

第一章 电子衍射分析基础知识

1-1 电子的波动性

近代物理研究证实，微观世界中一切客体都具有粒子性与波动性，电子衍射是对运动具有波动性的有力证据。

为了把电子的粒子性与波动性这一对矛盾统一起来，近代物理用德布罗意关系，把表征粒子性的能量 E 和动能 P 与描述波动性的波长与频率即 λ 与 ν 联系起来，即

$$E=h\nu$$

$$P=h/\lambda$$

式中 $h=6.6254\times 10^{-34}$ 焦耳·秒是普朗克常数。若电子的静止质量 $m_0=9.1086\times 10^{-28}$ g，而电子的电荷 $e=4.8029\times 10^{-10}$ 静电单位。

若一束电子在电压 V 作用下加速后，以速度 u 均匀运动，则

$$E=ev=\frac{1}{2}m_0u^2$$

$$P=m_0u$$

电子波长 λ 为：

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0V}}$$

对 500 电子伏以下的低能电子的电子波长：

$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{V}} \text{ (埃)}$$

目前透射电子显微镜中电压高达几千千伏或数百千伏，电子能量达数十千夫以上。电子波长应加入相对论的修正后进行计算，即

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2em_0V(1+\frac{eV}{2m_0c^2})}}$$

$(1+\frac{eU}{2m_0c^2})^{1/2}$ 是相对论修正系数,经修正后电子波长为:

$$\lambda = \frac{12.26}{\sqrt{V(1+0.979\times 10^{-6}V)}}$$

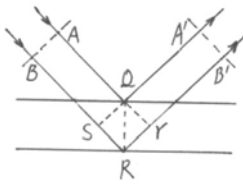
V 为加速电压（伏）， λ 为电子波长（埃）。

1-1 电子波长数据表（经相对论修正）

加速电压（KV）	75	80	100	120	125	150	160	175	200
电子波长(Å) 10^{-2}	4.32	4.18	3.70	3.35	3.27	2.95	2.85	2.71	2.51

1-2 晶体对电子的散射

1-2-1 布拉格定律:



晶体内部的质点是有规则的排列, 由于这种组织结构的规则性, 电子的弹性散射波可以在一定方向相互加强, 除此以外的方向则很弱, 这样就产生一束或几束衍射电子波, 晶体内包含着许多族晶面的堆垛, 每一族晶面的每一个晶面上质点都按同样的规律排列且这族晶面的堆垛间距是一个恒定的距离, 称之为晶面间距 d_{hkl} 。

当一束平面单色波照射到晶体上时, 各族晶面与电子束成不同坡度, 电子束在晶面上的掠射角 θ 标记上述特征入射束的波前 A 、 B , 散射束的波前为 A' 、 B' , 当第一层晶面的反射束 QA' 与透射束在第二层晶面反射束 RB' 间的光程差 $\delta = SR + RT$, 晶面间距 d , 则 $\delta = 2d \sin \theta$ 按波的理论证明, 两支散射束相干加强的条件为波程差是波长的整数倍, 即:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

这就是布拉格定律或布拉格方程, 其中 n 为整数, 晶面间距 d 代表晶体的特征, λ 为电子波长代表入射电子束的特征, θ 为掠射角代表入射束与 d 代表的晶面间的几何关系。布拉格定律规定了一个晶体产生衍射的几何条件, 它是分析电子衍射谱的几何关系的基础。只要晶面间距 d_{hkl} 和它对入束的取向 θ 满足布拉格定律, 可以同时产生衍射:

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda$$

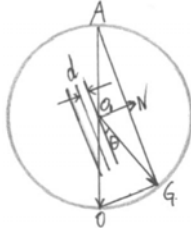
据晶面指数的定义, 晶面间距小了 n 倍就相当于晶面指数大了 n 倍:

$$2d_{nh,nk,nl} \sin \theta = \lambda$$

n 为晶面的 (hkl) 衍射级数, 因此, 以上公式是把晶面 (hkl) 的 n 级衍射, 换成晶面 (nh,nk,nl) 的一级衍射, nh,nk,nl 是干涉面 (晶面指数为 nh,nk,nl) 的指数。因此, 经简化后的布拉格定律公式可以不写 n , 即

$$2d \sin \theta = \lambda$$

1-2-2 反射球—布拉格定律的图解:



若把晶体置于球心 O , $\frac{1}{\lambda} = OO_1 = AO_1$ 为半径作一个球, AO_1 为入

射电子束, O_1O 为透射束, 反射束为 O_1G , 若 $\angle OAG = \theta$ 即掠射

角则 $OG = AO \cdot \sin \theta$

即: $OG = \frac{2}{\lambda}$ 反射球构图 各定律变换得: $\frac{1}{d} = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \quad \therefore OG = \frac{1}{d}$

从以上可知: 入射电子束在晶体内产生衍射的条件可以看成是 G 点是否落在以 O_1 为中心, $\frac{1}{\lambda}$ 为半径的反射球面上。

1-2-3 布拉格方程的矢量表述:

据反射球构图给出布拉格定律的矢量表达式, 若令 $\vec{K}_0$ 为入射波矢量, $\vec{K}_g$ 为衍射波矢量, 单位长为 $\frac{1}{\lambda}$, 它们的方向分别代表入射电子束和衍射电子束的方向。

由于 G 点与反射球相截矢量 $\vec{OG}$ 用 $\vec{g}$ 表示, 则布拉格方程的矢量表示为:

$$\vec{g} = k\vec{g} - \vec{k}_0$$

矢量 $\vec{g}$ 的大小为 $\frac{1}{d}$ ，方向与晶面 (hkl) 法线方向相同，故称为晶面 (hkl) 的倒易矢量。倒易矢量的端点 G 叫倒易点。

任一晶面的倒易矢量 $\vec{g}_{hkl}$ 的大小为该晶面组晶面间距的 d_{hkl} 的倒数，其方向是该晶面的法线方向。

1-3 倒易点阵

1-3-1 倒易点阵的概念：

倒易矢量或倒易点是晶体学的一种表达方式，其优点是可用一个矢量或一个点代表一个晶面族。矢量的长度代表晶面间距的倒数，矢量的方向代表晶面的法线方向，这使一族二维晶面可用一个一维的矢量或零维的点表示，使一些晶体学关系显得简化。

对于每一种晶体点阵，它的每族晶面都可以引出一个相应的倒易点，许多倒易点可构成倒易面，许多倒易面构成倒易点阵，所以倒易点的集合构成一个新的点阵，称之为倒易点阵，通常的晶体点阵称为正点阵，七大晶系的每一正点阵，其对应的都有一个倒易点阵。

正点阵的晶胞由基矢量 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 表示，正空间的矢量 $\vec{R}$ 为：

$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (1.3)$$

倒易点阵的晶胞由基矢量 $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ 表示倒易空间的倒易矢量 $\vec{g}$ 为：

$$\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (1.4)$$

依照倒易矢量的概念，同理可知，倒易基矢量与相应正空间的基矢量相互平行，所以倒易基矢量与正点阵基矢的关系为：

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 1 \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

可以证明：倒易点阵的倒易是正点阵，即正点阵与倒易点阵互为倒易关系，即

$$(\vec{a}^*)^* = \vec{a} \quad (\vec{b}^*)^* = \vec{b} \quad (\vec{c}^*)^* = \vec{c}$$

七个晶系的 $(\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j)$ 及 $(\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*)$ 矩阵

晶系	$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$	$\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*$
三斜	$\frac{1}{V} \begin{pmatrix} a^2 & ab\cos\gamma & accos\beta \\ ab\cos\gamma & b^2 & bccos\alpha \\ accos\beta & bccos\alpha & c^2 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{V^2} \begin{pmatrix} \frac{\sin^2\alpha}{a^2} & \frac{\cos\gamma - ccsacos\beta}{ab} & \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{ac} \\ \frac{\cos\gamma - ccsacos\beta}{ab} & \frac{\sin^2\beta}{b^2} & \frac{\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma}{bc} \\ \frac{\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta}{ac} & \frac{\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma}{bc} & \frac{\sin^2\gamma}{c^2} \end{pmatrix}$
$V = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$		
单斜	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & accos\beta \\ 0 & b^2 & 0 \\ accos\beta & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2\sin^2\beta} & 0 & \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ \frac{-\cos\beta}{ac\sin^2\beta} & 0 & \frac{1}{c^2\sin^2\beta} \end{pmatrix}$
菱面体	$\begin{pmatrix} a^2 & a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2 & a^2\cos\alpha \\ a^2\cos\alpha & a^2\cos\alpha & a^2 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{a^2A} \begin{pmatrix} \sin^2\alpha & \cos\alpha - \cos^2\alpha & \cos^2\alpha - \cos\alpha \\ \cos\alpha - \cos^2\alpha & \sin^2\alpha & \cos\alpha - \cos^2\alpha \\ \cos^2\alpha - \cos\alpha & \cos\alpha - \cos^2\alpha & \sin^2\alpha \end{pmatrix}$
$A = \sin^2\alpha - 2\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha$		
正交	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & b^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
四方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
六角	$\begin{pmatrix} a^2 & -\frac{a^2}{2} & 0 \\ -\frac{a^2}{2} & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & c^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix}$
立方	$\begin{pmatrix} a^2 & 0 & 0 \\ 0 & a^2 & 0 \\ 0 & 0 & a^2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1}{a^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{a^2} \end{pmatrix}$

晶面间距、晶面夹角和晶向长度公式

晶系	晶面间距	d	晶面夹角	ϕ	晶向长度	r
立方	$g^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$		$\cos\phi = \frac{hh' + kk' + ll'}{g g'}$		$r^2 = \frac{1}{d^2(uvw)^*} = a^2(u^2 + v^2 + w^2)$	
四方	$g^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$		$\cos\phi = \frac{\frac{1}{a^2}(hh' + kk') + \frac{ll'}{c^2}}{g g'}$		$r^2 = \frac{1}{d^2(uvw)^*} = a^2(u^2 + v^2) + c^2w^2$	
正交	$g^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$		$\cos\phi = \frac{\frac{hh'}{a^2} + \frac{kk'}{b^2} + \frac{ll'}{c^2}}{g g'}$		$r^2 = \frac{1}{d^2(uvw)^*} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2$	
六角(三角)	$g^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$		$\cos\phi = \frac{\frac{4}{3a^2} [hh' + kk' + \frac{1}{2}(hk' + kh')] + \frac{ll'}{c^2}}{g g'}$		$r^2 = \frac{1}{d^2(uvw)^*} = a^2(u^2 - uv + v^2) + c^2w^2$	
单斜	$g^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} \frac{h^2}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{2hl \cos\beta}{ac \sin^2\beta}$		$\cos\phi = \frac{\frac{hh'}{a^2 \sin^2\beta} + \frac{kk'}{b^2} + \frac{1l'}{c^2 \sin^2\beta} - \frac{(lh' + hl') \cos\beta}{ac \sin^2\beta}}{g g'}$		$r^2 = \frac{1}{d^2(uvw)^*} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2acuw \cos\beta$	
三斜	$g^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} \left(h^2 b^2 c^2 \sin^2\alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2\beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2\gamma + 2 h k a b c^2 (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) + 2 k l a^2 b c (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) + 2 l h a b^2 c (\cos\alpha \cos\gamma - \cos\beta) \right)$		$\cos\phi = \frac{A}{g g'}$		$r^2 = \frac{1}{d^2(uvw)^*} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2bcvw \cos\alpha + 2cawu \cos\beta + 2abuv \cos\gamma$	
	$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2 \cos\alpha \cos\beta \cos\gamma)$		$A = \frac{1}{V^2} \left(hh' b^2 c^2 \sin^2\alpha + kk' a^2 c^2 \sin^2\beta + ll' a^2 b^2 \sin^2\gamma + abc^2 (\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma) (kh' + hk') + ab^2 c (\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta) (hl' + lh') + a^2 bc (\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha) (kl' + lk') \right)$			

