

电子衍射图谱解析



中国科学技术大学 张庶元

内容提要

- TEM成像原理
- 电子衍射谱的标定
- 未知结构的衍射分析
- 多次衍射效应
- 孪晶的电子衍射谱
 - 孪晶面与电子束平行
 - 任意取向的孪晶电子衍射
 - 孪晶的迹线
- 长周期结构（调制结构）电子衍射谱
 - 有序长周期结构
 - 密堆长周期结构
 - 缺陷引起的超结构
- 菊池衍射谱
- 织构衍射谱



1927年，戴维孙、革末和汤姆孙的电子衍射实验证明了电子的波动性，为电子显微镜的诞生创造了条件。



20世界30年代，德国E.Ruska教授与其导师研制出世界上第一台电子显微镜，为开展多种电子衍射实验提供了保证。



70余年来，依托TEM的电子衍射实验，为材料结构的研究发挥了难以估量的作用。电子衍射与电子显微图象，以及成分分析结合，对固体微观形貌、晶体结构以及化学组成进行的研究，极大地丰富了固体物理、物体化学、材料科学、地质矿物等学科的相关知识，有力地促进了这些学科深入发展。

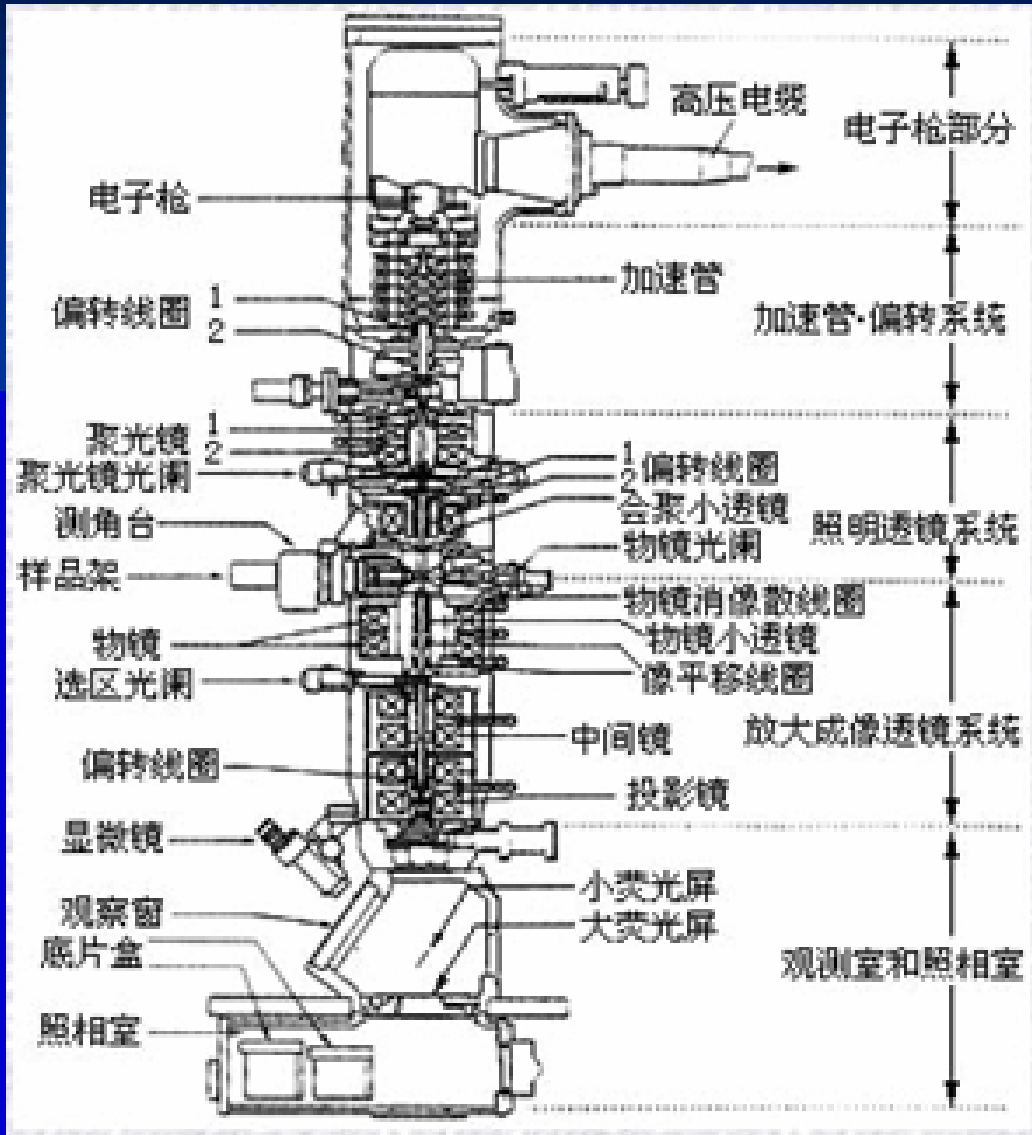
TEM电子衍射的特点：

- 电子能量高，波长短，衍射角小，因而单晶的电子衍射斑点坐落在一个二维网格的格点上，相当于一个二维倒易点阵平面的投影，非常直观地显示出晶体的几何特征，使晶体几何关系的研究变得简单方便。

- 原子对电子散射能力强（比X射线散射强度高 10^4 倍）。
一方面，高的散射强度可以实现微小区域（几个纳米）的衍射花样的观测，适合于微晶、表面和薄膜的晶体结构研究；

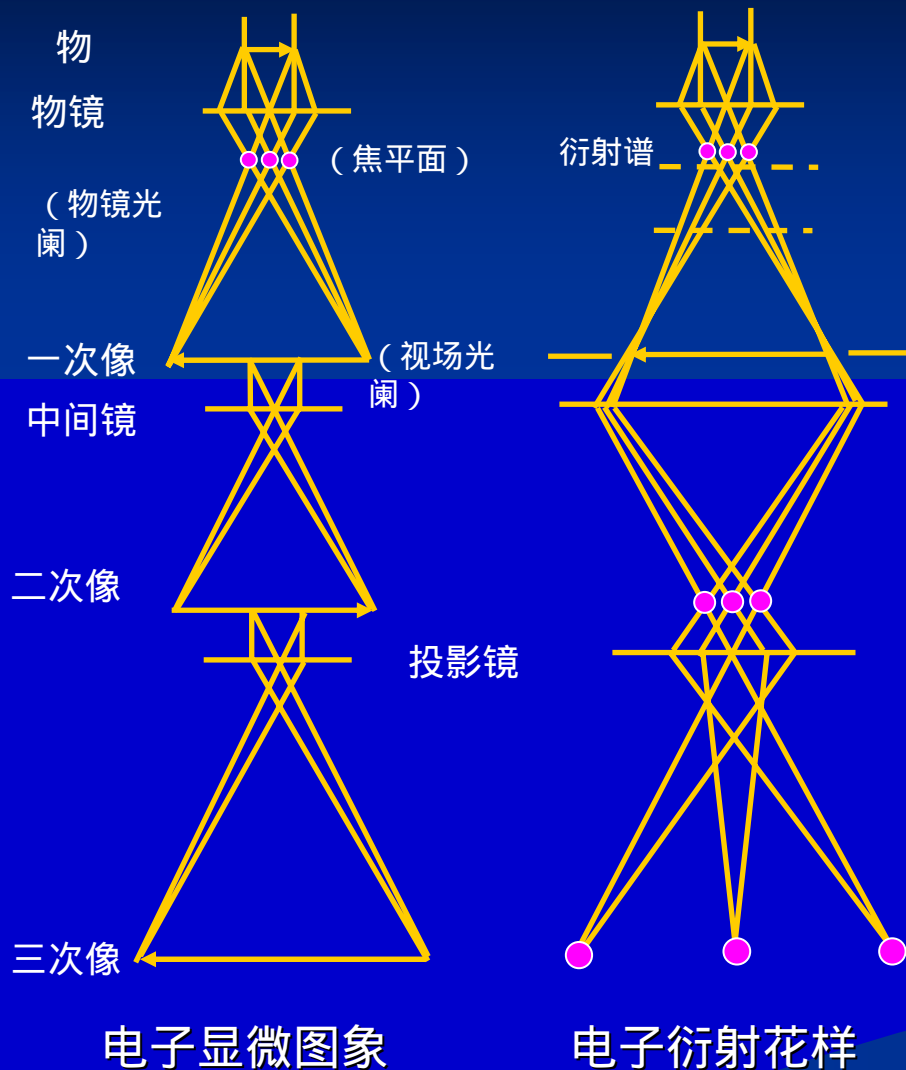
另一方面，强衍射束在晶体内部易产生二次衍射，甚至多次衍射，导致衍射强度分析困难。在电子衍射图谱的分析中也往往要考虑二次衍射效应。

新型TEM主体结构



为了获得更高的性能，目前生产的新型TEM的结构更加复杂，如透镜有：聚光镜两个、汇聚小透镜、物镜、物镜小透镜、三个中间镜、投影镜等。这样的结构可以在很大范围内改变像的放大倍数，并被用来实现扫描透射成像（需要利用偏转线圈）、微衍射和微分析（加上X射线能谱仪）

TEM成像原理和电子衍射的获得

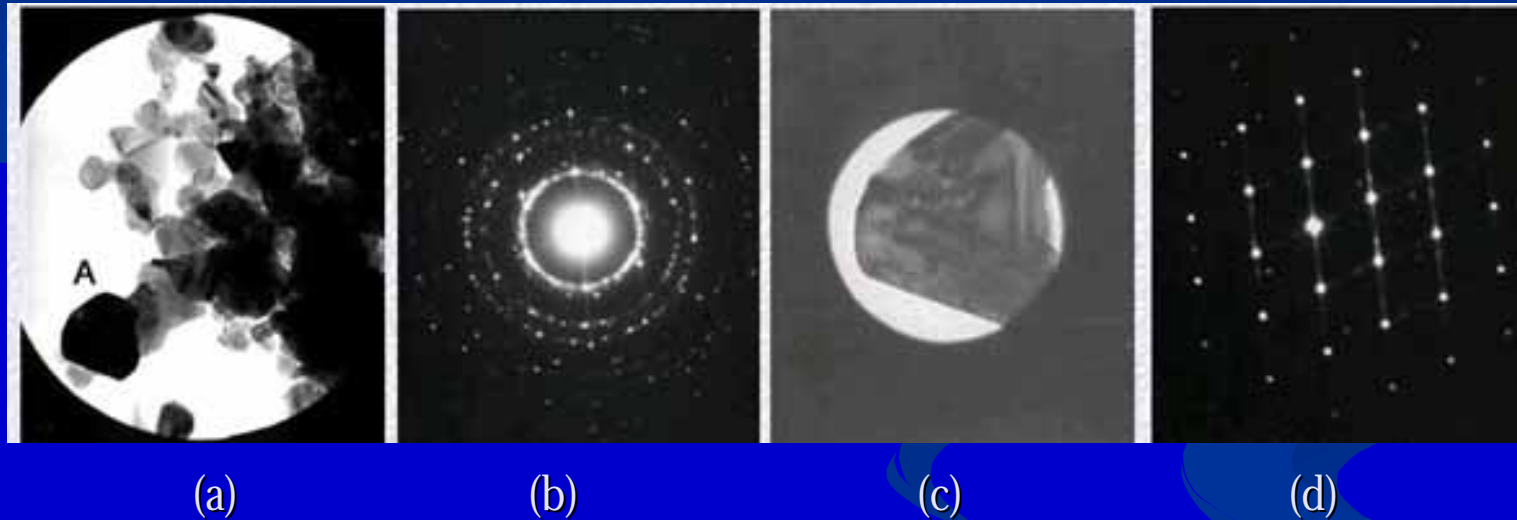


TEM成像过程符合Abbe成像原理

- 平行电子束入射到周期结构物样时，便产生衍射现象。
- 经物镜聚焦，其后焦面上形成衍射极大。
- 每个衍射极大值发出的次级波在像平面上相干成像。
- 像平面上的像经过中间镜组，投影镜组再作二次放大投射到荧光屏上，称为物的三级放大。
- 改变中间镜电流，即改变中间镜焦距，使中间镜物平面移到物镜后焦面，便可在荧光屏上看到像变换成衍射谱的过程。

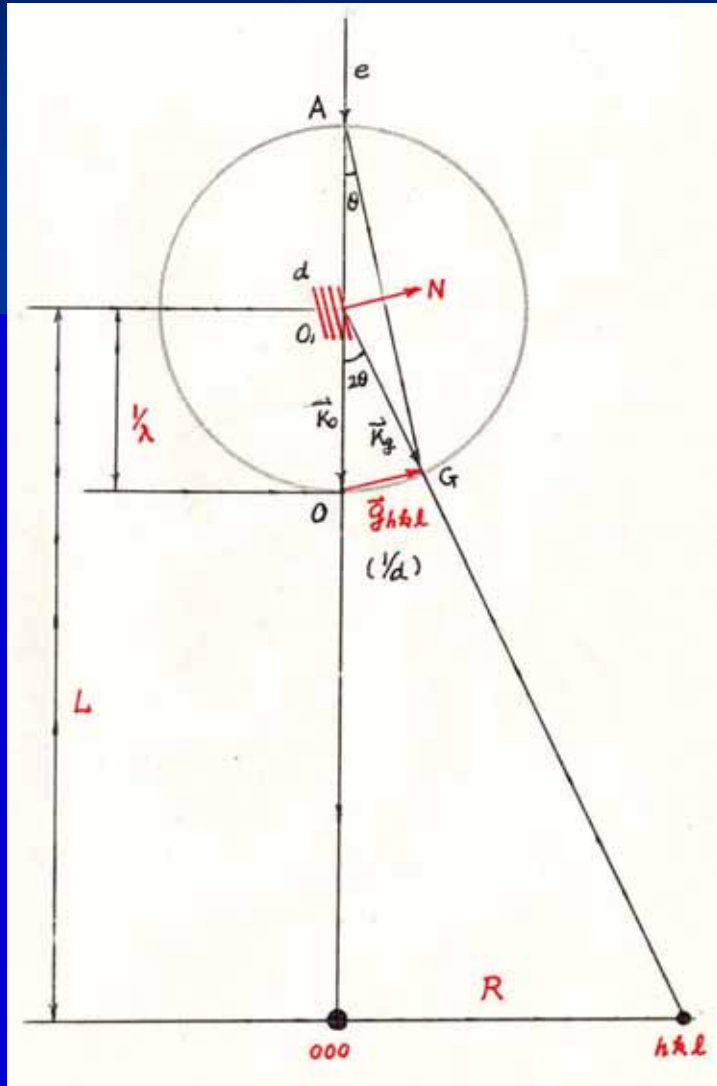
显微像和选区电子衍射花样

TEM一大优点是可以获得对应的显微图象和选区电子衍射(SAED)图样。在200kv的加速电压下，改变选区光阑的直径，可以得到尺寸小到0.1微米样品的TEM像和SAED图样。



(a)、(b)是选区光阑直径为1.0微米时得到的碳化硅多晶样品的TEM像和同心圆环组成的选区电子衍射(SAED)图样。(c)、(d)是选区光阑直径为0.1微米时碳化硅单晶颗粒(即(a)中用A标记的颗粒)样品的TEM像和二维点阵组成的选区电子衍射图样，图样中的平行细条纹来自薄片状孪晶。仔细观察可见，(b)中电子衍射图样包含(d)中的单晶电子衍射图样。

电子衍射几何的基本公式



晶体对电子衍射的布拉格(Bragg)定律

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

或
$$\sin \theta = \frac{1/d}{2/\lambda}$$

$$R = L \tan 2\theta \approx 2L \sin \theta = L\lambda/d$$

即
$$Rd = L\lambda$$

- L : 相机长度
- λ : 电子波长 (L : 相机常数)
- R : 衍射斑距透射斑长度
- d: 衍射斑对应的晶面间距

电子衍射谱的标定

电子衍射谱的标定是确定材料显微结构的重要步骤。一般地，这一过程应遵循如下原则：

- 二维倒易平面中的任意倒易矢量 \vec{g} 均垂直于晶带轴 $[uvw]$ 方向（电子束反方向）

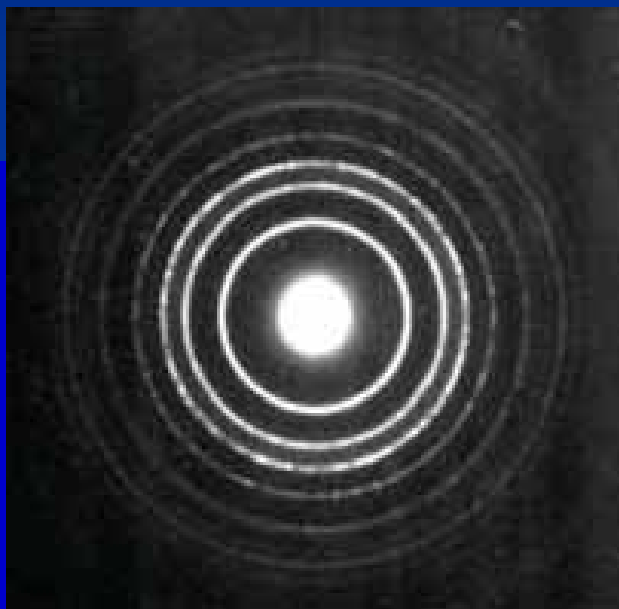
$$[uvw] \cdot \vec{g}_{hkl} = uh + vk + wl = 0$$

- 若已知两倒易矢量 \vec{g}_1, \vec{g}_2 ，则晶带轴方向为

$$[uvw] = \vec{g}_1 \times \vec{g}_2 = [k_1 h_2 - h_1 k_2, h_1 l_2 - l_1 k_2, l_1 k_2 - k_1 l_2]$$

- Miller指数的符号应满足右手螺旋法则，该法则决定了两基本矢量与晶带轴之间的关系。
- 两个基本矢量的线性组合，一定能标出属于相同Laue区的所有衍射斑点的指数。

多晶电子衍射谱标定

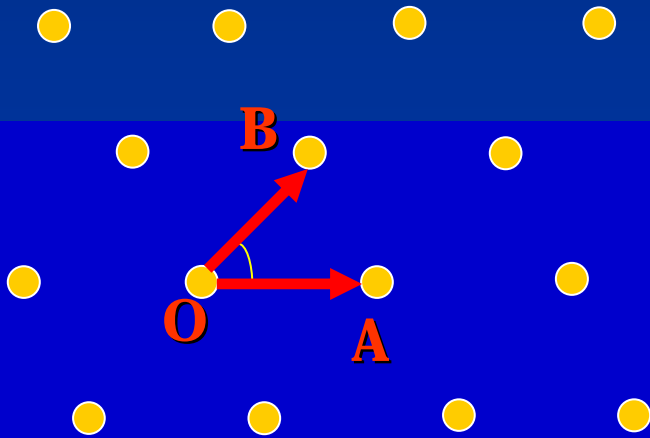


多晶电子衍射谱由一系列同心圆环组成，每个环对应一组晶面。

根据 $d = L\lambda/R$ ，可求得各衍射环对应的晶面间距 d 。

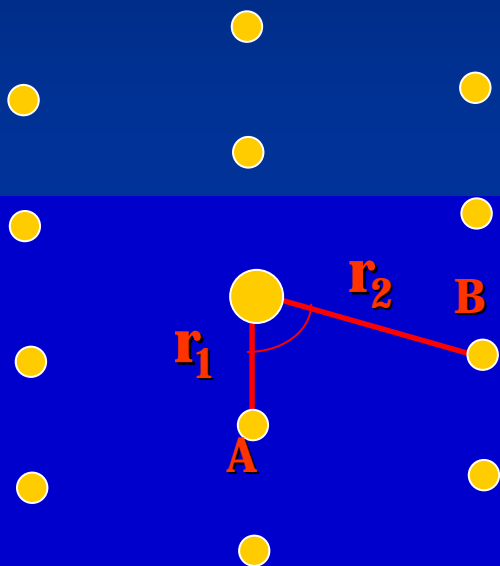
与JCPDF卡（多晶粉末衍射卡）中的 d 值对照比较便可标定每个衍射环的指数（ hkl ）。

