它显示出 DO_2 型结构的 Fe_3Al 中有序晶格位错. 由图 6.28 (b) 示意图可看出, 位错夹着 20 nm 宽的反相边界, 分解为 4 个不全位错. 在试样边缘处, 不全位错在试样表面消失, 在高分

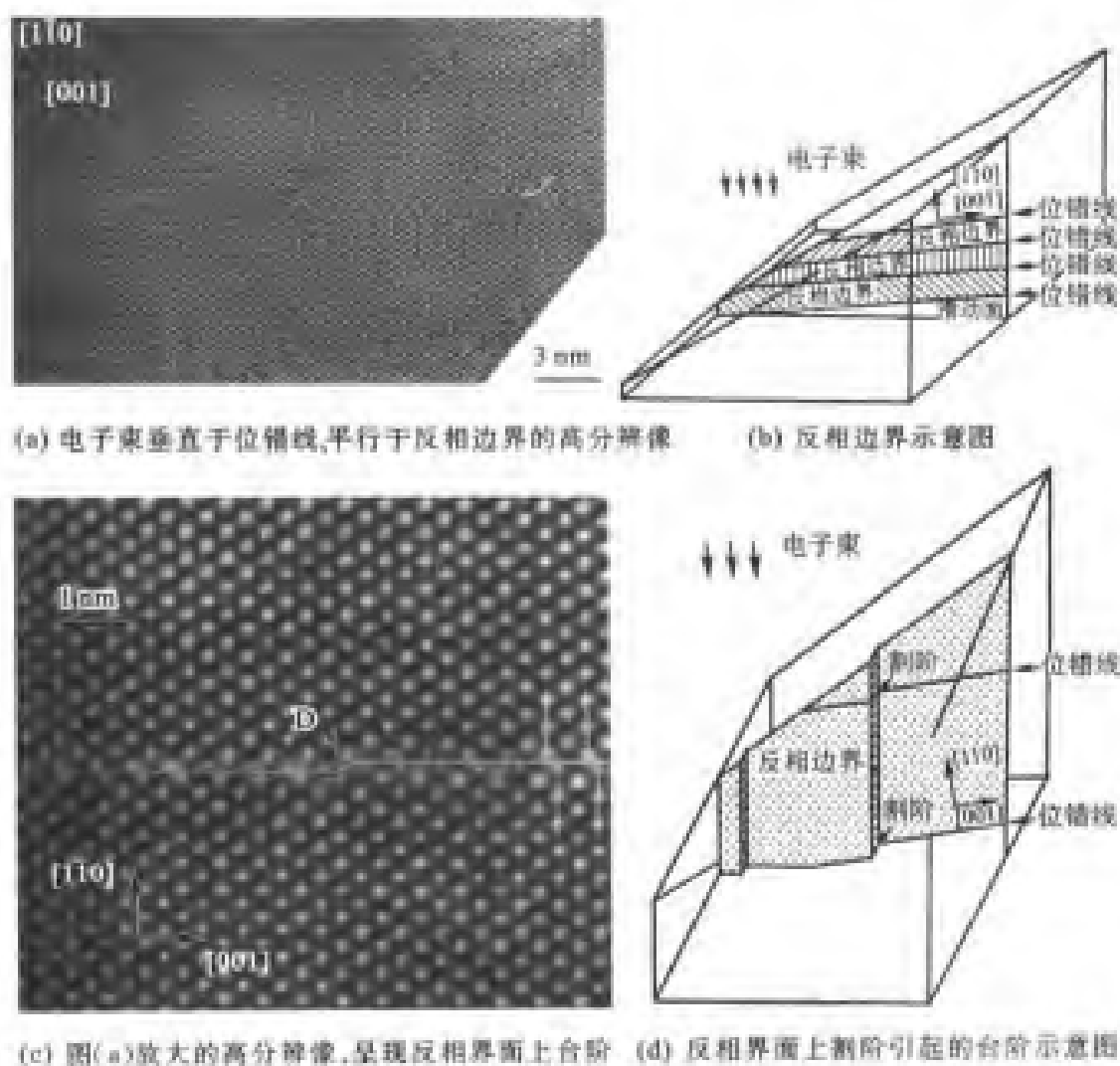


图 6.28 电子束垂直于位错线但平行于不全位错间的反相边界入射的高分辨像和电子束与位错间几何关系的示意图^[1]

辨电子显微像上只能观察到不全位错间存在的反相边界. 在反相界面上能观察到台阶, 如图 6.28(c) 的放大像中的 D 所示. 这与图 6.28(d) 中所示的不全位错线上的割阶引起的反相界面上的台阶相对应^[1].

对于低层错能的晶体, 晶体中的全位错将会分解为扩展位错, 即两个不全位错及其中间夹着一片层错区所组成的缺陷组态. 两个不全位错的间距与晶体的层错能相关, 层错能越高, 间距越窄, 甚至全位错不能分解. 根据不全位错的间距测定晶体的层错能是一种重要的试验方法^[3]. 位错的性质, 包括位错柏氏矢量的确定, 可用第三章中的衍射衬度方法(零衬度判据), 但相当的繁琐耗时, 尤其是不全位错的确定更是如此. 当两个不全位错间距小于几个纳米时, 衍射衬度方法(包括缺陷衍衬像模拟)将

失效,但用高分辨像可方便地确定位错的性质,图 6.29 显示出 Si 中的扩展位错。我们对 A 和 B 两个不全位错分别作柏格斯回路确定它们的柏氏矢量,为了更清楚地显示柏氏矢量大小的差异,我们将两个回路的一条线共有。B 不全位错的柏氏矢量是 A 的两倍,由此确定 Si 中的 60° 全位错分解为带有层错的 30° (A) 和 90° (B) 的不全位错。如果对整个扩展位错作柏格斯回路,由此确定的柏氏矢量就是 60° 全位错的柏氏矢量,即 A 和 B 两个不全位错的柏氏矢量之和。

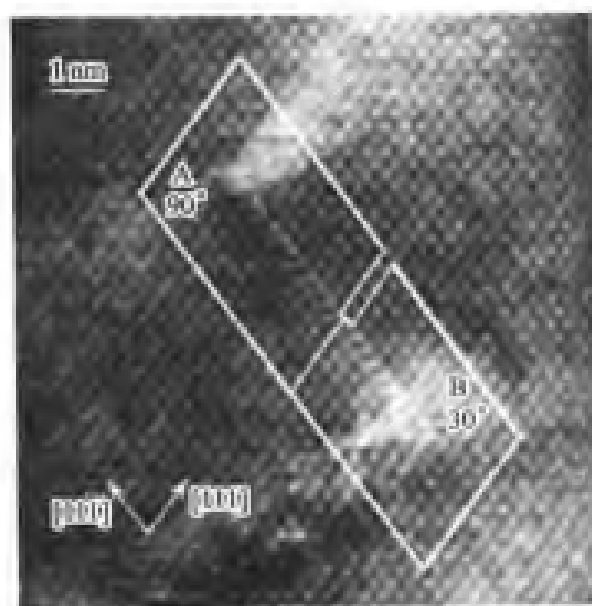


图 6.29 用柏格斯回路确定 Si 中扩展位错的柏氏矢量^[12]

6.1.6 用高分辨像确定未知晶体结构的方法

电子晶体学 (electron crystallography) 是通过电子显微学确定晶体的结构。从广义上讲,以电子显微学为基础的电子晶体学用电子衍射、会聚束电子衍射、高分辨电子显微像和电子全息术确定晶体结构的多种方法,其补充了 X 射线和中子衍射技术。这种技术比 X 射线和中子衍射技术可以研究更小的晶体,甚至尺度小于几个纳米,因为电子可以聚焦成像,而且电子衍射强度比 X 射线和中子衍射大几个数量级。下面介绍用高分辨像确定晶体结构的电子晶体学基础。

一、原子坐标原点的选择^[9]

在电子显微镜中,电子被晶体内的静电势场所散射。势 $\varphi(\mathbf{r})$ 是由晶

体中原子的核和外层电子所产生. 在晶胞内任何一点 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 的势 $\varphi(\mathbf{r})$ 取决原子的种类和它们的单胞中的位置. 在晶体的单胞中所有 N 个原子对势的贡献总和为

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (\text{以 V 为单位}) \quad (6.42)$$

式中 φ_j 是位于 $\mathbf{r}(x, y, z) = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ [$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ 是单胞基矢, x_j, y_j, z_j 是原子在单胞中的坐标位置] 的 j 原子贡献的势.

对于电子的晶体结构因子, 其被定义为

$$F(\mathbf{u}) = \sum_{j=1}^N f_j(\mathbf{u}) \exp 2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (\text{以 } \text{\AA} \text{ 为单位}) \quad (6.43)$$

式中 $f_j(\mathbf{u})$ 是第 j 个原子的原子散射因子, $\mathbf{u} = (hkl) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ 是离散的倒空间矢量. 所有原子的 f_j 值列在附录 9 中. 结构因子 $F(\mathbf{u})$ 是单胞中所有原子的矢量之和 (每个矢量具有振幅 $f_j(\mathbf{u})$ 和相位 $2\pi\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_j$), 如图 6.29 所示. $F(\mathbf{u})$ 是复数, 它含有振幅部分 $|F(\mathbf{u})|$ 和相位部分 $\phi(\mathbf{u})$, 即

$$F(\mathbf{u}) = |F(\mathbf{u})| \exp[i\phi(\mathbf{u})] \quad (6.44)$$

结构因子的相位 $\phi(\mathbf{u})$ 和振幅不同, 不具有固定的值. 它取决于单胞中的原点取在什么位置.

如果原点位移为 $\mathbf{r}_0(x_0, y_0, z_0)$, 新旧相位的关系为

$$\phi_{\text{new}}(\mathbf{u}) = \phi_{\text{old}}(\mathbf{u}) + 2\pi\mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_0 \quad (6.45)$$

对于中心对称结构, 坐标原点总是选在对称中心, 此时 $F(\mathbf{u})$ 变成了实数, 即相位只可能是 0° 或 180° , 如图 6.30 (b) 所示.

通常, 重原子 (如图 6.30 中的 f_4) 对电子的散射大于轻原子, 因此, 在晶胞中所有重原子的矢量所对应的相位应接近总的结构因子的相位.

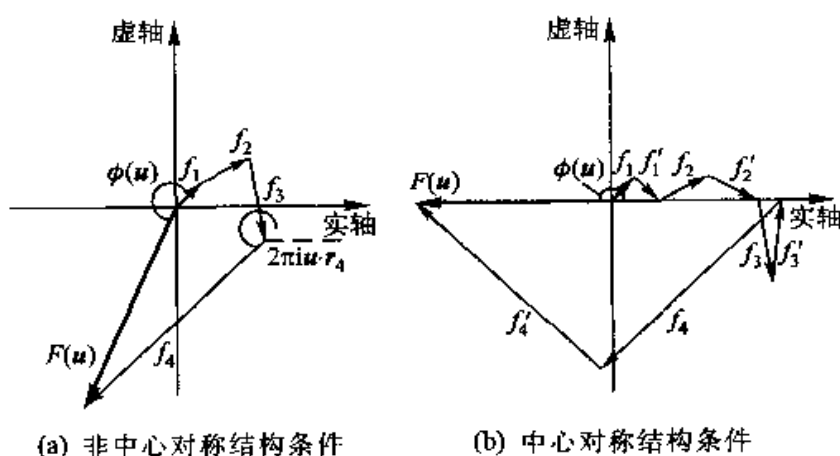


图 6.30 结构因子 $F(\mathbf{u})$ 是单胞中所有原子的矢量之和

晶体势 $\varphi(\mathbf{r})$ 和结构因子 $F(\mathbf{u})$ 紧密相关, 晶体势 $\varphi(\mathbf{r})$ 的傅里叶组分被定义为

$$\Phi(\mathbf{u}) = FT[\varphi(\mathbf{r})] = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \varphi(\mathbf{r}) \exp 2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{V}) dV, \quad (\text{以 } V \text{ 为单位}) \quad (6.46)$$

式中 FT 是傅里叶变换操作, $\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ 是单胞的体积, $dV = dx dy dz$, 积分是对整个单胞积分。

由于晶体势是周期性的, 它的傅里叶组分 $\Phi(\mathbf{u})$ 是离散的, 就像结构因子一样. 晶体结构因子 $F(\mathbf{u})$ 用 $\text{\AA}$ (埃, $1 \text{ \AA} = 10^{-1} \text{ nm}$) 度量而晶体势的傅里叶分量用 V 为单位. $F(\mathbf{u})$ 和 $\Phi(\mathbf{u})$ 仅差一个常数, 它与单胞体积相关:

$$\Phi(\mathbf{u}) = \frac{h^2}{2\pi m e \Omega} F(\mathbf{u}) = \frac{\lambda}{\sigma \Omega} F(\mathbf{u}) \quad (6.47)$$

式中 h 为普朗克常数, m 和 e 是电子相对论质量和电荷, λ 是电子波长, σ 是相互作用常数:

$$\sigma = \frac{2\pi m e \lambda}{h^2} \quad (\text{以 } V^{-1} \text{\AA}^{-1} \text{ 为单位})$$

晶体势 $\varphi(\mathbf{r})$ 在实空间是连续的三维函数, 它能用图描述. 另一方面结构原子在倒空间中是离散的点, 它们能用一组振幅和相位来表示. 势 $\varphi(\mathbf{r})$ 通过对结构因子的逆傅里叶变换计算出来:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\lambda}{\sigma \Omega} \sum F(\mathbf{u}) \exp[-2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})] \quad (6.48)$$

晶体中任何一点的势通过加入矢量 $F(\mathbf{u}) \exp[-2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})]$ 后能通过 (6.48) 式被计算出来 (即傅里叶合成). 事实上, 反射每个矢量 $\mathbf{u}$ 结合它的 Friedel 对 $(-\mathbf{u})$, 就可产生余弦波:

$$\begin{aligned} & F(\mathbf{u}) \exp[-2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})] + F(-\mathbf{u}) \exp[-2\pi i(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})] \\ &= 2|F(\mathbf{u})| \cos[\phi(\mathbf{u}) - 2\pi(\mathbf{u} \cdot \mathbf{r})] \end{aligned} \quad (6.49)$$

如果结构因子的振幅 $|F(\mathbf{u})|$ 和相位 $\phi(\mathbf{u})$ 是已知的, 则投影势 $\varphi(\mathbf{r})$ 就能通过加入一系列这样的余弦波就能计算出来. 每一个余弦波是一组具有交替高低势的平行面 (布拉格平面), 见图 6.31 中 (a)、(b) 和 (c) 投影势中的白、黑线. 对于选择两个或两个以上 $F(\mathbf{u})$ 进行傅里叶合成, 分别得到图 6.31 (d)、(e)、(f) 和 (g)、(h)、(i).

二、结构因子的相位^[9,10]

透射电子显微镜图像近似代表了三维静电势在二维的投影势. 晶体的二维投影势 $\varphi_p(xy)$ 可通过对 (6.48) 式在晶体的整个厚度积分得到:

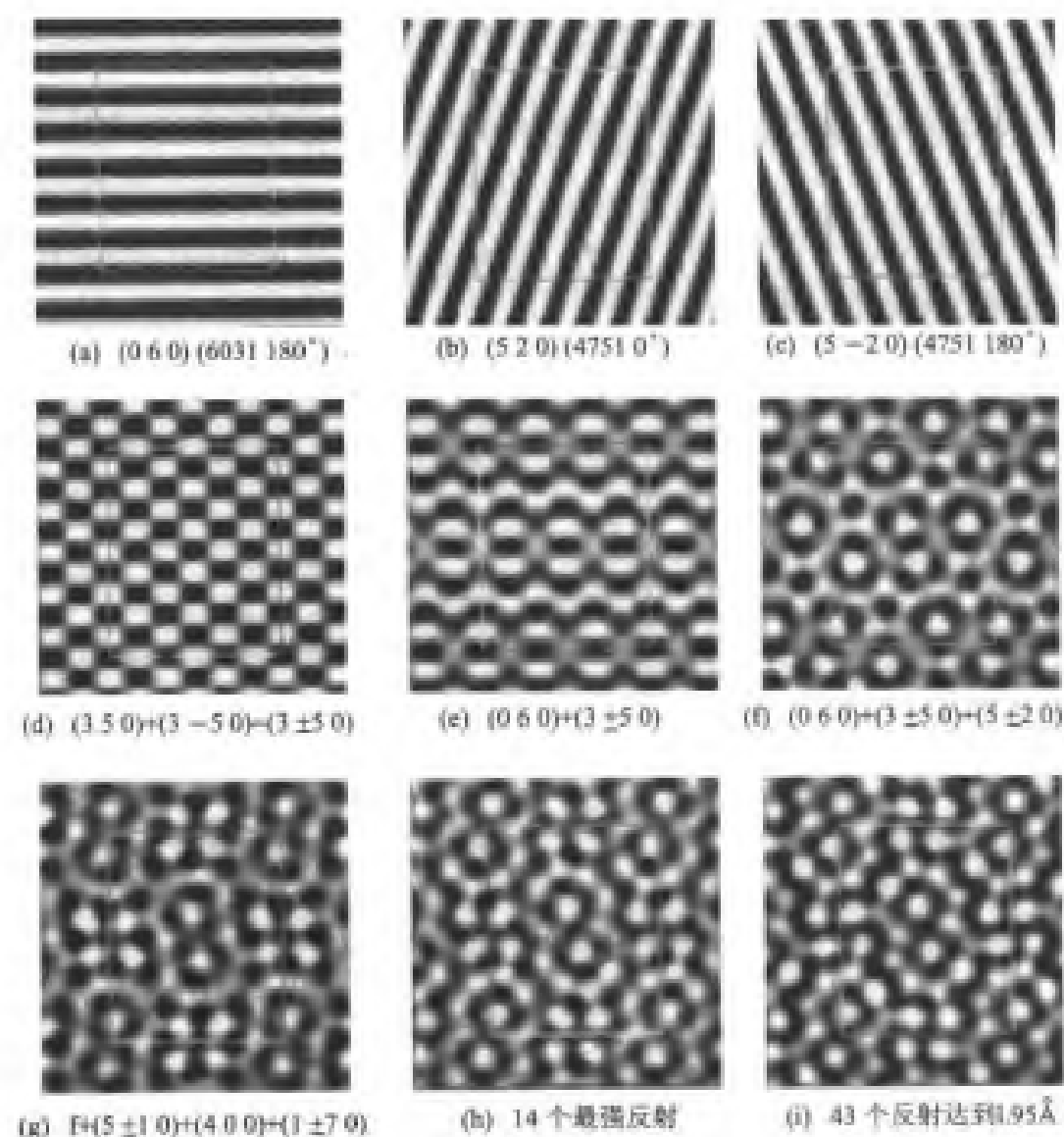


图 6.31 Zr_2Se 沿 c 轴方向的投影势图的傅里叶合成

晶体学指数 (hkl) , 振幅和相位示于图 (a) — (e) 的下方。

Zr_2Se 的空间群是 $Pnam$, 晶胞参数为 $a = 12.64 \text{ \AA}$, $b = 14.58 \text{ \AA}$, $c = 3.60 \text{ \AA}^{[9]}$

$$\begin{aligned}\varphi_p(xy) &= \int_0^t \varphi(xyz) dz = \frac{\lambda}{\sigma f \Omega_0} \int_0^t \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_c(hk0) \exp[-2\pi i(hx + ky)] dz \\ &= \frac{\lambda t}{\sigma f \Omega_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} F_c(hk0) \exp[-2\pi i(hx + ky)]\end{aligned}$$

由于图 6.31 (i) 是 Zr_2Se 沿 c 轴方向的投影势图的傅里叶合成, 它与零阶劳厄带 $(hk0)$ 相关, 故上式中的结构因子和相位仅涉及 $(hk0)$ 。运用 (6.49) 式, 可得

$$\varphi_r(xy) = \frac{\lambda t}{\sigma \Omega_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_r(hk0)| \cos[\phi_r(hk0) - 2\pi i(hx + ky)] \quad (6.50)$$

由于我们知道最大势出现的地方就是原子所在的位置,所以原子极其可能被发现在接近于余弦波极大值处.对于每一个单独余弦波,它的最大值和最小值是由结构因子振幅所确定的,而与单胞原点相关的最大值、最小值则是由 $\phi(u)$ 相位值[见(6.49)式]确定的.如果相位是 0° ,余弦波的原点在 $r = (xyz) = (000)$ 处,则具有最大值($=2|F(u)|$);如果相位是 180° ,则为最小值($= -2|F(u)|$).如果高势在图像中被显示白的和低势被显示黑的,则 $\phi(u) = 0^\circ$ 时,衬度在原点处是白亮的[见图 6.31(b)],如果 $\phi(u) = 180^\circ$,那么衬度在极点处是黑暗的[图 6.31(a)和 6.30(c)].显然,结构因子告诉我们原子在哪里.这一特征对强反射特别有效[由于大的振幅 $F_r(hkl)$ 比弱的反射对势有更多的贡献].

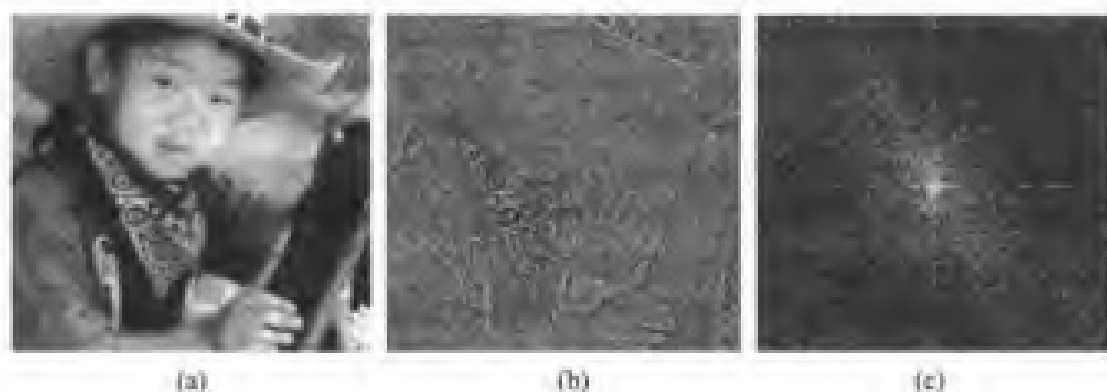


图 6.32 在图像和结构的重构中,相位部分起关键作用。

虽然在理论上相位和振幅各占一半的信息^[10]

值得强调的是,晶体结构是由原子位置所决定的,同时原子位置决定了结构因子的振幅和相位.图 6.31 所演示的傅里叶合成表明,如果最强反射的结构因子,尤其是它们的相位能被正确地确立,由这些反射的傅里叶合成所产生的傅里叶图接近于晶体的势分布.应该指出的是,结构因子的相位比振幅更重要,它的正确与否决定了合成的傅里叶图是否能接近于晶体的投影势分布.一个有趣的例子充分说明了这一点.图 6.32 是一幅数码儿童照片^[10], (a) 是一个人像图; (b) 是仅用图像(a)的相位,而振幅设置常数时的重构像; (c) 是仅用图像(a)的振幅,而相位设置常数时的重构像.相位重构的图[图 6.32(b)]中保留了图(a)的基本特征,尤其是高分辨电子显微像细节,如小男孩的围巾图案.而在由振幅重构的图

[图 6.32(c)]中没有任何(a)的迹象. 总之, 原子位置可从傅里叶图中最大势直接确定, 因此, 欲确定晶体结构等价于确定晶体的结构因子.

三、用高分辨像确定晶体结构^{9,10}

为了从晶体学解晶体结构, 我们需要知道最大结构因子的振幅和相位, 从 X 射线衍射、中子衍射或电子衍射方法所采集的数据仅包含结构因子的振幅部分, 而相位部分损失掉了. 幸运的是, 相位信息保存在高分辨图像中. 因此, 从高分辨像直接得到结构因子的振幅和相位是可能的. 不同结构, 包括蛋白质、有机和无机晶体均可从高分辨像中被解出.

以下讨论在弱相位体近似下用高分辨像确定晶体结构的方法.

成像时电子显微镜的光学条件对高分辨电子显微像衬度的主要影响可用物镜的衬度传递函数 $T(u)$ 来描述. 在弱相位体近似下, 高分辨像的傅里叶变换 $I_{im}(u)$ [或写成 $I_{im}(g)$] 与晶体结构因子的关系为

$$I_{im}(u) = \delta(u) + kT(u)F(u) \quad (6.51)$$

其中 k 是常数, $\delta(u)$ 表示倒易空间原点的透射波振幅, 而

$$T(u) = D(u) \sin \chi(u) \quad (6.52)$$

为物镜衬度传递函数, 它包括两部分: 一部分是包络函数:

$$D(u) = \exp\left[-\frac{1}{2}\pi^2\Delta^2\lambda^2u^4\right]\exp\left[-\pi^2\alpha^2u^2(\epsilon + C_s\lambda^2u^2)^2\right] \quad (6.53)$$

另一部分是振荡函数 $\sin \chi(u)$, 其中

$$\chi(u) = \pi\epsilon\lambda u^2 + \frac{\pi C_s\lambda^3 u^4}{2} \quad (6.54)$$

包络函数的作用使高角度电子衍射对高分辨像的贡献减弱, 而振荡函数的作用改变了高分辨像的衬度. 如果高分辨像是在谢尔策欠焦下拍摄, 衬度传递函数 $T(u)$ 在较宽的倒易空间范围内可近似地等于 -1 , 这时可直接通过高分辨像的傅里叶变换 $I_{im}(u)$ 按以下公式得到结构因子 $F(u)$:

$$F(u) \approx -\frac{1}{k}I_{im}(u) = \frac{1}{k}\exp(i\pi)I_{im}(u) \quad (6.55)$$

从(6.55)式可知, 晶体结构因子的振幅和相位与对应的高分辨像傅里叶变换 $I_{im}(u)$ 的振幅和相位成正比, 而在谢尔策分辨率以内, 所有晶体结构因子的相位与高分辨像傅里叶变换 $I_{im}(u)$ 的相位因子均差 180° , 因此晶体结构投影势 $\varphi(r)$ 可从高分辨像傅里叶变换 $I_{im}(u)$ 计算出来:

$$\varphi(r) \approx -\frac{1}{k} \sum_u I_{im}(u) \exp[-2\pi i(u \cdot r)] = -\frac{I_{im}(r)}{k} \quad (6.56)$$

由此可看出, 由高分辨像傅里叶变换 $I_{im}(u)$ 计算出来的晶体结构投影势

$\varphi(r)$ 正好与谢尔策欠焦下拍摄的高分辨像的衬度相反,高分辨像中的低(黑)衬度对应晶体结构投影势中的高(白)衬度,或者说高分辨像中的高(白)衬度对应晶体结构投影势中的低(黑)衬度,即原子位置。

由高分辨像确定原子位置的实验步骤如下。

(1) 选择薄的样品区域,以此满足弱相位体的条件。

(2) 沿晶胞短轴(平行于电子束方向)拍摄高分辨像,由此可避免原子在入射束方向上的重叠以及有利于图像平面上原子的鉴别。

(3) 拍摄具有一系列不同欠焦量的高分辨像(尽管可能只需其中一幅像被用于鉴别原子位置),同时,高分辨像应含洞孔边缘的非晶区,由此为以后确定聚焦量备用。

(4) 对高分辨像进行定量数字化,对其进行傅里叶变换获得数字化的电子衍射花样,同时,获得每一个衍射 g 的相位和振幅。

(5) 得到每一个衍射斑点的振幅和相位因子后,对所有衍射斑点的振幅和相位作傅里叶逆变换即可得到高分辨像单胞平均后的图像。将其与原始图像比较,单胞平均后的图像因背景噪声被扣除而变得更清晰。然后由于受许多因素,如晶体倾斜、电子束倾斜、离焦、像散、多重散射等影响,单胞平均后的图像仍含有许多畸变,并不能真实反映晶体结构投影,所有图像需要进一步修正。

(6) 通过将晶体对称性引入振幅和相位来校正畸变高分辨像。如果

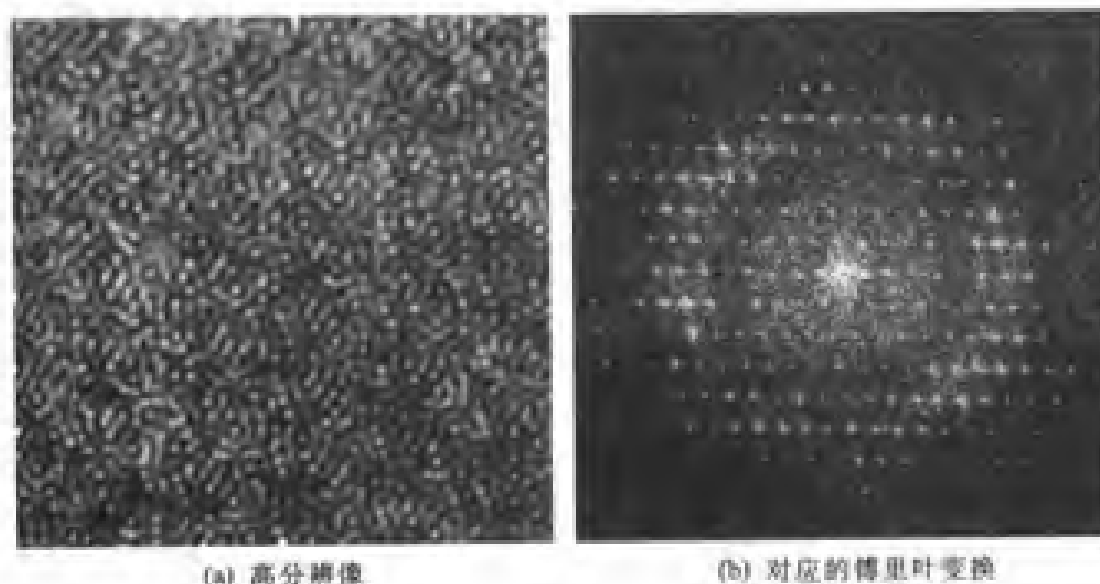
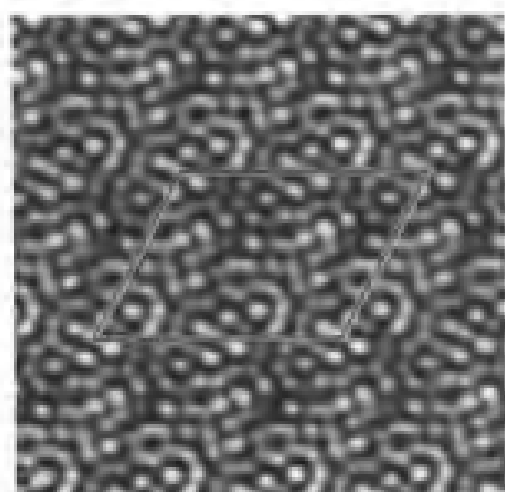


图 6.33 在 300 kV 下用 Philips CM30/ST 透射电子显微镜拍摄的 Ti_3Se_2 [010]

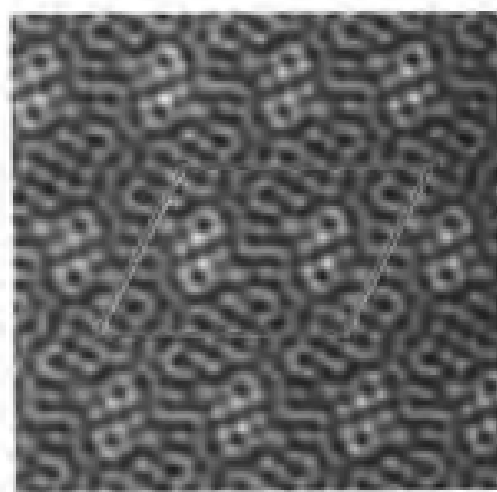
晶带轴的高分辨像及对应的傅里叶变换^[9]

从傅里叶变换上的圆环位置可得到欠焦量为 $-930 \text{ \AA}$

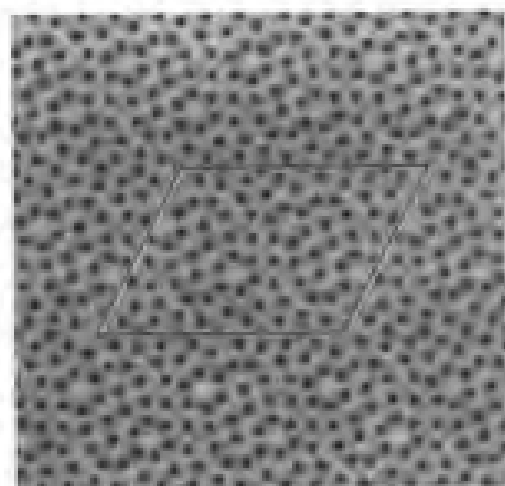
某一对称性给出的平均相位误差小,就说明实验相位与此晶体对称性吻合得好.经验表明,对应相位平均误差最小,对称性最高的就是正确的晶体投影对称性.



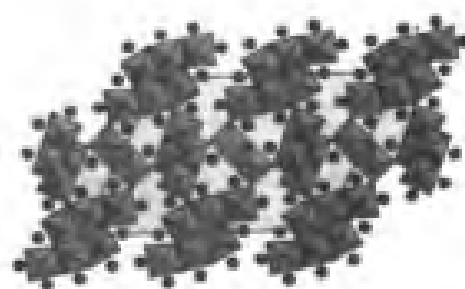
(a) 晶胞平均后的高分辨像



(b) 经过衬度传递函数补偿并引入晶体对称性的高分辨像



(c) 经过修正后的晶体电势投影图,所用衍射对应的 d 值由图(b)的 $1.75\text{ \AA}$ 减小到 $0.75\text{ \AA}$.其中暗衬度对应高电势,黑点对应Ti或Se原子



(d) 经修正后得到的 $\text{Ti}_{11}\text{Se}_8$ 的结构模型,其中■- Ti_6 八面体,●-Se

图 6.34 在不同处理阶段得到的 $\text{Ti}_{11}\text{Se}_8$ 投影图^[10]

(7) 将正确的晶体投影对称性引入到所有衍射斑点的振幅和相位后,作傅里叶逆变换即可得到高分辨图像.引入对称性后的图像直接反映了晶体结构的投影.通过晶体学图像处理从高分辨像确定的原子位置一般准确度在 0.02 nm .

图 6.33(a)所显示的 $\text{Ti}_{11}\text{Se}_8$ 高分辨像拍摄于 Philips CM30/ST 显微

镜^[10],操作加速电压为 300 kV,电子波长为 0.019 7 nm 和球差系数 C_s 为 1.15 mm. 通过电子衍射确定了 Ti_{11}Se 的晶格常数为 $a = 25.5$, $b = 3.45$, $c = 19.2 \text{ \AA}$, $\gamma = 117.8^\circ$, 空间群为 $C2/m$. 晶体的化学成分通过 X 射线能谱确定为 $\text{Ti} = 72 \pm 1 \text{ at\%}$, $\text{Se} = 28 \pm 1 \text{ at\%}$. 图 6.33(b) 是通过高分辨像的傅里叶变换得到的衍射花样,从它的背底上可看到一个围绕中心的黑环,它对应衬度传递函数的一级零值点 [$\sin \chi(u) = 0$],由此可确定高分辨像拍摄的欠焦量为 $-390 \text{ \AA}$. 从黑环的圆整性可知,高分辨像的像散很小,可以忽略. 用晶体学图像处理方法,得到经单胞平均后的图像[图 6.34(a)]及其经衬度传递函数补偿后再引入晶体对称性的图像[图 6.34(b)]. 从晶体学图形处理重构出的晶体投影图[图 6.34(c)],从中可找到 23 个独立原子的位置(暗衬度对应高电势,即黑点对应 Ti 或 Se 原子,其中 17 个为 Ti 原子,6 个为 Se 原子). 图 6.34(d) 是经修正后得到的 Ti_{11}Se 的结构模型. 通过晶体图形处理从高分辨像得到的 Ti_{11}Se 的 23 个原子均位于特殊的位置,其中一个 Ti 原子在原点(0,0,0),其他 22 个原子在($x,0,z$)面上.

6.2 会聚束电子衍射

最早会聚束电子衍射(CBED; convergent beam electron diffraction)是由 Kossel 和 Möllenstedt 在 1939 年实现的. 随着仪器设备和实验技术的不断完善以及对会聚束电子衍射理论的深入研究,会聚束电子衍射在材料微观结构表征中得到广泛的应用. 会聚束电子衍射是采用比微衍射更大会聚角的技术来获得菊池花样,因此会聚束电子衍射花样的理论基础是菊池花样,实验基础是微衍射. 菊池花样的形成原理已在第三章中叙述,下面将描述会聚束电子衍射花样形成方式及其特征、花样的标定方法和应用举例. 在描述会聚束电子衍射前,先对各种衍射方式和特点进行比较.

6.2.1 各种衍射方式和特点的比较

前述的选区电子衍射因受到球差和失焦的限制,使选区有效分析区域最小约为 $0.5 \mu\text{m}$,通常为 $1 \mu\text{m}$. 如果用很细的电子束直接在样品上选择衍射区域,这种选区范围几乎由电子束斑的尺寸决定. 目前最小的选区尺寸约为 1 nm . 通常把信息来自直径小于 $0.5 \mu\text{m}$ 区域的电子衍射称为微衍射(μ -diffraction),小于 10 nm 的称为纳米衍射(nano-diffraction).

为了满足各种衍射技术的要求,新型透射电子显微镜大多有四个聚光镜,即从上到下依次为第一聚光镜、第二聚光镜、小聚光镜以及物镜前场.其中物镜前场的激发由物镜的励磁电流决定,通常都处于强激发状态,但在 Lorents 电子显微术的工作模式,物镜处于关断的状态.图 1.8 给出了(a)通常衍射的 TEM 模式、(b)X 射线能谱(EDS)模式、(c)纳米束电子衍射(NBD)模式和(d)CBED 模式的光路图.模式间的转换通过转换按钮可很方便地执行.在 TEM 模式,强激发的小聚光镜使入射电子束聚焦于物镜前场的前焦平面上,形成近乎平行的电子束;而在 EDS 模式,小聚光镜关闭,形成束斑很小的入射电子束(探针).由于小聚光镜的关闭将导致很大的会聚角 α_1 ,因此在 NBD 模式,将小聚光镜弱激发,配合使用较小的第二聚光镜光阑,由此可得到束斑和会聚角(α_2)小的入射电子束.在 CBED 模式,适当地激发小聚光镜,使用适当大小的第二聚光镜光阑,就可以得到会聚角大小合适并可调节的入射电子束.

6.2.2 会聚束电子衍射花样形成和特征

一、不同会聚角的花样形成和特征^[9-11]

传统的选区电子衍射(SAED; selected area electron diffraction)是将几乎平行的电子束入射到试样上,无论是平行衍射束或透射束均在物镜背焦面上聚焦成一个斑点(spot).在会聚束衍射中,入射束以足够大的会聚角形成倒锥形电子束(会聚束)照射样品,穿透样品后,发散的光束使透射斑点和衍射斑点分别扩展为圆盘(disk),会聚束衍射和选区电子衍射的比较见图 6.35.

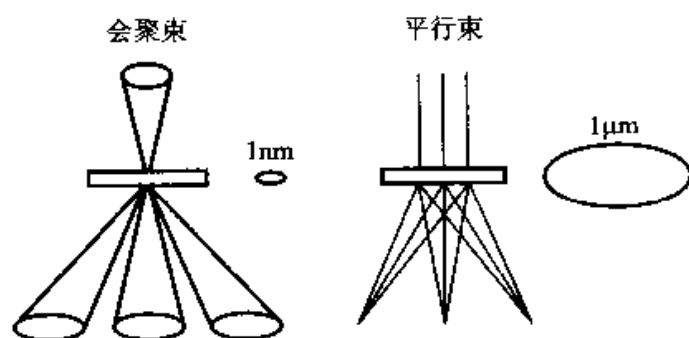


图 6.35 CBED 和 SAED 的比较

获得会聚束的方法与微衍射相同,利用物镜前置场作第三聚光镜,只是会聚角更大,并利用第二聚光镜光阑控制会聚角.在会聚束电子衍射

中,透射束和衍射束在物镜背焦面上形成 000 透射盘和一个或多个 hkl 衍射盘.在 SAED 中,在试样上最小选区尺寸约 $1\ \mu\text{m}$,而会聚束衍射可小至 $1\ \text{nm}$.

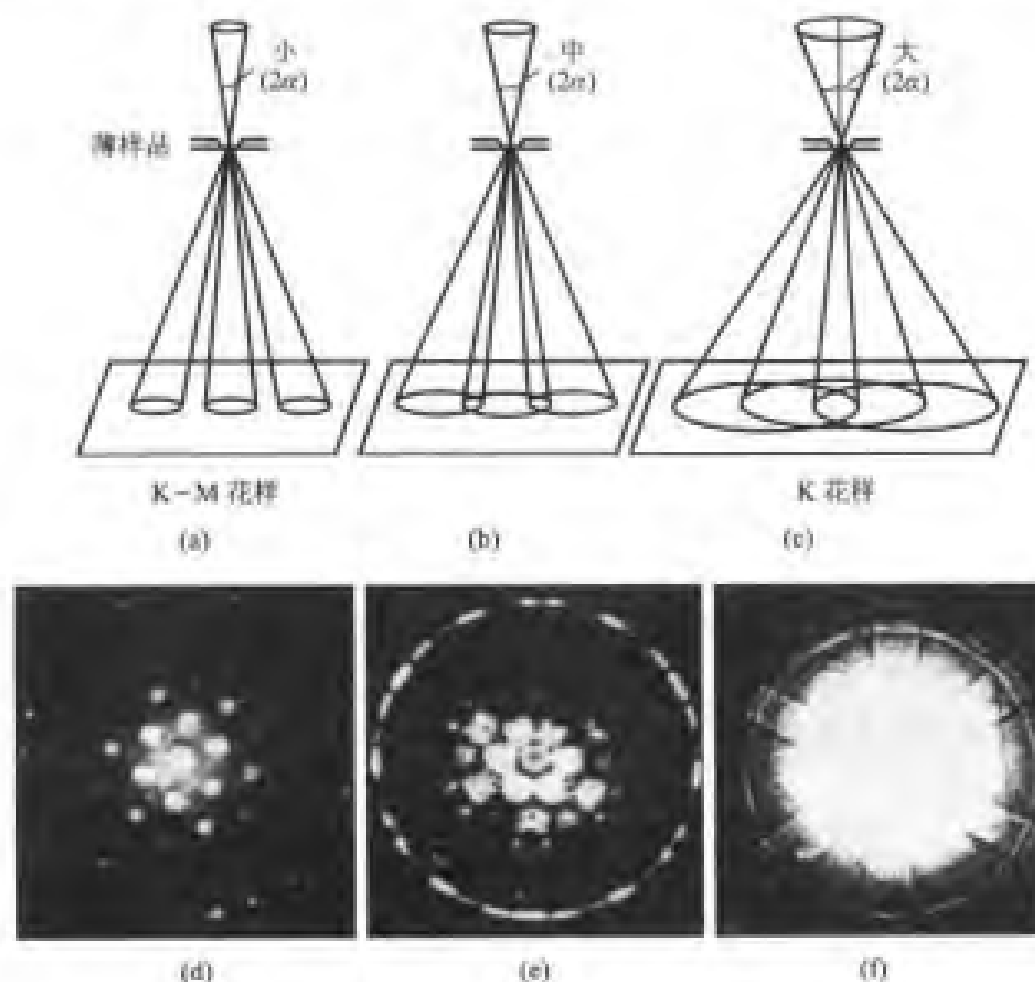


图 6.36 不同会聚角的光路图(a,b,c)及其对应的会聚束花样(d,e,f)^[11]

通过第二聚光镜光阑不同孔径的选择,可获得不同会聚半角,由此确定了衍射盘的尺寸,如图 6.36 所示. CBED 花样有三个重要特征参数:

(1) 斑点尺寸:斑点尺寸越小,受到干扰晶体对称的缺陷(如位错、层错等)的概率越小.传统透射电子显微镜中会聚束的束斑尺寸在 $20\ \text{nm}$ 至 $100\ \text{nm}$ 范围.

(2) 半会聚角 α :半会聚角的大小就决定了 CBED 花样中的圆盘大小.如果 α 太大,圆盘将重叠(见图 6.36(b)(c)),重叠部分干扰使对称分析不可能.当相邻两个圆盘刚互相接触时的半会聚角用 α_c 表示.图 6.37 显示出半会聚角的定义.从几何关系可得

$$\tan \alpha = k \frac{r}{L} \quad (6.57)$$

式中 r 是在样品上方聚光镜光阑的半径, L 是聚光镜光阑到样品的距离, 是定值, k 是取决于物镜前场 (the objective prefield) 和小聚光镜 (位于聚光镜光阑和样品之间) 作用的系数.

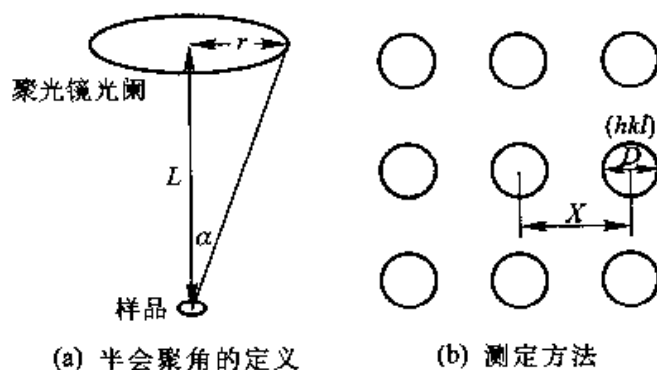


图 6.37 半会聚角的定义及其测定方法

从图 6.37 可知, 当 k 恒定时, α 可通过选择不同聚光镜光阑的尺寸来改变其大小. 精确测定 α 的一个方便方法就是利用 CBED 花样. α 与 CBED 花样间关系可基于相机长度相等得到:

$$\begin{aligned} \frac{X}{\tan 2\theta_b} &= \frac{D/2}{\tan \alpha} \\ \frac{X}{2\theta_b} &\approx \frac{D}{2\alpha} \\ \alpha &\approx \theta_b \frac{D}{X} \end{aligned} \quad (6.58)$$

式中 D 是对应于 θ_b 衍射斑的直径, X 是中心斑点与 (hkl) 斑点之间的距离. 当 $X = D$ 时, $\alpha = \alpha_c = \theta_b$. 在某些电子显微镜中, 例如 JEOL-2010, 有一个控制旋钮, 称为 α 选择器, 它通过改变 k 来调整 α , 不需要改变聚光镜光阑.

(3) 相机常数: 与 SAED 是同样概念, 它定义为 CBED 花样的放大倍率. 小的相机常数用于观察全图 (whole pattern), 而大的相机常数被用于观察每一个圆盘中的细节.

当半会聚角 α 小于样品中某 $\{hkl\}$ 晶面布拉格衍射角 θ_b , 即会聚角 $2\alpha < 2\theta_b$, 这时得到衍射盘呈现不重叠花样 [见图 6.36 (a), (d)], 称为 Kossel-Mollenstedt (K-M) 花样. 当 2α 远大于 $2\theta_b$, 圆盘重叠部分超过圆盘半径, 成为 K 花样 [见图 6.36 (c), (f)]. 图 6.36 (b) 显示出两者之间

中等会聚角的会聚束电子衍射花样的形成及对应的衍射花样[图 6.36(e)].一般第二聚光镜光阑孔径为 $200\text{ }\mu\text{m}$ 获得 K 花样,并适用透射电子显微术和电子能量损失谱; $50\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 孔径适用 X 射线能量色散谱以及 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 的孔径适用于 K-M 花样.

二、零阶劳厄带、高阶劳厄带、会聚束花样及其菊池线

1. 零阶劳厄带会聚束花样(ZOLZ)

如果把相机长度 L 增加到约 800 mm ,仅中心圆盘及其周围几个衍射盘可见,如图 6.38 所示,它和选区衍射花样中斑点的配置相似.由于衍射盘对应的衍射晶面(hkl)满足晶带定律: $hu + kv + lw = 0$,式中 uvw 为电子束方向,故称零阶劳厄带(ZOLZ; zero order Laue zone)花样.显然用选区衍射花样指标化方法,可从零阶劳厄带花样获得晶面距离、晶面夹角和晶带轴方向.



图 6.38 零阶劳厄带会聚束花样^[14]

2. 高阶劳厄带会聚束花样(HOLZ)^[14]

会聚束电子衍射花样中的中心圆盘附近亮区是由小角度散射所致.当高角度散射时,由于原子散射振幅 $f(\theta)$ 随散射角度的增大而减小,零阶劳厄带强度下降,但高阶劳厄带(HOLZ; higher order Laue zone)出现.由于高角度散射导致了高阶劳厄倒易平面与 Ewald 球(爱瓦尔德球)相截.正是此原因,会聚束电子衍射花样中总是出现高阶劳厄带花样,而在选区电子衍射中很少见.当选择小的会聚半角,在会聚束电子衍射花样中,可见由分离斑点构成的高阶劳厄环[见图 6.36(d)],而选择大的会聚半角,则为相交线构成的劳厄环[见图 6.36(f)].高阶劳厄带强度因来自弱的高角度散射,而不是平行电子束的强散射,故其斑点或线强度较弱.

高阶劳厄倒易平面与 Ewald 球相截,故为一圆环.第一环称为一阶劳厄带,因为对应的 hkl 衍射满足 $hu + kv + lw = 1$,依此类推二阶劳厄带等.高阶劳厄带花样提供了三维晶体的信息.

3. 会聚束电子衍射中的菊池线

在会聚束电子衍射花样中总是几乎可看见明锐的菊池线,而在选区电子衍射中菊池线通常是模糊或不可见的,其原因是会聚束电子束束斑尺寸很小,比选区电子衍射束斑小两个数量级.如此小的照射样品体积内,通常很少或没有由样品弯曲造成的弹性应变或由缺陷造成的塑性变形.如果在对称入射条件下获得会聚束电子衍射花样称为带轴图(ZAP: zone axis pattern).零阶劳厄带菊池线为明亮菊池带,当增加会聚半角,菊池带的强度和清晰度增加.会聚束所包含的会聚半角大于电子的入射角,因此,其中某些电子满足布拉格条件,它们的弹性散射也将对菊池线有贡献.图 6.39 比较了由平行电子束中非弹性散射和会聚束中弹性散射产生菊池线的示意图.

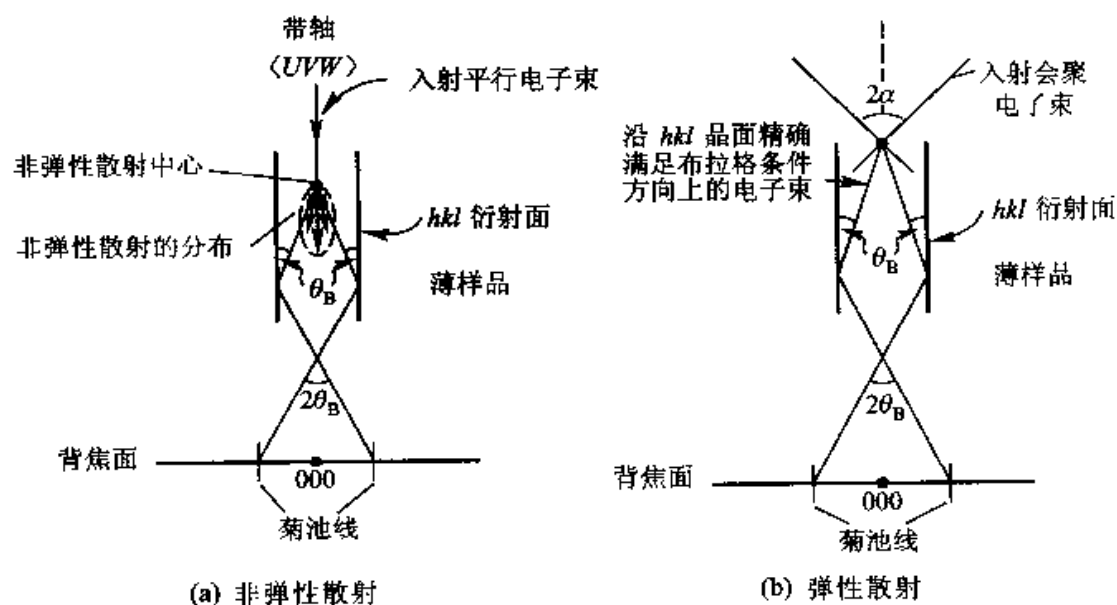


图 6.39 平行电子束中非弹性散射与会聚束中弹性散射产生菊池线的对比示意图

在会聚束电子衍射花样中除了有零阶劳厄带菊池线外,还有高阶劳厄带菊池线,我们把由弹性散射部分产生的,并位于衍射盘中的高阶劳厄带菊池线称为高阶劳厄带(HOLZ)线.它们对点阵参数的变化更敏感,其原因是高阶劳厄带菊池线是由很大的布拉格角(对于大的 g)衍射产生,而

$$|g| = \frac{1}{d}, |\Delta g| = -\frac{\Delta d}{d^2} \quad (6.59)$$

所以在同样的 Δd 下, 晶面间距 d 越小, Δg 越大.

类比于菊池线的产生, 我们可以想像, 亮线通过高阶劳厄带圆盘, 而暗线出现在 000 中心圆盘内, 同样道理, 高阶劳厄线给出三维的晶体学信息. 例如, 高阶劳厄线可显示出面心立方结构 $\langle 111 \rangle$ 3 次轴的对称性, 而在零阶劳厄菊池线和零阶劳厄斑点只能显示出二维的 $\langle 111 \rangle$ 6 次轴的对称性.

会聚束电子衍射花样除了比选区衍射得到更小区域的结构信息外, 还可以更准确地测定点阵常数、样品厚度等, 同时更重要的是获得三维晶体学信息, 因此从某种意义上来说, 会聚束电子衍射发展成为比 X 射线衍射、中子衍射更具特色的一种衍射技术, 从而成为电子显微术中重要的组成部分.

6.2.3 HOLZ 线的指标化^[11]

当会聚束中的某一入射束使 HOLZ 中某 $h_H k_H l_H$ 晶面精确满足布拉格条件产生衍射, 将在通过 $h_H k_H l_H$ 衍射盘时产生亮线, 同时在 000 透射盘内留下暗线, 由此形成一对平行的暗、亮线, 它们垂直于两盘中心的连线. 在拍摄含有暗的 HOLZ 线时, 还必须拍摄具有小的相机长度 L 和小的会聚角 α 的 HOLZ 盘 (一定含有零阶劳厄带盘), 据此并结合高阶劳厄衍射斑点花样的指标方法就可以标定 HOLZ 线. 具体步骤如下:

- (1) 标定零阶劳厄带盘指数, 确定晶带轴指数;
- (2) 标定 HOLZ [通常是一阶劳厄带 (FOLZ)] 盘指数 $h_H k_H l_H$;
- (3) 在透射盘内, 过盘心作 HOLZ 暗线的垂线, 垂线通过某个 HOLZ 盘, 该盘的指数就确定为该 HOLZ 线的指数.

6.2.4 会聚束电子衍射的应用举例

能否从会聚束电子衍射中得到所需的晶体信息, 常取决于能否获得高质量的 CBED 花样. 因此, 有必要对获得高质量 CBED 花样的操作步骤进行描述.

(1) 选择合适的束斑尺寸. 小的束斑尺寸有利于较少地遇到晶体中的缺陷, 以致有较好图像质量, 但束斑太小, 衍射花样可能太暗以致不可看到.

(2) 在成像模式中, 校正聚光镜像散.

(3) 调节高压中心, 这种调整并不需要高分辨成像那样的精度, 但合

适的调整有利于以后用于所有方向的束倾斜。

(4) 在衍射模式,通过倾动样品获得带轴花样,当 Kikuchi 的极与中心斑点重叠时,即样品处于带晶上。

(5) 选择合适的聚光镜光阑(或 α 选择器)获得合适的 θ_c ,即相邻圆盘不重叠。

(6) 最终细调晶轴,可通过观察中心圆盘的对称性来判定。

(7) 观察 CBED 花样,平移样品寻找最合适的区域以至最佳花样出现。

(8) 重复(6)和(7)直到获得一个最佳花样。

(9) 用不同曝光时间拍摄小的相机常数和大的相机常数花样。

下面将举例说明 CBED 的应用。

一、厚度的确定^[1]

倾转样品获得双光束,使 hkl 衍射盘中线处严格满足布拉格条件,此时在 CBED 盘中含有平行的强度振荡条纹,其中衍射盘中的强度振荡是对称的,而在 000 透射盘中是不对称的,如图 6.40 所示。如果选择较厚的样品区域,将有更多的振荡条纹出现。根据衍射动力学理论,衍射束强度 I_0 与透射束强度 I_T 的公式为

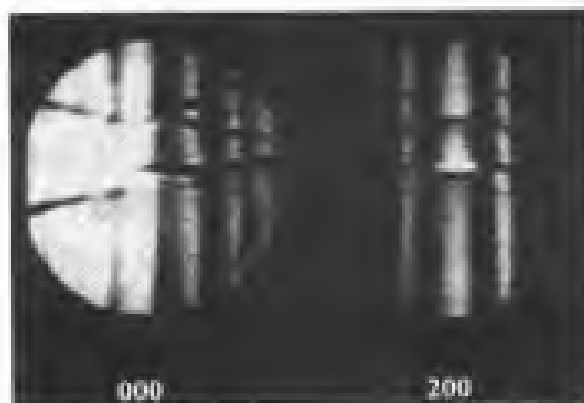


图 6.40 纯铝双束条件下的 ZOLZ CBED 花样中的 K-M 条纹^[8]

$$I_0 = 1 - I_T \approx \left(\frac{\pi t}{\xi_s} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi x)}{(\pi x)^2}$$

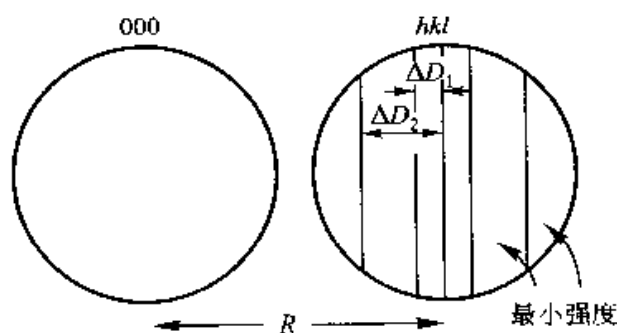
式中

$$x = t \sqrt{s^2 + 1/\xi_s^2} \quad (6.60)$$

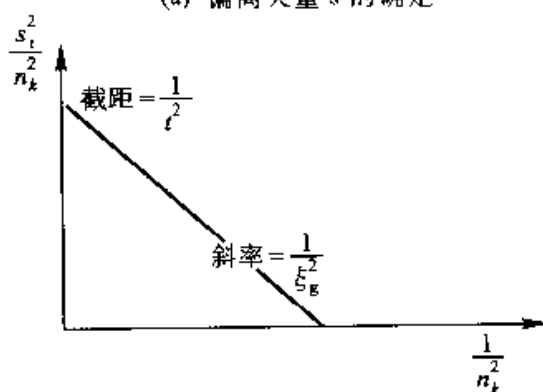
其中 t 为样品厚度, ξ_s 为消光距离。

由上式, 我们先测出偏离矢量 s 的值, 然后就可获得样品待测区域的厚度和消光距离. 具体方法如下.

