

The book cover features a light blue background with a fine grid pattern. Scattered across the cover are several stylized atomic symbols, each consisting of a central nucleus with a small circle and three elliptical orbits. These symbols are positioned in the corners and around the main title.

高等教材

X光衍射技术基础

王英华 主编

许顺生 审校

梁志德

原子能出版社

高等教育教材

X 光衍射技术基础

第二版

王英华	主编
许顺生	审校
梁志德	

原子能出版社

(京)新登字 077 号

内 容 简 介

《X 光衍射技术基础》是一本较为系统地阐述晶体学基础、X 光衍射理论和衍射实验技术的书。

本书内容丰富,结构合理,所描述的物理概念清楚。书中反映了近几年 X 光衍射领域中的新成果;介绍了一些非晶态材料的衍射研究方法及 X 光衍射衬貌相分析。

本书可作为金属物理类专业本科生的专业教材,也可供其他专业——金属,陶瓷,建材,矿物,药物,高分子,生物等——的大学生和研究生作教学参考书,对从事 X 光衍射工作的科技人员也是一本较好的参考书。

高等教育教材

X 光衍射技术基础

第二版

王英华 主编

许顺生 审校

梁志德

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

国防科工委印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092 1/16 ·印张 22·字数 549 千字

1993 年 6 月北京第二版 ·1993 年 6 月北京第一次印刷

印数—1500

ISBN 7-5022-0710-4

TL·439(课) 定价:9.80 元

序 言

X射线(或称X光)具有明显的波-粒二象性。它既是一种中性粒子——光子,它与物质原子中的电子碰撞时能产生反冲电子和非弹性散射;又是一种高能的电磁波(其波长和凝聚态物质中相邻原子的间距在同一量级),且能与原子中核外电子相互作用,发生弹性散射及衍射。不同种类及状态的物质(散射体)将会给出不同的散射或衍射信息,它是该物质中不同原子(离子、分子)种类及组态的反映。因此利用X射线衍射(包括散射)分析,可以探索物质的微观结构与宏观组织和性能之间的关系。这种分析技术不但能作为进行物质结构的基础研究的工具,而且还可以在物理、化学、生命科学、地学、材料科学、工程技术及农业等各个方面,作为近代物理测试的一种重要技术手段。

自1912年德国物理学家劳埃等奠定了X射线衍射学的基础以来,经过70多年的发展,X射线的理论、设备、方法、应用都有很大的进展。近年来由于发明并采用了新型光源及探测设备使该学科更增添了强大的生命力,因此非常需要有新的书籍,以便于学习者参考。

清华大学工程物理系王英华同志等多年来从事X射线衍射工作,积累了丰富的教学和科研经验,并把这些宝贵的经验编入这本《X光衍射技术基础》书中。本书内容丰富,所描述的物理概念清楚,文字深入浅出,并且包含了一些新近发展的实验技术,注意理论联系实际以及在核工业材料方面的应用。本书适合于作为金属物理、核工程物理、金属学、材料科学等学科的大学专业教材(其中有些部分可以选用),亦可供有关专业科技人员参考,是继《固体X射线学》(黄胜涛教授主编)后,这一专业书籍方面近年来的又一可喜成果,特为此序,以资介绍。

许顺生

一九八六年二月 于上海

前 言

X 光衍射技术是材料科学领域中的重要研究手段之一。因此,作为攻读材料科学,研究金属、陶瓷、建材、高分子以及它们的综合体核材料的大学生和研究生,都必须掌握它的基本理论与技术。

本书是根据核工业部教育司 1983 年召开的教材编审会议审定通过的大纲编写的。书中介绍的理论与实验技术不仅适用于晶态物质的 X 光衍射研究,也适用于非晶态物质的 X 光衍射研究。

1985 年由核工业部教育司召开了本书的审稿会,与会同志认为,本书内容丰富,结构合理,基础理论阐述透彻,有一定的深度与广度,并且反映了近几年 X 光衍射领域中取得的新成果。

本书每章后附有思考与练习题;有综述性章节,以启发思维;在符号与概念较多的章节中,有总结性图表,以帮助学习者理解与记忆;附录中有中英元素名称对照表等。书中包含的选修内容在标题上记以“*”。

本书第五、六、九章和七、十章的初稿分别由清华大学工程物理系范毓殿和陶琨同志编写,其余各章皆由该系王英华同志编写。全书由王英华同志主编。

在本书编写过程中,张宏涛同志审阅过部分章节的初稿,林树智、陆坤权、常龙存等同志为部分章节提供过资料,并得到校内及教研组有关同志的支持。

许顺生教授和梁志德教授在百忙之中主审了全书。陈洪育、何崇智、常龙存和邹定国等同志分别审阅了部分章节。张立均和贺兴章同志为本书的大纲审定、审稿与编辑出版作了大量工作。徐淑珍同志为本书描绘了插图,编者在此一并表示感谢!

由于编者水平有限、书中难免有不妥之处,恳请读者批评指正。

1985 年 6 月 编者
于清华大学

第二版前言

本书是在 1987 年第一版的基础上修订而成。

在修订时,根据使用过程中的经验重新安排了章节,并且重写了若干章、节的部分内容,删去了部分较为陈旧的内容,增加了例题和计算机应用的内容。

应作者之约,许顺生教授在百忙之中为本书撰写了“X 光衍衬貌相分析”一章,这是近几年有应用前景的新技术。从他的精辟论述中,读者,特别是对从事电子材料研究的科学工作者,会得到不少教益。

许顺生、梁志德、陈洪育、何崇智、黄清良、周上祺和林子为等同志为再版修订大纲提出过宝贵意见,在此表示感谢。

王英华

1990 年 10 月于清华大学

目 录

第一章 晶体学基础.....	(1)
第一节 晶体结构与空间点阵	(1)
第二节 阵胞内几何元素表示法	(8)
第三节 晶体中的对称操作与对称元素	(14)
* 第四节 点群与空间群	(21)
第五节 晶体的投影	(28)
第六节 倒易点阵	(39)
思考与练习题	(46)
第二章 X 光的基本性质	(50)
第一节 X 光的产生	(50)
第二节 X 光的本质和 X 光谱	(52)
第三节 X 光与物质的作用	(57)
第四节 X 光的探测与防护	(61)
思考与练习题	(62)
第三章 X 光的散射与干涉	(64)
第一节 自由电子对 X 光的散射	(64)
第二节 散射线的干涉	(68)
第三节 原子的散射	(71)
* 第四节 原子群体的散射	(75)
思考与练习题	(80)
第四章 晶体的衍射	(81)
第一节 小晶体的衍射	(81)
第二节 衍射方向的确定	(85)
第三节 结构因数与消光条件	(90)
* 第四节 衍射方法概述	(95)
思考与练习题	(98)
第五章 劳埃法及其应用	(99)
第一节 劳埃法	(99)
第二节 劳埃法测定单晶取向	(101)
第三节 劳埃法的其他应用举例	(109)
思考与练习题	(113)
第六章 粉末照相法	(115)
第一节 德拜法	(115)
第二节 其他照相方法	(124)
第三节 粉末照片应用举例	(128)
思考与练习题	(130)

第七章	衍射仪法	(131)
第一节	衍射仪	(131)
第二节	衍射图样的获得	(138)
第三节	衍射信息的获取	(141)
第四节	某些技术发展	(146)
	思考与练习题	(149)
第八章	衍射线的理论强度	(150)
* 第一节	实际小晶体的积分强度	(151)
* 第二节	多晶体的衍射线强度	(154)
第三节	影响理论强度的因素	(155)
第四节	理论强度计算实例	(164)
	思考与练习题	(168)
第九章	衍射线的线形分析	(169)
第一节	实测线形与真实线形	(169)
第二节	K_{α} 双线的分离	(170)
第三节	吸收、温度和角因数的校正	(175)
* 第四节	仪器因素的校正	(177)
	思考与练习题	(183)
第十章	物相分析	(184)
第一节	定性相分析	(184)
第二节	定量相分析	(194)
	思考与练习题	(202)
第十一章	精确测定点阵参数	(203)
第一节	一般原则	(203)
第二节	德拜法的主要误差	(204)
第三节	衍射仪法的某些重要误差	(206)
第四节	外推法消除系统误差	(210)
	思考与练习题	(215)
第十二章	宏观应力的测定	(216)
第一节	测定宏观应力的原理	(216)
第二节	照相法测定应力	(222)
第三节	衍射仪法测定应力	(225)
	思考与练习题	(229)
第十三章	织构的测定	(230)
第一节	织构及其表示方法	(230)
第二节	正极图的获得	(237)
第三节	反极图的获得与分析	(250)
* 第四节	极分布图的测定	(258)
	思考与练习题	(261)

第十四章 微晶尺寸与微观应力的测定	(263)
第一节 微晶尺寸的确定	(263)
* 第二节 微观应力的测定	(267)
* 第三节 两种宽化效应的分离	(270)
* 第四节 卷积函数的积分宽度	(279)
思考与练习题	(280)
* 第十五章 X 光衍衬貌相分析	(281)
第一节 概述	(281)
第二节 衍衬貌相的获得方法	(283)
第三节 衍衬貌相分析的应用	(289)
思考与练习题	(297)
* 第十六章 非晶态材料的研究	(298)
第一节 非晶态及其结构描述	(298)
第二节 单种原子非晶系统的 RDF	(301)
第三节 多元非晶系统的 RDF	(304)
第四节 RDF 实验数据的处理	(309)
第五节 测试实例	(313)
第六节 EXAFS 简介	(316)
思考与练习题	(321)
主要参考书	(319)
附录	(322)

第一章 晶体学基础

第一节 晶体结构与空间点阵

一、晶体结构

晶体中原子、离子或分子的构型称为晶体结构。而这些原子、离子或分子在晶体中的排布是有规律的,呈周期性的。因此,可以从晶体中抽出一个称为晶胞的基本单元来描述晶体结构。晶胞在三维空间重复排布就构成整个晶体。

图 1-1 为金属中常见的三种晶胞,即体心立方、面心立方和密排六方晶胞。其中(a)为以硬球表示原子时,基本单元——晶胞——的结构;(b)为只给出原子重心时的晶胞形貌。

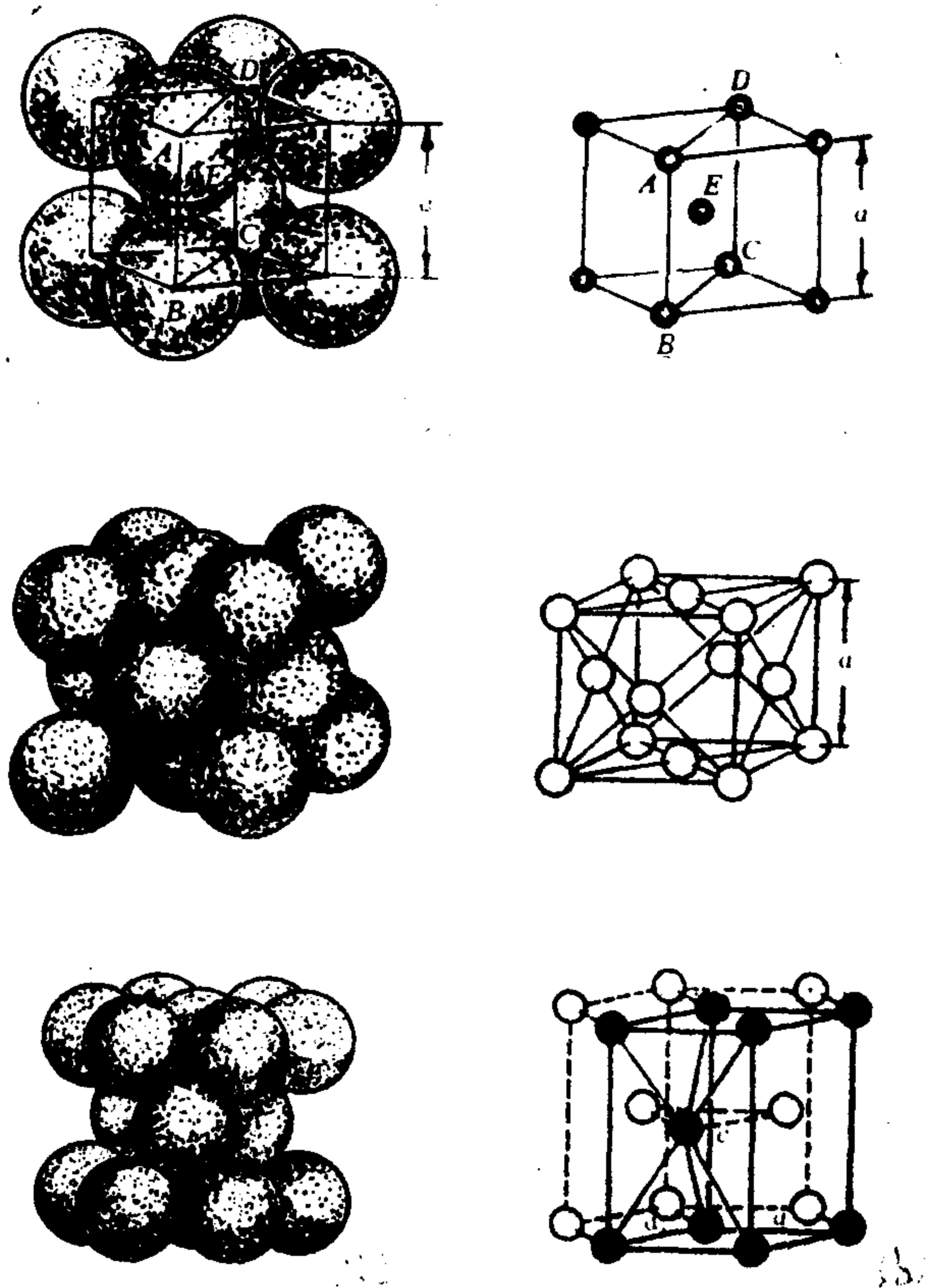


图 1-1 金属中最常见的三种基本单元——晶胞
(a)以硬球表示原子时的晶胞;(b)只给出原子重心时的晶胞

二、晶体结构的重复规律——点阵

下面将以石墨晶体为例,讨论晶体结构的重复规律,引出点阵概念。

图 1-2 为石墨层中碳原子的分布状态,即为二维晶体结构图。仔细观察各个位置上的碳原子,会发现它们是处在两种不同的环境之中。所谓环境是指其周围的原子类型和布局,即包含着物理环境与几何环境。从图中可以看出, A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F ……等处的原子环境相同, A' 、 B' 、 C' 、 D' 、 E' 、 F' ……等处原子的环境也相同。但这两系列原子,例如 A 与 A' 、 B 与 B' 等之间的环境并不相同。环境相同的各个点,不仅可以处在原子上,也可以处在晶体中的任何位置上。因此,在晶体中可以找到无穷多组环境相同的点。然而,任取一组环境相同的点,都具有如图 1-3 所示的形貌。所以图 1-3 就是石墨层中环境相同的点的排列阵式。称这种环境相同的点的排列阵式为点阵。称点阵中的点为阵点或结点。从图 1-2 和图 1-3 的对比中可以看出,晶体点阵与晶体结构不同,它本身并不具有物质内容,它只是几何点的集合,它描述的是晶体结构的重复规律。如果把晶体结构中的某一结构单元,如图 1-2 中虚线所示的菱形,以完全相同的方式放在其点阵中的每个结点上,就会构成晶体中的原子排列,即晶体结构。

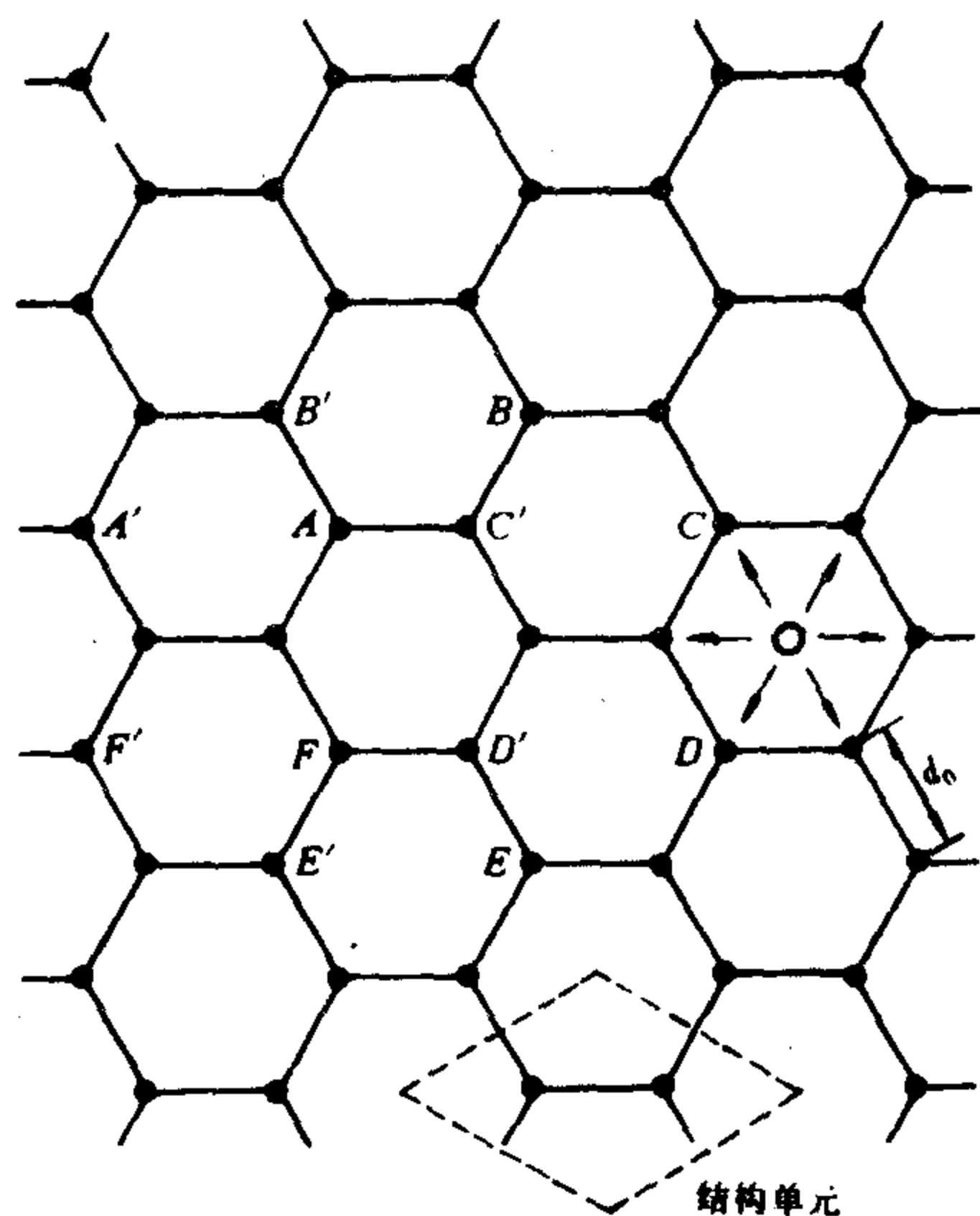


图 1-2 石墨层中的碳原子分布

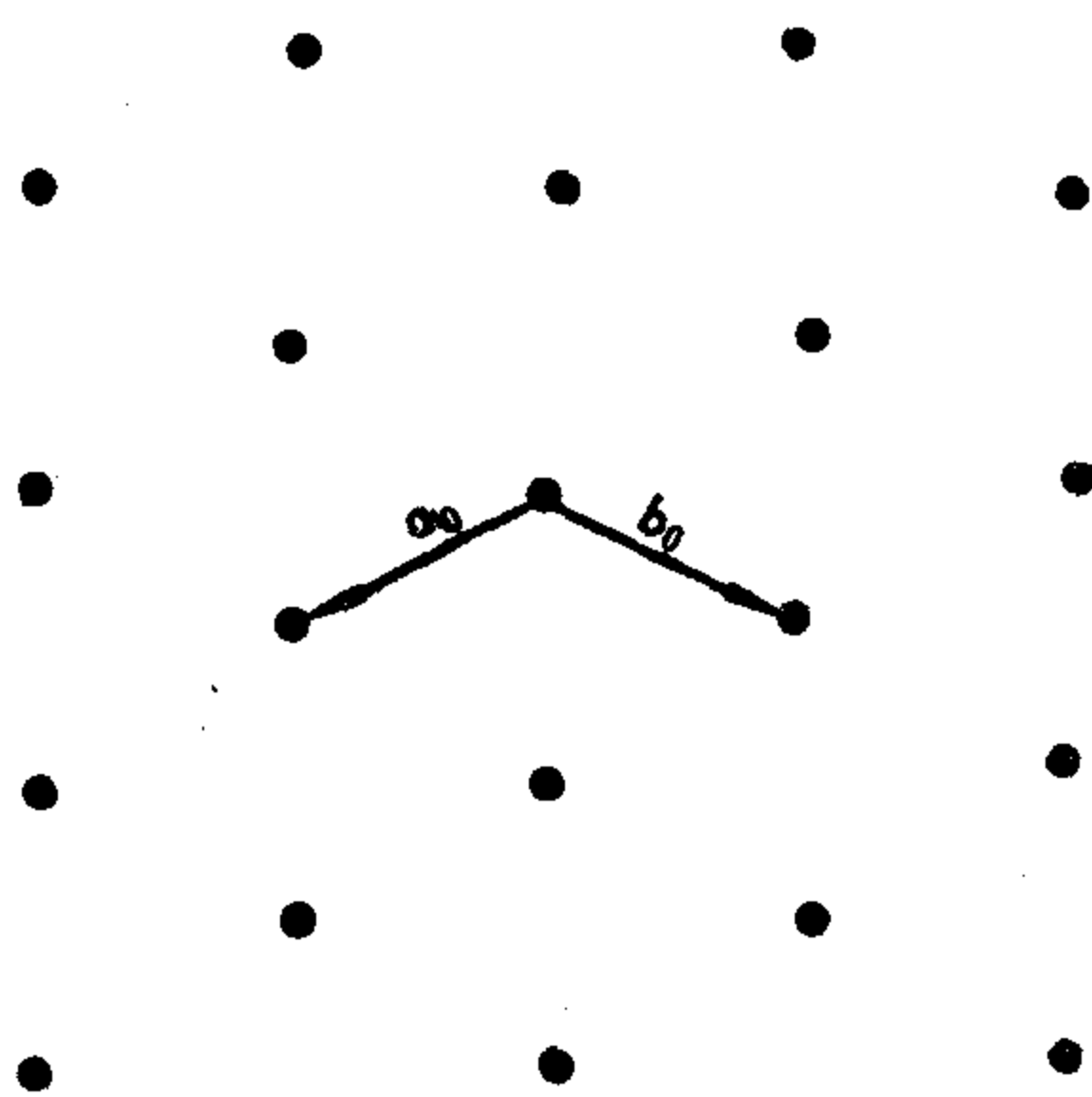


图 1-3 石墨层的点阵

要了解三维晶体的点阵,就必须考察空间图形,即考虑晶体结构的空间构型。石墨的晶体结构如图 1-4 所示。它是由二维石墨层一片片地沿其法线方向重叠而成,层片之间的间距相等,记为 l_0 。为考察石墨晶体的点阵,把石墨晶体中的碳原子都投影到石墨层面上。这时会发现,凡奇数层(记为 A 层)上的原子都相互重叠,成图 1-5 中的黑点,偶数层(记为 B 层)上的原子也相互重叠,成图 1-5 中的小圆圈。考察 A 、 B 层中的碳原子,会发现在层内环境相同的原子,空间环境并不相同,可以用图 1-5 中的 G (在 A 层中)和 G' (在 B 层中)来说明这种情况。因此,

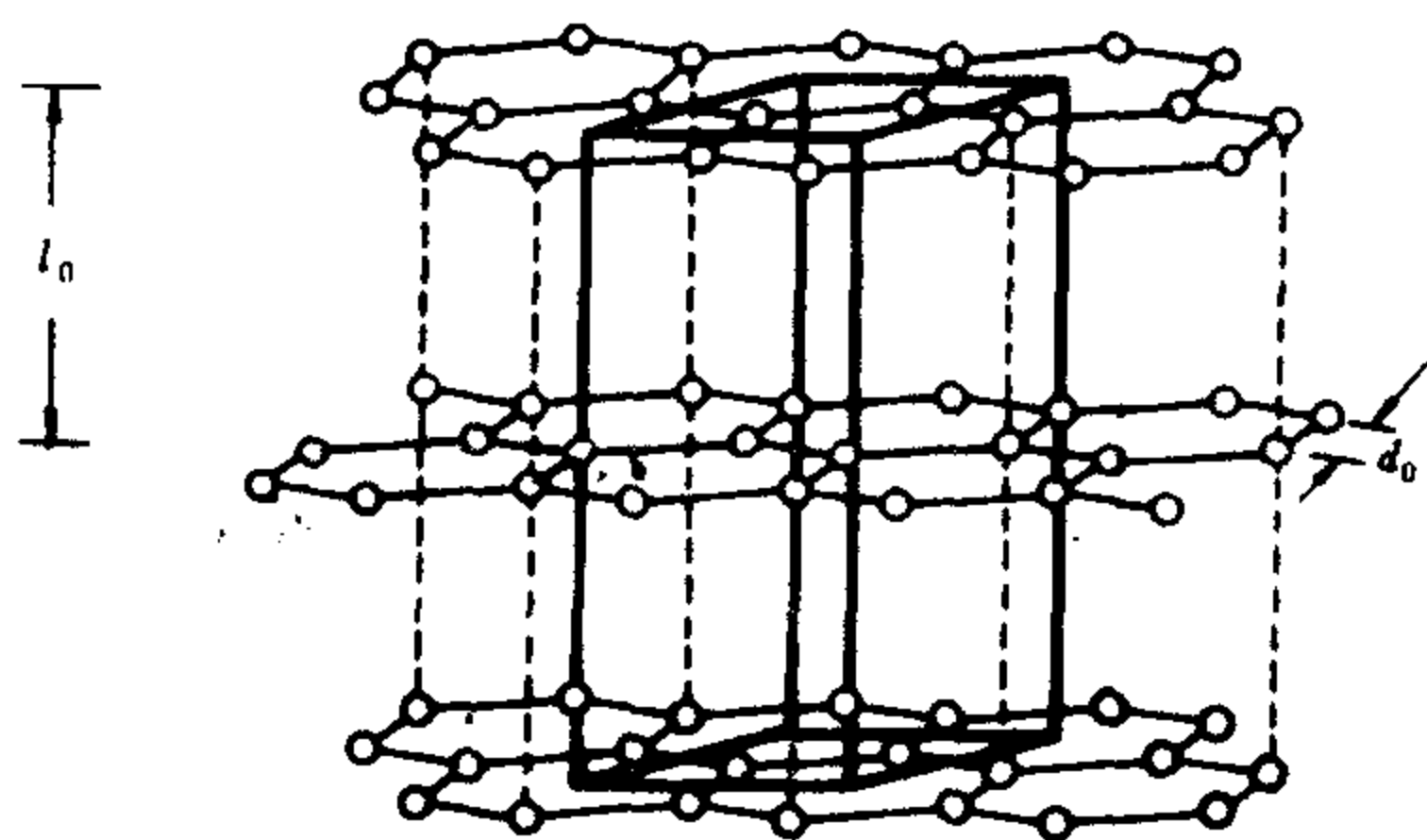


图 1-4 石墨的晶体结构

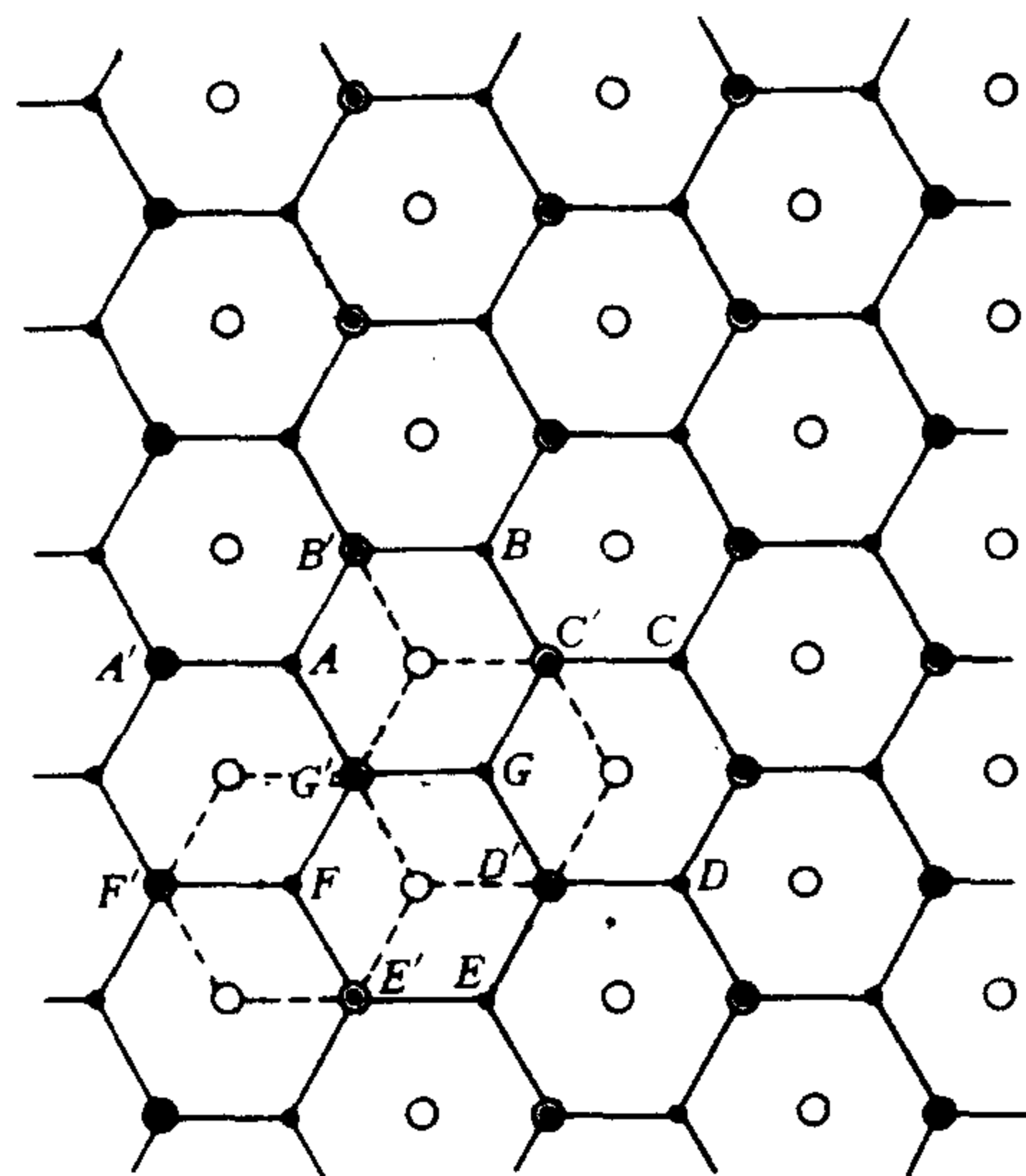


图 1-5 石墨晶体的三维结构在石墨层平面内的投影

●为奇数层上的碳原子位置；○为偶数层上的碳原子位置

在石墨晶体中,环境相同的点可以处在 A 层中,也可以处在 B 层中,但不会同时处在 A 层与 B 层中。于是,石墨晶体的点阵在石墨层面上的投影就与石墨片的点阵相同,点阵的层间距为 $2l_0$ 。图 1-6 为石墨晶体点阵的三维图形,也称这类点阵的三维图形为空间点阵。记石墨晶体点阵的层间距为 c_0 ,层内结点之间的最小距离为 a_0 ,则有 $c_0 = 2l_0$, $a_0 = 2d_0 \cos 30^\circ$,其中 d_0 为石墨层中两碳原子之间的最小距离。将图 1-6 所示的石墨晶体点阵与图 1-4 所示的石墨晶体结构相比较会发现,可以取图 1-4 中所示的平行六面体为石墨晶体的重复单元,它与图 1-6 中的平行六面体相对应。

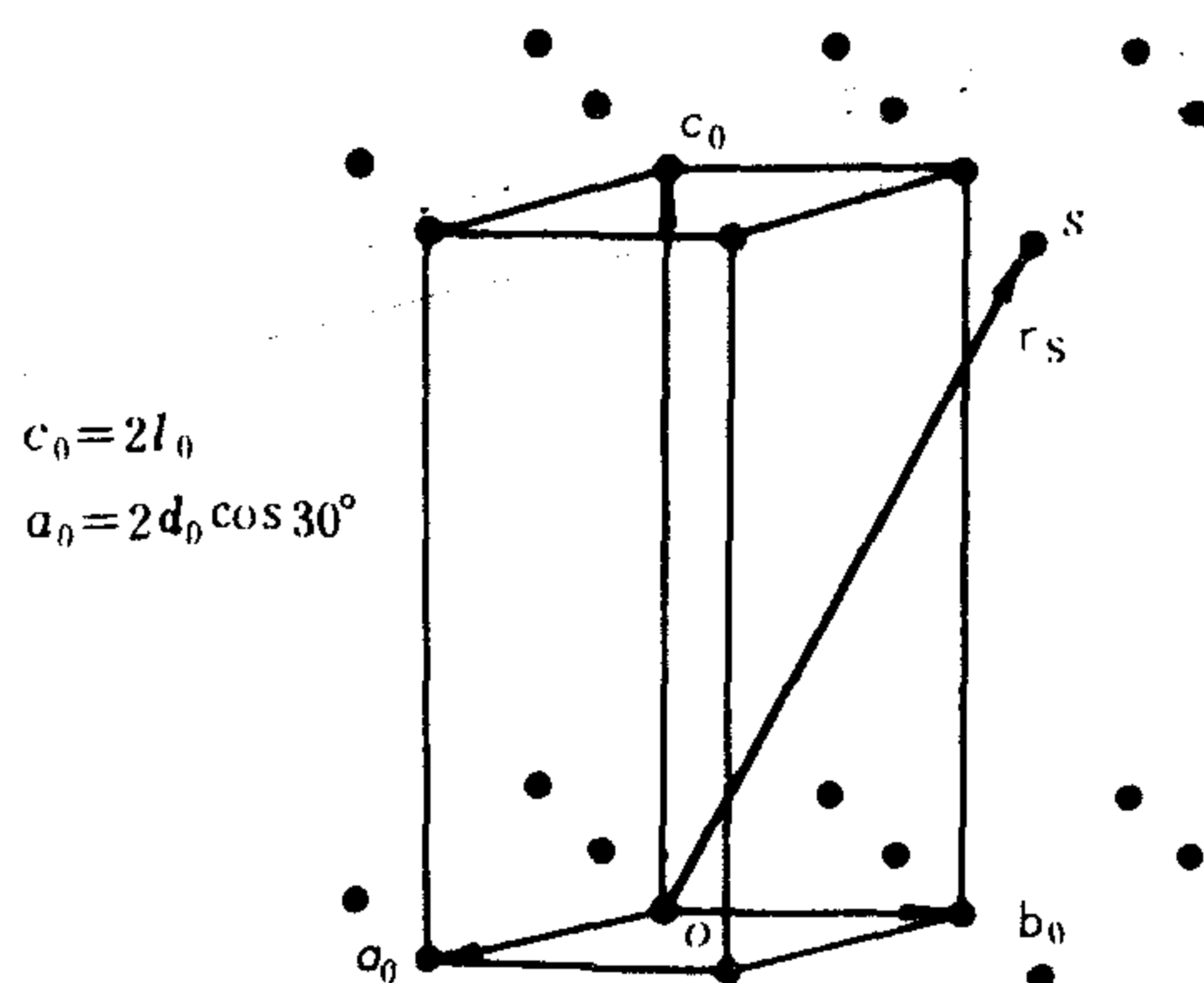


图 1-6 石墨晶体的点阵

到目前为止,我们分析了石墨晶体中碳原子的分布规律,引出了点阵概念,并介绍了石墨晶体点阵与晶体结构之间的关系。这种分析方法,适用于一切晶体。也就是说,不管晶体的结构是多么的复杂,都可以用适当的点阵描述其重复规律。因此,点阵概念是晶体学中最基本的概念之一。下面将进一步讨论描述点阵的方法。

三、阵 矢

前面以画点列的方法来描述点阵。这种方法,特别是在描述三维点阵时,极不方便。于是,希望找到描述点阵的其他方法。常用的方法之一,是采用矢量法来描述点阵中各个结点的相对位置。具体的作法是:以点阵中任一结点为原点,作一个矢量 \mathbf{a}_0 (一维点阵时)、一对矢量 \mathbf{a}_0 和 \mathbf{b}_0 (二维时)或一组矢量 \mathbf{a}_0 、 \mathbf{b}_0 和 \mathbf{c}_0 (三维时),使它们整数倍的线性组合能表达点阵中所有结点

的位置,称这些矢量为初级平移矢,简称初级矢。而任意两结点之间的矢量为点阵的平移矢或阵矢。图 1-7 所示的是原点为 O 的一维点阵,相邻两结点之间的距离 a_0 为初级矢,可以用下列矢量式来描述点阵中任意一结点的位置。

$$\mathbf{r} = na_0 \quad (1-1)$$

式中 n 为整数, \mathbf{r} 为阵矢。



图 1-7 一维点阵的初级矢

在图 1-8 所示的二维点阵中,可以取一对初级矢 $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0$, 结点位置由下面的阵矢描述,式中 u, v 为整数。

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a}_0 + v\mathbf{b}_0 \quad (1-2)$$

图 1-6 所示的三维点阵的结点位置,可以用初级矢 $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0$ 和 \mathbf{c}_0 整数倍的线性组合来描述。

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a}_0 + v\mathbf{b}_0 + w\mathbf{c}_0 \quad (1-3)$$

初级矢整数倍的线性组合,可以表达任意两结点之间的相对位置。例如图 1-9 中的阵矢①、②和③可以分别写成 $\mathbf{r}_1 = 3\mathbf{a}_0, \mathbf{r}_2 = 2\mathbf{a}_0 + 2\mathbf{b}_0$ 和 $\mathbf{r}_3 = -2\mathbf{a}_0 + 4\mathbf{b}_0$ 。图 1-6 中的结点 s 相对于原点 O 的位置用阵矢 \mathbf{r}_s 表示

$$\mathbf{r}_s = \mathbf{a}_0 + 2\mathbf{b}_0 + \mathbf{c}_0$$

对于一维点阵,初级矢的取法是唯一的,对于二维和三维点阵,初级矢的取法是多种多样的。在图 1-8 所示的二维点阵中,画出了几组初级矢。初级矢的取法尽管不同,但是它们有着共同的特点,即在初级矢为边棱形成的平行四边形(二维时)或平行六面体(三维时)中只包括一个结点。图 1-10 所示的点阵中第一对矢量是初级矢,因为它们所形成的平行四边形包含的结点数为 $4 \times 1/4 = 1$,

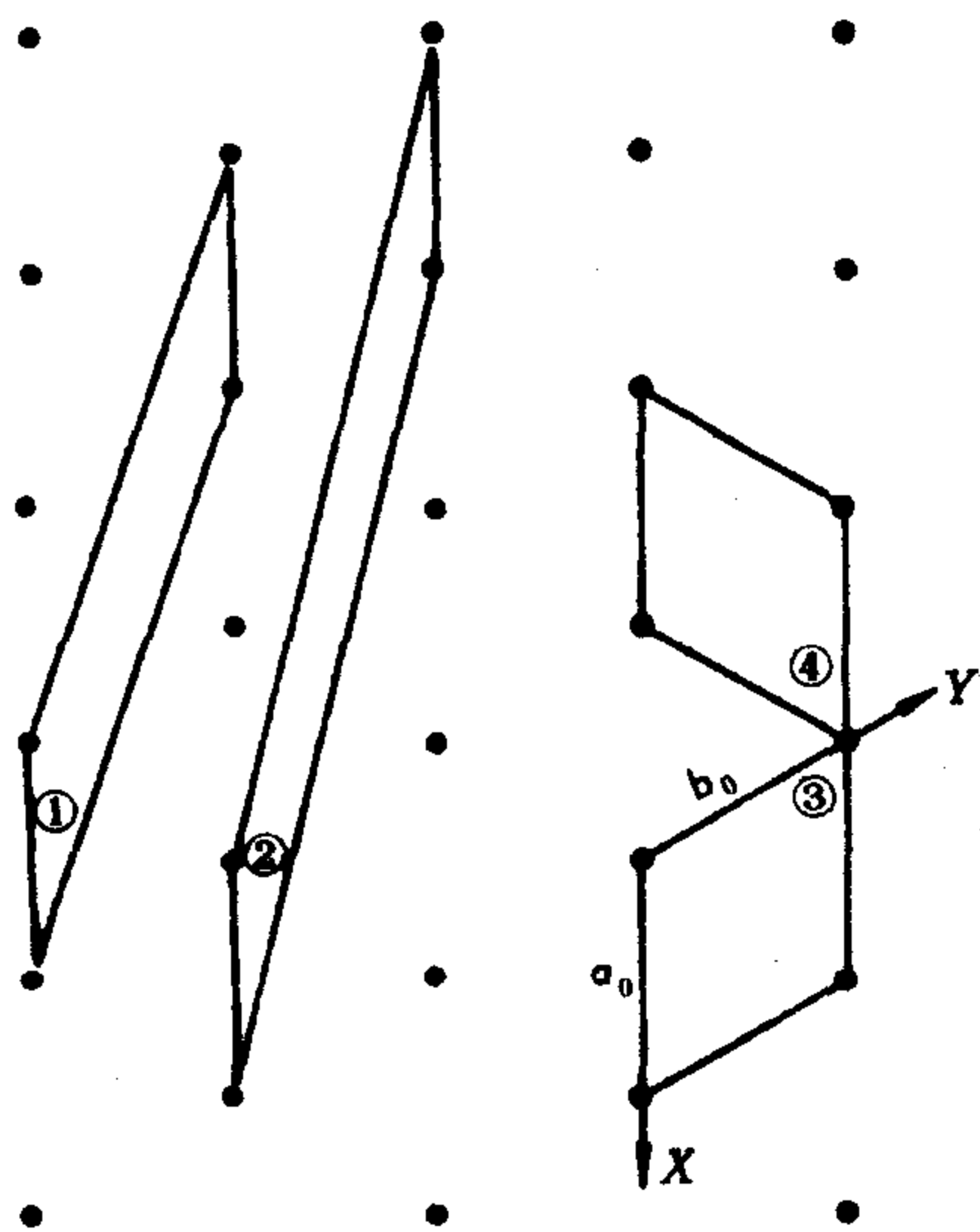


图 1-8 二维点阵的初级矢

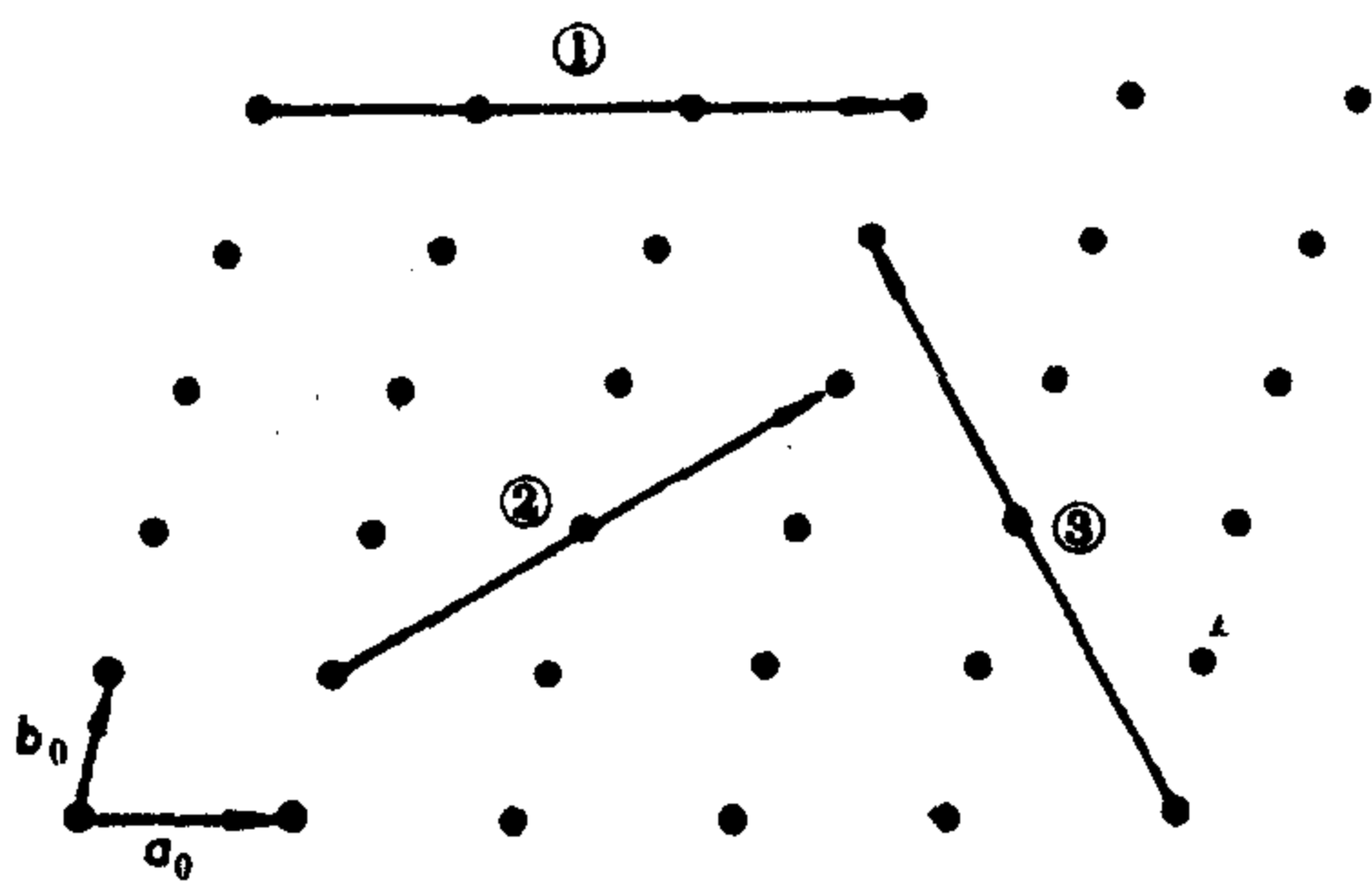


图 1-9 初级矢与阵矢

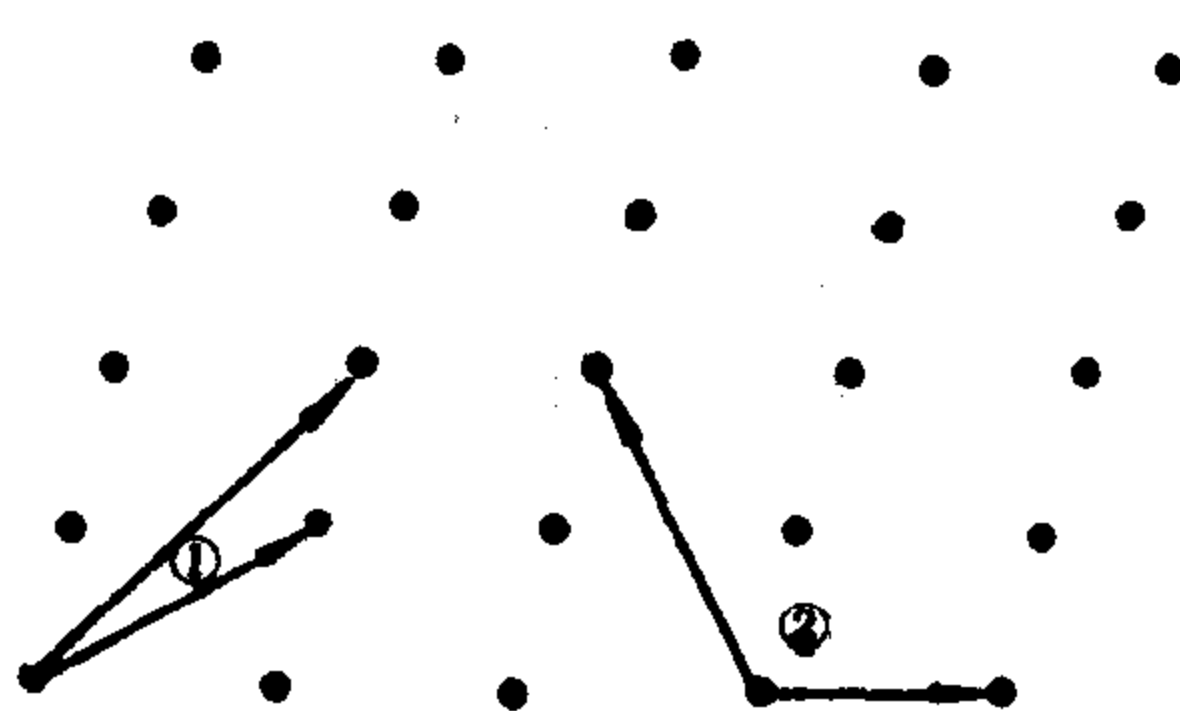


图 1-10 初级矢对与非初级矢对

而第二对矢量不是初级矢,因为它们所形成的平行四边形包含的结点数为 $1 + 4 \times 1/4 = 2$ 。

四、阵 胞

上面谈到可以用初级矢描述点阵中所有结点的位置。但是这种描述办法不能使人们迅速地看出点阵的形貌。为了补充矢量法描述点阵时的这种不足,人们以初级矢为棱边,作成平行四边形(二维)或平行六面体(三维)。这些图形便可以清楚地表达点阵的形态。称这些图形为点阵的阵胞。阵胞是构成点阵的基本单元,整个点阵是由这样完全相同的阵胞面靠面地紧密堆积而成。

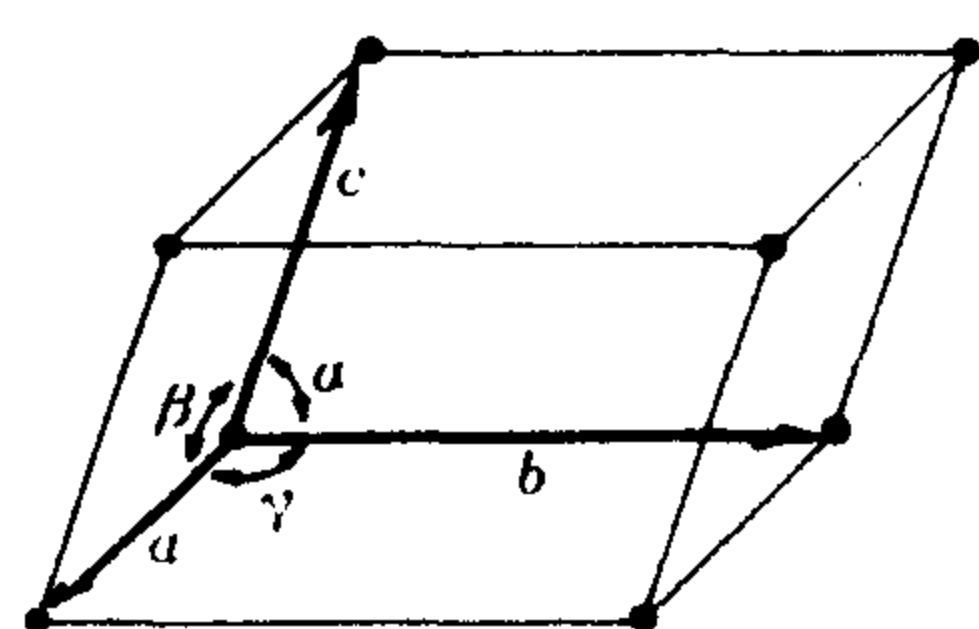


图 1-11 点阵参数

在三维点阵中,称决定阵胞形状的六个量,即三个棱的长度 a, b, c 和它们之间的夹角 α, β, γ , 为点阵参数。它们是点阵的基本参量。它们之间的关系由图 1-11 表示。

由于点阵的初级矢可以有不同的取法,所以点阵的阵胞也有不同的形状。图 1-12 是石墨阵胞的两种取法。这些阵胞的形状虽然不同,但是体积相同,包含的结点数目相同,即仅包含一个结点。这种只包含一个结点的阵胞称为初级阵胞或原胞。初级阵胞或原胞是由初级矢构成的。

在晶体学中,通常希望阵胞的形状能反映出晶体的对称性。为此目的,有时阵胞的棱不是由初级矢而是由阵矢组成,作为阵胞棱的阵矢,称之为基矢。由基矢构成的阵胞称为非初级阵胞或复胞,它所包含的结点数目大于 1。图 1-13 为平面复胞,其中包含两个结点。

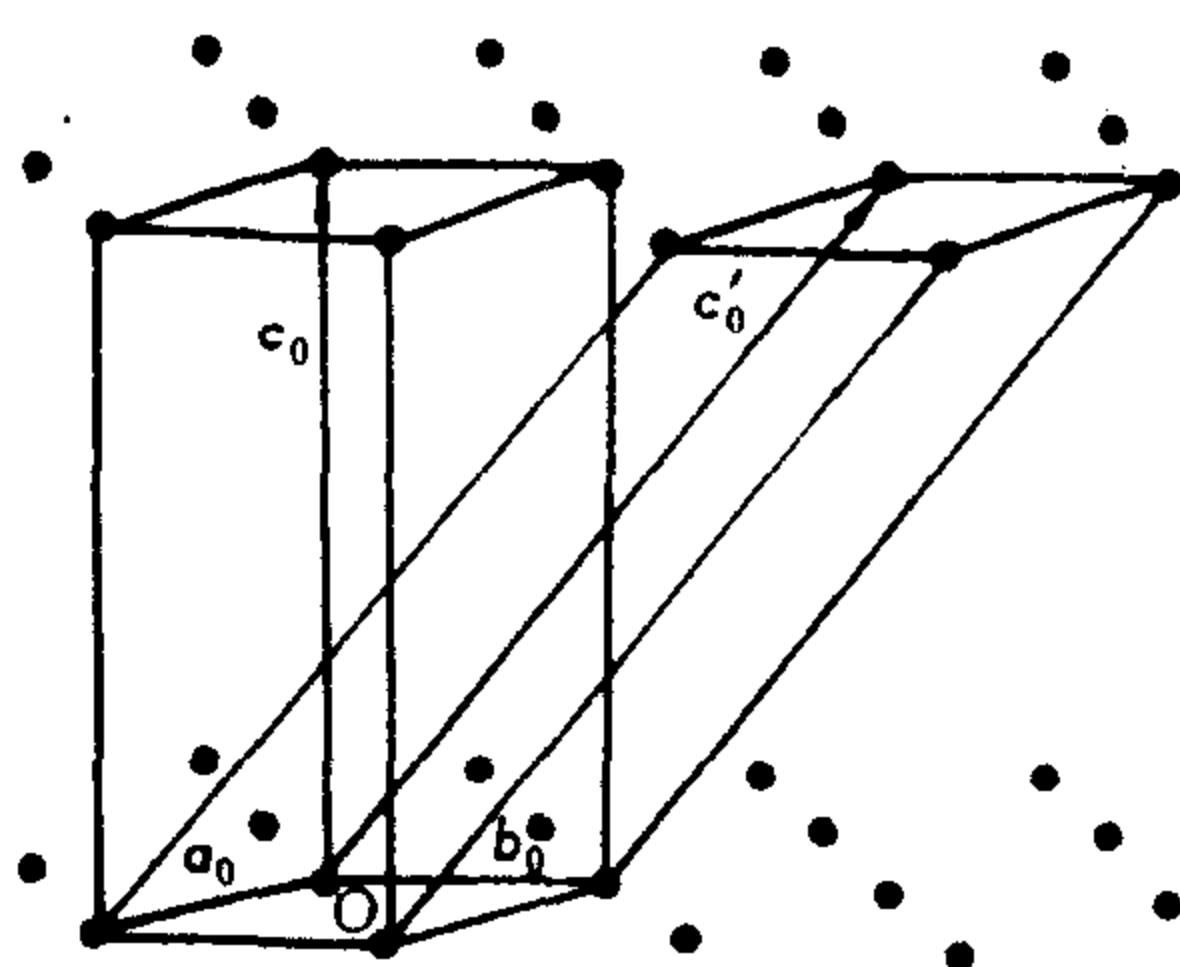


图 1-12 石墨晶体点阵
中初级矢的两种取法

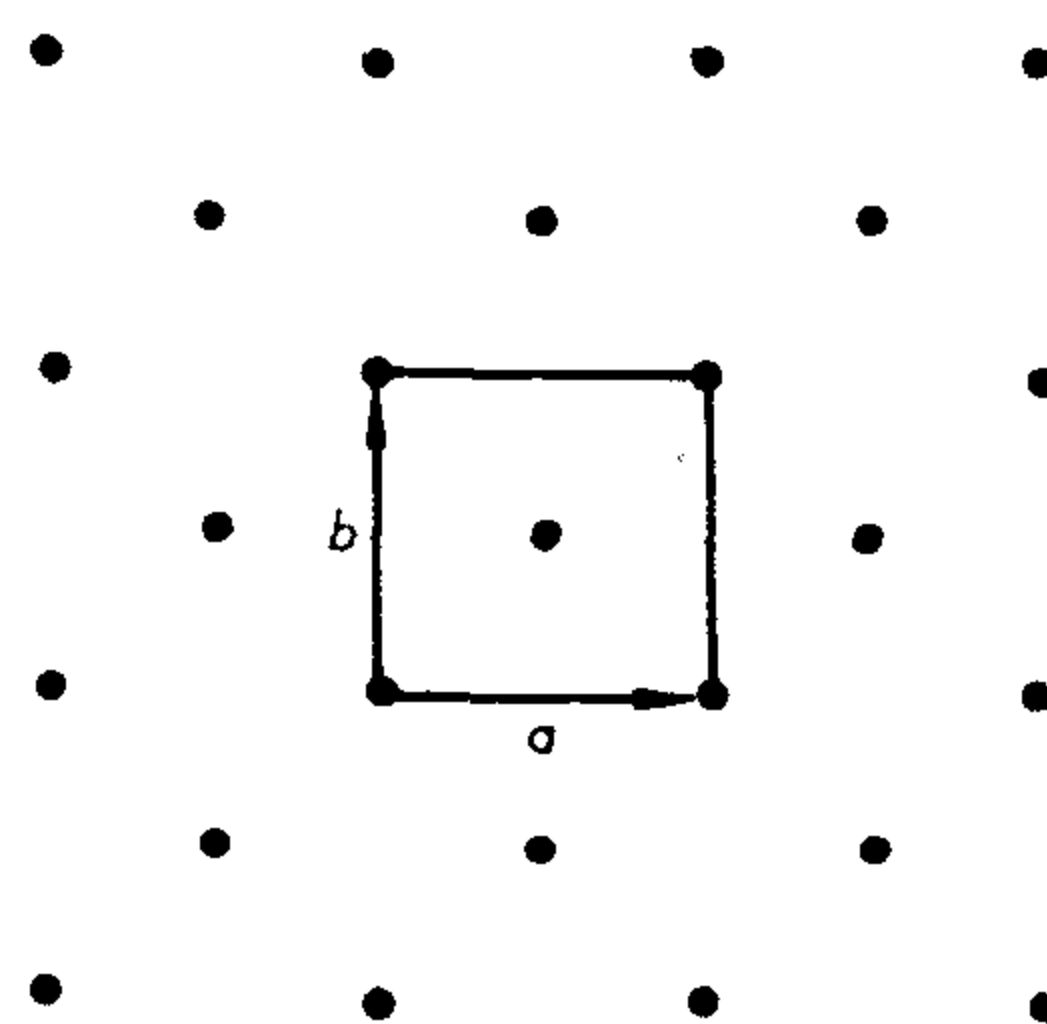


图 1-13 平面复胞

三维复胞有体心、底心和面心三种,分别记为 I, C 和 F , 如图 1-14 所示。计算阵胞包含的结点数时,要注意到:顶角处的结点由八个阵胞共用,属于一个阵胞的份数只能是八分之一;在面上的结点为两个阵胞所共用;只有在阵胞体内的结点才仅归该阵胞所有。

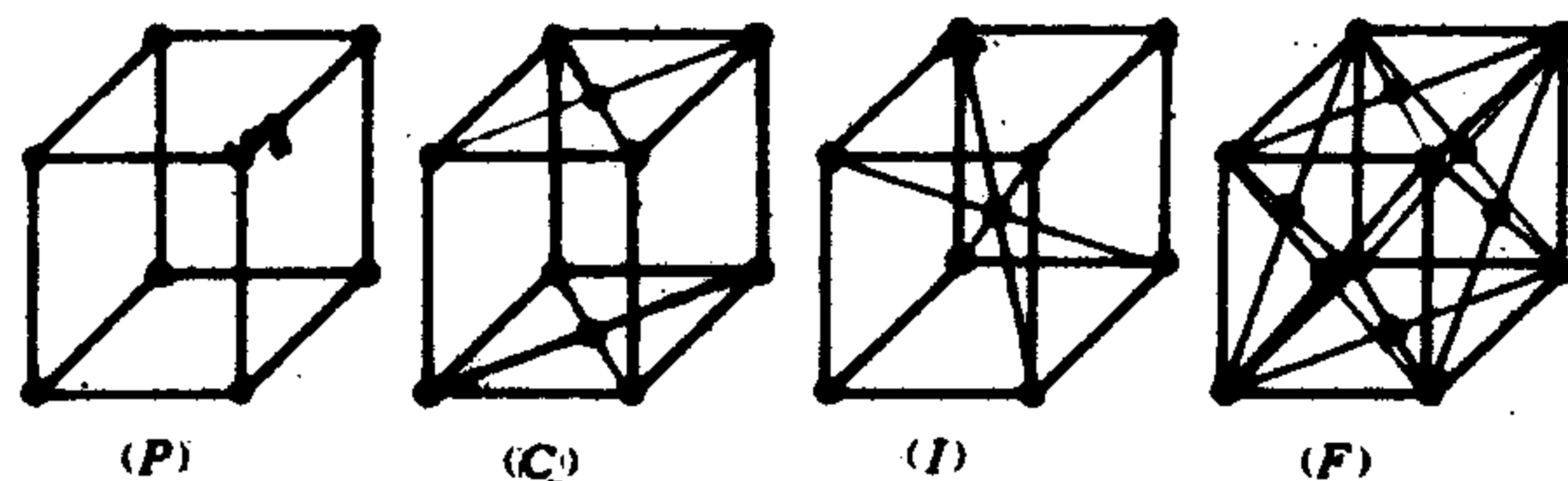


图 1-14 各种阵胞类型

复胞内包含的结点数目,等于此复胞体积与原胞体积的比值。

选取点阵阵胞时,通常遵循如下的原则:三个棱尽量短并且相等;直角数尽量多;阵胞的形状尽量能反映晶体的对称性。

根据阵胞的外形特点,可以把它们分为七类(或六类),称为七个晶系(或六个晶系)。见表 1-1。

表 1-1 七个晶系和它们的阵胞外形

晶系	点阵参数关系
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
单斜	$a = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
菱形 ^① (三方)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

① 菱形系也可归并到六方系中,成为六个晶系。

四类阵胞和七个晶系相结合,可以形成十四种空间点阵。布拉维首次证明了只可能有十四种空间点阵存在,所以又把这十四种点阵称为布拉维点阵,如图 1-15 所示。

五、点阵阵胞与晶胞

晶体的晶胞与其点阵的阵胞点阵参数相同,只是所包含的物质内容不同。图 1-16 为铝的阵胞和晶胞。它们之间的差别仅在于后者是以原子代替前者的结点。图 1-17(a)为氯化铯点阵阵胞,当每个结点都以相同的方式放上一对氯和铯原子时,就形成氯化铯晶胞,图 1-17(b)。许多晶体,它们的结构虽然不同,但是点阵类型相同。图 1-18 表示出几种不同的晶胞,它们都属于面心立方点阵,都具有面心立方阵胞。因此,虽然天然的和人造的晶体品种繁多,结构千变万化,但是它们的点阵仅有十四种类型。

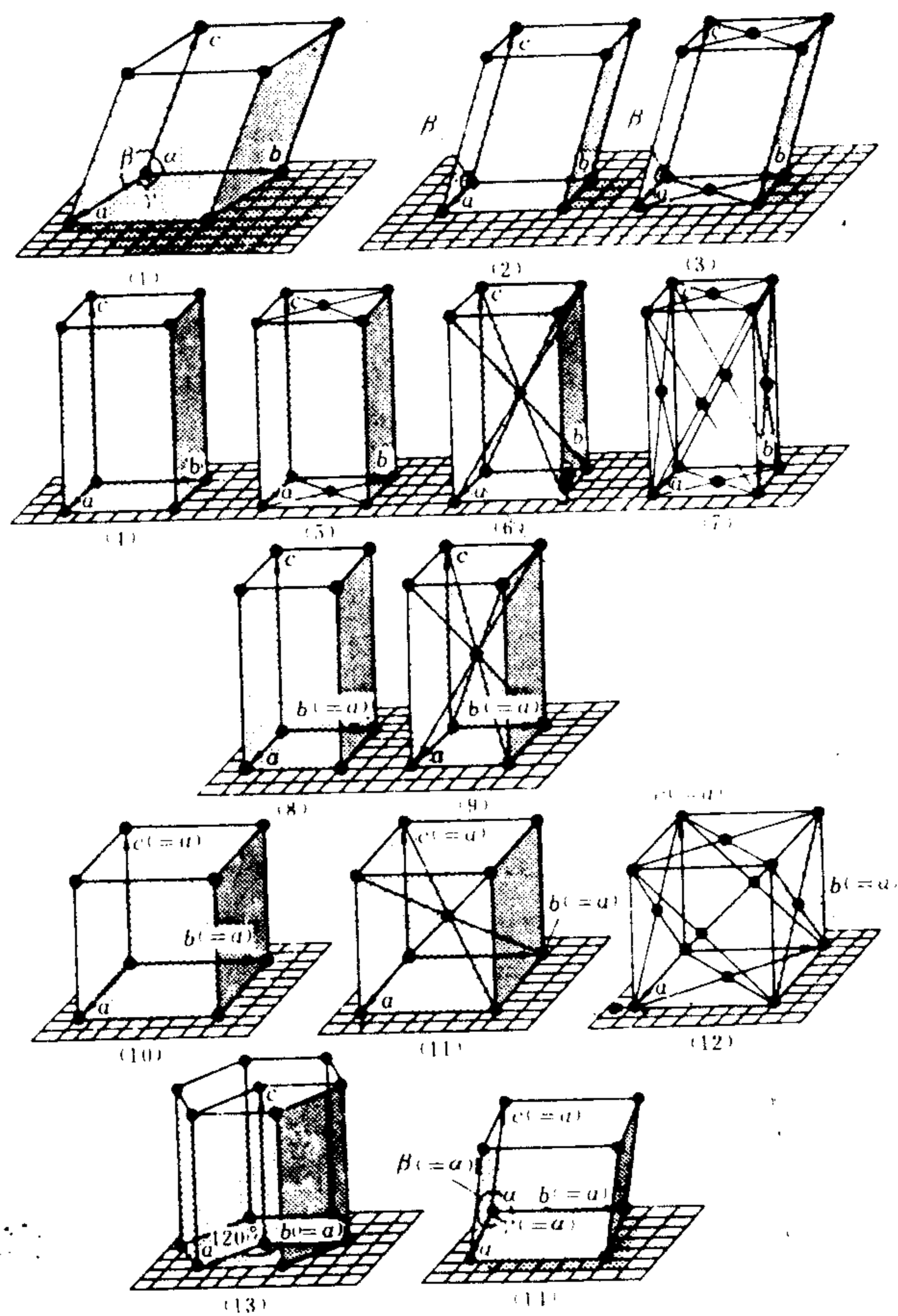


图 1-15 14 种布拉维点阵

P, C, I, F 为阵胞类型。(1) 三斜 P ; (2) 单斜 P ; (3) 单斜 C ; (4) 正交 P ; (5) 正交 C ; (6) 正交 I ; (7) 正交 F ; (8) 正方 (P); (9) 正方 I ; (10) 立方 P ; (11) 立方 I ; (12) 立方 F ; (13) 六方 P ; (14) 菱形 P .

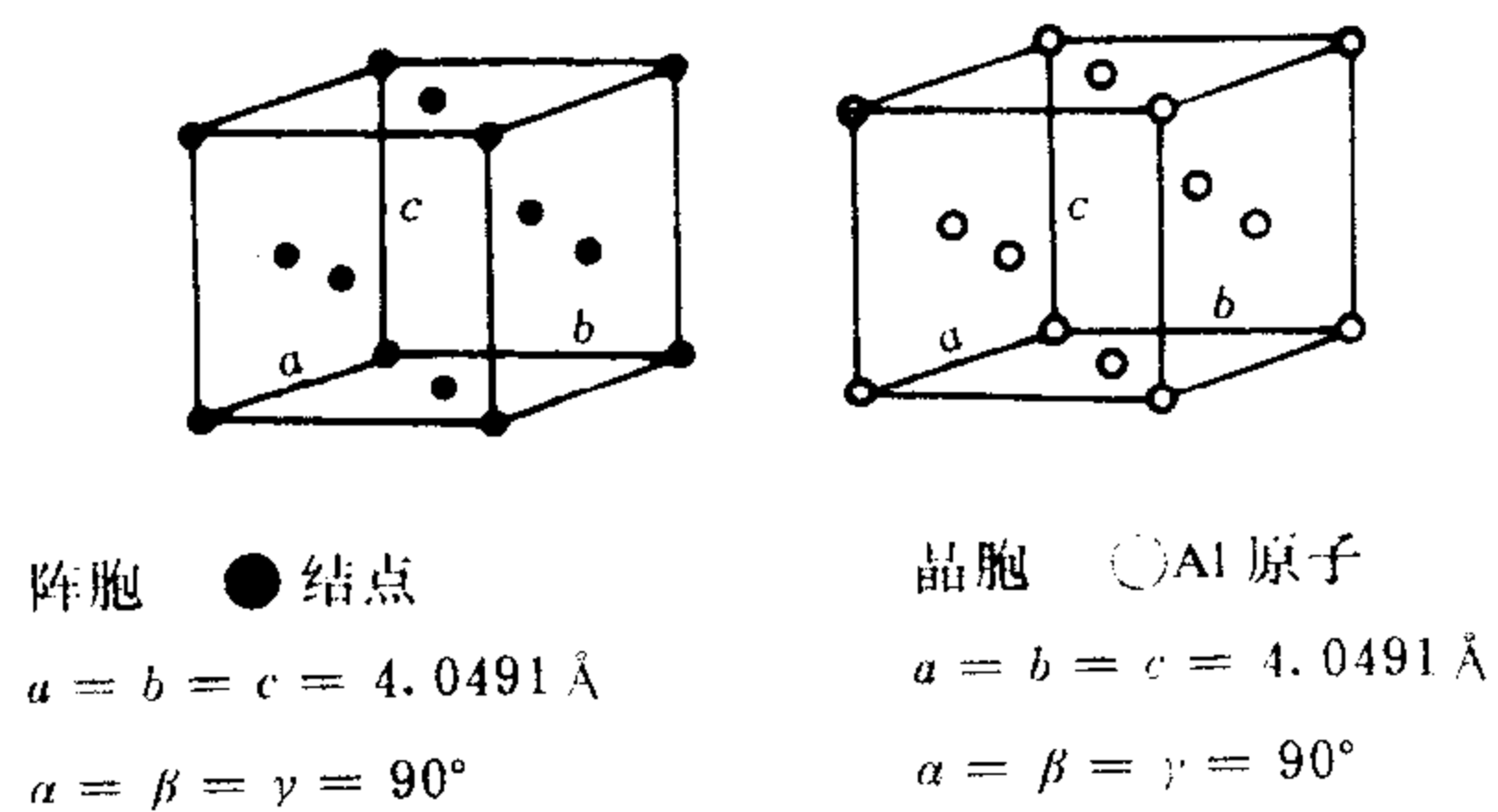


图 1-16 铝的点阵阵胞与晶胞

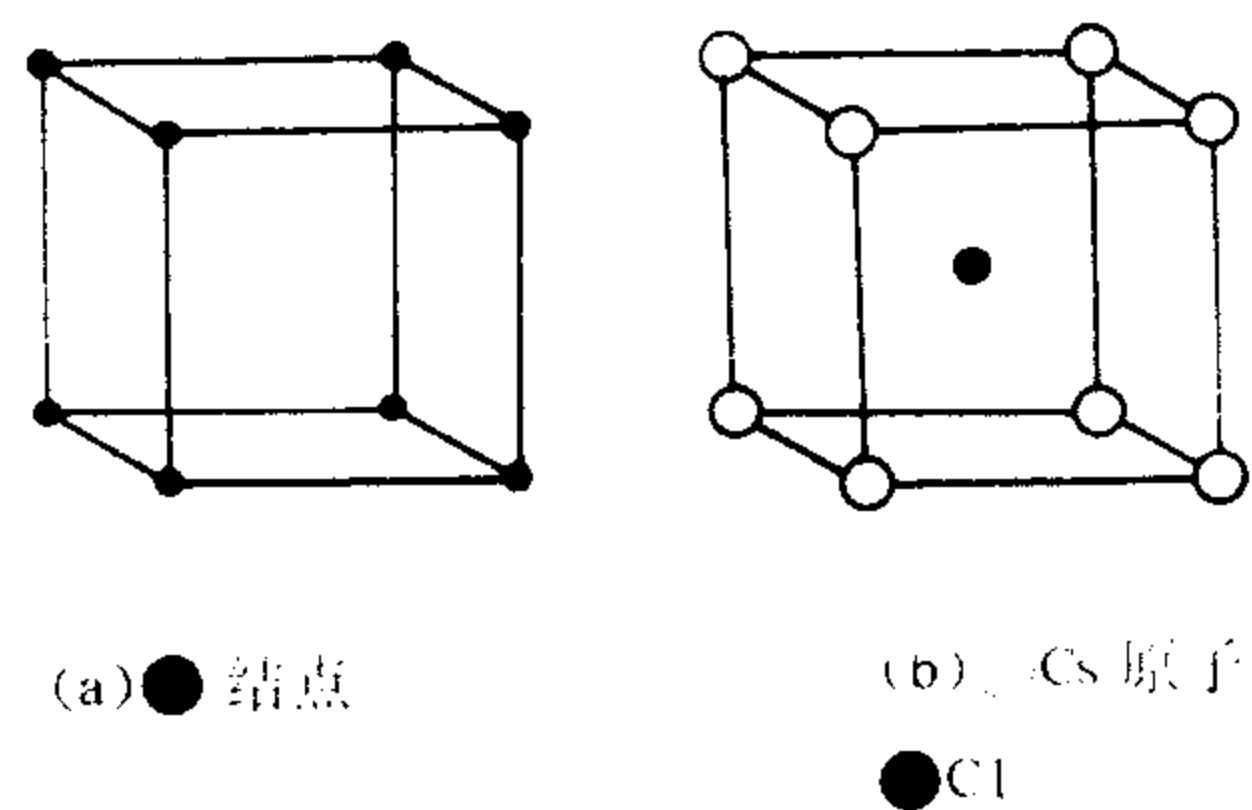


图 1-17 氯化铯的阵胞与晶胞

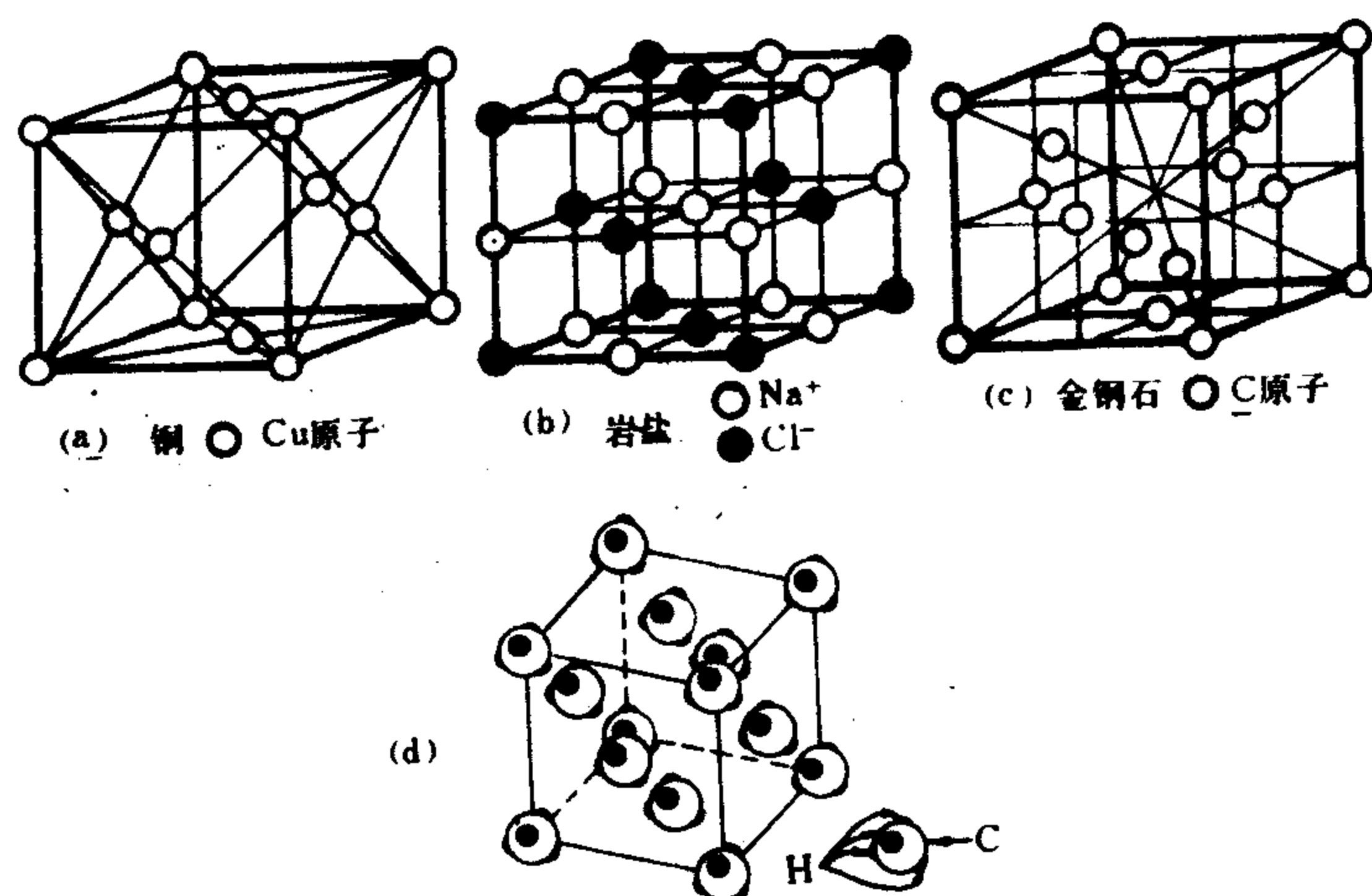


图 1-18 四种具有面心立方点阵的晶体
(a)Cu; (b)NaCl; (c)金刚石; (d)甲烷晶体

第二节 阵胞内几何元素表示法

在本节中,介绍阵胞(或晶胞)内点(原子)的位置,直线(原子排列)的方向和平面(原子面)的取向的表示方法。要说明或解释晶态材料微观状态或微观状态的变化,如空位、间隙、结晶、变形、相变、扩散、晶体取向、织构状况等,总离不开晶体内这些点、线和面的位置、方向和取向。因此可以说,由晶体学工作者商议规定的这些点、线、面的称呼方法是晶体学语言,材料工作者之间要用晶体学语言来相互讨论问题,阐明观点、交流经验。

为解决上述问题,首先要选取坐标系,规定以阵胞(或晶胞)的三个基矢为坐标轴,即以阵胞的三个棱为坐标轴,并且以各自的棱长为坐标的单位,而不是以统一的埃或厘米等为单位。

下面分别介绍约定的表示方法。

一、阵胞中点的位置

阵胞或晶胞中的结点或原子,间隙或空位等的位置都涉及到点的位置。取阵胞的三个基矢为坐标轴,阵胞中点的位置就是此点在该坐标系中的坐标。

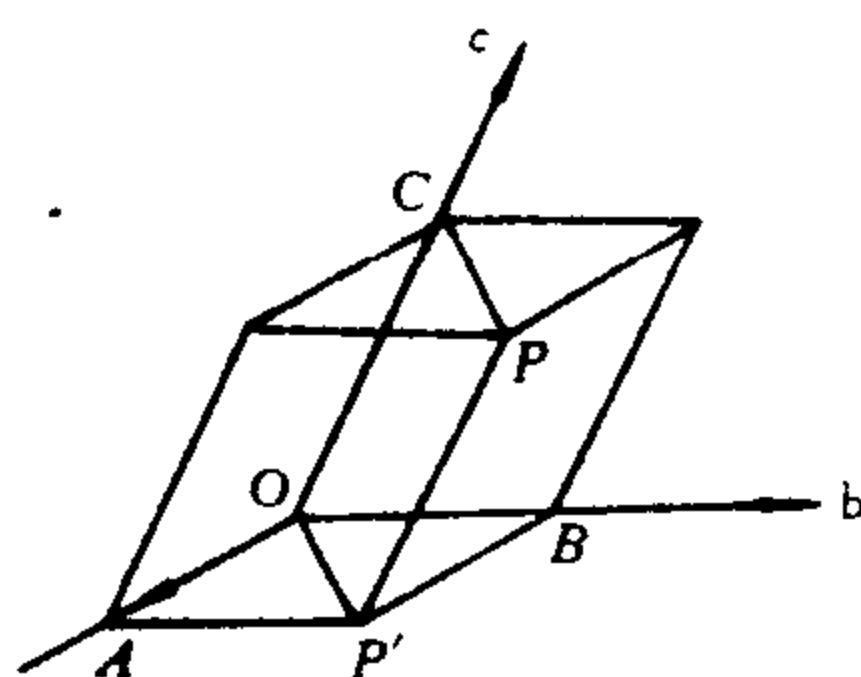


图 1-19 三斜阵胞中点的坐标

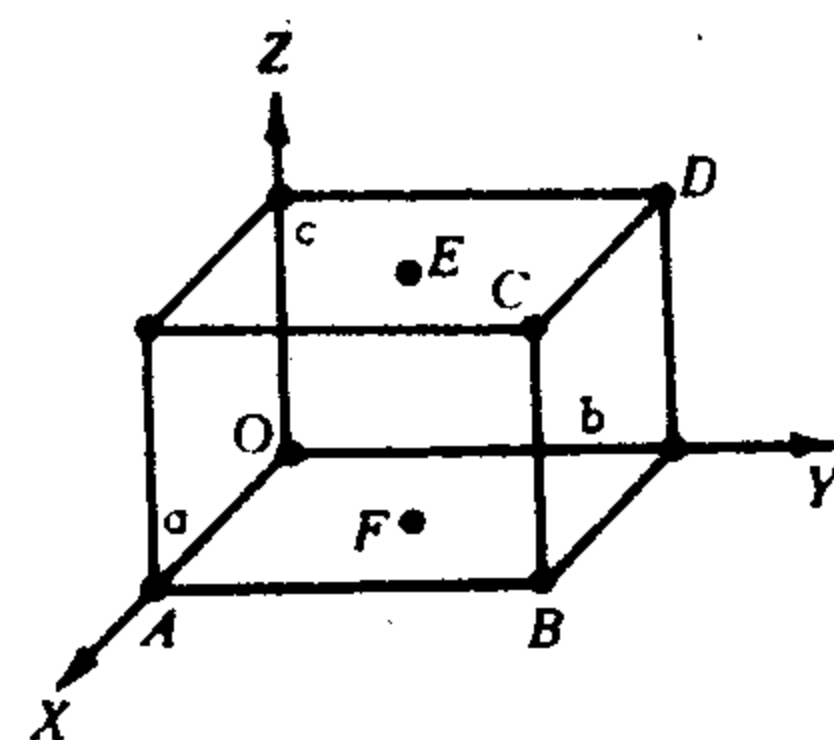


图 1-20 阵胞内点的坐标

下面以三斜阵胞为例加以说明。图 1-19 表示出三斜阵胞中的三个基矢。为清楚起见,未画出整个阵胞的形状。

这里的三个基矢 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 方向任意,长短各异。如果阵胞内有一点 P ,则确定 P 点在 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 坐标系中坐标的方法是:过 P 点作三个平面分别与各对矢量组成的平面平行,这三个平面与三个基矢分别交于 A 、 B 和 C 。从图中可以看出线段 $OA=|\mathbf{a}|$, $OB=1/2|\mathbf{b}|$, $OC=2/3|\mathbf{c}|$,即 P 点的坐标是 $1, 1/2, 2/3$,记为 $1\ 1/2\ 2/3$ 或 $\cdot 1\ 1/2\ 2/3 \cdot$ 。阵胞内点的坐标通常用字母 u, v, w 表示,记为 uvw 或 $\cdot uvw \cdot$ 。

由此可知,凡处在阵胞顶角上的点,其坐标为整数,而处在阵胞棱上或内部的点,其坐标为分数。如图 1-20 中 A 、 B 、 C 、 D 、 E 和 F 各点的坐标分别为:

A 点坐标: $1, 0, 0$

B 点坐标: $1, 1, 0$

C 点坐标: $1, 1, 1$

D 点坐标: $0, 1, 1$

E 点坐标: $1/2, 1/2, 1$

F 点坐标: $1/2, 1/2, 0$

现在我们可以方便地说,简单点阵(P)阵胞内仅包含一个坐标为 000 的结点;体心阵胞(I)内包含着坐标为 000 和 $1/2\ 1/2\ 1/2$ 的两个结点;面心阵胞(F)内包含着坐标为 $000, 1/2\ 1/2\ 0, 1/2\ 0\ 1/2$ 和 $0\ 1/2\ 1/2$ 的四个结点。阵胞的八个顶角位置虽然坐标不同,但是它们相互之间是等价的,它的具体坐标只与坐标原点的选取有关,而坐标原点的选取是任意的。

二、阵胞内直线的方向

点阵中的方向就是平移矢量的方向,在晶体结构中称其为晶向。实际中常用的晶向有原子特定排列方向,原子面切变方向,晶体生长方向,晶带轴方向等等。阵胞中的方向用方向指数表示。在图 1-21 中,方向 CP 的指数是这样决定的:

(1)过阵胞原点 O 作 CP 的平行线 OP' ;

(2)在 OP' 方向上找距阵胞原点 O 最近的,坐标为整数的结点,写出此点的坐标 u, v, w 。在图 1-21 中符合条件的点是 B 。其坐标为 $1, 1, 0$;

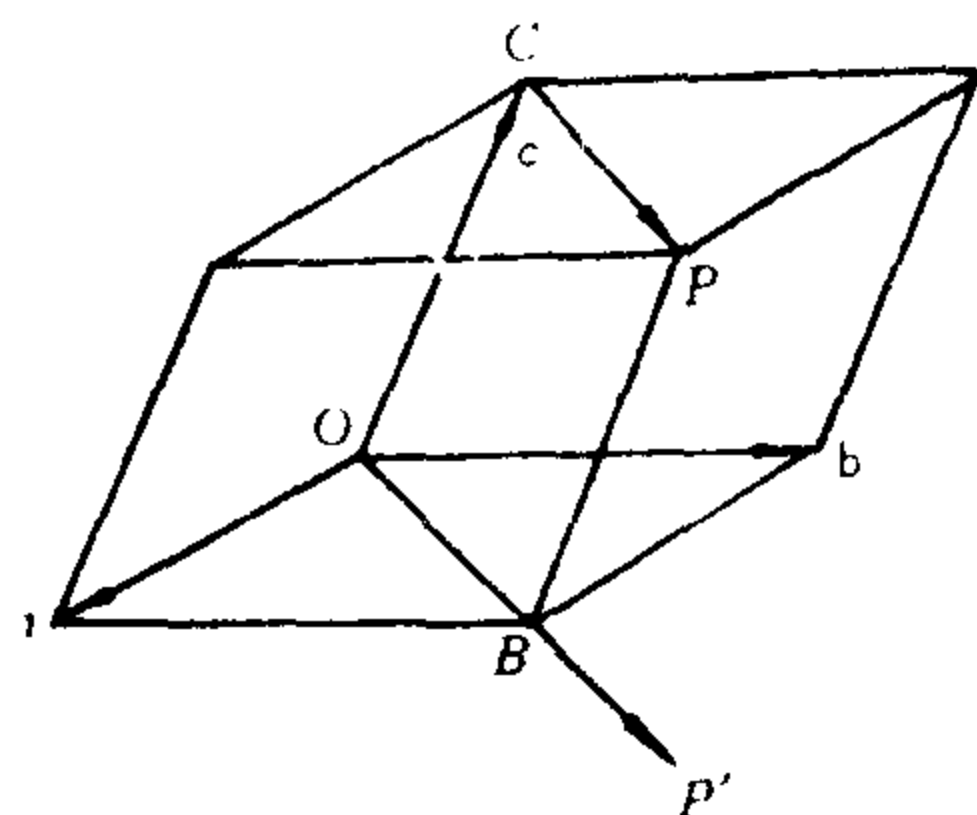


图 1-21 阵胞中的方向

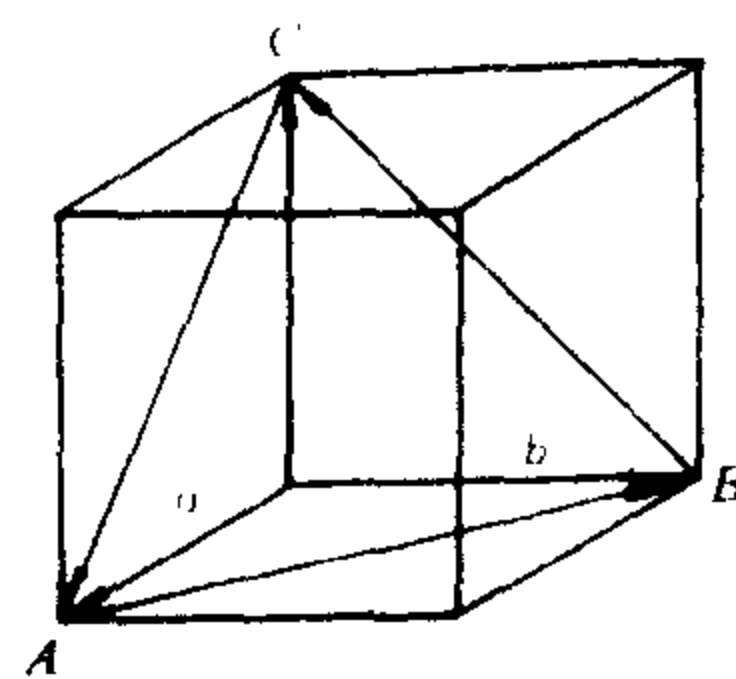


图 1-22 方向的指数

(3)将此点的坐标 u, v, w 去除逗号,加上方括号就为此方向的方向指数 $[uvw]$ 。图 1-21 中 CP 方

向的方向指数是 $[110]$ 。

阵胞中的 $[uvw]$ 方向就是平移矢 $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ 的方向。

图 1-22 给出了立方阵胞中的三个方向 AB 、 BC 和 CA ，它们的指数分别为 $[\bar{1}10]$ 、 $[0\bar{1}1]$ 和 $[10\bar{1}]$ 。方向指数中数字上的小横表示此坐标为负数。

三、阵胞中平面的取向

阵胞(或晶胞)中常用的平面是特定的结点(或原子)面,在晶体结构中称为晶面,如滑移面、解理面、沉淀面……。面的取向不是用角度而是用一组数表示,称这组数为晶面指数。下面以图 1-23 中的 ABC 面为例,说明其晶面指数的决定方法:

(1)找出平面在三个坐标轴上的截距,此截距的大小分别以三个基矢长度为单位。如图中 ABC 面的截距是 $1/2$ 、 1 和 $2/3$;

(2)取截距的倒数 2 、 1 、 $3/2$,再将它们化为互质数 4 、 2 、 3 ;

(3)将所得之数加上圆括号, (423) 就是平面 ABC 的指数①。

这样确定的晶面指数一般称为晶面的米勒指数记为 (hkl) 。

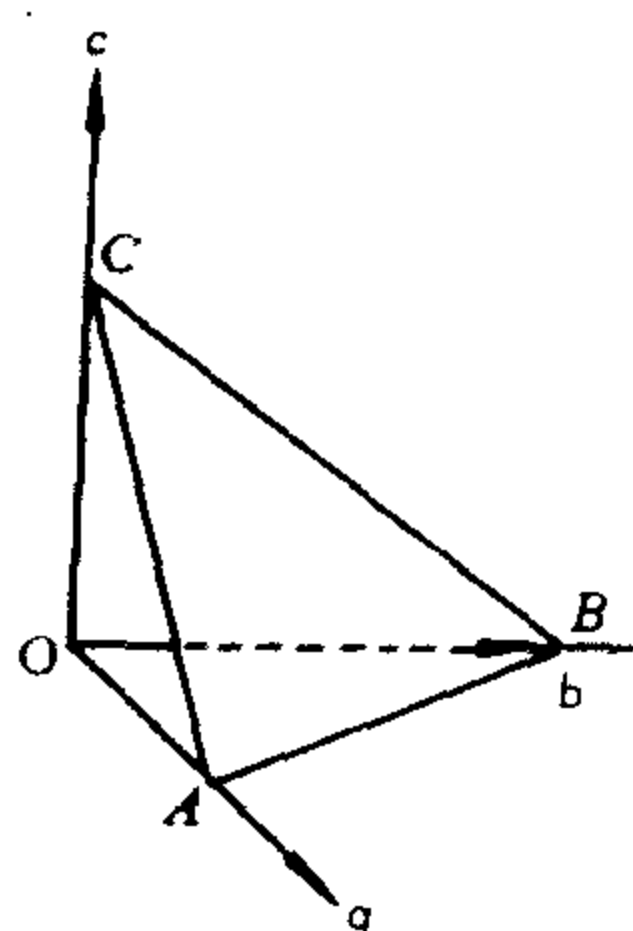


图 1-23 米勒指数的确定

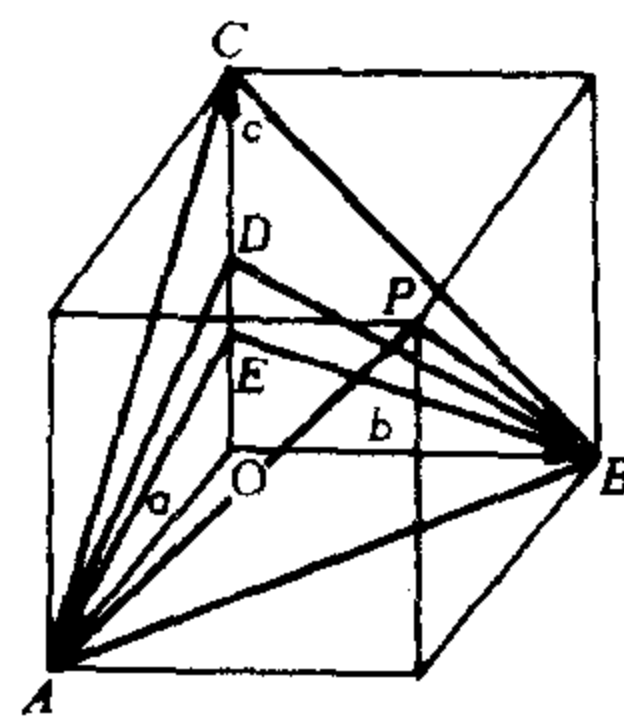


图 1-24 晶面的指数和晶带

图 1-24 中所示的三个面 ABC 、 ABD 和 ABE 的米勒指数分别为 (111) 、 (112) 和 (113) 。从图中可以看出,这三个面都平行于一个方向 AB ,另外还有一系列面,如 ABP 等,也平行于 AB 方向。定义平行于同一方向的一系列面为晶带,称这个方向为晶带轴,它也是此晶带的名称。如上述的一系列面属于 $[1\bar{1}0]$ 晶带。

可以证明立方晶系中,晶面和其法线方向同名,例如 (111) 面的法线为 $[111]$ 。

四、阵胞内的等价点、方向和面

阵胞内含有一系列的点、方向和面,它们之间在几何上和物理上都是不可区分的,称这些点、方向和面为等价点、等价方向和等价面。

在图 1-25 中,立方阵胞的各个顶角是等价点。图中 OE 、 AF 、 DG 和 BC 的方向指数为 $[101]$ 、 $[011]$ 、 $[\bar{1}01]$ 和 $[0\bar{1}1]$,它们是相互等价的方向。对于立方晶系,等价方向的指数由方向指数中

注①:请注意这里的指数(即米勒指数)与 X 光衍射中所用的晶面指数的区别。

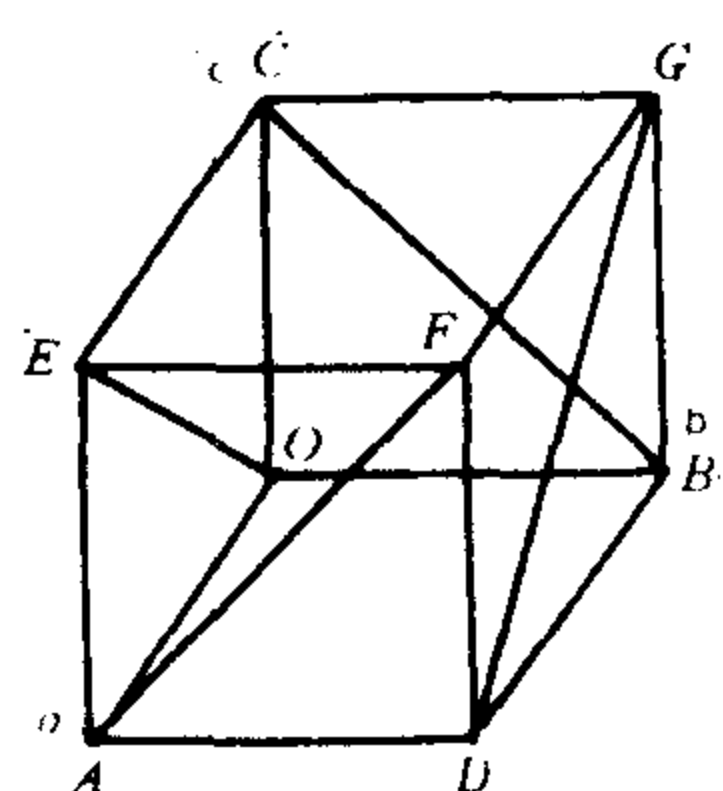


图 1-25 等价点与等价方向

三个数字正负数的全部排列构成,例如方向 $[110]$ 、 $[10\bar{1}]$ 、 $[01\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}0\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$ 与上述四个方向等价。

一般把相互等价的方向称为晶向族。记为 $\langle uvw \rangle$ 。上述八个方向属于 $\langle 110 \rangle$ 晶向族。对于非立方晶系,晶向族内包括的方向就不再是方向指数中三个数字的全部排列。例如正方晶系的 $\langle 110 \rangle$ 内只包括 $[110]$ 、 $[1\bar{1}0]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}10]$ 四个方向。同样,立方晶系中,等价面的指数也是三个面指数数字正负号的全部排列,例如 (111) 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 都是等价面。称

它们为同一晶面族,记为 $\{111\}$ 。晶面族的一般符号是 $\{hkl\}$ 。学习晶体的对称和点群概念以后,会对等价点、等价方向和等价面,即点族、方向族、面族等问题有进一步的了解。

现在将上述一系列符号归纳于表 1-2。

表 1-2 特定点、线、面的符号与点、线、面族的符号

名 称	特定点、线、面的符号	点、线、面族的符号
点的位置	uvw 或 $\cdot uvw \cdot$	$: uvw :$
线(方向或晶向)	$[uvw]$	$\langle uvw \rangle$
面(平面或晶面)	(hkl)	$\{hkl\}$

五、六方系阵胞中的米勒指数和米勒-布拉维指数

确定六方系阵胞中的面、方向指数时,可采用不同的轴系,这里只介绍应用最广的六方轴系及在此轴系中确定的米勒指数和米勒-布拉维指数。

1. 六方晶系中的晶面指数

六方晶系阵胞中沿 c 轴方向存在六次对称轴,所以图 1-26 中的六个棱柱面应为等价面,属于同一晶面族。在用米勒指数标定这些棱柱面时,它们依次是 (100) 、 (010) 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}0)$ 。由此看出,等价面的米勒指数之间不存在数字的排列关系。为了改变这种情况,

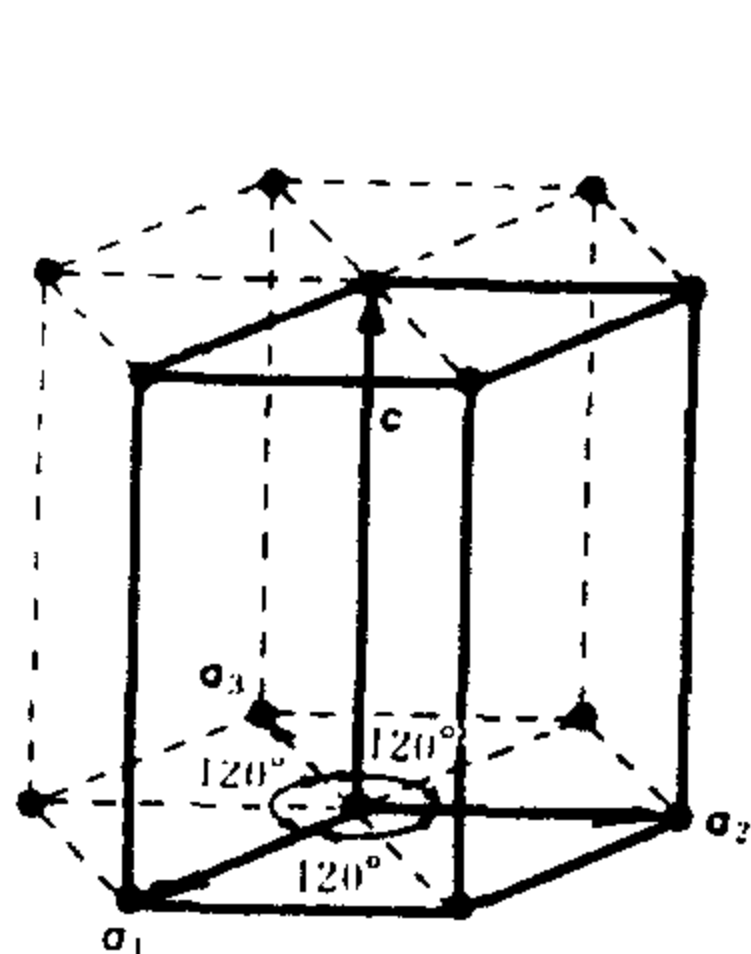


图 1-26 六方系阵胞的基矢

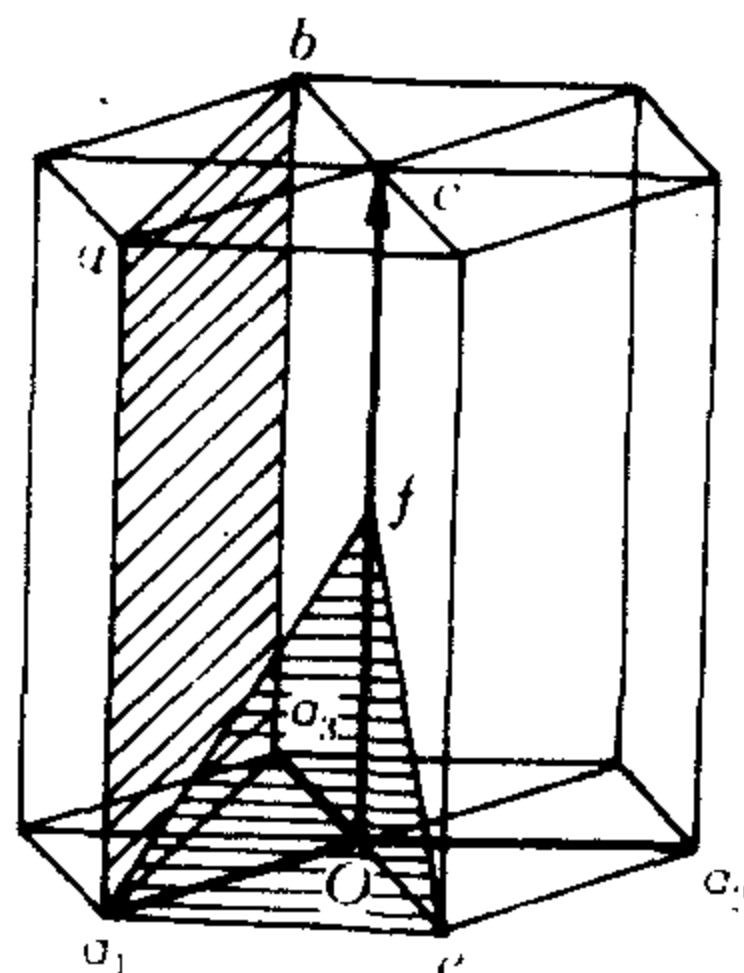


图 1-27 六方阵胞中的平面

往往在六方晶系中采用四指数系统,即在原有三基矢 a_1 、 a_2 、 c 中加入另一个坐标轴 a_3 , 让 $a_3 = -(a_1 + a_2)$, 见图 1-26。用此四坐标轴定出的晶面指数记为 $(hkil)$, 晶面族记为 $\{hkil\}$, 称这种晶

面指数为米勒-布拉维指数。由 a_1, a_2, a_3 及 c 为轴定出六棱柱面的米勒-布拉维指数为 $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(\bar{1}010)$ 、 $(0\bar{1}10)$ 和 $(1\bar{1}00)$ ，它们之间呈现出相同数字正负值的排列关系，记为 $\{10\bar{1}0\}$ 。已知晶面的米勒指数 (hkl) ，能够方便地确定晶面的米勒-布拉维指数。这是因为四指数中的第三个指数 $i = -(h+k)$ ，所以只要由米勒指数计算出 i ，加在米勒指数第二个数字之后，就成了米勒-布拉维指数 $(hkil)$ 。有时也将 $(hkil)$ 写成 $(hk \cdot l)$ ，但此种写法同样存在三指数系统的弊病。表 1-3 给出了六个棱柱面的米勒指数与米勒-布拉维指数。

图 1-27 中的 a_1a_3ba 和 fa_1e 面的四指数分别是 $(1\bar{2}10)$ 和 $(10\bar{1}2)$ 。

表 1-3 六个棱柱面的米勒指数与米勒-布拉维指数

米勒指数	米勒-布拉维指数	
(hkl)	$(hkil)$	$(hk \cdot l)$
100	$10\bar{1}0$	10.0
010	$01\bar{1}0$	01.0
$\bar{1}10$	$\bar{1}100$	$\bar{1}1.0$
$\bar{1}00$	$\bar{1}010$	$\bar{1}0.0$
$0\bar{1}0$	$0\bar{1}10$	$0\bar{1}.0$
$1\bar{1}0$	$1\bar{1}00$	$1\bar{1}.0$

2. 六方晶系中的方向指数

六方晶系中以 a_1, a_2, c 三基矢为坐标轴定出的方向指数记为 $[UVW]$ ，其底面上六个等价方向(图 1-28)的指数是 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[010]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[0\bar{1}0]$ 。单从这些指数中不能反映出它们之间的等价关系，为了改变这种状况，也引入 a_1, a_2, a_3, c 四轴系统。这时，获得的是方向的米勒-布拉维指数，记为 $[uvw]$ ，要求 $t = -(u+v)$ 。对某一方向 r ，其在三轴和四轴两个坐标系中的表达式分别为

$$\begin{aligned} r &= Ua_1 + Va_2 + Wc \\ r &= ua_1 + va_2 + ta_3 + wc \end{aligned}$$

因为

$$\begin{aligned} t &= -(u+v) \\ a_1 + a_2 &= -a_3 \end{aligned}$$

故有

$$Ua_1 + Va_2 + Wc_3 = ua_1 + va_2 + (u+v)(a_1 + a_2) + wc$$

整理后得

$$\begin{cases} U = 2u + v \\ V = u + 2v \\ W = w \end{cases} \quad (1-4)$$

及

$$\begin{cases} u = \frac{1}{3}(2U - V) \\ v = \frac{1}{3}(2V - U) \\ w = W \end{cases} \quad (1-5)$$

通常可用 a_1, a_2 及 c 三坐标系定出方向的方向指数 $[UVW]$ ，再用变换公式(1-5)变成方向的方向指数

勒-布拉维指数 $[urtw]$ 。图 1-28 中的六个方向的四指数为： $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[11\bar{2}0]$ 、 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 、 $[\bar{2}110]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}20]$ 和 $[1\bar{2}10]$ 。这些指数表现出六方系的六次对称性。(1-5)式在电子衍射工作中计算带轴的四指数时特别有用。

在一般晶体学问题中,可以用图 1-28 中表示的新坐标系 b_1 、 b_2 和 c ,按正常的米勒指数标定方法定出方向四指数 $[urtw]$ 中的三个指数 u 、 v 和 w ,再利用 $t=-(u+v)$,获得米勒-布拉维指数 $[urtw]$ 。新坐标系 b_1 、 b_2 、 c 与原坐标系 a_1 、 a_2 、 c 加公式(1-5)等效。表 1-4 列出基面上六角方向的米勒指数与米勒-布拉维指数。

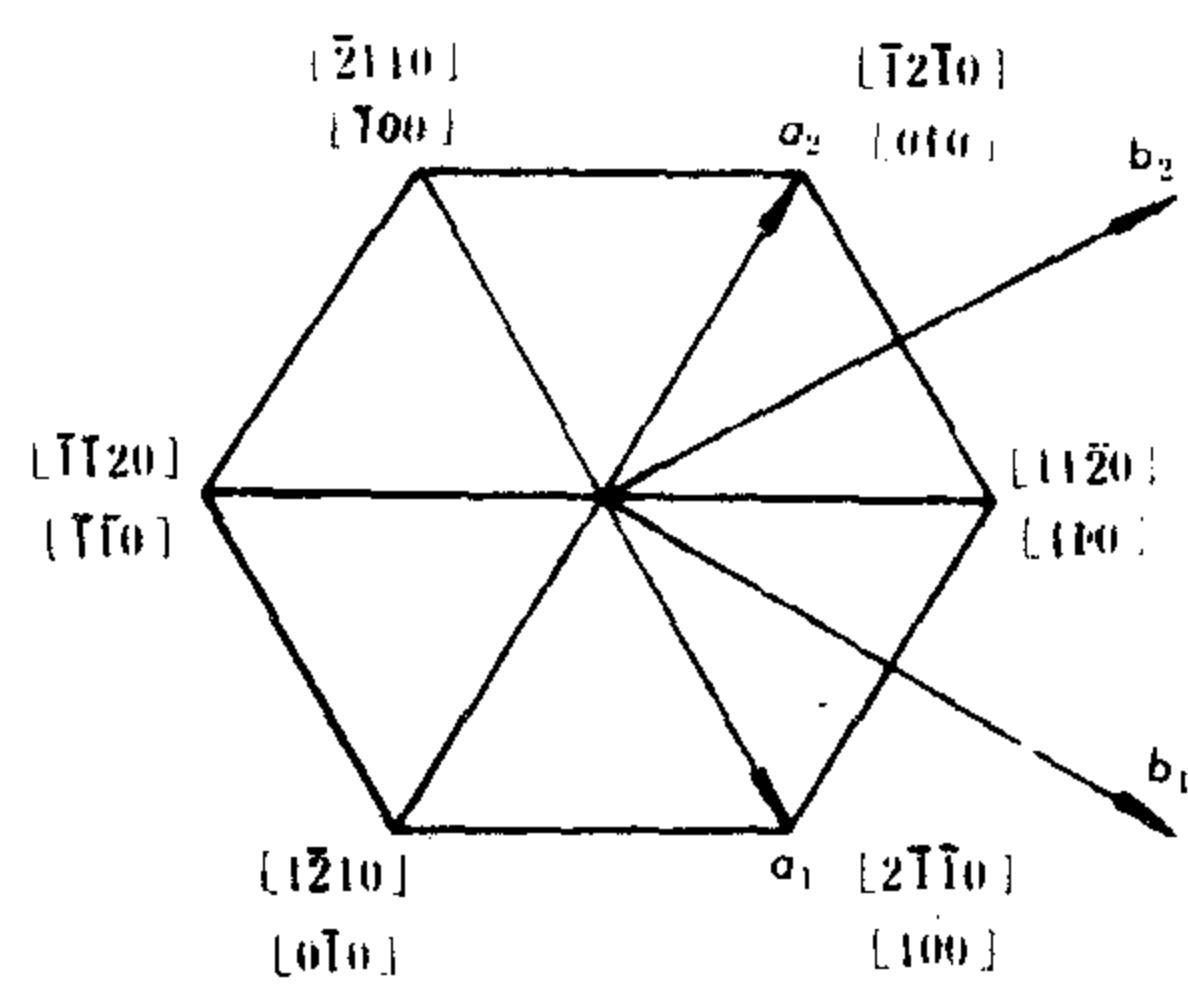


图 1-28 六方阵胞基面上的方向

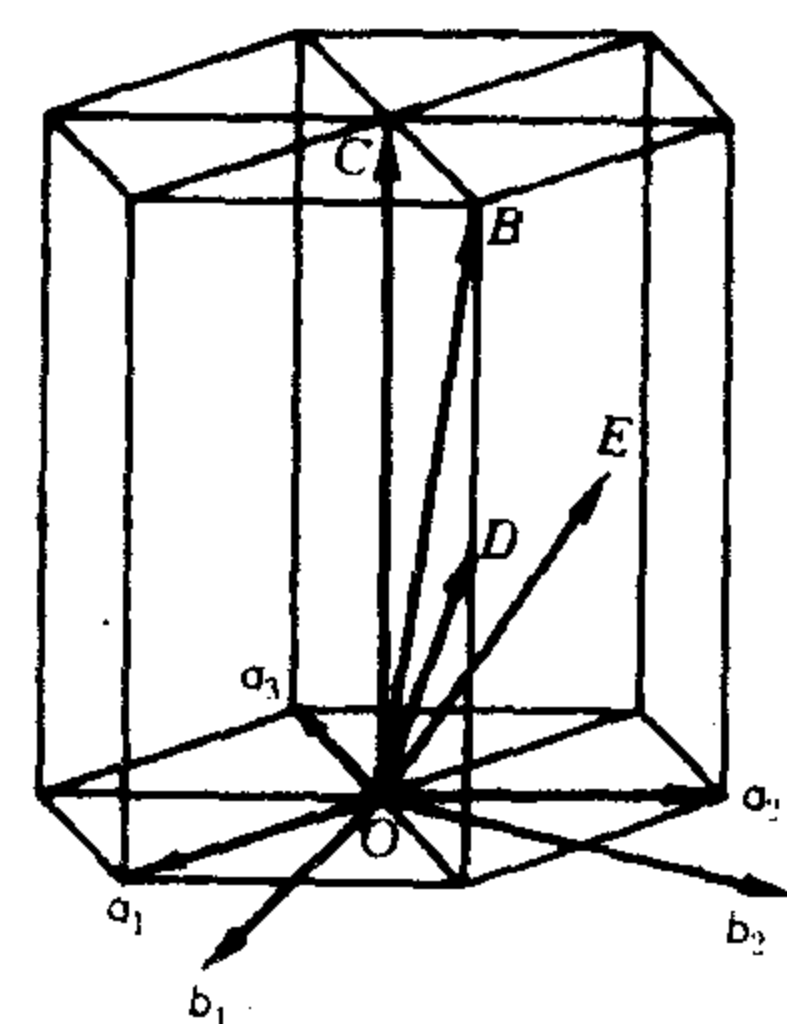


图 1-29 a_1 、 a_2 、 c 坐标系与 b_1 、 b_2 、 c 坐标系

表 1-4 六方系基面中六角方向的米勒指数与米勒-布拉维指数

米 勒 指 数	米 勒 - 布 拉 维 指 数		
$[UVW]$	$uvw^{\text{①}}$	$[urtw]$	$[ur \cdot w]$
100	$2\bar{1}0$	$2\bar{1}\bar{1}0$	$2\bar{1}.0$
110	110	$11\bar{2}0$	11.0
010	$\bar{1}20$	$\bar{1}2\bar{1}0$	$\bar{1}2.0$
$\bar{1}00$	$\bar{2}10$	$\bar{2}110$	$\bar{2}1.0$
$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}0$	$\bar{1}\bar{1}20$	$\bar{1}\bar{1}.0$
$0\bar{1}0$	$1\bar{2}0$	$1\bar{2}10$	$1\bar{2}.0$

注 ① 四指数中三个指数 uvw 的获得方法有：
 1. 由米勒指数用公式(1-5)计算出；2. 由新坐标系 b_1 、 b_2 和 c 定出。

表 1-5 图 1-29 中晶向的米勒指数与米勒-布拉维指数

方 向	米勒指数 $[UVW]$	米勒 - 布拉维指数中的 uvw	米勒 - 布拉维指数 $[urtw]$
OB	$[111]$	113 或 $[11.3]$	$[11\bar{2}3]$
OD	$[221]$	223 或 $[22.3]$	$[22\bar{4}3]$
OE	$[121]$	011 或 $[01.1]$	$[01\bar{1}1]$

表 1-5 列出了图 1-29 中给出的方向在三指数系统,即 a_1 、 a_2 、 c 坐标系和四指数系统,即 b_1 、 b_2 、 c 坐标系及 $t=-(u+v)$ 中的指数。

在六方系中,除四指数的 $(000l)$ 和 $\{hkio\}$ 与同名的方向垂直,即 $(000l) \perp [000l]$, $(hkio) \perp [hkio]$ 外,一般的同名晶面与晶向互不垂直。

六、面 间 距

前面谈到的 (hkl) 面,实际上包括着一系列互相平行的、等间距的面,称为面列,面间距是指面列中两相邻平面之间的垂直距离。图 1-30 表示出 (111) 面列中的一部份。 OP 是 (111) 面的法线方向, OP 被 (111) 面列截为等长,即 $OP_1 = P_1P_2 = P_2P_3 \cdots = d$, d 就是 (111) 面的面间距,记为 d_{111} 。

面间距的大小是晶面指数 (hkl) 与点阵参数 a, b, c 和 α, β, γ 的函数。对立方晶系有:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-6)$$

六方晶系有:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1-7)$$

也就是晶面指数越低,面间距越大,晶面指数越高,面间距越小。

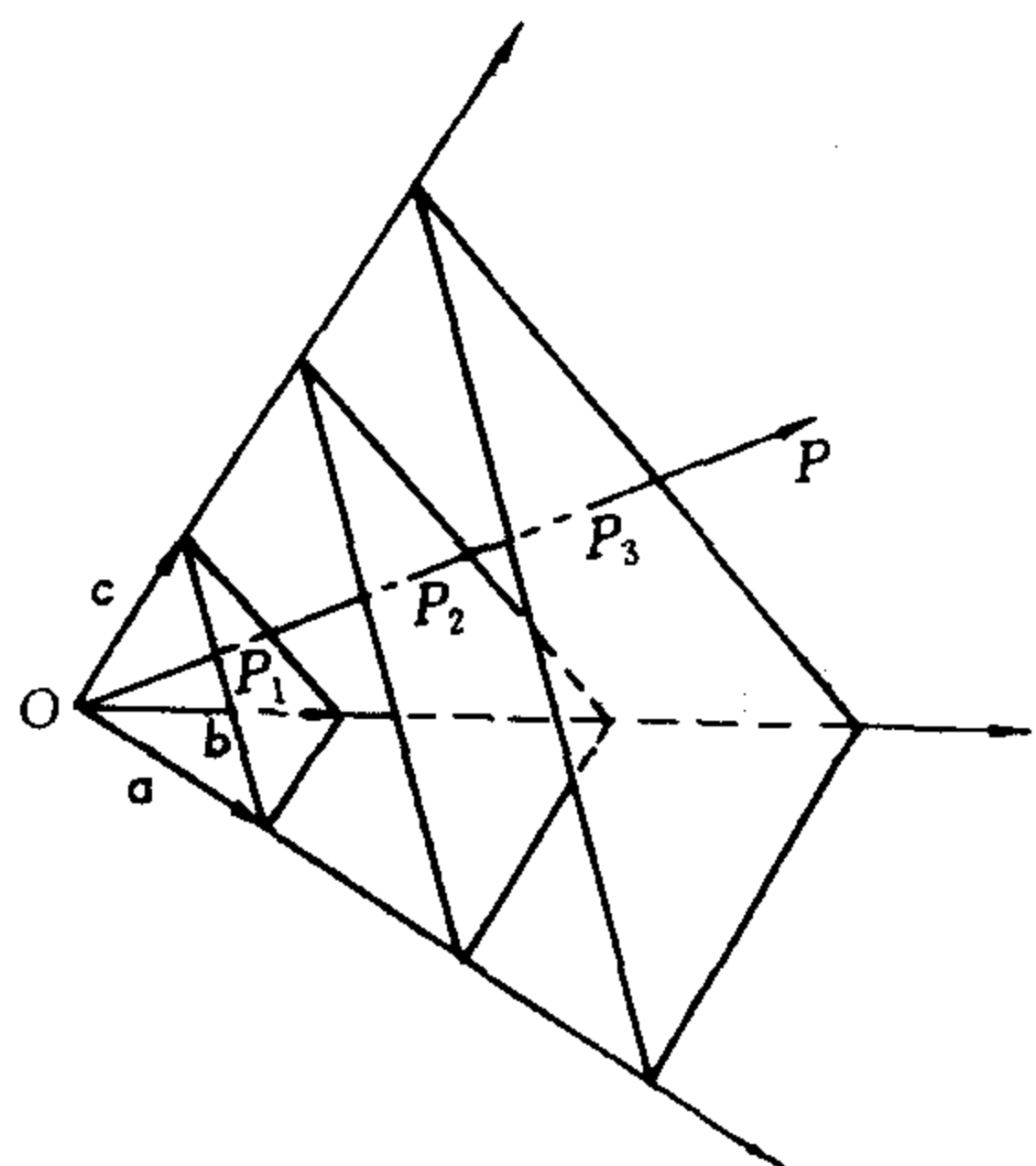


图 1-30 面列与面间距

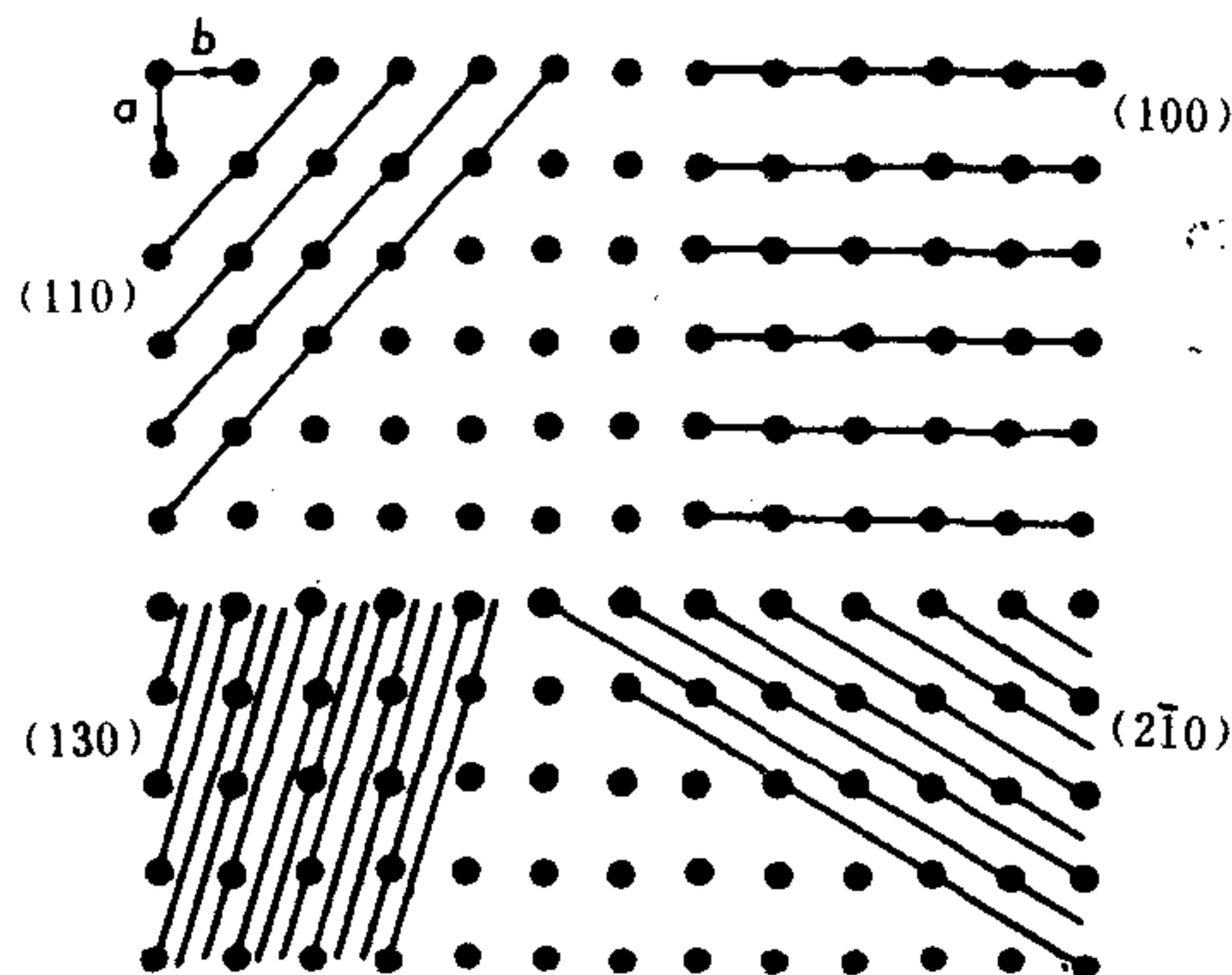


图 1-31 晶面指数与面间距

一般来说,面间距大的晶面,面上的结点密度就大;面间距小的晶面,面上的结点密度就小(图 1-31)。结点密度大的面在结晶、变形、相变等过程,特别是衍射过程中都起主导作用,所以对于低指数的晶面应给以较大的注意。

第三节 晶体中的对称操作与对称元素

前面谈到,晶体结构是重复图形、点阵是其重复规律的描述。重复本身就是一种平移对称性。对称规律是晶体的基本规律之一,利用晶体的对称规律可以简化晶体学问题的计算、讨论和作图。

晶体是对称图形。所谓对称图形是指图形中有若干完全相同的部分,并且它们之间由一定的动作相联系。这种将对称图形中的相同部份联系起来的动作称为对称操作,对称操作所借助的几何元素——点、线、面称为对称元素。

晶体中可能存在的对称操作和对称元素与一般对称图形的不同,它们要受晶体是周期性重复图形这个基本规律的限制,即平移特性的制约。例如,在五角星中存在的对称操作在晶体中就不可能存在。

包括平移操作在内的对称操作称为微观对称操作,这种操作在讨论晶体结构时是比较重要的。由于晶体结构中的平移量仅为几埃的量级,所以平移特性在宏观晶体多面体的性质(物理、力学、电学等)中没有反映。因此,不包括平移操作的对称操作称为宏观对称操作。下面分别讨论晶体中可能存在的宏观对称操作与晶体结构中可能存在的微观对称操作。

一、宏观对称操作与对称元素

宏观对称操作时,图形中至少有一点是固定不动的,所以也称为点操作。宏观对称操作包括旋转、反映、反演和旋转-反演四种。

1. 旋转操作与对称轴

旋转操作是将图形绕固定轴旋转一定角度的操作,称此固定轴为对称轴或转轴。若旋转角为 α ,则 $n = 360^\circ/\alpha$ 为对称轴的轴次。图 1-32 是具有二次对称轴的对称图形。所谓对称图形存在二次轴,是指图中的相同部份之间由绕一轴转 180°

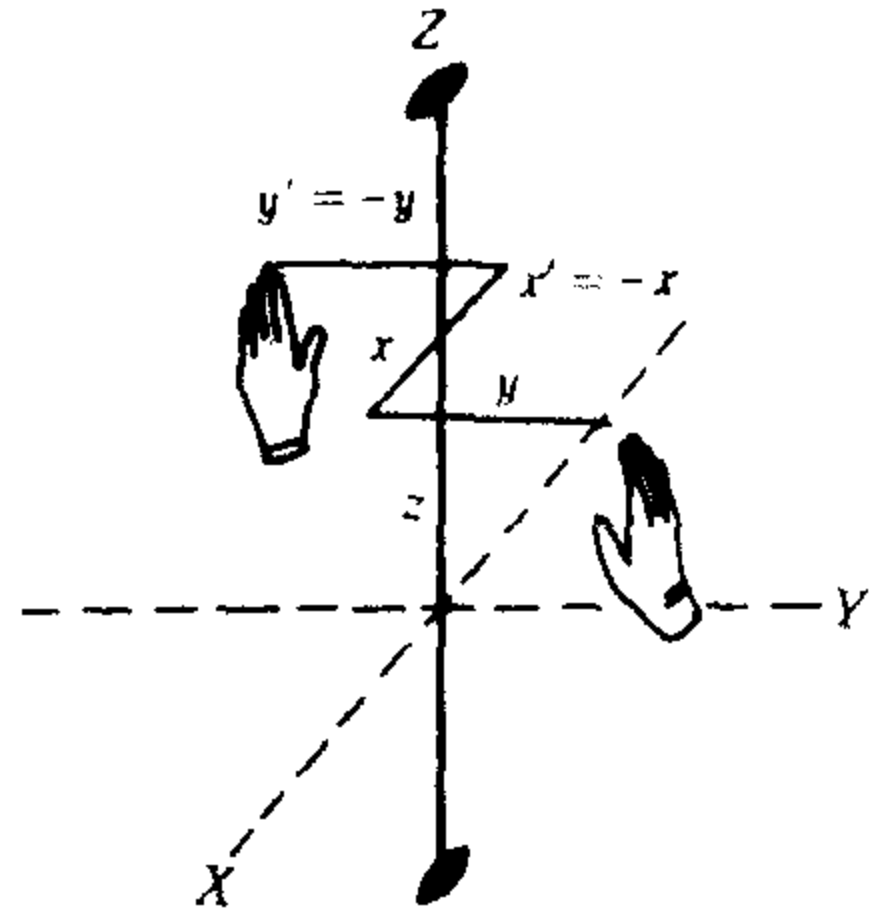


图 1-32 具有二次轴的对称图形

的动作相联系,图 1-32 中的一部份(一只手)绕一轴转 180° 后形成图形中的另一部份,继续绕此轴作 180° 的转动,不再引起图形的变化。

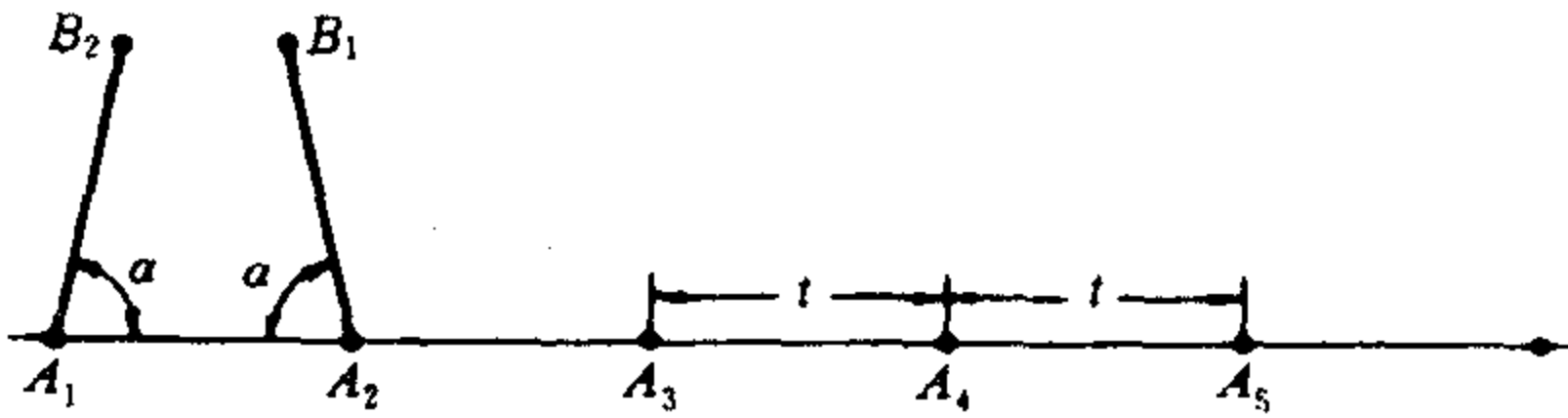


图 1-33 晶体中可能存在的轴次

晶体中只能存在 1、2、3、4、6 次对称轴,记为 1、2、3、4 和 6,垂直纸面的轴用图形表示,二次、三次、四次和六次轴分别为:●、▲、■ 和 ○。

晶体中只可能有 1、2、3、4 和 6 次轴,是由晶体结构是重复图形这一特点决定的。

考虑图 1-33 所示的二维点阵,它在 α 方向的初级矢长度为 t 。设图形有过结点垂直于纸面的 n 次轴,则过 A_1 点之轴将 A_2 结点操作到 B_2 处,而过 A_2 点之轴将结点 A_1 操作到 B_1 处。 B_1 与 B_2 仍为结点,即 B_1 与 B_2 之间的距离应为初级矢长度 t 的整数倍,设 $B_1B_2 = Nt$,而从图中看出 $B_1B_2 = t - 2t\cos\alpha$,因此 α 角的限制式为

$$\cos\alpha = -\frac{N-1}{2}$$

其中 N 为整数,并且 $-1 \leq -(N-1)/2 \leq 1$, N 的可能取值,以及由其决定的转角 α 和旋转轴轴次 n 列于表 1-6。

表 1-6 可能存在的旋转轴的轴次

N 值	3	2	1	0	-1
$\cos\alpha$	-1	-1/2	0	1/2	1
α 值	180°	120°	90°	60°	360°
轴次 n	2	3	4	6	1

因此,晶体中只可能存在 1、2、3、4 和 6 次轴,不可能存在 5 次,7 次和更高次的对称轴^①。

如果对称轴和 Z 轴方向一致,设旋转前后对应点的坐标为 x, y, z 和 x', y', z' , 那么它们之间的变换关系是:

$$x' = x \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) - y \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right)$$

$$y' = x \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) + y \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$$

$$z' = z$$

即交换矩阵为

$$\begin{bmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

其中 n 为轴次。当 $n = 2$ 时, $x' = -x, y' = -y, z' = z$, 即为图 1-32 所示的情况。

2. 反映操作与对称面

反映操作是以固定平面为镜面,使对称图形的两部份互为镜像的操作。此固定平面称为**对称面**或**镜面**,记为 m 。人的左、右手之间的关系是反映对称关系。如图 1-34 所示。如果以图中的 XOZ 面为对称面,则操作前后对称点的坐标 x, y, z 和 x', y', z' 之间的关系为 $x' = x, y' = -y, z' = z$ 。变换矩阵为:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

3. 反演操作与对称心

反演操作是以一点为定点使图形的两部份互为反演的操作。操作中的不动点称为**对称心**,记为 i 。如图 1-35 所示,如果以对称心为坐标原点,则反演操作所联系的对应点的坐标为: $x' = -x, y' = -y, z' = -z$, 即有变换矩阵

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

4. 旋转-反演操作与反演轴

旋转-反演操作是先绕对称轴旋转,再以轴上一点为心反演的复合操作。旋转-反演操作所借助的轴称为**反演轴**或**反轴**。相应于 1、2、3、4 和 6 次旋转轴有相同轴次的反演轴、记为 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 。

^① 目前在准晶中存在 5 次或更高次的对称轴。

$\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 。其中 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 和 $\bar{6}$ 分别与对称心、垂直于轴的对称面、 $3+i$ 和 $3+m$ 等价, 此处的“+”号是表示两个操作同时对图形起作用, 也就是对称图形中同时存在由“+”号所联系的两种对称元素。

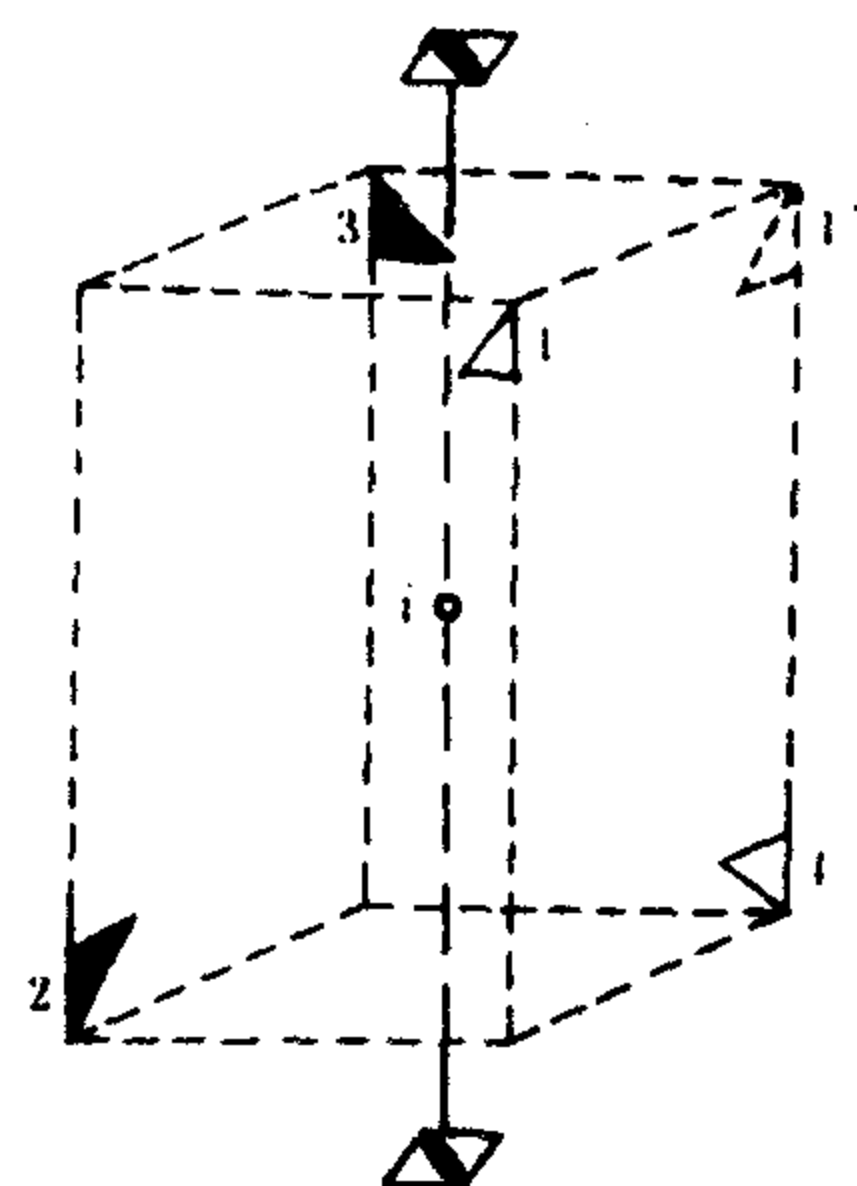
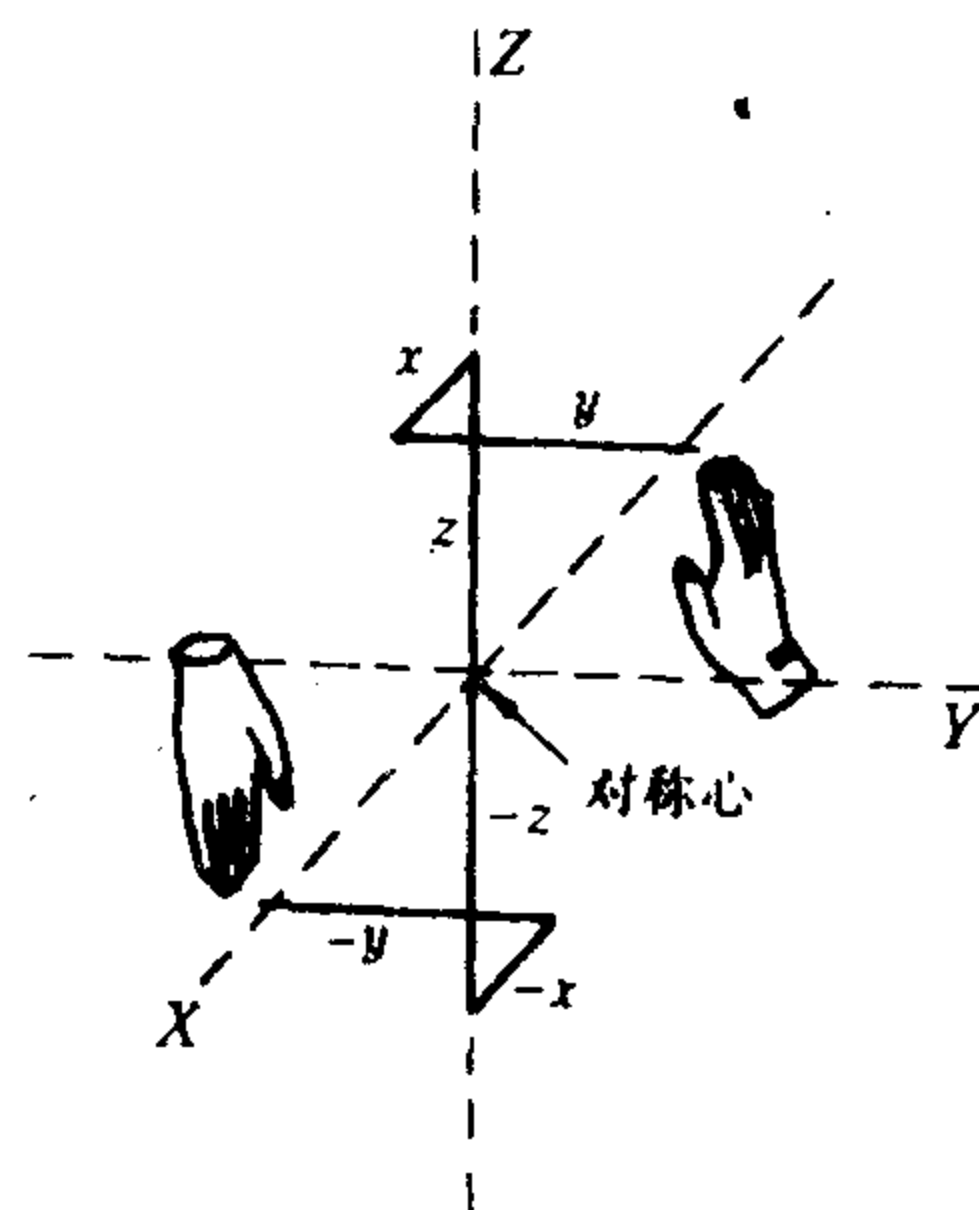
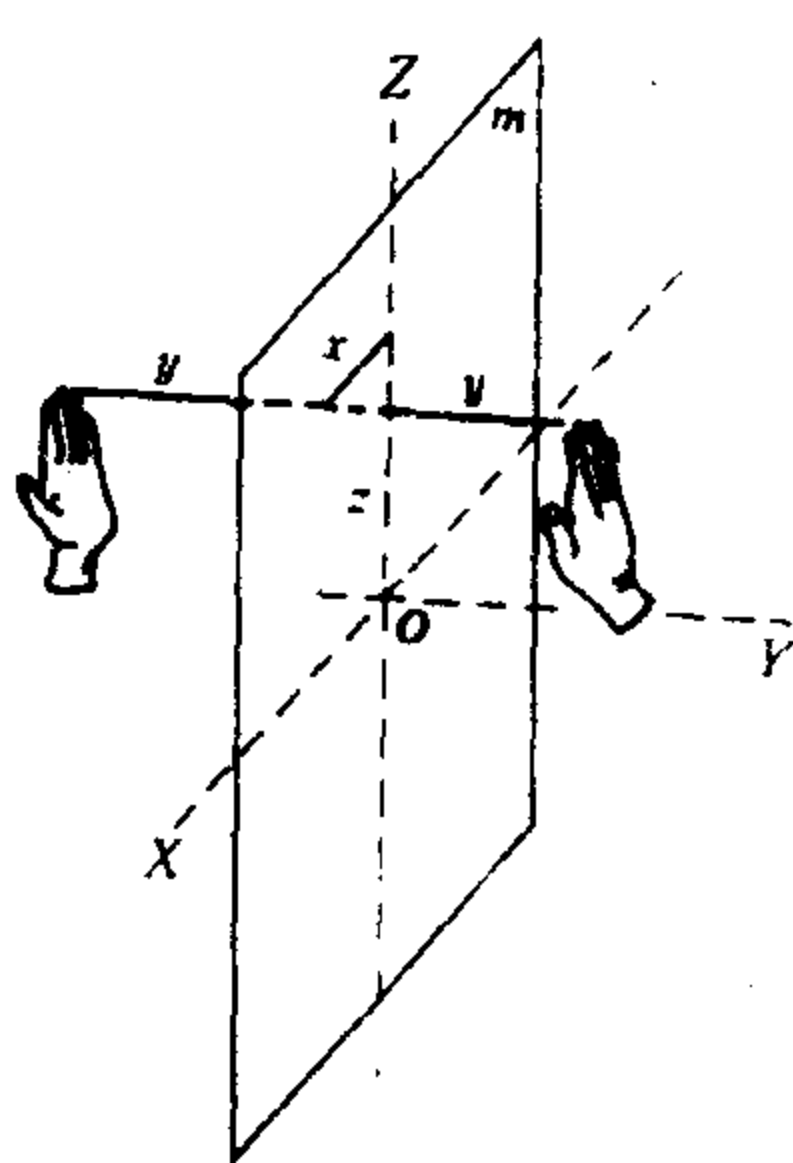


图 1-34 具有对称面的对称图形

图 1-35 具有对称心的对称图形

图 1-36 具有四次反轴的对称图形

现以具有四次反演轴的图形为例, 说明旋转-反演操作的含义。图 1-36 为具有四次反演轴的对称图形, 它由四个小旗组成, 标记上 1、2、3、4。小旗一面为深色, 一面为淡色。联系这图形中四个相同部份的动作是: 首先将小旗 1 绕 4 反时针旋转 90° , 到达位置 1' (由图 1-36 中的虚线所示), 再以反轴上的对称心 i 对小旗 1' 作反演操作到达小旗 2 的位置; 小旗 2 再绕反轴 $\bar{4}$ 反时针转 90° , 对转动后的小旗作反演操作, 到达小旗 3 的位置; 继续上述操作, 小旗 3 又到达小旗 4 的位置, 小旗 4 再到达小旗 1 的位置……再继续操作时, 整个图形不变。值得注意的是, 由 1' 代表的小旗位置, 只是对称操作过程中的过渡位置, 它不是对称图形的组成部份。

旋转-反演的变换矩阵为旋转变换矩阵与反演变换矩阵的乘积, 即

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\frac{2\pi}{n}) & -\sin(\frac{2\pi}{n}) & 0 \\ \sin(\frac{2\pi}{n}) & \cos(\frac{2\pi}{n}) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\cos(\frac{2\pi}{n}) & \sin(\frac{2\pi}{n}) & 0 \\ -\sin(\frac{2\pi}{n}) & -\cos(\frac{2\pi}{n}) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

5. 宏观对称操作小结

我们用表 1-7 小结宏观操作与对称元素。其中操作类型中的第一类是指操作前后坐标系没有左、右旋变化的操作, 第二类是指操作前后有左、右旋变化的操作。

表 1-7 宏观对称元素一览表

操作类型	操作名称与性质	对称元素		
		名称	书写符号	图形符号
第一类	旋转操作: 绕定轴多次转动, 每次转 α 角,直到 图形完全重复。	一次转轴	1	
		二次转轴	2	●
		三次转轴	3	▲
		四次转轴	4	■
		六次转轴	6	⬢
第二类	旋转反演操作: 先旋转再反演, 反复操作,直到 图形完全重复。	一次反轴	$\bar{1}$	
		二次反轴	$\bar{2}=m$	
		三次反轴	$\bar{3}=3+1$	▲
		四次反轴	$\bar{4}$	⬢
		六次反轴	$\bar{6}=3+m$	⬢
	反映操作	对称面	m	
	反演操作	对称心	$\bar{1}$	

二、微观对称操作与对称元素

微观对称操作有平移、旋转-平移和反映-平移三种,它们相应的对称元素为平移轴,螺旋轴和滑动面。

1. 平移操作与平移轴

平移操作是单位图形沿一定方向按一定周期 t 无限平行移动的操作。如图 1-37 所示。操作时所沿的一定方向称为平移轴。

2. 旋转-平移操作与螺旋轴

旋转-平移操作是先绕 n 次对称轴旋转一定角度,再将转动后的图形沿此轴平移一定距离的复合操作。操作所借助的轴称为螺旋轴。相应于 2、3、4、6 次转轴有 2_1 、 3_1 、 3_2 、 4_1 、 4_2 、 4_3 、 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 和 6_5 螺旋轴。其中数字表示螺旋轴的轴次,数字和右下角的字标联合表明转动操作后沿轴平行移动的量,如 4_1 表明沿轴移动 $1/4$,这 $1/4$ 是轴向基矢或阵矢长度的份数。图 1-38 所示的图形具有平行晶胞 c 轴的 2_1 螺旋轴,因为先将小旗 1 右旋 180° 成小旗 $1'$,再将 $1'$ 沿 c 方向平移 $1/2c$,到小旗 2 的位置,如此重复操作,便形成如图所示的对称图形。它是由小旗 1、2、3、4……组成。图 1-39 表示出具有 4_1 与 4_3 螺旋轴的对称图形。 4_1 表示点 1 反时针转

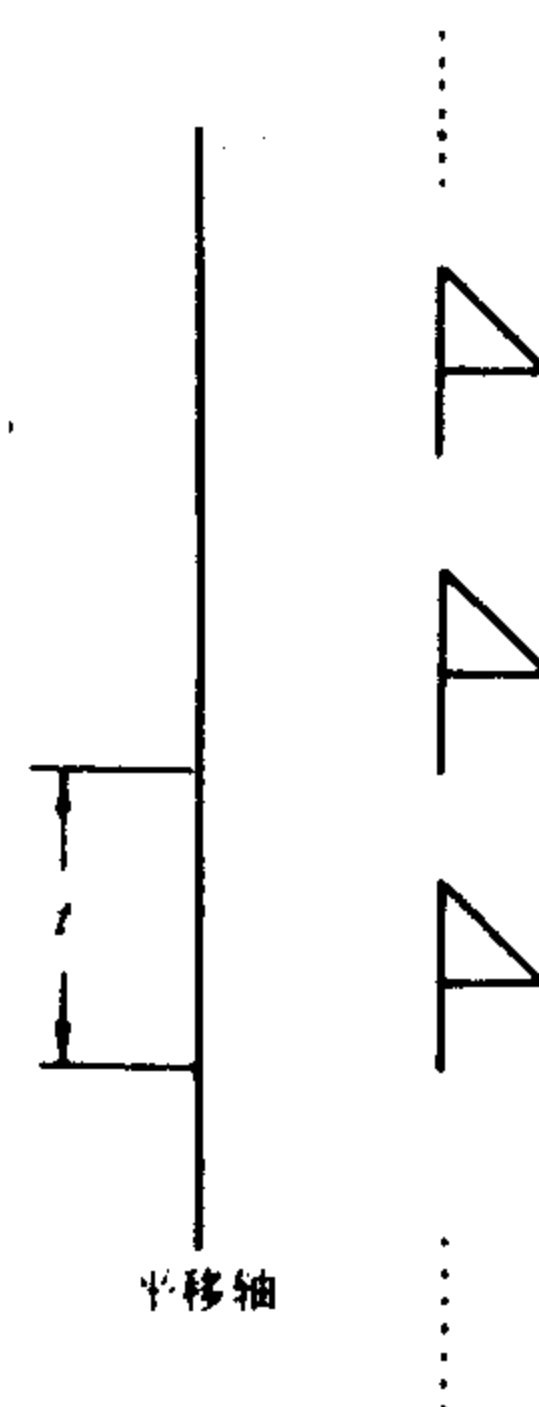


图 1-37 具有平移轴的对称图形中的一部份

90°后再沿 a 轴上升 $1/4a$ 到点2的位置,对点2再重复上述操作到达点3位置,如此继续下去,形成整个对称图形,图1-39(a)只取了一个基矢长度 a 内的图形。而 4_3 表示将点1反时针转90°后再上升 $3/4a$ 得到点4,重复操作在图形上方 $2a$ 和 $3a$ 内会得到点3与点2的相应位置。最终一个基矢长度 a 内的对称图形如图1-39(b)所示。这个结果等价于1点顺时针转90°后上升 $1/4a$ 得到点2位置,继续重复操作得点3、点4……。所以又称 4_1 为右旋, 4_3 为左旋。图1-38和1-39中的 c 与 a 都是基矢长度。表1-8给出各类对称轴的名称、符号、图形与平移量。

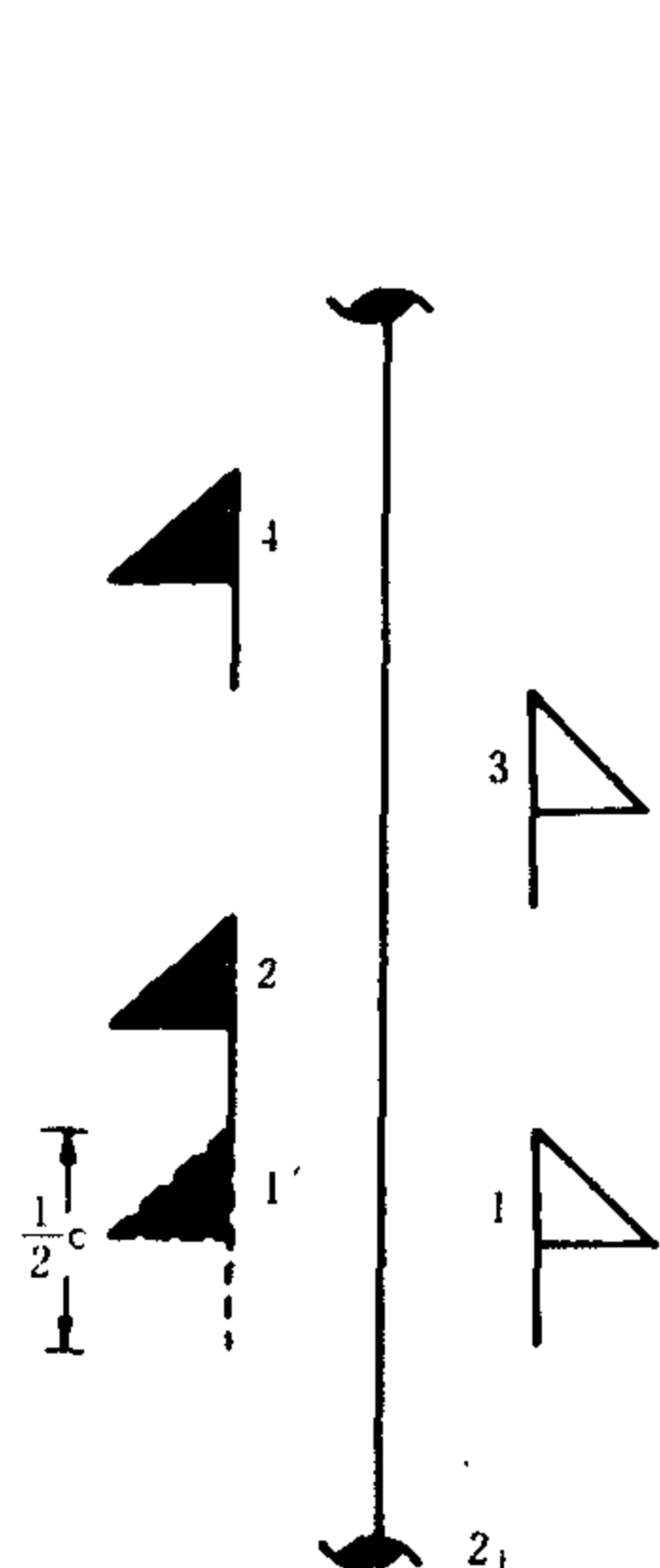


图 1-38 具有 2_1 螺旋轴的对称图形的一部份

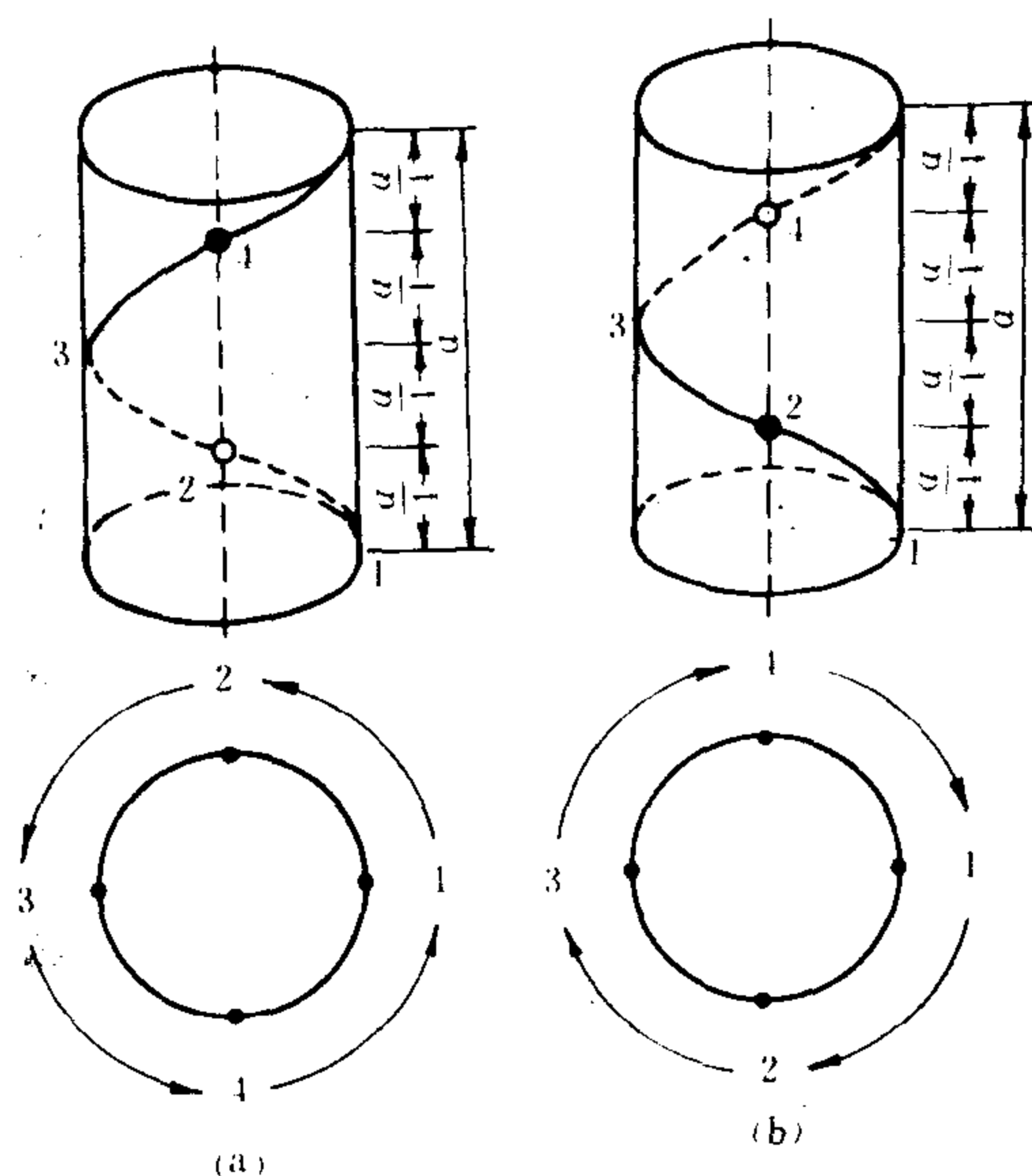


图 1-39 旋转平移
(a) 右旋;(b) 左旋

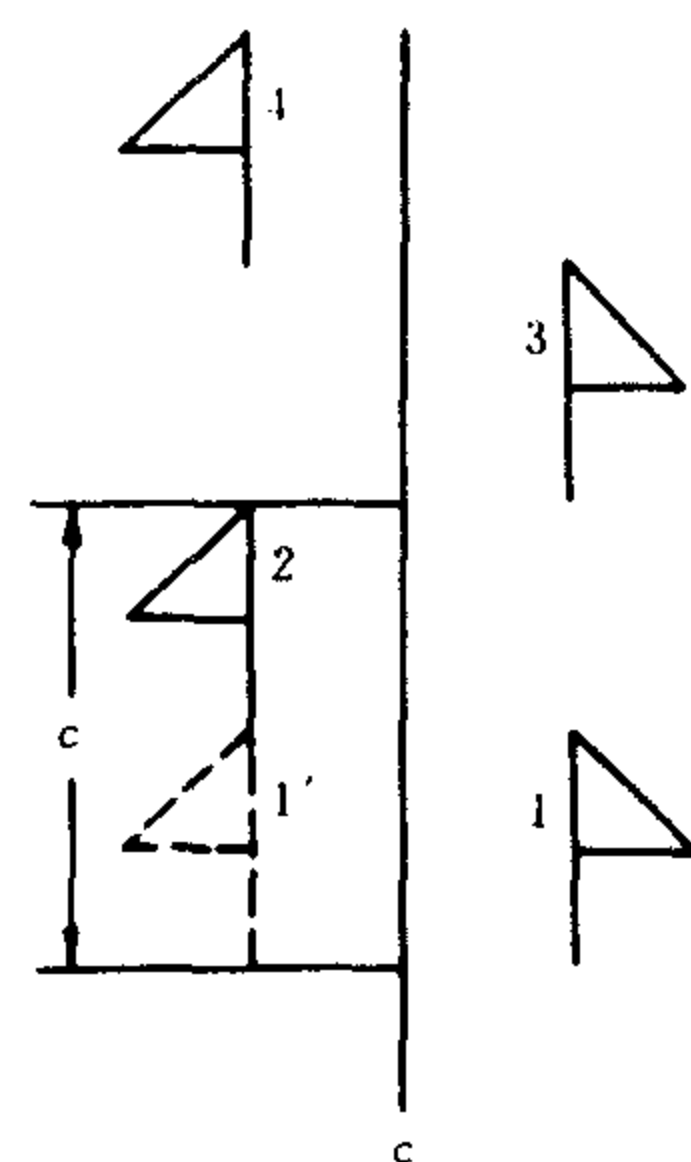


图 1-40 具有滑动面 c 的对称图形

3. 反映 - 平移操作与滑动面

反映·平移操作是先以一平面为镜面作反映操作,再将反映后的图形沿平面上某一方向滑动某一距离的操作。操作时所借助的平面称为滑动面。图1-40表示的是由小旗1、2、3、4……构成的具有滑动面的对称图形。小旗1经反映后到1'位置,小旗1'再沿 c 方向滑动 $1/2c$ 到达小旗2的位置,如此重复,构成整个对称图形。滑动面的符号随在面上的滑动方向而异。反映后沿 a 、 b 、 c 三个基矢方向滑动时,分别记此滑动面为 a 、 b 和 c ;沿阵胞面对角线或体对角线方向滑动其 $1/2$ 长度时,记为 n ,滑动其 $1/4$ 长度时,记为 d 。表1-9给出各种对称面的名称、符号和性质。其中的 a 、 b 、 c 为点阵参数。

表 1-8 对 称 轴 符 号

名称	符号	图形	右旋后沿轴的平移	名称	符号	图形	右旋后沿轴的平移
一次转轴	1			四次转轴	4		
一次反轴	$\bar{1}$			四次螺旋轴	4_1		$c/4$
二次转轴	2				4_2		$c/2$
		(\perp 纸面)			4_3		$c/4$
		(\parallel 纸面)		四次反轴	$\bar{4}$		
二次螺旋轴	2_1		$c/2$	六次转轴	6		
		(\perp 纸面)		六次螺旋轴	6_1		$c/6$
		(\parallel 纸面)	$a/2$ 或 $b/2$		6_2		$c/3$
三次转轴	3				6_3		$c/2$
三次螺旋轴	3_1		$c/3$		6_4		$c/6$
	3_2		$c/3$		6_5		$c/6$
三次反轴	$\bar{3}$			六次反轴	$\bar{6}$		

* 纸面为 a 、 b 基矢构成的面

表 1-9 各类对称面的名称与性质

名 称	符号	图 形		滑 动 性 质
		\perp 纸面*	\parallel 纸面	
反映对称面	m			
轴滑动面	a, b			沿[100]滑动 $a/2$ 或沿[010]滑动 $b/2$
	c			沿[001]滑动 $c/2$; 如果为菱形系, 则沿[111]滑动 $(a+b+c)/2$
对角滑动面	n			滑动 $(a+b)/2$, 或 $(b+c)/2$, 或 $(a+c)/2$; 或 $(a+b+c)/2$
金刚石滑动面	d			滑动 $(a+b)/4$, 或 $(b+c)/4$, 或 $(a+c)/4$; 或 $(a+b+c)/4$

* 纸面为由 a 、 b 基矢构成的平面。

* 第四节 点群与空间群

现在介绍晶体或晶体结构所具有的全部对称元素,即点群和空间群的概念。

用数学方法可以证明只有 10 种二维点群,32 种三维点群,17 种平面群和 230 种空间群。材料工作者的目的不在于推导证明这些群,而在于了解它们的物理含义,并侧重于用这些概念去分析材料问题。为此,我们除阐明概念外,还要简单介绍国际上统一规定的符号,以帮助大家使用《International Tables for X-ray Crystallography》中给出的有关资料。

一、点群概念

几何形体或晶体中所包含的全部宏观对称元素至少交于一点,称这些汇聚于一点的全部宏观对称元素为这个几何形体或晶体的点群,或对称型。点群概念对于了解晶体宏观性质的对称性特别有用,同时,可以利用它简化某些晶体学问题的计算,并且从晶体点群反映的对称性,可以预示完善发展晶体的外形以及揭示晶体结构中绕每个结点的原子群的对称性。

为了有助于理解点群的概念,让我们具体地分析两个几何形体的点群。图 1-41(a)是二维几何图形,正三角形。它有一个过三角形的重心并且垂直于纸面的三次轴,三个分别过三角形的三个顶点和重心,并且垂直于纸面的对称面。这四个对称元素汇聚于正三角形的重心。于是,图 1-41(b)所示的图形就是这正三角形的点群。用图 1-41(b)中的全部对称元素对图 1-41(a)进行操作,此三角形的重心总是不动点。

图 1-42(a)所示的三维图形是立方体,它具有的宏观对称元素类型如图 1-42(b)所示,它共有 6 个二次轴,3 个四次轴,4 个三次轴,9 个两种类型的对称面和 1 个对称心。图 1-43 给出立方体宏观对称元素的局部综合,所有这些对称元素综合在一起,交于立方体的体心,构成立方体的点群。

几何形体的点群是无限制的,而晶体点群要受晶体结构周期性重复这一基本规律的限制,所以只能有 32 种。

二、点群符号

这里介绍晶体学点群的通用国际符号,同时也列举出原用的熊夫利斯符号。

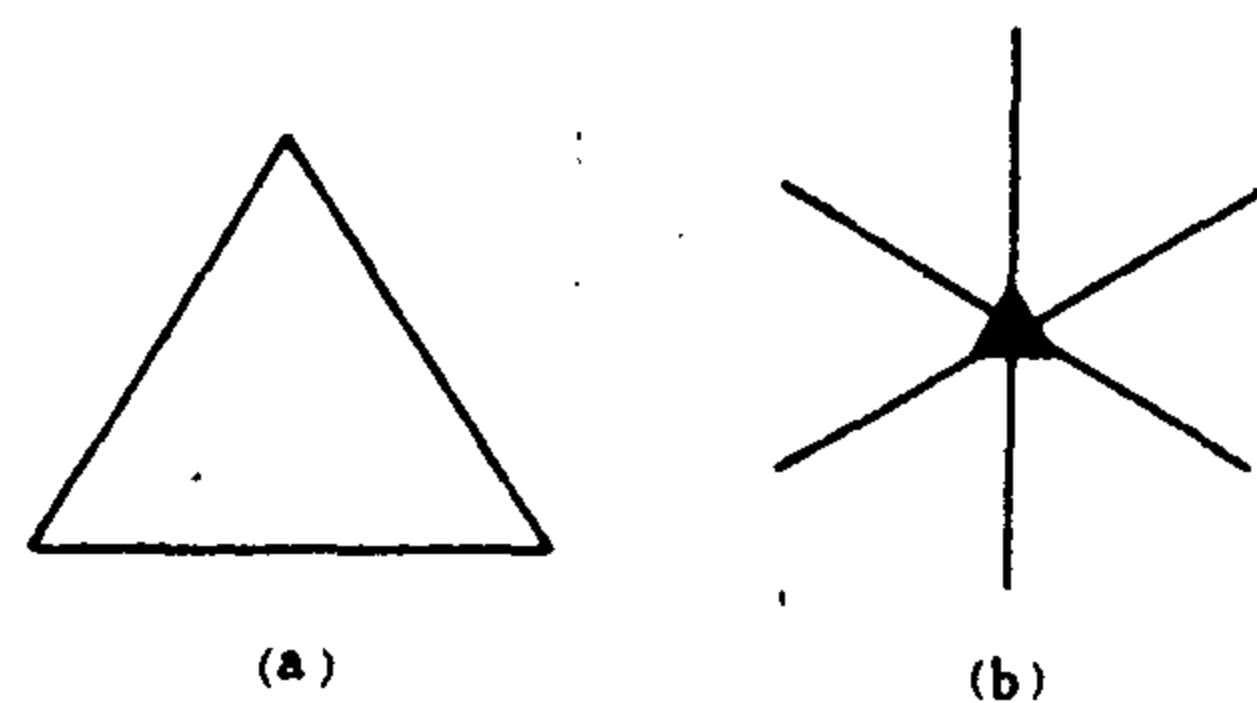


图 1-41 二维几何图形(a)及其点群(b)

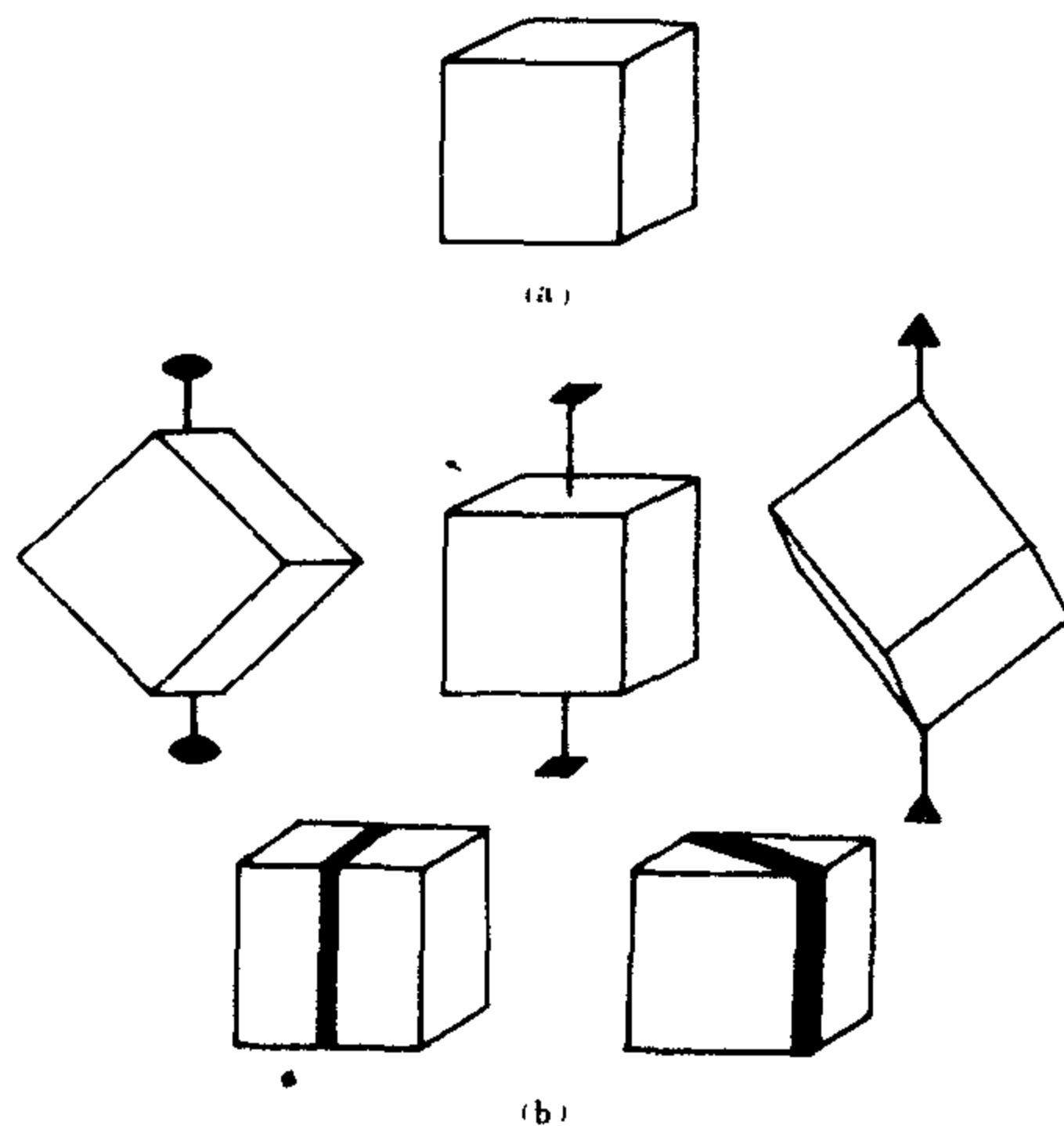


图 1-42 三维几何图形(a)及其包含的宏观对称元素类型(b)

表 1-10 为 10 种可能的二维晶体学点群, 它们由宏观对称元素 1、2、3、4、6(旋转轴)和 m (镜面)构成。点群的国际符号如表中所示, 对称轴在前, 对称面在后。符号 $2mm$ 表示的点群是由一个二次轴和两个成一定角度的对称面构成。

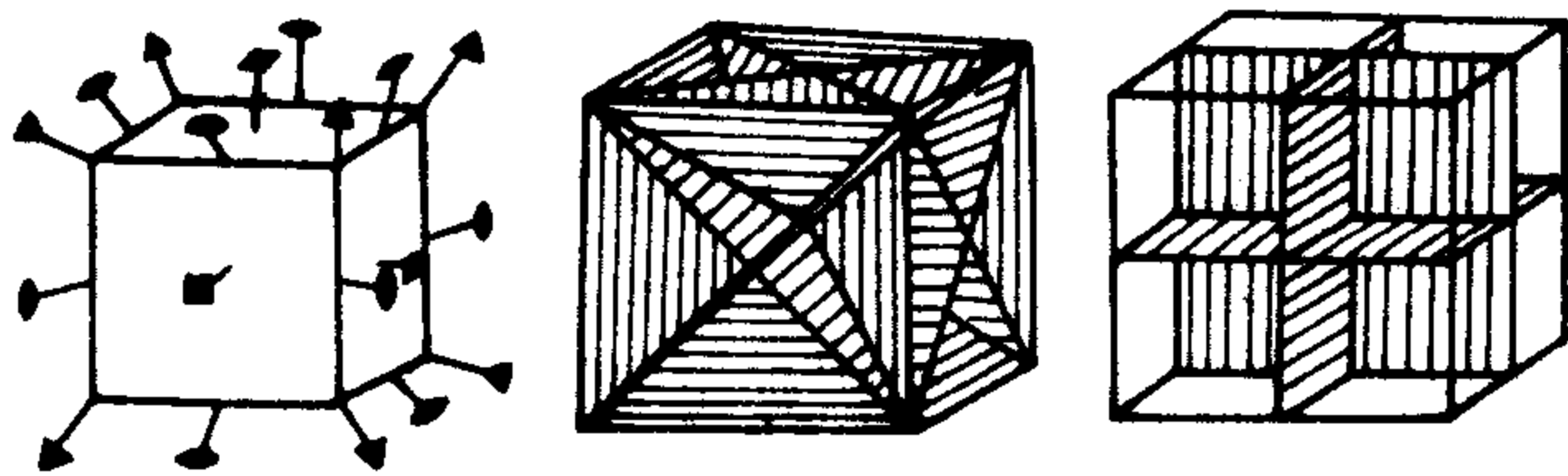


图 1-43 立方体对称元素的局部综合
可以用简单的作图方法证明不会有 $4m$ 和 $6m$ 等二维点群存在。

表 1-10 10 种可能的二维晶体学点群

对称操作	二维晶体学点群	国际符号
一个一次轴		1
一个二次轴		2
一个镜面		m
一个二次轴, 二个镜面		$2mm$
一个三次轴		3
一个三次轴, 一个镜面, 此面以轴操作又产生两个镜面		$3m$
一个四次轴		4
一个四次轴, 两个互为15°的镜面, 转动后形成其它镜面		$4mm$
一个六次轴		6
一个六次轴, 两个互为30°的镜面		$6mm$

表 1-11 列出 32 种三维点群, 它们的国际符号(全写与缩写), 熊夫利斯符号和所属的晶系。点群所属的晶系是由各晶系所要求的最低对称性(见表 1-12)决定的。在点群的国际符号中, 对称元素相对于阵胞棱的取向由表 1-13 给出。它们代表了各晶系阵胞的特征方向。当对称元素为对称轴时, 表中所示的方向与轴向一致, 当对称元素为对称面时, 表中所示的方向与面垂直。如果一方向同时存在 n 次轴和对称面, 则写成 n/m , 如 $2/m2/m2/m$ 点群由图 1-44 所示。点群的熊夫利斯符号规定方法如下: 只由一个旋转轴组成的点群记为 C_n 。其右下角的字母 n 为轴次; 点群具有 n 次轴及与之垂直的二次轴时记为 D_n ; T 代表四面体对称性; S_n 代表 n 次反轴; C_i 代表对称面; 右下角的小字母 i 代表对称心; h 代表与轴垂直的对称面; d 代表平分两个二次轴的对称面。

表 1-11 32 种点群及其符号

晶 系	国 际 符 号		熊 夫 利 斯 符 号
	全 写	缩 写	
三 斜	1	1	C_1
	$\bar{1}$	$\bar{1}$	C_i
单 斜	m	m	C_s
	2	2	C_2
	$2/m$	$2/m$	C_{2h}
正 交	$2mm$	mm	C_{2v}
	222	222	D_2
	$2/m2/m2/m$	mmm	D_{2h}
正 方	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
	4	4	C_4
	$4/m$	$4/m$	C_{4h}
	$\bar{4}2m$	$\bar{4}2m$	D_{2d}
	$4mm$	$4mm$	C_{4v}
	422	42	D_4
	$4/m2/m2/m$	$4/mmm$	D_{4h}
菱 形	3	3	C_3
	$\bar{3}$	$\bar{3}$	C_{3i}
	$3m$	$3m$	C_{3v}
	32	32	D_3
	$\bar{3}2/m$	$\bar{3}m$	D_{3d}
六 方	$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}
	6	6	C_6
	$6/m$	$6/m$	C_{6h}
	$\bar{6}2m$	$\bar{6}2m$	D_{3h}
	$6mm$	$6mm$	C_{6v}
	622	62	D_6
	$6/m2/m2/m$	$6/mmm$	D_{6h}
立 方	23	23	T
	$2/m\bar{3}$	$m\bar{3}$	T_h
	$\bar{4}3m$	$\bar{4}3m$	T_d
	432	43	O
	$4/m\bar{3}2/m$	$m\bar{3}m$	O_h

表 1-12 各晶系所要求的最低对称性

晶 系	最低的 对称 要求
三 斜	没有
单 斜	一个二次轴或一个镜面
正 交	两个相互垂直的面或三个正交的二次轴
正 方	一个四次轴或四次反轴
菱 形	一个三次轴或三次反轴
六 方	一个六次轴或六次反轴
立 方	四个三次轴

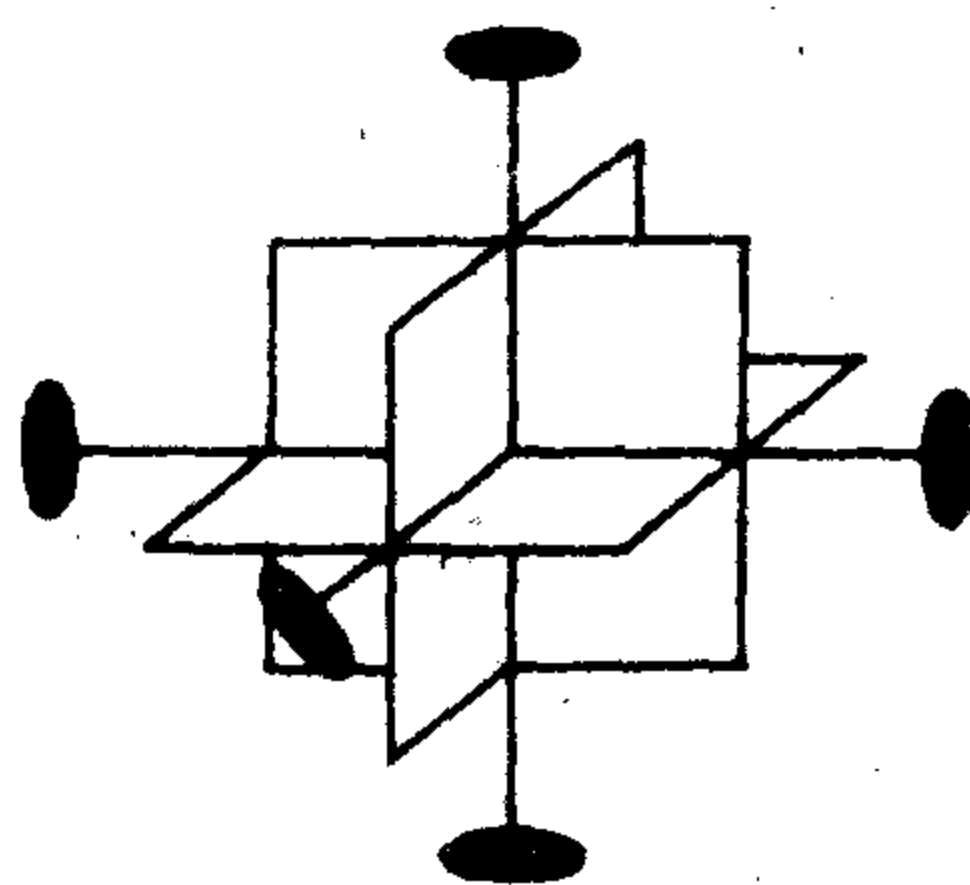


图 1-44 点群 $2/m2/m2/m$

表 1-14 是 32 种点群(右图)和等价方向迹点(左图)的极射投影图^①。Z 轴垂直于图面。

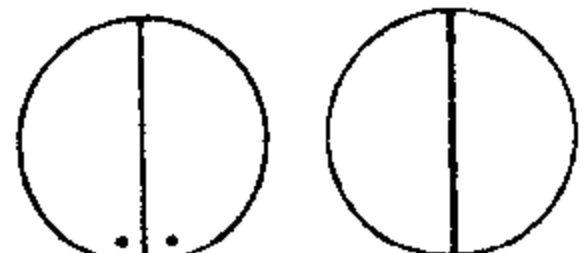
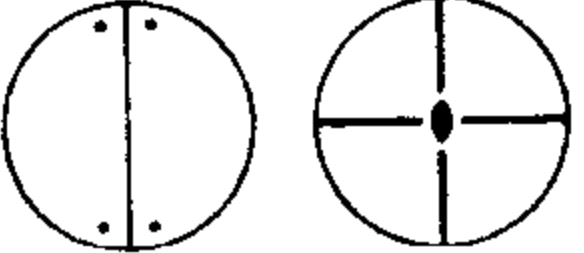
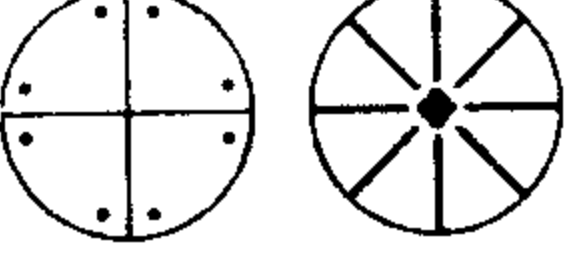
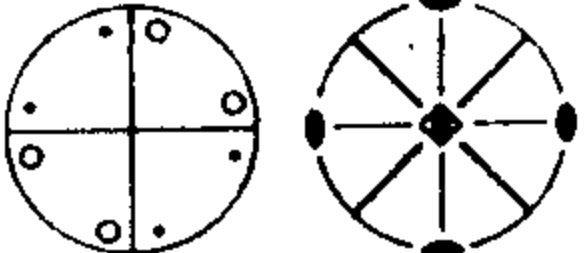


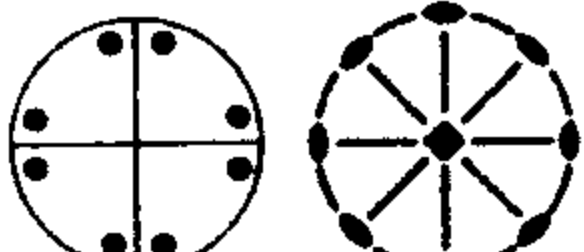
表 1-13 点群国际符号顺序与晶系的关系

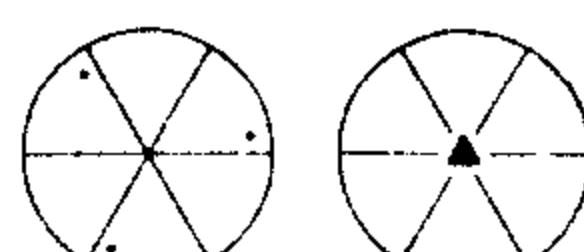
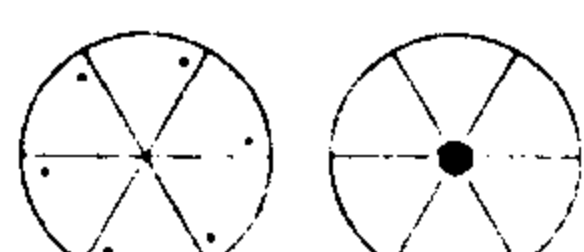
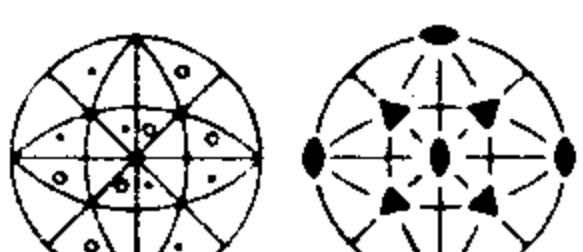
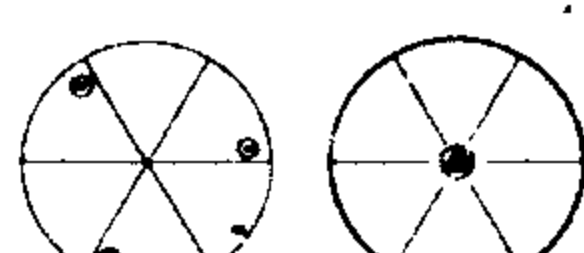
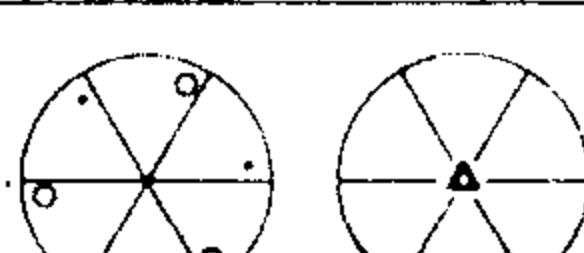
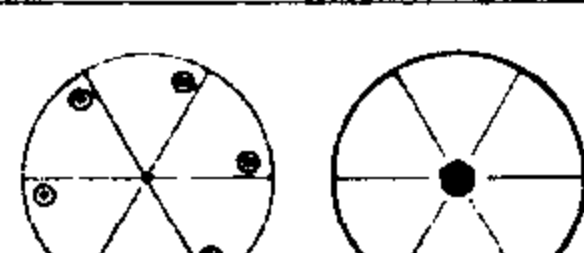

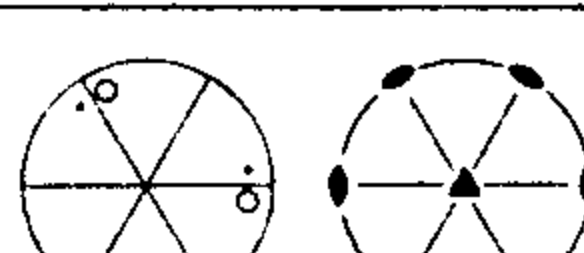
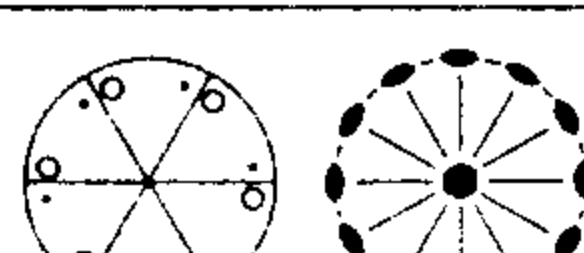


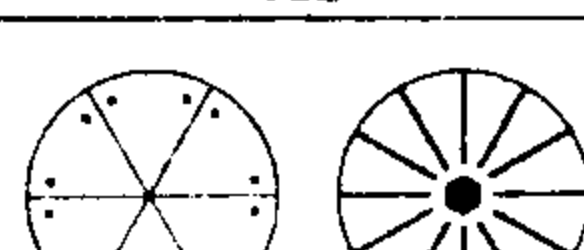
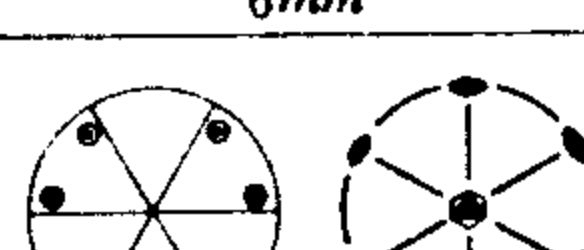
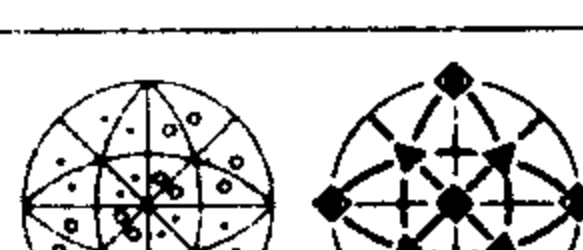
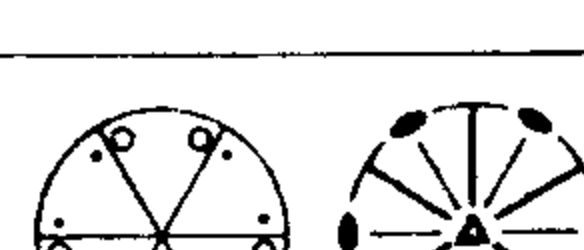
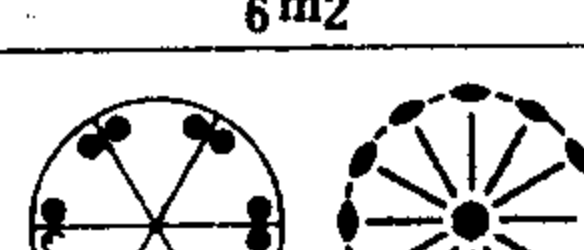