单晶电子衍射谱标定的d值比较法



- 1 选择衍射斑A、B，使 r_1 和 r_2 为最短和次短长度，测量 r_1 、 r_2 和夹角值
- 2 根据 $rd = L\lambda$ ，求A、B衍射斑对应的面间距 d_1 和 d_2 ，与物样JCPDF数据比较，找出与 d_1 、 d_2 相吻合的面指数 $\{hkl\}_1$ 和 $\{hkl\}_2$
- 3 在 $\{hkl\}_1$ 中，任选 $(h_1k_1l_1)$ 为A点指数，从 $\{hkl\}_2$ 中，试探计算确定B点指数 $(h_2k_2l_2)$ ，使 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角计算值与实测值相符
- 4 按矢量叠加原理，标定其它衍射斑指数，并求出晶带轴指数 $[u\ v\ w]$

d值比较法运用实例： α -Fe电子衍射谱标定



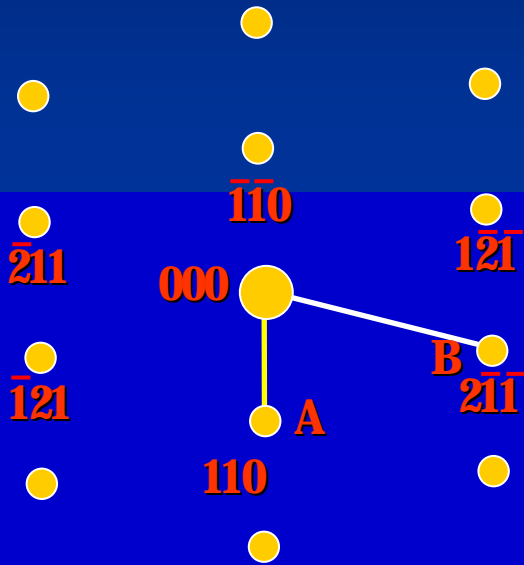
1 选择 A 和 B , 测量 r_1 9.9mm ,
 r_2 17.2mm , 74°

2 计算 d 值 , $L\lambda = 20.08\text{nmA}$, 与 α -Fe
JCPDF卡数据比较 , 找出 $\{hkl\}_1$ 和
 $\{hkl\}_2$

	r_1	r_2
d计	2.028A	1.167A
d卡	2.027A	1.170A
$\{hkl\}$	$\{110\}_1$	$\{112\}_2$

3 标定一套指数 取(110)为A点指数，根据立方晶系晶面夹角公式

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



计算{112}中所有指数与(110)的夹角，
结果

$$(\bar{1}\bar{2}\bar{1}), (2\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}\bar{2}1), (21\bar{1})$$

四个等价指数与(110)成 73.23° ，与实测角 74° 基本相符。取(211)为B点指数，按矢量叠加原理，标定如图。

4 晶带轴指数

$$[uvw] \rightarrow [110] \times [2\bar{1}\bar{1}] = [\bar{1}1\bar{3}]$$

等价晶面的指数变换

采用d值比较法标定电子衍射谱，要使用JCPDS或JCPDF数据，但对等价晶面只列出一个面指数，而如何确定其他等价晶面，标定电子衍射谱时尤显重要。

等价晶面指数变换的依据，即各晶系晶面间距公式。

a 立方

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

指数变换规则为：h、k、l的位置和符号可任意变化，共有**48种**变换可能。

b 四方

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

式中，h、k、l均为平方项，故三指数符号可任意变化；h、k相关项具有相同系数，故h、k位置可互换。共有**16种**变换可能。

c 正交

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

式中，h、k、l均为平方项，故三指数符号可任意变化。三指数相关系数不同，指数顺序和位置必须固定，共**8种**变换可能。

d 单斜

$$d = a / \sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}$$

变换规则：指数位置不能改变，三指数符号可一起变；k的符号可单独变，共**4种**变换可能。

e 三斜

d公式复杂，略。

变换规则：h、k、l只能一起改变符号，**2种**变换可能。

f 六方

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

由公式可见，h、k的次序可变，h、k的符号需同时改变；l的符号可随意改变。

另外，四指数h、k、i中可任选两个作为三指数的h、k，于是变化规则可归纳为如下两点：




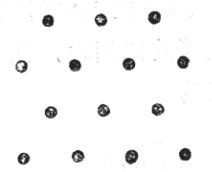



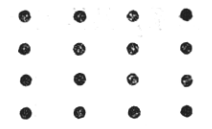

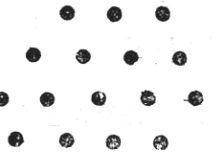
- 从四指数中的h、k、i中可任选两个作为三指数的h、k。
- 三指数中的h、k位置顺序可变动，符号可一起改变；l可任意改变符号，共有24种变换可能。

如(123)晶面的等价晶面共有24个，

$$i = -(1+2) = \bar{3}$$

123	12 $\bar{3}$	$\bar{1}2\bar{3}$	$\bar{1}2\bar{3}$	213	21 $\bar{3}$	$\bar{2}1\bar{3}$	$\bar{2}1\bar{3}$
1 $\bar{3}$ 3	1 $\bar{3}$ $\bar{3}$	$\bar{1}3\bar{3}$	$\bar{1}3\bar{3}$	3 $\bar{1}$ 3	3 $\bar{1}$ $\bar{3}$	$\bar{3}1\bar{3}$	$\bar{3}1\bar{3}$
2 $\bar{3}$ 3	2 $\bar{3}$ $\bar{3}$	$\bar{2}3\bar{3}$	$\bar{2}3\bar{3}$	3 $\bar{2}$ 3	3 $\bar{2}$ $\bar{3}$	$\bar{3}2\bar{3}$	$\bar{3}2\bar{3}$

未知结构的衍射分析

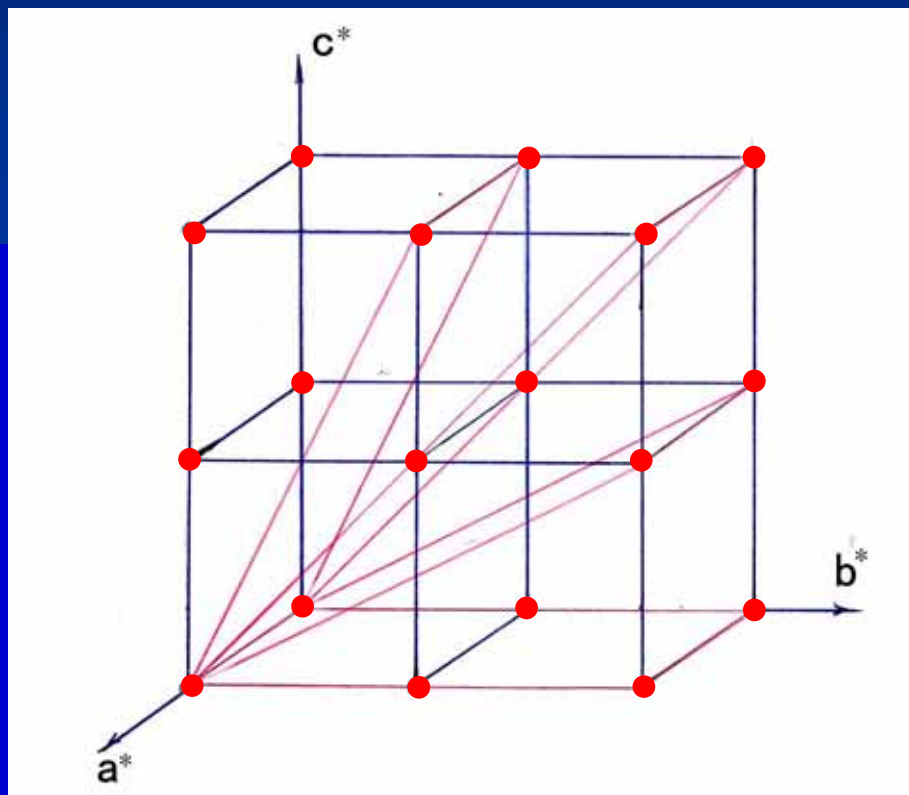
电子衍射谱的对称特征		
二维点阵布拉维胞	电子衍射谱的特征	可能归属的晶系
1  正方		立方、四方
2  六角		六角、三角、立方
3  菱形 (有心矩形)		单斜、正交、四方 六角、菱形、立方
4  矩形		同上
5  平行四边形		所有晶系

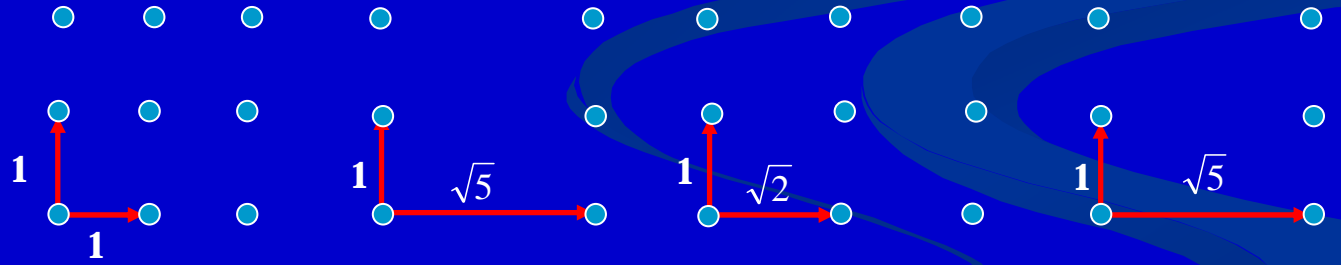
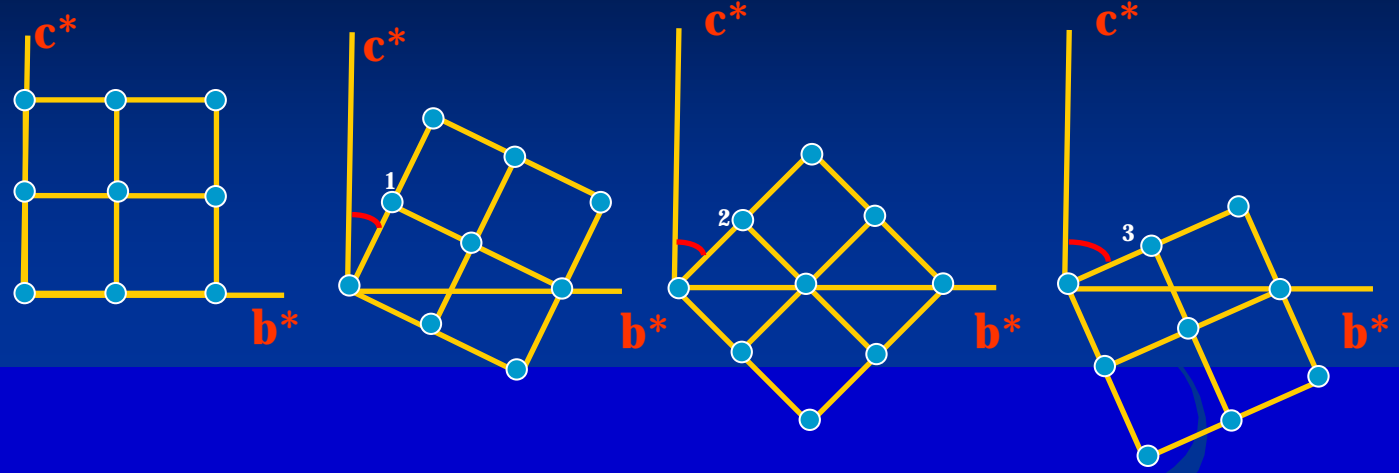
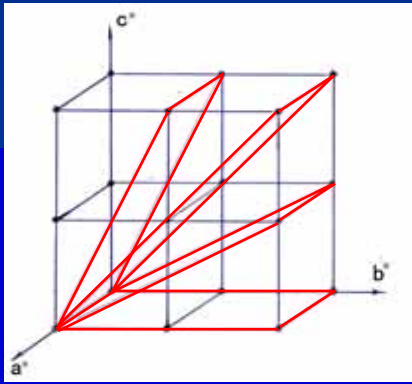
不同结构晶体的电子衍射谱具有不同的对称特征。利用电子衍射谱的对称性，往往可迅速判断其所属的晶系。

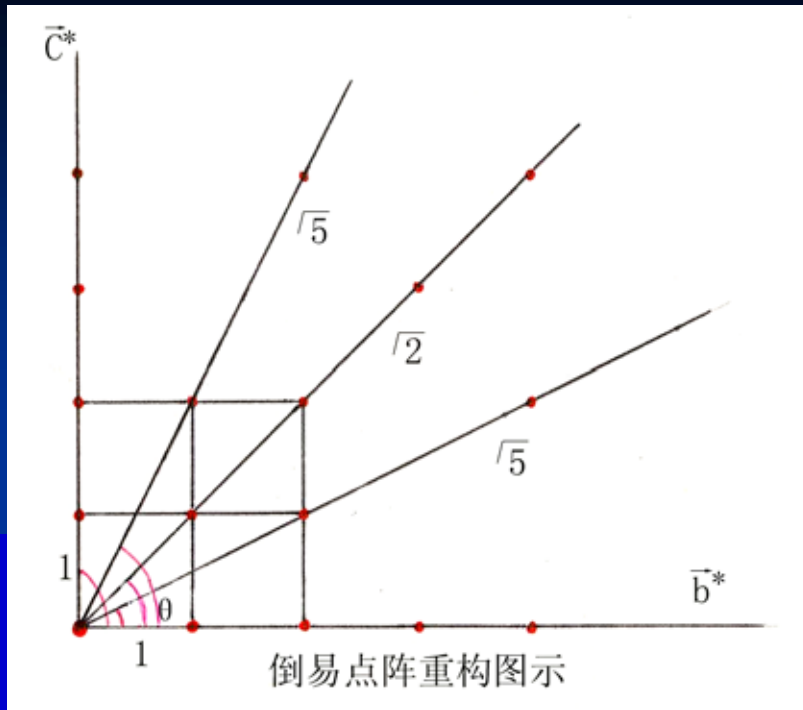
旋转晶体重构三维倒易点阵法

通过绕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，可确定未知结构所属晶系及点阵参数。

试用简单立方晶体予以说明。







两个需要说明的问题

- * 特定晶轴的选择 应选择最密排的电子衍射，有可能对应晶体的单胞参数
- * 旋转角的确定 在电镜中使用双倾台，旋转角由两个方向倾转角合成得到

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

其中

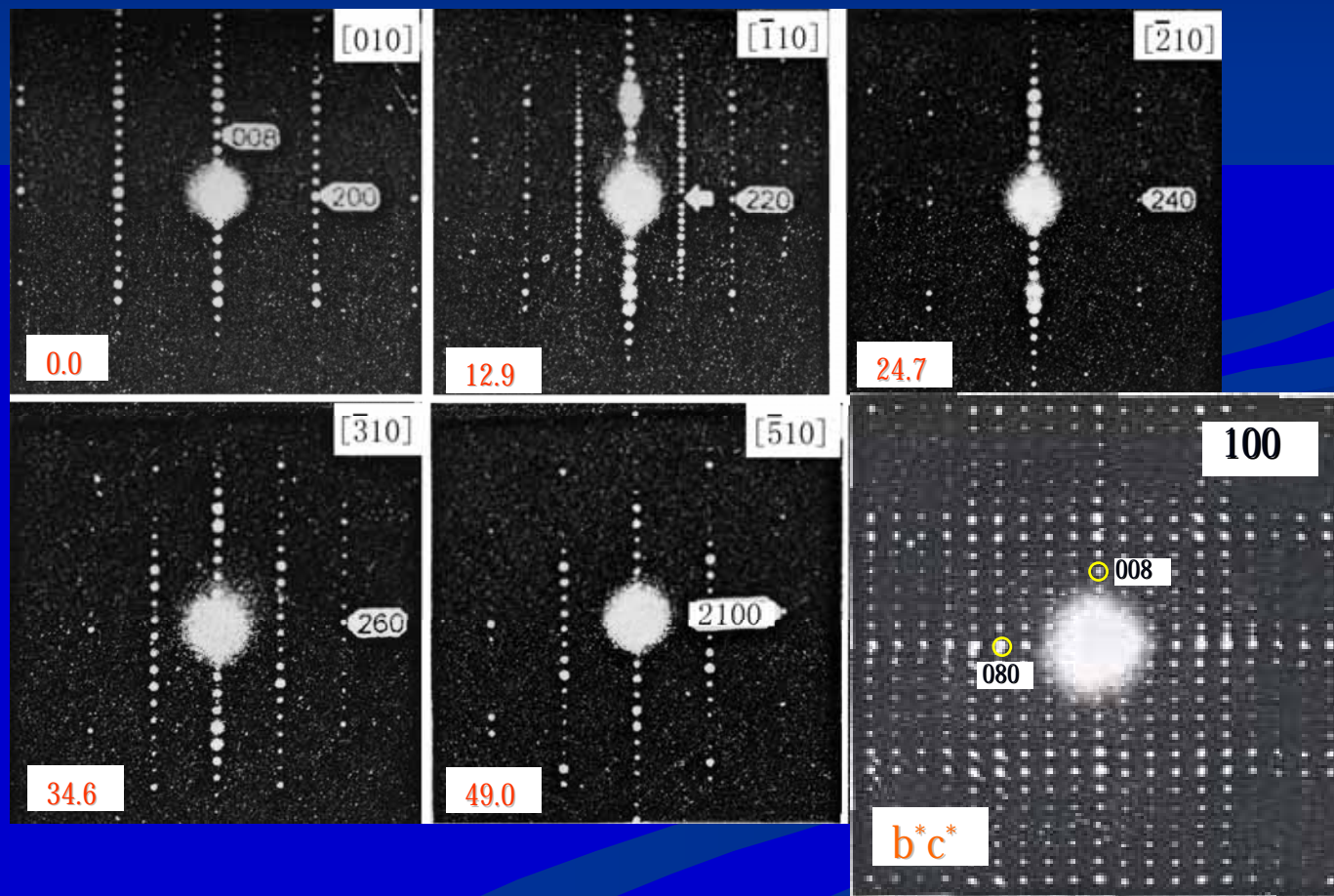
$$\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1 \quad \Delta \beta = \beta_2 - \beta_1$$

近似处理为： $\cos \theta \approx \cos \Delta \alpha \cos \Delta \beta$

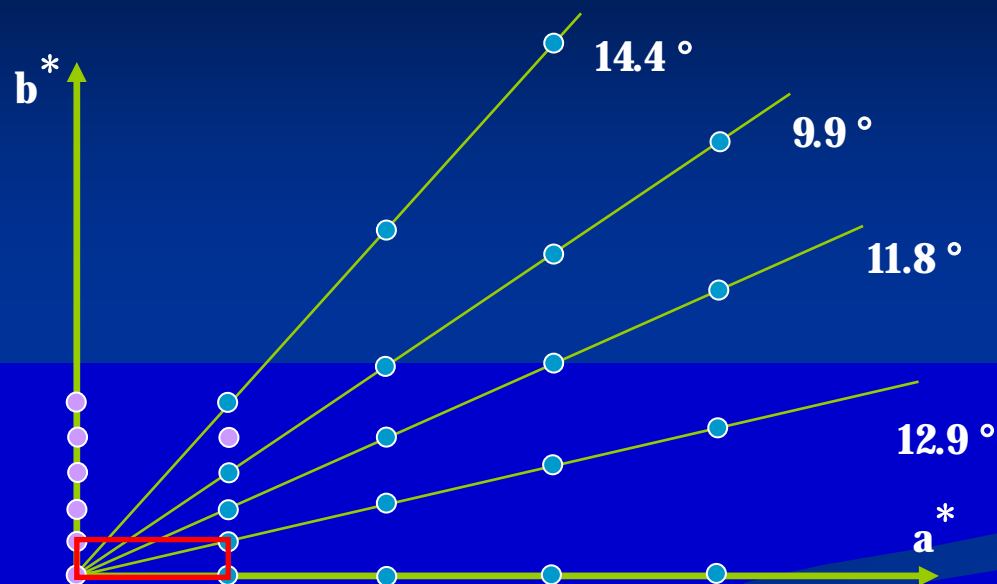
α 、 β 分别为双倾台记录的试样倾转角

一个新的Bi基超导相的结构确定

在Bi系氧化物超导体的研究中，发现一个新的物相。经EDS成分分析，该物相为 $\text{Bi}_4(\text{SrLa})_8\text{Cu}_5\text{O}_7$ 。下面是在电镜中绕 C^* 轴倾转晶体获得的一套电子衍射图谱，其倾转角分别标在每张衍射谱左下端。