测量衍射盘中中心亮条纹与每一条暗条纹的距离, 测量精度保证在 0.1 mm 左右. 中心亮条纹是精确布拉格条件, 即 $s = 0$, 而条纹间距对应着偏离布拉格条件的 $\Delta\theta_i$, 将 $\Delta\theta_i$ 用对应的距离 ΔD_i 表示, 如图 6.41 所示. 从这些条纹间距, 根据下式就能获得第 i 条纹的偏离矢量 s_i 的值:



(a) 偏离矢量 s 的确定



(b) 厚度确定的方法

图 6.41 从 K-M 条纹精确测量样品厚度

$$\Delta D_i \approx L \cdot \Delta\theta_i \approx L \cdot \frac{s_i}{g} = \frac{R}{g\lambda} \cdot \frac{s_i}{g}$$

$$s_i = g^2 \lambda \cdot \frac{\Delta D_i}{R} \quad (6.61)$$

为了利用双束 CBED 图中 hkl 衍射盘中 K-M 条纹可测出厚度和消光距离, 其方法如下. 将 (6.60) 式改写为

$$\frac{s_i^2}{n_k} + \frac{1}{\xi_g^2 n_k^2} = \frac{1}{t^2} \quad (6.62)$$

式中 n_k 表示 I_0 取 (6.60) 式中 x 极小值时的值, 其为整数.

对第一条纹任取 $n = 1$, 对应于 s_1 ; 对第二条纹取 s_2 , 依此类推. 画出

s_i^2/n_i^2 与 $1/n_i^2$ 关系图. 如果图 6.41(b) 呈线性关系, 则说明 n 的取值是对的; 如果是曲线, 则再尝试对第一条纹取 $n=2$, 不断尝试直到图呈线性关系. 由图 6.41(b) 可知, 通过截距和斜率可分别求出样品厚度和消光距离.

二、点群的确定^[9,11]

1. 点群确定的基本步骤

有几种方法确定点群, 最早的方法是基于 Steeds(1979) 的工作. 该方法是运用几个不同的带轴花样, 每一个带轴花样都必须确定明场和带轴花样全图的对称性并确保它们与投影对称性很好地符合. 为此, 我们必须利用标准表, 如表 6.2 所示. 在这些表中所引入的新概念是晶体的衍射群. 这个术语描述了衍射花样的三维对称性, 而投影衍射群描述了二维的全部对称性.

表 6.2 CBED 花样的对称性——31 个衍射群^[11]

衍射群	明场	全图	暗场		$\pm G$		投影衍射群
			一般	特殊	一般	特殊	
1	1	1	1	无	1	无	1_R
1_R	2	1	2	无	1	无	1_R
2	2	2	1	无	2	无	21_R
2_R	1	1	1	无	2_R	无	21_R
21_R	2	2	2	无	21_R	无	21_R
m_R	m	1	1	m	1	m_R	$m1_R$
m	m	m	1	m	1	m	$m1_R$
$m1_R$	$2mm$	m	2	$2mm$	1	$m1_R$	$m1_R$
$2m_Rm_R$	$2mm$	2	1	m	2	—	$2mm1_R$
$2mm$	$2mm$	$2mm$	1	m	2	—	$2mm1_R$
2_Rmm_R	m	m	1	m	2_R	—	$2mm1_R$
$2mm1_R$	$2mm$	$2mm$	2	$2mm$	21_R	—	$2mm1_R$
4	4	4	1	无	2	无	41_R
4_R	4	2	1	无	2	无	41_R
41_R	4	4	2	无	21_R	无	41_R
$4m_Rm_R$	$4mm$	4	1	m	2	—	$4mm1_R$
$4mm$	$4mm$	$4mm$	1	m	2	—	$4mm1_R$
4_Rmm_R	$4mm$	$2mm$	1	m	2	—	$4mm1_R$

续表

衍射群	明场	全图	暗场		$\pm G$		投影衍射群
			一般	特殊	一般	特殊	
$4mm1_R$	$4mm$	$4mm$	2	$2mm$	21_R	—	$4mm1_R$
3	3	3	1	无	1	无	31_R
31_R	6	3	2	无	1	无	31_R
$3m_R$	$3m$	3	1	m	1	m_R	$3m1_R$
$3m$	$3m$	$3m$	1	m	1	m	$3m1_R$
$3m1_R$	$6mm$	$3m$	2	$2mm$	1	$m1_R$	$3m1_R$
6	6	6	1	无	2	无	61_R
6_R	3	3	1	无	2_R	无	61_R
61_R	6	6	2	无	21_R	无	61_R
$6m_Rm_R$	$6mm$	6	1	m	2	—	$6mm1_R$
$6mm$	$6mm$	$6mm$	1	m	2	—	$6mm1_R$
6_Rmm_R	$3m$	$3m$	1	m	2_R	—	$6mm1_R$
$6mm1_R$	$6mm$	$6mm$	2	$2mm$	21_R	—	$6mm1_R$

注：“—”表示可由本表第 5、6 列推导出来。

在表 6.2 中,把具有旋转对称的 10 个二维点群、 1_R 和镜面旋转(m_R)结合起来就得到 31 个衍射群,它们列在表 6.2 的第一列。衍射群与晶体学点群的关系如表 6.3 所示。

晶体学点群测定的步骤:

(1) 从实验拍摄几幅(至少三幅)不同低指数全图(WP)和明场(BF)(即 000 中心圆盘),分别用小相机长度和大相机长度记录之。由小相机长度花样确定 WP 的对称性,由大相机长度花样确定 BF 的对称性。根据 WP 和 BF 的对称性,查表 6.2 可确定所对应的衍射群。例如,如果 BF 和 WP 对称性是 $3m$,则可能的衍射群是 $3m$ 或 6_Rmm_R 。如果 BF 对称性是 $3m$,而 WP 对称性是 3,则衍射群只能是 $3m_R$ 。

(2) 在拍摄三个不同位向的低指数明场中,如果在 BF 圆盘中不能看见 HOLZ 线,则可以选择低对称性位向,一旦从每个位向中发现可能的衍射群,根据表 6.3 所示的衍射群与晶体学点群的关系就能确定晶体学点群。

(3) 通过表 6.4,校核所拍摄的三个不同晶带轴 CBED 所得到的衍射群和晶体学点群是否正确。如果两种表的点群类型一致,说明由 WP 和

续表

点群	$\langle 111 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$\langle UV0 \rangle$	$[UVW]$			
$m3$	6_R	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_R			
23	3	$2m_Rm_R$	m_R	1			
点群	$[0001]$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$	$[UV, 0]$	$[UUW]$	$[UUW]$	$[UV, W]$
$6/mmm$	$6mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R
$\bar{6}m2$	$3m1_R$	$m1_R$	$2mm$	m	m_R	m	1
$6mm$	$6mm$	$m1_R$	$m1_R$	m_R	m	m	1
622	$6m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	m_R	1
点群	$[0001]$	$[UV, 0]$	$[UV, W]$				
$6/m$	61_R	2_Rmm_R	2_R				
$\bar{6}$	31_R	m	1				
6	6	m_R	1				
点群	$[0001]$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$[UUW]$	$[UV, W]$			
$3m$	6_Rmm_R	21_R	2_Rmm_R	2_R			
$3m$	$3m$	1_R	m	1			
32	$3m_R$	2	m_R	1			
点群	$[0001]$	$[UV, W]$					
3	6_R	2_R					
3	3	1					
点群	$[001]$	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$[U0W]$	$[UVO]$	$[UUW]$	$[UVW]$
$4/mmm$	$4mm1_R$	$2mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R
$\bar{4}2m$	4_Rmm_R	$2m_Rm_R$	$m1_R$	m_R	m_R	m	1
$4mm$	$4mm$	$m1_R$	$m1_R$	m	m_R	m	1
422	$4m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	m_R	1
点群	$[001]$	$[UVO]$	$[UVW]$				
$4/m$	41_R	2_Rmm_R	2_R				
$\bar{4}$	4_R	m_R	1				
4	4	m_R	1				
点群	$[001]$	$\langle 100 \rangle$	$[U0W]$	$[UVO]$	$[UVW]$		
mmm	$2mm1_R$	$2mm1_R$	2_Rmm_R	2_Rmm_R	2_R		
$mm2$	$2mm$	$m1_R$	m	m_R	1		
222	$2m_Rm_R$	$2m_Rm_R$	m_R	m_R	1		
点群	$[010]$	$[U0W]$	$[UVW]$				
$2/m$	21_R	2_Rmm_R	2_R				
m	1_R	m	1				
2	2	m_R	1				
点群	$[UVW]$						
$\bar{1}$	2_R						
1	1						

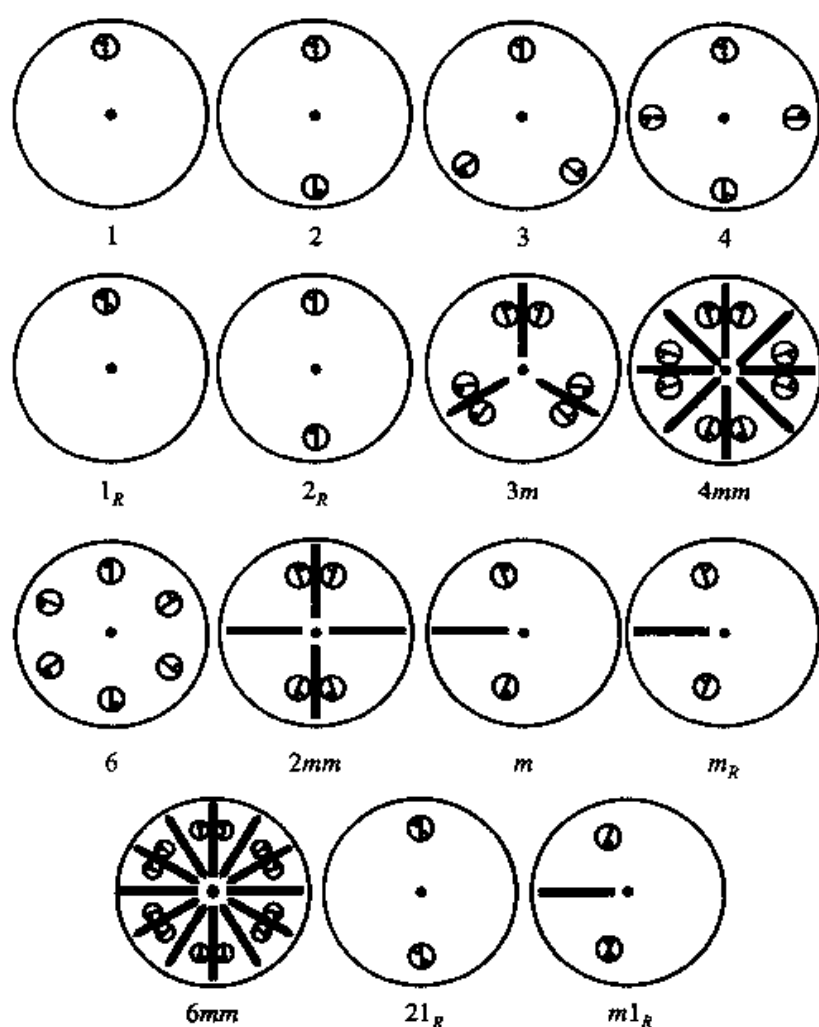
表 6.5 单幅 CBED 花样确定 11 种与点群——对应的衍射群^[9]

晶带轴	衍射群	点群
[0001]	$6mm1_R$	$6/mmm$
[0001]	$3m1_R$	$6m2$
[0001]	$6mm$	$6mm$
[0001]	$6m_Rm_R$	622
[0001]	61_R	$6/m$
[0001]	31_R	$\bar{6}$
[0001]	6	6
[001]	$4mm$	$4mm$
[001]	41_R	$4/m$
[001]	4_R	4
[001]	4	4

值得指出的是,在 31 个衍射群中有 11 个衍射群在某特殊的晶带条件下与点群——对应,因此只需一幅 CBED 花样的衍射群就能确定点群.这 11 种衍射群和点群的对应列在表 6.5 中.

2. 由 CBED 花样确定衍射群的方法^[9]

由 CBED 花样确定点群,其关键是通过 CBED 花样的对称性正确确定衍射群.在 31 个衍射群中的对称元素是 $1, 2, 3, 4, 6, 1_R, 2_R, 3_R, 4_R, 6_R, m, m_R$. 这些对称元素包括三种类型操作:围绕全图中心的旋转操作,围绕一个衍射圆盘自身中心的旋转操作(下标为 R 表示)和镜面操作(用 m 表示).图 6.42 用图解方法表示出具有 $1, 2, 3, 4, 6, 1_R, 2_R, 3m, 4mm, 2mm, m_R, 6mm, 21_R$ 和 $m1_R$ 的对称图案.在每一个对称图案中,大圆表示整个 CBED 花样,中圆表示衍射圆盘,中圆中的小圆表示衍射圆盘内的细节.在对称 1 图案中,每个圆盘与其他圆盘均无对称关系;在对称元素 2 的图案中,每个圆盘绕整个 CBED 花样的中心可重复旋转 $360^\circ/2$;在对称元素 1_R 的图案中,每个圆盘可对自身进行 180° 旋转操作而保持不变;在对称 2_R 图案中,将 (h, k, l) 圆盘绕整个 CBED 花样旋转 $360^\circ/2$ 就得到 $(-h, -k, -l)$ 圆盘,然后再绕这个圆盘本身的中心旋转 $360^\circ/2$,即得衍射群中的 2_R 对称操作.对称 $3m$ 图案可通过在对称元素 3 的图案中加入一个镜面 m 得到,虽然在 $3m$ 图案中有 3 个镜面,但这些镜面中只有一个镜面是独立的,其他两个镜面可通过 3 次旋转操作得到.

图 6.42 衍射群中的对称图案示意说明^[2]

为了更清楚地理解从 CBED 花样的对称性得到衍射群,图 6.43 给出几个例子.明场花样(BF)是包含 HOLZ 线的中心圆盘.图 6.43(a)是富 Si 相的 $[0001]$ 晶带的明场花样^[9],中心圆盘中的 HOLZ 线清晰可见.全图包括 ZOLZ 斑点和至少一层 HOLZ 斑点.图 6.43(b)是(a)的全图.明场花样和全图均显示出 $6mm$ 对称[参看图 6.42 中的 $6mm$].如果爱瓦尔德球不与高阶劳厄阵点相截,高阶劳厄线就不能被看见.图 6.43(c)至(h)是 GaAs 的 $[110]$ 带轴的各种模式的花样.高阶劳厄线和斑点在图 6.43(c)和(d)未被观察到.明场花样[图 6.43(d)]显示出 $2mm$ 对称,而全图[图 6.43(e)]显示 m 对称.在图 6.43(f)中用箭头所示的衍射圆盘是通常暗场花样,其显示出 2 次旋转对称(2_R).一个特殊暗场花样与一般暗场花样不同,它的暗场圆盘(满足布拉格条件)位于全图的一个特殊的对称位置.在图 6.43(e)中由箭头指示的暗场花样是一个特殊的花样,

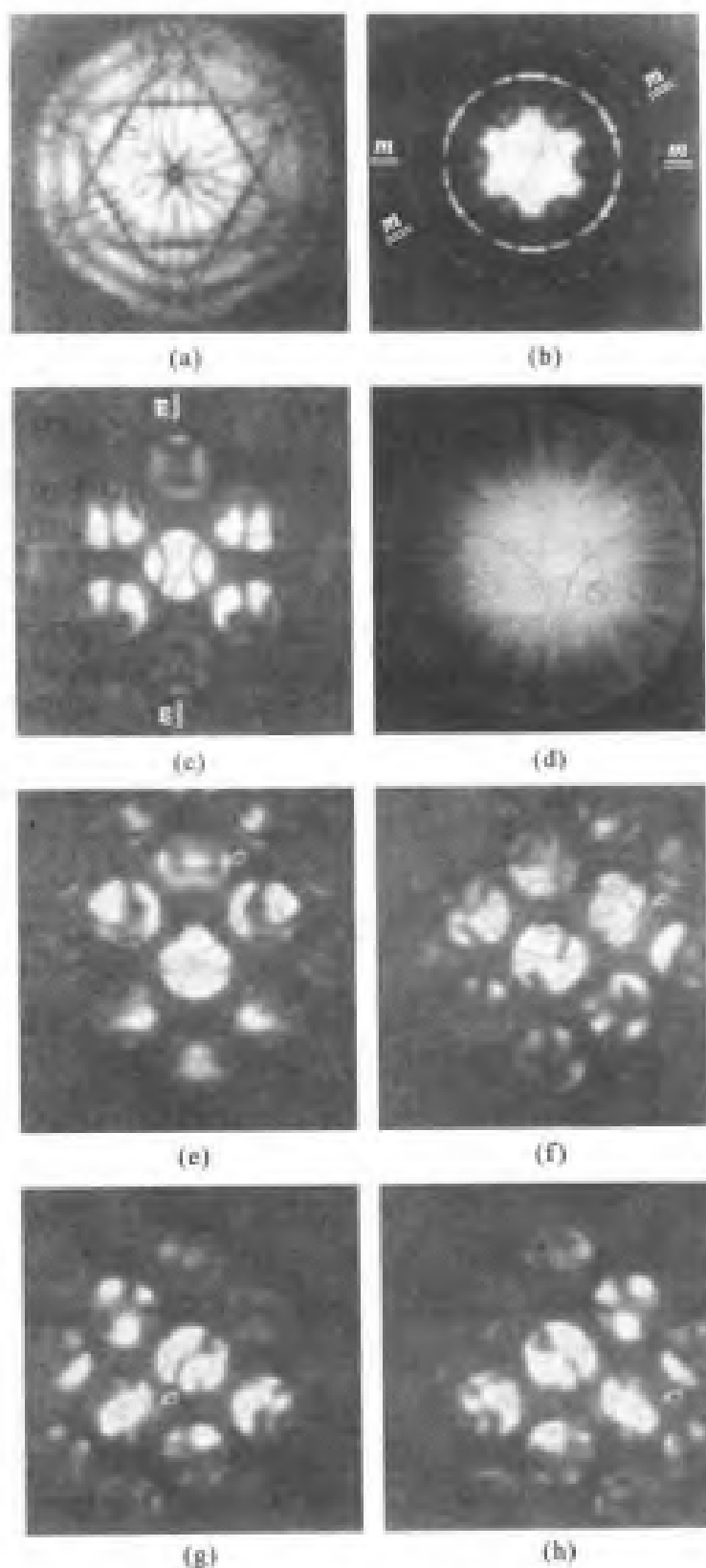


图 6.43 不同模式的衍射花样^[4]

(a)和(b)分别是富 Si 相[0001]晶带的明场花样和全图,(c)至(h)是 GaAs[110]晶带花样,其中(c)是明场花样,(d)是全图,(e)是特殊暗场花样,(f)是一般暗场花样,(g)和(h)是 $\pm G$ 花样

其位于镜线上并显示出 $2mm$ 对称性. 一个 $\pm G$ 花样是由两个圆盘组成, 每一个处于布拉格条件. 如果两个圆盘可被某一对称元素关联, 例如镜面, 这样的 $\pm G$ 花样就是特殊的暗场花样. 图 6.43(g) 和 (h) 中由箭头指示的两个圆盘是一个特殊的 $\pm G$ 花样, 因为它们可通过镜面 m 关联. 在每个圆盘存在一个 2 次旋转对称, 因此, 根据图 6.42 可确定 $\pm G$ 花样具有 $m1_R$ 对称. 在图 6.43(f) 和 (h) 中由箭头指示的两个圆盘不能用某对称性关联, 因此是一般的 $\pm G$ 花样, 其对称性是 1_R .

三、空间群的确定^[9]

在点群中所有的对称元素不涉及平移操作. 在空间群中不仅包括点对称元素, 而且包括平移对称元素, 共有 230 种空间群. 空间群符号是把布拉非点阵类型 [例如体心 (I)] 和点群符号 (例如 mmm) 结合而成. 表 6.6 列出点群和空间群的关系. 由 CBED 花样测定空间群的步骤:

(1) 确定晶体的点群;

(2) 由 ZOLZ 及 HOLZ 斑点的位置确定晶体的点阵类型和点阵常数;

(3) 根据带轴花样对称性和 $G-M$ 线所对应的平移对称元素 (滑移面和螺旋轴) 来确定空间群, 即从旋转轴区分出螺旋轴, 从镜面中区分出滑移面.

表 6.6 点群与空间群的对应关系^[9]

点群	空间群
1	(1) $P1$.
$\bar{1}$	(2) $P\bar{1}$.
2	(3) $P2$, (4) $P2_1$, (5) $C2$.
m	(6) Pm , (7) P_c , (8) Cm , (9) C_c .
$2/m$	(10) $P2/m$, (11) $P2_1/m$, (12) $C2/m$, (13) $P2/c$, (14) $P2_1/c$, (15) $C2/c$.
222	(16) $P222$, (17) $P222_1$, (18) $P2_12_12_1$, (19) $P2_12_12_1$, (20) $C222_1$, (21) $C222$, (22) $F222$, (23) $I222$, (24) $I2_12_12_1$.
$mm2$	(25) $Pmm2$, (26) $Pmc2_1$, (27) $Pcc2$, (28) $Pma2$, (29) $Pca2_1$, (30) $Pnc2$, (31) $Pmn2_1$, (32) $Pba2$, (33) $Pna2_1$, (34) $Pnn2$, (35) $Cmm2$, (36) $Cmc2_1$, (37) $Ccc2$, (38) $Amm2$, (39) $Abm2$, (40) $Ama2$, (41) $Aba2$, (42) $Fmm2$, (43) $Fdd2$, (44) $Imm2$, (45) $Iba2$, (46) $Ima2$.

续表

点群	空间群
mmm	(47) $P2/m2/m2/m$, (48) $p2/n2/n2/n$, (49) $P2/c2/c2/m$, (50) $P2/b2/a2/n$, (51) $P2_1/m2/m2/d$, (52) $P2/n2_1/n2/a$, (53) $P2/m2/n2_1/a$, (54) $P2_1/c2/c2/a$, (55) $P2_1/b2_1/a2/m$, (56) $P2_1/c2_1/c2/n$, (57) $P2/b2_1/c2_1/m$, (58) $P2_1/n2_1/n2/m$, (59) $P2_1/m2_1/m2/n$, (60) $P2_1/b2/c2_1/n$, (61) $P2_1/b2_1/c2_1/a$, (62) $P2_1/n2_1/m2_1/a$, (63) $C2/m2/c2_1/m$, (64) $C2/m2/c2_1/a$, (65) $C2/m2/m2/m$, (66) $C2/c2/c2/m$, (67) $C2/m2/m2/a$, (68) $C2/c2/c2/a$, (69) $P2/m2/m2/m$, (70) $P2/d2/d2/d$, (71) $I2/m2/m2/m$, (72) $I2/b2/a2/m$, (73) $I2/b2/c2/a$, (74) $I2/m2/m2/a$.
4	(75) $P4$, (76) $P4_1$, (77) $P42$, (78) $P43$, (79) $I4$, (80) $I4_1$,
$\bar{4}$	(81) $P\bar{4}$, (82) $I\bar{4}$.
$4/m$	(83) $P4/m$, (84) $P4_2/m$, (85) $P4/n$, (86) $P4_2/n$, (87) $I4/m$, (88) $I4_1/a$.
422	(89) $P422$, (90) $P42_12$, (91) $P4_122$, (92) $P4_12_12$, (93) $P4222$, (94) $P422_12$, (95) $P4_322$, (96) $P4_32_12$, (97) $I422$, (98) $I4_122$.
$4mm$	(99) $P4mm$, (100) $P4bm$, (101) $P4_2cm$, (102) $P4_2nm$, (103) $P4cc$, (104) $P4nc$, (105) $P4_2mc$, (106) $P4_2bc$, (107) $I4mm$, (108) $I4cm$, (109) $I4_1md$, (110) $I4_1cd$.
$\bar{4}2m$	(111) $P\bar{4}2m$, (112) $P\bar{4}2c$, (113) $P\bar{4}2_1m$, (114) $P\bar{4}2_1c$, (115) $P\bar{4}m2$, (116) $P\bar{4}c2$, (117) $P\bar{4}b2$, (118) $P\bar{4}n2$, (119) $I\bar{4}m2$, (120) $I\bar{4}c2$, (121) $I\bar{4}2m$, (122) $I\bar{4}2d$.
$4/nmm$	(123) $P4/nmm$, (124) $P4/mcc$, (125) $P4/nbm$, (126) $P4/nnc$, (127) $P4/mbm$, (128) $P4/mnc$, (129) $P4/nmm$, (130) $P4/ncc$, (131) $P4_2/mmc$, (132) $P4_2/mcm$, (133) $P4_2/nbc$, (134) $P4_2/nm$, (135) $P4_2/mbc$, (136) $P4_2/mnm$, (137) $P4_2/nmc$, (138) $P4_2/ncm$, (139) $I4/nmm$, (140) $I4/mcm$, (141) $I4_1/amd$, (142) $I4_1/acd$.
3	(143) $P3$, (144) $P3_1$, (145) $P3_2$, (146) $R3$, (147) $P\bar{3}$, (148) $R\bar{3}$, (149) $P312$, (150) $P321$, (151) $P3_112$, (152) $P3_121$, (153) $P3_212$, (154) $P3_221$, (155) $R32$.
$3m$	(156) $P3m1$, (157) $P31m$, (158) $P3c1$, (159) $P31c$, (160) $R3m$, (161) $R3c$.
$\bar{3}m$	(162) $P\bar{3}1m$, (163) $P\bar{3}1c$, (164) $P\bar{3}m1$, (165) $P\bar{3}c1$, (166) $R\bar{3}m$, (167) $R\bar{3}c$.
6	(168) $P6$, (169) $P6_1$, (170) $P6_5$, (171) $P6_2$, (172) $P6_4$, (173) $P6_3$.
$\bar{6}$	(174) $P\bar{6}$.
$6/m$	(175) $P6/m$, (176) $P6_3/m$.

续表

点群	空间群
622	(177) $P6_{22}$, (178) $P6_1 22$, (179) $P6_5 22$, (180) $P6_2 22$, (181) $P6_4 22$, (182) $P6_3 22$.
6mm	(183) $P6mm$, (184) $P6cc$, (185) $P6_3 cm$, (186) $P6_3 mc$.
$\bar{6}m2$	(187) $P\bar{6} m2$, (188) $P\bar{6} c2$, (189) $P\bar{6} 2m$, (190) $P\bar{6} 2c$.
6/mmm	(191) $P6/mmm$, (192) $P6/mcc$, (193) $P6_3/mcm$, (194) $P6_3/mmc$.
23	(195) $P23$, (196) $F23$, (197) $I23$, (198) $P2_1 3$, (199) $I2_1 3$.
$m\bar{3}$	(200) $Pm\bar{3}$, (201) $Pn\bar{3}$, (202) $Fm\bar{3}$, (203) $Fd\bar{3}$, (204) $Im\bar{3}$, (205) $Pa\bar{3}$, (206) $Ia\bar{3}$.
432	(207) $P432$, (208) $P4_2 32$, (209) $F432$, (210) $F4_2 32$, (211) $I432$, (212) $P4_3 32$, (213) $P4_1 32$, (214) $I4_2 32$.
$\bar{4}3m$	(215) $P\bar{4} 3m$, (216) $F\bar{4} 3m$, (217) $I\bar{4} 3m$, (218) $P\bar{4} 3n$, (219) $F\bar{4} 3c$, (220) $I\bar{4} 3d$.
$m\bar{3}m$	(221) $Pm\bar{3}m$, (222) $Pn\bar{3}n$, (223) $Pm\bar{3}n$, (224) $Pn\bar{3}m$, (225) $Fm\bar{3}m$, (226) $Fm\bar{3}c$, (227) $Fd\bar{3}m$, (228) $Fd\bar{3}c$, (229) $Im\bar{3}m$, (230) $Ia\bar{3}d$.

1. 点阵类型的确定

首先选择有心单胞是很重要的,因为它可把单胞和点阵的对称性联系起来.对于任何晶体结构总可获得简单单胞,但为了反映点阵的对称性,对于属于点群 23, $m\bar{3}$, 432, $\bar{4}3m$ 和 $m\bar{3}m$ 的全部空间群,我们将优先选择立方单胞,因此,某些空间群具有有心单胞.当有心单胞被用于标定花样时,某些倒易点阵的阵点对应于禁射,表 6.7 总结了由于单胞有心化导致的反射规律.对于有心立方单胞,在基矢方向上一阶斑点的投影和零阶斑点通常不重叠,存在相对位移,例如,面心立方点阵的 $[001]$ 晶带,而对于初基立方单胞,在基矢方向上一阶斑点的投影和零阶斑点是重叠的,例如初基立方的 $[001]$.值得注意的是,对于确认单胞是初基的,至少需要显示一阶和零阶斑点的两个晶带花样,因为对于有心单胞,一阶斑点的投影和零阶斑点也可能是重叠的,例如在 C 心(B 心、A 心)正交单胞的 $[001]$ ($[010]$ 、 $[100]$)晶带.由该晶带的一阶斑点和零阶斑点的相对位置不能区分有心单胞和初基单胞,因此需要拍摄其他晶带的花样,例如 $[010]$ 或 $[100]$ 晶带花样,如果一阶斑点的投影和零阶斑点不重叠,则为 C 心正交单胞,否则是初基正交单胞.

表 6.7 有心单胞的反射条件^[9]

点阵类型	符 号	可能反射的条件
C 面(001)的有心化	C	$h + k = 2n$
A 面(100)的有心化	A	$k + l = 2n$
B 面(010)的有心化	B	$l + h = 2n$
所有面的有心化	F	h, k, l 全奇或全偶
体心	I	$h + k + l = 2n$
初基	P	无限制

2. 滑移面和螺旋轴的鉴别^[9]

滑移面和螺旋轴引起一类不同于有心单胞的禁射,在 X 射线衍射的情况下,滑移面和螺旋轴能被这些消光条件所鉴别.但是由于电子和原子的相互作用,当双衍射出现在零层中,结构因子等于零的某衍射也能显示和其他衍射具有同数量级的衍射强度,因此,利用电子衍射技术鉴别螺旋轴和滑移面是不可靠的.但是 CBED 能帮助我们摆脱此困境. Gjønnnes 和 Moodie(1965)显示出在 CBED 花样中由于螺旋轴或滑移面引起的禁止圆盘出现零强度线(zero intensity line),因此零强度线被命名为 GM 线,其为暗棒或暗十字线.以后对 GM 线的研究使 GM 线能用于鉴别螺旋轴和滑移面. GM 线特征是它们在每隔一个圆盘中出现,与样品厚度,加速电压无关.有两种线,一种在径向的线命名为 A 线,在垂直于 A 线方向上的线命名为 B 线(应处于精确的布拉格条件). GM 线观察的条件是:

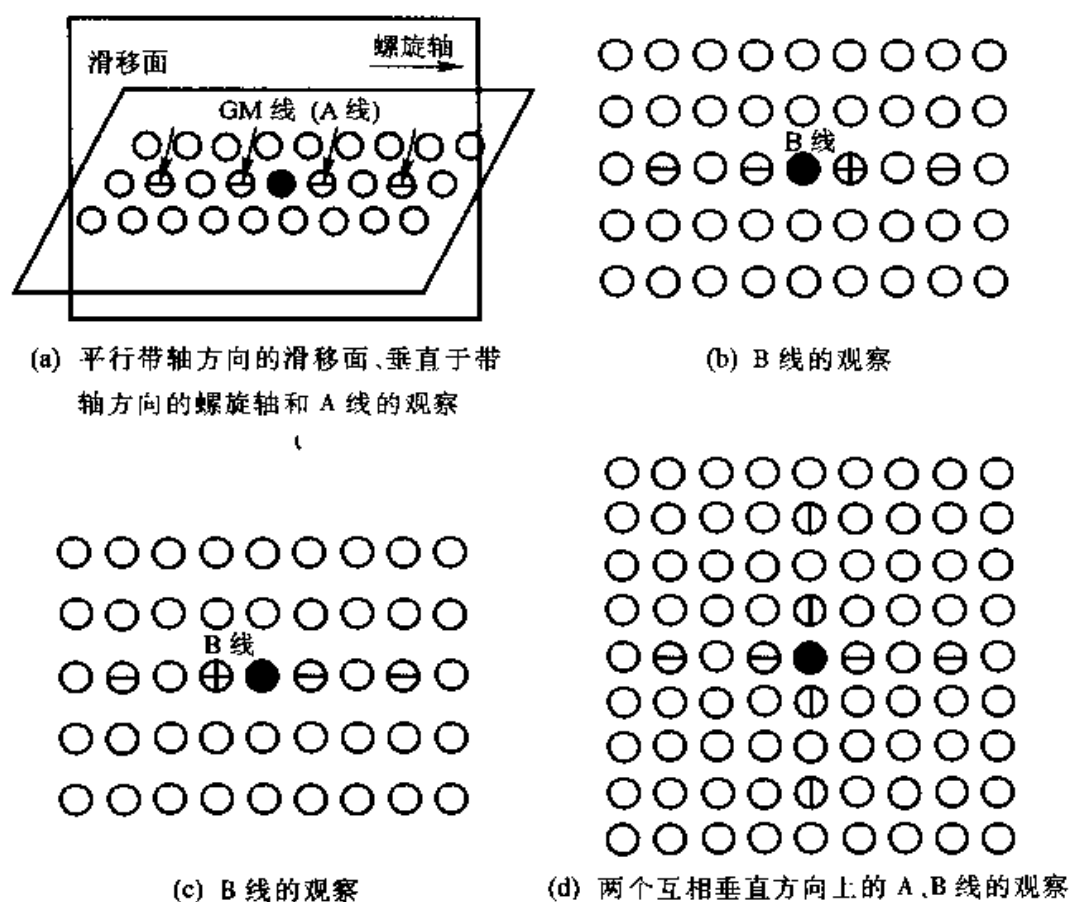
(1) 对于 A 线的观察,样品调整到图 6.44(a)所示的状态,而对于 B 线的观测,反射圆盘应处在布拉格条件,如图 6.44(b)和(c)所示.

(2) 因螺旋轴或滑移面通过双衍射使禁止圆盘能被观察到.

(3) 滑移面是平行带轴方向,或螺旋轴是垂直于带轴方向的[图 6.44(a)].

(4) 仅 $2_1, 4_1, 4_2, 6_1, 6_2, 6_3$ 螺旋轴产生 GM 线,而其他 $4_2, 3_1, 3_2, 6_2$, 不产生 GM 线. GM 线能在一个方向上被观察到,也能在两个互相垂直的方向上被观察到,如图 6.44(d)所示.两个原理能被用来区分螺旋轴和滑移面,第一个原理是基于螺旋轴或滑移面和 GM 线的几何关系,第二个原理是基于对于螺旋轴或滑移面可能反射的条件.下面给出最直接和简单的规则:

(1) 如果在全图中,沿 GM 线的 A 线方向,没有镜面对称,那么 GM 线是由平行于 A 线的螺旋轴所引起的.

图 6.44 螺旋轴和滑移面与 GM 线间的关系^[2]

(2) 如果在全图中,沿 GM 线的 A 线方向上有一个镜面,下列的规律可被运用:如果有 A 线的圆盘被指数化为 $(hk0)$, $(0kl)$, (hkl) , $(hh2\bar{h}l)$ 或 $(h\bar{h}0l)$ 类型,而且 h 和 k 是非零指数,那么 GM 线是由滑移面引起的;如果具有 A 线的圆盘被指数化为 $|h00|$ 或 (0001) 类型,则 GM 线是由螺旋轴引起的.这个规律从螺旋轴和滑移面对应的反射条件可清楚地看出.

在实际应用中,当点群被鉴别后,由表 6.6 可知,与之对应的只有几个有限的空间群,寻找螺旋轴应该从垂直晶带轴的相关旋转轴着手,而寻找滑移面应沿 CBED 花样中观察到的镜面对称着手,如图 6.44(a) 所示的位向.

3. 点群和空间群鉴别举例^[9]

为了进行对称性分析,大倾转角 $\pm 60^\circ$ 或 360° 旋转样品台是优先考虑的.对称性搜索是在 CBED 模式中进行. CBED 花样在随意方向上通常不显示任何对称性,因此必须倾转样品直至对称性出现,例如镜面.然后保持某镜面(点列)不动,绕其倾转直到另一个对称性被发现.图 6.45

(b)和(c)是对一个富 Cr 相以上述方式拍摄的两幅花样,它们分别为 $[11\bar{2}0]$ 和 $[01\bar{1}0]$ 晶带.两种衍射群 $2mm$ 或 $2mm1_R$ 对这两幅花样均是可能的.两个带轴间的夹角是 30° .查表 6.8 可知,在点群 $6/mmm$ 中具有 $2mm1_R$ 衍射群的两个带轴间夹角为 30° ,它们不可能出现在其他点群.因此点群被鉴别为 $6/mmm$.考虑具有 $6/mmm$ 对称性的带轴的位置,在图 6.45(a)显示的 $[0001]$ 带轴是通过绕上述的任一个镜面倾转 90° 后被发现. $6mm$ 对称性确实在 $[0001]$ 带轴中发现,由于倾角很大,该花样的对称性略有畸变.

表 6.8 带轴的对称性和两个带轴间的夹角^[9]

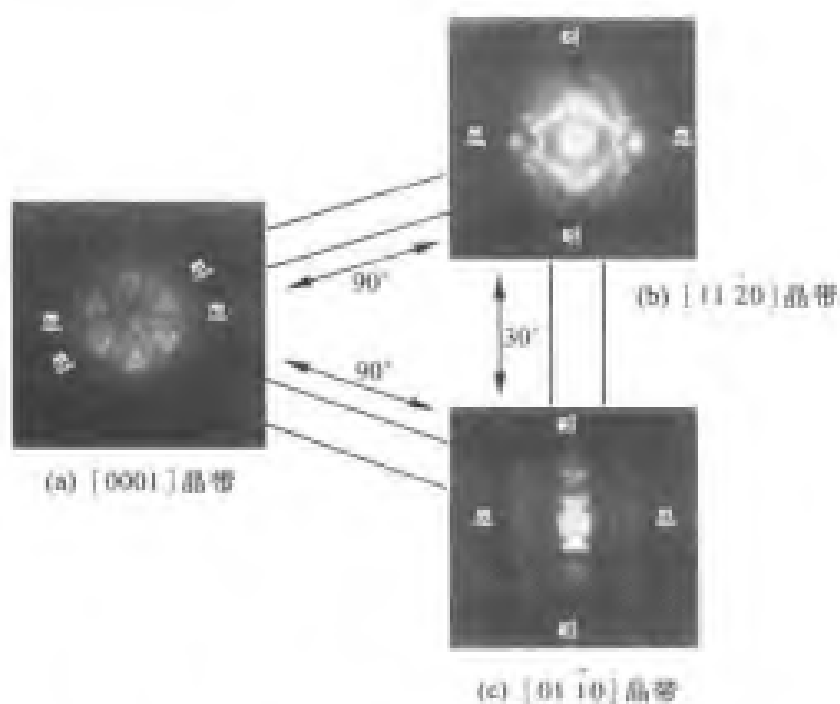
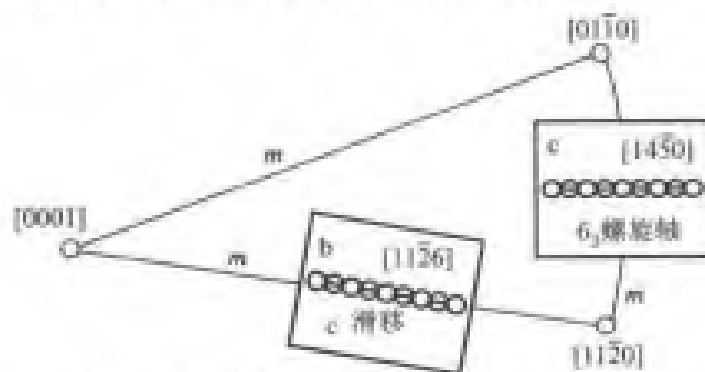
点群	第一晶带轴 指数/衍射群	第二晶带轴 指数/衍射群	角度
2	$[010]2$	$[u0w]m_R$	90
m	$[u0w]m$	$[010]1_R$	90
$2/m$	$[u0w]2_Rmm_R$	$[010]21_R$	90
222	$\langle 001 \rangle 2m_Rm_R$	$\langle 100 \rangle 2m_Rm_R$	90
mm2	$\langle 001 \rangle 2mm$	$\langle 100 \rangle m1_R$	90
mmm	$\langle 001 \rangle 2mm1_R$	$\langle 100 \rangle 2mm1_R$	90
422	$\langle 100 \rangle 2m_Rm_R$	$\langle 110 \rangle 2m_Rm_R$	45
422	$\langle 001 \rangle 4m_Rm_R$	$\langle 110 \rangle$ or $\langle 100 \rangle 2m_Rm_R$	90
4mm	$\langle 100 \rangle m1_R$	$\langle 110 \rangle m1_R$	45
$\bar{4}2m$	$\langle 100 \rangle 2m_Rm_R$	$\langle 110 \rangle m1_R$	45
$\bar{4}2m$	$\langle 001 \rangle 4_Rmm_R$	$\langle 100 \rangle 2m_Rm_R$ or $\langle 110 \rangle m1_R$	90
$4/mmm$	$\langle 100 \rangle 2mm1_R$	$\langle 110 \rangle 2mm1_R$	45
$4/mmm$	$\langle 001 \rangle 4mm1_R$	$\langle 110 \rangle$ or $\langle 100 \rangle 2mm1_R$	90
3	$\langle 001 \rangle 3$	$\langle uv, 0 \rangle 1$	90
$\bar{3}$	$\langle 001 \rangle 6_R$	$\langle ur, w \rangle 2_R$	54.7
32	$\langle 11, 0 \rangle 2$	$\langle 11, 0 \rangle 2$	60
32	$[00, 1]3m_R$	$\langle 11, 0 \rangle 2$	90
3m	$\langle 1\bar{1}, 0 \rangle m$	$\langle 1\bar{1}, 0 \rangle m$	60
3m	$[00, 1]3m_R$	$\langle 11, 0 \rangle 1_R$	90
$\bar{3}m$	$\langle 110 \rangle 21_R$	$\langle 11, 0 \rangle 21_R$	60
$\bar{3}m$	$[00, 1]6_Rmm_R$	$\langle 11, 0 \rangle 21_R$	90
622	$\langle 11, 0 \rangle 2m_Rm_R$	$\langle 1\bar{1}, 0 \rangle m_Rm_R$	30

续表

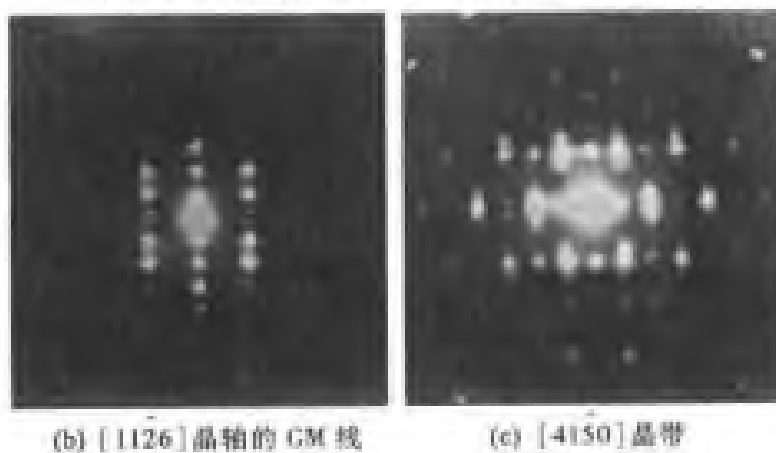
点群	第一晶带轴 指数/衍射群	第二晶带轴 指数/衍射群	角度
$6mm$	$\langle 11.0 \rangle m1_R$	$\langle 1\bar{1}.0 \rangle m1_R$	30
$6m2$	$\langle 1\bar{1}.0 \rangle 2mm$	$\langle 1\bar{1}.0 \rangle 2mm$	60
$6/mmm$	$\langle 11.0 \rangle 2mm1_R$	$\langle 1\bar{1}.0 \rangle 2mm1_R$	30
23	$\langle 111 \rangle 3$	$\langle 100 \rangle 2m_R m_R$	54.7
23	$\langle 111 \rangle 3$	$\langle 111 \rangle 3$	70.5
$m3$	$\langle 111 \rangle 6_R$	$\langle 100 \rangle 2mm1_R$	54.7
$m3$	$\langle 111 \rangle 6_R$	$\langle 111 \rangle 6_R$	70.5
432	$\langle 111 \rangle 3m_R$	$\langle 110 \rangle 2m_R m_R$	35.3
432	$\langle 100 \rangle 4m_R m_R$	$\langle 110 \rangle 2m_R m_R$	45
432	$\langle 111 \rangle 3m_R$	$\langle 100 \rangle 4m_R m_R$	54.7
$\bar{4}3m$	$\langle 111 \rangle 3m$	$\langle 100 \rangle 4_R mm_R$	54.7
$\bar{4}3m$	$\langle 111 \rangle 3m$	$\langle 111 \rangle 3m$	70.5
$\bar{4}3m$	$\langle 100 \rangle 4_R mm_R$	$\langle 010 \rangle 4_R mm_R$	90
$m3m$	$\langle 111 \rangle 6_R mm_R$	$\langle 110 \rangle 2mm1_R$	35.3
$m3m$	$\langle 100 \rangle 4mm1_R$	$\langle 110 \rangle 2mm1_R$	45
$m3m$	$\langle 111 \rangle 6_R mm_R$	$\langle 100 \rangle 4mm1_R$	54.7

应该指出的是,为了最终确定一个带轴的对称性,必须具有 CBED 全图并且该花样至少存在一阶劳厄带反射.然而,满足这一条件有时可能是困难的,因为某些材料的缺陷很多或一阶劳厄带和零阶劳厄带间距很大.为此,利用多个带轴及它们的夹角来校核每个晶带的对称性是非常有效的.

由表 6.6 可知,对应点群 $6/mmm$ 的有四个空间群,它们中的 2 个具有 6_3 螺旋轴.六方晶体中的 6_3 螺旋轴平行与 $[0001]$ 方向.图 6.46(a) 显示出富 Cr 相中的两个带轴的位置,它们均被观察到 GM 线的存在.图中 m 表示在 CBED 花样观察到的镜面对称性.图 6.46(b) 示出 $[11\bar{2}6]$ 晶轴的 A 线.具有 GM 线的圆盘能被指标为 $(h\bar{h}2\bar{h}l)$ 类型,它表示了一个 c 滑移面.图 6.46(c) 示出了在 $[41\bar{5}0]$ 晶带中的 A 线不具有平行于晶面的对称性,具有 GM 线的圆盘被指数为 (0001) 类型,与螺旋轴相符.最终富 Cr 相的空间群被鉴别为 $P6_3/mmc$.

图 6.45 在 Fe-5Ni 合金中富 Cr 相的 CBED 花样^[6]

(a) 具有 GM 线的两个螺旋轴在极射投影中的位置

图 6.46 富 Cr 相的空间群^[6]图中的 m 表示镜面对称

6.3 薄膜样品的 X 射线能谱分析

X 射线能谱仪是分析电子显微镜的最基本配置,因为它提供了在薄样品条件下高空间分辨率的微区化学成分测定功能,避免了在电子探针和扫描电子显微镜中的块体样品为分析对象时的入射电子束的侧向扩展效应,从而极大地提高了成分分析的空间分辨率.同时由于薄样品中的背散射、电子能量损失、荧光激发和吸收等影响 X 射线强度的诸多事件较少发生而常可忽略,使定量分析校正处理变得容易.当然,用高能电子束(在 TEM 中的电子束的能量范围通常在 100 ~ 300 keV,所以也常称为快电子)对薄样品成分分析也有其弱点,由于激发体积小使 X 射线信号计数率低,而且样品容易污染.

6.3.1 X 射线固体探测器的原理^[1,12]

由入射电子轰击试样产生的特征 X 射线成为鉴别试样组分的种类和含量的依据.特征 X 射线是原子的内层电子受到激发后,在电子跃迁过程直接释放出的一种具有特征能量和波长的电磁辐射波.

当入射电子照射到固体样品上,若使样品内原子的内层电子激发,这时原子由基态变为不稳定激发态,外层电子就要向内层电子空位方向跃迁,在能级跃迁过程中可直接释放出具有特征能量和波长的 X 射线(也可能将核外另一电子打出,该电子脱离原子后成为具有特征能量的二次电子,称为俄歇电子).如果 K 内层电子被激发, L_2 层(L 层中的某一亚层)电子向 K 层跃迁,那么所释放的 X 射线的特征能量就等于两能级的能量差: $E_K - E_{L_2}$,这样的辐射成为 K_{α_2} 辐射[见图 6.47].此时 X 射线的波长为

$$\lambda(K_{\alpha_2}) = \frac{h \cdot c}{(E_K - E_{L_2})} \quad (6.63)$$

式中: h ——普朗克常数;

c ——光速.

由于对一定的元素, $E_K, E_{L_2}, \dots$ 都有确定的特征值,所以发射的 X 射线波长也有特征值.特征 X 射线的波长 λ 与光子能量 E (也常用 ΔE 表示)之间的关系为

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad \text{或} \quad E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6.64)$$

如果把 $h = 6.62 \times 10^{-34} \times 6.25 \times 10^{18} \text{ eV} \cdot \text{s}$, $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 代入,则得

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{1.2396}{E(\text{keV})} \quad \text{或} \quad E(\text{keV}) = \frac{1.2396}{\lambda(\text{nm})}$$

E 就是相应跃迁过程始、终态的能量差, 这表明特征 X 射线的波长或光子能量是不同元素的特征之一(见附录 10)。

特征 X 射线可展成两种谱的形式: X 射线能量色散谱(EDS: energy dispersive spectroscopy)和 X 射线波长色散谱(WDS: wavelength dispersive spectroscopy)。尽管 WDS 具有高的能量分辨率, 但在分析电子显微镜中均采用探测效率高的 EDS, 这为了补偿电子束在薄样品中激发体积小使 X 射线信号计数率低的缺点。图 6.47 示出了装有 EDS 探测器的样品室断面图。从样品中产生的 X 射线通过测角台进入探测器。图 6.48 是 EDS 探测器的系统框架图。对于 EDS 中使用的 X 射线探测器一般是锂漂移硅的半导体固体探测器, 其能量分辨率为 150 eV。

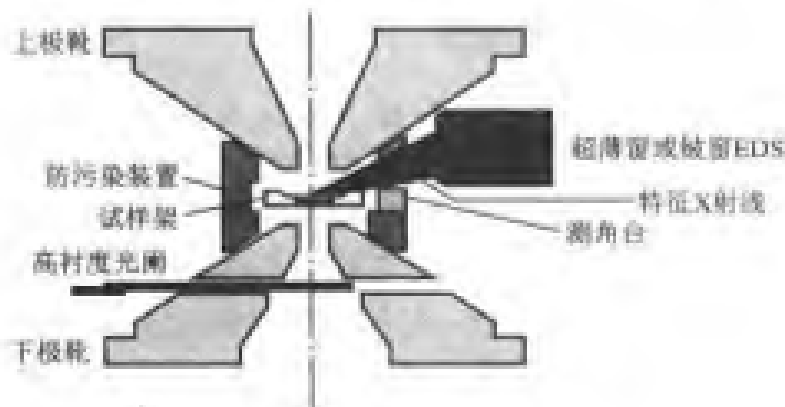


图 6.47 EDS 探测器的样品室断面图

这种固体探测器是一种固体电离室。来自样品的 X 光子通过铍窗口进入锂漂移硅固态检测器, 每个 X 光子能量被硅晶体吸收将在晶体内产生电子-空穴对。对硅晶体来说, 平均每产生一对电子-空穴对约吸收 3.8 eV 的 X 射线能量。因此, 特征能量为 E 的 X 光子在硅晶体被全部吸收时能产生的电子空穴对数目为

$$n = \frac{E(\text{eV})}{3.8} \quad (6.65)$$

不同能量的 X 光子将产生不同的电子-空穴对数。例如 Fe 的 K_{α} 辐射能量 $E(\text{Fe}K_{\alpha}) = 6.40 \text{ keV}$, 则 $n \approx 1685$, 而 Cu 的 K_{α} 辐射能量 $E(\text{Cu}K_{\alpha}) = 8.02 \text{ keV}$, 则 $n \approx 2110$ 。电子产生的总电荷量为

$$Q = n \cdot e = \frac{Ee}{3.8} \quad (6.66)$$

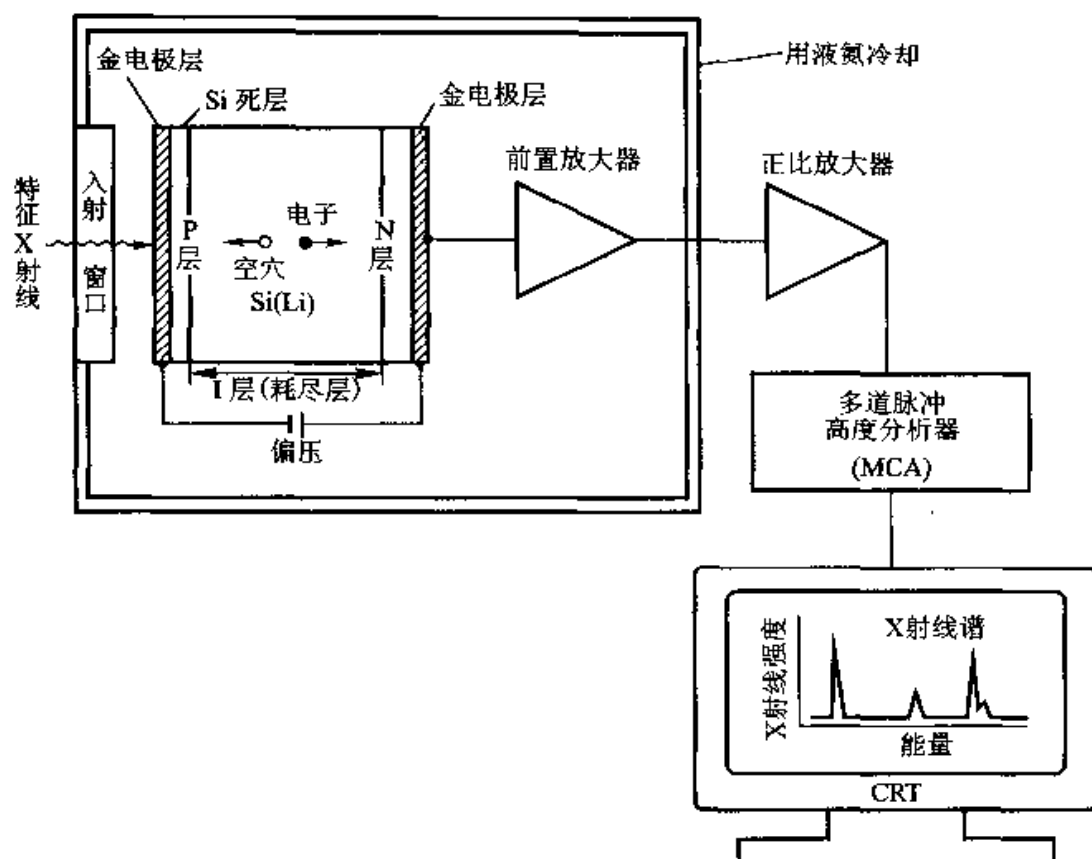


图 6.48 EDS 探测器的系统框架图

这个 Q 值是个很小的量. 例如 $Q(\text{FeK}_\alpha) \approx 2.7 \times 10^{-16} \text{ C}$, $Q(\text{CuK}_\alpha) \approx 3.4 \times 10^{-16} \text{ C}$. 这些电荷在 1 pF 电容 C 上造成的电压脉冲

$$V = \frac{Q}{C} \quad (6.67)$$

对 FeK_α 来说, $V(\text{FeK}_\alpha) \approx 0.27 \text{ mV}$, 对 CuK_α 来说, $V(\text{CuK}_\alpha) \approx 0.34 \text{ mV}$. 从上述过程可见, 锂漂移硅半导体检测器的作用就是把 X 射线信号转变为电信号, 产生电压脉冲. 这个很小的电压脉冲通过高信噪比的场效应管前置放大器放大, 然后再经过主放大器放大和整形. 显然, 放大器增益的选择必须保证输出电压信号幅值正比于单个入射 X 光子的能量. 放大器输出的脉冲信号输入多道脉冲高度分析器. 多道脉冲高度分析器中的模数转换器首先把脉冲模拟信号转换成数字信号, 建立起电压脉冲幅值 (即对应 X 光子能量) 与道址的对应关系. 常用的 X 光子能量范围在 $0 \sim 20.48 \text{ keV}$, 如果总道址数为 1024, 那么每个道址对应的能量范围是 20 eV . X 光子能量低的对应道址号小的, 高的对应道址号大的. 道址号与 X 光子能量之间存在对应关系. 然后多道脉冲高度分析器把电压脉冲按

其幅值的大小分道计数. 根据不同道址上(对应不同能量的 X 光子)记录的 X 光子的数目, 就可确定各种元素的 X 射线强度, 它是作为测量样品中各元素相对含量的信息. 这样就得到横坐标为 X 射线能量, 纵坐标为 X 射线光子数的图谱. 为了使硅中的锂稳定和降低场效应管的热噪声, 平时和测量时都必须用液氮冷却 EDS 探测器. 目前已开发出不需液氮冷却的 EDS 探测器.

由于使用厚度为 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 的铍薄膜制造窗口来保持探测器的真空, 因此铍薄膜对低能 X 射线的吸收使探测器只能对原子序数在 $\text{Na}(Z=11)$ 及以上的元素进行分析. 采用超薄窗口探测器(保护膜是沉积了铝, 厚度为 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的有机膜), 因吸收 X 射线少, 可测量 $\text{C}(Z=6)$ 以上的轻元素.

