

The background of the book cover is a repeating green geometric pattern. It consists of a grid of squares, each containing a smaller square with a diagonal line from the top-left to the bottom-right. The spaces between these lines form a complex, interlocking pattern of triangles and squares.

# 材料结构 电子显微分析

刘文西 黄孝瑛 陈玉如 著

天津大学出版社

# 材料结构电子显微分析

刘文西 黄孝瑛 陈玉如 著

天津大学出版社

## 内 容 提 要

本书主要论述了透射电镜在材料科学方面的应用，同时扼要地介绍了晶体学和表面结构分析原理和方法。书中原理阐述特别注意物理图象的说明。计算方法简捷并附以例题，易于理解，比较实用。

本书为材料专业的研究生教材，也可作为固体物理、晶体化学、地学矿物、金属物理和材料工程等方面科技人员和高校师生的参考书。

### 材料结构电子显微分析

刘文西 黄孝瑛 陈玉如 著

\*

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省邮电印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

\*

开本：850×1168 毫米1/32 印张：15 7/8，字数：437千字 插页：15

1989年12月第一版 1989年12月第一次印刷

印数：1—2800

ISBN 7-5618-0179-3

O·22

定价：4.40元

## 序 言

目前透射电子显微镜技术在材料研究的各个领域得到广泛的应用，它已成为揭露材料微观结构与其性能相互联系的重要研究手段。翻开任何一本有关近代材料学的书刊，几乎总会看到透射电镜照片或有关显微结构的内容。电子显微分析不再只是电镜工作者的事，它已成为广大材料工作者迫切希望了解的知识 and 应当具备的技能。

当前材料工作者很需要有关透射电镜方面比较实用的书，以帮助解决诸如怎么计算电子衍射谱，怎么分析电镜照片等这类经常遇到的问题。针对这些问题我们曾先后给材料专业的研究生讲过课。1986年夏，中国电镜学会在天津大学举办了电子衍射谱和衍射图像分析研讨会。这些内容曾编成讲义，在会上作了介绍，引起了与会者的浓厚兴趣，并希望正式出版，方便读者。为此我们在原讲义基础上，补充了晶体学和表面结构分析等内容，写成了这本书。这里需要指出的是，我们根据自己的体会和理解，对若干传统内容作了重新处理。应当说，这只是一种尝试，未必妥当，疏漏之处在所难免，诚恳地欢迎批评指正，以便再版时予以改正。

在成书和出版过程中得到郭可信、柯俊、李金镗、陈复民、王仁卉诸位教授的鼓励与指正，在此表示衷心的感谢。

作者

一九八八年十月

# 目 录

<b>第一章 晶体的布喇菲胞和点群</b> .....	( 1 )
§ 1-1 引言 .....	( 1 )
§ 1-2 点阵 .....	( 1 )
§ 1-3 布喇菲胞 .....	( 6 )
§ 1-4 晶面和晶向 .....	( 10 )
§ 1-5 晶体外形的对称性 .....	( 14 )
§ 1-6 点群 .....	( 21 )
§ 1-7 对称操作的数学表示 .....	( 30 )
§ 1-8 群的定义及性质 .....	( 33 )
参考文献.....	( 35 )
<b>第二章 空间群</b> .....	( 37 )
§ 2-1 引言 .....	( 37 )
§ 2-2 晶体内部结构的对称素 .....	( 38 )
§ 2-3 空间群 .....	( 44 )
§ 2-4 对称素的组合与变换 .....	( 50 )
§ 2-5 典型结构的空間群 .....	( 55 )
§ 2-6 空间群在结构测定中的应用 .....	( 60 )
参考文献.....	( 63 )
<b>第三章 透射电子显微镜的构造及原理</b> .....	( 65 )
§ 3-1 引言 .....	( 65 )
§ 3-2 电子的波长与加速电压 .....	( 67 )
§ 3-3 电磁透镜及像差 .....	( 68 )
§ 3-4 透射电镜的构造 .....	( 72 )
§ 3-5 透射电镜的工作方式与合轴 .....	( 77 )

§ 3-6	电子束与试样的交互作用	( 83 )
§ 3-7	弹性散射波的合成	( 85 )
	参考文献	( 88 )
<b>第四章</b>	<b>试样制备及质厚衬度</b>	<b>( 89 )</b>
§ 4-1	引言	( 89 )
§ 4-2	非晶试样的质厚衬度像	( 89 )
§ 4-3	复型试样	( 92 )
§ 4-4	粉末试样	( 99 )
§ 4-5	切片试样	( 102 )
§ 4-6	薄膜试样	( 105 )
	参考文献	( 109 )
<b>第五章</b>	<b>倒易点阵</b>	<b>( 110 )</b>
§ 5-1	引言	( 110 )
§ 5-2	倒易点阵的基矢	( 112 )
§ 5-3	倒易关系与线面互应	( 116 )
§ 5-4	正倒点阵的指数转换	( 119 )
§ 5-5	晶面间距、晶面夹角、晶向夹角	( 121 )
§ 5-6	倒易点阵的类型	( 125 )
§ 5-7	倒易阵点的形状	( 130 )
	参考文献	( 134 )
<b>第六章</b>	<b>标定电子衍射谱的程序</b>	<b>( 136 )</b>
§ 6-1	引言	( 136 )
§ 6-2	电子衍射花样的意义	( 137 )
§ 6-3	像机常数	( 140 )
§ 6-4	立方和密堆六方结构衍射谱的标定	( 142 )
§ 6-5	其它类型晶体结构衍射谱的标定	( 152 )
§ 6-6	六角及菱形点阵的晶体学指数	( 158 )
§ 6-7	同面间距的指数变换	( 161 )
§ 6-8	标定电子衍射谱的微机程序	( 164 )

§ 6-9	多晶电子衍射谱的标定	( 167 )
§ 6-10	测定新结构的点阵单胞	( 171 )
§ 6-11	点阵的对称约化	( 176 )
	参考文献	( 181 )
<b>第七章</b>	<b>高阶劳厄斑的标定</b>	<b>( 183 )</b>
§ 7-1	引言	( 183 )
§ 7-2	高阶劳厄斑衍射谱的花样及广义晶带定律	( 184 )
§ 7-3	设定指数验算平行截距	( 187 )
§ 7-4	按平行截距计算指数	( 194 )
§ 7-5	设定指数验算垂直截距	( 196 )
§ 7-6	确定差矢变换指数	( 199 )
	参考文献	( 203 )
<b>第八章</b>	<b>孪晶电子衍射谱标定</b>	<b>( 204 )</b>
§ 8-1	引言	( 204 )
§ 8-2	180°旋转孪晶的简易方程	( 207 )
§ 8-3	立方孪晶的等效类	( 211 )
§ 8-4	立方孪晶的复合倒易点阵	( 215 )
§ 8-5	孪晶电子衍射谱的标定步骤	( 217 )
§ 8-6	二次衍射的附加斑点	( 221 )
§ 8-7	解算孪晶衍射谱的电子计算机程序	( 224 )
	参考文献	( 226 )
<b>第九章</b>	<b>位向关系的测定和迹线分析</b>	<b>( 227 )</b>
§ 9-1	引言	( 227 )
§ 9-2	极射赤面投影	( 228 )
§ 9-3	极图的基本操作	( 238 )
§ 9-4	位向关系矩阵表达的两类基本命题	( 242 )
§ 9-5	位向关系测定中的问题及解决方法	( 251 )
§ 9-6	特征平面指数的测定	( 258 )
	参考文献	( 264 )

<b>第十章 菊池衍射谱的标定</b> .....	( 265 )
§ 10-1 引言.....	( 265 )
§ 10-2 菊池衍射几何.....	( 265 )
§ 10-3 菊池衍射谱的特征.....	( 268 )
§ 10-4 菊池衍射谱的标定.....	( 272 )
§ 10-5 晶体取向的精确测定.....	( 278 )
§ 10-6 标定菊池线微机程序的设计思路.....	( 281 )
参考文献.....	( 284 )
<b>第十一章 会聚束衍射分析</b> .....	( 285 )
§ 11-1 引言.....	( 285 )
§ 11-2 会聚束衍射的光路.....	( 285 )
§ 11-3 衍射盘的第一种衬度来源.....	( 290 )
§ 11-4 衍射盘的第二种衬度来源.....	( 294 )
§ 11-5 倒易定理与底孔规则.....	( 299 )
§ 11-6 会聚束花样对称性的来源.....	( 303 )
§ 11-7 31种会聚束衍射群.....	( 306 )
§ 11-8 衍射群的确定.....	( 310 )
§ 11-9 利用会聚束衍射谱确定晶体的点群.....	( 313 )
§ 11-10 用会聚束衍射测定晶体的空间群.....	( 315 )
参考文献.....	( 317 )
<b>第十二章 调制结构</b> .....	( 318 )
§ 12-1 引言.....	( 318 )
§ 12-2 多层结构的分类及表示方法.....	( 320 )
§ 12-3 多层结构的电子衍射谱.....	( 324 )
§ 12-4 多层结构的一维畴模式.....	( 328 )
§ 12-5 代位型长程有序结构.....	( 333 )
§ 12-6 间隙型长程有序结构.....	( 336 )
§ 12-7 非保守位移超点阵.....	( 339 )
参考文献.....	( 340 )

<b>第十三章</b>	<b>衍衬导论</b> .....	( 346 )
§ 13-1	引言.....	( 346 )
§ 13-2	明场像和暗场像操作.....	( 346 )
§ 13-3	消光距离.....	( 348 )
§ 13-4	衍衬运动学的简化假设.....	( 351 )
§ 13-5	等厚条纹与等倾条纹.....	( 355 )
§ 13-6	衍衬的动力学解释.....	( 361 )
	参考文献.....	( 367 )
<b>第十四章</b>	<b>位错的观测</b> .....	( 368 )
§ 14-1	引言.....	( 368 )
§ 14-2	位错像的形成.....	( 368 )
§ 14-3	位错线的真实位置.....	( 372 )
§ 14-4	位错衬度的定量表达.....	( 375 )
§ 14-5	位错布氏矢量的确定.....	( 377 )
§ 14-6	位错环分析.....	( 384 )
§ 14-7	弱束像.....	( 387 )
§ 14-8	位错密度的测定.....	( 395 )
§ 14-9	常见位错图像的特征.....	( 398 )
	参考文献.....	( 398 )
<b>第十五章</b>	<b>界面与表面</b> .....	( 416 )
§ 15-1	引言.....	( 416 )
§ 15-2	界面结构的描述方式.....	( 417 )
§ 15-3	叠层衬度.....	( 431 )
§ 15-4	层错衬度.....	( 434 )
§ 15-5	层错能的测定.....	( 440 )
§ 15-6	$\pi$ 边界和 $\delta$ 边界条纹.....	( 443 )
§ 15-7	固体表面的晶体结构.....	( 445 )
§ 15-8	测定表面结构的方法.....	( 450 )
§ 15-9	表面结构的符号.....	( 452 )

参考文献	( 455 )
<b>第十六章 第二相衬度和微衍射技术</b>	( 456 )
§ 16-1 引言	( 456 )
§ 16-2 第二相导致的应变场衬度	( 456 )
§ 16-3 沉淀衬度	( 460 )
§ 16-4 交互作用衬度	( 461 )
§ 16-5 $\mu$ -衍射技术	( 467 )
参考文献	( 472 )
<b>第十七章 薄晶体的高分辨像</b>	( 478 )
§ 17-1 引言	( 478 )
§ 17-2 薄晶体的透射函数	( 479 )
§ 17-3 透镜的变换及修正	( 481 )
§ 17-4 物镜散焦和球差对相位的影响	( 485 )
§ 17-5 传递函数和Scherzer欠焦	( 486 )
§ 17-6 影响传递函数曲线的因素	( 488 )
§ 17-7 高分辨像举例	( 493 )
参考文献	( 492 )
<b>附录一 原子散射因子</b>	( 499 )
<b>附录二 立方和密堆六方晶体衍射谱的几何特征</b>	( 503 )
(一)简单立方(pc)	( 503 )
(二)体心立方(bcc)	( 507 )
(三)面心立方(fcc)	( 512 )
(四)密堆六方(ncp)	( 516 )

# 第一章 晶体的布喇菲胞和点群

## § 1-1 引 言

人类对于晶体的认识首先是从外形规则的矿物开始的。古代采矿时发现了像冰一样透明的石英、称作水晶，古希腊称为 κρυσταλλος (冰)，而晶体 crystal 是由演变的拉丁文 crystallum 转化来的。在较长的时间里，人们根据具有一定外形的矿物，如黄铁矿、方解石、重晶石等，把晶体理解为自然形成的规则几何形状的多面体。但是更多的事实证明，规则外形并不是晶体本质的特征。例如，图 1-1(a)、(b)、(c) 是银的三种单晶。由于结晶时扩散和散热两个因素的制约，使它们形成立方晶、角状晶和树枝晶。如图 1-1(d)，由于孪晶和连生使天然晶体的外形更趋于复杂化。近十年，人工晶体有很大的发展，图 1-1(e) 是人工制造的单晶，它的表面并不是很规则的。它的外形轮廓和表面的波度决定于拉制模的形状和具体的制造工艺。图 1-1(f) 是机械连杆，其材料本质也是晶体，它的外形则是根据工业使用的要求人为地设计的。

1784 年 Haüy 提出晶体应该是质点 (原子、离子、分子) 三维周期的阵列。1912 年劳埃 (Laue) 首先用 X 射线衍射证实了这一设想。晶体学是材料电子显微分析的一个重要理论基础。本章将扼要地对布喇菲胞和点群作一介绍。

## § 1-2 点 阵

晶体内的原子、离子、分子在三维空间作规律排列，这个规律本身指的是相同的部分具有直线周期平移的特点。图 1-2 是具有这

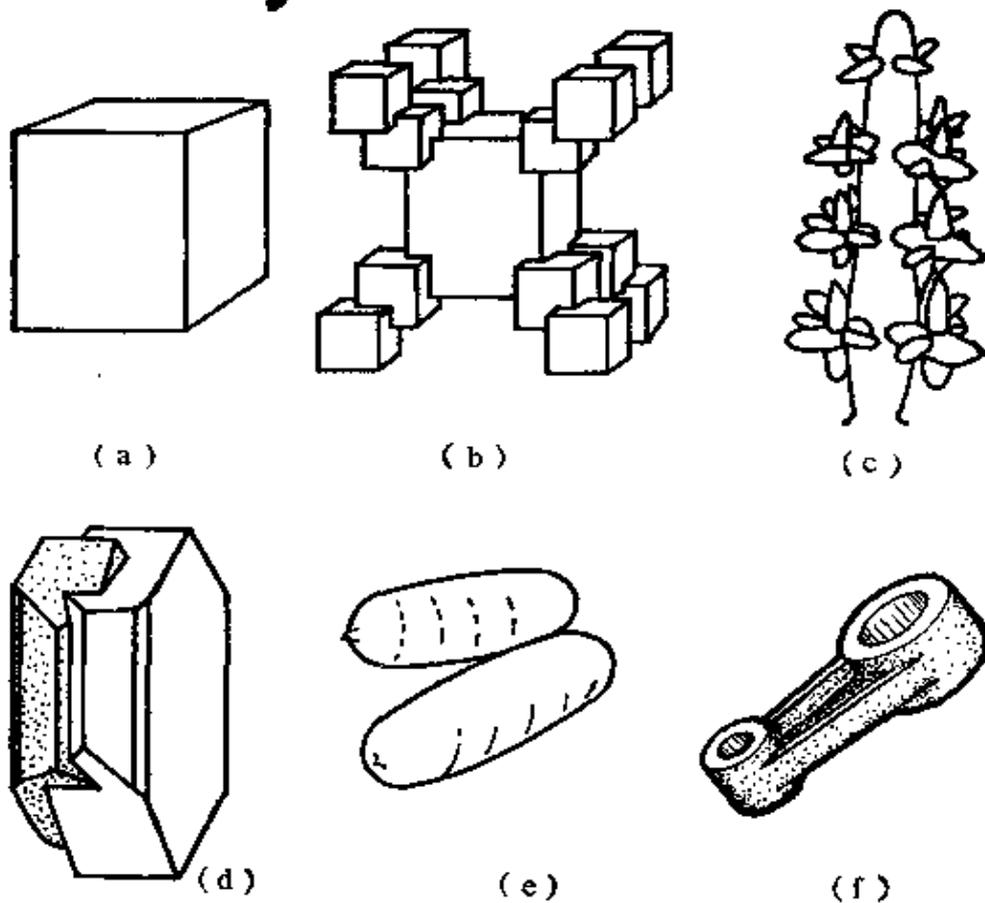


图 1-1 各种形态的晶体

(a)立方晶；(b)角晶；(c)枝晶；(d)孪晶；(e)拉制的单品；(f)模锻多晶体的连杆

种特点的图案，米老鼠的头以一定的步距排列。为了描述这种平移图案的几何特点，首先要找到平移的对应点或通常称作等同点。等同点的周围环境应当相同，例如取图中米老鼠鼻尖A点，则图中所有鼻尖都是等同点A，它的下部都是鼻子，右方都是面颊。显然，等同点的选择是带有任意性的，如也可以选各个B点或C点等等。但是无论怎么选，各组等同点的位置和分布都体现了相同的平移规律。一般把描写晶体三维周期平移规律的几何点列称为空间点阵，组成它的几何点称为阵点。阵点的根据和来源是等同点。在分析晶体结构时，等同点的选择是非原则性的，但一般应尽量选取对称性较高的位置，这样使用起来方便，所以对阵点的位置附加了若

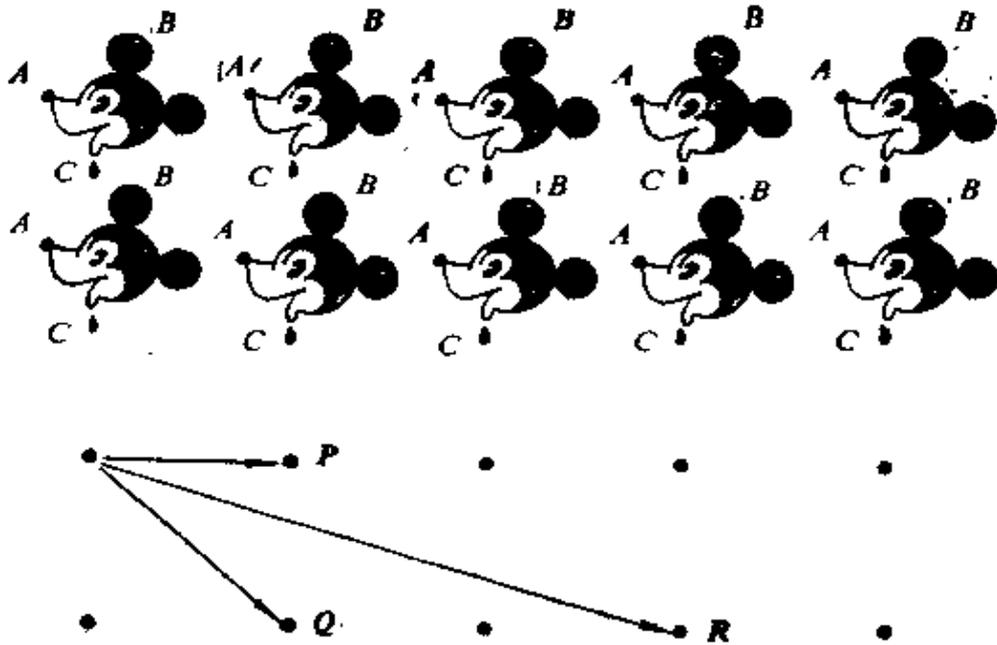
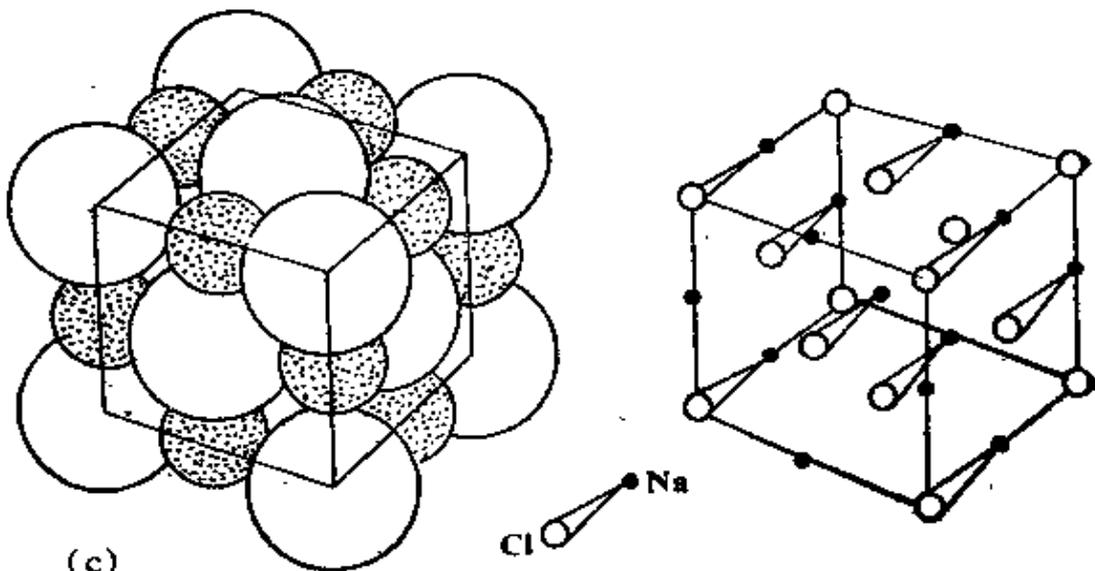
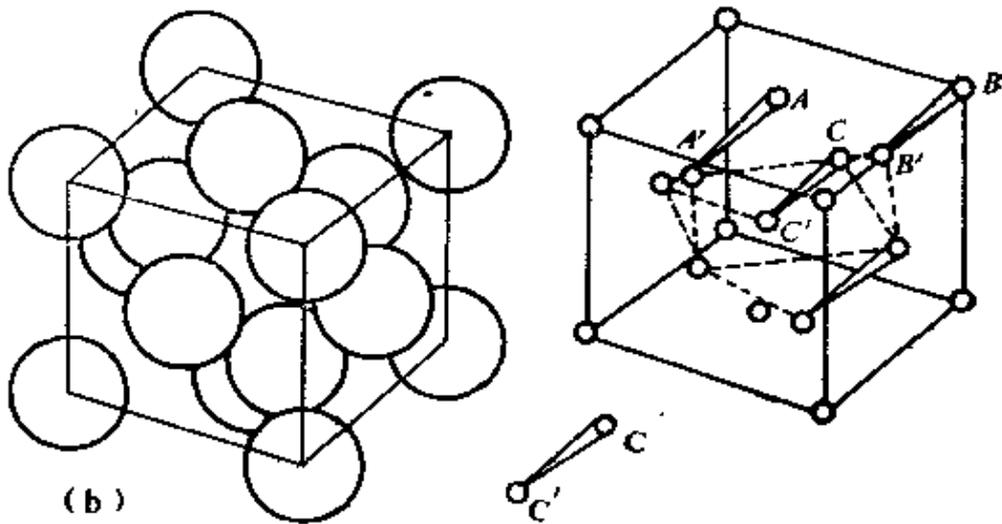
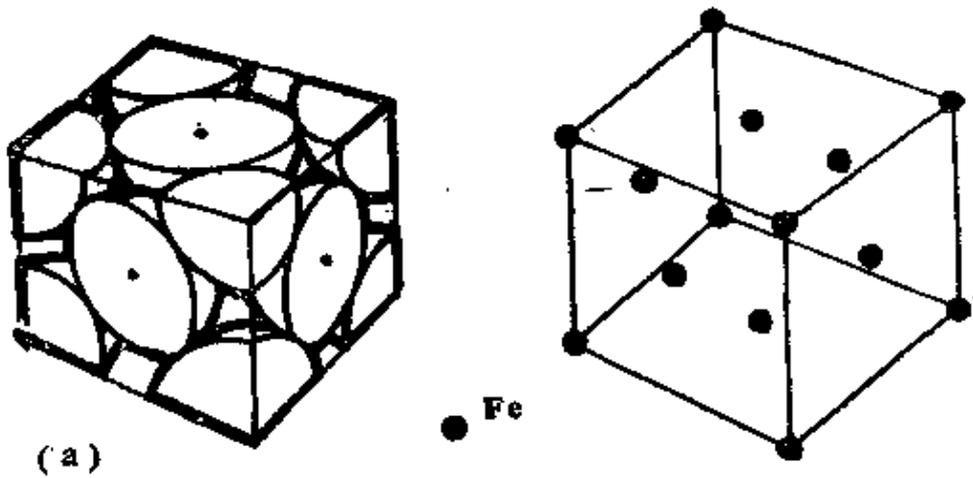


图 1-2 表征平移规律的点阵

干人为的规定。抽象的几何点阵能方便地说明平移的特点，如图 1-2 周期距离为  $P$  的平移可写为  $P$ ，若平移  $m$  个周期则写为  $mP$ ，其它  $Q$ 、 $R$  方向等等依此类推。

为了加强三维点阵的形象性，用空间的三组直线联结阵点得到空间格子。下面以  $\gamma$ -Fe、金刚石、NaCl 和  $\text{CaF}_2$  晶体为例，说明晶体点阵的分析过程。因为晶体结构平移是周期重复的，如图 1-3 各取一个有代表性的部分，并用圆球表示各类原子。图(a)是  $\gamma$ -Fe 晶体，为了观察方便，将表征原子的球剖开。分析这种结构点阵比较简单，若取各球心为等同点，则空间点阵和原子的分布恰巧是一致的，表示如图(a)中间的点阵及格子，称为面心立方(fcc)格子。这是一种简单又特殊的例子。这个例子往往给人们带来三种误解：(1)以为一个阵点就必定代表一个原子；(2)以为点阵就必定与原子堆积的形式相同；(3)以为阵点必定在原子的重心上。实际点阵阵点代表的相同内容称为结构基元。上述特殊情况它代表一个原子，复杂情况时也可以代表两个以上原子或离子，甚至可以代表一



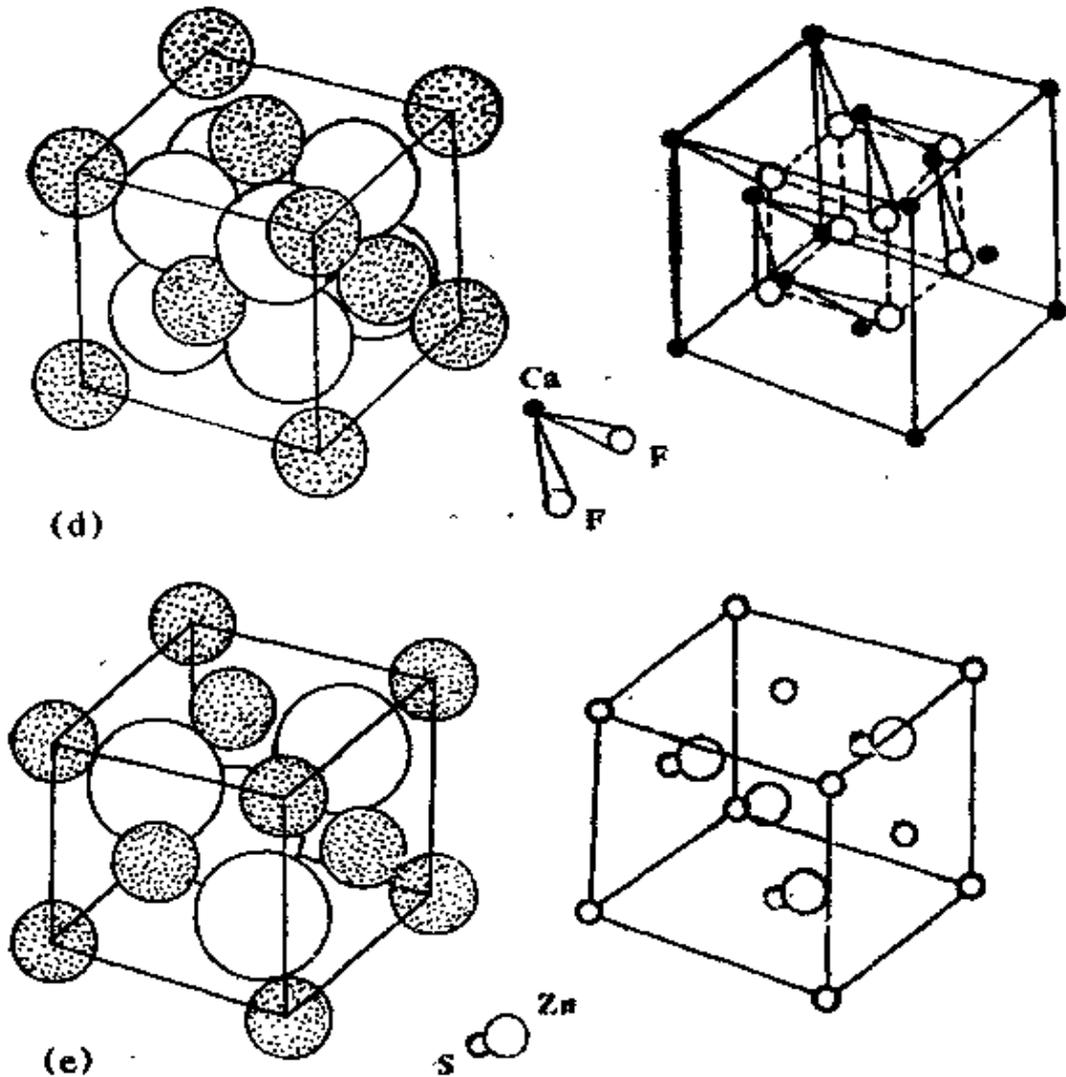


图 1-3 晶体结构的点阵分析  
 (a)  $\gamma$ -Fe (b) 金刚石 (c) NaCl (d)  $\text{CaF}_2$  (e) ZnS(或GaAs)

堆数以千计的原子。

许多晶体的点阵阵点与原子的排列不同，点阵只说明这种排列的平移规律和它的几何特征。图1-3(b)右侧，小圆圈表示金刚石原子的位置。可以看出，除了原来面心立方位置的原子以外，又在 $\frac{1}{4}$ 对角线上对应地增加了碳原子。每个基元相当于是由两个碳原子组成的，如图(b)右下方所示。为清楚起见，用线联结基元原子有 $AA'$ 、 $BB'$ 、 $CC'$ 、 $DD'$ 。其余剩下的原子还可以与立方体以外原子联成结构基元，这里未画出。可以看出这种结构的点阵类型与 $\gamma$ -

Fe是相同的。同样，可以认为图(c)的NaCl基元是由一个 $\text{Na}^+$ 与一个 $\text{Cl}^-$ 离子组成的。图(d)的 $\text{CaF}_2$ 基元，则是由图示的一个 $\text{Ca}^{++}$ 离子与两个 $\text{F}^-$ 离子组成的。图(e)的 $\text{ZnS}$ 的基元由图示的一个Zn和S原子组成，每个原子有四个价电子。这五种晶体结构完全不同，但它们的点阵类型相同，都是面心立方fcc。

### § 1-3 布喇菲胞

无论是单晶或是多晶，它的外形尺寸是有限的。对于表征结构平移特征的点阵来说，要求依据它能推算任意个平移矢量，因此晶体点阵是无穷大的。在无穷大的点阵中，如果用一个单位的晶格来说明整个点阵的特征，那将是非常方便的。一般将单位晶格所组成的平行六面体称为晶胞。晶胞的选取可能是多种多样的，晶体学中最应用最广泛的，尽量照顾对称性选取的晶胞称为布喇菲胞 (Bravais cell)。它实际是一种对称胞。选取此种晶胞的规定如下：

- (1) 选择的平行六面体应能代表整个空间点阵的对称性；
- (2) 平行六面体内相等的棱和角的数目应最多；
- (3) 平行六面体棱间的直角最多；
- (4) 在满足上述条件下 选取最小体积的平行六面体。

数学证明，按上述规定选择的布喇菲胞有14种类型。它代表了空间点阵类型，同时又是以格子方式作成的晶胞，故也称为14种空间点阵或14种布喇菲格子，具体类型如图1-4所示。六面体晶胞的三个棱可以作为坐标的参考轴或称为基矢  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ，相对的轴间夹角为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。各个类型胞  $a$ 、 $b$ 、 $c$  之间的长度关系和轴间夹角数值列入表1-1中。根据这些特征又可将14种胞归属为七种晶系。也可以按每一晶胞平均的阵点数目和阵点的位置进行分类，平均阵点数为1的称为初基(P)胞或简单胞；平均阵点数大于或等于2的称为非初基胞。后者除了在平行六面体胞的棱角处有阵点以外，还有多余的阵点。如果平行六面体中心有一个阵点，称为体心(I)胞；

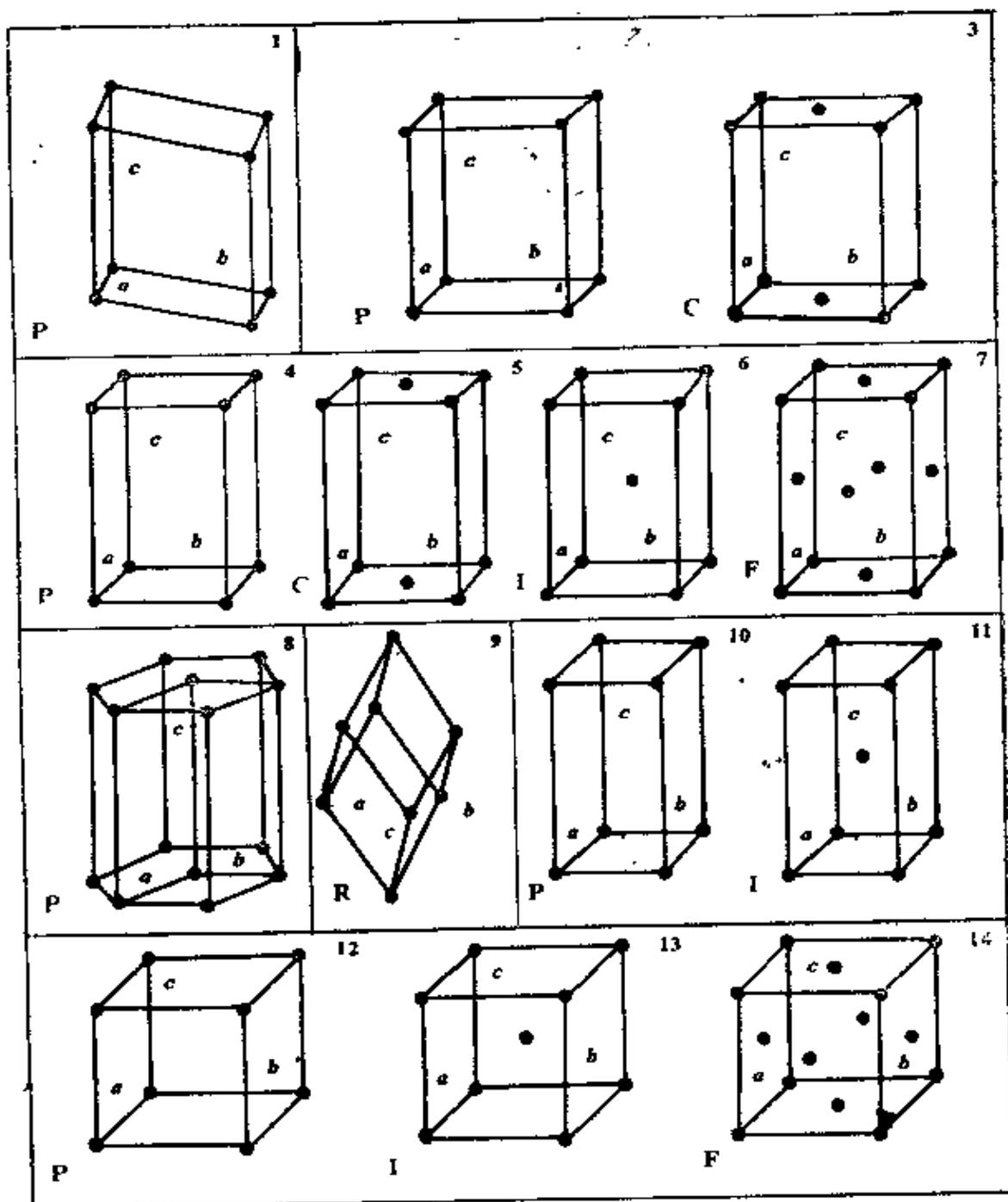


图 1-4 布喇菲胞

表 1-1 七种晶系、十四种布喇菲胞

	晶系	基矢长度与夹角关系	布喇菲胞类型	符号
1	三斜	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜(图1-4, 1)	<i>P</i>
2	单斜	$c \neq a \neq b \quad \alpha = \gamma = 90^\circ$	简单单斜(图1-4, 2) 底心单斜(图1-4, 3)	<i>P</i> <i>C</i>
8	正交	$c \neq b \neq a \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交(图1-4, 4) 底心正交(图1-4, 5) 体心正交(图1-4, 6) 面心正交(图1-4, 7)	<i>P</i> <i>C</i> <i>I</i> <i>F</i>
4	四方	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方(图1-4, 10) 体心四方(图1-4, 11)	<i>P</i> <i>I</i>
5	六方	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方(图1-4, 8)	<i>P</i>
6	菱形	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱形(图1-4, 9)	<i>R</i>
7	立方	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方(图1-4, 12) 体心立方(图1-4, 13) 面心立方(图1-4, 14)	<i>P</i> <i>I</i> <i>F</i>

如在六个面的平行四边形中心各有一个阵点，称为面心(*F*)胞；只在上下底面中心各多一个阵点的，称为底心(*C*)胞；三角(菱形)晶系的胞，虽然本身是简单胞，但一般单独作为一类(*R*)。其中，底心胞的符号与坐标轴选择有关。如果有心面相对轴是 *c* 轴，这就是前述的底心(*C*)或 *C* 心；若把有心面相对轴选为 *a* 轴则可称作 *A* 心(*A*)；若把有心面的相对轴选为 *b* 轴，则可称为 *B* 心(*B*)。布喇菲胞的五个类别 *P*、*I*、*F*、*R*、*C* (或 *A*、或 *B*) 的符号在标注晶体结构类别时经常采用。

上述介绍的布喇菲胞是用格子围成的胞，之所以有十四种，是由于以上四条前题规定的结果。当然，着眼点不同、规定不同，会派生出其它类别的胞。因为构成布喇菲胞时，尽量考虑对称，所以

在计算一些晶体学参数时，可以简化公式，分析计算很方便。这是人们历来遵循的习惯体系。现在绝大多数的晶体结构数据是按这个体系整理出来的。

在电子显微分析测量点阵时，测量初基胞是最直观和方便的。同时，为了严格分类、统一结果，又作了若干规定。Niggli根据严格的几何规定，也采用单元晶格组成单胞的方式，建立了一种初基胞的分类，称为约化胞 (*reduced cell*) 或称 Niggli 胞。关于它的规定或约化条件，请参见其它专著。一般来说，布喇菲胞按基轴和夹角的特征可以唯一地选定各个基矢。唯独三斜点阵没有明确的规定。在整理数据时，容易造成混乱。约化胞对唯一性作了严密的规定，可以唯一地确定三斜点阵的基矢，这是约化胞的一个优点。除了以上两种胞之外，还可以以一个阵点为中心，作这点与邻近阵点连线的垂直平分平面，采用这种平面固定的胞也是一种初基胞，这就是能带理论中经常提到的 Wigner-Seitz 胞，或称近邻胞 (*proximity cell*)。下面以体心立方点阵为例说明约化胞与近邻胞，参见图 1-5。这种空间点阵按布喇菲胞分类应属于体心立方点阵，如图中细实线描绘的立方体。在棱角上各有一个阵点，共有 8 个阵点，每个阵点同时隶属于邻接的 8 个晶胞，故每个胞平均分有一个阵点。此外，在立方体中心还有一个阵点，是每个胞独有的。每个体心立方单胞平均有两个阵点，则这种布喇菲胞是非初基胞。当然，用晶格也可以围成许多种初基胞，但是若按 Niggli 约化规定，只能得到唯一的一种初基胞，如图 1-5 左粗实线描出的平行六面体。这是一个较扁的菱形体，它的上下角顶分别位于原立方体心阵点  $I$  和立方体一个角顶阵点  $O$  上，另外三个相邻的立方体角顶阵点  $P$ 、 $Q$ 、 $R$  和三个相邻立方体的体心阵点  $I_A$ 、 $I_B$ 、 $I_C$ ，构成菱形体的其它角顶。菱形体胞的基矢长度相等  $a' = b' = c'$ ，并等于布喇菲胞立方体对角线长的  $1/2$ ；其轴间夹角相等，有  $\alpha' = \beta' = \gamma' = 109^\circ 28'$ 。当然，它是只包含一个阵点的初基胞。

体心立方点阵近邻胞的外形见图 1-5 右。它是一个十四面体，

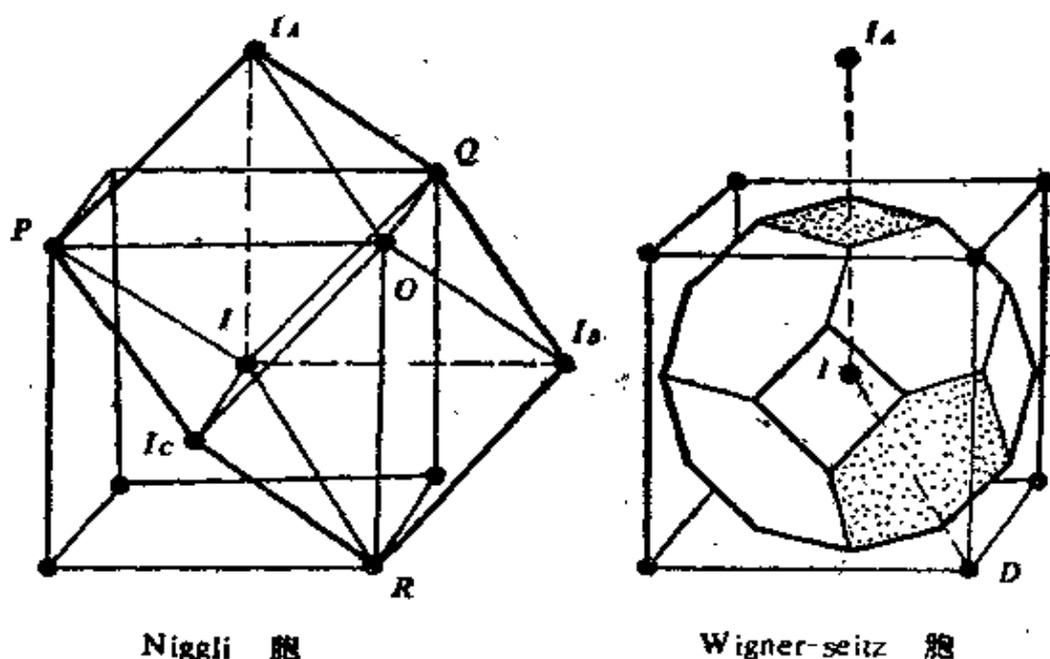


图 1-5 体心立方点阵的约化胞与近邻胞

由六个正方形和八个正六边形组成的。其中正方形的面是通过原立方体心  $I$  和相邻立方的体心  $I_A$  两个阵点联线的中点所作的垂面；其中正六边形的面如图中表示的润饰面，是通过原立方体心  $I$  和立方角阵点连线  $ID$  的中点所作的垂面，其余面类推。用这些面围成了近邻胞。每个近邻胞包含一个阵点，因此也是一种初基胞。

## § 1-4 晶面和晶向

晶面是指通过阵点的平面；晶向是指通过阵点直线的方向。

用密勒 (Miller) 指数来表示晶面，其规定如下：

- (1) 以晶胞三个基矢的方向作为坐标轴的方向，以基矢长度  $a$ 、 $b$ 、 $c$  分别作为各自的衡量单位；
- (2) 量出晶面与各轴截距相对基矢长的分数或倍数 (如在  $a$  轴上截距为  $1.5A$ ， $a=3A$  时，则为  $1/2$ )；
- (3) 取各数的倒数；

(4) 求上述倒数的最小整数比;

(5) 将求得的整指数按对应轴的顺序写在圆括号内成  $(h k l)$  形式。

例如图1-6的晶面交三个轴的截距为  $2a$ ,  $b$ ,  $3c$ , 其倍数的倒数为  $\frac{1}{2}$ ,  $1$ ,  $\frac{1}{3}$ ; 其最小的整数比为  $3$ ,  $6$ ,  $2$ , 写出晶面的密勒指数为  $(3 6 2)$ 。

密勒晶面指数规定有以下特点:

(1) 晶面指数  $(h k l)$  所对应空间平面方程为:

$$-\frac{h}{a} X + \frac{k}{b} Y + \frac{l}{c} Z = 1 \quad (1-1)$$

(2) 上述晶面在三个轴的截距长各为:

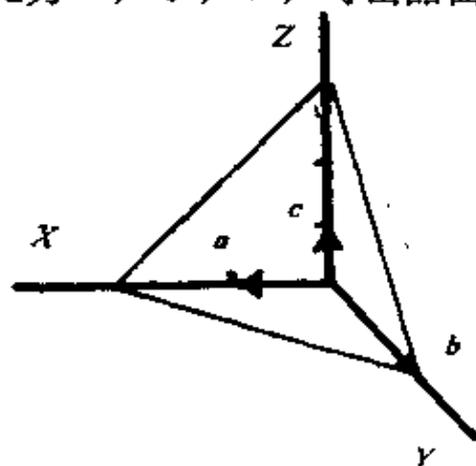


图 1-6 密勒指数为  $(3 6 2)$  的晶面

$$X = \frac{a}{h} \quad (\text{当方程中 } Y = Z = 0);$$

$$Y = -\frac{b}{k} \quad (\text{当方程中 } X = Z = 0);$$

$$Z = \frac{c}{l} \quad (\text{当方程中 } X = Y = 0);$$

(1-2)

(1-1)式表示了距离原点最近的  $(h k l)$  晶体点阵平面,如图1-6的  $(3 6 2)$  晶面, 细线表示的三角形标志出最近平面的位置, 这时可分别按公式(1-2)求出各轴的截距, 分别为  $1/3 a$ ,  $1/6 b$ ,  $1/2 c$ 。

(3) 因为规定晶面经过阵点, 因此, 平行晶面间距是恒定的常数, 并等于式(1-1)表示的平面到原点的距离。

(4) 密勒指数描述的经过点阵阵点的平面在物理上有重要意

\* 此时  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  取统一单位长度。

义，这种晶面与衍射现象和倒易矢量有直接联系。一般说“通过原子重心可以联成晶面”，这是不严格的，这种说法只是在晶体结构基元是一个原子时才是正确的。

(5) 一般密勒晶面指数取最小整数  $(hkl)$ ，有时应用晶面指数的整倍数，写为  $(Nh, Nk, Nl)$ ，其中  $N$  为正整数。 $(Nh, Nk, Nl)$  晶面相当于在  $(hkl)$  晶面之间的  $N$  等分点上插入平行平面。例如图 1-7 表示的  $(100)$  晶面与  $Z$  和  $Y$  轴在  $\infty$  处相交，它与  $X$  轴的截距为：

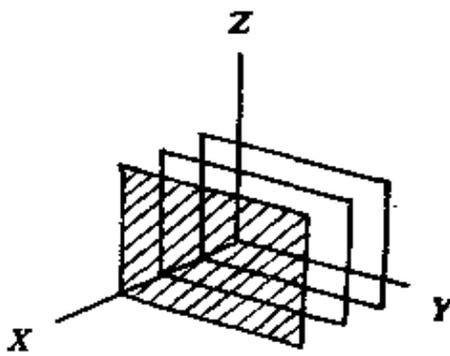


图 1-7 引中的晶面

$$X = \frac{a}{h} = a$$

$(300)$  晶面则相当于在  $(100)$  晶面之间三等分处作的平行平面。如图 1-7 所示，其在  $X$  轴截距为：

$$X = \frac{a}{h} = \frac{a}{3}$$

这种平面并未经过点阵阵点。但是按这种指数计算的面间距（称广义面间距）处理衍射问题时结果也是吻合的，所以这类指数被广泛地应用着。

(6) 改变晶胞选取方式，例如当晶体发生了有序转变；或者准备用约化胞代替布喇菲胞，这时选取的基矢相应地要发生变化，因此应当变换密勒指数的坐标系统。

(7) 对于一些对称性较高的晶体，有许多等效的晶面，称为晶面族，并用花括号表示面族指数，写为  $\{hkl\}$ 。晶面族泛指它所包括的所有晶面。例如立方晶体的  $\{100\}$  晶面族，包括了  $(100)$ ， $(010)$ ， $(001)$ ， $(\bar{1}00)$ ， $(0\bar{1}0)$ ， $(00\bar{1})$  晶面。

用密勒指数来表示晶向，其规定如下：

(1) 选择晶面相同的坐标系统；

(2) 用直线联结坐标原点和空间点阵其它某个阵点，这种直线的方向就是所谓的晶向；

(3) 确定该点的坐标值 (以  $a, b, c$  为衡量单位) ;

(4) 将此数约为最小整数比;

(5) 用方括号和上述整数写成  $[uvw]$  形式, 作为该晶向的密勒指数。

密勒晶向指数的规定有以下特点:

(1) 晶向指数  $[uvw]$  所对应的空间直线方程为:

$$\frac{X}{ua} = \frac{Y}{vb} = \frac{Z}{wc} \quad (1-3)$$

式中  $X, Y, Z$  为直线上点的实际坐标值。例如表示在图 1-8 中的  $[123]$  晶向直线  $OA$ ,  $O$  为坐标原点的阵点,  $A$  为其端点处阵点。  $A$  点用  $a, b, c$  衡量的坐标为 1, 2, 3 故其密勒指数写为

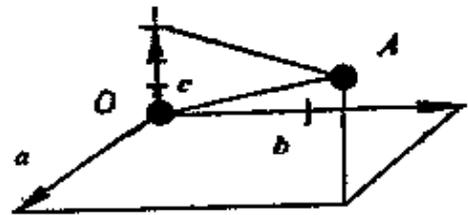


图 1-8 密勒指数为  $[123]$  的晶向

$[123]$ 。若已知  $a=6\text{Å}$ ,  $b=4\text{Å}$ ,  $c=1\text{Å}$ 。则  $A$  点实际坐标值为:

$X=6\text{Å}$ ,  $Y=8\text{Å}$ ,  $Z=3\text{Å}$ 。不仅  $A$  点, 在  $AO$  直线及其延长线上, 各点都符合式 (1-3) 的表达式。

(2) 通常习惯用矢量表示晶向, 矢量的起点为坐标原点, 矢量的端点为选择的阵点, 并可表示为如下形式:

$$R_{uvw} = u a + v b + w c \quad (1-4)$$

(3) 晶向指数要化简成最小整数。  $u, v, w$  的实际含义是距原点最近晶向阵点, 用  $a, b, c$  衡量的坐标值。

(4) 一般应用密勒晶向指数时, 如果不取最小整数而作整倍数的引伸; 则表示它对应矢量成倍的延长。

(5) 作为确定晶向的密勒指数取决于坐标系统的选择。坐标系变化, 相应的密勒指数也改变。

(6) 与晶面族相似, 也可将等效晶向概括为晶向族, 并用尖括号和指数表示为  $\langle uvw \rangle$  形式。如立方晶体的  $\langle 110 \rangle$ , 包括了以

下晶向：

$$\{110\}, \{\bar{1}10\}, \{1\bar{1}0\}, \{\bar{1}\bar{1}0\};$$

$$\{101\}, \{\bar{1}01\}, \{10\bar{1}\}, \{\bar{1}0\bar{1}\};$$

$$\{011\}, \{0\bar{1}1\}, \{01\bar{1}\}, \{0\bar{1}\bar{1}\}.$$

有时采用密勒指数的形式表达测量或计算的任意方向。其中的  $u$ 、 $v$ 、 $w$  甚至出现小数。有些场合可以化为整数；有些场合为了表征矢量的长度，不允许化为整数，这时  $(uvw)$  已经不是定义规定的指数，但还表示一定的方向或矢量，故可以称为方向指数。

### § 1-5 晶体外形的对称性

晶体的外形并不是晶体最本质特征，但是一定结晶条件下形成的规则外形能够反映晶体内部构造的规律性。在结晶过程中，设法减小结晶潜热和浓度梯度的影响，使晶体基本处于均匀温度场和均匀浓度场的条件，就可以显露晶体本身长大速度的方向差异，并形成规则的几何形状，如图1-9左所示。这种情况下晶体基本上是逐

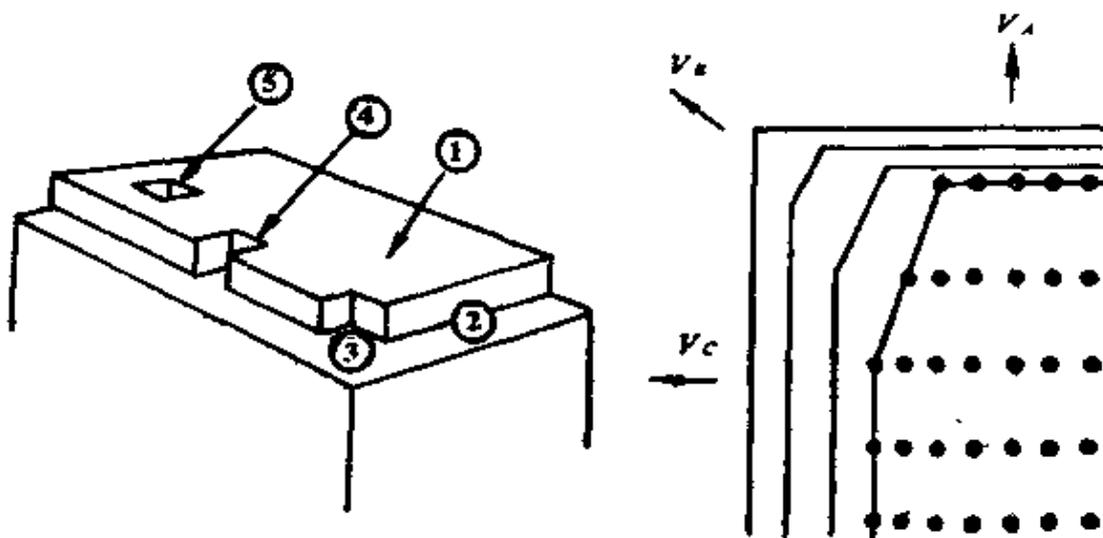


图 1-9 晶体规则地长大

层长大的。晶体长大是质点逐个粘附的动平衡过程。处于两面凹角的“2”就比平地而起的“1”处键合能力大，相对粘附几率就大。当然，三面凹角“3”和四面凹角“4”以及五面凹坑“5”填充的机会就更多了。这是最初科塞尔提出的分层长大的理论。但是不同晶面键的强弱程度是不同的。哈特曼指出，各个方向长大速度受键能左右，其相对大小是不同的。布喇菲发现，长大速度与推进面的点阵阵点密度有关。阵点密度大的晶面，面间距较大，键作用较弱，则该晶面推进速度小，如图1-9中 $V_A$ ；阵点密度小的晶面长大推进速度大，如图中 $V_B$ 。在晶体长大过程中，快速长大的晶面范围愈来愈缩小，直至被埋没，见图1-9右的交角处；相反，那些缓慢长大的面，其范围愈来愈宽。所以规则结晶，保留的外部晶面都是阵点密度较大的面。晶体长大的结果，往往保留同指数的晶面，最后形成了规则的外形。如图1-10所示。同类晶面之间的夹角相等，称为面角守恒现象。规则外形往往具有一定对称性。所谓对称是指晶体的相同部分，作有规律的重复。晶体的对称性对材料的力学和物理性能有重要的影响。这里研究

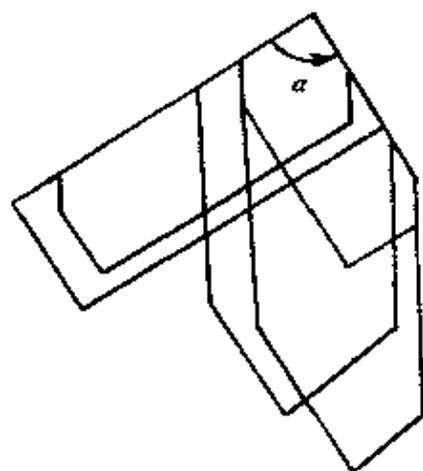


图 1-10 相同晶体的二维截面的轮廓

对称的主要目的是了解和掌握晶体结构的分类方法。下面介绍几个常用术语：

**对称操作** 使物体的相同部分作有规律重复的操作。

**对称要素** 进行对称操作时，依据的几何点、线、面。对称要素简称为对称素。规则晶体的外形对称，可能出现的对称素如下：

(1) **对称中心** 是一个几何点，操作前后的相同点与该点共处于同一直线，方向相反，距对称中心相等。这种对称又称为中心对称或倒反。以下对称素的符号表示为 $\times(\times, \times)$ 的形式。前面是国际符号，括号内的前一项是圣弗莱斯(Schoenflies)符号，后一项是

矿物学惯用的对称素符号。图1-11列出这种对称操作通俗图解的一般表示方法和实例。

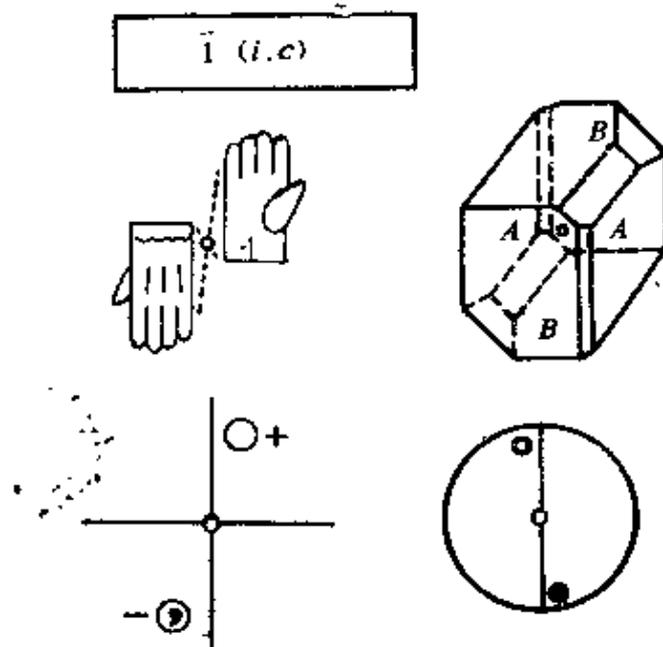


图 1-11 对称中心的表示及举例

图中黑框中的“ $\bar{1}$ ”是对称中心的国际表示符号，括号中的“ $i$ ”和“ $C$ ”分别为圣弗莱斯和矿物学惯用符号。具有这种对称特征的晶体，如图1-11右上所示。中心对称也可以形象地用图左上画的两个手套的位置关系来表示。对称变换的位置称为等效位置或等效点。

图1-11下左用小圈表示经过对称操作衍生的等效位置。用+、-号表示正反面，用符号“ $\cdot$ ”标志“左右手”的变化。图1-11下右侧是对称的极图表示。用大圆圈表示投影圆，圆中的“ $\circ$ ”和“ $\cdot$ ”表示操作衍生点的正反面。一般也习惯用“ $\circ$ ”或“ $\cdot$ ”标志对称中心的几何点。

(2) **反映面** 是一个几何面，它垂直平分对应点的连线。因像一面镜子使相同部分互成镜象反映对称，故这种对称面也称为镜

面。图1-12说明了这种对称素的对称操作及其表示方法。反映面的国际符号为  $m$ 。

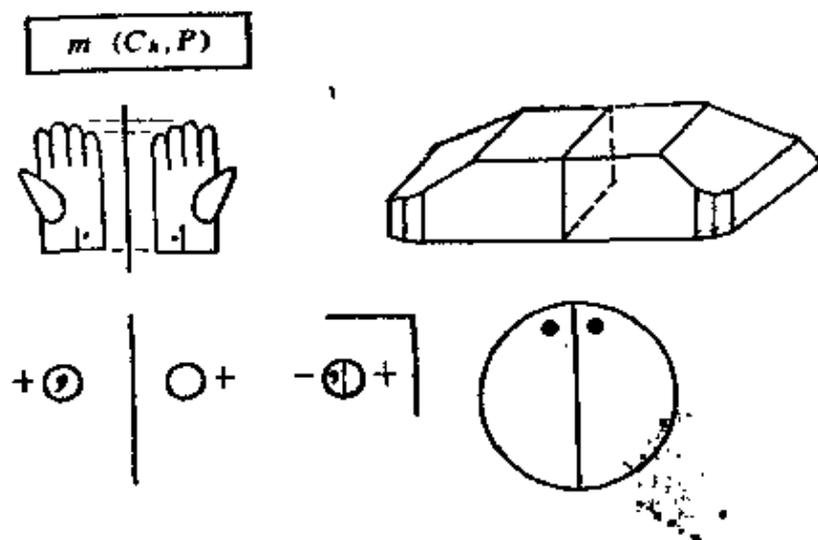


图 1-12 反映面的表示及举例

当反映面处于垂直纸面位置时，习惯用粗实线表示，以区别图中表示参照位置的细实线；反映面处于平行纸面位置时，习惯画一“直角”。表示等效点的圆圈投影重叠在一起时，为了区分“左右”，在小圆圈中用竖线隔开，其中一半标以“+”，“−”。

(3) **旋转轴** 是一个直线，相同部分绕它旋转一定角度后位置重复。若旋转一周重复  $n$  次，则为  $n$  次旋转轴。设旋转重复的最小转角为  $\alpha$ ，则  $n$  可表示如下：

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha} \quad (1-5)$$

一般存在 2、3、4、6 次旋转轴，1 次旋转相当处于原来状态和位置。图1-13表示 2、3、4、6 次旋转轴的操作特点。 $n$  次旋转轴国际符号用数字表示，如 2、3、4、6；圣弗莱斯符号为  $C_n$ ；对称素符号为  $L^n$ 。各种轴的标志如图1-13所示。

(4) **四次倒转轴** 是一条直线，相同部分绕其旋转  $90^\circ$  后，再行倒反操作相互重合，它又称为四次倒反旋转轴或四次倒反轴。四次倒反旋转轴是一个复合对称操作，但又是一个基本对称操作，它不

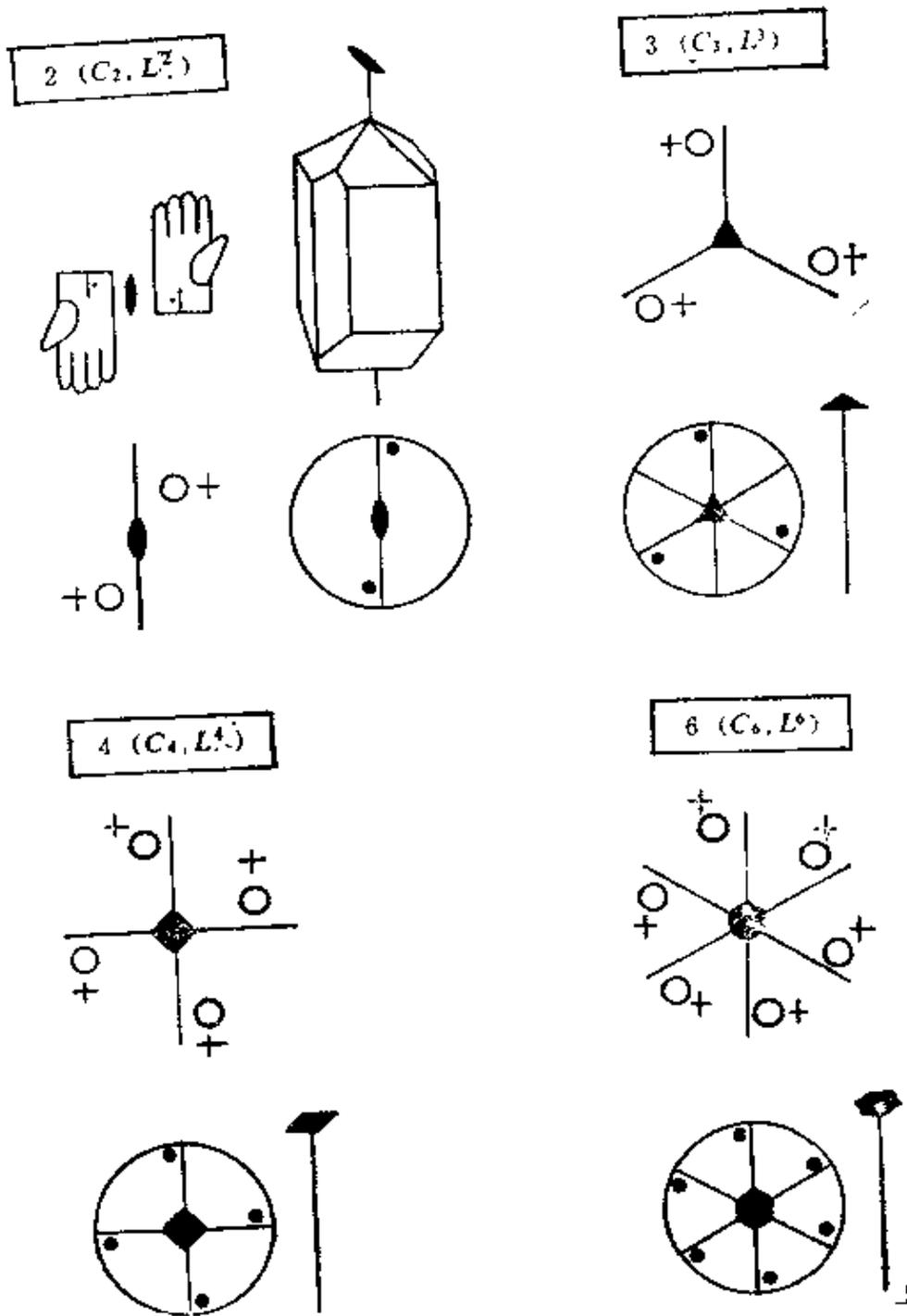


图 1-13 2、3、4、6 二次旋转轴的表示

能分解为两个独立的对称操作。其操作及表示方法如图1-14。从图1-14看出晶体 $m$ 或 $A$ 绕轴转动 $90^\circ$ 再倒反操作,各自与 $m$ 和 $A$ 重合。至此介绍的对称素 $1$ 、 $2$ 、 $3$ 、 $4$ 、 $6$ 、 $m$ 、 $i$ 、 $\bar{4}$ 八种是基本的对称素,其它都可以用上述基本对称素加以组合,不再赘述。下面介绍两种最常用对称素 $\bar{3}$ 和 $\bar{6}$ ,即三次倒转轴和六次倒转轴。数字“ $n$ ”冠以负号表示 $n$ 次倒转轴。

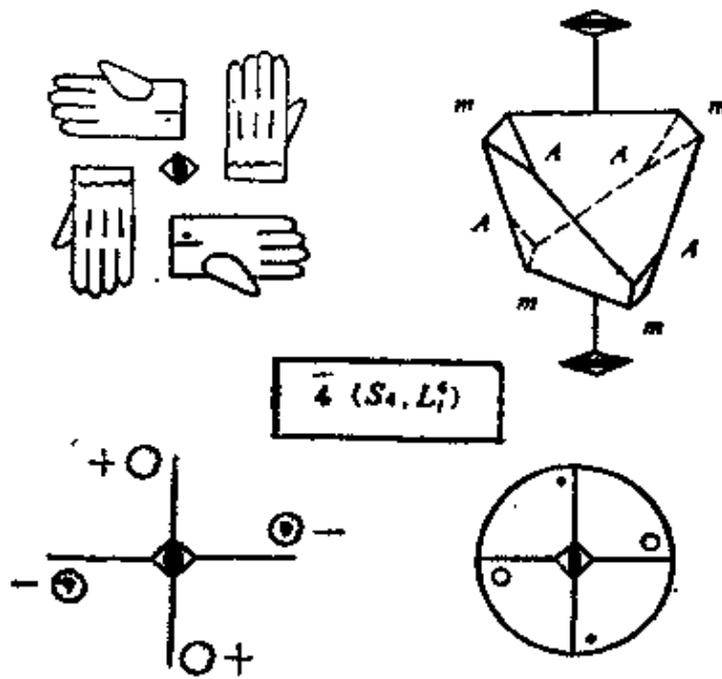


图 1-14 四次倒转轴的表示

(5) **三次倒转轴** 相同部分绕设想的直线轴转动 $120^\circ$ 后再进行倒反操作能够重合。与上命名方式一样,还可称为三次倒反轴,其操作及表示如图1-15。其标志可以用带白点的黑三角来表示。三次倒反对称素可以分为两个独立的对称素:一个三次旋转轴和一个倒反中心,如图1-15右侧所示。

(6) **六次倒转轴** 相同部分绕设想的直线转轴旋转 $60^\circ$ 后再行倒反能够重合。同样也可将它称为六次倒反轴,其操作及表示如图1-16。从图1-16手套位置看出,它独立存在着三次旋转轴,且每一组都是左右手相对。说明它还存在独立的水平反映面,如图1-16右

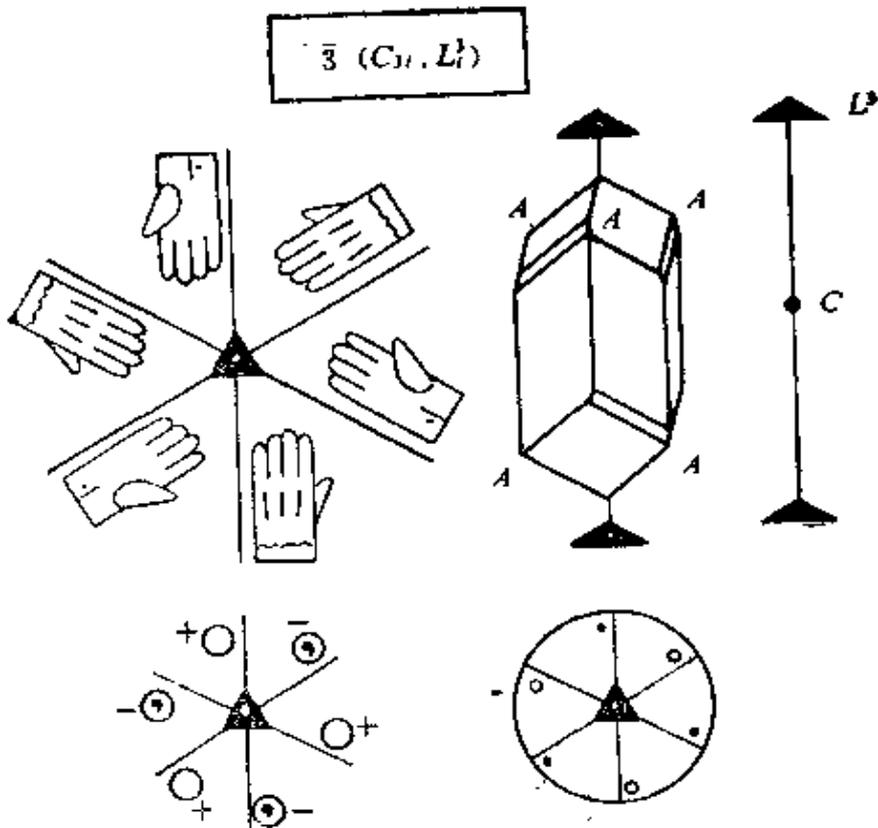


图 1-15 三次倒转轴的表示

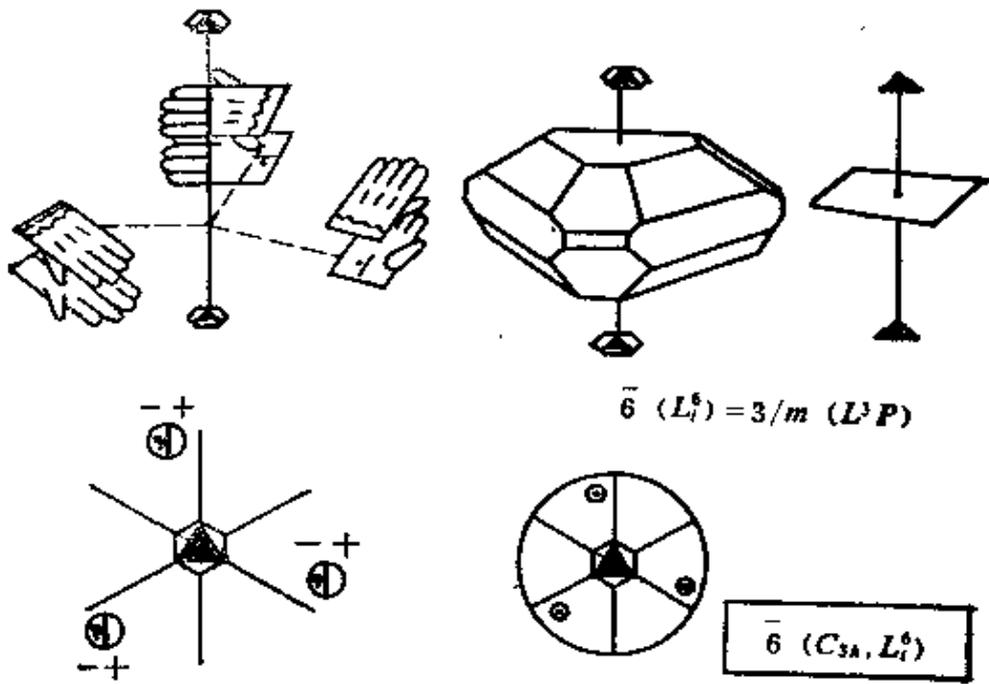


图 1-16 六次倒转轴的表示

侧表示。其中： $\overline{6} = 3/m$ 中“/”斜线表示相互垂直，即有一个水平的反映面垂直于竖立的三次旋转轴，同样 $L_3^6$ 可写为 $L^3P$ ，圣弗莱符号 $C_3$ 表示单一的三次旋转竖立轴，下角标若附以“h”表示再附加一个水平的反映面，故写为 $C_{3h}$ 。

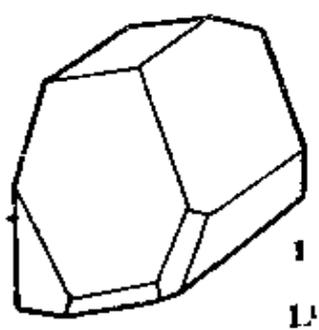
## § 1-6 点 群

实际存在的具有规则形状的晶体，从宏观外形的角度来分析，有的存在简单或基本的对称素；有的具有多种对称素，并且相互组合，形成多种对称性。按这种宏观对称性，可将晶体分为三十二种晶类，如图1-17。

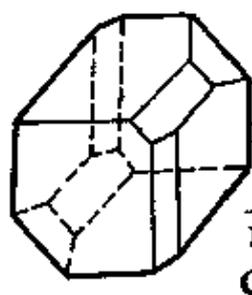
图1-17中每种对称的晶体下右角都标明国际符号，下面一行说明对应晶体所包含对称素的类别及数量。例如 $3\overline{6}$ 下面的 $L_3^6 3L^2 3P$ ，指从晶体外形对称性来分析，其中存在着一个三次倒转轴，三个二次旋转轴和三个反映面，因为 $L_3^6 = L^3C$ ，故上述的对称组合符号也可以写为 $L^3 3L^2 3PC = L_3^6 3L^2 3P$ 。过去经常把上述对称素称为宏观对称素。“宏观”的意义绝不仅指在宏观上才有。实际上，在微观上也可能存在。例如，对于苯分子的分析。当然也适合于晶体或分子以外其它的对称形体的分析，图1-18(a)、(b)都具有 $6/mmm$ 的对称性。所以“宏观”的意义，更多地应理解为宏观上可以直接觉察的对称素。这些对称素组合起来有一个很重要的特点，即必然经过一点或通过一点，但这并不意味着必须只交在一点。因此，可以引伸出以下定义：

**点群** 经过一点对称素组合的类别。

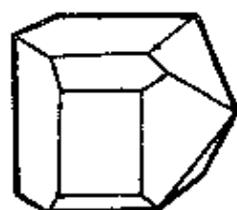
**晶类** 晶体按点群的分类。点群也对应有三十二种。分析晶体外形的对称性是地质工作者一项经常性的工作。对于材料的显微分析只在个别场合才能遇到。材料显微分析了解点群的目的，主要是为了分析材料的晶体结构。特别是近年来发展的会聚束电子衍射给测定晶体的点群提供了条件。所以，材料工作者更重视建立在宏观



1  
 $L^2$



$\bar{1}$   
C



2  
 $L^2$



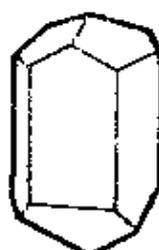
$mm2$   
 $L^2 2P$



$mmm$   
 $3L^2 3PC$



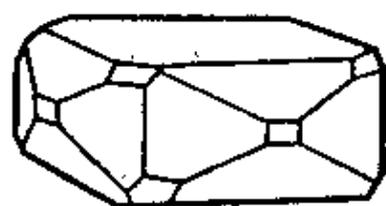
3  
 $L^3$



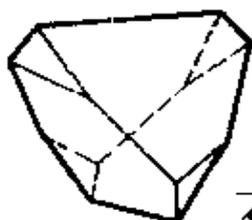
$\bar{3}m$   
 $L^2 3L^2 3P$



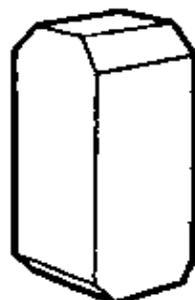
4  
 $L^4$



422  
 $L^4 4L^2$



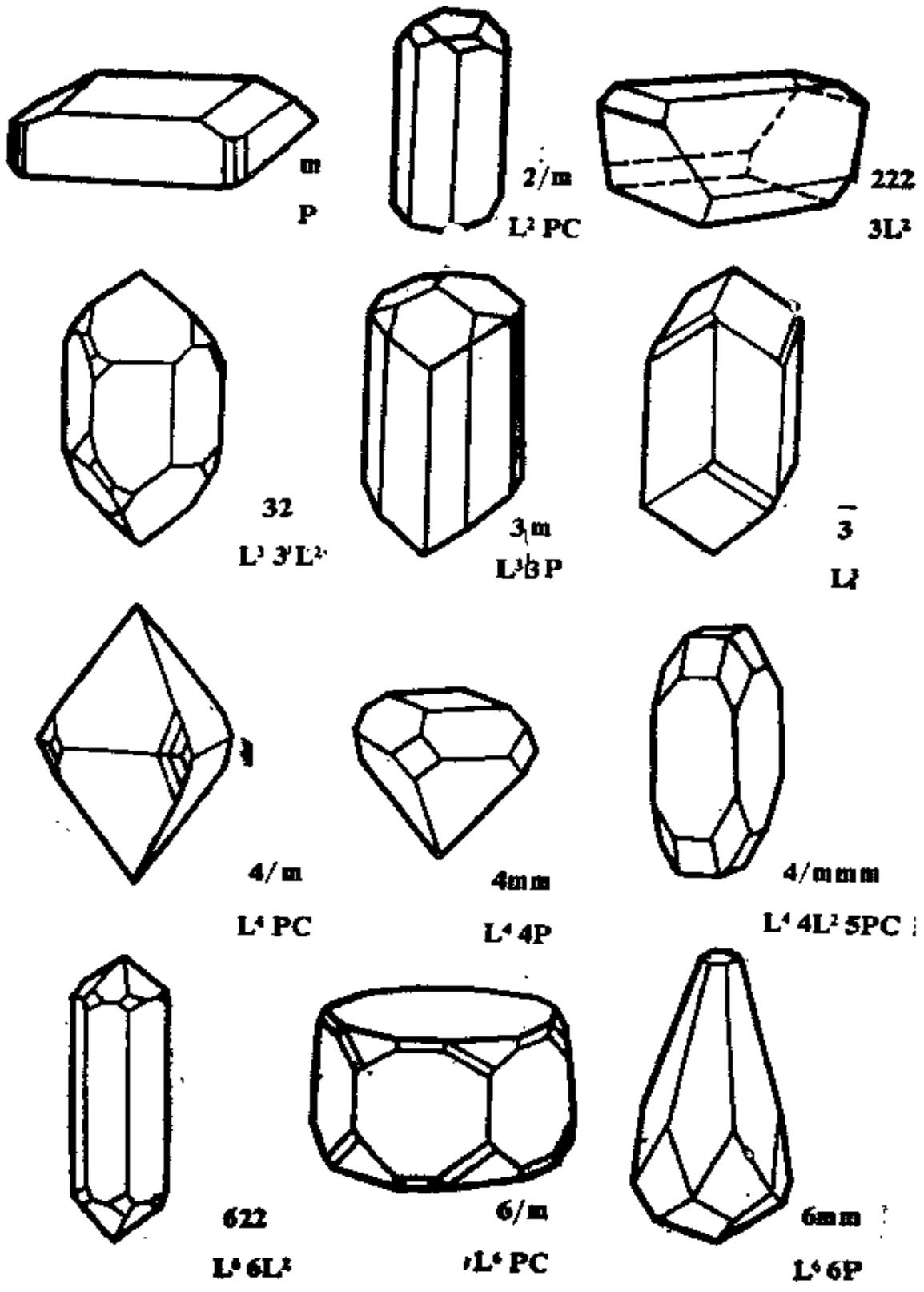
4  
 $L^4$



$\bar{4} 2m$   
 $L^4 2L^2 2P$



6  
 $L^6$



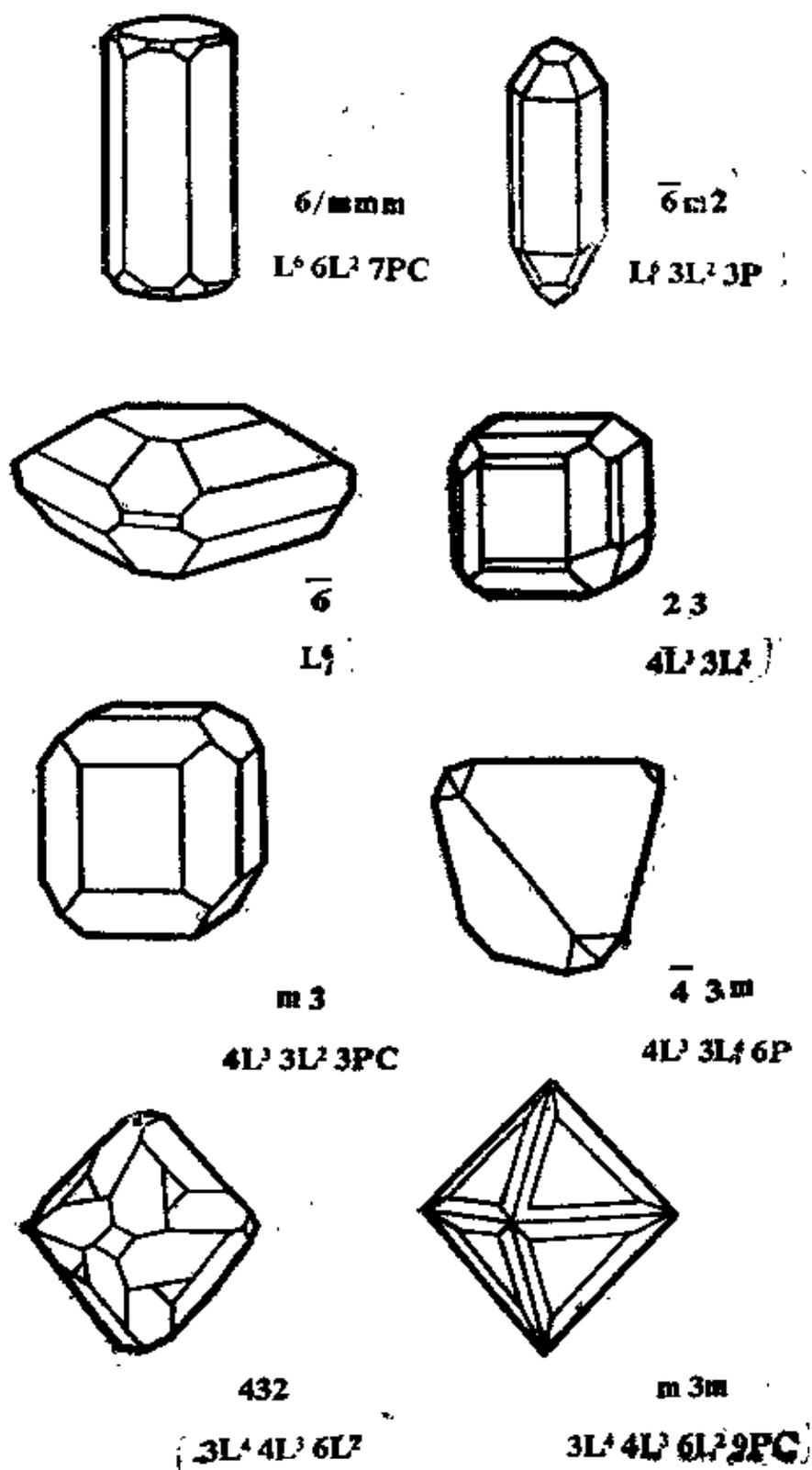
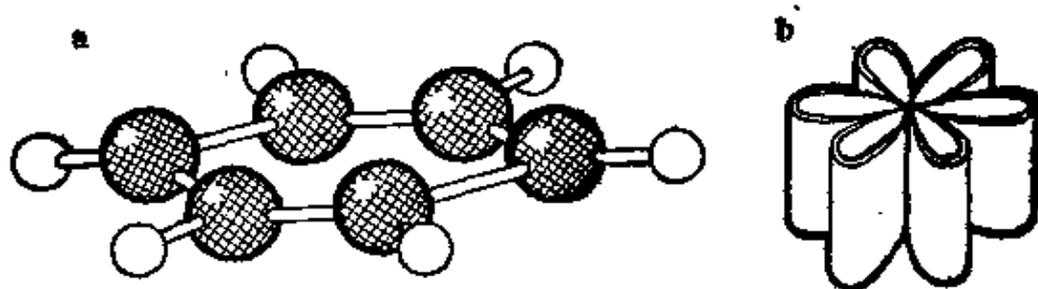