按照前述方法构造 a^*b^* 倒易平面如下图所示



所有衍射谱都构成正交网格，且无四方点阵，故此晶体的最高对称性只能是正交晶系。

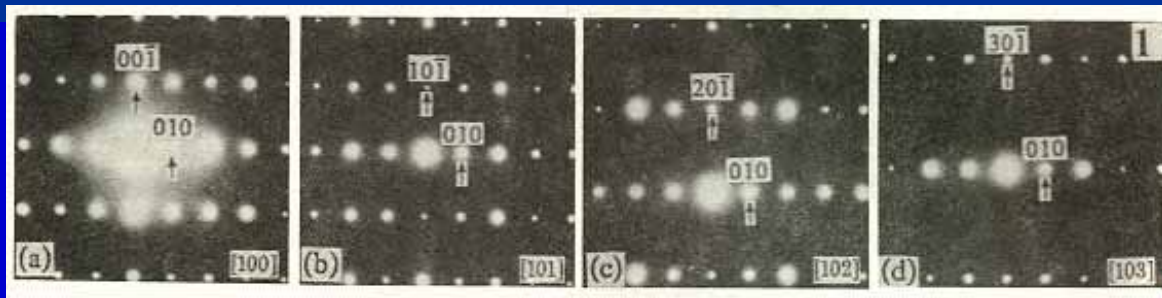
经测量计算，其晶胞参数为

a 5.39 Å
 b 23.5 Å
 c 34.0 Å

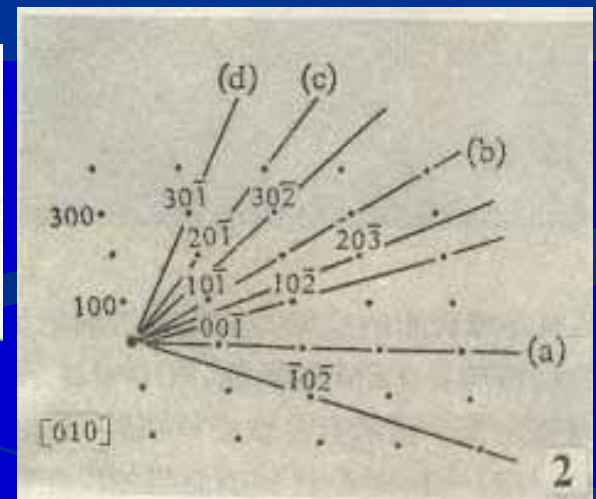
超高压榴辉岩中绿辉石的电子衍射分析

为了确定安徽碧溪岭和石马地区绿辉石有序结构究竟是P2还是P2/n，在电镜下对绿辉石晶体试样进行了电子衍射分析。

绕b*轴倾转晶体获得了8张电子衍射花样，如下是其中的4张。根据8张电子衍射图的实际倾转角，构造了(010)*倒易面上的取向分布。



绕 0k0 点列旋转得到的4张不同晶带的电子衍射图



由8张电子衍射图构造的(010)*倒易面上的取向分布

根据(010)*面上的 $h0l$ ($h+l=2n+1$)斑点的分布特征， $00\bar{1}$ ， $102\bar{}$ ， 201 等斑点未有消光，表明晶体不存在n滑移面，可确定此绿辉石晶体为有序结构P2。

多次电子衍射谱

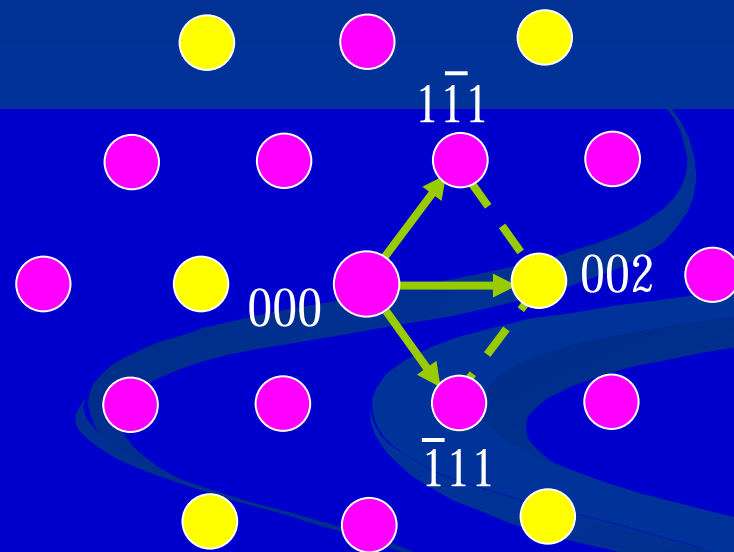
晶体对电子的散射能力强，衍射束往往可视为晶体内新的入射束而产生二次或多次Bragg反射。这种现象称为二次衍射或多次衍射效应。

二次衍射的基本条件是：

$$\vec{g}_1 + \vec{g}_2 = \vec{g}_3$$

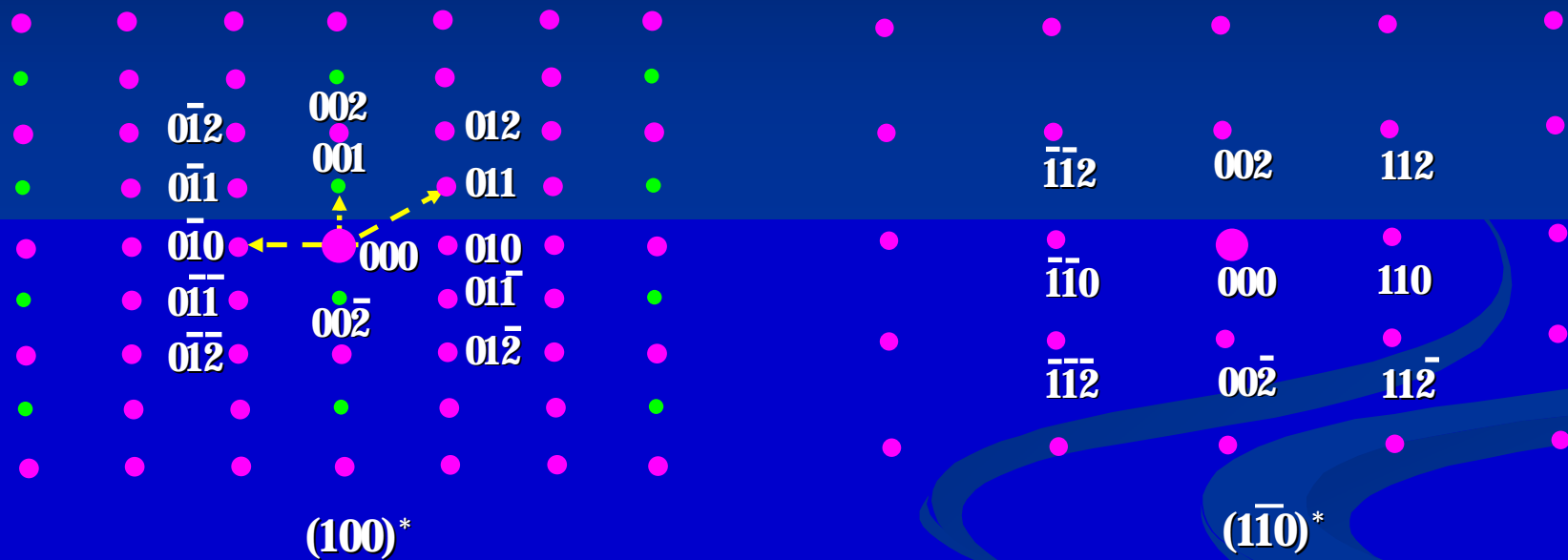
即：

$$h_1k_1l_1 + h_2k_2l_2 = h_3k_3l_3$$



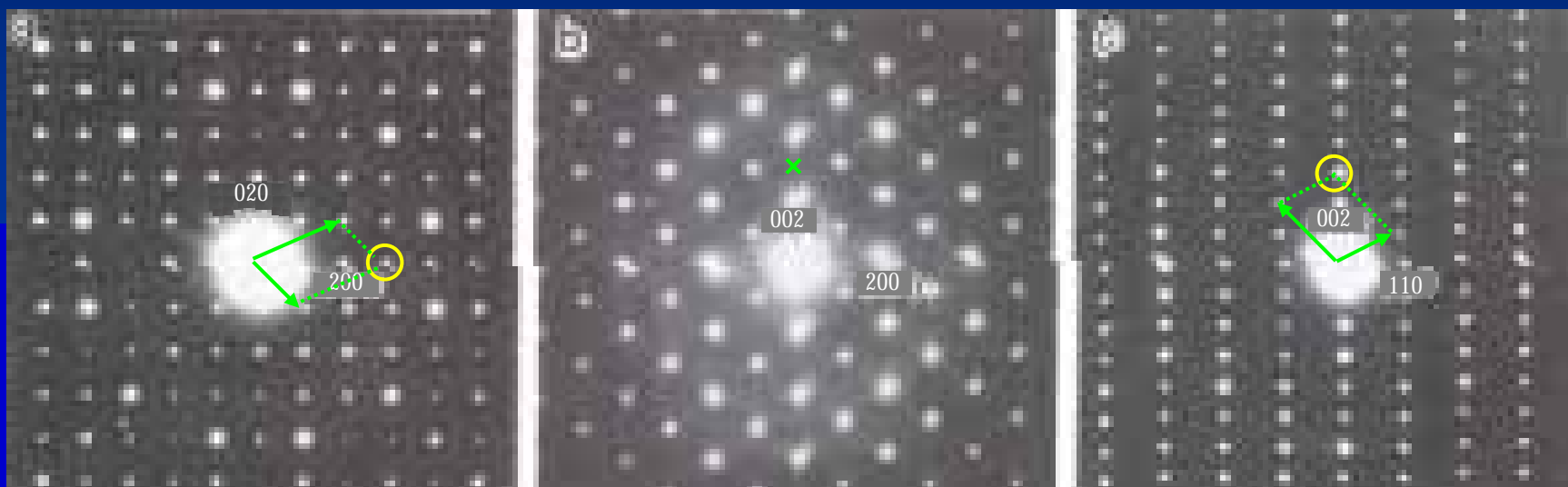
金刚石结构中，002 是禁止衍射，因二次衍射使 002 衍射斑点通常出现。

六角密堆晶系中由二次衍射产生的附加斑点



Nd₂Fe₁₄B晶体的二次衍射

下图是Nd₂Fe₁₄B晶体的三个晶带轴的电子衍射谱。

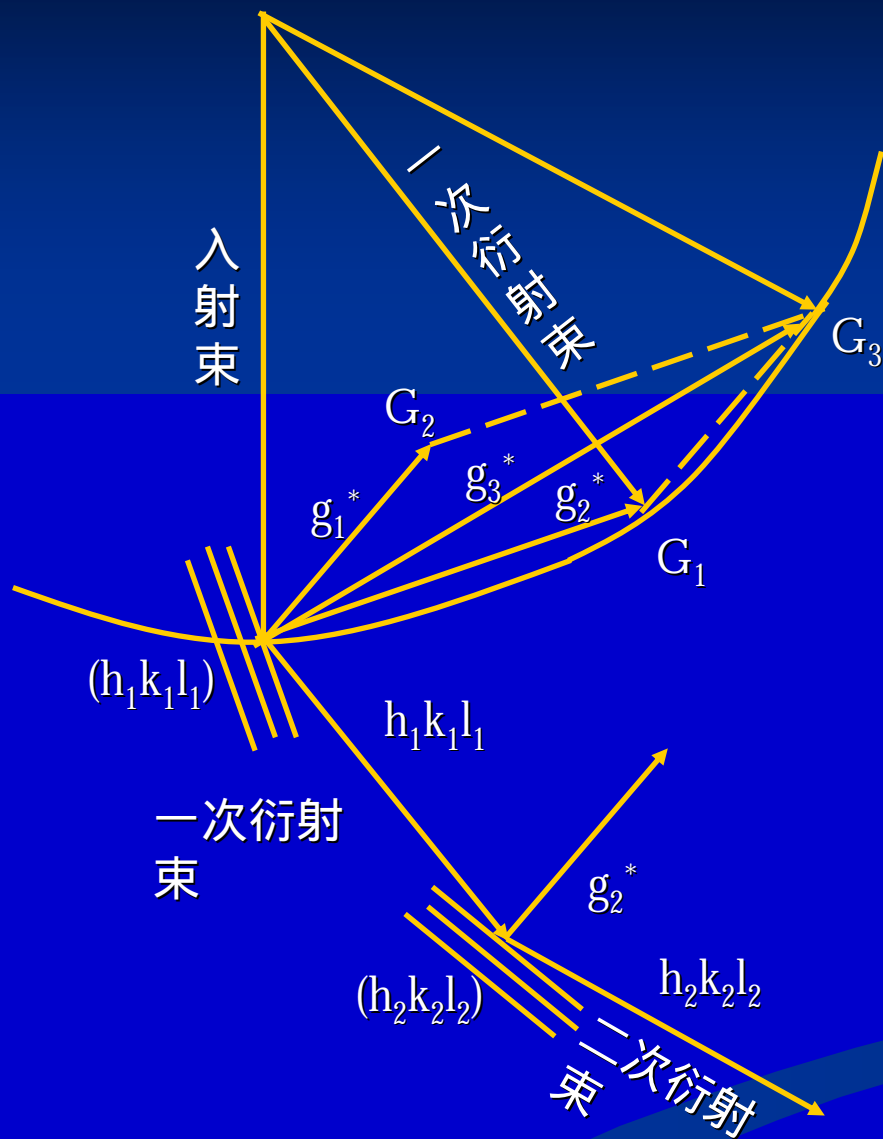


按系统消光规律，该晶体的 $h0l$ 衍射的消光条件是： $h+l=2n+1$

图 a 和 c 中，因为存在 $\vec{g}_1 + \vec{g}_2 = \vec{g}_3$ 的条件，300、003 等禁止衍射都出现了。

图 b 中，没有出现禁止衍射斑，原因是不能由两个倒易矢量之和获得 $h+l=2n+1$ 的反射。

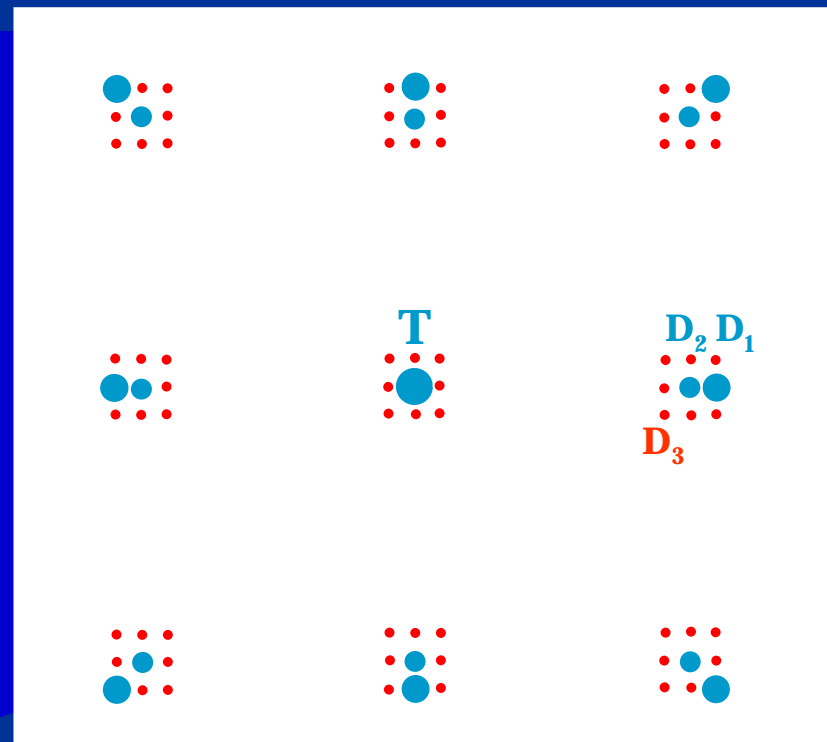
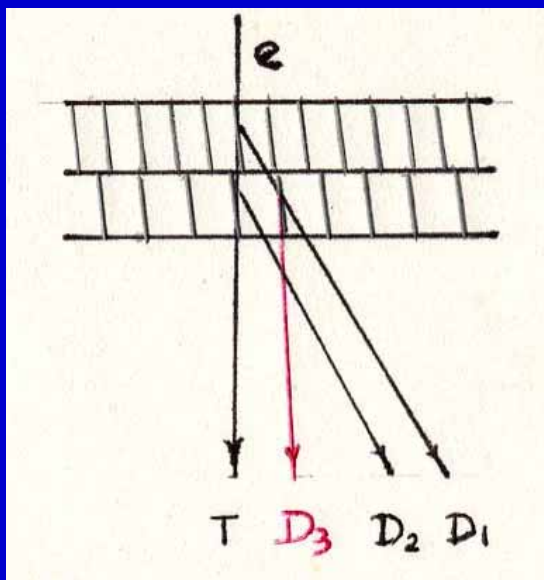
二次衍射的反射球构图



二次衍射束 $h_2k_2l_2$ 相对应的倒易阵点 G_2 并不一定要与反射球相截，产生 $h_3k_3l_3$ 衍射的充要条件是 G_1 及 G_3 两个倒易阵点必须落在反射球面上。

NiTiC合金材料中的二次电子衍射谱

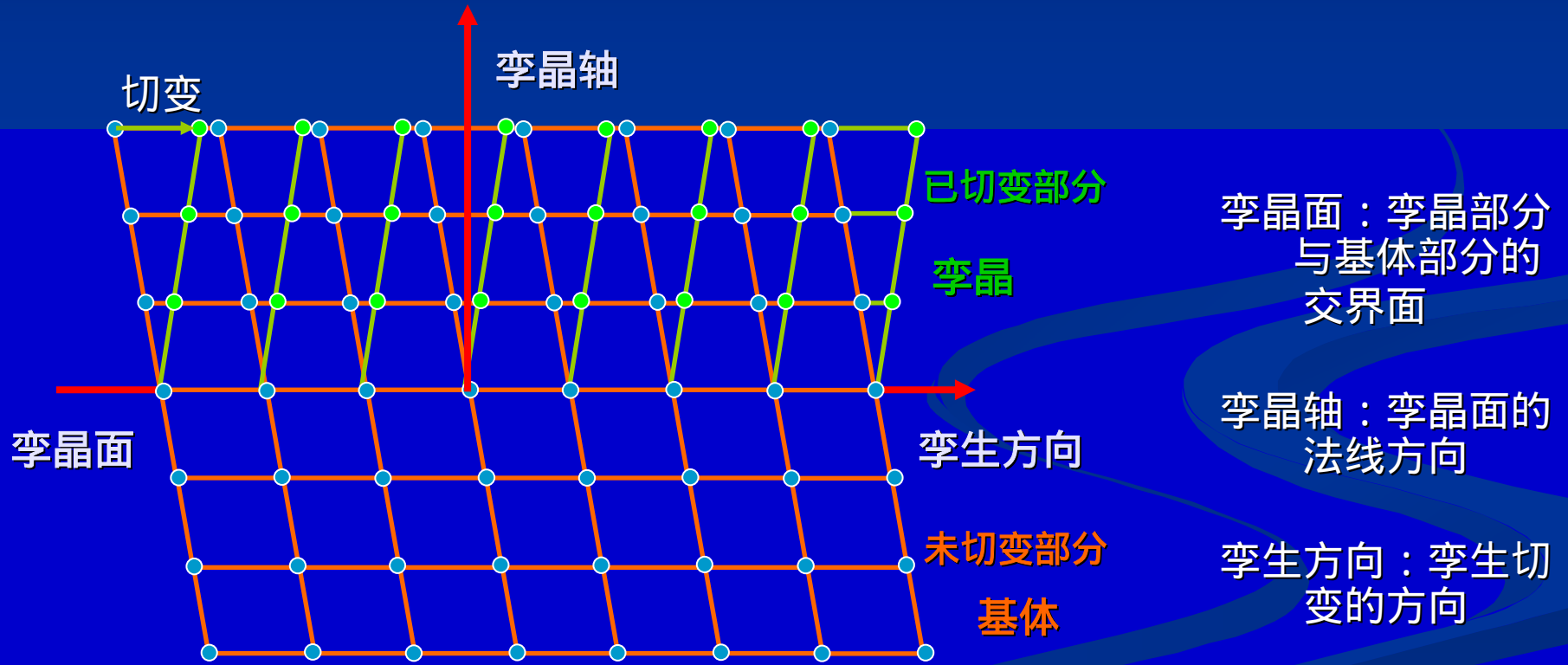
NiTiC合金中常有TiC相时效析出，其电子衍射图中有两套主要格子，同时有许多弱衍射斑出现在主衍射斑周围，这些弱衍射斑就是二次衍射。