1-3-2.: 倒易矢量的长度、夹角及倒易平面间距

倒易矢量的长度 g 的倒数就是晶面间距 d_{hkl} , 两个倒易矢量的夹角就是相应两个晶面间的夹角中, 而倒易面间距 d_{kvw}^* , 的倒数是正点阵中晶向长度, 据此可知:

$$g^2 = \frac{1}{d^2} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$$

$$g \cdot g' \cos \phi = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (h'\vec{a}^* + k'\vec{b}^* + l'\vec{c}^*)$$

$$r^2 = \frac{1}{d_{uvw}^2} = (\vec{u}\vec{a} + \vec{v}\vec{b} + \vec{w}\vec{c}) \cdot (\vec{u}\vec{a} + \vec{v}\vec{b} + \vec{w}\vec{c})$$

据上述公式及上表，可计算出各晶系中晶面间距，晶面夹角及晶向长度公式。

1-3-3 正点阵与倒易点阵的指数变换

正点阵与倒易点阵互为倒易关系，正点阵的 (hkl) 晶面与倒易点阵的同指数倒易方向 $[hkl]^*$ 正交，正点阵的 $[uvw]$ 晶向与倒易点阵同指数倒易平面 $(uvw)^*$ 正交，在电子衍射分析中，常需要知道 (hkl) 晶面的法线方向 $[uvw]$ 的指数，反过来要知道与晶向 $[uvw]$ 正交的晶面指数 (hkl) ，只有立方晶系中 $h=u, k=v, l=w$ ，对其它晶系无此关系一般说来， (hkl) 晶面的法线指数 u, v, w 与 $[uvw]$ 晶向正交的晶面指数 h, k, l 不一定是整数，故需下列计算：

已知晶面 (hkl) 求法线 $[uvw]$ 公式

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{c}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{c}^* \cdot \vec{c}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

$$\text{或} \quad u_i = \sum_{j=1}^3 h_j \cdot \vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*$$

各晶系 $\vec{a}_i^* \cdot \vec{a}_j^*$ 可由表 查出

已知晶向 $[uvw]$ 求与其正交的晶面指数 (hkl)

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

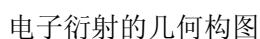
$$\text{或} \quad h_i = \sum_{j=1}^3 u_j \cdot \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$$

各晶系 $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$ 可由表 查出

例如对六方晶系

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{4}{3a^2} & \frac{2}{3a^2} & 0 \\ \frac{2}{3a^2} & \frac{4}{3a^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}$$

1-4 倒易平面与电子衍射谱



如电子衍射几何构图知，在下方垂直于电子入射方向放一张底片，就可以 O_1O 方向记录一个透射斑点 O'' （中心斑点），在 O_1G 方向记录一个衍射斑点 G'' 。

电子衍射谱上中心斑点 to 衍射斑点的距离为 R , 电子衍射仪中样品到底板的距离 L 为相机长度。

∵ 电子波长短, 掠射角 θ 很小, $tq\theta \approx \sin\theta$, G' 与 G'' 很近, 则

$$\therefore O''G' \approx O''G' = R$$

$$\therefore Rd = L\lambda \quad (1.2)$$

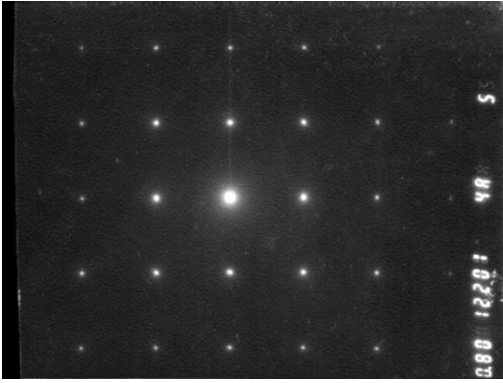
这是电子衍射几何分析基本公式, L, λ, R 由实验条件确定, $L\lambda$ 称为相机常数。

$\because G''$ 是 G 的投影 $\therefore O''G''$ 可视为 OG 的投影, R 则为 $\frac{1}{d}$ 的投影长度。

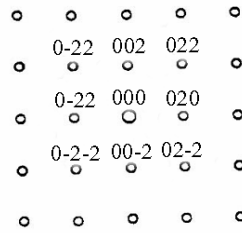
由此可知：电子衍射谱是一个二维倒易点列的投影，它代表倒易点阵的二维截面

由上式变换 $R = L\lambda \cdot \frac{1}{d}$ 即 $R = L\lambda \cdot g$

$\therefore$ 电子衍射谱是一个放大的二维倒易点列, 放大倍数 $L\lambda$ 为相机常数。



VC[100]晶带电子衍射谱



VC[100]^{*}倒易面上倒易点列

1-5 晶带定律

晶体中的许多晶面族 (hkl) 同时与一个晶向 $[uvw]$ 平行时 (图 3-6), 这些晶面族总称为一个晶带, 这个晶向称为晶带轴。我们常常用晶带轴代表整个晶带, 如 $[uvw]$ 晶带。

既然这些晶面族都平行于晶带轴的方向, 那么它们的倒易矢量 $\vec{g} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ 就构成一个与晶带轴方向 $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ 正交的二维倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 。从 $\vec{g} \cdot \vec{r} = 0$ 的正交关系可以得出晶带定律

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3-22)$$

在正点阵中, (hkl) 是属于 $[uvw]$ 晶带的晶面族的指数。在倒易点阵中, hkl 是 $(uvw)^*$ 倒易平面上倒易阵点的指数。

如果 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 是 $[uvw]$ 晶带中的两个晶面族, 则可由方程组

$$\begin{aligned} h_1u + k_1v + l_1w &= 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w &= 0 \end{aligned}$$

得出 $[uvw]$ 的解是

$$u: v: w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix} \quad (3-33)$$

或写成便于运算的形式

$$\begin{array}{c} h_1 \quad \begin{vmatrix} k_1 & l_1 & h_1 & k_1 \\ k_2 & l_2 & h_2 & k_2 \end{vmatrix} \\ h_2 \quad \begin{vmatrix} k_1 & l_1 & h_1 & k_1 \\ k_2 & l_2 & h_2 & k_2 \end{vmatrix} \\ \quad \quad \quad u \quad \quad v \quad \quad w \end{array}$$

这也就是倒易阵点 $h_1k_1l_1$ 、 $h_2k_2l_2$ 与原点一起构成的二维倒易点阵平面 $(uvw)^*$ 的指数。同理我们也可以由晶带定律求出由两个晶向 $[u_1v_1w_1]$ 及 $[u_2v_2w_2]$ 构成的晶面 (hkl) 的指数。

图 3-7 是晶带定律的示意图, 属于 $[uvw]$ 晶带的晶面族的倒易阵点 hkl 都在一个二维倒易点阵平面上。根据倒易关系, 正点阵的 $[uvw]$ 方向与倒易点阵的 $(uvw)^*$ 倒易平面正交, 因此这些 hkl 倒易点构成的二维倒易点阵平面就是 $(uvw)^*$ 。这个倒易点阵平面通过原点, 满足关系式 $\vec{g} \cdot \vec{r} = 0$, 用 $(uvw)^*$ 表示。在

它上面或下面并与之平行的第 N 层 $(uvw)^*$ 倒易面不通过原点, $\vec{g} \cdot \vec{r} = N$ 或 $hu + kv + lw = N$ (3-34)

这是广义的晶带定律。由于 hkl 及 uvw 都是一些整数, N 当然也是整数, 一般代表 $(uvw)^*$ 倒易面的层数。

(3-34) 式给出第 N 层 $(uvw)^*$ 倒易面上倒易阵点的 hkl 指数。

应当指出, 在有些情况下, 由于只能取不连续的整数, 有时 N 并不直接代表 $(uvw)^*$ 倒易面的层数。下面就常见的面心点阵加以说明。面心点阵的倒易点阵是体心点阵, 倒易阵点的 h,k,l 三个指数或为全奇, 或为全偶。根据 u,v,w 三个指数的不同情况有:

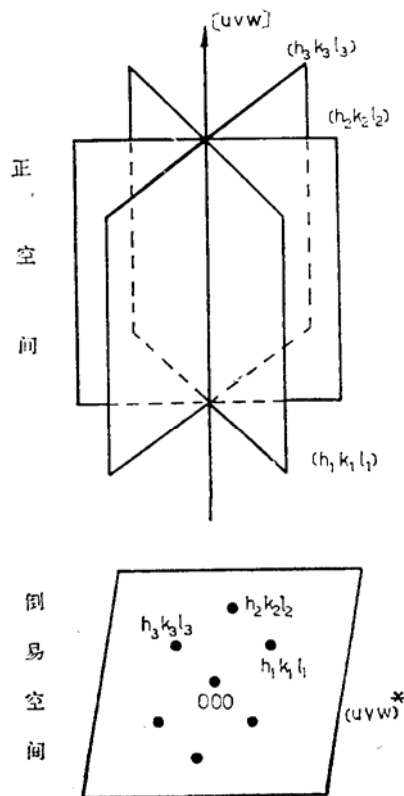


图3—6 晶带的示意图

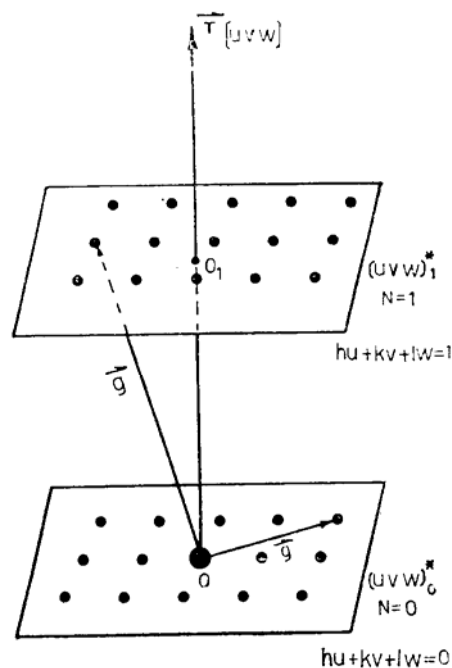


图3—7 晶带定律的示意图

- (1) u,v,w 三个指数中一个是偶数, 两个是奇数。无论是 h,k,l 是全奇或全 $hu + kv + lw = N$ 必定是偶数。换句话说, $N = 0, \pm 2, \pm 4 \pm 6 \dots$; 即只有偶数 $(uvw)^*$ 层
- (2) u,v,w 三个指数中两个是偶数, 一个是奇数。如 h,k,l 为全偶, $N = 0, \pm 2, \pm 4 \pm 6 \dots$; 如 h,k,l 为全奇, $N = \pm 1, \pm 3 \pm 5 \dots$ 。换句话说, h,k,l 为全偶的倒易阵点坐落在偶数 $(uvw)^*$ 层上, 而 h,k,l 为全奇的倒易阵点坐落在奇数 $(uvw)^*$ 层上。

(3) u,v,w 三个指数全为奇数, 情况与 (2) 相同。对于其它类型的有心点阵, 也可作类似分析。根据正点阵与倒易点阵的倒易关系, 倒易面 $(uvw)^*$ 面间距 $d(uvw)^* = 1/r[uvw]$, 具体表达式见表 3-2。显然, 晶向 $[uvw]$ 的指数越高, $r[uvw]$ 越大而 $d(uvw)^*$ 越小, 即 $(uvw)^*$ 倒易面间的距离越小。

所有 $(uvw)^*$ 倒易面上均有相同的倒易点网格, 由于有禁止衍射, 有些倒易阵点可以去掉, 这样就会使这些倒易面上的倒易阵点配置不尽相同。

1-6 结构因数与消光规律

结构因数:

电子衍射几何学中, 倒易点阵的阵点只有几何意义的点, 而电子衍射谱中衍射斑是有大小形状及强度分布的点, 为使倒易点阵与电子衍射谱更好的对应, 引入结构因数的概念。