图 1-17 三十二种晶类



6/mmm (D<sub>6h</sub>, L<sup>6</sup>L<sup>2</sup>7PC)

图 1-18 苯分子(a)和折叠的卷纸(b)

对称素组合基础上的晶体结构类别。为了形象地说明三十二种点群的特征，将它们分成几类，列入表1-2中。

表 1-2 三十二种点群

名称 轴类	单一 转轴	单侧 转轴	中心转轴	复合转轴	单一轴面	平面转轴	复合轴面
	L <sup>i</sup>	L <sub>i</sub> <sup>i</sup>	L <sup>i</sup> C	L <sup>i</sup> L <sup>2</sup> ( $\perp$ )	L <sup>i</sup> P	L <sub>i</sub> <sup>i</sup> P( $\parallel$ )	L <sup>i</sup> P( $\parallel$ )L <sup>2</sup> ( $\perp$ )
I	1 L <sup>1</sup>		C		P		
	2 L <sup>2</sup>		L <sup>2</sup> PC	3L <sup>2</sup>	L <sub>2</sub> 2P		3L <sup>2</sup> 3PC
II	3 L <sub>3</sub>		L <sup>3</sup> C	L <sup>3</sup> 3L <sup>2</sup>	L <sup>3</sup> 3P		L <sup>3</sup> 3L <sup>2</sup> 3PC
	4 L <sub>4</sub>	L <sub>4</sub> <sup>4</sup>	L <sup>4</sup> PC	L <sup>4</sup> 4L <sup>2</sup>	L <sup>4</sup> 4P	L <sub>4</sub> <sup>4</sup> 2L <sup>2</sup> 2P	L <sup>4</sup> 4L <sup>2</sup> 5PC
	6 L <sub>6</sub>	L <sub>6</sub> <sup>6</sup>	L <sup>6</sup> PC	L <sup>6</sup> 6L <sup>2</sup>	L <sup>6</sup> 6P	L <sub>6</sub> <sup>6</sup> 3L <sup>2</sup> 3P	L <sup>6</sup> 6L <sup>2</sup> 7PC
III	3L <sup>2</sup> 4L <sup>3</sup>		3L <sup>2</sup> 4L <sup>3</sup> 3PC	3L <sup>4</sup> 4L <sup>3</sup> 6L <sup>2</sup>	3L <sub>4</sub> <sup>4</sup> 4L <sup>3</sup> 6P		3L <sup>4</sup> 4L <sup>3</sup> 6L <sup>2</sup> 9PC

分析晶体结构时，参考这个表是很方便的。可以看出，按表中纵列分成七类。符号“L<sub>i</sub><sup>i</sup>”中“i”表示倒转轴。符号“ $\perp$ ”、“ $\parallel$ ”分别表示垂直和平行。表中横行大体分为三类：

高对称性(III)，必包含3L<sup>2</sup>4L<sup>3</sup>对称素；

中对称性(II)，包含了 3、4、6次转轴；

低对称性(I)，包含了 2次旋转轴。

纵列的七类名称主要是根据 I、II类对称素组合特点归纳的。

晶系在晶体宏观对称素上也有明显的体现。

低对称包括三斜、单斜、正交三个晶系，它们各自的特点为：

· 三斜晶系，晶体无二次轴和反映面。

· 单斜晶系，晶体的二次轴和反映面只有一个。

· 正交晶系，晶体的二次轴和反映面总和不少于三个。属于高对称的只有立方晶系，其共性为含有 $4L^3$ 。属于中等对称的晶系只有一个高次轴（3，4，6次轴）。有如下特征，

· 菱形晶系，晶体的唯一高次轴为三次轴。

· 四方晶系，晶体的唯一高次轴为四次轴。

· 六方晶系，晶体的唯一高次轴为六次轴。

各个晶类经常用以下三种符号表示，相互对照关系见表1-3。

从表中看出，国际符号和圣弗莱斯符号表示点群或晶类时；并不写出所有的对称素，只象征地写出其特有的对称素组合。根据表中符号分别将二者用法归纳如下，

#### 国际符号用法及意义：

(1) 用数字  $n$  表示  $n$  次旋转轴；用  $\overline{n}$  表示  $n$  次倒转轴。例如，4、 $\overline{4}$  为四次旋转轴与倒转轴。

(2) 用  $n/m$  和  $n m$  表示反映面与  $n$  次旋转轴垂直与平行。例如， $6/m$  与  $6m$  分别表示反映面垂直与包含六次旋转轴。

(3) 用  $n 2$  表示二次旋转轴垂直于  $n$  次旋转轴； $n 3$  和  $m 3$  后面的“3”表示有四个斜交的三次旋转轴。

#### 圣弗莱斯符号的用法及意义：

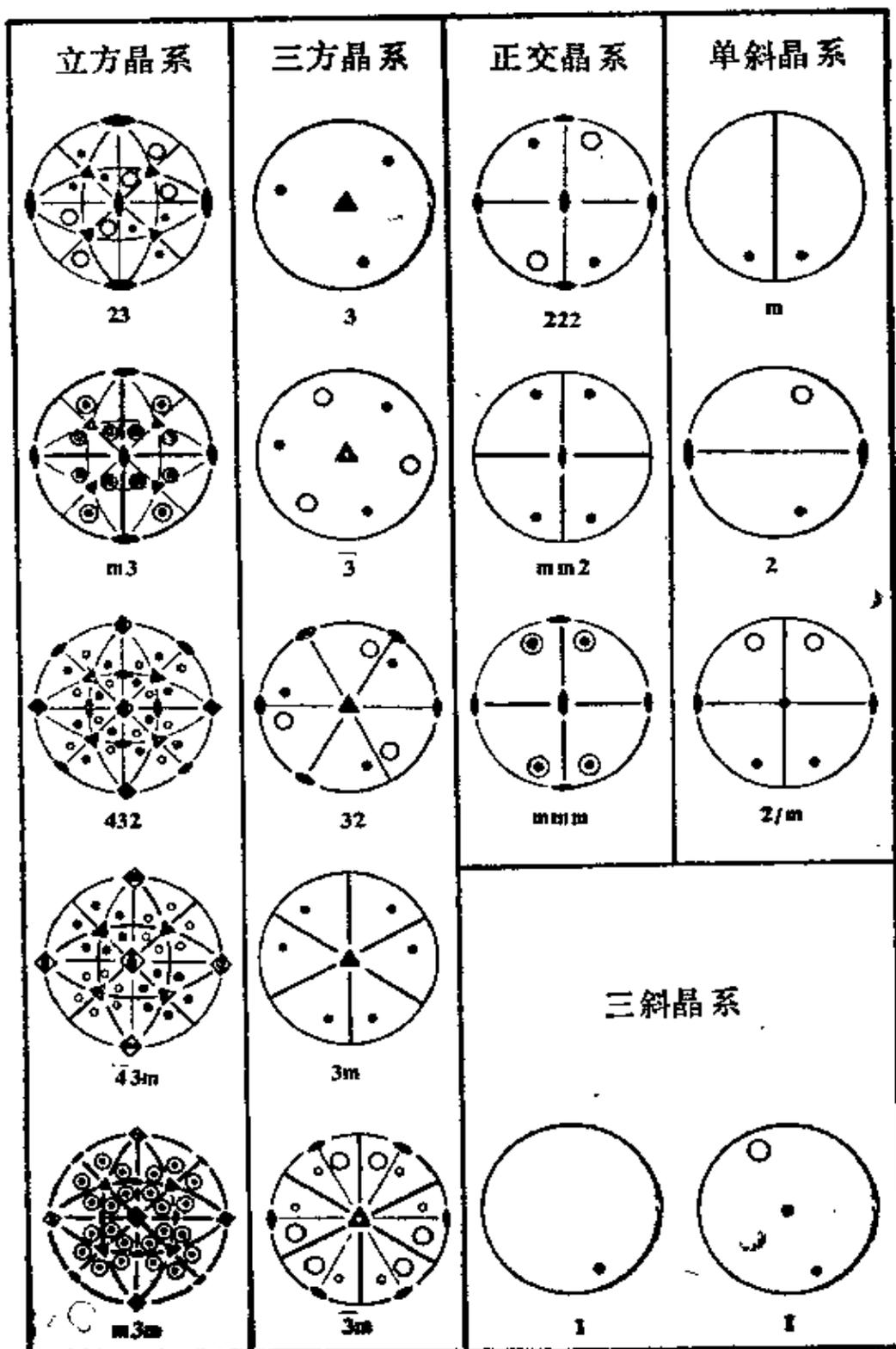
(1) 用  $C_n$  表示有一个  $n$  次竖立的旋转轴； $C_{nh}$  和  $C_{nv}$  表示除了有一个  $n$  次旋转轴外，还有一个与该轴垂直和包含的反映面，即相当于水平和垂直的反映面。

(2)  $D_n$  表示存在  $n$  次旋转轴以及与其垂直的  $n$  个二次旋转轴； $S_n$  表示具有一个  $n$  次转动、反映对称类别。另外“ $i$ ”仍表示倒反；用  $d$  表示有反映面通过对角线。 $V = D_2$ ，二者是等价的。

表 1-3

晶类的表示符号

国际符号	圣弗莱斯特符号	包含对称素
$\frac{1}{1}$	$C_1$	$L^1$
1	$C_1$	$C$
2	$C_2$	$L^2$
$m$	$C_h$	$P$
$2/m$	$C_{2h}$	$L^2PC$
222	$D_2$	$3L^2$
$mm2$	$C_{2v}$	$L^22P$
$mmm$	$D_{2h}$	$3L^23PC$
$\frac{3}{3}$	$C_3$	$L^3$
$\frac{3}{3}$	$C_{3i}$	$L^3C$
3 2	$D_3$	$L^33L_2$
$\frac{3}{3} m$	$C_{3v}$	$L^33P$
$\frac{3}{3} m$	$D_{3d}$	$L^33L^23PC$
$\frac{4}{4}$	$C_4$	$L^4$
$\frac{4}{4}$	$S_4$	$L_4^4$
$4/m$	$C_{4h}$	$L^4PC$
422	$D_4$	$L^44L^2$
$4mm$	$C_{4v}$	$L^44P$
$\frac{4}{4} 2m$	$D_{2d}$	$L_4^42L^22P$
$4/mmm$	$D_{4h}$	$L^44L^25PC$
$\frac{6}{6}$	$C_6$	$L^6$
$\frac{6}{6}$	$C_{3h}$	$L_4^6$
$6/m$	$C_{6h}$	$L_6PC$
6 2	$D_6$	$L^66L^2$
$\frac{6}{6} m$	$C_{6v}$	$L^66PC$
$\frac{6}{6} m 2$	$D_{3h}$	$L_6^63L^23P$
$6/mmm$	$D_{6h}$	$L^66L^27PC$
2 3	$T$	$3L^24L^3$
$m 3$	$T_h$	$3L^24L^33PC$
4 3	$O$	$3L^44L^36L^2$
$\frac{4}{4} 3 m$	$T_d$	$3L_4^44L^36P$
$m 3 m$	$O_h$	$3L^44L^36L^29PC$



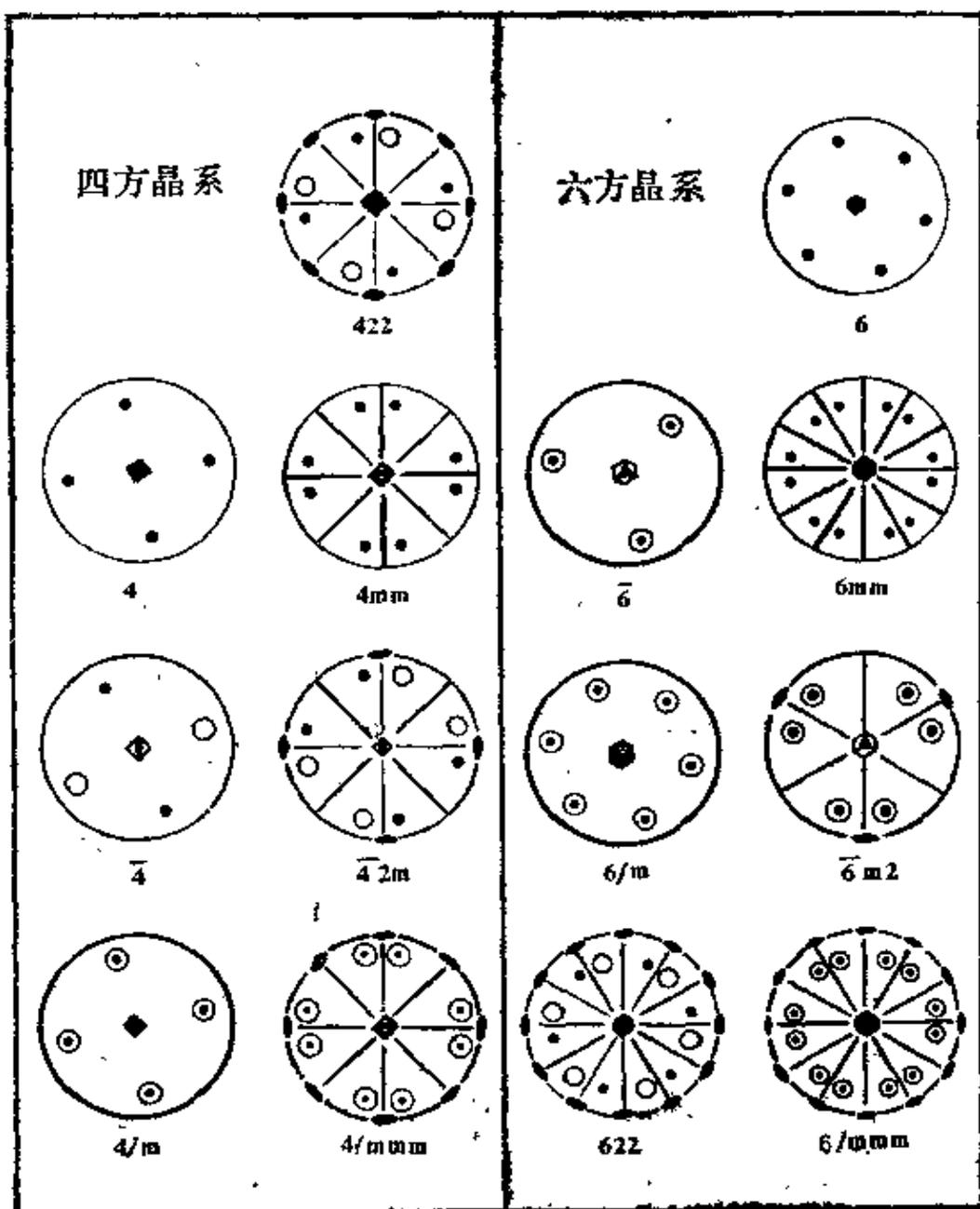


图 1-19 32种点群的极图表示

(3)  $T$  表示存在四个三次轴和三个二次轴； $O$  表示有三个四次轴、四个三次旋转轴和六个二次轴。

32种点群的极图表示见图1-19(28、29页)。

## § 1-7 对称操作的数学表示

对称操作本身意味着对应点进行坐标的变换。例如属于  $mm2$  ( $L^22P$ ) 点群的晶体,如图1-20所示,它包括的对称素表示于图中。它有竖立的二次旋转轴,并有包含它的两个相互垂直的反映面。晶体属于正交晶系。如图示的方式,取坐标  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  轴,则其对称素具体可写为:

$2(001)$ ,  $m(010)$ ,  $m(100)$ 。若取晶体表面一点  $A(x, y, z)$ , 经过  $m(100)$  镜面对称操作, 变成为其表面另一个等效位置点  $A_1(\bar{x}, y, z)$ 。它的  $y$  和  $z$  坐标值的大小和符号均无变化, 其它的对称变换坐标值如图所示。经过  $m(010)$  反映对称操作, 得到  $A_2(x, \bar{y}, z)$ ; 经过  $2(001)$  二次旋转对称操作, 得到  $A_3(\bar{x}, \bar{y}, z)$ 。

如果把经过对称变换得到的对应坐标值通称为  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ , 则它可以用下列一般数学式表示:

$$\left. \begin{aligned} X &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ Y &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \\ Z &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

上式中的  $a_{ij}$  ( $i=1, 2, 3; j=1, 2, 3$ ) 均为系数。上式等号右侧项中, 相当于各竖列分别乘以  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 。为了方便起见, 改写为下列形式:

$$\begin{array}{c|ccc} & x & y & z \\ \hline X & a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ Y & a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ Z & a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{array}$$

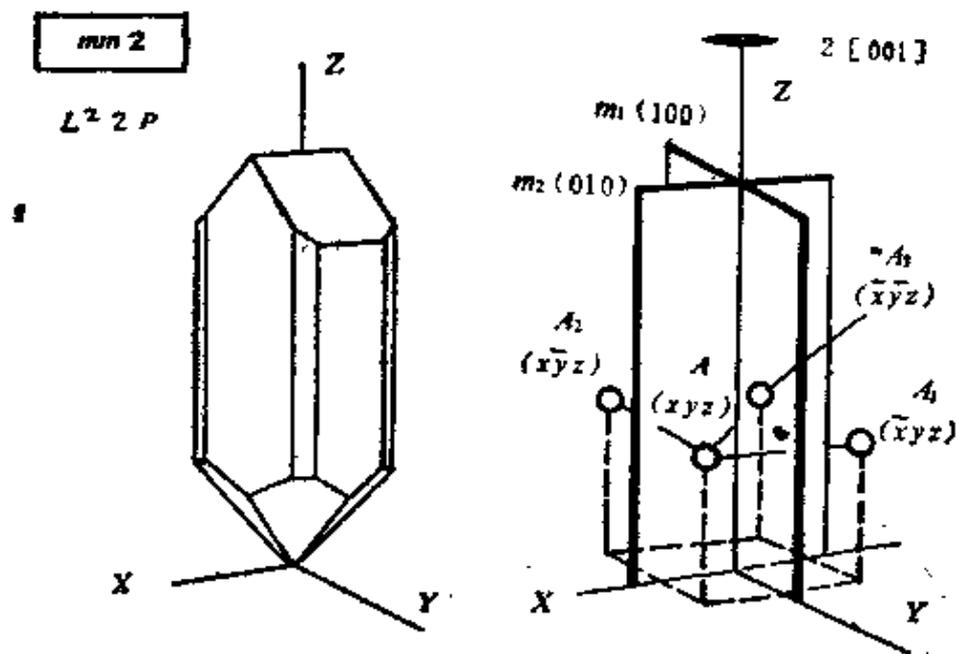


图 1-20  $mm2$ 点群的晶体

数学上经常将上面一行也写成竖列成为矩阵运算的形式。计算时仍然按照式(1-6)的表达式进行。矩阵的形式如下:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1-7)$$

按这种表示方法, 上述的三种对称操作, 可以写成以下表达式:

$$2(001): \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1-8)$$

并有,  $X = \bar{x}$ ,  $Y = \bar{y}$ ,  $Z = z$ .

$$m_1(100): \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1-9)$$

并有,  $X = \bar{x}$ ,  $Y = y$ ,  $Z = z$

$$m_2(010): \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1-10)$$

并有,  $X = x$ ,  $Y = \bar{y}$ ,  $Z = z$ 。可见不同的操作, 主要体现在中间矩阵系数 $a_{ij}$ 的变化上。得到的等效位置点 $A$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ , 互相有联系。说明对称操作之间不是各自孤立, 而是相互制约的。例如,  $A$ 可以直接变换为 $A_2$ , 也可以间接地通过 $A_3$ , 按 $A \rightarrow A_3 \rightarrow A_2$ 的步骤变换为 $A_2$ , 最后得到相同的结果。这种变换的过程不仅体现在示意图上, 也可以用矩阵运算表达出来。连续的操作表现出对应矩阵的累乘, 并写为:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (1-11)$$

(m<sub>1</sub>)            (2)            (m<sub>2</sub>)

上式中的各个矩阵分别代表 $m_1$ 、2、 $m_2$ 的操作。注意矩阵的相乘方法, 若两个矩阵元素各为 $a_{ik}$ 及 $b_{kj}$ , 则其乘积矩阵的元素可写为 $S_{ij}$ 表示如下:

$$S_{ij} = \sum_k a_{ik} \cdot b_{kj} \quad (1-12)$$

上述矩阵积符号的下角标中, 前者表示行序数, 后者表示列序数。按公式(1-12)可得到式(1-11)的结果。上述方法的原则对于各个晶类普遍适合。此外, 每一个晶类可以看成是它所包含各种对称操作的集合。这种对称操作的集合很符合数学上群的特征。群不仅能简化对称变换的运算过程, 而且有助于系统理解上述相关对称操作之间的联系。

## § 1-8 群的定义及性质

按数学中的定义,群是一个集合  $G = \{A, B, C, \dots I, \dots\}$ , 并满足以下条件:

(1) 封闭性。对于集合中的元素  $A$  和  $B$ , 其乘积仍然是该集合中的元素:

$$C = AB \quad (1-13)$$

在说明群时,“相乘”和“乘积”可以作为群运算和运算结果二者的代用词。

(2) 结合律。若  $A, B$  和  $C$  是集合  $G$  中的三个元素, 则有:

$$(AB)C = A(BC) \quad (1-14)$$

(3) 存在单位元素  $I$ 。并使群中所有元素满足:

$$\begin{aligned} AI = IA = A \\ BI = IB = B \\ \dots \end{aligned} \quad (1-15)$$

(4) 存在逆元素。若群  $G$  中有一元素  $A$ , 则群中必有一元素  $A^{-1}$ , 二者乘积等于单位元素:

$$AA^{-1} = I \quad (1-16)$$

借用上一节  $mm_2$  晶类的例子说明上述的定义, 同时使用上一节简化的对称操作符号。可以认为存在一个“ $G_{mm_2}$ ”集合, 表示如下:

$$G_{mm_2} = \{1, m_1, m_2, 2\}$$

式中的 1 表示 1 次旋转或保持原来状态。  $G_{mm_2}$  是否是群可分别按群定义的要求加以验证:

(1) 封闭性。如:  $m_2 2 = m_1$ ;

(2) 结合律。如:  $(1m_1)m_2 = 1(m_1m_2) = 2$ ;

(3) 单位元素为 1。如  $1m_1 = m_1 1 = m_1$ ;

(4) 这个集合较为特殊, 各元素的逆元素都是其自身。如:

$2 \cdot 2 = 1$ ;  $m_2 m_2 = 1$  等。

为了了解每个群的构造细节和一览群元素之间的关系，经常将群元素列成所谓“乘法表”的形式。上述例子列成如下乘法表：

	1	$m_1$	$m_2$	2
1	1	$m_1$	$m_2$	2
$m_1$	$m_1$	1	2	$m_2$
$m_2$	$m_2$	2	1	$m_1$
2	2	$m_2$	$m_1$	1

构造乘法表时将群元素分别按纵(列)、横(行)排开。在直线隔开的范围，写明所对的列和行元素的乘积。从这个表可以推测出一般“乘法表”的共同性质：

(1) 单位元素所对的行或列，重复原来群元素的排列。

(2) 乘法表中每行或每列的乘积都是全部群元素的重新排列。或者说每个群元素在每行或每列都只出现一次。

(3) 乘积为单位元素所对的行与列元素互为逆元素。

(4) 若已知列元素  $A$  及乘积  $M$ ，可求对应的行元素  $B$ ；或相反，已知行元素  $B$  及乘积  $M$ ，可求列元素  $A$ 。

若

$$AB = M$$

$$(A^{-1}A)B = A^{-1}M \quad (\text{结合律})$$

$$IB = A^{-1}M \quad (\text{逆元素})$$

则

$$B = A^{-1}M \quad (\text{单位元素})$$

同理

$$A = MB^{-1}$$

一般群元素相乘次序不能颠倒。次序可以互换的群称为阿贝尔群。

(5) 累乘积的逆元素等于反次序排列逆元素的乘积。很易证明下列关系：

$$\text{若 } D = ABC$$

$$\text{则 } D^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}.$$

例：列出图1-14的四次倒转群的乘法表。这种情况下共有四个

元素，一般用元素的数目命名群的阶，则这是一个四阶群。群元素依次为原状态 1，操作一次  $\bar{4}$ ，操作两次  $\bar{4}^2 = 2$ ，操作三次  $\bar{4}^3$ 。操作四次又复原。以后重复循环。若倒转轴取向是(0 0 1)，则可以列出各元素的相应矩阵表达式为：

$$\bar{4}(001): \quad 1: \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \bar{4}: \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

$$2: \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \bar{4}^3 = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

乘法表形式如下：

	1	$\bar{4}$	2	$\bar{4}^3$
1	1	$\bar{4}$	2	$\bar{4}^3$
$\bar{4}$	$\bar{4}$	2	$\bar{4}^3$	1
2	2	$\bar{4}^3$	1	$\bar{4}$
$\bar{4}^3$	$\bar{4}^3$	1	$\bar{4}$	2

因为上述晶类各对称元素，都能通过一个固定的共同点，所以这些类别的群称为点群。

### 参 考 文 献

- [1] 唐有祺，对称性原理(一)，对称图象的群论理论，科学出版社，(1977)。
- [2] Buerger M. J., *Elementary Crystallography*, (1963)。
- [3] Phillips F. C., *An Introduction to Crystallography*, (1963)。
- [4] Jaswon M. A., *An Introduction to Mathematical Crystallography*, (1965)。
- [5] Henry N. F. M., Lonsdale K., *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I, Symmetry Groups*, (1969)。

- [6] Kelly A., Groves G. W., *Crystallography and Crystal Defects*, Addison-Wesley, (1970).
- [7] Burns G., Glazer A. M., *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic press, (1978).
- [8] Grossman I., Magnus W., *Groups and Their Graphs*, 胡复, 唐松译, 群和它的图象表示, 科学出版社, (1981).

## 第二章 空间群

### § 2-1 引言

如果从微观角度考查晶体内部原子、离子、分子排列的规律性，就会了解到除了存在宏观对称素以外还增加或衍生了一些新的对称素。例如图 2-1 聚乙烯的晶体存在着 A 向平移，这符合“物体

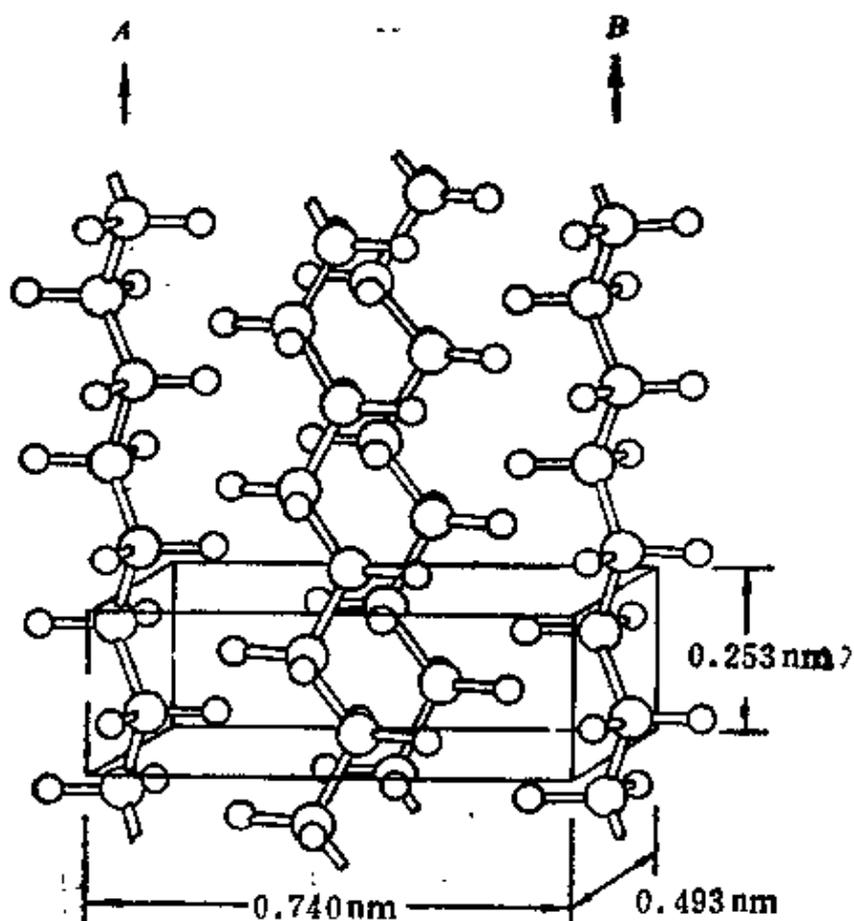


图 2-1 聚乙烯晶体结构 (引自 G.W. Bunn)

相同部分规律重复”的定义，也是一种对称操作。但是作为对称的平移显然不是经过一点。图中示出A、B两个相同部分沿着同一方向的两个平移轴进行周期的重复。这些对称素必定经过一系列点，这是点群所包括不了的对称方式。空间群是综合考查宏观和微观对称素晶体内部对称性的分类。材料工作者需要了解晶体的空间群类别，不仅因为它是最终测定晶体结构的前提，而且利用空间群作类比，经常可得到非常有价值的结论。作为分析结构的工具掌握和认识空间群，了解处理问题的思路和观点似乎比把握某些内容的细节显得更重要些。本章将通过实例说明空间群的基本概念和分类方法。

## § 2-2 晶体内部结构的对称素

宏观对称素在晶体内部结构中仍然存在。此外，由于介入平移因素又出现了一些新的对称素，一般将这些微观所特有的对称素称为微观对称素。微观对称素主要分三类：

### 1. 平移轴

原子、离子、分子、原子团的直线平移、周期重复是晶体最本质的特征。一般可以把联结空间点阵阵点间的格子线作为平移的对称素称作平移轴。用14种布喇菲胞描述其平移空间点阵的特征。

### 2. 螺旋轴

螺旋轴是设想的直线，晶体内部的相同部分绕其周期转动，并且附以轴向的平移得到重复。

图2-2示出了金刚石结构的螺旋轴，为了清楚起见只画出其中的五个碳原子。各原子距轴MN相等，从上往下看原子反时针旋转 $90^\circ$ ，并轴向平移 $\frac{c}{4}$ ，各原子高度坐标如下：

$A(0)$ ， $B\left(\frac{1}{4}\right)$ ， $C\left(\frac{1}{2}\right)$ ， $D\left(\frac{3}{4}\right)$ ， $E(1)$ 。图右部是螺旋操作原子投影图。如果N次转动完成一周，则称为N次螺旋轴，在标注螺旋轴时写为 $N_n$ ，其中下角标n与N组成的分数 $n/N$ 表示每转

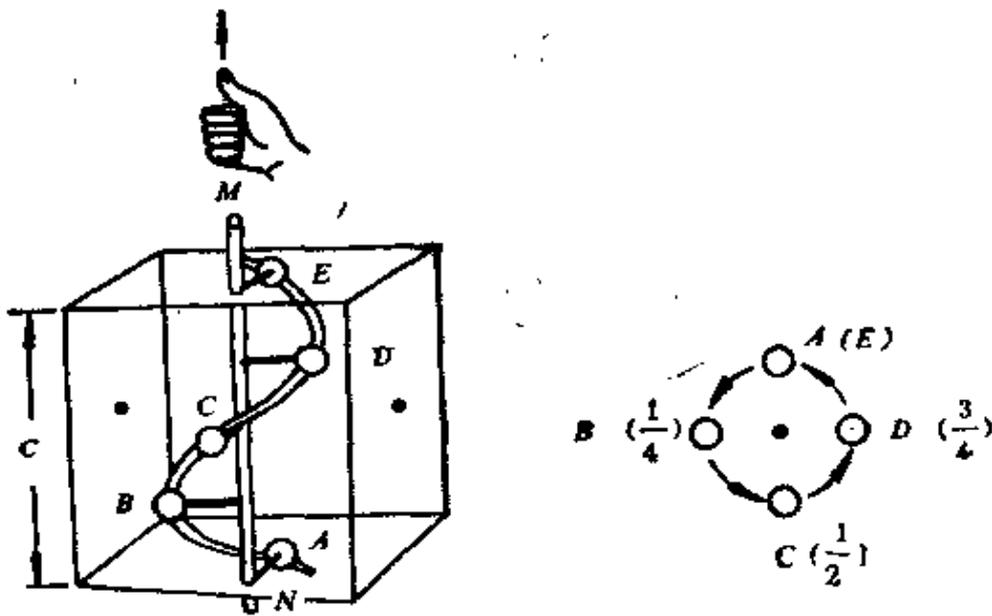


图 2-2 金刚石的螺旋轴

一次轴向平移的距离。螺旋轴有左右之分，如图2-2中的手指方向。当用右手握住按反时针旋转，姆指与轴向进动方向相同时为右螺旋，相反为左螺旋。各次螺旋轴分别说明如下：

二次螺旋轴 ( $2_1$ ) 如图2-3所示。这相同部分绕轴转  $180^\circ$ ，再轴向平移  $t = \frac{1}{2}T$  距离而重合。它无左右旋之分。因为效果是一样的。其图下的等效位置，在  $180^\circ$  对称位置画出同样符号圆圈，数字表明它的位置高度。图左的二次旋转轴相当于操作中的轴向平移分量  $t = 0$  的特殊情况。因为在宏观对称素中不包括平移相关的对称素，所以宏观上无法体察平移或与平移有关的分量。这样，微观的螺旋轴在宏观上一律表现为同次的旋转轴。因此，从这个意义来说，螺旋轴又是同次旋转轴附以相容的平移而衍生或增殖的产物。一般习惯把同次的各种螺旋轴归属为一个相关旋转轴的点群原型。

三次旋转轴与其衍生的两种三次螺旋轴如图2-4所示。图中的  $3_1$  为右螺旋轴，每次旋转  $120^\circ$ ，同时轴向平移  $t = \frac{1}{3}T$ 。左旋的三次螺旋轴表示为  $3_2$ ，反时针旋转时则相当沿轴向往下平移  $\frac{1}{3}T$ 。

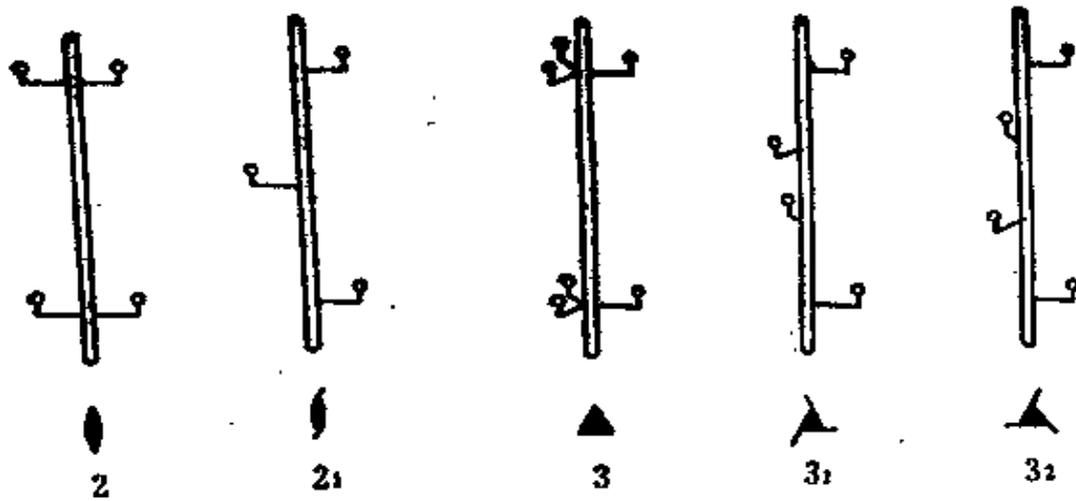


图 2-3 二次螺旋轴

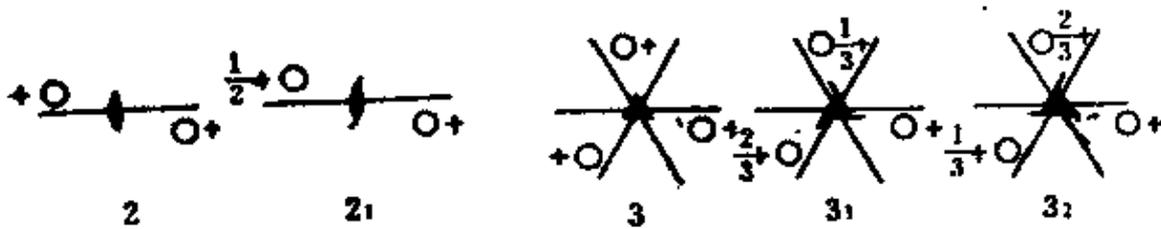


图 2-4 三次螺旋轴

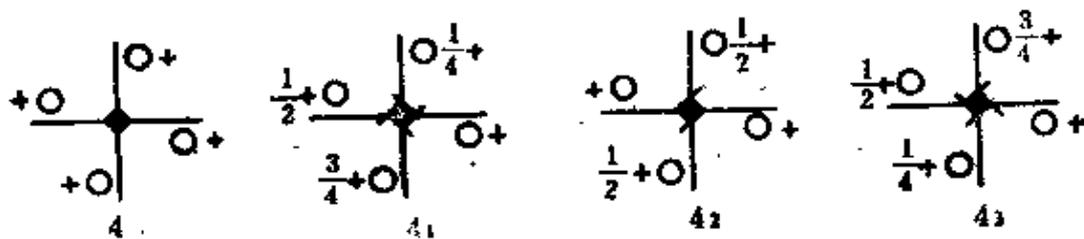
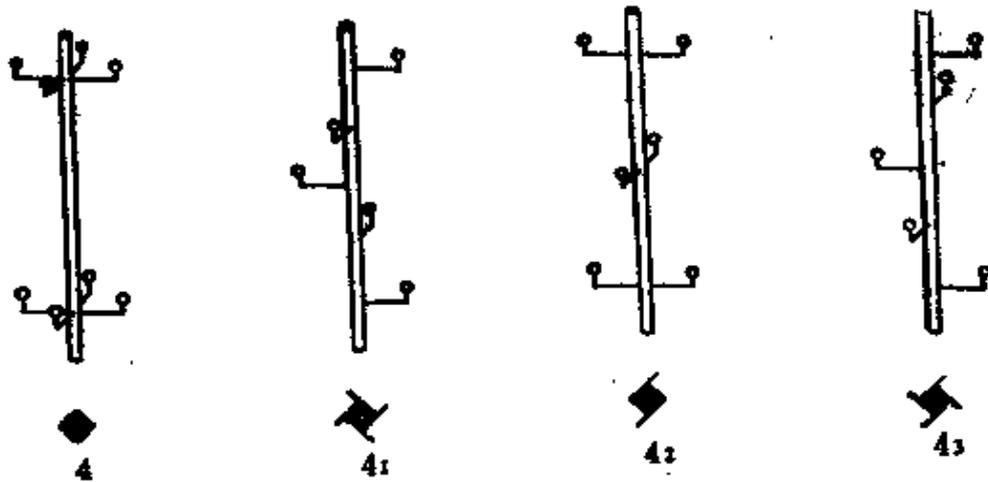


图 2-5 四次螺旋轴

其等同位置为  $-\frac{2}{3}T$ ，这就是左旋符号书写的缘由。这两个螺旋轴都属于 3 点群原型。

四次螺旋轴有三种，见图 2-5。其中  $4_1$  是右旋，每转  $90^\circ$ ，其相同部分轴向平移上升  $t = \frac{1}{4}T$ 。 $4_3$  是左螺旋轴，每转  $90^\circ$  其相同部分沿轴向向下平移  $t = \frac{1}{4}T$ 。其中  $4_2$  无所谓左右旋，每转  $90^\circ$ ，同时轴向平移  $\frac{1}{2}$ 。图左是原型的四次旋转轴。

六次螺旋轴有五种，见图 2-6。其中  $6_1$ 、 $6_5$  分别是每次转  $60^\circ$  时， $t = \frac{1}{6}T$  的右、左螺旋轴。 $6_2$ 、 $6_4$  分别是每转  $60^\circ$  时， $t = \frac{1}{3}T$  的右、左螺旋轴。 $6_3$  无所谓左右旋，每转  $60^\circ$ ，轴向平移

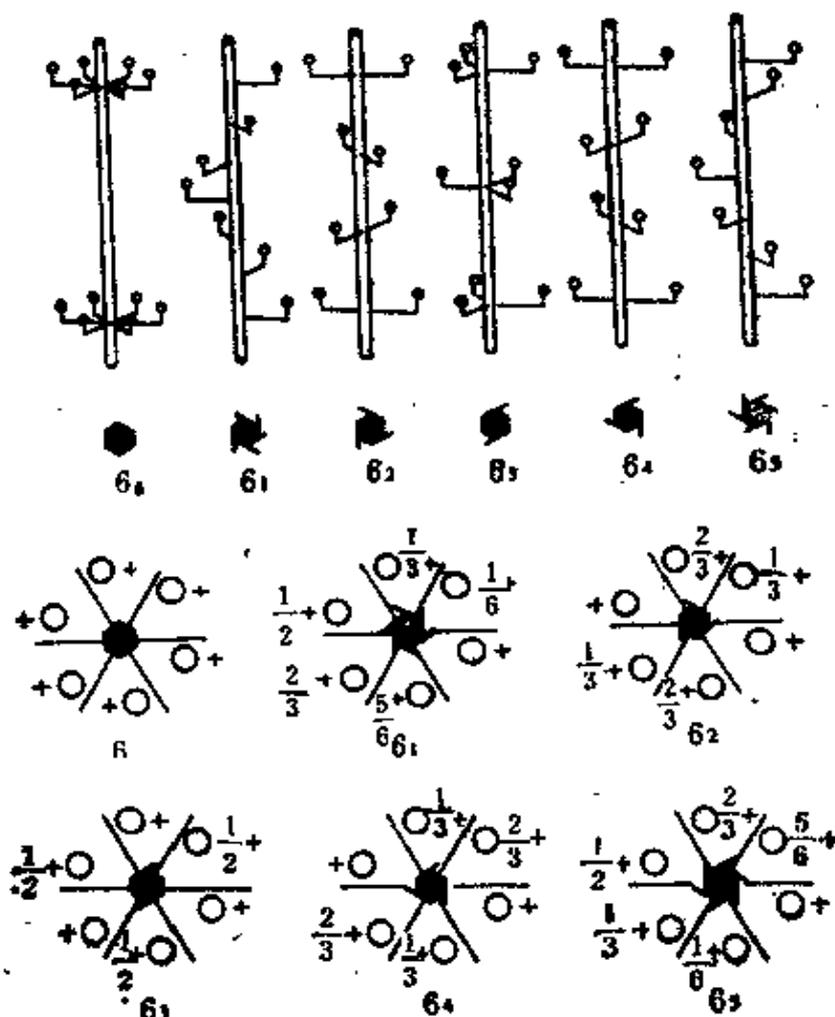


图 2-6 六次螺旋轴

$t = \frac{1}{2}T$  重复。

### 3. 滑移面

滑移面是设想的平面。晶体内部的不同部分沿平行于该面的直线方向平移后再反映，面得到重复。按它平移的方向和距离可以分成许多种，大体可以归为三类：

#### (1) 轴滑移面

用  $a$ 、 $b$ 、 $c$  各表示沿  $a$ 、 $b$ 、 $c$  方向平移对应轴一半  $\frac{a}{2}$ 、 $\frac{b}{2}$ 、 $\frac{c}{2}$  后又反映而得到重复的轴滑移面，见图 2-7 上。

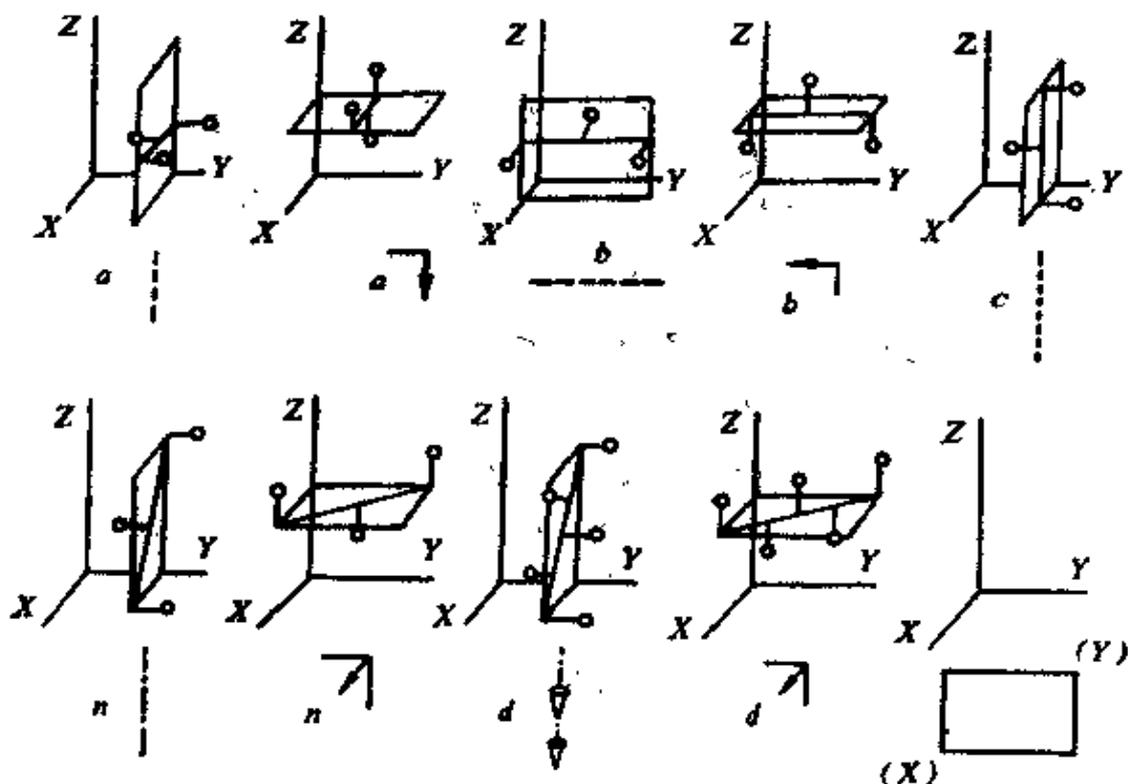


图 2-7 各类滑移面及其标志的图示

一般在空间群的图解过程中习惯用  $Z$  向投影图来标明各种对称素，见图 2-7 右下角，同时用细实线画出单位晶胞的轮廓与范围。如系  $a$ 、 $b$  轴间角为  $90^\circ$  时，则规定纵向为  $X$  方向，水平方向为  $Y$  方向，但一般不标出。

在各个图下表示各特定位置，即平行于纸面(001)，或垂直于纸面情况下轴滑移面的标志。

### (2) 对角滑移面

一律用  $n$  表示平移  $\frac{a+b}{2}$ ,  $\frac{b+c}{2}$ ,  $\frac{a+c}{2}$ ,  $\frac{a+b+c}{2}$  各种对角矢量的1/2平移，后再反映而重复的对称面。图2-7下部举例说明  $n$  滑移面各滑移了  $\frac{a+c}{2}$  和  $\frac{a+b}{2}$ 。

### (3) 金刚石滑移面

对于滑移量为  $\frac{a+b}{4}$ ,  $\frac{a+c}{4}$ ,  $\frac{b+c}{4}$ ,  $\frac{a+b+c}{4}$  的滑移反映对称面统称为金刚石滑移对称面，一律以  $d$  表示。标志方法如图2-7下部所示。

表2-1

晶体结构对称要素的符号

垂直图面	平行图面	倾斜图面
 2	 2	 2
 2 <sub>1</sub>	 2 <sub>1</sub>	 2 <sub>1</sub>
 4	 4	 4
 4 <sub>2</sub>	 4 <sub>2</sub>	 4 <sub>2</sub>
 4 <sub>1</sub>	 4 <sub>1</sub>	 4 <sub>1</sub>
 4 <sub>3</sub>	 4 <sub>3</sub>	 4 <sub>3</sub>
 3	 3	 3
 3 <sub>1</sub>	 3 <sub>1</sub>	 3 <sub>1</sub>
 3 <sub>2</sub>	 3 <sub>2</sub>	 3 <sub>2</sub>
 $m$	 $m$	 $m$
 $a+b$	 $a$  $b$	 $b$  $a$
 $c$	 $n$  $d$	 $n$  $d$
 $n$		
 $d$		

各种滑移面在宏观上体现为一种原型对称素即反映面。因此，可以认为滑移面是反映面掺杂以平移因素后衍生或增殖的对称素。晶体内部结构的各种对称素及图示符号汇总于表2-1。

## § 2-3 空间群

晶体外形的对称分类用点群来说明，而晶体内部结构——原子、离子、分子类别和排列的对称性类别则用空间群来说明。这种微观结构的对称性不但包括了所有宏观对称素而且又多出三类微观对称素：平移、螺旋轴以及滑移面。导致这种差异的根本原因在于晶体内部结构具有特有的平移对称特性。

在组合众多的宏观和微观对称素时空间群分类体现这样的思路：把对称素分为两大部类来考虑，然后根据兼容的可能进行组合。如图2-8所示。将微观对称素中的平移作为一个部分，如前所述用布喇菲胞表示平移和晶体点阵的特征。将微观对称素中的螺旋轴、滑移面和点群对称素，即宏观对称素合并在一起作为一部分，这部分实际是宏观对称素和附以平移因素衍生的对称素集合。这种组合的思路同样体现在空间群的国际符号表示方法上，前面部分用大写字母表示布喇菲胞的类别，后面部分用若干小写字母表示宏观对称素及其衍生对称素的类别。综上所述，空间群是兼容布喇菲空间点阵和点群及其由平移衍生对称素一个综合的分类。

空间群国际符号中布喇菲点阵用前述的  $P$ 、 $I$ 、 $F$ 、 $R$ 、 $C$  ( $A$ 、 $B$ ) 表示。为什么不标明晶系呢？因为根据后面点群的类别便可以确定晶系。后面符号的顺序对各晶系都作了具体规定。一般用三项或少于三项符号表示，各晶系规定的顺序和方向可表示如图2-9。图2-8中符号  $Pmna$  的后部分为  $mna$ ，根据它判断这必定属于正交晶系。其中第一项  $m$  表示垂直于(100) (即  $a$  轴) 存在  $m$  反映面，第二项  $n$  表示垂直于(010) (即  $b$  轴) 存在  $n$  滑移面，第三项  $a$  表示垂直于(001) (即  $c$  轴) 存在  $a$  滑移面。因此从空间群的国际

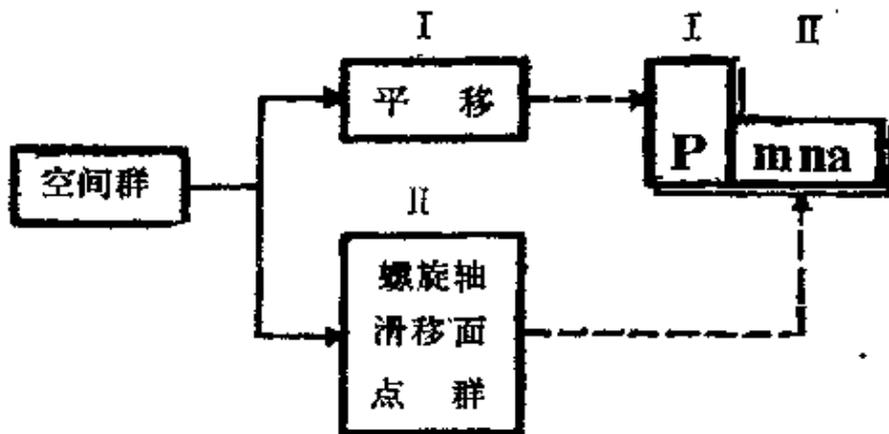


图 2-8 空间群的组合及国际符号

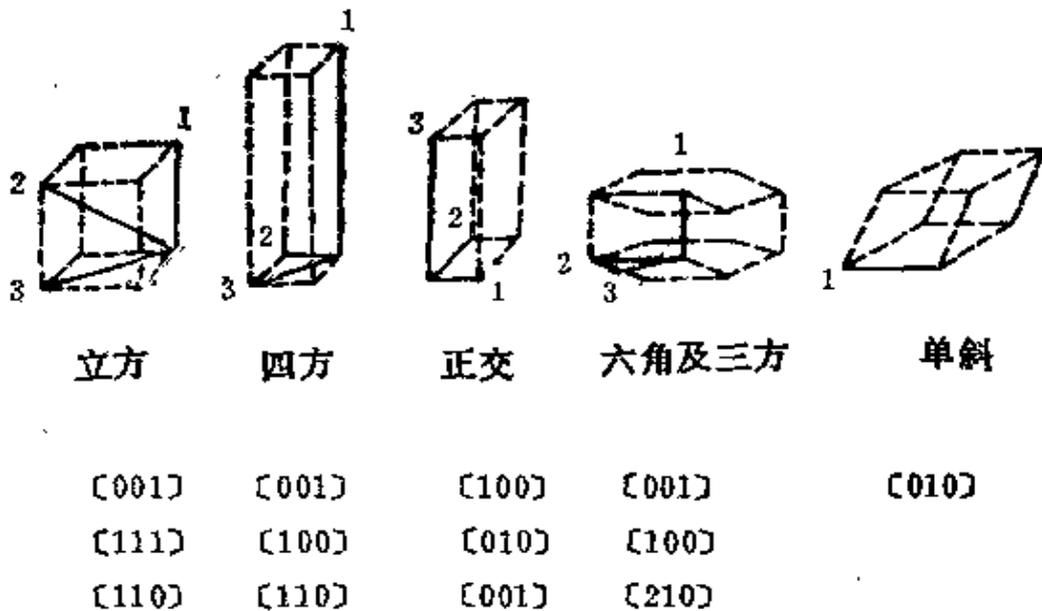


图 2-9 国际符号标注对称素参照方向的顺序

符号中可判定以下五种结构信息：

- (1) 晶系类别；
- (2) 布喇菲胞类别；
- (3) 点群类别；
- (4) 标志对称素的位向；
- (5) 空间群类别。

空间群的圣弗莱斯符号是在点群的圣弗莱斯符号上，再加上一个类别序号上角标。空间群和点群的类别及两种符号的对照，见表 2-2。

表 2-2

晶体结构的230种空间群

$\bar{1}C_1$	$P\bar{1}$ ( $C_1^1$ )	mm2 $C_{2v}$	$Pmm2$ ( $C_{2v}^1$ )
$\bar{1}Ci$	$P\bar{1}$ ( $C_1^1$ )		$Pmc2_1$ ( $C_{2v}^2$ )
2 $C_2$	$P2$ ( $C_2^1$ )		$Pcc2$ ( $C_{2v}^3$ )
	$P2_1$ ( $C_2^2$ )		$Pma2$ ( $C_{2v}^4$ )
	$C2$ ( $C_2^3$ )		$Pca2_1$ ( $C_{2v}^5$ )
m $C_s$	$Pm$ ( $C_s^1$ )		$Pnc2$ ( $C_{2v}^6$ )
	$Pc$ ( $C_s^2$ )		$Pmn2_1$ ( $C_{2v}^7$ )
	$Cm$ ( $C_s^3$ )		$Pba2$ ( $C_{2v}^8$ )
	$Cc$ ( $C_s^4$ )		$Pna2_1$ ( $C_{2v}^9$ )
2/m $C_{2h}$	$P2/m$ ( $C_{2h}^1$ )		$Pnn2$ ( $C_{2v}^{10}$ )
	$P2_1/m$ ( $C_{2h}^2$ )		$Cmm2$ ( $C_{2v}^{11}$ )
	$C2/m$ ( $C_{2h}^3$ )		$Cmc2_1$ ( $C_{2v}^{12}$ )
	$P2/c$ ( $C_{2h}^4$ )		$Ccc2$ ( $C_{2v}^{13}$ )
	$P2_1/c$ ( $C_{2h}^5$ )		$Amm2$ ( $C_{2v}^{14}$ )
	$C2/c$ ( $C_{2h}^6$ )		$Abm2$ ( $C_{2v}^{15}$ )
222 $D_2$	$P222$ ( $D_2^1$ )		$Ama2$ ( $C_{2v}^{16}$ )
	$P222_1$ ( $D_2^2$ )	$Aba2$ ( $C_{2v}^{17}$ )	
	$P2_12_12$ ( $D_2^3$ )	$Fmm2$ ( $C_{2v}^{18}$ )	
	$P2_12_12_1$ ( $D_2^4$ )	$Fdd2$ ( $C_{2v}^{19}$ )	
	$C222_1$ ( $D_2^5$ )	$Imm2$ ( $C_{2v}^{20}$ )	
	$C222$ ( $D_2^6$ )	$Iba2$ ( $C_{2v}^{21}$ )	
	$F222$ ( $D_2^7$ )	$Ima2$ ( $C_{2v}^{22}$ )	
	$I222$ ( $D_2^8$ )		
	$I2_12_12_1$ ( $D_2^9$ )	4 $C_4$	$P4$ ( $C_4^1$ )
			$P4_1$ ( $C_4^2$ )
			$P4_2$ ( $C_4^3$ )
			$P4_3$ ( $C_4^4$ )

续表

	$I4$ ( $C_{4h}^2$ )		$Ibam$ ( $D_{2h}^{24}$ )
	$I4_1$ ( $C_{4h}^3$ )		$Ibca$ ( $D_{2h}^{27}$ )
	$Pmmm$ ( $D_{2h}^{11}$ )		$Imma$ ( $D_{2h}^{28}$ )
	$Pnnn$ ( $D_{2h}^{12}$ )	$\bar{4}$	$P\bar{4}$ ( $S_4^1$ )
	$Pccm$ ( $D_{2h}^{13}$ )	$S_4$	$I\bar{4}$ ( $S_4^2$ )
	$Pbcn$ ( $D_{2h}^{14}$ )		
	$Pmma$ ( $D_{2h}^{15}$ )	$4/m$	$P4/m$ ( $C_{4h}^1$ )
	$Pnna$ ( $D_{2h}^{16}$ )		$P4_2/m$ ( $C_{4h}^2$ )
	$Pmna$ ( $D_{2h}^{17}$ )	$C_{4h}$	$P4/n$ ( $C_{4h}^3$ )
	$Pcca$ ( $D_{2h}^{18}$ )		$P4_2/n$ ( $C_{4h}^4$ )
	$Pbcm$ ( $D_{2h}^{19}$ )		$I4/m$ ( $C_{4h}^5$ )
	$Pccn$ ( $D_{2h}^{20}$ )		$I4_1/a$ ( $C_{4h}^6$ )
	$Pbcm$ ( $D_{2h}^{21}$ )		
$mmm$	$Pnmm$ ( $D_{2h}^{22}$ )		$P422$ ( $D_4^1$ )
	$Pmmn$ ( $D_{2h}^{23}$ )		$P42_12$ ( $D_4^2$ )
$D_{2h}^k$	$Pmmn$ ( $D_{2h}^{24}$ )		$P4_122$ ( $D_4^3$ )
	$Pbcn$ ( $D_{2h}^{25}$ )	$422$	$P4_12_12$ ( $D_4^4$ )
	$Pbca$ ( $D_{2h}^{26}$ )		$P4_222$ ( $D_4^5$ )
	$Pnma$ ( $D_{2h}^{27}$ )	$D_4$	$P4_22_12$ ( $D_4^6$ )
	$Cmcm$ ( $D_{2h}^{28}$ )		$P4_322$ ( $D_4^7$ )
	$Cmca$ ( $D_{2h}^{29}$ )		$P4_32_12$ ( $D_4^8$ )
	$Cmmm$ ( $D_{2h}^{30}$ )		$I422$ ( $D_4^9$ )
	$Cccm$ ( $D_{2h}^{31}$ )		$I4_122$ ( $D_4^{10}$ )
	$Cmma$ ( $D_{2h}^{32}$ )		
	$Ccca$ ( $D_{2h}^{33}$ )		$P312$ ( $D_3^1$ )
	$Fmmm$ ( $D_{2h}^{34}$ )	$32$	$P321$ ( $D_3^2$ )
	$Fddd$ ( $D_{2h}^{35}$ )	$D_2$	$P3_112$ ( $D_3^3$ )
	$Immm$ ( $D_{2h}^{36}$ )		

续表

	$P\bar{3}_121$ ( $D_3^4$ ) $P\bar{3}_212$ ( $D_3^5$ ) $P\bar{3}_221$ ( $D_3^6$ ) $R\bar{3}2$ ( $D_3^7$ )		$I\bar{4}2m$ ( $D_{2d}^{11}$ ) $I\bar{4}2d$ ( $D_{2d}^{12}$ )
		$\bar{3}$ $C_{3i}$	$P\bar{3}$ ( $C_{3i}^1$ ) $R\bar{3}$ ( $C_{3i}^2$ )
$4mm$ $C_{4v}$	$P4mm$ ( $C_{4v}^1$ ) $P4bm$ ( $C_{4v}^2$ ) $P4_2cm$ ( $C_{4v}^3$ ) $P4_2nm$ ( $C_{4v}^4$ ) $P4cc$ ( $C_{4v}^5$ ) $P4nc$ ( $C_{4v}^6$ ) $P4_2mc$ ( $C_{4v}^7$ ) $P4_2bc$ ( $C_{4v}^8$ ) $I4mm$ ( $C_{4v}^9$ ) $I4cm$ ( $C_{4v}^{10}$ ) $I4_1md$ ( $C_{4v}^{11}$ ) $I4_1cd$ ( $C_{4v}^{12}$ )	$4/mmm$ $D_{4h}$	$P4/mmm$ ( $D_{4h}^1$ ) $P4/mcc$ ( $D_{4h}^2$ ) $P4/nbm$ ( $D_{4h}^3$ ) $P4/nnc$ ( $D_{4h}^4$ ) $P4/mbm$ ( $D_{4h}^5$ ) $P4/mnc$ ( $D_{4h}^6$ ) $P4/nmm$ ( $D_{4h}^7$ ) $P4/ncc$ ( $D_{4h}^8$ ) $P4_2/mmc$ ( $D_{4h}^9$ ) $P4_2/mcm$ ( $D_{4h}^{10}$ ) $P4_2/nbc$ ( $D_{4h}^{11}$ ) $P4_2/nm$ ( $D_{4h}^{12}$ ) $P4_2/mbc$ ( $D_{4h}^{13}$ ) $P4_2/mum$ ( $D_{4h}^{14}$ ) $P4_2/nmc$ ( $D_{4h}^{15}$ ) $P4_2/ncm$ ( $D_{4h}^{16}$ ) $I4/mmm$ ( $D_{4h}^{17}$ ) $I4/mcm$ ( $D_{4h}^{18}$ ) $I4_1/amd$ ( $D_{4h}^{19}$ ) $I4_1/acd$ ( $D_{4h}^{20}$ )
$\bar{4}2m$ $D_{2d}$	$P\bar{4}2m$ ( $D_{2d}^1$ ) $P\bar{4}2c$ ( $D_{2d}^2$ ) $P\bar{4}2_1m$ ( $D_{2d}^3$ ) $P\bar{4}2_1c$ ( $D_{2d}^4$ ) $P\bar{4}m2$ ( $D_{2d}^5$ ) $P\bar{4}c2$ ( $D_{2d}^6$ ) $P\bar{4}b2$ ( $D_{2d}^7$ ) $P\bar{4}n2$ ( $D_{2d}^8$ ) $I\bar{4}m2$ ( $D_{2d}^9$ ) $I\bar{4}c2$ ( $D_{2d}^{10}$ )		$P\bar{3}$ ( $C_3^1$ )
		$\bar{3}$ $C_3$	

续表

	$P3_1$ ( $C_{3v}^2$ ) $P3_2$ ( $C_{3v}^3$ ) $R3$ ( $C_{3h}^4$ )		$P6_322$ ( $D_{3h}^3$ ) $P6_222$ ( $D_{3h}^4$ ) $P6_422$ ( $D_{3h}^5$ ) $P6_322$ ( $D_{3h}^6$ )
$3m$ $C_{3v}$	$P3m1$ ( $C_{3v}^1$ ) $P31m$ ( $C_{3v}^2$ ) $P3c1$ ( $C_{3v}^3$ ) $P31c$ ( $C_{3v}^4$ ) $R3m$ ( $C_{3v}^5$ ) $R3c$ ( $C_{3v}^6$ )	$6mm$ $C_{6v}$	$P6mm$ ( $C_{6v}^1$ ) $P6cc$ ( $C_{6v}^2$ ) $P6_3cm$ ( $C_{6v}^3$ ) $P6_3mc$ ( $C_{6v}^4$ )
$\bar{3}m$ $D_{3d}$	$P\bar{3}1m$ ( $D_{3d}^1$ ) $P\bar{3}1c$ ( $D_{3d}^2$ ) $P\bar{3}m1$ ( $D_{3d}^3$ ) $P\bar{3}c1$ ( $D_{3d}^4$ ) $R\bar{3}m$ ( $D_{3d}^5$ ) $R\bar{3}c$ ( $D_{3d}^6$ )	$\bar{6}m2$ $D_{3h}$	$P\bar{6}m2$ ( $D_{3h}^1$ ) $P\bar{6}c2$ ( $D_{3h}^2$ ) $P\bar{6}2m$ ( $D_{3h}^3$ ) $P\bar{6}2c$ ( $D_{3h}^4$ )
		$6/mmm$ $D_{6h}$	$P6/mmm$ ( $D_{6h}^1$ ) $P6/mcc$ ( $D_{6h}^2$ ) $P6_3/mcm$ ( $D_{6h}^3$ ) $P6_3/mmc$ ( $D_{6h}^4$ )
$6$ $C_6$	$P6$ ( $C_6^1$ ) $P6_1$ ( $C_6^2$ ) $P6_5$ ( $C_6^3$ ) $P6_2$ ( $C_6^4$ ) $P6_4$ ( $C_6^5$ ) $P6_3$ ( $C_6^6$ )	$23$ $T$	$P23$ ( $T^1$ ) $F23$ ( $T^2$ ) $I23$ ( $T^3$ ) $P2_13$ ( $T^4$ ) $I2_13$ ( $T^5$ )
$\bar{6} C_{3h}$	$P\bar{6}$ ( $C_{3h}^1$ )		$Pm\bar{3}$ ( $T^1$ ) $Pn\bar{3}$ ( $T^2$ ) $Fm\bar{3}$ ( $T^3$ )
$622$ $D_6$	$P622$ ( $D_6^1$ ) $P6_122$ ( $D_6^2$ )	$m\bar{3}$ $T_h$	

续表

	$Fd\bar{3}$ ( $T_d^4$ ) $I\bar{m}3$ ( $T_d^6$ ) $P\bar{a}3$ ( $T_d^8$ ) $Ia\bar{3}$ ( $T_d^7$ )	$43m$ $T_d$	$F43m$ ( $T_d^2$ ) $I\bar{4}3m$ ( $T_d^3$ ) $P\bar{4}3n$ ( $T_d^4$ ) $F\bar{4}3c$ ( $T_d^5$ ) $I\bar{4}3d$ ( $T_d^6$ )
$6/m$ $C_{6h}$	$P6/m$ ( $C_{6h}^1$ ) $P6_3/m$ ( $C_{6h}^2$ )		$Pm\bar{3}m$ ( $O_h^1$ ) $Pn\bar{3}n$ ( $O_h^2$ ) $Pm\bar{3}n$ ( $O_h^3$ ) $Pn\bar{3}m$ ( $O_h^4$ ) $Fm\bar{3}m$ ( $O_h^5$ ) $Fm\bar{3}c$ ( $O_h^6$ ) $Fd\bar{3}m$ ( $O_h^7$ ) $Fd\bar{3}c$ ( $O_h^8$ ) $I\bar{m}3m$ ( $O_h^9$ ) $Ia\bar{3}d$ ( $O_h^{10}$ )
$432$ $O$	$P432$ ( $O^1$ ) $P4_232$ ( $O^2$ ) $F432$ ( $O^3$ ) $F4_132$ ( $O^4$ ) $I432$ ( $O^5$ ) $P4_332$ ( $O^6$ ) $P4_132$ ( $O^7$ ) $I4_132$ ( $O^8$ )	$m\bar{3}m$ $O_h$	
	$P\bar{4}3m$ ( $T_d^1$ )		

## § 2-4 对称素的组合与变换

在测定晶体的空间群时，往往要求根据已测对称素去推测未知对称素，并在试验中加以验证。同时要不断地根据对称素之间的相互制约关系判定测定结果的合理性。因此必须了解对称素之间的组合、反应和变换规则。掌握了这些规则，更容易理解各种空间群的细节。

用群的理论可以证明和计算对称素组合的结果。这里为了方便和直观起见，只从几何的角度对这些规则和它的来源作扼要的说明。

明，可以把对称素相互作用和组合结果归纳成四个方面：

### 1. 对称轴与对称轴的组合

(1) 定理 如果有两个相交的旋转轴，则通过交点必存在与二者操作等效的第三个旋转轴。意思是若设相交夹角为 $\omega$ 的两个轴，各旋转 $\alpha$ 、 $\beta$ 角，则通过交点可以引出一个转角为 $\gamma$ 的旋转轴来代替前两个轴的综合操作。

证明 设夹角 $\omega$ 的相交旋转轴  $AO$ 、 $BO$  的交点在一设想球心  $O$  上，见图2-10。将  $ABO$  面各转相应半角得平面角  $\angle BAC = \frac{\alpha}{2}$ ，

$\angle ABC = \frac{\beta}{2}$ 。平面  $ACO$  与  $BCO$  的交线

$CO$  与上述两转轴在球面三交点组成

球面  $\triangle ABC$ ，设  $\angle ACB = \frac{\gamma}{2}$

以  $ABO$ 、 $ACO$ 、 $BCO$  三平面作为对称面，各作  $\triangle ABC$  的对称  $\triangle ABE$ 、 $\triangle ACD$  及  $\triangle CBF$ 。显然

$$\triangle ABE \cong \triangle ACD \cong \triangle CBF$$

$$\therefore \angle CAB = \angle BAE = \frac{\alpha}{2};$$

$$\angle ABE = \angle CBA = \frac{\beta}{2};$$

$$\angle ACB = \angle CBF = \frac{\gamma}{2}$$

即  $\angle CAE = \alpha$ ； $\angle CBE = \beta$ ； $\angle ACF = \gamma$ 。

可以看出下列三角形转换相当于  $AO$ 、 $BO$  轴旋转  $\alpha$  及  $\beta$  的综合操作：

$$\triangle ADC \longrightarrow \triangle ABE \longrightarrow \triangle CBF$$

$\alpha$  转角                   $\beta$  转角

(绕  $AO$ )                  (绕  $BO$ )

这种开始的  $\triangle ADC$  到最终的  $\triangle CBF$  转换也可以直接进行。这正

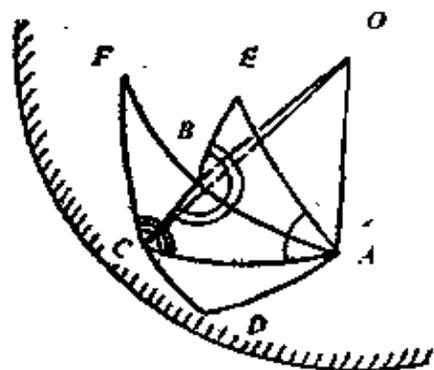


图 2-10 两个旋转轴的组合

相当于存在一个过O点的CO轴转角为 $\gamma$ ;

$$\triangle ADC \rightarrow \triangle CBF$$

$\gamma$  转角

(绕CO)

这一证明实际也是求等效的第三轴的作图方法。根据球面三角关系, 可以求出 $\gamma$ 角的表达式:

$$\cos \frac{\gamma}{2} = \cos \frac{\alpha}{2} \cos \frac{\beta}{2} - \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\beta}{2} \cos \omega \quad (2-1)$$

同样仿照上述公式, 当求得 $\gamma$ 角以后可以求出第三个轴与前两个轴的交角 $\omega_1$ 和 $\omega_2$ 。

(2) 定理 如果有一个二次旋转轴与 $n$ 次旋转轴垂直相交, 则必有 $n$ 个垂直此轴共点的二次旋转轴, 它们之间夹角 $\theta = 360^\circ / 2n$ 。此定理可用公式(2-1)证明。

例如图2-11表示与三次旋转轴共点垂直的有三个二次轴; 与四次旋转轴共点垂直的同时有四个二次轴等。

## 2. 周期平移与垂直的对称面组合

(1) 定理 若有一个垂直于周期平移 $T$ 的反映面 $m$ , 则在原平面位置的 $\frac{T}{2}$ 周期距离处存在一系列反映面。

如图2-12表示的 $p$ 点, 经过 $T$ 的平移必有等效点 $r$ 。当有反映

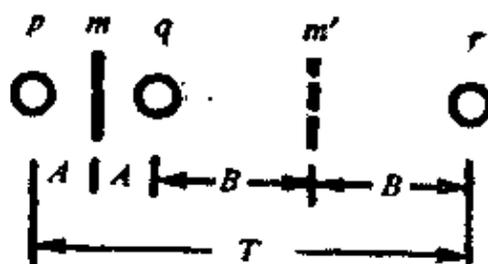
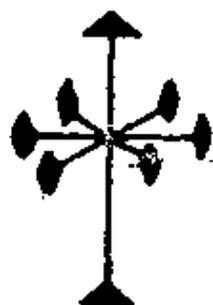


图 2-11 垂直于 $n$ 次轴的二次轴之增殖

图 2-12 反映面垂直平移方向时的增殖

面  $m$  情况下, 存在等效点  $q$ 、显然  $q$  与  $r$  呈反映对称关系, 因而判定在中间必有反映面  $m'$  存在。其中  $mm' = A+B = \frac{2(A+B)}{2} = \frac{T}{2}$ 。其它周期情况类似。

(2) 定理 若有一个垂直于周期  $T$  平移的滑移面, 则在原滑移面位置的  $\frac{T}{2}$  周期距离处存在一系列的滑移面。

### 3. 对称面与垂直的对称轴组合

(1) 定理 偶次旋转轴与反映面垂直相交, 其交点为倒反中心。相反, 偶次旋转轴上存在倒反中心, 则过该点必存在一个与轴垂直的反映面。

(2) 定理 偶次旋转轴与滑移面垂直相交, 其在滑移面上得到倒反中心, 并在距交点一半滑移矢量的位置上。以上证明与前述相似。

例如, 图2-13表示的四次旋转轴与  $n$  滑移面  $(t = \frac{a+b}{2})$  垂直相交, 倒反中心如  $A$ 、 $B$ ……等诸点, 距交点的距离为  $-\frac{t}{2} = \frac{a+b}{4}$ 。

### 4. 对称面与对称面的组合

(1) 定理 两个正交的反映面的交线必然是二次旋转对称轴。

(2) 定理 两个正交的滑移面(或反映面)相交得到平行交线的对称轴。如果两个滑移面的轴向平移矢量之和为整数(包括零)则该轴为二次旋转轴, 否则即为螺旋轴。轴相对交线移动上述二滑移面垂直轴平移矢量和的一半。

例如, 有两个垂直的滑移面  $n$  和  $b$  (图2-14)其对称操作的平移分量各为  $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ ,  $\frac{b}{2}$ , 以上平移矢量在交线平行方向即轴向的矢量和为  $\frac{c}{2}$ , 它不是  $c$  的整数倍或零, 故这个轴必定是螺旋轴。

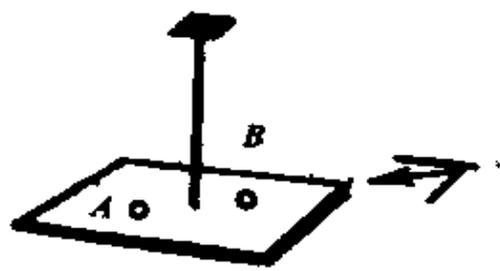
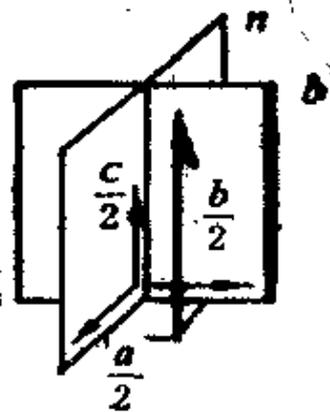


图 2-13 倒反中心的位置

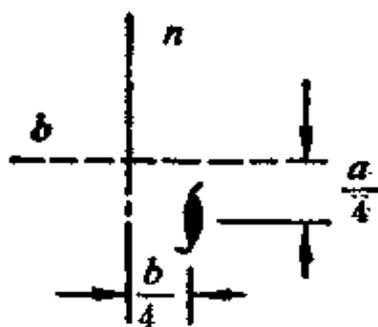


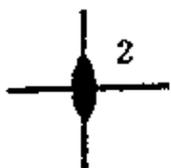
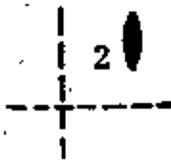
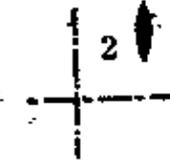
图 2-14 对称轴的位置

另外垂直轴各平移矢量之和为  $t = \frac{a+b}{2}$ ，则该螺旋轴相对

交线移动  $\frac{t}{2}$ ，即位置距交线为  $\pm \frac{a+b}{4}$  处。

其它例子如表2-3所列。

表 2-3 二次对称轴的性质及位置示例

二次旋转轴(合成轴向平移矢量为整数)				
正交对称面类别及对称轴的位置				
位置 $\frac{t}{2}$	0	0	$\frac{a+b}{4}$	$\frac{a+b}{4}$
轴向矢量	0	c	0	c

二次螺旋轴（合成轴向平移矢量为分数）

正交对称 两类别及 对称轴的 位置				
位置 $\frac{t}{2}$	0	$\frac{b}{4}$	$\frac{a}{4}$	$\frac{a+b}{4}$
轴向矢量	$-\frac{c}{2}$	$\frac{c}{2}$	$-\frac{c}{2}$	$-\frac{c}{2}$

## § 2-5 典型结构的空群

为了理解空群各对称素的关系，以黑色合金中常见的相渗碳体（ $Fe_3C$ ）作为例子，说明结构对称性的具体含义。

$Fe_3C$ 的空群属于 $P_{b,n,m}$ 。这个符号表明以下六种信息：

- (1) 空群类别 $P_{b,n,m}$ ；
- (2) 点群类别 $mmm$ ；
- (3) 正交晶系；
- (4) 正交简单布喇非空点阵；
- (5) 两个衍生的滑移面 $b, n$ ；

(6)  $b$ 滑移面垂直于(100)； $n$ 滑移面垂直于(010)； $m$ 反映面垂直于(001)。

在进行晶体材料电子显微分析时，很难通过晶体的外形来确定晶体的点群类别。渗碳体 $Fe_3C$ 属于介稳相，它的形态非常多，如初次板状、共晶蜂窝状、二次网状、魏氏针状、共析层片、三次断续细网、回火球状、树枝状、孪晶界片状、早期回火位向针状等，它的外形除了受扩散和冷却速度的影响之外，界面的性质和能量也是重要的制约因素。致使这么多形状中没有一个能反映点群的对称性。只是在氰化处理等个别场合下才显现 $mmm$ 对称的长方

体（这时择优取向为(010)，惯析的垂直方向为(001)），所以建议用会聚束衍射测定晶体的点群。

渗碳体的结构由许多配位体的三棱柱层组成，见图2-15。配位

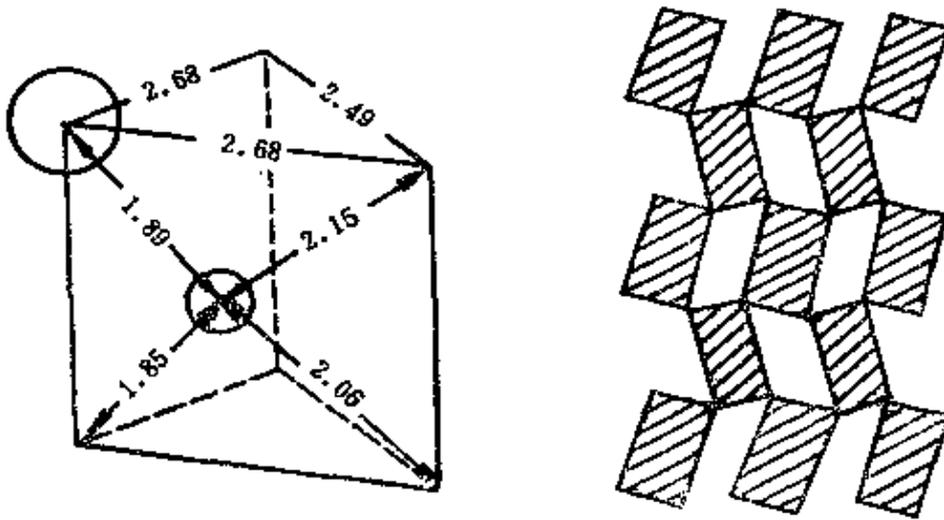


图 2-15  $\text{Fe}_3\text{C}$ 的配位体（引自桐谷）

体中心为碳原子，近邻有六个铁原子，配位体三棱柱棱与棱、角与角连接成一层，三棱柱上下底为等腰三角形，相等边在层的上下对称分布。图2-16是 $\text{Fe}_3\text{C}$ 的结构图。可以看出，每个单胞中平均有四个碳原子、12个铁原子，共16个原子。选取 $a = 4.52$ ， $b = 5.088$ ， $c = 6.74$ 为基轴。各个轴命名顺序不同，则空间群符号也要变化，所以有的文献介绍 $\text{Fe}_3\text{C}$ 属于 $P_{nca}$ 。三个特征对称面如下：