孪晶电子衍射谱分析

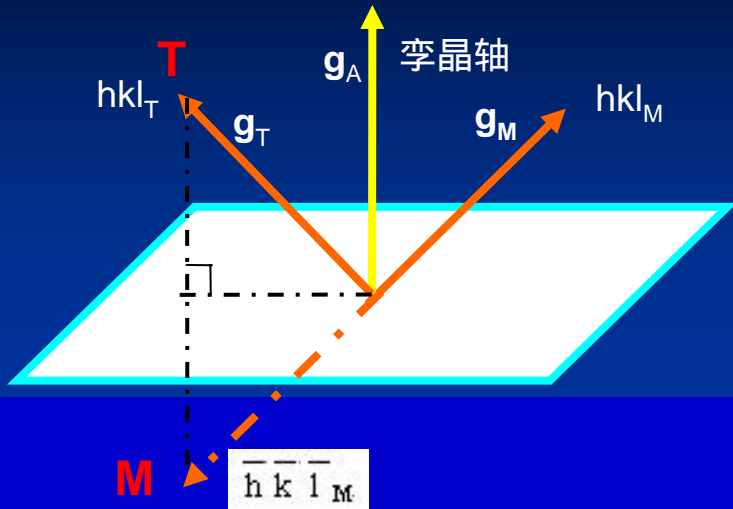
孪晶的晶体几何学

孪晶是由两个或者多个同一物质单晶按一定取向关系并排排列的双晶或多晶体，孪晶有生成孪晶和形变孪晶。

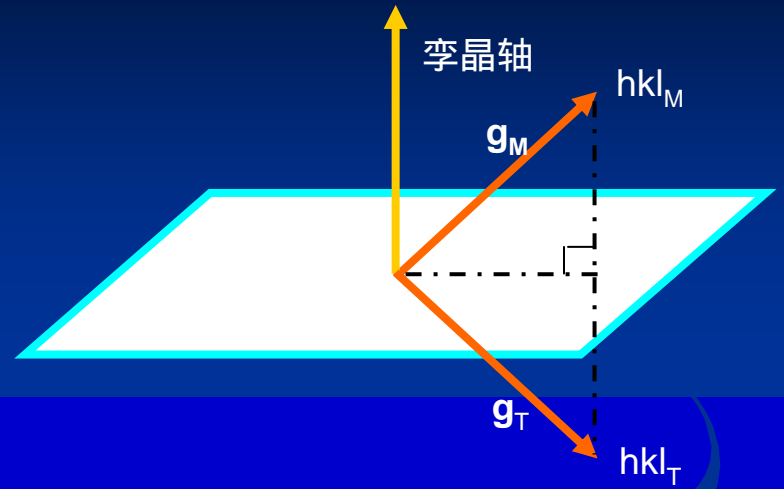


晶体因滑移切变形成的孪晶示意图

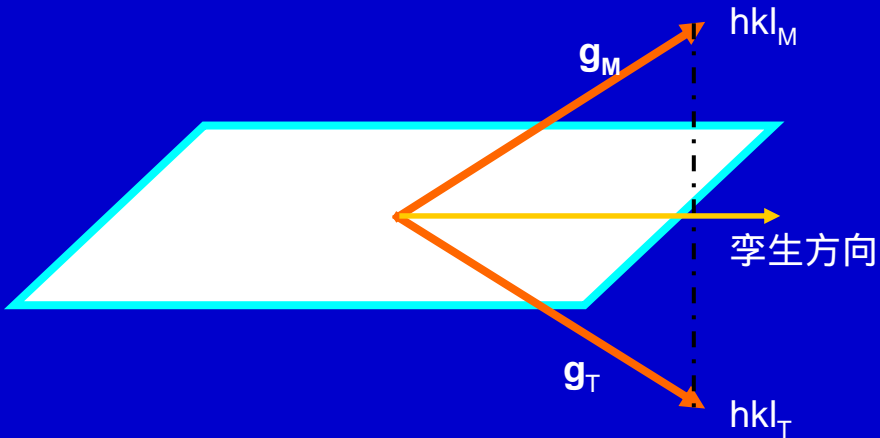
孪晶存在四种晶体学关系



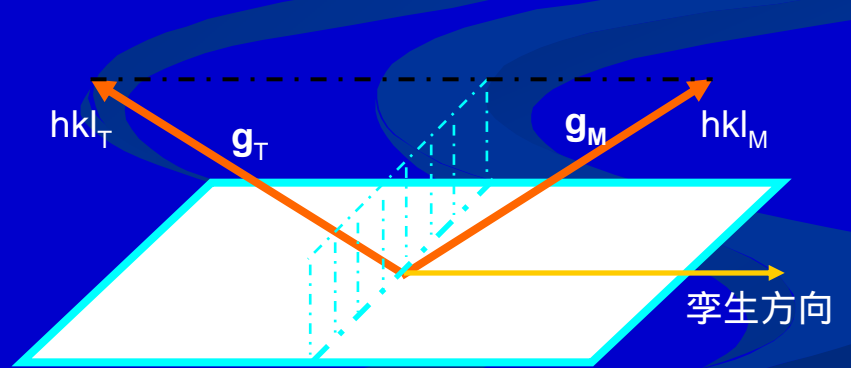
基体阵点绕孪晶面的法线（孪晶轴）旋转 180°



基体阵点以孪晶面为镜面的反映

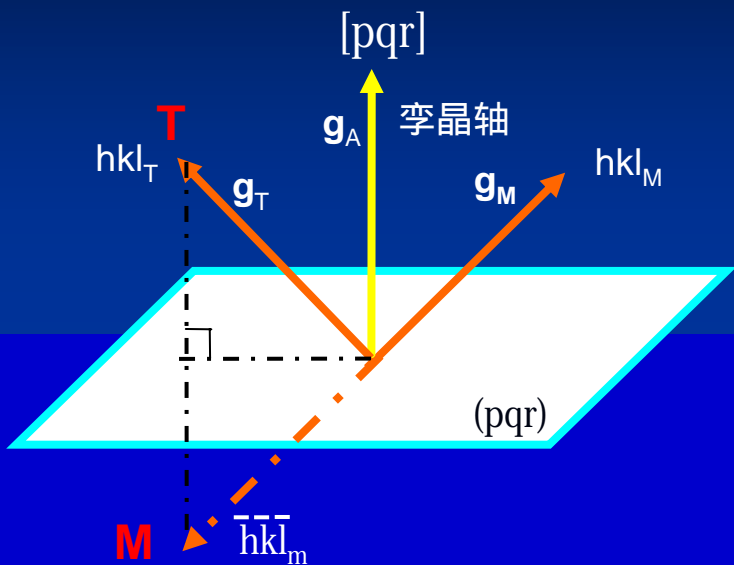


基体阵点以孪生方向为轴旋转 180°



基体阵点以孪生方向的正交平面为镜面的反映

立方晶系孪晶衍射谱分析



定义下述符号，以建立孪晶衍射指数变换公式

\mathbf{g}_M : $(hkl)_M$, 基体某衍射斑点指数

\mathbf{g}_T : $(hkl)_T$, 与基体某衍射斑点指数同名的孪晶衍射斑点指数

\mathbf{g}_A : (pqr) , 孪晶面指数 (立方晶系中孪晶轴指数与其相同)

$h^t k^t l^t$, 孪晶斑点 $(hkl)_T$ 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

由图 $\mathbf{g}_M \cdot \mathbf{g}_A = \mathbf{g}_T \cdot \mathbf{g}_A$

$$ph + qk + rl = ph^t + q^k t + rl^t \quad (1)$$

从 $TM // \mathbf{g}_A$ 得:

$$\frac{h^t - \bar{h}}{p} = \frac{k^t - \bar{k}}{q} = \frac{l^t - \bar{l}}{r} \quad (2)$$

联立(1)(2)式可求解得

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

该式表明：可求解孪晶斑点 $(hkl)_T$ 在基体倒易点阵中的位置坐标，相当于斑点指数从孪晶坐标到基体坐标的变换。

反之，若孪晶斑点 $(h^t k^t l^t)$ 在基体中的位置已知，也可用公式3求出其孪晶斑点指数 $(hkl)_T$

f.c.c晶体 孪晶面{pqr}={111}

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

b.c.c晶体 孪晶面{pqr}={112}

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

孪晶电子衍射谱的标定

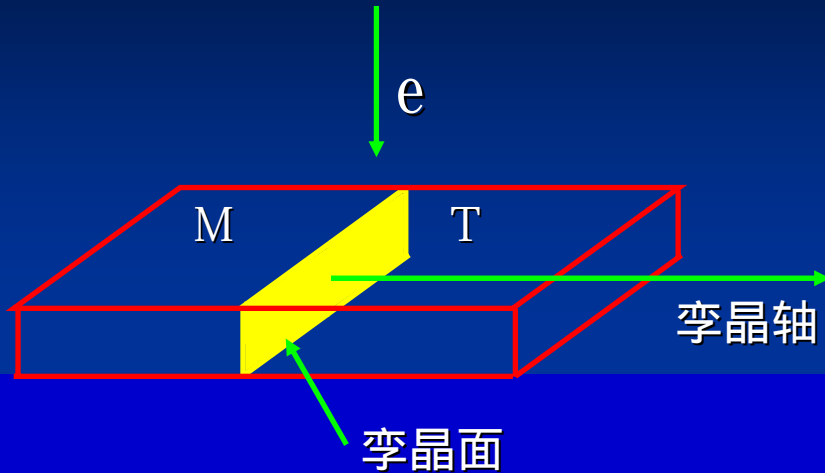
一般按下述步骤进行

- 区分基体与孪晶斑点，形成二套衍射花样
- 确定基体晶带轴 $[uvw]$ ，对基体斑点进行标定
- 根据下式标出与 $[uvw]$ 平行的孪晶之带轴 $[u^t v^t w^t]$

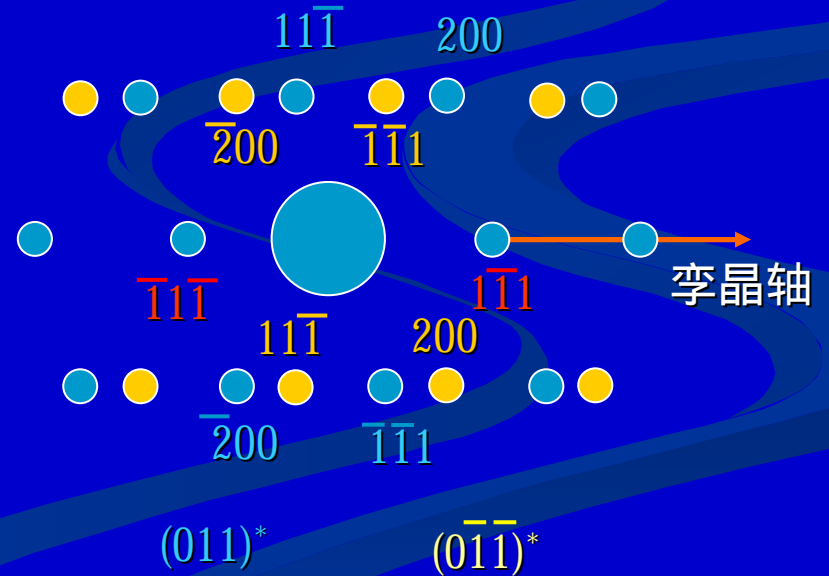
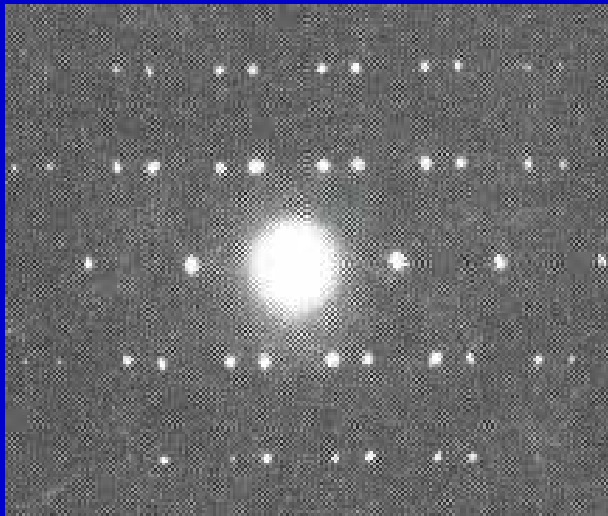
$$\begin{cases} u^t = -u + \frac{2p}{p^2 + q^2 + r^2} (pu + qv + rw) \\ v^t = -v + \frac{2q}{p^2 + q^2 + r^2} (pu + qv + rw) \\ w^t = -w + \frac{2r}{p^2 + q^2 + r^2} (pu + qv + rw) \end{cases}$$

- 此晶体可能有几种孪晶面（即 (pqr) 的可能值），也就有几种可能的 $[u^t v^t w^t]$
- 分别绘制孪晶所有可能的 $(u^t v^t w^t)^*$ 二维倒易平面，与孪晶的电子衍射谱比较，从中确定 $(u^t v^t w^t)^*$ 的解。
- 利用公式(3)进行验证。

孪晶面平行于电子束时衍射谱标定

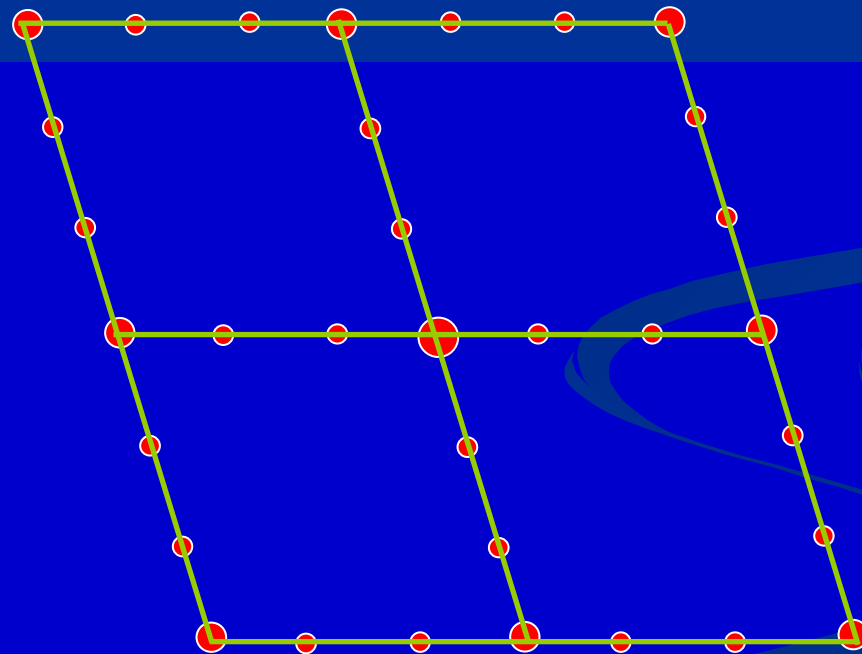


这是一种最简单的情况，此时与基体衍射斑同名的孪晶衍射斑。孪晶衍射斑可由基体绕孪晶轴旋转 180° 得到，试看下列：



任意取向的孪晶电子衍射谱标定

指标某fcc晶体的电子衍射谱

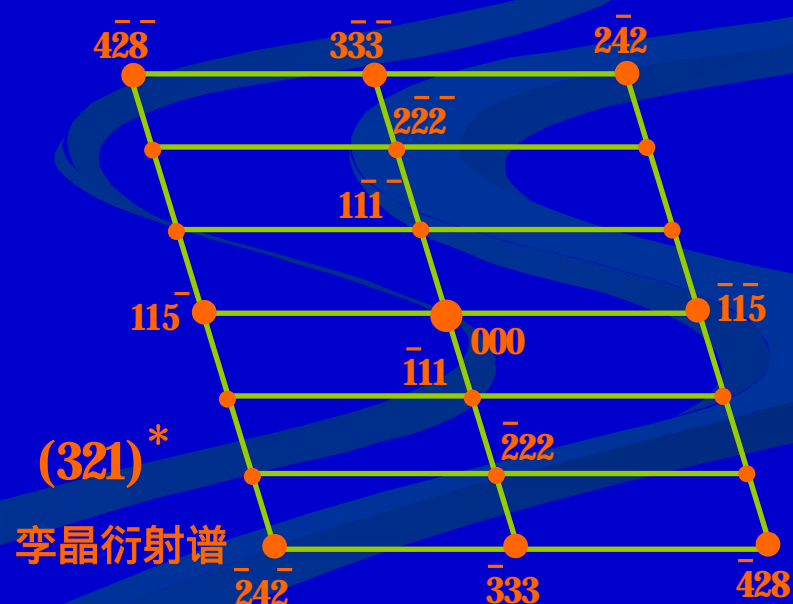
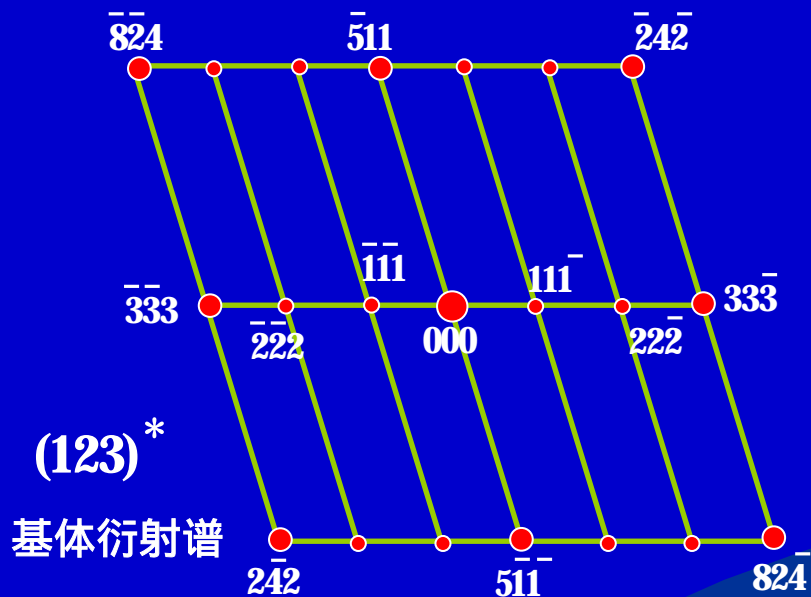


● 区分基体和孪晶两套衍射斑点，标定基体斑点，计算晶带轴为[123]

● 以{111}为孪晶面，按公式计算与基体[123]平行的孪晶晶带轴 $[u^t v^t w^t]$ 有如下四种：

孪晶面{pqr}	(111)	($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	(111) $\bar{}$	(111) $\bar{\bar{}}$
孪晶晶带轴 $[u^t v^t w^t]$	[321]	[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$]	[111] $\bar{}$	[123] $\bar{\bar{}}$