倒易点阵的阵点 hkl 都是等同的, 但倒易点对应晶面 (hkl) 上原子排列是不同的, 故晶体中各个晶面产生衍射的结构因数 $F(hkl)$ 不同。而产生衍射晶面的结构因数 $F(hkl)$ 与电子衍射强度密切相关, 结构

因数的引入赋予倒易点阵的阵点物理意义，致使倒易点成为有大小，形状及强度分布的点。

结构因数由晶胞中原子的空间分布即晶体结构而定，晶面（ hkl ）产生衍射的结构因数为：

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp(i\phi) \\ = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]$$

f_j 是单胞中位于（ x_j, y_j, z_j ）中原子对电子的散射振幅， $\exp(i\phi)$ 是原子对电子散射的周相差。

结构因数，实质上是单胞中各原子对电子散射的结构因数的总合，而电子衍射的强度与 F^2 成正比

即： $I \propto F^2$ I 为电子衍射强度

消光规律：

立方晶系的结构消光规律

简单立方晶系

简单立方晶胞中只有一个阵点，位置在坐标原点 000 上，每个阵点代表一个原子团，最简单的情况下只有一个原子。

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(0)] = f$$

$$I \propto f^2$$

所有 hkl 衍射都出，即无消光

体心立方晶系

体心立方晶胞中有两个相同的阵点，位置在坐标原点 000 及 $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 上，每个阵点代表一个原子的情况下：

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(0)] + f \exp[2\pi i(\frac{h+k+l}{2})] \\ = f \{1 + \exp[\pi i(h+k+l)]\}$$

当 $h+k+l$ = 偶数（ h, k 为全奇、全偶）， $F=2f$ $I \propto 4f^2$

当 $h+k+l$ = 奇数（ h, k 为奇、偶混合）， $F=0$ $I=0$

体心立方晶系 h, k 为奇偶混合时，衍射强度为零，即消光， h, k 为全偶全奇时的衍射强度不为零。

体心立方晶胞中有两个相同的阵点，坐标分别为 000 ， $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ，结构因数为

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(0)] + f \exp[2\pi i(\frac{h+k+l}{2})] \\ = f \{1 + \exp[\pi i(h+k+l)]\}$$

当 $h+k+l$ = 偶数时 $F=2f$ $I \propto 4f^2$

$h+k+l$ = 奇数时 $F=0$ $I=0$

体心立方晶系中 $h+k+l$ =奇数，晶面产生的衍射班强度为零，故此消光， $h+k+l$ =偶数的晶面产生的衍射班强度 $I \propto 4f^2$ 不为零，故出现衍射。

面心立方晶系

面心立方晶胞中有四个相同的阵点，其坐标分别是 000 ， $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ， $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ， $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 。

结构因数为：

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(o)] + f \exp[2\pi i(\frac{h+k}{2})] + f \exp[2\pi i(\frac{h+l}{2})] + f \exp[2\pi i(\frac{k+l}{2})]$$

当 hkl 为全偶时、全奇时 $F=4f$ $I \propto 16f^2$

hkl 奇偶混合时 $F=0$ $I=0$

面心立方晶系中， hkl 为奇偶混合时，晶面产生的衍射班不出现,即消光， hkl 为全偶全奇时，晶面产生衍射班强度不为零，故出现衍射班。

密排六方晶系：

密排六方晶体单胞，在最简单情况下单胞中有两个相同的原子，其坐标分别是 000 及， $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ ，

其结构因数是

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(o)] + f \exp[2\pi i(\frac{k+2k}{3} + \frac{l}{2})]$$

$$= f \{1 + \exp[2\pi i(\frac{k+2k}{3} + \frac{l}{2})]\}$$

当 $h+2k=3n$ ， l 为奇数时 $F=0$ ， $I=0$ ，其余情况 F 都不为零，

密排六方晶系， $h+2k=3n$ ， l 为奇数的晶面的衍射强度为零，故消光。

金刚石型点阵

单胞中有八个原子，其坐标为 000 ， $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ ， $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ ， $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ ， $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ， $\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ ， $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ， $\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ 。

利用公式得：

$$F(hkl) = f \exp[2\pi i(o)] + f \exp[\pi i(h+k)] + f \exp[\pi i(h+l)]$$

$$+ f \exp[\pi i(k+l)] + f \exp[\frac{\pi i}{2}(h+k+l)] + f \exp[\frac{\pi i}{2}(h+3k+3l)]$$

$$+ f \exp[\frac{\pi i}{2}(3h+k+3l)] + f \exp[\frac{\pi i}{2}(3h+3k+l)]$$

∵ 上式中前四项是面心立方点阵结构因子记为 F_f ，后四项提出因子 $f \exp[\frac{\pi i}{2}(h+k+l)]$ ，则

$$F(hkl) = F_f + f \exp[\frac{\pi i}{2}(h+k+l)] \cdot [1 + \exp \pi i(h+k) + \exp \pi i(h+l) + \exp \pi i(k+l)]$$

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

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

当 hkl 为两个奇数或两个偶数时，因 $F_f=0$ ，则 $F_{hkl}^2=0$ ，不产生衍射

hkl 全为奇数则 $F_f=4f$ ，此时 $h+k+l=2n+1$ ，则 $F_{hkl}^2=32f^2$ 产生衍射

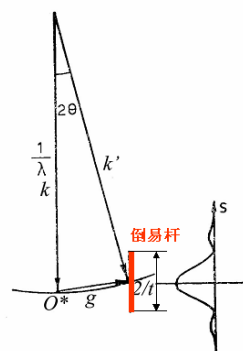
hkl 全是偶数，且 $h+k+l=4n$ 时， $F_{hkl}^2=8f$ 则 $F_{hkl}^2=64f^2$ 产生衍射

hkl 全是偶数，但 $h+k+l \neq 4n$ 时，且 $h+k+l=2(2n+1)$ 时， $F_{hkl}^2=0$ 不产生衍射

综上所述常见晶体结构的衍射消光条件列表如下

晶体结构	衍射不出现的条件
简单立方	对指数没有限制，都能产生衍射
fcc （面心立方）	hkl 奇偶混合
bcc （体心立方）	$h+k+l=$ 奇数
hcp （密排六方）	$h+2k=3n$ 且 $l=$ 奇数
$NaCl$ 型结构	hkl 奇偶混合
bct （体心四方）	$h+k+l=$ 奇数
金刚石型结构	hkl 全偶且 $h+k+l$ 不能被 4 整除或 hkl 奇偶合

1-7 影响倒易点形状大小的因素



沿倒易杆的强度分布

倒易点视为数学意义的点，只在晶体内部非常完整，而且产生衍射作用的晶体部分是十分大的理想情况下才使用，实际情况下倒易点是有大小、形状和强度分布的区域。其影响因素及形成条件有下列原因：

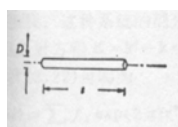
1. 晶体不可能是无穷大，实际上它有一定的尺寸，特别是当晶粒很小时，和光栅衍射一样会使衍射线加宽，衍射束不再只是严格的 θ 角方向，而是在布拉格给出的精确 θ 角附近有一定的衍射角范围。
2. 晶体在实际上不会是完整，它会含有晶体的畸变和面缺陷（如层错、孪晶等）或体缺陷（如小质点），这些缺陷会造成晶面的局部倾斜，也会使衍射束加宽。

薄晶体的倒易阵点拉长产生的反射球构图

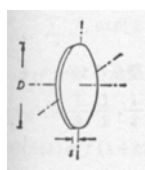
3. 实际上的入射束不会是单色的，也不会完全平行，这和晶体的缺陷原因相配合，就会产生加宽。要想用反射球作图法表示这些加宽，可以认为倒易点不再只是一个几何点，而是有一定形状和尺寸的区域。

晶体的形状对倒易阵点强度分布有直接的影响，这决定了倒易点的形状和尺寸，经理论分析结果如下图所示：

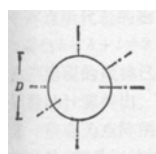
晶体形状



针状晶体

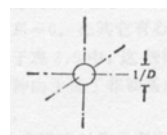
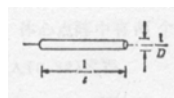
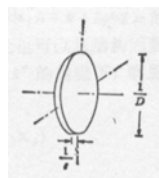


薄片状晶体



球状晶体

倒易空间中
强度分布



1-8 三种常见的点阵或晶体结构的低指数倒易点阵平面或电子衍射图

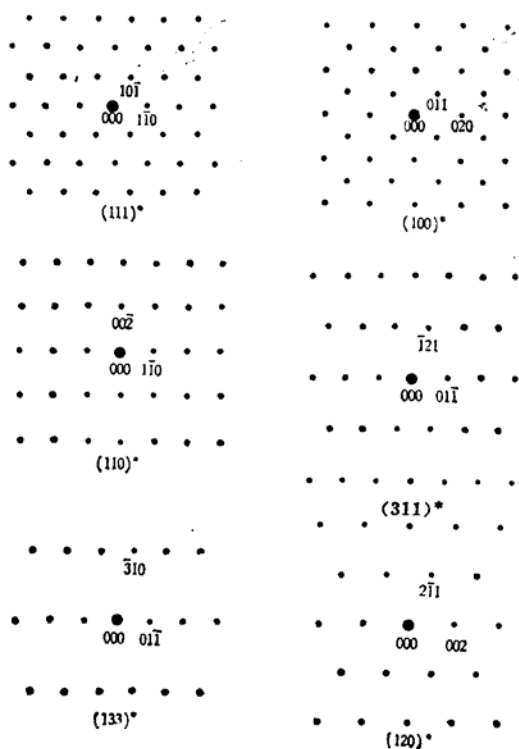


图 5.2 体心立方晶体的低指数晶带电子衍射图

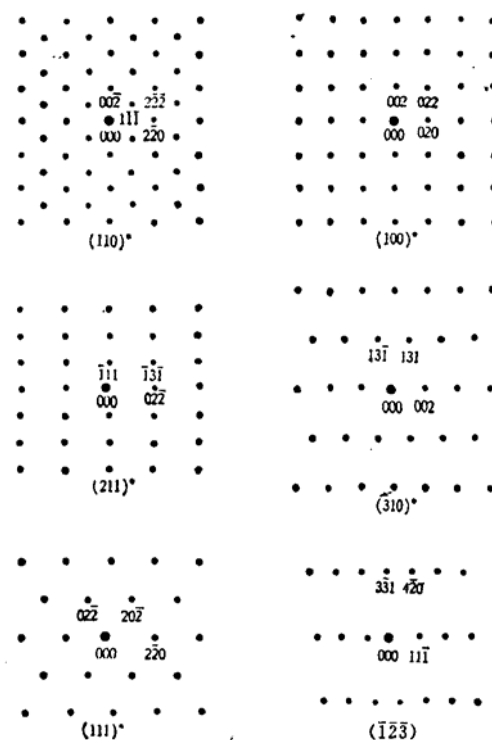
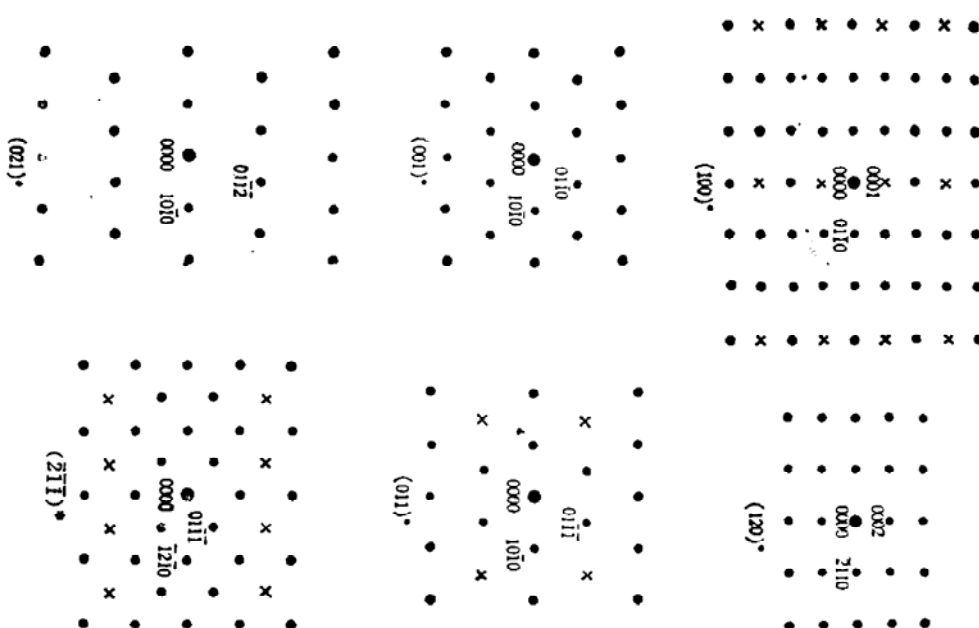