6.3.2 薄样品成分定量分析原理及特点^[1,13]

一、定量分析原理

理论研究表明, 高能入射电子在试样中激发某元素 A 的 K 系(或 L 系、M 系)特征 X 射线强度 I_A , 可以表达为

$$I_A = \frac{K}{A_A} \alpha_A C_A R \omega_A \int_{E_c}^{E_0} \frac{\sigma_A}{dE/dx} dE \quad (6.68)$$

式中: A_A ——元素 A 的原子量;

C_A ——元素 A 在试样中的浓度(质量分数);

α_A ——元素 A 的 K_α 辐射在 K 系辐射中所占的分数;

R ——背散射因子, 其含义为入射电子进入试样时以百分数为 $(1-R)$ 的电子发生背散射而从试样表面射出, 因而这部分背散射电子不能使试样中原子发生电离;

ω_A ——荧光产额, 对于元素 A 的 K 系 X 射线, 其荧光产额为

$$\omega_A = \frac{\text{K 系 X 射线光子的数目}}{\text{元素 A 的 K 层被电离的总数}}$$

E_0 ——入射电子的能量;

E_c ——元素 A 的 K 层电子临界激发能;

σ_A ——元素 A 的 K 层电离截面, 即给定能量的一个入射电子在试样中前进单位路程引起元素 A 的 K 层电离概率, 它是入射电子能量 E 的函数;

$\frac{dE}{dx}$ ——入射电子在试样中前进 dx 距离时发生的平均能量变化.

对于分析电子显微镜的薄样品, 背散射可以忽略, 即 $R=1$; 电子在样

品中能量损失很小,可近似认为是常数;同时假定电子在试样中的运动路程等于试样厚度,因此(6.68)式简化为

$$I_A = \frac{K}{A_A} \alpha_A C_A \omega_A \sigma_A t \quad (6.69)$$

鉴于样品厚度 t 的精确测定存在困难,并且实际样品厚度常不均匀,更主要的是常数 K 难以计算,因此,人们采用样品中元素 A 和 B 的强度比 I_A/I_B 来进行定量分析,称为比例法.从(6.69)式中 C 与 I 的关系可得

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{A_A \omega_B \sigma_B \alpha_B}{A_B \omega_A \sigma_A \alpha_A} \cdot \frac{I_A}{I_B}$$

令 $K_A = \frac{\omega_A \sigma_A \alpha_A}{A_A}$, $K_B = \frac{\omega_B \sigma_B \alpha_B}{A_B}$, 则

$$K_{AB} = \frac{K_B}{K_A} = \frac{A_A \omega_B \sigma_B \alpha_B}{A_B \omega_A \sigma_A \alpha_A} \quad (6.70)$$

则有

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (6.71)$$

式中 K_{AB} 是一个与样品厚度和浓度无关的因子(也称为 Cliff-Lorimer 因子),仅与待分析元素 A 和 B 的物理特征有关. K_{AB} 因子的理论计算或实验测定均较容易.对于分析电子显微镜上安装的常规的 EDS 系统,都备有对通常元素理论计算的 K_{AB} 因子软件包.对于实验测定,可用化学成分为 C_A 和 C_B 已知的标准薄膜试样, I_A 和 I_B 可以通过在和分析试样相同的实验操作条件下采集标样的能谱上直接测得,根据(6.26)式可求出 K_{AB} . 如果试样中仅有 A 和 B 组元, C_A 和 C_B 的绝对值由以下方程获得: $C_A + C_B = 100\%$, 就可计算出 A 和 B 组元质量分数浓度. 如果试样中含有两个以上 (N 个) 的元素,则其中每两个元素的浓度和特征 X 射线强度之间的关系均可用(6.71)式描述,并有

$$\sum_{i=1}^N C_i = 100\%$$

由此可求出各元素的浓度.

表 6.9 列出了两种方法测量精度的比较. (1) 和 (2) 是用计算的 K 因子求得组分; (3) 是用预先已知组分的标准试样求出 K 因子, 然后确定成分. 在表中, 将这些结果与通常认为置信度高的电子探针 (EPMA: elec-

tron probe microanalyzer) 中 WDS 测定的结果进行比较. 值得指出的是, 使用计算的 K 因子来进行定量分析时, 对于含有原子序数差异大的元素的情况, 分析误差也可能大.

表 6.9 EDS 与 EPMA 定量分析结果的比较^[1]

试 样	EDS	EPMA
(1) Al - Pd - Cu	Al _{77.0} Pd _{10.1} Cr _{16.7}	Al _{77.3} Pd _{9.0} Cr _{13.7}
(2)* Al - Pd - Co	Al _{66.8} Pd _{11.2} Co _{22.0}	Al _{74.6} Pd _{9.0} Co _{16.4}
(3) Al - Pd - Mn	Al _{69.8} Pd _{11.1} Mn _{17.1}	Al _{69.2} Pd _{13.3} Mn _{17.5}

注: 表中(1)和(2)使用了计算的 K 因子; (3)是用标准试样求得的 K 因子的情况.

电子束打在试样的一点, 得到该点成分的 X 射线谱分析方法称为点分析, 该方法可用于成分的定量. 与此不同的另一种方法, 称为元素的面分析, 即用扫描像观察装置, 使电子束在试样上作二维扫描, 测量元素的 X 射线强度, 使与这强度对应的亮度变化与扫描信号同步在阴极射线管 (CRT) 上显示出来, 就得到某元素特征 X 射线强度的二维分布像. 图 6.49 是硅铝氧氮耐热陶瓷 (SIALON) 的 X 射线谱和元素面分布像. 这些面分布像的信号强度是扣除背底以后元素信号的真实强度.

二、薄样品厚度的判据^[13-15]

(6.69) 式可适用的条件是薄样品, 那么什么厚度的样品可称为薄样品. Tixier 和 Philibert 给出下列薄样品厚度 t_s 的判据. 当样品厚度 $t < t_s$ 时, 可忽略 X 射线在试样的吸收校正, 其定量分析误差不大于 10%:

$$t_s = \rho t \mu_A \csc \alpha < 0.1 \quad (6.72)$$

式中: ρt ——样品的质量厚度;

μ_A ——元素 A 的特征 X 射线在样品中的质量吸收系数;

α ——出射角, 即试样表面和被检测 X 射线接收方向之间的夹角.

对于较厚的样品, 除了需进行吸收校正, 还需进行荧光校正.

三、薄样品的空间分辨率

与扫描电子显微镜中的厚样品相比, 透射电子显微镜中薄样品 EDS 分析的主要优点是改善了空间分辨率 (spatial resolution). 空间分辨率定义为两个分析体积间最小的距离 R . 由探测器探测到的 X 射线不仅来自电子束斑尺寸区域, 而且来自电子束与样品中原子交互作用的扩展区域. 通常空间分辨率由电子束斑 (d) 和束斑扩展 (b) 所决定:

$$R = \sqrt{b^2 + d^2} \quad (6.73)$$

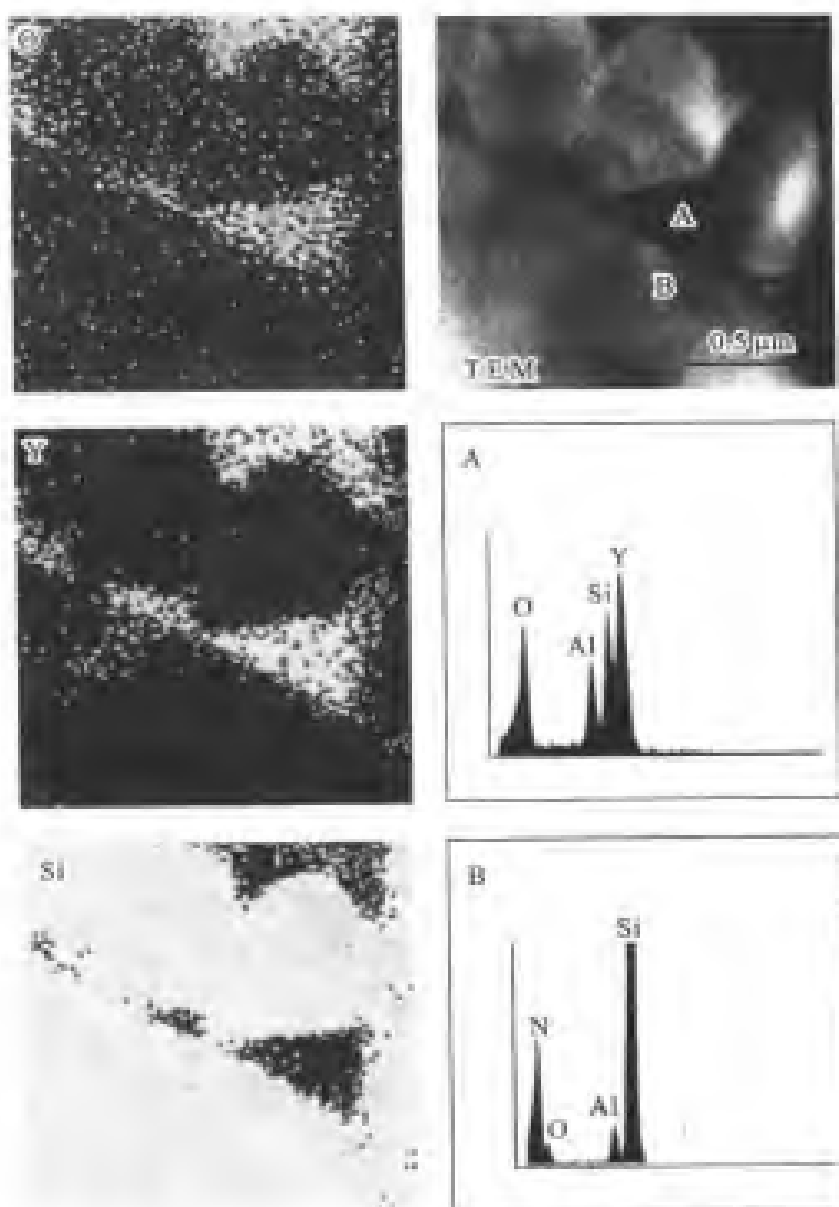


图 6.49 硅铝氢热陶瓷的 X 射线谱和元素(O, Y, Si)面分布像^[7]

其中 b 被定义为

$$b = 7.21 \times 10^5 (\rho/A)^{1/2} (Z/E_0) t^{3/2} \quad (6.74)$$

式中, t 为试样厚度 (cm); ρ 为试样密度 (g/cm^3); A 为元素的原子量; Z 为原子序数; E_0 为入射电子能量 (keV)。例如, 电子束能量 $E_0 = 150 \text{ keV}$, Al ($Z = 13$, $\rho = 2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$) 样品的厚度 $t = 100 \text{ nm}$, 则计算出 $b = 6 \text{ nm}$, 若样品厚度为 200 nm , 则 $b = 18 \text{ nm}^{[13]}$ 。由此可见, 当束斑尺寸很大时, 如 100 nm , 束斑扩展效应可以不考虑, 但当束斑尺寸很小时, 束斑扩展效应不可忽略。束斑扩展区域效应随样品的厚度增大而扩大, 在使用厚样品时

应注意这一点.

四、薄样品的检测灵敏度

薄样品微区 X 射线能谱分析的检测灵敏度可以用最小检测质量 (MDM) 表示, 并有

$$\text{MDM} = \frac{1}{\sigma_A \omega_A \alpha_A P J} \quad (6.75)$$

式中, P 为探头效率; τ 为计数时间; J 为电子束电流密度. 由公式 (6.30) 可知, 为获得尽量低的最小检测量, 应提高计数时间和电流密度. 图 6.50 给出了不同加速电压和电流密度下 MDM 与原子序数 Z 的关系曲线. 由图可知, 对于原子序数为 10 至 40 之间的样品, 计数时间 100 秒, 使用电流密度为 20 A/cm^2 时, 其最小检测量是 $5 \times 10^{-20} \text{ g}$ 左右. 如使用场发射电子枪, 其电流密度可高达 104 A/cm^2 , 有可能使最小检测量达到 $2 \times 10^{-21} \text{ g}$ 的水平.

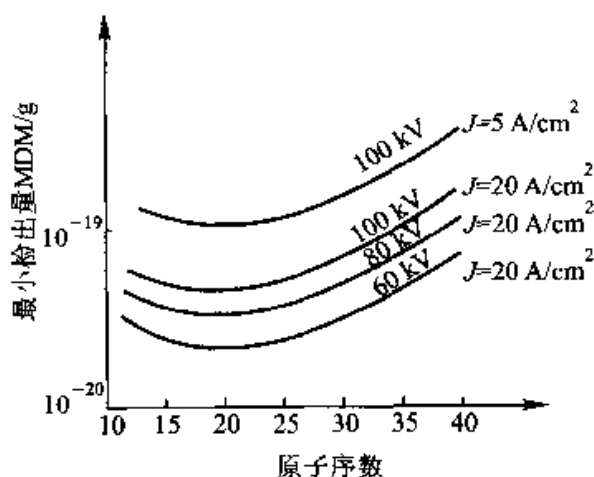
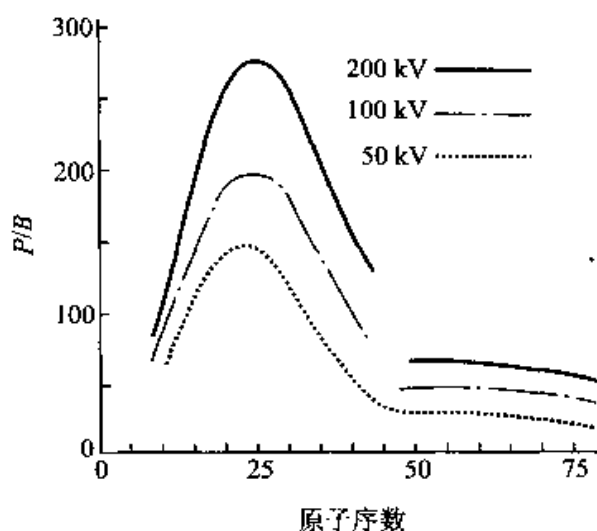


图 6.50 最小检出量与原子序关系曲线^[14]

对于多元素样品, 检测灵敏度则用最小质量百分数 (MMF) 表示, 并有

$$\text{MMF} = \frac{1}{[(P/B) \cdot P \cdot \tau]^{1/2}} \quad (6.76)$$

式中, P 为元素特征峰的净计数率; P/B 是元素的峰/背比 (即元素特征峰计数率与其背景计数率之比); τ 是采集能谱所用的计数时间 (s). 由 (6.31) 式可知, 延长采集能谱的时间可提高灵敏度, 但时间的延长受到样品污染的限制. 另外, 增加电流密度可以增加峰计数率. 升高加速电压可以增加峰/背比. 对于薄样品, 不同加速电压下峰/背比, 加速电压与样

图 6.51 峰背比的计算值与原子序数的关系^[12]

品原子序数的关系如图 6.51 所示. 由图可见, 用增大加速电压提高峰/背比, 效果很明显. 图中曲线显示, 在原子序数为 45 左右, P/B 变得低平, 这反映 K 线到 L 线的变化.

MMF 也可由下述方法进行测定, 实验结果得到的表达式为

$$\text{MMF} = C_A \frac{3(2I_b^A)^{1/2}}{I_A - I_b^A} \quad (6.77)$$

式中, C_A 为元素 A 在薄样品中的浓度; I_A 为测量时元素 A 的计数; I_b^A 为元素 A 背景的计数. 例如对 Fe 元素薄样品进行测量, 样品厚度为 150 nm, 仪器的加速电压为 100 kV, 电子束直径采用 5 nm, 计数时间为 1 000 s, 实验测得背景计数 $I_b^{\text{Fe}} = 350$, 测得 $I_{\text{Fe}} - I_b^{\text{Fe}} = 1\,000$, 代入公式 (6.77) 得 $\text{MMF} = 0.79\%$ (质量).

6.4 电子能量损失谱^[1,13-15]

入射电子束在与薄样品相互作用的过程中会由于非弹性散射而损失一部分能量 $\Delta E = E_0 - E_m$ (E_0 为与样品交互作用前的入射电子能量, 它由加速电压所决定; E_m 为与薄样品产生非弹性散射后的透射电子能量, 它由交互作用的类型所决定的), 其中一部分电子所损失的部分能量值是样品中某个元素的特征值, 采集透射电子信号强度, 并按其损失能量大小展示出来, 这就是电子能量损失谱 (EELS: electron - energy loss spectroscopy), 其中具有特征能量损失的透射电子的信号是电子能量损失谱

进行微区分析的基础. EELS 是通过测量透射电子的能量变化, 因此它研究的是电子激发的初次过程. 这与 EDS 的二次过程不同, 因而同样的实验条件下, EELS 的信号强度远高于 EDS, 故可测出元素含量比 EDS 低. 而且, 由于这些电子的交互作用范围很宽, 而 EDS 只涉及内壳层的电子激发, 所以 EELS 能比 EDS 提供更多的信息.

6.4.1 电子能量损失谱仪

电子能量损失谱仪有两种商业产品, 一类是磁棱镜谱仪, 另一类是 Ω 过滤器. 前者安装在透射电子显微镜照相系统下面, 故可以随时选择是否需要安装; 而后者是安装在镜筒内, 故是一种特殊技术, 分析电子显微镜出厂前必须事先安装好. 下面仅介绍在分析电子显微镜中应用最普通也最方便的磁棱镜谱仪. 图 6.52 是磁棱镜谱仪的示意图. 磁棱镜实质是一

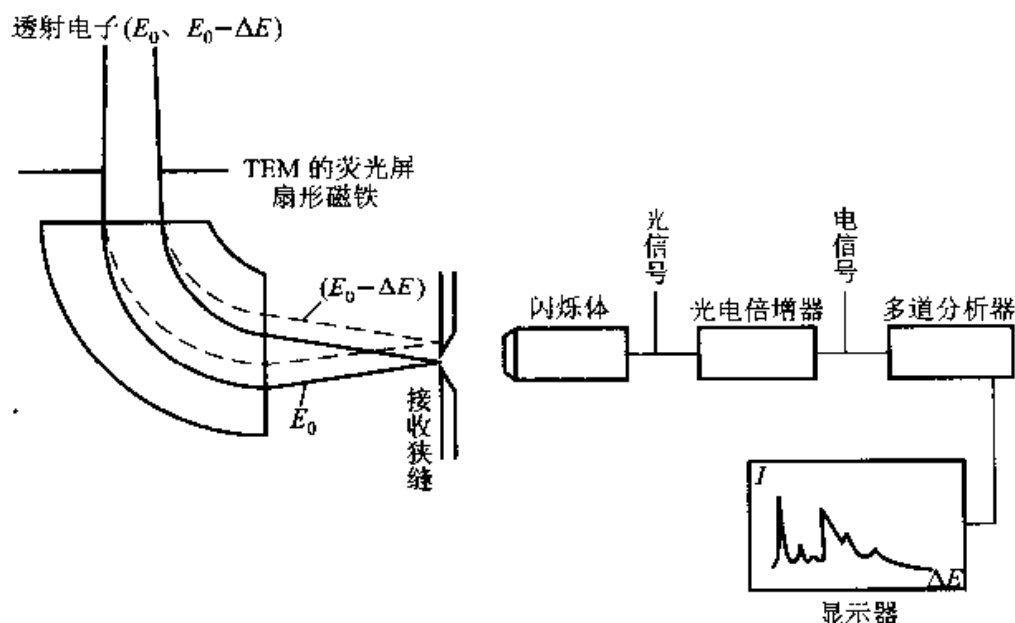


图 6.52 磁棱镜谱仪示意图

个扇形铁磁块, 它对电子的作用和玻璃棱镜对白色光的色散作用相似, 故称磁棱镜. 透过试样的电子在磁棱镜内沿半径为 R 的弧形轨迹前进, 能量较小的电子 (即能量损失较大的电子, 因为 $E_{\text{in}} = E_0 - \Delta E$) 其运动轨迹的曲率半径 R 较小, 而能量较大的电子, 其轨迹的曲率半径 R 也比较大, 相同能量的电子则聚焦在接收狭缝平面处同一位置. 具有能量损失 ΔE 的电子在聚焦平面上和没有能量损失的电子 (称为零损失电子) 有位移 Δx , Δx 的大小由下式确定^[14]:

$$\Delta x = \Delta E \frac{4R}{E_0} \left(\frac{1 + E_0/m_0 c^2}{2 + E_0/m_0 c^2} \right) \quad (6.78)$$

式中, $m_0 c^2$ 为电子的静止能量, 等于 511 keV. $\frac{\Delta x}{\Delta E}$ 称为色散度. 通过不同 Δx 处的平面处可以选择不同能量的电子进行检测和计算.

对于加速电压 200 kV 的 EELS 能量分辨率为 1 ~ 2 eV, 远高于 EDS, 使用场发射电子枪, EELS 的能量分辨率可达 0.8 ~ 1 eV.

6.4.2 电子能量损失谱^[1,13-15]

图 6.53 是典型的硅的电子能量损失谱, 其以透射电子损失的能量 ΔE 为横坐标, 而以电子信号的强度 I 为纵坐标. EELS 测量的能量范围是从 0 eV 到几千 eV. 外壳层的电子具有小的键能, 而内壳层的电子具有大的键能. 因此, 电子能量损失谱通常分为两部分, 即低能损失谱 (0 ~ 50 eV), 包含零损失峰, 它记录外壳层的电子能量损失, 另一部分是高能损失谱 (50 eV 以上), 它记录内壳层的电子能量损失.

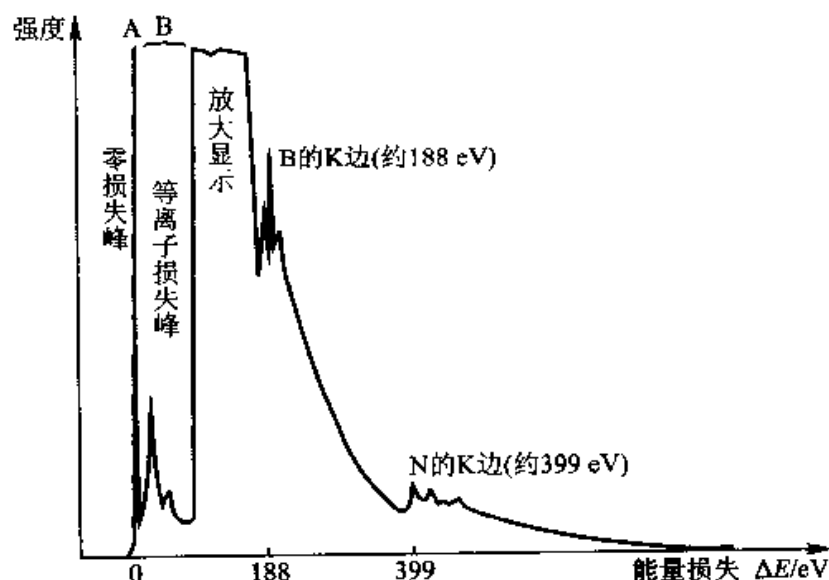


图 6.53 电子能量损失谱的示意图

一、电子能量损失谱特征及其信息

1. 零损失峰

零损失峰表示了无能量损失或太小能量损失以致谱仪不能分辨的电子信号强度. 具体来说, 这些电子未发生交互作用或受到原子核的弹性散射电子, 或这些电子引起样品中原子振动而导致声子激发的非弹性散射

电子. 由于声子激发的能量损失很小, 小于 0.1 eV, 仪器不能分辨声子激发损失的能量, 而且该能量损失不能带来任何有用的信息, 故把它归属于零损失. 零损失峰总是强度最大的峰, 在图 6.53 中用字母 A 表示.

零损失峰通常在电子能量损失谱中是无用的特征, 故不在特殊情况下, 是不会收集它的, 因为它的强度太大以致易损坏闪烁器, 或饱和光电二极管阵列. 零损失峰主要用于谱仪的能量标定和仪器调整, 以其半高宽定义为谱仪能量分辨率, 以有对称的高斯分布为谱仪良好状态的标志. 图 6.54 示出 200 kV 下场发射电子枪得到的零损失峰. 目前开发了将单色器与谱仪组合的分析电子显微镜, 实现了零损失峰的半高宽小于 0.1 eV 的高能量分辨率.

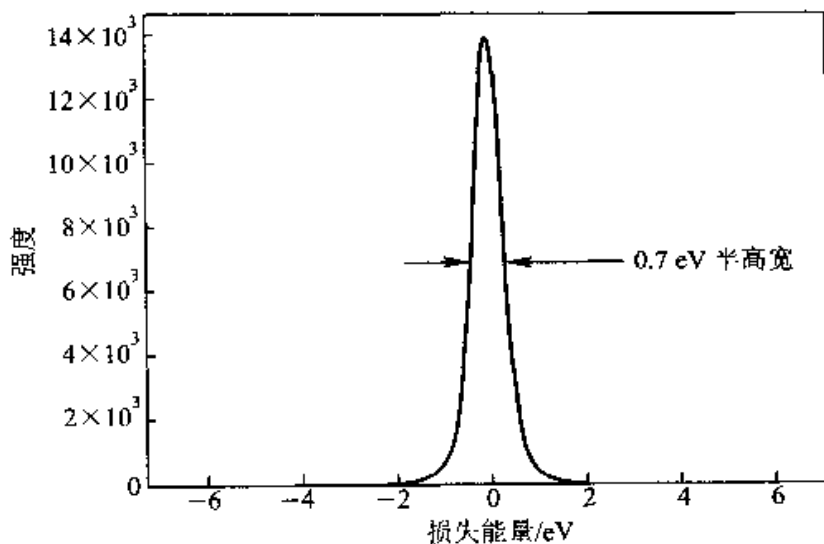


图 6.54 200 kV 下场发射电子枪得到的零损失峰

2. 低能损失区

能量损失在 0 ~ 50 eV 范围的低能区是入射电子与样品内价电子相互作用引起的电子云集体振荡的等离子(plasma)峰, 在图 6.53 中用字母 B 表示低能损失区. 引起等离子激发的入射电子能量损失为:

$$\Delta E_p = h\omega_p \quad (6.79)$$

式中, h 为普朗克常数; ω_p 为等离子振荡频率. 如图 6.53 所示^[15], 等离子振荡引起第一个强度 $P(1)$ 与零损失峰强度 $P(0)$ 之比与样品的厚度 t 有关:

$$\frac{P(1)}{P(0)} = \frac{t}{\lambda_p} \quad (6.80)$$

式中, λ_p 是等离子振荡的平均自由程, 它与入射电子能量和样品成分有

关. 在入射电子能量为 100 keV 时, λ_p 约为 50 ~ 150 nm, 据此可以用来测定样品的厚度 t , 尤其是样品很薄时, 在小于 1 ~ 2 个消光距离时, 用其他方法如会聚束等厚条纹法都较难测定, 唯有用等离子峰的方法能有效测出很薄样品的厚度.

等离子振荡频率 ω_p 是参与振荡的自由电子数目 n_e 的函数:

$$\omega_p \propto (n_e)^{1/2} \quad (6.81)$$

所以等离子激发能量损失 ΔE_p 也是样品组成元素和成分的特征量, 可以从自由电子数目的变化 (即 ΔE_p 的变化) 来推测元素浓度的变化.

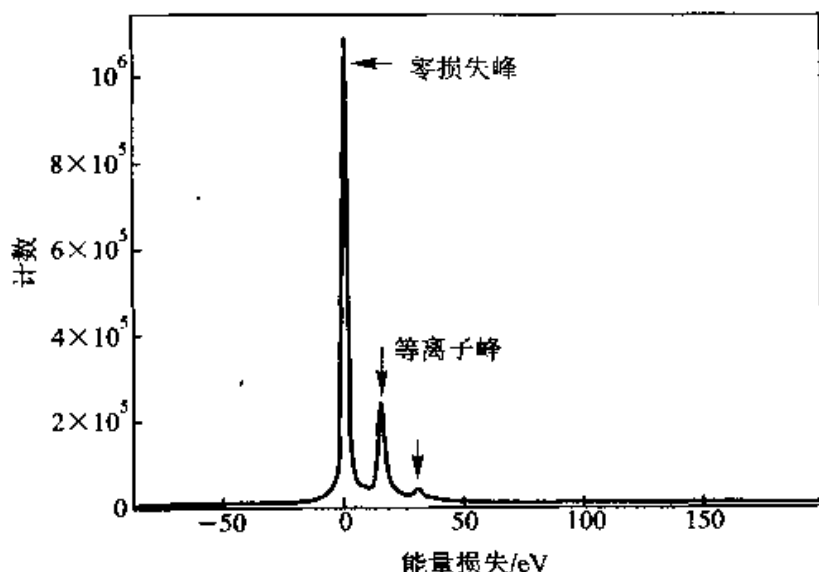


图 6.55 Al-Mg 合金的低能损失谱^[15]

第一等离子峰能量损失 $\Delta E_{p(1)} \approx 15$ eV

3. 高能损失区

能量损失约在 50 eV 以上的高能区域称为高能损失区, 它是由入射电子使试样中的 K、L、M 等内层电子被激发而造成的. 由于内层电子被激发的概率要比等离子激发概率小 2 到 3 个数量级, 所以其强度很小, 因此记录在一个电子能量损失谱时, 将内层电离损失区的谱放大几十倍再和零损失区、低能损失区一起显示出来, 如图 6.55 所示. 在电子能量损失谱中, 电离损失峰 (理想峰形为三角形或锯齿形, 真实的峰形近似三角或锯齿形) 的始端能量 (电离边, ionization edge) 等于内壳层电子电离所需的最低能量, 而成为元素鉴别的唯一特征能量. 例如, 图 6.56 是来自一种矿物 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) 的高能损失谱. 通过与附录 11 中列出的各种元素电离能值进行比较, 或用商业化软件可知, 能量损失约为 532 eV 的电离边是氧原

子的 K 层电子激发引起的,氧是不能被铍窗探测器的 EDS 测出的。

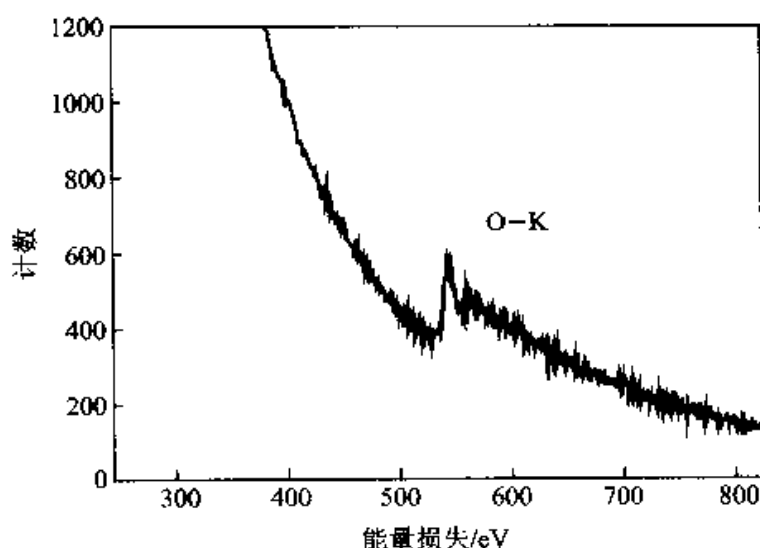
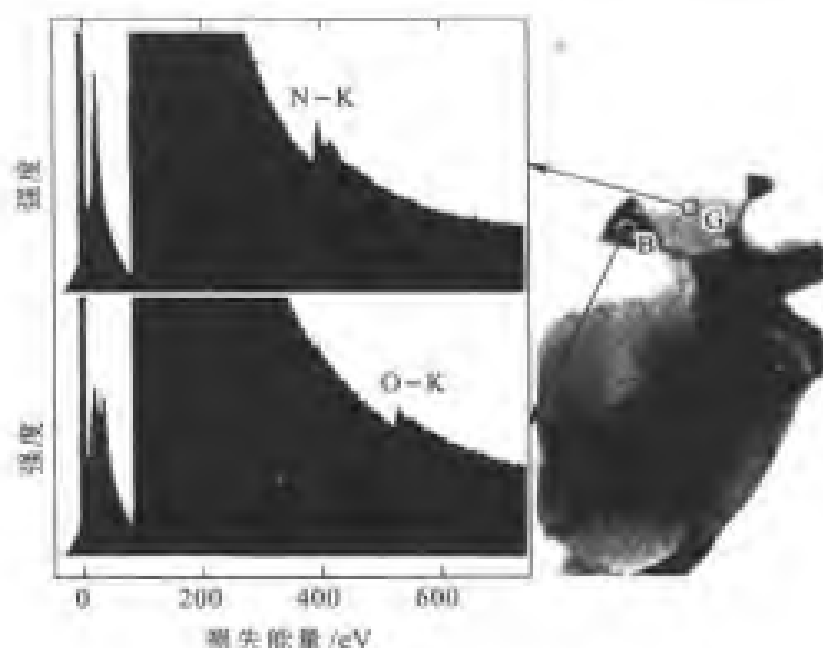


图 6.56 一种矿物($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$)的高能损失谱^[1]
氧的 K 电离边

(1) 电离损失峰

在电子能量损失谱中,正是由于这种电离损失峰(见附录 11),成为微区化学成分在轻元素范围分析的重要手段,弥补了 X 射线能量谱分析在轻元素定量分析时的不足.对于重元素分析,若利用 K 系,即在高能损失部分由于背景及其他因素影响,信噪比(P/B)比较差;若利用 L、M 系,即在低能损失部分,则易被轻元素强烈的 K 系电离损失峰混淆,故电子能量损失谱对重元素的定量分析不如轻元素.而在 X 射线能量谱中,情况正好相反,由于特征 X 射线的荧光产额随光子能量的增大而增加,故对于重元素检测效率高,但在轻元素范围内产生的光子能量较低,特征 X 射线的荧光产额也低,检测效率不高.所以这两种技术在元素分析时,是互为补偿,电子能量损失谱宜作轻元素分析,而 X 射线能量谱宜作重元素分析.图 6.57 是 SIALON 的定性分析例子^[1].与 EDS 谱不同(参见图 6.49),氮和氧的 K 边都出现在很高的背底上,从这些边的信号强度进行元素定量分析时,必须首先扣除谱的背底. EELS 高的背底远高于 EDS 的背底,故其定量分析精度不如 EDS.

在元素分析中,探测元素(如 A 元素)的信号强度 I_A 可用试样中被测元素的单位体积原子数 n 、试样厚度 t 、部分散射面积 $\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)$ 和入射电子束强度 I_T 表示:

图 6.57 SIALON 的 EELS 的定性分析^[14]

$$I_A = n_A \cdot t \cdot \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0) \cdot I_i \quad (6.82)$$

式中, β 是接受角; ΔE 是能量窗口的宽度; E_0 为入射电子能量. 部分散射截面可用标准试样测定, 也可用原子模型进行计算. 散射截面的理论计算软件已商业化. 在散射截面计算出来后, 再用下式求出含有的原子数:

$$n_A = \frac{I_A}{I_i} \cdot \frac{1}{t \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)} \quad (6.83)$$

同一个分析点(同一个谱上)的两个元素的组分比可以由下式求出:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B(\beta, \Delta E, E_0)}{\sigma_A(\beta, \Delta E, E_0)} \quad (6.84)$$

但是, 必须注意, 薄试样的 EELS 的定量分析是必需的, 它的厚度要求是 $t/\lambda \leq 1$. 当厚度大于电子平均自由程(λ)时, 将发生多次散射, 由此显著提高 EELS 的背景, 改变电离边的形状, 降低电离边的可见度. 而且, 经历内壳散射的电子也可能引起外壳电子的激发, 因此在电离边附近出现等离子峰.

为了测量 EELS 中信号强度, 谱中的背底必须被扣除. 背底扣除有多种方法, 如指数定律拟合(power law fitting)、两区法(two-area method)和微分谱(differentiating spectra)等^[15]. 例如, 指数定律拟合法假设在 EELS 中的背底与能量的关系如下:

$$I = AE^{-r} \quad (6.85)$$

式中, I 是在损失能量 E 处的背底强度, A 和 r 是由实验确定的常数. A 值在不同损失能量处变化显著, 而 r 在 2~6 的范围. 尽管各种背底扣除方法在发展(附录 12 列出了分析电子显微学中常用的商业软件), 但 EELS 谱中的高背底导致信噪比很差, 使其成分的定量分析精度至今仍不如 EDS.

(2) 能量损失近边结构

电子能量损失谱中电离损失峰阈值附近(比阈值能量损失小一些的能量损失部分), 电子能量损失谱的形状是样品中原子空位束缚态电子密度的函数. 原子被电离后产生的激发态电子可以进入束缚态, 成为谱形的能量损失近边结构(ELNES; energy-loss near-edge structure). 通过谱形分析, 可以提供样品的能带结构和元素的化学价态等重要信息. 图 6.58 是 La 系超导氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的氧的 K 壳层电子激发谱($1s \rightarrow 2p$). 用 Sr(价数: +2) 置换 La(价数: +3) 时, 将引入空位, 随 Sr 量增加, 空位量逐渐增大, 以致大约在略低于氧的 K 电离边的 528 eV 处能看见小峰. 这表明超导载流子的空位主要是氧原子的位置. 再如, 对于无定形态、石墨态、金刚石和碳化硅中的碳, 虽然同是碳, 由于它们的电子能级精细结构不同, 谱中的能量损失近边结构也就不同, 以此可鉴别之.

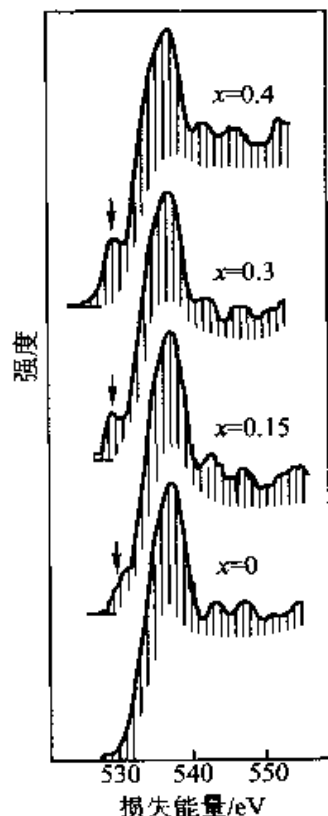


图 6.58 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

($0 \leq x \leq 0.4$) 中氧的 K 边^[1]

(3) 广延精细结构

从电离损失峰向更高能量损失的数百电子伏特范围内, 还存在微弱的振荡, 称为广延精细结构(EXELFS; extended energy-loss fine structure), 它能提供近邻原子的距离及其性质等信息. 广延精细结构对于非晶态和短程有序材料的研究将是非常有用的. 图 6.59 示出了有关石墨的 K 边 EXELFS 的分析结果^[1]. 图中的(a)是扣除背底的谱, 图(b)是为了除去试样中电子多次散射的影响, 对含有零损失和等离子损失峰的低能端的谱进行去卷积运算后的谱, 图(c)是扣除非振动成分, 强调振动成分的谱, 对这个谱进行傅里叶变换得到的径向分布函数(RDF; radial distribution function)[见图(d)]. 在得到的径向分布函数的 0.14 nm 处可见

个峰,它对应石墨的碳原子间距(0.14 nm).

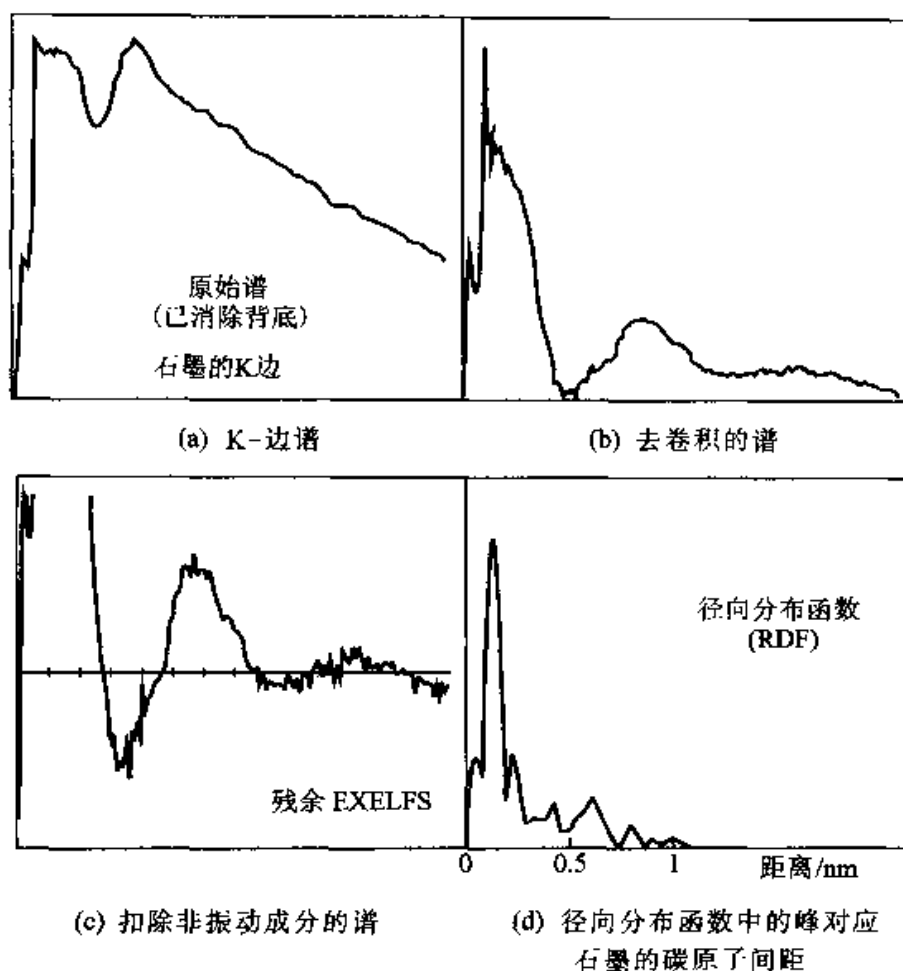


图 6.59 石墨的 K-边谱和求出的径向分布函数^[1]

广延精细结构的原理与广延 X 射线吸收精细结构 (EXAFS; extended X-ray absorption fine structure) 基本相同,但由于 X 射线通量比电子束通量小 4~5 个数量级,所以进行 EXAFS 分析需要强功率的 X 射线激发源,如同步辐射源,故 EXELFS 较 EXAFS 经济. EXELFS 能方便地在配有电子能量损失谱仪的分析电子显微镜中进行,得到的有关信息还可以和透射电子显微镜所提供的形貌、结构等综合起来加以分析,这是 EXAFS 方法无法比拟的.

为了能更清楚地了解 EELS 和 EDS 的优缺点,表 6.10 列出了两者的比较.

表 6.10 EELS 和 EDS 的比较^[15]

	EDS	EELS
接受效率	1%	20% ~ 50%
能量分辨率	120 ~ 150 eV	12 eV
空间分辨率	束扩展效应影响较大	束扩展效应影响较小
定量分析	好	稍差
操作	容易	需要技术
样品厚度要求	无	薄
处理轻元素	不低于硼	所有元素
键和结构信息	无	有
谱处理	简单	复杂

二、电子能量损失谱应用举例^[10]

20 世纪 70 年代初,美国 IBM 实验室的 Esaki 和 Tsu 率先报道了 AlGaAs/GaAs/AlGaAs III—V 族半导体量子阱异质结构中的量子化效应.在此结构中,窄禁带的 GaAs 薄膜被夹在两层宽禁带的 AlGaAs 薄膜之间,导致载流子(电子和空穴)聚积并被有效束缚于 GaAs 薄膜中.当 GaAs 薄膜的厚度等于或小于载流子的德布罗意波长时(半导体中的电子的德布罗意波长通常为数十纳米),载流子能级将发生量子化,如图 6.60 所示.图 6.60 中,允许存在的能级是那些德布罗意半波长的整数倍等于量子阱宽度的能级,因此,量子阱中的载流子只能具有一些分立的能级.

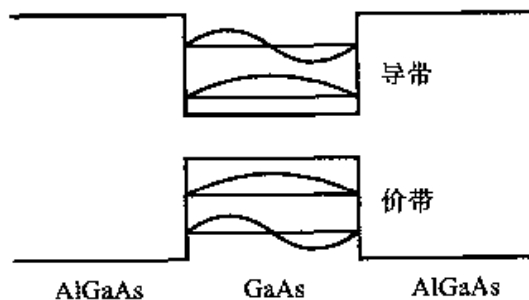


图 6.60 AlGaAs/GaAs/AlGaAs 阱中电子与空穴能级量子化示意图

从允许能级存在的条件可知,量子阱的能级可以通过改变量子阱的宽度来进行调节.量子阱的能级也与量子阱的深度有关,量子阱的深度可以通过改变量子阱材料的成分而改变.因此,量子阱材料的成分和量子阱的宽度在决定量子阱的能级中扮演重要的角色.基于半导体量子阱结构的器件(如激光器)已被成功地应用于许多现代科技领域如光学通信、计算机记录和激光打印等.

在量子阱结构中,载流子仅仅受到一维方向的束缚.至 20 世纪 80 年

代末,为了更有效地调节载流子的量子化能级,人们开始研究一维半导体结构(量子线)和“零”维半导体结构(量子点).载流子在量子线和量子点中分别受到二维和三维的束缚.图 6.61 显示其束缚对于电子态密度的影响.半导体量子点的尺寸通常在几个纳米至数十个纳米之间,包含有多达数十万个原子.由于载流子在量子点中受到三维束缚,量子点的行为在许多方面看上去就像一个巨大的原子.例如,单个量子点的超窄发光光谱证实了量子点电子态与原子电子态的相似性.量子点非同寻常的光学和输运特性显示了它的光明应用前景,如高性能激光器,发光二极管等.

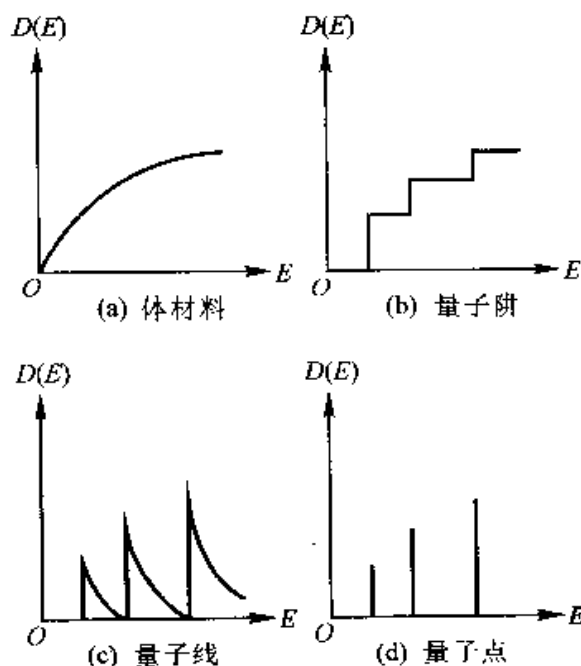


图 6.61 电子态密度 $D(E)$ 与电子能级 E 的关系

量子阱的能级取决于量子阱的宽度和化学成分,同样道理,量子点的能级对量子点的形状、尺寸、化学成分以及基体材料的化学成分也非常敏感.理论计算表明,不同的量子点形状和成分可导致差别非常大的电子能级结构.因此,了解量子点的几何结构和化学成分是数学模拟量子点物理性能的先决条件.

透射电子显微镜 X 射线能谱分析是一种常规的成分分析技术,但一般的分析透射电子显微镜通常难以达到分析小尺寸量子点所需的分辨率,通过选择特定能量损失电子进行成像(即能量过滤成像),可以获得样品中成分分布和元素化学环境分布图.当以量子点作为发射激光的材料时,人们总希望在有限的衬底上生长尽可能多的量子点.除了设法提高量子点的单位面积密度,另一种有效方法是生长多层量子点,即在沉积

一层量子点材料之后,覆盖上一层衬底材料,然后再沉积一层量子点材料,如此反复直到达到所需要的层数,利用薄膜外延生长的特点,多层量子点结构通常自组织地形成量子点堆垛列。量子点长成之后,通常以退火手段调节其能级结构。发光光谱研究发现,退火后光谱发生蓝移,并且光谱线变窄。为了理解这种物理性能变化的原因,必须对退火前后量子结构进行比较。下面以 $\text{Ge}(\text{Si})/\text{Si}(001)$ 量子点堆垛为例说明之。

图 6.62(a) 是一幅典型的未退火量子点堆垛列的 Ge 元素图,其采用 $L_{2,3}$ 边(1 217 eV),两个边之前的能量窗口中心位置分别选为 1 117 eV 和 1 177 eV,窗口宽度选择为 60 eV 来成像(较宽的能量窗口有利于提高图像亮度以方便聚焦)。其侧视投影清楚地显示了顶部未包埋量子点的高宽比约为 1:5,而被包埋量子点则显得扁平并且具有约 1:8 的高宽比。被包埋量子点的底部直径还大于未包埋量子点底部直径。图 6.62(b) 显示沿(a)中横穿量子点列中心的白线的 Ge 元素图的强度分布曲线。图 6.62(c) 是一幅典型的退火量子点堆垛的 Ge 元素图,显示退火之后量子点底部直径略为增大,高宽比增大到约 1:6。同时各层量子点内 Ge 的浓度趋向一致,如图 6.62(d) 中强度分布曲线所示。

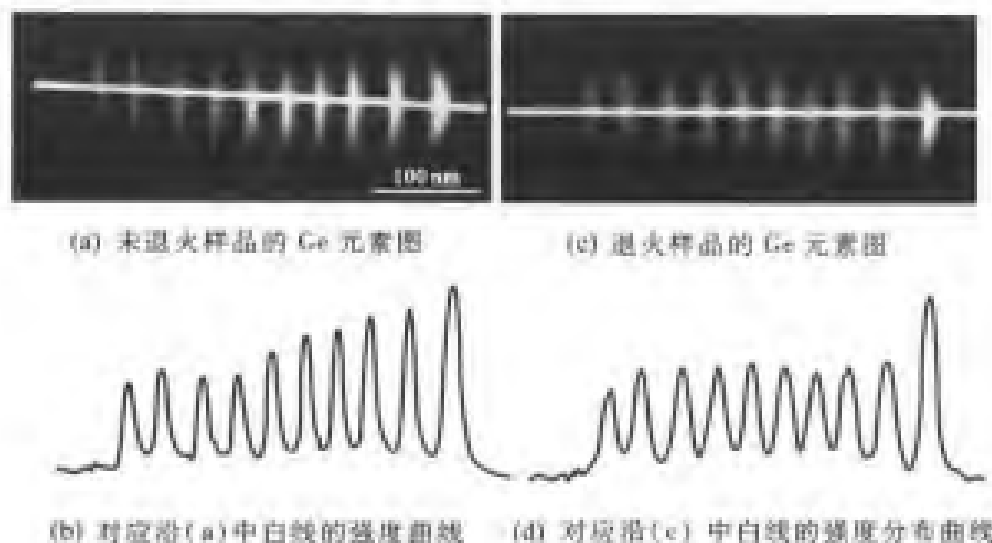


图 6.62 退火前后量子结构的比较^[19]

这是因为退火过程中,浓度高的 Ge 的岛内扩散的速度高于浓度低的 Ge 在岛内扩散速度,其结果导致各岛内 Ge 的平均浓度趋于一致。该例子说明了用电子能量损失谱可研究量子点的分布和局部成分的不均匀性。

6.4.3 电子过滤成像和衍射^[1,4]

电子能量损失谱仪除了能对薄试样的微区进行上述的定点化学成分分析外,还能通过选择接收具有一定能量损失的电子成像,在扫描单元的显示器观察,该能量损失对应的元素面分布,图像上较亮的区域表明该区中此元素的含量较高.强烈朝前散射(不同元素的电离能量损失的电子角分布小于 $10 \sim 15 \text{ mrad}$ 散射半角)电子能量损失谱信号,可近似于 100% 被探测,因此电子能量损失谱元素成分像的信号要远好于薄样品的 X 射线能谱像.图 6.63 是 823 K 溅射的 $\text{FeCo}(41\% \text{ Vol}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒膜中

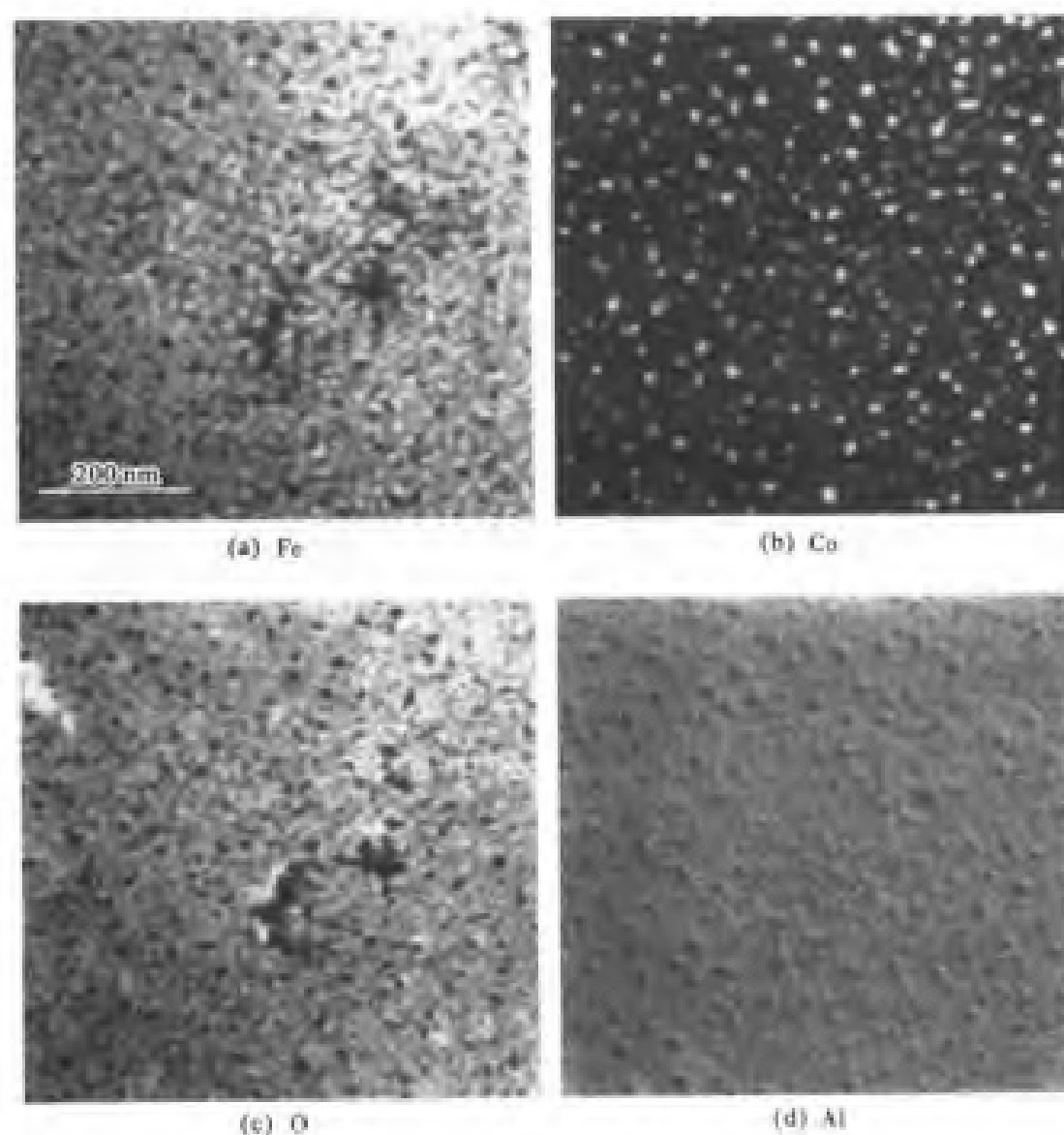


图 6.63 823 K 溅射的 $\text{FeCo} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒膜的 EELS 扫描像^[4]

元素电子能量损失谱扫描像^[4],其中(a)为 Fe,(b)为 Co,(c)为 O,(d)为 Al.由此清楚地可见 Fe 与 Co 在高温下的分离。

仅利用弹性散射电子透射束(即零损失电子)成像和衍射是另一类能量过滤操作方式.通过能量过滤去掉了非弹性散射电子参与成像,有效地排除或降低了色差的影响,提高了像的分辨率,也增强了图像的衬度.进行电子衍射或会聚束衍射时,用能量过滤零损失电子所得到衍射花样的衬度明显得到改善,一些弱的斑点或菊池线在未经能量过滤衍射时不出现或很模糊,但在经能量过滤的透射束(一般用 $5 \sim 10$ eV 过滤宽度)衍射中则清晰可见,从而获得更多的晶体学信息.图 6.64 是 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 的电子衍射花样,其中(a)是 107 K 时拍摄的未过滤的电子衍射花样,(b)是在同样温度下拍摄的过滤电子衍射花样($-5 \text{ eV} < \Delta E < 5 \text{ eV}$).