● 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相符，将相应的衍射斑点指标化。



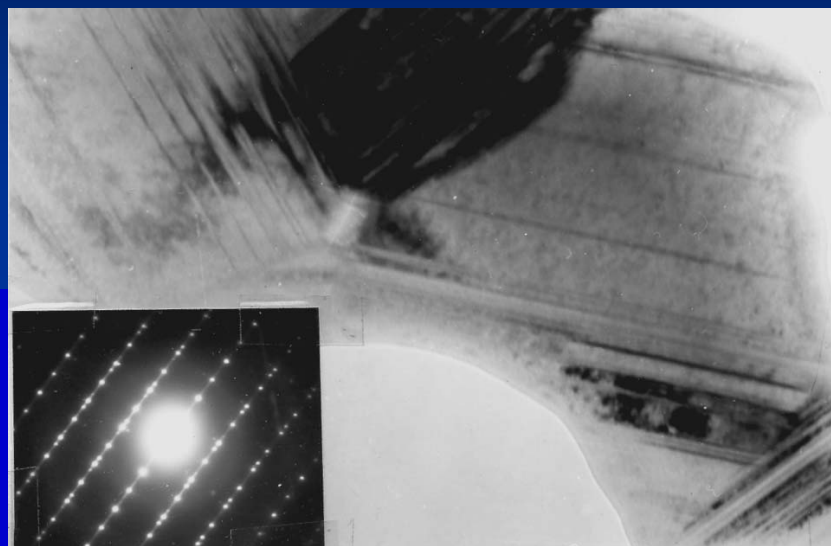
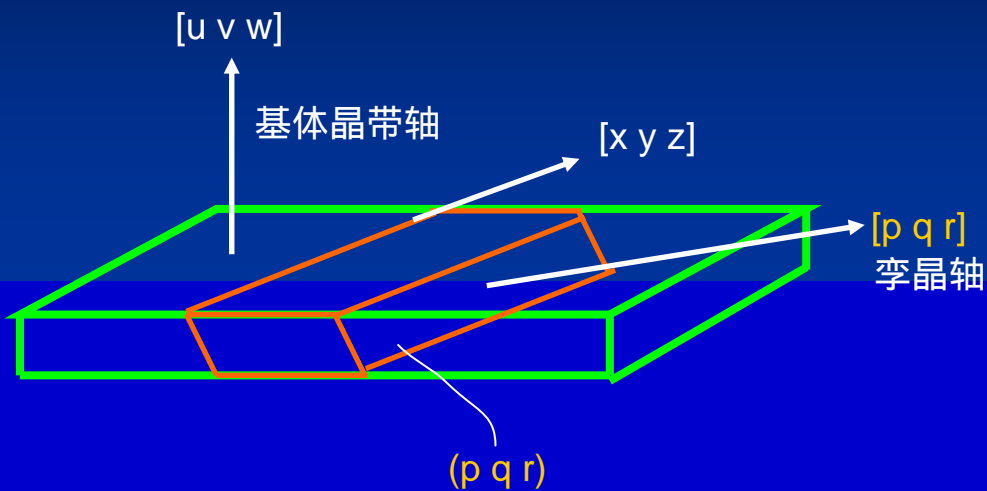
- 验证：将孪晶的 $(321)^*$ 谱上的指数 $(kh)_{\text{T}}$ 按公式换算成基体点阵中的位置指数 $(h'k'l')$

孪晶坐标	$\bar{1}\bar{1}\bar{5}$	$2\bar{4}\bar{2}$	$3\bar{3}\bar{3}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$4\bar{2}\bar{8}$
基体坐标	$3\bar{3}\bar{3}$	$\bar{2}\bar{4}\bar{2}$	$5\bar{1}\bar{1}$	$(5\bar{1}\bar{1})^-$	$8\bar{2}\bar{4}^-$



孪晶的迹线

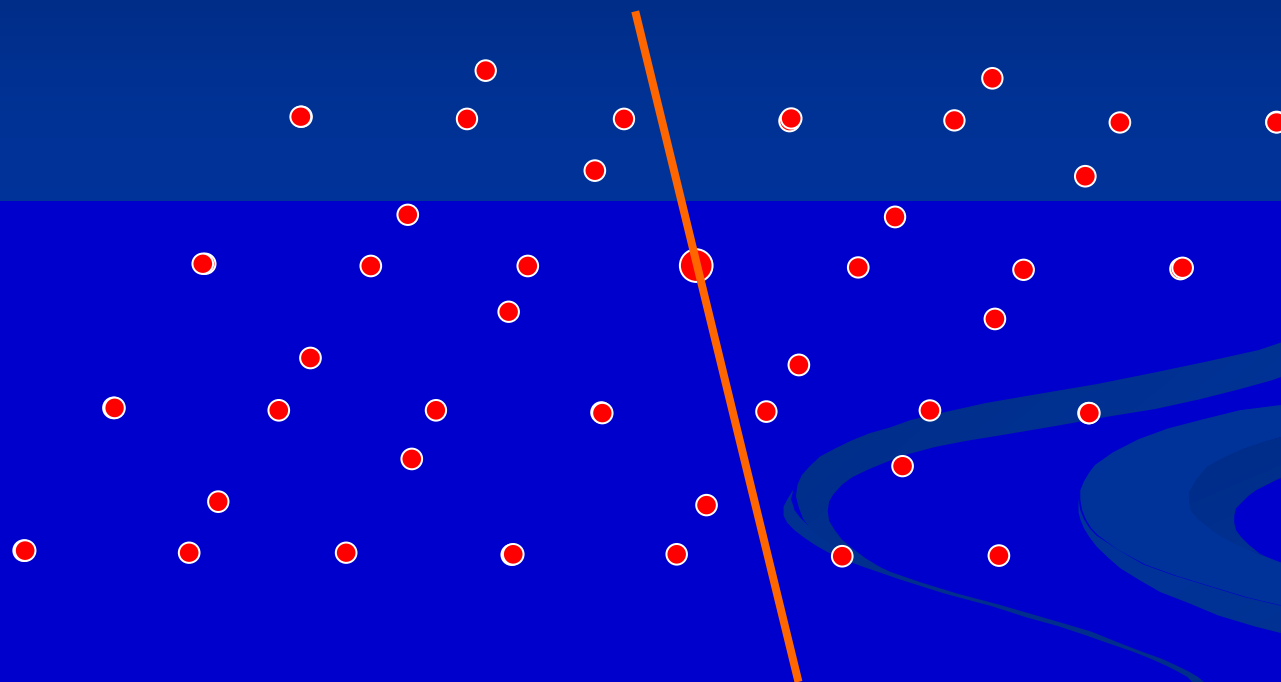
孪晶迹线是孪晶界面与试样表面的交线



迹线的取向为： $[u\ v\ w] \times [p\ q\ r] \longrightarrow [x\ y\ z]$

用 $[p\ q\ r]$ 所有可能的值与 $[u\ v\ w]$ 叉乘，可得所有可能的 $[x\ y\ z]$ 迹线值，与实际 $[x\ y\ z]$ 比较，便可唯一确定对应于实际 $[x\ y\ z]$ 迹线的 $[p\ q\ r]$ 值。

如图，为某b.c.c金属孪晶区获得的SAED，孪晶迹线用箭头表示在衍射谱上，试标定其指数



- 利用公式(3)进行验证。

根据公式

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

讨论A、B、C三点在孪晶点阵中的位置指数，标定如图：

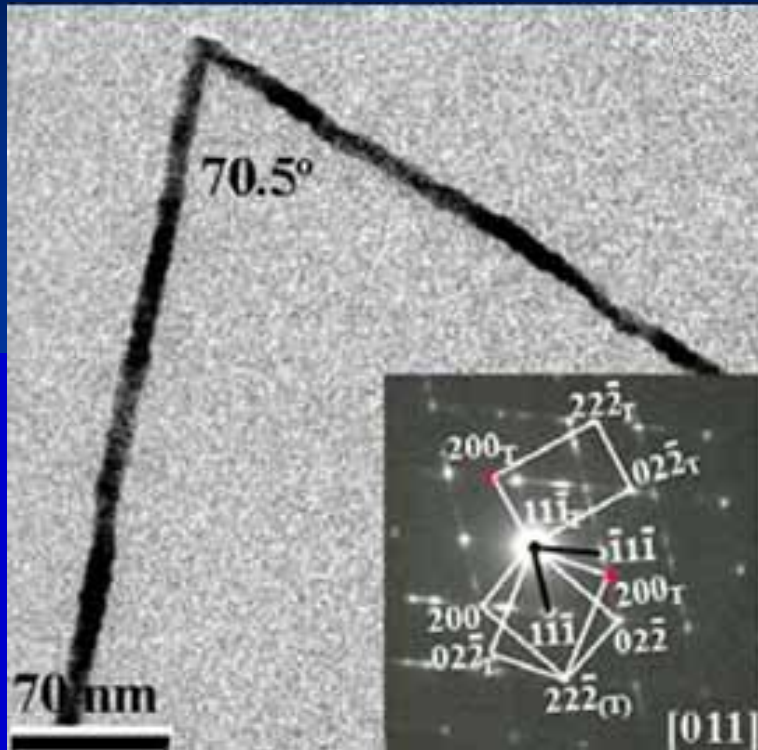
$$A: (h^t k^t l^t)_A = \frac{1}{3}(2\bar{1}7) \quad \text{计算得} \quad (hkl)_A = (121)$$

$$B: (h^t k^t l^t)_B = \frac{1}{3}(\bar{4}24) \quad \text{计算得} \quad (hkl)_B = (200)$$

$$C: (h^t k^t l^t)_C = (2\bar{1}1) \quad \text{计算得} \quad (hkl)_C = (\bar{1}21)$$

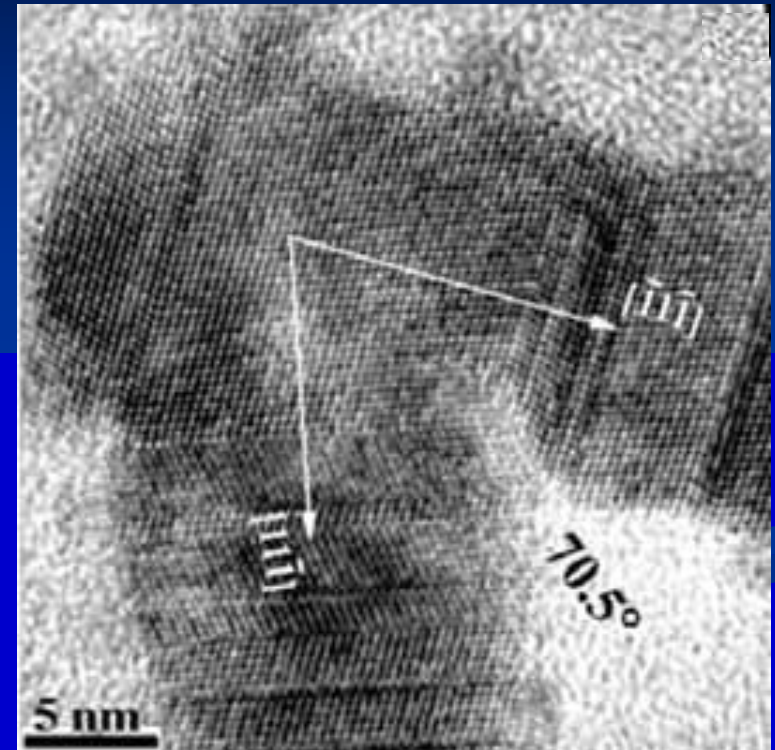
- 求出孪晶的带轴为 $[0\bar{1}2]$

实例：Se纳米棒中的孪晶特征



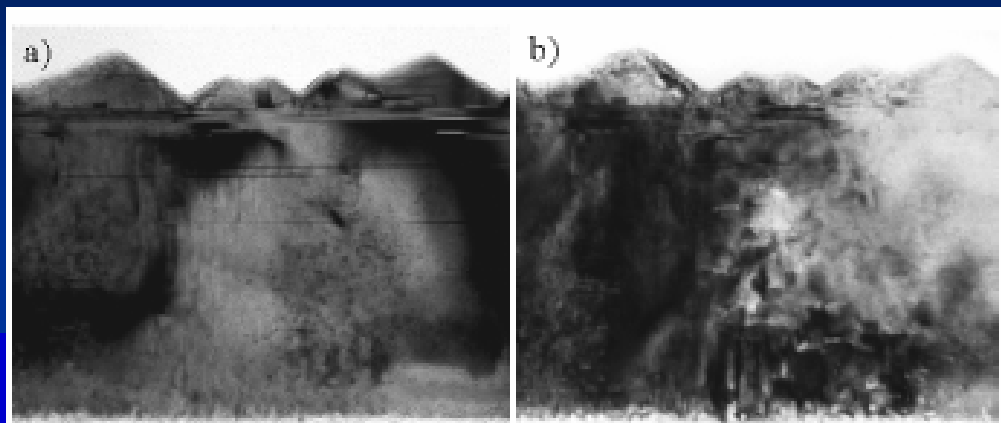
TEM像显示ZnSe纳米棒弯曲成 70.5° 角。

SAED图谱显示了两套ZnSe孪晶衍射，两套衍射斑也成 70.5° 角。说明弯曲纳米棒的两个方向都存在孪晶关系。



HRTEM像进一步证实，弯曲纳米棒的两个方向都存在孪晶。并进一步揭示，棒的生长是从ZnSe微粒的两个 $\{111\}$ 晶面向外生长，并不断以微孪晶的形式延伸的。而ZnSe的两个 $\{111\}$ 晶面恰成 70° 左右。

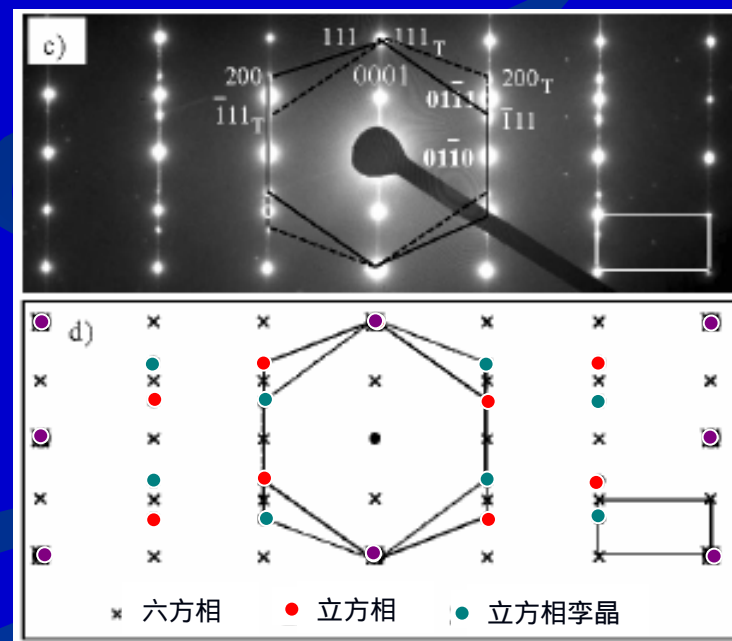
ZnS：层错、孪晶和两相共存实例



锯齿状ZnS纳米结构显微图像,图b是图a辐照10分钟后的形貌,显示了大量缺陷的存在。

图c是从图b区域内获取的电子衍射花样,分析表明,区域内存在大量层错、孪晶,而且ZnS立方相和六方相共存。

锯齿状ZnS原为六方相,立方相的出现表明经电子束辐射可导致ZnS从六方到立方的相变。



长周期结构（调制结构）电子衍射

长周期结构的形成及特点

- 掺杂元素或固熔体中原子的有序分布
- 密排层的长程有序堆垛
- 晶体缺陷的长程分布

于是，在晶体点阵的周期上再叠加一个新的更长的周期。SAED研究长周期结构有其独特的优势。

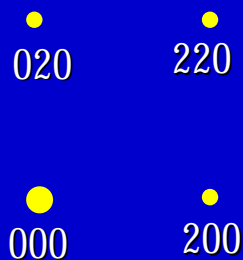
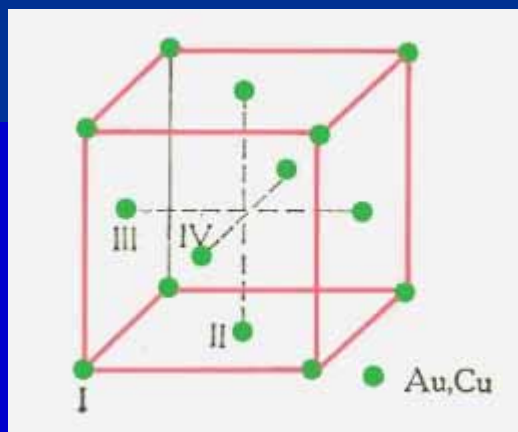
长周期结构电子衍射的特征是：

在衍射斑点中，出现一系列间隔较密，排列成行的较弱的衍射斑点。

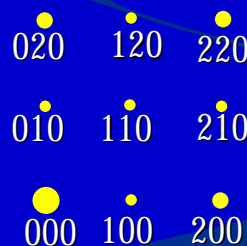
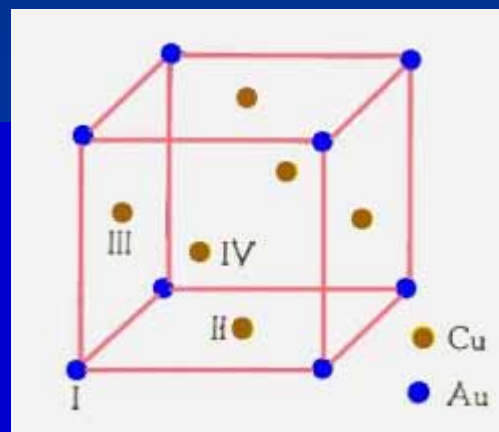
有序长周期结构

- 固熔体和化合物中，同类原子往往避免直接接触不同元素的原子占据不同的亚点阵位置，导致超点阵或超结构形成。这时，需要考虑原子的有序分布以及由此产生的衍射现象。
- AuCu₃固熔体中原子有序化分布的衍射图谱

AuCu在无序情况下，Au、Cu原子混乱分布于f.c.c点阵中各位置上，其[001]衍射为典型的f.c.c衍射图谱。



无序固熔体单胞及[001]电子衍射图

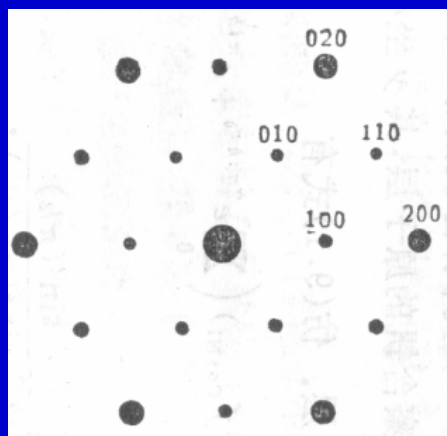
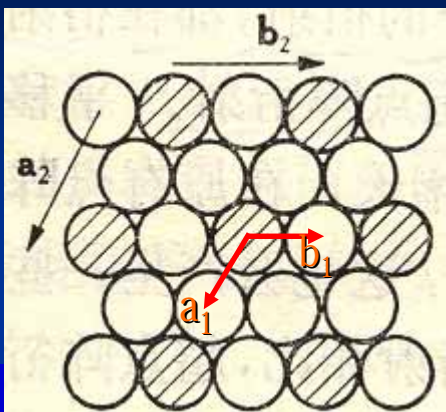


有序固熔体单胞及[001]电子衍射图

有序化后的AuCu₃，失去了f.c.c点阵的平移对称性，而具有简单立方的点阵平移关系，导致h, k, l为奇偶混合的衍射出现于衍射谱图中，一般称之为超点阵衍射。

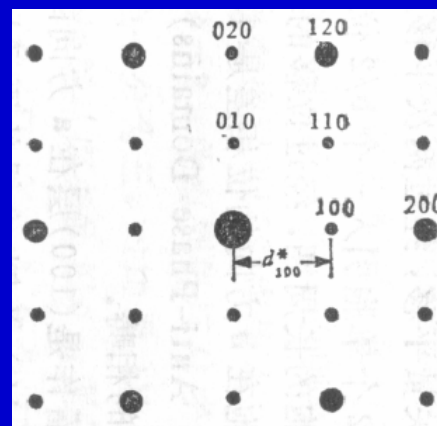
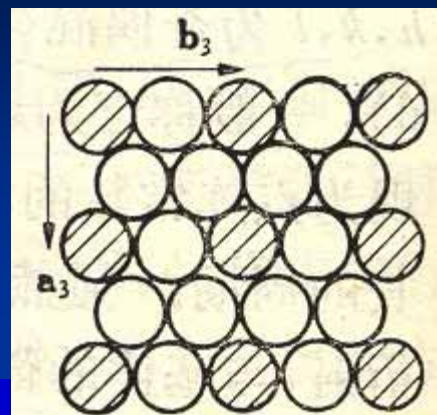
二元化合物MX₃的有序结构及[001]电子衍射图谱