图 5.3 面心立方晶体的低指数晶带电子衍射图

图 5.4 六角密堆晶体($c/a = \sqrt{3}$)的低指数晶带电子衍射图



1-9 立方晶系晶面夹角表 表 1-5 立方系中 $\{h_1k_1l_1\}$ 与 $\{h_2k_2l_2\}$ 的面间夹角表

$\{h_2k_2l_2\}$	$\{h_1k_1l_1\}$						
	100	110	111	210	211	221	310
100	0 90.0						
110	45.0 90.0	0 60.0 90.0					
111	54.7	35.3 90.0	0 70.5 109.5				
210	26.6 63.4 90.0	18.4 50.8 71.6	39.2 75.0	0 36.9 53.1			
211	35.3 65.9	30.0 54.7 73.2 90.0	19.5 61.9 90.0	24.1 43.1 56.8	0 33.6 48.2		
221	48.2 70.5	19.5 45.0 76.4 90.0	15.8 54.7 78.9	26.6 41.8 53.4	17.7 35.3 47.1	0 27.3 38.9	
310	18.4 71.6 90.0	26.6 47.9 63.4 77.1	43.1 68.6	8.1 32.0 45.0	25.4 40.2 58.9	32.5 42.5 58.2	0 25.9 36.9
311	25.2 72.5	31.5 64.8 90.0	29.5 58.5 80.0	19.3 47.6 66.1	10.0 42.4 60.5	25.2 45.3 59.8	17.6 40.3 55.1
320	33.7 56.3 90.0	11.3 54.0 66.9	36.8 80.8				
321	36.7 57.7 74.5	19.1 40.9 55.5	22.2 51.9 72.0 90.0				
331	46.5	13.1	22.0				
510	11.4						

第二章 电子衍射谱的标定

2.1 透射电镜中的电子衍射

透射电镜中的电子衍射基本公式为：

$$Rd = L\lambda$$

R 为透射斑到衍射斑的距离（或衍射环半径）， d 为晶面间距， λ 为电子波长， L 为有效相机长度。

$$L = f_0 M_i M_p$$

f_0 为物镜的焦距， M_i 中间镜放大倍数， M_p 投影镜的放大倍数，在透射电镜的工作中，有效的相机长度 L ，一般在照相底板中直接标出，各种类型的透射电镜标注方法不同， λ 为电子波长，由工作电压决定，工作电压一般可由底板标注确定，对没有标注的早期透射电镜在拍摄电子衍射花样时，记录工作时的加速电压，由电压与波长对应表中查出 λ 。

$$L\lambda = K$$

K 为有效机相常数，单位 $mm \cdot \text{\AA}$ ，如加速电压 $U=200$ 仟伏，则 $\lambda = 2.51 \times 10^{-2} \text{\AA}$ ，若有效相机长度

$$L = 800\text{mm}, \text{ 则 } K = 800 \times 2.51 \times 10^{-2} = 20.08\text{mm}\overset{\circ}{\text{A}}$$

透射电镜的电子衍射有效相机常数确定方法:

电子衍射有效相机常数确定方法, 一般有三种方法

①按照相底片直接标注计算:

H-800 透射电镜的电子衍射底片下方有一列数字, 如:

0.80 91543 4A 90.5.21;

0.80 表示有效相机长度 $L = 0.8M = 800\text{mm}$, 91543 为片号, 4A 其 A 表示工作电压 200 千伏查表知

电子波长 $\lambda = 2.51 \times 10^{-2} \overset{\circ}{\text{A}}$ 则有效相机常数 K 为:

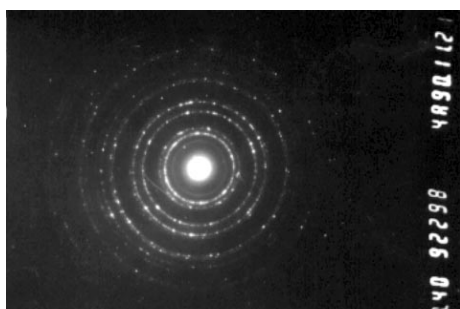
$$K = L\lambda = 800 \times 2.51 \times 10^{-2} = 20.08\text{mm}\overset{\circ}{\text{A}}$$

H-800 透射电镜中, 电子衍射底片第一个数字为相机长度如: 0.80, 0.40,第三个数字为工作电压 U , 分别为 4A, 4b, 4c, 4d, 相对应的工作电压分别为 200, 175, 150, 100 千伏, 对应的电子波长分别为: $2.51 \times 10^{-2}, 2.71 \times 10^{-2}, 2.95 \times 10^{-2}, 3.70 \times 10^{-2}$ 埃。

由电镜有关参数确定的相机常数是不精确的, 常因电镜中电气参数变化而改变, 产生一些误差, 电镜工作者常要根据经验作些修正。

②用金 Au 多晶环状花样校正相机常数

例如喷金 Au 多晶样品在 H-800 透射电镜下拍摄多晶环状花样, 如照片上标注为



0.40 92298 4A 90.11.21 知有效相机长度
 $L = 0.4M = 400\text{mm}$

工作电压为 200 仟伏 电子波长为: $\lambda = 2.51 \times 10^{-2} \overset{\circ}{\text{A}}$

由仪器确定的相机常数 $K = L\lambda = 10.04\text{mm}\overset{\circ}{\text{A}}$

测量底片上 4 个以上环半径 $R_i d = K$ 计算出相应的 d_i

$R_i(\text{mm})$	4.5	5.25	7.25	8.5
$d_i(\overset{\circ}{\text{A}})$	2.231	1.912	1.385	1.181

查面心立方 Au 的 d 值表, 找出与上述 d_i 相近的 d 及其晶面指数

d_i	2.231	1.912	1.385	1.181
d_{hkl}	2.335	2.039	1.442	1.230
hkl	111	002	022	1.13

按公式 $R_i d_{hkl} = K_i$ 求相应的 K_i

R_i	4.5	5.25	7.25	8.5
d_{hkl}	2.335	2.039	1.442	1.230
hkl	10.60	10.70	10.50	10.50

精确的相机常数 K 为 K_i 的平均值

$$\begin{aligned}\bar{K} &= \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4} \\ &= \frac{10.60 + 10.70 + 10.50 + 10.50}{4} \\ &= 10.58 \text{ mm}^\circ \text{Å}\end{aligned}$$

③已知晶体标准电子衍射谱确定相机常数

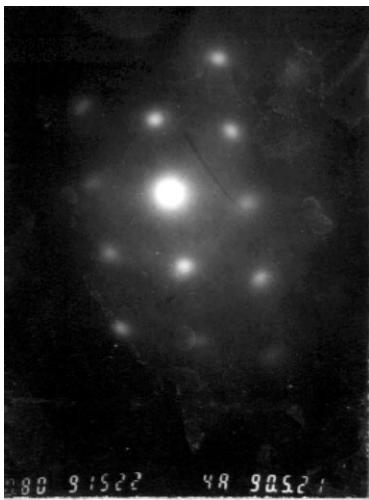
铝单晶典型电子衍射花样，铝为面心立方，与标准电子衍射谱比较，对电子衍射斑点标定分别为：

$$h_i k_i l_i \quad 111 \quad 11\bar{1} \quad 220$$

R_i 即中心斑点 to 最邻近衍射斑点距离分别为：

$$R_i \quad 9.6 \quad 9.6 \quad 9.6 \quad 16$$

利用 Al 的 d 值表查出 d_{hkl}



$$\begin{array}{cccc} hkl & 111 & 11\bar{1} & 220 \\ d_{hkl} & 2.338 & 2.338 & 1.432 \end{array}$$

按公式 $K_i = R_i d_{hkl}$ 求 K_i

$$R_i (\text{mm}) \quad 9.6 \quad 9.6 \quad 16$$

$$d_{hkl} (\text{Å}) \quad 2.238 \quad 2.238 \quad 1.432$$

$$K_i \quad 22.8 \quad 22.8 \quad 22.9$$

$$\text{求 } K_i \text{ 平均值} \quad \bar{K} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3}$$

$$\bar{K} = \frac{22.8 + 22.8 + 22.9}{3}$$

$$= 22.8 \text{ mm}^\circ \text{Å}$$

2. 2 多晶环状花样电子衍射分析

多晶电子衍射环状花样的 R^2 比值规律：

立方晶系：

$$Rd = K \quad \therefore R = \frac{K}{d} \quad K \text{ 为相机常数, } d \text{ 为晶面间距, } R \text{ 为环半径。}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{N}{a^2} \quad \text{而 } R^2 = \frac{K^2}{d^2} \quad N = h^2 + k^2 + l^2$$

$$R_1^2 : R_2^2 : R_3^2 : \dots = N_1 : N_2 : N_3 \quad N \text{ 为整数}$$

立方晶系电子衍射环状花样的特征是环半径的平方比为整数比，

立方晶系三种不同的点阵 N 的可能值为：

简单立方为：1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16... 没有 7, 15, 23...

体心立方为：2, 4, 6, 8, 10, 12... 没有奇数， $k+k+l$ 为偶数

面心立方为：3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20... k, k, l 为全奇数或全偶数

四方晶系

四方晶系的单胞有两个点阵常数 a_3 , c 晶面间距关系为：

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

一般说 R^2 比值不为简单整数比, 若 $l=0$

则 $N=h^2+k^2$ 对 $(hk0)$ 晶面族 R^2 比可为整数比

对简单四方点阵, N 的可能值为:

0, 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17

体心方点阵, N 的可能值为即 N 必为偶数

0, 2, 4, 8, 10, 16, ...

其比值仍为: 0, 1, 2, 4, 5, 8, ...

四方晶系, R^2 比不为整数比, 但对 $(hk0)$ 来说, R^2 比为整数比, 其低指数时 N 的特征值为 2, 5, 8 等 (六方晶系的特征值是 3, 7, ... 见后) 当 N 的比值中出现这些数值, 而晶系又不属于立方晶系, 据此就可以肯定它属于四方晶系, 其倒易矢量为 $hk0$ 。

六角 (三角晶系)

六角晶系的特征是具有一个六次旋转对称轴 (C 轴), 其它两个轴 (a_1 与 a_2) 长度相等又都与 C 轴正交, 呈六次对称分布, 夹角 120° 。六角点阵的单胞有两个点阵常数 a 、 c , 晶面间距的关系式是:

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

与四方晶系一样, h 与 k 可以互换, 但不能与 l 互换

一般说 R^2 比值不为简单整数比, 若 $l=0$

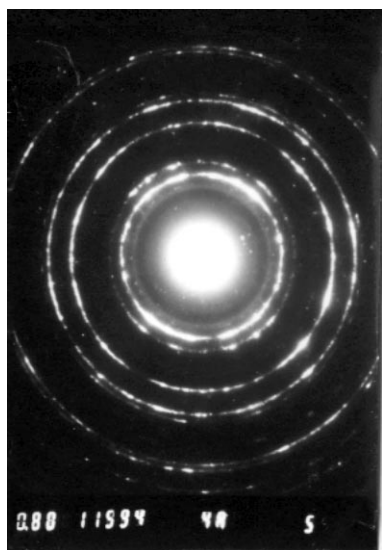
则 $N = h^2 + hk + k^2$

N 的可能值为 0, 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19, ...