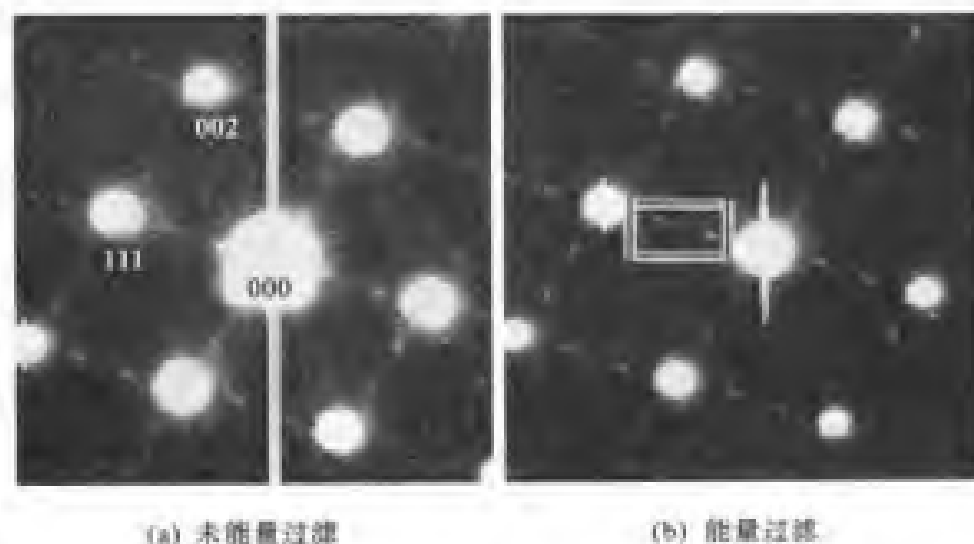


图 6.64 $\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 的电子衍射花样^[17]

6.5 分析电子显微学进展

分析电子显微学在近 10 年得到令人瞩目的发展,李斗星于 2004 年在电子显微报发表的评述方法对此有所论述^[18].由叶恒强、王明元主编的《透射电子显微学进展》(2003 年出版)^[19],不仅展现了中国学者在国内外在该领域所作出的重要贡献,而且反映了分析电子显微学进展.由于分析电子显微学进展涉及的内容很多,作者以己浅见,遴选出三种显微术作为有重要意义的进展。

6.5.1 负球差系数成像技术^[10,16-20]

1949年 Otto Scherzer 把由 Frits Zerniki 在光学中设想的相位衬度方法应用到电子显微镜薄样品的最佳成像中. 他所导出的最佳欠焦, 就是现称为 Scherzer 欠焦. 根据相位衬度理论, 透射电子显微镜的点分辨率 (point resolution) 被定义为在最佳欠焦条件下可分辨的、并可解释的最小结构细节, 它由物镜球差所决定:

$$r = \left(\frac{3}{16} C_s \lambda^3 \right)^{1/4} \quad (6.86)$$

式中, C_s 是物镜球差系数; λ 是电子束波长. 由上式可知, 提高透射电子显微镜点分辨率的有效办法就是减小电子束波长和减小物镜球差系数. 在近几十年期间, 电子显微镜厂商主要是通过提高透射电子显微镜加速电压 (即减小电子波长) 来提高透射电子显微镜的分辨率. 对于 200 kV 加速电压的现代透射电子显微镜, 其点分辨率可在 0.19 nm 到 0.25 nm 之间, 若将加速电压提高到 1 000 kV, 就可获得将近 0.1 nm 的点分辨率.

自电子显微镜发明以来, 改善其球差系数一直成为对制造商的一种挑战. 改善球差系数的努力始终集中在极靴和物镜的直接改进, 包括更好磁性材料的选择, 极靴设计的改进和机械加工精度的提高, 而球差系数的减小没有突破性的进展, 对于一台商品透射电子显微镜始终存在一个固定的正球差系数. 对于现代的场发射电子枪的电子显微镜, 其信息分辨极限 (information limit) 远优于其点分辨率, 由于信息分辨极限主要受色差、空间相干性以及时间相干性的限制, 使高分辨透射电子显微像中存在的高于点分辨率的细节被衬度离位 (contrast delocalization) 效应严重模糊而失去与物体结构简单的对应关系. 如何避免衬度离位效应而得到信息分辨极限这是透射电子显微镜发展所追求的.

1. 可调物镜球差透射电子显微镜^[10,17]

早在 1943 年, Scherzer 就提出用四至十极电磁系统来校正球差和色差. 直到 20 世纪 90 年代末, Haider 等成功地制造出六极校正器系统来补偿 200 kV 透射电子显微镜的球差, 球差校正器成功的实现为提高透射电子显微镜点分辨率开辟了一条全新的途径.

物镜球差校正可由两组六极电磁透镜来完成. 其光学原理是: 由第一组六极电磁透镜所产生的非旋转对称的二级像差可被第二组六极电磁透镜补偿, 而六极电磁透镜会产生附属的旋转对称三级球差, 但这种附属三级球差系数的符号与物镜球差系数相反, 因此可施加合适的激磁电流就

可完全补偿物镜的球差,从而使物镜球差系数从正值通过零值到达负值,成为可调的球差系数,这与传统的物镜球差系数是正的、固定的完全不同.在实际应用中,物镜球差校正系统是一置于物镜之后由两组六极电磁透镜及两组附加传递双合圆型透镜组成的近消球差物镜系统,如图 6.65 所示.上述物镜球差校正系统已成功地装入在德国 Juelich 研究中心的 200 kV Philips CM 200FEGST 透射电子显微镜上并成功运行.装入球差校正系统后的电子显微镜的点分辨率由原来的 0.24 nm 提高到 0.13 nm.图 6.66 给出了物镜球差校正前后的相位衬度传递函数.由于物镜球差的校正,高分辨率透射电子显微镜中由衬度离位造成的假象也可最大限度地被避免.

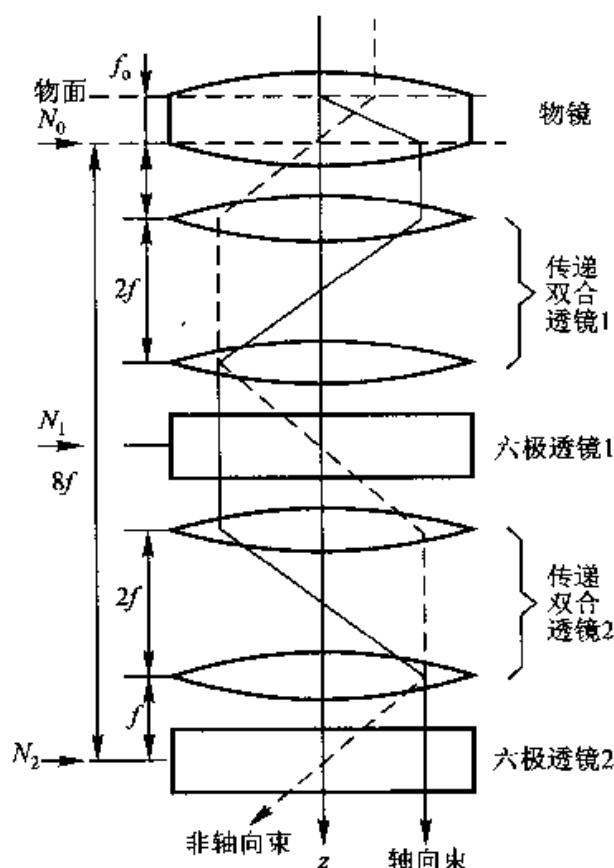


图 6.65 物镜球差校正系统示意图

f_0 为物镜的焦距, f 为传递透镜焦距, N_0 、 N_1 、 N_2 为交结面,也是传递双合透镜系统的外无彗散平面

2. 成像理论新概念^[18]

电子显微镜成像系统的不完美性是被波动光学中的球差函数 $\chi(g)$ 所表征的. 这种不完美性的表征是与几何光学中由光线在成像平面上位

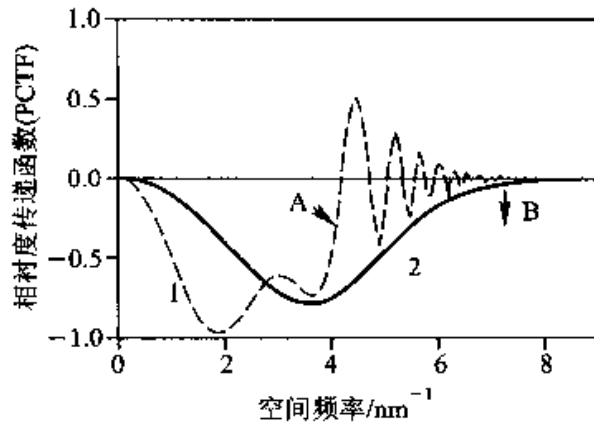


图 6.66 物镜球差校正前后的相对传递函数

电压 200 kV, 半会聚角 0.2 mrad, 焦散 7 nm, 球差校正(曲线 1); 球差 $C_s = 1.23$ mm, 欠焦 $\Delta f = -68$ nm. A: 点分辨率; B: 信息分辨极限, 球差校正后(球差) $C_s = 0.05$ mm, 欠焦 $\Delta f = -14$ nm.

移 $R(g)$ 的表征等价的. 球差函数和位移之间的关系由 $R(g) = \nabla \chi(g)$ 相关联.

球差函数与失焦球差 Z 和电子波长 λ 之间有以下关系:

$$\chi(g) = \frac{1}{2} Z \lambda g^2 + \frac{1}{4} C_s \lambda^3 g^4 \quad (6.87)$$

而射线位移与失焦球差和波长之间的关系为

$$R(g) = Z \lambda g + C_s \lambda^3 g^3 \quad (6.88)$$

选择 $Z=0$ 和 $C_s=0$, 球差函数和射线位移均为零, 而电子波长通过成像系统而不改变. 衬度离位为

$$R = \max |R(g)|, g \leq g_{\max} \quad (6.89)$$

其属于信息分辨极限. 当由空间频率 $g_{\max}$ 表征的衬度离位变为零时, 成像强度就等于波函数 $\psi(r)$ 与点发散函数 $p(r)$ 卷积的强度, 即

$$I(r) = |\psi(r) * p(r)|^2 \quad (6.90)$$

在可调球差透射电子显微镜 (a variable spherical - aberration transmission electron microscope) 中, 选择欠焦 (underfocus):

$$Z = -\frac{16}{9} (\lambda g_{\max}^2)^{-1} \quad (6.91)$$

和正的球差系数:

$$C_s = \frac{64}{27} (\lambda^3 g_{\max}^4)^{-1} \quad (6.92)$$

球差函数是通过负值达到信息分辨极限,产生一个相位偏离接近 $-\frac{\pi}{2}$ 的谢尔策宽通带.在线性成像理论的框架下,仅考虑透射束和衍射束之间的线性干涉项,而忽略衍射束之间的非线性干涉项,弱相体是具有暗(黑)原子衬度的成像.衬度离位取值为

$$R = \frac{16}{27} g_{\max}^{-1} \quad (6.93)$$

对于上述 200 kV Philips CM200 FEG ST 透射电子显微镜,当电子波长为 2.5 pm 时,代表性的值为 $Z = -11 \text{ nm}$, $C_s = 37 \text{ } \mu\text{m}$ 和 $R = 0.074 \text{ nm}$,信息分辨极限为 8 nm^{-1} .

选择过焦(overfocus):

$$Z = \frac{16}{9} (\lambda g_{\max}^2)^{-1} \quad (6.94)$$

和负的球差系数:

$$C_s = -\frac{64}{27} (\lambda^3 g_{\max}^4)^{-1} \quad (6.95)$$

球差函数现在是通过正值达到信息分辨极限,产生一个相位偏离接近 $\frac{\pi}{2}$ 的谢尔策宽通带.在线性成像理论的框架下,弱相体是具有亮(白)原子衬度的成像.衬度离位再次取值为

$$R = \frac{16}{27} g_{\max}^{-1} \quad (6.96)$$

对于上述电子显微镜的代表值为 $Z = 11 \text{ nm}$, $C_s = -37 \text{ } \mu\text{m}$ 和 $R = 0.074 \text{ nm}$.

从线性成像理论的观点看,对于 Z 和 C_s 两组值是对称的,两者均把点分辨率推进到信息分辨极限,两者均减小了伴随的衬度离位,因此,可以在同样的分辨率下来研究结构.考虑非线性成像理论的公式(不仅考虑透射束和衍射束之间的线性干涉,而且考虑衍射束之间的干涉项),应用下述的方法不对称性就能被观察到.对于亮原子成像和暗原子成像设置相同的绝对值,结果表明非线性调制的图像强度产生比暗原子成像强度具有更高的图像衬度.这种衬度的提高对于揭示氧、氮等轻元素原子在晶体中的位置和浓度是极其重要的.

3. 应用举例

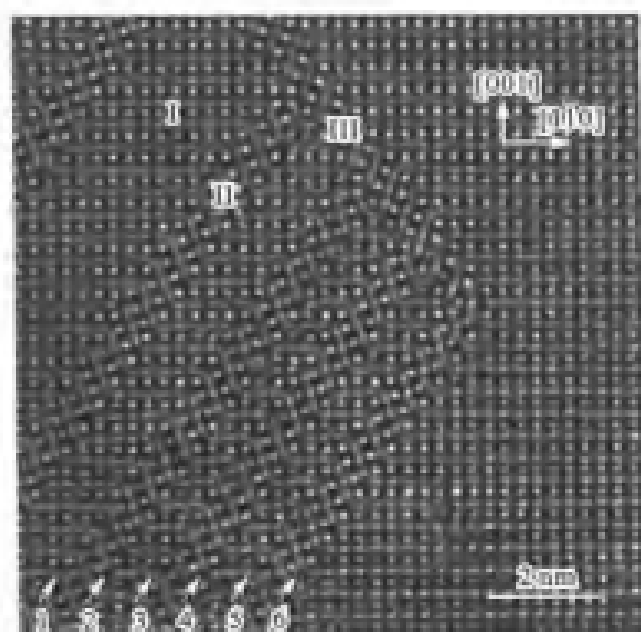
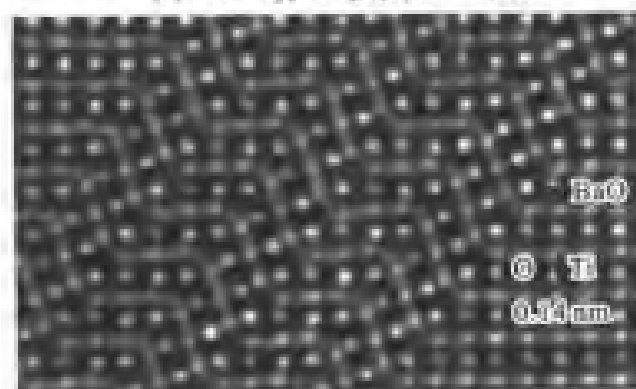
氧在材料中的特征具有相当技术重要性.这些材料包括很大一组的电子陶瓷材料,如压电、铁电、介电材料.例如 BaTiO_3 是被应用于多层陶瓷电容和正温度系数的热敏电阻.在所有的这些材料中,物理性能敏感地

受氧的化学计量比控制,因此,了解局部氧浓度偏离正常化学计量比的信息,对于理解结构中的缺陷对材料电子性能的影响是极其重要的。

不幸的是,能够用于研究氧化物中氧的技术,包括 X 射线衍射和中子散衍射以及电子晶体学,只能获得空间平均结构,不能对这些缺陷进行研究。在电子显微术中,基子在扫描透射电子显微术 (STEM: scanning transmission electron microscopy) 中的高角度电子散射衬度 (即 Z 衬度) 不能使氧原子成像,因为它被限制于高原子序数的元素成像。此外,传统的高分辨电子显微镜由于缺乏分辨率和衬度的原因也不能测量局部氧原子占位。尽管在缺陷中的氧信息能从电子能量损失谱仪得到,但这种技术也不能对氧占位进行测量。贾春林 (C. L. Jia) 通过负球差 C_s 成像技术首次成功地对 SrTiO_3 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中氧原子列成像^[19]。

图 6.67(a) 显示出 BaTiO_3 [110] 取向的高分辨图像^[20]。图中标为 I 是基体位向,而标为 II 和 III 分别是嵌入在基体中的纳米尺度的 $(\bar{1}11)$ 和 $(1\bar{1}1)$ 孪晶层片。在图 6.67(b) 中的放大像表明位于电子束方向的两个 Ti 原子列之间的氧原子列具有很强衬度地被成像,如图中箭头所示。在高分辨透射电子显微镜中,原子列沿电子束方向被调整,因此,对于给定的原子列,强度信号的平均值覆盖纵向的原子列占位,而极限的横向分辨率是由电子显微镜的信息分辨率给出。对于该电子显微镜,信息分辨率被测量为约 0.125 nm,发生在 BaTiO_3 晶体点阵中的 [110] 投影方向上最靠近的原子间距是 O - Ti 对的原子间距,其为 0.14 nm。因此,由信息极限所定义的分辨率是以在图像中分辨两类分离的原子为标准。但是,为了获得可靠的原子列测量值,另一必要条件应满足,即在某一原子列位置测量的图像强度必须不能受到来自其相邻原子列的电子散射影响。要确保这一条件实现,只要由点发散函数的半径 R_s (其取决物镜球差和物镜的失焦) 足够的低。球差校正透射电子显微镜的一个优点就是衬度离位非常低。在该研究的条件下, $R_s \approx 0.08$ nm。因此,在氧位置之处的图像强度基本维持不受相邻 Ti 原子列散射的影响,提供了一个极好的原子分辨率。

定量测定的先决条件是要知道,单个原子列的图像强度是如何取决于氧占位,即取决于氧原子占据原子列位置的分数。通过对于氧散射势的薛定谔方程数值解,可得到这样的结论,当氧占位率大于 0.3 时,取决于样品厚度和物镜失焦的图像强度随占位率增加线性增加 [见图 6.68(c) 和 (d)]。因此通过对图像强度的精确测量,最终获得氧占位率为 0.68 ± 0.02 。该值表示出,从平均意义上说, $\Sigma 3\{111\}$ 孪晶界上的氧位置的 68% 是被占据,其余的 (也就是 3 个位置中的一个) 是空缺的。上述的负

(a) BaTiO_3 [011] 的原子结构像

(b) 孪晶区的放大像

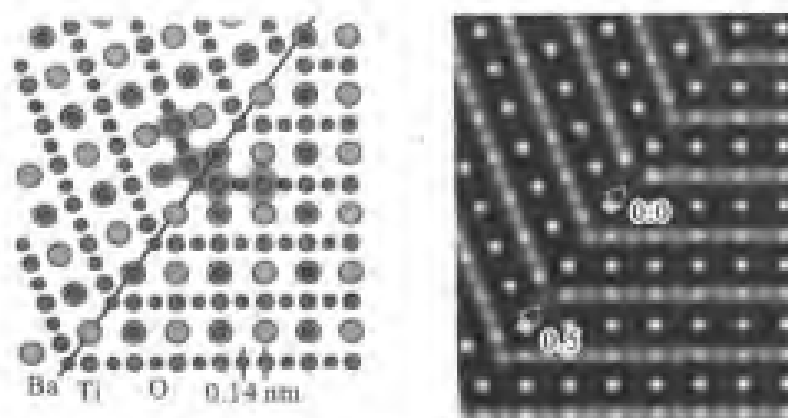
图 6.67 用负球差系数成像技术获得的高分辨像^[28]

球差成像技术不限于氧化物,而且可应用到氮化物和硼化物,尤其对于氧(氮、硼)低于化学计量比的化合物更为适用。

6.5.2 定量扫描透射电子显微术^[9,10,21]

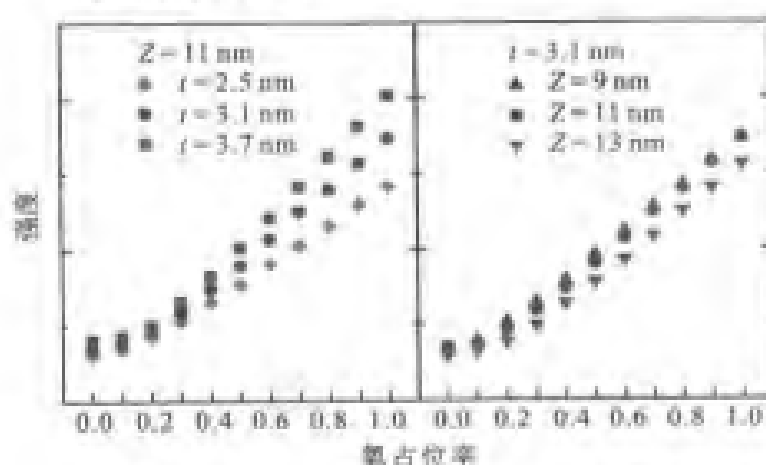
一、原子分辨率原子序数成像方式^[23]

扫描透射电子显微术涉及细小电子束在样品上的扫描,通过收集某角度范围内经散射的透射电子束来形成图像,由此显示出散射电子可作为电子束在样品上位置的函数。如果这个角度范围包括零散射角,那么,为此获得图像称为明场 STEM 像,经常简称为 STEM 像。如果探测器是环形的,那么所得图像称为环形暗场(ADF:annular dark field)像,也称为原



(a) 在 $[110]$ 投影方向上的 $\Sigma 3[111]$ 孪晶界的原子结构

(b) 孪晶界的模拟图



(c) 在欠焦量 $Z=11$ nm 时, 氧原子的图像强度随欠
在晶界平面内氧原子的图像
强度随样品厚度的变化

(d) 氧原子的图像强度随欠
焦量 Z 的变化

图 6.68 $\Sigma 3[111]$ 孪晶界上氧占位率的测定^[10]

子分辨率原子序数成像(atomic resolution Z -contrast imaging). 如果环形探测器被选择来不接纳大部分布拉格反射, 而接收高角度非相干散射电子, 那么就得到高角度环形暗场(HAADF; high angle annular dark field)图像. 这三种情况示于图 6.69 中.

在不存在布拉格散射的情况下, 电子散射基本是由卢瑟福(Rutherford)散射(核)散射所决定的(具有大原子序数的材料比小原子序数材料具有更多的散射, 因此, 一个给定材料的散射将正比于样品的厚度). Treacy 等提出, 如果环形探测器的内孔径角是大于强衍射的布拉格角, 可减小布拉格衍射对图像的贡献(见图 6.69), 因此, 所形成的 HAADF 像基本来自经历卢瑟福散射的电子. 这种 Z 衬度成像技术产生的非相干高



图 6.69 STEM 模式中探测器的示意图

分辨像不同于相干相位衬度高分辨像,相位衬度不会随样品的厚度及电子显微镜的聚焦有很大的变化,像中的亮点总是反映真实的原子,并且点的强度与原子序数平方成正比,由此得到原子分辨率的化学成分信息,像的解释简明直接,一般不需要复杂繁琐的计算机模拟。

同时,通过检测穿过环形探测器内孔的透射电子能量就能得到单个原子列的电子能量损失谱,这样就可以在一次实验中得到原子分辨率的材料晶体结构和电子能带结构的信息。目前商业化的场发射透射电子显微镜上(如 JEOL-2010F、Philips Technai 系列),不仅可以得到高分辨 Z 衬度像、原子分辨率电子能量损失谱,而且各种普通透射电子显微术,如衍衬成像、普通高分辨相位衬度像、选区电子衍射、会聚电子衍射和微区成分分析等均可在一次实验中完成。

二、 Z 衬度成像的过程^[10]

电子束斑聚焦在试样表面,通过线圈控制逐点在样品上进行光栅扫描,在扫描每一点的同时,放在样品下面的具有一定内环孔径的环形探测器同步接收被高角度散射的电子,对应于每个扫描位置的环形探测器接收到的信号转换成电流强度显示于荧光屏或计算机屏幕上,因此,样品上的每一点与所产生的像点一一对应,而且,此点上的强度将反映样品上对

应点的高角度散射电子强度. 当电子束斑正好扫在原子列上时, 很多高角度散射的电子将被探测器接收, 这个强信号显示在计算机屏幕上就是亮点. 而当电子扫在原子列中间的空隙时, 数量很少的散射电子被接收, 因此在计算机屏幕上将形成一个暗点. 连续扫描一个样品区域, 扫描透射 Z 衬度暗场像就形成了. 另外, 从环形探测器内环通过的电子经明场探测器后可形成高分辨明场像, 或通过电子能量损失谱仪获得电子能量损失谱. 实验上得到高分辨 Z 衬度像有两个必要条件, 即原子尺度的高亮度电子束斑(这就是为什么要用场发射枪)和环形探测器.

三、非相干 Z 衬度像的特点^[9,10]

高分辨 Z 衬度像是利用高角度散射电子成像得到的, 它的强度分布可以表示为样品的势函数与电子束斑强度函数的卷积:

$$I(\mathbf{R}) = O(\mathbf{R}) * P^2(\mathbf{R}) \quad (6.97)$$

如图 6.70 所示, 物体势函数(object function) $O(\mathbf{R})$ 可以看做是样品的原

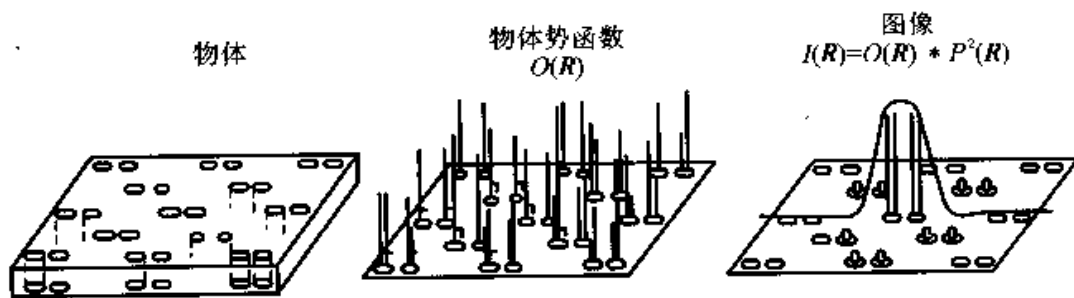


图 6.70 高分辨 Z 衬度像强度的表像解释

像的强度分布可以表示为样品的势函数与电子束斑强度函数的直接卷积

子结构的二维投影, 是原子列位置上的 δ 函数, 它的强度与原子对电子的散射强度成正比. Scherzer 首先提出, 当使用光阑半张角 $\alpha = \left(\frac{4\lambda}{C_s}\right)^{\frac{1}{4}}$ 及透镜欠焦量 $\Delta f = -\left(C_s\lambda\right)^{\frac{1}{2}}$ 时, 可以得到最小电子束斑尺寸. 相应的非相干像的分辨率为 $d = 0.43C_s^{\frac{1}{4}}\lambda^{\frac{3}{4}}$. 光阑的半张角 α 为光阑周边与在样品上束斑位置的连线光轴的夹角. 这就是 Scherzer 非相干像的分辨率. 它不同于相干相位衬度成像, 其分辨率为 $d = 0.66C_s^{\frac{1}{4}}\lambda^{\frac{3}{4}}$. 由此可见, 对于相同的物镜球差和电子波长, 非相干像分辨率高于相干像分辨率. 而且, Z 衬度像不会随试样厚度或物镜聚焦有较大的变化, 不会出现衬度反射, 即原子或原子列在像中总是一个亮点. 图 6.71(a)、(b) 分别画出电压为 300 kV, 球差为 1 mm 的透射电子显微镜在相干和不相干成像条件下的衬度传递函

数. 从图 6.71(b)可知, Z 衬度成像的衬度传递函数总是正值, 不随空间频率振荡, 所以像无衬度反转的性质, 像中的亮点总是对应原子列的位置. 与此相比, 相干像的衬度传递函数[图 6.71(a)]从正到负振荡, 原子列的衬度则会从白点变成黑点, 需要计算机模拟才能确定原子列的位置, 最后得到样品晶体结构信息. 由于 Z 衬度像是非相干成像, 像在频率空间任何频率处都与样品一一对应, 因此其分辨率比相干像高得多. 图 6.72 给出了 $[0001]$ GaN 的高分辨 Z 衬度像和其相应的普通高分辨像^[10]. 对

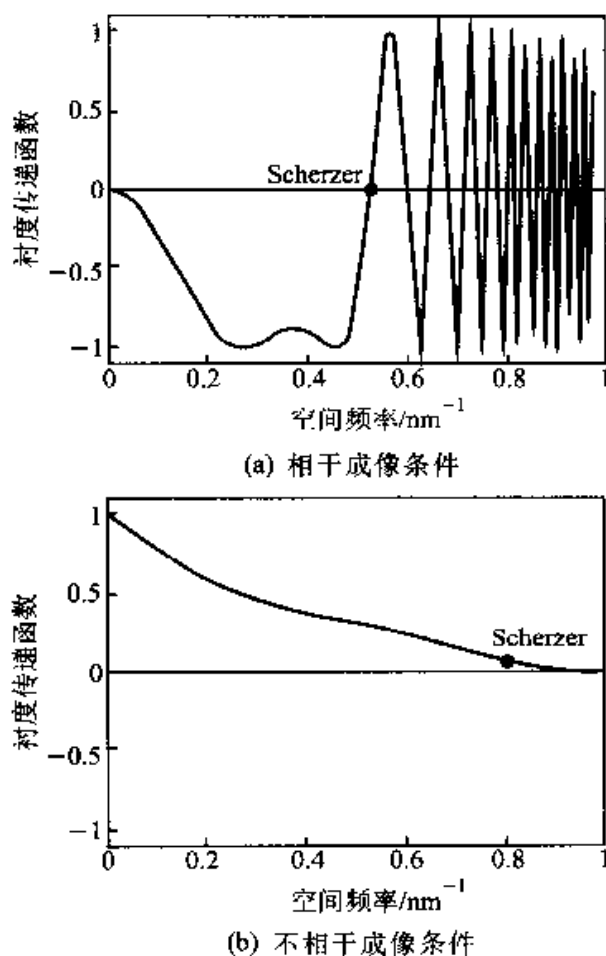
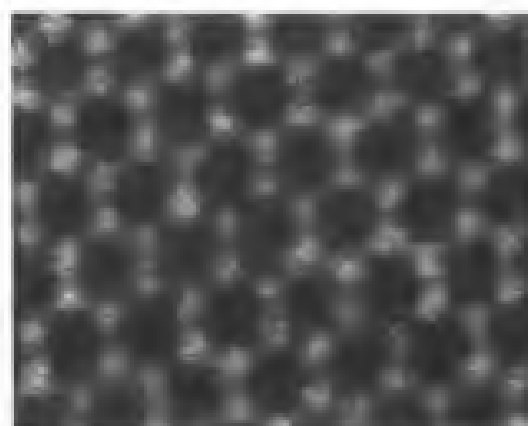


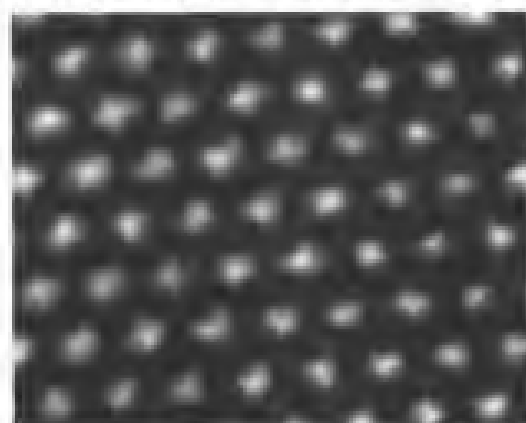
图 6.71 电压为 300 kV, 球差为 1 mm 时, 电子显微镜在相干及不相干成像条件下的衬度传递函数

比两图可明显看出, Z 衬度像高于普通高分辨像. 此外, 不需任何模拟, Z 衬度像直接给出了 GaN 晶体沿 $[0001]$ 方向投影的原子结构, 像中亮点是 Ga - N 原子列沿 $[0001]$ 的投影, 排列成六角对称图形. 而其普通高分辨像须经计算机模拟后, 才能确定亮点实际上代表的是由六个 Ga - N 原子列围起来的空隙.

Z 衬度像点强度近似与原于序数的平方成正比关系. 这使我们能够



(a) 在 VG STEM HB603U 扫描透射电镜上得到的 $[0001]$ GaN 的高分辨 Z 衬度像, 像中的白点是 Ga-N 原子



(b) JEOL-4000EX 透射电子显微镜普通高分辨像, 像中白点实际上是由六个 Ga-N 原子列围起来的空洞

图 6.72 Z 衬度像与普通高分辨像的对比^[10]

凭借像点的强度来区分不同元素的原子, 可区别的两种不同元素原子的最小原子序数之差是 3, 如 GaAs. 图 6.73 中的沿 $[110]$ 方向的 CdTe 晶体的 Z 衬度像^[10], CdTe 原子列的几何投影位置与像中的白点一一对应. 由于 Te 的原子序数 (Z) 是 52, 大于 Cd ($Z=48$) 的原子序数, 像中的较亮白点是 Te. 不同元素的原子在像中的位置一目了然.

现有的透射电子显微镜的电磁透镜存在很大的像差, 因而限制了可能形成的最小束斑尺寸及束斑电流强度, 从而直接影响了像的分辨率和像的信号-噪声比. 如果能够进一步减小电磁透镜的像差, 像分辨率将会大幅度提高. 通过配合多极磁透镜组成的球差矫正器, 已使电子显微镜的 Z 衬度分辨率从 0.2 nm 提高到 0.13 nm. 同时电子束强度增加了一个数量级, 从而显著提高了信噪比. 图 6.74(a) 是具有 60 个光学配件的球差矫正器, 图 6.74(b) 是在 VGSTEM HB501 扫描透射电子显微镜上得到的

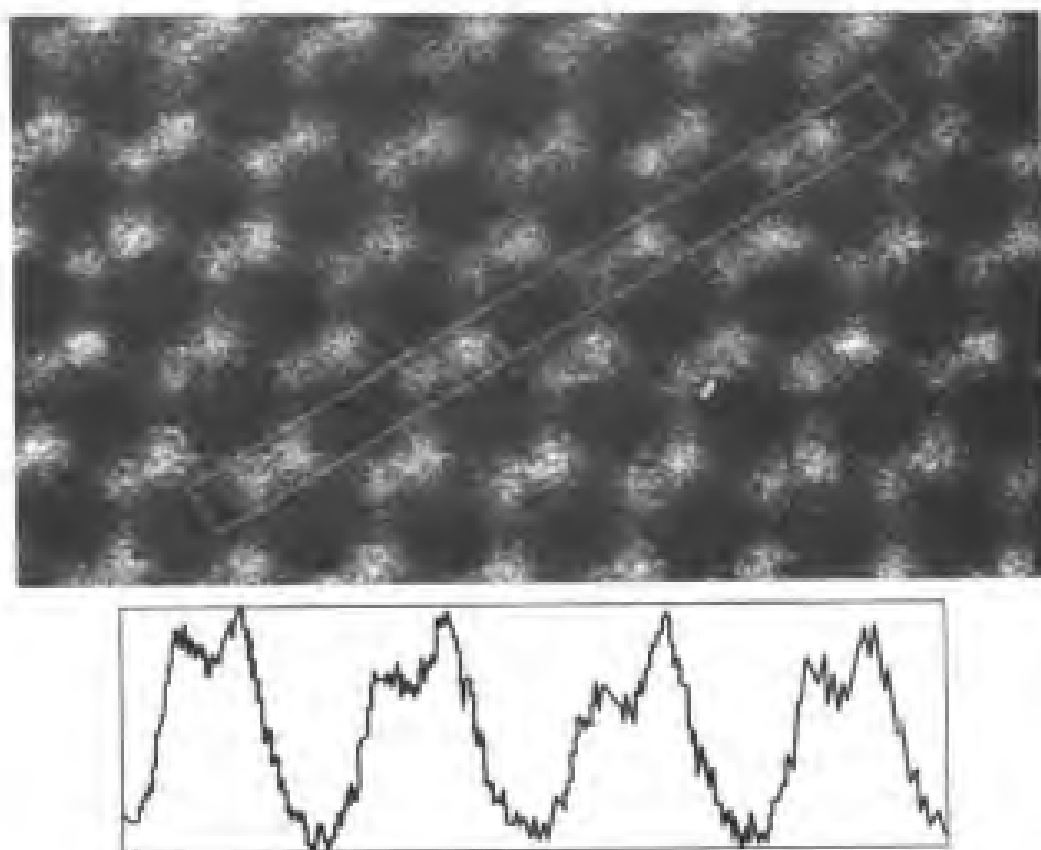
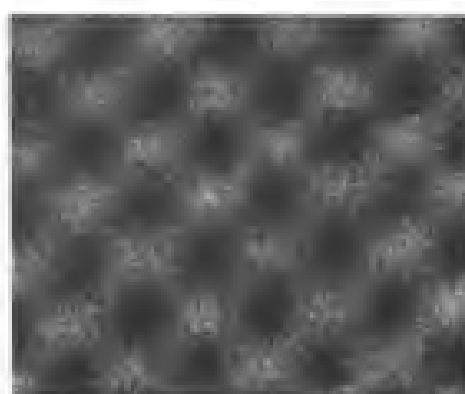


图 6.73 用 VG STEM HB603U 专门扫描透射电子显微镜得到的沿 $[110]$ 方向 CdTe 晶体的 Z 衬度像^[10]
原子序数大的 Te 原子比 Cd 原子衬度亮,像下面的曲线代表像中矩形中的像强度分布

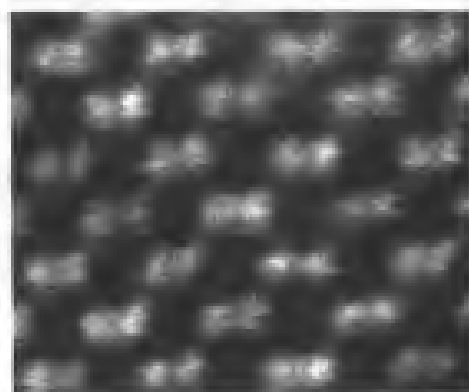
$[110]$ Si 的 Z 衬度像,分辨率为 0.2 nm 左右,不能分辨 Si 的哑铃结构,图 6.74(c)装上球差矫正器以后得到的 $[110]$ Si 的 Z 衬度像^[10],能够清晰地看到 Si 的哑铃结构,而且像的信噪比增大,分辨率为 0.13 nm 。

四、 Z 衬度像的应用举例

经典的固体理论将固体物质按其原子聚集状态分为晶态和非晶态两种类型。晶体学分析得出:晶体中原子呈有序排列,且具有平移对称性,晶体点阵中各个阵点的周围环境必然完全相同,故晶体结构只能有 1, 2, 3, 4, 6 次旋转对称轴,而 5 次及高于 6 次的对称轴不能满足平移对称的条件,均不可能存在于晶体中。近年来由于材料制备技术的发展,出现了不符合晶体的对称条件,但呈对称性而无平移性的类似于晶态的固体。1984 年 Shechtman 等首先报道了他们在快冷 $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{30}$ 合金中发现具有 5 次对称轴的结构。于是,一类新的原子聚集状态的固体出现了,这种状态被称



(a) 具有 60 个光学配件的球差矫正器; (b) 在 VG STEM HB501 扫描透射电子显微镜上得到的 $[110]$ Si 的 Z 衬度像, 分辨率为 2 Å 左右, 不能分辨 Si 的哑铃结构;



(c) 装上球差矫正器以后得到的 $[110]$ Si 的 Z 衬度像, 能够清晰地看到 Si 的哑铃结构, 且像的信噪比增大, 分辨率为 1.3 Å

图 6.74 改善分辨率和信噪比的球差校正器^[18]

为准晶态 (quasicrystalline state), 此固体称为准晶 (quasicrystal)。准晶态的出现引起国际上高度重视, 很快就在其他一些合金系中也发现了准晶, 除了 5 次对称, 还有 8, 10, 12 次对称轴, 在准晶的结构分析和有关理论研究中都有了进展^[22]。准晶晶体的更准确的原子结构模型是通过 Z 衬度像的实验结果得到进一步改进。邵炎发和 Pennycook 等^[10]用扫描透射电子显微镜 HB603U 观察到了 Al-Co-Ni 10 次准晶的 2 nm 原子环中的 Al 和 Ni (Co) 原子列的化学成分的无序性和原子间隔排列的原子列。他们直接测量实验的 Z 衬度像原子列像点强度, 得到了以往根据普通高分辨像提出的原子结构模型, 图 6.75^[16]分别给出了 a 型结构 [图 6.75(a)] 和 b 型

[图 6.75(b)]10 次准晶 2 nm 原子环的沿 10 次对称轴的 Z 衬度像. 对于 a 型结构, 第一个小原子环(0.5 nm 直径)有 3 个亮点. 根据强度分析, 每个亮点代表的原子列均由 Ni 或 Co 原子组成的. 尽管这 3 个 Co(Ni) 原子列破坏了 10 次对称性, 但在它外面的原子环仍保持 10 次对称性. 图 6.75(b)中的原子列是由混合的 Al、Co、Ni 组成, 2 nm 直径的大原子环是由 10 个 Co(Ni) 原子对组成的. 从像中可看出, 每个原子对的投影间距只有 0.14 nm, 说明了这些原子列中的原子间隔地在样品中排列. 以上这些原子结构和成分地信息是不可能从普通高分辨像得到的.

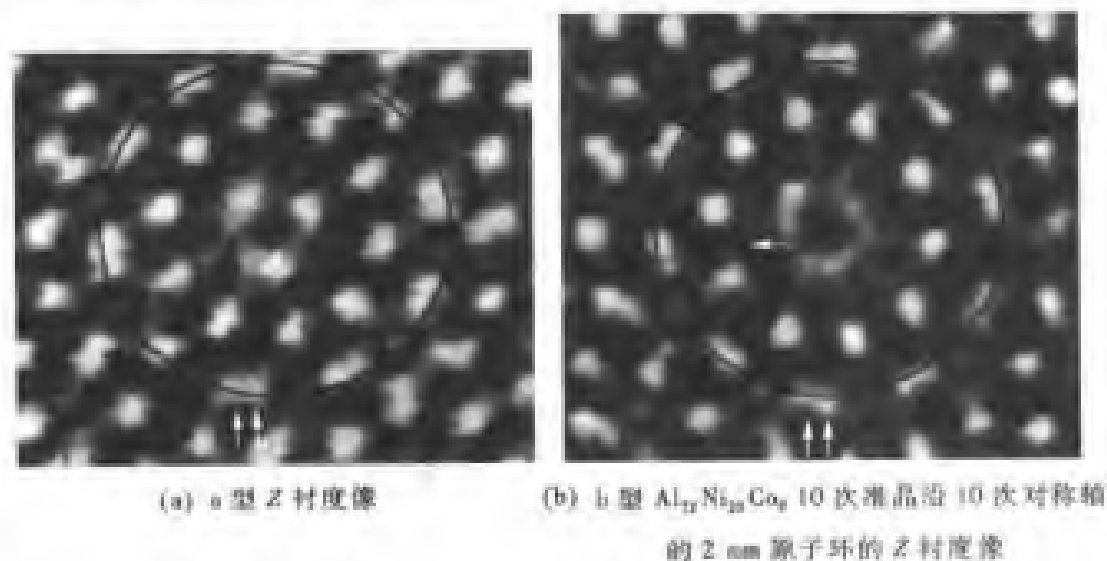


图 6.75 用专门的扫描透射电子显微镜 300 kV HB603II 拍摄的 Z 衬度像^[10]

6.5.3 电子全息术^[9,10]

伽博(Gabor)在 1948 年提出了相干衍射的概念——全息成像的原理, 用这种方法可以显示电子波函数的相位和振幅, 以便消除电磁透镜传递函数引起的出射面波函数的变化. 全息术(holography)利用物体所产生的菲涅耳衍射与相干本底叠加而形成的干涉, 所得到的全息图并不像物体, 但它包含了重现物体所需的全部信息: 振幅和相位. 因此为了重现物体的像, 全息术成像由两步完成:

(1) 受照射物体发出的散射波(亦称物波)与参考波形成的相干本底发生干涉, 并记录在底片(或其他介质)上, 获得全息图.

(2) 用一束单色光沿平行于参考波的方向照射全息图, 重现物体的像. 利用电子全息术可以将出射电子波函数的相位和振幅分离开, 分别得

到完全的相位衬度像和振幅衬度像。

在具有相干性好的场发射电子枪问世后,电子全息术才在电子显微镜分析中得到实际应用。

一、离轴全息成像原理

全息像可通过两种几何光路获得,一种是参考波和受照射物体发出的散射波沿着相同的光轴方向传播,并在像平面上发生干涉,称为同轴全息;另一种是受照物体发出的散射波沿光轴方向传播,而参考波的传播方向与光轴呈一个夹角,这种方法称为离轴全息术(off-axis holography)。

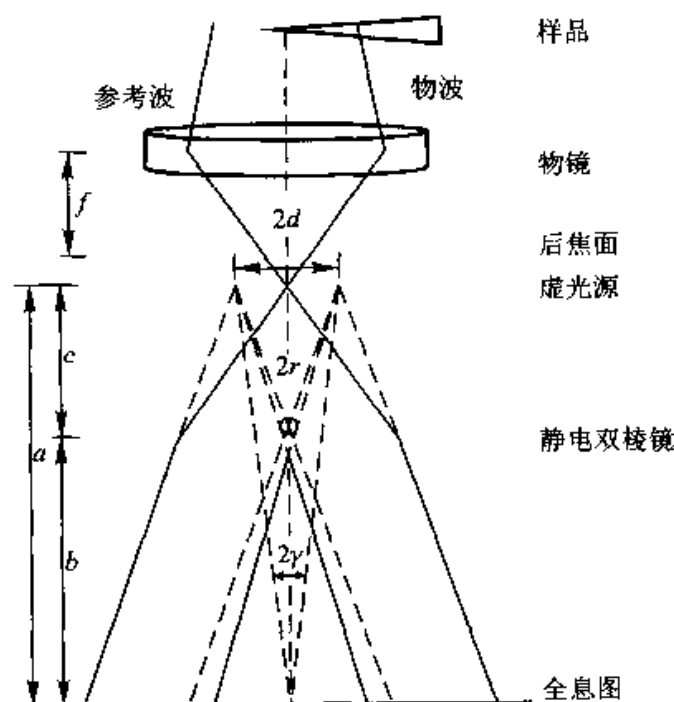


图 6.76 电子全息的几何光路

由于同轴全息重现时,0级、 ± 1 级衍射重叠在一起,产生所谓的孪生像效应,而要消除这种孪生像效应比较困难。而对于离轴全息,只要满足一定的条件,重现时各级衍射在像平面上就会彼此分离,互不干扰,因而电子全息术主要利用离轴全息的方式来实现。电子全息的几何光路图如图6.76所示。由场发射电子枪发出的电子波分成两束,一束在真空中传播,另一束穿透样品传播。静电双棱镜使样品下表面的出射波与真空中的参考波相互偏转而会聚,在重叠部分发生干涉,从而在像平面上形成电子全息图。静电双棱镜是一根二氧化硅细丝,表面蒸镀一层金,它与一个直流电源相连。电源的电压一般在0~500 V可调节,而且极性可反转。目前常

用的场发射枪电子显微镜如 Philips - CM200、Hitach - H200F 和 JEOL - 2010F 等均是在物镜的像平面处安装静电双棱镜,实际上就是安装在选区光阑支架上,如图 6.77 所示.在选区光阑支架上除有两个常用选区电子衍射使用的光阑孔径,还有一个置放静电双棱镜,静电双棱镜方向可调.散射波和参考波可看成是从两个虚光源发出的,它们的位置可通过改变物镜的电流来调节.从上述成像过程可见,全息术是利用衍射现象获得物体像方法,并不需要透镜成像,因此与传统的透镜成像过程完全不同.

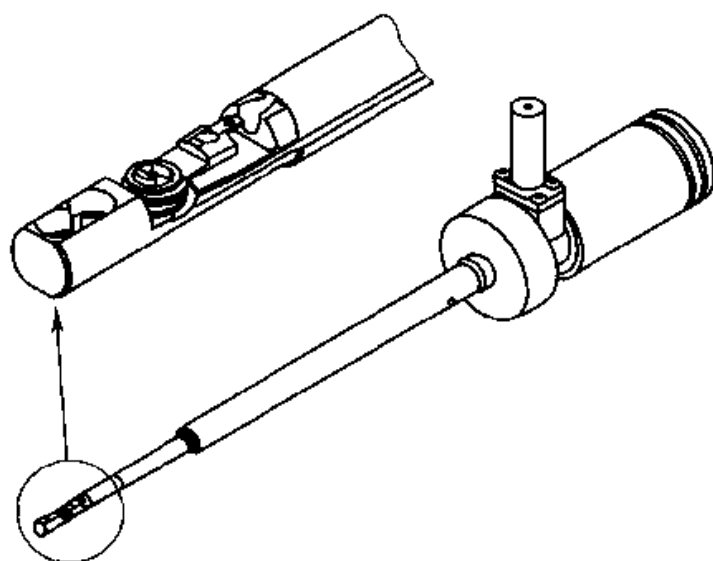


图 6.77 可旋转双棱镜支架示意图

在支架的尖端的两个位置是常规选区光阑,第三个位置是用于放置双棱镜线

二、电子全息图的特征

在离轴电子全息光路中物波和参考波相对于电磁透镜的光轴是对称分布的,静电双棱镜对物波和参考波的作用完全类似于双狭缝衍射的功能,所以离轴电子全息图由物波和参考波产生的干涉条纹组成.干涉条纹的方向与二氧化硅丝的方向一致.由双狭缝衍射可知干涉条纹间距与电子束偏转角度成反比,偏转角越大,条纹间距越小.

在离轴全息术中,按成像方式的不同,全息图可分为多种形式,其中常见的有菲涅耳全息图、傅里叶全息图和像面全息图.当物波以菲涅耳衍射方式与参考波相涉时,得到菲涅耳全息图.当像平面上物波和参考波的曲率相同时得到的全息图称为傅里叶全息图.虽然在真空中传播的电子波可视为平面波,然而在样品中传播的电子波由于受到样品势场的调制,

波振面不再是平面,所以离轴全息图既不是菲涅耳全息图,也不是傅里叶全息图。当物波与参考波通过透镜后,在像面相干涉时,得到所谓像面全息图。图 6.78 是 Philips - CM200 型场发射电子显微镜拍摄的离轴电子全息图^[10],它由平行的干涉条纹(图中的窄条纹)构成,与双狭缝衍射得到的干涉条纹非常相似。在图 6.78 左侧看到一些很宽的条纹是菲涅耳条纹,菲涅耳衍射条纹的方向与静电双棱镜平行,也就与全息干涉条纹取向一致。

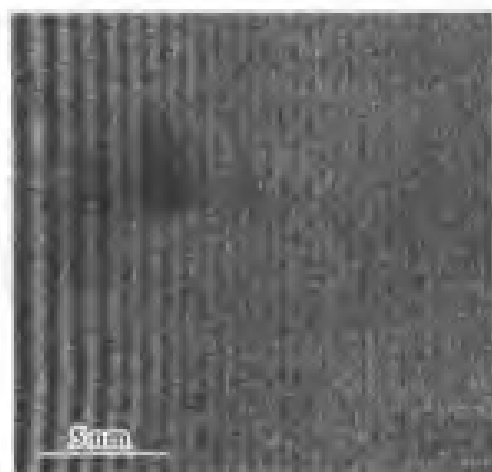


图 6.78 静电双棱镜偏压为 150 V 时获得的电子全息图^[10]

在电子全息术中物波是透射波,电子束的衍射角度很小,最大约为 2° ,漫散射程度有限,由样品上一点发出的衍射波只局限在非常小的范围,这时可以认为干涉条纹与样品上发生的衍射波的区域之间存在一一对应关系,而不是全部样品的像。这不同于光学全息中由于入射光的漫散射使每一点发出散射波形成覆盖全部样品的像。

三、电子全息术的应用举例^[10]

由于样品下表面出射电子波的振幅和相位都记录在电子全息图中,可以得到许多透射电子显微术信息,特别是与材料的物理性能有密切联系的相位信息。因此电子全息术作为一种全新的电子显微学方法与一般透射电子显微镜成像方法相比具有一些独特的优点,它在材料研究中的应用正在不断拓展,例如,平均内势的测定、微区磁力线分布的观察、磁单极子的探测、纳米颗粒三维形状的探测等。下面将以介电陶瓷界面电势场分布的测量为例说明电子全息应用。

当样品中存在界面时,周期性的晶体内势场在界面处不连续,形成一个势垒或势阱 $V(x)$,界面处原子分布不同于晶体内部,是溶质原子、杂质

原子、空位和缺陷扩散与偏聚的有利位置,因此界面的力、热、光、电等物理性能与晶体内部有很大的差异,是非线性特征。双晶界面处原子的几何构型一般是固定的,几乎不受元素掺杂的影响,所以阴离子空位处于钉扎状态,不能移出界面。电荷在双晶界面及相邻空间的聚焦后对电子波的影响为:正电荷聚焦处对入射电子波具有吸引作用,使人射电子加速,导致出射电子波的相位在该处超前。负电荷的聚焦处对入射电子波产生排斥作用,使人射电子减速,导致出射电子波的相位在该处滞后。相对于电子波通过完整晶体而言,当电子波通过界面势垒时,会引起一个额外的相位增加,而通过势阱时,则对应一个额外的相位减小,重构后得到的相位分布曲线将显示一个波峰或波谷。图 6.79 是绕 $[001]$ 晶轴旋转 24° 生长的

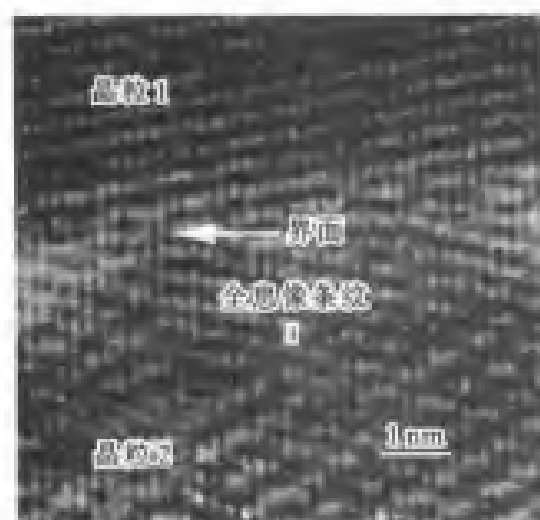
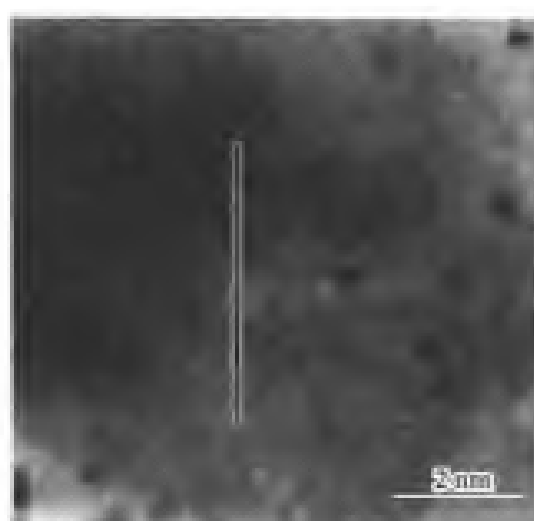
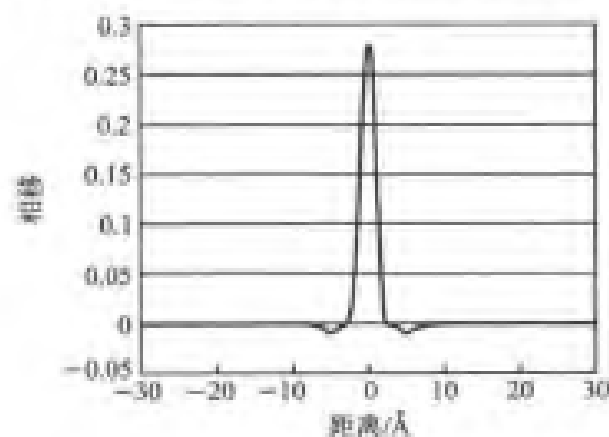
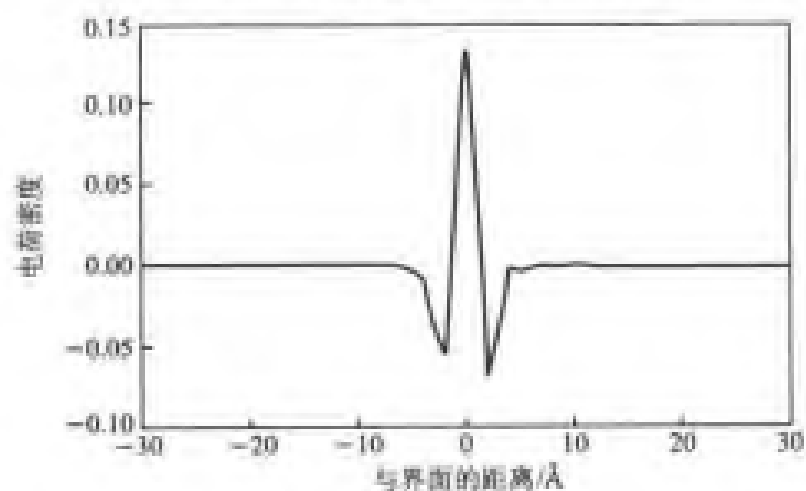


图 6.79 $24^\circ [100]$ 钛酸铌界面的电子全息图^[6]

钛酸铌双晶的电子全息图^[6],双晶的结合面为 (100) 面。准确调整静电双棱镜的方位,使干涉条纹垂直于双晶界面分布。将全息图用高精度图像扫描仪输入计算机工作站,利用图像处理程序进行电子全息图的处理,得到的相位衬度像示于图 6.80 中。图 6.81 给出了图 6.80 中黑线所示位置出射电子波的相位分布曲线,在 $24^\circ [001]$ 晶界面中心位置存在一个明显的波峰,界面两侧对称地各分布一个较小的波谷。波峰说明电子波的相位是超前的,波谷则说明相位滞后。这种相位变化与该处势场的分布有直接的对应关系。通过比较实测和计算得出的出射电子波相位可以确定样品的厚度约为 8 nm ,由相位变化导出势垒 $V(x)$ 高度为 1 V ,宽度约为 2 nm 。通过 $V(x)$ 的二阶导数可求出电荷密度分布,如图 6.82 所示。由图可看出正电荷聚焦在界面中心处,负电荷分布在界面的两侧,以界面为中心对称分布。正、负电荷的数量基本相等,保持界面的电中性。电荷密度的这种分

图 6.80 $24^\circ [100]$ 钛酸锡双界面的显微衬度像^[10]图 6.81 $24^\circ [100]$ 钛酸锡双界面的相位分布^[10]图 6.82 由相位分布导出的电荷在 $24^\circ [100]$ 钛酸锡双界面的分布^[10]

布特征导致势阱(负电荷)与势垒(正电荷)共存,即双肖托基势垒。

参考文献

- [1] 进藤 大辅,及川 哲夫.刘安生,译.材料评价的分析电子显微方法[M].北京:冶金工业出版社,2001
- [2] [关]舍伍德 D.范世藩,译.晶体、X射线和蛋白质[M].北京:科学出版社,1985
- [3] 黄孝瑛,候耀永,李理.电子衍射分析原理与图谱[M].济南:山东科学技术出版社,2000
- [4] Zhou Ning, Wang Changzheng, Guo Zhenghong, et al. The characterization of phase separation for FeCo - Al_2O_3 nanogranular films[J]. Material Letters, 2003, 57: 2168
- [5] Rong Yonghua, Guo Yongxiang, Hu Gengxiang. Characterization of M_{23}C_6 carbides precipitated at grain boundaries in a superalloy[J]. Metallography, 1989, 22: 47
- [6] Yue Jianling, Zhao Wenji, Liu Yan, et al. Crystallization of SiO_2 and its effects on the growth and mechanical properties of reactively sputtered VN/ SiO_2 [J]. (To be published)
- [7] Amelinkx S, Gevers R, Landuyt J Van. Diffraction and Imaging Techniques In Material Science[M]. vol. 1. Amsterdam - New York - Oxford: North - Holland Publishing Company, 1979
- [8] 温春牛.表面机械研磨处理对金属材料微观组织、相变及性能的影响[D].上海:上海交通大学博士学位论文,2005
- [9] Zhang Xiao feng, Zhang Ze, Progress in Transmission Electron Microscopy I: Concepts and Techniques[M]. Berlin: Springer, 2001
- [10] 叶恒强,王元明.透射电子显微学进展[M].北京:科学出版社,2003
- [11] Williams David B, Carter C Barry. Transmission Electron Microscopy[M]. New York: Plenum Press, 1996
- [12] 漆璿,戎咏华.X射线衍射与电子显微分析[M].上海:上海交通大学出版社,1992
- [13] 马如璋,徐祖雄.材料物理现代研究方法[M].北京:冶金工业出版社,1997
- [14] 朱静,叶恒强,王仁卉,等.高空间分辨分析电子显微学[M].北京:科学出版社,1987
- [15] Tang Yan. Quantification of low Mg and Si concentrations and Mg diffusion in Al——A high spatial resolution analytical electron microscopy study. A dissertation submitted to the Norwegian University of Science and Technology in partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor Ingeniør. Norway: Trondheim, 1999
- [16] 李斗星.材料科学中的高分辨电子显微学——发展历史、现状与展望[J].电子显微学报,2000,9:81

- [17] Lentzen M. The tuning of a Zernike phase plate with defocus and variable spherical aberration and its use in HRTEM imaging[J]. Ultramicroscopy, 2004, 99: 211
- [18] Jia Chunlin, Lentzen M, Urban K. High - resolution transmission microscopy using negative spherical aberration[J]. Microscopy and Microanalysis, 2004, 10: 174
- [19] Jia C L, Lentzen M, Urban K. Atomic - resolution imaging of oxygen in perovskite ceramics[J], Science, 2003, 299: 870
- [20] Jia C L, Urban K. Atomic - resolution measurement of oxygen concentration in oxide materials[J]. Science, 2004, 303: 2001
- [21] Zou Jin, Jiao Xiaozhou, Keast V J, et al. Cockayne Advanced Transmission Electron Microscopy Characterization of Semiconductor Quantum Structures[M]//Balandin A A, Wang K L. Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices. New York: American Scientific Publisher(in press)
- [22] 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 修订版. 上海: 上海交通大学出版社, 2006

附录 1 物理常数和换算关系

一、物理常数

		SI 单位	CGS 单位
元电荷 (e)	$= 1.6022$	$\times 10^{-19} \text{ C}$	$\times 10^{-20} \text{ emu}$
	$= 4.8032$		$\times 10^{-10} \text{ esu}$
电子质量 (m_e)	$= 9.1094$	$\times 10^{-31} \text{ kg}$	$\times 10^{-28} \text{ g}$
质子质量 (m_p)	$= 1.6726$	$\times 10^{-27} \text{ kg}$	$\times 10^{-24} \text{ g}$
中子质量 (m_n)	$= 1.6749$	$\times 10^{-27} \text{ kg}$	$\times 10^{-24} \text{ g}$
光速 (c)	$= 2.9979$	$\times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$\times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
电子质量能量 ($m_e c^2$)	$= 8.1871$	$\times 10^{-14} \text{ J}$	$\times 10^{-7} \text{ erg}$
	$(= 0.51100 \text{ MeV})$		
普朗克常数 (h)	$= 6.6261$	$\times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$\times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
($\hbar = h/2\pi$)	$= 1.0546$	$\times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$\times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
康普顿波长			
($\lambda_c = h/m_e c$)	$= 2.4263$	$\times 10^{-12} \text{ m}$	$\times 10^{-10} \text{ cm}$
阿伏伽德罗常			
数 (N_A)	$= 6.0221$	$\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

二、换算系数

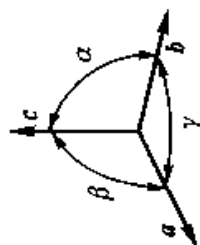
$$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ Torr} = 133.32 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$$

$$1 \text{ kX} = 0.10020 \text{ nm}$$

附录2 晶体几何关系



下表中给出 7 种晶系的单胞大小 V 、 (hkl) 面的面间距 d 和面间夹角 ϕ 的关系式

晶系	单胞体积 V	面间距 d	面间夹角 ϕ
立方晶系 [cubic] $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$V = a^3$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$
四方晶系 [tetragonal] $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$V = a^2 c$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\cos \phi = \frac{\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2}{a^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h_1^2 + k_1^2}{a^2} + \frac{l_1^2}{c^2}\right)\left(\frac{h_2^2 + k_2^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{c^2}\right)}}$
六方晶系 [hexagonal] $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$V = \frac{\sqrt{3}a^2 c}{2} = 0.866a^2 c$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2\right)}}$

续表

晶系	单胞体积 V	面间距 d	面间夹角 ϕ
菱面体 [rhombohedral]			
$a = b = c$	$V = a^3 \sqrt{1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)} + \frac{2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2 (1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$	$\cos \phi = \frac{a^3 d_1 d_2}{V^2} [\sin^2 \alpha (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) + (\cos^2 \alpha - \cos \alpha) (k_1 l_2 + k_2 l_1 + l_1 h_2 + l_2 h_1 + h_1 k_2 + h_2 k_1)]$
$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$			
正交晶系 [orthorhombic]			
$a \neq b \neq c$	$V = abc$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\cos \phi = \frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}$
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			
单斜晶系 [monoclinic]			
$a \neq b \neq c$	$V = abc \sin \beta$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$	$\cos \phi = \frac{d_1 d_2}{\sin^2 \beta} \cdot \left[\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{(l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos \beta}{ac} \right]$
$\alpha = \gamma \neq 90^\circ \neq \beta$			

续表

晶系	单胞体积 V	面间距 d	面间夹角 ϕ
三斜晶系 [triclinic] $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$V = abc \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11} h^2 + S_{22} k^2 + S_{33} l^2 + 2 S_{12} h k + 2 S_{23} k l + 2 S_{13} h l)$	$\cos \phi = \frac{d_1 d_2}{V^2} [S_{11} h_1 h_2 + S_{22} k_1 k_2 + S_{33} l_1 l_2 + S_{23} (k_1 l_2 + k_2 l_1) + S_{13} (l_1 h_2 + l_2 h_1) + S_{12} (h_1 k_2 + h_2 k_1)]$ $S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha, S_{22} = a b c^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$ $S_{23} = a^2 c^2 \sin^2 \beta, S_{23} = a^2 b c (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$ $S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma, S_{13} = a b^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

附录3 立方晶体的晶面 (或晶向)夹角表

对于立方晶体,晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ (或者晶向 $[h_1k_1l_1]$ 与 $[h_2k_2l_2]$)之间的夹角 ϕ 可由下式计算:

$$\cos \phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$$

本表列出以 $h_1k_1l_1$ 和 $h_2k_2l_2$ 为指数的两个晶面族(或晶向族)内任意两组晶面(或晶向)之间所有可能的夹角值(以度为单位),括号内的数表示 $h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2$.

