

透射电子显微镜

第一章 电子显微镜概论

材料(或物质)的宏观物理、化学和力学等性质,是由其微观形态、结构和化学组分所决定的。电子显微镜是以电子显微镜为工具,研究材料或物质的微观形态、结构及其他化学组分的科学。

由于电子显微镜兼备“**微观**”和“**直观**”两大特点,而且能同时进行结构测定和成分分析,因此,在材料研究中日显其优越性和重要性。近20年来,随着**电镜分辨率的不断提高**、**电子显微学理论的不断完善**、**电子显微术方法的不断充实**,电子显微术在物理、化学、材料科学、地质矿物、生物医学等各个领域都取得了一系列令人瞩目的实验成果。1982年,英国科学家 A. Klug 教授把衍射原理和电子显微术巧妙结合起来,发展了生物大分子结构三维重构的方法,把生物大分子结构的研究提高到一个崭新的水平,从而获得了1982年诺贝尔化学奖。1986年的诺贝尔物理学奖,又由发明电子显微镜的德国科学家 Ruska 教授、以及发明扫描隧道电子显微镜的两位科学家所分享。与此同时,电子显微术也逐渐形成了一门独立的学科——一门与物理、化学、生物、地矿、材料等各个领域息息相关的交叉学科,我们称之为电子显微学。

电子显微学的形成有其历史的发展过程,让我们简要回顾一下透射电子显微学的发展历史。

§1. 电子显微学发展简史

人们要认识客观的物质世界, 最早用肉眼观察, 然而大受限制。

为扩展肉眼观测, 借助于仪向两个方向发展

宏观、宇观 $\rightarrow$ 望远镜 1608年, 荷兰的塞伊, 1609年, 伽利略

微观 $\rightarrow$ 显微镜 1590年, 荷兰的范列文, 1866年, 阿贝原理

阿贝原理指出, 最好的显微镜的分辨率: $d = \lambda/2$

光波长为 $400 \sim 700 \text{ nm}$; 光学显微镜的极限分辨率为 200 nm 。

电子被发现后, 因其波长极短, 人们自然想利用电子波替代光波做显微镜

电压	波长	理论分辨率	分辨率
100 kV	$0.037 \text{ \AA}$	$d = 0.019 \text{ \AA}$	
200 kV	$0.0251 \text{ \AA}$	"	$d = 0.0125 \text{ \AA}$
400 kV	$0.0164 \text{ \AA}$	"	$d = 0.0087 \text{ \AA}$
1000 kV	$0.0087 \text{ \AA}$	"	$d = 0.00435 \text{ \AA}$

1932年, 德国的一位博士研究生 E. Ruska 与其导师成功研制了世界上第一台透射电子显微镜。 $d = 500 \text{ \AA}$, 开创了电子显微学的新纪元

TEM问世以来, 大致经历了三个重要时期

1. 50年代 ~ 70年代

英国剑桥学派 (Hirsch, Howie, Whelan)

比利时 Amelinckx 学派

新理论的创新和
完善

一个重要的贡献是：位错像的直接观察证实位错理论的正确性

2. 70年代 — 90年代

高分辨像(相位衬度)理论的建立和完善

代表人物是 J.H. Cowley

品格点阵像、晶体结构像、以及单原子像等打开了直接洞察原子世界的大门。

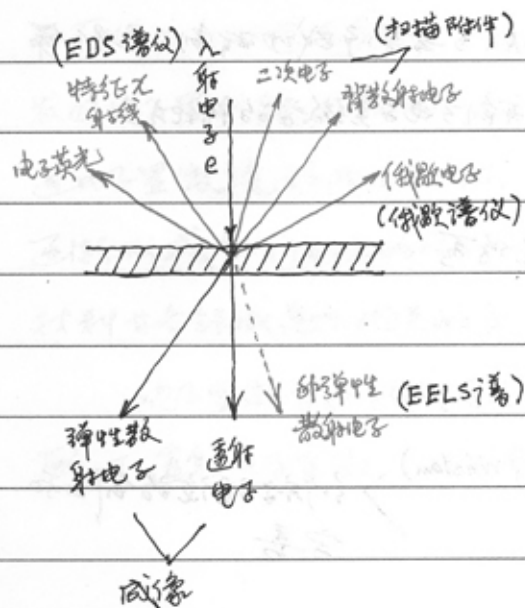
高分辨像可直接观察各种缺陷、位错、表面重构、化学反

应、催化作用……等各种物理化学现象和微结构特征。随着纳米材料研究的兴起、高分辨电子显微术的作用更加凸显。

同时, HRTEM 的成像理论和像模拟计算都已十分成熟, 广泛应用于材料、地质、生化、生物等各个领域。

3. 80年代以后

分析电子显微学的逐步形成和迅速发展



电子与物质交互作用会产生大量信息。收集与分析样品局部区域发射的各种信息, 以获得样品结构成分的学说叫分析电子显微学。

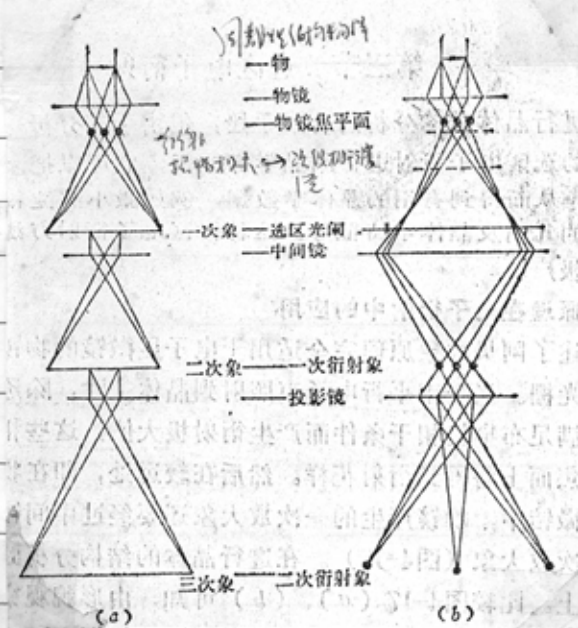
左图示意了电子与物质相互作用后产生的各种信息及可能的应用。最常用的有 EDS 谱、扫描附件、EELS 谱三种附加功能。

§2 分析型 TEM 电镜的结构

		电子枪: 提供高能电子, 保证相干性 (W. LaB ₆ , 钨钨钨枪)
分析型 TEM	电子光学系统 (镜筒部分)	成像部分: 电子与物质相互作用后携带结构信息, 经物镜成像, 并多级放大
	通光部分 (TEM)	观察部分: 接受观察, 记录信息 照相 CCD相机
	真空系统 (抽气泵, 扩散泵, 分子泵, 离子泵)	1). 使电子在镜筒中免受残余分子干扰 2). 减小样品污染 3). 提高灯丝寿命
	电子线路系统	1) 提供各种透镜线圈电流、电压 2) 保证电流电压的稳定及大小改变 3) 各种操作模式的变换 4) 自动保护装置
	附件	1) 扫描(SEM)和透射扫描(STEM)附件, 2) 波长色散谱(EDS)仪, 微区成分分析 B⁵以上 3) 电子能量损失谱(EELS)仪, 轻元素成分分析 4) 能量过滤器系统 { 包含EELS. 并能改善成像质量

§3 TEM 成像原理和工作模式

1. 成像原理, 可由下图示意



(a) 周星电子显微图像的成像光路图。

(b) 周星电子衍射花样
的成像光路图。

整个成像过程符合 Abbe
成像原理。

- 高束平行电子束入射到具有周期结构的物样上, 产生衍射现象
- 经物镜聚焦, 在其后焦面上形成衍射极大值
- 每个衍射极大值可视为次级相干波源, 由它们发出的次级波在像平面上干涉成像
- 在此过程中, 像平面上的像经过中间镜组、投影镜组再次而次的大投射到荧光屏上, 称为物的三次放大。
- 改变中间镜(组)电流, 即改变中间镜焦距, 使中间镜物平面移到物镜后焦平面, 便可在荧光屏上看到像变换成衍射谱的过程

像和衍射谱相互变换的过程不仅清楚地阐明了衍射成像的原理, 而且将二者结合起来大之有助于物样的结构分析, 扩展了电镜的应用范围。

2. 24作模式

24作模式	衍射图谱 (ED)	1) 选区电子衍射: 为分析某一微区物相, 或物相中某一特定区域的结构, 将视场光阑置于物镜像平面中的选区区域. 这样获得的电子衍射称选区电子衍射. (若物相放大100倍, 则光阑可电选将视场大100倍, 光阑易加工)
		2) 纳米束电子衍射: 是指衍射花样来自物相中纳米尺度区域. 通过电子束光阑在物相上, 不用视场光阑, 衍射斑通常形成十圆斑.
		3) 会聚束电子衍射: 以具有足够会聚角的电子束投射到试样上, 其透射束和衍射束分别扩展成盘. 盘内有一定强度分布, 可提供试样三维结构信息.
电子显微图像	微图像	1) 质厚衬度像: 试样中各部位对电子的散射能力不同, 使透射电子分布不同而引起的像的衬度差异.
		2) 衍射衬度像: 晶体试样中不同部位满足Bragg条件的程度不同而引起的衬度.
		3) 相位衬度像: 具有周期性结构的晶体, 可视为一个光栅, 电子经试样后, 只有相位变化, 而不考虑振幅改变. 由透射光和衍射光经物镜相互干涉而引起衬度.

相位衬度像又称高分辨像. 可直接观察到晶体的晶格条纹. 二维点阵. 甚至单胞中质子的位置.

第二章 电子衍射

本章论述在TEM中, 电子衍射谱的产生及其特点, 种类及标定。

- 三个问题
- 1) 电子衍射是如何形成的? 为何说它反映了晶体的结构特征?
 - 2) 不同结构的晶体, 其电子衍射有何特点? 如何标定?
 - 3) 如何应用电子衍射来探知晶体(结构, 特别是未知结构)。

§1. 倒易点阵

倒易点阵是从晶体衍射这一客观物理现象总结出来的规律。
它是衍射波的方位和强度在空间的分布。下面将会看到, 倒空间的
每一阵点与正空间相应的晶面族相对应。一般通过如下的定义
将倒空间与正空间联系起来。

1. 定义: 设 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 为正空间单胞的三个初基矢量
 $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ 为倒空间的三个初基矢量

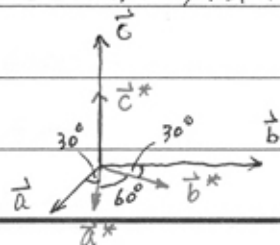
它们的关系如下:

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1 & (a) \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 & (b) \end{cases}$$

关系式(a)决定倒易基矢的长度

“ “ “ (b) “ “ “ “ “ “ “ “ 方向

注意: 立方、四方、正交晶系的三个正空间基矢垂直, 倒空间基矢也垂直
六方、三方、单斜和三斜 “ “ “ “ “ “ “ “ 不垂直, 倒空间基矢也不垂直。



左图显示了六方结构晶体正空间
与倒空间基矢的相互关系。

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0, \quad \vec{b}^* \cdot \vec{a} = 0$$

一般地，正空间矢量如下表示：

$$\vec{r}[uvw] = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (u, v, w \text{ 为整数})$$

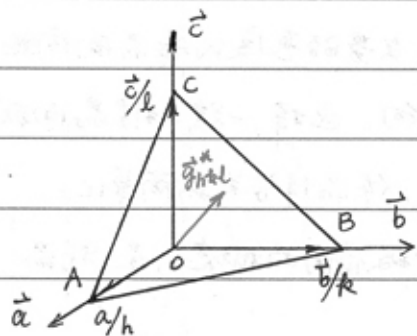
倒空间中某一倒易矢量 $\vec{g}_{hkl}^*$ 可由倒易基矢表示如下：

$$\vec{g}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (h, k, l \text{ 为整数})$$

2 性质：倒易矢量 $\vec{g}_{hkl}^*$ 垂直于对应的正空间点阵 (hkl) 平面，

且倒易矢量的长度 $|\vec{g}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$

d_{hkl} 是由 hkl 三指数决定的晶面间距



证：平面 ABC 的指数是 (hkl) ，

按晶体学定义， (hkl) 是三个轴的截距分别为 a/h ， b/k 和 c/l ，

则 $\vec{AB} = \vec{b}/k - \vec{a}/h$

于是有

$$\begin{aligned} \vec{AB} \cdot \vec{g}_{hkl}^* &= (\vec{b}/k - \vec{a}/h) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \\ &= k/k - h/h = 0 \end{aligned}$$

$\therefore \vec{AB} \perp \vec{g}_{hkl}^*$

同理有： $\vec{BC} \perp \vec{g}_{hkl}^*$ ， $\vec{CA} \perp \vec{g}_{hkl}^*$

$\therefore \vec{g}_{hkl}^* \perp (hkl) \text{ 平面}$

在 $\vec{g}_{hkl}^*$ 上作单位矢量 $\vec{n}$ ，即 $\vec{n} = \vec{g}_{hkl}^* / |\vec{g}_{hkl}^*|$

则 $d_{hkl} = \vec{OA} \cdot \vec{n}$
 $= \vec{a}/h \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) / |\vec{g}_{hkl}^*| = 1/|\vec{g}_{hkl}^*|$

$\therefore |\vec{g}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$

3. 讨论

1) 正、倒空间互逆, 即正点阵的倒易是倒易点阵, 倒易点阵的倒易是正点阵。这从定义中便可看出。

2) 正空间 (hkl) 晶面与倒空间矢量 $\vec{r}_{hkl}^*$ 正交, 且 $|\vec{r}_{hkl}^*| = 1/d_{hkl}$, 倒空间 $(uvw)^*$ 面也与正空间矢量 $\vec{r}_{[uvw]}$ 正交。

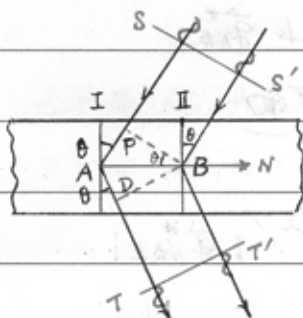
3) 倒易矢量 $\vec{r}_{hkl}^*$ 表示了一个晶面族。

正空间晶面 (hkl) 可用 $\vec{r}_{hkl}^*$ 及其端点(倒易阵点)来表示。因此, 倒易矢量或倒易点是一种晶体学表示方式。其优点是用一个矢量或一个点来代表一族晶面。矢量的长度代表晶面间距的倒数, 矢量的方向代表晶面法线的方向。这样, 一族二维晶面就可以用一个一维的矢量或0维的点来表示, 使晶体学关系简单化。

倒易点阵是研究衍射问题的一种极有用的概念, 是分析晶体点阵类型和结构的标尺。

§2. 晶体对电子的衍射

1. Bragg 定律



如图, 设电子波以 θ 角入射到晶体, 两波在 SS' 处位相相同, 进入晶体后被晶体 I 和 II 面 (hkl) 所反射, 其反射角也为 θ 。若反射波到达 TT' 处时, 两束波的波程差为

$$\delta = PA + AD = 2AB \sin \theta = 2d_{hkl} \sin \theta$$

根据光学原理, 各晶面散射波干涉加强的条件是, 波程差 δ 为

波长整数倍, 即 $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$

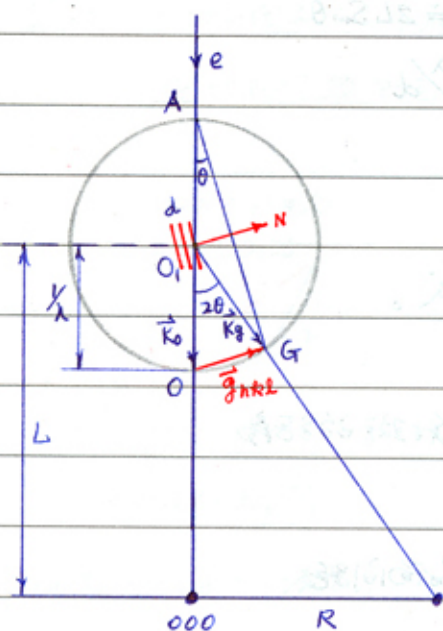
这就是 Bragg 定律, 或称 Bragg 方程

布拉格 (Bragg) 定律非常简洁地阐明了晶体产生衍射的几何条件。它是分析电子衍射花样的理论基础。

2. 电子衍射几何的基本公式

Bragg 定律可改写成: $2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda$

这种形式说明: 晶面间距缩小 n 倍, 换句话说, 是面指数加大 n 倍, 即为 (nh, nk, nl) , 这是 (hkl) 的 n 级反射。



在分析电子衍射花样时, 往往不直接品面 (hkl) 的 n 级衍射。这时 Bragg 定律可

写成 $2d \sin \theta = \lambda$

或 $\sin \theta = \frac{(\lambda/d)}{2}$

于是, 电子波长 λ , 晶面间距 d 和衍射角 θ 可用一个直角三角形 AOG 表示如图

若以斜边 AO 中点 O_1 为圆心, $\lambda/2$ 为半径, 作一个球, 则直角三角形 AOG 的三个顶点

都在球面上, 这个球称为反射球, 是 Ewald 于 1921 年提出, 亦称 Ewald 球。

• 若以 AO 表示入射电子束方向, 照射到 O_1 处的晶面上, 一部分透射过去, 其余与 (hkl) 面发生衍射, 在 O_1G 方向产生衍射束, 反射矢量 $\vec{OG}$ 的端点 G 总落在反射球上。这就是 Bragg 定律晶体对电子衍射的图解。它很直观地显示出晶面产生衍射的几何关系。

• 根据倒易点阵的性质, 因 $OG = \lambda/2$, 且 $OG \perp (hkl)$, 矢量 $\vec{OG}$ 就是 (hkl) 的倒易矢量 $\vec{g}_{hkl}$, G 点就是倒易点。因此, 入射电子束在晶体内产生衍射的条件

可视为倒易点 G 是落在 Ewald 球上。只要一个倒易点与 Ewald 球面相截，Bragg 定律便成立，且有：

$$\underline{R_g - R_o = \frac{1}{\lambda} hkl}$$

在上述情况下略作延伸，正是电子显微镜中的情况。

注意，此时 θ 角很小， λ 很小而 $1/\lambda$ 很大，球形非常扁平，(可近似理解为平面。) 于是有

$$\begin{aligned} R &= L \tan 2\theta \approx L \sin 2\theta \approx 2L \sin \theta \\ &= 2L \frac{(1/d)}{(2/\lambda)} = L\lambda/d \end{aligned}$$

即：

$$\underline{Rd = L\lambda}$$

这就是电子衍射几何的基本公式。

其中，

- L 为相机长度
- R 为衍射斑到中心透射斑的距离
- λ 为电子波长
- d 为产生衍射晶面的晶面间距

$L\lambda$ 也常称为相机常数。

由于 L 是相机长度，在实验中可知， λ 也为已知数。

R 可测量，故晶面间距 d 可由基本公式计算。

电子衍射几何的基本公式虽十分简明，但非常有用，是分析电子衍射谱、进而解析晶体结构最基本、最重要的公式。

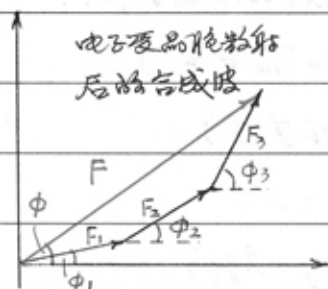
3. 结构因子

Bragg定律只是从几何的角度讨论了晶体对电子的散射,而没有考虑反射面上的原子位置和原子密度。如果考虑这两个因素,满足Bragg条件并非一定产生衍射。例如面心立方(f.c.c)晶体(100)面一级衍射就不存在。这种情况称为系统消光。

为此,引入了结构因子的概念。

定义: 结构因子F是单胞内各原子对入射波散射的合成振幅。

它标志完整单胞对衍射强度的贡献。



振幅位相图

电子遭受物质的一个晶胞散射时,晶胞内各原子散射的波,各有不同的位相和振幅,合成波是通适各散射波的矢量相加而得,如图所示。

设晶胞中有几个原子,

对电子散射的振幅分别为: $F_1, F_2, F_3, \dots, F_n$

各散射波相对入射波的位相为: $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_n$

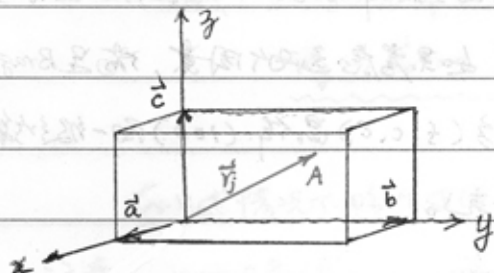
则合成波的振幅为:

$$F = F_1 e^{i\phi_1} + F_2 e^{i\phi_2} + \dots + F_n e^{i\phi_n} = \sum_{j=1}^n F_j e^{i\phi_j}$$

