

# 上次课程知识点回顾

- 透射电子显微镜
  - 光学显微镜的分辨率极限
  - 电子波动性
  - TEM研发历史
- 透射电子显微镜的构造与原理
  - 电磁透镜的原理
  - 电磁透镜的像差（球差、色差、像散）
  - 电磁透镜的景深、焦深
  - 照明系统（电子枪，1、2级聚光镜）
  - 物镜、物镜光阑、选区光阑、中间镜、投影镜
  - 成像/衍射模式选择
  - 观察记录系统

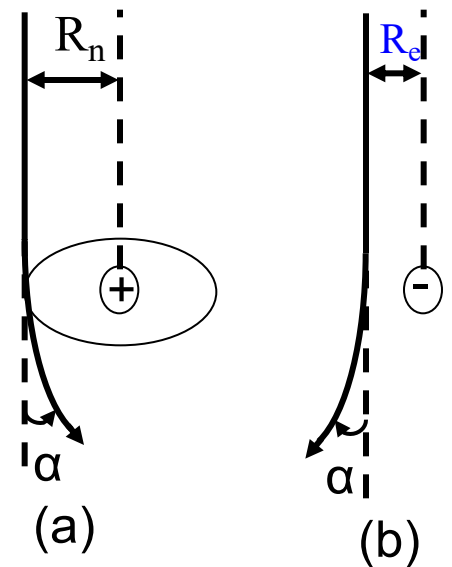
# 电子衍射及结构分析

## 一、原子对电子的散射

带负电荷的电子进入物质时受到带正电荷的原子核吸引而发生向内偏转，受核外电子的库伦排斥力作用发生向外偏转，称为卢瑟福散射。

散射可分为弹性和非弹性两类，其中弹性散射是电子衍射的基础。

非弹性散射与弹性散射的比值由原子序数 $Z$ 决定，原子序数愈大的原子，非弹性散射的比例愈小，弹性散射的比例愈大。



# 电子衍射及结构分析

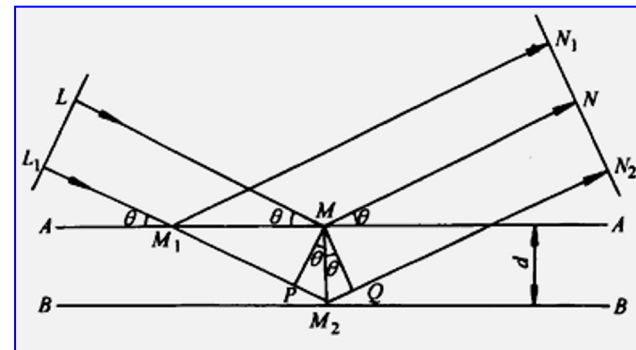
## 二、晶体对电子的衍射

### (一) 布拉格方程

弹性散射是电子衍射的基础。电子衍射与X射线衍射的基本原理是完全一样的，我们完全可以用类似的方法（原子 - 晶胞 - 晶体对电子的衍射）导出电子衍射方程 - 布拉格方程。两种技术所得到的晶体衍射花样在几何特征上也大致相似，电子衍射与X射线衍射相比的突出特点为：

- ① 在同一试样上把物相的形貌观察与结构分析结合起来；
- ② 物质对电子的散射更强，约为X射线的一百万倍，特别适用于微晶、表面、薄膜的晶体结构的研究，且衍射强度大，所需时间短，只需几秒钟。

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



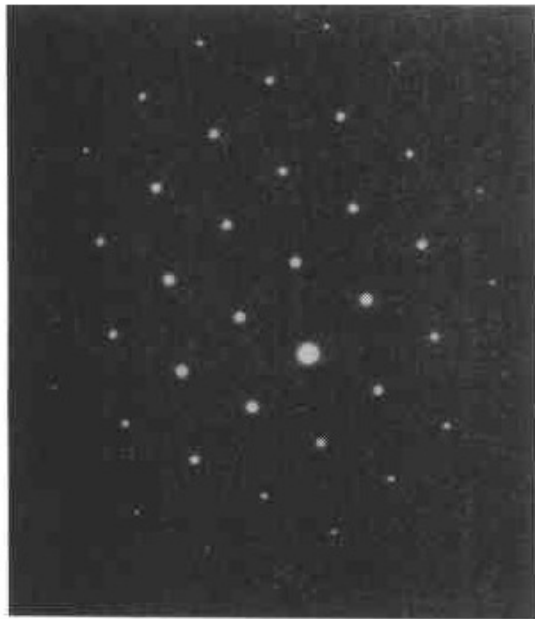
# 电子衍射及结构分析

## 二、晶体对电子的衍射

### (一) 布拉格方程

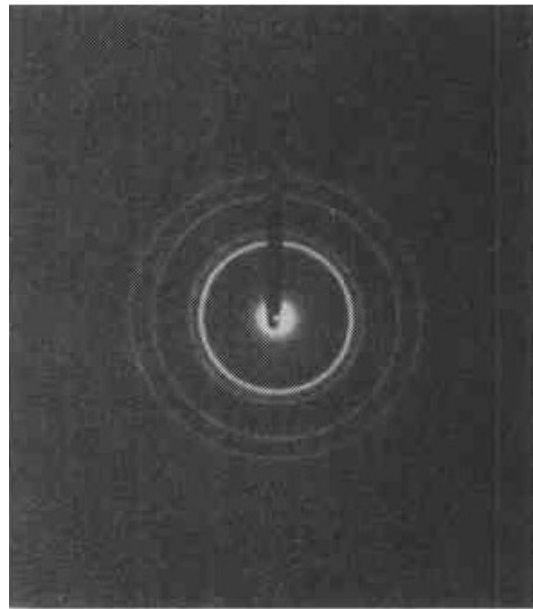
$$2d \sin \theta = \lambda$$

单晶衍射图



(a) 单晶  $c\text{-ZrO}_2$

多晶衍射图



(b) 多晶 Au

非晶衍射图



(c)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷中的非晶态晶间相

# 电子衍射及结构分析

## 二、晶体对电子的衍射

### (二) 衍射矢量方程

爱瓦尔德球图解法是布拉格定律的几何表达形式。

$$\frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} = \vec{r}_{HKL}^* = \vec{g}_{HKL};$$

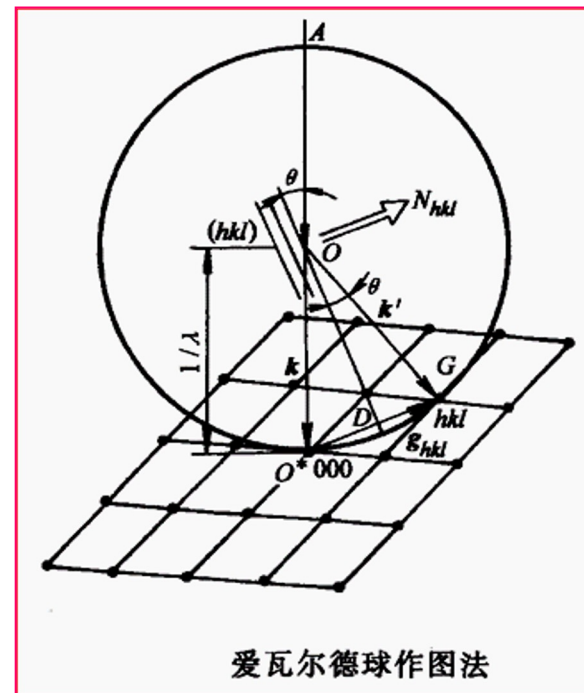
$\vec{S}_0$  – 入射单位矢量；

$\vec{S}$  – 衍射单位矢量

Let  $\vec{K}_0 = \vec{S}_0 / \lambda$  – 入射波矢；

$\vec{K} = \vec{S} / \lambda$  – 出射波矢

$\Rightarrow \vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g}_{HKL}$  – 衍射矢量方程