晶 系	点 群 符 号 的 位 置		
	第 一 个	第 二 个	第 三 个
三斜系	晶体中的所有方向		
单斜系	a 轴或 b 轴		
正交系	a 轴	b 轴	c 轴
正方系	c 轴	a 轴或 b 轴	a+b
菱形和六方系	c 轴	a 轴	2a+b
立方系	a 轴	a+b+c	a+b

表 1-14 32 种点群的极射投影

三斜	单斜	正方
 1	 2	 4
—	 $m(=2)$	 $\bar{4}$
 1 单斜	 $2/m$	 $4/m$
 2	 222	 422

① 请学过第五节极射投影的概念之后,再仔细研究此图。

三斜	单斜	正方
 m	 $2mm$	 $4mm$
—	—	 $\bar{4}2m$
 $2/m$	 mmm	 $4/m\bar{3}m$

菱形	六方	立方
 3	 6	 23
—	 $\bar{6}$	—
 $\bar{3}$	 $6/m$	 $m\bar{3}$
 32	 622	 432
 $3m$	 $6mm$	—
—	 $\bar{6}m2$	 $\bar{4}3m$
 $\bar{3}m$	 $6/m\bar{3}m$	 $m\bar{3}m$

三、空间群概念与符号

晶体结构所具有的全部对称元素(宏观与微观)构成晶体的空间群,空间群是分布在空间的对称元素群,它反映了晶体结构中原子、空位、间隙等的分布规律。

10种二维点群与5种平面群^①适当组合,再考虑由点群平移特性可能派生的微观对称元素共形成17种平面群;32种点群与14种布拉维点阵适当组合,同样考虑由平移特性可能派生的微观对称元素,总共构成230种空间群。因此,空间群的国际符号由点阵与点群符号组成。例如由单斜系的 $2/m$ 点群与简单点阵组合构成的空间群记为 $P2/m$ 。考虑到由平移特征派生的微观对称元素,镜面可由滑动面代替,旋转轴可由螺旋轴代替,同时单斜系有简单阵胞 P 与底心阵胞 C ,于是单斜点阵与 $2/m$ 点群可以构成下面6种空间群:

$P2/m, P2_1/m, C2/m, P2/c, P2_1/c, C2/c$ 。前面的字母代表点阵类型,后面的符号由点群符号 $2/m$ 变化而来。空间群的熊夫利斯符号是由其相应的点群符号在右上角加上数字标号形成,如上述6种由点群 $2/m$ 形成的空间群,其熊夫利斯符号分别为:

$$C_{2h}^1, C_{2h}^2, C_{2h}^3, C_{2h}^4, C_{2h}^5 \text{ 和 } C_{2h}^6$$

因为点群 $2/m$ 的熊夫利斯符号为 C_{2h} 。

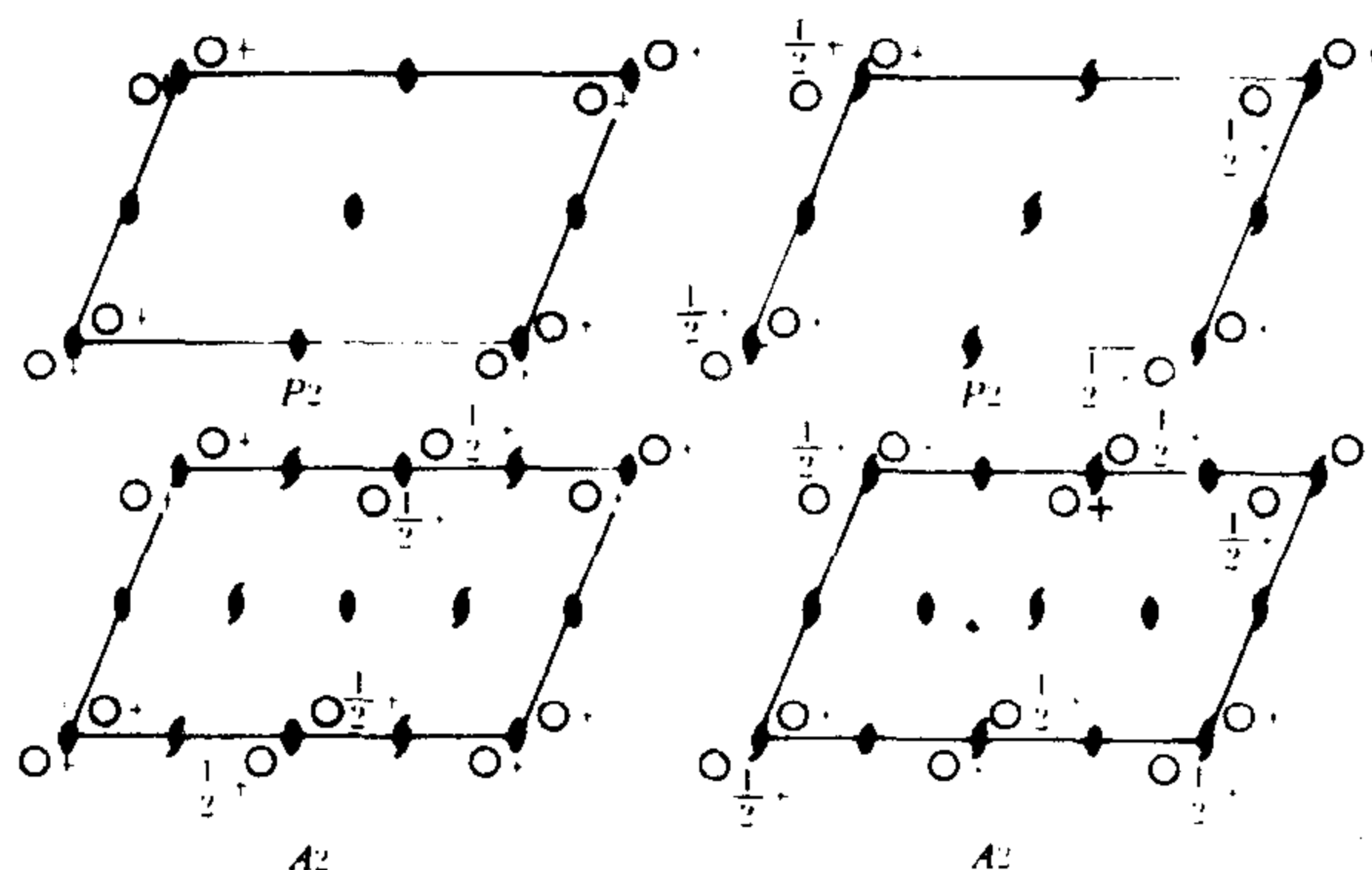


图 1-45 单斜系的空间群实例

用在一个阵胞中对称元素的分布就可以描述空间群中的对称元素,图 1-45 为单斜点阵与点群 2 构成的4种空间群。图示为单斜阵胞沿其垂直棱方向的投影。对称元素用通用符号表示,圆圈为一般等效点系的位置。所谓等效点系就是由空间群对称元素相联系的点。也就是说,给定任意一个点,经空间群所有对称元素作用后获得一系列的点,称这些点为等效点系。一般等效点系是指不在对称元素上的点系。

四、空间群图表简介

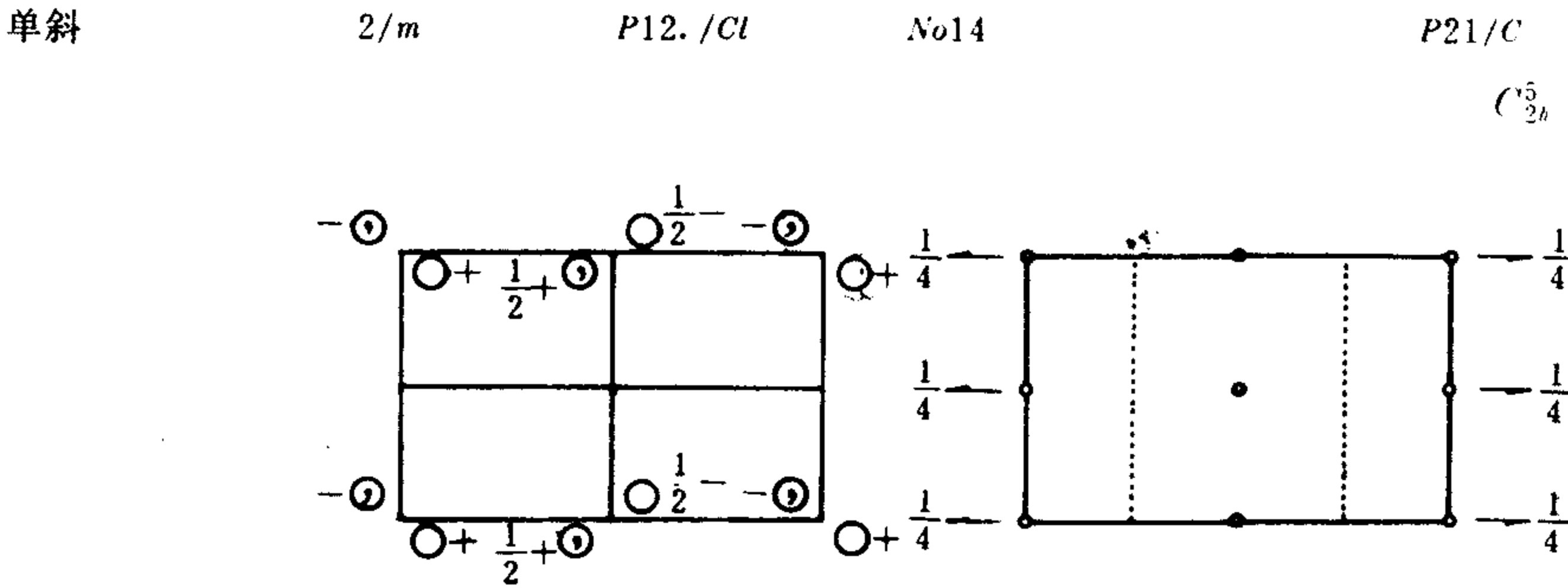
材料的粉末衍射卡^②上都标有所属的空间群符号,也可以由此获得材料的点群,判断其所属晶系。表 1-15 给出几种材料的空间群、点群及晶系,以表明三者的关系。

① 五种平面点阵为斜形、矩形、有心矩形、正方形和六方形。
② 各 X 光实验室均应备有,第十章中有关于它的详细说明。

表 1-15 几种材料的空间群、点群和晶系

材 料	空 间 群	点 群	晶 系
$\alpha\text{-Zr}$	$C6/m\ mc$	$6/mmm$	六 方
ZrO_2	$P2_1/c$	$2/m$	单 斜
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	$3m$	菱 形
Si	$Fd\bar{3}m$	$m\bar{3}m$	立 方
$\text{SiO}_2(\alpha\text{-石英})$	$C312$	32	六 方

《International Tables for X-ray Crystallography》第一卷中列有 230 空间群的图表,这是了解晶体结构规律的重要资料。现以二氧化锆的空间群为例,简要介绍这些图表的用法。图 1-46 是从该书中复制的。在第一行中从右到左分别是空间群符号的缩写,空间群序号,空间群符号的全写,点群符号和晶系。接下的两个图形分别是对称元素系(右图)和一般等效点系(左图)在一个阵胞中分布的纸面投影图。图中的空圆圈“○”表示右手形状分子的位置,中间带逗号的“⊙”表示左手形状分子的位置,分子位置旁边的“+”或“-”号表示该分子位置高于或低于投影面。图下面的表从左到右给出 $P2_1/c$ 空间群一般等效点系和特殊等效点系中点的数目,魏柯夫记号,点的对称性,等效点位置坐标,以及能出现衍射线的衍射指数条件,最下面一行为空间群 $P2_1/c$ 在(001),(100)和(010)面上投影时形成的平面群。



原点在 $\bar{1}$; 唯一轴 b				
等效点位置数	魏柯夫记号	点的对称性	等效点位置坐标	出现衍射的条件一般的:
4	c	$\bar{1}$	$x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y,$ $\frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$	hkl : 无条件 $h0l; l = 2n$ $0k0; k = 2n$
2	d	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\left. \begin{array}{l} \text{特殊的: 上述条件加上:} \\ hkl; k+l=2n \end{array} \right\}$
2	c	$\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0$	
2	b	$\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
2	a	$\bar{1}$	$0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
对称性的特殊投影				
$(001)pgm; a' = a, b' = b$		$(100)pgg; b' = b, c' = c$		$(010)p2; c' = c/2, a' = a$

图1-46 $P2_1/c$ 空间群资料

第五节 晶体的投影

在立方体点群图形的表达中(图1-43),已经感到用一般几何图形描述它们极为不便。为了清楚而方便地表达晶面、晶向、原子面、晶带以及晶体学对称元素之间的角关系,人们引用球面投影、极射投影和心射投影等方法。特别是极射投影方法,使用方便,用途广泛。利用一组极射投影平面图形可以解决多种晶体学问题。

本节将简要介绍晶体的球面投影、极射投影和心射投影,并着重介绍极射投影。

一、球面投影和极射投影

首先,介绍晶体的球面投影和极射投影的作法,以及两者之间的关系。

1. 球面投影

取一个半径极大(相对于晶体大小而言)的球作为参考球,让晶体处在参考球心。然后,把晶体中的平面(晶面)或方向之间的角关系表示到参考球面上,称该球为晶体的球面投影。可以用面痕或极点表示晶体中的平面。所谓面痕,就是把晶体中的平面从球心延展开来,与参考球面相交构成的大圆,圆心在球心的圆称为大圆;晶面极点就是该晶面法线与参考球的交点。图1-47给出了平面A的面痕EFNS和极点P。按定义,图中所示的极点P和面痕EFNS应处处成 90° 。晶体中的方向用它与参考球的交点表达,称此交点为该方向的迹点。

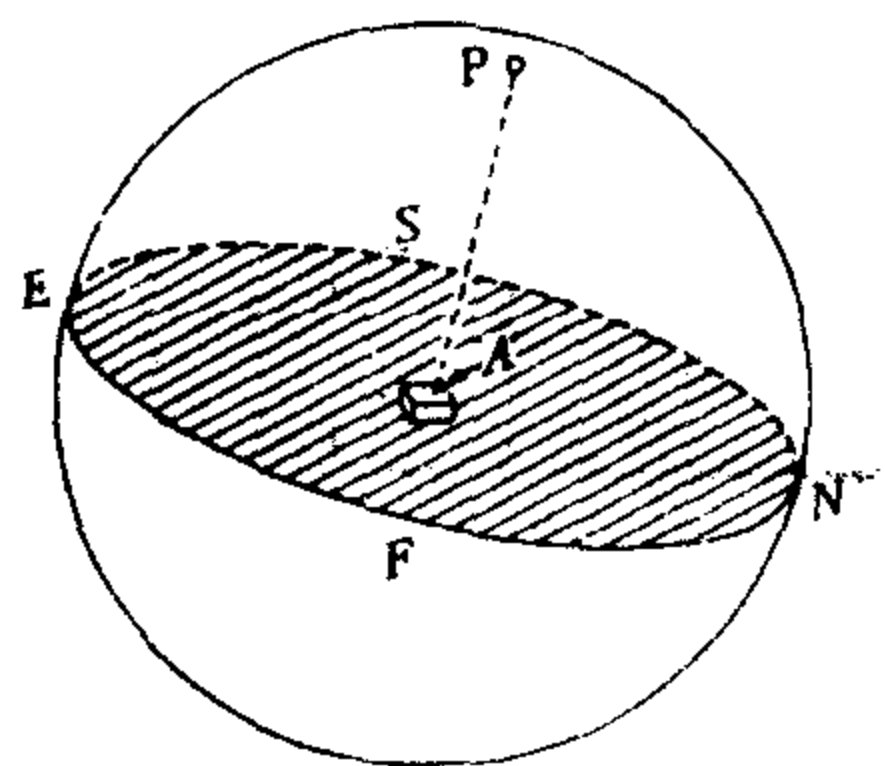


图1-47 平面的球面投影

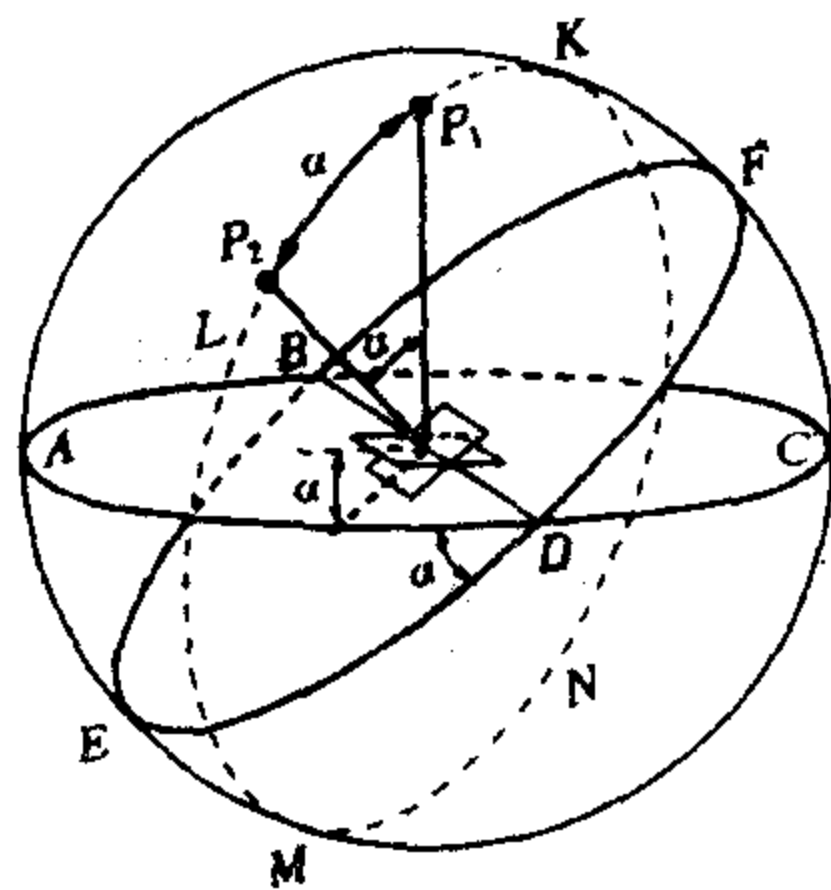


图1-48 两个晶面之间的夹角

两平面之间的夹角可以用两面痕或两极点之间的夹角表示,见图1-48,图中 P_1 和 P_2 分别为两平面的极点,大圆ABCD和BEDF为面痕,两平面之间夹角为 α 。为测量极点之间的角度需要先作一个能在球面上自由转动的大圆,并把此大圆均分成360份,画上刻度。测 P_1 和 P_2 两极点之间的夹角时,在球面上转动此带刻度的大圆、让它通过极点 P_1 和 P_2 ,如图1-48中的LMNK位置,两极点之间的刻度数就是这两个极点之间的角度数。

如果晶体绕某一轴(如图1-49中的NS)转动一周,则极点在参考球面上画出一个圆,这个圆一般不过球心。称为小圆。图1-49绘出了晶体转动时 P_1 、 P_2 极点形成的小圆。

为了测量球面上极点的位置,可以作一个类似地球仪的球面经纬线网,它与参考球半径相同,见图1-50。经线是过NS极的大圆,它们把赤道分成360等份,赤道是与NS轴垂直的大圆,

纬线是与赤道平行的一系列小圆,它们将经线均分成360份。

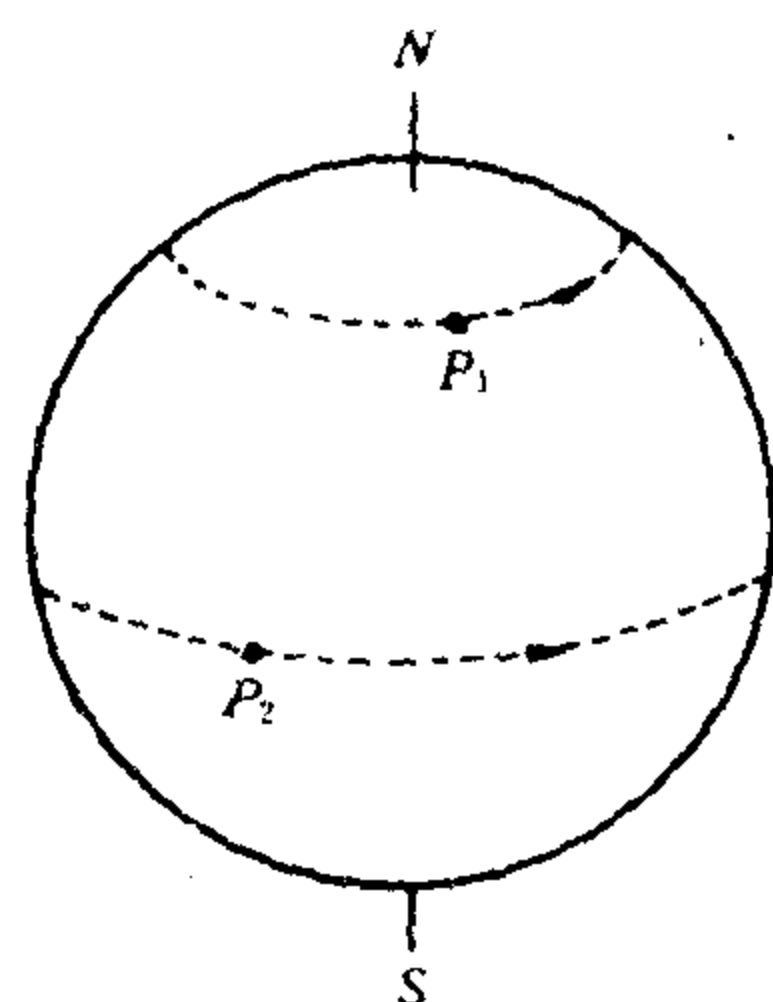


图1-49 晶体绕 NS 轴转动
时其极点的轨迹为小圆

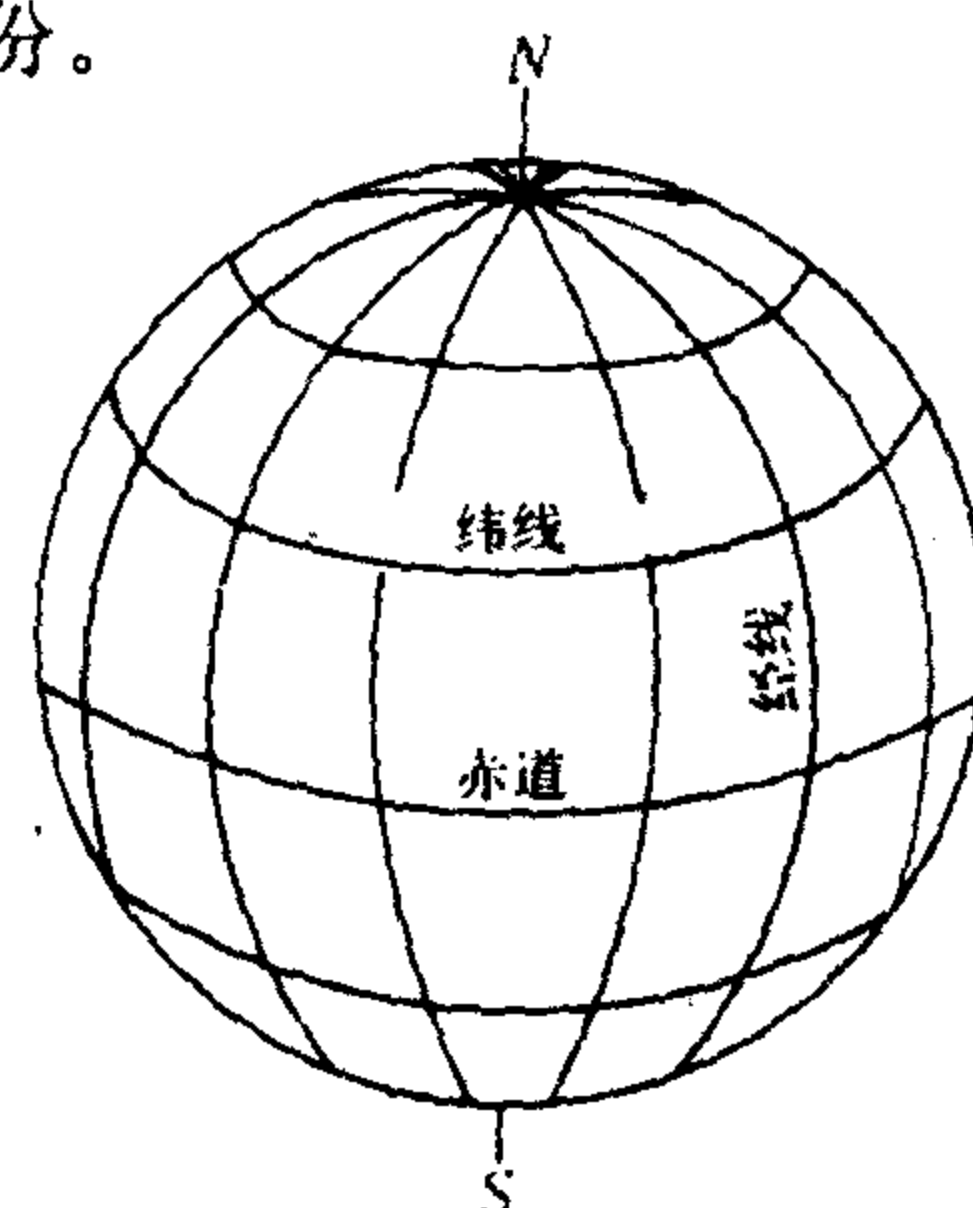


图1-50 参考球上的经、纬线

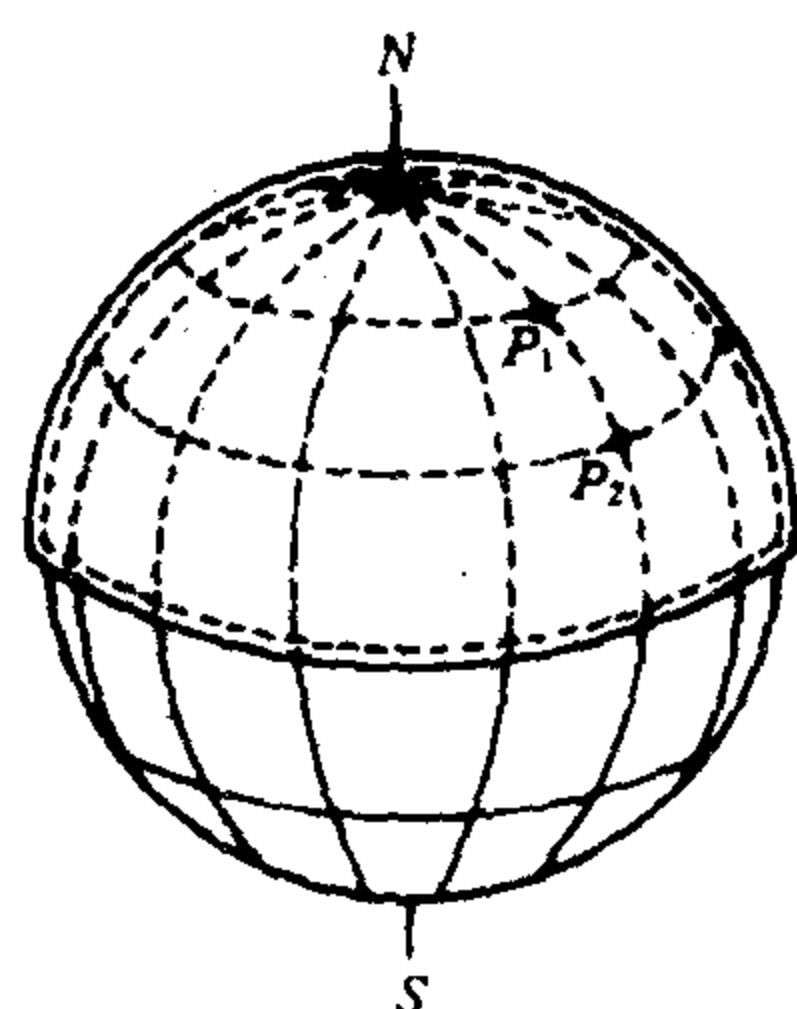


图1-51 在球面投影上测量
极点 P_1 、 P_2 之间的角度

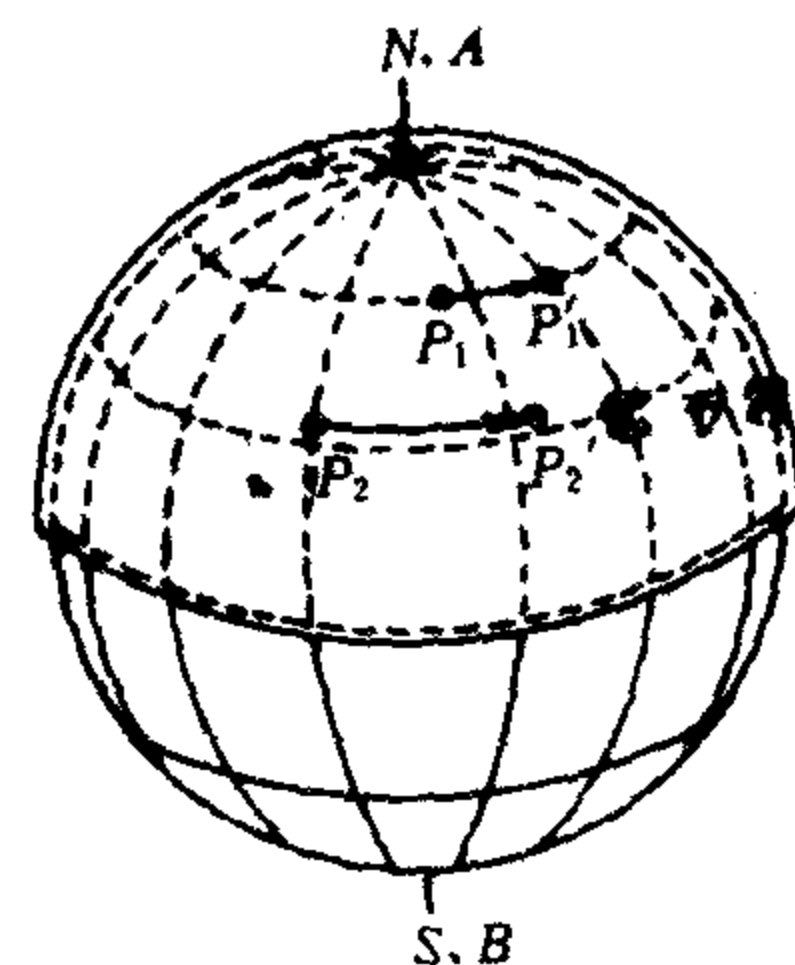


图1-52 晶体绕某一轴 AB 转动时,
球面投影上的极点 P_1 、 P_2 的相应转动

假设球面经纬线网为带有经纬线刻度的极薄的透明塑料球。如果要测量球面投影上两极点 P_1 和 P_2 (图1-51) 之间的夹角,应事先把球面经纬网紧贴到球面投影的表面,再让 P_1 和 P_2 两极点转到经纬线网的同一条经线上,读出该两极点之间的纬度差,就获得了这两极点之间夹角的度数。图1-51中, P_1 与 P_2 两极点之间的夹角为 30° 。另一方面,如果球面投影上原有 P_1 、 P_2 两个极点,图1-52,也可以利用球面经纬线网确定晶体绕 AB 轴转某角度后极点 P_1 和 P_2 的新位置。方法是:先将两个球套在一起,并使晶体的转轴 AB 与经纬线网的南北极 NS 重合,找到 P_1 与 P_2 两极点各自所在的纬线,晶体绕 AB 轴转动多少度,它们的极点也沿各自的纬线往相同的方向转动相同的度数。图1-52所示的为晶体绕 AB 轴反时针方向转动某一角度,所以 P_1 、 P_2 两极点沿各自所在的纬线自左向右跨过相同的经线数达到新位置 P'_1 和 P'_2 。这里所说的球面经纬线网必须与球面投影的参考球具有相同大小的直径。

2. 极射投影

球面投影把晶面(或晶向)之间的角关系表达达到球面上。这样虽然比在晶胞内表达时清晰,但仍为三维图形,不便于绘制和操作。于是,人们利用投影的方法将球面图形转化为平面图形。

极射投影就是这种球面图形的一种平面化方法,而且是应用最广泛的方法。要获得某一球面投影的极射投影图,须把投影光源 S 放在参考球面上,并使投影幕与过 S 的直径垂直。图 1-53 中的平面 (I) 和 (II) 为投影幕的两个特殊位置,平面 (I) 为过参考球心的投影幕,平面 (II) 为与参考球相切的投影幕。此时,要找球面投影上两极点 P_1 、 P_2 的极射投影点,只须以两直线分别连接 SP_1 和 SP_2 ,直线与投影面的交点 P_{s1} 、 P_{s2} 或 P'_{s1} 、 P'_{s2} 就分别是取投影面为 (II) 或 (I) 时, P_1 和 P_2 的极射投影点。从图 1-53 中可以明显地看出,球面投影上确定的两个极点 P_1 和 P_2 ,以不同位置的投影幕作极射投影时,所获得的极射投影点之间的绝对距离是不同的,如图中的 P_{s2} 与 P_{s1} 之间的距离远大于 P'_{s2} 与 P'_{s1} 之间的距离。因此,极射投影中必须包含与投影幕平行的大圆的投影,以规范各极点之间的角关系。称此大圆的投影为极射投影图中的基圆。图 1-53 中给出的大圆 $ABCD$,同时也是取投影幕为平面 (I) 时的极射投影的基圆。

应该注意的是,为使极射投影中各极点之间的关系能清晰地与晶体球面投影中各极点之间的关系相对应,必须逆着投影光线去观察极射投影图。

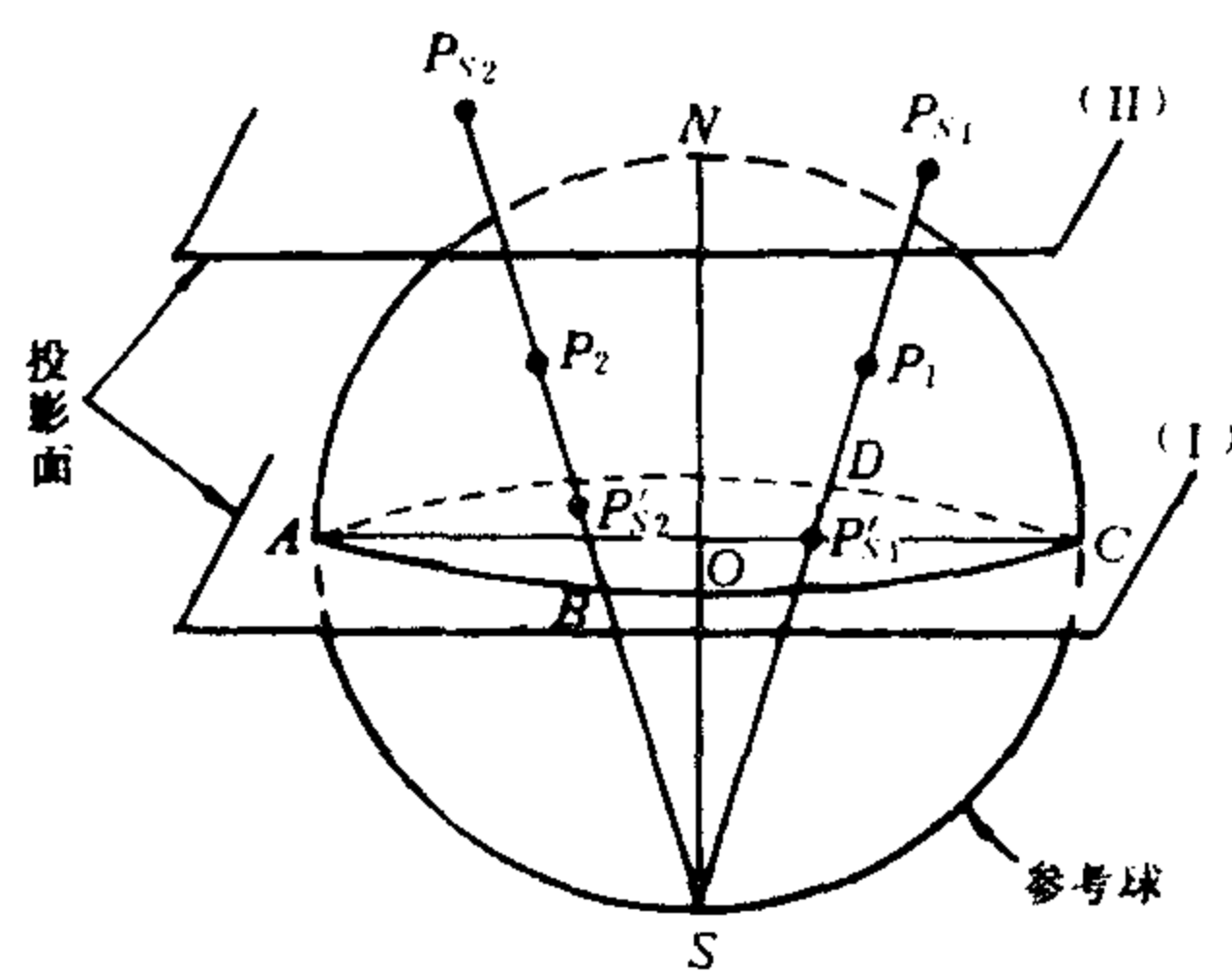


图1-53 极射投影的形成

将球面投影上的 P_1 、 P_2 极点转化为极射投影上的极点 P_{s1} 、 P_{s2} 和 P'_{s1} 、 P'_{s2} 。图中 S 为投影光源; SON 为参考球直径; (I) 和 (II) 为两个投影幕; $ABCD$ 为大圆,同时也是平面 (I) 上极射投影的基圆

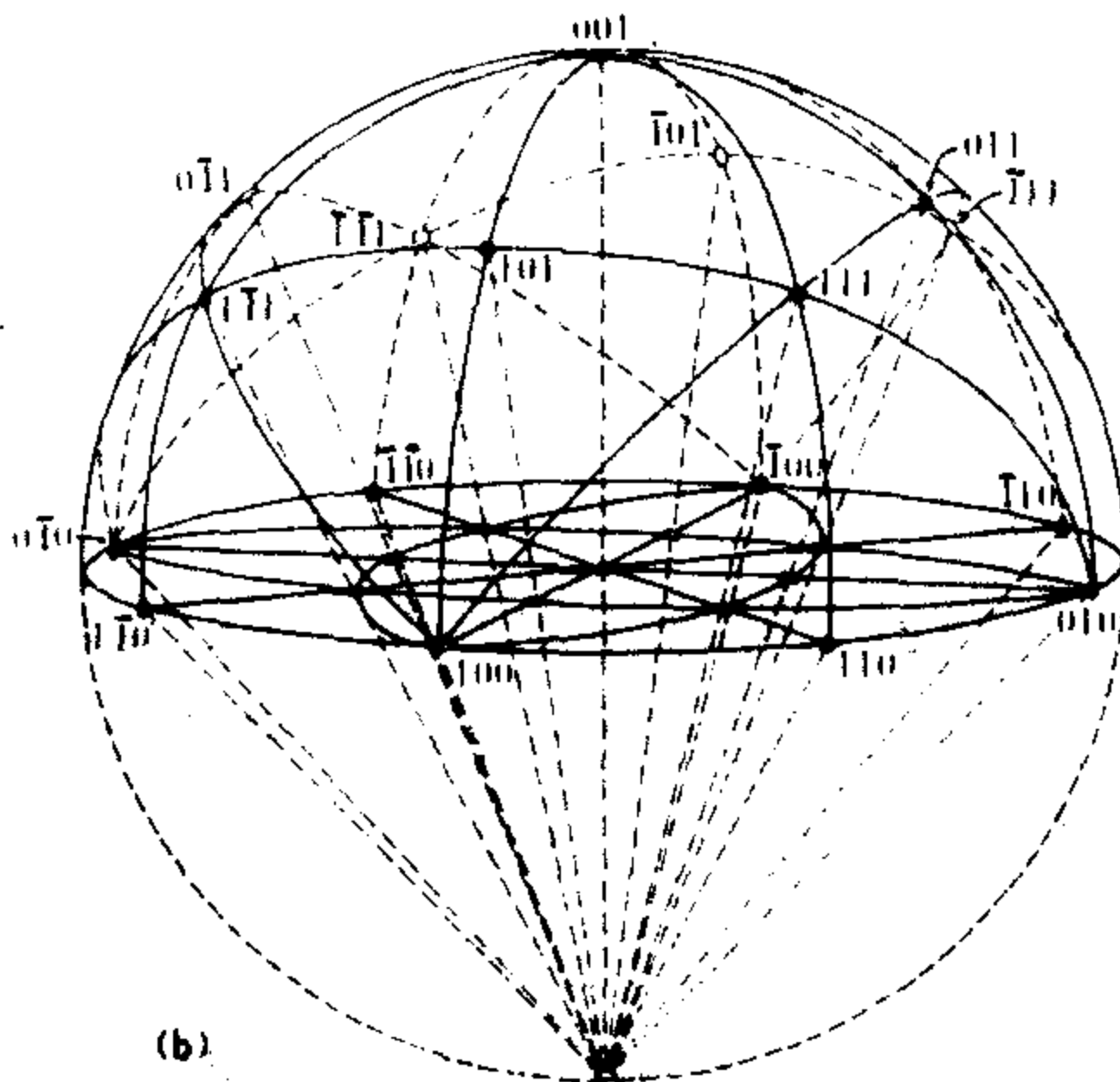
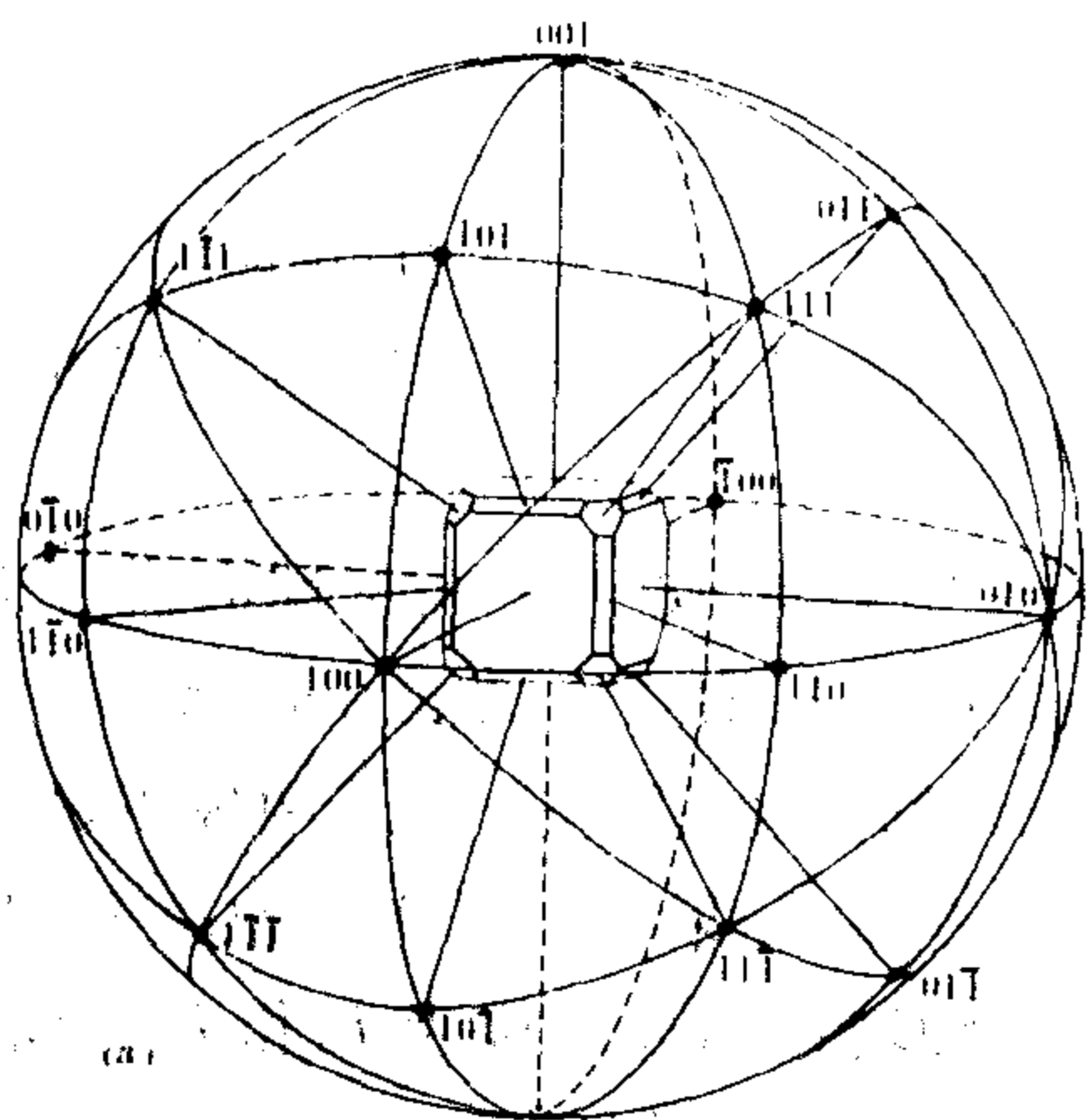


图 1-54 立方系晶体主要晶面的球面投影(a) 及球面投影与极射投影的关系(b)

图 1-54 表明了立方系晶体主要晶面的球面投影,图 1-54(a);和球面投影与极射投影的转化关系,图 1-54(b)。为了工作上的方便,往往将滑移、孪生、沉淀等在试样表面上留下的痕迹画到极射投影上,当投影面与试样表面平行时,它为过基圆中心与试样表面上痕迹方向一致的直线与基圆的交点。如图 1-55 中的 A 、 B 两点。

球面上的大圆与极射投影上的大圆(经线)相对应,见图 1-56(a)、(b)、(c);球面上的小圆与极射投影上的小圆相对应,见图 1-56(d)、(e)、(f)。在极射投影上,过大圆与基圆的两个交点作连线应为基圆的直径。

二、吴氏网与标准投影

要利用极射投影解决晶体学问题,必须有测量投影的工具——吴氏网和晶体标准取向的投影图——标准投影。

1. 吴氏网与极网

如果把投影光源放在球面经纬线网的赤道上,作极射投影,则形成如图 1-57 所示的图形,称为吴氏网;而把投影光源放在球的南北极处时,则形成如图 1-58 所示的图形,称为极网。吴氏网的应用比极网广泛的多。正像球面经纬线网是测量球面投影的工具一样,吴氏网是测量极射投影的工具。为了书写方便,以后用 S 、 N 、 E 、 W 分别表示极射投影的南、北、东、西。

首先,让我们考察如何利用吴氏网测量极射

投影上任意两极点之间夹角的度数。例如要测量图 1-59(a) 所示的极射投影中极点 P_1 、 P_2 之间的

夹角,则须把该极射投影蒙在基圆相同的吴氏网 图 1-55 试样表面上的痕迹(a)与其在极射投影上的表示(b)

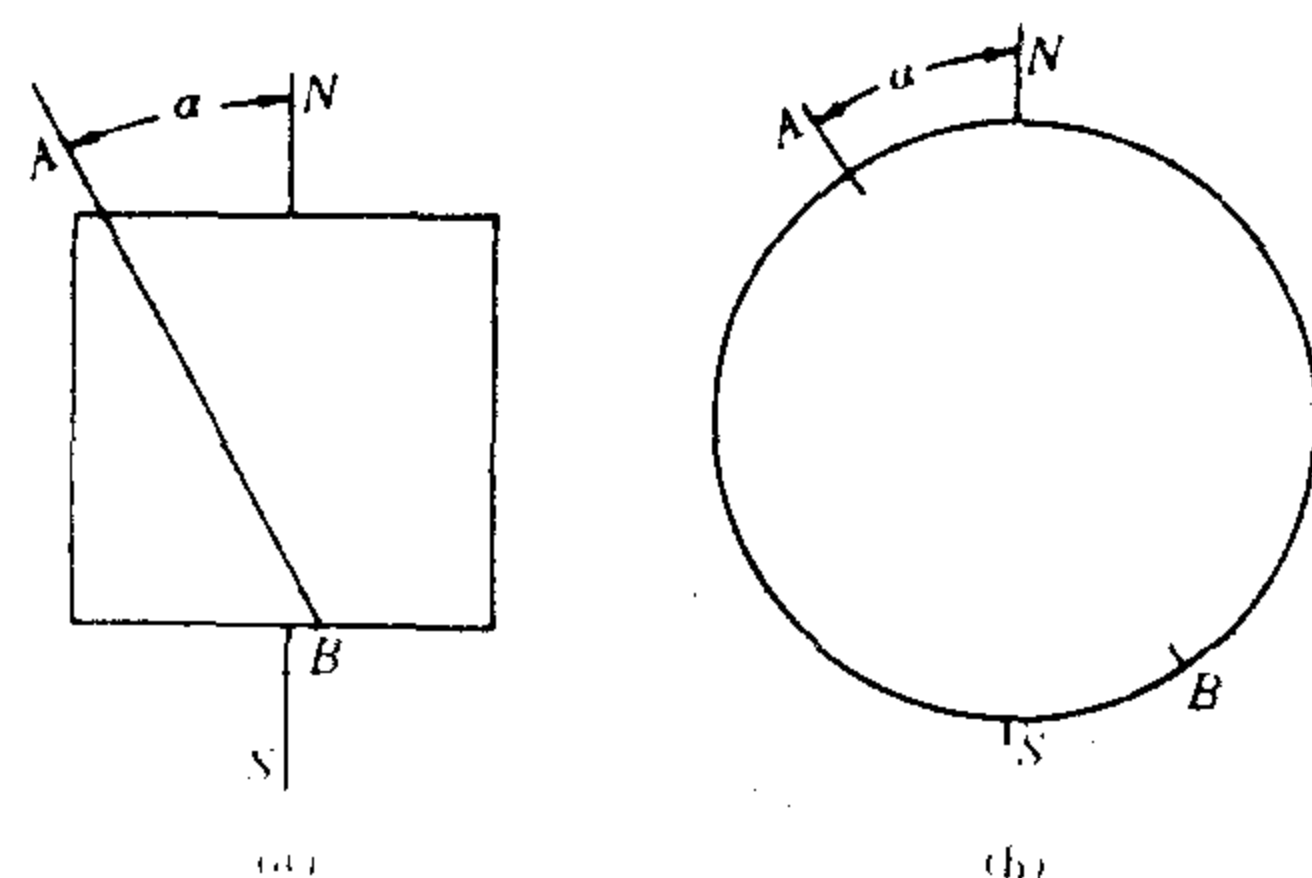
上,钉住两者的中心,转动极射投影,使这两个极点落在吴氏网的同一条经线上,如图 1-59(b) 所示,这时两极点之间的纬度差就是它们之间夹角的度数。图 1-59 中的两极点 P_1 、 P_2 之间的夹角为 30° 。

下面再让我们考察如何利用吴氏网找到晶体绕某一轴转动前后极点位置的变化。先讨论晶体绕平行于投影平面的轴转动的情况。为此,将极射投影图蒙在吴氏网上,并使晶体的转轴与吴氏网的 N - S 轴重合,如图 1-60 所示,图中的 A_1 与 B_1 为晶体转动前两个极点的位置。如果晶体绕该轴反时针方向转动 60° ,则 A_1 、 B_1 极点分别沿各自所在的纬线到达 A_2 、 B_2 位置。由于 B_1 在投影图的背后,以 \ominus 标明, B_2 在投影图的正面,以 \oplus 标明。如果晶体绕垂直于投影平面的轴转动,则转动前后的极点分别在一个个以基圆圆心为心的同心圆上。图 1-61 给出了晶体转动前后的极点位置 P_1 、 P_2 、 P_3 和 P'_1 、 P'_2 与 P'_3 。图中的箭头表示晶体的转动方向。同时,当晶体绕一任意方向的轴转动时,也能利用吴氏网找到晶体转动前后极点的对应位置。为此,须先将转动分解成绕平行于投影平面的轴和垂直于投影平面的轴的转动。下面以图 1-62(a) 中极点 A_1 绕 B_1 轴顺时针转动 40° 为例加以说明。先让投影中的 B_1 落在吴氏网的赤道上,如图 1-62(b) 所示,再把转轴 B_1 转到投影中心,用 B_2 表示,这时极点 A_1 也作相应的转动,到达 A_2 位置,接着再让 A_2 绕 B_2 顺时针转动 40° ,到达 A_3 位置。再恢复转轴的初始位置,让 B_2 反回到 B_1 ,记为 B_3 ,同时 A_3 相应地到达 A_4 位置。图 1-62(c) 表示了极点 A_1 绕倾斜轴 B_1 顺时针转 40° 的结果。实际上 A_1 绕 B_1 转动时是沿小圆 A_1 、 A_4 、 D 运动,而该小圆的几何中心不是 B_1 ,是 C 。

图 1-47 表示的晶面极点与面痕的关系也可以表示在极射投影上。如图 1-63 所示。面痕 A 是一条经线,极点 a 在赤道上,与 A 相距 90° 。晶带轴 $[uvw]$ 与属于该晶带的所有晶面的极点之间,也存在上述关系,即属于同一晶带的极点落在一条经线上,称为晶带大圆,带轴在赤道上并与晶带大圆呈 90° 角。

为了引起初学者的注意,现将上述吴氏网的基本用法归纳如下:

(1) 要用吴氏网测极射投影上任意两极点之间的角度,必须先将极点转到同一条经线上,



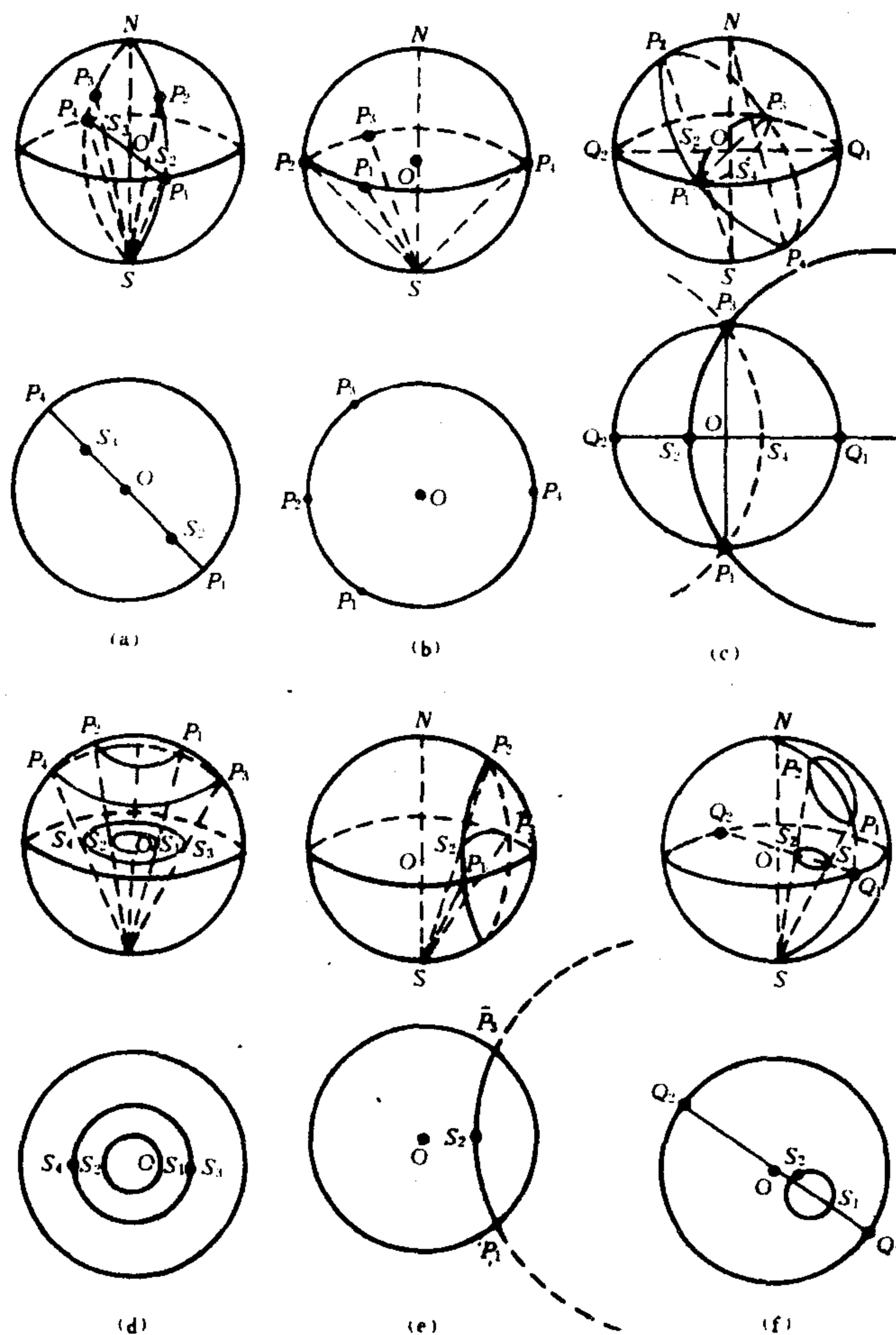


图 1-56 球面上的大圆与它们相应的极射投影

(a)、(b)、(c) 和球面上的小圆与它们相应的极射投影(d)、(e)、(f)

再读出它们的纬度差,见图1-59;

(2)晶体绕任一轴转动前后,其极射投影点之间的角关系应保持不变。为此,极射投影点的转动要按前面所述的规则进行;

1)晶体绕平行于纸面的轴转动时,转轴应与吴氏网的南北极重合,极点应沿各自所在的纬线转动,且跨过相同的经度;

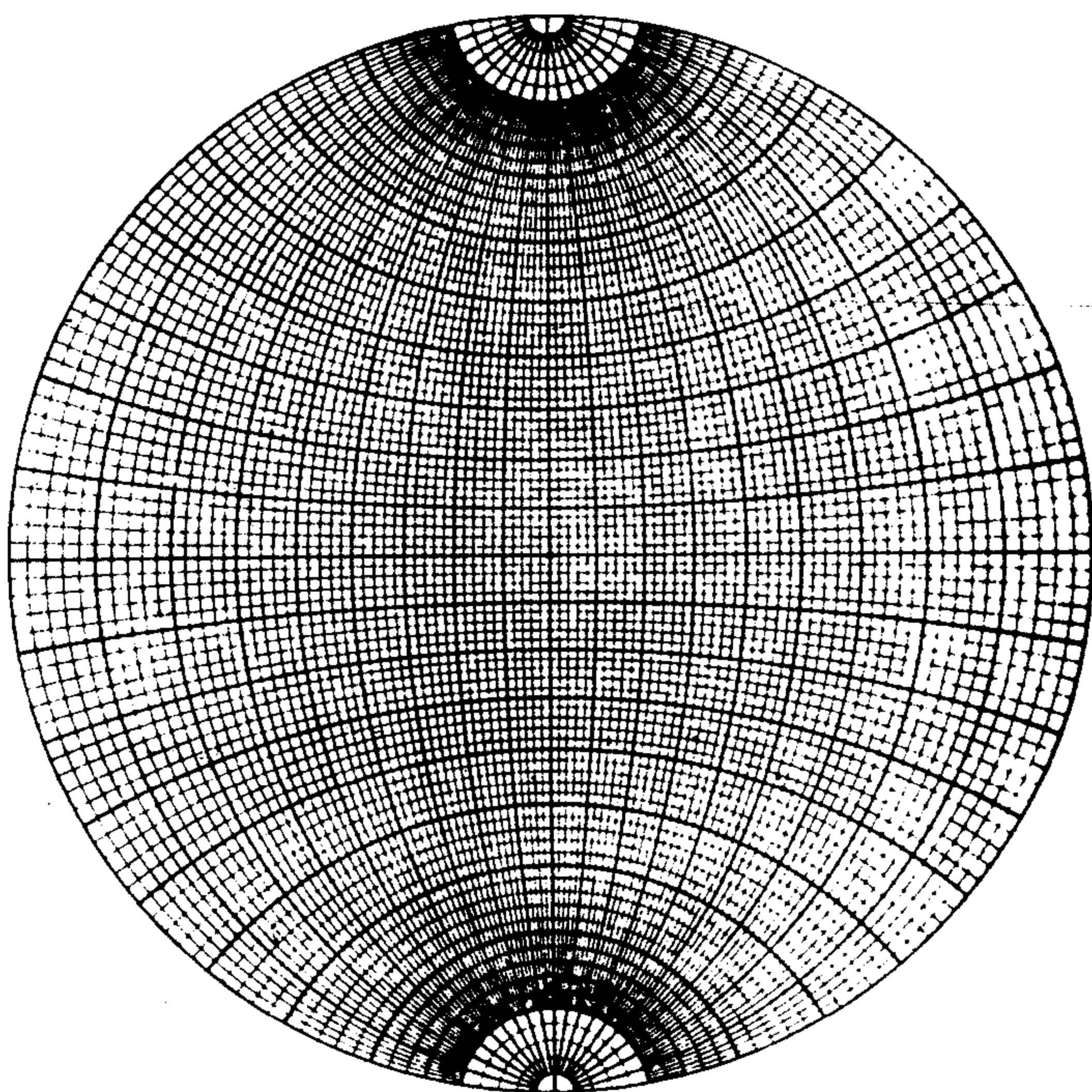


图1-57 吴氏网

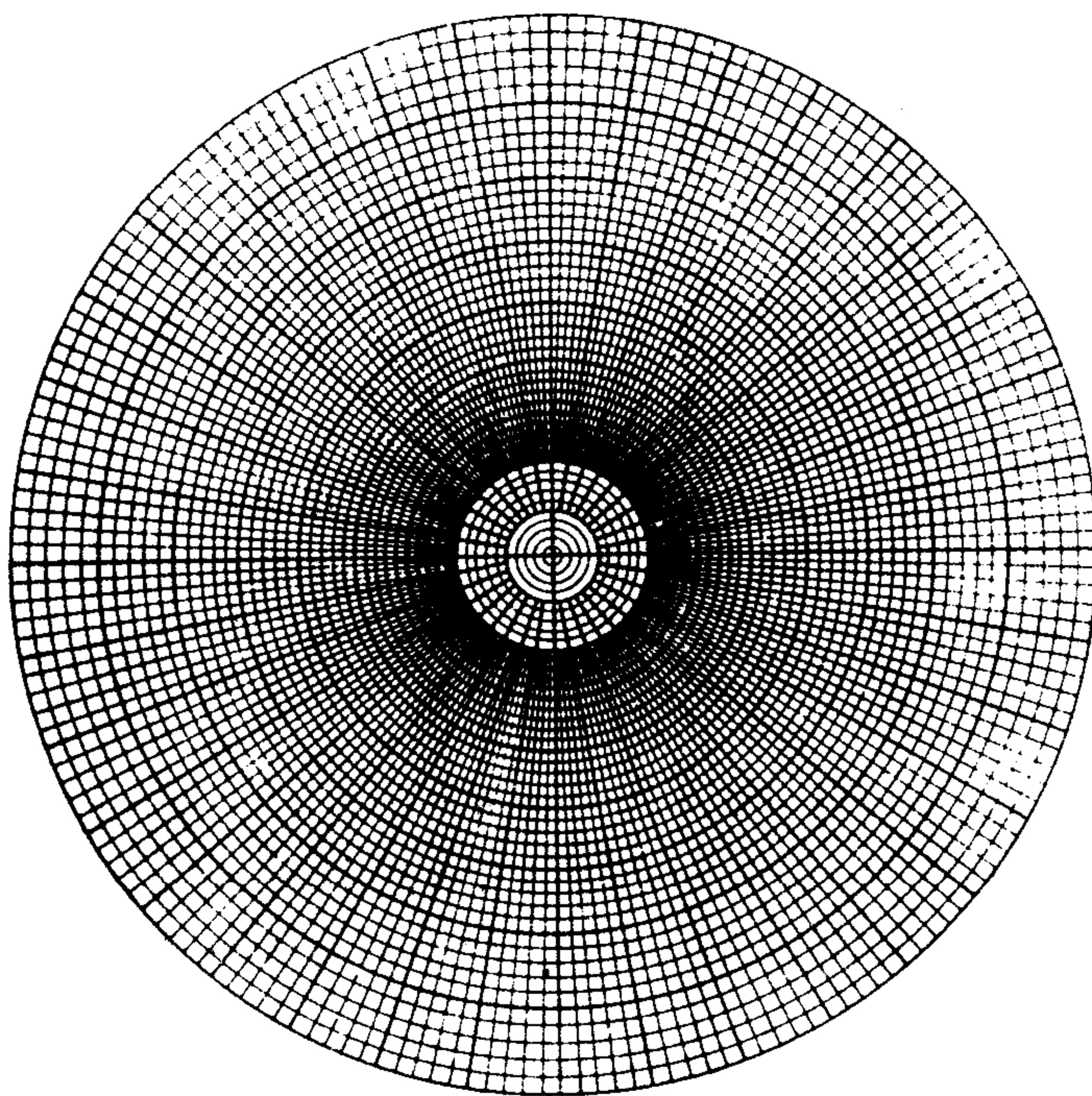


图1-58 极网

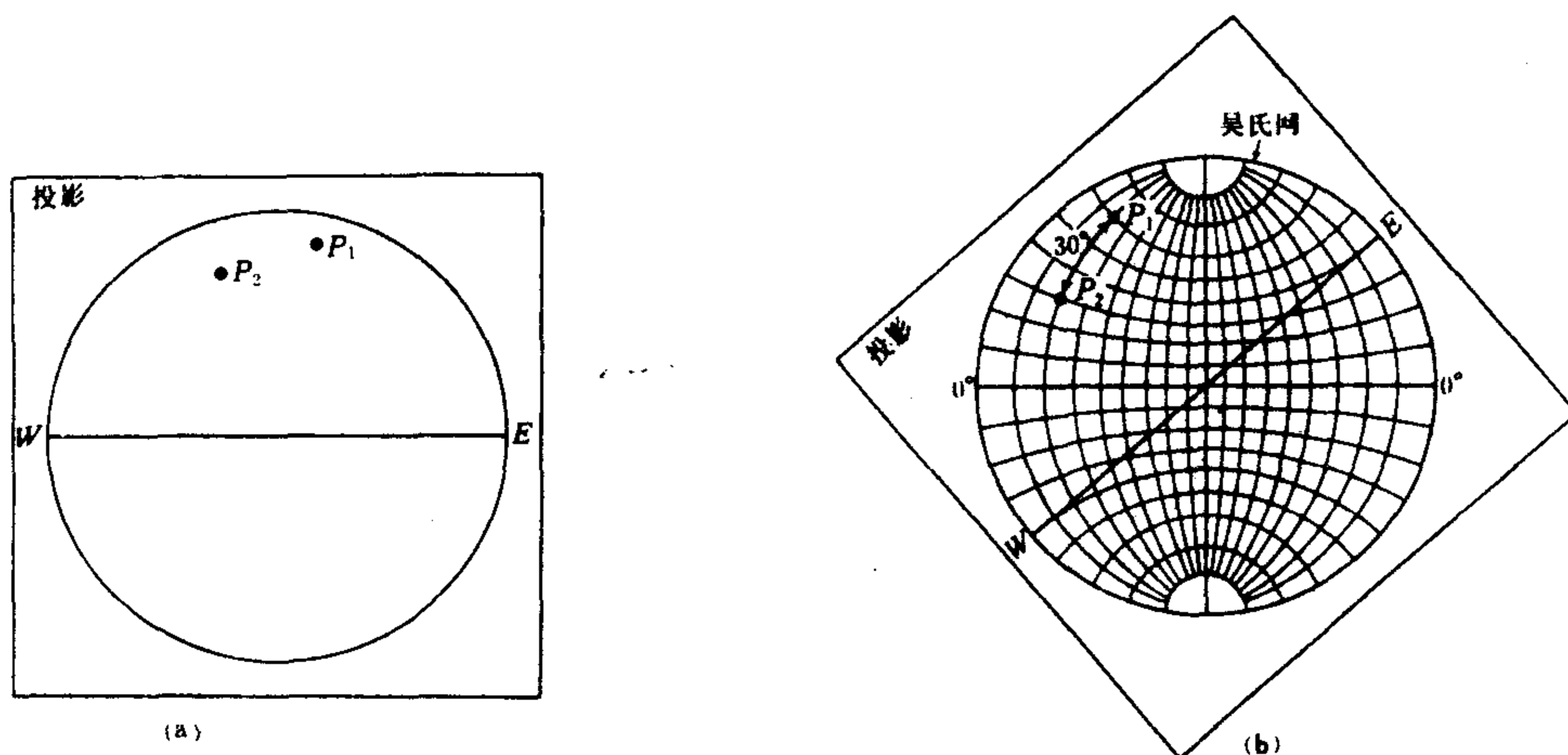


图1-59 极射投影上的极点 P_1 、 P_2 (a)和它们之间角度的测量(b)

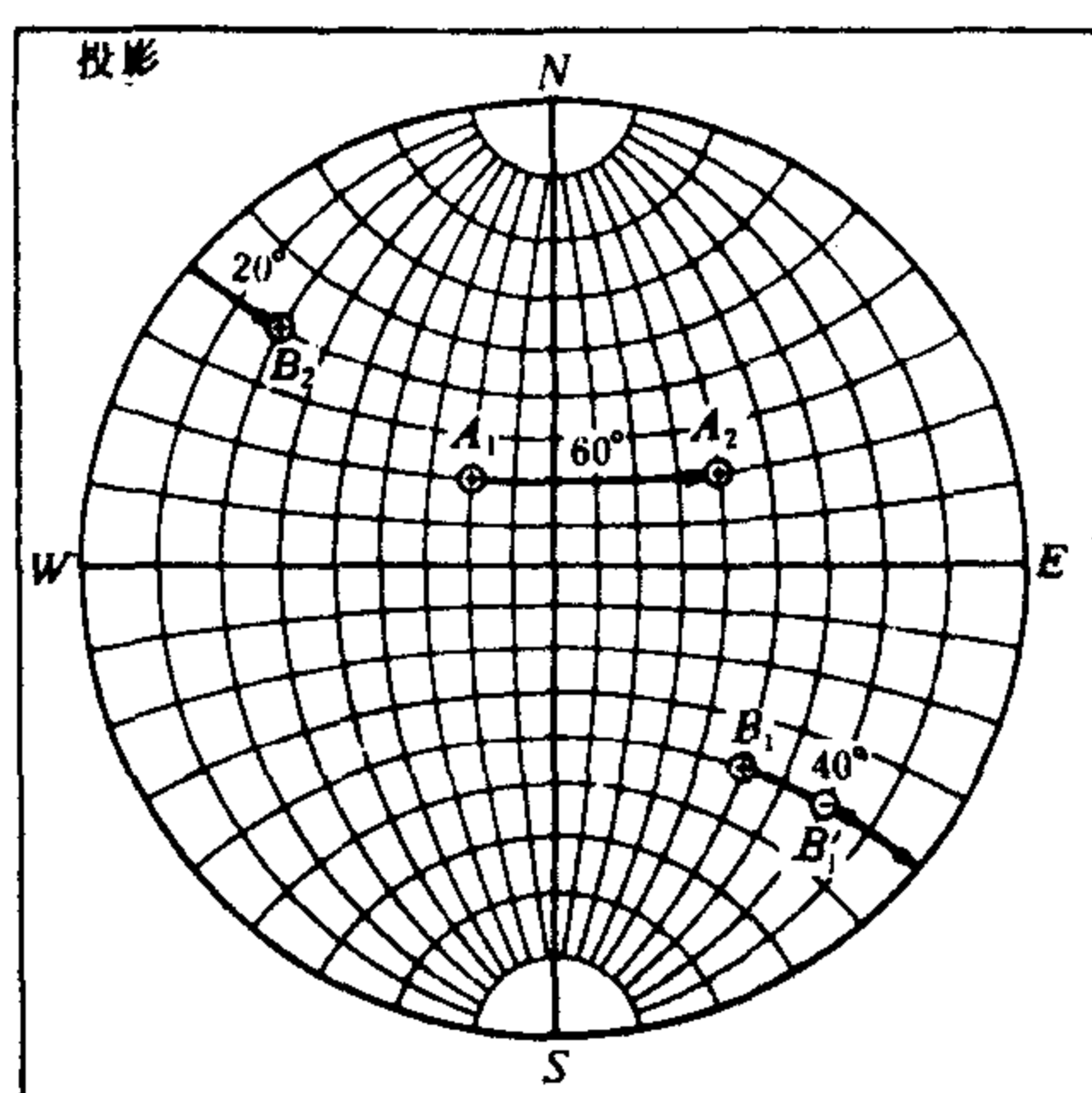


图1-60 晶体绕 NS 轴转动时,极点的转动:
 \oplus 代表极点在图的正面, \ominus 代表极点在图的背面。
 A_1 、 B_1 与 A_2 、 B_2 分别代表晶体转动前后的极点位置

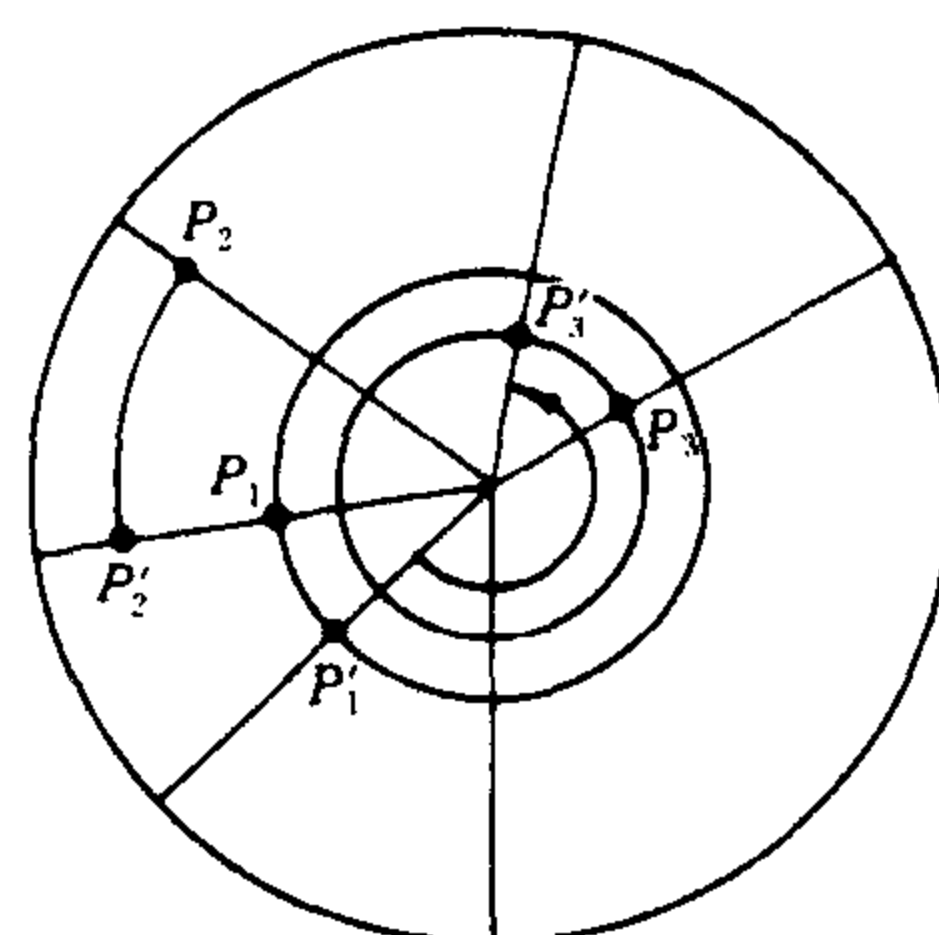


图1-61 晶体绕与投影面垂直的轴转动时,极点的转动。
 P_1 、 P_2 、 P_3 和 P'_1 、 P'_2 、 P'_3 分别
 代表晶体转动前后的极点位置

2) 晶体绕垂直于纸面的轴转动时,转轴与极网的中心重合,极点也是沿各自所在的纬线(同心圆)转动,跨过相同的经度(辐射线),这种操作也能在吴氏网上进行;

3) 晶体绕倾斜轴转动时,必须先将其分解成两个分转动;即一个绕平行于纸面轴的转动和一个绕垂直于纸面轴的转动;

(3) 同一晶面的极点与面痕的关系如图1-63所示,即面痕为吴氏网上的一条经线,与其极点成 90° 。

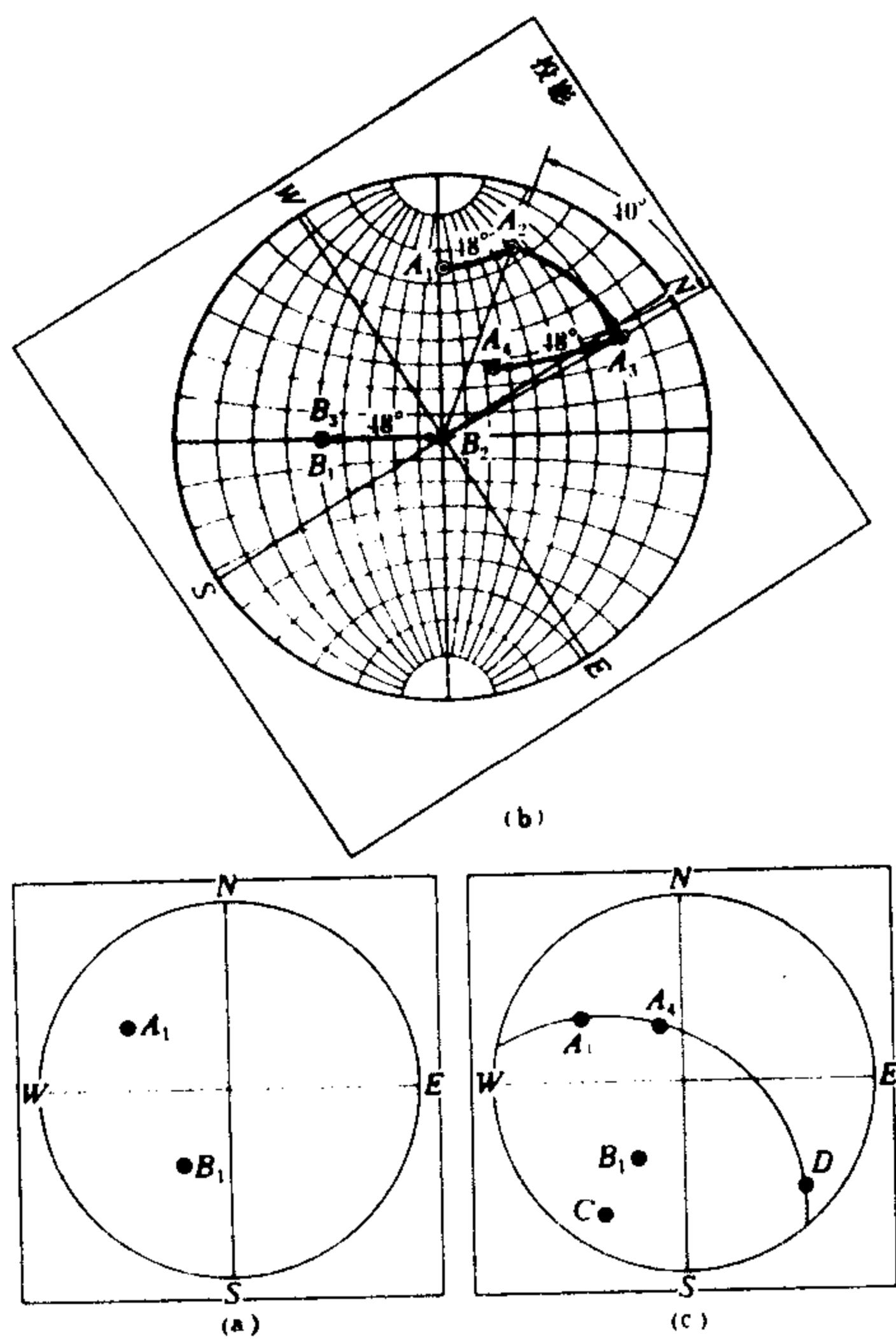


图1-62 晶体绕倾斜轴转动时,极点的转动

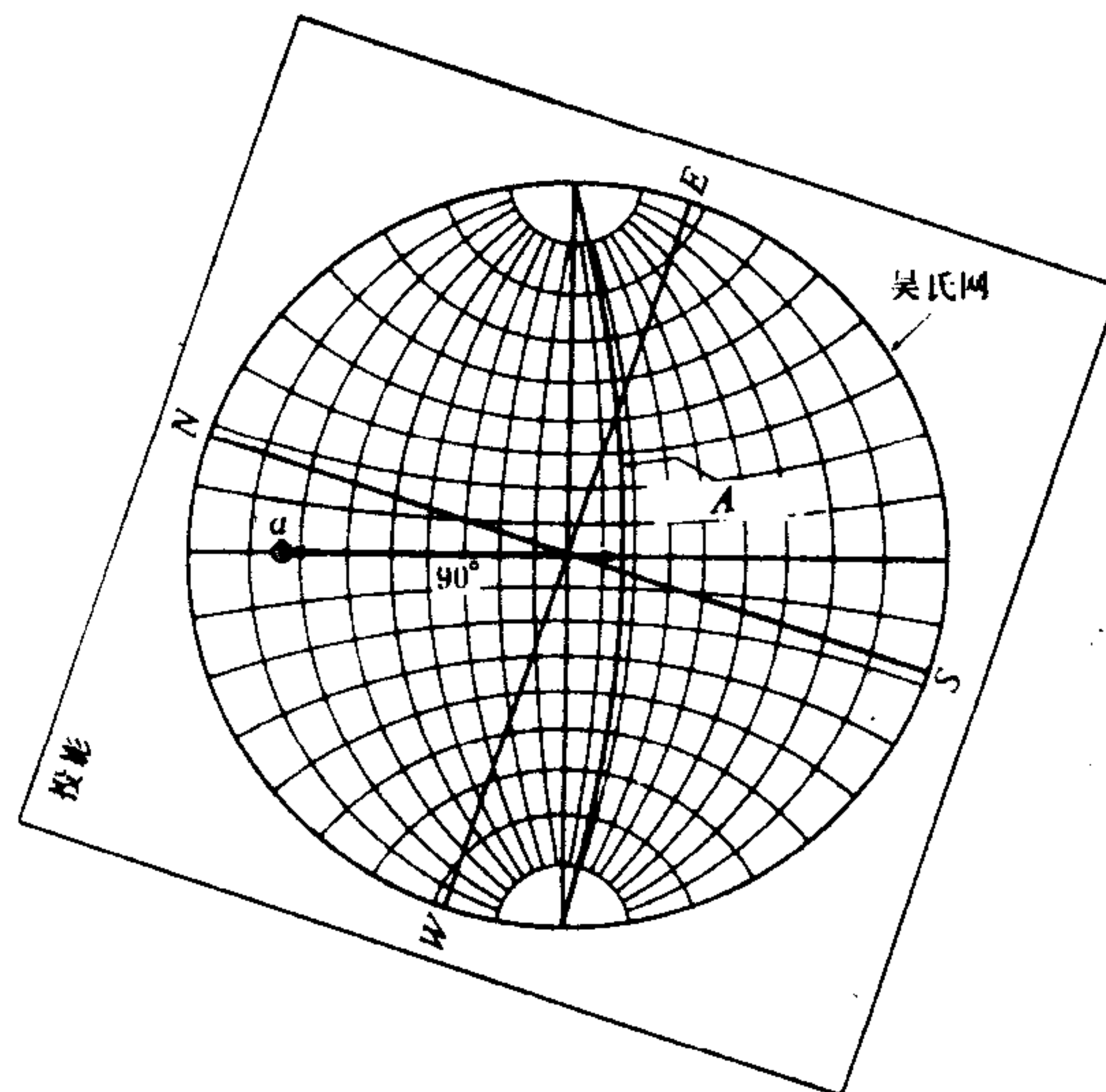


图1-63 晶面的极点 a 与面痕 A 在极射投影中的关系

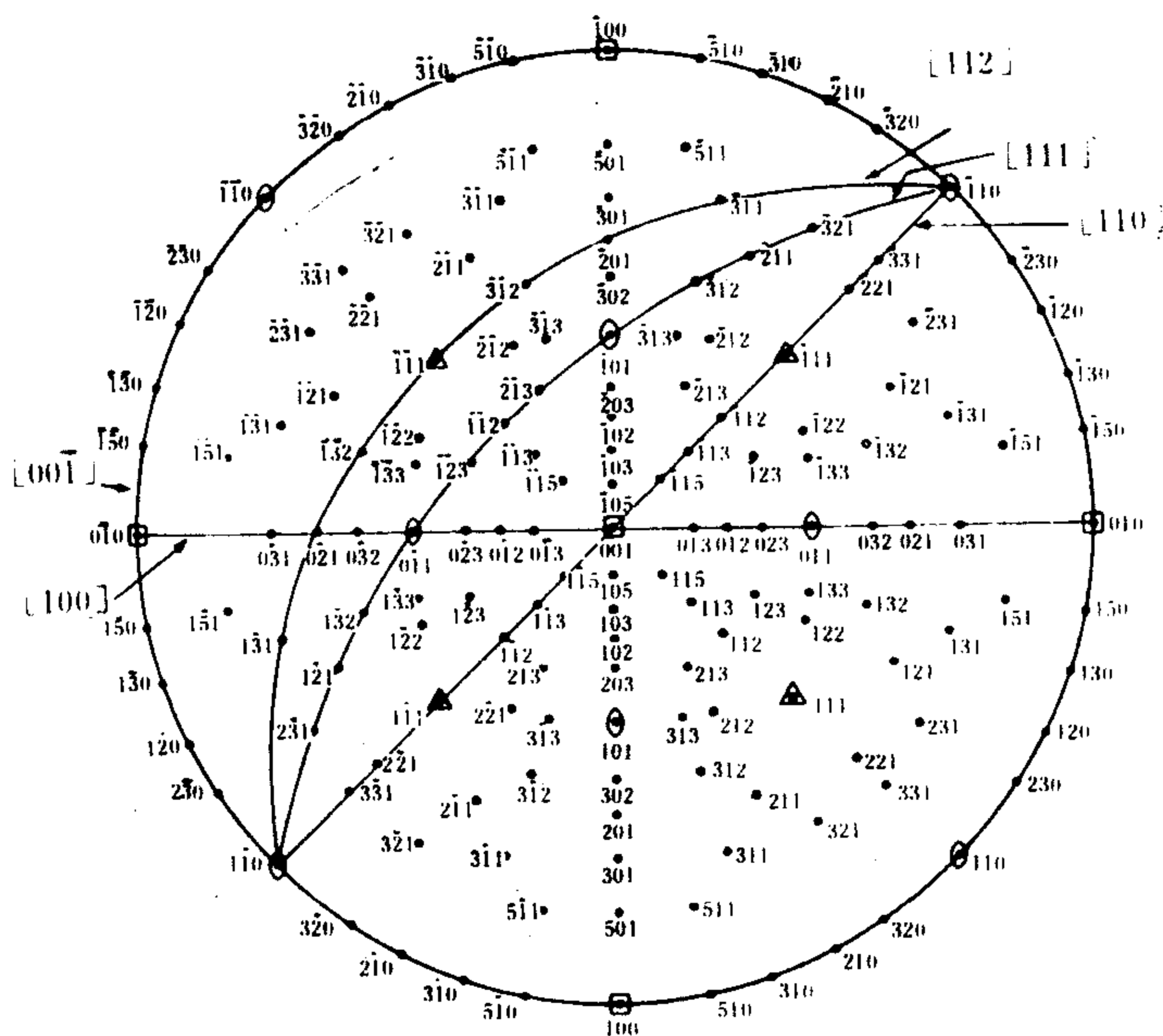


图1-64 立方系的001标准投影及主要的晶带大圆

2. 标准投影

在解决某些实际问题时,晶体中主要晶面的极射投影特别有用,因为它以图解的形式给出了这些面之间的角关系。**标准投影**是以低指数晶面平行于投影面时,晶体中主要晶面或晶向的极射投影。而以平行于投影面的晶面或垂直于投影面的方向来确定标准投影的名称。对于立方系,晶面与晶向的标准投影是一致的,所以在名称上不加以区别。而对其它晶系, (hkl) 为晶面的标准投影, $[uvw]$ 为晶向的标准投影。在标准投影图上,最高的晶面(或晶向)指数一般为7。

立方系的标准投影,对于所有的立方系晶体都通用。而非立方系晶体的则不然。图1-64给出立方系的001标准投影,并画出某些主要晶带大圆;图1-65为六方系轴比(c/a)为1.86时的(0001)标准投影。晶带大圆上的极点 (hkl) 与晶带轴 $[uvw]$ 之间满足下述关系

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-8)$$

称此为**晶带定律**,用它可以判断某指数的晶面是否属于某晶带,是晶体学中很有用的关系。

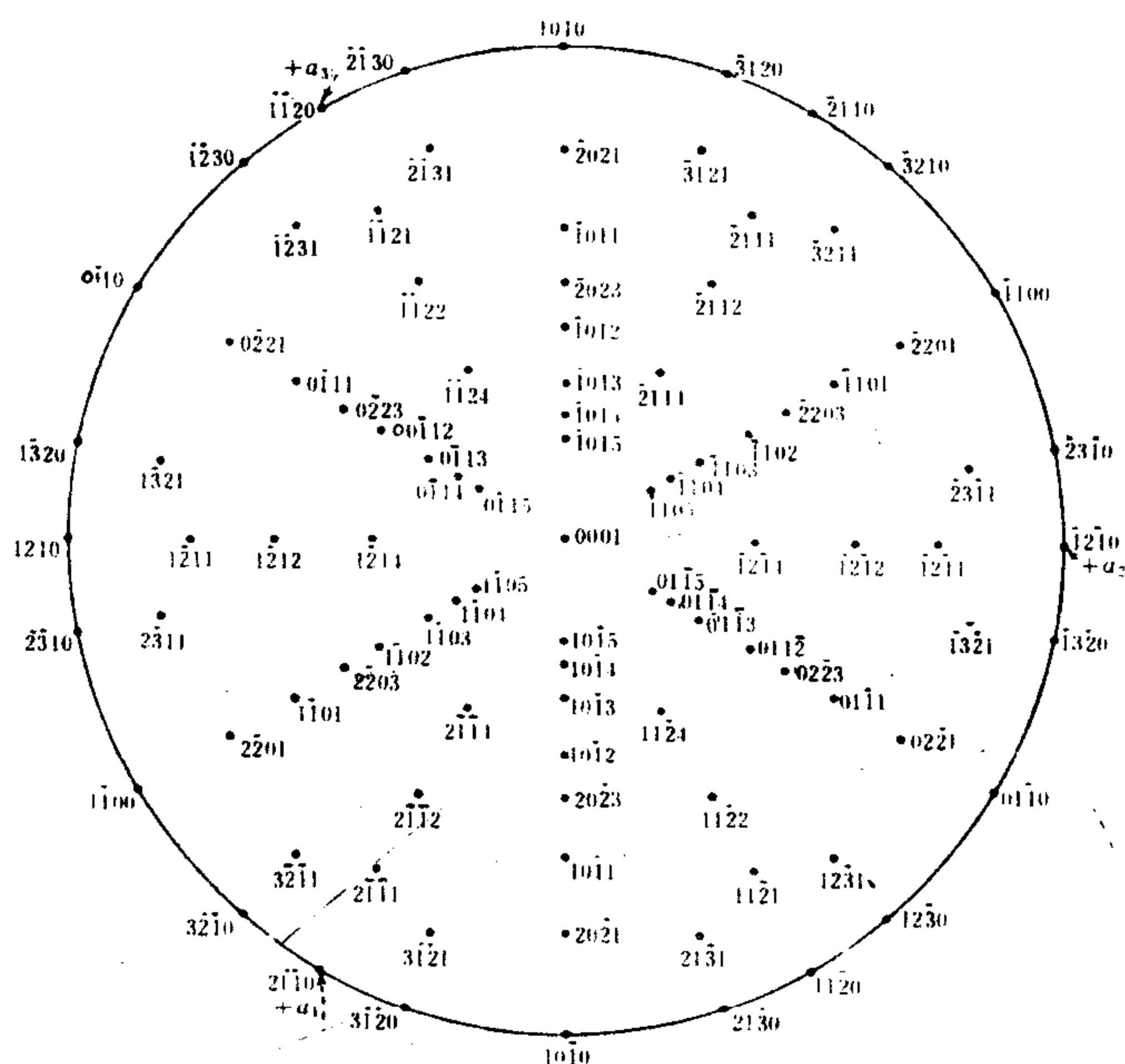


图1-65 六方系的(0001)标准投影($c/a=1.86$)

给定晶体的轴比或阵胞尺寸,就能利用附录中的公式或计算机程序计算面间角,然后借助吴氏网画出标准投影。利用晶体的对称性和晶带定律可以简化绘制标准投影的过程。现以立方系的001标准投影为例,扼要说明其绘制过程。表1-15给出立方系主要晶面之间的夹角。001标准投影是晶体(001)面平行于投影面时主要晶面的极射投影,因而(001)极点应在基圆中心。因 $[001]$ 是四次对称轴,所以只要绘制出四分之一投影中的极点分布图,就可以获得整个标准投影。但是,为了使初学者记住这一重要投影的全貌,下面在整个基圆内画出几种最重要的极点。首先利用角度表和吴氏网画上 $\{100\}$ 各极点,由于立方系同名的极点与迹点相一致,所以能够

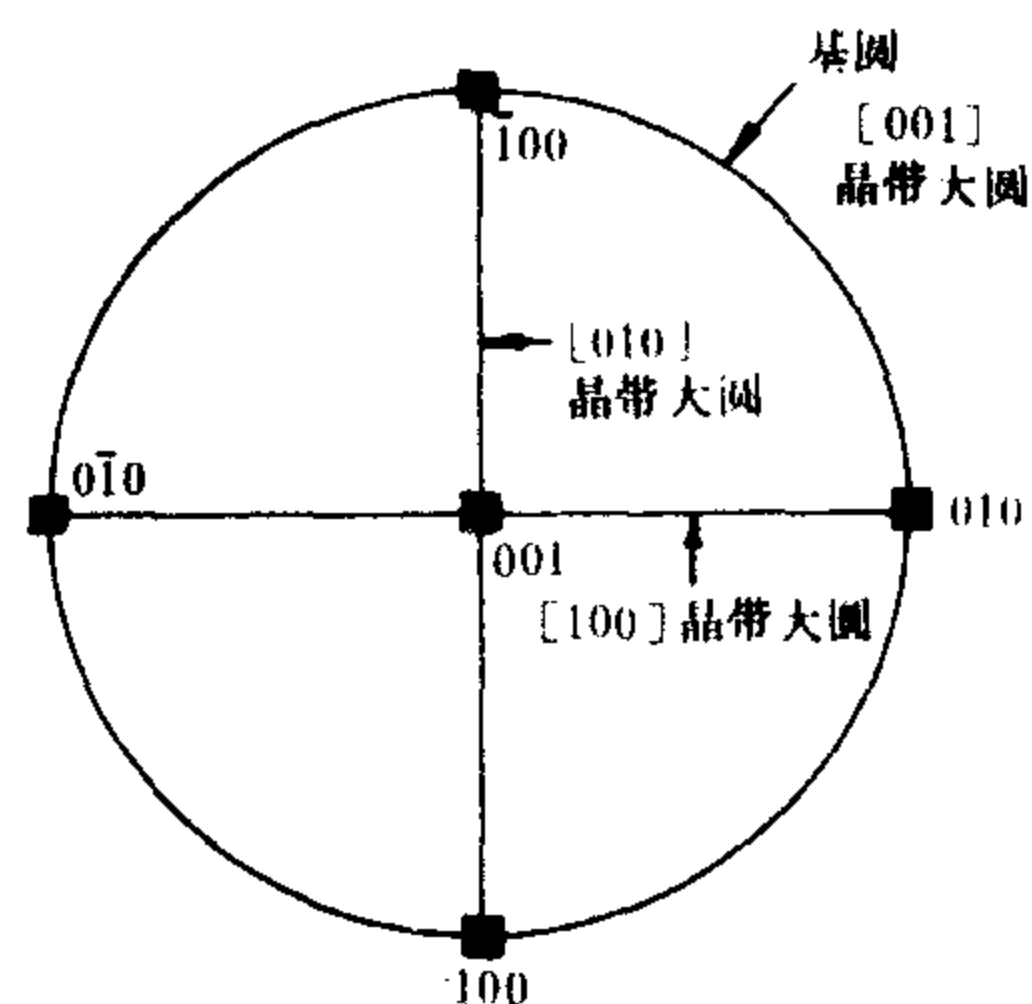


图1-66 立方系001标准投影上的
的{100}极点和晶带大圆

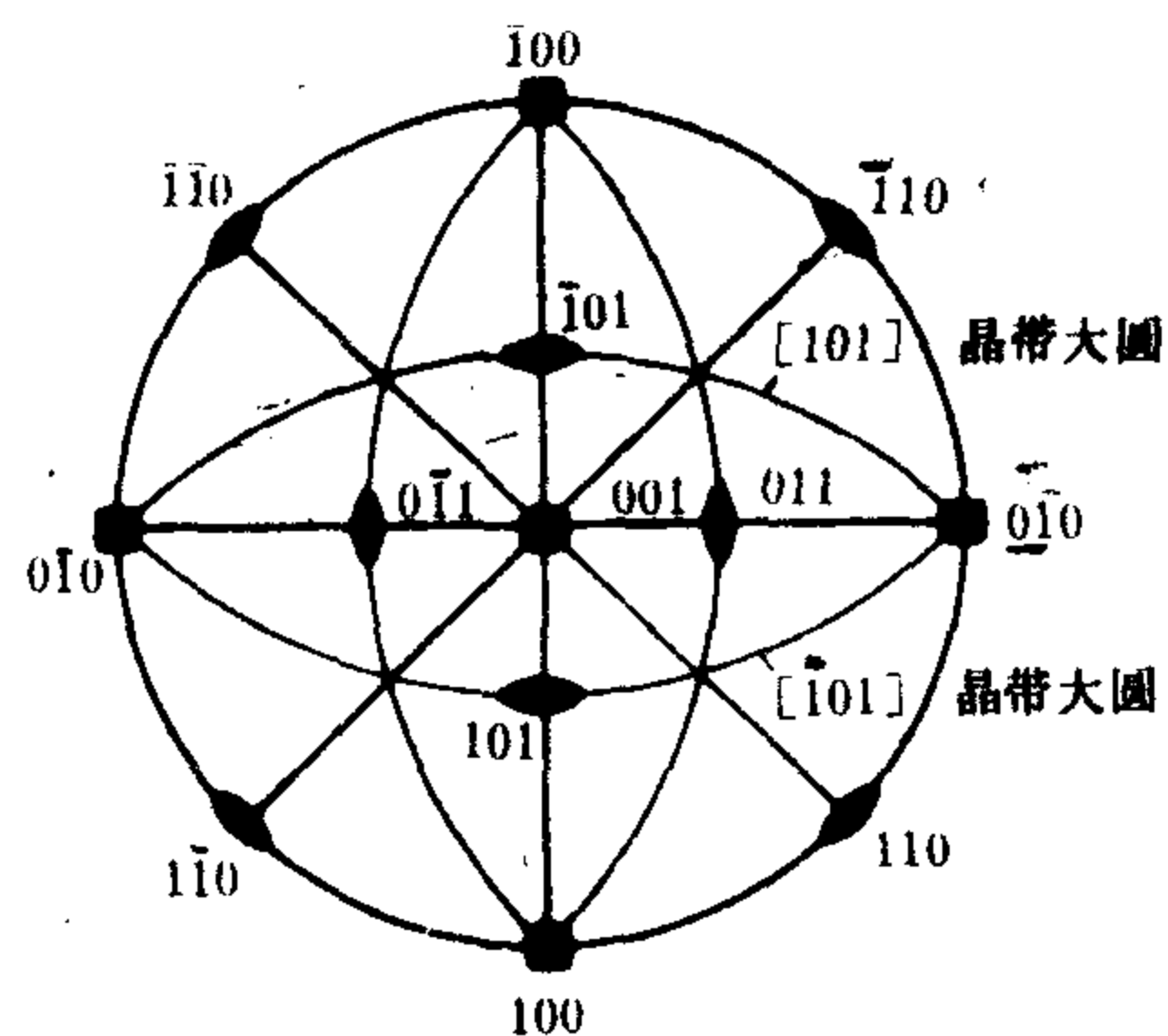


图1-67 立方系001标准投影的
{110}极点和{110}晶带大圆

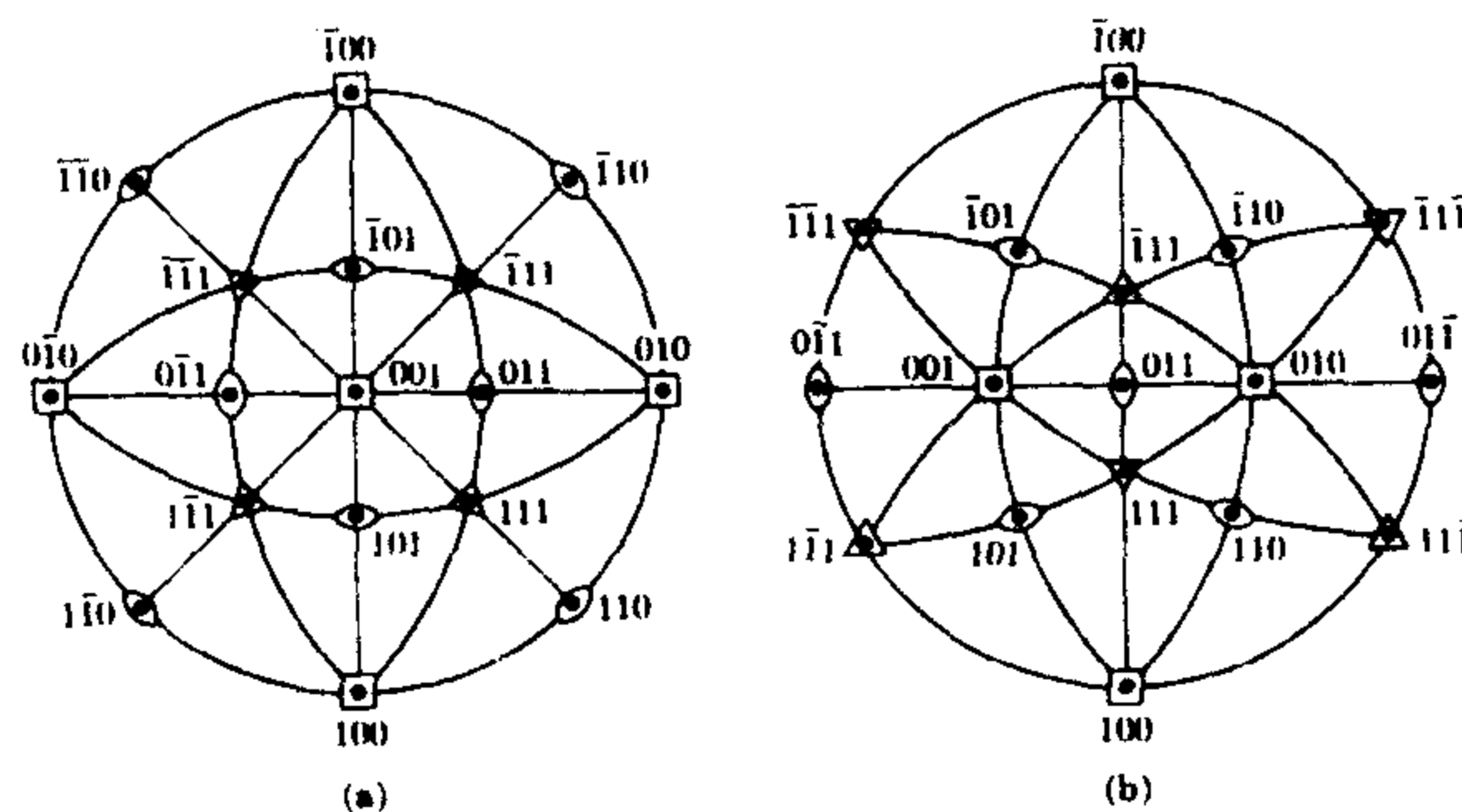


图1-68 用对称元素符号表示的
立方系001与011标准投影

画出[100]各晶带的晶带大圆,图1-66用对称元素符号表示各极点的位置。由晶带定律得知,如果 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 都属于 $[uvw]$ 晶带,则 $(h_1+h_2, k_1+k_2, l_1+l_2)$ 也属于 $[uvw]$ 晶带。所以在[100]晶带大圆上,任意两个{100}极点之间都存在一个{110}极点,其具体指数可以由{100}极点的具体指数来确定,如(110)极点应在(100)与(010)极点之间,由表1-16中的数据可以确定它们的具体位置。{110}极点与{110}晶带大圆由图1-67所示。(111)极点应在(001)与(110)极点所在晶带大圆上,也在(100)与(011)极点所在的晶带大圆上,因此在两个晶带大圆的交点处。四个{111}极点由四次轴 $\langle 001 \rangle$ 相联系。再用类似的方法将(112)、(113)……等其它极点放到投影上。图1-68给出用对称元素符号表示的立方系001和011标准投影。实际上,图中的3个{100}晶带大圆和6个{110}晶带大圆就是立方系的9个对称面面痕。实际使用的标准投影,只画出极点的位置,而不画出晶带大圆。

表1-18 立方系中主要晶面之间的夹角

$\{h_2k_2l_2\}$	$\{h_1k_1l_1\}$						
	100	110	111	210	211	221	310
100	0						
	90						
110	45	0					
	90	60					
111		90					
	54.7	35.3	0				
		90	70.5				
210			109.5				
	26.6	18.4	39.2	0			
	63.4	50.8	75.0	36.9			
211	90	71.6		53.1			
	35.3	30	19.5	24.1	0		
	65.9	54.7	61.9	43.1	33.6		
221		73.2	90	56.8	48.2		
		90					
	48.2	19.5	15.8	26.6	17.7	0	
	70.5	45	54.7	41.8	35.3	27.3	
310		76.4	78.9	53.4	47.1	39.0	
		90					
	18.4	26.6	43.1	8.1	25.4	32.5	0
	71.6	47.9	68.6	58.1	49.8	42.5	25.9
311	90	63.4		45	58.9	58.2	36.9
		77.1					
	25.2	31.5	29.5	19.3	10.0	25.2	17.6
	72.5	64.8	58.5	47.6	42.4	45.3	40.3
320		90	80.0	66.1	60.5	59.8	55.1
	33.7	11.3	61.3	7.1	25.2	22.4	15.3
	56.3	54.0	71.3	29.8	37.6	42.3	37.9
321	90	66.9		41.9	55.6	49.7	52.1
	36.7	19.1	22.2	17.0	10.9	11.5	21.6
	57.7	40.9	51.9	33.2	29.2	27.0	32.3
	74.5	55.5	72.0	53.3	40.2	36.7	40.5
331			90				
510	46.5	13.1	22.0				
511	11.4						
711	15.6						
	11.3						

一般 X 光实验室都备有立方系的标准投影。需要自己绘制标准投影时,可以参考上述方法动手绘制或者利用计算机程序自动绘制所需的标准投影。

*三、心射投影

心射投影是把晶体的球面投影变换成平面图形的另一种形式。它的作法是将投影光源放在参考球心,投影面与参考球相切。图1-69中参考球与投影面相切于 N 点,投影光源和晶体都放在参考球心 O 。极点(或迹点) P 的心射投影点,就是 O 与 P 点连线的延长线与投影面的

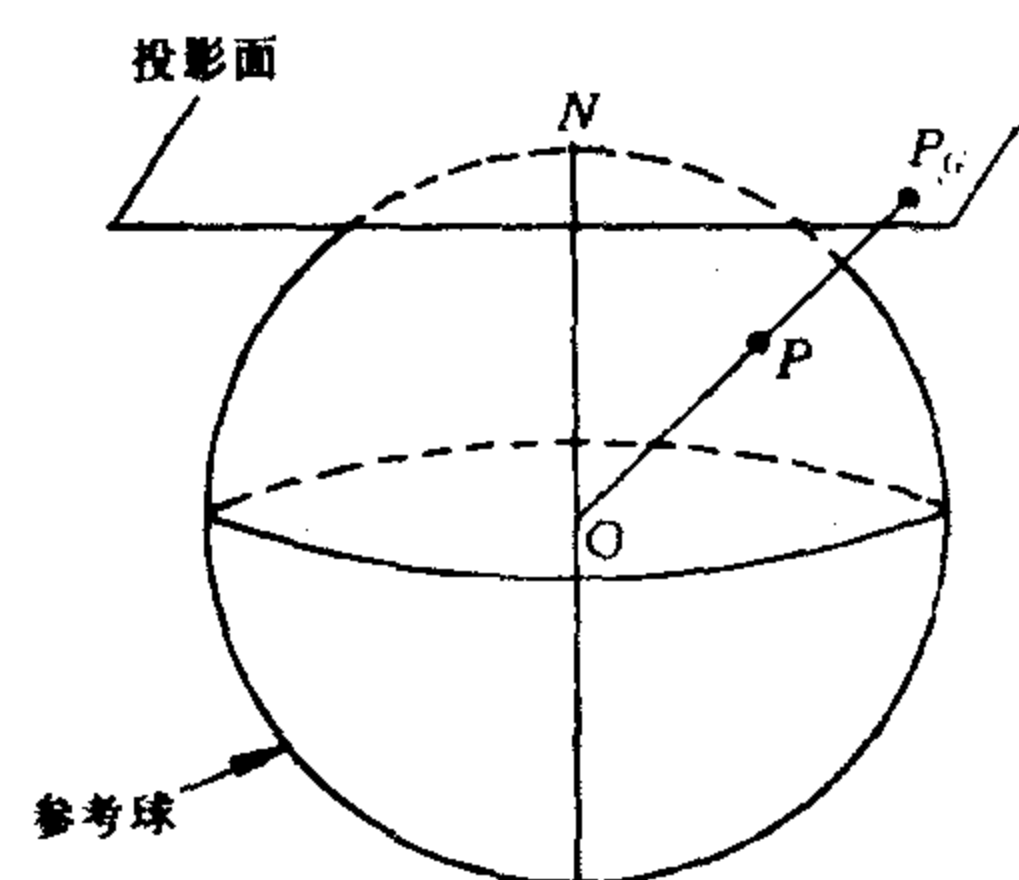


图1-69 心射投影

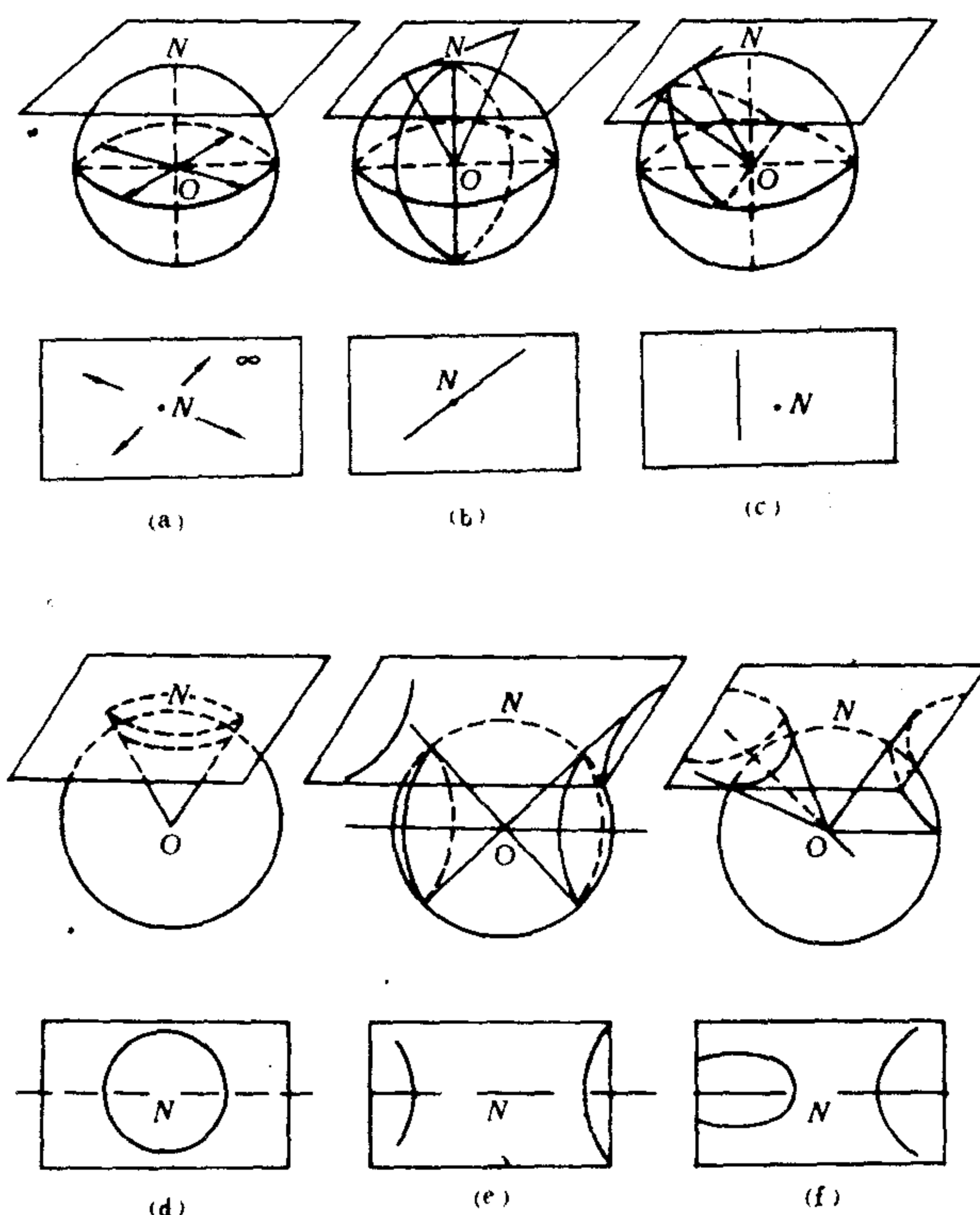


图1-70 大圆和小圆的心射投影

交点 P_0 。平行于投影面的大圆与球心的连线和投影面交于无穷远处,图1-70(a);其它大圆的心射投影都是直线,图1-70(b)和(c)。小圆的心射投影是二次曲线,小圆心在直线 ON 上时,其心射投影是圆,图1-70(d);小圆心在和投影面平行的直径上时,心射投影是双曲线,图1-70(e);其他情况是椭圆,或抛物线。图1-70(f)。球面经纬线网的心射投影图称为心射投影网。图1-71所示的心射投影网分度为 10° ,参考球半径为2cm。心射投影网和心射投影图的关系与吴氏网和极射投影图的关系相同。

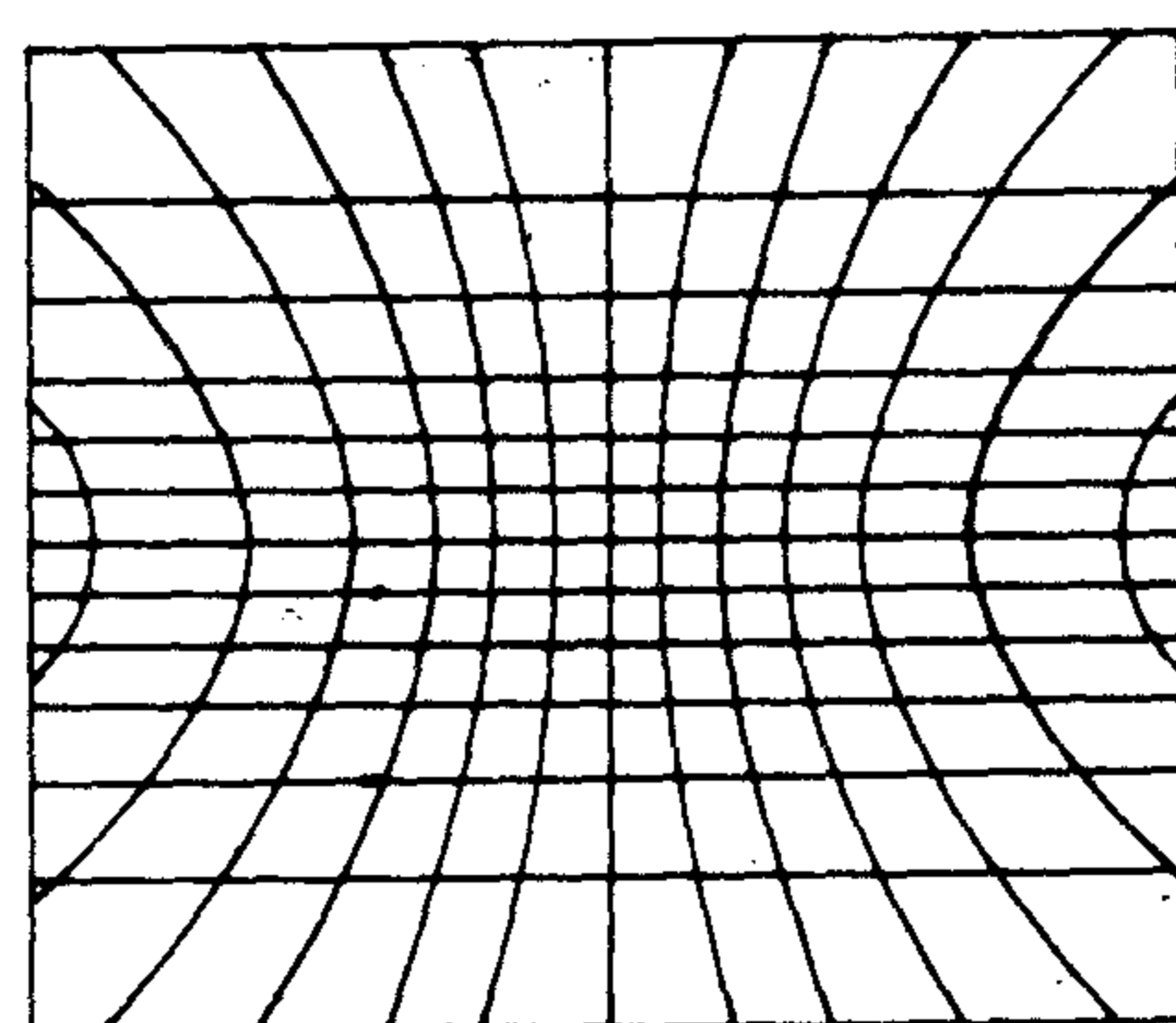


图1-71 心射投影网

第六节 倒易点阵

倒易点阵是晶体学中极为重要的概念之一,它不仅可以简化晶体学中的某些计算问题,并且可以形象地解释晶体的衍射现象,同时也是固体物理中的重要概念。

从数学上讲,所谓倒易点阵就是由正点阵派生的一种几何图象——点阵。一般地讲,正点阵是直接从晶体结构中抽象出来的,而倒易点阵则是与正点阵一一对应的,由正点阵演算出的。从物理上讲,正点阵与晶体结构相关,正点阵描述的是晶体中物质的分布规律,是物质空

间,或正空间;倒易点阵与晶体的衍射现象相关,它描述的是衍射强度的分布。

本节中是从几何图象入手介绍倒易点阵的概念,讨论倒易点阵与正点阵的互易关系,在第四章中再涉及倒易点阵的物理本质。

一、倒易点阵概念

倒易点阵也是几何点在三维空间中有规律的排列阵式,只因它与点阵有后面介绍的倒易关系,故称为倒易点阵。倒易点阵中的点为倒易结点,可用倒易矢描述其位置。倒易阵胞完全描述了倒易点阵的形貌,因此我们从倒易阵胞入手介绍倒易点阵。

如果给定一个基矢为 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} 的正点阵,则必然有一个倒易点阵与它相对应,记其倒易阵胞的基矢为 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 和 \mathbf{c}^* ,它们与 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 的关系是

$$\begin{aligned}\mathbf{a}^* &= \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{v} \\ \mathbf{b}^* &= \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{v} \\ \mathbf{c}^* &= \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{v}\end{aligned}\quad (1-9)$$

其中 v 是正阵胞的体积, $v = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ 。将(1-9)式分别点乘以 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 得到

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \quad (1-10)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

(1-9)或(1-10)式都告诉我们:倒易点阵的 \mathbf{a}^* 垂直于正点阵中的 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} , \mathbf{b}^* 垂直于 \mathbf{a} 和 \mathbf{c} , \mathbf{c}^* 垂直于 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} , \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 的大小可以从(1-9)式的标量式求出,即

$$\begin{aligned}a^* &= \frac{bc \sin \alpha}{v} \\ b^* &= \frac{ac \sin \beta}{v} \\ c^* &= \frac{ab \sin \gamma}{v}\end{aligned}\quad (1-11)$$

其中

$$v = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (1-12)$$

\mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 、 \mathbf{c}^* 之间的夹角为

$$\begin{aligned}\cos \alpha^* &= \frac{\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma} \\ \cos \beta^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma} \\ \cos \gamma^* &= \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}\end{aligned}\quad (1-13)$$

(1-12)和(1-13)式的证明见附录。

由正阵胞与倒易阵胞三个基矢之间的关系,可以作出与正点阵相对应的倒易点阵。图1-72表示出三斜系阵胞 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 与其倒易阵胞基矢 \mathbf{c}^* 的关系, \mathbf{c}^* 垂直于 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} , 所以 \mathbf{c}^* 垂直于(001)面。图1-73为在单斜系的(001)面上给出的正点阵结点与倒易点阵结点的分布。

由(1-11)和(1-13)式得出立方系的倒易阵胞为

$$\begin{aligned}a^* &= \frac{1}{a}, b^* = \frac{1}{b}, c^* = \frac{1}{c} \\ \alpha^* &= \beta^* = \gamma^* = 90^\circ\end{aligned}$$

即倒易阵胞仍属立方系。表1-17列出各个晶系的倒易阵胞参数。

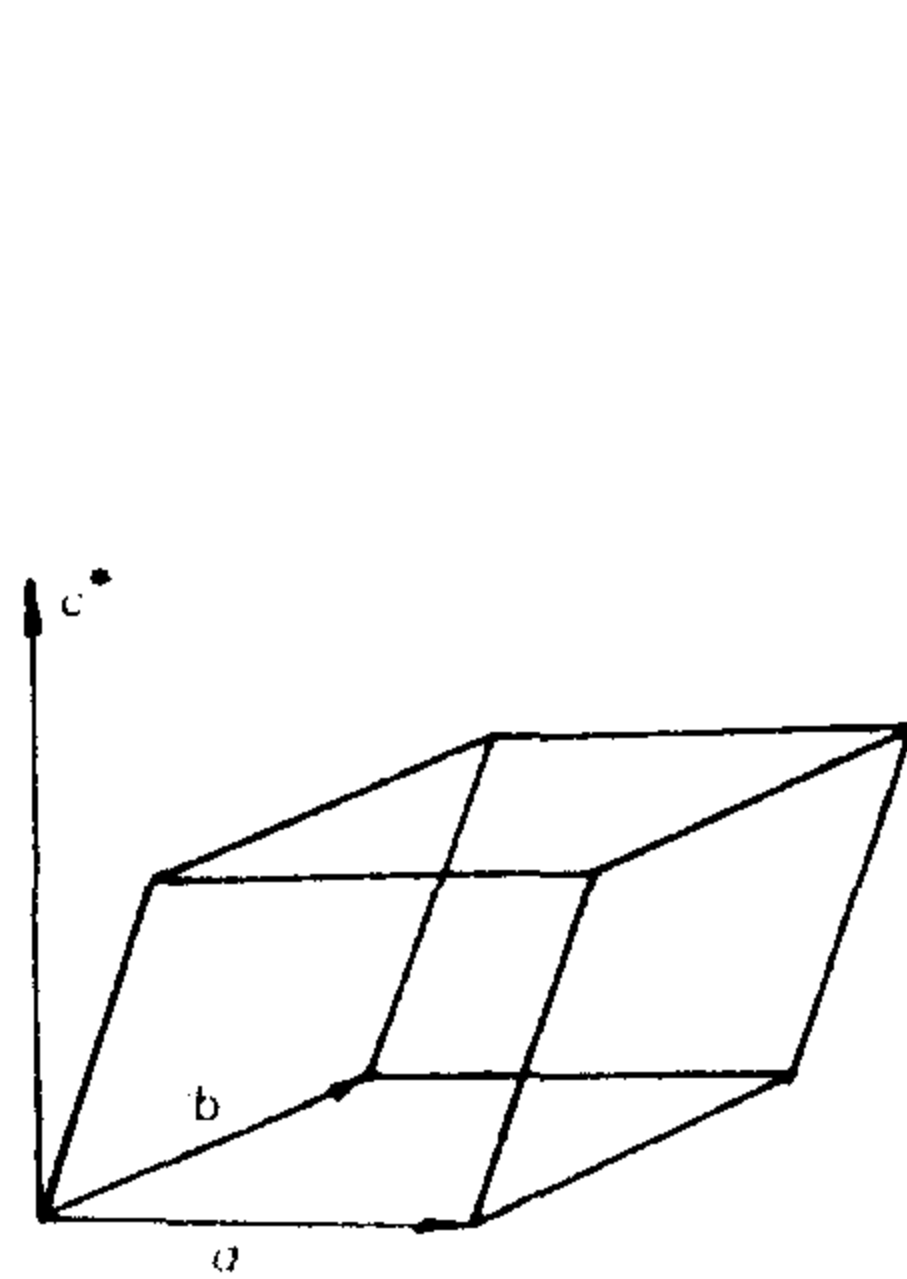


图1-72 倒易阵胞的 c^* 与正阵胞的关系

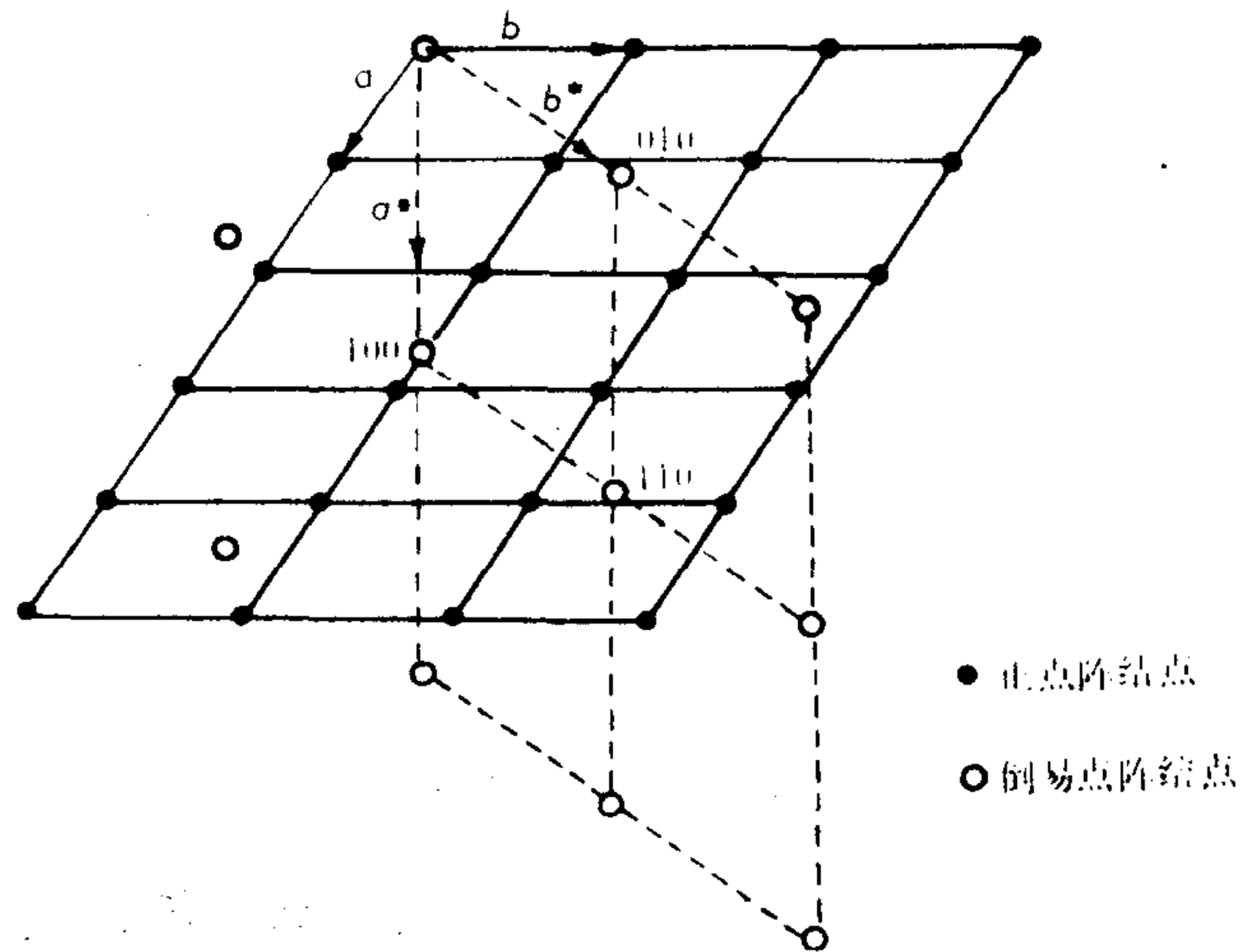


图1-73 单斜系(001)面上正点阵结点与倒易点阵结点的分布

表1-17 倒易点阵阵胞的基本参数

晶系	单斜	正交	六方	菱形	正方	立方
正点阵 阵胞特征	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
阵胞体积	$abc \sin \beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$	$a^3 \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}$	$a^2 c$	a^3
倒易点阵 阵胞参数						
a^*	$\frac{1}{a \sin \beta}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a \sqrt{3}}$	$\frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
b^*	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a \sqrt{3}}$	$\frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{a}$
c^*	$\frac{1}{c \sin \beta}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{\sin \alpha}{a \sqrt{1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha}}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
α^*	90°	90°	90°	$\cos^{-1}(-\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha})$	90°	90°
β^*	$180^\circ - \beta$	90°	90°	$\cos^{-1}(-\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha})$	90°	90°
γ^*	90°	90°	60°	$\cos^{-1}(-\frac{\cos \alpha}{1 + \cos \alpha})$	90°	90°
特征	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $a^* = \gamma^*$ $= 90^\circ \neq \beta^*$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $a^* = \beta^*$ $= \gamma^* = 90^\circ$	$a^* = b^*$ $\neq c^*$ $a^* = \beta^*$ $= 90^\circ$ $\gamma^* = 60^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* \neq 90^\circ$	$a^* = b^* \neq c^*$ $a^* = \beta^*$ $= \gamma^* = 90^\circ$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^*$ $= \gamma^* = 90^\circ$

到此为止,我们了解到在正、倒空间中,单位上是互为倒易的,即正空间的长度单位为埃,

体积单位为埃的立方,倒易空间的长度单位为埃⁻¹,体积单位为埃⁻³,正倒点阵的阵胞形状是互为倒易的,即长轴变短轴,锐角变钝角。也可以证明,正、倒点阵是互为倒易的,即

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \frac{\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*}{v^*} \\ \mathbf{b} &= \frac{\mathbf{c}^* \times \mathbf{a}^*}{v^*} \\ \mathbf{c} &= \frac{\mathbf{a}^* \times \mathbf{b}^*}{v^*} \end{aligned} \tag{1-14}$$

其中 v^* 为倒易阵胞体积,同时有

$$v^* = \frac{1}{v} \tag{1-15}$$

也就是说,如果图1-73中“○”代表正点阵中的结点,那么“·”就代表倒易点阵中的结点。下面对正、倒两种点阵之间的倒易关系作进一步的讨论。

二、正、倒点阵之间的倒易关系

为了进一步说明正、倒点阵之间的倒易关系,先定义两点阵之间相应几何元素的符号,(表1-18)。再讨论它们之间的关系。

表1-18 正、倒点阵中几何元素的符号

量的名称	正点阵	倒易点阵
晶面指数	(hkl)	$(uvw)^*$
晶向指数	$[uvw]$	$[hkl]^*$
面间距	d_{hkl}	d_{uvw}^*
晶向或阵矢	$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$	$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$
晶向长度或阵矢大小	r_{uvw}	g_{hkl}
结点位置	uvw	hkl

1. 倒易点阵中的一个方向 $[hkl]^*$ 垂直于正点阵中的同名晶面 (hkl) 。即 $[hkl]^* \perp (hkl)$; 正点阵中的一个方向 $[uvw]$ 垂直于倒易点阵中的一个同名晶面 $(uvw)^*$, 即 $[uvw] \perp (uvw)^*$ 。

因为正点阵中的方向 (uvw) 就是点阵矢量 $\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$; 倒易点阵中的方向 $[hkl]^*$ 也是倒易点阵矢量 $\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ 。将正、倒点阵的原点放在 O 点(图1-74), 正点阵的基矢为 \mathbf{a}, \mathbf{b} 和 \mathbf{c} , 晶面 (hkl) 与基矢相交于 A, B, C 。倒易矢 \mathbf{g}_{hkl} 以原点 O 为起点。根据晶面指数的定义, 有

$$\mathbf{OA} = \frac{\mathbf{a}}{h} \quad \mathbf{OB} = \frac{\mathbf{b}}{k} \quad \mathbf{OC} = \frac{\mathbf{c}}{l}$$

由图1-74得出

$$\begin{aligned} \mathbf{AB} &= \mathbf{OB} - \mathbf{OA} \\ \mathbf{AC} &= \mathbf{OC} - \mathbf{OA} \end{aligned}$$

计算 $\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{AB} = \mathbf{g}_{hkl} \cdot (\mathbf{OB} - \mathbf{OA})$

将上述已知关系代入有

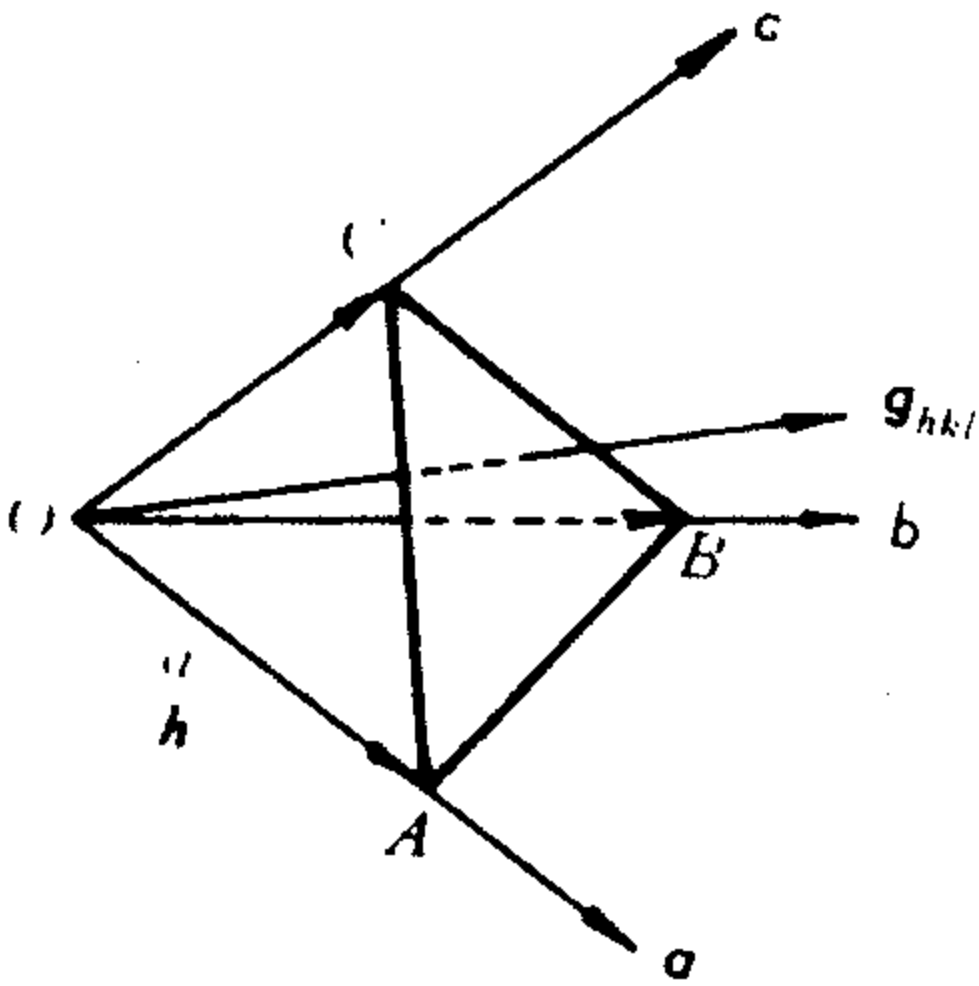


图1-74 倒易矢 \mathbf{g}_{hkl} 与晶面 (hkl) 的关系

$$\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{AB} = (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h}\right)$$

利用(1-10)式有

$$\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{AB} = 0$$

同理可以证明

$$\mathbf{g}_{hkl} \cdot \mathbf{AC} = 0$$

所以

$$\mathbf{g}_{hkl} \perp (hkl) \quad (1-16)$$

即

$$[\mathbf{hkl}]^* \perp (hkl)$$

(1-16)式对各个晶系都成立。用相似的方法可以证明

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{uvw} &\perp (uvw)^* \\ [\mathbf{uvw}] &\perp (uvw)^* \end{aligned} \quad (1-17)$$

2. 正点阵中,晶面 (hkl) 的面间距 d_{hkl} 是其同名倒易矢长度 g_{hkl} 的倒数,即 $d_{hkl} = 1/g_{hkl}$;倒易点阵中,晶面 $(uvw)^*$ 的面间距 d_{uvw}^* 是正点阵中同名矢量长度 r_{uvw} 的倒数,即

$$d_{uvw}^* = 1/r_{uvw}$$

前面已经证明图1-74中的 $\mathbf{g}_{hkl} \perp (hkl)$,因此,面 (hkl) 的面间距 d_{hkl} 就是其与基矢的截距 OA 在 \mathbf{g}_{hkl} 方向上的投影,即

$$\begin{aligned} d_{hkl} &= OA \cdot \frac{\mathbf{g}_{hkl}}{g_{hkl}} \\ &= \frac{a}{h} \cdot \frac{(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)}{g_{hkl}} \\ &= \frac{1}{g_{hkl}} \end{aligned}$$

所以

$$d_{hkl} = \frac{1}{g_{hkl}} \quad (1-18)$$

以同样的方法可以证明,倒易点阵的面间距 d_{uvw}^* 是正点阵同名矢量长度 r_{uvw} 的倒数,即

$$d_{uvw}^* = \frac{1}{r_{uvw}} \quad (1-19)$$

关系式(1-16), (1-17), (1-18), (1-19)说明了正、倒点阵的基本倒易关系。倒易点阵中的一个结点 hkl 不仅代表着正点阵中的一个面列 (hkl) 的方位,也由指向该点倒易矢的长度反应出这些面的面间距的大小。因此,倒易点阵中的一个结点 hkl ,代表着正点阵中一个面列 (hkl) 。图1-75描绘出了上述对应关系。由此,我们可以预计,利用倒易点阵解释问题要比利用正点阵方便得多,因为倒易点(倒易点阵结点的简称)的分布代表着正点阵中晶面列的分布。

称倒易点阵所在的空间为倒易空间。

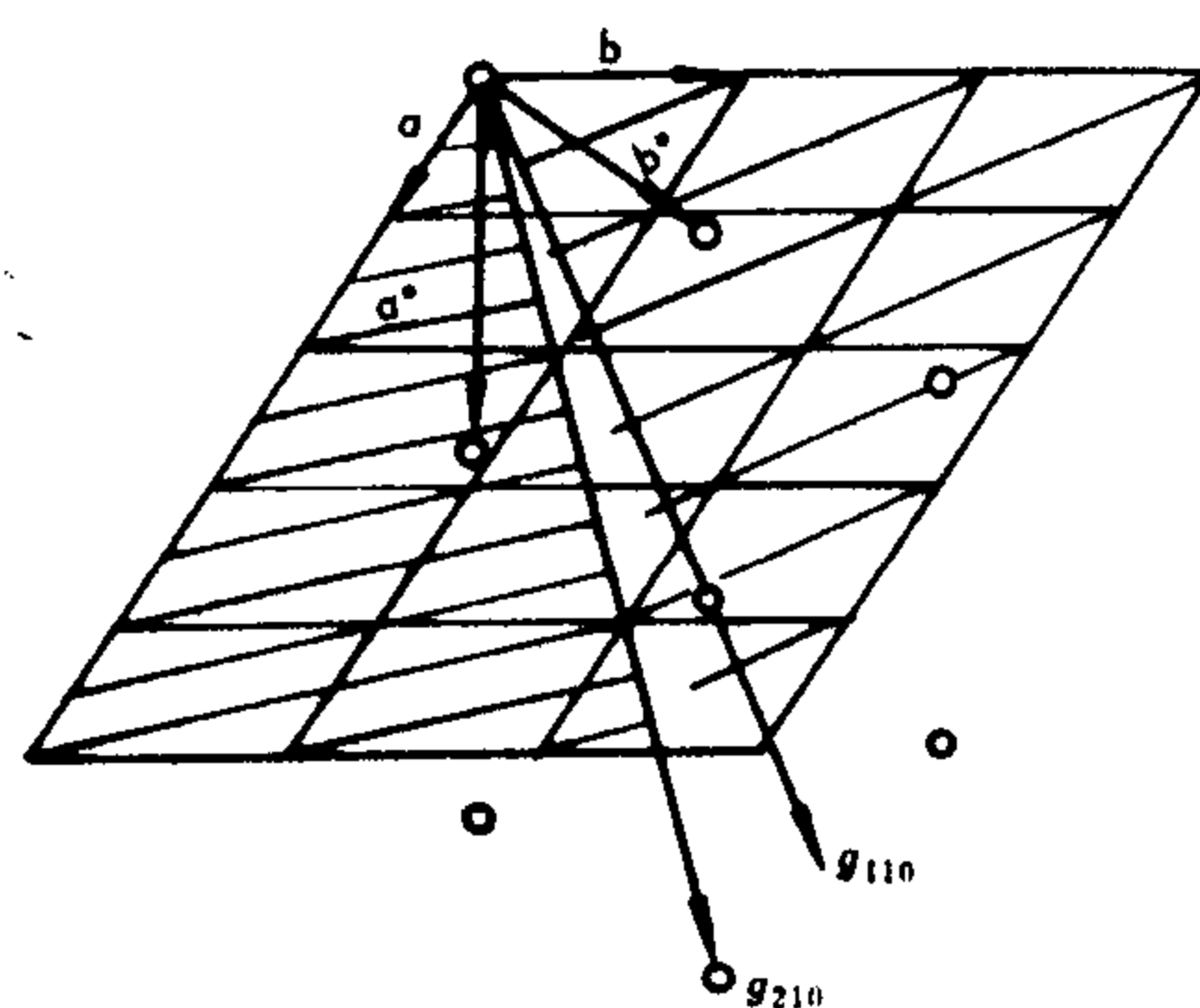


图1-75 倒易点的分布反映了正点阵中晶面列的分布

三、晶带与倒易面

前面已经谈到,平行于某一特定方向的面构成一个晶带,称此特定方向为晶带轴。该晶带轴的名称也是此晶带的名称。图1-76(a)给出了 $[uvw]$ 晶带中的三个面, $(h_1k_1l_1)$ 、 $(h_2k_2l_2)$ 和 $(h_3k_3l_3)$,它是一个晶带在正点阵中的图象。下面让我们考察一个晶带在倒易点阵中的图象。根据前面讲述的正、倒点阵之间倒易关系,得知

$$(hkl) + [hkl]^*$$

如果以 $(h_i k_i l_i)$ 表示属于 $[uvw]$ 晶带中的各个面,则在倒易点阵中必有一系列的倒易矢 $[h_i k_i l_i]^*$ 与它们相对应,同时两者之间存在如下关系

$$(h_i k_i l_i) \perp [h_i k_i l_i]^*$$

$$i=1, 2, 3, \dots$$

根据晶带定义有

$$(h_i k_i l_i) \parallel [uvw]$$

所以

$$[h_i k_i l_i]^* \perp [uvw]$$

垂直于某一方向的一系列矢量,自然在一个过原点的平面上。也就是说,代表正点阵中同一晶带中各个面的倒易矢在倒易点阵中的一个过倒易原点的平面上。换种说法是:代表正点阵中同一晶带中各个面的倒易结点处在倒易点阵中一个过原点的平面上。同时,由于该倒易面垂直于正点阵中的一个方向 $[uvw]$,所以此倒易面应为 $(uvw)^*$ 。于是,如图1-76(a)所示的晶带,在倒易点阵中由过倒易原点的 $(uvw)^*$ 面上的结点 $h_1k_1l_1$ 、 $h_2k_2l_2$ 和 $h_3k_3l_3$ 描述,如图1-76(b)所示。

由于晶带轴 $[uvw]$ 与晶带面 (hkl) 的倒易矢之间存在 $[uvw] \perp [hkl]^*$ 关系,即

$$r_{uvw} \cdot g_{hkl} = 0$$

展开有

$$(ua + vb + wc) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) = 0$$

即

$$uh + vk + wl = 0 \quad (1-20)$$

于是前面谈到的晶带定律得以证明。晶带定律是某晶面 (hkl) 是否属于某晶带 $[uvw]$ 的判据。由于导出晶带定律时,只涉及晶带定义与正、倒点阵之间的关系,而没有涉及晶系,所以对于只包含三个基矢的系统,它都能适用。

如果已知两个晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$,可以利用晶带定律求出其带轴(即交线)指数 $[uvw]$ 。具体作法如下:

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

从而解出 $[uvw]$ 是

$$u:v:w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

便于记忆的形式为

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c|c} h_1 & k_1 \\ \hline h_2 & k_2 \end{array} & \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} & \begin{array}{c} l_1 \\ l_2 \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \begin{array}{c|c} h_1 & k_1 \\ \hline h_2 & k_2 \end{array} & \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} & \begin{array}{c} l_1 \\ l_2 \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{ccc} \begin{array}{c|c} h_1 & k_1 \\ \hline h_2 & k_2 \end{array} & \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} & \begin{array}{c} l_1 \\ l_2 \end{array} \end{array}$$

上表中“\”项为正号，“/”项为负号，例如 $(\bar{1}02)$ 面与 $(\bar{3}42)$ 面的交线，即带轴是

$$\begin{array}{ccc|ccc|ccc} \bar{1} & 0 & & 2 & & \bar{1} & 0 & 2 \\ & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \swarrow \\ \bar{3} & 4 & & 2 & & \bar{3} & 4 & 2 \\ u=\bar{8} & & v=\bar{4} & & w=\bar{4} & & & \end{array}$$

即 $[\bar{2} \ \bar{1} \ \bar{1}]$ 。

与正点阵相同，倒易点阵中的 $(uvw)^*$ 也是一个面列，如图1-77所示， $(uvw)^*$ 中过原点

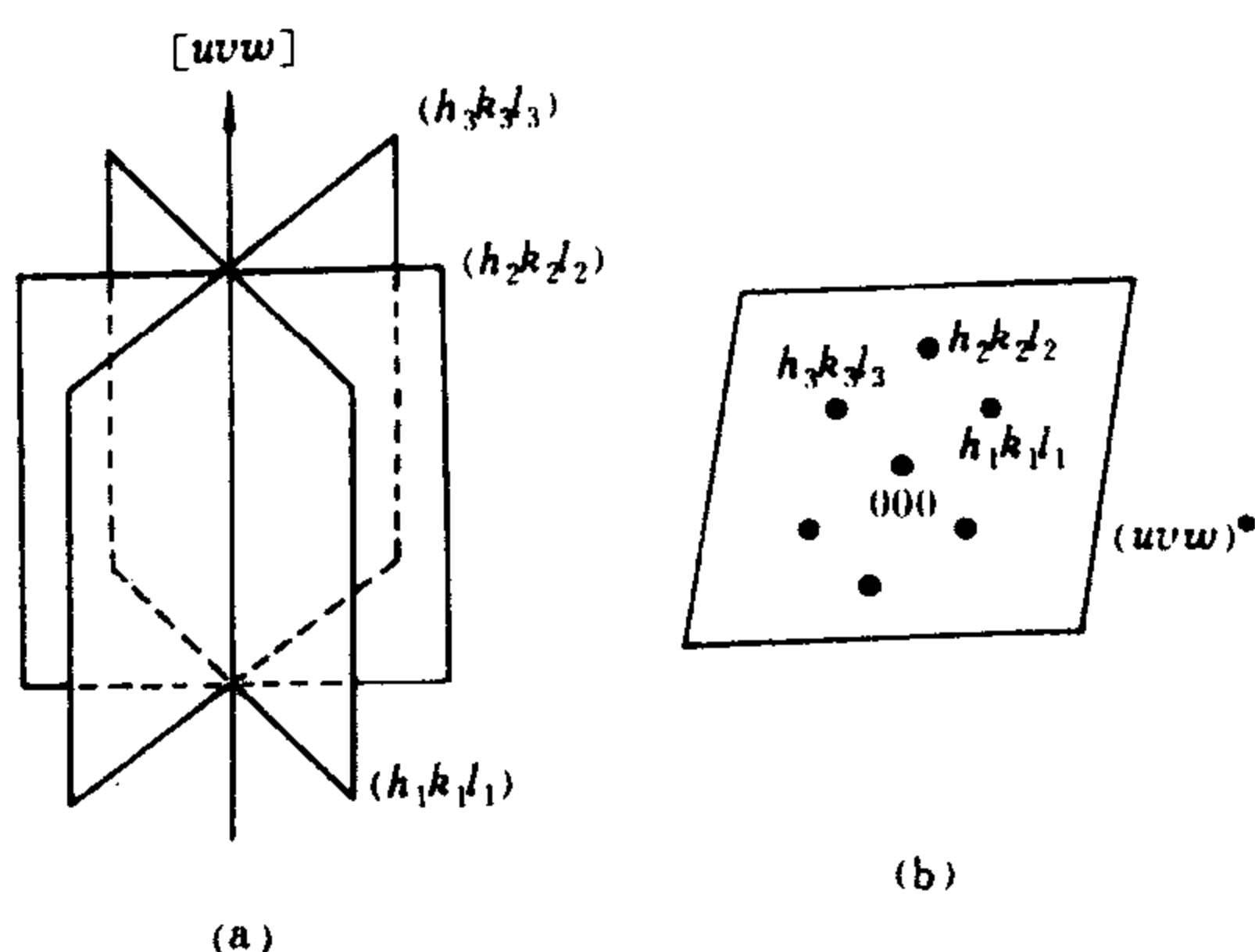


图1-76 正空间中的晶带及其在倒易点阵中的位置

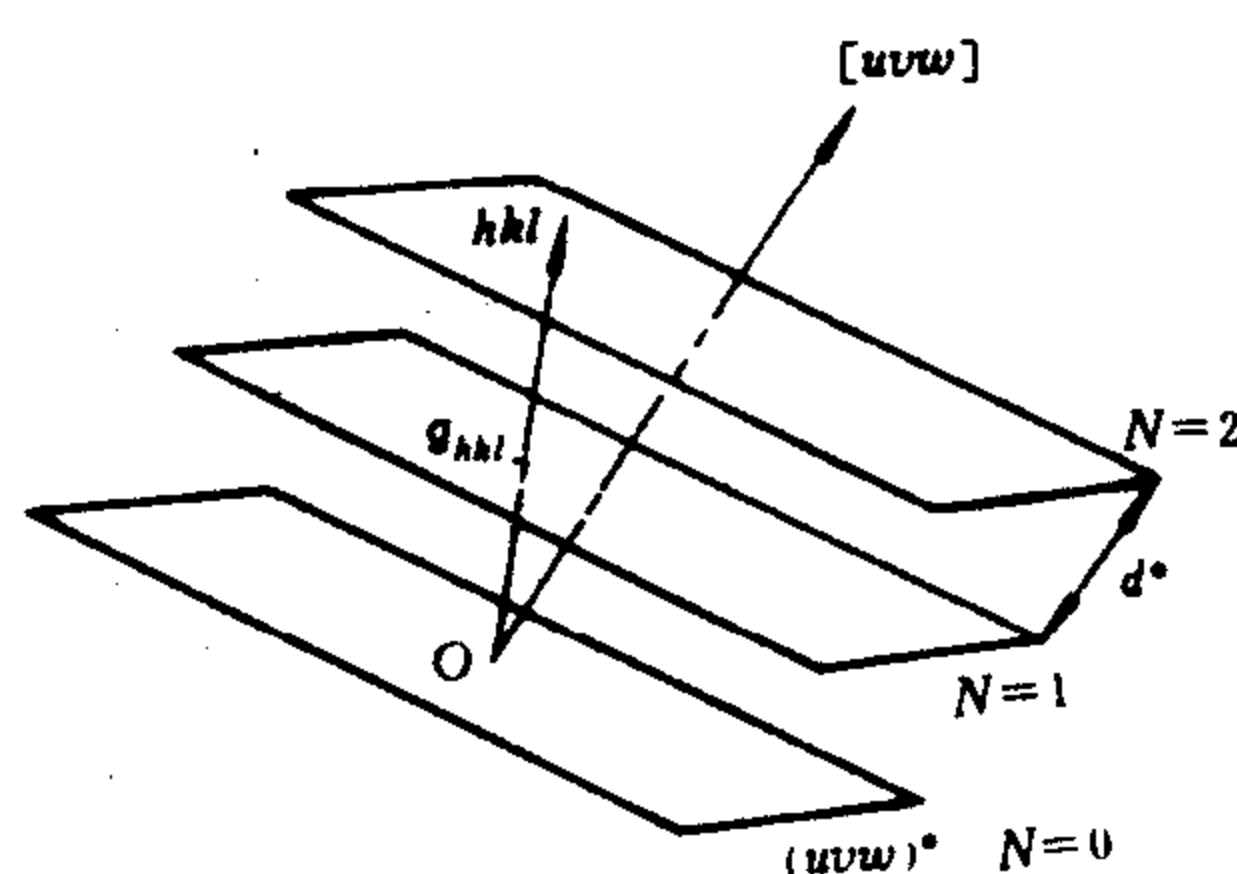


图1-77 广义晶带定律的证明

的面称为零阶面，记为 $N=0$ ，往 $[uvw]$ 正方向排去有一阶面，二阶面等，记为 $N=1, 2, \dots$ 。往 $[uvw]$ 的负方向排去有负一阶面，负二阶面等，记为 $N=-1, -2, \dots$ 。称 N 为倒易面 $(uvw)^*$ 的阶数。 $(uvw)^*$ 面的面间距是 $d_{uvw}^* = 1/r_{uvw}$ 。前面谈到， $(uvw)^*$ 中过原点的面代表正点阵中的 $[uvw]$ 晶带。如果将晶带的概念加以扩展，认为倒易面列 $(uvw)^*$ 都代表 $[uvw]$ 晶带，则称之为广义晶带。广义晶带只在倒易点阵中有明确的图象。现在讨论倒易点阵面列 $(uvw)^*$ 上的结点 hkl 与广义晶带轴 $[uvw]$ 之间的关系。所谓广义晶带轴 $[uvw]$ 是指倒易面 $(uvw)^*$ 的垂直方向在正点阵中的表示。在 $(uvw)^*$ 诸面上，任取一结点 hkl ，有倒易矢 \mathbf{g}_{hkl} ，如图1-77所示。倒易矢 \mathbf{g}_{hkl} 在 $[uvw]$ 方向上的投影应是面间距 d^* 的 N 倍， N 的数值是结点 hkl 所在面 $(uvw)^*$ 的阶数。即

$$\mathbf{g}_{hkl} \cdot \frac{\mathbf{r}_{uvw}}{|\mathbf{r}_{uvw}|} = Nd_{uvw}^*$$

因为

$$|\mathbf{r}_{uvw}| = 1/d_{uvw}^*$$

所以有

$$hu + kv + lw = N \quad (1-21)$$

称(1-21)式为广义晶带定律，它是正点阵中某晶面 (hkl) 是否属于广义晶带 $[uvw]$ 的判据。同时可以看出，(1-20)式表达的晶带定律只是广义晶带定律的特殊情况，即(1-21)式中 N 为零的情况。

思考与练习题

1. 什么是晶体点阵?晶体点阵与晶体结构有什么关系?
2. 什么是阵胞,它们的基本参量是什么?什么是原胞?什么是复胞?
3. 图1-78给出金刚石、 Cu_2O 和 CaTiO_3 晶胞,请判断它们属于何种点阵?
4. 请在图1-79示的石墨结构中画出石墨结构晶胞,并给出其点阵阵胞。

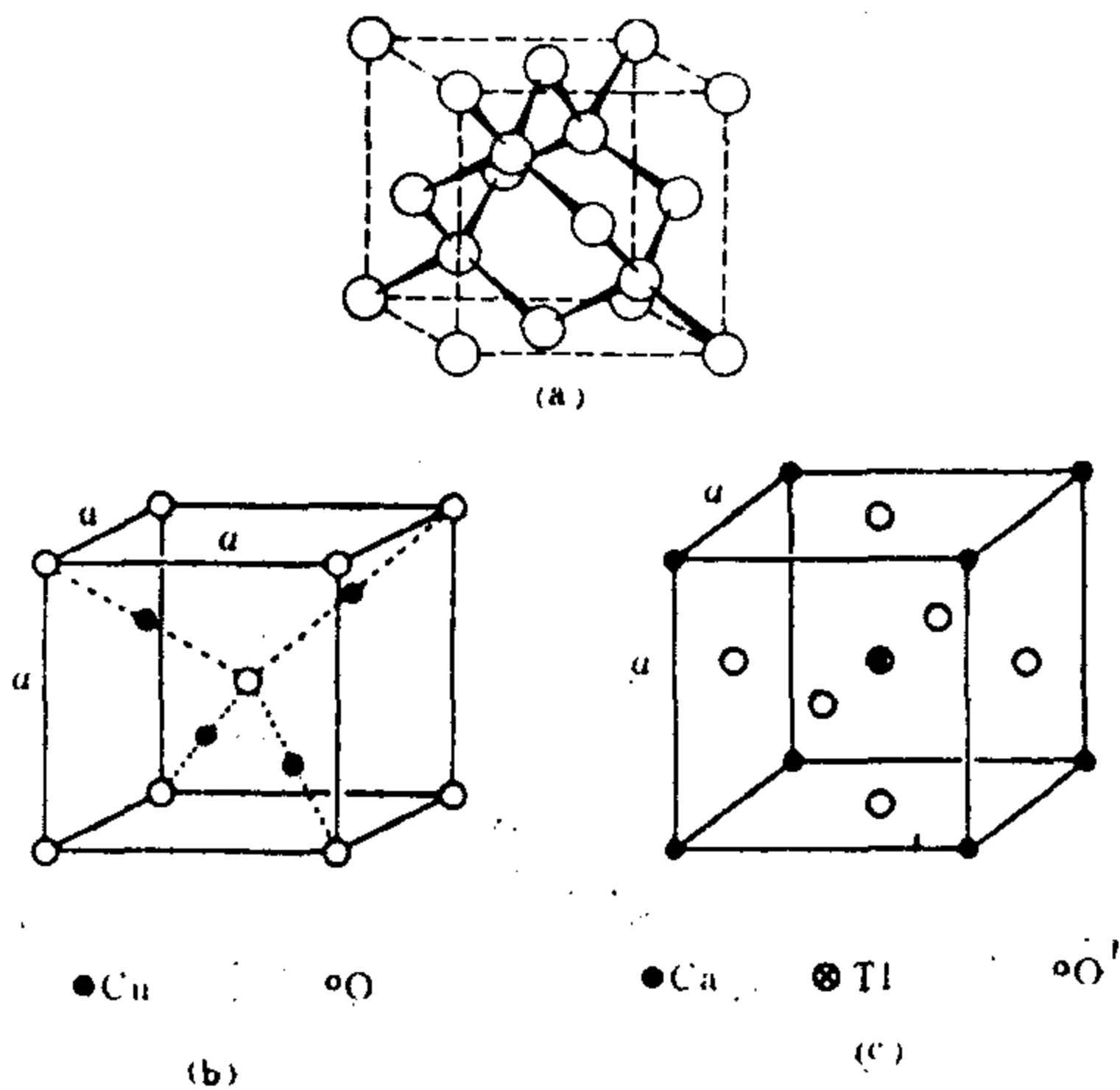


图1-78 金刚石(a),
 Cu_2O (b)和 CaTiO_3 (c)晶胞

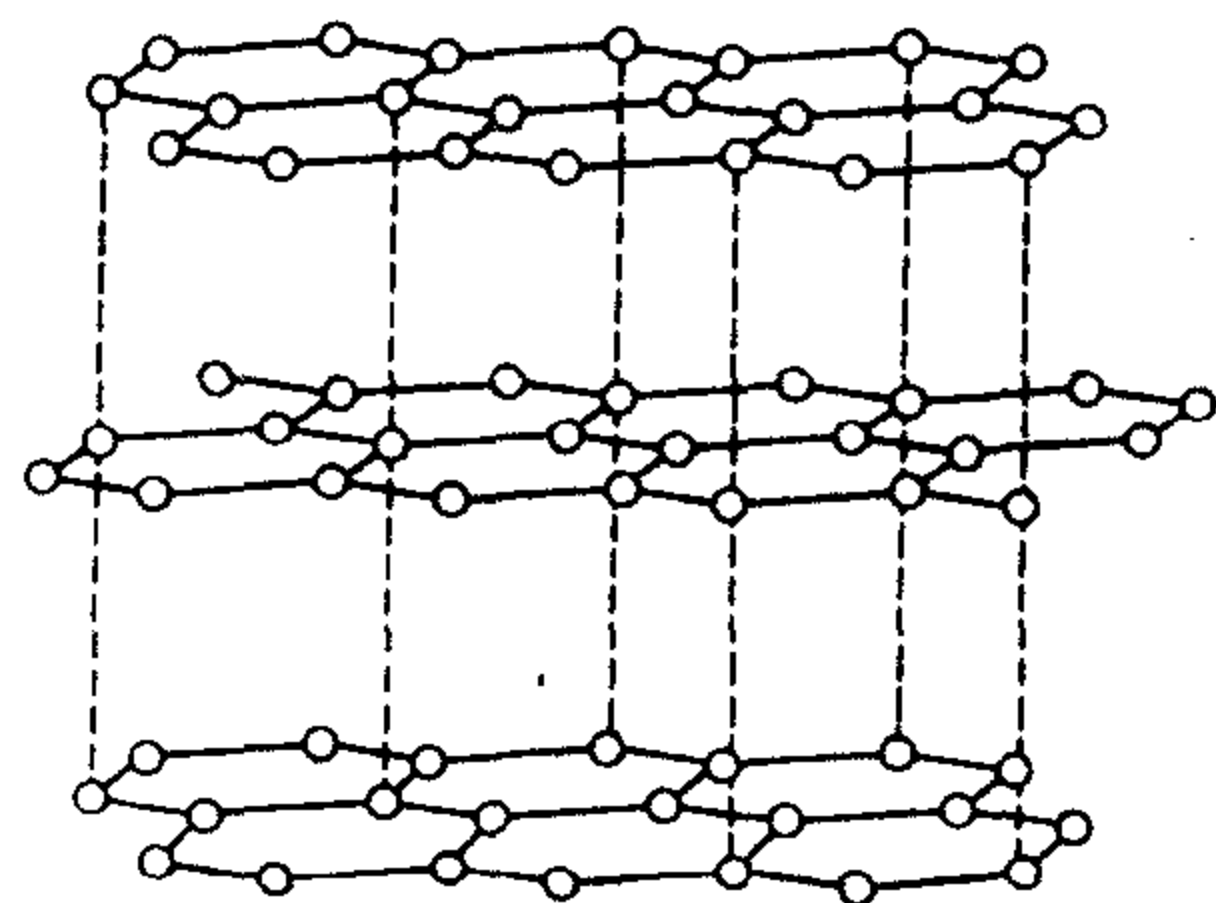


图1-79 石墨结构。虚线标明
在同一垂直方向上的各层原子

5. 请画出在图1-80所示的图形中存在的对称元素●、■和◇。
6. 在图1-78(a)所示的金刚石结构中画出一个滑动面。

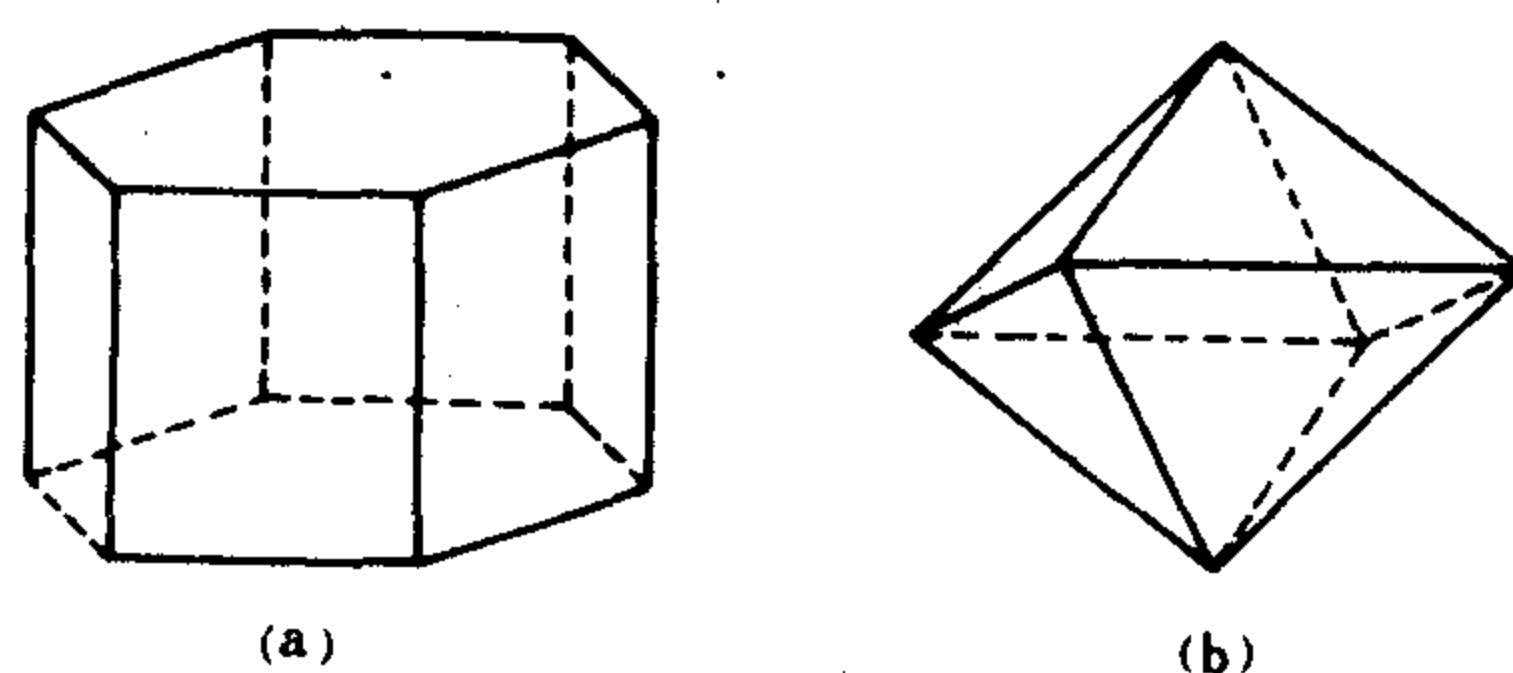


图1-80 六棱柱(a)与八面体(b)

7. 请标明图1-81中各面的米勒指数。
8. 图1-82(a)为在面心立方复胞中取的原胞。(b)为在体心立方复胞中取的原胞。请以立方阵胞基矢为坐标给出各原胞基矢的方向指数。

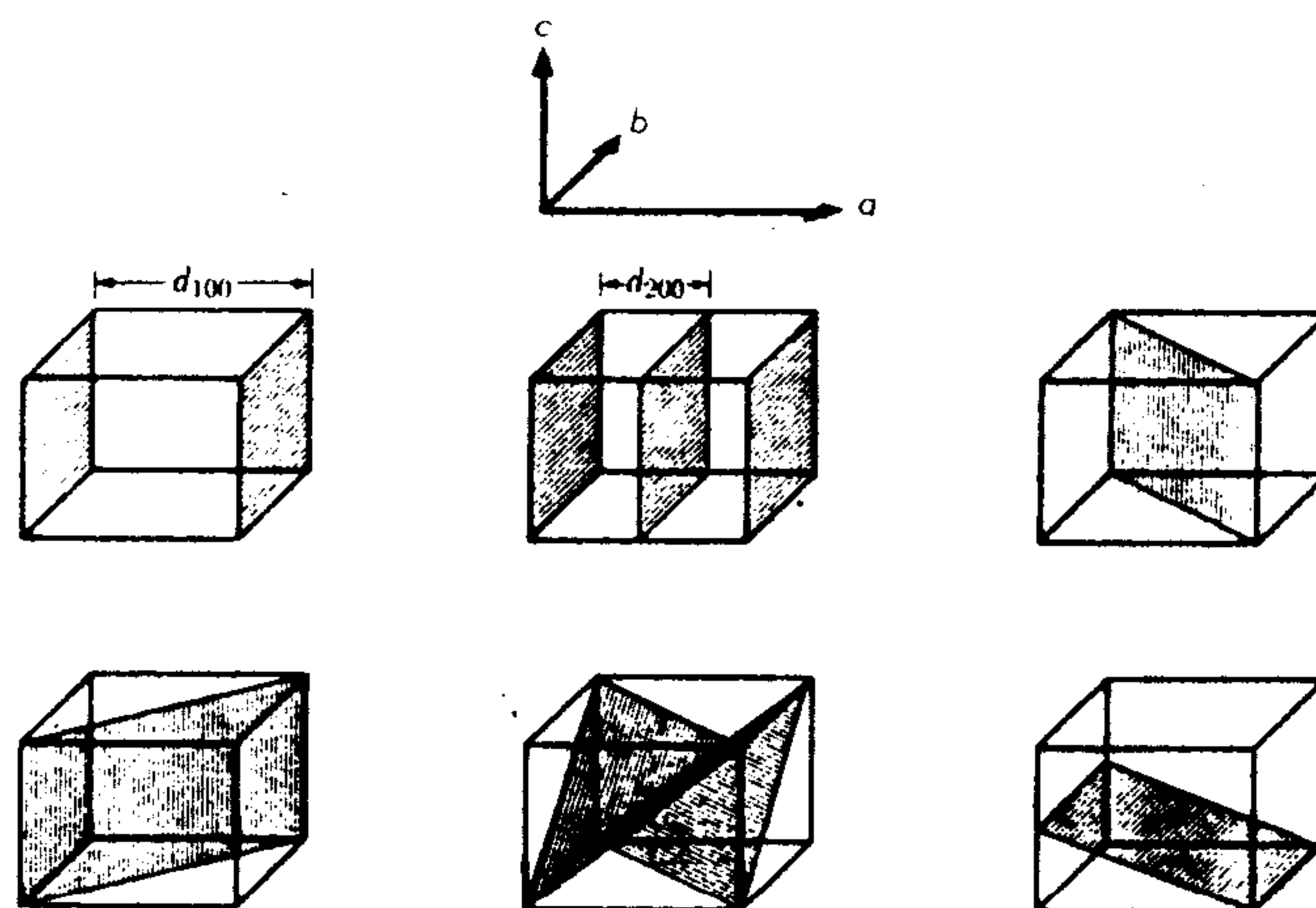


图1-81 正交系中的几种晶面

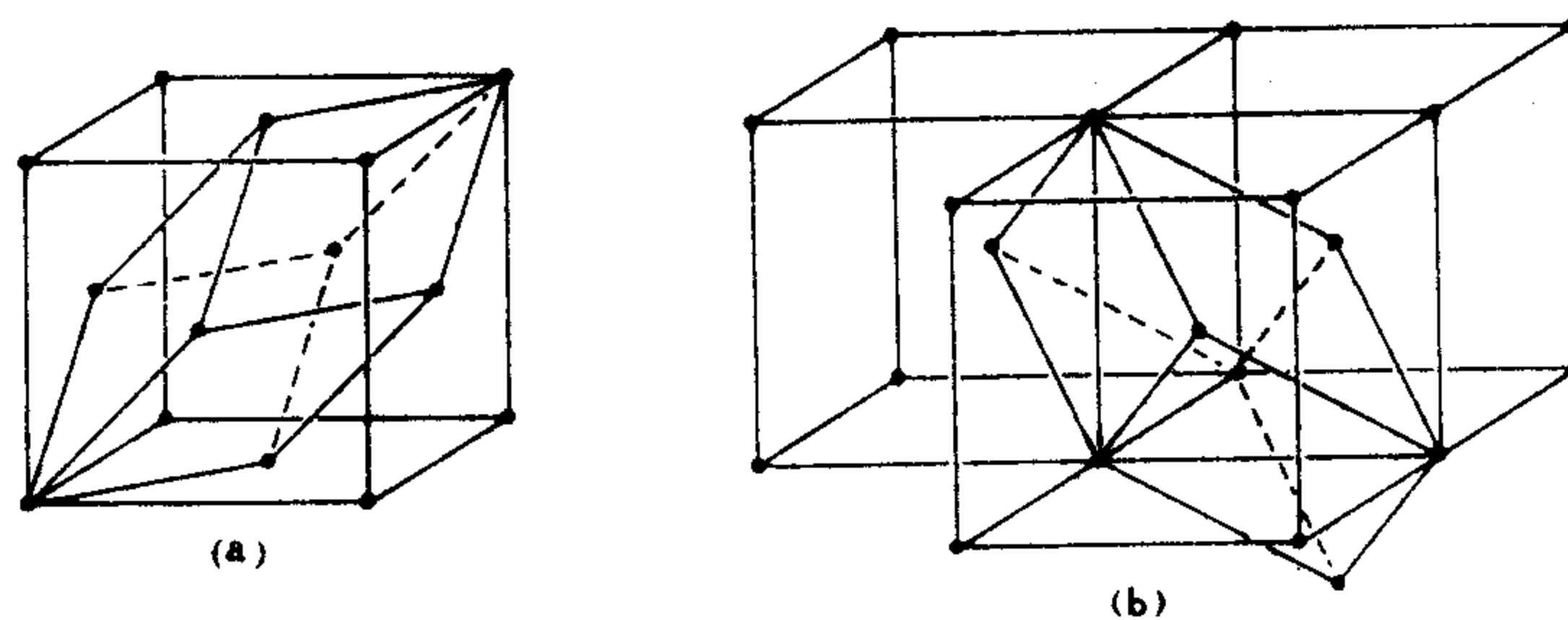


图1-82 复胞与原胞

9. 图1-83为汤姆逊四面体(a)和它的展开图(b)。请给出四面体各面和棱的指数,以及(b)中各指向三角形重心的方向指数。

10. 请在图1-84中给出六棱柱基面中箭头表示的方向(b)和 AB 方向(a)的米勒指数和米勒-布拉维指数。并在六棱柱中画出米勒-布拉维指数为 $[1\ 0\ 1\ 1]$ 的方向。

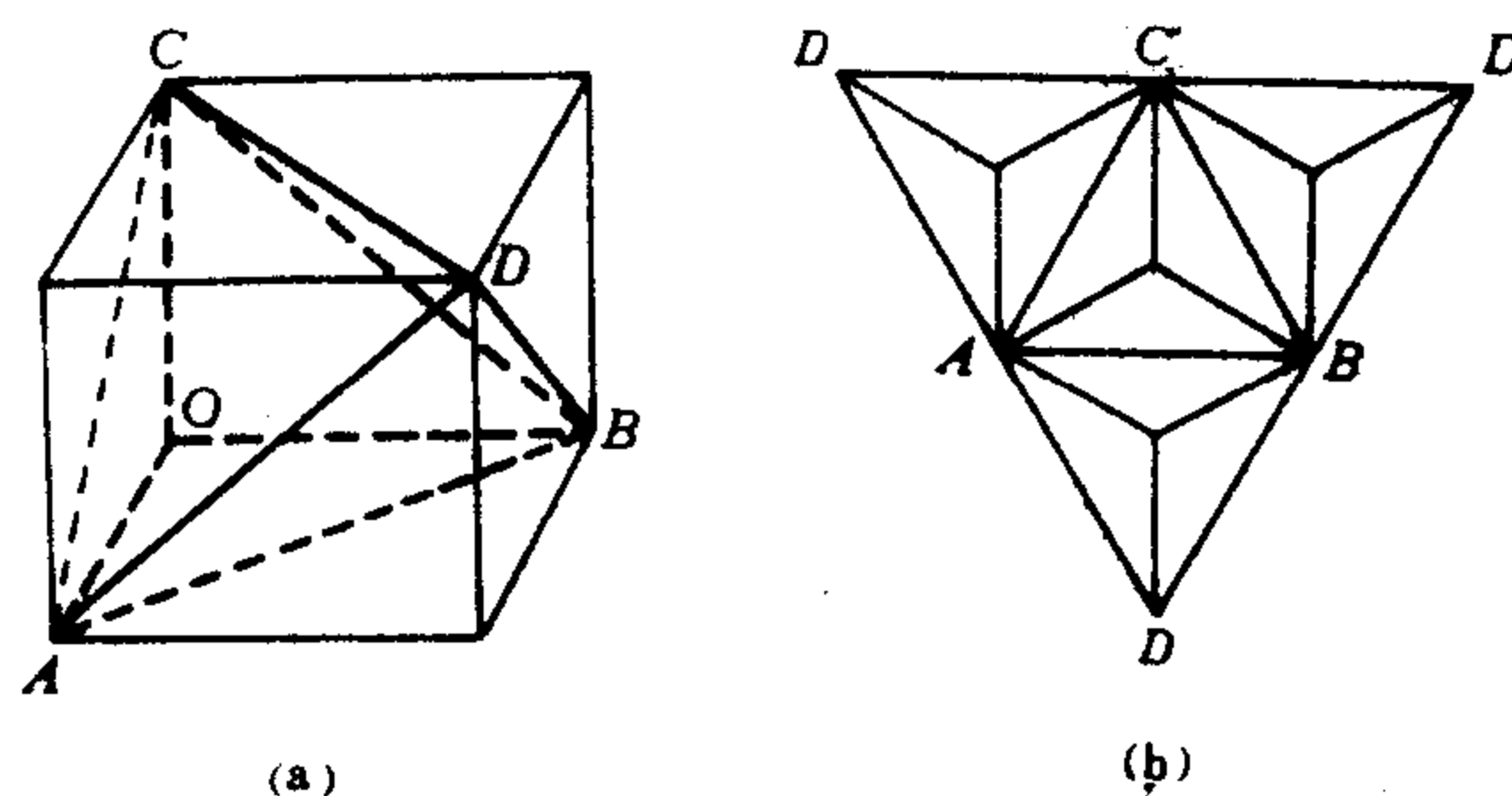


图1-83 汤姆逊四面体(a)及其展开图(b)

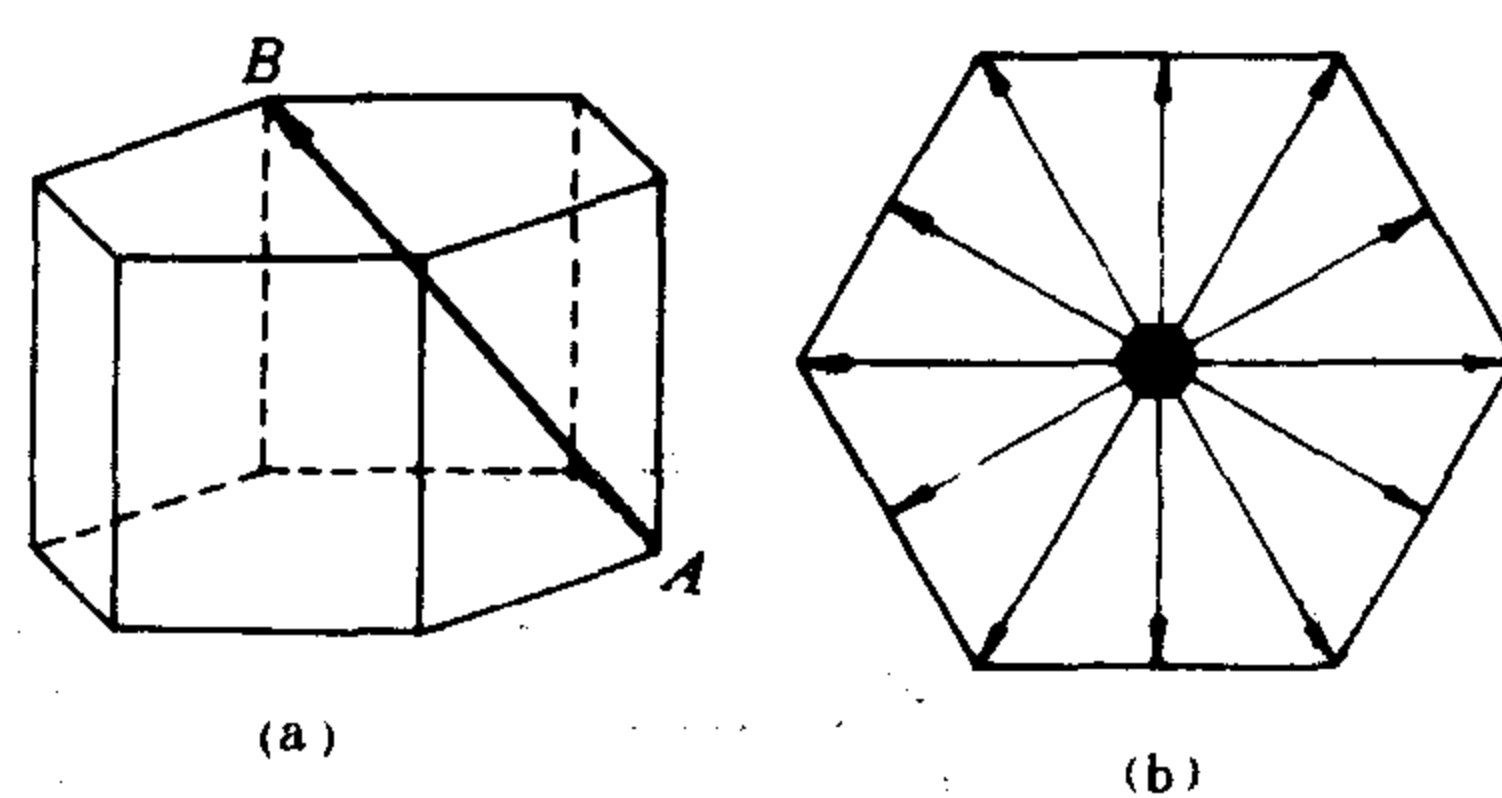


图1-84 六棱柱(a)和它的基面(b)

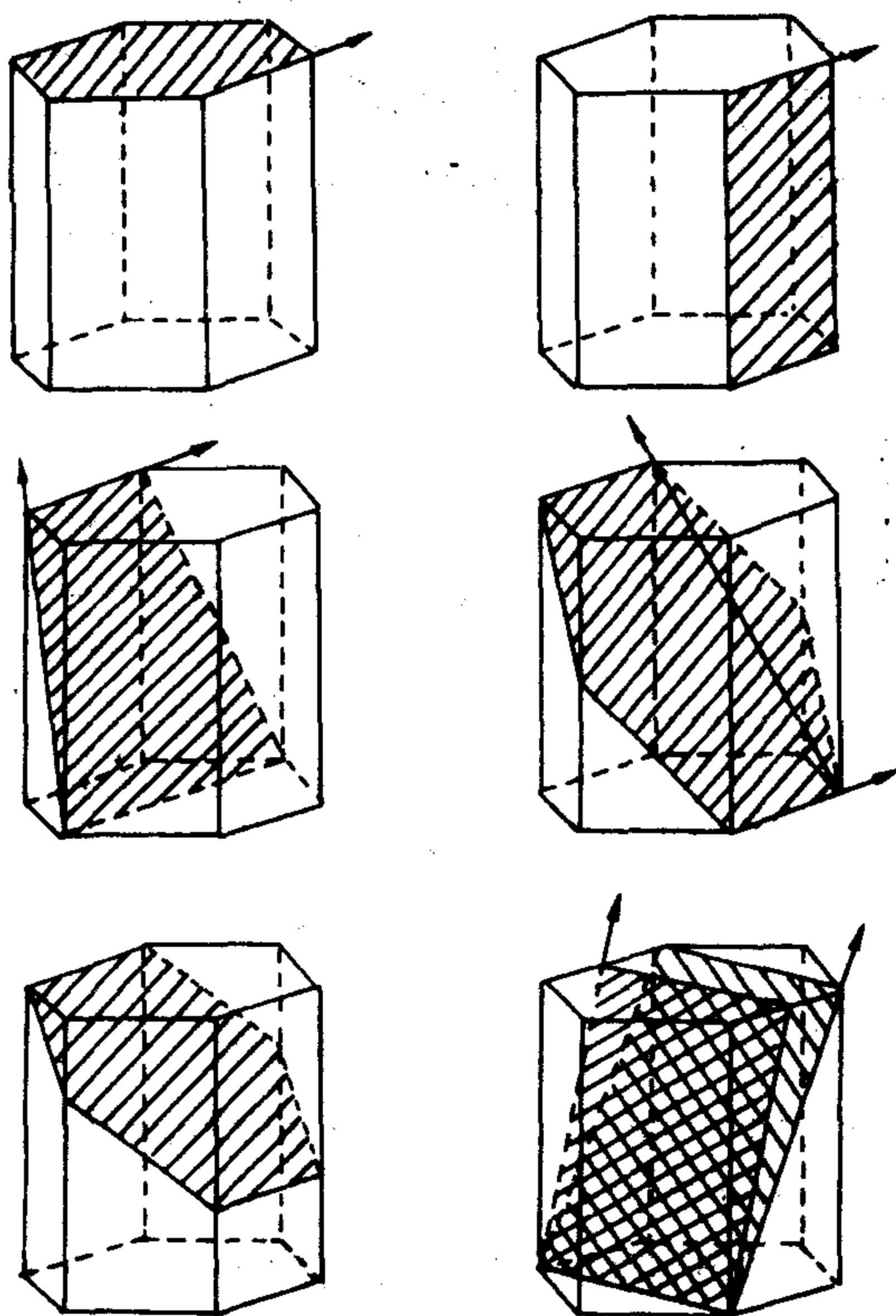


图1-85 六方晶系中的主要面和方向

11. 请给出图1-85中各箭头所示的方向和影线面的米勒-布拉维指数。
12. * 已知 $(\text{Ti}_2\text{N})_{12}\text{U}$ 的空间群为 $I4_1/a2/m2/d$, 请给出它的点群和点阵。
13. 如图1-86所示, 极射投影图上有大圆 AB , 若将投影绕 NS 轴顺时针转 90° , 请给出转动后 AB 的形状。
14. 什么是晶带, 什么是晶带大圆?
已知晶带轴极点在经纬度都是 45° 处, 请画出此晶带的晶带大圆。如果此极点为立方晶系的 $[111]$ 迹点, 请画出 (111) 面痕。
15. 什么是标准投影? 立方系112, 113标准投影的基圆是什么晶带大圆? 中心是什么极点? 若极射投影中 $[111]$ 迹点在经纬度都是 60° 处, 要得到111标准投影应把极射投影作何种转动?