其中 3, 7 是六角晶系的低指特征, 当出现 $N=3$, 又不属于立方晶, 可以按六解晶系求解

一般情况下多晶电子衍射花样分析, 较单晶电子衍射花样分析简单, 可以由衍射环 R^2 比来确定, 也可以由 d 值比较法去标定。若 R^2 比为简单整数比则可初步确定为立方晶系, 若是 R^2 比不为整数比, 可基本确定为非立方晶系, 初步确定后, 再按六方及四方及其它晶系的 R^2 比的规律逐一排除最后确定分析样品中有关相的晶体结构。

多晶电子衍射花样分析例



例 1, $C_u - C_r - S_n - Zn$ 合金多晶电子衍射花样。

方法 1, 比值分析法

测量多晶环状花样的环直径, 计算出半径

D_{imm}	21.0	25.0	35.0	41.0	43.0
R_{imm}	10.5	12.5	17.5	20.5	21.5

计算 R_i^2 : $R_i^2 mm^2$ 110.25 156.25 306.25 402.25 462.5

C_u 基合金多晶环状花样 R_i^2 / R_1^2 1.00 1.42 2.77 3.81 4.2

查 R^2 比值 $3 \times R_i^2 / R_1^2$ 3 4.26 8.3 11.4 12.6

规律知: 面心立方 R^2 比值规律为

3 4 8 11 12, ...

上述数据据知, 多晶电子衍射属面心立方, 据此可标定如下:

测量计算知: $3 \times R_i^2 / R_1^2$ 3 4.26 8.3 11.4 12.6

接近比值规律为 3 4 8 11 12

指数标定为 hkl 111 200 220 311 222

校正: 经验相机常数 $K = 22.00 \text{ mm} \cdot \text{\AA}$ $d_i = k / R_i$

R_{imm} 10.5 12.5 17.5 20.5 21.5

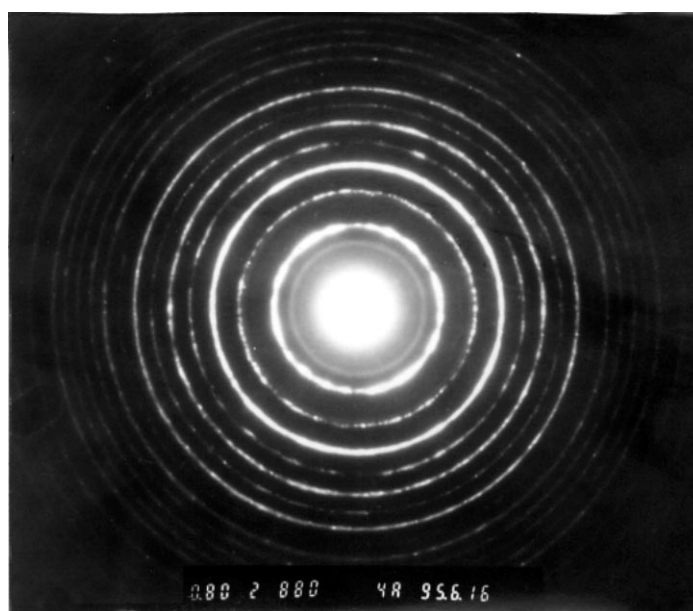
$d_i \text{ \AA}$ 2.095 1.76 1.257 1.073 1.023

查表 $C_u d_{hkl}$ d_{hkl} 2.087 1.808 1.278 1.090 1.044

hkl 111 200 220 311 222

以上计算标定正确

例 2 铁粉末多晶电子衍射花样分析:



铁粉电子衍射花

方法 1

测锐环	D_{imm}	22.0	32.0	39.0	45.0	50.0	54.0	59.0
计算 R_1	R_{imm}	11.0	16.0	18.5	22.5	25.0	27.0	28.5
	$R_i^2 \text{ mm}^2$	121.0	256.0	342.3	506.3	625.0	729	812.3
	R_i^2 / R_1^2	1	2.1	2.83	4.18	5.16	6.02	6.72
	$2 \times R_i^2 / R_1^2$	2	4.2	5.7	8.3	10.3	12.0	13.4

体心立方 R^2 比值规律为: 2: 4: 6: 8: 10: 12

故 $2 \times R_i^2 / R_1^2$ 2 4.2 5.7 8.3 10.3 12.0 13.4

接近 2 4 6 8 10 12 14

hkl 为 110 200 112 220 031 222 123

方法 2 $K = 22.00 \text{ mm} \cdot \text{\AA}$ $d_i = K / R_i$ 比较查表 d_{hkl} , 标注 hkl

R_{imm}	11.000	16.000	18.500	22.500	25.000	27.000	28.500
$d_i, \text{\AA}$	2.000	1.375	1.189	0.977	.0880	0.814	0.772
d_{hkl}	2.027	1.433	1.170	1.012	0.906	0.828	0.766
hkl	110	200	112	220	031	222	123

单晶电子衍射花样的对称性

电子衍射谱是放大的二维倒易点列，研究电子衍射谱的对称性，只研究倒易平面对称性就可以了。

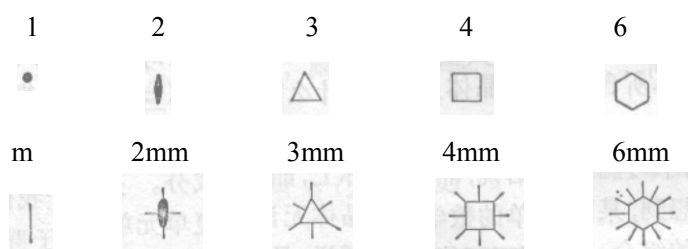
晶体是由原子或原子群按三维周期性排列而成，总可以在晶体中找到一个最小重复单元，按三个不共面的基本平移把整个晶体重复出来。晶体除有平移对称外还有旋转对称，反演对称和反映对称。但无论再有什么对称操作者必须与平移对称操作相协调。换句话说，晶体的周期性限制了晶体还能有的对称操作。

晶体所含有的对称性操作，可以看成是一种基本对称操作的组合这种组合又有相互制约性，经理论证明，二维晶体的对称只能有 10 种。由于正空间与倒空间有相同的点群，故二维点群共有十种，即：

1	2	3	4	6
m	$2mm$	$3mm$	$4mm$	$6mm$

1, 2, 3, 4, 6 表示旋转轴旋转对称次数， m 表示平行此轴的镜面反映 mm 表示有两套这样的镜面反映。

平面晶面可能有对称操作如下图示



二维晶体的对称只有 10 种，倒易点阵还应有一个对称中心处于倒易原点，这相当于在衍射花样上加一个二次轴，这样一来上面 10 种对称类型，归并成 6 种对称型，这 6 种对称型的零层倒易面斑点分布，衍射花样对称型及相应晶系可列表如下：

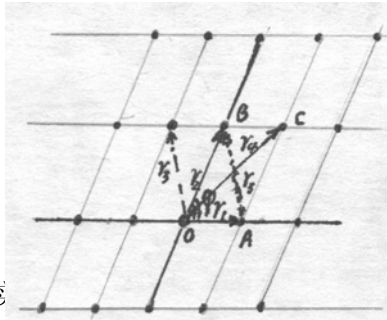
电子衍射谱的对称性表对确定晶体的点阵类型是很有用的，倒易点阵平面的对称性越高，晶系的对称性越高，四方形点列只可能属于四方和立方晶系，六角形点列只可能属于六角。三角和立方晶系，一个四方点列电子衍射谱与一个六角点列电子衍射谱结合起来，就能确定待测晶体属于立方晶系。如果排除了立方晶系的可能性，一个四方点列电子衍射谱就能确定待测晶体属于四方晶系，一个六角点列电子衍射谱就能确定待测晶体属于六角或三角晶系。

应当指出：有些人往往过分依靠测量 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 来决定晶体的对称性，鉴定物相，这会出错误的。从根本上来讲，晶体的最基本的分类法就是 32 种点群而不是六大晶系。因为晶体的对称性要求 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 为一定的大小。一般按所 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 引入的六种坐标系，在一些具体情况下，往往被错误的解释。例如正交晶系要求 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，而且 $a \neq b \neq c$ ；这个意义是说，对称性并不要求 a, b, c 相等，但并不妨碍它们相等，即它们之间可以在某一具体条件下有两个量相等。又由于测量有一定的误差，所以若测得 $a = b$ ，它们仍应归正交晶系，而不能归入四方晶系。只有当对称性证明它应属四方晶系时，就应归入四方晶系，而有能因为误差范围内的测量不相等而归入正交晶系。

由此看来，无论从实验测量方面分析，或从晶体几何理论分析都应注意衍射花样的对称性，过分依靠测定 $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ 来研究结构是不恰当的。

单晶电子衍射花样分析基本方法：

1. 特征基本平行四边形的标定法则



单晶电子衍射谱，可以视为由某一特征平行四边形（斑点为平行四边形的四个顶点），按一定周期扩展而成。如左图示，可以找出许多平行四边形，作为一个衍射谱的基本单元，我们选择与中心斑点最邻近的几个斑点为顶点构成的四边形为基础，按下列定义的平行四边形为基本特征平行四边形。平行四边形最短的两个邻边为 r_1, r_2 ，且 $r_1 \leq r_2$ ；平行四边形短对角线为 r_3 ，它的长对角线为 r_4 ，且规定： $r_1 \leq r_2 \leq r_3 \leq r_4$

图 3-5 单晶电子衍射谱的基本特征平行四边形

四个斑点的对应面指数为： $n_1 k_1 l_1, h_2 k_2 l_2, h_3 k_3 l_3, h_4 k_4 l_4$ 。

四组指数间关系为：

$$h_4 = h_1 + h_2 \quad k_4 = k_1 + k_2 \quad l_4 = l_1 + l_2$$

$$h_3 = h_2 - h_1 \quad k_3 = k_2 - k_1 \quad l_3 = l_2 - l_1$$

根据以上数据可以确定带轴的指数 u, v, w 即按行列式确定：

$$\begin{vmatrix} h_1 & h_1 & h_1 & h_1 \\ h_2 & h_2 & h_2 & h_2 \end{vmatrix}$$

$u \quad v \quad w$

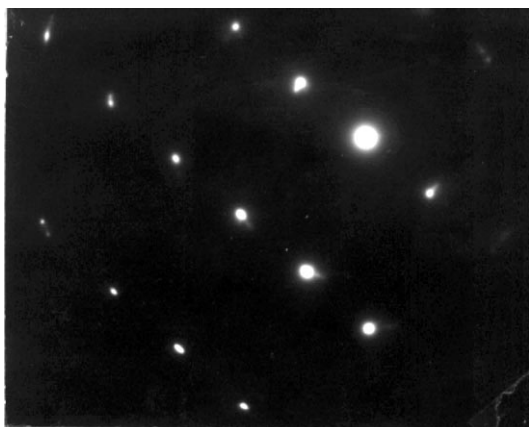
$$\text{即 } u = k_1 l_1 - k_2 l_1 \quad v = l_1 h_2 - l_2 h_1 \quad w = h_1 k_2 - h_2 k_1$$

$[uvw]$ 为晶带轴方向，电子束的入射方向与晶体的 $[uvw]$ 方向平行，但方向相反。

表 3-5 电子衍射谱的对称性^[7]

电子衍射谱的几何图形	五种二维倒易点阵平面	电子衍射谱及相应的点群	可能属于晶系
平行四边形		2 (32)	三斜, 单斜, 正交, 四角, 六角, 三角, 立方
矩形		2mm (22)	单斜, 正交, 四角, 六角, 三角, 立方
有心矩形		2mm (22)	单斜, 正交, 四角, 六角, 三角, 立方
四方形		4 (222) 4mm (422)	四角, 立方
正六角形		6 (622) 6mm (622)	六角, 三角, 立方