# 电子衍射及结构分析

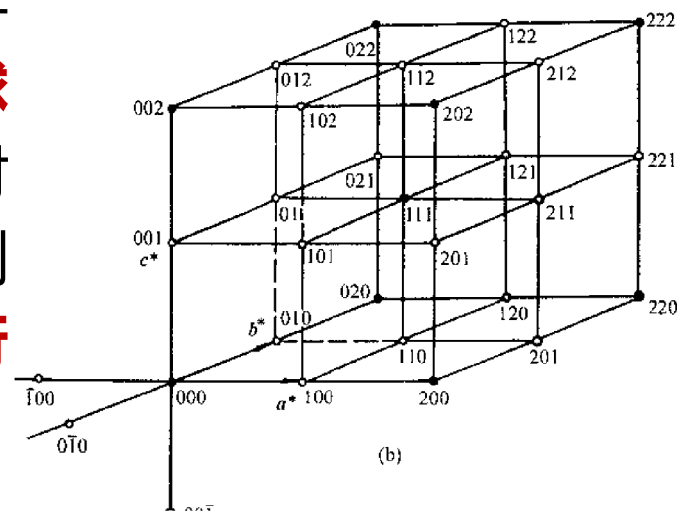
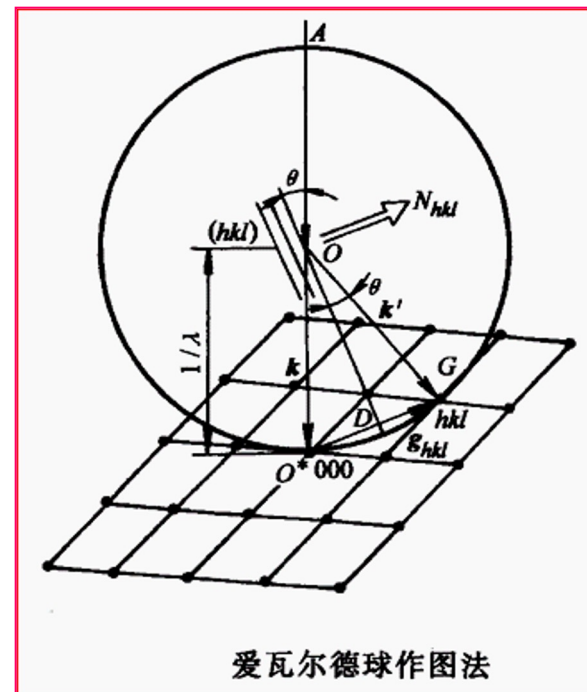
## 二、晶体对电子的衍射

### (二) 衍射矢量方程

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g}_{\text{HKL}} \text{ — 衍射矢量方程}$$

X射线最大衍射角可达 $\pi/2$ 。电子波长短，200 KV加速下电子波 $\lambda = 0.00251 \text{ nm}$ ，因此在同样满足布拉格条件时，它的衍射角度很小， $10^{-2} \text{ rad}$ 。

电子波长短，用Ewald图解时，反射球半径很大，**在衍射角很小时的范围内，反射球的球面可近似为平面**。从而可认为电子衍射产生斑点大致分布在垂直光轴的一个二维倒易截面内（过倒易点阵原点）。因此**能够衍射的面为以入射方向为晶带轴的晶带**。



# 电子衍射及结构分析

## 二、晶体对电子的衍射

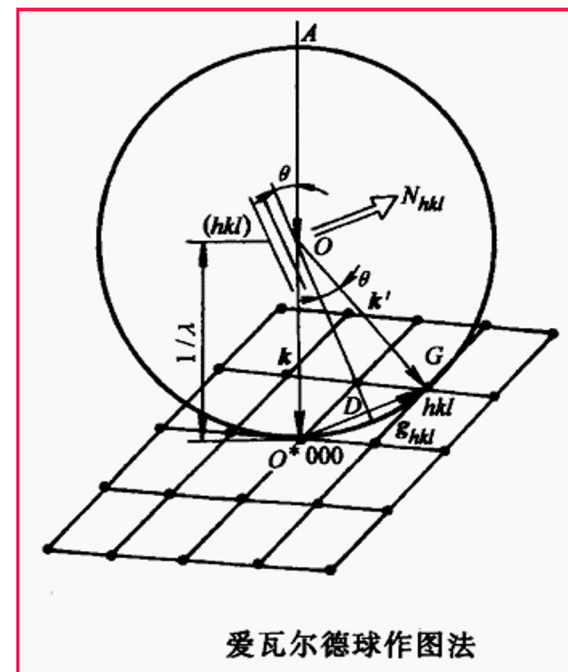
### (二) 衍射矢量方程

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g}_{HKL} \text{ — 衍射矢量方程}$$

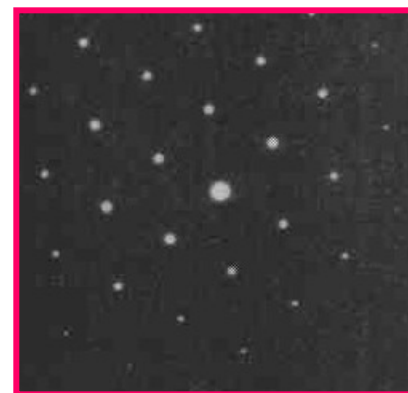
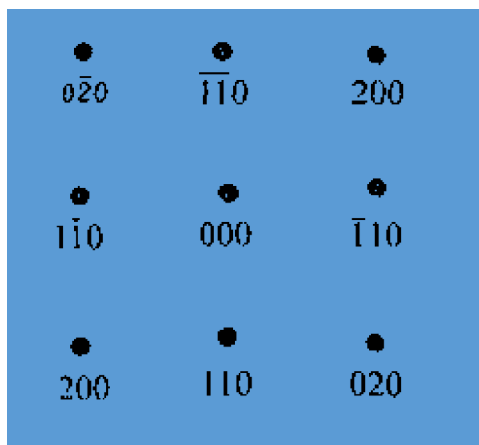
能够衍射的面为以入射方向为晶带轴的晶带。  
满足晶带定理（第一个条件）