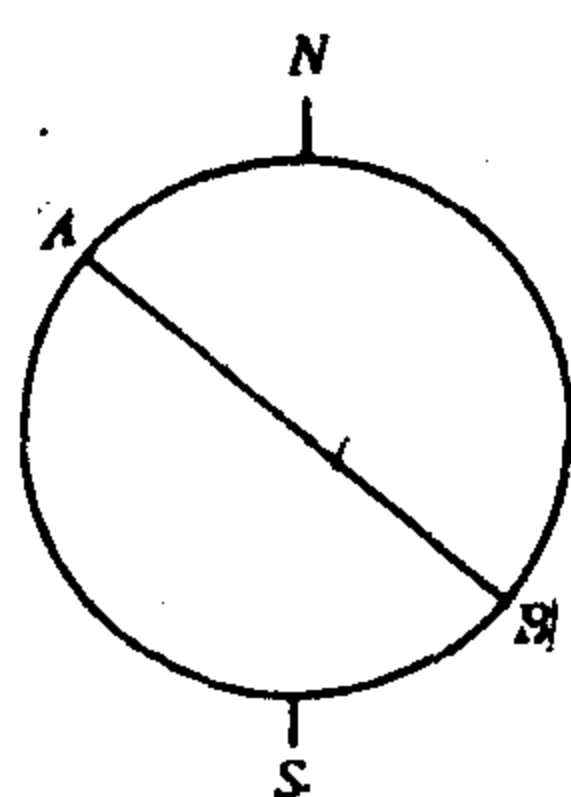


图1-86

16. 利用吴氏网将001标准投影转成111标准投影。

17. 请在001标准投影上标出Al的一个滑移系统。Al为面心立方结构,其滑移系统为 $\{111\}\langle 110 \rangle$ 。请注意滑移方向应在滑移面上。

18. 请在(0001)标准投影上标出Be的一个滑移系统。Be为六方系,滑移系统为 $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。

19. * 利用001标准投影,给出立方晶体(111)反映孪生的 $\{100\}$ 极点。

20. 六方晶系点阵参数 $a_1 = a_2 = 2.50 \times 10^{-10} \text{m}$, a_1 与 a_2 之间夹角 $\gamma = 120^\circ$, 请用坐标纸给出其倒易点阵基面(0001)*上倒易结点的分布,并注明长度单位。

21. 什么是晶带定律与广义晶带定律?请给以证明。

22. * 利用倒易点阵概念证明立方系的同名指数晶面和晶向相互垂直。

23. 利用倒易点阵概念推导立方系面间距公式

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

24. * 利用倒易点阵概念计算立方系(110)与(111)面之间的夹角。

25. 请利用极射投影给出 $4/m\bar{3}2/m$ 点群中的对称元素位置。

第二章 X 光的基本性质

第一节 X光的产生

一、X 光 管

X 光管是最简单、最通用的 X 光源。图 2-1 是在结构分析中常用的 X 光管示意图。X 光管实质上就是一个真空二极管,它的基本组成部分是发射电子的灯丝和接受电子轰击的靶面,其它辅助部份是起支撑、真空密封、电子束准直、高压绝缘、冷却靶面和 X 光的防护等作用。

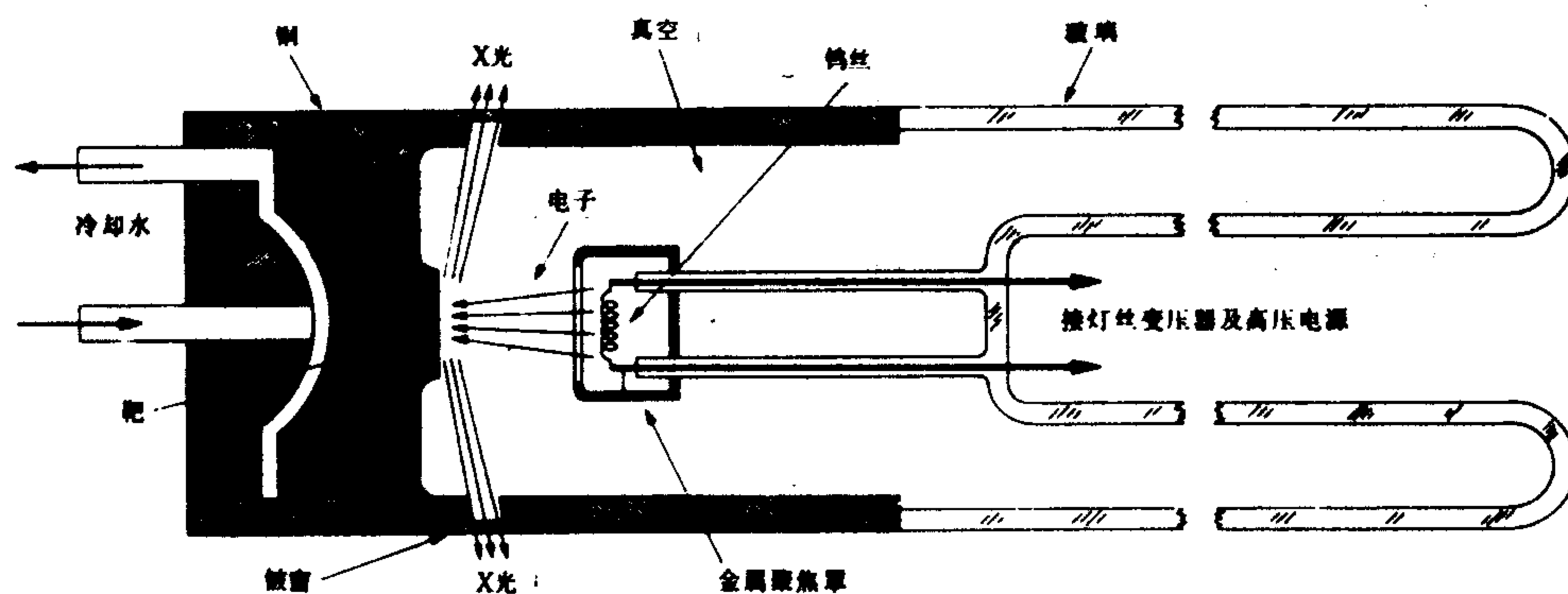


图 2-1 X 光管示意图

X 光管的管头是用金属制成的,它与阳极连在一起,并接地。阴极和阳极之间用玻璃绝缘。通常把靶面材料嵌镶或镀在阳极上。常用的靶面材料有 Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ag 和 W,其中以 Cu 用得最多。阴极主要由灯丝和灯罩构成。灯丝由钨丝绕成圆盘状或柱状。灯丝温度可达 2000°C 。为使灯丝发出的电子在射向阳极的行程中聚焦,在灯丝前面加上灯罩,它与灯丝等电位。X 光管内要达到 $10^{-5}\sim 10^{-7}$ 托的真空度。在管子的两极之间,常施加几十仟伏的负高压。在 X 光管的管头上,开有 2~4 个窗口,让 X 光束射出。要用吸收系数很小的 Be 板或 Li-Be 玻璃封住窗口。

一般 X 光管的寿命为 500~1000 小时,但也往往由于靶面被钨蒸气弄脏而报废。

由于靶面冷却能力的限制,封闭式 X 光管的功率一般在 500W~3000W 之间。目前,可拆式 X 光管的最大功率可达 100kW,这是采用旋转阳极的办法来实现的。如图 2-2 所示。这种 X 光管工作时,阳极不断地旋转,使得靶面上受电子轰击的部份不停地变更。因此,功率可以增高。用这种 X 光源,可以观察材料的动态结构。

二、焦点与有效焦点

X 光管中靶面上被电子轰击的面积,称为**焦点**。实际上 X 光是从焦点上发出的。焦点的形状决定于灯丝的形状。柱状灯丝射出截面为长方形的电子束,相应地,焦点也是长方形的。一

般 X 光管焦点尺寸为 $1 \times 10\text{mm}^2$ 左右,特殊用途的细焦 X 光管,它的焦点只有几十微米到几微米。

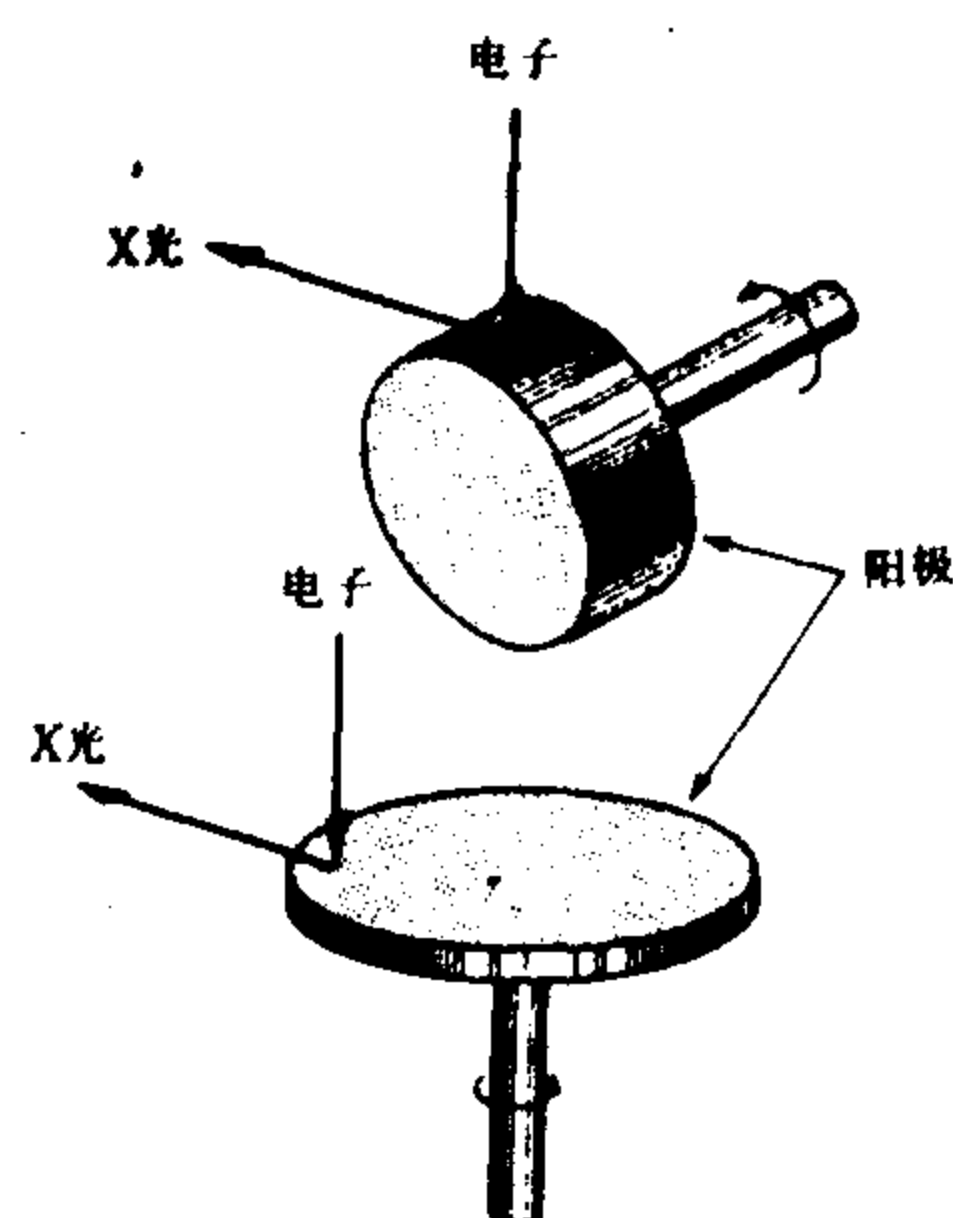


图 2-2 旋转阳极

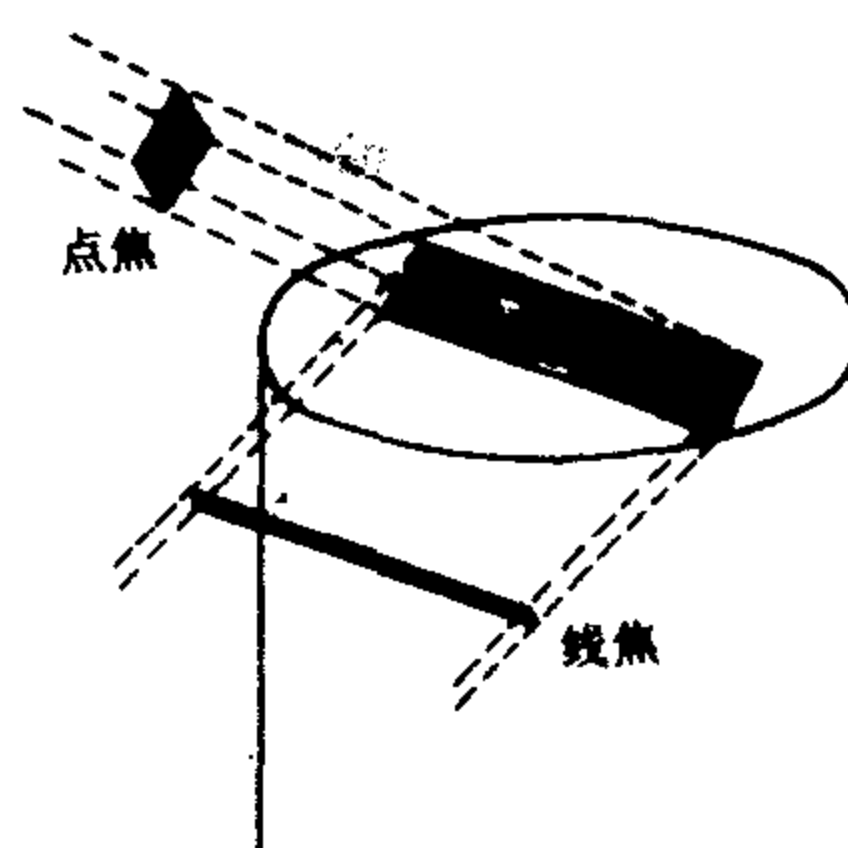


图 2-3 线焦和点焦

取用 X 光束时要与靶面成一定的角度,此角记为 α ,一般 $\alpha = 3^\circ \sim 6^\circ$ 。焦点在取用方向的法平面上的投影,与焦点的实际尺寸不同,称此投影为有效焦点。图 2-3 表示出,如果沿长方形焦点的长轴方向取用 X 光,当 $\alpha = 6^\circ$ 时,有效焦点则为 $1 \times 1\text{mm}^2$ 的正方形,称此为点焦;如果沿它的短轴方向取用,则成为 $0.1 \times 10\text{mm}^2$ 的长方形,称此为线焦。有效焦点的尺寸和形状实际上影响着衍射图样的分辨率。

三、X 光 机

称给 X 光管供电的电器装置为 X 光机。X 光机主要是由高压发生器和控制装置组成。在可拆卸式 X 光机中,还有一套真空系统。

高压发生装置供给高压电源和灯丝加热电源,控制装置主要用于调节和指示管电压与管电流。

在结构分析用 X 光机的高压发生装置中,常用的是自(半波)整流、全波整流和恒电位电路,如图 2-4(a)、(b)、(c)所示。它们产生的管电流由图 2-5 所示。

自整流电路简单,装置的价格便宜,结构紧凑。但是,X 光管要负担较高的逆电压。同时,当 X 光管靶面温度太高时,会产生逆电流。因此,自整流电路只能在较低的管电压和功率下工作。

某些 X 光机采用三相全波整流电路。这样能得到接近稳定的高压电源,所产生的 X 光强度也是稳定的。这种 X 光机能满足衍射仪对光源的要求。

* 四、同步辐射光源

从发展 X 光技术的角度来看,不断地研制适应各种要求的新型光源是一件重要的工作。

目前,同步辐射是最有威力的 X 光源。

同步辐射是电子在磁场力作用下改变方向及速度时辐射出的电磁波。由于这种辐射是在同步加速器运行过程中发现的,所以称为同步辐射。

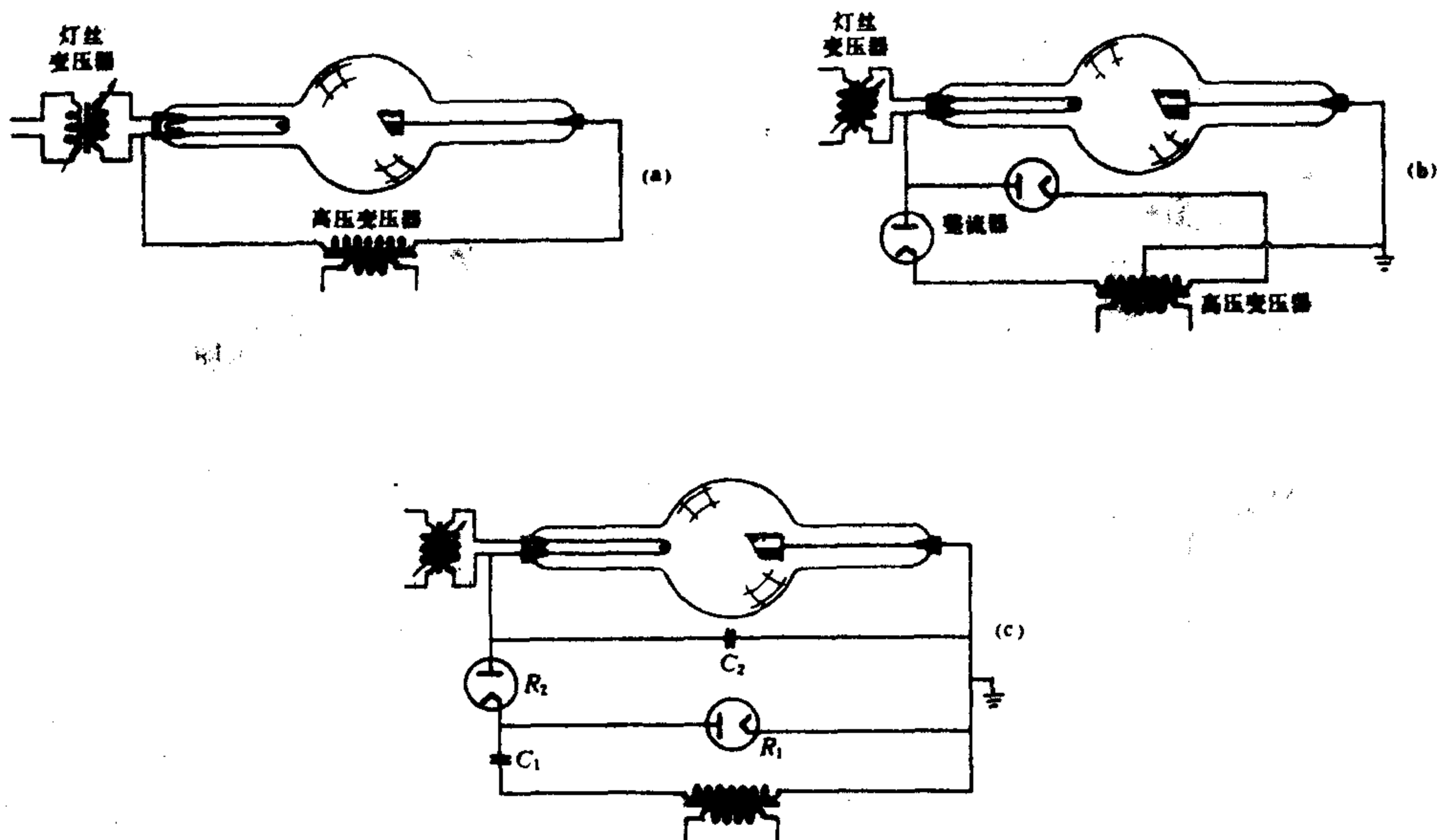


图 2-4 X 光机中常用的自整流(a),全波整流(b),和恒电位(c)电路

同步辐射是波长范围极宽的连续电磁波谱。预计北京正负电子对撞机(BEPC)的贮存环会提供波长范围为 $0.14 \times 10^{-10} \text{m} \sim 5.4 \times 10^{-7} \text{m}$ 的同步辐射光。即它包括了硬 X 射线、软 X 射线、紫外线和可见光的波长范围。

同步辐射 X 光源的最大特点是亮度大。与 60kW 转靶 X 光源的特征谱和连续谱相比,同步辐射 X 光源的亮度要高 3~6 个数量级。因此,用同步辐射光源可以获得材料的动态、瞬变信息。

同时,可以在同步辐射中选择适合的波长范围进行工作,所以同步辐射可以适合于从 X 光衍射到 X 光显微术的极宽的研究范围。

这种新型光源是从 20 世纪 70 年代开始兴建的,到目前已有或即将有 40 余所投入使用。

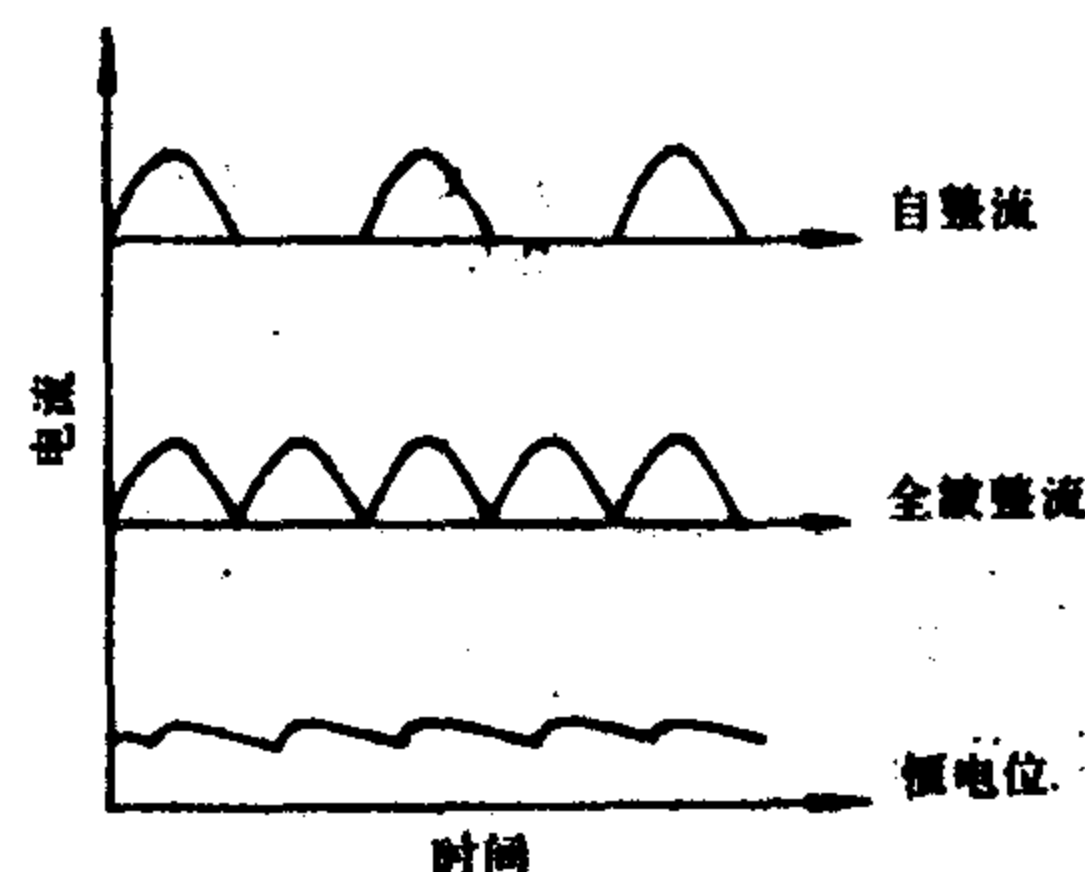


图 2-5 相应几种电路时的管电流随时间的变化

第二节 X 光的本质和 X 光谱

一、X 光的本质

X 光是波长 $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{m}$ 之间的电磁波,见图 2-6。衍射工作中使用的 X 光,波长在 10^{-10}m 左右。

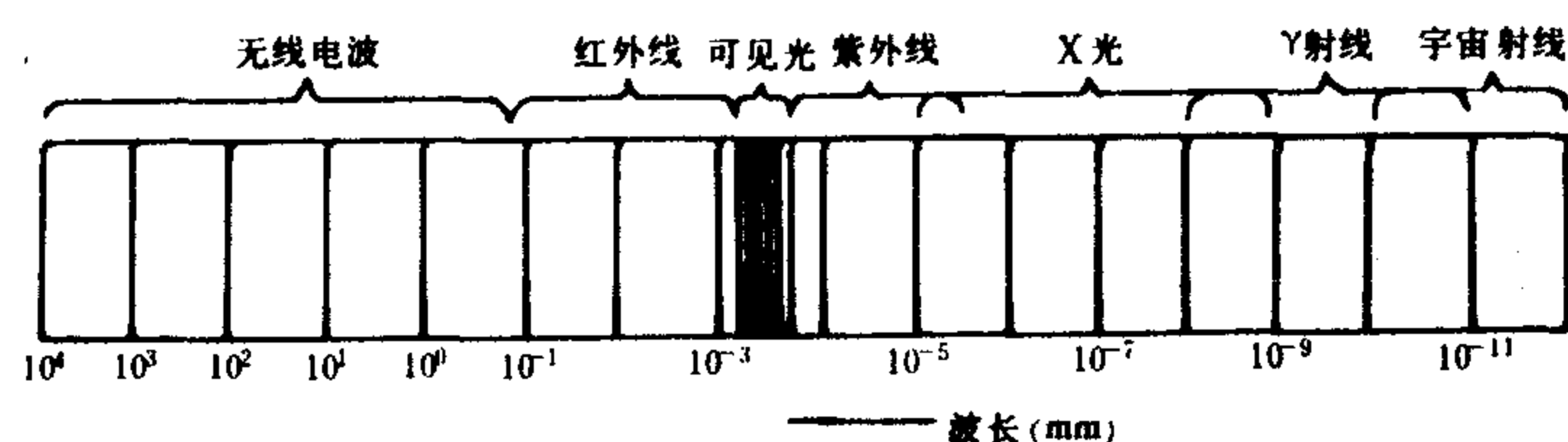


图 2-6 电磁波谱

X 光光子的能量为 $E = h\gamma$, $\gamma = c/\lambda$, h 为普朗克常数, γ 为 X 光的频率, c 为光速, λ 为波长。从而获得 X 光的波长 (10^{-10}m) 与光子能量之间的关系为

$$E(\text{keV}) = 12.4/\lambda \quad (2-1)$$

二、X 光 谱^①

由 X 光管发出的 X 光,其波长并不相同。如果定义单位时间内垂直通过单位面积上的光子数为 X 光的强度,则测试强度按波长的分布,就能获得强度与波长之间的关系曲线。图 2-7 是 Mo 靶施加 35kV 电压时测得的 X 光谱强度曲线。称此 X 光束中光子数按波长的分布为 X 光谱也称波谱。把图中强度随波长连续变化的部分称为连续谱,而叠加在连续谱上面的是强度很高的极窄波长区,称为特征谱,记为 K_α 和 K_β 。

下面分别讨论两组谱线的特点。

1. 连续谱

当 X 光管中高速运动着的电子射到阳极表面时,它的运动突然受到制止,使其周围的电磁场发生急剧变化,从而产生电磁波。由于大批电子射到阳极上的时间和条件不尽相同,因此所产生的电磁波具有各种不同的波长,形成了 X 光的连续谱。

图 2-8、2-9、2-10 都是连续谱变化的实验规律,它们分别表示任意改变管电压 (V)、管电流 (i) 和靶面材料这三个因素之一时连续谱强度的变化。实验表明:连续谱的零值点——短波极限 λ_0 仅随管电压变化(图 2-8),而不随其他两个因素变化(图 2-9 和 2-10)。 λ_0 值相当于一个电子把全部能量交给一个光子时的光子能量,即

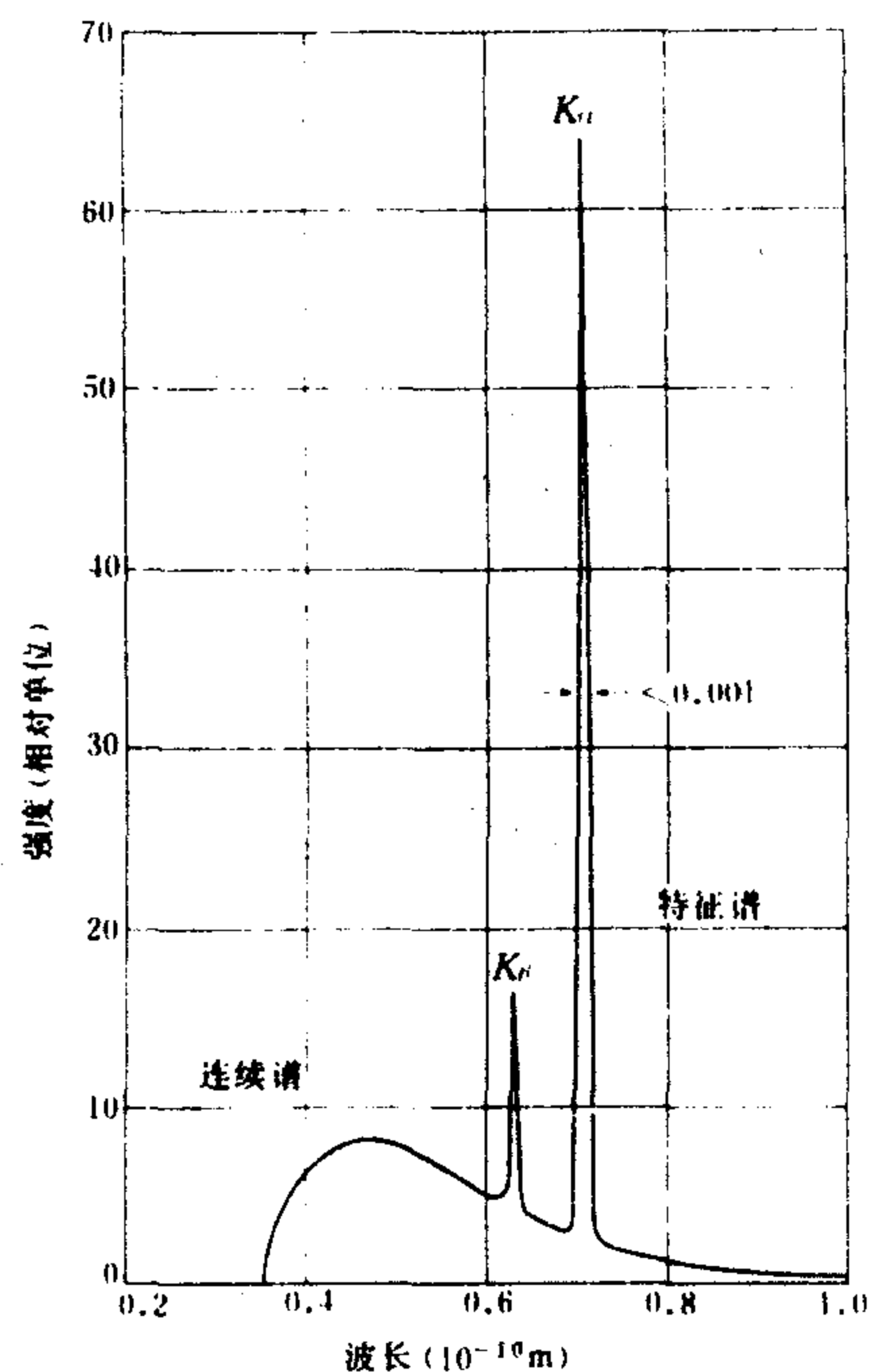


图 2-7 Mo 靶 X 光管发出的 X 光谱强度(35kV)时

① X 光的波长单位有时用 X 光单位 XU 或者 kXU(为 1000XU)。kXU 与 λ 和 SI 单位制之间关系为

$$1\text{kXU} = 1.002056 \text{ \AA} = 1.002056 \times 10^{-10}\text{m}$$

本书中也有的用国际单位 nm,即 10^{-9}m 。

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV}$$

$$= \frac{12.4}{V} \quad (2-2)$$

其中电压 V 的单位为千伏(kV), 波长单位为埃(Å)。记连续谱中强度最大处的波长为 λ_m , 一般有如下的经验规律

$$\lambda_m = 1.5\lambda_0$$

$$I_{\text{总}} = K_1 i Z V^2 \quad (2-3)$$

而

式中 $I_{\text{总}}$ 为连续谱的总强度, K_1 为常数, Z 为靶面材料的原子序数。因此, 当实验工作需要强的连续谱时, 应选用原子序数较高的材料作为 X 光管靶面。

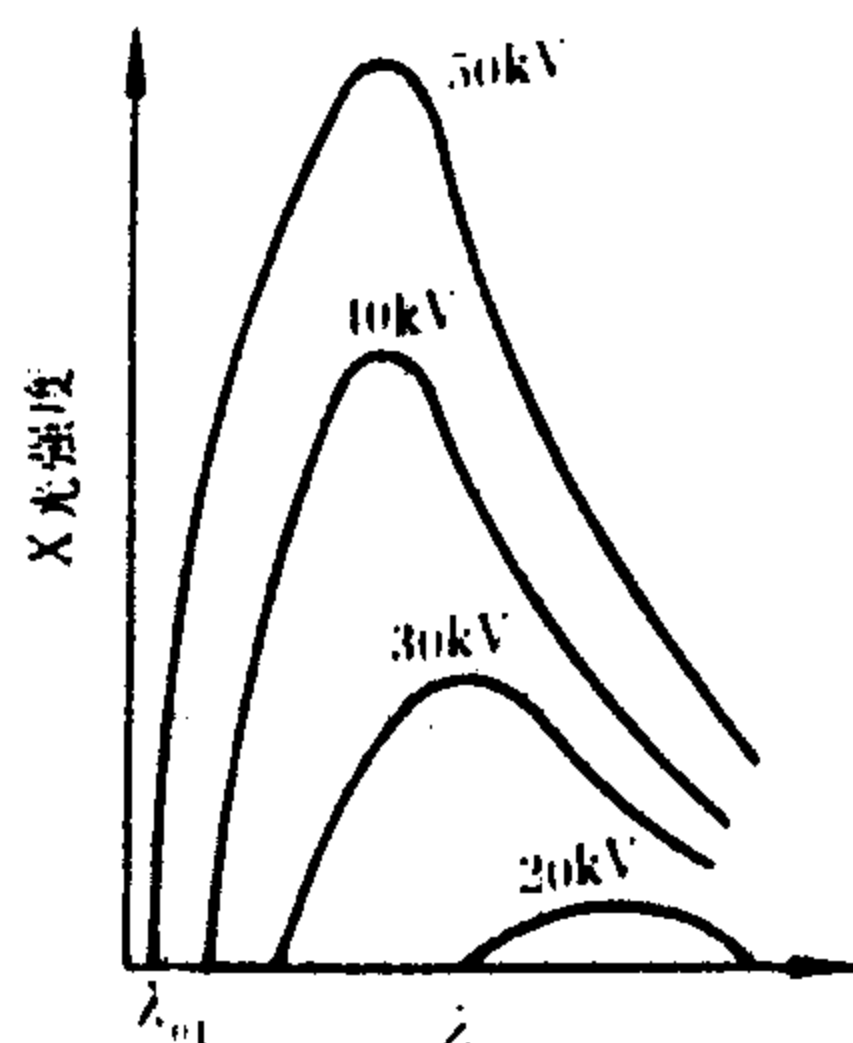


图 2-8 管电压对连续谱强度的影响

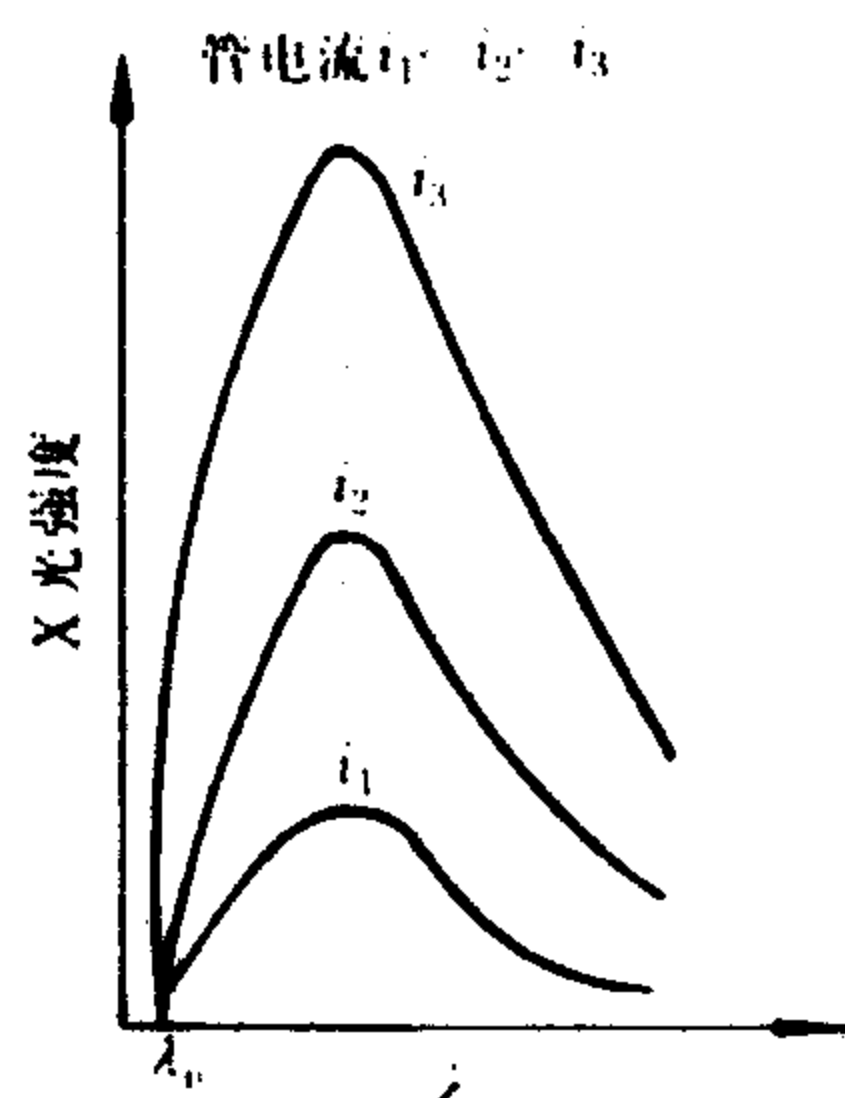


图 2-9 管电流对连续谱强度的影响

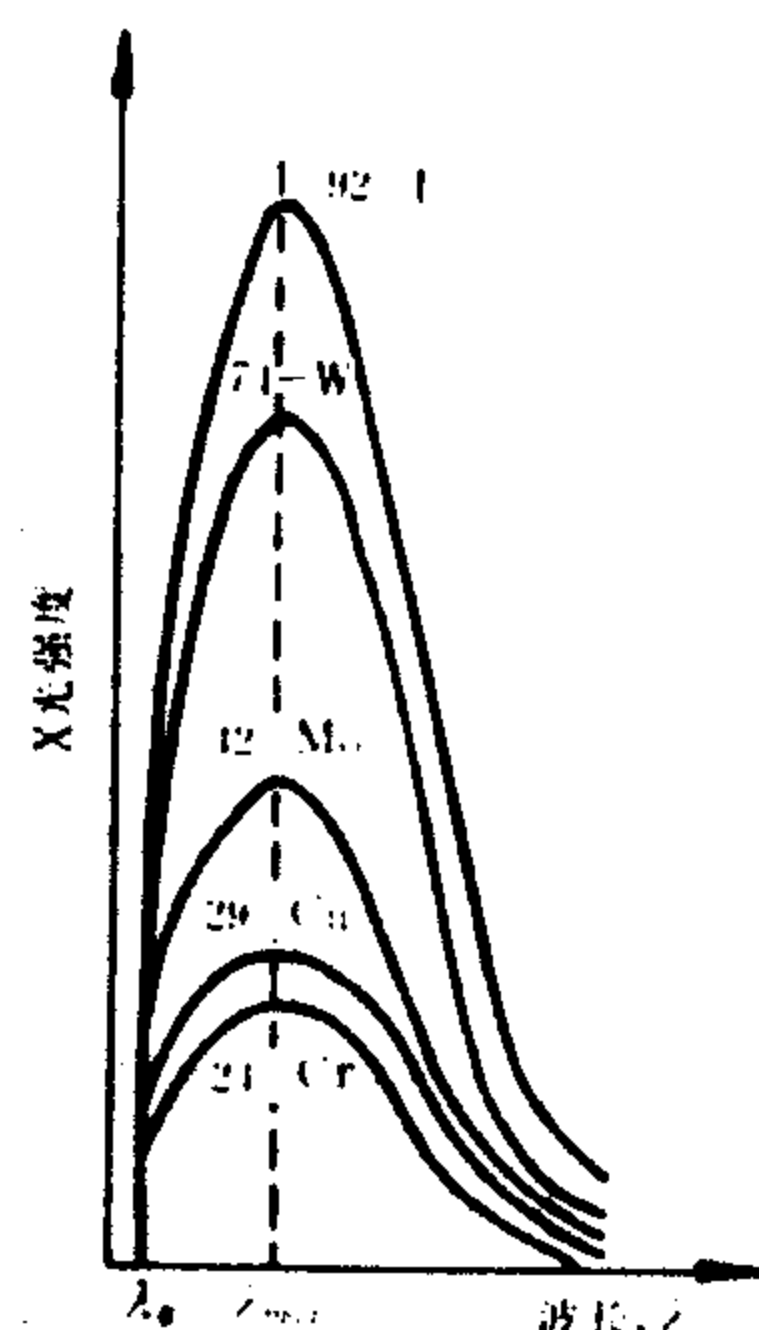


图 2-10 靶材料对连续谱强度的影响

X 光管的效率 η 为

$$\eta = \frac{K_1 i Z V^2}{i V} = K_1 V Z \quad (2-4)$$

这是个极小的数, 对于 W 靶, 管电压加到 100kV 时, 它也只有 1% 左右。也就是说, 约有 99% 的能量在靶面上转化为热能。

2. 特征谱

X 光特征谱的实验特征是: 对于一定的靶面材料, 其特征谱波长有一确定值。改变管电压和管电流只能影响特征谱的强度, 而不影响其波长。同时, 当管电压 V 低于某个特定值 V_k 时, 在 X 光谱中, 仅有连续谱而没有特征谱。只有在 $V > V_k$ 时, 其中才会伴有特征谱, 称此特定的电压值为激发电压。各种靶面材料都有自己的特定激发电压值, 见表 2-1。Mo 的激发电压 V_k 为 20kV, 因此, 对于 Mo 靶 X 光管, 只有在 $V > 20\text{kV}$ 时, X 光谱中才会伴有特征谱出现, 见图 2-11。

表 2-1 某些常用靶的 K 系谱线波长

原 子 数 Z	元 素	波 长 (10^{-10}m)				K 吸收 限波长 (10^{-10}m)	K 系激发 电 压 (kV)
		$K_{\alpha} = \frac{1}{3}(K_{\alpha_2} + 2K_{\alpha_1})$	K_{α_2}	K_{α_1}	K_{β}		
24	Cr	2.2909	2.29352	2.28962	2.08479	2.0701	5.98
26	Fe	1.9373	1.93991	1.93597	1.75654	1.7433	7.10
27	Co	1.7902	1.79279	1.78890	1.62073	1.6081	7.71
28	Ni	1.6591	1.66168	1.65783	1.50008	1.4880	8.29
29	Cu	1.5418	1.54434	1.54050	1.39217	1.3804	8.86
42	Mo	0.7107	0.71354	0.70926	0.63225	0.6198	20.0

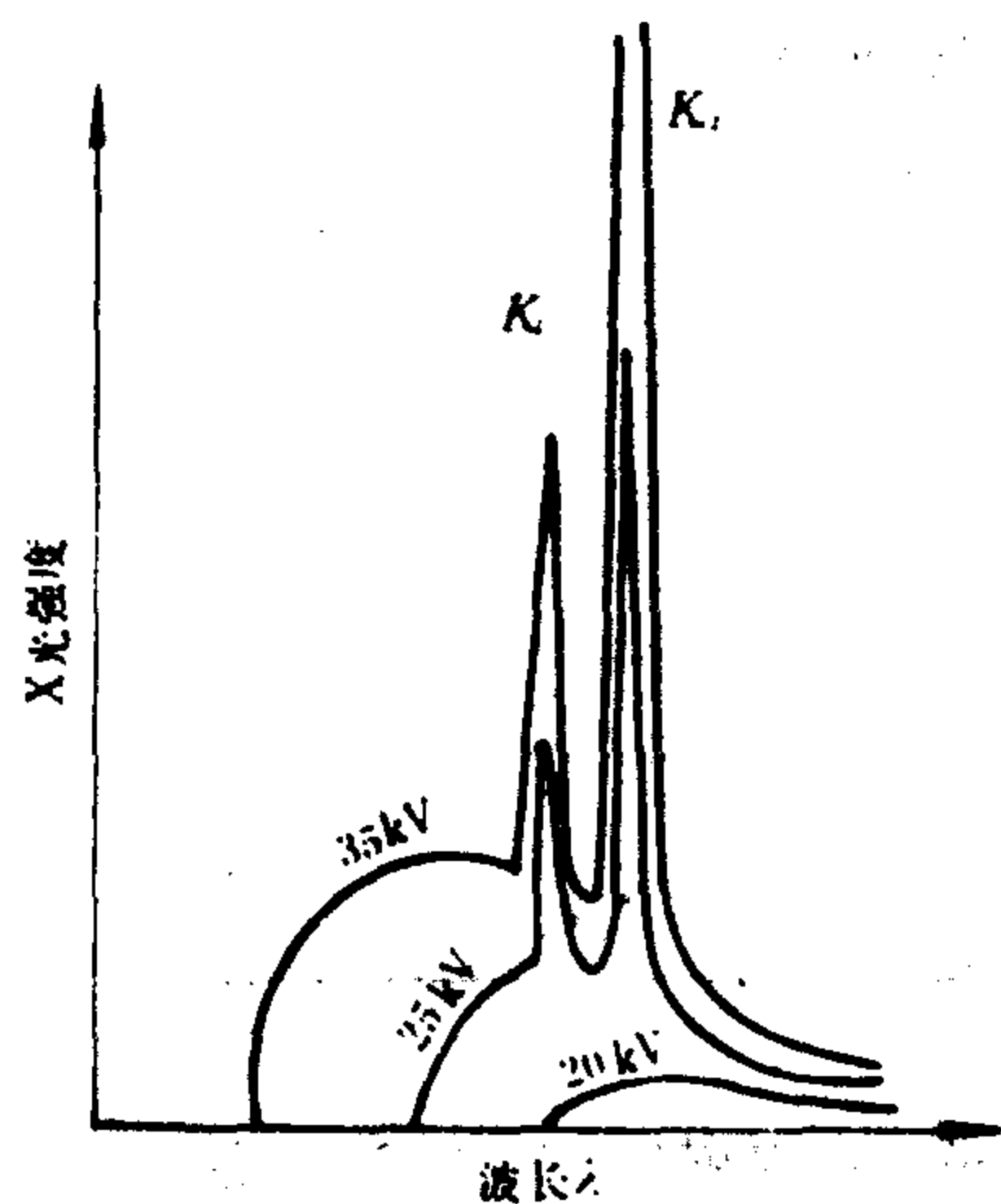


图 2-11 钼靶 X 光管发出的特征谱

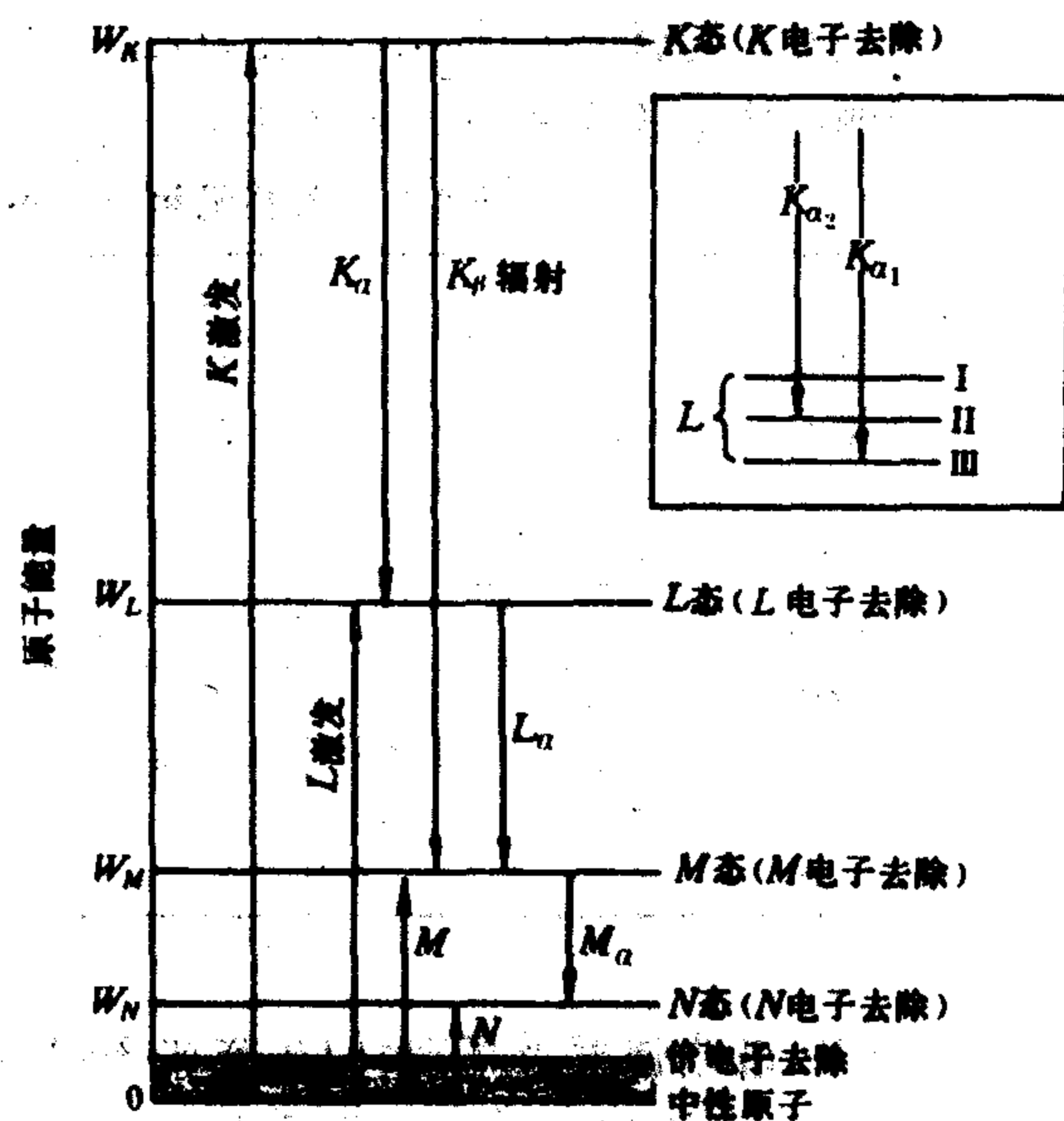


图 2-12 原子的激发和 X 光的发射

可以用图 2-12 来说明特征谱的发射过程。每种物质都有它特定的原子结构,而与 X 光谱的发射过程有关的原子结构特征为原子中各电子壳层的能量。图 2-12 示意表示出原子基态和 K、L、M、N 等激发态的能级。当 X 光管中灯丝发出的电子达到一定的能量时,会将靶面材料中原子的 K 层电子击出,使原子处于 K 激发态。于是,它的外层电子(L、M、N… 层)将跃迁至 K 层,以使其能量降低。这时,多余的能量会以光子的形式辐射出来。当 L 层电子跃迁至 K 层时,发出的 X 光称为 K_{α} 辐射, M 层电子跃迁至 K 层时发出的 X 光称为 K_{β} 辐射。电子向 K 层跃迁时发出的一系列 X 光称为 K 系辐射。同样, L 层电子被击出,有 L 激发,也会产生一系列 L 系辐射。见图 2-12。由于各种靶面材料的原子结构不同,所以各自的激发电压不同,辐射的波长也不同。管电压和管电流的变化只能影响靶面材料中被激发的原子数目,而不能影响它们各层电子的能级,这就解释了特征谱的实验规律。

表 2-1 给出几种常用靶 K 系辐射的波长与激发电压。表 2-2 为几种元素 K 系辐射中各个分

量的相对强度。表 2-3 为 L 系辐射中各分量的相对强度。

表 2-2 某些元素 K 系辐射中各分量的相对强度

元 素	α_1	α_2	β_1	β_2
24Cr	100	51.5	17.9	
26Fe	100	50.0	16.7	
27Co	100	49.7	16.0	
28Ni	100	49.5	18.7	
29Cu	100	49.7	20.0	
42Mo	100	49.9	27.9	5.17
47Ag	100	49.9	29.0	6.17

由于在 K 系辐射中, K_{α_1} 与 K_{α_2} 的波长相差甚小, 所以在一般的衍射工作中忽略它们之间的差别, 认为它们就是 K_{α} 辐射, 波长为 K_{α_1} 与 K_{α_2} 的加权平均值。然而, 在精细的工作中, 要考虑它们的影响, 甚至还要考虑 L 系的影响。

表 2-3 某些元素的 L 系辐射中 各分量的相对强度

元 素	l	α_1	α_2	η	β_6	β_2	β_1	β_4
42Mo		13	100			8.0	62	9.9
47Ag	4.4	8.61	100	2.0	0.56	11.9	49.1	3.9
74W	2.4	11.3	100	1.1	1.2	25.0	48.4	4.26
78Pt	3.0	11.4	100	1.1			39.1	
元 素	β_3	β_9	β_{10}	γ_5	γ_1	γ_2	$\gamma_3 + \gamma_6$	γ_4
42Mo	14.2				6.8		1.04	
47Ag	7.2	0.074	0.043	0.28	4.36	0.66	(γ_3)	
74W	7.0	0.6	0.6	0.43	9.8	1.4	2.2	0.58
78Pt					9.0			

由于 K_{α} 谱线强度极高, 例如在施加 30kV 电压所获得的 Cu 辐射中, K_{α} 辐射的强度约为其附近连续谱强度的 90 倍, 并且是近单色的, 半高强度处宽度(图 2-7) 小于 10^{-4}nm , 因此实验工作中常用 K_{α} 辐射。 K 系辐射强度为

$$I_{\text{特}} = K_2 \cdot i(V - V_K)^{1.5 \sim 1.7} \tag{2-5}$$

其中 K_2 为常数, 其它符号意义同前。一般在 $V/V_K = 3 \sim 5$ 时, 能获得 $I_{\text{特}}/I_{\text{连}}$ 的最大值。

三、X 光的一般性质

X 光作为电磁波, 它会被带电粒子所散射; 作为辐射的光子流能产生康普顿效应, 这些在后面的章节中将详细讨论。

X 光作为波, 能产生折射、反射、散射、干涉、衍射和偏振。 X 光由真空进入另一介质中时的折射率 n 近于, 但小于 1。如果 $\delta = 1 - n$, 则 δ 值在 10^{-6} 数量级。表 2-4 给出某些物质的 δ 的测量值。在一般工作中, 可以不考虑折射的影响。但对于精细工作, 则要考虑 X 光入射到试样中去和射出时的折射, 并加以修正。

因为 $n < 1$, 所以当 X 光由一密度较小的介质进入一密度较大的介质(如水、玻璃、金属)中时, 将离开交面法线而向外折射, 见图 2-13。同时, 当 X 光由空气(或真空)射向试样时, 会产生全反射, 如图 2-14 所示。但因 $n \approx 1$, 所以产生 X 光全反射的掠射角极小, 一般不超过 $20' \sim$

30'。例如,当波长 $1.279 \times 10^{-10}\text{m}$ 的 X 光照射银表面时,产生全反射的掠射角为 $22'30''$ 。

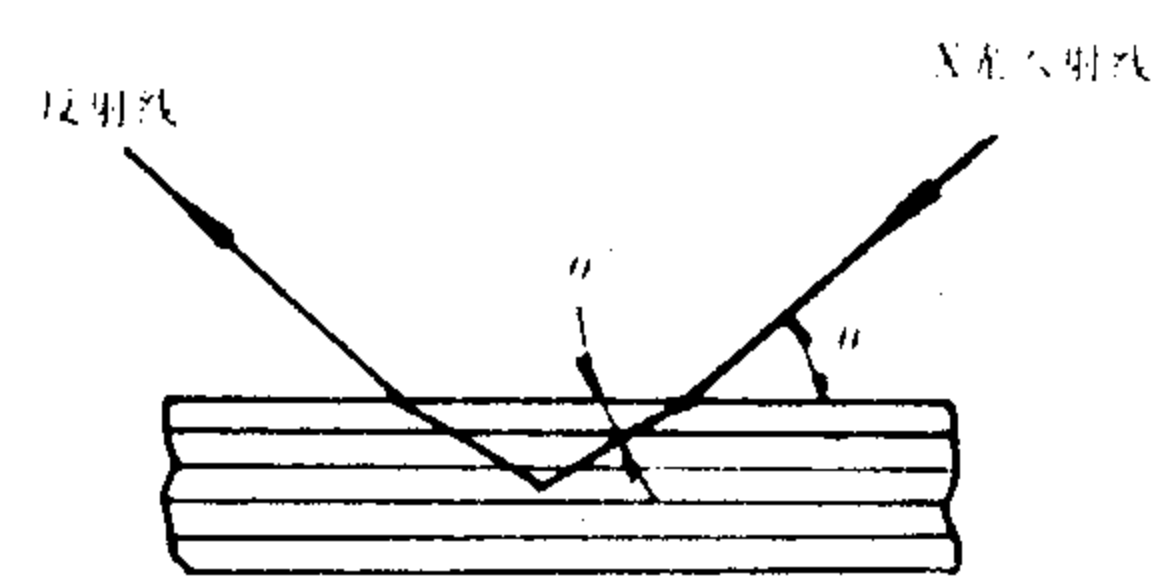


图 2-13 X 光的折射

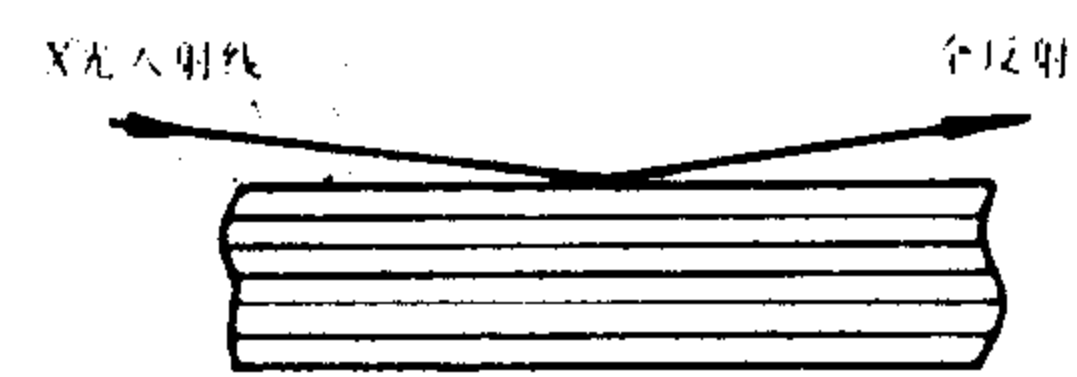


图 2-14 X 光的全反射

表 2-4 某些物质的 δ 的测量值

波长(\AA)	物 质	$\delta \times 10^{-6}$
0.52	玻璃	0.9
0.631	玻璃	1.22 ± 0.15
0.708	方解石	2.03 ± 0.09
0.708	方解石	2.001 ± 0.009
1.279	玻璃	4.2
1.279	银	21.5
1.389	玻璃	6.65 ± 0.05
1.537	玻璃	8.12 ± 0.05
1.537	甘油	4.41
1.537	水	3.69
1.750	玻璃	10.0 ± 0.4
1.933	玻璃	12.4 ± 0.1

第三节 X 光与物质的作用

一、X 光与物质的作用

X 光与物质相互作用时,会产生各种复杂的物理、化学和生化过程,引起各种效应。例如它可以使气体电离,可以使一些物质发出可见的荧光,又能使离子固体发出黄褐色或紫色的光,即能破坏物质的化学键,也能促使新键形成,促进物质的合成,引起生物效应,使新陈代谢发生变化等等。然而,就 X 光与物质之间的物理作用而言,可以分为两类:即被电子散射和被原子吸收。

散射过程有两种,一种是只引起 X 光方向的改变,不引起能量变化的散射,称为相干散射,这是 X 光衍射的物理基础;另一种是既引起 X 光子方向改变,也引起能量改变的散射,称为非相干散射,或康普顿散射,同时产生反冲电子(光电子)。第三章将详细讨论 X 光的散射过程。本节要介绍的是由于散射作用使 X 光改变了传播方向,从而使透射束中的强度减弱的规律。

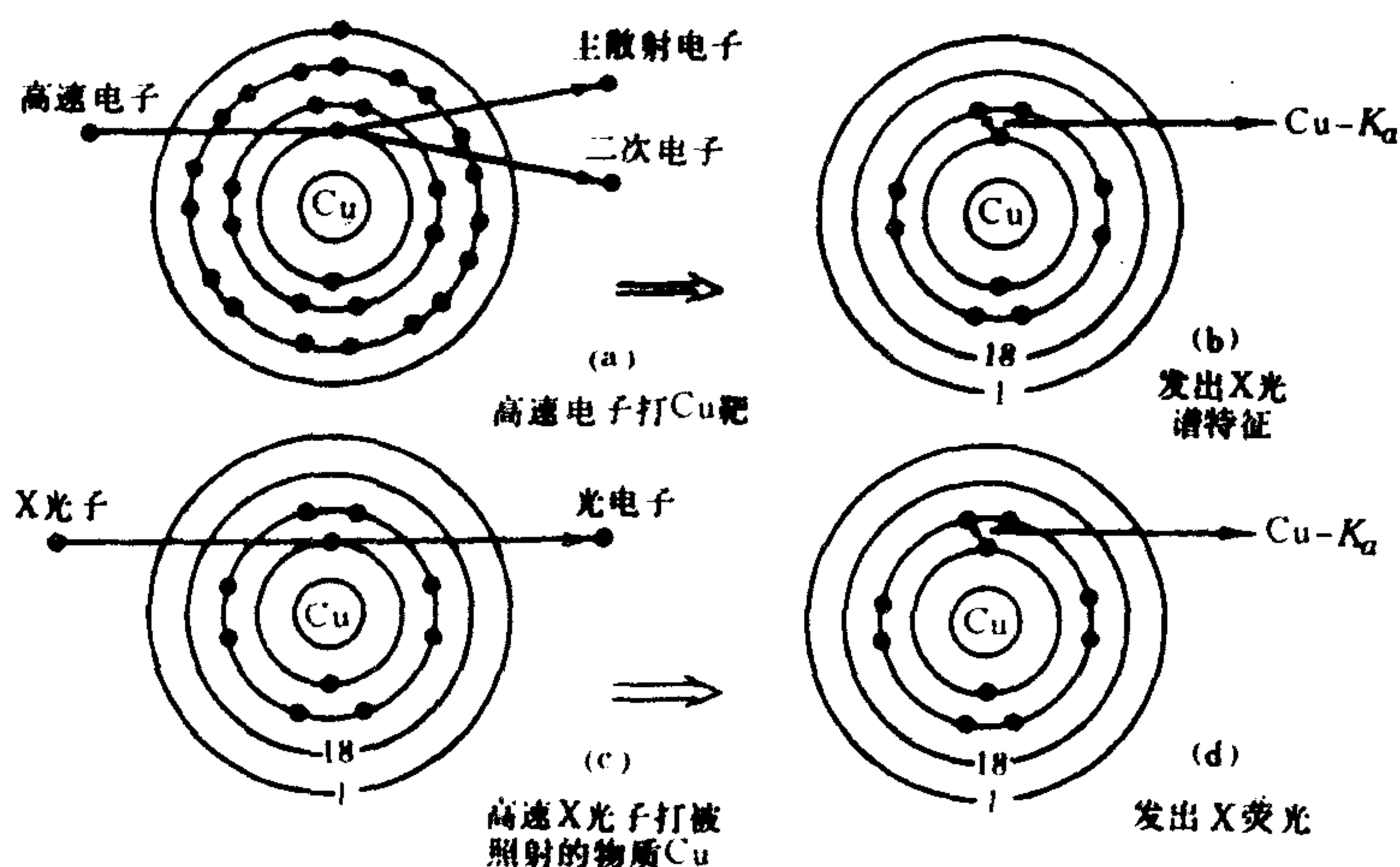


图 2-15 电子和 X 光子激发 Cu 特征谱的比较
电子激发过程(a)、(b); X 光子激发过程(c)、(d)。图中表示出原子核,
电子轨道与电子“●”,外层轨道上的数字为其拥有的电子数目

物质吸收 X 光的主要方式是以 X 光子的能量激发物质中的原子,使原子处于激发态。自然,这些被激发的原子,也会像 X 光管中靶面上的被激原子一样,发出一系列 X 光特征谱线。由于这些 X 光特征谱是由 X 光的入射而产生的二次射线,所以称为二次 X 光,或 X 荧光。图 2-15 示意描述了 X 光管中的 Cu 靶受电子的激发和 Cu 试样受 X 光子的激发,以及它们辐射出的 Cu 特征谱的过程。

不言而喻,对于同一种物质,不管是用电子激发还是用 X 光子激发,它们所辐射的 X 光特征谱是相同的;同时,激发荧光辐射的光子的最低能量($h\gamma_K$)应与激发特征谱的电子的最低能量(eV_K)相等,即

$$h\gamma_K = eV_K$$

于是有

$$\gamma_K \doteq \frac{12.4}{V_K} \quad (2-6)$$

其中, V_K 以 kV 为单位, λ_K 以 Å 为单位。

二、X 光的减弱规律

X 光穿过物质时,因被散射和吸收而减弱。设入射 X 光的强度为 I_0 , 透过厚度为 d 的物质, 强度为 I , $I < I_0$ 。现在利用图 2-16 来说明 I_0 与 I 的关系。在被照物质中取一深度为 x 处的小厚度元 dx , 照到此小厚度元上的 X 光强度为 I_x , 透过此厚度元的 X 光强度为 I_{x+dx} , 于是强度改变量为

$$dI_x = I_{x+dx} - I_x$$

假设此改变量与入射到此厚度元上的强度和厚度元的厚度成正比, 即

$$dI_x = -\mu I_x dx \quad (2-7)$$

式中的负号表示 dI_x 与 dx 的变化方向相反, μ 是个常数, 称为线减弱系数。它与入射 X 光束的波长及被照物质的元素组成和状态有关。对(2-7)式积分, 有

$$\ln(I/I_0) = -\mu d$$

于是

$$I = I_0 e^{-\mu d} \tag{2-8}$$

(2-8)式是 X 光透过物质时的减弱规律。

由于因吸收引起的减弱远大于因散射引起的减弱, 所以, 一般用吸收系数代替减弱系数。附录 8 中给出各元素对某些 X 光波长的质量吸收系数 μ_m ,

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \tag{2-9}$$

其中 ρ 为材料密度。 μ_m 的单位是厘米²/克(cm^2/g)。它与试样的状态无关, 只是波长与试样元素组成的函数, 所以比较容易给出数据, 使用方便。

不同物质对相同波长 X 光的吸收差别很大, 例如 Pb 对 Cu- K_α 的质量吸收系数是 Be 的 178.5 倍, 而线吸收系数前者是后者的 1112.3 倍。

如果材料由多种元素组成, 如化合物、合金、溶液等, 则其质量吸收系数 μ'_m 可利用下式计算

$$\mu'_m = \sum_{i=1}^n w_i \cdot \mu_{m_i} \tag{2-10}$$

其中 μ_{m_i} 和 w_i 分别为第 i 种元素的质量吸收系数和在材料中所占的重量百分数。

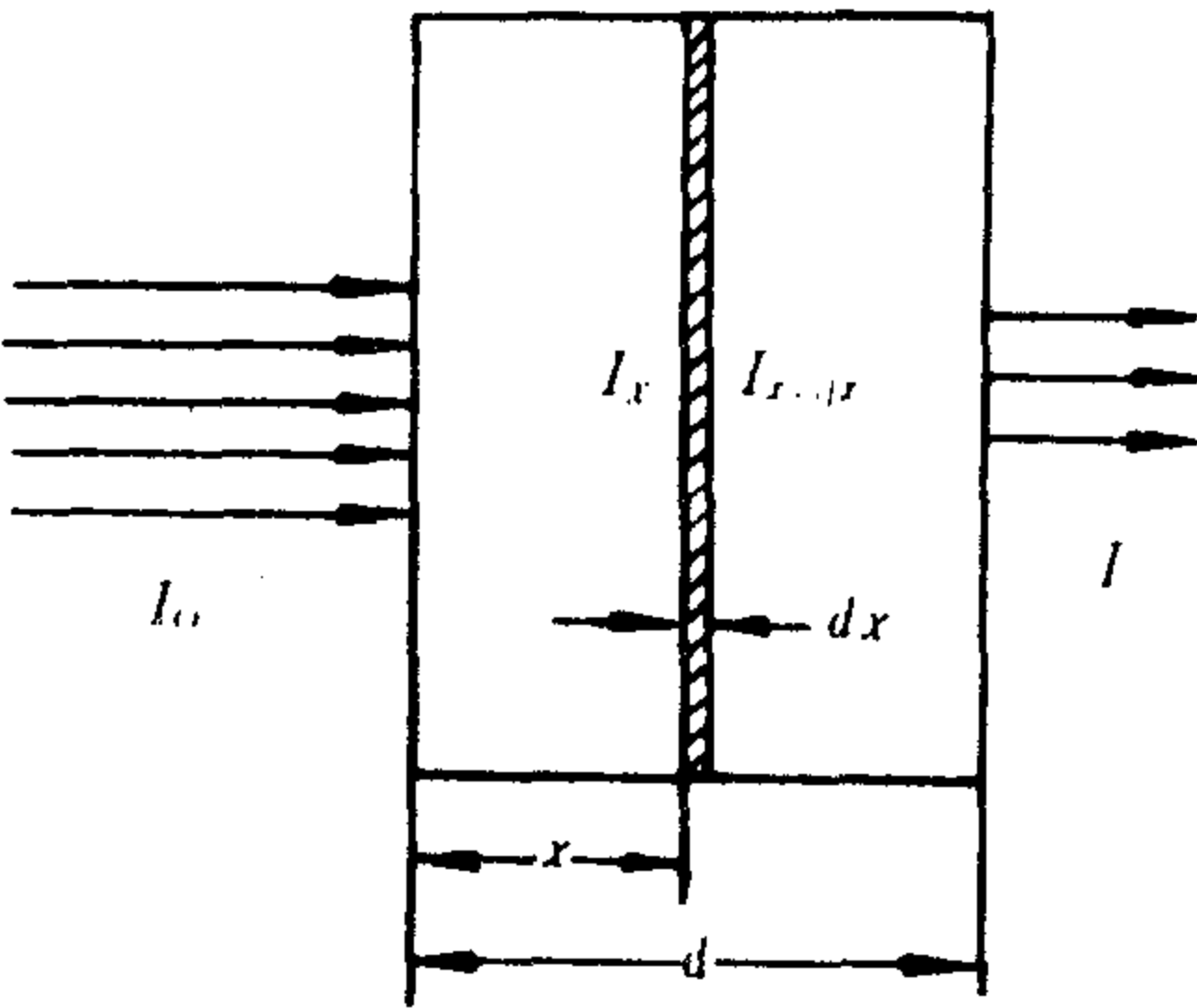


图 2-16 X 光减弱规律的图示

表 2-5 几种常见物质的透射因数

吸收物质	厚度	I/I_0 透 射 因 子		
		$M_0 - K_\alpha$	$Cu - K_\alpha$	$Cr - K_\alpha$
		$\lambda = 0.711 \times 10^{-10}\text{m}$	$1.542 \times 10^{-10}\text{m}$	$2.291 \times 10^{-10}\text{m}$
空气(普通条件)	10cm	0.99	0.89	0.68
Ar(普通条件)	10cm	0.79	0.13	1.4×10^{-3}
Al	1/100	0.99	0.88	0.68
	1/10	0.87	0.27	0.018
	1	0.24	1.9×10^{-6}	0.3×10^{-12}
Be	2/10	0.99	0.94	0.96
	5/10	0.91	0.86	0.79
黑纸	1/10 mm	0.99	0.93	0.80
Cu	1/10 mm	0.016	0.018	1.12×10^{-5}
Pyrex 玻璃	1	0.4	10^{-4}	10^{-10}
	1/10	0.93	0.5	0.1
	1	0.85	0.23	0.01
Lindemauw 玻璃	5/10	0.92	0.48	0.09
	1/10	0.99	0.86	0.62

X 光的入射强度 I_0 与穿过物质后的透射强度 I 之比 I/I_0 称为透射因数。表 2-5 给出几种常

见物质对 Mo- K_α 、Cu- K_α 和 Cr- K_α 辐射的透射因数。从表中看出,对于同样的物质,X 光波长越长,透射因数越小,对 Cr- K_α ($2.291 \times 10^{-10}\text{m}$),透过 10cm 空气就减弱 30%。

三、吸收的不连续性

分析某种物质对不同波长 X 光的吸收能力时,会发现它们存在如图 2-17 所示的规律,即除存在吸收系数随波长连续变化的曲线外,还有吸收系数突变的台阶。可以用 Victoreen 公式近似地描述其中连续变化部分。

$$\mu = C\lambda^3 - D\lambda^4 \quad (2-11)$$

其中 C 和 D 为常数,与吸收物质有关。吸收系数的突变台阶称为吸收限,发生突变处的波长称为吸收限波长,记为 λ_K 等。 λ_K 相应于使材料中原子产生 K 激发的 X 光子波长值。

由于原子的激发和荧光辐射的产生相联系,所以在对特定的试样选择适合的 X 光波长时,必须使它稍长于或远离试样的吸收限波长。

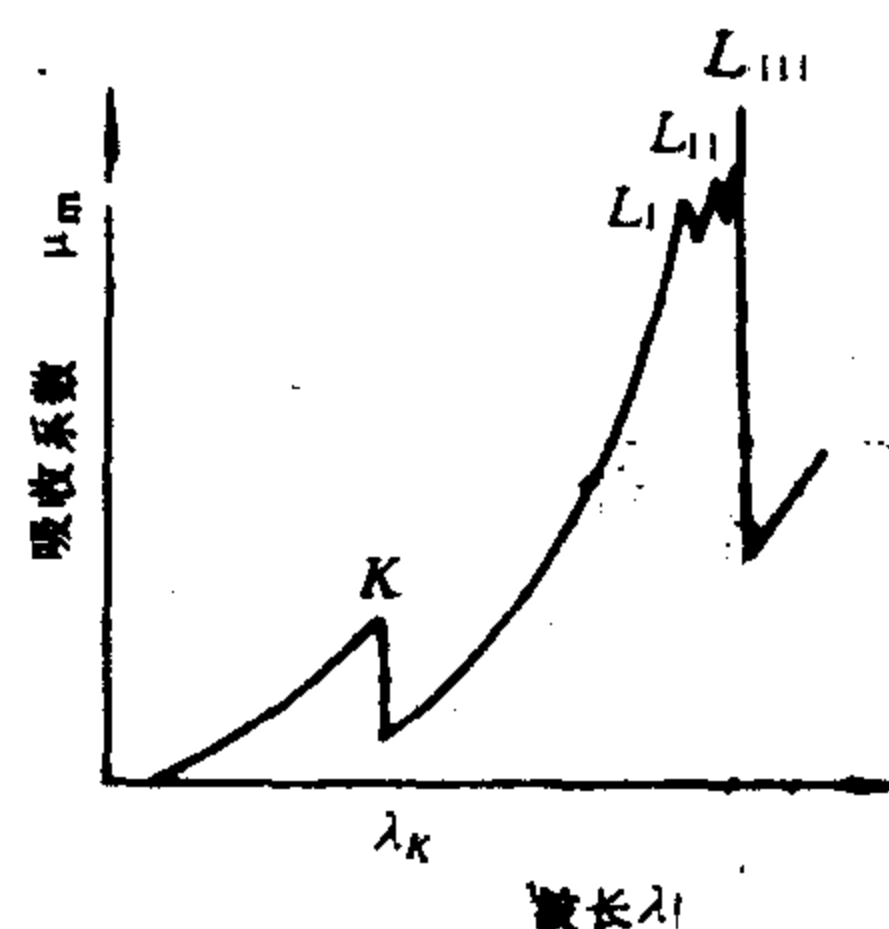


图 2-17 质量吸收系数与波长的关系

四、滤片

选择吸收限波长合适的材料作成箔片,“过滤”X 光管中发生的辐射,可以得到近单色的 X 光束,这是最常用的 X 光单色化的方法,称这种“过滤”用的箔片为滤片。

要求滤片能对辐射中的连续谱和 K_β 有强烈的吸收,而对 K_α 的吸收甚少。所以,作为滤片材料的吸收限波长 λ_K 应落在欲单色化辐射的 $\lambda_{K\beta}$ 和 $\lambda_{K\alpha}$ 之间。图 2-18 表示,用 Ni 滤片可以使 Cu 辐射近单色化。由于 X 光特征谱波长随元素的原子序数升高而变小,并且同种元素 $\lambda_K < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$, 因此,滤片材料的原子序数要比靶面材料的原子序数小。参看各元素的 λ_K 、 $\lambda_{K\beta}$ 、 $\lambda_{K\alpha}$ 值,得出以下规律:当靶面材料原子序数 $Z_{\text{靶}} < 40$ 时,应选用 $(Z_{\text{靶}} - 1)$ 的元素作为滤片;

当 $Z_{\text{靶}} > 40$ 时,应选用 $(Z_{\text{靶}} - 2)$ 的元素作为滤片。厚度合适的滤片仅使 K_α 减弱 50% 左右,而使 K_α/K_β 之比由 5~8 增加到 500~600。滤片的厚度可利用(2-8)式进行计算。表 2-6 给出常用辐射的滤片材料与使用 K_α/K_β 之比变为 600 的厚度。

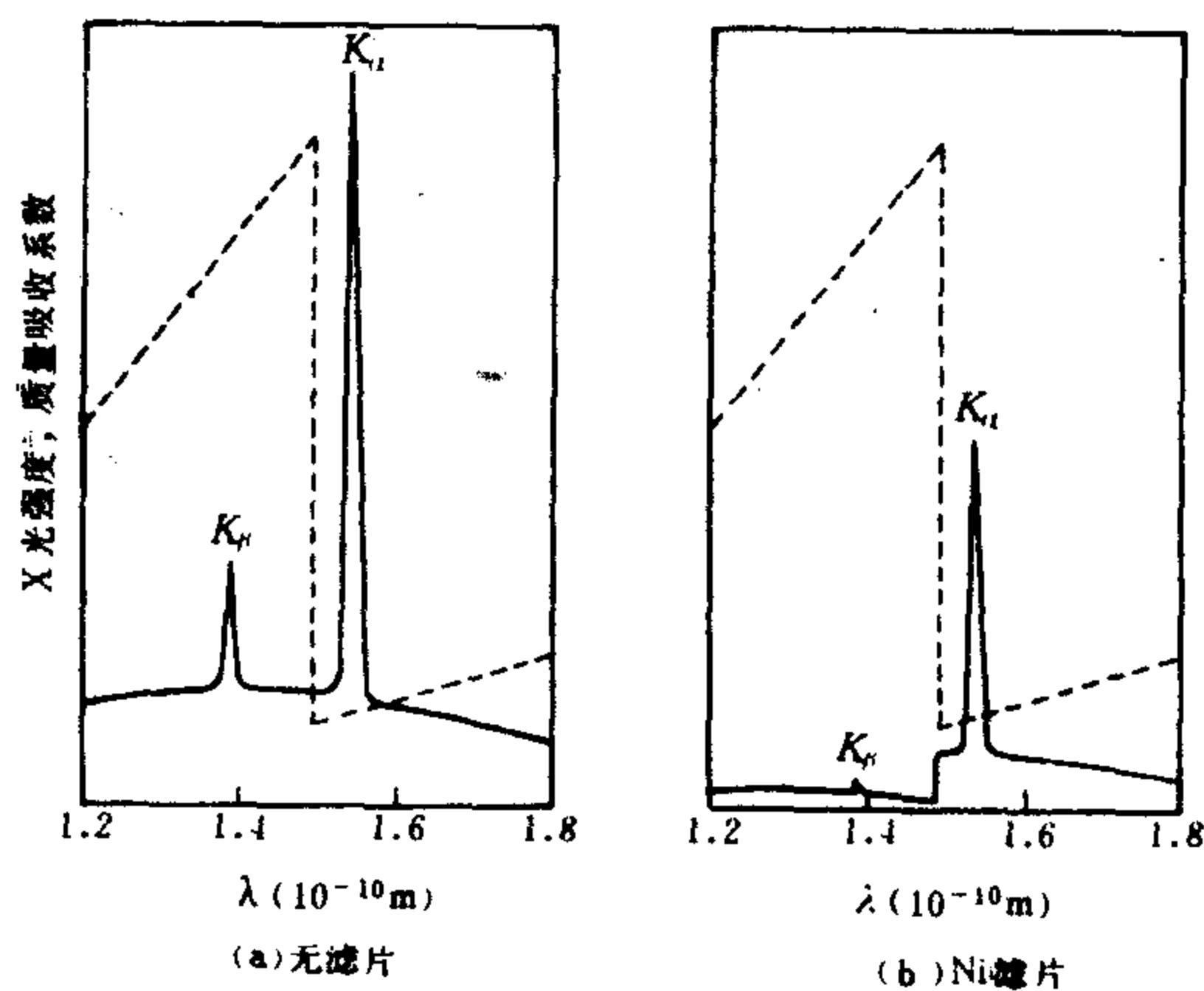


图 2-18 加滤片前(a)、后(b)的 Cu 辐射特征谱

表 2-6 常用的滤片

辐 射	波长($\times 10^{-10}\text{m}$)		滤片(对于 $\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{1}{600}$)			对于 K_{α} 的透射 因 数	入射束 $I_{K\alpha}/I_{K\beta}$
	K_{α_2} K_{α_1}	K_{β}	物 质	厚 度			
				g/cm^2	mm		
Ag	0.564	0.497	Rh	0.096	0.097	0.29	
	0.559		$\lambda_K = 0.524$				
Mo	0.714	0.632	Zr	0.069	0.108	0.31	6.4
	0.709		$\lambda_K = 0.688$				
Cu	1.544	1.392	Ni	0.019	0.021	0.40	7.5
	1.540		$\lambda_K = 1.487$				
Co	1.793	1.621	Fe	0.014	0.018	0.44	9.4
	1.789		$\lambda_K = 1.743$				
Fe	1.940	1.757	Mn	0.012	0.016	0.46	9.0
	1.936		$\lambda_K = 1.895$				
Cr	2.294	2.085	V	0.009	0.016	0.50	8.5
	2.290		$\lambda_K = 2.268$				

第四节 X 光的探测与防护

一、X 光的探测

X 光是看不见的,但是能够利用荧光屏观测强的直射(入射和透射)X 光束。通用的荧光屏材料是 CdS、ZnS 和 CaWO_3 ,它们吸收 X 光以后会发出强的黄色、紫色可见光。然而由于散射线强度太弱,一般不能用荧光屏观测,只能用底片或计数器探测。

1. 用底片探测 X 光

用照相底片探测 X 光与探测可见光的原理和方法都相同。只是 X 光的穿透能力较强,为提高底片的灵敏性,X 光底片常常是在干板的两面都涂上粗颗粒乳胶。如果 X 光束以小角度掠射到底片上,则底片上会记录到两个斑点。

底片的黑度 D 与曝光量 It 的对数值之间的曲线关系称为底片的特性曲线。其中 I 为 X 光的强度, t 为曝光时间。而黑度的定义为

$$D = \log \frac{i_0}{i}$$

式中 i_0 为射到底片上的一束平行的可见光的强度; i 为透射过此底片的可见光的强度。黑度 $D = 1$,代表透射光为入射光的十分之一。在用底片记录,并要精确确定 X 光的强度时,应事先测试所用底片的特性曲线。底片对 X 光的灵敏性与所用波长有关。图 2-19 示意表示了这种情况,其中图 2-19(a) 为某连续谱的实际强度分布;图 2-19(b) 为 X 光底片上主要成份的吸收系数曲线。图中示出 Ag 和 Br 的 K 吸收限,以及对 Mo- K_{α} 和 Cu- K_{α} 的吸收系数;图 2-19(c) 为如果用底片记录连续谱(a) 时,所得到的黑度分布曲线。这一情况说明,如果用底片记录两条不同波长的 X 光束,则不能比较它们之间的相对强度;只有在记录的光束波长相同时,才能够比较它们之间的相对强度。

2. 用探测器探测 X 光

目前,使用的 X 光探测器有盖格计数管、正比计数管、闪烁计数器、半导体探测器和位置

灵敏探测器等。50年代多用盖格计数管探测X光,而目前它已基本被淘汰,以使用正比及闪烁计数管为主,随着探测技术的发展,X光探测器也在不断更新。

各种探测器的基本结构和使用特点将在以后的章节中讨论,这里只提及它们的共同点,即它们都是利用X光与物质相互作用的规律,设法记录X光作用后的产物,如离子(盖格,正比计数管与位置灵敏探测器),可见光的发射(闪烁计数器),空穴的产生等。

二、X光的防护

由于X光可以引起辐射损伤。局部的高强度光束照射能引起烧伤,并且难以治愈。X光看不见,又不引起人的任何感觉,所以要特别警惕因麻痹大意而导致的过大剂量的照射,特别是直射线的照射。

目前,剂量当量 H 的单位为 J/kg ,称为希沃特,记为 Sv 。它与以前所用单位雷姆(rem)之间的关系为 $1Sv = 100rem$ 。对于眼晶体和其它器官与组织的年剂量当量不得超过限值 $150mSv$ 和 $500mSv$ 。

X光的防护并不困难,利用X光的减弱规律,可以算出,对于 $Cu-K_{\alpha}$,只要用 $1mm$ 厚的 Pb 板就能使X光透射因数减小到 e^{-273} ,即透射X光强度趋于零。因此只要注意,就可能很好地防护。例如,装取相机前要关闭X光窗口,调整相机时不要碰到直射线,工作时要用 Pb 板屏蔽直射线与散射线等。

目前生产的X光机已有专用的防护罩及警告装置,以保证工作人员的安全。

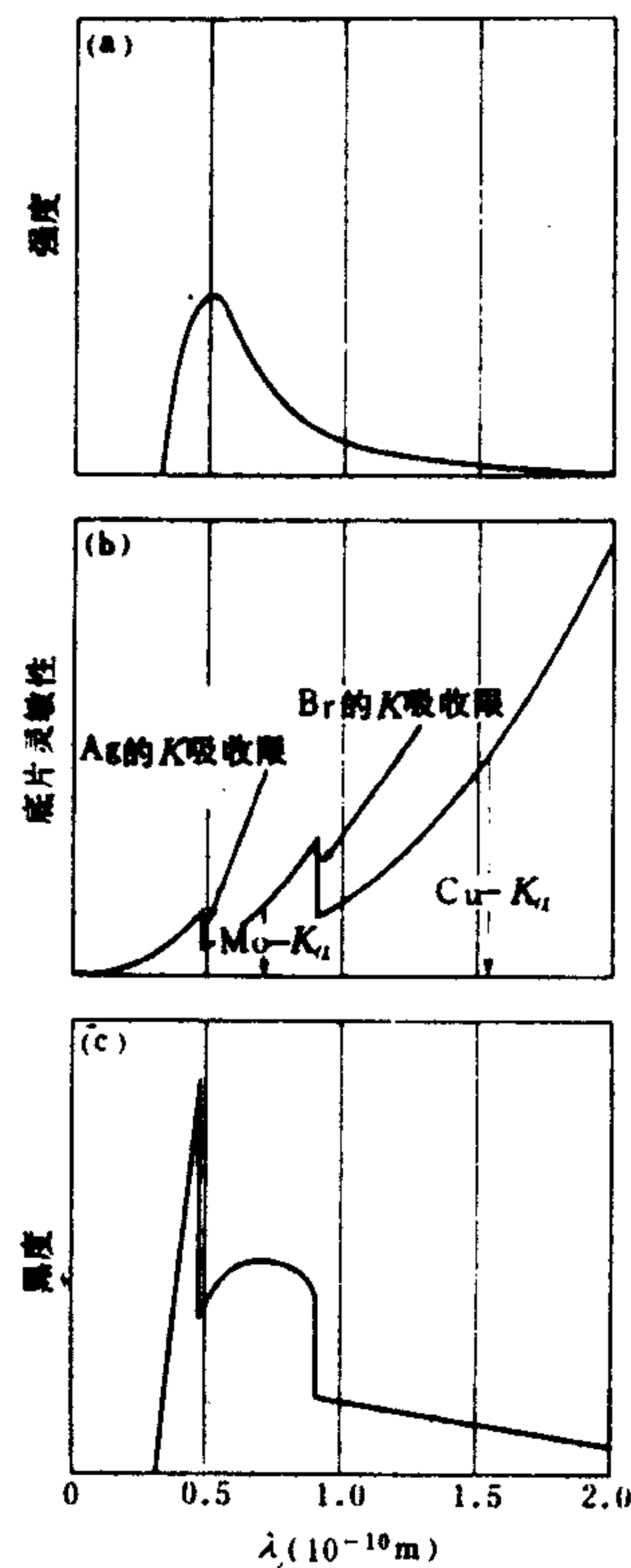


图 2-19 底片对不同波长X光的敏感性。(a)W靶40kV时的X光谱强度;(b)底片的敏感性;(c)底片记录的光谱(a)的黑度曲线

思考与练习题

1. 什么是X光的焦点和有效焦点?
2. 用全波整流X光机和自整流X光机时,X光管发出的光束有何不同?
3. 请在坐标纸上分别给出施加15kV高压时,Cu靶和Mo靶X光管的X光谱,并简要说明它们有何同异之处。
4. 以表2-1中的元素为例,说明X光K系波长随靶材原子序数的变化规律,并加以解释。
5. 说明为什么对于同一材料其 $\lambda_K < \lambda_{K\beta} < \lambda_{K\alpha}$ 。
6. 如果用Cu靶X光管照相,错用了Fe滤片,会产生什么现象。
7. 为什么X光管的窗口要用Be作,而防护X光时要用Pb板?
8. 请给出X光谱最短波长与所加管电压之间的关系曲线。
9. 对于Pb,试用对Mo- K_{α} 、Rh- K_{α} 与Ag- K_{α} 的吸收数据(141 、 95.8 和 $74.4cm^2/g$)作图验证

(2-11) 式, 并利用此曲线求出 Pb 对 60kV 操作时管子发出的最短波长的质量吸收系数。这三种辐射的波长分别是 $0.711 \times 10^{-10}\text{m}$ 、 $0.615 \times 10^{-10}\text{m}$ 和 $0.561 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

10. 计算 1mm 厚的 Pb 对 Mo- K_{α} 和 50kV 操作时的 Mo 靶管最短波长的透射因数。

11. 试计算将 Cu 辐射中 $I_{K_{\alpha}}/I_{K_{\beta}}$ 提高到 600 的 Ni 滤片厚度(Ni 对 Cu- K_{β} 的吸收系数 $\mu_{\text{Ni}} = 350\text{cm}^2/\text{g}$)

12. 如果 X 光管允许在 40kV; 25mA 下工作, 那么在 50kV 下允许的管电流是多少毫安?

第三章 X 光的散射与干涉

第一节 自由电子对 X 光的散射

一束 X 光照射到物质上,就被物质中的电子所散射。为方便起见,先讨论自由电子对 X 光的散射。

可以从两个不同的角度来说明自由电子对 X 光的散射过程。一个是汤姆逊首先提出的 X 光以电磁波形式与自由电子相互作用,另一个是康普顿提出的 X 光以单个光子的形式与单个电子进行弹性碰撞。在本章中分别简要介绍上述两种考虑方法,并且重点放在前者。

一、相干散射—偏振因数

X 光是电磁波,当它照到自由电子上时,光束中的交变电场就强迫电子作频率相同的振动。于是,电子就成了新的“光源”,向四面八方发射 X 光。称电子发出的 X 光为 X 光散射线,而照射电子的为 X 光入射线。由于散射线与入射线之间波长相同,相位滞后恒定,因而散射线之间是能够相互干涉的,所以称这种散射为相干散射。

下面分两步讨论这种散射过程,并引出电子散射强度的表达式与偏振因数的概念。

1. 平面偏振光入射时,自由电子的散射强度

为清楚起见,先讨论 X 光入射线为平面偏振光的情况。所谓平面偏振光,就是 X 光中的电、磁矢量仅在包含入射方向的一个平面内振动,而不绕入射线方向转动,如图 3-1 所示。一般用 \mathbf{E} 和 \mathbf{H} 分别表示 X 光中的电矢量和磁矢量。

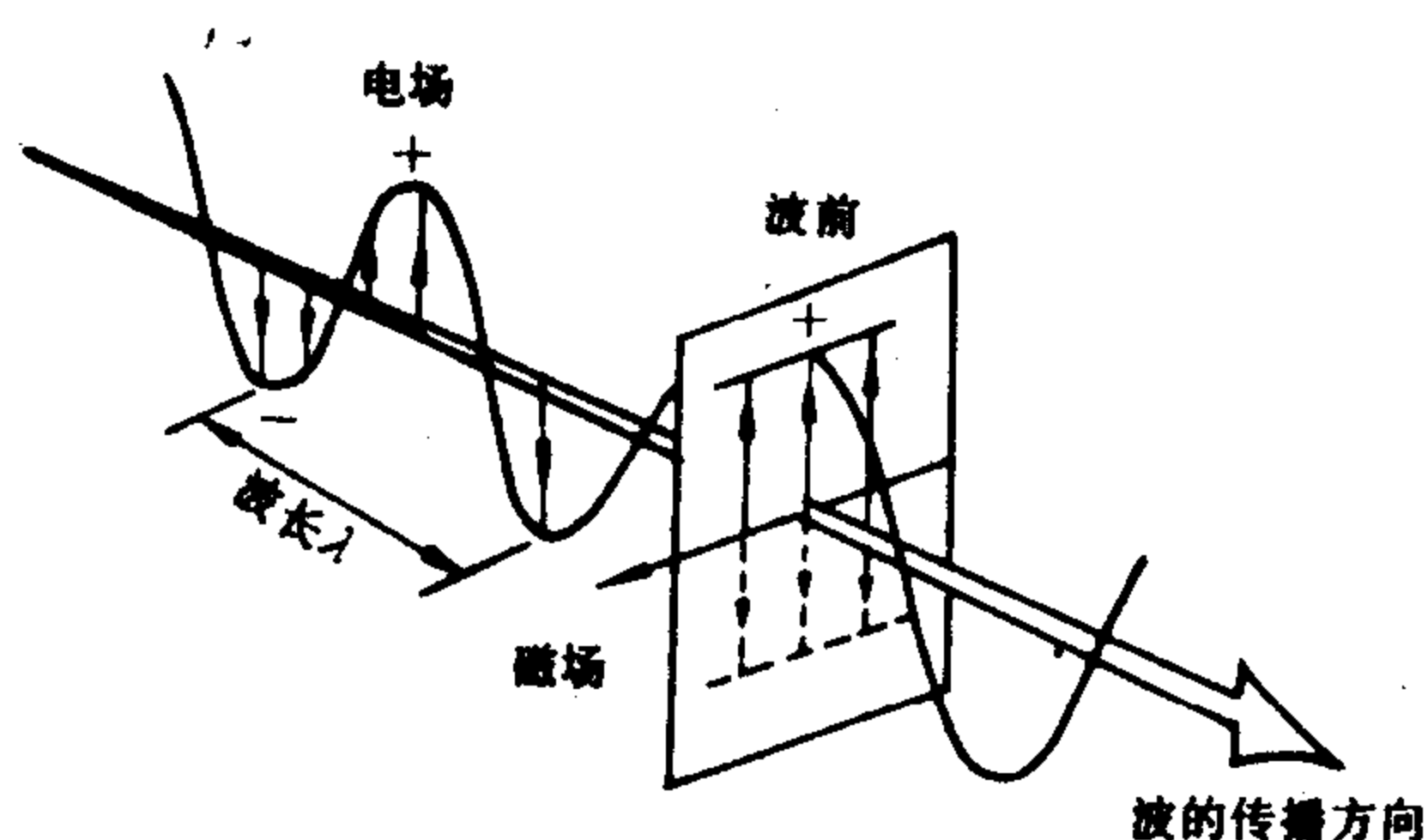


图 3-1 平面偏振 X 光束

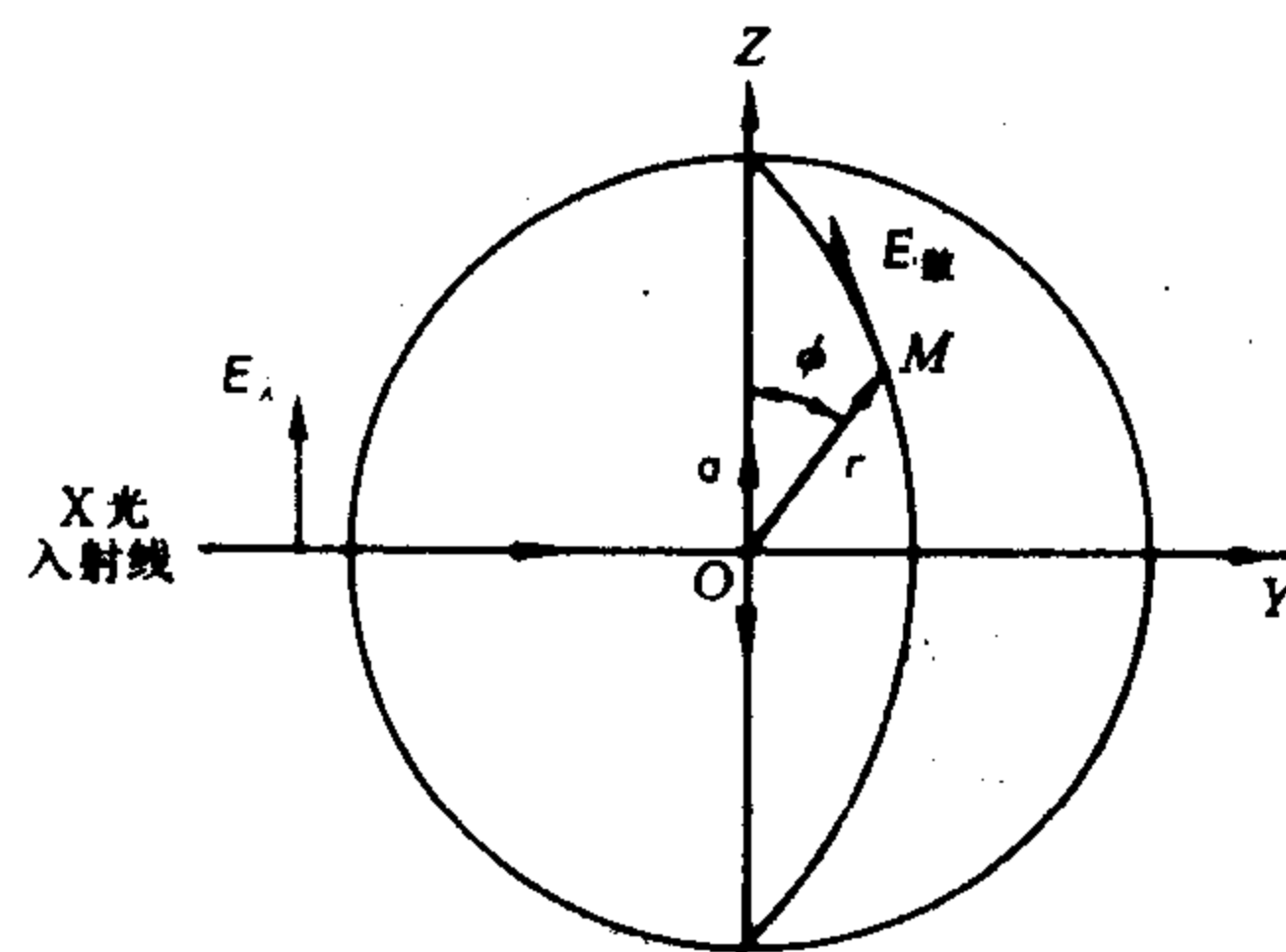


图 3-2 平面偏振光的散射

图 3-2 表明,平面偏振光入射到 O 点处的自由电子上时,所发生的相干散射过程。以 O 为坐标原点,取一直角坐标系 $O-XYZ$ 。X 光沿 OY 方向入射到电子上,其电矢量 \mathbf{E} 平行于 OZ 。因此,电子产生沿 OZ 方向的受迫振动,加速度 a 也沿 OZ 方向。图中的球面为某瞬时电子散射波的波前。假设散射线是在真空中传播,即介电常数 ϵ 和导磁率 μ 皆为 1,观测点 M 与 O 之间的距离为 r ,并且它远远大于电子的振幅,则根据经典电磁理论可以得知,散射波电矢量的大小为

$$E_{\text{散}} = \frac{ea}{c^2 r} \sin \phi \quad (3-1)$$

其中 e 和 a 分别为电子的电荷数和加速度, c 为光速, ϕ 为加速度矢量 \mathbf{a} 与散射方向 \mathbf{r} 之间的夹角, 称 ϕ 为极角。散射线中的电矢量在 \mathbf{a} 和 \mathbf{r} 决定的平面内, 并且与散射方向 \mathbf{r} 垂直。电子振动的加速度由 X 光入射线电场强度 E_{λ} 决定, 根据牛顿第二定律有

$$ma = eE_{\lambda} \quad (3-2)$$

m 为电子质量。将 (3-2) 式代入 (3-1) 式有

$$E_{\text{散}} = \frac{E_{\lambda} e^2}{mc^2 r} \sin \phi$$

散射线强度 $I_{\text{散}}$ 为单位时间内通过单位面积上的能量, 它与入射线强度 I_0 之比等于它们各自振幅的平方之比, 即

$$\frac{I_{\text{散}}}{I_0} = \frac{E_{\text{散}}^2}{E_0^2} \quad (3-3)$$

因此有

$$I_{\text{散}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \sin^2 \phi \quad (3-4)$$

(3-4) 式描述了入射线为平面偏振波时, 一个自由电子的散射线强度的空间分布, 强度只是极角 ϕ 的函数, 如图 3-3 所示, 它是以 OZ 为轴的回转体。

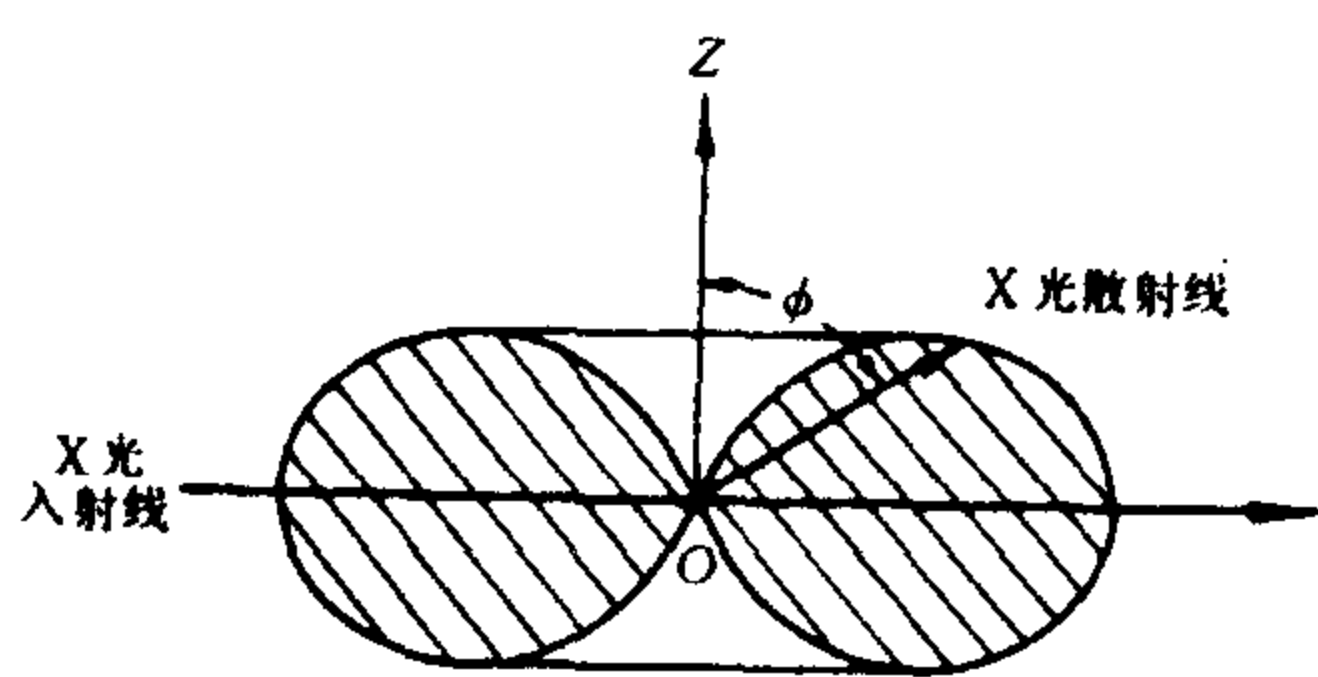


图 3-3 入射线为平面偏振光时自由电子的散射线强度按 ϕ 角的分布 (r 为定值)

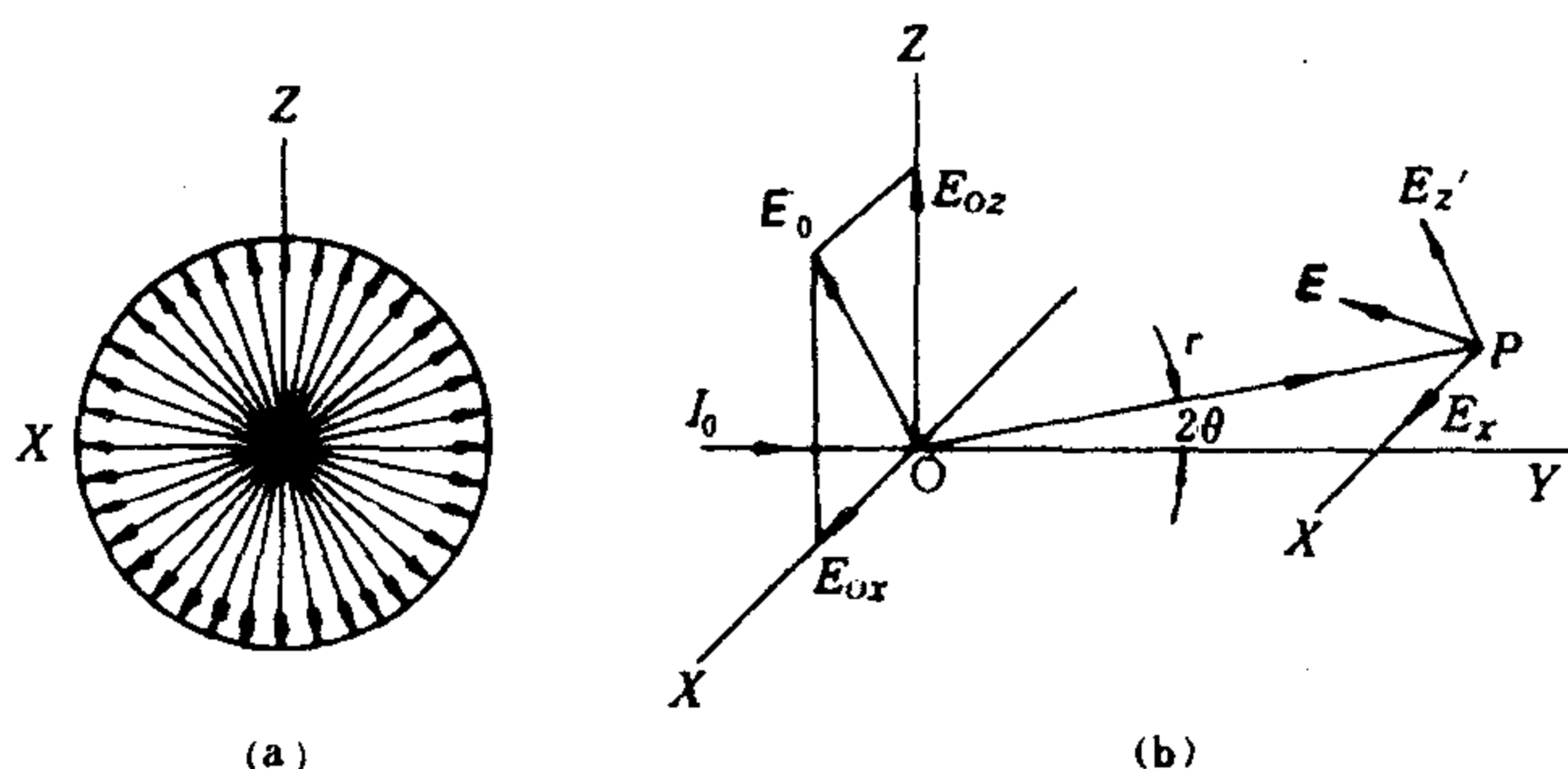


图 3-4 非偏振光中的电矢量(a)和任一电量(振幅为 E_0) 的散射线(b)。自由电子在 O 点, 观测点 P 与 O 的距离为 r , OP 在 YOZ 平面内, 散射角为 2θ

2. 非偏振光入射时的散射强度

现在讨论, 强度为 I_0 的一束非偏振光照到处在 O 点的自由电子上时, P 点处的散射线强度, P 点与 O 点之间的距离为 r 。为简单起见, 按图 3-4(b) 所示的方式取坐标, 即入射线 OY 和所讨论的散射线 OP 都在 YOZ 平面内, 散射角为 2θ 。所谓散射角, 是指入射线与散射线之间的夹角。入射线为非偏振光, 其电矢量如图 3-4(a) 所示, 它在与入射线垂直的平面内, 以入射方向为起点, 指向各个方向的几率都相等。先讨论其中一任意方向的电矢量 E_0 。如图 3-4(b) 所示, 可以将 E_0 沿 OX 和 OZ 轴分解为 E_{0x} 和 E_{0z} 。 E_{0x} 和 E_{0z} 与电子相互作用后分别产生散射线 E_x 和 $E_{z'}$ 。 E_x 和 $E_{z'}$ 都在与 OP 垂直的平面内。按前面讨论的结果应有

$$E_x = \frac{e^2}{mc^2 r} E_{0x} \quad (3-5)$$

$$E_z = \frac{e^2}{mc^2 r} E_{0z} \cos 2\theta$$

因此

$$\begin{aligned} E^2 &= E_x^2 + E_z^2 \\ &= \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} (E_{0x}^2 + E_{0z}^2 \cos^2 2\theta) \end{aligned}$$

对于入射线中的任一电矢量都有 $E_0^2 = E_{0x}^2 + E_{0z}^2$, 并且 E_0 在 XOZ 平面内的方向是随机的, 所以各个电矢量在 OX 与 OZ 轴上振幅的分量平方的平均值应相等, 即

$$\langle E_{0x}^2 \rangle = \langle E_{0z}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle E_0^2 \rangle \quad (3-6)$$

同时由于散射线与入射线的强度之比等于它们的电矢量平方之比, 即:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\langle E^2 \rangle}{\langle E_0^2 \rangle}$$

于是, 得到电子的散射线强度表达式

$$I_{\text{电子}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (3-7)$$

(3-7) 式为采用经典理论讨论问题时, 非偏振 X 光入射到一个自由电子上所产生的相干散射强度, 这是一个极重要的公式, 一般称其为汤姆逊公式。其中

$$\begin{aligned} \frac{e^4}{m^2 c^4} &= \left[\frac{(4.80 \times 10^{-10})^2}{(9.107 \times 10^{-28})(2.998 \times 10^{10})^2} \right]^2 \\ &= 7.94 \times 10^{-26} \text{cm}^2 \end{aligned}$$

式中的数值虽然很小, 但是它比最轻核的散射值 $e^4/(M^2 c^4)$ 还是大得多, 因为核的质量 M 起仍为电子质量 m 的 1836 倍, 而电量相同。可见, 原子中只有电子才是有效的散射体。

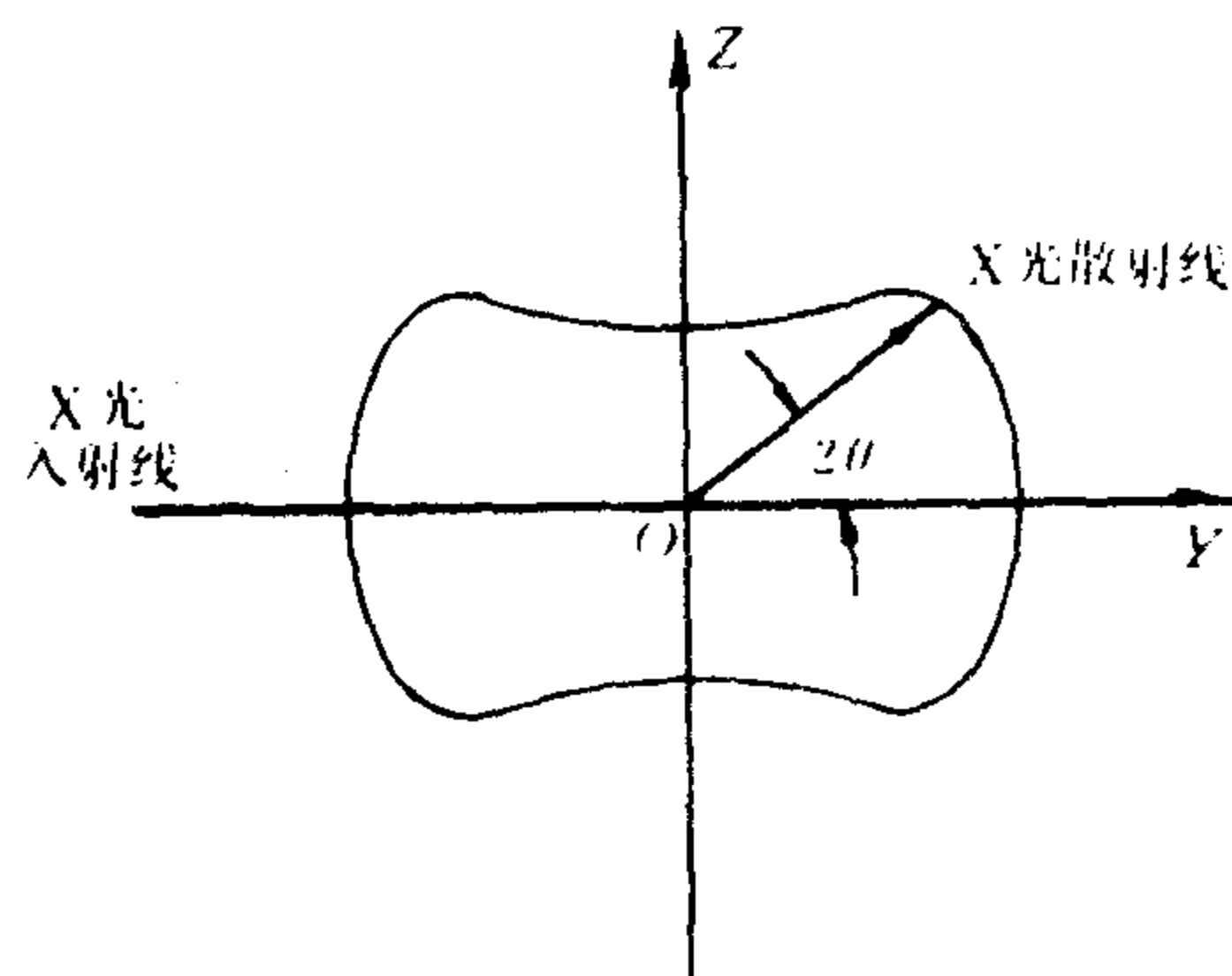


图 3-5 入射线为非偏振光时, 一个自由电子的散射线强度按 2θ 角的分布(r 为定值)

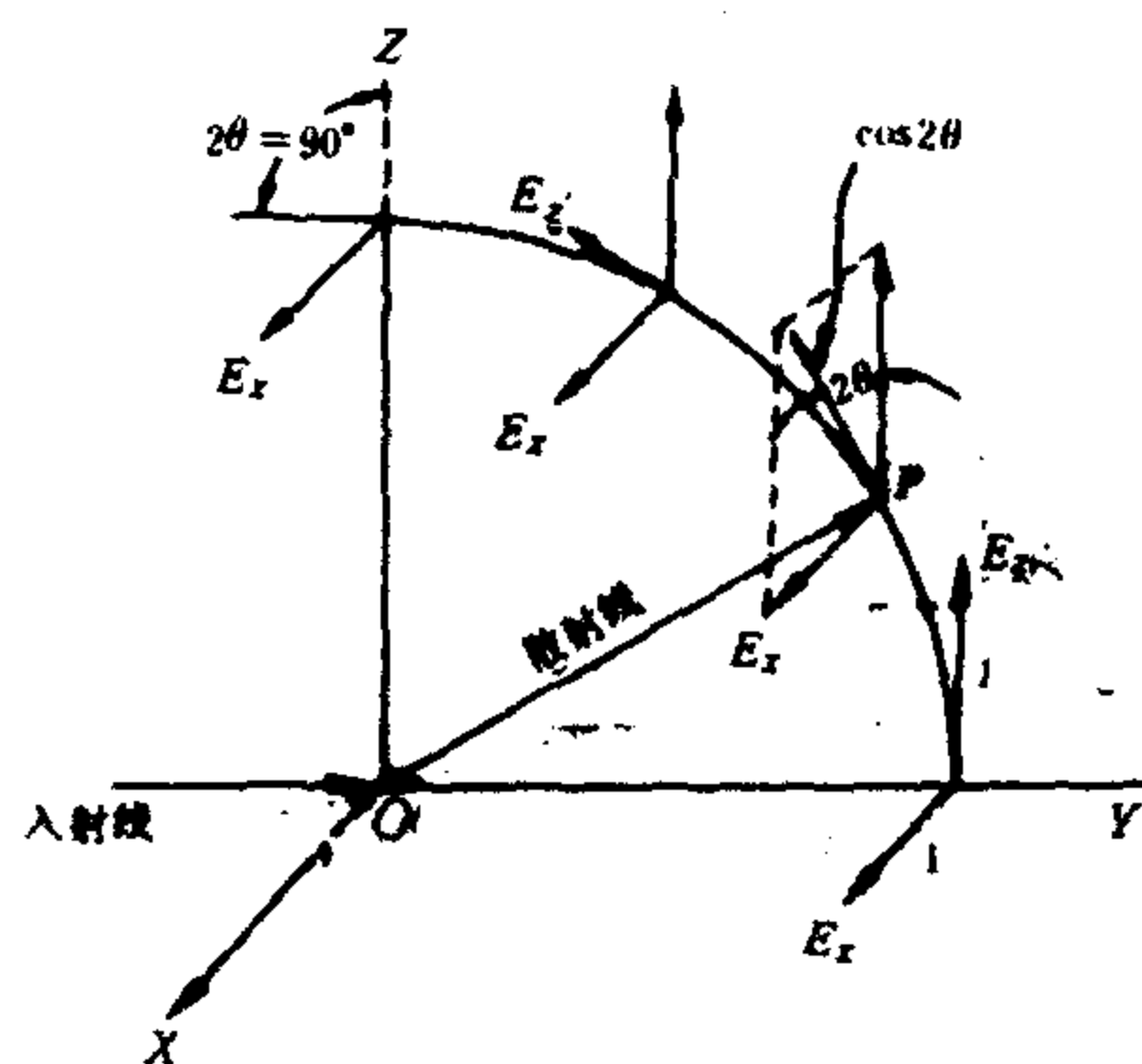


图 3-6 非偏振光入射时, 电子 O 的散射线在不同方向上的偏振情况。图中的圆弧为某瞬时的波前

(3-7) 式中与散射角 2θ 有关的项为 $(1 + \cos^2 2\theta)/2$, 它使得散射线在各个方向上的强度不同, 如图 3-5 所示, 它是绕入射线方向 OY 的回转体。

图 3-6 给出非偏振光入射时, 散射线偏振情况的图解说明。电子处在 O 点, 图中的圆弧为某时刻的波前。图 3-6 表明, 当散射角 2θ 为零时, 散射线中的两个分量 E_x 和 E_z 相等, 即这时的散射线也是非偏振光。散射线中的 E_x 分量大小是恒定的, 它不随 2θ 角的变化而改变。但 E_z 分量却是 2θ 的函数, 它随 2θ 角的增加而减小。所以随 2θ 角的增加, 散射线的偏振程度就加大。当 $2\theta = 90^\circ$ 时, E_z 分量变为零, 于是散射线变成仅包含 E_x 的平面偏振光。由此看出, 散射线在各个方向上强度不同的原因是由于它们的偏振程度不同。因此, 称(3-7)式中的 $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 为偏振因数。不过, 应该说明, 偏振因数的表达式因 X 光入射线的情况而异, $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 仅是入射线为非偏振光时的偏振因数。

二、非相干散射

从 X 光的微粒性出发, X 光束实质上是一束光子流。因此, 电子的散射来源于 X 光光子与自由电子的弹性碰撞。

入射束中的 X 光子与 O 点的自由电子发生弹性碰撞, 如图 3-7(a), 碰撞后电子沿 OP 方向离开原位, OP 与光子入射方向呈 η 角, 称此电子为反冲电子。入射光子被碰撞后, 即改变了前进的方向, 也改变了频率, 称为散射光子。它沿 OS 方向辐射出去, 频率为 ν' , 入射光子的频率为 ν 。根据弹性碰撞的能量守恒原理, 有

$$h\nu = h\nu' + \frac{1}{2}mv^2$$

其中 h 为普朗克常数, v 为反冲电子速度。用波长代替频率时可以改写成

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda + \Delta\lambda} + \frac{1}{2}mv^2$$

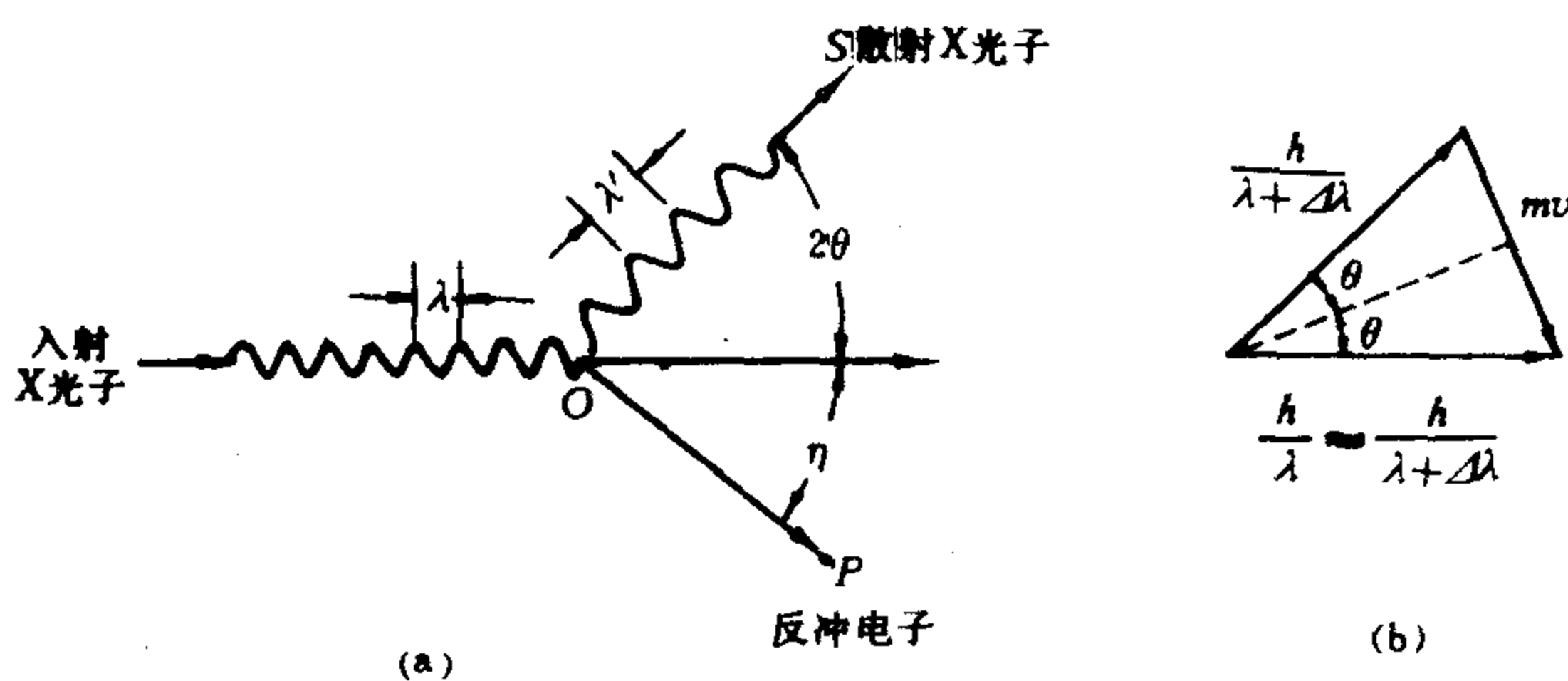


图 3-7 非相干散射

(a) 散射光子与反冲电子; (b) 动量守恒三角形

根据弹性碰撞的动量守恒原理, 有动量守恒三角形, 如图 3-7(b) 所示。其中因 $\Delta\lambda$ 极小, 可以认为 h/λ 近似与 $h/(\lambda + \Delta\lambda)$ 相等, 即认为入射光子与散射光子的动量大小相等。从而有

$$\frac{1}{2}mv = \frac{h}{\lambda} \sin\theta$$

将 v 消去得到

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{mc} \sin^2\theta$$

或

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos 2\theta)$$

将物理常数代入上式,以Å为单位,得出

$$\Delta\lambda = 0.024(1 - \cos 2\theta) \quad (\text{单位 } 10^{-10}\text{m}) \quad (3-8)$$

(3-8)式表明,在这种散射过程中,波长的改变量 $\Delta\lambda$ 与入射线波长无关,只与散射角有关。当 $2\theta = 0^\circ$ 时, $\Delta\lambda = 0$; 当 $2\theta = 180^\circ$ 时, $\Delta\lambda$ 有最大值,为 $0.048 \times 10^{-10}\text{m}$ 。总的来说,这种散射所引起的波长改变量极小,所以对于中等以上的波长可以忽略不计。然而,对于 $1 \times 10^{-10}\text{m}$ 左右的波长,这种变化量是有意义的,它为辐射中 K_{α_1} 与 K_{α_2} 双线波长差的10倍。

由于在上述过程中散射线波长与入射线的不同,所以它们是不相干的。因此,又称这种过程为非相干散射,或康普顿散射。

第二节 散射线的干涉

一、相位差与散射矢量

从(3-7)式中物理常数的量级可以看到,一个电子的散射线强度是极弱的,我们平时探测到的散射线强度是大量电子散射线的干涉结果。散射线的干涉是X光衍射方法的物理基础。

先讨论只包含两个散射中心的体系。这里的散射中心是泛指,而不是特指电子。一束平行的X光照到两个散射中心O、M上(图3-8),O与M之间的距离远远小于它们到观测点的距离,从而可以认为,观测到的是两束平行散射线的干涉。下面考察散射角为 2θ 时散射线的干涉情况。 S_0 和 S 分别表示入射线和散射线方向上的单位矢量。两条散射线之间的光程差为

$$\delta = mO + On$$

$$\delta = -S_0 \cdot r + S \cdot r = (S - S_0) \cdot r$$

其中 r 为两个散射中心之间的位置矢量。它们的相位差 ϕ 应为 $(2\pi/\lambda) \cdot \delta$,因此有

$$\phi = 2\pi \frac{(S - S_0)}{\lambda} \cdot r \quad (3-9)$$

散射线之间的相位差 ϕ 是决定散射线干涉结果的关键量,因此有必要再做进一步的讨论。

(3-9)式中矢量 $(S - S_0)/\lambda$ 是新引入的量,记为 s ,定义

$$s = \frac{S - S_0}{\lambda} \quad (3-10)$$

称之为散射矢量,由图3-9所示。散射矢量与散射角 2θ 的角平分线垂直,它的大小为

$$s = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (3-11)$$

也就是说,散射矢量的大小只与散射角和所用波长有关,而与入射线与散射线的绝对方向无关。 s 的量纲为米的倒数, m^{-1} ,所以它是倒易点阵中的矢量。在后面的讨论中,会逐渐明确散射矢量的物理意义。引入散射矢量后,(3-9)式可以写成

$$\phi = 2\pi s \cdot r \quad (3-12)$$

这是通用的相位差表达式。

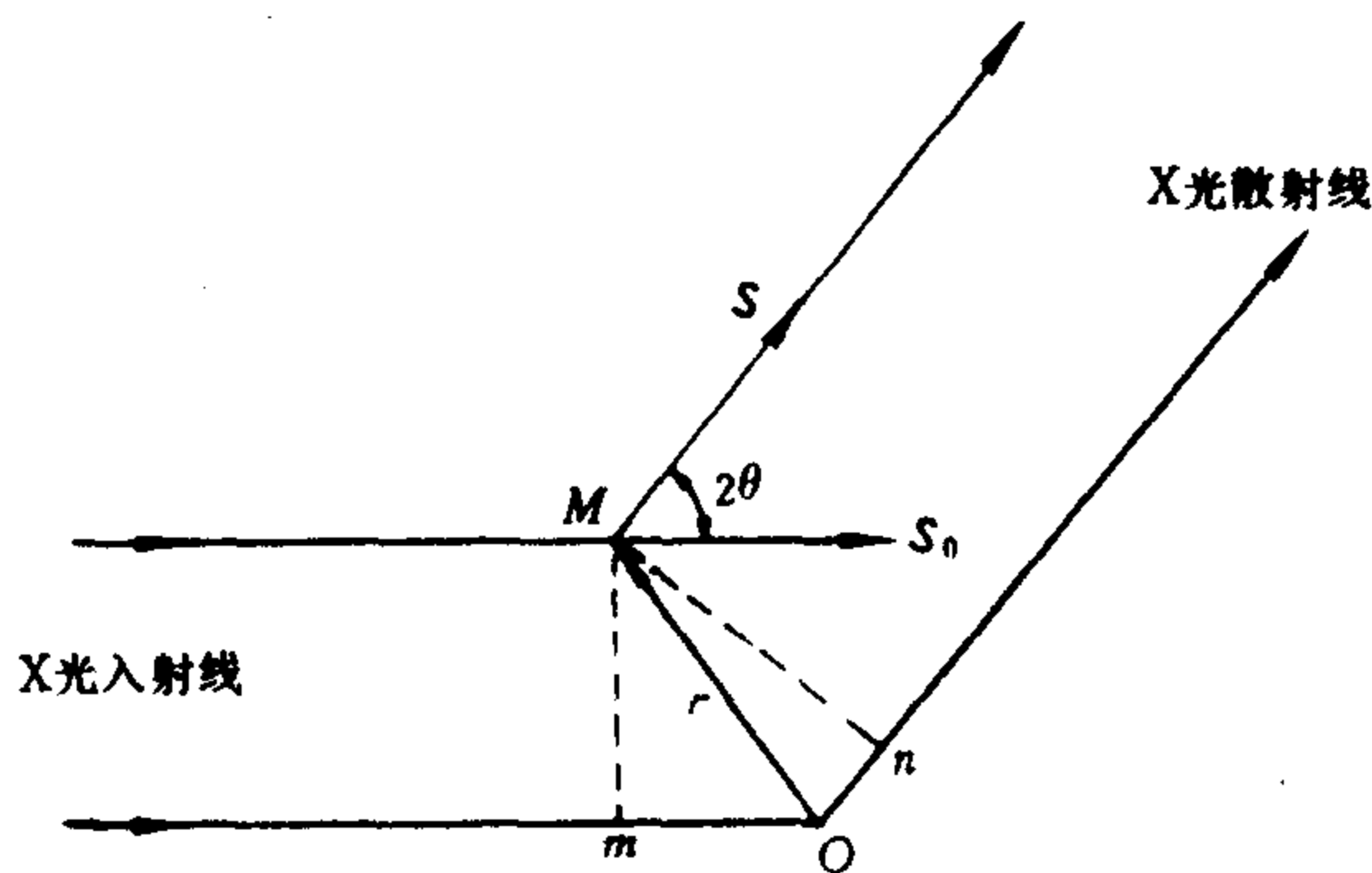


图3-8 来自两个散射中心的
散射线之间的干涉

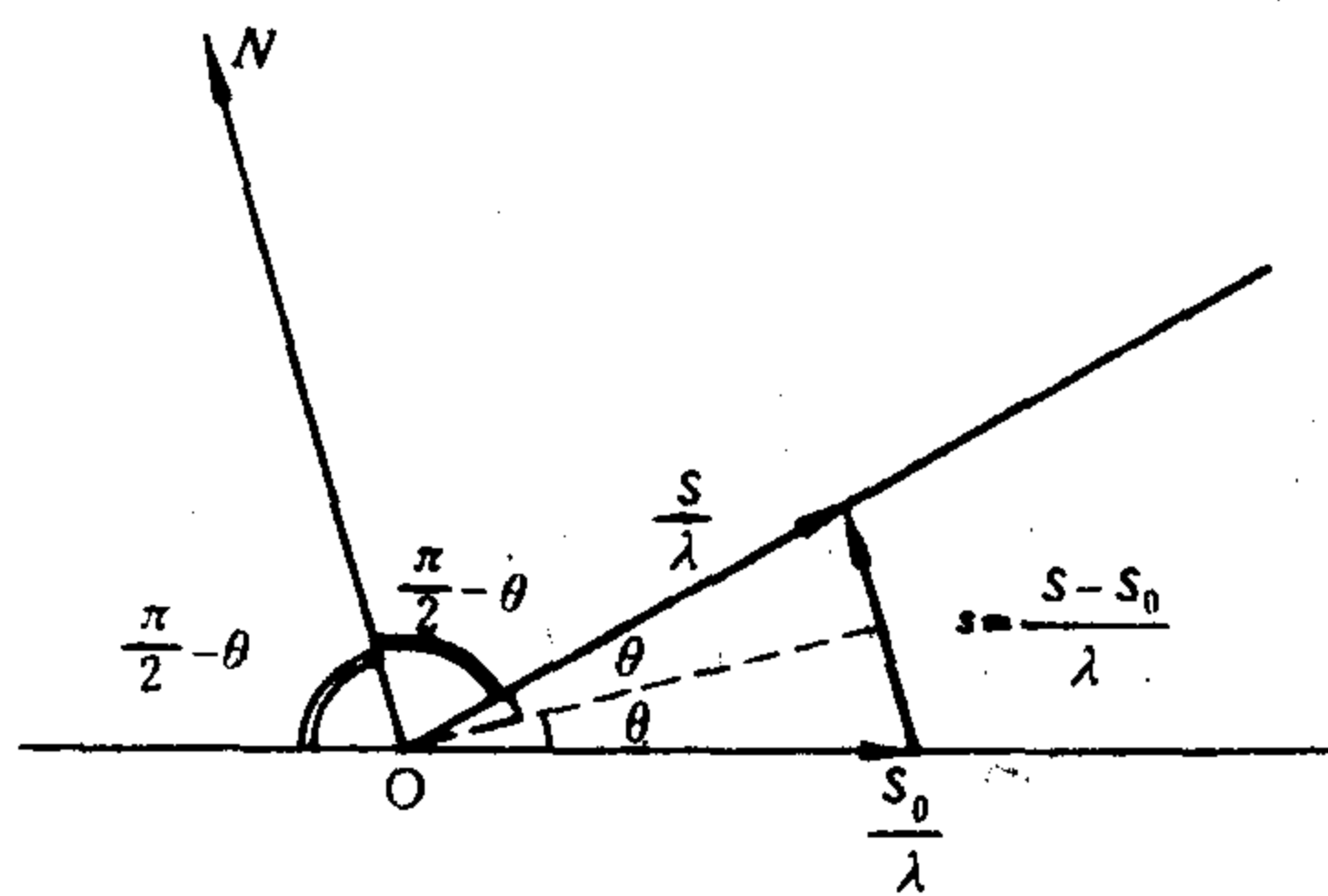


图3-9 散射矢量 s 的定义

二、合成振幅与强度

可以用矢量作图法,也可以用分析法获得合振幅。

1. 矢量作图法

一个振动可以用一个矢量表示,矢量的模表示振幅的大小,矢量的方向表示振动的相位。当几个振动在观测点合成时,合振幅就是各个分振动振幅的矢量和。如图3-8中所示的 O, M 两个散射中心的散射线,可以分别用矢量 A_0 和 A_M 表示,矢量的模和相位分别为 f_0, f_M 和 ϕ_0, ϕ_M 。它们的合成由图3-10所示,其中图(a)以散射中心 O 的散射线为基准,即 $\phi_0 = 0$,从而 ϕ_M 为 O 与 M 两点散射线之间的相位差。合振幅由矢量 A 描述,它与 O 点散射线之间的相位差为 ϕ 。

如果 $f_0 = f_M = f$,则可以方便地计算出合振幅的大小 A 与相位 ϕ ,它们分别是

$$A = 2f \cos \frac{\phi_M}{2}$$

和

$$\phi = \frac{\phi_M}{2}$$

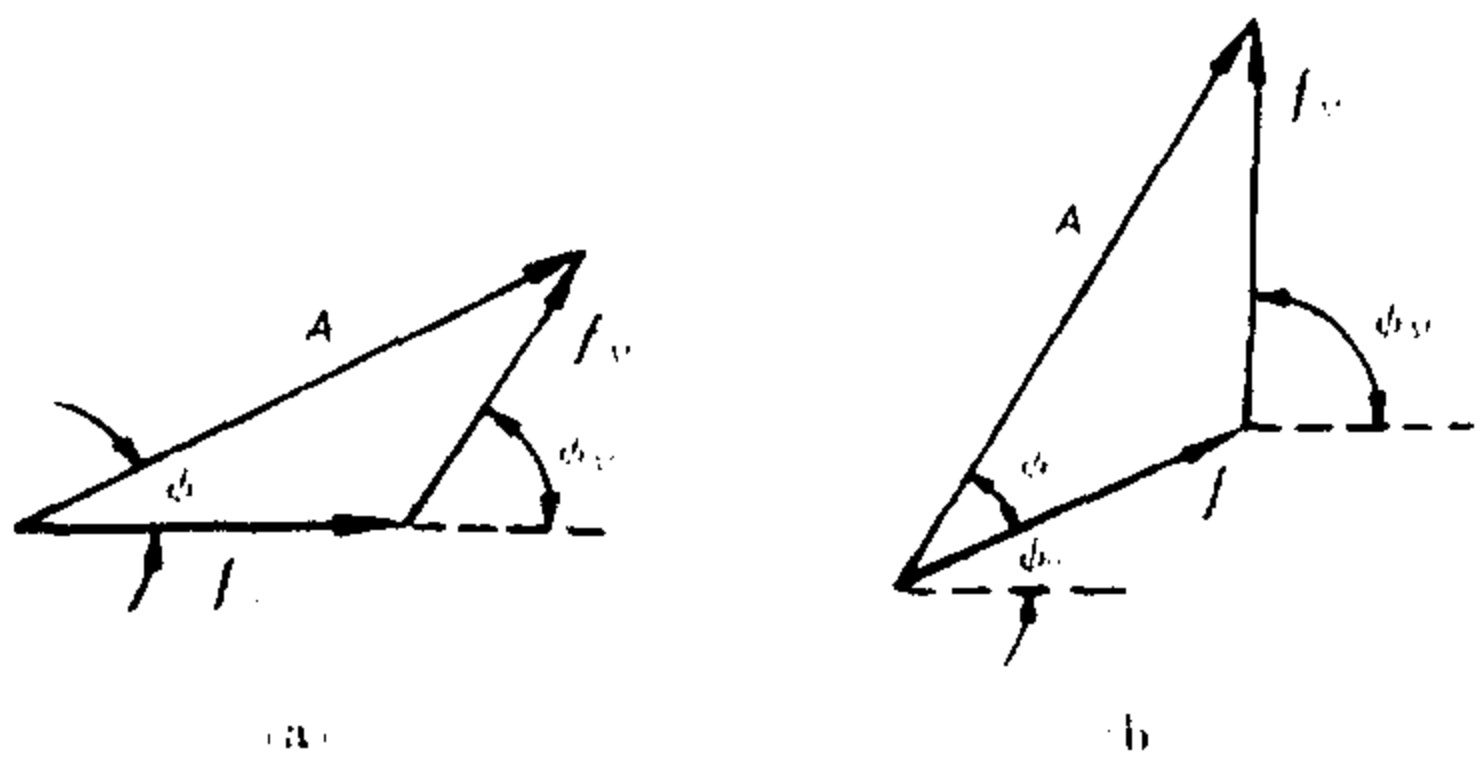


图3-10 两条散射线的振幅合成

(a) 振幅相等相位角 $\phi_0 = 0$ 的情况;

(b) 一般情况

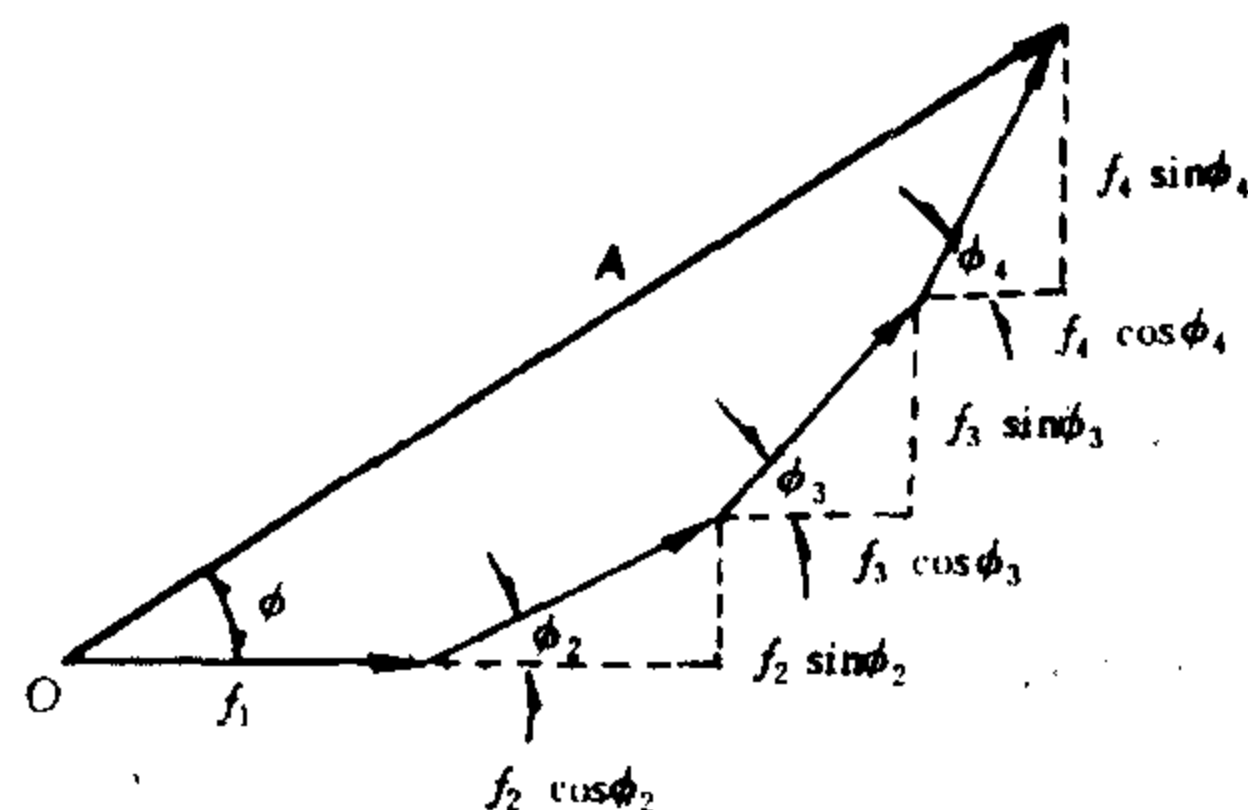


图3-11 4个散射中心时合振幅的矢量获得法

在一般情况下, $f_0 \neq f_M, \phi_0 \neq 0$, 由图3-10(b)描述。这时可以先将矢量 A_0 与 A_M 沿水平与垂直

轴分解,再计算合成振幅,为

$$A = [(f_0 \cos \phi_0 + f_M \cos \phi_M)^2 + (f_0 \sin \phi_0 + f_M \sin \phi_M)^2]^{1/2}$$

相位为

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{f_0 \sin \phi_0 + f_M \sin \phi_M}{f_0 \cos \phi_0 + f_M \cos \phi_M}$$

如果体系中包含有 n 个散射中心,它们的散射线振幅大小和相位分别用 $f_1, f_2 \cdots f_n$ 和 $\phi_1, \phi_2 \cdots \phi_n$ 表示,则它们的合成由图3-11所示。

同样由图3-11可以得到合振动振幅大小 A 和相位 ϕ 的表达式

$$A = [(\sum_{j=1}^n f_j \cos \phi_j)^2 + (\sum_{j=1}^n f_j \sin \phi_j)^2]^{1/2} \quad (3-13)$$

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{\sum_{j=1}^n f_j \sin \phi_j}{\sum_{j=1}^n f_j \cos \phi_j} \quad (3-14)$$

其中相位 $\phi_j = 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j$, \mathbf{s} 为散射矢量, \mathbf{r}_j 为第 j 个散射中心的位置矢量。

第一节中谈到,散射线强度 I 只与散射线振幅 A 的平方有关,所以一般对 A^2 给以更大的注意。

$$A^2 = (\sum_{j=1}^n f_j \cos \phi_j)^2 + (\sum_{j=1}^n f_j \sin \phi_j)^2$$

写成更一般的形式为

$$A^2(\mathbf{s}) = (\sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)^2 + (\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)^2 \quad (3-15)$$

2. 分析法

振动的振幅也可以用一个复数来描述,如 $f e^{i\phi}$, 其中 f 为振幅的大小, ϕ 为相位。这时 n 个散射中心的合振幅可以写成

$$A = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

或

$$A(\mathbf{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3-16)$$

(3-16)式一般为复数,记为

$$A(\mathbf{s}) = A + iB$$

振幅的大小由共轭复数的乘积获得,即

$$|A(\mathbf{s})| = [A(\mathbf{s}) \cdot A^*(\mathbf{s})]^{1/2}$$

其中

$$A^*(\mathbf{s}) = \sum_k f_k e^{-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_k}$$

于是

$$|A(\mathbf{s})| = [\sum_j \sum_k f_j f_k e^{i2\pi \mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}]^{1/2} \quad (3-17)$$

相位

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{B}{A}$$

散射线强度 I

$$I = |A(s)|^2 \quad (3-18)$$

3. 例题

如果有两个电子分别处在 O 和 M 点, 它们之间的间距 r 为 $\lambda \text{ \AA}$, 一束平行非偏振 X 光垂直于 OM 入射到电子上, 问当散射角 $2\theta = 30^\circ$ 时, 在 R 处两个电子的散射强度各是多少? ($R \gg r$) 两个电子的干涉强度是多少?

解: 题意由图3-12所示。

因为观测点与电子的距离 R 远远大于两个电子之间的距离, 因此可以近似认为两个电子与观测点等间距, 从而依据(3-7)式有

$$I_{e_1} = I_{e_2} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

代入 2θ 值得到

$$I_{e_1} = I_{e_2} = 0.875 I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 R} \right)^2$$

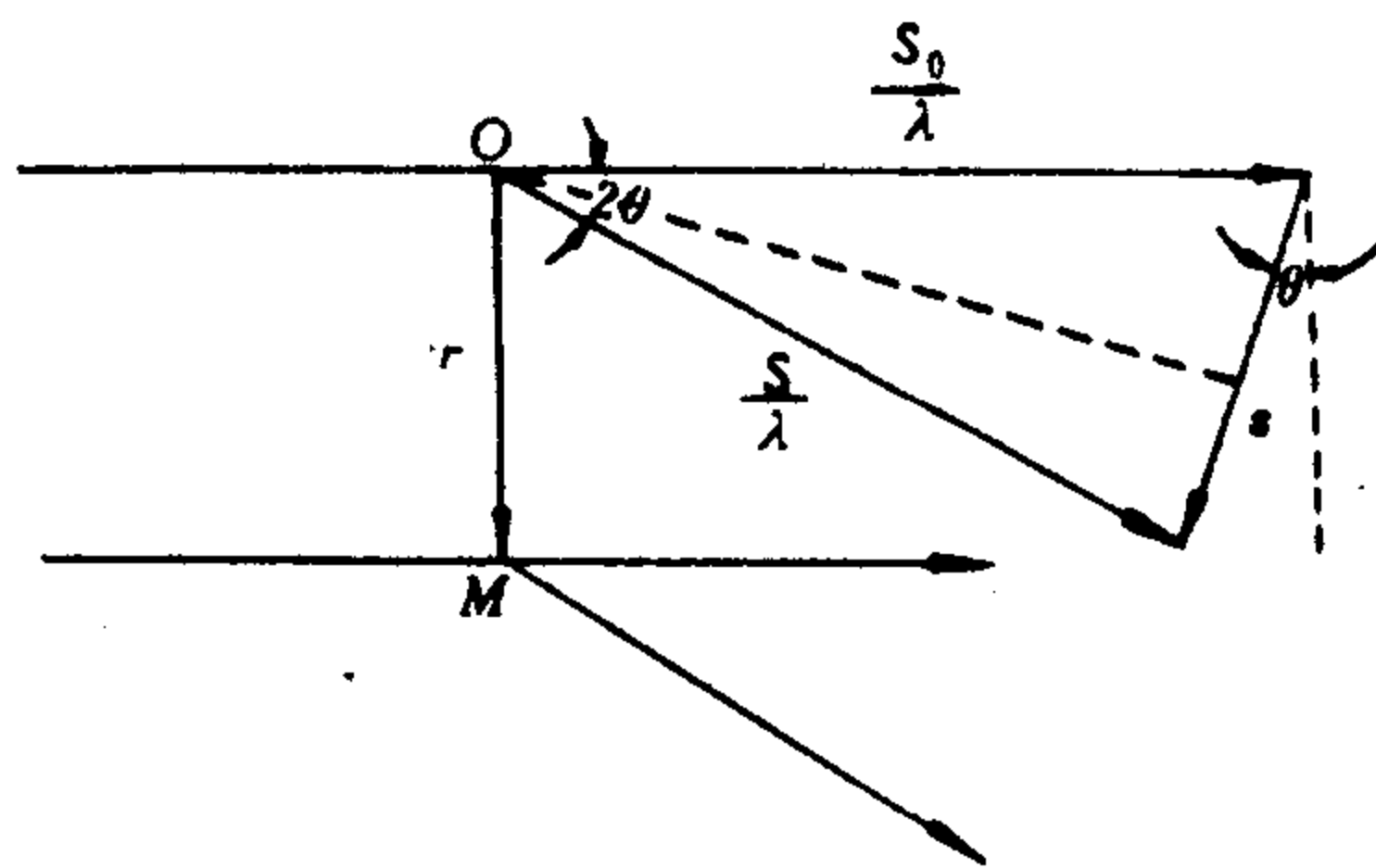


图3-12 两个电子的散射线的干涉

现计算两电子的干涉强度: 两电子散射线的相位差为 ϕ_2 (认为 $\phi_1 = 0$), 按(3-9)和(3-10)式, 有

$$\phi_2 = 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}$$

代入 r 与 s 值, 得

$$\phi_2 = 2\pi \frac{2\sin\theta}{\lambda} \cdot \lambda \cdot \cos\theta$$

从图3-12可以看出, $\cos\theta$ 为 $\cos\theta$, 于是有

$$\begin{aligned} \phi_2 &= 4\pi \sin\theta \cdot \cos\theta \\ &= 2\pi \sin 2\theta \end{aligned}$$

将 2θ 值代入得到 $\phi_2 = \pi$ 。因此合振幅为

$$\begin{aligned} A &= \left| \sum_j^2 f_j e^{i\phi_j} \right| \\ &= |f_1 - f_2| \end{aligned}$$

其中 f_j 为第 j 个电子散射线振幅的大小。按题意有 $f_1 = f_2$, 于是两个电子的干涉强度

$$I = A^2 = 0$$

第三节 原子的散射

现在讨论原子中电子的散射, 即非自由电子的散射。

原子中的电子都具有一定的能态, 它们处在分立的能级上。当 X 光与电子作用时, 可能产

生弹性散射,即汤姆逊散射,这时电子的能量不改变;也可能产生非弹性散射,即康普顿散射,这时要伴随电子能量的变化,即电子能级跃迁,或跑出原子。非自由电子散射时,总同时存在上述两种散射过程,要计算它们之间相对量的大小,必须用波动力学的方法去处理。这种处理给出的结论是:非自由电子的汤姆逊散射和康普顿散射的总强度,等于(3-7)式汤姆逊公式中给出的值。

一、单电子原子的散射

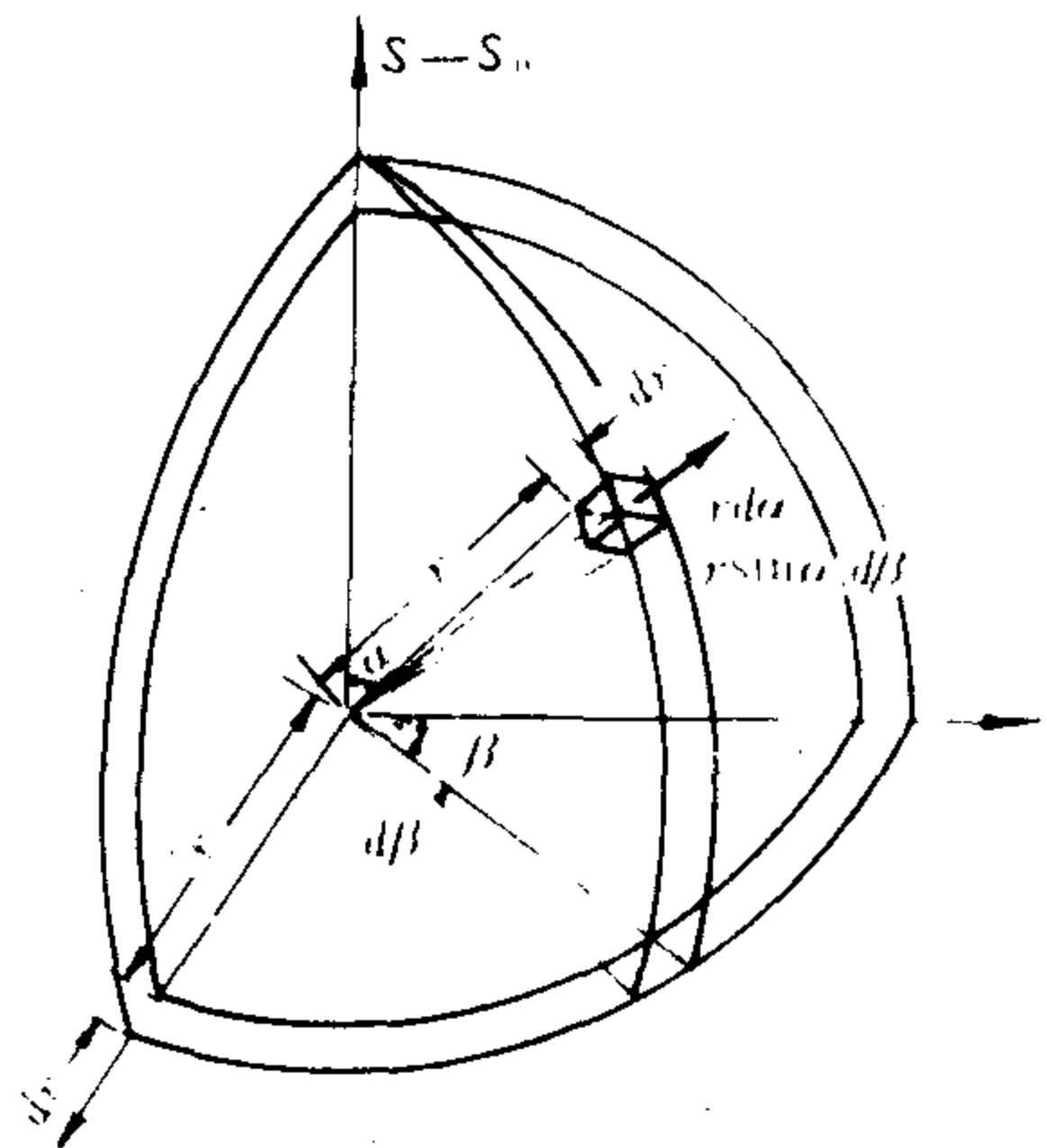


图3-13 球坐标中的小体积元 dv

原子中的电子并不是点电荷,而是有一定的分布的电子云。电子云中的电荷密度由满足薛定谔方程的波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 描述, \mathbf{r} 为坐标原点设在原子重心处时的向径。在 \mathbf{r} 端点处的电荷密度为 $\rho(\mathbf{r})$, 并且 $\rho(\mathbf{r}) = |\phi(\mathbf{r})|^2$ 。同时, 此处小体积 dv 内的电荷数为 $\rho(\mathbf{r})dv$ 。由于这里所涉及的电荷密度是以电子的电荷为单位, 所以 $\rho(\mathbf{r})dv$ 的散射线振幅为一个单电子散射线振幅的 $\rho(\mathbf{r})dv$ 倍, 且与原点的相位差 $\phi = 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}$ 。由于原子中电荷的分布是连续的, 所以在计算其散射线振幅时, 要用积分代替(3-16)式中的累加, 即

$$f(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} dv \quad (3-19)$$

$f(\mathbf{s})$ 是原子中一个电子的散射因数。对于仅有一个电子的原子来说, 它也是原子散射因数。所谓原子散射因数就是原子相干散射线的振幅与位于原子重心处的一个电子的相干散射线振幅之比。对于自由原子, 可以认为其电子的波函数是球对称的, 即原子中的电荷密度只与 r 的大小有关, 与方向无关, 因此只记为 $\rho(r)$ 。下面用球坐标计算这时的原子散射因数。由图3-13看出, r 端点处的小体积元 $dv = r^2 \sin \alpha dr d\alpha d\beta$, 从而积分式(3-19)可以写成

$$f(\mathbf{s}) = \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \rho(r) e^{i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} \cdot r^2 \sin \alpha dr d\alpha d\beta$$

使散射矢量 \mathbf{s} 平行于 Z 轴, 得 $\mathbf{s} \cdot \mathbf{r} = sr \cos \alpha$, 上述积分式经简化后得到

$$f(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} dr \quad (3-20)$$

(3-20)式表明当原子中的电荷密度为球对称时, 该原子的散射因数为实数。

可以证明 $[(\sin 2\pi sr)/(2\pi sr)]_{s \rightarrow 0} = 1$, 即当散射矢量 s (或散射角 2θ) 为零时, 散射因数 $f(s)$ 总为 1。一般情况下, $f(s)$ 随 s 或散射角 2θ 的增加而减小。函数 $f(s)$ 的变化速度由电子云的状态决定。

此时, 原子中电子的相干散射强度 $I_{\text{相干}}$ 为

$$I_{\text{相干}} = f^2(s) I_{\text{电子}} \quad (3-21)$$

由于 $I_{\text{电子}}$ 代表了电子的总散射强度, 所以非自由电子的非相干散射强度为

$$I_{\text{非相干}} = I_{\text{电子}} - I_{\text{相干}}$$

于是

$$I_{\text{非相干}} = [1 - f^2(s)] I_{\text{电子}} \quad (3-22)$$

二、多电子原子的散射

一般的原子包含若干个电子。这时理论上常用的寻找整个原子相干散射线振幅与强度的办法是：近似地找出原子中各个电子的波函数，并且假设原子的总电荷密度相当于其中各个电子的电荷密度之和，即

$$\rho_{\text{原子}}(r) = \sum_{j=1}^Z \rho_j(r) \quad (3-23)$$

式中 Z 为原子所包含电子数，即原子序数。 $\rho_j(r)$ 为第 j 个电子的电荷密度。因此，整个原子的散射线振幅为

$$f(s) = \int_v \rho_{\text{原子}}(r) e^{i2\pi s \cdot r} dv \quad (3-24)$$

式中 v 是原子体积，将(3-23)式代入(3-24)式有

$$f(s) = \int_v \sum_{j=1}^Z \rho_j(r) e^{i2\pi s \cdot r} dv$$

将累加号提出，得到

$$f(s) = \sum_{j=1}^Z \int_v \rho_j(r) e^{i2\pi s \cdot r} dv$$

根据(3-19)式得到第 j 个电子的散射因数为

$$f_j(s) = \int_v \rho_j(r) e^{i2\pi s \cdot r} dv$$

从而得到多电子原子的散射因数为

$$f(s) = \sum_{j=1}^Z f_j(s) \quad (3-25)$$

因为 $f_j(0) = 1$ ，所以 $f(0) = Z$ 。 Z 为原子序数。图 3-14 给出钾离子不同壳层电子的电荷密度的径向分布，图 3-14(a)；和相应各壳层电子的散射因数与离子的总散射因数，图 3-14(b)。

从图 3-14 中可以看出，电子的电子云分布越密集，与其对应的散射因数曲线变化就越平缓，如图(a)中的 1S 曲线和图(b)中的 $K(1S)$ 曲线所示；反之，电子的电子云分布越分散，则与其对应的散射因数曲线变化越迅速，如图(a)中的 3P 曲线与图(b)中的 $M(3P)$ 曲线所示。同时，图 3-14 中也反应出， K^+ 离子的总散射因数为其所包含的各个电子的散射因数之和，即为 $\sum_{j=1}^{18} f_j$ 。

由于电子的散射因数表达了电子对 X 光的相干散射能力，所以对于束缚较弱的电子，只有在散射角较小时才能观测到它的散射强度，这是由于它的散射因数仅在小散射角时才有较大

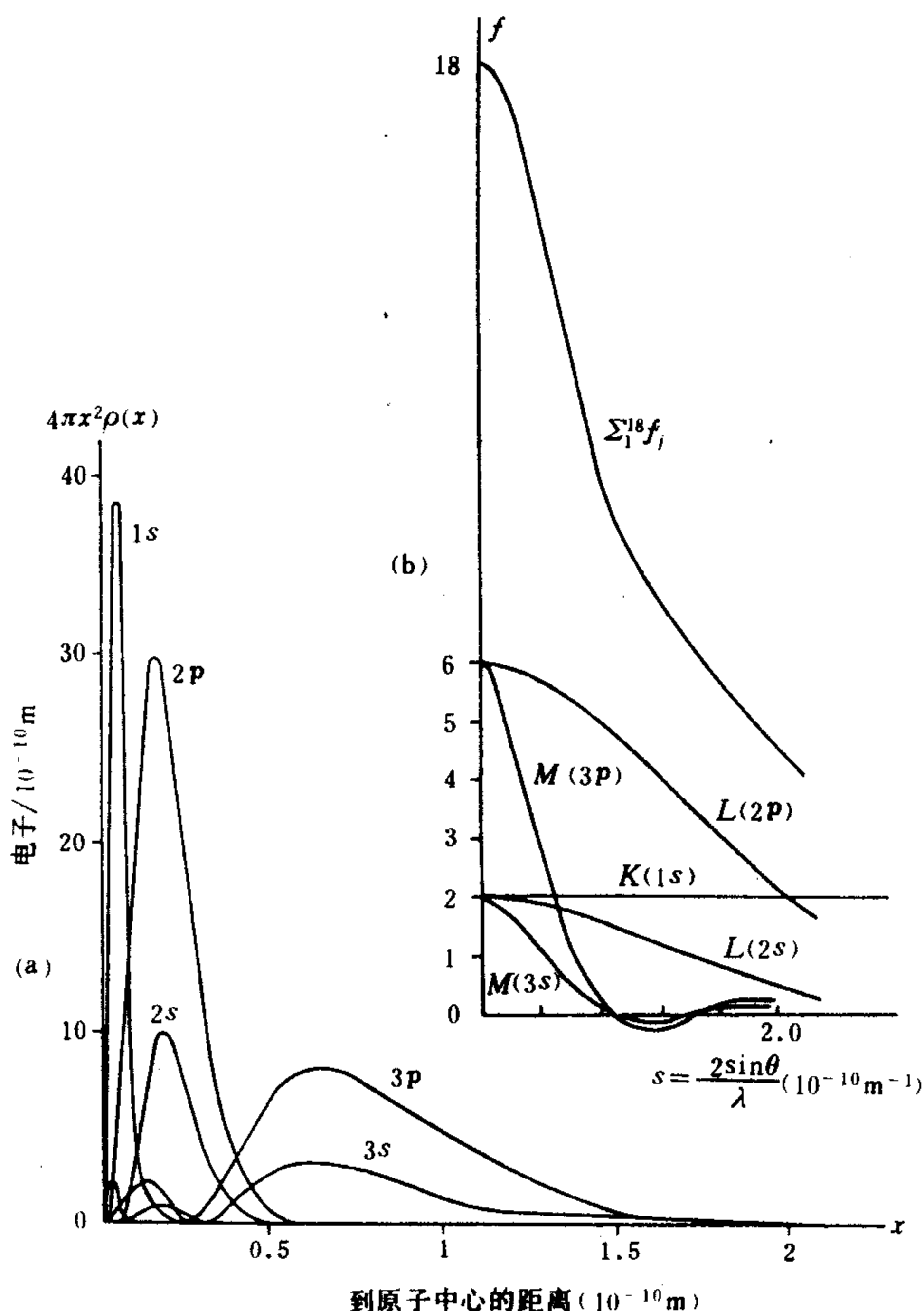


图3-14 (a)为 K^+ 离子各壳层的径向电子密度。(b)为各壳层电子的散射因数和 K^+ 离子的总散射因数

的值;反之,对于束缚较紧的电子,则在一个较大的散射角变化范围内,都能观测到它的相干散射强度。对于同种元素的原子和离子,区别仅在于外层电子的多少,即弱束缚电子的多少;同时,一般的实验手段,难以准确测量散射角较小时的 X 光强度,所以一般的实验难以区别原子和它的离子。对于重元素,往往难以获得其中各个电子的波函数。这时,多用 Thomas-Fermi 近似法计算原子散射因数。即假设所有的原子都有相似的总电荷密度分布函数。图 3-15 为用 Thomas-Fermi 近似计算所得到的氮($Z = 10$)的径向电子密度。

各元素的原子散射因数可以在《International Tables for X-Ray Crystallography》第三卷和第四卷中查到,在本书附录中也列出简表。为了便于利用计算机计算,也可以用解析式表达原子散射因数,如

$$f(s) = \sum_{j=1}^Z a_j \exp(-b_j \lambda^{-2} \sin^2 \theta) + c \quad (3-26)$$

《International Tables for X-Ray Crystallography》第四卷表 2·2B 中给出了与散射因数(表 2.2A)相应的系数 a_j 、 b_j 和 c 值。

上述表中给出的原子散射因数的数值,记为 f_0 ,是假设 X 光入射线的频率比原子的任何一个吸收频率都大时计算出的,也就是按上述经典散射模型计算出的。计算时假设原子中的电荷密度呈球对称分布。而实际上原子散射因数应有如下的形式

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (3-27)$$

分别称(3-27)式中的 $\Delta f'$ 和 $\Delta f''$ 为原子散射因数色散项的实部与虚部,它们是由于考虑到实际情况与理想情况的差别而引入的。然而,即使在吸收限附近,它们的值也远小于 f_0 。同时,在一般的 X 光衍射工作中,选择 X 光入射线波长时,总要避免被照物质的原子的吸收限波长,所以在一般衍射工作中,可以不必考虑色散修正。

前面谈到原子散射因数随散射角的变化规律是由原子中电荷密度分布决定的。对于给定的原子,这种电荷分布还与温度有关,温度升高,电子云的分布范围就增大,因而高温下的原子散射因数比常温下的随 $\sin \theta / \lambda$ 增加而下降的要迅速,如图 3-16 所示。图中 f 为常温下的原子散射因数, f' 为高温下的原子散射因数,两者之间的关系由下式表示

$$f' = f e^{-M} \quad (3-28)$$

其中 e^{-M} 为影响衍射线强度的温度因数, M 与温度、材料特性、散射角等有关,以后再加讨论。

前面谈到原子散射因数就是原子相干散射振幅与相同条件下单电子相干散射振幅之比,因此原子的相干散射强度应为

$$I_{\text{原子,相干}} = f^2 I_{\text{电子}} \quad (3-29)$$

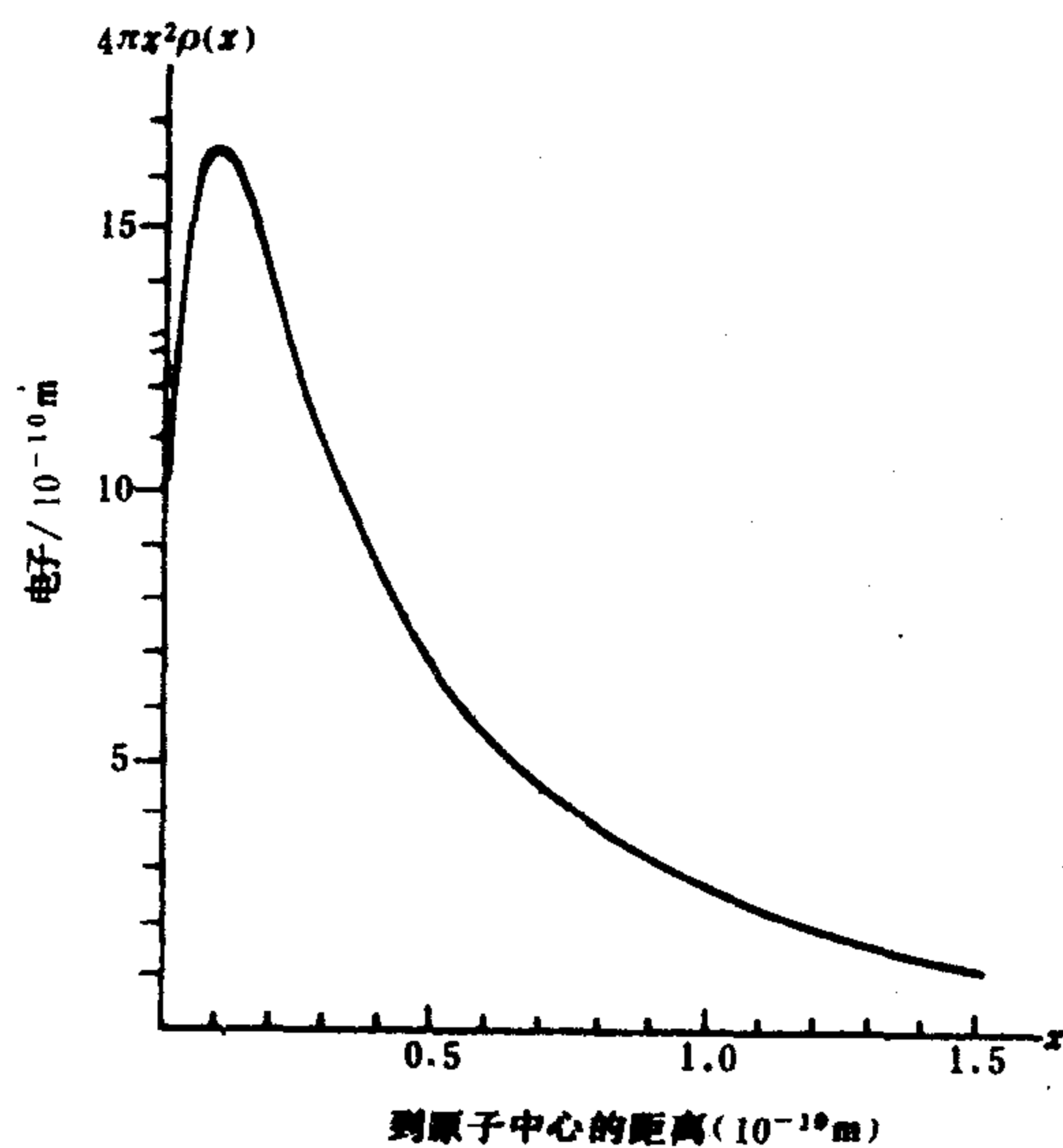


图 3-15 用 Thomas-Fermi 近似计算法得到的氮的径向电子密度

$$I_{\text{原子,相干}} = \left(\sum_{j=1}^Z f_j \right)^2 I_{\text{电子}} \quad (3-30)$$

而原子的非相干散射强度为原子中各个电子非相干散射强度之和,即为

$$I_{\text{原子,非相干}} = \sum_{j=1}^Z (1 - f_j^2) I_{\text{电子}} \quad (3-31)$$

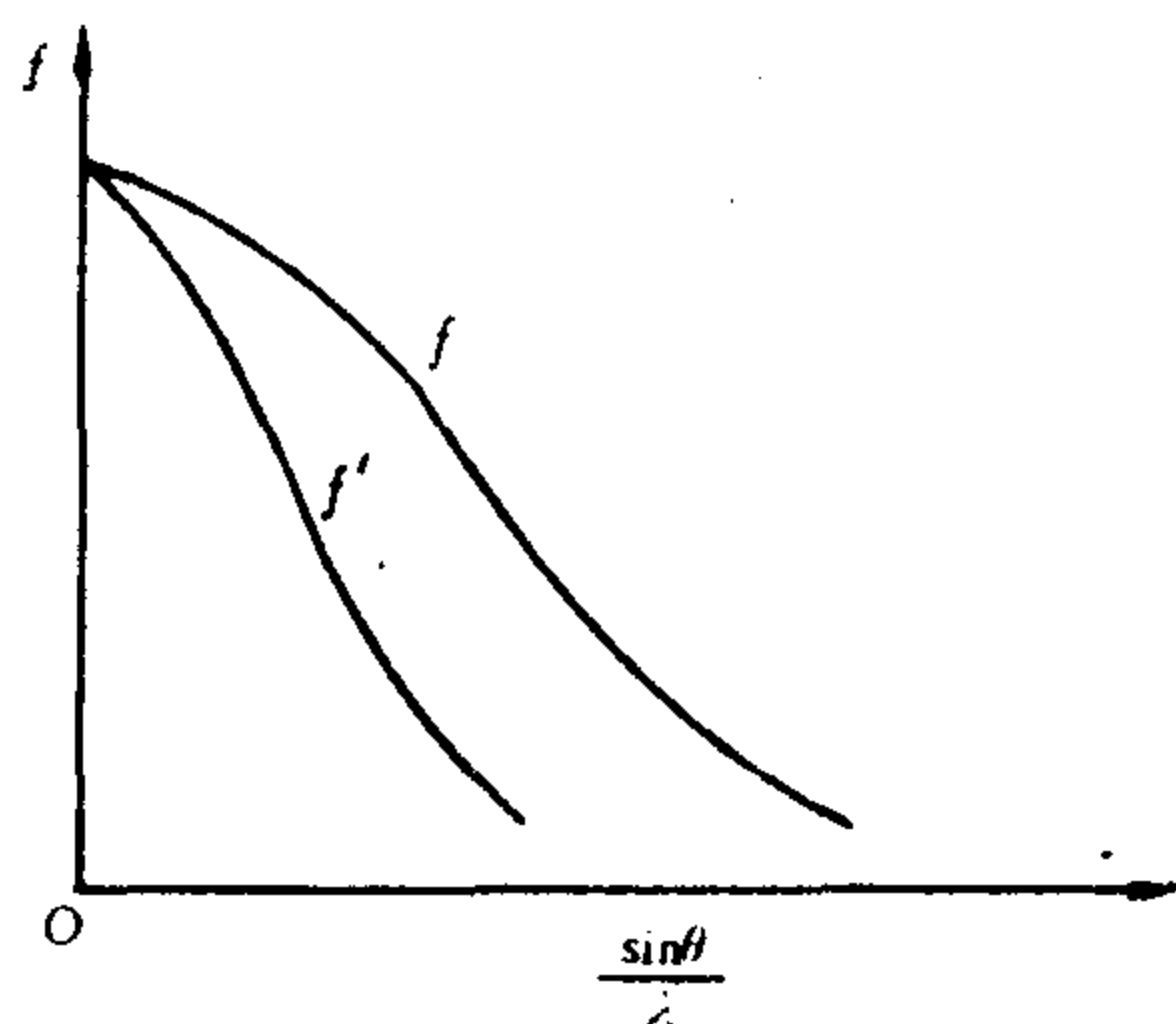


图3-16 温度对原子散射因数的影响, f 和 f' 分别为常温和高温下的原子散射因数

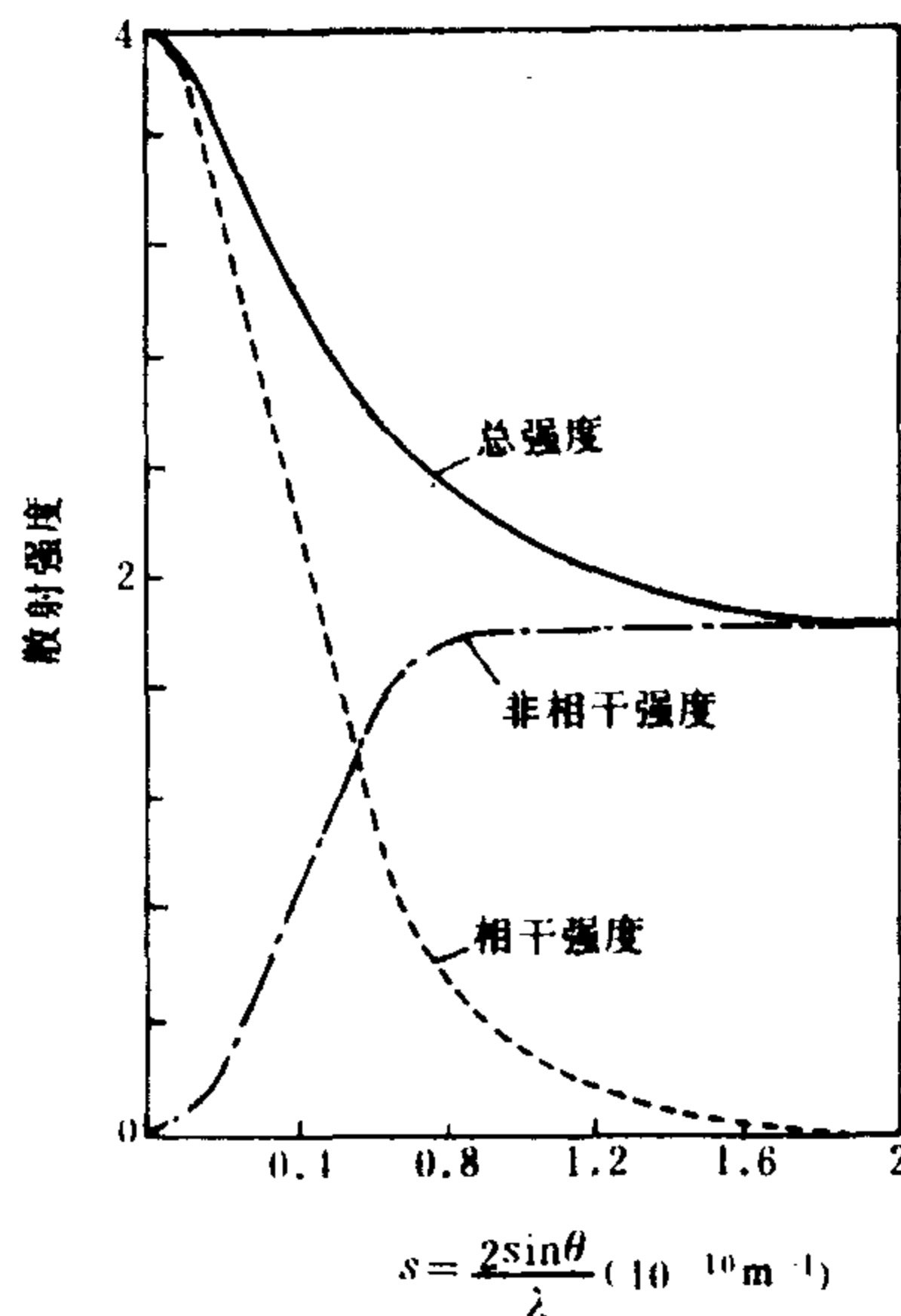


图3-17 氮的总散射强度

图3-17给出氮原子的相干散射强度,非相干散射强度和总散射强度曲线。

* 第四节 原子群体的散射

在以后的讨论中,我们不再由 X 光与物质中的电子的相互作用出发来考察物质的散射强度,而是直接考察 X 光与原子的作用,即以原子为散射单元来分析物质的散射强度。

首先讨论,平行 X 光束照到以任意方式在空间排列的原子群体上时散射线的干涉情况,以建立散射线强度与物质中原子结构之间关系的一般式。然后把这种关系式应用于一些特定情况。

一、散射振幅与强度

一束 X 光照到某原子群体上,群体中各个原子的散射线彼此之间是相干的,它们在空间发生干涉,下面讨论这些散射线相干后的振幅与强度。

考虑一束平行 X 光照到由 N 个原子组成的群体上,各个原子的散射因数分别为 f_1, f_2, \dots, f_N 。在群体中任选一点为原点,则各个原子的位置可由矢量 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ 表示。如果群体中各个原子之间的间距 $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ ($j, k = 1, 2, \dots, N$) 都远远小于其到观测点的距离,那么根据(3-12)式有第 j 个原子与原点的相位差

$$\phi_j = 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j$$

由(3-16)式得到原子群体的散射振幅,为

$$F(\mathbf{s}) = \sum_j^N f_j e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (3-32)$$

因为它与群体的结构有关,所以又称为群体的结构因数,一般为复数。在某些情况下也用原子群体中的电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 表示其结构因数,即

$$F(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v} \quad (3-33)$$

群体的散射线强度以电子散射强度为单位时为

$$I_N(\mathbf{s}) = |F(\mathbf{s})|^2 \quad (3-34)$$

其中

$$|F(\mathbf{s})|^2 = F(\mathbf{s})F^*(\mathbf{s}) \quad (3-35)$$

$F^*(\mathbf{s})$ 为 $F(\mathbf{s})$ 的共轭复数。 $F(\mathbf{s})$ 有两种表达式, $I_N(\mathbf{s})$ 相应也有两种表达形式。

以原子散射因数表达时有

$$\begin{aligned} I_N(\mathbf{s}) &= \sum_j^N f_j e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_j} \sum_k^N f_k e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_k} \\ &= \sum_j^N \sum_k^N f_j f_k e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \end{aligned} \quad (3-36)$$

散射强度应该为实数,这一点可以由下面的重新组合看出。在(3-36)式表示的双重累加式中, $j=k$ 的项有 N 个,它们的和为 $\sum_j^N f_j^2$, $j \neq k$ 的项有 $N(N-1)$ 个,并且总有两个相应的 j 与 k 值使

$$f_j f_k [\sin 2\pi\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) + \sin 2\pi\mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)] = 0$$

设 $\mathbf{r}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ 从而(3-36)式有如下形式

$$I_N(\mathbf{s}) = \sum_j^N f_j^2 + \sum_{j \neq k} \sum f_j f_k \cos 2\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{jk} \quad (3-37)$$

如果原子群体是由相同的原子构成,则有

$$I_N(\mathbf{s}) = Nf^2 + f^2 \sum_{j \neq k} \sum \cos 2\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{jk} \quad (3-38)$$

如果原子群体是由结构因数相同的原子团构成,则有

$$I_N(\mathbf{s}) = NF^2 + F^2 \sum_{j \neq k} \sum \cos 2\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{jk} \quad (3-39)$$

式中 F 为构成群体的原子团的结构因数。

由(3-33)式我们可以获得散射强度与原子群体中电荷密度之间的关系式,即

$$\begin{aligned} I_N(\mathbf{s}) &= F(\mathbf{s}) \cdot F^*(\mathbf{s}) \\ &= \int \rho(\mathbf{u}) e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{u}} d\mathbf{v}_u \cdot \int \rho(\mathbf{u}') e^{-i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{u}'} d\mathbf{v}_{u'} \\ &= \iint \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u}') e^{-i2\pi\mathbf{s}\cdot(\mathbf{u}' - \mathbf{u})} d\mathbf{v}_u d\mathbf{v}_{u'} \end{aligned}$$

引入 $\mathbf{r} = \mathbf{u}' - \mathbf{u}$, 有

$$\begin{aligned} I_N(\mathbf{s}) &= \iint \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) e^{-i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v}_r d\mathbf{v}_u \\ &= \int \mathcal{D}(\mathbf{r}) e^{-i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{v}_r \end{aligned} \quad (3-40)$$

此处

$$\mathcal{D}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d\mathbf{v}_u \quad (3-41)$$

函数 $\mathcal{D}(\mathbf{r})$ 为 Patterson 函数或电子的自相关函数。散射线强度 $I_N(\mathbf{s})$ 与 Patterson 函数之间为付里叶变换与反变换关系, 即有

$$\left. \begin{aligned} I_N(\mathbf{s}) &= \int \mathcal{D}(\mathbf{r}) e^{-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ \mathcal{D}(\mathbf{r}) &= \int I_N(\mathbf{s}) e^{2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{s} \end{aligned} \right\} \quad (3-42)$$

因为函数 $I_N(\mathbf{s})$ 是散射图样, 所以 (3-42) 式定量地描述了散射图样与原子群体中电荷密度的自相关函数之间的关系。它一方面揭示了散射图样与物质空间的对应关系, 一方面又告诉我们不能由散射图样直接获得物质分布。(3-42) 式与 Patterson 函数在结构测定中极为有用, 但在一般散射图样分析中用 (3-37) 式较为有利。

二、多原子气体与“粉尘”的散射

气体和晶态粉尘的共同特点是它们的分子或颗粒都有确定的内部结构, 只是它们在空间的分布是随机的, 即位置和取向都是无规则的, 并且各个分子或颗粒之间的距离远远大于其内部原子之间的间距。所以在研究这种体系时, 只考虑分子或粉尘内原子散射线的相互干涉, 不考虑各个分子或颗粒之间散射线的干涉。即认为各个颗粒或分子之间的散射线是强度相加关系, 颗粒或分子内部各原子的散射线是振幅相加关系。

1. 德拜公式

现在我们从 (3-37) 式出发, 进一步讨论气体分子和“粉尘”的散射强度计算。为了叙述方便, 我们总称气体中的分子和“粉尘”中的颗粒为单元。由气体和粉尘的特点出发, 可以知道单元是在不停地运动, 它们的空间位置和取向都是任意的, 也就是说单元中各原子的位置矢量只有瞬时值。由此, 计算出的强度也为瞬时值。而实际测量的衍射强度是按时间的平均值, 即 $\langle I(\mathbf{s}) \rangle$ 。图 3-18 给出某个分子内各原子散射线相互干涉形成总散射线的示意说明。

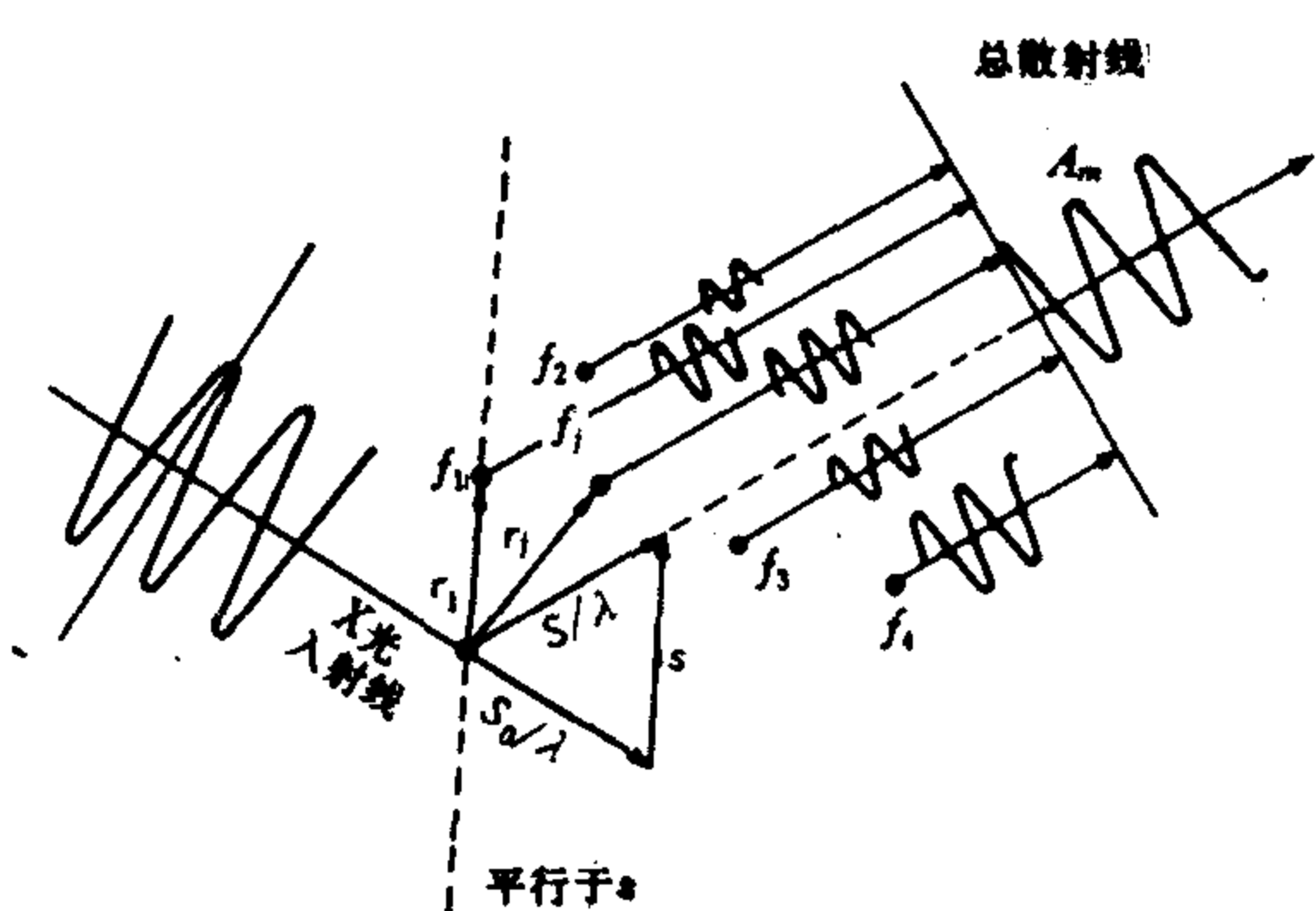


图3-18 单个分子内原子的
散射与散射线的干涉

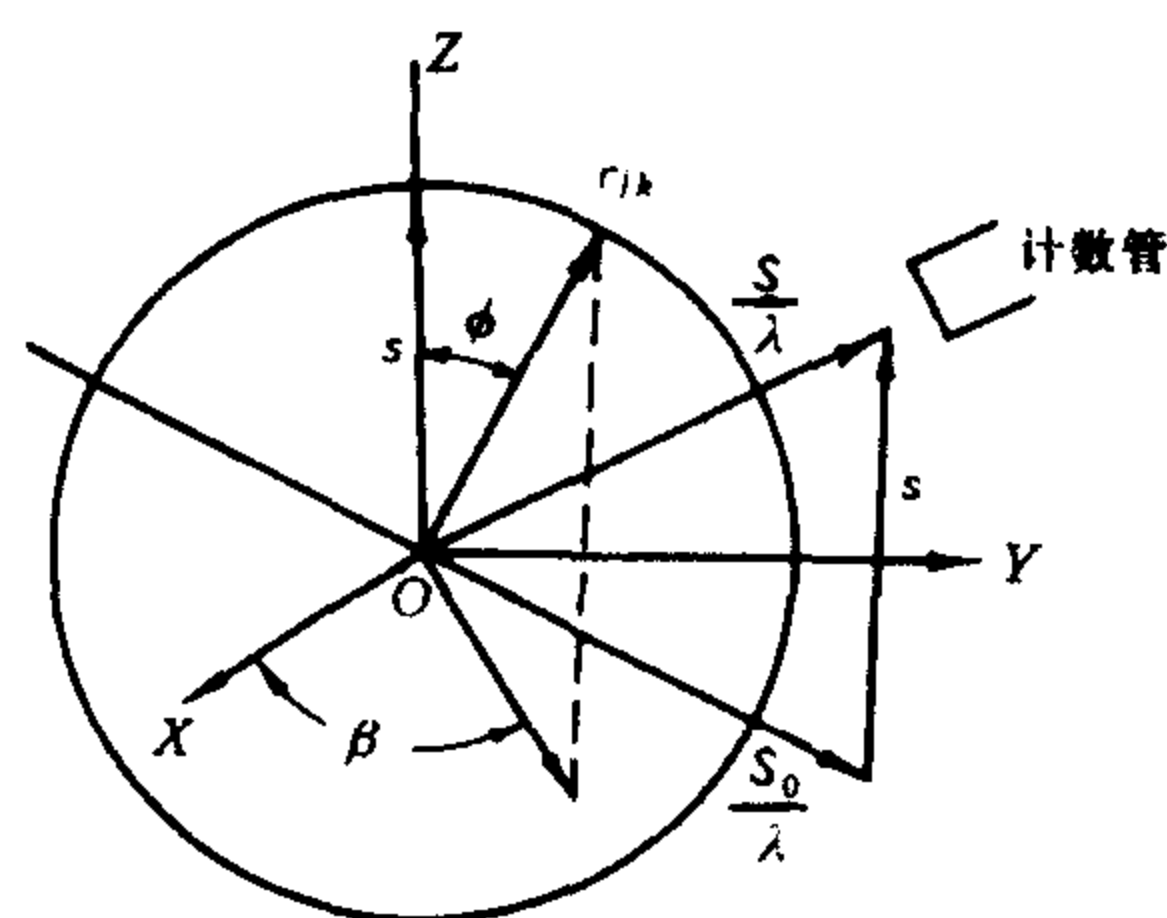


图3-19 散射矢量 \mathbf{s} 与某瞬时 \mathbf{r}_{jk} 之间的夹角。 O 为单元的转动中心和 \mathbf{r}_{jk} 的起点, 球面为不同时刻矢量 \mathbf{r}_{jk} 的末端轨迹

在具体分析单元的运动时, 可以把它分解成整个单元的平移和单元绕固定点的转动。平移使各个原子的位置矢量 \mathbf{r} 发生连续变化, 而单元内各原子之间的相对位置 (\mathbf{r}_{jk}) 则是不变的。从

(3-37)式看出, 散射线的强度仅与各原子之间的相对位置 \mathbf{r}_{jk} 有关, 而与其绝对位置 \mathbf{r}_i 无关。因此, 单元的平移并不影响它的散射线强度。单元绕定点的转动并不引起两原子之间相对间距的变化, 即 \mathbf{r}_{jk} 的大小 r_{jk} 不变, 而方向在随时改变。也就是说矢量 \mathbf{r}_{jk} 与散射矢量 \mathbf{s} 之间的夹角在时时改变。对某一散射方向, 矢量 \mathbf{r}_{jk} 与矢量 \mathbf{s} 之间的夹角关系由图3-19所示。图中 O 点为单元的转动中心和矢量 \mathbf{r}_{jk} 的起点。因此, 可以认为矢量 \mathbf{r}_{jk} 的端点等几率地分布在以 r_{jk} 为半径的球面上, 而某一瞬间 \mathbf{r}_{jk} 的方位则由角 ϕ 与 β 决定。于是, 强度对时间取平均就转化为对所有的 \mathbf{r}_{jk} 方位取平均, 即求 $\langle e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{jk}} \rangle$ 。