下面,关键要找出各原子所散射的波的位相 ϕ_j

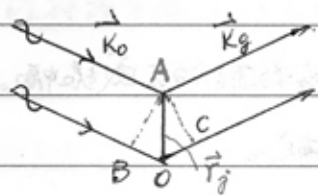
设 $\vec{r}_j (x_j, y_j, z_j)$ 表示单胞内第 j 个原子的位置, 则

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$$



两波被散射在 $\vec{K}_g$ 方向的路程差为:

$$\begin{aligned} \delta &= \overline{BO} + \overline{OC} \\ &= -\vec{K}_0 \cdot \vec{r}_j + \vec{K}_g \cdot \vec{r}_j \\ &= (\vec{K}_g - \vec{K}_0) \cdot \vec{r}_j \end{aligned}$$



于是, 两波被散射在 $\vec{K}_g$ 方向的位相差:

$$\phi = 2\pi\delta = 2\pi(\vec{K}_g - \vec{K}_0) \cdot \vec{r}_j$$

因产生衍射的必要条件是:

$$\vec{K}_g - \vec{K}_0 = \vec{g}$$

$$\therefore F = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j} = \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_j)$$

$$\text{或 } F = \sum_{j=1}^n f_j \exp 2\pi i (h x_j + k y_j + l z_j)$$

上式表示了一个单胞中所有原子对电子散射的贡献, 故 F 称为结构因子, 其平方 (F^2) 具有强度意义。

F 越大, 衍射强度越大; $F=0$, 表示该衍射将不出现。

下面讨论不同类型晶体点阵的结构因子

1) f.c.c 点阵

单胞中有 4 个相同原子, 坐标分别为 (000) , $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$

$$\text{则 } F_{hkl} = f [1 + \exp \pi i (h+k) + \exp \pi i (h+l) + \exp \pi i (k+l)]$$

当 h, k, l 为全奇或全偶数时, $(h+k), (k+l), (l+h)$ 均为偶数, 此时,

$$\begin{cases} F_{hkl} = f(1+1+1+1) = 4f \\ F_{hkl}^2 = 16f \end{cases}$$

当 h, k, l 中有两个偶数或两个奇数时, $(h+k), (k+l), (l+h)$ 中必有两项为奇数, 一项为偶数, 此时

$$\begin{cases} F_{hkl} = f(1-1+1-1) = 0 \\ F_{hkl}^2 = 0 \end{cases}$$

可见, 只有当 h, k, l 为全奇或全偶, 才能产生衍射。否则, 反射相互抵消, 强度为 0。这种情况称为系统消光。

这就告诉我们, 衍射存在的条件不仅取决于 Bragg 反射, 还必须取决于单胞中各原子的位置和宽度。也就是说, Bragg 条件仅是衍射存在的必要条件, 而外充要条件。

例如, f.c.c 晶格中, $(100), (110), (210), (211) \dots$ 等衍射均不可见。

系统消光问题对电子衍射的分析非常重要。

2) b.c.c 点阵

单胞中有两个相同原子, 坐标为 $(000), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

$$F_{hkl} = f[1 + \exp \pi i(h+k+l)]$$

当 $h+k+l = \text{偶数}$ 时, $F_{hkl} = f(1+1) = 2f$ 产生衍射

当 $h+k+l = \text{奇数}$ 时, $F_{hkl} = f(1-1) = 0$ 系统消光

如, $(110), (200), (220) \dots$ 等衍射存在

$(100), (210), (300) \dots$ 等 " " 不存在

3) 六角密堆互阵

单胞中两个相同原子，坐标为 (000) , $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$

$$F_{hkl} = f \left\{ 1 + \exp 2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right) \right\}$$

讨论可知：

$$\text{若 } \begin{cases} h+2k=3n \\ l=2n+1 \end{cases} \text{ 则 } F_{hkl}=0 \quad \text{系统消光}$$

可见，六角密堆互阵中不存在 (001) , (003) , $(1\bar{2}1)$, (111) ... 等衍射

其它情况时， $F_{hkl} \neq 0$ ，有衍射。

4) 金刚石型互阵

单胞中有8个原子，坐标为：

$$(000), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

$$(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$$

$$F_{hkl} = F_f \left[1 + \exp \frac{\pi i}{2} (h+k+l) \right]$$

其中， F_f 表示面心立方 (f.c.c) 互阵的衍射因子

系统消光情况如下：

$$\begin{cases} h, k, l \text{ 中有两个偶数或两个奇数时, } F_f = 0 \rightarrow F_{hkl} = 0, \text{ 无衍射} \\ h, k, l \text{ 均为偶数, 但 } h+k+l \neq 4n, \text{ 而有 } h+k+l = 2(2n+1) \text{ 时} \end{cases}$$

$$F_{hkl} = 0 \quad \text{不产生衍射}$$

如： (200) , (600) 等不存在。

4. 干涉函数和倒易阵点的形状

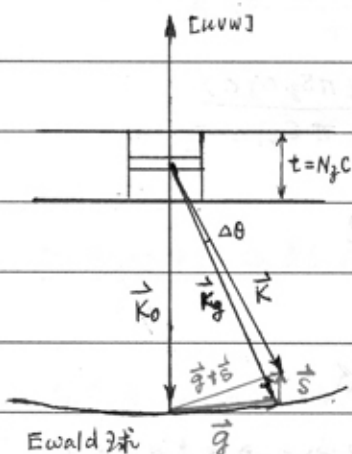
前面所讨论的衍射问题，都是基于满足Bragg条件的情况。

偏离Bragg条件，衍射强度为0。

但这一结论只适用于完整且非常大的晶体。

实际晶体大小有限，且内部存在各种缺陷。这时，衍射束的强度分布会有一个角宽度，相应的倒易阵点也有一定的大小和几何形状，这些都会产生电子衍射的可能性增大了。

以下具体讨论这一问题。



考虑某一晶体的情况如图

x, y 方向视为一个晶胞截面大小
 z 方向则由 N_z 个单胞堆垛而成
 c 为单胞在 z 方向的边长

由前面讨论可知，两束散射波在 k_z 方向的
 路程差为 $\delta = (k_z - k_0) \cdot \vec{r}_n = \vec{s} \cdot \vec{r}_n$

由此类推，两束散射波在 $\vec{k}$ 方向的路程差为：

$$\delta = (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n = (\vec{s} + \vec{s}) \cdot \vec{r}_n$$

上式中： $\vec{s}$ 为偏离矢量， $\vec{r}_n$ 是第 n 个单胞的位置

$$\vec{r}_n = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$$

于是，晶体内所有单胞的合成振幅是：

$$A = \sum_{n=1}^{N_z} F_n \exp[i2\pi (\vec{s} + \vec{s}) \cdot \vec{r}_n]$$

其中， F_n 是第 n 个单胞对电子的散射振幅。

当严格满足Bragg条件时， $\vec{s} = 0$ ，

F_n 都相同

$$A = \sum_{n=1}^{N_z} F_n \exp[i2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_n] = \sum_{n=1}^{N_z} F_n \exp[i2\pi (hu + kv + lw)] = N_z F$$

整数

这意味着，晶体对入射波的衍射振幅为各单胞对入射衍射振幅之和。

因为所有单元都具有相同位相。

当衍射方向偏离 Bragg 条件时，位相差

$$\phi = 2\pi(\vec{s} + \vec{s}') \cdot \vec{r}_n = 2\pi N + 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_n$$

$$(2) A = \sum_{n=1}^{N_z} F_n \exp i 2\pi (N + \vec{s} \cdot \vec{r}_n)$$

$$= \sum_{n=1}^{N_z} F_n \exp i 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_n$$

$$= \sum_{n=1}^{N_z} F_n \exp i 2\pi n \vec{s} \cdot \vec{c} \quad (\vec{s} \cdot \vec{x} = 0, \vec{s} \cdot \vec{y} = 0)$$

经详细推导可得

$$A = F \frac{\sin(\pi N_z \vec{s} \cdot \vec{c})}{\pi \vec{s}_z} = F \frac{\sin(\pi s_z N_z c)}{\pi s_z}$$

$$\text{衍射强度} \quad I = |A|^2 = F^2 \frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2}$$

其中: $\frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2}$ 称为干涉函数

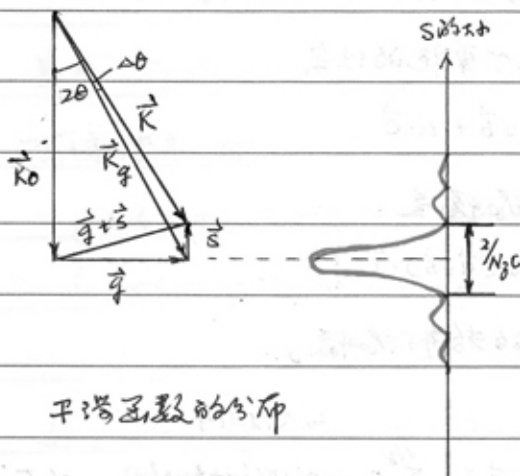
显然，干涉函数与晶面间距（即 N_z 的数值）和偏离参量 s 有关。

$$\text{当 } s_z = 1/N_z c \text{ 时}$$

$$\frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2} = 0$$

$$\text{当 } s_z = 0 \text{ 时}$$

$$\frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2} = N_z^2, \text{ 极大值}$$



干涉函数的分布

从干涉函数随 s 的变化可见，倒易阵点（衍射点）不再是 $s=0$ 处的一个数学上的点，而是拉曼到

$(2/N_z c)$ 的一个倒易杆。

$(N_z c)$ 是晶面的厚度 c

由此可以总结:

晶体越薄, N_z 越小, 倒易杆越长, 与反射球相交的可能性越大, 得到单晶衍射斑点的可能性就越大。

以上讨论是一个理想晶体的情况, 即 x, y 方向均假设为一个单胞截面大小, 而在实际晶体中, 沿 x, y, z 方向分别是 N_x, N_y 和 N_z 个单胞堆积而成。此时晶体的合成振幅应为:

$$A = F \frac{\sin \pi s_x N_x a}{\pi s_x} \cdot \frac{\sin \pi s_y N_y b}{\pi s_y} \cdot \frac{\sin \pi s_z N_z c}{\pi s_z}$$

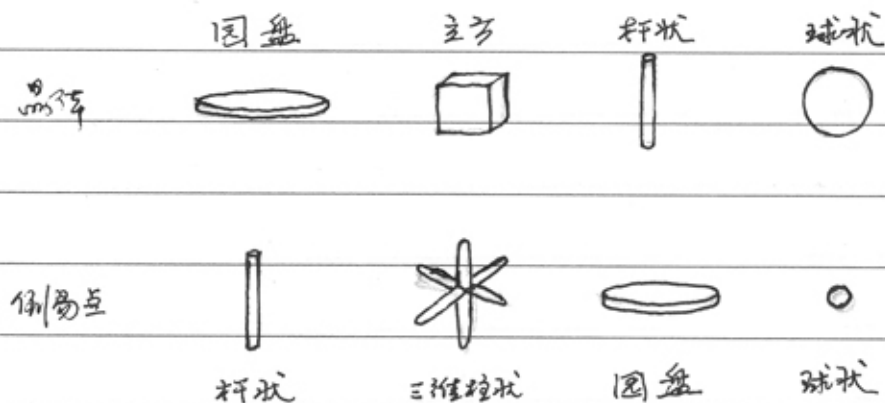
$$I = F^2 \frac{\sin^2(\pi s_x N_x a)}{(\pi s_x)^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s_y N_y b)}{(\pi s_y)^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2}$$

相应的干涉函数为: $\frac{\sin^2(\pi s_x N_x a)}{(\pi s_x)^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s_y N_y b)}{(\pi s_y)^2} \cdot \frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z)^2}$

倒易点三个轴向的展宽程度分别为 $1/N_x a, 1/N_y b, 1/N_z c$

只有当晶体是无穷大时, 其倒易阵点才是一个数学点。

晶体形状对倒易点强度分布的影响



§3. 倒易点阵平面及其绘制

前面已提到, 电子衍射花样, 就是晶体倒易点阵与反射球的相截面在荧光屏上的投影。因此, 单晶体的电子衍射谱, 实际上是一个二维倒易点阵平面的放大。衍射斑点与倒易阵点的配置是完全相同的。为从整体地分析电子衍射谱, 必须掌握二维倒易点阵平面的性质及其绘制。

1. 晶带定律

1) 晶带: 一组晶面的组合, 这些晶面都平行于某一晶轴。

如立方晶系中: (010) , (110) , $(1\bar{1}0)$, $(0\bar{1}0)$, $(\bar{1}10)$, $\dots\dots$

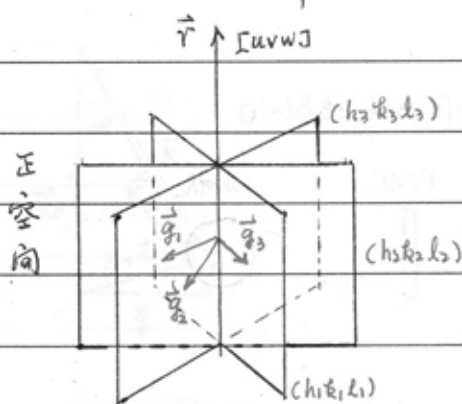
等晶面, 都平行于 $[001]$ 晶带轴, 组成一个晶带

2) 晶带轴: 表示晶带方向的一根直线, 它平行于该晶带中

所有晶面, 如上例中的 $[001]$, 该直线是一个晶带轴方向

向 $[uvw]$

3) 晶带定律



任属于 $\vec{r}[uvw]$ 晶带的晶面 (hkl)

必有

$$hu + kv + lw = 0$$

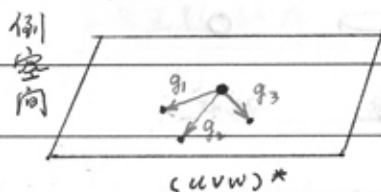
证: 晶带轴是一个正交向量

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

晶带中任一晶面 (hkl) 可用倒易矢

量表示:

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$



$$\therefore \vec{g} \perp (hkl) \quad (\text{倒易点阵的性质})$$

$$\therefore \vec{g} \cdot \vec{r} = 0$$

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

$$\text{即 } hu + kv + lw = 0$$

可见，晶带中所有晶面都平行于晶带轴方向，它们的倒易矢量均垂直于晶带轴，其端点构成一个与晶带轴方向正交的二维倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 如图所示。

晶带定律在电子衍射分析中有重要应用。

如：已知电子衍射中的两个斑点指数 $(h_1 k_1 l_1)$ 、 $(h_2 k_2 l_2)$

$$\text{根据晶带定律有：} \begin{cases} h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0 \\ h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0 \end{cases}$$

$$\text{可得：} \quad u = v = w = \frac{k_1 l_1}{k_2 l_2} = \frac{l_1 h_1}{l_2 h_2} = \frac{h_1 k_1}{h_2 k_2}$$

$$\text{即：} \begin{cases} u = k_1 l_2 - l_1 k_2 \\ v = l_1 h_2 - h_1 l_2 \\ w = h_1 k_2 - k_1 h_2 \end{cases}$$

这是在衍射谱中两个斑点标定的情况下，求得晶带轴的普适方式，适用于任何晶系。

同理，由晶带定律可求出同属于两个晶带 $[u_1 v_1 w_1]$ 、 $[u_2 v_2 w_2]$ 的

晶面 (hkl)

$$h = k = l = \frac{v_1 w_1}{v_2 w_2} = \frac{w_1 u_1}{w_2 u_2} = \frac{u_1 v_1}{u_2 v_2}$$

$$\text{即 } \begin{cases} h = v_1 w_2 - v_2 w_1 \\ k = w_1 u_2 - w_2 u_1 \\ l = u_1 v_2 - u_2 v_1 \end{cases}$$

2. 二维倒易点阵平面的绘制

下面介绍在晶面结构已知的情况下, 画出 $(uvw)^*$ 倒易点阵平面的基本步骤。

例: 绘制面心立方 (f.c.c) 晶体的 $(321)^*$ 倒易点阵平面

解: 1) 利用晶带定律, 用试探法找到一倒易阵点 $(h_1 k_1 l_1)$

本题中, 可找到 $(h_1 k_1 l_1) = (1\bar{1}\bar{1})$

$$\therefore h_1 u + k_1 v + l_1 w = 3 - 2 - 1 = 0 \quad \text{满足晶带定律}$$

注意: a) f.c.c 点阵的衍射指数应为全奇或全偶

b) 试探的阵点指数应越低越好

2) 找另一倒易阵点 $(h_2 k_2 l_2)$, 使

$$\vec{r}_{h_2 k_2 l_2} \perp \vec{r}_{h_1 k_1 l_1} \quad \text{且} \quad \vec{r}_{h_2 k_2 l_2} \perp [321]$$

$$\text{于是有: } \begin{cases} h_2 - k_2 - l_2 = 0 \\ 3h_2 + 2k_2 + l_2 = 0 \end{cases}$$

$$\text{解得: } h_2 = k_2 = l_2 = 1 = \bar{4} = 5.$$

但在 f.c.c 点阵中, $(1\bar{4}5)$ 是禁点 (系统消光) 的点。

$$\text{取 } (h_2 k_2 l_2) = (2\bar{8}10)$$

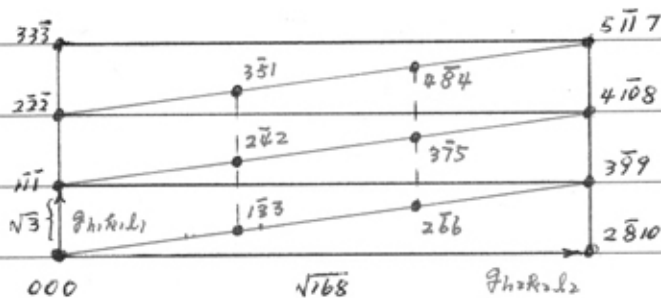
3) 求出两阵点 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的倒易矢量的

根据该晶系中晶面间距公式 $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

$$\begin{aligned} \text{则 } \vec{r}_{h_1 k_1 l_1} &= \vec{r}_{h_2 k_2 l_2} = d_1 = d_2 \\ &= \sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} / \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} \\ &= \sqrt{1+1+1} / \sqrt{4+64+100} = \sqrt{3} / \sqrt{168} \end{aligned}$$

4) 以 $\vec{r}_{h_1 k_1 l_1}$ 、 $\vec{r}_{h_2 k_2 l_2}$ 为直角三角形两直角边, 其端点分别为 $(1\bar{1}\bar{1})$ 和 $(2\bar{8}10)$, 由此构成正方形。根据矢量叠加原理得图如后。

显然, $(3\bar{9}9)$ 不是一级反射, 必须加进 $(1\bar{3}3)$ 和 $(2\bar{6}6)$ 倒易点, 重
复是单单元就得到 $(321)^*$ 倒易点阵平面。



而心为 $(321)^*$ 倒易平面

注意: $g_{h_1 k_1 l_1}$ 和 $g_{h_2 k_2 l_2}$ 的取向, 应满足:

$$\begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 2 & 8 & 10 \\ 1 & 1 & \bar{1} \end{vmatrix} = 18\vec{i} + 12\vec{j} + 6\vec{k} \rightarrow [321]$$

本题还有简单解法:

1). 用试探法找到两个低指数倒易点满足晶带定律。

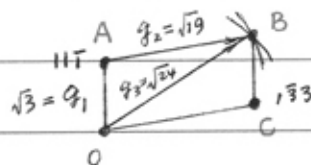
$$g_1 = (1\bar{1}\bar{1}) \quad g_2 = (1\bar{3}3)$$

2). $\vec{g}_1, \vec{g}_2$ 矢量之和得到第三次倒易点

$$\vec{g}_3 = \vec{g}_1 + \vec{g}_2 \rightarrow (2\bar{4}2)$$

3). 三矢量之比为: $g_1 : g_2 : g_3 = \sqrt{3} : \sqrt{19} : \sqrt{24}$

4). 作图:



以A为点, g_2 为半径作弧

以O为点, g_3 为半径作弧

两弧交于B点, B点指数为 $(2\bar{4}2)$

作AB, AO平行线交于C点为 $(1\bar{3}3)$

这样构成基本平行的图形, 加以外推, 便可获得 $(321)^*$ 倒易平面。

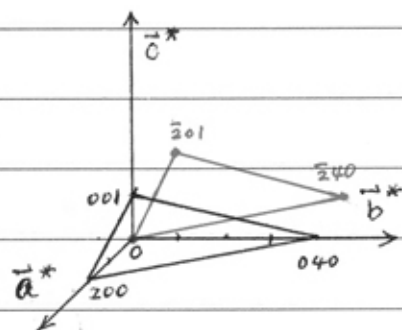
上述倒易点阵平面的画法仅适用于正交系统（立方、正交晶系）

因为正交系统的三个基矢相互垂直，在倒空间的三个倒易基矢也相互垂直。对于六角、单斜、三斜等晶系，正空间三个基矢不正交，倒空间的三个基矢也不相互正交，则不能采用上述方法绘制倒易点阵平面，必须另寻途径。