$m(001)$  反映面垂直于(001)  $c$ 轴，切过棱柱层中碳原子重心。如前所述在一个单胞内成双平行存在，其间距为 $\frac{c}{2}$ ，各层棱柱包括本层棱柱均相互以 $m$ 为镜面对称，图中水平位置 $m$ 示于左下角。

$b(100)$  轴滑移面垂直于(100)  $a$ 轴，图中以垂直纸面示出，其位置如图下对称素分布图所示。在图左上角标明了它与配位体的位置关系，配位体沿 $b$ 向平移 $\frac{b}{2}$ 后反映对称。配对的 $b$ 滑移面间距为 $\frac{a}{2}$ 。

$n(010)$  对角滑移面垂直于  $(010)$   $b$  轴。图左表示了它的对称操作特点：相当于下层左角棱柱平移  $\frac{a+c}{2}$  后再反映与上层中间一个棱柱反映重合。两个平行  $n$  滑移面间距为  $\frac{b}{2}$ 。

将上述三组对称面表示在图2-16右上方。它们相互作用必然得到三组对称轴（均为二次螺旋轴）。

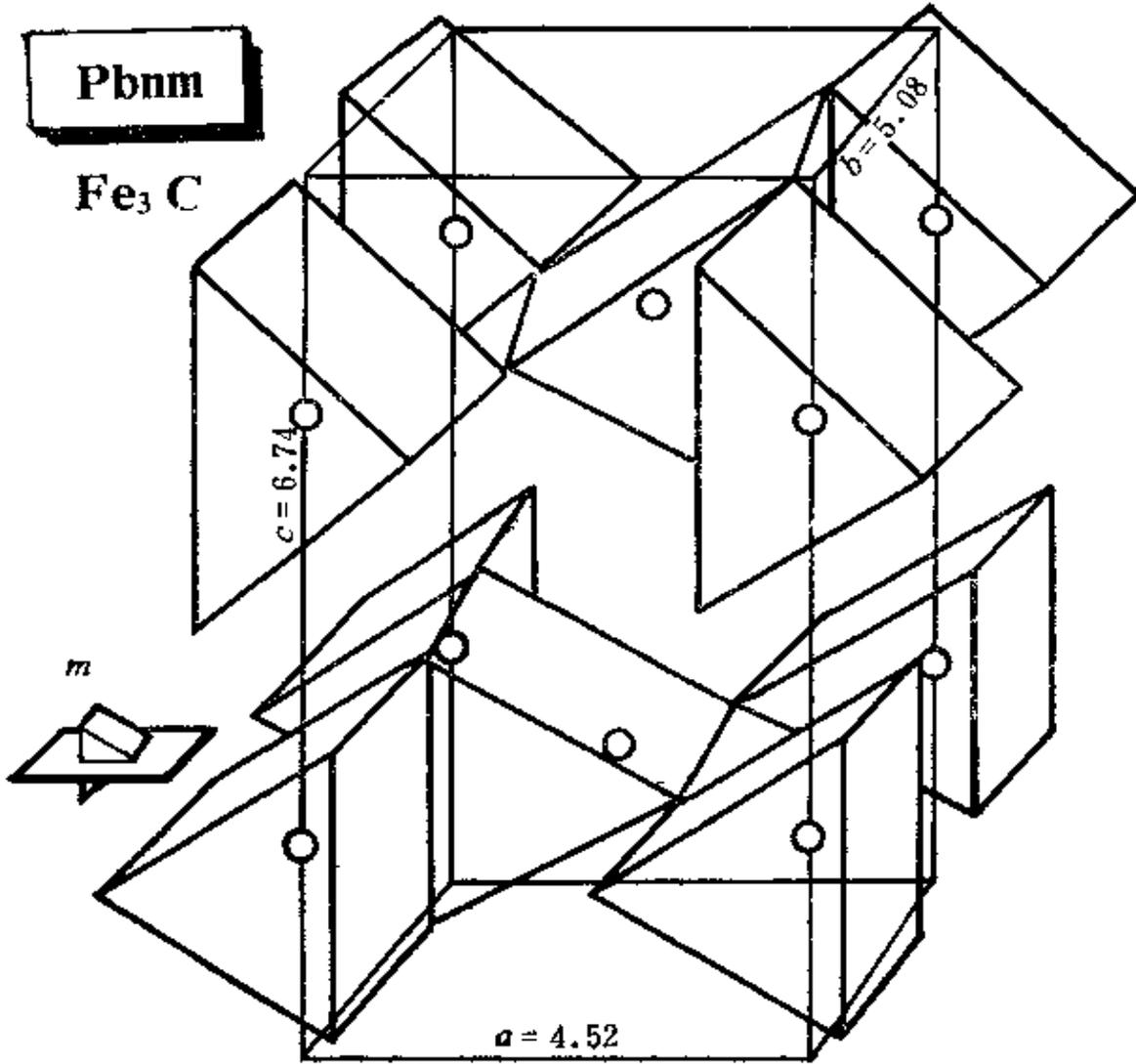
对称轴  $m$  与  $b$  面正交得到前后向的  $(010)$  螺旋轴，轴向平移为  $\frac{b}{2}$ 。位置在交线处，其垂直轴的平移为零。

$m$  与  $n$  面正交得到左右向的  $(100)$  螺旋轴，轴向平移为  $\frac{a}{2}$ 。另外因为垂直轴平移为  $\frac{c}{2}$ ，故轴上下错动  $\frac{c}{4}$ ，位置如图所示。

$b$  与  $n$  面正交得到上下向的  $(001)$  螺旋轴，轴向平移为  $\frac{c}{2}$ 。因为垂轴合成平移  $\frac{a+b}{2}$ ，故轴移动  $\frac{a+b}{4}$  到图示的位置。

倒反中心可从二次螺旋轴与对称面求出。前面介绍了偶次旋转轴与垂直的对称面的组合。二次螺旋轴的情况类似。只是由于螺旋轴的轴向平移  $t$  而使倒反中心上下移动  $\frac{t}{2}$ （如  $\frac{a}{4}$ ， $\frac{b}{4}$  等）。仅举一例，将上述对称素示意画在  $Z$  向投影分布图上，这时  $m$  面与纸面平行，标出其位置为  $\frac{1}{4}\left(\frac{3}{4}\right)$ 。与图示（图2-16）垂直的二次螺旋轴组合，得到的倒反中心仍在轴上。根据轴向的  $\frac{c}{2}$  平移，使它前后移动  $\frac{c}{4}$ ，不在  $\frac{1}{4}\left(\frac{3}{4}\right)$  而在  $\left(\frac{1}{2}\right)$ 。

图2-16下方的等效点位置图中，因为出现不同特征的等效点，故用竖线隔开圆圈并用相应符号表示。



(a)

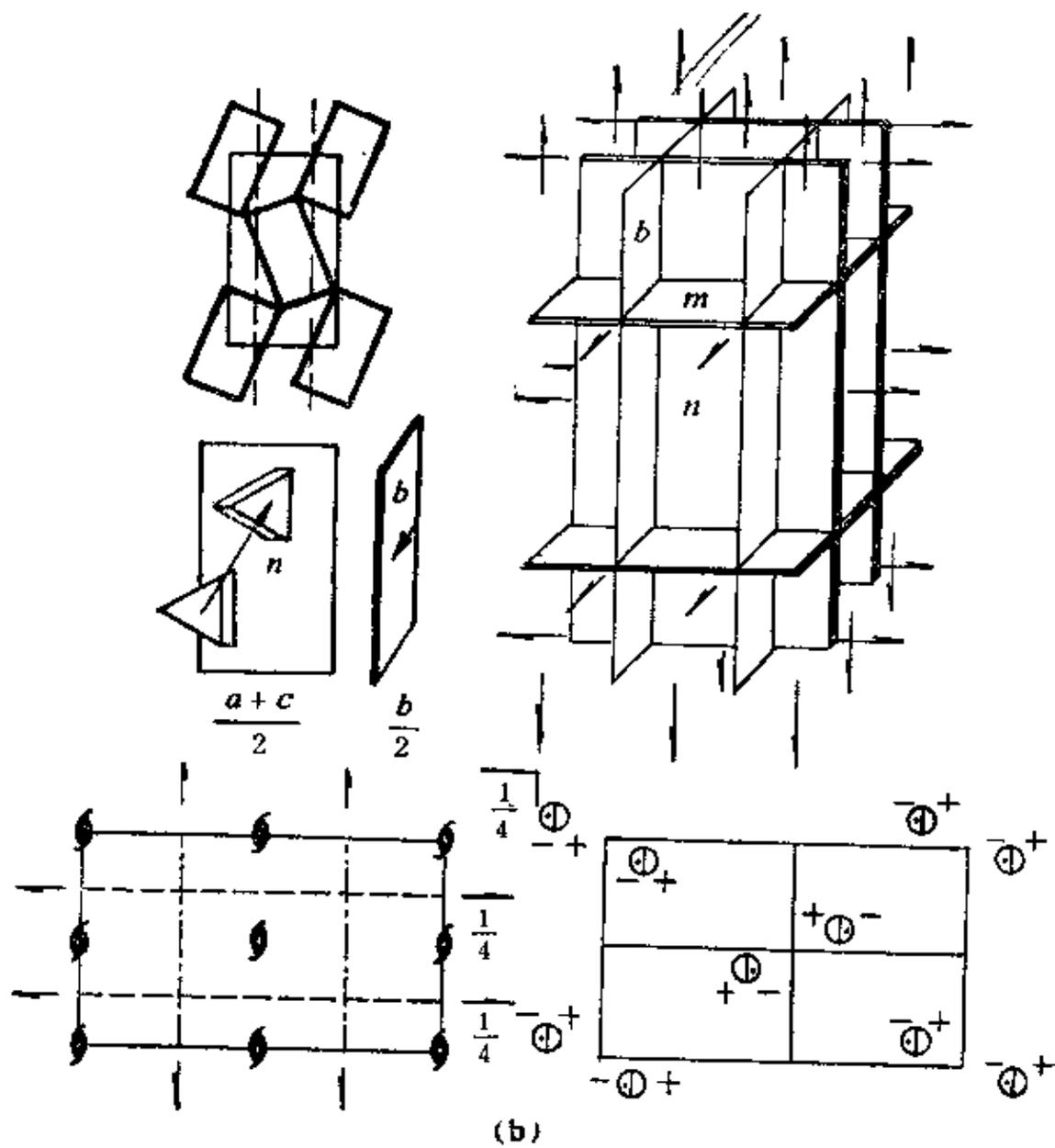


图 2-16  $Fe_3C$  的结构

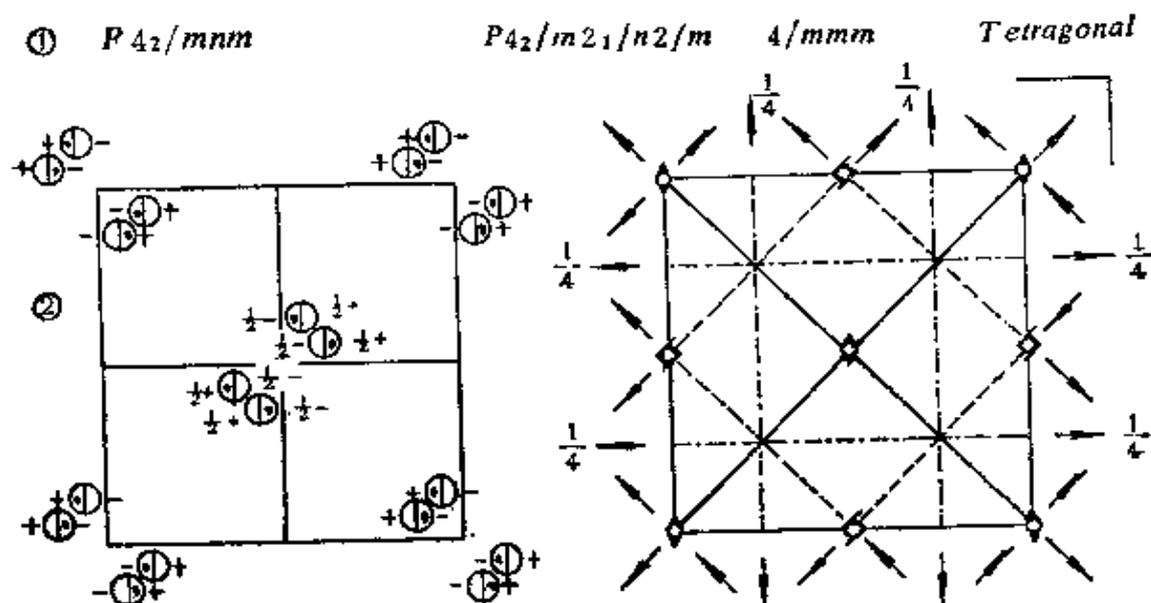
## § 2-6 空间群在结构测定中的应用

有关230种空间群的一些备用数据可以在国际X射线晶体学表(*International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, Symmetry Groups*)查到。

一般空间群的确定需要根据衍射消光的规律。近十年又发展了会聚束衍射测定晶体的点群,根据这些数据可确定布喇菲胞的类别,点群的类别以及可能存在的螺旋轴及滑移面。在此基础上最后确定空间群的类别。表2-4是空间群 $P4_2/mnm$ 的相关数据。

表中标码的意义如下:

表 2-4 国际X射线晶体学表中的 $P4_2/mnm$ 空间群数据



② 坐标原点在中心( $mmm$ )

④重复点  
数  
点群对称  
氏号

等效位置坐标

16	$k$	①	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z;$ $x, y, \bar{z}; \bar{x}, \bar{y}, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$ $y, x, z; \bar{y}, \bar{x}, z; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z;$ $y, x, \bar{z}; \bar{y}, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z.$
8	$j$	$m$	$x, x, z; \bar{x}, \bar{x}, z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+z;$ $x, x, \bar{z}; \bar{x}, \bar{x}, \bar{z}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-z.$
8	$i$	$m$	$x, y, 0; \bar{x}, \bar{y}, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2};$ $y, x, 0; \bar{y}, \bar{x}, 0; \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}.$
8	$h$	2	$0, \frac{1}{2}, z; 0, \frac{1}{2}, \bar{z}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z;$ $\frac{1}{2}, 0, z; \frac{1}{2}, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}-z.$
4	$g$	$mm$	$x, \bar{x}, 0; \bar{x}, x, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}.$
4	$f$	$mm$	$x, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}.$
4	$e$	$mm$	$0, 0, z; 0, 0, \bar{z}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z.$
4	$d$	$\bar{4}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$
4	$c$	$2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$
2	$b$	$mmm$	$0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$
2	$a$	$mmm$	$0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

↑  
⑤

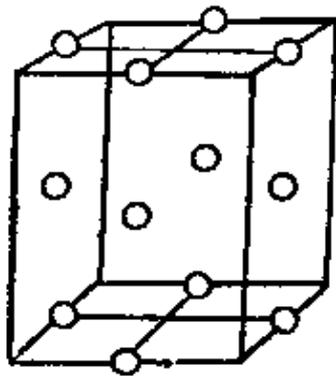
①行顺序写明空间群的国际符号和圣弗莱斯符号、序号、国际符号原来标准形式(一般国际符号是一种通用的简化形式)、点群

类别“ $4/m\bar{3}m$ ”，最后在右上角注明晶系“*Tetragonal*”（四方）。

②行的两个图给出了等效位置分布和对称素排列的特征。图中方框一般是表明布喇菲胞  $z$  向投影的轮廓，若为矩形或方形时其竖向是  $a$  轴方向，其横向则是  $b$  轴方向。

③行指明坐标原点选在何处。

④行说明等效点取在一般位置和特定的对称位置时，等效位置的坐标。其中  $a, b, c, \dots$  代表选取类别，称作魏氏符号 (*Wyck-off notation*)，因为等效位置系是假设一点经过对称素操作推导出的



系列位置，点的设定位置决定了等效位置系的特征。在单胞内包括的等效点数称作重复点数。例如其中的“ $c$ ”类，这个等效点取在特殊位置，即  $a$  轴的  $1/2$  处等，按这种取法等效位置的空间分布如图2-17所示。平均单胞内有四个等效点，重复点数为4，表中间部分说明了各类等效位置的坐标值。

图 2-17 “ $c$ ”类等效位置( $P4_2/m\bar{3}m$ )

⑤处箭头示出的位置，原表写明了衍射消光的规律。后面介绍。

空间群是确定晶体结构入门的向导。它给出的内部结构对称性，具体地体现在等效位置特征和重复点数上。如果根据结构的化学式和晶体密度的测定知道了每个单胞各类原子数，就可以赋予等效点以具体的内容。

例如金红石结构测定基本过程如下：

(1) 经过电子衍射测定其空间群为  $P4_2/m\bar{3}m$ ，如上表；

(2) 根据化学式为  $TiO_2$ ，说明其离子比为1:2。按密度测定和单胞体积确定，每个单胞有两个Ti离子，4个氧原子；

(3) 按两个Ti离子的位置，查表2-4只能是重复点数为2的  $a$  或  $b$  类。按4个氧离子排列只能是属于重复点数为4的  $c, d, e, f, g$  类中的一个。

(4)  $Ti^{+4}$  离子半径在配位数4、5、6、8情况下波动于0.42

—0.74 Å 之间。 $O^{-2}$  离子半径在配位数 2、3、4、6、8 情况下波动于 1.35—1.42 Å 之间。根据密堆和键合判定并选择上述的搭配，可能是  $Ti^{+4}$  (a 类位置)， $O^{-2}$  (f 类位置)，并初步设定它们的坐标位置。

(5) 根据电子衍射强度测定来确定原子、离子或分子的具体坐标位置。本例中  $Ti^{+4}$  位置已经确定，只剩下  $O^{-2}$  的 X 坐标值待定。这可以通过设定位置再经强度复核或根据强度按着 X 射线 *Patterson* 函数分布图法确定电势分布函数。从电势“峰”分布确定离子的具体坐标位置。其结构示意图如图 2-18。

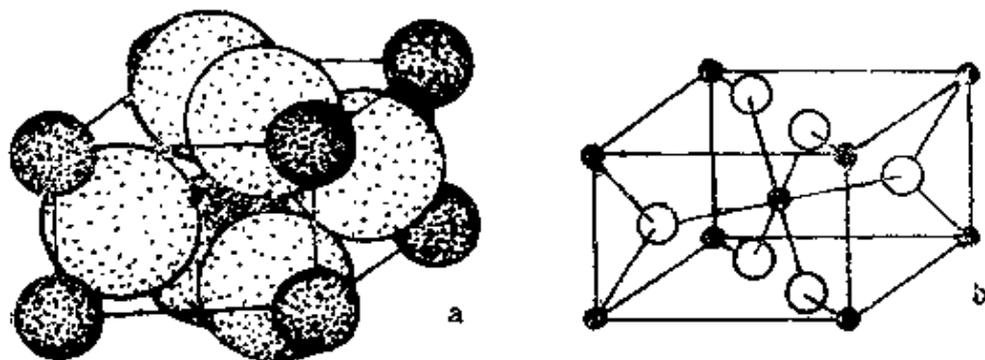


图 2-18 金红石( $TiO_2$ )的晶体结构

### 参 考 文 献

- [1] 郭可信、叶恒强、吴玉琨，电子衍射图在晶体学中的应用，科学出版社，(1983)。
- [2] Puerger M. J., *Elementary Crystallography*, (1963)。
- [3] Henry N. F. M., Lonsdale K., *International Table for X-Ray Crystallography*, Vol. I, *Symmetry Groups*, (1969)。
- [4] Buerger M. J., *Introduction to Crystal Geometry*, McGraw-Hill, (1971)。
- [5] Burns G., Glazer A. M., *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, (1978)。

[6] Vainshtein B. K., *Modern Crystallography I Symmetry of Crystals, Methods of Structural Crystallography*, Springer-Verlag, 1981.

## 第三章 透射电子显微镜的构造及原理

### § 3-1 引言

人的眼睛只能分辨 $1/60$ 度视角的物体，相当于在明视距离下能分辨 $0.1\text{mm}$ 的目标。光学显微镜通过透镜将视角扩大，提高了分辨极限，可以达到 $2000\text{\AA}$ 。光学显微镜作为材料研究和检验的常用工具，发挥了重大作用。但是随着材料科学的发展，人们对于显微分析技术的要求不断提高，观察的对象也越来越细。如要求分辨几十埃或更小尺寸的分子或原子。一般光学显微镜，通过扩大视角可提高的放大倍数不是无止境的。阿贝(Abbe)证明了显微镜的分辨极限取决于光源波长的大小。在一定波长条件下，超越了这个极限度，再继续放大将是徒劳的，得到的像是模糊不清的。

图3-1(a)表示了两个点光源 $O$ 、 $P$ 经过会聚透镜 $L$ ，在平面 $S$ 上形成像 $O'$ 、 $P'$ 的光路。实际上当点光源透射会聚成像时由于衍射效应的作用在像平面并不能得到像点。图3-1(b)所示，在像面上形成了一个中央亮斑及周围明暗相间圆环所组成的埃利斑(Airy)。图中表示了像平面上光强度的分布。约84%的强度集中在中央亮斑上。其余则由内向外顺次递减，分散在第一、第二……亮环上。一般将第一暗环半径定义为埃利斑的半径。如果将两个光源 $O$ 、 $P$ 靠拢，相应的两个埃利斑也逐渐重叠。当斑中心 $O'$ 、 $P'$ 间距等于埃利斑半径时，刚好能分辨出是两个斑，此时的光点距离 $d$ 称为分辨本领，可表示如下：

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \sin\alpha} \quad (3-1)$$

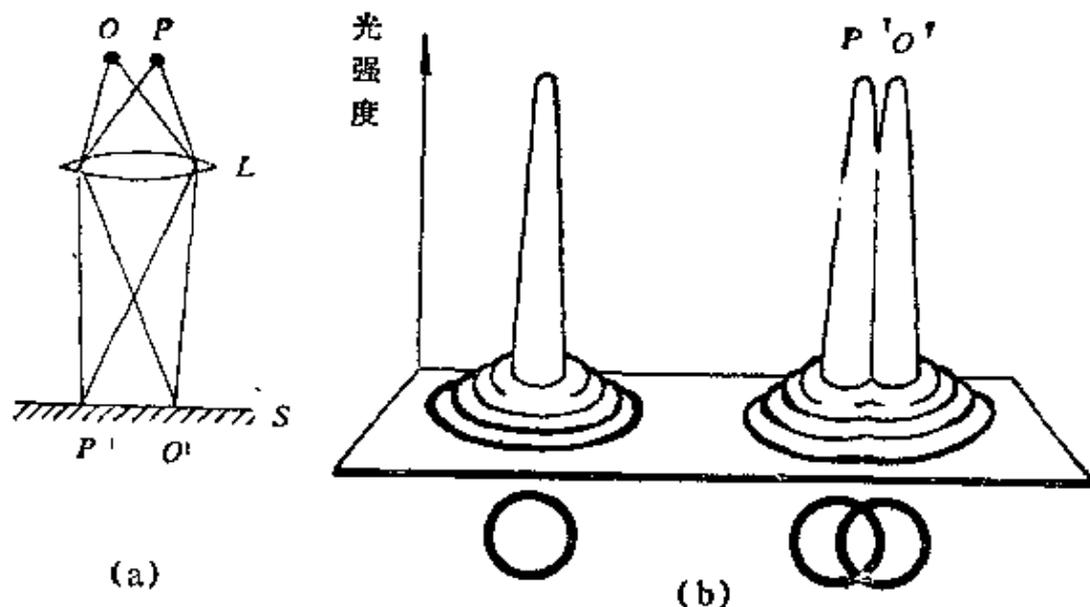


图 3-1 透镜的分辨本领

式中， $\lambda$ ：光的波长； $n$ ：折射系数； $\alpha$ ：孔径半角。上式表明分辨的最小距离与波长成正比。在光学显微镜的可见光的波长条件下，最大限度只能分辨 $2000\text{\AA}$ 。于是，人们用很长时间寻找波长短，又能聚焦成像的光波。后来的X射线和 $\gamma$ 射线波长较短，但是难以会集聚焦。

1924年德布罗意(De Broglie)证明了快速粒子的辐射，并发现了一种高速运动电子，其波长为 $0.05\text{\AA}$ ，这比可见的绿光波长短十万倍！又过了两年布施(Busch)提出用轴对称的电场和磁场聚焦电子线。在这两个构想基础上，1931-1933年鲁斯卡(Ruska)等设计并制造了世界上第一台透射电子显微镜。经过半个世纪的发展，透射电子显微镜（以下称透射电镜）已广泛应用在各个学科领域和技术部门。现在对于材料科学和工程，它已经成为联系和沟通材料性能和内在结构的一个最重要的“桥梁”。

透射电镜所以发展这样迅速，是因为它有许多特点：具有高的

分辨率，可以达到  $1\text{\AA}$ ，能够在原子和分子尺度直接观察材料的内部结构；能方便地研究材料内部的相组成和分布以及晶体中的位错、层错、晶界和空位团等缺陷，是研究材料微观组织结构最有力的工具；能同时进行材料晶体结构的电子衍射分析，并能同时配置 X 线能谱、电子能损谱等测定微区成分仪器。目前，它已经是兼有分析微相、观察图象，测定成分、鉴定结构四个功能结合，对照分析的仪器。

### § 3-2 电子的波长与加速电压

通过加速电子来缩短电子波的波长。运动的粒子同时显示光波性，它的波长  $\lambda$  与运动的速度  $V$  有如下的关系：

$$\lambda = \frac{h}{mV} \quad (3-2)$$

式中  $m$ ：电子的质量； $h$ ：普朗克常数。一般电镜的光源是一个能发射电子，并使其加速的静电场装置。加速电场的极间电压是电镜的一个重要性能指标，称为加速电压。目前，商品电镜的加速电压多在  $80\sim 500$  千伏之间，世界上最高的加速电压为  $3000$  千伏。

加速电子的动能与电场加速电压的关系为：

$$\frac{1}{2}mV^2 = eU \quad (3-3)$$

式中  $e=1.6\times 10^{-19}$  库仑，为电子电荷；电子静止质量  $m_0=9.1\times 10^{-28}$  克； $U$ ：加速电压。将(3-2)式代入上式，并有  $h=6.62\times 10^{-34}$  焦耳·秒，得到：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U}} = \sqrt{\frac{150}{U}} \quad (3-4)$$

如果考虑快速电子质量  $m$  的相对论修正，有：

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{V}{c}\right)^2}} \quad (3-5)$$

并有

$$eU = mc^2 - m_0c^2 \quad (3-6)$$

整理以上各式得:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0U\left(1 + \frac{eU}{2m_0c^2}\right)}} = \sqrt{\frac{150}{U(1 + 0.9788 \times 10^{-6}U)}} \quad (3-7)$$

上式中光速 $c=3.0 \times 10^{10}$ 厘米/秒。将计算得到的常用加速电压下的电子波长,列入表3-1中。

表 3-1 常用加速电压下电子的波长

加速电压(kV)	60	80	100	200	500	1000
电子波长(Å)	0.0487	0.0418	0.037	0.025	0.014	0.00187

提高加速电压,缩短电子的波长,可提高显微镜的分辨本领;加速电子速度越高,对试样穿透的能力也越大,这样可放宽对试样减薄的要求。厚试样与近二维状态的薄试样相比,更接近三维的实际情况。加速电压与电子穿透厚度的关系,如图3-2(69页)所示,随着加速电压的提高,电子的穿透厚度也增加。在500kV以上时,曲线由上升转为平缓。考虑到实用性、仪器成本、安装方便等因素,目前加速电压400kV左右的透射电镜越来越引起人们的兴趣和重视,将得到广泛的应用。

### § 3-3 电磁透镜及像差

正当人们考虑如何使加速的电子聚焦时,布施发现了旋转对称的不均匀磁场,能像光学透镜一样,使运动电子向轴心偏转并聚焦。这成为电磁透镜研制的开端。最初只是一个简单的装置,利用环状的静电场,构成所谓的静电透镜。后来被象差更小的电磁透镜所代替。

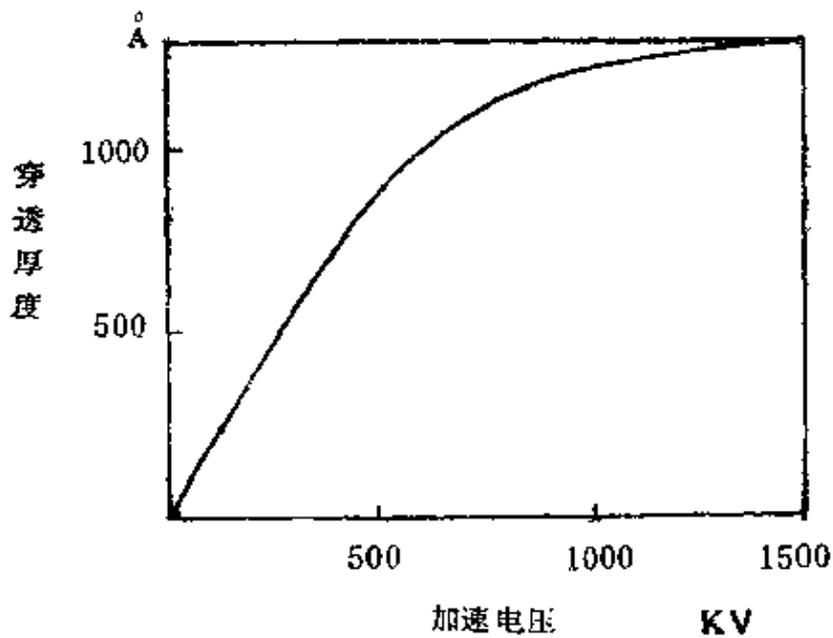


图 3-2 不锈钢薄膜穿透数据

现在的电磁透镜的构造如图3-3，由三部分组成：

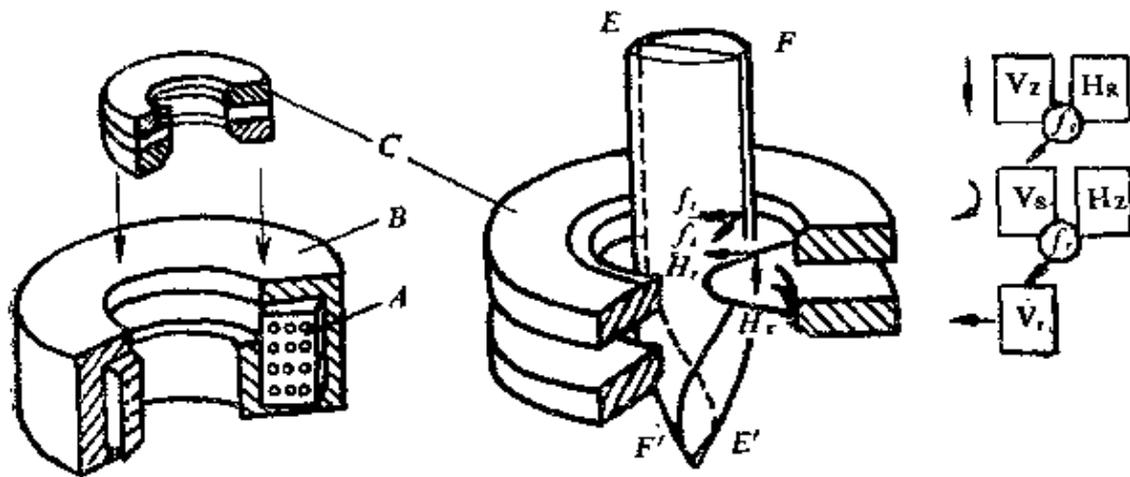


图 3-3 电子在电磁透镜磁场中的运动

- (1) 用以产生环向对称磁场的螺旋线圈 A；
- (2) 为了强化磁路的铁壳磁轭 B；
- (3) 模拟透镜，控制磁力线分布的极靴 C。

极靴由上下两部分组成，如图左上。C 装入 B 后，其上下两部分分

别与铁壳衔接。从铁壳磁路整体来看，极靴成为唯一的空隙部分，在几毫米空隙之中磁力线集中分布，磁场强度可达到 $10^3$ — $10^4$ 奥斯特，具有强烈的会聚能力，正是它起着透镜的作用。极靴的设计和制造至关重要，基本决定了电镜成像的质量。一般由导磁率高、矫顽力小、化学性能稳定、内部组织均匀的软铁材料制造。

图3-3右说明平行电子束在极靴控制磁场中聚焦的过程。图中画出的磁力线，代表极靴间隙中磁场强度的方向和分布，可分解为：径向分量 $H_r$ 和轴向分量 $H_z$ 。平行轴向的电子线，如图中 $FF'$ 的上半段所示，运动速度为 $V_z$ ，它与 $H_z$ 平行，与 $H_r$ 垂直。根据罗仑兹公式(3-8)与后者作用结果产生一周向力 $f_\theta$ ，继而产生周向速度 $V_\theta$ ，与 $H_z$ 作用，根据左手定则产生一向心力，并产生了向心速度，因而使整个电子束会聚收敛而聚焦。这一点类似普通的光学透镜。图中相对两根电子线 $E$ 、 $F$ 经过电磁透镜之后，使其距离变短，如图中 $E'$ 、 $F'$ 。并且相对原来 $EF$ 偏转一个角度，这个偏转角称为磁转角。罗仑兹公式表示如下：

$$f = eVB \sin(\mathbf{V}, \mathbf{B}) \quad (3-8)$$

式中， $f$ ：罗仑兹力； $e$ ：电荷； $V$ ：电荷运动速度； $B$ ：磁感应强度（真空中 $B = H$ ）； $\sin(\mathbf{V}, \mathbf{B})$ ：速度与磁感应强度方向夹角的正弦。力 $f$ 的方向用左手定则判定。

电子经过电磁透镜后，速度由三个分量合成：原轴向分量 $V_z$ ；周向分量 $V_\theta$ ；径向向心分量 $V_r$ 。

电子波长可以很短，比如加速电压100kV时电子波长仅为0.037Å，按前述公式(3-1)推算这种显微镜的最小分辨距离应是0.02Å。实践证明电子显微镜达不到这么高的分辨率，原因是电镜和光学显微镜一样，都存在像差。它的主要像差有三类：

**球差：**电磁透镜的近轴区域和远轴区域对电子束的聚焦能力不同而引起球差。远轴区域的电子通过透镜时，一般比近轴区的折射程度严重，使得会聚点延伸在一定长度上，而不是会聚在一点上，从而影响了电子显微镜的分辨率。在这个距离上存在着一个最小的

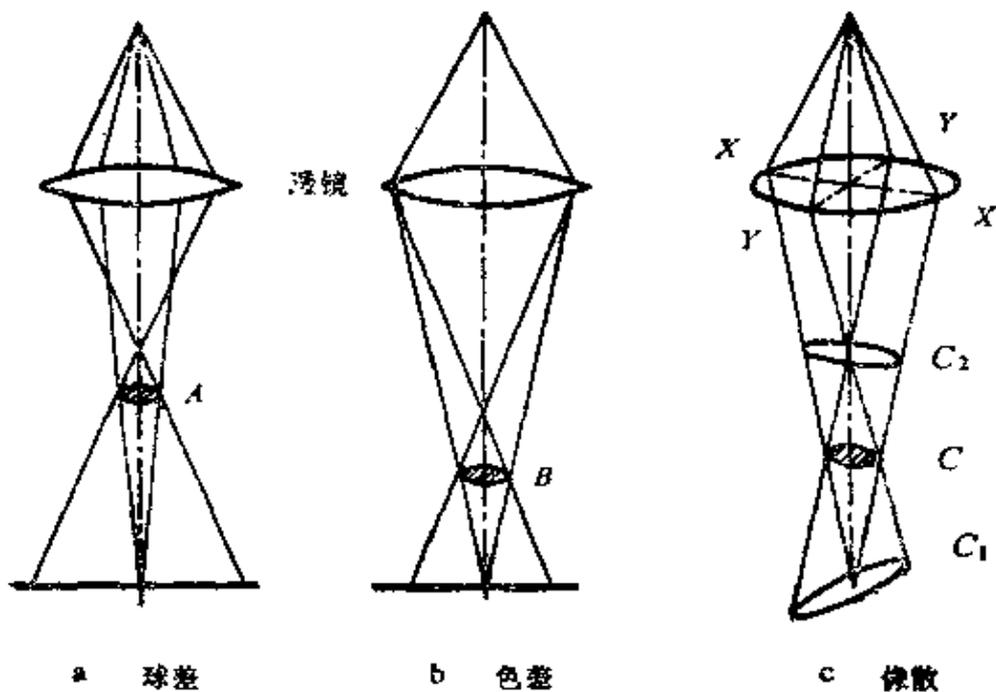


图 3-4 电磁透镜的像差

散焦斑，如图3-4a中的A，它的半径在原物面的折算值可表示如下：

$$r_s = C_s \alpha^3 \quad (3-9)$$

式中 $C_s$ ：球差系数； $\alpha$ ：孔径半角。为了减小 $r_s$ 值，对 $\alpha$ 的要求与(3-1)式相反。前者 $r_s$ 与 $\alpha^3$ 成正比。为了提高球差对分辨率应使 $\alpha$ 减小；而前者由衍射所确定的分辨本领却要求增大 $\alpha$ 角。一般适中的 $\alpha$ 角取值为：

$$\alpha = A \left( \frac{\lambda}{C_s} \right)^{1/4} \quad (3-10)$$

式中A为一常数，代入式(3-9)中，得到：

$$\delta = K_1 C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (3-11)$$

$\delta$ 是考虑球差的理论分辨本领，式中常数 $K_1 = 0.6 \sim 0.8$ 。设计电镜时应尽量减少球差 $C_s$ ，并提高加速电压以缩短波长 $\lambda$ 来提高分辨率。

**色差：**因为不同波长的电子线通过电磁透镜有不同的折射能

力，因而聚焦能力不同而使图象模糊。这犹如白光通过玻璃棱镜时，其中不同的波长走不同角度的路线，而被分成七种颜色的光一样。在电磁透镜情况下，受两个因素影响：一是由于加速电压微小波动而导致电子速度变化，产生了“杂色光”；二是由于透镜本身的线圈存在激磁电流的微小波动，也导致聚焦能力的变化。电磁透镜中最小散焦斑，如图3-4，b中的B折算到原物面的半径 $r_c$ ，可表示如下：

$$r_c = C_c \alpha \left\{ -\frac{\Delta U}{U} - \frac{\Delta I}{I} \right\} \quad (3-12)$$

上式中 $\Delta U/U$ 和 $\Delta I/I$ 分别代表加速电压和透镜电流的稳定度； $C_c$ 为色差系数。

**像散：**由于电磁透镜的周向磁场不对称引起像散，见图3-4c。在XX方向上电子聚焦的能力弱，而在YY方向上聚焦的能力强。在 $C_1$ 处XX方向上的电子聚成一点，而YY向电子却散开形成狭长的光斑。同样，在YY聚焦的 $C_2$ 截面上也形成狭长的光斑。在系列光斑中，最小的斑在原物面的折算半径值可表示如下：

$$r_f = \Delta f_A \cdot \alpha \quad (3-13)$$

式中 $\Delta f_A$ 为像散焦距差。透镜制造精度差和极靴、光阑的污染都能导致像散。一般在电镜中附有消像散器，在操作中可随时按需要来校正像散。

### § 3-4 透射电镜的构造

透射电镜是以电子束作为光线，用电磁透镜聚焦成像，电子穿透样品，获得透射电子信息的电子光学仪器。目前商品透射电镜的三个主要指标如下：

- (1) 加速电压（一般在80~3000千伏之间）；
- (2) 分辨率（一般点分辨率在2~3.5Å之间）；
- (3) 放大倍数（一般在30~80万倍之间）。

透射电镜由电子光学系统，真空系统，供电控制系统及附加仪器系统四大部分组成。

### 1. 电子光学系统

电子光学系统通常称镜筒，是电镜最基本部分，如图3-5。它自上而下由电子枪，双聚光镜，样品室，物镜，中间镜，投影镜，观察室，荧光屏及照像室组成。另外有聚光镜光栏，物镜光栏，视场光栏以及样品台。通常又可将电子光学系统分为三部分，即照明、成像和观察记录部分。从光路布局来看，电镜类似光学显微镜，为简明起见经常把电磁透镜示意地画成光学透镜。

#### (1) 照明部分

光源对于成像质量起重要作用。电镜的光源要提供足够数量的电子，发射的电子越多，图像越亮；电子速度越大，电子对样品的穿透能力越强；电子束的平行度、束斑直径和电子运动速度的稳定性都对成像质量产生重要影响。

根据上述要求照明系统由下列部分组成。

**热阴极发射电子枪** 一般用钨丝作成叉叉式灯丝，在真空中利用直流回路电流加热。当温度达到 $2400^{\circ}\text{C}$ 时发射热电子。它本身作为阴极与下方中空的阳极组成电子的加速电场。要求加速电压稳定，一般变化率小于 $10^{-5}\sim 10^{-6}$ 。电子枪类似于三极管，在阴极和阳极中间设置一个控制栅极，通常称为韦氏(Wehnete)筒。阳极零电位接地，阴极加负高压，栅极加负偏压。栅极的作用有两个，一是控制电子束流的大小；二是扼住电子束的通道，使电子束强烈会聚并变细。现在采用六硼化镧新型灯丝，从而使亮度提高一个数量级，寿命也可延长几倍。但要求 $10^{-7}$ 托以上的真空度，本身成本也较贵；另外一种新型的单晶场发射电子枪，在 $10^{-9}$ 托真空度时，发射电流密度可以提高3~4个数量级，但要求 $10^{-9}$ 托以上的高真空。

**双聚光镜** 用短焦距的强磁透镜作为第一个聚光镜，以缩小其后焦面上的光斑。第二个聚光镜的设置是为了减小照明孔径角，以

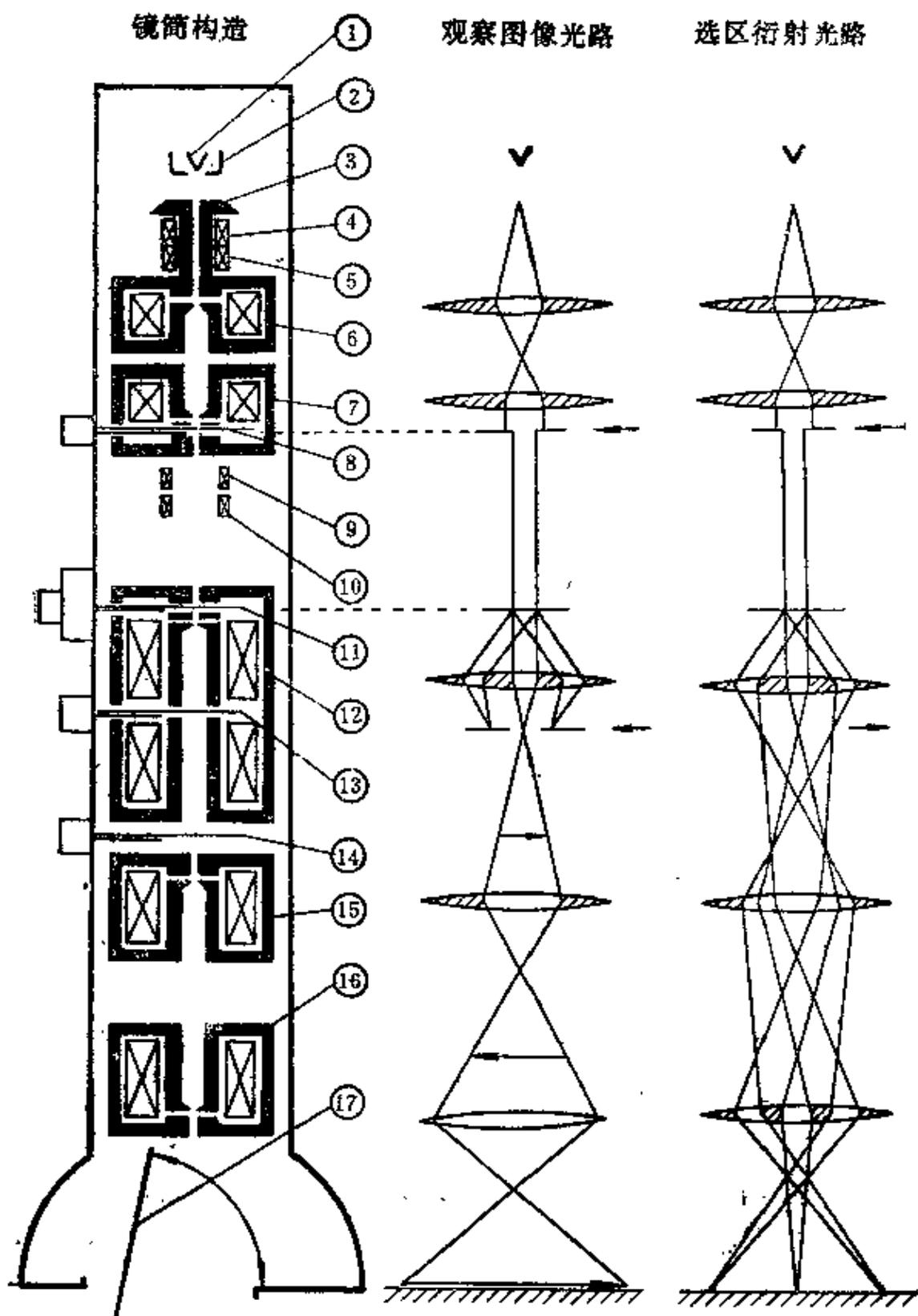


图 3-5 透射电子显微镜的镜筒和光路布局

1 灯丝 2 栅帽 3 阳报 4 枪倾斜 5 枪平移 6 一级聚光镜 7 二级聚光镜 8 聚光镜光栏 9 光倾斜 10 光平移 11 试样架 12 物镜 13 物镜光栏 14 选区光栏 15 中间镜 16 投影镜 17 荧光屏

得到近于平行光轴的电子束，提高分辨率。为了限制照明孔径角，在第二聚光镜之下安装一个可调光栏称为聚光镜光栏。为了控制照明斑的形状在第二聚光镜附近还安装了一个电磁式消像散器。

## (2) 成像部分

这部分主要由试样室、物镜、中间镜、投影镜及物镜光栏和视场光栏组成。穿过试样的透射电子束在透镜后成像，并经过物镜、中间镜、投影镜三个阶段接力放大。在物镜后焦面设置的物镜光栏是为了提高像的衬度，或减少物镜球差，或是为了选择用于成像衍射斑的数量。物镜像面上的视场光栏，用于选择观察的视场和衍射的目标。

**物镜**是靠近试样的第一个透镜，也是电镜成像的关键部分，因为物镜的任何像差都在以后继续放大时加以保留。物镜的极靴是电镜的“心脏”，它基本决定了电镜的分辨能力。一般要求物镜的激磁电流具有很高的稳定性，相对波动 $\Delta I/I \leq 10^{-6}$ 。

**中间镜**主要用于改变放大倍数；用于选择成像或衍射模式。当中间镜物面取在物镜的像面上时，则将图像进一步放大；当中间镜散焦，物面取在物镜后焦面时则将衍射谱放大。

**投影镜**一般用于固定的放大倍数。投影镜的内孔径较小，电子束进入投影镜孔径角很小。

小的孔径角注定带来两个重要的特点：第一、景深大。所谓景深是指在保持清晰度的情况下，试样或物沿镜轴可以移动的距离范围。第二、焦深长。所谓焦深是指在保持清晰度前提下，像平面沿镜轴可以移动的距离范围。长的焦深可以放宽电镜荧光屏和底片平面严格位置的要求。对仪器的制造和使用都很方便。

图3-6示意地表示了透镜的光路。其中O表示物面；I表示像面的位置，它们分别距透镜中心的距离为 $L_0$ 及 $L_I$ 。当像面固定，只移动试样时，可以认为 $\alpha$ 角基本不变。移动过程中，其光锥截斑的大小小于两倍分辨率尺寸时，可认为像是清楚的。由图可得，景深 $D_I$

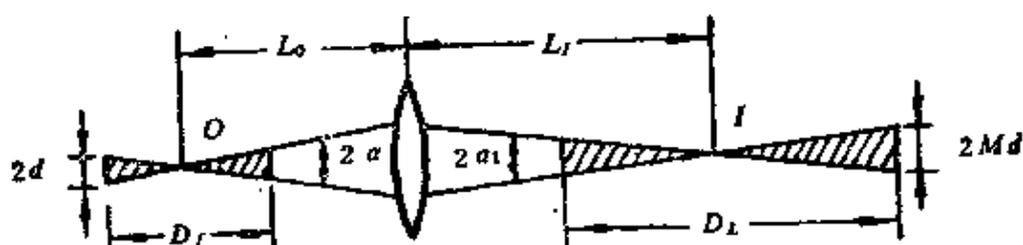


图 3-6 电磁透镜的景深和焦深

$$D_f = \frac{2d}{\alpha} \quad (\text{当 } \alpha \doteq \text{tg}\alpha) \quad (3-14)$$

式中  $d$  为分辨率。这相当于放宽了物面位置的要求。若固定试样移动像面时，其清楚的范围为焦深  $D_L$ ，并有

$$D_L = \frac{2Md}{\alpha_1} \quad (3-15)$$

上式中  $M$  为放大倍数。 $M$  可表示如下：

$$M = \frac{L_i}{L_o} = \frac{\alpha}{\alpha_1}$$

将上式代入(3-15)，得：

$$D_L = \frac{2d}{\alpha} M^2 \quad (3-16)$$

若  $d = 2\text{\AA}$ ； $\alpha = 10^{-2}$ ； $M = 10000$ ，则  $D_L = 4$  米。这说明在很大范围移动像面，像都是清楚的。

最近电镜又设置了附加投影镜，用以矫正磁旋角。

### (3) 显像部分 (或观察记录部分)

这部分由荧光屏及照像机组成。试样图像经过透镜多次放大后，在荧光屏上显示出高倍放大的像。如需照像，掀起荧光屏，使像机中底片曝光。底片在荧光屏位置之下，并有一定距离，但是由于电镜的焦深很大，两个平面上都可以得到清晰的像。

### 2. 真空系统和供电系统

电子光学的工作过程要求在真空条件下进行，这是因为在充气条件下会发生以下情况：

(1) 栅极与阳极间的空气分子电离，导致高电位差的两极之间放电；

(2) 炽热灯丝迅速氧化，无法正常工作；

(3) 电子与空气分子碰撞，影响成像质量；

(4) 试样易于氧化，产生失真。

目前一般电镜的真空度为 $10^{-6}$ 托左右。真空泵组经常由机械泵和扩散泵两级串联组成。为了进一步防止试样在操作和观察时的氧化，有采用离子泵提高真空度的趋势，真空度可达到 $10^{-8}$ 托或更高。

供电系统主要用于提供两部分电源：一是电子枪加速电子用的小电流高压电源；一是透镜激磁用的大电流低压电源。现在的透射电镜都用微机控制其使用参数和调整对中。

### § 3-5 透射电镜的工作方式与合轴

透射电镜的光路可以组成多种方式，使用中最常见的有两种，明场观察和获得衍射谱。

#### 1. 明场像方式要点（见图3-5中）

(1) 电子束平行于电镜中轴，垂直照明，射入试样；

(2) 透射的直进电子束经过透镜会聚在物镜后焦面聚焦形成所谓透射斑，用物镜光阑孔套住透射斑，用透射束单束成像；

(3) 取物镜像面信息继续放大，最终在荧光屏得到明场像，明场像反映了材料内部组织细节和形貌特征。

#### 2. 衍射谱方式要点（见图3-5右）

(1) 电子束平行于电镜中轴，垂直照明射入试样；

(2) 电子束经过晶体试样，直进的透射电子束和按布拉格公式描述的一定方向的衍射束，经过物镜在后焦面分别形成透射斑和若干衍射斑而一起组成了电子衍射谱。它不同于前一方式，应排除物镜光阑的任何阻挡，将光阑移出光路。

(3)取物镜后焦面信息放大，最终在荧光屏得到的是衍射谱，衍射谱反映了材料晶体结构的特征。

现在电镜的“取景”，是取像面或是后焦面的信息，一般通过专用的中间镜来完成这一个动作。另外由于在分析材料结构中经常需要了解微区或微相结构，为了迴避邻近相区结构的干扰，可以用视场光阑孔单独套住分析目标的微小区域。其它部分的信息由于受光阑片的阻挡而遮断。根据它的选区作用，也称视场光阑为选区光阑，这种衍射方式也称为选区衍射。

### 3. 选区电子衍射的具体步骤

(1)在明场像的方式下观察图像，选择欲测的微区或微相。并移动试样，将欲测结构的对象移到荧光屏的中心；

(2)套入相应大小的选区光阑孔，调整孔心，对准所选择的对象；

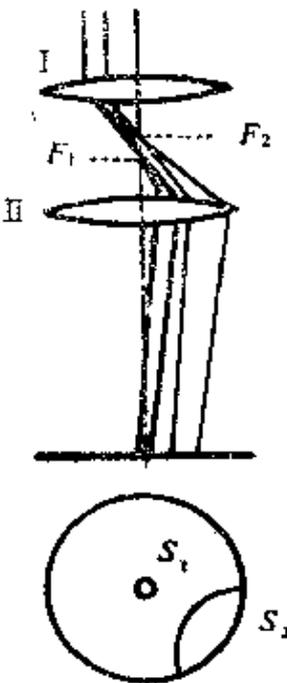
(3)使中间镜散焦或直接按“衍射”键，转入衍射方式；

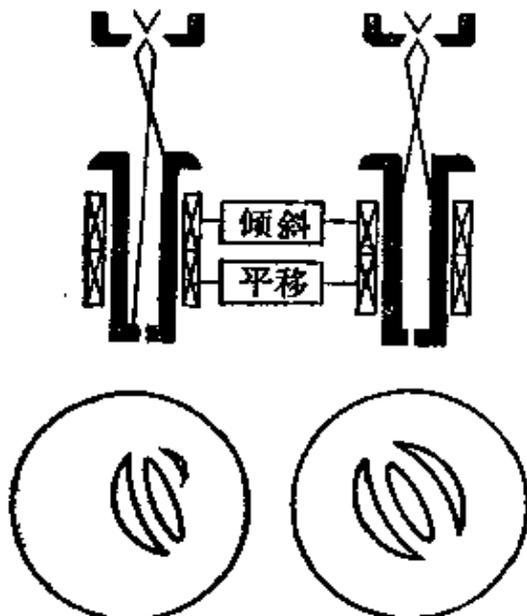
(4)为了露出被遮掩的物镜后焦面的图象，需要移出物镜光阑；

(5)荧光屏显现了电子衍射谱，进行观察或拍照。

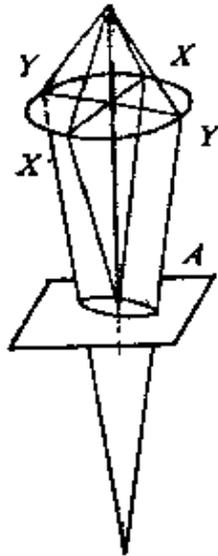
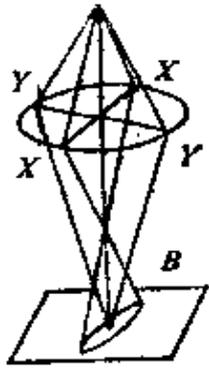
### 4. 合轴的操作要领

通过机械和电参数的调整，使电子光学系统中的电子枪、各组透镜、荧光屏的中心在一个轴线上，这种操作称为合轴。它是操作电镜首先遇到的工作，初学者可能有些困难。如果掌握了合轴要领，了解每个动作的意义，操作就变得非常容易了。对于需要操作电镜的材料工作者来说，了解未合轴的现象和原因以及针对性地进行合轴是很有必要的。归纳各类型号电镜的合轴操作，经常遇到的问题有九项（如图3-7），下面分别作以说明。

电子枪平移未合轴现象	合轴操作(1—3合轴)
 <p data-bbox="518 414 782 638">旋光斑尺寸钮(I), 改变一级聚光镜电流, 透镜焦距由<math>F_1</math>至<math>F_2</math>, 物面光斑由<math>S_1</math>移到<math>S_2</math>。</p>	<p data-bbox="885 414 1396 548">(1)旋光斑尺寸钮至小光斑, 用聚光镜钮(II)集中光斑, 用合轴平移钮, 使光斑对准荧光屏中心。</p> <p data-bbox="885 548 1396 728">(2)旋光斑尺寸钮至大光斑, 用聚光镜钮(II)集中光斑, 调枪平移钮, 使光斑再行对中。反复以上两步, 至光斑不再跑动。</p>

电子枪倾斜未合轴现象	合轴操作
 <p data-bbox="750 1265 861 1668">用聚光镜钮会聚光斑, 使灯丝电流稍欠饱和, 荧光屏上灯丝像不对称(图左下)</p>	<p data-bbox="885 1265 1396 1400">(1)旋聚光镜钮(II), 集中光斑, 稍反转灯丝发射钮, 使灯丝电流欠饱和, 显示灯丝像;</p> <p data-bbox="885 1400 1396 1489">(2)调枪倾斜钮, 以使灯丝像对称(图右下)。</p> <p data-bbox="885 1489 1396 1579">(3)恢复灯丝电流饱和状态, 旋回灯丝电流钮。</p>

聚光镜像散的现象



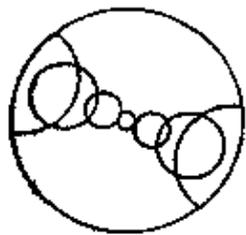
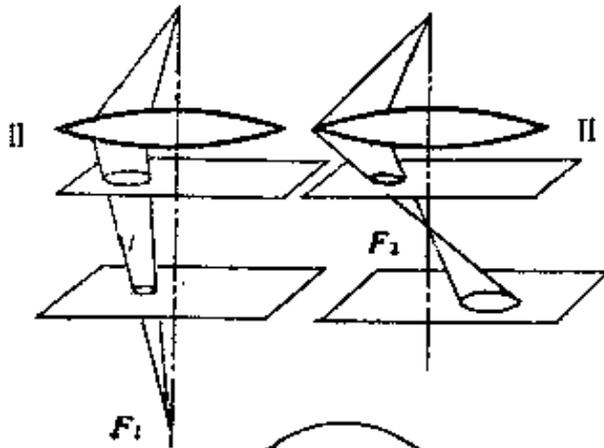
XX方向会聚能力高于YY。聚光镜变焦，YY会聚点B，或XX会聚点A在物面上时，光斑拉长。



合轴操作

- (1) 旋聚光镜组(I)光斑显示拉长，用聚光镜消像散组将光斑调圆。
- (2) 再反向旋聚光镜组(I)，用消像散组补充调光斑至变圆为止。

聚光镜光栏不对中现象

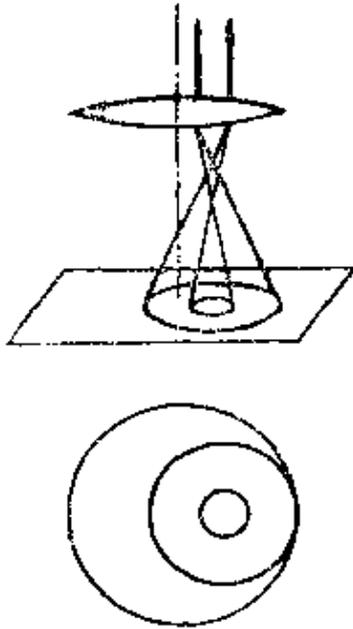


旋转聚光镜钮  
光斑来回跑动

合轴操作

- (1) 用聚光镜组(I)集中光斑，用光平移钮将光斑移到荧光屏中心。
- (2) 用聚光镜钮扩大光斑，调光栏位置，使光斑对中。反复以上动作，至旋转聚光镜钮光斑同心变化为止。

光平移不对中现象

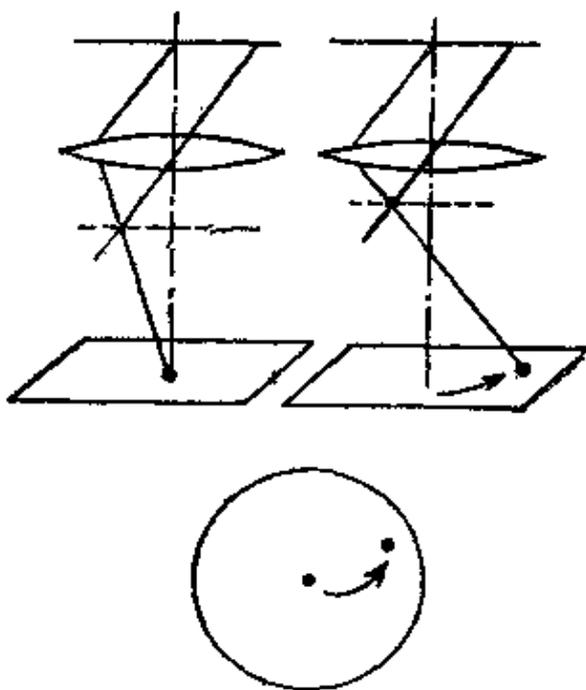


旋转聚光镜钮  
(I), 光斑中  
心偏离荧光屏  
中心

合轴操作

调整光平移钮使光斑移到荧  
光屏中心

电流中心不对中现象



当电子束倾斜  
射向试样时,  
旋转物镜聚焦  
钮, 中心像点  
旁移。

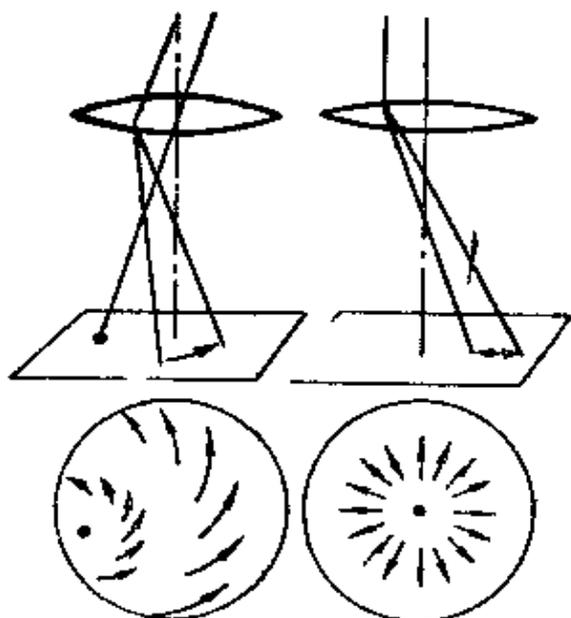
(用于50000倍以下)

(1) 旋聚焦钮, 调象颜色  
最淡即近正焦状态。  
移动试样将一特征点  
移到屏中心。

(2) 正旋或反旋聚焦钮, 特  
征点移开。用光倾斜  
调整钮, 将特征点移  
至中心。反复以上操  
作, 至变焦时特征点  
不动为止。

电压中心不对中现象

合轴操作

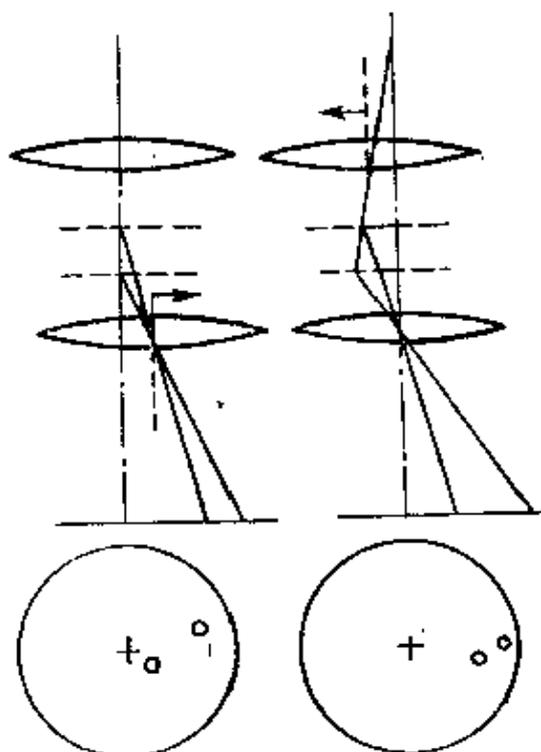


开启电压中心调节键，像震动最小振幅处不在荧光屏中心，如图左下。

- (用于50000倍以上)
- (1) 开启电压中心调节键，像开始震动；
  - (2) 调正光倾斜钮使震动中心移向荧光屏中心
  - (3) 关闭电压中心调节键，像停止震动。

中间镜投影镜中心不对中现象

合轴操作



衍射状态下改变像机常数时，透射斑移动。(常数大时更明显显示中间镜偏高，见右图。相反，见左图)

- (1) 在衍射状态下旋转像室长度钮至最大，集中光斑调中间镜定位螺丝，使光斑对中；
  - (2) 旋转像室长度钮至最小，集中光斑调投影镜定位螺丝，使光斑对中。
- 反复以上操作。

投影镜不对称

中间镜不对中

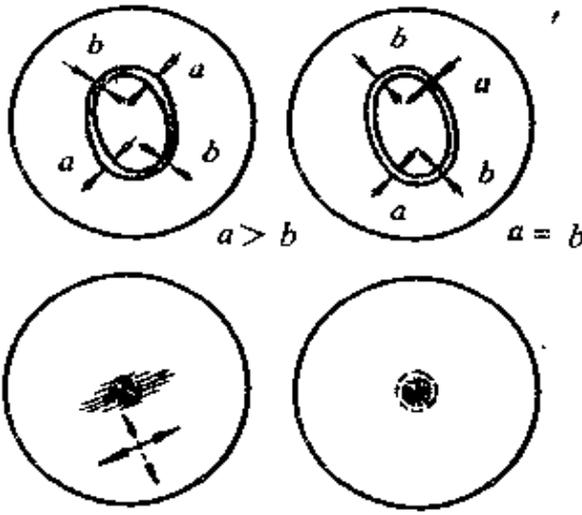
物镜存在像散现象	合轴操作
 <p>(1) 栅孔试样的菲涅耳环宽度不均; (2) 点物象变焦时拉长。</p>	<p>(100000倍以上) 调物镜消像散钮以使微过焦时菲涅耳环匀称见图右上, 或者在变焦时像点仅模糊而不拉长。 * 注意调整在光倾斜已调好, 物镜光栏对中条件下进行。 (两种调整方法)</p>

图 3-7 透射电镜的合轴操作

### § 3-6 电子束与试样的交互作用

一般来说, 运动电子在原子库仑电场的作用下发生方向改变的现象统称为散射。电子散射分为两大类: 只改变电子运动方向, 而能量基本不变的散射称为弹性散射; 既改变运动方向, 又减少能量的散射称为非弹性散射。

弹性散射只来源于原子核对入射电子的卢瑟福散射。快速电子距原子核 $r_s$ 处经过时, 由于原子核正电荷的吸引作用, 入射电子散射绕行, 偏离原来的方向, 但速度和能量基本不变, 其散射角 $\alpha$ 可如下表示(见图3-8):

$$\alpha = \frac{Ze}{Er_s} \quad (3-17)$$

式中 $Ze$ 为核电荷,  $E$ 为加速电压。

非弹性散射有两个来源, 一是核外电子对入射电子的散射, 入射电子既改变方向又同时减少能量。能量用于使核外电子脱离原子,

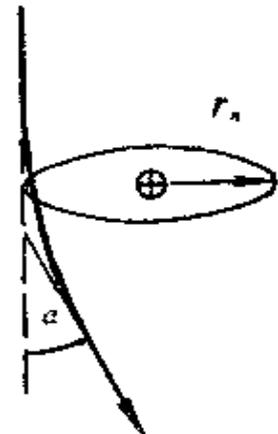


图 3-8 原子核的弹性散射

即产生所谓电离；二是原子核对电子的非弹性散射，电子遭到减速，故也称轫致辐射。上述能量变化导致产生X射线的连续背景。

电子束与试样物质作用能产生多种信息，它们都直接或间接与上述两类散射相联系。在电镜测试中，经常利用的信息如图3-9所示。

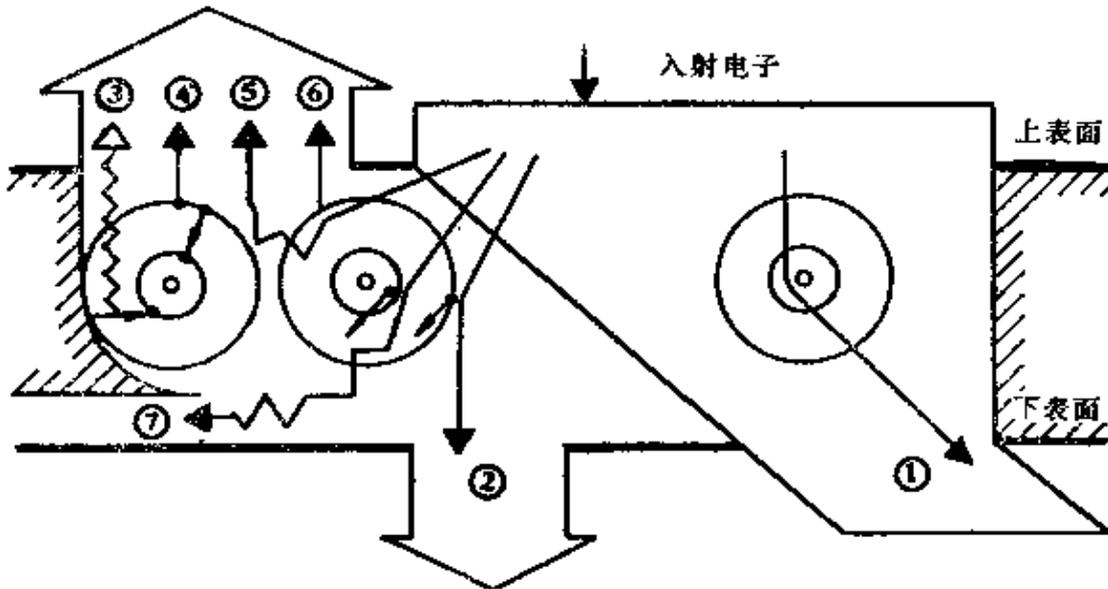


图 3-9 入射电子与原子交互作用产生的信息

示。

**透射电子** 电子束中穿透试样的电子。当试样较薄，如在100Å以下时，透射电子主要为图3-9中①表示的弹性散射电子，这是电子衍射现象的基础。随着试样的加厚，图中②表示的透射非弹性散射电子的比重增加，这一部分形成了电子衍射连续的背景。

**X射线** 入射电子使原子内层电子激发电离，其外层电子跃迁到电离电子的空位上，多余能量以图3-9中③表示的特征X射线形式释放。一般X线散射能力弱于电子束，它穿透能力强，从表面可以接收到几个微米深层的X线信息。

**俄歇电子** 如果上述外层电子到内层的跃迁能量不是用于产生X光子而是用于激发核外电子，这个电离的电子称为俄歇电子。俄歇电子能量很低约几百个电子伏，所以表面只能接收10Å以内极薄层的俄歇电子，深层的并不是不存在而是在逸出的过程中被吸收，

如图3-9中④所示。

**背散电子** 是入射电子与原子相互作用经过弹性和非弹性散射又逸出试样表面电子的总称，如图3-9中⑤。背散电子的能量较大，几千 $\text{\AA}$ 至1微米范围的背散电子均可接受。样品的原子序数越大，背散电子的产额越高。

**二次电子** 射入电子激发原子的外层电子而逸出试样表面成为二次电子。二次电子的能量较低，发射接收深度为50~500 $\text{\AA}$ 。二次电子的发射与试样表面形状有关，因此可以表现试样外表的形貌特征；易于收集，能得到很高的信噪比；发射区尺寸单元小，因此分辨率较高，二次电子如图3-9中⑥所示。它是扫描电镜中常用的成像方法。

**吸收电子** 射入电子进行多次非弹性散射，不断消耗能量，以至留在试样内部成为吸收电子。吸收电子的大小趋势，恰与背散电子相反。原子序数愈大，背散电子随之增大，而吸收电子则随之减少，如图3-9中的⑦。

透射电子是透射电镜的主要信息来源，而其它信息则是透射电镜附件搜集的内容。近代分析型透射电子显微镜同时备有各种进行微区成分分析的谱仪及观察表面形貌和多种信息图像的扫描附件，成为多功能的综合性电子显微分析仪器。

## § 3-7 弹性散射波的合成

在薄膜试样小于100 $\text{\AA}$ 时，电子散射主要为弹性散射。试样变厚非弹性散射部分增加很快。弹性散射或接近弹性散射的非弹性散射部分，散射前后电子的能量、速度、波长基本保持不变。故可以用等波长的波来描述。这种可以相互干涉和合成的波，是人们关注的内容和单独研究的课题。在最简单的情况下，考虑两个原子的散射，如图3-10所示。入射电子波的单位矢量为 $n_0$ ，散射电子波的单位矢量为 $n_0'$ ，两个原子A、O成 $r$ 矢量布置。这时散射电子波程差 $\delta$

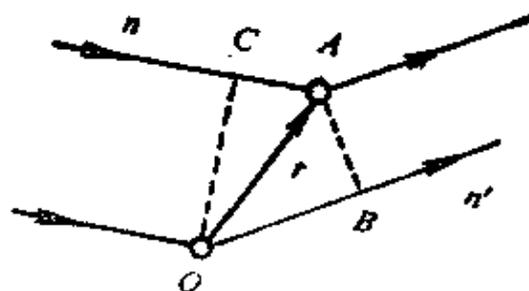


图 3-10 两个原子散射波的合成

可写为：

$$\delta = OB - AC = \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_o' - \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_o = r(\mathbf{n}_o' - \mathbf{n}_o) \quad (3-18)$$

而周相差的幅角  $\alpha_o$  值可表示为：

$$\alpha_o = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi \frac{(\mathbf{n}_o' - \mathbf{n}_o)}{\lambda} \cdot \mathbf{r} = 2\pi(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r} \quad (3-19)$$

上述式中  $\mathbf{k}' = \mathbf{n}_o'/\lambda$ ,  $\mathbf{k} = \mathbf{n}_o/\lambda$  分别称为入射波和散射波的波矢。其相干的振幅可写成复函数的形式：

$$\begin{aligned} \phi &= f \cdot (\cos\alpha_o + i\sin\alpha_o) = f \exp i\alpha_o \\ &= f \cdot \exp(2\pi i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3-20)$$

式中系数  $f$  称为原子的散射因数。对于结构单元、配位体、单胞或其它类别的多原子情况，合成振幅可以表示如下：

$$\phi = \sum_{i=1}^n f_i \exp(2\pi i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_i) \quad (3-21)$$

从以上公式看出，电子和X线的弹性散射是一致的。但是电子散射和X线散射二者的散射因子  $f_e$  和  $f_x$  不同。就其中起重要作用的弹性散射来说X线的弹性散射来源于原子紧束缚电子的汤姆逊散射，因此对于原子的X线散射因数  $f_x$  主要决定于核外电子密度的分布；电子的弹性散射来源于原子核的卢瑟福散射，核外电子也有屏蔽作用，因此原子的电子散射因数  $f_e$  主要决定于整个原子的电势或静电场的分布。两个因数的关系可表示如下：

$$f_e = (me^2/2h^2) \{ (Z - f_e) / (\sin\alpha/\lambda) \}^2 \quad (3-22)$$

式中  $Z$  为原子序数； $\alpha$  为图3-8中表示的散射角。电子散射因数随散射角的增大陡然衰减，但在小散射角情况下按上式计算约比  $f_e$  大一万倍。另外，对于原子序数的影响，也较X线散射因子小，随  $Z$  的增加而增加，与  $Z^{3/2}$  成正比，变化趋势较为缓和。原子序数与电子的散射因数的关系参考附录一。

一般在处理散射合成的问题时，有一个惯用的简化方法，即把那些类别和配置完全相同的原子团作为一个单元组合来考虑，称为散射元。散射元可以是一个原子、原子配位体，也可以是点阵阵点所包括结构基元的内容。推而广之，散射元也可是一个晶胞或长周期结构中规律排列的周期层或周期结构。这样就把复杂结构简化为数目很少的散射元了。在散射合成时，散射元可以像一个原子散射那样处理。当然散射元的散射因数不同于单原子的散射因数，它应当等于散射元中各类原子综合作用的结果。

晶体原子散射时有一个十分有趣又有重要意义的现象，即由于弹性散射的干涉和合成可导致方向散射的加强。这种现象称为衍射。为了探讨晶体产生衍射的规则可以把结构基元作为散射元来考虑，并以点阵阵点作为它的几何位置的代。如果把图3-11中的入射波  $n_0$  和散射波  $n'$  比喻为可见光的入射光和反射光，则“入射角等于反射角”。相应地也找到一个作为镜子的晶面  $(hkl)$ ，这一晶面与入射波或散射波夹角为  $\theta$ ，称为掠射角。以两个阵点  $O, A$  为

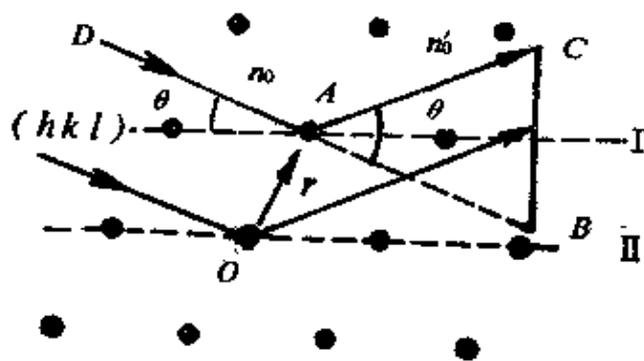


图 3-11 布拉格定律

例，说明怎样才能产生衍射，其它阵点类推。显然产生衍射的必要条件是A、O散射波的波程差 $\delta$ 等于波长 $\lambda$ 的整数 $n$ 倍。根据公式(3-18)有：

$$\delta = r (n_o' - n_o) = n\lambda$$

如图3-11所示  $r (n_o' - n_o) = \overrightarrow{AO} \cdot \overrightarrow{BC} = 2 \sin\theta r \cdot n_{OV}$

上式中 $n_{OV}$ 为BC方向的单位矢量，垂直于晶面(hkl)。

其中晶面间距 $d_{hkl} = r \cdot n_{OV}$ ，所以得到布拉格定律：

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3-23)$$

上式说明规定布拉格衍射“镜子”的晶面，它和任何入射角都能产生反射的可见光镜子是不同的，晶体产生衍射首先必须满足布拉格定律规定的条件。

### 参 考 文 献

- [1] Hawkes P.W., *Electron Optics and Electron Microscopy*, London, (1972).
- [2] Agar A.M., *Principles and Practice of Electron Microscope Operation*, Amsterdam, North-Holland, (1974).
- [3] 朱福祖等，电子显微镜，机械工业出版社，(1984)。
- [4] Cowley J. M., *Diffraction Physics*, North-Holland, Amsterdam, (1975).