T网格



T型有序密排层结构的[001]电子衍射图

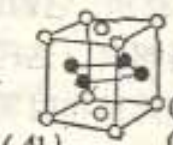


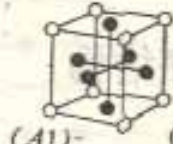

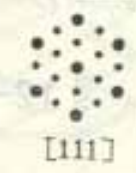
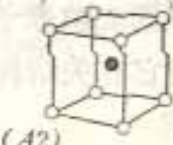








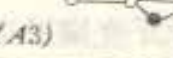

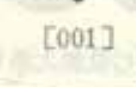
Q网格



Q型有序密排层结构的[001]电子衍射图

T、Q是MX₃密排层的两种基本网格，由它们可以组成更复杂的有序密排层结构。如TQ，TQ₂，TQ₄等

固熔体中常见的超点阵结构

结构符号	结构图象	特征截面	衍射谱特点	分子式 (代表物)
L1 ₀	 (A1) (代表物) (CuAuI)	 分子式 AB	 [111]	AB (CuAuI)
L1 ₂	 (A1) (Cu ₃ Au)	 A ₃ B	 [111]	A ₃ B (Cu ₃ Au)
B2	 (A2) (CsCl)	 AB	 [110]	AB (CsCl)
DO ₃		 A ₃ B	 [110]	A ₃ B (Fe ₃ Al)
L2 ₁	 (A2) (Fe ₃ Al) (FeAl)	 A ₁ B AB	 [110]	AB (FeAl)
DO ₁₉	 (A3) (Mg ₃ Cd)	 A ₃ B	 [001]	A ₃ B (Mg ₃ Cd)

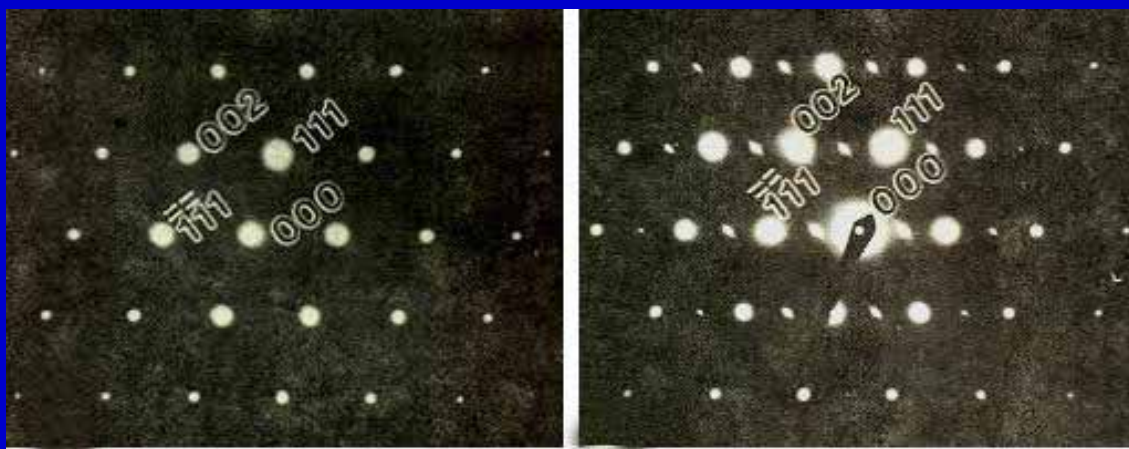
固熔体原型结构分为三类
面心立方 f.c.c 为 A1 类
体心立方 b.c.c 为 A2 类
密排六方 h.c.p 为 A3 类

左表列出了这 3 类结构的
五种常见的超点阵的名称、
结构和化学式及特征平面
原子的分布和相应衍射谱
的特点。

$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 合金中的有序结构电子衍射

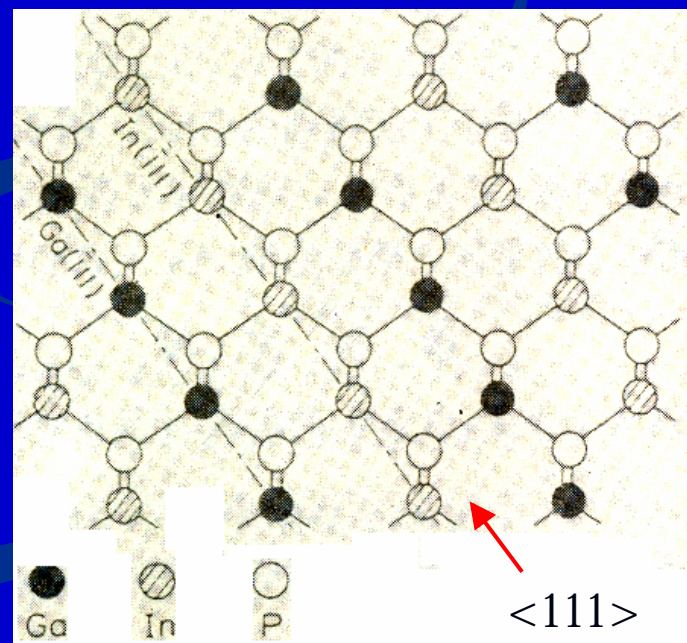
GaInP 材料中常见 III族元素呈有序排列。如图， Ga 和 In 分别占据 III族格子交替的 $\{111\}$ 面，形成 $\langle 111 \rangle$ 方向的 GaP/InP 的单分子层自然超晶格。电子衍射谱中，沿 $\langle 111 \rangle$ 方向出现强度较弱的衍射斑点。

$\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 合金中沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的有序结构示意图

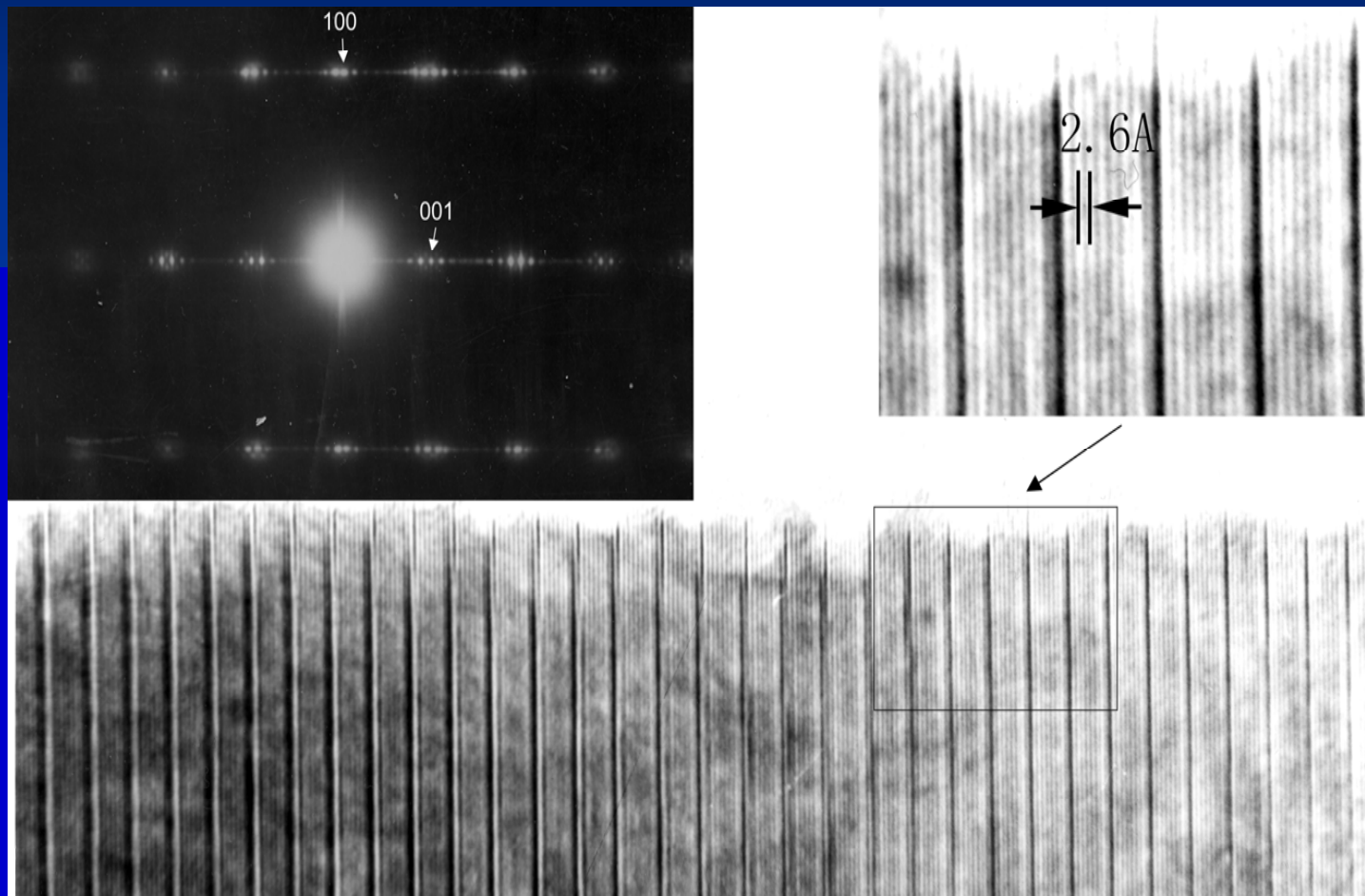


无序 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 的 $[\bar{1}10]$ 电子衍射谱

有序 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 的 $[\bar{1}10]$ 电子衍射谱

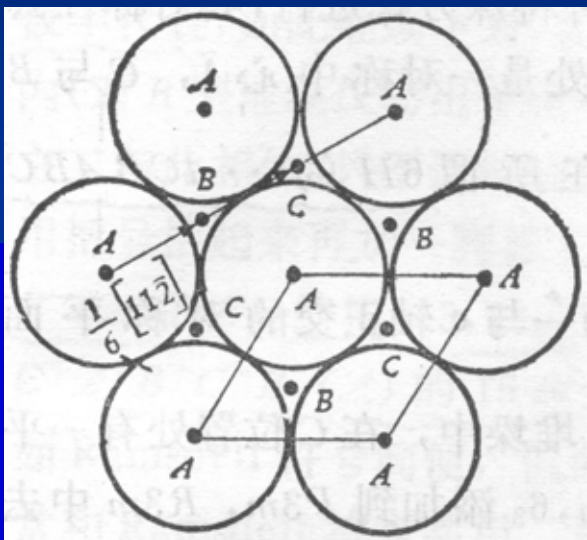


ZnO : In纳米带的长周期电子衍射



密堆长周期结构的[010]电子衍射谱

● 密堆层与密堆结构



- 把同类原子视为钢球，在平面上构成六角密排层
- A层钢球间有B、C两种间隙，第二层钢球中心可在B位置，也可在C位置

- 基本堆垛有两种：
ABCABC.....即f.c.c点阵沿 $\langle 111 \rangle$ 方向堆垛
或菱面体点阵沿 $[111]_R$ 方向堆垛
ABABAB.....即六角点阵沿 $[001]$ 方向堆垛

- 密堆层的堆垛很容易出现层错，层错滑移矢量为

$$\vec{R} = \frac{1}{6} \langle 112 \rangle$$

若这些层错是长程有序排列，便出现长周期。层错的周期不同，或一个周期内密排层的堆垛方式不同，便产生多种密堆结构。这种现象称为多型体。

SiC、ZnS、CdI₂等化合物中便具有多种多型体。

● 密堆结构的分类及表示方法

● 描述密堆排列的基本参数



表示层间顺排，m 表示顺序周期中的顺排数

表示层间错排，p 表示顺序周期中的错排数

$$L = m + p \quad \text{此例中, } L = m + p = 2 + 1 = 3, E = 3L$$

A B A B A B A B A B.....

这种堆垛：m=1，p=1，L=2，E=L=2

● 密堆结构的基本分类

多型体堆垛结构常采用Ramsdell符号表示：如2H，4H，6H.....；3R，9R，15R.....

H表示所属类型为六角晶体（点阵），此时 $E=L$

R表示所属类型为菱面体晶体（点阵），此时 $E=3L$

如： 6H 代表该结构为六角堆垛类型，单胞内有6个密排层。
9R 代表该结构为菱面体堆垛类型，单胞内有9个密排层。

分析表明： $m-p = 3n$ 时， 为H型结构

$m-p = 3n \pm 1$ 时， 为R型结构

● 密堆结构的电子衍射谱

郭可信先生等在《电子衍射图》一书中，对多层结构的电子衍射谱进行了细致的分析，系统提出了多层结构衍射斑强度的计算公式，以及判定多层结构类型和周期层数的方法。其基本思路如下：

- 用六角坐标系描述密排层的多型结构
- 在六角坐标系中，多层结构的结构因子可表述为：

$$F_{hkl} = \sum_A e^{2\pi i l z_A} + e^{\frac{2}{3}\pi i(2h+k)} \sum_B e^{2\pi i l z_B} + e^{\frac{2}{3}\pi i(h+2k)} \sum_C e^{2\pi i l z_C}$$

\sum_A ， \sum_B ， \sum_C 表示对 A、B、C 原子的 Z 坐标求和。

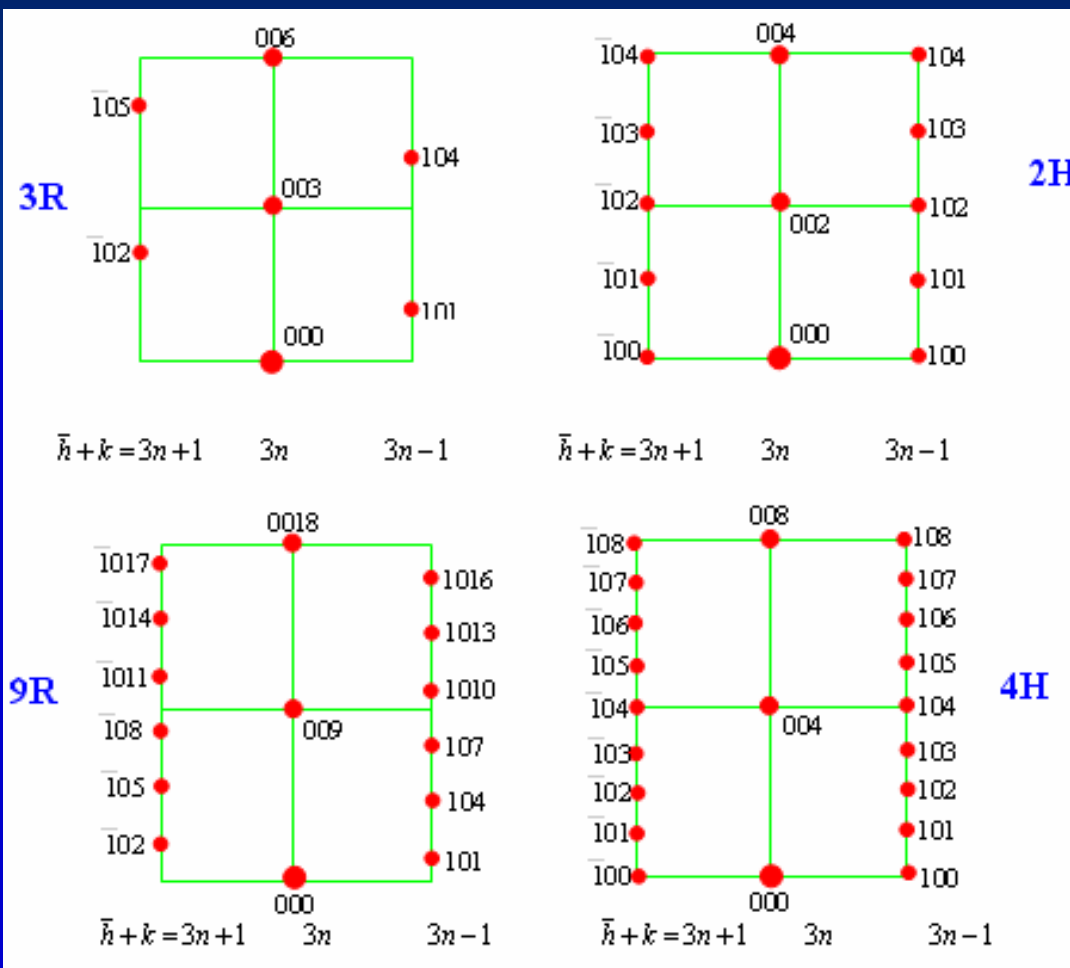
- 通过对 H 型和 R 型多层结构的分析和结构因子的计算，提出了多层结构衍射斑点的强度分布规律。
- 学术界把 L=1 的 f.c.c 晶体排列 ABCABC…… 作为出发点，以它作为基本结构，而把多层结构视为基本结构衍生的周期错排的有序结构，从这个角度看：

[001]* 列的衍射斑就是基本结构的衍射斑。

左右两列相当于基本斑点发生了分裂或者增殖。

下面以四种典型的 H 和 R 结构的衍射谱说明多层结构衍射斑点的强度分布规律。

四种典型的密堆结构的[010]电子衍射谱



衍射斑点的分布规律可概述如下：

对于 $h+k=3n$ 点阵，如00l点列

H型堆垛：第一个衍射斑为00L

R型堆垛：第一个衍射斑为003L(00E)

对于 $h+k=3n \pm 1$ 点列，如 $h+k= \pm 1$ 点列

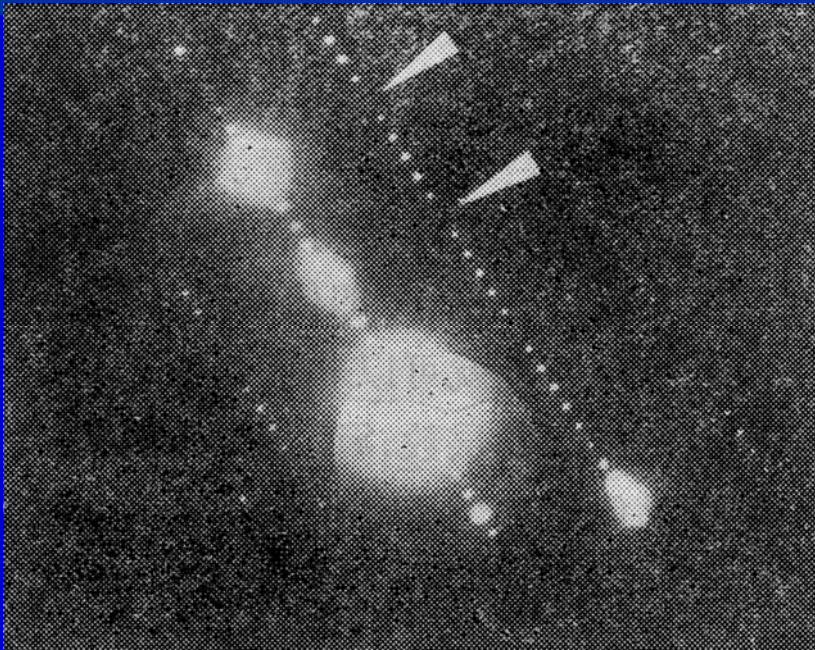
H型堆垛：原衍射斑分裂为L个，彼此相距 $1/L$ 个单位长度，斑点分布在等高线上。

R型堆垛：原衍射斑分裂为L个，彼此相距 $1/L$ 个单位长度，斑点在 $h+k=3n \pm 1$ 点列上的高度不同，分别向相反方向位移 $1/3L$ 个单位长