$$Hu + Kv + Lw = 0$$

并且不产生系统消光（第二个条件）。



体心立方晶体 [001]  
入射的衍射斑点



# 电子衍射及结构分析

## 二、晶体对电子的衍射

### (三) 结构因子

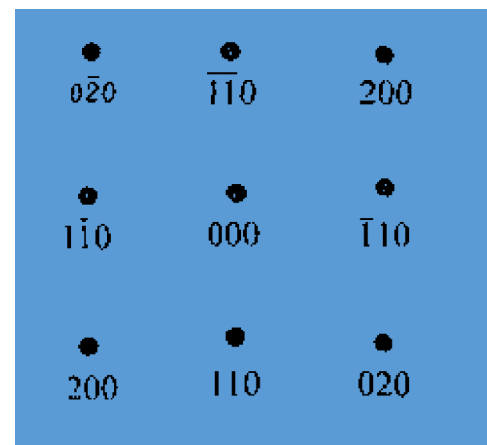
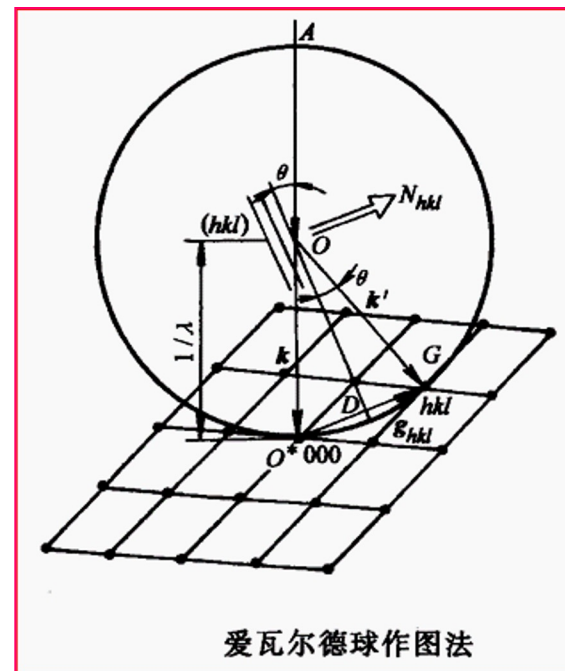
电子衍射与X射线衍射的基本原理是完全一样的，我们完全可以用类似的方法从一个晶胞对电子的衍射方程得到结构因子。

$$F(HKL) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$$

$$= \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i2\pi\vec{r}_{HKL}^* \cdot \vec{r}_j}$$

$$I_{HKL} \propto |F(HKL)|^2$$

体心立方晶体 [001]  
入射的衍射斑点





# 电子衍射及结构分析

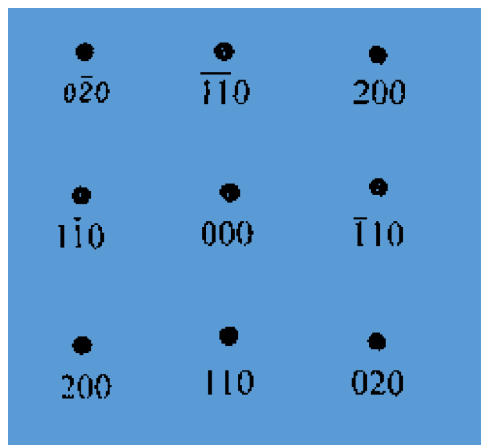
## 二、晶体对电子的衍射

(三) 结构因子  $F(HKL) = \sum_{j=1}^n f_j \cdot e^{i2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)}$

衍射线消光规律

布拉格点阵	存在的衍射线(HKL)	不存在的衍射线(HKL)
简单	全部	没有
体心	H+K+L=偶数	H+K+L=奇数
面心	H, K, L为同性数	H, K, L为异性数
底心	H+K=偶数	H+K=奇数

例如：体心立方晶体 [001]  
入射的衍射斑点



# 电子衍射及结构分析

## 二、晶体对电子的衍射

### (三) 结构因子

面心点阵消光规律

无序时

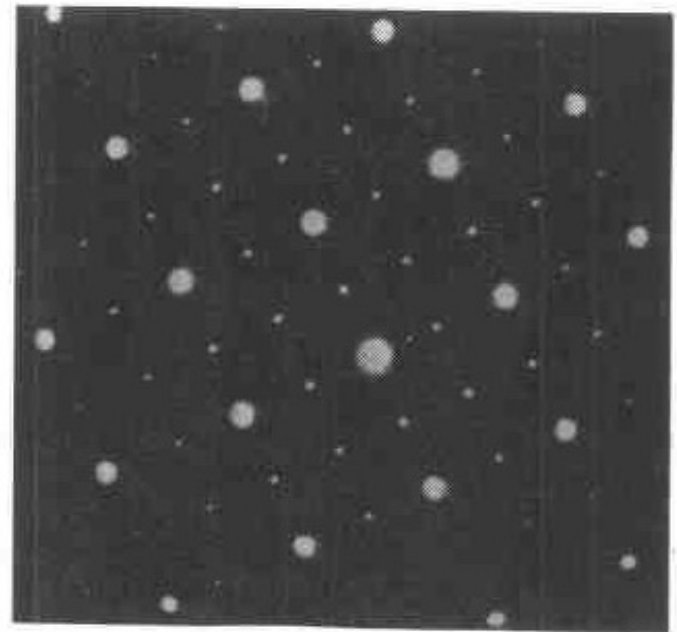
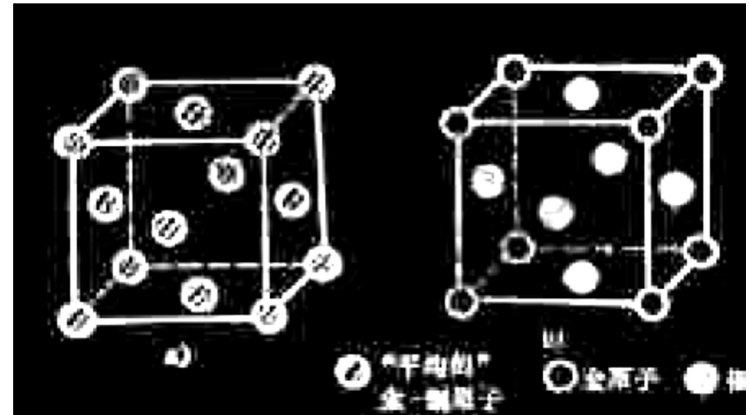
$$F(HKL) = \begin{cases} 4(0.25f_{Au} + 0.75f_{Cu}) \\ 0 \end{cases}$$

有序时

$$F(HKL) = \begin{cases} f_{Au} + 3f_{Cu} \\ f_{Au} - f_{Cu} \end{cases}$$

无序

有序



# 电子衍射及结构分析

## 二、晶体对电子的衍射

### (四) 选区衍射

**采用选区衍射能在晶粒十分细小的多晶样品内选取单个晶粒进行衍射分析**，从而研究材料单晶体结构。选区电子衍射就是在物镜的像平面处加入一个选区光阑，那么只有AB范围的成像电子能够通过选区光阑，并最终在荧光屏上形成衍射花样，这一部分的衍射花样实际上是样品内的AB范围提供的。

选区光阑的直径约在 $20\text{—}300\mu\text{m}$ 之间，若物镜放大倍数为50倍，则选用直径为 $50\mu\text{m}$ 的选区光阑就可以套取样品上任何直径 $1\mu\text{m}$ 的结构细节。