## 第四章 试样制备及质厚衬度

### § 4-1 引言

电子的散射能力强，穿透试样的本领差，为了接收足够的透射电子，就要求试样足够薄。一张纸只有50微米厚，而在200kV加速电压下，铁的薄膜试样要作成上述厚度的五万分之一，即1000Å甚至更薄，才能进行正常的观察。因此试样对透射电镜的工作，有着特殊的意义。分析结果，也相当程度依赖于试样制备的质量。与其它电子光学分析仪器相比，制备透射电镜试样的技巧性较高，制备周期较长，需要较多的辅助设备和场地，因而受到重视。

回顾透射电镜技术发展的历史，许多重大的突破都与试样制备的改进有关。五十年代初匹斯发明了超薄切片机，切出了2000 Å以下的薄片，为高分子材料和生物细胞学分子尺度的显微研究奠定了基础；五十年代中期鲍曼(Bollman)的合金减薄技术，直接地证实晶体位错，成为固体材料研究新阶段的开始；六十年代初泡留斯(Paulus)的离子减薄装置，使陶瓷材料、矿物以及月球岩石等的电镜分析成为可能；七十年代植田制备了20 Å的氯化酞酐铜薄膜，首先在原子分辨率水平下，观察了分子结构。由此可见制备合格的试样是透射电镜分析的首要条件。

本章主要介绍目前通用的比较成熟的四种制样方法，即复型、粉末、切片、薄膜样品的制备过程。

### § 4-2 非晶试样的质厚衬度像

对于非晶试样，实际包括弥散分布的多晶在内，当试样比较薄

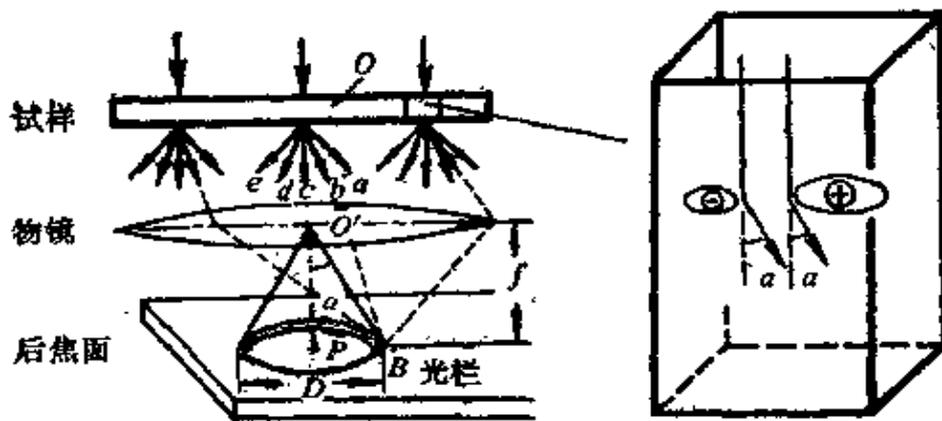


图 4-1 试样对电子的散射

时，可以略去吸收电子的部分，而主要考虑散射作用的影响。

如图4-1，一般为了减小球差提高像的分辨率，尽量使入射电子平行射入试样。同时，在物镜的后焦面上，插入一个孔径为 $D$ 的光阑片，片与物镜的距离为焦距 $f$ 。设孔心 $P$ 正对物镜光心 $O'$ 。由于透射电子受到样品中原子散射的作用，在穿出样品底部时，射向 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 各个方向。同方向平行的电子线，例如点线标出的 $ob$ ，经过透射后，必然交于后焦面上的 $B$ 点。 $B$ 是通过透镜光心 $O'$ ，平行 $Ob$ 直线与后焦面的交点。若 $B$ 点恰好在光阑孔的边缘， $O'B$ 与轴线 $O'P$ 的夹角，即为 $Ob$ 电子线的散射角 $\alpha$ 。凡是散射角小于 $\alpha$ 的散射线，其焦点必然在光阑孔内，或者这种几何布置的光阑孔，只允许小于 $\alpha$ 散射角的电子线通过。对于那些大于 $\alpha$ 角的电子线，由于光阑片的阻隔不能射向荧光屏。 $\alpha$ 角可由下式表示：

$$\alpha = \frac{D}{2f} \quad (4-1)$$

在试样的不同部位，因为物质的类别或样品厚度不同，小于 $\alpha$ 散射角的透射电子也不同，这样就显示了图象各点明暗衬度不同。图4-1所示的试样中，入射电子主要受两种散射：原子核的弹性散射；核外电子的非弹性散射。入射线离电荷越近散射角愈大。按公式(3-17)受原子核作用产生的散射角为 $\alpha$ 可表示如下：

$$\alpha = \frac{Ze}{Er_N} \quad (4-2)$$

同样由核外电子导致的散射角为：

$$\alpha = \frac{e}{Er_E} \quad (4-3)$$

如果把(4-1)式中 $\alpha$ 角作为穿过光栏孔电子临界的散射角来考查 $r_N$ 和 $r_E$ 的含义，那么每个原子核和核外电子都存在垂直入射方向临界半径各为 $r_N$ 和 $r_E$ 的圆截面。当电子线途经截面内部时，散射角一定大于临界散射角。这类电子线将被光栏片拦截。相反，截面之外的电子线，有可能通过光栏孔，最终达到荧光屏。 $\pi r_N^2$ 和 $\pi r_E^2$ 面积，称为原子核和核外电子的散射截面。将两个散射作用综合起来，可设原子的平均散射截面为 $\sigma$ 。下面讨论散射电子穿过厚度 $t$ 的试样时受到的散射作用。为了说明这个过程，在试样中取一截面为单位面积的柱体，设柱体内外电子的交换相等。因此，入射电子的散射可以一个柱体单独来考虑。单位高度电子受到的散射与这段柱体包含的原子数有关，其散射截面为 $Q$ ，并表示如下：

$$Q = N_0 \frac{\rho}{A} \sigma \quad (4-4)$$

式中 $N_0$ ——阿弗加德罗常数； $A$ ——原子量；

$\rho$ ——密度；

$\sigma$ ——单原子的散射截面。

在 $dt$ 厚度下，电子被散射到光栏以外的几率等于 $Qdt$ 。可表示如下：

$$-\frac{dn}{n} = Qdt$$

设入射的电子数为 $n_0$ ，透射的电子数为 $n$ ，则将上式积分，得到：

$$n = n_0 e^{-Qt} \quad (4-5)$$

强度与电子数成正比，故将上式改写如下：

$$I = I_0 e^{-Qt} \quad (4-6)$$

若设特定条件 $Qt_0 = 1$ ，在这种 $t_0$ 样品厚度下，透射电子与入射电子

线的强度比，恒为一常数：

$$I_0/I=e$$

在同样强度衰减的条件下，比较各种物质的散射能力，可根据

$$Qt_e = N_e \frac{\rho}{A} \sigma t_e = 1 \quad (4-7)$$

计算。此条件下厚度与密度相乘的乘积 $\rho t_e$ 称为材料的临界质量厚度。它表示材料综合的散射能力，并根据式(4-7)得：

$$\rho t_e = \frac{A}{N_e \sigma} \quad (4-8)$$

质厚衬度说明由于材料原子散射引起的电子线强度衰减与试样厚度 $t$ 有关，同时也与原子序数或材料密度有关。透射电子成像衬度除与质厚衬度有关外还与衍射衬度和相位衬度有关，后面将陆续介绍。

### § 4-3 复型试样

复制材料表面形状的间接试样，称为复型。经过腐蚀显现的组织浮雕、断裂以后呈现的特征断口，或是腐蚀、磨损的表面，不宜用透射电子来显像和检测。用薄膜复印和模仿出它的表面外形，再将这个中间型放到电镜中去观察。这种制样方法较为简便、易行。在应用透射电镜分析材料的初期，得到广泛使用。对复型材料的性质，有如下要求：

- (1) 复型本身应是非晶体，防止定向衍射的干扰；
- (2) 塑印成型性好，以提高鉴别率；
- (3) 有一定刚度、柔韧性。化学性质较为稳定，便于制备和使用；
- (4) 有一定导电、导热性，能够耐电子束轰击，便于成像，减少热漂移。

按上述要求，目前使用的三类复型材料中，碳膜比塑料和氧化

物膜为好。复型的制备方法很多，应用最多的。有以下两种。

### 1. 抽取碳复型

抽取碳复型也称萃取碳复型。直接从试样表面制得复型，所以属于一次复型。抽取碳复型的主要目的是为了抽取材料试样中的未知相，借以确定相的晶体结构或借助于谱仪测定成分。附带观察抽取相的外貌、大小和分布特征。碳作为复型材料有许多优点：导电、导热；有一定强度和韧性，本身透明度高；对衍射分析干扰少；特别是化学性质较为稳定，在酸溶液中能保留较长时间；一次碳复型的分辨率可以达到  $50\text{\AA}$ 。它的制作过程示于图4-2，基本分为五个步骤：

(1) 制备原型试样的表面 欲制作组织试样，需将原来陶瓷或合金或复合材料样先行磨平抛光，再进行化学腐蚀，目的是把抽取相突出和裸露出来。同时显示了组织，以便了解抽取相在整个组织中的位置。若制作断口抽取复型，需要在断裂表面复型。有时为了获得晶界脆断相而在低温下将试样打断，作成断口。当然对于故障和事故另件的断裂表面，应当直接进行复型。

(2) 喷碳 碳复型是把原断口或组织试样放在真空镀膜仪中，

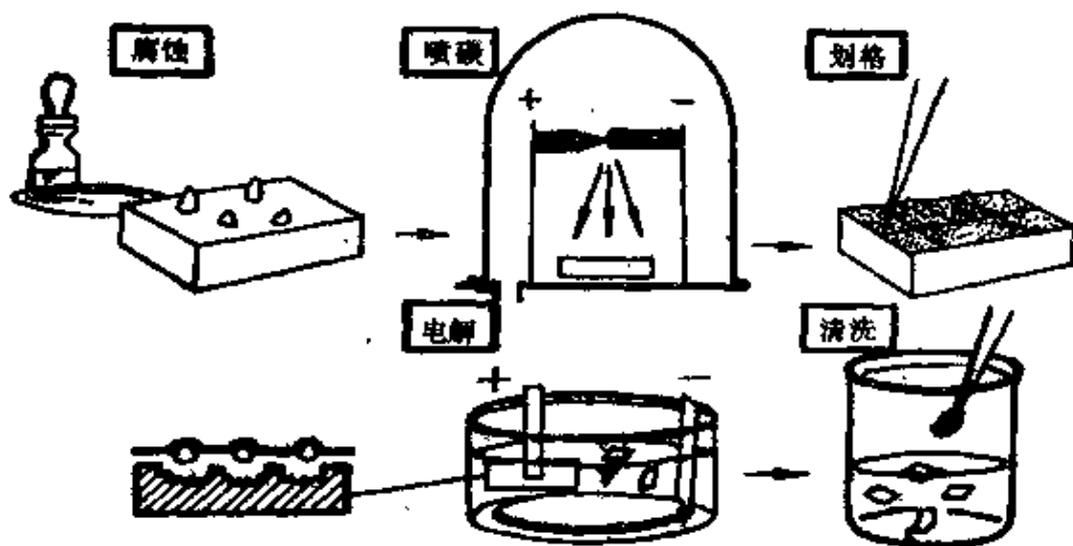


图 4-2 抽取碳复型的制备

直接喷碳制成的。真空镀膜仪的钟罩里，一个削尖碳棒与另一个平头碳棒的中心小窝通电对接。局部高电阻电流密度大，导致局部骤然升温，以使碳微粒喷射到试样表面。喷镀时的真空度是保证碳膜获得韧性的关键，一般应达到 $10^{-5}$ 托。试样表面放在距碳棒10厘米左右。注意控制碳膜厚度。一般在白釉瓷片上点一滴矽油，喷镀到无油处呈浅灰色为止。这种标志的方法是普遍采用的。

(3)划格分割 用刀片、针尖等将喷碳试样表面划成方格，划格的目的是分切复型试样，同时便于分离碳膜。

(4)分离碳膜 将碳膜复型与原来试样分离的最常用方法是电解分离。另外也采用化学分离和明胶分离方法。

**电解分离** 将试样作为阳极，不锈钢圆片作为阴极。电解就是将碳膜界面附近的试样部分去掉“挖空”，而第二相仍和碳膜粘连在一起，分离后膜连同第二相一起漂起。选择腐蚀的电解液可与组织浸蚀剂相同。例如，一般钢铁中常用10%硝酸酒精作电解溶液。电解电流应适宜，有些微小气泡的扰动便于膜的分离，电流过大气泡过多，容易把碳膜胀碎。对于不稳定的第二相，如 $MnS$ 可选择中性电解液。

**化学分离** 多采用不含水的5%溴酒精溶液。需要经过半小时左右的浸泡后脱膜。

**明胶分离** 用30%明胶水溶液滴到喷碳表面。烘干后形成1毫米厚胶层，用刀尖撬开，碳膜粘在胶壳上，把碳膜朝上放于 $70^{\circ}C$ 热水中，明胶化开，碳膜浮于水面。注意碳膜的韧性要好些，不然在明胶化开时会胀裂复型。

(5)清洗复型 清洗复型后用铜网捞出，准备观察。

#### ※表面改性层的抽取碳复型

材料的表面改性层如化学渗层，电镀层，氧化层，溅射层，沉积层，外延生长层，激光改性层，离子注入层等组织、相的特征和结构是人们关心的问题。早期的X射线衍射只能分析表层中主量相的类别，不能说明相的形貌分布和组织特征。最近人们制作平行于

表层的薄膜试样，也只能反映个别层的情况。按照金相试样的惯例，作垂直表面的剖面分析，这种电镜试样制备困难。因为表面改性层处于边缘，它的尺寸范围又过小。对于这种纵剖面，制备复型是很不容易的，表面棱边的碳膜部分非常容易卷曲。因此，建议将试样表面进行小角度 ( $<5^\circ$ ) 斜磨。由于斜磨表面近于平行表面，则相当于将改性层展宽。这样，在倾斜面上，抽取复型制备方便，并能反映各层的组织和相的特征。图4-3是20Cr2Ni4钢表面化学热处理试样。影线部分表示氰化层。将试样按表面小角度进行斜磨、抛光、浸蚀、喷碳、划格等处理。横排格第一行是心部原组织，2至4层是向表面过渡的渗层。这类渗层表面有较多化合物相，往内

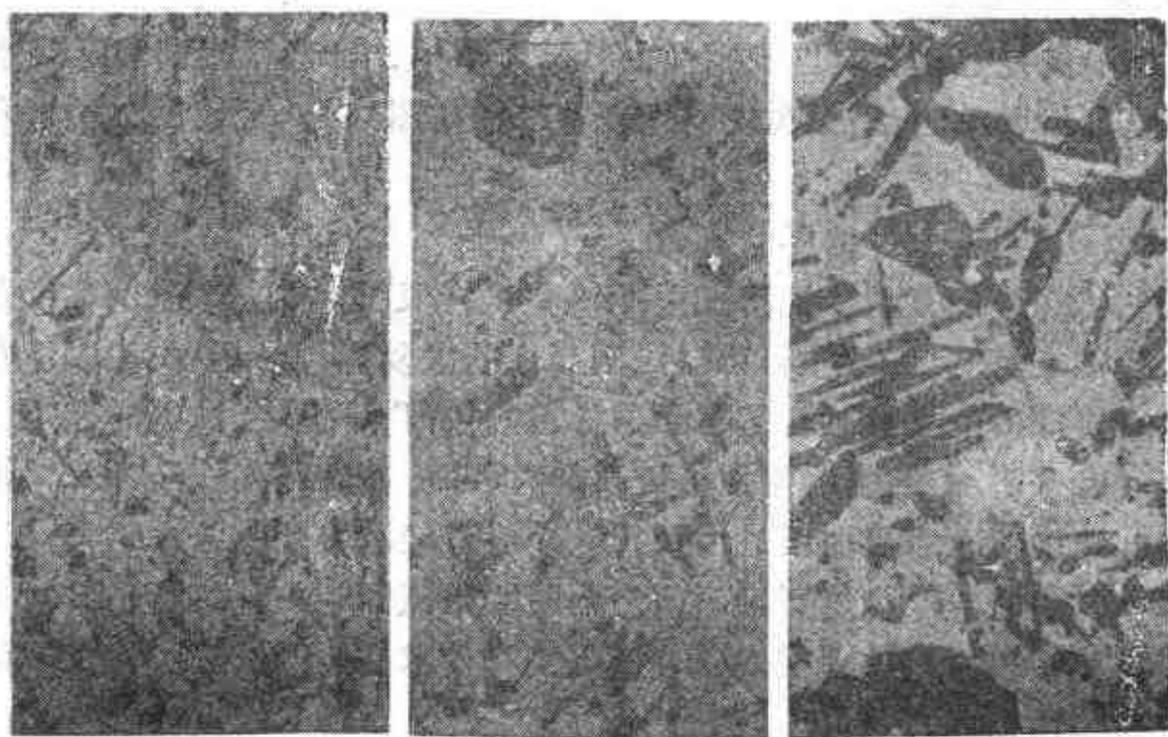
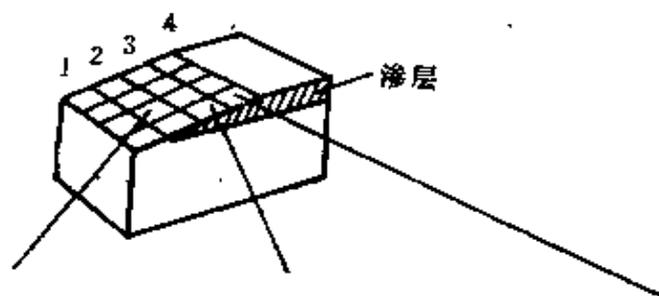


图4-3 20Cr2Ni4钢氰化层的逐层抽取相

渐少。电解脱膜时，由于原组织化合物少，所以最先脱离，而后是2、3、4行。最表面的化合物很多，长时间才能脱开。这样按时间顺序捞膜，很容易将各层膜分开，得到的结果也将是逐层的情况。从图中照片看出内层2存在弥散分布的棒状，菱形的 $\text{CrN}$ 和 $\text{AlN}$ 相；中层3除上述各相外还存在 $(\text{FeCr})_{23}(\text{CN})_6$ ；外层4主要为 $\text{Fe}_3(\text{CN})$ 块状相以及罕见的能体现外形 $mmm$ 对称的条状 $\text{Fe}_3(\text{CN})$ 相。

抽取复型就包含抽取相，它应属于半直接试样；它给测定第二相结构创造了条件。对于极薄的相，透射电镜有极高鉴别率。相反，这类相在二次电子像中往往无法觉察。但是这种脱膜的方式，注定要破坏试样表面状态。如需重复，只能重新制备表面。

## 2. 二次碳复型

直接的一次复型分离膜要损害原试样。所以可先制备一个中间复型，以中间型作为模型，再行复型作成观察试样。这种借用中间型，前后两次复型的制备方法称为二次复型。现在最常用的是AC纸-碳二次复型。

中间复型材料应当成型性好且易于溶掉，一般采用醋酸纤维素薄膜，俗名AC纸。二次复型的制备过程如图4-4，大致可分为六步：

### (1) 制备原型试样的表面

(2) 中间复型 把溶剂丙酮滴在试样表面，并立即把AC纸盖在试样表面上。若是断口试样，因高低差大复制不易清晰，故应用布包的棉球按压靠紧。若是组织试样它的表面只是略有蚀刻的浮雕，则可以选择薄AC纸顺次覆在滴过丙酮的表面。靠丙酮溶解软化，AC纸自然塌落而不必加压，待试样烘干后轻轻将复型剥下。

(3) 喷碳 将复型表面朝上，用胶带纸固定到玻璃片上，放入镀膜机钟罩内，抽真空喷碳。喷碳同样要求有较高真空，并设置滴砂油的白瓷标志块，以控制碳膜厚度。

(4) 成影 它与抽取复型目的不同，二次复型主要是为了观察

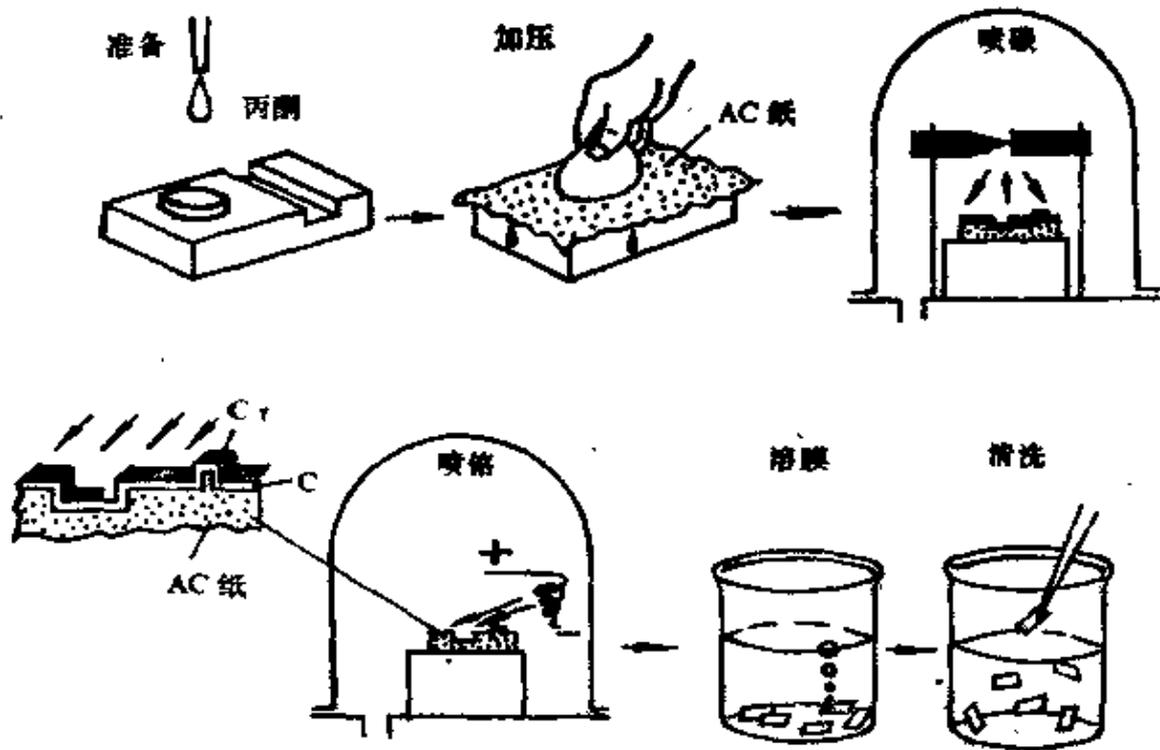


图 4-4 二次复型的程序

形貌，而不是测定结构。因此，设法使平淡衬度的碳复型增加立体感。一般是在真空中加热锥形螺旋碗中的铬（或其它重金属），斜向投影溅射的结果，使“迎风面”沉积铬，“背风面”空白。这样空白处显亮，似乎仍像迎着太阳被照亮，另一侧则呈现窄的暗影，增加了整个试样的立体感。显然，这些明暗反差都属于质厚衬度。一般射影角度在 $30\sim 45^\circ$ 之间。

(5) 溶解中间型 将喷完碳和铬的复型剪成方块，放在AC纸的溶剂丙酮或乙酸甲脂中浸泡，逐渐溶去中间型层。

(6) 清洗 待AC纸溶净后，再在丙酮中清洗，用铜网将成影的碳复型捞出，以备观察。

根据成影射线角度和影长还可以估算出突出物的高度或凹入部分的深度。更重要的是可以根据成影的特征判定浸蚀组织中各相相对的高度差。参考图4-5。设表面存在一个圆台和一条直沟，示意代表组织的浮雕。通常磨平的试样经过浸蚀后，由于溶解的速度不

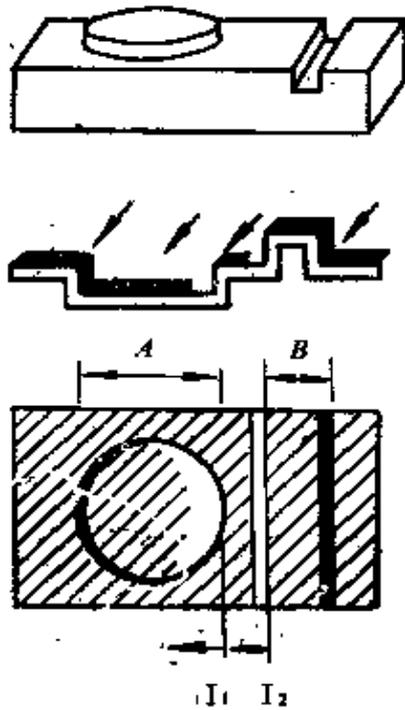


图 4-5 相对高度的判定

图中  $I_2$  箭头指向的空白处于沟沿的一侧。由此看来，复型的图像并不只是光学显微图象的简单放大，其中还包含着表面高度差的信息。综上所述，判断高度差程序如下：

- (1) 根据轮廓线，确定凸凹形体的交界；
- (2) 根据交界的“亮边”，判断交界附近为高的一侧。

如果了解组织中各相在确定腐蚀剂下，溶解的快慢或腐蚀后各相之间的相对高度差，则有助于正确地判定和鉴别组织和相的类别。图4-6表示钢中各相经硝酸酒精溶液腐蚀后的高度。其中铁素体(F)溶解最快；因而腐蚀后最低。铁素体中的晶界腐蚀沟(G)在光学显微镜下呈现为网状黑线；亚晶界(S)腐蚀得较浅在光学显微镜下很难觉察，而在复型中是看得到的。奥氏体(A)较高，碳化物(C)溶解最慢，因而高度也最高。其中马氏体高度与奥氏体相近。但是，中低碳马氏体有自回火现象，经腐蚀形成许多麻坑不同于奥氏体。光学显微镜不能鉴别这类小麻坑，只有灰色衬度。

同，各相显示出高度差。组织中，相界面优先被浸蚀，可能存在局部的斜角。但是经浸蚀而裸露的相界部分，基本是垂直的。复型时由于边界碳膜的转折，在图像中显现出清楚的轮廓。穿过轮廓线位置的电子，经过的路程较长。由于散射的作用，电子相对强度低，相应地部分显示为暗衬度。

另外从图4-5中可以看出复型反转朝上，喷铬成影时，沉积被阻挡的空白部分总在界面相对高度较高的一侧。如图中  $I_1$  箭头指向的空白处于高台的一侧；

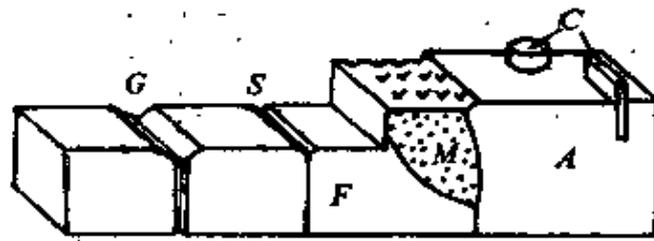


图 4-6 钢中各相的腐蚀高度

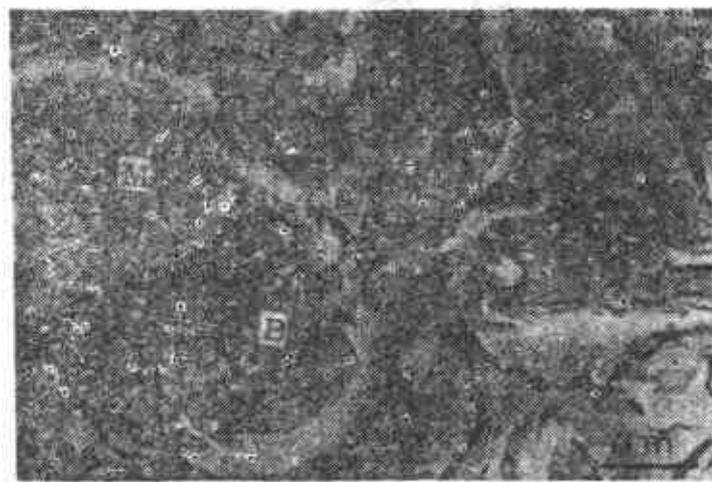


图 4-7 粒状贝氏体

图4-7是粒状贝氏体复型照片，粒状贝氏体是由多相复合而成的复杂组织。根据界面附近亮边判定，图中环围的部分是高度较低的部分。这个具有岛状轮廓的部分并不是“马氏体奥氏体(M-A)岛”，按图4-6表示的规则，它是贝氏体中的铁素体，四周环绕的相区有亮边，因而说明它的高度较高。判定其中有麻点部分是马氏体，其中较为平坦部分为奥氏体，在铁素体中明衬度的颗粒是渗碳体。

#### § 4-4 粉末试样

支承粉束必须有一个易于使电子束透过的载膜，支持载膜最常

用的有三种材料，见表4-1。其中火棉膠膜制备简单，适于作需要

表4-1 常用支持膜的材料

材 料 名 称	简称或习惯名称	溶 剂 或 制 备
碳 <i>Carbon</i>	碳 棒 <i>Carbon Rods</i>	真空蒸发（喷碳）
硝化纤维素 <i>Cellulose Nitrate</i>	火棉胶 <i>Collodion</i>	乙酸异戊脂，丙酮 乙酸正戊脂
聚乙烯醇缩甲醛 <i>Polyvinyl Formal</i>	方 华 <i>Formvar, PVF</i>	二氯乙烯，氯仿， 二氯乙烷

早出结果而又要求不高的样品。膜的透明度较高，但本身不导电，易于收缩，受电子束轰击容易裂开。样品一般要再喷一层碳。电子束光斑应缓慢聚焦以防胀裂。方华膜强度和韧性较高，耐电子束轰击。使用时最好喷一层薄碳膜，也可不喷，单独使用。碳膜导电、导热，力学性能好，可以作的很薄（20Å），很适合作高分辨粉末样的支持膜。

目前通用制备粉末样品，有胶粉混合和先作好支持膜再分散粉末两种方法。

### 1. 膠粉混合法

如图4-8所示，制备步骤如下：

(a) 干净玻璃片上滴火棉胶溶液；

(b) 在玻璃片胶液上放少许粉末并搅匀；

(c) 将另一玻璃片盖上，两玻璃片对研并突然抽开；

(d) 稍候，膜干。用刀片划成小方格；

(e) 将玻璃片斜插入水杯中，在水面上下穿插，膜片逐渐脱落；

(f) 用铜网将方形膜捞出，擦抹多余部分，待观察。

### 2. 支持膜分散粉末法

将粉末与其不溶的稳定液体在超声波振动下作成悬浮液。稳定

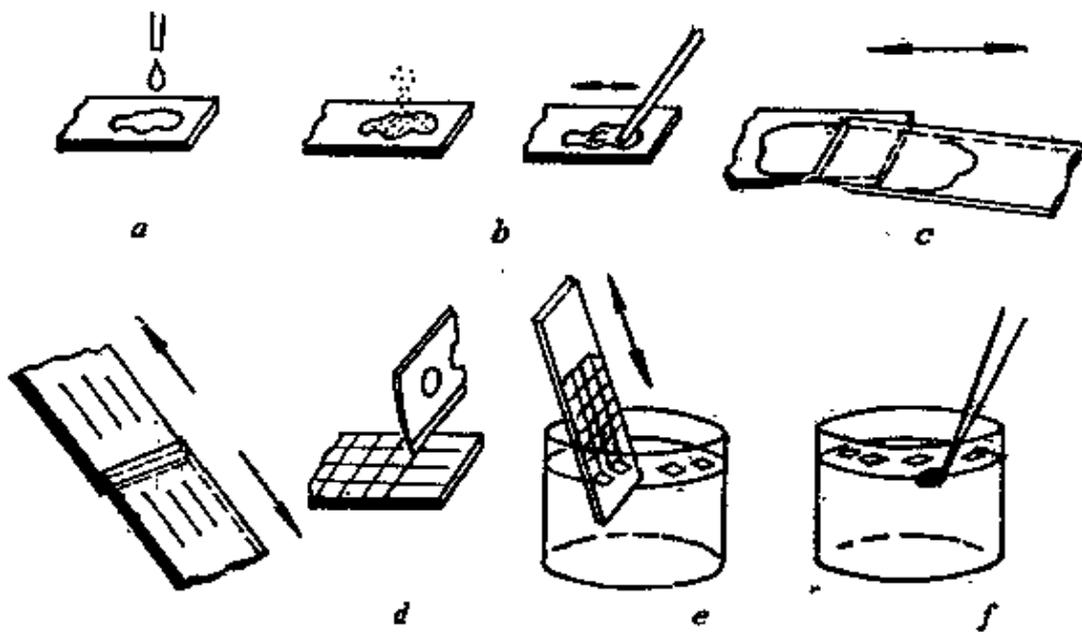


图 4-8 火棉胶粉末混合法的制备过程  
 (a)滴入胶液；(b)混合粉末；(c)对磨拉开；(d)切开方格；  
 (e)插动载膜，(f)铜网捞膜

液视粉末的性质而定，可以是水、甘油、酒精、丙酮等。可将悬浮液滴在支持膜上。有时也用喷雾沉积或悬浮液沉积的方式搜集分散的粉末，待支持膜液体干燥后进行观察。支持膜承载在铜网上。支持膜网的制备大致分为两种：

(1)水面张开法制备方华膜(图4-9)

(a)在培养皿的水面上滴入方华溶剂；

(b)溶剂在水面张开后，在它的上面摆放铜网；

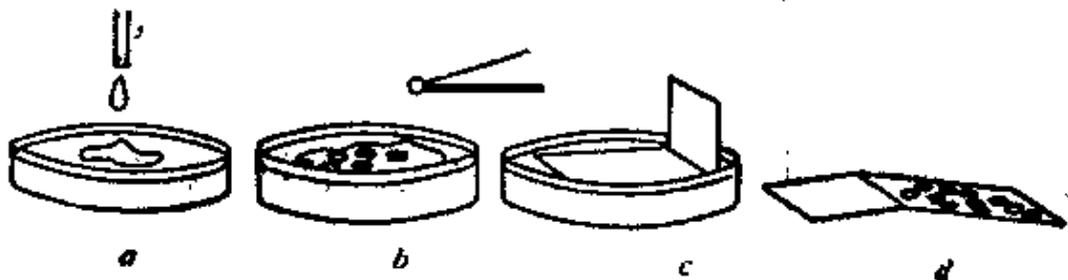


图 4-9 水面张开法制备方华膜  
 (a)滴入方华液；(b)液面布铜网；(c)滤纸拉起；(d)迅速翻转

(c)如图c将折叠滤纸条轻轻平放在液面上,稍浸湿后,突然垂直拉起并翻转;

(d)干燥后,取下备用。

### (2)解理面喷碳制备碳膜

在云母片或NaCl单晶新劈开的解理面上喷碳;然后划成方格;在水中提拉或溶解碳膜上漂;用钢网(或微筛网)将膜捞出待用。

## § 4-5 切片试样

普遍地利用超薄切片机切制软材料薄片,例如塑料、弹性体(橡胶)、合成纤维、催化剂、薄膜材料、软金属等。一般使用图4-10表示的三角玻璃切刀,通过样品进给机构将被包埋的试样切成薄片3,落入水槽漂浮于水面。切片刀固定在刀夹中,刀座和样品

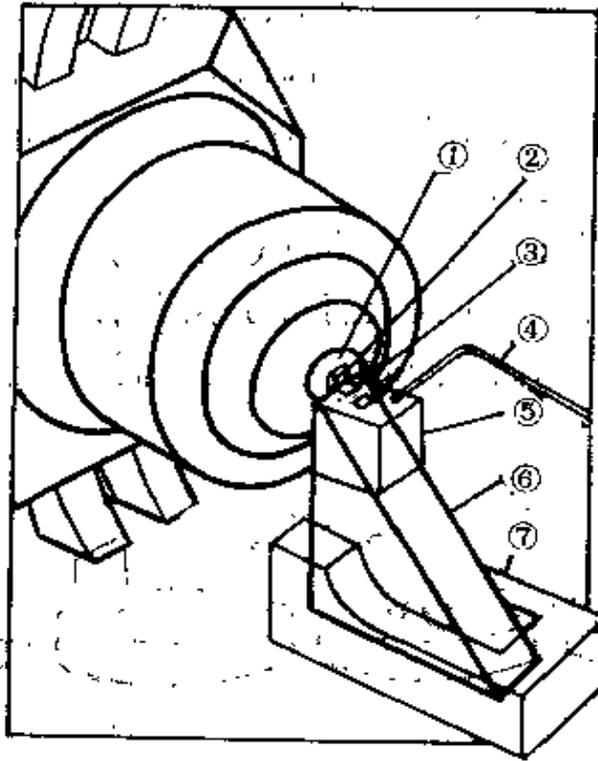


图 4-10·超薄切片机

1 修块 2 试样 3 切片 4 水管 5 水槽 6 玻璃刀 7 刀夹

夹可进行空间分度调整。样品夹通过机械或热膨胀方式自动控制微进给，最小可达1nm。半超微进给量为0.01 μm。利用金刚石刀可切割一般合金或氧化物。

切片试样的制备过程如图4-11所示。如果试样较硬不必包埋。一般试样的制备程序如下：

(1) 切取小块试样；

(2) 浸透包埋 在包埋液中，渗透12小时左右(37°C)。包埋液成分如图4-11，除树脂外用DDSA(十二烷基琥珀酸酐，*dodecanyl succinic anhydride*)作固化剂，DMP-30(二甲氨基甲基苯酚，*dimethylaminomethyl-phenol*)作加速剂，用DBP(苯二甲酸二丁脂)作增塑剂，图中的MNA为*methylnadicanhydride*。试样沉入包埋胶管锥形底部。

(3) 固化聚合 60°C温度下聚合24小时。烘完后，用热水溶去胶管或切开。包埋的作用是增加样品刚度，同时防止变形。

(4) 修块 修成四棱锥，图中表示了修块的顺序，最后应露出样品并把周围多余包埋修去。修块的目的是能切出完整的切片带。

(5) 切片 应事先作好三角形的玻璃刀；在端刃附近用ZnO橡皮膏围成腊封小水槽，注入水与槽沿平齐。水位过低切膜不舒展；水面过鼓，膜不易粘结成带。对刀时确定后角(后刀面与试样运动曲线切线间的夹角)，决定进给量和切削速度。

(6) 捞膜 事先作好方华膜网或碳膜网。根据膜的颜色可判断厚度及是否可用。在体视显微镜下观察切片的颜色：

暗灰 ( $< 400 \text{ \AA}$ )	灰色 (400-500 Å)
银色 (500-700 Å)	金黄 (700-900 Å)
紫色 ( $> 900 \text{ \AA}$ )	

膜网轻轻触及水面，切片就沾在网上，将膜取出。

(7) 染色 为了增加像的反差和质厚衬度的效果，可吸附铀或铅等重元素。染色过程是根据材料组织中各相或缺陷对重金属盐吸附能力不同，则导致组织中有不同的重金属浓度分布。因而质厚衬

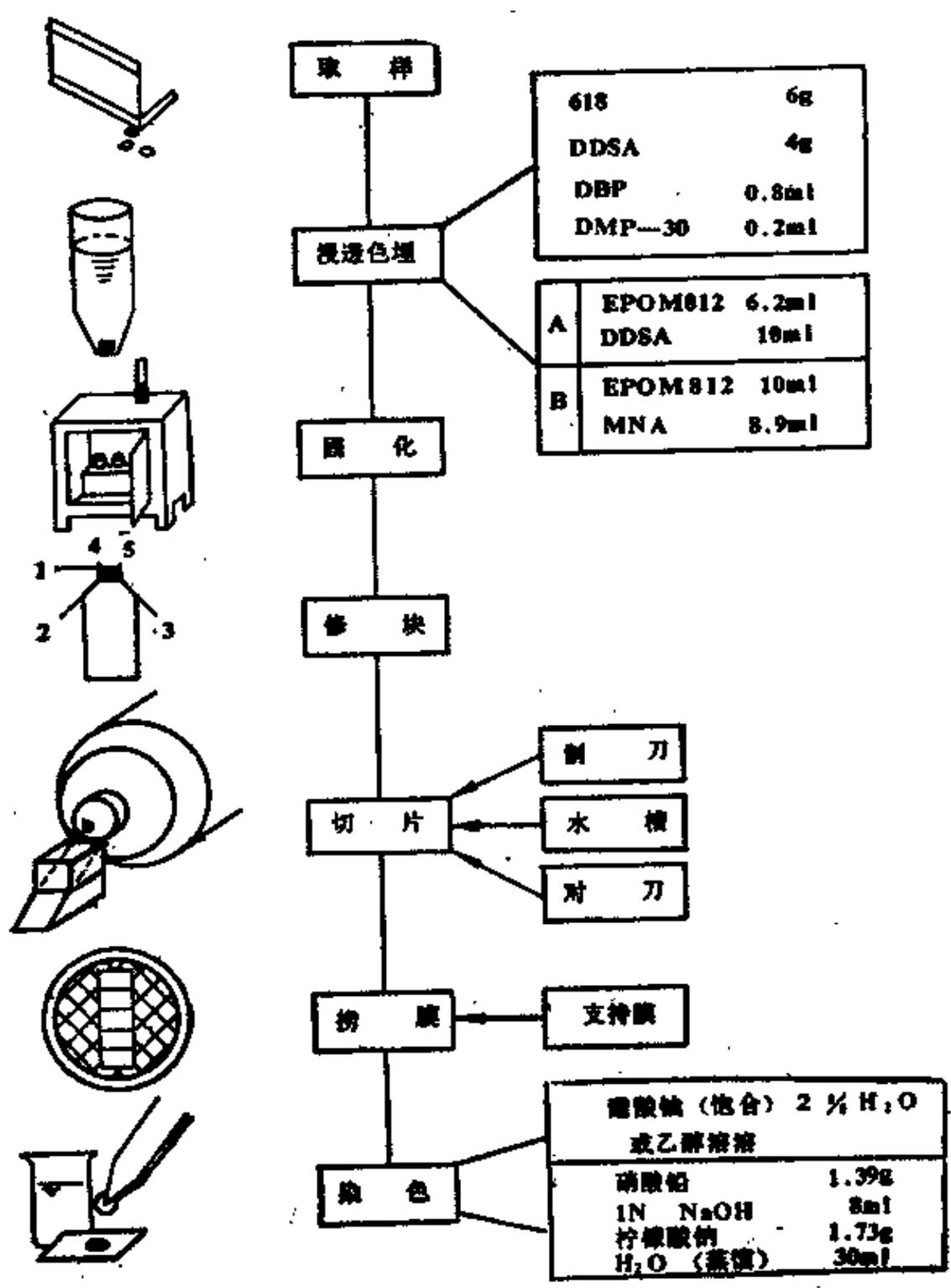


图 4-11 切片试样的制备程序

度表现出明暗差别。染色时将染色液滴在石蜡表面，将铜网切片面朝下盖在液珠上，后用蒸馏水清洗干燥，以备观察。常用染色剂配方如图4-11所示。

## § 4-6 薄膜试样

薄膜试样是材料实体试样或直接试样。通过薄膜可以直接观察材料中各相形貌和布局，各相中亚结构和晶体缺陷特征，各类界面（包括晶界和相界以及畴界）的特点，测定有关的各种晶体学参数，它能比复型试样更全面、更真实地解释材料各种外在物理、化学和力学的性能。透射电镜中薄膜试样得到最为广泛的应用。一般所谓薄膜试样是两类，一是生长薄膜，指通过各种物理化学方法进行沉积、外延和制备的薄膜，诸如氯化钛钨铜膜，金和石墨的单晶膜，CdS半导体膜，TiN<sub>2</sub>溅射膜等；二是减薄薄膜，指原为块状样品，通过各种物理化学方法逐渐减薄的电镜薄膜试样。后者情况多数是合金和陶瓷薄膜，这些也是材料工作者最常见的，因此以下主要讨论这种薄膜样品的制备过程。

### 1. 金属薄膜的制备步骤

(1)切薄片 用钨丝（电火花）或切片机切成厚约0.3毫米（300微米）厚的薄片。在有冷却液条件下热影响区很薄，一般不会影响原来的组织形态。

(2)机械磨薄 在砂纸上手工磨薄到50微米。注意均匀磨薄，试样不能折扭以免产生过大的塑变，引起位错密度的变化。为了方便，磨制可将薄片用502胶或冷杉胶粘到厚玻璃块上。翻转磨面时可分别溶于丙酮或用火柴少许加热，膜与玻璃即脱落。重新粘住，磨另一面。

(3)化学减薄 可直接用于切片的减薄，是快速和均匀减薄的一种方法。适合于中间过程的减薄，事先应先磨去钨丝切割留下的纹理，同时薄片面积应尽量大于1平方厘米。例如普通钢用氢氟

酸、双氧水和水，比例为1:4.5:4.5的溶液减薄300微米厚的切片，大约经过六分钟能减薄到50微米，效果良好。注意要间断减薄避免升温，适当更换减薄液。减薄后应用碱溶液适当中和并清洗。

(4) 电解减薄 经常用于合金薄膜试样的最终减薄。早期电解减薄时，试样四周边缘裸露在电解液中，局部电流密度过大，试样不易均匀地减薄。边缘电解过快，轮廓尺寸迅速减小。经过反复改进，现在电解减薄装置已经规范化，称为双喷电解减薄仪，见图4-12b。特点是圆片试样四周被试样夹盖住，只留下中间圆面积减薄。试样接铂丝阳极，阴极焊在两侧喷管中。喷射液减薄可以减少气泡的不均匀扰动，得到平整光亮的表面。以光源和光导纤维控制，以第一个穿孔作为减薄的终点。

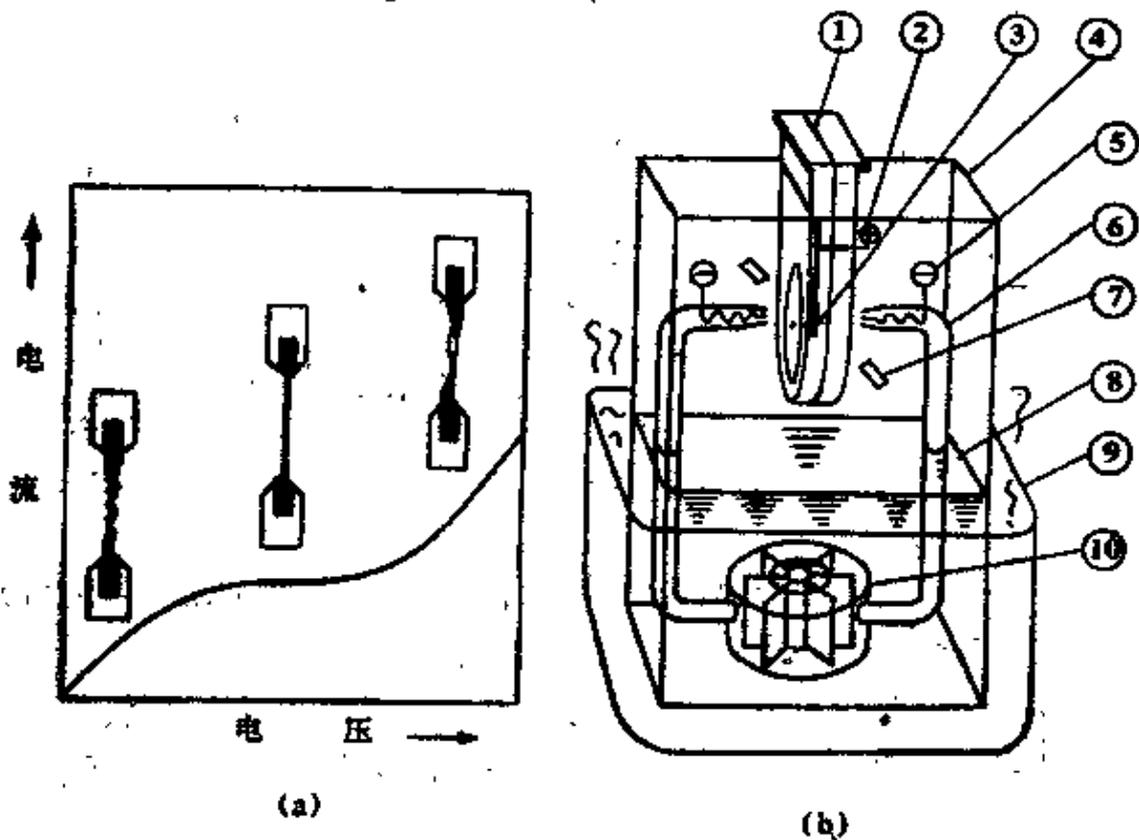


图 4-12 双喷电解减薄仪

(a) 电解工艺与减薄试样形状之间的关系

(b) 1. 试样夹 2. 阳极 3. 试样 4. 壳体 5. 阴极 6. 喷管 7. 光控 8. 电解液  
9. 冷却装置 10. 耐酸泵

电解减薄前应作好准备：用砂纸去除试样薄片表面腐蚀污物；用小冲床冲出3毫米圆片；装入试样夹时保证与铂丝接触；选择适宜的电解电压和电流；对于活泼金属如Ti、Zn等必须在 $-30^{\circ}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 条件下抛光减薄，则需要在外围冷却槽中放入干冰或液氮等。

在最佳的电压和电流的条件下试样能得到光亮和均匀的减薄，电流密度过大，试样局部早期穿孔；电流密度过低，表面腐蚀发乌。抛光减薄完应迅速打开试样夹取出试样，清洗时不一定一律在酒精中清洗。例如，钢的试样头一次如果在水中清洗会得到良好效果。注意让试样在水面上下穿插，利用水的表面张力可以有效地“刮掉”试样表面络合物膜，然后再在酒精中漂洗。用滤纸吸干，准备观察。

对于易于腐蚀的裂纹端试样；具有孔隙的粉末冶金试样；组织中各相减薄速度差过大的硬质合金和剪切“白条纹”的试样；易于脆断不能清洗的石墨试样，建议用下面介绍的离子减薄的方法进行制备。

常用电解液成分举例如表4-2，其它配方请参考有关文献。

表 4-2 电解减薄液的配方及减薄参数

材 料	电 解 液	电 压 (V)	电 流 (mA/cm <sup>2</sup> )	温 度 (°C)
铝	10%高氯酸乙醇溶液	~20	~20	低温
钢	135cc冰醋酸，25克氧化铬， 10cc水	~30	~20	室温
	10%高氯酸冰醋酸溶液	~15	~10	室温

## 2. 陶瓷薄膜的制备步骤

(1)切薄片 用金刚石锯切出100~200微米薄片。

(2)机械磨薄 将薄片用冷杉胶粘在厚玻璃片上，用氧化铝或金刚石磨料在旋转铸铁盘磨到50微米，磨片需取下时，用火柴少许加热试样即脱落。

(3) 化学减薄 也可用作切片的预减薄, 常用减薄液成分如表 4-3。

表 4-3 常用陶瓷试样的化学减薄液

材 料	减 薄 液	使 用 温 度
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85% 正磷酸	500
TiO <sub>2</sub>	苛性钠	550
MgO	95% 正磷酸 + 5% 硫酸	100
SiO <sub>2</sub>	50% 硝酸 + 50% 氢氟酸	200
金 刚 石	王 水	—

(4) 钻切圆片 可用球形金刚石磨制凹窝, 胶结一金属圆环片, 用超声波钻切取 3 毫米圆形薄片。

(5) 离子束减薄 离子减薄装置见图 4-13。氩气在  $2 \times 10^{-6}$

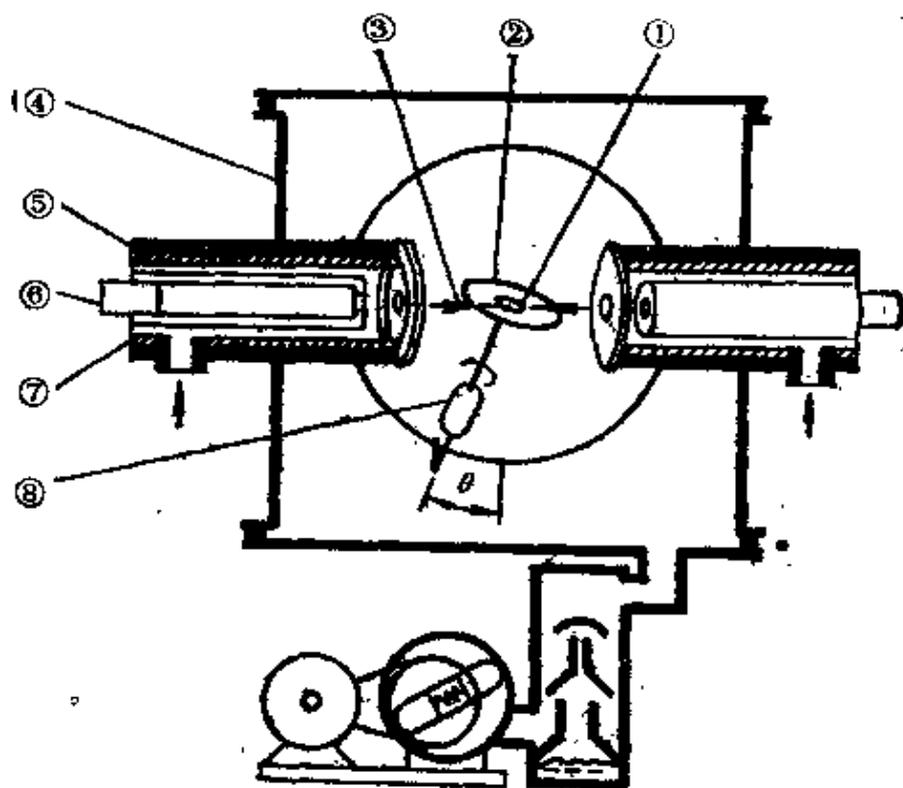


图 4-13 离子减薄仪

1. 试样 2. 试样架 3. 离子束 4. 壳体 5. 阴极 6. 阳极 7. 绝缘管 8. 小电机及变速器

托真空度下沿阳极管隙进入。在两极1~10kV电位下电离。阳离子喷出，经阴极圆孔得到聚焦。高速离子束将试样中原子击出使其减薄。一般工作电压在5kV，工作电流0.1mA，束流50~100 $\mu$ A。减薄速度金属约1 $\mu$ m/h，陶瓷约0.4 $\mu$ m/h。试样夹在试样架上一起进行约30转/分的转动，所以用离子喷溅减薄，比较均匀，能获得大面积薄区。开始减薄时为了提高效率可将试样稍转向直立，一般调节 $\theta=20^\circ$ ，减薄末期约一小时减小角度， $\theta=7\sim 8^\circ$ 。

(6) 喷碳 陶瓷样导电性差，观察之前需喷一层薄碳，不然成像模糊。

### 参 考 文 献

- [1] Key D. H., *Techniques for Electron Microscopy*, (1965).
- [2] Brammer, I. S., Dewey A. B., *Specimen Preparation for Electron Microscopy*, (1966).
- [3] Glauert A. M., *Practical Methods in Electron Microscopy*, Vol. 1, Goodhew P. J., *Specimen Preparation in Material Science*, (1972).
- [4] ASTM, *Manual on Electron Metallography Techniques*, ASTM Tech, Publ. 547, Philadelphia, (1973).
- [5] 日本电子显微镜学会关东支部，电子显微镜生物试料作制法，东京，丸善，(1975)。
- [6] Wenk H. R., *Electron Microscopy in Mineralogy* Eds., Springer Verlag, Berlin, (1976)。
- [7] 坂田茂雄，电子显微镜の技术，朝仓，(1982)。

## 第五章 倒易点阵

### § 5-1 引言

一定波长的入射电子与晶体试样相互作用，可以用(3-23)布拉格方程来说明产生衍射的条件，表达式如下：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5-1)$$

上式中  $d$  为晶面间距； $\lambda$  为入射电子束的波长； $\theta$  为入射束方向相对于晶面的掠射角； $n$  为包括零在内的整数。

1912年厄瓦尔德变换了上述公式并用作图的方法表述了这个方程。将上式变换为

$$2 \frac{1}{\lambda} \sin\theta = \frac{n}{d} \quad (5-2)$$

并赋予其中一些项以新的含义。其中的  $1/\lambda$  作为一个半径，在空间可以画一个球，称作反射球；其中的  $n/d$  则作为一个广义的面间距的倒数，可以设想将晶面间距  $d$

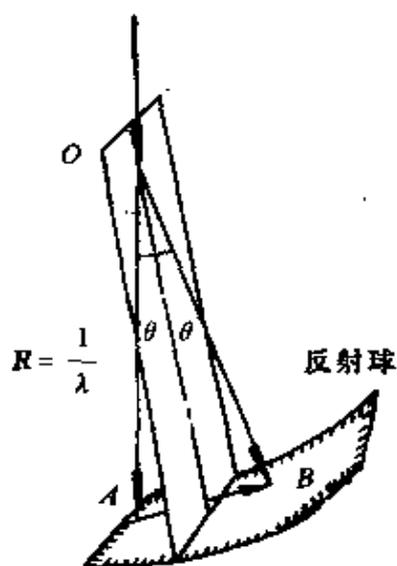


图 5-1 厄瓦尔德图解示意

等分为  $n$  分，在等分处插入平面，这些等分平面间的距离，即为广义的面间距。作图时将晶体放在反射球的中心  $O$ ，如图5-1所示  $OA$  为入射电子束的方向， $OB$  为衍射束的方向，则反射平面的位置用实线来表示，其中入射束与反射平面的夹角  $\theta$  即为掠射角。从图中可以看出在满足衍射产生条件时， $AB$  矢量必须与反射平面垂直，同时它

的大小应等于  $n/d$ ，即等于广义面间距的倒数。因此，这个矢量的大小与方向可以与晶体点阵直接联系起来。这样，用布拉格方程来判定衍射条件的方法就可以变为一种更为直观的形式：以入射束方向与反射球交点  $A$  为坐标原点，引出一个与晶体直接相关的  $AB$  矢量，看矢量的端部是否与反射球相交，若相交，即符合布拉格条件而产生衍射；若不相交，则不符合产生衍射的条件。把与晶体有这种关系的方向矢量组合成一个新的点阵。这样处理衍射几何问题显然非常方便，这个新的点阵被称作倒易点阵。

可以这样来定义倒易点阵，该点阵的方向矢量垂直于同名指数的晶体平面，它的大小等于同名指数晶面间距的倒数，这个点阵就是倒易点阵。通常将晶体点阵称作正点阵，将倒易点阵简称作倒点阵。为了区分二者，在书写时习惯上将倒易点阵有关的方向指数、平面指数、矢量符号和单位矢量（基矢）都加以“\*”上角标。例如  $(112)^*$ 、 $(2\bar{1}3)^*$ 、 $\mathbf{G}^*$ 、 $\mathbf{a}^*$  等。对于倒易矢量  $(112)^*$  可以写为矢量的形式  $\mathbf{R}^*_{112}$ ，它与倒易基矢有如下的关系：

$$\mathbf{R}^*_{112} = \mathbf{a}^* + \mathbf{b}^* + 2\mathbf{c}^*$$

接着上述定义，这个倒易矢量与晶体平面  $(112)$  垂直，并且有

$$R^*_{112} = 1/d_{112}$$

一般指数的倒易矢量  $\mathbf{R}^*_{hkl}$  与晶体点阵的关系可以表示如下：

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{R}^*_{hkl} &\perp (h \ k \ l) \\ R^*_{hkl} &= 1/d_{hkl} \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

倒易点阵是解算电子衍射谱最重要的理论基础，是电子衍射几何分析的基本工具，掌握倒易点阵的概念是十分必要的。倒易点阵的最初引入和上述说明都强调了它在衍射几何分析中的作用和意义，倒易点阵不仅是一种衍射图解的方法和工具，它还具有实际的物理意义，电子衍射谱本身就证明了它的客观存在。通常说的晶体空间称作正空间，倒易点阵据有的空间习惯上称作倒空间，倒空间就是所谓的波矢空间，在这里波长是晶面间距  $d$ ；其波矢即倒

易矢，垂直于相应的晶面。本章主要说明倒易点阵的几何性质及其应用。

## § 5-2 倒易点阵的基矢

如图5-2，取一晶体单胞，其基矢为  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ ，倒易点阵的基矢为  $\mathbf{a}^*$ 、 $\mathbf{b}^*$ 、 $\mathbf{c}^*$ 。根据倒易点阵的定义可以求出  $\mathbf{a}^*$ ，表示如下：

$$\mathbf{a}^* = R^*_{100} = 1/d_{100} = 1/h_{100},$$

上式中的  $h_{100}$  为晶体平行六面体单胞中垂直于 (100) 面的高  $OA$ 。设  $OA$  与  $\mathbf{a}$  轴的夹角为  $\alpha_0$ ，则以下两个同名的基轴的标量积应有如下结果：

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = a^* \cdot a \cdot \cos \alpha_0 = \frac{h_{100}}{h_{100}} = 1$$

同理，倒易点阵基矢  $\mathbf{a}^*$ 、 $\mathbf{b}^*$ 、 $\mathbf{c}^*$  有下列性质，

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 1 \quad (5-4)$$

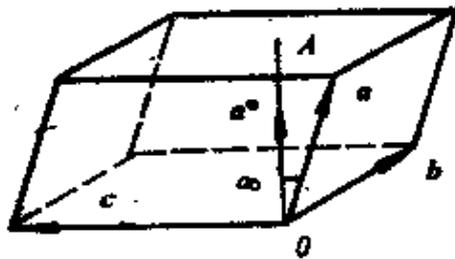


图 5-2 倒易点阵的基矢

上式说明正倒点阵的同名基矢的点乘积等于 1。

另外从图5-2中可以看出正倒点阵的异名基矢之间是相互垂直的，例如： $\mathbf{a}^*$ 在 $h_{100}$ 即(100)面的垂线方向上。面晶体点阵的异名基矢 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 二者都在(100)平面内，因此 $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{b}$ ， $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{c}$ ，所以有下列关系：

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (5-5)$$

上式说明正倒点阵的异名基矢的点乘积等于零。

下面看正倒点阵基矢之间的定量关系，假设它们基矢的列矩阵间存在矩阵因子(M)，其关系式表示如下：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = (M) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} \quad (5-6)$$

等式双方右乘以正点阵的行矩阵  $(\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c})$ ，则有

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) &= (M) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} (\mathbf{a} \ \mathbf{b} \ \mathbf{c}) \\ &= (M) \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \mathbf{a} & \mathbf{a}^* \mathbf{b} & \mathbf{a}^* \mathbf{c} \\ \mathbf{b}^* \mathbf{a} & \mathbf{b}^* \mathbf{b} & \mathbf{b}^* \mathbf{c} \\ \mathbf{c}^* \mathbf{a} & \mathbf{c}^* \mathbf{b} & \mathbf{c}^* \mathbf{c} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

根据公式(5-4)，(5-5)上述等式右方最后一个矩阵为单元矩阵，这样可以求出(M)并表示如下：

$$\begin{aligned} (M) &= \begin{pmatrix} \mathbf{a}\mathbf{a} & \mathbf{a}\mathbf{b} & \mathbf{a}\mathbf{c} \\ \mathbf{b}\mathbf{a} & \mathbf{b}\mathbf{b} & \mathbf{b}\mathbf{c} \\ \mathbf{c}\mathbf{a} & \mathbf{c}\mathbf{b} & \mathbf{c}\mathbf{c} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a^2 & abc\cos\gamma & accos\beta \\ bacos\gamma & b^2 & bccos\alpha \\ cacos\beta & cbcos\alpha & c^2 \end{pmatrix} \quad (5-7) \end{aligned}$$

式中 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 分别为晶体基轴 $b$ 与 $c$ ， $c$ 与 $a$ 和 $a$ 与 $b$ 之间的夹角。

将等式(5-6)双方各点乘以\$(M)\$的逆阵\$(M)^{-1}\$,因为\$(M)^{-1} \cdot (M)\$的点乘积等于单元矩阵则得到以下结果:

$$(M)^{-1} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix}$$

类似于上述的处理方法将等式双方右点乘以倒易点阵基矢的行矩阵\$(a^\*b^\*c^\*)\$,有

$$(M)^{-1} = \begin{pmatrix} a^*a^* & a^*b^* & a^*c^* \\ b^*a^* & b^*b^* & b^*c^* \\ c^*a^* & c^*b^* & c^*c^* \end{pmatrix} \quad (5-8)$$

并进一步解得:

$$(M)^{-1} = \frac{1}{A} \begin{pmatrix} \frac{\sin^2 \alpha}{a^2} & \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{ab} & \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ac} \\ \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{ab} & \frac{\sin^2 \beta}{b^2} & \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{bc} \\ \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{ca} & \frac{\cos \gamma \cos \beta - \cos \alpha}{cb} & \frac{\sin^2 \gamma}{c^2} \end{pmatrix} \quad (5-9)$$

式中 \$A = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma\$.

对于常用的五个晶系\$(M)\$及\$(M)^{-1}\$的矩阵表达式可以简化,如表5-1所示.

表 5-1

五个晶系的【M】及【M】<sup>-1</sup>矩阵表达式

晶 系	【M】	【M】 <sup>-1</sup>
立 方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{pmatrix}$
四 方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
正 交	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
六 角	$\begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
单 斜	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & accos\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ accos\beta & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2\sin^2\beta} & 0 & \frac{-\cos\beta}{acs\sin^2\beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos\beta}{acs\sin^2\beta} & 0 & \frac{1}{c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$

### § 5-3 倒易关系与线面互应

人们出于对倒易点阵概念的重视和关心经常对倒易点阵的几何理论以及正倒空间点阵参数的数学关系式作扩大篇幅和不厌其烦的介绍，这样反而增加了初学者的困难。学习本章时，应该首先把握倒易点阵的基本性质和物理图象，其中正倒点阵互为倒易的关系和线面互应的关系是值得强调的两个重要性质。

正点阵与倒点阵之间是互为倒易的，根据前述的倒易点阵定义，说明倒易矢量垂直于相同指数的晶体平面，它的大小等于该晶面面间距的倒数。下面说明互为倒易点阵的另一个方面，即正点阵也应该是倒点阵的倒点阵，接着倒易点阵的定义，上述命题应该有如下结论：

(1) 正点阵的方向矢量  $R_{hkl}$  垂直于倒点阵的同名指数平面  $(uvw)^*$ ；

(2) 正点阵的方向矢量值的大小  $R_{hkl}$  应当等于同名指数平面面间距的倒数  $1/d_{hkl}^*$ 。

现在对这些性质和结论证明如下：

在倒空间  $X^*$ 、 $Y^*$ 、 $Z^*$  轴组成的参照坐标中，作一个倒易平面  $(uvw)^*$ ，与三个轴交于  $A$ 、 $B$ 、 $C$ （参考图 5-3）。根据密勒指数的定义该平面在三个轴的截距必为  $\frac{a^*}{u}$ 、 $\frac{b^*}{v}$ 、 $\frac{c^*}{w}$ 。

因为

$$\begin{aligned} R_{hkl} \cdot \vec{AB} &= (u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}) (\vec{OB} - \vec{OA}) \\ &= (u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}) \cdot \left( \frac{b^*}{v} - \frac{a^*}{u} \right) \\ &= 0 \end{aligned}$$

$R_{hkl}$  与  $\vec{AB}$  的点乘积为 0，所以二者垂直，同理  $R_{hkl}$  与  $\vec{BC}$  也

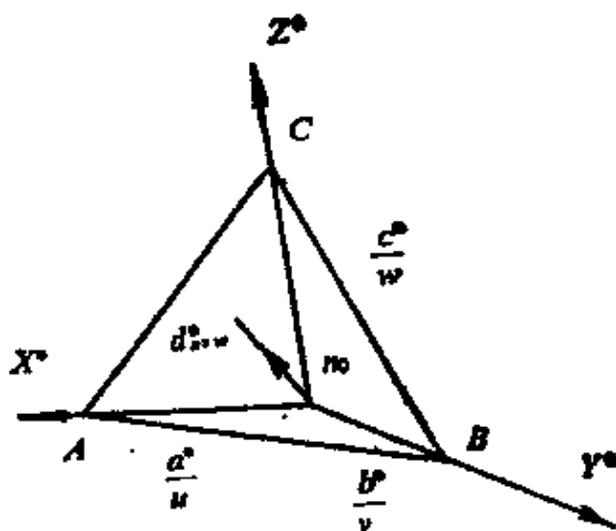


图 5-3 正倒点阵互为倒易的关系

垂直。既然  $R_{uvw}$  垂直于倒易平面  $(uvw)^*$  (即  $\triangle ABC$  平面) 上的两条直线, 它也必然与该平面垂直, 所以有

$$R_{uvw} \perp (uvw)^* \quad (5-10)$$

另外, 假设  $n_0$  是平面  $(uvw)^*$  垂线方向的单位矢量, 它的面间距  $d^*_{uvw}$  应等于  $(uvw)^*$  在任何一个轴的截距与单位垂向矢量  $n_0$  的点乘积, 则有

$$\begin{aligned} d^*_{uvw} &= \frac{a^*}{u} \cdot n_0 = \frac{a^*}{u} \cdot \frac{R_{uvw}}{R_{uvw}} = \frac{a^*(ua + vb + wc)}{u R_{uvw}} \\ &= \frac{1}{R_{uvw}} \end{aligned} \quad (5-11)$$

因此得

$$R_{uvw} = 1/d^*_{uvw}$$

上述结论证明毕。

这样按倒易的定义完全可以说正点阵与倒点阵之间是互为倒易的。这一点从正倒点阵基矢变换的公式也可体现出来, 用基矢表达的转换矩阵以及基矢的点乘积关系式中, 两类基矢的位置与类别完全是对称的。

如上所述, 从倒易点阵的定义开始, 就再三地强调在对应的指

数条件下，倒易矢量的方向垂直于晶体平面，或者是晶体的方向垂直于同指数的倒易平面。但是人们在考查平面的位向时习惯用平面的垂线作为平面的方向。过去在处理极射赤面投影时，在借用参考球的过程中，就把过球心平面的垂线作为平面的方向来求得平面的极点。如果从这个角度出发，考虑平面的方向与对应的倒易矢的方向关系，并加以相互比较时，显然二者是平行的。这给处理许多问题带来方便，并可以有以下的结论和推论。

(1) 正空间的平面矢量与倒空间的同指数的方向矢量是平行的；正空间方向矢量与倒空间同指数的平面矢量是平行的。

(2) 对于一定指数的矢量方向，若对于正空间是方向矢量，则对于倒空间必是平面矢量；相反若对于正空间是平面矢量，则对于倒空间必是方向矢量。

因此正倒空间同指数的线(即方向矢)和面是相互对应的，其表征矢量的方向是平行的。这样，可以用倒易矢的方向来表示晶体平面的方向，也可以用晶体矢的方向来

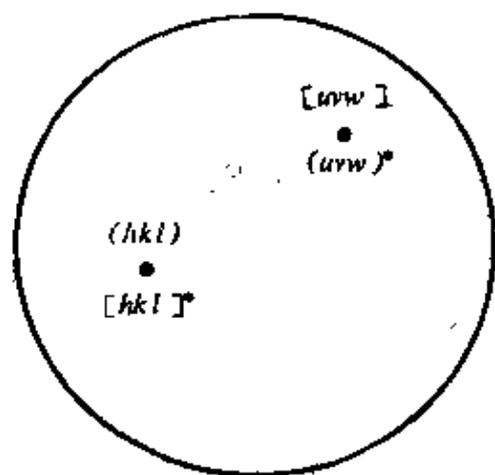


图 5-4 极图中极点意义

表示倒易面的方向，这个性质简称为正倒点阵线面互应的关系。这样把正点阵一维的方向与倒点阵二维的平面完全对应地联系起来，或者相反。例如：后面将要谈到，在标定衍射谱晶带轴时，既可以写为 $(uvw)$ ，也可以写成 $(uvw)^*$ 。再如分析和标定极射赤面投影图时，如图 5-4 极图中的极点 A 若为 $(uvw)$ ，则也是倒易面 $(uvw)^*$ 的极点；极点 B 若为 $(hkl)$ ，则也是倒易矢量 $(hkl)^*$ 的极点。因此矢量方向相同的正倒空间的线与面的指数不必变换，也应该是相同的。

## § 5-4 正倒点阵的指数转换

正倒点阵的指数转换是处理电子衍射谱数据经常遇到的一项工作，这主要是指正倒点阵的平行平面间或平行方向间的指数转换以及各自点阵中平面与其垂线间的指数转换。

下面首先讨论正倒空间平行线指数的转换关系，设正空间晶向为 $(uvw)$ ，与它平行并相等的倒易矢指数是 $(hkl)^*$ ，写出等式并展开，有

$$R_{hkl}^* = R_{uvw}$$

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

等式双方点各乘  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ ，得到

· $\mathbf{a}$	$h = u \mathbf{a} \mathbf{a} + v \mathbf{a} \mathbf{b} + w \mathbf{a} \mathbf{c}$
· $\mathbf{b}$	$k = u \mathbf{b} \mathbf{a} + v \mathbf{b} \mathbf{b} + w \mathbf{b} \mathbf{c}$
· $\mathbf{c}$	$l = u \mathbf{c} \mathbf{a} + v \mathbf{c} \mathbf{b} + w \mathbf{c} \mathbf{c}$

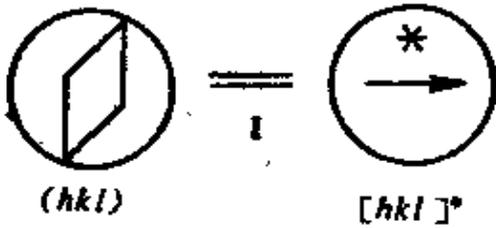
整理以后写成矩阵的形式，

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \mathbf{a} & \mathbf{a} \mathbf{b} & \mathbf{a} \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \mathbf{a} & \mathbf{b} \mathbf{b} & \mathbf{b} \mathbf{c} \\ \mathbf{c} \mathbf{a} & \mathbf{c} \mathbf{b} & \mathbf{c} \mathbf{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = [M] \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad (5-12)$$

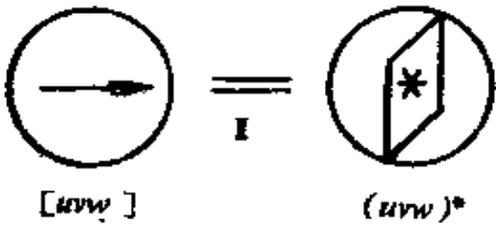
上式中的 $[M]$ 即前述的正倒基矢转换的矩阵。同理推出，

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = [M]^{-1} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (5-13)$$

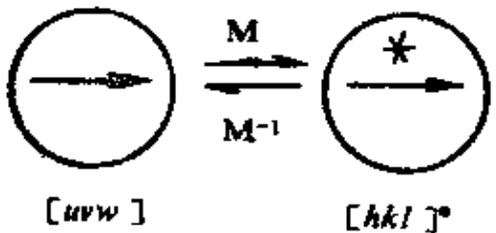
综上所述，可以示意地用图解的方法表示正倒空间指数的转换或对应的关系。图5-5中用斜方块表示平面；用箭头表示一维线的方向，其中仍然用上角“•”表示倒空间所隶属的线或面，图中各行的意义在图右都作了相应的说明。



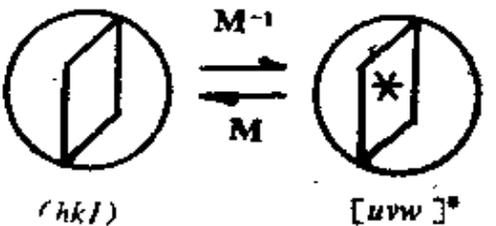
正空间平面矢量转换成平行的倒易矢量，或者进行相反的操作，其指数不变。



正空间的方向矢量转换成平行的倒易面矢量，或者进行相反的操作，其指数不变。



正空间的方向矢量转换成平行的倒易矢量，其指数必须左乘以(M)矩阵，进行相反转换时，其指数必须左乘以(M)<sup>-1</sup>矩阵。



根据正倒点阵线面互应指数不变的规则，可推导出正空间平面转换成平行的倒易面必须左乘以(M)<sup>-1</sup>矩阵，进行相反转换时必须左乘以(M)矩阵。

图5-5 正倒空间指数转换关系

归纳上述的图解可以组合成一个综合的表示形式，如图5-6所示。由图中可以看出图解的上、下两行表示正倒空间线面之间是相互对应的，转换时指数不变；对角之间表示正倒空间平行方向(线)间或平行平面间指数的转换关系，从下一行转到上一行均需左乘以(M)矩阵，进行相反的操作，从上一行转到下一行均需左乘以(M)<sup>-1</sup>矩阵。

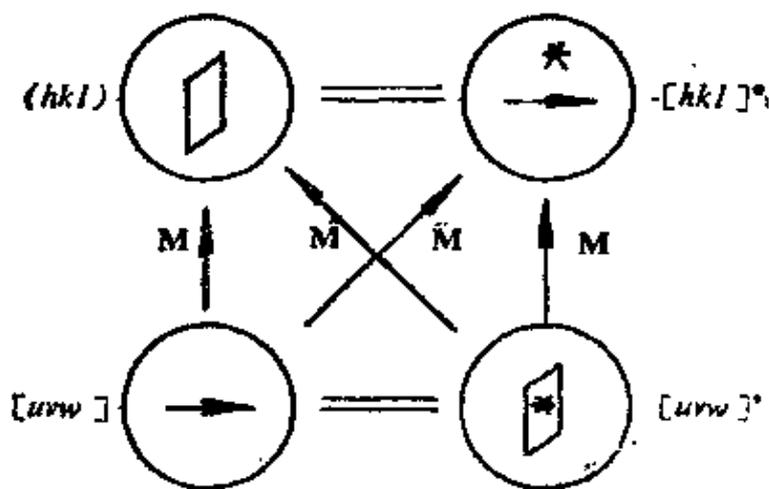


图 5-6 正倒空间指数转换的图解

再看垂直的两列之间的意义，其中左列的是  $(uvw)$  平行于  $(hkl)^*$  的直线方向，而  $(hkl)^*$  垂直于  $(hkl)$ ，因此  $(uvw)$  也是垂直于  $(hkl)$  的。同理  $(hkl)^*$  是倒空间垂直于倒易面  $(uvw)^*$  的倒易

矢量的指数。显然左右两列中从下一行转到上一行同样需要乘以  $(M)$  矩阵，当然进行相反的转变需要乘以  $(M)^{-1}$  矩阵。这样从综合示意图解可以一目了然地了解正倒空间线面之间的各种平行或垂直关系指数转换的简单规则，并归纳如下：

正空间的垂线转换到其垂面，倒空间的平面转换到倒易垂线，由晶向转换为平行的倒易矢以及由倒易面转换为平行的晶面，这四种指数变换规则是相同的，即均需左乘以  $(M)$  矩阵，进行与上述情况相反的转变，指数均需左乘以  $(M)^{-1}$  矩阵。

### § 5-5 晶面间距、晶面夹角、晶向夹角

利用倒易点阵的概念和理论可以推导晶体学计算公式。

$$\begin{aligned}
 \boxed{\text{晶面间距}} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} &= r_{hkl}^2 = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \\
 &= (h \ k \ l) \cdot (M)^{-1} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (5-14)
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{晶面夹角}} \quad \cos(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{r_1 r_2} (h_1 \mathbf{a}^* + k_1 \mathbf{b}^* + l_1 \mathbf{c}^*) \cdot (h_2 \mathbf{a}^* + k_2 \mathbf{b}^* + l_2 \mathbf{c}^*)$$

$$= \frac{1}{r_1 r_2} \cdot (h_1 \ k_1 \ l_1) \cdot (M)^{-1} \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix} \quad (5-15)$$

$$\boxed{\text{晶向夹角}} \quad \cos(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{r_1 r_2} (u_1 v_1 w_1) \cdot (M) \cdot \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \\ w_2 \end{pmatrix} \quad (5-16)$$

上述关系的具体表达式见表5-2、5-3、5-4。

表 5-2 平面间距公式

立方	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
四方	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
正交	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
三角	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \left\{ \frac{(1 + \cos\alpha) [(h^2 + k^2 + l^2) - (1 - \tan^2 \frac{\alpha}{2})(hk + kl + lh)]}{(1 + \cos\alpha - 2\cos^2\alpha)} \right\}$
六角	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
单斜	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \frac{h^2}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl \cos\beta}{ac \sin^2\beta}$
三斜	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2\alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2\beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2\gamma + 2hkabc^2 (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) + 2kla^2 bc (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) + 2lh ab^2 c (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta)]$ $V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)$

表 5-3

晶面夹角公式

立方	$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$
四方	$\cos\varphi = \frac{(h_1h_2 + k_1k_2)/a^2 + l_1l_2/c^2}{\sqrt{[(h_1^2 + k_1^2)/a^2 + l_1^2/c^2][(h_2^2 + k_2^2)/a^2 + l_2^2/c^2]}}$
正交	$\cos\varphi = \frac{h_1h_2/a^2 + k_1k_2/b^2 + l_1l_2/c^2}{\sqrt{(h_1^2/a^2 + k_1^2/b^2 + l_1^2/c^2)(h_2^2/a^2 + k_2^2/b^2 + l_2^2/c^2)}}$
六角	$\cos\varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + \frac{1}{2}(h_1k_2 + k_1h_2) + \frac{8}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + h_1k_1 + \frac{8}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + h_2k_2 + \frac{8}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2)}}$

单斜	$\cos\varphi = \frac{\frac{h_1h_2}{a^2} + \frac{k_1k_2}{b^2} \sin^2\beta + \frac{l_1l_2}{c^2} - \frac{\cos\beta}{ac} (l_1h_2 + l_2h_1)}{\sqrt{P_{h_1k_1l_1} \cdot P_{h_2k_2l_2}}}$
----	--

其中  $P_{hkl} = h^2/a^2 + k^2 \sin^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl \cos\beta/(ac)$

三斜	$\cos\varphi = \frac{F}{\sqrt{A_{h_1k_1l_1} \cdot A_{h_2k_2l_2}}}$
----	--

其中  $F = h_1h_2b^2c^2 \sin^2\alpha + k_1k_2a^2c^2 \sin^2\beta + l_1l_2a^2b^2 \sin^2\gamma$   
 $+ abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)(k_1h_2 + h_1k_2)$   
 $+ ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)(h_1l_2 + l_1h_2)$   
 $+ a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)(k_1l_2 + l_1k_2)$

• 三角  
换为六  
角计算

$A_{hkl} = h^2b^2c^2 \sin^2\alpha + k^2a^2c^2 \sin^2\beta + l^2a^2b^2 \sin^2\gamma$   
 $+ 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)$   
 $+ 2hiab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)$   
 $+ 2kiga^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)$

表 5-4

## 晶向夹角公式

立方	$\cos\rho = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}}$
四方	$\cos\rho = \frac{a^2(u_1u_2 + v_1v_2) + c^2w_1w_2}{\sqrt{[a^2(u_1^2 + v_1^2) + c^2w_1^2][a^2(u_2^2 + v_2^2) + c^2w_2^2]}}$
正交	$\cos\rho = \frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2}{\sqrt{(a^2u_1^2 + b^2v_1^2 + c^2w_1^2)(a^2u_2^2 + b^2v_2^2 + c^2w_2^2)}}$
六角	$\cos\beta = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + \frac{1}{2}(u_1v_2 + v_1u_2) \cdot \frac{c^2}{a^2}w_1w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 - u_1v_1 + \frac{c^2}{a^2}w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 - u_2v_2 + \frac{c^2}{a^2}w_2^2)}}$
单斜	$\cos\rho = \frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2 + ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta}{\sqrt{R_{u_1v_1w_1} \cdot R_{u_2v_2w_2}}}$

其中  $R_{uvw} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2acuw\cos\beta$

三斜 
$$\cos\rho = \frac{L}{\sqrt{I_{u_1v_1w_1} \cdot I_{u_2v_2w_2}}}$$

• 三角  
换为六  
角计算

其中  $L = a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2$   
 $+ bc(v_1w_2 + w_1v_2)\cos\alpha$   
 $+ ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta$   
 $+ ab(u_1v_2 + v_1u_2)\cos\gamma$

$I_{uvw} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2$   
 $+ 2bcvw\cos\alpha$   
 $+ 2cauw\cos\beta$   
 $+ 2abuv\cos\gamma$

## § 5-6 倒易点阵的类型

厄瓦尔德图解给出了产生衍射的必要条件，即要求倒易阵点必须与反射球相交，但是满足了这种几何条件的要求未必就一定产生衍射。在这个现实条件下有衍射还是消光，或者判定倒易阵点是存在还是空缺，通常可以通过结构因子的计算来确定，历来都用这种繁杂的方法。实际上，系统消光或空缺阵点的分布有着非常简单的规律，我们将在下面进行讨论。一般的系统消光可以分为两类，即通常说的点阵消光和结构消光。

### 1. 非初基点阵消光（点阵消光）

人们根据布喇菲的四点规定，在选择点阵单胞时尽量照顾对称，这样许多布喇菲胞就不是初基胞。而倒易阵点的分布是与初基胞对应的，因此点阵消光是由于选择了非初基胞人为地造成的消光。举一个具体的例子，如图 5-7 的面心立方的点阵单胞，它的基矢是  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 。它的初基胞是菱形点阵，其基矢为  $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$ 、 $\mathbf{r}_3$ 。有：

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mathbf{a}}{2} + \frac{\mathbf{b}}{2} &= \mathbf{r}_1 \\ \frac{\mathbf{b}}{2} + \frac{\mathbf{c}}{2} &= \mathbf{r}_2 \\ \frac{\mathbf{c}}{2} + \frac{\mathbf{a}}{2} &= \mathbf{r}_3 \end{aligned} \right\} (5-17)$$

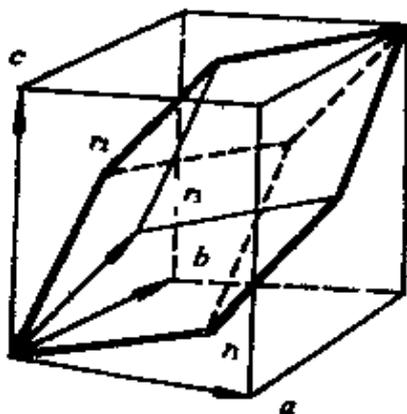


图 5-7 面心立方点阵的初基胞

如果同时选择这两个坐标系统，这两种单胞所对应的倒易基矢分别为  $\mathbf{a}^*$ 、 $\mathbf{b}^*$ 、 $\mathbf{c}^*$  和  $\mathbf{r}_1^*$ 、 $\mathbf{r}_2^*$ 、 $\mathbf{r}_3^*$ 。有一个联结点阵阵点的倒易矢  $\mathbf{r}_{hkl}^*$ ，并同时在两个坐标系衡量，则有

$$h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* = m \mathbf{r}_1^* + n \mathbf{r}_2^* + p \mathbf{r}_3^* \quad (5-18)$$