(1) 已知两晶面(或两晶向)指数求夹角时,先由所属晶面族(或晶向族)找到可能的一些 ϕ 值,再根据 $h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2$ 确定;

(2) 在采用尝试-校核法指数化单晶花样时,已知 N_1 和 N_2 (即已知斑点所属的晶面族指数)和测得的夹角 ϕ ,在假设其中一个斑点的指数 $h_1k_1l_1$ 以后,可由表中所列该夹角所对应的 $h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2$ 值得到可能的另一斑点指数 $h_2k_2l_2$.

$h_1k_1l_1$	$h_2k_2l_2$	$\phi/(^\circ)$					
100	100	90.00 ⁽⁰⁾					
	110	45.00 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	111	54.74 ⁽¹⁾					
	210	26.57 ⁽²⁾	63.43 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	211	35.26 ⁽²⁾	65.91 ⁽¹⁾				
	221	48.19 ⁽²⁾	70.53 ⁽¹⁾				
	310	18.43 ⁽³⁾	71.57 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	311	25.24 ⁽³⁾	72.45 ⁽¹⁾				
	320	33.69 ⁽³⁾	56.31 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	321	36.70 ⁽³⁾	57.69 ⁽²⁾	74.50 ⁽¹⁾			
	322	43.31 ⁽³⁾	60.98 ⁽²⁾				
	331	46.51 ⁽³⁾	76.74 ⁽¹⁾				
	332	50.24 ⁽³⁾	64.76 ⁽²⁾				
	410	14.04 ⁽⁴⁾	75.96 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	411	19.47 ⁽⁴⁾	76.37 ⁽¹⁾				

续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^{\circ})$						
100	421	29.21 ⁽⁴⁾	64.12 ⁽²⁾	77.40 ⁽¹⁾				
	430	36.87 ⁽⁴⁾	53.13 ⁽³⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	431	38.33 ⁽⁴⁾	53.96 ⁽³⁾	78.69 ⁽¹⁾				
	432	42.03 ⁽⁴⁾	56.15 ⁽³⁾	68.20 ⁽²⁾				
	433	46.69 ⁽⁴⁾	59.04 ⁽³⁾					
	441	45.87 ⁽⁴⁾	79.98 ⁽¹⁾					
	443	51.34 ⁽⁴⁾	62.06 ⁽³⁾					
110	110	60.00 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾					
	111	35.26 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾					
	210	18.43 ⁽³⁾	50.77 ⁽²⁾	71.57 ⁽¹⁾				
	211	30.00 ⁽³⁾	54.74 ⁽²⁾	73.22 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	221	19.47 ⁽⁴⁾	45.00 ⁽³⁾	76.37 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	310	26.57 ⁽⁴⁾	47.87 ⁽³⁾	63.43 ⁽²⁾	77.08 ⁽¹⁾			
	311	31.48 ⁽⁴⁾	64.70 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	320	11.31 ⁽⁵⁾	53.96 ⁽²⁾	66.91 ⁽²⁾	78.69 ⁽¹⁾			
	321	19.11 ⁽⁵⁾	40.89 ⁽⁴⁾	55.46 ⁽³⁾	67.79 ⁽²⁾	79.11 ⁽¹⁾		
	322	30.96 ⁽⁵⁾	46.69 ⁽⁴⁾	80.13 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	331	13.26 ⁽⁶⁾	49.54 ⁽⁴⁾	71.07 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	332	25.24 ⁽⁶⁾	41.08 ⁽⁵⁾	81.33 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	410	30.96 ⁽⁵⁾	46.69 ⁽⁴⁾	59.04 ⁽³⁾	80.13 ⁽¹⁾			
	411	33.56 ⁽⁶⁾	60.00 ⁽³⁾	70.53 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	421	22.21 ⁽⁶⁾	39.51 ⁽⁵⁾	62.42 ⁽³⁾	72.02 ⁽²⁾	81.12 ⁽¹⁾		
	430	8.13 ⁽⁷⁾	55.55 ⁽⁴⁾	64.90 ⁽³⁾	81.87 ⁽¹⁾			
	431	13.90 ⁽⁷⁾	46.10 ⁽⁵⁾	56.31 ⁽⁴⁾	65.42 ⁽³⁾	73.90 ⁽²⁾	82.03 ⁽¹⁾	
	432	23.20 ⁽⁷⁾	38.02 ⁽⁶⁾	48.96 ⁽⁵⁾	74.77 ⁽²⁾	82.45 ⁽²⁾		
	433	31.91 ⁽⁷⁾	43.31 ⁽⁶⁾	83.03 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	441	10.02 ⁽⁸⁾	52.01 ⁽⁵⁾	68.33 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	443	27.94 ⁽⁸⁾	39.37 ⁽⁷⁾	83.66 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
111	111	70.53 ⁽¹⁾						
	210	39.23 ⁽³⁾	75.04 ⁽¹⁾					
	211	19.47 ⁽⁴⁾	61.87 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	221	15.79 ⁽⁵⁾	54.74 ⁽²⁾	78.90 ⁽¹⁾				
	310	43.09 ⁽⁴⁾	68.58 ⁽²⁾					
	311	29.50 ⁽⁵⁾	58.52 ⁽³⁾	79.98 ⁽¹⁾				
	320	36.81 ⁽⁵⁾	80.79 ⁽¹⁾					
	321	22.21 ⁽⁶⁾	51.89 ⁽⁴⁾	72.02 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	322	11.42 ⁽⁷⁾	65.16 ⁽³⁾	81.95 ⁽¹⁾				

续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
111	331	22.00 ⁽⁷⁾	48.53 ⁽⁵⁾	82.39 ⁽²⁾				
	332	10.02 ⁽⁸⁾	60.50 ⁽⁴⁾	75.75 ⁽²⁾				
	410	45.56 ⁽⁵⁾	65.16 ⁽³⁾					
	411	35.26 ⁽⁶⁾	57.02 ⁽⁴⁾	74.21 ⁽²⁾				
	421	28.13 ⁽⁷⁾	50.95 ⁽³⁾	67.79 ⁽³⁾	82.76 ⁽²⁾			
	430	36.07 ⁽⁷⁾	83.37 ⁽¹⁾					
	431	25.07 ⁽⁸⁾	47.21 ⁽¹⁰⁾	76.91 ⁽²⁾	60.00 ⁽⁰⁾			
	432	15.23 ⁽⁹⁾	57.58 ⁽⁵⁾	71.24 ⁽³⁾	83.58 ⁽¹⁾			
	433	8.05 ⁽¹⁰⁾	66.67 ⁽⁴⁾	78.58 ⁽²⁾				
	441	25.24 ⁽⁹⁾	45.29 ⁽⁷⁾	84.23 ⁽¹⁾				
	443	7.33 ⁽²¹⁾	63.20 ⁽⁵⁾	74.31 ⁽³⁾				
210	210	36.87 ⁽⁴⁾	53.13 ⁽³⁾	66.42 ⁽²⁾	78.46 ⁽¹⁾	90.00 ⁽¹⁾		
	211	24.09 ⁽⁵⁾	43.09 ⁽⁴⁾	56.79 ⁽³⁾	79.48 ⁽⁴⁾	90.00 ⁽¹⁾		
	221	26.57 ⁽⁶⁾	41.81 ⁽⁵⁾	53.40 ⁽⁴⁾	63.43 ⁽³⁾	72.65 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	310	8.13 ⁽⁷⁾	31.95 ⁽⁶⁾	45.00 ⁽⁵⁾	54.90 ⁽³⁾	73.57 ⁽²⁾	81.87 ⁽¹⁾	
	311	19.29 ⁽⁷⁾	47.61 ⁽⁵⁾	66.14 ⁽³⁾	82.25 ⁽¹⁾			
	320	7.13 ⁽⁸⁾	29.74 ⁽⁷⁾	41.91 ⁽⁶⁾	60.26 ⁽⁴⁾	68.15 ⁽³⁾	75.64 ⁽²⁾	82.87 ⁽¹⁾
	321	17.02 ⁽⁸⁾	33.21 ⁽⁷⁾	53.30 ⁽⁵⁾	61.44 ⁽⁴⁾	68.99 ⁽²⁾	83.14 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾
	322	29.81 ⁽⁸⁾	40.60 ⁽⁷⁾	49.40 ⁽⁶⁾	64.29 ⁽⁴⁾	77.47 ⁽²⁾	83.77 ⁽¹⁾	
	331	22.57 ⁽⁹⁾	44.10 ⁽⁷⁾	59.14 ⁽⁵⁾	72.07 ⁽³⁾	84.11 ⁽¹⁾		
	332	30.89 ⁽⁹⁾	40.29 ⁽⁶⁾	48.13 ⁽⁷⁾	67.58 ⁽⁴⁾	73.38 ⁽³⁾	84.53 ⁽¹⁾	
	410	12.53 ⁽⁹⁾	29.81 ⁽⁸⁾	40.60 ⁽⁷⁾	49.40 ⁽⁶⁾	64.29 ⁽⁴⁾	77.47 ⁽²⁾	83.77 ⁽¹⁾
	411	18.43 ⁽⁹⁾	42.45 ⁽⁷⁾	50.77 ⁽⁶⁾	71.57 ⁽⁵⁾	77.83 ⁽²⁾	83.95 ⁽¹⁾	
	421	12.60 ⁽¹⁰⁾	28.56 ⁽⁹⁾	38.67 ⁽⁸⁾	46.91 ⁽⁷⁾	54.16 ⁽⁶⁾	60.79 ⁽⁵⁾	67.02 ⁽¹⁾
		72.98 ⁽³⁾	78.74 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	430	10.30 ⁽¹¹⁾	26.57 ⁽¹⁰⁾	44.31 ⁽⁸⁾	57.54 ⁽⁴⁾	63.43 ⁽⁵⁾	69.04 ⁽⁴⁾	74.44 ⁽¹⁾
		79.70 ⁽²⁾						
	431	15.26 ⁽¹¹⁾	28.72 ⁽¹⁰⁾	37.87 ⁽⁹⁾	52.13 ⁽⁷⁾	58.25 ⁽⁶⁾	63.99 ⁽⁵⁾	79.90 ⁽⁴⁾
		84.97 ⁽¹⁾						
	432	24.01 ⁽¹¹⁾	33.85 ⁽¹⁰⁾	48.37 ⁽⁸⁾	54.46 ⁽⁷⁾	60.11 ⁽⁶⁾	65.47 ⁽⁵⁾	70.80 ⁽⁴⁾
		80.44 ⁽²⁾	85.24 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	433	32.47 ⁽¹¹⁾	39.92 ⁽¹⁰⁾	46.35 ⁽⁹⁾	67.45 ⁽⁵⁾	76.70 ⁽³⁾	81.18 ⁽²⁾	
	441	20.90 ⁽¹²⁾	45.52 ⁽⁹⁾	56.98 ⁽⁷⁾	62.15 ⁽⁶⁾	71.86 ⁽⁴⁾	81.04 ⁽²⁾	
	443	33.06 ⁽¹²⁾	39.80 ⁽¹¹⁾	45.70 ⁽¹⁰⁾	69.56 ⁽⁵⁾	73.78 ⁽⁴⁾	81.97 ⁽²⁾	
211	211	33.56 ⁽⁵⁾	48.19 ⁽⁴⁾	60.00 ⁽³⁾	70.53 ⁽¹⁾	80.41 ⁽¹⁾		
	221	17.72 ⁽⁷⁾	35.26 ⁽⁶⁾	47.12 ⁽⁵⁾	65.91 ⁽³⁾	74.21 ⁽²⁾	82.18 ⁽¹⁾	
	310	25.35 ⁽⁷⁾	49.80 ⁽⁵⁾	58.91 ⁽⁴⁾	75.04 ⁽²⁾	82.58 ⁽¹⁾		

续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
211	311	10.02 ⁽⁸⁾	42.39 ⁽⁶⁾	60.50 ⁽⁴⁾	75.75 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾		
	320	25.07 ⁽⁸⁾	37.57 ⁽⁷⁾	55.52 ⁽⁵⁾	63.07 ⁽⁴⁾	83.50 ⁽¹⁾		
	321	10.89 ⁽⁹⁾	29.21 ⁽⁸⁾	40.20 ⁽⁷⁾	49.11 ⁽⁶⁾	56.94 ⁽⁵⁾	70.89 ⁽³⁾	77.40 ⁽²⁾
		83.74 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾					
	322	8.05 ⁽¹⁰⁾	26.98 ⁽⁹⁾	53.55 ⁽⁶⁾	60.33 ⁽⁵⁾	72.72 ⁽³⁾	78.58 ⁽²⁾	84.32 ⁽¹⁾
	331	20.51 ⁽¹⁰⁾	41.47 ⁽⁹⁾	68.00 ⁽⁴⁾	79.20 ⁽²⁾			
	332	16.78 ⁽¹¹⁾	29.50 ⁽¹⁰⁾	52.46 ⁽⁷⁾	64.20 ⁽⁵⁾	69.63 ⁽⁴⁾	79.98 ⁽²⁾	85.01 ⁽¹⁾
	410	26.98 ⁽⁹⁾	46.12 ⁽⁷⁾	53.55 ⁽⁶⁾	60.33 ⁽⁵⁾	72.72 ⁽³⁾	78.58 ⁽²⁾	
	411	15.79 ⁽¹⁰⁾	39.65 ⁽⁸⁾	47.66 ⁽⁷⁾	54.74 ⁽⁶⁾	61.24 ⁽⁵⁾	73.22 ⁽³⁾	84.28 ⁽¹⁾
	421	11.49 ⁽¹¹⁾	36.70 ⁽⁹⁾	44.55 ⁽⁸⁾	51.42 ⁽⁷⁾	63.55 ⁽⁵⁾	69.12 ⁽⁴⁾	84.89 ⁽¹⁾
		90.00 ⁽⁰⁾						
	430	26.08 ⁽¹¹⁾	35.26 ⁽¹⁰⁾	55.14 ⁽⁷⁾	65.91 ⁽⁵⁾	80.60 ⁽²⁾	85.32 ⁽¹⁾	
	431	16.10 ⁽¹²⁾	28.27 ⁽¹¹⁾	31.81 ⁽¹⁰⁾	43.90 ⁽⁹⁾	61.29 ⁽⁶⁾	66.40 ⁽⁵⁾	71.32 ⁽⁴⁾
		76.10 ⁽³⁾	85.41 ⁽¹⁾					
	432	9.76 ⁽¹³⁾	24.53 ⁽¹²⁾	33.50 ⁽¹¹⁾	46.98 ⁽⁹⁾	52.66 ⁽⁸⁾	57.95 ⁽⁷⁾	67.73 ⁽⁵⁾
		72.35 ⁽⁴⁾	76.85 ⁽³⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	433	11.42 ⁽¹⁴⁾	24.47 ⁽¹³⁾	55.94 ⁽⁸⁾	60.65 ⁽⁷⁾	69.51 ⁽⁵⁾	81.95 ⁽²⁾	85.99 ⁽¹⁾
	441	22.50 ⁽¹³⁾	38.58 ⁽¹¹⁾	44.71 ⁽¹⁰⁾	64.76 ⁽⁶⁾	69.19 ⁽⁵⁾	77.69 ⁽³⁾	81.83 ⁽¹⁾
	443	16.99 ⁽¹⁵⁾	26.81 ⁽¹⁴⁾	54.98 ⁽⁹⁾	63.49 ⁽⁷⁾	67.51 ⁽⁶⁾	82.67 ⁽²⁾	86.34 ⁽¹⁾
221	221	27.27 ⁽⁴⁾	38.94 ⁽⁷⁾	63.61 ⁽⁴⁾	83.62 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾		
	310	32.51 ⁽⁸⁾	42.45 ⁽⁷⁾	58.19 ⁽⁵⁾	65.06 ⁽⁴⁾	83.95 ⁽¹⁾		
	311	25.24 ⁽⁹⁾	45.29 ⁽⁷⁾	59.83 ⁽⁵⁾	72.45 ⁽³⁾	84.23 ⁽¹⁾		
	320	22.41 ⁽¹⁰⁾	42.30 ⁽⁸⁾	49.67 ⁽⁷⁾	68.30 ⁽⁴⁾	79.34 ⁽²⁾	84.70 ⁽¹⁾	
	321	11.49 ⁽¹¹⁾	27.02 ⁽¹⁰⁾	36.70 ⁽⁹⁾	57.69 ⁽⁶⁾	63.55 ⁽⁵⁾	74.50 ⁽³⁾	79.74 ⁽²⁾
		84.89 ⁽¹⁾						
	322	14.04 ⁽¹²⁾	27.21 ⁽¹¹⁾	49.70 ⁽⁸⁾	66.16 ⁽⁵⁾	71.13 ⁽⁴⁾	75.96 ⁽³⁾	90.00 ⁽⁰⁾
	331	6.21 ⁽¹³⁾	32.73 ⁽¹¹⁾	57.64 ⁽⁷⁾	67.52 ⁽⁵⁾	85.61 ⁽¹⁾		
	332	5.77 ⁽¹⁴⁾	22.50 ⁽¹³⁾	44.71 ⁽¹⁰⁾	60.17 ⁽⁷⁾	69.19 ⁽⁵⁾	81.83 ⁽²⁾	85.92 ⁽¹⁾
	410	36.06 ⁽¹⁰⁾	43.31 ⁽⁹⁾	55.53 ⁽⁷⁾	60.98 ⁽⁶⁾	80.69 ⁽²⁾		
	411	30.20 ⁽¹¹⁾	45.00 ⁽⁹⁾	51.06 ⁽⁸⁾	56.63 ⁽⁷⁾	66.87 ⁽⁵⁾	71.68 ⁽⁴⁾	90.00 ⁽⁴⁾
	421	18.98 ⁽¹³⁾	29.21 ⁽¹²⁾	36.86 ⁽¹¹⁾	43.33 ⁽¹⁰⁾	54.41 ⁽⁸⁾	64.12 ⁽⁶⁾	68.67 ⁽⁵⁾
		73.08 ⁽⁴⁾	77.40 ⁽³⁾	81.64 ⁽²⁾				
	430	21.04 ⁽¹⁴⁾	42.83 ⁽¹¹⁾	48.19 ⁽¹⁰⁾	70.53 ⁽⁵⁾	82.34 ⁽²⁾		
	431	11.31 ⁽¹⁵⁾	31.81 ⁽¹³⁾	38.33 ⁽¹²⁾	53.96 ⁽⁹⁾	58.47 ⁽⁸⁾	62.77 ⁽⁷⁾	74.84 ⁽⁴⁾
		78.69 ⁽³⁾	86.25 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	432	7.96 ⁽¹⁶⁾	21.80 ⁽¹⁵⁾	29.94 ⁽¹⁴⁾	42.03 ⁽¹²⁾	56.15 ⁽⁹⁾	64.32 ⁽⁷⁾	68.20 ⁽⁶⁾
		77.66 ⁽⁴⁾	82.89 ⁽²⁾	86.45 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			

续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
221	433	13.63 ⁽¹⁷⁾	23.84 ⁽¹⁶⁾	51.04 ⁽¹¹⁾	62.79 ⁽⁸⁾	73.39 ⁽⁵⁾	76.78 ⁽⁴⁾	86.72 ⁽¹⁾
	441	9.45 ⁽¹⁷⁾	29.50 ⁽¹⁵⁾	35.67 ⁽¹⁴⁾	54.53 ⁽¹⁰⁾	69.63 ⁽⁶⁾	83.34 ⁽²⁾	86.67 ⁽¹⁾
	443	8.47 ⁽¹⁸⁾	20.44 ⁽¹⁸⁾	47.41 ⁽¹¹⁾	58.63 ⁽¹⁰⁾	71.80 ⁽⁶⁾	81.02 ⁽³⁾	84.02 ⁽²⁾
310	310	25.84 ⁽⁹⁾	36.87 ⁽⁸⁾	53.13 ⁽⁶⁾	72.54 ⁽³⁾	84.26 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	311	17.55 ⁽¹⁰⁾	40.29 ⁽⁸⁾	55.10 ⁽⁶⁾	67.58 ⁽⁴⁾	79.01 ⁽²⁾	90.00 ⁽¹⁾	
	320	15.26 ⁽¹¹⁾	37.87 ⁽⁹⁾	52.13 ⁽⁷⁾	58.25 ⁽⁶⁾	74.74 ⁽²⁾	79.90 ⁽²⁾	
	321	21.62 ⁽¹¹⁾	32.31 ⁽¹⁰⁾	40.48 ⁽⁹⁾	47.46 ⁽⁸⁾	53.74 ⁽⁷⁾	59.53 ⁽⁶⁾	65.00 ⁽⁵⁾
		75.31 ⁽²⁾	85.15 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	322	32.47 ⁽¹¹⁾	46.35 ⁽⁹⁾	52.15 ⁽⁸⁾	57.53 ⁽⁷⁾	72.13 ⁽⁴⁾	76.70 ⁽³⁾	
	331	29.47 ⁽¹²⁾	43.49 ⁽¹⁵⁾	54.52 ⁽⁸⁾	64.20 ⁽⁶⁾	90.00 ⁽⁰⁾		
	332	36.00 ⁽¹²⁾	42.13 ⁽¹⁴⁾	52.64 ⁽⁹⁾	61.84 ⁽⁷⁾	66.14 ⁽⁶⁾	78.33 ⁽³⁾	
	410	4.40 ⁽¹³⁾	23.02 ⁽¹²⁾	32.47 ⁽¹¹⁾	57.53 ⁽⁷⁾	72.13 ⁽⁴⁾	76.70 ⁽³⁾	85.60 ⁽¹⁾
	411	14.31 ⁽¹³⁾	34.93 ⁽¹¹⁾	58.55 ⁽⁷⁾	72.65 ⁽⁴⁾	81.43 ⁽²⁾	85.73 ⁽¹⁾	
	421	14.96 ⁽¹⁴⁾	26.22 ⁽¹³⁾	40.62 ⁽¹¹⁾	46.36 ⁽¹⁰⁾	61.12 ⁽⁷⁾	69.82 ⁽³⁾	82.07 ⁽²⁾
		86.04 ⁽¹⁾						
	430	18.43 ⁽¹⁵⁾	34.70 ⁽¹¹⁾	40.63 ⁽¹²⁾	55.30 ⁽⁹⁾	71.57 ⁽⁵⁾	75.35 ⁽⁴⁾	79.06 ⁽³⁾
	431	21.52 ⁽¹³⁾	36.27 ⁽¹³⁾	46.98 ⁽¹²⁾	51.67 ⁽¹⁰⁾	56.07 ⁽⁹⁾	60.26 ⁽⁸⁾	64.27 ⁽⁷⁾
		68.15 ⁽¹⁶⁾	71.94 ⁽⁵⁾	86.44 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	432	28.26 ⁽¹⁵⁾	34.70 ⁽¹⁴⁾	40.24 ⁽¹³⁾	49.76 ⁽¹¹⁾	54.04 ⁽¹⁰⁾	58.10 ⁽⁹⁾	65.73 ⁽⁷⁾
		72.93 ⁽⁵⁾	79.85 ⁽³⁾	83.26 ⁽²⁾				
	433	35.56 ⁽¹⁵⁾	45.17 ⁽¹³⁾	49.40 ⁽¹²⁾	60.78 ⁽⁹⁾	71.01 ⁽⁶⁾	74.27 ⁽⁵⁾	
	441	28.26 ⁽¹⁵⁾	44.31 ⁽¹³⁾	52.73 ⁽¹¹⁾	63.87 ⁽⁸⁾	67.34 ⁽⁷⁾	86.84 ⁽¹⁾	
	443	37.80 ⁽¹⁶⁾	42.20 ⁽¹⁵⁾	50.06 ⁽¹³⁾	63.61 ⁽⁹⁾	66.73 ⁽⁸⁾	75.70 ⁽⁵⁾	
311	311	35.10 ⁽⁹⁾	50.48 ⁽⁷⁾	62.96 ⁽⁵⁾	84.78 ⁽¹⁾			
	320	23.09 ⁽¹¹⁾	41.18 ⁽⁹⁾	54.17 ⁽⁷⁾	65.28 ⁽⁵⁾	75.47 ⁽³⁾	85.20 ⁽¹⁾	
	321	14.76 ⁽¹²⁾	36.31 ⁽¹⁰⁾	49.86 ⁽⁸⁾	61.09 ⁽⁶⁾	71.20 ⁽⁴⁾	80.73 ⁽²⁾	
	322	18.07 ⁽¹³⁾	36.45 ⁽¹¹⁾	48.84 ⁽⁹⁾	59.21 ⁽⁷⁾	68.55 ⁽⁵⁾	85.81 ⁽¹⁾	
	331	25.94 ⁽¹³⁾	40.46 ⁽¹¹⁾	51.50 ⁽⁹⁾	61.04 ⁽⁷⁾	69.77 ⁽⁵⁾	78.02 ⁽³⁾	
	332	25.85 ⁽¹⁴⁾	39.52 ⁽¹²⁾	50.00 ⁽¹⁰⁾	59.05 ⁽⁸⁾	67.31 ⁽⁶⁾	75.01 ⁽⁴⁾	90.00 ⁽⁰⁾
	410	18.07 ⁽¹³⁾	36.45 ⁽¹¹⁾	59.21 ⁽⁷⁾	68.55 ⁽⁵⁾	77.33 ⁽³⁾	85.81 ⁽¹⁾	
	411	5.77 ⁽¹⁴⁾	31.48 ⁽¹²⁾	44.71 ⁽¹⁰⁾	55.35 ⁽⁸⁾	64.76 ⁽⁶⁾	81.83 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾
	421	9.27 ⁽¹⁵⁾	31.20 ⁽¹³⁾	43.64 ⁽¹¹⁾	53.69 ⁽⁹⁾	70.79 ⁽⁵⁾	78.62 ⁽³⁾	86.23 ⁽¹⁾
	430	25.24 ⁽¹¹⁾	38.38 ⁽¹⁰⁾	57.13 ⁽⁹⁾	65.03 ⁽⁷⁾	72.45 ⁽⁵⁾	86.54 ⁽¹⁾	
	431	18.90 ⁽¹⁶⁾	34.12 ⁽¹⁴⁾	44.80 ⁽¹²⁾	53.75 ⁽¹⁰⁾	61.77 ⁽⁸⁾	69.22 ⁽⁶⁾	76.32 ⁽⁴⁾
		83.21 ⁽²⁾						
	432	17.86 ⁽¹⁷⁾	32.88 ⁽¹⁵⁾	43.29 ⁽¹³⁾	51.98 ⁽¹¹⁾	66.93 ⁽⁷⁾	73.74 ⁽⁶⁾	80.33 ⁽³⁾
		86.79 ⁽¹⁾						

续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
311	433	21.45 ⁽¹⁸⁾	34.17 ⁽¹⁶⁾	51.65 ⁽¹²⁾	58.86 ⁽¹⁰⁾	65.56 ⁽⁸⁾	71.93 ⁽⁶⁾	84.06 ⁽²⁾
	441	26.84 ⁽¹⁷⁾	38.07 ⁽¹⁵⁾	54.74 ⁽¹¹⁾	61.81 ⁽⁹⁾	68.44 ⁽⁷⁾	74.79 ⁽⁵⁾	80.94 ⁽¹⁾
	443	26.53 ⁽¹⁹⁾	26.82 ⁽¹⁷⁾	52.26 ⁽¹³⁾	58.80 ⁽¹¹⁾	64.93 ⁽⁹⁾	76.38 ⁽⁵⁾	87.30 ⁽¹⁾
320	320	22.62 ⁽¹²⁾	46.19 ⁽⁹⁾	62.51 ⁽⁶⁾	67.38 ⁽⁵⁾	72.08 ⁽⁴⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	321	15.50 ⁽¹³⁾	27.19 ⁽¹²⁾	35.28 ⁽¹¹⁾	48.15 ⁽⁹⁾	53.63 ⁽⁸⁾	58.74 ⁽⁷⁾	68.25 ⁽⁵⁾
		72.75 ⁽⁴⁾	77.15 ⁽³⁾	85.75 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	322	29.02 ⁽¹³⁾	36.18 ⁽¹²⁾	47.73 ⁽¹⁰⁾	70.35 ⁽⁵⁾	82.27 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	331	17.36 ⁽¹⁵⁾	45.58 ⁽¹¹⁾	55.06 ⁽⁹⁾	63.55 ⁽⁷⁾	79.00 ⁽³⁾		
	332	27.51 ⁽¹⁵⁾	39.76 ⁽¹³⁾	44.80 ⁽¹²⁾	72.80 ⁽⁵⁾	79.78 ⁽³⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	410	19.65 ⁽¹⁴⁾	36.18 ⁽¹²⁾	42.27 ⁽¹¹⁾	47.73 ⁽¹⁰⁾	57.44 ⁽⁸⁾	70.35 ⁽⁵⁾	78.36 ⁽³⁾
		82.27 ⁽²⁾						
	411	23.76 ⁽¹⁴⁾	44.02 ⁽¹¹⁾	49.18 ⁽¹⁰⁾	70.92 ⁽⁵⁾	86.25 ⁽¹⁾		
	421	14.45 ⁽¹⁶⁾	32.08 ⁽¹⁴⁾	48.26 ⁽¹¹⁾	52.75 ⁽¹⁰⁾	61.04 ⁽⁸⁾	64.93 ⁽⁷⁾	72.39 ⁽⁵⁾
		75.99 ⁽⁴⁾	83.05 ⁽²⁾	86.53 ⁽¹⁾				
	430	3.18 ⁽¹⁸⁾	19.44 ⁽¹⁷⁾	48.27 ⁽¹²⁾	60.05 ⁽⁸⁾	63.66 ⁽⁶⁾	70.56 ⁽⁶⁾	86.82 ⁽¹⁾
	431	11.74 ⁽¹⁸⁾	22.38 ⁽¹⁷⁾	40.40 ⁽¹⁴⁾	53.25 ⁽¹¹⁾	57.05 ⁽¹⁰⁾	60.69 ⁽⁸⁾	67.62 ⁽⁷⁾
		70.96 ⁽⁶⁾	74.22 ⁽⁵⁾	80.61 ⁽³⁾	86.88 ⁽¹⁾			
	432	22.02 ⁽¹⁸⁾	28.89 ⁽¹⁷⁾	34.51 ⁽¹⁶⁾	43.86 ⁽¹⁴⁾	47.97 ⁽¹³⁾	51.83 ⁽¹²⁾	65.67 ⁽⁸⁾
		72.00 ⁽⁸⁾	75.08 ⁽⁵⁾	84.09 ⁽²⁾	87.05 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾		
	433	31.11 ⁽¹⁸⁾	36.04 ⁽¹⁷⁾	44.48 ⁽¹⁵⁾	73.42 ⁽⁶⁾	81.80 ⁽²⁾	87.27 ⁽¹⁾	
	441	15.07 ⁽²⁰⁾	47.47 ⁽¹⁴⁾	57.92 ⁽¹¹⁾	61.13 ⁽¹⁰⁾	76.03 ⁽⁵⁾	78.86 ⁽⁴⁾	
	443	29.97 ⁽²⁰⁾	38.77 ⁽¹⁸⁾	42.58 ⁽¹⁷⁾	74.94 ⁽⁵⁾	80.02 ⁽⁴⁾	87.52 ⁽¹⁾	
321	321	21.79 ⁽¹³⁾	31.00 ⁽¹²⁾	38.21 ⁽¹¹⁾	44.42 ⁽¹⁰⁾	49.99 ⁽⁹⁾	00.00 ⁽⁷⁾	64.62 ⁽⁸⁾
		69.08 ⁽⁵⁾	73.40 ⁽⁴⁾	81.79 ⁽²⁾	85.90 ⁽¹⁾			
	322	13.52 ⁽¹⁵⁾	24.84 ⁽¹⁴⁾	82.58 ⁽¹³⁾	44.52 ⁽¹¹⁾	49.59 ⁽¹⁰⁾	63.02 ⁽⁷⁾	71.09 ⁽⁵⁾
		78.79 ⁽⁷⁾	82.55 ⁽²⁾	86.28 ⁽¹⁾				
	331	11.18 ⁽¹⁶⁾	30.86 ⁽¹⁴⁾	42.63 ⁽¹²⁾	52.18 ⁽¹⁰⁾	60.63 ⁽⁸⁾	68.41 ⁽⁶⁾	75.80 ⁽⁴⁾
		82.96 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾					
	332	14.38 ⁽¹⁷⁾	24.26 ⁽¹⁶⁾	31.27 ⁽¹⁵⁾	42.21 ⁽¹³⁾	55.26 ⁽¹⁰⁾	59.16 ⁽⁹⁾	62.88 ⁽⁷⁾
		79.45 ⁽⁵⁾	80.16 ⁽²⁾	83.46 ⁽³⁾	86.73 ⁽¹⁾			
	410	24.84 ⁽¹⁴⁾	32.58 ⁽¹³⁾	44.52 ⁽¹¹⁾	49.59 ⁽¹⁰⁾	54.31 ⁽⁹⁾	63.02 ⁽⁷⁾	67.11 ⁽⁶⁾
		71.09 ⁽⁵⁾	82.55 ⁽²⁾	86.28 ⁽¹⁾				
	411	19.11 ⁽¹⁵⁾	35.02 ⁽¹³⁾	40.83 ⁽¹²⁾	46.14 ⁽¹¹⁾	50.95 ⁽¹⁰⁾	55.46 ⁽⁹⁾	67.79 ⁽⁴⁾
		71.64 ⁽⁵⁾	75.41 ⁽⁴⁾	79.11 ⁽³⁾	86.39 ⁽¹⁾			
	421	7.49 ⁽¹⁷⁾	21.07 ⁽¹⁶⁾	28.98 ⁽¹⁵⁾	40.70 ⁽¹³⁾	45.58 ⁽¹²⁾	50.09 ⁽¹¹⁾	58.34 ⁽⁹⁾
		62.19 ⁽⁸⁾	65.91 ⁽⁷⁾	73.05 ⁽⁵⁾	76.51 ⁽⁴⁾	79.92 ⁽³⁾	86.66 ⁽²⁾	90.00 ⁽¹⁾
	430	15.82 ⁽¹⁸⁾	24.68 ⁽¹⁷⁾	36.70 ⁽¹⁵⁾	45.98 ⁽²⁾	53.99 ⁽¹¹⁾	57.69 ⁽¹⁰⁾	61.24 ⁽²⁾

续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
321	431	72.29 ⁽⁶⁾	74.50 ⁽⁵⁾	83.86 ⁽²⁾	86.94 ⁽¹⁾			
		5.21 ⁽¹⁹⁾	19.36 ⁽¹⁸⁾	27.00 ⁽¹⁷⁾	33.00 ⁽¹⁶⁾	38.17 ⁽¹⁵⁾	42.79 ⁽¹⁴⁾	47.05 ⁽¹³⁾
		54.79 ⁽¹¹⁾	65.21 ⁽⁸⁾	68.48 ⁽⁷⁾	74.81 ⁽⁵⁾	80.95 ⁽³⁾	83.98 ⁽²⁾	87.00 ⁽¹⁾
	432	90.00 ⁽⁰⁾						
		6.98 ⁽²⁰⁾	19.45 ⁽¹⁹⁾	32.47 ⁽¹⁷⁾	37.43 ⁽¹⁶⁾	41.89 ⁽¹⁵⁾	49.82 ⁽¹³⁾	56.91 ⁽¹¹⁾
	433	63.47 ⁽⁹⁾	66.61 ⁽⁸⁾	75.63 ⁽⁵⁾	78.63 ⁽⁵⁾	78.55 ⁽⁴⁾	81.44 ⁽³⁾	87.16 ⁽¹⁾
		15.73 ⁽²¹⁾	23.55 ⁽²⁰⁾	29.44 ⁽¹⁹⁾	40.57 ⁽¹⁵⁾	50.08 ⁽¹⁴⁾	59.72 ⁽¹¹⁾	65.64 ⁽⁹⁾
	441	71.29 ⁽⁷⁾	79.44 ⁽⁴⁾	82.10 ⁽³⁾	84.74 ⁽²⁾	87.37 ⁽¹⁾		
		12.31 ⁽²¹⁾	27.88 ⁽³³⁾	33.13 ⁽¹⁷⁾	45.74 ⁽¹⁵⁾	49.36 ⁽¹⁴⁾	62.27 ⁽¹⁰⁾	65.25 ⁽⁹⁾
	443	70.99 ⁽⁷⁾	73.79 ⁽⁶⁾	76.55 ⁽⁵⁾	81.98 ⁽³⁾	87.33 ⁽³⁾		
		16.26 ⁽²³⁾	23.33 ⁽²²⁾	28.77 ⁽²¹⁾	44.80 ⁽¹⁷⁾	54.24 ⁽¹⁴⁾	57.14 ⁽¹³⁾	65.23 ⁽¹⁰⁾
		73.01 ⁽⁷⁾	77.95 ⁽⁵⁾	82.81 ⁽³⁾	85.21 ⁽²⁾	87.61 ⁽¹⁾		
322	322	19.75 ⁽¹⁶⁾	58.03 ⁽⁹⁾	61.93 ⁽⁵⁾	76.39 ⁽⁴⁾	86.63 ⁽¹⁾		
	331	18.93 ⁽¹⁷⁾	33.42 ⁽¹⁵⁾	43.67 ⁽¹³⁾	59.95 ⁽⁹⁾	73.85 ⁽⁵⁾	80.39 ⁽³⁾	86.81 ⁽¹⁾
	332	10.75 ⁽¹⁹⁾	21.45 ⁽¹⁸⁾	55.33 ⁽¹⁰⁾	68.78 ⁽⁷⁾	71.93 ⁽⁶⁾	87.04 ⁽²⁾	
	410	34.56 ⁽¹⁴⁾	49.68 ⁽¹¹⁾	53.97 ⁽¹⁰⁾	69.33 ⁽⁶⁾	72.90 ⁽¹⁾		
	411	23.84 ⁽¹⁶⁾	42.00 ⁽¹³⁾	46.69 ⁽¹²⁾	59.04 ⁽⁹⁾	62.79 ⁽⁸⁾	66.41 ⁽⁷⁾	80.13 ⁽⁶⁾
	421	17.70 ⁽¹⁸⁾	32.13 ⁽¹⁶⁾	37.45 ⁽¹³⁾	42.19 ⁽¹⁴⁾	50.57 ⁽¹²⁾	58.04 ⁽¹⁰⁾	61.55 ⁽⁹⁾
		68.25 ⁽⁷⁾	71.48 ⁽⁶⁾	77.78 ⁽⁴⁾	86.97 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾		
	430	29.18 ⁽¹⁸⁾	34.45 ⁽¹⁷⁾	47.23 ⁽¹⁴⁾	73.08 ⁽⁶⁾	84.43 ⁽²⁾	87.22 ⁽¹⁾	
	431	17.95 ⁽²⁰⁾	25.35 ⁽¹³⁾	35.04 ⁽¹⁷⁾	40.44 ⁽¹⁵⁾	44.48 ⁽¹³⁾	58.45 ⁽¹¹⁾	67.63 ⁽²⁾
		76.24 ⁽³⁾	79.03 ⁽⁴⁾	81.80 ⁽³⁾	87.27 ⁽¹⁾			
	432	7.77 ⁽²²⁾	18.95 ⁽²¹⁾	25.74 ⁽²⁰⁾	50.91 ⁽¹⁴⁾	54.16 ⁽¹²⁾	63.23 ⁽¹⁰⁾	68.88 ⁽⁹⁾
		76.99 ⁽⁵⁾	79.62 ⁽⁴⁾	82.23 ⁽³⁾	84.83 ⁽²⁾			
	433	3.37 ⁽²⁴⁾	16.93 ⁽²³⁾	60.06 ⁽²²⁾	62.77 ⁽¹¹⁾	73.07 ⁽⁷⁾	78.00 ⁽⁵⁾	90.00 ⁽⁴⁾
	441	21.75 ⁽²²⁾	36.66 ⁽¹⁹⁾	40.54 ⁽¹⁶⁾	56.71 ⁽¹³⁾	75.33 ⁽⁶⁾	82.72 ⁽³⁾	85.16 ⁽²⁾
	443	10.00 ⁽²⁶⁾	18.75 ⁽²⁵⁾	57.98 ⁽¹⁴⁾	67.74 ⁽¹⁰⁾	70.07 ⁽⁹⁾	74.62 ⁽⁷⁾	85.66 ⁽²⁾
331	331	26.53 ⁽¹⁷⁾	37.86 ⁽¹⁵⁾	61.73 ⁽⁹⁾	80.92 ⁽³⁾	85.98 ⁽¹⁾		
	332	11.98 ⁽²⁰⁾	28.31 ⁽¹⁸⁾	38.50 ⁽¹⁶⁾	54.06 ⁽¹¹⁾	72.93 ⁽⁶⁾	84.39 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾
	410	33.42 ⁽¹⁵⁾	43.67 ⁽¹³⁾	52.26 ⁽¹¹⁾	59.95 ⁽⁹⁾	67.08 ⁽⁷⁾	88.81 ⁽¹⁾	
	411	30.10 ⁽¹⁶⁾	40.80 ⁽¹⁴⁾	52.27 ⁽¹⁰⁾	64.37 ⁽⁸⁾	77.51 ⁽⁴⁾	83.79 ⁽²⁾	
	421	17.98 ⁽²⁰⁾	31.67 ⁽¹⁷⁾	49.40 ⁽¹³⁾	56.59 ⁽¹¹⁾	69.49 ⁽⁷⁾	75.50 ⁽³⁾	87.13 ⁽¹⁾
	430	15.52 ⁽²¹⁾	46.15 ⁽¹⁵⁾	53.38 ⁽¹³⁾	65.61 ⁽⁹⁾	76.74 ⁽⁸⁾	82.09 ⁽³⁾	
	431	8.18 ⁽²²⁾	25.86 ⁽²⁰⁾	35.92 ⁽¹⁸⁾	43.96 ⁽¹⁴⁾	57.32 ⁽¹²⁾	63.26 ⁽¹⁰⁾	68.90 ⁽¹⁾
		74.34 ⁽⁶⁾	79.63 ⁽⁴⁾	84.84 ⁽²⁾				
	432	11.53 ⁽²³⁾	26.54 ⁽²¹⁾	35.96 ⁽¹⁹⁾	50.28 ⁽¹⁵⁾	62.06 ⁽¹¹⁾	67.45 ⁽⁹⁾	72.65 ⁽⁷⁾
		77.70 ⁽⁵⁾	82.66 ⁽³⁾	87.56 ⁽¹⁾				

续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
331	433	19.22 ⁽²⁴⁾	30.05 ⁽²²⁾	44.91 ⁽¹⁵⁾	56.58 ⁽¹⁴⁾	76.35 ⁽⁶⁾	80.95 ⁽⁴⁾	90.00 ⁽¹⁾
	441	3.24 ⁽²⁵⁾	23.29 ⁽²³⁾	40.64 ⁽¹⁹⁾	58.72 ⁽²¹⁾	63.94 ⁽¹¹⁾	78.48 ⁽⁵⁾	87.71 ⁽¹⁾
	443	14.68 ⁽²⁷⁾	26.40 ⁽²⁵⁾	41.20 ⁽²¹⁾	52.48 ⁽¹⁷⁾	75.48 ⁽⁷⁾	83.83 ⁽³⁾	87.95 ⁽¹⁾
332	332	17.34 ⁽²¹⁾	50.48 ⁽¹⁶⁾	65.85 ⁽⁹⁾	79.52 ⁽⁴⁾	82.16 ⁽³⁾		
	410	39.14 ⁽¹⁵⁾	43.62 ⁽¹⁴⁾	55.33 ⁽¹¹⁾	58.86 ⁽¹⁰⁾	62.27 ⁽⁹⁾	75.02 ⁽³⁾	
	411	31.32 ⁽¹⁷⁾	45.29 ⁽¹⁴⁾	49.21 ⁽¹³⁾	56.44 ⁽¹¹⁾	66.30 ⁽⁸⁾	69.40 ⁽⁷⁾	84.23 ⁽¹⁾
	421	21.49 ⁽²⁰⁾	27.88 ⁽¹⁹⁾	37.73 ⁽¹⁷⁾	41.89 ⁽¹⁶⁾	52.78 ⁽¹³⁾	59.22 ⁽¹¹⁾	68.15 ⁽⁸⁾
		76.55 ⁽⁵⁾	79.27 ⁽⁴⁾	37.33 ⁽¹⁾				
	430	26.43 ⁽²¹⁾	39.87 ⁽¹⁸⁾	43.54 ⁽¹⁷⁾	75.18 ⁽⁶⁾	82.65 ⁽³⁾	87.56 ⁽¹⁾	
	431	15.91 ⁽²¹⁾	28.59 ⁽²¹⁾	33.25 ⁽²⁰⁾	37.40 ⁽¹⁹⁾	51.16 ⁽¹⁸⁾	54.17 ⁽¹⁴⁾	67.89 ⁽⁹⁾
		77.93 ⁽⁵⁾	80.37 ⁽⁴⁾	82.79 ⁽³⁾	85.20 ⁽²⁾	87.60 ⁽²⁾		
	432	8.21 ⁽²⁵⁾	18.16 ⁽²⁴⁾	24.41 ⁽²³⁾	47.70 ⁽¹⁷⁾	61.64 ⁽¹²⁾	64.18 ⁽¹¹⁾	73.91 ⁽⁷⁾
		78.58 ⁽⁵⁾	87.73 ⁽³⁾	90.00 ⁽¹⁾				
	433	9.17 ⁽²⁷⁾	18.07 ⁽²⁶⁾	56.74 ⁽¹³⁾	68.55 ⁽¹⁰⁾	70.79 ⁽⁹⁾	72.99 ⁽⁸⁾	83.70 ⁽⁷⁾
	441	15.21 ⁽²⁵⁾	31.39 ⁽²³⁾	35.26 ⁽²²⁾	50.88 ⁽¹⁷⁾	74.94 ⁽⁷⁾	85.74 ⁽²⁾	87.87 ⁽¹⁾
	443	2.70 ⁽³⁰⁾	15.07 ⁽²⁹⁾	53.18 ⁽¹⁸⁾	64.35 ⁽¹³⁾	68.51 ⁽¹²⁾	78.48 ⁽⁶⁾	80.42 ⁽⁸⁾
410	410	19.75 ⁽¹⁶⁾	28.07 ⁽¹⁸⁾	61.93 ⁽⁵⁾	76.39 ⁽⁴⁾	85.63 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	411	13.63 ⁽¹⁷⁾	30.96 ⁽¹⁵⁾	62.79 ⁽⁸⁾	73.39 ⁽⁴⁾	80.13 ⁽³⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	421	17.70 ⁽¹⁸⁾	25.88 ⁽¹⁷⁾	37.45 ⁽¹⁵⁾	42.19 ⁽¹⁴⁾	50.57 ⁽¹²⁾	61.55 ⁽⁹⁾	64.95 ⁽¹⁾
		68.25 ⁽⁷⁾	71.48 ⁽⁶⁾	77.78 ⁽⁴⁾	83.92 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁰⁾		
	430	22.83 ⁽¹⁹⁾	89.09 ⁽¹⁴⁾	50.91 ⁽¹³⁾	54.40 ⁽¹²⁾	67.17 ⁽⁸⁾	78.81 ⁽⁴⁾	81.63 ⁽³⁾
	431	25.35 ⁽¹⁹⁾	36.04 ⁽¹⁷⁾	40.44 ⁽¹⁶⁾	44.48 ⁽¹⁵⁾	51.80 ⁽¹³⁾	58.45 ⁽¹¹⁾	67.63 ⁽⁰⁾
		70.55 ⁽⁷⁾	87.27 ⁽¹⁾	90.00 ⁽⁰⁾				
	432	31.16 ⁽¹⁹⁾	35.84 ⁽¹⁸⁾	43.90 ⁽¹⁶⁾	50.91 ⁽¹⁴⁾	54.16 ⁽¹⁵⁾	57.29 ⁽¹²⁾	60.30 ⁽¹¹⁾
		63.23 ⁽¹⁹⁾	68.88 ⁽¹⁾	76.99 ⁽⁵⁾	79.62 ⁽⁴⁾			
	433	37.79 ⁽¹⁹⁾	48.28 ⁽¹⁴⁾	51.40 ⁽¹¹⁾	57.27 ⁽¹¹⁾	68.02 ⁽⁹⁾	70.56 ⁽¹⁾	
411	441	32.39 ⁽²⁰⁾	44.13 ⁽¹⁷⁾	50.71 ⁽¹⁵⁾	59.56 ⁽¹²⁾	70.26 ⁽⁸⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	443	40.75 ⁽²⁰⁾	43.97 ⁽¹⁹⁾	52.70 ⁽¹⁵⁾	60.50 ⁽¹³⁾	62.97 ⁽¹⁷⁾	72.36 ⁽⁸⁾	
	411	27.27 ⁽¹⁶⁾	38.94 ⁽¹⁶⁾	60.00 ⁽⁹⁾	67.11 ⁽⁷⁾	86.82 ⁽¹⁾		
	421	12.24 ⁽¹⁹⁾	29.03 ⁽¹⁷⁾	39.51 ⁽¹¹⁾	48.04 ⁽¹³⁾	55.54 ⁽¹¹⁾	59.05 ⁽¹⁰⁾	72.02 ⁽⁶⁾
		75.10 ⁽⁵⁾	81.12 ⁽³⁾	81.10 ⁽³⁾				
	430	26.41 ⁽¹⁹⁾	41.04 ⁽¹⁶⁾	52.21 ⁽¹³⁾	67.84 ⁽¹⁾	70.73 ⁽⁷⁾	87.30 ⁽¹⁾	
	431	22.41 ⁽²⁰⁾	33.69 ⁽¹⁸⁾	38.20 ⁽¹⁷⁾	46.10 ⁽¹¹⁾	49.67 ⁽¹⁴⁾	56.31 ⁽¹⁸⁾	59.44 ⁽¹¹⁾
		65.42 ⁽⁹⁾	71.12 ⁽⁷⁾	76.64 ⁽⁵⁾	82.03 ⁽³⁾			
432		23.20 ⁽²¹⁾	38.02 ⁽¹⁸⁾	41.92 ⁽¹⁷⁾	48.96 ⁽¹³⁾	52.21 ⁽¹⁴⁾	61.22 ⁽¹¹⁾	64.04 ⁽¹⁰⁾
		66.80 ⁽⁹⁾	72.16 ⁽⁷⁾	74.77 ⁽⁶⁾	87.49 ⁽¹⁾			
433		27.21 ⁽²²⁾	39.82 ⁽¹⁹⁾	49.70 ⁽¹⁶⁾	58.30 ⁽¹³⁾	63.60 ⁽¹⁷⁾	66.16 ⁽¹⁰⁾	78.34 ⁽⁷⁾