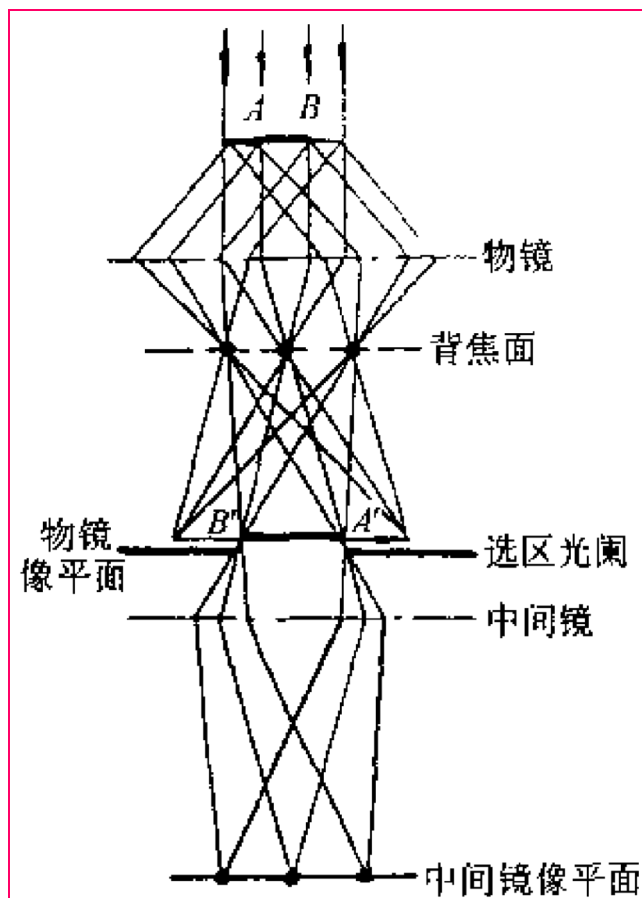


图 10-16 选区电子衍射原理图

# 电子衍射及结构分析

## 二、晶体对电子的衍射

### (五) 电子衍射基本公式

$\triangle OO^*G$  与  $\triangle OO'G'$  相似

$$\frac{O^*G}{O'G'} = \frac{OO^*}{OO'} \quad \text{or} \quad \frac{|\vec{g}_{HKL}|}{R} = \frac{1/\lambda}{L} \Rightarrow \frac{1/d_{HKL}}{R} = \frac{1/\lambda}{L}$$

$$R = \frac{\lambda L}{d_{HKL}} = K \frac{1}{d_{HKL}} = K |\vec{g}_{HKL}| \Rightarrow \vec{R} = K \vec{g}_{HKL}$$

$L$ —相机长度;  $K = \lambda L$ —相机常数

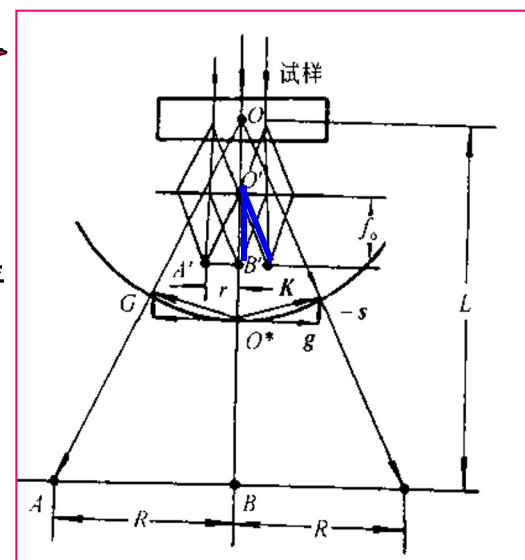
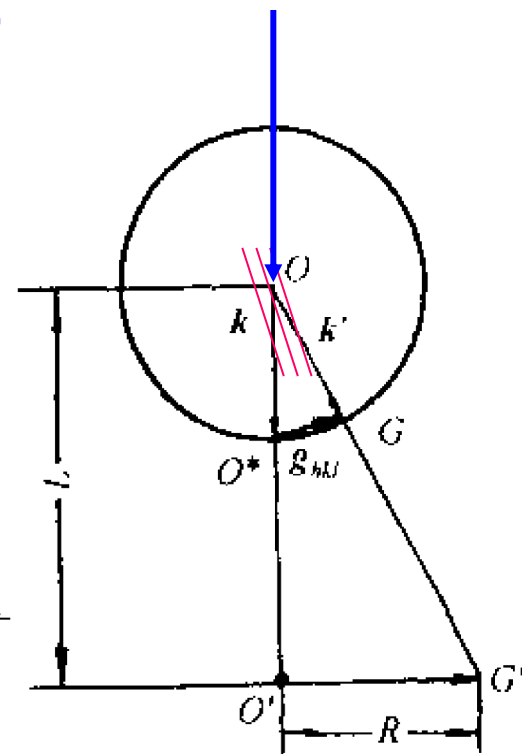
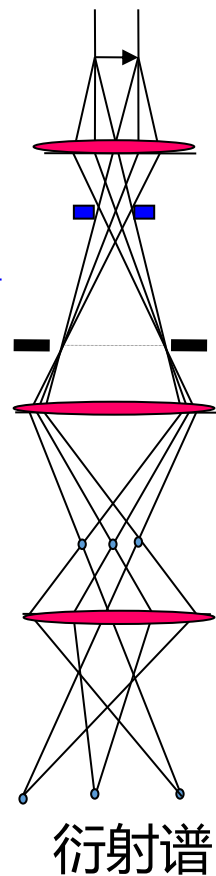
实际上, 电子衍射是物镜背焦面上产生谱的放大像

$$r = f_0 \tan 2\theta \approx 2f_0 \sin \theta = \frac{\lambda f_0}{d_{HKL}} = \lambda f_0 |\vec{g}_{HKL}|$$

$$R = r M_i M_p = \lambda f_0 M_i M_p |\vec{g}_{HKL}| = \lambda L' |\vec{g}_{HKL}| = K' |\vec{g}_{HKL}|$$

$M_i, M_p$ —中间镜及投影镜的放大倍数

$L' = f_0 M_i M_p$ —有效相机长度;  $K' = \lambda L'$ —有效相机常数



### 三、单晶电子衍射谱的标定

$$R = \lambda L' |\vec{g}_{HKL}|; \vec{R} = \lambda L' \vec{g}_{HKL}$$

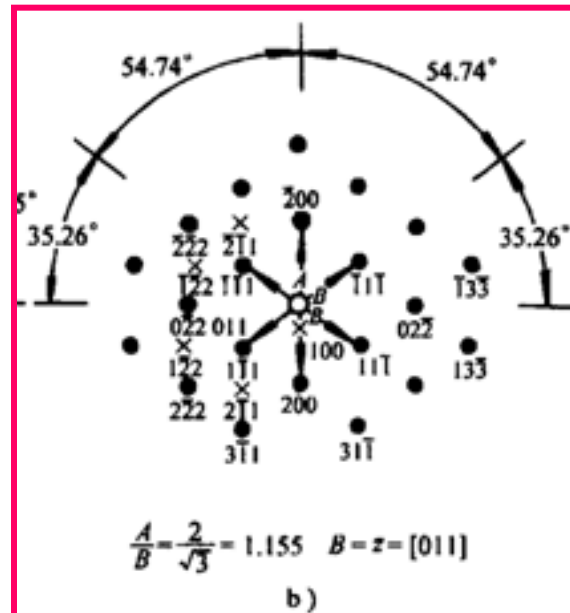
$M_i, M_p$ —中间镜及投影镜的放大倍数

$$L' = f_0 M_i M_p - \text{有效相机长度}$$

标定单晶电子衍射花样就是确定零层倒易截面上各  $\vec{g}_{HKL}$  矢量端点(倒易阵点)的指数, 定出零层倒易截面的法向(即晶带轴[UVW]), 并确定样品的点阵类型、物相及位向。