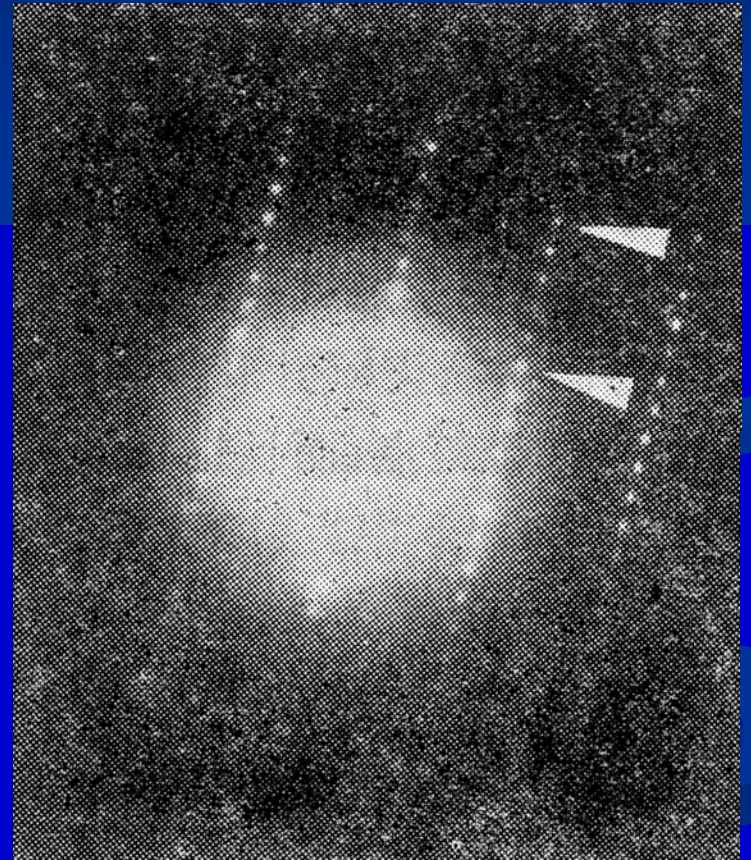
度。

两种常见的SiC电子衍射图

00L点列上出现的强衍射斑是允许的衍射。如6H的006，15R的0015。其他弱斑点是属于应消光的衍射，因多次衍射效应而有一定的强度。6H的100， $\bar{1}00$ 及106， $\bar{1}06$ 消光斑点也因多次衍射效应而出现。



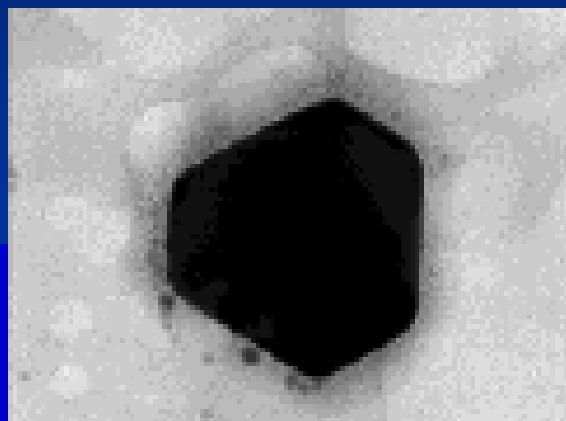
6H 的[010]衍射图



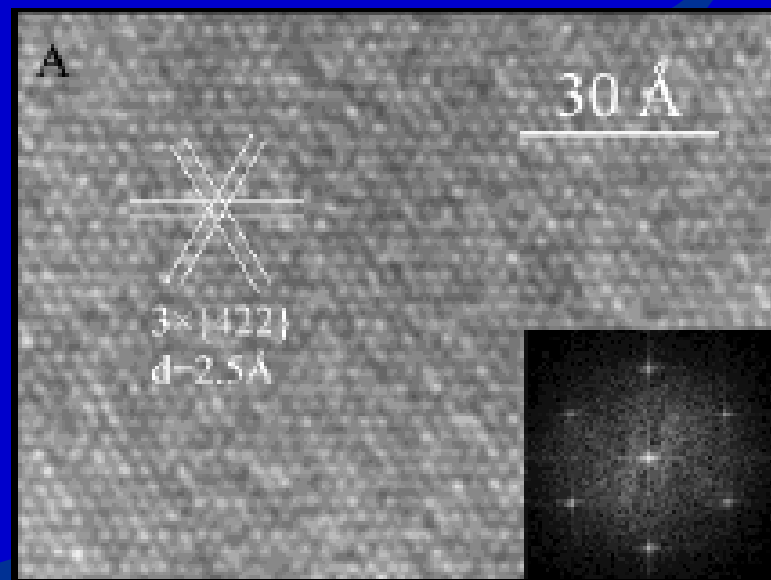
15R 的[010]衍射图

Au、Ag纳米片状材料中层错引起的超晶格电子衍射

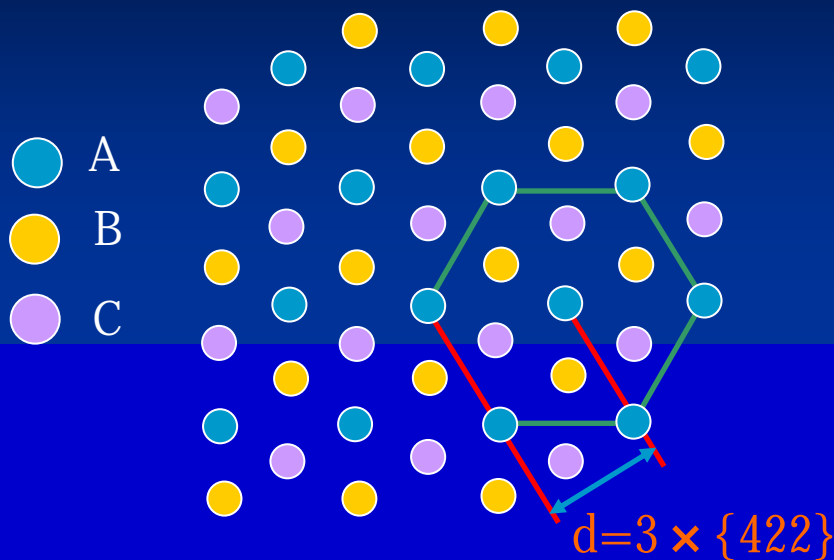
近年来，在研究Au、Ag等纳米材料时，发现 $\langle 111 \rangle$ 晶带的电子衍射谱中常出现弱的 $\frac{1}{3}\{422\}$ 衍射斑点。对于f.c.c晶体，这些衍射斑是不应存在的。



同时，HRTEM像也显示了 $3 \times \{422\}$ 超点阵二维晶格像。



对于 $\frac{1}{3}\{422\}$ 衍射斑出现这一现象，有多种结构模型提出。王中林教授的解释似乎更具合理性。

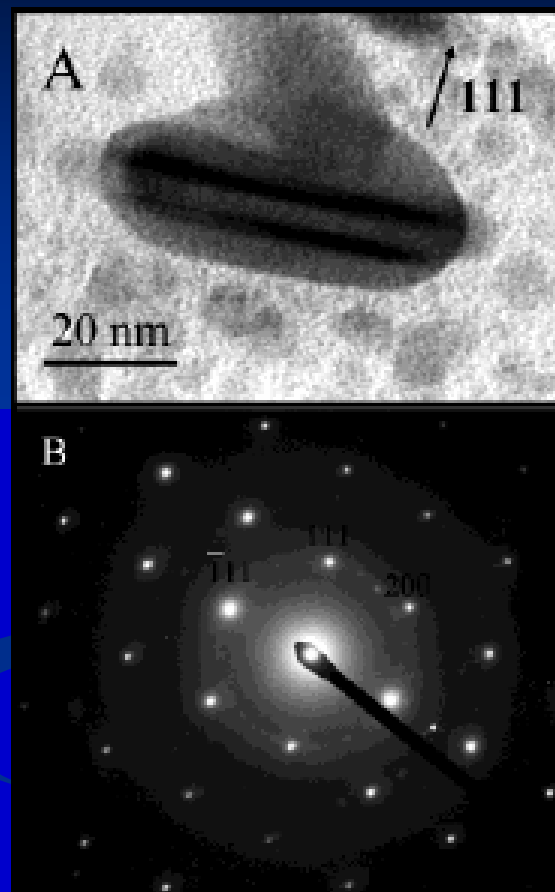


层错的存在，改变了沿 $\langle 111 \rangle$ 取向原有的投影势场。

对于抽出型层错，A原子位置的投影势 $< B, C$ 原子位置投影势。

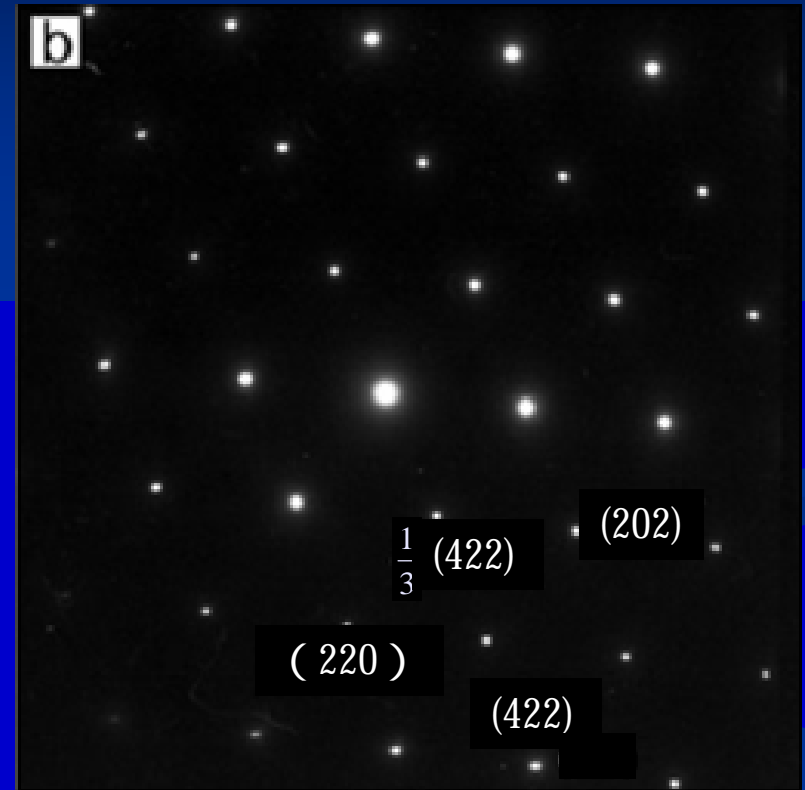
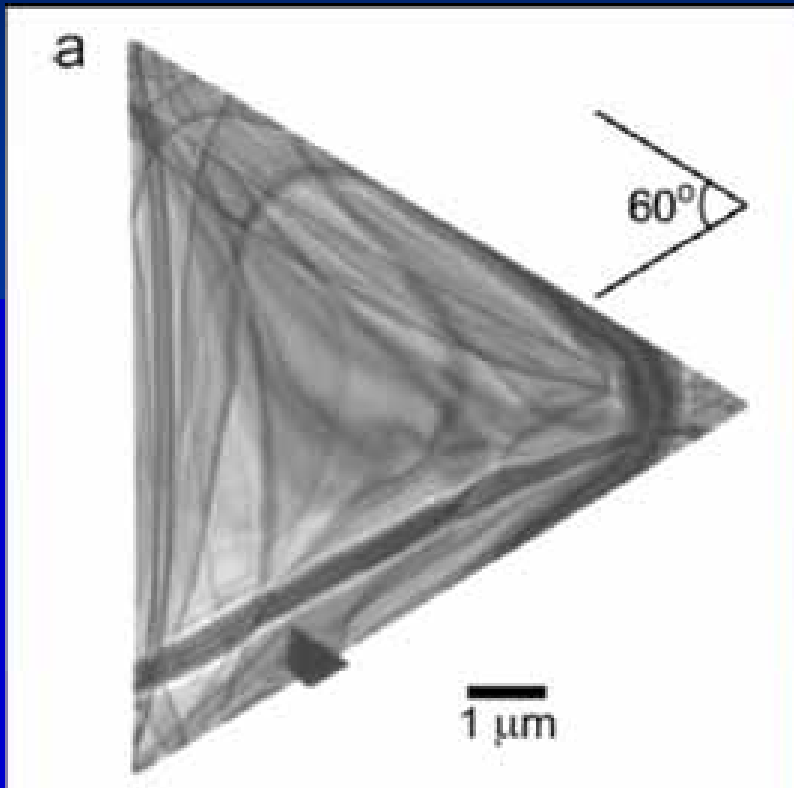
对于插入型层错，A原子位置的投影势 $> B, C$ 原子位置投影势。

于是，A原子的投影势构造出一个尺度更大的单胞，如图所示。其面间距 $d = 3 \times \{422\}$



$[01\bar{1}]$ 带轴获得的Ag纳米微粒的电子衍射谱和TEM像，显示了 $\{111\}$ 层错的衬度。

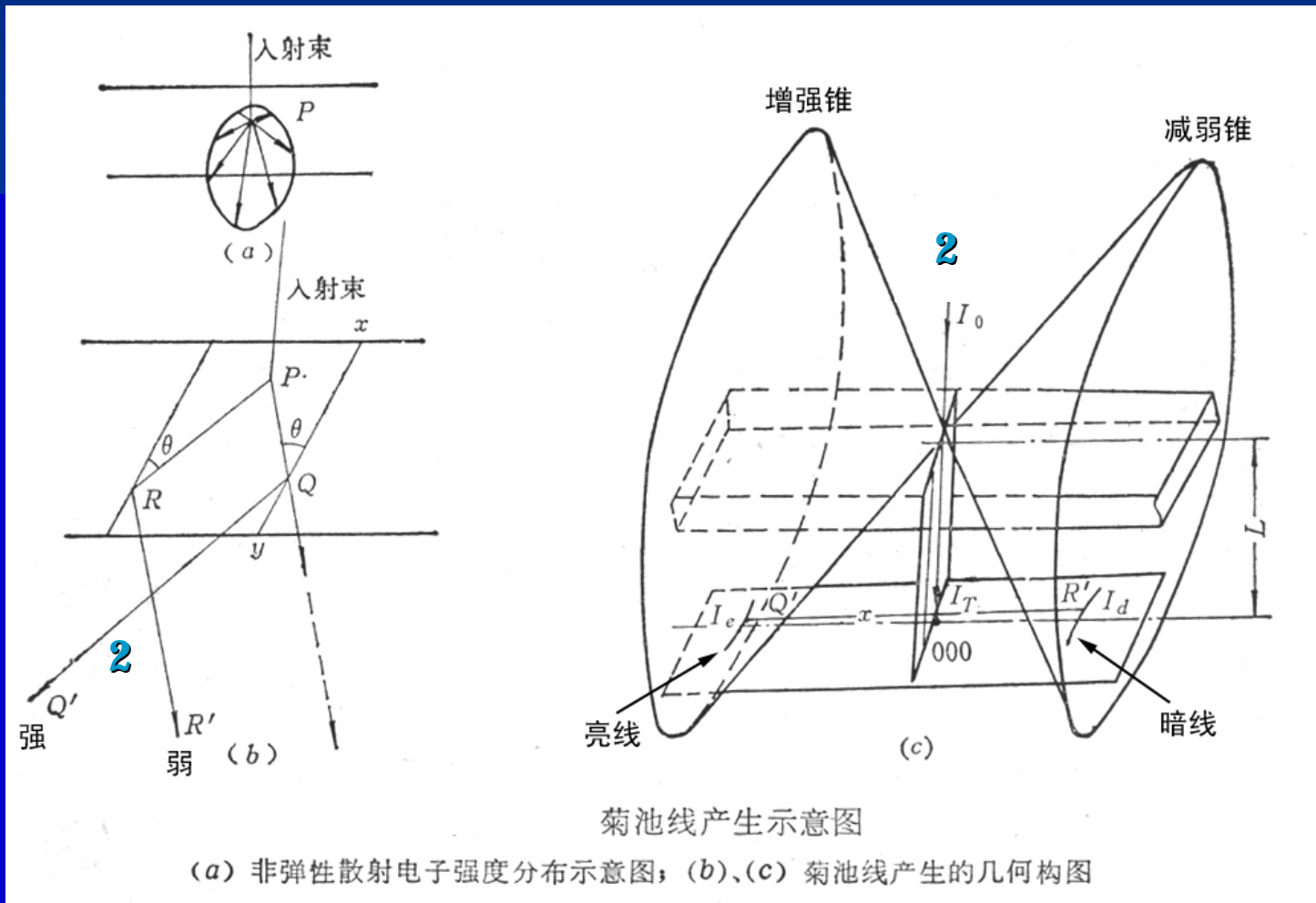
Au的纳米片及其电子衍射



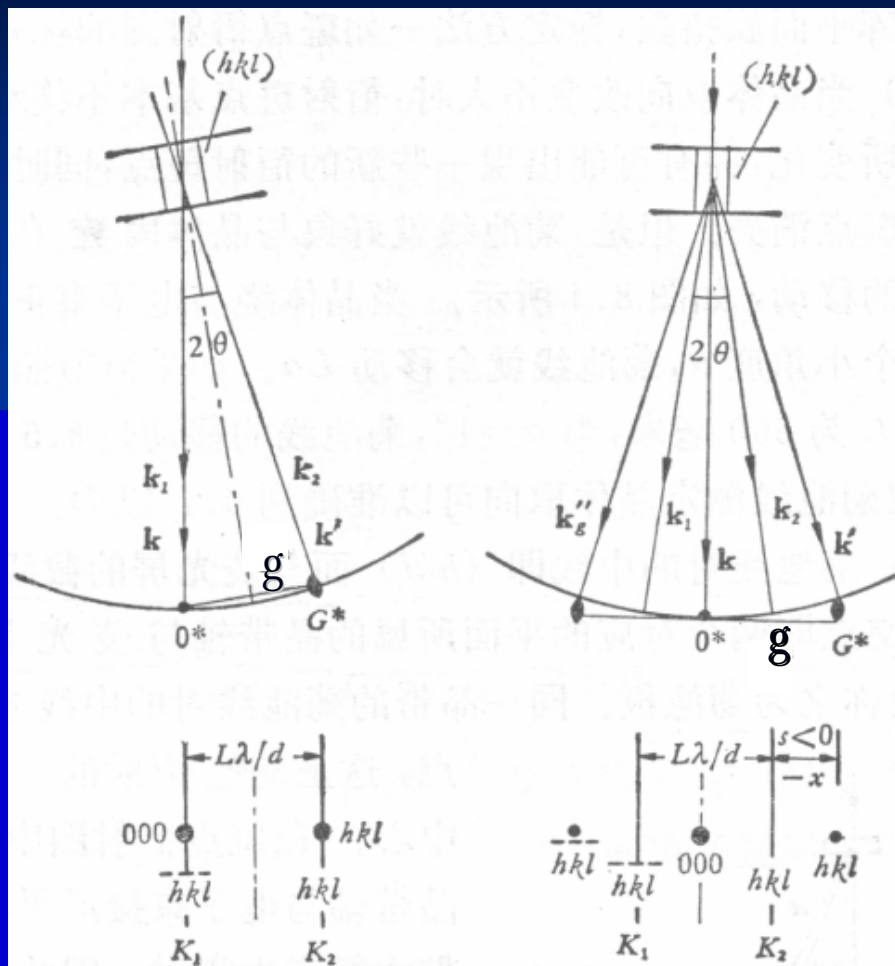
电子衍射中，出现了 $\frac{1}{3}(422)$ 的超结构衍射斑点。

厚单晶的衍射图——菊池线

对于较厚的晶体试样，电子衍射图中往往会出现亮暗的平行线对，这种线对称为菊池线。



菊池线的几何特征



双光束衍射位置

对称衍射位置

菊池线 K_1, K_2 与衍射斑点的相对位置

● 晶体严格处于Bragg位置时的菊池线对

入射电子束 K 和衍射电子束 K' 夹角为 2θ ，故 $hk|$ 菊池线恰好经 $hk|$ 强衍射斑， $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 菊池线通过中心透射斑。

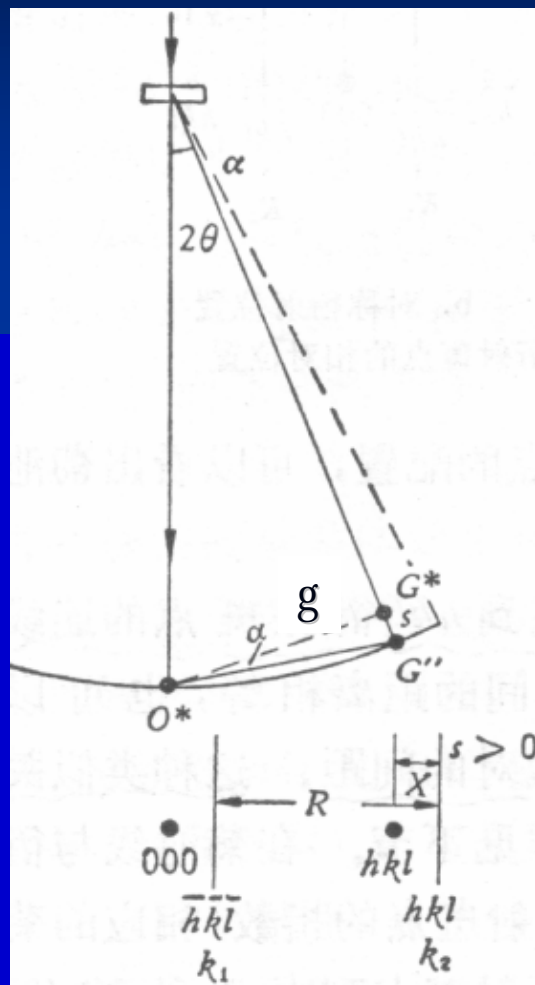
在 000 和 $hk|$ 两斑点之间出现一个菊池带，这为衍射分析实现双光束条件提供了方便和有用的判据。