利用图3-19, 可以看出

$$\langle e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{jk}} \rangle = \frac{1}{4\pi r_{jk}^2} \int_0^\pi e^{i2\pi s r_{jk} \cos\phi} \cdot 2\pi r_{jk}^2 \sin\phi d\phi$$

计算后得到

$$\langle e^{i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{jk}} \rangle = \frac{\sin 2\pi s r_{jk}}{2\pi s r_{jk}} \quad (3-43)$$

于是, 对于运动着的多原子分子, 或“粉尘”颗粒其散射线强度表达式为

$$\langle I_N(\mathbf{s}) \rangle = \sum_j f_j^2 + \sum_j \sum_k f_j f_k \frac{\sin 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{2\pi s r_{jk}} \quad (3-44)$$

此处 $s = |\mathbf{s}|$, $r_{jk} = |\mathbf{r}_{jk}|$

或写成如下形式

$$I_N = \sum_j \sum_k f_j f_k \frac{\sin 2\pi s r_{jk}}{2\pi s r_{jk}} \quad (3-45)$$

我们获得的公式(3-44)或(3-45)为在空间任意取向的某一定原子排列的相干散射强度(以电子强度为单位)的一般式, 称之为德拜散射公式, 它是极为重要的公式。

2. 多原子分子气体的散射

现以四氯化碳气体为例, 说明如何使用德拜散射公式计算多原子分子的散射强度。四氯化碳分子由图3-20示意表示, 其中氯原子之间的距离为碳原子与氯原子之间距离的 $\sqrt{8/3}$ 倍, 即

$$r_{\text{Cl-Cl}} = \sqrt{\frac{8}{3}} r_{\text{C-Cl}}$$

由德拜散射公式可以计算出一个分子的相干散射强度

$$I_{\text{CCl}_4} = \sum_j \sum_k f_j f_k \frac{\sin 2\pi s r_{jk}}{2\pi s r_{jk}}$$

具体计算得出

$$\begin{aligned} I_{\text{CCl}_4} = & f_{\text{C}} \left\{ f_{\text{C}} + 4f_{\text{Cl}} \frac{\sin 2\pi s r_{\text{C-Cl}}}{2\pi s r_{\text{C-Cl}}} \right\} \\ & + 4f_{\text{Cl}} \left\{ f_{\text{Cl}} + f_{\text{C}} \frac{\sin 2\pi s r_{\text{C-Cl}}}{2\pi s r_{\text{C-Cl}}} + 3f_{\text{Cl}} \frac{\sin 2\pi s r_{\text{Cl-Cl}}}{2\pi s r_{\text{Cl-Cl}}} \right\} \end{aligned}$$

整理后有

$$\begin{aligned} I_{\text{CCl}_4} = & f_{\text{C}}^2 + 4f_{\text{Cl}}^2 + 8f_{\text{C}}f_{\text{Cl}} \frac{\sin 2\pi s r_{\text{C-Cl}}}{2\pi s r_{\text{C-Cl}}} \\ & + 12f_{\text{Cl}}^2 \frac{\sin 2\pi s r_{\text{Cl-Cl}}}{2\pi s r_{\text{Cl-Cl}}} \end{aligned} \quad (3-46)$$

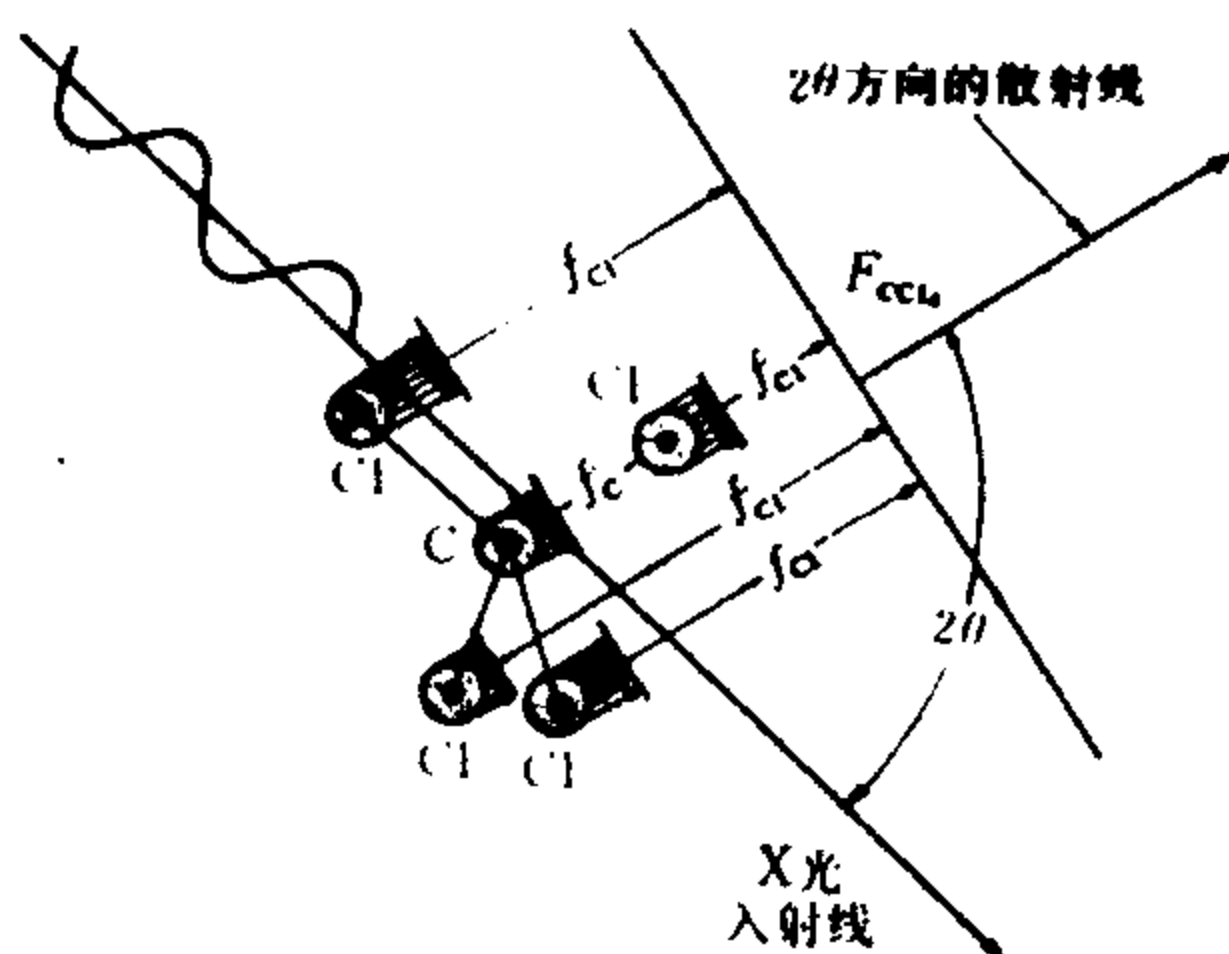


图3-20 四氯化碳分子示意图

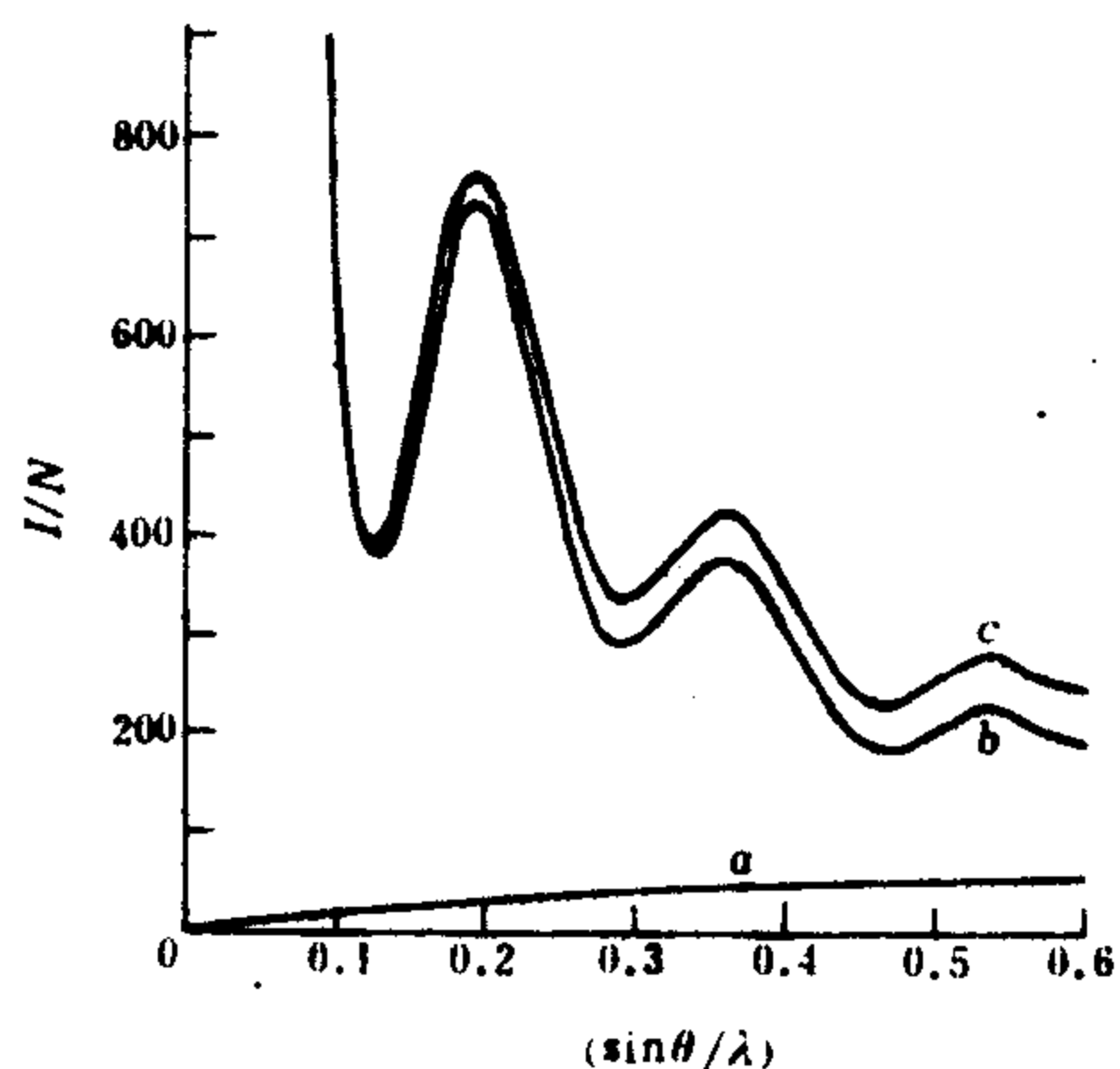


图3-21 四氯化碳气体的单个分子散射强度,以电子为单位, $r_{C-Cl} = 1.82 \text{ \AA}$, a 为非相干散射强度; b 为相干散射强度; c 为每个分子的总强度,即 a 与 b 之和

在给定 r_{Cl-Cl} 值后,可用(3-46)式计算出不同 s 值时的单分子散射强度 I_{CCl_4} 。图3-21中曲线 b 是在 $r_{C-Cl} = 1.82 \text{ \AA}$ 时用上式计算出的散射强度,以电子为单位;曲线 a 为非相干散射强度;曲线 c 为总强度,即相干散射强度与非相干散射强度之和。

三、“粉尘”颗粒的散射

将晶体“粉尘”按一个分子那样处理,就会得到它的散射强度曲线。下面举例说明。取一包含14个同种原子的小立方体,8个原子在顶角,6个在立方体的各面心,如图3-22所示,原子的散射因数为 f 。考虑两两原子之间的间距,由(3-45)式得到

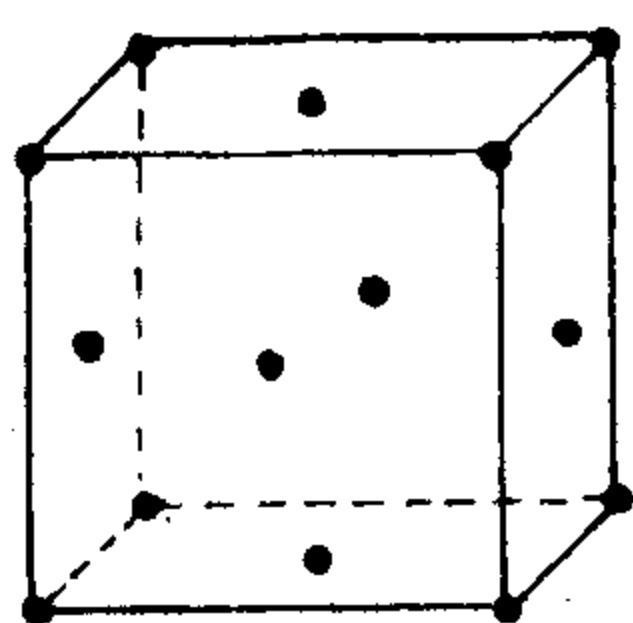


图3-22 由14个同种原子组成的小立方体

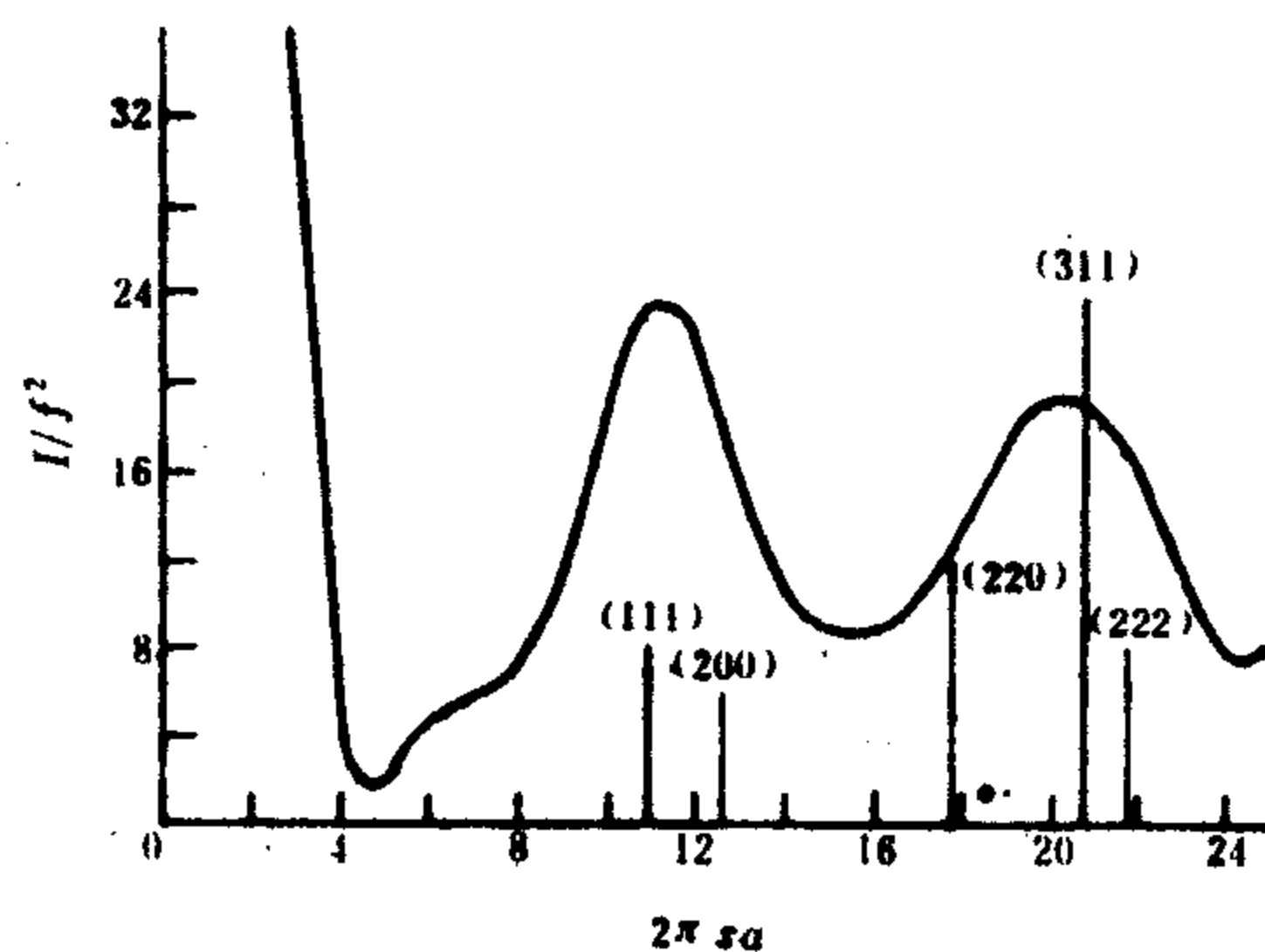


图3-23 由14个原子构成的面心立方颗粒的 $I(s)/f^2$ (曲线)及面心立方晶体的衍射线(直线)

$$\begin{aligned}
 I_{14}/f^2 = & 14 + 72 \frac{\sin 2\pi sa / \sqrt{2}}{2\pi sa / \sqrt{2}} + 30 \frac{\sin 2\pi sa}{2\pi sa} \\
 & + 48 \frac{\sin 2\pi sa \sqrt{1.5}}{2\pi sa \sqrt{1.5}} + 24 \frac{\sin 2\pi sa \sqrt{2}}{2\pi sa \sqrt{2}} \\
 & + 8 \frac{\sin 2\pi sa \sqrt{3}}{2\pi sa \sqrt{3}}
 \end{aligned} \quad (3-47)$$

式中 a 为立方体的棱长。利用计算机程序可以方便地计算出 $2\pi sa$ 与 I_{14}/f^2 的关系曲线, 见图3-23。图中的直线为面心立方晶体的衍射线位置。

由图看出, 即使这样一个由14个原子组成的极小的面心立方单元, 也呈现出类似于面心立方晶体的衍射图样分布形貌。

思考与练习题

1. 请说明什么是相干散射, 什么是非相干散射, 以及它们对衍射图样的作用。
2. 请写出偏振因数的表达式, 并说明它的物理意义。
3. 请写出散射线相位差的表达式, 并说明式中各符号的物理意义。
4. 写出原子散射因数的定义式。
5. 请写出汤姆逊公式, 并说明它的物理意义。
6. 请利用附录中的原子散射因数数值表, 在坐标纸上绘出 Be、Zr、U 的原子散射因数 f 与散射矢量 $2\sin\theta/\lambda$ 之间的关系图。
7. * 四个等同的相干散射体排成一行, 相互间的距离是 3λ , 一个波长为 λ 的 X 光束沿散射体的垂直方向射到散射体上, 请计算散射角 $2\theta = 0^\circ$ 到 180° 每间隔 20° 处的散射振幅与散射强度。以四个散射体放在一点处时的份数表示计算结果。
8. * 八个等同的相干散射体放在边长为 λ 的立方体顶角上, 波长为 λ 的平行 X 光束沿立方体体对角线的方向照到散射体上。试求沿立方体一边的散射强度与相同散射角时由单个散射体所得散射强度之比。
9. * 什么是德拜散射公式? 请说明它的适用场合。
10. * 苯分子 C_6H_6 具有6个碳原子, 它们处在边长 $C-C=1.39 \times 10^{-10}m$ 的六边形角上。认为 H 原子的散射完全是康普顿散射。
 - (a) 请给出每个苯分子的相干散射强度表达式 $I_N(s)$, 以电子强度为单位;
 - (b) 在坐标纸上画出 $I_N(s)$ 与 $\sin\theta/\lambda$ 的关系曲线, $\sin\theta/\lambda$ 值在 $0.0 \sim 0.6$ 之间。
 - (c) 如果用 Cu-K α 辐射 ($\lambda=1.542 \times 10^{-10}m$), 请计算产生第一个峰的散射角 2θ 。
11. * 假设 P_4 分子具有四面体结构, $P-P=2.20 \times 10^{-10}m$ 。请在坐标纸上画出单个 P_4 分子的散射强度 $I(s)$ (以电子强度为单位) 与 $\sin\theta/\lambda$ 的关系曲线, $\sin\theta/\lambda$ 值范围为 $0.0 \sim 0.5$ 。若散射图样用 Cu-K α 辐射获得, 请计算第一个峰发生在 2θ 为多少度附近。

第四章 晶体的衍射

第一节 小晶体的衍射

小晶体是指所讨论的晶体尺度远远小于晶体与观测点之间的距离,从而在平行 X 光束入射时,各原子的散射线可以近似地认为是平行地到达观测点,各原子所接受的入射线强度 I_0 相等。

组成晶体的基本单元为晶胞,整个晶体是由晶胞有规则地排列而成。因此,可以把晶体的衍射分解为两个层次的衍射,即晶胞的散射和晶胞格架的衍射;晶体又是点阵与结构单元的结合,所以又能够把晶体的衍射分解为结构单元的散射和晶体点阵的衍射。按处理晶体衍射问题的习惯,我们采取第一种分层次的方法。

一、晶胞的散射

以原子为散射单元,原子重心为散射中心来讨论晶胞的散射振幅与强度。设晶胞内有 n 个原子,其位置由矢量 \mathbf{r}_j 表示,原子散射因数由 f_j 表示,其中 $j=1,2,\dots,n$ 。根据(3-32)式,晶胞的散射线振幅为

$$F(\mathbf{s}) = \sum_j^n f_j e^{i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (4-1)$$

其中 \mathbf{s} 为散射矢量。因为它是由晶体的具体结构决定的,所以称之为晶体的结构因数,一般为复数。称其模 $|F(\mathbf{s})|$ 为结构振幅,结构振幅又可以定义为一个晶胞相干散射振幅与一个电子相干散射振幅的比值,即

$$|F(\mathbf{s})| = \frac{\text{一个晶胞相干散射振幅}}{\text{一个电子相干散射振幅}} \quad (4-2)$$

晶胞的散射线强度与散射线振幅的平方成正比,即:

$$I_{\text{晶胞}} = |F(\mathbf{s})|^2 I_{\text{电子}} \quad (4-3)$$

其中

$$|F(\mathbf{s})|^2 = F(\mathbf{s}) F^*(\mathbf{s})$$

$F^*(\mathbf{s})$ 为 $F(\mathbf{s})$ 的共轭复数。(4-3)式表明,结构振幅的平方 $|F(\mathbf{s})|^2$ 是个重要的函数。它是散射强度与晶体结构之间的桥梁。可以由式(3-15)或(3-17)具体计算其值,即由式

$$|F(\mathbf{s})|^2 = \left(\sum_j f_j \cos 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j \right)^2 + \left(\sum_j f_j \sin 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j \right)^2 \quad (4-4)$$

或与原点选择无关的形式

$$|F(\mathbf{s})|^2 = \sum_j \sum_k f_j f_k e^{i2\pi \mathbf{s} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \quad (4-5)$$

计算。利用 计算机程序可以方便地获得任何结构的 $|F(\mathbf{s})|^2$ 函数图形。图 4-1 为面心立方晶胞的 $|F(\mathbf{s})|^2$ 函数图。

由于散射矢量 $\mathbf{s} = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda$, 是倒易空间中的量,可以把它写成

由上式出发,干涉函数也可以定义为晶体的衍射线强度与一个晶胞的散射线强度的比值,即

$$L(\mathbf{s}) = \frac{\text{晶体相干散射强度}}{\text{晶胞相干散射强度}}$$

2. 干涉函数的一般表达式

为了探讨晶体衍射线强度在倒易空间中的分布情况,要对于干涉函数 $L(\mathbf{s})$ 作进一步的讨论。

将(4-6), (4-7)式代入(4-10)式,并利用正、倒点阵之间的倒易关系获得

$$L(\mathbf{s}) = \left| \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{i2\pi m s_1} \sum_{n=0}^{N_b-1} e^{i2\pi n s_2} \sum_{p=0}^{N_c-1} e^{i2\pi p s_3} \right|^2 \quad (4-12)$$

记为

$$L(\mathbf{s}) = L(s_1)L(s_2)L(s_3) \quad (4-13)$$

现以 $L(s_1)$ 为例进行简化计算。

$$\begin{aligned} L(s_1) &= \left| \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{i2\pi m s_1} \right|^2 \\ &= \left| 1 + e^{i2\pi s_1} + e^{i2\pi 2s_1} + \dots + e^{i2\pi (N_a-1)s_1} \right|^2 \end{aligned}$$

利用等比级数

$$s = a + ar + ar^2 + \dots + l = \frac{a - rl}{1 - r}$$

得到

$$L(s_1) = \left| \frac{1 - e^{i2\pi N_a s_1}}{1 - e^{i2\pi s_1}} \right|^2$$

而共轭复数乘积为

$$\begin{aligned} &\left(\frac{1 - e^{i2\pi N_a s_1}}{1 - e^{i2\pi s_1}} \right) \left(\frac{1 - e^{-i2\pi N_a s_1}}{1 - e^{-i2\pi s_1}} \right) \\ &= \frac{2 - 2\cos 2\pi N_a s_1}{2 - 2\cos 2\pi s_1} \\ &= \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1} \end{aligned}$$

从而得到

$$L(s_1) = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1} \quad (4-14)$$

因此,干涉函数的一般形式为

$$L(\mathbf{s}) = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_b s_2}{\sin^2 \pi s_2} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_c s_3}{\sin^2 \pi s_3} \quad (4-15)$$

由(4-15)式看出,干涉函数在倒易空间中的分布与晶体的形状有关。

3. 干涉函数的图像

讨论干涉函数的图像就是讨论干涉函数在倒易空间中的形貌。我们首先讨论干涉函数中的一个因子 $L(s_1)$ 。

$$L(s_1) = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1}$$

当 $s_1 = K/N_a$, K 为任意整数时,函数 $L(s_1)$ 有极值。同时用罗必达法则可以证明,当 s_1 为零时 $L(s_1)$ 有极大值,为 $L(s_1) = N_a^2$ 。图 4-3 为 N_a 等于 3 和 15 两种情况下的函数 $L(s_1)$ 沿倒易基矢 \mathbf{a}^* 方向的分布。称函数 $L(s_1)$ 取最大值的峰为主峰,主峰侧的小峰为副峰。主峰位于 s_1 为整数(即

倒易点阵结点)处。副峰位于两个函数零值点的中间,且其强度随与主峰的距离的增加而下降。主峰强度(值)与其侧边上的第一个副峰强度之比记为 $L_{\text{主}}/L_{\text{付}}$,有

$$\frac{L_{\text{主}}}{L_{\text{付}}} = \frac{N_a^2}{\sin^2 \pi \left(1 + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{N_a}} = N_a^2 \sin^2 \left[\pi \left(1 + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{N_a} \right] \quad (4-16)$$

一般情况下,当 $N_a > 100$,即 N_a 方向的尺度为几百埃时, $\sin \pi \left[\left(1 + \frac{1}{2}\right) / N_a \right] \doteq \left(1 + \frac{1}{2}\right) \pi / N_a$,因此

$$\frac{L_{\text{主}}}{L_{\text{付}}} = \left(1 + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \doteq 22.2$$

所以在后面凡涉及到干涉函数时,只考虑其主峰。称主峰存在的范围,例如 $-1/N_a$ 到 $+1/N_a$,为主峰区,主峰区的宽度为 $2/N_a$ 。即晶体在 a 方向的尺度越大, $L(s_1)$ 的主峰宽度越小。

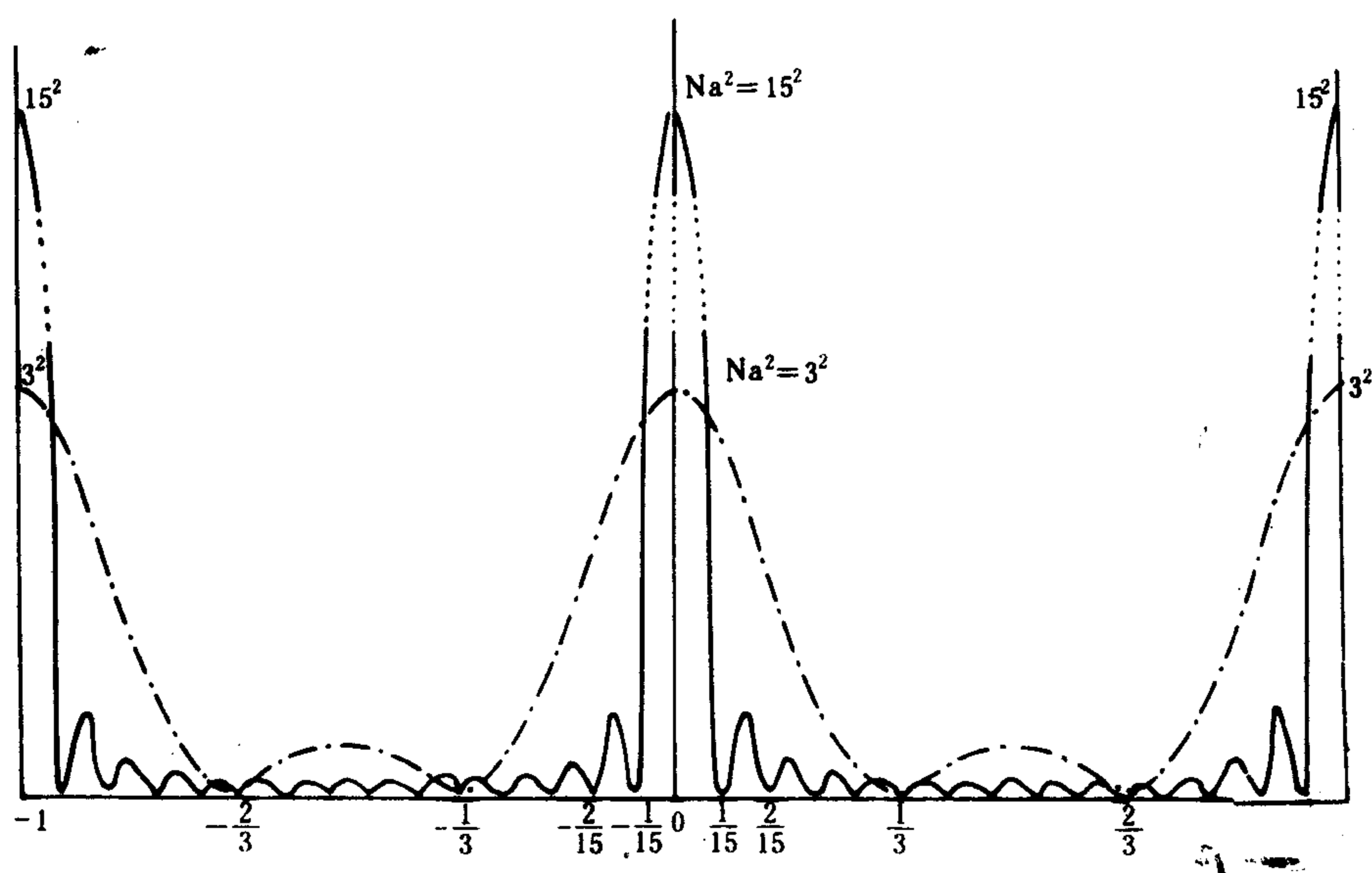


图 4-3 一维干涉函数的分布。其中细线表示 $N_a=15$ 时的 $L(s_1)$,点画线为 $N_a=3$ 时的 $L(s_1)$

对于三维干涉函数 $L(\mathbf{s})$,在 s_1, s_2, s_3 都为整数处取最大值 $N_a^2 N_b^2 N_c^2$ 。主峰区为由 $2/N_a, 2/N_b, 2/N_c$ 限定的空间。一般当晶粒的线度大于 10^{-5}cm 时,就可以认为主峰区收缩成一个个的点,即倒易点阵的结点。微晶衍射时干涉函数的主峰区是围绕倒易结点的一个个几何形体。图 4-4 示意给出几种三维,二维,一维微晶形体(图 4-4(a))及其对应的干涉函数主峰区形状,图 4-4(b)。从图中可以看出,如果晶体是一个具有三维尺度的小体积,则与其相对应的倒易点阵中的结点也变为三维尺度的小体积,称为倒易畴,只是它们在尺度上具有相反的关系,即晶体尺度大的方向对应着倒易畴尺度小的方向;如果晶体二维小圆片,则与其对应的倒易点阵的结点就变为长的圆杆,称为倒易杆;如果晶体为二维长方片,则与其对应的倒易点阵的结点就变为长方杆;如果晶体为一维原子列,则与其对应的倒易点阵变成了一层等间距的片。

干涉函数的主峰区,只表示了干涉函数主峰存在的范围,并没说明在此区域中函数值的大

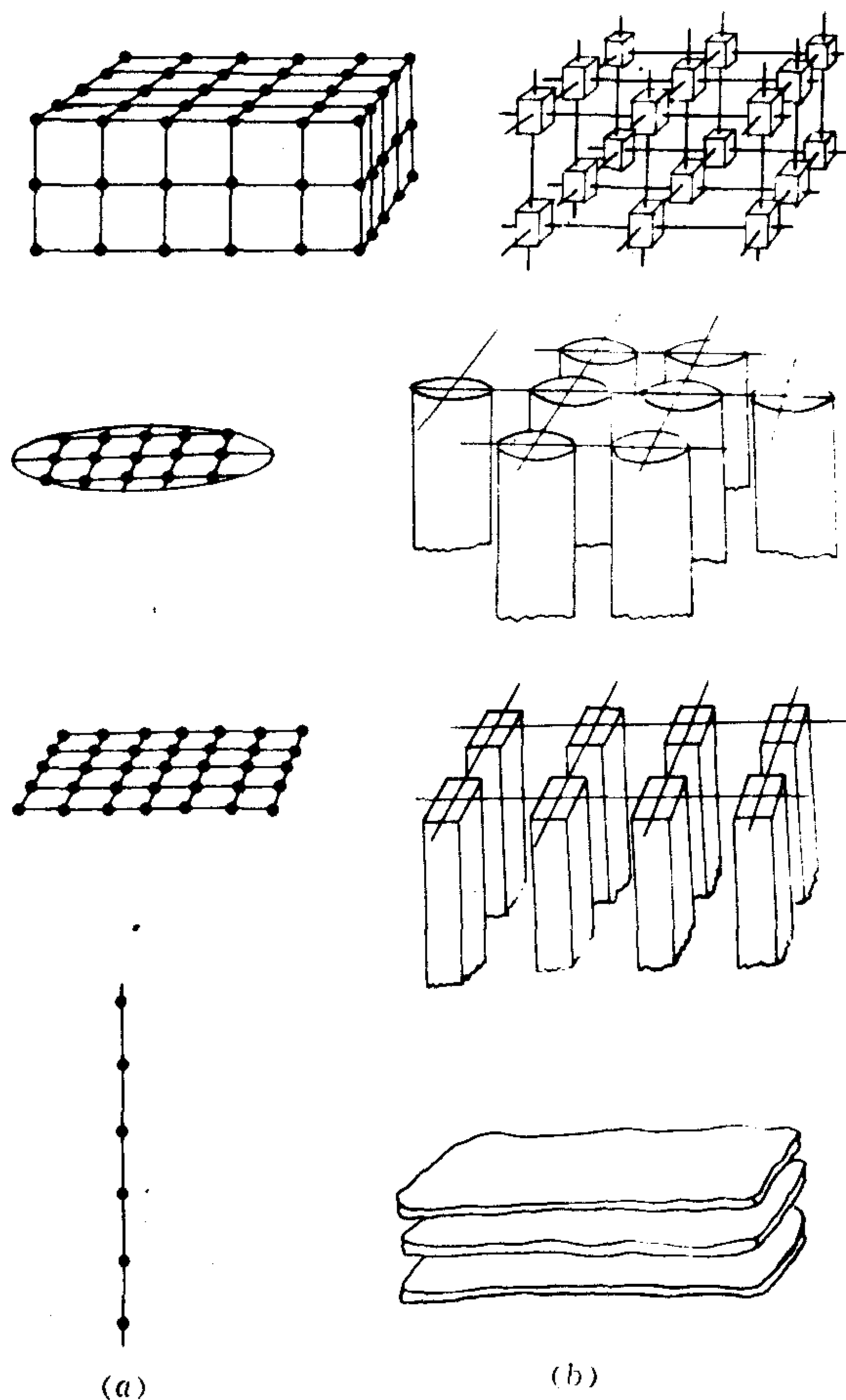


图 4-4 几种微晶(a)与所对应的干涉函数峰主区形状(b)

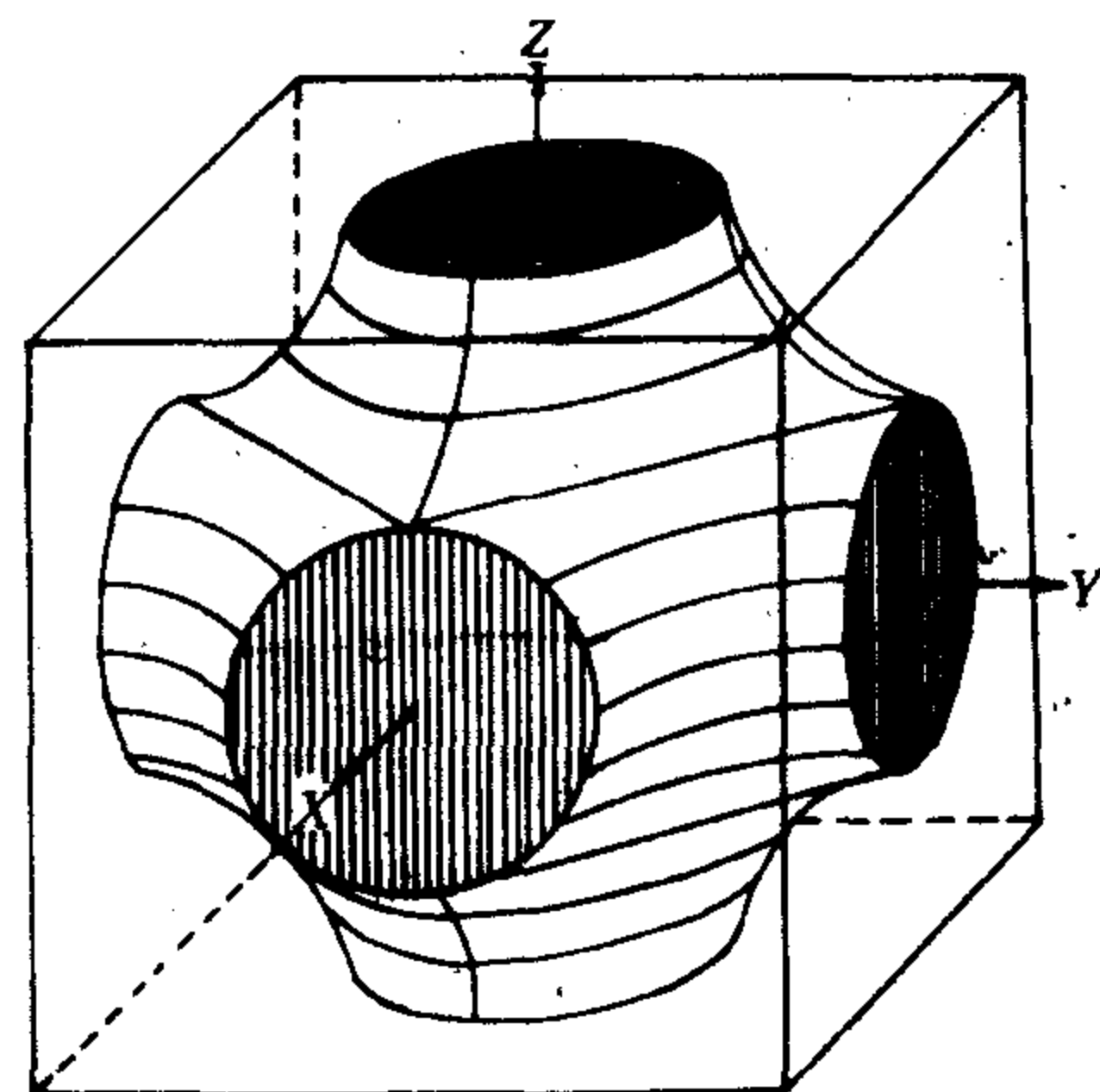


图 4-5 干涉函数主峰区内的等值面(VC 立方微晶)

小。在精细结构分析中,特别是在电子衍射精细结构分析中,要考虑干涉函数主峰区的强度分布状况,为此可以在主峰区内给出等强度线。图 4-5 表示的是碳化钒(NaCl 结构)立方微晶干涉函数的等值面的一部分,倒易结点在立方体的体心。实际上,立方微晶的干涉函数等值面是以倒易结点为心的六角星芒,六个角沿 a^* , b^* , c^* 三个方向伸展出去。

前面讨论了结构振幅和干涉函数在倒易空间中的分布,由(4-11)式

$$I_{\text{晶体}}(\mathbf{s}) = |\mathbf{F}(\mathbf{s})|^2 L(\mathbf{s}) I_{\text{电子}}$$

就可以得到小晶体衍射强度在倒易空间中的分布。也就是说,对于一般小晶体,干涉函数限定了衍射线强度的存在范围,即衍射线束的方向,而结构振幅决定了衍射线的强弱。

第二节 衍射方向的确定

在干涉函数图像的讨论中,已经了解到衍射强度在倒易空间中的分布。这一节将介绍确定衍射线方向的干涉方程,并从正,倒点阵的关系出发引出晶面反射的概念,给出确定衍射方向的布拉格定律和爱瓦德图解。

干涉方程和布拉格定律都是晶体产生衍射线的必要条件,两者是等价的,利用正、倒点阵的关系可以从干涉方程导出布拉格定律,也可以由布拉格定律导出干涉方程。因此,也可以说干涉方程是布拉格定律的矢量形式。爱瓦德图解是晶体产生衍射线必要条件的图解说明,它可

以由干涉方程或布拉格定律导出。

干涉方程是在倒易空间中讨论问题,布拉格定律是在正空间中讨论问题,爱瓦德图解则是以作图方式表现的干涉方程。

一、干涉方程

前面谈到干涉函数 $L(\mathbf{s})$ 为倒易空间中的函数,其中自变量 \mathbf{s} 为倒易空间中的矢量,记为 $\mathbf{s} = s_1 \mathbf{a}^* + s_2 \mathbf{b}^* + s_3 \mathbf{c}^*$, s_1, s_2, s_3 为任意实数。而当 s_1, s_2, s_3 皆为整数时干涉函数有最大值 $N_a^2 N_b^2 N_c^2$ 。同时,对一般晶体而言,在 s_1, s_2, s_3 不为整数时,干涉函数的值可以忽略不计,也就是说,对于一般晶体,只有当散射矢量 \mathbf{s} 的三个分量 s_1, s_2, s_3 皆为整数时,晶体的衍射强度 $I(\mathbf{s})$ 才有可观测的值。上面的事实也可以表达成:当倒易点阵原点与散射矢量的起点一致时,只有在散射矢量的端点落在一个倒易结点上时,才会有可观测的衍射强度 $I(\mathbf{s})$ 。因此,晶体产生衍射线的必要条件是散射矢量 \mathbf{s} 与倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl} 相等,也就是散射矢量的三个分量 s_1, s_2, s_3 与倒易结点的一个指数一致。这一条件的矢量式为

$$\mathbf{s} = \mathbf{g}_{hkl} \quad (4-17)$$

$$\mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

称(4-17)式为干涉方程。

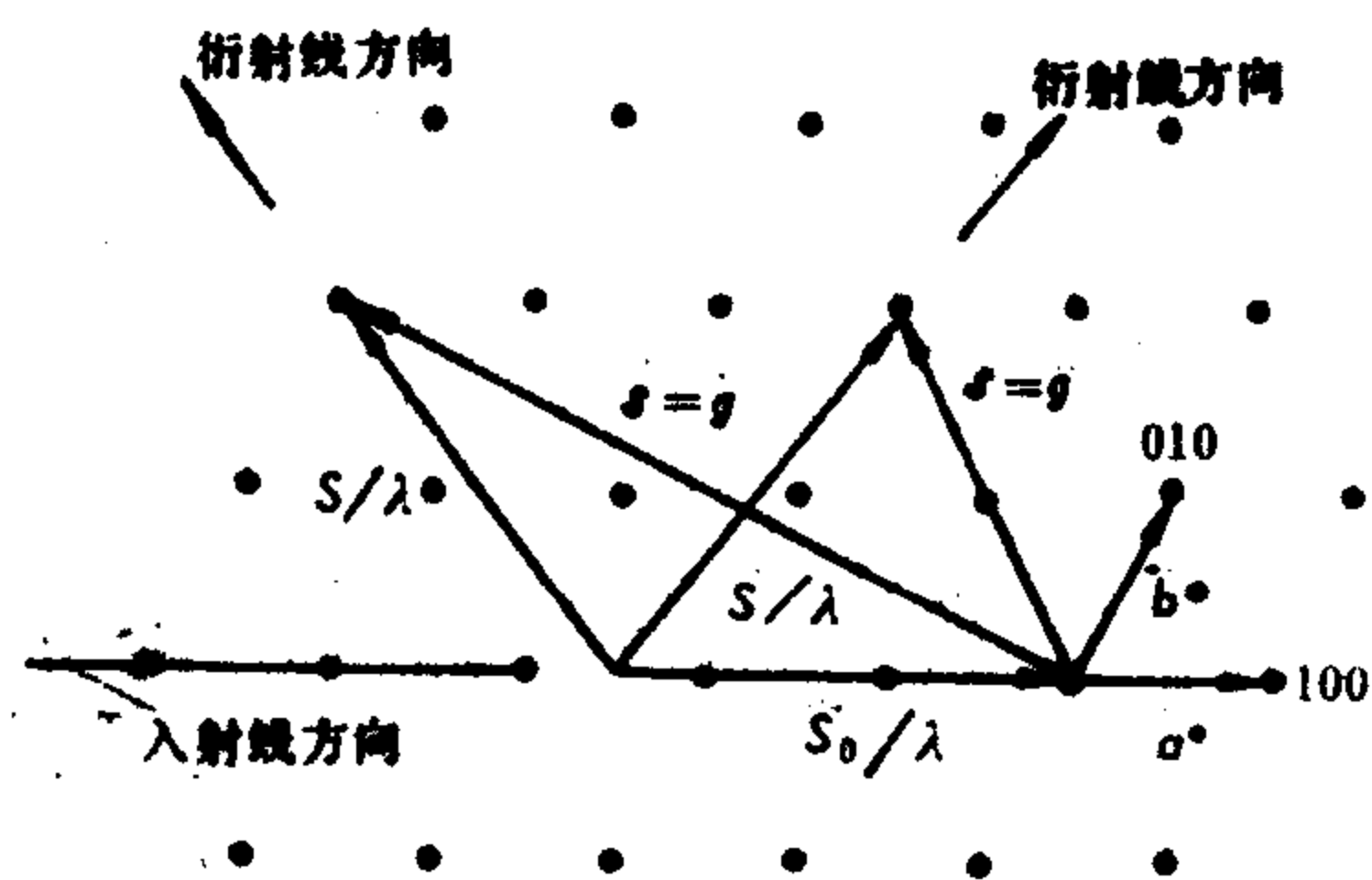


图 4-6 用干涉三角形判断可能的衍射方向。 S_0, S 分别为入射线和衍射线方向上的单位矢量。 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ 为倒易点阵基矢

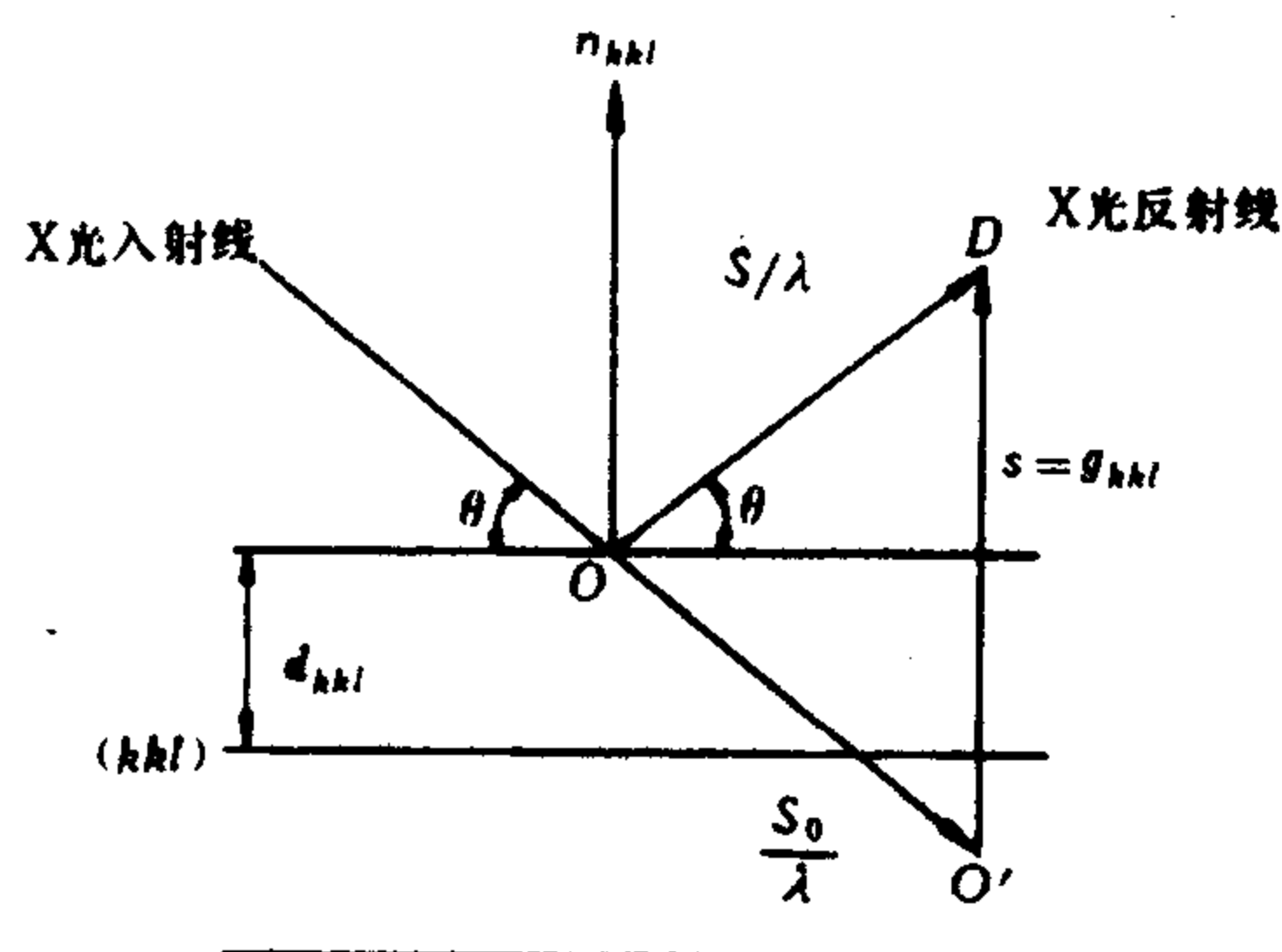


图 4-7 晶面反射概念的提出

利用干涉方程可以在倒易空间中判断哪些方向上可能观测到衍射线。图 4-6 表示了沿某一定方向入射的 X 光与某特定取向晶体的倒易点阵之间的关系。利用干涉方程从图中可以判断:只有在倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl} 与入射方向的矢量 S_0/λ 和衍射方向的矢量 S/λ 构成等腰三角形时,在衍射方向上才可能观测到衍射线。图 4-6 中给出了两个这种等腰三角形,称其为干涉三角形。介绍图 4-6 是为了帮助理解干涉方程的含意,而不是直接用它来判断有哪些方向可能产生衍射线。

二、布拉格定律

根据散射矢量的定义和正、倒点阵之间的关系,可以获得满足衍射条件时的几何图形。在图 4-6 中加入一系列与倒易矢量 \mathbf{g}_{hkl} 垂直的面 (hkl), 就构成图 4-7。面列 (hkl) 垂直于干涉三角形的底, 平分散射角 2θ 。也就是说, 面 (hkl) 与入射线 S_0 和衍射线 S 都成 θ 角, 并且其法线 \mathbf{n}_{hkl} 与入射线 S_0 和衍射线 S 在同一平面内。图 4-7 表示, 从结论上讲, 可以把晶体产生的衍射线看成是某晶面的反射线。而满足干涉方程时, 必然有下述关系

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

因为

$$|\mathbf{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

于是有

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \quad (4-18)$$

它定量地描述了产生衍射线的必要条件, 即当一束波长为 λ 的 X 光以 θ 角掠射到面间距为 d 的晶面上, 并且 λ, θ 和 d 满足 (4-18) 式时, 就会在反射方向上产生一束衍射线; 否则不会产生衍射线。式 (4-18) 是由布拉格导出的, 因此称为布拉格定律, 式中的 θ 角称为布拉格角。应当提及的是, 我们这里所涉及的晶面指数 (hkl) 是与倒易结点相对应的面, 即倒易点阵结点的指数。对它是不能进行约简操作的。称这种晶面指数为干涉指数。例如, 倒易点阵中的结点 111 与 222 是在不同的位置, 它们分别代表了正点阵中 (111) 面列与 (222) 面列, (111) 面列与 (222) 面列虽然方位相同, 但面间距不同, 所以不能认为它们是相同的。

布拉格定律与干涉方程是等价的。由于布拉格定律将倒易空间中的问题转化到了正空间, 它利用晶面反射的概念来直接描述 X 光被晶体中电子散射和散射线干涉的结果, 而不涉及衍射的物理过程, 所以它较易为初学者接受和记忆。从布拉格定律出发解释晶体的衍射问题形象, 容易“理解”, 因此应用广泛。一般在讨论三维晶体衍射问题时, 都可以用它来处理。但是应当注意, 晶体产生衍射的物理实质并不是由于晶面的反射, 晶面反射概念和布拉格定律仅是晶体衍射现象的表观规律。

布拉格定律也可以直接由晶面反射概念推出, 即利用计算相邻原子面之间光程差的办法获得。图 4-8 给出了米勒指数为 (hkl) 的面列。让我们考虑两个相邻的原子面 1 和 2, X 光入射线与原子面成 θ 角, 且与面 1 交于 O , 与面 2 交于 O' 。面 1 和 2 的反射线之间光程差为 $PO'Q$, 它等于 $2d\sin\theta$, 当这光程差为 X 光波长的整数倍时, 这两束反射线就会产生相长干涉, 因此要观察到反射线就必须满足条件

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4-19)$$

其中 n 为整数, 称为反射线的级。(4-19) 式可以写成如下形式

$$2(d/n)\sin\theta = \lambda$$

其中 d/n 为干涉指数是 ($nh \ nk \ nl$) 面列的面间距。于是, 可以写成通用的布拉格定律形式

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (4-20)$$

这时, 我们所谈到的反射面指数, 都是指的它的干涉指数, 而不是米勒指数。

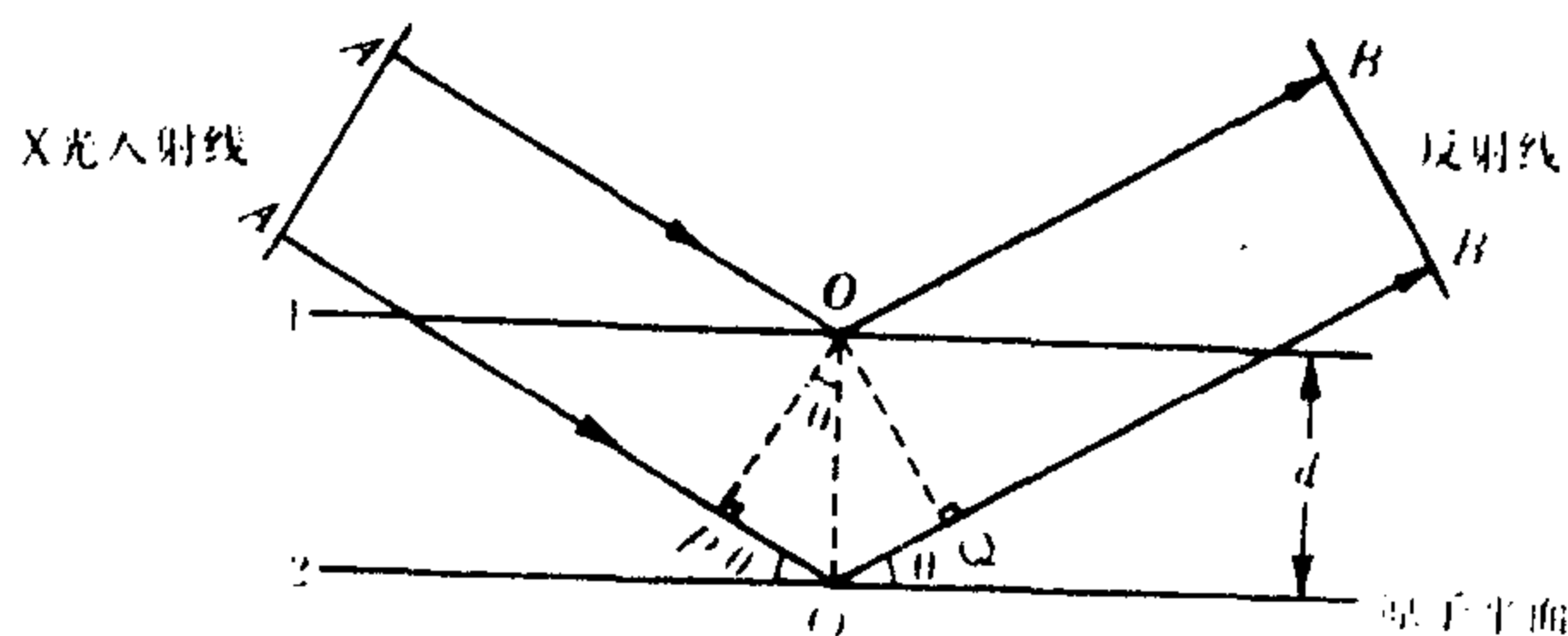


图 4-8 两个相邻原子面的反射线的光程差

利用布拉格定律即能够方便地解释晶体的衍射图样,又能够进行有关衍射方向的定量计算。下面以计算单色器正确的 X 光入射角为例,说明布拉格定律的用法。所谓晶体单色器就是一块反射能力强的大单晶体,其表面与内部原子密排面平行或成一定角度。可以利用这些原子密排面的选择反射获得单色线。图 4-9 表示用 LiF 的

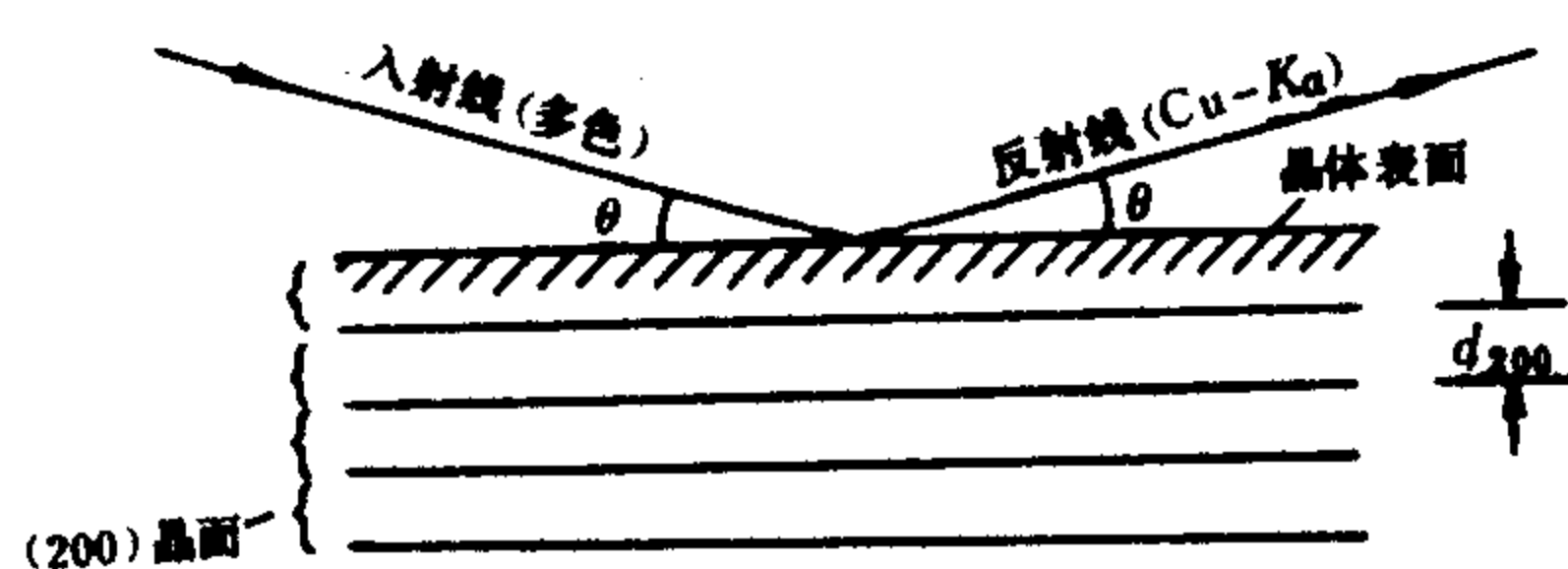


图 4-9 晶体单色器

(200)面作为单色器的反射面, $d_{200}=2.01\times 10^{-10}\text{m}$ 。如果要选用 Cu 辐射中的 K_{α} 单色线,可以利用布拉格定律计算辐射的入射角。Cu- K_{α} 的波长 $\lambda=1.54$,将 d 与 λ 代入(4-20)式,得到 $\theta=22.5^{\circ}$ 。也就是说,当 Cu 辐射以 22.5° 角掠射到 LiF 单色器的表面时,在反射方向上就能得到 Cu- K_{α} 单色线。

三、爱瓦德图解

把图 4-6 所示的干涉三角形与图 4-7 所示的晶面反射结合起来,就构成了说明衍射条件的爱瓦德图解。所谓爱瓦德图解就是用作图的方法表示衍射线产生的必要条件。具体的作图方法是在 X 光的入射方向上任取一点为心,以 X 光波长 λ 的倒数为半径作一个球面,称此球面为干涉球。再以入射线方向与干涉球的交点为原点,利用正、倒点阵之间的关系,根据晶体的取向绘出其倒易点阵中的结点。一般认为晶体放在干涉球的球心。因为干涉球心与倒易原点之间的矢量为 \mathbf{S}_0/λ ,所以倒易点阵原点与干涉球面上任一点的连线都是散射矢量 \mathbf{s} 。因此,只要倒易点阵中的结点落在干涉球面上,就满足了衍射条件 $\mathbf{s}=\mathbf{g}$,从而沿 \mathbf{S}/λ 方向就有一束衍射线产生。因为这种作图方法是爱瓦德首先提出的,所以称为爱瓦德图解法。有的场合中也称干涉球为爱瓦德球。

爱瓦德图解法清晰而形象地描述了衍射条件。图 4-10 是用爱瓦德图解预计衍射线束方向的例子。干涉球心在 O ,倒易点阵原点在 O' 。图面为倒易点阵(001)*面列中的零层面。倒易结点的指数用它附近的数字表明,它代表正点阵中的同名面列。从图中看出,有四个零层结点落

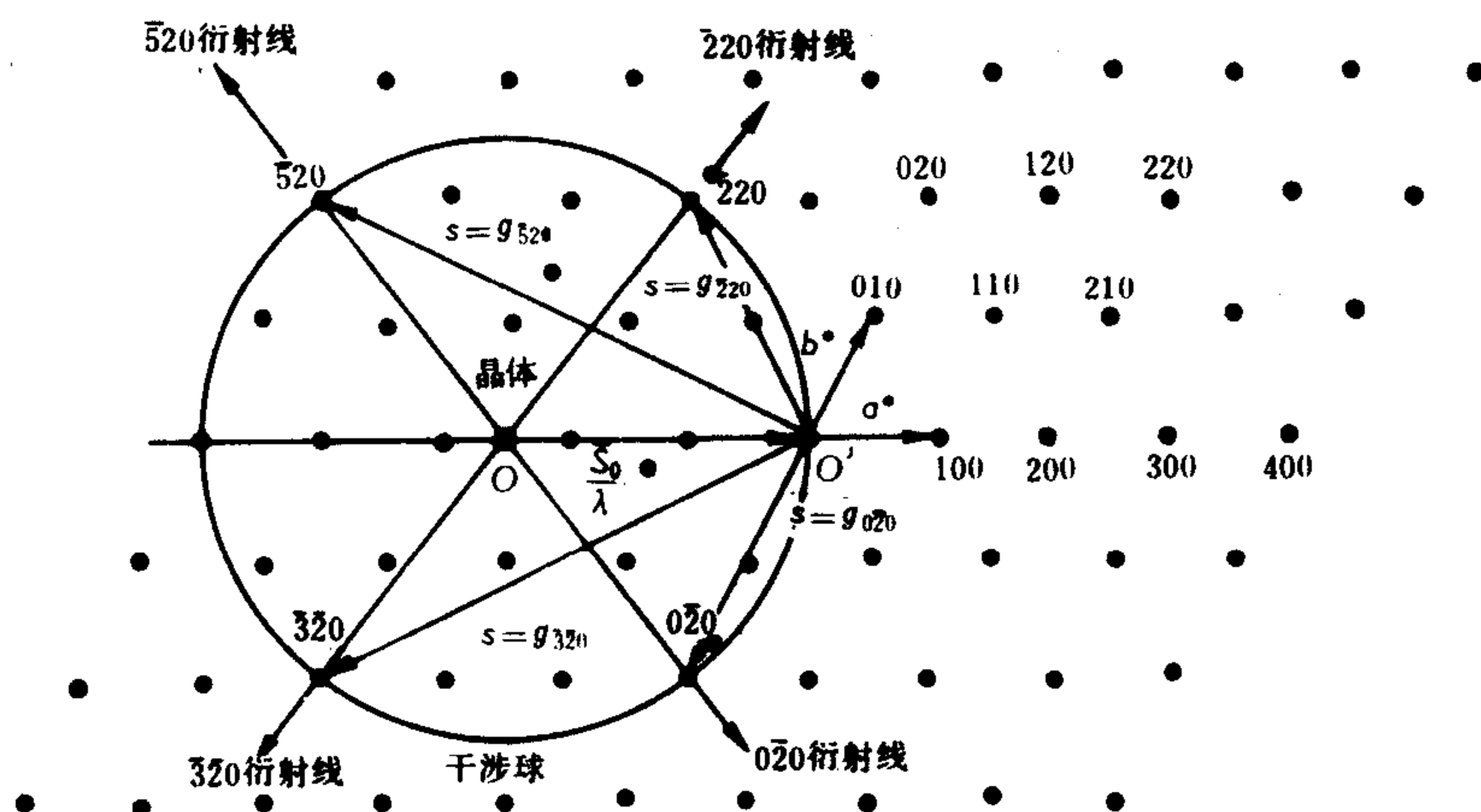


图 4-10 爱瓦德图解

在球面上,它们是 $\bar{2}20$, $0\bar{2}0$, $\bar{5}20$ 和 $\bar{3}\bar{2}0$, 因此,仅零层就有四条衍射线由球心通过球面上的倒易结点发出。这些衍射线分别是 $(\bar{2}20)$, $(\bar{5}20)$, $(\bar{3}20)$ 和 $(0\bar{2}0)$ 晶面反射的。

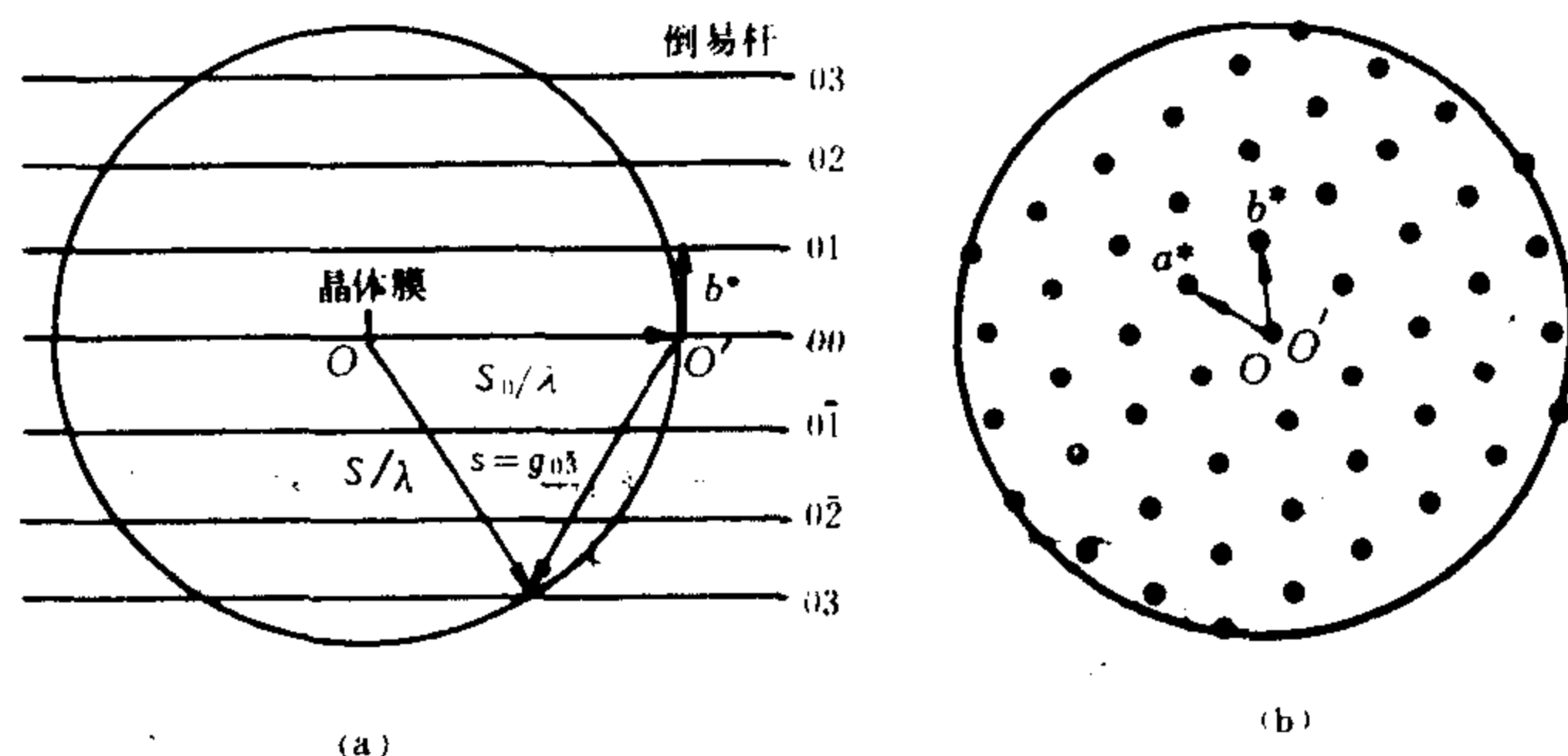


图 4-11 二维晶体的爱瓦德图解。(a)给出了 a^* 为零的一层倒易杆与干涉球相交;(b)逆入射线看去时倒易杆与干涉球面的交点

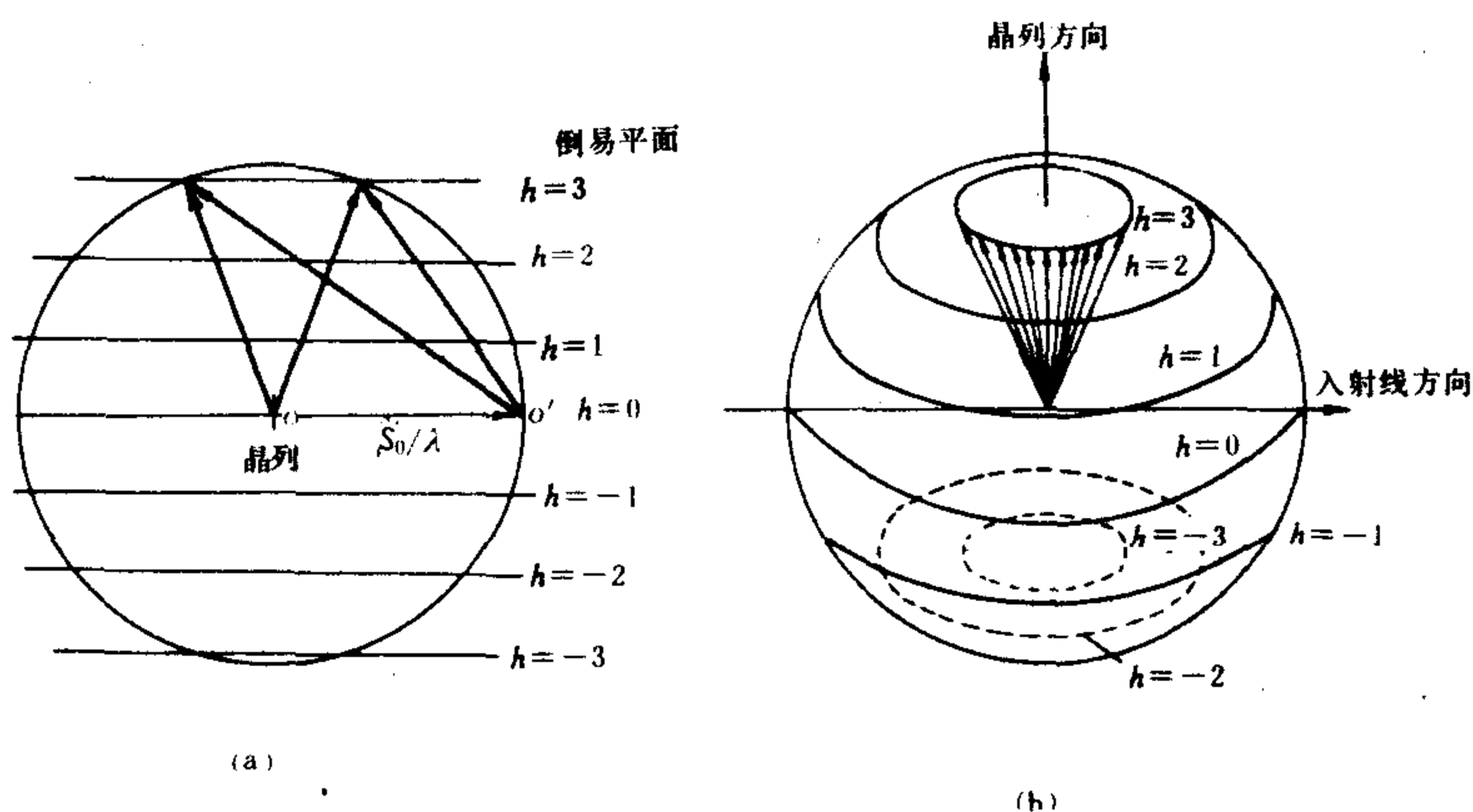


图 4-12 一维晶列与入射线垂直时的衍射锥。(a)用截面表示了倒易面列与干涉球相交的情况,图面与倒易面列垂直;(b)为干涉球的立体图,球面上的小圆为倒易面列与干涉球的交线。图中只给出了 $h=3$ 的衍射锥

利用爱瓦德图解可以清晰地解释一般晶体的衍射现象。如果再考虑到晶体形状与倒易点阵结点形状之间的对应关系,则可以利用它定性地说明微晶的衍射效应,缺陷晶体的衍射特点,以及二维,一维晶体的衍射图样。例如,二维单晶体的倒易空间是与二维晶体面垂直的一系列规则排列的线(见图 4-4)。图 4-11 为入射 X 光垂直二维晶体时的爱瓦德图解。图 4-11(a)给出了在零阶 $(001)^*$ 面上倒易杆与干涉球相交的情况,图 4-11(b)中的 X 光入射线与纸面垂直,晶体膜面与纸面平行,即逆入射线方向看去时,倒易杆与干涉球面的交点。由于 X 光衍射线是由球心通过倒易杆与球面的交点发出,所以用平行膜面的平底片会记录到一系列分布在二次曲线上的衍射斑。图 4-12 和图 4-13 表示了一维单晶体产生的衍射锥。一维晶体的倒易空间为与晶体垂直的一系列等间距的面(见图 4-4)。图 4-12 为入射线与晶列垂直时的情况,(a)用截面表示了这些倒易面列与干涉球相交,图面与倒易面列垂直,(b)为干涉球的立体图,球面上的小圆为倒易面列与干涉球的交线。因此,衍射线成为一个个衍射锥,图 4-12(b)中只标出 $h=3$ 的一个衍射锥。图 4-13 为入射线与晶列平行时的情况,其它意义与图 4-12 相同。在图 4-13

(b)中只标出 $h=-1$ 的衍射锥。因此,用平底片记录一维晶体的衍射线时,得到的是一系列二次曲线。是同心圆、椭圆、抛物线还是双曲线,由底片与晶列所成的角度而定。

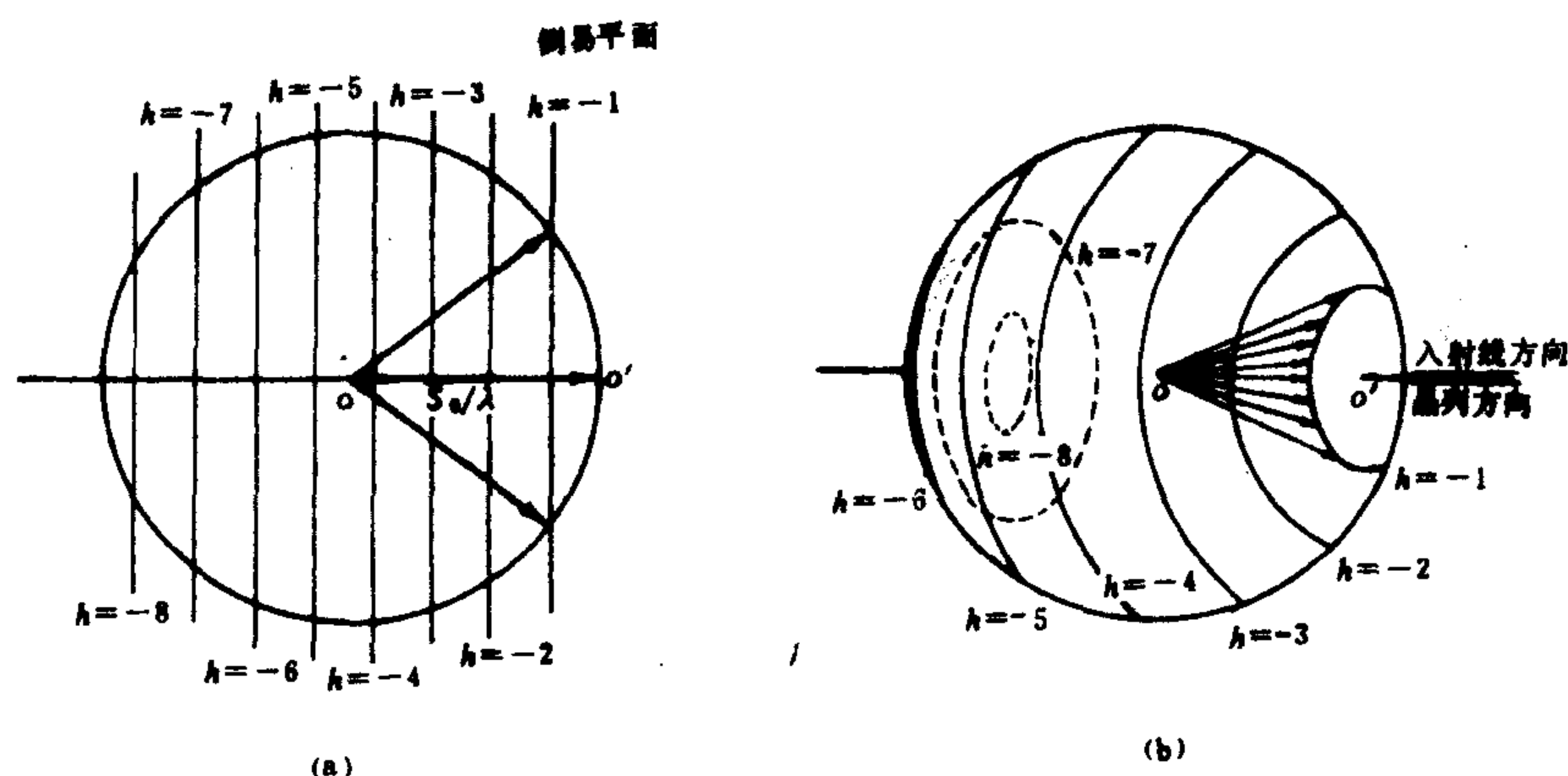


图 4-13 一维晶列与入射线平行时的衍射锥。(a)用截面表示了倒易面列与干涉球相交的情况,截面与倒易面列垂直;(b)为干涉球的立体图,球面上的小圆为倒易面列与干涉球的交线。图中只给出了 $h=-1$ 时的衍射锥

第三节 结构因数与消光条件

由(4-11)式 $I_{\text{晶体}} = |F|^2 L(s) I_{\text{电子}}$ 得知,当结构振幅平方 $|F|^2$ 为零时,即使满足衍射条件,也观测不到衍射线,因为这时衍射强度为零。因此,倒易结点处的结构因数值极为重要。一般称使 $|F_{hkl}| = 0$ 的条件为衍射线的消光条件,或倒易结点的消失条件。而产生衍射线的充要条件是满足干涉方程或布拉格定律,同时 $|F|^2 \neq 0$ 。

下面具体讨论几种点阵和典型结构的消光条件,并引入加权倒易点阵的概念。

一、点阵消光与结构消光

结构因数 $F(s)$ 是晶胞散射线的振幅,一般讲,它是复数,表达式为

$$F(s) = \sum_j f_j e^{i2\pi \cdot r_j \cdot s} \quad (4-21)$$

其中 r_j 为阵胞中各个原子的位置矢量, s 为散射矢量,它们分别为

$$\begin{aligned} r_j &= u_j \mathbf{a} + v_j \mathbf{b} + w_j \mathbf{c} \\ s &= h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* \end{aligned} \quad (4-22)$$

将(4-22)式代入(4-21)式,并利用正、倒点阵之间的关系,得到

$$F(s) = \sum_j f_j e^{i2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)} \quad (4-23)$$

(4-23)式为常用的计算倒易结点处结构因数的实用式,其中 n 为晶胞中所包含的原子数。

然而,对于包含原子数目较多,又属于非简单点阵的晶胞,一般不直接利用(4-23)式计算其晶胞的结构因数,而是先计算与点阵的一个结点相对应的结构单元的结构因数 F_s ,再对其进行点阵平移。即

$$F(\mathbf{s}) = \sum_p^Q F_p e^{i2\pi(u_p h + v_p k + w_p l)} \quad (4-24)$$

而

$$F_p = \sum_j^m f_{jp} e^{i2\pi(v_{jp} h + v_{jp} k + w_{jp} l)}$$

其中 f_{jp}, v_{jp}, \dots 分别为与第 p 个结点相对应的第 j 个原子的原子散射因数和座标, 并且每个结点对应的结构单元中包含 m 个原子。 u_p, v_p, w_p 为结点的坐标, 阵胞内包含 Q 个结点, 各结点的结构因数 F_p 只是干涉指数 hkl 的函数, 而与正点阵中的结点位置 p 无关。

由(4-23)或(4-24)式计算的结构因数, 都是倒易结点 hkl 处之值, 因此记为 F_{hkl} 。

由(4-24)式可以得到

$$\begin{aligned} |F_{hkl}|^2 &= |F_p|^2 \left[\sum_p^Q e^{i2\pi(u_p h + v_p k + w_p l)} \right]^2 \\ &= |F_p|^2 |F_l|^2 \end{aligned} \quad (4-25)$$

$|F_l|$ 为点阵阵胞的结构振幅, $|F_p|$ 为各结点的结构振幅, 即为结构单元的结构振幅。所以 $|F_l|^2 = 0$, 或 $|F_p|^2 = 0$ 都使 $|F_{hkl}|^2 = 0$ 。晶体所属的点阵类型不同, 使 $|F_l|^2$ 为零的 h, k, l 指数规律不同。点阵相同, 结构不同的晶体, $|F_l|^2 = 0$ 的指数规律相同, 但 $|F_p|^2 = 0$ 的指数规律不同。称使 $|F_l|^2 = 0$ 的条件为点阵消光条件, $|F_{hkl}|^2 = 0$ 的条件为结构消光条件。

二、点阵消光条件

下面计算几种类型点阵的消光条件。

1. 简单阵胞

简单阵胞内只包含一个结点, 其坐标为 000。所以其结构因数为

$$F_l = e^{i2\pi(0h + 0k + 0l)} = 1$$

因此对于简单点阵来说, 不存在消光条件。

2. 底心阵胞

底心阵胞包含两个结点, 其坐标为 000 和 $1/2 \ 1/2 \ 0$ 。因此有

$$\begin{aligned} F_l &= 1 + e^{i\pi(h+k)} \\ &= \begin{cases} 2 & h+k \text{ 为偶数} \\ 0 & h+k \text{ 为奇数} \end{cases} \end{aligned} \quad (4-26)$$

所以对于底心点阵, 不会出现 $h+k$ 为奇数的衍射线。

3. 体心阵胞

体心阵胞中有两个结点, 它们的坐标为 000 和 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 。于是有

$$\begin{aligned} F_l &= 1 + e^{i\pi(h+k+l)} \\ &= \begin{cases} 2 & h+k+l \text{ 为偶数} \\ 0 & h+k+l \text{ 为奇数} \end{cases} \end{aligned} \quad (4-27)$$

因此, 属于体心点阵的晶体不会出现指数和为奇数的衍射线。

4. 面心阵胞

面心阵胞包含四个结点, 其坐标为 000, $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 0 \ 1/2$ 和 $0 \ 1/2 \ 1/2$ 。于是有

$$\begin{aligned} F_l &= 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)} \\ &= \begin{cases} 4 & h, k, l \text{ 全奇或全偶} \\ 0 & h, k, l \text{ 奇偶混杂} \end{cases} \end{aligned} \quad (4-28)$$

所以属于面心点阵的材料,不会出现三个指数奇偶混杂的衍射线。

三、结构消光条件

对于结构简单的晶体,例如 α -Fe, Al, Cu 等,它们的点阵阵胞中的一个结点与结构晶胞中的一个原子相对应,因此它们的结构消光条件与点阵消光条件相一致。而对于结构复杂的晶体,其结构消光条件是由其点阵消光条件 $|F_l|^2$ 为零和结构单元的结构振幅 $|F_s|$ 为零共同决定的。下面举几个典型结构加以说明。

1. 金刚石结构的消光条件

金刚石结构属于面心立方点阵,每个晶胞内包含 8 个原子,它们的坐标可以看成是 000, $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ 加上面心平移,即 000, $1/4 \ 1/4 \ 1/4$; $1/2 \ 1/2 \ 0$, $3/4 \ 3/4 \ 1/4$; $1/2 \ 0 \ 1/2$, $3/4 \ 1/4 \ 3/4$; $0 \ 1/2 \ 1/2$, $1/4 \ 3/4 \ 3/4$ 。目前,可以只计算一个结点的结构振幅 $|F_s|$ 。 $|F_s|$ 的一般式为

$$\begin{aligned} |F_s|^2 &= \sum_j \sum_j f_j f_j' e^{i2\pi[h(u_j - u_j') + k(v_j - v_j') + l(w_j - w_j')]} \\ &= \sum_j f_j^2 + \sum_{j \neq j'} f_j f_j' e^{i2\pi[h(u_j - u_j') + k(v_j - v_j') + l(w_j - w_j')]} \end{aligned} \quad (4-29)$$

将原子坐标 000 和 $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ 代入有

$$|F_s|^2 = f^2 [2 + e^{i\frac{\pi}{2}(h+k+l)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(h+k+l)}] \quad (4-30)$$

所以当 $(h+k+l)/2$ 为奇数时, $|F_s|^2 = 0$

因此,金刚石结构的消光条件为 h, k, l 奇偶混杂(即 $|F_l|^2 = 0$)或 $(h+k+l)/2$ 为奇数(即 $|F_s|^2 = 0$)。所以,凡属金刚石结构的材料,例如 Si 等,都不会出现 h, k, l 奇偶混杂和 $(h+k+l)/2$ 为奇数的衍射线。

2. 密排六方结构

按单斜晶胞计算,属简单点阵,每个晶胞内包含二个原子,其坐标为 000 和 $1/3 \ 2/3 \ 1/2$ 。与计算金刚石结构消光条件时相同,根据 $|F_s|^2$ 的一般式,将上述原子坐标代入有

$$|F_s|^2 = f^2 \{2 + e^{i\pi[\frac{2}{3}(h+2k)+l]} + e^{-i\pi[\frac{2}{3}(h+2k)+l]}\} \quad (4-31)$$

因此当 $2(h+2k)/3 + l$ 为奇数时, $|F_s|^2 = 0$ 。即当 $(h+2k)/3$ 为整数, l 为奇数时, $|F_s|^2 = 0$ 。也就是说,属于密排六方结构的材料,例如 Zr 等,不会出现指数 $(h+2k)$ 为 3 的整数倍, l 为奇数的衍射线。

四、加权倒易点阵

衍射条件的爱瓦德图解表明,倒易点阵的结点直接与能否产生衍射线相联系。这里谈的倒易点阵结点为几何点。而衍射线的强度与结点振幅平方—— $|F_{hkl}|^2$ 成正比。如果将倒易点阵结点加上权重 $|F_{hkl}|^2$,这时倒易点阵结点与干涉球相结合,即能确定衍射线的方向,又能预示衍射线的强度。将这种把倒易结点加上 $|F_{hkl}|^2$ 权重的倒易点阵,称为加权倒易点阵。下面讨论几种结构的加权倒易点阵。

1. 体心立方结构的加权倒易点阵

根据正、倒点阵之间的关系得知立方晶胞的倒易基矢 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 和 \mathbf{c}^* 相互垂直并且等长。由 (4-23) 式计算得到各结点处的结构振幅平方为

$$|F_{hkl}|^2 = \begin{cases} 4f^2 & h+k+l \text{ 为偶数} \\ 0 & h+k+l \text{ 为奇数} \end{cases}$$

因此,当考虑倒易结点的权重 $|F_{hkl}|^2$ 时,倒易点阵中就有的结点消失。图 4-14 给出了体心立方结构的加权倒易点阵,其中(a)、(b)和(c)分别为 0 层、1 层和 2 层倒易结点,(d)为加权倒易点阵的阵胞。阵胞棱长为 $2a^*$,阵胞体积 $V^*=8/v$, v 为正点阵阵胞的体积。于是,体心立方结构晶胞对应于面心立方加权倒易阵胞。而加权倒易阵胞的体积为不加权阵胞体积 v^* 的 8 倍。

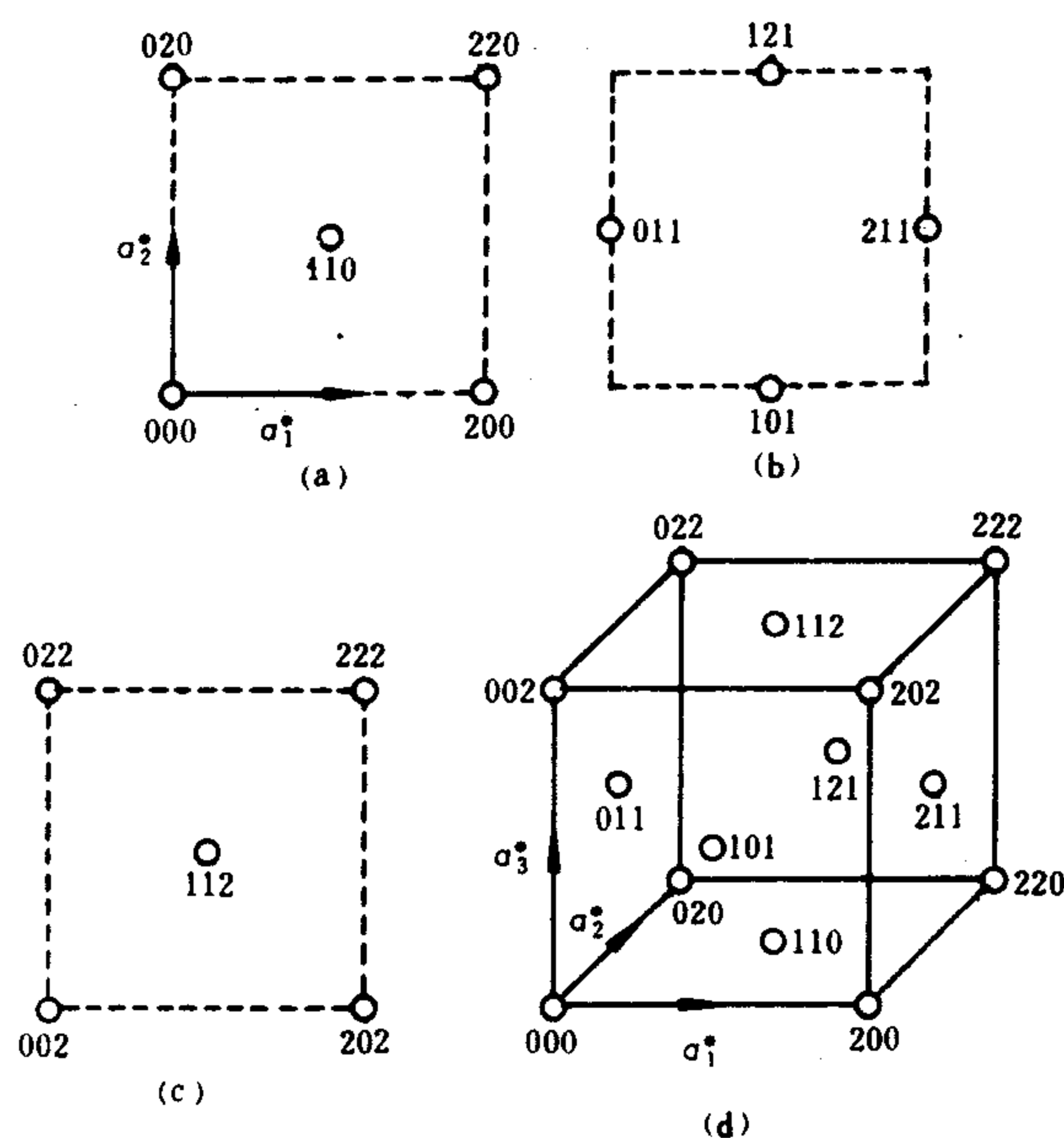


图 4-14 体心立方晶胞的加权倒易阵胞。(a)、(b)和(c)分别为 0 层、1 层和 2 层倒易面,(d)为加权倒易阵胞

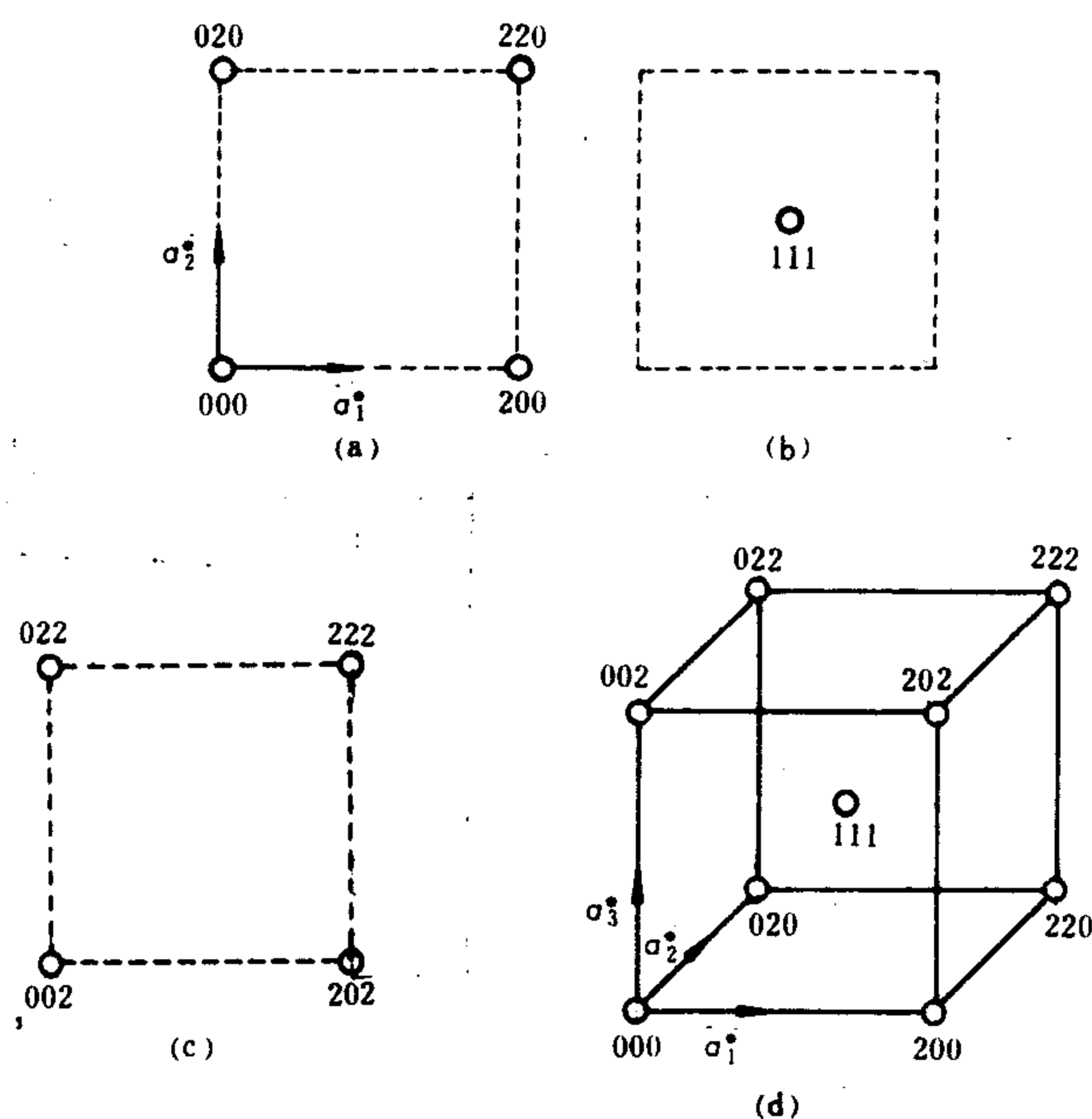


图 4-15 面心立方结构晶胞对应的加权倒易点阵 0 层(a)、1 层(b)、2 层(c)面和阵胞(d)

2. 面心立方结构的加权倒易点阵

这时正、倒点阵关系和倒易基矢 \mathbf{a}^* 、 \mathbf{b}^* 和 \mathbf{c}^* 与体心立方时的一致,只是由于原子个数与位置的不同导致结构振幅平方 $|F_{hkl}|^2$ 与指数 h, k, l 之间的关系不同。这时

$$|F_{hkl}|^2 = \begin{cases} 16f^2 & h, k, l \text{ 全奇或全偶} \\ 0 & h, k, l \text{ 奇偶混杂} \end{cases}$$

因此有图 4-15 所示的加权倒易点阵 0 层、1 层、2 层面和阵胞。面心立方结构晶胞具有体心立方加权倒易阵胞。两者体积关系为 $V^* = 8/v$ 。

3. 密排六方结构的加权倒易点阵

(4-31)式给出了密排六方结构的消光条件及各类型指数的结构振幅。即

$$h+2k=3m, l=2n+1 \text{ 时 } |F|^2=0;$$

$$l=2n \text{ 时 } |F|^2=4f^2;$$

$$h+2k=3m \pm 1, l=2n+1 \text{ 时 } |F|^2=3f^2;$$

$$l=2n \text{ 时 } |F|^2=f^2,$$

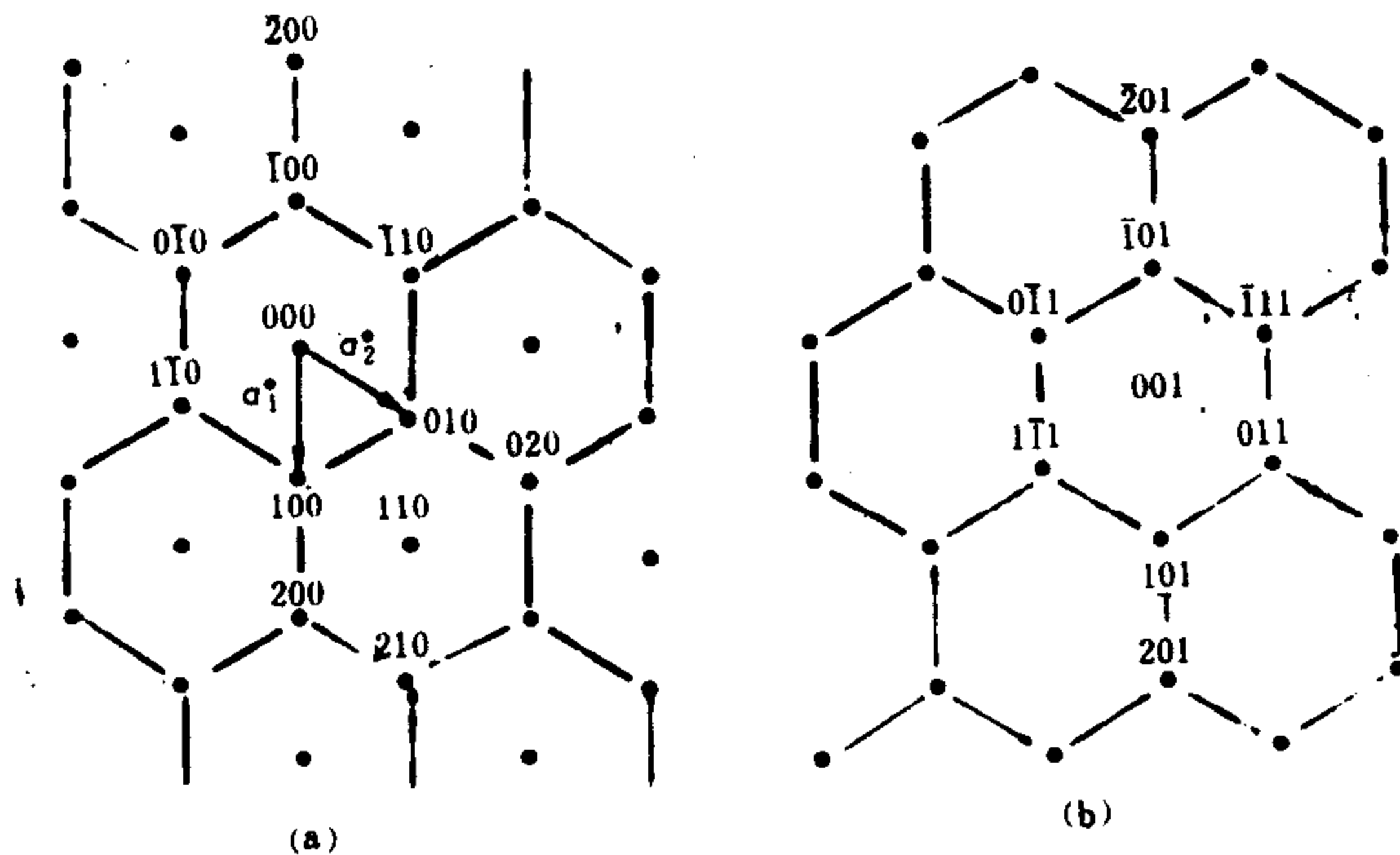


图 4-16 密排六方结构的倒易点阵中 0 层(a)与 1 层(b)面上的倒易结点分布

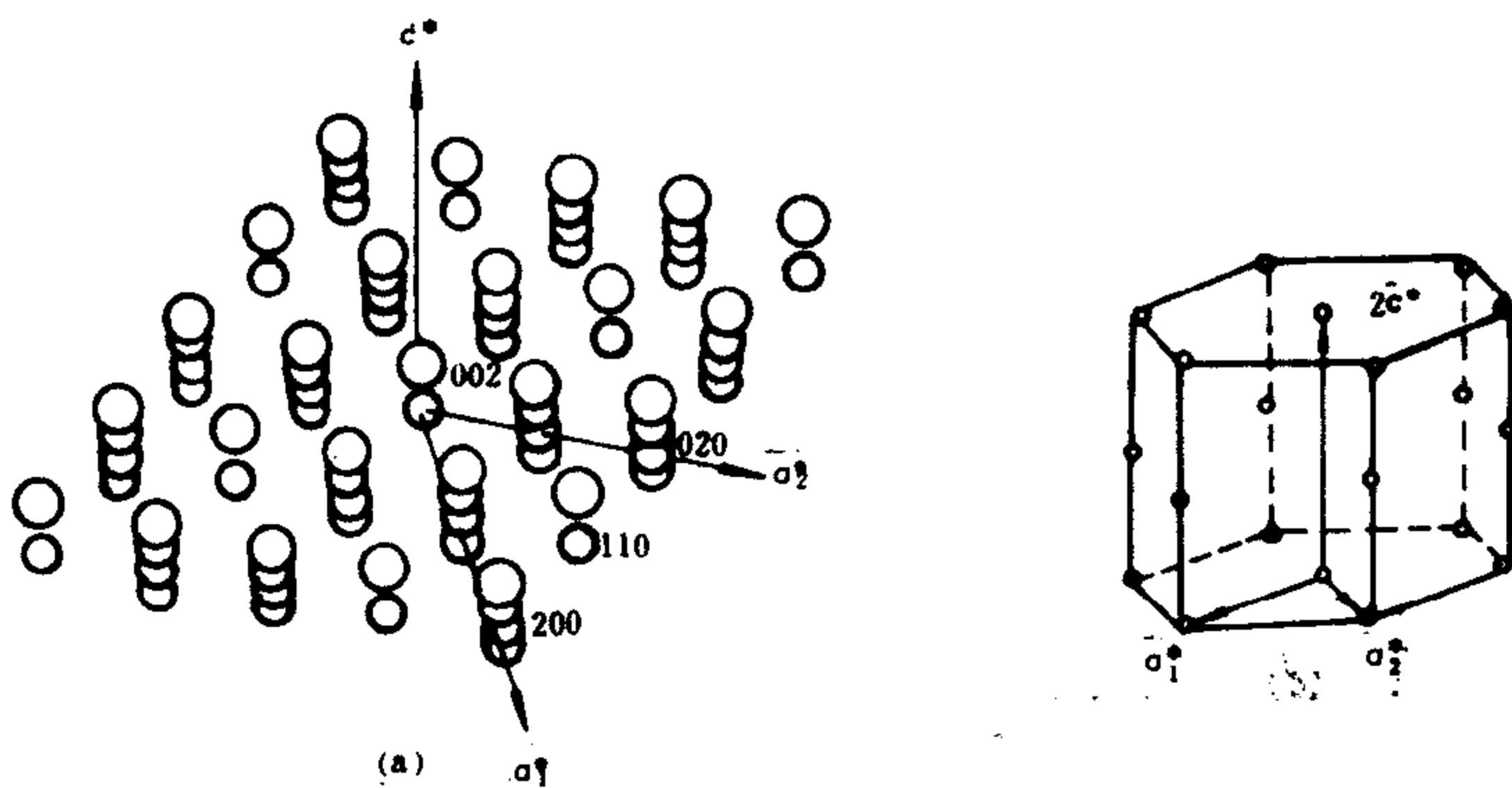


图 4-17 密排六方结构的加权倒易点阵与阵胞(没表示出权重大小)

其中 m 和 n 都是整数。图 4-16 为只考虑消光条件时密排六方结构的倒易点阵中 0 层和 1 层面上的结点分布。图 4-17 为倒易结点分布的空间图形(a)与阵胞(b)。如果考虑倒易结点的全部

权重,则应该用大小不等的球表示倒易点阵中的结点。

由于加权倒易点阵的各个结点,结构振幅的平方都不为零,所以后面用爱瓦德图解解释衍射现象时,都采用加权倒易点阵。这时,倒易结点落在干涉球面上就成为产生衍射线的充要条件。

* 第四节 衍射方法概述

X 光衍射方法就是利用晶体对 X 光的衍射线来判断晶体状况。因此,各种 X 光衍射方法的首要条件是获得 X 光衍射线。由图 4-10 看出,利用单色 X 光照射单晶体可能获得衍射线的

几率很小。为了增加衍射线数目,必须改变 X 光入射线的波长,或改变晶体的取向。可以从干涉方程、布拉格定律、或爱瓦德图解出发来概述获得衍射线的一些基本方法。在本节中,主要从爱瓦德图解出发来阐述这一问题。

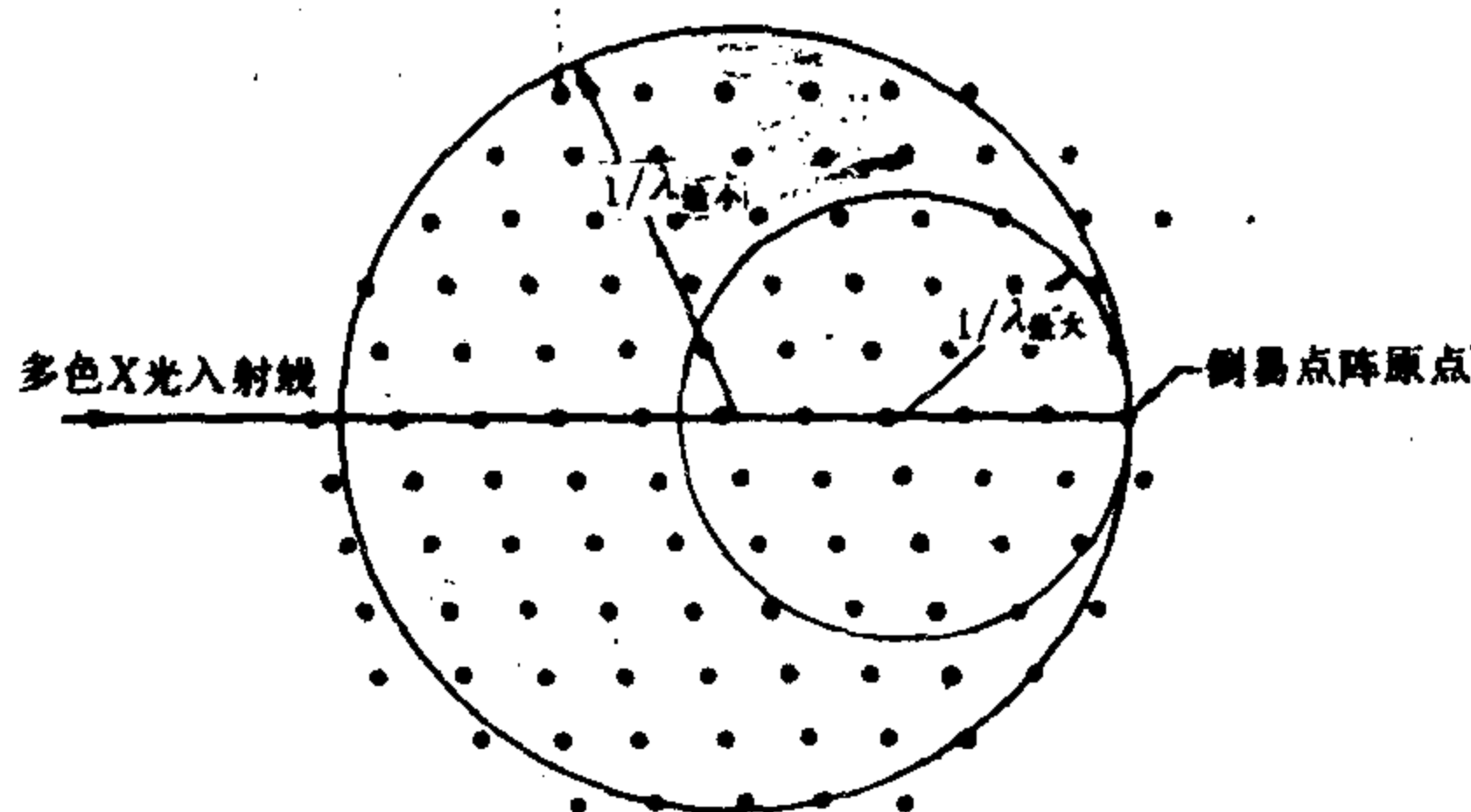


图 4-18 多色 X 光照射固定单晶体时的爱瓦德图解。图中的黑点为晶体的倒易点阵结点

其最长波长为 λ_{\max} ,最短波长为 λ_{\min} ,则在图 4-18 所示的最小干涉球(半径为 $1/\lambda_{\max}$)和最大干涉球(半径为 $1/\lambda_{\min}$)之间存在着一系列的干涉球面。图中的黑点为晶体的倒易点阵结点。从图中看出,凡是处在最小干涉球面与

一、改变 X 光入射线波长

最大干涉球面之间的倒易结点,都会落在某个干涉球面上,因此它们都满足衍射条件,都可能产生衍射线。

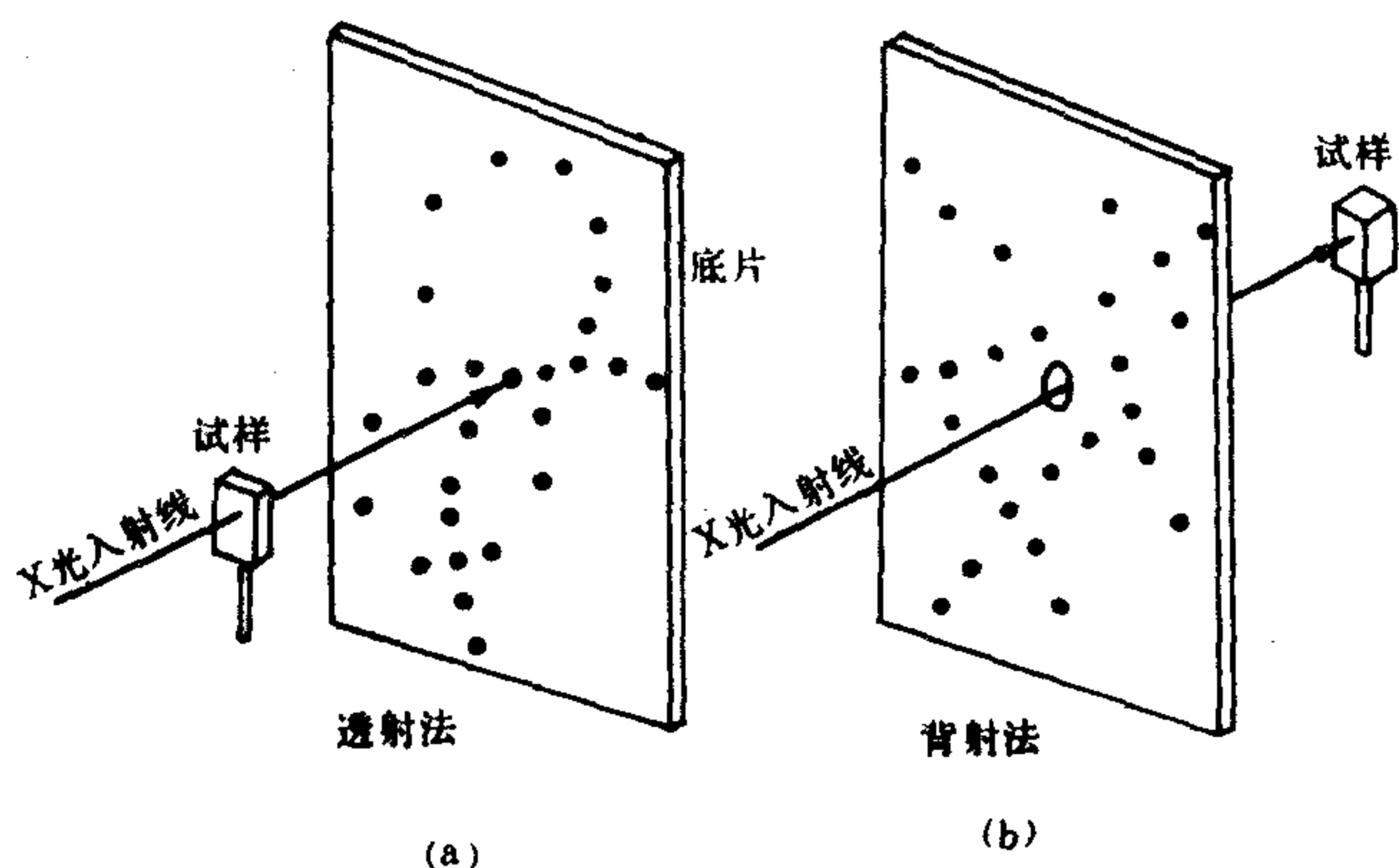


图 4-19 劳埃法(a)透射,(b)背射

收集空间的劳埃斑,实用装置为四圆衍射仪。

应用上述原理的实用衍射方法有劳埃法与四圆衍射仪法。劳埃法是用底片记录衍射线,底片与入射线垂直,如图 4-19 所示,依底片的位置不同将它们分为透射劳埃法与背射劳埃法。也可以用计数器

二、晶体绕定轴转动、摆动或旋进

如果用单色 X 光照射绕一定轴转动或在一定角度范围内摆动的单晶体,也能增加衍射几率。由图 4-20 示意表示这种情况。晶体绕 c 轴转动或摆动,其倒易点阵绕相应的轴(如 c^* 轴)

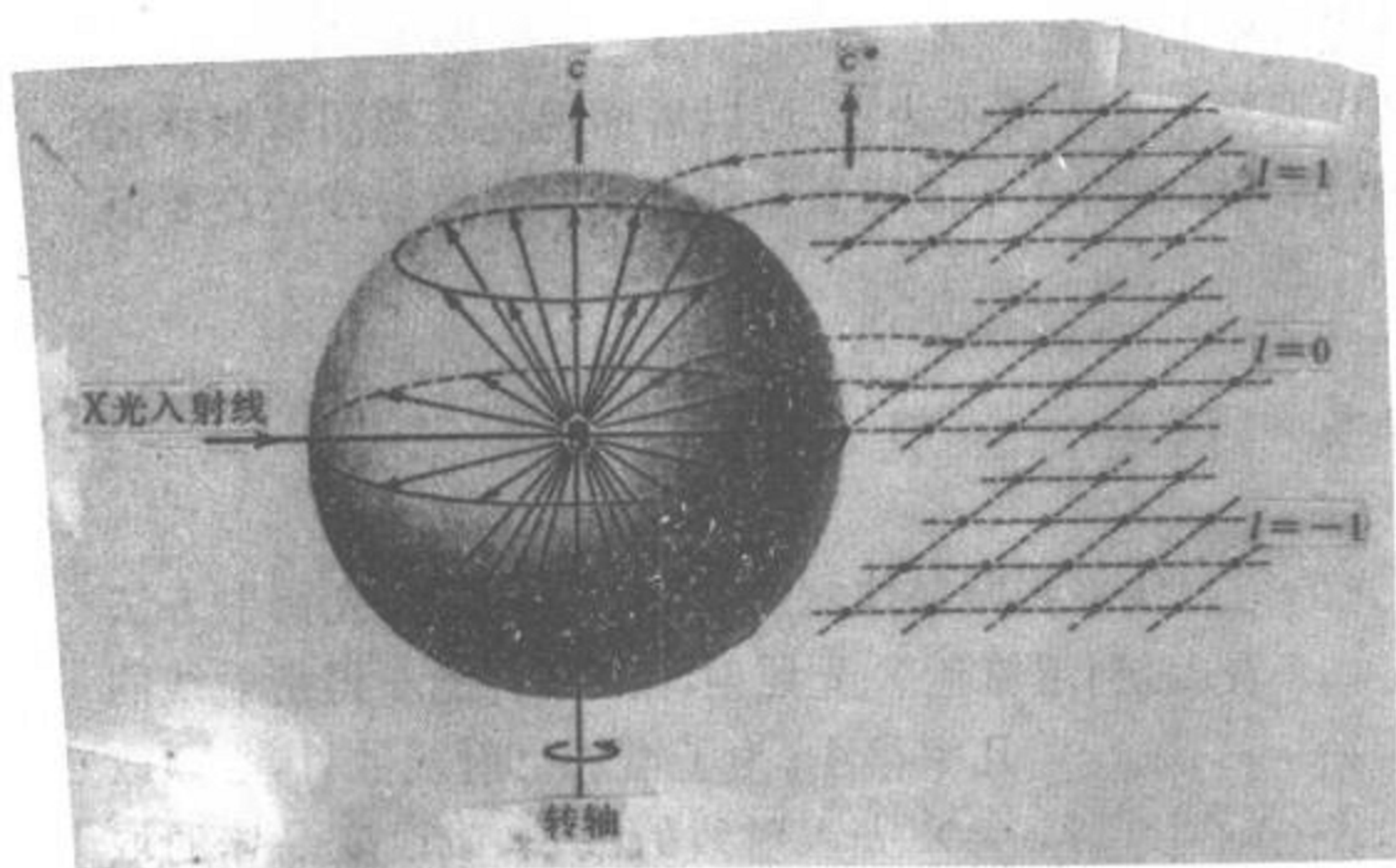


图 4-20 晶体绕固定轴转动时的爱瓦德图解

转动,这样就增加了倒易结点与干涉球相交的机会,从而能获得较多的衍射线。

使用上述原理的实用衍射方法有转动晶体法,回摆法,魏森堡法和旋进法(此时晶体在作旋进运动)。转动晶体法和回摆法照相时选用晶体的低指数方向为转轴或摆轴,用固定的圆筒底片记录衍射线,如图 4-21(a)所示。这时衍射斑在照片上呈层状分布,由图 4-21(b)表示。魏森堡法只记录某一层衍射线,将其它层线屏蔽

掉,并且在晶体转动的同时让底片沿转轴方向运动。因此,它可将层线中的衍射斑在平面上展开,构成所谓魏森堡图。旋进法是测试与入射线垂直的倒易面,见图 4-22(a),为获得衍射线照相时使晶体绕垂直于图面的轴旋转,使欲测的倒易面法线与入射线成 μ 角,再在保持 μ 角不变

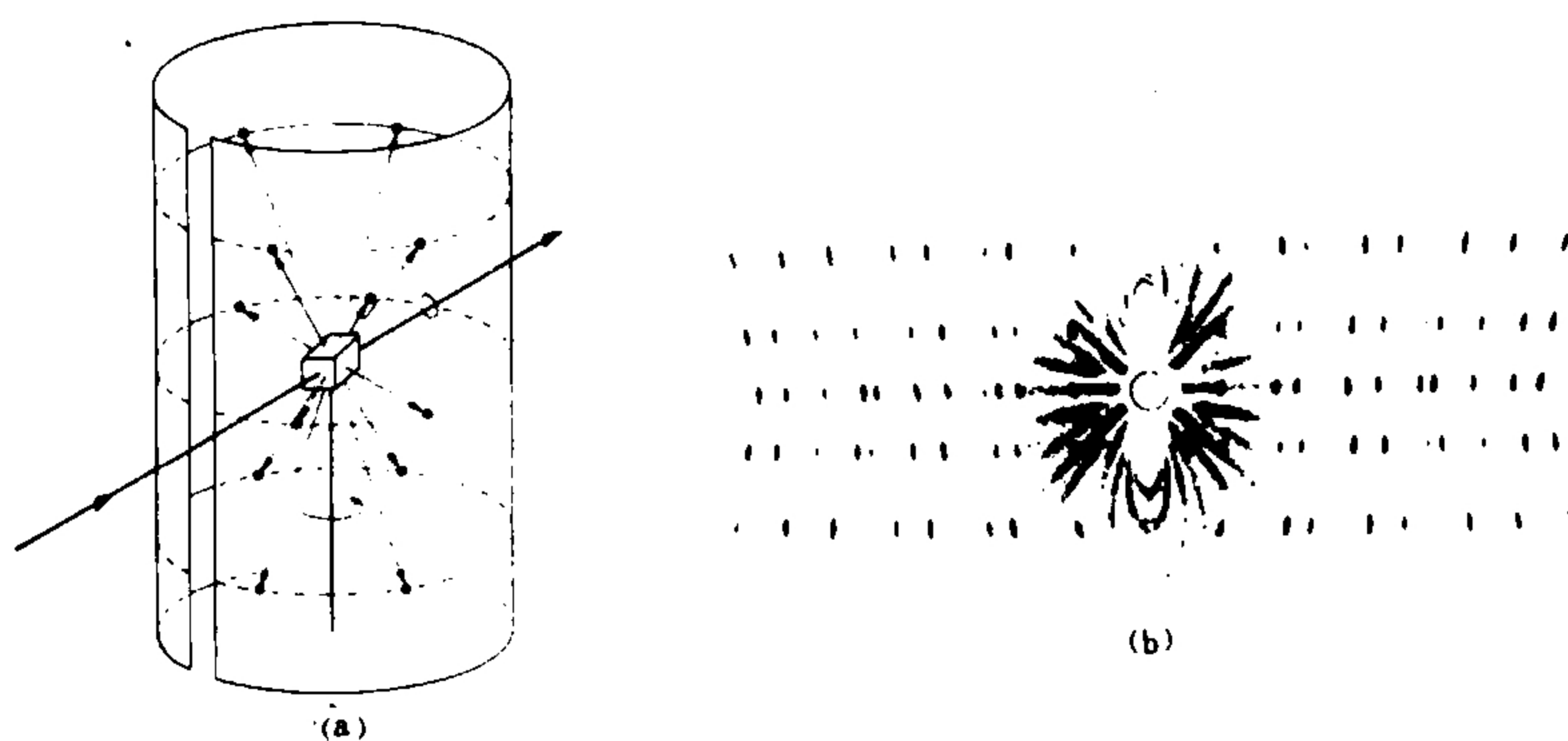


图 4-21 转动晶体法或回摆法照相(a)和照片上的层线(b)

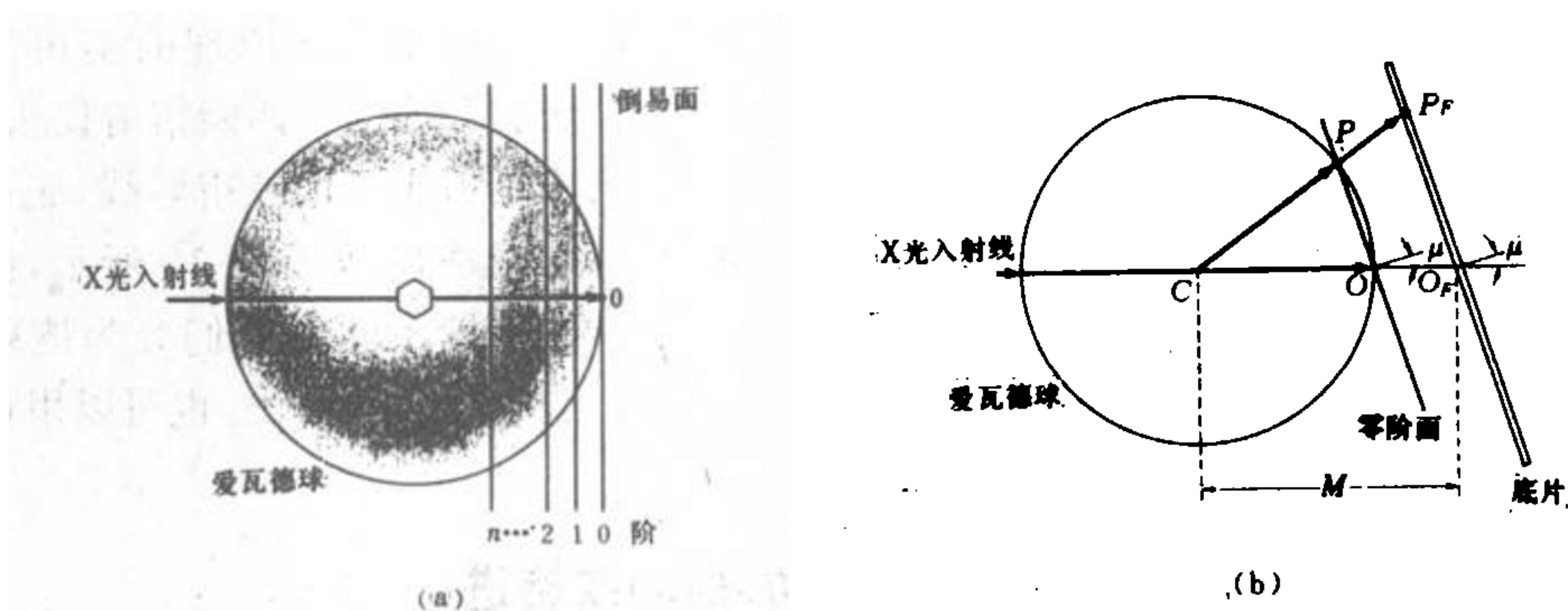


图 4-22 旋进照相时的爱瓦德图解
(a)与入射线垂直的倒易面;(b)倒易面的倾斜与照相底片的放置

的情况下使倒易面绕入射线转动。如图 4-22(b)所示,用平底片记录衍射线,同时,在上述旋进过程中要保持底片始终与待测的倒易面平行。从而这种方法能测试某一倒易面上的结点分布。

本段介绍的衍射方法多在晶体结构测定中使用,因此,除在这里作简要介绍外,以后不再详细讨论,需要时可参看有关书籍。

三、发散 X 光束法

使用大发散角(几十度)的单色 X 光入射线照射单晶体,也能增加衍射几率。图 4-23(a)示意表示利用这种原理的实验布局之一。光源在试样与底片之间。试样中某一晶面所选择的满足布拉格条件的入射线由试样上的环所示,它的反射线在底片上(图左边)形成椭圆。图 4-23(b)是翻印的一张照片,其中的每一个椭圆都是由一个晶面的反射线构成的。称这种线条为 Pseudo-Kossel 线。图 4-24 为这种照相方法的爱瓦德图解。如果入射线的发散角为 2ϕ ,则可以认为入射线在 2ϕ 为顶角的圆锥内由 O 射向干涉球面,它们与干涉球面的交点为图中所示的带影线的球冠。因为倒易点阵原点为入射线与干涉球面的交点,因此可以认为整个倒易点阵随 X 光入射方向的改变在作平移运动。倒易点阵原点的运动轨迹为干涉球球冠的外表面。于是,倒易点阵中所有结点都扩展成同样大小的球冠面。从而增加了衍射几率。球冠与干涉球的交线为小圆,所以背射底片上记录到一个个椭圆。

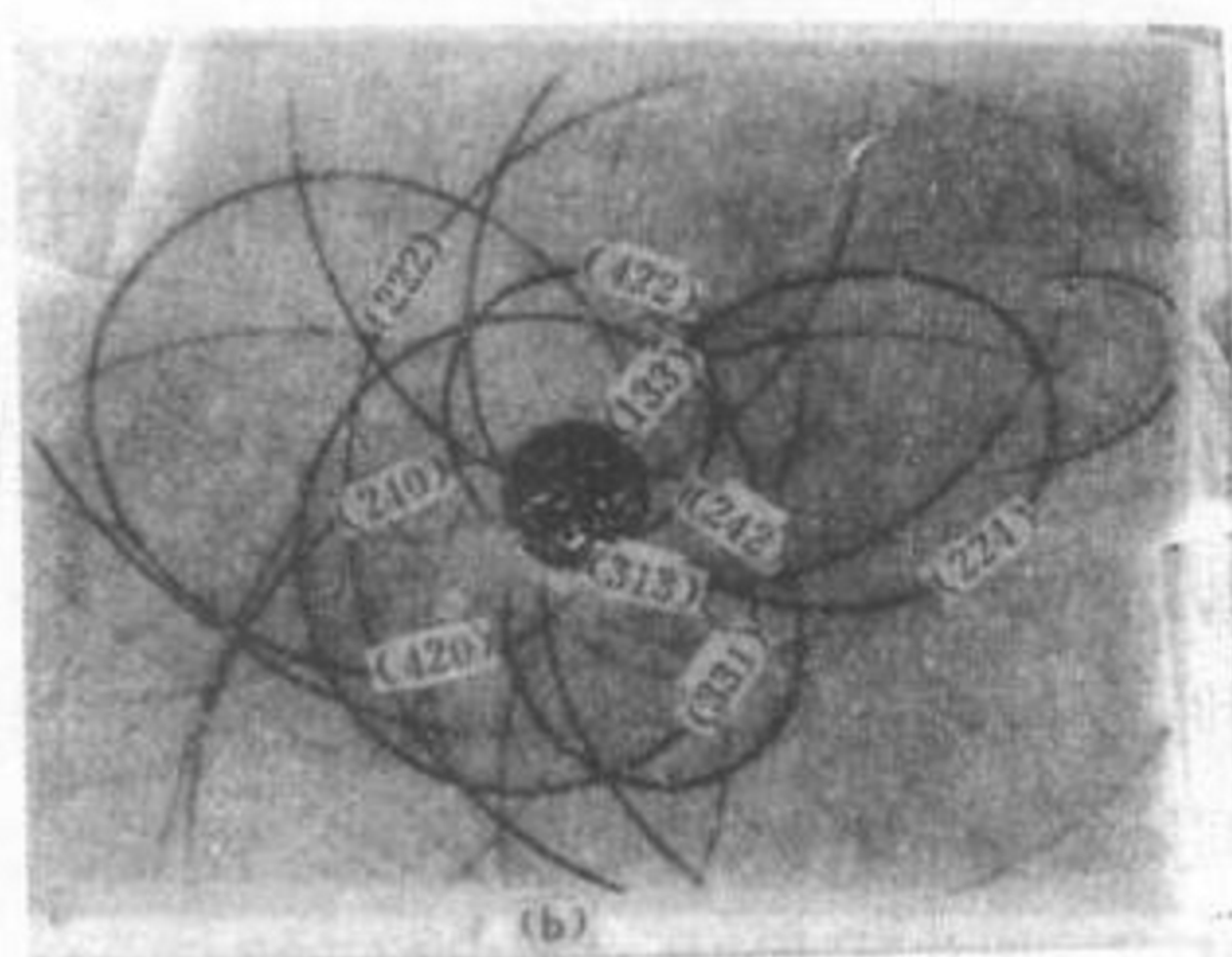
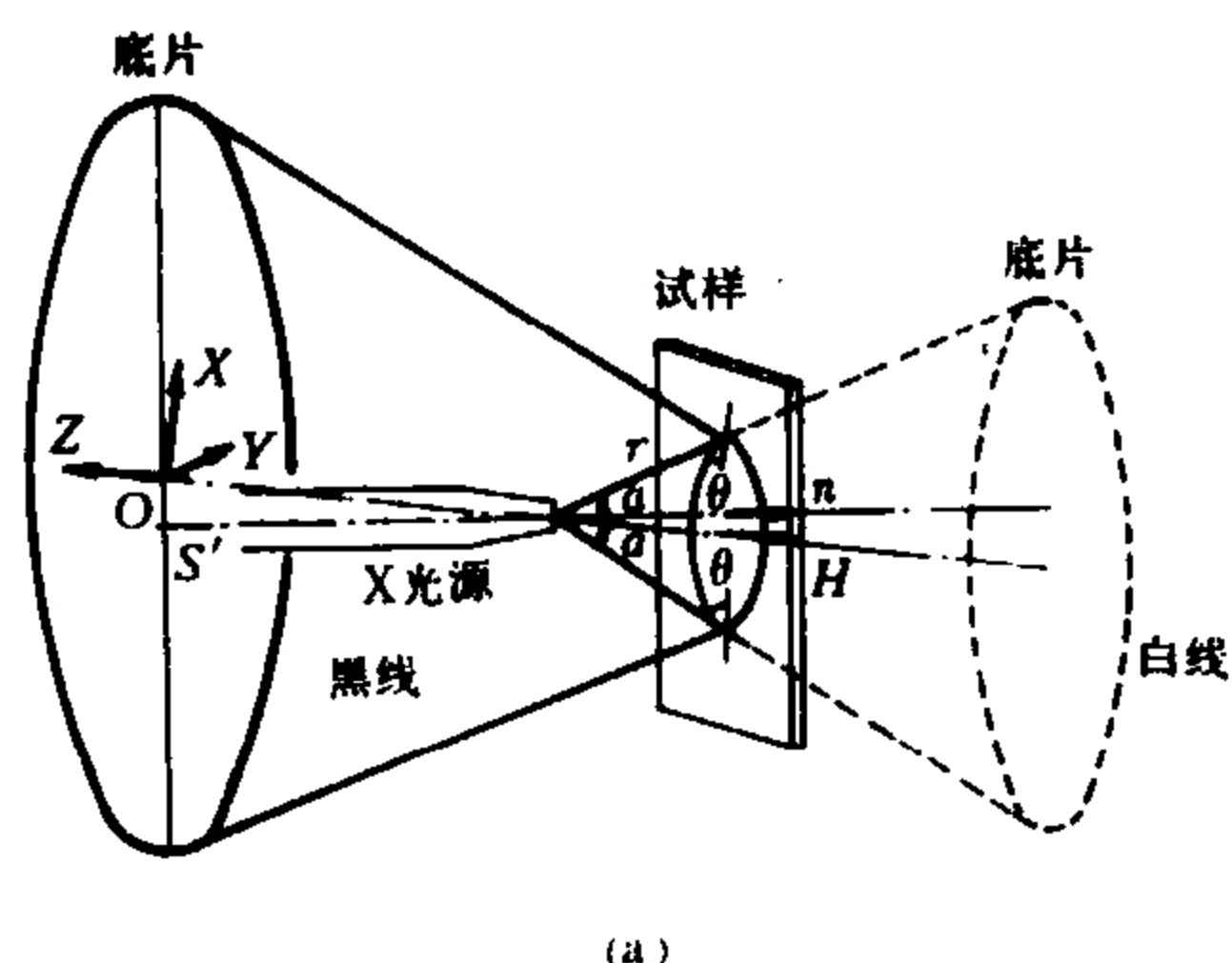


图 2-23 用大角度发散 X 光照射单晶体

(a), 试样上的环为某一晶面所选择的满足布拉格条件的入射线。

(b) 为用这种方法获得的照片。称照片上的椭圆为 Pseudo-Kossel 线。

四、任意改变晶体取向

用单色 X 光照射随时任意变换取向的单晶体,或任意取向的单晶集合体——多晶体或晶体粉末——也能增加衍射几率。在上述状态的试样中,某一指数的倒易结点都分布在以倒易原点为心的某一球面上。也就是说,这种试样的倒易结点都分布在以倒易原点为心的一个个同心球上。只要同心球的半径小于干涉球的直径,它们就能与干涉球相交。如图 4-25 所示。因此,衍射线集中在一系列的同轴衍射锥上。

应用这种原理获得衍射线的方法称为粉末法。用 X 光底片记录衍射线时称为粉末照相法,用计数器记录衍射线时称为衍射仪法。这是一般材料工作者最常用的方法,以后要详细阐述,此处就不再重复。

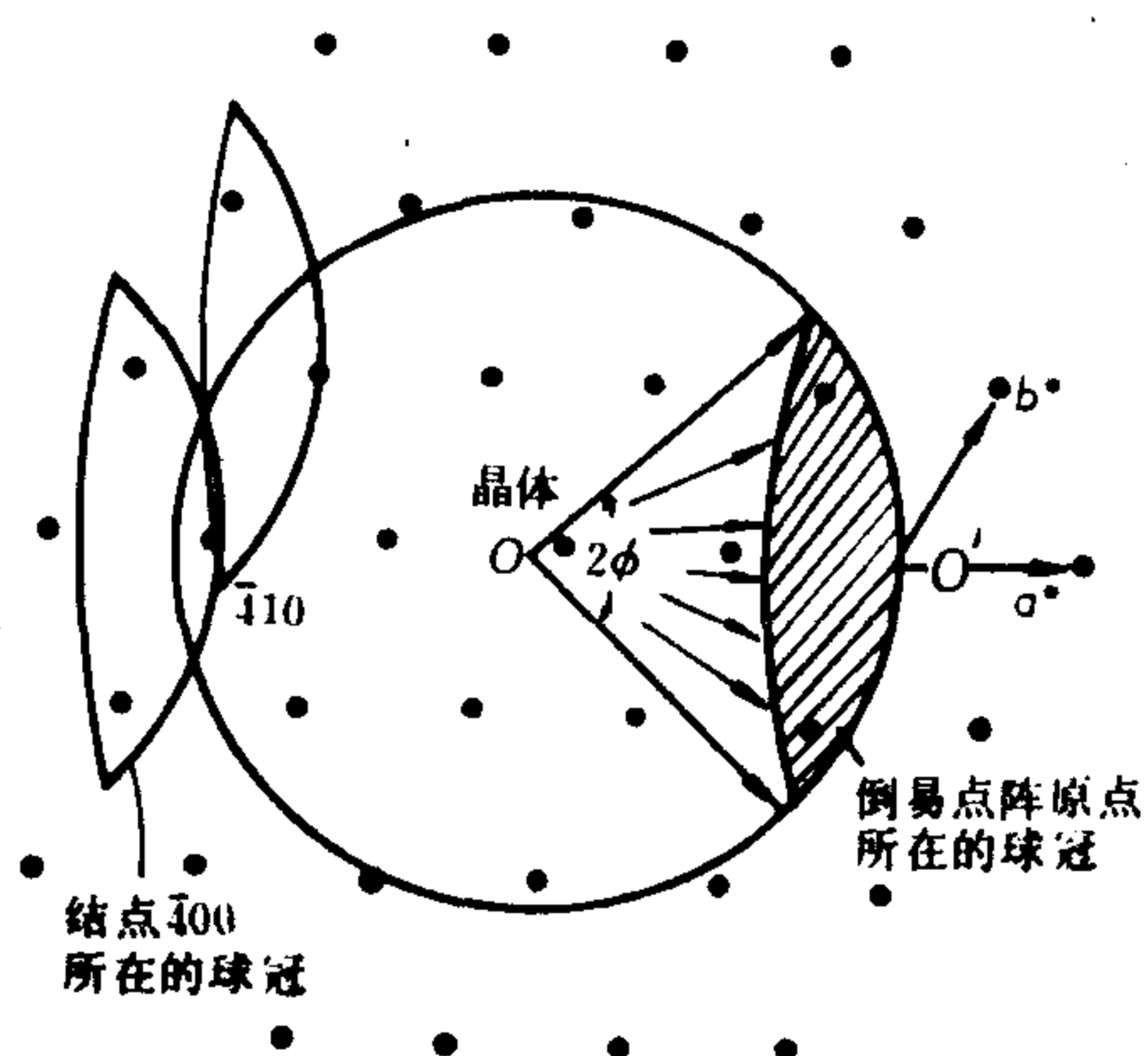


图 4-24 大发散角入射线照相的爱瓦德图解

每一个倒易点阵结点都扩展成一球冠上的表面,图中只绘出了倒易原点,400 结点和 410 结点的球冠面

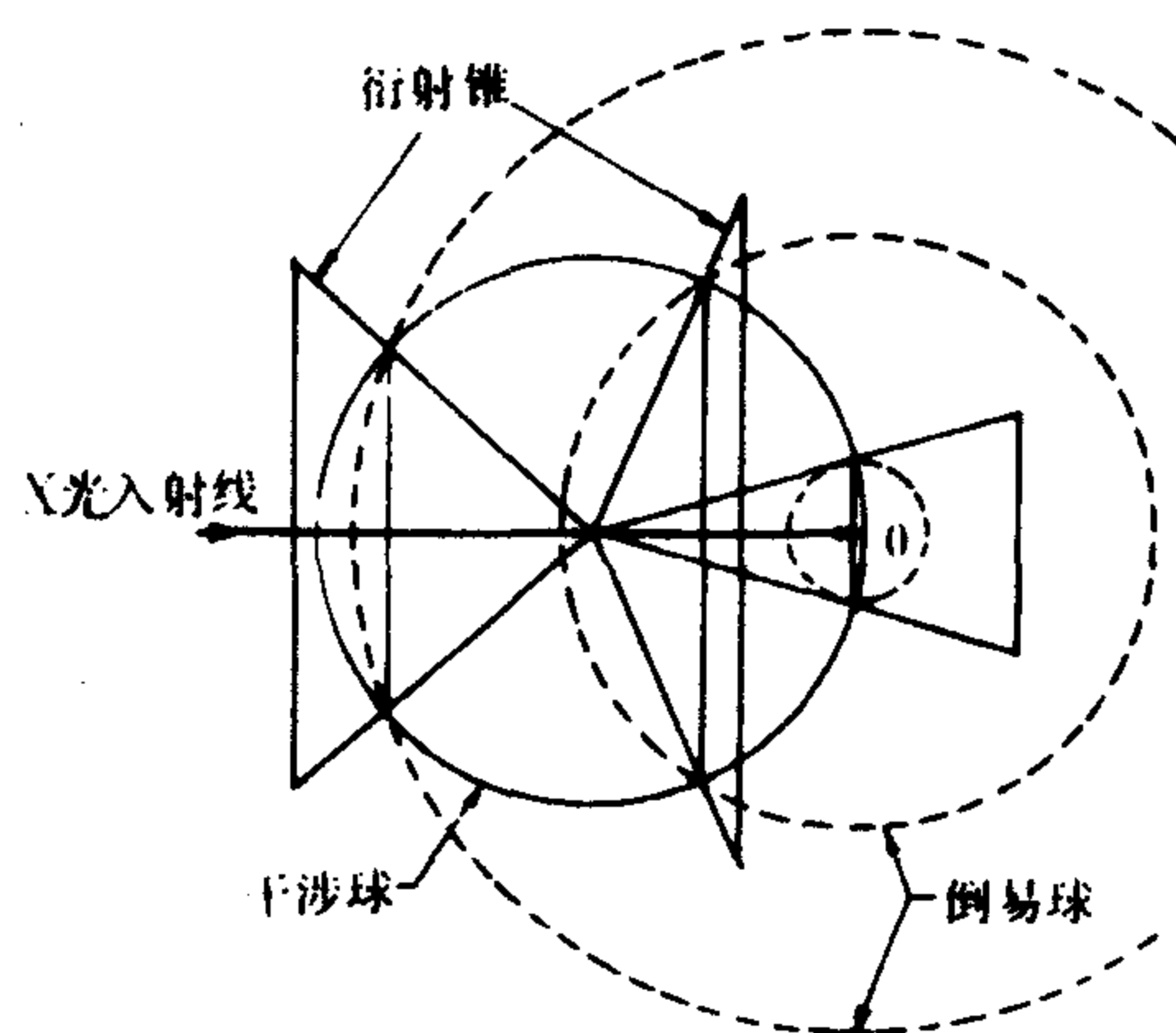


图 4-25 粉末法的爱瓦德图解

思考与练习题

1. 写出结构因数的表达式,并指明式中各个符号的物理意义。
2. 写出干涉函数的表达式,并指明式中各个符号的物理意义。
3. 什么是干涉函数的主峰区,它与哪些因素有关?
4. 说明干涉方程的物理意义。
5. 说明布拉格定律的物理意义。
6. 说明爱瓦德图解的物理意义。
7. 请由干涉方程导出布拉格定律。
8. 请由布拉格定律导出爱瓦德图解。
9. 获得衍射线的充要条件是什么?
10. 铜为面心立方结构,请推导它的结构消光条件。
11. Fe 为体心立方结构,点阵参数为 $2.861 \times 10^{-10} \text{m}$,请画出它的加权倒易阵胞,并注明阵胞棱长。
12. 请计算 NaCl 的结构因数。
13. 请从布拉格定律出发说明几种可行的衍射方法。
14. * 请构思一种利用布拉格定律测试 X 光谱的实验原理图。

第五章 劳埃法及其应用

第一节 劳埃法

一、劳埃法照相

劳埃法是用 X 光连续谱照射固定不动的单晶体,从而获得衍射图样的方法。该法中一般是让底片与 X 光入射束垂直,用底片记录衍射线。按底片、试样和入射束之间的位置关系,又分为透射劳埃法与背射劳埃法,如图 5-1(a)、(b)所示。图中 A 为 X 光入射线的准直管; B 为试样支架; C 为单晶体试样; F 为底片支架与底片; D 为试样与底片之间的距离,一般在透射法中 D 取 50mm,在背射法中 D 取 30mm; 2θ 为入射线与衍射线之间的夹角, $2\phi = 180^\circ - 2\theta$; S 为劳埃斑到底片中心的距离,X 光入射线与底片的交点为底片中心。同时,为分清底片的正、反面,照相时,逆 X 光衍射线方向看去切去底片的左上角。图 5-1(c)和(d)分别为 Al 单晶的透射

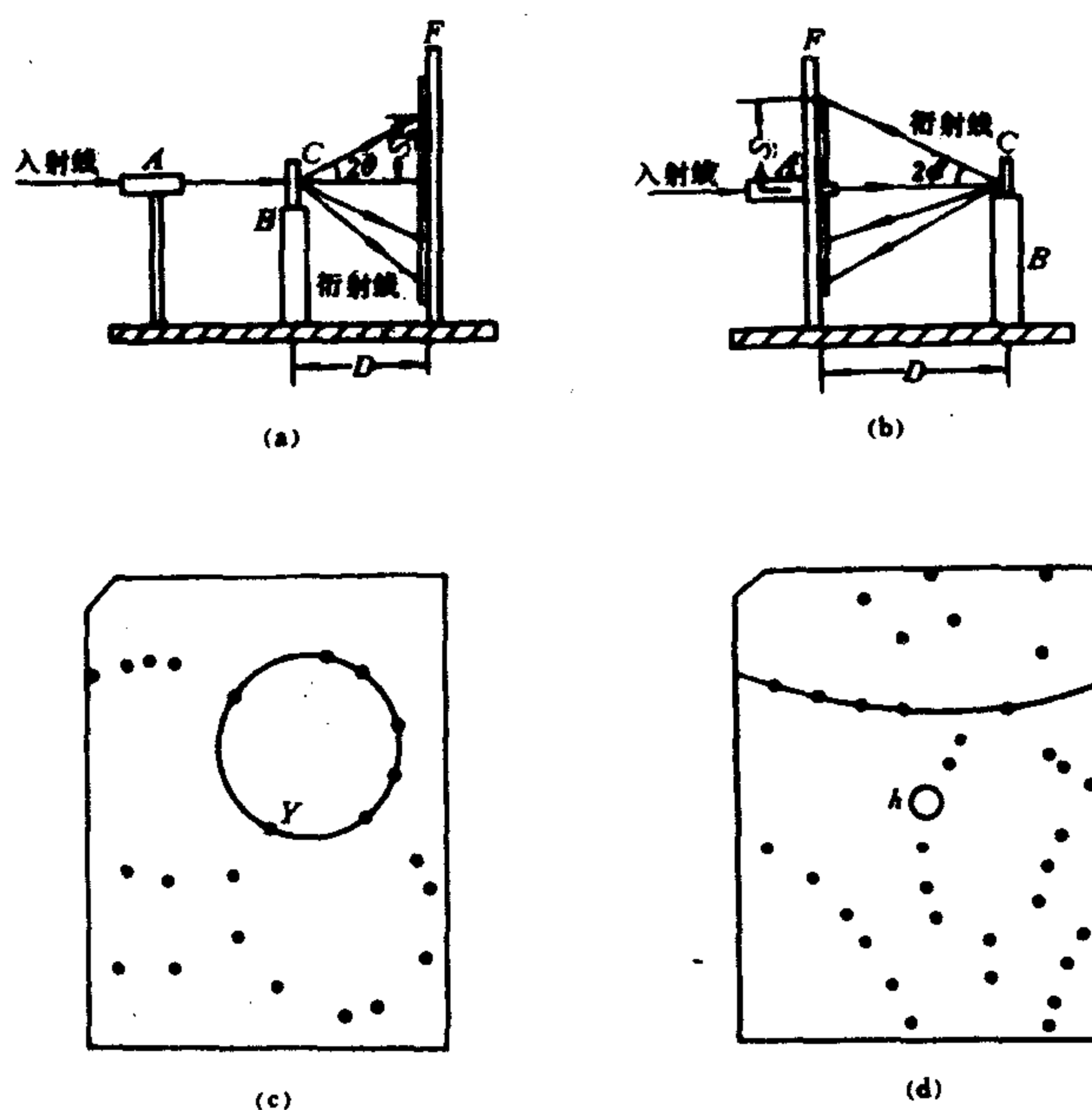


图 5-1 劳埃法照相与照片
(a)和(b)分别为透射法和背射法照相方法示意图。

和背射劳埃照片。当 X 光光源很强时,也可以用荧光屏观察单晶体的衍射图样。单晶体的衍射线在底片上或荧光屏上形成的斑点,统称为劳埃斑。图 5-1(c)中的 Y 为 X 光入射线与底片的交点,即试样表面法线在底片上留的痕迹;图 5-1(d)中的 h 为 X 光入射线通过在底片上打的孔洞,试样表面法线在此孔中留的痕迹,也可以在底片上留下某方向的痕迹。

用 X 光连续谱照固定不动的单晶体,可以获得很多衍射线束,图 4-18 所示的爱瓦德图解形象地说明了这一问题。在图 4-18 中,单晶体的倒易点阵是固定的,干涉球的大小随波长 λ 而连续地变化。图 5-2 是劳埃法的爱瓦德图解的另一种形式,即让干涉球的大小不变,成定值,如 $r = 1$;这时,倒易点阵中的某一结点则由 $g = \lambda/d$ 来决定其位置,为波长 λ 的函数,随波长的连续改变而连续变化。

利用干涉球固定的爱瓦德图解,很容易看出 (hkl) 、 $(2h\ 2k\ 2l)$ 、 $(3h\ 3k\ 3l)$ ……等晶面的衍射线的方向是一致,即形成一个劳埃斑。换句话说,每一个劳埃斑是由一系列相互平行,晶面间距分别为 d 、 $d/2$ 、 $d/3$ ……的晶面的反射线组成的,它们各自反射的波长为 λ 、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/3$ ……。由此观之,晶面指数较小的晶面,能在所用的连续谱波长范围内选择比较多的波长数进行反射,从而它对应的劳埃斑较强。也就是,劳埃照片上的强斑,一般地与低指数的晶面对应。自然,刚好选取了特征谱波长反射的晶面也形成强的劳埃斑,但其晶面指数的高、低不限。

从上述分析可以看出,劳埃法照相时,应使用强度高,波长范围广的连续谱,这样不但会提高劳埃斑的强度,也会增加劳埃斑的数目。一般选用原子序数较高的 W 靶拍照劳埃照片。

二、劳埃照片的特征

劳埃照片上劳埃斑的分布是很有规律的,如图 5-1 所示。透射劳埃照片上的劳埃斑,都分布在一个个椭圆上,同时这些椭圆都通过 X 光入射束与底片的交点,见图 5-1(c);背射劳埃照片上的劳埃斑则分布在一条条双曲线上,图 5-1(d)。也就是说,劳埃照片上的劳埃斑,都分布在二次曲线上。我们可以利用爱瓦德图解来说明这一问题。

由于凡属于一个晶带的晶面,其倒易结点都在过倒易点阵原点的一个倒易面上,此倒易面与干涉球的交痕是圆,而衍射线是由干涉球心通过交痕射出的,于是,同一晶带的晶面的衍射线都处在一个圆锥面上,衍射线和 X 光入射线都是此圆锥的母线。透射底片与顶角小的圆锥的交痕为椭圆,图 5-3(b);背射底片与顶角大的圆锥的交痕为双曲线,图 5-3(a)。所以,在劳埃照片上,凡处在同一条二次曲线上的劳埃斑,都是由同一晶带的晶面衍射的。于是,称劳埃照片上的二次曲线为晶带曲线。

低指数的晶带,所包含的主要晶面较多,即低指数的晶面较多。从而劳埃照片上包含劳埃

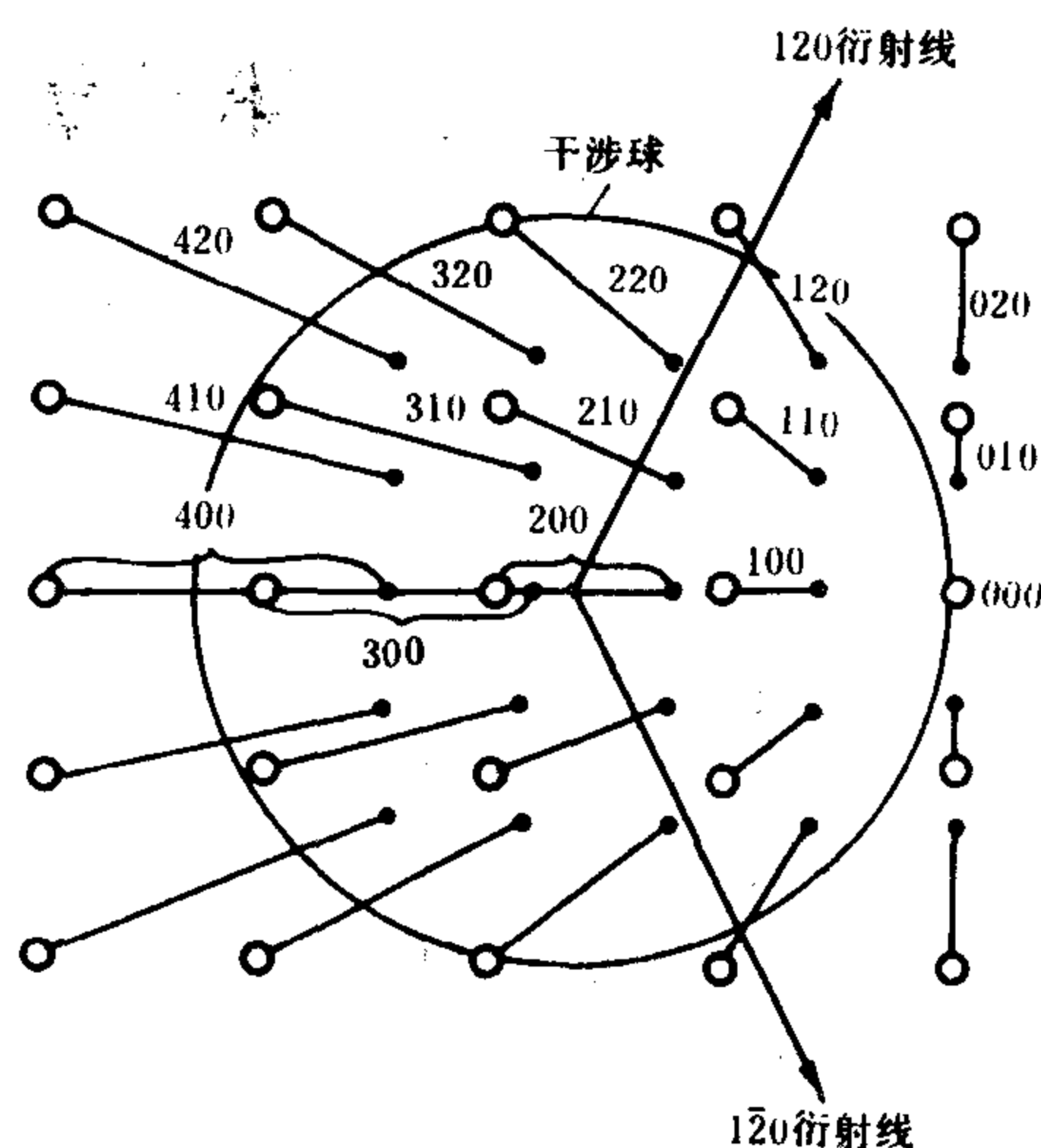


图 5-2 劳埃法和爱瓦德图解(干涉球固定)

图中用“○”和“●”分别表示 $\lambda_{\text{最大}}/d$ 和 $\lambda_{\text{最小}}/d$ 构成的倒易点阵。同一指数的白点和黑点,可以用线段连结在一起。这指向原点的连线表示了倒易点的变动范围,称为结点连线。衍射线即由干涉球心通过结点连线与干涉球的交点处射出。

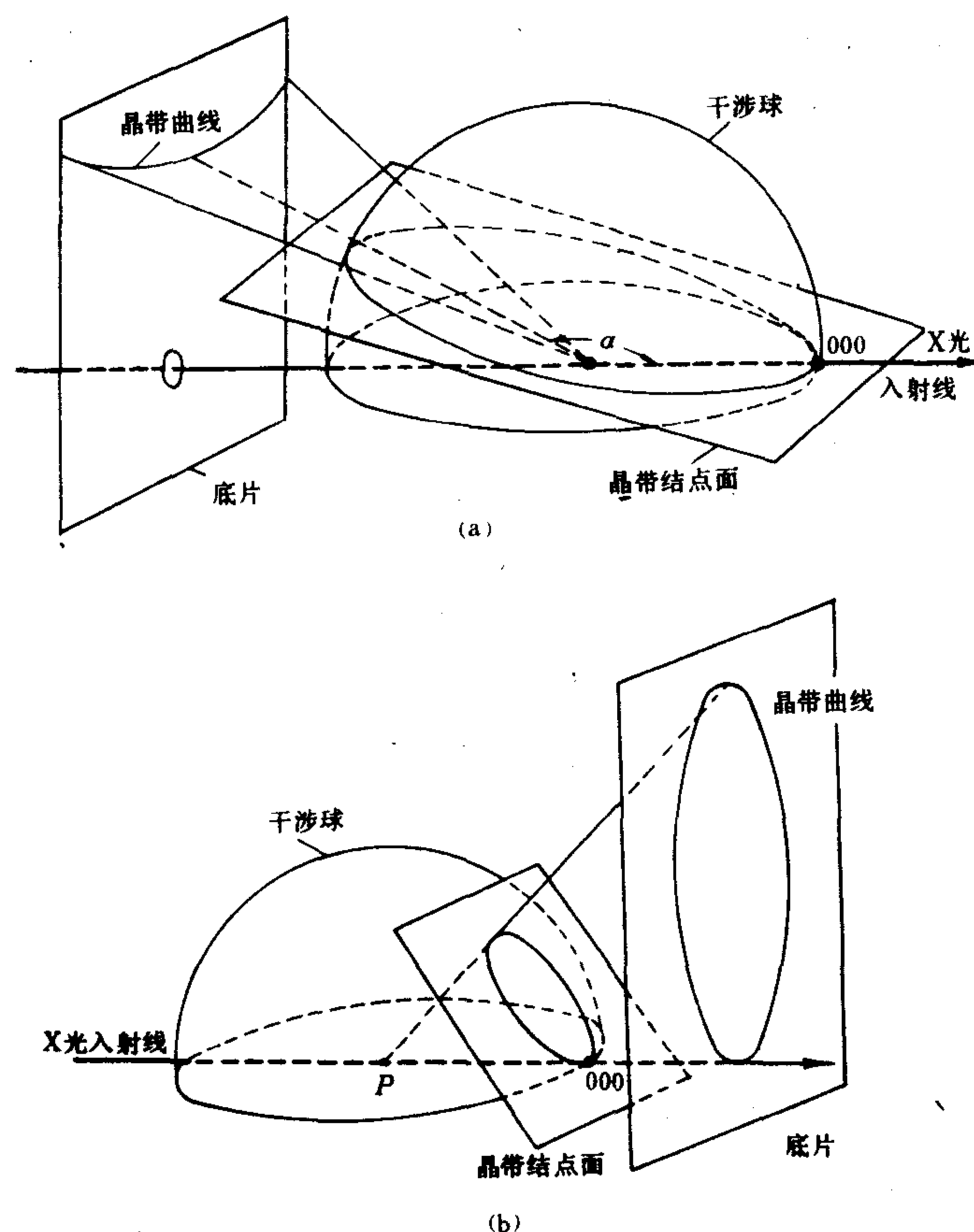


图 5-3 劳埃照片上晶带曲线的形成

(a) 背射劳埃照片上晶带曲线的形成；

(b) 透射劳埃照片上晶带曲线的形成

斑强而多的二次曲线，是由低指数的晶带产生的。

第二节 劳埃法测定单晶取向

一、单晶取向的测定

在材料的基础研究或应用的过程中，往往要了解单晶体的取向。例如在相变、形变及晶体各向异性的研究中，都必须测定晶体的取向，测定析出相与基体的取向关系，形变过程中的取向变化，晶体取向与物理性质之间的关系等。又如，对于象 Ge 、 Si 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2MgO_4 等功能单晶体，一般要在特定的取向时应用，因此需按一定的取向进行切割成形。

要测定单晶体的取向，就是要决定单晶体的外形坐标与内部晶体学坐标之间的关系。对于形状较为规则的单晶试样，可以利用其边棱为外形坐标，例如图 5-4(a) 中的 $O\text{-}XYZ$ 。单晶体的晶体学坐标按不同的晶系有所不同，一般是取能代表其晶系特征的晶体学方向组为坐标系。例如对于立方晶系，采用 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 三个晶体学方向为其晶体学坐标系；对于正交晶系采用 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 010 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向组；对于六方晶系则采用 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 和 $\langle 1120 \rangle$ 方向组。

通常是将试样外形坐标表示到其晶体学坐标构成的标准三角形中，以给出单晶取向测定结果。所谓标准三角形就是在 001 标准投影中，上述方向组各自构成的三角形。图 5-4(b) 中分

别给出立方晶系,正交晶系和六方晶系的标准三角形。其中还给出立方晶系的单晶体 MgAl_2O_4 取向测定结果,其表面法线(X轴)与 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 三个晶体学方向分别成 30° 、 22° 和 27° 度角。

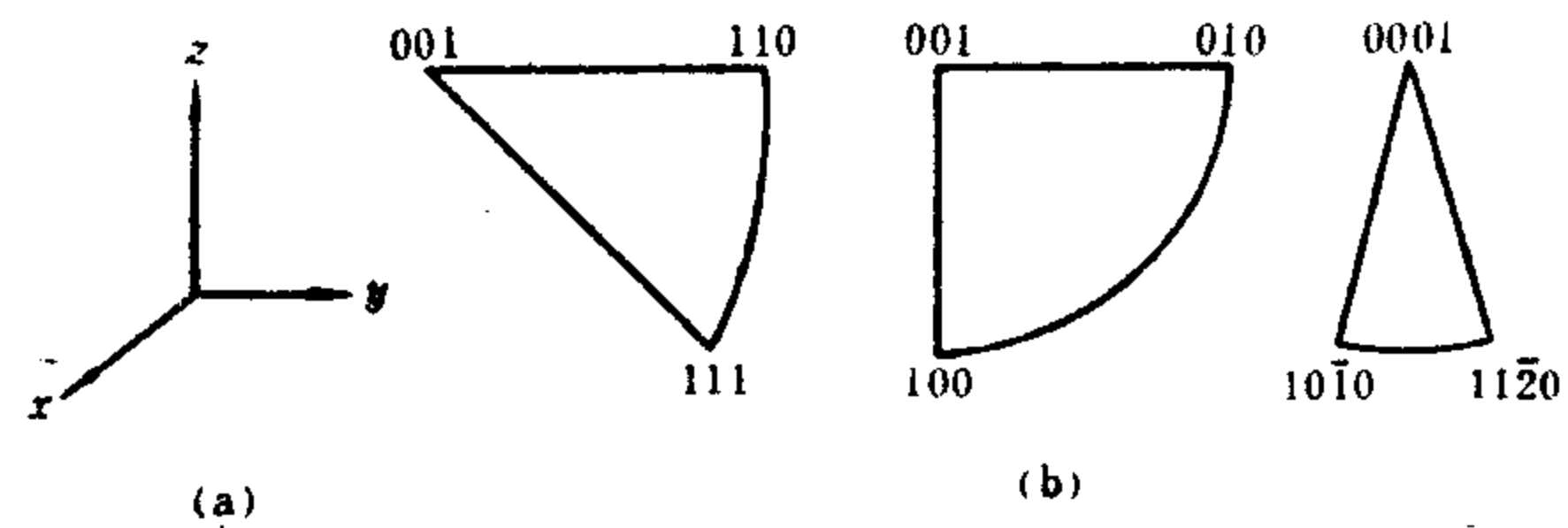


图 5-4 单晶体的外形坐标与晶体学坐标
(a)单晶体的外形坐标 $O\text{-}XYZ$;
(b)立方,正交和六方晶系的晶体学坐标

二、劳埃斑与晶面极点

由于劳埃斑是单晶内部晶体学坐标的信息,所以利用劳埃法测定单晶取向之前,应首先了解劳埃斑与其反射晶面极点之间的关系。

透射劳埃照相时的几何条件如图 5-5(a)所示,劳埃斑与底片中心的距离为 S , 试样与底片之间的距离为 D 。如果将投影幕与底片放在一起,投影光源与 X 光入射线在试样的同一侧,图 5-5(a),则根据入射线和衍射线可以确定反射晶面的位置,再根据极射投影的定义获得反射晶面的极射投影点。图中的 θ 由下式决定

$$\lg 2\theta = \frac{S}{D}$$

由于入射线、衍射线和晶面法线应在同一平面内,所以劳埃斑和它所对应的晶面极点,应在过底片和投影幕两者的共同中心的一条直线上,且分布在中心的两侧,晶面极点到基圆的距离正是其所产生的衍射线的布拉格角 θ 。如图 5-5(b)所示。图 5-5(b)是逆衍射线和投影光线方向

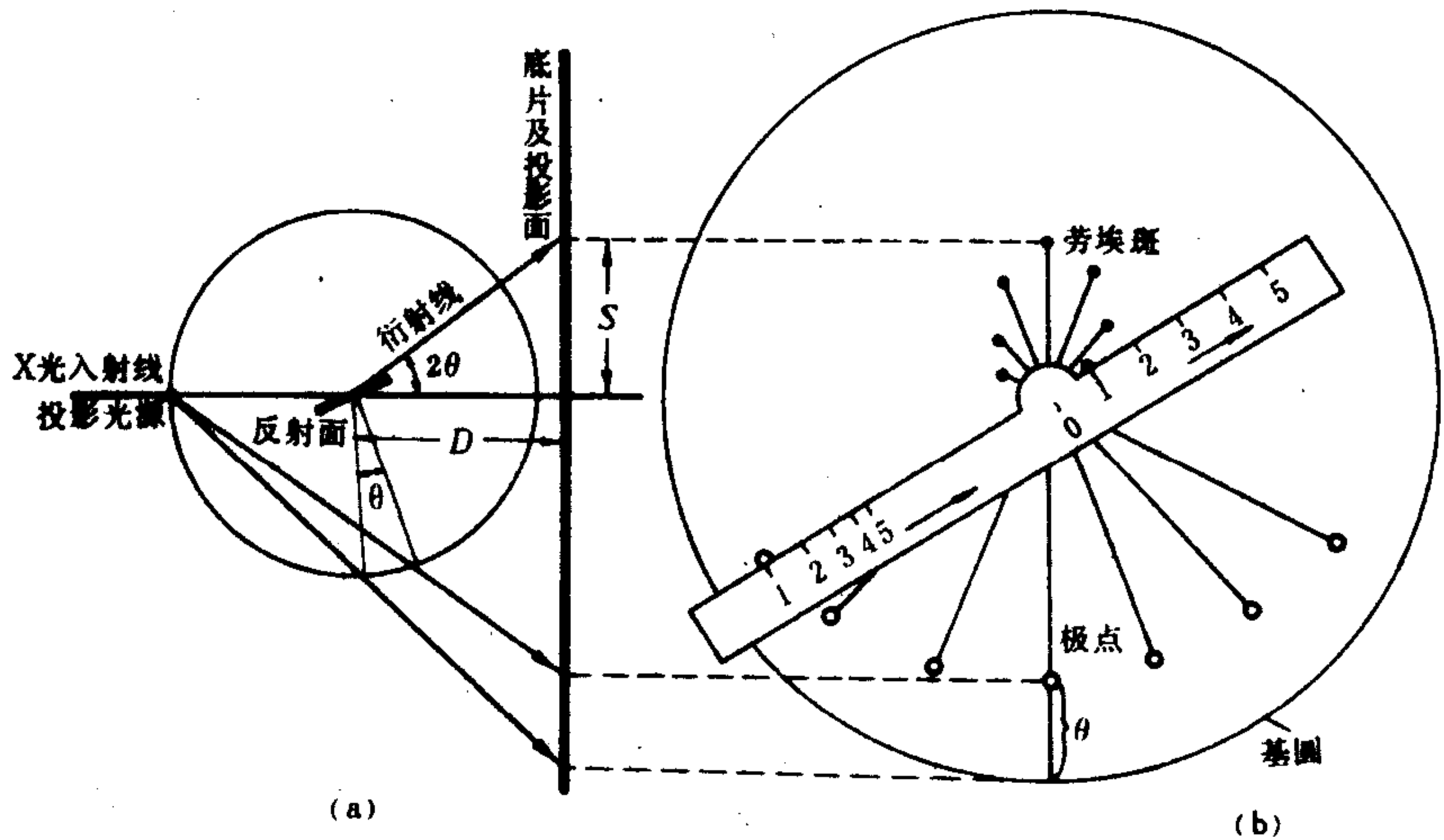


图 5-5 透射劳埃照片上的劳埃斑和与其对应的晶面极点
(a)透射劳埃照相与反射晶面的极射投影的布局;
(b)逆投影光线和衍射线观察图(a)所得。劳埃斑与其对应的极点在过基圆中心的一条直线上,但分居中心的两侧

观察图 5-5(a)所得的图形。

当试样与底片的间距 D 一定时,对应一定的基圆半径,可以作-劳埃斑-极点变换尺,如图 5-5(b)所示,利用此尺,可将劳埃斑直接转换成其所对应的晶面极点。该变换尺实际上就是图形化的 $S \sim \theta$ 关系,即图形化的 $\text{tg}2\theta = S/D$ 式。

也可以用类似于图 5-5 的办法找到背射劳埃照片中劳埃斑与其晶面极点之间的关系。但是由于背射劳埃照片中所记录的都是大 θ 角的衍射线,所以其对应的晶面极点都集中在极射投影的中心部位。于是,如果仍用变换尺完成劳埃斑到晶面极点的转化,就会带来比较大的误差。因此,一般都不用变换尺,而是采用格氏网(Greninger 网)来完成这种转化。

由于劳埃斑和晶面极点是一一对应的,所以吴氏网上的经、纬线在“照片”上也会有一定的对应位置。A. B. Greninger 首先利用这种关系,对应于试样与底片间距 $D = 30\text{mm}$,绘制了相应于吴氏网的“照片”-格氏网,图 5-6。格氏网中的等 γ 线为双曲线,相应于吴氏网中的经线;等 δ 线与吴氏网中的纬线相对应。

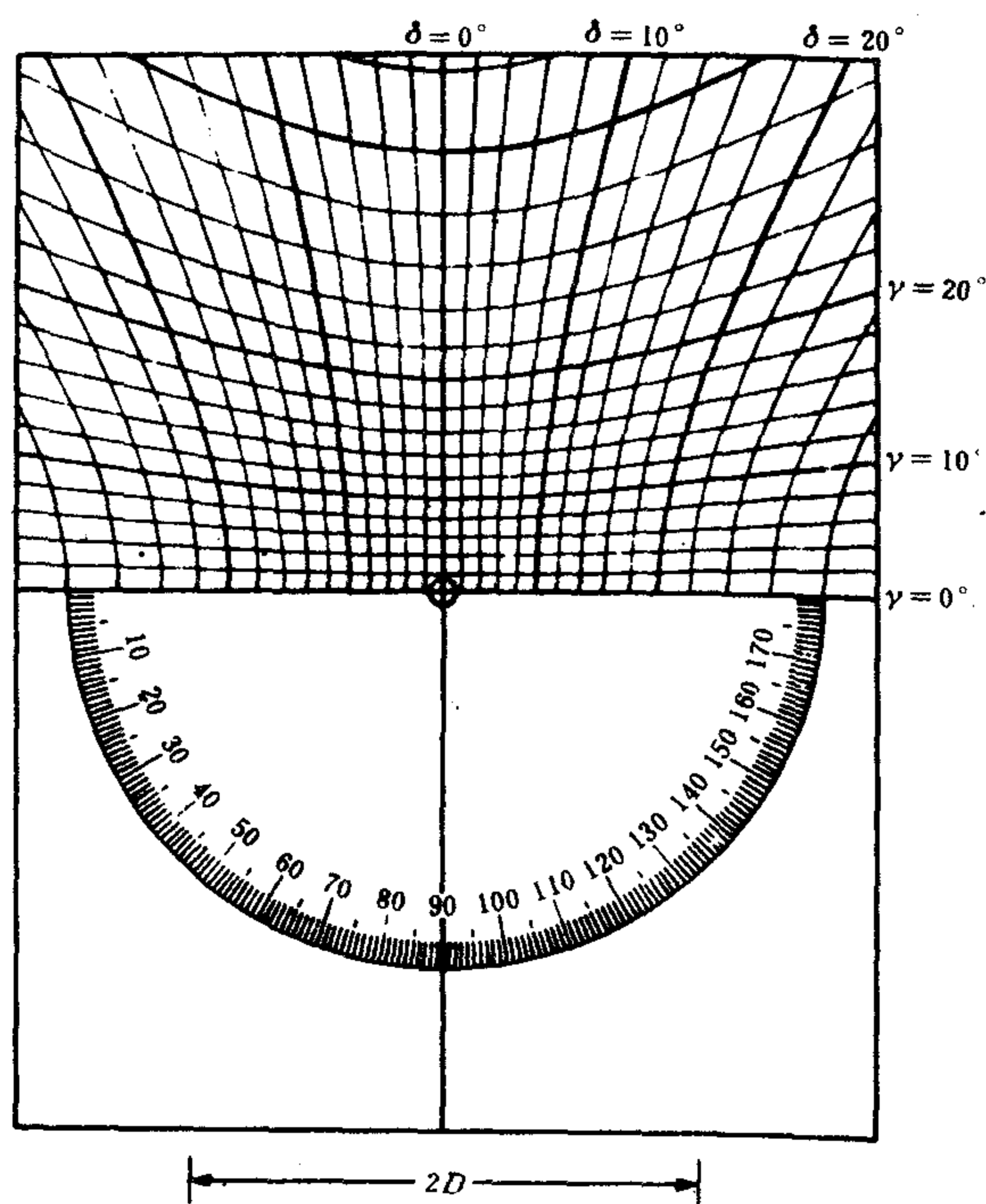


图 5-6 格氏网

其中的等 γ 线与等 δ 线分别与吴氏网的经线与纬线相对应

当需要将照片上的劳埃斑转化成相应的晶面极点时,只需将照片放置到格氏网上,让两者的中心重合,图 5-7(a),读出劳埃斑的坐标 γ 、 δ ,再按此 γ 、 δ 值 在吴氏网上找到相应的位置,图 5-7(b),此位置就是该劳埃斑所对应的极射投影点。图中标出了劳埃斑 1 与相应的晶面极点 $1'$ 。

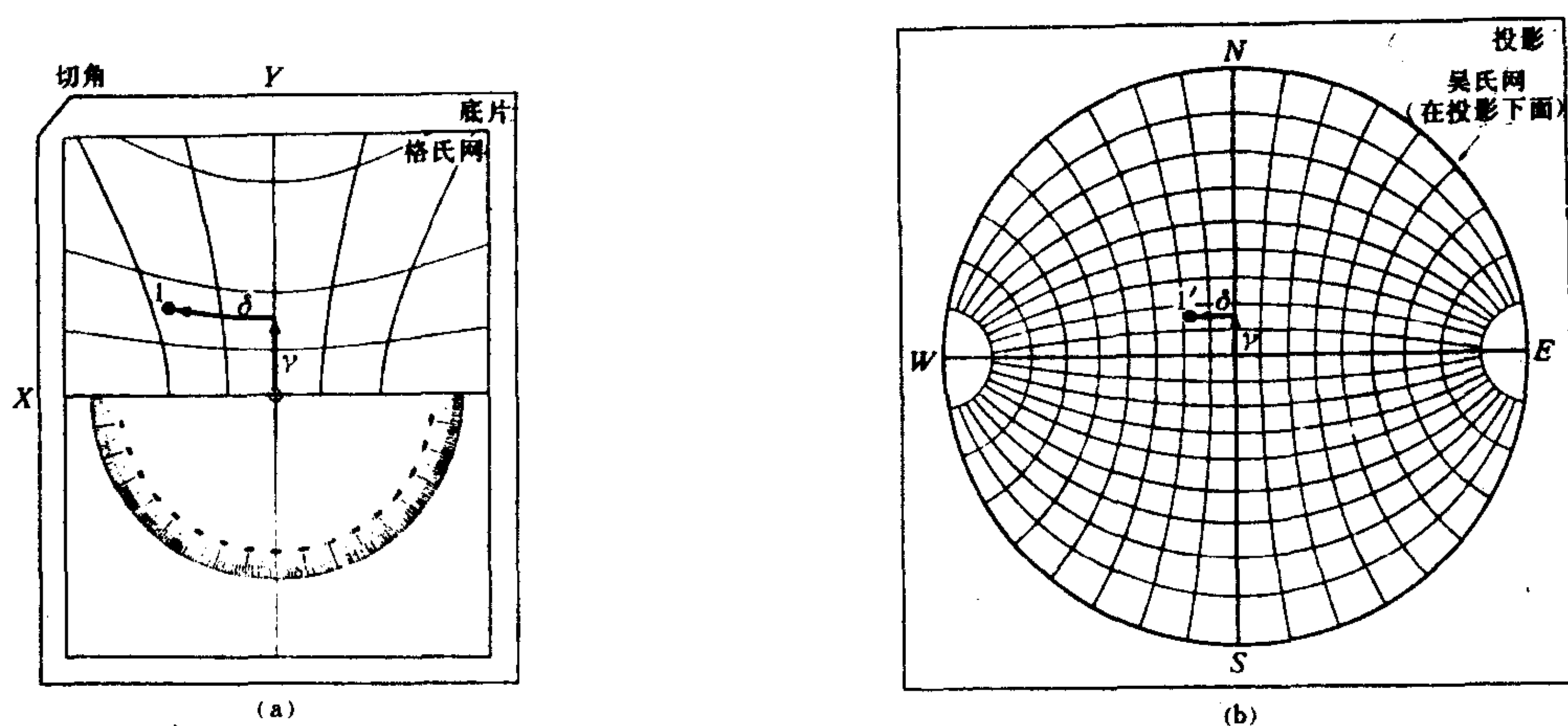


图 5-7 背射劳埃斑与其相应的极射投影点

(a) 由格氏网读出劳埃斑的坐标 γ, δ ;

(b) 由吴氏网给出晶面极点的相应位置

三、透射法测定单晶取向

如果能够获得单晶体的薄试样,就可以利用透射劳埃法测定其取向。

所谓测定单晶取向就要测定单晶体外形几何元素和晶体学几何元素之间的关系。因此,要测定单晶取向时,必须让劳埃照片同时记录出试样外形坐标与晶体学信息。一般取试样表面法线和某棱边为试样外形坐标。劳埃斑为试样内部的晶体学信息。解劳埃照片,就能获得试样外形与晶体学坐标之间的关系。

解劳埃照片的方法有计算机法与图解法。图解法是以极射投影为工具,比较直观,便于初学者掌握测定单晶取向的原理。下面以图解法解 Al 单晶的劳埃照片为例,说明用透射劳埃照片测定单晶取向的过程。

逆 X 光衍射线方向观测劳埃照片,认清试样外形留下的痕迹,例如当试样表面与底片平行时,底片中心即为试样表面法线,让一金属丝平行于试样某棱边贴在底片上,照相后底片上也会留下金属丝的影子,即试样边棱的痕迹。在诸椭圆中选择一个劳埃斑多而强的为主要椭圆。其他的为参考椭圆。

利用图 5-5 所示的原则,将照片转化为极射投影图,称为照片投影。应注意的是,照片投影中要包含与劳埃斑对应极点,也要包含与外形痕迹对应的迹点。图 5-8 仅给出照片中的主要椭圆与其对应的极点,这些极点应在吴氏网的一条经线上,为一个晶带大圆。图中的 Y 和 X 为试样外形迹点, Y 为试样表面法线, X 为一竖直的棱边。实际工作时,应将几个椭圆上的劳埃斑都转化为极点。

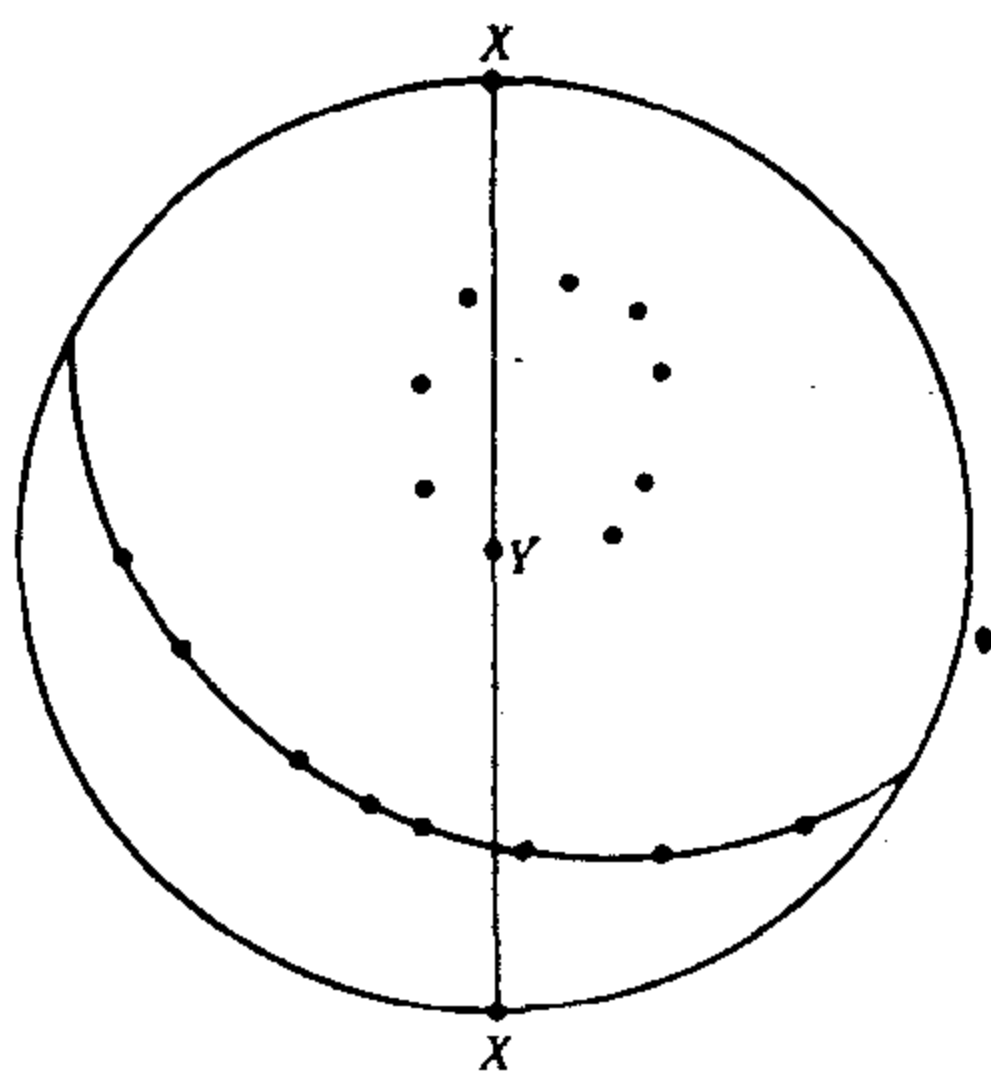


图 5-8 将主要椭圆转化为极点,它们应构成一个晶带大圆。 Y 为试样表面法线的迹点, X 为试样某一棱边的迹点

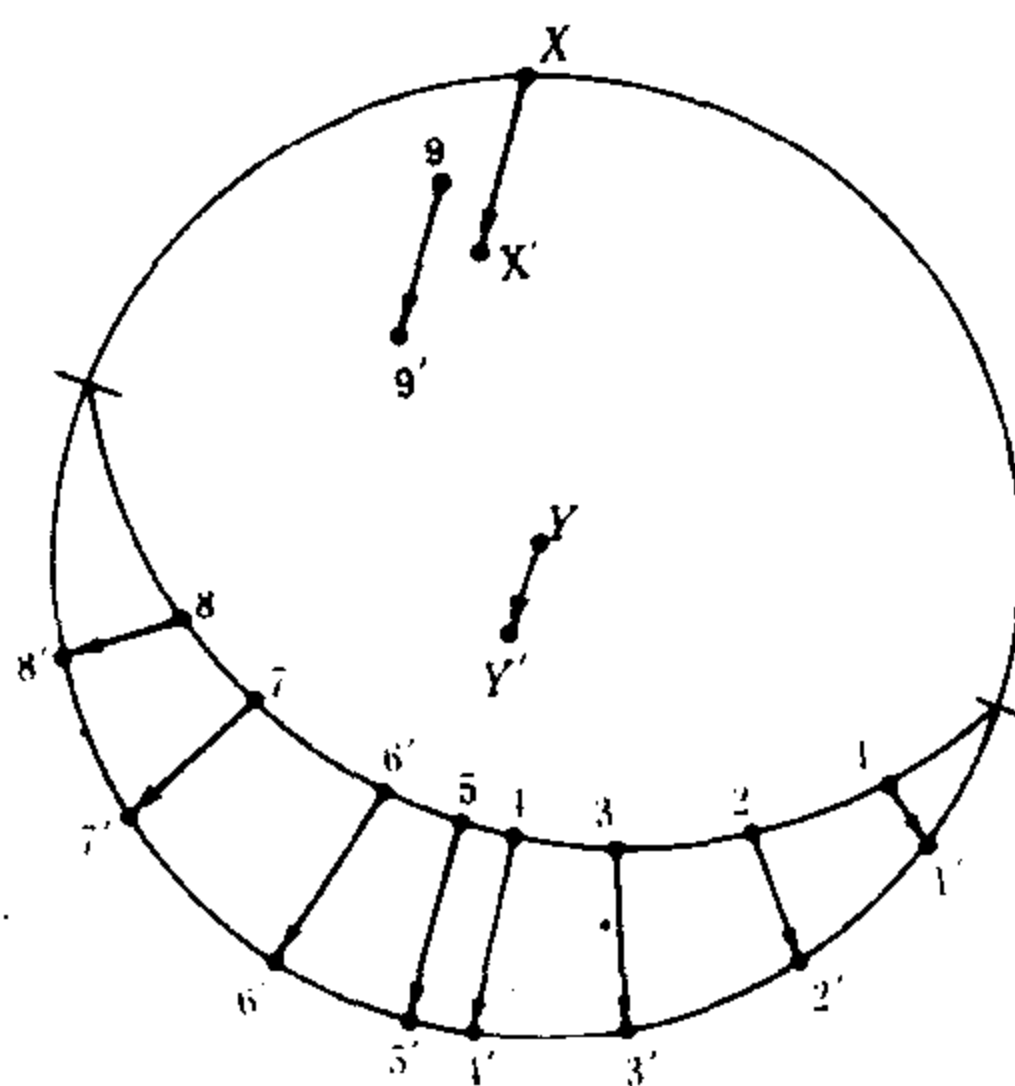


图 5-9 将主要晶带大圆转到基圆上

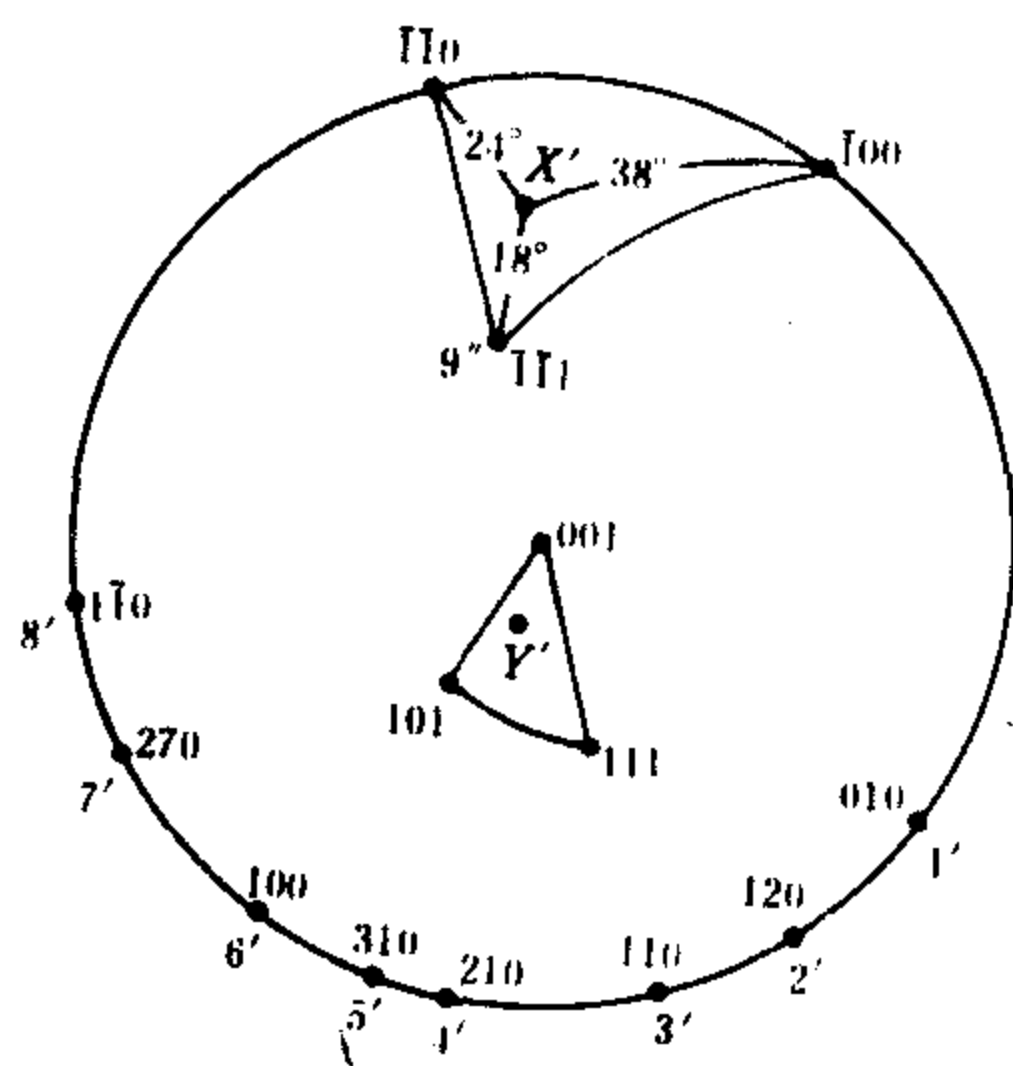


图 5-10 主要晶带大圆在基圆上与标准投影吻合

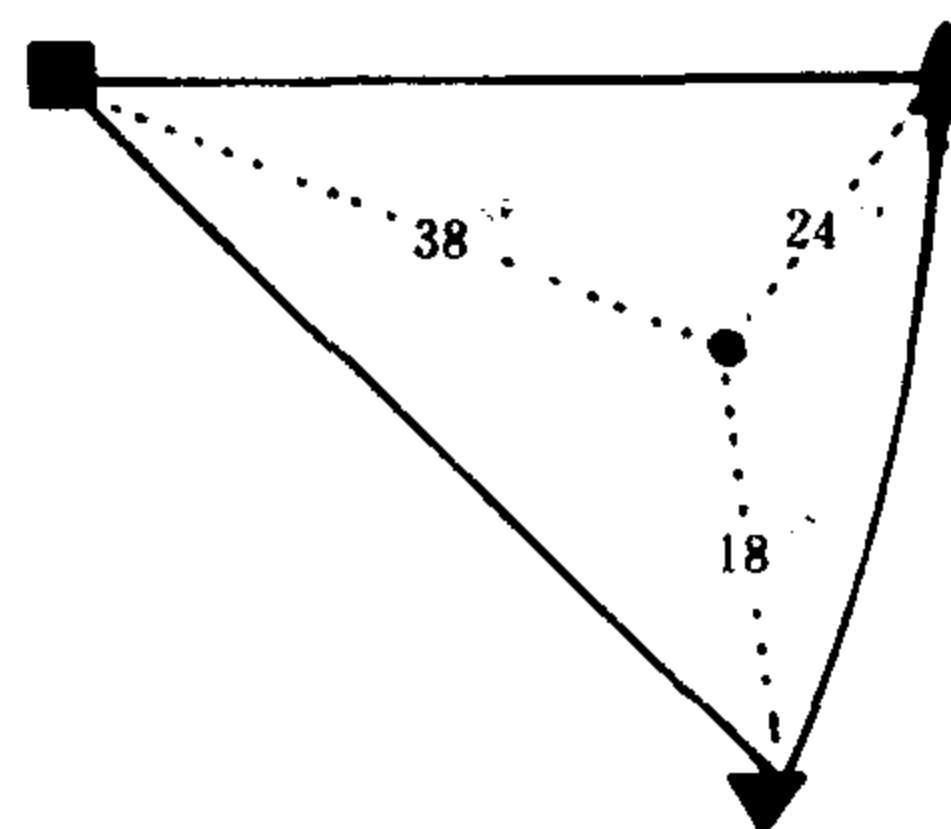


图 5-11 试样棱边的取向

我们所选取的主要椭圆,可能是与低指数的晶带相对应,因此,如果将图 5-8 所示的晶带大圆转到基圆上,投影中心就可能是低指数的极点。注意转动主要晶带大圆的同时,要相应地转动所有的极点和迹点。图 5-9 给出了这种转动过程,用同一数字或字母表示转动前后的一个点,但转动后的极点符号上加“'”。