## 单晶电子衍射花样标定三种情况

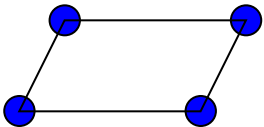

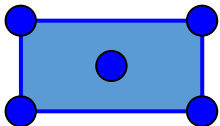
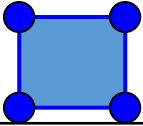
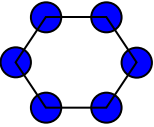
- 1.晶体结构已知，采用查表法标定
- 2.晶体结构未知，但知道范围，采用尝试法。
- 3.新物相，较复杂，多次尝试。



# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

根据布拉菲点阵，单晶电子衍射花样为零层倒易截面倒易阵点，可总结为下列五种情况。

衍射花样几何图形	可能晶系
平行四边形 	三斜、单斜、正交、四方、六方、三方、立方
矩形 	单斜、正交、四方、六方、三方、立方
有心矩形 	单斜、正交、四方、六方、三方、立方
正方形 	四方、立方
正六角形 	六方、三方、立方

# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

### (一) 已知晶体结构。

#### 1. 尝试-核算（校核）法

$$R = K \frac{1}{d_{HKL}} = K |\vec{g}_{HKL}| \Rightarrow \vec{R} = K \vec{g}_{HKL}$$

$$K = \lambda L' = \lambda f_0 M_i M_p - \text{有效相机常数}$$

- 1) 测量近中心衍射斑点的距离  $R_1, R_2, R_3, R_4 \dots$
- 2) 根据衍射基本公式求出相应的晶面间距  $d_1, d_2, d_3, d_4 \dots$
- 3) 因为晶体结构是已知的，某一  $d$  值即为该晶体某一晶面族的晶面间距，故可根据  $d$  值定出相应的晶面族指数 (HKL)，即由  $d_1$  查出  $(H_1K_1L_1)$ ，由  $d_2$  查出  $(H_2K_2L_2)$ ，依次类推。
- 4) 测定各衍射斑点之间的夹角。

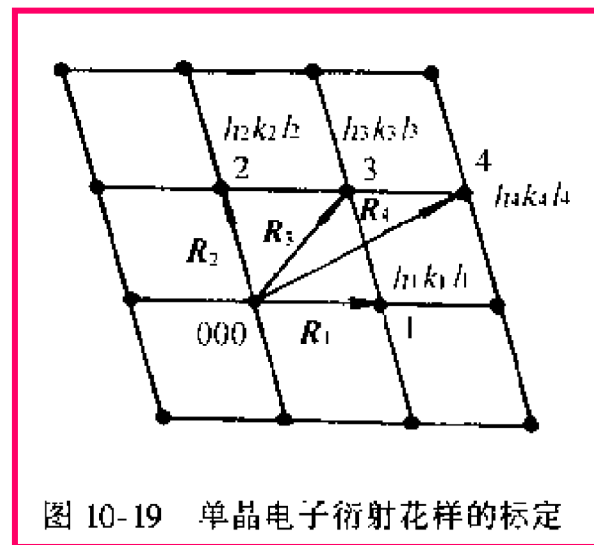


图 10-19 单晶电子衍射花样的标定

# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

### (一) 已知晶体结构。

$$R = K \frac{1}{d_{HKL}} = K |\vec{g}_{HKL}| \Rightarrow \vec{R} = K \vec{g}_{HKL}$$

$$K = \lambda L' = \lambda f_0 M_i M_p - \text{有效相机常数}$$

#### 1. 尝试-核算（校核）法

5) 决定离开中心斑点最近衍射斑点的指数。

若 $R_1$ 最短，则相应斑点的指数应为 $\{h_1 k_1 l_1\}$ 面族中的一个，**可能不唯一，如三个指数相等的晶面族（如 $\{111\}$ ）有8种标法，因此，第一个指数可以是等价晶面中的任意一个。**

6) 决定第二个斑点的指数。

**第二个斑点的指数不能任选，因为它和第1个斑点之间的夹角必须符合夹角公式。**如对立方晶系而言，夹角公式为

$$\cos \alpha = \frac{H_1 H_2 + K_1 K_2 + L_1 L_2}{\sqrt{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} \cdot \sqrt{H_2^2 + K_2^2 + L_2^2}}$$

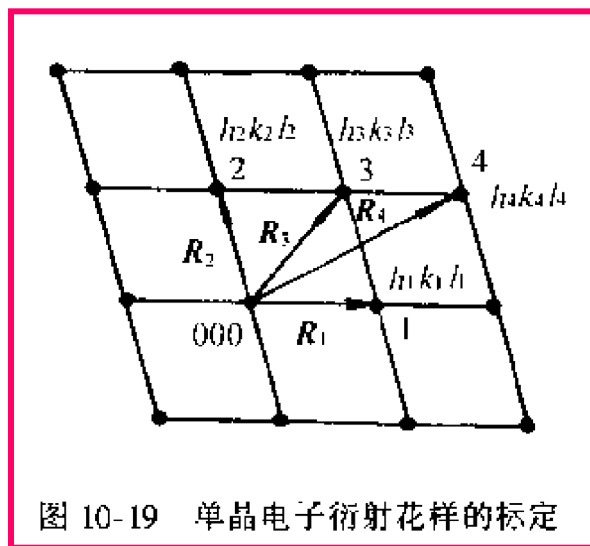


图 10-19 单晶电子衍射花样的标定



# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

### (一) 已知晶体结构。

#### 1. 尝试-核算 (校核) 法

- 7) 决定了两个斑点后, 其它斑点可以根据矢量运算求得

$$\vec{R}_n = m\vec{R}_1 + n\vec{R}_2$$

- 8) 根据晶带定律求零层倒易截面的法线方向, 即晶带轴的指数

$$\because [uvw] = \vec{g}_{H_1K_1L_1} \times \vec{g}_{H_2K_2L_2} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ H_1 & K_1 & L_1 \\ H_2 & K_2 & L_2 \end{vmatrix} \quad \begin{matrix} H_1 \\ H_2 \end{matrix}$$