现以一实例说明另一种普遍的方法。

例：试绘制六角密排晶系，当 $c/a = 1.633$ 时的 $(214)^*$ 倒易点阵平面。

根据晶体学意义， $(214)^*$ 在倒空间三轴的截距是 $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{4})$ 取整数。 $4 \times (\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{4}) = (2, 4, 1)$



得到如图左的一个截面。

三个顶点的坐标是 200, 040, 001

将此截面平移过原点，只需将上述

坐标各加 200 即可，于是得到

三顶点坐标为：000, 240, 201

现在要作出由 000, 240, 201 三倒

易点组成的倒易平面单元。

根据六角晶系晶面夹角余弦公式

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + k_1 h_2) + \frac{3}{4}(c/a)^2 l_1 l_2}{[h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2 + \frac{3}{4}(c/a)^2 l_1^2]^{\frac{1}{2}} [h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2 + \frac{3}{4}(c/a)^2 l_2^2]^{\frac{1}{2}}}$$

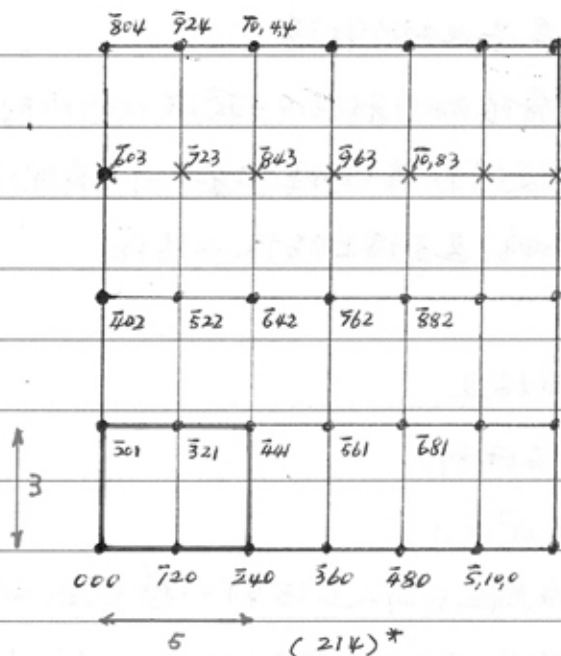
求得 (240) 和 (201) 之间的夹角为 90°

再依据六角晶系倒易矢量长度公式

$$g_1/g_2 = \left[\frac{4(c/a)^2 (h_1^2 + h_1 k_1 + k_1^2) + 3l_1^2}{4(c/a)^2 (h_2^2 + h_2 k_2 + k_2^2) + 3l_2^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

计算得: $g_{E40}/g_{E01} = 5/3$

于是, 可绘出 (000) , $(\bar{2}40)$, $(\bar{2}01)$ 为顶点的单元, 并外推到整个平面如图。



用晶带定律求晶带轴

方向, 如求 $(\bar{1}20)$ 和 $(\bar{2}01)$

$$\begin{cases} u = k_1 l_2 - l_1 k_2 = 2 - 0 = 2 \\ v = l_1 h_2 - h_1 l_2 = 0 - \bar{1} = 1 \\ w = h_1 k_2 - k_1 h_2 = 0 - \bar{4} = 4 \end{cases}$$

$\therefore (uvw)^* \rightarrow (214)^*$

根据六晶系消光条件 $\begin{cases} h+2k=3n \\ l=2n+1 \end{cases}$ 或 $F_{hkl}=0$

在 (000) 与 $(\bar{2}40)$ 之间, 还存在 $(\bar{1}20)$, 相应地, 在 $(\bar{2}01)$ 与 $(\bar{4}41)$ 之间, 也存在 $(\bar{3}21)$ 点,

可见, 此例晶面最基单元是 $(000) - (\bar{1}20) - (\bar{3}21) - (\bar{2}01)$, 由此基单元外推可得上图所示的 $(214)^*$ 倒易平面。

图中, 标 "x" 的反射, 是消光的禁反反射, 衍射时不会出现斑点。

绘制二维倒易平面, 实际上就是在做格点图。对于任意晶系, 只要 a, b, c 的轴长已知, 给定一个晶系方向, 便可绘制与此方向正交的二维倒易点阵平面。

§4. 电子衍射谱的标定

电子衍射谱 $\begin{cases} \text{单晶电子衍射谱} \\ \text{多晶电子衍射谱} \end{cases}$

细致入微的分析，可以从有限的衍射照片上获得材料内部结构的可靠数据，反之，即便衍射谱上已经记录了许多有用信息，也可能由于分析粗糙而被忽略，甚至得出错误的结论

1. 立方晶系电子衍射谱的标定

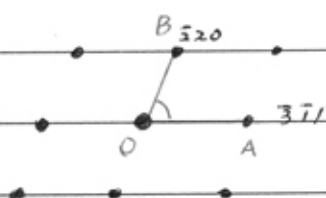
方法很多，下面主要介绍两种

a). 标准图谱比较法

利用前述的倒易平面的画法，前人已经绘制了一整套面心立方、体心立方等的标准电子衍射图谱，它包括了常见的较低指数倒易面的标准图。

标定衍射谱时，只需测量两个低指数斑点 ^{r_i 和 r_j} 到透射点的距离，计算 r_j/r_i ；同时测量它们之间的夹角大小。在标准图谱中找到比值和夹角的相近者，按标准图谱上给出的指数进行标定。

例：如图，是从某 f.c.c 晶样获得的电子衍射谱，利用标准图谱进行标定



测量： $OA = 17.23 \text{ mm}$, $OB = 14.69 \text{ mm}$

$$\angle AOB = 64.5^\circ$$

$$\text{计算 } r_{OA}/r_{OB} = 1.172$$

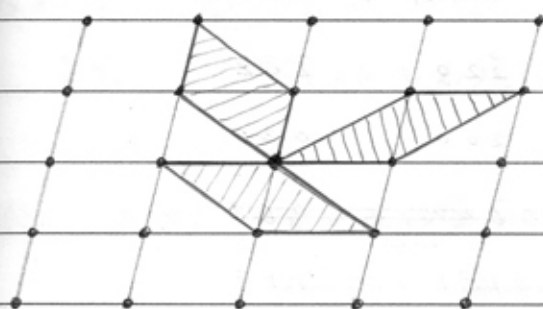
$(114)^*$ $[114]$

对照 f.c.c 晶格标准图谱，与 $(114)^*$ 图相近。

($r_{311}/r_{520} = 1.173$, $\phi = 64.77^\circ$)， r 比值和角度符合良好，故如图标定

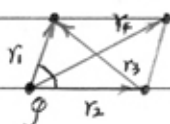
6) 单晶衍射的几何法

特征平行四边形的定义



• 单晶电子衍射谱, 可视为由
平行的点阵按一定周期扩
展而成

• 可找出多种面积相等的平行
四边形, 作为衍射谱的一个基
本单元。定义如下性质的平行
四边形为特征平行四边形



该平行四边形的最短的两边为 r_1, r_2 组成
 $r_1 \leq r_2 \leq r_3$ (短对角线) $\leq r_4$ (长对角线)
 $\phi \leq 90^\circ$

这样规定的目的是使这种基本平行四边形的节点之指数可唯一
确定。此定义有详细论证, 此处从略。

立方晶系的晶作特征是三轴基矢正交且长度相等, 只有一个单胞
常数 a , 其晶作学系有:

晶面间距: $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

晶面夹角: $\cos \phi = \frac{h_1 k_1 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$

设透射斑点 (000) 到两衍射斑点 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 的距离
分别是 r_1 和 r_2 , 根据电子衍射几何的基本关系式 $d = \lambda / r$ 有:

$$r_2 / r_1 = d_1 / d_2 = \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2} / \sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}$$

由此说明: r_2 / r_1 与点阵常数无关, 只与相应的面指数 $(h k l)$ 有关。

对于确定的 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$, 便可求得 r_2 / r_1 , 并唯一确定 ϕ 。[uvw],

这样, 可以建立一个相应的数表

r_2/r_1	φ	$[uvw]$	$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$
1.000	60°	111	$\bar{2} 2 0$	$\bar{2} 0 2$
1.000	90°	001	2 0 0	0 2 0
1.000	107.46°	139	$\bar{2} 2 0$	0 $\bar{2} 2$
1.000	109.47°	011	1 $\bar{1} 1$	1 1 $\bar{1}$
1.000	80.41°	135	4 2 $\bar{2}$	$\bar{2} 4 \bar{2}$
1.000	84.78°	125	3 1 $\bar{1}$	$\bar{1} 3 \bar{1}$

$\vec{r}_3$ 所对应的点阵指数 $(h_3 k_3 l_3) = (h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2)$ 可得,
数表还有另外一种建立方法. 因为 $\vec{r}_3 = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$, ~~$\vec{r}_3$ 也可以直接得到.~~

于是可求得 r_2/r_1 , r_3/r_1 , 并唯一确定 $[uvw]$

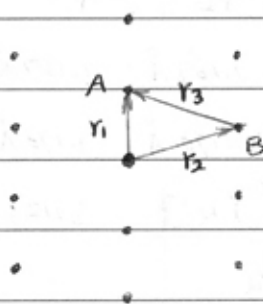
r_2/r_1	r_3/r_1	$[uvw]$	$h_1 k_1 l_1$	$h_2 k_2 l_2$
1.000	1.000	111	2 0 $\bar{2}$	0 2 $\bar{2}$
1.000	1.026	356	1 3 $\bar{3}$	$\bar{3} 3 \bar{1}$
1.000	1.036	469	6 4 0	0 $\bar{6} 4$

标定电子衍射谱的过程，恰好与制作数表的过程相反

根据实验获得的电子衍射图谱，确定特征平行的边长，测量 r_1 、 r_2 和 r_3 ，计算 r_2/r_1 和 r_3/r_1 ，

查表，便可得到 $(h_1 k_1 l_1)$ 、 $(h_2 k_2 l_2)$ 和 $[uvw]$ 。

例：试标定如图所示的基s.c.c.晶体的电子衍射谱



测量得： $r_1 = 10.7 \text{ mm}$

$r_2 = r_3 = 17.66 \text{ mm}$

计算： $r_2/r_1 = r_3/r_1 = 1.650$

查表得： $A: (200)$ $B: (\bar{1}3\bar{1})$

$[uvw]: [013]$

2. d值比较法标定电子衍射谱

适用于任意晶系电子衍射谱，但须已知

d值比较法是一种尝试法。其标定过程可按下列步骤进行

a) 按特征平行四边形要求，选择两个衍射斑^{A, B}，使 r_1 和 r_2 为最短和最短长度，测量 r_1 、 r_2 及夹角 θ 值

b) 根据公式 $r d = L \lambda$ ，求出 r_1 和 r_2 对应的面间距 d_1 和 d_2 ，将计算的d值与物样的JCPDF(或JCPDS)数据比较，找出与 d_1 和 d_2 相吻合的 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ ，相对误差应小于3%。

c) 在 $(h_1 k_1 l_1)$ 中，任选 $(h_1 k_1 l_1)$ 为A点指数。再从 $(h_2 k_2 l_2)$ 中，通过试探计算确定B点指数 $(h_2 k_2 l_2)$ ，使 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 夹角计算值与 θ 相符

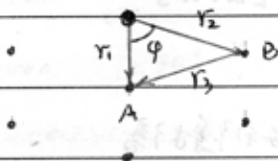
d) 按矢量法加反理，标定其他衍射斑指数，并经晶带定律求出晶带指数 $[uvw]$ 。

例：标定如图的 b.c.c 晶系 α -Fe 的电子衍射谱。

1) 根据衍射平行的对称要求，选择 A, B。

测量值： $r_1 = 9.9 \text{ nm}$, $r_2 = 17.2 \text{ nm}$

$\phi = 74^\circ$



2) 根据 $rd = L\lambda$ ，计算 d 值 ($L\lambda = 20.08 \text{ nm}\cdot\text{\AA}$)

与 JCPDF 数据比较，找出 $\{hkl\}$

	r_1	r_2	r_3
d_{JCPDF}	$2.028 \text{ \AA}$	$1.167 \text{ \AA}$	$1.167 \text{ \AA}$
$d_{\text{数据}}$	$2.027 \text{ \AA}$	$1.170 \text{ \AA}$	$1.170 \text{ \AA}$
$\{hkl\}$	$\{110\}$	$\{112\}$	$\{112\}$

3) 标定一套指数

从 $\{110\}$ 中，取 110 作为 A 点指数

则 $\{112\}$ 中各点指数，共 24 个，即

$112, 1\bar{1}2, \bar{1}12, 1\bar{1}\bar{2}; 121, 1\bar{2}1, \bar{1}21, 1\bar{2}\bar{1};$

$211, 2\bar{1}1, \bar{2}11, 2\bar{1}\bar{1}; 2\bar{1}2, \bar{2}12, 1\bar{2}2, 1\bar{2}\bar{2};$

$\bar{2}1\bar{2}, \bar{2}1\bar{1}, 2\bar{1}1, 2\bar{1}\bar{1}; \bar{1}2\bar{1}, \bar{1}21, 1\bar{2}1, 1\bar{2}\bar{1}$

根据点阵系晶面夹角公式，逐个计算上述指数与 110 的夹角，结果只

有 $\bar{1}21, 2\bar{1}\bar{1}, 1\bar{2}1$ 和 $2\bar{1}1$ 的个数为指数与 110 成 73.23° ，与实测值

74° 最为相符，可取上述指数中任一指数为 B 点指数，如取 $2\bar{1}1$ ，由矢量叠加原理，得谱图所示。

4) 确定晶带轴指数 $[uvw]$

$$[uvw] = \vec{r}_1 \times \vec{r}_2 \rightarrow \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & \bar{1} & 1 \end{vmatrix} = -\vec{i} + \vec{j} - 3\vec{k} \rightarrow [\bar{1}1\bar{3}]$$

该衍射图案为 α -Fe 的 $(\bar{1}\bar{1}3)^*$ 倒易点阵平面

四指数中, i 和 T 都不是独立, 很容易证明:

$$h+k+i=0, \quad \text{则} \quad i=-(h+k)$$

$$U+V+T=0, \quad \text{则} \quad T=-(U+V)$$

寇勒——布喇格指数的优点, 在于它能把点阵平面和点阵方向的六次对称性显示出来, 如前图所示。

注意: 四指数中的 hkl 与三指数中的 hkl 相同

但 " " " " " UVW 与 " " " " " uvw 不完全相同。

U, V, W 与 u, v, w 的关系由如下公式相联系,

$$\begin{cases} u = U - T \\ v = V - T \\ w = W \end{cases} \quad \begin{cases} U = \frac{1}{3}(2u - v) \\ V = \frac{1}{3}(2v - u) \\ T = -\frac{1}{3}(u + v) \\ W = w \end{cases}$$

证明: $\because \vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{c} = U\vec{a}_1 + V\vec{a}_2 + T\vec{a}_3 + W\vec{c}$

将 $\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ 代入上式便得上两组公式

下表总结了六方晶系中三指数与四指数之间的相互关系

	密勒指数 (三指数)	密勒-布喇菲指数 (四指数)
点阵平面	$(h k l)$	$(h k i l) \quad i = -(h+k)$
		$T = -(U+V)$
点阵方向	$[u v w]$	$[U V T W] \begin{cases} U = \frac{1}{3}(2u-v) \\ V = \frac{1}{3}(2v-u) \\ T = -\frac{1}{3}(u+v) \\ W = w \end{cases}$
晶带定律	$hu + kv + lw = 0$	$hU + kV + iT + lW = 0$
点阵平面的线线	$[2h+k, h+2k, \frac{3a^2}{2c^2}l]$	$[h k i \frac{3a^2}{2c^2}l]$
与点阵方向正交的 点阵平面	$(\frac{1}{3}(2u-v), \frac{1}{3}(2v-u), \frac{2c^2}{3a^2}w)$	$(U V T \frac{2c^2}{3a^2}W)$

§6 未知结构的X射线分析

未知结构的电子衍射谱不同于前述的情况。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，只能通过对其衍射谱的分析，确定其晶体结构，进而确定其单胞参数，并标定衍射谱。

1. 利用衍射谱的对称性进行初步判定

电子衍射谱斑点的配置

可能归属的晶系(点阵)

正六角形



立方、六角、三角

正方形



立方、四方

有心矩形



立方、四方、正交、六角、三角、单斜

矩形



同上

平行的边阵



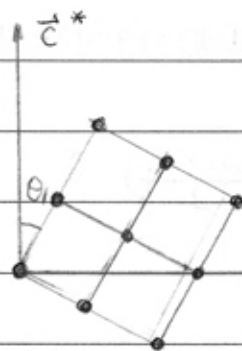
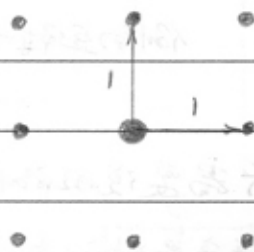
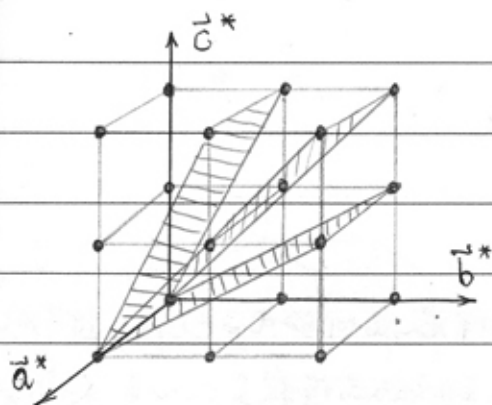
所有七个晶系

2. 旋转晶体重构三维倒易点阵图

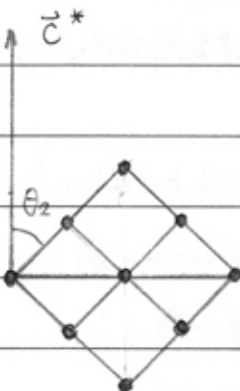
通过晶体某一特定晶轴旋转试样，获得一系列电子衍射花样。根据这些电子衍射花样和旋转角度，重构三维倒易点阵，由此确定未知结构所属晶系及点阵参数。

试用简单立方来进行说明

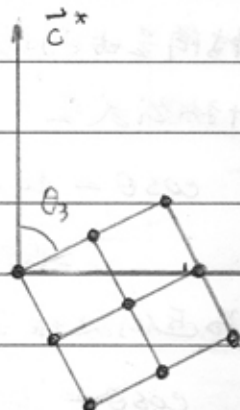
简单立方的倒易点阵也是简单立方



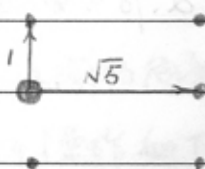
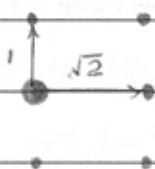
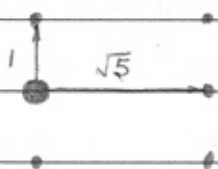
$\vec{b}^*$



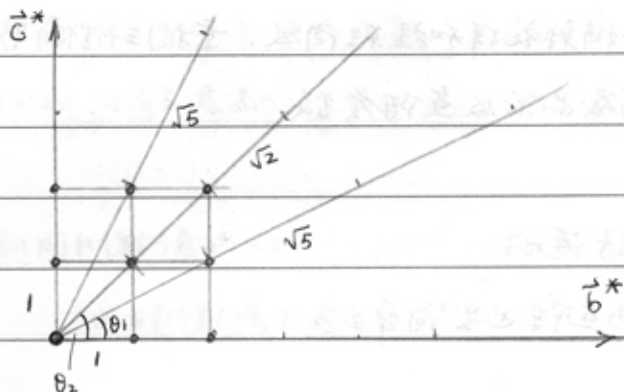
$\vec{b}^*$



$\vec{b}^*$



根据实验所获得的系列电子衍射花样，便可重构三维
倒易点阵。方法如下：



倒易点阵重构图示

两个需要说明的问题

a) 择优品轴的选择：应选择最清晰的电子衍射，有可能
对应晶体的单胞参数。通常要经倾斜样品获多个ED束扫描。

b) 在电镜实验中，是利用双倾样品台来实现试样的倾斜。
旋转角是由两个方向的倾斜角合成的，这是一个球面三角问题，其
计算公式是

$$\cos \theta = \cos \Delta \alpha \cos \Delta \beta + 2 \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin^2 \left(\frac{\beta_2 - \beta_1}{2} \right)$$