因为 $r_{hkl}$ 是联结阵点的矢量，所以 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 都是整数。用(5-18)点乘(5-17)的等式两边，得到

$$\left. \begin{aligned} \frac{h}{2} + \frac{k}{2} &= m \\ \frac{k}{2} + \frac{l}{2} &= n \\ \frac{l}{2} + \frac{h}{2} &= p \end{aligned} \right\} \quad (5-19)$$

上式就是面心立方衍射出现的规律，若稍加变换就可得到一般习惯的下列表达式：

$$h+k=2n, \quad k+l=2n, \quad l+h=2n$$

或者说在全奇全偶的晶面指数条件下才出现衍射。从上可以看出这种消光规律是以存在附加平移作为根据的。因此衍射出现的表达式可以简单地表述如下：

晶体点阵产生衍射的条件指数表达式与非初基单胞中的附加平移表达式，具有类似的形式。只需将 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 换为 $h$ 、 $k$ 、 $l$ ，同时将平移矢 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ 分别替换为整数就可以了。

例：体心立方点阵衍射出现的规律

首先写出非初基的体心立方单胞中附加平移的表达式。

$$\text{阵点平移: } \frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2} = r \quad (5-20)$$

$$\text{衍射条件: } \frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2} = n \quad (5-21)$$

或写为习惯的表达式：

$$h+k+l=2n$$

即指数和为偶数时才出现衍射。根据这个消光规律可以画出体心立方的倒易点阵，见图5-8。从存在的阵点在空间的排列特征和倒易基矢间的夹角和它们之间的比值来看，这显然是面心立方结构的倒易

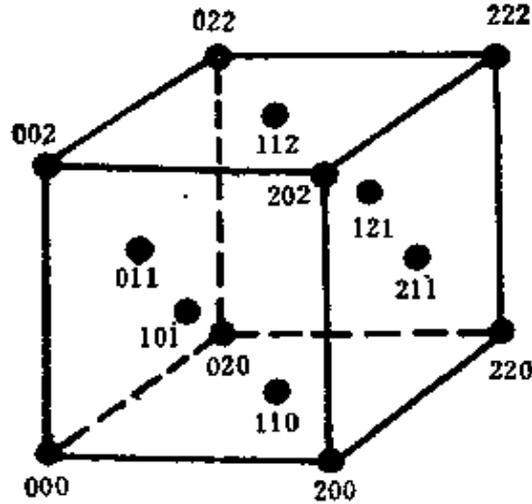


图 5-8 体心立方点阵的倒易点阵

点阵。

与此类推，可以根据计算的倒易基矢的轴比和它们之间的夹角来判断各类倒易点阵应当属于哪些晶系；同时根据点阵消光的规律来确定倒易点阵的阵点排列特征和它的布喇菲结构的类型，经过综合归纳可以得到如下结论：

(1) 倒易点阵与对应的晶体点阵所隶属的晶系都是相同的；

(2) 倒易点阵与对应的晶体点阵二者的布喇菲结构特征，除了面心(*F*)与体心(*I*)倒易互换以外，其余也是相同的。

例如：正交面心的晶体结构，它的倒易点阵是正交体心结构；体心立方的晶体结构，它的倒易点阵是面心立方结构；单斜底心晶体结构在其单胞的下底有一个非初基阵点，它的附加平移和衍射出现的指数规律为

$$\frac{a}{2} + \frac{b}{2} = r; \quad \frac{h}{2} + \frac{k}{2} = n \quad (5-22)$$

根据存在阵点的排列，判断它的倒易点阵仍然是单斜底心结构。

## 2. 具有平移分量的对称素消光（结构消光）

严格来说，结构消光应当包括更为广泛的内容，这里只是一个习惯的用语。具有平移分量的对称素有两类：一是滑移面，晶体中

各质点相对它作平行的滑移，同时作垂向往复运动（反映）；二是螺旋轴，晶体中各质点相对它作平行方向的滑移同时绕轴回转（旋转），这种对称素的消光根据也是来源于平移。因为这两种对称操作是复合的运动，所以只有在特定的条件下——具体来说，只有垂直对称素那些指数平面才能显示这类消光规律。因为这时对称操作的非滑移分量与这些平面平行，所以最后显现的是单一的平移。这些平面的指数符合平移消光的规律。其出现衍射的条件指数表达式同样与滑移分量的表达式形式类似，并用  $h$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $n$  代替后者中的  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、和附加平移  $T$ 。

例：一立方晶体滑移面为  $(1\bar{1}0)$ ，滑移分量为

$$\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2} = T \quad (n \text{ 滑移}) \quad (5-23)$$

则考查消光规律的平面必须是滑移面  $(1\bar{1}0)$  的垂面即  $(hhl)$ ；其衍射出现的条件指数表达式就可以参照 (5-23) 立即写出，得到下式：

$$\frac{h}{2} + \frac{h}{2} + \frac{l}{2} = n$$

或  $2h + l = 2n$  (5-24)

此处  $(112)$ 、 $(114)$ 、 $(116)$ ……出现衍射；而  $(111)$ 、 $(113)$ 、 $(115)$ ……消光。这是根据衍射消光规律来验证和确定已知结构的例子。有时为了测定未知结构、预测晶体的空间群，要首先根据衍射消光的规律来确定可能存在的对称素。

例：某晶体限定的指数平面  $(00l)$ ，其衍射出现的指数表达式为  $l = 3n$ ，即  $(003)$ 、 $(006)$ 、 $(00\bar{3})$ ……出现衍射，面  $(001)$ 、 $(002)$ 、 $(00\bar{1})$ 、 $(00\bar{2})$ 、 $(00\bar{4})$ ……消光（这时强度较低）。判定晶体存在  $(001)$  螺旋轴，其滑移分量和  $l = 3n$  相对应写为

$$\frac{c}{3} = T$$

对应于这种滑移分量的螺旋轴可能有 $3_1$ 、 $3_2$ 、 $6_2$ 、 $6_4$ 。

例：渗碳体( $\text{Fe}_3\text{C}$ )结构中螺旋轴与滑移面的滑移分量与衍射条件及消光规律对照如下：

对称素	对称素垂面	滑移分量	衍射条件	衍射举例	消光举例
$2_1[100]$	$(h\ 0\ 0)$	$\frac{a}{2} = t$	$\frac{h}{2} = n$	$\underline{200}$	$\underline{100}$
$2_1[010]$	$(0\ k\ 0)$	$\frac{b}{2} = t$	$\frac{k}{2} = n$	$\underline{020}$	$\underline{010}$
$2_1[001]$	$(0\ 0\ l)$	$\frac{c}{2} = t$	$\frac{l}{2} = n$	$\underline{002}$	$\underline{001}$
$b[100]$	$(0\ k\ l)$	$\frac{b}{2} = t$	$\frac{k}{2} = n$	$\underline{021}$	$\underline{011}$
$n[010]$	$(h\ 0\ l)$	$\frac{a+c}{2} = t$	$\frac{h+l}{2} = n$	$\underline{101}$	$\underline{102}$

其它各个条件下滑移与消光的对照，可见表5-5。

表 5-5 系统消光与平移之间的关系

衍射	不消光的条件	消光的根据	对称素符号	所属晶系
点 阵 消 光	$h+k+l=2n$	$\frac{a+b+c}{2}$ 体心	(I)	C, O
	$(h+k)=2n$	$\frac{a+b}{2}$ 底心	(C)	O
	$h+k=2n$	$\frac{a+b}{2}$	(F)	C, O
	$k+l=2n$	$\frac{b+c}{2}$ 面心		
	$l+h=2n$	$\frac{c+a}{2}$		
	$-h+k+l=3n$	$\frac{-a+b+c}{3}$	(R)	用H表示
	$h+k+l=3n$	$\frac{a+b+c}{3}$	(H)	用R表示

续表

结 构 消 光	$\{hk0\}$	$\{h\} = 2n$	$\frac{a}{2}$	$a(P, I, C)$	$M, O, T, C$
	$\boxed{\{001\}}$	$^*\{h+k\} = 2n$	$\frac{a+b}{2}$	$n(P)$	$M, O, T, C$
		$\{h+k\} = 4n$	$\frac{a+b}{4}$	$d(F)$	$O, C$
	$\{hk l\}$	$\{h\} = 2n$	$\frac{a}{2}$	$a(P, C, F)$	$R, T, C$
	$\boxed{\{110\}}$	$2h+l = 2n$	$\frac{a+b+c}{2}$	$n(C)$	$C$
		$2h+l = 4n$	$\frac{a+b+c}{4}$	$d(I)$	$T, O$
	$\{00l\}$	$l = 2n$	$c/2$	$2_1, 4_2, 6_3(I, P, C)$	$H, T, O, M$
		$l = 3n$	$c/3$	$3_1, 3_2, 6_2, 6_4(P, R)$	$H, R$
		$l = 4n$	$c/4$	$4_1, 4_2(P, I)$	$T, C$
		$l = 6n$	$c/6$	$6_1, 6_5(P)$	$H$

注：表中晶系符号： $C$ （立方）、 $T$ （四方）、 $O$ （正交）、 $H$ （六角）、 $R$ （三角）、 $M$ （单斜）。布喇菲点阵符号： $P$ （初基或简单）、 $I$ （体心）、 $F$ （面心）、 $R$ （菱形）、 $C$ （底心）。表中方框内表示具体对称素的类别。“ $\{ \}$ ”“ $\langle \rangle$ ”表示可以更动指数的平面和方向，例如“ $^*$ ”也可写为 $k+l=2n$ ，其平移分量也写为 $(b+c)/2$ 。

## § 5-7 倒易阵点的形状

如果把倒易阵点作为一个几何的点，当符合布拉格衍射条件时，这个点正好与反射球相交，这时产生衍射。若这个阵点稍许偏离反射球时，则衍射强度为零。实验证明，结果并不是这样。因为晶体试样的大小是有限的，同时晶体的内部还会有各式各样的晶体

缺陷，因而导致相应的倒易阵点，在空间也占有一定体积，并具有一定的形状。上述理论思路可用于计算倒易阵点形状；使倒易阵点偏离反射球面  $\mathbf{s}^*$  距离（一般习惯称它为偏离矢量），计算这个条件下的衍射强度。通过衍射强度为零时的  $\mathbf{s}^*$  值大小就可以估计和判断出倒易阵点在空间占有的范围和轮廓特征。

讨论方便起见，假设晶体的形状是平行六面体， $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$  是在各基矢方向上的晶胞数。使用的符号说明如下：

$M_1 \mathbf{a}, M_2 \mathbf{b}, M_3 \mathbf{c}$       晶体三维的尺寸

$\mathbf{r} = X \mathbf{a} + Y \mathbf{b} + Z \mathbf{c}$       晶胞坐标矢量

$\mathbf{s}^* = S_1 \mathbf{a}^* + S_2 \mathbf{b}^* + S_3 \mathbf{c}^*$       偏离矢量

$\mathbf{R}^*$       反射晶面的倒易矢量

$F$       单胞的散射振幅

该晶体整个的衍射振幅为

$$\begin{aligned} \phi_s &= F \sum \exp(2\pi i(\mathbf{R}^* + \mathbf{s}^*) \cdot \mathbf{r}) \\ &= F \int_V \exp(2\pi i(\mathbf{R}^* + \mathbf{s}^*) \cdot \mathbf{r}) dV \end{aligned}$$

其中  $\mathbf{R}^* \cdot \mathbf{r} = \text{整数}$ ， $\exp(2\pi i \mathbf{R}^* \cdot \mathbf{r}) = 1$ ，故可略去  $\mathbf{R}^*$ ，则有

$$\begin{aligned} \phi_s &= F \int_V \exp(2\pi i(s_1 \mathbf{a}^* + s_2 \mathbf{b}^* + s_3 \mathbf{c}^*) \cdot (X \mathbf{a} + Y \mathbf{b} + Z \mathbf{c})) dV \\ &= F \int_{-\frac{M_1}{2}}^{\frac{M_1}{2}} \int_{-\frac{M_2}{2}}^{\frac{M_2}{2}} \int_{-\frac{M_3}{2}}^{\frac{M_3}{2}} \exp(2\pi i(S_1 X + S_2 Y + S_3 Z)) dX dY dZ \\ &= F \frac{\sin \pi M_1 s_1}{\sin \pi s_1} \cdot \frac{\sin \pi M_2 s_2}{\sin \pi s_2} \cdot \frac{\sin \pi M_3 s_3}{\sin \pi s_3} \quad (5-25) \end{aligned}$$

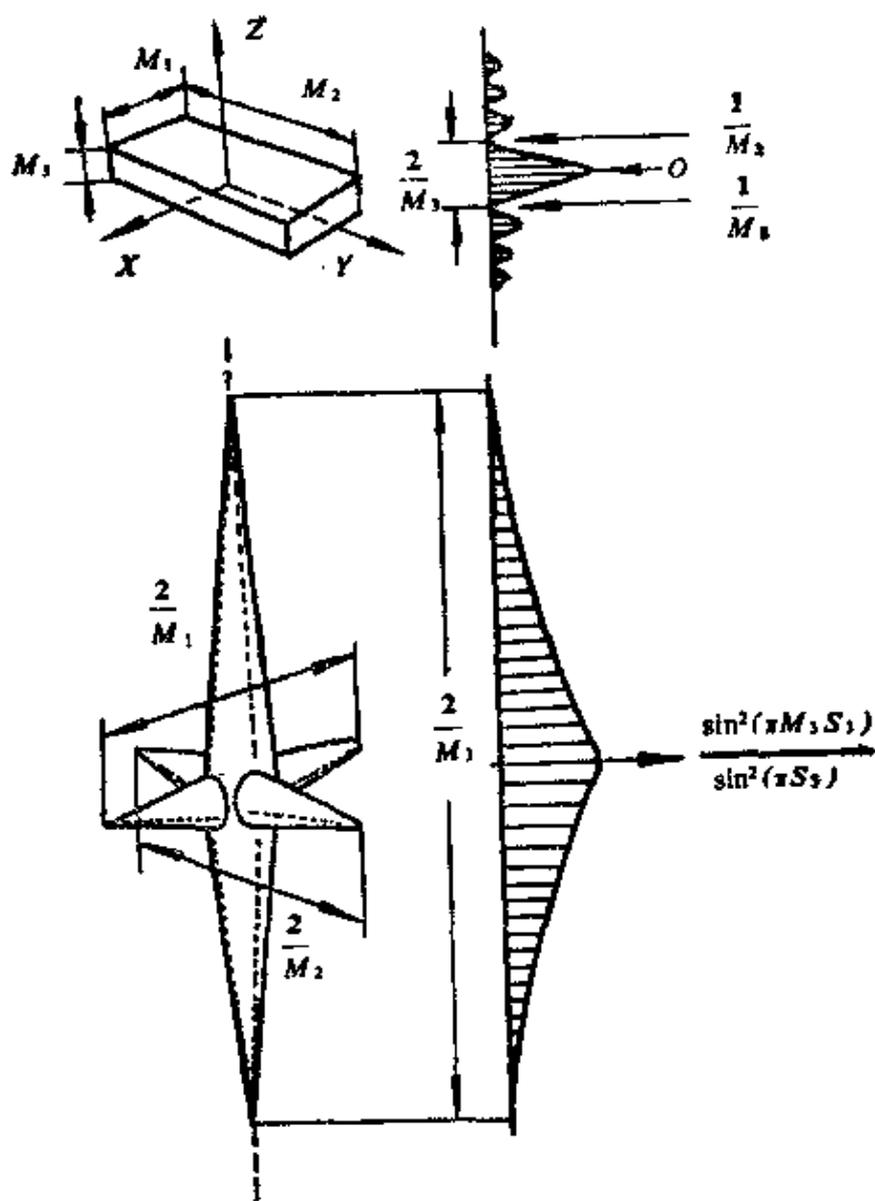


图 5-9 平行矩形六面体晶体的倒易阵点形状

故衍射强度为

$$I = F^2 \frac{\sin^2 \pi M_1 s_1}{\sin^2 \pi s_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_2 s_2}{\sin^2 \pi s_2} \cdot \frac{\sin^2 \pi M_3 s_3}{\sin^2 \pi s_3} \quad (5-26)$$

上式中的后三项被称作干涉函数，它能说明晶体的形状和大小对衍射强度的影响。为了清楚起见，画出随着  $s_3$  变化对于干涉函数值的影响。图5-9右侧示意地说明一维情况  $f(z)$  干涉函数值的变化，

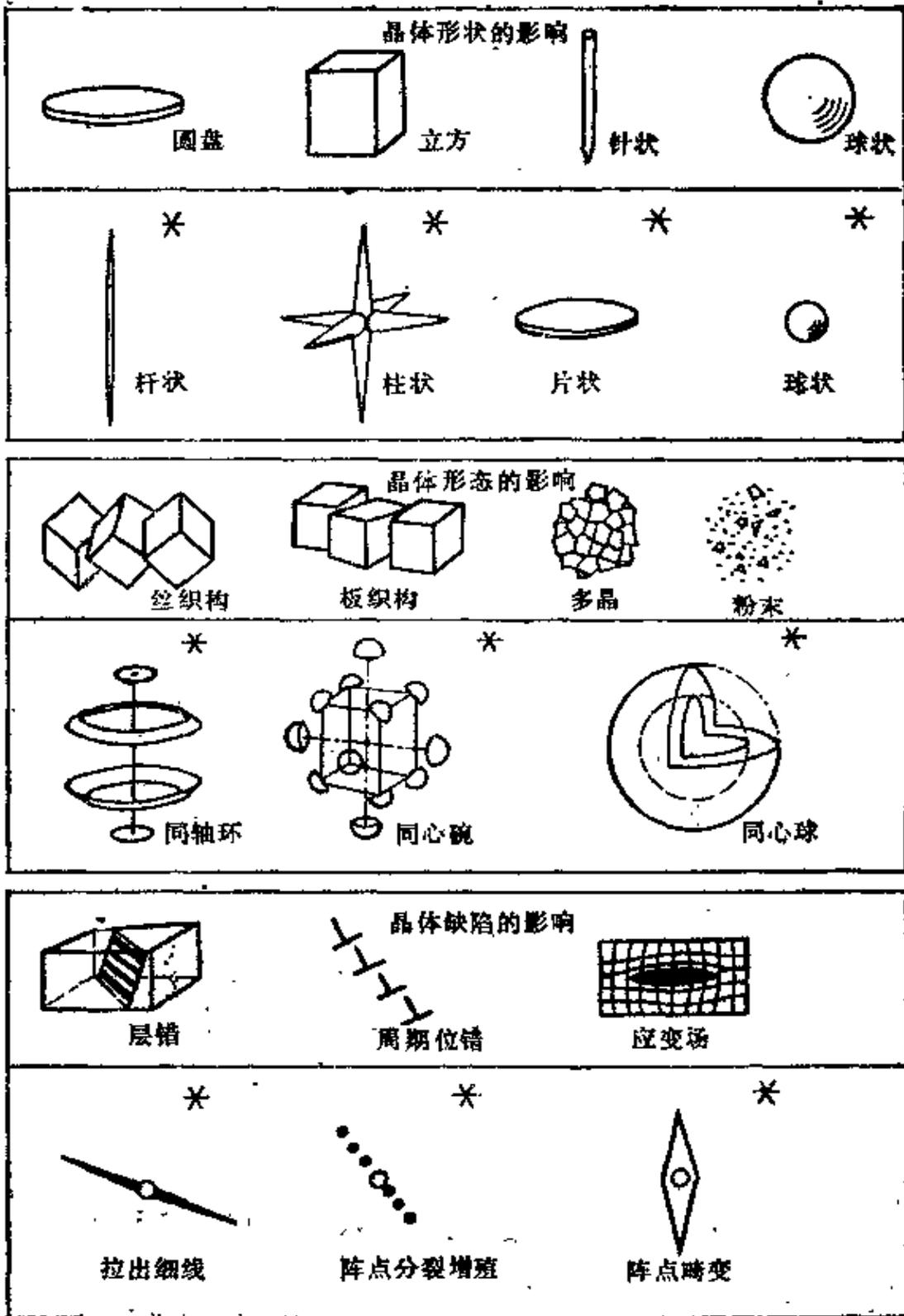


图 5-10 倒易阵点的形状效应  
(注：“·”者为倒易阵点的形状)

在  $s_3 = 0$  处具有最大峰值。在  $s_3 = \frac{1}{M_3}$  处衍射强度下降为零。在主峰两侧分布若干副峰而且峰值陡降，主峰和第一副峰最大值之间相差很多，大约大两个数量级，因此各个副峰强度在试验时几乎不能查觉。这样就用主峰两边零点间的  $s_3$  距离作为倒易阵点长度的范围，或者说倒易阵点扩展为长度为  $\frac{2}{M_3}$  的倒易杆，当然晶体愈薄，倒易阵点就愈长，它们之间成反比。三维的倒易阵点各维的尺寸分别是  $\frac{2}{M_1}$ ， $\frac{2}{M_2}$ ， $\frac{2}{M_3}$ 。金属薄膜厚度方向的尺寸远小于其它方向的尺寸，因此它的倒易阵点被拉成倒易杆。倒易阵点的形状受衍射晶体形状制约，一般将这种关系称作形状效应。

倒易阵点的形状和特征也是传达材料显微结构信息一个重要渠道，这些信息大致可以分为三个方面，参考图5-10分别说明如下：

(1) 通过形状效应的联系，由阵点的形状来推测微小的析出相和G-P区的几何形状。例如，阵点是圆片状，那么析出相一定是呈针状析出；

(2) 晶体的位向分布也会影响倒易阵点的形状，例如丝织构阵点形成同轴圆环；而板织构时阵点成为勺状的大小不等的圆饼；如果是多晶试样，它的倒易点阵绕原点旋转形成了多层的同心球，因此可以通过阵点的形状了解材料塑变的程度和织构的特点；

(3) 倒易阵点的形状也多方面地反映了各类晶体缺陷和弹性应变场的特征，例如层错和微孪晶常使阵点定向地拉出细的直线；周期位错和层错分布导致阵点衍生系列新的阵点等等。

### 参 考 文 献

- (1) 李春志，物理学报，28，574，(1979)。
- (2) 亚沃尔斯基伊·维·，田玉译，倒易晶格空间构造，地质出版社，(1959)。
- (3) Andrews K. W., Dyson D. J., Keown S. R., *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, (1971)。

- [ 4 ] Утевский Л. М., Дифракционная Электронная Микроскопия в Металловедении(1973).
- [ 5 ] Buerger M. J., *Crystal Structure Analysis*, (1960).
- [ 6 ] Knudsen T., *Acta Cryst.*, A30, 846, (1974).
- [ 7 ] Neustadt R. J., Cagle F. W., Weser J., *Acta Cryst.*, A24 (1968).
- [ 8 ] Cowley J. M., *Diffraction Physics*, North-Holland, Amsterdam, (1975).
- [ 9 ] Okamoto R. R., Thomas G., *Phys. Stat. Sol.*, 25, 81, (1968).

## 第六章 标定电子衍射谱的程序

### § 6-1 引言

电子衍射谱传达了材料结构的重要信息，材料学的书刊中经常登载各式各样的电子衍射谱。解释这些谱图的含义，标定其中有关的晶体学参数是材料工作者需要掌握的基本技能。

一般来说，电镜拍照的电子衍射谱具有下列的特点：

(1) 晶体的结构信息和组织图象可以一一对应。

(2) 由于电子散射强度比X射线高一万倍，拍照电子衍射谱的曝光时间只需几秒，操作方便。

(3) 适于分析微区和微相的晶体结构，其范围的直径可小于500 Å，甚至于小于100 Å。

(4) 与X射线相比，电子衍射的强度受原子序数制约小，它易于觉察轻原子的排列规律，因此用它能方便地测定轻量原子有序的超点阵结构。

(5) 易于测定晶体间的位向关系和晶体的精确取向，孪晶或惯析等特定的晶面指数，位错和层错的特征参数。

(6) 电子衍射谱本身是晶体倒易点阵的二维截面图象，简明直观、易于理解。

(7) 电子衍射斑的形状能直接反映晶体形状、塑变、缺陷和应变场的特征。

以上特点也是电子衍射谱受到重视并且得到广泛应用的原因。利用熟练的分析技巧可以从电子衍射谱中开发出丰富的结构信息。相反，如果没有很好掌握电子衍射谱的分析方法，可能会忽略谱中

许多有价值的内涵，甚至还会作出完全错误的结论。这里应注意两点：一是掌握最基本的分析思路 and 技巧；二是需要多作练习和习题。为了便于参考，以下若干章都列出了典型的计算例题。

电子衍射谱的标定方法经历了三个发展阶段：开始用计算尺和计算器进行计算；后来兴起了查图和查表的方法；到了普及电脑的今天，用微型电子计算机标定衍射谱已经是必然的趋势了。因此书中对一些计算机程序的设计思路也作了简单介绍。

本章主要内容介绍鉴定结构和标定电子衍射谱的方法和步骤，本章末还对测定未知晶体点阵的程序和点阵的对称约化思路作了扼要的说明。

## § 6-2 电子衍射花样的意义

单晶的电子衍射形成规则排列的斑点花样。前面已谈到用厄瓦尔德作图的方法判断衍射条件，如图6-1所示，一个单晶薄膜C在

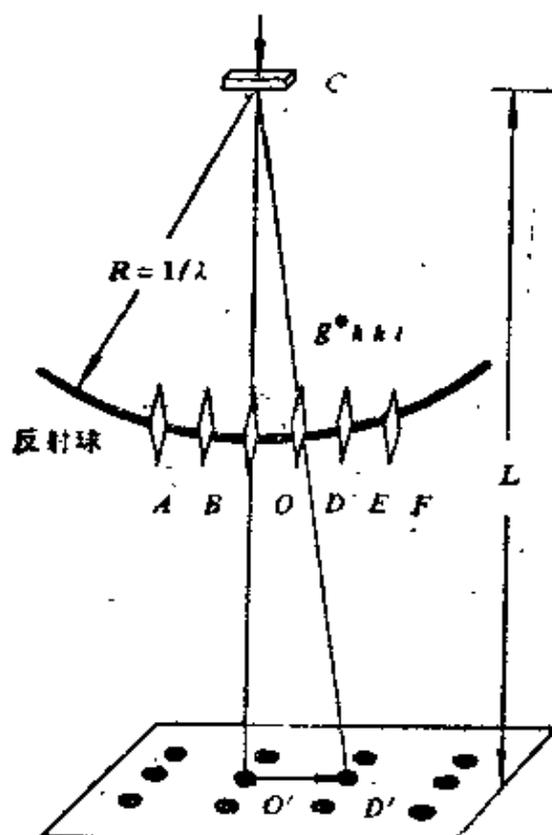


图6-1 单晶衍射谱的形成

电子束作用下，它的倒易阵点 $ABODEF$ 与反射球相交，连结球心 $C$ 与各交点就得到衍射束的方向。衍射束达到焦面或荧光屏形成了衍射斑点。在电子衍射条件下，其电子束的波长很短，一般在 $0.01 \sim 0.05 \text{ \AA}$ 之间，所以相应反射球的半径相当大，局部甚至可以当作平面；同时透射电镜用的是薄膜试样，选区的长宽方向的尺寸经常是其厚度的100到2000倍，根据形状效应它的倒易点阵的阵点是拉的很長的倒易杆，基于这两个原因反映到荧光屏上的斑点花样应当是晶体倒易点阵截面的放大图像。

可以从两个角度来理解这些斑点花样，第一，整个衍射谱提供了一个倒易平面 $(uvw)^*$ ，从入射的中心斑点到其他衍射斑的矢径也对应的反映了属于这个倒易面上的倒易矢的大小和分布，例如图6-2中

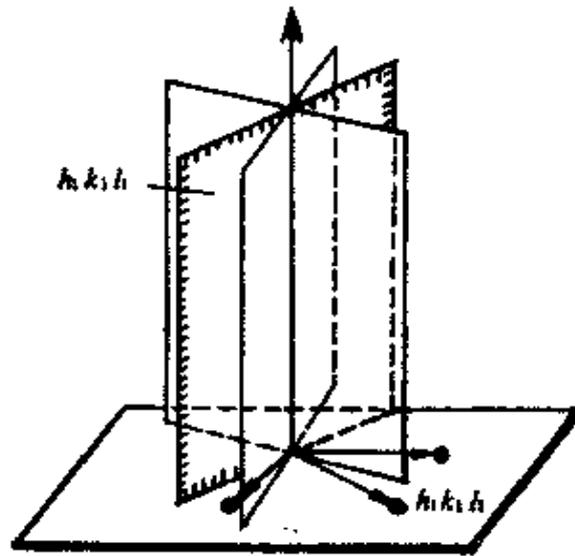


图 6-2 衍射晶带示意图

的 $r_{h_1 k_1 l_1}$ 就是倒易矢量 $g^*_{h_1 k_1 l_1}$ 的放大像。第二，整个衍射谱提供了一个参加衍射的晶带 $(uvw)$ ，它显然对应于 $(uvw)^*$ ，属于这个晶带的有一组晶面。每一个倒易矢都对应一个与它垂直的晶面，例如： $g^*_{h_1 k_1 l_1}$ 或 $(h_1 k_1 l_1)^*$ 对应晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 。这样的晶面 $h_1 k_1 l_1$ 共交于一条直线，即各个平面所属晶带的晶带轴 $(uvw)$ 。因此上述从正空间或者从倒空间两种角度来理解是一致的。同时还可以看出，

这些倒易矢与晶带轴互相垂直，这些晶面当然也和倒易面垂直。

如果将各衍射平面写成倒易矢的形式，

$$\mathbf{g}^*_{h_i k_i l_i} = h_i \mathbf{a}^* + k_i \mathbf{b}^* + l_i \mathbf{c}^* \quad (6-1)$$

而晶带轴晶向矢量写成如下形式：

$$\mathbf{R}_{u,v,w} = u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c} \quad (6-2)$$

将(6-1)式与(6-2)式两端分别点乘，则有

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{u,v,w} \cdot \mathbf{g}^*_{h_i k_i l_i} &= (h_i \mathbf{a}^* + k_i \mathbf{b}^* + l_i \mathbf{c}^*) \cdot (u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + w \mathbf{c}) \\ &= h_i u + k_i v + l_i w \end{aligned} \quad (6-3)$$

因为 $\mathbf{R}_{u,v,w}$ 晶带轴与各倒晶矢 $\mathbf{g}^*_{h_i k_i l_i}$ 垂直，其点乘积为零，故(6-3)式又可写为

$$h_i u + k_i v + l_i w = 0 \quad (6-4)$$

这个数学表达式称作品带定律，它反映了正倒空间一些有特定关系的矢量与平面指数间的关系：

(1)说明了相互垂直的正空间矢量 $(uvw)$ 和倒空间矢量 $(h_i k_i l_i)^*$ 之间的指数关系或者理解为相互垂直的正空间平面 $(h_i k_i l_i)$ 与倒空间平面 $(uvw)^*$ 之间的指数关系；

(2)说明了正空间与倒空间各自的平面与平面上直线指数之间的关系，即晶带平面 $(h_i k_i l_i)$ 和晶带轴 $(uvw)$ 之间以及倒易面 $(uvw)^*$ 和面上倒易矢 $(h_i k_i l_i)^*$ 之间的指数间的关系。

晶带定律可很方便地用来求解下列两个几何命题：(1)已知两个平面的指数，求解它们交线的指数；(2)已知两个直线的指数，求解它们所在平面的指数。晶带定律在电子衍射谱分析中经常是这样应用的，一般是先标出两个斑点的指数： $(h_1 k_1 l_1)$ 、 $(h_2 k_2 l_2)$ ，根据(6-4)式，应有

$$\left. \begin{aligned} h_1 u + k_1 v + l_1 w &= 0 \\ h_2 u + k_2 v + l_2 w &= 0 \end{aligned} \right\}$$

解出它们的晶带轴指数 $u$ 、 $v$ 、 $w$ ，

$$\begin{aligned}
 u &= k_1 l_2 - l_1 k_2 = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} \\
 v &= l_1 h_2 - h_1 l_2 = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} \\
 w &= h_1 k_2 - k_1 h_2 = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}
 \end{aligned} \tag{6-5}$$

为了方便起见，通常写为下列便于记忆的形式：

$$\begin{array}{c}
 h_1 \\
 h_2
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{cccc}
 k_1 & l_1 & h_1 & k_1 \\
 k_2 & l_2 & h_2 & k_2
 \end{array}
 \right|
 \begin{array}{c}
 l_1 \\
 l_2
 \end{array}
 \tag{6-6}$$

$\underbrace{\hspace{2cm}}_u \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_v \quad \underbrace{\hspace{2cm}}_w$

上述(6-5)(6-6)公式用于这个具体场合也可以有两种叙述方式：根据两个衍射平面的指数求出晶带轴的指数；或者说，根据衍射谱上两个对应的倒易矢量求出倒易面的指数。

### § 6-3 像机常数

薄膜晶体相对入射束产生 $2\theta$ 角衍射束（见图6-3），经过物镜衍射束收敛并在后焦面聚成一点，这点的位置可以这样确定。即选一个通过物镜光心 $O$ 的衍射线 $OP_0$ ，它过后焦面的交点就是衍射斑的位置，其它具有 $2\theta$ 角的衍射线经过物镜以后也在此集中。设物镜焦距为 $f$ ，则衍射斑到入射斑的距离 $O_1P_0$ 的值可表示如下：

$$O_1P_0 = f \cdot \operatorname{tg} 2\theta$$

接着经过中间镜及投影镜两次接力放大，最后在荧光屏上放大的距离 $r_{\text{总}}$ 可表示为

$$r_{\text{总}} = f \cdot \operatorname{tg} 2\theta \cdot M_i \cdot M_p \tag{6-7}$$

上式中的 $M_i$ 、 $M_p$ 分别为中间镜和投影镜的放大倍率。图中的 $L_0$ 表示了从试样到荧光屏的真实距离或者称像室的真实长度。但是这个公式使用并不方便，所以通常按着厄瓦尔德的图解方式在反射球下

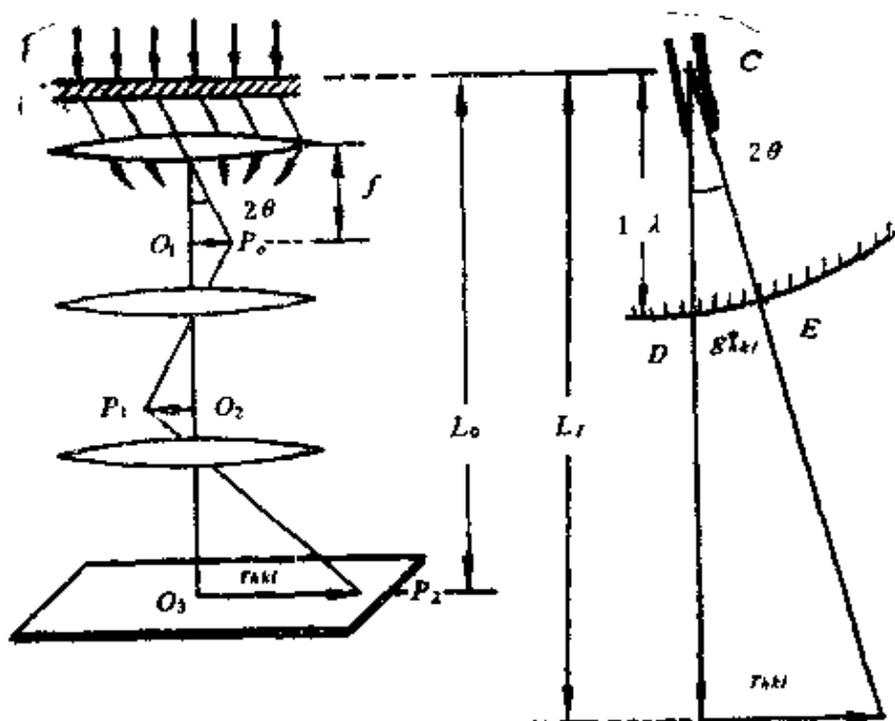


图 6-3 像室长度和像机常数

画出相当于荧光屏和真实的放大的  $r_{hkl}$ ，它是  $(hkl)$  晶面倒易矢  $g^*_{hkl}$  的放大像，图中由试样到设想荧光屏的距离  $L$  并不等于真实的像室长度而是一个象征的像室长度，并且图中各参数间有如下的关系：

$$r_{hkl}/L = \text{tg}2\theta \quad (6-8)$$

$$g^*_{hkl} \cdot \lambda = \lambda/d_{hkl} = 2\sin\theta \quad (6-9)$$

因为在电子衍射条件下  $2\theta$  角很小，充其量也不到  $3^\circ$ ，可以认为  $2\sin\theta = \text{tg}2\theta$ ，这时最大误差也不会超过  $0.001$ ，而电子衍射的计算结果的相对误差比它高一个数量级，所以这一近似的相等假设是合理的，对计算的结果毫不影响。因此得到如下结果：

$$L\lambda = r_{hkl} \cdot d_{hkl} \quad (6-10)$$

式中  $\lambda$  为电子束的波长 ( $\text{\AA}$ )； $L$  实际是一个象征的像室长度，一般习惯简称为像室长度 (mm)； $r_{hkl}$  是荧光屏上衍射斑到入射斑的距离，或者说是倒易矢量放大后的长度 (mm)； $d_{hkl}$  是反射平面的

面间距 ( $\text{\AA}$ )。上述关系式是电子衍射谱计算时经常遇到的一个公式。其中的  $L\lambda$  在一定的加速电压和透镜电流下是一个常数，一般称为像机常数或仪器常数，它的单位为  $\text{mm}\text{\AA}$ 。为了说明这一常数的物理意义，变换(6-10)式，写为

$$L\lambda = \frac{r_{hkl}}{g_{hkl}} \quad (6-11)$$

上式表明，像机常数是倒易矢量在荧光屏上的放大倍率。

## § 6-4 立方和密堆六方结构衍射谱的标定

一般在标定斑点花样的电子衍射谱时，需要将两类截然不同的任务分开，一类是测定新结构，这种结构的参数是完全未知的，在 ASTM 卡片及其它文献中都找不到；另一类工作是鉴定旧结构，这种结构的参数前人已经作过测定，要求在这些已测结构中找出符合的结构来，这是本章要介绍的内容。大量经常的任务还是鉴定结构，并对衍射谱加以注明或标定。这时对于斑点花样来说，在标定电子衍射过程中没有必要从头开始积累并罗列各种矢径(或面间距)的比值，重新进行测定晶格各类参数的工作。目的只是要求通过计算来确认结构，并尽快地标定谱图。在鉴定结构的问题中，又可以分为两类：一是立方和密堆六方结构衍射谱的标定；二是其它结构衍射谱的标定。如果对欲测定的结构完全不了解，无从估计，建议首先按一类而后二类的顺序进行计算和标定，因为在实际材料存在的结构中，立方和密堆六方的结构占了很大的比例，同时计算周期也比较短。

立方和密堆六方结构特点，是晶体点阵的基轴比值固定；基轴间的夹角固定。例如：立方晶格  $a:b:c=1:1:1$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ；密堆六方的晶格  $a:b:c=1:1:1.63$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ 。这样同一类结构的衍射谱必然呈现相似的几何图形，无论晶格常数大小怎样变化，根据这种图形的相似性就可以核定晶型的类别。为了统一比

较标准，选择一个由斑点组成的平行四边形单元，其选择要求如下（参考图6-4）：

(1)最短边原则，斑点间的矢量组成了平行四边形的边，选择的平行四边形由最短的两个邻边组成，并且二者命名顺序由最短边开始。即：

$$r_1 \leq r_2 \leq r_3$$

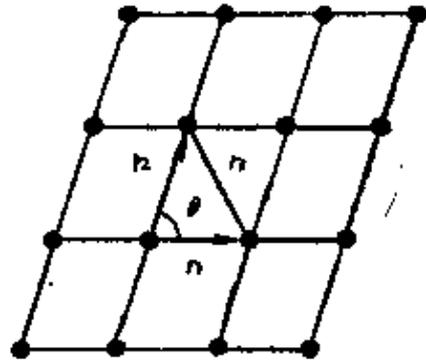


图 6-4 平行四边形单元的选择

(2)锐角的原则，显然满足上述要求的最短矢径间的夹角必然有两种情况，一为钝角，一为锐角。规定选择锐角的方案，因为这时锐角所对的平行四边形对角线是短的对角线；同时两个矢量的旋转方向（或左旋或右旋）才能唯一的确定下来。命名夹角  $\theta$  的原则简单写为

$$\theta \leq 90^\circ$$

同时命名这个短的平行四边形的对角线，即夹角  $\theta$  所对的对角线的矢量为  $r_3$ 。一般习惯把透射斑作为矢径的原点。

选择的结果，实际是选定了由  $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$  围成的三角形。用这个特征的三角形表征衍射斑排列的几何特征。通常描述三角形相似性，习惯用两种方法：(1)平行四边形法，简称“三边法”，即用三个矢量长度的比值  $r_2/r_1$  和  $r_3/r_1$  来说明；(2)边比夹角法，简称“两边夹一角法”，即用两个最短矢量长度的比值  $r_2/r_1$  和它们的夹角来说明。下面将以这种方法作为基础，说明这类电子衍射谱的标定过程。一般的标定步骤如下：

(1)测量透射斑到衍射斑的最小矢径和次小矢径的长度和它们之间的夹角  $r_1$ 、 $r_2$ 、 $\theta$ ；

(2)根据矢径长度的比值  $r_2/r_1$  及夹角  $\theta$  查表（附录二），按简单立方、体心立方、面心立方、密堆六方（pc、bcc、fcc、hcp）结构逐个晶型查找，核实这四种晶型各个存在的可能性。

(3) 经过查对与某些晶型相符后, 再根据表中  $d_1/a$  的比值和面间距  $d_1$  计算出晶格常数:

$$a = d_1 / (d_1/a)$$

再根据  $a$  值, 在这类结构中逐个核实与查找物质。

(4) 经过查对与某个(些)物质相符后, 标定衍射谱中各斑点的指数  $h, k, l$ , 和晶带轴  $(uvw)$ 。

例题: 已知电炉冶炼的钒钢在使用中脆断, 从断口上萃取了薄片相。其电子衍射谱示意地表示如图6-5左, 试标定该衍射谱。

( $L\lambda = 24.8$ )

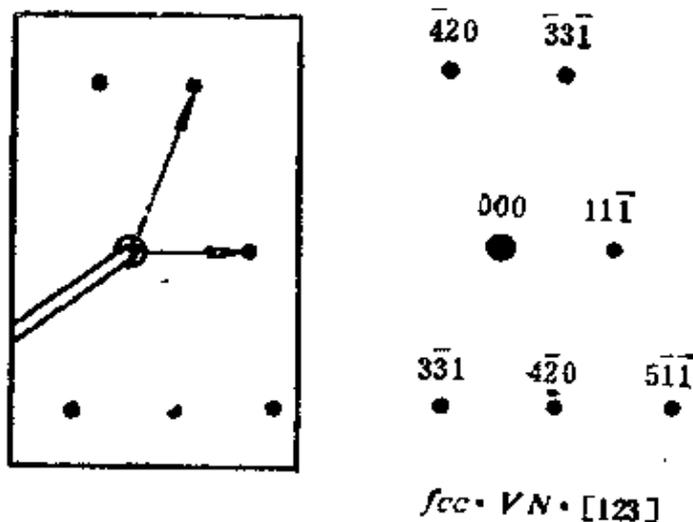


图 6-5 电子衍射谱及其标定图

① 测量衍射谱中图示的  $r_1 = 10$  (mm);  $r_2 = 25.18$  (mm),  $\theta = 83^\circ$ ,  $d_1 = L\lambda/r_1 = 2.48$  (Å)

② 根据  $r_2/r_1 = 2.52$  及  $\theta = 83^\circ$ 。查附录中的(一)(二)(三)(四)表, 并得到以下相符的结果:

晶体结构	$r_2/r_1$	$\theta$	$d_1/a$	$h_1k_1l_1$	$h_2k_2l_2$
bcc	2.49	85.4	0.318	$\bar{3}01$	$\bar{1}65$
fcc	2.52	82.4	0.577	$11\bar{1}$	$\bar{3}\bar{3}1$
hcp	2.52	81.9	0.594	$01\bar{2}$	$\bar{3}0\bar{4}$

③根据 $d_1=2.48$ 及各 $d_1/a$ 值, 计算出各类结构的 $a$ 值并查找物质, 则有

$$\boxed{\text{bcc}} : a = 7.848, \text{未查到物质}$$

$$\boxed{\text{fcc}} : a = 4.30, \text{查到VN}(4.28), \text{FeO}(4.31),$$

TiC(4.32), SiC( $\beta$ )(4.35)

$$\boxed{\text{hcp}} : a = 4.18, \text{未查到物质}$$

按结构计算上述四种物质都有可能, 但考虑到是钒钢, 在电炉冶炼电离易于溶氮的情况, 判断可能是VN。同时根据断口萃取相的形貌观察及VN可引起脆断的先例和报导, 便可作出结论。当然, 如用X线能谱测定它含有钒而其它三种物质不含钒, 则得出的结论, 理由更为充分。

(5) 标定衍射谱。在复制斑点图上标出各斑点的对应倒易矢指数(即晶面指数)。习惯上, 不加“( )”或“( )\*”标志, 一般也不必用直线联结成平行四边形。在照片上通过右旋规则由两个倒易矢指数(或晶面指数)求出晶带轴或倒易面指数, 标在标定图的下部, 写成 $(uvw)$ 或 $(uvw)^*$ 均可。同时如图6-5右下所示, 写出物质的结构和名称。

一般矢径比值 $R=r_2/r_1$ 和角度值 $\theta$ 与表中所列的值比较时, 所谓的相“符合”有一个公差标准:

$$\frac{\Delta R}{R} \leq 0.04$$


---


$$\Delta \theta \leq 2^\circ$$

因为衍射谱反映的仅仅是倒易点阵的一个截面, 所以最好是有三张以上底片都能标出同一物质, 这样得到的结论较为稳妥。

表 6-1

常用合金相晶格常数(一)

体 心 立 方(bcc)			密 堆 六 方 (hcp)		
序号	a 值(Å)	物 质 名 称	序号	a 值(Å)	物 质 名 称
1	2.865	$\alpha$ -Fe	1	2.53	$\epsilon$ -(M)
2	2.872	Cr	2	2.63	Ni <sub>3</sub> C
3	8.088	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	3	2.695	Fe <sub>3</sub> N
4	8.11	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4	2.70	BaO
5	8.73	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5	2.70	FeN( $\epsilon$ )
6	8.73	La <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	6	2.754	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> C
7	8.90	$x(\text{Fe}_{26}\text{Cr}_{72}\text{Mo}_{10})$	7	2.773	Mn <sub>2</sub> N
8	9.37	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	2.79	Cr <sub>2</sub> C
9	9.40	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	2.837	CrMoN <sub>2</sub>
10	9.93	Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	10	2.95	Ti
11	10.6	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	2.98	W <sub>2</sub> C
12	10.7	U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	12	3.00	Mo <sub>2</sub> C
13	11.12	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	3.05	Ta <sub>2</sub> N
14	11.33	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	3.06	Nb <sub>2</sub> N
15	11.51	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	15	3.09	Ta <sub>2</sub> C
16	11.54	Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	16	3.11	AlN
17	11.84	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	17	3.17	SiN
18	11.98	Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	18	3.41	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
19	12.03	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	19	3.43	FeS
			20	3.44	CrS
			21	3.89	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			22	3.93	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			23	3.98	MnS( $\beta$ )
			24	5.11	Ni <sub>3</sub> Ti
			25	5.51	Fe <sub>2</sub> Ti

常用合金相晶格常数(二)

面心立方 (fcc)

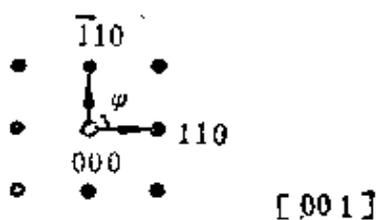
序号	a 值(Å)	物质名称	序号	a 值(Å)	物质名称
1	3.498	Ni	26	4.49	CaO·2FeO
2	3.56	Ni <sub>3</sub> Al(γ')	27	4.60	ZrN
3	3.58	γ-Fe	28	4.60	ZrO
4	3.61	Cu	29	4.675	ZrC
5	4.05	Al	30	4.71	Ca <sub>2</sub> Si
6	4.065	Au	31	4.81	CaO
7	4.12	W <sub>2</sub> N	32	4.878	YN
8	4.14	CrN	33	4.95	PB
9	4.155	Mo <sub>2</sub> N(γ)	34	5.02	CeN
10	4.16	V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	35	5.04	ZrO <sub>2</sub>
11	4.177	NiO	36	5.11	CeO
12	4.188	WN(β)	37	5.19	MgS
13	4.213	MgO	38	5.224	α-MnS
14	4.23	TiO	39	5.249	LaO
15	4.24	TiN	40	5.28	LaN
16	4.24	CoO	41	5.38	Mg <sub>2</sub> Si
17	4.28	VN	42	5.40	CeO <sub>2</sub>
18	4.307	FeO	43	5.45	CaF <sub>2</sub>
19	4.33	TiC	44	5.47	YS
20	4.349	SiC	45	5.58	AgCl
21	4.40	NbC	46	5.60	β-MnS
22	4.41	NbN	47	5.64	NaCl
23	4.44	MnO	48	5.68	CaS
24	4.45	Nb <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	49	5.75	AlBeCu
25	4.456	TaC	50	5.77	CeS

续表

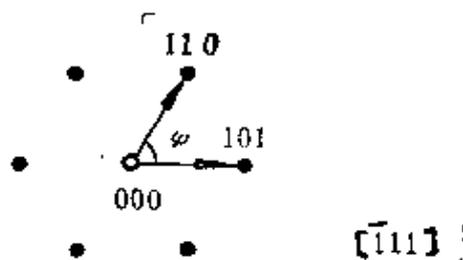
序号	a 值(Å)	物质名称	序号	a 值(Å)	物质名称
51	6.78	Fe <sub>3</sub> Al	71	8.46	MnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
52	6.854	LaS	72	8.47	FeO·Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
53	6.91	CaP	73	8.50	2FeO·Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
54	6.01	Be <sub>4</sub> AlNi	74	9.36	CO <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
55	7.03	Co <sub>2</sub> Ti	75	9.40	(FeTi) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
56	7.59	CeOS <sub>2</sub>	76	9.41	(CoTi) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
57	7.73	LaOS <sub>2</sub>	77	9.91	Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
58	7.90	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78	9.96	FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
59	8.08	MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79	10.1	Fe <sub>9</sub> S <sub>8</sub>
60	8.11	FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	10.52	Fe <sub>21</sub> W <sub>2</sub> C <sub>6</sub>
61	8.235	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	81	10.62	Fe <sub>23</sub> (CB) <sub>6</sub>
62	8.27	MnO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82	10.638	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
63	8.305	(Fe,Mg)O·(CrAl) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	10.73	Cr <sub>21</sub> W <sub>2</sub> C <sub>6</sub>
64	8.32	MgO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84	10.75	Mn(CN) <sub>2</sub>
65	8.32	NiO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85	11.09	Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C
66	8.35	FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86	11.12	Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C
67	8.366	MgO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87	11.21	Co <sub>2</sub> W <sub>4</sub> C
68	8.37	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	88	11.26	Fe <sub>2</sub> W <sub>4</sub> C
69	8.42	(Mn,Fe)O·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	11.275	FeTiO <sub>4</sub>
70	8.436	MnO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	12.12	V <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> C

另外，上面谈到符合了晶体结构的类型，再根据晶格常数查询或核实具体物质名称。最好事先准备好一个常见结构物质名称检索表。表中物质按结构类型分类，每类中按晶格常数  $a$  的大小顺序排列，这样查询很方便。当然不同的行业和部门根据自己工作中遇到的材料特点，可以列出不同的内容。现仅以合金相晶体结构为例，列成表6-1(146页)以供参考。

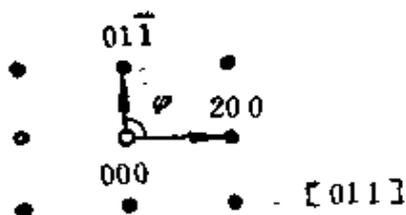
在核实晶体结构类型时也可以与标准谱图进行对照,见图6-6、6-7、6-8。建议熟记这些结构低指数倒易面的谱图。



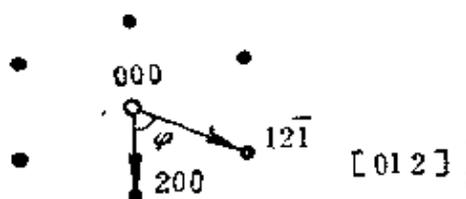
$$r_{110}/r_{110} = 1, \varphi = 90^\circ$$



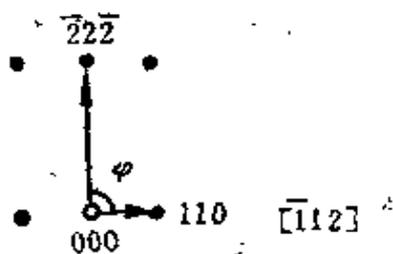
$$r_{101}/r_{110} = 1, \varphi = 60^\circ$$



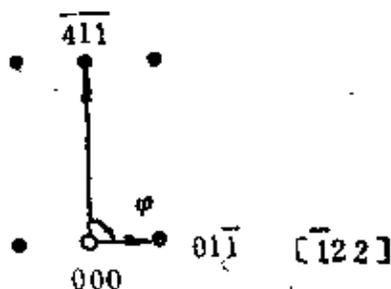
$$r_{200}/r_{011} = 1.414, \varphi = 90^\circ$$



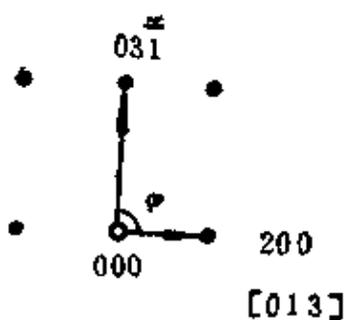
$$r_{121}/r_{200} = 1.225, \varphi = 65.9^\circ$$



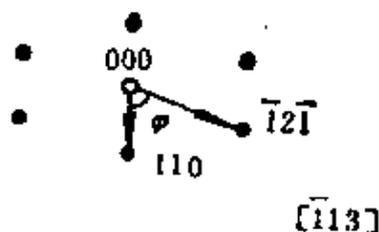
$$r_{222}/r_{110} = 2.45, \varphi = 90^\circ$$



$$r_{411}/r_{011} = 3.00, \varphi = 90^\circ$$

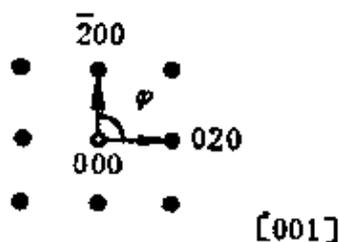


$$r_{031}/r_{200} = 1.581, \varphi = 90^\circ$$

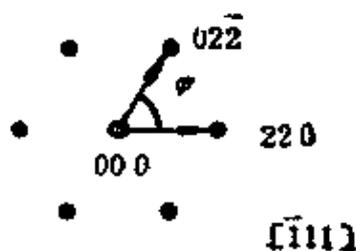


$$r_{121}/r_{110} = 1.732, \varphi = 73.22^\circ$$

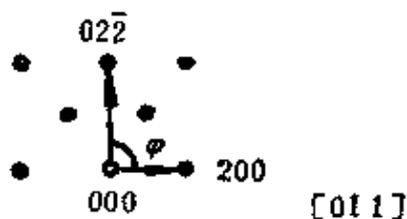
图 6-6 体心立方晶体常用衍射谱



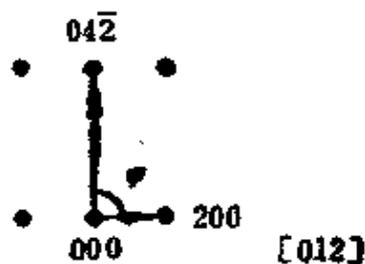
$$r_{020}/r_{200} = 1, \varphi = 90^\circ$$



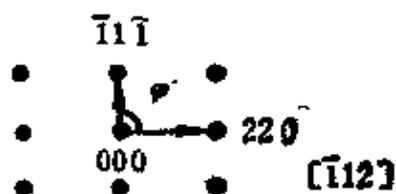
$$r_{022}/r_{220} = 1, \varphi = 60^\circ$$



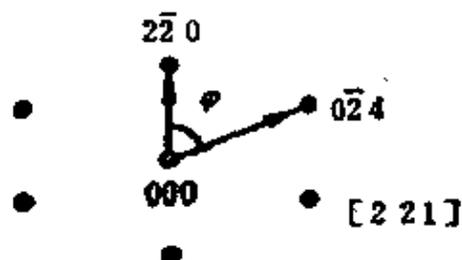
$$r_{022}/r_{200} = 1.4142, \varphi = 90^\circ$$



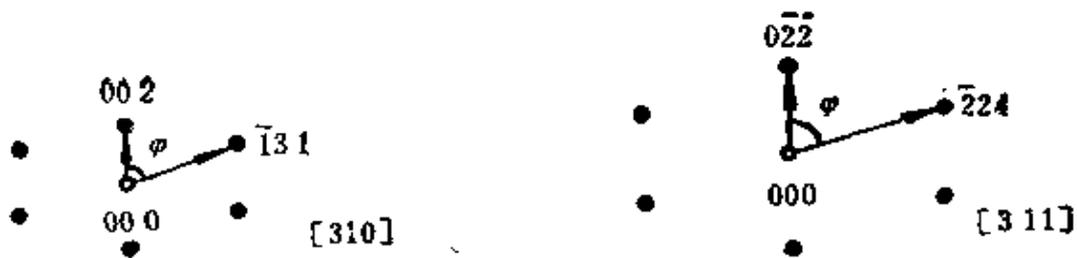
$$r_{042}/r_{200} = 2.236, \varphi = 90^\circ$$



$$r_{220}/r_{111} = 1.633, \varphi = 90^\circ$$

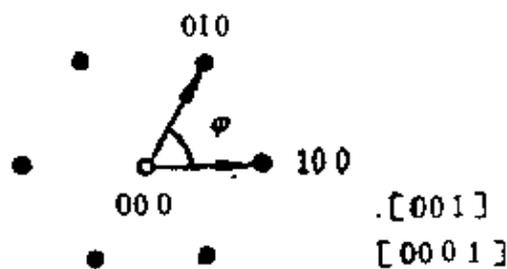


$$r_{024}/r_{220} = 1.681, \varphi = 71.56^\circ$$

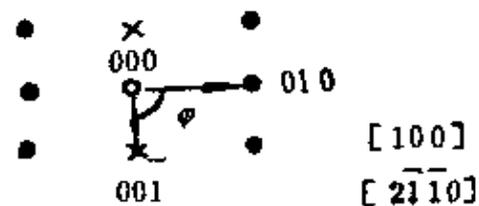


$r_{\bar{1}31}/r_{002} = 1.658, \varphi = 72.45^\circ$        $r_{\bar{2}24}/r_{0\bar{2}2} = 1.732, \varphi = 73.22^\circ$

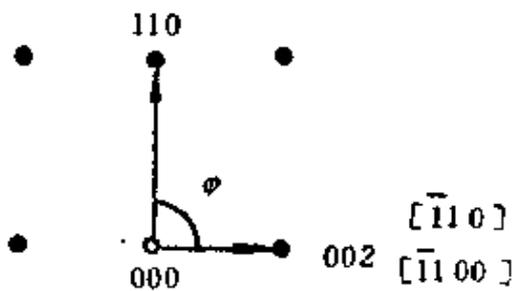
图 6-7 面心立方晶体常用衍射谱



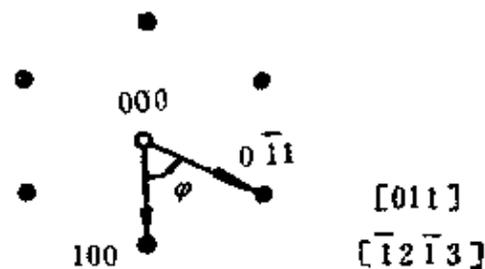
$r_{010}/r_{100} = 1, \varphi = 60^\circ$



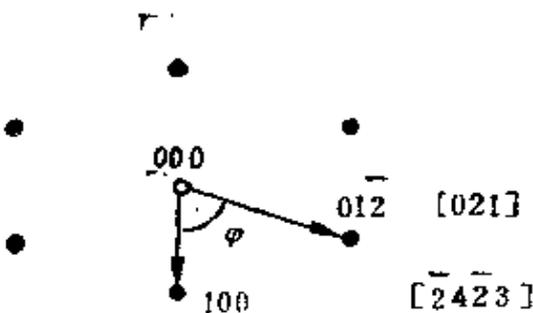
$r_{010}/r_{0\bar{2}\bar{1}} = 1.882, \varphi = 90^\circ$



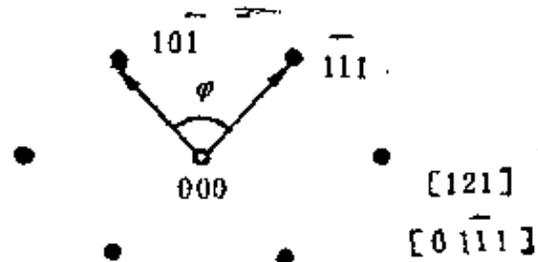
$r_{110}/r_{002} = 1.587, \varphi = 90^\circ$



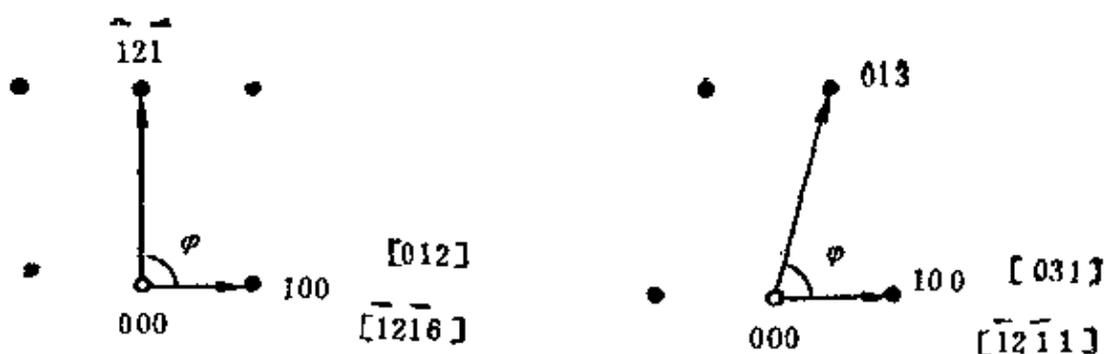
$r_{0\bar{1}1}/r_{\bar{1}00} = 1.139, \varphi = 64^\circ$



$r_{01\bar{2}}/r_{100} = 1.48, \varphi = 70.25^\circ$



$r_{1\bar{1}1}/r_{10\bar{1}} = 1, \varphi = 81^\circ$



$$r_{\bar{1}2\bar{1}}/r_{100} = 1.816, \varphi = 90^\circ$$

$$r_{01\bar{3}}/r_{100} = 1.917, \varphi = 74.9^\circ$$

图 6-8 密堆六方晶体常用衍射谱

## § 6-5 其它类型晶体结构衍射谱的标定

处理这类问题,面临的晶体结构的类型,其基轴比值和轴间角不仅未知,而且都是变化的。对于这种情况,为了更快地得到标定的结果,通常的标定步骤如下:

(1)根据各方面的信息和数据,首先预测物质的可能范围,判断的依据是以下十个方面的信息:

材料的成分	·	工艺的历史
文献的介绍	·	物相的形貌
经验的判断	·	微区的成分
失效与特效	·	同类的分析
谱图的特征	·	性能与表现

例如：其中可以根据电子衍射谱的对称性，迅速判断它可能的晶系，这二者之间的关系如表6-2所示。衍射花样若呈正六边形，那

表 6-2 电子衍射谱的对称特征

二维点阵布拉维胞	电子衍射谱的特征	可能归属的晶系
1  正方		立方、四方
2  六角		六角、三角、立方
3  菱形 (有心矩形)		单斜、正交、四方 六角、菱形、立方
4  矩形		单斜、正交、四方 六角、菱形、立方
5  斜交		三斜、单斜、正交 四方、六角、菱形、立方

晶体只可能属于六角、菱形和立方晶系。其余在练习中逐渐体会。在此基础上抽出或计算出可能物质的面间距。准备数据时也可以用X射线的ASTM卡片,但注意要补充计算出低指数的面间距。

(2)测量衍射谱单元平行四边形的两个边长和对角线长 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ (或 $r_4$ )。见图6-9。并计算出各对应的面间距,

$$d_i = L\lambda / r_i$$



图 6-9 倒易矢的  
向量合成

在标定复杂结构衍射谱的过程中,计算夹角公式是较为繁琐的,因此推荐用对应指数的矢量合成方法(或相加或相减),这样不仅计算过程简单而且较夹角法准确。

(3)根据面间距 $d_i$ 值,查找设定物质近于相等的面间距,认为符合“相等”的条件公差为

$$\Delta d_i / d_i \leq 0.03$$

式中的 $\Delta d$ 为二者相互比较面间距的差值。找出相符合的对应的面间距,并查到它们三个相应的晶面指数 $h_i, k_i, l_i$ 。

(4)按图示具体矢量的关系进行合成,同时检验指数间的关系。衍射谱是倒易点阵二维截面的反映,故图示的平行四边形也表达了各相关倒易矢量之间的关系,具体表示如下,

$$\left. \begin{aligned} r_3^* &= r_2^* + r_1^* \\ r_1^* &= h_1 a^* + k_1 b^* + l_1 c^* \\ r_2^* &= h_2 a^* + k_2 b^* + l_2 c^* \\ r_3^* &= h_3 a^* + k_3 b^* + l_3 c^* \end{aligned} \right\} \quad (6-13)$$

由上式可知 $r_3^*$ 、 $r_2^*$ 、 $r_1^*$ 三个矢量在三个轴投影也必然有代数合成的关系,具体形式如下:

$$\begin{aligned}
 h_3 &= h_1 + h_2; \\
 k_3 &= k_1 + k_2; \\
 l_3 &= l_1 + l_2.
 \end{aligned}
 \tag{6-14}$$

接着这个关系检验各组 $h, k, l$ ，找出相符合的面间距和对应的指数。如果满足了上述要求的条件，这时没有必要再重新验证夹角。因为结果必然是一致的。

(5) 标定衍射谱的步骤与前述相同。

例：某低碳钢的板条马氏体在 $350^\circ$ 回火时条界存在相出现下列衍射谱，试标定核衍射谱（已知 $L\lambda=36$ ），见图6-10。

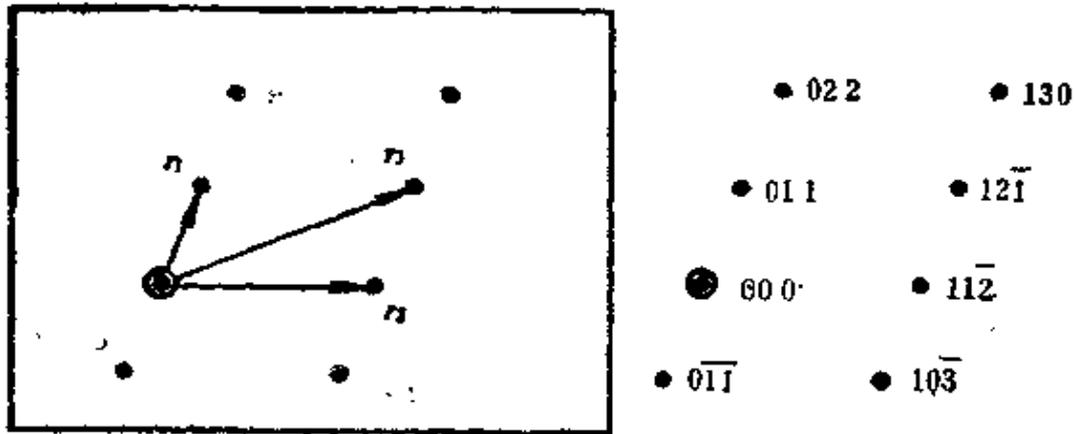


图 6-10 用矢量合成法标定衍射谱

可以设定多种物质并准备其面间距的数据，下面仅以 $Fe_3C$ 为例说明核算与标定的过程。一般X射线使用的ASTM卡片往往缺少低指数的面间距，而电子衍射谱却经常涉及这部分，即使是结构消光的斑点，在多次衍射作用下也能显现。所以要求备用的卡片补充这些部分。从使用观点来看，一般面间距的下限可以取至 $1\text{Å}$ 。本例题为了节省篇幅仅取了40个晶面的面间距，下限截止到 $1.521\text{Å}$ ，具体数据如下表：

表 6-3

渗碳体 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 的面间距

$\text{Fe}_3\text{C}$ 正交		$a = 4.523$	$b = 5.088$	$c = 6.742$
$d$	$hkl$	$d$	$hkl$	
6.742	001*	2.031	022	
5.088	010*	2.013	103	
4.523	100*	1.976	211	
4.061	011*	1.878	<span style="border: 1px solid black;">202</span>	
3.757	101	1.872	113	
3.381	110	1.853	122	
3.371	002	1.762	212	
3.022	111	1.696	<span style="border: 1px solid black;">030</span>	
2.810	012*	1.691	<span style="border: 1px solid black;">220</span>	
2.703	102*	1.685	<span style="border: 1px solid black;">004</span>	
2.544	020	1.684	023	
2.387	112	1.645	031*	
2.380	021	1.640	221	
2.262	200	1.600	014*	
2.247	<span style="border: 1px solid black;">003</span> *	1.594	203*	
2.218	120	1.588	130	
2.145	201*	1.579	104*	
2.107	121	1.578	123	
2.067	210	1.546	131	
2.056	013*	1.521	213	

\*注：指结构消光的指数。

+注：方框中的指数在计算时比较少用，因为多用低指数面计算。

如图6-10所示测量衍射斑围成的平行四边形的两个邻边和对角线长，两个对角线中任何一个都可以。按图中所示测得的结果如下：

$$r_1 = 8.95 (d_1 = 4.02); r_2 = 15 (d_2 = 2.4); r_3 = 17.1 (d_3 = 2.11).$$

根据各面间距值，查找 $Fe_3C$ 的相符合的面间距及面指数如下：

标号	实测面间距	卡片面间距	相应指数
$d_1$	4.02	4.062	011
$d_2$	2.40	2.387	112
		2.380	021
$d_3$	2.11	2.144	201
		2.103	121
		2.05	013
		2.067	210

把相应的各指数进行可能的变换并合成，检验是否存在公式(6-14)的关系。如后面将要介绍的，对于正交点阵的晶面指数，改变任何正负值的符号，其面间距不变。故最后选择并变换指数，得到以下结果：

$$d_1 \quad d_2 \quad d_3$$

$$(0\ 1\ 1), \quad (1\ 1\ \bar{2}), \quad (1\ 2\ \bar{1}).$$

因为这些指数满足以下关系：

$$h_1 + h_2 = 0 + 1 = 1 = h_3$$

$$k_1 + k_2 = 1 + 1 = 2 = k_3$$

$$l_1 + l_2 = 1 + \bar{2} = \bar{1} = l_3$$

因此，确认为 $Fe_3C$ 结构。

如图6-10右标定出各斑点指数和晶带轴指数，并写出必要的说明。

## § 6-6 六角及菱形点阵的晶体学指数

一般通用的密勒指数，或通俗称作“三指数”。它在用于六角结构运算时同样是很方便的，但是标定谱图时人们习惯用密勒-布喇菲指数，或通俗称作“四指数”。因为六角点阵有六次对称特征，这样对于等价的平面，由于坐标系选择不同它的指数也不相同。为了在这种特定的六次旋转对称和基轴  $a$  和  $b$  成  $120^\circ$  角的条件下识别等价的晶面，则又在  $(001)$  上增选一个  $d$  轴，这三个轴呈三次旋转对称分布，其大小均等于  $a$ 。四指数写为  $(h k i l)$ 。其中的  $i$  是由  $h$  和  $k$  决定的。由图 6-11(a) 中看出  $(h k i l)$  平面与三个轴及

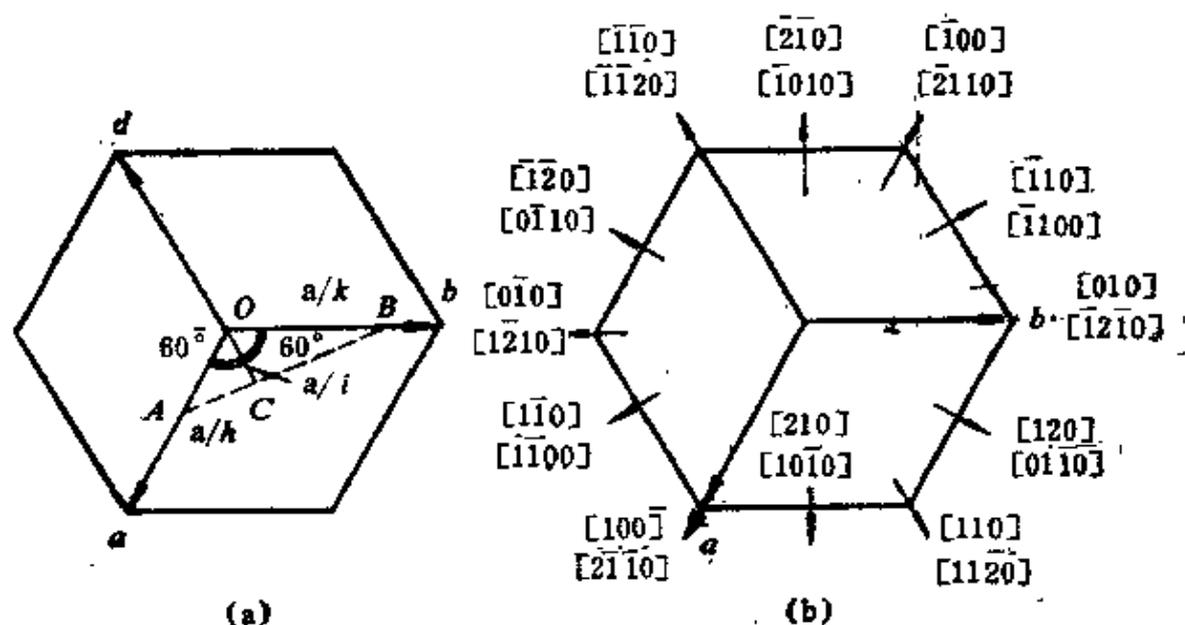


图 6-11 六角点阵的密勒-布拉菲指数

其延长线交于  $A$ 、 $B$ 、 $C$ ，它们与原点  $O$  组成的截距和围成的三角形的面积可以表示如下：

$$\begin{aligned}
 OA &= a/h & S_{\Delta OAB} &= OA \cdot OB \cdot \sin 120^\circ \\
 OB &= a/k & S_{\Delta AOC} &= OA \cdot OC \cdot \sin 60^\circ \\
 OC &= -a/i & S_{\Delta BOC} &= OB \cdot OC \cdot \sin 60^\circ
 \end{aligned}$$

代入整理，可得：

$$i = -(h + k) \quad (6-15)$$

上述表达式说明很容易求得  $i$  指数。这样看来，对于像  $(1\ 2\ 0)$ 、 $(2\ 1\ 0)$ 、 $(\bar{3}\ 1\ 0)$ 、 $(\bar{3}\ 2\ 0)$ 、 $(1\ \bar{3}\ 0)$ 、 $(2\ \bar{3}\ 0)$  这些表面上不相关的面，一经四指数表示为  $(1\ 2\ \bar{3}\ 0)$ 、 $(2\ 1\ \bar{3}\ 0)$ 、 $(\bar{3}\ 1\ 2\ 0)$ 、 $(\bar{3}\ 2\ 1\ 0)$ 、 $(1\ \bar{3}\ 2\ 0)$ 、 $(2\ \bar{3}\ 1\ 0)$ ，就知道它们属于同一个晶面族  $\{1\ 2\ \bar{3}\ 0\}$ 。

密勒-布喇菲的方向矢量  $(UVTW)$  与密勒指数  $(uvw)$  比较有很大不同，其中  $U$  和  $V$  不同于  $u$ 、 $v$ ，这一点特别要注意。下面说明这些指数间的关系，设某矢量  $r$  在两种坐标中衡量，有

$$r = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} = U\mathbf{a} + V\mathbf{b} + T\mathbf{d} + W\mathbf{c},$$

代入  $\mathbf{d} = -(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ ，可得：

$$u = U - T, \quad v = V - T, \quad w = W \quad (6-16)$$

仿照(6-15)推导，可得：

$$T = -(U + V) \quad (6-17)$$

$$U = (2u - v)/3; \quad V = (2v - u)/3$$

$$T = -(u + v)/3; \quad W = w \quad (6-18)$$

需要强调，密勒-布喇菲的平面指数  $(h\ k\ i\ l)$  可以直接由密勒指数  $(h\ k\ l)$  写出来，而其方向指数  $(UVTW)$  必须用(6-18)式算出。例如， $(0\ 0\ 1)$  面上各晶向的四指数如图6-11右图所示。

菱形点阵用六角坐标系指数表示，一般在计算菱形结构的衍射谱时，多把它当作相应的六角结构来计算，因为这样计算公式简单，而且过去许多资料中的菱形结构都是按六角结构来整理数据的。如图6-12所示菱形点阵，在它的外围作一个六角点阵，作法是以菱形体

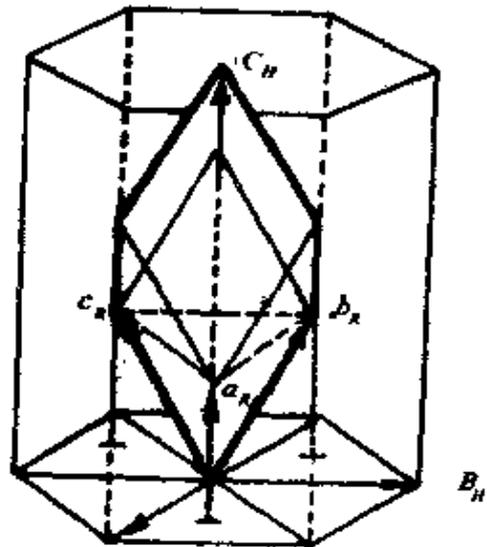


图 6-12 菱形点阵与对应的六角点阵

的对角线作为六角点阵的  $C_H$  轴, 以菱形点阵基轴  $a_R$ ,  $b_R$ ,  $c_R$  的矢端围成的三角块作为六角点阵的“地板块”, 并接成六角点阵的“底”, 其两边分别为六角点阵的基矢  $A_H$  和  $B_H$ 。从图中几何关系可以得出二者点阵常数之间的关系:

$$\left. \begin{aligned} A_H &= a_R \sqrt{2(1 - \cos\alpha)} \\ C_H &= a_R \sqrt{3(1 + 2\cos\alpha)} \end{aligned} \right\} \quad (6-16)$$

上式中  $\alpha$  为菱形点阵基轴间的夹角, 同时还有

$$\begin{aligned} a_R &= \frac{1}{3} \sqrt{(3A_H^2 + C_H^2)} \\ \cos\alpha &= \frac{2C_H^2 - 3A_H^2}{2(C_H^2 + 3A_H^2)} \end{aligned} \quad (6-17)$$

若以  $(H K L)_H$  表示六角坐标的晶面指数, 以  $(h k l)_R$  表示原菱形点阵的晶面指数, 则二者有如下关系:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_H &= \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_R \\ \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_R &= \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ \bar{1} & \bar{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_H \end{aligned} \quad (6-18)$$

从图6-12显然看出六角点阵是一个非初基点阵, 存在以下附加平移及相应的消光规律, 衍射存在条件如下:

$$\frac{1}{3}(2A_H + B_H + C_H) = a_R \cdots \cdots 2H + K + L = 3n$$

$$\frac{1}{3}(-A_H + B_H + C_H) = b_R \cdots \cdots -H + K + L = 3n$$

$$\frac{1}{3}(-A_H - 2B_H + C_H) = c_R \dots \dots -H - 2K + L = 3n \quad (6-19)$$

上述公式的右方部分是六角表示指数衍射条件。按消光规则，右方各式是按左方公式的形式直接写出来的。凡不符合这些条件的指数衍射必然消光。因为这是点阵消光，所以在衍射谱中必定始终不会出现。这样，在整理菱形点阵的六角表达指数时，应当把这一类的消光指数和对应的面间距删除。(6-19)式中，三个衍射条件公式只有一个独立的，其余两个可以由一个导出。应用时可任选其一。

### § 6-7 同面间距的指数变换

从上述用矢量合成法标定 $Fe_3C$ 的例子中看出，经常需要在保持面间距的恒定数值的条件下进行指数变换。对于六角点阵的指数变换尤其应当注意，许多初学者甚至电镜工作者都忽略了这一点，就是它的变换不仅是指数顺序的变化和符号的更迭，而且还有新指数参加了变换。这种变换在测定惯析面、标定高阶劳厄斑和测定位向关系等均有应用，因此同面间距的指数变换是电子衍射计算中一项基本技巧，在设计计算机的程序中也是必须考虑的一个环节和内容。下面分别列举各类晶系指数的变换方法。

<b>立方</b>	面间距公式： $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
-----------	---

因为 $h, k, l$ 都是相同系数的平方项，因此指数变换的规则为：

指数 $h, k, l$ 的位置与符号可以任意变化。共有48种变换可能。例如，以(1 2 3)为例，其变动的指数形式如下：

---

1 2 3	$\overline{1}$ 2 3	1 $\overline{2}$ 3	1 2 $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ 3	1 $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ 2 $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$
1 3 2	$\overline{1}$ 3 2	1 $\overline{3}$ 2	1 3 $\overline{2}$	$\overline{1}$ 3 $\overline{2}$	1 $\overline{3}$ $\overline{2}$	$\overline{1}$ 3 2	$\overline{1}$ $\overline{3}$ $\overline{2}$

---

---

2 1 3	$\overline{2}$ 1 3	2 $\overline{1}$ 3	2 1 $\overline{3}$	$\overline{\overline{2}}$ $\overline{\overline{1}}$ $\overline{\overline{3}}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$
2 3 1	$\overline{2}$ 3 1	2 $\overline{3}$ 1	2 3 $\overline{1}$	$\overline{\overline{2}}$ $\overline{\overline{3}}$ $\overline{\overline{1}}$	$\overline{2}$ $\overline{3}$ $\overline{1}$	$\overline{2}$ $\overline{3}$ $\overline{1}$	$\overline{2}$ $\overline{3}$ $\overline{1}$	$\overline{2}$ $\overline{3}$ $\overline{1}$

---

3 1 2	$\overline{3}$ 1 2	3 $\overline{1}$ 2	3 1 $\overline{2}$	$\overline{\overline{3}}$ $\overline{\overline{1}}$ $\overline{\overline{2}}$	$\overline{3}$ $\overline{1}$ $\overline{2}$	$\overline{3}$ $\overline{1}$ $\overline{2}$	$\overline{3}$ $\overline{1}$ $\overline{2}$	$\overline{3}$ $\overline{1}$ $\overline{2}$
3 2 1	$\overline{3}$ 2 1	3 $\overline{2}$ 1	3 2 $\overline{1}$	$\overline{\overline{3}}$ $\overline{\overline{2}}$ $\overline{\overline{1}}$	$\overline{3}$ $\overline{2}$ $\overline{1}$	$\overline{3}$ $\overline{2}$ $\overline{1}$	$\overline{3}$ $\overline{2}$ $\overline{1}$	$\overline{3}$ $\overline{2}$ $\overline{1}$