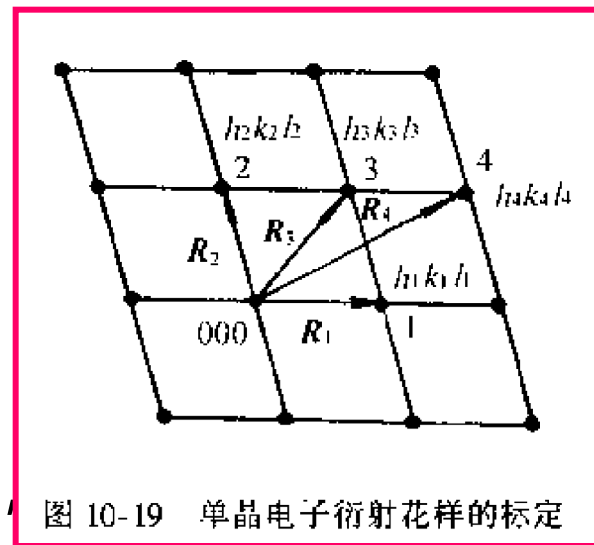
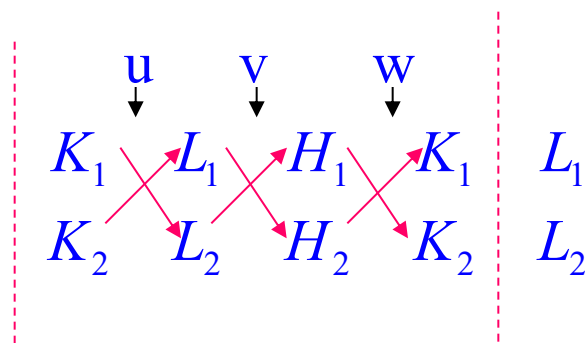


图 10-19 单晶电子衍射花样的标定



# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

### (一) 已知晶体结构。

#### 2. $R^2$ 比值法

##### (1) 立方晶系电子衍射花样的标定

$$\therefore d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$$

$$R^2 = \frac{k}{d_{HKL}^2} = ka(H^2 + K^2 + L^2) = kaN$$

$$R_1^2 : R_2^2 : R_3^2 : \dots = N_1 : N_2 : N_3 : \dots$$

根据消光条件立方系产生衍射的N值序列比 (或 $R^2$ 序列比) 为

简单立方  $1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 8 : 9 : 10 : \dots$

体心立方  $2 : 4 : 6 : 8 : 10 : 12 : 14 : 16 : 18 \dots$

面心立方  $3 : 4 : 8 : 11 : 12 : 16 : 19 : 20 : 24 \dots$

金刚石  $3 : 8 : 11 : 16 : 19 : 24 : 27 \dots$

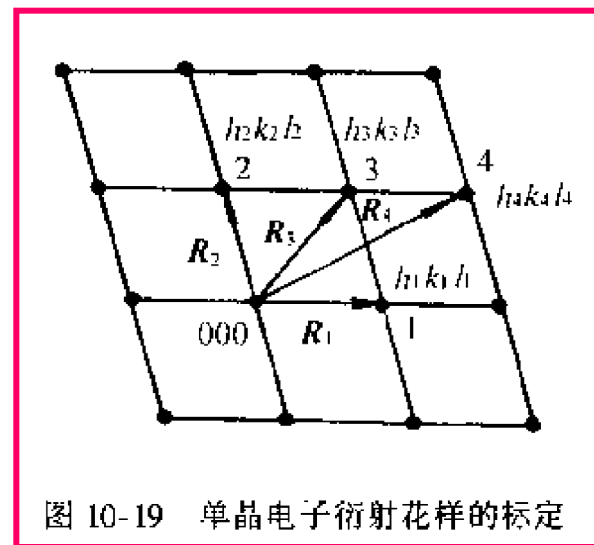


图 10-19 单晶电子衍射花样的标定

# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

(一) 已知晶体结构。

### 2. $R^2$ 比值法

(2) 四方晶系电子衍射花样的标定

$$\begin{aligned} R^2 &= \frac{k^2}{d^2} = \frac{k^2}{a^2} (H^2 + K^2) + \frac{\lambda^2}{c^2} L^2 \\ &= A(H^2 + K^2) + CL^2 \end{aligned}$$

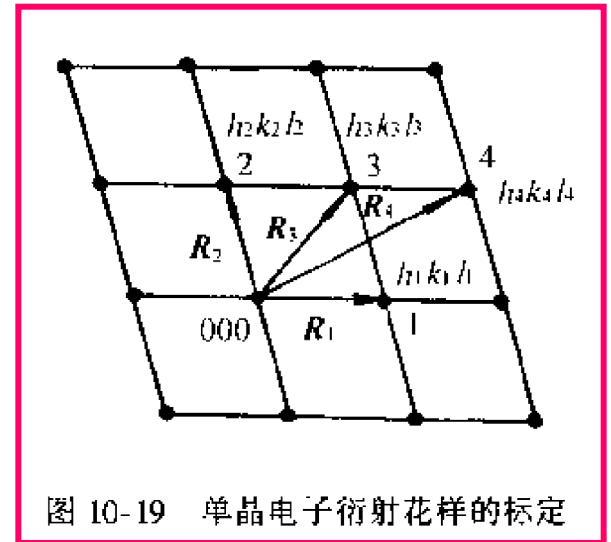
显然， $R^2$ 比的数列是比较复杂的。

但取 $\{hk0\}$ 类晶面族，就有 $R^2$ 序列比为  $1 : 2 : 4 : 5 : 8 : 9 : 10 : \dots$

(3) 六方晶系电子衍射花样的标定

如果仅考虑 $l = 0$ 的晶面族，即 $\{hk0\}$ 面族， $R^2$ 序列比为

$1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, \dots$



# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

### (二)、未知晶体结构衍射花样的标定

- 1) 测定低指数斑点的R值。应在几个不同的方位摄取衍射花样，保证能测出最前面的8个R值。
- 2) 根据R，计算出各个对应的d值。
- 3) 查JCPDS ( ASTM ) 卡片和各d值都相符的物相即为待测的晶体。