续表

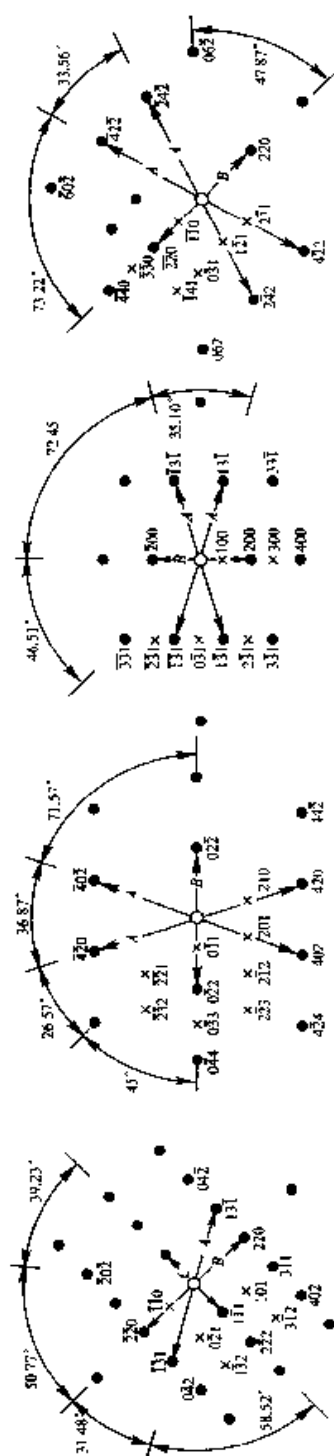
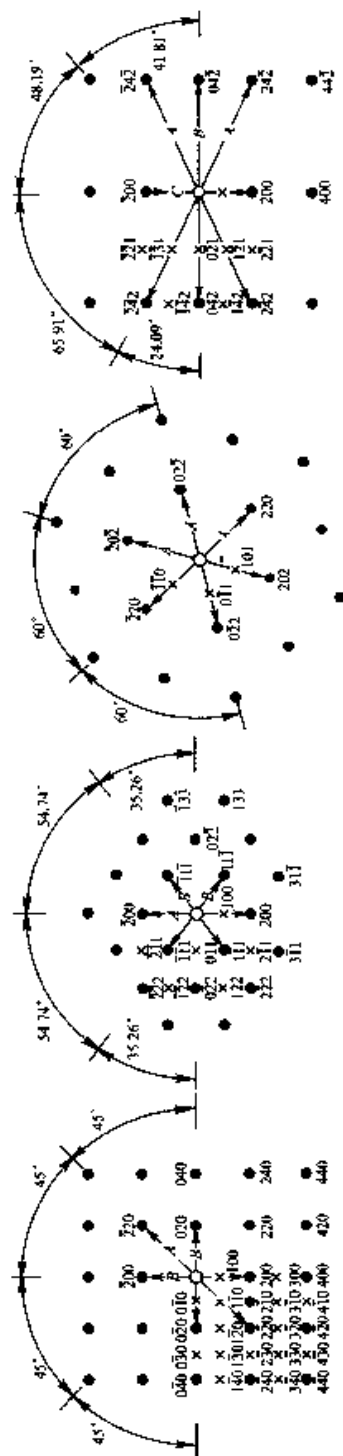
$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
411	441	30.50 ⁽²¹⁾	38.78 ⁽¹⁹⁾	57.76 ⁽¹¹⁾	60.50 ⁽¹²⁾	63.17 ⁽¹¹⁾	80.55 ⁽⁴⁾	
	443	32.15 ⁽²³⁾	42.59 ⁽²⁰⁾	51.26 ⁽¹⁷⁾	56.48 ⁽¹⁵⁾	63.79 ⁽¹²⁾	70.65 ⁽⁹⁾	81.53 ⁽⁴⁾
421	421	17.75 ⁽²⁰⁾	25.21 ⁽¹⁹⁾	35.95 ⁽¹⁷⁾	40.37 ⁽¹⁶⁾	44.42 ⁽¹⁵⁾	48.19 ⁽¹⁴⁾	51.75 ⁽¹³⁾
		55.15 ⁽¹²⁾	58.41 ⁽¹¹⁾	61.56 ⁽¹⁰⁾	73.40 ⁽⁶⁾	79.02 ⁽⁶⁾	84.53 ⁽²⁾	87.27 ⁽¹⁾
	430	16.23 ⁽¹²⁾	29.21 ⁽²¹⁾	33.98 ⁽¹⁹⁾	45.71 ⁽¹⁶⁾	55.43 ⁽¹¹⁾	61.31 ⁽¹¹⁾	64.12 ⁽¹¹⁾
		69.56 ⁽¹⁾	77.40 ⁽⁵⁾	79.95 ⁽¹¹⁾	84.99 ⁽²⁾			
	431	10.16 ⁽²³⁾	26.01 ⁽²²⁾	35.60 ⁽¹¹⁾	39.62 ⁽¹⁰⁾	43.32 ⁽¹⁷⁾	50.06 ⁽¹¹⁾	53.19 ⁽¹⁴⁾
		61.92 ⁽¹¹⁾	64.66 ⁽¹⁰⁾	67.35 ⁽⁹⁾	72.57 ⁽⁷⁾	75.12 ⁽⁶⁾	77.64 ⁽⁵⁾	82.62 ⁽³⁾
	432	85.09 ⁽²⁾	87.55 ⁽¹⁾					
		13.46 ⁽²¹⁾	21.25 ⁽²³⁾	26.94 ⁽²²⁾	35.86 ⁽¹⁰⁾	39.65 ⁽¹⁹⁾	43.16 ⁽¹⁸⁾	46.46 ⁽¹⁷⁾
	433	52.57 ⁽¹⁵⁾	58.21 ⁽¹³⁾	60.90 ⁽¹⁰⁾	66.10 ⁽¹⁰⁾	68.61 ⁽⁹⁾	71.08 ⁽⁸⁾	75.93 ⁽⁶⁾
		80.67 ⁽¹⁾	88.02 ⁽³⁾	85.35 ⁽²⁾				
	441	20.67 ⁽²⁵⁾	30.60 ⁽²³⁾	34.58 ⁽²²⁾	44.68 ⁽¹⁹⁾	50.49 ⁽¹⁷⁾	58.40 ⁽¹⁴⁾	60.89 ⁽¹³⁾
		68.02 ⁽¹⁰⁾	74.81 ⁽⁷⁾	85.71 ⁽¹⁾	87.88 ⁽¹⁾			
	443	18.26 ⁽²⁵⁾	29.11 ⁽²³⁾	33.31 ⁽²²⁾	46.86 ⁽¹⁸⁾	52.57 ⁽¹⁶⁾	57.87 ⁽¹⁴⁾	67.67 ⁽¹⁹⁾
		70.01 ⁽⁹⁾	72.31 ⁽⁴⁾	74.58 ⁽⁷⁾	90.00 ⁽⁹⁾			
	443	23.05 ⁽²⁷⁾	27.62 ⁽²⁶⁾	35.12 ⁽²⁴⁾	44.30 ⁽²¹⁾	52.16 ⁽¹⁶⁾	56.96 ⁽¹⁶⁾	61.50 ⁽¹²⁾
		67.98 ⁽¹¹⁾	74.18 ⁽⁸⁾	78.20 ⁽⁶⁾	80.19 ⁽⁸⁾	90.00 ⁽⁹⁾		
430	430	16.26 ⁽²⁴⁾	50.21 ⁽¹⁶⁾	61.31 ⁽¹²⁾	68.90 ⁽⁹⁾	73.74 ⁽⁷⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
	431	11.31 ⁽²⁵⁾	19.72 ⁽²⁴⁾	41.82 ⁽¹⁹⁾	51.13 ⁽¹⁶⁾	53.96 ⁽¹⁶⁾	59.34 ⁽¹³⁾	69.39 ⁽⁹⁾
		71.71 ⁽⁶⁾	74.06 ⁽⁷⁾	78.69 ⁽⁵⁾	90.00 ⁽⁰⁾			
	432	21.80 ⁽²⁶⁾	26.96 ⁽²⁴⁾	35.21 ⁽²²⁾	42.03 ⁽²⁰⁾	48.05 ⁽¹⁸⁾	50.85 ⁽¹⁷⁾	68.20 ⁽¹¹⁾
		74.93 ⁽⁷⁾	77.12 ⁽⁶⁾	81.46 ⁽⁴⁾	87.87 ⁽¹⁾	90.00 ⁽¹⁾		
	433	30.96 ⁽²⁵⁾	34.59 ⁽²⁴⁾	43.92 ⁽²¹⁾	76.11 ⁽⁷⁾	84.09 ⁽³⁾	90.00 ⁽¹⁾	
	441	12.88 ⁽²⁶⁾	48.59 ⁽¹⁹⁾	56.15 ⁽¹⁶⁾	63.09 ⁽¹³⁾	73.83 ⁽⁸⁾	81.99 ⁽⁴⁾	
	443	29.01 ⁽²⁶⁾	38.66 ⁽²⁵⁾	41.44 ⁽²⁴⁾	77.37 ⁽⁷⁾	82.82 ⁽⁴⁾	90.00 ⁽⁰⁾	
431	431	15.94 ⁽²⁵⁾	22.62 ⁽²⁴⁾	27.80 ⁽²³⁾	32.20 ⁽²²⁾	43.05 ⁽¹³⁾	49.17 ⁽¹⁷⁾	52.02 ⁽¹⁶⁾
		60.00 ⁽¹³⁾	64.97 ⁽¹¹⁾	67.38 ⁽¹⁰⁾	69.75 ⁽⁹⁾	72.08 ⁽⁸⁾	76.66 ⁽⁸⁾	87.80 ⁽¹⁾
	432	10.49 ⁽²⁷⁾	18.76 ⁽¹⁶⁾	24.43 ⁽²⁵⁾	33.11 ⁽²³⁾	36.76 ⁽¹²⁾	40.11 ⁽²¹⁾	46.22 ⁽¹⁹⁾
		51.75 ⁽¹⁷⁾	59.35 ⁽¹⁴⁾	61.74 ⁽¹³⁾	68.64 ⁽¹⁰⁾	70.87 ⁽⁹⁾	72.23 ⁽⁷⁾	79.51 ⁽⁵⁾
		83.73 ⁽³⁾	85.32 ⁽²⁾	87.91 ⁽¹⁾				
	433	19.65 ⁽²⁸⁾	24.75 ⁽²⁷⁾	32.77 ⁽²⁵⁾	42.27 ⁽²²⁾	45.06 ⁽²²⁾	55.13 ⁽¹⁷⁾	70.35 ⁽¹⁰⁾
		76.38 ⁽⁷⁾	82.27 ⁽⁴⁾	84.21 ⁽³⁾	88.07 ⁽¹⁾			
	441	8.09 ⁽²⁹⁾	22.81 ⁽²⁷⁾	38.26 ⁽²³⁾	46.94 ⁽²⁰⁾	54.52 ⁽¹⁷⁾	59.29 ⁽¹⁵⁾	65.82 ⁽¹²⁾
		72.11 ⁽⁹⁾	80.17 ⁽⁵⁾	82.15 ⁽⁴⁾	84.12 ⁽³⁾			
	443	18.29 ⁽³¹⁾	27.35 ⁽²⁹⁾	30.95 ⁽²⁸⁾	40.03 ⁽²⁵⁾	49.97 ⁽²¹⁾	52.22 ⁽²⁰⁾	70.31 ⁽¹¹⁾
		77.62 ⁽⁷⁾	82.96 ⁽⁴⁾	84.73 ⁽³⁾	88.24 ⁽¹⁾			

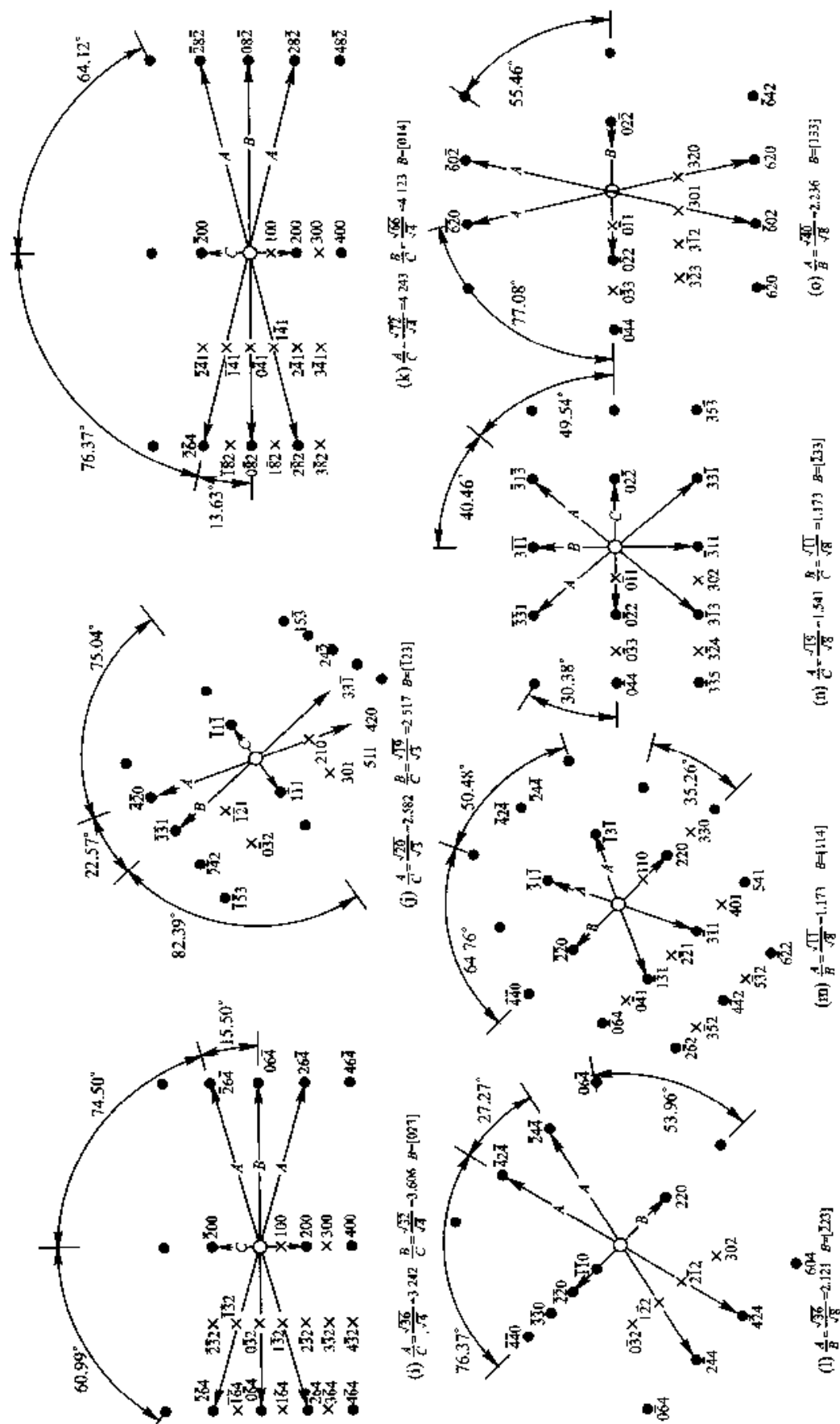
续表

$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$	$\phi / (^\circ)$						
432	432	15.09 ⁽²⁸⁾	26.29 ⁽²⁶⁾	30.45 ⁽²⁵⁾	43.60 ⁽²¹⁾	46.40 ⁽²⁰⁾	56.51 ⁽¹⁶⁾	61.13 ⁽¹⁴⁾
		67.71 ⁽¹¹⁾	69.83 ⁽¹⁰⁾	71.92 ⁽⁹⁾	76.03 ⁽⁷⁾	82.07 ⁽⁴⁾	84.06 ⁽³⁾	86.05 ⁽²⁾
	433	9.16 ⁽³¹⁾	17.18 ⁽³⁰⁾	22.55 ⁽²⁹⁾	52.77 ⁽¹⁸⁾	55.02 ⁽¹⁹⁾	65.54 ⁽¹³⁾	69.49 ⁽¹¹⁾
		78.98 ⁽⁶⁾	80.84 ⁽⁸⁾	88.18 ⁽¹⁾				
	441	14.13 ⁽³⁰⁾	29.22 ⁽²⁷⁾	32.81 ⁽²⁶⁾	39.12 ⁽²⁴⁾	47.25 ⁽²¹⁾	58.85 ⁽¹⁶⁾	69.17 ⁽¹²⁾
		75.01 ⁽⁰⁾	78.82 ⁽⁶⁾	80.70 ⁽⁵⁾	86.29 ⁽²⁾	90.00 ⁽⁸⁾		
	443	9.59 ⁽³⁴⁾	16.86 ⁽³³⁾	21.87 ⁽³²⁾	50.36 ⁽²²⁾	60.46 ⁽²⁷⁾	62.35 ⁽¹⁶⁾	64.21 ⁽¹⁵⁾
		73.14 ⁽¹⁰⁾	76.58 ⁽⁸⁾	86.67 ⁽²⁾	88.64 ⁽¹⁾			
	433	13.93 ⁽³³⁾	61.93 ⁽¹⁶⁾	63.82 ⁽¹⁵⁾	74.65 ⁽⁹⁾	86.63 ⁽²⁾		
		22.26 ⁽³¹⁾	33.29 ⁽²⁸⁾	41.72 ⁽²⁵⁾	53.34 ⁽²⁰⁾	77.94 ⁽⁷⁾	83.14 ⁽⁴⁾	88.29 ⁽¹⁾
		7.70 ⁽³⁷⁾	15.38 ⁽³⁶⁾	59.41 ⁽¹⁹⁾	69.62 ⁽¹³⁾	71.25 ⁽¹²⁾	82.30 ⁽⁵⁾	
441	441	20.05 ⁽³¹⁾	43.34 ⁽²⁴⁾	61.00 ⁽¹⁶⁾	75.97 ⁽⁸⁾	88.26 ⁽¹⁾		
	443	17.91 ⁽¹⁵⁾	29.55 ⁽³²⁾	37.96 ⁽²⁹⁾	49.27 ⁽²⁴⁾	77.44 ⁽⁸⁾	85.32 ⁽³⁾	90.00 ⁽⁰⁾
443	443	12.68 ⁽⁴⁰⁾	55.88 ⁽²¹⁾	67.03 ⁽¹⁶⁾	77.32 ⁽⁹⁾	78.75 ⁽⁸⁾		

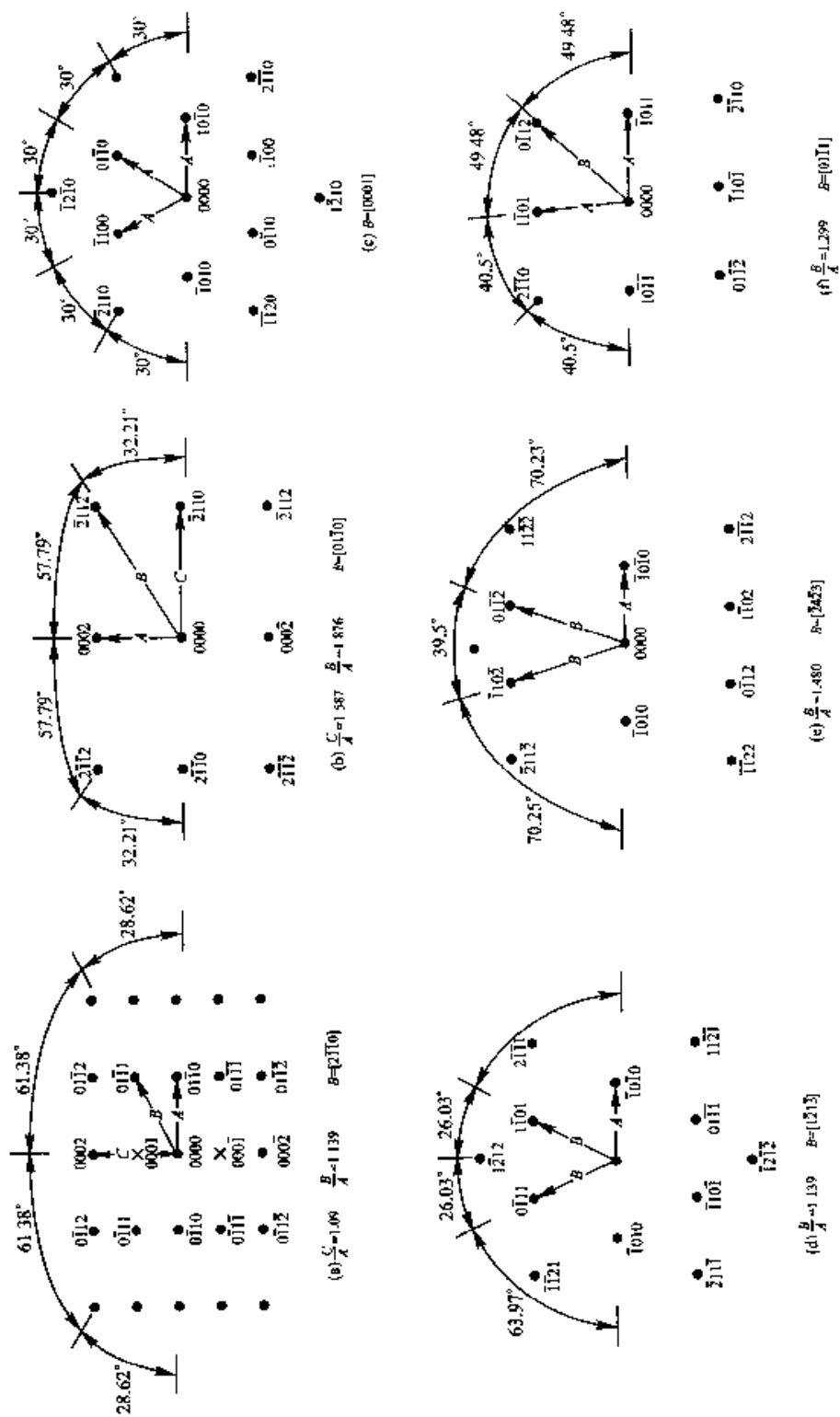
附录4 面心立方、体心立方和密排六方标准电子衍射花样

(一) 面心立方





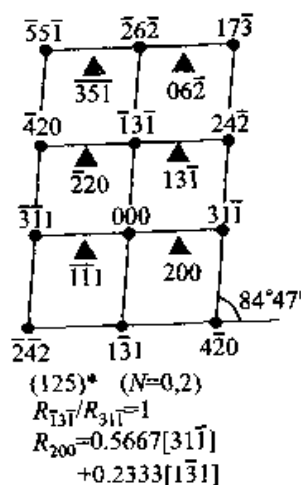
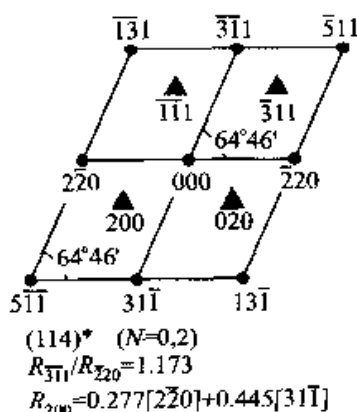
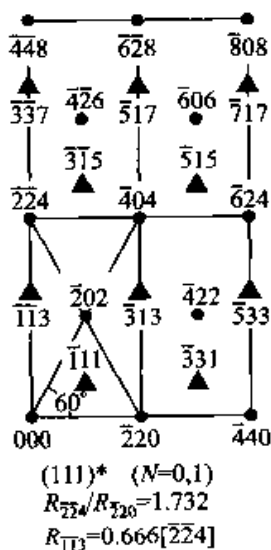
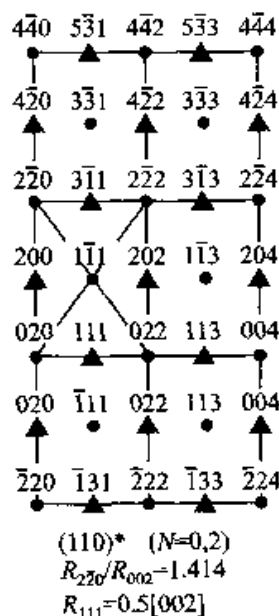
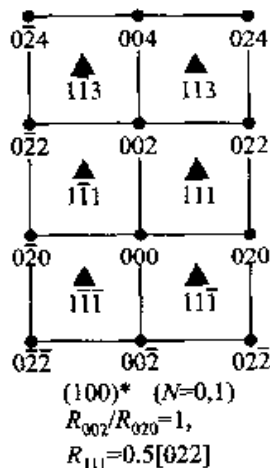
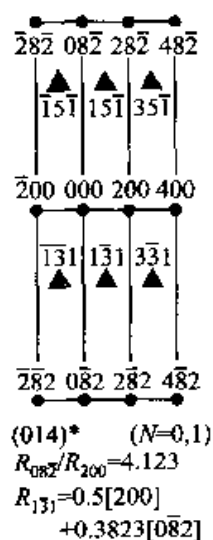
(三) 密排六方

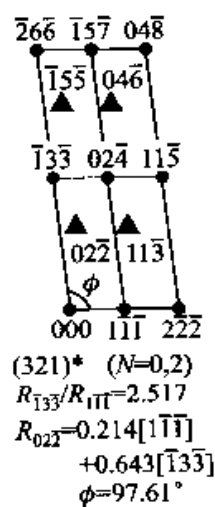
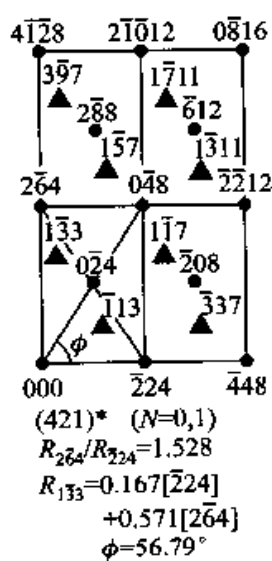
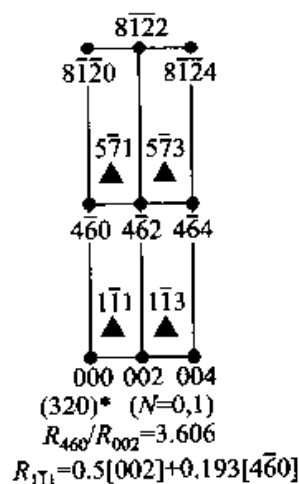
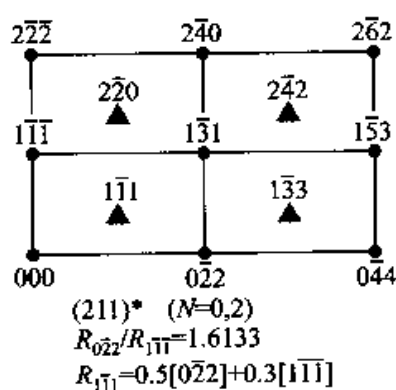
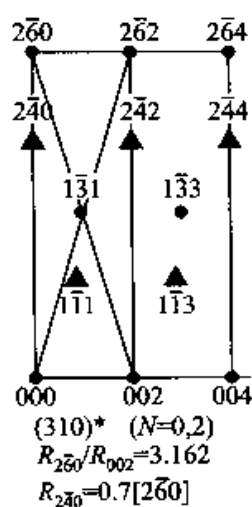
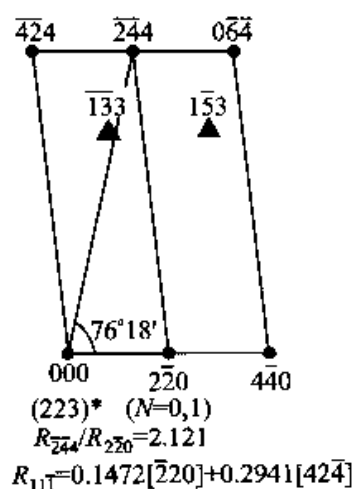
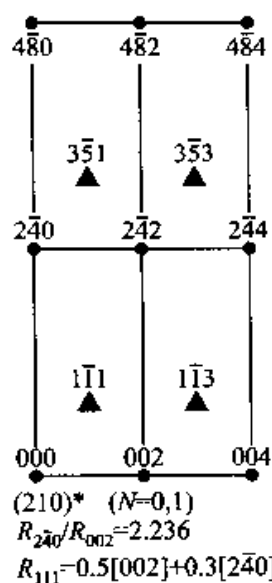


附录5 面心立方、体心立方和密排六方高阶劳厄标准电子衍射花样

一、面心立方高阶、零阶劳厄区重叠图形

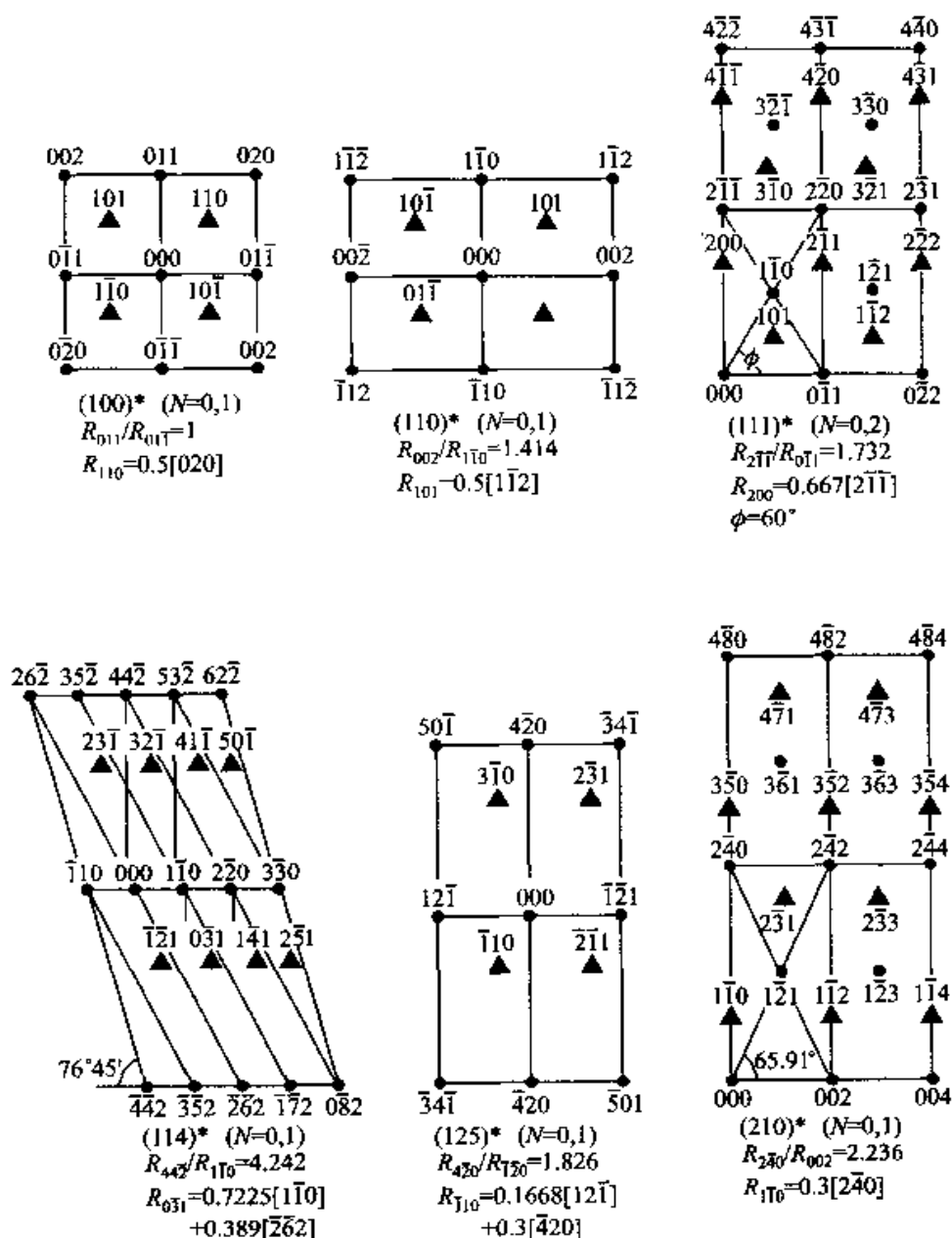
(● 零阶劳厄区衍射斑点
▲ 正一阶劳厄区衍射斑点)

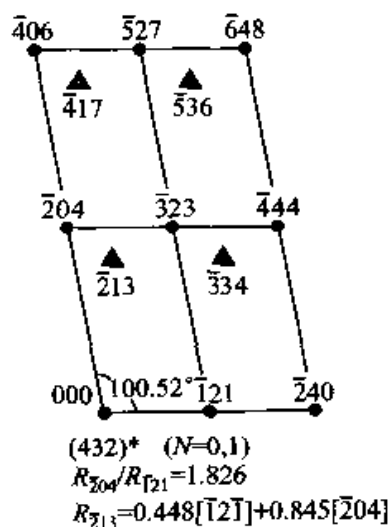
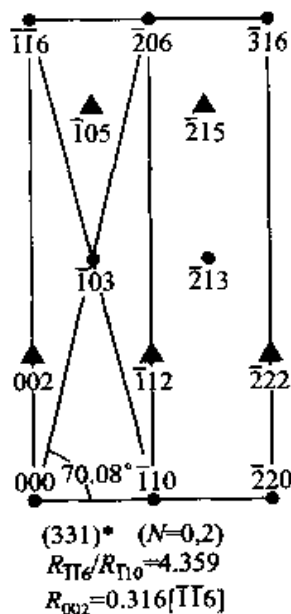
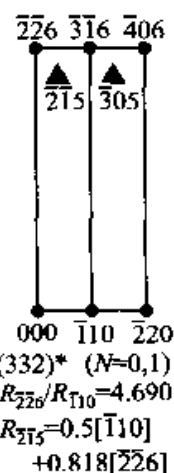
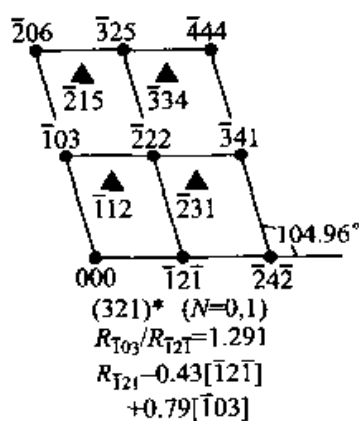
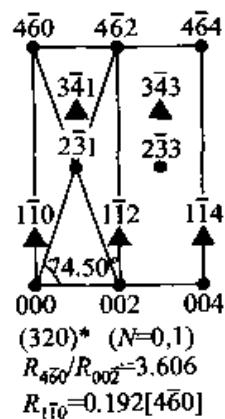
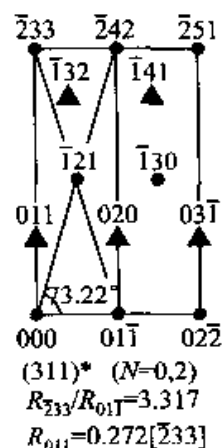
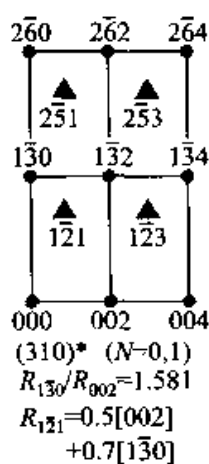
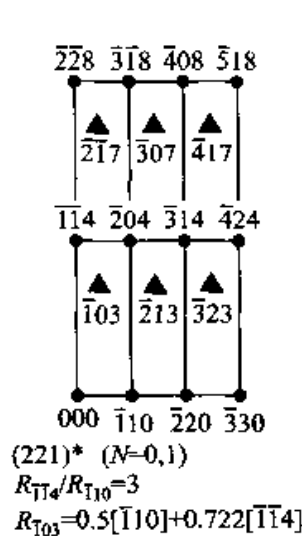




二、体心立方高阶、零阶劳厄区重叠图形

- (● 零阶劳厄区衍射斑点)
 (▲ 正一阶劳厄区衍射斑点)

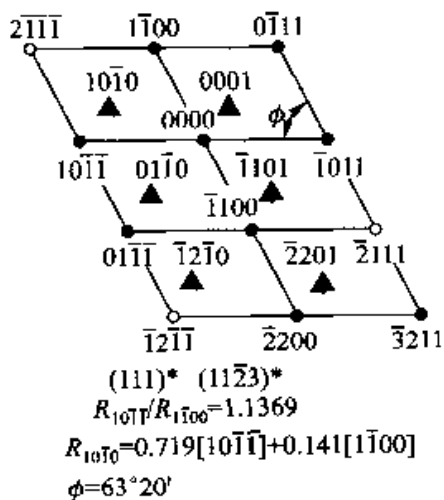
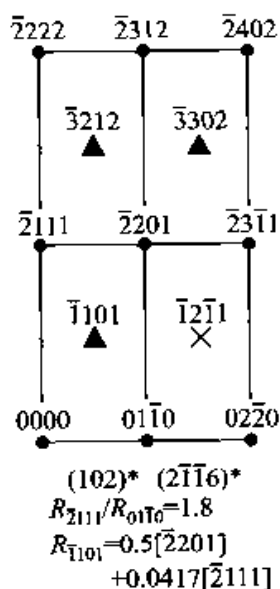
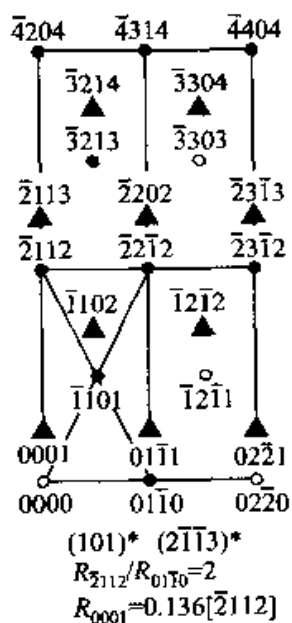
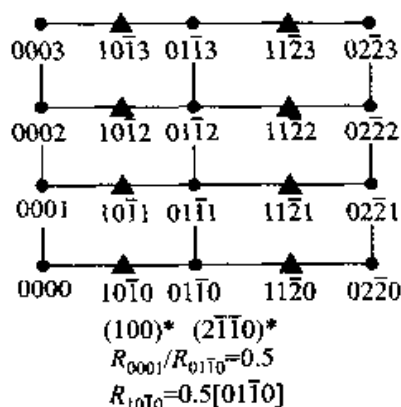
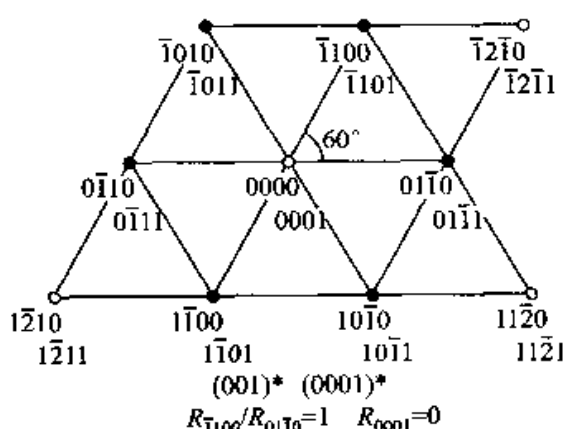


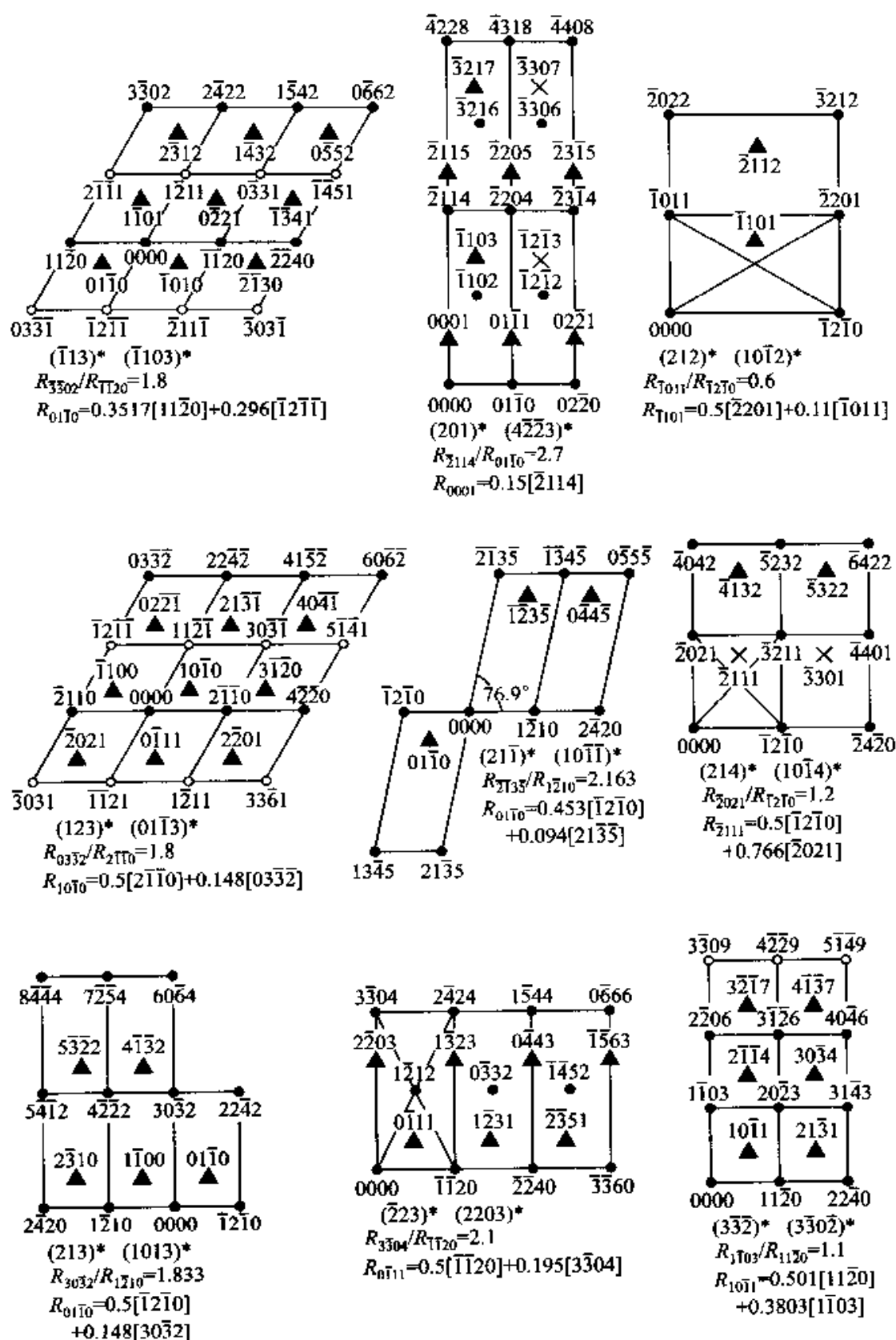


三、六方晶系高阶、零阶劳厄区重叠图形

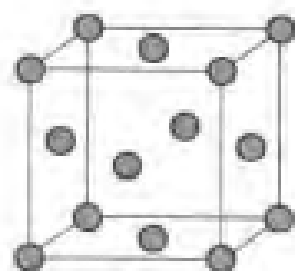
(适用于 $c/a = 1.633$)

- 零阶劳厄区衍射斑点
- 零阶劳厄区禁止衍射斑点
- ▲ 正一阶劳厄区衍射斑点

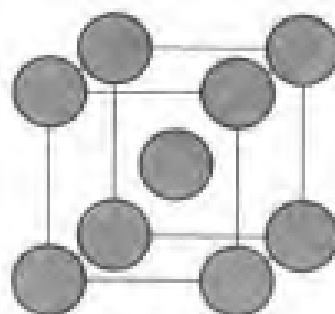




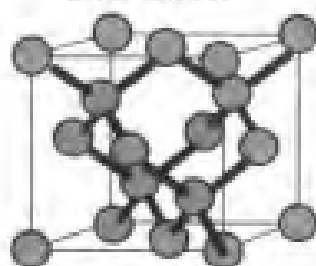
附录6 材料常见的几种结构



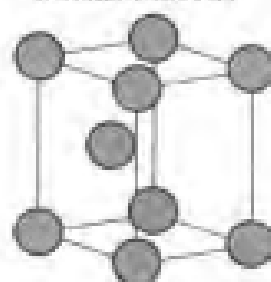
面心立方结构
(Al, Cu, Pb, Ni等)



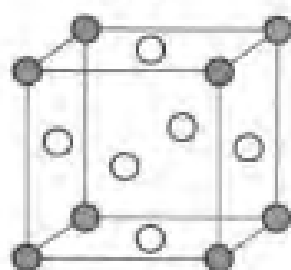
体心立方结构
(Fe, Mn, Nb, Na, K等)



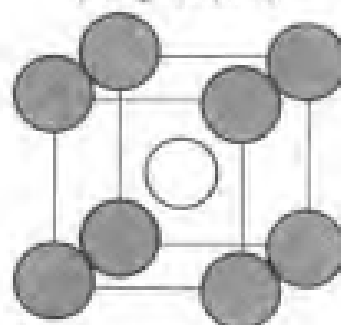
金刚石结构
(Si, Ge等)



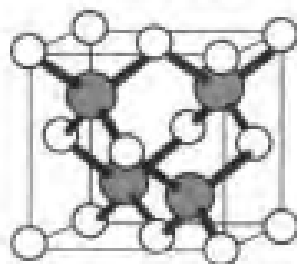
密排六方结构
(Co, Mg, Ti, Zn, Zr等)



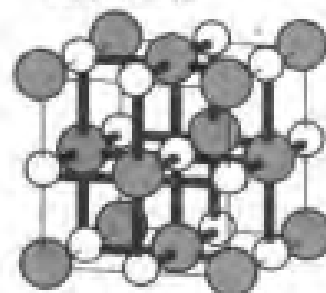
CaF₂ 型结构
(L₁型: Cu₂As, Ni₂Al, Ni₂Fe, Ni₂Mn, Ni₂P等)



CsCl 型结构
(L₂型或B2型: CuZn, AlFe, FeCo, CuPd, AuMn等)

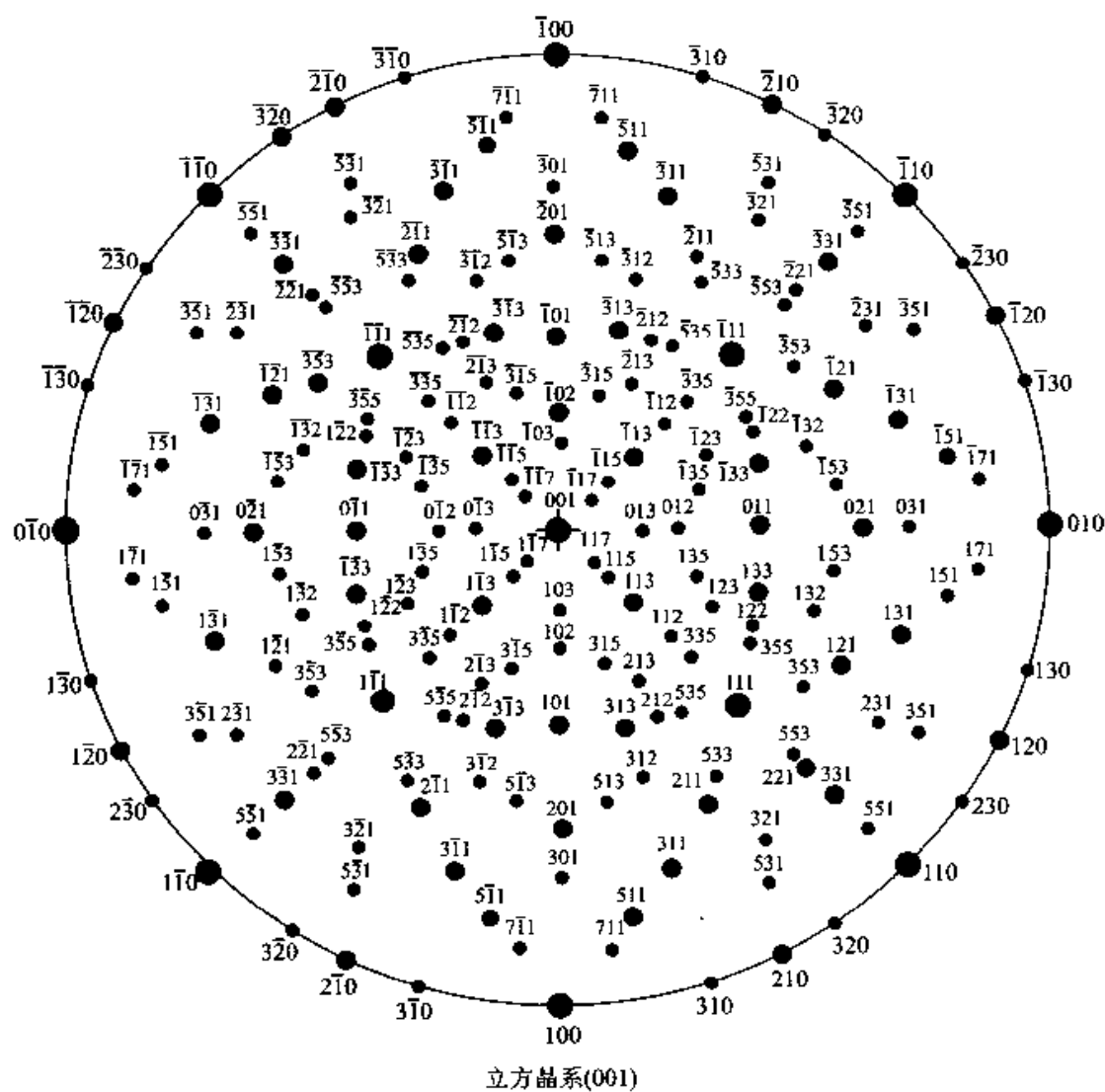


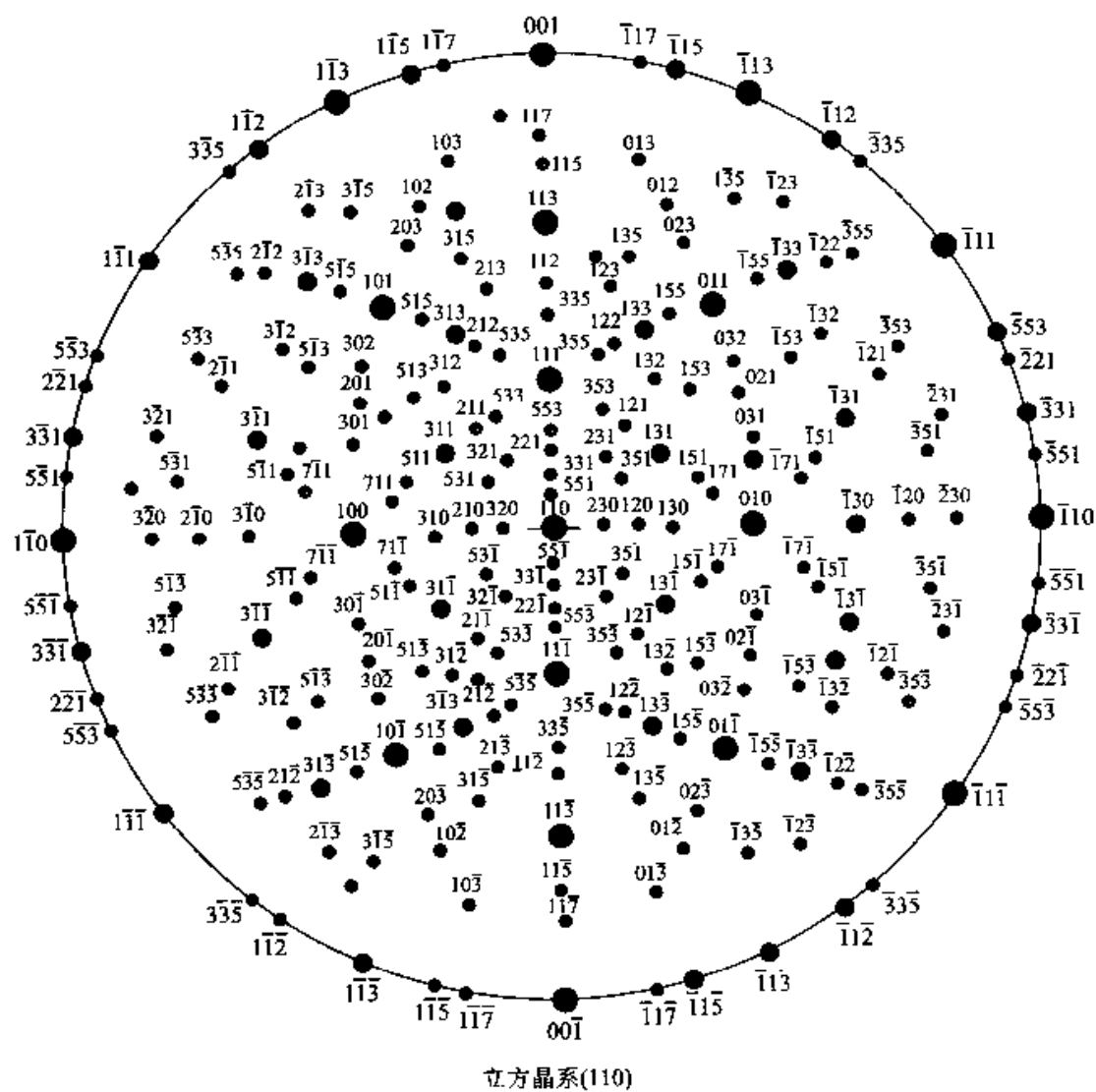
ZnS 型结构
(B3型: ZnS, β -SiC, GaAs等)

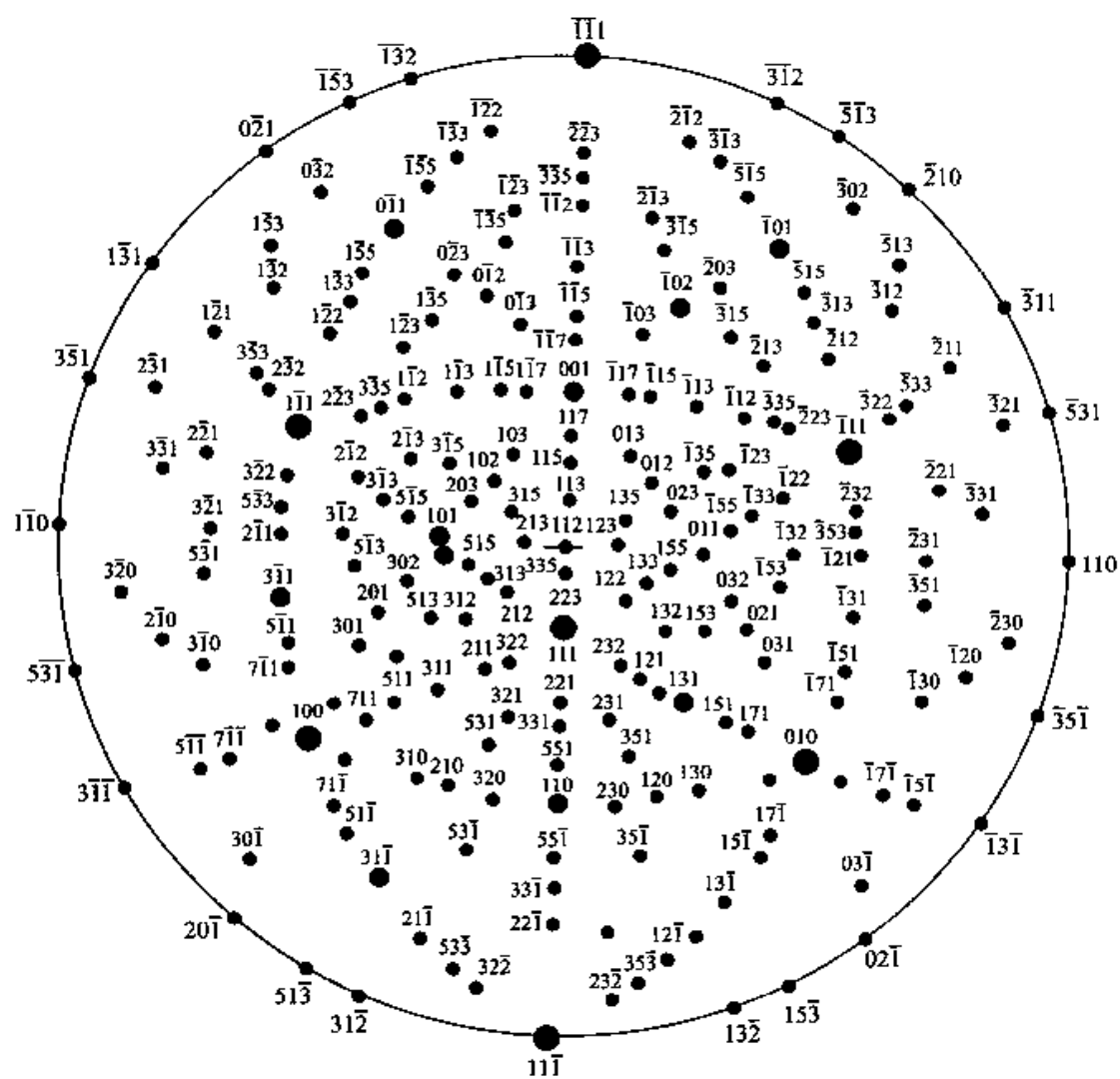


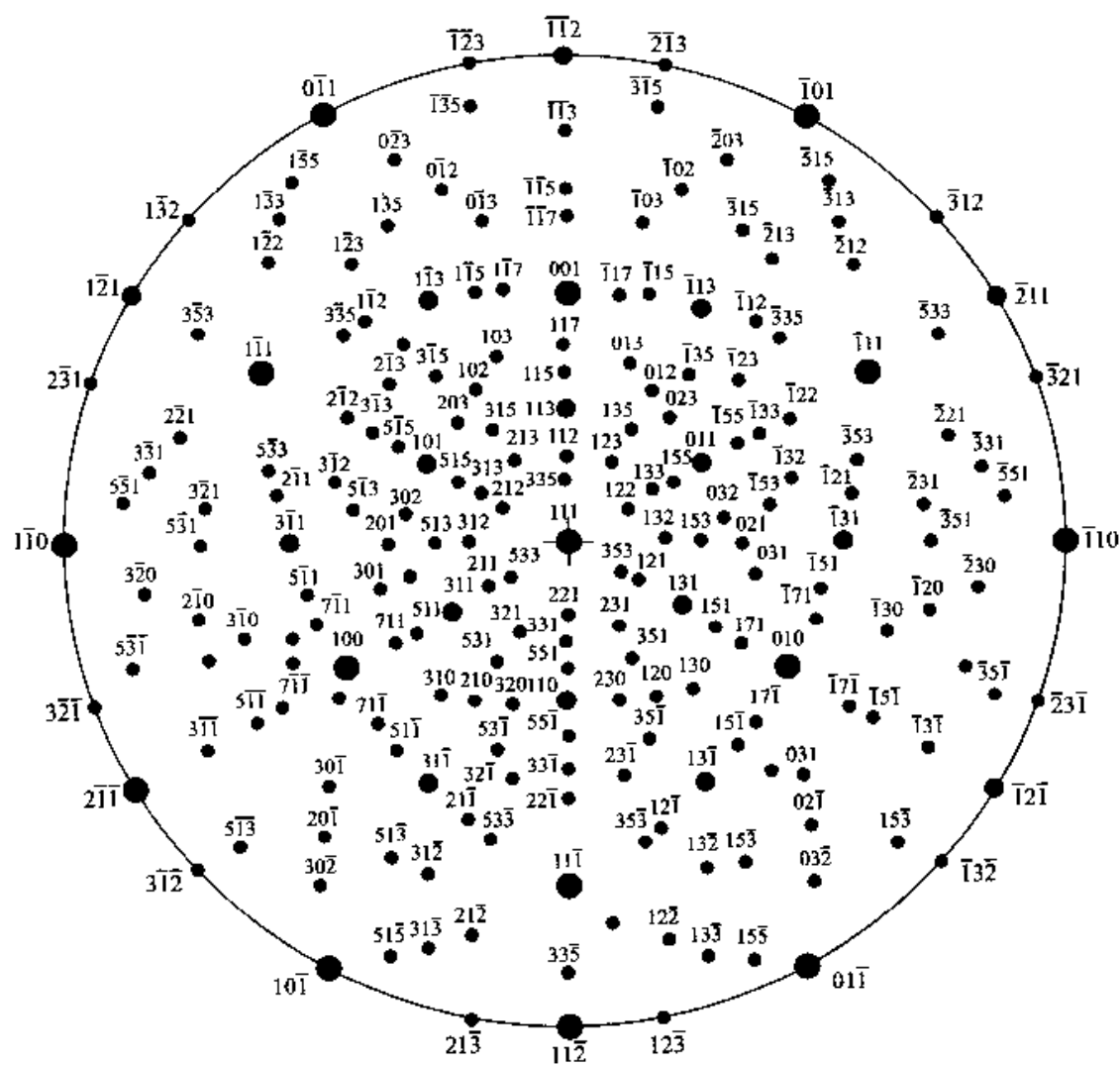
NaCl 型结构
(B1型: TiC, NbC, VC等)