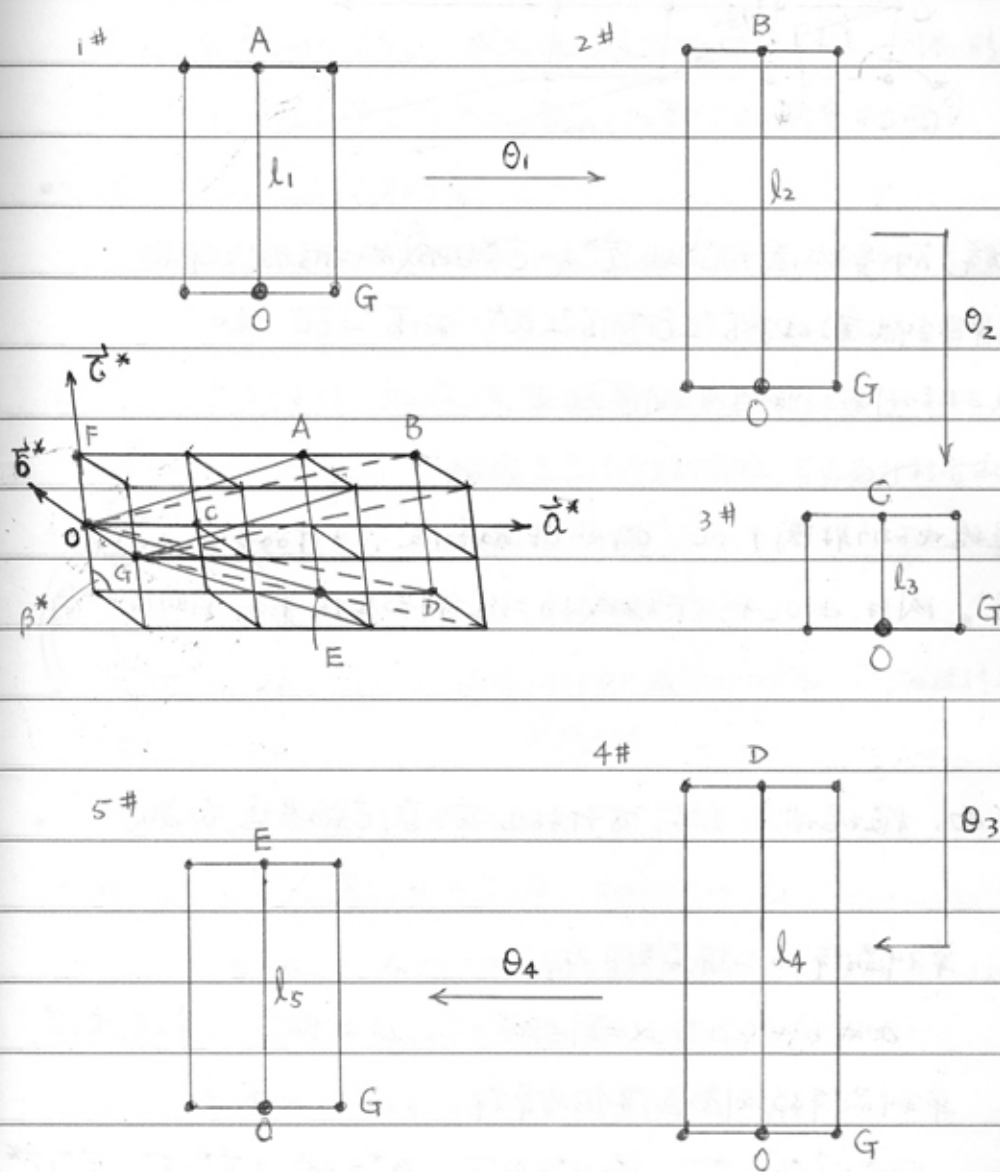
$$\text{其中: } \Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1, \quad \Delta \beta = \beta_2 - \beta_1$$

作为近似处理(小角度近似)。

$$\cos \theta \approx \cos \Delta \alpha \cos \Delta \beta$$

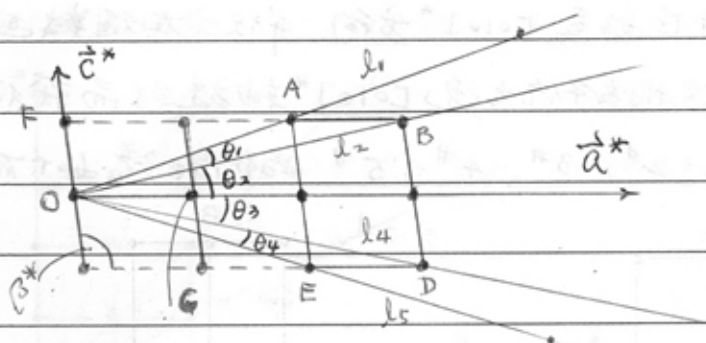
α, β 分别表示由双倾台上记录的试样倾斜角度。

现再举一例。如图为一个简单正斜倒易点阵。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不动，这相当于作出绕 $[010]^*$ 轴旋转而获得一系列倒易面 $1^\#, 2^\#, 3^\#, 4^\#, 5^\#$ 的新射谱如下所示：



每张新射谱相当于一个倒易平面，按它们之间的角度组合，重构三维倒易点阵的过程如前所述，具体操作如下：

以 3 个例易点阵平面为标准绘图。



这样, 所得的图就是由 $\vec{a}^*$ 和 $\vec{c}^*$ 组成的二维例易平面

对于单斜晶系, 由于 $\vec{b}^* \perp \vec{c}^*$, $\vec{b}^* \perp \vec{a}^*$, 而 $\vec{b}^* = \overline{OG}$ 已知。

故三维例易点阵便可构造出来。

根据由衍射图中 OC , OG 和 OF 的长度, 可计算出 $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ 的数值。同时, 由 OC 和 OF 组成的二维例易点阵平面, 可测得 β^* 角的值。

进而, 根据例易关系, 可计算出 $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ 的长度和方向。

注: 单斜晶系的晶作关系为:

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta < 90^\circ, \quad \vec{b} \perp \vec{a}, \vec{b} \perp \vec{c},$$

单斜晶系的例易点阵仍为单斜。

$$\vec{a}^* \neq \vec{b}^* \neq \vec{c}^* \quad \alpha^* = \gamma^* = 90^\circ, \quad \beta^* > 90^\circ, \quad \vec{b}^* \perp \vec{a}^*, \vec{b}^* \perp \vec{c}^*$$

§7. 多晶电子衍射谱

- 多晶，是由随机的无定向分布的微小晶粒组成的晶体

- 多晶倒易阵点的形态

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。或者说，多晶体的 (hkl) 倒易形态，是以倒易原点为中心， g_{hkl} 为半径的倒易球面

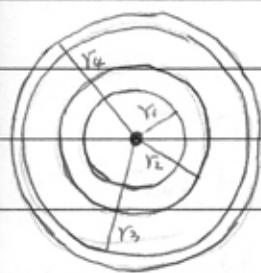
- 多晶体的电子衍射谱

倒易球面与反射球 (Ewald 球) 面相截为一个圆，所有能产生衍射的点都同理扩展为圆环。因此，多晶体的衍射花样是一系列的同心圆环。

根据多晶衍射图环，可容易计算出各环对应的晶面间距

$$d = L\lambda / r$$

结合 JCPDF 或 JCPDS 数据，可进行物相分析。



- 立方晶系多晶衍射谱的特点：

根据 $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = a / \sqrt{N}$ 和 $r \propto 1/d$

$$\therefore r_1 : r_2 : r_3 : \dots : r_n \dots = \sqrt{N_1} : \sqrt{N_2} : \sqrt{N_3} : \dots : \sqrt{N_n} \dots$$

考虑到不同布拉格格子的系统消光 (结构因子)，则有

$$\begin{cases} \text{F.C.C 晶格为: } \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12} : \sqrt{16} \dots \\ \text{B.C.C 晶格为: } \sqrt{2} : \sqrt{4} : \sqrt{6} : \sqrt{8} : \sqrt{10} : \sqrt{12} \dots \end{cases}$$

由此，从衍射环半径大小的比值关系，可判定晶体的结构类型。

对于非立方晶系，因 a/a 轴比和 b/a 轴比不同，无规律可循。

§8. 多次电子衍射谱

晶体对电子的散射能力弱，衍射束的强度往往与透射束相当，因此，衍射束往往又可视为晶体内新的入射束，继续在晶体中产生二次 Bragg 反射，甚至多次 Bragg 反射，这种现象称为二次衍射或多次衍射效应。

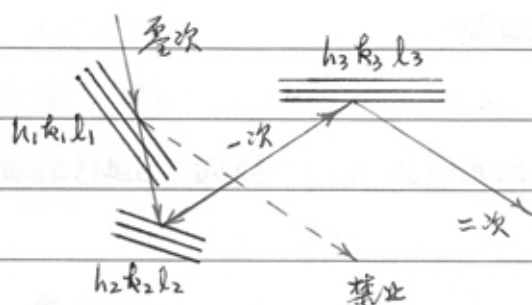
多次衍射谱有如下特点：

1) 在单晶衍射谱上出现一些附加斑点。

2) 二次衍射斑点与一次衍射的某些斑点重合，使衍射斑点强度发生反常情况。

3) 二次衍射斑点出现在一次衍射的禁止位置上。

总之，多次衍射效应对电子衍射谱的分析带来一些干扰。



左图反映二次衍射效应产生的“禁止衍射”

一般情况下，二次衍射斑点的强度比一次衍射斑点弱。

二次衍射常出现在两个一次衍射斑所属衍射矢量的合成矢量的端点处，即有：

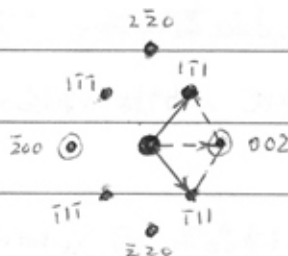
$$(h, k, l) = (h_1 \pm h_2, k_1 \pm k_2, l_1 \pm l_2)$$

金刚石结构中，

二次衍射弱斑点常出现在禁止

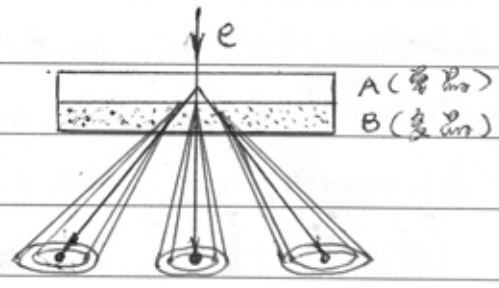
衍射斑(002)位置，即

$$g_{111} + g_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} = g_{002} \text{ (禁止衍射)}$$

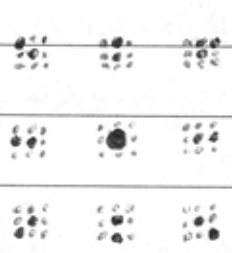


金属材料中常有多种晶相物质存在，这时二次衍射导致的附加斑纹要比单相材料复杂得多。试举两例

1) 单晶和多晶双面膜，上为单晶，下为多晶，且多晶的晶面间距大于单晶晶面间距。这时产生的二次衍射如图所示：



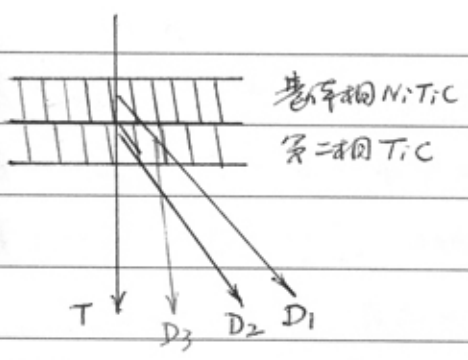
2) NiTiC合金材料的电子衍射图



其中：黑色斑点很强，组成两层格子
红色斑点很弱，绕其中一组黑色斑点
对称分布

两层主要格子说明存在两种物相。NiTiC合金中常有TiC相时效析出，经分析，这

两层格子分别为基体NiTiC相和 第二相TiC的衍射斑纹。
经认真分析，这些红色弱斑点是基体相和TiC相交互作用
构成的，即有二次衍射效应，具体解释如下：

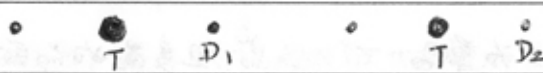


(A) 表示两种 d_{hkl} 值
不同的晶格叠加在一起
与入射电子束作用，构成
一次衍射 D_1 和 D_2 ，以及
二次衍射 D_3

(a)



(b) 为基体相的一次



衍射花样



(c) 为第2相 TIC 的

一次衍射花样

(b)

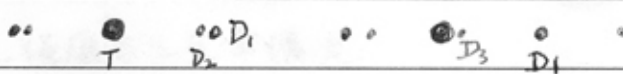
(c)

(d) 为两相一次衍射

的复合花样



(e) 为以基体相一次



衍射束 D_1 为入射

束, 由 TIC 相衍射

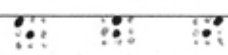
形成的二次衍射

花样与 D_1 的复合

花样

(d)

(e)



(f) 为 D_1 , D_2 和 D_3

衍射的复合花

样.



(f)

§9. 金属电子衍射谱分析

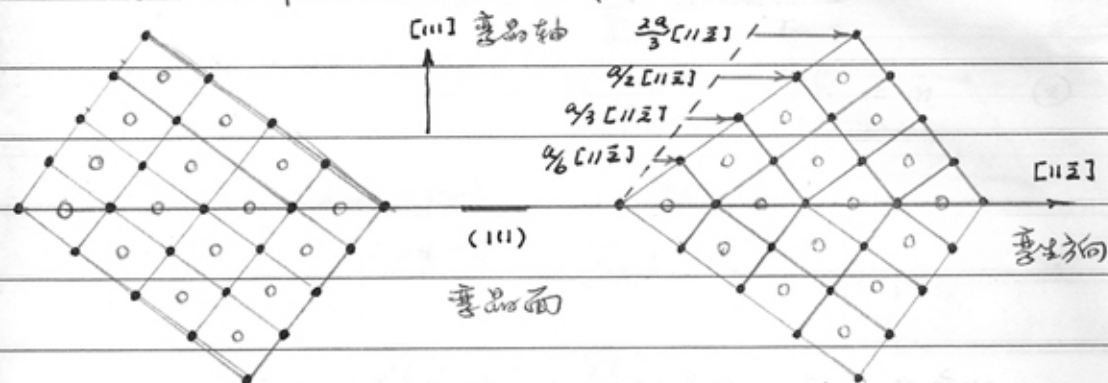
1. 金属的晶体几何学

孪晶通常指按一定取向关系重新生长在一起的同一种物质的两个晶粒。

- 生长孪晶：在晶体生长过程中或在相变过程中形成的孪晶。
如铸态金属结晶、气相凝固、电解沉积、固液相变等。
- 形变孪晶：晶体在受外力作用时因形变所形成的孪晶。

从晶体学讲，可视孪晶晶体的一部分为另一部分以某低指数晶面为对称面的“反映”（镜像），也可以看成是以某低指数晶面为轴旋转一定角度而成。

5. C.C 晶格 γ -Fe 面切变形成孪晶的示意图



• 面心 Fe 原子

(110) 剖面

• 前后近邻 Fe 原子

孪晶面：即孪晶部分与基体部分的交界面

孪晶轴：孪晶面的垂直方向

孪生方向：孪生切变的方向

孪晶部分就是以孪晶面作为镜面与基体对称的。

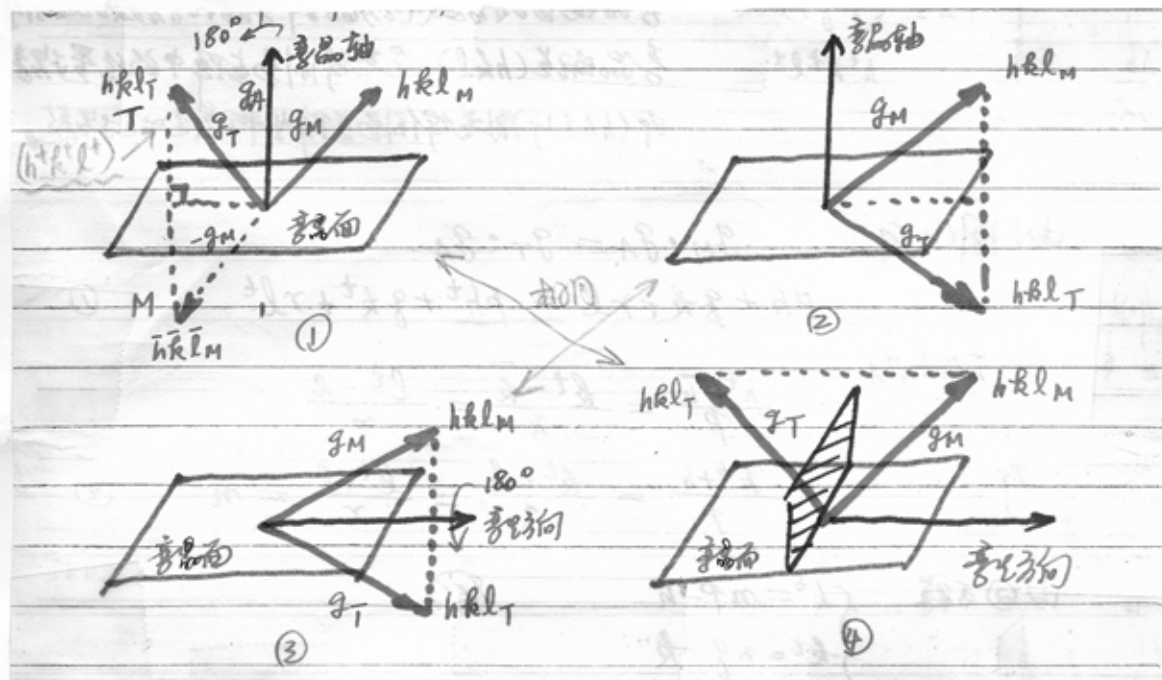
晶体一般存在四种晶体学关系：

1) 晶体轴围绕晶体面的法线(晶体轴)旋转 180°

2) " " " " " " " " 为镜面进行反映

3) " " " " " " " " 晶体方向为轴旋转 180°

4) " " " " " " " " 正交的面为镜面进行反映



对晶体电子衍射谱的分析,一般为标定斑点指数。仅从几何角度讨论取向关系,不涉及结构因子有关的强度分析。这样,上述四种晶体关系,只需考虑其中①、③两种情况即可。

2. 立方晶系晶体衍射谱的分析

定义下述符号,以建立晶体衍射指数变换公式

$g_M: (hkl)_M$ 基体晶系对称点指数

$g_T: (hkl)_T$ 与 " " " " " " " " 同晶的晶系对称

点指数;

$g_A: (pqr)$ 晶面指数 (主晶系中晶面轴指数与其相同)

$h^t k^t l^t$ 晶面点 $(hkl)_T$ 在基体倒易点阵中的位置指数,

即 $(hkl)_T$ 用基体倒易点阵坐标表示时的指数

由前图①有 $g_M \cdot g_A = g_T \cdot g_A$

即: $ph + gk + rl = ph^t + gk^t + rl^t$ ①

又: $TM \parallel g_A$ 则

$$\frac{h^t - \bar{h}}{p} = \frac{k^t - \bar{k}}{g} = \frac{l^t - \bar{l}}{r}$$

即: $\frac{h^t + h}{p} = \frac{k^t + k}{g} = \frac{l^t + l}{r} = n$ ②

由②得

$$\begin{cases} h^t = np - h \\ k^t = ng - k \\ l^t = nr - l \end{cases}$$

代入①或有

$$n = 2(ph + gk + rl) / (p^2 + g^2 + r^2)$$

∴
$$\begin{cases} h^t = -h + \frac{2p}{p^2 + g^2 + r^2} (ph + gk + rl) \\ k^t = -k + \frac{2g}{p^2 + g^2 + r^2} (ph + gk + rl) \\ l^t = -l + \frac{2r}{p^2 + g^2 + r^2} (ph + gk + rl) \end{cases}$$
 ③