---

**四方**

面间距公式:

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

式中  $h$ 、 $k$ 、 $l$  都处于平方项,  $h$  和  $k$  相关项具有相同系数, 因此它的指数变换的规则为:

指数  $h$ 、 $k$  的位置可以互换, 三个指数的符号可以任意变化。共有 16 种变换的可能。例如:

---

1 2 3	$\overline{1}$ 2 3	1 $\overline{2}$ 3	1 2 $\overline{3}$	$\overline{\overline{1}}$ $\overline{\overline{2}}$ $\overline{\overline{3}}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$
2 1 3	$\overline{2}$ 1 3	2 $\overline{1}$ 3	2 1 $\overline{3}$	$\overline{\overline{2}}$ $\overline{\overline{1}}$ $\overline{\overline{3}}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$

---

**正交**

面间距公式:

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

其下  $h$ 、 $k$ 、 $l$  都处于平方项, 但系数均不相等, 因此它的指数变换规则为:

指数的符号可以任意变化, 但指数顺序和位置必须固定。共有八种变换可能。例如:

---

1 2 3	$\overline{1}$ 2 3	1 $\overline{2}$ 3	1 2 $\overline{3}$	$\overline{\overline{1}}$ $\overline{\overline{2}}$ $\overline{\overline{3}}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$
-------	--------------------	--------------------	--------------------	---	--	--	--	--

---

**六角**

面间距公式:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

六角点阵同一晶面族的面间距是相等的，因此有一个新的指数  $l = -(h+k)$ ，参与  $h$ 、 $k$  的组合和变换。另外从上述公式看出，其中的  $h$ 、 $k$  的次序是可以改变的； $h$ 、 $k$  的符号必须同时改变； $l$  的符号可以随意变化。总结它的三指数变换规则为：

(1) 可以从四指数中的  $h$ 、 $k$ 、 $l$  中任选两个作为三指数的  $h$ 、 $k$ ；

(2) 三指数中的  $h$ 、 $k$  的位置顺序可以变动，它们的符号可以一起改变；其中的指数  $l$  可以任意改变符号。共有24种变换可能。例如：

---

1 2 3	1 $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{2}$ 3	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	2 1 3	2 $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ 1 3	$\overline{2}$ 1 $\overline{3}$
1 $\overline{3}$ 3	1 $\overline{3}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ 3 3	$\overline{1}$ 3 $\overline{3}$	$\overline{3}$ 1 3	$\overline{3}$ 1 $\overline{3}$	3 $\overline{1}$ 3	3 $\overline{1}$ $\overline{3}$
2 $\overline{3}$ 3	2 $\overline{3}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ 3 3	$\overline{2}$ 3 $\overline{3}$	$\overline{3}$ 2 3	$\overline{3}$ 2 $\overline{3}$	3 $\overline{2}$ 3	3 $\overline{2}$ $\overline{3}$

---

**菱形** 根据表5-2，指数变换规则为：

各指数位置任意变化，符号必须一起改变。共有12种变换可能。例如：

---

1 2 3	1 3 2	2 1 3	2 3 1	3 1 2	3 2 1
$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ $\overline{3}$ $\overline{2}$	$\overline{2}$ $\overline{1}$ $\overline{3}$	$\overline{2}$ $\overline{3}$ $\overline{1}$	$\overline{3}$ $\overline{1}$ $\overline{2}$	$\overline{3}$ $\overline{2}$ $\overline{1}$

---

**单斜** 根据表5-2，指数变换规则为：

指数的位置不能改变， $k$  的符号可以单独改变，符号可以一起变。共有4种变换可能。例如：

---

1 2 3	1 $\overline{2}$ 3	$\overline{1}$ $\overline{2}$ $\overline{3}$	$\overline{1}$ 2 $\overline{3}$
-------	--------------------	--	---------------------------------

---

**三斜** 根据表5-2，它的指数变换规则是，

$h$ 、 $k$ 、 $l$  只能一起改变符号，共有 2 种。例如： $\begin{matrix} 1 & 2 & 3 \\ \hline 1 & 2 & 3 \end{matrix}$

探讨一下各个晶系在同面间距条件下，晶面指数变换规则产生的根据是什么？实际上指数变换是坐标系选择所导致的外在表现，指数变换的方案代表了等同坐标选择的可能性。图 6-13 表示了各晶系坐标选择的可能性的数目。这些单胞角上的数字是每个角顶坐标选择的数目，它与等同角顶数的乘积就等于总的坐标选择数，当然它与指数变换数是等同的。例如，菱形体角顶的坐标选择可以这样设想：对于确定的棱边既可以作为  $a$ ，又可以作为  $b$ ，也可以作为  $c$ ，这是三种，再加上左旋顺序或右旋顺序两类，则每个角顶有六种选法，这类角顶共有两个，总共 12 种选法，随之也有 12 种指数变换方案。

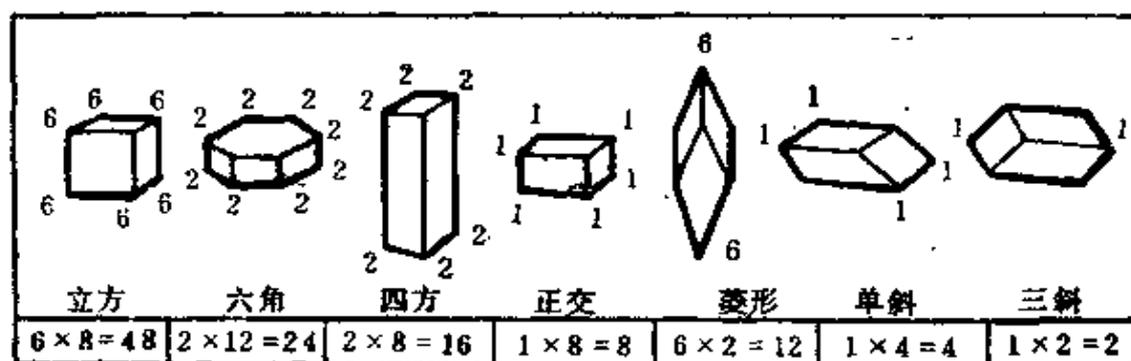


图 6-13 各晶系坐标的选择

## § 6-8 标定电子衍射谱的微机程序

近年来电子计算机已广泛应用于衍射谱的标定。以前计算一组衍射谱需要几小时，对于后面将要提到的复杂的谱甚至需几天，在当时并不觉得时间长，但是现在坐在计算机桌前几分钟都感到很难熬，说明人们对标定衍射谱的标定速度提出愈来愈高的要求。另外电子计算机的应用不仅提高了衍射谱标定工作效率，而且还根本地改变着衍射谱标定的工作模式。现在以我们设计的标定一般电子衍

射谱, 鉴定晶体结构的程序为例(图6-14), 来说明程序设计的一般的原则和思路。

(1) 目前的趋势再不是用计算机打表——利用这些由计算机得到的间接数据, 而是人和计算机之间的直接对话以及计算机和电子显微镜的联机使用, 目前已经出现了演示和测量衍射谱的商品装置, 研究和使用的解算附件势在必行。

(2) 主要采用微机, 设计多种专题的组合程序包, 取代多内容的无所不包的庞杂程序。注意事先内存晶体学数据, 避免临时输入数据, 以缩短计算周期, 提高解算的成功率和结果的可靠性。

(3) 对于鉴定晶体结构的程序, 主要目标是方便和快速。如图6-14所示, 表明标定程序的设计思路, 输入的数据是底片中的两个最短矢径 $R_1$ 、 $R_2$ 和它们夹角 $\theta$ 值以及底片号 $N$ 。标定方式有三种: 一是按结构名称标定, 只需2秒得出结果; 二是按晶型名称标定, 给出相符的具体物质结构的标定结果, 只需8秒; 三是按内存结构普查160种物质并得到标定结果, 不超过30秒。

(4) 提高解算速率, 注意运用程序设计的诀窍。例如, 对简单立方、面心立方、体心立方、密堆六方四种结构的具体物质, 不必逐个计算, 而采取先核实晶体类别而后按晶格常数 $a$ 检出物质的方法进行, 这样计算这四大类结构相当于只用了计算四种物质结构的时间。再如计算复杂结构衍射谱时, 计算角度和面间距的公式都比较复杂, 这类的多次运算即使对于电子计算机来说, 也是一个十分费时间的工作, 因此对于这类结构, 可把面间距的值直接存入, 并采用矢量合成的方法来简化运算的过程。

(5) 编制源程序后, 再编译成EXE程序, 可以提高4~5倍运算速度。

(6) 为了快速核算单一倒易面相关的衍射斑, 在计算时没有必要浪费时间去提前计算高一层或低一层衍射斑的位置。但是人们希望在标定结果中附上上述相关的数据, 所以程序中考虑设计类似于子程序的程序段。在确认结果、打印之前, 进行一次下章将要提到

的高阶劳厄斑的计算,并一并列结果,这样可节约时间。计算结果的格式参见表6-4。

pc	简单立方	bcc	体心立方
fcc	面心立方	hcp	密堆六方
H	六方	T	四方
M	单斜	O	正交
A...E	结构名	•	程序段
$h_1 k_1 l_1$	晶面指数	UVW	晶带轴

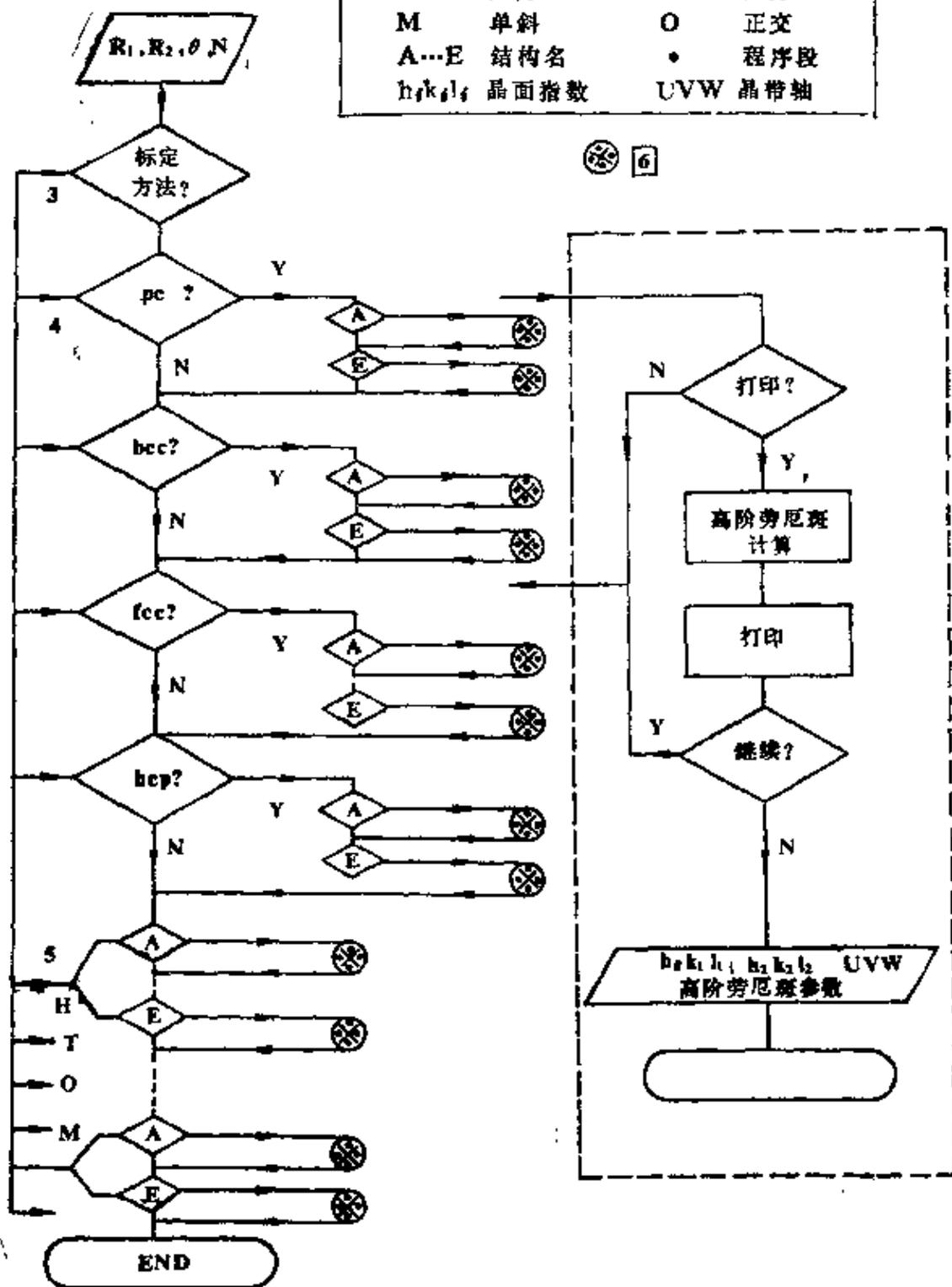


表 6-4

程序标定打印结果

$\bullet$ NO, 6031	$R_1 = 9$	$R_2 = 10.8$	$PH = 73$	$L = 60$
$H \bullet Fe_7C_3$	$A = 6.882$	$C = 4.54$	[UVW]	$(\bar{2}34)$
$\bullet H_1K_1L_1$	2	0	1	
$\bullet H_2K_2L_2$	1	2	$\bar{1}$	
$N = 1$	laue spot index	110	( $g_1: .33$	$g_2: .42$ )
$N = \bar{1}$	lauespot index	210	( $g_1: .68$	$g_2: .57$ )

### § 6-9 多晶电子衍射谱的标定

多晶相当于是由随机的无定向分布的微晶组成的。这样，多晶的倒易点阵似乎就是由单晶倒易点阵在三维空间，随机旋转而形成的多层同心球。这些倒易球与反射球相截形成了同心的圆环，因此多晶的电子衍射谱是由同心的衍射环组成的花样。多晶衍射谱的应用和标定大致可以存在以下三种情况：

(1) 利用已知多晶物质，主要是金和铝的衍射环标定像机常数。例如用溅射法在碳膜或其它电子束透明的载膜上喷镀薄薄的一层金，图6-15是这个试样在100kV加速电压下拍照的金环，从里向外测得环的直径为

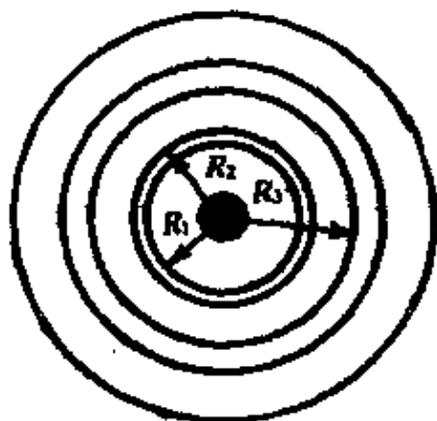


图 6-15 金的多晶衍射环

$$2R_1 = 19.36, \quad 2R_2 = 22.55, \quad 2R_3 = 31.35$$

解出

$$R_1 = 9.68, \quad R_2 = 11.275, \quad R_3 = 15.675$$

因为已知金的晶格常数  $a = 4.07$  (Å)。它是面心立方结构，所以各衍射环从里到外所对应的晶面指数分别为(111)，(200)，(220)。

其对应的面间距  $d$  值 (Å) 为

$$d_{111} = 2.35, d_{200} = 2.04, d_{220} = 1.44$$

因此可以逐个环算出像机常数 (mmÅ) :

$$L\lambda = R_1 d_{111} = 9.68 \times 2.35 = 22.748$$

$$L\lambda = R_2 d_{200} = 11.275 \times 2.04 = 23.001$$

$$L\lambda = R_3 d_{220} = 15.675 \times 1.44 = 22.572$$

然后取以上三个值的平均值, 一般取小数点以后一位, 则得到

$$L\lambda = 22.8$$

(2) 根据衍射环的强度确定物质结构。电子衍射的多晶环和 X 线的德拜环在衍射几何上是完全一致的, 因此也可以仿照 X 线粉末试样, 用三条最强线的面间距的数据, 来查找具体的物质结构。但是还应当指出, 这二者有许多不同点:

第一、电子衍射属于小角衍射, 一般  $2\theta$  角小于  $3^\circ$ 。因此, 角因子对相对强度影响较小。X 线波长相对较长, 衍射角度和角因子的作用均较大, 这样电子衍射环的三条最强环中的强度次序未必与 X 线的一致, 甚至最强线本身也会有出入。这一点在参考 X 线手册和卡片时应当注意。

第二、电子衍射的多次衍射作用较强, 这样使 X 线的消光线也会具有一定强度, 同时加上上述角因子影响的差异, 致使高指数环的强度趋于增加, 整个强度变化趋于和缓。另外也习惯用字符来表示电子衍射环的强度, 缩写字符的意义说明如下:

S: 强, VS: 特强, W: 弱, VW: 极弱, M: 中等

例: 上述 100kV 加速电压下, 已测得像机常数  $L\lambda = 22.8$ 。现在又拍照了一个新的多晶衍射环花样, 要求鉴定物相结构。

整理测得的各个环的半径, 并算出相应的面间距  $d$  值 (Å), 列入表 6-5 左侧, 从衍射强度数据中看出, 最强环相应的面间距为  $d = 2.02$ ; 次强环相应的为  $d = 1.18$ 。其余, 第二、第四、第五个环的强度相当, 很难说那个更强些。按最强和次强环查表, 同时参考 2、4、5 环的面间距, 找到物质是体心立方结构的  $\alpha$ -Fe。卡

片中的数据列在表6-5右侧，相互比较看出二者吻合的比较好，只是卡片中第四条线 $I_4/I_0=10$ ，在电子衍射条件下强度略有增强。

表 6-5 多晶衍射环的数据

序 号	$R_i(mm)$	$d(\text{Å})$	强 度	$d(\text{Å})$	$I_i/I_0$
1	11.30	2.02	V S	2.01	100
2	16.06	1.42	M	1.42	15
3	19.32	1.18	S	1.17	38
4	22.80	1.00	M	1.01	10
5	25.33	0.90	M	0.90	8
6	27.47	0.83	W	0.83	8

(3) 根据衍射环各半径的平方 $R_i^2$ 比值确定结构。各类结构衍射环半径的平方比之间组成特有的数列，由这些数列特点来判断结构的类别。

**立方晶体** 立方晶系各类结构根据消光条件产生衍射的指数如下：

简单立方：100, 110, 111, 200, 210, 112, 220, 221, ……

体心立方：110, 200, 112, 220, 310, 222, 321, ……

面心立方：111, 200, 220, 311, 222, 400, ……

金刚石结构：111, 220, 311, 400, 331, 422, ……

由立方晶面的面间距公式，可以导出R值为

$$R = L\lambda/d = L\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

或者写为

$$R^2 = (L\lambda)^2(h^2 + k^2 + l^2) \quad (6-19)$$

则根据上述各结构衍射指数序列，它们的各自系列半径的平方比值 $R_1^2:R_2^2:R_3^2:R_4^2:…$ 如下：

简单立方 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : 11 : ……

体心立方 2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 : 14 : 16 : 18 : ……

面心立方 3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20 : 24 : ……

金刚石立方 3 : 8 : 11 : 16 : 19 : 24 : 27 : ……

当然体心立方 $R^2$ 的比值也可以化简为 1, 2, 3, 4 ……从上述数列中还可以看出前后项差值的规律, 其中

简单立方 1, 1, 1, 1, 1, 2, 1, 1, 1, 1 ……

体心立方 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1 ……

面心立方 1, 4, 3, 1, 4, 3, 1, ……

金刚石 5, 3, 5, 3, 5, 3, 5, ……

从差值的数列也可以看出各个结构的不同, 特别是简单立方和体心立方也有不同。

**四方晶体** 根据四方晶体面间距的公式可以导出下式:

$$\begin{aligned} R^2 &= \frac{(L\lambda)^2}{d^2} = (L\lambda)^2 \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \\ &= (L\lambda)^2 \left( \frac{M}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \end{aligned} \quad (6-20)$$

其中 $M = h^2 + k^2$ , 上述表明这个数列还是比较复杂的, 但是如果把其中 $l = 0$ 的数挑出来, 再重新组合起来, 则有如下衍射环半径的平方比( $M$ 的比):

四方 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, ……

从上述数列可以看出, 数列中前后总有 1 : 2 比值关系的呼应, 这是四方晶体花样的主要特征。

**六方晶体** 同上根据六方晶体的面间距的公式可以导出下式:

$$\begin{aligned} R^2 &= (L\lambda)^2 / d^2 = (L\lambda)^2 \left[ \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \\ &= (L\lambda)^2 \left( \frac{4}{3} \frac{M}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \end{aligned} \quad (6-21)$$

式中 $M = h^2 + hk + k^2$ 。显然这也是一个复杂的数列, 但是如果仅考

考虑其中  $l = 0$  的那些数，再把这些数组合成一个新的  $M_l$  序列，则有

六角 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, ……

从这个数列可以看出，数列中前后总有 1:3 比值关系的呼应，这是六方晶体花样的主要特征。

## § 6-10 测定新结构的点阵单胞

标定新结构的电子衍射谱不同于以上介绍的情况，由于前人从未测定过这类晶体结构的类型和参数，无据可查。只能通过电子衍射谱测定晶体倒易点阵单胞的参数，进一步再确定晶体的布喇菲点阵和晶格常数，最后标定各个衍射谱。具体的标定过程如下：

(1) 旋转试样，拍照系列倒易面的电子衍射谱，利用试样双倾台或旋转倾斜台，使试样绕两个垂直的轴旋转，注意拍照不同倒易面的衍射谱。为了以后构图和计算的方便，需要保持一个短倒易矢不动。在这种前提下，旋转试样，变换衍射花样，并分别拍照。图6-16示意地画出了一个简单单斜倒易点阵，如果选择的短间距斑点列正好是  $(010)^*$  方向，并使它在旋转过程中一直保持，这样相当于作出绕  $(010)^*$  旋转的系列倒易面  $1^*$ ,  $2^*$ ,  $3^*$ ,  $4^*$ ,  $5^*$  等的衍射谱，如图所示。为了达到这一目的，要求试样既能绕图6-17所示的 X 轴转动，又能随 Y 轴整体旋转。可分别读出和记录绕 X、Y 轴旋转角度  $\alpha$  和  $\beta$ 。角度计量时可规定，朝向轴反时针旋转为正。旋转试样时，需要注意两点：

第一、拍照衍射谱或读角度时，倒易面必须处于准确或标准位置。这时晶带轴平行于电镜中轴，倒易面与反射球相切，谱中的衍射斑强度均匀对称。脱离这种状态，记录角度值，将是毫无意义的。

第二、为了在变换倒易面时保持一个倒易矢不动，必须双向旋转试样。操作时，在一个方向少许旋转试样后，往往不动方向上的

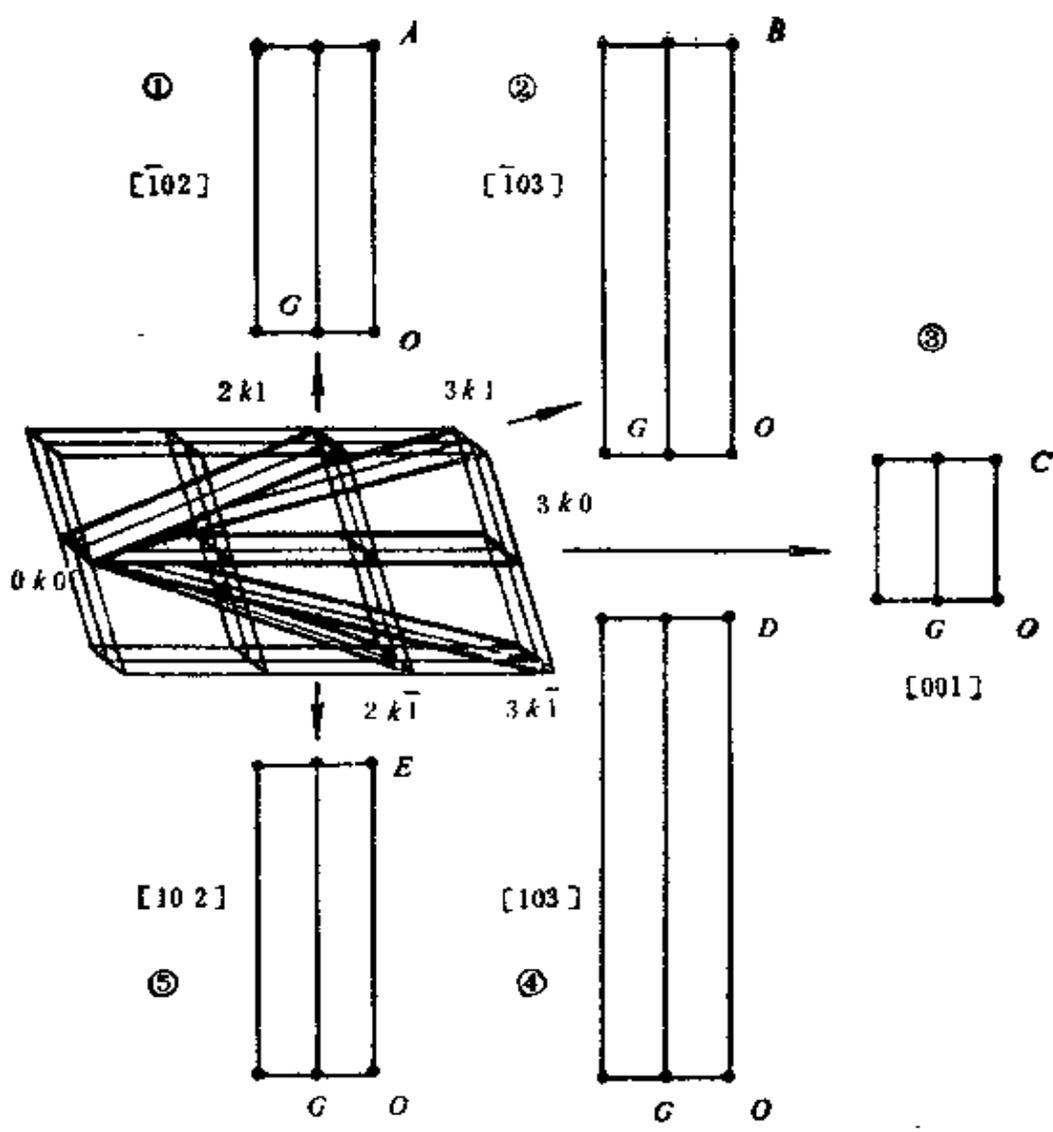


图 6-16 绕 $[0k0]^*$ 旋转的倒易面

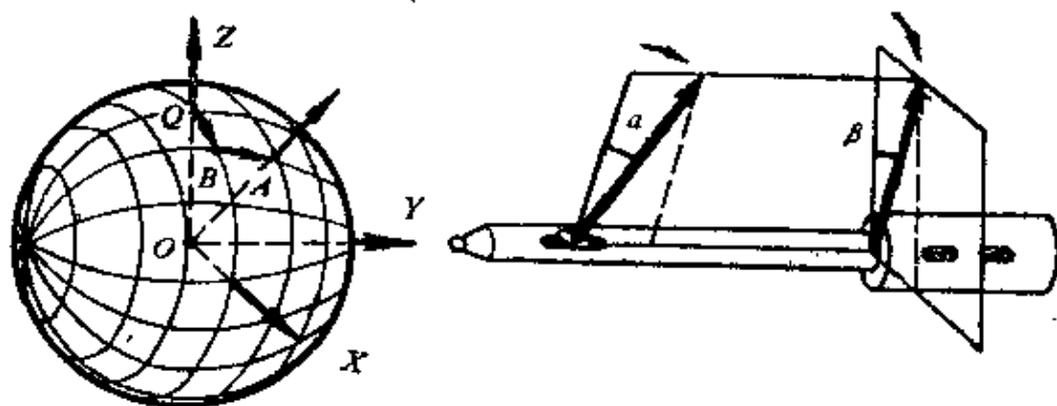


图 6-17 双倾台旋转试样的方位

衍射斑也受到若干削弱。这时可通过另一个方向的旋转，恢复上述斑的亮度。整个旋转过程逐步试探地进行，以达到准确的倒易面方位。

(2) 计算倒易面之间的夹角。如前所述，取平面垂线方向作为平面矢量的方向，用以标志平面的方位。为了说明旋转试样的方位变化，在图6-17双倾试样架的左方作一个参考球，坐标轴X、Y、Z位置如图所示。取Z向为薄膜平面原始方向。绕Y轴旋转 $\beta$ 角，相当于经度发生了变化，极点由Q至B。绕X轴旋转 $\alpha$ 角，相当于极点的纬度发生了变化，由B至A。综合旋转的角度变化为AO和QO之间的夹角 $\gamma$ 。按球面三角， $\gamma$ 值可近似表示如下：

$$\cos\gamma = \cos\alpha\cos\beta \quad (6-22)$$

如果计量两个任意方向角度差 $\Delta\gamma$ ，可分别将双向的角度差 $\Delta\alpha$ 和 $\Delta\beta$ 分别代换上式的 $\alpha$ 和 $\beta$ ，得：

$$\cos(\Delta\gamma) = \cos(\Delta\alpha) \cdot \cos(\Delta\beta) \quad (6-23)$$

例如图6-16，测定各倒易面的旋转角度读数，列入表6-6。若以3<sup>\*</sup>倒易面作为标准位置，其它倒易面与该面夹角 $\Delta\gamma$ ，也一并列入表中。

表 6-6 绕定轴旋转倒易面之间的夹角

NO	$\alpha$	$\beta$	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$
3	2.3	-2	0	0	0
1	8.5	22.2	6.2	24.2	25
2	6.7	13.4	4.4	15.4	16
4	-1.7	-15.5	-4	-13.5	-14
5	-2.7	-21.4	-5	-19.4	-20

注：这种计算夹角的方法是普遍被采用的。公式(6-23)是近似的，当夹角较大时误差较大。更为精确的计算公式如下：

$$\cos(\Delta\gamma) = \cos(\alpha_2 - \alpha_1)\cos(\beta_2 - \beta_1) + 2\sin\alpha_1\sin\alpha_2\sin^2\left(\frac{\beta_2 - \beta_1}{2}\right) \quad (6-24)$$

(3) 确定倒易点阵单胞。每一张电子衍射图相当于一个倒易平面。可以用这些平面接着它们之间的角度组合和搭接在一起，组成三维的倒易点阵。这种几何构图法虽然比较麻烦，但是对于确定晶体点阵及其参数是比较直观的。例如，根据图6-16提供的衍射谱，可以量出OA、OB、OC、OD、OE的各斑点间距离；根据表6-6算得的各倒易面间的夹角 $\Delta\gamma_1$ 、 $\Delta\gamma_2$ 、 $\Delta\gamma_3$ 、 $\Delta\gamma_4$ ，可以画出[010]倒易面，见图6-18。从图中可以看出，OC相当于 $a^*$ ，OG相当于 $b^*$ ，OF是 $c^*$ 。显然这是一个简单单斜倒易单胞。 $a^* \perp b^*$ ， $c^* \perp b^*$ ， $\angle FOC$ 即 $\beta^*$ 角，可以从图中量出。可分别根据OC、OG、OF的实长和像机常数 $L\lambda$ 算出 $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$ 的数值。

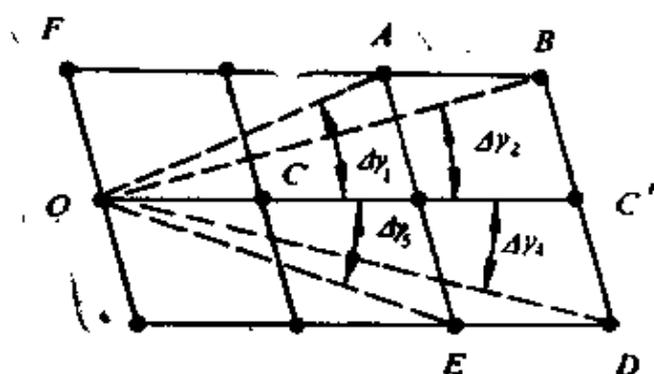


图 6-18 [010]倒易面的绘制

在测定旋转角度 $\alpha_i$ 、 $\beta_i$ 时，误差较大。这样算得的夹角 $\Delta\gamma_i$ 出入也比较大，有时达到 $\pm 3^\circ$ 。因此，在画图时应尽量利用所测距离之间的关系，校准 $BC'$ （即 $FO$ ）的长度。按6-18图的具体情况，应有

$$\begin{aligned} BC' &= C'D; \quad OC' = 3OC; \\ 2(BC') + 2(OC')^2 &= OB^2 + OD^2. \end{aligned} \quad (6-24)$$

上述例子显然过于理想化，晶体本身是简单单斜结构，倒易面旋转轴正好选中了 $b^*$ 轴。这样，得到的衍射花样全部具有矩形网格的特征，所以分析和绘图较为方便。有时在衍射谱中若出现非矩形或非有心矩形网格，用作图法构造基本倒易面较为困难。当然，

倒易面旋转轴也未必能选在某个基轴或对称轴上，这更使问题复杂化。为了便于矢量运算，可选取坐标轴等于单位长度的直角坐标系，来表示空间矢量，然后通过计算机解算倒易点阵或晶体点阵的几何参数。

上述单位长度坐标轴构成的直角坐标称为正交归一坐标系。任何空间矢量，晶体的方向矢量或倒易矢量均可以在这个坐标系统中衡量，空间矢量的正交归一坐标值可简单称为归一坐标。按着归一坐标计算，矢量合成的几何关系将转换成对应坐标值的简单代数运算；计算矢量长度和矢量间的夹角也可以引用立方晶系的简单公式；同时矢量的正倒空间指数变换也十分简单，因此点阵矢量计算应当提倡使用归一坐标。

下面说明归一坐标系具体的选择方法和如何表示矢量的归一坐标。为了方便起见，可将坐标系的X、Y轴放置在某一底片表示倒易面YOXA上，如图6-19并把倒易面旋转轴的斑点列方向作为X轴方向，X、Y、Z轴相互垂直，其长均取为单位长度（1mm）。

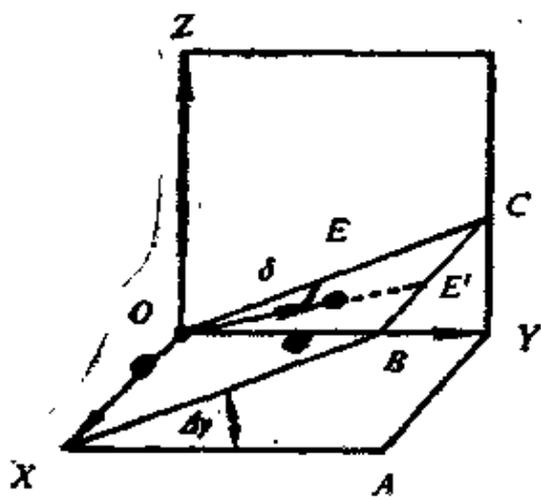


图 6-19 斑点矢量 $\vec{OE}$ 的归一坐标表示

设斑点间的矢量 $\vec{OE}$ 长度为 $r$ ，它处在与YOXA平面成 $\Delta\gamma$ 的COX平面上。OC是该平面与YOZ平面的交线，OE与OC夹角为 $\delta$ ，试表示这个矢量的归一坐标。

由图中看出，在XOZ平面上矢量 $\vec{OC}$ 的指数比为

$$u:v:w=0:1:\text{tg}(\Delta\gamma)$$

在COX平面上 $\vec{OE}$ 的延长矢量 $\vec{OE'}$ 的指数可表示为

$$u_1:v:w=\sec(\Delta\gamma) \cdot \text{tg}\delta:1:\text{tg}(\Delta\gamma) \quad (6-25)$$

按上述坐标表示的是 $\vec{OE'}$ 矢量，其长度为

$$r_0 = \sqrt{u_1^2 + v^2 + w^2}$$

两个矢量长度的比值为

$$K = \frac{r}{r_0} = r / \sqrt{\sec^2(\Delta\gamma) \operatorname{tg}^2 \delta + 1 + \operatorname{tg}^2(\Delta\gamma)} \quad (6-26)$$

则矢量  $\overrightarrow{OE}$  的归一坐标  $U$ 、 $V$ 、 $W$  表示如下：

$$\left. \begin{aligned} U &= K \cdot \sec(\Delta\gamma) \cdot \operatorname{tg} \delta \\ V &= K \\ W &= K \cdot \operatorname{tg}(\Delta\gamma) \end{aligned} \right\} \quad (6-27)$$

## § 6-11 点阵的对称约化

利用获得的若干点阵矢量重构空间点阵时，通常选取最短点阵矢量组成一个特征的初基胞，这个过程被称为约化。约化后点阵再按分类纳入布喇菲胞。约化是重构点阵一种简单和合理的处理方法，问题是按什么具体规则进行约化。Niggli曾提出了约化规则和条件，并得到了44种点阵约化胞。这种分类是严格的，与布喇菲胞是唯一对应的。但是这种约化条件和分类都比较繁琐，不便于应用和推广。可以建立一种简单的对称约化规则，构造出27种点阵类别。已经证明后者是Niggli胞基矢张量的独立类型，它本身的分类和与布喇菲胞的对应都是唯一的。它业已被应用并编成测定未知点阵程序，完全在计算机上实现。构造这种对称约化胞的规则如下：

(1) 选取三个最短的空间点阵矢量作为基矢；

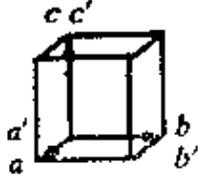
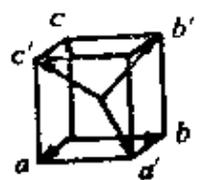
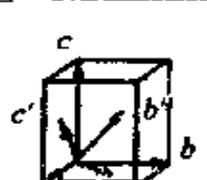
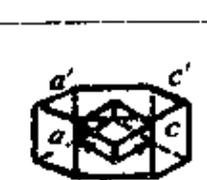
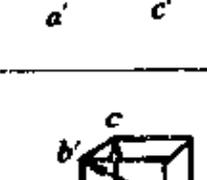
(2) 基矢  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  和基矢间的夹角  $\alpha'$ 、 $\beta'$ 、 $\gamma'$  的选取和命名顺序尽量考虑等长、等角、直角及二分之一投影轴；

(3) 在上述条件前提下，尽量选取短矢量和锐角。

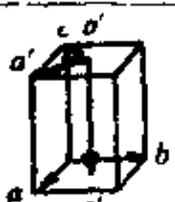
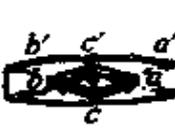
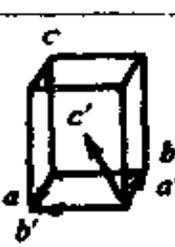
以最短的三维点阵矢量作基矢构造的胞必然是初基胞。在此基础上选择和命名基矢应优先考虑对称。例如布喇菲的 *fcc* 按上述规则应当选三个等长、互成  $60^\circ$  的点阵矢量作基矢。当不能用等长矢、等夹角或直角等对称条件判断  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  命名顺序时，可尽量考虑二分之一投影轴，如已选出两个最短点阵矢量为  $m$ 、 $n$ ，二者夹角

表 6-7

对称约化胞的类别

序号	基矢关系图解	对称约化胞的几何特征		转换矩阵 [A]	Niggli 胞类	Bravais 胞类	
1		$a' = b' = c'$	$a'$	$90^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	1	简单立方
2			$a'$	$109.5^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	2	体心立方
3			$a'$	$60^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{pmatrix}$	3	面心立方
4					$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	B 14	三方
5			$a' = \beta'$ $1 + \cos \gamma'$ $= 2 \cos \alpha'$		$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 1 \\ \bar{1} & 0 & 1 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \end{pmatrix}$	7 8	体心四方
6			$1 + \cos \gamma'$ $= \cos \alpha' + \cos \beta$ $a' \neq \beta' \neq \gamma'$		$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix}$	17	体心正交

续表

序号	基矢关系图解	对称约化胞的几何特征	转换矩阵 (A)	Niggli 胞类	Bravais 胞类
7		$a' = b' = c' = 90^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	4 5	简单四方
8		$a' = b' = 90^\circ$ $\gamma' = 60^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	10 11	六 方
9		$a' = b' = 90^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	22 23	底心正交
10		$\gamma' = 60^\circ$ $2c' \cos \beta' = a'$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	12	三 方
11		$3a' \cos \alpha' = c'$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	15	三 方
12		$\gamma' = 90^\circ$ $2c' \cos \beta' = a'$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}$	9	体心四方
13		$2a' \cos \beta' = c'$ $\cos \gamma' = \cos^2 \alpha'$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	6	体心四方

续表

序号	基矢关系图解	对 称	约化胞的几何特征	转换矩阵 [A]	Niggli 胞 类	Bravais 胞 类
14			$2a' \cos \beta' = c'$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{pmatrix}$	18	体心正交
15		$a' = b'$ $a' = \beta'$	$a'(1 + \cos \gamma')$ $= 2c' \cos \alpha'$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 2 \end{pmatrix}$	20	面心正交
16				$\begin{pmatrix} \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	37 38 39 40	底心单斜
17		$a' = b'$ $a' \neq \beta' \neq \gamma'$ $a'(1 + \cos \gamma') = c'(\cos \beta' + \epsilon \cos \alpha')$		$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}$	41	底心单斜
18			$a' = \beta' = \gamma' = 90^\circ$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	16	简单正交
19		$a' \neq \beta' \neq \gamma'$	$a' = \beta' = 90^\circ$ $2b' \cos \gamma' = a'$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	24 25 26	底心正交
20			$a' = \beta' = 90^\circ$	$\begin{pmatrix} \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	27 28 29	简单单斜

续表

序号	基矢关系图解	对称约化胞的几何特征	转换矩阵 [A]	Niggli 胞类	Bravais 胞类
21		$\alpha' = 90^\circ$ $2a' \cos \beta' = c'$ $b' \cos \beta' = c' \cos \gamma'$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	19	体心正交
22		$\alpha' = 90^\circ$ $2a' \cos \gamma' = b'$	$\begin{pmatrix} -2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	30 31 32	底心单斜
23		$2c' \cos \beta' = a'$ $\cos \alpha' = \cos \beta' \cdot \cos \gamma'$ $2b' \cos \gamma' = a'$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	21	面心正交
24		$c' \cos \beta' = b' \cos \gamma'$ $2b' \cos \gamma' = a'$	$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$	33	底心单斜
25		$2b' \cos \gamma' = a'$ $\cos \alpha' = \cos \beta' \cos \gamma'$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	34 35 36	底心单斜
26		$b' \cos \gamma' =$ $2c' \cos \beta' + a'$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	42	底心单斜
27		$a' < b' < c'$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	43 44	三 斜

为  $\theta$ ，并有以下关系：

$$m \cdot \cos\theta = n/2$$

这时将  $n$  命名为  $a'$ ，而将  $m$  命名为  $b'$ ，夹角  $\theta$  自然为  $\gamma'$  角。各类对称约化胞的几何特征如表6-7(177页)所示。为了便于与布喇菲胞对比，以平行六面体表示布喇菲胞。表中的  $[A]$  为对称约化基矢量  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  与布喇菲基矢  $a$ 、 $b$ 、 $c$  之间的转换矩阵，有：

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = [A] \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} \quad (6-28)$$

若确定了对称约化基矢  $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  的归一坐标之后，按上式即可求出布喇菲基矢  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的归一坐标，然后经过简单计算得到  $a$ 、 $b$ 、 $c$  长度和基矢的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Vainstein B. K., *Structure Analysis by Electron Diffraction*, (1964).
- [2] Andrews K. W., Dyson D. J., Keown S. R., *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, (1971).
- [3] Утевский Л. М., *Дифракционная Электронная Микроскопия в Металловедении* (1973).
- [4] Edington J. W., *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, Macmillan press, (1974).
- [5] 郭可信，叶恒强，吴玉琨，电子衍射（上、下），金属研究所，(1976)。电子衍射图在晶体学中的应用，科学出版社，(1983)。
- [6] 黄孝瑛，电子衍射分析方法，(1976)；透射电子显微学，上海科技出版社，(1987)。
- [7] 李春志，高级劳厄区电子衍射谱的标定附表，五二研究所，(1976)。

- [8] 杨国力, 艾宝瑞, 单晶高压电子衍射分析法, 科学出版社, (1979).
- [9] Niggli P., *Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe, Handbuch der Experimentalphysik, Band 7, Teil 1*, (1928), 108.
- [10] Bollmann W., *Crystal Lattices, Interfaces, Matrices an extension of crystallography*, (1983).

## 第七章 高阶劳厄斑的标定

### § 7-1 引言

把入射束与反射球交点作为原点，构造出晶体的倒易点阵，一般的衍射谱就是被反射球截取的倒易面的反映，通常把这个倒易面称作零层倒易面，对应形成的衍射斑称作零阶劳厄斑。此外，还有一些未通过原点的与零层倒易面平行或上或下的倒易面，统称为高层倒易面。这些高层倒易面上的阵点也可与反射球截交，对应于高层倒易截点所形成的附加电子衍射斑点，习惯称为高阶劳厄区斑点或高阶劳厄带斑点，简称高阶劳厄斑。高阶劳厄斑的形成可以归结为以下三个原因：

(1) 由于薄膜试样的形状效应，使倒易阵点变长，如图7-1a。这种伸长的倒易杆很易于和反射球相交；

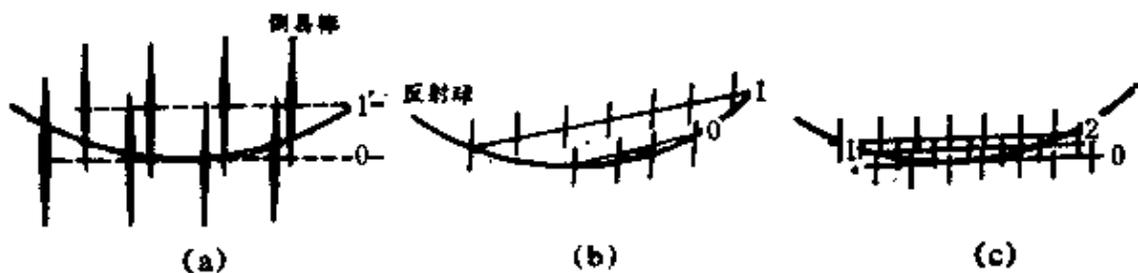


图 7-1 高阶劳厄斑的形成

(2) 倒易面的倾斜增加了高层倒易阵点与反射球相交的机会（见图7-1b）；

(3) 晶格常数很大的晶体试样，其倒易阵点细密排布，倒易面层间靠拢，如图7-1c中的上两层阵点与零层一起同时与反射球相

交。所以Laves相(六方,  $a=4.75\sim 5.00\text{\AA}$ ,  $c=7.7\sim 8.15\text{\AA}$ )和 $M_{23}C_6$ 相(fcc,  $a=10.5\sim 10.7\text{\AA}$ )等晶格常数大的物质, 易于产生高阶劳厄斑。

高阶劳厄斑是经常出现的一种附加的衍射斑点, 也是晶体结构分析的重要信息。一般简单衍射谱仅仅描述了晶体的二维倒易面的形象, 很可能不同晶体具有相同的倒易平面。这样, 对于确定结构来说, 只用一张简单衍射谱来鉴定结构并作出判断, 往往是不充分的, 所以如前所述应当多拍若干张衍射谱, 以便从各个侧面来确定整个三维的结构。高阶劳厄斑能反映空间结构特征, 因此一张附有高阶劳厄斑的电子衍射谱就可以唯一的确定晶体结构。此外, 高阶劳厄带的衍射谱还可以用于测量晶带轴的偏离角度, 估计试样薄膜的厚度、衡量倒易面间距等。本章主要介绍在鉴定物相晶体结构方面的应用, 文中列举的几种标定高阶劳厄斑的方法, 并不只是为了说明这种衍射谱解算的思路和标定的技巧, 根本的目的是为了借此进一步地讨论与高阶劳厄斑相关的一些问题。

## § 7-2 高阶劳厄斑衍射谱的花样 及广义晶带定律

高阶劳厄带衍射谱也属于一种复杂的电子衍射谱, 即除了一种平行四边形网格斑点以外还附加其它的斑点。高阶劳厄斑与基本斑点组合形成的复合花样, 一般是比较容易识别的。从花样的分布类型上大致有六类, 示意表示如图7-2。其中每个图下部, 示意地表示出反射球与倒易面相对的位置特征, 用以解释对应花样形成的原因。各个类型分别说明如下:

(1) 环状分布的衍射斑。零层及各高层倒易面与反射球相交, 交线是同心圆。如果倒易阵点分布较密则各层倒易面上的相交阵点投影形成的衍射斑就能显现这种圆环分布的特征。倒易杆有一定高

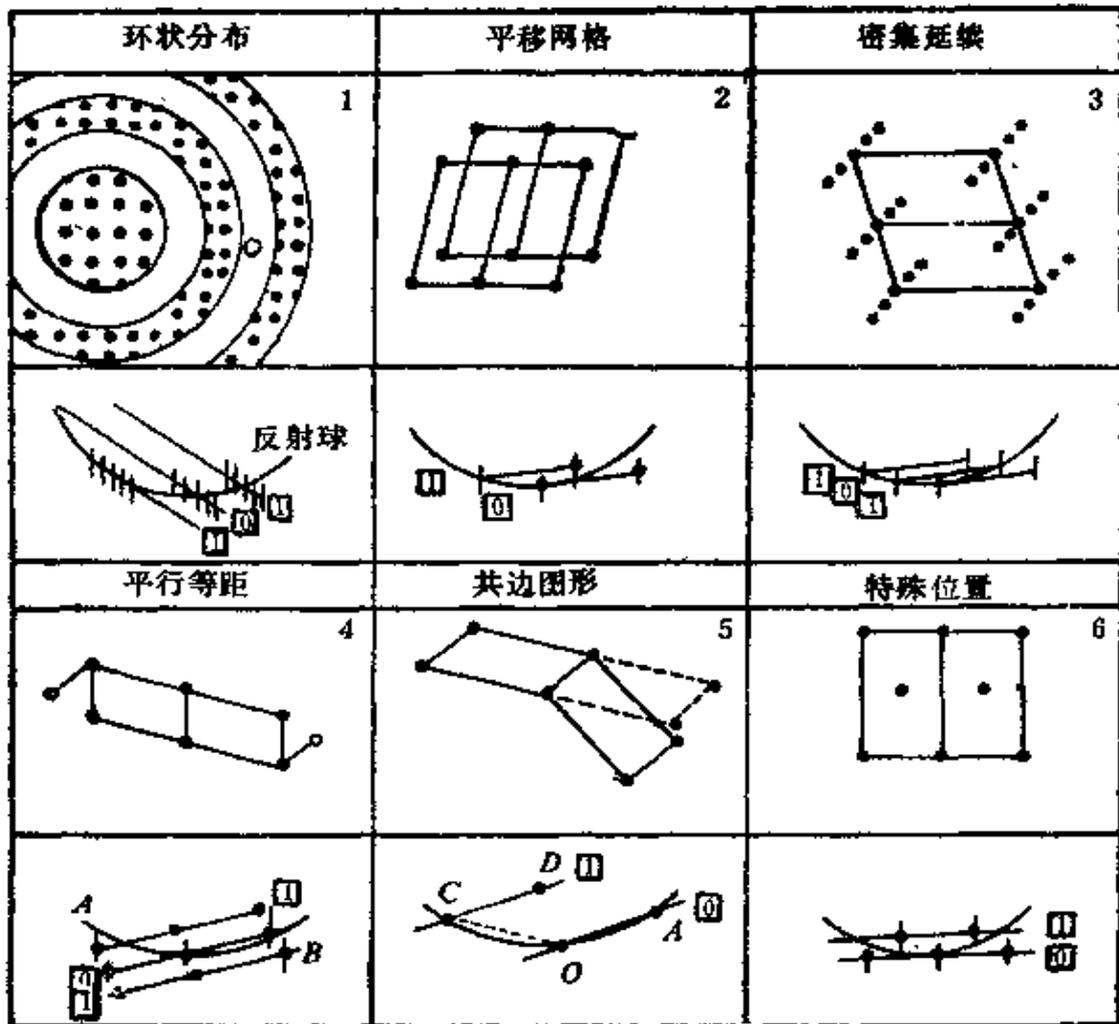


图 7-2 高阶劳厄带衍射谱的类型

度，致使每个环带有一定的宽度。各个带上斑点组成的网格是相同的。根据分布圆环的中心偏离入射斑 $O$ 的距离，可以算出晶带轴偏离入射束的角度。由于这个角度会产生所谓对称劳厄带和非对称劳厄带两种情况。

(2) 衍射斑呈平移错开的网格分布。这是高阶劳厄区衍射谱一种常见和主要的花样特征，因为倒易点阵在三维空间，其各层之间是平移排列的，它的投影形成的衍射斑必然形成这种特征的花样。

(3) 衍射斑点定向等距离的延续分布。这种延续的斑点往往是呈强度渐弱的分布。虽然从本质上这一种和前一种一样是错开的平

移网格图形，但是由于倒易面上二维分布的倒易阵点间距较大，而电子束方向的一维倒易阵点间距较小，所以给人直观感觉是斑点在一定方向上密集地延续着。

(4)基本衍射斑点两侧平行等距的衍射斑。高阶劳厄斑也并不总组成完整的平行四边形网格。如果倒易面侧斜时，则上层倒易面和下层倒易面上的个别阵点，如图7-2, 4中的A、B可与反射球相交。所以一般这时左右（或上下）两侧的高阶劳厄斑常分属于性质不同的倒易面层。

(5)具有公共边的两个平行四边形的衍射斑分布。这种衍射谱又称作不同倒易面的衍射谱，即认为有两个倒易面（图7-2, 5示出的CO和AO）与反射球相交。但是从另外角度来看，也可以把AO作为零层倒易面，而把CD作为高层倒易面，事实上在试验中很难区分两类衍射谱，另外后面还要提到，这两种衍射谱的解算也是互相借鉴和通用的，没有必要分为两类。

(6)特殊位置的高阶劳厄斑。有时高阶劳厄斑处于正方形斑点网格的中心（如fcc的(100)）或三角形斑点网格以及矩形斑点网格的中心，或矩形斑点网格一边的中点上等，整个构成了一个新的平移网格。这时尤其应当注意与一般结构衍射谱加以区别。

熟悉了上述高阶劳厄区电子衍射谱的特征，再反复练习，就比较容易识别这类衍射谱了。下面讨论高阶劳厄斑指数与晶带轴指数 $(uvw)$ 之间的关系。图7-3表示多层倒易面的平行排列，这个倒易面为 $(uvw)^*$ ，其倒易面间距为 $d^*_{uvw}$ 。相应的晶带轴方向矢量为 $R^*_{uvw}$ ，它垂直于倒易面 $(uvw)^*$ ，这个方向的单位矢量为 $n_0$ 。设在第N层倒易面上的倒易阵点A与原点O组成倒易矢 $R^*_{hkl}$ ，与这点对应的高阶劳厄斑指数也为 $hkl$ 。从图中可以看出，N层倒易面之间的距离等于N层阵点的倒易矢 $R^*_{hkl}$ 与面的垂直单位矢量的点乘积，有

$$R^*_{hkl} \cdot n_0 = N \cdot d^*_{uvw} \quad (7-1)$$

另外从倒易点阵的互为倒易性质得知：

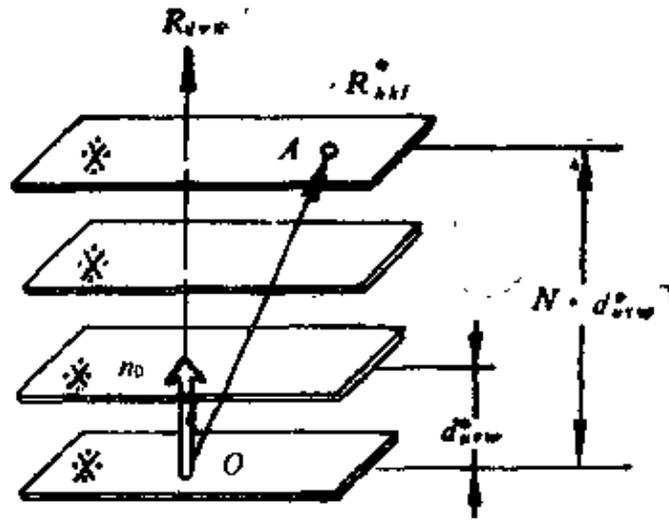


图 7-3 高层倒易阵点与原点组成的倒易矢量

$$R_{hkl} = 1/d_{hkl}^* \quad (7-2)$$

将 (7-1)、(7-2) 两式左右分别相乘, 得到:

$$R_{hkl}^* \cdot R_{hkl} = N \quad (7-3)$$

展开相乘得到:

$$hu + kv + lw = N \quad (7-4)$$

上述公式说明, 高阶劳厄斑指数与晶带轴指数的对应乘积之和等于  $N$ ,  $N$  一般称作高阶劳厄斑的阶次, 它可以为正或负的整数。当  $N = 0$  时, 公式变为晶带定律, 则一般把公式 (7-4) 称作广义的晶带定律。下面分别说明标定高阶劳厄斑的方法。

### § 7-3 设定指数验算平行截距

#### (第一种标定方法)

高阶劳厄斑在衍射谱上的相对位置与高层倒易阵点在零层倒易面上的投影位置是一致的。如图 7-4, 下部是零层倒易面,  $r_{h_1 k_1 l_1}^*$  和  $r_{h_2 k_2 l_2}^*$  是该面上倒易点阵平行四边形单元的两个邻边倒易矢。当然, 这也与衍射谱斑点网格的两个邻边相对应。各种标定方法都

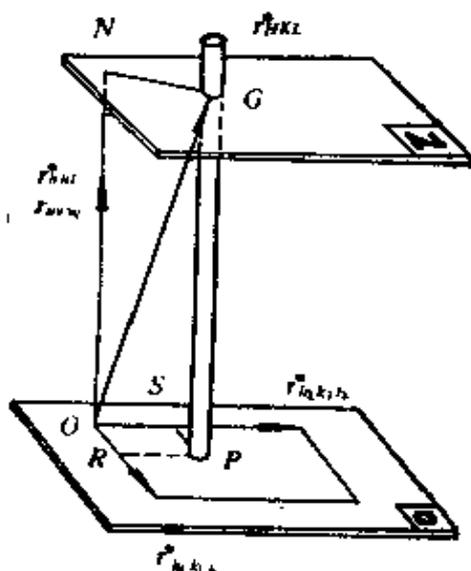


图 7-4 高层倒易阵点在零层倒易面的投影

$$\begin{aligned} \vec{r}_{hkl}^* &= \vec{OG} = \vec{OR} + \vec{OS} + \vec{ON} \\ &= m\vec{r}_{h_1k_1l_1}^* + n\vec{r}_{h_2k_2l_2}^* + p\vec{r}_{h_3k_3l_3}^* \end{aligned} \quad (7-5)$$

上述式中的  $m$ ,  $n$ ,  $p$  为比例系数, 将上式展开, 并相对于  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  分别进行归纳, 有

$$\begin{cases} mh_1 + nh_2 + ph = H \\ mk_1 + nk_2 + pk = K \\ ml_1 + nl_2 + pl = L \end{cases} \quad (7-6)$$

在这个线性方程组中,  $H$ ,  $K$ ,  $L$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $p$  均为未知, 但在这种方法中可预先设定  $H$ ,  $K$ ,  $L$  值, 然后用方程算出  $m$ ,  $n$ , 再与实验拍照的底片实测值比较。因此, 预先设定  $H$ ,  $K$ ,  $L$  后即可解出  $m$ ,  $n$  值, 如下表示:

$$m = \frac{\begin{vmatrix} H & h_2 & h \\ K & k_2 & k \\ L & l_2 & l \end{vmatrix}}{\Delta}, \quad n = \frac{\begin{vmatrix} h_1 & H & h \\ k_1 & K & k \\ l_1 & L & l \end{vmatrix}}{\Delta} \quad (7-7)$$

至于式中的  $h$ 、 $k$ 、 $l$  可根据  $u$ 、 $v$ 、 $w$  用公式 (5-12) 算出,  $\Delta$  为以下行列式的值, 有

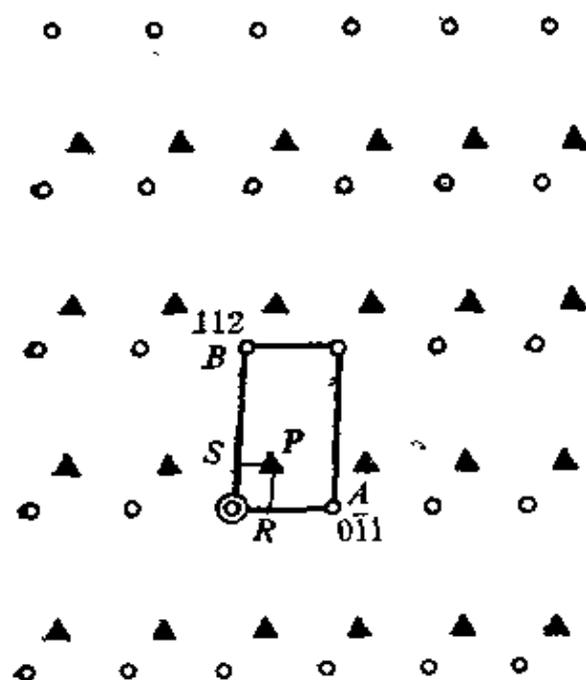
$$\Delta = \begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h \\ k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & l \end{vmatrix}; \quad \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad (7-8)$$

若算得的  $m$ 、 $n$  值与实测值相吻合, 则说明原来设定的高阶劳厄斑的指数是正确的; 若不符则需重新假设。

一般倒易杆不一定严格垂直倒易面, 这给结果带来了一定误差。这样在复核数据时, 二者的差值的公差可以取的大些, 规定

$$\Delta m < 0.1, \quad \Delta n < 0.1$$

例题: 已拍摄图7-5衍射谱, 并已标定了零阶基本衍射斑, 初步鉴定为正交结构的  $\text{Fe}_3\text{C}$  相。其衍射谱的基本平行四边形网格的标定可见图7-5, 晶带轴  $(uvw) = [\bar{3}11]$ , 网格两边倒易矢指数为  $(h_1 k_1 l_1) = (0\bar{1}1)$ ,  $(h_2 k_2 l_2) = (112)$ 。试用高阶劳厄斑复核上述结论。



ORT ·  $\text{Fe}_3\text{C}[\bar{3}11]$

图 7-5  $\text{Fe}_3\text{C}$  电子衍射谱的标定示意图

标定过程如下:

(1) 测量并计算高阶劳厄斑  $P$  点的平行投影截距  $OR$ 、 $OS$ ，相对于平行四边形网格两边  $OA$ 、 $OB$  的比例系数:

$$m_0 = \frac{OR}{OA} = 0.34; \quad n_0 = \frac{OS}{OB} = 0.24$$

(2) 求出与晶带轴矢量  $r_{hkl}$  平行又相等的倒易矢量  $r^*_{hkl}$  的指数。查得  $Fe_3C$  的晶格常数  $a = 4.523$ ， $b = 5.088$ ， $c = 6.743$ 。根据公式 (5-12) 及表 5-1，由正空间矢量转换成倒易矢量的指数，应当乘  $(M)$  转换矩阵，则有

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = (M) \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -61.38 \\ 25.89 \\ 45.47 \end{pmatrix}$$

(3) 预先假设  $N=1$  高阶劳厄斑  $P$  的指数  $(H, K, L) = (001)$ ，如何假设指数留待稍后讨论。

(4) 根据设定的  $(HKL)$ ，按公式 (7-7) (7-8) 解得:

$$m_1 = \frac{\begin{vmatrix} H & h_2 & h \\ K & k_2 & k \\ L & l_2 & l \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} 0 & 1 & -61.38 \\ 0 & 1 & 25.89 \\ 1 & 2 & 45.47 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 & 1 & -61.38 \\ 1 & 1 & 25.89 \\ 1 & 2 & 45.47 \end{vmatrix}} = 0.34$$

$n_1 = 0.24$ ，(过程略)(注： $m_1$ 、 $n_1$  的下角标表示阶次  $N=1$ ) 结果与实验测定的对应值  $m_0$  和  $n_0$  相符。经过高阶劳厄斑复核，确认为  $Fe_3C$  结构。

(5) 标定高阶劳厄斑的指数。标定靠近原点基本网格中的高阶劳厄斑指数以后，会遇到两个问题：一是如果衍射谱中存在其它不同阶次的高阶劳厄斑怎么标定？二是即便是同阶次，其它网格中的高阶劳厄斑怎么标定？

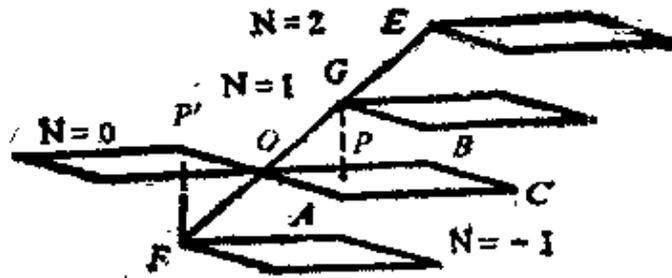


图 7-6 多层倒易面

图7-6是多层倒易面示意图，图中OABC是 $N=0$ 层点阵基本单元网格，其中两个边OA和OB相当于是 $r_{h_1 k_1 l_1}^*$ 和 $r_{h_2 k_2 l_2}^*$ 两个倒易矢。可以看出，经过原点的倒易矢 $r_{H_N K_N L_N}^*$ 方向上，各层倒易点E、G、O、F呈等距离，其周期平移即为 $r_{H_N K_N L_N}^*$ ，显然，它们在零层倒易面投影和平行截距也应当是等距离的，则 $N$ 阶劳厄斑指数 $H_N K_N L_N$ 与其在网格两个边平行截距的相对长度比值 $m_N, n_N$ 可如下表示：

$$\begin{aligned}
 m_N &= N \cdot m_1 & H_N &= N \cdot H_1 \\
 n_N &= N \cdot n_1 & K_N &= N \cdot K_1 \\
 & & L_N &= N \cdot L_1
 \end{aligned} \tag{7-8}$$

上述公式表明，通过原点的倒易矢直线方向上，高阶劳厄斑指数相对截距与一阶劳厄斑指数和相对截距有简单 $N$ 倍的比例关系。例如上述例题中求负一阶劳厄斑指数及位置，则由(7-8)式得出：

$$\begin{aligned}
 m_{\bar{1}} &= -m_1 = -0.34 & H_{\bar{1}} &= -H_1 = 0 \\
 & & K_{\bar{1}} &= -K_1 = 0 \\
 n_{\bar{1}} &= -n_1 = -0.24 & L_{\bar{1}} &= -L_1 = \bar{1}
 \end{aligned}$$

负一阶劳厄斑 $(00\bar{1})$ 是在以入射斑为中心对称的对顶的网格里， $(00\bar{1})$ 与 $(001)$ 高阶斑也是中心对称的。

另外从图7-6还可看出，各个高层倒易阵点都是由相同的单元网格排列的，当然点阵对应平移在 $(h_1 k_1 l_1)^*$ 以及 $(h_2 k_2 l_2)^*$ 平行方向上也是以 $r_{h_1 k_1 l_1}^*$ 和 $r_{h_2 k_2 l_2}^*$ 作为平移周期的。例如， $N$ 层在

$(h_1 k_1 l_1)^*$ 平行的方向上, 移动  $R$  个网格, 其对应的相应截距为  $m_N + R$ 。其指数变化相应为  $H_N + Rh_1$ ,  $K_N + Rk_1$ ,  $L_N + Rl_1$ 。考虑到还有  $(h_2 k_2 l_2)^*$ 方向的平移, 则高阶劳厄斑  $H_N K_N L_N$  在  $(h_1 k_1 l_1)$  和  $(h_2 k_2 l_2)$  平行方向上, 各平移  $R$ 、 $S$  个网格。同阶劳厄斑指数  $H_{N(R,S)}$ ,  $K_{N(R,S)}$ ,  $L_{N(R,S)}$  和相对截距  $m_{N(R,S)}$ ,  $n_{N(R,S)}$  可如下表示:

$$\left. \begin{aligned} m_{N(R,S)} &= m_N + R; \quad n_{N(R,S)} = n_N + S \\ H_{N(R,S)} &= H_N + Rh_1 + Sk_2 \\ K_{N(R,S)} &= K_N + Rk_1 + Sk_2 \\ L_{N(R,S)} &= L_N + Rl_1 + Sl_2 \end{aligned} \right\} \quad (7-9)$$

例如, 上述例题中  $m = -0.34$ ,  $n = -0.24$  的负一阶劳厄斑  $(00\bar{1})$ , 移到基本网格中相当平移  $R = 1$ ,  $S = 1$ , 则相应位置和指数如下:

$$\begin{aligned} m &= 1 - 0.34 = 0.66; \quad n = 1 - 0.24 = 0.76 \\ H &= H_N + Rh_1 + Sh_2 = 0 + 0 + 1 = 1 \\ K &= K_N + Rk_1 + Sk_2 = 0 + \bar{1} + 1 = 0 \\ L &= L_N + Rl_1 + Sl_2 = \bar{1} + 1 + 2 = 2 \end{aligned}$$

即指数为  $(102)$ 。其余高阶劳厄斑的标定类推。

**讨论:** 关于最低阶次高阶劳厄斑指数的选择。

上述例题中看出, 在标定过程中需要预先假设靠近零层或上或下的倒易层对应斑点的指数, 这种假设和选择需要考虑三个问题:

首先应根据  $Hu + Kv + Lw = N$  式, 通过  $HKL$  的选择, 得到较低的绝对值  $N$ , 即首先标出阶次低的高阶劳厄斑指数。对于无点阵消光结构, 高阶的阶次是连续的整数  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4 \dots$ , 则可从  $\pm 1$  开始标定。对于有点阵消光的结构有时  $N = \pm 1$ , 并不存在。这点需要注意, 具体规则介绍如下:

面心点阵结构指数  $HKL$  总为全奇或全偶。

(1) 当  $u, v, w$  三指数为两奇一偶时, 例如,  $(uvw) = (123)$ 。

则不论  $h, k, l$  或全奇或全偶,  $N$  必为偶, 故最近倒易层的阶次只能是  $\pm 2$ 。例  $(200), N=2; (\overline{111}), N=\overline{2}$ 。

(2) 当  $u, v, w$  为两偶一奇或三奇时, 例如  $(302)$  高阶的阶次  $N$  奇偶都有, 其中最低为  $N = \pm 1$ , 如  $(\overline{111}), N=1; (\overline{131}), N=\overline{1}$ , 但是这一层的斑点指数必为全奇。

体心点阵结构指数  $H, K, L$  的和必为偶数。

(1) 当  $u, v, w$  为全奇时  $N$  必为偶数, 例  $(113)$  时, 最低高阶的  $(200), N=2; (0\overline{2}0), N=\overline{2}$ , 为  $N = \pm 2$ 。

(2)  $u, v, w$  为两偶一奇, 或两奇一偶时, 存在  $N = \pm 1$ , 例  $(421)$  的  $(\overline{121}), N=1; (0\overline{1}1), N=\overline{1}$ 。

底心点阵结构指数有  $H+K=2n$  ( $C$  心结构)。

(1) 当  $w$  为偶,  $u, v$  为奇数时, 则  $N$  必为偶数, 最低高阶为  $N = \pm 2$ , 例  $(uvw) = (112)$  时,  $(001), N=2; (\overline{130}), N=\overline{2}$ 。

(2) 其它情况,  $N$  奇偶都存在。

在  $C$  心结构中  $N$  必为偶的条件为  $u, v, w$  奇奇偶;

在  $A$  心结构中  $N$  必为偶的条件为  $u, v, w$  偶奇奇;

在  $B$  心结构中  $N$  必为偶的条件为  $u, v, w$  奇偶奇。

第二, 应该选择低指数的  $HKL$ ; 同时在基本的网格中, 根据两邻边矢量指数的综合判断  $HKL$  的大小趋势和正负号。例如, 例题中  $r^*_{h_1k_1l_1}$  与  $r^*_{h_2k_2l_2}$  的指数  $(h_1k_1l_1) = 0\overline{1}1; (h_2k_2l_2) = 112$ , 将其对应项相加得指数  $(103)$ , 这说明了指数可能全为正值, 而且三指数中  $L$  值最大, 这种趋势  $N=1$  的最简指数为  $(001)$ , 即例题中的假设。

第三, 经常遇到假设有误, 这时可根据计算的相对截距的整数部分进行平移、修正指数, 而不必进行重复的计算。例如根据  $N=1$ , 误假设指数  $(HKL) = (1\overline{2}6)$ , 经过计算得:

$$m = 3.34; n = 1.24$$

这说明该斑点不是靠近入射斑基本网格中的斑点。从  $m, n$  的整数

看出，该点沿 $r^*_{h_1k_1l_1}$ 移动了“3”个网格，又沿 $r^*_{h_2k_2l_2}$ 移动了“1”个网格。这样为了求基本网格的高阶劳厄斑指数，则将 $(1\ 2\ 6)$ 移回就可以了。根据式(7-9)，其中 $R = -3$ ， $S = -1$ 。

$$\begin{aligned} H &= 1 - 3 \times 0 - 1 = 0 & m &= 3.34 - 3 = 0.34 \\ K &= 2 - 3 \times 1 - 1 = 0 & n &= 1.24 - 1 = 0.24 \\ L &= 6 - 3 \times 1 - 2 = 1 \end{aligned}$$

即为 $(0\ 0\ 1)$ ， $m$ 和 $n$ 也与实测相符。如果用计算机处理建议用下列公式解算基本网格中的高阶劳厄斑指数：

$$\begin{aligned} H &= H_0 - h_1 \cdot \text{INT}(m) - h_2 \cdot \text{INT}(n) \\ K &= K_0 - k_1 \cdot \text{INT}(m) - k_2 \cdot \text{INT}(n) \\ L &= L_0 - l_1 \cdot \text{INT}(m) - l_2 \cdot \text{INT}(n) \end{aligned} \quad (7-10)$$

上式中 $H_0, K_0, L_0$ 和 $m, n$ 为假设的指数和由此算得的相对截距。

## § 7-4 按平行截距计算指数 (第二种标定方法)

按着上述方法的思路，也可以直接计算出高阶劳厄斑指数，以避免假设指数然后验算的过程。根据公式(7-6)，有

$$\begin{aligned} mh_1 + nh_2 + ph &= H \\ mk_1 + nk_2 + pk &= K \\ ml_1 + nl_2 + pl &= L \end{aligned}$$

上述公式中的 $m, n, p$ 是倒易矢 $r^*_{HKL}$ 在 $r^*_{h_1k_1l_1}$ 、 $r^*_{h_2k_2l_2}$ 和 $r^*_{h_3k_3l_3}$ 为轴组成坐标系中衡量的比例系数。 $r^*_{h_1k_1l_1}$ 和 $r^*_{h_2k_2l_2}$ 是基本点阵网格两边的倒易矢量， $r^*_{h_3k_3l_3}$ 是与晶带轴矢量 $r_{uvw}$ 重合的等长倒易矢量。式中的 $m, n$ 可以代入实测的相对截距值，而 $p$ 值可以通过下式算出：

•注：INT( $x$ )为取整函数。

$$p = \frac{Nd_{uvw}^*}{r_{hkl}^*} = \frac{Nd_{hkl}}{r_{uvw}} \quad (7-11)$$

式中 $r_{uvw}$ 为 $r_{uvw}$ 的长度值，可由下式算出：

$$r_{uvw}^2 = u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2 + 2vwbccos\alpha + 2wuaccos\beta + 2uwabcos\gamma \quad (7-12)$$

(7-11) 式中的 $N$ 决定于消光条件，是实际最近倒易层的阶次。高阶劳厄斑的指数值还可写成矩阵表达式，即：

$$\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_1 & h_2 & h \\ k_1 & k_2 & k \\ l_1 & l_2 & l \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ n \\ p \end{bmatrix} \quad (7-13)$$

如按这种方法计算上述例题时，可照样先求出 $hkl$ 指数，然后计算系数 $P$ 值。根据公式(7-11)，有

$$p = \frac{N \cdot d_{hkl}}{r_{uvw}} = \frac{0.06256}{15.9835} = 0.00391$$

将该值代入(7-13)式，并根据实测 $m=0.34$ ， $n=0.24$ ，得出

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 & -61.38 \\ 1 & 1 & 25.89 \\ 1 & 2 & 45.47 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0.34 \\ 0.24 \\ 0.00391 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 \\ 0.0013 \\ 0.9979 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

但是在计算中无形中假设 $N=1$ ，其值正负应根据其值计算结果来判定。如果错误假设 $N=\bar{1}$ 时，计算的值得如下：

$$(HKL) = (0.48 \quad -0.2013 \quad 0.6421)$$

这个结果中的各个值距整数相差甚远显然是错误的。

## § 7-5 设定指数验算垂直截距 (第三种标定方法)

如图 7-7 所示，倒易矢  $r^*_{HKL}$ ，其矢端的倒易阵点  $G$  位于  $N$  层倒易面上，同样假设倒易阵点垂直延伸到零层倒易面，交点或投影点为  $P$ 。现在在倒易矢  $r^*_{h_1k_1l_1}$  和  $r^*_{h_2k_2l_2}$  组成的基本网络中衡量  $P$  的位置，按以前两种方法是引这两个矢量平行线，根据平行截距的值来计算和标定高阶劳厄斑指数 ( $HKL$ )，但是如果从投影点  $P$  向网格两边引垂线，并以得到的垂直截距  $OR$  和  $OS$  来标定 ( $HKL$ ) 指数，则计算会大大简化。

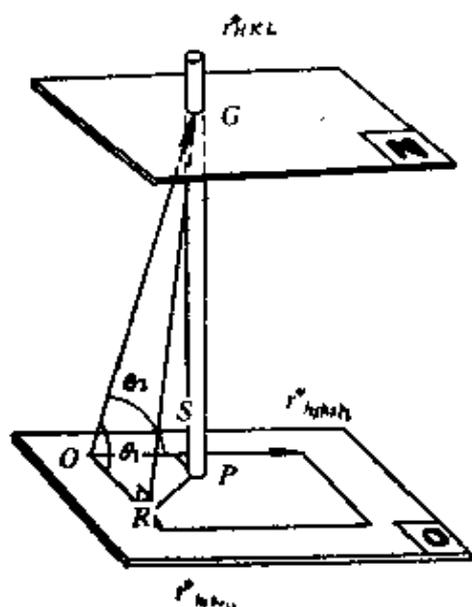


图 7-7 高层倒易阵点投影引出的垂直截距

从图 7-7 中看出，因为平面  $ORPS \perp GP$ ， $OR \subset$  平面  $ORPS$ ，故

有

$$\left. \begin{array}{l} OR \perp GP \\ OR \perp RP \\ GP \subset \text{平面 } GRP \\ RP \subset \text{平面 } GRP \end{array} \right\} \rightarrow \left. \begin{array}{l} OR \perp \text{平面 } GRP \\ GR \subset \text{平面 } GRP \end{array} \right\} \rightarrow OR \perp GR$$

在直角  $\triangle GOR$  中， $OR = OG \cdot \cos \theta_1$ ， $OG = r^*_{HKL}$ 。  
若设  $OR = m_1 \cdot r^*_{h_1k_1l_1}$  及  $OS = n_1 \cdot r^*_{h_2k_2l_2}$ ，则有

$$m_1 = \frac{r^*_{HKL}}{r^*_{h_1k_1l_1}} \cos \theta_1 = \frac{d_{h_1k_1l_1}}{d_{HKL}} \cos \theta_1$$

$$\text{同理 } n_1 = \frac{r_{HKL}^*}{r_{h_2 k_2 l_2}^*} \cos \theta_2 = \frac{d_{h_2 k_2 l_2}}{d_{HKL}} \cos \theta_2 \quad (7-14)$$

上式中  $m_1, n_1$  为垂直截距  $OR$  与  $OS$  各相对于基本网格两边即  $r_{h_1 k_1 l_1}^*$  和  $r_{h_2 k_2 l_2}^*$  的倍数,  $\theta_1$  角为倒易矢  $r_{HKL}^*$  与  $r_{h_1 k_1 l_1}^*$  之间的夹角, 即  $(HKL)$  与  $(h_1 k_1 l_1)$  的平面间夹角, 同样  $\theta_2$  为倒易矢  $r_{HKL}^*$  与  $r_{h_2 k_2 l_2}^*$  之间的夹角, 即  $(HKL)$  与  $(h_2 k_2 l_2)$  平面间夹角。

这种方法也需要预先设定高阶劳厄斑的指数, 和实测相对垂直截距  $m_0, n_0$ , 然后按公式 (7-14) 计算出相对垂直截距  $m_1, n_1$ 。分别作对比, 验证假设是否合理, 若相符则进行如前所述的标定。可以看出, 这种方法只需要进行平面夹角和面间距的计算, 省去了前述一些正倒空间指数转换等的运算过程。例如用这种方法解算前两种方法中的例题, 步骤如下:

(1) 测量高阶劳厄斑在基本网格两边上的垂足到原点的距离, 求出它相对两边的比值, 即所谓的相对垂直截距  $m_0, n_0$ , 数值如下:

$$m_0 = 0.36, n_0 = 0.25$$

(2) 同样按着方法一的原则设定  $(HKL) = (001)$ ;

(3) 按公式 (7-14) 求出相对垂直截距  $m_1, n_1$ :

$$m_1 = \frac{d_{011}}{d_{001}} \cos \theta_1 = 0.355, n_1 = \frac{d_{112}}{d_{001}} \cos \theta_2 = 0.25$$

看出计算值与实测  $m_0, n_0$  值相符。

(4) 标定高阶劳厄斑指数

**讨论:** 关于电子衍射谱的  $180^\circ$  不唯一性

电子衍射谱的  $180^\circ$  不唯一性, 实际有两个含义: (1) 当晶带轴与电子束方向平行时, 电子衍射谱具有二次旋转对称的图象;

(2) 随之而来的是电子衍射谱具有二次旋转对称标定的任意性。将一个标定的衍射谱中的各倒易矢指数, 完全反向标定也是可行的, 而且晶带轴的指数也不变。如图7-8中间示意的  $hkl$  也可标为  $\overline{h} \overline{k} \overline{l}$ 。

造成 $180^\circ$ 不唯一性的根本原因是由于倒易点阵本身就是中心对称的，任何几何学的点阵都必然是倒反对称的。这种三维空间的倒反对称就注定了二维平面倒易点必然是二次旋转对称的，