例, 低碳马氏体电子衍射花样标定



◇OABC为特征基本平行四边形

$$OA = r_1 \quad OB = r_2 \quad OC = r_4 \quad OD = r_3$$

测量 $\widehat{r_1 r_2} = \phi \approx 73^\circ$

$r_i(\text{mm})$ 11.0 19.5 19.5 25.0

工作电压 200kv, 相机常数 $K = 20.08 \text{ mm} \cdot \text{\AA}$

$\lambda = 2.51 \text{ \AA} \quad L = 800 \text{ mm}$

经验修正后机相常数:

$K = 22 \text{ mm} \cdot \text{\AA}$

$d_i = \frac{k}{r_i} (\text{\AA})$ 2.000 1.129 1.129 0.88

查 $\alpha\text{-Fe}$ 的 d 值表, 找与以上相近的 d 及 hkl

hkl	110	211	310
d_{hkl}	2.027	1.170	0.906

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad \text{A 点指数 (110) \quad B 点指数 (2\bar{1}0)}$$

则 (110) 与 (2 $\bar{1}$ 0) 晶面间夹角为 73.22°

测量 $\widehat{r_1 r_2} = \phi \approx 73^\circ$ 与 73.22° 相符

故 A B C 分别标定 D 为

110 2 $\bar{1}$ 1 301 1 $\bar{2}$ 1

测 $\widehat{r_1 r_2} \approx 47^\circ$ $\widehat{r_1 r_2} \approx 25^\circ$

计算得 (301) 与 (110) 夹角 47.87°

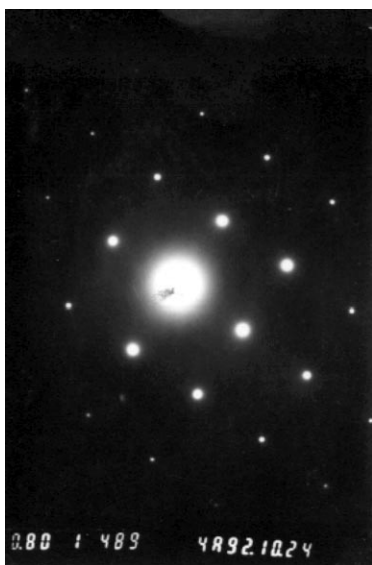
(110) 与 (2 $\bar{1}$ 1) 夹角 25.35°

求该电子衍射花样的带轴

$$\begin{array}{c} 1 \\ 2 \end{array} \left| \begin{array}{ccc} 1 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 1 & 2 \\ 1 & 1 & \bar{3} \end{array} \right| \quad \text{即 } [uvw] = [11\bar{3}]$$

2. 标准电子衍射谱比较法:

低碳氏体电子衍射花样



低碳马氏体 (100)* 电子衍射谱

低碳马氏体 (100)* 电子衍射谱

低碳马氏体电子衍射谱如上图所示, 与立方晶系 bcc 电子衍射低指数电子衍射图相比较可以确定正方点列是 (111)* 晶带, 正六方点列为 (100)* 晶带, 按标准图可以分别对以上花样标定。

钢中马氏体与奥氏体的电子衍射分析



钢中两相电子衍射谱 $K = 21.5 \text{ mm } \overset{\circ}{\text{A}}$

1. 以马氏体为已知相标后，确定精确相机常数：

正方形为特征基本平行四边形：

R_{imm}	11.0	11.0	15.0
$d_i = K / R_i \overset{\circ}{\text{A}}$	1.955	1.955	1.433
d_{hkl}	2.027	2.027	1.433
hkl	110	110	200
$K_i = R_i d_{hkl}$	22.77	22.77	21.5
$\bar{K}_i = \frac{22.77 + 22.77 + 21.5}{3} = 22.3 \overset{\circ}{\text{A}}$			

2. 未知相电子衍射谱分析

平形四边为特征基本平行四边形：

R_{imm}	10.8	10.8	17.5
$d_i = \bar{K} / R_i$	2.065	2.065	1.274
hkl	111	111	200
d_{hkl}	2.070	2.070	1.268

$$\widehat{R_1 R_2} \approx 73^\circ$$

查表 (111) 与 $(11\bar{1})$ 夹角 70.53°

电子衍射分析可知未知相为钢中奥氏体为面心立方相

电子衍射花样标定应注意以下几个方面

1. 各斑点指数应该互洽

各班点指数不能相互矛盾，必须满足

$$\begin{aligned} h_3 &= h_2 - h_1 & k_3 &= k_2 - k_1 & l_3 &= l_2 - l_1 \\ h_4 &= h_1 + h_2 & k_4 &= k_1 + k_2 & l_4 &= l_1 + l_2 \end{aligned}$$

$$G_1 \times G = [uvw]$$

2. 180° 不唯一性问题

180° 不唯一性是由于倒易点阵平面和电子衍射谱显示 2 次旋转对称而产生的，因为我们无法区别 hkl

及 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 倒易点或衍射斑点，但就晶体本身而言无需区分，但在确定晶体取向工作中是必须加以考虑 180°

不唯一性。

3. 消除 180° 不唯一性方法

利用双晶带电子衍射谱即一张电子衍射图，可能省两个带轴电子衍射花样，在标定时它们相互制约，可有效消除 180° 不唯一性。利用倾动台，获得多套电子衍射谱，要使其相互自洽，也有可能消除 180° 不唯一性。

第三章 电子衍射物相分析

一 电子衍射物相分析与 X 射线衍射

X 射线衍射一直是物相分析的主要手段，但电子衍射的应用日益增多，与 X 射线物相分析相辅相成。首先电子衍射物相分析灵敏度非常高，就连一个小到几百甚至几个埃的微晶也能给出清晰的电子衍射图，因此它的检测极限非常低，适用于：

- i 试样总量很少。如大气中的微量粉尘，金属表面的氧化或污染层，半导体的外延生长等。
- ii 待定物相在试样中含量很低。如晶界的微量沉淀，第二相在晶内早期预沉淀过程等。
- iii 待定物相的颗粒非常小。如晶界开始生成的微晶、粘土矿物等。

选区或微区电子衍射一般都给出单晶电子衍射斑点图，当出现未知的新结构时，可能比 X 射线多晶衍射谱易于分析，另一方面还可以得到有关晶体取向关系的资料。如晶体生长的择优取向、析出相与基体的取向关系、惯析面等；第三，电子衍射物相分析可以与电子显微观察同时进行，还能得到有关物相的大小、形态、分布等重要资料，特别是新近发展起来的晶体结构象，可以直接分辨晶体结构及原子尺度的晶体缺陷，这是 X 射线物相分析所不能比拟的。此外，还可在电子显微镜中加上电子能量损失谱仪或 X 射线能量色散谱仪附件，直接得出微晶的化学成分。因此，电子衍射物相分析已成为研究晶体材料的微观结构所不可缺少的方法。

在强调电子衍射物相分析的优点时，也应充分注意其弱点。灵敏度越高，越应注意可能引起的假象；试样制备过程中有可能带入各种极微量杂质；在电镜观察过程中晶体表面氧化等，都会给出这些杂质的电子衍射图。除非一种物相的电子衍射图经常出现，我们不能轻易断定这种物相的存在。就是我们观察上千个颗粒，若它们线长为 1 微米，加起来不过 10^{-10} 克。因此，我们对电子衍射物相分析结果要持分析态度，尽可能与其它分析手段相结合。

二 电子衍射未知相分析基本程序：

①根据所研究的合金的主要元素的含量、熔炼、热处理、气相沉淀等工艺，查阅一切相关文献资料，确定合金可能形成的合金相、亚稳相、间隙相。

②收集研制合金中相关资料，特别是其中合金相的晶体结构、晶体学的数据、制作 (hkl) 与 d_{hkl} 表，即晶体指数与晶面间距数据表。

③用 X 射线衍射法，分析 X 射线衍射峰的相关规律，初步确定该合金可能出现的物相及晶体结构。

④了解电子衍射强度相关知识，因为有关晶体的点对称、微观对称及原子坐标的情况，都反映在晶体单胞对电子散射的结构因数中，而与记录的衍射强度有关。

三 电子衍射分析例：

电子衍射分析多数情况是根据资料，工艺、成分及相图，预知可能出现的相，再利用电子衍射及衍衬方法，确定某几个相的存在及其形状、大小及分布。

例如高钒高速钢中碳化物的研究：

高钒高速钢的化学成分 (wt%)：C 2.98 V 9.8 Cr 4.25 Mo 2.95 Mn 0.83；

高钒高速钢的工艺：在 50Kg 中频炉熔炼，1450℃ 浇注成 Y 型试块，从试块中取样，双喷电解抛光制成电镜观察样品；

据相关资料查知，可能形成的相为：VC、 V_8C_7 、 V_2C 、 V_6C_5 、 M_3C 、 M_7C_3 、 M_6C 等，据 X 射线相关资料查各种碳化物的晶体学数据：

VC 是 NaCl 型面心立方结构，点阵常数 $a=0.4165\text{nm}$ ；

V_8C_7 是简单立方结构，是由于碳原子缺位有序排列形成的，点阵常数 $a=0.8334\text{nm}$ ；

V_2C 是碳原子的缺位形成空位有序固溶体，为六方晶体结构，点阵常数 $a=0.29043\text{nm}$
 $c=0.45793\text{nm}$;

V_6C_5 是六方晶体结构，点阵常数 $a=0.509\text{nm}$ ， $c=1.44\text{nm}$;

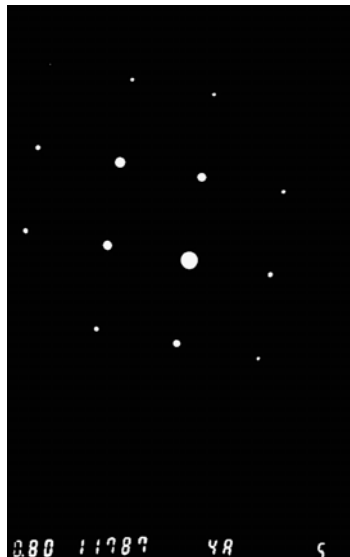
M_3C 是正交晶系，点阵常数 $a=0.4524\text{nm}$ ， $b=0.5088\text{nm}$ ， $c=0.6741\text{nm}$;

M_7C_3 是正交晶系，点阵常数 $a=0.70149\text{nm}$ ， $b=1.2153\text{nm}$ ， $c=0.4532\text{nm}$;

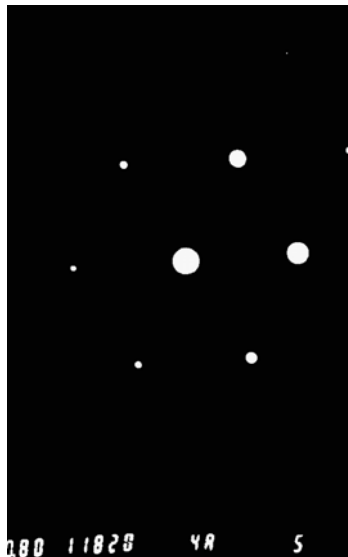
M_6C 是金刚石立方结构，点阵常数 $a=1.1082\text{nm}$

高钒高速钢中 VC 的确定:

VC 是面心立方结构，必须有典型的几个电子衍射谱来确定。按对称性，要找到同一碳化物上四次对称及六次对称的电子衍射图，并用 VC 的点阵常数进行计算标定。



VC (100) 电子衍射谱



VC (111) 电子衍射谱



VC (110) 电子衍射谱

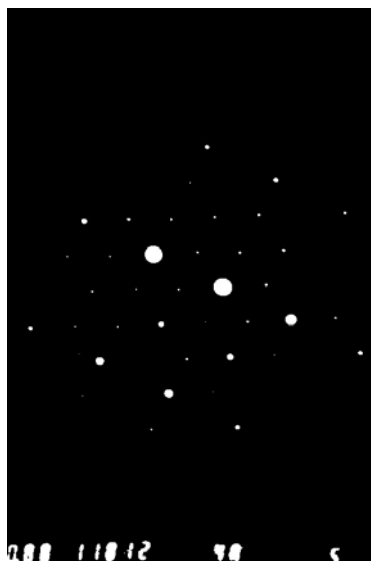
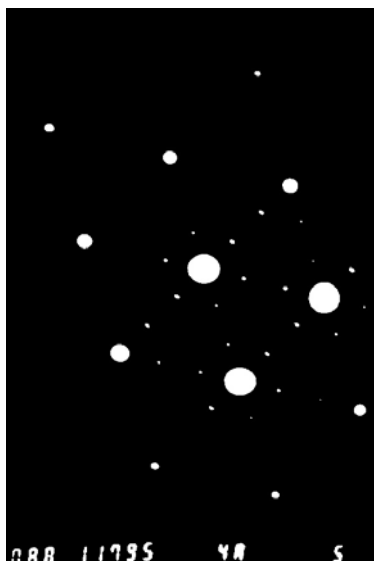
上述三种电子衍射花样与面心立方标准的电子衍射谱比较可知，它分别是 (100)、(111) 及 (110) 的晶带的电子衍射谱。

按标准电子衍射谱标定后，再利用 $K=Rd$ 公式，经验证相应的 $d_{hkl}=K/R$ 和相应标准表中的 $d_{\text{标}}$ 比较，若在误差范围内，则可以确定高钒高速钢中 VC 存在。

高钒高速钢中 V_6C_5 的确定:

V_6C_5 中空位有序形成六角超点阵， V_6C_5 的几个主要取向的电子衍射谱如下所示:

强衍射斑点处于面心点阵上的钒原子产生的，在这些强衍射斑点间的弱衍射斑点与碳原子或空位有序有关，在立方晶体 VC 的 (111) 晶带衍射谱中，弱斑点呈六次对称分布，说明碳原子或空位的有序分布



序有关，在立方晶体 VC 的 (111) 晶带衍射谱中，弱斑点呈六次对称分布，说明碳原子或空位的有序分布

产生的超点阵是立方或六方点阵，经多次旋转拍摄多幅电子衍射图，未发现四次对称弱衍射斑，可以确定下列电子衍射谱属六方晶系，与资料中 V_6C_5 标准谱比较，可以进行标定各带轴的电子衍射图：

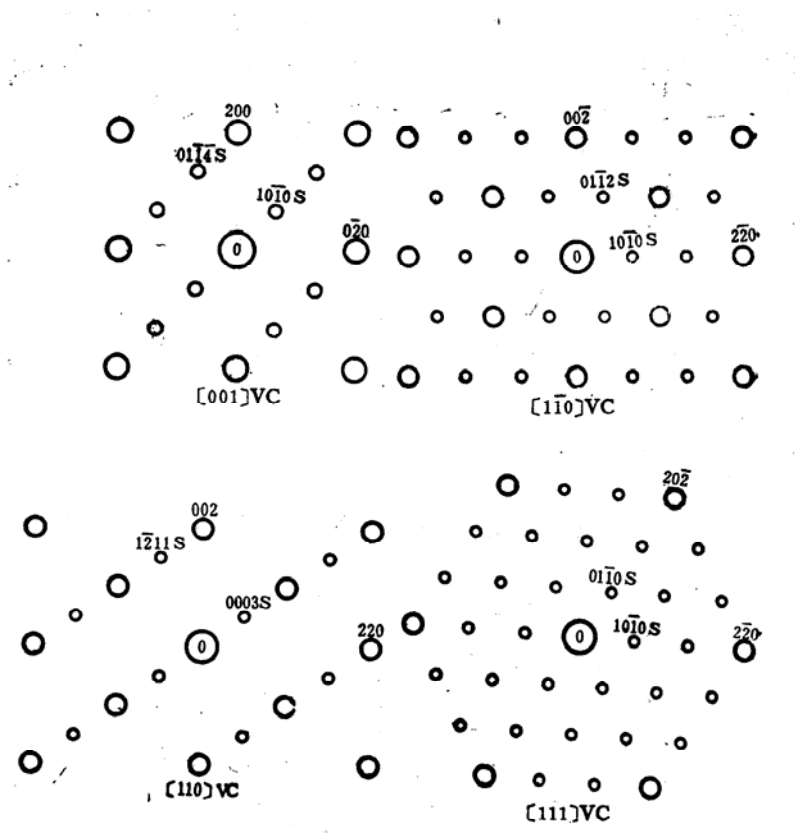
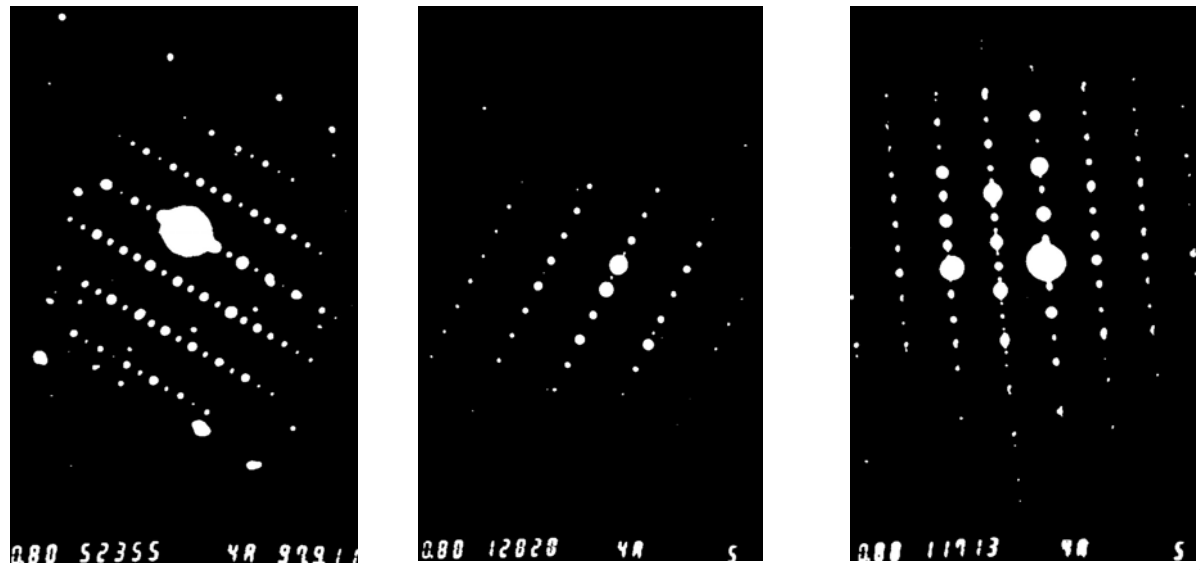


图 4-7 V_6C_5 的电子衍射花样

按上述标定，再利用电子衍射基本公式 $K=Rd$ ，求 $d_{hkl}=K/R$ 与六方晶系中标准的 d 标比较、验证，在误差范围内，则可以确定 V_6C_5 在。

高钒高速钢中 M_7C_3 的确定：

高钒高速钢中含合金元素较多，可以形成多种合金碳化物如 M_7C_3 、 M_3C 、 M_6C 等， M_7C_3 出现可能性较大。 M_7C_3 属正交晶系，电子衍射图多为矩形，可以拍几个矩形点阵的电子衍射花样，找几个最密排列的矩阵点阵，进行试标校正。下列三个电子衍射谱中为同一碳化物、不同晶带轴电子衍射。



上述几个电子衍射谱可以按 M_7C_3 晶格常数计算出相应标准的 d_{hkl} ，再按特征基本平行四边形法则，标定出相对应的衍射斑点。

高钒高速钢中 V_8C_7 的确定：

V_8C_7 是空位有序超点阵结构，属简单立方结构。由于碳化钒中空位有序排列形成的点阵常数 $a = 0.8334\text{nm}$ 的简单立方超点阵晶胞，此时点阵常数为原来的二倍。

V_8C_7 的电子衍射图如下：



(110) 晶带轴的电子衍射为典型的 V_8C_7 的电子衍射图，其中 (111)、(222) 均为钒原子的强衍射斑点， V_8C_7 是 (110) 晶带轴的电子衍射谱中的弱衍射斑点为碳原子或空位有序产生的超结构衍射。

综上所述，电子衍射物相分析，多数情况用于合金中各物相的相互区分，大量的工作是要查阅各物相的相关资料，特别是它的晶体结构、点阵常数和有关资料。

应当指出：电子衍射物相分析，不只是单从衍射谱取得信息，还可以从电子衍射像即形貌像加以区分，电子衍射像的有关相形状、大小、分布，也是区分相的重要信息有时还可以用分析型透射电镜的能谱仪进行相的成分分析，为物相分析提供辅助信息，这都是 X 射线衍射物相分析作不到的。

第四章 孪晶电子衍射谱的分析

一 孪晶电子衍射谱的特征及分析方法

孪晶从晶体学上讲可以看成是以某一晶面（孪生面）为对称面的两个晶体。由于几何学的对称性电子衍射谱上同时出现基体和孪晶部分的两套电子衍射花样。衍射斑点的分布有一定的几何特征。

因为孪晶电子衍射谱中除基体斑点花样外，还有孪晶斑点花样，不能按简单斑点花样直接标定，而是要按特定的方法来进行。最常用的方法是以基体斑点花样指数标定为基础的方法。即按照特征基本平行四边形法则对基体衍射斑点指标化，即确定斑点的 hkl 。据此求孪晶的同指数衍射斑点在基体衍射斑点花样中的位置，该斑点记为 $(hkl)_T$ 。孪晶的 (hkl) 斑点在基体斑点的坐标记为 $(h^t k^t l^t)$ 。

孪晶电子衍射谱的分析

一般采用矩阵法计算。孪晶矩阵的一般表达式为

$$\begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + \frac{2}{pu + qv + rw} \begin{bmatrix} pu & pv & pw \\ qu & qv & qw \\ ru & rv & rw \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (1)$$

(hkl) 为基体某衍射斑点指数

(pqr) 为孪晶面指数（在立方晶系中孪晶轴指数与此相同）

$(h^t k^t l^t)$ 为孪晶斑点 $(hkl)_T$ 在基体倒易点阵中位置指数，即 $(hkl)_T$ 用基体倒易点阵坐标表示时的指数。

(uvw) 为孪晶面 (pqr) 法线方向的晶向指数。

立方晶系孪晶电子衍射谱的分析

立方晶系面指数与晶向指数相同，故据孪晶电子衍射谱分析中孪晶矩阵一般式进行简化计算，可表示为：

$$h^t = \bar{h} + \frac{2p}{p^2 + q^2 + r^2} (ph + qk + rl)$$

$$k^t = \bar{k} + \frac{2q}{p^2 + q^2 + r^2} (ph + qk + rl)$$

$$l^t = \bar{l} + \frac{2r}{p^2 + q^2 + r^2} (ph + qk + rl)$$

面心立方 孪晶面 $\{p \ q \ r\} = \{1 \ 1 \ 1\}$ ；体心立方 孪晶面 $\{p \ q \ r\} = \{1 \ 1 \ 2\}$

面心立方：

$$h^t = \bar{h} + \frac{2}{3} p(ph + qk + rl)$$

$$k^t = \bar{k} + \frac{2}{3} q(ph + qk + rl)$$

$$l^t = \bar{l} + \frac{2}{3} r(ph + qk + rl)$$

体心立方

$$h^t = \bar{h} + \frac{1}{3} p(ph + qk + rl)$$

$$k^t = \bar{k} + \frac{1}{3} q(ph + qk + rl)$$

$$l^t = \bar{l} + \frac{1}{3} r(ph + qk + rl)$$

据上述公式可知：当 $ph + qk + rl = 3n$ 时指数为 (hkl) 的孪晶斑点在基体倒易点阵中的位置是从基体

斑点 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 位移 $2n\langle 111 \rangle$ 距离（指面心立方）或 $n\langle 112 \rangle$ 距离（指体心立方）于另一基体斑点重合。