该式即求晶面点 $(hkl)_T$ 在基体倒易点阵中的位置坐标公式

该式相当于从晶面坐标到基体坐标的变换

$h^t k^t l^t$ 与 $(h k l)_T$ 是完全等价的, 公式可互换, 即

也可在已知 $h^t k^t l^t$ 的情况下, 用上述求出 $(h k l)_T$ 的值

$$\begin{cases} h = -h^t + (2^p/p^2 + q^2 + r^2)(ph^t + qk^t + rl^t) \\ k = -k^t + (2^q/p^2 + q^2 + r^2)(ph^t + qk^t + rl^t) \\ l = -l^t + (2^r/p^2 + q^2 + r^2)(ph^t + qk^t + rl^t) \end{cases} \quad (4)$$

该公式为晶面指数从基体坐标到孪晶坐标的变换

1) 面心立方: 孪晶面 $\{pqr\} = \{111\}$

$$\text{则} \begin{cases} h^t = -h + \frac{2^p}{3}(ph + qk + rl) \\ k^t = -k + \frac{2^q}{3}(ph + qk + rl) \\ l^t = -l + \frac{2^r}{3}(ph + qk + rl) \end{cases}$$

2) 体心立方: 孪晶面 $\{pqr\} = \{112\}$

$$\text{则} \begin{cases} h^t = -h + \frac{p}{3}(\quad \quad \quad) \\ k^t = -k + \frac{q}{3}(\quad \quad \quad) \\ l^t = -l + \frac{r}{3}(\quad \quad \quad) \end{cases}$$

讨论:

1) 当 $ph + qk + rl = 3n$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$) 时

• 对于 c.c.c 晶系有

$$\begin{cases} h^t = -h + 2np \\ k^t = -k + 2nq \\ l^t = -l + 2nr \end{cases} \quad \text{即} \quad \begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + 2n \begin{bmatrix} p \\ q \\ r \end{bmatrix}$$

这意味着, 指数为 $(hkl)_T$ 的晶面斑点, 在基体倒易点阵中的位置是从基体斑点 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})_M$ 位移一个 $2n\langle 111 \rangle$ 的距离, 从而与另一基体斑点相重合。

例: 求 f.c.c 晶格中, 晶面为 (111) 时, 晶面 $(\bar{2}44)$ 反射在基体倒易点阵中的位置

$$\therefore ph + qk + rl = \bar{2} + 4 + 4 = 6 = 3 \times 2, \text{ 即 } n = 2$$

$$\therefore \begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{2} \\ 4 \\ 4 \end{bmatrix} + 2 \times 2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 6 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

这表明, 晶面斑点 $(\bar{2}44)_T$ 与基体斑点 $(600)_M$ 重合

• 对 b.c.c 晶格

$$\begin{cases} h^t = -h + np \\ k^t = -k + nq \\ l^t = -l + nr \end{cases} \quad \text{即} \quad \begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + n \begin{bmatrix} p \\ q \\ r \end{bmatrix}$$

此时, 指数为 $(hkl)_T$ 的晶面斑点, 在基体倒易点阵中的位置是从基体斑点 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})_M$ 位移一个 $n\langle 112 \rangle$ 距离, 与另一基体斑点重合。

例: 求 b.c.c 晶格中, 晶面为 $(\bar{1}12)$ 时, 晶面 $(2\bar{2}2)$ 反射在基体倒易点阵中的位置

$$\therefore ph + qk + rl = \bar{2} + \bar{2} + 4 = 0, \text{ 即 } n = 0$$

$$\therefore \begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{2} \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix} + 0 \times \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{2} \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix}$$

这表明, 晶面斑点 $(2\bar{2}2)_T$ 与基体斑点 $(\bar{2}22)_M$ 重合。

3. 孪晶电子衍射谱的标定

一般按下述步骤进行

- 1) 区分基价斑点和孪晶斑点, 形成二套衍射花样
- 2) 确定基价晶带轴 $[uvw]$, 对基价衍射斑点进行标定。
- 3) 根据下式求出与 $[uvw]$ 平行的孪晶之带轴 $[u^t v^t w^t]$

$$\begin{cases} u^t = -u + (2p/p^2 + g^2 + r^2)(pu + gv + rw) \\ v^t = -v + (2g/p^2 + g^2 + r^2)(\quad \quad \quad) \\ w^t = -w + (2r/p^2 + g^2 + r^2)(\quad \quad \quad) \end{cases}$$

其中, (pgr) 是孪晶面, $[uvw]$ 是基价晶带轴

$[u^t v^t w^t]$ 是与基价 $[uvw]$ 平行的孪晶之带轴

此晶带可能有几种孪晶面 [即 (pgr) 的可能值], 也就有几种可能的 $[u^t v^t w^t]$

- 4) 分别绘制孪晶所有可能的 $(u^t v^t w^t)^*$ = 维倒易平面, 与孪晶的电子衍射谱比较, 从中确定 $(u^t v^t w^t)^*$ 的解

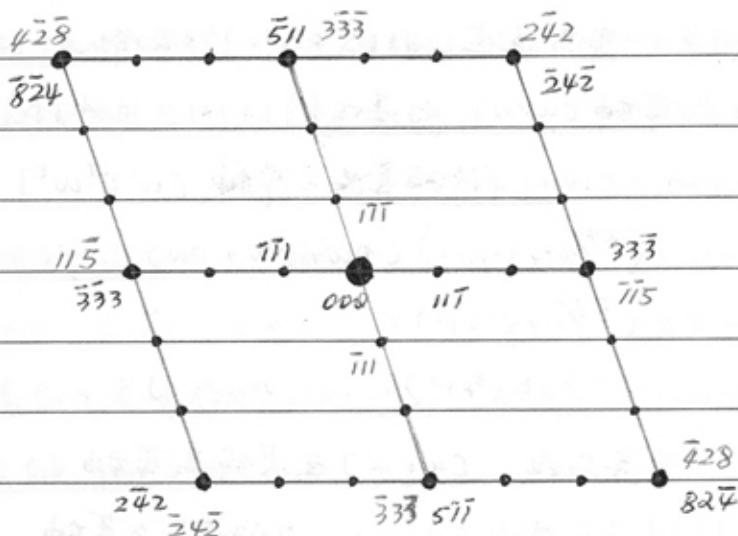
- 5) 验证孪晶和基价重合的衍射斑点, 看是否存在公式③或④

$$\textcircled{2} \begin{cases} h^t = -h + (2p/p^2 + g^2 + r^2)(ph + gk + rl) \\ k^t = -k + (2g/p^2 + g^2 + r^2)(\quad \quad \quad) \\ l^t = -l + (2r/p^2 + g^2 + r^2)(\quad \quad \quad) \end{cases}$$

$$\textcircled{4} \begin{cases} h = -h^t + (2p/p^2 + g^2 + r^2)(ph^t + gk^t + rl^t) \\ k = -k^t + (2g/p^2 + g^2 + r^2)(\quad \quad \quad) \\ l = -l^t + (2r/p^2 + g^2 + r^2)(\quad \quad \quad) \end{cases}$$

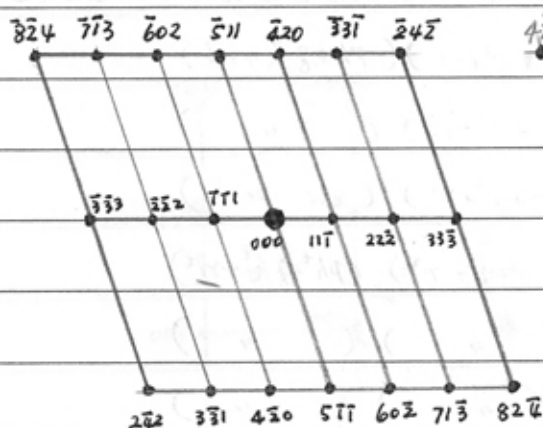
下面以具体实例说明重晶电子衍射谱的标定程序

如下, 是某 S.C.C 晶体含有重晶的电子衍射谱, 试指认它。



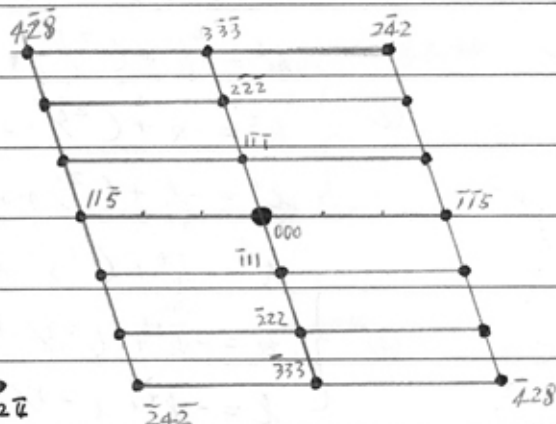
- 显然, 上图是由两层斑点重叠在一起组成, 根据衍射斑点强度分布, 试取横向三排为一层, 斜向三排为另一层

用前述的方法标定第一层指数如下图所示, 其晶带轴为 $[123]$



$(123)^*$

基面衍射谱



$(321)^*$

重晶衍射谱

- 以 $\{111\}$ 为孪晶面，按前述公式计算，则与基体 $[123]$ 平行的孪晶之带轴 $[u^t v^t w^t]$ 有如下四种

孪晶面 $\{pqr\}$	(111)	$(\bar{1}11)$	$(1\bar{1}1)$	$(11\bar{1})$
孪晶之带轴 $[u^t v^t w^t]$	$[321]$	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	$[\bar{1}2\bar{3}]$

- 分别绘制这四个晶带的电子衍射谱，发现只有 $[321]$ 晶带的衍射谱与实际电子衍射谱（前图右）相符。将相应衍射斑组指标化如图。
- 验证：将孪晶 $(321)^*$ 谱上的指数 $(hkl)_T$ 按公式换算成基体坐标中的位置指数 $(h^t k^t l^t)$

孪晶坐标	$\bar{1}\bar{1}5$	$2\bar{4}2$	$3\bar{3}\bar{3}$	$\bar{1}11$	$\bar{4}28$
基体坐标	$3\bar{3}\bar{3}$	$\bar{2}4\bar{2}$	511	$\frac{1}{3}(5\bar{1}\bar{1})$	$82\bar{4}$

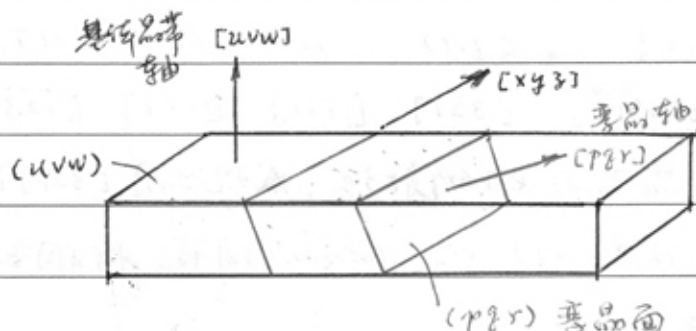
如 $(\bar{1}\bar{1}5)$ 点计算：

$$\begin{cases} h^t = 1 + (\frac{2}{3})(\bar{1} + \bar{1} + 5) = 3 \\ k^t = 1 + (\frac{2}{3})(\bar{1} + \bar{1} + 5) = 3 \\ l^t = -5 + (\frac{2}{3})(\bar{1} + \bar{1} + 5) = -3 \end{cases}$$

将基体和孪晶的两组衍射谱上之指数标示在左衍射谱上。

4 晶面的迹线

所谓晶面的迹线就是晶面与试样表面的交线



迹线在电子显微图像上是可见的

试样表面迹线 晶轴 迹线方向

迹线的取向应为 $[uvw] \times [pqr] \rightarrow [xyz]$

用 $[pqr]$ 所有可能的值与 $[uvw]$ 叉乘, 可唯一确定某一 $[pqr]$ 的值对应于 $[xyz]$ 迹线。

迹线在标定晶体衍射谱中非常有用, 因为它与晶面平行。于是, 在已知 $[uvw]$ (晶体轴) 和 $[xyz]$ (迹线方向) 的情况下, 可唯一确定 $[pqr]$ (晶轴) 或 (pqr) (晶面)。 (pqr) 确定, 便可进行指数的坐标变换了。

例, 如图, 为某 b.c.c 金属晶区获得的 SAED, 晶面迹线用箭头表示在衍射谱上, 试标定其指数。

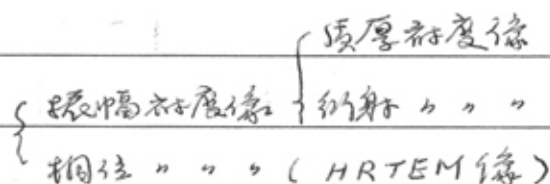
解、 1) 区分两套斑点

2) 标定基体斑点如图, 确定晶体轴为 $[120]$

3) 找出晶体可能的晶面指数 (pqr)

第三章 电子显微图像

在第一章中, 曾介绍过电子显微图像的成像模式



下面分别予以讨论。

衬度的定义: 图像上各部分的强度(光或电子密度)相对
于其平均强度的变化

$$C(r) = I - \bar{I} / \bar{I} = I(r) - 1$$

衬度, 实际上反映了图像中强度分布不均匀的现象。

§1 质厚衬度像

当电子束通过由无定形非晶物质组成的样品时, 将
发生两个主要过程, 即散射和吸收。

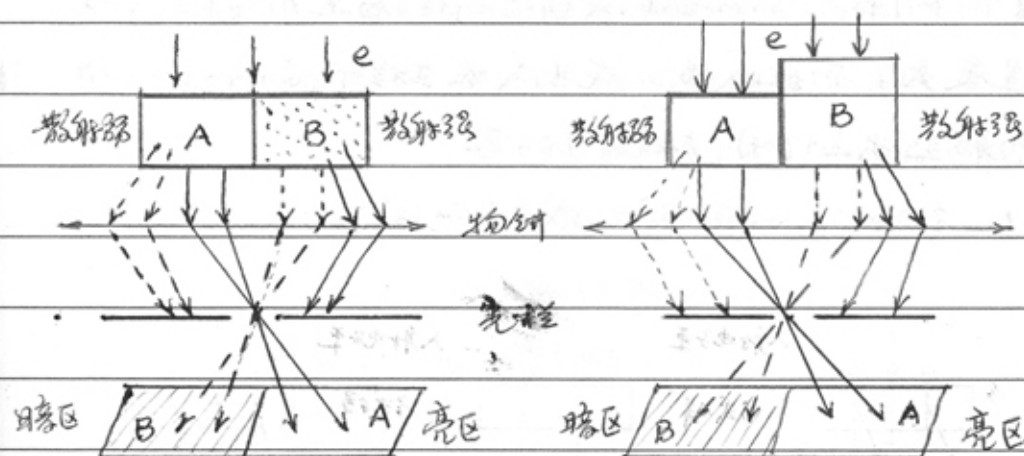
TEM试样很薄, 吸收作用可忽略不计, 可以认为, 非
晶材料的衬度主要因材料对电子的散射而引起的。材料对
电子的散射主要有两个因素。

质量(密度)的差异
试样厚度的差别

}> 衬度来源

样品各部位因质量和厚度的差异而对电子的散射
能力不同, 引起底片上衬度的变化, 称为质厚衬度像。

下面两图是质厚衬度产生原理的示意图。



质厚衬度像的特点是单束成像，即只让透射束成像，散射电子对光栏挡位不能参与成像，对图像的强度没有贡献。

由此可知，质量较大、试样较厚的部位，由于散射的电子较多，参与成像的电子较少，该部位呈现暗区。

定量分析采用兰兹穆福散射束处理。

一个入射电子通过试样厚度为 dt 被散射的几率可如下描述

$$\frac{dN}{N} = \pi \frac{PNA}{A} \frac{Z^2 e^2}{V^2 \theta^2} \left(1 + \frac{1}{Z}\right) dt$$

式中： N ：电子入射数目； P ：试样互磁级； A ：反质子

Z ：原子序数； V ：加速电压； θ ：散射角

NA ：阿伏加德罗常数 t ：试样厚度

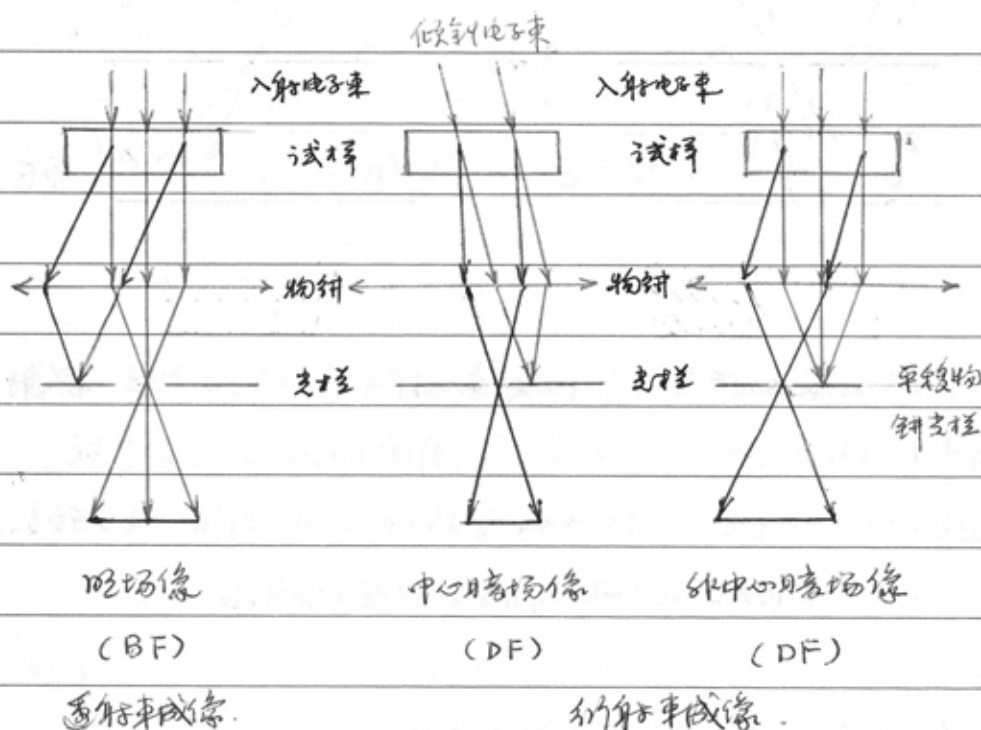
由式可知： $t \uparrow, Z \uparrow \rightarrow \frac{dN}{N} \text{ (散射率)} \uparrow \rightarrow$ 导致暗区

$V \uparrow \rightarrow \frac{dN}{N} \downarrow \rightarrow$ 说明电压越高，穿透力越强。

§2 衍射衬度像

衍射衬度像是由试样各部位满足 Bragg 条件的程度差异所造成的。在其成像过程中, 晶体对电子的衍射起决定作用, 故称衍射像。

1. 衍射像的形成 (成像光路图)



BF: 明场像: 满足 Bragg 条件部位暗, 反之则亮

DF: 暗场像: " " " " " " 亮, 反之则暗

衍射像也是单束成像, 或用透射束成像, 或用某衍射束成像。对 DF 而言, 对成像衍射束有贡献的样品部位才形成亮区

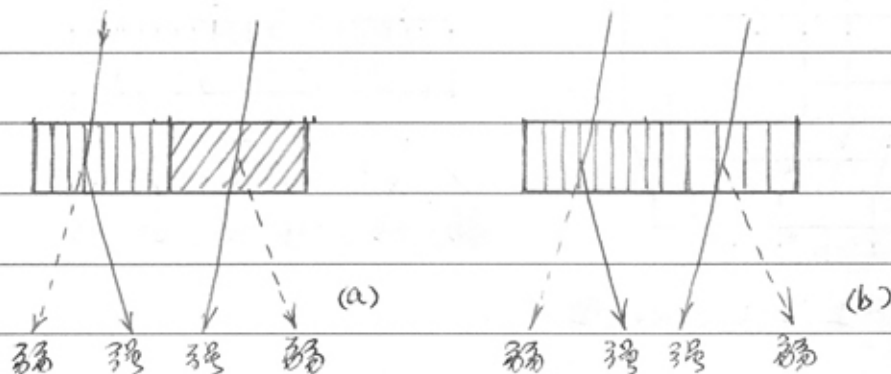
2. 衍射像的性质描述

衍射像产生的原因是样品内各部位的衍射强度有差别，故必须从影响衍射强度的各种因素来分析衍射形成的原因。

影响电子衍射的因素

- 晶体的取向和间距 (Bragg 条件)
- 晶体的结构因子
- 缺陷(空位)