如果按这种表现的二次旋转对称推理到三维空间去，就会得到两种含混的结论：第一、不仅零层倒易阵点，而且高层倒易阵点（图7-8右上的A点）都是以晶带轴作旋转轴二次旋转对称。而实际上除特殊情况外一般晶带轴 $(uvw)$ 都不是二次旋转轴，如图7-8左，高层点A并不二次旋转对称；第二、这种表观的二次旋转对称素2与实际存在的倒反对称 $i$ 综合作用，有

$$2i \rightarrow m$$

形成了反映面。这样似乎是以零层倒易面作反映面，正负高层倒易阵点（图7-8右下的A点）呈反映对称。而实际的倒易点阵，除了特殊的情况外， $(uvw)^*$ 本身都不是反映面。如图7-10左，高层A倒易阵点并不存在反映对称。

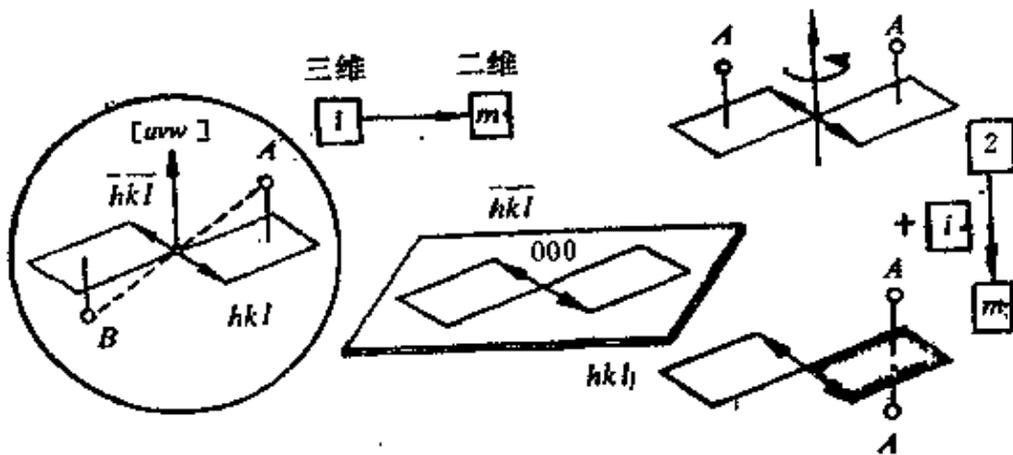


图 7-8 电子衍射谱 $180^\circ$ 不唯一性的来源与理解

一般情况下倒易矢 $r^*_{hkl}$ 和 $r^*_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ 和相应的标定指数代表了两种实际存在的，不能互换的方向，这在确定晶体间位向关系和以后介绍的衍衬分析中都是必须加以区分的。下面讨论这种标定中 $180^\circ$ 不唯一性对高阶劳厄斑指数标定的影响。上述三种方法的例题中，零阶基本衍射斑点也有 $180^\circ$ 正反方向两种标定方法，取同一个基

本平行四边形网格，如图7-9，标定两个方案如下，其一， $(\bar{3}11)$ ， $(0\bar{1}1)$ ， $(112)$ ，将倒易矢倒号，其二得 $(\bar{3}11)$ ， $(01\bar{1})$ ， $(\bar{1}\bar{1}2)$ 。从上看出，晶带轴指数未变，按这两种方案计算同一网格中的同一个高阶劳厄斑点  $P$ ，会得到两种结果，图左  $P$  为  $(001)$ ，阶次为  $N=1$ ；图右  $P$  为  $(00\bar{1})$ ，阶次为  $N=\bar{1}$ 。如果认为晶带轴朝上，则  $N=1$  为上一层倒易阵点，而按第二种标法， $N=\bar{1}$  为下一层倒易阵点，二者结论是矛盾的。这说明高阶劳厄斑的阶次与零层网格  $180^\circ$  旋转方向有关。上述产生表观任意性的原因，是由于以上三种方法都假设倒易阵点作为倒易杆，垂直于零层倒易面。这些方法中，讨论的着眼点都是高层倒易阵点的投影。即使高层阵点不存在二次旋转对称，可是它的投影点却存在着二次旋转对称的性质。所以按以上三种标定高阶劳厄斑的方法仍然不能消除衍射谱的  $180^\circ$  不唯一性。为了解决这一问题介绍下面的方法。

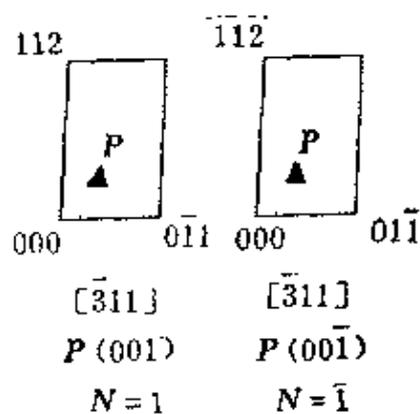


图 7-9 两种标定方法的高阶劳厄斑指数及阶次

## § 7-6 确定差矢变换指数

实际上倒易杆很难与零层倒易面严格垂直，各倒易层上经常有少数倒易阵点近似与反射球相交。图7-10示意地说明各层倒易阵点与反射球相交的情况，例如零层倒易阵点  $A$ 、 $B$  与  $N=1$  层倒易阵点  $C$ 、 $D$  近似与反射球相交。这在衍射谱上，由于较亮，是易于识别的。虽然这类点组成的平行四边形（如， $ABCD$ ），远离原点并且趋于倾斜，但是在  $2\theta \leq 3^\circ$  情况下，它给衍射谱带来的几何误差，比一般衍射谱的测量误差小一个数量级。则前者误差在计算中，可以略而不计。这种联结零层与高层阵点间的倒易矢量称作差

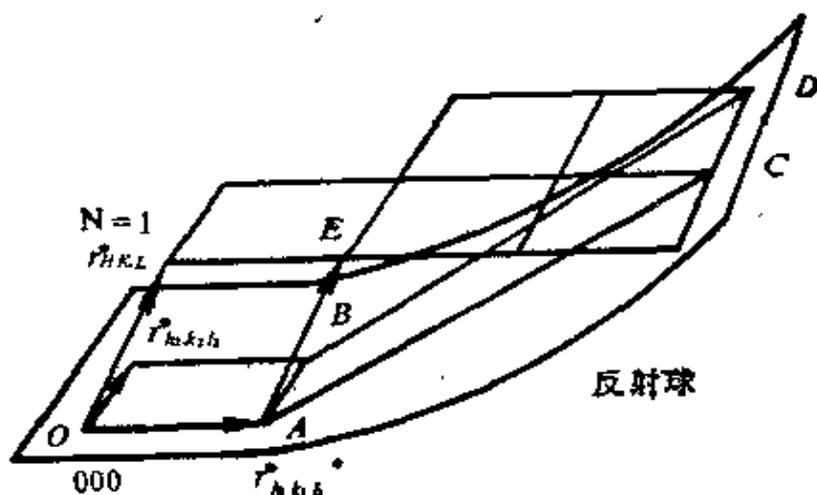


图 7-10 各倒易层与反射球

矢。在衍射谱上，相当于零层网格上亮点与高层网格上亮点间的矢量，如图7-10中的AC。从衍射谱中取近于符合布拉格条件的阵点A、B、C、D组成的平行四边形网格，很容易求出差矢的指数， $r_{h_0k_0l_0}^* = r_{AC}^*$ 。设 $r_{h_1k_1l_1}^*$ 、 $r_{h_2k_2l_2}^*$ 是零层基本网格两个边的倒易矢量，其指数业已标定；可以看出，在倒易点阵中EA是 $r_{HKL}^*$ 的等同矢量，这在衍射谱中也是很容易判断的。差矢端C点相对于EA矢端E点移动网格为 $m r_{h_1k_1l_1}^*$ 和 $n r_{h_2k_2l_2}^*$ 。由图看出，倒易矢 $r_{HKL}^*$ 可以求出，表示为

$$\begin{aligned} r_{HKL}^* &= \vec{EA} = \vec{AC} - \vec{CE} \\ &= r_{h_0k_0l_0}^* - m r_{h_1k_1l_1}^* - n r_{h_2k_2l_2}^* \end{aligned} \quad (7-15)$$

写出指数表达式，

$$\begin{aligned} H &= h_0 - m h_1 - n h_2 \\ K &= k_0 - m k_1 - n k_2 \\ L &= l_0 - m l_1 - n l_2 \end{aligned} \quad (7-16)$$

例：仍然解算前三种方法的同一例题、步骤如下：

(1) 选择差矢量。在图7-11衍射谱中选择两个较亮衍射斑A、

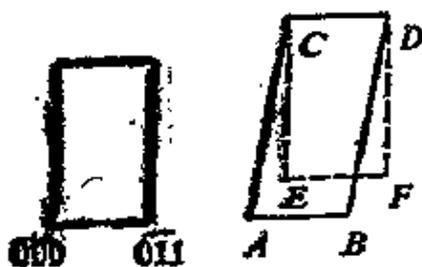


图 7-11 选择差矢

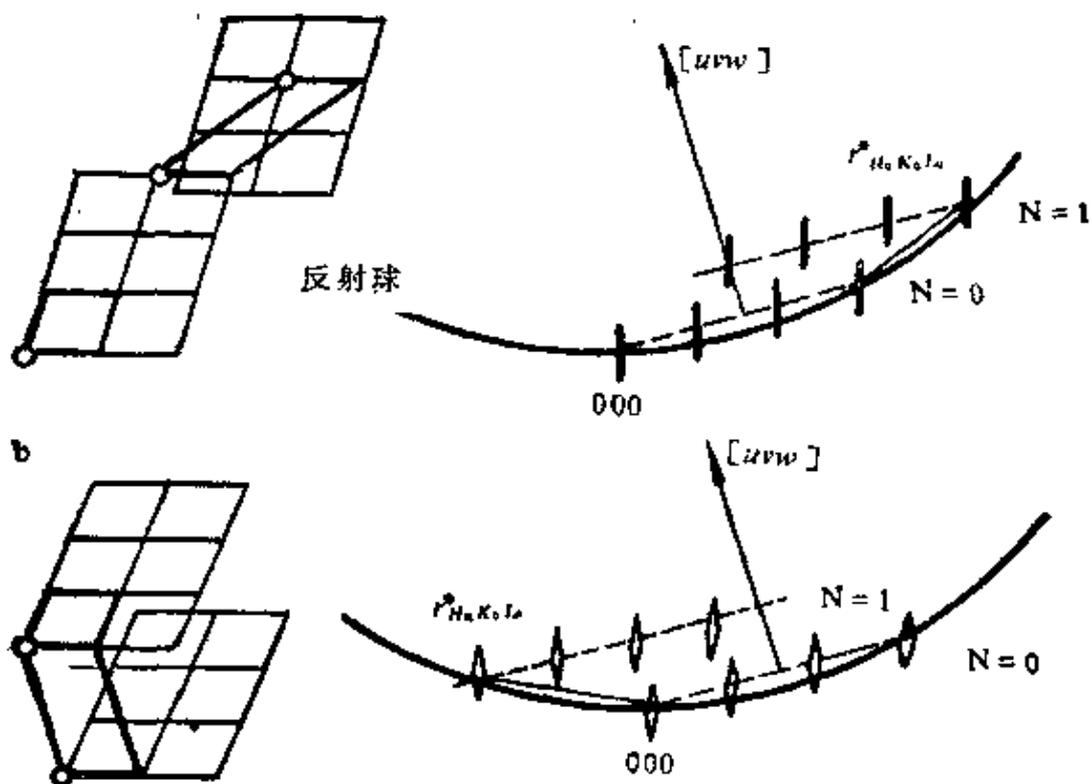


图 7-12 差矢类型及其解释

C。选择的条件是A属于零层网格点，C属于高层网格点。取零层基本网格一个同向等长的线段AB与已选的AC组成平行四边形ABCD。

(2) 标定差矢量。用标定一般衍射谱的方法标定平行四边形ABCD中的各个倒易矢量。在衍射谱中的 $r_{AB}^*$ 已选定，其指数为 $(0\bar{1}1)$ ，按 $r_{AC}^*$ 的长度和 $r_{AC}^*$ 与 $r_{AB}^*$ 的夹角， $r_{AC}^*$ 指数可以为 $(\bar{1}13)$ 和 $(113)$ 。

(3) 判定差矢量。可以根据公式 $r_{h_1 k_1 l_1} \cdot r_{h_2 k_2 l_2} = N$ 进行判别。如图7-12右所示，因为反射球是上凹下凸的，故N值必为正，同时 $r_{h_0 k_0 l_0}^*$ 差矢与反射球相交时，是 $N=+1$ ，或 $N=+2$ ，属于近层相交。计算两种情况下的N值，列如下：

$$N(\bar{1}13) = r_{\bar{1}13}^* \cdot r_{\bar{1}11}^* = 7;$$

$$N_{113} = r_{113} \cdot r_{\bar{1}\bar{1}\bar{3}} = 1.$$

故判断指数为  $(h_0 k_0 l_0) = (1\ 1\ 3)$ 。

(4) 确定高阶劳厄斑指数。此情况下，从图7-11中可以看出， $m=0$ ， $n=1$ ，则有

$$H = h_0 - mh_1 - nh_2 = 1 - 1 = 0,$$

$$K = k_0 - mk_1 - nk_2 = 1 - 1 = 0,$$

$$L = l_0 - ml_1 - nl_2 = 3 - 2 = 1.$$

即  $(HKL) = (001)$ 。

(5) 标定高阶劳厄斑指数。在判定差矢量过程中，因为联系到反射球的曲率，则涉及到相交的差矢  $r_{h_0 k_0 l_0}$  端点必然在朝上的高阶劳厄层上。或得到一个结论，即差矢  $r_{h_0 k_0 l_0}$  与晶带轴矢量的点积必等于较小的正整数，表示为

$$N = r_{h_0 k_0 l_0} \cdot r_{uvw} > 0 \quad (7-17)$$

如果零阶网格斑点按  $180^\circ$  标定，计算结果一定是差矢与晶带轴点积为负值，则必须重新按原方案标定。由此看出，用差矢的 (7-17) 判定式，可以排除  $180^\circ$  不唯一性。

一般差矢取法可以大致分为两类，如图7-12的  $a$  和  $b$ ，第一种为差矢的起始点不在入射斑上；第二种为差矢的起始点取在入射斑上。这第二种即一般称作的不同晶带的电子衍射谱，它的特点是有两个平行四边形分布的衍射斑，二者并有公用边。过去对于这个问题往往从两个角度来考查，并得出电子衍射谱两种类别：其中所谓的“高阶劳厄斑衍射谱”强调了倒易杆与反射球或零层倒易面垂直；另外所谓的“不同晶带衍射谱”强调了倒易阵点与反射球相交。实际上，大多数衍射谱的情况，是既不严格垂直，又不严格相交。所以在讨论时不必苛求于分类，因为根本的目的不是分类而是正确鉴别晶体结构和标定衍射谱。上述介绍的四种标定方法也可以根据具体情况，加以灵活运用。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Andrews K.W., Dyson D. J., Keown S. R., *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*, (1971).
- [ 2 ] 郭可信, 叶恒强, 吴玉琨, 电子衍射(上, 下), 金属研究所, (1976).
- [ 3 ] 李春志, 物理学报, 28, 574, (1979).
- [ 4 ] 刘文西, 物理学报, 30, 1533, (1981).
- [ 5 ] 赵长安, 金属学报, 17, 682, (1981).
- [ 6 ] 黄孝瑛, 物理冶金测试, 37, (1984)

## 第八章 孪晶电子衍射谱标定

### § 8-1 引 言

孪晶是规律排列的两个相同结构的晶体，通过对称的操作，其中一个晶体的原子位置可以与另一个晶体的相重合，材料在许多场合都存在孪晶，孪晶又给材料性能以重要的影响，例如大家熟知的位错马氏体钢强韧性极佳，而孪晶马氏体钢性能很脆，因此孪晶的研究早就受到人们的重视。薄膜透射电子显微镜和电子衍射分析擅长研究小到几百个埃的微区孪晶和几十个埃厚的微细孪晶片；经过电子衍射谱的标定，能迅速判断晶体之间是否符合孪晶关系，所以这种方法得到广泛应用。

接着孪晶本身的形成过程，可以把孪晶分成两大类：在晶体生长过程中或在以扩散为主的相变中形成的孪晶，称作生长孪晶。例如，晶体的物理、化学沉积和外延生长，熔融材料的凝固结晶、再结晶以及退火时形成的孪晶。此外晶体在形变过程中或以位移式为主的相变过程中形成的孪晶，称作形变孪晶。例如，塑变孪晶和马氏体孪晶等。

下面以面心立方的 $\gamma$ -Fe晶体为例说明孪晶几何的特点，图8-1表示了由于切变形成孪晶的示意图，图上是它的 $(1\ 1\ 0)$ 剖面，面上的Fe原子用圆圈表示，前后邻层的原子用黑点表示。图下示出的 $\gamma$ -Fe单胞上角的一个原子A。经切变沿 $(1\ 1\ \bar{2})$ 方向移位到 $A_t$ ，孪晶原子的位置。这时它与未动晶体部分（即基体）中的原子 $A_m$ 呈 $(1\ 1\ 1)$ 面反映对称。当然镜面上的原子位置未动，切变位移过

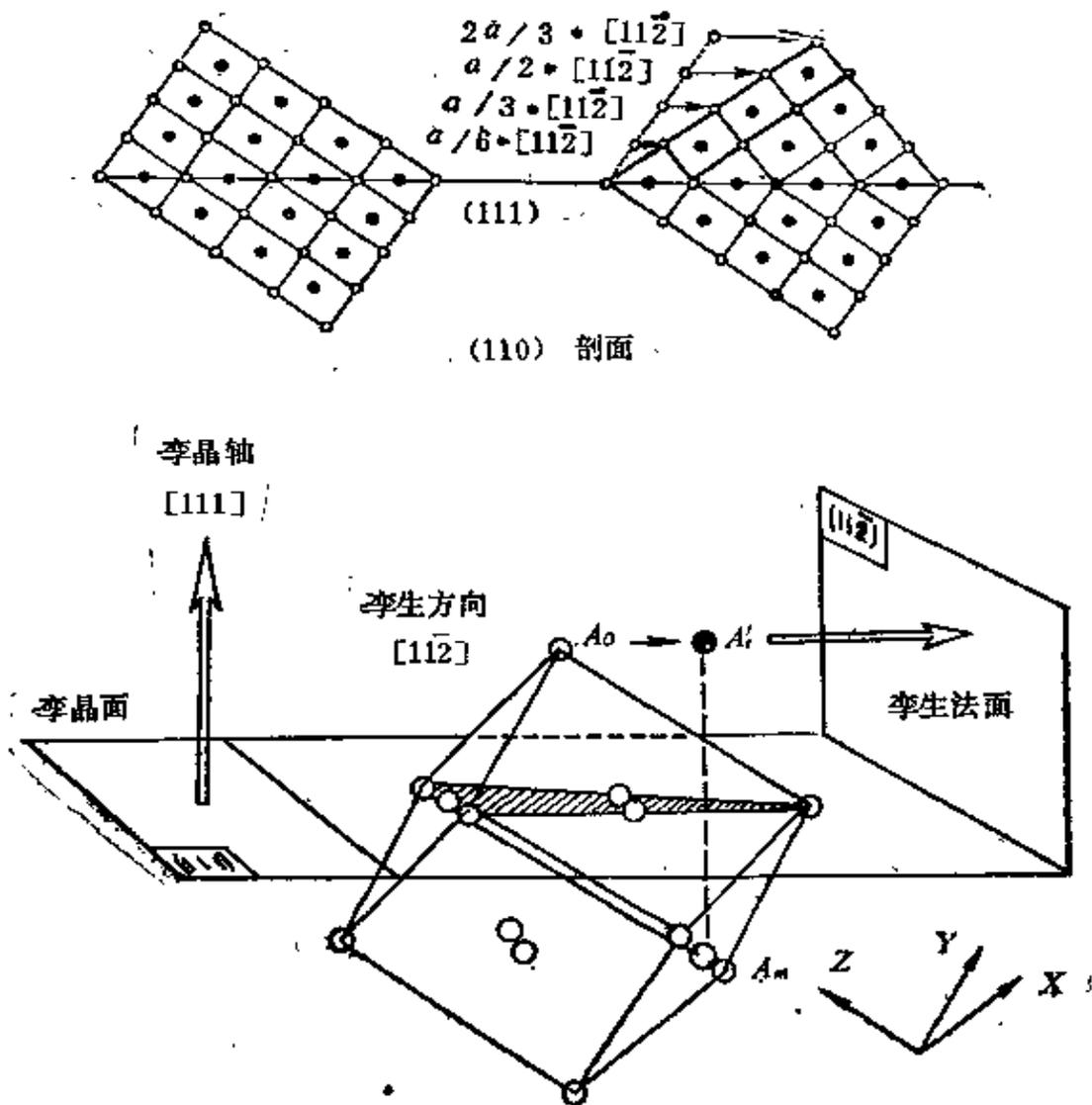


图 8-1 面心立方 $\gamma$ -Fe孪晶的形成

程中镜面以上各层移动的距离也不相同，镜面以上第一层为 $\frac{a}{6}$   $[1\ 1\ \bar{2}]$ ，第二层为 $\frac{2}{6}a[1\ 1\ \bar{2}]$ ，第三层为 $\frac{3}{6}a[1\ 1\ \bar{2}]$ ，第四层 $\frac{4}{6}a[1\ 1\ \bar{2}]$ ，……。孪晶与基体有一个确定界面，为(111)。在这个特殊例子情况下，孪晶部分就是以界面作为镜面与基体对称的。在讨论孪晶几何经常用到的几个几何特征方向和平面，可以称作孪晶几何的四要素，参见图8-1，有

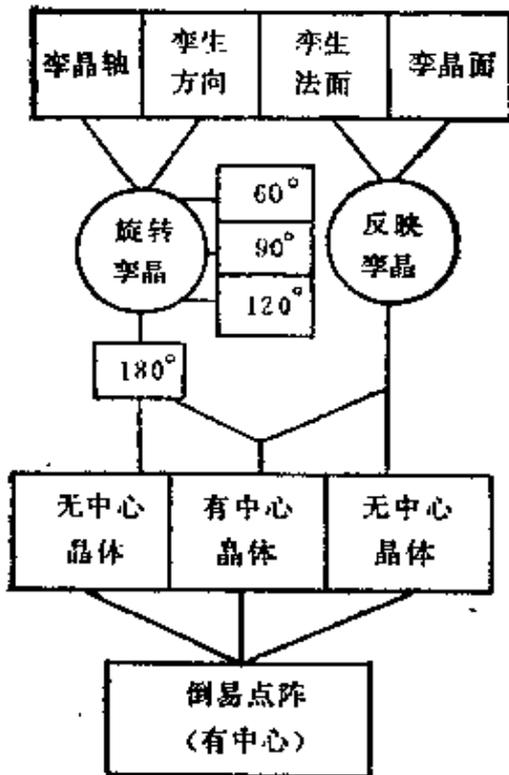


图 8-2 孪晶按对称的分类

法面为镜面的反映对称。旋转孪晶也可以分为两种：一是以孪晶轴为对称素的旋转对称；一是以孪生方向为对称素的旋转对称。旋转对称中还有旋转角度的不同有 $60^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $180^\circ$ ，其中尤其以 $180^\circ$ 为最常见，本章主要说明 $180^\circ$ 旋转孪晶衍射谱的分析特点。在讨论孪晶几何问题时，应当注意晶体本身是否有倒反对称的特征，因为在无倒反对称的晶体中 $180^\circ$ 旋转孪晶与反映孪晶是不能混同的。但是对于有倒反对称或中心对称的晶体来说， $180^\circ$ 旋转孪晶与反映孪晶是必然同时存在的。因为经过二次旋转 $2$ 与本身的倒反对称 $i$ 的综合操作，须然等同存在一个反映对称操作，表示为

$$2i = m$$

电子衍射谱是倒易点阵截面的反映，着眼点应当放在孪晶对称类别究竟对孪晶倒易点阵的对称性给予什么影响。显然，正空间反映对称的孪晶在倒空间孪晶的倒易点阵之间也是具有反映特征的；同样，正空间以确定角度旋转的对称孪晶也具有相应角度旋转

(1)孪晶面，即孪晶部分与基体部分的交界面；

(2)孪晶轴，即孪晶面的垂直方向；

(3)孪生方向，即孪生切变的方向；

(4)孪生法面，即孪生方向的垂直面。

本例中上述四者即为图示的 $(111)$ 、 $(111)$ 、 $(11\bar{2})$ 和 $(11\bar{2})$ 。

一般来说，按对称特征来分类，孪晶可以分为两大类，即反映孪晶和旋转孪晶，见图8-2。反映孪晶又可以分为两种：一是以孪晶面为镜面的反映对称；一是以孪生

对称的倒易点阵。但是有一点是应该引起注意的，即任何倒易点阵都是倒反或中心对称的。这样，无论正空间有否倒反对称的晶体，它们在倒空间都是中心对称的。在分析孪晶时经常有人问：“怎样从衍射谱中区分180°旋转孪晶和反映孪晶？”如果从点阵角度来考虑，这是无法区分的。因为有倒反对称和无倒反对称晶体的180°旋转孪晶和反映孪晶在倒空间的点阵对称上都具有180°旋转对称的特征。这也是本章为什么介绍180°旋转孪晶的原因。至于如何区分这两类孪晶、区分等效孪晶、区分孪晶的具体变态（variant），将在下一章后半部分说明。

### § 8-2 180°旋转孪晶的简易方程

以孪晶要素中的孪晶轴、孪晶面作为代表说明孪晶倒易点阵的几何特征，如图8-3所示，表示了基体倒易矢和对应孪晶倒易矢相对于孪晶几何要素的布置。图中以及本章采用符号如图右所示。图中

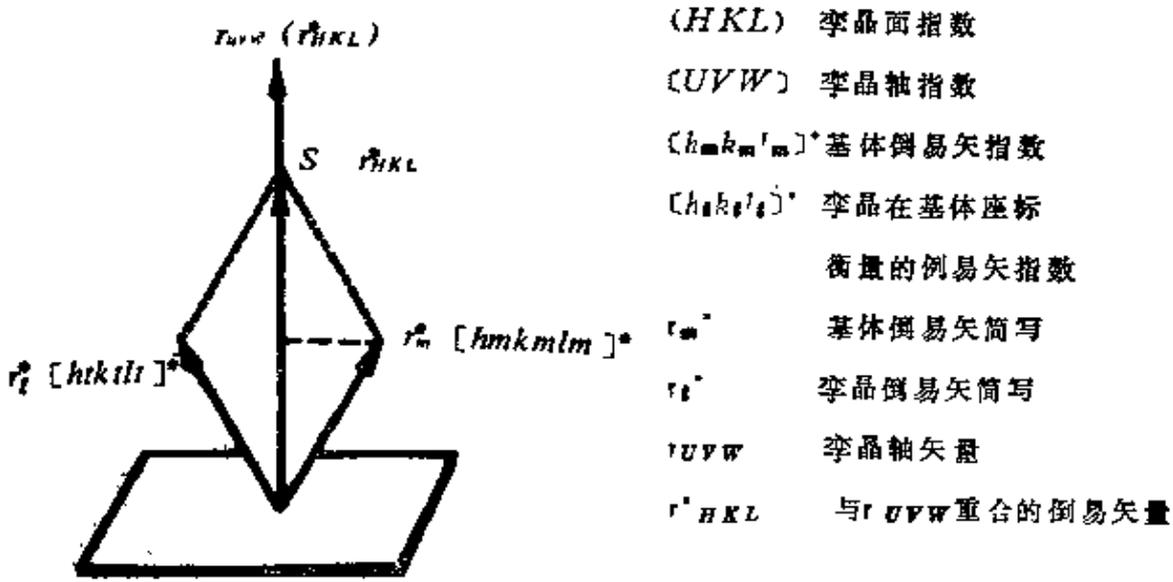


图8-3 基体与孪晶倒易矢的关系

看出，基体倒易矢  $r_m^*$  绕孪晶轴旋转180°与孪晶倒易矢  $r_i^*$  重合；同时  $r_m^*$ 、 $r_i^*$ 、 $r_{UVW}$  三个矢量共面； $r_{UVW}$  与  $r_m^*$  和  $r_{UVW}$  与  $r_i^*$  之间

的夹角相等。则将  $r_m^*$  与  $r_l^*$  两矢量合成，作成图示的平行四边形，其合矢量一定在  $r_{UVW}$  或  $r_{HKL}^*$  方向上，它的长度为后者的  $S$  倍，则合矢量应为  $S \cdot r_{HKL}^*$ 。列出矢量间关系表达式：

$$r_m^* + r_l^* = S \cdot r_{HKL}^* \quad (8-1)$$

展开上式，得：

$$\begin{aligned} & h_m a^* + k_m b^* + l_m c^* \\ & + h_l a^* + k_l b^* + l_l c^* \\ & \hline & SH a^* + SK b^* + SL c^* \end{aligned}$$

三个矢量在  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$  三个轴的投影代数值有如下关系：

$h_m + h_l = SH$ ， $k_m + k_l = SK$ ， $l_m + l_l = SL$ 。并整理有

$$\boxed{\frac{h_m + h_l}{H} = \frac{k_m + k_l}{K} = \frac{l_m + l_l}{L} = S} \quad (8-2)$$

另外基体与孪晶倒易矢  $r_m^*$ 、 $r_l^*$  大小相等，同时它们与晶带轴  $r_{UVW}$  矢量的夹角也相等，故有：

$r_m^* \cdot r_{UVW} = r_l^* \cdot r_{UVW}$ ，将式展开点乘后，得：

$$\boxed{h_m U + k_m V + l_m W = h_l U + k_l V + l_l W} \quad (8-3)$$

按公式(5-12)，孪晶面指数与孪晶轴指数之间存在以下关系：

$$\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} = (M) \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix}; \quad \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} = (M)^{-1} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} \quad (8-4)$$

按公式(8-2)及(8-3)，若已知孪晶面指数（或者孪晶轴指数），根据孪晶指数 ( $h_l$ 、 $k_l$ 、 $l_l$ ) 就可以求出基体的指数 ( $h_m$ 、 $k_m$ 、 $l_m$ )；或者根据基体的指数就可以求出孪晶的指数，采用解联立方程的方法是非常方便的。

例：已知AIN ( $hcp$ ， $a=3.114$ ， $c=4.985$ ， $c/a=1.63$ ) 的孪

晶面为(112)，孪晶衍射谱中基体斑( $\bar{1}10$ )处与它的孪晶衍射斑重合，求该点孪晶指数。

解：(1)先求出晶带轴指数(UVW)。根据式(8-4)，有

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} &= (M)^{-1} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2/a^2 \\ 2/a^2 \\ 2/c^2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

(2)分别列出(8-2)、(8-3)方程，有

$$\left. \begin{aligned} h_i - 1 &= k_i + 1 = \frac{l_i}{2} \\ \frac{2h_i}{a^2} + \frac{2k_i}{a^2} + \frac{2l_i}{c^2} &= 0 \end{aligned} \right\}$$

代入很容易求得孪晶指数 $h_i, k_i, l_i$ ，得：

$$(h_i, k_i, l_i) = (1 \bar{1} 0)$$

当然公式(8-2)、(8-3)也可以用方程解的方式表示。从图8-3很容易看出， $r_i^*$ 、 $r_m^*$ 合成的矢量平行四边形是一个菱形，则 $r_i^*$ 在其对角线投影OP恰好为对角线矢量的一半，即

$\vec{OP} = \frac{S}{2} r_{HKL}^*$ ，则 $\vec{OP}$ 和 $r_m^*$ 分别与 $r_{UVW}$ 的点乘积相等，得出：

$$\frac{S}{2} r_{HKL}^* \cdot r_{UVW} = r_m^* \cdot r_{UVW} \quad (8-5)$$

展开后求得S值与孪晶指数( $h_i, k_i, l_i$ )，

$$\left. \begin{aligned} S &= \frac{2(h_m U + k_m V + l_m W)}{HU + KV + LW} \\ h_i &= HS - h_m \\ k_i &= KS - k_m \\ l_i &= LS - l_m \end{aligned} \right\} \quad (8-6)$$

将上式整理成如下矩阵表达式

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = \left\{ \frac{2}{HU + KV + LW} \begin{bmatrix} HU & HV & HW \\ KU & KV & KW \\ LU & LV & LW \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} \quad (8-7)$$

或者写为规则的形式,

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = \left\{ \frac{2 \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} (UVW)}{(UVW) \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}} - (I) \right\} \begin{bmatrix} h_m \\ k_m \\ l_m \end{bmatrix} \quad (8-8)$$

上式中 $(I)$ 为单元矩阵,由(8-7)、(8-8)的公式可以看出,大括号中的项为孪晶晶面指数转换矩阵,用 $(T)$ 表示有,

$$(T) = \frac{2 \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} (UVW)}{(UVW) \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}} - (I) \quad (8-9)$$

一般为计算方便起见,建议用(8-2)、(8-3)联立方程或直接用(8-6)求解。

### § 8-3 立方孪晶的等效类

人们最熟悉的就是面心立方晶体的 $\langle 111 \rangle$ 孪晶和体心立方晶体的 $\langle 112 \rangle$ 孪晶。从晶体的角度来考查这两类孪晶不会把二者混淆起来，因为它们的孪晶面都是具体的、客观的，或是 $\{112\}$ ，或是 $\{111\}$ 。但是对于孪晶的倒易点阵（包括正空间点阵）来说，由于立方晶体的对称性，它存在着 $\langle 110 \rangle$ 二次旋转对称轴，这样仅仅从孪晶倒易点阵对称的角度来考查，二者就合二而一了，即既相当于有 $\langle 111 \rangle$ 的孪晶对称操作，又相当于有 $\langle 112 \rangle$ 孪晶的对称操作。因为一个孪晶 $\langle 112 \rangle$ 二次旋转轴加上本身垂直的 $\langle 110 \rangle$ 二次旋转轴的操作，按第三章欧拉定理就会衍生第三个二次旋转的 $\langle 111 \rangle$ 轴。如图8-4所示，图中晶面极点A经过 $(121)$ 二次旋转到达B，又按晶体固有的二次旋转轴转至C。在这里又相当于A点经 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 轴二次旋转到达C点，二者是等效的。它们之间的对称操作关系，可具体地写为

$$2_{(\bar{1}21)} \cdot 2_{(\bar{1}01)} = 2_{(\bar{1}\bar{1}1)} \quad (8-10)$$

一般一个具体的 $\langle 111 \rangle$ ，必然存在着三个与它垂直的具体的 $\langle 112 \rangle$ 和与前二者垂直的三个 $\langle 110 \rangle$ 。例如，与 $(111)$ 垂直的有 $(1\bar{2}1)$ 、 $(\bar{2}11)$ 和 $(11\bar{2})$ 以及与二者正交的 $(10\bar{1})$ 、 $(01\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}0)$ 。这种操作相当的孪晶类别称作孪晶的等效类。显然等效类孪晶会得到同样的电子衍射谱花样。反过来说，同一个孪晶的电子衍射谱可以用等效类孪晶中多种具体孪晶方案或变态 (variant) 来解释。体心立方和面心立方孪晶的等效类可以分为四种，为了简单起见，可用其中的具体的 $\langle 111 \rangle$ 作为各类代表。

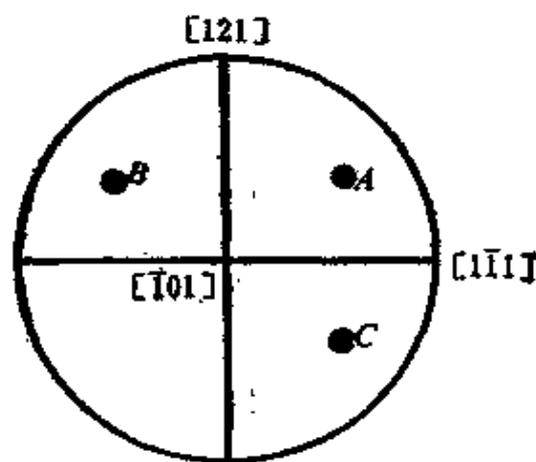


图 8-4 立方晶体的等效孪晶

表 8-1 立方孪晶等效类及孪晶转换矩阵

第 I 等效类			
[111]	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & 2 & 2 \\ 2 & -1 & 2 \\ 2 & 2 & -1 \end{bmatrix}$	$[\overline{1}1\overline{2}]$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -2 & 1 & -2 \\ 1 & -2 & -2 \\ -2 & -2 & 1 \end{bmatrix}$
		$[\overline{1}\overline{2}1]$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -2 & -2 & 1 \\ -2 & 1 & -2 \\ 1 & -2 & -2 \end{bmatrix}$
		$[\overline{2}11]$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & -2 & -2 \\ -2 & -2 & 1 \\ -2 & 1 & -2 \end{bmatrix}$
第 I 等效类			
[111]	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & -2 & -2 \\ -2 & -1 & 2 \\ -2 & 2 & -1 \end{bmatrix}$	$(211)$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 \\ 2 & -2 & 1 \\ 2 & 1 & -2 \end{bmatrix}$
		$(1\overline{1}2)$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -2 & -1 & 2 \\ -1 & -2 & -2 \\ 2 & -2 & 1 \end{bmatrix}$
		$(12\overline{1})$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -2 & 2 & -1 \\ 2 & 1 & -2 \\ -1 & -2 & -2 \end{bmatrix}$
第 II 等效类			
[111]	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -1 & -2 & 2 \\ -2 & -1 & -2 \\ 2 & -2 & -1 \end{bmatrix}$	$(\overline{1}12)$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -2 & -1 & -2 \\ -1 & -2 & 2 \\ -2 & 2 & 1 \end{bmatrix}$
		$(121)$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} -2 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 2 \\ 1 & 2 & -2 \end{bmatrix}$
		$(21\overline{1})$	$\frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & 2 & -2 \\ 2 & -2 & -1 \\ -2 & -1 & -2 \end{bmatrix}$

续表

第 IV 等效类			
$[11\bar{1}]$	$\frac{1}{8} \begin{bmatrix} -1 & 2 & -2 \\ 2 & -1 & -2 \\ -2 & -2 & -1 \end{bmatrix}$	$[112]$	$\frac{1}{8} \begin{bmatrix} -2 & 1 & 2 \\ 1 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & 1 \end{bmatrix}$
		$[\bar{1}21]$	$\frac{1}{8} \begin{bmatrix} -2 & -2 & -1 \\ -2 & 1 & 2 \\ -1 & 2 & -2 \end{bmatrix}$
		$[2\bar{1}1]$	$\frac{1}{8} \begin{bmatrix} 1 & -2 & 2 \\ -2 & -2 & -1 \\ 2 & -1 & -2 \end{bmatrix}$

各种等效类孪晶及其孪晶转换矩阵列入表8-1。其中转换矩阵是根据公式(8-7)导出的，在体心立方 $\langle 112 \rangle$ 孪晶条件下，孪晶转换矩阵可表示如下式：

$$T_{\langle 112 \rangle} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} H^2 - 3 & HK & HL \\ HK & K^2 - 3 & KL \\ HL & KL & L^2 - 3 \end{bmatrix} \quad (8-11)$$

面心立方 $\langle 111 \rangle$ 孪晶条件下，孪晶转换矩阵可表示如下式：

$$T_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \bar{1} & 2HK & 2HL \\ 2HK & \bar{1} & 2KL \\ 2HL & 2KL & \bar{1} \end{bmatrix} \quad (8-12)$$

一个立方孪晶衍射谱，按表8-1公式标定，一般都有四种方案。例如图8-5上部的体心立方孪晶衍射谱，基体斑点已经标定，属于 $[1\bar{1}0]$ 晶带轴。其中影线网格的斑点是孪晶斑点，根据孪晶斑点的位置按表8-1公式计算，可以用第 I 等效类四种方案标定，标定结果如图8-5下。显然其中的(a)的标定是不对的，在实际衍射谱标定中也不这样标定，那是因为人们事先知道体心立方孪晶是 $\langle 112 \rangle$ 孪晶，而不是 $\langle 111 \rangle$ 孪晶。如果事先对孪晶的参数一无所知，则需要通过下一章介绍的迹线分析，对孪晶面的指数作具体的测定。对于选择其余三种方案，也存在两种情况。如果只要求确定：“是不是 $\langle 112 \rangle$ 孪

晶”，则任选其中一种就可以了；如果要求确定具体的方案，则要借助迹线分析来确定。

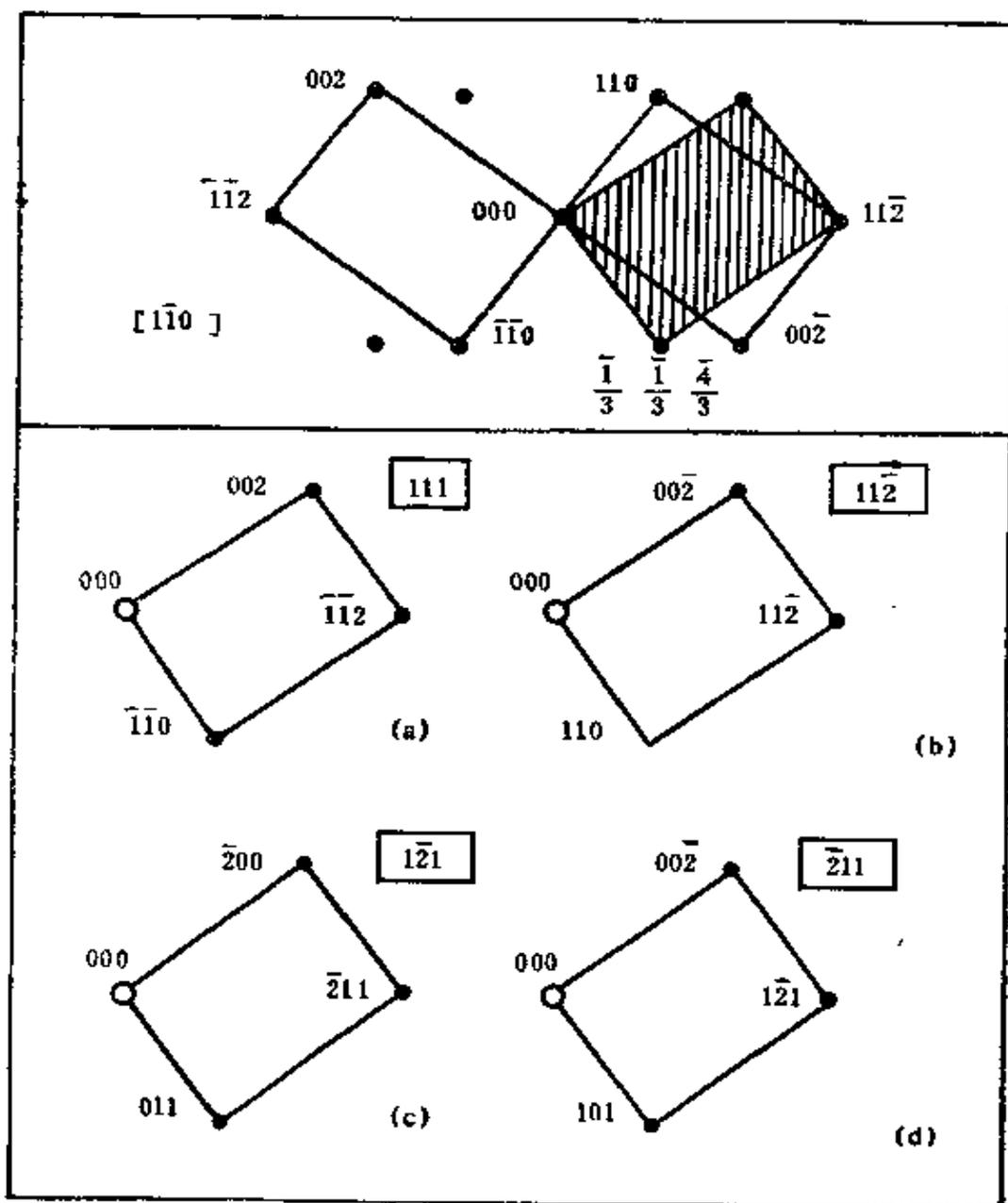


图 8-5 体心立方孪晶的标定方案可能性

## § 8-4 立方孪晶的复合倒易点阵

将基体的倒易点阵和孪晶的倒易点阵组合得到复合的倒易点阵。孪晶复合倒易点阵能形象地说明孪晶衍射谱的花样特点。以体心立方晶体为例，bcc倒易点阵为fcc点阵，见图8-6。这个fcc点阵沿图示黑箭头表示的(111)方向各层阵点位置变化顺序为A、B、C、A、B、C……。图中上部分画出A、B、C在(111)方向投影的位置。图右写出基体各层顺序标志为A B C A B C……。再以A层的 $(\bar{1} \bar{1} 2)$ 为轴旋转180°，则顺序又变成A C B A C B……。倒易点阵的排列。将二者合成，合成后转轴所在层A+A为阵点重合层，往上第一层为C+B，第二层为B+C；第三层重新为A+A的阵点重合层，这样很容易构成一个体心立方复合倒易点阵单胞，见图8-7。单胞的上、下底为重合阵点围成的六角形，高为(111)方向三倍的倒易层间距。明显看出是一个六角结构的单胞，它的高度方向为(111)，它的下底分布着与(111)垂直的三个 $\langle 112 \rangle$ 方向，即 $(\bar{2} 1 1)$ ， $(1 \bar{2} 1)$ ，

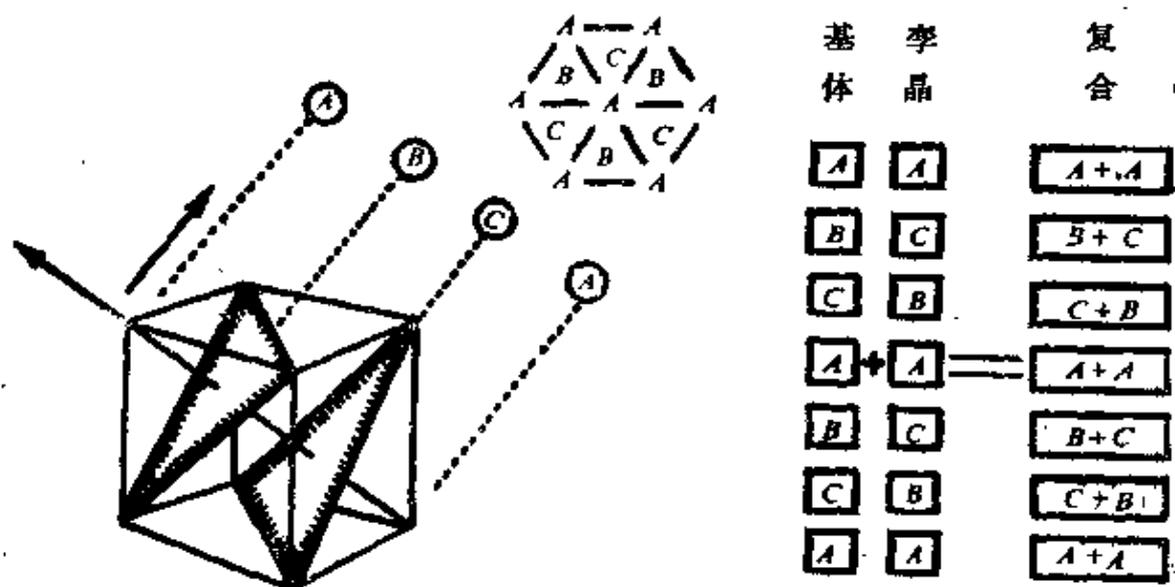


图 8-6 体心立方倒易点阵及其孪晶倒易点阵的复合

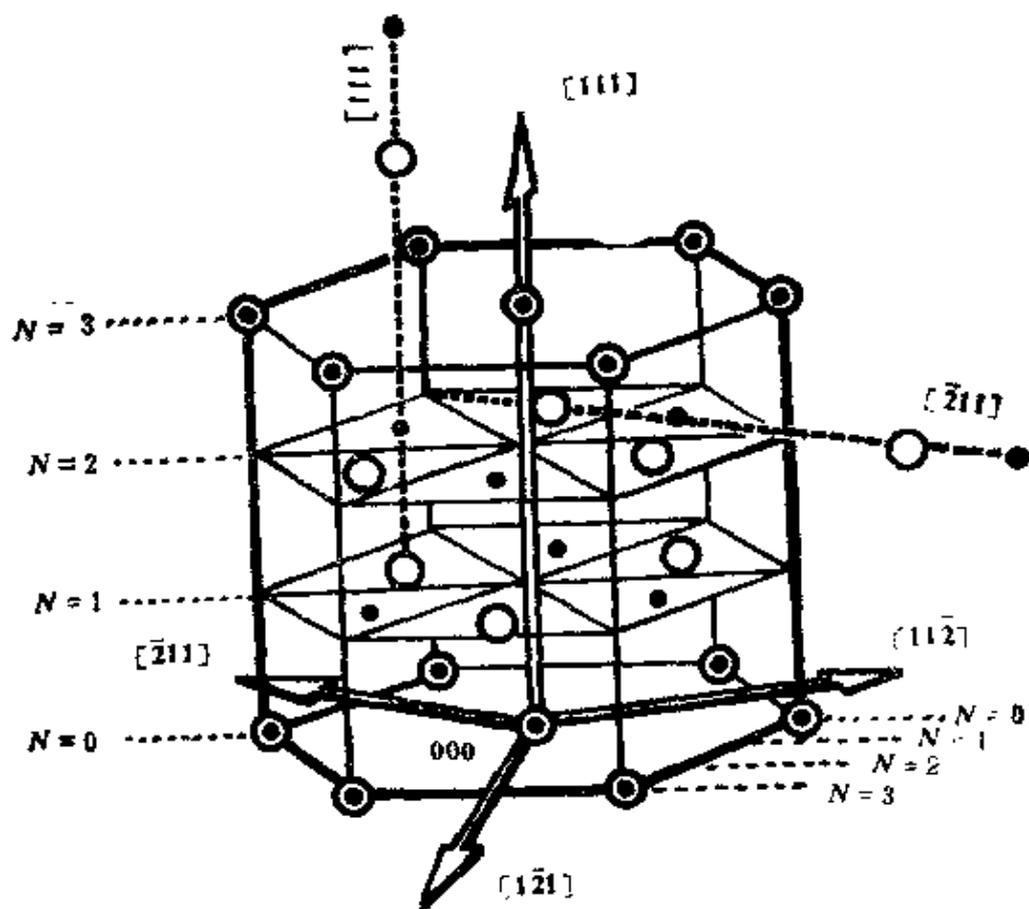


图 8-7 体心立方复合倒易点阵单胞

$(1\ 1\ \bar{2})$ ，这四个方向实质是一组等效孪晶轴。从这个模型中可以得到许多有意思的结论：

(1) 分别由四个等效孪晶轴二次旋转，都能得到同一个孪晶复合倒易点阵。因此同一个孪晶衍射谱有四种标定的方案。

(2) 将等效类 $H, K, L$ 各个孪晶轴作为晶带轴则 $N=3n$  ( $n$ 为包括零的整数)为基体的孪晶的重复阵点层。从图8-7可以看出，以 $(111)$ 轴为例，其垂直的倒易阵点层 $N=\dots\bar{6}, \bar{3}, 0, 3, 6\dots\dots 3n$ 为重复倒易阵点层；另外如图示的 $(1\ \bar{2}\ 1)$ 也是如此， $(\bar{2}\ 1\ 1)$ 与 $(1\ 1\ \bar{2})$ 类推。重复阵点在衍射谱中相当于基体与孪晶重合的亮衍射斑，因此亮衍射斑的指数 $h\ k\ l$ 与等效孪晶轴 $H, K, L$ 指数之间有一定关系。按广义晶带定律，导出亮斑条件：

$$hH_i + kK_i + lL_i = 3n \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (8-11)$$

(3) 对于其它未重复的倒易阵点来说, 孪晶阵点分布在等效孪晶轴方向的基体阵点间距的 $1/3$ 处。这些方向上基体阵点、孪晶阵点、空位三者等距顺序分布、周期循环。例如图8-7中点线引出的 $(111)$ 和 $(\bar{2}11)$ 以及其它等效孪晶轴的方向上, 圆圈表示的基体阵点和黑点表示的孪晶阵点以及等距离的空位点是按顺序排列的。因此孪晶衍射斑点, 分布在等效孪晶轴方向的基体斑点之间的 $1/3$ 处。

(4) 孪晶复合倒易点阵单胞有七个二次旋转对称轴, 即等效孪晶轴 $\langle 111 \rangle$ 和单胞底面三个 $\langle 112 \rangle$ 和三个 $\langle 110 \rangle$ 轴。包含这些倒易矢的衍射谱具有对称的衍射花样。

面心立方孪晶复合倒易点阵也是六角结构的单胞, 其 $c$ 轴也是 $\langle 111 \rangle$ 方向, 同样也具有上述类似的性质, 此处不再重复。

### § 8-5 孪晶电子衍射谱的标定步骤

这里用两个衍射花样几乎一样的fcc和bcc的孪晶衍射谱说明一般分析孪晶电子衍射谱的过程以及二者分析中的特点。孪晶电子衍射谱的标定步骤如下:

(1) 标定基体衍射谱。对于复杂的衍射谱, 应当尽量把所有斑点都按不同网格归类。对于孪晶来说, 经常存在着两套平行四边形网格斑点, 因为基体和孪晶之间是互为孪晶的, 可任选其中一套斑点作为基体。当然另外一套就属于孪晶了。图8-8是 $M_{23}C_6$ 孪晶电

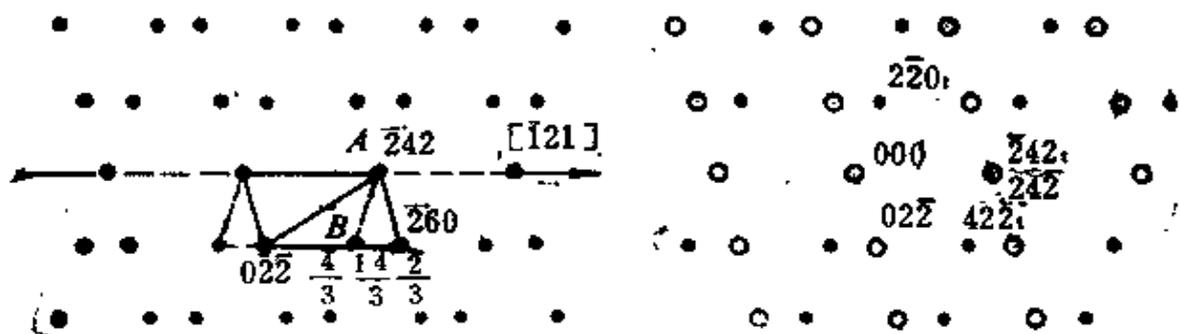


图 8-8  $M_{23}C_6$ 孪晶电子衍射谱及标定

子衍射谱，本来谱中还可能由其它附加斑点，为了简化说明暂时略去。首先标定实线网格的基体斑点指数 $(h, k, l)_m$ 及晶带轴 $(311)_m$ ，图中虚线网格结点上的斑点是孪晶斑点。

(2) 确定孪晶参数，即孪晶轴或孪晶面；孪生方向或孪生法面指数范围。具体确定的参数类别，应视这四者哪个是孪晶的对称素而定。一般通过查阅文献或用计算机计算或在特定情况下，先预测孪晶参数的指数族。对于立方晶系孪晶参数是已知的，而且存在对称中心，所以无须区分是反映孪晶还是旋转孪晶，孪晶轴指数和孪晶面指数也是相同的。本题涉及的 $M_{23}C_6$ 晶体是fcc，它的孪晶面指数是 $\{111\}$ ，孪晶轴指数也是 $\langle 111 \rangle$ 。对立方孪晶的倒易点阵，其重复阵点存在下列关系：

$$hH_i + kK_i + lL_i = 3n$$

按这个公式，如果找到谱中有基体与孪晶重合的亮斑点，则确定具体孪晶指数的工作会大大简化。如图8-8，左谱中的亮斑点 $\overline{2}42$ 是孪晶与基体二者重合斑点，或者说是两套网格的一个交点。在 $\langle 111 \rangle$ 中具体的指数有四组，即 $(111)$ ， $(\overline{1}11)$ ， $(1\overline{1}1)$ ， $(11\overline{1})$ ，按上式与重合斑指数对应乘积的和顺次为4、8、 $\overline{4}$ 、0，最后符合等于 $3n$ 的条件，则只能是 $(11\overline{1})$ 孪晶。

假如在拍摄衍射谱时，也同时拍下孪晶面与薄膜面的交线，即一般所谓迹线的位置。按磁旋角修正也画在衍射谱上，衡量结果它在 $\overline{2}42$ 方向，这个方向既然是膜面和孪晶面相交线，则也可按这种方法确定具体的孪晶指数，下面用这方法尝试一下看结果与前者有何不同。立方晶系时倒易面指数与平行膜面（晶面）指数相同均为 $(311)_m$ 或 $(3\overline{1}1)_m$ 。将各种 $\{111\}$ 面与 $(311)$ 配合求交线（即求晶带轴），结果为

孪晶面指数	111	$\overline{1}11$	1 $\overline{1}1$	11 $\overline{1}$
迹线指数	0 $\overline{1}1$	0 $\overline{1}1$	2 $\overline{2}4$	$\overline{2}42$

用这种方法得到结果，符合 $(\overline{2}42)$ 迹线的也是 $(11\overline{1})$ 孪晶，与前一个方法相同，所以对于面心立方孪晶来说只用重合的亮斑指数就可以简单迅速地确定出孪晶具体指数来。

(3) 根据孪晶斑点在基体中坐标的位置 $(hkl)_m$ ，求出产生孪晶的基体指数 $(hkl)_i$ 。对于存在多种可能孪晶指数的情况下，需要一一验证，看得到的 $(hkl)_i$ 是否是整指数。本题情况只有一种可能，可以借助于查表或公式（表8-1）简单计算得出结果：

$$A \text{ 点, } (hkl)_m = (\overline{2}42), \text{ 孪晶指数 } (hkl)_i = (2\overline{4}\overline{2})_i$$

$$B \text{ 点, } (hkl)_m = \left(\frac{4}{3}, \frac{14}{3}, \frac{2}{3}\right), \text{ 孪晶指数 } (hkl)_i = (4\overline{2}\overline{2})_i$$

其中B点的 $(hkl)_m$ ，需要根据它的左右基体斑点指数 $(02\overline{2})$ 和 $(\overline{2}60)$ 和它本身位置远近的比例来确定。从图中可以看出，这三个斑点共处于等效孪晶轴的方向上，本身又不是重合斑点，故它位于基体斑点间距的1/3处。

(4) 标定其它孪晶斑指数。已知A、B点指数后，其它指数即可陆续推出，并标定。

在标定孪晶衍射谱时，特别注意不要被附加的斑点干扰。对于立方孪晶的 $\langle 110 \rangle_m$ 和 $\langle 110 \rangle_i$ 衍射谱以及 $\langle 113 \rangle_m$ 和 $\langle 113 \rangle_i$ 复合衍射谱容易被规律的表现网格所迷惑而得出错误的结论，如下例：

已知图8-9衍射谱， $L\lambda=22$ ，图中小网格两边的矢量 $r_1=6.25$ ， $r_2=10.83$ ，夹角 $\widehat{r_1 r_2}=73^\circ$ ，试标定该衍射谱。标定步骤如下

(1) 标定基体阵射谱。如果按小网格标定，根据边长比 $r_2/r_1=1.732$ ，夹角 $\widehat{r_2 r_1}=73^\circ$ ，符合于bcc和fcc(311)的图形。按分别算得的晶格常数值bcc.  $a=4.98$ ；fcc.  $a=9.96$ ，后者刚好符合于表6-1(二)，78的 $\text{FeCr}_2\text{S}_4(311)$ 。但是从电镜照片中看不出任何存在析出物或夹杂物的迹象。只有明显的孪晶条纹，于是重新审核衍射谱的标定。从中等亮度的点的分布来看，可以联结成两套平行四边形网格，见图8-9右图。取实线联结的一套作为基体网格，则另

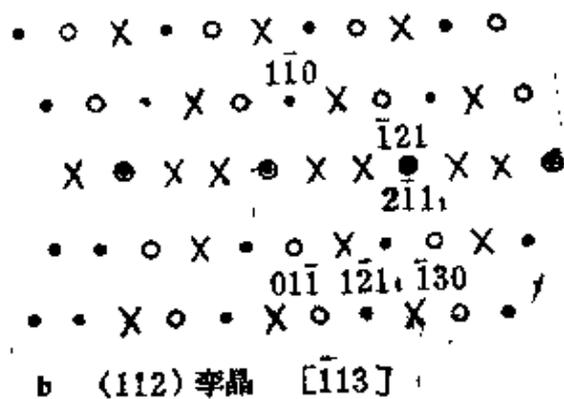
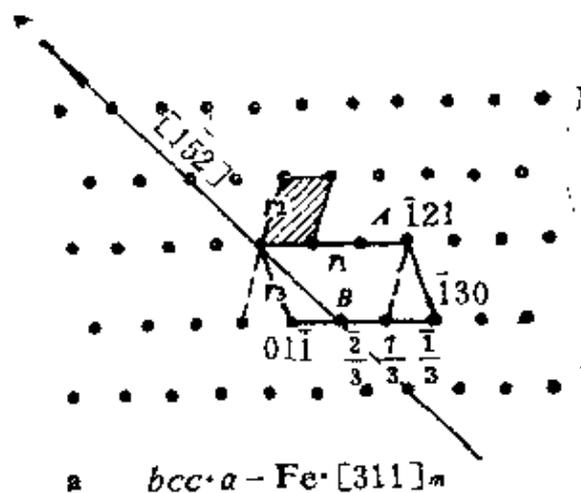


图 8-9  $\alpha$ -Fe孪晶电子衍射谱及标定

一套可能是孪晶，是否真有孪晶关系还有待于计算验证。标定时若根据 $r$ 矢量比1.732及其夹角 $73^\circ$ 的图形特征，可算得的晶格常数 $a=2.866$ ，这说明是 $\alpha$ -Fe的 $(311)$ 衍射谱。

(2)同样可以根据立方孪晶的特点，按亮斑指数特征判断孪晶轴的等效类。其中选一个亮的重合斑点，它也是两种网格的交点，如 $(\bar{1}21)$ 则有

$$-H_i + 2K_i + L_i = 3n$$

显然 $H_i, K_i, L_i$ 是 $(11\bar{1})$ 等效类，或者说是 $(112), (\bar{1}12), (2\bar{1}1)$ 三个中的一个。至于是其中的哪一个？只能根据迹线的指数来确定，将迹线方向修正后画到衍射谱上，测出它的方向是 $(1\bar{5}2)$ 。

仿照前例题，再由孪晶面和倒易面的交线求得计算的迹线指数如表

可能孪晶面指数	1 1 2	$\bar{1}$ 1 2	2 $\bar{1}$ 1
迹线指数	$\bar{1}$ 5 2	$\bar{1}$ 7 4	$\bar{2}$ 1 5

由以上可知，具体孪晶面指数为(1 1 2)。从上述例子看出，确定bcc孪晶的具体孪晶参数，必须借助于迹线指数。对于fcc孪晶，不借助迹线方向，也能独立地确定孪晶面指数。

(3) 根据孪晶斑点在基体坐标中的指数 $(hkl)_m$ 算出相应的孪晶斑指数：

$$A点: (hkl)_m = \bar{1} 2 1, \quad (hkl)_t = (2 \bar{1} 1)_t$$

$$B点: (hkl)_m = \frac{2}{3}, \frac{7}{3}, \frac{1}{3}, \quad (hkl)_t = (1 \bar{2} 1)_t$$

(4) 标定其它孪晶斑点，见图8-9右。

下面专门介绍一下这些附加斑点的分布特点和产生的原因。

## § 8-6 二次衍射的附加斑点

当电子束穿行晶体的过程中，产生较强的衍射束，它又可以作为入射束，在晶体中产生再次衍射，称为二次衍射。二次衍射形成的新的附加斑点称作二次衍射斑。二次衍射很强时，还可以再行衍射，发生所谓多次衍射。如图8-10右示意画出二次衍射产生的过程及路径。入射束经 $(h_1 k_1 l_1)$ 平面产生一次衍射束“1”，它前进又入射平面 $h_2 k_2 l_2$ ，符合布拉格条件产生了二次衍射“2”。图左说明当倒易矢 $G^*_{h_1 k_1 l_1}$ 与反射球相交时产生一次衍射，二次衍射时，相当于上述衍射束为新的入射束，此时的布拉格衍射条件已与前有所不同，可以以衍射斑D为中心复制中心入射时的衍射花样，原来不

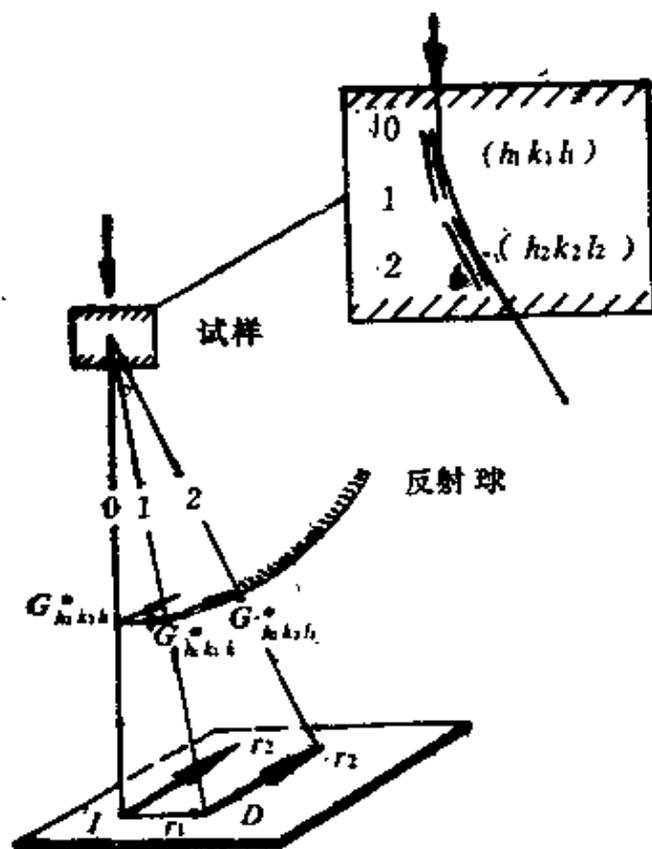


图 8-10 二次衍射的产生

符合布拉格条件的 $G_{h_2 k_2 l_2}^*$ 也可以在 $D$ 处复制出来。这相当于将入射斑为起点的 $r_2$ 平移到衍射斑起点。一般看来二次衍射发生在以下三种场合：

- (1) 两相晶体之间，例如基体和析出物之间，或基底和沉积层之间等；
- (2) 同结构的不同方位晶体之间，例如孪晶，晶界附近等；
- (3) 同一晶体的内部。

常见的二次衍射花样大体上有以下四种类型，参考图 8-11，a、b、c、d。

(1) 在衍射斑位置，移植原透射斑附近的花样。当电子束先后穿过单晶和多晶的复合层时，若衍射束很强，到多晶层后分别产生二次衍射，形成了多晶环在衍射斑位置周围再现的花样；

图谱特征	一次衍射	二次衍射
衍射位置 移植花样		
差矢平移 生成卫星 斑点		
左右错动 形成规则 网格		
绕道衍射 填补消光 斑点		

图8-11 二次衍射常见的类型

(2) 差矢平移形成卫星斑点。图8-11b两相共存，衍射谱都是正方形网格分布，但是大小不一。按上述 $\overrightarrow{OP}$ 矢量可以平移到 $\overrightarrow{AQ}$ ，相当于差矢 $\overrightarrow{RP}$ 平移到 $\overrightarrow{SQ}$ ，如此推断，也可以把衍射谱中各类差矢作为根据进行平移，一般平移端点必须是电子束先行穿过晶体的衍射斑。图中小方网格的晶体在上，大方网格处于下层或下部。则以小方网格的衍射斑为端点，平移1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8八种差矢就形

成了方形分布的卫星斑点，用这种方法分析二次衍射谱是很方便的，从下述情况也可以看出这一点。

(3) 左右错动形成规则网格分布的斑点。图8-11c是 $\alpha$ -Fe(bcc)  $[110]$ 晶带的 $(11\bar{2})$ 孪晶衍射谱，由图看出，存在平行反向的两种差矢 $\overrightarrow{PQ}$ 和 $\overrightarrow{RS}$ ，这样产生二次衍射时相当于整个网格左右错动，而形成了规则的统一的网格分布的斑点（图右）。

(4) 绕道衍射填充消光斑点，改变斑点强度的整体布局。图示hcp $(0\bar{1}0)$ 衍射谱，A处为 $(001)$ 斑，按单晶结构消光判断，不应该有衍射斑点，但是由于一次衍射产生了B斑点，二次衍射产生了A斑点。这样绕道衍射，填补了消光斑点A。对应有以下关系：

$$r_3 = r_1 + r_2$$

$$G_{h_3 k_3 l_3} = G_{h_1 k_1 l_1} + G_{h_2 k_2 l_2} \quad (8-12)$$

需要指出，对点阵消光的倒易点阵，它在空间是具有平移特征的骨架。显然这些对应的消光斑点不能通过二次衍射来弥补；至于螺旋轴消光的斑点，则由于二次衍射的作用，几乎全部都被填补了；对于滑移面消光斑点，较为复杂，是否能予填补视具体的情况而定。二次衍射和多次衍射，扰乱了电子衍射谱一次衍射强度分布的特征，这样也给电子衍射的强度计算带来了一定困难。

## § 8-7 解算孪晶衍射谱的 电子计算机程序

在孪晶各种参数完全未知情况下，宜于用计算机来解算衍射谱，以迅速得到孪晶轴、孪晶面和孪晶衍射斑的指数。计算机程序的思路用图8-12的框图来表示。基本的要点如下：

(1) 要求输入晶体的晶系类别和孪晶斑点在基体坐标中衡量的指数 $(hkl)_*$ ，如需复核和具体测定 $(HKL)$ 、 $(UVW)$ ，还可输入基体

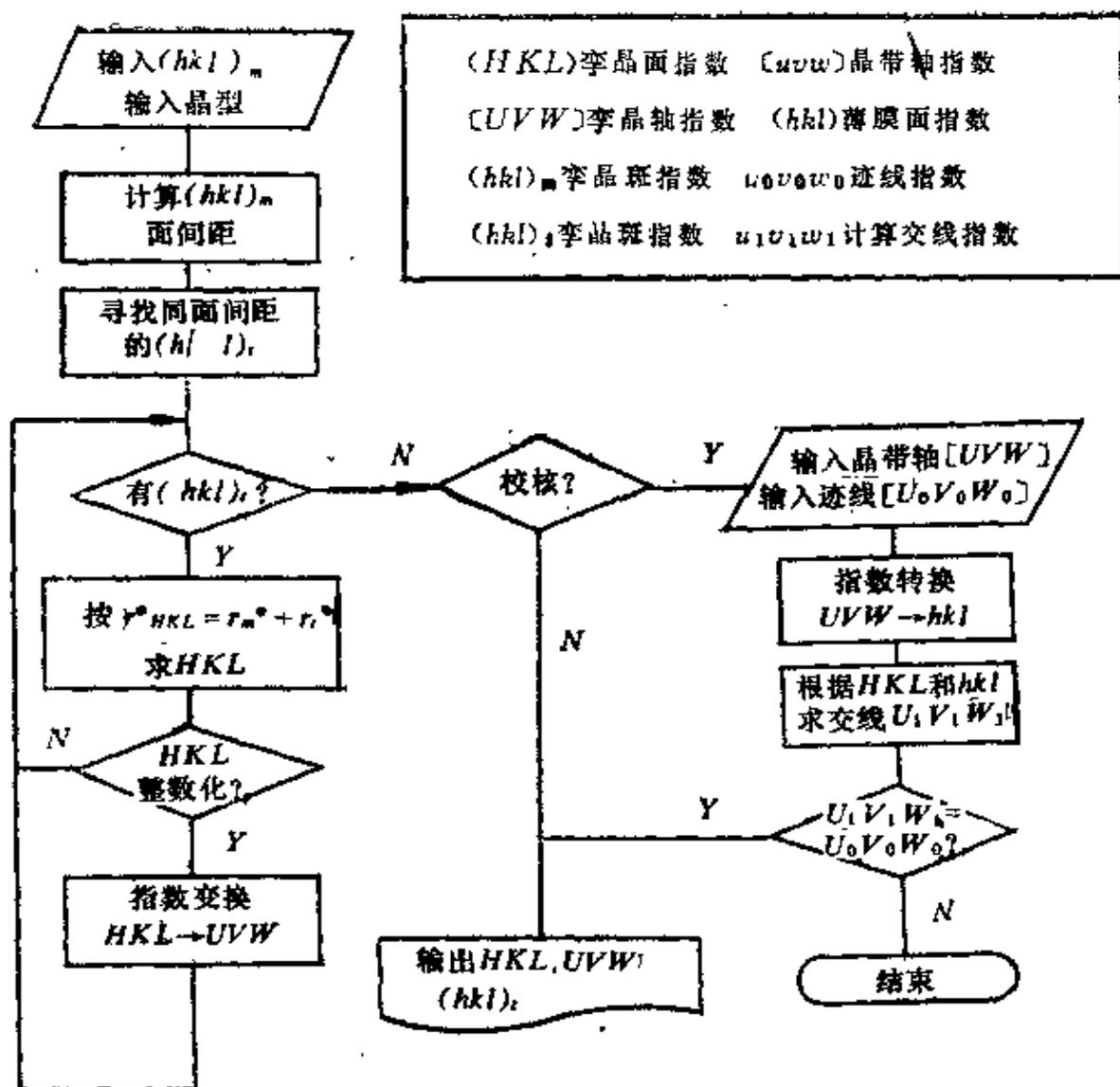


图8-12 解算孪晶衍射谱的程序思路

衍射谱的晶带轴 $(uvw)$ 和孪晶迹线方向 $(u_0v_0w_0)$ 。因此，要事先标定基体衍射谱，并测出孪晶斑点在基体坐标中衡量的指数 $(hkl)_m$ 。

(2)基体的倒易矢量 $r^*(hkl)_m$ 与对应孪晶的倒易矢量 $r^*(hkl)_i$ 的长度值相等，即 $(hkl)_m$ 与 $(hkl)_i$ 二者面间距相等。则可以按已知 $(hkl)_m$ 的指数和晶系的类别求出它的面间距。再根据这个面间距的大小寻找对应的整指数的 $(hkl)_i$ 。计算机不断馈给各种 $h$ 、 $k$ 、 $l$ 值，并同时把各面间距与已知面间距作比较，求出多组 $(hkl)_i$ 可能值。

(3)孪晶面 $(HKL)$ 对应的倒易矢量 $r^*_{HKL}$ 一定在 $(hkl)_m$ 与

$(hkl)_i$ 的合成矢量方向上,按公式8-1

$$r^*_{(hkl)_m} + r^*_{(hkl)_i} = S r^*_{HKL}$$

或  $h_m + h_i = SH; k_m + k_i = SK; l_m + l_i = SL$

这样可以求得 $SH$ 、 $SK$ 、 $SL$ ,如前所述 $S$ 是一常数,但 $SH$ 、 $SK$ 、 $SL$ 未必是整数。这里需要说明,如果 $r^*_{(hkl)_m}$ 与 $r^*_{(hkl)_i}$ 的合矢量是孪晶转轴,那么二者差矢量也可作为转轴。故同时将合矢量与差矢量同时算出。

(4)对于 $180^\circ$ 旋转孪晶,一般孪晶指数 $H$ 、 $K$ 、 $L$ 是整数,那么 $SH$ 、 $SK$ 、 $SL$ 应能被化简。如果不能化成整数,则否定了这一组,继续验算下一组。

(5)如果确定未知孪晶关系,文献尚无报导,则应输入不同孪晶谱的数据,反复验证。如要求确定具体孪晶指数,需要输入孪晶面的迹线指数 $(u_0 v_0 w_0)$ ,通过复核选定唯一结果。当然,对于报导过的和熟知的孪晶谱的标定,确定无疑选择一个结果,不必复核。

### 参 考 文 献

- [1] Andrews K. M., Johnson W., *Brit. J. Appl. Phys.*, 6, 92, (1955).
- [2] Johari O., Thomas G., *Trans. AIME*, 230, 597, (1964).
- [3] Crocker A. G., *Trans. AIME*, 233, 17, (1965).
- [4] Bullough R., Wayman C. M., *Trans. AIME*, 236, 1704, (1966).
- [5] Calbick C. J., Marcus R. B., *Acta Cryst.*, 23, 12(1967).
- [6] Wilhelm F., *J. Appl. Cryst.*, 4, 521, (1971).
- [7] Mahajan S., *Metallography*, 4, 43, (1971).
- [8] 刘文西, 金属学报, 14, 397, (1978).
- [9] 陈乾锡, 金属学报, 14, 430, (1978).
- [10] 黄孝瑛, 钢铁研究总院学报, 8, 69, (1984).