面心立方孪晶分析例：（图 4-1）

$$\text{面心立方晶系孪晶面 } (pqr) = (111) \quad (hkl)_T = (\bar{h}\bar{k}\bar{l}) + \frac{2}{3} (ph + qk + rl) \langle 111 \rangle$$

Cu 是面心立方晶系 孪晶电子衍射谱分析步骤：

1. 用特征基本平行四边形法则标定基体电子衍射花样：

试标：

$r_i \text{ mm}$	10.6	10.6	17.5	$d_i^\circ \text{ \AA}$	2.028	2.028	1.229
------------------	------	------	------	-------------------------	-------	-------	-------

d_{hkl}	$\text{\AA}$	2.087	2.087	1.278
hkl		111	$\bar{1}\bar{1}1$	022

校正 测 $r_1 r_2 \approx 70^\circ$ 故指数标定为: 111, $\bar{1}\bar{1}1$, 022。

2. 孪晶电子衍射花样标定

求 $(111)_T$ $(\bar{1}\bar{1}1)_T$ $(022)_T$ 在基体斑点花样中的位置。

孪晶面 $(pqr)=(111)$

$$(111)_T = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{2}{3} (1+1+1) \langle 111 \rangle$$

$$(111)_T = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + 2 \langle 111 \rangle$$

即 $(111)_T$ 位置在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 斑点沿 $\langle 111 \rangle$ 移动 $2 \langle 111 \rangle$

同理:

$$(\bar{1}\bar{1}1)_T = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{2}{3} \langle 111 \rangle$$

$$(022)_T = (02\bar{2}) + \frac{8}{3} \langle 111 \rangle$$

体心立方孪晶分析例: (图 4-2)

孪晶马氏体电子衍射分析

1. 用特征基本平行四边形法则标定基体电子衍射花样:

试标:

r_i mm	11.0	19.0	27.0
----------	------	------	------

d_i	$\text{\AA}$	2.00	1.159	0.815
-------	--------------	------	-------	-------

d_{hkl}	$\text{\AA}$	2.027	1.120	0.828
hkl		110	112	222

校正 测 $r_1 r_2 \approx 54^\circ$ 计算 (110) 与 (112) 夹角为 54.7°
故指数标定为: 110, 112, 222。

2. 孪晶电子衍射花样标定

求 $(110)_T$, $(112)_T$ 在基体斑点花样中的位置

孪晶面 $(pqr)=(112)$ 带入公式

$$(110)_T = (\bar{1}\bar{1}0) + \frac{1}{3} \langle 112 \rangle$$

$$(112)_T = (\bar{1}\bar{1}\bar{2}) + 2 \langle 112 \rangle$$

正交晶系孪晶电子衍射谱分析

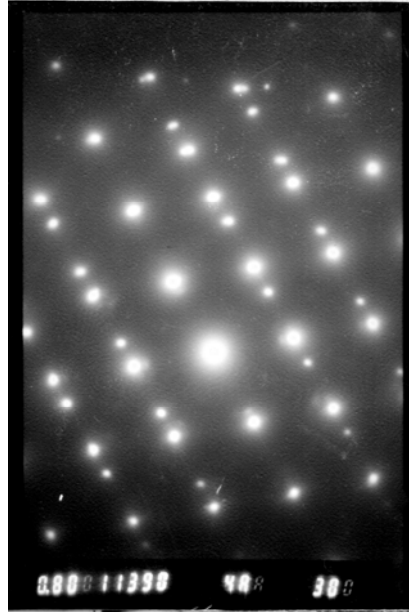


图 4-1 Cu 孪晶电子衍射谱

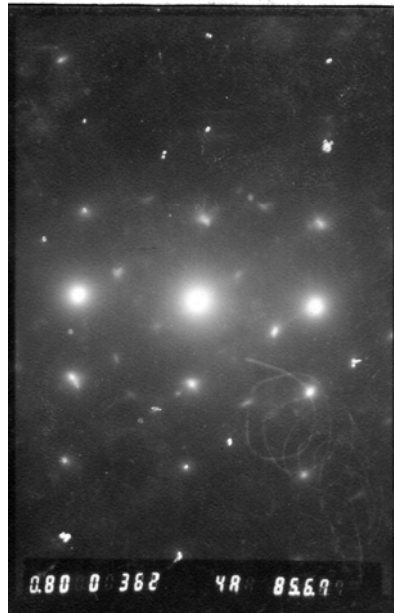


图 4-2 孪晶马氏体电子衍射谱

正交晶系孪晶矩阵一般式为：

$$\begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + \frac{2}{p^2/a^2 + q^2/b^2 + r^2/c^2} \begin{bmatrix} p^2/a^2 & pq/b^2 & pr/c^2 \\ pq/a^2 & q^2/b^2 & qr/c^2 \\ pr/a^2 & qr/b^2 & r^2/c^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

a b c 为点阵常数 (pqr) 为孪晶面。

(Fe Cr)₇C₃ 孪晶面(121)孪晶电子衍射分析 (图 4-3)

正交晶系(121)孪晶矩阵为：

$$\begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + \frac{2}{1/a^2 + 4/b^2 + 1/c^2} \begin{bmatrix} 1/a^2 & 2/b^2 & 1/c^2 \\ 2/a^2 & 4/b^2 & 2/c^2 \\ 1/a^2 & 2/b^2 & 1/c^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

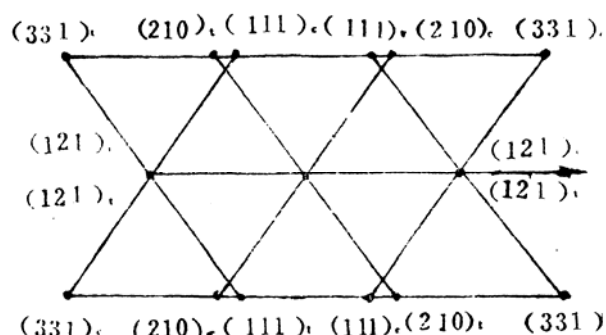
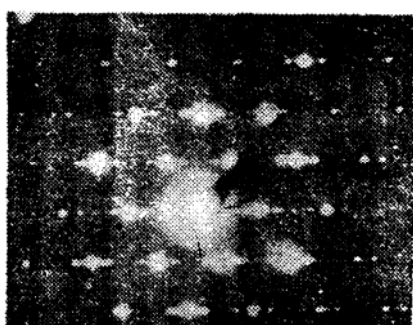


图 4-3 孪晶电子衍射图

(Fe Cr)₇C₃ 为正交晶系其点阵常数分别为

$$a=6.97 \text{ \AA} \quad b=12.07 \text{ \AA} \quad c=4.52 \text{ \AA}$$

取特征基本平行四边形标定基体电子衍射谱

$$r_i \text{ mm} \quad 7.80 \quad 8.30 \quad 15.00$$

$$d_i \text{ \AA} \quad 3.46 \quad 3.25 \quad 1.80$$

$$d_{hkl} \text{ \AA} \quad 3.37 \quad 3.23 \quad 1.85$$

$$hkl \quad 210 \quad 121 \quad 331$$

校正 测 $r_1 r_2 \approx 53^\circ$ 公式计算 $\theta = 53.35^\circ$

求 孪晶反射 $(210)_T$ $(121)_T$ $(331)_T$

将 a b c 及 p q r 代入孪晶矩阵计算得

$$(210)_T = (\bar{2}10) + 1.23 \langle 121 \rangle$$

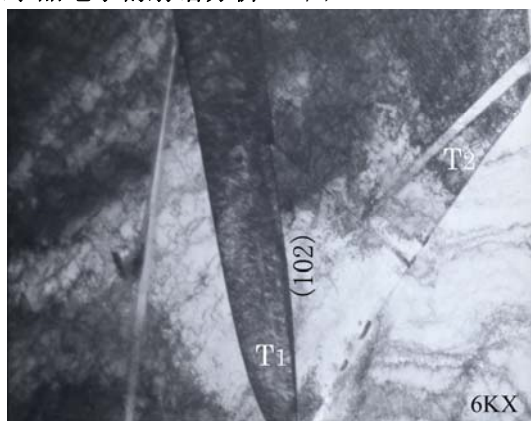
$$(121)_T = (\bar{1}21) + 2.0 \langle 121 \rangle$$

$$(331)_T = (\bar{3}31) + 3.19 \langle 121 \rangle$$

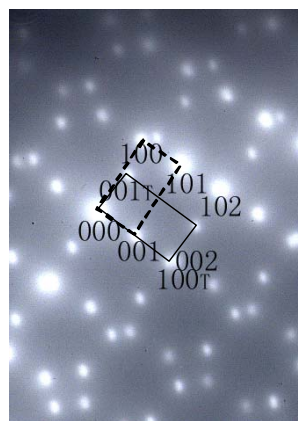
要特别注意，由于非立方晶系晶面指数与晶向指数不同，故用矩阵计算时，不要急于代入各参数值，只有把矩阵变成最简式后再代入计算。

从以上各例证实求 $(hkl)_T$ 即孪晶斑点在基体斑点花样中的位置，实际上是以 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 斑点为原点，向 $\langle pqr \rangle$ 方向移动若干个 $\langle pqr \rangle$ 。

六方晶系孪晶电子衍射谱分析 (图 4-4)



(a) 明场像



(b) 选区电子衍射像

图 4-4 拉伸变形中形成的粗大针状孪晶的 TEM 像

六方晶系孪晶矩阵一般式为：

$$\begin{bmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + \frac{2}{\frac{4}{3a^2}(p^2 + pq + q^2) + \frac{r^2}{c^2}} \begin{bmatrix} p^2 & pq & pr \\ qp & q^2 & qr \\ rp & qr & r^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4/3a^2 & 2/3a^2 & 0 \\ -2/3a^2 & 4/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/c^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

a c 为点阵常数 (pqr) 为孪晶面。

Ti 的 (102) 孪晶矩阵分析

Ti 为六方晶系 $a=2.951 \text{ \AA}$ $c=4.683 \text{ \AA}$

Ti 孪晶面为 (102) 时孪晶矩阵为：

$$\begin{bmatrix} h^t \\ k^t \\ l^t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{h} \\ \bar{k} \\ \bar{l} \end{bmatrix} + 5.96 \begin{bmatrix} 4/3a^2 & 2/3a^2 & 2/c^2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 8/3a^2 & 4/3a^2 & 4/c^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

Ti 孪晶面(102)孪晶电子衍射花样及分析示意图如下:

取特征基本平行四边形标定基体电子衍射谱

$$r_i \text{ mm} \quad 7.80 \quad 8.30 \quad 15.00$$

$$d_i \text{ \AA} \quad 3.46 \quad 3.25 \quad 1.80$$

$$d_{hkl} \quad 3.37 \quad 3.23 \quad 1.85$$

$$hkl \quad 210 \quad 121 \quad 331$$

校正 测 $r_1 r_2 \approx 53^\circ$ 公式计算 $\theta = 53.35^\circ$

求 孪晶 $(001)_T$ $(100)_T$ $(101)_T$ $(102)_T$ 反射

将 $a b c$ 及 $p q r$ 代入孪晶矩阵计算得

$$(001)_T = (00\bar{1}) + 0.54 \langle 102 \rangle$$

$$(100)_T = (\bar{1}00) + 0.91 \langle 102 \rangle$$

$$(101)_T = (\bar{1}0\bar{1}) + 1.46 \langle 102 \rangle$$

$$(102)_T = (\bar{1}0\bar{2}) + 2.00 \langle 102 \rangle$$