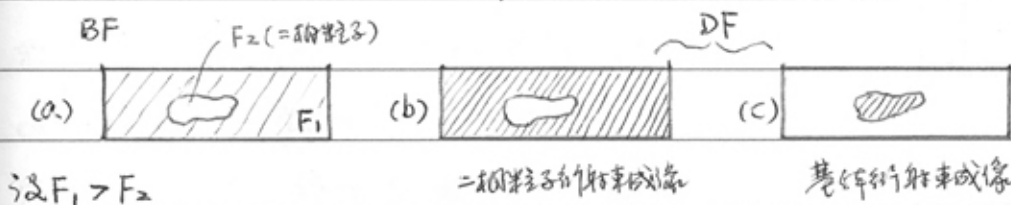
1) 晶体取向和晶面间距的影响



(a) 两晶体取向不同，左晶体处于强衍射位置，而右晶体衍射弱

(b) 两晶体同方位面间距不同，左晶体处于强衍射，右晶体衍射弱

2) (结构因子的影响 (F 是单胞内各原子对入射波散射的合成振幅))



设 $F_1 > F_2$

= 相粒子的衍射成像

是衍射成像

(a) BF, 是衍射成像, 形成暗区; 第二相粒子衍射弱, 形成亮区

(b) DF

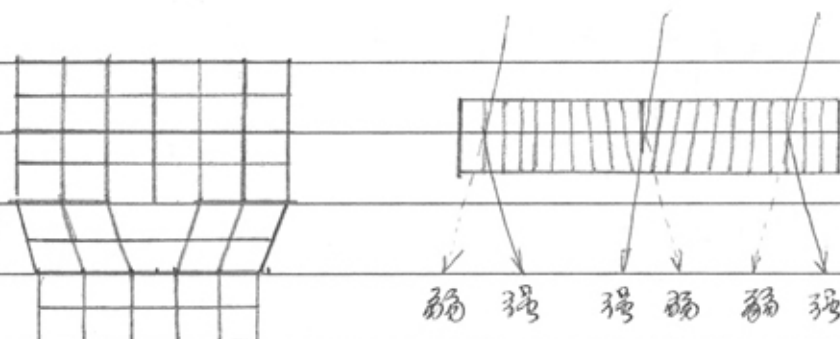
" " " " 衍射成像, = 相粒子亮

(c) DF, 是衍射成像, 是衍射成像

3) 缺陷结构的影响

由于缺陷的存在,使局部品格发生畸变,改变了这些部位的衍射条件。导致缺陷区域与正常区域有不同的衍射衬度。

正因此,衍射像成为晶体缺陷研究的强有力手段
现以刃型位错为例予以说明



刃型位错结构模型

晶体的一般区域满足 Bragg 条件, 缺陷部位不满足 Bragg 条件, 使缺陷部位与两侧的衬度不同。

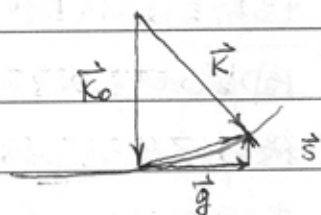
§3 衍射的运动学理论

前节对电子衍射像的基本概念作了形象的描述,这时我们形成清晰的物理图像是有帮助的。但为了深入理解衍射原理并定量上给予描述,必须引入一些数学。考虑到教学之时有限,下面我们尽量避免推导过程,往往只给出最终的解析表达式和公式,再由这些公式去阐释电子衍射像中的衍射规律。

1. 运动学理论的基本假设

1) 双束近似

认为电子束通过晶体试样时,只存在一束最强的衍射束,其余衍射束可忽略不计。



$$K - K_0 = S$$

在这种情况下,反射平面接近但不严格

处于准确的Bragg位置,其偏离大小由偏离参量 s 来描述。

两束近似条件下,亮、暗场像是互补的。

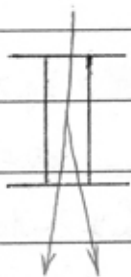
2) 柱体近似

认为入射束和衍射束都在一个表面积很小(约晶胞底面积大小)的晶粒内通

过。由此认为,各晶粒之间的衍射束互

不干扰。因而晶体 π 表面各点的衍射波

振幅只代表晶粒内的结构特征。反之,若看到 π 表面某点的衍射,便可推知每一相应晶粒内的结构。这意味着,实验中看到的像,是晶体结构沿入射方向的“投影图”。



3) 入射束与衍射束之间无相互作用

该假设实际上认为入射束与衍射束之间无能量交换。

(实际情况中, S 越大, 试样越薄, 该假设越符合实际。)

2. 消光距离

实验和理论都表明, 当

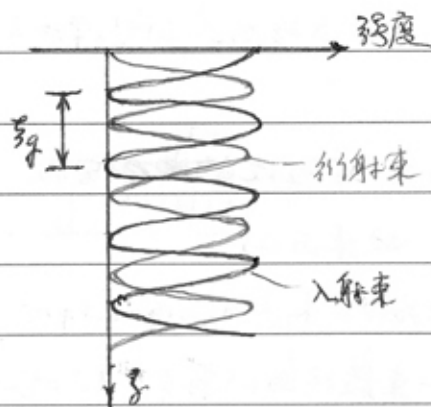
电子束入射到晶体中后, 入射波的振幅和衍射波振幅

都会发生周期性变化(如

图), 把电子束由强到再一次变

强的厚度距离称为“消

光距离”, 用 S_g 表示。



理论计算的结果是:
$$S_g = \pi V_0 \cos \theta / \lambda F_g$$

其中: F_g : 一个单胞的结构因子

V_0 : 单胞的体积

θ : Bragg 反射角

S_g 在衍射动力学和动力学理论中都是非常重要的参数

由此可知, 若样品厚度 t 与 S_g 相当或大于 S_g , 必然要发生入射束与衍射束的相互作用。

显然, 对于运动学理论, 有

$$t \ll S_g$$

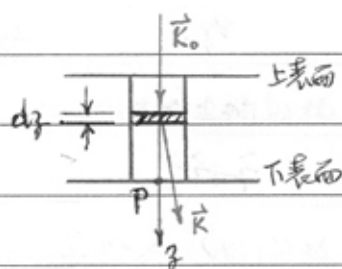
这是运动学理论的适用界限。

3. 完整晶体的暗场像

讨论完整晶体的暗场像，目的在于研究晶体具有缺陷时所引起的衬度变化。完整晶体是指晶体中不包含位错、层错、晶界和第一相粒子等微观的晶体缺陷。但晶体可能处于宏观应力作用，如允许有弯曲引起的长程应变等。

求完整晶体暗场像的衬度，实际上就是求样品下表面处衍射波的强度分布。

求完整晶体暗场像，要用“拍作近似”的方法，认为晶体下表面P点的衍射振幅是入射束（平面波）作用在晶体内各层子上产生的衍射振幅的迭加。



下面计算第一层子层的衍射振幅 $d\phi_g$

在讨论结构因子时，曾讨论过入射波和散射波在 $\vec{r}$ 方向上的波程差

$$\delta = (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n \quad (\vec{r}_n \text{ 是点阵位置矢量})$$

则相位差 $\chi = 2\pi\delta = 2\pi(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n$

晶体中 $\vec{r}_n$ 点阵位置处一层子层对衍射振幅的贡献可表示为：

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{s_g} \exp[-2\pi i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_n] dz$$

其中， i 是因为衍射束位相相对于入射束位相有 $\pi/2$ 的改变

π/s_g 是衍射束的振幅

$\therefore \vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g} + \vec{s}$, $\vec{g} \cdot \vec{r}_n = \text{整数}$

$$\begin{aligned} \therefore d\phi_g &= \frac{i\pi}{s_g} \exp[-2\pi i(\vec{g} + \vec{s}) \cdot \vec{r}_n] dz \\ &= \frac{i\pi}{s_g} \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_n) dz = \frac{i\pi}{s_g} \exp(-2\pi i s_z z) dz \end{aligned}$$

P点的衍射总振幅是每层子层对衍射振幅贡献的迭加:

$$\begin{aligned}\phi_g &= \frac{i\pi}{s_g} \int_0^t \exp(-2\pi i s_g z) dz \\ &= \frac{i\pi}{s_g} \frac{\sin(\pi s_g t)}{\pi s_g} \exp(-\pi i s_g t)\end{aligned}$$

P点的衍射总强度为:

$$I_g = \phi_g \phi_g^* = \frac{\pi^2}{s_g^2} \frac{\sin^2(\pi s_g t)}{\pi^2 s_g^2}$$

即: $I_g \propto \frac{\sin^2(\pi s_g t)}{\pi^2 s_g^2}$

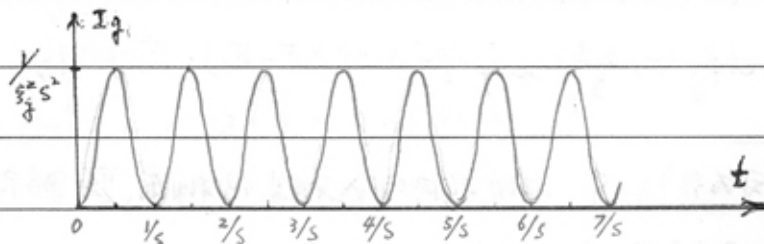
讨论:

1) s 恒定, t 变化 $\rightarrow$ 厚度条纹

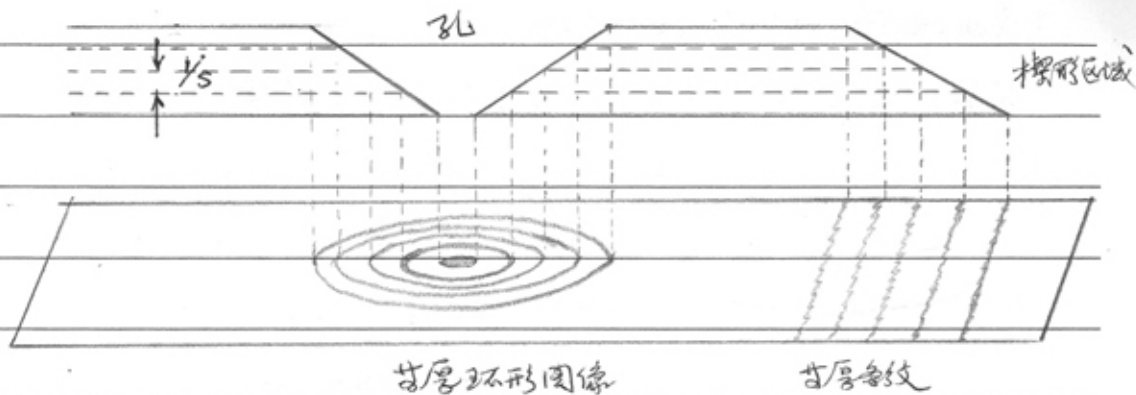
$t = n/s$ 时, $\sin(\pi s t) = 0$, $I_g = 0$. 强度极小

$t = (n + \frac{1}{2})/s$ 时, $\sin^2(\pi s t) = 1$, $I_g = \frac{1}{s_g^2} s^2$, " " 大

由此可知: 当样品厚度发生变化时, 其衍射强度将会发生周期性的变化, 变化的函数图像如下:



试样中有孔洞或楔形边缘时，显微图像（暗场像）呈现如下特征。



图像表明，对于一完整晶体，随试样厚度变化，会相继发生衍射极大和极小的情况，由此导致黑白衬度。

换言之，相对试样不同厚度的下表面处，将显示明暗相间的衬度条纹，这种条纹被称为“厚度条纹”或“厚度消光轮廓线”。

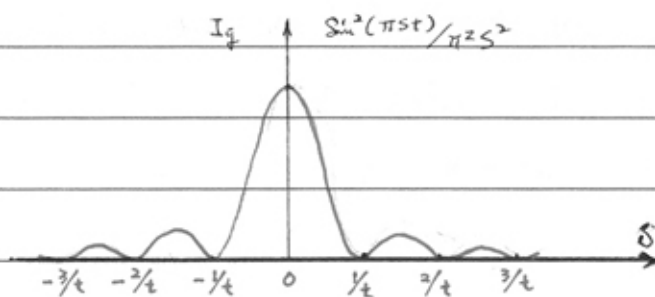
2) t 恒定， S 变化 $\rightarrow$ 等倾条纹

$$S = n/t \text{ 时}, \quad \sin(\pi St) = 0, \quad I_g = 0, \quad \text{强度极小}$$

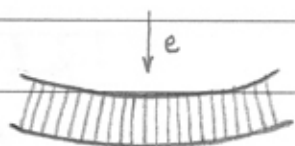
$$S = 0 \text{ 时}, \quad \frac{\sin^2(\pi St)}{\pi^2 S^2} \text{ 有极大值} \quad \text{强度极大}$$

$$S = (n + \frac{1}{2})/t \text{ 时}, \quad \frac{\sin^2(\pi St)}{\pi^2 S^2} \text{ 有极值} \quad \text{强度在极大极小之间}$$

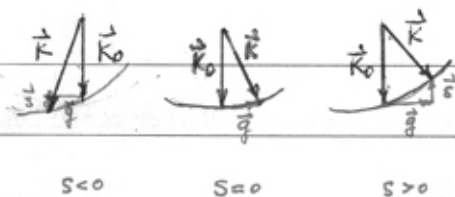
这时 I_g 的函数图像(随 S 变化)如下所示:



用显微镜观测实际试样时，也常遇到样品厚度相同，但 S 不同的情况，如薄膜样品受到电子束轰击，因受热而发生弯曲（如图），由于弯曲时的应变不同，这时，样品因弯曲而不平行，导致各处满足 Bragg 条件不同，且连续变化。



若弯曲中心处 $S=0$ ，则两侧均有 $\pm S$ ，当 $S = \lambda/2$ 时，有衍射强度极大，荧光屏会发生黑白衬度的变化，故会出现黑白相间的条纹。这种条纹被称为“弯曲条纹”或“弯曲消光轮廓线”。



（注： K 为倒格点 Ewald 球）

4. 完整晶体的衍射像

衍射像由透射波决定。根据能量守恒原理，透射波的近似强度为（双束近似）：

$$I_T = 1 - I_g$$

在完整晶体中，其衍射像除形成弯曲和弯曲条纹外，不可能显示其它衬度。由于晶体正常区域满足 Bragg 条件相同，这时各处的衍射强度相同，不显示衬度。

§4 外完整晶体的暗场像

1. 外完整晶体暗场像的基本表述

实际晶体或多或少存在不完整性，且较繁杂。这里，主要讨论晶体中存在缺陷的情况。

晶体缺陷的存在，使晶体中某一区域的原子偏离了原来的正常位置，从而产生畸变。

晶体缺陷中原子的偏离，集中反映为存在一个畸变的位移矢量 $\vec{R}_n$ ，它改变了原来的点阵坐标，其坐标形式如下：

$$\vec{r}_n' = \vec{r}_n + \vec{R}_n$$

采用与完整晶体相似的处理方式，可求得外完整晶体暗场像的衍射振幅为：

$$d\phi_g = \frac{i\pi}{s_g} e^{-2\pi i \vec{K}' \cdot \vec{r}_n'} dz$$

$$\text{其中： } \vec{K}' = \vec{g} + \vec{s} \quad \vec{K} = \vec{K} - \vec{K}_0$$

设晶体厚度为 t ，那么，晶体下表面处的散射振幅为：

$$\phi_g = \frac{i\pi}{s_g} \int_0^t e^{-2\pi i (\vec{g} + \vec{s}) \cdot (\vec{r}_n + \vec{R}_n)} dz$$

$$\text{注意： } (\vec{g} + \vec{s}) \cdot (\vec{r}_n + \vec{R}_n) = \underbrace{\vec{g} \cdot \vec{r}_n}_{\text{整数}} + \underbrace{\vec{g} \cdot \vec{R}_n}_{s_g} + \underbrace{\vec{s} \cdot \vec{r}_n}_{\text{级数}} + \underbrace{\vec{s} \cdot \vec{R}_n}_{\text{级数+半}}$$

$$\text{则： } \begin{cases} \bullet \vec{g} \cdot \vec{r}_n = \text{整数} & e^{-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}_n} = 1 \\ \bullet \vec{s} \cdot \vec{R}_n = \text{级数} & e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_n} \text{ 可略去} \\ \bullet \vec{s} \cdot \vec{r}_n = s_z & (\vec{s} \text{ 在 } z \text{ 方向, } \vec{r}_n \text{ 在 } z \text{ 方向的投影为 } z) \end{cases}$$

$$\text{于是： } \phi_g = \frac{i\pi}{s_g} \int_0^t e^{-2\pi i \vec{g} \cdot \vec{R}_n} e^{-2\pi i s_z} dz$$

与完整晶体中的散射振幅

$$\phi_j = \frac{i\pi}{s_j} \int_0^t e^{-2\pi i s_j z} dz$$

比较, 这是多了一个附加的相位因子

$$e^{-i\alpha} = e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{R}_n} \quad \alpha = 2\pi \vec{s} \cdot \vec{R}_n$$

不同的晶格缺陷引起的畸变不同, 即 $\vec{R}_n$ 存在差异, 因而位相差 α 不同, 产生的衍射效应也不同。

$\vec{s} \cdot \vec{R}_n$ 在衍射分析中具有重要意义。

- 当 $\vec{R}_n$ 在反射平面内时, $\vec{R}_n \perp \vec{s}$, $\vec{s} \cdot \vec{R}_n = 0$, 此时不产生衍射
- 当 $\vec{R}_n$ 不在反射平面内, 若有 $\vec{R}_n \perp \vec{s}$, 仍有 $\vec{s} \cdot \vec{R}_n = 0$, "
- 当 $\vec{R}_n \parallel \vec{s}$ 时, $\vec{s} \cdot \vec{R}_n \neq 0$, 此时有最大衍射

$\vec{s}$ 通常称为操作反射, 即在电镜实验中用矢量为 $\vec{s}$ 的衍射斑区成像, $\vec{s}$ 是可选择的。

由 $\vec{s}$ 的解析表达式, 便利讨论在各种缺陷存在的情况下, 衍射强度的变化所引起的衬度变化了。

由于 $\vec{s}$ 可选择, 对于附加相位角因子, 关键是要找到不同缺陷的位移矢量 $\vec{R}_n$ 的具体表述形式。一旦 $\vec{R}_n$ 的解析表达式确定, 则 α 可定, $e^{-i\alpha}$ 也可确定。

$$\begin{cases} \alpha = 2n\pi \text{ 时} & e^{-i\alpha} = 1 & \text{不显示层错衬度} \\ \alpha = \pm \frac{2}{3}n\pi \text{ 时} & & \text{可观察到 " " " " } \end{cases}$$

例如, 作用如下的操作反射成像, 观察层错是否显示:

$$\begin{cases} \vec{g} = (333) & \alpha = 4\pi \text{ 或 } 6\pi \\ \vec{g} = (420) & \alpha = 2\pi \text{ 或 } 4\pi \end{cases} \rightarrow \text{虽有层错, 但不可见}$$

$$\vec{g} = (113) \quad \alpha = \frac{8}{3}\pi \text{ 或 } \frac{10}{3}\pi \quad \text{层错可见}$$

$$\vec{g} = (222) \quad \begin{cases} \alpha = \frac{8\pi}{3} & R = \frac{1}{6} \langle 112 \rangle \text{ 层错可见} \\ \alpha = 4\pi & R = \pm \frac{1}{3} \langle 111 \rangle \text{ " " 不可见} \end{cases}$$

$$\vec{g} = (224) \quad \begin{cases} \alpha = 4\pi & R = \frac{1}{6} \langle 112 \rangle \text{ 层错不可见} \\ \alpha = \frac{16\pi}{3} & R = \pm \frac{1}{3} \langle 111 \rangle \text{ " " 可见} \end{cases}$$

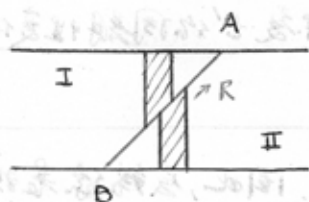
综合上述案例, 可以明确两点:

1) 要想观察到层错, 只有选择适当的操作反射 $\vec{g}$ 才有可能。对于 f.c.c 晶体, 要使 $\alpha = \pm \frac{2}{3}n\pi$, 才能观察到层错。

2) 根据观察到的层错和所选择的操作反射 $\vec{g}$, 有可能判断层错的类别。从而我们可以有意识地设计实验, 找出晶体中可能存在的层错类别。

下面介绍一下倾斜层状岩体稳定性分析。

如果层端平面倾斜于试样表面(如图),则图像与楔形晶体的等厚

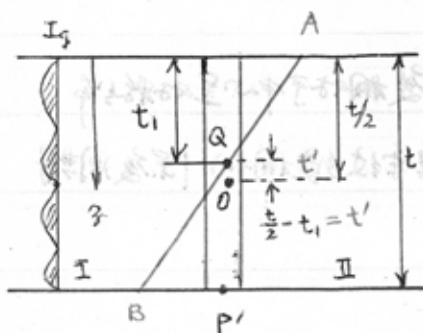


条纹相似。它平行于层错面与试样表面的
交线。

品在左(Ⅰ)右(Ⅱ)两部分相互滑动
依反集的品柱相对错动了个距
离, 错动的位移生量为 R 。

由层错的存在, 成为完整晶格的左右两部分相互错动了一个位错矢量 $\vec{R}$ ($\vec{R}$ 为位错量)