让所测晶体的标准投影图一一与转动后的照片投影相对照,观察照片投影能否与某标准投影相重合,即它们之间在点的分布,强弱及各晶带之间的夹角上都有较好的附合。图 5-10 给出上述照片投影与立方系的 001 标准投影相附合。这时测得棱边 X 与 $(\bar{1}00)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 和 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 极点之间的夹角分别为 38° 、 24° 和 18° 。最后,将测得结果放到由 (001) 、 (110) 和 (111) 极点构成的标准三角形中,图 5-11。

综合上述过程可以看出,解劳埃照片实质上只须两步骤:其一是用极射投影表示出照片所记录的信息;其二是利用标准投影标定晶体内部几何元素。

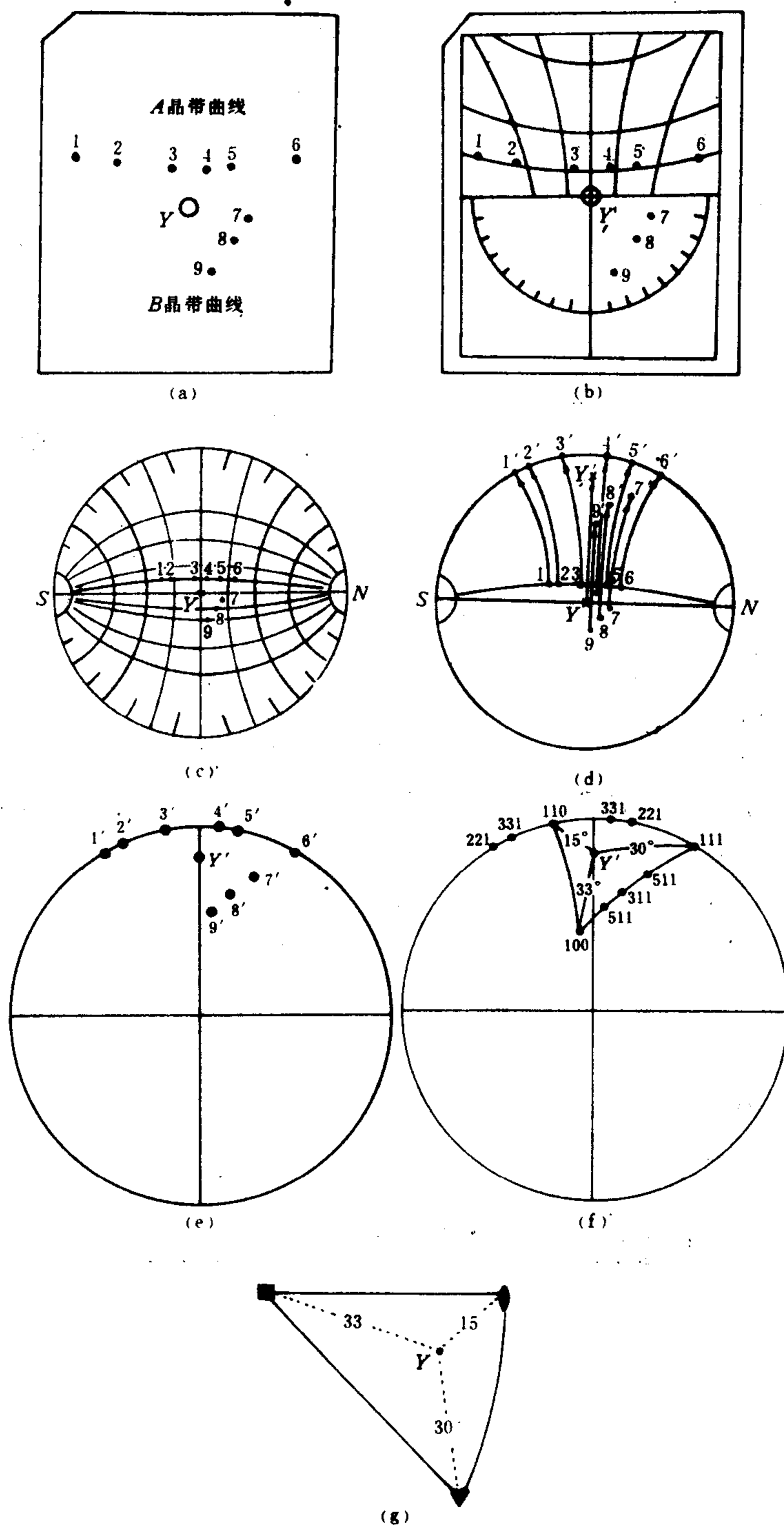


图 5-12 背射照片的标定
照片上晶带曲线少的情况

四、背射法测定单晶取向

对于大块的单晶体,要用背射法测定其取向。

如果背射劳埃照片上记录的双曲线条数较少,则可以利用相似于解透射照片的办法来解背射照片。只是将照片转化为照片投影时要用图 5-7 所示的原则。下面以图 5-12 说明其标定过程。

图 5-12(a)为 Al 单晶的背射劳埃照片,照片中仅有 A、B 两条晶带曲线,底片中心 Y 为试样表面法线迹点。利用格氏网测出各个劳埃斑的坐标,图 5-12(b)。利用图 5-7 所示的原则将与劳埃斑相应的各个极点放在极射投影图上,图 5-12(c),外形迹点 Y 在投影中心。将晶带大圆 A 转到基圆上,其它各点要作相应的转动,图 5-12(d)。图 5-12(e)为转动后的照片投影。图 5-12(f)为照片投影与标准投影的附合情况。标定结果由图 5-12(g)表示。

自然可以直接由图 5-12(b)中的读数获得图 5-12(e)。即将晶带 A 中的各极点直接放到基圆上,并相对于 A 标出其它各点的位置。

一般情况下,背射劳埃照片上的斑点极多,可以明显地看出很多条晶带曲线,如图 5-13(a)所示,它为硅钢片中某一大晶粒的劳埃照片。图 5-13(b)仅给出照片中的晶带曲线,并为它们编号。这时,如果仍采用上述办法标定各个劳埃斑,将很困难。但可以利用晶带轴指数较低的特点,作各个晶带带轴的极射投影图,并标定它们的指数,以测定晶体取向。

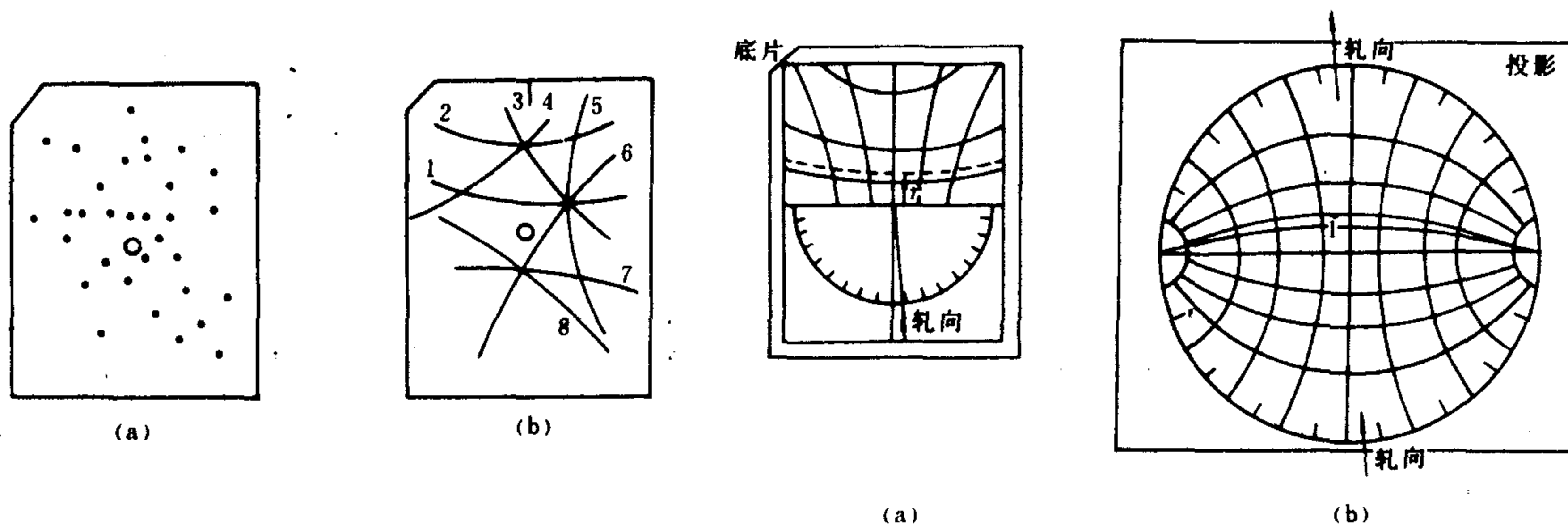


图 5-13 硅钢片中某一晶粒的背射劳埃照片

(a)和照片中的晶带曲线(b),
照片上端的竖线为轧向的痕迹

图 5-14 晶带大圆“1”与带轴“1”

(a)利用格氏网测量晶带 1 见图中的虚线;
(b)极射投影中的晶带 1(粗实线)和带轴极点

图 5-14(a)为用格氏网测量晶带 1,见图中的虚线, r 为 13° ,轧向(照片上端的竖线)在垂直方向右边,偏 3° ,利用吴氏网将此结果放到极射投影上见图 5-14(b)。投影中的极点 1 为晶带 1 的带轴位置。为找晶带 3 的带轴位置,须将底片和投影同时沿反时针方向转动,让晶带 3 与格氏网上的一条双曲线重合,图 5-15(a),读出 γ 为 18° ,轧向在垂直方向右边,偏 43° ,即轧向沿反时针方向转动了 40° ;将极射投影上的轧向转到与赤道成 43° 角处,按晶带大圆 3 的位置找到其带轴 3,图 5-15(b)。按此方法可以将 8 条晶带的带轴都画到极射投影图上见图 5-16,并在图中标出 n 条晶带的交点位置 a、b 和 c。a 点为 4 条晶带的交点,可能为低指数,将其转到投影

中心,其它极点都作相应转动,见图 5-17。将转动后的投影与标准投影相对照,发现与 111 标准投影附合较好,图 5-18。图 5-19 为该晶粒取向的标定结果。

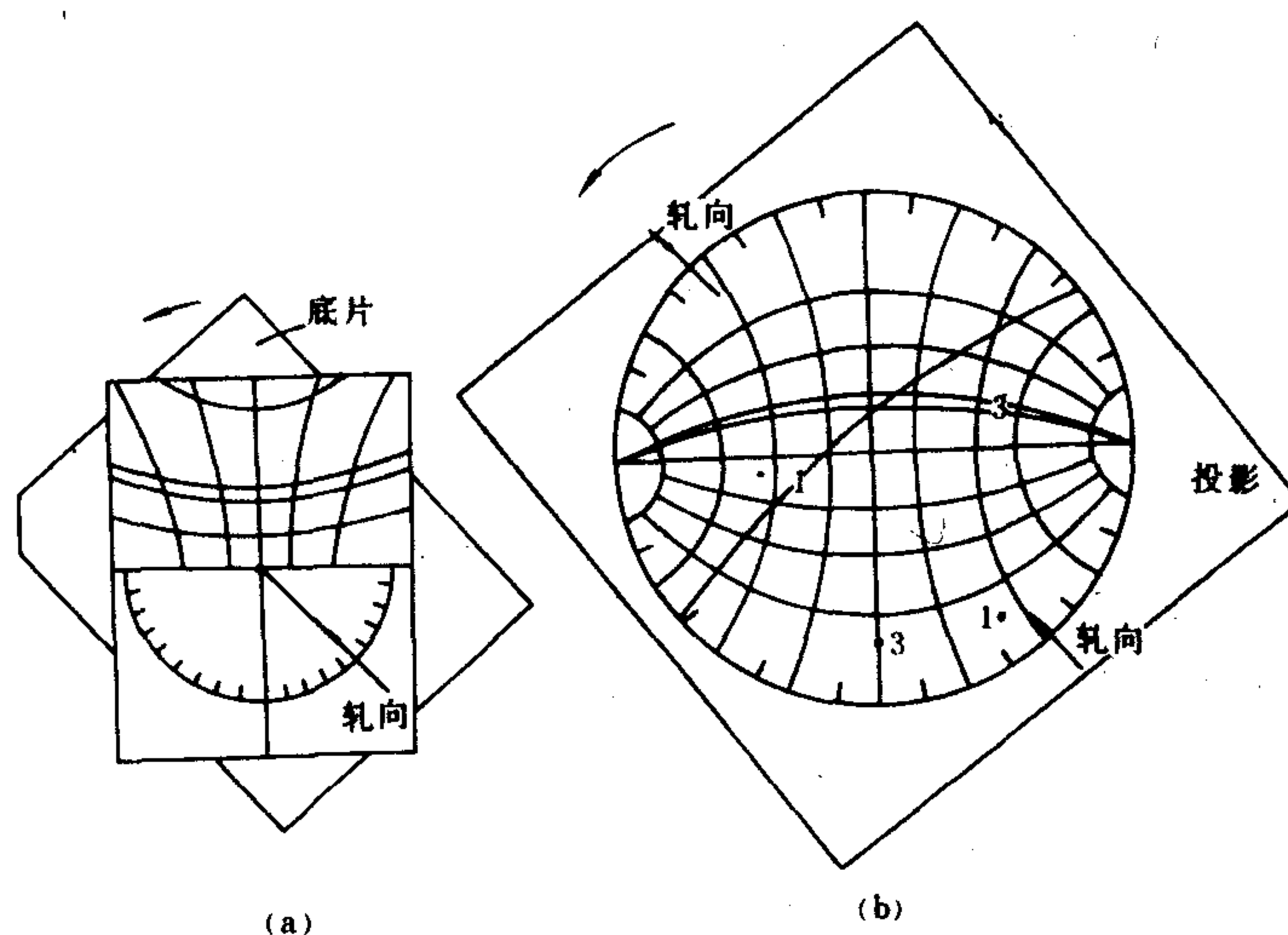


图 5-15 晶带大圆“3”和带轴“3”
(a)晶带“3”在格氏网上; (b)晶带大圆“3”和带轴“3”

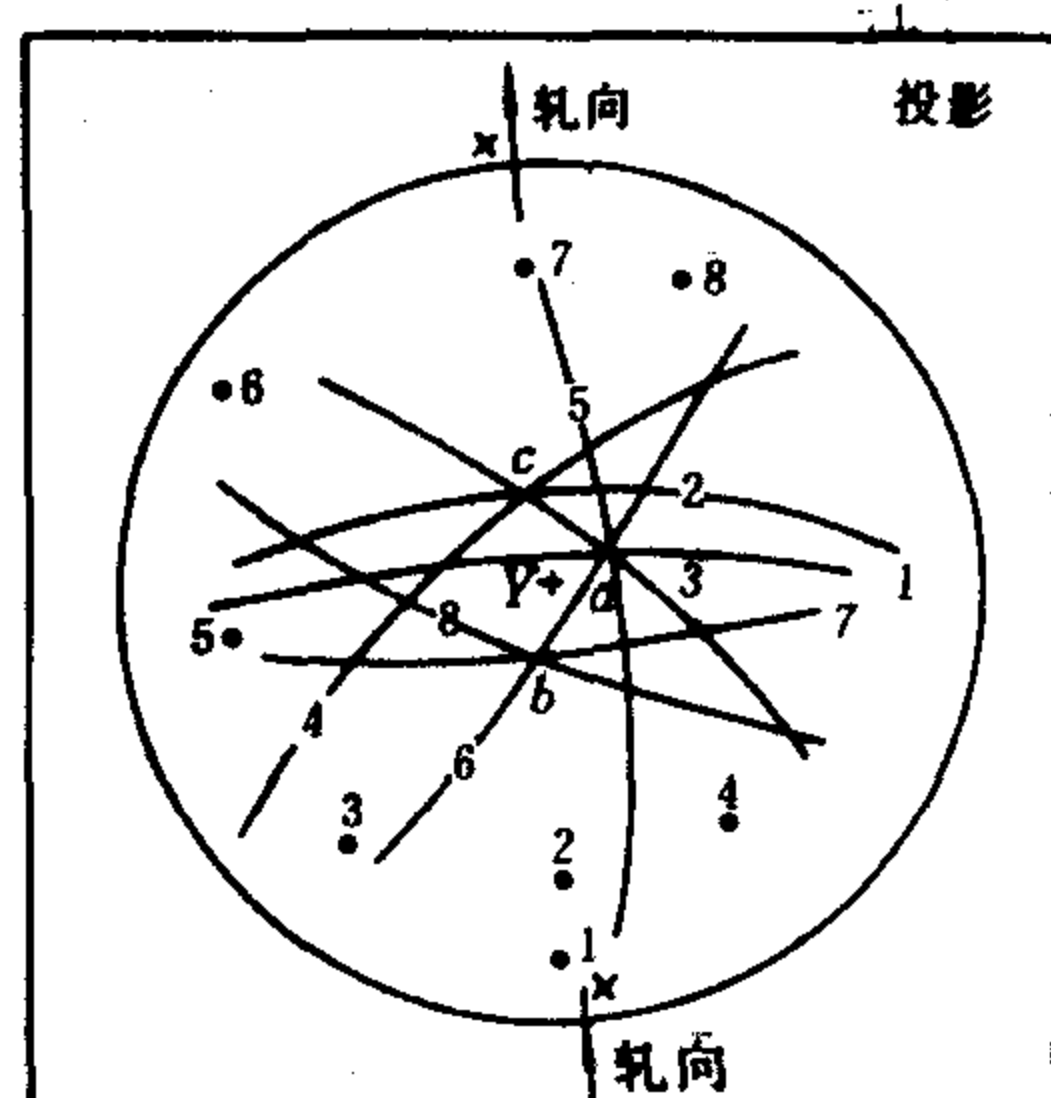


图 5-16 照片的极射投影图
a、b 和 c 为 n 条晶带的交点,1、2、...8
分别为各晶带的带轴迹点

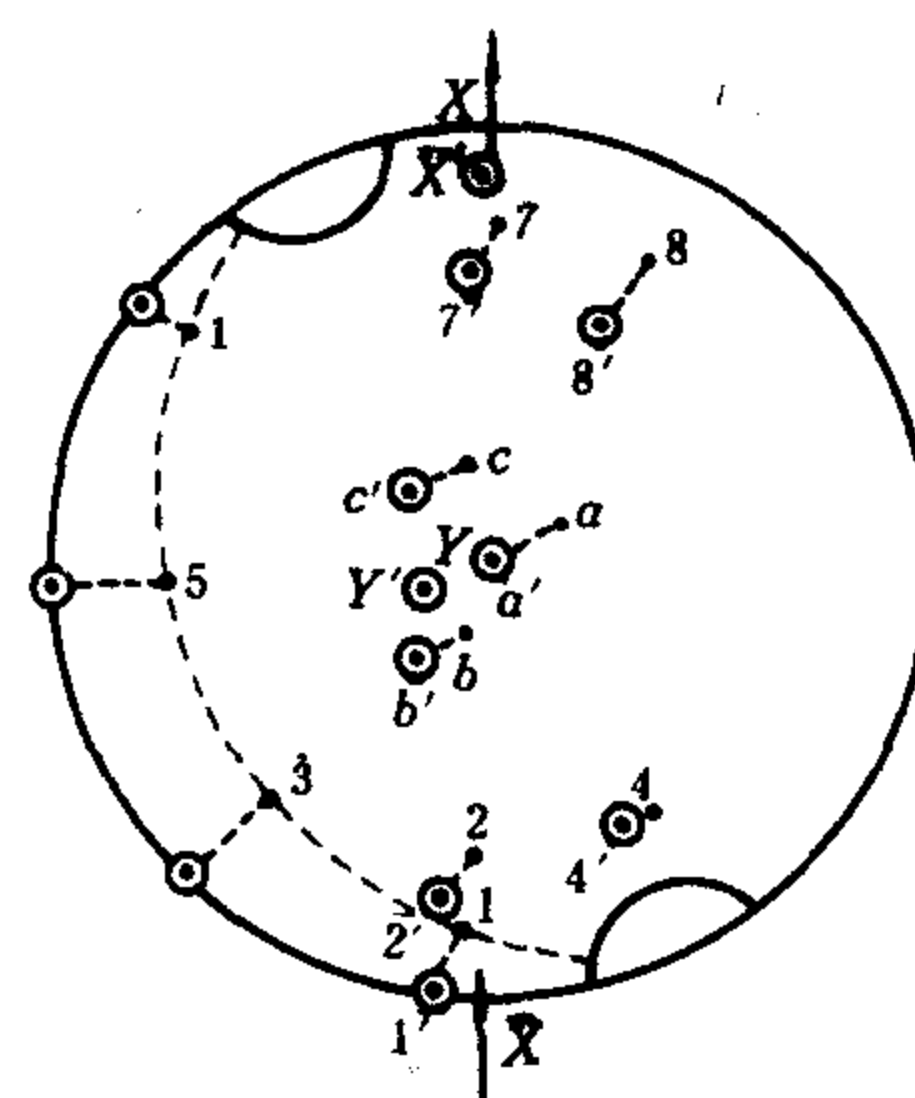


图 5-17 照片投影的转动过程。让 a 点转到投影中心,
其他各点作相应的转动

目前有多种自动解劳埃照片的计算机程序,它们所基于的原理与图解法无本质区别。这里不加介绍。

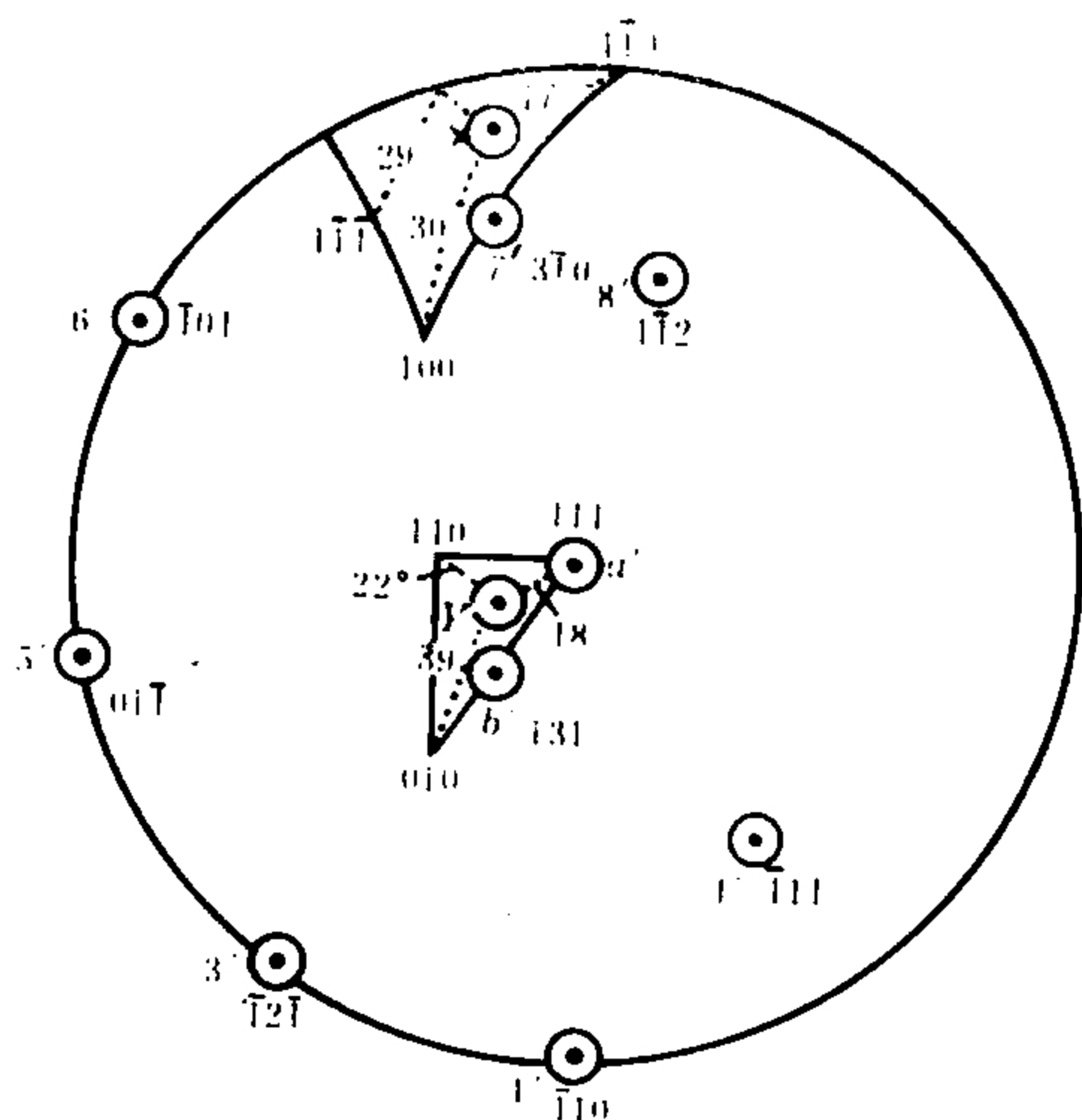


图 5-18 照片投影与 111 标准投影相附合

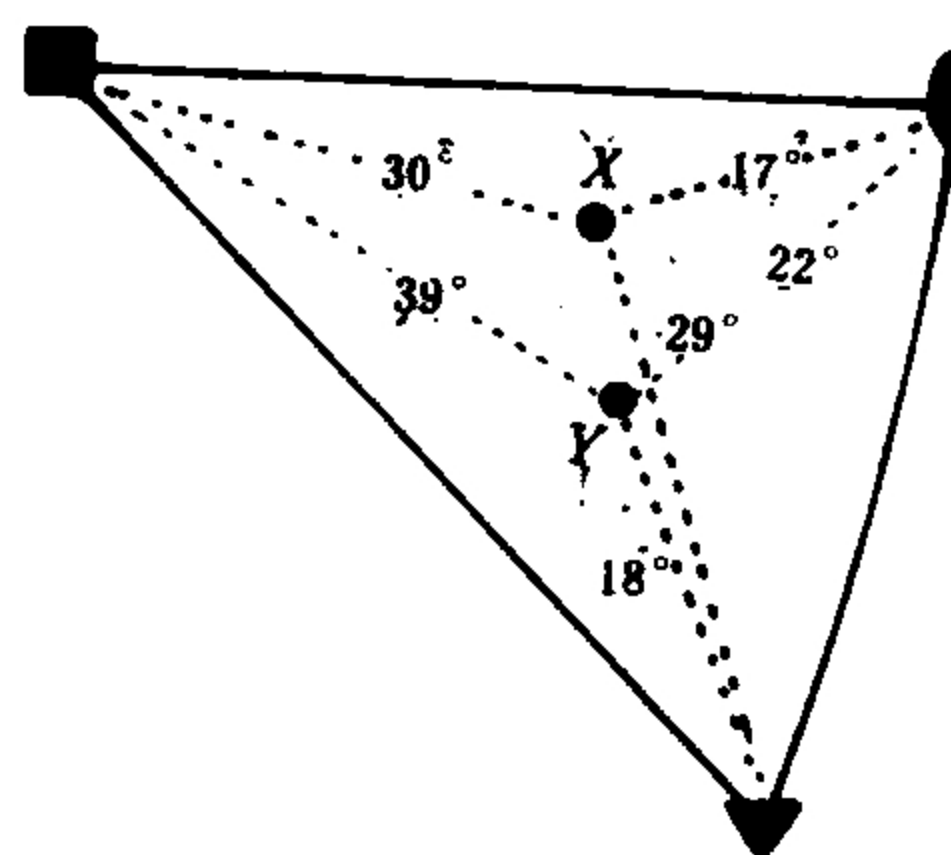


图 5-19 晶粒的取向

第三节 劳埃法的其他应用举例

一、单晶体的定向切割

单晶体的电、磁、光等性质呈明显的各向异性。于是,往往要研究其性质与特定的晶体学方向之间的关系。同时,某些工业器件中也往往需要特定晶体学方向或面呈特殊要求的单晶体材料。因此,往往需要沿特定晶体学方向或面切割单晶体,这就是单晶体的定向切割问题。

单晶体的定向切割分两步骤:首先,应用劳埃法测定单晶体的取向;然后,再利用极射投影寻找出让晶体的某方向或面呈特定晶体学方向或面时应转动的角度数。为此,拍摄劳埃照片时和切割晶体时,应用同一个晶体支架,以避免晶体重置引起的误差。这种晶体支架一般具有三个相互垂直的转轴,如图 5-20 所示。利用极射投影获得晶体的预定取向时,在极射投影上的转动应与晶体支架上的转动相对应。并且应注意,前面的转动不能影响后序转动的转轴位置。于是,对应上述的晶体支架,三个转轴的转动顺序应为从上到下依次进行。

下面以立方系单晶体为例,说明定向切割的过程。它为立方系晶体。

使晶体支架的三个刻度线都处在零位,安放好预测晶体。让 X 光线沿支架最上面的转轴入射到晶体上,即 X 光入射线垂直于支架的最上面的刻度线,拍摄背射劳埃照片。晶体的竖直方向为 NS ,与入射线垂直的水平方向为 WE 。



图 5-20 三维转动支架。
它具有两千相互垂直的水平转轴
和一个竖直转轴

解劳埃照片,获得的晶体取向由图 5-21 中的白色图形所示。图中仅给出(010)、(011)、(001)、 $(0\bar{1}1)$ 和(100)五个极点的位置。投影中心为 X 光入射线迹点, NS 和 WE 与晶体外形上的两个方向对应。现以要求晶体的最终取向是(011)极点在投影中心,(100)极点在投影左侧为例,考察如何利用极射投影获得晶体绕支架三个轴的转动角度数。如果不考虑晶体支架的实际情况,仅在极射投影上操作,则有多种方法达到晶体的最终取向,然而,要求在极射投影上的操作与晶体支架上的实际操作相对应时,则仅有一种转动方式。从立方系的 011 标准投影得知,当(100)极点在左侧时,正上方为 $(0\bar{1}1)$ 极点。为让 $(0\bar{1}1)$ 极点到位,首先使投影绕其中心转动,即绕晶体支架最上面的水平轴转动,顺时针转动 22° 后, $(0\bar{1}1)$ 极点落在竖直方向上。这时,竖直轴为 $N'S'$, 水平轴为 $W'E'$ 。接着,让投影的 $W'E'$ 轴与吴氏网的南 - 北极方向一致,绕 $W'E'$ 轴使投影反时针转动 38° , $(0\bar{1}1)$ 极点到达投影的正上方,(100)和(011)极点到达 $W'E'$ 轴。转动后的极点位置由图 5-21 中带影线的小图形所示。最后,使吴氏网的南 - 北极与投影的 $N'S'$ 轴相重合,让投影绕 $N'S'$ 轴顺时针转动 28° 。这时,晶体到达了预定的取向。极点位置由图 5-21 中的黑色小图形所示。这样,获得了晶体到达预定取向的三个转角,即绕最上面的水平轴沿顺时针方向转 22° , 绕第二个水平轴沿反时针方向转 38° , 绕竖直轴沿顺时针方向转 28° 。由极射投影图获得了分别绕三个轴的正确转动度数后,在晶体支架上实际转动晶体时,各轴转动的前后次序对晶体的最终取向并无影响。

当初学者工作时,晶体切割后应再拍一张劳埃照片,以校核晶体的切割效果。

当解劳埃照片比较困难时,则可以具体标定出每个劳埃斑,而是与衍射仪(第七章)相配合,确定出某个劳埃斑的指数。例如要求沿立方系单晶体的 $\{111\}$ 面切割晶体时,可以先观察晶体的劳埃照片,寻找可能为三次对称轴的劳埃斑,再利用极射投影寻找出将该斑点转到投影中心处所要求的三个转动的角度数。将晶体按上述角度转动后,再利用衍射仪测出该晶面的衍射角 2θ , 从而可以判定出该晶面的指数。如果该晶面是所要求的指数,则可以切割晶体。否则,应重新寻找合适的劳埃斑。

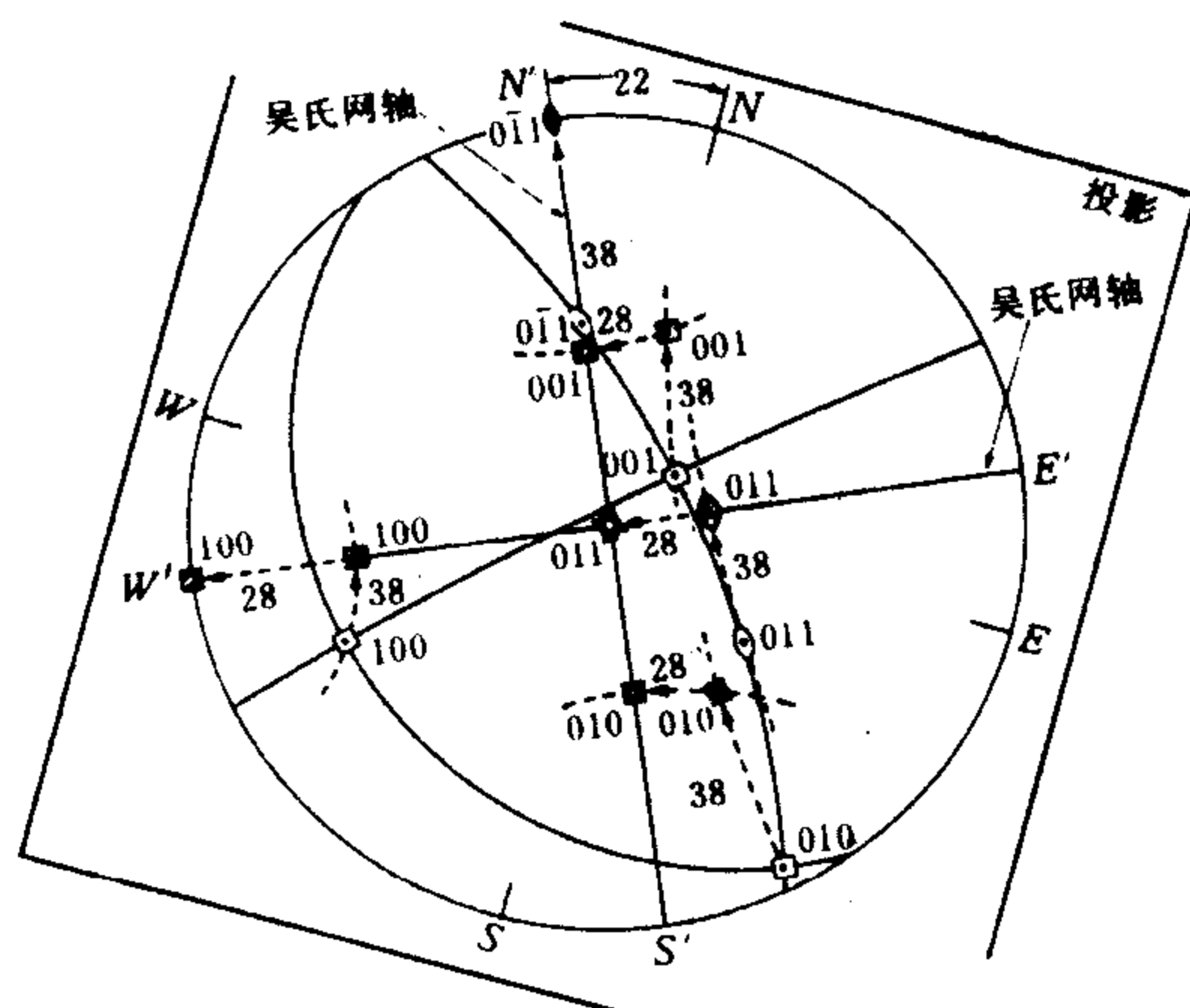


图 5-21 将晶体转动成特定的取向

二、塑性变形的研究

晶体的塑性形变通常是以滑移和孪生方式进行。劳埃法在塑性形变研究中的应用主要是测定滑移面、滑移方向、孪生面等。下举几例。

1. 双面法测滑移面

取一块欲研究系统的单晶体,磨出两个相互垂直的金相平面,如图 5-22(a)中的 A 、 B 面, A 、 B 面的交线是棱 NS 。加外力,使该单晶体变形,则滑移面会在两金相平面上产生痕迹,即滑

移线。用金相显微镜测出 A 、 B 面上的滑移线与 NS 棱的夹角分别是 α 和 β 。分别称 A 、 B 面上的滑移线为滑移线 A 、 B 。

根据上述条件,可以首先利用极射投影找到滑移面极点的位置,再利用劳埃法标定滑移面指数。

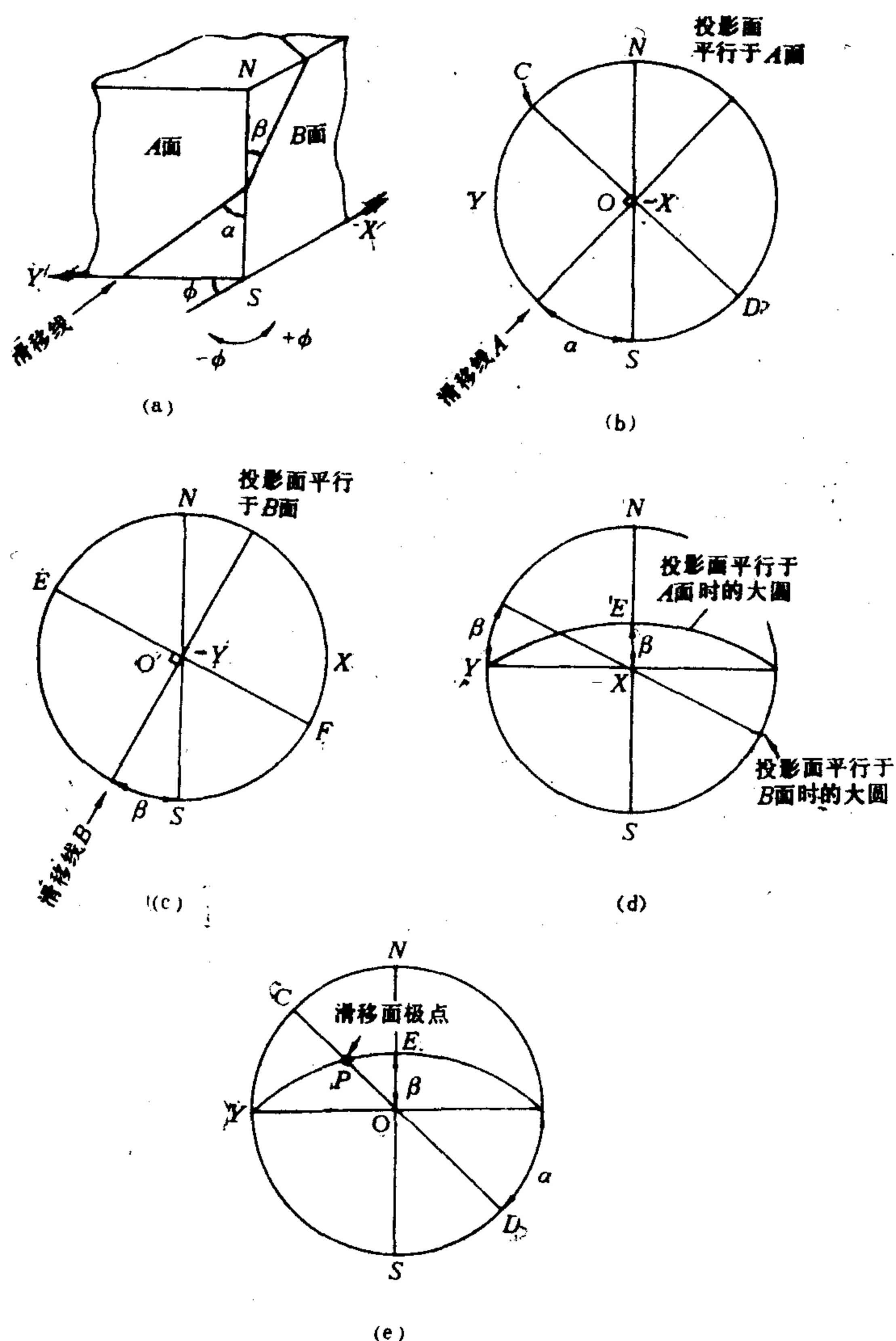


图 5-22 双面法测滑移面

为解释图形方便,在试样的 A 、 B 面上取一直角坐标系,让 NS 为子方向, x 、 y 分别在 B 和 A 面上,如图 5-22(a)所示。先让投影面平行于 A 面作极射投影,图 5-22(b),投影的中心为 O ,即为 $-X$,滑移线 A 与 NS 棱成 α 角,滑移面极点轨迹为与滑移线 A 成 90° 的大圆 COD ;再让投影面平行于 B 面作极射投影,图 5-22(c),投影的中心为 O' ,即为 $-Y$ 。滑移面 B 与 NS 棱成 β 角,这时滑移面极点的轨迹应为与滑移线 B 垂直的大圆 $EO'F$ 。由于滑移线 A 与滑移线 B 是由同一滑移面产生的,所以可将两个投影图重合,找到滑移面极点的位置。为此,须将图 5-22(c)反时针方向转 90° ,让其与图 5-22(b)外形坐标一致。转动的滑移面极点轨迹为一条经线,图 5-22

(d)。图 5-22(d)与图 5-22(b)重合,两滑移面极点轨迹交于 P 点, P 点为滑移面的极点,图 5-22(e)。

然后,为 A 面拍一张劳埃照片,按单晶取向测定方法标定劳埃照片,就能获得 P 点的指数,即测定出滑移面的指数。

2. 极点轨迹法测孪生面

极点轨迹法,是一种利用多晶(晶粒尺寸小于几毫米)试样测定滑移面或孪生面的单面法。

下面以 Cahn 的工作为例说明极点轨迹法的应用。Cahn 用形变退火方法制得晶粒尺寸为 3mm 的铀多晶试样,并制出金相磨面。在进行 1—2% 的拉伸或 10% 的压缩形变后,将金相磨面重新抛光,去除滑移线,然后用偏光显微镜观察,就可以看到细线状的孪晶。图 5-23(a)是某一晶粒中的孪晶,一共有 A 、 B 、 C 、 D 四种取向。

极点轨迹法要求在多晶试样中选取多个晶粒作为考察对象。例如图 5-23(a)所示的晶粒就是其中之一。首先用背射劳埃法测定其取向。测定结果用平行于金相磨面的投影表示,图 5-23(b)投影中心点即为金相磨面的投影点,投影中标明了铀的三个主要晶面极点(001), (010)和(100)的位置。铀是正交晶系,这三个晶面极点的指数不能互换。投影中,与 A 、 B 、 C 、 D 四组孪晶垂直的四条直径用图 5-23(b)中的 A 、 B 、 C 、 D 表示,它们是孪生面的极点轨迹所在的大圆。

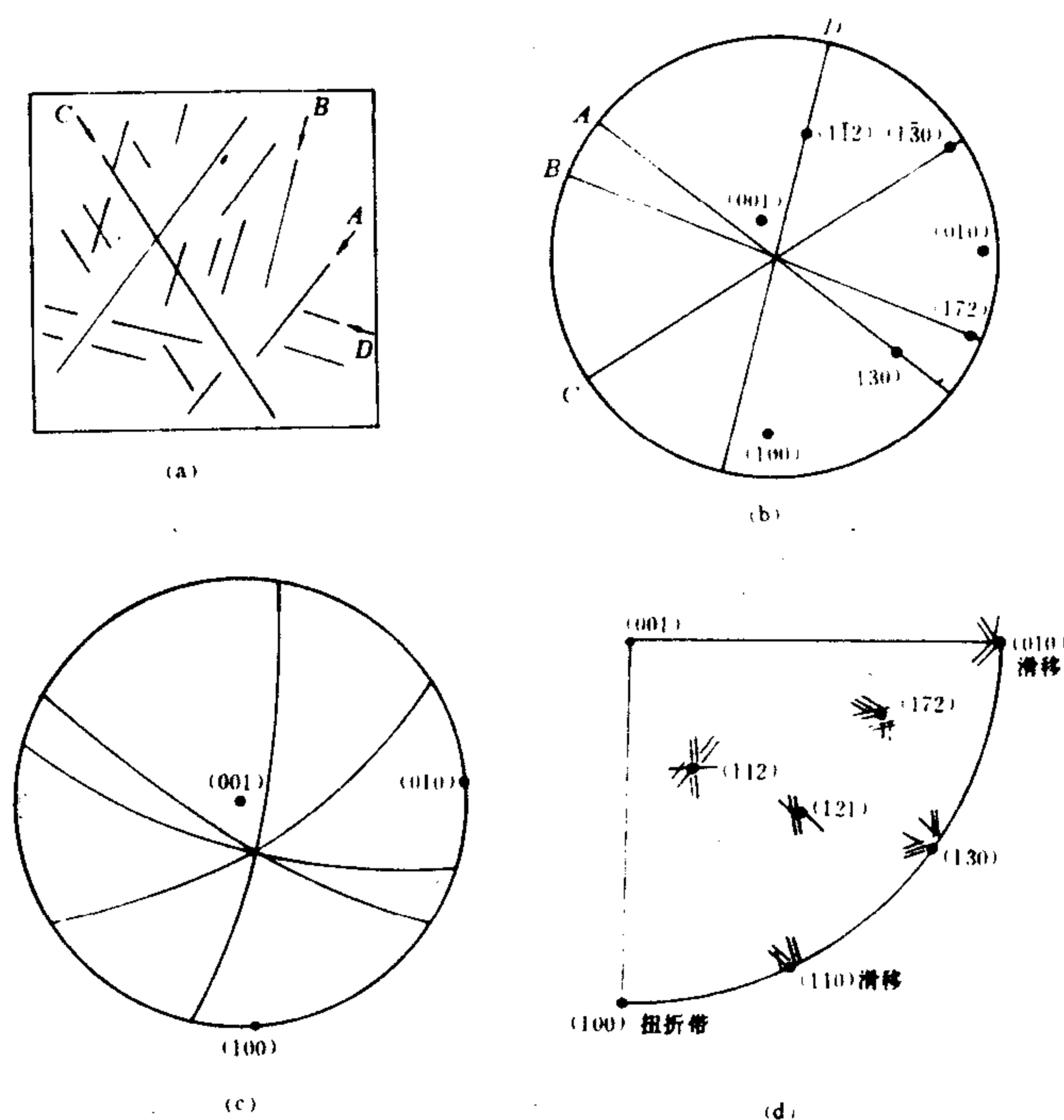


图 5-23 用极点轨迹法测定形变几何元素

对于所考察的多个晶粒,都作上述处理,分别画出类似图 5-23(b)的投影,再把各个投影都转到标准投影的位置,例如将图 5-23(b)换成图 5-23(c)。然后将所得的各个晶粒的极点轨迹都表示在同一标准投影上,于是得出如图 5-23(d)所示的交点,它们就是孪生面极点的位

置。

Cahn 用上述办法测得铀的孪生面为(130)、(172)、(112)和(121)。用类似的方法得到铀的滑移面为(010)和(110),扭折带为(100)。

3. 滑移方向的测定

滑移方向可以根据两个条件来确定。

首先,滑移方向一定在滑移面上。反映到极射投影上,滑移方向的迹点必然位于与滑移面极点成 90° 的大圆上。图 5-24 表示了立方晶系晶体的滑移面为 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 时,滑移方向所在的大圆。

其次,晶体拉伸变形时,滑移方向会逐渐转向拉伸轴。图 5-24 中,极点 1、2、3、4……表示拉伸程度逐渐增加时的拉伸取向变化动向。从变化趋势看,是指向上述大圆上的 $[111]$ 方向。由此得出结论, $[111]$ 即滑移方向。

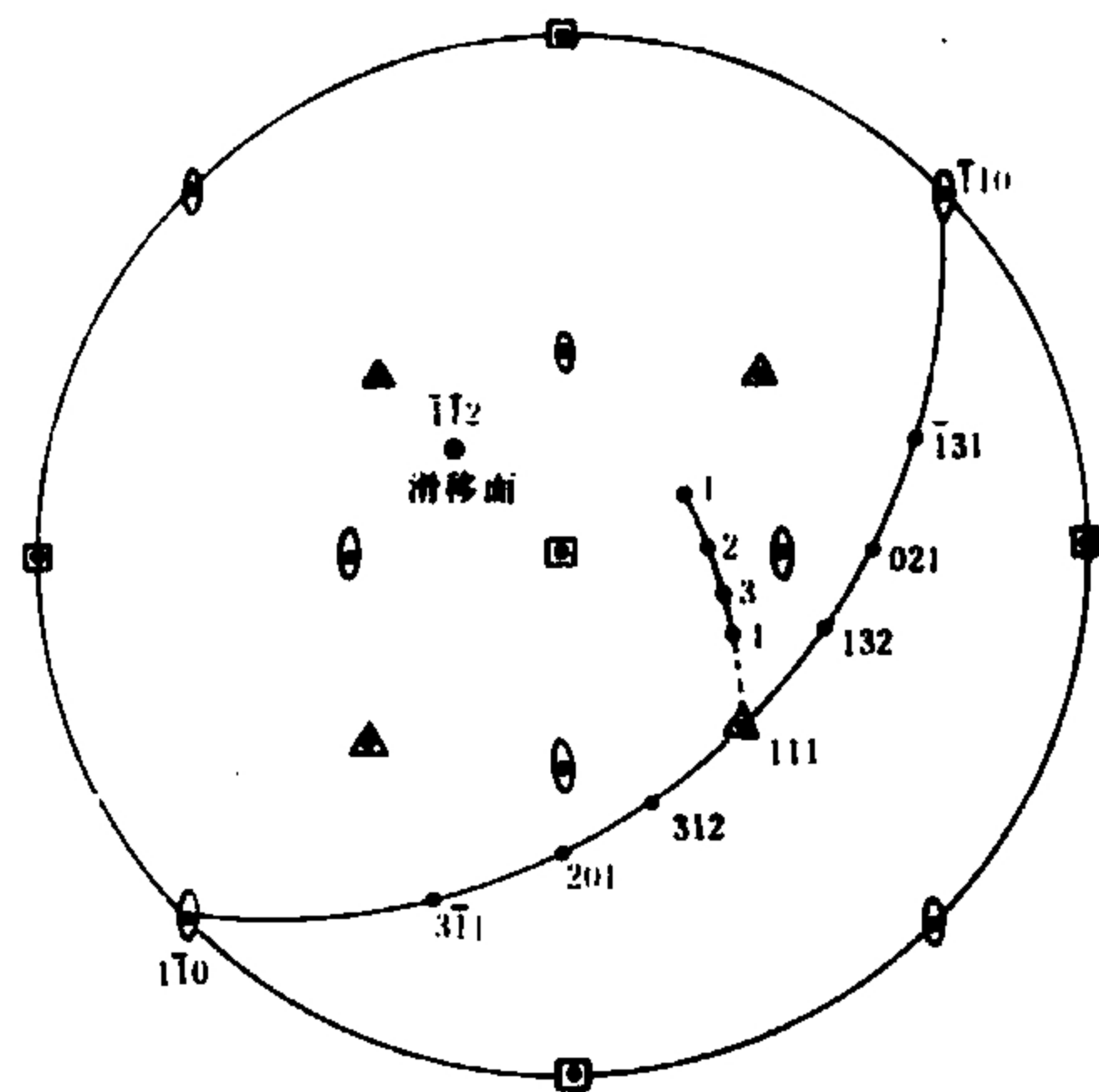


图 5-24 立方系晶体滑移方向的测定

三、其 他

利用劳埃法,测定大晶粒材料中的各个晶粒的取向,可以研究材料中的晶粒取向分布与工艺的关系或分析材料的断裂行为等。

同时,可以利用劳埃斑的形状和完整性判断晶体的变形情况和三维缺陷。例如良好的单晶体的劳埃斑呈椭圆形;变形晶体的劳埃斑拉长,呈星芒状,图 5-25;有三维缺陷的晶体,其劳埃斑有内部结构,图 5-26 为沿某方向弯曲再经高温退火的硅铁晶体的某一劳埃斑。

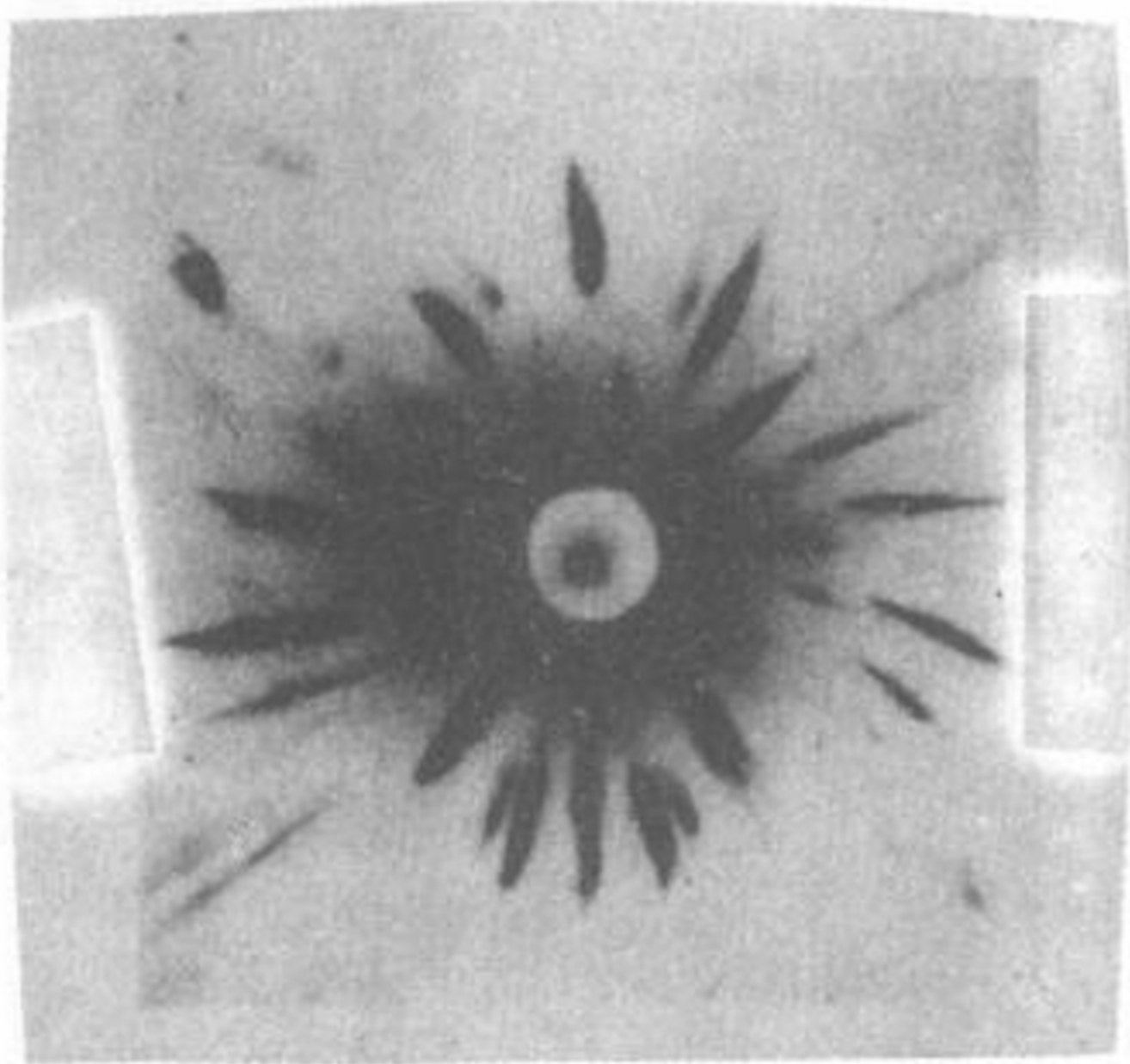


图 5-25 弯曲单晶的透射劳埃照片

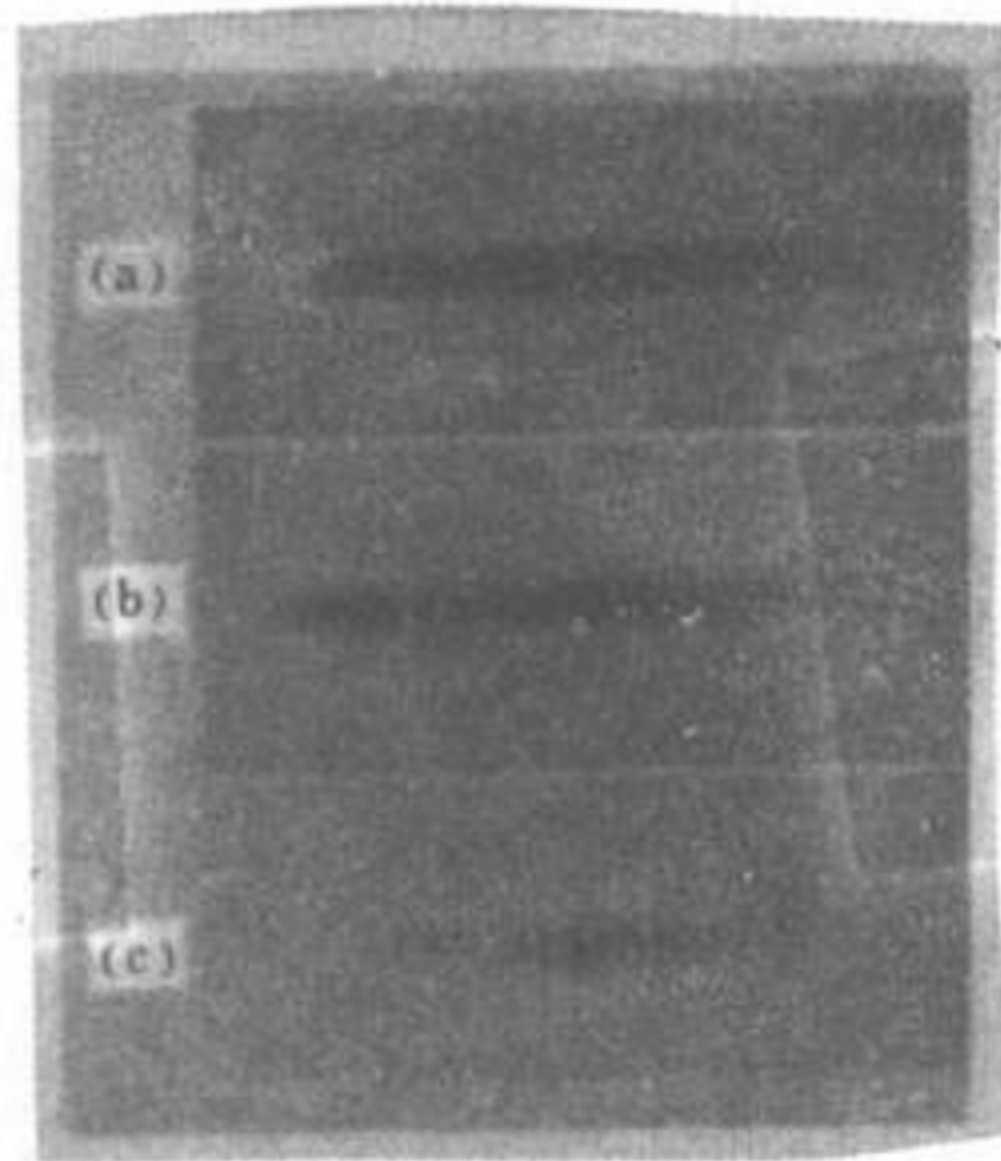


图 5-26 弯曲后再经高温退火的硅铁晶体的某一劳埃斑

思考与练习题

1. 解释劳埃斑是由一组谐波构成的:
 - a. 用布拉格定律 $2d\sin\theta = n\lambda$;
 - b. 用布拉格定律 $2d\sin\theta = \lambda$;

- c. 用固定倒易点阵的爱瓦德图解;
- d. 用固定波长的爱瓦德图解。
- 2. 用爱瓦德图解说明,为什么 X 光管电压提高以后:
 - a. 劳埃斑的强度会增加;
 - b. 劳埃斑的数目会增多。
- 3. 用钨靶产生的连续辐射,同时摄取铝单晶的透射和背射劳埃照片。单晶与底片之间的距离,透射为 50mm,背射为 30mm。X 光管的管电压为 40kV。底片为圆形,直径 120mm。
 - a. 该晶体的(100)面的法线与入射线之间的角度为 30° ,是否能记录 100 劳埃斑。
 - b. 100 劳埃斑是由那几级反射构成,并列出各级反射的波长。波长范围的长波界限假定为 $2 \times 10^{-10}\text{m}$ 。也就是认为波长超过 $2 \times 10^{-10}\text{m}$ 的辐射全部被空气吸收而不可能到达底片。
- 4. 画出将透射劳埃照片的劳埃斑换到投影点的换算尺。试样与底片的距离假定为 50mm。可选用任何直径的吴氏网。
- 5. 当背射劳埃法测定单晶取向时,如何利用格氏网在照片投影上标出晶带轴的投影点?

第六章 粉末照相法

第一节 德拜法

粉末法是用单色 X 光(特征辐射)照射多晶或粉末试样以获得衍射线的方法

根据记录衍射线的方法,粉末法又分为粉末照相法(用照片记录)和粉末衍射仪法(用计数器记录)。根据试样的形状和底片的放置方式,粉末照相法又有很多种。

一、德拜法原理

德拜法的主要特征是细丝状试样和环带状底片,(图 6-1)。

德拜法通常是利用 $K\alpha$ 特征辐射。入射线通过光阑系统射到试样上。光阑系统一般包括光源和视场两个光阑。前者靠近光源,后者靠近试样。它们的作用,简单地讲,是限制入射线的发散程度,或者说是准直入射线。

德拜法的试样为直径 0.3—0.6mm 的细丝,由多晶材料或晶体粉末制成。试样的晶粒或粉末不能过于粗大,一般要小于 $50\mu\text{m}$ 。德拜法照相时,底片成带状,围绕试样放置。当德拜照片的宽度比较窄时,所记录的衍射线近似于一些圆弧,称为德拜环。

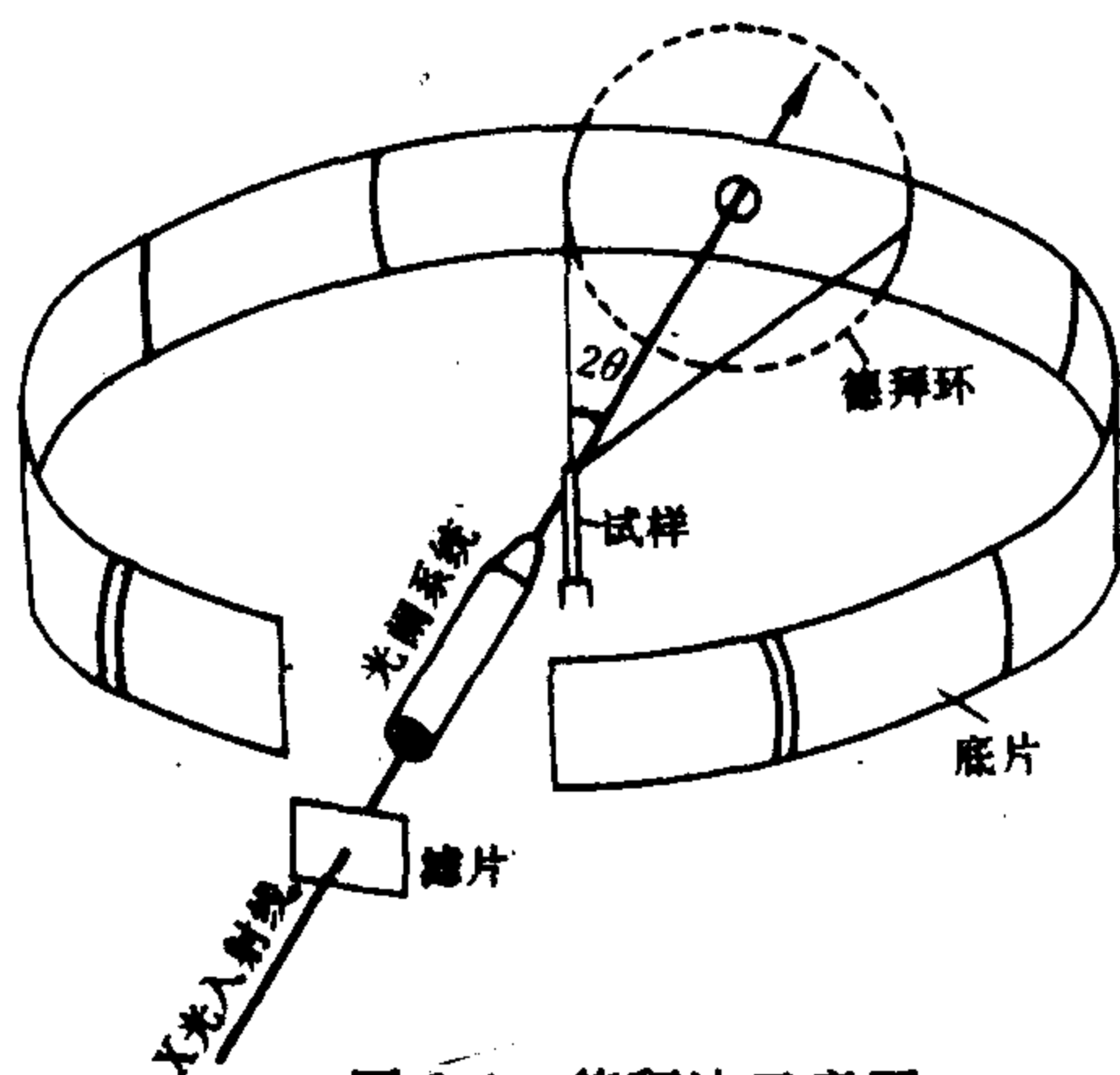


图 6-1 德拜法示意图

可以用爱瓦德图解说明德拜环的形成,图 6-2。

首先在多晶试样中取一特定取向的晶粒,记为 A 。在图 6-2 中以“ \circ ”表示晶粒 A 的倒易点阵中的某些结点,并标出了这些倒易结点的干涉指数。如果试样中有另一晶粒 B ,其取向相当于晶粒 A 绕 a 轴反时针转某一角度,则 B 晶粒的倒易结点由图 6-2 中的“ \circ ”所示。结点“ \circ ”相当于结点“ \cdot ”绕倒易点阵原点 O' 反时针转某一角度。于是,试样中任意取向的晶粒,其倒易点阵中的结点都可以由倒易结点“ \cdot ”绕倒易原点 O' 旋转构成。因此,当 X 光照射的晶粒数足够多时,只要这些晶粒的取向是任意的,它们的倒易点阵就是由一个个同心球构成,由图 6-2 中的虚线所示。称这些同心球为倒易球。每一个倒易球都是由一个面族的倒易结点构成的,倒易球的名称由该面族的名称确定。图 6-2 中给出了 011、002 和 $0\bar{5}2$ 倒易球(虚线圆)。每个倒易球与干涉球的交线都是圆,并且它们的圆心都落在 X 光入射线上。图中仅给出了倒易球 002 和 $0\bar{5}2$ 与干涉球的交圆。由爱瓦德图解得知:凡倒易结点落在干涉球面上时,就有一束衍射线由干涉球心经该倒易结点射出。因此,当单色 X 光照射多晶体用德拜法照相时,就会从干涉球心通过各个倒易球与干涉球的交线射出衍射线,这些衍射线形成一个个圆锥,称之为衍射锥。衍射锥的名称由与其对应的倒易球的名称而定。图 6-2 中仅绘出 011、002 和 $0\bar{5}2$ 衍射锥。这些衍射锥都

以 X 光入射线为轴线,以 $4\theta_i$ 为顶角。 θ_i 为干涉指数为 i 的晶面的布拉格角。

衍射锥与底片的交线就是所记录的德拜环。德拜环的名称以衍射锥的名称而定,称之为德拜环的干涉指数。于是,用以图 6-1 所示的典型方法照相时,就获得如图 6-3 所示的德拜照片。照片上记录了一系列的德拜线。德拜线是德拜环的一部分。在德拜照片上,德拜线是俩俩成对的弧线,每一对德拜线属于同一个德拜环。照片上方的数字示出德拜环的干涉指数。

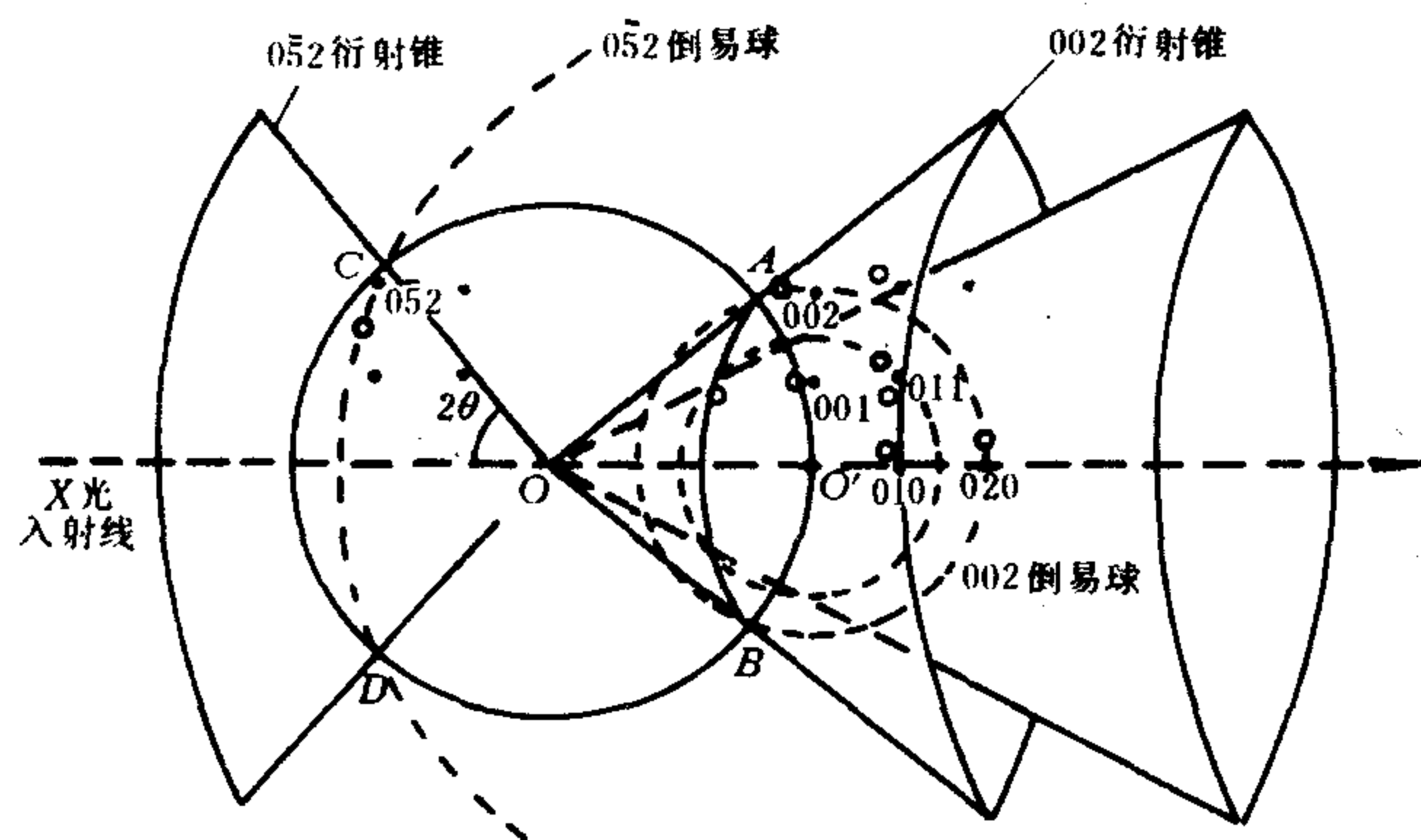


图 6-2 德拜环形成的爱瓦德图

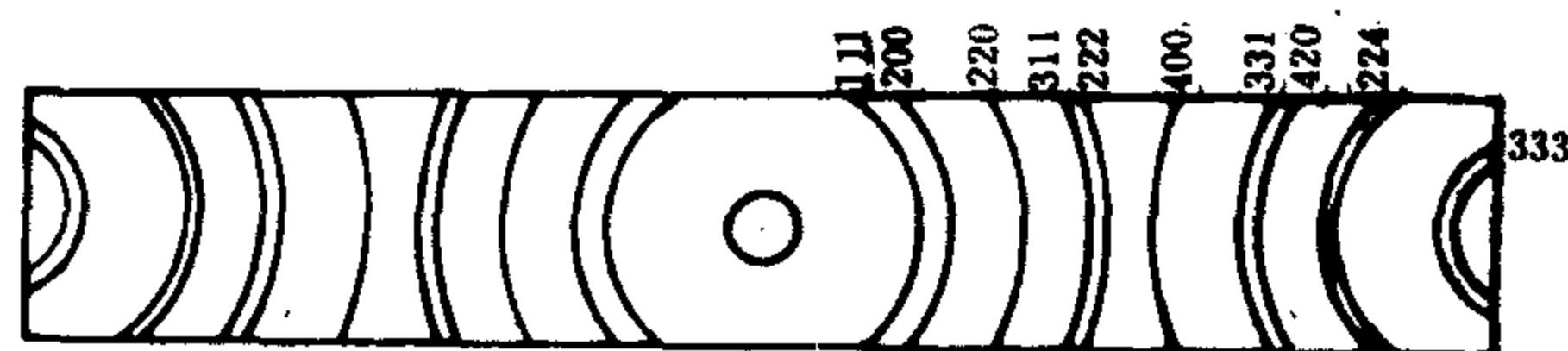


图 6-3 德拜照片(铝试样, Cu— K_α 辐射)

二、辐射的选用

德拜法所用的特征辐射,其波长范围为 $0.5 \sim 3 \times 10^{-10} \text{m}$ 。波长太长,很容易被 X 光管和空气吸收;波长太短,德拜环过于密集,难以分辨。在选用辐射时,应考虑以下几点:

1. 试样吸收

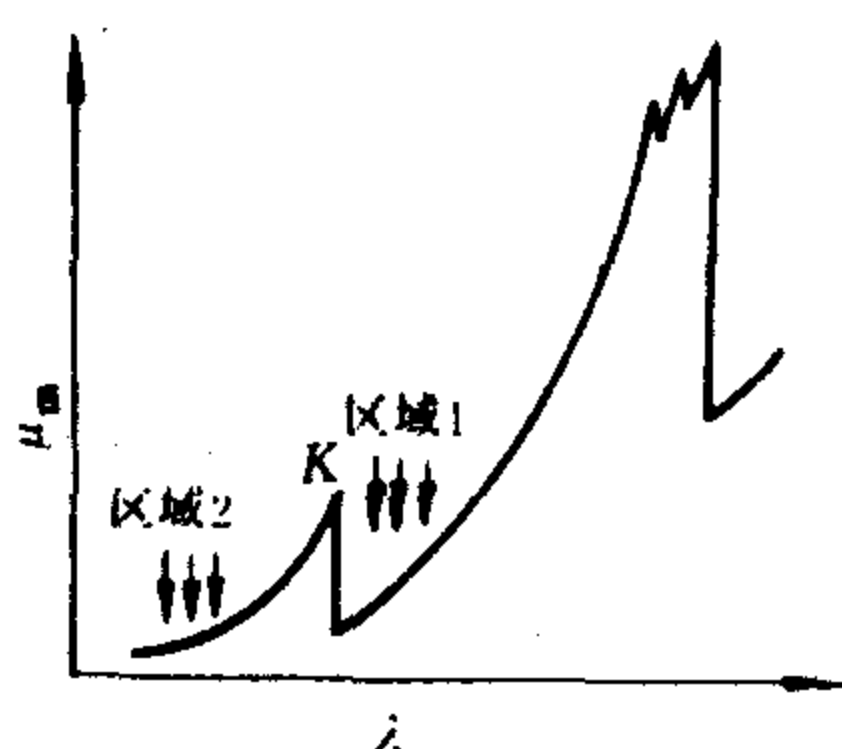


图 6-4 试样吸收较小的区域

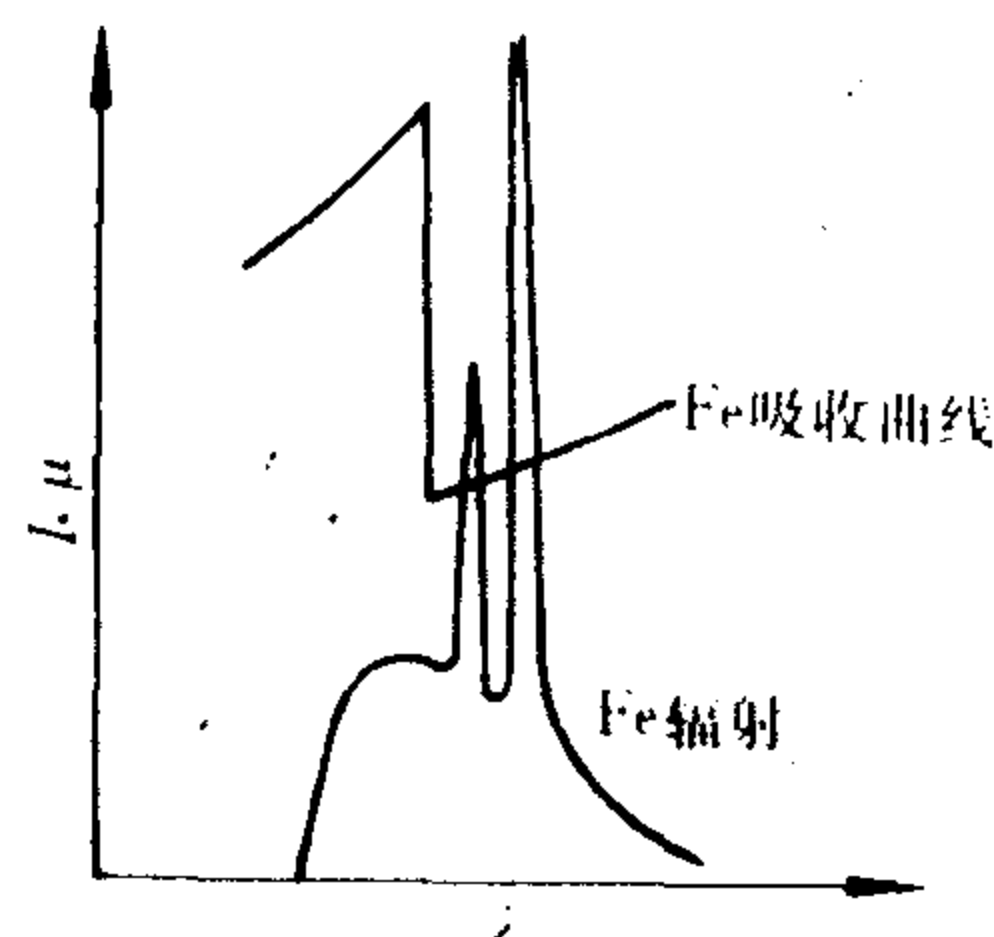


图 6-5 铁试样对铁辐射的吸收

选用的辐射不应被试样严重吸收。试样的吸收,意味着衍射线的减弱和 X 荧光的增强。总的效果是使德拜线与背底的强度比下降。图 6-4 表示了试样的吸收曲线。辐射的波长应该位于试样吸收系数较低的区域 1 和区域 2。

可以由图 6-5、6-6 和 6-7 说明,在仅考虑试样吸收时,如何为 Fe 试样选择适用的辐射。图 6-5 表明,铁 K_α 辐射刚巧在铁吸收限的右侧,即落在区域 1,处于吸收系数的低谷中,所以可用于铁试样的研究。图 6-6 表明,钴 K_β 移到铁 K 吸收限的左方,被大量吸收,而 K_α 仍处于吸收系数的低谷中。所以钴辐射在用 β 滤片去除 K_β 以后,极适于铁试样的研究。而图 6-7 表明,铜的 K_β ,甚至 K_α 都被铁试样严重吸收,所以不能用铜辐射研究铁试样。

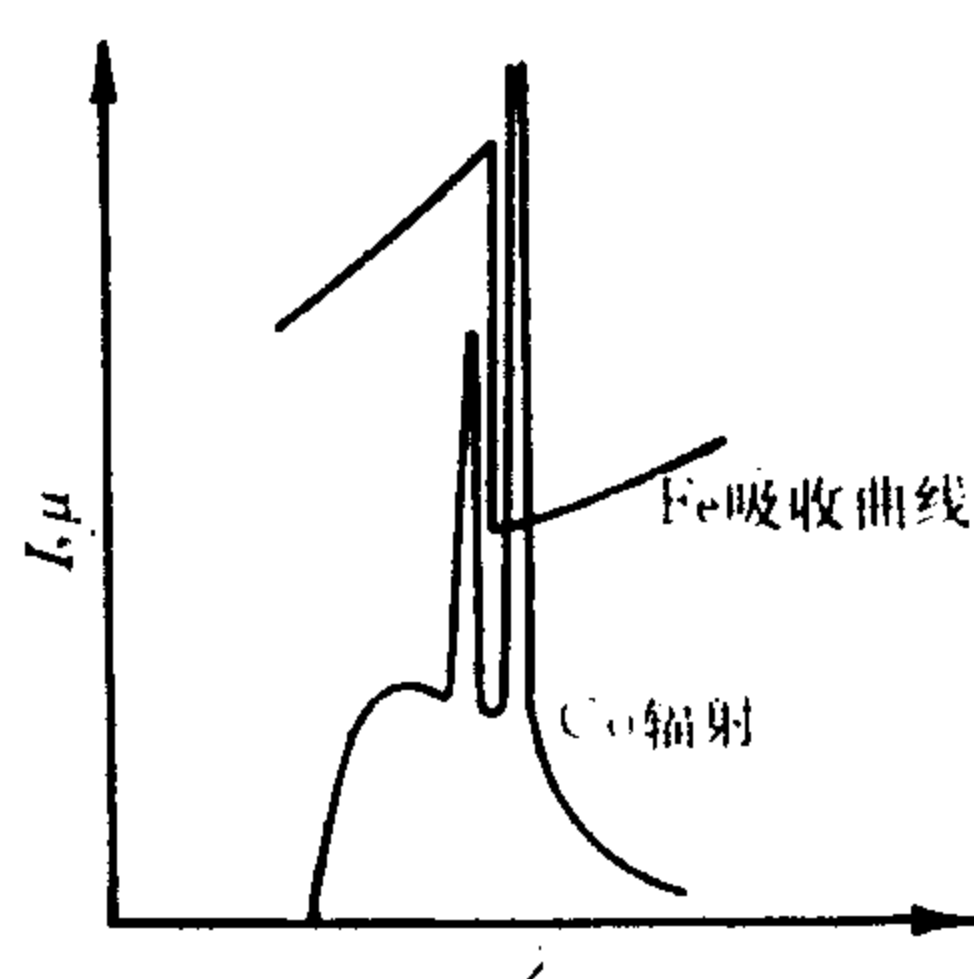


图 6-6 铁试样对钴辐射的吸收

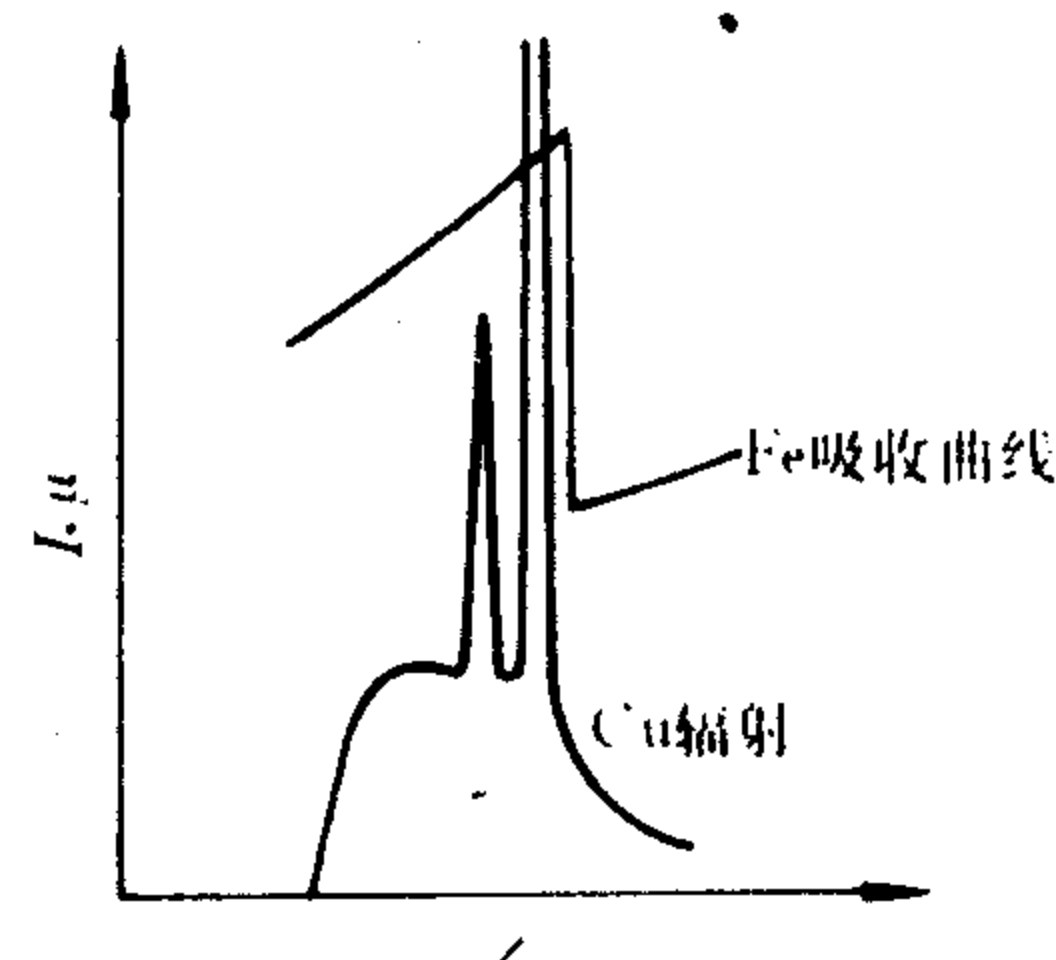


图 6-7 铁试样对铜辐射的吸收

2. 晶体结构

德拜照片上线条的密集程度取决于晶体的点阵类型、点阵参数和辐射波长。

在 14 种点阵中,晶胞对称性越高,线条越少。例如立方晶系的(100),(010)和(001)面间距相等,其衍射线构成一条德拜线。正方晶系由于点阵参数 $a = b \neq c$,结果只有(100)和(010)的面间距相等,而(001)面间距则有所不同,于是形成两条德拜线。正交晶系则有(100),(010)和(001)三条德拜线。

点阵参数越大的晶体,德拜线越向小 θ 角密集。

对于德拜线的疏密程度,可以通过辐射的选用来加以调整。选用长波辐射,可以使德拜线变稀;短波辐射则使德拜线密集。

3. 工作性质

有时选用某种辐射是为了满足测试工作提出的特殊要求。例如精确测定点阵参数时,要使 θ 角最大的一条德拜线尽可能接近 θ 角 90° 。又如测应力时要求有一条较强的德拜线出现在 θ 约为 80° 的位置。这些要求可以通过辐射的选用来适当满足。但由于 X 光管通常只有铬、铁、钴、铜、钼几种靶,很难完全满足要求。

三、背底强度的减弱

德拜照片上不但记录了衍射线,还记录了一些其他散射线,形成一片连续的背底。背底会影响德拜线强度的准确测量,或者将强度较弱的德拜线“淹没”。

德拜照片上的背底有以下几个来源:

(1)连续辐射的衍射

晶体对 K_α 或 K_β 特征辐射的衍射形成德拜线,而对连续辐射的衍射形成连续的背底。这是小 θ 角范围内出现背底的主要原因。

采用滤片和单色器不但可以去除 K_β 辐射,还能部分或完全去除连续辐射,从而使背底强度大为减弱。

(2)康普顿散射线

X 光照射试样所产生的康普顿散射线,为非相干散射线,形成连续的背底。

康普顿散射线的强度随 $\sin \theta / \lambda$ 的增大而增强,并且轻元素的康普顿散射线相对强度较大。

由此可见,康普顿散射线主要是增强大 θ 角的背底,并且在短波辐射(例如 Mo— K_{α})照射轻元素试样(例如有机化合物)时,更为严重。

(3) X 荧光

X 光照射试样所激发的 X 荧光,在德拜照片各处产生均匀的背底。

针对试样材料选用合适的辐射,是减少荧光散射线的措施。

(4) 非试样材料的散射

德拜试样有时是用胶水将粉末粘接在玻璃丝上制成。胶质和玻璃都是非晶态材料,其相干散射线不会在德拜照片上添加额外的德拜线,但在小 θ 角范围内产生极为漫散的环带,并且加深背底。

(5) 空气的散射

X 光在行程中被空气散射,也是产生背底的原因之一。

原子散射因数是随 $\sin \theta / \lambda$ 值的减小而增大的,所以长波辐射的空气散射严重,并且所产生的散射线主要集中在小 θ 角范围内。

德拜相机中的防护和出光套管,如图 6-8,就是为了让入射线尽可能在套管中进行,以减少因空气散射而造成的背底。

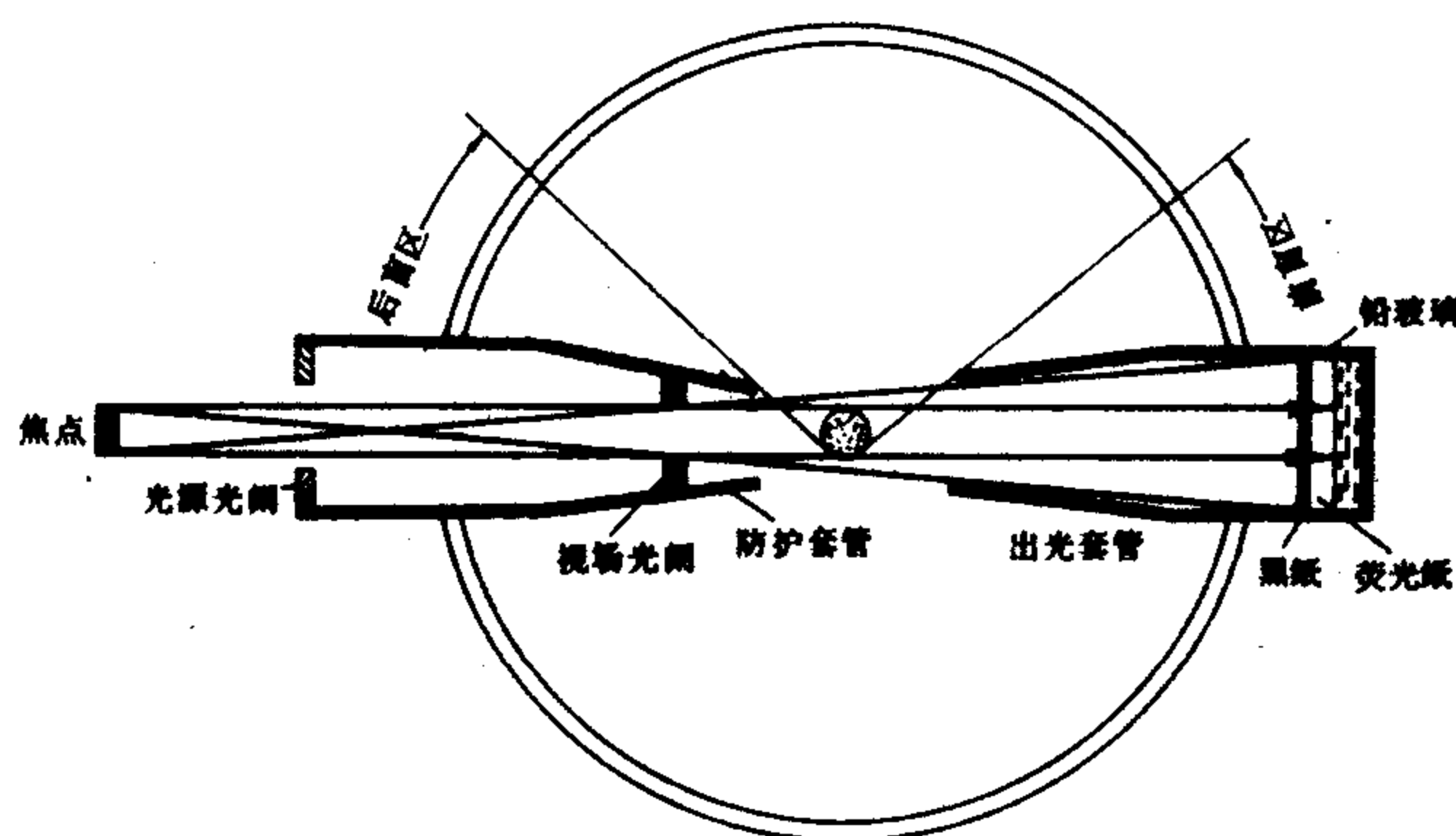


图 6-8 德拜相机的结构示意图

相机抽真空或相机内充以原子散射因数较小的氢气或氦气,也能减少空气的散射线。

(6) 晶体缺陷引起的漫散射

原子的热运动、点阵的畸变和微观应力等,都会对 X 光产生漫散射而增强背底。

背底的来源很多,但其中连续辐射和 X 荧光是背底的主要来源。

四、德拜相机

图 6-8 是德拜相机的结构示意图。德拜相机的设计上,考虑了以下几方面的问题。

1. 如何夹持底片

德拜法照相时,要求底片围成圆柱形,所以德拜相机中,总是使底片紧贴圆筒的内壁或外壁夹持,并要避免底片被可见光曝光。

为了计算方便,德拜相机的直径一般选定为 57.3mm 或 114.6mm。这样,德拜照片上的 1mm 长度,正好分别对应于 2° 或 1° 圆心角。

2. 如何旋转和对中试样

德拜照相时,试样在不停地旋转,其目的是尽量使晶粒在空间各个方位出现的几率相等,从而得到连续的德拜环。因此,一个未处于旋转中心的试样,转动时就会晃动,会使德拜线变宽及位移。所以,德拜相机中要有试样对中机构。

3. 如何设计光阑

德拜相机通常有两个光阑:光源光阑和视场光阑。这两个光阑一般呈圆形,直径有 0.5mm 和 1mm 两种,可以换用。

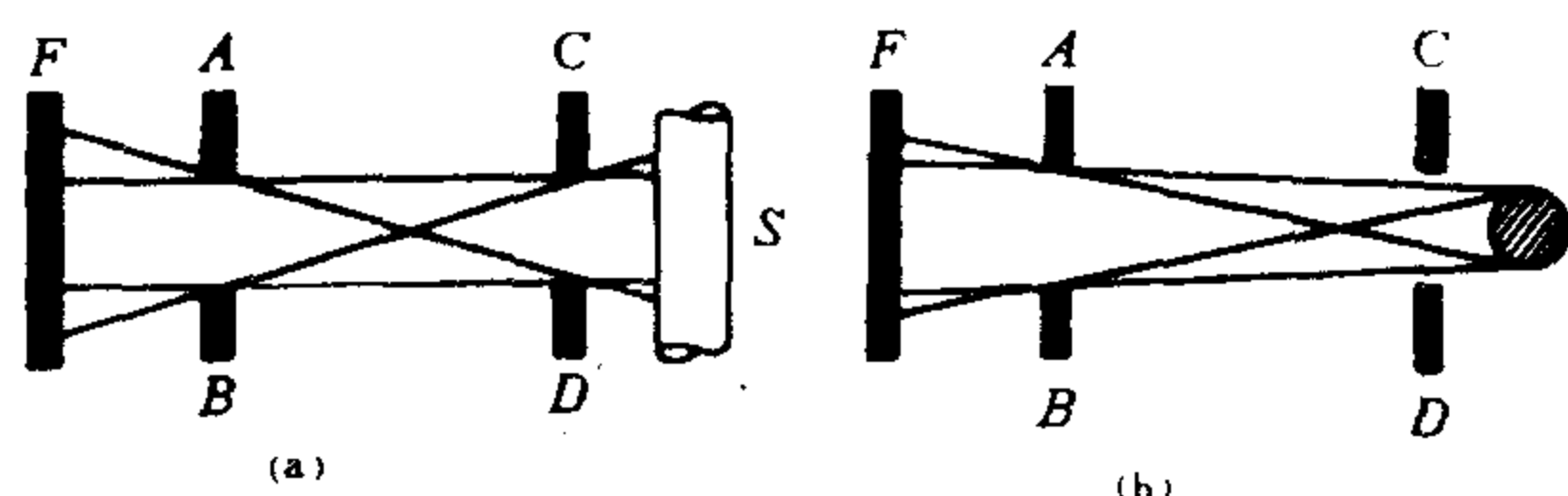


图 6-9 光源光阑 AB 与视场光阑 CD 及它们的作用

图 6-9 中的 AB 和 CD 分别为光源光阑和视场光阑, F 为 X 光源的焦点。图(a)和(b)分别为沿试样 S 的轴向和横向的断面图。

光源光阑的作用是遮去一部分由焦点发出的 X 光,如图 6-9。这时,入射线可以看成是由光阑发出的,可以把光源光阑看成是直正的光源。自然,光源光阑应该尽可能接近集点。

视场光阑的作用是限制试样的照射范围,如图 6-9(a)。不过,对于德拜试样,只能在试样轴线方向体现这种作用。德拜试样的直径一般小于视场光阑的直径,所以从试样的断面看,视场光阑不起作用,图 6-9(b)。

五、德拜照片的计算与标定

从德拜照片上各条衍射线的位置获得与其相应的衍射面的面间距 d , 就是德拜照片的计算;为德拜照片上的德拜线标定干涉指数,就是德拜照片的标定。德拜照片的计算和标定往往是应用德拜法解决实际问题的第一步。

1. 不对称德拜照片的计算

根据相机中安装底片的方式不同(图 6-10),可以得到三种德拜照片,即前射照片、背射照片和非对称照片(图 6-11)。其中后者能够全面记录各个 θ 角的衍射线,并且可以消除底片收缩引起的误差,所以在实际工作中应用最多。

在今后讨论中, θ 为布拉格角, ϕ 为 θ 的余角,即

$$\phi = 90^\circ - \theta$$

还规定 S 和 S' 为前射和背射德拜环的直径(图 6-11)。与 S 对应的圆周角为 4θ , 与 S' 对应的为 4ϕ 角。

德拜照片上,单位长度所对应的圆周角称为长度当量,记为 P , 其单位为 $^\circ/\text{mm}$ 。对德拜相机粗略计算时,长度当量可以取整数, $2^\circ/\text{mm}$ 或 $1^\circ/\text{mm}$ 。

图 6-11 为铝的德拜照片, A 和 B 分别为前射和背射德拜环的中心点。德拜照片的圆周长等于 $2AB$ 。AB 为 A、B 两点间的距离,等于 A、B 两点坐标之差。A、B 的坐标不可能直接从底片上量出,但可以根据各条德拜线的坐标间接计算出。

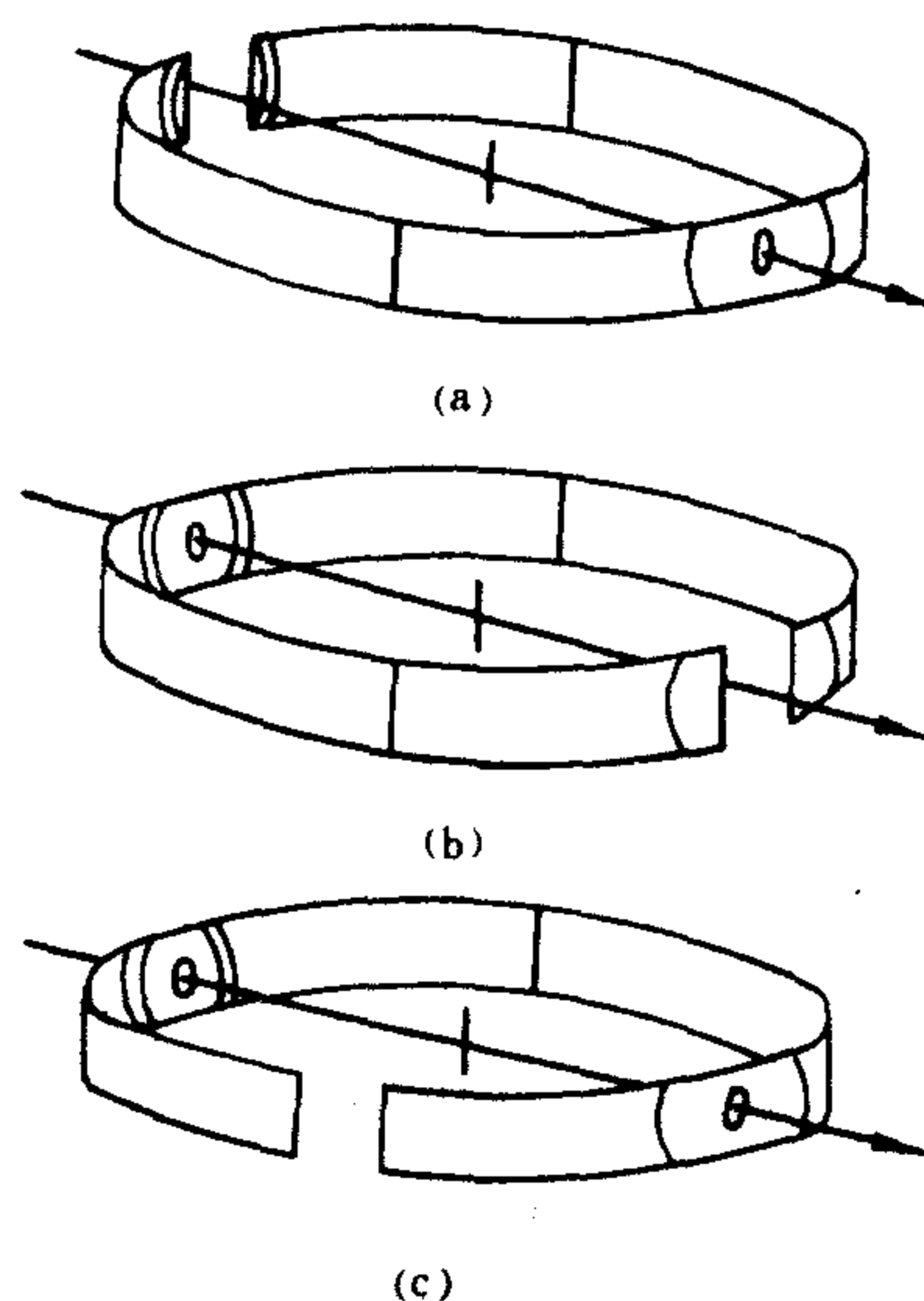


图 6-10 德拜相机中底片的安装方式(a)、(b)、(c)

分别表示前射、背射和不对称装法

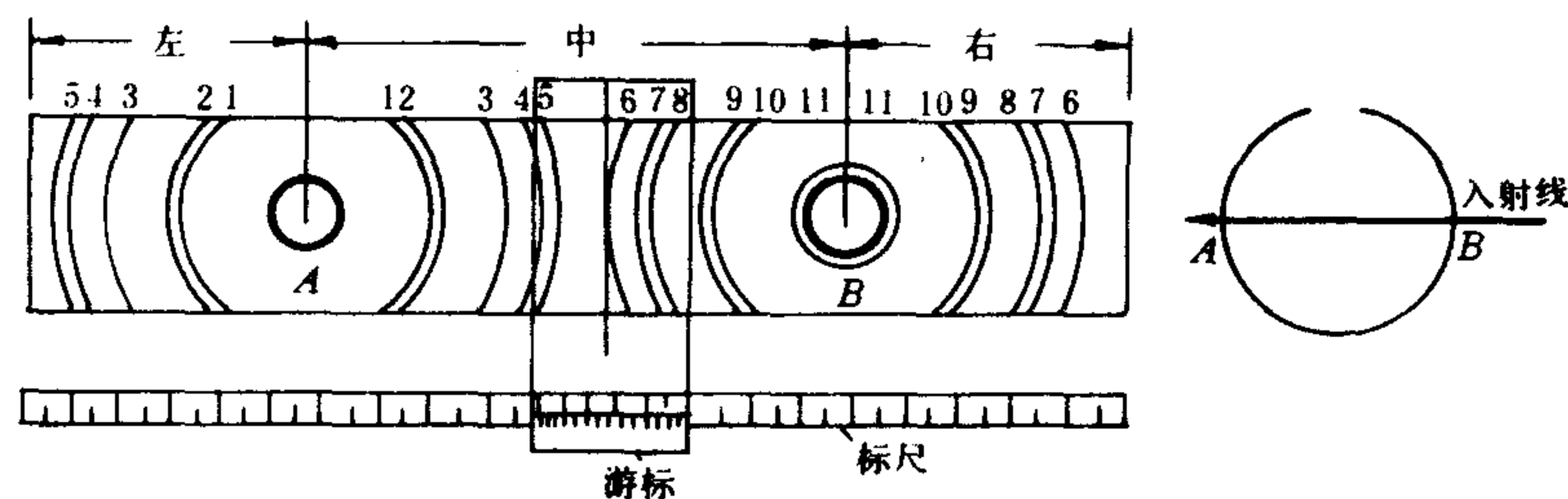


图 6-11 铝的非对称德拜照片

计算非对称德拜照片的具体步骤如下：

(1) 编线号——将照片上前射方向的，即小 θ 角的德拜线放在左方，如图 6-11 所示，然后编号。属于同一德拜环的两条德拜线编上相同的号码。

(2) 量线——为了计算方便起见，将底片以 A, B 为界划分为左、中、右三部分，从左到右量出每条德拜线的坐标，填在表 6-1 的各栏中。量线工具可以用精度为 $1/20\text{mm}$ 的游标尺，或精度为 $1/100\text{mm}$ 的比长仪。

表 6-1 非对称照片的计算表格

线 号	坐标读数			左+中 或 中+右	S 中-左	S' 右-中	ϕ	θ
	左	中	右					
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	37.69	82.56	—	120.25	44.87	—	—	—
3	27.46	92.79	—	120.25	65.33	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—
				120.25				—
6	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	129.01	171.67	300.68	—	42.66	—	—
10	—	129.37	171.28	300.65	—	42.09	—	—
11	—	141.56	159.09	300.65	—	17.53	—	—
12	—	142.55	158.11	300.66	—	15.46	—	—
平 均				300.66				

圆周长 = $300.66 - 120.25 = 180.41$

注：表中“—”符号表示数字被略去

(3) 计算圆周长 $2AB$ ——表 6-1 的“左+中”或“中+右”一栏中的数据，应该分别为在量线误差之内的常数。如果数据差值过大，则是量线出现错误。

A 点和 B 点的平均坐标分别为 $(\text{左} + \text{中})/2$ 和 $(\text{中} + \text{右})/2$ ，于是德拜照片的圆周长

$$2AB = (\text{中} + \text{右}) - (\text{左} + \text{中})$$

(4) 计算长度当量 P

根据非对称照片既然可以直接得到德拜照片的圆周长，也就可以得到更为精确的长度当量。这时

$$P = \frac{360}{2AB}$$

(5) 计算德拜环直径 S 和 S'

围绕 A 点的德拜环直径

$$S = \text{中} - \text{左}$$

围绕 B 点的德拜环直径

$$S' = \text{右} - \text{中}$$

(6) 计算衍射线方向 θ 和 ϕ

对于围绕 A 点的德拜环, 可直接根据其直径计算出 θ 角, 即

$$\theta = \frac{1}{4} SP$$

对于围绕 B 点的德拜环, 是直接计算出 ϕ 角, 即

$$\phi = \frac{1}{4} S' P$$

然后得到 θ 角。

(7) 计算面间距 d

利用布拉格定律即可得

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

(8) 计算立方晶系点阵参数 a

立方晶系的点阵参数

$$a = \sqrt{m} d$$

上式中,

$$m = h^2 + k^2 + l^2$$

为晶面指数的平方和。

所以当得知德拜线的干涉指数以后, 就可以根据任何一条德拜线计算出 a 值。

对于非立方晶系, 则可以根据两条或两条以上的德拜线计算出点阵参数值。例如六方系的面间距与点阵参数之间的关系为

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

可以根据两条德拜线的干涉指出, 解出 a 和 c 值。

2. 德拜照片的标定

德拜照片上的各条衍射线是由不同晶面反射的。标定各条德拜线的干涉指数, 实际上就是指明产生各条德拜线的反射晶面。

对于未知试样的标定, 有分析法和图解法。

分析法的准确度较高, 但计算繁杂, 适用于计算机进行。分析法多用于比较复杂的情况, 例如对低对称晶系试样的标定。图解法比较直观, 多用于立方晶系、正方晶系和六方晶系试样的标定。

标定的做法是由简到繁, 首先假定试样是立方晶系的, 如果不成功, 再假设试样是六方或正方晶系的。如此继续下去, 直到标定成功为止, 这实质上是尝试法。实验数据的精确度是尝

试是否能取得成功的决定性因素。如果能由其他途径取得某些关于试样晶体学方面的数据,则可以不同程度地减轻尝试的难度。

(1)分析法标定立方晶系德拜线干涉指数

对于未知试样,尝试着按立方晶系标定时,可以利用各条德拜线的 $\sin^2 \theta$ 值。
按照公式,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2)$$

上式中, λ 和 a 对于任何一条德拜线,都是相同的数值,于是

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = K$$

K 为常数。设 m 为干涉指数的平方和,即

$$m = h^2 + k^2 + l^2$$

于是

$$\sin^2 \theta = Km$$

设各条德拜线的 $\sin^2 \theta$ 值为 $\sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_2, \dots$, 与其对应的 m 值为 m_1, m_2, \dots , 则

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 \dots = m_1 : m_2 : m_3 \dots$$

上式中 $\sin^2 \theta$ 值测定后,即可得到 m 的比值。再考虑到 m 值都是正整数,就可以凑出各条德拜线的 m 值和干涉指数。

现利用表 6-2 说明某德拜照片的标定过程。表中首先给出实测的 8 条衍射线 $\sin^2 \theta$ 值,再将各 $\sin^2 \theta$ 值之比整数化,表中的比率,考虑到 m 值为三个整数的平方和,其值不能等于 7,于是将比率扩大 2 倍,得 m 值,从而得到各条德拜线的干涉指数 hkl 。

表 6-2 立方系德拜照片的分析法标定示例

线 号		1	2	3	4	5	6	7	8
$\sin^2 \theta$	实测值	0.113		0.332		0.551		0.764	
	比率	1	2	3	4	5	6	7	8
m		2	4	6	8	10	12	14	16
hkl		110	200	211	220	310	222	321	400

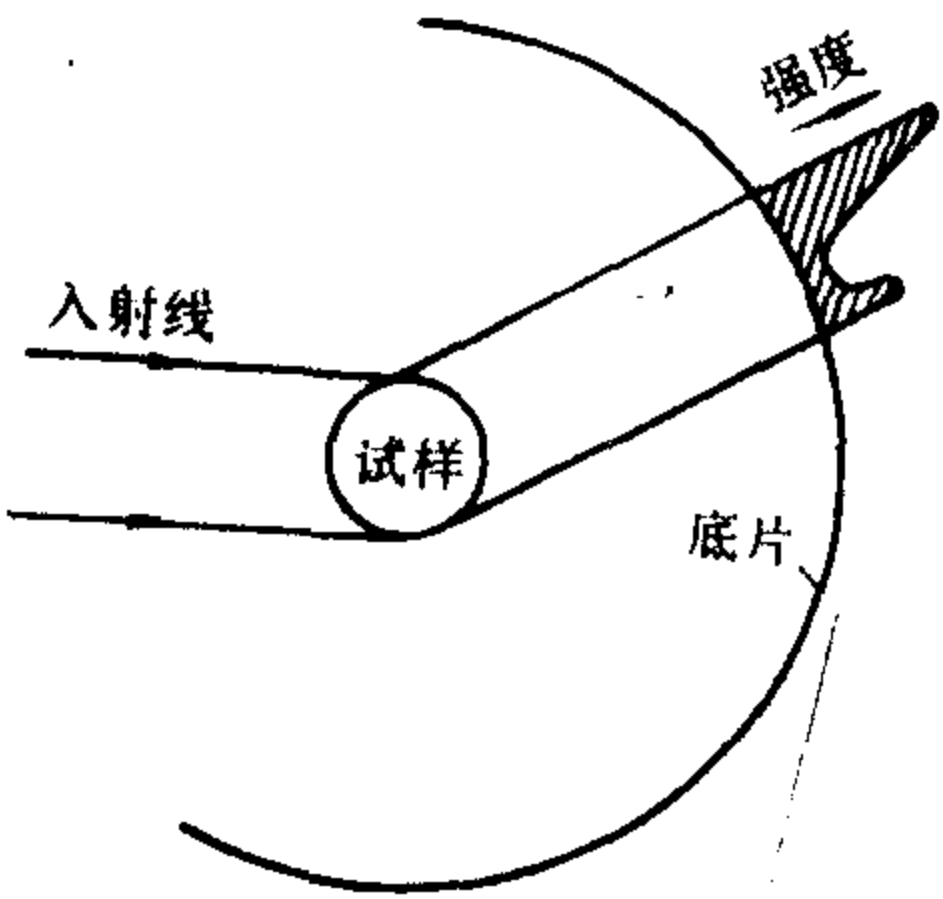


图 6-12 假双线的成因

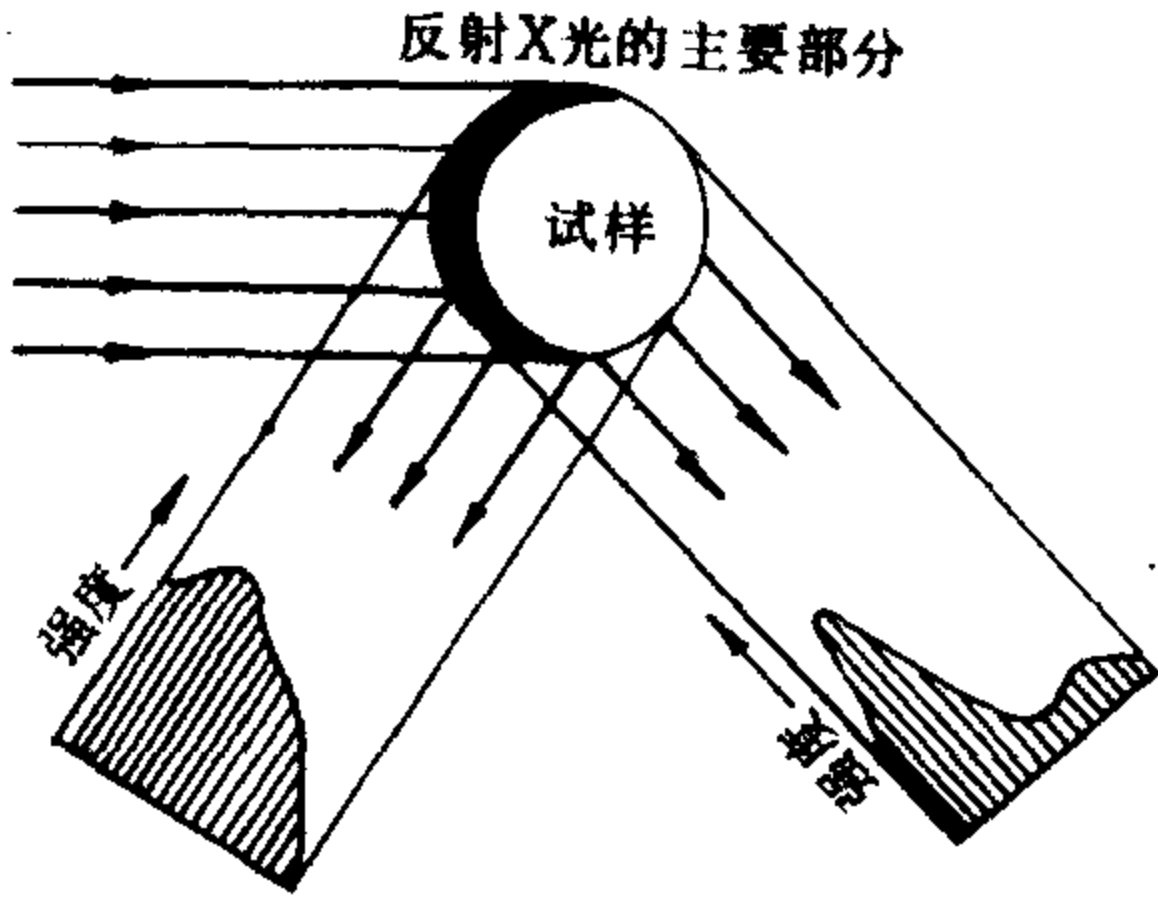


图 6-13 试样吸收对德拜线宽度的影响

在标定德拜照片时,还必须注意到大 θ 角的德拜线会分解成 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 双线。

也会因试样吸收使小 θ 角的德拜线有时呈现出双线(图 6-12)和使德拜线位发生变化(图 6-13)。

以上的讨论是认为已经用 β 滤片去除了 K_{β} 。否则,还要用计算方法鉴别 K_{α} 与 K_{β} 的衍射线,然后再用 K_{α} 的衍射线进行标定。

(2)图解法标定正方晶系德拜线干涉指数

对于立方晶系、正方晶系、六方晶系和菱形晶系的德拜照片,都可以用图解法加以标定。下面以正方晶系为例介绍由 Hull 和 Davey 创作的图解法,这种方法适用于点阵参数仅有两个轴长变量的任何晶系。

在正方晶系中,对于轴比 c/a 相同的任何晶体,虽然点阵参数 a 、 c 彼此不同,但晶胞外形是完全相似的。例如对于 1、2 两种轴比 c/a 相同的晶体,有

$$a_1 = kc_1$$

$$a_2 = kc_2$$

上式中, k 为常数,即轴比; a_1 、 c_1 和 a_2 、 c_2 分别为这两种晶体的点阵参数,即下角标表示晶体的种类。在这两种晶体中,指数相同的晶面的面间距 d_1 和 d_2 也具有下述关系

$$d_1 = kd_2$$

对上式取对数,有

$$\ln d_1 = \ln k + \ln d_2$$

如果将两种晶体的各种指数的晶面的面间距分别画在对数坐标纸,图 6-14 中的(a)和(b)上会发现它们之间是相似的,也就是将(a)沿对数坐标方向向右平移,会使(a)、(b)图形重合。称将不同指数晶面的面间距绘在对数坐标纸上的图形为 d 图形,则对于轴比 c/a 相同的任意晶体,它们的 d 图形都是相似的,或者说是相同的。这就是图解法所基于的原理。

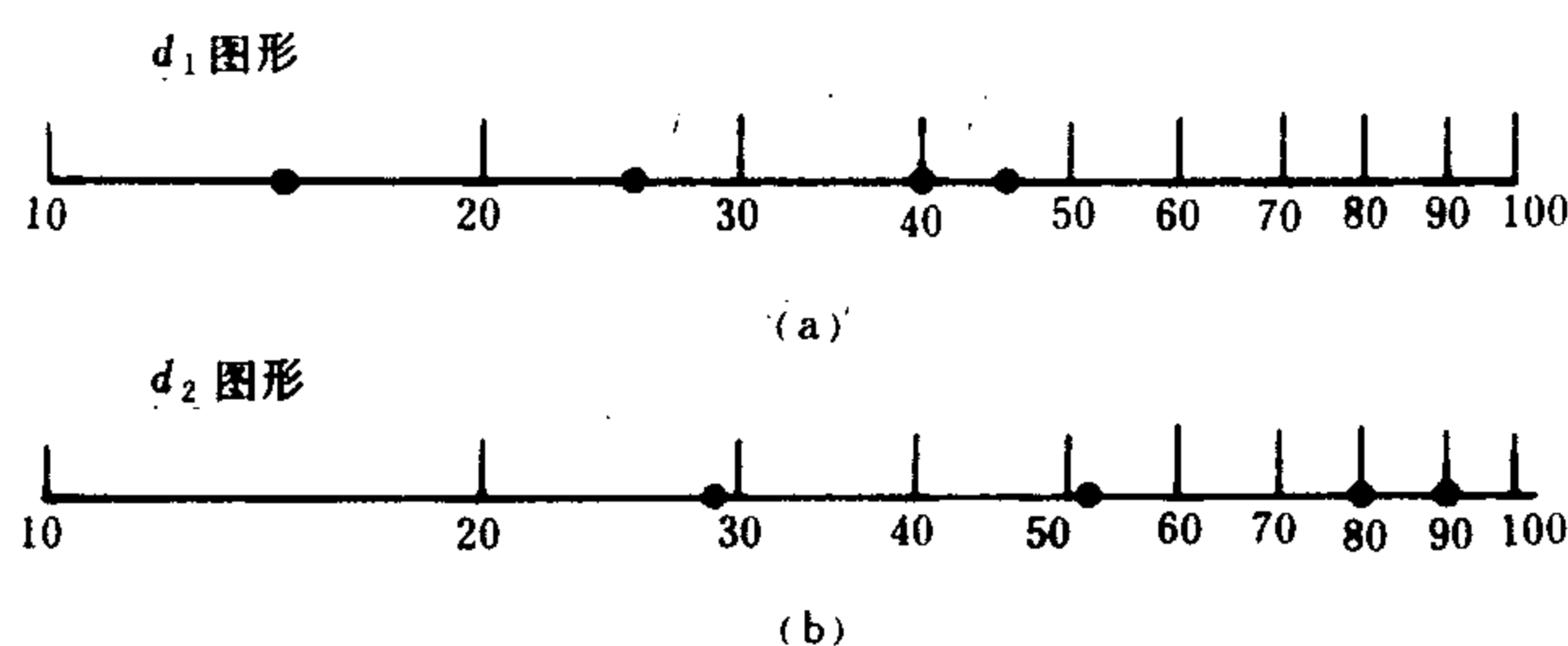


图 6-14 两种 c/a 比相同的晶体的 d 图形相似。

(a)为晶体 1 的 d_1 图形;(b)为晶体 2 的 d_2 图形

图 6-15 为正方晶系的 Hull—Davey 列线图。正方晶系的面间距与点阵参数和晶面指数的关系为

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

可写成

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{a^2} [(h^2 + k^2) + l^2/(c/a)^2]$$

于是,设定点阵参数 a ,可对各种 c/a 之比作 d 图形。不言而喻,各个 d 图形中的每个 d 值都具有

其相应的晶面的指数。将这些 d 图形以 c/a 值为纵坐标,以对数坐标为横坐标,并左右移动每个 d 图形,使各个 d 图形中的相应于 $h00$ 和 $hk0$ 的点排成一行,与纵坐标平行,再将各个 d 图形中的指数相同的点连成曲线,便构成了正方晶系的 Hull—Davey 列线图。

也有用类似方法,但将 $h0h$ 类型的点排成直线构成的列线图,为 Bunn 列线图。

利用列线图标定德拜照片的方法如图 6-15 所示。图中的纸带为 MgO 的 d 图形。将 MgO 的德拜照片作初步计算后,获得各条衍射线的 θ 值。将其 $\sin\theta$ 值标到对数坐标中,构成 $\sin\theta$ 图形。由于

$$\ln d = c - \ln \sin\theta$$

c 为常数,所以将 $\sin\theta$ 图形首尾颠倒就获得 MgO 的 d 图形。

将 d 图形与列线图的横坐标平行,并沿纵坐标上下移动,沿横坐标左右移动,考虑相应的误差使 d 图形上各点都与列线图上的曲线相切,从而标定了德拜线的指数,也得到了 c/a 的近似值。

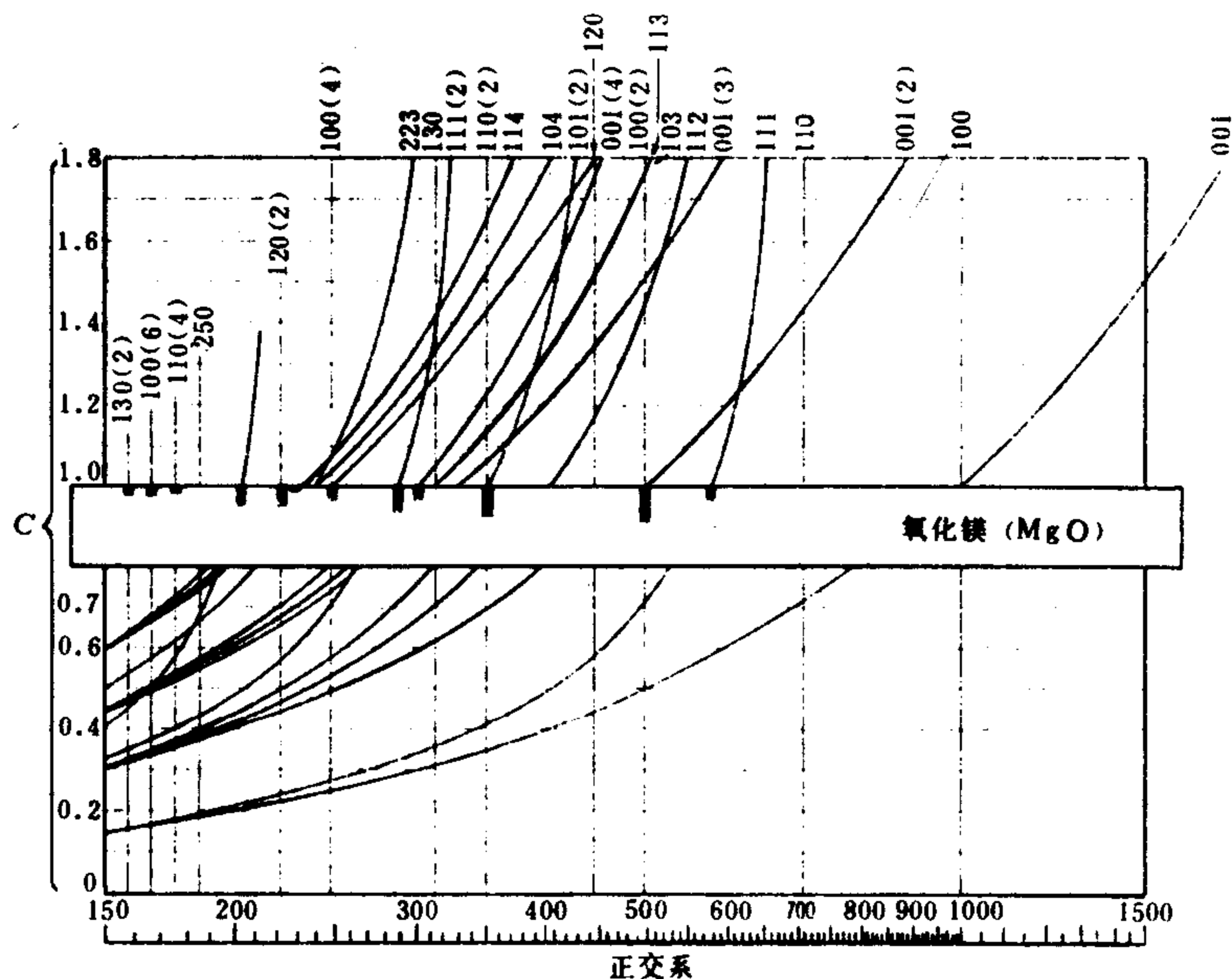


图6-15 正方晶系的 Hull—Davey 列线图与 MgO 德拜照片的标定
应注意的是这种标定结果可靠性并不高。

第二节 其他照相方法

除德拜法外,聚焦法就是常用的照相方法,特别是应用在物相分析中。此外,还有用各种平底片记录德拜环的方法,或采用不同光阑形式的方法。此节重点介绍聚焦法照相。

一、聚焦原理与聚焦法照相

聚焦法照相与德拜法相比,灵敏度高,分辨率也高,这是由于它利用了聚焦原理。所谓聚焦原理就是:当 X 光光源 S 、试样 P 和底片 L 都处在一个称为聚焦圆的圆周上时,不管 X 光所照

射的试样面积有多大,其同指数的衍射线都汇聚于底片的一点上,如图 6-16 所示。为了说明为什么同指数的衍射线能汇聚于底片上的同一个点,图 6-16 中给出了 X 光入射线的两个极端位置 1 与 2,它们被 $\{hkl\}$ 晶面所衍射,相应的衍射线的两个极端位置为 1' 与 2'。由于 $\{hkl\}$ 面的衍射角 $2\theta_{hkl}$ 是定值,所以图中的 $2\theta_1 = 2\theta_2 = 2\theta_{hkl}$,而圆周角 $2\phi_1 = 2\phi_2 = 180^\circ - 2\theta_{hkl}$ 。于是,衍射线 1' 与 2' 必然汇聚于底片上的 1,也就是试样各处的同指数衍射线必然在底片上聚焦。聚焦法照相的各种布局都是利用了上述原理,从而能得到大面积试样的尖锐衍射线。

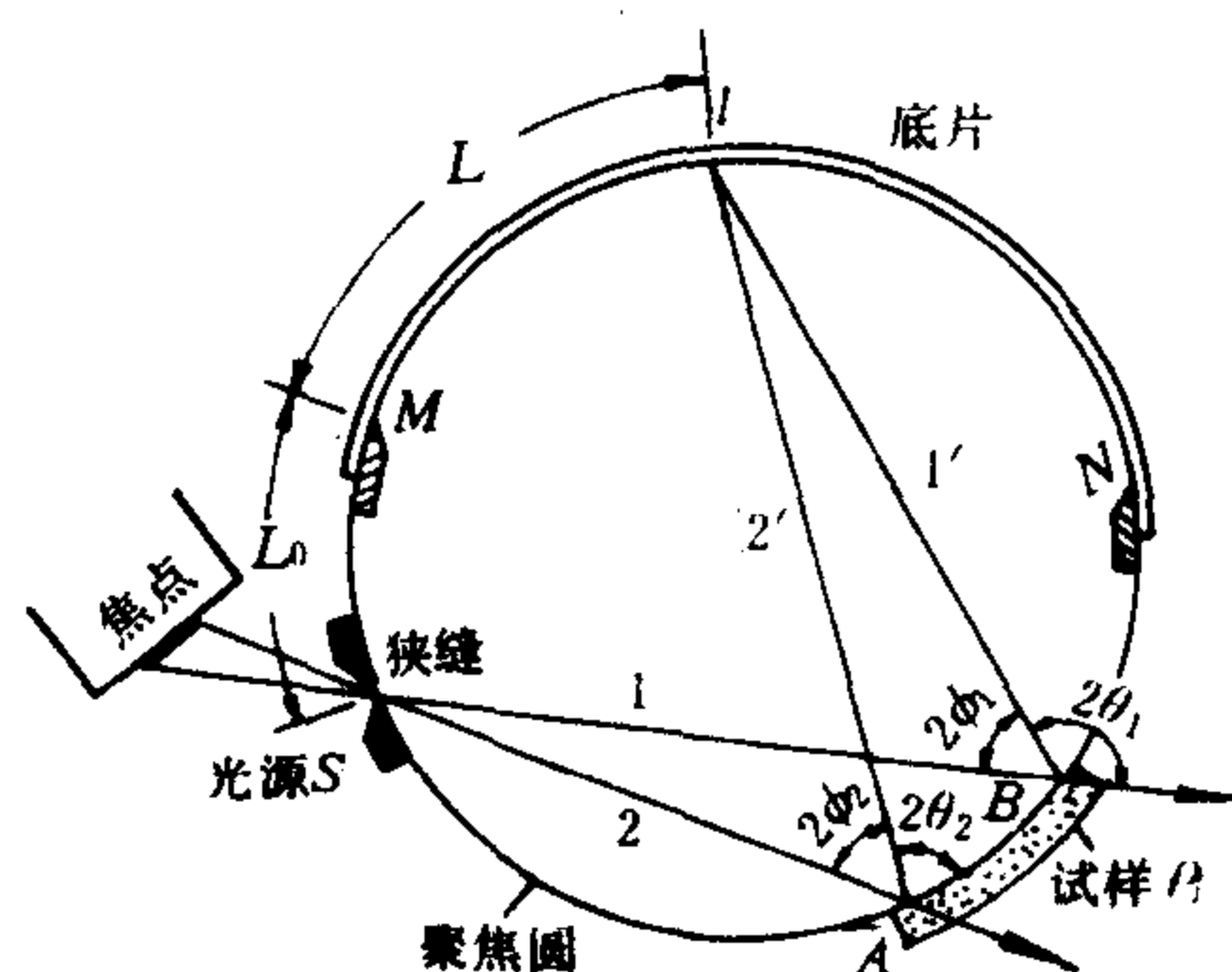


图 6-16 聚焦原理

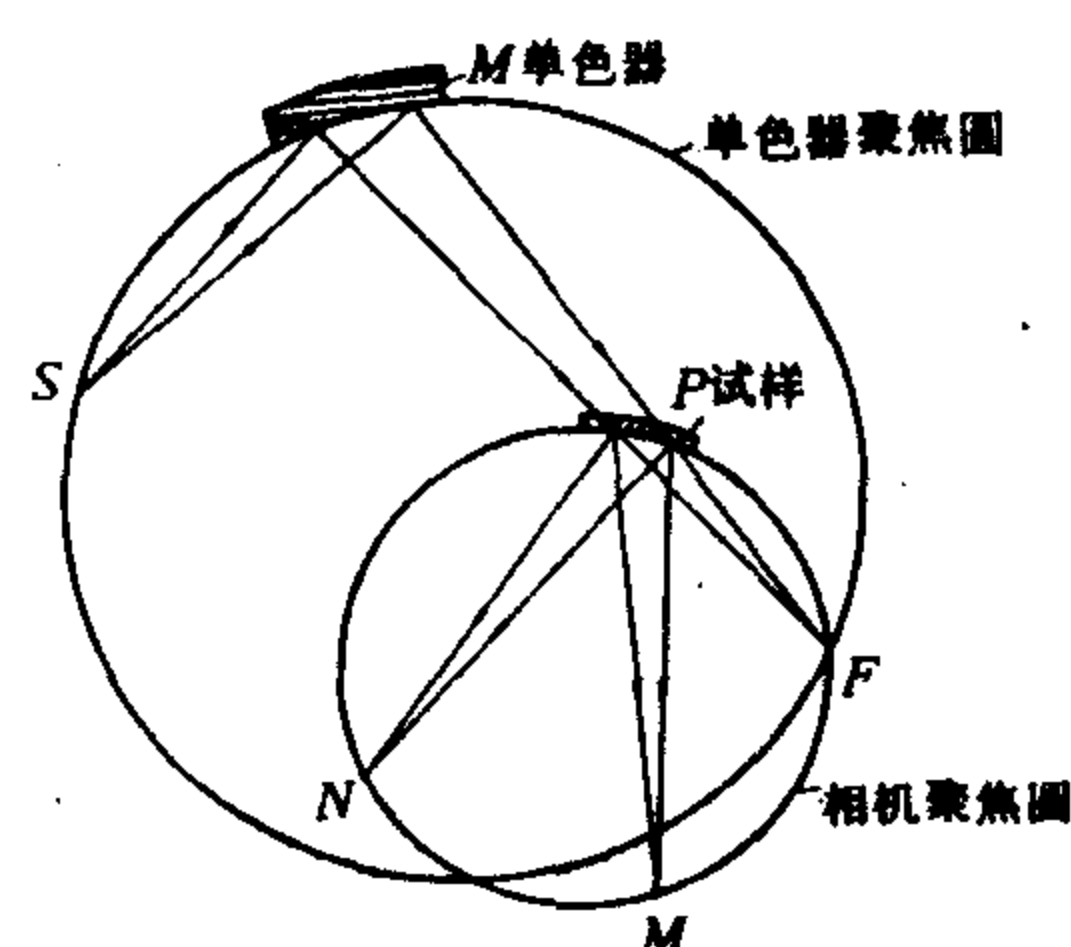


图 6-17 纪尼叶相机的衍射几何

聚焦法照相有透射法、背射法(图 6-16)和透、背射法联用的双筒法等布局。利用图 6-16 所示的背射法构成的相机通常称为塞曼-巴林相机。实用的聚焦相机常是与弯曲晶体单色器联用,以减小背底、增加衬度。图 6-17、18、19 分别给出了弯曲晶体单色器与透射法、背射法和双筒法联用时的衍射几何。图 6-17 中示出光源 S 、弯曲晶体单色器 M 、被单色化为辐射 F 、试样 P 之间的关系。单色辐射的聚焦点 F 即在由光源 S 、单色器 M 决定的单色器聚焦圆上,也在试样 P 所在的相机聚焦圆上。采用这种布局的相机,称为纪尼叶 (Guinier, A.) 相机。图 6-18 中也有单色器聚焦圆和相机聚焦圆,单色化的辐射经聚焦之后再照到试样上。自然 F 也是两个聚焦圆的交点。图 6-18 (a) 为非对称布局, (b) 为对称布局。图 6-19 所示的实际上是红尼叶相机和塞曼-巴林相机的组合,称为 Guinier-Jagodzinski 双筒聚焦相机,其中有单色器、透射相机与背射相机三个聚焦圆,单色辐射的汇聚点 F 为三个聚焦圆的交点。它可以同时安放两类试样,分别获得透射与背射聚焦照片, (a) 为非对称布局, (b) 为对称布局。

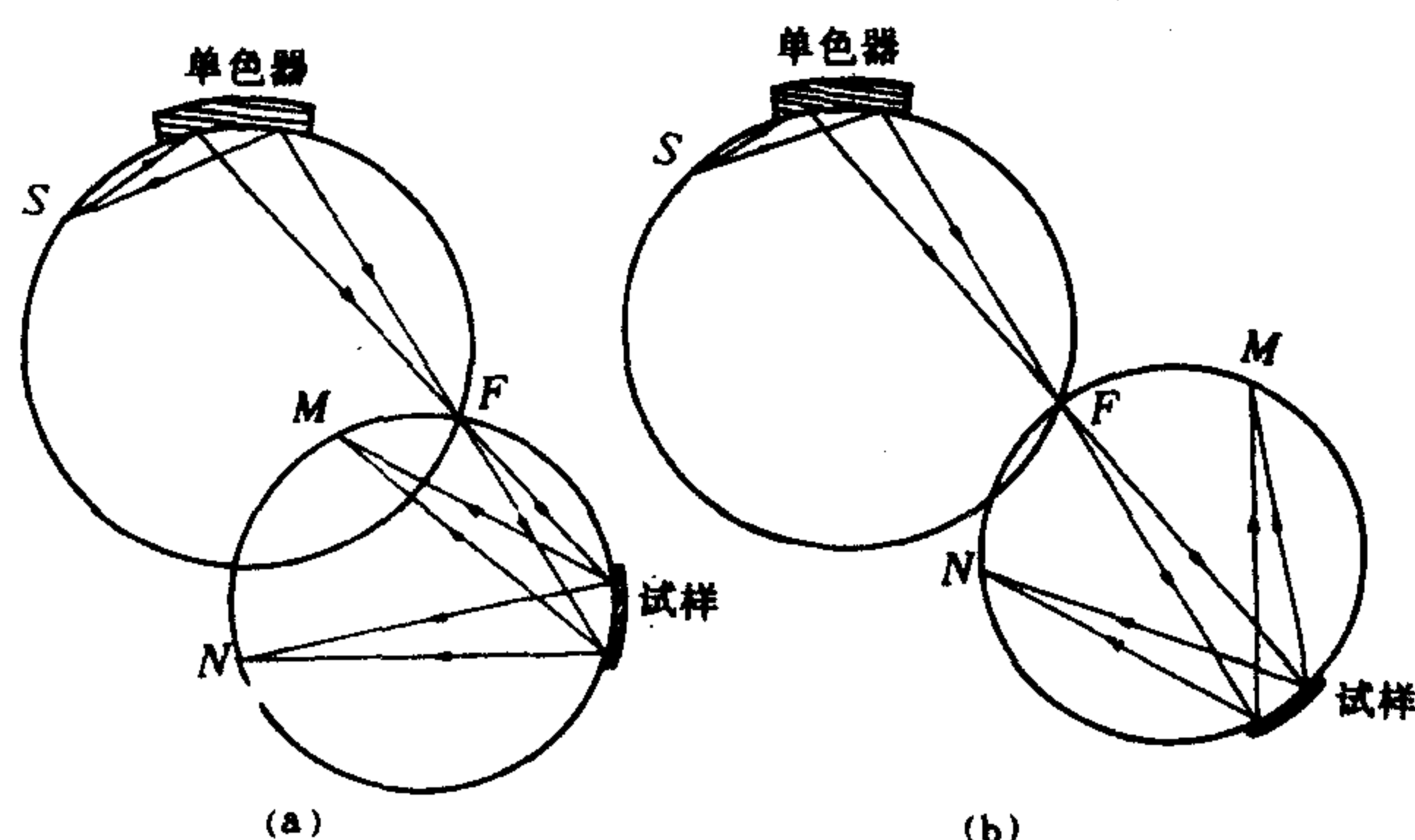


图 6-18 弯曲晶体单色器与塞曼-巴林相机的联合装置(a)非对称布局; (b)对称布局

在需要记录特定角度范围的衍射线时,可以选择上述部局中的一种。

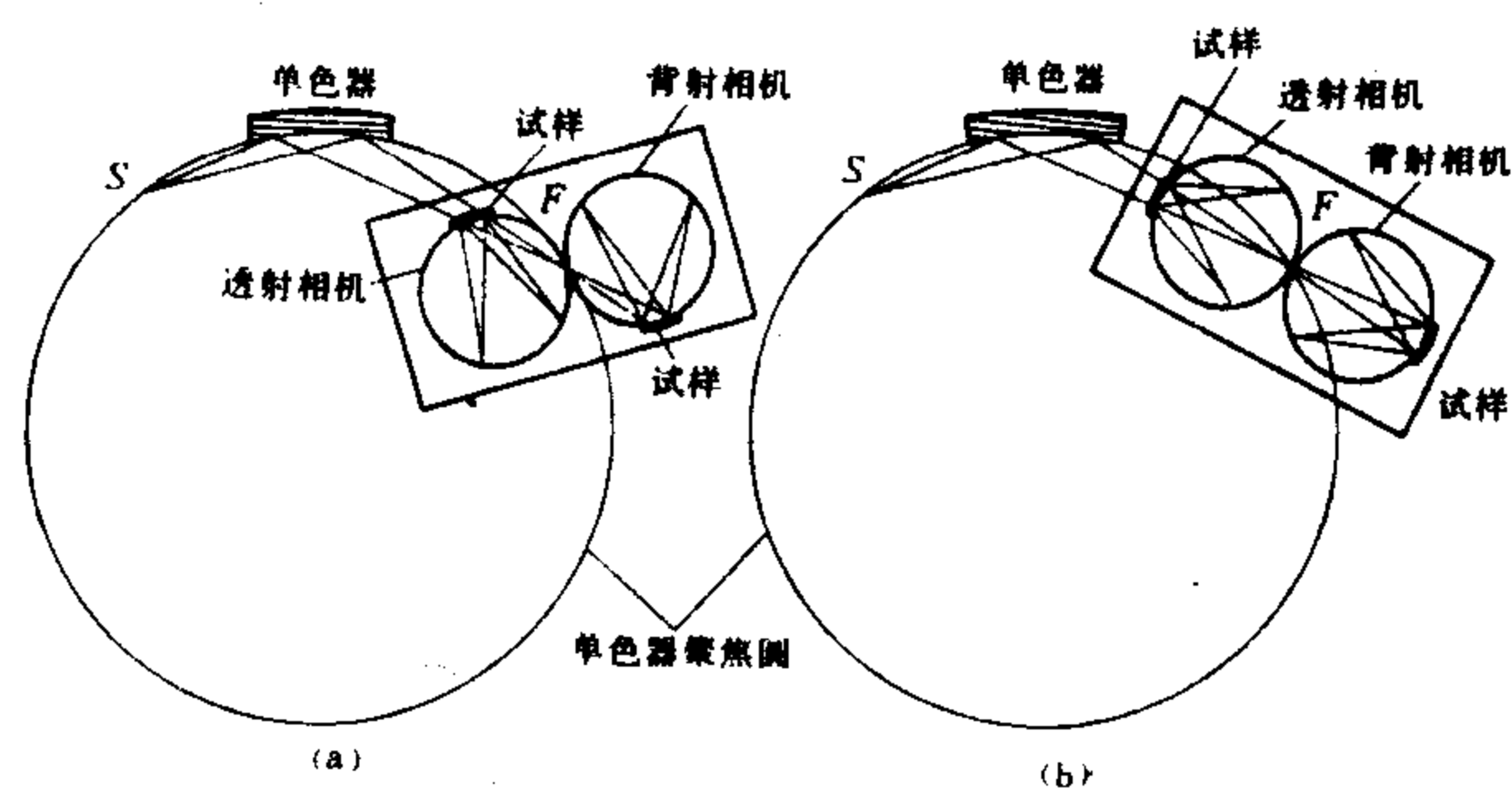


图 6-19 Guinier—Jagodzinski 双筒聚焦相机的衍射几何

二、透射聚焦相机

目前常用的聚焦相机是国内仿制的透射聚焦相机。图 6-20 是它的结构原理。不对称的石英晶体 M 放在单色器盒中,其曲率可以根据不同的辐射要求调节,整个单色器盒可以通过把手绕定轴转动。单色化的辐射穿过试样进入底片盒,汇聚在 F 点。自然 F 为底片上 2θ 的零点。图中的其他部件是为安放相机时调节光路或遮蔽直射光而配制的。调节相机光路要特别小心。调节弯曲晶体单色器时注意不要损坏石英晶片;要很仔细地调节光路,以使在底片上能清晰地看到 K_{a1} 与 K_{a2} 各自的汇聚点。图 6-21 表示了相机调整合格时,用双层乳胶底片所记录的 $2\theta = 0$ 处 K_{a1} 与 K_{a2} 单色辐射的情况。垂直于底片观测时,可以清楚地看到三条线,它们分别对应于 K_{a2} , $K_{a1} + K_{a2}$ 与 K_{a1} 。

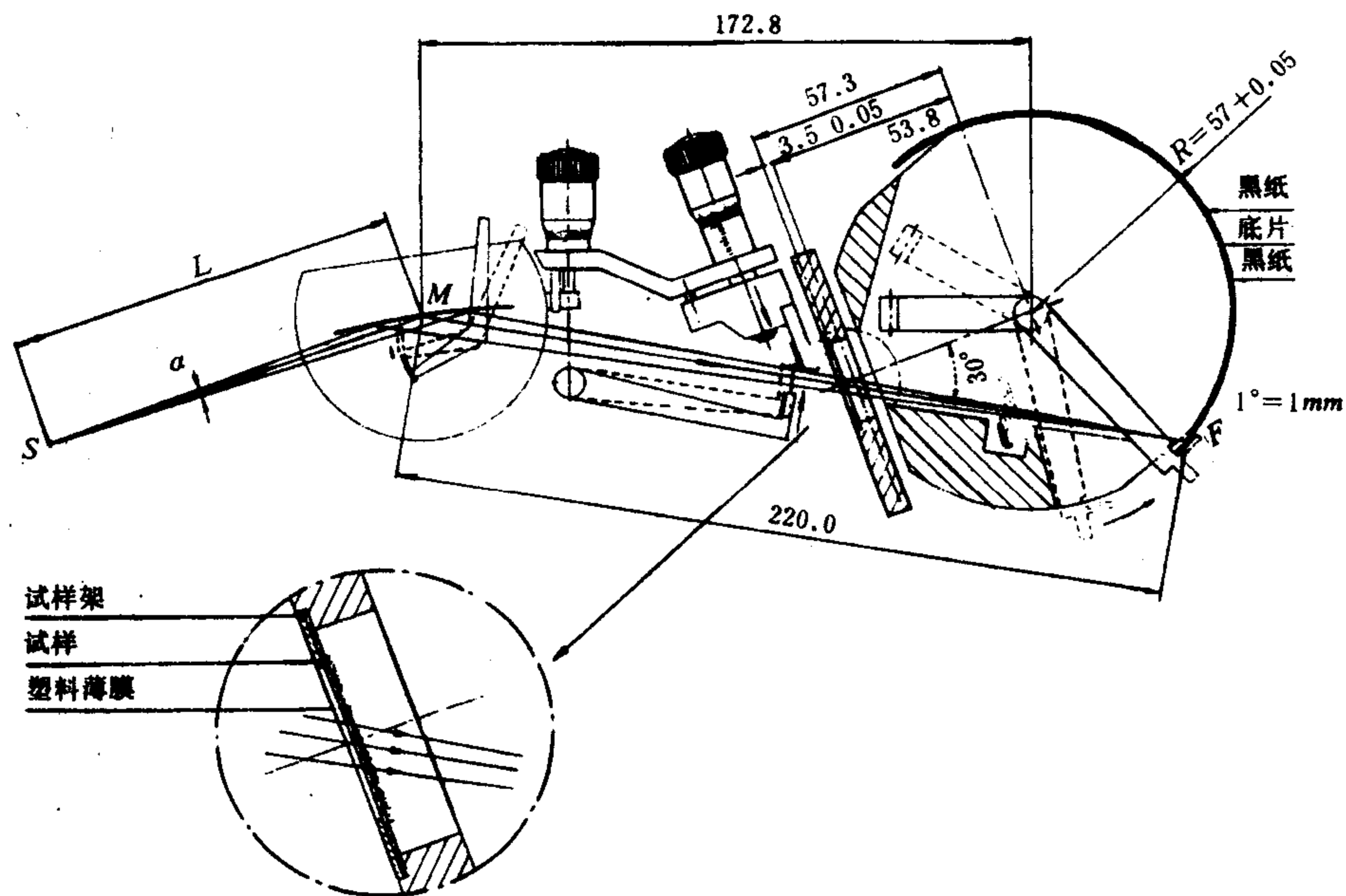


图 6-20 透射聚焦相机结构原理

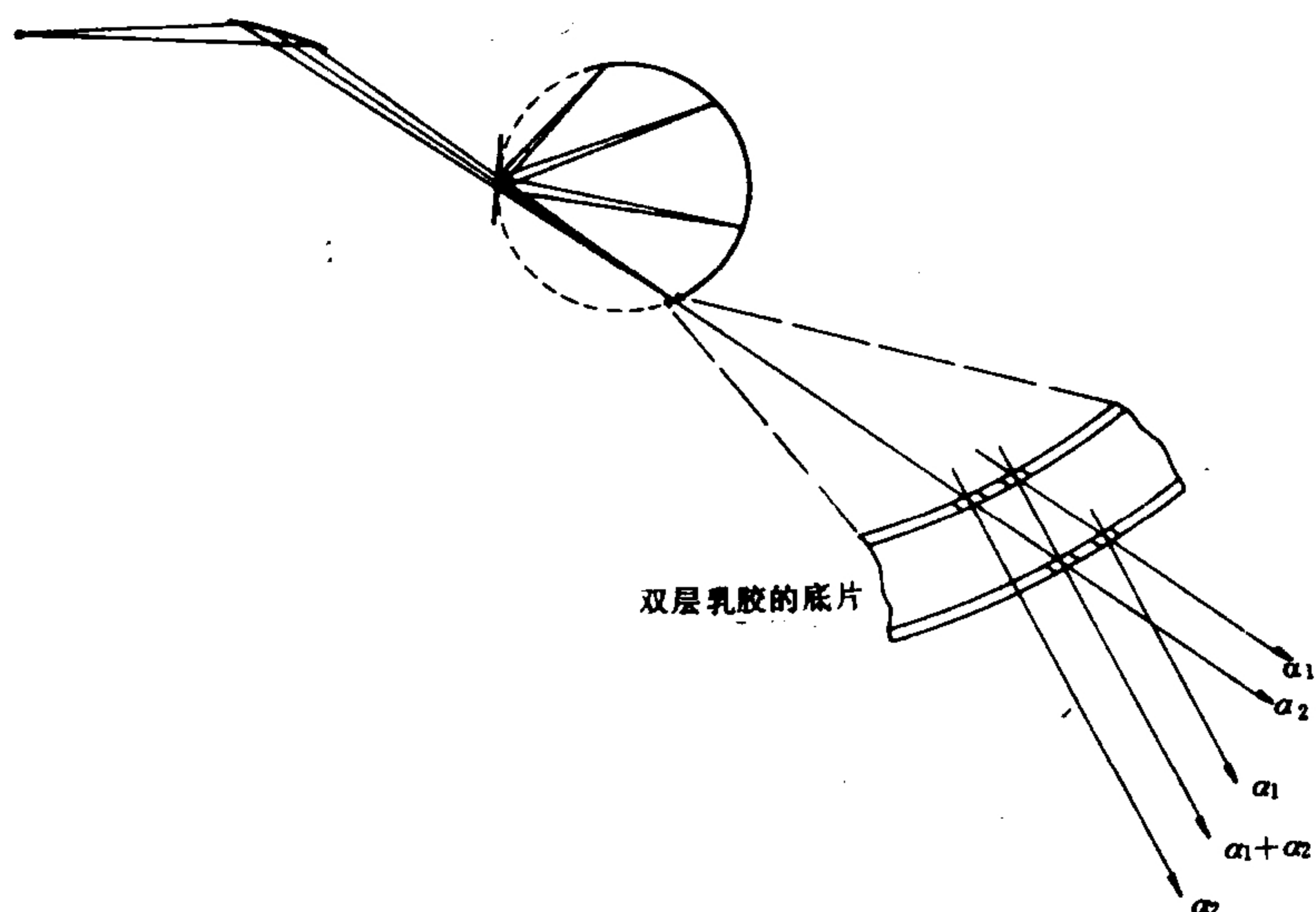


图 6-21 相机光路调整良好的标准—— 2θ 为零处的 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ (用双层乳胶底片记录)

照相前将塑料薄膜贴在试样框架上(图 6-22), 在薄膜上放上少许胶水或几士林, 再粘上些待测晶体粉末或锉屑, 就构成透射聚焦相机所用的试样。由图 6-22 可以看出, 一次拍照可以安放四种不同的试样。需要时可以放入一个标样, 三个待测试样。照相时使用线焦, 底片为 $45 \times 180\text{mm}^2$ 的长条, 图 6-23 为透射聚焦相机记录的衍射图样。

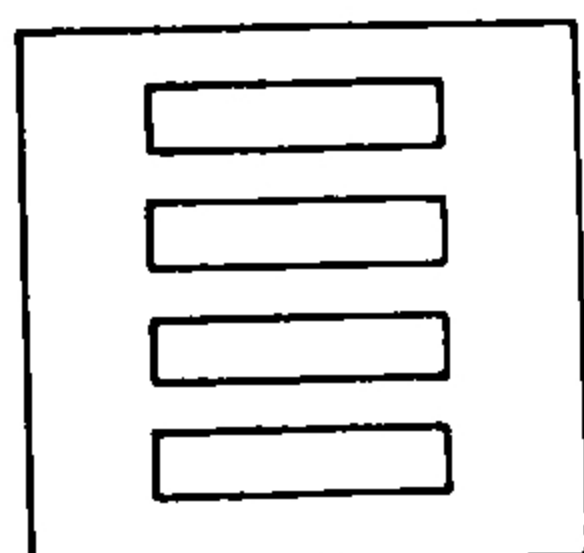


图 6-22 透射聚焦相机的试样框架

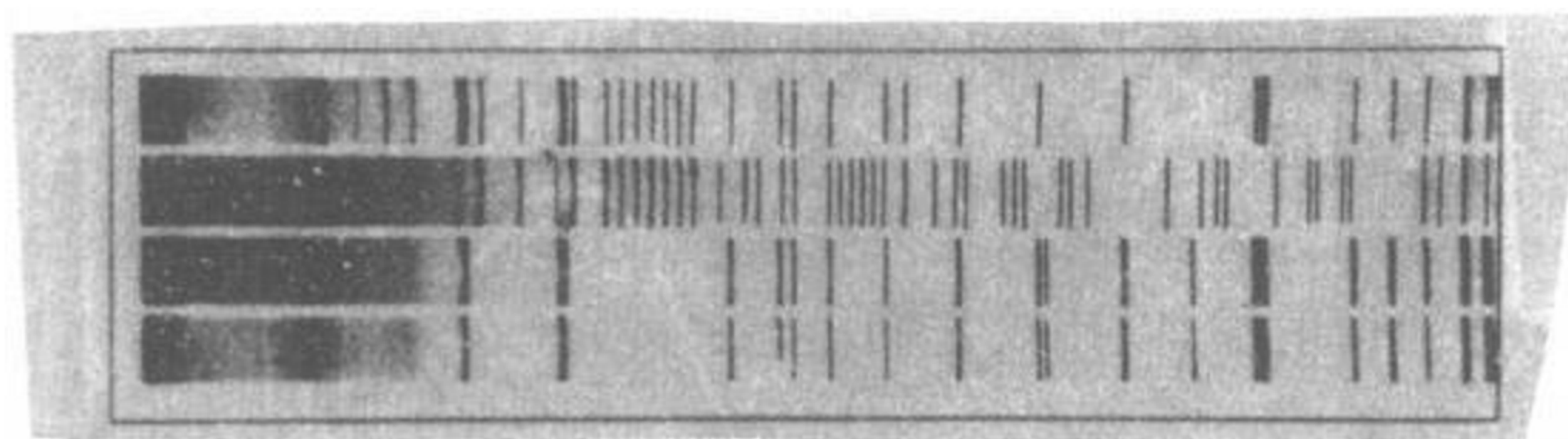


图 6-23 相机所记录的衍射图样

透射聚焦相机所记录的角范围是 $2\theta \leq 90^\circ$, 即记录的是低角与中角衍射线。如果衍射线与 F 的距离为 L , 相机半径为 R , 则

$$L = R4\theta$$

而以度数表示 θ 时, 有

$$\theta = \frac{57.3}{4R} L$$

如果相机半径 $R = 57.3\text{mm}$, 则

$$\theta = \frac{L}{4}$$

即底片上的 4mm 长度相当于 θ 的 1° , 而半径 $R = 57.3\text{mm}$ 的德拜相机的长度当量为 $1^\circ/\text{mm}$, 即 1mm 相当 θ 的 1° , 所以它的分辨率为同半径德拜相机的 4 倍。

由于该相机记录的是低中角衍射线, 与德拜相机相比, 分辨率高, 灵敏度高, 背底又浅, 并

且一次可以拍照四个试样,所以它特别适于定性相分析,特别是对于象粘土、肥料、碳化物等结构复杂的材料。

购买相机时一般附带有 d 尺,图 6-24 是 Cu— K_α 辐射的 d 尺,利用该尺可以直接测出底片上衍射线相应的面间距 d ,在 $d = 4 \sim 1.2 \text{ \AA}$ 时,测量的最低精度为 $0.5 \sim 0.05 \text{ nm}$ 。在粗略估计线位时可用 d 尺。

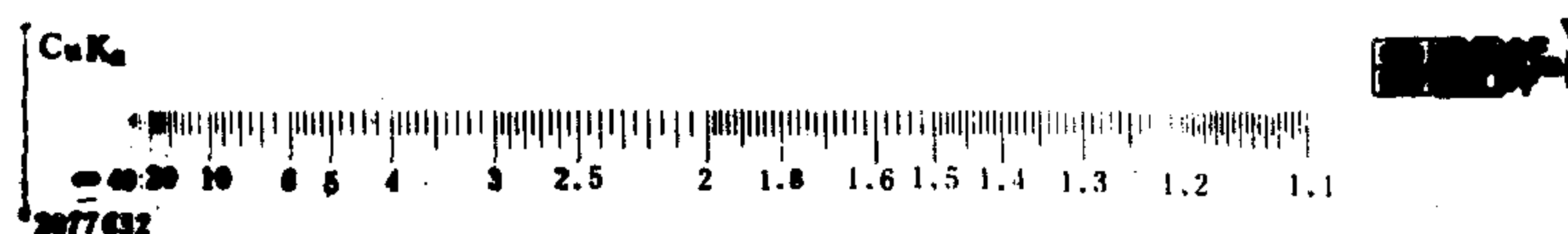


图 6-24 Cu— K_α 的 d 尺

三、针 孔 法

针孔法是用平底片记录大 θ 角的衍射线,也利用了聚焦原理(图 6-25)。针孔照相时,只用一个微小针孔作为光源光阑;平试样与入射线垂直放置。根据光阑和试样的位置画出聚焦圆,即可判断只有聚焦圆与底片交点处的德拜环,即图中的 hkl 衍射线可以聚焦,而其他如 $h'k'l'$ 衍射线不聚焦。

针孔法适于研究与点阵参数变化有关的现象。为了反映点阵参数的变化,往往只要求记录一条对此最敏感的大 θ 角德拜线。

可以在针孔相机的底片前安装一个有扇形缺口的挡板,使底片一部分例如三分之一或四分之一曝光。这样,可以在一张底片上记录 3~4 个试样的衍射线,以比较它们之间的差别。

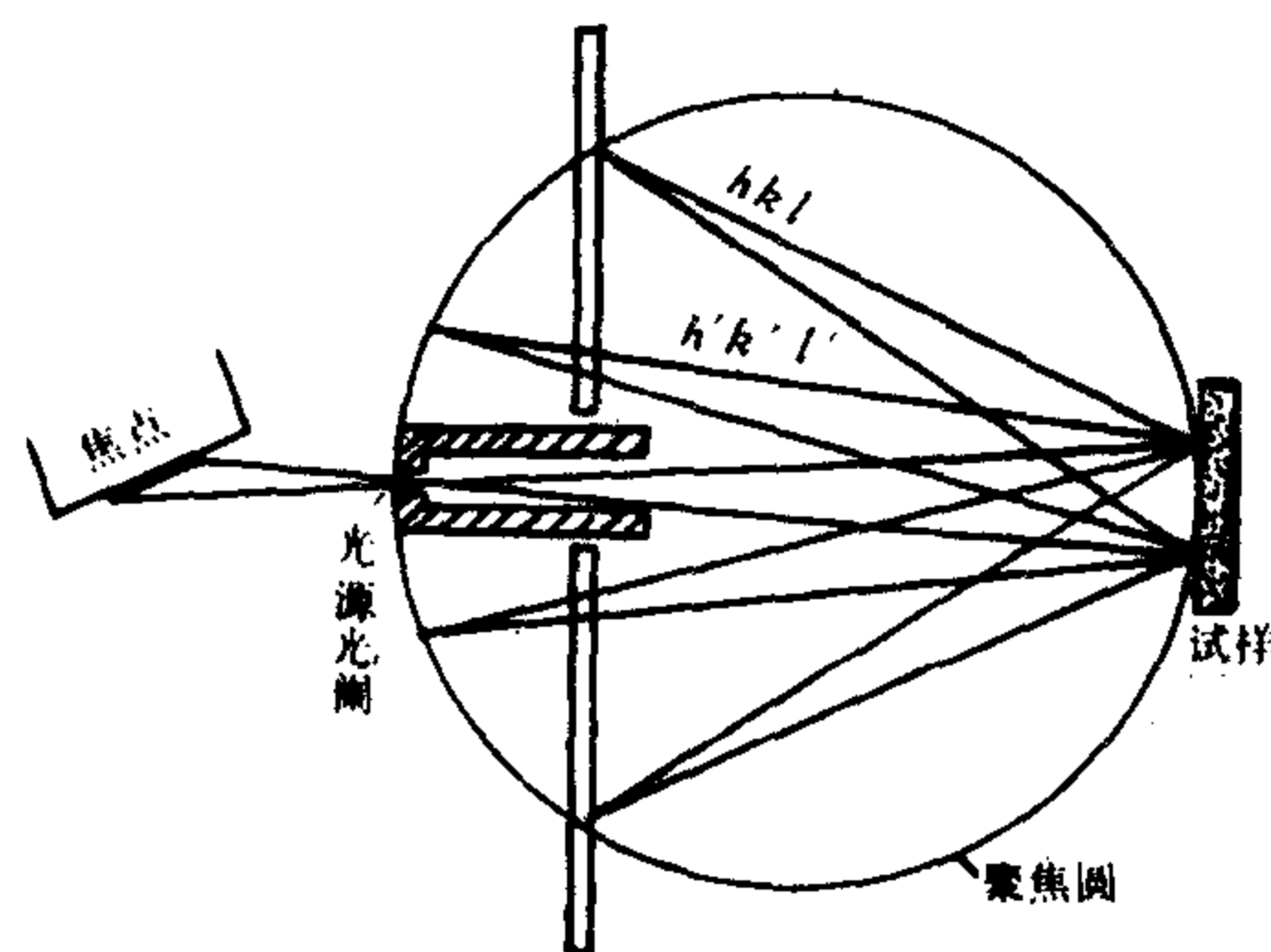


图 6-25 针孔法照相

第三节 粉末照片应用举例

本节仅粗略介绍从粉末照片上能明显看出的材料信息。有关利用粉末照片进行相分析,点阵参数测定,应力分析,取向度测定以及径向分布函数测定等,将在以后章节中一一介绍。

一、相 鉴 别

不同物相有不同的德拜照片,图 6-26 给出 Cu、W 和 Zn 三张德拜照片,三张照片中的德拜线分布与强度全然不同。因此,当经常遇到某几种试样的情况下,可以先拍好各相的德拜照片存档,以作分析试样时用。

由于德拜照相和聚焦照相都仅需极小量的试样,因此在特殊场合很有用。

二、晶粒尺寸粗判

由德拜照片能半定量估计晶粒尺寸。图 6-27 给出 Al 试样再结晶过程中的 4 张针孔照片。(a)、(b)、(c)、(d) 按晶粒长大顺序排列。当晶粒尺寸大于 $1\sim 10\mu\text{m}$ 时, 德拜环开始消失连续性, 而成斑点状环形, 晶粒再长大, 德拜环中的斑点长大, 数目减少; 当晶粒再进一步长大时, 照片中找不到德拜环的痕迹, 照片(d)。反之, 当晶粒极细时, 如小于 $0.1\mu\text{m}$, 德拜环将宽化。

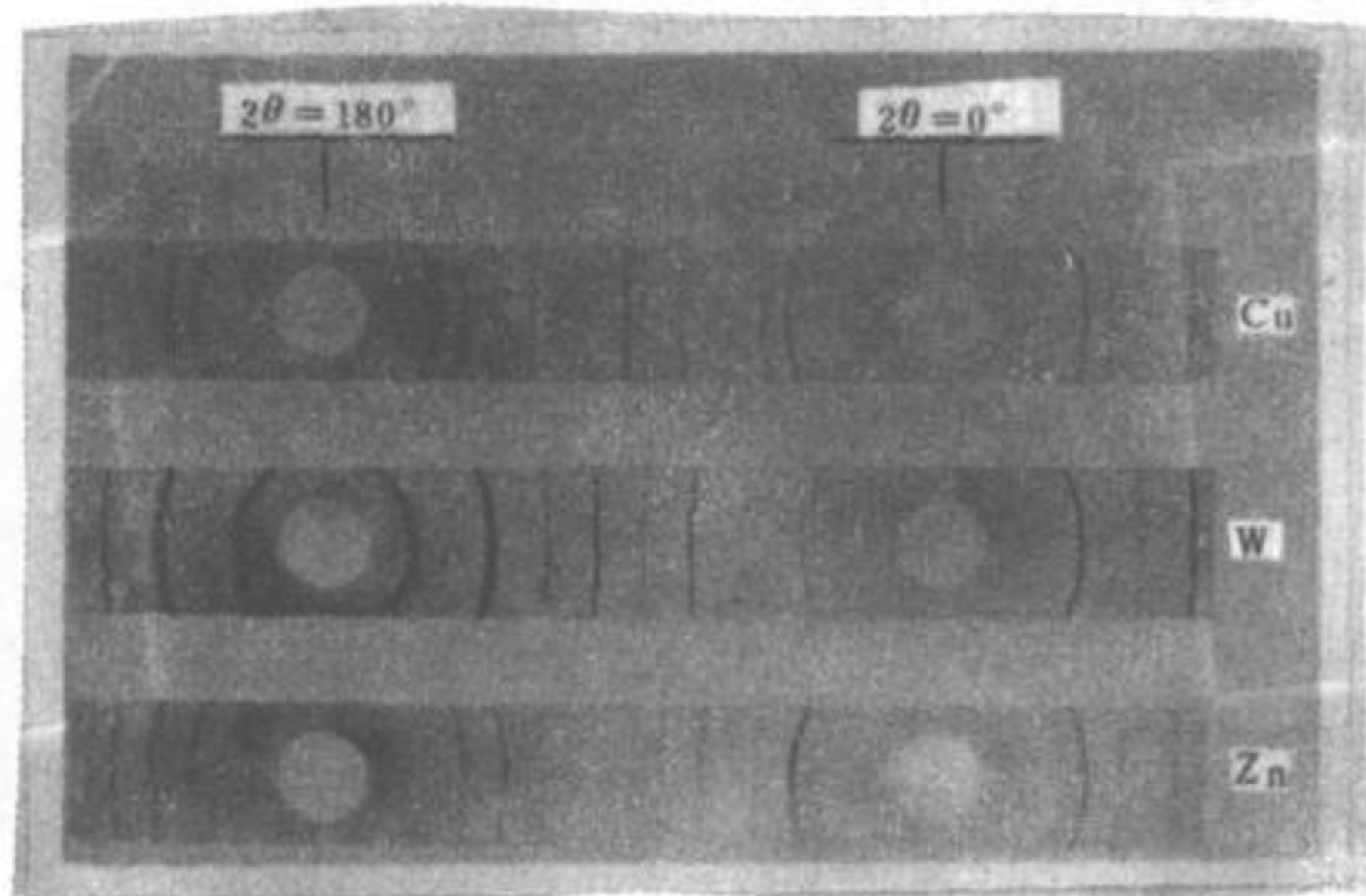


图 6-26 Cu、W 和 Zn 的德拜照片

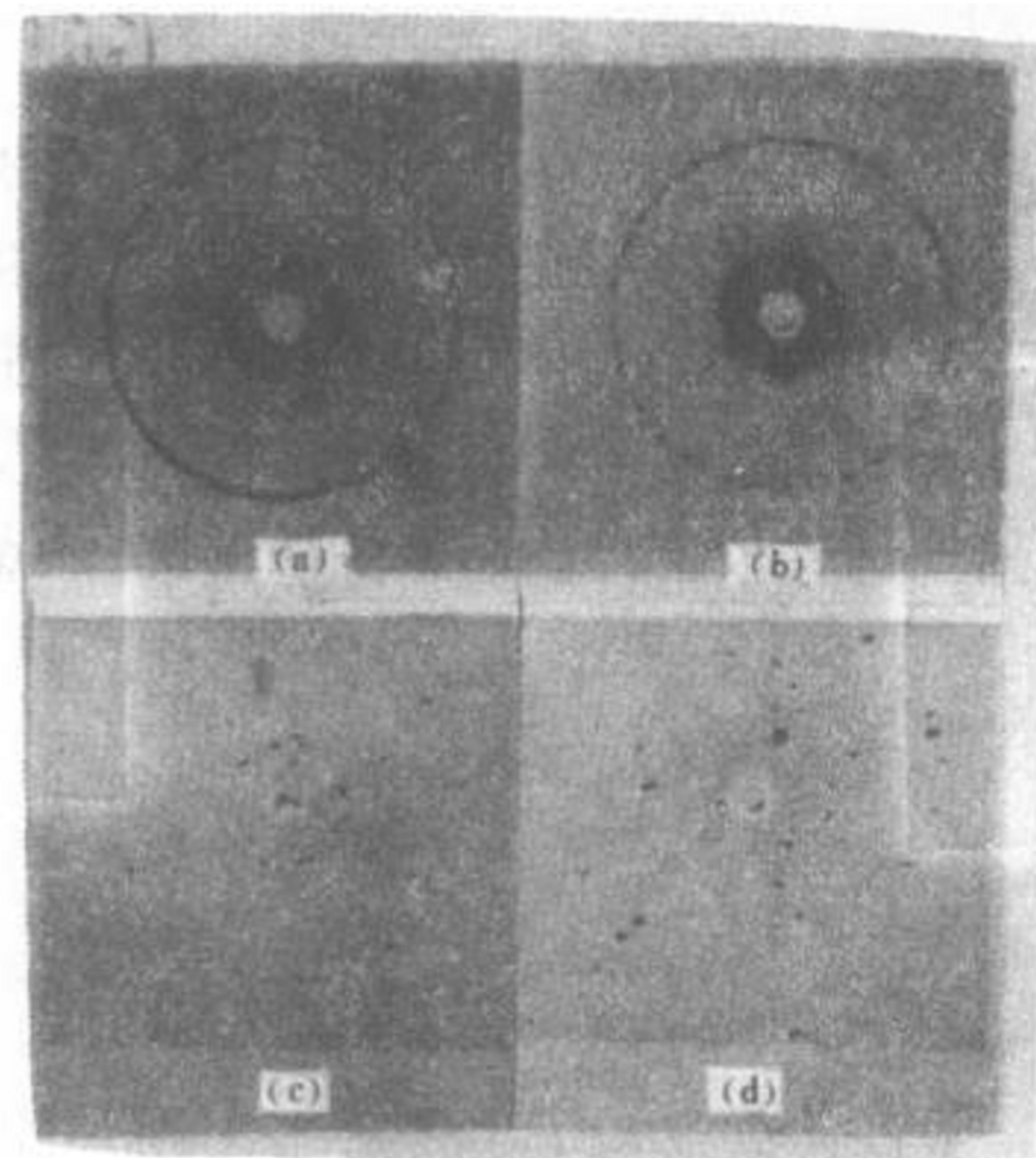


图 6-27 Al 试样再结晶过程中的背射针孔照片

三、变形状况粗判

图 6-28 为冷轧黄铜不同温度退火后的背射针孔照片(b)、(c)、(d)和与其对应的硬度曲线(a)。未退火时, 由于冷轧变形, 试样中存在较大的微观应力, 使德拜线宽化, 试样硬度较高, 图 6-28(b)与(a)。300℃退火 1 小时后, 应力消除, 开始再结晶, 德拜环尖锐、清晰, 图 6-28(c)。当退火温度高于 300℃时, 退火 1 小时后, 晶粒长大, 德拜环点状化, 图 6-28(d)。

于是, 可以利用德拜环宽度的变化, 粗制材料加工硬化情况。

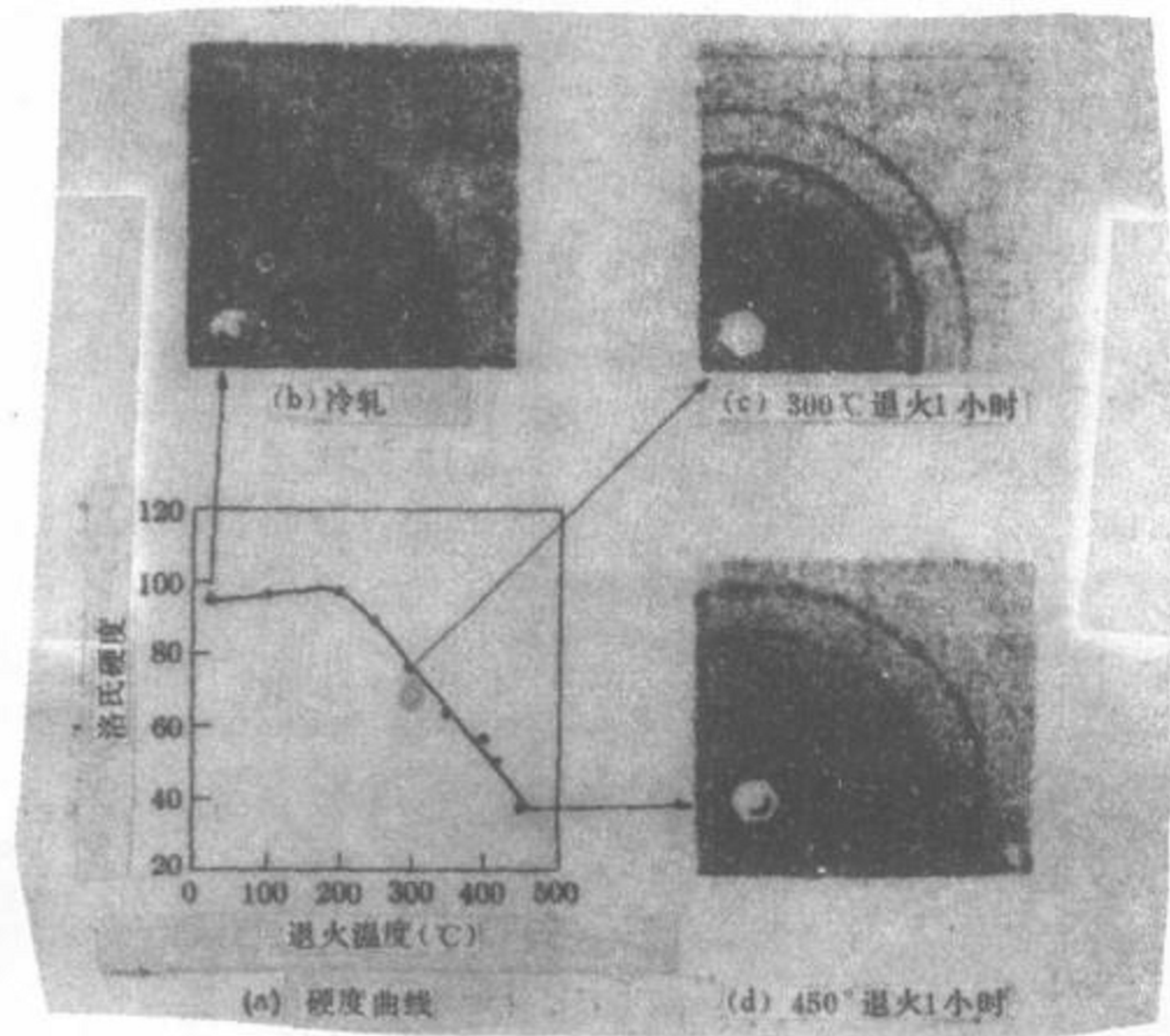


图 6-28 冷轧黄铜试样不同温度退火后的硬度(a)与背射针孔照片中的德拜环(b)、(c)、(d)

思考与练习题

1. 铝的点阵参数为 $4.04 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

钼辐射的波长, K_{α_1} 为 $0.709 \times 10^{-10} \text{m}$, K_{α_2} 为 $0.714 \times 10^{-10} \text{m}$;

铜辐射的波长, K_{α_1} 为 $1.541 \times 10^{-10} \text{m}$, K_{α_2} 为 $1.544 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

请计算:分别用铜辐射和钼辐射时,铝试样的 422 和 333 衍射线的 K_{α} 双线的角距离(以 $\Delta 2\theta$ 表示、 θ 的单位为弧度)。

2. 如果用 Cu- K_{α} 为 Al 粉末试样拍德拜照片,请计算照片上的德拜线条数,及它们的指数。一般认为德拜线的分辨率为 1° 。德拜相机所能记录的最大布拉格角为 85° 。

3. 如果用 Cr- K_{α} 为上述试样拍照德拜相片,照片上的衍射线数及指数将怎样变化。

4. 如果用铬辐射为上述试样照德拜相,照片上的衍射线数是多少? 它们的指数是什么?