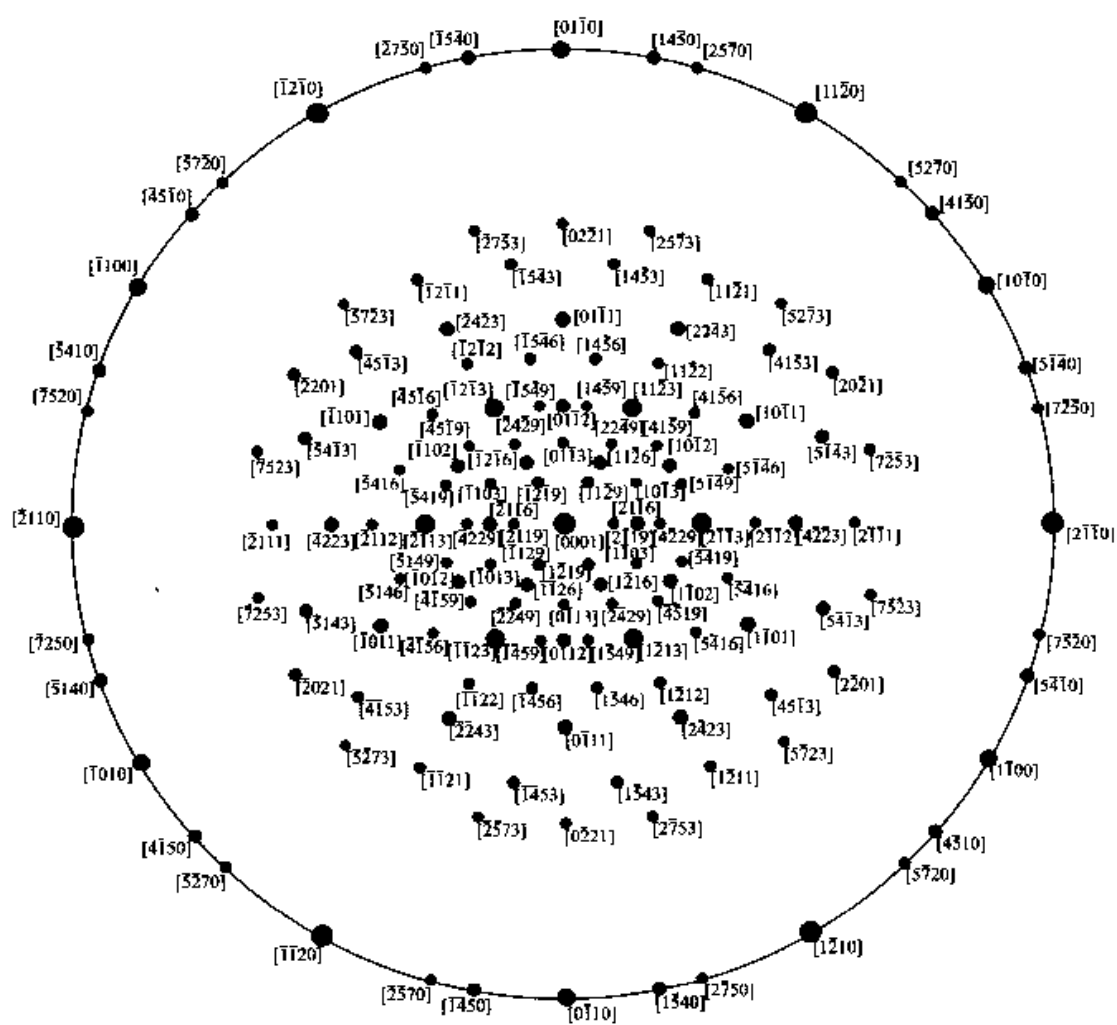
附录7 立方和六方晶系的 极图 ($c/a = 1.633$)

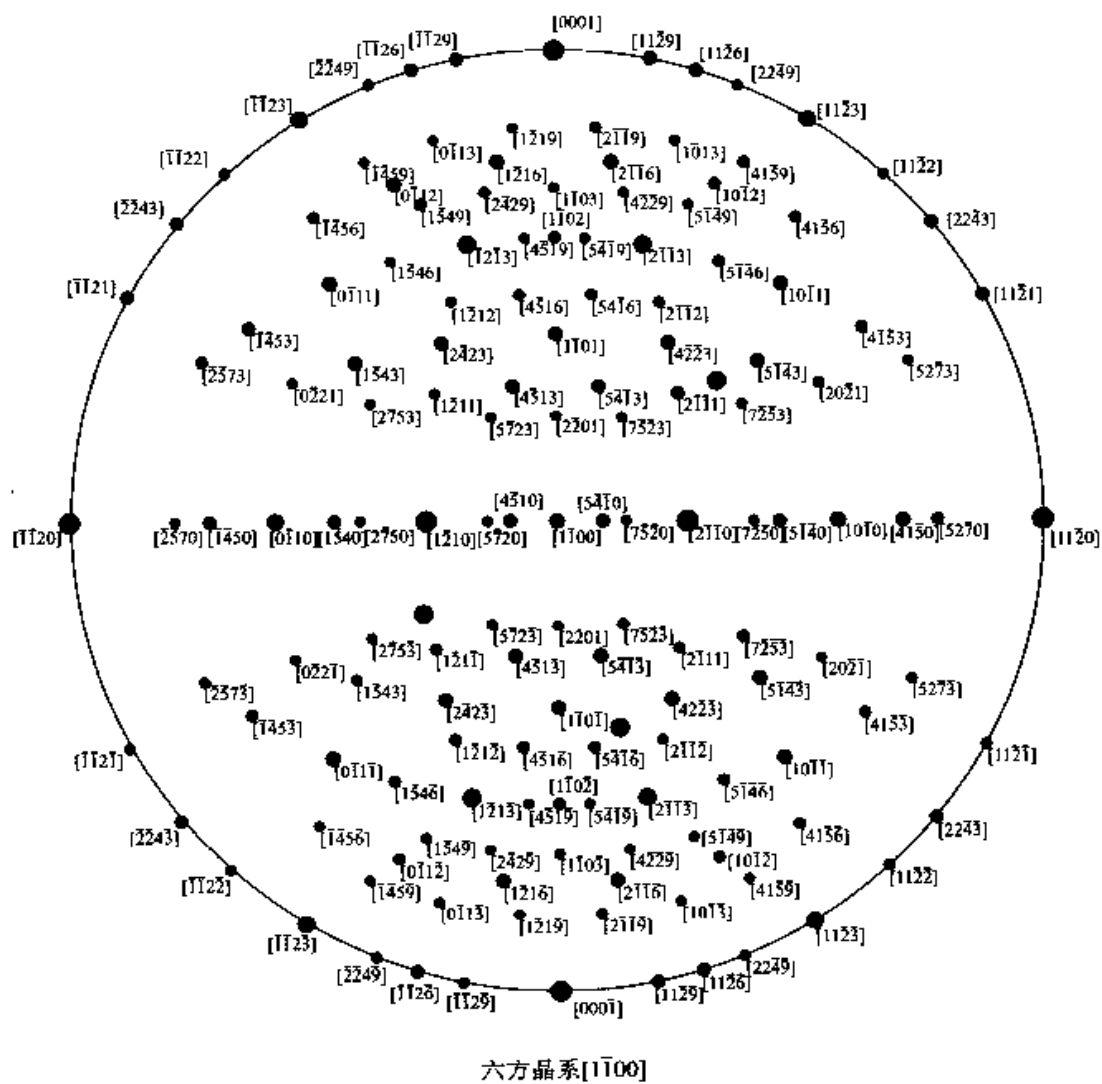


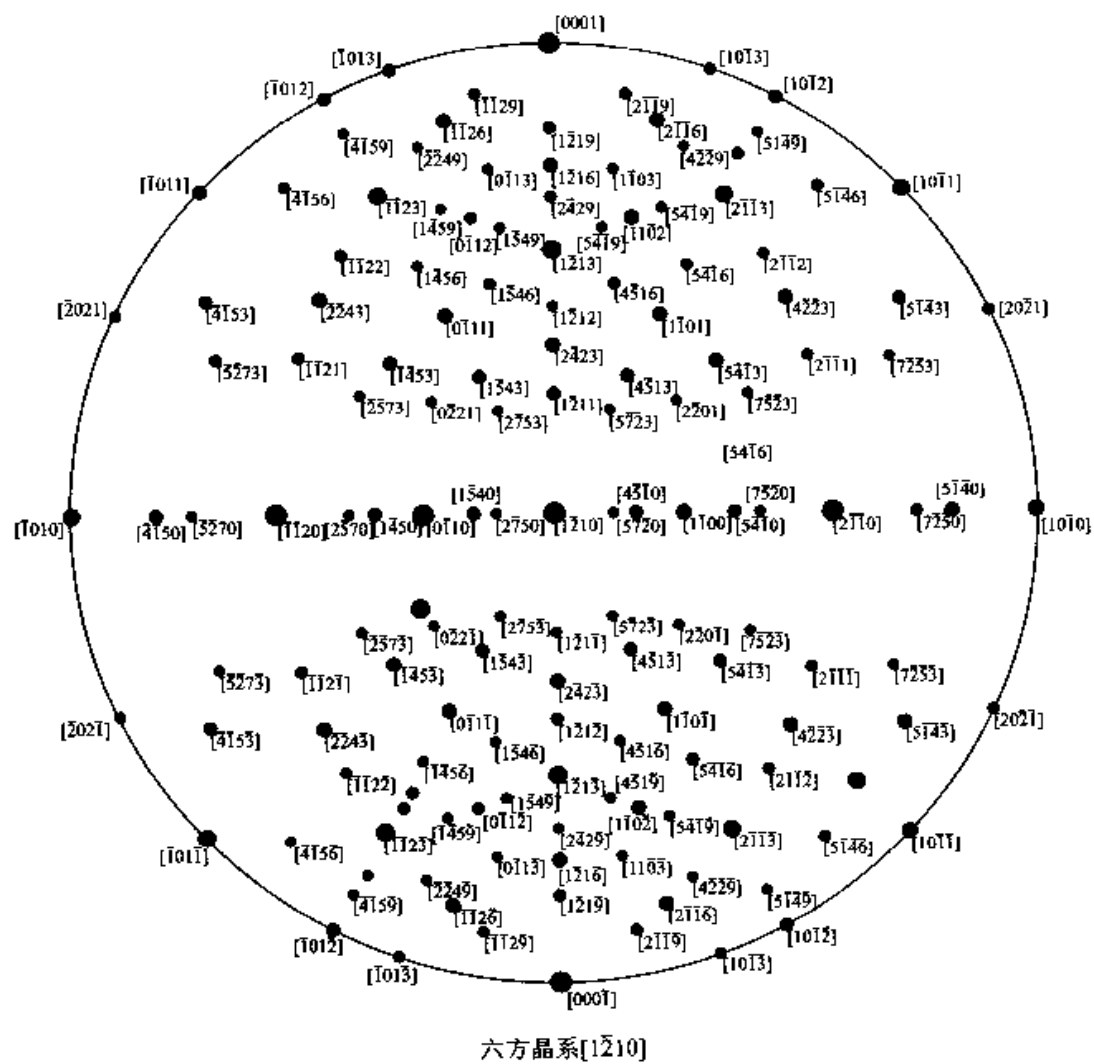


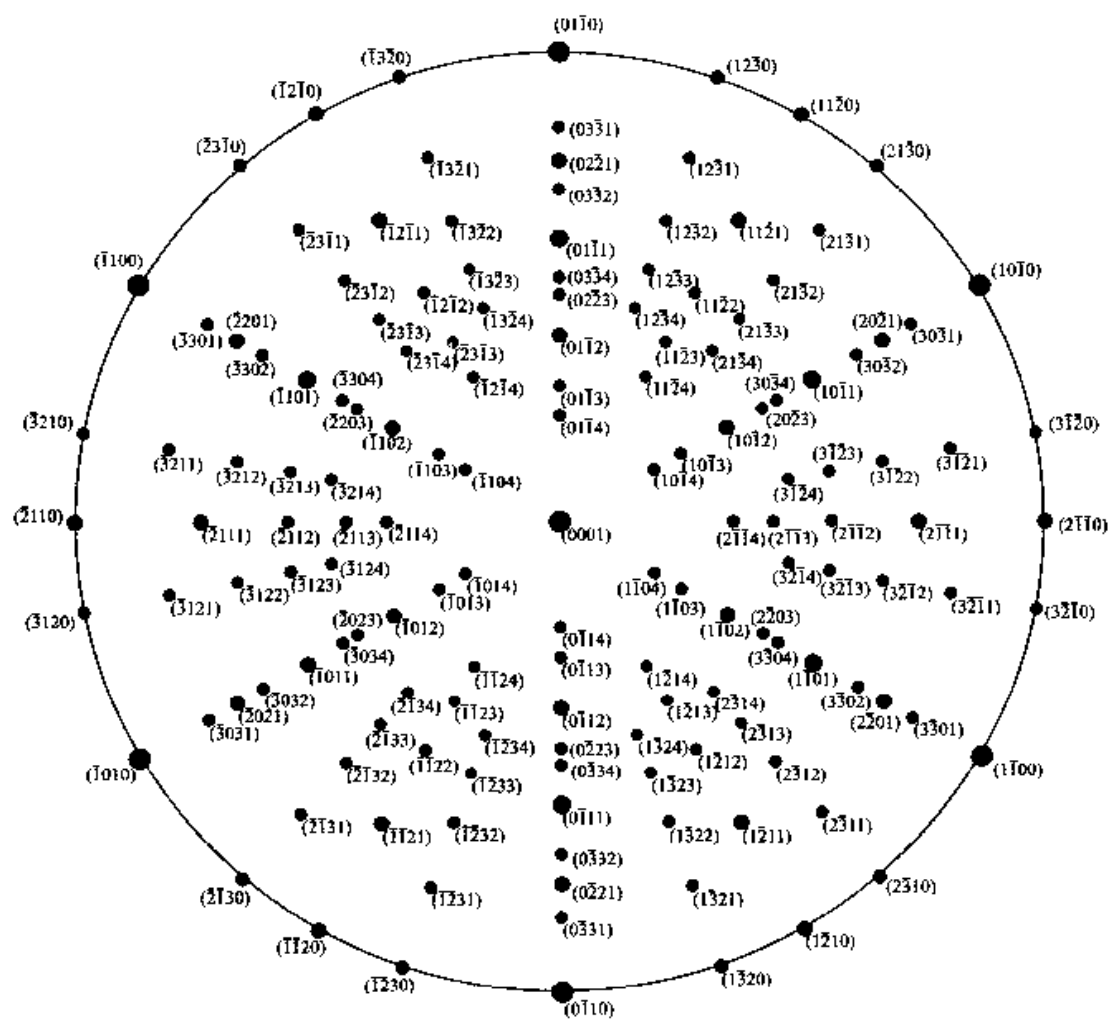




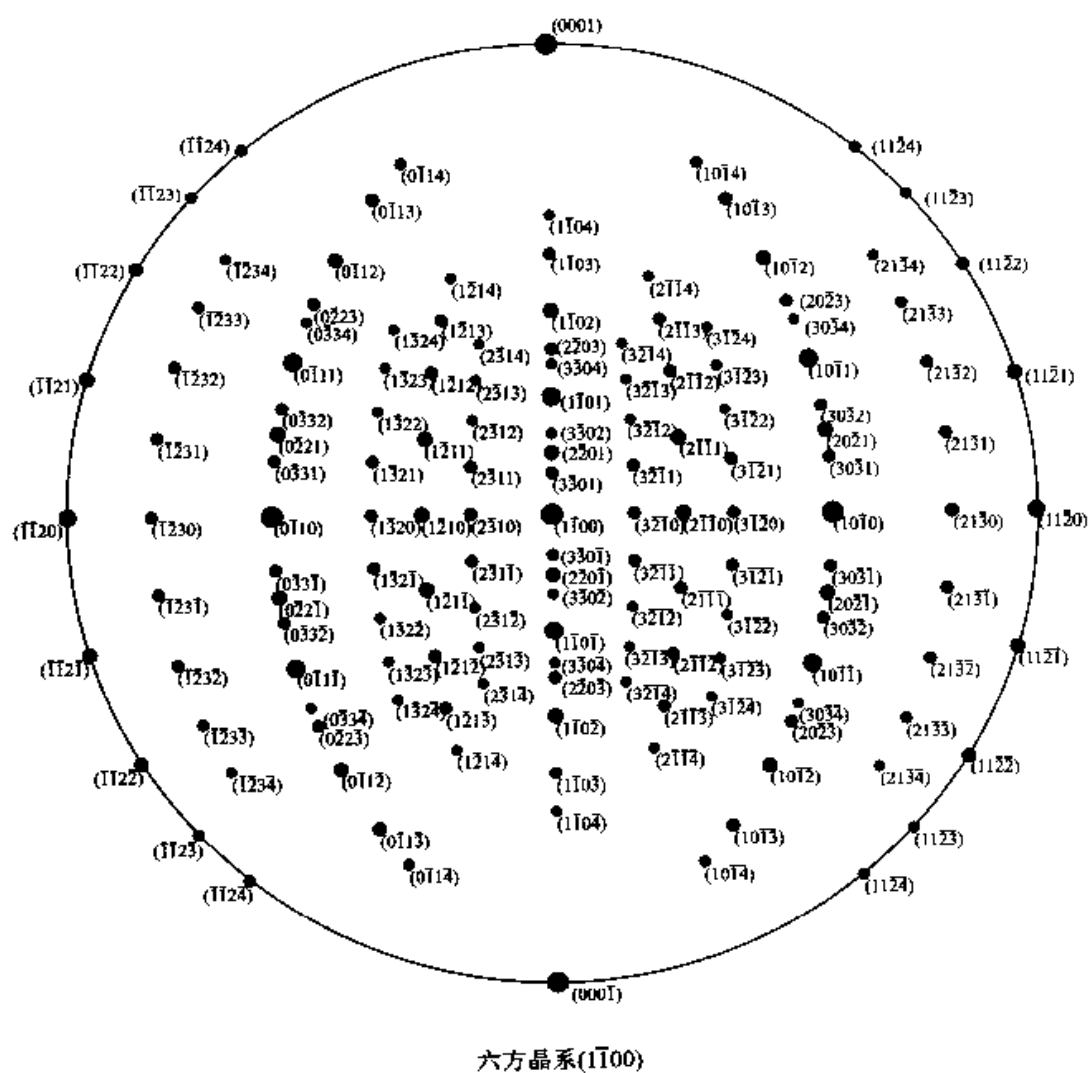


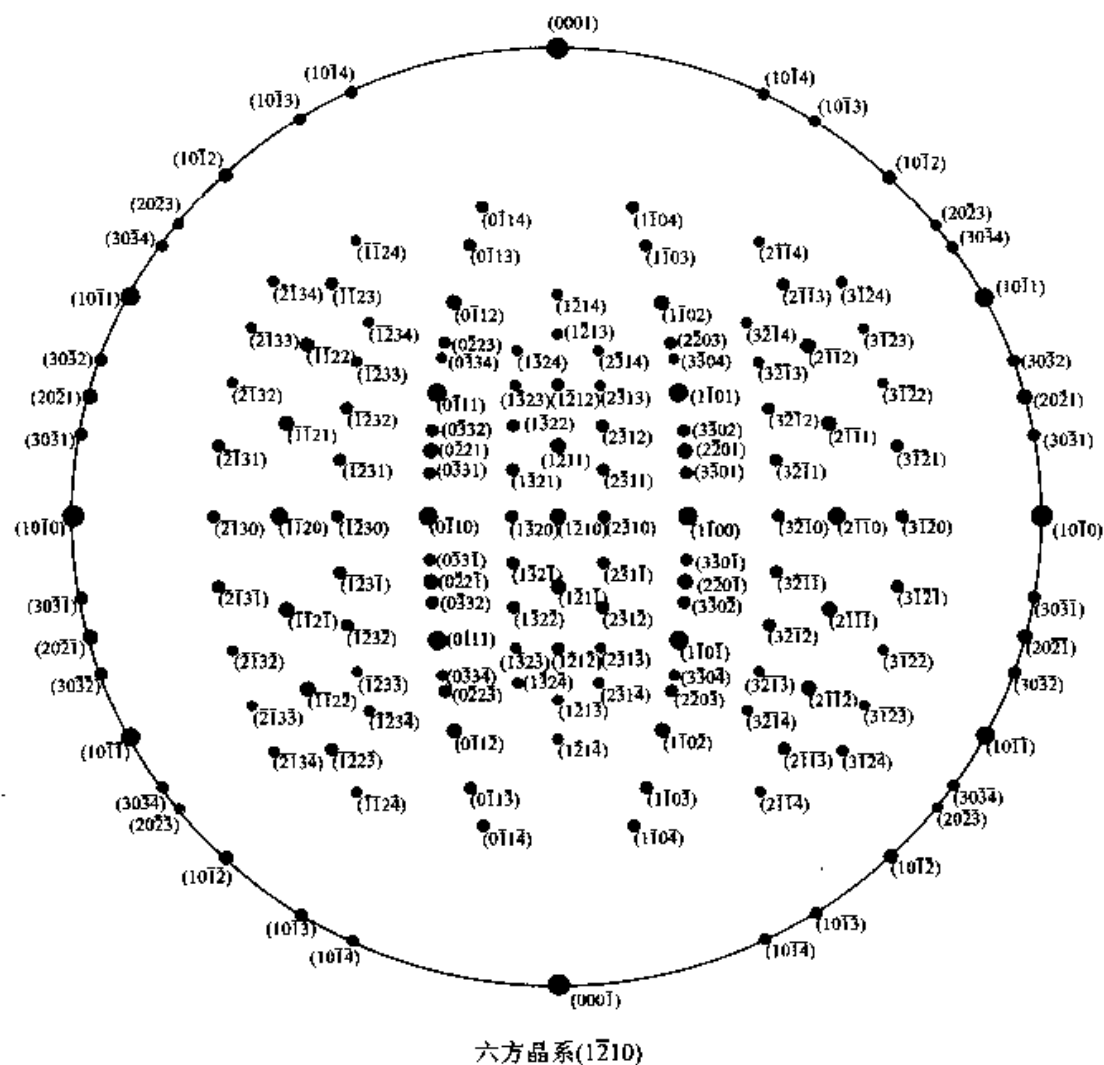






六方晶系(0001)





附录 8 立方晶体重位点阵 特征参数之间的关系

θ	Σ	hkl	R_{CSL}								
16.25	25	100	25	0	0	0	24	-7	0	7	24
21.19	21	111	20	-4	5	5	20	-4	-4	5	20
22.62	13	100	13	0	0	0	12	-5	0	5	12
26.53	19	110	18	1	6	1	18	-6	-6	6	17
27.80	13	111	12	-3	4	4	12	-3	-3	4	12
28.07	17	100	17	0	0	0	15	-8	0	8	15
36.87	5	100	5	0	0	0	4	-3	0	3	4
38.21	7	111	6	-2	3	3	6	-2	-2	3	6
38.94	9	110	8	1	4	1	8	-4	-4	4	7
40.46	23	311	22	-3	6	6	18	-13	-3	14	18
44.42	21	211	19	-4	8	8	16	-11	-4	13	16
46.83	19	111	15	-6	10	10	15	-6	-6	10	15
48.19	15	210	14	2	5	2	11	-10	-5	10	10
50.48	11	110	9	2	6	2	9	-6	-6	6	7
50.70	15	311	14	-2	5	5	10	-10	-2	11	10
51.68	25	331	20	0	15	9	20	-12	-12	15	16
53.13	5	100	5	0	0	0	3	-4	0	4	3
55.58	23	310	22	3	6	3	14	-18	-6	18	13
58.41	21	210	19	4	8	4	13	-16	-8	16	11
60.00	3	111	2	-1	2	2	2	-1	-1	2	2
61.93	17	100	17	0	0	0	8	-15	0	15	8
61.93	17	221	12	-1	12	9	12	-8	-8	12	9
62.96	11	211	9	-2	6	6	6	-7	-2	9	6

续表

θ	Σ	HKL	R_{CSL}								
63.82	17	331	12	1	12	8	12	-9	-9	12	8
63.90	25	321	20	0	15	12	15	-16	-9	20	12
67.11	9	311	8	-1	4	4	4	-7	-1	8	4
67.38	13	100	13	0	0	0	5	-12	0	12	5
70.53	3	110	2	1	2	1	2	-2	-2	2	1
71.59	19	320	15	6	10	6	10	-15	-10	15	6
73.17	19	111	10	-6	15	15	10	-6	-6	15	10
73.17	19	511	18	-1	6	6	6	-17	-1	18	6
73.40	7	210	6	2	3	2	3	-6	-3	6	2
73.74	25	100	25	0	0	0	7	-24	0	24	7
73.74	25	221	15	0	20	16	15	-12	-12	20	9
76.66	13	310	12	3	4	3	4	-12	-4	12	3
78.46	15	211	11	-2	10	10	5	-10	-2	14	5
79.02	21	322	13	-4	16	16	8	-11	-4	19	8
79.02	21	410	20	4	5	4	5	-20	-5	20	4
80.41	21	531	16	4	13	11	8	-16	-8	19	4
81.79	7	111	3	-2	6	6	3	-2	-2	6	3
82.16	11	331	6	2	9	7	6	-6	-6	9	2
85.01	23	421	18	3	14	13	6	-18	-6	22	3
86.18	15	321	10	2	11	10	5	-10	-5	14	2
86.26	23	533	14	-3	18	18	6	-13	-3	22	6
86.63	17	110	9	8	12	8	9	-12	-12	12	1
90.00	9	221	4	1	8	7	4	-4	-4	8	1
90.00	25	430	16	12	15	12	9	-20	-15	20	0
91.15	25	551	12	9	20	16	12	-15	-15	20	0
91.15	25	711	24	0	7	7	0	-24	0	25	0
92.20	13	111	4	-3	12	12	4	-3	-3	12	4

续表

θ	Σ	hkl	$R_{(hkl)}$								
92.20	13	511	12	0	5	5	0	-12	0	13	0
93.02	19	310	17	6	6	6	1	-18	-6	18	-1
93.37	17	110	8	9	12	9	8	-12	-12	12	-1
93.37	17	411	15	0	8	8	0	-15	0	17	0
95.74	5	311	4	0	3	3	0	-4	0	5	0
96.38	9	210	7	4	4	4	1	-8	-4	8	-1
98.21	21	111	5	-4	20	20	5	-4	-4	20	-5
99.08	19	332	6	1	18	17	6	-6	-6	18	1
99.59	15	531	10	5	10	10	2	-11	-5	14	-2
100.48	11	320	7	6	6	6	2	-9	-6	9	-2
101.54	5	211	3	0	4	4	0	-3	0	5	0
102.56	23	321	13	6	18	18	3	-14	-6	22	-3
103.77	21	431	11	8	16	16	4	-13	-8	19	-4
103.77	21	510	20	5	4	5	-4	-20	-4	20	-5
105.35	17	533	8	0	15	15	0	-8	0	17	0
106.26	25	100	25	0	0	0	-7	-24	0	24	-7
107.72	23	521	18	6	13	14	-3	-18	-3	22	-6
107.92	13	322	5	0	12	12	0	-5	0	13	0
107.92	13	410	12	4	3	4	-3	-12	-3	12	-4
109.47	3	110	1	2	2	2	1	-2	-2	2	-1
110.01	19	551	6	10	15	15	6	-10	-10	15	-6
110.01	19	711	18	1	6	6	-6	-17	1	18	-6
110.92	7	331	2	3	6	6	2	-3	-3	6	-2
111.10	25	433	7	0	24	24	0	-7	0	25	0
111.10	25	530	16	15	12	15	0	-20	-12	20	-9
112.62	13	100	13	0	0	0	-5	-12	0	12	-5
112.62	13	221	3	4	12	12	3	-4	-4	12	-3

续表

θ	Σ	hkl	R_{GSL}								
113.58	15	421	10	5	10	11	-2	-10	-2	14	-5
113.88	21	553	4	5	20	20	4	-5	-5	20	-4
113.88	21	731	16	8	11	13	-4	-16	-4	19	-8
115.38	7	310	6	3	2	3	-2	-6	-2	6	-3
117.16	23	733	14	3	18	18	-6	-13	3	22	-6
117.82	15	311	11	2	10	10	-5	-10	2	14	-5
118.07	17	100	17	0	0	0	-8	-15	0	15	-8
118.07	17	430	8	12	9	12	1	-12	-9	12	-8
120.00	9	511	8	1	4	4	-4	-7	1	8	-4
120.00	25	751	12	15	16	20	0	-15	-9	20	-12
121.76	19	432	6	6	17	18	-1	-6	-1	18	-6
121.76	19	520	15	10	6	10	-6	-15	-6	15	-10
121.97	17	320	9	12	8	12	-1	-12	-8	12	-9
123.75	9	321	4	4	7	8	-1	-4	-1	8	-4
124.85	21	441	4	13	16	19	4	-8	-8	16	-11
124.85	21	522	13	4	16	16	-8	-11	4	19	-8
126.22	11	531	6	6	7	9	-2	-6	-2	9	-6
126.87	5	100	5	0	0	0	-3	-4	0	4	-3
127.50	23	610	22	6	3	6	-13	-18	-3	18	-14
128.25	21	322	5	4	20	20	-5	-4	4	20	-5
128.25	21	410	19	8	4	8	-11	-16	-4	16	-13
129.52	11	110	2	9	6	9	2	-6	-6	6	-7
129.52	11	411	9	2	6	6	-6	-7	2	9	-6
129.79	25	443	0	7	24	25	0	0	0	24	-7
129.79	25	540	9	20	12	20	0	-15	-12	15	-16
129.79	25	621	20	9	12	15	-12	-16	0	20	-15
130.71	23	331	3	14	18	22	3	-6	-6	18	-13

续表

θ	Σ	hkl	R_{SL}								
130.83	13	533	4	3	12	12	-4	-3	3	12	-4
131.81	3	210	2	2	1	2	-1	-2	-1	2	-2
132.84	25	421	15	12	16	20	-9	-12	0	20	-15
133.81	13	332	0	5	12	13	0	0	0	12	-5
134.43	15	551	2	11	10	14	2	-5	-5	10	-10
134.43	15	711	14	2	5	5	-10	-10	2	11	-10
135.58	7	211	3	2	6	6	-3	-2	2	6	-3
137.17	15	431	5	10	10	14	2	-5	-2	11	-10
137.17	15	510	14	5	2	5	-10	-10	-2	10	-11
137.33	17	553	0	8	15	17	0	0	0	15	-8
137.33	17	731	12	9	8	12	-8	-9	-1	12	-12
139.74	19	733	10	6	15	15	-10	-6	6	15	-10
139.88	17	521	12	8	9	12	-9	-8	1	12	-12
141.06	9	110	1	8	4	8	1	-4	-4	4	-7
141.79	21	111	-4	5	20	20	-4	5	5	20	-4
141.79	21	751	8	16	11	19	-4	-8	-4	13	-16
142.14	19	433	1	6	18	18	-6	1	6	17	-6
142.14	19	530	10	15	6	15	-6	-10	-6	10	-15
143.13	5	100	5	0	0	0	-4	-3	0	3	-4
143.13	5	221	0	3	4	5	0	0	0	4	-3
143.55	23	753	6	13	18	22	-6	-3	3	18	-14
143.55	23	911	22	3	6	6	-18	-13	3	14	-18
144.05	21	532	8	11	16	19	-8	-4	4	16	-13
144.05	21	611	19	4	8	8	-16	-11	4	13	-16
144.90	11	310	9	6	2	6	-7	-6	-2	6	-9
145.08	25	931	20	12	9	15	-16	-12	0	15	-20
145.70	23	541	6	18	13	22	-3	-6	-3	14	-18

续表

θ	Σ	HKL	$R_{(SL)}$								
146.44	3	311	2	1	2	2	-2	-1	1	2	-2
147.14	25	631	15	16	12	20	-12	-9	0	15	-20
147.80	13	111	-3	4	12	12	-3	4	4	12	-3
149.00	7	320	3	6	2	6	-2	-3	-2	3	-6
150.07	15	321	5	10	10	14	-5	-2	2	10	-11
151.93	17	100	17	0	0	0	-15	-8	0	8	-15
152.73	9	322	1	4	8	8	-4	1	4	7	-4
152.73	9	410	8	4	1	4	-7	-4	-1	4	-8
153.47	19	110	1	18	6	18	1	-6	-6	6	-17
153.47	19	411	15	6	10	10	-15	-6	6	10	-15
154.16	5	331	0	4	3	5	0	0	0	3	-4
154.79	21	210	13	16	4	16	-11	-8	-4	8	-19
155.38	11	421	6	7	6	9	-6	-2	2	6	-9
155.93	23	332	-3	14	18	22	-3	6	6	18	-13
156.93	25	211	9	12	20	20	-15	0	12	16	-15
157.38	13	100	13	0	0	0	-12	-5	0	5	-12
157.38	13	430	4	12	3	12	-3	-4	-3	4	-12
158.21	7	111	-2	3	6	6	-2	3	3	6	-2
158.21	7	511	6	2	3	3	-6	-2	2	3	-6
158.96	15	432	2	10	11	14	-5	2	5	10	-10
158.96	15	520	11	10	2	10	-10	-5	-2	5	-14
160.25	17	441	0	15	8	17	0	0	0	8	-15
160.25	17	522	9	8	12	12	-12	-1	8	9	-12
160.81	9	531	4	7	4	8	-4	-1	1	4	-8
161.33	19	610	18	6	1	6	-17	-6	-1	6	-18
162.25	21	443	-4	13	16	19	-4	8	8	16	-11
162.25	21	540	5	20	4	20	-4	-5	-4	5	-20

续表

θ	Σ	hkl	R_{CSL}								
162.25	21	621	16	11	8	13	-16	-4	4	8	-19
162.66	11	533	2	6	9	9	-6	2	6	7	-6
163.04	23	210	14	18	3	18	-13	-6	-3	6	-22
163.04	23	542	3	18	14	22	-6	3	6	13	-18
163.74	25	100	25	0	0	0	-24	-7	0	7	-24
163.74	25	632	12	16	15	20	-15	0	9	12	-20
164.06	13	551	0	12	5	13	0	0	0	5	-12
164.06	13	711	12	3	4	4	-12	-3	3	4	-12
165.16	15	553	-2	11	10	14	2	5	5	10	-10
165.16	15	731	10	10	5	11	-10	-2	2	5	-14
166.07	17	733	8	9	12	12	-12	1	9	8	-12
166.83	19	111	-6	10	15	15	-6	10	10	15	-6
166.83	19	751	6	17	6	18	-6	-1	1	6	-18
167.47	21	753	4	16	13	19	-8	4	8	11	-16
167.47	21	911	20	4	5	5	-20	-4	4	5	-20
168.03	23	931	18	13	6	14	-18	-3	3	6	-22
168.52	25	311	16	12	15	15	-20	0	12	9	-20
168.52	25	755	0	15	20	20	-12	9	15	16	-12
168.52	25	771	0	24	7	25	0	0	0	7	-24
180.00	3	111	-1	2	2	2	-1	2	2	2	-1
180.00	5	210	3	4	0	4	-3	0	0	0	-5
180.00	3	211	1	2	2	2	-2	1	2	1	-2
180.00	9	221	-1	8	4	8	-1	4	4	4	-7
180.00	5	310	4	3	0	3	-4	0	0	0	-5
180.00	11	311	7	6	6	6	-9	2	6	2	-9
180.00	13	320	5	12	0	12	-5	0	0	0	-13
180.00	7	321	2	6	3	6	-3	2	3	2	-6

续表

θ	Σ	HKL	R_{csl}								
180.00	17	322	1	12	12	12	-9	8	12	8	-9
180.00	19	331	-1	18	6	18	-1	6	6	6	-17
180.00	11	332	-2	9	6	9	-2	6	6	6	-7
180.00	17	410	15	8	0	8	-15	0	0	0	-17
180.00	9	411	7	4	4	4	-8	1	4	1	-8
180.00	21	421	11	16	8	16	-13	4	8	4	-19
180.00	25	430	7	24	0	24	-7	0	0	0	-25
180.00	13	431	3	12	4	12	-4	3	4	3	-12
180.00	17	433	-1	12	12	12	-8	9	12	9	-8
180.00	13	510	12	5	0	5	-12	0	0	0	-13
180.00	15	521	10	10	5	10	-11	2	5	2	-14
180.00	17	530	8	15	0	15	-8	0	0	0	-17
180.00	19	532	6	15	10	15	-10	6	10	6	-15
180.00	21	541	4	20	5	20	-5	4	5	4	-20
180.00	25	543	0	20	15	20	-9	12	15	12	-16
180.00	19	611	17	6	6	6	-18	1	6	1	-18
180.00	23	631	13	18	6	18	-14	3	6	3	-22
180.00	25	710	24	7	0	7	-24	0	0	0	-25

附录 9 电子的原子散射振幅

原子对电子的散射振幅 f , 以 0.1 mm 为单位. 资料来自伊博斯 (Ibers) 和维希坦 (Vainshtein) 的文献, 这些数值是按电子的静止质量计算的, 对能量为 E 的电子, 应用 $\frac{m}{m_0} = \frac{1}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$ 去求它们. () 为内插值或外插值, 不在括号中的值是 $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$ 时的计算值.

电子的原子散射振幅(自洽场计算), 单位为 0.1 nm

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																
	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
H 1	0.529	0.508	0.453	0.382	0.311	0.249	0.199	0.160	0.131	0.089	0.064	0.048	0.037	0.029	0.024	0.020	0.017
He 2 (0.445)	0.431	0.403	0.363	0.328	0.288	0.250	0.216	0.188	0.142	0.109	0.086	0.068	0.055	0.046	0.038	0.032	
Li 3	3.31	2.78	1.88	1.17	0.75	0.53	0.40	0.31	0.26	0.19	0.14	0.11	0.09	0.08	0.06	0.05	0.05
Be 4	3.09	2.82	2.23	1.63	1.16	0.83	0.61	0.47	0.37	0.25	0.19	0.15	0.12	0.10	0.08	0.07	0.06
B 5	2.82	2.62	2.24	1.78	1.37	1.04	0.80	0.62	0.50	0.33	0.24	0.18	0.14	0.12	0.10	0.08	0.07
C 6	2.45	2.26	2.09	1.74	1.43	1.15	0.92	0.74	0.60	0.41	0.30	0.22	0.18	0.14	0.12	0.10	0.08
N 7	2.20	2.10	1.91	1.68	1.44	1.20	1.00	0.83	0.69	0.48	0.35	0.27	0.21	0.17	0.14	0.11	0.10
O 8	2.01	1.95	1.80	1.62	1.42	1.22	1.04	0.88	0.75	0.54	0.40	0.31	0.24	0.19	0.16	0.13	0.11
F 9 (1.84)	(1.77)	1.69	(1.53)	1.38	(1.20)	1.05	(0.91)	0.78	0.59	0.44	0.35	0.27	0.22	0.18	0.15	(0.13)	
Ne 10 (1.66)	1.59	1.53	1.43	1.30	1.17	1.04	0.92	0.80	0.62	0.48	0.38	0.30	0.24	0.20	0.17	0.14	
Na 11	4.89	4.21	2.97	2.11	1.59	1.29	1.09	0.95	0.83	0.64	0.51	0.40	0.33	0.27	0.22	0.18	0.16
Mg 12	5.01	4.60	3.59	2.63	1.95	1.50	1.21	1.01	0.87	0.67	0.53	0.43	0.35	0.29	0.24	0.20	0.17
Al 13 (6.1)	5.36	4.24	3.13	2.30	1.73	1.36	1.11	0.93	0.70	0.55	0.45	0.36	0.30	0.25	0.22	(0.19)	
Si 14 (6.0)	5.26	4.40	3.41	2.59	1.97	1.54	1.23	1.02	0.74	0.58	0.47	0.38	0.32	0.27	0.23	(0.20)	
P 15 (5.4)	5.07	4.38	3.55	2.79	2.17	1.70	1.36	1.12	0.80	0.61	0.49	0.40	0.33	0.28	0.24	0.21	
S 16 (4.7)	4.40	4.00	3.46	2.87	2.32	1.86	1.50	1.22	0.86	0.64	0.51	0.42	0.35	0.30	0.25	0.22	

续表

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																
	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
Cl 17 (4.6)	4.31	4.00	3.53	2.99	2.47	2.01	1.63	1.34	0.93	0.69	0.54	0.44	0.37	0.31	0.26	0.23	
18 4.71	4.40	4.07	3.56	3.03	2.52	2.07	1.71	1.42	1.00	0.74	0.58	0.46	0.38	0.32	0.27	0.24	
19 (9.0)	(7.0)	5.43	(4.10)	3.15	(2.60)	2.14	(1.00)	1.49	1.07	0.79	0.61	0.49	0.40	0.34	0.29	(0.25)	
Ca 20 10.46	8.71	6.40	4.54	3.40	2.69	2.20	1.84	1.55	1.12	0.84	0.65	0.52	0.42	0.35	0.30	0.26	
Sc 21 (9.7)	8.35	6.30	4.63	3.50	2.75	2.29	1.92	1.62	1.18	0.89	0.69	0.54	0.44	0.37	0.32	(0.27)	
Ti 22 (8.9)	7.95	6.20	4.63	3.55	2.84	2.34	(1.97)	1.67	1.23	0.93	0.72	0.57	0.47	0.69	0.33	0.29	
V 23 (8.4)	7.60	6.08	4.60	3.57	2.88	2.39	(2.02)	1.72	1.28	0.97	0.76	0.60	0.49	0.41	0.35	0.30	
Cr 24 (8.0)	7.26	5.86	4.55	3.56	2.89	2.42	2.06	1.76	1.32	1.01	0.80	0.63	0.51	0.43	0.36	(0.31)	
Mn 25 (7.7)	7.00	5.72	4.48	3.55	2.91	2.44	(2.08)	1.79	1.36	1.04	0.83	0.66	0.54	0.45	0.38	0.32	
Fe 26 (7.4)	6.70	5.55	4.41	3.54	2.91	2.45	(2.11)	1.82	1.39	1.08	0.86	0.69	0.56	0.47	0.39	0.34	
Co 27 (7.1)	6.41	5.41	4.34	3.51	2.91	2.46	(2.12)	1.84	1.42	1.11	0.89	0.71	0.58	0.49	0.41	0.35	
Ni 28 (6.8)	6.22	5.27	4.27	3.48	2.90	2.47	(2.13)	1.86	1.46	1.14	0.92	0.74	0.61	0.50	0.43	0.36	
Cu 29 (6.5)	6.00	5.14	4.19	3.44	2.88	2.46	2.12	1.87	1.47	1.16	0.95	0.77	0.63	0.52	0.45	(0.38)	
Zn 30 6.2	5.84	4.98	4.11	3.39	2.86	2.45	(2.11)	1.88	1.48	1.19	0.96	0.78	0.65	0.54	0.46	0.39	
Ga 31 (7.5)	6.70	5.62	4.51	3.64	3.00	2.53	2.18	1.91	1.50	1.20	0.98	0.81	0.67	0.56	0.47	0.41	
Ge 32 (7.8)	6.89	5.93	4.81	3.87	3.16	2.63	2.24	1.94	1.51	1.22	0.99	0.83	0.69	0.58	0.49	0.42	

续表

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																
	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
As 33 (7.8)	6.99	6.05	5.01	4.07	3.32	2.74	2.31	1.99	1.54	1.23	1.01	0.85	0.71	0.59	0.50	0.43	0.43
Se 34 (7.7)	6.99	6.15	5.18	4.24	3.47	2.86	2.40	2.05	1.57	1.23	1.02	0.86	0.72	0.61	0.52	0.44	0.44
Br 35 (7.3)	6.80	6.15	5.25	4.37	3.60	2.97	2.49	2.12	1.60	1.27	1.04	0.88	0.73	0.62	0.53	0.45	0.45
Kr 36 (7.1)	6.70	6.13	5.31	4.47	3.71	3.08	2.58	2.19	1.64	1.29	1.05	0.90	0.75	0.64	0.55	0.47	0.47
Ag 47 (8.8)	8.24	7.47	6.51	5.58	4.75	4.05	3.46	2.97	2.22	1.70	1.35	1.09	0.90	0.76	0.66	0.57	0.57
W 74 (14)	—	—	11.80	—	7.43	—	5.16	—	3.85	2.99	2.39	1.96	1.63	1.38	1.18	1.02	0.89
Hg 80 (13.3)	12.26	10.82	9.18	7.70	6.48	5.50	4.72	4.09	3.16	2.51	2.05	1.70	1.44	1.23	1.07	0.93	0.93

原子序数 20 ~ 100 的平均原子散射振幅(托马斯 - 费米 - 狄拉克模型), 单位为 0.1 nm

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																			
	0.00	0.05 +	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50
Ca 20	5.4	5.08	4.57	3.85	3.13	2.52	2.06	1.72	1.45	1.07	0.82	0.65	0.53	0.44	0.37	0.31	0.27	0.23	0.20	0.18
Sc 21	5.6	5.27	4.72	3.98	3.24	2.61	2.14	1.78	1.51	1.12	0.86	0.68	0.55	0.45	0.38	0.32	0.28	0.24	0.21	0.19
Ti 22	5.8	5.46	4.88	4.12	3.35	2.70	2.21	1.85	1.57	1.16	0.89	0.71	0.57	0.47	0.40	0.34	0.29	0.25	0.22	0.20
V 23	5.9	5.65	5.03	4.24	3.45	2.79	2.29	1.91	1.62	1.20	0.93	0.74	0.60	0.49	0.41	0.35	0.30	0.26	0.23	0.21
Cr 24	6.1	5.84	5.17	4.37	3.56	2.88	2.36	1.98	1.68	1.25	0.96	0.76	0.62	0.51	0.43	0.37	0.32	0.27	0.24	0.21

续表

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																			
	0.00	0.05 +	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50
Mn 25	6.2	5.93	5.34	4.49	3.66	2.97	2.43	2.04	1.73	1.29	0.99	0.79	0.64	0.53	0.45	0.38	0.33	0.29	0.25	0.22
Fe 26	6.4	6.13	5.48	4.62	3.76	3.05	2.51	2.10	1.79	1.33	1.03	0.82	0.66	0.55	0.46	0.39	0.34	0.30	0.26	0.23
Co 27	6.5	6.32	5.62	4.73	3.87	3.14	2.58	2.16	1.84	1.37	1.06	0.84	0.69	0.57	0.48	0.41	0.35	0.31	0.27	0.24
Ni 28	6.7	6.41	5.74	4.85	3.97	3.22	2.65	2.23	1.89	1.41	1.09	0.87	0.71	0.59	0.49	0.42	0.36	0.32	0.28	0.25
Cu 29	6.8	6.61	5.89	4.97	4.06	3.30	2.72	2.29	1.95	1.45	1.13	0.90	0.73	0.60	0.51	0.43	0.38	0.33	0.29	0.25
Zn 30	7.0	6.70	6.03	5.08	4.16	3.38	2.79	2.35	2.09	1.49	1.16	0.92	0.75	0.62	0.52	0.45	0.39	0.34	0.30	0.26
Ga 31	7.2	6.89	6.15	5.20	4.25	3.46	2.86	2.41	2.05	1.53	1.19	0.95	0.77	0.64	0.54	0.46	0.40	0.35	0.31	0.27
Ge 32	7.3	7.09	6.29	5.32	4.35	3.54	2.93	2.46	2.10	1.57	1.22	0.97	0.79	0.66	0.56	0.47	0.41	0.36	0.31	0.28
As 33	7.5	7.18	6.41	5.43	4.44	3.62	2.99	2.52	2.15	1.61	1.25	1.00	0.82	0.68	0.57	0.49	0.42	0.37	0.32	0.29
Se 34	7.6	7.37	6.65	5.53	4.54	3.70	3.06	2.58	2.20	1.65	1.28	1.02	0.84	0.70	0.59	0.50	0.43	0.38	0.33	0.29
Br 35	7.8	7.47	6.68	5.63	4.63	3.78	3.13	2.64	2.25	1.69	1.32	1.05	0.86	0.71	0.60	0.51	0.44	0.39	0.34	0.30
Kr 36	7.9	7.56	6.80	5.74	4.71	3.85	3.19	2.69	2.31	1.73	1.35	1.08	0.88	0.73	0.62	0.53	0.46	0.40	0.35	0.31
Rb 37	8.0	7.75	6.92	5.85	4.80	3.93	3.26	2.75	2.35	1.77	1.35	1.10	0.90	0.75	0.63	0.54	0.47	0.41	0.36	0.32
Sr 38	8.2	7.85	7.04	5.96	4.89	4.00	3.32	2.80	2.40	1.80	1.41	1.13	0.92	0.77	0.65	0.55	0.48	0.42	0.37	0.33
Y 39	8.3	8.04	7.16	6.06	4.98	4.07	3.38	2.86	2.45	1.84	1.44	1.15	0.94	0.78	0.66	0.57	0.49	0.43	0.38	0.33
Zr 40	8.5	8.14	7.28	6.16	5.06	4.15	3.45	2.91	2.50	1.88	1.47	1.17	0.96	0.80	0.68	0.58	0.50	0.44	0.39	0.34

续表

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																				
	0.00	0.05 +	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	
Nb 41	8.6	8.23	7.40	6.27	5.15	4.22	3.51	2.97	2.54	1.92	1.50	1.20	0.98	0.82	0.69	0.59	0.51	0.45	0.39	0.35	
Mo 42	8.7	8.42	7.52	6.36	5.24	4.29	3.57	3.02	2.59	1.95	1.53	1.22	1.00	0.84	0.71	0.69	0.52	0.46	0.40	0.36	
Te 43	8.9	8.52	7.63	6.47	5.31	4.36	3.63	3.08	2.64	1.99	1.56	1.25	1.02	0.85	0.72	0.62	0.53	0.47	0.41	0.37	
Ru 44	9.0	8.62	7.75	6.56	5.40	4.43	3.69	3.13	2.68	2.03	1.58	1.27	1.04	0.87	0.74	0.63	0.55	0.48	0.42	0.37	
Rh 45	9.1	8.81	7.85	6.66	5.48	4.50	3.75	3.18	2.73	2.06	1.61	1.30	1.06	0.89	0.75	0.64	0.56	0.49	0.43	0.38	
Pd 46	9.3	8.90	7.97	6.75	5.56	4.57	3.81	3.23	2.77	2.10	1.64	1.32	1.08	0.90	0.77	0.66	0.57	0.50	0.44	0.39	
Ag 47	9.4	9.00	8.07	6.85	5.64	4.64	3.87	3.28	2.82	2.13	1.67	1.34	1.10	0.92	0.78	0.67	0.58	0.51	0.45	0.40	
Cd 48	9.5	9.19	8.19	6.95	5.72	4.71	3.93	3.34	2.86	2.17	1.71	1.37	1.12	0.94	0.79	0.68	0.59	0.52	0.46	0.40	
In 49	9.6	9.29	8.31	7.03	5.80	4.78	3.99	3.39	2.91	2.20	1.73	1.39	1.14	0.95	0.81	0.69	0.60	0.53	0.46	0.41	
Sn 50	9.8	9.38	8.40	7.13	5.88	4.84	4.05	3.44	2.95	2.24	1.76	1.41	1.16	0.97	0.82	0.71	0.61	0.54	0.47	0.42	
Sb 51	9.9	9.48	8.50	7.22	5.95	4.91	4.10	3.49	3.00	2.27	1.79	1.44	1.18	0.99	0.84	0.72	0.62	0.55	0.48	0.43	
Te 52	10.0	9.57	8.62	7.31	6.03	4.97	4.16	3.54	3.04	2.31	1.81	1.46	1.20	1.00	0.85	0.73	0.63	0.55	0.49	0.44	
P 53	10.1	9.77	8.71	7.39	6.11	5.04	4.22	3.59	3.08	2.34	1.84	1.48	1.22	1.02	0.87	0.74	0.64	0.56	0.50	0.44	
Xe 54	10.2	9.86	8.81	7.49	6.19	5.10	4.27	3.64	3.13	2.38	1.87	1.51	1.24	1.04	0.88	0.76	0.66	0.57	0.51	0.45	
Cs 55	10.4	9.96	8.93	7.57	6.26	5.17	4.33	3.68	3.17	2.41	1.90	1.53	1.26	1.05	0.89	0.77	0.67	0.58	0.52	0.46	
Ba 56	10.5	10.05	9.02	7.66	6.34	5.23	4.39	3.73	3.21	2.45	1.93	1.55	1.28	1.07	0.91	0.78	0.68	0.59	0.52	0.47	

续表

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																			
	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50
La 57	10.6	10.15	9.12	7.75	6.40	5.30	4.44	3.78	3.26	2.48	1.95	1.57	1.30	1.09	0.92	0.79	0.69	0.60	0.53	0.47
Ce 58	10.7	10.24	9.21	7.84	6.49	5.36	4.50	3.83	3.30	2.51	1.98	1.60	1.32	1.10	0.94	0.80	0.70	0.61	0.54	0.48
Pr 59	10.8	10.44	9.31	7.92	6.56	5.42	4.55	3.88	3.34	2.55	2.01	1.62	1.33	1.12	0.95	0.82	0.71	0.62	0.55	0.49
Nd 60	10.9	10.53	9.41	8.01	6.63	5.48	4.60	3.93	3.38	2.58	2.03	1.64	1.35	1.13	0.96	0.83	0.72	0.63	0.56	0.50
Pm 61	11.0	10.63	9.53	8.10	6.70	5.55	4.66	3.97	3.43	2.61	2.06	1.66	1.37	1.15	0.98	0.84	0.73	0.64	0.57	0.50
Sm 62	11.1	10.72	9.62	8.17	6.77	5.61	4.71	4.02	3.47	2.65	2.09	1.69	1.39	1.17	0.99	0.85	0.74	0.65	0.57	0.51
Eu 63	11.2	10.82	9.72	8.25	6.85	5.67	4.77	4.07	3.51	2.68	2.11	1.71	1.41	1.18	1.00	0.86	0.75	0.66	0.58	0.52
Gd 64	11.4	10.92	9.79	8.34	6.91	5.73	4.82	4.11	3.55	2.71	2.14	1.73	1.43	1.20	1.02	0.88	0.76	0.67	0.59	0.53
Tb 65	11.5	11.01	9.88	8.42	6.98	5.79	4.87	4.16	3.59	2.74	2.17	1.75	1.45	1.21	1.03	0.89	0.77	0.68	0.60	0.53
Dy 66	11.6	11.11	9.98	8.50	7.05	5.85	4.92	4.20	3.63	2.78	2.19	1.77	1.47	1.23	1.05	0.90	0.78	0.69	0.61	0.54
Ho 67	11.7	11.20	10.08	8.58	7.12	5.91	4.98	4.25	3.67	2.81	2.22	1.80	1.48	1.25	1.06	0.91	0.79	0.70	0.61	0.55
Er 68	11.8	11.30	10.17	8.66	7.19	5.97	5.03	4.30	3.71	2.84	2.25	1.82	1.50	1.26	1.07	0.92	0.80	0.70	0.62	0.56
Tm 69	11.9	11.49	10.27	8.74	7.26	6.03	5.08	4.34	3.75	2.87	2.27	1.84	1.52	1.28	1.09	0.94	0.81	0.71	0.63	0.56
Kb 70	12.0	11.59	10.36	8.82	7.33	6.09	5.13	4.39	3.79	2.91	2.30	1.86	1.54	1.29	1.10	0.95	0.82	0.72	0.64	0.57
Lu 71	12.1	11.63	10.44	8.90	7.40	6.15	5.18	4.43	3.83	2.94	2.32	1.88	1.56	1.31	1.11	0.96	0.83	0.73	0.65	0.58
Hf 72	12.2	11.78	10.53	8.98	7.46	6.20	5.23	4.48	3.87	2.97	2.35	1.90	1.58	1.32	1.13	0.97	0.84	0.74	0.66	0.58