## 第九章 位向关系的测定和迹线分析

### § 9-1 引言

晶体间的位向关系和晶体生长的惯析面是反映晶体相变和相间界面几何特征的最重要的信息。借此可以进一步推测相变过程原子转移的细节和界面原子重位和错配的状况。例如在固体材料的马氏体相变研究中，有贝茵关系，就有贝茵机制；有K-S关系，就有K-S机制；有西山关系，就有西山机制；有G-T关系，就有G-T机制。各有一套解释关系的说明，这在相变理论上是很有意义的。另外，例如高温结构陶瓷 $M_0$ -PSZ的四方相向马氏体相的转变，不同的相变机制就会形成不同类型的惯析面。四方相纵向独立长大诱发的马氏体，惯析面为(001)；四方相正交顶撞时，形成马氏体的惯析面为(100)；而由于受载后，应力诱发的马氏体，惯析面具有上述二者并存的特征。以上特点，在改进工艺、提高材料使用性能方面有重要参考价值。迹线分析是测定惯析面指数的方法，同时它也是测定其它特征晶体平面，诸如孪晶面，晶界平面，层错平面，滑移面等一种通用的方法。采用电子衍射测定及结合各类图象观察，比用X线测定简单、直观、方便得多，特别是测定微区和微相的位向关系，更是透射电子显微镜的擅长，因此受到重视。

一般晶体位向关系的表示方法有三种，即平行关系表达；极图表达；矩阵表达。

平行关系表达，主要写出平行晶面或平行晶向之间的关系式。例如，面心立方晶体和体心立方晶体间的K-S关系，写为：

$$(111)_{fcc} // (110)_{bcc},$$

$$(\bar{1}\bar{1}0)_{fcc} // (\bar{1}\bar{1}1)_{bcc}.$$

也有的写出三组平行的晶面间的表达式；也可以写成三组平行晶向间的表达式。但是，按第一类，写成一组平行晶面及一组该平面上平行晶向间的表达式的居多。这种方法特点是简单明瞭，代表性强，但是不能说明其它晶面指数和晶向指数之间的关系。

极图的表达的要点，是把空间的各指数平面和方向，规则地在平面上表达出来。特点是直观形象，一目了然、空间感强；还可以同时画出特定平面，如惯析面及特定方向，如择优取向；并可以测定面间夹角，晶向夹角。不足之处是画图困难。指数最多取到5，一般极图取到3，高指数的平面，对应性差。同时角度测量精度受许多因素影响，精度不高。

晶体间位向关系的矩阵表达方法，适用于理论推导；两种晶体间晶向、晶面对应性好，准确度高，并且宜于用计算机计算。

在实际使用这三种表达方法时，一般是同时并用、互相转换。本章将在介绍各种方法的同时，说明这些方法的关系和转换的原理及方法。

## § 9-2 极射赤面投影

极图是极射赤面投影图的简称。根据实际使用的要求，将三维空间的晶面、晶向按一定规则投影到二维平面，并表示出来，得到极图。它可以概括为以下几个特点（参考图9-1）：

(1)极射赤面投影是两次投影，先将平面法线通过球心投影到球面 $P$ ，称作球面投影极点。若将这个参考球 $S$ 点比喻作地球的南极，再由 $S$ 将极点投影赤道平面的平行平面上。投影点 $P_1$ 就是该平面的极射赤面投影。因为最初使用时，多是投影到赤道平面上，故称赤面。实际上，投影到赤面的平行平面上，投影屏幕平面上各极点组成的几何图形只是等比例的变化。晶向也可以通过参考球心

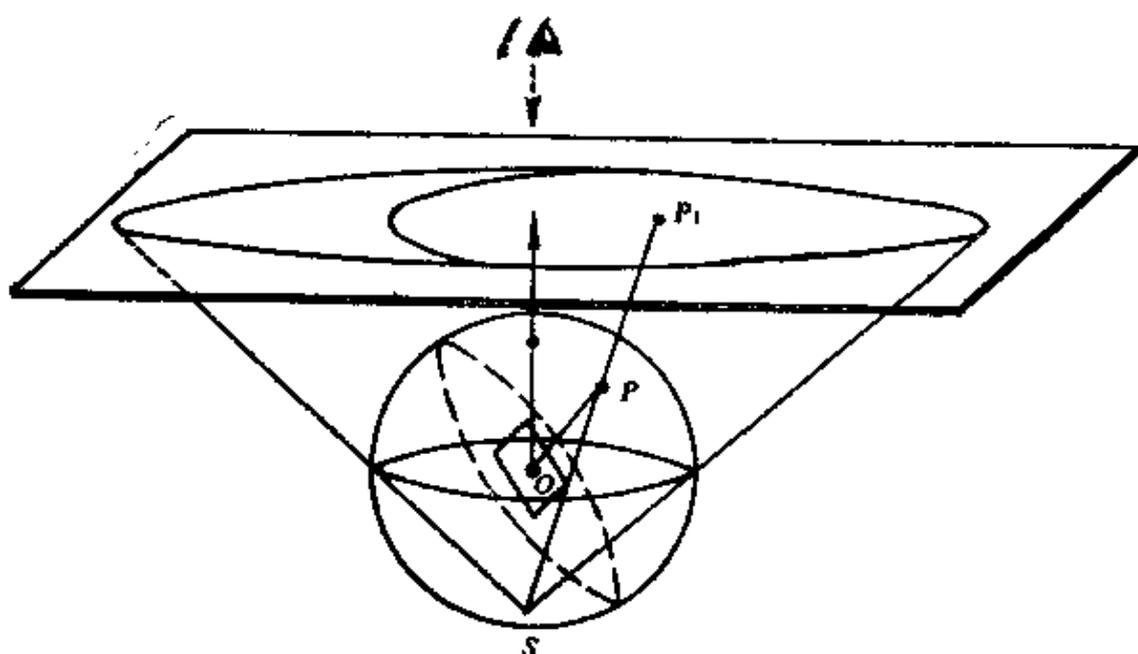


图 9-1 极射赤面投影

球面投影，再经极射赤面投影得到对应的投影点。

(2)极射赤面投影规定只画出射影极对面半球的极点投影。因此，投影的最大范围为赤道的投影圆或称基圆，所有投影点都在基圆以内。投影图的观察逆着中心射线的方向，即在投影面背后观察。在图中为由上往下看北半球的投影。这个规则，可以通俗的归结为“对极射半球，幕后看投影”。这样如图9-1，对南半球的极点则由北极射影，并将投影的屏幕平行于赤道，等距离地放在球下，再由下往上看南半球的投影。

(3)在极图上可以直接测量出三维空间中，两个平面间的夹角；两个晶向间的夹角；晶向与晶面之间的夹角。设想在图9-2左示出的参考球上，衡量两个平面极点 $C$ 、 $D$ 所代表的平面夹角时，势必连接球径 $OC$ 、 $OD$ 。它的角度，应在通过球心 $O$ 和 $C$ 、 $D$ 的大圆平面上来测量。角 $COD$ 的大小值与所对大圆圆弧长成正比。则可以由赤道算起，按角度等分圆弧。这样，等角度的极点球矢就形成了以 $NS$ 为轴的圆锥。它们与参考球相交，形成了纬度线或称纬线。纬线本身也是圆，但是除了赤道线以外，其余圆围成的平面都

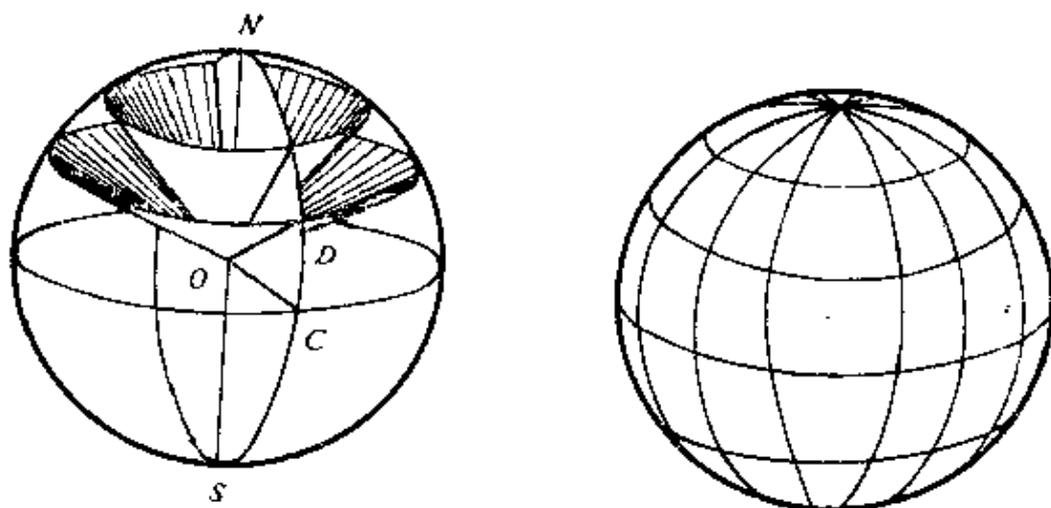


图 9-2 参考球上的经纬线

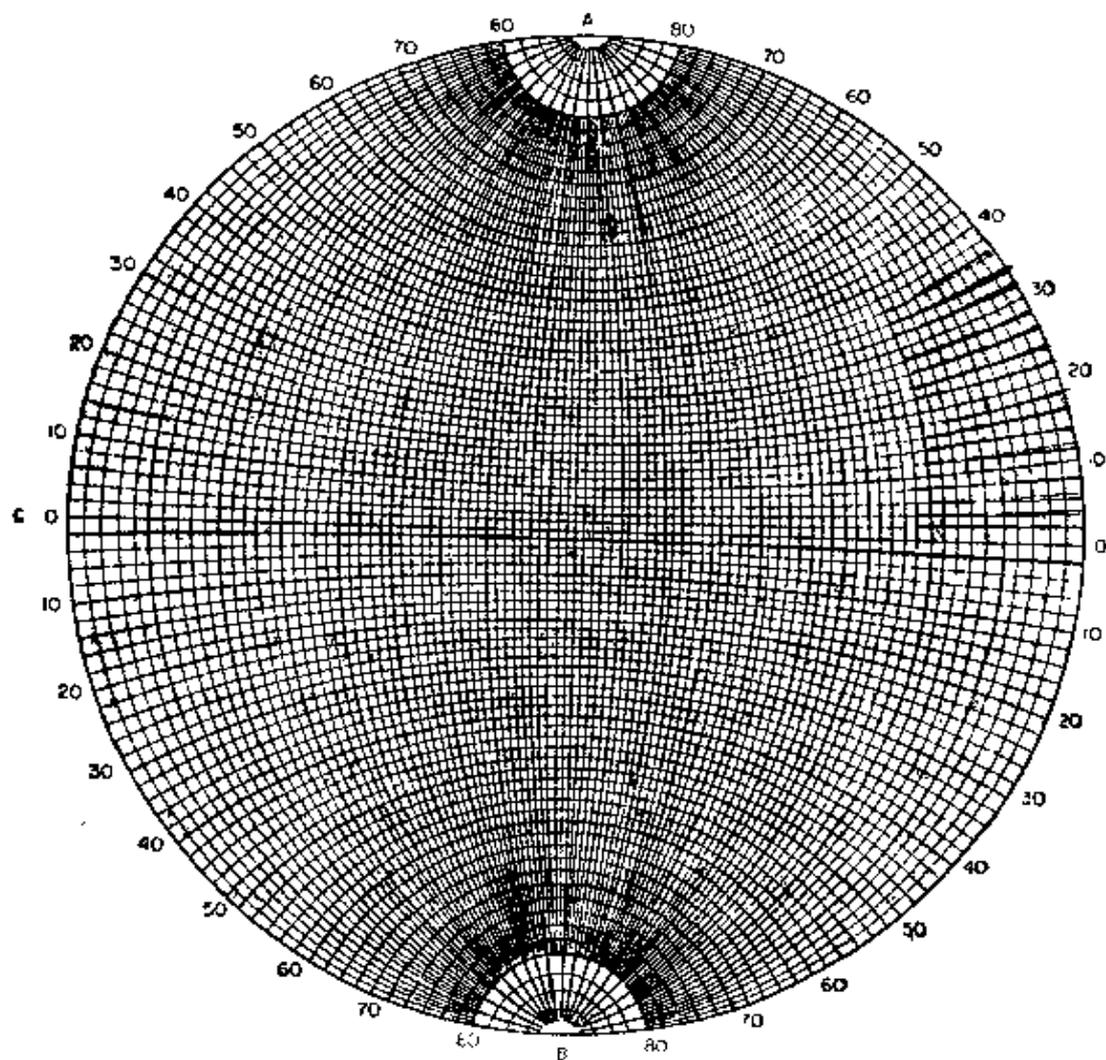


图 9-3 乌氏网

不通过球心，这种圆称小圆。准备测角度用的各个大圆，在参考球上形成为经线。这些经线大圆平面都通过球心，并且共同相交于南北极。乌里弗将这种带经纬线的参考球投影，得到了乌氏网，这种网是一个划有等角度经纬线的极射赤面投影圆，如图9-3。显然，在一般极图上的两个极点，它们的夹角都可以用乌氏网直接测量。这时，只需要将透明描图纸上的两个极点处于乌氏网的同一个大圆上，即落在经度线上，或落在赤道上就可以量出它们之间的夹角了。

(4)晶面的极图表达方式一般有两种：一是如上所述，用晶面极点的极射赤面投影来表示；一是将平面延伸，与参考球交截，用交截的大圆的极射赤面投影来表示。晶带的极图表达方式也有两种：一是用晶带轴的方向极点投影来表示；一是用与晶带轴垂直平面的大圆投影来表示。显然，晶带各平面的极点必然在晶带大圆上。在极图上，能很方便地表示出衍射谱的倒易面。晶带大圆就是同指数倒易面大圆、晶带轴极点投影就是同指数倒易面极点的极射赤面投影。

(5)可以在几何上证明圆的极射赤面投影仍然是圆。因此，参考球上的圆包括大圆和小圆的投影仍然是圆或圆的部分，但是投影圆的中心与圆的中心投影未必重合。另外，大圆的投影圆弧其两端必然在基圆直径的两端点上，这样绘制投影大圆很方便。例如(图9-4)，只要知道大圆与基圆的交点 $B$ 与大圆上的另一点 $C$ ，即可联结成直径 $AB$ 及 $C$   
 $B$ 。分别作垂直平分线找出投影圆的中心 $O'$ 和半径 $R$ ，就可画出这个大圆。

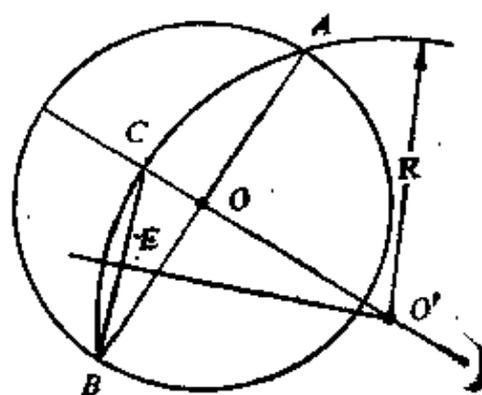


图 9-4 绘制投影大圆

(6)晶体的标准投影图一般只标出晶面极点。标准投影图用基

圆的中心极点指数来命名。例如，图9-5是立方晶体(001)标准投影图，其中的(001)投影点必在基圆的中心。两相晶体各晶面极点投影，画在一个基圆里，表示这两个晶体之间的位向关系。其重合投影点表示平行的晶面，如图9-6、9-7、9-8、9-9、9-10。

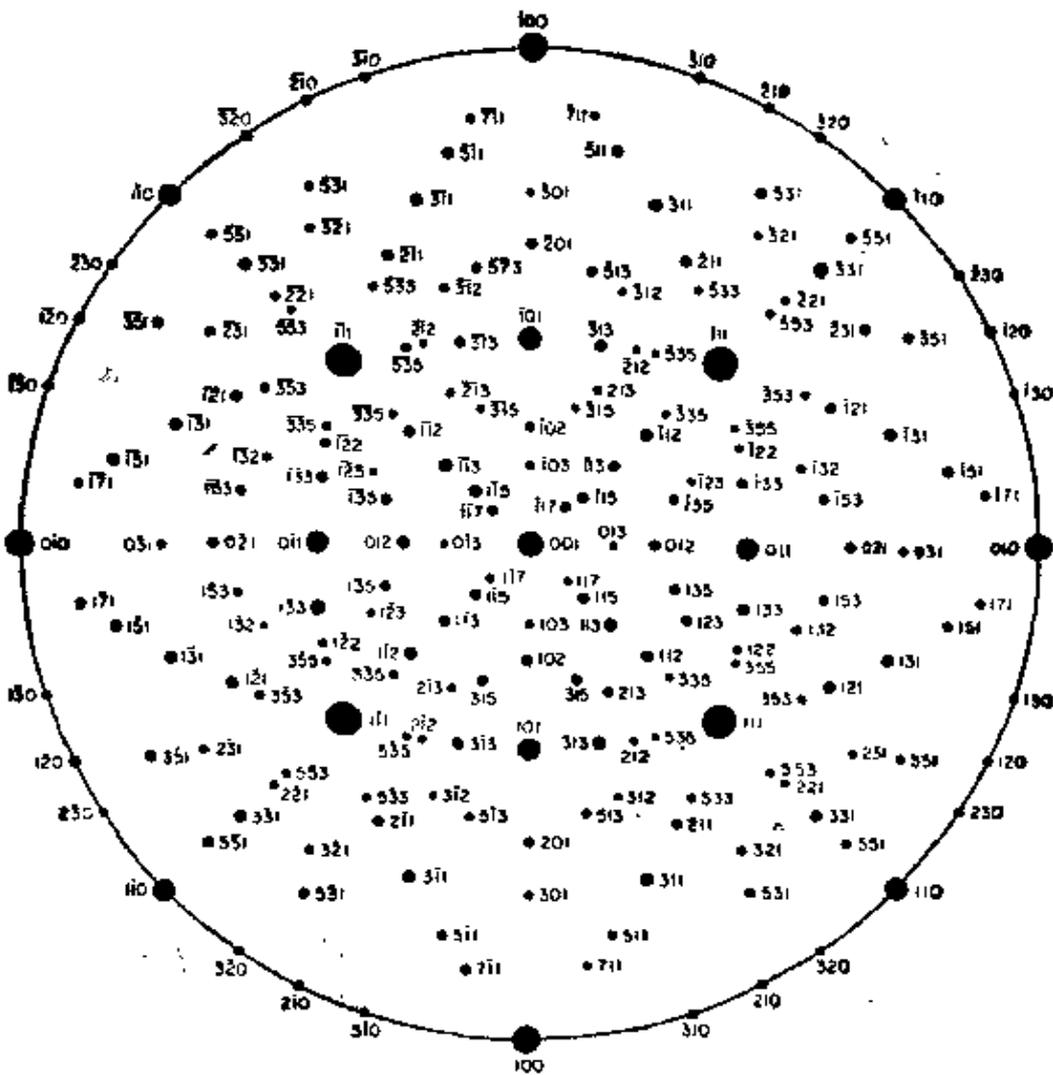


图9-5 立方晶体[001]极图  
[引自Andrews(1971)]

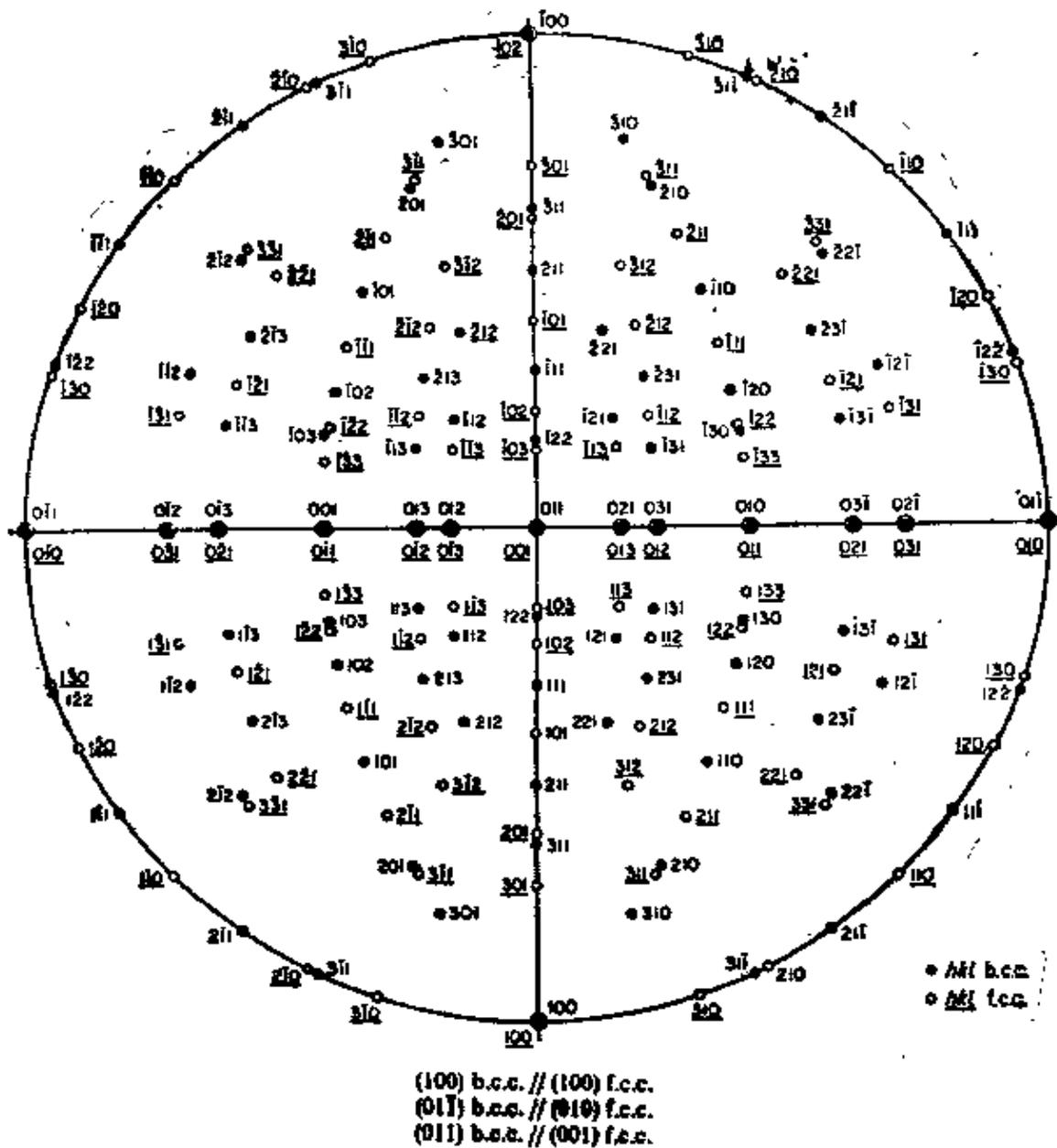


图 9-6 体心和面心立方晶体间的贝茵关系  
 [引自Andrews(1971)]

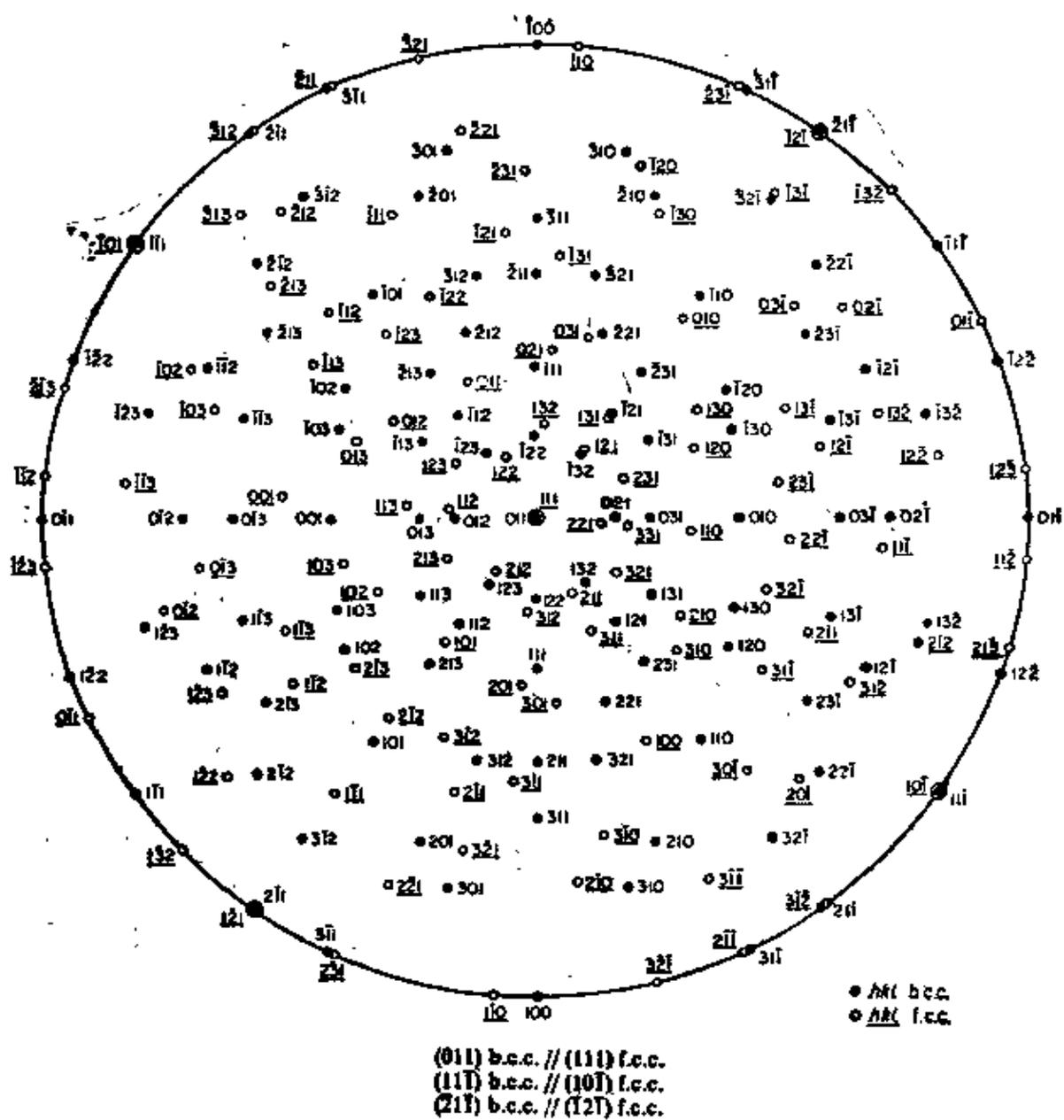
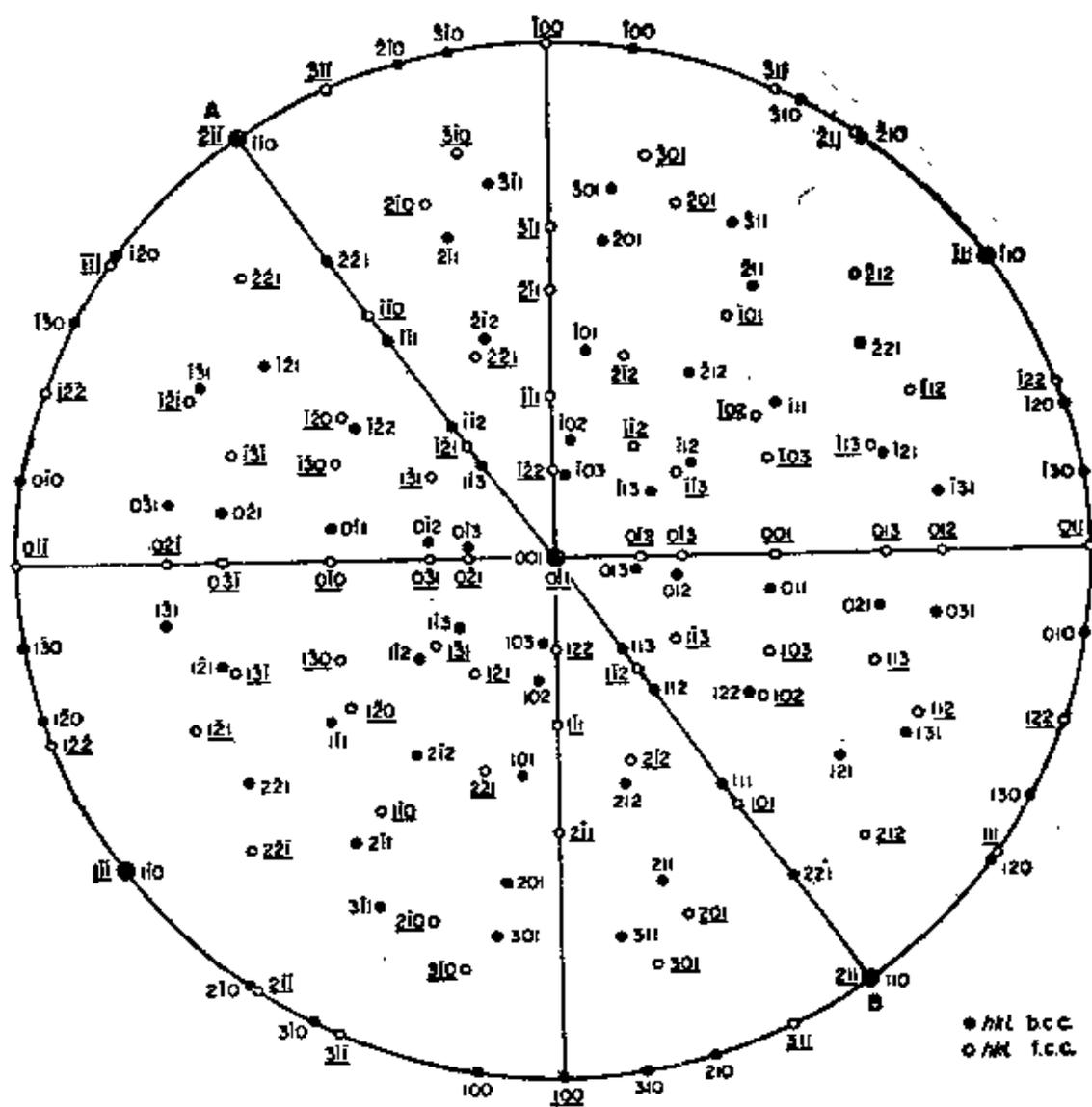
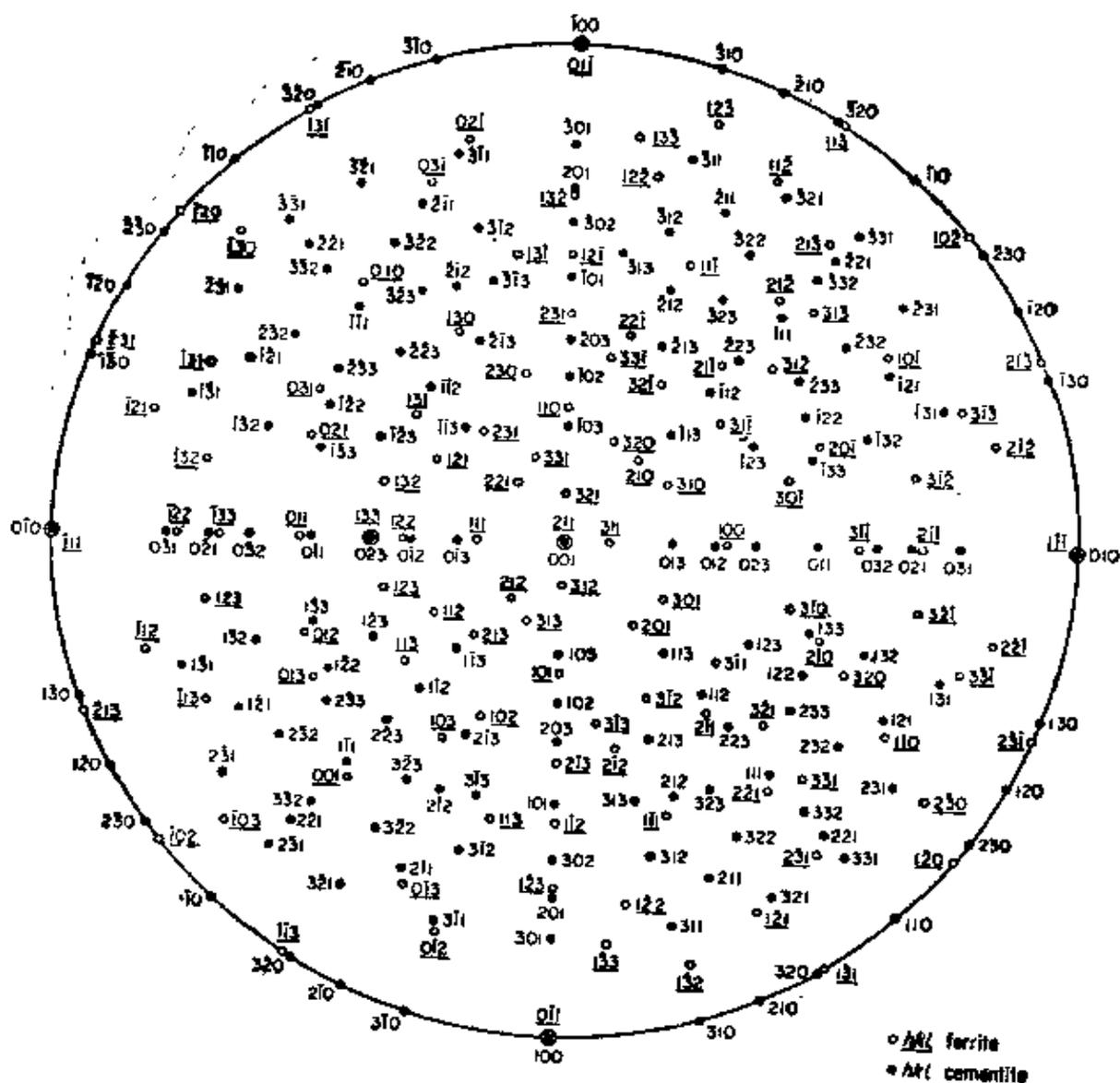


图 9-7 体心和面心立方晶体间的K-S关系  
 [引自Andrews(1971)]



(001) b.c.c. // (011) f.c.c.  
 (110) b.c.c. // (111) f.c.c.  
 (110) b.c.c. // (211) f.c.c.

图 9-8 体心和面心立方晶体间的N-W关系  
 [引自Andrews(1971)]



(100) cementite // (011)  $\alpha$ -iron  
 (010) cementite // (111)  $\alpha$ -iron  
 (001) cementite // (211)  $\alpha$ -iron

图 9-9 渗碳体和 $\alpha$ -Fe之间的Bagaryatskii关系  
 [引自Andrews(1971)]



### § 9-3 极图的基本操作

广泛利用极图处理或整理透射电子图像和电子衍射的有关数据，操作类型较多。如能掌握六个最基本的操作命题，就基本熟悉了极图一般作图的技巧，所以要反复练习。下面分别说明如下：

1. **求解晶带轴** 已知两个平面投影点 $(h_1 k_1 l_1)$ 、 $(h_2 k_2 l_2)$ ，求晶带轴 $(uvw)$ 投影点，参考图9-11。作图程序如下：

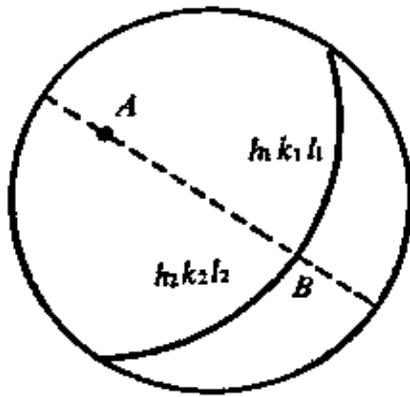


图 9-11 求晶带轴极点

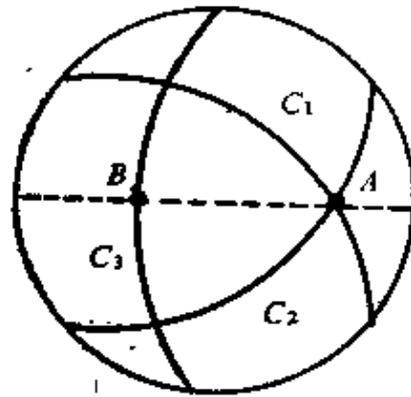


图 9-12 求晶带大圆

(1) 将这两个平面投影点（或简称极点）放在乌氏网的同一经线上，照画出晶带大圆。

(2) 由该经线与赤道线正交的交点  $B$  开始，沿内侧赤道量  $90^\circ$  的  $A$  点，即晶带轴极点。

还有一种情况，已知两个平面大圆  $C_1$ 、 $C_2$ ，求晶带大圆，参考图9-12。作图程序如下：

(1) 将  $C_1$ 、 $C_2$  两个大圆的交点  $A$  放在赤道  $BA$  上。

(2) 由  $A$  点向基圆内的距离较大一侧，沿赤道数  $90^\circ$ ，得到  $B$  点。

(3) 过  $B$  点作与赤道正交的经线大圆  $C_3$ ，即晶带大圆。

2. **对应衍射谱** 已知一标定完毕的衍射谱及  $(uvw)$ 、 $(h_1 k_1 l_1)$ ，

$(h_2k_2l_2)$ ,  $(h_3k_3l_3)$ ,  $(h_4k_4l_4)$ 。试用极图表达, 参考图9-13。作图的准则和程序如下:

(1) 底片朝上, 按右手定则确定晶带轴方向, 晶带轴方向与电子束方向相对;

(2) 按合适的表述方位, 任选乌氏网一条经线或基圆, 作为衍射谱的晶带大圆(包括赤道大圆);

(3) 按上题方法求出晶带轴极点  $A(uvw)$ ;

(4) 在晶带大圆上, 任选一点作为  $h_1k_1l_1$  的极点;

(5) 按右手定则确定旋转方向, 以  $h_1k_1l_1$  点为起点, 在大圆上顺次量取  $\theta_3$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_4$  角, 得到  $(h_3k_3l_3)$ 、 $(h_2k_2l_2)$ 、 $(h_4k_4l_4)$  的极点。

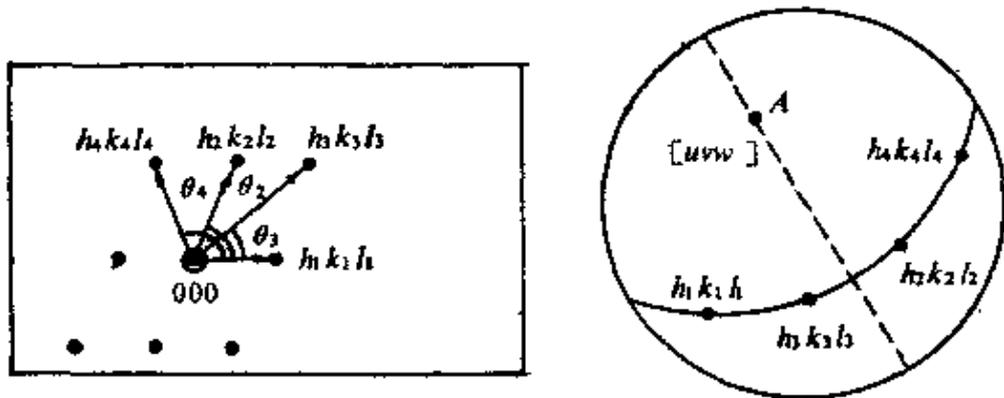


图 9-13 表达衍射谱

3. 确定惯析面 已知在两个衍射谱中惯析面迹线的方位(已作磁旋角修正), 求惯析指数。作图程序如下, 参考图9-14。

注意两个衍射谱, 一定要归一坐标系(见本章末)不能按随意的标定来作图:

(1) 选定极图中心, 画出两个衍射谱的晶带大圆  $C_1$ 、 $C_2$ 。标出各主要衍射斑的极点, 如  $h_4k_4l_4$ 、 $h_3k_3l_3$ 、 $h_1k_1l_1$ 、 $h_2k_2l_2$ 。

(2) 在  $C_1$  晶带大圆上, 从  $h_4k_4l_4$  开始顺时针量取图  $C_1$  中二者夹角  $\theta_4$ , 得  $F$  点。它是该迹线的倒易矢方向; 再根据图  $C_2$  中在  $C_2$  晶带大圆上, 从  $h_2k_2l_2$  极点开始, 反时针量取迹线与  $h_2k_2l_2$  夹

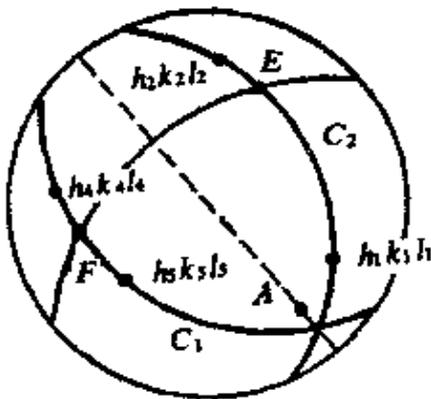
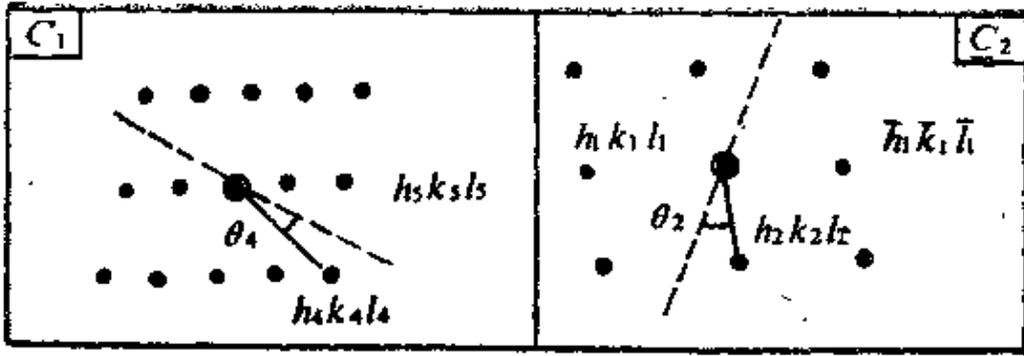


图 9-14 确定惯析面

角 $\theta_2$ ，得到E点；

(3) 利用乌氏网找到过E、F点的大圆，并描出大圆，即惯析面大圆；

(4) 如前所述再找到该大圆的极点A，A点对应的指数，即惯析面的指数。

#### 4. 测量投影角\* 已知晶带大

圆C外一平面极点 $hkl$ ，求该点垂直投影到晶带倒易面的极点与晶带平面 $h_0k_0l_0$ 的夹角 $\theta$ （参考图9-15）。作图程序如下；

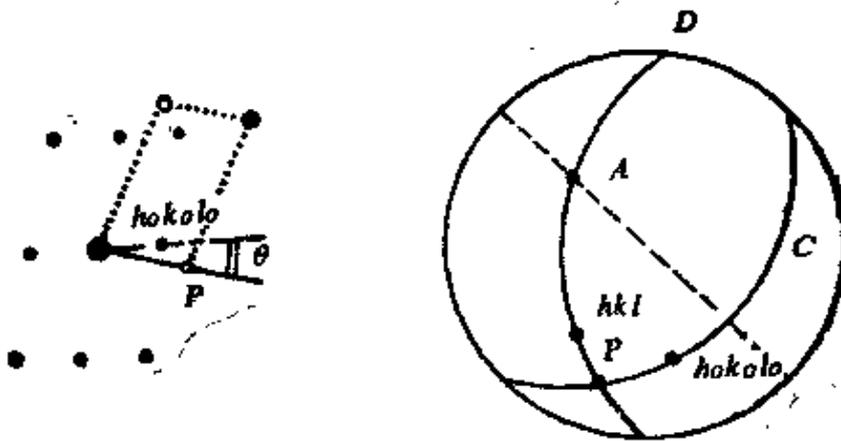
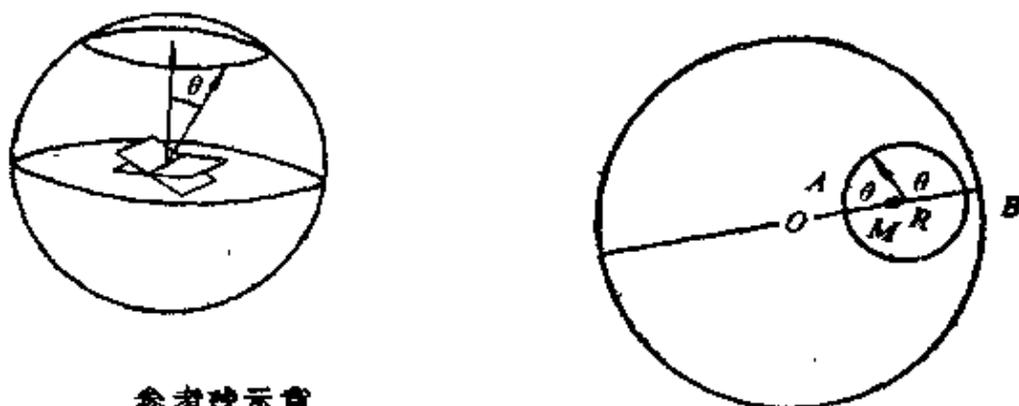


图 9-15 垂面大圆及投影角测量

- (1) 作出晶带大圆的对应极点  $A$ ;
  - (2) 如前所述, 画出过  $hkl$  极点和  $A$  极点的大圆  $D$ ,  $D$  大圆平面, 即为  $C$  晶带大圆平面的垂面;
  - (3)  $C$ 、 $D$  两个圆交点  $P$ , 即为  $hkl$  倒易矢对  $C$  大圆平面的投影极点;
  - (4) 在大圆  $C$  上测量  $P$  与  $h_0k_0l_0$  的夹角即为  $\theta$ 。
5. 画等夹角圆 已知一平面极点  $M$ , 求与  $M$  等夹角  $\theta$  平面极点的轨迹。参考图9-16, 作图程序如下;



参考球示意

图 9-16 画与定极点等夹角极点轨迹

- (1) 联结  $M$  与基圆中心  $O$  点, 并将赤道移到该线上;
- (2) 沿赤道在  $M$  两侧各量取  $\theta$  角, 得  $A$ ,  $B$  两点;
- (3) 以  $AB$  中点  $R$  为中心, 以  $RA$  为半径画一圆, 即所求极点的轨迹。

6. 绕斜轴转动 已知极点  $A$ 、 $B$ , 求极点  $A$  绕  $B$  轴转动  $\theta$  角。参考图9-17, 作图程序如下;

• 注: 这种方法经常用于两种情况: 一是验证衍射谱中两相共存的衍射斑点是否符合已知位向关系。例如图9-15中左图的衍射谱白圈相  $P$ , 实际相当于黑点相倒易面上的投影。白圈  $P$  与黑点  $h_0k_0l_0$  夹角为  $\theta$ 。在已知位向关系极图上验证一下是否正确。二是如果求解晶向与平面夹角, 也可以用这种方法。图中  $hkl$  是倒易矢方向, 图中的  $C$  是一个倒易面大圆。它们之间的夹角由  $hkl-P$  弧量出。

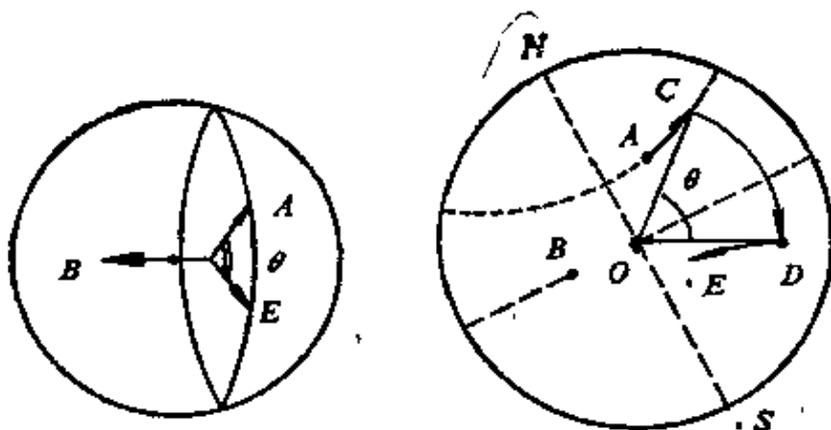


图 9-17 极点绕斜轴转动定角

(1) 将  $B$  和基圆中心  $O$ ，对准赤道；准备整个投影绕  $NS$  转动。

(2) 量得  $B$ 、 $O$  之间夹角为  $\varphi$ 。将  $A$  沿纬度线移动  $\varphi$  角至  $C$ ，这一操作相当绕  $NS$  转  $\varphi$  角。

(3) 将  $OC$  半径，以  $O$  为中心旋转  $\theta$  角。此时  $C$  移至  $D$ ，这个操作相当以  $O$  为轴旋转  $\theta$  角。

(4) 将  $D$  沿纬度线回移  $\varphi$  角，这一动作相当将转过  $\varphi$  角还原。得  $E$  点，即为  $A$  点绕斜轴  $B$  转动  $\theta$  角后的位置。其空间形象如左图所示出参考球。

以上仅扼要说明了六种基本操作过程。其中的操作原理，因篇幅所限未加说明，读者可自行证明。

## § 9-4 位向关系矩阵表达的两类基本命题

发表的晶体间的位向关系有两种来源。一种是经过理论预测、推导出来的；如回火钢， $Fe_3C$  和  $\alpha$ - $Fe$  基体间的位向关系，就是 Багаряцкий 在 1950 年推导出来的，后来又经过试验证实；另一种是首先经过实验测定得到的结果。与此相对应的，用矩阵来表达位向关系的出发点，或问题的提出也有两种类型或称作两类基本命

题。说明如下：

1. 已知晶体间基矢间的关系，求晶体各类指数间的矩阵表达式。

设两相基矢  $A$ 、 $B$ 、 $C$  与  $a$ 、 $b$ 、 $c$  间存在以下关系：

$$\begin{aligned} A &= s_{11}a + s_{12}b + s_{13}c \\ B &= s_{21}a + s_{22}b + s_{23}c \\ C &= s_{31}a + s_{32}b + s_{33}c \end{aligned} \quad (9-1)$$

或写为：

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (9-2)$$

上述式中  $s_{11}$ 、 $s_{12}$ 、 $\dots$ 、 $s_{ij}$  为常数。式(9-2)可简写为

$$\{A\} = \{s\}\{a\} \quad (9-3)$$

欲求两个晶体平面指数之间的关系，可以先假设两晶体对应指数的倒易矢量相等。则有：

$$R^*_{HKL} = r^*_{hkl} \quad (9-4)$$

上式中，基矢是  $A^*$ 、 $B^*$ 、 $C^*$ 。晶体的晶面指数为  $HKL$ ；另一晶体的晶面指数为  $hkl$ 。将上式展开，有：

$$HA^* + KB^* + LC^* = ha^* + kb^* + lc^*$$

将上式分别乘式(9-1)中的三行，则有：

$$\begin{aligned} H &= s_{11}h + s_{12}k + s_{13}l \\ K &= s_{21}h + s_{22}k + s_{23}l \\ L &= s_{31}h + s_{32}k + s_{33}l \end{aligned}$$

或写为矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (9-5)$$

上述公式简写为

$$(H) = (s)(h) \quad (9-6)$$

欲求晶向指数之间的关系，可假设两晶体的某方向矢量间相等，则有

$$R_{UVW} = r_{uvw} \quad (9-7)$$

式中  $UVW$  和  $uvw$  分别为基矢  $A$ 、 $B$ 、 $C$  晶体和  $a$ 、 $b$ 、 $c$  晶体的晶向指数，将(9-7)式展开，

$$UA + VB + WC = ua + vb + wc \quad (9-8)$$

将公式(9-1)中的  $A$ 、 $B$ 、 $C$  值代入  $UA$ 、 $VB$ 、 $WC$  中，得到：

$$UA = Us_{11}a + Us_{12}b + Us_{13}c$$

$$VB = Vs_{21}a + Vs_{22}b + Vs_{23}c$$

$$WC = Ws_{31}a + Ws_{32}b + Ws_{33}c$$

上三式相加的左端之和等于(9-8)式的左端，则上三式右端各项之和也必等于(9-8)式的右端。比较右端分别与  $a$ 、 $b$ 、 $c$  有关的同类项系数，由相等得到：

$$u = s_{11}U + s_{21}V + s_{31}W$$

$$v = s_{12}U + s_{22}V + s_{32}W$$

$$w = s_{13}U + s_{23}V + s_{33}W \quad (9-9)$$

写成矩阵表达式，有

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} s_{11} & s_{21} & s_{31} \\ s_{12} & s_{22} & s_{32} \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix}^T \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (9-10)$$

或简写为

$$\{u\} = \{s^T\}\{U\} \quad (9-11)$$

上式中 $\{s^T\}$ 为 $\{s\}$ 的转置矩阵。当然，按(9-3)，(9-6)，(9-11)各公式推出，若进行相应的逆转换时，则应当乘其中转换矩阵的逆阵，这样把上述结果可统一归纳如下：

$$\{A\} = \{s\}\{a\}; \quad \{a\} = \{s\}^{-1}\{A\} \quad (9-12)$$

$$\{H\} = \{s\}\{h\}; \quad \{h\} = \{s\}^{-1}\{H\} \quad (9-13)$$

$$\{U\} = \{s^T\}^{-1}\{u\}; \quad \{u\} = \{s^T\}\{U\} \quad (9-14)$$

从上述各式可以看出，晶面指数的变换与基矢的变换完全相同，而晶向指数的变换不同，其转换矩阵为基矢转换矩阵的转置逆阵。这些公式用于两相晶体的数学转换是很方便的，只要求得其一个转换矩阵，其余的就可以经过变换得到。此外，对于同一晶体结构，用两种不同的参考坐标来考查它时，对应于两种坐标的指数变换用上述各式，当然也是可以的。下面就举一个用于坐标变换的例子。

例：如前所述菱形体以六角坐标来表示，参考图6-12。菱形体坐标的基矢  $a_R$ 、 $b_R$ 、 $c_R$  与六角坐标基矢  $A_H$ 、 $B_H$ 、 $C_H$  之间有下列关系：

$$A_H = a_R - b_R$$

$$B_H = b_R - c_R$$

$$C_H = a_R + b_R + c_R \quad (9-15)$$

根据上式写出 $\{s\}$ ：

$$\{s\} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 1 & \overline{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (9-16)$$

根据(9-13)，(9-14)两式，可以计算出六角晶体面指数 $\{H\}_H$ 和菱形体晶面指数 $\{h\}_R$ 之间以及六角晶向指数 $\{U\}_H$ 和菱形体晶向指数 $\{u\}_R$ 之间的关系。得到：

$$(H)_B = \begin{pmatrix} 1 & \overline{1} & 0 \\ 0 & 1 & \overline{1} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} (h)_{R1}$$

$$(h)_{R1} = -\frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ \overline{1} & 1 & 1 \\ \overline{1} & \overline{2} & 1 \end{pmatrix} (H)_B$$

$$(U)_B = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & \overline{1} & \overline{1} \\ 1 & 1 & \overline{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} (u)_{R1}$$

$$(u)_{R1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ \overline{1} & 1 & 1 \\ 0 & \overline{1} & 1 \end{pmatrix} (U)_B \quad (9-17)$$

2. 已知晶体间三组晶面平行关系，求晶体各类指数间的矩阵表达式。

按已知条件为

$$\begin{aligned} (H_1 K_1 L_1) // (h_1 k_1 l_1); \\ (H_2 K_2 L_2) // (h_2 k_2 l_2); \\ (H_3 K_3 L_3) // (h_3 k_3 l_3). \end{aligned} \quad (9-18)$$

一般试验测定的以及资料报导的多为平行关系表达，即 $(H_1 K_1 L_1) // (h_1 k_1 l_1)$ ； $(UVW) // (uvw)$ ，这是一组平行晶面加一组平行晶向关系式。可以设法先变成三组平行晶面关系式，首先按公式(5-12)将晶向指数转换成晶面指数，其中 $(UVW)$ 变为 $(H_2 K_2 L_2)$ ，相应 $(uvw)$ 变为 $(h_2 k_2 l_2)$ 。再根据 $(H_1 K_1 L_1)$ 和 $(H_2 K_2 L_2)$ 两个平面指数求得它们的晶带轴指数 $(U_3 V_3 W_3)$ ，然后再变为 $(H_3 K_3 L_3)$ 。同理由 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 求得 $(h_3 k_3 l_3)$ 。这样，又列出两组平面平行关系式， $(H_2 K_2 L_2) // (h_2 k_2 l_2)$ ； $(H_3 K_3 L_3) // (h_3 k_3 l_3)$ 。

为了计算，将(9-18)列成等式：

$$\left. \begin{aligned} \frac{R^*_{H_1 K_1 L_1}}{R_1} &= \frac{r^*_{h_1 k_1 l_1}}{r_1} \\ \frac{R^*_{H_2 K_2 L_2}}{R_2} &= \frac{r^*_{h_2 k_2 l_2}}{r_2} \\ \frac{R^*_{H_3 K_3 L_3}}{R_3} &= \frac{r^*_{h_3 k_3 l_3}}{r_3} \end{aligned} \right\} \quad (9-19)$$

上式中  $R^*_{H_i K_i L_i}$  和  $r^*_{h_i k_i l_i}$  是两个晶体各自的倒易矢量，虽然平行并不相等，各除以底片中量得的矢径  $R_i$  和  $r_i$  就相等了。上式的  $R_i$  和  $r_i$  还各与本身的面间距  $D_i$  和  $d_i$  成反比，则(9-19)变为

$$\left. \begin{aligned} R^*_{H_1 K_1 L_1} &= \frac{d_1}{D_1} \cdot r^*_{h_1 k_1 l_1} \\ R^*_{H_2 K_2 L_2} &= \frac{d_2}{D_2} \cdot r^*_{h_2 k_2 l_2} \\ R^*_{H_3 K_3 L_3} &= \frac{d_3}{D_3} \cdot r^*_{h_3 k_3 l_3} \end{aligned} \right\} \quad (9-20)$$

将上式展开，并列成矩阵表达式，有

$$\begin{pmatrix} H_1 & K_1 & L_1 \\ H_2 & K_2 & L_2 \\ H_3 & K_3 & L_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A^* \\ B^* \\ C^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{d_1}{D_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d_2}{D_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d_3}{D_3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* \\ b^* \\ c^* \end{pmatrix}$$

由此可得：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}^* \\ \mathbf{B}^* \\ \mathbf{C}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_1 & K_1 & L_1 \\ H_2 & K_2 & L_2 \\ H_3 & K_3 & L_3 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \frac{d_1}{D_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d_2}{D_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d_3}{D_3} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}^* \\ \mathbf{b}^* \\ \mathbf{c}^* \end{pmatrix} \quad (9-21)$$

简单写为:

$$\{\mathbf{A}^*\} = \{N\}\{\mathbf{a}^*\} \quad (9-22)$$

下面再讨论计算的  $\{N\}$  与以前晶体基矢间的转换矩阵有什么关系。将(9-21)式双方各取转置矩阵, 则有:

$$\{\mathbf{A}^* \mathbf{B}^* \mathbf{C}^*\} = \{\mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \mathbf{c}^*\} \{N\}^T \quad (9-23)$$

上式各右乘以(9-2)式的项, 得到:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} \\ \mathbf{B} \\ \mathbf{C} \end{pmatrix} \{\mathbf{A}^* \mathbf{B}^* \mathbf{C}^*\} = \{s\} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \{\mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \mathbf{c}^*\} \{N\}^T$$

则有:

$$\{s\} \{N\}^T = I \quad (9-24)$$

式中  $I$  为单元矩阵, 借此式可导出(9-12), (9-13), (9-14)各式中的转换矩阵, 各为:

$$\begin{aligned} \{s\} &= \{N^T\}^{-1}; & \{s\}^{-1} &= \{N^T\}; \\ \{s^T\}^{-1} &= \{N\}; & \{s^T\} &= \{N\}^{-1}. \end{aligned} \quad (9-25)$$

于是可以得到类似于(9-12), (9-13), (9-14)式的矩阵表达简式:

$$\{A^*\} = \{N\}\{a^*\}; \quad \{a^*\} = \{N\}^{-1}\{A^*\} \quad (9-26)$$

$$\{U\} = \{N\}\{u\}; \quad \{u\} = \{N\}^{-1}\{U\} \quad (9-27)$$

$$\{H\} = \{N^T\}^{-1}\{h\}; \quad \{h\} = \{N^T\}\{H\} \quad (9-28)$$

上述各式中的 $UVW$ 和 $uvw$ 也可以理解为倒易面的指数;  $HKL$ 和 $hkl$ 也可以理解为倒易矢量的指数。这样对于上述三式可以模仿以前对(9-12)、(9-13)、(9-14)式所作的结论, 总结出一个规则: 倒易面指数的变换与倒易基矢的变换完全相同, 而倒易矢指数的变换不同, 其转换矩阵为倒易基矢转换矩阵的转置逆阵。这两个结论对于基矢、平面指数、方向指数总结出同样的关系和规律。只是先前是针对正空间的, 现在则是倒空间的。下面举例说明处理这类命题的具体过程。

例: 根据图9-18衍射谱中的小网格和大网格位置分布的斑点计算, 存在的两种相是 $\alpha$ -Fe和 $Fe_3C$ , 它们的晶带分别为 $[0\ 1\ \bar{1}]_F$ 和 $[\bar{1}\ 0\ 0]_\theta$ 。(指数的下角标 $F$ 和 $\theta$ 分别代表 $\alpha$ -Fe和 $Fe_3C$ )。下面

说明处理晶体位向关系这类问题的一般过程和步骤:

(1) 寻找晶体间的平行关系表达式, 并不是两相晶体共存就有确定的取向关系, 只有两相晶体存在共格或半共格关系时才具有恒定的位向关系, 对于这点特别要注意。因此若测定一个以前未曾报导新的取向关系时, 应当反复测定与验证。另外一般

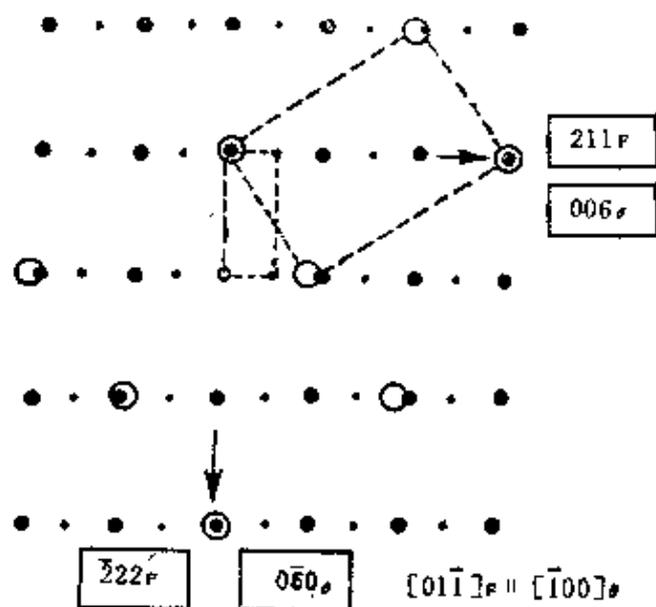


图9-18 具有位向关系两相晶体共存的衍射谱

测定位向关系时, 要首先寻找那些两相衍射斑处于相同方向的电子

衍射谱。例如图9-18中箭头表示的方向。这个例子中所指的恰好有两相重合的衍射斑点，是比较特殊的情况，一般只要有一组平行方向就可以了。同时认为倒晶面或晶带轴的方向平行，则得到以下平行关系：

$$\begin{aligned}(2\ 1\ 1)_F &\parallel (0\ 0\ 1)_\theta \\ (\bar{1}\ 1\ 1)_F &\parallel (0\ \bar{1}\ 0)_\theta \\ (0\ 1\ \bar{1})_F &\parallel (\bar{1}\ 0\ 0)_\theta\end{aligned}$$

(2) 转换成三组晶面平行关系式 一般得到的仅仅是一组晶面平行关系式，一组晶向平行关系式。在本例题中得到了两组平面平行关系式，只把第三组的晶向指数变换一下，就得到以下结果：

$$\begin{aligned}(2\ 1\ 1)_F &\parallel (0\ 0\ 1)_\theta \\ (\bar{1}\ 1\ 1)_F &\parallel (0\ \bar{1}\ 0)_\theta \\ (0\ 1\ \bar{1})_F &\parallel (\bar{1}\ 0\ 0)_\theta\end{aligned}\tag{9-29}$$

并列出自面间距 $D_i$ 、 $d_i$ 和 $d_i/D_i$ 值

$\text{Fe}_3\text{C}$	$\alpha\text{-Fe}$	$d_i/D_i$
$d_{001} = 6.743$	$D_{211} = 1.17$	5.763
$d_{0\bar{1}0} = 5.088$	$D_{\bar{1}11} = 1.654$	3.076
$d_{\bar{1}00} = 4.523$	$D_{011} = 2.027$	2.231

(3) 计算两相倒易基矢转换矩阵(N) 按(9-21)式，可计算(N)值，列出下式并代入相关各值：

$$\begin{aligned}(N) &= \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & 1 & \bar{1} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 5.763 & 0 & 0 \\ 0 & 3.076 & 0 \\ 0 & 0 & 2.231 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 & 1.0250 & 1.9207 \\ -1.1159 & -1.0250 & 0.9604 \\ 1.1159 & -1.0250 & 0.9604 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

(4) 列出两相晶面指数间、晶向指数间的矩阵表达式。这一步骤中只需作一次求逆运算，其余都是或照写或转置就可以了。根据(9-26)，(9-27)，(9-28)，三式可以得到以下结果：

$$\begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix}_F = \begin{bmatrix} 0 & 1.0250 & 1.9207 \\ -1.1159 & -1.0250 & 0.9604 \\ 1.1159 & -1.0250 & 0.9604 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_e$$

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_e = \begin{bmatrix} 0 & -0.4481 & 0.4481 \\ 0.3253 & -0.3252 & -0.3252 \\ 0.3471 & 0.1735 & 0.1735 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix}_F$$

$$\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}_F = \begin{bmatrix} 0 & 0.3252 & 0.3471 \\ -0.4481 & -0.3252 & 0.1735 \\ 0.4481 & -0.3252 & 0.1735 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_e$$

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_e = \begin{bmatrix} 0 & -1.1159 & 1.1159 \\ 1.0250 & -1.0250 & -1.0250 \\ 1.9207 & 0.9604 & 0.9604 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}_F$$

从上述条件可以看出，这是 $\alpha$ -Fe中的一种{111}中的一种{110}和{112}与 $\text{Fe}_3\text{C}$ 三基轴对仗的一种变态位向关系布局。其实还有多种，当然矩阵形式也相应变化，但是转换矩阵中的元素绝对值不变，只是排列位置和符号的不同。了解这一规则，就可以在变化的矩阵当中，去辨别哪些是属于同一类的位向关系了。上述介绍的关系就是所谓的Багаряцкий关系。

## § 9-5 位向关系测定中的问题及解决方法

### 1. 测定中的问题

用电子衍射谱测定位向关系时经常遇到三个问题：

(1) 不准确性 因为电子衍射谱反映的倒易面经常不与反射球相切，也很难估计偏离的程度，所以测量的结果经常是分歧的。一般误差约在 $3^\circ$ 以上，有些电子衍射测定的位向关系在发表时就声称

有 $5^\circ$ 误差。但是有些学术讨论所涉及的两个不同的位向关系，二者所差的位向角很小。例如，Isaichev关系与前面介绍的 Багаряцкий关系之间，其中一相的角偏差只差 $1.5^\circ$ ，所以很自然会发生有关不同测定结果的争论。

(2)要求特殊性 这是指在测定位向关系时，对拍摄的衍射谱有特殊的要求。因为需要寻找两相倒易矢具有平行方向的衍射谱，则要花费较多的时间，增加了测试中的困难。

(3) $180^\circ$ 不唯一性 如前所述，由于倒易点阵是倒反对称的，它存在对称中心，这就注定它在二维截面上存在二次旋转对称的表象。自然从一般的衍射谱也不能分辨倒易点阵是正向或者是反向放置的。而两相位向关系只对应的是一种方向，因此应当唯一的确定方位。若对于已知位向关系，这还比较容易处理，因为可以参照已知位向关系的极图。用正向或 $180^\circ$ 方向来试探，若一者相符，则 $180^\circ$ 唯一性和位向关系同时可以确定了；若二者都不符合则说明不是这种已知的位向关系。在确定一种新的位向关系时， $180^\circ$ 不唯一性所导致的困难比较突出。有人建议多测些谱，画在极图上，用几率比较法加以选择。这在理论上也许是可行的，而在实际电镜操作时，要求拍摄许多张符合上述要求和规定的衍射谱，实际是比较困难的。为了解决以上三个问题下面介绍一种利用单倾台和计算机，精确测定位向关系的方法，先介绍处理这三个问题的思路。

## 2. 解决的方法

(1)怎样能准确地确定晶带轴的方位 若能准确确定倒易面中两个倒易矢的方位，则就可以确定倒易面和晶带轴准确的方位了。其实倒易矢与反射球是否准确相交或衍射斑是否准确地符合于布拉格条件，可以通过衍射斑的亮度来判定。当用旋转台倾转试样时，一个衍射斑经历着由弱到强，又由强变弱的过程，衍射斑最亮时就意味“倒易矢量准确与反射球相交”。在目前单倾台的精度下，采用同方向旋转以克服单倾转动齿轮啮合同隙所造成的误差，用视觉判断亮度的变化。这种测量偏差可以控制到半度，最大也不会超过

一度。

如图9-19，可以设反射球（用OG圆弧表示）的切线OH为起始位置，O为倒易点阵原点，OG为倒易矢与反射球准确相交的位置，试样旋到这个位置时衍射斑最亮。从图中可以看出，倒易矢的任意位置OE与起始位置OH的夹角 $B_V$ ，与试样由原始位置旋转到斑点最亮位置时所经过的角度 $B_1$ 有关，其值可表示如下：

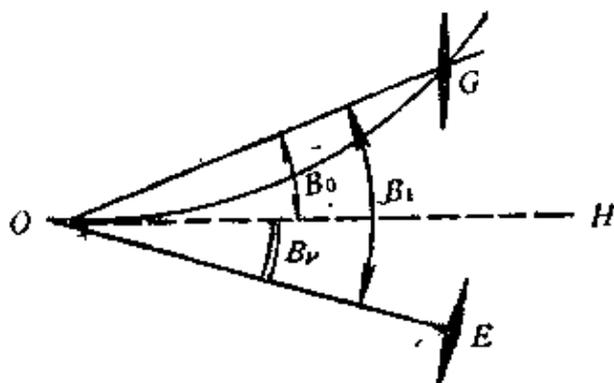


图 9-19

上式中的 $B_0$ 是相交位置的倒易矢与起始位置两个直线OG与OH的夹角，它等于入射电子束的掠射角 $\theta$ ，该角可以算出：

$$B_V = B_1 - B_0 \quad (9-30)$$

上式中 $B_0$ 是相交位置的倒易矢与起始位置两个直线OG与OH的夹角，它等于入射电子束的掠射角 $\theta$ ，该角可以算出：

$$B_0 = \frac{\lambda}{2d} \quad (9-31)$$

式中 $\lambda$ 表示波长， $d$ 表示与倒易矢对应的面间距。旋转试样，观察衍射斑点亮度的变化，这时单倾台角度的读数 $B_V$ 是在旋转轴的垂直平面上衡量的。如图9-20所示，设 $B_V$ 角平面和 $B_1$ 角平面各与轴成 $90^\circ$ 和 $\alpha$ 角，各自矢经扫过的圆弧所对的弦GE相等，则可以简单地推导出 $B_1$ 角度值：

$$B_1 = 2 \arctg \left[ \frac{\sin(B_V/2) \cdot \sin \alpha}{\sqrt{1 - \sin^2(B_V/2) \sin^2 \alpha}} \right] \quad (9-32)$$

再根据(9-30)式，即可算出倒易矢相对于切线OH或水平位置俯仰的角度 $B_1$ 。如果按上述方法，求出倒易面上两个倒易矢量相对于过原点的反射球切面，或者说是相对于水平面的俯仰角度就可以计算晶体准确的位向了。计算的具体思路下面陆续介绍。

(2)怎样将不平行倒易矢变为平行倒易矢？如前所述，列出位

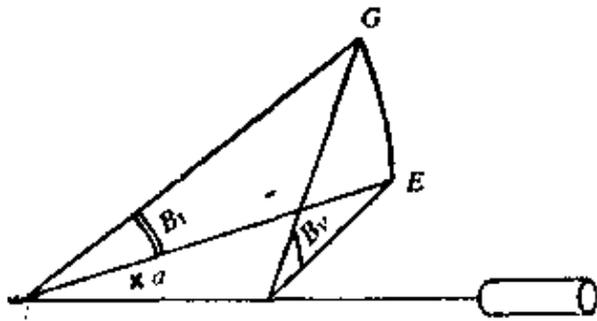


图 9-20 倒易矢旋角与转轴旋角的关系

向关系的平行关系表达式或者是列出它的矩阵表达式的前题首先要有两相平行的倒易矢或同一方向的衍射斑，但电镜观察到的两相共存的衍射谱，绝大多数衍射斑是不平行的，极少数是具有同方向衍射斑的谱。过去测定位向关系时，大量时间是花在寻找这些少数具

有平行方向倒易矢的衍射谱上。因此，应当将不平行倒易矢，根据已知夹角的条件变为平行的倒易矢，这样可以利用一般常见的衍射谱，并节约测试的时间。下面说明这种化为平行倒易矢的指数变换方法。图9-21是一个参考球的示意图，假设倒易面在图示的赤道平

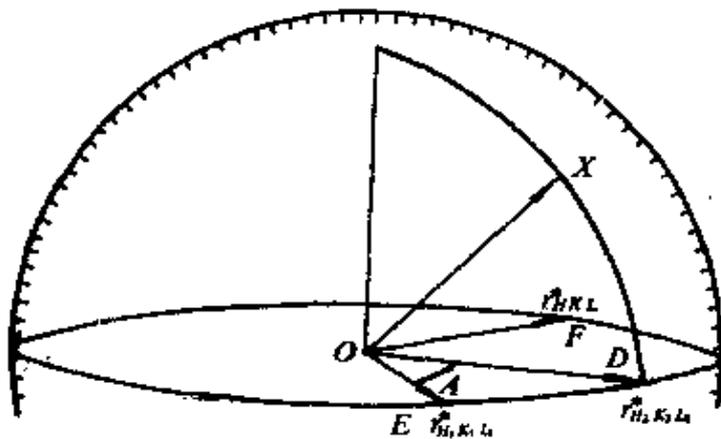


图 9-21 倒易矢转角后的指数变换

面上，其上的倒易矢  $r_{h_1 k_1 l_1}$  和  $r_{hkl}$  的方向和指数都是已知的。现在另外一相晶体在这个面上  $r_{h_1 k_1 l_1}$  的右旋  $A$  角的方向有一倒易矢量，求在对应方向上这个晶体的倒易矢量  $r_{h_2 k_2 l_2}$  的指数。这个问题也可以理解为在倒易面上将  $r_{h_1 k_1 l_1}$  右旋  $A$  角以后，指数

如何变换。因为  $H_1K_1L_1$  和  $HKL$  已知，其夹角  $C$  可以算出，则  $H_2K_2L_2$  可按比例近似求出：

$$\left. \begin{aligned} H_2 &= H_1 + (H - H_1) \cdot A/C \\ K_2 &= K_1 + (K - K_1) \cdot A/C \\ L_2 &= L_1 + (L - L_1) \cdot A/C \end{aligned} \right\} \quad (9-32)$$

需要指出晶面指数与夹角并不成比例的变化。但是，它们变化的趋势是一致的，用上式可以得到一个补插的趋近值，再把得到的值作为新的  $HKL$  并重新算出夹角  $C$ 。这样，反复用计算机补插迭代，得到结果。目标的公差，可取为  $0.05^\circ$ 。这里求得的  $H_2K_2L_2$ ，仅是在倒易面内倒易矢水平转动，其矢端由  $E$  移动到  $D$  的指数变换结果，或者说是水平方位转动的变换指数。另外前面已经谈到倒易矢并不一定是水平的，三维空间的倒易矢相对于水平面或过原点反射球的切面还有一个俯仰角。则如上图所示，还要求  $r_{H_2K_2L_2}^*$  倒易矢按俯仰角  $B$  的要求，转动到  $OX$  位置。并求出该位置倒易矢  $r_{H_3K_3L_3}^*$  的指数。这种变换的方法与上相同，这样两相晶体的一般带夹角衍射斑也可以得到平行的晶面指数了。

(3) 怎样克服  $180^\circ$  不唯一性？即使是有了三组平行的晶面关系仍然还存在一个问题，即  $180^\circ$  不唯一性。因此需要进一步确认两种倒易点阵在空间是正向还是  $180^\circ$  方向放置的问题，或者说确定零层倒易面以外倒易阵点的分布特征。对于这一点，用单倾台可以提供

·注：也可通过直接计算法求出：

$$H_2 = H_1 + K_0 \cdot H; \quad K_2 = K_1 + K_0 \cdot K; \quad L_2 = L_1 + K_0 \cdot L$$

其中系数

$$\begin{aligned} K_0 &= \frac{d_{HKL}}{d_{H_1K_1L_1}} \cdot \frac{\sin A}{\sin(C-A)} \\ &= \frac{r_{H_1K_1L_1}^* \sin A}{r_{HKL}^* \cdot \sin(C-A)} \end{aligned} \quad (9-32) \cdot$$

很大的方便，旋转试样以后很容易得到一个或正或负的高阶劳厄斑点。这时按高阶劳厄斑倒易矢的方位角和俯仰角，计算已标定谱在该方位确实有这个点，这时说明标定正确；相反，计算结果与实验结果不符，说明要把标定指数旋转 $180^\circ$ 。下面说明与上例相同的两相，但是衍射斑在不同方向的衍射谱，用计算机计算输入数据的要求和给出的结果的特点。

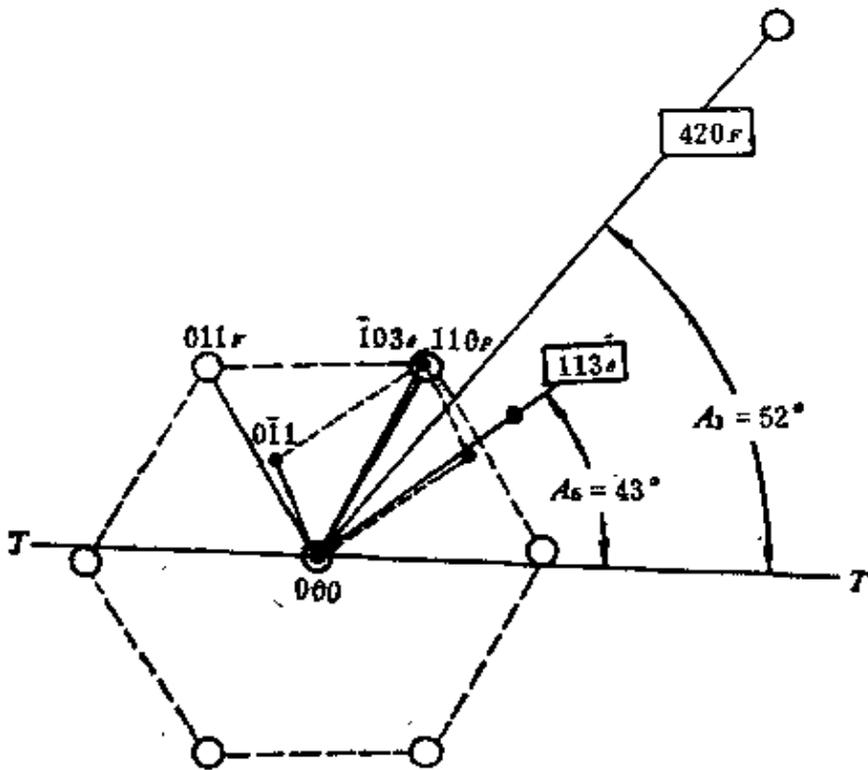


图 9-22 两相共存的衍射谱

例：已知图9-22  $\text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两相共存的衍射谱，对于各相的结构都已作了标定，其中六角网格斑点是 $\alpha\text{-Fe}$ ，小的平行四边形网格斑点是 $\text{Fe}_3\text{C}$ 。每相都找出三个斑点，例如 $\alpha\text{-Fe}$ 的 $(011)_F$ 、 $(110)_F$ 和 $(420)_F$ ，前两个斑点是零阶劳厄斑点；第三个斑是旋转时出现的一个高阶劳厄点。当旋转试样时分别记录各点最亮时的单倾台的角度读数， $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ 。 $\text{Fe}_3\text{C}$ 相也同样记录斑点最亮时的单倾台的角度读数 $B_4$ 、 $B_5$ 、 $B_6$ 。两相中的 $(420)_F$ 和 $(113)_F$ 的指数，一开始不易确定。程序只要求根据折算的面间距值给出一种相应指

数就可以了，而不限制符号和顺序。例如 $(420)_F$ ，也可给出 $(024)_F$ ，或 $(\bar{2}04)_F$ 等，因为对于立方晶系这都不影响面间距的值。至于各倒易矢的方位角，则以旋转轴作为起始来量度，例如 $A_3=52^\circ$ ； $A_6=43^\circ$ ，其余类推。输入两相的晶体类型和晶格常数；各相三个倒易矢指数 $H_i, K_i, L_i$ ；方位角及俯仰角读数 $A_i$ 和 $B_i$ 。最后整理数据，得到结果如下表：

表 9-1 晶体间位向关系的测定

类 型	序号	$H_i K_i L_i$	$A_i$	$B_i$
基体相 (立方结构)	1	0 1 1	123.5	1.5
	2	1 1 0	63.5	-0.5
	3	4 2 0	52	7.5
第二相 (正交结构)	4	0 1 1	122.5	2.2
	5	1 0 3	64.5	3.2
	6	1 1 3	43	5.5
$[U]_m = [N][u]_s$				
4.21977 E - 03		1.01732		1.913853
-1.11644		-1.02526		0.969694
1.110961		-1.012572		0.9723143
$[u]_s = [N]^{-1}[U]_m$				
-2.29071 E - 03		-0.4473107		0.4506141
0.3305199		-0.3242987		-0.3271534
0.346822		0.1733686		0.1729063
$[H] = [N^T]^{-1}[h]$				
-2.290714 E - 03		0.3305199		0.346822
-0.4473107		-0.3242987		0.1733686
0.4506141		-0.3271534		0.1729063
$[h] = [N^T][H]$				

续表

4.21977 E - 03	- 1.11644	1.110961
1.017317	- 1.02526	- 1.012572
1.913853	0.969694	0.9723143

平行关系表达式

$(1\ 1\ 1)_m // (0\ 1\ 0)_s$	$(1\ 1\ 1)_m // (0\ 1\ 0)_s$
$(0\ 1\ 1)_m // (\bar{1}\ 0\ 0)_s$	$(0\ 1\ 1)_m // (\bar{1}\ 0\ 0)_s$
$(2\ 1\ 1)_m // (0\ 0\ 1)_s$	$(2\ 1\ 1)_m // (0\ 0\ 1)_s$

※下角标 $m$ 表示基体； $s$ 表示第二相

用计算机处理不同方向衍射斑的谱图，所得到位向关系的结果与以前相同，个别矩阵元素略有不同是因为测量总有一定误差。如果原来标定谱图需要旋转 $180^\circ$ 时，则计算机自行将指数转 $180^\circ$ 标定。因此，用这种方法并借助于计算机不单计算的快，而且妥善地解决了上述三个问题。

## § 9-6 特征平面指数的测定

特征平面具体是指惯析面、滑移面、孪晶面、晶界面、层错面、位错环面和片状的第二相面、偏聚面和断裂的解理面等。这些是说明材料内部组织特征的重要参数，是研究材料中晶体相形核、长大、相变、扩散、形变，涉及材料外在各种性能表现的重要参考依据。测定特征平面指数也是透射镜经常遇到的分析项目。前面已经谈到，一般将特征平面与薄膜试样上下表面的交线称作迹线，通常在电镜观察时迹线的标志较为稳定、便于识别。许多情况下，特征平面隐去了，而迹线仍然存在着；另外处于薄膜表面的迹线，它的方向易于直接和衍射谱的方位联系，所以在几何上迹线的指数也比较易于测定。基于以上的原因，一般是直接地或间接地通过迹线来测定特征平面的指数。通常从方法的角度又把这种分析的过程和方法称为迹线分析。目前文献报导主要有四种迹线分析方法：

## 1. 垂直面衍射法 (edge on)

这一方法首先要用双倾台或旋转倾斜台倾转试样，使特征平面处于竖立的位置，或者说使特征平面平行于电子束的方向。因此使用这种方法的先决条件是要求通过某些标志能够清楚判断平面是否处于竖立的位置。例如，有两条清晰的迹线；或者有共面的位错列；或者有特殊的平面衬度；或者有共面位错环等。这样，当处于垂直位置时，上述各种像形成一条直线。这种迹线分析方法的操作步骤如图9-23，分为四步：

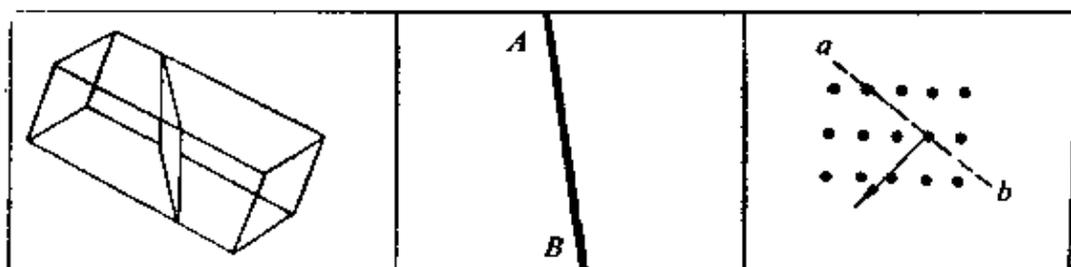


图 9-23 特征平面竖立位置的迹线分析

(1) 倾斜试样，使特征平面处于竖立的位置，这时在电镜下观察，惯析面呈一直线。

(2) 拍摄照片，记录迹线的方位。

(3) 拍该视场选区的电子衍射照片， $AB$ 迹线方向经过磁旋角修正。在衍射谱的照片上，通过透射斑画出迹线的平行线 $ab$ （经过磁旋角修正）。

(4) 自透射斑点引 $ab$ 线的垂线，垂线对应的倒易矢指数，即特征平面的晶面指数。

## 2. 斜面厚度法

如果特征平面处于倾斜位置，薄膜厚度又可根据等厚条纹按下式算出（参考十三章）：

$$t = n\xi_r \quad (9-33)$$

上述式中 $\xi_r$ 为操作反射 $g^*$ 的消光距离，这是个常数，可以查表或通过公式算出； $n$ 为等厚条纹数目； $t$ 为试样厚度。图9-24表示了有

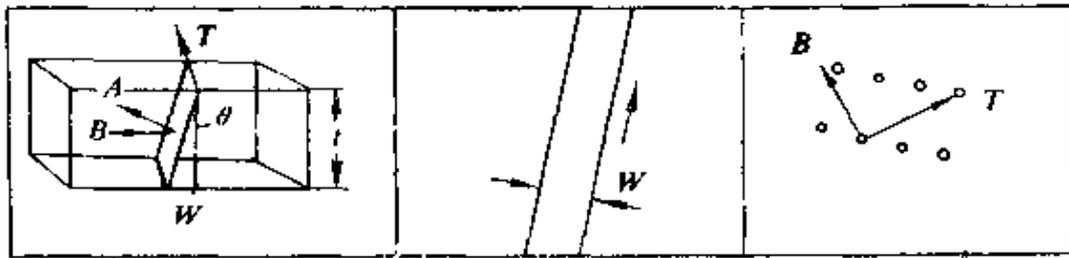


图 9-24 已知薄膜厚度时的迹线分析

关矢量的含义，其中  $T$  为迹线的方向矢量， $A^*$  为特征平面的倒易矢量， $B^*$  为膜面上与迹线垂直的倒易矢量；特征倾斜平面与垂直面夹角为  $\theta$ ，这种迹线分析方法的具体步骤如下：

(1) 拍摄倾斜特征平面的像，并测量其迹线之间的距离  $W$ ，即迹线投影宽度。

(2) 拍摄该视场的电子衍射谱，并经过透射斑，画出经过磁旋角修正的迹线方向  $T$ ，再作垂线求出  $B$  矢量的指数。注意在标定衍射谱时，应当消除  $180^\circ$  不唯一性。这可以通过倾转试样，以了解零阶倒易面以外倒易阵点实际的分布情况。或按不同晶带衍射谱标定方法，确定倒易点阵的真实方位。

(3) 根据迹线投影宽度  $W$  和薄膜厚度  $t$ ，可以计算出特征平面与垂直面的夹角  $\theta$ 。其值如图所示，可按下列式求出：

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{W}{t} \quad (9-34)$$

在计算出  $\theta$  值以后，还应当判定  $\theta$  角相对于  $T$  是右旋还是左旋。或者说，需要了解特征平面是向左倾斜，还是向右倾斜。这比较容易辨别，旋转试样时通过迹线投影间宽度的变化就可以判断。宽度  $W$  变大时说明倾斜  $\theta$  角与旋转方向同向；宽度  $W$  变小时则倾斜  $\theta$  角与旋转方向相反。

(4) 在图 9-25 的极图上标出  $T$  相当的极点和晶带轴大圆，标定时按相应的平行倒易矢的指数  $h_T k_T l_T$  标出就可以了，不必变换为晶向指数。从图 9-25 看出，其中的  $B$  和  $A$  的极点必定在上述  $h_T k_T l_T$  的