5. 请比较德拜法与聚焦法的优、缺点。

第七章 衍射仪法

在 50 年代之前,基本上是用照相法来作 X 光衍射分析,即以底片来记录衍射信息。但用照相法难以准确地测量衍射线的强度和线形。因而从 50 年代起,即正式使用衍射仪。在衍射仪中,采用可以逐个记录衍射光子的探测器。探测器每接收到一个衍射 X 光光子,即把它转化为一个电脉冲,经后续电子学系统处理后输出,得到衍射图样。从而利用衍射仪可以准确地测量衍射线的强度和线形。

近 30 年来,衍射仪技术已有很大的发展。就其品种而言,有测定多晶试样衍射用的粉末衍射仪、测定单晶衍射用的四圆衍射仪、用于特殊用途的双晶谱仪,微区衍射仪和表层用衍射仪等等;其中以粉末衍射仪应用最广,它已成为 X 光实验室的通用仪器。探测器、后续电子学系统,以及计算机的联机运行及软件等方面,近年来都有极大的发展。

第一节 衍射仪

一、衍射仪的组成

这一章介绍最通用的粉末衍射仪。它是由 X 光发生器、测角仪及控制、记录和数据处理系统三部分组成。为了特殊的分析目的,还可外加一些附件。图 7-1 是其组成的方框图。

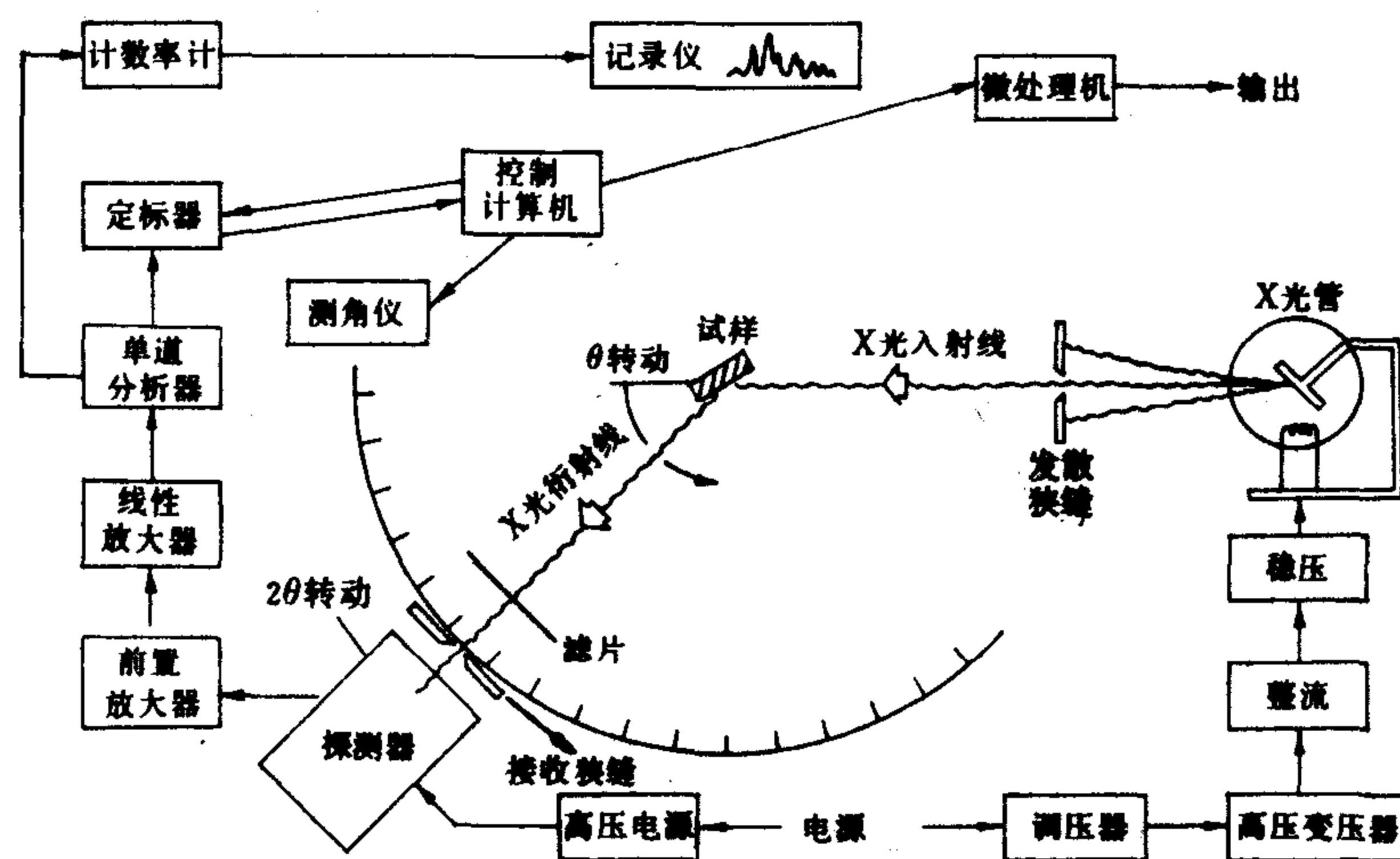


图 7-1 衍射仪构成方框图

二、测角仪

测角仪是衍射仪的核心部件。

1. 测角仪的转动

测角仪有两个同轴转盘,如图 7-2 所示,轴心为 O 。两个转盘即可联动,又能分立转动。两个转盘联动时,大盘的转动角速度为小盘的两倍。小转盘中心装有试样支架、放有试样 P ,大转盘上放有接收狭缝 RS 和探测器 C 。接收狭缝绕轴心 O 转动的轨迹为衍射仪圆 G 。

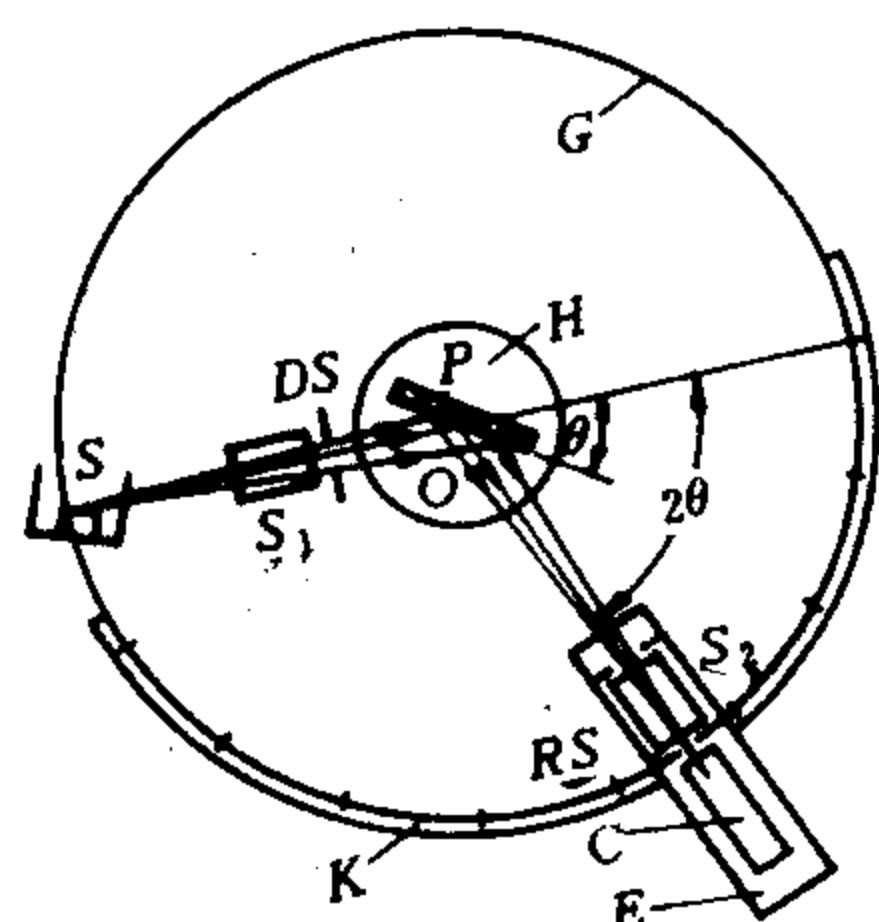


图 7-2 测角仪构造示意图

G ——衍射仪圆 S ——光源

S_1S_2 ——索拉狭缝

P ——试样 H ——试样台

DS ——发散狭缝 RS ——接收狭缝

C ——探测器 E ——支架 K ——刻度尺

衍射仪用的 X 光源为线焦。光源 S 应在衍射仪圆上。

测角仪的台面上装有刻度尺 K ,用以读出试样和接收狭缝的转动位置。

以 X 光源 S 与转轴 O 的连线与衍射仪圆的交点为大、小转盘的共同初始位置,即 θ 角与 2θ 角的共同零点。从图 7-2 中可以看出,当大、小转盘从它们的共同零点开始,顺时针方向联动转动时,如果试样表面与 X 光入射线呈 θ 角,接收狭缝和探测器就与入射线呈 2θ 角。当 θ 为试样中某晶面的布拉格角时,探测器中刚好探测到该晶面的衍射线。该衍射线的衍射角 2θ ,可以从刻度尺上读出,也可以由电子学系统显示出。称探测器的转动速度为扫描速度,一般衍射仪的扫描速度可在很大范围内变动。

X 光源 S 和接收狭缝 RS 都处在衍射仪圆上,可以提高测角仪测量的灵敏度和分辨率。由图 7-3 可以看出,当大、小转盘联动时,不管它们转动到什么角度,试样、焦点和接收狭缝都处在一个圆上,图中的虚线,并且试样表面总与该圆相切。这圆就是聚焦圆。由于这种聚焦几何安排,即使试样被照射的面积较大时,也可以得到角宽度较小而峰值强度较大的衍射线,从而提高了分辨率与灵敏度。

只有试样表面是曲线,而且其曲率与聚焦圆的曲率相等时,才严格符合聚焦条件。但是聚焦圆的曲率半径是随 θ 角的变化而改变的,因而实际上只能采用平面试样这种“半聚焦”方法。此时,衍射线并不完全聚焦,而是略有宽化。当入射光束的水平发散度增大时,宽化情况也增加,分辨率则随之降低。

2. 测角仪的狭缝系统

测角仪包含一套狭缝系统,图 7-3 和图 7-4,用以改变 X 光入射线与衍射线的光路。这套狭缝系统对衍射仪的灵敏度和分辨率影响很大。对衍射线的线形、峰背比影响也很大。峰背比是衍射线峰高与背底的比值。

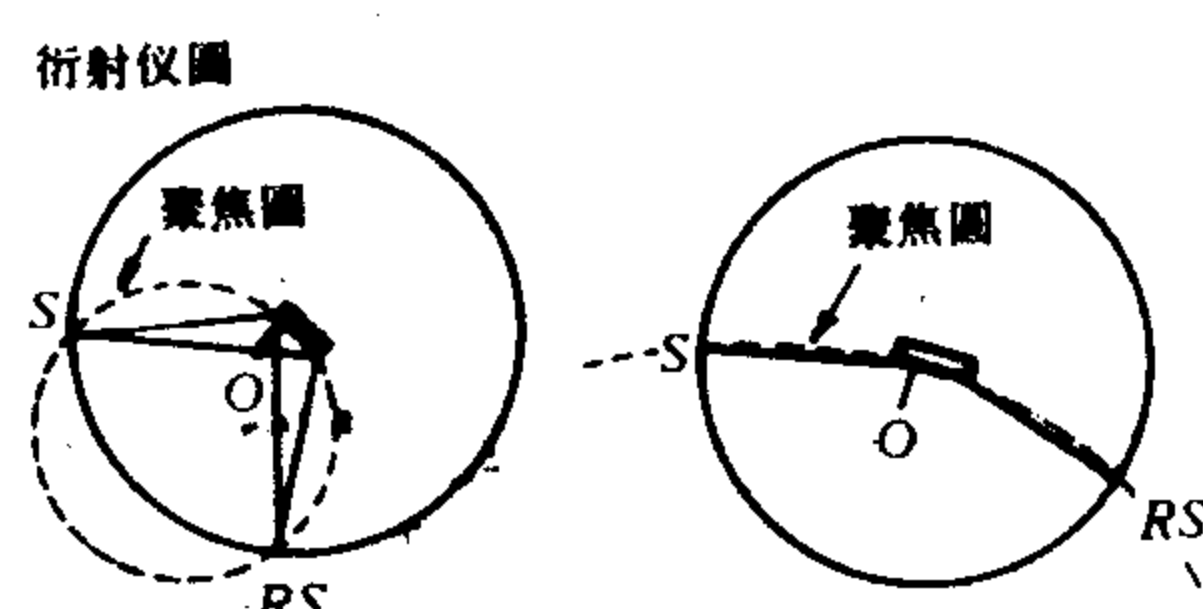


图 7-3 测角仪的聚焦原理

发散狭缝 DS 决定了 X 光入射线的发散角度,即入射线的强度和试样被 X 光照射的面积。防散射狭缝 SS 用于 仅让 X 光衍射线通过接收狭缝进入探测器,防止其他物件和空气的散射线进入探测器,从而增加灵敏度,提高峰-背比。接收狭缝 RS 决定了同时进入探测器的衍射线的角宽度,因此它对衍射线形与仪器分辨率影响很大。

由图 7-4 可以看出,由于 X 光源的线焦垂直于衍射仪圆,所以 X 光入射线和衍射线都有很大部分不平行于衍射仪圆,而是具有较大的垂直发散度,它降低了仪器的分辨率与灵敏度。为了减小 X 光路中的这种垂直发散效应,在光路中放入两个索拉狭缝 S_1 和 S_2 。

索拉狭缝是一叠相互平行的金属薄片,相邻两片间的距离为 δ ,薄片的长度为 l ,用它们来限制垂直发散效应。 δ/l 称为测角仪的垂直发散度。垂直发散度过小则强度显著下降;过大则垂直发散效应十分显著。

在测角仪的狭缝系统中,两个索拉狭缝一般是不能更换的。发散狭缝、防散射狭缝和接受狭缝都可以根据工作需要而更换。

衍射仪法的分辨率比德拜法高。例如对于结晶良好的单晶硅的粉末试样,当发散狭缝为 1° ,接收狭缝为 0.03° 时,就可见到 2θ 为 28.5° 处 111 晶面的 $K_{\alpha 2}$ 小峰,而在 90° 处, $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 的峰就可基本分开。

三、探测器

目前,探测器有盖革计数管,正比计数管、闪烁探测器, $Si(Li)$ 探测器等几种。粉末衍射仪多采用正比计数管与闪烁探测器。

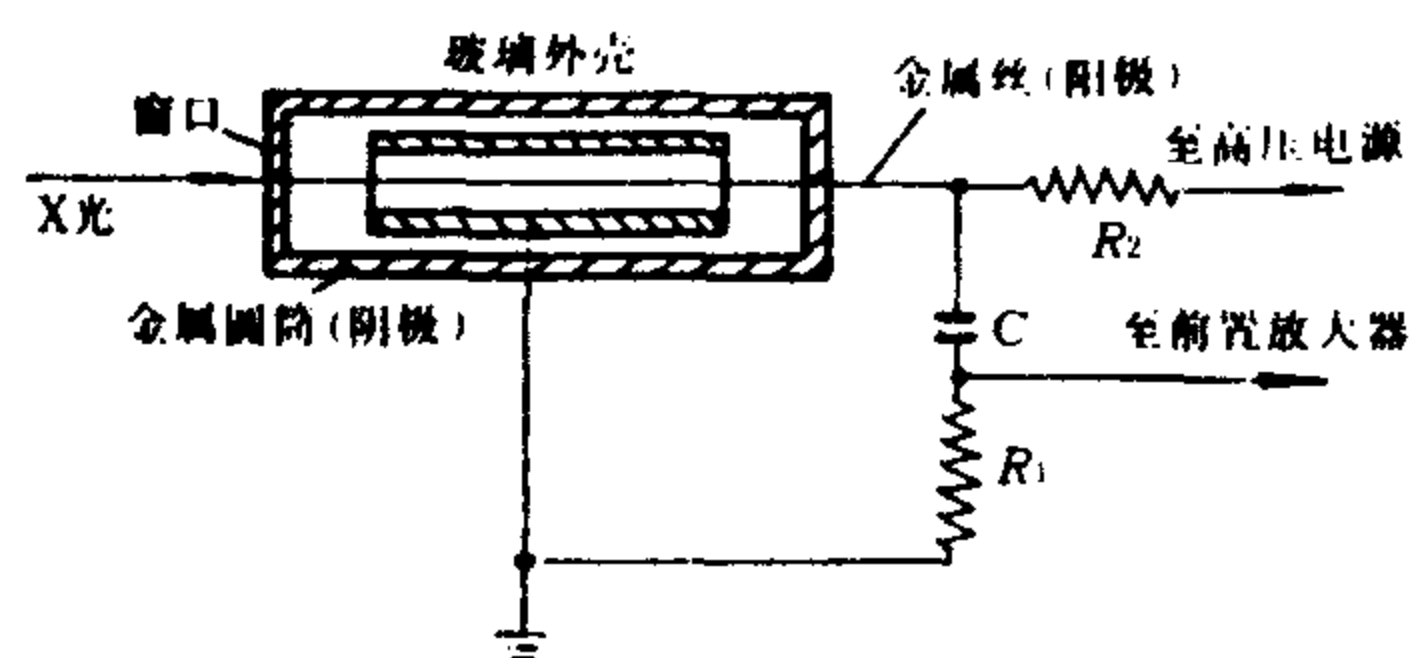


图 7-5 正比管示意图

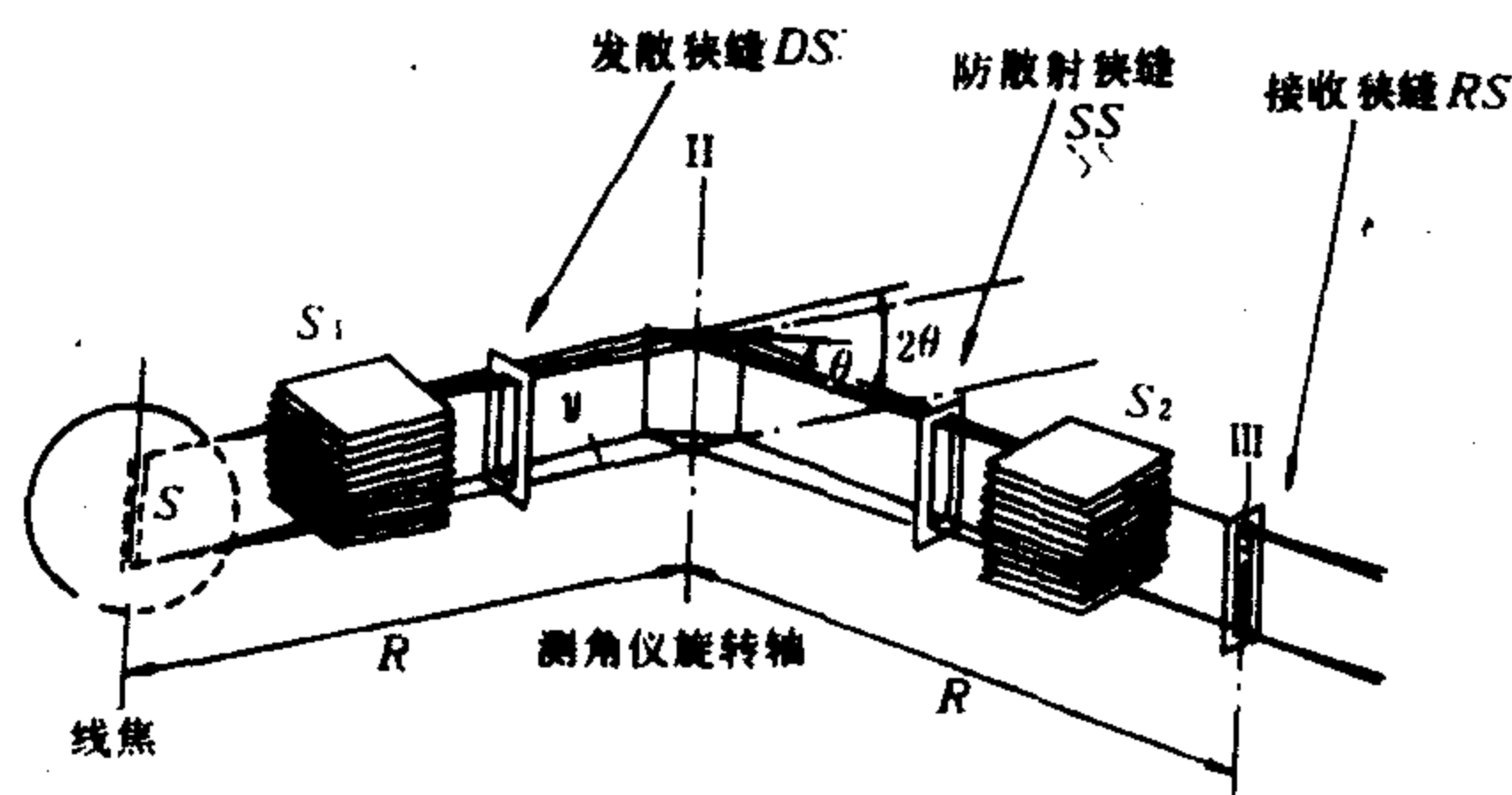


图 7-4 测角仪的狭缝系统
线焦 S 、发散狭缝、测角仪转轴、防散射狭缝和接收狭缝要相互平行。 S_1 、 S_2 为索拉狭缝。

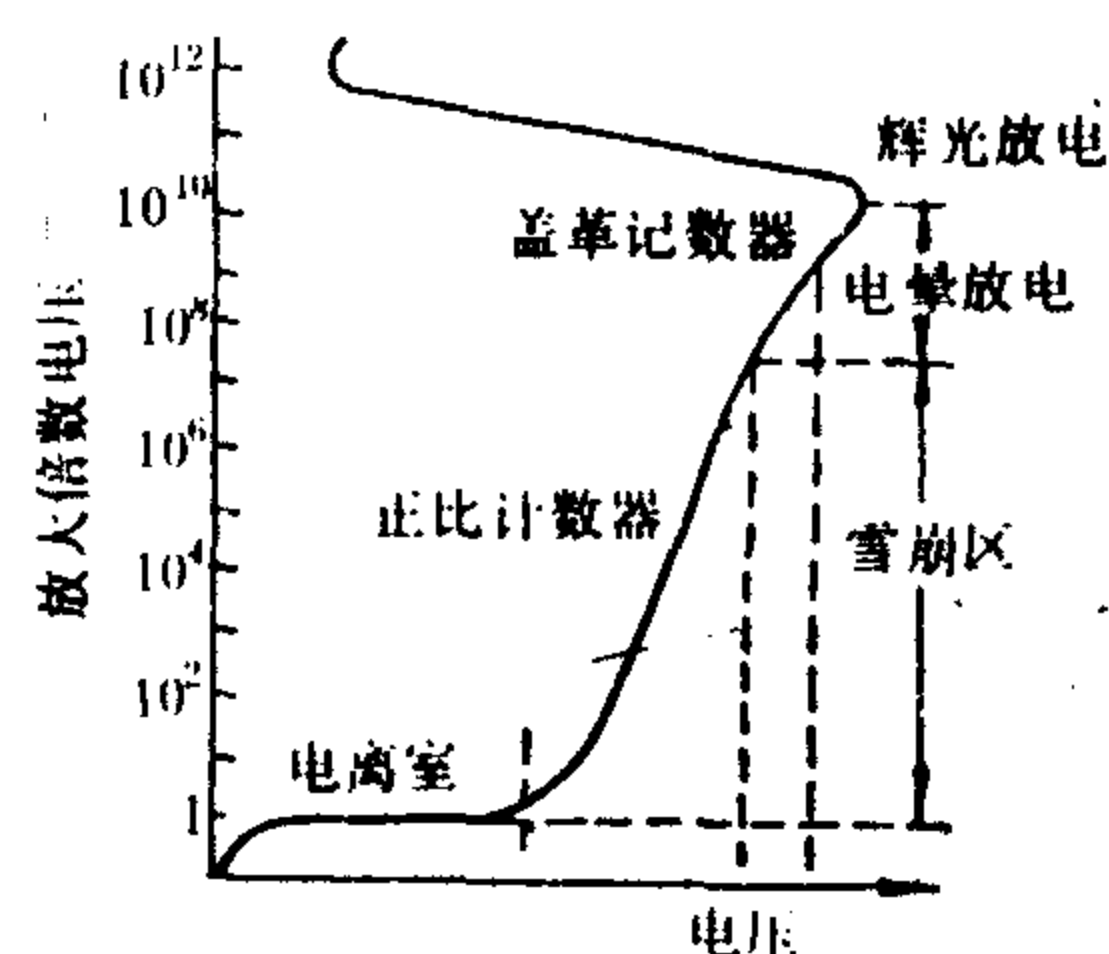


图 7-6 电压对气体放大倍数的影响

图 7-5 为正比计数管和盖革计数管的结构示意图。它由一个充气的圆筒形金属套管(阴极),和一根与圆筒同轴的细金属丝(阳极)构成。圆筒的一端用一层对 X 光透明的材料(云母

或铍片)封住,为计数管的窗口。如果在阴阳极之间加上 600~900V 的电压,它就构成正比计数管。图 7-6 表示气体放大倍数随计数管电压的变化情况。当电压一定时,正比计数器所产生的脉冲大小与被吸收的 X 光光子的能量成正比。例如,如果吸收一个 $\text{Cu}-K_{\alpha}$ 光子($h\nu=9000\text{ eV}$),产生一个 1.0 mV 的电压脉冲,而吸收一个 $\text{Mo}-K_{\alpha}$ 光子($h\nu=20000\text{ eV}$)时,便产生一个 2.2mV 的电压脉冲。

正比计数器是一种快速计数器,它能分辨输入速率高达 $10^6/\text{s}$ 的分立脉冲。

图 7-7 为闪烁探测器的示意图。整个探测器装在一个密闭的套子内,以防止可见光进入。一端为约 0.3mm 厚的铍窗。当一个 X 光光子穿透铍窗,就射入一块铯激活的碘化钠晶体,使碘化钠晶体发出蓝光。光电倍增管紧贴着晶体。碘化钠单晶对可见光是透明的,所以蓝光可穿过晶体及光电倍增管的玻璃壳,射到光电倍增管的光阴极上,并从光阴极上击出许多电子。光电倍增管中装有大约 10 个打拿极,最后还有一个阳极。从光阴极起,每个打拿极的电压逐级增高约 100V,直到阳极。因此,光阴极放出的电子射向第一个打拿极,并在第一个打拿极表面上击出更多的电子而射向第二打拿极,如此继续下去,直到阳极。这样,射入一个 X 光光子,就会造成大量的电子到达阳极上,因而在阳极处形成一个电流脉冲,这个过程所需的时间不到 $1\mu\text{s}$ 。虽然光电倍增管的电子数量倍增率可达 $\sim 10^6$,但转变成输出的电压脉冲一般还很小,不宜于作稍长距离的传输,为此,紧接光电倍增管的阳极要装一个前置放大器或射极输出器,把此脉冲作线性放大,然后再输往后续电子学系统。

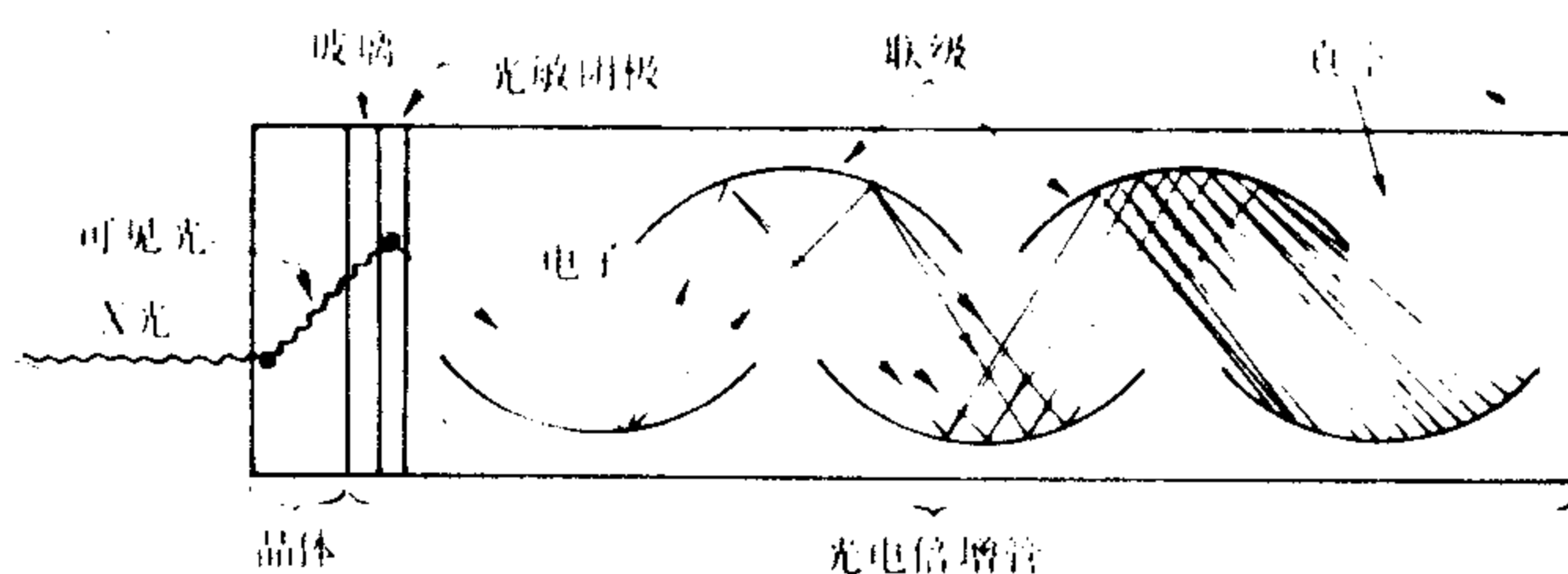


图 7-7 闪烁探测器示意图

一种探测器的优劣一般用探测效率、能量分辨率、噪声本底和抗漏计性能等指标来衡量。

1. 探测效率

对闪烁探测器而言,其探测效率取决于铍窗和碘化钠晶体对射入的 X 光的吸收效率。铍窗的吸收是无效的吸收,它愈厚则探测效率越低,但铍的吸收系数较小,一般影响较小。约 1 mm 厚的碘化钠晶体就可以全部吸收一般衍射用的特征 X 光。两者的综合结果如图 7-8 中的 SC 曲线所示。闪烁探测器的探测效率是很高的。

锂漂移硅半导体探测器前面也有一薄层铍窗。探测效率也很高。而电离室、盖革计数管、正比计数管和位置灵敏探测器都是利用 X 光对气体的电离作用形成电子与正离子而进行探测的。气体对 X 光的吸收系数较低,因而探测效率较低。盖革计数管和正比计数管的探测效率曲线绘于图 7-8 中。图中的 PC 曲线(虚线)表示正比计数管的探测效率, GMC 曲线表示盖格计数管的探测效率。它们都对 $\text{Cu}-K_{\alpha}$ 和 $\text{Co}-K_{\alpha}$ 的 X 光子有较高的吸收效率。目前已有探测效率较高的新型正比计数管。

2. 能量分辨率

所谓探测器的能量分辨率,是指探测器分辨入射 X 光光子能量的能力。对于盖革计数管,无论射入的 X 光光子的能量是多少,每个光子所造成的电脉冲幅度都相近,从而不能根据产

生的脉冲幅度分辨入射光子的能量,即没有能量分辨能力。

图 7-9 描述闪烁探测器、正比计数管和 Si(Li)探测器的能量分辨率的比较。它说明,当入射光子的能量一定时,各种探测器输出的脉冲个数按能量的分布。也就是说,尽管入射光子的能量一定,探测器输出的脉冲幅度也不严格相等,而是围绕平均幅度有一分布,图 7-9 描述的就是这种分布。记分布的半高度处的宽度为 $W_{1/2}$, 平均脉冲幅度为 \bar{V} , 则用 $W_{1/2}/\bar{V}$ 描述探测器的能量分辨率。从图 7-9 中看出,上述三种探测器中,闪烁探测器的能量分辨率最低,其 $W_{1/2} = 3070\text{eV}$, $W_{1/2}/\bar{V} = 52\%$ 。正比计数器的能量分辨率为 17% 。Si(Li)探测器的能量分辨率最高,为 2.7% , 它能区分辐射中的 K_α 与 K_β 光子。锂漂移硅-Si(Li)-探测器的能量分辨率虽高,但价格昂贵,体积较大且安装不便,同时须在低温下工作,因而在一般衍射仪中尚未广泛采用。

3. 背底计数

即使完全没有 X 光入射,闪烁探测器在加上工作电压以后,阳极仍然有一定的“暗电流”。这主要是由于光阴极和打拿极是由很容易发出次级电子的材料制成的。这些材料在温度稍高时,会以一定的几率发射出电子。这些电子经过倍增后,就成为阳极上的暗电流。实际上,热电子是一个个地发射的,阳极上得到的也就是一个个的小电流脉冲。这就是闪烁计数器的背底脉冲(或噪声脉冲)。

除热电子发射外,打拿极间的漏电,离子反馈等也会造成背底脉冲。

工作电压增大时,光电倍增管的放大倍数增加,背底脉冲的幅度也增大。如果电压高到一定的程度,各电极的棱角和尖端处的场致发射和残余气体的离子反馈效应明显增加,导致背底脉冲的数目急剧增加;这就会降低衍射线的峰背比。因此工作电压不能过高。但光电倍增管工作电压过低,则达不到倍增放大作用。因此,必须施加适当的电压,一般约为 900V 左右。

各种探测器都有背底脉冲计数问题。其原因不尽相同。但共同之处是都需适当调节工作电压,使之不仅能工作,背底计数又少,还要在工作电压有所波动时,工作状态比较稳定。

一般说来闪烁探测器的背底比其它几种探测器的略高,但目前闪烁探测器配以单道脉冲高度分析器,可做到背底计数率在每秒两个以下,对 X 光衍射工作而言,已满足要求。

4. 抗漏计性能

X 光射入碘化钠晶体后,在很短的时间内($\sim 10^{-11}\text{s}$)就损失掉全部能量而使晶体中的一些

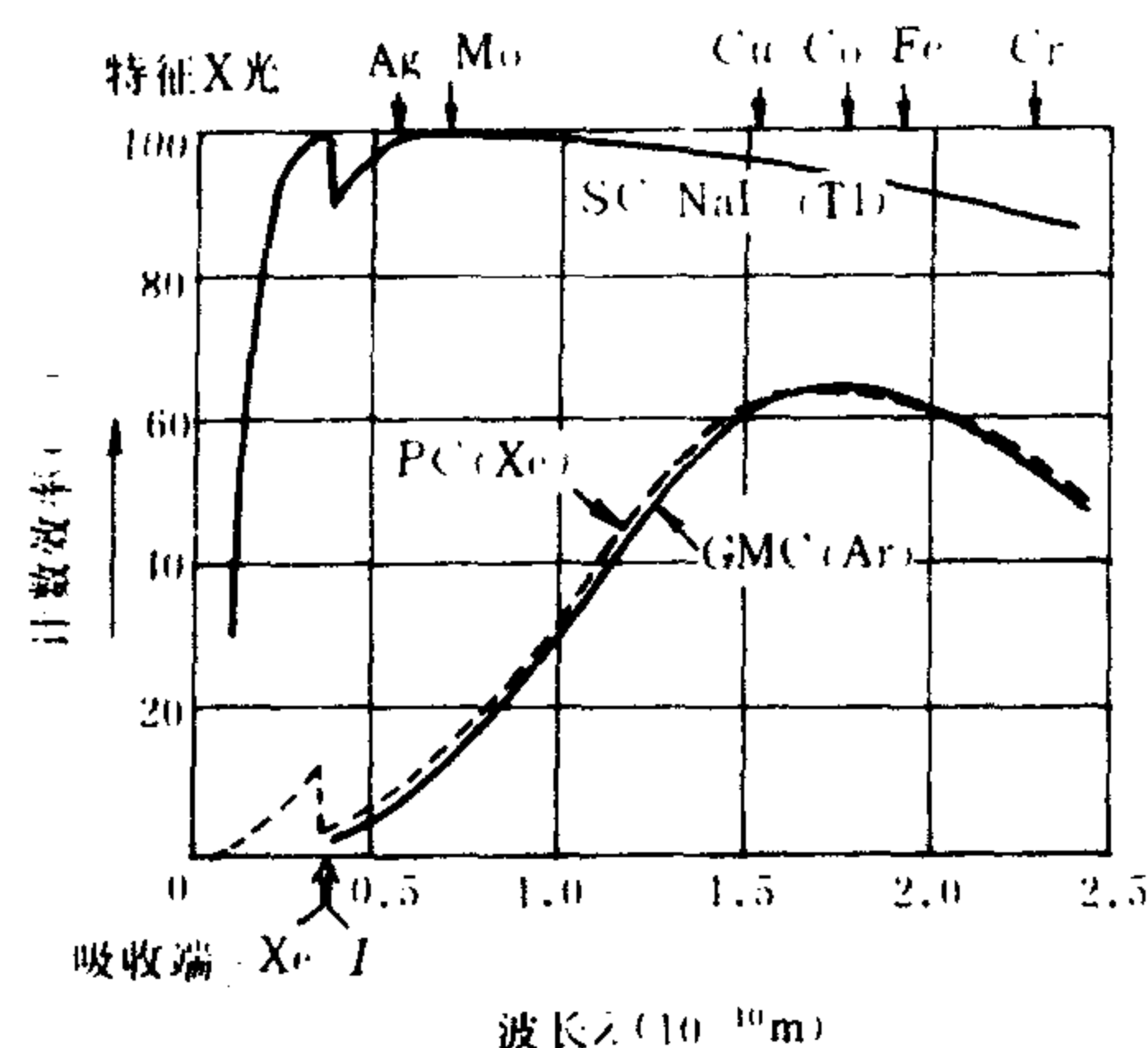


图 7-8 探测器的探测效率(计算值)

SC 为闪烁探测器的探测效率随 X 光子的变化; PC 和 GMC 分别为充 Xe 正比计数管和充 Ar 盖格计数管的计数效率

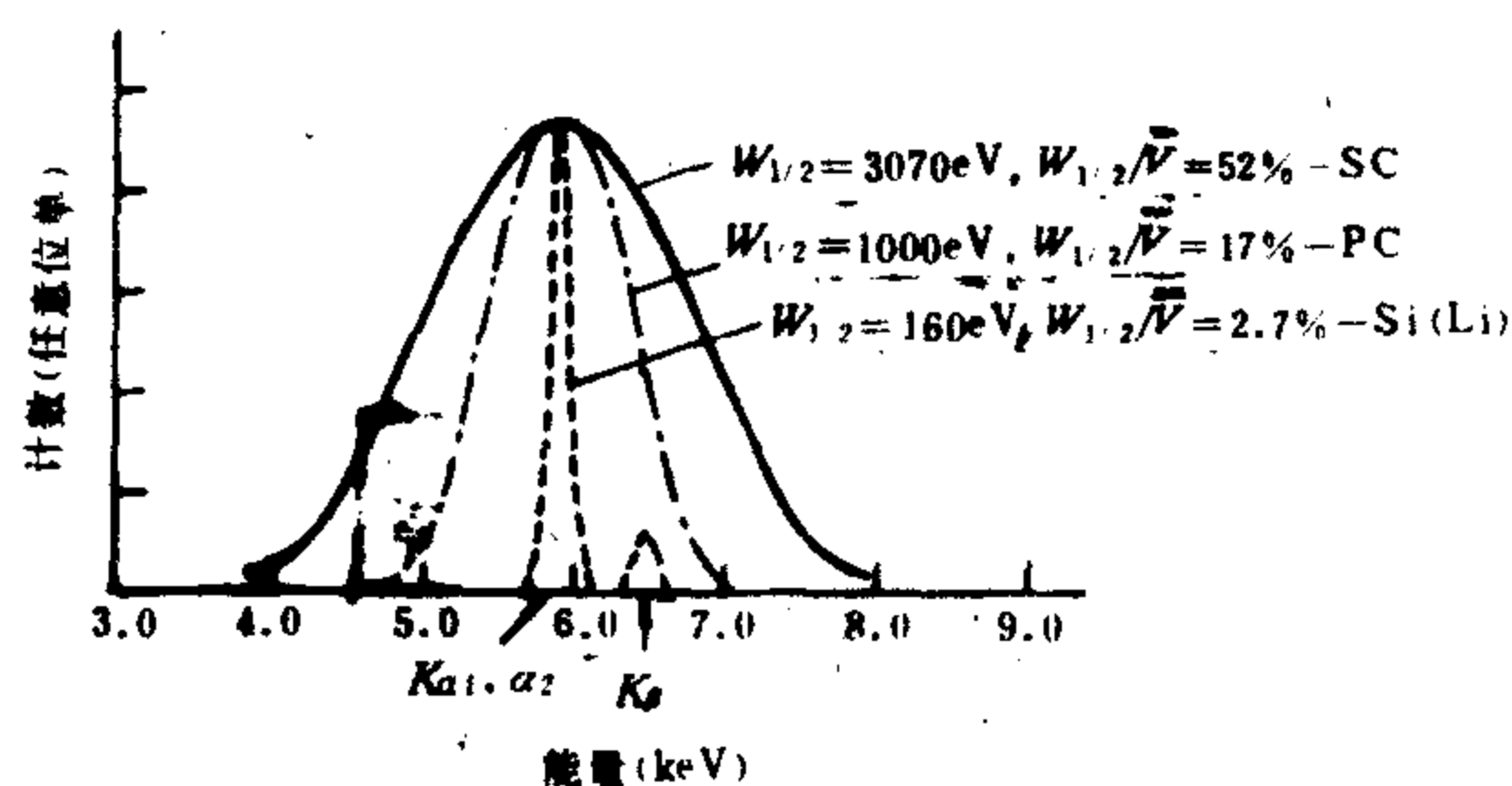


图 7-9 三种探测器的能量分辨率的比较

实线、点画线和虚线分别表示闪烁、正比和 Si(Li)探测器的能量分辨情况

原子激发,但这些被激发的原子的退激发光却不是在同一时刻内进行,而是有早有晚。对碘化钠晶体而言,这一过程约为 $1\mu\text{s}$ 。可以设想,如果两个 X 光光子在不到 $1\mu\text{s}$ 内连续射入时,则闪烁探测器不可能区别它们,而把它们当作一个 X 光光子记下,也就是说漏计了一个 X 光光子。若每秒有 10^3 个光子以相等的时间间隔射入,在理论上没有不漏计。而各光子的射入时间是随机分布的,因此实际存在“漏计”。漏计会造成测得的衍射强度不准确,这就是探测器的时间分辨特性。

各种探测器均有漏计问题。图 7-10 给出了盖革与正比计数管的“漏计”情况。从图中看出,对于盖革计数管,当每秒有数百个光子入射时,就有明显漏计,而正比

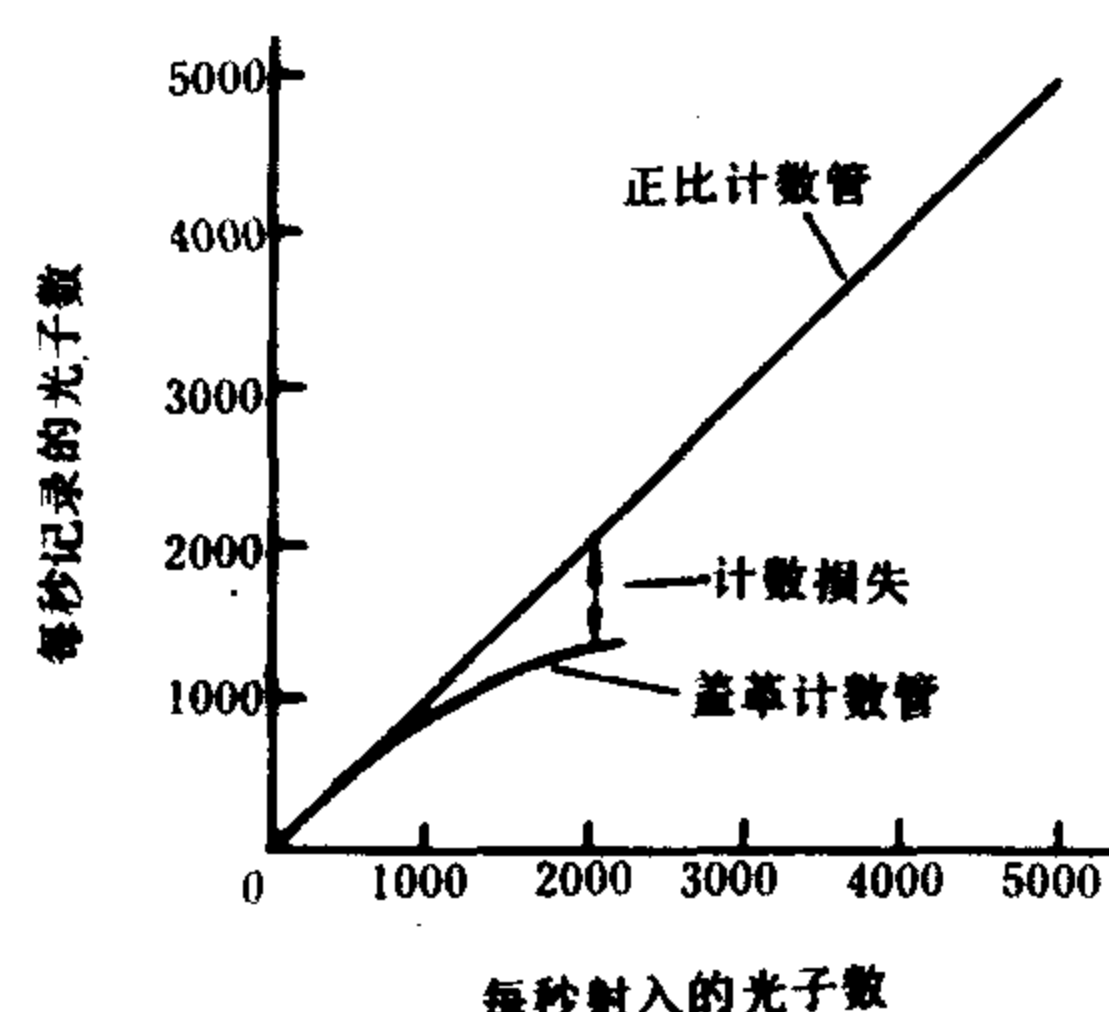


图 7-10 计数率对计数损失的影响

计数管则无明显漏计。对闪烁探测器来说,一般当计数率每秒小于 10^4 时可不考虑漏计问题。锂漂移硅探测器的分辨时间很短,约为 $10^{-9}\sim 10^{-8}\text{s}$,但实际上此种探测系统的分辨时间往往由其前置放大器决定,有时分辨时间甚至可大到 10^{-3}s ,因此也要考虑漏计问题。

四、控制、记录和数据处理系统

衍射仪的这部分包括图 7-1 中除 X 光机、测角仪和探测器以外的所有部件。这一部分的功能是控制 X 光窗口的开关,使测角仪按需要方式运行,按需要的方式输出探测器的信号,记录、打印衍射图形和处理衍射数据等。

一台衍射仪自动化程度的高低,主要体现在这一部分。一台单板机就能控制整个衍射仪的运行与信号记录,并能作衍射数据的简单处理。需要作复杂的数据处理时,应用微机。微机中可以备有各种数据处理程序,为使用者提供了方便。

这里仅介绍这部分中的核心部件,即单道脉冲高度分析器、定标器和计数率计。

1. 单道脉冲高度分析器

实际上,射入探测器的 X 光光子中,除了相干散射造成的衍射光子外,还有试样的荧光和散射光子,空气、滤片、狭缝边缘、索拉狭缝以及探测器窗口的散射光子,这些因素都会形成一定的干扰脉冲。为了排除这些干扰脉冲的影响,使用了单道脉冲高度分析器,或简称单道。

如图 7-10 所示,当使用一定的能量分辨率的探测器时,真正待测的衍射光子所造成的脉冲幅度分布在一定范围以内。单道分析器就利用这一特性。它用电子学线路设置两个脉冲幅度的阈值——上阈值和下阈值。下阈值称基线,上、下阈值之差称窗宽。输入的脉冲,凡低于下阈值和高于上阈值者,均不能通过,只有在两阈值之间者可以通过。这样就排除了干扰脉冲而提高了信噪比。当然,随着所用特征辐射波长的变化,上、下阈值也需要调整。

2. 定标器

定标器又称计数器,它把预定时间内通过单道的脉冲数,用数码管显示出来,从而得到衍射线的强度。在某些仪器上还可以有定时计数或定数计时两种用法。

即使仪器很稳定,对于同一强度的 X 光源以相同的条件连续作多次记录,所得的各次记数值也不完全相同,这是因为衍射 X 光光子的产生在时间上是随机分布的。在给定的时间 t 内,某次测得的脉冲数目 N 围绕其多次测量平均值 \bar{N} 按统计规律变化,它的标准误差为 $\sigma =$

\sqrt{N} 。

实际上常用相对误差,计算公式为,

$$\text{相对标准误差} = \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100\%$$

按此计算,则预定的相对标准误差与所测的计数 N 之间的关系为

预定相对标准误差(%)	所测计数 N
0.2	250000
0.4	62500
0.6	27700
0.8	15625
1.0	10000
1.5	4444
2.0	2500

假如一次记录得总计数为 10^4 ,则此时误差小于 1% 的置信度只有 67%。倘若需要更高的置信度,则须要有更多的计数。

上述计算只是在峰背比很大时才是正确的。当背底的强度较大时,实际的误差还要大。设在某衍射峰的峰顶的总计数为 N_T (包括背底),而背底的计数为 N_B ,此时并不能以 N_T 按上式计算误差,因为 N_B 本身也有误差。这时实际纯峰高的相对标准误差为

$$\sigma_p = \frac{(N_T + N_B)^{\frac{1}{2}}}{N_T - N_B} \times 100\%$$

若 $N_T = 10000, N_B = 5000$,则 $\sigma_p = 2.45\%$,显然大于 1%。

3. 计数率计

一般使用衍射分析时,往往需要快速得到衍射图样,此时要使用计数率计。它所反映的并不是某一预定时间内的总计数值,而是“此时”平均每秒接收到的脉冲数,即计数率。

计数率计有一个电阻和电容的并联电路(RC 电路),脉冲在到达此电路之前,先要经过成形电路,使所有脉冲都具有相同的高度和宽度。当每个脉冲到达此 RC 电路时,就给电容充电,同时通过电阻放电。计数率高时,电容器上的电压就高,反之则低。当测角仪扫描时,随着衍射线的出没,就用纸速与测角仪扫描速度同步的电位差记录仪记下此电压的变化,即可得到衍射图。

显然,利用 RC 电路测量计数率的变化时,将有时滞效应。也就是说,滞后的输出量才准确地反映适时的输入量。这种效应与 RC 的乘积有关。如果电阻的单位为兆欧,电容的单位为微法,则 RC 的量纲是秒。一般称此 RC 值为时间常数。例如,当输入的计数率由某一恒定值突然变到另一恒定值时,输出量要经过一个 RC 的时间后,才变化了改变

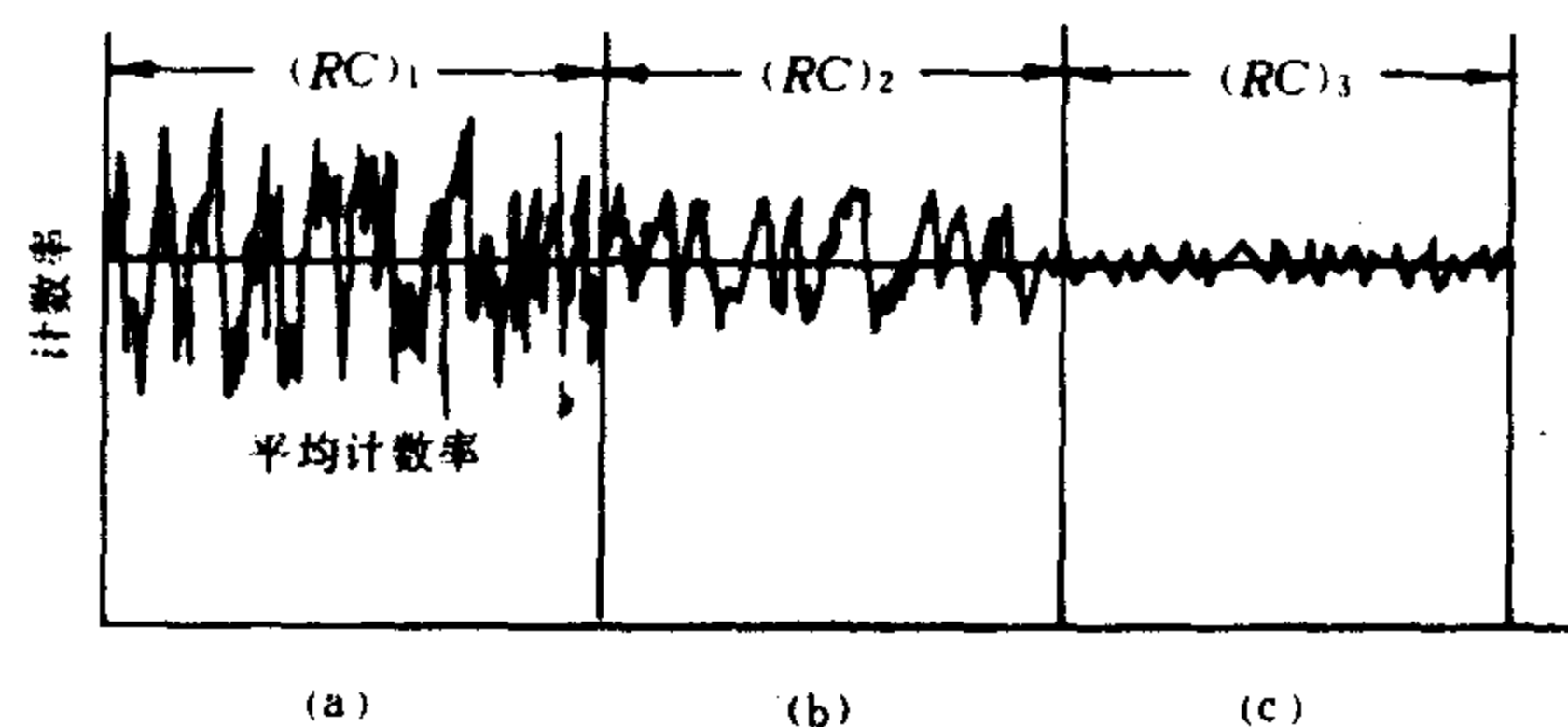


图 7-11 时间常数对“抹平”统计波动的作用
(a)、(b)、(c)中的时间常数 $(RC)_1 < (RC)_2 < (RC)_3$

值的 63%，经过 $4RC$ 的时间后才变化了 99%。可见，要记录快速变化的计数率（或衍射图形），就要把 RC 调得较小。

但是，即使是恒定的衍射条件，射入 X 光光子的速度在时间上也是有瞬时波动的，因此，如果 RC 太小，记录下的图形就会有图 7-11(a) 所示的波动。在平均计数率较小时，此现象特别明显。如果适当加大时间常数，就会得到“抹平”计数率统计波动的效果，如图 7-11(c)。

因此，在选择时间常数时，必须兼顾这两方面的因素：既不明显滞后，又适当消除统计波动。在稍好的衍射仪上，时间常数由十分之一秒调到数十秒。

五、晶体单色器的使用

降低背底的最好方法是采用晶体单色器。

如图 7-12，在衍射仪的接收狭缝后面先放置一块单晶体——晶体单色器，此单色器的某晶面与通过接收狭缝的衍射线所成的角度等于此晶面对靶的 K_α 射线的布拉格角。这样，试样的衍射线经单晶体再次衍射后，再进入探测器。而非试样的衍射线却不能在单晶体处发生衍射，从而不能进入探测器。同时，接收狭缝、单色器和探测器的位置是相对固定的。于是，尽管衍射仪在转动，也只有试样对 K_α 的衍射线才进入探测器，因而大大降低了背底。例如用 $\text{Cu-}K_\alpha$ 测 Fe ，甚至可能使背底降到 10cps。（每秒钟记数）以下。

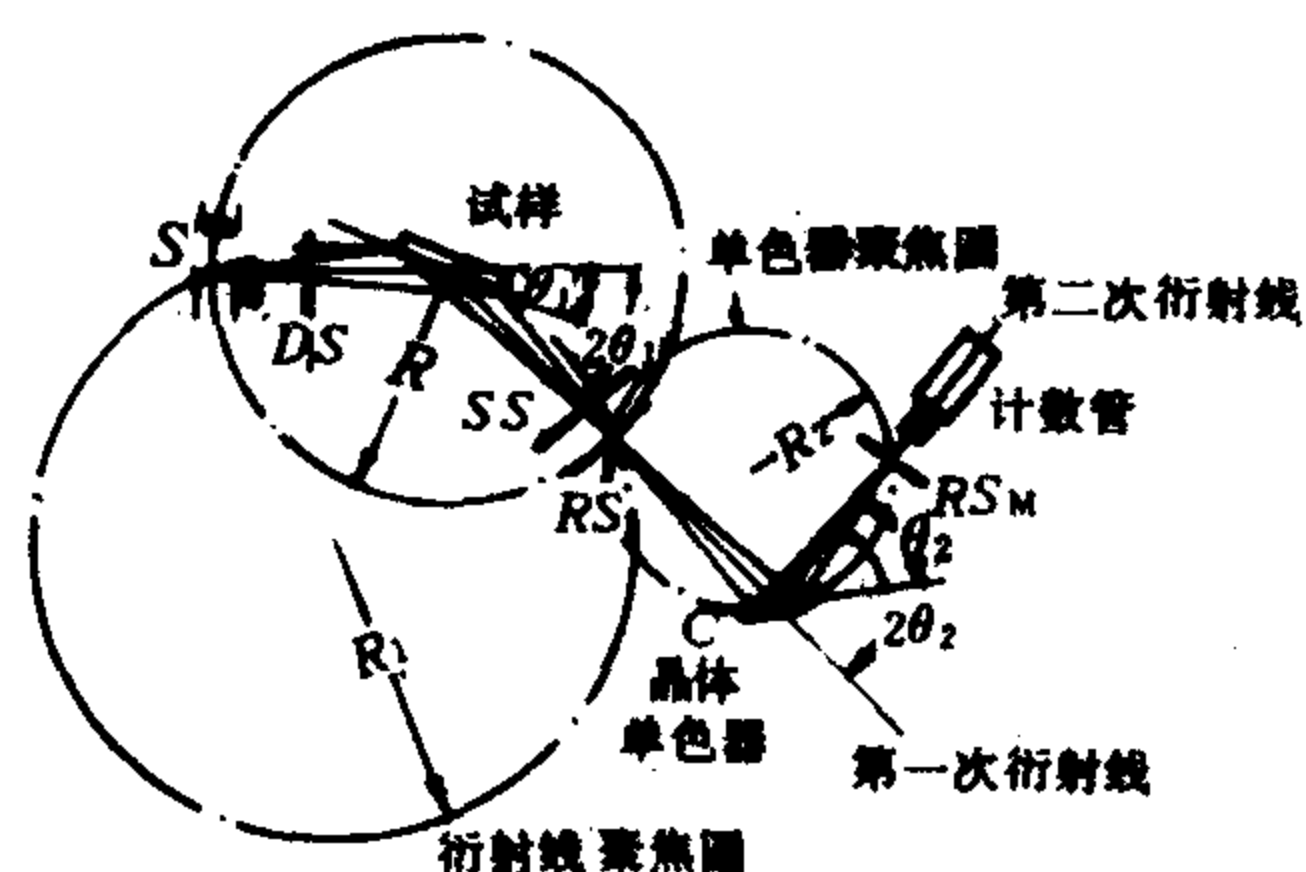


图 7-12 采用衍射光束单色器时的几何光路图

选择单色器用的晶体及晶面时，有两种方案，一是强调分辨率；二是强调绝对衍射能力，即强度。对于前者，一般选用石英等晶体。对于后者，则使用热解石墨单色器，它的 (0002) 晶面的衍射效率高于其他单色器。

晶体单色器不能排除所用 K_α 射线的高次谐波。例如 $1/2\lambda_{K_\alpha}$ 和 $1/3\lambda_{K_\alpha}$ 的 X 光和 K_α 一起在试样上和单色器上发生反射，进入探测器。然而，后续的单道脉冲幅度分析器，可以排除这些高次谐波所贡献的信号。

图 7-13 是采用滤片和石墨单色器的对比图例。

在衍射光束中加进石墨单色器时，偏振因子 $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 应改为 $(1 + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta)/2$ 。式中 θ_M 是单色器的布拉格角。

第二节 衍射图样的获得

一、试样制备要求

试样制备良好，是获得正确的衍射信息（衍射线的角度、强度、线形）的必要条件。主要要注意的问题是：晶粒大小；试样厚度；择优取向；加工应变；表面平整度。如果忽略上述问题则将带来许多误差。

1. 晶粒大小

作为衍射仪的试样，只有其中晶粒的 hkl 面平行于试样表面时，才对所测得的 hkl 衍射线强

度有贡献。同时, X 光入射线仅能穿透试样的表面层。所以, 如果试样的晶粒过大, 实际上参加衍射的晶粒数就过少。这样会导致, 用同一材料制备成不同试样, 或用同一试样的不同部分测试其某条衍射线的强度时, 测得的结果可以相差很大, 图 7-14 大致给出了晶粒大小与强度误差的关系。一般常以 325 目过筛的粉末为获得试样粉末的方法, 但 325 目筛子的孔径约 $40\text{ }\mu\text{m}$, 由图可知它是不够细的。

要测得准确的强度, 需要约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的晶粒度。这种粒度难以得到。在一般测量时, 采用使试样转动、平移或振动等补救办法。当晶粒度大小为几十微米时, 转动试样可使强度的均方误差大为降低。最理想的方法是使试样绕测角仪轴作角度范围不大的振动。在没有这些工作条件时, 也可多次制样测试加以平均。

2. 试样的大小、厚度与质量

利用衍射仪测试试样的各条衍射线的相对强度时, 要求 X 光入射线所照射的试样面积小于试样本身的面积。只有这样, 各条衍射线的强度之间才具有可比性。并且要求试样的厚度应大于 $3/\mu$, μ 为试样材料的线吸收系数。

试样表面的平整状况影响所测衍射线的位置、形状与强度。

由于试样表层物质与同等厚度的内层物质相比, 对衍射线强度的贡献要大, 例如用 $\text{Cu}-K_{\alpha}$ 辐射照 W 试样, $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚的表层所贡献的衍射强度约为总强度的 85%, 因此要特别注意试样的表面质量。

3. 避免产生择优取向

只有当试样中的晶粒取向是随机分布时, 所测试的衍射线强度的相对值才与理论值大体一致, 才具有代表性。

然而, 用粉末物质制作衍射仪试样时, 常采用图 7-15 式的带孔试样板。对于具有不透孔的试样板, 在槽中倒入粉末后从正面压制, 获得试样。对于透孔, 则下垫平板后, 倒入粉末再从上面压样。于是, 如果颗粒本身具有解理面, 或生成时以某晶面为外表面, 则压制往往使此种晶面大量平行于试样表面, 造成择优取向, 从而使相对强度变化。

为了解决此问题, 可以采用不同方法。一是特制侧面开口的试样板, 从侧面装入粉末。二

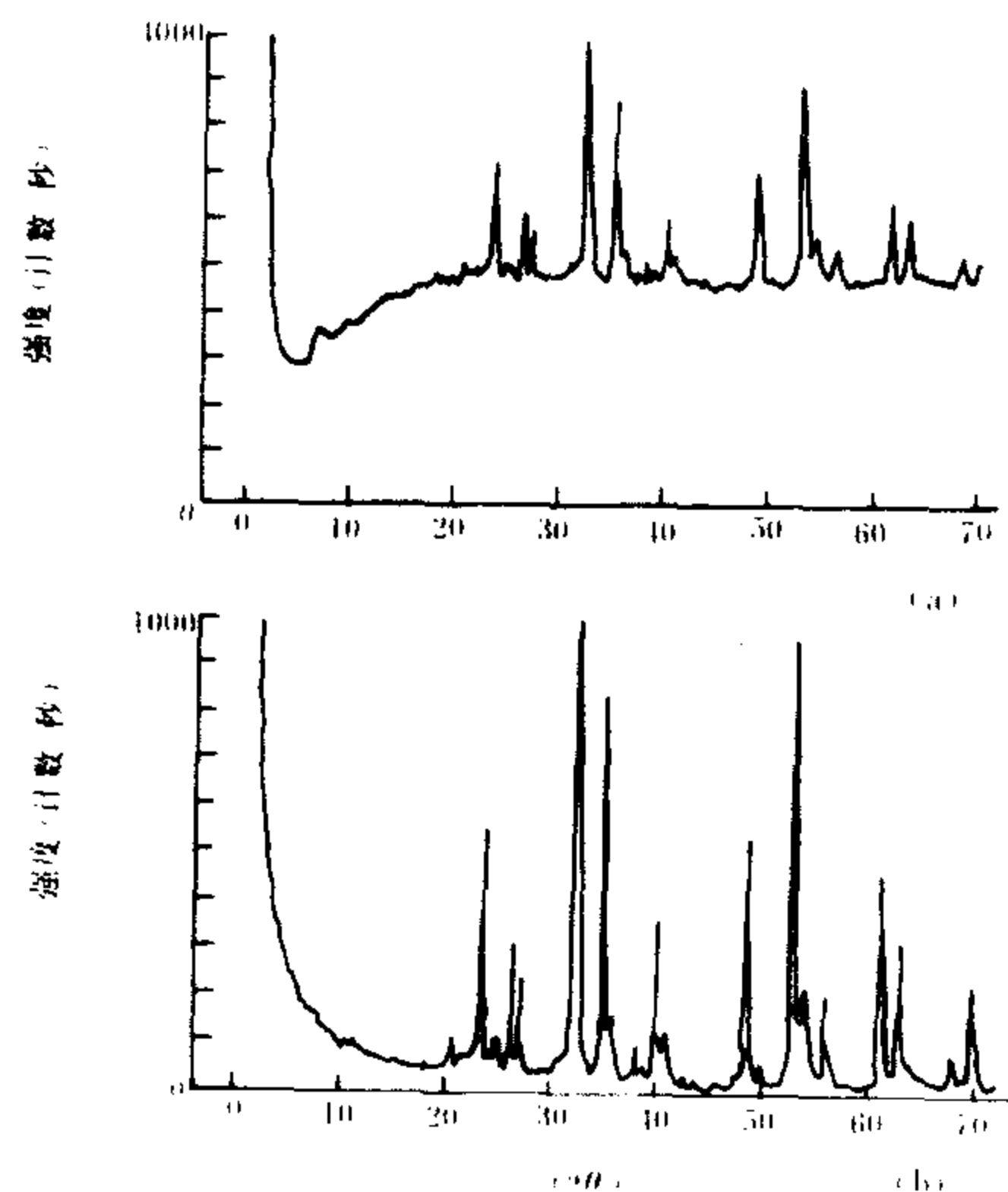


图 7-13 衍射束单色器的效果,
试样: FeTiO_3 , $\text{Cu}-K_{\alpha}$ 辐射
(a) Ni 滤片; (b) 使用衍射束单色器

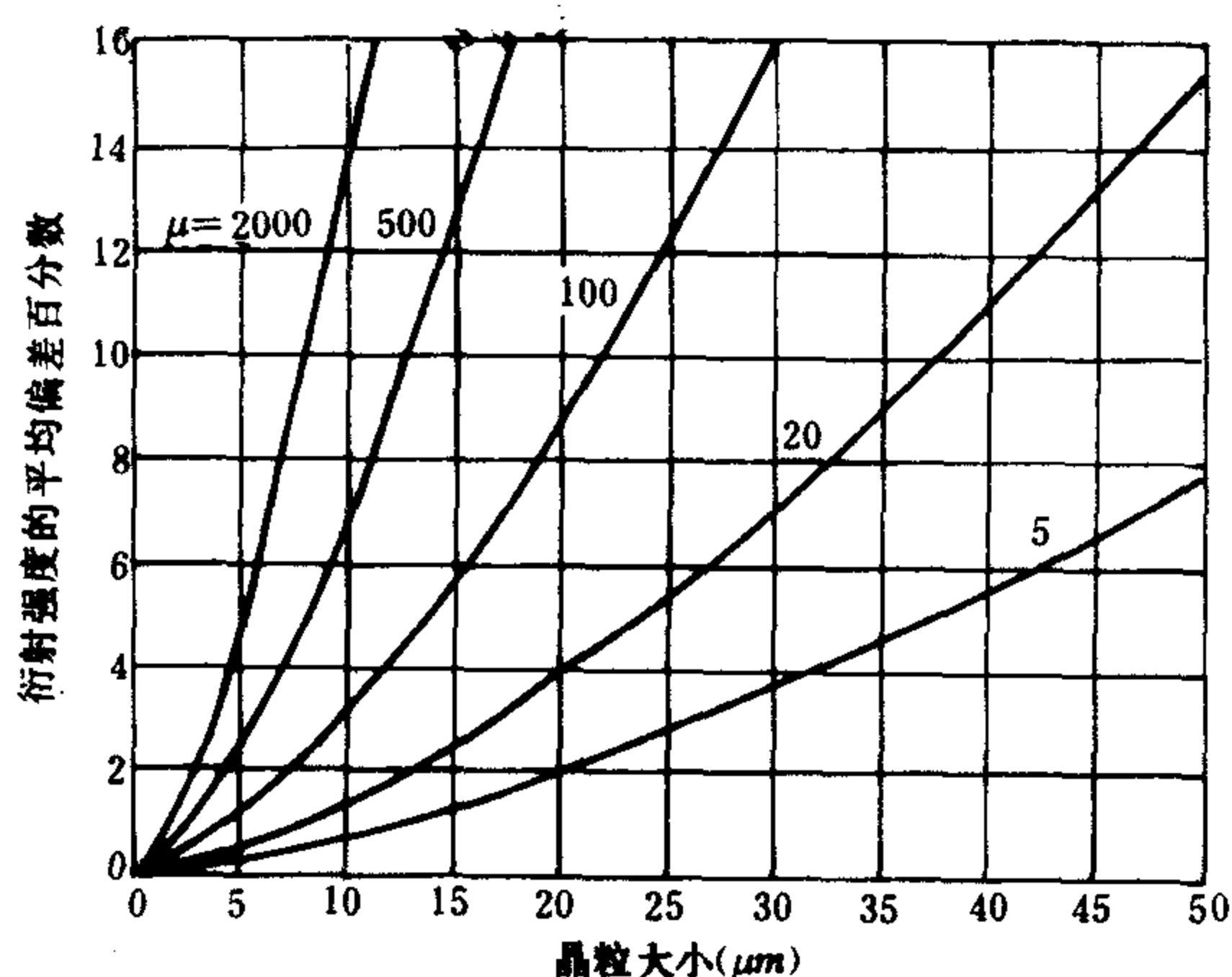


图 7-14 晶粒大小与衍射强度误差的大体关系。图中 μ 为线吸收系数

是混入球形或不规则形状的粉末,三是用颗粒度适当的砂纸垫在下面用透孔试样板压样,用与砂纸接触的面作测试面。无论采用哪种方法,对制样及其测试结果均须谨慎处理。

二、衍射全图的获得

当要求得知某试样的全部衍射线位置和强度时,就要测试该试样的衍射全图,称衍射图样。试样的衍射全图与为其拍摄的德拜照片功能相同。只是衍射图样比德拜照片更直观,获得衍射数据更方便、更准确。

要获得衍射图样,应采用计数率计记录。这时所选择的发散狭缝应使 X 光入射线能被试样全部截住,即使在小 θ 角时也应如此。一般情况下,可选 $1^\circ \sim 2^\circ$ 。接受狭缝大小,测角仪扫描速度、计数率的时间常数 RC 及记录纸走速等,都可以依据对衍射图样精确度的要求而定。一般情况下接收狭缝可用 0.1° ,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 或 $4^\circ/\text{min}$,时间常数取 $1 \sim 3\text{s}$ 。

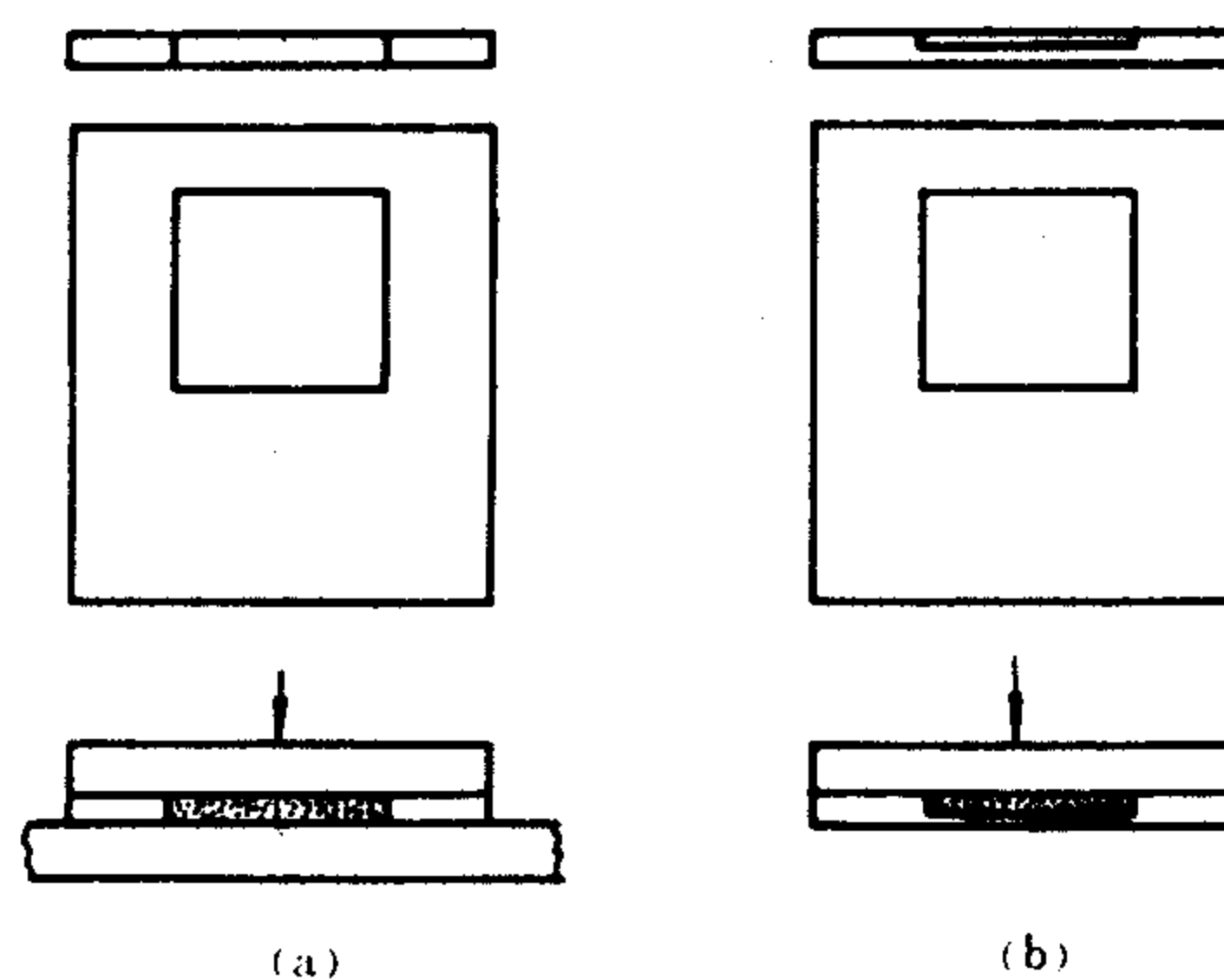


图 7-15 粉末物质制样示意图
(a)带透孔的试样板及试样压制方法;
(b)带不透孔的试样板及试样压制方法

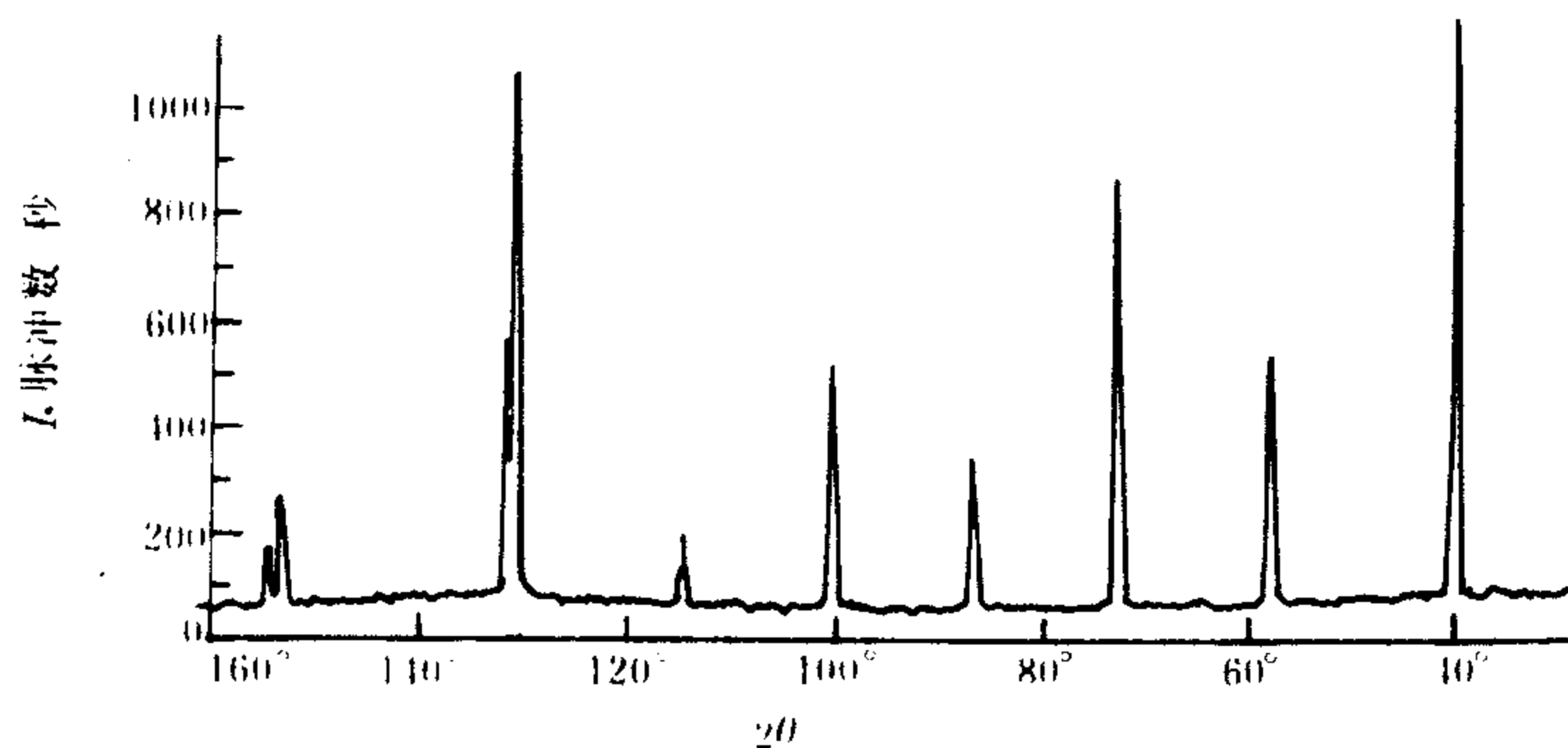


图 7-16 钨粉的衍射图样($\text{Cu-}K\alpha$ 辐射)

将欲测试的试样安放在图 7-2 所示的试样支架上。让 θ 与 2θ 零点一致,即都在 X 光源 S 和转轴 O 连线与衍射仪圆的交点处。然后,采用 $\theta - 2\theta$ 联动方式扫描。这样,只要入射线与试样表面呈 θ 角,接收狭缝和探测器就刚好处在 2θ 位置上。于是,只要从小 θ 开始进行连续扫描,探测器就会接收到各条衍射线,并将它们的强度按 2θ 角的分布作出记录。

图 7-16 是 W 粉试样的衍射图样。采用 $\text{Cu-}K\alpha$ 辐射为 X 光源。图中横坐标上的分度线由记录仪自动打出。由衍射线的高低可以判断它们的相对强度。

三、单峰测试

在某些场合,需要准确地测试出一条衍射线的形状或位置。这时,往往在衍射全图中找到合适的衍射线后,再进行细致的单峰测试。单峰测试可以采用不同的方法进行。

1. 慢速连续扫描

在精度要求不太高时,可在欲测衍射线的角范围内作 $\theta-2\theta$ 联动时的慢速连续扫描。从而在记录仪上获得一个连续的线形,如图7-18所示。这时要认真考虑时间常数对线形的影响。

2. 步进扫描

步进扫描工作是不连续的,试样每转动一定的 $\Delta\theta$ 就停止,此时,后续电子仪器开始工作一定预定时间,用定标器记录下此时间内的总计数,并将此总计数与此时的 2θ 角打印出来,或将此总计数转换成记录仪上的高度。然后试样再转动一定的 $\Delta\theta$,作重复的测量。如此一步步进行下去,就可得到图7-17中的图形。

步进法的优点是没有滞后及平滑效应,因此分辨率不受其影响。同时它在衍射线极弱或背底很高时特别有用。在两者共存时更是如此。因为用步进法时,可以在每个 θ 角处延长停留时间,以得到较大的每步总计数,从而减小统计波动的影响。如果后续工作由电子计算机联机处理,则均采用步进法。

步进扫描一般耗费时间较多,故须认真考虑其参数。选择步进宽度时需考虑两个因素:一是所用接收狭缝宽度,步进宽度一般不应大于狭缝宽度;二是所测衍射线形的变化急剧程度,步进宽度过大则会降低分辨率甚至掩盖衍射线的细节。在不违反上述原则的情况下,不应使步进宽度过小。

3. θ 或 2θ 独立运动

测角仪的大小转盘,一般可以按要求进行分立的运动。例如使 2θ 固定不动,使 θ 在一定角度范围内摆动,可以测试镀膜的取向度等。

第三节 衍射信息的获取

一、衍射线的线位

衍射线的线位是从衍射线线形获得的基本参数之一,它是点阵参数、宏观应力测定、相分析等工作中的关键参量。所谓衍射线线形,是指衍射线的强度按衍射角 2θ (或按散射矢量 S)的分布。下面介绍几种常用的确定线位的实验方法。

1. 图形法

直接从衍射图形出发确定线位的方法称为图形法。测得衍射线的线形以后,在作各种校正或确定各种参数之前,必须先去除背底。当衍射线比较尖锐时,只要作连接线形两侧根部平缓区的直线就去除了背底,如图7-

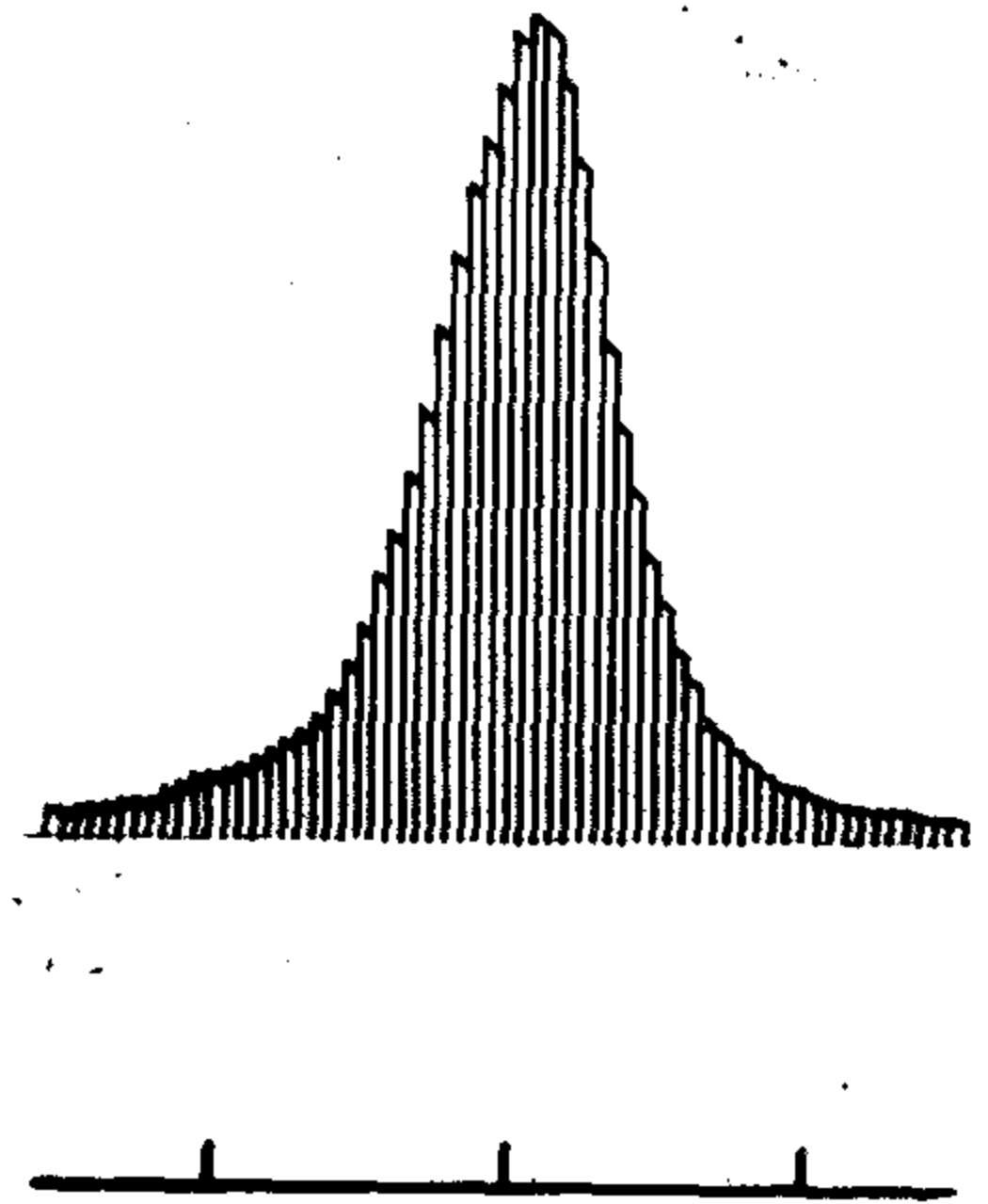


图7-17 步进扫描法图形

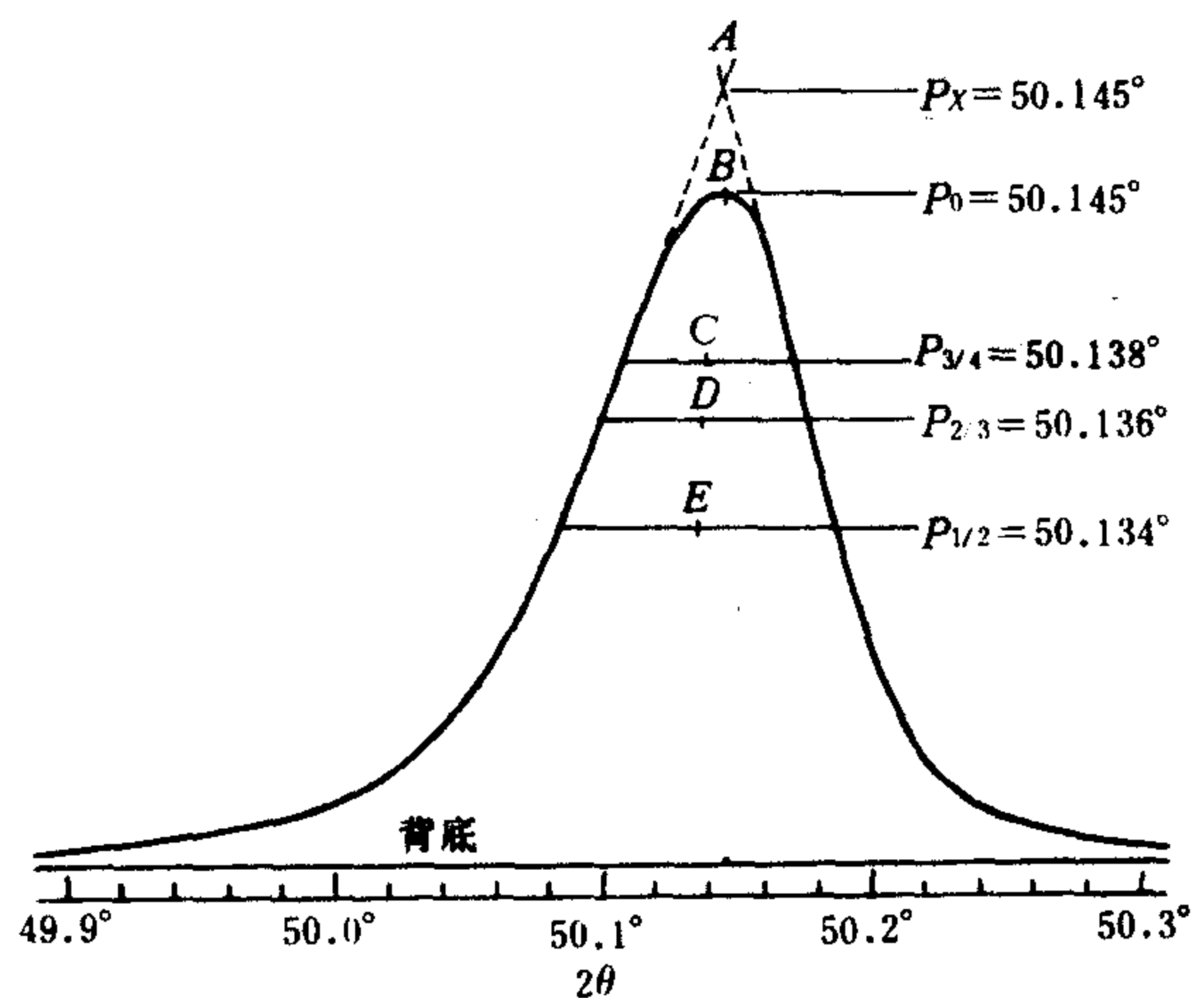


图7-18 衍射线背底的去除和线位的图形法确定

18所示。而当衍射线比较漫散,难以确定衍射线两侧的平底。图7-19为利用 Cu 粉作为标准物,以 Cu 粉衍射的背底作为 Cu 轧板衍射线的背底。

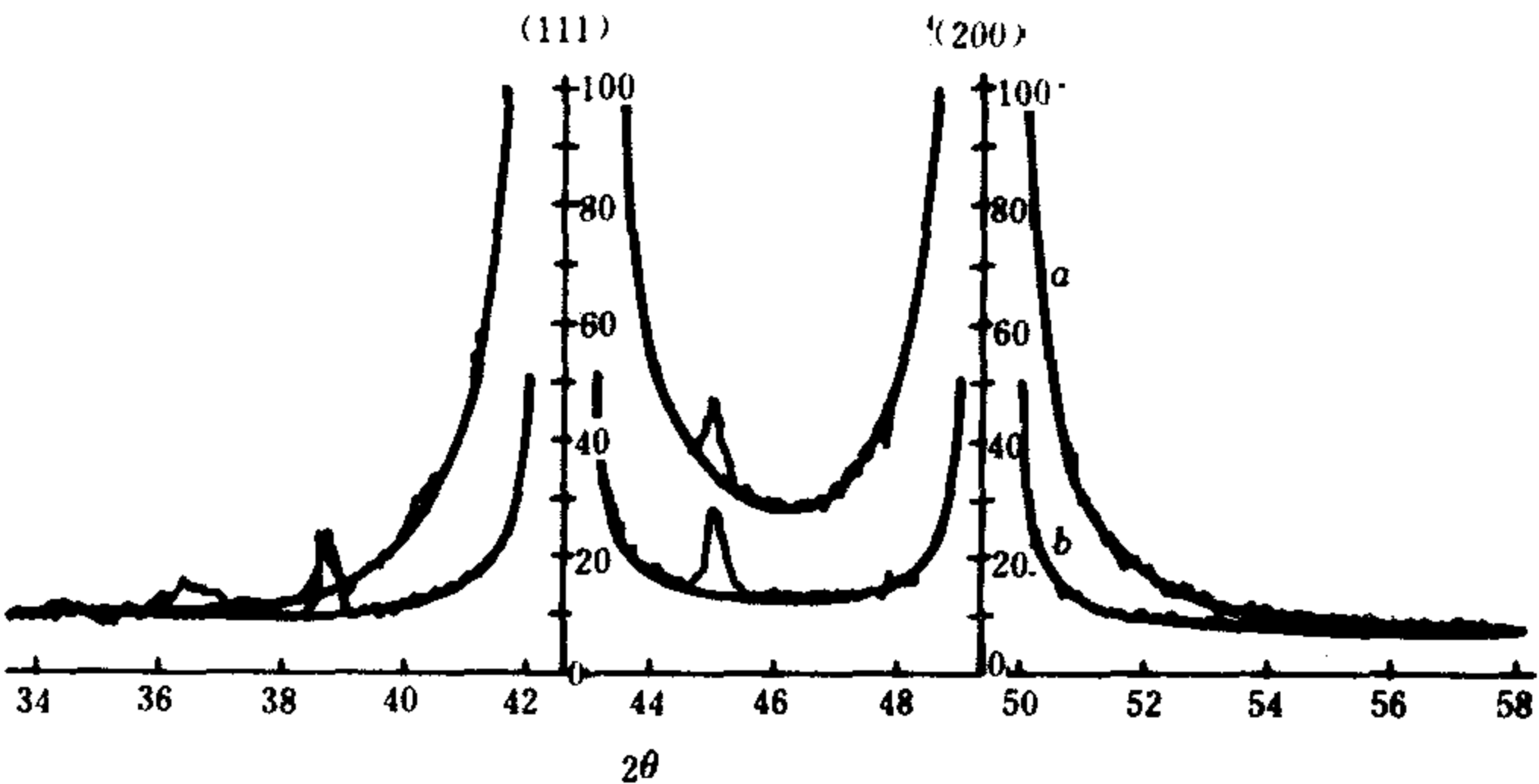


图7-19 标准物法去除背底

曲线 a 为 Cu 轧板的衍射线,曲线 b 为 Cu 粉的衍射线,以 Cu 粉衍射线的背底为 Cu 轧板衍射线的背底。

图7-18给出了从衍射线的图形上用不同的方法确定出的某衍射线的线位值。延长衍射线顶部两侧的直线部分,两虚线交于 A 点。过 A 作背底线的垂线,垂足为 a, a 所对应的 2θ 标尺处的度数为 50.145°, 记为 P_x , 称这种确定线位的方法为延长直线法。直接寻找衍射线的强度最大点 B, 定义它所对应的 2θ 标尺为衍射线的线位, 记为 P_0 , 称为顶点法。在强度与最大强度之比为 m/n 处取一点, 过该点作平行于背底的弦, 取弦的中位, 如图 7-18 中的 C, D, E……, 定义弦中位对应的 2θ 标尺上的度数为线位, 记为 $P_{m/n}$ 。图中给出了 $P_{3/4}$, $P_{2/3}$ 和 $P_{1/2}$ 。一般常用 $P_{1/2}$ 作为线位。从图中看去, 各种确定线位的方法给出的线位略有不同, m/n 越逼近于 1, $P_{m/n}$ 越逼近于 P_x 。

图形法简单、明了, 是最常用的办法。然而具体选用哪种图形方法, 要依实验数据的重复性而定。虽然常用 $P_{1/2}$, 但它难以排除 K_α 双线分离程度的影响。但对于真实线形, 则不存在这一问题。

2. 曲线近似法

曲线近似法中最常用的办法是将衍射线顶部近似成抛物线, 再用 3~5 个实验点来拟合此抛物线, 找出其顶点, 将抛物线的顶点所对应的 2θ 标尺 $2\theta_p$ 作为衍射线的线位。

图7-20介绍了三点抛物线近似法。这种办法是先扫描测量衍射线线形, 取强度大于总强度 85% 部分为衍射线的顶部。在实测衍射线形顶点的两侧取等间隔的三个实验点 $2\theta_1, 2\theta_2$ 和 $2\theta_3$, 在此三点处测量衍射线的强度 I_1, I_2 和 I_3 , 将以上测试的数据 $2\theta_1, 2\theta_2, 2\theta_3$ 和 I_1, I_2, I_3 代入抛物线方程

$$(2\theta - 2\theta_p)^2 = \alpha(I - I_p)$$

求出抛物线顶点坐标 $2\theta_p$ 和 I_p , 就获得了衍射线的线位 $2\theta_p$ 。

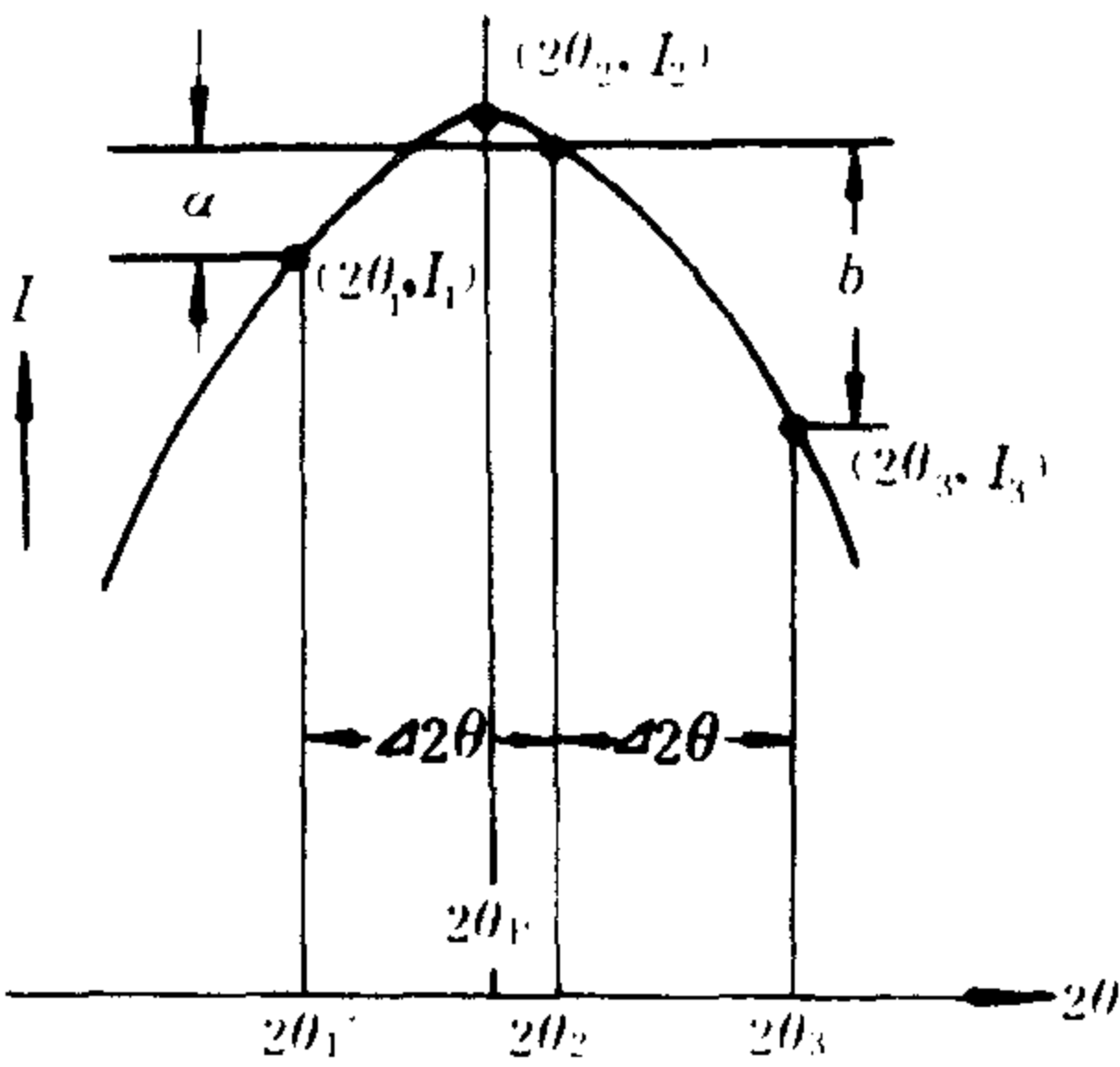


图7-20 三点抛物线法确定线位

图中给出等间隔的三个点的强度 I_1, I_2, I_3 和它们的差值 a, b 。不难证明 $2\theta_P$ 为

$$\begin{aligned} 2\theta_P &= 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2} \left(\frac{3a + b}{a + b} \right) \\ &= 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2} \cdot \frac{4I_2 - 3I_1 - I_3}{2I_2 - I_1 - I_3} \end{aligned} \quad (7-1)$$

如果取五个等间距的实验点,则称为五点抛物线近似法,线位 $2\theta_P$ 为

$$2\theta_P = 2\theta_3 + 0.7(\Delta 2\theta) \frac{2(I_1 - I_5) - (I_2 - I_4)}{2(I_1 + I_5) - (I_2 + I_4) - 2I_3} \quad (7-2)$$

抛物线近似法常用于峰-背比较高且峰位处较为光滑的衍射线。

3. 重心法

所谓重心法确定线位,就是取衍射线重心所对应的 2θ 标尺上的度数为衍射线的线位,记为 $\langle 2\theta \rangle$, 定义式为

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I d2\theta}{\int I d2\theta} \quad (7-3)$$

如图7-21所示,上面的积分式可以写成累加式

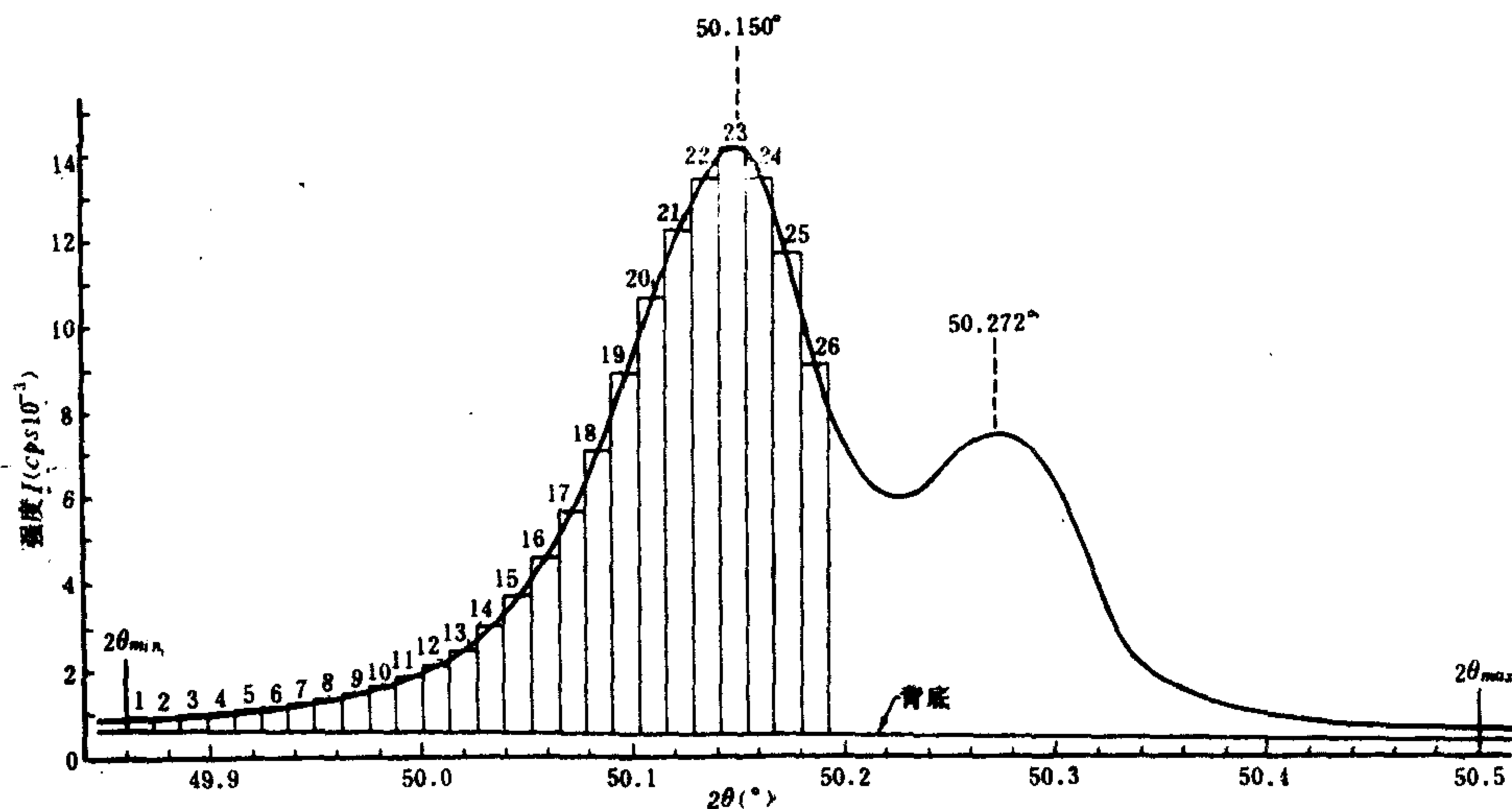


图7-21 重心法确定衍射线的线位

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N 2\theta_i I_i}{\sum_{i=1}^N I_i} \quad (7-4)$$

式中 N 为将衍射线所在区间 2θ 分成的间隔数。

这种方法是唯一的利用了衍射线的全部数据来确定衍射线线位的办法,因此所得的结果受其它因素的干扰较小,重复性较好。但计算工作量较大,适用于计算机联机处理数据的情况。

二、衍射线的强度

衍射线的强度是定量相分析,织构程度测定,原子面“平整”程度测定等工作中的关键参量,是由衍射线测定出的重要参数之一,下面介绍衍射线实验强度的确定办法。

1. 峰高强度

在通常情况下,可以用峰高法比较同一试样中各条衍射线的强度,也可以用它比较不同试样中衍射线的强度。峰高法是用一条衍射线的最大强度值代表整个衍射线的强度,也就是以衍射线的峰高来表示它的强度。图7-22为利用 Cu- K_α 辐射测试的 NaCl 试样的衍射线,图中以最强线为100给出了强度的标度。在此图上能够很方便地确定各条衍射线的相对强度,例如200衍射线强度为100,222衍射线强度为22……。峰高强度以 I_p 表示。

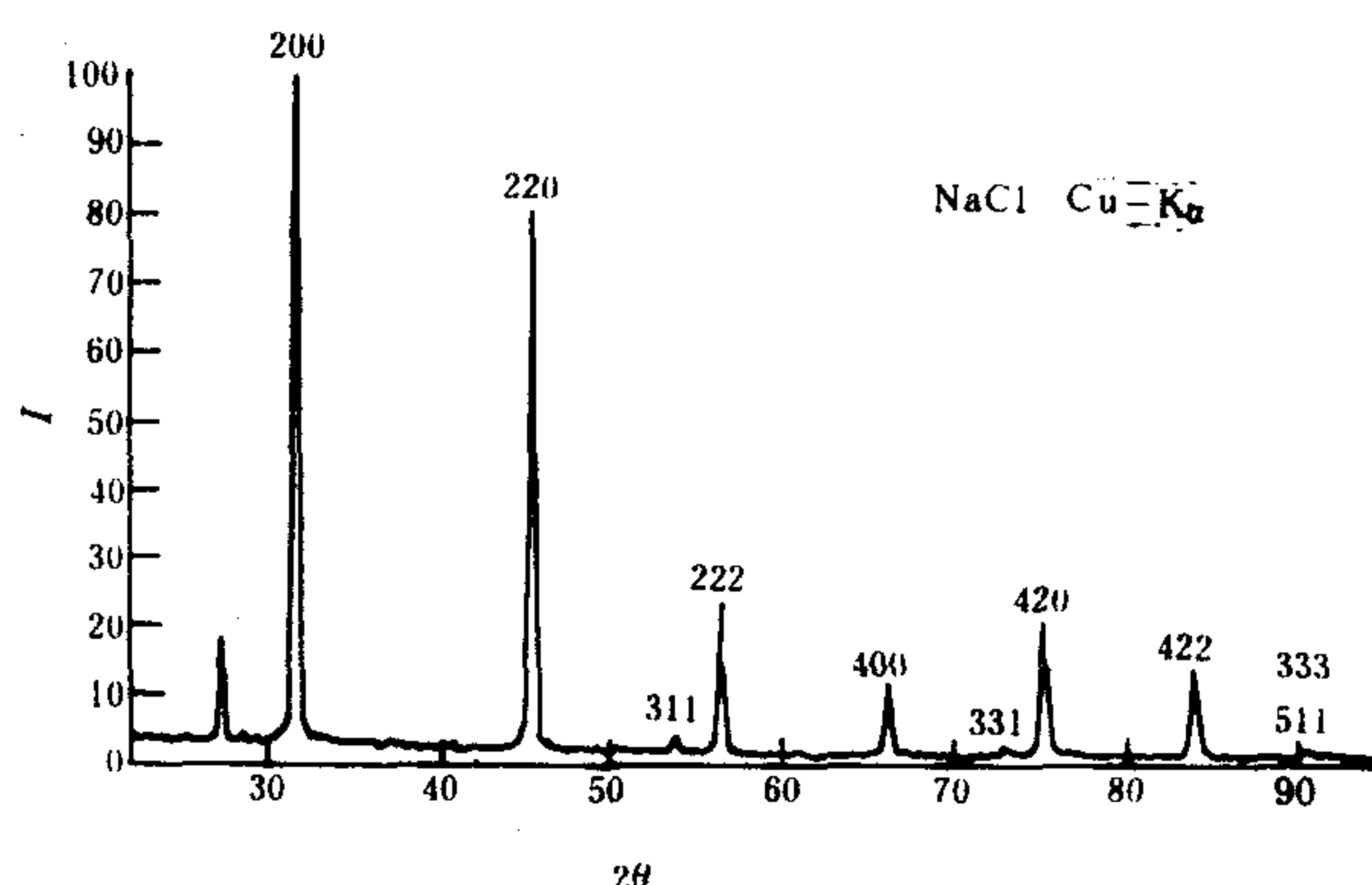


图7-22 峰高强度

利用峰高法确定的强度值往往与计算的理论值不完全相符,这除了实验和试样因素外,还与两者的定义有关。

2. 积分强度

衍射线的积分强度就是衍射线曲线以下,背底以上的面积,数学表达式为

$$\begin{aligned} I_{\text{积分}} &= \int [I(2\theta) - I_{\text{背底}}(2\theta)] d2\theta \\ &= \sum_{i=1}^N (I_i - I_{\text{背底}}) \Delta 2\theta \end{aligned} \quad (7-5)$$

式中的 N 为将衍射线分成的等分数, $\Delta 2\theta$ 为两个分点之间相隔的度数。

实验测定衍射线的积分强度就是设法测定上述面积。一般可以用面积仪,或坐标纸测量,也可以利用薄厚均匀的纸将曲线包围的面积剪下,称量来测定。上述几种办法都有2~3%的误差。也可以逐点采集数据 I_i 与 $I_{\text{背底}}$,再利用(7-5)式计算积分强度。目前用计算机控制的衍射仪,能够很方便地给出积分强度数据。

三、衍射线的宽度

衍射线的宽度也是实验测定的基本参数之一,它对判断或测量试样结晶状况,晶粒大小,微观应力等极为有用。

1. 半高宽度

衍射线的半高宽,就是在衍射线最大强度的一半处,作与背底平行的弦,(图7-23),用此弦长来表示衍射线的宽度。记为 $B_{1/2}$ 。例如,图7-23所示的衍射线,其半高宽为

$$B_{1/2} = 2\theta_2 - 2\theta_1 \quad (7-6)$$

从衍射图形上能够方便地寻找到衍射线的半高宽。然而它不便于联机计算,下面的几种方法则有便于联机计算的优点。

2. 积分宽度

衍射线的积分宽度 B 就是衍射线的积分强度除以峰高强度 I_p , 即

$$B = \frac{I}{I_p} \int I(2\theta) d2\theta \quad (7-7)$$

实际上,上式表达的积分宽度相当于一个高度等于峰高强度 I_p , 面积等于积分强度 $I_{\text{积分}}$ 的矩形的宽度。

3. 方差

线形的方差 $\langle B \rangle$ 也能体现线形的宽度,它的定义式是

$$\langle B \rangle = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d2\theta}{\int I(2\theta) d2\theta} \quad (7-8)$$

$\langle 2\theta \rangle$ 为(7-3)式表达的线形重心。方差的引入对某些线形分析工作是有利的。

表7-1给出图7-21所示的 α -石英 $1\ 1\ \bar{2}\ 2$ 衍射线的方差计算。将衍射线的角范围 $49.860^\circ - 50.50^\circ$ 分成50等分,间隔为 0.0128° 。

表7-1 图7-21所示 α -石英 $1\ 1\ \bar{2}\ 2$ 衍射线的方差

间隔数	$2\theta(^{\circ})$	$I(2\theta) = I - B$	$2\theta \cdot I(2\theta)$	$(2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2$	$(2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 \cdot I(2\theta)$
1	49.866	0.30	14.96	0.09382	0.028146
2	49.879	0.34	16.96	0.08614	0.029288
3	49.892	0.40	19.96	0.07879	0.031517
4	49.905	0.44	21.96	0.07177	0.031579
5	49.918	0.50	24.94	0.06508	0.032538
6	49.930	0.55	27.46	0.05871	0.032290
7	49.943	0.63	31.46	0.05267	0.033182
8	49.956	0.74	36.97	0.04696	0.034750
...
22	50.135	12.98	650.75	0.00141	0.018253
23	50.148	13.60	685.02	0.00061	0.008334
24	50.161	12.99	651.59	0.00014	0.001840
25	50.174	11.22	562.95	0.00008	0.000909
26	50.186	8.61	432.10	0.00019	0.001616
...
50	50.494	0.26	13.13	0.10298	0.026774
Σ		193.02	9684.34		1.802474

表7-1与图7-21相配合,给出 α -石英 $1\ 1\ \bar{2}\ 2$ 衍射线的半高宽,积分宽和方差如下

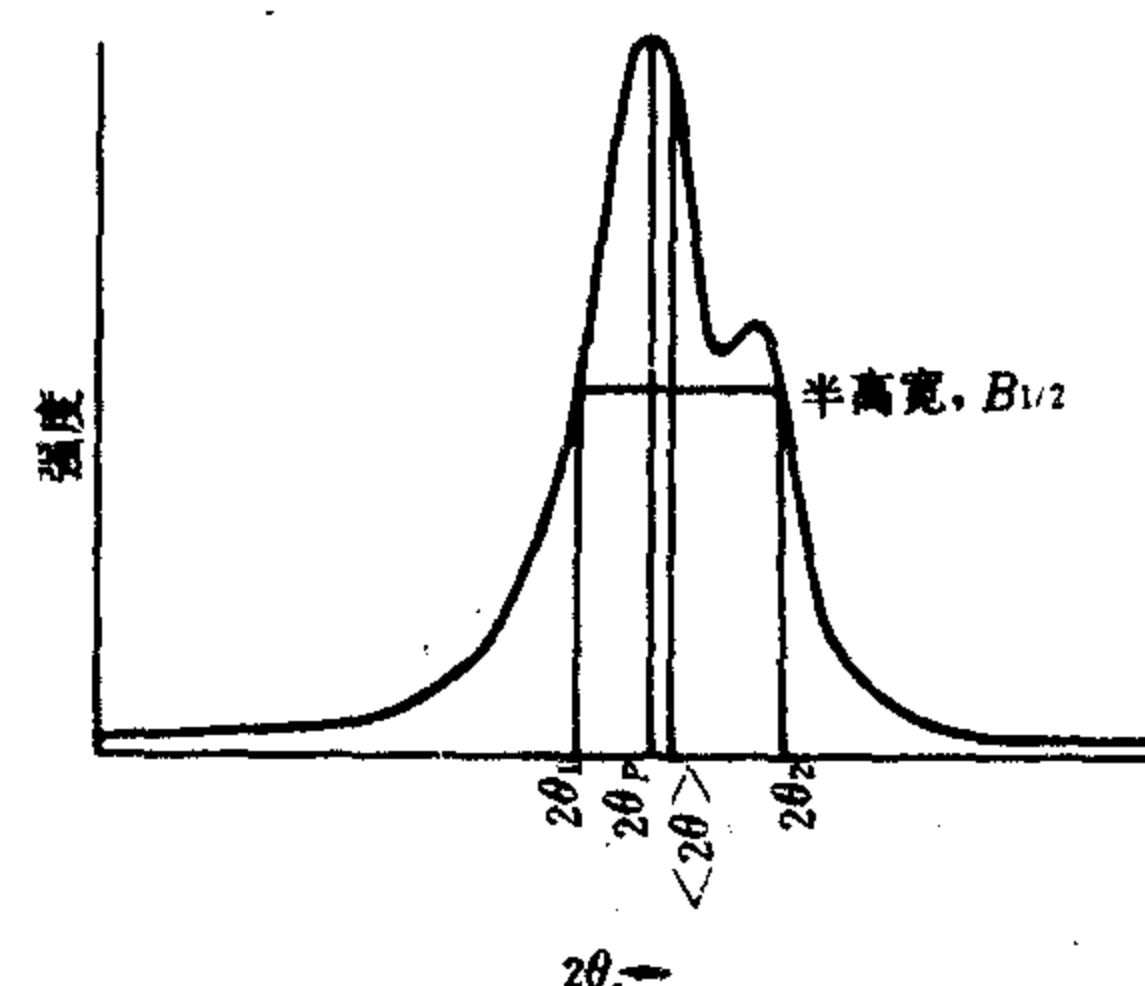


图7-23 衍射线的半高宽

$$B_{1/2} = 0.0128 \times \left(\frac{33.5}{26.5} - 17.5 \right)$$

$$= 0.205^\circ$$

$$= 0.115^\circ (\text{只考虑 } K_\alpha \text{ 线时})$$

$$B = 0.0128 \times 193.02 \div 14.2 = 0.174^\circ$$

$$\langle B \rangle = \frac{1.802474}{193.02} = 0.009^\circ$$

通过上述计算看出,衍射线宽的定义不同,物理含义不同,其值相差甚大。

除了上面谈到的由实测衍射线确定的线位,线宽和强度以外,有时还需要应用衍射线的付里叶系数。衍射线的付里叶系数可以由线形计算出。

在某些研究中,不能直接用实测的衍射线寻求线位、线宽和强度等参量。而是要首先对衍射线作各种校正,再来寻求上述各个参量。

第四节 某些技术发展

一、计算机联机运行

电子计算机和衍射仪联机,用计算机控制衍射仪,收集并处理衍射信息,这是目前发展的方向之一,稍好的衍射仪均可联机运行。

最简单的方式是用单板机控制衍射仪的运行方式、扫描角度范围、步进角宽度、步进时间、记录仪量程等参数,并对数据进行较为简单的处理。这种处理一般包括收集步进扫描时所得的每步 2θ 值及每步的计数值、自动扣除背底、对数据进行平滑处理,然后自动找峰、给出各衍射线线位的 2θ 值和强度值、给出各衍射线的半高宽,并按所给予的波长值算出各衍射线所对应的面间距。

如果再外接电子计算机,则,可以作更为复杂的数据处理。大致发展了下述三方面的软件:

一是自动检索软件,即自动作定性相分析。计算机备有较大的外存储量(硬盘、软盘或磁带机),将各种 PDF 卡片上的数据存入。计算机收到试样的衍射数据后,算出 2θ 值和 I 值,然后将所得数据与存储器中的卡片数据对照比较,找出所得数据与哪些卡片上的数据基本相符,将这些卡片的数据(包括卡片号及物质名称)显示或打印出来,供人作最后判断。由于计算机有极高的计算速度,因此可极快地给出结果,可大大节约人力。但是,目前这种程序并没有达到非常完美的程度,往往给出的结果是数十张卡片,进一步的人为判断并不容易。倘若能事先了解待测试样含有哪些元素,则计算机可以进一步缩小选择范围。此外,这种程序还可能出现漏检现象。

其次是未知结构测定软件,即计算机算出 $2\theta(d)$ 及 I 值后,自动分析某物质属于何种晶系,解出各衍射线的面指数,在给予必要的原始数据的条件下,尝试解出该物质的物质结构。需要指出的是,对于简单的情况,如高对称晶系,要求出属何种点阵及标出面指数,是不难作到的。而对更复杂的情况,目前正在研究之中。

三是一些专用软件。它用于如 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 峰的分解,求点阵参数,解晶粒大小,作定量分析,自动测试及绘制极图,解径向分布函数等等。

二、能量色散衍射分析

随着探测技术与仪器的发展,60年代末出现了能量色散 X 光衍射法。

此方法与一般的衍射仪法有较大的区别,其设备组成如图7-24所示。其特点是使用了锂漂移硅探测器及多道脉冲高度分析器。

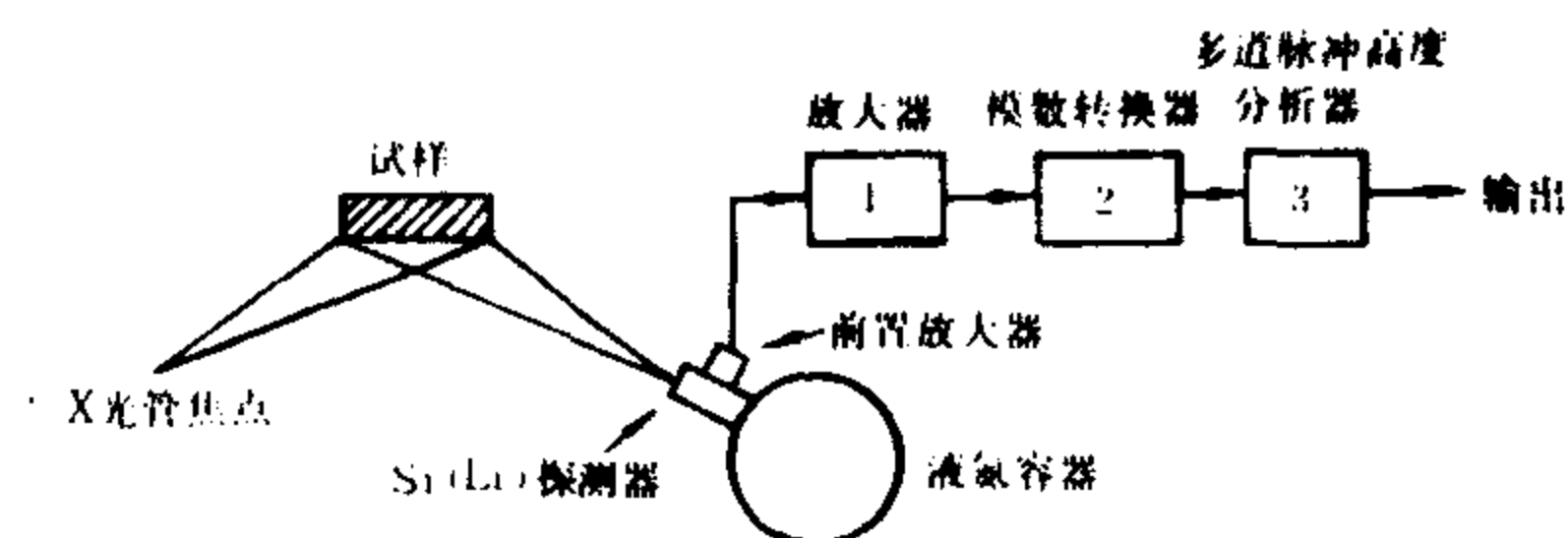


图7-24 能量色散衍射法的设备组成方框图

锂漂移硅探测器是在P型及N型半导体之间夹一层本征半导体,构成P-I-N结,X光射入探测器后,本征区就产生自由电子和空穴。电子和空穴在电场作用下分别向 n 区和 p 区运动,这样就产生输出信号。由于每产生一个电子空穴对的能量仅需3.8 eV,因而其分辨率远高于其它X光探测器。对于5.94 keV的X光,在液氮温度下,用光电反馈前置放大器,其能量分辨率可达 ~ 160 eV,脉冲分辨时间约为 10^{-8} s。

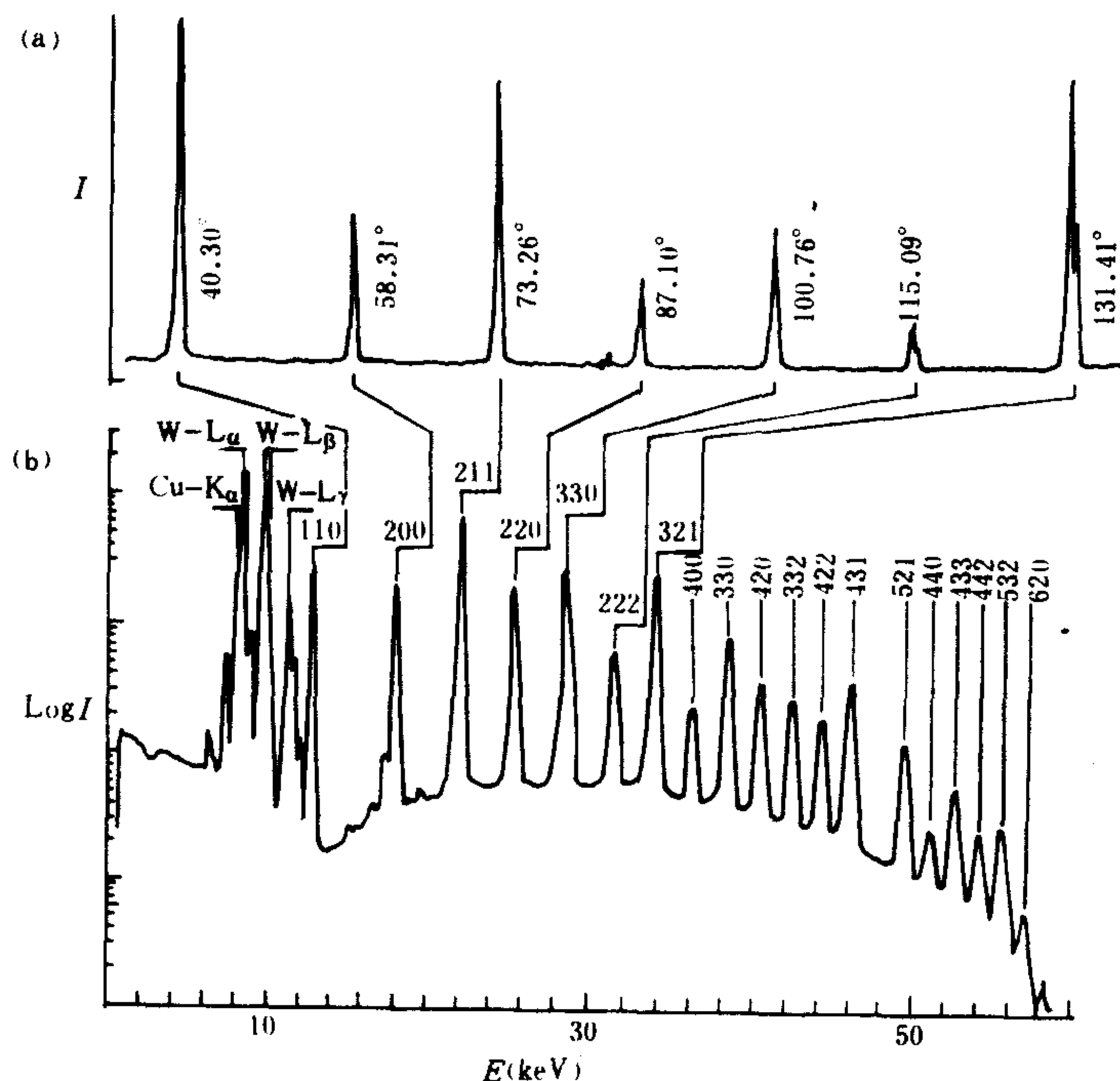


图7-25 (a)钨的一般衍射图(用Cu-K α) (b)能量色散衍射图

一个X光光电子在探测器处产生一个脉冲,经放大后,输入模-数转换器,模-数转换器将收到的脉冲幅度转换成一个数码,此数码量正比于输入脉冲的幅度。此数字讯号进入多道脉冲高度分析器。多道脉冲高度分析器内有多个(如4096个)“道”,即多个存储单元。每收到一个数字后,即在与此数字对应的“道”内累加一。同时,在视频显示器上显示出道(横坐标)及各道内

存数字(纵坐标)所构成的图形。

工作时,将 Si(Li)探测器固定在某一适当的 2θ 角度处,试样置于 θ 角处,采用连续 X 光谱入射,于是各晶面将对连续谱中的适当波长反射,从而有各晶面的衍射线同时进入探测器。但是,各晶面所反射的 X 光的波长(即能量)值是不同的,所以产生不同高度的脉冲,于是,它们进入多道分析器的不同“道”数,这样,各个晶面的衍射线可同时出现在显示器上。图7-25(b)就是用 Cu 靶,工作电压60 kV,试样为钨, $2\theta = 25^\circ$ 时记录下的能量色散 X 光衍射谱,其横坐标可为 X 光光子能量 E (keV),也可为道数,两者成线性关系。

在实际工作中,虽然 2θ 不变,但 要选择恰当,才能使感兴趣的谱线处的分辨率最高。

能量色散 X 光衍射法的特点是工作效率高,但是仪器价格较贵。同时,它的能量分辨率比一般衍射仪的波谱分辨率低,因而此方法的线形分辨率不够高。

三、位置灵敏探测系统

位置灵敏探测器是70年代发展起来的新技术,其特点是可同时记录各衍射线,并用电子学中的时间分析技术来区分衍射位置(角度),从而可提高测试速度。图7-26是多丝正比计数器式的位置灵敏探测系统的示意图。

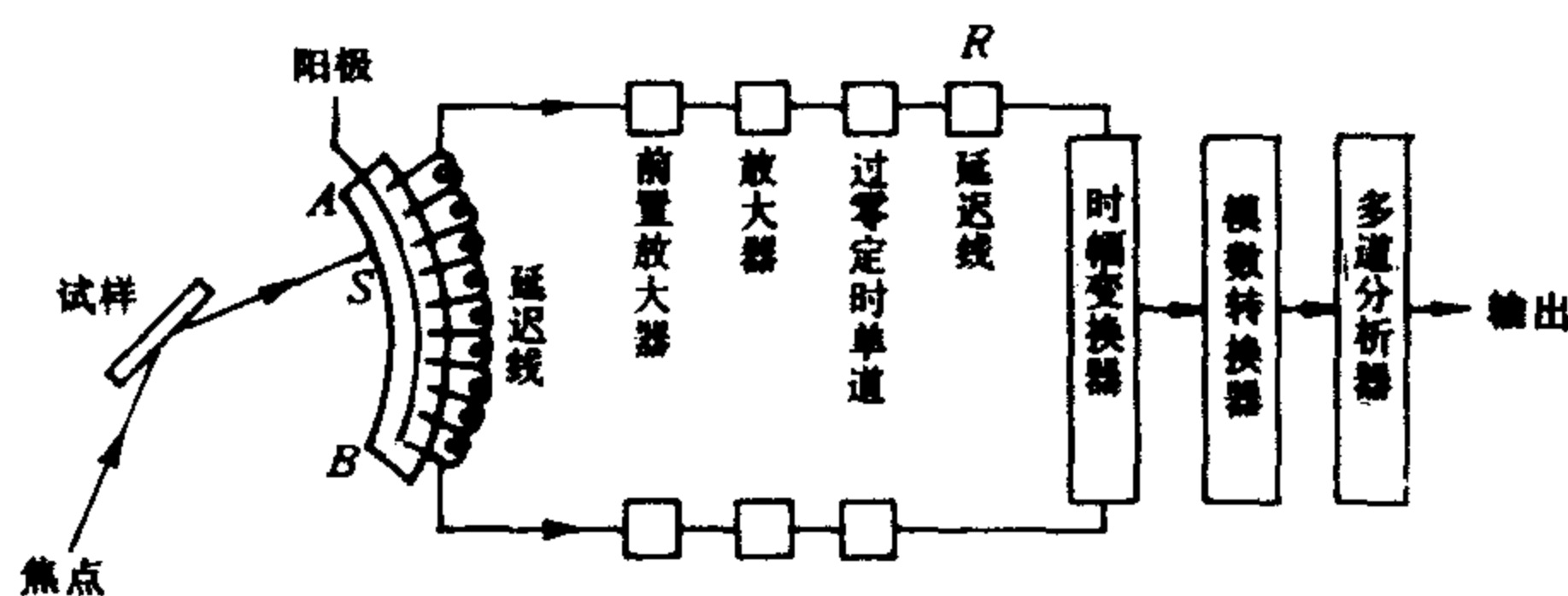


图7-26 位置灵敏探测器及其记录系统示意方框图

位置灵敏探测器是一只充 CH_4 及 Ar(或 Kr)的多丝正比计数器。它有一个圆弧形的阳极和许多个按圆弧排列的阴极,各阳极依次耦合连接到延迟线上。当一个 X 光光子穿过灵敏区时,使气体的原子电离,电子在阳极周围高电场区引起放电,该位置附近的阳极上就产生感应电荷,此电信号向延迟线的两端传输,传到两端的时间随光子入射位置而改变,如图7-26,到达两端的时间分别正比于圆弧距离 AS 和 BS 。经过放大器等电子系统后,两端的信号有先后地到达时间幅度变换器。当光子从 A 端入射时,利用延迟单元 R 使两端部输出的信号到与 A 点间的 2θ 角。时间幅度变换器输出一个其幅度正比于两端信号输入时间差的脉冲,模数转换器再将此脉冲幅度转换成正比于此幅度的数字,然后再用多道分析器记录显示,则可得到衍射图。图7-27便是用此方法记录的衍射图。

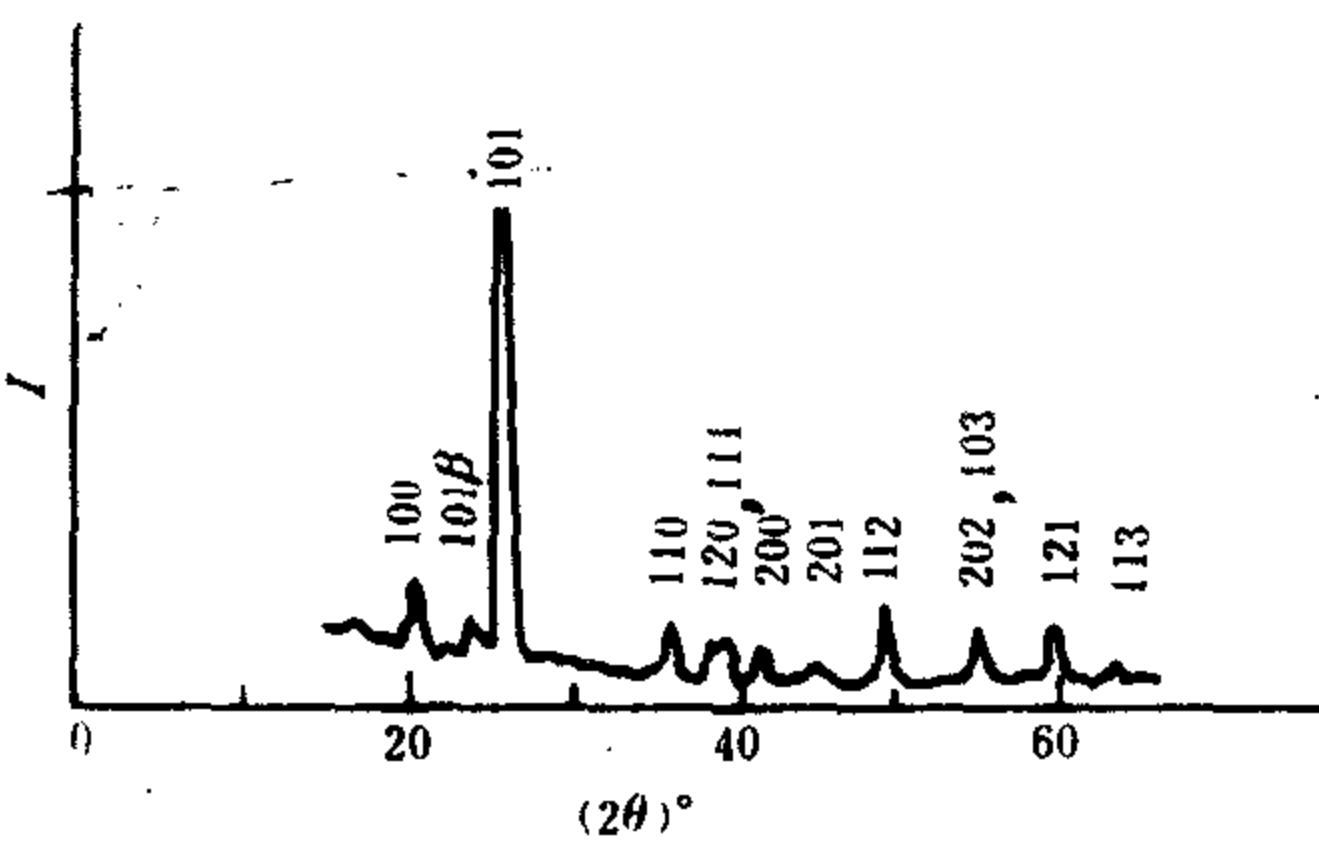


图7-27 位置灵敏探测器记录的衍射图样 Cu- K_α 。

由上述原理可知,利用位置灵敏探测器作衍射分析,不需要有接收狭缝。探测器不动,就同

时记录了各角度的衍射线。因此,测试速度可提高一个多量级。如果配以较强的 X 光源,就可以作快速测定以进行动态分析。这是位置灵敏探测器的主要优点。其缺点是分辨率稍差。此外,由于没有狭缝对无效散射光的限制,背底也较高。目前看来,这种方法的发展比能量色散衍射法为快。

思考与练习题

1. 请比较衍射仪法与德拜法的特点。
2. 请说明衍射仪由哪几部分组成。
3. 试分析影响衍射图样质量的因素。
4. 试说明欲获得一张衍射全图应作的工作。
5. 试说明记录衍射线的方法及它们各自的特点。
6. 试说明如何才能较准确地确定衍射线的线位。
7. 若以 Cu-K_α 分析铝试样,欲求各衍射线相对强度,问试样至少应有多厚?
8. 若以 Cu-K_α 分析钨试样(点阵参数 3.16)。欲求各衍射线相对强度。试样面积为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$, 衍射仪半径为 185 mm,请粗略计算应取多大角宽度的发散狭缝。
9. 实测一条衍射线,分别利用图形法、曲线近似法和重心法确定它的线位。
10. 认真测试 NaCl 试样的各条衍射线,并列表给出各条衍射线的峰高强度和积分强度。

第八章 衍射线的理论强度

(4-11)式所表达的衍射线强度,是理想完整小晶体的衍射强度。所谓理想完整小晶体就是第一章中所阐述的晶体,即它们之中的晶胞都按点阵平移规则排列。同时在推导该式时,假设X光入射线是平行光束。所以称(4-11)式

$$I_{\text{小晶体}} = |F|^2 L(s) I_{\text{电子}}$$

为理想完整小晶体的衍射强度公式。同时,由第四章得知,当倒易点阵结点 hkl 刚好落在干涉球面上时,产生 hkl 衍射强度的最大值,有

$$I_{\text{小晶体}} = |F_{hkl}|^2 N^2 I_{\text{电子}}$$

N 为小晶体中所包含的晶胞数。

当小晶体的尺度在 10^2 nm 以上时,干涉函数的主峰区近于一个点,所以衍射线宽的理论值应近于零。或者说,只有在某晶面的布拉格角 θ_0 处,才能有该晶面的衍射线,如图 8-1 中的实线所示。

然而,利用X光实测的晶体材料,即使单晶体材料,也不是理想完整的。

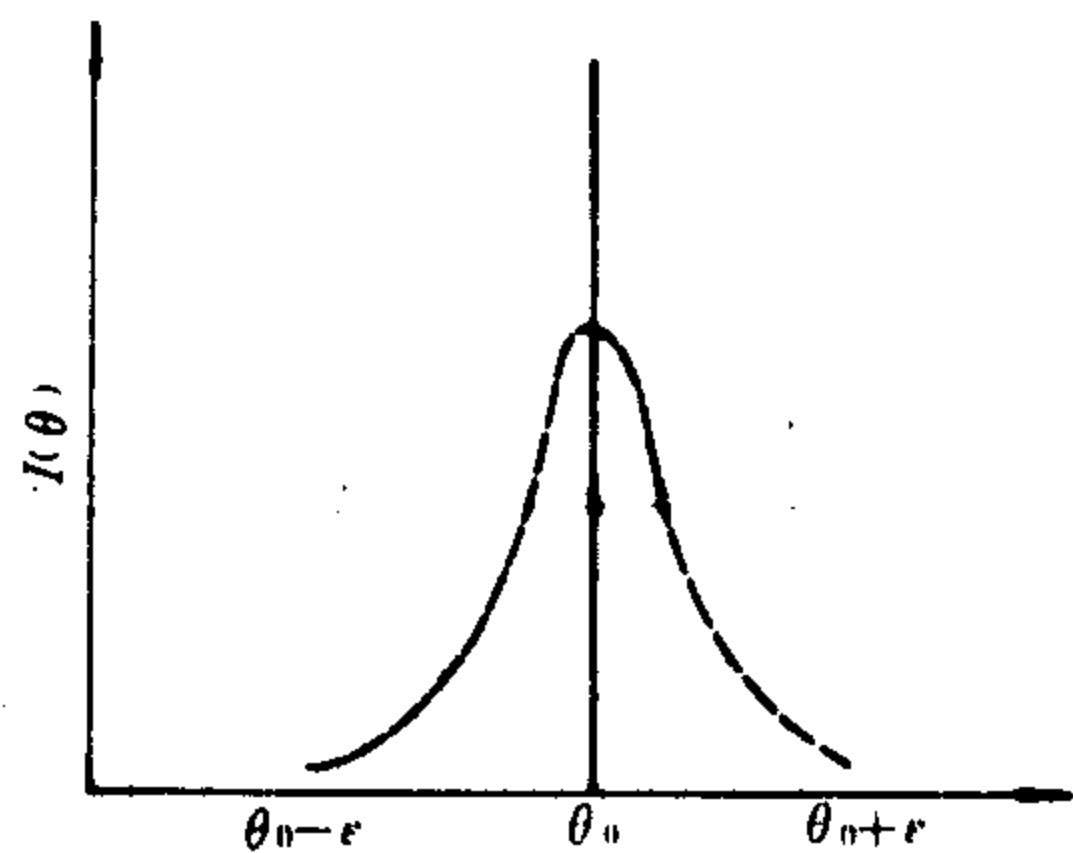


图 8-1 理想完整小晶体的衍射线强度(实线)和实际晶体的衍射线强度曲线(虚线)

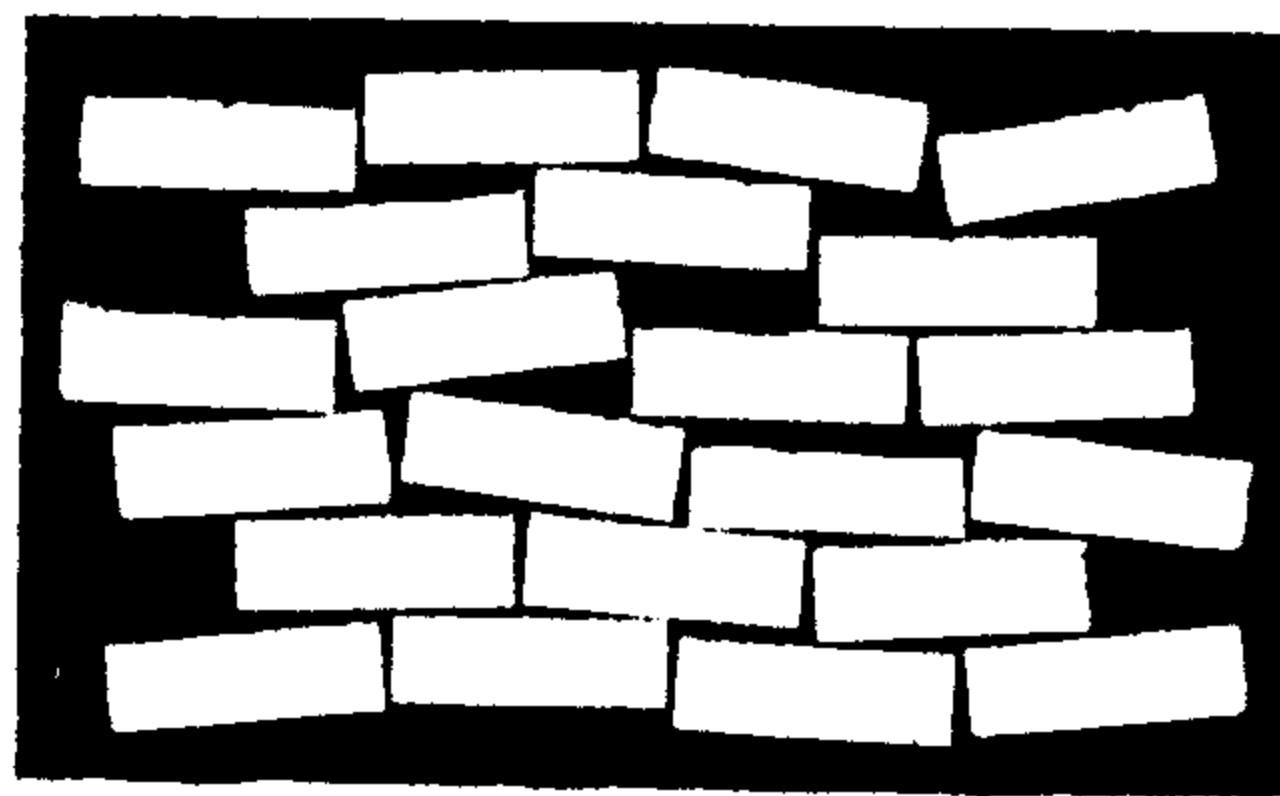


图 8-2 实际单晶体的嵌镶结构。图中小块为嵌镶块,尺度为 10^2 nm ,各块之间取向差为几秒到几分

实际晶体具有嵌镶结构(如图 8-2 所示)。所谓嵌镶结构,就是说晶体由一些小块组成,小块的尺度为 10^2 nm 左右。每个小块都是理想完整晶体,即由一个点阵贯穿的晶体,而各小块之间没有一定的取向关系,称这些小块为嵌镶块。具有嵌镶结构的晶体,其衍射强度是各个嵌镶块衍射强度之和。同时实际上应用的平行X光束,都具有几分到几度的发散度,称为准平行X光束。准平行X光束与晶体的嵌镶结构相配合,使得如果晶体中有某个嵌镶块满足衍射条件,则整个晶体的各个嵌镶块都有相同的机会满足衍射条件。鉴于上述原因,实际晶体的衍射线强度并不集中于布拉格角 θ_0 处,而是有一定的角分布,如图 8-1 中的虚线。因此,不能用(4-11)式表达实际晶体的衍射强度,而是采用积分强度来描述它。积分强度就是衍射线的总强度,即图 8-1 曲线下的面积,为

$$I_{\text{积}} = \int_{\theta_0^-}^{\theta_0^+} I(\theta) d\theta \quad (8-1)$$

这实际上也是探测器单位时间内所接受到的衍射能量。积分强度与 X 光入射线强度 I_0 有关, 为了表征晶体的衍射特征, 引入积分衍射能力 R , R 为积分强度 $I_{\text{积分}}$ 与 X 光入射强度 I_0 之比, 即

$$R = \int_{\theta_0^-}^{\theta_0^+} \frac{I(\theta)}{I_0} d\theta \quad (8-2)$$

对于某种晶体而言, 图 8-1 中的曲线形状和最大值可能不同, 然而 R 值将不改变。下面我们进一步推导嵌镶晶体的积分强度和反射能力的表达式。

* 第一节 实际小晶体的积分强度

现在讨论体积为 ΔV 的嵌镶晶体, 使它浸浴在波长为 λ , 强度为 I_0 的准平行单色 X 光束中。如果 X 光入射线中有刚好与某嵌镶块的 (hkl) 面成布拉格角 θ_0 的线束, 则入射线的发散度将使晶体中所有嵌镶块的 (hkl) 面满足布拉格条件。下面利用爱瓦德图解来进一步分析这个问题。

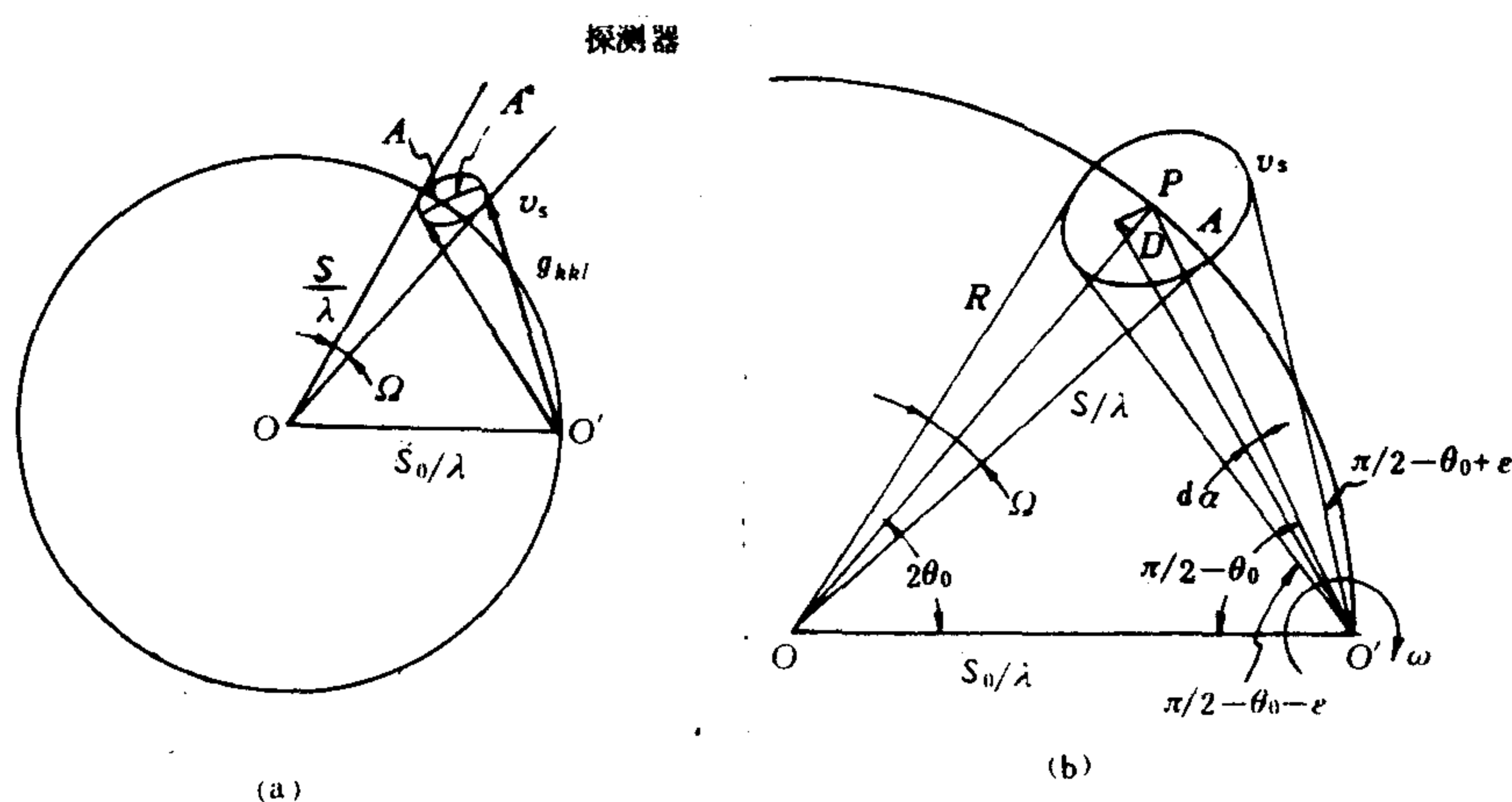


图 8-3 积分强度的理论计算

图 8-3 表示晶体中某 (hkl) 面刚好满足布拉格条件的情况。图中所用符号的意义与图 4-10 相同。晶体的嵌镶结构, 使得晶体取向有微小变动, 而面间距 d_{hkl} 不变, 这种情况, 相当于倒易结点 hkl 变成一个小圆弧面 A^* , A^* 在以倒易矢 g_{hkl} 为半径的球面上, 对倒易原点成立体角 Ω^* ; X 光束的发散度使一个个倒易结点变成与倒易原点处干涉球面相同的一个个小圆弧面。这两个因素的联合作用, 使各个倒易结点都变成一个个小体积, 称其为倒易畴。所讨论的倒易畴某时刻与干涉球面交于 A (图 8-3 表示出 hkl 倒易畴 v_s 与干涉球相交)。交面 A 对干涉球心 O 所张的立体角为 Ω , 由于准平行 X 光束与晶体嵌镶结构的联合作用, 使得如果交面 A 满足衍射条件, 则整个小晶体也应满足衍射条件; 这就是说, 在衍射过程中, 整个倒易畴 v_s 要通过干涉球面。上述过程等价于: 设想某一取向的晶体, 绕与纸面相垂直的轴 (即 $S_0 \times g_{hkl}$ 方向), 以角速度 ω 旋转, 当其扫过 $\theta_0 - \varepsilon \sim \theta_0 + \varepsilon$ 角范围时, 见图 8-3(b), 相当于晶体中各个嵌镶块以等几率满足衍射条件, 即整个倒易畴 v_s 通过干涉球。这时, 相应的衍射装置上的探测器就会收到此条衍射线

的总能量 E , 称其为积累能量。

下面推导积分强度的理论计算公式。图 8-3(a) 表示某时刻倒易畴 v_s 与干涉球交于弧面 A , 这时探测器上被照射的面积为 A' , 单位时间里接受的辐射能量为 $dI_{\text{积}}$

$$\begin{aligned} dI_{\text{积}} &= \int_{A'} \int I(\mathbf{s}) dA' \\ &= r^2 \int_{\Omega} \int I(\mathbf{s}) d\Omega \end{aligned} \quad (8-3)$$

式中 Ω 为衍射线的立体发射角, 其值与图 8-3(a) 的相同, r 为晶体到探测器的距离。在倒易畴 v_s 全部跨过干涉球面过程中, 探测器接受到的总能量 E 为

$$\begin{aligned} E &= \int_t dI_{\text{积}} dt \\ &= \frac{1}{\omega} \int_{\theta} dI_{\text{积}} d\theta \\ &= r^2 \int_{\theta} \int_{\Omega} \int I(\mathbf{s}) d\Omega d\theta / \omega \end{aligned} \quad (8-4)$$

因为 $I_{\text{积}} = \int_{\theta} dI_{\text{积}} d\theta$, 因此

$$I_{\text{积}} = E_{\omega} = r^2 \int_{\theta} \int_{\Omega} \int I(\mathbf{s}) d\Omega d\theta \quad (8-5)$$

要使积分元与积分变量一致, 应作如下变换: 设 dv_s 为倒易体积 v_s 的微分体积元, 它是倒易畴与干涉球交面的面积元 dA 和干涉球半径径向微分元 dr 的乘积, 即 $dv_s = dA dr$ 。图 8-3(b) 为图 8-3(a) 的局部放大, 图中 $PD = dr$, $PD = O' P \cos \theta d\theta$ (图中 $da = d\theta$)。

$$O' P = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

因此有

$$\begin{aligned} dv_s &= dA dr \\ &= \frac{1}{\lambda^2} d\Omega \cdot \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \cos \theta d\theta \\ &= \frac{\sin 2\theta}{\lambda^3} d\Omega d\theta \end{aligned} \quad (8-6)$$

另一方面可以用倒易点阵的变量 s_1, s_2, s_3 表示倒易点阵中的体积元 dv_s , 即

$$dv_s = v^* ds_1 ds_2 ds_3 \quad (8-7)$$

$v^* = \mathbf{a}^* \cdot (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*)$ 为倒易阵胞体积。于是有

$$d\Omega d\theta = \frac{\lambda^3 v^*}{\sin 2\theta} ds_1 ds_2 ds_3 \quad (8-8)$$

由于晶胞体积 $v_0 = 1/v^*$, 所以有

$$d\Omega d\theta = \frac{\lambda^3 v^*}{v_0 \sin 2\theta} ds_1 ds_2 ds_3 \quad (8-9)$$

将(8-9)式代入(8-5)式得到

$$I_{\text{积}} = \iiint_{v_s} \frac{\lambda^3}{v_0 \sin 2\theta} I(\mathbf{s}) ds_1 ds_2 ds_3$$

将(4-11)式代入, 同时因 θ 角变化范围极小, $|F|^2$ 随 \mathbf{s} 变化缓慢, 从而小晶体的积分强度理论计算公式为

$$I_{\text{积}} = \frac{\lambda^3 r^2 |F|^2 I_{\text{电子}}}{v_0 \sin 2\theta} \iiint L(\mathbf{s}) ds_1 ds_2 ds_3 \quad (8-10)$$

下面计算上式中的三重积分。利用(4-13)式将 $L(\mathbf{s})$ 化为 $L(s_1)L(s_2)L(s_3)$ ，于是只要计算

$$\int_{s_1} L(s_1) ds_1$$

由(4-12)式得知

$$\begin{aligned} L(s_1) &= \left| \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{i2\pi m s_1} \right|^2 \\ &= \sum_{m=0}^{N_a-1} \sum_{m'=0}^{N_a-1} e^{i2\pi(m-m')s_1} \end{aligned}$$

于是，上述积分为

$$\int_{s_1} \sum_{m=0}^{N_a-1} \sum_{m'=0}^{N_a-1} e^{i2\pi(m-m')s_1} ds_1$$

其中 m, m' 都是整数。同时，在倒易空间中一个倒易畴的最大范围只可能在 $\pm 1/2$ 之间。因此，作近似处理时，可以取积分限 $\pm 1/2$ 。于是，上式变为

$$\sum_{m=0}^{N_a-1} \sum_{m'=0}^{N_a-1} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} e^{i2\pi(m-m')s_1} ds_1$$

其中

$$\begin{aligned} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} e^{i2\pi(m-m')s_1} ds_1 &= \frac{\sin \pi(m-m')}{\pi(m-m')} \\ &= \begin{cases} 1 & \text{当 } m = m' \text{ 时} \\ 0 & \text{当 } m \neq m' \text{ 时} \end{cases} \end{aligned}$$

从而得到

$$\sum_{m=0}^{N_a-1} \sum_{m'=0}^{N_a-1} \int_{-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} e^{i2\pi(m-m')s_1} ds_1 = N_a \quad (8-11)$$

$$\iiint_{V_s} L(\mathbf{s}) ds_1 ds_2 ds_3 = N_a N_b N_c = N \quad (8-12)$$

N 为小晶体中所包含的晶胞数。将(8-12)式和(3-7)式代入(8-10)式，得出实际小晶体的积分强度的表达式

$$I_{\text{积}} = \frac{I_0 \lambda^3}{v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} F^2 \Delta V \quad (8-13)$$

单位的量纲为 $[E]/[T]$ 。积分衍射能力为

$$R = \frac{I_{\text{积}}}{I_0} = \frac{\lambda^3}{v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} F^2 \Delta V \quad (8-14)$$

因为 I_0 的量纲为 $[E]/[T][L]^2$ ，所以 R 的量纲为 $[L]^2$ 。从(8-13)和(8-14)式看出，对于具有嵌镶结构的小晶体(即不考虑吸收时)，在实验条件一定的情况下，其衍射线的积分强度或积分衍射能力与晶体体积成正比。因此，可以写成

$$\begin{aligned} I_{\text{积}} &= I_0 Q \Delta V \\ R &= Q \Delta V \\ Q &= \frac{\lambda^3}{v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta} F^2 \end{aligned} \quad (8-15)$$

Q 是单位体积的积分衍射能力。式(8-13)、(8-14)和(8-15)中的 $1/\sin 2\theta$ 是由实验的几何条件决定的，称为洛伦兹因数。

从小晶体的积分衍射能力出发,可以导出各种具体实验条件下的衍射强度公式。下面以粉末图样中的衍射强度为例加以说明。

* 第二节 多晶体的衍射线强度

工业中大量使用的材料为多晶体材料,它是由许多小晶粒组成。图 8-4 中各个由曲线包围着的面积都是这种晶粒的剖面。每个小晶粒都是具有嵌镶结构的小晶体。



图 8-4 纯铁的显微组织示意图

现在讨论由 M 个小晶粒组成的多晶(或晶体粉末)试样。设每个小晶粒的体积相等,为 ΔV ,它们的取向是任意的。忽略试样的吸收。X 光入射线为准平行单色光束。

对于该多晶试样, $\{hkl\}$ 晶面的倒易结点均匀地分布在以 $|g_{hkl}|$ 为半径的倒易球面上。总结点数为 PM 。 P 为重复因数,它是面型 $\{hkl\}$ 中所包含的晶面数目。在倒易球 hkl 与干涉球的交线上的 hkl 结点,都满足衍射条件,从而 hkl 衍射线构成锥面。由于晶粒具有嵌镶结构,入射线具有一定发散度,从而使各个倒易点都变成倒易畴 v 。因此,凡处在倒易球带(图 8-5 中的两实线间的带区)上的结点都对衍射线的强度有贡献。该球带对倒易球心 O' 的张角为 α 。

某时刻某一结点产生的衍射强度为

$$dI' = r^2 \int \int I(s) d\Omega$$

倒易球带元上的结点数目为

$$dN = \frac{PM \cos \theta}{2} d\alpha \quad (8-16)$$

倒易球带元(图 8-5 中两虚线间的带区)上结点对衍射线强度的贡献为

$$dI = dI' dN$$

整个倒易球带内的所有结点都满足衍射条件,相当于各个晶粒都以 X 光入射方向 S_0 与其倒易矢 g 叉乘方向为轴,转过 α 角。因此,整个衍射环的强度为

$$I_{\text{环}} = \int dI = r^2 \int \int \int \frac{PM \cos \theta}{2} I(s) d\Omega d\alpha$$

由于 α 角范围很小,可以认为 $\cos \theta$ 不变,因此有

$$I_{\text{环}} = \frac{PM \cos \theta}{2} r^2 \int \int F^2 L(s) I_{\text{电子}} d\Omega d\theta \quad (8-17)$$

将(8-17)与(8-4)和(8-5)式比较,可以得出

$$I_{\text{环}} = \frac{PM \cos \theta}{2} I_{\text{积分}}$$

因此有

$$I_{\text{环}} = \frac{PM \cos \theta}{2} \frac{I_0 \lambda^3}{v_0^2} F^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \Delta V \quad (8-18)$$

如果底片与晶体相距为 R , 则衍射环总长度为 $2\pi R \sin 2\theta$, 单位长度衍射环上的强度为

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F^2 P V \quad (8-19)$$

其中 $V = M\Delta V$ 为试样中被 X 光照射的体积。

(8-19)式为不考虑吸收,温度与消光影响时的多晶衍射强度公式,它表示了单位长度衍射线上的积分强度。

第三节 影响理论强度的因素

可以从衍射强度的理论公式出发,讨论影响理论强度的因素。例如可以从(8-13)式出发讨论影响实际小晶体衍射强度的因素,或从(8-19)式出发讨论影响多晶衍射强度的因素等。这里重点讨论影响多晶体衍射强度,特别是德拜线和衍射仪所测衍射线的强度的影响因素。

一、实验方法的影响——洛伦兹因数

在(8-13)式和(8-19)式中都有一些由实验布局与强度定义所决定的因数,称这些因数为洛伦兹因数。例如浸在准平行单色 X 光入射线中,绕入射线方向 S_0 与散射矢量 S 叉乘方向转动的小晶体,其积分强度的洛伦兹因数为 $1/\sin 2\theta$; 准平行单色 X 光束照射多晶体(或晶体粉末)试样时,其衍射线单位长度上的积分强度表达式中,洛伦兹因数为 $1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$ 。对应于不

同的照相方法,推导其理论强度表达式,都会获得各自的洛伦兹因数。

一般将洛伦兹因数与电子散射的偏振因数和在一起,称为角因数。由于角因数的存在,使得由同一试样获得的各条衍射线中,其强度随布拉格角 θ 的改变发生极大的变化。图 8-6 给出德拜法中角因数随 θ 角的变化。此图表明,仅角因数一项就可以使 θ 角为 10° 和 45° 处的衍射线强度相差 22 倍。附录中给出德拜法和洛伦兹因数。《International Tables for X ray Crystallography》第二卷中可以

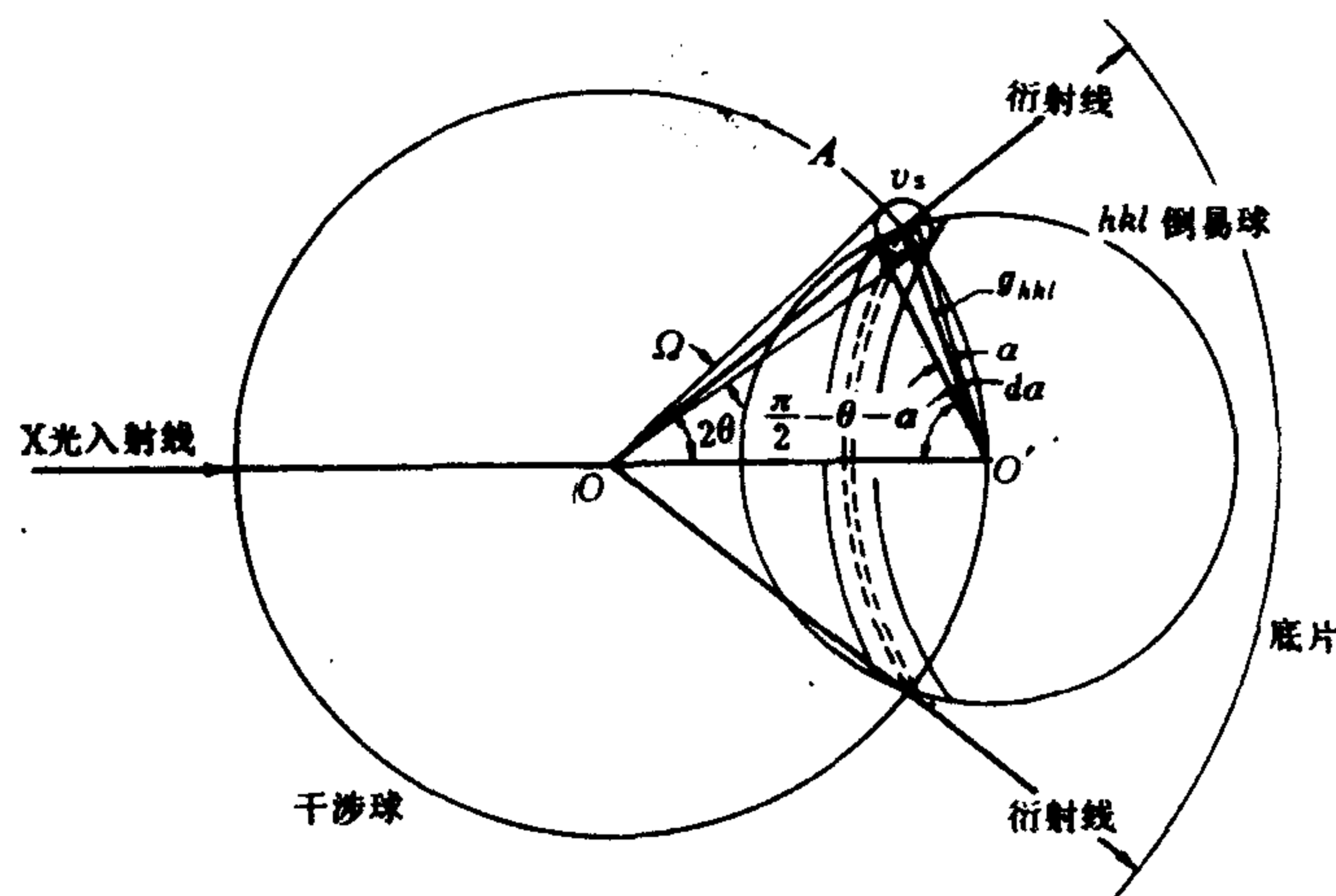


图 8-5 多晶衍射几何。图中表示出干涉球, 倒易球 hkl , hkl 衍射锥和底片记录的衍射线。倒易畴 v 对干涉球心 O 的张角为 Ω , 倒易环带(影线区)对倒易球心 O' 的张角为 α

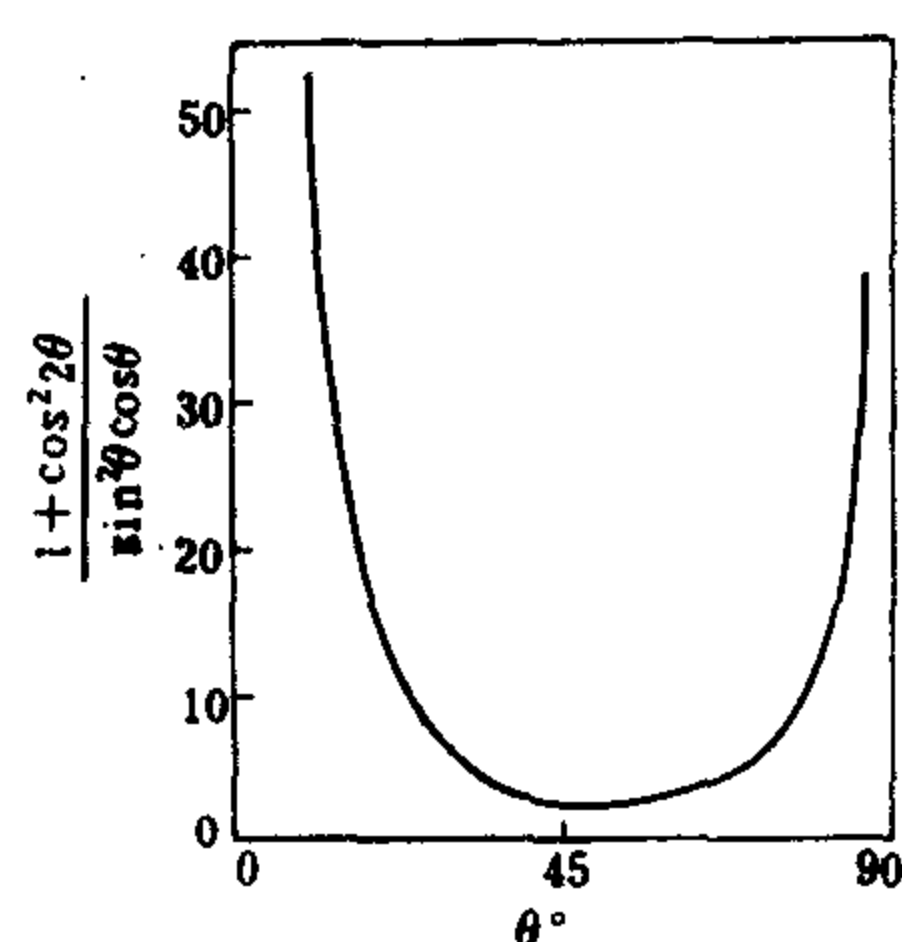


图 8-6 德拜法中,角因数
与布拉格角 θ 的关系

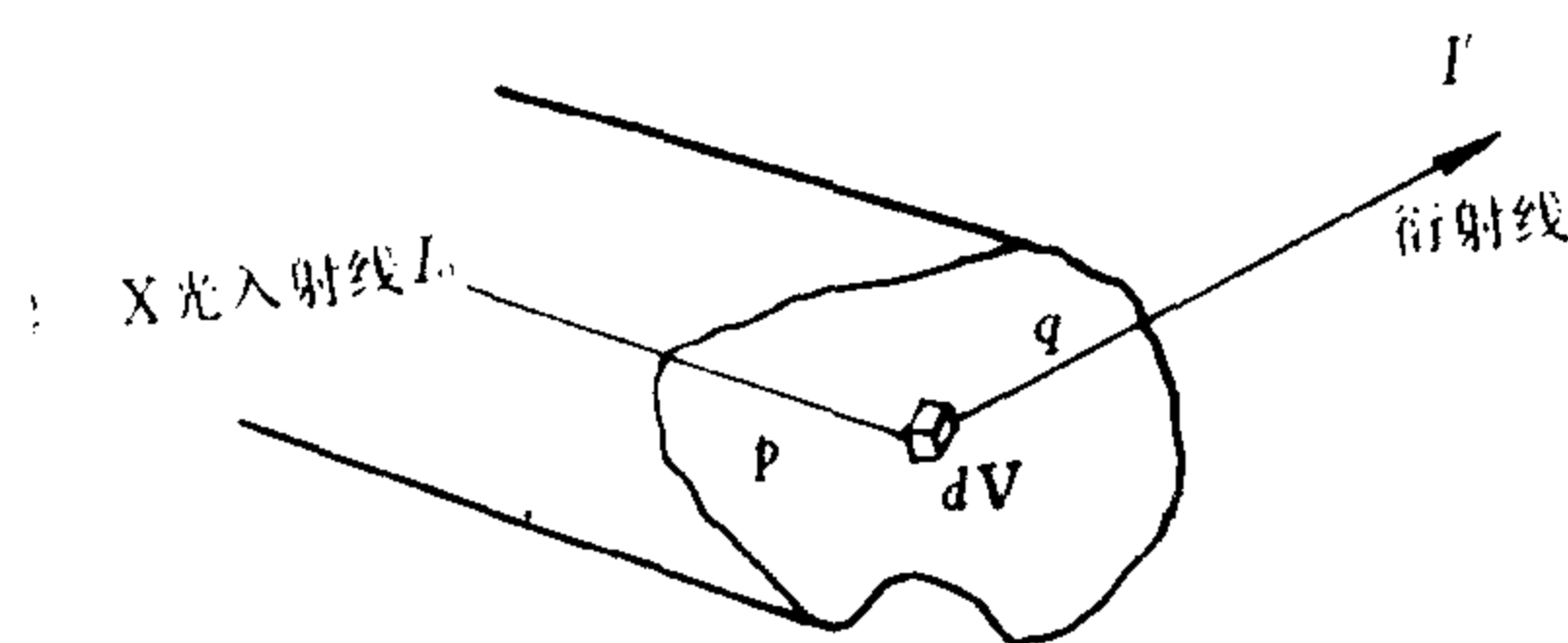


图 8-7 浸在平行 X 光束中的小晶体,
以及吸收对衍射线强度的影响

二、试样吸收的影响——吸收因数

在前面推导衍射强度的理论计算公式时,都忽略了试样的吸收。但是实际上,试样的吸收对衍射的强度影响很大。一般用吸收因数 $A(\theta)$ 描述这种影响,它定义为

$$A(\theta) = \frac{I'}{I} \quad (8-20)$$

其中 I' 与 I 分别为考虑与不考虑吸收影响时的衍射线强度。

下面仅讨论平行光束入射时吸收因数的计算方法。

1. 柱状或球状试样的吸收

如果小晶体浸在强度为 I_0 的平行光束中,见图 8-7,则小体积元 dV 的衍射线强度取决于入射线与衍射线在试样中的路程 p 与 q , 有

$$dI = QI_0 \exp[-\mu(p+q)]dV$$

μ 为材料的线吸收系数, Q 为晶体单位体积的积分反射能力。整个晶体的衍射线强度为

$$I' = \int_v I_0 Q \exp[-\mu(p+q)]dV$$

而不考虑吸收影响时的衍射线强度为

$$I = I_0 QV$$

所以有

$$A(\theta) = \frac{1}{V} \int \exp[-\mu(p+q)]dV \quad (8-21)$$

对于形状简单的试样,如球状,柱状等,可以直接利用(8-21)式计算其吸收因数。实际上,对球状和圆柱状试样已有计算好的表格可查。这时,一般取 $A(\theta)$ 为 μr 与 θ 角的函数, r 为试样半径, μ 为试样的线吸收系数。图 8-8 示意表示了圆柱形试样的吸收曲线。

2. 板状试样的吸收

如果试样能截住 X 光入射线,则认为吸收因数 $A(\theta)$ 为

$$A(\theta) = \frac{1}{S_0} \int_0^t \exp[-\mu(p+q)]dV \quad (8-22)$$

式中 S_0 为入射线束横截面的面积。下面由此公式出发,计算几种常见情况下的试样吸收因数。

(1)板状试样反射衍射线的吸收因数 如图 8-9 所示,入射线以 α 角掠射到板状试样表面上,衍射线与表面成 β 角,入射线束截面为 S_0 (图中为 A),试样厚度为 t 。考虑试样中的小体积元 dV , $dV = (S_0/\sin \alpha)dx$, 入射线到达 dV 的路程为 $x/\sin \alpha$, dV 的衍射线到达试样表面的路程为 $x/\sin \beta$, 因此有

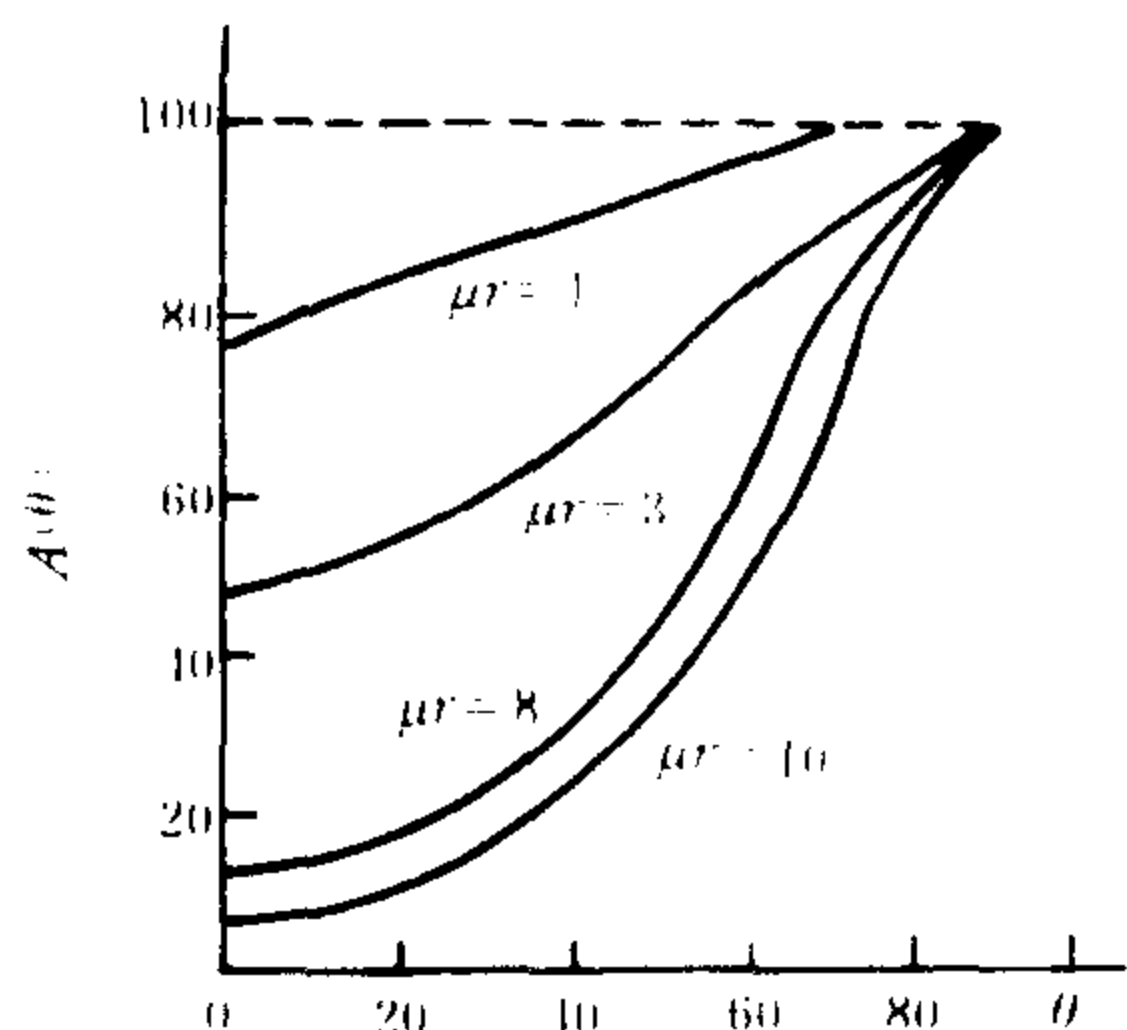


图 8-8 浸在平行 X 光束中,圆柱试样的吸收因数 $A(\theta)$ 与 μr 的关系。 μ 与 r 分别为试样的线吸收系数与半径

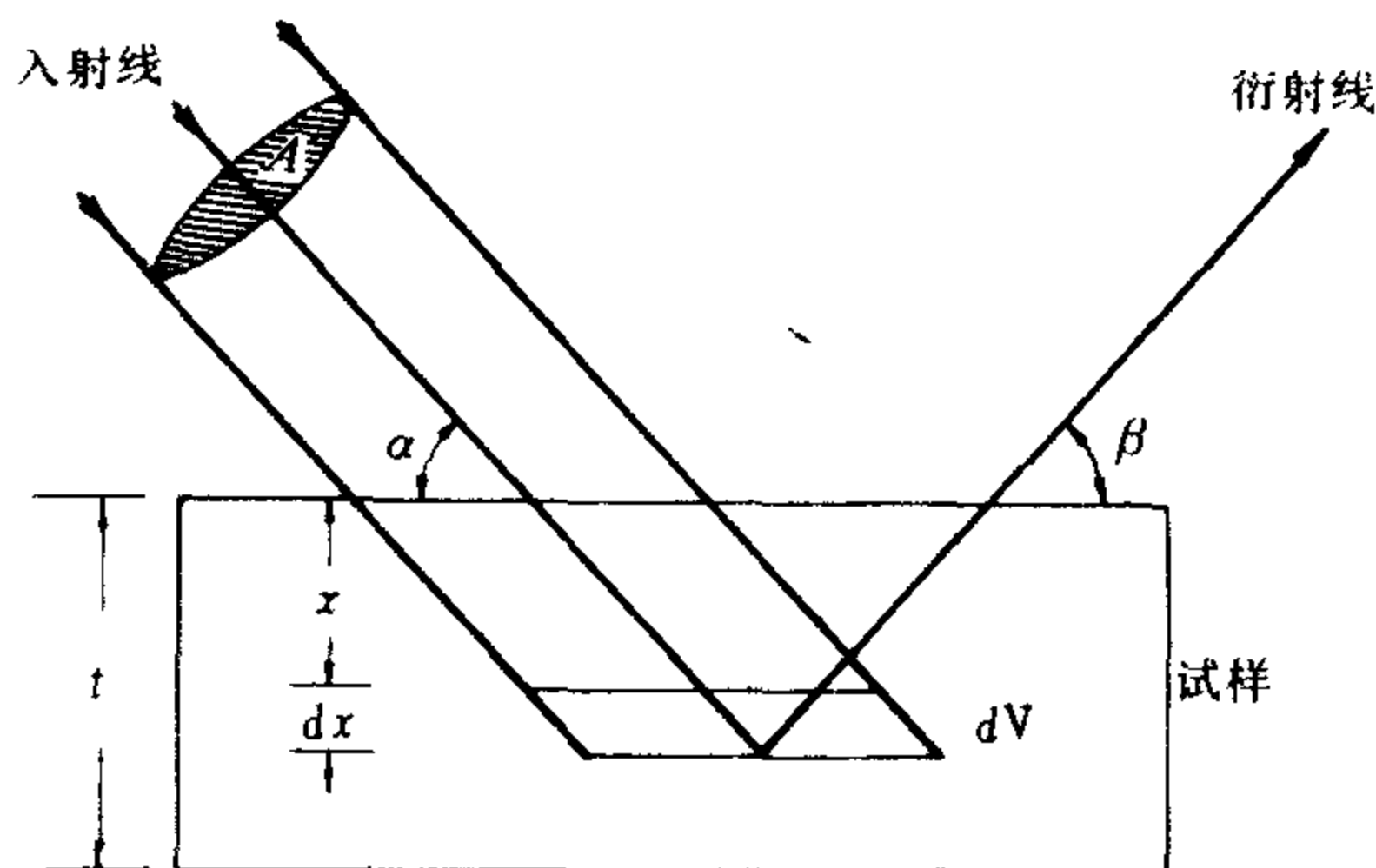


图 8-9 板状试样反射衍射线吸收因数的计算

$$A(\theta) = \frac{1}{S_0} \int_0^t \exp\left[-\mu\left(\frac{x}{\sin \alpha} + \frac{x}{\sin \beta}\right)\right] \frac{S_0}{\sin \alpha} dx$$

$$A(\theta) = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} \right) \{1 - \exp\left[-\mu\left(\frac{t}{\sin \alpha} + \frac{t}{\sin \beta}\right)\right]\} \quad (8-23)$$

当试样 $t \rightarrow \infty$ 时

$$A(\theta) = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} \right) \quad (8-24)$$

将(8-23)与(8-24)式比较,可看出,当试样厚度 $t = 3/\mu$ 时,两式相差大约为 4%。因此,当试样厚度 $t > 3/\mu$ 时,就可以认为是无限厚试样。用 Fe- K_α 研究铁试样时其值为 0.05mm,用 Cu- K_α 研究铝试样时其值为 0.2mm。

如果实验条件使角 $\alpha = \beta$,如衍射仪正常扫描时并且试样为无限厚,则(8-24)式可以简化成

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu} \quad (8-25)$$

此时的吸收因数与布拉格角无关。因此,在考虑同一试样的各条衍射线的相对强度时,可以忽略吸收因数的影响。

因此,利用衍射仪所测的衍射图样,只要试样能截住 X 光入射束,厚度达到 $3/\mu$,在比较其中各条衍射线的相对强度时,就不必考虑吸收因数的影响。否则,必须经过吸收校正后,才能进行比较。

(2)板状试样透射衍射线的吸收因数 图 8-10 表示入射线与试样表面法线成 α 角,透射衍射线与试样表面法线成 β 角,入射线束横截面为 S_0 ,试样的厚度为 t 。先考虑小体积元 dV 的衍射。

$$dV = \frac{S_0}{\cos \alpha} dx$$

入射线与衍射线在试样内的路程分别为 $x/\cos\alpha$ 与 $(t-x)/\cos\beta$, 从而有

$$A(\theta) = \frac{1}{S_0} \int_0^t \exp\left[-\mu\left(\frac{x}{\cos\alpha} + \frac{t-x}{\cos\beta}\right)\right] \frac{S_0}{\cos\alpha} dx$$

$$A(\theta) = \frac{\cos\beta}{\mu(\cos\beta - \cos\alpha)} e^{-\mu t/\cos\beta} \left\{ 1 - \exp\left[-\mu t\left(\frac{1}{\cos\alpha} - \frac{1}{\cos\beta}\right)\right] \right\}$$

即

$$A(\theta) = \frac{\cos\beta}{\mu(\cos\beta - \cos\alpha)} \left\{ \exp(-\mu t/\cos\beta) - \exp(-\mu t/\cos\alpha) \right\} \quad (8-26)$$

当 $\alpha = 90^\circ$ 时, 也就是入射线垂直于试样时, 有

$$A(\theta) = \frac{1}{\mu} \exp(-\mu t/\cos\beta) \quad (8-27)$$

当角 $\alpha = \beta$ 时, 衍射面垂直于试样表面 (图 8-11), 于是 $\alpha = \beta = \theta$, θ 为布拉格角。这时, 在试样中, 任一体积元 dV 的入射线与衍射线所经过的路程和相等, 为 $t/\cos\theta$, X 光照射的体积为 $tS_0/\cos\theta$, 于是

$$A(\theta) = \frac{1}{S_0} \exp(-\mu t/\cos\theta) \cdot S_0 t/\cos\theta$$

设 $t' = t/\cos\theta$, 有

$$A(\theta) = t' \exp(-\mu t') \quad (8-28)$$

因此, 当 $t' = 1/\mu$ 时, 有 $A(\theta)$ 最大值, 即获得最佳衍射强度, 称此时的试样厚度为最佳厚度。

3. 表面层效应

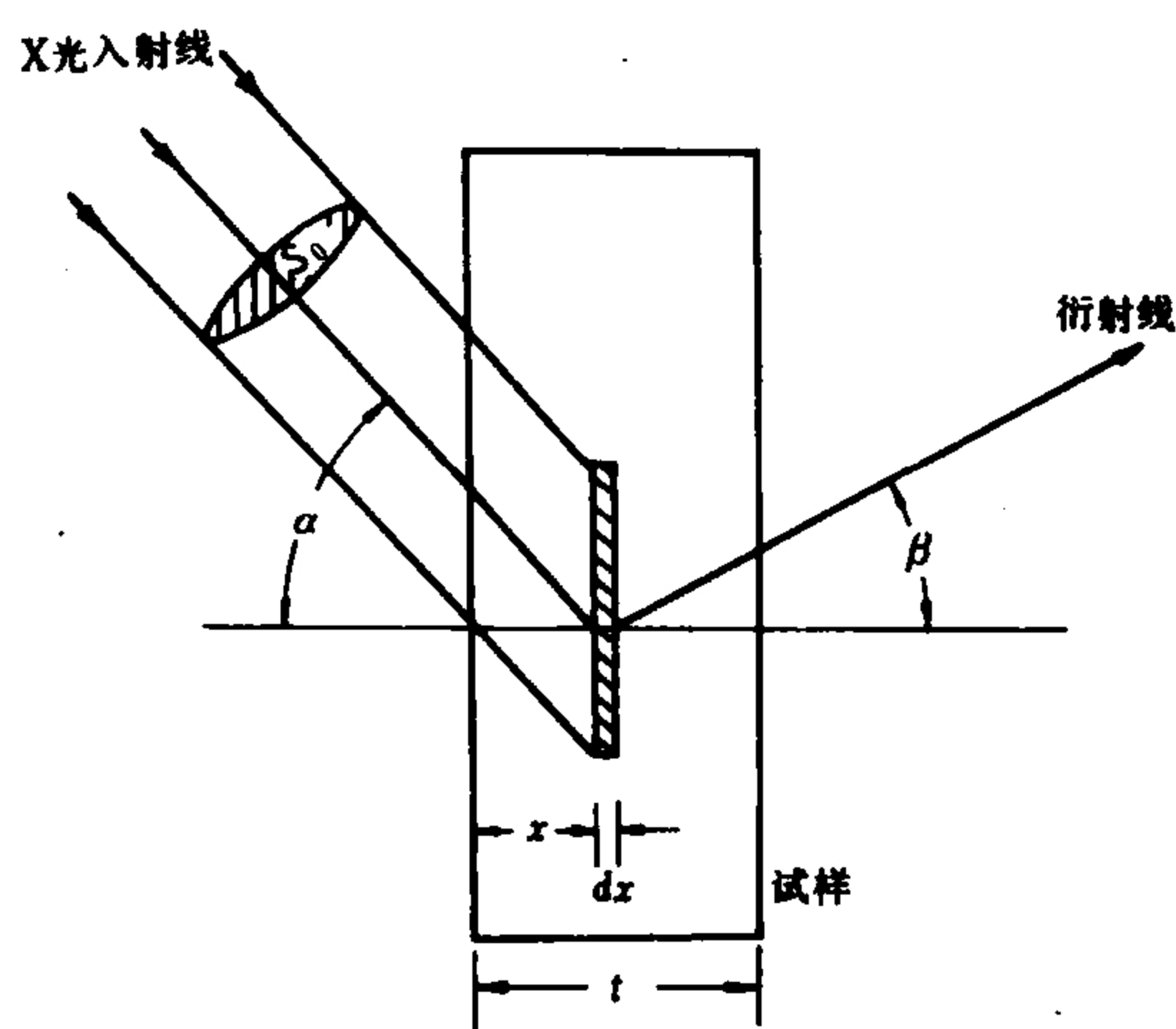


图 8-10 板状试样透射衍射线的吸收因数计算

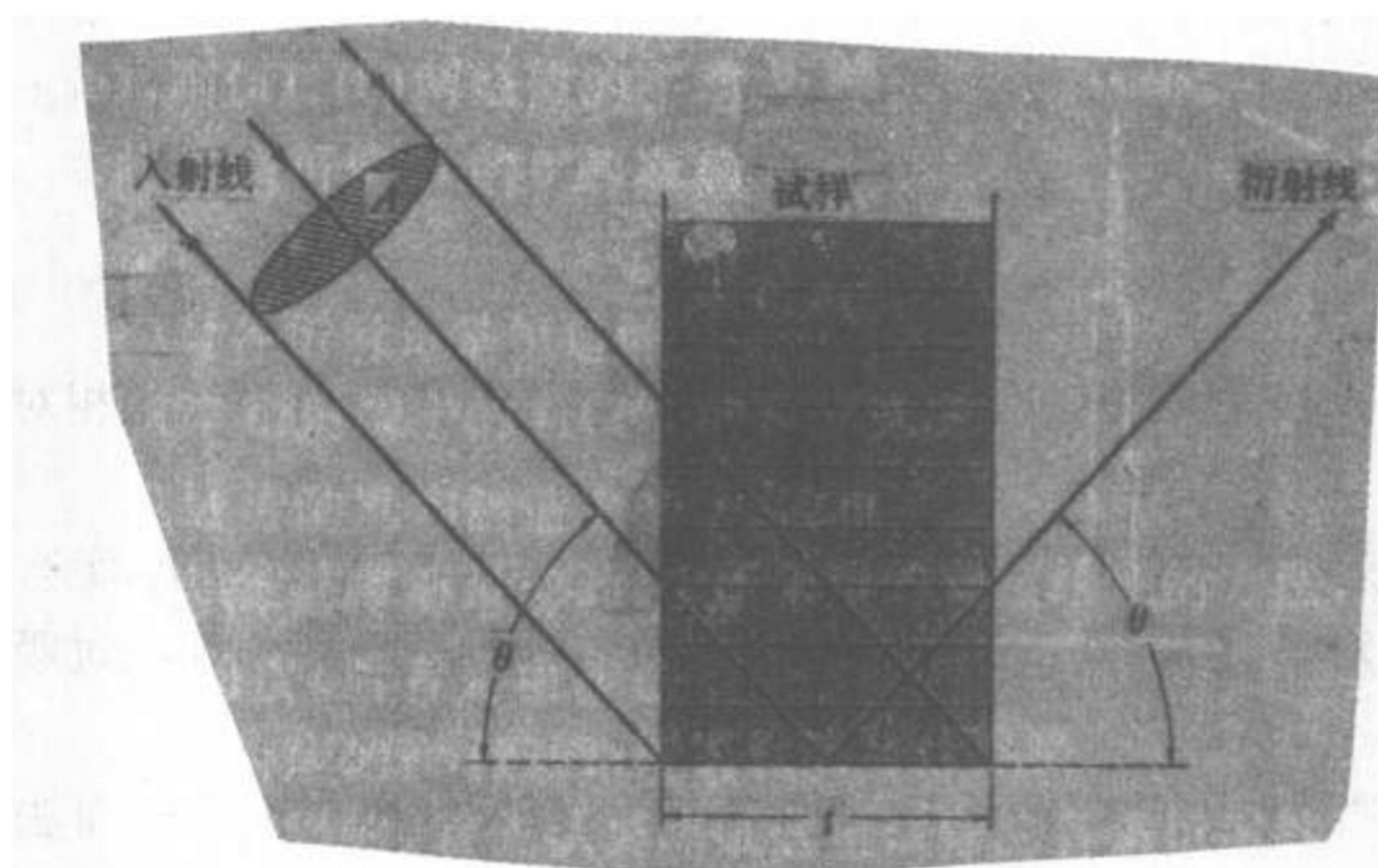


图 8-11 衍射面与试样表面垂直时的吸收因数

由于试样的吸收, 使得试样表面层对衍射线强度有突出的贡献。例如, 利用衍射仪对试样进行正常扫描, 即图 8-9 中的 $\alpha = \beta = \theta$ 时, 从 (8-23) 式与 (8-24) 式比较, 可以得出当试样无穷

厚时的衍射强度 I_{∞} 与由其表层到深度 t 处的衍射强度 I_t 之比为

$$\frac{I_t}{I_{\infty}} = 1 - \exp(-2\mu t/\sin\theta) \quad (8-29)$$

以钨块为例,当用 Cu- K_{α} 辐射照射时,1.5 μ m 厚的表层所贡献的强度占总强度的 85%左右。

表 8-1 给出几种常见金属的 $1/\mu$ 与 $3/\mu$ 值。

表 8-1 几种常见金属的最佳厚度($1/\mu$)与无限厚度($3/\mu$)

材 料	波 长				
	$1/\mu$	$3/\mu$	$1/\mu$	$3/\mu$	$1/\mu$
	mm	mm	mm	mm	mm
	Mo- K_{α}	Cu- K_{α}	Co- K_{α}	Fe- K_{α}	Cr- K_{α}
	0.711×10^{-10} m	1.542×10^{-10} m	1.790×10^{-10} m	1.937×10^{-10} m	2.291×10^{-10} m
Be	18.3(54.9)	4.07(12.2)	2.27(6.81)	1.70(5.09)	1.16(3.48)
Al	0.70(2.10)	0.08(2.28)	0.05(0.15)	0.04(0.12)	0.02(0.07)
Si	0.64(1.92)	0.07(0.21)	0.05(0.14)	0.04(0.11)	0.02(0.07)
Ti	0.09(0.28)	0.01(0.03)	0.007(0.02)	0.006(0.02)	
Cr	0.04(0.13)	0.005(0.02)			0.02(0.05)
Mn	0.04(0.12)	0.005(0.01)		0.02(0.06)	0.01(0.04)
Fe	0.03(0.10)	0.004(0.01)	0.02(0.06)		
Cu	0.02(0.07)	0.02(0.06)	0.01(0.04)		
Zn	0.03(0.08)	0.02(0.07)	0.02(0.05)		
Zr	0.09(0.27)	0.011(0.03)			
Ag	0.03(0.10)	0.004(0.01)			
Ta	0.006(0.02)	0.004(0.01)			
Pb	0.006(0.02)	0.004(0.01)			
U	0.003(0.01)	0.002(0.005)			

由表中数据看出,在研究金属材料时,要特别注意表面层的质量。

4. 有效体积

由前面的讨论看出,如果试样中参加衍射的总体积为 V ,不考虑吸收时 $V = \int dV$,而考虑吸收影响时的试样体积效应应为

$$\int \exp[-\mu(p+q)]dV \quad (8-30)$$

于是,如果参加衍射的试样体积为 V ,考虑吸收时其衍射强度公式(8-19)应有如下形式

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F^2 P \int \exp[-\mu(p+q)]dV \quad (8-31)$$