注意：电子衍射的精度有限，有可能出现几张卡片上d值均和测定的d值相近，此时，应根据待测晶体的其它信息，例如化学成分等来排除不可能出现的物相

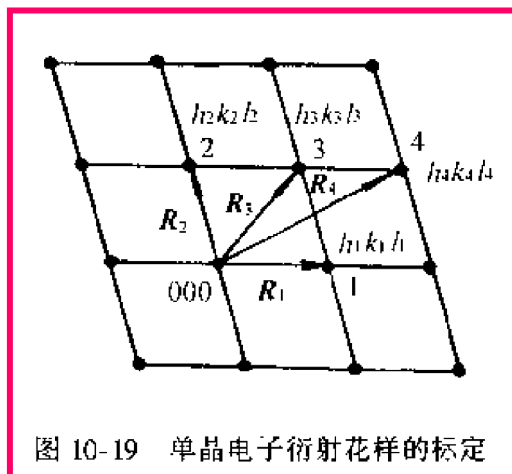


图 10-19 单晶电子衍射花样的标定

# 电子衍射及结构分析

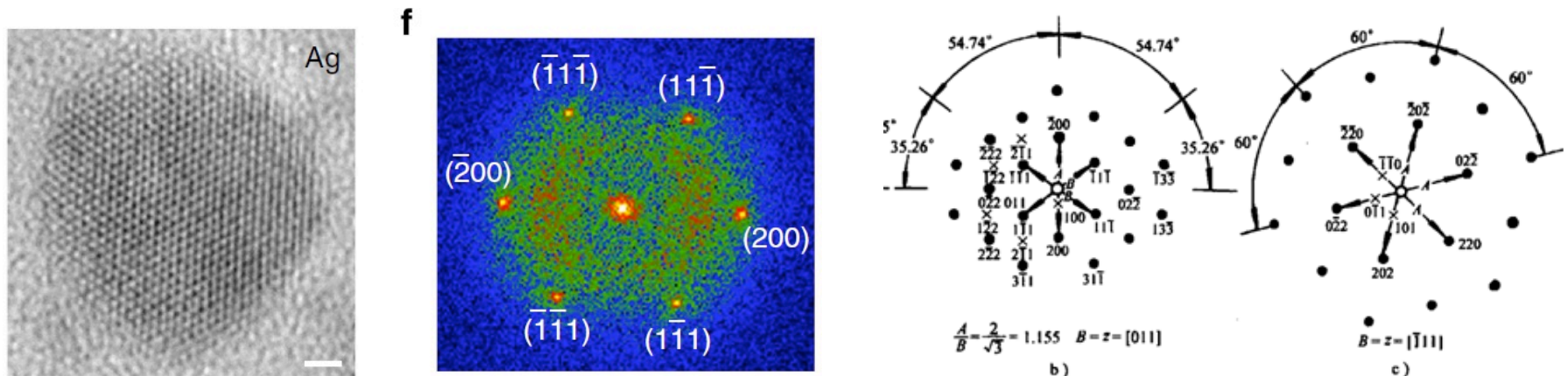
## 三、单晶电子衍射谱的标定

### (三)、标准花样对照法

这是熟练的电镜工作者简单、易行常用的方法。

标准花样是指各种晶体点阵主要晶带的倒易截面，可根据晶带定律和相应晶体点阵的消光规律绘制。

标准花样对照法就是将实际观察、拍摄到的衍射花样直接与标准花样对照，写出斑点的指数并确定晶带轴的方向。



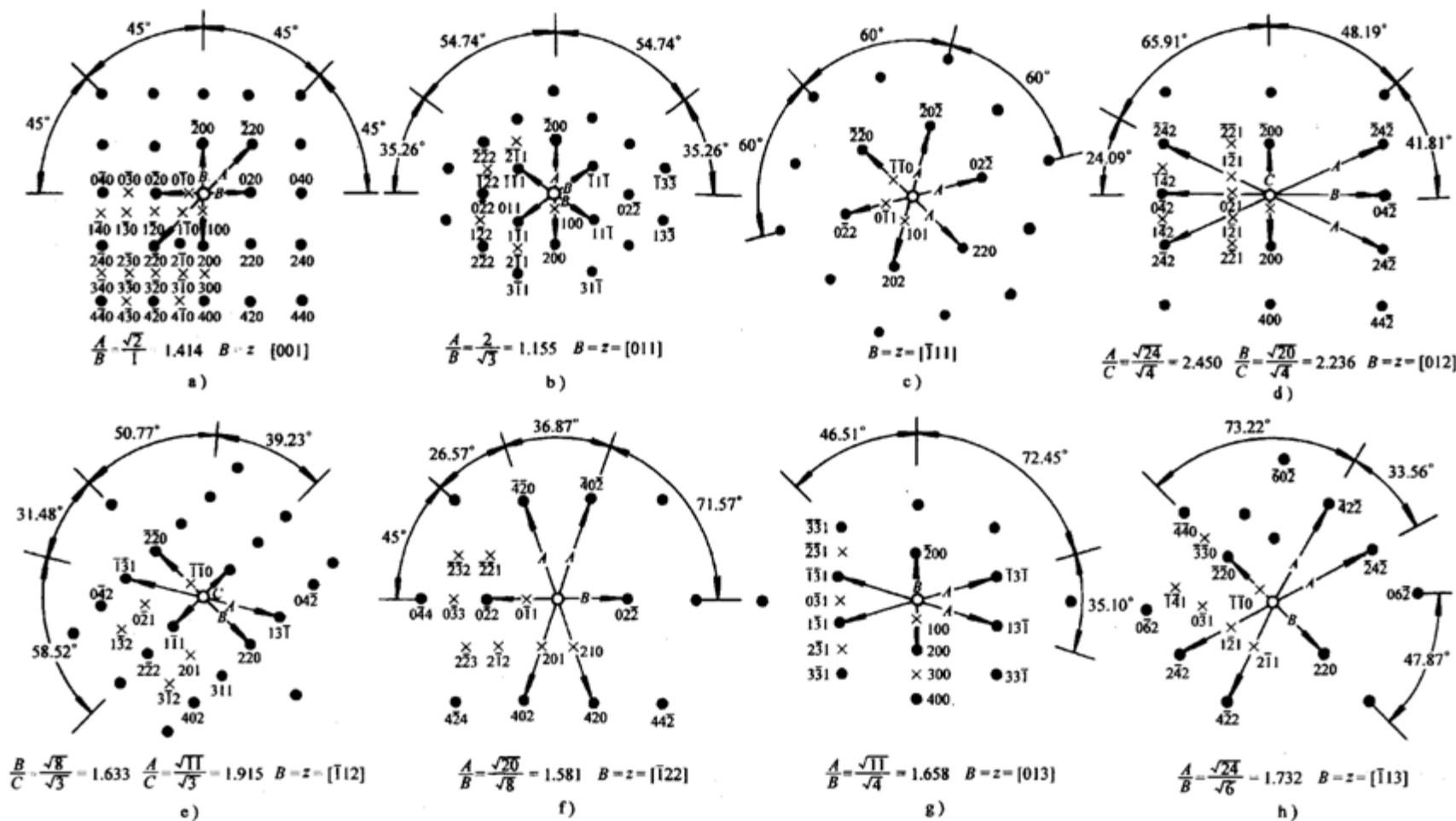
# 电子衍射及结构分析

## 三、单晶电子衍射谱的标定

附录 L 常见晶体标准电子衍射花样

### (三)、标准花样对照法

#### (一) 面心立方



## §3.4 电子衍射及结构分析

### 三、单晶电子衍射谱的标定

#### (三)、标准花样对照法

举例：已知某Ni基高温合金的基体为面心立方结构，晶格常数 $a = 0.3597$  nm，试标定如图所示的电子衍射花样。

测量

$$R_1=12.4 \text{ mm}; R_2=20.3 \text{ mm}; R_3=23.7 \text{ mm}; \phi = 90^\circ$$