续表

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																				
	0.00	0.05 +	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	
Ta 73	12.3	11.87	10.63	9.05	7.53	6.26	5.28	4.52	3.91	3.00	2.38	1.93	1.59	1.34	1.14	0.98	0.85	0.75	0.66	0.59	
W 74	12.4	11.97	10.72	9.13	7.59	6.32	5.33	4.56	3.95	3.03	2.40	1.95	1.61	1.35	1.15	0.99	0.86	0.76	0.67	0.60	
Re 75	12.5	12.06	10.79	9.21	7.66	6.36	5.38	4.61	3.99	3.06	2.43	1.97	1.63	1.37	1.17	1.01	0.87	0.77	0.68	0.61	
Os 76	12.6	12.16	10.89	9.29	7.72	6.43	5.43	4.65	4.03	3.09	2.45	1.99	1.65	1.38	1.18	1.02	0.89	0.78	0.69	0.61	
Ir 77	12.7	12.26	10.96	9.36	7.79	6.49	5.48	4.70	4.07	3.12	2.48	2.01	1.66	1.40	1.19	1.03	0.90	0.79	0.70	0.62	
Pt 78	12.8	12.35	11.06	9.44	7.86	6.55	5.53	4.74	4.11	3.16	2.50	2.03	1.68	1.42	1.21	1.04	0.91	0.80	0.70	0.63	
Au 79	12.9	12.45	11.13	9.51	7.92	6.60	5.58	4.78	4.14	3.19	2.53	2.05	1.70	1.43	1.22	1.05	0.92	0.80	0.71	0.64	
Hg 80	13.0	12.54	11.23	9.58	7.98	6.66	5.63	4.83	4.18	3.22	2.55	2.07	1.72	1.45	1.23	1.06	0.93	0.81	0.72	0.64	
Tl 81	13.1	12.64	11.32	9.66	8.05	6.71	5.68	4.87	4.22	3.25	2.58	2.10	1.74	1.46	1.25	1.07	0.94	0.82	0.73	0.65	
Pb 82	13.2	12.69	11.39	9.74	8.11	6.77	5.72	4.91	4.26	3.28	2.60	2.12	1.75	1.48	1.26	1.09	0.95	0.83	0.74	0.66	
Bi 83	13.2	12.75	11.49	9.81	8.18	6.82	5.77	4.95	4.30	3.31	2.63	2.14	1.77	1.49	1.27	1.10	0.96	0.84	0.74	0.66	
Po 84	13.3	12.83	11.56	9.87	8.24	6.88	5.82	4.99	4.33	3.34	2.65	2.16	1.79	1.51	1.28	1.11	0.97	0.85	0.75	0.67	
At 85	13.4	12.93	11.66	9.95	8.30	6.93	5.87	5.04	4.37	3.37	2.68	2.18	1.81	1.52	1.30	1.12	0.98	0.86	0.76	0.68	
Rn 86	13.5	13.02	11.73	10.02	8.36	6.98	5.92	5.08	4.41	3.40	2.70	2.20	1.82	1.54	1.31	1.13	0.99	0.87	0.77	0.69	
Fr 87	13.6	13.12	11.80	10.10	8.42	7.04	5.96	5.12	4.44	3.43	2.73	2.22	1.84	1.55	1.32	1.14	1.00	0.88	0.78	0.69	
Ra 88	13.7	13.22	11.90	10.16	8.49	7.09	6.01	5.16	4.48	3.46	2.75	2.24	1.86	1.56	1.34	1.15	1.01	0.88	0.78	0.70	

续表

元素 Z	$\sin \theta / \lambda / (10 \text{ nm}^{-1})$																				
	0.00	0.05 +	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	
Ac 89	13.8	13.31	11.97	10.24	8.55	7.14	6.06	5.20	4.52	3.49	2.78	2.27	1.87	1.58	1.35	1.16	1.02	0.89	0.79	0.71	
Th 90	13.9	13.41	12.04	10.30	8.61	7.20	6.10	5.24	4.55	3.52	2.80	2.29	1.89	1.59	1.36	1.18	1.03	0.90	0.80	0.71	
Pa 91	14.0	13.50	12.14	10.37	8.67	7.25	6.15	5.28	4.59	3.55	2.82	2.31	1.91	1.61	1.37	1.19	1.04	0.91	0.81	0.72	
U 92	14.1	13.60	12.21	10.45	8.73	7.31	6.19	5.32	4.63	3.58	2.85	2.33	1.93	1.62	1.39	1.20	1.04	0.92	0.82	0.73	
Np 93	14.2	13.69	12.28	10.51	8.79	7.35	6.24	5.37	4.66	3.61	2.87	2.35	1.94	1.64	1.40	1.21	1.05	0.93	0.82	0.73	
Pu 94	14.3	13.77	12.38	10.59	8.85	7.41	6.28	5.41	4.70	3.63	2.90	2.37	1.96	1.65	1.41	1.22	1.06	0.94	0.83	0.74	
Am 95	14.4	13.83	12.45	10.65	8.91	7.46	6.33	5.45	4.74	3.66	2.92	2.39	1.98	1.67	1.43	1.23	1.07	0.95	0.84	0.75	
Cm 96	14.4	13.90	12.52	10.71	8.97	7.51	6.38	5.49	4.77	3.69	2.91	2.41	1.99	1.68	1.44	1.24	1.08	0.95	0.85	0.76	
Bk 97	14.5	13.98	12.59	10.79	9.03	7.56	6.42	5.53	4.81	3.72	2.97	2.43	2.01	1.70	1.45	1.25	1.09	0.96	0.85	0.76	
Cf 98	14.6	14.08	12.69	10.85	9.09	7.61	6.47	5.57	4.84	3.75	2.99	2.45	2.03	1.71	1.46	1.26	1.10	0.97	0.86	0.77	
Es 99	14.7	14.17	12.76	10.92	9.14	7.67	6.51	5.61	4.88	3.78	3.01	2.47	2.04	1.73	1.48	1.28	1.11	0.98	0.87	0.78	
Fm 100	14.8	14.27	12.83	10.99	9.20	7.72	6.56	5.65	4.91	3.81	3.04	2.49	2.06	1.74	1.49	1.29	1.12	0.99	0.88	0.79	
Md 101	14.9	14.37	12.90	11.05	9.26	7.77	6.69	5.69	4.95	3.84	3.06	2.51	2.08	1.75	1.50	1.30	1.13	1.00	0.88	0.79	
No 102	15.0	14.46	12.96	11.12	9.33	7.82	6.64	5.73	4.98	3.87	3.09	2.53	2.10	1.77	1.51	1.31	1.14	1.01	0.89	0.80	
103	15.1	14.56	13.05	11.18	9.37	7.86	6.69	5.76	5.02	3.89	3.11	2.54	2.11	1.78	1.53	1.32	1.15	1.01	0.90	0.80	
104	15.2	14.66	13.12	11.25	9.43	7.91	6.73	5.80	5.05	3.92	3.13	2.56	2.13	1.80	1.54	1.33	1.16	1.02	0.94	0.81	

附录 10 特征 X 射线的波长 和能量表

元素		$K_{\alpha 1}$		$K_{\beta 1}$		$L_{\alpha 1}$		$M_{\alpha 1}$	
Z	符号	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E
4	Be	114.00	0.109						
5	B	67.6	0.183						
6	C	44.7	0.277						
7	N	31.6	0.392						
8	O	23.62	0.525						
9	F	18.32	0.677						
10	Ne	14.61	0.849	14.45	0.858				
11	Na	11.91	1.041	11.58	1.071				
12	Mg	9.89	1.254	9.52	1.032				
13	Al	8.339	1.487	7.96	1.557				
14	Si	7.125	1.740	6.75	1.836				
15	P	6.157	2.014	5.796	2.139				
16	S	5.372	2.308	5.032	2.464				
17	Cl	4.728	2.622	4.403	2.816				
18	Ar	4.192	2.958	3.886	3.191				
19	K	3.741	3.314	3.454	3.590				
20	Ca	3.358	3.692	3.090	4.103				
21	Sc	3.031	4.091	2.780	4.461				
22	Ti	2.749	4.511	2.514	4.932	27.42	0.452		
23	V	2.504	4.952	2.284	5.427	24.25	0.511		
24	Cr	2.290	5.415	2.085	5.947	21.64	0.573		
25	Mn	2.102	5.899	1.910	6.490	19.45	0.637		

续表

元素		$K_{\alpha 1}$		$K_{\beta 1}$		$L_{\alpha 1}$		$M_{\alpha 1}$	
Z	符号	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E
26	Fe	1.936	6.404	1.757	7.058	17.59	0.705		
27	Co	1.789	6.980	1.621	7.649	15.97	0.776		
28	Ni	1.658	7.478	1.500	8.265	14.56	0.852		
29	Cu	1.541	8.048	1.392	8.905	13.34	0.930		
30	Zn	1.435	8.639	1.295	9.572	12.25	1.012		
31	Ga	1.340	9.252	1.208	10.26	11.29	1.098		
32	Ge	1.254	9.886	1.129	10.98	10.44	1.188		
33	As	1.177	10.53	1.057	11.72	9.671	1.282		
34	Se	1.106	11.21	0.992	12.49	8.99	1.379		
35	Br	1.041	11.91	0.933	13.29	8.375	1.480		
36	Kr					7.817	1.586		
37	Rb					7.318	1.694		
38	Sr					6.863	1.807		
39	Y					6.449	1.923		
40	Zr					6.071	2.042		
41	Nb					5.724	2.166		
42	Mo					5.407	2.293		
43	Tc					5.115	2.424		
44	Ru					4.846	2.559		
45	Rh					4.597	2.697		
46	Pd					4.368	2.839		
47	Ag					4.154	2.984		
48	Cd					3.956	3.134		
49	In					3.772	3.287		
50	Sn					3.600	3.444		
51	Sb					3.439	3.605		
52	Te					3.289	3.769		

续表

元素		K _{α1}		K _{β1}		L _{α1}		M _{α1}	
Z	符号	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E
53	I					3.149	3.938		
54	Xe					3.017	4.110		
55	Cs					2.892	4.287		
56	Ba					2.776	4.466		
57	La					2.666	4.651		
58	Ce					2.562	4.840		
59	Pr					2.463	5.034		
60	Nd					2.370	5.230		
61	Pm					2.282	5.433		
62	Sm					2.200	5.636	11.47	1.081
63	Eu					1.212	5.846	10.96	1.131
64	Gd					2.047	6.057	10.46	1.185
65	Tb					1.977	6.273	10.00	1.240
66	Dy					1.909	6.495	9.590	1.293
67	Ho					1.845	6.720	9.200	1.347
68	Er					1.784	6.949	8.820	1.405
69	Tm					1.727	7.180	8.480	1.462
70	Yb					1.672	7.416	8.149	1.521
71	Lu					1.620	7.656	7.840	1.581
72	Hf					1.57	7.899	7.539	1.645
73	Ta					1.522	8.146	7.252	1.710
74	W					1.476	8.398	6.983	1.775
75	Re					1.433	8.653	6.729	1.843
76	Os					1.391	8.912	6.490	1.910
77	Ir					1.351	9.175	6.262	1.980
78	Pt					1.313	9.442	6.047	2.051
79	Au					1.276	9.713	5.840	2.123

续表

元素		$K_{\alpha 1}$		$K_{\beta 1}$		$L_{\alpha 1}$		$M_{\alpha 1}$	
Z	符号	λ	E	λ	E	λ	E	λ	E
80	Hg					1.241	9.989	5.645	2.196
81	Tl					1.207	10.27	5.460	2.271
82	Pb					1.175	10.55	5.286	2.346
83	Bi					1.144	10.84	5.118	2.423
84	Po					1.114	11.13		
85	At					1.085	11.43		
86	Rn					1.057	11.73		
87	Fr					1.030	12.03		
88	Ra					1.005	12.34		
89	Ac					0.9799	12.65		
90	Th					0.956	12.97	4.138	2.996
91	Pa					0.933	13.29	4.022	3.082
92	U					0.911	13.61	3.910	3.171

注:波长 λ 以 $\text{\AA}$ 为单位,能量 E 以 keV 为单位.

附录 11 用于电子能量损失

族 周期	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII		
1	1H 氢 K 14	EELS用: 电子结合能速查表(单位:eV) ○ 本表用于电子能量损失谱的边的确定。 (1)本表是将电子结合能表(附录2.1)中的有关数据简要地列于元素周期表中而成的。 (2)列出的能量只到2 000 eV,从低能量开始依次列出K-P的边。 (3)K-P的各边,从低能量的边开始向高能方向依次列出三个边的能量值。 (4)对于化合物的情况,由于化学位移,边的能量值常常有2~3 eV的位移。 * 转载自ESCA(1967,ALMQVIST & WILSELLS BOKTRYCKERZ AB.)								
2	3 Li 锂 K 55	4 Be 铍 K 111								
3	11 Na 钠 M ₁ L _{2,3} K 1 31 1072 L ₁ 63	12 Mg 镁 M ₁ L _{2,3} K 2 52 1305 L ₁ 89								
4	19 K 钾 M _{2,3} L ₃ 18 294 M ₁ L ₂ 34 297 L ₁ 377	20 Ca 钙 M _{4,5} L ₃ 5 347 M _{2,3} L ₂ 26 350 M ₁ L ₁ 44 438	21 Sc 钪 M _{4,5} L ₃ 7 402 M _{2,3} L ₂ 32 407 M ₁ L ₁ 54 500	22 Ti 钛 M _{4,5} L ₃ 3 455 M _{2,3} L ₂ 34 461 M ₁ L ₁ 59 564	23 V 钒 M _{4,5} L ₃ 2 513 M _{2,3} L ₂ 38 520 M ₁ L ₁ 66 628	24 Cr 铬 M _{4,5} L ₃ 2 575 M _{2,3} L ₂ 43 584 M ₁ L ₁ 74 695	25 Mn 锰 M _{4,5} L ₃ 4 641 M _{2,3} L ₂ 49 652 M ₁ L ₁ 84 769	26 Fe 铁 M _{4,5} L ₃ 6 710 M _{2,3} L ₂ 56 723 M ₁ L ₁ 95 846	27 Co 钴 M _{4,5} L ₃ 3 779 M _{2,3} L ₂ 60 784 M ₁ L ₁ 101 926	
5	37 Rb 铷 N ₃ M ₃ L ₃ 14 111 1806 N ₂ M ₄ L ₂ 15 112 1865 N ₁ M ₃ 30 239	38 Sr 锶 N ₃ M ₃ L ₃ 20 133 1941 N ₁ M ₃ 38 135 M ₃ 269	39 Y 钇 N _{4,5} M ₃ 3 158 N _{2,3} M ₄ 26 160 N ₁ M ₃ 46 301	40 Zr 锆 N _{4,5} M _{4,5} 3 180 N _{2,3} M ₄ 29 183 N ₁ M ₃ 52 331	41 Nb 铌 N _{4,5} M ₃ 4 205 N _{2,3} M ₄ 34 208 N ₁ M ₃ 58 363	42 Mo 钼 N _{4,5} M ₃ 2 227 N _{2,3} M ₄ 35 230 N ₁ M ₃ 62 393	43 Tc 锝 N _{4,5} M ₃ 2 253 N _{2,3} M ₄ 39 257 N ₁ M ₃ 68 425	44 Ru 钌 N _{4,5} M ₃ 2 276 N _{2,3} M ₄ 43 284 N ₁ M ₃ 75 461	45 Rh 铑 N _{4,5} M ₃ 3 307 N _{2,3} M ₄ 48 312 N ₁ M ₃ 81 496	
6	55 Cs 铯 O ₃ N ₅ M ₃ 12 77 726 O ₂ N ₄ M ₄ 13 79 740 O ₁ N ₃ M ₃ 23 162 998	56 Ba 钡 O ₃ N ₅ M ₃ 15 90 781 O ₂ N ₄ M ₄ 17 93 796 O ₁ N ₃ M ₃ 40 180 1063	镧系元素 57 La 71 Lu		72 Hf 铪 O _{4,5} N ₇ M ₅ 7 18 1662 O ₃ N ₆ M ₄ 31 19 1716 O ₂ N ₅ 38 214	73 Ta 钽 O _{4,5} N ₇ M ₅ 6 25 1735 O ₃ N ₆ M ₄ 37 27 1793 O ₂ N ₅ 45 230	74 W 钨 O _{4,5} N ₇ M ₅ 6 34 1810 O ₃ N ₆ M ₄ 37 37 1872 O ₂ N ₅ 47 246	75 Re 铼 O _{4,5} N ₇ M ₅ 4 45 1883 O ₃ N ₆ M ₄ 35 47 1949 O ₂ N ₅ 46 260	76 Os 锇 O _{4,5} N ₇ M ₅ 0 50 1960 O ₃ N ₆ 46 52 O ₂ N ₅ 58 273	77 Ir 铱 O _{4,5} N ₇ 4 60 O ₃ N ₆ 51 63 O ₂ N ₅ 63 295
7	87 Fr 钫 P ₃ O _{4,5} N _{6,7} 13 58 268 P ₁ O ₃ N ₅ 34 140 577 O ₂ N ₄ 182 603	88 Ra 镭 P _{2,3} O _{4,5} N _{6,7} 19 68 299 P ₁ O ₃ N ₅ 44 153 603 O ₂ N ₄ 200 636	镧系元素 89 Ac 103 Lr		57 La 镧 O _{2,3} N _{4,5} M ₃ 15 99 832 O ₁ N ₃ M ₃ 13 192 849 N ₂ M ₃ 206 1124	58 Ce 铈 O _{2,3} N _{6,7} M ₃ 20 1 884 O ₁ N _{4,5} M ₄ 38 117 902 N ₃ M ₃ 208 1186	59 Pr 镨 O _{2,3} N _{6,7} M ₃ 23 2 931 O ₁ N _{4,5} M ₄ 38 114 951 N ₃ M ₃ 218 1243	60 Nd 钕 O _{2,3} N _{5,7} M ₃ 22 2 978 O ₁ N _{4,5} M ₄ 38 118 1000 N ₃ M ₃ 225 1298	61 Pm 钷 O _{2,3} N _{5,7} M ₃ 22 4 1027 O ₁ N _{4,5} M ₄ 38 121 1052 N ₃ M ₃ 237 1337	62 Sm 钐 O _{2,3} N _{5,7} M ₃ 22 7 1081 O ₁ N _{4,5} M ₄ 39 130 1107 N ₃ M ₃ 249 1421
				89 Ac 锕 O _{4,5} N _{6,7} 80 319 O ₃ N ₅ 167 639 O ₂ N ₄ 215 675	90 Th 钍 P _{4,5} O ₅ N ₇ 2 88 335 P ₃ O ₄ N ₆ 43 95 344 P ₂ O ₃ N ₅ 49 182 677	91 Pa 镤 O _{2,6} N ₇ 94 360 O _{2,3} N ₆ 223 371 O ₂ N ₅ 310 708	92 U 铀 P _{4,5} O ₅ N ₇ 4 96 381 P ₃ O ₄ N ₆ 33 103 392 P ₂ O ₃ N ₅ 43 195 738	93 Np 镎 O ₅ N ₇ 101 404 O ₄ N ₆ 109 415 O ₃ N ₅ 206 773	94 Pu 钚 O ₅ N ₇ 105 422 O ₄ N ₆ 116 801 O ₃ N ₅ 212 849	

谱的电子结合能表 (EELS)

		I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0
									2 He 氦 K 25
元素符号 原子序数 元素名称 边 结合能(eV)									
		5 B 硼 $L_{2,3}$ K 5 118	6 C 碳 $L_{2,3}$ K 7 284	7 N 氮 $L_{2,3}$ K 9 399	8 O 氧 $L_{2,3}$ K 7 532 L_1 24	9 F 氟 $L_{2,3}$ K 9 686 L_1 31	10 Ne 氖 $L_{2,3}$ K 18 867 L_1 45		
		13 Al 铝 M_1 $L_{2,3}$ K 1 73 1560 L_2 74 L_1 118	14 Si 硅 $M_{2,3}$ L_3 K 3 99 1839 M_1 L_2 8 100 L_1 149	15 P 磷 $M_{2,3}$ L_3 10 135 M_1 L_2 16 136 L_1 189	16 S 硫 $M_{2,3}$ L_3 8 164 M_1 L_2 16 165 L_1 229	17 Cl 氯 $M_{2,3}$ L_2 7 200 M_1 L_2 18 202 L_1 270	18 Ar 氩 $M_{2,3}$ L_3 12 245 M_1 L_2 25 247 L_1 320		
28 Ni 镍 $M_{4,5}$ L_2 4 855 $M_{2,3}$ L_3 68 872 M_2 L_1 112 1008	29 Cu 铜 $M_{4,5}$ L_1 2 931 $M_{2,3}$ L_2 74 951 M_2 L_1 120 1096	30 Zn 锌 $M_{4,5}$ L_3 9 1021 $M_{2,3}$ L_2 87 1044 M_2 L_1 137 1194	31 Ga 镓 $N_{2,3}$ $M_{4,5}$ L_3 1 18 1116 M_3 L_2 103 1143 M_2 L_1 107 1298	32 Ge 锗 $N_{2,3}$ $M_{4,5}$ L_3 3 29 1217 M_3 L_2 122 1249 M_2 L_1 129 1414	33 As 砷 $N_{2,3}$ $M_{4,5}$ L_3 3 41 1323 M_3 L_2 141 1359 M_2 L_1 147 1527	34 Se 硒 $N_{2,3}$ M_5 L_3 6 57 1436 M_5 L_2 162 1476 M_3 L_1 168 1654	35 Br 溴 $N_{2,3}$ M_5 L_3 5 69 1551 N_1 M_4 L_2 27 70 1597 M_3 L_1 182 1783	36 Kr 氪 $N_{2,3}$ $M_{4,5}$ L_3 11 89 1675 N_1 M_4 L_2 24 214 1727 M_3 L_1 223 1921	
46 Pd 钯 $N_{4,5}$ M_5 1 335 $N_{2,3}$ M_4 51 340 N_1 M_3 86 531	47 Ag 银 $N_{4,5}$ M_4 3 367 N_3 M_4 56 373 N_2 M_3 62 571	48 Cd 镉 $O_{2,3}$ $N_{4,5}$ M_5 2 9 404 $N_{2,3}$ M_4 67 411 N_1 M_3 108 617	49 In 铟 $O_{2,3}$ $N_{4,5}$ M_5 1 16 443 $N_{2,3}$ M_4 77 451 N_1 M_3 122 664	50 Sn 锡 $O_{2,3}$ $N_{4,5}$ M_5 1 24 485 O_1 $N_{2,3}$ M_4 1 89 494 N_1 M_3 137 715	51 Sb 锑 $O_{2,3}$ $N_{4,5}$ M_5 2 32 528 O_1 $N_{2,3}$ M_4 7 99 537 N_1 M_3 152 766	52 Te 碲 $O_{2,3}$ $N_{4,5}$ M_5 2 40 572 O_1 $N_{2,3}$ M_4 12 110 582 N_1 M_3 168 819	52 I 碘 $O_{2,3}$ $N_{4,5}$ M_5 3 50 620 O_1 $N_{2,3}$ M_4 14 123 631 N_1 M_3 186 875	54 Xe 氙 $O_{2,3}$ $N_{4,5}$ M_5 7 63 672 O_1 $N_{2,3}$ M_4 18 147 685 N_1 M_3 208 937	
78 Pt 铂 $O_{4,5}$ N_7 2 70 O_3 N_6 51 74 O_2 N_5 66 314	79 Au 金 $O_{4,5}$ N_7 3 83 O_3 N_6 54 87 O_2 N_5 72 334	80 Hg 汞 $O_{4,5}$ N_7 7 99 O_3 N_6 58 103 O_2 N_5 81 360	81 Tl 铊 O_5 N_7 13 118 O_4 N_6 16 122 O_3 N_5 76 386	82 Pb 铅 $P_{2,3}$ O_5 N_7 1 20 138 P_1 O_4 N_6 3 22 143 O_3 N_5 86 413	83 Bi 铋 $P_{2,3}$ O_5 N_7 3 25 158 P_1 O_4 N_6 8 27 163 O_3 N_5 93 440	84 Po 钋 $P_{2,3}$ $O_{4,5}$ $N_{6,7}$ 5 31 184 P_1 O_3 N_5 12 104 473 O_2 N_4 132 500	85 At 砹 $P_{2,3}$ $O_{4,5}$ $N_{6,7}$ 8 40 210 P_1 O_3 N_5 18 115 507 O_2 N_4 148 533	86 Rn 氡 $P_{2,3}$ $O_{4,5}$ $N_{6,7}$ 11 48 238 P_1 O_3 N_5 26 127 541 O_2 N_4 164 567	
63 Eu 铕 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_3 22 0 1131 O_1 N_5 M_4 32 134 1161 N_3 M_2 257 1481	64 Gd 钆 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_4 21 0 1186 O_1 $N_{4,5}$ M_4 36 141 1218 N_3 M_2 271 1544	65 Tb 铽 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_3 21 3 1242 O_1 $N_{4,5}$ M_4 36 148 1276 N_3 M_2 286 1612	66 Dy 镝 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_4 26 4 1295 O_1 $N_{4,5}$ M_4 63 154 1332 N_3 M_2 293 1676	67 Ho 钬 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_3 20 4 1351 O_1 $N_{4,5}$ M_4 51 161 1391 N_3 M_2 306 1741	68 Er 铒 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_5 29 4 1409 O_1 N_5 M_4 60 168 1453 N_4 M_3 177 1812	69 Tm 铥 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_5 32 5 1468 O_1 $N_{4,5}$ N_4 53 180 1515 N_3 M_2 337 1885	70 Yb 镱 $O_{2,3}$ $N_{6,7}$ M_5 23 6 1527 O_1 N_5 M_4 53 184 1576 N_4 M_3 197 1949	71 Lu 镥 $O_{4,5}$ $N_{6,7}$ N_5 5 7 1589 $O_{2,3}$ N_5 N_4 28 195 1640 O_1 N_4 57 205	
95 Am 镅 O_5 $N_{6,7}$ 103 440 O_4 N_5 116 828 O_3 N_4 220 879	96 Cm 锔	97 Bk 锫	98 Cf 锎	99 Es 镅	100 Fm 钔	101 Md 镨	102 No 锘	103 Lr 铹	

附录 12 分析电子显微术的 有关计算机软件

最近的微型计算机(PC)的处理能力已有惊人的发展,性能方面与以前的小型计算机和 workstation 计算机(EWS)已经可以媲美,并且价格低,供应量大.以前,分析电子显微镜的数据处理和分析都是使用具有专用数据处理单元的计算机.现在,微型计算机已被广泛用于数据处理.这里,介绍供分析电子显微镜进行数据处理的有关软件.

1. 软件的分类

为方便起见,软件可以大致分为如下 3 类.

1.1 计算·模拟软件

输入物质的名称、拍摄和分析条件,按某个计算公式或模型输出计算结果.用于实验前结果的预测,与实验结果比较和数据评价.

1.2 数据分析·图像处理软件

输入实验结果(图像或谱的数据),按照指定的运算处理,输出计算结果.用于从实验结果抽出特定的信息,使之图像化.

1.3 设备控制软件

控制设备(TEM 和分析装置)的软件.如果输入拍摄、分析条件,那么,为实现这个条件的信号就送入设备,设备就按这些条件运转.一直运行到收集实验数据,还可能扩展到使设备自动运转.

2. 软件简要介绍

下表中列出了市场销售的主要软件.它们的名称和简要情况介绍如下:(M):Macintosh 版、(W):Windows 版.

2.1 计算·模拟软件

Desktop Microscopist(M)

可进行电子衍射、会聚束电子衍射花样的计算.也可以在输入电子衍射花样后解析电子衍射花样.

出版公司:Virtual Laboratories

Electron Flight simulator(W)

根据蒙特卡罗模拟,求入射到试样中电子散射的轨迹.也可以计算试样产生的特征 X 射线谱.

可用于微型计算机的分析、图像处理软件一览表

(M): Macintosh 版 (W): Windows 版

(1) 计算·模拟	(2) 数据分析·图像处理	(3) 设备控制
Desktop Microscopist(M) ^①	Adobe Photoshop(M)(W)	Auto Adjust System(W)
Electron Flight simulator(W)	analy SIS(W)	Digi Scan(M)
Mac Tempas(M)	CRISP(W)	Digital Micrograph(M) ^②
Mss Win32(W)	Desktop Microscopist(M) ^①	Drift Correction System(W)
	DIFPACK(M)	ECL
	Digital Micrograph(M) ^②	EL/P(M) ^②
	ELD(W)	HREM(M)
	EL/P(M) ^②	TEM Auto Tune(M)
	Image Gauge(W)(W)	
	Image-Pro Plus(M)(W)	
	L Process(M)	
	NIH Image(M)(W)	
	Noesys(スハイグラス)(M)(W)	
	SEMPER(W)	
	Tri Merge(W)	
	Tri View(W)	
	Ultimage(M)	

① (1)和(2)是对应的软件:

② (2)和(3)是对应的软件.

出版公司: Small World

(E-mail: dchernoff@aol.com)

Mac Tempas(M)

按照多层法计算高分辨电子显微像和电子衍射花样.

出版公司: Total Resolution

<http://www.totalresolution.com/>

Mss Win32(W)

按照多层法计算高分辨电子显微像和电子衍射花样的计算.

出版公司: 日本电子株式会社

2.2 数据分析·图像处理软件

Adobe Photoshop(M)(W)

通用图像处理和绘图软件,具有很多功能,应用范围很广.

出版公司:Adobe 系统公司

analySIS(M)

是 TEM 用的图像处理软件,可以进行三维图像分析、傅里叶变换(FFT)、图像运算等图像处理.

出版公司:Soft - Imaging System GmbH

CRISP(W)

输入 TEM 像,进行傅里叶变换(FFT)等的图像处理和晶体结构分析.

出版公司:Calidris

DIFPACK(M)

与 Digital Micrograph 软件组合起来使用,输入电子衍射花样,就可进行电子衍射分析.

出版公司:Gatan Inc.

Digital Micrograph(M)

可进行慢扫描(SS) - CCD 摄像机和像过滤器(GIF)的控制,以及 TEM 像的解析和图像处理.

出版公司:Gatan Inc.

ELD(W)

与 CRISP 软件组合起来使用,输入电子衍射花样,就能进行指标化等的电子衍射解析和晶体结构的分析.

EL/P(M)

EELS 谱仪的控制和 EELS 数据的分析.

出版公司:Gatan Inc.

Image Gauge(M)(W)

可进行成像板图像的显示、图像处理、打印等.

出版公司:富士胶片株式会社

Image-Pro Plus(M)(W)

是通用图像测量分析软件,可以进行傅里叶变换(FFT)、空间过滤处理、颗粒分析等.

出版公司:Planetron Inc.

L Process(M)(W)

与 Image Gauge 软件组合,可以进行傅里叶变换(FFT)、图像运算等的图像处理.

出版公司:富士胶片株式会社

NIH Image(M)(W)

用 NIH 做成的通用图像处理软件,也可以进行颗粒分析.

用下列地址可以下载免费软件:

<http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>

Noesys(M)(W)

通用图像测量分析软件,可以进行傅里叶变换(FFT)、可以实现高到 7 维数据的图像化处理等.

出版公司:Fortner Research 公司

SEMPER(W)

是用于 TEM 的图像处理软件,可以进行傅里叶变换(FFT)、图像运算等的图像处理和颗粒分析.

出版公司:Synoptics 公司

TriMerge(W)

将连续倾斜试样得到的一系列电子衍射花样输入进去,建立试样的三维结构.

出版公司:Calidris

TriView(W)

显示用 TriMerge 软件建立的三维结构.

出版公司:Calidris

Ultimage(M)

通用图像测量分析和颗粒分析软件,在科学测量分析领域中已广泛使用.

出版公司:GRAFTEK 公司

2.3 控制软件

Auto Adjust System(W)

可以对 TV 摄像机拍摄的非晶高分辨电子显微像进行傅里叶(FFT)变换,分析像散的值和聚焦值,进行 TEM 的合轴调整、消像散、聚焦控制.也可以进行无彗形像差轴的调整.

出版公司:日本电子株式会社

Digi Scan(M)

是控制 TEM(STEM)的扫描像观察装置的扫描系统软件.用数字扫描来拍摄 STEM 像.能将 STEM 像自动收入到 Digital Micrograph 软件中.

出版公司:Gatan Inc.

Drift Correction System(W)

控制装入 TEM 的试样台的压电单元,一边用 TV 摄像机监视 TEM 像,一边自动修正试样的漂移,也能高精度地使试样微动.

出版公司:日本电子株式会社

ECL

是日本电子株式会社生产的 TEM 的控制软件.可以用 TEM 内装的计算机或通用微型计算机(用 RS-232C 连接)进行 TEM 的控制.因为几乎可以控制所有的操作,所以,可以扩展到遥控和自动运转等操作中.

出版公司:日本电子株式会社

HREM(M)

可以对慢扫描(SS)-CCD 摄像机拍摄的非晶高分辨电子显微像进行傅里叶变换(FFT),测量像散的大小和聚焦值,进行电子显微镜的合轴对中调整、消像散和聚焦.

出版公司:Gatan Inc.

TEM Auto Tune(M)

可以控制 TEM 的偏转系统、启动像颤动功能、从慢扫描(SS)-CCD 摄像机拍摄的像确定正焦点,并控制聚焦.

出版公司:Gatan Inc.

以上,列举了最近比较常用的数据处理和控制软件.

我们认为,以后这些软件还会被改进,或被新的软件代替.关于软件的情况,可以从国际互联网上获得新的信息^[1].虽然市场销售的软件买来就可以用,比较省事,但是,它缺乏针对性和特点.在这种情况下,可以按照研究的目的,自己制作基于数字数据的软件.

附录出处说明

附录 1,2,3,6: 进藤 大辅,平贺 贤二. 刘安生,译. 材料评价的高分辨电子显微方法[M]. 北京:冶金工业出版社,1998

附录 4,10: 周玉,武高辉. 材料分析测试技术——材料 X 射线衍射与电子显微分析[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998

附录 5: 黄孝瑛,候耀永,李理. 电子衍射分析原理与图谱[M]. 济南:山东科学技术出版社,2000

附录 7: 立方晶系极射投影图取自 Materials Science and Metallurgy, Part II, Part II A and Part II B, Course C6: Crystallography, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge; 六方晶系晶面和晶向极射投影图由清华大学张文征教授的博士生杨小鹏提供.

附录 8: Warrington D H, Bufalini P. , The coincidence site lattice and grain boundaries[J]. Scripta Metall. ,1971,5:771

附录 9: 黄孝瑛. 电子显微镜图像分析原理和应用[M]. 北京:宇航出版社,1989

附录 11,12: 进藤 大辅,及川 哲夫. 刘安生,译. 材料评价的分析电子显微方法[M]. 北京:冶金工业出版社,2001

思考题与练习题

第一章

1. 计算在 500 V 和 100 kV 电压下电子的波长和相对论校正因子引入后的修正值.
2. 电磁透镜和光学薄透镜的异同点.
3. 电磁透镜的像差是怎样产生的, 如何消除和减小像差.
4. 场发射枪发射电子的原理和特点.
5. 透射电子显微镜配置慢扫描 CCD 来记录图像的优点.
6. 在透射电子显微镜中如何实现变倍和成像到衍射方式的转换.

第二章

1. 四种常见复型的优缺点.
2. 金属块体制成薄膜样品的一般步骤.
3. 无机非金属块体制成薄膜的一般步骤.
4. 聚焦离子束方法制备薄膜样品的原理和特点.

第三章

1. 推导 $K' - K = g$ 与布拉格公式的等价性.
2. 计算面心立方点阵和底心四方点阵的结构因子, 说明衍射条件, 并分别画出它们所对应的倒易点阵.
3. 计算 NaCl 的结构因子, 说明衍射晶面的条件, NaCl 晶胞的原子位置如下:
Na: $0\ 0\ 0, 1/2\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 1/2$;
Cl: $1/2\ 1/2\ 1/2, 0\ 0\ 1/2, 0\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 0$.
4. 选区电子衍射的原理和操作步骤.
5. 标定淬火配分钢中残余奥氏体 (FCC) 和马氏体 (BCC) 的复合电子衍射花样 (图 1), 确定它们的取向关系.
6. 图 2 是 Fe-Mn-Si 合金中的应力诱发 HCP ϵ 马氏体和母相 FCC 奥氏体具有以下取向关系的衍射花样: $\langle \bar{1}10 \rangle_{\gamma} // \langle 1\ \bar{1}20 \rangle_{\epsilon}, \{111\}_{\gamma} //$

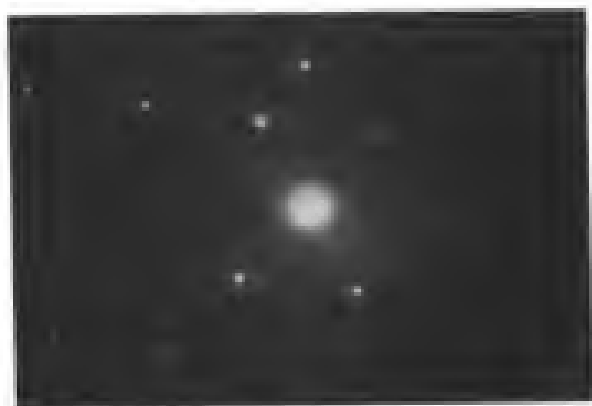


图 1

$[0001]_H$, HCP ϵ 马氏体中层错引起了衍射斑点的位移, 根据位移计算 ϵ 马氏体中的层错概率。



图 2

7. 层错引起 TWIP 钢中奥氏体 (FCC) 衍射花样中的斑点位移, 标定图 3 中的奥氏体 $\langle 110 \rangle$ 晶带衍射花样, 根据斑点的位移计算层错概率。

8. 体心立方正点阵所对应的是面心立方倒易点阵, 绕该倒易点阵中的 200 点列系统倾转可分别得到 $(001)_h^*$, $(013)_h^*$, $(012)_h^*$ 和 $(011)_h^*$, 画出这些零层倒易平面 (注意指数化的自恰性), 并根据这些倒易平面重构 $(100)_h^*$ 零层倒易平面。

9. 标定图 4 中马氏体的孪晶花样。

10. 确定图 5 中体心立方晶体 $[012]$ 晶带中高阶劳厄斑点 (中间小圆圈) 的指数。

11. 确定图 6 中面心立方晶体 $[111]$ 晶带中高阶劳厄斑点 (中间小圆圈) 的指数。

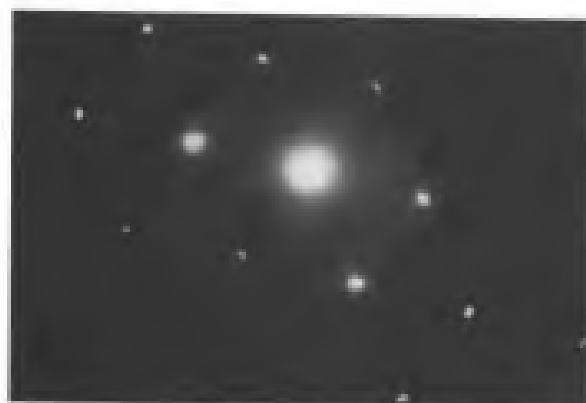


图 3



图 4

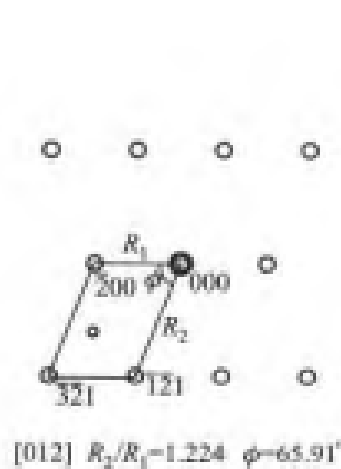


图 5

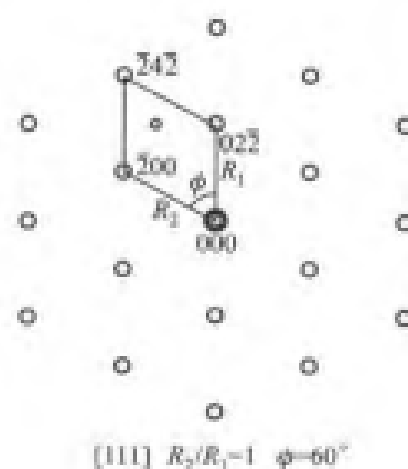


图 6

12. 计算 FeCo 有序体心立方结构 (CsCl 结构) 的结构因子 (F_{hkl}), 说明衍射条件. 标定图 7 所示的该合金电子衍射花样.

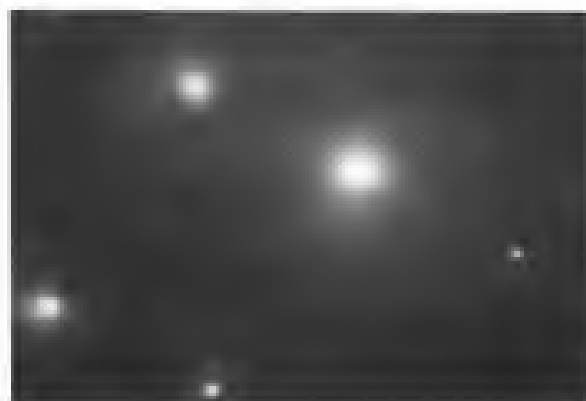


图 7

13. 画出体心立方晶体的 $[011]_{\text{基体}} // [0\bar{1}\bar{1}]_{\text{孪晶}}$ 电子衍射花样和产生二次衍射后的可能电子衍射花样.

14. 根据图 8 中 Mn-Cu 合金的电子衍射花样, 计算调幅波长.



图 8

15. 排出 15R 的堆垛顺序, 并用 Жданов 方法表示.

16. 图 9 示出面心立方晶体 (α -MnS) 的菊池花样示意图, 已知三个菊池线对的间距分别为 $r_1 = 13.2 \text{ nm}$, $r_2 = 17.7 \text{ nm}$, $r_3 = 19 \text{ nm}$. 三组平行线夹角分别为 $\alpha_1 = 56.7^\circ$, $\alpha_2 = 104^\circ$, $\alpha_3 = 19.3^\circ$. 已知相机常数 $K = 2.05 \text{ mm} \cdot \text{nm}$, 试标定该菊池花样.

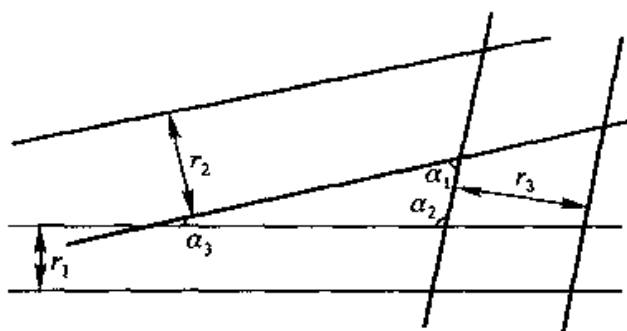


图 9

第四章

1. 钢中奥氏体(γ)转变为马氏体(α)的 K-S 关系为 $\{\bar{1}10\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma}$, $\langle 111 \rangle_{\alpha} // \langle 10\bar{1} \rangle_{\gamma}$.

(1) 已知奥氏体的点阵常数 $a_{\gamma} = 0.3585 \text{ nm}$, 马氏体的点阵常数 $a_{\alpha} = 0.2866 \text{ nm}$ (近似为体心立方), 求具有 $(011)_{\alpha} // (111)_{\gamma}$, $[11\bar{1}]_{\alpha} // [10\bar{1}]_{\gamma}$ 取向关系的转换矩阵 $B = [h']^{-1}[D][h]$.

(2) 用所求出的转换矩阵计算奥氏体 $[0\bar{1}1]$ 晶带轴对应的马氏体晶带轴, $(111)_{\gamma}$ 衍射斑点对应的马氏体衍射斑点, 检验它们是否满足 K-S 关系. 如果不满足, 求出两者夹角的误差.

2. ϵ 氮化合物是六方超点阵, 有两种方法描述之. 一种是以铁原子为基的密排六方结构 (HCP); 另一种是以氮原子为基的六方超点阵 (HS). 利用书中给出的转换矩阵计算 $B = [\bar{1}100]$ (HCP) 晶带轴所对应的 HS 晶带轴以及 HCP (110) 晶面所对应的 HS 晶面.

3. 计算面心立方点阵和菱形点阵之间的晶面和晶向之间的转换矩阵.

4. 计算面心立方点阵和六方点阵之间的晶面和晶向之间的转换矩阵.

5. 画出面心立方双晶 $(1\bar{1}0)$ 晶面旋转 70.53° 的重位点阵单胞, 由此求出重位点阵参数 Σ 的值.

6. 根据书中 (4.45) 式编写相应的程序, 计算立方晶体重位点阵参数 $\Sigma = 27$, 旋转轴分别为 $[210]$ 时的旋转角 θ 和 CSL 矩阵.

7. 计算面心立方晶体 $[001]$ 晶带轴孪晶斑点的位置, 已知孪晶面为 (111) ,

- (1) 求孪晶斑点 $(\bar{2}20)_r$ 与 $(20\bar{4})_r$ 分别与基体哪个斑点重合;
- (2) 证明 FCC[001] 晶带中是否存在由孪晶引起的额外斑点.
8. 画出密排六方 $[11\bar{2}0]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 方向和体心立方 $[111]$ 、 $[11\bar{1}]$ 方向, 并说明它们是直线型原子排列还是之字型原子排列方式.
9. 若以晶体点阵中的 b 轴为 x 轴, 求当 b 轴分别为 2、4、3、6 次旋转轴时的转换矩阵. 如果是 c 轴为 x 轴, 写出相应的转换矩阵.
10. 用极射赤面投射的方法画出二次反演轴分别为 x 、 y 、 z 方向的对称图以及与之等价的镜面.
11. 说明点群 422 中独立对称元素, 并求出它的转换矩阵.
12. 求出 $\bar{3}$ 、 $\bar{6}$ 的转换矩阵.
13. 图 10 给出空间群 $Cmm2$ 的等效点分布图,
 - (1) 画出对应的对称元素分布图;
 - (2) 写出一般等效点系和特殊等效点系的等效点坐标.

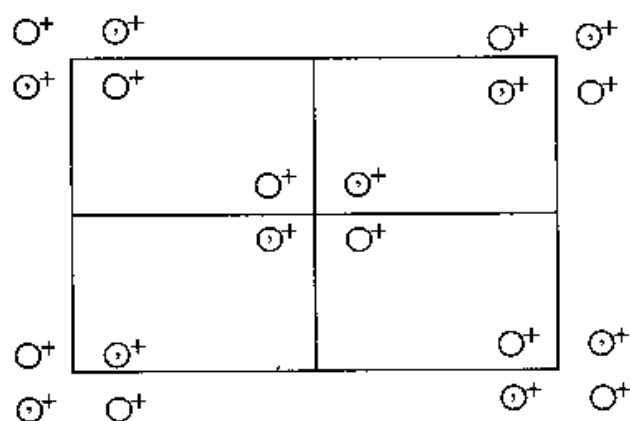


图 10

14. 若金刚石结构中的某 d 滑移为 $\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$, 计算 $(0kl)$ 指数的衍射条件.

第五章

1. 三种电子像衬度的原理及成像方式.
2. 样品中有两个倾斜层错, 如图 11 所示, B-B 层错内为内禀层错 ($\alpha = -2\pi/3$), W-W 为外禀层错 ($\alpha = +2\pi/3$), 试说明重叠层错可能的衬度.
3. 说明明场、中心暗场和 $g/3g$ 弱束暗场的成像方式和画出它们的

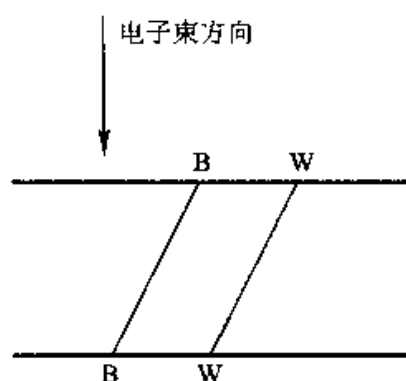


图 11

中心斑点和衍射斑点在荧光屏上的相对位置。

4. 区分孪晶界条纹和笔直的晶界、相界条纹的方法。

5. 区分细小的弯曲消光条纹和位错线的方法。

6. 试样中有一平行于其表面的层错, 从上表面至层错的厚度 $t_1 = \frac{1}{s}$

(s 为偏离矢量大小), 从层错面至试样下表面的厚度 $t_2 = \frac{1}{2s}$, 分别画出

$\alpha = -\frac{2}{3}\pi$ 和 $\alpha = +\frac{2}{3}\pi$ 时 $A-\phi$ 图。

7. 在面心立方晶体的 $(1\bar{1}1)$ 面上有一个 $\frac{a}{2}[101]$ 全位错分解为两个扩展位错夹一层错, 扩展位错分别为 $\frac{a}{6}[\bar{2}\bar{1}1] + \frac{a}{6}[\bar{1}12]$,

(1) 试用 $\{200\}$, $\{111\}$ 和 $\{220\}$ 每种类型中各一个操作反射 g 来确定层错和不全位错的性质。(列表并用图示各种情况的衍射衬度像)

(2) 若该晶体的层错能很高, 分解的两个不全位错间距很窄, 小于 10 nm, 故必须用弱束暗场成像来鉴别。请画出 $g = 202$ 双束条件下, $g/3g$ 衍射斑点对应于双束时的位置。

8. 图 12(a)、(b) 分别为 Fe-Mn-Al-Si 钢中层错的明场和中心暗场像,

(1) 说明该层错是内禀层错还是外禀层错;

(2) 标出该层错在晶体中的倾斜方向, 即确定层错的首条纹和末条纹。

9. 鉴别位错双像、位错偶和超点阵位错的方法。

10. 用布洛赫波方法解释倾斜层错的衬度特征。

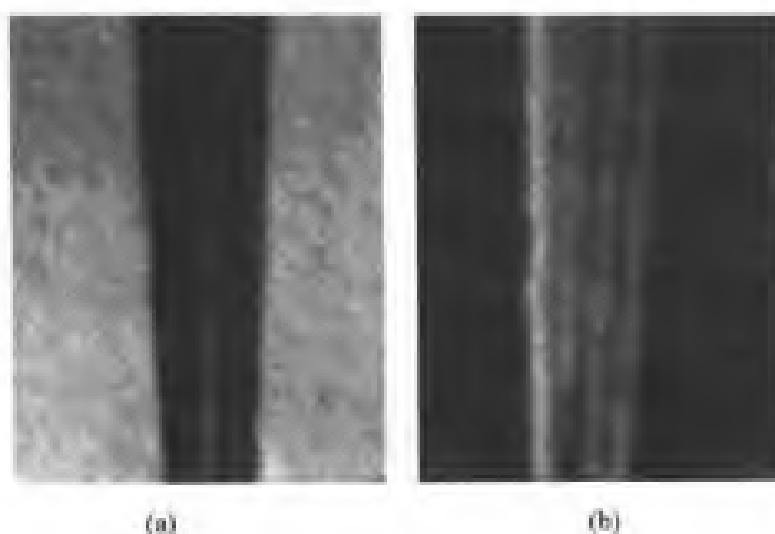


图 12

11. 简述缺陷晶体衍射像的计算机模拟参数获得的方法。
12. 计算在 100 kV 加速电压下 Al(111) 和 (220) 晶面的 ξ_g . (Al 的点阵常数: 0.404 1 nm).
13. 根据公式 $s = 2|g|(\Delta x_1/x)\theta_0$ 和图 13 所示的菊池线 (100 kV Al 的 111 反射),
 - (1) 计算偏离参数 s_g ;
 - (2) 推导 s 与 Δx_2 的关系, 并由此计算 s .

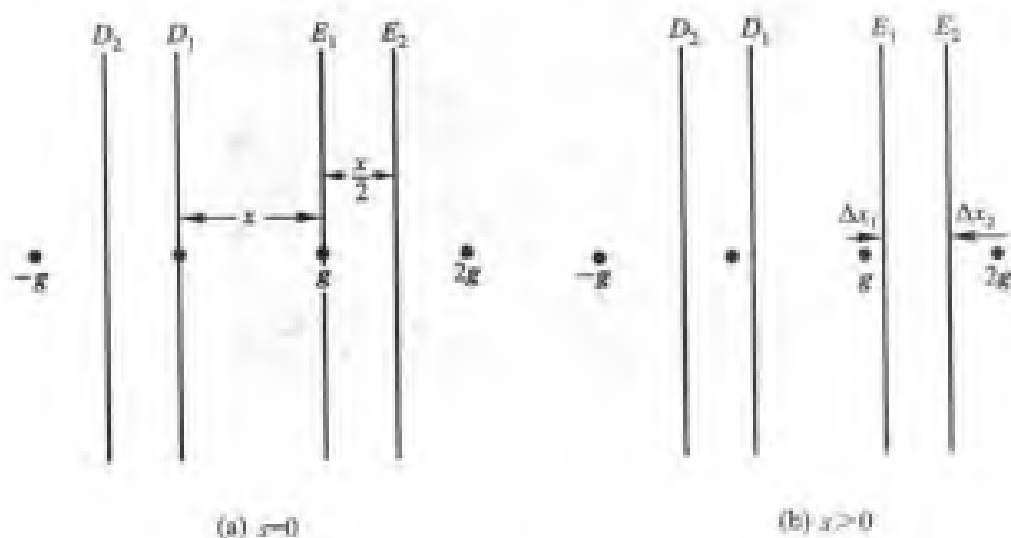


图 13

第六章

1. 为什么高分辨像通常在弱相近体近似和谢尔策欠焦条件下拍摄?
2. 图 14 是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导氧化物沿 $[010]$ 方向在谢尔策欠焦条件下拍摄的高分辨像,样品的厚度小于 5 nm,根据给出的该氧化物 $[010]$ 方向的原子投影图,在高分辨像中确定 Cu、Ba、Y、O 原子所对应的位置,并说明理由。

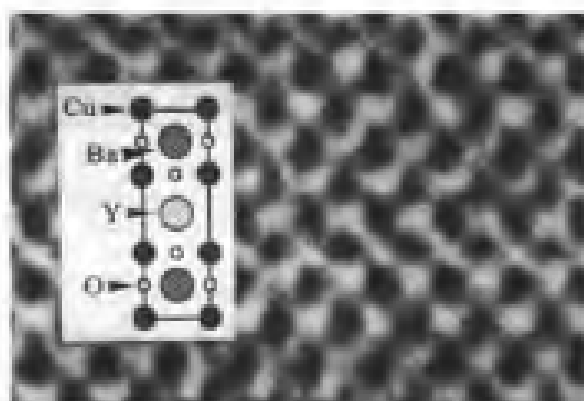


图 14

3. 根据纯铝双束条件下的零阶会聚束电子衍射花样中的 K-M 条纹(图 15),计算样品的厚度。

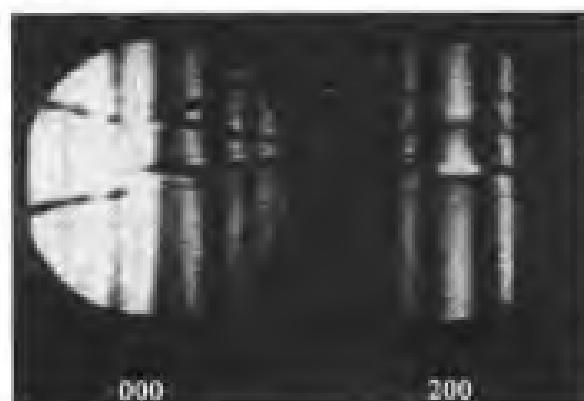


图 15

4. 图 16(a)、(b)分别是不锈钢 $[100]$ 带轴全图及相应明场圆盘,
 - (1) 确定全图和明场圆盘的对称性;
 - (2) 由不锈钢 $[110]$ 和 $[111]$ 带轴全图及相应明场圆盘获得对称性

分别是 2 mm 和 3 m, 结合 (a) 的结果确定晶体的点群。

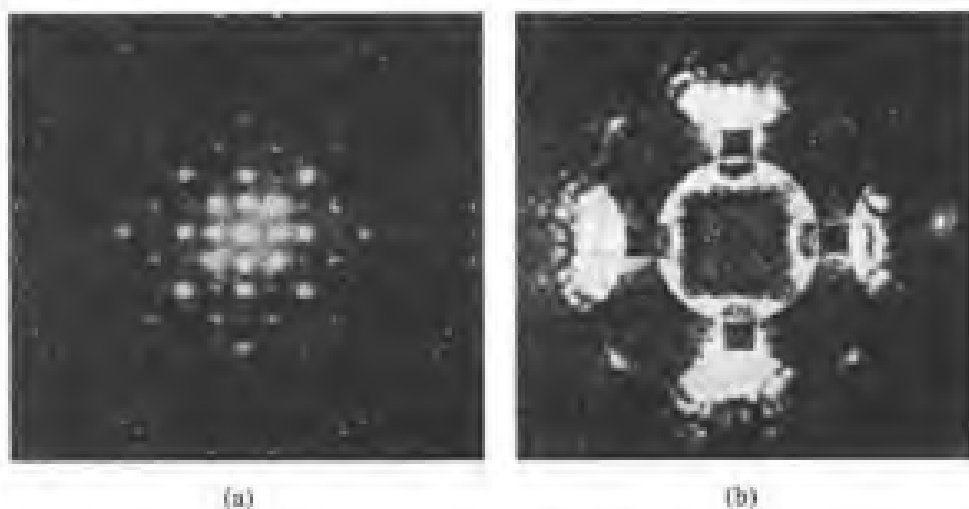


图 16

5. 氧的 $K_{\alpha 1}$ 的特征 X 射线波长为 $23.62\text{\AA}$, 铁和铬的 $L_{\alpha 1}$ 特征 X 射线波长分别为 $17.59\text{\AA}$ 和 $21.64\text{\AA}$,

- (1) 分别计算它们所对应的能量 (keV 单位);
- (2) 用锂漂移硅半导体固体探测器能否鉴别出氧 $K_{\alpha 1}$ 与铁 $L_{\alpha 1}$ 及铬的 $L_{\alpha 1}$ 的峰。

6. 图 17 是样品的电子能量损失谱,

- (1) 标出元素的 K 边, 确定样品是什么元素组合的合金;
- (2) 说明图中用箭头指出的是什么峰。

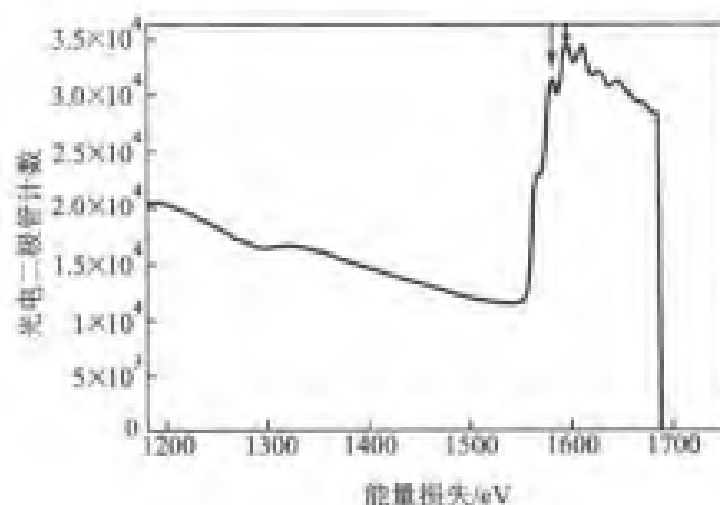


图 17