(8-31)式与(8-19)式相比较,可以看出

$$\int \exp[-\mu(p+q)]dV$$

与不考虑吸收时参加衍射的试样体积相当,因此称其为有效体积。对于衍射仪正常扫描时,即满足(8-25)式的条件试样的有效体积为

$$\frac{S_0}{2\mu} \quad (8-32)$$

三、晶体对称性的影响——粉末法的重复因数

式(8-19)中的重复因数 P 是试样材料与实验方法的函数。下面仅讨论粉末法的重复因数。

由于粉末法中倒易结点 hkl 均匀地分布在倒易球上,也就是同一晶面族 $\{hkl\}$ 中的各个面都以相同的几率参加衍射。因此,这时某衍射线 hkl 的重复因数 P 就是晶面族 $\{hkl\}$ 中所包含的晶面数。同时,由于正常衍射不能区分 (hkl) 与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 面,所以这个面族中总包含着指数正、负相对应的成对晶面。换句话说,这里指的晶面族是由晶体的劳埃群^①所联系着的晶面,而不是由晶体的点群所联系着的晶面。因此, P 与晶体的对称性有关。另一方面,从倒易点阵看出,粉末法的重复因数是试样中任一小单晶体所具有的等长度的倒易矢的数目。

表 8-2 为粉末衍射法中各个晶系的重复因数值。表中数字上的“*”号表明,该重复因数是由面间距相等,晶面指数相似,结构因数不同的,分属于几个晶面族的面组成。例如 AuBe 晶体的 $\{123\}$ 与 $\{213\}$ 面族就属于这种情况。

表 8-2 各晶系不同面晶族的粉末法重复因数 P

晶面族 重复因数 P 晶系										
	hkl	hhl	hol	okl	hko	hho	hhh	ool	oko	hoo
三斜	2		2	2	2			2	2	2
单斜	4		2	4	4			2	2	2
正交	8		4	4	4			2	2	2
正方	16*	8	8		8*	4		2	4	
菱形、六方 (三方)	24*	12*	12*		12*	6		2	6	
立方	48*	24	24*			12	8	6		

利用极射投影这一工具,可以方便地判断所用试样的重复因数。例如 Zr, 它的点群为 $6/m\bar{m}$, 具有对称心, 所以与其劳埃群一致。图 8-12(a) 用极射投影表示出 Zr 劳埃群的全部对称元素。利用这个投影, 可以得知各种指数面族的重复因数。下面以 $\{hkl\}$ 面族为例加以说明。在图 8-12(a) 中给出任一不在对称元素上的点, 它的指数是 (hkl) , 经劳埃群中所有对称元素的作用, 由一个点派生出 23 个点。这 24 个点就是晶面族 $\{hkl\}$ 包括的全部晶面的极点, 因此 $\{hkl\}$ 晶面族的重复因数为 24, 与表 8-2 所列的一致。

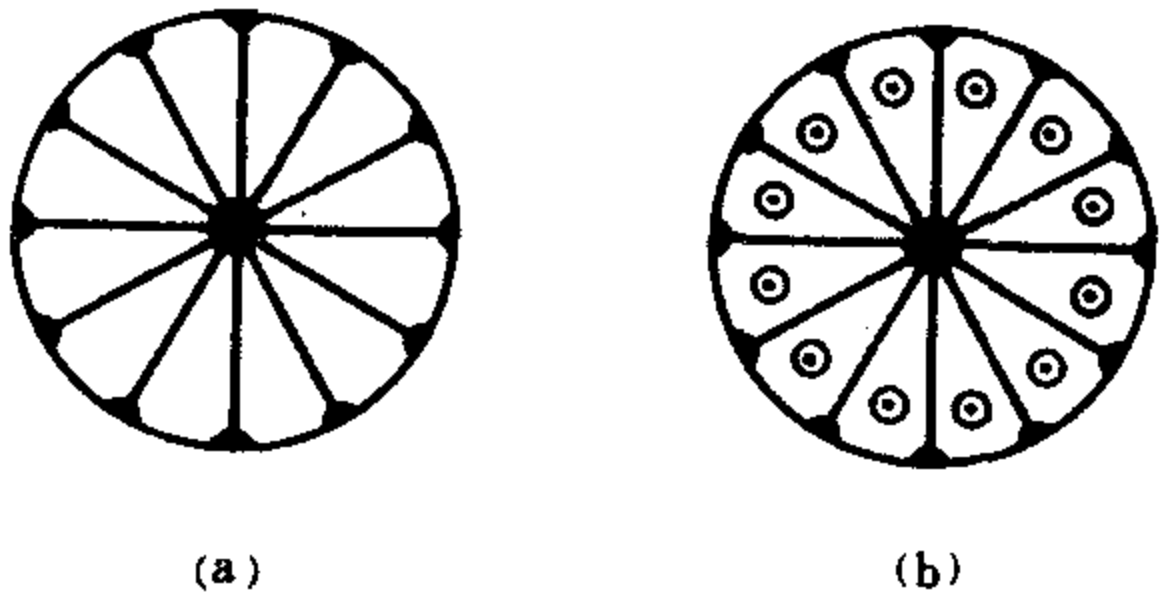


图 8-12 Zr 的劳埃群(a)和 Zr 的 $\{hkl\}$ 面族中包含的晶面数,“·”和“。”分别表示在投影前面和背面的极点(b)

四、温度的影响——温度因数

前面的讨论都是认为原子固定在一定的位置上。然而所涉及的原子位置,实际上是指原子的平衡位置,原子本身则在不停地振动,温度越高,振幅就越大。例如 Al 在室温时,原子平均位移就达 $0.17 \times 10^{-10} \text{m}$, 这相当于 Al 晶体原子间距的 6%, 因此不能忽略不计。原子热振动,引起原子散射因数减小,强度降低。有

① 晶体的劳埃群是晶体的点群加对称心,共有 11 种。

$$\frac{f}{f_0} = e^{-M} \quad (8-33)$$

$$\frac{I'}{I} = e^{-2M} \quad (8-34)$$

其中 f 与 I' 为考虑温度影响时的原子散射因数与强度, f_0 与 I 为不考虑温度影响时的原子散射因数与强度, e^{-M} 与 e^{-2M} 分别是修正原子散射因数和强度的温度因数, 又称为德拜-瓦洛因数。

在由德拜根据他自己提出的模型计算, 并由瓦洛修正的温度因数中, M 值为

$$M = \frac{6h^2T}{m_a k H^2} \left[\phi(x) + \frac{x}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (8-35)$$

式中: h ——普朗克常数;

m_a ——原子的质量;

k ——玻尔兹曼常数;

Θ ——德拜温度, $\Theta = \frac{h\nu_m}{k}$ (ν_m 为固体弹性振动的最大频率);

x —— $\frac{\Theta}{T}$ (T 为绝对温度);

θ ——布拉格角;

λ ——X 光波长。

式中的 $\phi(x)$ 可以用下列关系表示

$$\phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{g dg}{e^g - 1} \quad (8-36)$$

其中 $g = (h\nu)/(kT)$, ν 为固体弹性振动的频率, $\phi(x)$ 值可以在《International Tables for X-Ray Crystallography》中查出。表 8-3 给出一些金属及离子晶体的德拜温度, 表 8-4 给出 $\phi(x) + x/4$ 之值。

表 8-3 某些金属和离子晶体的德拜温度 Θ

金属	$\Theta(K)$	金属	$\Theta(K)$	金属	$\Theta(K)$	金属	$\Theta(K)$
Li	510	Mn	350	Rh	370	W	310
Be	900	Fe	430	Pd	275	Re	300
Na	150	Co	410	Ag	210	Os	250
Mg	320	Ni	375	Cd	155	Ir	285
Al	390	Cu	320	In	100	Pt	230
Si	790	Zr	220	Sn	130	Au	175
K	100	Sr	170	Sb	140	Hg	95
Ca	230	Zr	280	La	150	Tl	93
Ti	350	Mo	380	Hf	213	Pb	88
Cr	485	Ru	400	Ta	245	Bi	100

另一方面, M 还可以用原子偏离其平衡位置的均方位移来表示。如果 $\overline{u^2}$ 为原子中心与其平衡位置在垂直于反射晶面方向的均方位移, 则

$$M = 8\pi^2 \overline{u^2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (8-37)$$

而

$$e^{-2M} = e^{-16\pi^2 \overline{u^2} \left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} = e^{-4\pi^2 \left(\frac{1}{2}\right)^2 \overline{u^2}} \quad (8-38)$$

由上式可以看出,反射晶面的面间距 d 愈小,温度因数的影响也愈大。因此,布拉格角 θ 越大,由原子热振动所引起的强度降低越严重。

表 8-4 不同 x 值时的 $\phi(x) + x/4$ 值

x	$\phi(x) + \frac{x}{4}$	x	$\phi(x) + \frac{x}{4}$
0.0	1.000	3.0	1.233
0.2	1.001	4	1.388
0.4	1.004	5	1.446
0.6	1.010	6	1.771
0.8	1.018	7	1.984
1.0	1.028	8	2.205
1.2	1.040	9	2.433
1.4	1.054	10	2.664
1.6	1.069	12	3.187
1.8	1.087	14	3.614
2.0	1.107	16	4.103
2.5	1.164	20	5.082

五、晶体结构的影响

前面谈衍射问题时,就把晶体结构分解为晶胞和晶胞格架两个层次的问题,因此晶体结构的影响就可以归结为晶胞与晶胞位置的影响,即结构因数 F 与晶胞位置矢量 \mathbf{R} 的影响,下面简要分析这些情况。

1. 完整晶体:对于完整晶体,可以直接利用(4-24)式和(4-25)式计算其结构因数。某条衍射线 hkl 的结构因数为

$$F_{hkl} = F_s F_l$$

其中

$$F_s = \sum_j^m f_j e^{i2\pi(u_j h + v_j k + w_j l)}$$

是每个结点的结构因数, u_j, v_j, w_j 为相应于某个结点的原子坐标, m 为一个结点对应的原子数, f_j 为各原子的原子散射因数。而

$$F_l = \sum_P^Q e^{i2\pi(u_P h + v_P k + w_P l)}$$

为点阵对结构因数的影响, u, v, w 是阵胞中结点的位置, Q 为总结点数。

2. 非完整晶体:晶体的非完整性有的可以归结为结构因数本身的变化,即原子种类的改变和位置的改变,例如合金化等因素引起的置换,间隙和空位等。这种变化,可以反应出各个晶胞的结构因数不同,而考虑晶体的衍射强度时可以只取其平均值 $\langle F \rangle$; 有的非完整性可以认为晶胞内无畸变,只是晶胞位置不是严格地处在晶胞格架上,例如晶格畸变,面间无序等,这时可以将结构因数加以修正,如

$$F_{mnp} = F e^{i2\pi \cdot \Delta \mathbf{R}_{mnp}}$$

F_{mnp} 为 $\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$ 处晶胞的结构因数, $\Delta \mathbf{R}_{mnp}$ 为此晶胞原点与晶胞格架点之间的偏离, F 为

无畸变晶体的结构因数。

六、消光的影响

在推导积分强度公式(8-19)式时,我们认为晶体是理想非完整晶体,即具有嵌镶结构,嵌镶块在 1μ 以下,并且各块之间都有几秒到几分的取向差。但是实际试样中的晶体,可能与上述模型有所偏离,或者嵌镶块尺度过大,或者嵌镶块之间相互平行,这些偏离都会引起消光。

如果嵌镶块尺度过大,单位体积的积分衍射能力 $Q_{\text{块}}$ 值又较大时,二次衍射线(图 8-13)的强度就较大。同时,X 光经二次衍射后产生的物理相差为 π ,所以二次衍射线与入射线相互作用,使入射线强度受干涉而减弱。称此种因嵌镶尺度过大,或晶体完整性较好引起的 X 光入射束中强度明显减弱的现象为原消光。

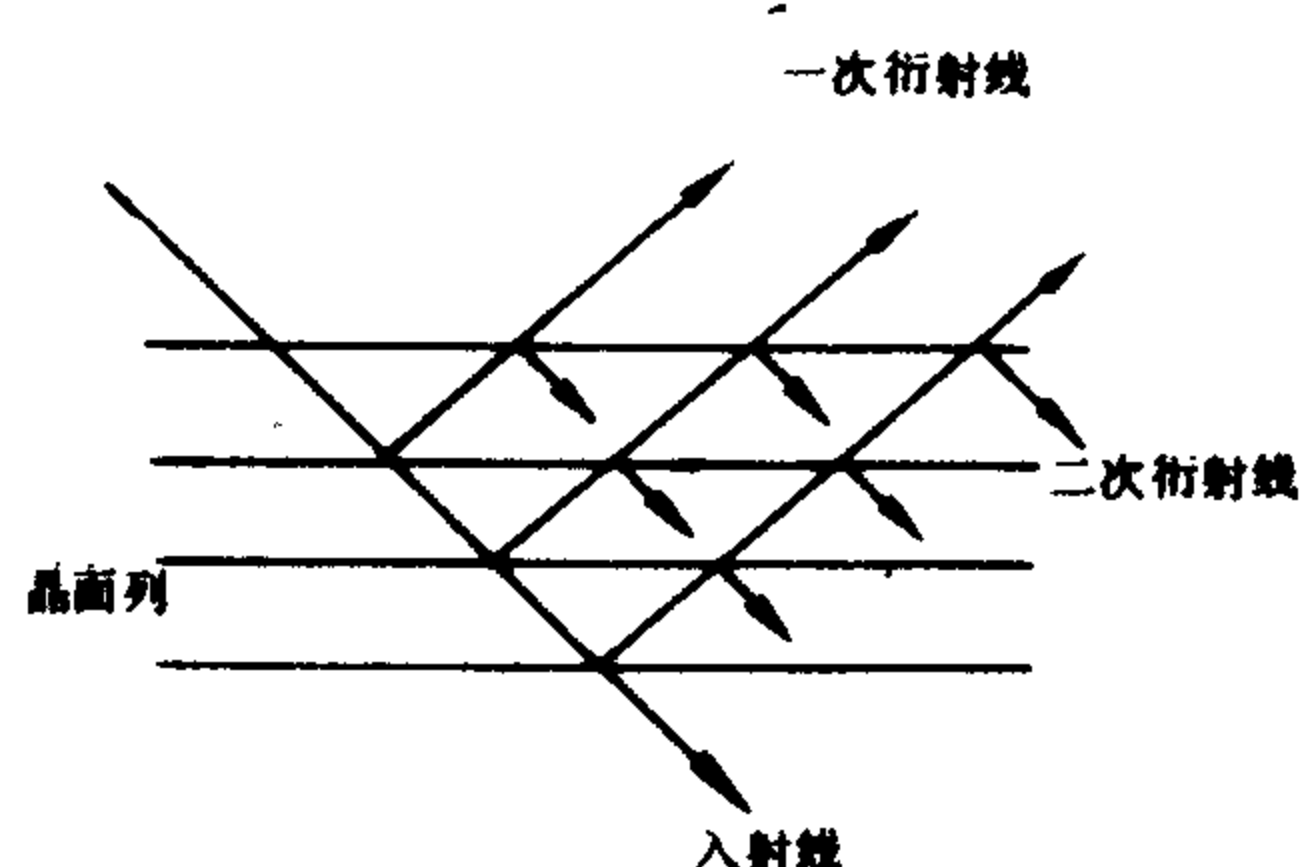


图 8-13 由于嵌镶块尺度过大引起的原消光示意图

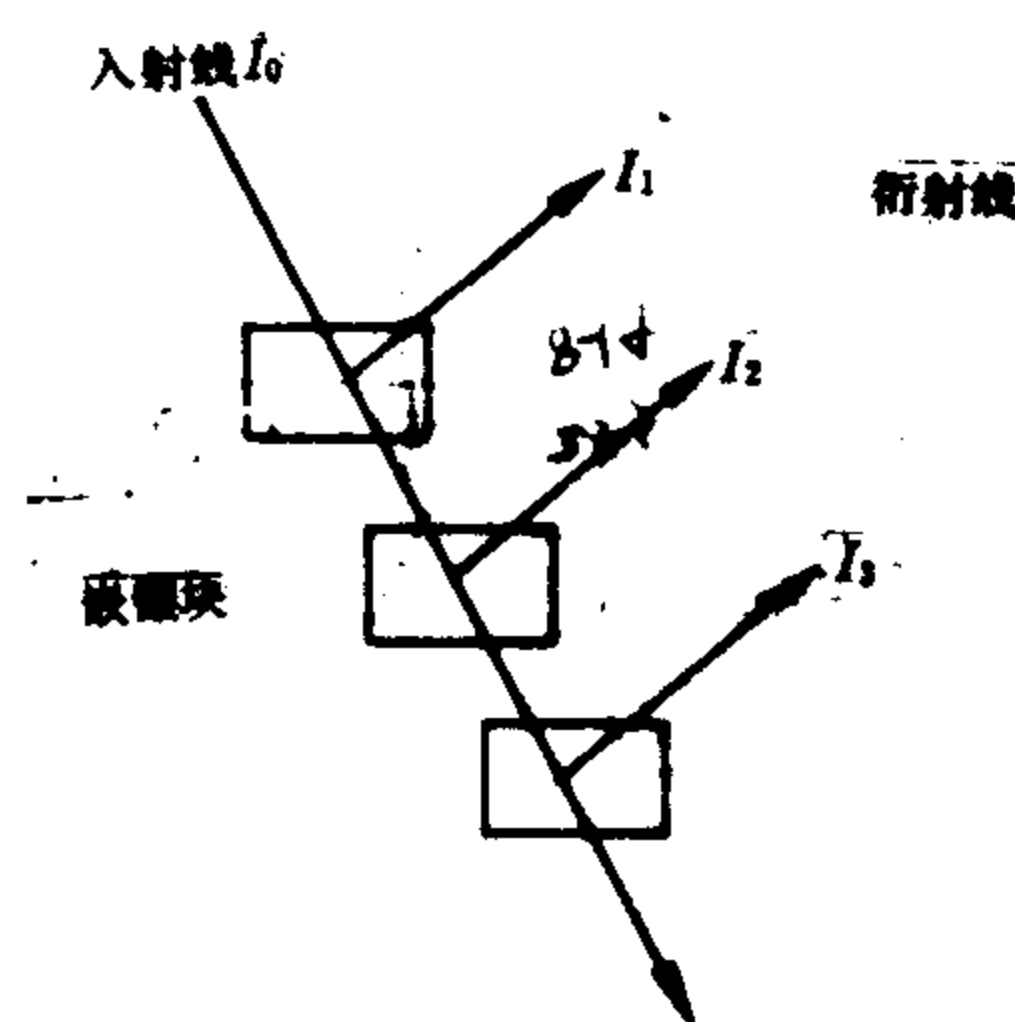


图 8-14 因嵌镶块相互平行引起的消光——次消光示意图

如果嵌镶块尺度不大,但相互平行(图 8-14),则在某一衍射角时会有大量的嵌镶块满足衍射条件,从而使晶体内部的入射线强度减弱,于是,相继的衍射线强度也减弱。图 4-40 中 I_0 为入射到晶体表面上的强度,经三个相互平行的嵌镶块衍射后,入射线强度减弱成 $I_0 - (I_1 + I_2 + I_3)$, I_1, I_2, I_3 分别为三个相继参加衍射的嵌镶块的衍射强度,有 $I_1 > I_2 > I_3$ 。这种相互平行的嵌镶块使衍射线减弱的现象称为次消光。

考虑原消光和次消光的影响时,应在积分强度公式(8-19)中加入晶体完整情况的修正项。

七、粉末法的积分强度与相对强度

将上述诸因素中,能用函数形式表达者,放入描述多晶衍射的强度的公式(8-19)式中,就得到多晶衍射积分强度的一般表达式

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F^2 P V A(\theta) e^{-2M} \quad (8-39)$$

其中各符号的意义为

I_0 : 入射 X 光束强度,为非偏振光;

λ : 入射 X 光的波长;

R : 观测点与试样之间的距离;

v_0 : 晶胞体积;

e, m, c 分别为电子的电荷、质量和光速;

θ : 布拉格角;

F : 结构因数;

P : 重复因数;

V : 试样中被 X 光照射的体积;

$A(\theta)$: 吸收因数;

e^{-2M} : 温度因数。

(8-39)式中未包括消光的影响。式中的 $VA(\theta)$ 也可用 $V_{\text{有效}}$ 代替。

有

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F^2 P V_{\text{有效}} e^{-2M} \quad (8-40)$$

如上 X 光入射线为偏振光时, 只须将上式中的偏振因数 $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 改变成相应的形式。

如果仅须考察同一张德拜照片上的各条德拜线或同一张衍射图样中各条衍射线之间的强度时, 即仅须考察衍射线的相对强度时, 由于试样的 $V_{\text{有效}}, e^{-2M}$ 以及 (8-40) 式中的各个常数, 各条衍射线都相同, 所以相对强度公式为

$$I_{\text{相对}} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F^2 P \quad (8-41)$$

第四节 理论强度计算实例

一、列表计算 Cu 粉衍射线的相对强度

从 (8-41) 式看出, 只要得知各条衍射线的干涉指数, 就能根据实验条件获得布拉格角、角因数、结构因数和重复因数, 从而能计算出该试样各条衍射线的相对强度。

下面计算用 Cu- K_α 辐射照射 Cu 粉试样时各条衍射线的相对强度。并将计算结果列在表 8-5 中。

1. 衍射线的干涉指数

利用德拜法或衍射仪法测试 Cu 粉的衍射线, 一般仅能获得 8 条(为什么?)。

根据 Cu 属面心立方结构, 可知其衍射线的指数必是同奇或同偶。于是可以将这 8 条衍射线的序号与指数按 θ 角增加的顺序列在表 8-5 中的第一竖行与第二竖行。

2. 布拉格角 θ 的计算

根据布拉格定律

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

和立方系的面间距与干涉指数的关系

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

于是, 可以根据干涉指数 hkl 和点阵参数 a , 计算出 $\sin \theta$ 及 θ 。

$$\sin\theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a}$$

可以在附录 4 和 6 中查得 Cu 的点阵参数 a 和 Cu- K_α 辐射波长 λ , 计算出的各条衍射线的 $\sin\theta$ 和 θ 角列于表 8-5 中的第三竖行和第四竖行。

3. 原子散射因数 f_{cu} 的获得

计算出 $\sin\theta/\lambda$, 列于表 8-5 的第五竖行。根据 $\sin\theta/\lambda$ 值, 在附录 9 中查得各条衍射线的原子散射因数 f_{cu} 值, 列于表 8-5 的第六竖行。

4. 结构因数的获得

由第四章得知, 面心立方结构的结构因数

$$F_{hkl}^2 = \begin{cases} 16f^2 & hkl \text{ 同奇或同偶} \\ 0 & hkl \text{ 奇、偶混杂} \end{cases}$$

于是, 可由 f_{cu} 计算出各条衍射线的 F_{hkl}^2 , 列于表 8-5 的第七竖行。

5. 角因数

由附录 11 查得各条衍射线的角因数值, 列于表 8-5 的第八竖行。

6. 重复因数

在表 8-2 中查得各条衍射线的重复因数, 列于表 8-5 的第九竖行。

7. 相对强度的计算

将表中数据代入

$$I_{\text{相对}} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F^2 P$$

计算出 Cu 粉各条衍射线的相对强度, 表 8-5 中的第十竖行, 并以最大强度的衍射线为 100, 标准化各条衍射线的强度值, 表 8-5 中的第十一竖行。

表 8-5 Cu 粉衍射线的相对强度 (Cu- K_α 辐射)

线号	hkl	$\sin\theta$	$\theta(\theta)$	$\sin\theta/\lambda$ (10nm^{-1})	f_{cu}	F^2	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	P	$I_{\text{相对}}$ 理论值	
									计算值	标准化后
1	111	0.369	21.7	0.24	22.1	7814	12.03	8	7.52×10^5	100
2	200	0.427	25.2	0.27	20.9	6989	8.50	6	3.56	47
3	220	0.603	37.1	0.39	16.8	4516	3.70	12	2.10	27
4	311	0.707	45.0	0.46	14.8	3506	2.83	24	2.38	32
5	222	0.739	47.6	0.48	14.2	3226	2.74	8	0.71	9
6	400	0.853	58.5	0.55	12.5	2500	3.18	6	0.48	6
7	331	0.930	68.4	0.60	11.5	2116	4.81	24	2.45	33
8	420	0.954	72.6	0.62	11.1	1971	6.15	24	2.91	39

* 二、利用计算机计算衍射线的相对强度

对于相结构较为复杂的试样, 利用列表法人工计算其衍射线相对强度极为困难。设计适应的计算机程序, 可以方便地获得各种物相衍射线相对强度的理论值。

利用计算机程序计算衍射线相对强度的过程与列表法的计算过程是一致的, 它们的主要区别在于, 需将由人工查表获得的数据尽可能地公式化, 以利于计算机程序的自动运行。

下面以 1987 年美国 IBM 公司推荐的 Y-Ba-Cu-O 高温超导相结构为例, 分析其相对强度

的计算过程。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ 的相结构如图 8-15 所示, 其中 $x \approx 2$, 属正交系, 点阵参数为 $a = 3.893 \text{ \AA}$, $b = 11.688 \text{ \AA}$, $c = 3.820 \text{ \AA}$ 。该晶胞相当于三个近于立方的晶胞沿 b 轴方向排列而成, 每个小晶胞的顶角处全是 Cu 原子、棱的中点处为氧原子或氧缺位, 它们的体心处依次由 Ba、Y、Ba 原子占据。建议的氧缺位有两种可能性, 即 Ba 面上缺氧(图 8-15 中的 1、2 位置)或两 Ba 面之间的 Cu 面上缺氧(图 8-15 中的 3、4 位置)。于是, 可以确定 Y、Ba、Cu、O 原子的坐标 $u_j, v_j, w_j, j = 1, 2, \dots, 13$ 。

根据实验所用辐射, 可知 X 光入射线波长 λ 。

现以 Cu- K_α 辐射为例。

主要的程序块应有:

1. hkl, d 及 θ 的计算

正交晶系的面指数 hkl 、面间距 d 和点阵参数之间的关系为

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

因此, 当 a, b, c 已知时, 可以设定任何面指数 hkl , 并计算出其面间距。例如 (020) 面的面间距 $d = 11.688/2 \text{ \AA}$ 。

由 d, λ 可以计算出各条衍射线的 θ 角。

并按 d 由大到小对各条衍射线排队。

这时所获得的是表 8-6 中的第 1, 2 和 3 竖行。

2. 由 θ 计算角因数(LP)

根据公式

$$(LP) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

可以计算出相应于各条衍射线时的角因数 (LP)。

3. 由 $\sin\theta/\lambda$ 计算原子散射因数 $f_Y(\sin\theta/\lambda)$ 、 $f_{Ba}(\sin\theta/\lambda)$ 、 $f_{Cu}(\sin\theta/\lambda)$ 和 $f_O(\sin\theta/\lambda)$

利用公式

$$f_i(\sin\theta/\lambda) = \sum_{j=1}^4 a_j \exp[-b_j (\sin\theta/\lambda)^2] + c_i$$

此处 i 分别为 Y、Ba、Cu 和 O 原子, 它们各自的系数为 a_j, b_j 和 c_i , 可以由国际晶体学用表第 4 册中查出, 输入到计算机中。

4. 结构因数计算

hkl 衍射线的结构因数应为

$$F_{hkl}^2 = \sum_j \sum_k f_j f_k e^{i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{jk}}$$

由于 \mathbf{r}_{jk} 为第 j 与第 k 个原子之间的矢量, 所以

$$\mathbf{r}_{jk} = (u_j - u_k)\mathbf{a} + (v_j - v_k)\mathbf{b} + (w_j - w_k)\mathbf{c}$$

同时, 由于 \mathbf{r}_{jk} 与 \mathbf{r}_{kj} 在累加式内必成对出现, 且 $\mathbf{r}_{jk} = -\mathbf{r}_{kj}$, 所以

$$f_j f_k (\sin 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{jk} + \sin 2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{kj}) = 0$$

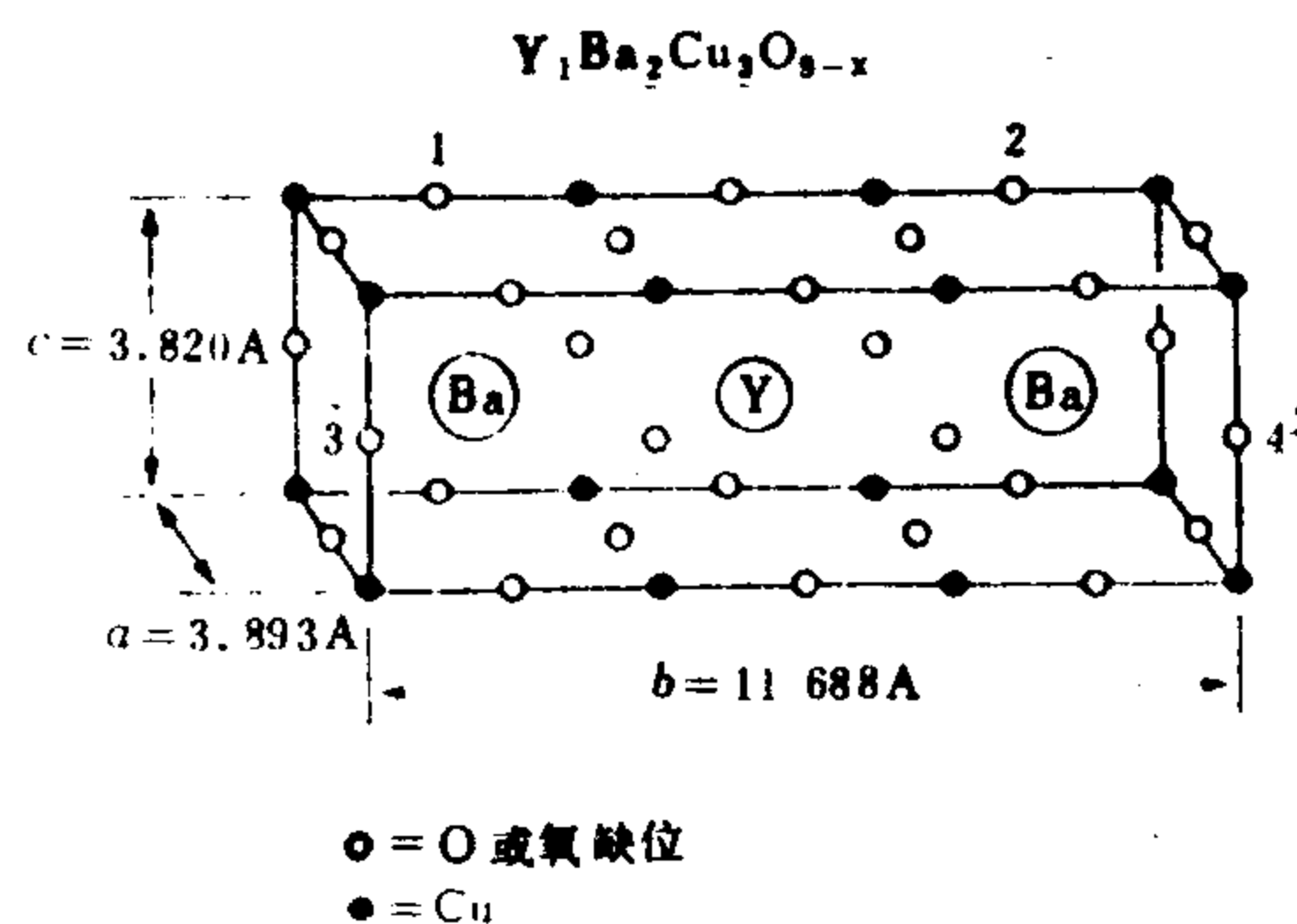


图 8-15 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-x}$ ($x \approx 2$) 的相结构 (1987 年 IBM 推荐)

于是有

$$F_{hkl}^2 = \sum_j \sum_k f_j f_k \cos 2\pi [h(u_j - u_k) + k(v_j - v_k) + l(w_j - w_k)]$$

在计算过程中,应注意的是:

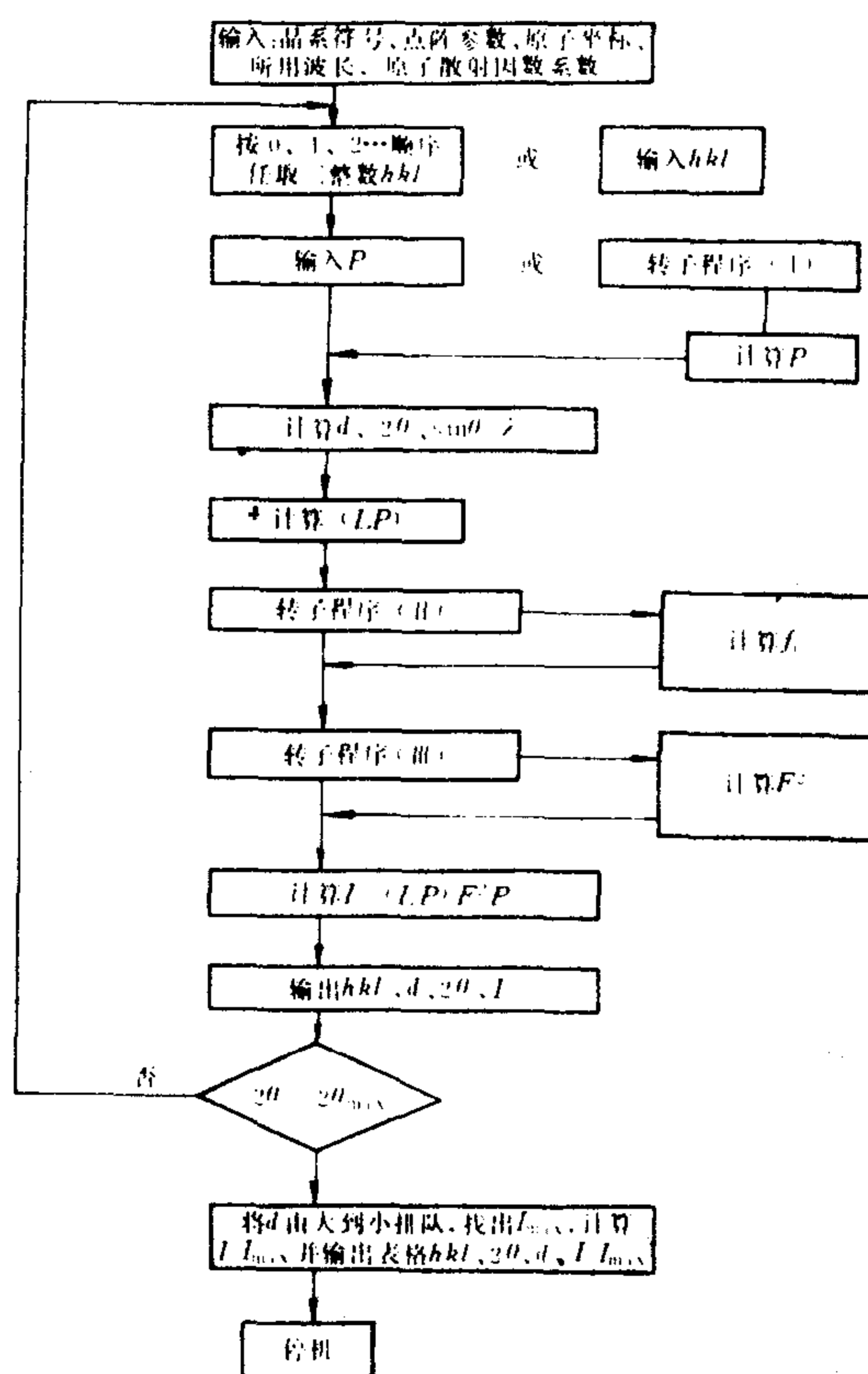
(1)最好将图 8-15 中的各个原子标上序号,以免用错不同 j 时的原子散射因数。例如让 $f_1 = f_Y, f_2 = f_3 = f_{Ba}, f_4 = f_5 = f_6 = f_{Cu}, f_7 = f_8 = \dots = f_{13} = f_O$ 。

(2)理解清楚 $\sum_j \sum_k$ 的意义,即对应于任一个 j 值,都必须对 $k = 1, 2, \dots, 13$ 各项进行累加,不能有漏项。

5. 重复因数 P

按表 8-2 给出的各个晶系不同 hkl 的 P 值输入,或分析 P 值与 hkl 之间的规律编制程序由计算机自动为各条衍射线选择重复因数 P 值。例如,对正交晶系, hkl 都不为零时 P 为 8;当 h, k, l 其中有一个为零时 P 为 4;而当 h, k, l 中有两个为零时, P 为 2。

6. 程序流程图举例



7. YBa₂Cu₃O_{7-x}相计算结果与实验值

表 8-6 YBa₂Cu₃O_{7-x}衍射线相对强度

<i>hkl</i>	<i>2θ</i> (°)	<i>d</i> Å	<i>I</i> *	<i>I</i> ₂	<i>I</i> ₃
010	7.56	11.688	1	1	0.5
020	15.16	5.844	2	2	6
030/100	22.82	3.896	12	7	9
001	23.29	3.820	2	6	3
120	27.53	3.240	5	1	1
021	27.90	3.197	5	1	1
040	30.59	2.922	2	0.1	0.2
130	32.51	2.754	58	58	48
031/101	32.83	2.728	100	100	100
111	33.75	2.655	2	0.3	2
121	36.36	2.471	3	0.6	0.3
050/140	38.51	2.338	26	0.6	0.3
041	38.80	2.321	5	0.3	0.3
131	40.38	2.234	18	18	16
051	45.49	1.994	1	0.8	0.8
060/200	46.62	1.948	37	29	28
002	47.61	1.910	15	15	13
151	51.49	1.775	6	0.3	0.8
230/160	52.56	1.741	4	0.6	1
061/201	52.65	1.737	4	3	1
211/032/102	53.41	1.716	3	1	2
221	55.25	1.663	1	0.4	0.3
122	55.82	1.645	1	0.4	0.2
161/231	58.20	1.584	44	35	35
132	58.80	1.569	23	19	16

*: *I*₁ 为实验值; *I*₂ 与 *I*₃ 为计算结果。*I*₂ 为 Ba 面缺氧, *I*₃ 为两 Ba 面之间的 Cu 面缺氧。

从表 8-6 中看出衍射强度的实验值与计算值基本相附,但还有不少差别。于是,人们又对图 8-15 所示的晶胞作某些调整。

思考与练习题

1. 请说明(4-9)式与(8-40)式的区别。
2. 请说明(8-40)式中各种符号的物理含义。
3. 请说明(8-41)式的适用条件。
4. 请证明对于衍射仪正常扫描条件吸收因数

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu}$$

5. 请给出 Al 粉末试样前(从小 θ 角算起)6 条衍射线的重复因数 *P*。
6. 请给出 Zr 粉末试样前 6 条衍射线(从小 θ 角算起)的重复因数 *P*。
7. 用 Fe- *K*_α 辐射照 α-Fe 试样,请计算布拉格角最小的一条衍射线的温度因数。Fe- *K*_α 波长 $\lambda = 1.937 \times 10^{-10} \text{m}$ 。
8. 请计算铜 111 与 200 衍射线的强度比(不考虑吸收、温度和消光的影响)。用 Cu- *K*_α 辐射。

第九章 衍射线的线形分析

第一节 实测线形与真实线形

一、实测线形及其影响因素

实测线形就是由衍射仪直接测试到的衍射线线形。图 9-1 是 Si 粉 111 衍射线的实测线形。图 9-1(c) 为试样安放不当对线形的影响。这种情况应该排除。实际工作中影响实测线形的主要因素有：

1. 实验条件对衍射线形状的影响

图 9-1(a) 和 (b) 仅为接收狭缝有变化, 其他实验条件都相同时的同一试样的同一条衍射线的线形, 它们之间的区别很大。用不同的衍射仪测试同一试样的同指数衍射线时, 即使狭缝系统的参数相同, 所测得的衍射线形也不相同。

2. K_α 双线的影

图 9-1(a) 中的衍射线, 2θ 为 28.44° , 可以明显地看出它由两条衍射线组成, 一条线的强度是另一条的两倍。它们分别是 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 辐射所形成的衍射线。由于 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 辐射的波长相差甚小, 所以它们的衍射峰时常是重合的, 从而影响了从实测线形上直接取的衍射参数的准确性。

3. 角因数的影响

讨论衍射线形就是分析一条条孤立的衍射线, 分析其强度按衍射角 2θ 的分布情况, 所以一切随 2θ 角变化的因素, 都会影响衍射线的形状。这主要有吸收因数, 温度因数和洛伦兹-偏振因数。

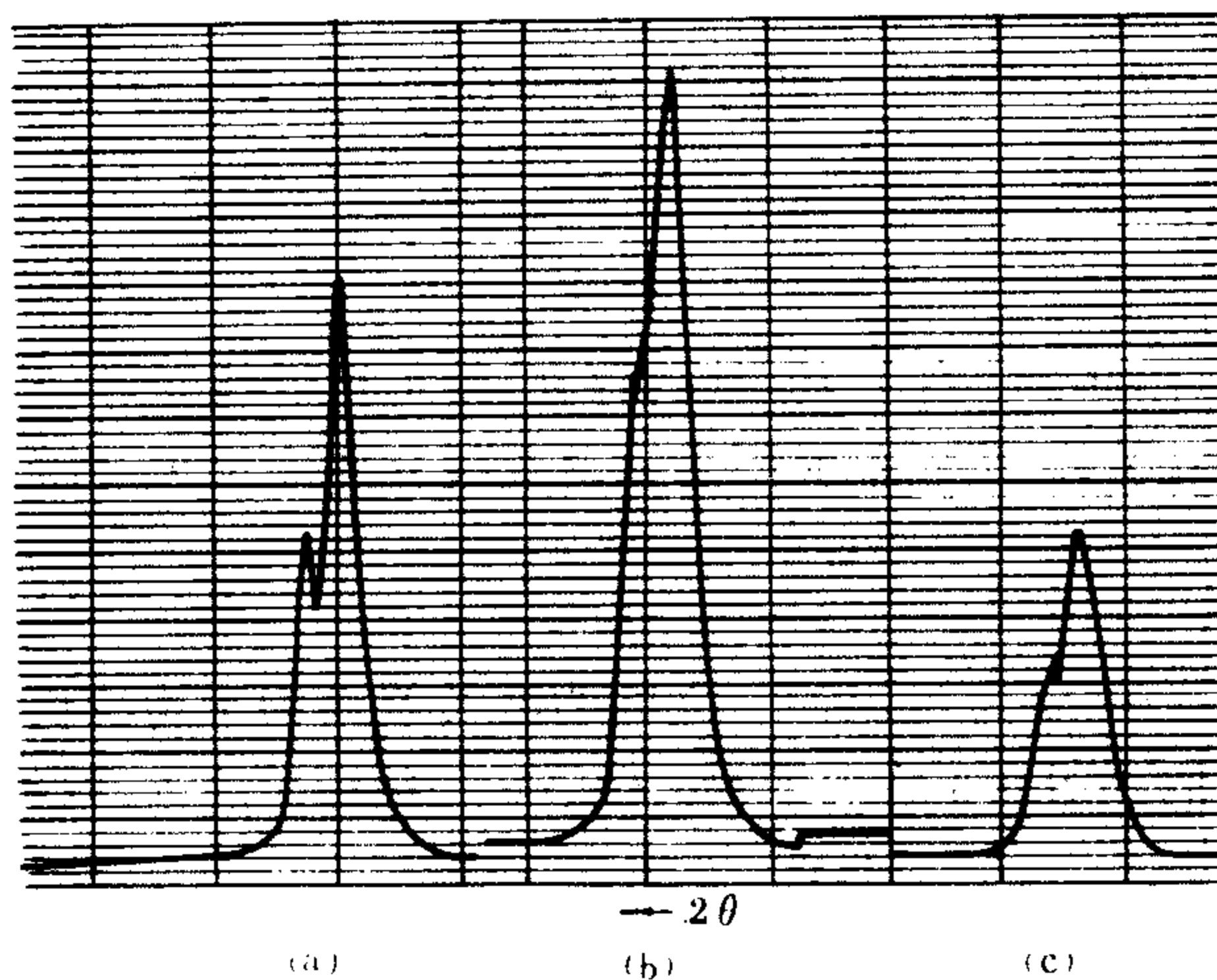


图 9-1 实验条件对衍射线形的影响。Si 的 111 衍射线, Cu- K_α 辐射, (a) $S_1 = 1^\circ, S_2 = 0.1\text{mm}$; (b) $S_1 = 1^\circ, S_2 = 0.2\text{mm}$; (c) $S_1 = 1^\circ, S_2 = 0.1\text{mm}$, 试样后倾 0.07mm

二、真实线形

真实线形, 或称纯线形, 是能反映试样内部情况的线形。真实线形是由实测线形经过上述各种因素校正后获得的。

当衍射线的宽度很小, K_α 双线又能完全分离的情况下, 也可以用实测线形代替真实线形。然而对于较漫散的衍射线, 例如由微晶试样或微观内应力严重的试样形成的衍射线, 则必须由它们的真实线形获得衍射参数, 才能反映试样的真实情况。

某些情况下, 仅需要对实测线形作某一种或两种校正, 即获得准真实线形。

第二节 K_{α} 双线的分离

实际上,所用的 K_{α} 辐射中包含着两种波长相差甚小的成份,即 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 。 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 都有极窄的波长范围,同时强度按波长的分布与辐射种类有关。但可以近似认为这种分布是相同的,只是 $K_{\alpha 1}$ 的强度是 $K_{\alpha 2}$ 的两倍。即实测线形 $I(2\theta)$ 是 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 所形成的线形 $I_1(2\theta)$ 和 $I_2(2\theta)$ 的叠合,并且

$$I_2(2\theta) = \frac{1}{2} I_1(2\theta - \Delta 2\theta) \quad (9-1)$$

$\Delta 2\theta$ 是双线的分离角度,称为双线分离度。于是

$$\begin{aligned} I(2\theta) &= I_1(2\theta) + I_2(2\theta) \\ &= I_1(2\theta) + \frac{1}{2} I_1(2\theta - \Delta 2\theta) \end{aligned} \quad (9-2)$$

(图 9-2)。由于 $K_{\alpha 2}$ 线的存在,使得衍射线变形,并且这种变化与所用辐射和衍射线的布拉格角有关,因为它们共同决定着双线分离度 $\Delta 2\theta$ 。由布拉格定律可以获得双线分离度的定量表达式

$$\Delta 2\theta = 2 \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right) \tan \theta \quad (9-3)$$

式中 $\Delta \lambda$ 为 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 之间的波长差, λ 为平均波长。附录 5 中给出与辐射和布拉格角相对应的 $\Delta \theta$ 值。图 9-3 给出了 Mo、Cu、Fe 三种辐射的 K_{α} 双线分离度与 2θ 角之间的函数关系曲线。

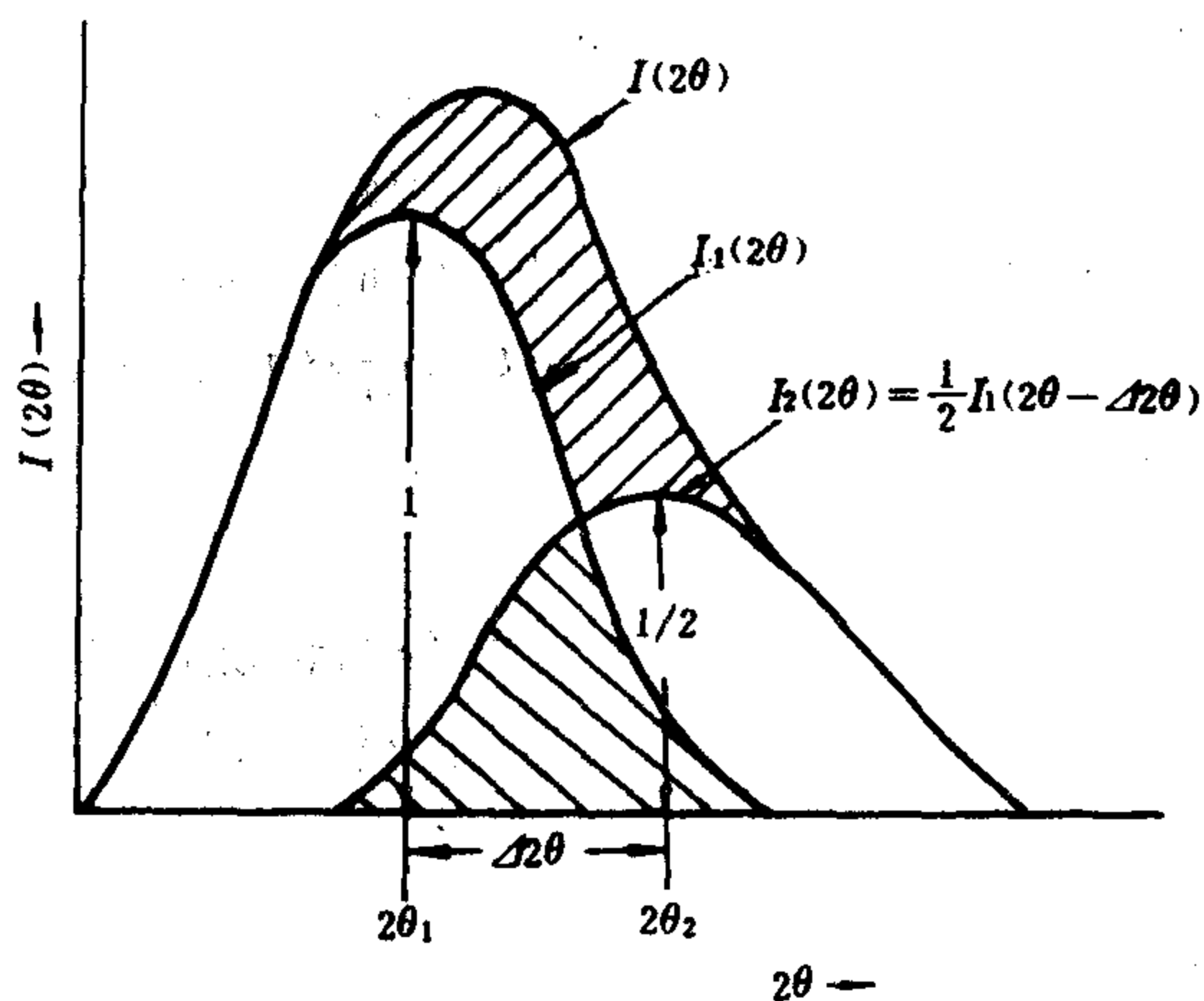


图 9-2 $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 线的存在
对 X 光衍射线线形的影响

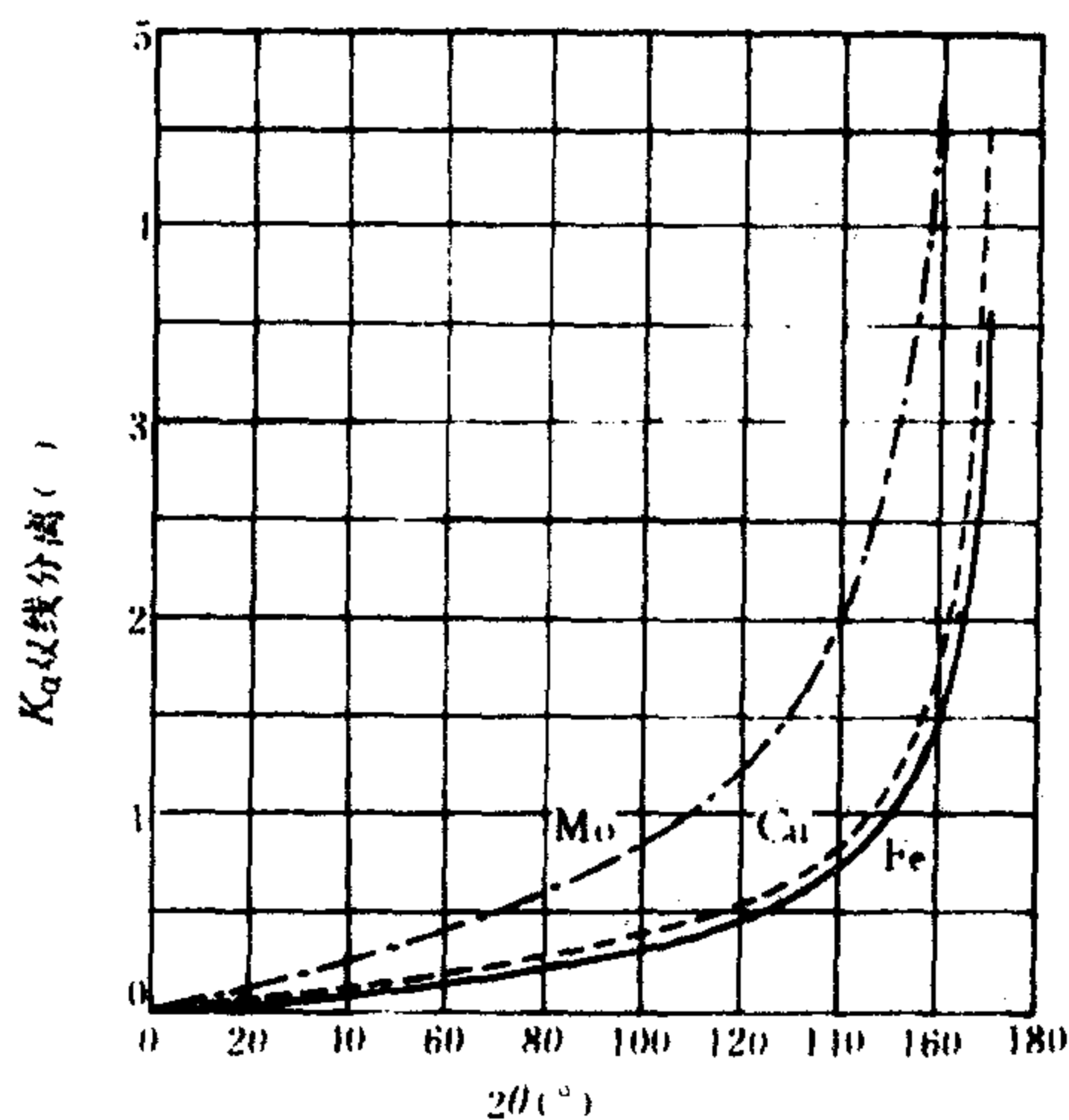


图 9-3 Mo、Cu、Fe 三种辐射中 K_{α} 双
线分离度数与衍射角 2θ 之间的函数关系

从以上分析可以看出,要精确确定衍射线的线位,宽度,强度和形状,应作 K_{α} 双线的分离工作。下面介绍几种常用的分离方法。

一、图形分离法

图 9-2 中的 $I(2\theta)$ 为 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 辐射的叠加线形。要从 $I(2\theta)$ 中分出 $I_1(2\theta)$ 和 $I_2(2\theta)$, 应首先确定出 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 辐射的标准布拉格位置 $2\theta_1$ 和 $2\theta_2$, 以 $2\theta_1$ 和 $2\theta_2$ 位置为 $I_1(2\theta)$ 和 $I_2(2\theta)$ 的峰顶, 使 $I_{1\text{最大}} = 2I_{2\text{最大}}$, 两个线形形状相似, 并且图示中的两个阴影部份的面积相等, 从而得到 $I_1(2\theta)$ 和 $I_2(2\theta)$ 。

如果 $2\theta_1$ 和 $2\theta_2$ 的位置不能准确地确定, 则可以由已知的 $\Delta 2\theta$ 值确定出图形中双线峰位的间距, 并使它在 $2\theta_1$ 和 $2\theta_2$ 附近移动, 找到使两线形满足上述条件的位置。就是准确的 $2\theta_1$ 和 $2\theta_2$ 位置。同时也就确定了两个峰的形状。

图解法分离双线, 简单易行, 但人为性较大, 所以包含着一定的任意性。在精确度要求不高时, 特别是在图形上的 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 线已有某种程度的分离时, 适用图解法分离双线。

二、Rachinger 法

根据前面的假设可以得知, 在 $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ 叠加的线形 $I(2\theta)$ 中, 自 2θ 角端算起, 在 $\Delta 2\theta$ 范围内没有 $I_2(2\theta)$ 线形的影响。如果将 $I(2\theta)$ 有值的角范围分成 n 等分, $\Delta 2\theta$ 相当于 m 分, 第 i 分的 $K_{\alpha 1}$ 分量将是

$$I_2^i = I^i - \frac{1}{2} I_1^{i-m} \quad (9-4)$$

图 9-4(a) 表示的是 $n = 21, m = 3$ 的情况, (b) 是由 (a) 分解出的 $I_1(2\theta)$ 和 $I_2(2\theta)$ 线形, $I_1(2\theta)$ 各点得值的计算系列为

$$\begin{aligned} I_1^1 &= I^1 \\ I_1^2 &= I^2 \\ I_1^3 &= I^3 \\ I_1^4 &= I^4 - \frac{1}{2} I_1^1 \\ I_1^5 &= I^5 - \frac{1}{2} I_1^2 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ I_1^8 &= I^8 - \frac{1}{2} I_1^{5-3} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ I_1^{21} &= I^{21} - \frac{1}{2} I_1^{18} \end{aligned}$$

上面字母 I 右上方的数字角标代表图 9-4 中的间隔分数。表 9-1 给出了具体计算结果。

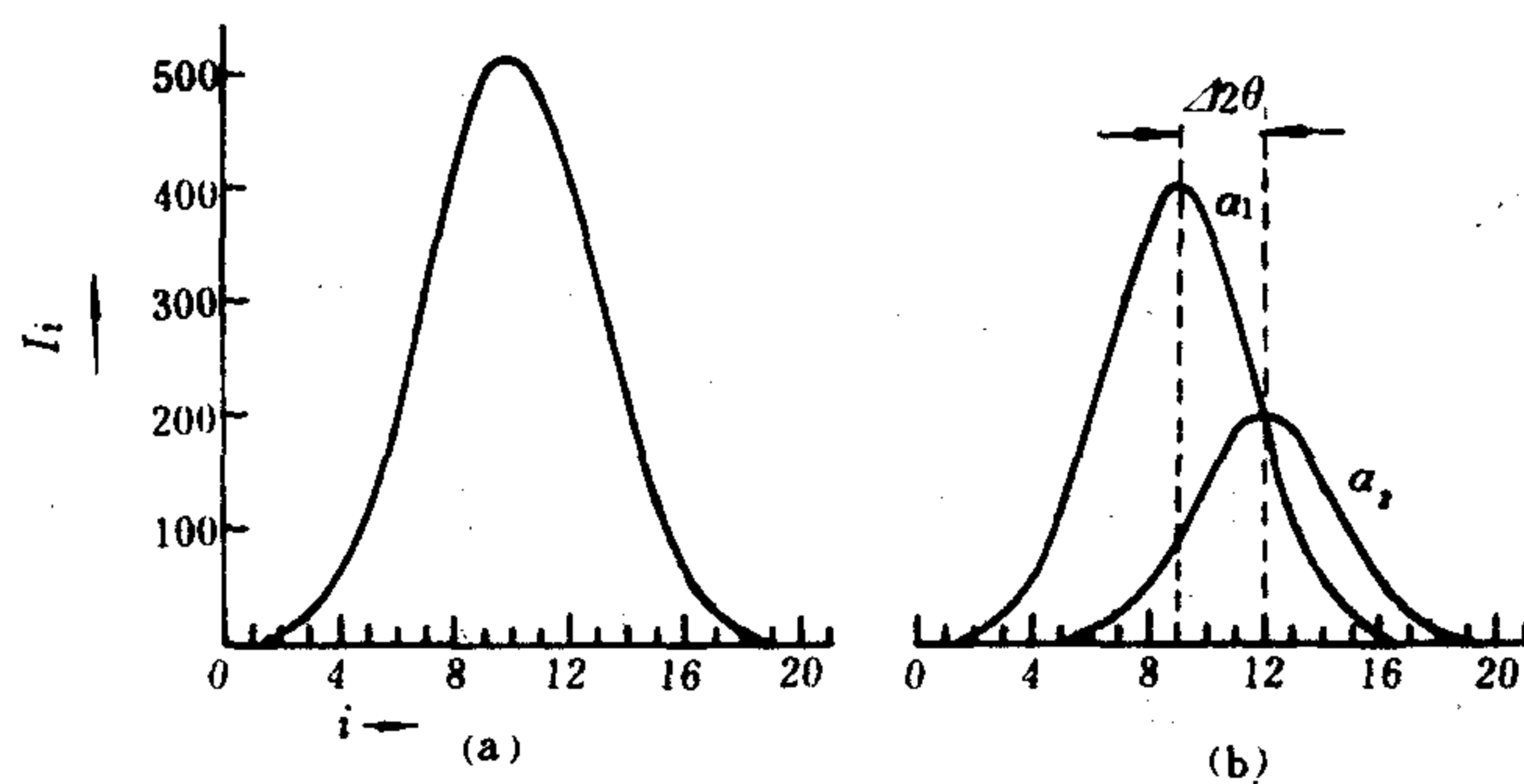


图 9-4 Rachinger 的两线分离方法。

将双线叠加线形的角范围分成 21 等分, $\Delta 2\theta$ 占 3 等分

表 9-1 Rachinger 法分离 K_{a1} 、 K_{a2} 双线的计算实例

间隔数 (i)	$\Delta 2\theta(^{\circ})$	I_i	$\frac{1}{2} I_i \cos(\alpha_1)$	$I_1(\alpha_1)$
0	0	0	0	0
1	0.1	2	0	2
2	0.2	8	0	8
3	0.3	22	0	22
4	0.4	55	1	54
5	0.5	115	4	111
6	0.6	205	11	194
7	0.7	317	27	290
8	0.8	424	56	368
9	0.9	496	97	399
10	1.0	513	145	368
11	1.1	474	184	290
12	1.2	394	200	194
13	1.3	295	184	111
14	1.4	199	145	54
15	1.5	119	97	22
16	1.6	64	56	8
17	1.7	29	27	2
18	1.8	11	11	0
19	1.9	4	4	0
20	2.0	1	1	0
21	2.1	0	0	0

Rachinger 方法计算简单,可用人工或计算机计算。但它对零点的选取较为敏感,也就是背底的去除方法影响较大,有时会使 $I_2(2\theta)$ 尾部出现负值。

* 三、付里叶级数分离法

任何满足狄义赫利(Dirichlet)条件的函数都可以用三角多项式来表达,因此,叠加线形 $I(2\theta)$ 可以写成

$$I(2\theta) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[A_n \cos\left(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta\right) + B_n \sin\left(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta\right) \right] \quad (9-5)$$

$2N$ 为 $I(2\theta)$ 有值区间角度等分的份数, A_0, A_n 和 B_n 都是函数 $I(2\theta)$ 的付里叶系数, 有

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{N} \int_1^{2N+1} I(2\theta) d2\theta \\ A_n &= \frac{1}{N} \int_1^{2N+1} I(2\theta) \cos\left(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta\right) d2\theta \\ B_n &= \frac{1}{N} \int_1^{2N+1} I(2\theta) \sin\left(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta\right) d2\theta \end{aligned} \quad (9-6)$$

其中 $n = 1, 2, 3, \dots$ 为阶数。

同理 $K_{\alpha 1}$ 的线形 $I_1(2\theta)$ 也可以写成

$$I_1(2\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta\right) + b_n \sin\left(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta\right) \right] \quad (9-7)$$

利用(9-2)式可以得出 $I_1(2\theta)$ 的付里叶系数 a_0, a_n, b_n 和 $I(2\theta)$ 的付里叶系数 A_0, A_n, B_n 之间的关系, 有

$$\begin{aligned} a_0 &= 2A_0/3 \\ a_n &= \frac{A_n + \frac{1}{2} \left[A_n \cos\left(\frac{2\pi n}{2N} \Delta 2\theta\right) + B_n \sin\left(\frac{2\pi n}{2N} \Delta 2\theta\right) \right]}{1 + \cos\left(\frac{2\pi n}{2N} \Delta 2\theta\right) + \frac{1}{4}} \\ b_n &= \frac{B_n + \frac{1}{2} \left[B_n \cos\left(\frac{2\pi n}{2N} \Delta 2\theta\right) - A_n \sin\left(\frac{2\pi n}{2N} \Delta 2\theta\right) \right]}{1 + \cos\left(\frac{2\pi n}{2N} \Delta 2\theta\right) + \frac{1}{4}} \end{aligned} \quad (9-8)$$

因此, 可以根据已知函数形式的 $I(2\theta)$, 首先计算出其付里叶系数 A_0, A_n 和 B_n , 再利用(9-8)式计算出线形 $I_1(2\theta)$ 的付里叶系数, 最后由(9-7)式计算出 $I_1(2\theta)$ 的线形。图 9-5(a) 为具有微观应力的 Cu 试样的 222 衍射线的实测线形。图 9-5(b) 为作者利用付里叶级数分离法从图 9-5(a) 中分离出的 $I_1(2\theta)$ 线形。

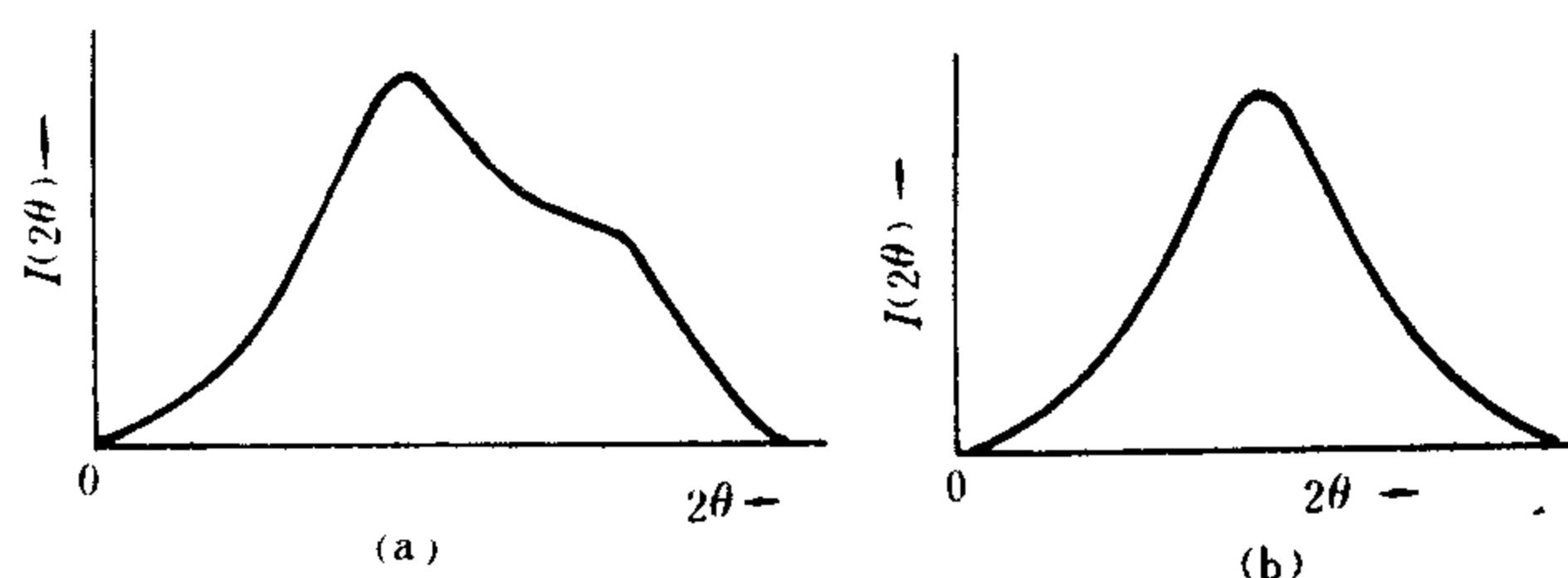


图 9-5 用付里叶级数法分离 Cu 的 222 衍射线。(a) Cu 的 222 衍射线线形, (b) 为从(a)中分出的 $K_{\alpha 1}$ 辐射的衍射线线形

这种分离方法的特点是受人为因素干扰少, 它的独道之处是能获得 $I_1(2\theta)$ 的付里叶系数。利用计算机处理数据, 可以方便地得到所要求的结果。

* 四、利用校正曲线获得 $I_1(2\theta)$ 线宽

在某些场合, 如微晶尺寸测定、微观应力测定等, 仅仅需要衍射线的线宽参数。这时, 可以针对所用的仪器, 事先作好校正曲线, 工作时, 可以直接由实测线形 $I(2\theta)$ 的宽度 b_0 , 获得 $K_{\alpha 1}$

辐射的线形 $I_1(2\theta)$ 的宽度 b 。

图 9-6 为利用小于 350 目的 α - SiO_2 粉末试样,在英国 Hilger 衍射仪上实测获得的 K_α 双线校正曲线。工作中采用付里叶方法分离双线。图中“○”为积分宽度的实验点,“×”为半高宽的实验点。实验表明,一般试样的实验点都落在这条曲线的附近。

下面举例说明如何利用校正曲线获得 $I_1(2\theta)$ 线宽。

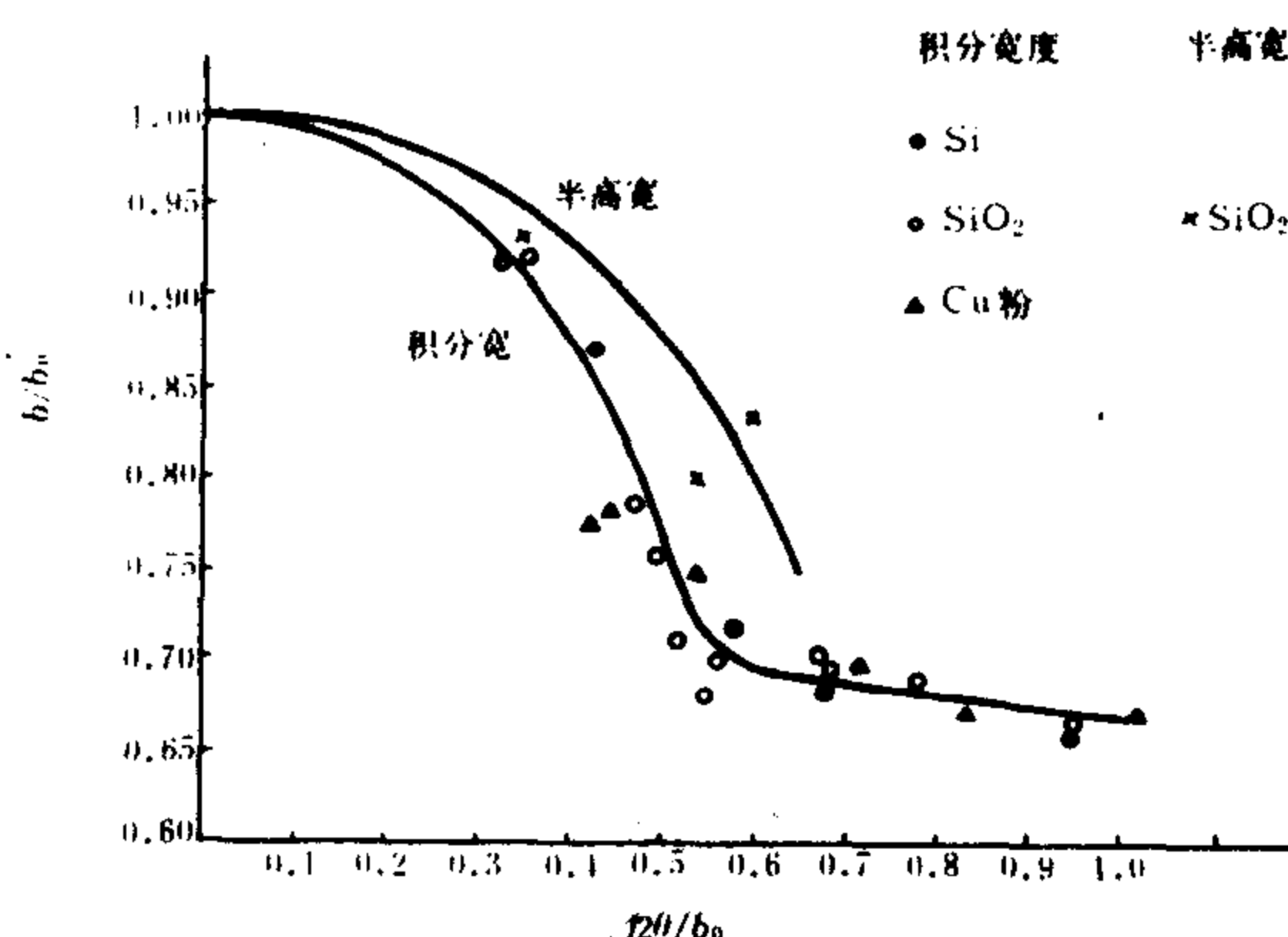


图 9-6 K_α 双线的校正曲线, b 和 b_0 为 $I_1(2\theta)$ 和 $I(2\theta)$ 线形的宽度, $\Delta 2\theta$ 为双线分离度。图中除“×”表示半高宽的实验点外,其它都是积分宽度的实验点

实测 Cu 的 222 衍射线的积分宽度 $b_0 = 6.58\text{cm}$, 根据所用辐射的 $\Delta\lambda/\lambda$ 和衍射线的布拉格角 θ , 利用(9-3)式算得

$$\begin{aligned}\Delta 2\theta &= 2\text{tg}\theta\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right) \\ &= 0.32^\circ\end{aligned}$$

0.32° 在实验条件下相当于 6.48cm , 因此有

$$\frac{\Delta 2\theta}{b_0} = 0.98$$

利用此数据在图 9-6 上查得

$$\frac{b}{b_0} = 0.66$$

于是,可以得到 Cu 的 222 衍射线中的 $I_1(2\theta)$ 的积分宽度

$$b = 4.32\text{cm}$$

应用 K_α 双线校正曲线时,应注意的是:实验中所采用的确定线宽的方法,应与校正曲线上标明的方法一致。

获得 K_α 双线校正曲线的方法有两种,即实验法与计算法。

图 9-6 是利用实验法获得的。首先认真测试选定试样的各条衍射线线形,再利用付里叶级数分离法获得 K_α 辐射的衍射线线形 $I_1(2\theta)$ 。利用第七章第三节中所述的方法确定各条衍射线的 $I(2\theta)$ 和 $I_1(2\theta)$ 的线宽 b_0 和 b 。按所用辐射计算出各条衍射线的双线分离度 $\Delta 2\theta$ 。按 b/b_0 与 $\Delta 2\theta/b_0$ 作图,就获得所用仪器条件下的 K_α 双线校正曲线。这种方法适用于经常利用某台衍射

仪获得 $I_1(2\theta)$ 宽度的场合。它可以给出与实际情况附合较好的结果。

K_α 双线校正曲线也可以利用算法获得。1938 年 Jonec 提出这种方法时所利用的就是算法。其方法是首先设定衍射线线形 $I_1(2\theta)$, 由 (9-1) 式获得 $I_2(2\theta)$, 再利用 (9-2) 式合成 $I(2\theta)$ 。于是可以获得各种双线分离度 $\Delta 2\theta$ 情况下的 b 与 b_0 , 从而作图获得校正曲线。

K_α 双线校正曲线随实验条件而变, 或随所设衍射线线形而变, 但它们的基本形状却大体相同。

第三节 吸收、温度和角因数的校正

吸收因数、温度因数和角因数(即洛伦兹-偏振因数)等一般都是衍射角的函数, 所以它们都影响着衍射线的线形。本节任务是找到这些因数与衍射角之间的函数关系, 从而获得有关这些因数的校正办法。

一、吸收因数校正

试样的吸收因数 $A(\theta)$ 与试样的形状和放置方法有关。这里仅讨论板状试样反射衍射线的情况, 即图 8-9 所示的情况。

第八章中已经证明, 此时试样的吸收系数应由 (8-24) 式所示, 即

$$A(\theta) = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} \right)$$

如果将上式中的角 α 和 β 换成通常应用的角度 θ 和 ψ , 则可以证明上式有如下形式

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu} (1 - \operatorname{tg} \psi \operatorname{ctg} \theta) \quad (9-9)$$

其中 θ 为布拉格角, ψ 为试样表面法线与衍射面法线之间的夹角。这时 $\alpha = \theta + \psi$, $\beta = \theta - \psi$ 。(9-9) 式是对平板试样反射衍射线线形进行吸收校正时用的函数式。一般可以只利用其与 θ 角有关的部分, 去除常数项, 即有

$$A(\theta) = 1 - \operatorname{tg} \psi \operatorname{ctg} \theta \quad (9-10)$$

如果利用衍射仪对试样进行正常扫描, 即 $\psi = 0$, 则 $A(\theta) = 1/2\mu$, 为常数。因此, 这时所测得的衍射线形, 不需作吸收校正。

图 9-7(a) 给出, 当衍射线的 θ 角宽达 10° 时 ($76^\circ \sim 86^\circ$), 对应于不同的 ψ 角, 吸收因数的变化情况。从图中看出, ψ 角越大, 吸收将衍射线低 θ 角部分的强度压低的程度越大, 即使衍射线线形变形越严重。

对衍射线线形作吸收校正, 就是将实测的强度值 $I(2\theta)$ 逐点除以与其 θ 角相对应的吸收因数 $A(\theta)$, 即经吸收校正后的线形应为 $I(2\theta)/A(\theta)$ 。

二、温度因数和原子散射因数校正

分析温度因数 e^{-2M} 中 M 的表达式, 即 (8-35) 式和 (8-37) 式, 可以看出, 不管用何种方法描述 M , 在特定的实验条件下, M 总与 $\sin^2 \theta$ 成线性关系。所以温度因数 $T(\theta)$ 的表达式可以写成如下形式

$$T(\theta) = \exp(-K \sin^2 \theta) \quad (9-11)$$

式中的常数 K 可以由已知数据确定。

图 9-7(d)给出了温度因数对宽衍射线线形的影响。由图中观之,在该角度范围内,温度因数几乎为常数,因此,它对线形的影响很小。

结构因数中的原子散射因数,也是 θ 角的函数,它的形式已由(3-26)式给出,即

$$f(\theta) = \sum_{j=1}^4 a_j \exp(-b_j \lambda^{-2} \sin^2 \theta) + C$$

其对宽衍射线的影响由图 9-7(c)所示。它的影响是使衍射线高 θ 角部分的强度下降。

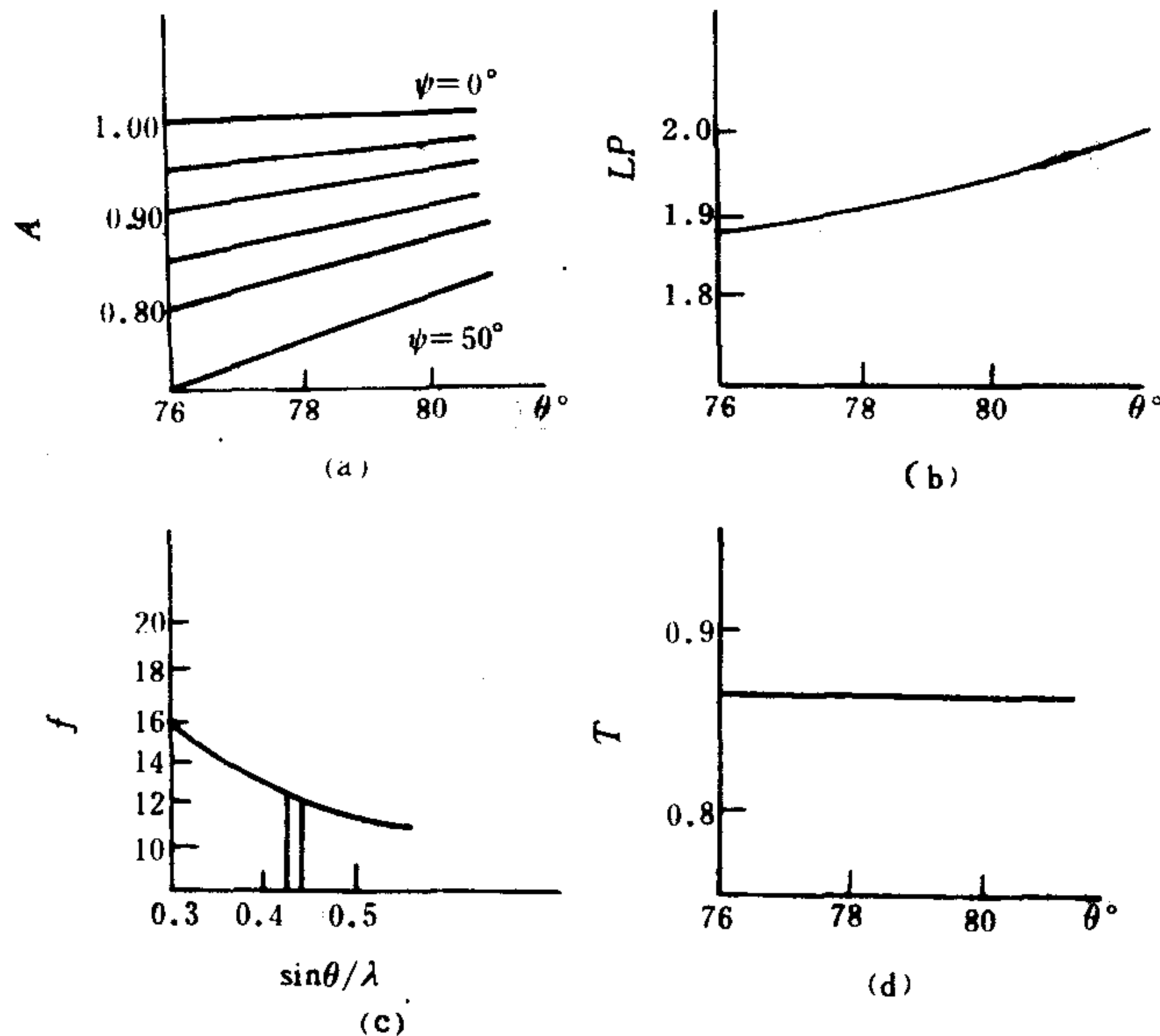


图 9-7 吸收因素 $A(a)$, 角因子 $LP(b)$, 原子散射因数 $f(c)$ 和温度因数 $T(d)$ 在所研究角度范围内的变化

三、洛伦兹-偏振因数的影响

许多作者用(8-39)式中的洛伦兹-偏振因数

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

作为校正衍射线线形的函数,这显然是不正确的。因为,(8-39)式是描述衍射线积分强度的表达式,而不是描述衍射线线形 $\pm 2(\theta)$ 的表达式。

为了获得衍射线线形 $I(2\theta)$ 的函数形式,可以对 $\iiint L(s) ds$ 作近似处理,得到 $\iiint L(s) ds = \iiint \cos \theta / (\lambda a_3^*) L(s) ds_1 ds_2 d2\theta$, 从而有①

$$I(2\theta) = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta} F^2 A(\theta) T(\theta) \quad (9-12)$$

其中的 K 为与试样和衍射线指数有关的常数。

① 详见:王英华,清华大学学报 Vol. 26. No. 6. 1986 和 Wang Yinghua, J. Appl. cryst. (1987) 20

从而校正衍射线线形的角因数应为

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta}$$

(9-13)

其对宽衍射线线形的影响由图 9-7(b)所示。

图 9-7 所示的情况是用 Cr- K_{α} 辐射测 Fe 锉屑的 211 衍射线时,各因数在其衍射线角度范围内的变化情况。表 9-2 给出了这些因数在该角度范围内的相对变化量,图 9-8。示意给出它们对 $\psi = 55^\circ$ 时衍射线线位的影响。从图表中看出,吸收因数对衍射线线形的影响较大,而原子散射因数和温度因数的影响较小。

表 9-2 用 Cr- K_{α} 测铁 211 衍射线时各校正因数的变化率

因 数 变 化	A		LP	f	T
	$\psi = 10^\circ$	$\psi = 50^\circ$			
%	1.6	13.3	0.06	-1.3	-0.5

* 第四节 仪器因素的校正

即使用理想标样,衍射线也总有一定的宽度和形状,并且它们与衍射仪的光学系统有关,称这时的衍射线线形为标样线形,记为 $g(2\theta)$ 。实际上它是由标样的物理因素与仪器因素共同决定的。记标样线形的宽度为 b 。

标样线形一般是由光源尺寸,试样状况,轴向发散度,X 光在试样中的穿透性和接受狭缝等因素决定的。图 9-9 给出这些因素的近似函数形状,称它们为衍射仪的权重函数。同时,为了让这些函数综合而成的线形与实测的标样线形更为一致,又引入了不重合函数,图 9-9 中的 g_{VI} 。

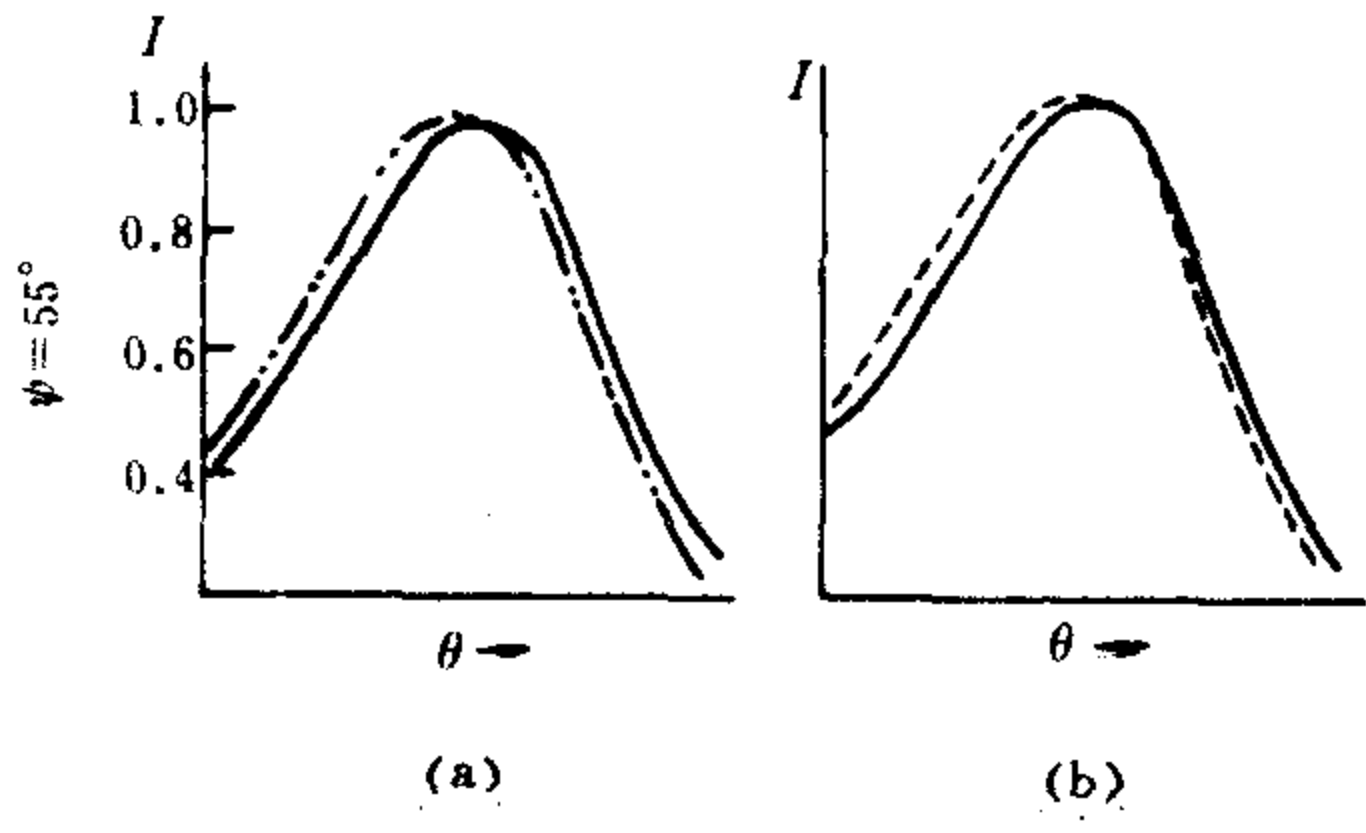


图 9-8 各种校正因数对 $\psi = 55^\circ$ 衍射线顶部的影响“——”为未经修正的线形,“- . . -”与“- - -”分别为经过吸收修正与经过 A、LP、f、T 修正的线形

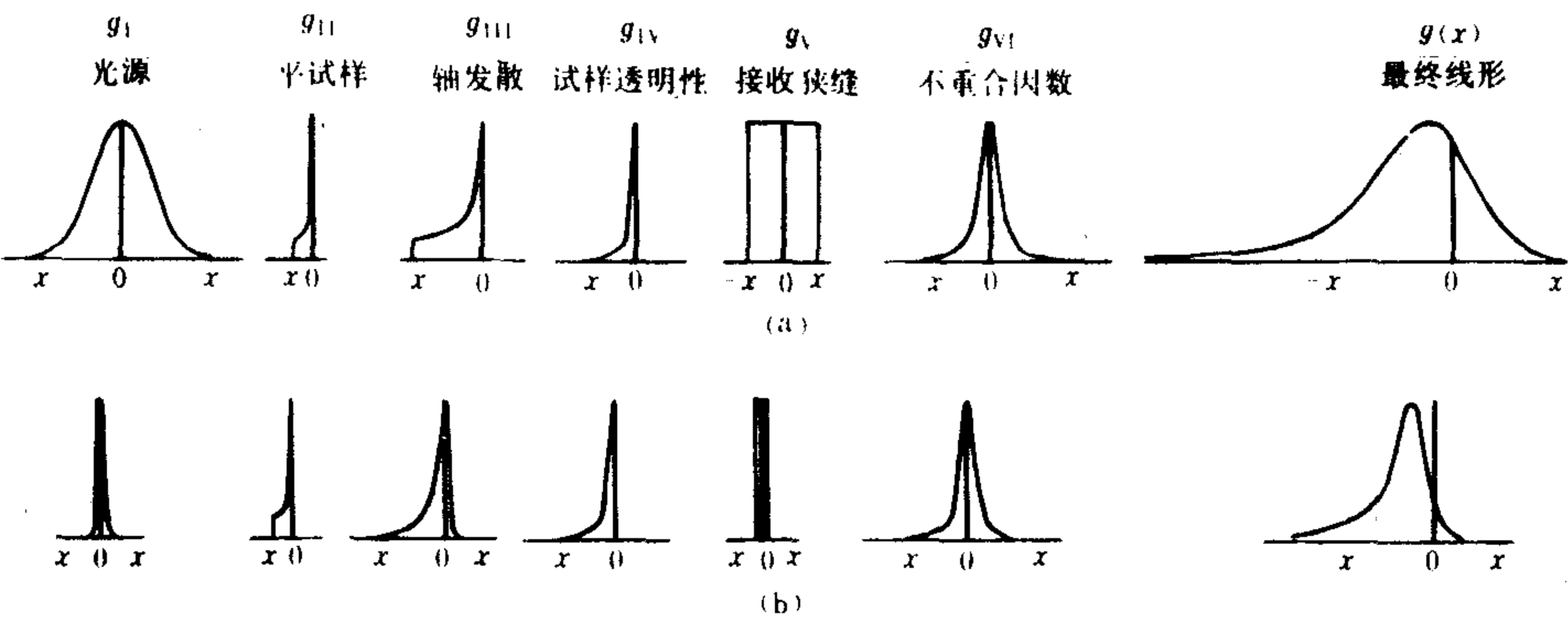


图 9-9 衍射仪的六个权重函数

- (a) 低分辨率几何,即点焦,无索拉狭缝时;
- (b) 高分辨率几何,即线焦,带索拉狭缝时 ($2\theta = 24^\circ, \mu = 34\text{cm}^{-1}$)

由于这些权重函数相互叠加形成标样线形,因此在数学上它们是卷积关系,如果记

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g_i(y) g_1(x-y) dy = g_i * g_1 \quad (9-14)$$

其中 x 为与标准 2θ 值的偏离量,即将坐标原点移到衍射线极大值处。则有

$$g(x) = g_1 * g_1 * g_1 * g_N * g_V * g_N \quad (9-15)$$

实验中使用的标样线形 $g(2\theta)$ 为标准试样的实测线形,常用的标准试样有纯度高、结晶良好的 $\alpha\text{-SiO}_2$ 和 Si, 它们的粒度应在 350 目左右。

待研究试样的实测线形记为 $h(2\theta)$, 其宽度记为 B , 代表试样特征的线形即真实线形, 记为 $f(2\theta)$, 其宽度记为 β 。同理 $h(2\theta)$, $g(2\theta)$ 和 $f(2\theta)$ 三个函数之间有卷积关系, 即

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(y) f(x-y) dy \quad (9-16)$$

因此, 需要获得真实线形 $f(2\theta)$ 时, 应首先实测 $g(2\theta)$ 和 $h(2\theta)$ 线形, 再利用 (9-16) 式解出 $f(2\theta)$, 这种由 $h(2\theta)$ 中解出 $f(2\theta)$ 的过程称为作仪器因素校正, 下面介绍几种常用的校正办法。

一、利用付里叶变换解卷积

如果实测线形 $h(x)$, 标样线形 $g(x)$ 和真实线形 $f(x)$ 的最大有值区间为 $-\alpha/2 \sim +\alpha/2$, 在只考虑衍射线形状, 不考虑其绝对强度时, 利用付里叶变换关系, 有

$$\left. \begin{aligned} h(x) &= \sum_t H(t) e^{-2\pi i x t / \alpha} \\ g(x) &= \sum_t G(t) e^{-2\pi i x t / \alpha} \\ f(x) &= \sum_t F(t) e^{-2\pi i x t / \alpha} \end{aligned} \right\} \quad (9-17)$$

和

$$\left. \begin{aligned} H(t) &= \sum_x h(x) e^{2\pi i x t / \alpha} \\ G(t) &= \sum_x g(x) e^{2\pi i x t / \alpha} \\ F(t) &= \sum_x f(x) e^{2\pi i x t / \alpha} \end{aligned} \right\} \quad (9-18)$$

由于两个函数为卷积关系时, 它们的付里叶变换为乘积关系。因此根据 (9-16) 式可以得知 $h(x)$ 、 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的付里叶变换之间有如下关系

$$H(t) = G(t) F(t) \quad (9-19)$$

从而有

$$F(t) = H(t) / G(t) \quad (9-20)$$

因此, 可以利用实测线形 $h(x)$ 和标样线形 $g(x)$, 先由 (9-18) 式计算出它们的付里叶变换 $H(t)$ 和 $G(t)$, 再由 (9-20) 式计算出真实线形的付里叶变换 $F(t)$, 最后可由 $F(t)$ 计算出真实线形 $f(x)$, 即

$$f(x) = \sum_t H(t) / G(t) \cdot e^{-2\pi i x t / \alpha} \quad (9-21)$$

然而, 实际运算过程中, 是将 $H(t)$ 和 $G(t)$ 写成三角函数形式, 它们的实部记为 $H_r(t)$ 和 $G_r(t)$,

虚部记为 $H_i(t)$ 和 $G_i(t)$, 即

$$\begin{aligned} H(t) &= H_r(t) + iH_i(t) \\ G(t) &= G_r(t) + iG_i(t) \end{aligned} \quad (9-22)$$

从而

$$F(t) = \frac{H_r(t) + iH_i(t)}{G_r(t) + iG_i(t)}$$

分母实数化后有

$$\begin{aligned} F(t) &= \frac{H_r(t)G_r(t) + H_i(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} + i \frac{H_i(t)G_r(t) - H_r(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \\ &= F_r(t) + iF_i(t) \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} F_r(t) &= \frac{H_r(t)G_r(t) + H_i(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \\ F_i(t) &= \frac{H_i(t)G_r(t) - H_r(t)G_i(t)}{G_r^2(t) + G_i^2(t)} \end{aligned} \right\} \quad (9-23)$$

由于 $f(x)$ 为实函数, 所以有

$$f(x) = \sum_i F_r(t) \cos \frac{2\pi xt}{a} + \sum_i F_i(t) \sin \frac{2\pi xt}{a} \quad (9-24)$$

通常可以将区间 a 分成 48、60 或 120 等分, 如果分成 60 等分, 可以利用下面的一系列式子计算 $f(x)$, 即先计算

$$\begin{aligned} H_r(t) &= \sum_{x=-30}^{30} h(x) \cos \frac{2\pi xt}{60} \\ H_i(t) &= \sum_{x=-30}^{30} h(x) \sin \frac{2\pi xt}{60} \\ G_r(t) &= \sum_{x=-30}^{30} g(x) \cos \frac{2\pi xt}{60} \\ G_i(t) &= \sum_{x=-30}^{30} g(x) \sin \frac{2\pi xt}{60} \end{aligned}$$

再用 (9-23) 式计算出 $F_r(t)$ 和 $F_i(t)$, 最后由 (9-24) 式计算 $f(x)$, 即

$$f(x) = \sum_i F_r(t) \cos \frac{2\pi xt}{60} + \sum_i F_i(t) \sin \frac{2\pi xt}{60}$$

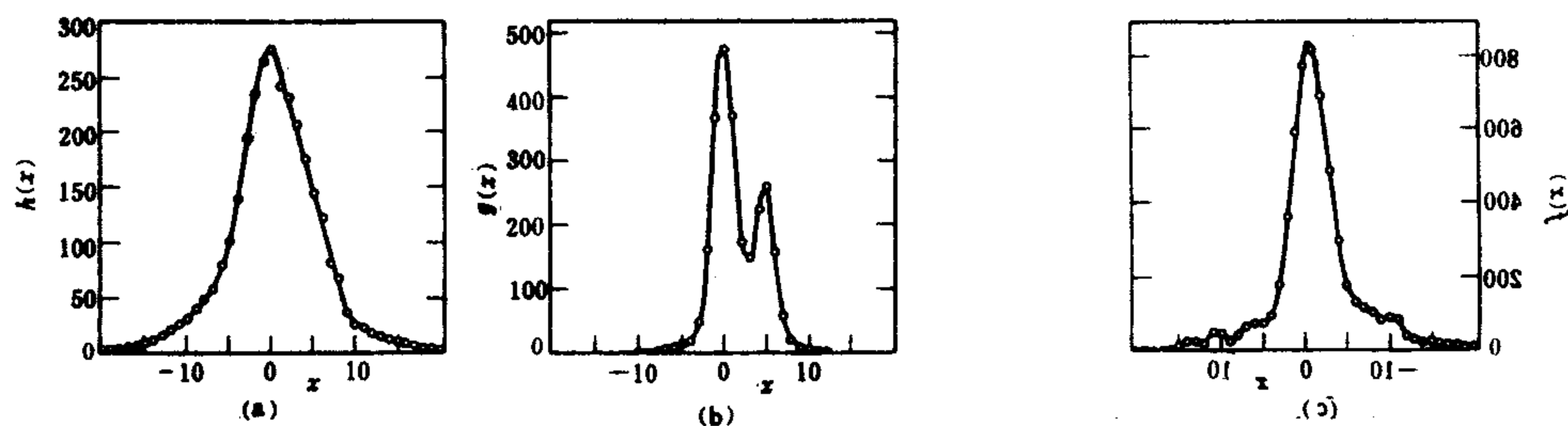


图 9-10 冷加工铜线形的付里叶分析

(a) 冷加工铜的线形 $h(x)$; (b) 充分退火铜的线形 $g(x)$; (c) 利用付里叶分析法获得的真实线形 $f(x)$

利用付里叶方法去除仪器因素时, 可以同时将 K_α 双线的影晌去除, 因此可以不必事先作

K_α 双线的分离工作。图 9-10 为 Stokes 作的测定和付里叶分析的结果, (a) 为冷加工铜的实测线形 $h(x)$; (b) 为标样线形 $g(x)$, 即经过充分退火的铜试样的测试曲线; (c) 为用付里叶方法分离出的真实线形。

二、用叠代法解卷积

叠代法是先假设一个真实线形 $f_0(x)$, 然后作卷积 $g(x) * f_0(x)$, 再用差值 $h(x) - g(x) * f_0(x)$ 去修正 $f_0(x)$, 得到 $f_1(x)$, 再作 $g(x) * f_1(x)$, 找差值 $h(x) - g(x) * f_1(x)$ 再去修正 $f_1(x)$, 得到 $f_2(x)$ 。经多次叠代找到 $f(x)$, 使 $f(x) * g(x)$ 与 $h(x)$ 相差甚小。

实际工作中难以设 $f_0(x)$, Burger 首先以 $h(x)$ 为 $f_0(x)$, 利用如下关系寻找 $f(x)$

$$\begin{aligned} f_1 &= h + (h - g * h) \\ f_2 &= f_1 + (h - g * f_1) \\ f_3 &= f_2 + (h - g * f_2) \\ &\vdots \\ f_{n+1} &= f_n + (h - g * f_n) \end{aligned}$$

其中 f_1, f_2, \dots, f_{n+1} 表示 $f(x)$ 的一级, 二级 $\dots n$ 级近似, 同时设

$$u_n = h - g * f_n$$

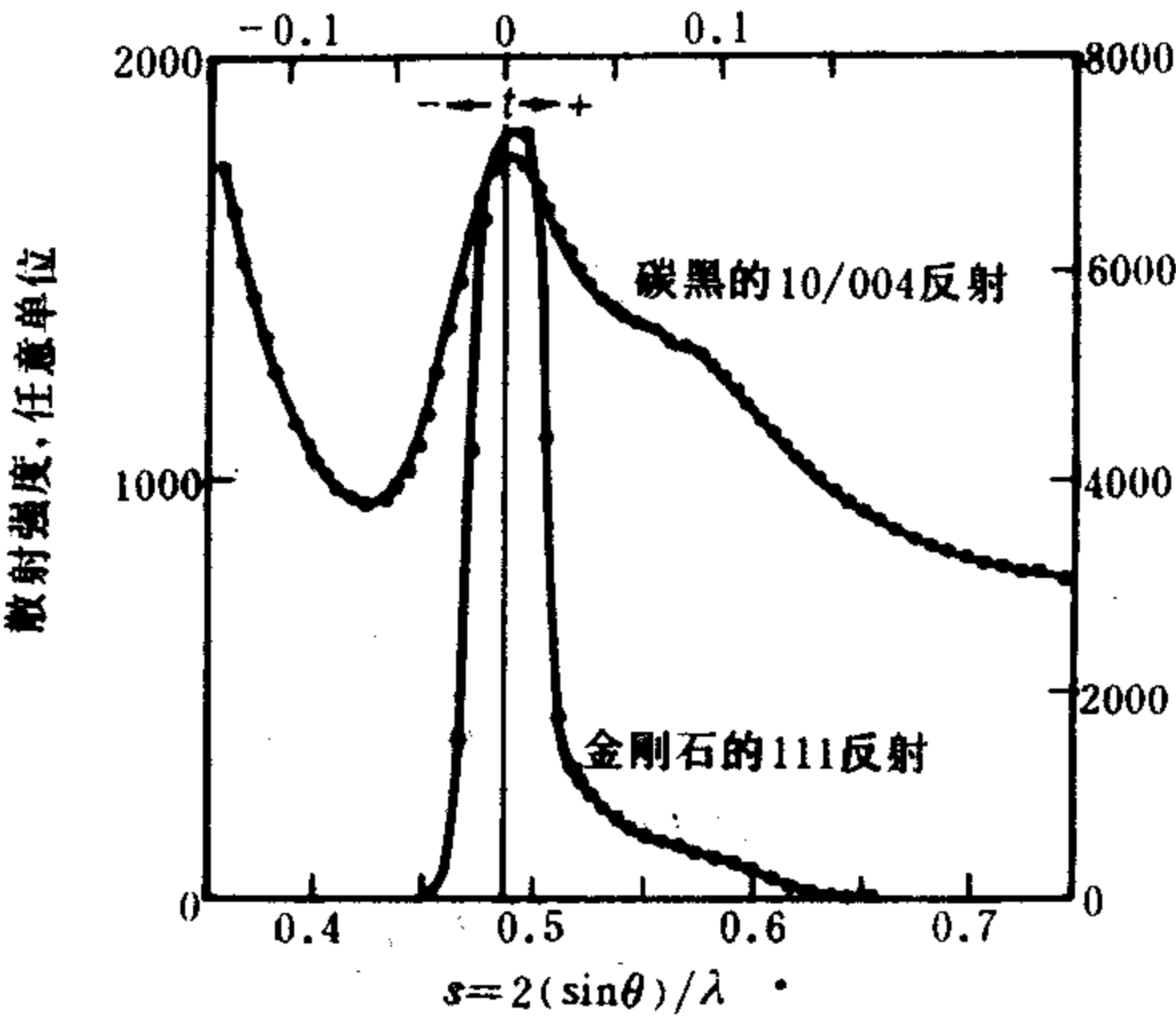


图 9-11 碳黑的 10/004 衍射线 $h(s)$ 和金刚石的 111 衍射线 $g(s)$ (Mo- K_α 辐射)
 t 为将 s 坐标原点移至强度最大值处

(9-25)

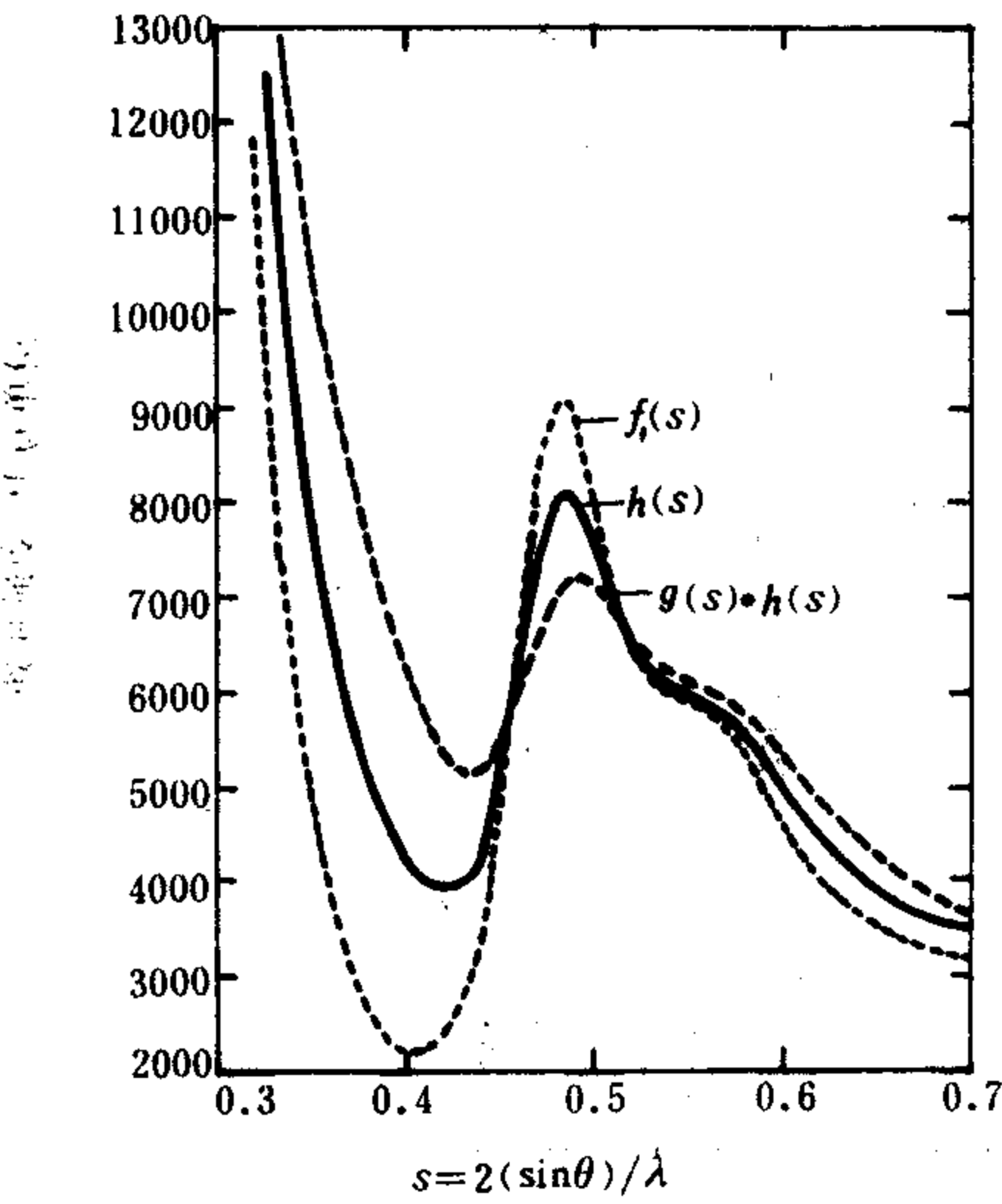


图 9-12 碳黑 10/004 衍射线的原函数 $f_0(s)$, 一次叠代函数 $h(s) * g(s)$, 和一级近似函数

$$f_1(s) = 2h(s) - h(s) * g(s)$$

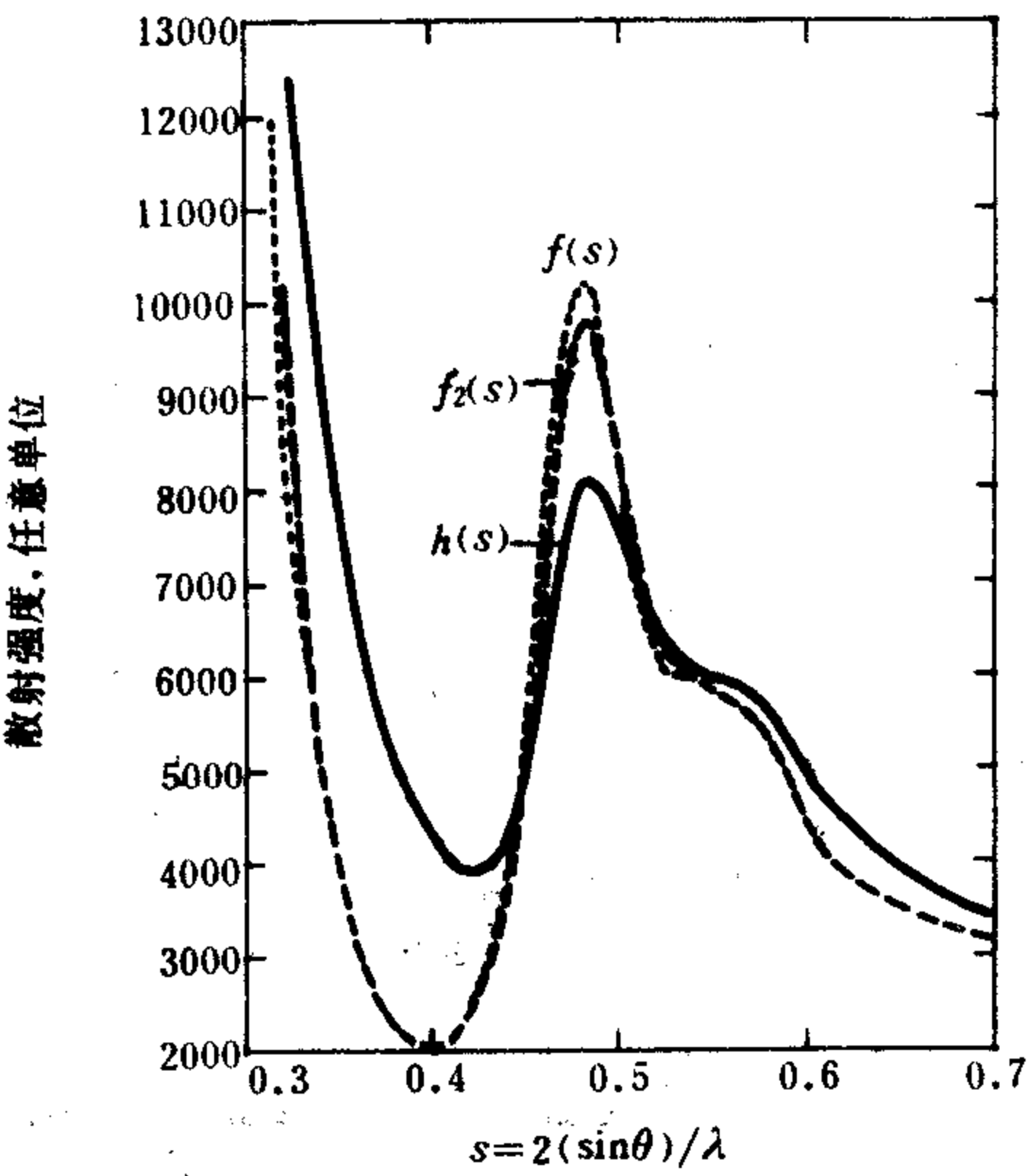


图 9-13 碳黑 10/004 衍射线的原函数 $h(s)$, 二级近似函数 $f_2(s)$ 和最终函数 $f(s)$

为 n 级残数, 叠代法要能进行必须有 $u_{n-1} > u_n$ 。这种作法虽然缺乏严格的数学证明, 但 Ergun 用了各种已知函数进行计算, 说明很易收敛。本书作者设 $f(x)$ 和 $g(x)$ 为一个高斯函数, 作卷积形成 $h(x)$, 再用上述方法解出 $f(x)$, 仅四次叠代, $f_4(x)$ 与 $f(x)$ 函数值和付里叶系数相差都小于 0.1%。

图 9-11~图 9-13 介绍了 Ergun 的工作。由于他研究的衍射线角范围较大, 所以采用散射矢量 $s = 2\sin\theta/\lambda$ 代替变量 2θ 。图 9-11 为经 2θ 到 s 变化后的实测线形 $h(s)$ 和 $g(s)$ 。 $h(s)$ 是碳黑的 10/004 衍射线, $g(s)$ 是尺寸和密度与碳黑试样相同的金刚石试样的 111 衍射线, $g(s)$ 与 $h(s)$ 的测试条件相同。图 9-12 为 $h(s)$ 原函数, $h(s) * g(s)$ 一次叠代函数和真实函数的一级近似 $f_1(s)$ 。

可以看出, $f_1(s)$ 中的 10 和 004 两个分量的轮廓比 $h(s)$ 中的清晰多了。图 9-13 为原函数 $h(s)$, 黑碳的二次近似函数 $f_2(s)$ 和最终的真实函数 $f(s)$ 。在最终的真实函数中已明显看出衍射线中二维的 10 和三维 004 的两个分量。

实际计算过程中 4 级残数 $u_4(s)$ 已小于 0.5%。

以上两种校正方法计算工作量都较大, 然而借助小型计算机都能在 1、2 分钟内即给出线形又给出付里叶系数, 并给出各种方法获得的线位, 线宽和强度数据。

三、方差分析法

因为线形的方差宽度具有叠加性, 所以在只需要真实线形的方差宽度时, 仪器因素的校正工作极为方便。如果实测线形的方差为 $\langle B \rangle$, 标样线形的方差为 $\langle b \rangle$, 真实线形的方差为 $\langle \beta \rangle$, 则

$$\langle B \rangle = \langle b \rangle + \langle \beta \rangle \quad (9-26)$$

从而它将卷积计算转化成了简单的代数计算。前面谈到, 方差的计算工作量也较大。但借用计算机可以协助完成这一工作。

四、真实线形宽度的获得

如果仅需要真实线形的宽度 β , 可以有几种处理办法。

1. 曲线分离法

首先利用上述办法, 利用标样线形 $g(x)$ 从实测线形 $h(x)$ 中解出真实线形 $f(x)$, 再根据第七章介绍的方法, 确定衍射线 $f(x)$ 的宽度 $\beta_{1/2}$ 、 β 或 $\langle \beta \rangle$ 。

2. 设定线形法

一般情况下, 可以将衍射线线形设定为高斯形或柯西形。高斯 (Gaussian) 线形为

$$I(x) = \frac{I_p}{e^{\alpha^2 x^2}} \quad (9-27)$$

柯西 (Cauchy) 线形为

$$I(x) = \frac{I_p}{1 + \alpha^2 x^2} \quad (9-28)$$

其中 I_p 为最大强度, α 为常数, 归一化后 $I_p = 1$ 。如果 $h(x)$, $g(x)$ 和 $f(x)$ 三个函数都是高斯线形, 那么由 (9-16) 式可以解得衍射线宽度之间的关系

$$B^2 = b^2 + \beta^2$$

从而可以获得真实线形的积分宽度

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (9-29)$$

如果三个函数都是柯西线形,则有

$$B = b + \beta$$

即

$$\beta = B - b \quad (9-30)$$

前人也对高斯-柯西线形组合时的线宽作了解析,并绘出 $\beta/B \sim b/B$ 之间的关系曲线。

3. 校正曲线法

实际工作中, $h(x)$ 、 $g(x)$ 和 $f(x)$ 都不一定是上述线形。特别是利用衍射仪测出的 $h(x)$ 和 $g(x)$, 经常是不对称的线形。这时, 要获得真实线形 $f(x)$ 的宽度, 可以利用下述的方法首先获得校正曲线 $\beta/B \sim b/B$, 然后实测试样与标样线形, 由实测的 $h(x)$ 和 $g(x)$ 可以获得它们的宽度比 b/B 。利用已知的 b/B 值可以在校正曲线上方便地查得 β/B 值, 从而获得 β 。

(1) 根据使用仪器的具体情况, 实测出标样线形 $g(x)$, 并对不同的试样(估计它们的函数宽度不同) 测出实测线形 $h(x)$, 再利用前面介绍过的方法解出 $f(x)$, 从而获得 β/B 和 b/B , 可以得到校正曲线。

(2) 实测出所用仪器的标样线形 $g(x)$, 假设真实线形为高斯函数或柯西函数, 在(9-27) 和(9-28) 式中取不同的 α 值, 作 $g(x)$ 与各不同 α 值 $f(x)$ 的卷积, 求出 $h(x)$ 获得 $\beta/B - b/B$ 曲线。

(3) 根据所使用的仪器和试样, 假设 $g(x)$ 和 $f(x)$ 函数的归一化形式, 从而得到线形宽度 b 和 β 。利用

$$B = \frac{\int h(x) dx}{h(0)} = \frac{\iint g(x) f(y-x) dy dx}{\int g(x) f(-x) dx}$$

$f(x)$ 为偶函数, 并作变量代换后有

$$B = \frac{\int g(x) dx \int f(x) dx}{\int g(x) f(x) dx} \quad (9-31)$$

式(9-31)中

$$\int g(x) dx = b$$

$$\int f(x) dx = \beta$$

$$\int g(x) f(x) dx = \sum_n g(x_n) f(x_n) \Delta x$$

从而得到 β/B 和 b/B

图 9-14 为带索拉狭缝的衍射仪, 使用线焦时的校正曲线。低反射角的校正曲线要求试样线形 $f(x)$ 为柯西型, 这时曲线的半高宽与积分宽相差甚小。

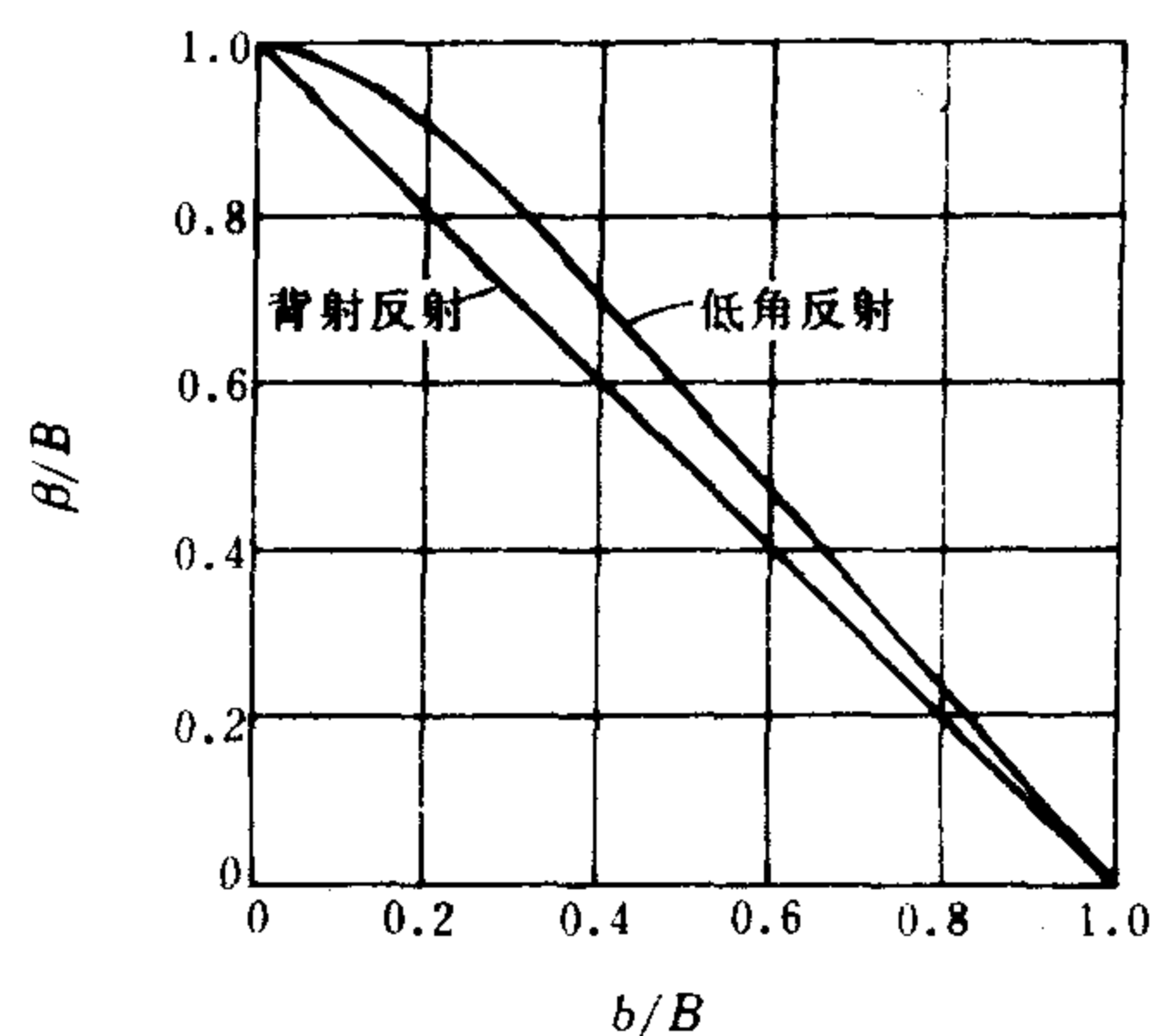


图 9-14 带索拉狭缝的衍射仪,在使用线焦时的校正曲线

思考与练习题

1. 结合第七章综述从一条衍射线上能获得的信息,及它们的确定方法。
2. 在一条衍射线的顶部用定数法测得三个点。 $2\theta_1 = 154.5^\circ$, $\Delta 2\theta = 1.0^\circ$, 在 $2\theta_1, 2\theta_2, 2\theta_3$ 三个等间距角度处测到 10^4 计数所用的时间分别为 66.6、62.1 和 72.1s, 请计算衍射线线位。
3. 将上题所测数据经角因数校正后,再计算其线位,并对两者进行比较。
4. 请按下式在坐标纸上绘制高斯和柯西线形,并测出它们的半高宽与积分宽度。

$$I(x) = e^{-\alpha^2 x^2}$$

$$I(x) = \frac{1}{1 + \alpha^2 x^2}$$

取 $\alpha = 0.5, 1$ 和 2 。

5. 利用图形法分离 K_α 双线的原则校核图 9-4 Rachinger 的分离。
6. 请利用图形法分离 K_α 双线的原则由图 9-5 中分离出 $K_{\alpha 2}$ 的衍射线线形。
7. 请用 BASIC 语言设计叠代法解卷积的计算机程序。
8. 设计用付里叶变换法解卷积的计算机程序流程图。

第十章 物相分析

第一节 定性相分析

定性相分析的目的是判断试样的物相组成。例如,判断淬火钢试样中是否有残余奥氏体存在等。

各种物相都有自己特定的粉末衍射图样。衍射线的方向取决于晶胞的大小,衍射线的强度取决于晶胞的内容。对于各种物相,其晶胞大小和内容各不相同,因而衍射图样也不会一样。这就是定性相分析的基础。

相分析与化学分析不同,例如马氏体和奥氏体分别为体心正方和面心立方结构,两者化学成份相同,而衍射图样并不相同。又如石英的化学成份是氧和硅、化学式为 SiO_2 ,但它可以是非晶态的石英玻璃,也可以是晶态的石英晶体。而石英晶体也有六种晶体结构。用X光衍射方法可以对此一一加以分辨。化学分析与物相分析两者不能互相代替。例如即使得到钢的化学成分——碳、锰、硅、硫、磷等的含量,也不能判断钢的物相组成。反过来,即使知道钢中含有马氏体和一定量的奥氏体,也不能因此得出钢的化学成份。而物相分析与化学分析却能够相互补充。已知化学成份可以大大减轻物相分析的难度。

定性物相分析的基本方法是:将试样的衍射图样与各种已知晶体的衍射图样进行对比。

早期进行定性相分析,是将试样的德拜照片与预先照出各种晶体的标准德拜照片进行比较。这种方法看来简单,实际上局限性很大。要获得一整套标准照片很不容易,拿一张未知晶体的照片去同标准照片一一对照,也很费事。这种方法只能在分析有限几种物相的实验室应用。

目前大量应用的是粉末衍射卡片库,其中包括各种晶体的卡片,每张卡片上列出粉末衍射图样的基本数据:各条衍射线的指数、面间距和强度。作定性相分析,就是从试样衍射图样中取得上述各类数据,并将其与卡片进行比较。定性相分析的核心,就是如何运用卡片库。

1942年,美国材料试验协会出版了一套卡片,约1300张,通常称为ASTM卡片。这套卡片逐年有所增删。1969年起,改由粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)负责卡片的编辑出版,改称PDF卡片。整个粉末衍射卡片库到1977年为止,已有近四万张卡片,其中无机物卡片约三万张。为了便于运用卡片库,还出版了几种检索手册。

一、PDF卡片

图10-1是 $(\text{TiO}_2)_6\text{T}$ 的卡片。其中不仅列出了定性相分析所必需的数据,还简要表明了资料来源,列出了某些晶体学数据和物理性质。

d	3.25	1.69	2.49	3.25	(TiO ₂)6T ★		
I/I ₁	100	60	50	100	Titanium Oxide (Rutile)		
Kad. CuK _{α1} λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cut off 1/I ₁ Diffractometer 1/I _{cor.} = 3.4 Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7, 83 (1969)					dA	I/I ₁	hkl
Sys. Tetragonal S. G. P42/mnm (136) a ₀ 4.5933 b ₀ c ₀ 2.9592 A C 0.6442 α β γ Z 2 D _x 4.250 Ref. Ibid.					3.247	100	110
					2.487	50	101
					2.297	8	200
					2.188	25	111
					2.054	10	210
					1.6874	60	211
					1.6237	20	220
					1.4797	10	002
					1.4528	10	310
					1.4243	2	221
					1.3598	20	301
					1.3465	12	112
					1.3041	2	311
					1.2441	4	202
					1.2006	2	212
No impurity over 0.001% Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Pattern at 25°C. Internal standard; W. Two other polymorphs anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 700°C. Merck Index, 8th Ed., p. 1054					1.1702	6	321
					1.1483	4	400
					1.1143	2	410
					1.0936	8	222
					1.0827	4	330

图 10-1 (TiO₂)6T 的 PDF 卡片

d	1a	1b	1c	1d	7			8		
I/I ₁	2a	2b	2c	2d						
Rad.	λ Filter				d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off Coll.									
I/I ₁	d corr. abs. ?									
Ref.	3									
Sys.	S. G.									
a ₀	b ₀	c ₀	A	C						
α	β	γ	Z							
Bet.	4					9			9	
ea	nωβ	γ	Sign							
2V	D	mp	Color							
Ref.	D _x	5								
6										

图 10-2 PDF 卡片的说明

为了说明方便,将卡片分为 10 栏加以介绍(图 10-2)

1 栏——1a, 1b, 1c 这三个位置,是衍射图样中位于前射区($2\theta < 90^\circ$)范围内的三条最强线的面间距,按强度由大到小的顺序排列。1d 是试样的最大面间距。

2 栏——2a, 2b, 2c, 2d, 分别为 1 栏各条线的相对强度。通常是以最强线为 100。如果最强线比其他各线强得多,则可以将该线的强度定为大于 100 的数值。

3 栏——实验条件。Rad. (辐射), λ (波长), Filter (滤片), Dia. (相机直径), Cut off (实验装置所能测得的最大面间距), Coll. (光阑或狭缝的尺寸), I/I₁ (强度测量方法), d corr. adb. ? (d 值是否经过吸收校正), Ref. (参考资料)。

4 栏——晶体学数据。Sys. (晶系), a₀, b₀, c₀, α, β, γ (点阵参数), A (轴比 a₀/b₀), C (轴比 c₀/

b_0), Z (晶胞中的原子或化学式单元的数目), $Ref.$ (参考资料)。

5 栏——光学性质等。 $\epsilon_a, n\omega\beta, \epsilon_y$ (折射率), $Sign$ (光性正负), $2V$ (光轴夹角), D (密度), D_x (由衍射数据计算的密度), mp (熔点), $Color$ (颜色), $Ref.$ (参考资料)。

6 栏——试样情况, 如试样化学成分、来源、制备方法、热处理等。有时注明 $S. P.$ (升华点), $D. T.$ (分解温度), $T. P.$ (转变点)。获取衍射图样的温度也注在此栏。此栏实际上相当于备注栏, 其它如旧卡片的删除情况也表示在这一栏内。

7 栏——试样的化学式和化学名称。合金和金属氢化物、硼化物、碳化物、氮化物和氧化物, 是采用美国材料试验协会的金属体系物相符号。这种符号分为两部分, 首先是在圆括号内表明物相的组成, 当物相有一定化学比或成分变动范围不大时, 用化学式表示, 如 (Fe_3C) 、 $(VC_{0.88})$ 、 $(Mg_2Cu_6Al_5)$ 、 (TiO_2) 等。在圆括号之后, 注明晶胞中的原子数目和点阵类型, 如 $(Fe_3C) 16O$ 、 $(VC_{0.88}) 61. 16C$ 、 $(Mg_2Cu_6Al_5) 39C$ 、 $(TiO_2) 6T$ 。表示点阵类型的符号是: C ——简单立方; B ——体心立方; F ——面心立方; T ——简单正方; U ——体心正方; R ——简单菱形; H ——简单六方; O ——简单正交; P ——体心正交; Q ——底心正交; S ——面心正交; M ——简单单斜; N ——底心单斜; Z ——简单三斜;

8 栏——矿物学名称。此栏右上角标有 \star 号者, 表示数据高度可靠; i 表示已经标定指数和估计强度, 但可靠性不如前者; o 表示可靠性较差; c 表示数据是计算值。

9 栏—— $d \text{ \AA}$ 为面间距(埃); I/I_1 为相对强度, hkl 为衍射指数。

10 栏——PDF 卡片编号。图 9-1 中 TiO_2 的编号为 21-1276。前一数目表示该卡片位于第 21 组; 后一数目表明卡片在该组内为 1276 号。PDF 卡片逐年进行修正、增删。到 1980 年, 已经出版 30 组卡片。旧卡片经过重大修正的, 在编号后注明“MAJOR CORRECTION”; 次要修改则注明“MINOR CORRECTION”。

二、PDF 检索手册

1. 字序检索手册(Alphabetical Index)

这是按物质化学名称的英文书写法的字母顺序排列的检索手册。手册后面还附有按物质矿物名称英文书写法的字母顺序排列的检索部分。下面是 $(TiO_2) 6T$ 的英文名称字母检索手册中的条目。

★ Titanium Oxide; /Rutile syn $(TiO_2) 6T$ 3. 25_x 1. 69₆ 2. 49₅ 21-1276 3. 40

条目中从左到右列出卡片的可靠性, 物质的英文化学名称、英文矿物名称、化学式、三条最强线的面间距、卡片编号及参比强度 I/I_1 值。面间距数字的下角标表示衍射线的相对强度, 上列中三条最强线的相对强度是 100、60 和 50。参比强度 I/I_1 是该条目所列物质与 $\alpha-Al_2O_3$ (刚玉粉) 按 1:1 的重量混合后, 所得该物质最强线与 $\alpha-Al_2O_3$ 最强线的比值。

同时, 在该检索手册中的矿物英文名称部分也能查到 $(TiO_2) 6T$ 的条目, 内容如下

★ Rutile syn $(TiO_2) 6T$ 3. 25_x 1. 69₆ 2. 49₅ 21-1276 3. 40

条目包含卡片的可靠性标志、矿物名称、化学式、三条最强线的面间距和相对强度、卡片编号及参比强度。

这部检索手册是为了便于查找已知物质的卡片。例如摄取某种物质的德拜照片之后, 如果要标定各条德拜线的指数, 只要从这本检索手册中查出该物质的卡片编号, 即可立即从上万张卡片中找出所需的卡片。将各条德拜线的 d 值加以对照, 就能完成标定工作。这是粉末衍射图样标

定的常规方法。

2. 哈拉华特检索手册 (Hanawalt Search Manual)

这部手册的条目是按强线的 d 值排列。每个条目一共列出 8 条强线的 d 值。原则上,第一条线是最强线,第二条线是次强线。全手册将最强线从超过 10.00 Å 到 1 Å 分为 45 组。在每组中,按次强线的 d 值顺序排列,其余 6 条线按强度大小依次排列在次强线之后。TiO₂ 的条目如下:

★3.25_x 2.49₅ 1.69₆ 2.19₃ 1.62₂ 1.36₂ 1.35₁ 0.82₁ TiO₂ 21-1276 3.40

条目中从左到右列出卡片可靠性标志、八条强线的面间距和相对强度、化学式、卡片编号及参比强度值。

该检索手册的每页上端都给出此页中所包含的最强线的晶面距 d 值的范围。例如上述 TiO₂ 的条目,是在 3.24—3.20(±0.01)组中找到的。此组所包含的最强线的 d 值范围为 3.25—3.19 Å。该组中的 d 值都放宽(±0.01)是由于考虑到所测 d 值的误差。在定性相分析过程中,所测得的 θ 值往往有 ±0.1° 的误差,这就使所得 d 值常有随 θ 角而变化的误差,即 $\Delta d = \pm d \cot \theta \Delta \theta$ 。

定性相分析问题,实际上就是如何从粉末衍射卡片库中找出与试样图样的 d 值和 I/I_1 值相符的卡片。而关键的步骤在于如何从检索手册中查出有限几个与试样数据基本相符的条目。这样才有可能经过与有限几张卡片进行详细对照之后,而最终判定试样的物相。

因此,如何正确判定试样衍射图样中那两条线是最强线和次强线,是定性相分析的首要问题。在检索手册的编制上,也考虑了如何减少因最强线或次强线判断错误而造成的困难。

在定性相分析时,首先从试样衍射图样上 $2\theta < 90^\circ$ 的范围内,选出三根最强线①,②,③。假定这的确是最强的三条线,只不过由于强度测量误差而不能确切判定哪一条是最强线。这时,可以将这三条线分别作为最强线,再配上可能的次强线,尝试着在检索手册中进行查找。这样配成的“最强线-次强线”对,一共有 6 对:①②,②①,①③,③①,②③,③②;相应地要查找 6 次。

可以这样设想:对三条强线的强弱不加区分,将上述全部 6 种线对都编排在索引中,这样的确可以一次查找成功。但是,检索手册的体积就要增到 6 倍。

1980 年出版的哈拉华特检索手册是采取了一种折中方案。该方案包含两部分内容:

(1) 最强线与次强线的选定

强度测量总有一定误差。考虑到这点,在比较衍射线的强度时规定,两条线的强度相差不到 15% 时(以强度较高者为基数),即可认为强度大致相等,应选取面间距较大的一条线为较强的线。按此规定,首先从三条强线中选出最强线,再将剩余的二条线进行比较,选出次强线。

例如, Mg₂Cu₆Al₅ 的三条强线的 d 值分别为 2.02, 2.22, 2.31; 强度分别为 100, 90, 80。按上述规定即可判定,最强线的 d 值为 2.22, 次强线的 d 值为 2.02, 三强线的 d 值为 2.31。

由此可见,在卡片 1 栏所列的三条强度中,第一条线尽管强度为 100,但不一定是最强线。

(2) 条目的选定

现在用符号①,②,③表示卡片的最强线、次强线和三强线。两条线的强度相差超过 25% (以强度较高者为基数),以 V 号表示;不超过 25% 以 \wedge 号表示。

① V ② V ③ 时,将①②线对列入索引;

① \wedge ② V ③ 时,将①②线对列入索引;

① V ② \wedge ③ 时,将①②,①③线对列入索引;

① \wedge ② \vee ③时,将①②,①③,②③线对列入索引。

三、定性相分析方法

利用粉末衍射卡片库进行相分析,有如下几个步骤:

(1)获得试样的衍射图样——德拜法或透射聚焦法照相,或用衍射仪测试。

(2)计算 d 值和测定 I/I_1 ——这些数据是定性相分析的依据,要有足够的精确度。

德拜法或聚焦法所得的照片,量线精确度要求达到 $\pm 0.01\text{mm}$ 。当试样吸收系数较大时,德拜照片上的衍射线会由于试样吸收而使其峰位向大 θ 角偏移,从而使 d 值偏小。聚焦法所得的 d 值没有吸收误差,分辨能力比德拜法高,适于相分析。透射聚焦照相总是配合单色器使用的,所以背底很弱,有利于显示弱线,这对于相分析也相当重要。进行相分析时,是根据 d 值,参考 I/I_1 值,判定物相,从而对 I/I_1 值的精确度要求不高。

(3)检索卡片——用最强线 d 值判定卡片在哈氏检索手册中所在的大组;用次强线 d 值判定卡片在大组中所在的位置;用全部8条强线的 d 值检验判断是否正确。如果8条强线已基本相符,即可以从卡片库中抽取该卡片,将试样的衍射数据与其进行全面对照。

如果试样是由多种物相构成,分析的难度就会大大增加。解决问题的基本办法仍然是尝试法。通过任意搭配“最强线——次强线”线对,尝试找出其中一种物相的衍射线。去除该物相的衍射线以后,再将余下的衍射线重新进行搭配,再进行尝试;直到全部衍射线都得到解释为止。下面列举实例说明定性相分析方法。

例一

实验测得未知物(I)衍射图样的数据由表10-1所示。从表中看出最强线的面间距为 3.34\AA ,次强线的面间距为 $4.25 \times 10^{-10}\text{m}$ 。以最强线的 d 值寻找该物相所在的组,线 3.34 ± 0.01 应在检索手册的3.39—3.32组内;以次强线的 d 值寻找其在组内的位置, 4.25 ± 0.01 在3.39—3.32组内的位置由图10-3所示。从图10-3中看出,与 3.34 ± 0.01 和 4.25 ± 0.01 线对相适应的条目有4个,由图中左端的箭头所示。然而再考察条目中其余6条线的 d 值时,就只有条目 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的数据与表10-1相附合。于是,按条目中给出的卡片编号5-490(即第5组,490号),取出 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的卡片,将卡片中给出的数据与表10-1相对照,表10-2。由实测数据与 $\alpha\text{-SiO}_2$ 卡片中数据的相附情况,可以判断未知物相(I)为 $\alpha\text{-SiO}_2$ 。

表 10-1 未知物(I)的衍射数据

I/I_1	d
38	4.25
100	3.340
14	2.455
14	2.278
7	2.235
8	2.125
5	1.978
16	1.815
7	1.670
2	1.658
15	1.538
2	1.451
6	1.381
12	1.374
8	1.371
4	1.286

i	3.38x	4.267	3.286	2.786	2.253	6.243	2.714	2.294	Cs ₂ B ₆ O ₁₀	27-107	
o	3.37x	4.268	5.118	4.184	2.988	8.534	6.776	3.496	Cs ₂ VC ₁₃ · 4H ₂ O	28-353	
c	3.379	4.269	2.64x	2.084	2.384	1.803	1.422	1.592	(BiLi) ₄ T	27-422	
→ i	3.34x	4.268	2.138	7.400	2.576	2.036	3.494	2.244	Co ₂ Mn(SO ₂) ₂ (OH) ₆ 3H ₂ O	20-226	
→ i	3.34x	4.267	2.136	7.403	3.493	2.583	2.243	2.213	Co ₂ Ge(SO ₄) ₂ (OH) ₄ · 4H ₂ O	19-225	
→ *	3.34x	4.264	1.822	1.542	2.461	2.281	1.381	2.131	α-SiO ₂	5-490	← 3.60
	3.32x	4.262	8.47x	3.218	2.908	7.127	3.105	2.845	(NH ₄) ₂ V ₁₂ O ₂₉	23-30	
	3.30x	4.268	4.247	3.667	2.896	2.304	2.635	2.325	Sm ₂ O(CO ₂) ₂ · H ₂ O	28-994	
	3.30x	4.267	2.798	2.058	2.137	1.707	3.696	1.656	PbSO ₄ · Pb ₂ (PO ₄) ₂	6-278	
i	3.399	4.257	2.81x	9.977	3.127	2.597	1.783	6.515	Na ₂₁ MoCl ₂ (SO ₄) ₁₀	12-196	
	3.40x	4.246	3.004	5.722	2.652	2.852	2.372	0.001		27-395	
*	3.37x	4.242	2.322	2.122	2.451	1.841	1.831	1.541		8-497	
→ *	3.33x	4.246	3.796	3.286	3.235	2.595	2.584	3.462		25-618	
*	3.31x	4.245	2.99x	3.788	2.058	2.027	3.193	2.743		17-775	
	3.30x	4.247	4.268	3.667	2.896	2.306	2.635	2.323		28-994	

图 10-3 3.34±0.01 与 4.25±0.01 线对在检索手册中的位置。

由最强线 3.34±0.01 判断条目所在组数，

由次强线 4.25±0.01 判断条目在组内的位置

表 10-2 未知物(I)的衍射数据与 α-SiO₂ 卡片数据相比较

未知物数据		5-490
I/I_1	d	α-SiO ₂
38	4.25	4.26 ₃₅
100	3.340	3.343 ₁₀₀
14	2.455	2.458 ₁₂
14	2.278	2.282 ₁₂
7	2.235	2.237 ₆
8	2.125	2.128 ₉
5	1.978	1.980 ₆
16	1.815	1.817 ₁₇
7	1.670	1.672 ₇
2	1.658	1.659 ₃
15	1.538	1.541 ₁₅
2	1.451	1.453 ₃
6	1.381	1.382 ₇
12	1.374	1.375 ₁₁
8	1.371	1.372 ₉
4	1.286	1.288 ₃

例二

实测含金属 Bi 的试样，衍射数据列于表 10-3。首先在字序检索手册中，按 Bi 的英文名称 Bismuth 找到其对应的条目，从条目中得到 Bi 的 PDF 卡编号，5-519。将该卡片中的数据与实验数据相对照(表 10-3)。将实测衍射数据中的 Bi 线条去除后，还有 10 条衍射线。按例一的方法

找到 UO_2 的 PDF 卡,其数据与实测数据吻合良好,见表 10-3。于是,判定该试样为 Bi 与 UO_2 的混合物。

表 10-3 含 Bi 试样的物相分析

测试数据		5-0519	5-0550
<i>d</i>	<i>I</i>	Bi	UO_2
3.26	很强	3.28 ₁₀₀	
3.15	强		3.16 ₁₀₀
2.75	中		2.74 ₄₈
2.34	强	2.35 ₅₀	
2.25	强	2.27 ₅₀	
2.03	很弱	2.01 ₇	
1.98	弱	1.96 ₁₈	
1.94	中		1.93 ₄₉
1.87	中	1.86 ₃₀	
1.65	中		1.65 ₄₇
1.62	中	1.63 ₂₀	
1.57	很弱		1.58 ₁₃
1.50	中	1.49 ₂₀	
1.45	中	1.44 ₂₇	
1.31	弱	1.33 ₁₃	
1.25	弱		1.26 ₁₈
1.23	弱		1.22 ₁₅
1.13	弱	1.14 ₁₀	
1.11	很弱		1.12 ₁₃
1.08	很弱	1.09 ₇	
1.06	很弱	1.07 ₇	
1.04	弱		1.05 ₁₅
0.93	弱		0.92 ₁₅

例三

未知物 (I) 的衍射数据由表 10-4 所示。由于 5.00 线和 3.409 线的强度相差很小,取面间距大的 5.00 为最强线,3.409 为次强线。首先以线对 5.00 ± 0.01 及 3.41 ± 0.01 在检索手册中寻找合适的条目。在 5.49—5.00 组内,按 3.41 ± 0.01 位置找到条目 5.00—3.40,其物相为 K_2PtF_6 ,卡片编号为 7-236。该条目中的其余 6 条线都能在未知物 (I) 的数据中找到。将 7-236 号卡片中的全部数据与实验数据相对照,发现 K_2PtF_6 的 11 条线都存在于未知物 (I) 的衍射数据中,表 10-5。于是,判定未知物 (I) 中存在 K_2PtF_6 相。表 10-5 不仅表明,相分析的第一步是成功的,还表明需要进一步工作,为其余的衍射线寻找合适的物相。

表 10-4 未知物(Ⅰ)的衍射数据

I/I_1	d	I/I_1	d
81	5.12	7	2.435
97	5.00	15	2.406
76	4.90	9	2.384
34	4.61	7	2.348
71	4.01	68	2.326
12	3.78	46	2.217
100	3.409	32	2.186
20	3.208	6	2.150
17	3.180	24	2.096
85	3.041	7	2.050
36	3.007	45	1.997
47	2.901	7	1.990
22	2.889	24	1.936
75	2.839	11	1.887
15	2.787	6	1.846
17	2.710	21	1.829
80	2.673	18	1.809
23	2.561	22	1.787
14	2.511	6	1.764
63	2.449	6	1.759
		23	1.746

实际上,检索工作是在分两步进行。第一步是以最强和次强线对在检索手册中找到合适的条目;第二步是检查这些条目中的其余 6 条是否能与未知物的数据相匹配。整个检索工作就是按这两个步骤反复地进行。

现在继续解表 10-4 数据所示的物相。选择线对 5.12 ± 0.02 及 4.90 ± 0.01 进行检索,但未能找到与其相适应的条目。于是再找线对 5.12 ± 0.02 及 4.01 ± 0.01 。找到适合的条目 $5.12 - 4.00$,但在未知物(Ⅰ)的数据中未能找到该条目中的其余线条。所以未知物(Ⅰ)中不可能存在此物相。进而取线对 5.12 ± 0.02 及 3.04 ± 0.01 ,在 $5.11 - 3.03$ 处找到两个合适的条目,但仅有一个条目中的其余 6 条线能在表 10-4 的数据中找到。此条目的卡片编号为 18-259。将卡片中的数据与表 10-4 中的数据相对照,判定未知物(Ⅰ)中存在该物相 CdOHCl ,见表 10-6。

用相似的方法,找到 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 和 NaMnF_3 的数据与未知物(Ⅰ)的衍射数据相符合,表 10-6,于是,判定未知物(Ⅰ)中含有 K_2PtF_6 、 CdOHCl 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 和 NaMnF_3 4 个物相。

表 10-5 未知物(I)的衍射数据与 K₂PtF₆ 数据

未知物数据		7-236 K ₂ PtF ₆
I/I_1	d	
81	5.12	5.01 ₁₀₀ 4.62 ₄₀
97	5.00	
76	4.90	
34	4.61	
71	4.01	
12	3.78	3.40 ₁₀₀
100	3.409	
20	3.208	
17	3.180	
85	3.041	
36	3.007	2.89 ₅₀
47	2.901	
22	2.889	
75	2.839	
15	2.787	
17	2.710	2.501 ₆ 2.45 ₃₀
80	2.673	
23	2.561	
14	2.511	
63	2.449	
7	2.435	
15	2.406	
9	2.384	
7	2.348	
68	2.326	
46	2.207	2.20 ₄₀ 2.10 ₃₀
32	2.186	
6	2.150	
24	2.096	
7	2.050	
45	1.997	1.890 ₁₂
7	1.990	
24	1.936	
11	1.887	
6	1.846	
21	1.829	1.807 ₈
18	1.809	
22	1.787	
6	1.764	
6	1.759	
23	1.746	1.750 ₃₀

表 10-6 未知物(Ⅱ)的相分析结果

未知物数据		7-236	18-259	9-413Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	18-1224
I/I_1	d	K ₂ PtF ₆	CdOHCl		NaMnF ₃
81	5.12		5.11 ₁₀₀		
97	5.00	5.01 ₁₀₀			
76	4.90			4.89 ₁₀₀	
34	4.61	4.62 ₄₀			
71	4.01				4.00 ₁₀₀
12	3.78			3.79 ₁₆	
100	3.409	3.40 ₁₀₀			
20	3.208			3.204 ₂₅	
17	3.180		3.18 ₂₀		
85	3.041		3.03 ₁₀₀		
36	3.007			3.00 ₅₀	
47	2.901	2.89 ₅₀			
22	2.889				2.88 ₃₀
75	2.839				2.83 ₁₀₀
15	2.787				2.78 ₂₀
17	2.710		2.70 ₂₀		
80	2.673			2.680 ₁₀₀	
23	2.561		2.56 ₁₀	2.556 ₁₈	
14	2.511	2.501 ₆			
63	2.449	2.45 ₃₀		2.450 ₅₀	
7	2.435				2.433 ₁₀
15	2.406				2.405 ₂₀
9	2.384				2.386 ₁₂
7	2.348			2.350 ₁₀	
68	2.326		2.33 ₈₀		
46	2.207	2.20 ₄₀			
32	2.186			2.190 ₄₀	
6	2.150				2.152 ₈
24	2.096	2.10 ₃₀			
7	2.050			2.054 ₁₀	
45	1.997				2.000 ₆₀
7	1.990		1.992 ₈		
24	1.936			1.940 ₃₀	
11	1.887	1.890 ₁₂			
6	1.846			1.850 ₈	
21	1.829		1.830 ₃₀		
18	1.809	1.807 ₈			
22	1.787				1.790 ₃₀
6	1.764				1.767 ₈
6	1.759				1.761 ₈
23	1.746	1.750 ₃₀			

以上例子说明物相分析的步骤。值得注意的是,往往在了解试样的历史或已知化学成分后,才能获得确切的定性相分析结果。

第二节 定量相分析

定量相分析的目的,是确定多相混合物中各相的含量。

多相混合物的衍射图样中,会同时呈现各相的衍射线,其强度与其含量有关。

衍射仪对纯粹的单相试样进行分析时,衍射线的积分强度为

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_0^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 F^2(LP) PT \frac{S_0}{2\mu} \quad (10-1)$$

上式中, I_0 为入射线强度; e 为电子电荷; m 为电子质量; c 为光速; λ 为波长; R 为衍射仪半径; S_0 为入射线的截面积; v_0 为晶胞体积; F 为结构因数; P 为重复因数; (LP) 为角度因数; T 为温度因数; μ 为实际试样的线吸收系数。

试样为 α 相与 β 相的双相混合物时,衍射线的强度与其体积分数 C_α 和 C_β 有关,分别为

$$I_\alpha = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_\alpha^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 [F^2(LP)PT]_\alpha \frac{C_\alpha S_0}{2\mu} \quad (10-2)$$

$$I_\beta = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_\beta^2} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 [F^2(LP)PT]_\beta \frac{C_\beta S_0}{2\mu} \quad (10-3)$$

这时 μ 为混合物的线吸收系数, v_α 与 v_β 分别为 α 与 β 相的晶胞体积。上述两式是定量相分析的基础。

从上式可以看出,定量相分析与定性相分析不同,它所关心的不是整个衍射图样的形状,而是试样所包含的各个物相的某条衍射线的强度。选择物相中的衍射线时,应使它的强度尽量地高,与其他衍射线的分离情况尽量地好。同时,在进行定量相分析时要注意二点:一是试样制作要极仔细,要使各相的颗粒足够细,混合足够均匀,以使所测数据能代表整个试样的情况;二是强度测量要极为精确,因为这是计算的依据。

分类定量相分析的方法极多,本书主要以标样方式进行分类。所谓标样就是作为强度标准的试样或物相。

一、外标法

外标法是以外部试样为标样的方法,并且通常是以待测物相的纯物相试样为标样。

假设试样由 $\alpha, \beta, \gamma \cdots$ 各相组成。各相的体积分数为 $c_\alpha, c_\beta, c_\gamma \cdots$, 重量面分数为 $w_\alpha, w_\beta, w_\gamma \cdots$ 。 $\rho_\alpha, \rho_\beta, \rho_\gamma \cdots$ 和 $\mu_\alpha^*, \mu_\beta^*, \mu_\gamma^* \cdots$ 分别为各相的实际密度、线吸收系数和质量吸收系数。 μ 和 μ^* 为试样的线吸收系数和质量吸收系数。

如果要测定试样中 α 相的含量,则可以将(10-2)式中与 α 相含量无关的各项归结为常数 K ,从而该试样的 α 相的衍射线强度应为

$$I_\alpha = K \frac{c_\alpha}{\mu} \quad (10-4)$$

K 为与测试条件、 α 相结构与所选择的衍射线指数有关的常数。 μ 为变数,它随试样中物相的组成而变化。按定义,有

$$\mu = \sum_i \mu_i c_i / \sum_i c_i \quad (10-5)$$

$i = \alpha, \beta, \gamma \cdots$

并且

$$c_a = \frac{w_a}{\rho_a} / \sum \frac{w_i}{\rho_i} \quad (10-6)$$

于是,由(10-5)式可以得到

$$\mu = (\sum \mu_i \frac{w_i}{\rho_i}) / (\sum \frac{w_i}{\rho_i})$$

按质量吸收系数的定义, $\mu^* = \mu_i / \rho_i$, 和混合试样的质量吸收系数 $\mu^* = \sum w_i \mu_i^*$, 有

$$\mu = \mu^* / (\sum \frac{w_i}{\rho_i})$$

于是,(10-4)式可以写成

$$I_a = k \frac{w_a}{\rho_a \mu^*} \quad (10-7)$$

而对于纯 α 相的试样,即标样,其同指数衍射线的强度应为

$$I_{a_0} = k \frac{1}{\rho_a \mu_a^*} \quad (10-8)$$

从而,待测试样中 α 相的衍射强度与 α 相标样的衍射强度的比值为

$$\frac{I_a}{I_{a_0}} = \frac{\mu_a^*}{\mu^*} w_a \quad (10-9)$$

如果试样仅由 α 、 β 两相组成,则(10-9)式可以写成

$$\frac{I_a}{I_{a_0}} = \frac{w_a \mu_a^*}{w_a (\mu_a^* - \mu_\beta^*) + \mu_\beta^*} \quad (10-10)$$

上式中, μ_a^* 和 μ_β^* 均为常数。所以在实验条件保持不变的情况下, I_a/I_{a_0} 是 w_a 的单值函数。

在定量相分析之前,可以计算或实测得 I_a/I_{a_0} 与 w_a 的对应值。获得类似图 10-4 示的工作曲线。图 10-4 分别为石英(SiO_2)——氧化铍(BeO), 石英(SiO_2)——方石英(SiO_2), 石英(SiO_2)——氯化钾(KCl), 这三类混合物的工作曲线。

石英和方石英是同分异构物,其质量吸收系数相等,即

$$\mu_a^* = \mu_\beta^* \quad (10-11)$$

于是(10-10)式简化为

$$\frac{I_a}{I_{a_0}} = w_a \quad (10-12)$$

这时的工作曲线应为一 条直线。在氧化铝粉的工业生产中,测定产品中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相对含量,也属于这种简单情况。

定量相分析时,只要分别测得试样和标样的一条衍射线(通常为最强线)的强度 I_a/I_{a_0} ,就可根据 I_a/I_{a_0} 这一比值,利用工作曲线获得试样中的 α 相含量 w_a 。

I_a 和 I_{a_0} 是通过两次实验分别测定的,任何影响衍射线强度的实验条件变化,都会使测定结果出现偏差。这是外标法的最大弱点。

定量相分析例一:用外标法分析 $\alpha\text{-SiO}_2\text{-KCl}$ 混合物的相成分。选用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射测试衍射线强度。

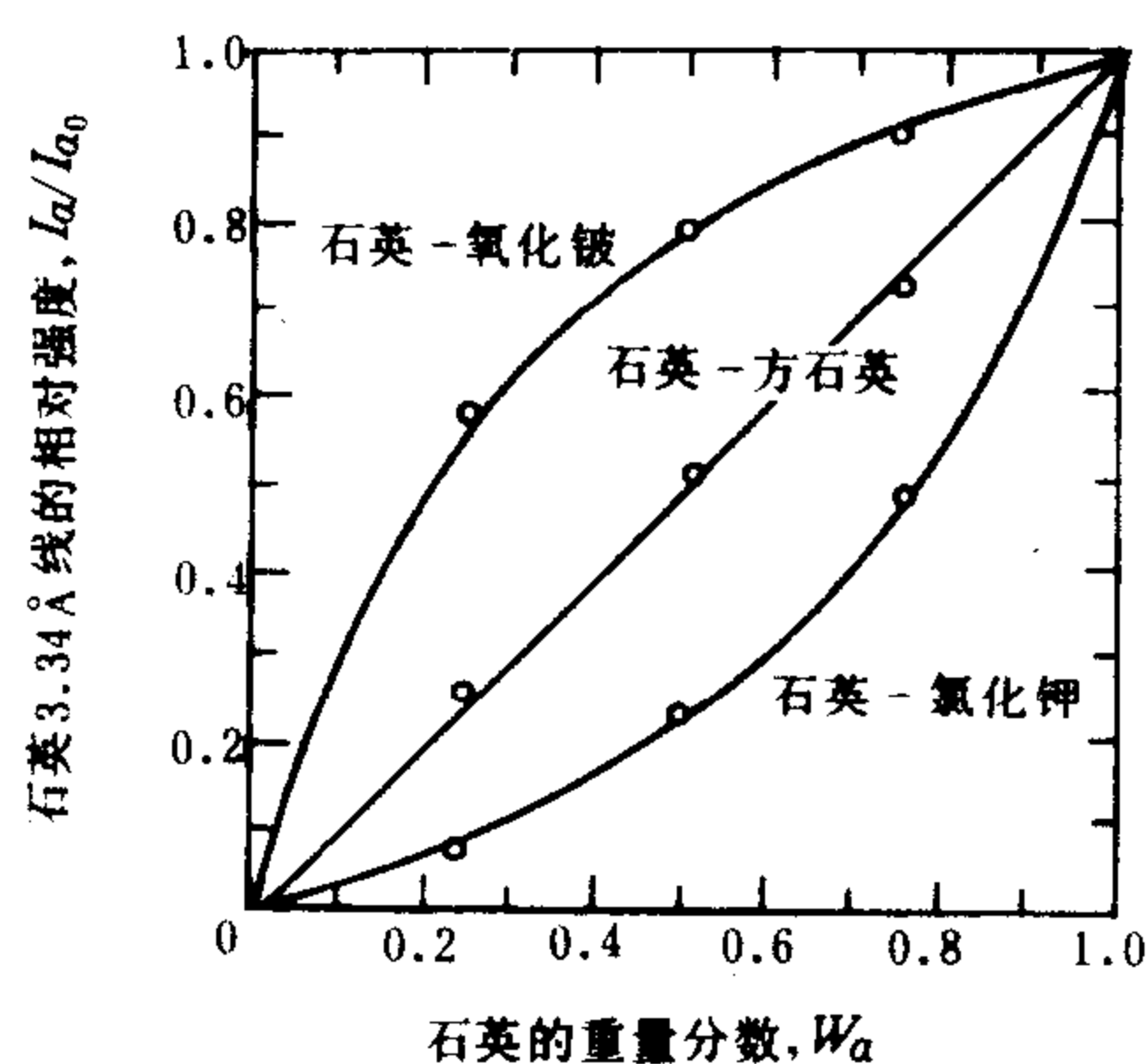


图 10-4 定量相分析的工作曲线

首先让 $\alpha\text{-SiO}_2$ 为 α 相, KCl 为 β 相, 并且以纯 $\alpha\text{-SiO}_2$ 试样为标样。

接着计算 μ_a^* 、 μ_β^* , 为的是得到 $\alpha\text{-SiO}_2$ 含量为 25%、50%、75% 时的 I_a/I_{a_0} 值, 以绘出工作曲线。按定义有

$$\begin{aligned}\mu_a^* &= w_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}}^* + w_{\text{O}}\mu_{\text{O}}^* \\ &= 34.4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_\beta^* &= w_{\text{K}}\mu_{\text{K}}^* + w_{\text{Cl}}\mu_{\text{Cl}}^* \\ &= 125.4\end{aligned}$$

于是, 根据(10-10)式可以得到设定 α 相含量时的 I_a/I_{a_0} 值, 有

$w_a(\%)$	25	50	75
I_a/I_{a_0}	0.08	0.22	0.45

利用上述数据获得的工作曲线如图 10-4 所示。

如果实测试样和标样的最强线, $\alpha\text{-SiO}_2$ 的 $10\bar{1}1$ 衍射线, 获得 $I_a/I_{a_0} = 0.4$, 则可以从工作曲线上查得试样中 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的含量为 70%, 见图 10-4。

二、内 标 法

内标法是在试样中加进一定重量的标准物之后, 根据待测相与标准物的衍射线强度比, 来确定两者的含量比。

设试样中的待测相为 α 相, 其含量为 w_a 。在试样中加进标准物之后, α 相的含量降低为 w'_a , 而标准物的含量为 w_s , 可按试样与标准物的配比计算, 是已知量。

于是由(9-2)、(9-3)式可以得到

$$\frac{I_a}{I_s} = K' \frac{C_a}{C_s} = K' \left(\frac{\rho_s}{\rho_a} \right) \left(\frac{w'_a}{w_s} \right)$$

将常数 ρ_s 、 ρ_a 和 K' 归并成常数 K , 有

$$\frac{I_a}{I_s} = K \frac{w'_a}{w_s} \quad (10-13)$$

式中, I_a 和 I_s 分别为 α 相和标准物的衍射线强度, 可由实验测出。 w_s 为已知, 所以只要得知 K 值, 就能由实验结果计算出 w'_a 值。

K 值的获得方法有三: 一是利用任何已知物相成分的试样测出二相强度比之后, 根据(10-13)式算出 K 值; 二是利用粉末衍射卡片库。在检索手册的某些条目中, 列出了参考强度比 I/I_c 。显然, 如果由检索手册中查到 α 相和 s 相的参考强度比分别为 I_a/I_c 和 I_s/I_c , 则(10-13)式中的 K 值可由下式计算

$$K = \frac{I_a/I_c}{I_s/I_c} \quad (10-14)$$

获得 K 值的第三个办法就是直接计算。根据 K 值的定义, 有

$$K = \left(\frac{v_s^2}{v_a^2} \right) \frac{[F^2(LP)P]_\alpha}{[F^2(LP)P]_s} \left(\frac{\rho_s}{\rho_a} \right) \quad (10-15)$$

式中各项均可在手册中查到, 或通过简单计算得到。

如果设定试样的重量 \bar{W} 与标准物的重量 \bar{W}_s 之合为总体 1, 则

$$\left. \begin{aligned} w_s &= \frac{W_s}{W + W_s} \\ w'_a &= \frac{W_a}{W + W_s} \end{aligned} \right\} \quad (10-16)$$

将(10-16)式取倒数

$$\frac{1}{w'_a} = \frac{1}{w_a} + \frac{W_s}{W_a}$$

再以 $W + W_s$ 除上式, 得到实际 α 相含量 w_a 与 w'_a 之间的换算关系

$$w_a = \frac{w'_a}{1 - w_s} \quad (10-17)$$

内标法可以借用标准物来一一测定试样中各个晶态相的含量。在测定某一物相的含量时只涉及到该相的衍射线强度, 而与其他相的衍射图样无关。即使试样中含有非晶态物质, 也不妨碍内标法对试样中各个晶态相的测定。

内标法不受试样吸收的干扰。由于它清除了试样基体吸收的影响, 有时又称为基体清除法, 而将标准物称为清除剂。也可以用待测物相 α 本身作为标准物加入。

定量相分析例二: 请用内标法分析 CaCO_3 、 BaCO_3 和 BaSO_4 晶态相及 SiO_2 非晶相的混合试样。以 Al_2O_3 为内标准物。试样与标准物按 100 : 20 混合, 测得各相最强线的强度比 $I_{\text{CaCO}_3} : I_{\text{BaCO}_3} : I_{\text{BaSO}_4} : I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 为 1 : 2 : 3 : 4。试求试样中各相的含量。

分别以 α 、 β 、 γ 按顺序标记上述试样中的三个晶态相。在 PDF 索引中可以找到它们的参比强度, 其值为

$$I_\alpha/I_c = 2.00$$

$$I_\beta/I_c = 4.20$$

$$I_\gamma/I_c = 2.60$$

于是可以用参比强度计算 K 值。

按题意,

$$w_s = \frac{20}{100 + 20} = 17\%$$

由(10-13)式可知

$$w'_a = \frac{I_a}{I_s} \cdot \frac{w_s}{K}$$

因标准物为 Al_2O_3 , 所以

$$\begin{aligned} w'_a &= \frac{I_a}{I_s} \cdot \frac{w_s}{(I_a/I_c)} \\ &= \frac{1}{4} \times \frac{20/120}{2.00} = 2.1\% \end{aligned}$$

试样中 CaCO_3 相的实际含量 w_a 应为

$$\begin{aligned} w_a &= \frac{w'_a}{1 - w_s} \\ &= 2.5\% \end{aligned}$$

同样方法可以求得

$$w_\beta = \frac{I_\beta}{I_s} \cdot \frac{w_s}{(I_\beta/I_c)}$$

$$= 2.0\%$$

$$w_{\beta} = 2.4\%$$

$$w'_{\gamma} = \frac{I_{\gamma}}{I_s} \cdot \frac{w_s}{(I_{\gamma}/I_c)}$$

$$= 4.8\%$$

$$w_{\gamma} = \frac{w'_{\gamma}}{1 - w_s}$$

$$= 5.8\%$$

非晶相 SiO_2 为 89.3%。

三、自 标 法

自标法是将衍射图样中的 α 相和 β 相的衍射线强度加以比较,根据 I_{α}/I_{β} 来确定 w_{α}/w_{β} 与 (10-13) 式相似,可以获得

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = K \frac{w_{\alpha}}{w_{\beta}}$$

这是自标法的基本公式,它已经消除了质量吸收系数的影响,所以强度比与物相含量之间能够保持线性关系,这样不但可使分析工作简单化,还可以提高测定精确度。自标法能够自动清除质量吸收系数的影响,因此又称为自动清除法。

自标法还可以测定多相混合物中各个相的含量。

设混合物中含有 n 种物相,现以其中第 n 种物相为标准物,于是

$$\left. \begin{aligned} \frac{I_1}{I_n} &= K_1 \frac{w_1}{w_n} \\ \frac{I_2}{I_n} &= K_2 \frac{w_2}{w_n} \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{I_j}{I_n} &= K_j \frac{w_j}{w_n} \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{I_{n-1}}{I_n} &= K_{n-1} \frac{w_{n-1}}{w_n} \end{aligned} \right\} \quad (10-18)$$

上式中各个强度值,可以根据同一试样的衍射图样一次全部获得,各个 K 值根据前述的方法一一获得。如果再求得 w_n ,即可得出各个物相的重量分数 $w_1, w_2, \dots, w_j, \dots, w_{n-1}$ 。

根据上式得到

$$w_j = \left(\frac{w_n}{I_n}\right) \left(\frac{I_j}{K_j}\right) \quad (10-19)$$

考虑到

$$\sum_{j=1}^n w_j = 1 \quad (10-20)$$

于是得到

$$w_n = \frac{I_n}{\sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j}{K_j}\right)} \quad (10-21)$$

代入(10-19)式得到

$$w_j = \frac{I_j}{K_j \sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j}{K_j}\right)} \quad (10-22)$$

上述结果是直接由(10-18)式推导得出,未加任何额外的假定。而(10-18)式是根据这样的原理列出的,即在多物相系统中,任何两种物相的衍射线强度比,正比于其含量比,即

$$\frac{I_j}{I_n} = K_j \frac{w_j}{w_n} \quad (10-23)$$

而与是否存在其他物相无关。

首先提出用这一原理进行多相分析的 Chung(1974),认为这一原理类似于分子光谱学和量子力学中的绝热原理,因此有时称其为绝热法。但在试样中含有非晶相时,此法就失效了。

内标法与自标法都是利用同一试样中的两条衍射线的强度比进行相的定量计算的,因此要注意影响双线强度的因素,如织构、粒度均匀性等的影响。

定量相分析例三:请用自标法分析淬火钢中的残余奥氏体含量。已用电解萃取法测得碳化物含量为5%。采用 Co-K α 辐射测马氏体(α 相)的 211 线和奥氏体(γ 相)的 311 线, $I_\alpha/I_\gamma = 0.21$ 。211 $_\alpha$ 的 2θ 为 99.6° , 311 $_\gamma$ 的 2θ 为 111° 。求残余奥氏体含量。

淬火钢中仅有碳化物,马氏体和残余奥氏体三相。因已知其中碳化物的含量,所以可利用

$$\frac{I_\alpha}{I_\gamma} = K \frac{w_\alpha}{w_\gamma}$$

求得其中马氏体和奥氏体的含量。

此时,利用计算法求 K 值。

$$K = \left(\frac{U_\gamma}{U_\alpha}\right)^2 \frac{[F^2(LP)PT]_\alpha}{[F^2(LP)PT]_\gamma} \left(\frac{\rho_\gamma}{\rho_\alpha}\right)$$

1. 计算体积比

因马氏体为正方系,但 c/a 随含碳量变化且近于 1,所以可将其近似为体心立方结构;奥氏体为面心立方结构。于是

$$\left(\frac{U_\gamma}{U_\alpha}\right)^2 = \left(\frac{a_\gamma}{a_\alpha}\right)^6$$

由于立方系 $d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, $2d\sin\theta = \lambda$, 所以

$$a = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

按题中所给数据

$$a_\alpha = 28.7 \text{ nm}$$

$$a_\gamma = 36.0 \text{ nm}$$

故有

$$\left(\frac{U_\gamma}{U_\alpha}\right)^2 = 3.90$$

2. 计算结构因数 F

由于含碳很少,且碳原子的散射因数远小于铁原子,因此仅计算铁原子引起的散射。

马氏体的 211 线,因指数之合为偶数,所以

$$F_{211_\alpha} = 2f_{\text{Fe}}$$

奥氏体的 311 线,各指数同性,所以

$$F_{311_\gamma} = 4f_{\text{Fe}}$$

Co- K_α 波长为 17.9nm, 211_a 线 θ_a 角为 49.8°, 311_γ 线 θ_γ 角为 55.5°, 根据 $\sin\theta_\gamma/\lambda$ 和 $\sin\theta_a/\lambda$ 值分别查得铁的原子散射因数

$$(f_{\text{Fe}})_a = 12.8$$

$$(f_{\text{Fe}})_\gamma = 12.3$$

由于 Co- K_α 波长与铁的吸收限相近,所以要对原子散射因数作色散修正,从附录中查得此时原子散射因数的减小值 $\Delta f = 3.1$ 。于是

$$\frac{F_{211_a}}{F_{311_\gamma}} = 0.53$$

3. 角因数 LP 的计算

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

于是

$$\frac{(LP)_a}{(LP)_\gamma} = 0.93$$

4. 重复因数 P

因都按立方系处理,所以 $P_{211_a} = P_{311_\gamma} = 24$ 。

5. 温度因数 T

$$T = e^{-2M}$$

$$M = \frac{6h^2T}{m_a k \Theta^2} \left[\phi(x) + \frac{x}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$x = \frac{\textcircled{\text{H}}}{T}$$

铁的德拜温度 Θ 为 430K, 衍射线在室温条件下获得, T 为 298K,

$$x \doteq 1.4$$

查得

$$\phi(x) + \frac{x}{4} = 1.054$$

并且

$$\begin{aligned} \frac{6h^2T}{m_a k \Theta^2} &= \frac{6 \times (6.02 \times 10^{26}) \times (6.63 \times 10^{-34})^2 T}{A \Theta^2 \times (1.38 \times 10^{-23})(10^{-20})} \\ &= \frac{1.15 \times 10^4 T}{A \Theta^2} \end{aligned}$$

此处 A 为原子量, 因为 $m_a = A/N$, N 为阿弗加德罗常数。

于是

$$\begin{aligned} M_a &= \frac{6h^2T}{m_a k \Theta^2} \left[\phi(x) + \frac{x}{4} \right] \frac{\sin^2 \theta_\gamma}{\lambda^2} \\ &= \frac{1.15 \times 10^4 \times 298}{55.85 \times 430^2} \times 1.054 \times \frac{\sin^2 49.8^\circ}{1.79^2} \\ &= 0.109 \sin^2 49.8^\circ \end{aligned}$$

$$= 0.064$$

并且

$$\begin{aligned} M_{\gamma} &= 0.109 \sin^2 55.5^\circ \\ &= 0.074 \end{aligned}$$

从而

$$\frac{T_a}{T_{\gamma}} = \frac{e^{-2M_a}}{e^{-2M_{\gamma}}} = 1.02$$

6. 密度

$$\rho_a \approx \rho_{\gamma}$$

从而

$$\begin{aligned} K &= 3.90 \times 0.53^2 \times 0.93 \times 1.02 \\ &= 1.04 \end{aligned}$$

于是 α 相与 γ 相的相对含量应为

$$\begin{aligned} \frac{w_a}{w_{\gamma}} &= \frac{1}{K} \frac{I_a}{I_{\gamma}} \\ &= 0.20 \end{aligned}$$

因为已知

$$w_a + w_{\gamma} = 95\%$$

所以残余奥氏体含量为

$$w_{\gamma} = 79\%$$

四、其他方法举例

除前面介绍的外标法、内标法和自标法以外,还可以根据具体情况,采用变通的方法进行定量相分析工作。此处仅介绍一种内、外标相结合的实验方法。

人们在研究 Y-Ba-Cu-O 高温超导相时,特别关心工艺过程与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的正交相、四方相相对含量之间的关系。这是因为仅其正交相才具有高温超导性。

为了确定试样中正交相(O)和四方相(T)的相对含量,黄家山等首先用纯正交相和纯四方相按不同重量百分数配制成一套试样,分别混合均匀,测试正交相的 200 和四方相的 020 衍射线,分别记它们的峰高强度为 I_{200_o} 和 I_{020_T} 。以 w_o 和 w_T 分别表示试样中正交相和四方相的含量百分数。以 $w_o/w_T \sim I_{200_o}/I_{020_T}$ 作图,图 10-5。然后,测试待测试样的 I_{200_o}/I_{020_T} ,从图中查得该试样中正交相和四方相的相对含量。

在此研究中,由于待测试样为块状,应注意织构程度对测试结果的影响。

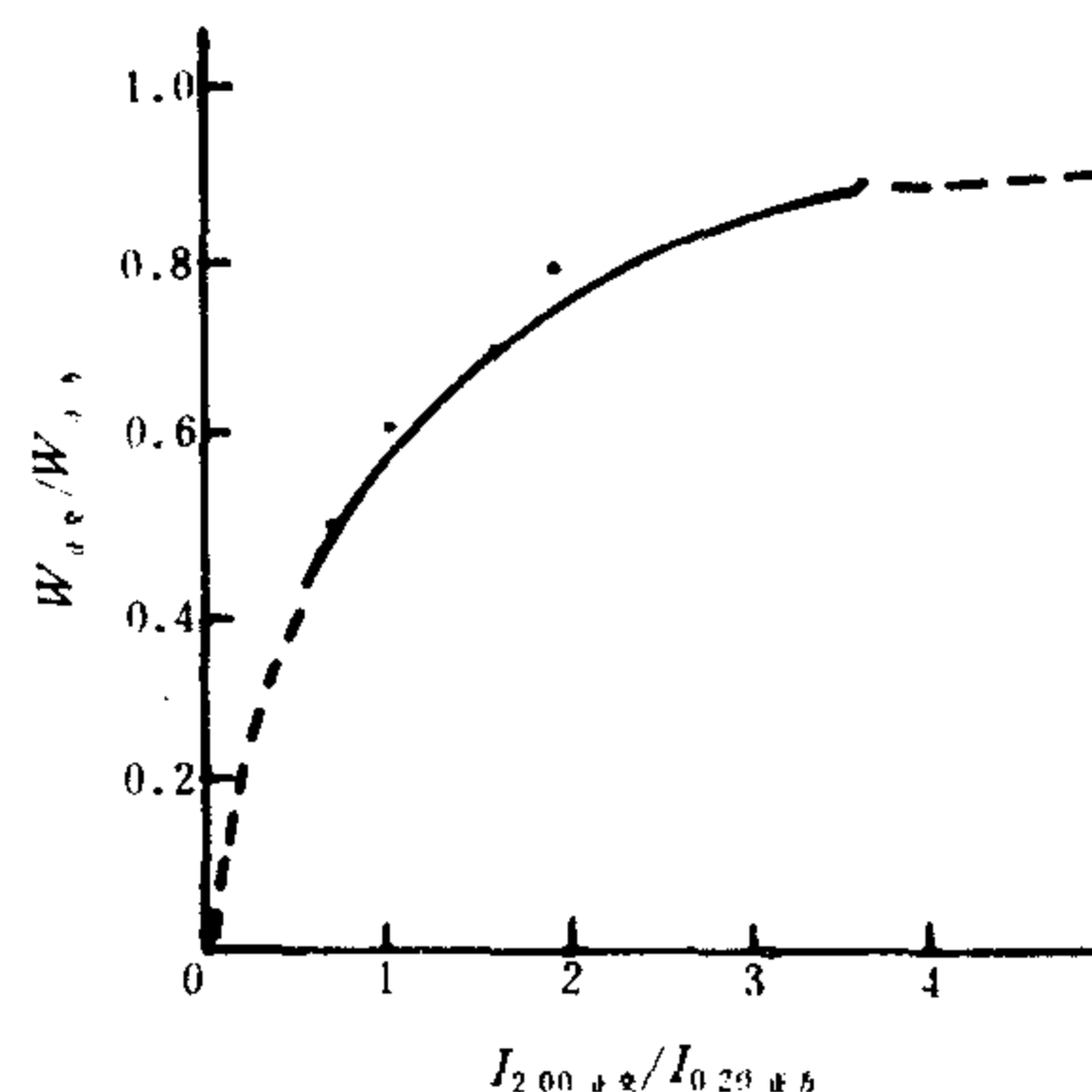


图 10-5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 试样中正交相与四方相相对含量 w_o/w_T 与衍射线峰高强度 I_{200_o}/I_{020_T} 之间的关系

思考与练习题

1. $(\text{TiO}_2)_6\text{T}$ 的 PDF 卡片见图 10-1。
 - a. 指出最强线、次强线和三强线的 d 值和强度值。
 - b. 采用哪些线对才能在哈氏检索手册中查到该相的条目。
 - c. 试按顺序列出该相的 8 条强线。
2. 现用外标法分析 $\text{SiO}_2\text{-NaCl}$ 混合物的物相成分。
 - a. 请计算 SiO_2 含量为 25%, 50%, 75% 时的 I_a/I_{a0} 值 (α 指 SiO_2)。
 - b. 将计算所得数据, 标在图 10-4 的同一坐标上, 绘制出 $I_a/I_{a0}-w_a$ 曲线。
 - c. 将所得曲线与 $\text{SiO}_2\text{-KCl}$ 混合物的曲线进行比较, 说明两者不同的原因。
 - d. 外标法的 $I_a/I_{a0}-w_a$ 曲线是否适用于任何一条衍射线?
3. 现用自标法分析含有 CaCO_3 , BaCO_3 和 BaSO_4 这三种化合物的混合试样。
 - a. 请由 PDF 字序检索手册查出各种物相的参考强度比。
 - b. 列出根据强度比计算含量比所需的公式。
 - c. 计算出所需的 K 值。
 - d. 测得 $I_{\text{CaCO}_3} : I_{\text{BaCO}_3} : I_{\text{BaSO}_4}$ 为 1 : 2 : 3, 请计算三者的含量。
4. 已知氧化锌压敏陶瓷中含 ZnO 与 ZnSbO 两相, 请设计用自标法确定上述两相相对含量的实验。

第十一章 精确测定点阵参数

第一节 一般原则

晶体的点阵参数随晶体的成分和外界条件(温度、压力等)的改变而变化。所以在很多研究工作中,例如测定固溶体类型与成份、相图中相界、热膨胀系数、密度等,都需要测定点阵参数。由于实际问题中的点阵参数变化量极微小,测定工作必须达到一定的精度,才能反应出其变化规律。

一、确定要求精确度

工作性质不同,对点阵参数的精度要求也不同,而且可以相差很大。例如在研究固溶体成份与点阵参数的关系时,只要求能判断点阵参数的变化量约为 $\pm 0.001 \times 10^{-10} \text{m}$,图 11-1。但在很多场合要求精确度达 $0.0001 \times 10^{-10} \text{m}$,甚至 $0.00001 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

随着精确度要求的提高,工作难度也增大。例如,对于结晶良好的试样,在有一定数量不相互重叠的高角度衍射线的情况下,只要工作方法正确,并且认真操作就可以达到 $\pm 0.00001 \times 10^{-10} \text{m}$ 的精确度。而如果要求达到 $\pm 0.0001 \times 10^{-10} \text{m}$ 的精确度,则需要极为谨慎地处理各种误差。

二、高角度线的选用

点阵参数的测量是间接测量,即直接测量衍射角 θ ,由 θ 计算面间距 d ,再由 d 计算点阵参数。

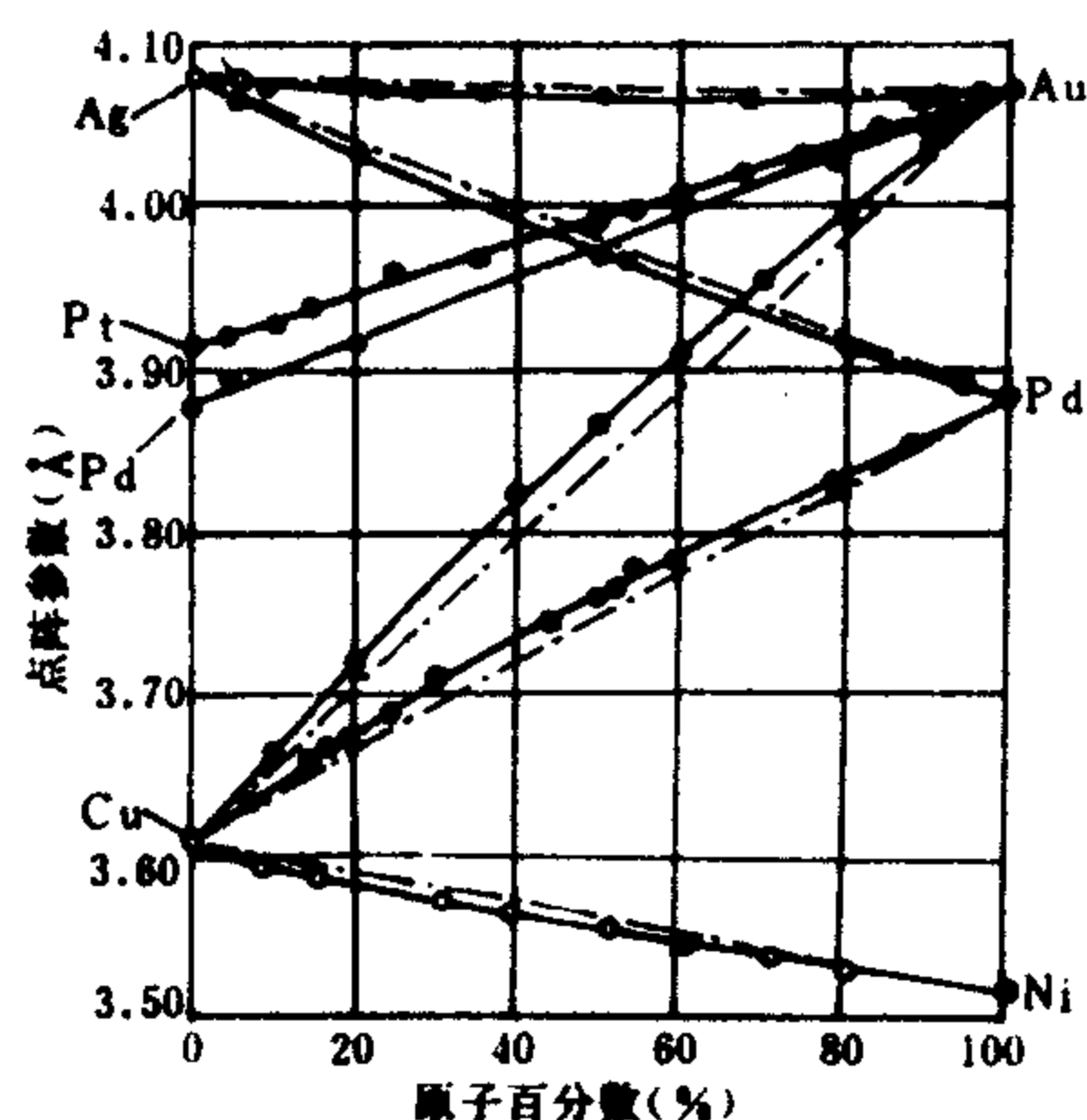


图 11-1 某些连续固溶体的点阵参数

由布拉格定律的微分式,认为 $\Delta\lambda$ 为零时的公式

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}\theta\Delta\theta \quad (11-1)$$

可以看出, $\Delta\theta$ 一定时, θ 角越大, $|\Delta d/d|$ 越小。对于立方系,有

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg}\theta\Delta\theta \quad (11-2)$$

即选用大 θ 角衍射线,有助于减少点阵参数的误差。

需测量一些常见的金属的点阵参数时,可以参考表11-1,选用合适的辐射。

表11-1

物 质	采 用 辐 射	波 长 (10^{-10}m)	衍 射 晶 面	布 拉 格 角 θ ($^\circ$)
Al	Cu- $K_{\alpha 1}$	1.54056	333	81.27
			511	
	Co- $K_{\alpha 1}$	1.7890	420	81.06
α -Fe	Co- $K_{\alpha 1}$	1.7890	310	80.71
(马氏体)	Fe- $K_{\beta 1}$	1.7566	310	75.70
	Cr- $K_{\alpha 1}$	2.2897	211	78.05
γ -Fe	Cr- $K_{\beta 1}$	2.0849	311	75.51
(奥氏体)	Fe- $K_{\alpha 1}$	1.9360	222	69.89
Fe_4N (γ' 相)	Cr- $K_{\beta 1}$	2.0849	222	72.18
	Co- $K_{\alpha 1}$	1.7890	400	70.49
Fe_3N	Cr- $K_{\alpha 1}$	2.2897	103	67.41
			200	80.73
Ni	Cr- $K_{\alpha 1}$	1.54056	420	77.83
	Cr- $K_{\beta 1}$	2.0849	311	78.88
Zn	Cu- $K_{\alpha 1}$	1.54056	212	69.47
Cu	Cu- $K_{\alpha 1}$	1.54056	420	72.36
	Co- $K_{\alpha 1}$	1.7890	400	81.77
W	Ni- $K_{\alpha 1}$	1.6579	321	78.51
	Cu- $K_{\alpha 1}$	1.54056	400	76.80
Au	Co- $K_{\alpha 1}$	1.7890	420	78.56
α - W_2C	Co- $K_{\alpha 1}$	1.7890	122	79.41
Wc	Co- $K_{\alpha 1}$	1.7890	121	81.26
V_E	Cu- $K_{\beta 1}$	1.3922	531	81.85
TiC	Cu- $K_{\beta 1}$	1.3922	442	
			600	74.78
NaCl	Cu- $K_{\alpha 1}$	1.54056	640	80.03

第二节 德拜法的主要误差

德拜法的主要系统误差来源为:(1)底片收缩误差,(2)相机半径误差,(3)试样偏心误差,(4)试样吸收误差。

但实际上还存在其它各种各样的误差来源,如入射光束是否垂直于转轴,底片的不均匀收缩以及某些物理偏差等。

本节只讨论一般问题。

由有关介绍德拜法的章节可知,采用底片的不对称安装可以原则上消除底片的均匀收缩误差,同理也消除了相机半径误差,故对有关问题不再讨论。

由于机械制造上的误差,会使试样的转动轴线与相机圆柱体的轴线不重合,这便引起偏心误差,如图11-2。可将这种误差分解为平行于入射 X 光,图11-2(a)和垂直于入射 X 光,图11-2(b)的两个分量 Δx 和 Δy 。

在图11-2(a)上,衍射线分别由 A 和 B 移到 C 和 D,此时,底片上一对衍射线的距离 s 有误差 Δs 。

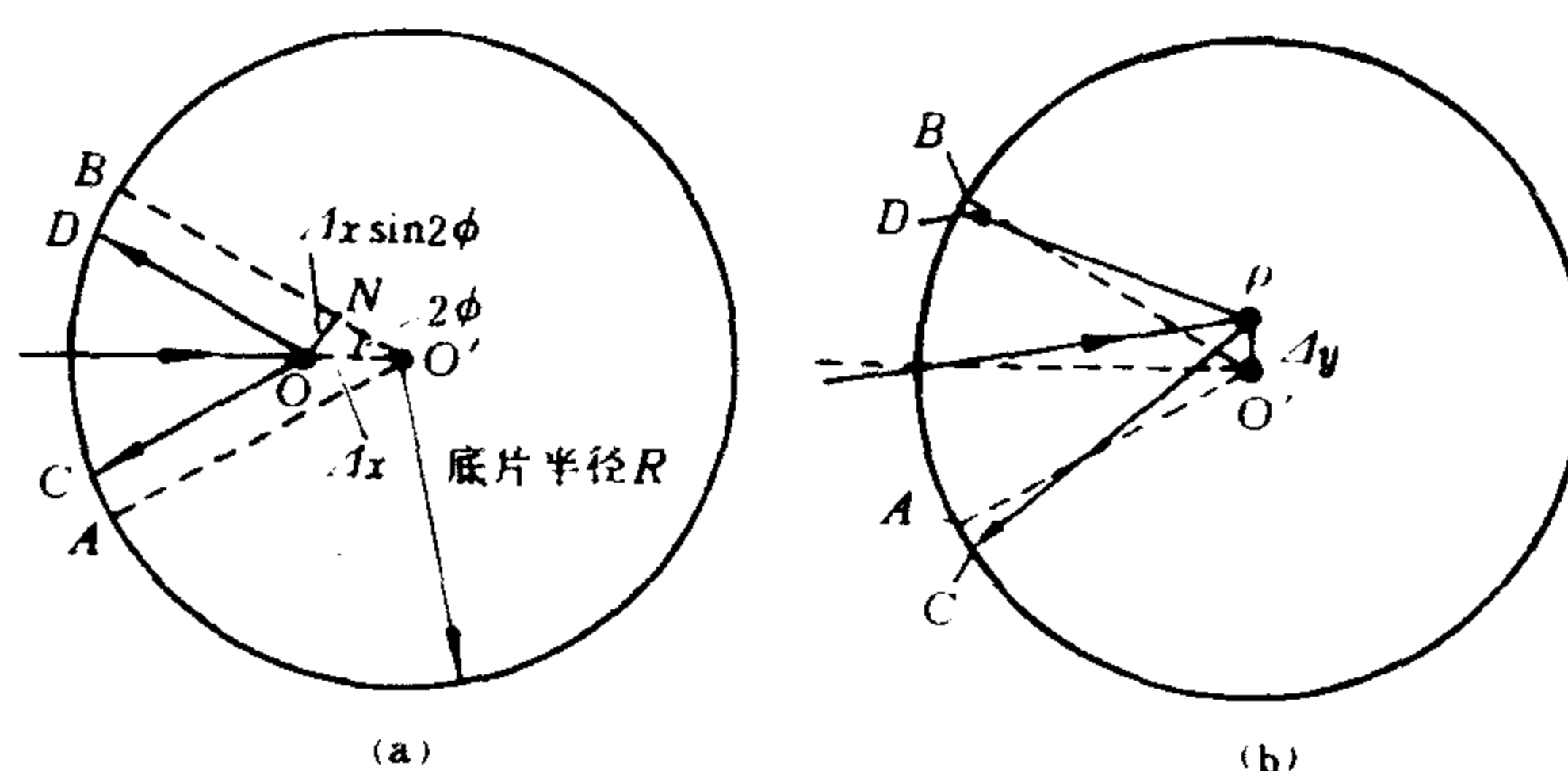


图11-2 德拜法中试样偏心误差的分析图

(a)和(b)分别表示试样在平行与垂直 X 光入射线方向的偏心

$$\begin{aligned}\Delta s &= AC + BD = 2BD \approx 2ON \\ &= 2\Delta x \sin 2\phi\end{aligned}$$