$$R_2/R_1=1.637; R_3/R_1=1.911$$

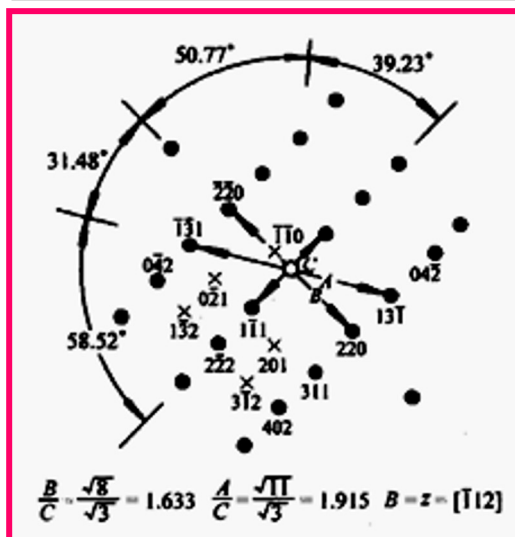
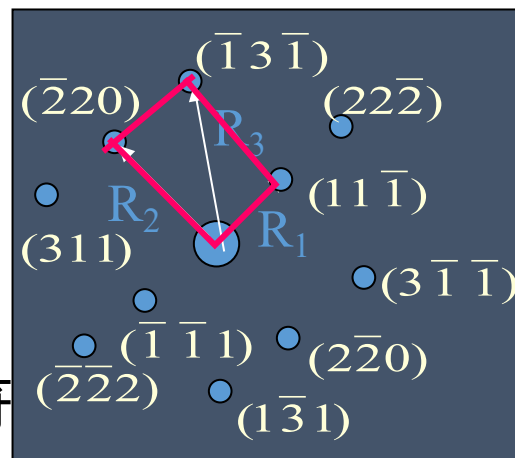
查表可知，其与面心立方 $[112]$ 晶带衍射花样相符

$R_1$ 斑点指数 $(11\bar{1})$ ， $R_2$ 斑点指数 $(\bar{2}20)$

其余斑点用矢量合成法标定，如图。

对于一幅电子衍射花样，往往有多种标定结果，如果仅仅是为了物相鉴定，每种标定结果都是正确的，它们之间是相互等价的。

面心立方 $[\bar{1}12]$ 晶带衍射花样



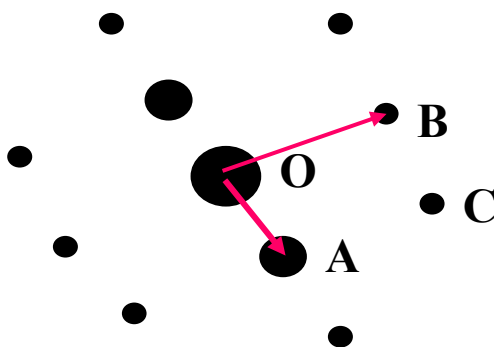
## §3.4 电子衍射及结构分析

### 三、单晶电子衍射谱的标定

#### (三)、标准花样对照法

举例：如图为有色金属铝的单晶电子衍射花样(fcc  $a = 0.4 \text{ nm}$ )，试标定此花样；计算相应的晶面间距, 晶面指数和晶带轴指数。已知： $R_A = 6.5\text{mm}$ ,  $R_B = 16.4\text{mm}$ ,  $R_C = 16.8\text{mm}$ ,  $\varphi_{AB} = 82^\circ$ ,  $L\lambda = 1.50 \text{ mm}\cdot\text{nm}$ 。

$$\cos \varphi_{AB} = 0.1392$$





## §3.4 电子衍射及结构分析

### 三、单晶电子衍射谱的标定

#### (三)、标准花样对照法

举例：如图为有色金属铝的单晶电子衍射花样(fcc  $a = 0.4 \text{ nm}$ )，试标定此花样；计算相应的晶面间距和晶带轴指数。已知： $R_A = 6.5\text{mm}$ ， $R_B = 16.4\text{mm}$ ， $R_C = 16.8\text{mm}$ ， $\varphi_{AB} = 82^\circ$ ， $L\lambda = 1.50 \text{ mm} \cdot \text{nm}$ 。

解：电子衍射基本公式：
$$R = K \frac{1}{d_{HKL}} = L\lambda \frac{1}{d_{HKL}}$$

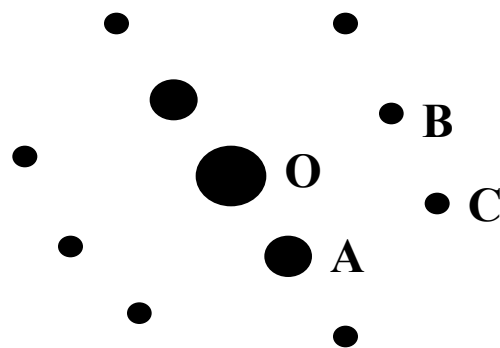
得：
$$R = \frac{1.50}{0.4} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} = 3.75 \sqrt{N^2}$$

$$N_A^2 = \left(\frac{6.5}{3.75}\right)^2 \approx 3; \quad N_B^2 = \left(\frac{16.4}{3.75}\right)^2 \approx 19; \quad N_C^2 = \left(\frac{16.8}{3.75}\right)^2 \approx 20$$

对应晶面指数分别为  $\{111\}$ ， $\{331\}$  和  $\{420\}$ 。

$$\cos \varphi_{AB} = \frac{H_A H_B + K_A K_B + L_A L_B}{\sqrt{H_A^2 + K_A^2 + L_A^2} \cdot \sqrt{H_B^2 + K_B^2 + L_B^2}} = \frac{H_A H_B + K_A K_B + L_A L_B}{\sqrt{3} \cdot \sqrt{19}} = 0.1392$$

$$H_A H_B + K_A K_B + L_A L_B = 1$$



## §3.4 电子衍射及结构分析

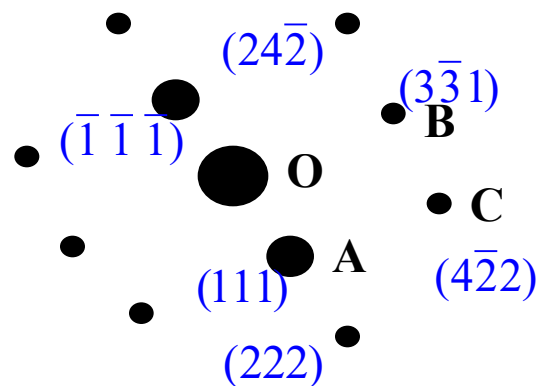
### 三、单晶电子衍射谱的标定

#### (三)、标准花样对照法

举例：如图为有色金属铝的单晶电子衍射花样(fcc  $a = 0.4 \text{ nm}$ )，试标定此花样；计算相应的晶面间距和晶带轴指数。已知： $R_A = 6.5 \text{ mm}$ ,  $R_B = 16.4 \text{ mm}$ ,  $R_C = 16.8 \text{ mm}$ ,  $\varphi_{AB} = 82^\circ$ ,  $L\lambda = 1.50 \text{ mm} \cdot \text{nm}$ 。

$$H_A H_B + K_A K_B + L_A L_B = 1$$

在A为  $\{111\}$ ，B为  $\{331\}$  中，可选A为(111), B为  $(3\bar{3}1)$   
由矢量运算可得衍射斑点面指数如图所示。晶带轴指数为：



$$[uvw] = \begin{bmatrix} K_A & L_A \\ K_B & L_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_A & H_A \\ L_B & H_B \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_A & K_A \\ H_B & K_B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 3 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 3 & 3 \end{bmatrix} = [\bar{4}26] = [\bar{2}13]$$