(电子束经层错面 AB 时, 产生附加相位角)

$$\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R}$$


如图, 层错面 AB 相对试样表面倾斜一定角度, 电子束进入晶区 I, 附加位相角 $\alpha = 0$, 当电子束进入晶区 II 时, 获得附加相位角 $\alpha = \alpha \pi \vec{q} \cdot \vec{R}$

相位下表面P'点的振幅为:

讨论斜层理的成因及模型

$$\begin{aligned} \phi_g &= \frac{i\pi}{s_g} \left[\int_0^{t_1} \exp(-2\pi i s_g z) dz + \int_{t_1}^t \exp(-i\alpha) \exp(-2\pi i s_g z) dz \right] \\ &= \frac{i}{s_g s_g} \exp(-2\pi i s_g t_1) \left[\sin \pi t_1 s_g + \exp(-i\alpha) \exp(-\pi i s_g t) \sin \pi (t-t_1) s_g \right] \\ &= \frac{i}{s_g s_g} \exp\left(-\frac{i\alpha}{2}\right) \exp(-\pi i s_g t) \left\{ \sin\left(\pi t s_g + \frac{\alpha}{2}\right) - \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \exp\left[2\pi i s_g \left(\frac{t}{2} - t_1\right)\right] \right\} \\ \phi_g^* &= -\frac{i}{s_g s_g} \exp\left(\frac{i\alpha}{2}\right) \exp(\pi i s_g t) \left\{ \sin\left(\pi t s_g + \frac{\alpha}{2}\right) - \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \exp\left[-2\pi i s_g \left(\frac{t}{2} - t_1\right)\right] \right\} \end{aligned}$$

故磁矩 $I_g = \phi_g \phi_g^*$

$$= \frac{1}{s_g s_g} \left\{ \sin^2 \left(\pi t s_g + \frac{\alpha}{2} \right) + \sin^2 \frac{\alpha}{2} - 2 \sin \frac{\alpha}{2} \sin \left(\pi t s_g + \frac{\pi}{2} \right) \cdot \cos(\pi s_g t') \right\}$$

其中: $t' = \frac{t}{2} - t_1$

由上式, 可有如下几点分析:

- 1) 若试样厚度 t , 取向 S_g 和 α 恒定, 则 I_g 随深度 t' 作周期性变化, 周期是 $1/S_g$
- 2) 层错面在试样中间一深度处, I_g 相同, 因此, 层错像表现为平行于试样表面与层错面交线的明暗相间的条纹。
- 3) S_g 增加, 取向更偏离Bragg位置, 条纹间距变小, 变密, 强度锐减
- 4) 由于 $\cos(2\pi S_g t')$ 为偶函数, 条纹强度相对于中心呈对称分布
- 5) 倾斜层错与楔形试样边沿的甘厚条纹很相似, 深度周期同为 $1/S_g$, 其区别在于:

- 层错条纹无中心对称分布的特点

- 层错衬度是由附加位相角 α 提供的, 选择适当的操作反射, 可使 $\alpha = 2\pi$ 或 $R_h = 0$, 层错条纹可消失。而甘厚条纹仅由不同厚度造成, 不可能通过改变 α 而使之消失。

层错衬度的形成, 还可以用振幅位相图来阐明, 此处从略。

3. 位错的暗场像

位错是晶体中原子排列的一种特殊状态。

处于位错附近的原子偏离原有正常位置而产生畸变。位错周围的应力场变化引入的附加相位因子又是畸变位移矢量 R_n 的连续分布函数，不像层错是一种突变。

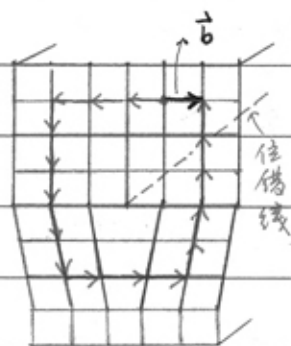
利用 TEM 显示晶体位错具有独特优点，它不仅能证实位错的客观存在，而且能直观地反映出位错的起源、增殖、扩展及其相互作用。

1) 位错类型和柏格斯矢量 $\vec{b}$

位错主要有刃型位错、螺型位错和混合型位错，柏格斯矢量 $\vec{b}$ 是描述位错的一个重要参量。

柏格斯矢量 $\vec{b}$ 的定义如下：

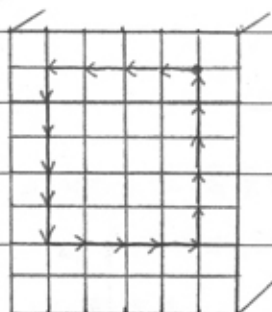
在完整晶格中作闭合回路，然后在实际晶体中作出环绕位错的不闭合回路，将从起点到终点的缺口矢量定义为柏格斯矢量。



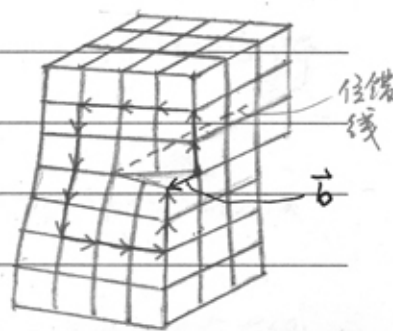
刃型位错晶体

$\vec{b} \perp$ 位错线

符号 $\perp$



完整晶体



螺型位错晶体

$\vec{b} \parallel$ 位错线

符号 $\parallel$

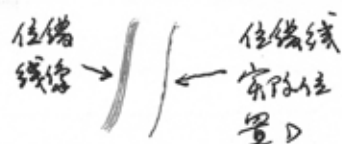
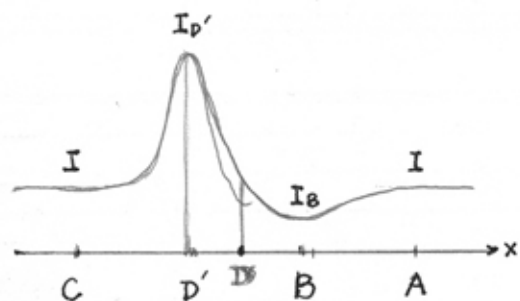
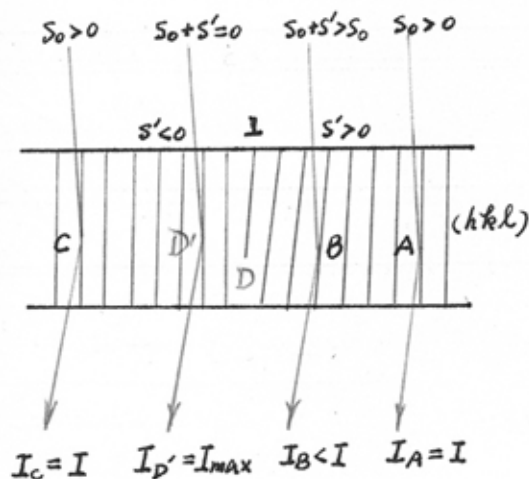
定义柏格斯矢量的两种方案。

2) 位错的衬度及特点

位错有各种不同的组态,其衬度分析是一个相当复杂的问题。这里,仅以刃型位错衬度的形成与特点为例作定性的讨论,以从本质上了解位错衬度的形成及特点。

如图, (hkl) 是由位错 D 而引起的局部畸变的一组晶面, 当以 g_{hkl} 为操作反射时, 其偏离量为 s_0 , 并满足 $s_0 > 0$,

远离位错 D 区域, 如图中 A 和 C 的位置, 是无畸变的理想晶体区域, 衍射波强度为 I 。(这相当于暗场像中的背景强度)



- 位错D引起其附近晶面局部偏转, 意味着周围有附加偏差 s' 存在。 s' 应为连续变化的函数。

位错线右侧 $s' > 0$

位错线左侧 $s' < 0$

- 在位错线左侧, 总存在某处如 D' 处, 有

$$s_0 + s' = 0$$

这时, D' 处严格满足 Bragg 条件, 其衍射强度有最大值, 即

$$I_{D'} = I_{max}$$

- 在位错线右侧, 总有

$$s_0 + s' > s_0,$$

$$\text{则 } I_B < I$$

于是, 整个试样的衍射强度分布如图所示。

- 依据上述分析可知, 在偏离位错实际位置左侧, 将产生位错线的像 (DF 为亮线, BF 反之为暗线)

- 不难理解, 若反如偏离量为 $s_0 < 0$, 则位错线像将出现在右侧。

- 一般情况下, 位错线像与实际位置相距几个纳米左右。

这就是刃型位错衬度形成的原因及基本特征。

3) 位错的不可见条件

螺位错不可见的条件是: $\vec{g} \cdot \vec{R}_n = 0$

位错属缺陷之一类, 当然符合这一规律。它是操作反射, 在实验中是可行的, 问题的关键是找出 $\vec{R}_n$ 的数学表述。

在位错中, $\vec{R}_n$ 是由 $\vec{b}$ 来表征的, 其关系如下式

$$\vec{R}_n = \frac{1}{2\pi} \left[\vec{b} \beta + \vec{b}_e \frac{\sin 2\beta}{4(1-\nu)} + \vec{b} \times \vec{u} \left(\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln r + \frac{\cos 2\beta}{4(1-\nu)} \right) \right]$$

其中, ν 为泊松比, $\vec{b}_e$ 为位错刃型分量, $\vec{u}$ 为位错线方向单位矢量,

β 是方位角, r 是位错核心至观察区的半径

螺位错衬度消失的条件如下: $\vec{g} \cdot \vec{R}_n = 0$

螺位错

刃位错

混合型位错

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$$

(此时, $\vec{b}_e = 0, \vec{b} \times \vec{u} = 0$)

($\vec{b}$ 就是螺位错)

$$\begin{cases} \vec{g} \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{u}) = 0 \end{cases}$$

(此时, $\vec{b} = \vec{b}_e$)

$$\begin{cases} \vec{g} \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{g} \cdot \vec{b}_e = 0 \\ \vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{u}) = 0 \end{cases}$$

这是理论的不可见条件。对刃型位错和混合型位错, 条件

相当苛刻。如刃型位错, 即要求操作反射 $\vec{g}$ 只处在 $\vec{u}$ 平行的方向 (因为 $\vec{b} \times \vec{u}$)。

实际操作中, 只需满足: $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$

这时, 不仅螺位错不可见, 后者也只有很弱的衬度, 可视为位错消失。为简化问题, 确定位错不可见条件为:

$$\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$$

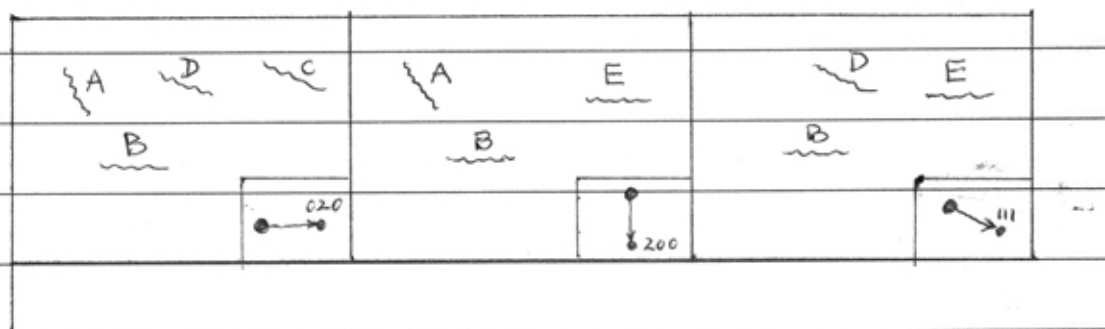
实验证明, 这条件对单向同性材料的位错分析是相符合人满意的。

4) 位错柏格斯矢量的确定

举例说明如下。

前已早已研究确定，对于c.c.c晶体，全位错为 $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ ，即有6个不同的柏格斯矢量。

实验中使用三个滑移反射 $g_1(020)$, $g_2(200)$, $g_3(11\bar{1})$ ，获得3幅暗场像如图所示（通过透射晶体，二束近似条件下获得）



对于c.c.c晶体全位错， $\vec{b}$ 矢量不外下表所列的六种

$\vec{g} \backslash \vec{b}$	$\frac{1}{2}[110]$	$\frac{1}{2}[101]$	$\frac{1}{2}[011]$	$\frac{1}{2}[10\bar{1}]$	$\frac{1}{2}[T10]$	$\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$
020	1	0	1	0	1	$\bar{1}$
200	1	1	0	1	$\bar{1}$	0
11 $\bar{1}$	1	0	0	1	0	$\bar{1}$

B

C

E

A

D

根据上表，可确定A、B、C、D、E 5个位错的 $\vec{b}$ 为哪一种。

由此可知，• 有目的地选择滑移反射 $\vec{g}$

• 从图中位错的显形情况确定其柏格斯矢量 $\vec{b}$

对于b.c.c晶体和密排六方（hcp）晶体，也可类似处理。

b.c.c晶体全位错 $\vec{b} = \frac{1}{2}\langle 111 \rangle$

六方晶体 $\vec{b} = \frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 或 $\frac{1}{3}\langle 110 \rangle$

§5 相位衬度像 (高分辨电子显微图像)

高分辨像的衬度来说电子波与物样作用后的相位变化, 故称相位衬度像

高分辨像的成像过程有两个环节:

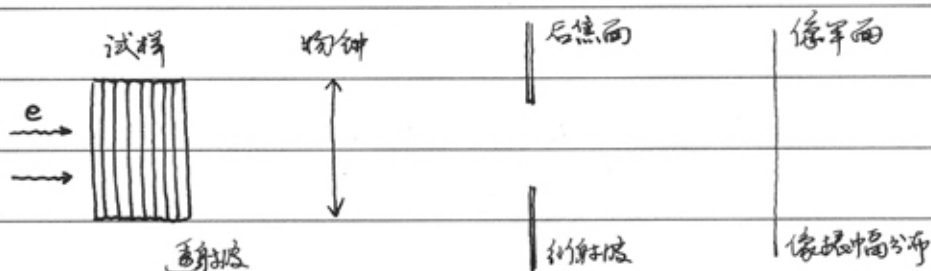
- 一是电子波与物样相互作用, 电子波被物样所调制, 在物样下表面形成透射波
- 二是透射波经物镜而成像, 并经多极放大显示在荧光屏上

为确切了解物样与电子的相互作用, 应从多束动力学电子衍射入手分析, 描述多束动力学电子衍射的途径有两种

- 一是从 Schrodinger 方程出发
- 二是从物理光学出发 (这是由 Cowley 和 Moodie 提出的方法)

物理光学方法简明, 已成为高分辨像分析和计数的主流方法, 我们主要介绍这一方法

高分辨像的成像过程可由下图示意



$$\begin{aligned} g(\vec{r}) &\xrightarrow{\mathcal{F}} Q(\vec{u}) \cdots \rightarrow \psi(\vec{r}) \rightarrow I(\vec{r}) = \psi\psi^* \\ &\text{(透射波函数)} \quad \downarrow S(\vec{u}) \\ &\quad Q'(\vec{u}) \xrightarrow{\mathcal{F}^{-1}} \end{aligned}$$

引入衬度传递函数 $S(\vec{u})$,

$$Q'(\vec{u}) = Q(\vec{u}) S(\vec{u})$$

1. 透射波函数 $\psi(\vec{r})$ 的近似表达式

由高压 V_0 加速的电子波长 $\lambda = h/\sqrt{2meV_0}$ (未考虑相对论修正)

电子通过物样晶场 $\phi(\vec{r})$ 时, 波长将随电子的位置而变化.

$$\begin{aligned}\lambda'(\vec{r}) &= h/\sqrt{2me(V_0 + \phi(\vec{r}))} = h/\sqrt{2meV_0(1 + \phi(\vec{r})/V_0)} \\ &= \lambda(1 + \phi(\vec{r})/V_0)^{-1/2}\end{aligned}$$

设电子沿 z 方向运动, 经试样一薄层 dz 后, 电子波由于晶场势场的作用而与入射电子波产生一相位差 (进入晶场的电子波与真空中的电子波)

$$\begin{aligned}d\gamma(\vec{r}) &= \left(\frac{2\pi}{\lambda'} - \frac{2\pi}{\lambda}\right) dz = 2\pi dz \left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda}\right) \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} dz \left[(1 + \phi(\vec{r})/V_0)^{1/2} - 1\right]\end{aligned}$$

若 $\phi(\vec{r}) \ll V_0$ 时, $(1 + \phi(\vec{r})/V_0)^{1/2} \approx 1 + \phi(\vec{r})/2V_0$

于是:
$$d\gamma(\vec{r}) = \frac{2\pi}{\lambda} dz \cdot \frac{\phi(\vec{r})}{2V_0} = \frac{\pi}{\lambda V_0} \phi(\vec{r}) dz$$

定义: $\sigma = \pi/\lambda V_0$ 为相互作用常数

则在整个物样厚度上产生的总相位差为:

$$\gamma(x, y) = \sigma \int_0^t \phi(x, y, z) dz = \sigma \varphi(x, y)$$

$\varphi(x, y)$ 表示物样势场在 xy 方向上的投影。

由于假定电子波穿过试样无振幅改变, 而仅有相位变化, 这时试样就像一个纯相位体, 故其透射波函数为

$$\psi(x, y) = e^{-i\gamma(x, y)} = \exp[-i\sigma\varphi(x, y)]$$

又因为试样极薄, 若满足条件 $\sigma\varphi(x, y) \ll 1$, 该试样称弱相位体

于是
$$\psi(x, y) \approx 1 - i\sigma\varphi(x, y)$$

满足此式的物样称为弱相位体。上式表示弱相位体近似条件下的物样的透射波函数。

2. 物镜成像过程和衬度传递函数

根据 Fourier 光学(物理光学), 一个物被函数经透镜成像后, 在其后焦面形成的衍射波相当于一次 Fourier 变换, 即,

$$Q(u) = \int g(r) e^{-i\pi u \cdot r} d\vec{r} = \mathcal{F}[g(r)]$$

若物镜是一理想透镜, 无象差, 则由 Fourier 光学知, 从后焦平面到像平面是一次 Fourier 反变换, 于是有,

$$\psi(r) = \int Q(u) e^{i\pi u \cdot r} d\vec{u} = \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[g(r)]] = g(r)$$

这就是普通物理光学中所得到的结果。这个结果表明, 像是物的准确复现。

对于相位物体而言, 这时的像强度为:

$$I(r) = \psi(r) \psi^*(r) = g(r) g^*(r) = e^{-i\phi} e^{i\phi} = e^0 = 1$$

这个结果意味着, 对于理想透镜, 相位衬度像将不可能显示任何衬度。

那么, 高分辨像的衬度只是如何引入的呢? 原因在干实际的透镜都存在象差。而且要获得高^级分辨像, 还必须有意地使像不在准确的聚焦位置, 而应有一个合适的失焦量。

为此, 有必要引入衬度传递函数的概念。

物镜的象差、离焦量、物镜光栏等对像的影响, 相当于在物镜后焦平面上给衍射波乘上一个因子, 该因子定义为衬度传递函数, 用 $S(u)$ 表示。

引入衬底传递函数后, $Q'(u) = Q(u)S(u)$

于是, 像面波函数为: $\psi(r) = \mathcal{F}^{-1}[Q(u)S(u)] = f(r) * s(r)$

其中: $s(r) = \mathcal{F}^{-1}[S(u)]$ 为衬底传递函数的Fourier反变换。

上式表明, 像面波是被 $S(u)$ 所调制的物面波。

在最简单的情况下: $S(u) = A(u)S_1(u)S_2(u)S_3(u)$
光瞳函数 球差 离焦 色差 衬底函数

我们熟知:

球差、离焦影响: $S_1(u) = e^{i\chi_1(u)}$

$$\chi_1 = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 + \pi \Delta f \lambda u^2$$

球差影响 离焦影响

色差影响: $S_2(u) = e^{i\chi_2(u)}$ $\chi_2 = \frac{1}{2} \pi^2 \lambda^2 u^4 D^2$

D 是由色差引起的离焦, 高斯分布函数的均方差

衬底函数影响: $S_3(u) = \frac{2J_1(\chi_3)}{\chi_3}$

$$\chi_3 = |2\pi \alpha [u \Delta f + \lambda (\lambda C_s - i\pi D^2) u^3]|$$

其中, 色差的影响可以通过使用相干光源(如LaB₆灯丝)消除

衬底函数可以设计光学镜组获得平行光而消除。

光瞳的影响: $A(u) = \begin{cases} 1 & |u| \leq u_0 \\ 0 & |u| > u_0 \end{cases}$

u_0 是光瞳半径, 物镜光瞳把空间频率大于 u_0 的衍射波挡位, 使之不能参与成像, 其作用是限制了成像的衍射分辨率。但在 $|u| \leq u_0$ 部分, 光瞳的作用不存在。