● $(hk|)$ 与入射电子束平行

此时，菊池线对称地出现在中心透射斑两侧，分别位于 $hk|$ 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射斑点的一半距离处。

这种情况，晶体略偏离Bragg位置， $hk|$ 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 倒易阵点落在反射球处不远处，因倒易杆拉长，也会产生较强的 $hk|$ 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射。

- hkl 菊池线对与中心斑点到 hkl 衍射斑点的连线正交，且菊池线对的间距恰好等于这两个斑点的距离 R。



(hkl) 面转动 α 角，衍射斑点基本不动，菊池线移动 X

即

$$\overline{K_1 K_2} = R$$

于是有

$$Rd = L\lambda$$

这里，R为菊池线对间距。这是标定菊池线对指数的基本依据。

一般情况下，增强线 K_2 在衍射斑 hkl 附近，减弱线 K_1 在透射斑 000 附近。

- 当晶体绕与电子束正交的轴旋转一个小角度 α 时

菊池线会移动

$$X = L\lambda \alpha$$

根据菊池线的移动距离，可以用于测定晶体取向，精度可达 0.1° 以内。

● 当晶体偏离 Bragg 衍射位置时(如上图)

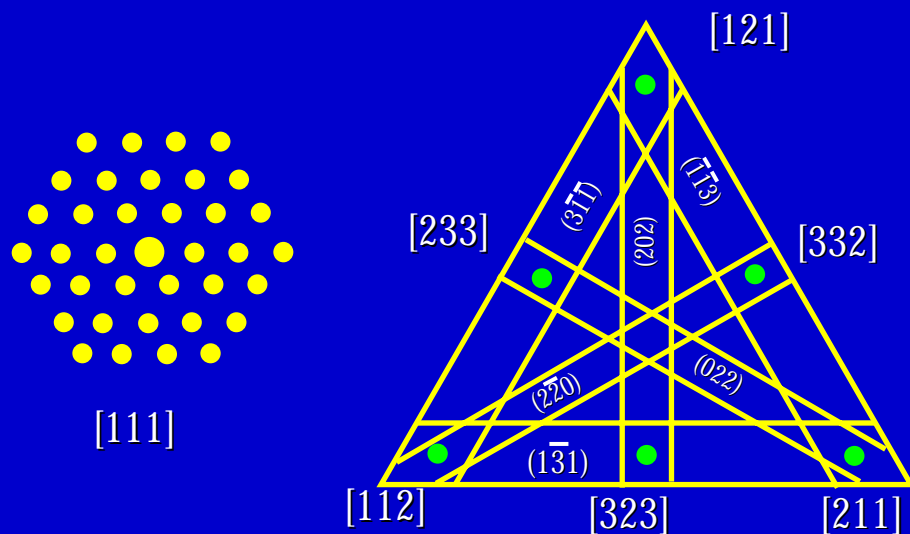
$$\alpha \approx \frac{s}{g} \approx \frac{x}{L}$$

于是：

$$S \approx \frac{xg}{l} \approx \frac{x}{Ld} = \frac{X\lambda}{Rd^2}$$

\vec{s} 为偏移矢量，是衍射分析中的重要参量。

由该公式可知，用菊池线对的间距 R 及位移 X 可计算偏移参量的大小。



菊池线对的中线，即 (hkl) 面与荧光屏的截线。

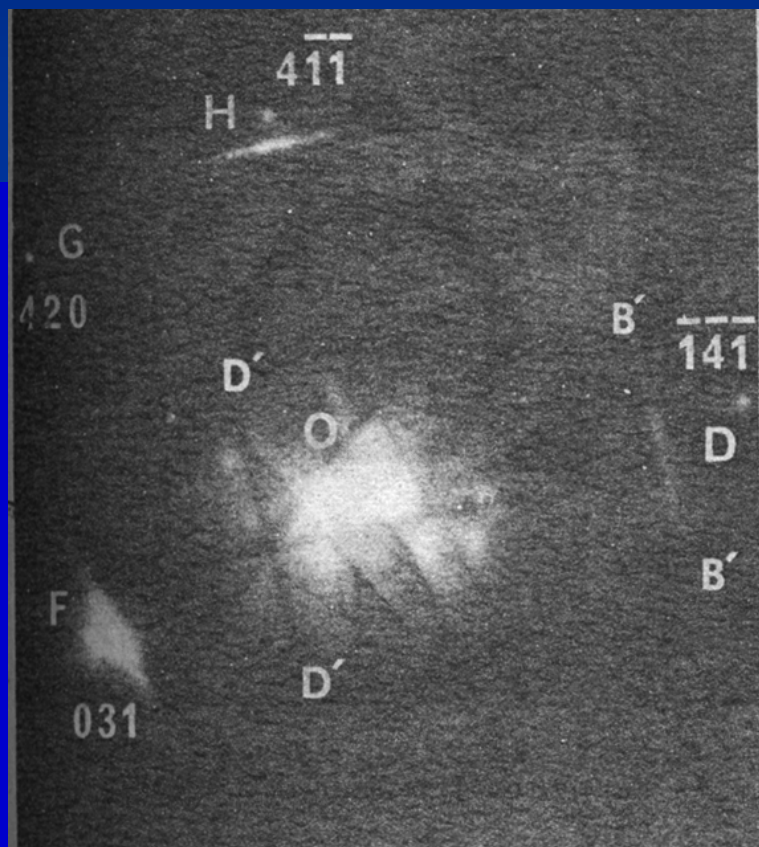
两条中线的交点，即两个对应的平面所属的晶带轴与荧光屏的截点，称为菊池极。

菊池衍射谱中，参与衍射的晶带很多。菊池极也有多个，而斑点衍射谱中一般仅一、两个晶带参与衍射。

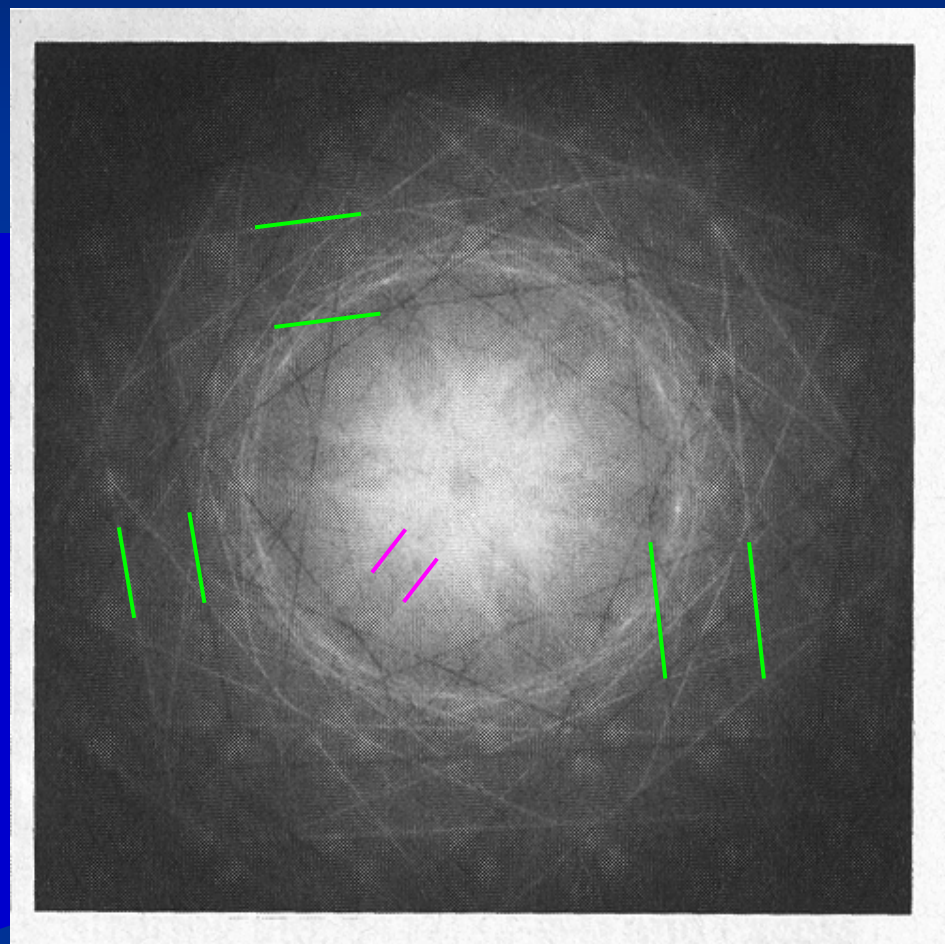
单晶硅的 [111] 电子衍射花样和菊池衍射谱

菊池线实例

α -Fe菊池线花样



单晶Si的菊池线花样



晶体织构衍射谱

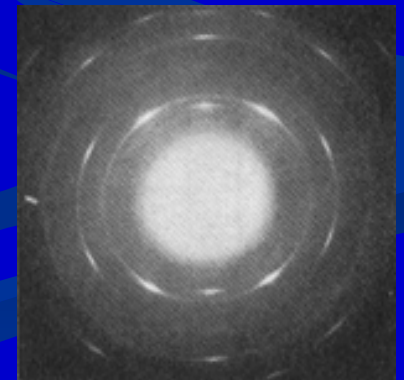
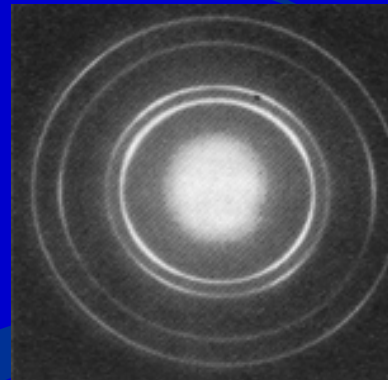
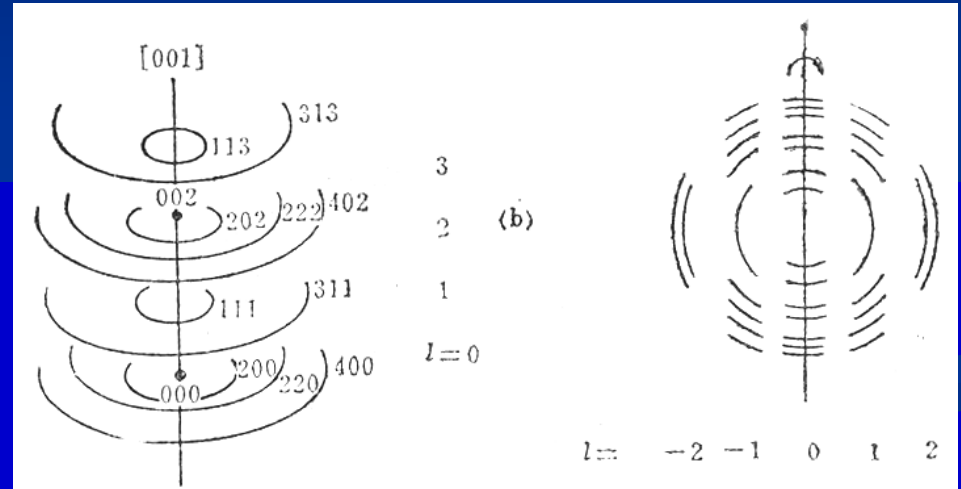
多晶样品中，若晶粒取向非完全无规，而是按一定方式排列，这种晶体称为具有织构性。

织构的特点，各晶粒必有某一相同的晶轴 $[uvw]$ ，称织构轴。

织构样品的倒易点阵可以用单晶的点阵绕 $[uvw]$ 织构轴旋转而得，它们是一层层同心圆。

当入射电子束方向平行于织构轴时，衍射环是一组同心圆，但其强度分布与多晶样品不完全相同。

若织构轴与电子束入射方向成一倾角，则原来衍射图中的圆环被分割成一些弧段。



谢谢各位

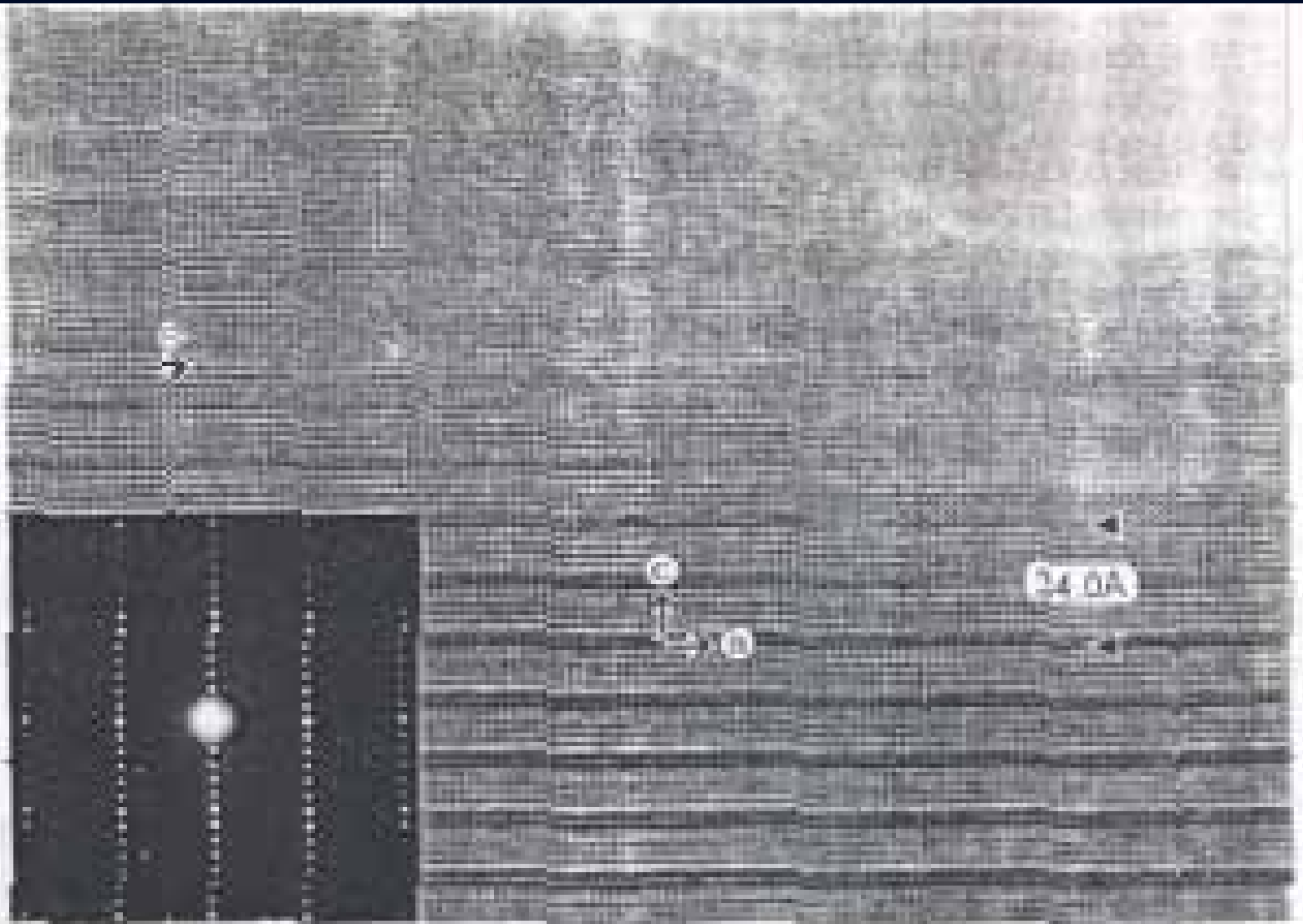


图 4.5 沿[010]方向拍摄的高分辨像

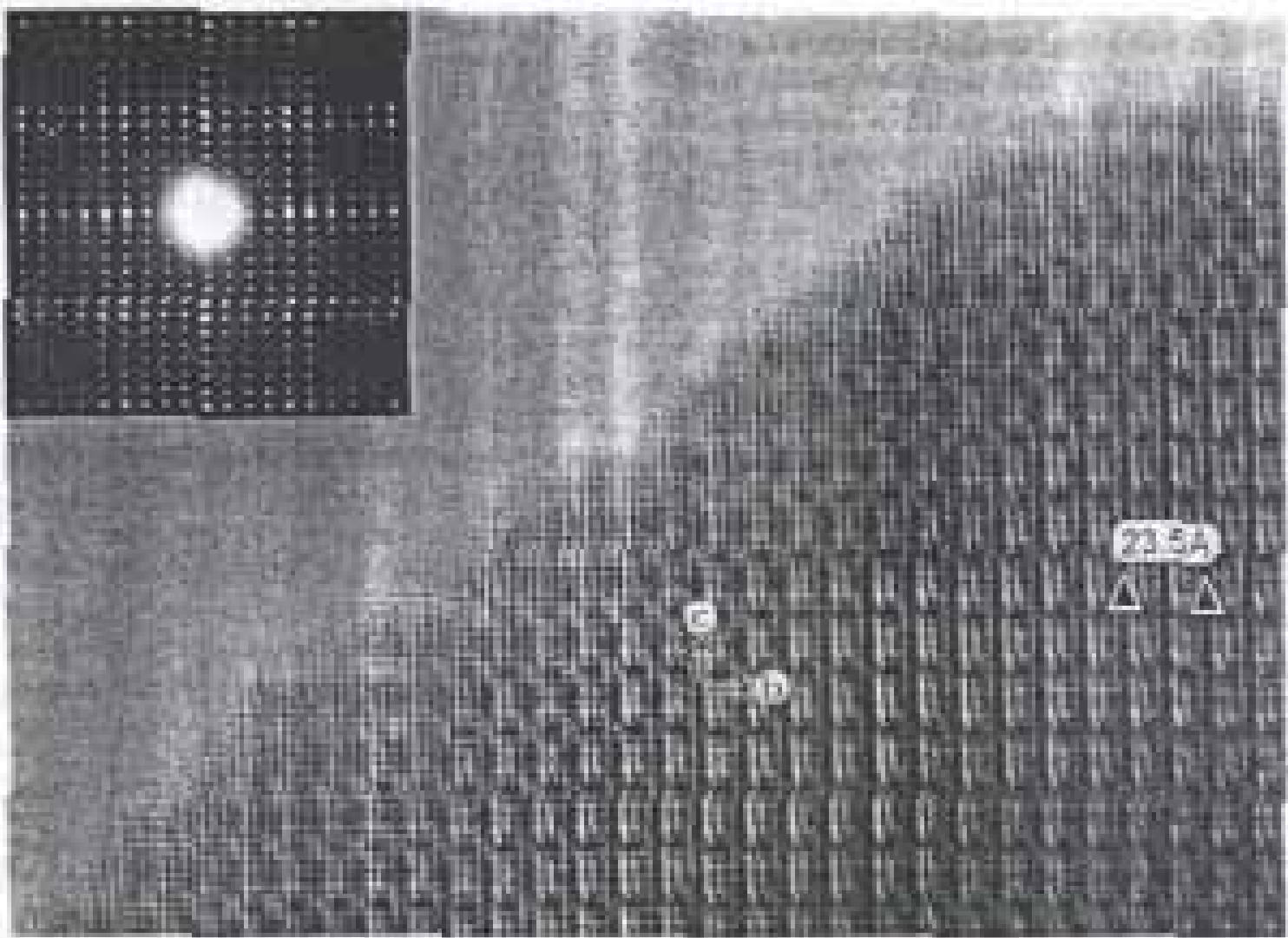


图 4-6 沿[100]方向拍摄的高分辨像