于是, 衬底传递函数实为(若光瞳无限大时)

$$S(u) = e^{i\chi_1(u)}$$

这时,像波函数为:

$$\psi(\vec{r}) = g(\vec{r}) * [\mathcal{F}^{-1}(e^{i\chi_1(\vec{u})})]$$

像强度为(略去 $\sigma\varphi(\vec{r})$ 的平方项):

$$I(\vec{r}) = \psi(\vec{r})\psi^*(\vec{r}) = 1 + 2\sigma\varphi(\vec{r}) * \mathcal{F}^{-1}[\sin\chi_1(\vec{u})]$$

在一个合适的欠焦值 Δf 下, $\sin\chi_1(\vec{u})$ 的值可在相当大的空间范围内接近于-1, 这时

$$I(\vec{r}) = 1 - 2\sigma\varphi(\vec{r})$$

此时的像强度分布称为最佳欠焦像

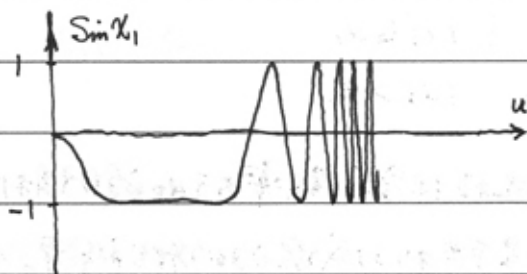
其像衬度为

$$C(\vec{r}) = I(\vec{r}) - 1 = -2\sigma\varphi(\vec{r})$$

这意味着, 像是晶体势场的直接投影。

3. 关于 $\sin\chi_1$ 函数的讨论

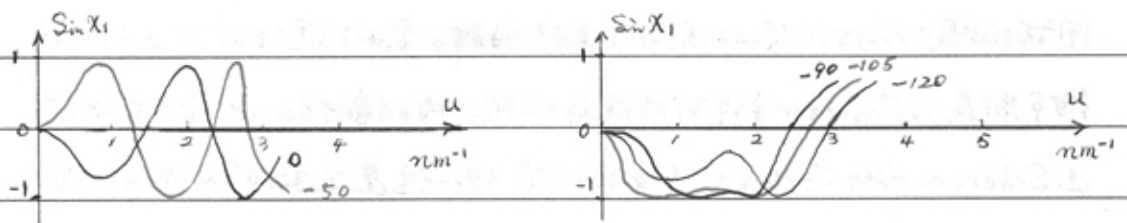
$\sin\chi_1$ 函数综合反映了球差 C_s 和欠焦量 Δf 对成像质量的影响。其函数图像如下:



$\sin\chi_1$ 在像强度中与理想的像卷积在一起,很难重构理想的像。所以在定性的讨论中,往往取 $\sin\chi_1 = -1$ 的

假作为电镜操作时所追求的条件。

1) 欠焦量 Δf 对 $\text{Sin } \chi_1$ 的影响

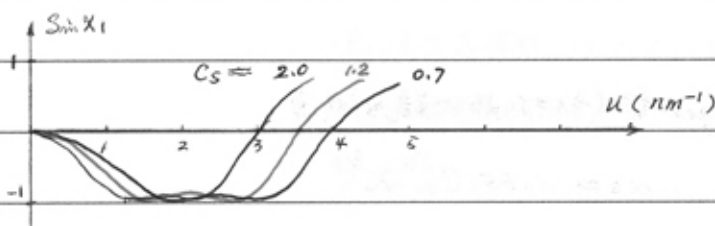


100KV, $C_s = 2\text{mm}$, Δf 以 nm 为单位

由图可见, 总可以找到一最佳欠焦值 Δf , 使 $\text{Sin } \chi_1$ 曲线在较宽一范围内绝对值接近于 1 的平台。

$\text{Sin } \chi_1$ 曲线与横坐标轴交点之前的所有物点间距的细节, 都几乎无畸变地同相位于瑞重建点于理想的像, 也就是说, 它们是可分辨的。这被定义为电镜的分辨率——Scherger 条件下的分辨率。如上右图, 高压 100KV, 球差系数 $C_s = 2\text{mm}$, 欠焦量 $\Delta f = -105\text{nm}$ 时, $\text{Sin } \chi_1$ 有最宽的平台, 其极限对应 0.35nm , 即仪口的理想分辨率为 0.35nm 。

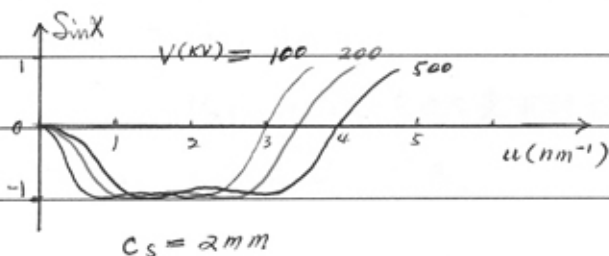
2) 球差系数 C_s 对 $\text{Sin } \chi_1$ 的影响



100KV, 球差 $\downarrow$ 分辨率 $\uparrow$

由此可知, 球差系数越小, 分辨率越高, 仪口要追求小的球差系数

3) 电子波长 (加速电压) 对 $\text{Sin } \chi_1$ 的影响



$C_s = 2\text{mm}$

由图可知, 电压越高 (波长越短) 仪口分辨率越高。追求仪口有高的加速电压, 也是提高仪口分辨率的途径。

Scherger 聚焦. 在高分辨电子显微学的发展中起着重要作用。要想用所拍摄的高分辨像对结构作直接解释, 要求所要解释的像的全部细节都落在 Scherger 条件所规定的极限之内。像中往往也同时呈现超过 Scherger 条件所限定分辨率的细节, 但从传递函数的曲线可以看出, 那里 $\sin \chi$ 函数随着高分辨的细节的间距的微小变化而显著地起伏, 在这个分辨率区域内重建的像自然不会是真实结构的反映, 而是复杂的干涉效应的结果。

4. 高分辨像的最佳聚焦条件

经计算, 高分辨像的最佳聚焦条件由下式确定

$$\Delta f = 1.2 (C_s \lambda)^{1/2}$$

以 JEOL-2010 电镜为例

$$C_s = 0.5 \text{ mm}, \quad \lambda = 0.0251 \text{ \AA}$$

$$\Delta f = 1.2 (0.5 \text{ mm} \times 0.0251 \text{ \AA})^{1/2} \approx 42.6 \text{ nm}$$

5. Scherger 最佳条件下的电镜分辨率.

$$d_s = 0.65 C_s^{1/4} \lambda^{3/4}$$

对于 JEOL-2010 高分辨电镜

$$d_s = 0.65 \sqrt[4]{0.5 \text{ mm}} \sqrt[4]{(0.0251 \text{ \AA})^3}$$

$$\approx 0.194 \text{ nm}.$$

6. 高分辨像的种类

由于衍射条件和试样厚度不同,可以把具有不同结构信息的高分辨电子显微图像划分成5种。

1) 一维条纹像

如果用物镜光阑选择后焦平面上的透射波和衍射波来成像,由于两个波的干涉,可得到一维方向上强度呈周期性变化的品格条纹,这就是所谓的一维条纹像。

这时,与下述的一维结构像不同,它不要求电子束严格平行于品格平面。

最典型的情况是微晶物质的观察,获得的电子衍射是衍射环,有的微晶具有大于电镜分辨率的晶面间距,这些晶面产生衍射波时,由于透射波和衍射波的干涉,便出现品格条纹。

2) 一维结构像

如果倾斜晶体,使电子束平行于某一晶面入射,可获得一维衍射条件的花样如下(相对透射斑强度分布对称),使用这种衍射花样在

最佳聚焦条件下拍摄的高分辨像不同于一维条纹像。虽然也是一维的,但它含有晶面结构的信息。将实验观察的

像与模拟计算像对照,可知像的衬度与原子排列的对应关系。如Bi系超导体的一维结构像,明亮的细线对应于Cu-O层,从它的数目可推知Cu-O层堆积的数目。这种像对于搞清多层结构甚复杂的层状堆积是有效的。

一维结构像只要使电子束平行于某一晶面入射便可,较之二维像,晶体方位的调整较为简单。

3) 二维晶体像。

如果电子束平行于某晶带轴入射, 可获得二维衍射条件, 即衍射花样相对于透射斑是二维对称分布的, 具有平穩周期, 在衍射斑和透射斑两端生成的二维图像中, 能观察到显示单胞的二维晶体像, 这个像仅含单胞上度信息, 不含单胞内原子排列的信息。

4) 二维结构像 (及伪结构像)

当电子束平行于某晶带轴入射时, 得到一张二维电子衍射花样。若用电镜分辨率允许的物镜去样最佳透射斑和各级衍射斑成像, 或者根本不用物镜去样, 就能够获得含有单胞内原子排列的正确信息的像。

(伪结构像要求试样极薄, 一般要在 10nm 以内甚至更薄。

5) 特殊的像 (暂略)

7. 材料显微结构的高分辨率

- 1) 物相判定
- 2) 相变的原位观测
- 3) 缺陷结构研究
- 4) 晶界和表面(结构)研究
- 5) 调制结构的研究
- 6) (纳米)材料的研究
- 7) 单分散(纳米)颗粒(结构和物性)的关系。

8) 高分辨像的模拟计算

前面我们讨论了弱相位近似条件下透射函数的表达式为

$$g(r) = 1 - i\sigma\varphi(r)$$

其像强度分布为 $I(xy) = 1 - 2\sigma\varphi(xy)$

但弱相位近似要求晶体极薄 ($< 5\text{ nm}$)，实际样品厚度往往超过这一限度，这时 HREM 像不能完全由直观解释。另外，高分辨像还可随试样厚度及欠焦量而变化，需要根据实验条件计算模拟像，并与观察结果进行对比。

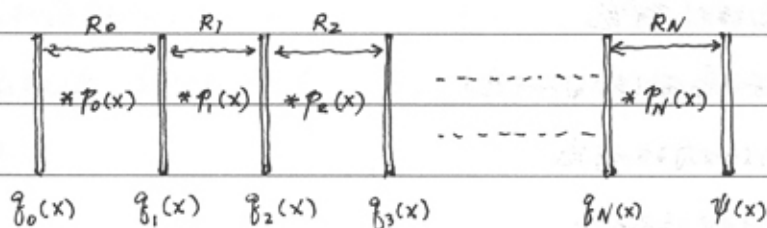
Cewley 和 Moodie 创立的多片层法，成为像模拟计算并对高分辨像进行解释的理论基础。

多片层法的基本思想和公式如下。

将晶体(结构)建立模型，再将这种模型结构投影在若干片层上，电子一次与这些片层相互作用而最后到达试样下表面。

电子皮在物件中的传播过程可分为两个环节。

- 电子穿透各个薄片，在薄片下表面形成导电膜
- 电子从上一片的下表面到下一片的上表面要遭受 Fresnel 折射



$$\psi_{N+1}(x) = g_N(x) \left[\dots \left[g_2(x) \left[g_1(x) \left[g_0(x) * p_0(x) \right] * p_1(x) * p_2(x) \dots \right] * p_N(x) \right] \right]$$

其中: $p_n(x) = \frac{i}{\lambda R_n} \exp\left(-\frac{i\pi}{\lambda R_n} x^2\right)$ 为 Fresnel 传播因子

 $\psi_{N+1}(x)$ 为试样下表面的透射函数.

多层信的优势优点是，可以处理大量光束的力学相互作用。这是其他方法难以实现的。因此，多层信在 HRGM 德的模拟计算中成为主要和基本的方法。

第四章 X射线光谱定量分析

§1. 特征X射线的产生及采集

原子物理课曾讲述, 原子中的电子在由高能态向低能态跃迁时将发射X射线光子。

不同能级之间的电子跃迁发射的X射线光子将组成特征X射线谱。有K线系、L线系、M线系……等。

那么, 这种X射线特征谱是如何定义的呢?

原子中的电子状态由四个量子数描述

{	主量子数 n
	角量子数 l
	磁量子数 m
	自旋量子数 s

主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ 相当于 K, L, M, ... 壳层

每个壳层又分为若干个亚壳层, 亚壳层数取决于 l 和 s 的组合

$$\text{eg } j = l + s \quad (s = \pm 1/2)$$

• 对K层: $l=0, j=1/2$

• " L层: $l=0, 1, j=1/2, 3/2$

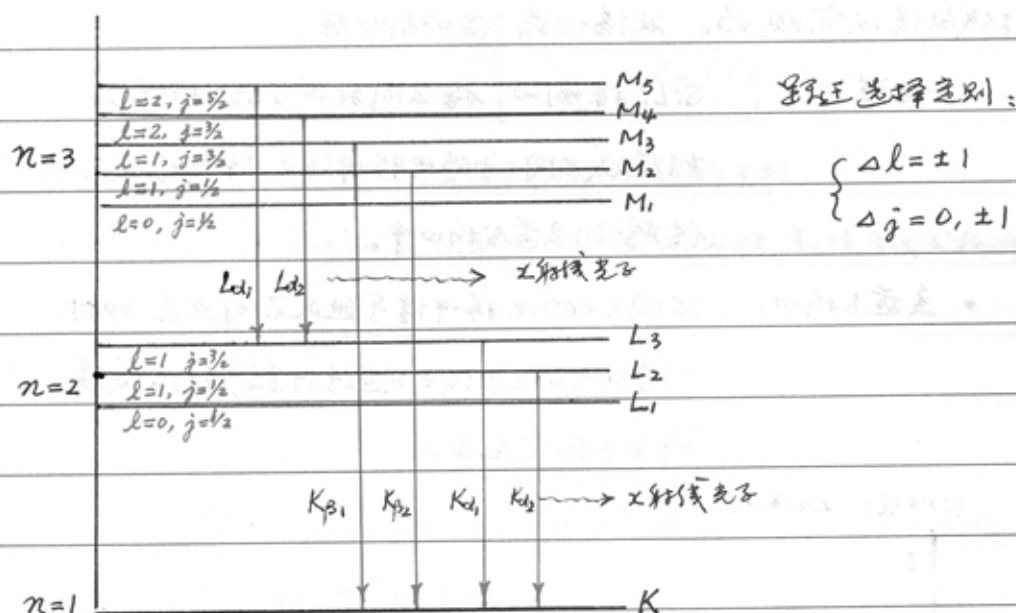
故L层有3个亚壳层

{	$L_1: (l=0, j=1/2)$
	$L_2: (l=1, j=1/2)$
	$L_3: (l=1, j=3/2)$

• 对M层: 有5个亚层

{	$M_1 (l=0, j=1/2)$
	$M_2 (l=1, j=1/2)$
	$M_3 (l=1, j=3/2)$
	$M_4 (l=2, j=3/2)$
	$M_5 (l=2, j=5/2)$

常用的X射线特征谱线的发射过程如下所示



K线系: 各层电子跃迁到最内层(K壳层)所发射的X射线

L线系: $n \geq 2$ 各层电子跃迁到L壳层($n=2$) " " " " " "

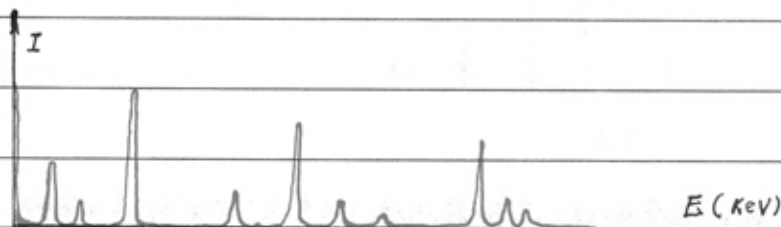
M " " : $n \geq 3$ " " " " " " M " " ($n=3$) " " " " " "

各种元素的K、L、M线系的谱线分别对应确定的能级值。这些能级值称特征X射线。根据这些确定的能级值所对应的谱峰，便可推定样品中所含的元素。

在电子显微镜中，X射线的采集和分析是由配置在电镜上的X射线能谱仪实现的。能谱仪最主要的部件有：

- 能谱探头：SiLi探测器，将不同能量的X射线光子转换成不同大小的电脉冲信号，经整形、放大、传输到多道分析器中。
- 多道分析器：不同大小的电脉冲信号进入不同通道，即对不同能量的X射线光子进行计数，转换成谱峰显示在荧光屏上。

(CPS值) X光子计数。



§2. 落试样元素的定量分析

对于落试样，入射电子绝大部分都穿透样品，可忽略电子的散射，样品对X射线的吸收，以及二次荧光效应等对定量分析的影响。

这时，样品某区域的两元素A和B散发的X射线强度的比值 I_A/I_B 正比于它们在该区域(重量)含量百分比的比值，即

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

$$C_A + C_B = 1$$

系数因子 k_{AB} 称为 Cliff-Lorimer 因子，简称 k 因子。

若试样中元素超过两个, 如有 A、B、C 三种元素, 则

$$\begin{cases} CA/CB = k_{AB} I_A/I_B \\ CB/CC = k_{BC} I_B/I_C \end{cases} \quad CA + CB + CC = 1$$

由此可见, 在因子法可克服丰度造成的干扰

因此, 如何准确地测定比例因子就成为提高定量分析准确性的关键。

1. Cliff-Lorimer 实验因子法

直接测量两个元素的 k_{AB} 因子很困难, 但可利用含有某种特定元素的试样来间接求得。

自然界有大量的硅酸盐, 且其成分都已准确地测定, 可作为试样。于是, 其它元素相对于 Si 元素的 k 因子很容易由试样得到

$$\therefore \begin{cases} CA/C_{Si} = k_{ASi} I_A/I_{Si} \\ CB/C_{Si} = k_{BSi} I_B/I_{Si} \end{cases} \quad \therefore \begin{cases} k_{ASi} = (CA/C_{Si})(I_{Si}/I_A) \\ k_{BSi} = (CB/C_{Si})(I_{Si}/I_B) \end{cases}$$

于是有
$$k_{AB} = (CA/CB)(I_B/I_A) = \frac{(CA/C_{Si})(I_{Si}/I_A)}{(CB/C_{Si})(I_{Si}/I_B)} = \frac{k_{ASi}}{k_{BSi}}$$

已知 k_{AB} 后, 便可用实验获得 I_A/I_B , 求得试样中 CA/CB 的相对含量。

如果把所有元素相对于 Si 的 k 因子都利用含有 Si 的试样测定, 则所有元素之间的 k 因子都可计算得到, 由此可制成 k 因子的表待用。可根据待测试样中不同元素的谱峰强度 I 求得任意两种或多种元素的相对成分, 即可知任意样品中各元素的相对含量。

然而, 实际上很难获得标准元素的各种元素相对于Si的标样。因此, 至今相对于Si的L因子远不能满足实际工作的需要。近20多年来, 不少国内外学者致力于这项工作, 我们实验室也在10年前建立和补充了20多个Cliff-Lorimer因子(L因子)。如93年《电子显微学报》中我们的一篇文章。

值得指出的是

不同线系

不同电压

> L因子值不同 → 故仍有大量L因子需补充

2. Goldstein 理论计算L因子

利用实验值确定L因子的困难是难以找到更合适的标样。于是, 人们寻求理论计算L因子的途径。

对于透射样, 可忽略电子的背散射, 样品的吸收和二次荧光效应。于是, i元素产生的X射线强度 I_i 可由下式确定。

$$I_i = \text{const} \frac{C_i w_i Q_i A_i T_i}{A_i}$$

式中: C_i : i元素的质量百分比

w_i : i元素某线系(如K线系)的X射线荧光产率

A_i : i元素中待分析谱线与本线系的比率(如 $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 1}+K_{\alpha 2}$)

Q_i : i元素的电离截面

A_i : i元素的原子量

于是, 若试样中A、B两元素某特征谱线的强度比是

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{(C_A w_A Q_A A_A T_A / A_A)}{(C_B w_B Q_B A_B T_B / A_B)}$$

$$k_{AB} = \left(\frac{C_A}{C_B} \right) \left(\frac{I_B}{I_A} \right) = \frac{(QWAT/A)_A}{(QWAT/A)_B}$$

上述 Q、W、A、T 等都可查理论计算公式，一般是经验公式，此处从略。根据 k_{AB} 的解析表达式，便可编制程序计算任意两种不同元素的 k_{AB} 值。进而编制程序对任意 I_A/I_B 计算出 C_A/C_B

这就是现有 X 射线光谱 (EDS) 普遍使用的元素定量分析软件。商用仪器中即带有相关程序。