其中 Δs 可为正或负值。

因为

$$\phi = s/4R \quad (11-3)$$

所以有

$$\begin{aligned}\Delta\phi &= \frac{\Delta s}{4R} = \frac{2\Delta x \sin 2\phi}{4R} \\ &= \frac{\Delta x}{R} \sin\phi \cos\phi\end{aligned} \quad (11-4)$$

试样吸收误差是个较为复杂的问题,影响因素很多。但如是吸收系数较大的试样,并采用背射线,则所产生的误差与图11-2(a)相近似,可以把它归纳于(11-4)式中。

由于 $\phi = 90^\circ - \theta$, $\Delta\phi = -\Delta\theta$, $\sin\theta = \cos\phi$, $\sin\phi = \cos\theta$, 所以由(11-4)式可得

$$\begin{aligned}\frac{\Delta d}{d} &= -\operatorname{ctg}\theta \Delta\theta = \frac{\sin\phi}{\cos\phi} \Delta\phi \\ &= \frac{\sin\phi}{\cos\phi} \cdot \frac{\Delta x}{R} \sin\phi \cos\phi\end{aligned}$$

因而可得

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta x}{R} \sin^2 \phi = K \sin^2 \phi = K \cos^2 \theta \quad (11-5)$$

为了尽可能消除原始误差,要采用精密加工的相机,并仔细调整试样的位置。

必须采用不对称的底片安装方法以消除相机半径误差及底片均匀收缩误差。

底片上所打的孔要尽量小,要防止机械变形,以尽量减小不均匀收缩误差。

试样粉末颗粒的直径必须在0.2mm以下,必要时应加添加剂稀释,以减少试样吸收误差,并需用比长仪精确测量衍射线的位置。

照相及测量时必须减小温度的波动。

第三节 衍射仪法的某些重要误差

一、测角仪引起的误差

1. 2θ 的 0° 误差

测角仪是精密的分度仪器,调整(准直)的好坏对所测结果是重要的,在水平、高度等基本准直好之后,应做到:调整测角仪和X光管的相对位置,使焦点中心线,转轴轴线和发散狭缝中心线处在同一直线上;把 2θ 转到 0° 位置,接收狭缝中心线也应在此直线上。

由于机械制造、安装和调整都存在误差,当测角仪半径约为180mm时,仅 $3\mu\text{m}$ 的位置差就相当于 2θ 的 0.001° ,因而必须重视。

测角仪 2θ 的真实 0° 位置。 2θ 的真实 0° 是实际焦点位置和测角仪轴的连线与衍射仪圆的交点。

可以用多种方法测得 2θ 的真实 0° ,其中最准确的是针孔法,如图11-3所示。在试样台上的轴线处,安放一个宽度小于 $10\mu\text{m}$ 的中心狭缝 S_0 ,以小于 $10\mu\text{m}$ 的接收狭缝在 2θ 刻度 0° 附近正向步进扫描,以接收穿过 S_0 的X光,得到图11-3(a)的扫描图形及计数;令 θ 轴旋转 180° ,再作同样扫描得到图11-3(b),则(a)、(b)两峰值的平均值即为 2θ 的真实 0° ,此方法可使 2θ 的 0° 的准确度不低于 $\pm 0.001^\circ$ 。

2θ 的 0° 误差 $\Delta(2\theta)$ 对各衍射角是恒定的。

2. 刻度误差

由于步进电机及机械传动机构制造上的误差,会使接收狭缝支架的真正转动角度并不等于控制台上显示的转动角度(后者是由步进电机的步进数乘以平均每步对应的 2θ 转动角度数决定的)。

这种误差随 2θ 角度而变。对一台测角仪而言,这种误差是固定的。但各台测角仪的此项误差是不同的,而且无规律可循。一般测角仪只给

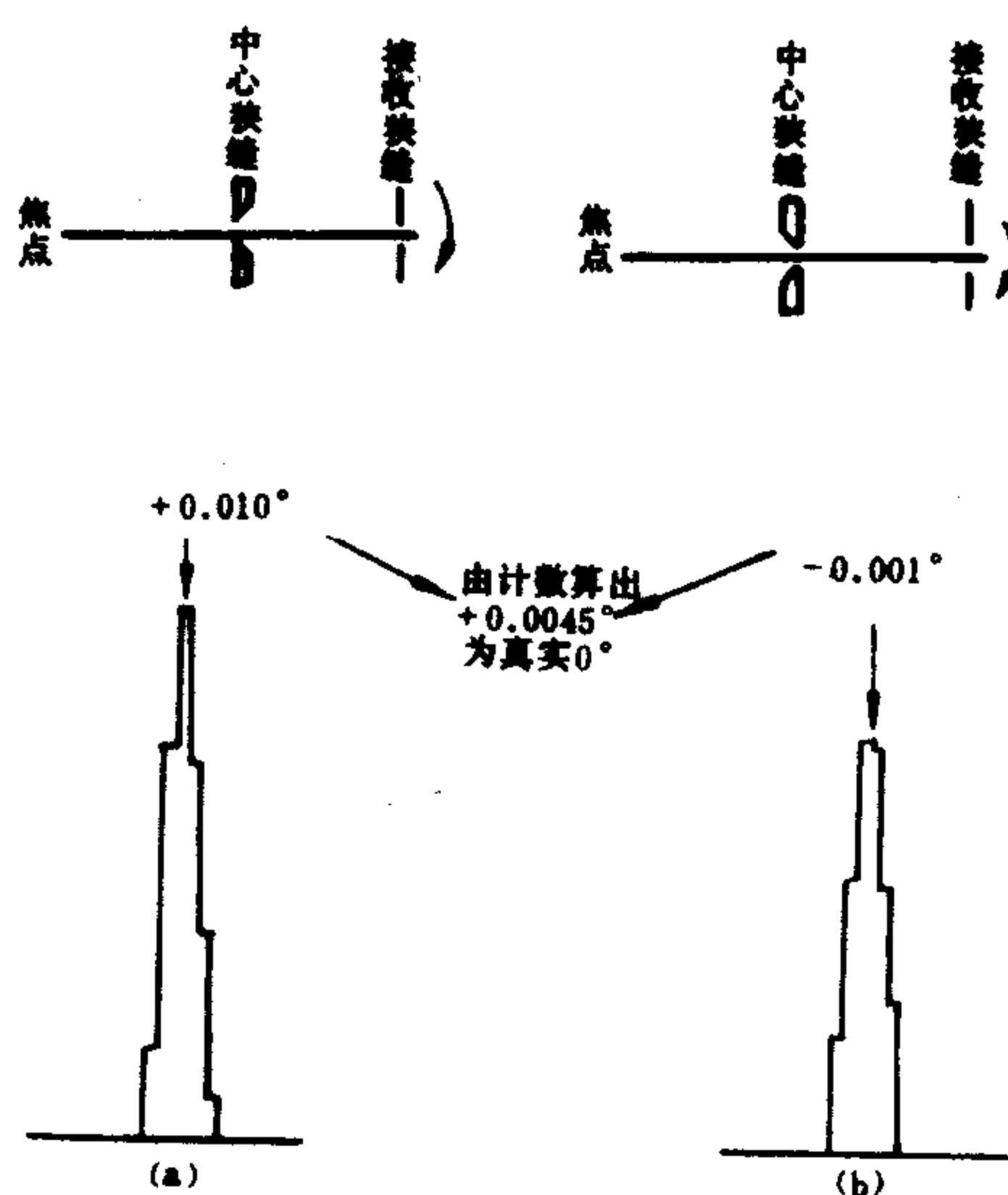


图11-3 用针孔法原理测出 2θ 真实 0° 。(a)、(b)分别表示中心狭缝取两种放法时 0° 附近的步进扫描(每步 0.002°)

出其上限,如 $\pm 0.01^\circ$ 。

为解决此问题,应采用光学方法对 2θ 刻度值的准确度作校正曲线。一般可以校正到 $\pm 0.001^\circ$,这样就可以大大减小此项误差。

3. 试样表面离轴误差

试样台定位面不经过转轴轴线,试样板的宏观不平整,制作试样时的粉末表面不与试样板表面同平面,不正确的安放试样等因素,均会使试样表面与转轴轴线有一定距离。

如图11-4,设试样表面平行于轴线而有距离 s , (设向聚焦圆外移动时 s 为正值) 转轴轴线为 O , 则

$$\Delta(2\theta) = \frac{O'A}{R} = - \frac{2s \cos \theta}{R} \quad (11-6)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = - \operatorname{ctg} \theta d\theta = \frac{s}{R} \cdot \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} \quad (11-7)$$

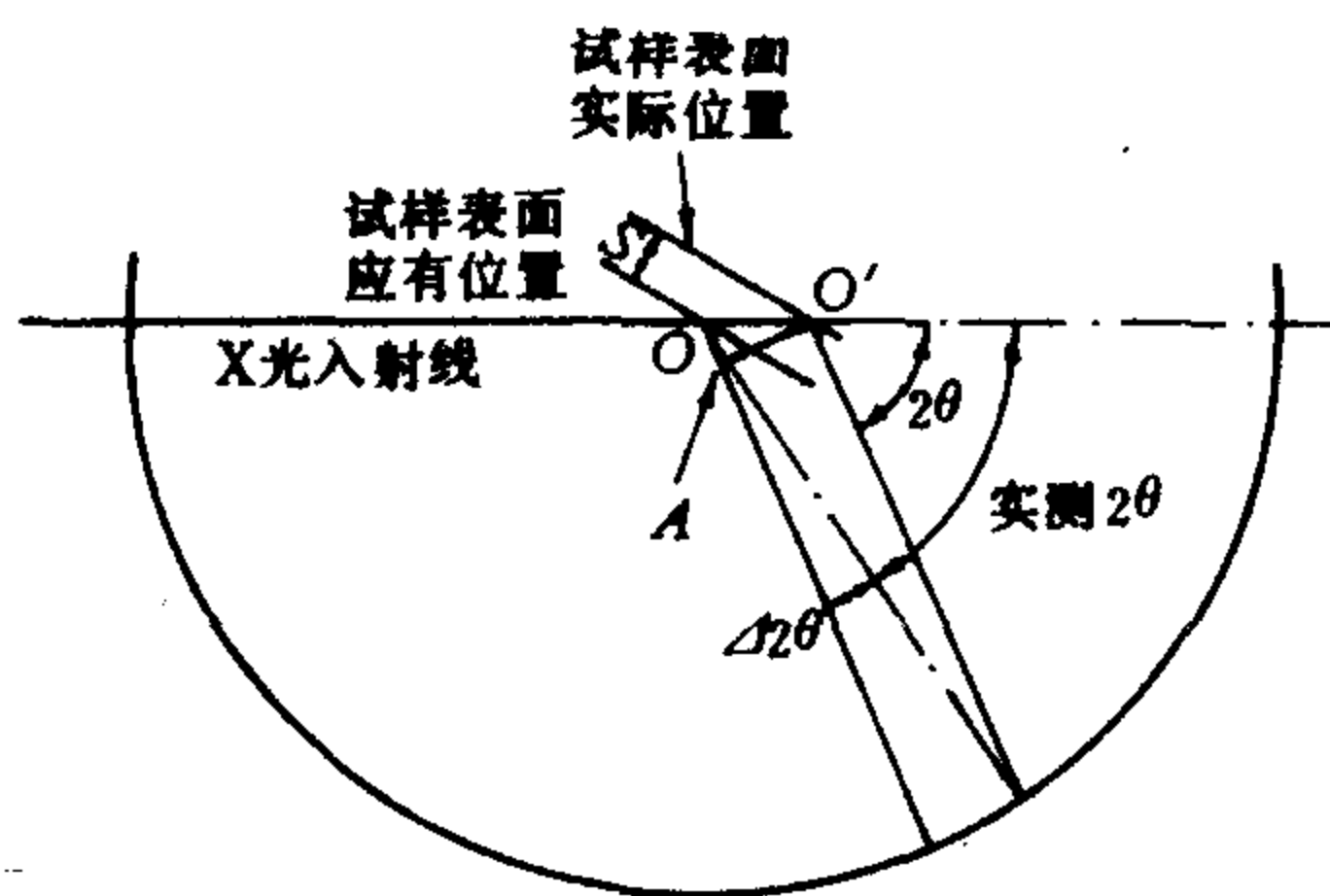


图11-4 试样表面离轴误差示意图

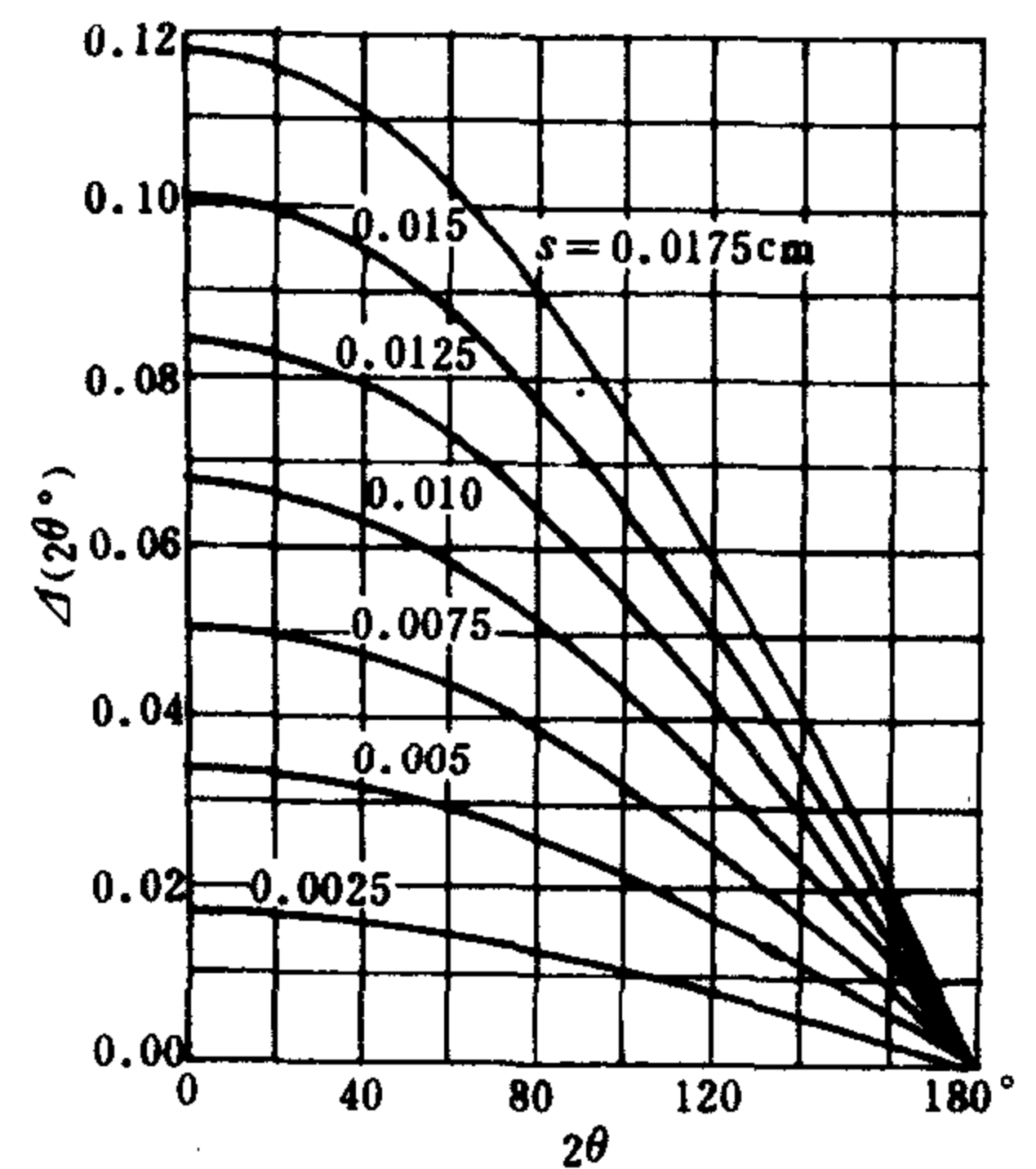


图11-5 试样表面离轴距离 s 和 $\Delta 2\theta$ 的关系图

图11-5是离轴误差图。不管是用重心法还是用峰值法确定衍射线的峰位,此项误差都相同。由图11-5可以得知,要想达到较高的精确度,必须对试样台和试样板进行检定,精心地制作和安放试样。当 2θ 趋近 180° 时,此误差趋近于零。

4. 垂直发散误差

索拉狭缝的层间距不能做的极小,否则 X 光的强度减弱太严重。所以入射 X 光并不严格平行于衍射仪圆平台,而是有一定的垂直发散范围。于是衍射 X 光也有一定的垂直发散范围。这样,空间衍射角为 2θ 时,它在衍射仪圆平面上的投影(即实测的衍射角)将与真实衍射角有差异。此外,由于试样被照射的面积有一定的高度,这样就会形成一系列其轴线大体平行于衍射仪圆平面的衍射锥。由于接收狭缝的高度与衍射锥在接收狭缝处的交线曲率半径相比并不能忽略。因而,如图11-6所示,接收狭缝所接收到的是一系列在圆锥截线上的射线。因此,实测衍射线的重心并不在各圆弧的公切线处,而是向衍射锥内部的方向偏移。

在使用线焦点,并有前、后两组索拉狭缝的情况下,若垂直发散度 Δ (=索拉狭缝层间距/

索拉狭缝长度)相等而且不大,对于重心法,可以证明,这种几何安排造成的衍射角误差约为

$$\Delta < 2\theta > = -\frac{1}{6}\Delta \text{ctg} 2\theta \quad (11-8)$$

由此可见,当 2θ 趋近 180° 时,其衍射角误差急剧增加。由上式可以得到

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta \Delta\theta = \frac{1}{24}\Delta (\text{ctg}^2\theta - 1)$$

此误差可以分为两部分:一部分是恒量 $\Delta^2/24$;另一部分为 $\Delta^2 \text{ctg}^2\theta/24$,当 2θ 趋近于 180° 时此部分趋近于零。而当 2θ 为 90° 时,总误差为零。

对于峰值法的误差无理论计算公式。对于结晶良好的试样,根据估计及实验,一般认为其 2θ 值的误差约为重心法的 $1/2 \sim 1/3$ 。



图11-6 垂直发散误差示意图。由于有不同高度的衍射线,因而造成衍射线重心向锥内方向偏移,图中画的是接收狭缝应有的 2θ 位置,实际要向右移才能测得最大强度

二、试样引起的误差

除前面谈到的试样离轴误差与试样本身有关以外,还有仅与试样本身有关的误差项目如下。

1. 试样透明度误差

只有当X光仅在试样表面产生衍射时,测量值才是正确的。实际上,由于X光具有一定的穿透能力,所以试样内部也有衍射;因此即使试样表面准确经过轴线,也相当于存在一个永远为正值的离轴 s (图11-4),从而使实测衍射角偏小。它引起的重心偏移为

$$\Delta < 2\theta > = \frac{-\sin 2\theta}{2\mu R} \quad (11-9)$$

从而有

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta \cdot d\theta = \frac{\cos^2\theta}{2\mu R} \quad (11-10)$$

图11-7是重心法的试样透明偏差图,由图可见,此偏差在 $2\theta = 90^\circ$ 处最大,而当 2θ 趋近于 0 或 180° 时,此误差趋近于零。

对于峰值法,其偏差比重心法小,但由于有线形的影响,从而涉及到各种运行条件,问题更为复杂,对结晶较为良好的试样,可用上式求偏差近似值。

2. 试样平面性误差

如果试样表面是凹形曲面,且其曲率半径等于聚焦圆半径,则表面各处的衍射线聚焦于一点。但是实际上是采用平面试样,入射光束又有一定的发散度,所以,除试样的中心点外,其它各点的衍射线均将偏离 $2\theta_0$ 角。

当水平发散角 α 很小时,可以估计出其误差的大小,有

$$\Delta < 2\theta > = \frac{1}{12}\alpha^2 \text{ctg}\theta \quad (11-11)$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{24}\alpha^2 \text{ctg}^2\theta \quad (11-12)$$

图11-8是重心法的平面试样误差示意图,由此可见,当 2θ 趋近于 180° 时,此误差趋近于零。一般在作精确测定点阵参数时,X光水平发散度应不大于 1° 。

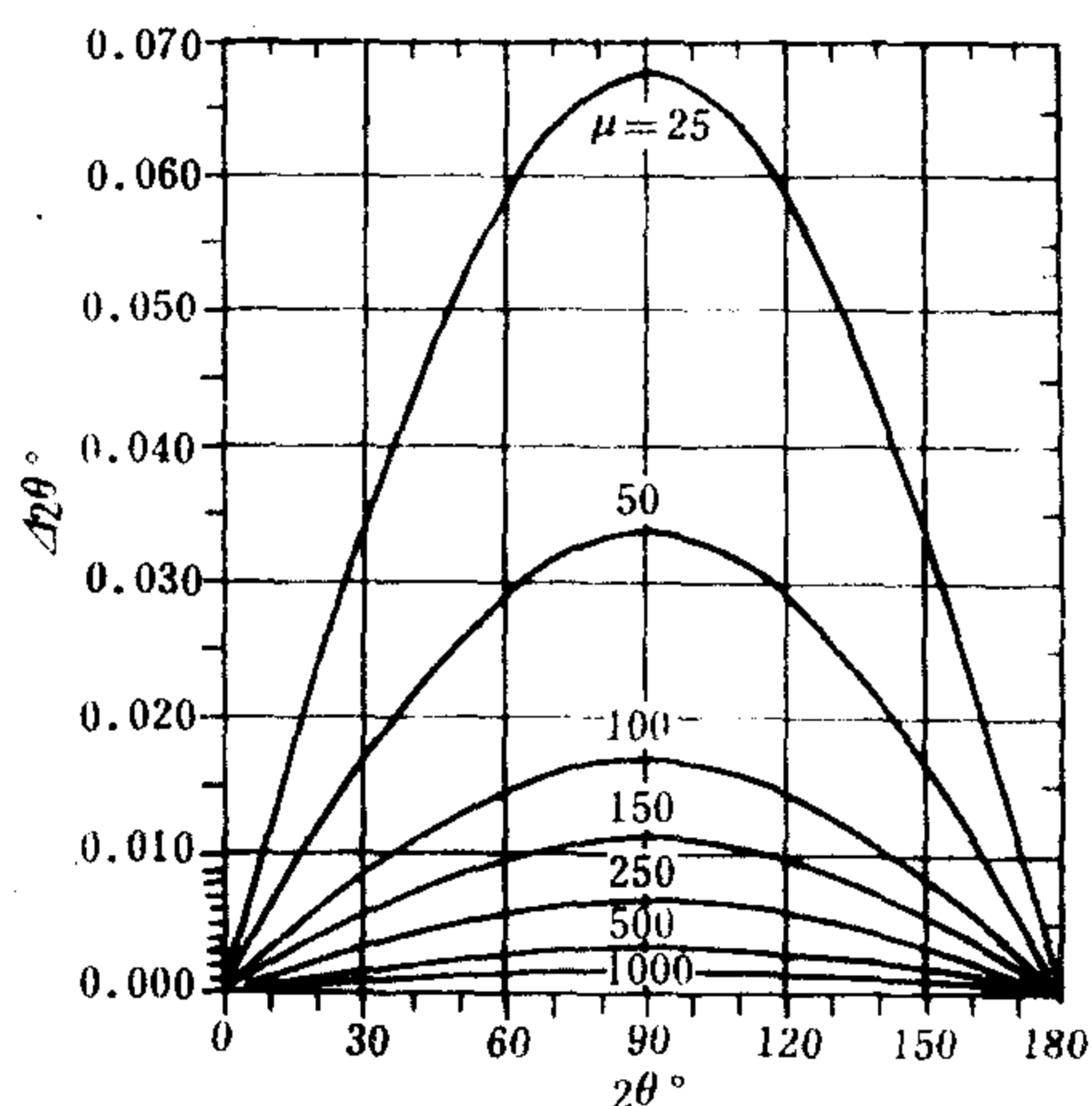


图11-7 重心法的试样透明偏差,(以 $R = 17\text{cm}$ 计算)。 μ 为试样的吸收系数

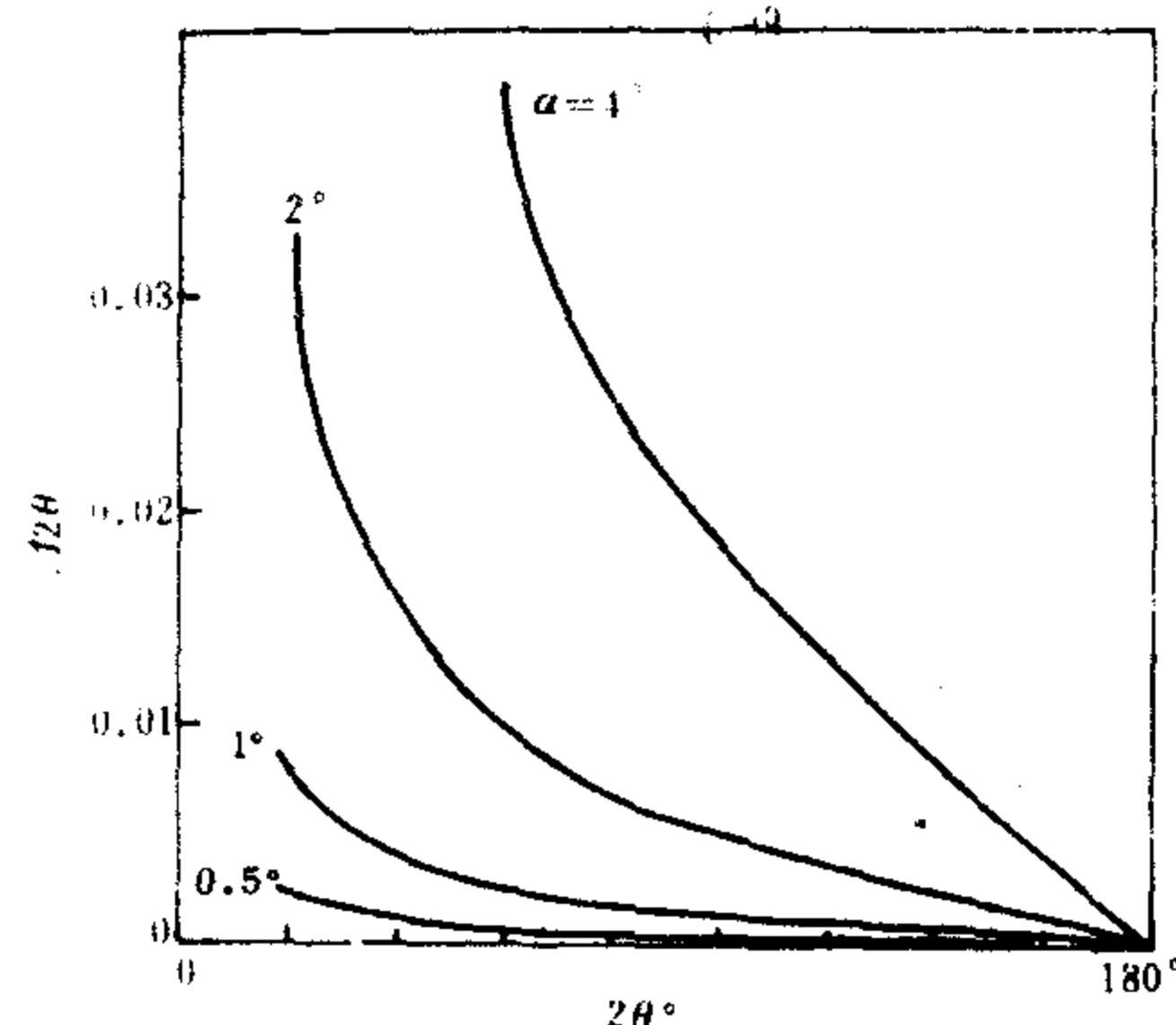


图11-8 重心法的平面试样误差, α 为水平发散角

三、其他误差

1. 角因子偏差

洛伦兹因子包括了衍射的空间几何效应。这种效应和偏振效应使一条衍射线的线形发生变化。对于宽化的衍射线,此效应更为明显。

校正此项误差的方法是:用步进法测出一条衍射线的各点的强度后,把各点强度值除以该点的角因子,再计算其衍射线位。

2. 折射偏差

X光的折射率极小,但是在做精确测定点阵参数时,也须考虑此问题。当X光射入晶体内部时,由于折射, λ 和 θ 将相应改变为 λ' 和 θ' 。折射率 n 非常接近于1,即

$$n = 1 - \delta$$

而

$$\delta = \frac{N_0 e^2 \lambda^2}{2\pi m c^2} \rho \frac{\sum Z}{\sum A} = 2.70 \times 10^{-6} \rho \sum Z / \sum A \quad (11-13)$$

式中 ρ 为试样材料的密度,而 $\sum Z / \sum A$ 为晶胞中总电子数与总原子量之比。表2-4中给出了某些物质的 δ 的测量值。

$$\alpha_{\text{校正}} = \alpha_{\text{测}} (1 + \delta) \quad (11-14)$$

3. 温度误差

测试时温度的变化可引起点阵参数值的变化,从而造成误差。因此须精确控制测试时的温度。面间距的热膨胀公式为

$$d_t = d_{t_0} [1 + \alpha(t - t_0)]$$

式中 α 为该物质该面间距的热膨胀系数。根据 α 值及所需 d 值的测量精度,便可事先计算出所需的温度控制精度。

4. 晶粒大小误差

实际用衍射仪测试时,试样照射面积约 1cm^2 。起作用的深度视吸收系数而定,一般为 n 微米到 n 十微米。因而 X 光实际照射的体积并不大。如果晶粒度过粗,会使同时参加衍射的晶粒数过少。这时,个别体积稍大并产生衍射的晶粒的空间取向对峰位有明显的影响。

一般用作衍射仪试样的粉末常以 325 目过筛为准。但 325 目筛网的孔径近 $40\mu\text{m}$,因而不够细的。

当无法细化试样的晶粒时,应在测试时使试样作平移运动、振动或转动,以增强其晶粒空间取向分布的均匀性。

5. 特征辐射非单色引起的误差

特征辐射并不是绝对单色的 X 光,而是有一定的波谱分布。由于它包含一定的波长范围,从而会引起误差。

例如当入射线及衍射线穿透铍窗、空气、滤片时,各部分波长的吸收系数不同,从而引起波谱分布的改变,即波长的重心及峰位值均会改变,从而导致误差。同样,X 光在试样中的衍射及在探测器的探测物质中穿过时,也会产生偏差。

这一因素对 2θ 值的影响与 $\text{tg}\theta$ 或 $\text{tg}^2\theta$ 成正比,故当 2θ 趋近 180° 时此类误差急剧增大。

一般说来,当试样结晶较为良好且粒度适当时(线形较窄),对峰值法,这类误差不大,故一般可不予考虑。

以上所述是用衍射仪法时的一些常见重要误差。实际细分可约达 30 项,而归类可分为仪器固有误差,准直误差,衍射几何误差,测量误差,物理偏差,交互作用误差(指某两项基本误差各自单独存在时影响不大,而同时存在时其影响明显增大者),外推残余误差以及波长值误差(如 $\text{Cu-}K_{\alpha 1}$ 的较早波长值为 0.154050nm ,后经较准确的测定改为 0.1540562nm ,最新值则为 0.15405981nm)。

一般说来,工作性质不同,所着重考虑的误差项目也不同。例如,在某一台仪器的固定调整状态和参数下,比较几个试样的点阵参数相对大小时,只需考虑仪器波动,人为制样,读数等偶然误差;如在对经不同次数调整后的一台仪器所测试的几个试样的点阵参数作比较时,就要考虑仪器准直(调整)误差;对于各台仪器的测试结果进行比较时,则要考虑衍射仪几何误差、仪器固有的系统误差和某些物理因数引起的误差;在要求测试结果与“真值”一致性高时,即准确度高时,则必须考虑全部误差。

第四节 外推法消除系统误差

一、外推法原理

上述各项误差中的衍射几何误差(试样透明误差,平试样误差,轴向发散误差的一部分和原始 $2\theta^\circ$ 误差及试样离轴误差),都有这样的特点,即当 2θ 值趋近于 180° 时,它们造成的点阵参数误差趋近于零。因此,可以利用这一规律来进行数据处理以消除其影响。

以立方晶系为例:

综合上述误差对点阵参数的影响,有

$$\frac{\Delta a}{a} \approx -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta + \frac{s}{R} \cdot \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{2\mu R} + \frac{1}{24} a^2 \operatorname{ctg}^2 \theta + \frac{\Delta^2}{72} \cdot \operatorname{ctg}^2 \theta \quad (11-15)$$

式中右边各项,当 2θ 趋向 180° 时均趋近于零,并且近似正比于 $\cos^2 \theta$ 。因此可以测量试样中 2θ 大于 90° 的各衍射线的 2θ 值,分别求出其 a 值,然后以 $\cos^2 \theta$ 为横坐标,以 a 为纵坐标,取点作图。外推至 $\cos^2 \theta = 0$ (即 $2\theta = 180^\circ$),得到对应的 a_0 值,此 a_0 值即基本上消除了上述误差。外推方法有作图法和数值分析法,一般以数值分析法求得 a —— $\cos^2 \theta$ 直线的斜率与截距 a_0 ,然后作图观测各实验点的分散程度。

现以垂熔钨棒为例加以说明。

用抛物线法求得各Cu- $K_{\alpha 1}$ 衍射线线位列于表11-2。

然后将 a 值及对应 $\cos^2 \theta$ 值画在图上,如图11-9,利用最小二乘法求回归直线 $y = a_0 + b_0 x$ 。

回归直线的斜率是

$$b_0 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (11-16)$$

回归直线的截距(即 a_0)是

$$a_0 = \frac{\sum y_i - b_0 \sum x_i}{n} \quad (11-17)$$

式中 y_i 即 a_i , x_i 即 $\cos^2 \theta_i$, n 是实验点数,上例中为4。

表11-2 W的衍射数据

($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 1.5405981 \times 10^{-10} \text{m}$)

hkl	2θ	a_i	$\cos^2 \theta_i$	\hat{a}^*
310	100.623°	3.16545	0.40783	3.16545
222	114.914°	3.16540	0.28937	3.16541
321	131.159°	3.16538	0.17093	3.16537
400	153.522°	3.16532	0.05245	3.16533

* \hat{a} 为回归直线上的 a 值。

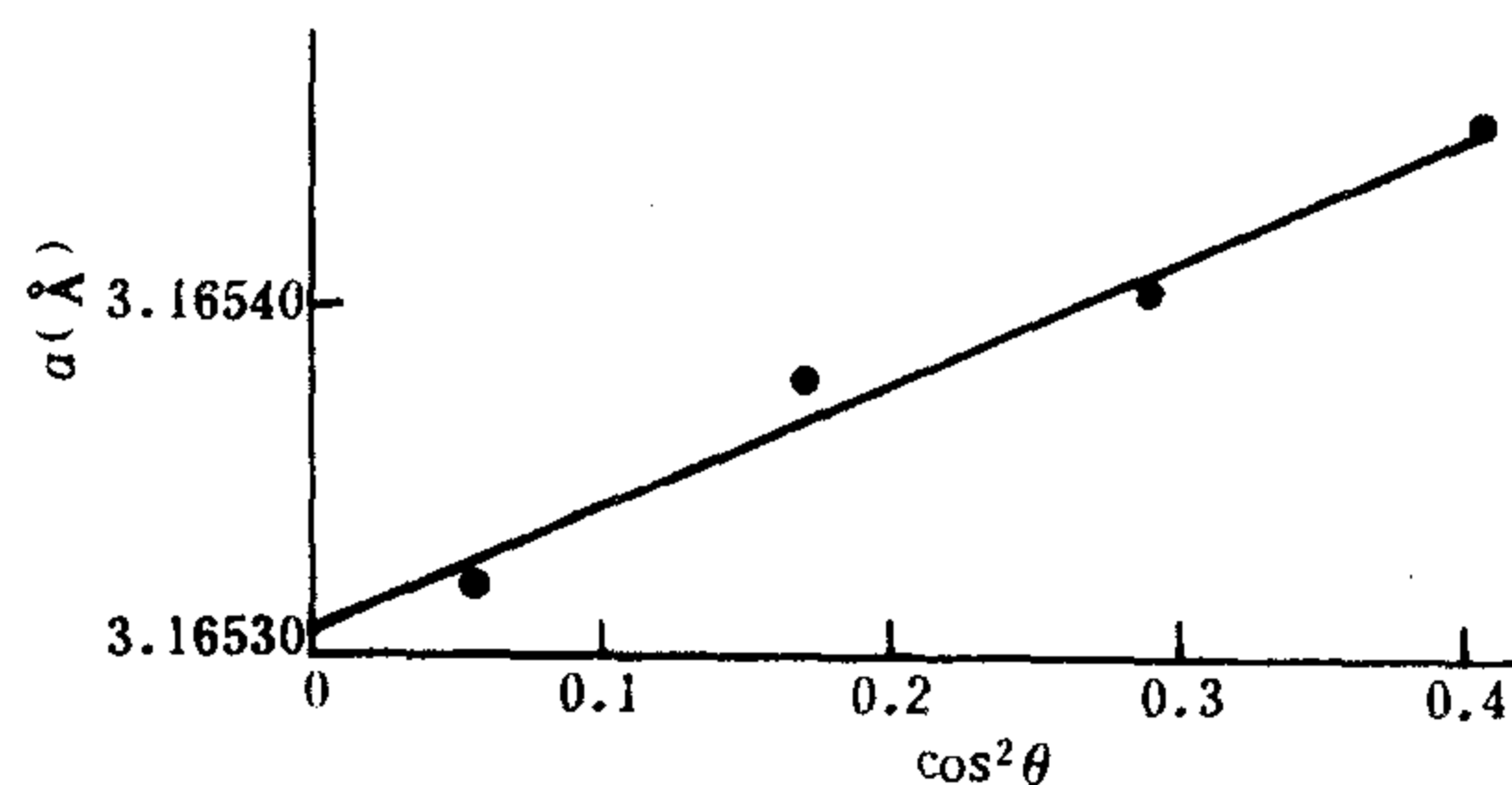


图11-9 表10-2数据的外推图形

以表11-2中数据计算,得点阵参数值为 $a_0 = 3.16531 \times 10^{-10} \text{m}$, $b_0 = 0.00034 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

二、外推函数的选择

1. 衍射仪法

由于(11-15)式中各项的 θ 函数并不完全相同,因而用一种函数外推实际上并不能绝对消除系统误差,即仍然存在外推残余误差。正确的选择外推函数则能减小外推残余误差。

对属于立方晶系的试样一般以 $\cos^2\theta$ 外推,也有用 $\cos^2\theta/\sin\theta$ 外推的。从理论上分析,应考虑(11-15)式中哪项为主。式内五项中,第一、二项取决于 2θ 误差及离轴误差,这两项可正可负;若能精确调整,则原则上应考虑后三项。以钨为例,它对 Cu- K_α 射线吸收系数极大,因而第三项极小,而后两项占主要部分,故应以 $\text{ctg}^2\theta$ 为主。而对于吸收系数值小的试样,例如硅,则第三项占大部分,故应以 $\cos^2\theta$ 外推。精确实验证明,以这种函数外推时,剩余标准差(折合成 $\Delta(2\theta)$ 计算)极小,以 $\sim 1/20$ 万的精度为指标,测点的直线性良好。

2. 德拜法

在德拜法中常以 $\cos^2\theta$ 或 $([\cos^2\theta/\sin\theta] + [\cos^2\theta/\theta])/2$ 为外推函数。

由于当 θ 趋近 90° 时 $\cos^2\theta$ 趋近于 0,因此,与前述衍射仪外推法相同,亦可以用 $\cos^2\theta$ 作外推函数外推以消除有关误差。

理论分析及实验证明,以 $\cos^2\theta$ 为外推函数时,仅适合于采用 $\theta \geq 60^\circ$ 的衍射线,而 $([\cos^2\theta/\sin\theta] + [\cos^2\theta/\theta])/2$ 则适用于更低角度的衍射线。虽然采用外推法能消除系统误差,但首先要有尽可能好的原始数据,所以精密的实验是获得良好实验结果的前提。

表11-3为由 A1 的德拜照片上采集的数据,图11-10(a)与(b)是它们的外推图形。

表11-3 A1 的德拜线数据

hkl	辐射	$\theta(^{\circ})$	$a(\text{\AA})$	$\cos^2\theta$	$\frac{1}{2}(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta})$
331	$K_{\alpha 1}$	55.486	4.07464	0.321	0.360
	$K_{\alpha 2}$	55.695	4.07459	0.318	0.356
420	$K_{\alpha 1}$	57.714	4.07464	0.285	0.311
	$K_{\alpha 2}$	57.942	4.07459	0.282	0.306
422	$K_{\alpha 1}$	67.763	4.07666	0.143	0.138
	$K_{\alpha 2}$	68.107	4.07688	0.139	0.134
{ 333 511	$K_{\alpha 1}$	78.963	4.07778	0.037	0.032
	$K_{\alpha 2}$	79.721	4.07777	0.032	0.028

注:照相是采用 Cu- K_α 射线,计算时所用的波长 $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54050 \text{\AA}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.54434 \text{\AA}$ 。

三、外推判据

1956年,国际晶体学会为验证测定点阵参数方法的精确度,曾向9个国家的16个实验室发放了统一的试样(硅、钨及金钢石的粉末),组织统一测试,Parrish 于1960年发表了综合结果(其中绝大多数是照像方法)。结果说明,尽管各实验室申报的数据“较好”(其中有些精确度达 4×10^{-6}),但相互符合程度却较差,仅达 $\sim 10^{-4}$ 。其统计平均标准误差也仅达 $\sim 3 \times 10^{-5}$ 。由此可见,除了实验室间的最后结果比较,或者自身多次实验的重复性之外,应有某些可以对单次实

验结果是否正确进行判断的判据。

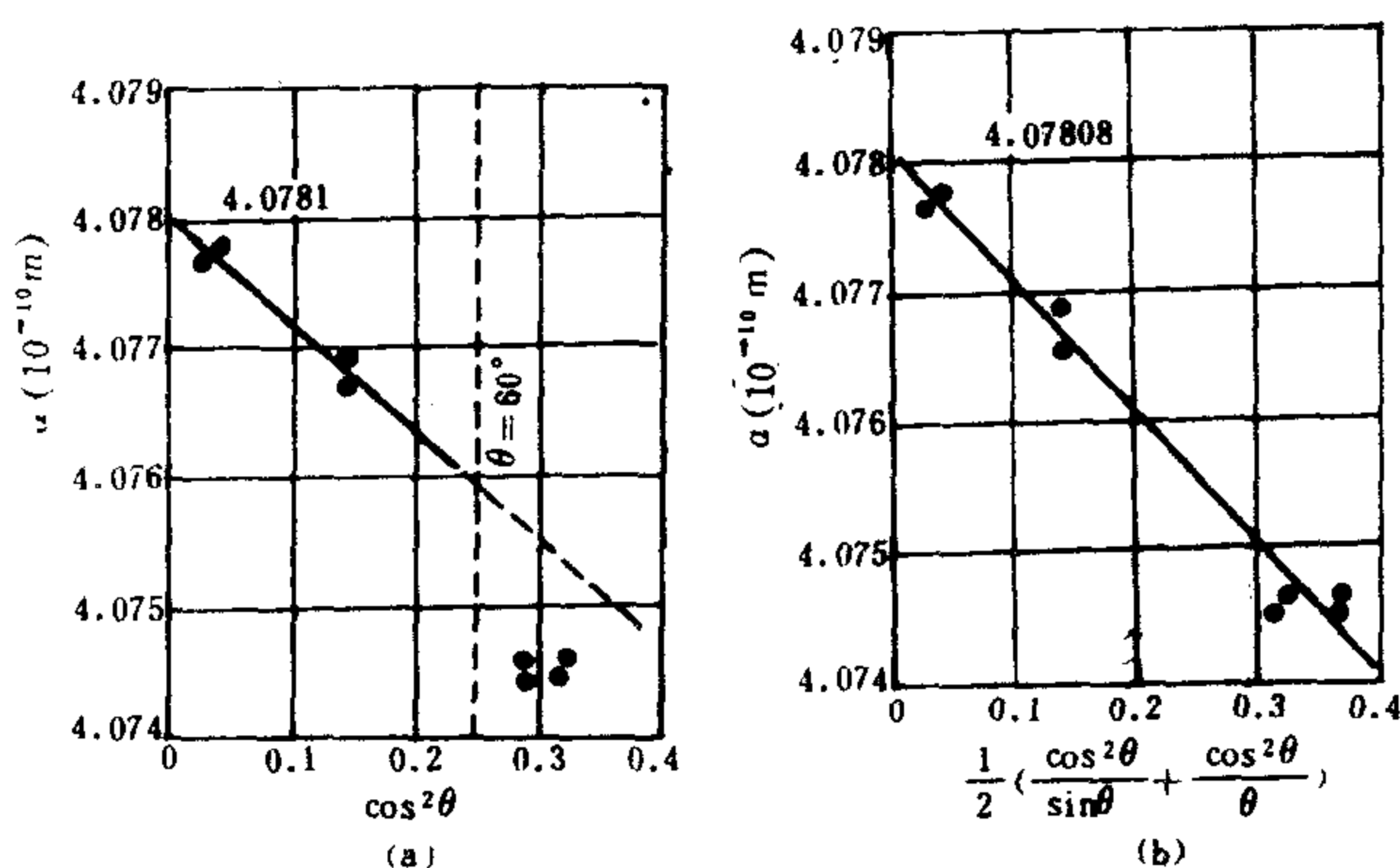


图11-10 表11-3数据的外推求点阵参数图(a)、(b)分别表示的是以 $\cos^2\theta$ 和 $\frac{1}{2}(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta})$ 为外推函数

1. 外推斜率判据

分析(11-15)式可见,如果衍射仪的调整准确,则该式的第一、二项(2θ 误差及试样表面离轴误差)趋近于零,则外推斜率应由后三项决定。这三项均系衍射几何误差,其 Δa 值永远为正值,因而正确的斜率永为正值,并且可以由(11-15)式计算出此正确的斜率。

例如用 $\text{Cu-}K_{\alpha 1}$ 辐射测块状钨重熔试样,测角仪的垂直发散度 $\Delta = 0.043$,半径185mm,取发散狭缝 $\alpha = 1^\circ$,则由计算(11-15)式的后三项可知:用 $\text{ctg}^2\theta$ 外推时,正确的外推斜率值应为 $b_0 \approx 0.00014$ 。若测定70%理论密度的硅粉,以 $\cos^2\theta$ 为外推函数,则如上计算,可知正确的外推斜率应约为 ~ 0.0018 。

如测试后外推斜率值与理论计算值相差过大,则应考虑实际存在某种误差。

2. 剩余标准差

可将测得的 a 值与回归直线上的 \hat{a} 值相比较,以相互符合情况作为实验误差的判据之一。

回归直线上 \hat{a} 值的求法是

$$\hat{a}_i = a_0 + b_0 \cdot \cos^2\theta_i$$

或

$$\hat{a}_i = a_0 + b_0 \cdot \text{ctg}^2\theta_i$$

视所取外推函数而定。

将 \hat{a}_i 与 a_i 值比较,其差别较大,则说明实验误差较大,所得 a_0 值的精确度也低。也可以将 $a_i - \hat{a}_i$ 转换成 $\Delta 2\theta_i$,以便于了解 2θ 角的误差情况。表11-2中给出了由 W 的衍射数据计算出的 \hat{a}_i 值。

也可用剩余标准差来衡量各实验点 a_i 与回归直线的符合情况。

剩余标准差的定义是

$$\langle S \rangle = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (11-18)$$

式中 n 是实验点数, $(y_i - \hat{y}_i)$ 即 $a_i - \hat{a}_i$ 或 $\Delta 2\theta_i$ 。 $\langle S \rangle$ 大, 则结果差, 反之则好。

3. 相对强度的重复性与正确性判据

对于峰值法, 由于是测峰位, 因而可同时得到峰值的相对强度。有时常会发现各衍射线的相对强度有很大的波动。例如某实验测单晶硅粉, 得其 2θ 在 90° 以上的六条衍射线的相对峰值强度范围结果如下

表11-4

hkl	333	440	531	620	533	444
I/I_{531}	48-115	46-85	100	68-102	43-82	28-152

经检验, 此粉末晶粒度过于粗大。平均粒度约 $10\mu\text{m}$, 但有少数过于粗大的晶粒, 这就造成了此种相对峰值强度的变化。333和444衍射线的强度波动最大也证明了这一点。

用同一粉末试样, 采用振动技术时测其点阵参数, 同时所得相对峰值强度如下

表11-5 (θ 振动 $\pm 0.2^\circ$)

hkl	333	440	531	620	533	444
I/I_{531}	88-95	49-52	100	77-82	44-48	30-38

数据证明, 当采用 θ 振动技术以增强晶粒空间取向分布的均匀性时, 相对强度波动明显减小, 必定与此相共生的现象是: 点阵参数的重复性将提高。

四、柯亨最小二乘法

柯亨于1935年提出的最小二乘法, 不必事先计算 a_i , 而是直接利用观测的 θ_i 值进行计算。其方法如下

对立方晶系, 用德拜法, 由(11-5)式有

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = K \cos^2 \theta \quad (11-19)$$

由布拉格公式可得

$$\sin^2 \theta = \lambda^2 / 4d^2$$

取对数得

$$\ln \sin^2 \theta = \ln \lambda^2 / 4 - 2 \ln d$$

微分得

$$\Delta \sin^2 \theta / \sin^2 \theta = - 2 \Delta d / d$$

将(11-19)式代入此式可得

$$\Delta \sin^2 \theta = - 2K \sin^2 \theta \cos^2 \theta = C \sin^2 2\theta \quad (11-20)$$

其中 C 为常数

对立方晶系, 一条衍射线的真实的 $\sin^2 \theta$ 值(即待求量)应是

$$\sin^2 \theta(\text{真实}) = (\lambda^2 / 4a_0^2)(h^2 + k^2 + l^2) \quad (11-21)$$

但

$$\sin^2 \theta(\text{观察}) - \sin^2 \theta(\text{真实}) = \Delta \sin^2 \theta$$

将(11-20)及(11-21)式代入此式, 得

$$\sin^2\theta - \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2 + l^2) = C\sin^22\theta \quad (11-22)$$

此式又可写成

$$\sin^2\theta = A\alpha + D\delta \quad (11-23)$$

其中 $A = \lambda^2/4a_0^2$, $\alpha = (h^2 + k^2 + l^2)$, $\delta = 10\sin^22\theta$, $D = C/10$ 。D 称流移常数, 对某张衍射照片, 它是定值。在 D 和 δ 中引入因素 10, 是为了使方程中各项系数的大小大致相同的数量级。

对某一条衍射线由 (11-23) 式可有

$$A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i = 0 \quad (11-24)$$

各衍射线均有其自己的 (10-25) 式, 取各方程左边的平方和得

$$f(A, D) = \sum (A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i)^2$$

求系数 A、D 的最佳值相当于求函数 $f(A, D)$ 的极小值, 为此, 令其一阶偏导数为零, 即

$$\frac{\partial f(A, D)}{\partial A} = 2\alpha_i \cdot \sum (A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i) = 0 \quad (11-25)$$

$$\frac{\partial f(A, D)}{\partial D} = 2\delta_i \cdot \sum (A\alpha_i + D\delta_i - \sin^2\theta_i) = 0 \quad (11-26)$$

由上两式可得

$$A\sum\alpha_i^2 + D\sum\alpha_i\delta_i = \sum\alpha_i\sin^2\theta_i \quad (11-27)$$

$$A\sum\alpha_i\delta_i + D\sum\delta_i^2 = \sum\delta_i\sin^2\theta_i \quad (11-28)$$

此两式称为正则方程式, 解这两个方程式可得

$$A = \frac{\sum\delta_i^2\sum\alpha_i\sin^2\theta_i - \sum\alpha_i\delta_i\sum\delta_i\sin^2\theta_i}{\sum\alpha_i^2\sum\delta_i^2 - (\sum\alpha_i\delta_i)^2} \quad (11-29)$$

从而由 $A = \lambda^2/4a_0^2$ 求得 a_0

柯亨法还可应用于非立方晶系。例如, 对于正方晶系, (10-23) 式变成了

$$\sin^2\theta - \frac{\lambda^2}{4a_0^2}(h^2 + k^2) - \frac{\lambda^2}{4c_0^2}l^2 = C\sin^22\theta$$

经最小二乘法处理后得出一个由三个方程式组成的正则方程组, 从而解出 a_0 和 c_0 。当然在工作精确度要求不高时, 可用高角线直接计算点阵参数, 或用已知点阵参数的标准物来标定未知物的点阵参数, 而省去误差修正工作。

思考与练习题

1. 倘若以 $2\theta = 50^\circ$ 的一条衍射线求点阵参数, 设试样表面离轴偏差为 0.05mm, 求点阵参数的误差。

2. 用抛物线法求硅点阵参数, 倘若只用 444 衍射线, 用 Cu- $K_{\alpha 1}$ 求得三点衍射强度如下

2θ	158.57°	158.62°	158.67°
计数	19372	21668	20245

试算该衍射线峰位, 并计算点阵参数。

3. 在上题中, 试分析由于计数统计误差所造成的 $\Delta 2\theta$ 及 Δa 约为多大。

4. 根据表 11-2 所列 2θ 数据, 以 $\text{ctg}^2\theta$ 为外推函数, 求外推点阵参数值及外推斜率。将结果和书中以 $\cos^2\theta$ 为外推函数的结果相比较, 能得出什么看法?

第十二章 宏观应力的测定

第一节 测定宏观应力的原理

一、宏观应力与宏观残余应力

宏观应力是指构件中在相当大的范围内均匀分布着的内应力。构件在外力作用下具有宏观应力。但是在许多构件中,例如塑性变形后的梁、大型铸件,热处理的工件、锻件、轧板、焊缝、喷丸处理的表面,蒸镀层或溅射膜等,即使没有外力的作用,也存在着宏观尺度上的内应力,称此为宏观残余应力。这种应力是由构件的塑性变形不均匀或曾具有温度梯度等原因引起的。图12-1示意说明由于铸锭内外层不同时凝固引起的宏观残余应力,表层①给内层②以拉应力,内层②给表层①以压应力。

构件中宏观残余应力的分布是不均匀的。这种应力的长期作用,会对构件的强度、疲劳破坏情况、尺寸稳定性、耐腐蚀性等产生显著的影响。因此,这种应力的测量就成为很多研究工作者和工程技术人员极为关注的问题。

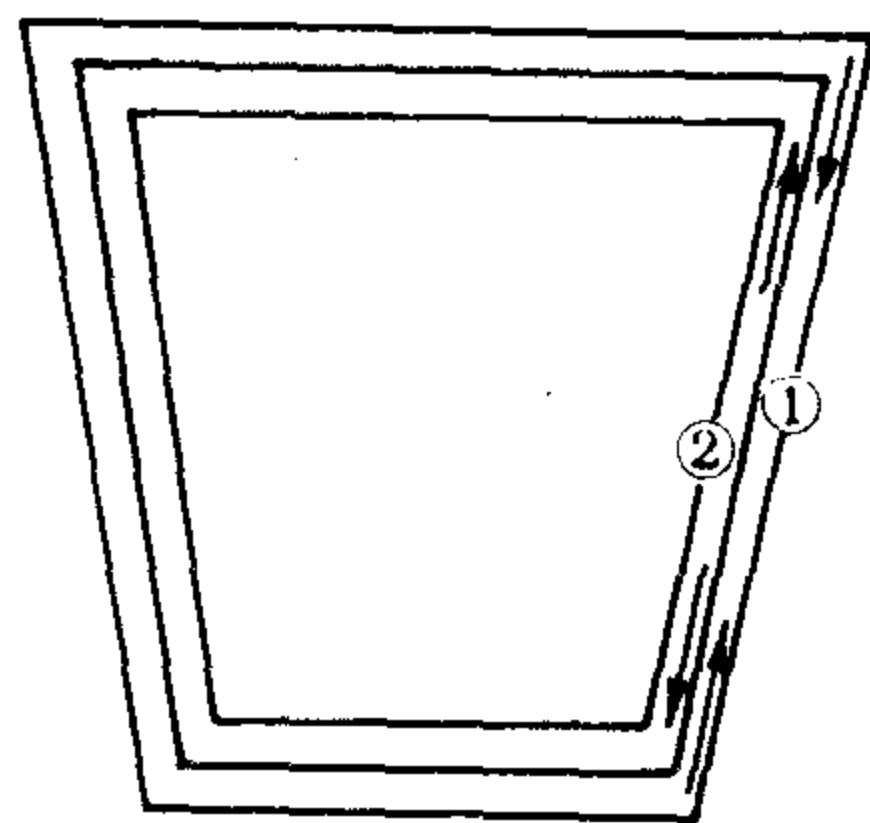


图 12-1 铸锭凝固时产生的宏观残余应力

二、弹性应力-应变关系

不管是用电阻应变片、机械引伸仪,还是用 X 光衍射方法测定应力,实质上都是先测量应变,再利用应力-应变关系计算出应力。因此,这里先复述弹性力学中有关各向同性弹性体微应变时的应力-应变关系。

如果一个截面为 A 的棒,在轴向拉力 F_x (图 12-2) 的作用下,长度由 l_0 变为长度 l ,则此棒所承受的单轴应力,为

$$\sigma_x = \frac{F_x}{A}$$

轴向应变为

$$\varepsilon_x = \frac{l - l_0}{l_0}$$

胡克定律指出

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (12-1)$$

式中 E 为棒材的杨式模量。 σ_x 为正,表示受拉力, σ_x 为负,表示受压力。棒轴向受力时,随着长度的变化,同时产生径向应变 ε_y 和 ε_z ,它们与轴向应变的关系是

$$-\varepsilon_y = -\varepsilon_z = \nu \varepsilon_x = \frac{\nu \sigma_x}{E} \quad (12-2)$$

其中 ν 为波松比。

从一受力物体中取出一立方体积元(图 12-3),其棱为坐标轴,在平衡条件下,应力状态最多需要六个独立的量来表达,即正应力 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 和剪应力 $\tau_{xy}, \tau_{yx}, \tau_{xz}$ 。在剪应力 τ 右下方的两个字母中,第一个表示剪应力所在的面,第二个表示剪应力的方向。如 τ_{xy} 表示在与 X 轴垂直的面上,平行于 Y 方向的剪应力。然而,即使在极复杂的系统中,也能够找到一个新的正交坐标系 $O-X'Y'Z'$,使在以新坐标轴为边棱的立方体积元中,各个立方面上的剪应力为零,只有沿三个轴方向上的正应力。称这种情况下的正应力为主应力,记在 σ_1, σ_2 和 σ_3 ,相应的主应变记为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 和 ε_3 。在微变形情况下(一般物件都满足此条件),由叠加原理获得表达主应力与主应变之间关系的广义胡克定律为,

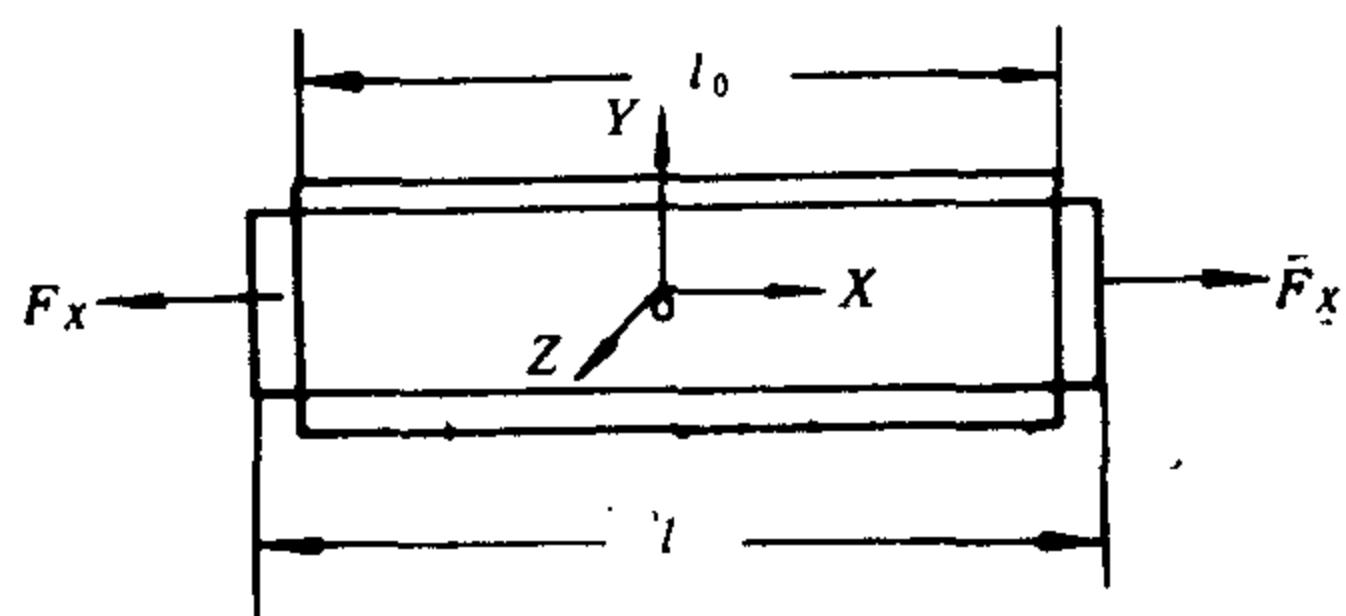


图 12-2 轴向拉伸。棒原长 l_0 , 拉伸后变为 l

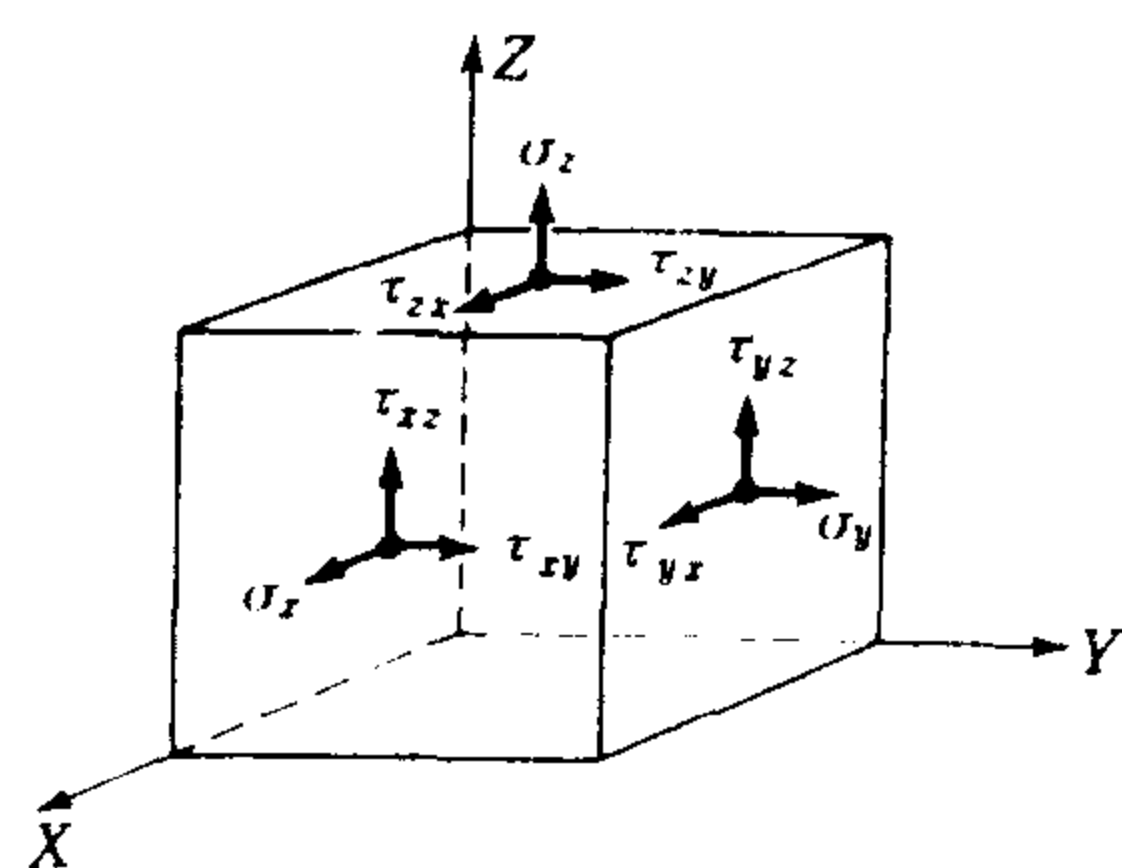


图 12-3 体积元上的正应力与剪应力

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 = \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 = \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{cases} \quad (12-3)$$

由弹性理论可以导出,在主应力坐标系中,任一方向上的正应力(或应变)与主应力(或应变)之间的关系为

$$\begin{aligned} \sigma_{\phi\psi} &= \alpha_1^2 \sigma_1 + \alpha_2^2 \sigma_2 + \alpha_3^2 \sigma_3 \\ \varepsilon_{\phi\psi} &= \alpha_1^2 \varepsilon_1 + \alpha_2^2 \varepsilon_2 + \alpha_3^2 \varepsilon_3 \end{aligned} \quad (12-4)$$

其中 σ 和 ε 的右下标 ϕ 与 ψ 表示应力 σ 和应变 ε 的方向,如图 12-4 所示,而 α_1, α_2 和 α_3 为 ϕ, ψ 所示方向的方向余弦。由图 12-4 可以看出, ϕ, ψ 方向的方向余弦应为

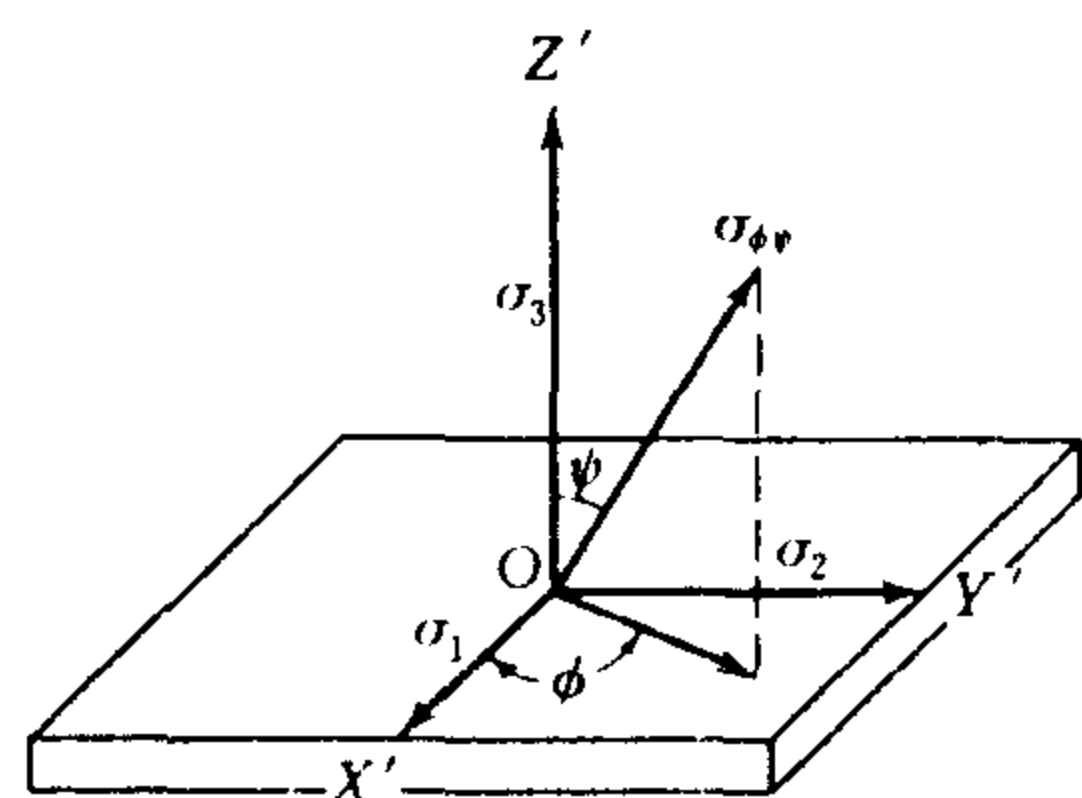


图 12-4 以主应变(或应力)为坐标轴时,任一方向上的应变(或应力)

$$\begin{cases} \alpha_1 = \sin\psi \cos\phi \\ \alpha_2 = \sin\psi \sin\phi \\ \alpha_3 = \cos\psi \end{cases} \quad (12-5)$$

而 $X'Y'$ 平面上任一方向 ϕ 的应力为

$$\sigma_\phi = \cos^2\phi\sigma_1 + \sin^2\phi\sigma_2 \quad (12-6)$$

三、X 光衍射方法测定应力的原理

对于一般的金属材料, X 光的穿透能力很低, 所以 X 光衍射方法仅能测定表面层中的应力。由于垂直于表面层的应力总为零, 即 $\sigma_3 = 0$, 于是广义胡克定律可以简化成

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E}(\sigma_1 - \nu\sigma_2) \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E}(\sigma_2 - \nu\sigma_1) \end{aligned} \quad (12-7)$$

$$\varepsilon_3 = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2)$$

将(12-7)、(12-5)和(12-6)式代入(12-4)式, 经过简化, 便获得任一方向应变的表达式

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_\phi\sin^2\psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (12-8)$$

将上式对 $\sin^2\psi$ 求导, 就可以解出表面上任一方向上的应力 σ_ϕ , 有

$$\sigma_\phi = \frac{E}{1+\nu} \frac{\partial \varepsilon_{\phi\psi}}{\partial \sin^2\psi} \quad (12-9)$$

(12-9)式是 X 光衍射方法测定应力时用的基本公式。

X 光衍射方法测定应力时, 所测量的是以面间距变化程度来度量的应变。即

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left(\frac{d-d_0}{d_0}\right)_{\phi\psi} = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\phi\psi} \quad (12-10)$$

式中的 d_0 与 d 分别为无应力与有应力时的面间距, 这些晶面垂直于用角 ψ 、 ϕ 表征的方向(图 12-5)。所以, 用角 ψ 、 ϕ 表征的方向, 实际上就是衍射面的法线方向, 用字母 n 表示, 它与试样表面法线方向 N 所成的角度为 ψ 。

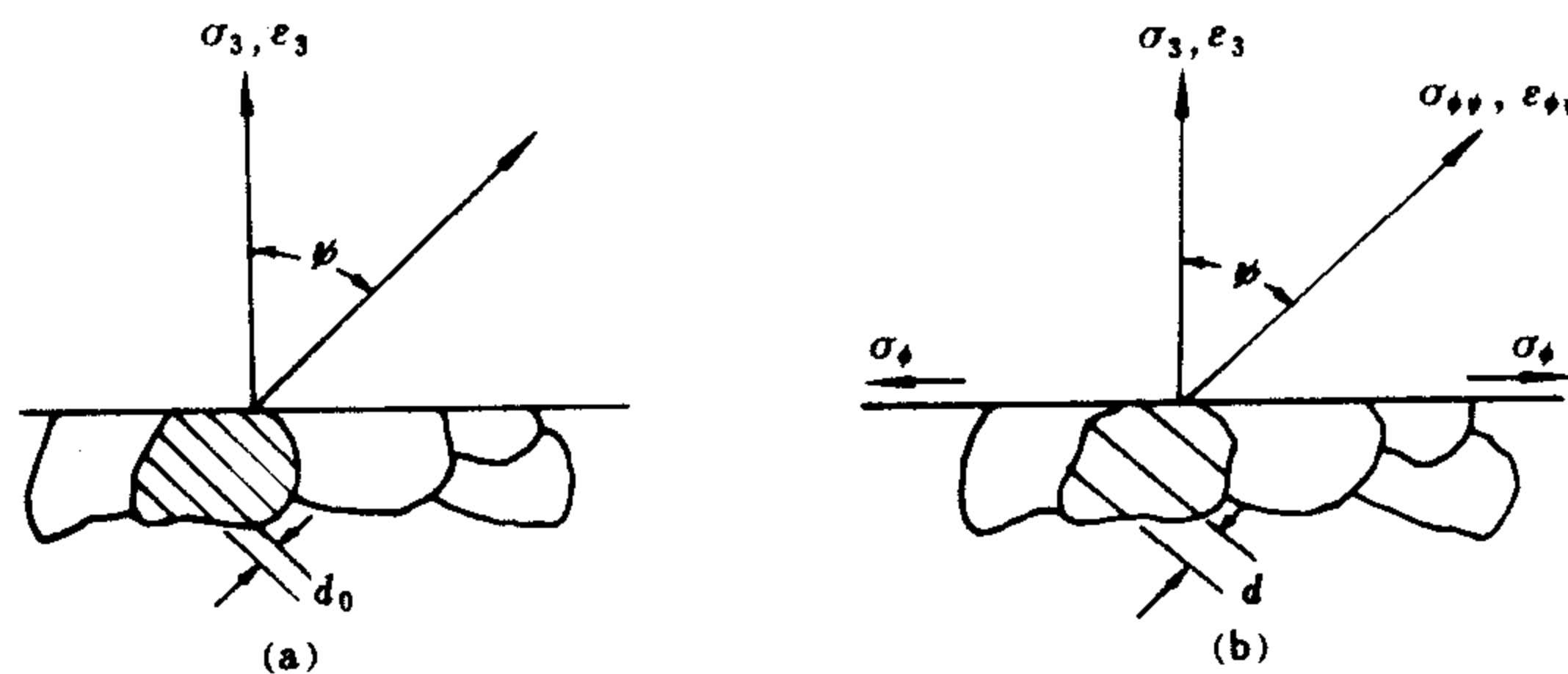


图 12-5 用面间距变化程度来度量应变
(a)无应力时($\sigma_\phi = 0$);(b)有应力时($\sigma_\phi \neq 0$)

图 12-6 示意说明, 在应力 σ_ϕ 的作用下, 同名称的晶面 (hkl), 只要取向不同面间距就不同。图中给出三种不同方位的面列 (hkl), 法线分别为 n_1 、 n_2 和 n_3 。晶面法线与试样表面法线 N 之间所成的角 ψ 分别为 0 、 ψ 和 90° 。拉应力 σ_ϕ 使这三组面的面间距 $d_{\psi=0^\circ} < d_\psi < d_{90^\circ}$ 。这就是利用 X

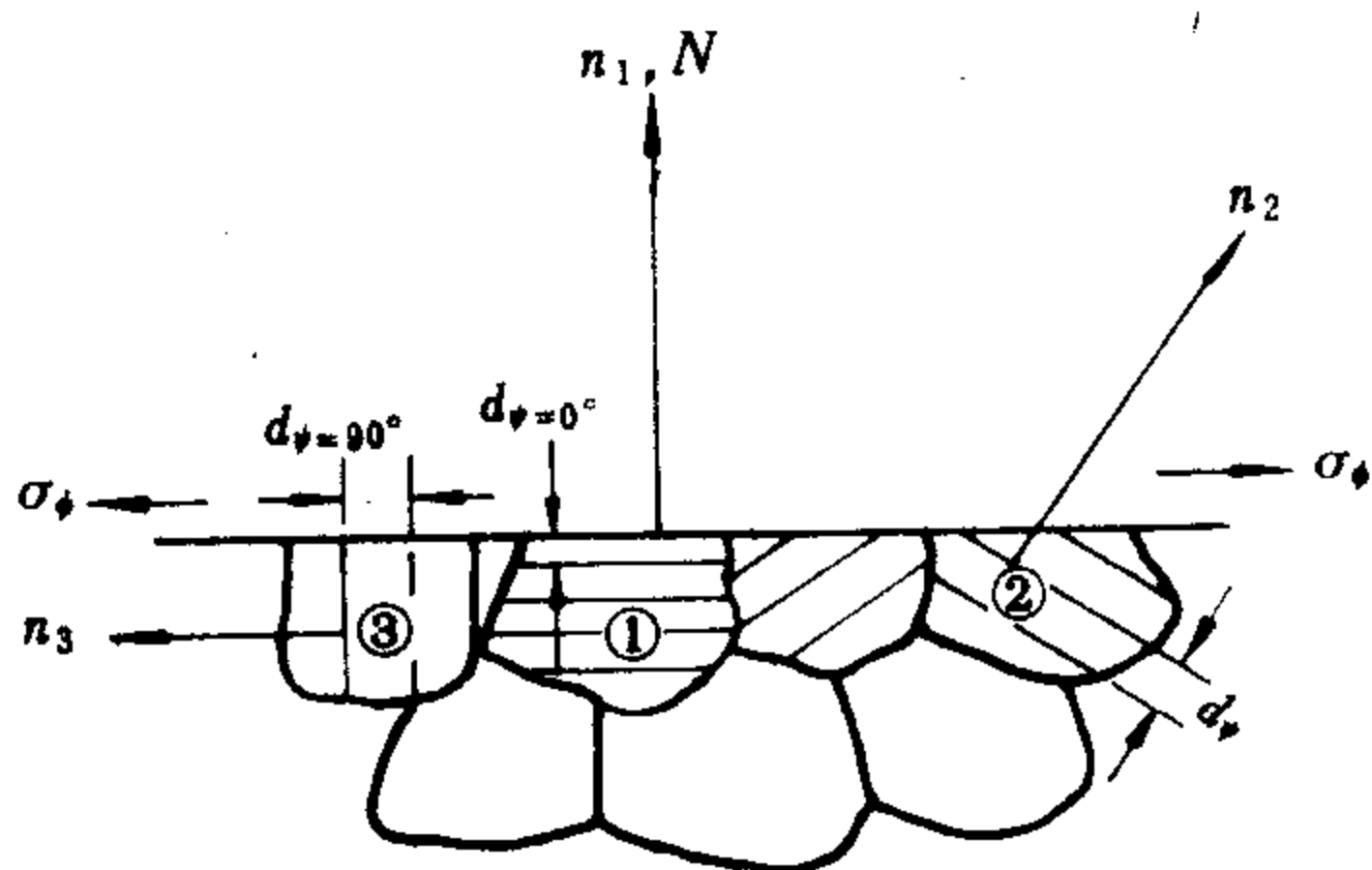


图 12-6 应力测定原理

光衍射方法测量应力所依据的基本事实,即只要测出某特定晶面的面间距随方位 ψ 的改变量,就能利用(12-10)式和(12-9)式计算出应力值 σ_ϕ ,而无需无应力的标准试样。同时,从布拉格定律出发,面间距的变化量可以写成

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta$$

代入(12-10)和(12-9)式,有

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi} \quad (12-11)$$

(12-11)式表明,当应力 σ_ϕ 大小一定时,衍射角 2θ 随角 ψ 的变化量是布拉格角 θ 的函数。对应于大 θ 角, $\operatorname{ctg} \theta$ 值较小,所以有较高的 $(\partial 2\theta / \partial \sin^2 \psi)$ 值,易于测量。因此,测定应力时,往往选用大 θ 角衍射线(一般选 $\theta > 70^\circ$ 的衍射线),以提高应力测定的精确度。(12-11)式是利用衍射仪法测应力时的基本计算公式。

表12-1为对几种常测材料和标准物的推荐用辐射和衍射面。

四、表面应力状态的确定

要确定试样表面的应力状态就是要确定表面上两个主应力 σ_1 和 σ_2 的大小与方向。如果能由工艺过程的分析得知主应力的方向,则可以直接利用(12-11)式,分别以表面法线与 σ_1 和 σ_2 构成平面,在这两个平面内改变 ψ ,测量面间距的改变量,就可以直接获得 σ_1 与 σ_2 的值。如果主应力 σ_1 、 σ_2 的方向和大小都未知,就不能直接由(12-11)式得出所要求的结果。但是,可以通过测量有一定关系的三个方向上的应力——例如图 12-7 所示的 σ_ϕ 、 $\sigma_{\phi+\pi/2}$ 和 $\sigma_{\phi+\pi/4}$ 方向,其中 ϕ 为与主应力之一的夹角,来计算主应力的方向与大小。主应力的方向与大小可以由下列方程解出,即

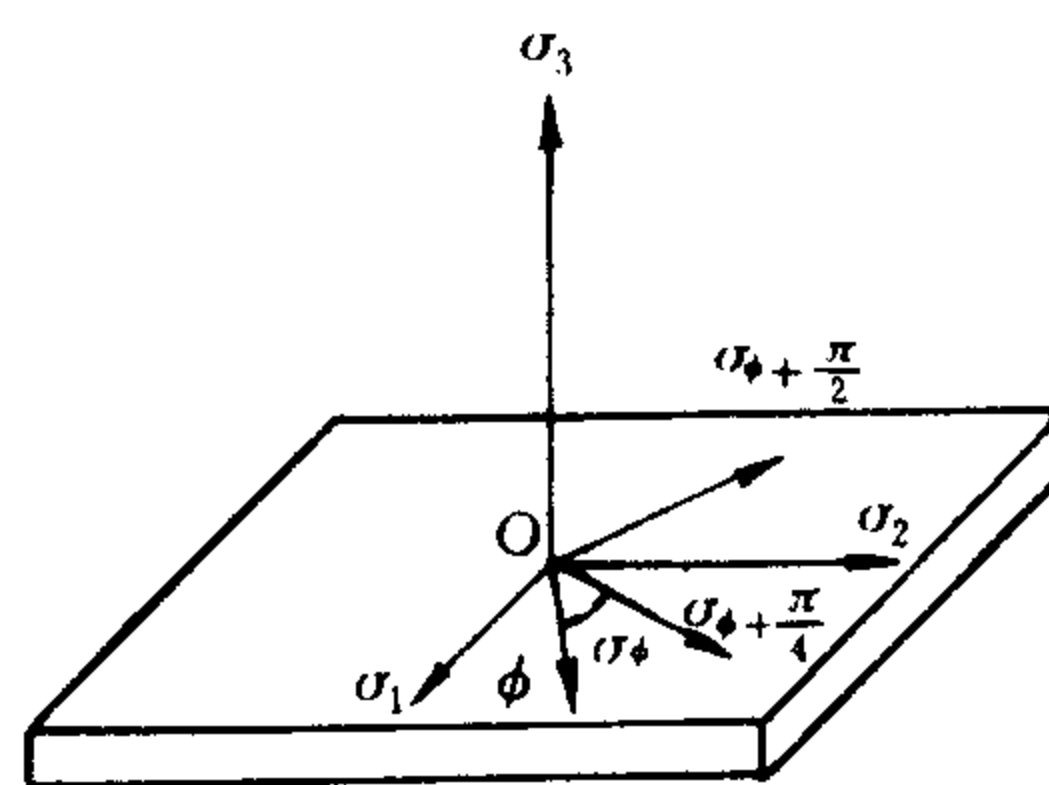


图12-7 试样表面应力状态的确定

$$\begin{aligned} \sigma_\phi &= \cos^2 \phi \sigma_1 + \sin^2 \phi \sigma_2 \\ \sigma_{\phi+\pi/2} &= \sin^2 \phi \sigma_1 + \cos^2 \phi \sigma_2 \\ \sigma_{\phi+\pi/4} &= \cos^2 \left(\frac{\pi}{4} + \phi \right) \sigma_1 + \sin^2 \left(\frac{\pi}{4} + \phi \right) \sigma_2 \end{aligned} \quad (12-12)$$

有

$$\sigma_\phi + \sigma_{\phi+\pi/2} - 2\sigma_{\phi+\pi/4} = (\sigma_1 - \sigma_2) \sin 2\phi$$

表12-1 应力测定中常用的辐射、衍射面与衍射角

试样材料		点阵参数 (10 ⁻¹⁰ m)	杨氏模量 E (kgJ/mm ²)	波松比 ν	靶	衍射角 2θ	衍射面指数
铁		2.8610	21.000	0.28	Co	161.25°	(310)
			21.000		Cr	156.03°	(211)
不锈钢			20.800	0.30	Cr	148.73°	(311)
铜		3.6077	12.500	0.34	Co	163.55°	(400)
黄铜		3.6880	9.000	0.35	Co	151.00°	(400)
铝		4.0414	7.200	0.34	Cu	162.47°	(333)
					Co	162.07°	(420)
					Cr	156.65°	(222)
硬铝		4.0353	7.400	0.34	Cu	163.60°	(333)
					Co	163.20°	(420)
					Cr	157.50°	(222)
硅		5.4306			Co	154.02°	(531)
					Cu	159.05°	(444)
标 样	铬	2.8786			Cr	152.93°	(211)
	金	4.0700			Cu	157.87°	(333)
					Co	157.53°	(420)
					Cr	153.03°	(222)
	银	4.0778			Cu	156.93°	(333)
					Co	156.44°	(420)
					Cr	152.12°	(222)

σ_φ - σ_{φ+π/2} = (σ_1 - σ_2)cos2φ

于是,可以得到主应力的方向

tg2φ = (σ_φ + σ_{φ+π/2} - 2σ_{φ+π/4}) / (σ_φ - σ_{φ+π/2}) (12-13)

将(12-13)式代入(12-12)式,就可以求得主应力 σ_1 和 σ_2 的值,从而确定了试样表面上的应力状态

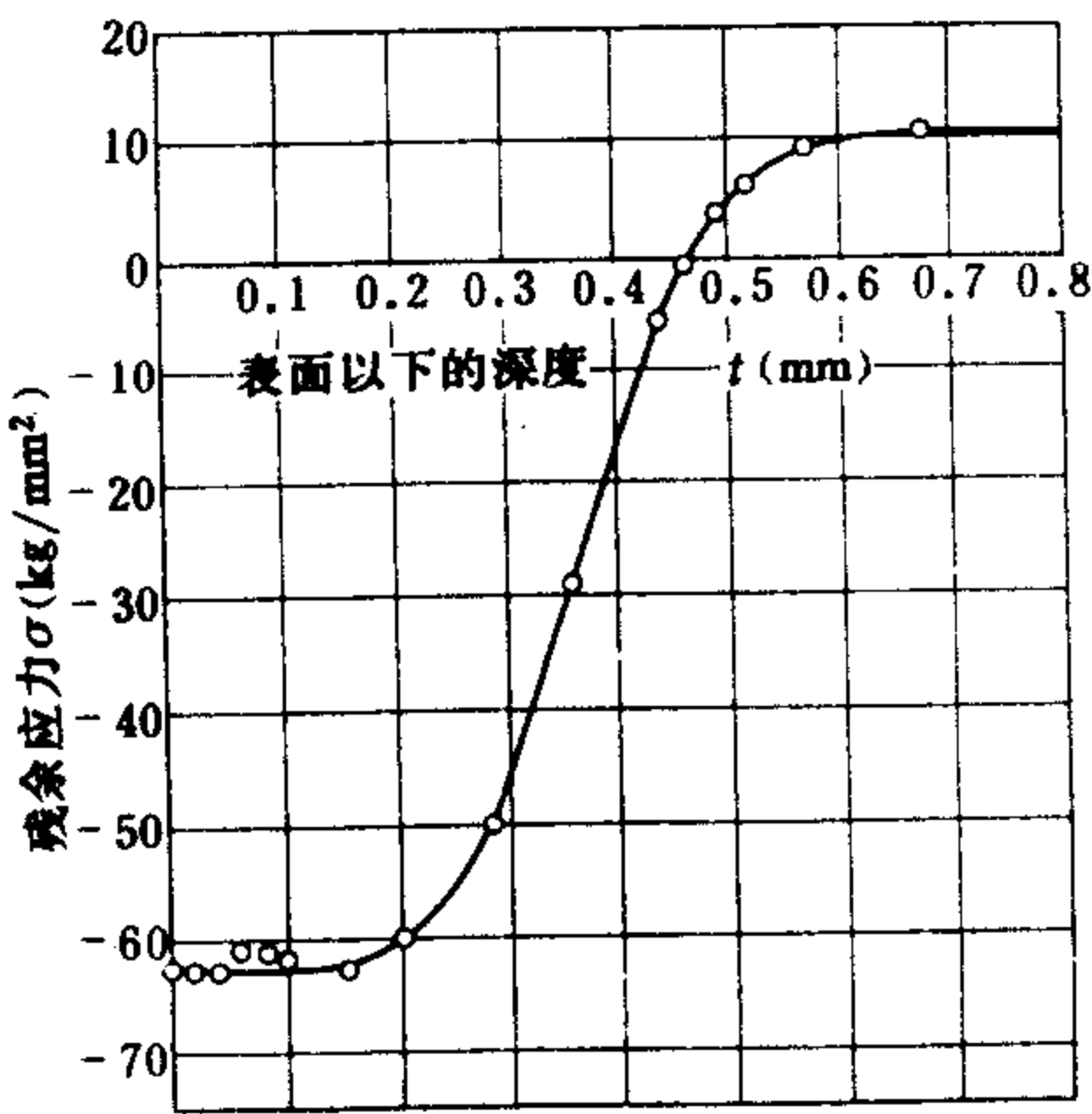


图12-8 经喷丸处理的弹簧钢片的
残余应力沿深度方向的分布

的影响都很大。并且可以利用这一特点,对试样逐次剥层,测量试样中沿厚度方向上的应力梯度。图12-8是用 X 光方法测定的,表面经过喷丸处理的弹簧钢片的残余应力沿深度的分布。从

五、用 X 光衍射方法测定应力的特点

X 光衍射方法和其他测定应力的方法的最大区别在于所测量的应变不同。其他方法一般只能测量宏观应变,而 X 光方法测量的是面间距的改变量。这时,可以有宏观应变变量,也可以没有宏观应变变量。因此,用 X 光方法能够非破坏性地测定宏观残余应力。正是由于 X 光方法的这种优点,近几十年来在技术和应用上的发展都极快。目前,除用一般 X 光机或衍射仪作应力测量外,还有各式各样的 X 光应力测试仪,可以方便地在工程现场测试构件的宏观应力或宏观残余应力。

同时,由于 X 光对构件的穿透能力有限,一般可为几个微米到几十微米,所以 X 光方法测定的是表面层内的应力状态。而表面应力状态对材料强度、耐腐蚀性等

图中看出,喷丸处理的表面有很大的压应力,这种应力状态不利于表面微裂纹的扩展,因此能提高材料的强度。应该说明,对试样进行剥层时,要特别注意试样表面的处理,因为机加工会使钢材表面外层与内层产生 $\pm 40\text{kg/mm}^2$ 的应力差,就是用粗橡皮磨擦试样表面,也能引起约 $\pm 7\text{kg/mm}^2$ 的应力。同时还要注意 X 光穿透深度对测试结果的影响。

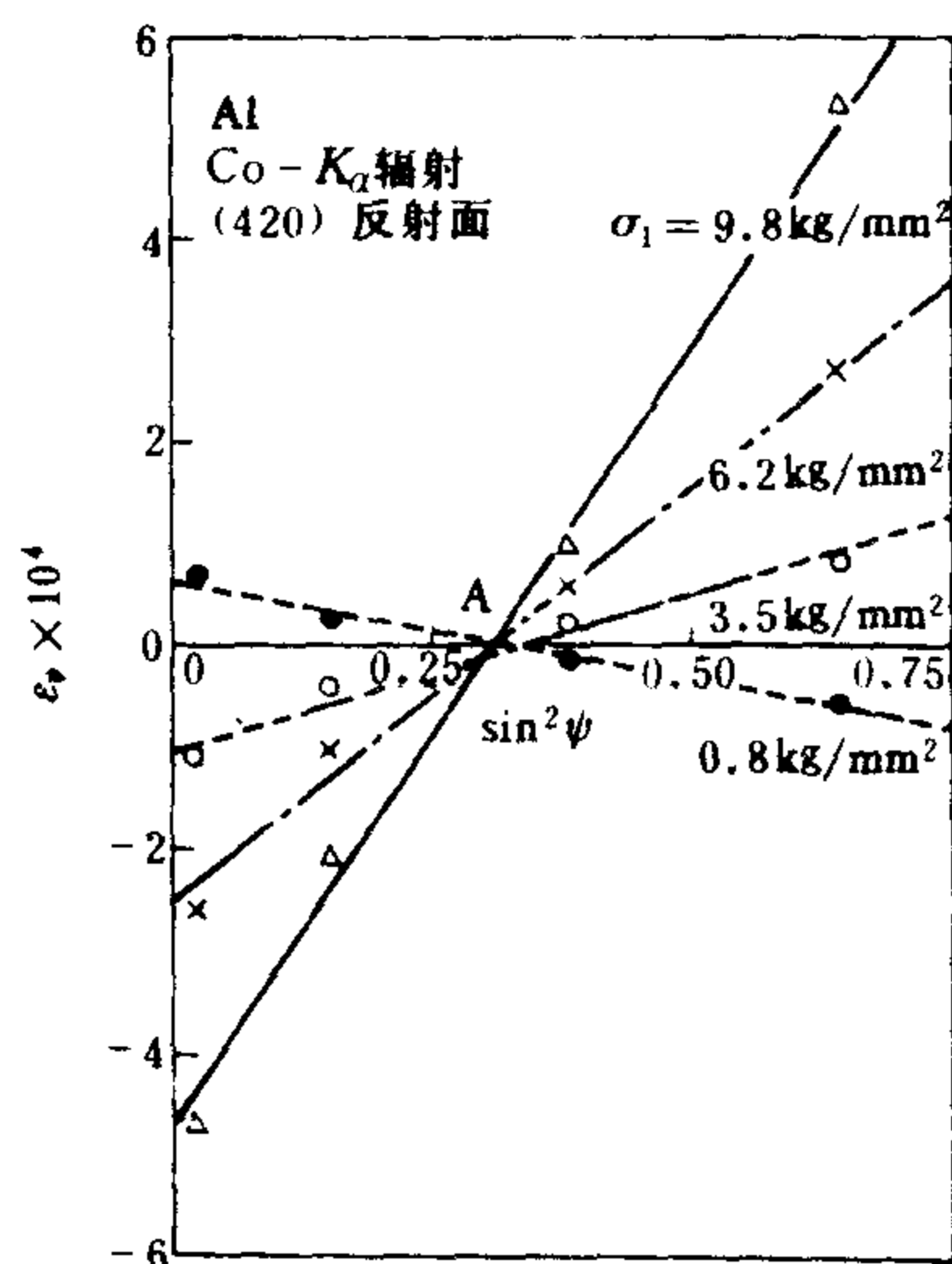


图12-9 不同应力下,单轴拉伸实验时的 $\varepsilon_\varphi - \sin^2\psi$ 图 (Al 试样, 420衍射线, Co- K_α 辐射)

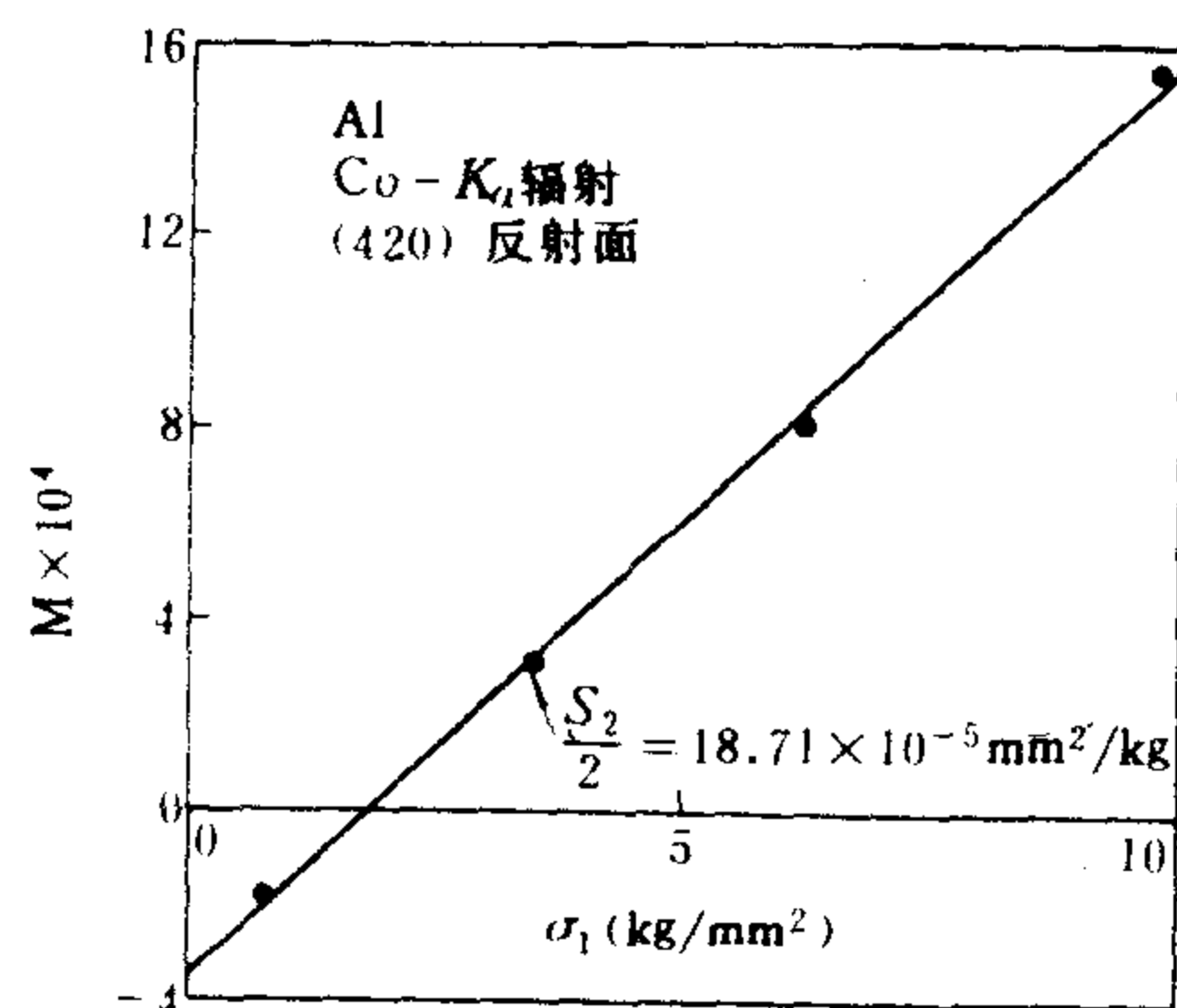


图12-10 由 $M - \sigma_1$ 图求出 $S_2/2$, (Al 试样, 420 衍射线, Co- K_α 辐射)

X 光方法测定应力时,可以利用不同尺寸的光源狭缝改变 X 光的照射面积,从而能够测定表面层中的应力分布。

鉴于 X 光测应力时,直接测量的量是面间距的改变量。因此,严格地说,这时应采用被测晶面法向的杨氏模量 E_{hkl} 而不是采用机械法测量的宏观杨氏模量 E 。然而,在只关心应力的性质(即 $\sigma_\phi < 0$ 还是 $\sigma_\phi > 0$) 与相对量时,可以用宏观杨氏模量代替所测晶体学方面的杨氏模量。但在要求测定应力大小时,应事先设法求出所要用的力学指标。一般采用不同应力下的单轴拉伸实验,求出 X 光弹性常数 S_1 和 S_2 。在单轴拉伸情况下, $\sigma_1 \neq 0, \sigma_2 = 0$, 因此(12-8)式有如下形式

$$\varepsilon_\varphi = \frac{1+\nu}{E} \sigma_1 \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} \sigma_1 \quad (12-14)$$

$$\frac{1}{2} S_2 = \frac{1+\nu}{E} = \frac{\partial}{\partial \sigma_1} \left[\frac{\partial \varepsilon_\varphi}{\partial \sin^2\psi} \right] = \frac{\partial M}{\partial \sigma_1} \quad (12-15)$$

$$S_1 = -\frac{\nu}{E} = \frac{\partial \varepsilon_{\varphi=0}}{\partial \sigma_1} \quad (12-16)$$

具体做法是对应不同应力 σ_1 作 $\varepsilon_\varphi - \sin^2\psi$ 图(图 12-9),并求出各条直线的斜率 M , 再作 $M - \sigma_1$ 图(图 12-10), $M - \sigma_1$ 图中直线的斜率就是 $S_2/2$ 值。 S_1 是 $\varepsilon_{\varphi=0} - \sigma_1$ 直线的斜率(图 12-11)。从图 12-9 到图 12-11 是用 Co- K_α 辐射, Al 的 420 衍射线测定 X 光弹性常数 S_1 和 S_2

的实例。

谈到这里,还应提及的是,X光测定的应变既然是面间距的变化,而单个的晶粒都是各向异性体,因此从原理上讲,它背离了弹性体各向同性的假设。

第二节 照相法测定应力

最初人们都是采用照相法测定应力。用照相法不但可以测定微区面积上的应力,而且还可以从衍射环的形态上看出试样的织构、晶粒尺寸、冷加工状态等情况。然而,照相方法的操作过程长,线形测量不准,特别是难以处理超硬材料的漫散射强度曲线,因此在衍射仪法出现以后,它在很多场合被衍射仪法所代替。然而,由于照相法是基本的应力测试方法之一,所需的设备简单,因此作一些简要介绍。下面先介绍应力测量时所用的符号,以便于后面的讨论。

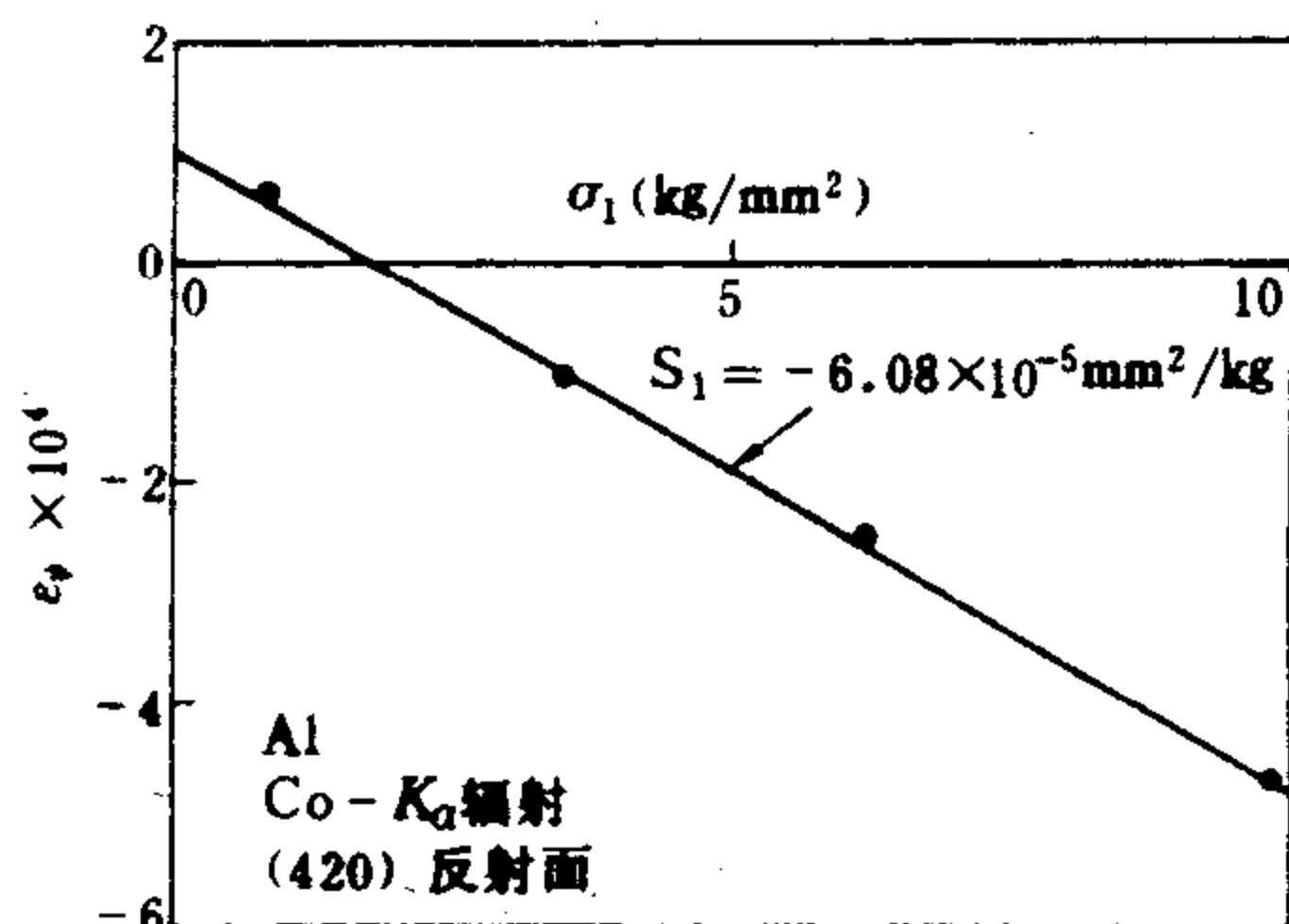


图12-11 由 $\varepsilon_{\psi=0} - \sigma_1$ 图求出 S_1 , (Al 试样, 420 衍射线, Co - K_α 辐射)

图中 N 为试样表面法线;

n 为衍射面法线;

ϕ 为所测的应力方向;

ψ 为试样表面法线与衍射面法线之间的夹角; ψ_0 为试样表面法线与入射线之间的夹角;

η 为入射线与衍射面法线之间的夹角, 即 $\eta = 90^\circ - \theta$, θ 为布拉格角。

这里应特别注意,不要把 ψ_0 与 ψ 混淆。

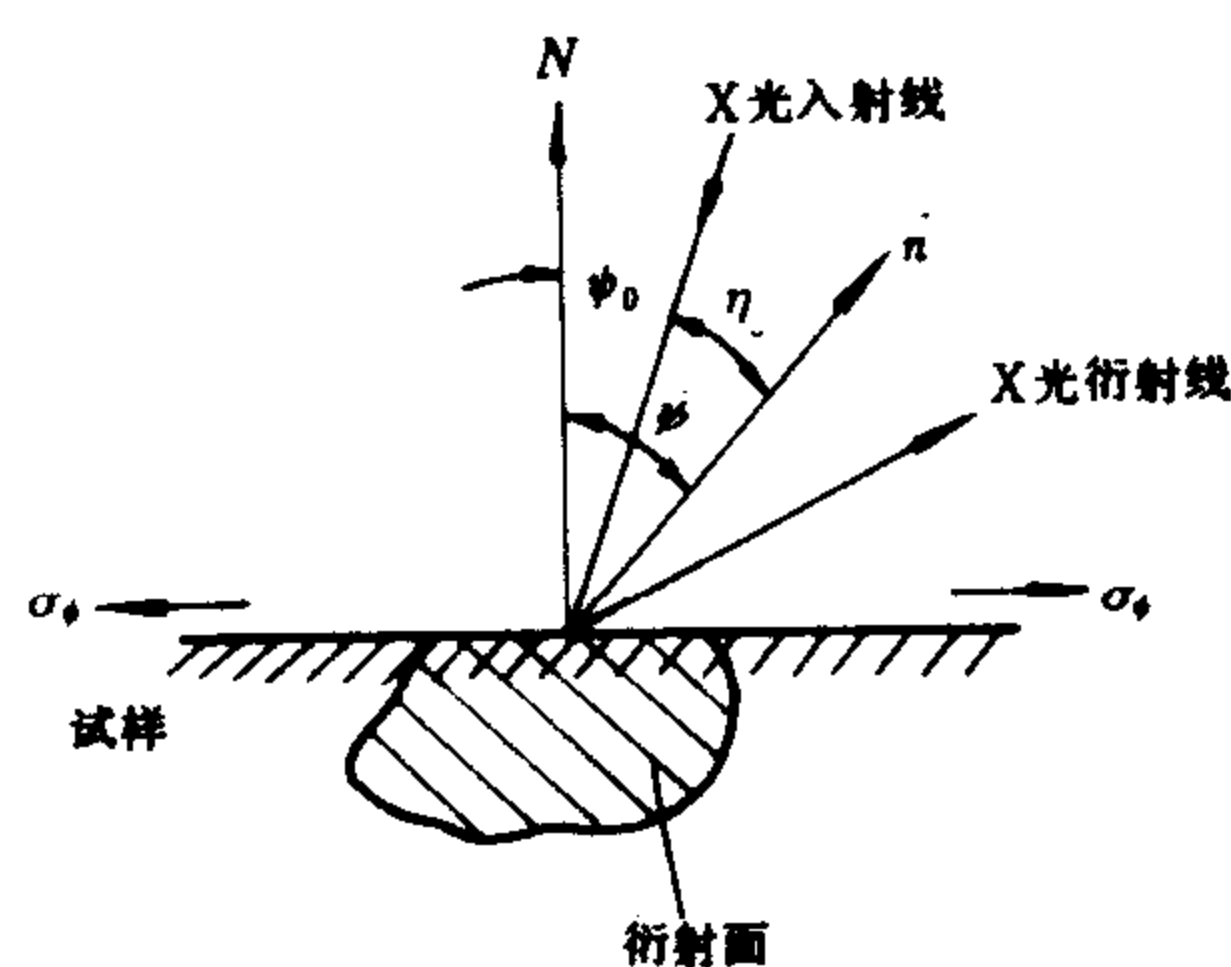


图12-12 应力测量时所用的符号

*一、照相方法

一般采取背射粉末法测定应力。即用平底片记录大 θ 角的德拜环。通用的方法有两次曝光法和单次曝光法。这两种方法都是基于

$$\sigma_\phi = \frac{E}{1 + \nu} \cdot \frac{\varepsilon_{\phi\psi_1} - \varepsilon_{\phi\psi_2}}{\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2} \quad (12-17)$$

照相法要用德拜环直径的变化来表示应变 $\varepsilon_{\phi\psi_1} - \varepsilon_{\phi\psi_2}$ 。因为 $\Delta\varepsilon_\phi = \Delta d/d$, 且 $\Delta d/d = -\cot\theta \Delta\theta$, $\theta = 90^\circ - \eta$, 所以

$$\frac{\Delta d}{d} = \tan \eta \Delta \eta \quad (12-18)$$

由背射粉末法几何得到

$$\tan 2\eta = \frac{r}{R}$$

其中 R 为照相时底片与试样之间的距离, r 为德拜环的半径。将上式微分后得到

$$\Delta \eta = \frac{\cos^2 2\eta}{2R} \Delta r \quad (12-19)$$

(12-18)式和(12-19)式代入(12-17)式,有

$$\sigma_{\phi} = \frac{E}{1+\nu} \frac{\cos^2 2\eta \tan \eta}{2R(\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2)} (r_1 - r_2) \quad (12-20)$$

取 $\psi = \psi_0 + \eta$, 根据(12-20)式, 测量不同 ψ 值时的德拜环半径 r , 可以计算出相应的应力值 σ_{ϕ} 。决定德拜环半径时, 可以先用光度计测量衍射线线形, 再用图形法确定线位。

两次曝光法测应力时, 一般取 $\psi_0 = 0^\circ$ 和 45° , 即用 $\psi = \eta$ 和 $45^\circ + \eta$ 的两张照片上同指数的衍射环计算应力 σ_{ϕ} 。如图12-13所示。而单次曝光法是指以倾斜 X 光束照射试样, 只作一次曝光, 获得一张照片, 在不同的方位测某一德拜环的半径值, 从而计算应力 σ_{ϕ} 的方法。图12-14(a)是沿试样表面法线与应力方向 σ_{ϕ} 所作的剖面, (b) 为背射照片上所记录的德拜环, O 为 X 光入射点, A 和 B 点分别是图12-14(a)所示平面与德拜环的交点, r_1 和 r_2 为 A 和 B 点处的德拜环半径。由于应力 σ_{ϕ} 的作用, 使得处在不同方位的同指数晶面的面间距略有不同, 图12-14(a)所示的情况是 $d_2 > d_1$, 因此 $2\theta_1 > 2\theta_2$, $\eta_1 < \eta_2$, 从而德拜环半径 $r_1 < r_2$ 。也就是说, 如图12-14(a)所示的方法照相时, 垂直入射线的平底片记录的德拜环不再是一个圆。与图12-14(a)中下角标相应的 ψ 角分别是

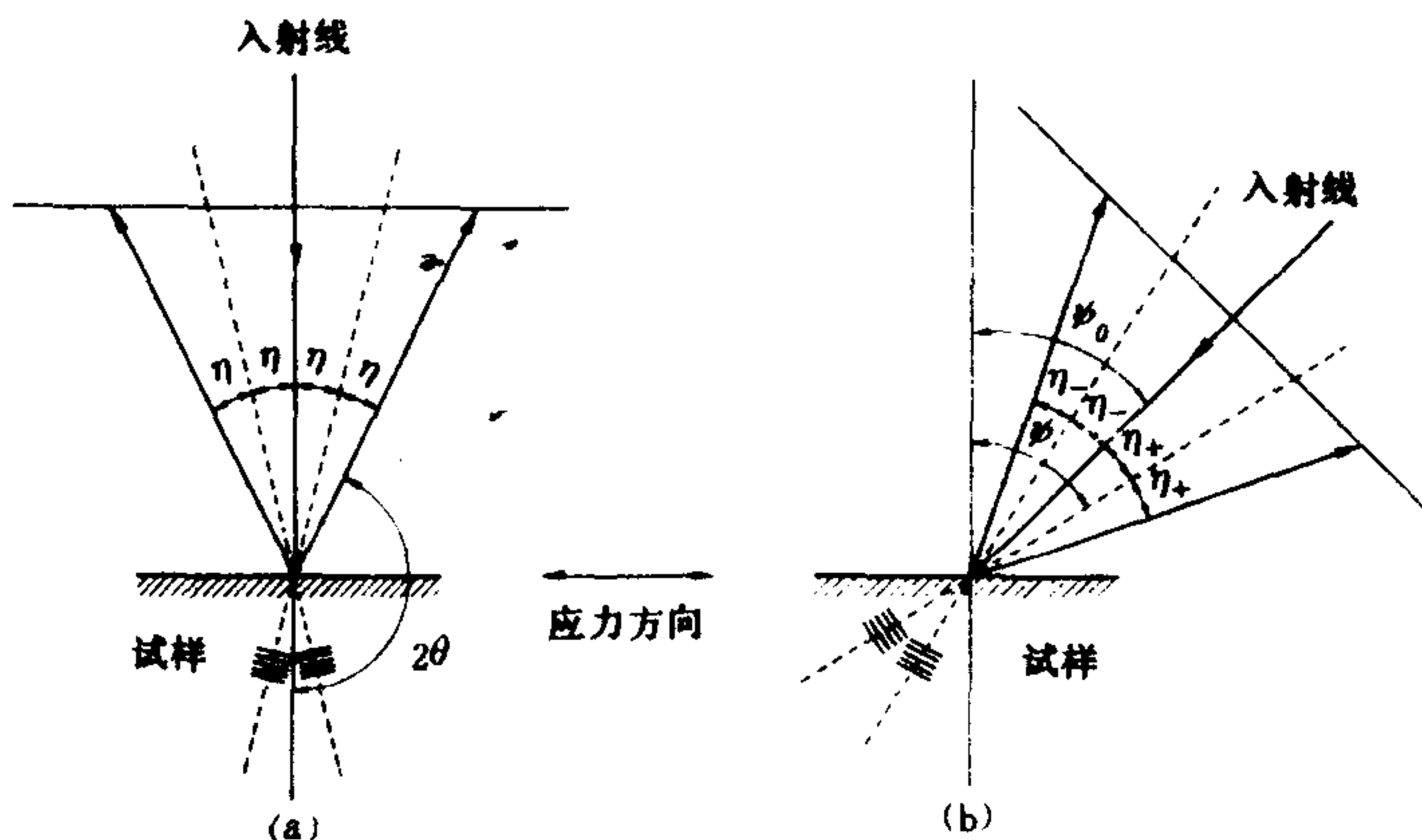


图12-13 两次曝光法测应力原理
(a)法向入射 ($\psi_0 = 0$); (b)倾斜入射 ($\psi_0 = 45^\circ$)

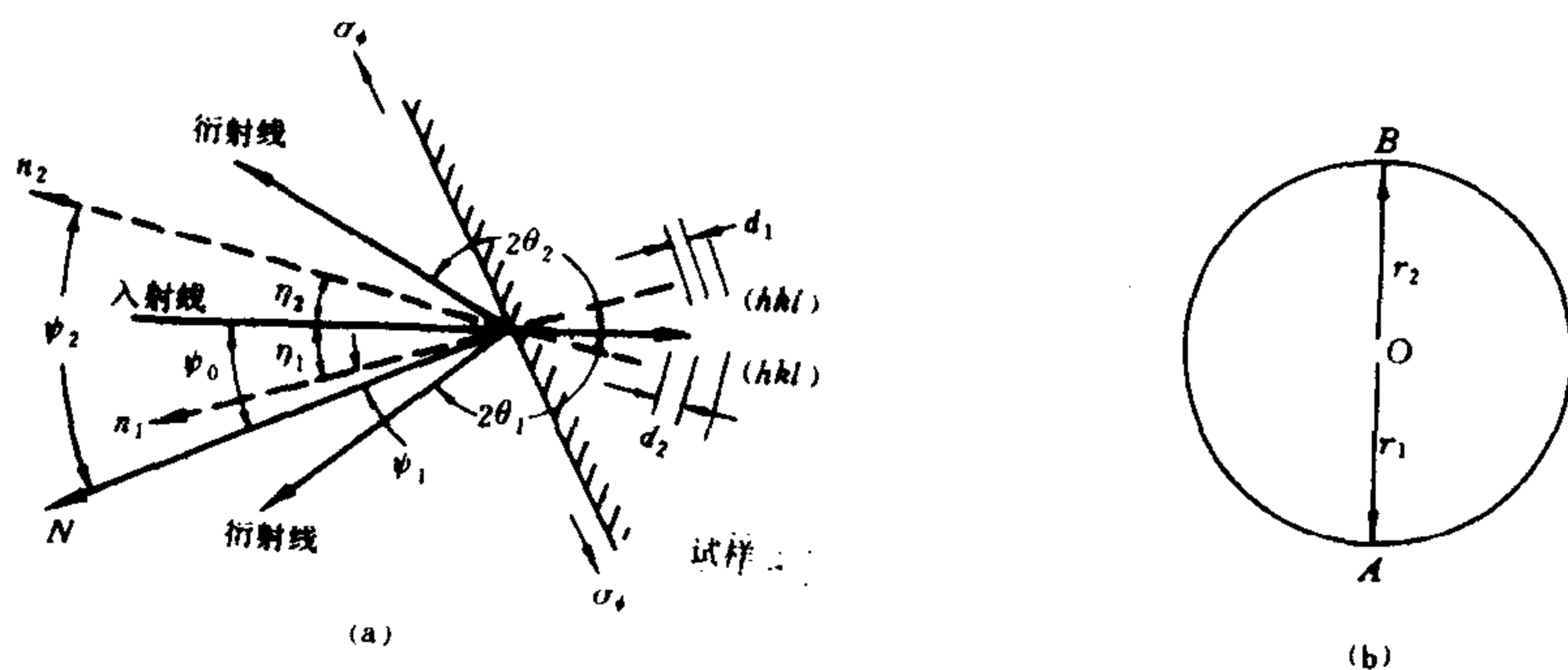


图12-14 单次曝光法时的 ψ_1 与 ψ_2 和 r_1 与 r_2

$$\psi_1 = \psi_0 - \eta_1$$

$$\psi_2 = \psi_0 + \eta_2 \quad (12-21)$$

将(12-21)式代入(12-20)式并取 $\psi_0 = 45^\circ$, 经过简化, 得到单次曝光法的应力计算公式

$$\sigma_\phi = \frac{E}{2R(1+\nu)} \frac{\cos^2 2\eta}{2\cos^2 \eta} (r_2 - r_1) \quad (12-22)$$

二、提高精度的方法

提高测定结果的精度, 目的是设法将(12-22)式中的 R 测准。一般采用的方法是标准物法或双曝光法。

标准物法是以已知的无应力粉末作为标准物涂在试样表面上, 照相时底片上同时记录了试样的衍射线 hkl 和标准物的衍射线 $h'k'l'$ (图 12-15)。它们的德拜环半径分别记为 r 和 r' 。(右上方加“'”的为标准物的量)。根据前面的分析, 有 $r'_1 = r'_2, r_1 \neq r_2$ 。可以利用标准物德拜环的衍射角, 计算出试样与底片之间的距离 R ,

$$R = \frac{r'}{\operatorname{tg} 2\eta'} \quad (12-23)$$

应力试样的德拜环半径 r 是角 ψ 的函数, 记应力试样德拜环半径与标准物德拜环半径之差为 Δ , Δ 也是角 ψ 的函数, 即

$$\begin{aligned} \Delta_r &= r_r - r' \\ r_1 - r_2 &= (r_1 - r') - (r_2 - r') = \Delta_1 - \Delta_2 \end{aligned} \quad (12-24)$$

将(12-23)与(12-24)式分别代入(12-20)和(12-22)获得

$$\sigma_\phi = \frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\operatorname{tg} 2\eta' \operatorname{tg} \eta \cos^2 2\eta}{r' (\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2)} (\Delta_1 - \Delta_2) \quad (12-25)$$

$$\sigma_\phi = \frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\operatorname{tg} 2\eta' \cos^2 2\eta}{r' \cos^2 \eta} (\Delta_2 - \Delta_1) \quad (12-26)$$

(12-25)式和(12-26)式分别是标准物法采用两次曝光和单次曝光时的应力计算公式。一般只在偶尔测量某种物件的应力时, 才直接由上述公式计算应力。在经常测量某种材料的应力时, 选用一定的标准物, 这时

$$K_1 = \frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{tg} 2\eta' \operatorname{tg} \eta \cos^2 2\eta \quad (12-27)$$

$$K_2 = \frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\operatorname{tg} 2\eta' \cos^2 2\eta}{\cos^2 \eta} \quad (12-28)$$

为常数, 可事先计算出。测试标准物德拜环半径 r' 及 Δ_r , 可计算出应力为

$$\sigma_\phi = K_1 \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{r' (\sin^2 \psi_1 - \sin^2 \psi_2)} \quad (12-29)$$

或

$$\sigma_\phi = K_2 \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{r'} \quad (12-30)$$

如果使标准物衍射环半径一定, 则测试与计算就更为方便。

测铁、铝、硬铝和黄铜材料的应力时, 常用退火金粉或银粉做标准物。

有时应力试样的衍射线很宽, 这样会使标准物的衍射线与试样衍射线重在一起, 从而使 r' 和 Δ_r 的测量精度降低。这时, 可以不用标准物法, 而用双曝光法。**双曝光法**是使底片盒在两个

平行位置上进行两次曝光,如图12-16所示,实线为第一次曝光的位置,虚线为第二次曝光的位置,两次曝光的衍射环半径之差记为 Δr ,底片与试样之间距离之差记为 ΔR ,于是有

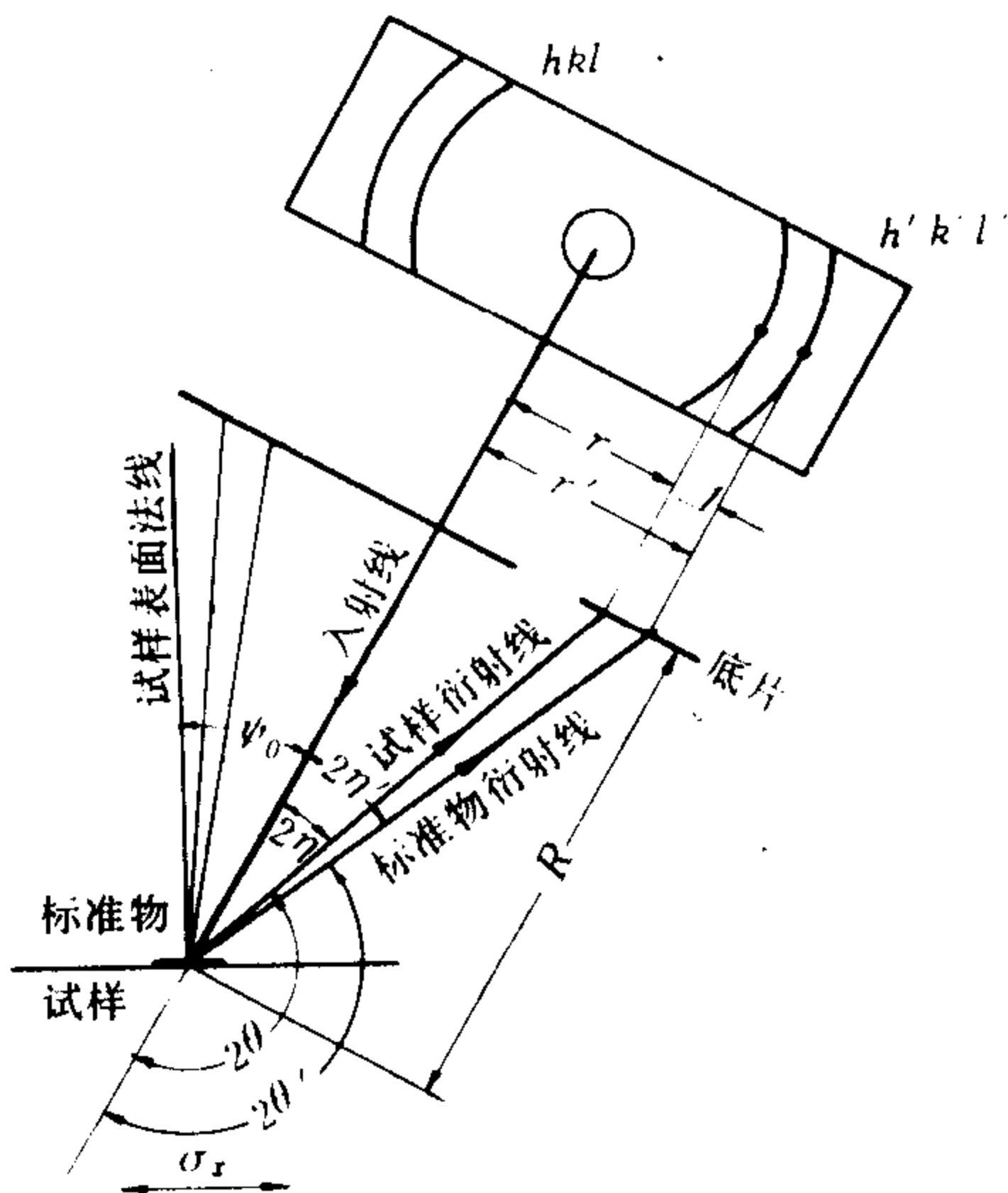


图12-15 标准物法测应力

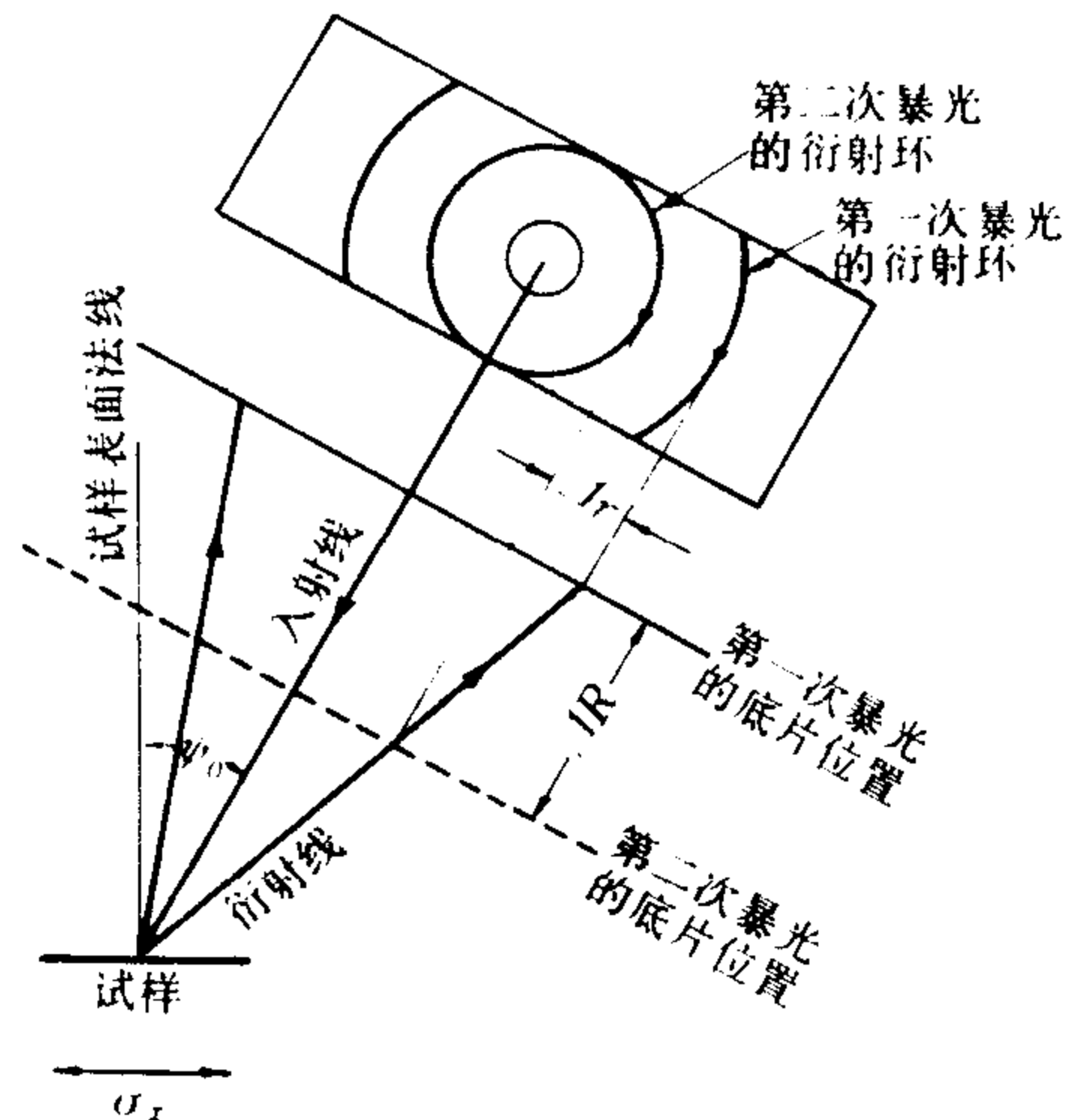


图12-16 双曝光法测应力

$$\operatorname{tg} 2\eta = \frac{\Delta r}{\Delta R}$$

在双曝光法中 Δr 随 ΔR 而改变,所以能设法使两条衍射线分开。但是,此法往往受到 ΔR 测量精度和底片收缩等因素的影响,所以它比标准物法的精度低。

对于漫散的衍射线,照相机则无能为力,这时只有借助于粉末衍射仪来进行应力测量。

第三节 衍射仪法测定应力

一、衍射仪法测应力

衍射仪法测应力就是用计数管扫描记录衍射线代替底片记录衍射线的办法。用衍射仪测定应力时,有定 ψ_0 或定 ψ 两种办法。定 ψ_0 法就是 X 光入射束与被测物件都不动,只是计数管扫描记录衍射线的方法;定 ψ 法是试样以 1/2 的计数管扫描角速度转动,在测试过程中使待测线的衍射面总满足半聚焦条件。

衍射仪测应力时常用的方法有 $0^\circ-45^\circ$ 法, 45° 单倾斜 X 光法和 $\sin^2\psi$ 法。其中 $0-45^\circ$ 法与两次曝光照相法相同,应力计算公式与式(12-17)相似,为

$$\sigma_x = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{2\theta_{\psi_2} - 2\theta_{\psi_1}}{\sin^2 \psi_2 - \sin^2 \psi_1} \quad (12-31)$$

一般用定 ψ_0 法测试,这时的 $0^\circ, 45^\circ$ 是指 ψ_0 的度数,即 $\psi_1 = 0^\circ + \eta, \psi_2 = 45^\circ + \eta$ 。 45° 单倾斜法与照相法中单次曝光法相似,但有定 ψ_0 法与定 ψ 法之分,前者适用于大尺寸的构件。它要求衍射仪的计数管能在入射线的两侧扫描,这不是一般仪器能办到的; $\sin^2\psi$ 法是在 ψ 为一系列不同值时,测量 $2\theta_\psi$,利用公式(12-11)计算应力,将(12-11)式改写成如下的形式

$$\sigma_{\phi} = - \frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{\partial 2\theta_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \quad (12-32)$$

简写成

$$\sigma_{\phi} = -K \cdot M$$

其中

$$K = - \frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} (\text{kgf/mm}^2 \cdot ^\circ) \quad (12-33)$$

$$M = \frac{\partial 2\theta_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} (^\circ)$$

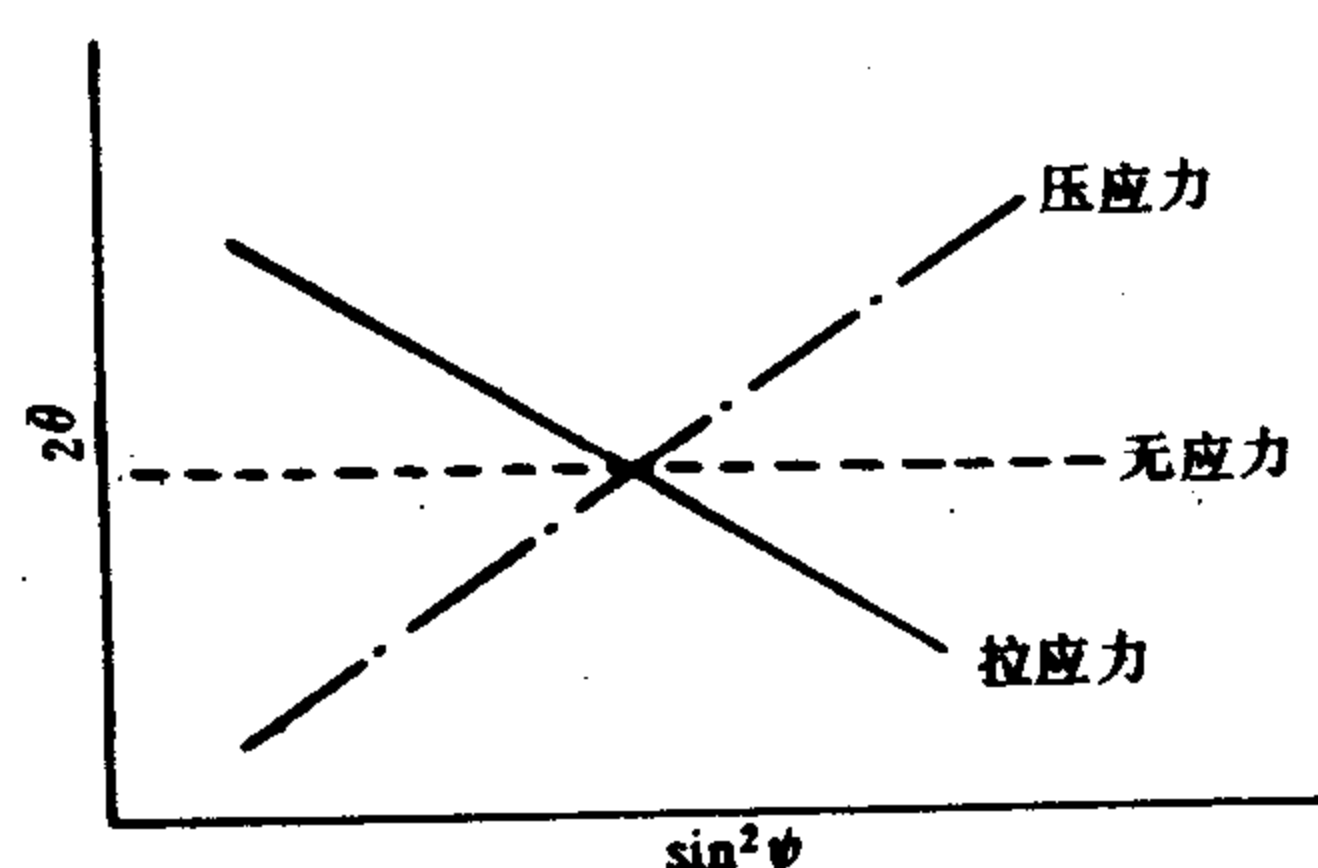


图12-17 $2\theta - \sin^2 \psi$ 图

当 $M < 0$ 时为拉应力, $M > 0$ 时为压应力, $M = 0$ 时为无应力状态。将在不同 ψ 值时所测的衍射角 2θ 相对于 $\sin^2 \psi$ 作图, 称为 $2\theta - \sin^2 \psi$ 图(图 12-17)。M 为直线的斜率, 所以从直线的方向可以直接看出应力的性质与大小, 同时各点的分散情况反映出测试的误差。用 $\sin^2 \psi$ 法测应力时, 一般取 $\psi = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$ 和 45° 。

二、半聚焦法测应力

在通用衍射仪上测应力时多用定 ψ 法, 又称半聚焦法, 即测试时衍射仪为 θ 与 2θ 联动。这时入射线方向, 不同 ψ 值时试样的取向, 衍射面的方位与所测应力 σ_{ϕ} 的方向之间的关系由图 12-18 示出。图 12-18(a) 为 $\psi = 0^\circ$ 时的情况, n 为衍射面 (hkl) 的法线, N 为试样表面法线, 这时, hkl 衍射线由平行试样表面的 (hkl) 面形成; 在试样反时针方向转 ψ_2 角度后, 衍射线的形成晶面 (hkl) 不再与试样表面平行, 而是呈一定角度 ψ_2 , 即此时形成 hkl 衍射线的晶面法线 n 与试样表面法线 N 成 ψ_2 角, 见图 12-18(b)

当 $\psi = 0^\circ$ 时, X 光源与计数器成对称半聚焦布置, 而当 $\psi \neq 0^\circ$ 时, X 光源与计数器应成不对称聚焦布置。如图 12-19(a) 与 (b) 所示。当 $\psi = 0^\circ$ 时光源 S 与接受狭缝 S_2 的位置刚好是聚焦圆与衍射仪圆的交点; 而当 $\psi \neq 0^\circ$ 时, S_2 就不再在衍射仪圆上, 这时衍射线的聚焦位置是在距衍射仪圆 r 处, 见图 12-19(b)。因此接受狭缝 S_2 和计数管都应该往衍射仪圆中心移动, 一般也可以只将 S_2 移动 r 距离。用简单的几何图形可以证明

$$r = \left\{ 1 - \frac{\cos(\psi + \eta)}{\cos(\psi - \eta)} \right\} R \quad (12-34)$$

此处, R 为衍射仪圆半径。

半聚焦法测定应力的特点是峰-背比较高, 分辨率较好, 密集的衍射线也较容易分开。缺点

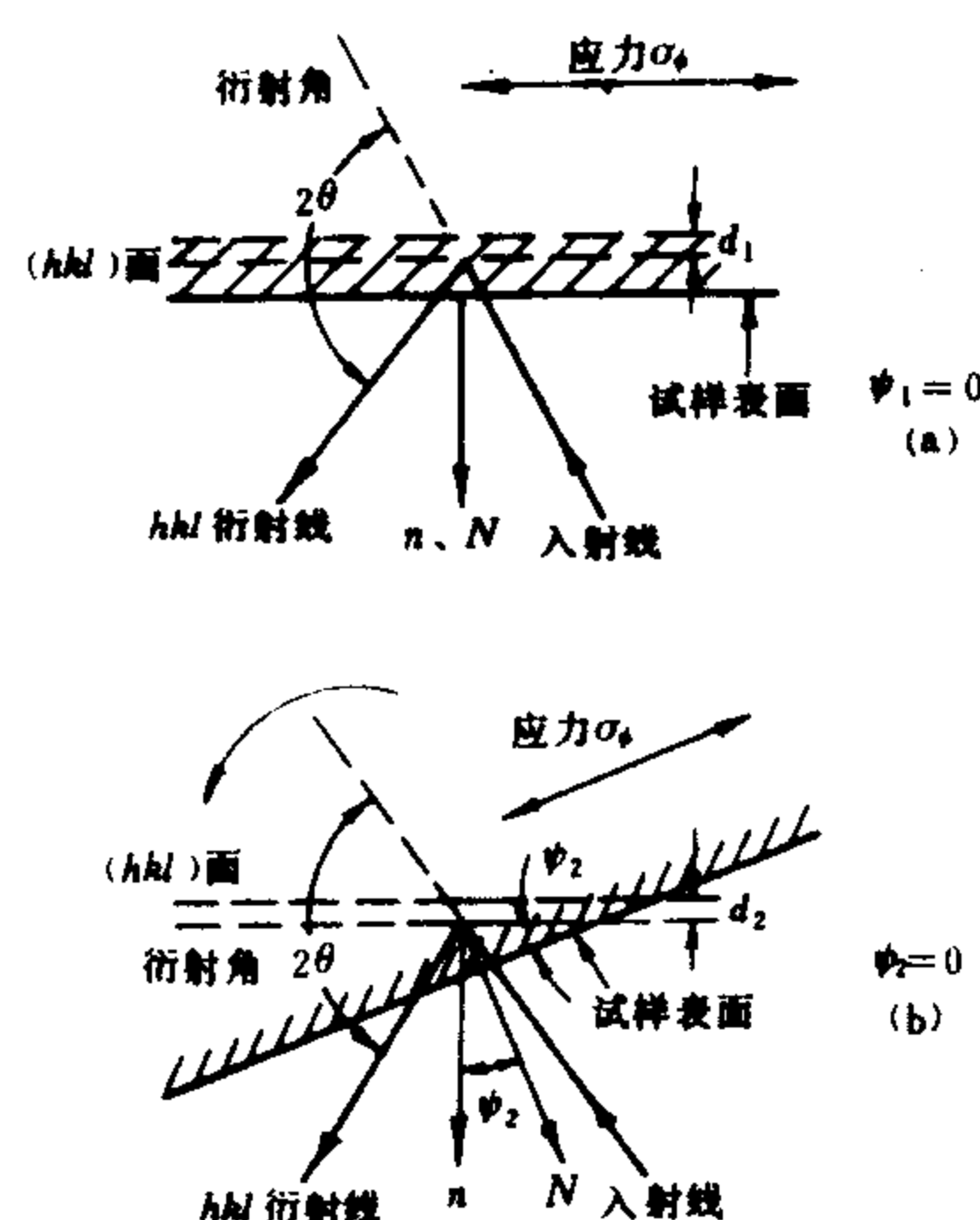


图12-18 晶面方位、应力方向与 ψ 角之间的关系

是它要求试样表面与聚焦圆相切,试样表面的前后移动将引起衍射角的变化,从而引起应力值的误差,所以它只适用于平板试样,而不能用于圆形或其他形状的试样。同时,这种方法要求试样在测试过程中随计数器同步转动,所以它不能测试大部件的应力。

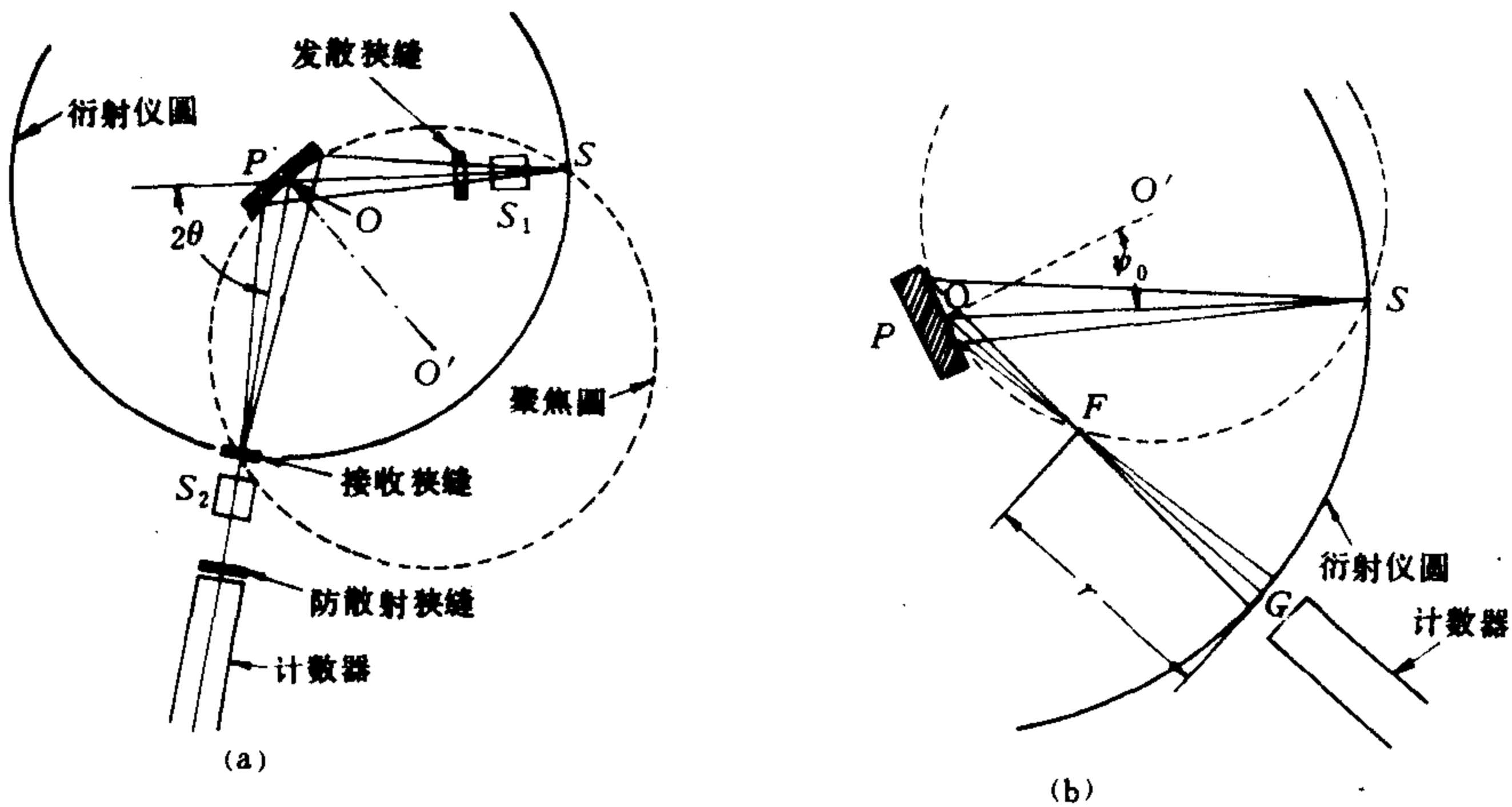


图12-19 半聚焦法测应力时不同 ψ 角时的聚焦圆(a) $\psi = 0^\circ$, (b) $\psi \neq 0^\circ$

三、平行光束法测应力

为了避免采用发散光束的半聚焦法对试样位置的苛刻要求,可以用平行光束法测应力。平行光束法是使用 X 光管的点焦,并使前后索拉狭缝中的平行金属片组都垂直于衍射仪圆,即平行于衍射仪轴放置。这种方法的优点是只要试样表面在图 12-20 所示的 Y 范围内变化,就不引起衍射角的变化,从而不影响应力值的测量。有报导,当以 $\sin^2\psi$ 法用 $\alpha - \text{Fe}$ 的 211 衍射线测定应力时,试样表面移动 $Y = \pm 4\text{mm}$ 或被照试样与测角器中心偏离 0—3mm 时,所测的应力值只相差 $\pm 2\text{kg/mm}^2$ 。所以采用平行光束法时,试样很容易放置,同时对试样形状的要求也不太严格。因此,近十几年来发展的工业用 X 光应力测试仪,大部分采用平行光束法原理。

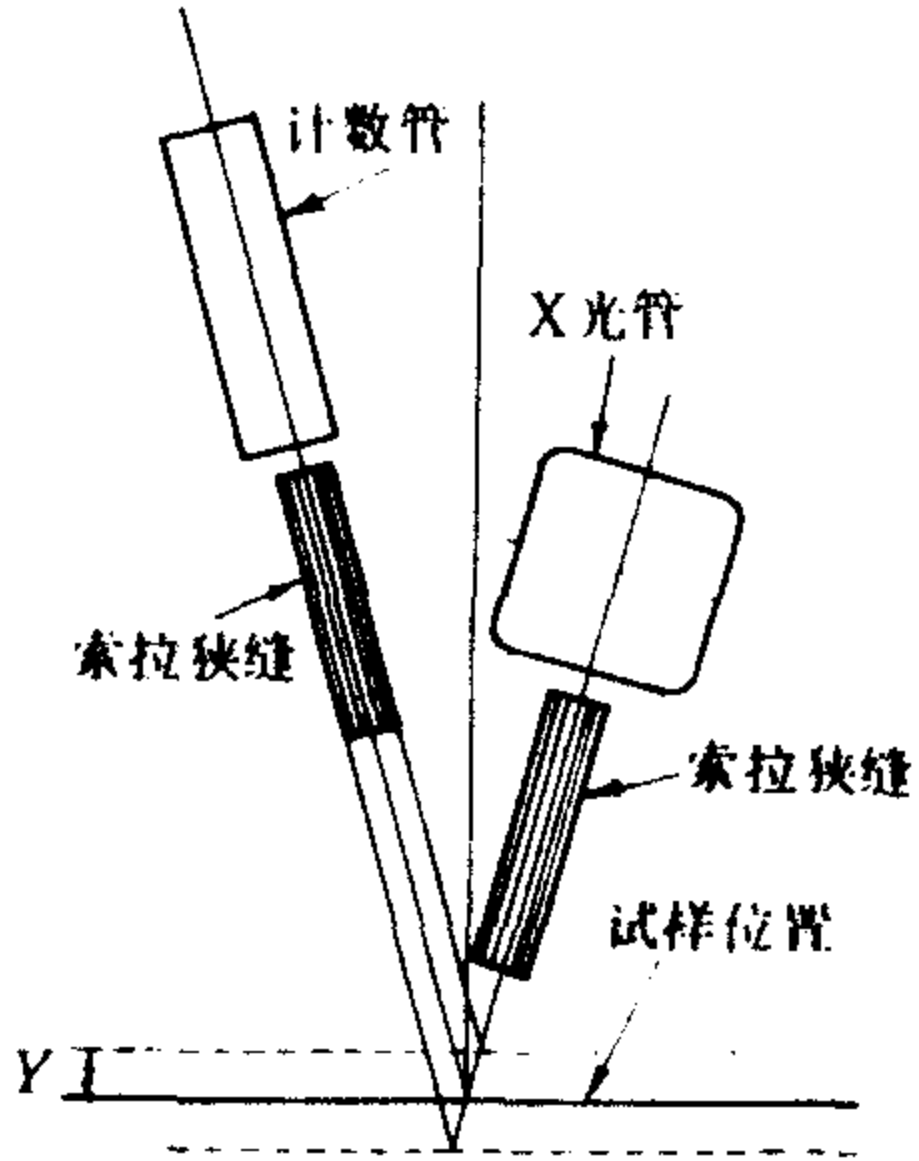


图12-20 平行光束法

四、边倾斜法测应力

由 X 光方法测量的应变特点 $\epsilon_{\phi\psi} = \Delta d/d = -\text{ctg}\theta\Delta\theta$ 判断,应力测量时利用大 θ 角衍射线,会提高测量精度。但是,随着 θ 角的增加,往往衍射强度减弱,背底升高,衍射线变宽,从而降低应力测量的精度。而对于一些结晶状态不好的各种镀膜,高分子聚合物等,则找不到大 θ 角的衍射线。为解决这类材料的应力测定问题,发展了边倾斜法。

边倾斜法测定应力的布局如图 12-21 所示。光源限制狭缝为水平狭缝, ψ 角为绕水平轴的转角。用 $\sin^2\psi$ 法测应力时,无需改变接收狭缝的位置,因为 ψ 角变化时,聚焦圆并不改变。所测的应力方向如图所示,为试样的竖直方向。

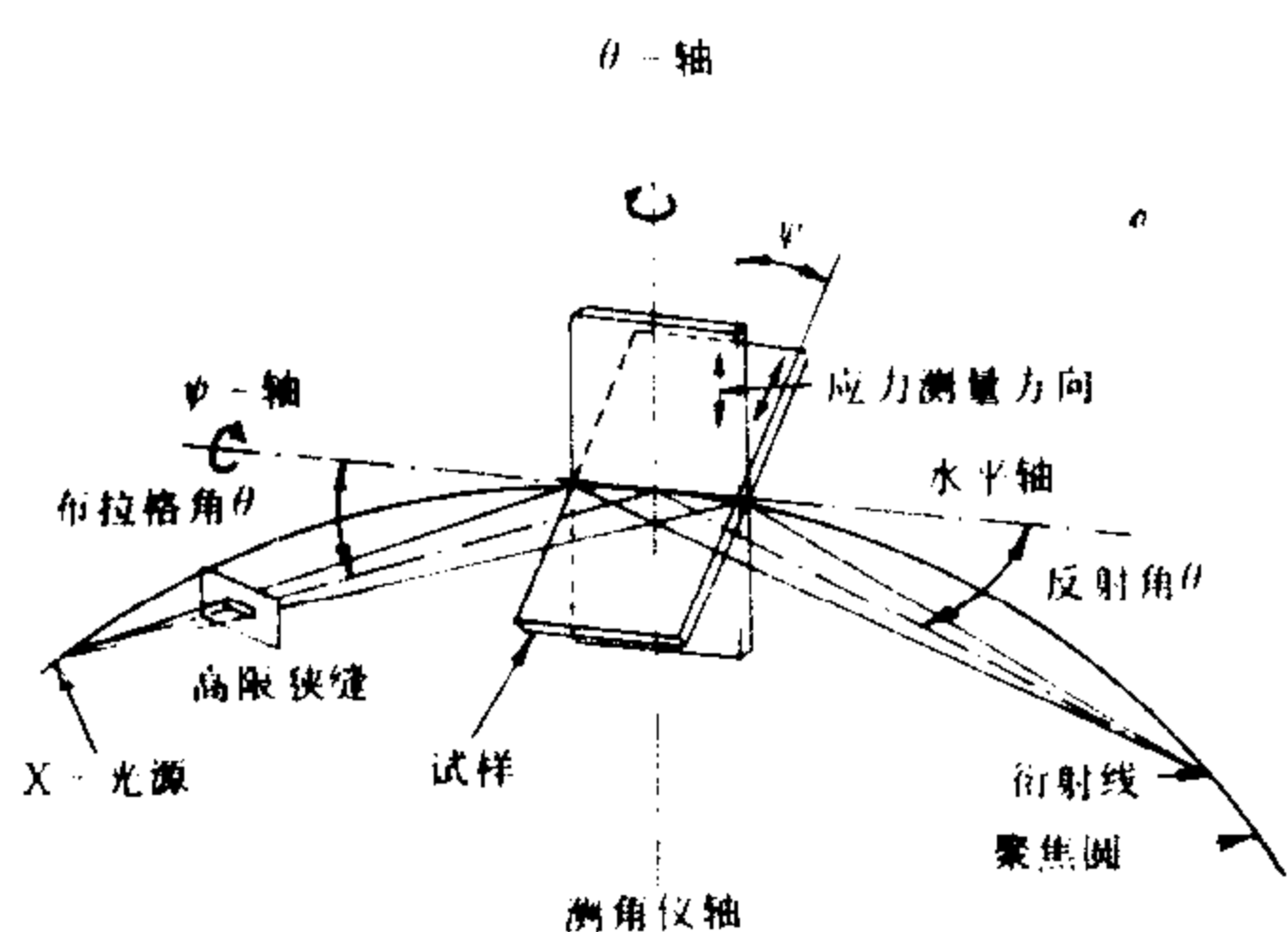


图12-21 边倾斜法测定应力的原理图

15°。选取的实验条件为：

CuK α 辐射，管电压和电流分别为35kV 和20mA。发散狭缝和接收狭缝分别为1°和0.4mm。扫描速度为1/2°，扫描范围为110.50°~115.00°，时间常数取10s。

按图12-19所示的方法，分别测 $\psi = 0^\circ$ 、10°、20°、30° 和 40° 的 Al 331衍射线，测试结果由图 12-22所示。

表12-2 Al 膜的331衍射线峰位随 ψ 值的变化

ψ	0°	10°	20°	30°	40°
2θ	112.89	112.85	112.77	112.65	112.52
$\sin^2\psi$	0	0.030	0.117	0.250	0.413

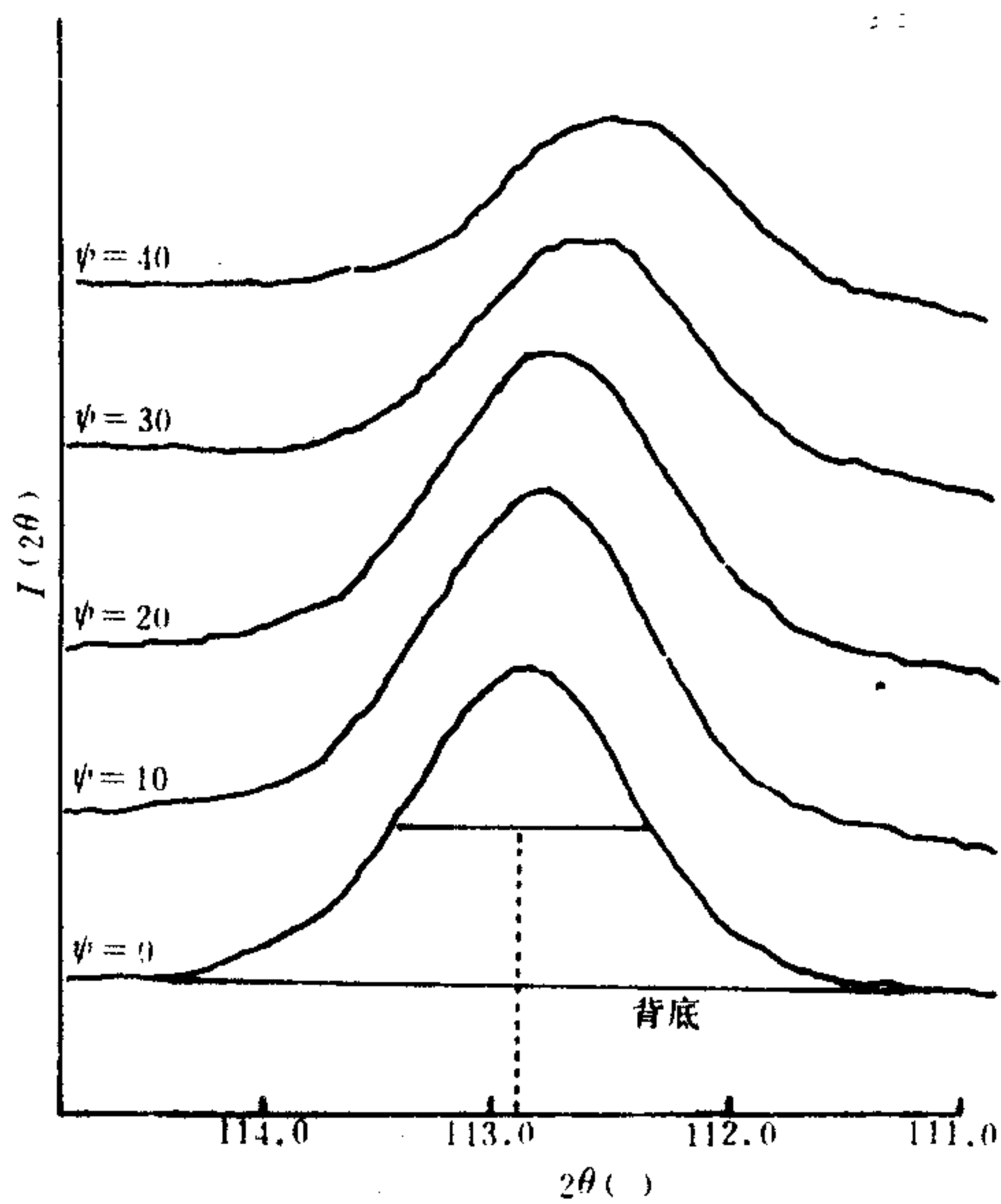


图12-22 Si 基片上溅射 Al 膜的331衍射线随 ψ 角改变的变化。

图中仅给出 $\psi = 0^\circ$ 时衍射线峰位的确定办法。图中虚线为过半高强度弦中位所过垂直于背底的直线，该直线与 2θ 轴的交点即为 $\psi = 0^\circ$ 时的衍射线峰位

用边倾斜法测应力时，线形尖锐，便于确定峰位。例如用 Cr- K α 辐射测淬火钢马氏体 {211} 面时 ($2\theta \approx 155^\circ$)，衍射线宽达 $6^\circ \sim 8^\circ$ ，而改用 Mo-K α 辐射测量时，半高宽小于 1° ，因此，可以测量含量少的相，如残余奥氏体相的应力。

五、应力测试实例

下面的实例是 Si 基片上溅射的 Al 膜的测试。试样为 $\phi = 20\text{mm}$ 的平板，选用衍射仪法测试其应力值。

选测 Al 的331衍射线，其布拉格角 $\theta = 56.$

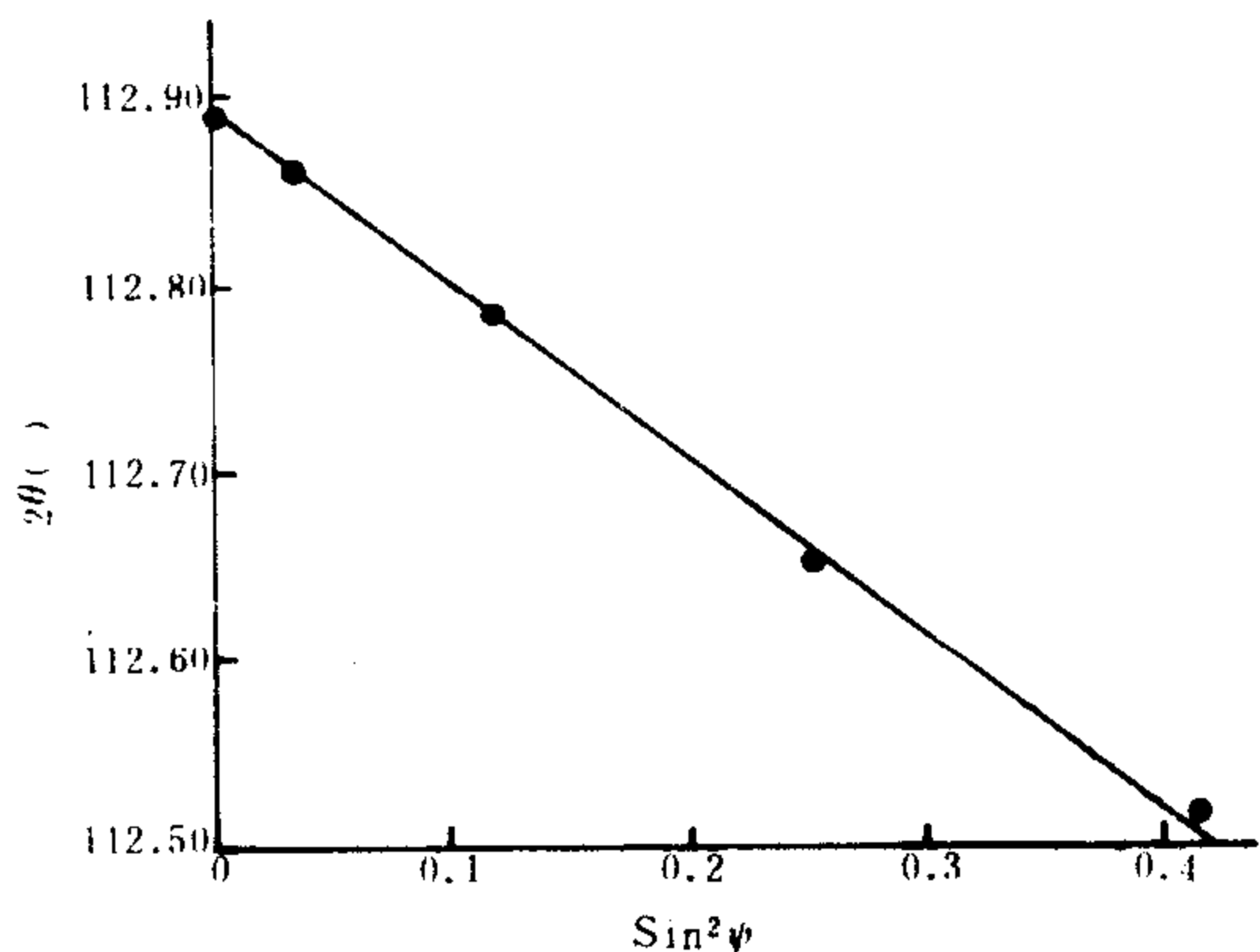


图12-23 Al 膜应力测试的 $2\theta - \sin^2\psi$ 图

扣除背底后用半高强度处的弦中位定出衍射线的峰位,由图12-22中的虚线所示。表12-2给出各个 ψ 角时的331衍射线峰位及相应的 $\sin^2\psi$ 值。利用表12-2中的数据作 $2\theta - \sin^2\psi$ 图,图12-23。

利用最小二乘法作直线拟合^①,得到图12-23中直线的斜率 $b = -0.8873$ 。

于是,可以利用(12-32)式计算出 Al 膜的应力值 σ 。

$$\sigma = - \frac{E}{2(1+\gamma)} \operatorname{ctg}\theta \frac{\pi}{180} \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2\psi} = 30.16 \text{kgf/mm}^2$$

Al 的 E 和 γ 可由表12-1中查得。

思考与练习题

1. 简述 X 光方法测应力的特点并说明能够用 X 光方法测定构件的宏观残余应力的原理。
2. 测定试样的应力时为什么可以不用无应力的试样作为标样?
3. 说明照相方法与衍射仪方法的优缺点。
4. 半聚焦法、平行光束法和边倾斜法这三种测应力方法,在原理上是否相同?在技术上有何差别?
5. 用衍射仪法测应力,当 $\psi \neq 0^\circ$ 时,试样的吸收因数就不再与 θ 角无关,而有如下关系。

$$A(\theta) = 1 - \operatorname{tg}\psi \operatorname{ctg}\theta$$

请给以证明。

6. 请参看图12-19证明用半聚焦法测应力时接收狭缝的移动距离为

$$r = \left\{ 1 - \frac{\cos(\psi + \eta)}{\cos(\psi - \eta)} \right\} R$$

各符号意义见正文关于(12-34)式的说明。

7. 设计用半聚焦法测应力的实验步骤。
8. 为了提高应力测定结果的精度、你应做哪些努力?
9. 用单次曝光法测应力的几何布局如图12-14所示,请用爱瓦德球说明应力性质与半径 r_1 、 r_2 大小的关系。

10. 用半聚焦法测试铜带的应力,用311衍射线, $\text{Cu-} K_\alpha$, $2\theta_0 = 136.74^\circ$ 。测量值为

$\psi(^{\circ})$	5	15	25	35	45
$2\theta(^{\circ})$	137.70	137.62	137.51	137.44	137.37

请绘制 $2\theta - \sin^2\psi$ 图,并用图解法和最小二乘法计算试样的应力值。

铜的杨氏模量 $E = 12.0 \times 10^3 \text{kg/mm}^2$, 波松比 $\nu = 0.38$

^① 某些小型计算器,例如 EL-5002 就具有此种功能。

第十三章 织构的测定

第一节 织构及其表示方法

一、织构与织构的分类

多晶材料(或晶体粉末)是由许多晶粒(或颗粒)组成的,如果这些晶粒的晶体学取向是完全无规的,如图 13-1(a)所示,则该多晶体的宏观性能是各向同性的。然而,一般多晶材料经过轧制、拉伸、挤压、旋压、拔丝等形变过程后,各晶粒的晶体学取向会出现某些规律性,材料也就呈现出一定程度的各向异性。图 13-1(b)示意描绘出轧制过程中晶粒取向的变化,图 13-1(c)示意说明轧制后各晶粒的 $\langle 111 \rangle$ 方向平行于轧向。如果在多晶材料中,晶粒的晶体学取向出现某种规律性,如图 13-1(c)所示,或者某些晶体学方向(如 $\langle 111 \rangle$ 方向)往材料外形的某些特定方向(如轧向)集中,或者某些晶体学面往材料外形的某些特定面集中,或者晶体学方向和晶体学面都有某种程度的集中,则称该多晶材料中存在择优取向,或织构。对于无织构的多晶材料,在任意指数的倒易球面上,倒易结点都是均匀分布的,见图 13-2(a),因此,德拜环是连续的,如图 13-2(c);而对于有织构的多晶材料,其倒易球面上的结点分布是不均匀的,某些区域密度大,某些区域密度小,甚至在某些区域没有倒易结点,见图 13-2(b),因此德拜环是断续的,如图 13-2(d)。所以德拜环的形态是材料中是否存在织构的判据。

不仅压力加工等形变过程可以使多晶材料中产生织构,就是液态结晶、气态沉积等方式形成的固体材料,其中也存在织构。同时,具有织构的材料在经过热处理以后,仍然具有织构,只是织构状态有所改变。因此,大量的实用多晶材料,例如各种型材,某些热处理件、铸件、镀膜、沉积层等,其中都有程度不同的织构存在。由于织构程度直接影响材料的宏观性能,所以材料中织构状况的研究与控制是材料研究中的重要课题之一。对材料织构情况的要求与限制取决于其使用情况。例如,一些研究者力图使硅钢片达到立方织构状态,以提高导磁率,减小变压器体积;另一些研究者则致力于消除铀棒和石墨块中的织构,以利于在原子反应堆中使用,保证反应堆安全运行。

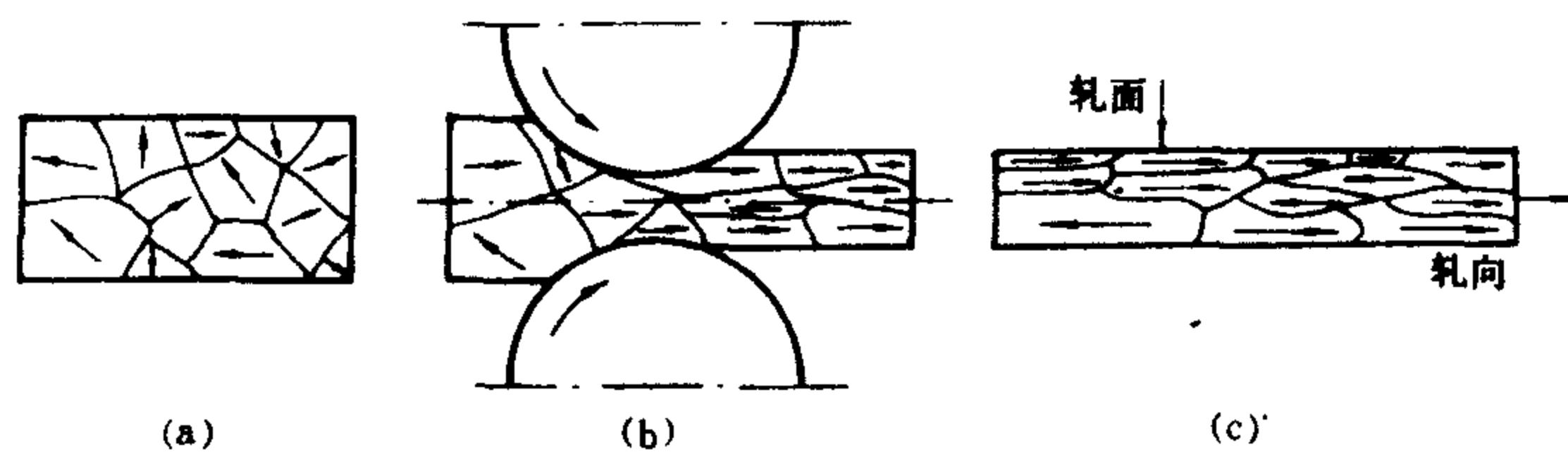


图 13-1 轧制过程中择优取向的形成。各晶粒中的“→”表示 $\langle 111 \rangle$ 方向
(a)、(b)、(c)分别表示轧制前、轧制时和轧制后的晶粒取向

组织的分类方法很多,然而直接与 X 光衍射相关的是组织材料的晶体学特征。由此出发,可以把组织分成两类,即丝组织与板组织。

丝组织材料的晶体学特点是各晶粒的某一个或几个晶体学方向倾向于平行试样的某一特定方向,一般为丝轴方向或生长方向,其他晶体学方向则以此试样的特定方向为轴呈对称分布。图 13-3 示意表示了具有丝组织的棒中各 $\langle 100 \rangle$ 方向的分布状况,即各晶粒的某一 $\langle 100 \rangle$ 方向平行于轴向,图 13-3(a),其他 $\langle 100 \rangle$ 方向则绕轴向呈对称分布,图 13-3(b), (b)为(a)的横断面放大图。图 13-3 表示的情况,为理想组织状态,这时棒中的晶粒,全部以 $\langle 100 \rangle$ 方向平行于丝轴方向,称这种组织为 $\langle 100 \rangle$ 理想丝组织。一般在丝、棒、镀层、沉积层中存在丝组织。实际材料中的组织状态与图 12-3 表示的理想组织状态不同。例如, Fe 丝具有 $\langle 110 \rangle$ 丝组织,是指 Fe 丝中各晶粒的 $\langle 110 \rangle$

方向有往 Fe 丝的丝轴方向集中的倾向。如果以 ϕ 标记 $\langle 110 \rangle$ 方向与丝轴之间的夹角,设 $\rho_{\langle 110 \rangle}$ 为 $\langle 110 \rangle$ 极点密度,则 Fe 丝中 $\rho_{\langle 110 \rangle}$ 相对于 ϕ 的分布如图 13-4 所示。称此图为 Fe 丝的 $\langle 110 \rangle$ 极分布图。当 Fe 丝具有如图 13-4 所示的组织状态时,则认为 Fe 丝具有 $\langle 110 \rangle$ 理想丝组织成分。因为当 $\phi = 0^\circ$ 时, $\rho_{\langle 110 \rangle}$ 有极大值,这表明 Fe 丝中各晶粒的 $\langle 110 \rangle$ 方向有往丝轴方向集中的倾向,即 Fe 丝中 $\langle 110 \rangle$ 方向平行于丝轴方向的体积份数最多。再如, Al 丝具有 $\langle 100 \rangle + \langle 111 \rangle$ 丝组织,表明 Al 丝中一部分晶粒的 $\langle 100 \rangle$ 往丝轴方向集中,另一部分晶粒的 $\langle 111 \rangle$ 方向往丝轴方向集中。 $\rho_{\langle 100 \rangle}$ 和 $\rho_{\langle 111 \rangle}$ 的分布图都与图 13-4 相似。也就是说, Al 丝中包含 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 两种理想丝组织成分。

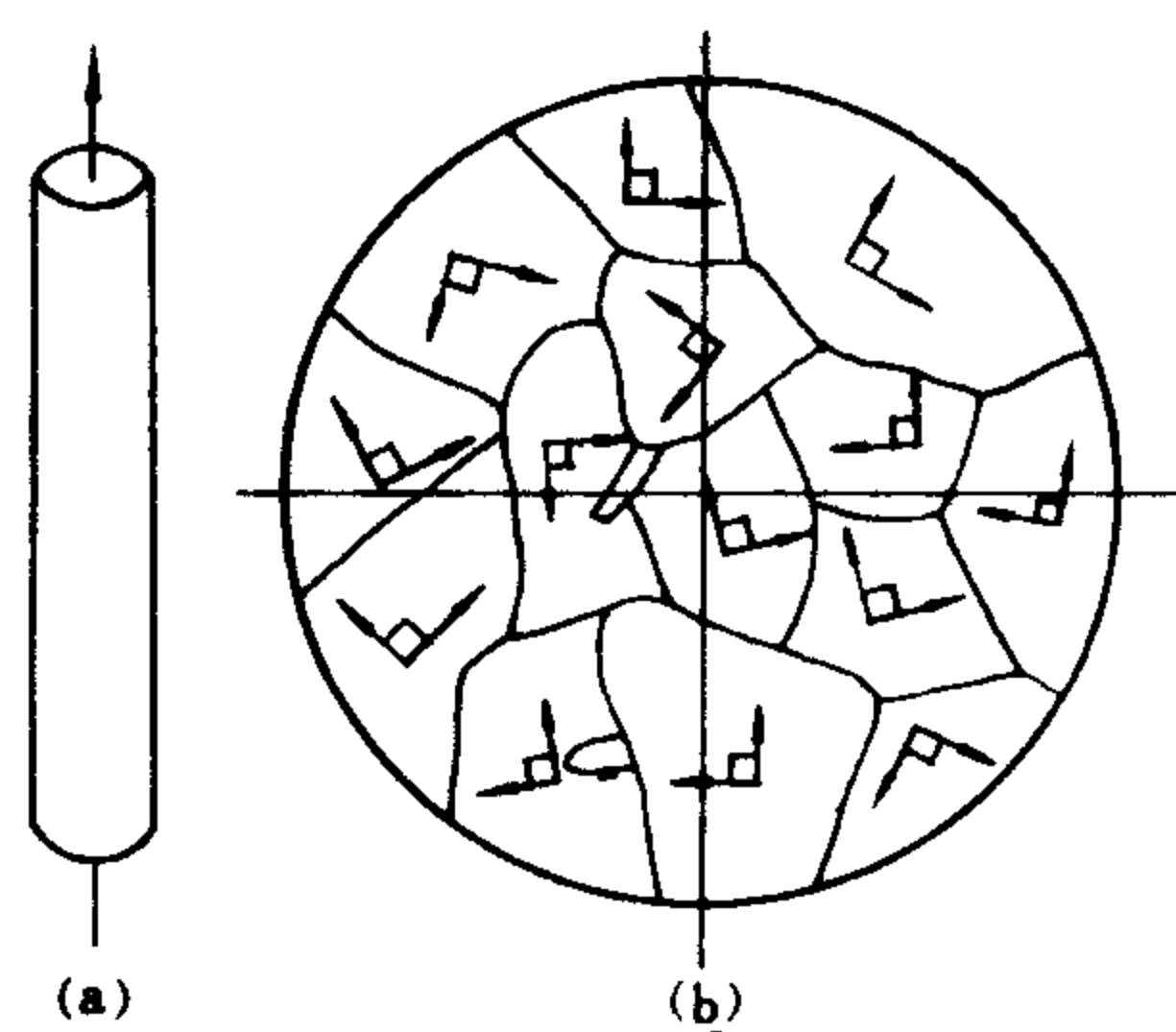


图 13-3 理想丝组织的示意图
(a)为具有理想丝组织的棒, (b)为该棒的横断面的放大图。图中箭头为 $\langle 100 \rangle$ 方向

板组织材料的晶体学特征是各晶粒的某一个或几个晶体学面平行于试样的某一特定面(如轧面),一个或几个晶体学方向平行于试样的某一特定方向(如轧向)。图 13-5 示意描绘的

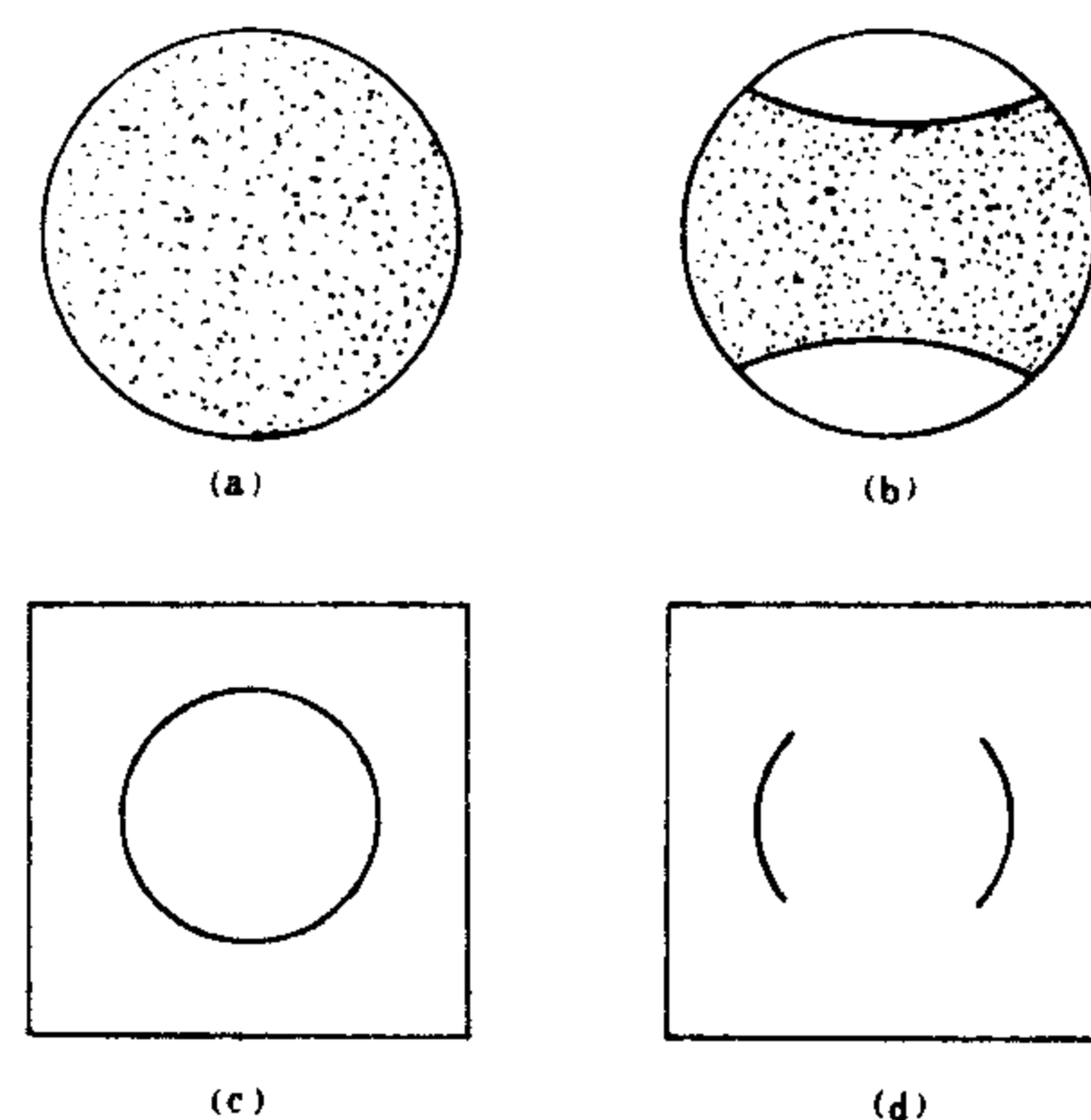


图 13-2 倒易球面上的结点分布(a)、(b)和与其相对应的德拜环(c)、(d)。(a)、(c)表明材料无组织;(b)、(d)表明材料有组织

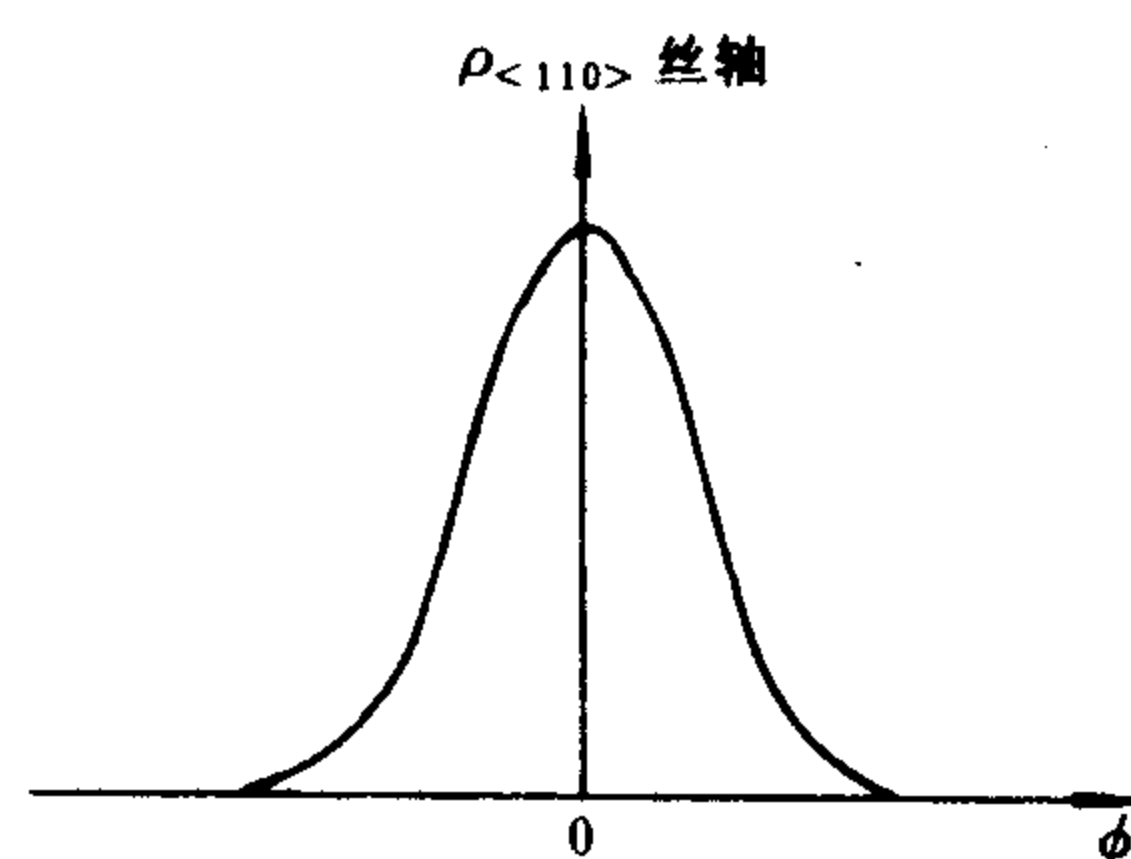


图 13-4 丝组织材料中的极分布图

是 $\{100\}\langle 001\rangle$ 理想板织构状态。所谓 $\{100\}\langle 001\rangle$ 理想板织构是指试样中全部 $\{100\}$ 面平行于轧面,全部 $\langle 001\rangle$ 方向平行于轧向。因此,从晶体学的角度来看,具有一种理想板织构的多晶材料与单晶体相似。板织构一般存在于各种轧板中,例如冷轧铅板具有 $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ 板织构。同样,这里是指铅板中存在 $\{0001\}\langle 10\bar{1}0\rangle$ 理想板织构成分。

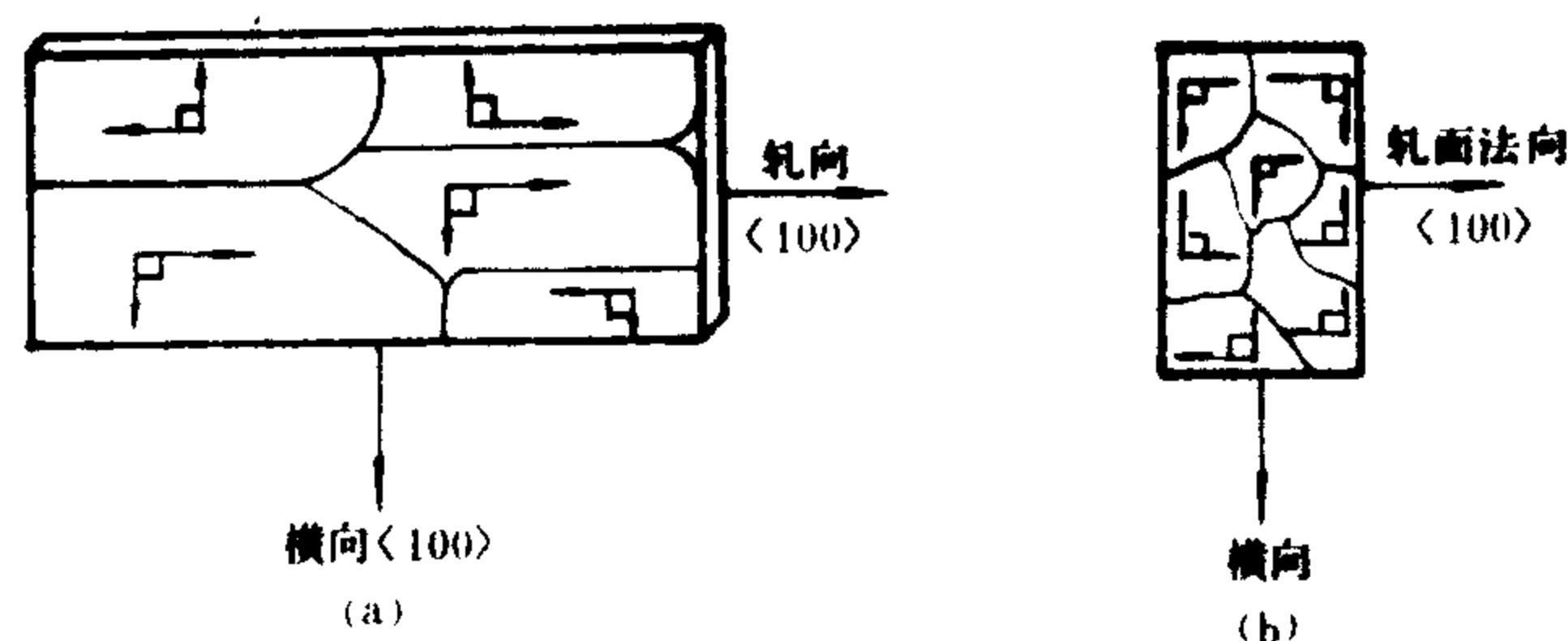


图 13-5 理想板织构示意图。图中的箭头方向为各个晶粒的 $\langle 100\rangle$ 方向。(a)为轧面,(b)为横断面

二、织构的表示方法

描述材料的织构状态就是描述材料中各个晶粒取向相对材料外形坐标之间的关系。到目前为止,材料的织构状态除了用理想织构成份、极分布图表示以外,还可以用极图(即正极图)、反极图和三维取向分布函数图描述。

1. 正极图

研究某试样的织构状态时,可以以试样外形(例如轧面、轧向和横向)为坐标,考察试样中任一特定的晶体学面族法线在该坐标中的分布。如果以极射投影的方式描述上述分布,就构成正极图。正极图中的投影面一般由外形坐标构成。也就是说,正极图是试样中某特定晶体学面族法线在试样外形坐标中分布的极射投影图。正极图的名称是由所考察的面族的名称决定的。例如对于具有 $\{100\}\langle 001\rangle$ 理想板织构的试样(见图 13-5),考察其中 $\{100\}$ 面族相对外形的分布时,就获得 $\{100\}$ 极图,如图 13-6(a)所示。同时,也可以选取任一其它指数的面族来描述此板的织构状态。当选取 $\{110\}$ 面族时,就构成 $\{110\}$ 板图,图 13-6(b);选取 $\{111\}$ 面族时,构成 $\{111\}$ 极图,图 13-6(c);……也就是说,可以用多个极图,或者说用不同名称的极图来描述某一试样的织构状态。

图 13-7 为具有 $\langle 100\rangle$ 理想丝织构试样的 $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 极图,它们都以丝轴为轴呈对称分布,这是由丝织构的特点确定的。

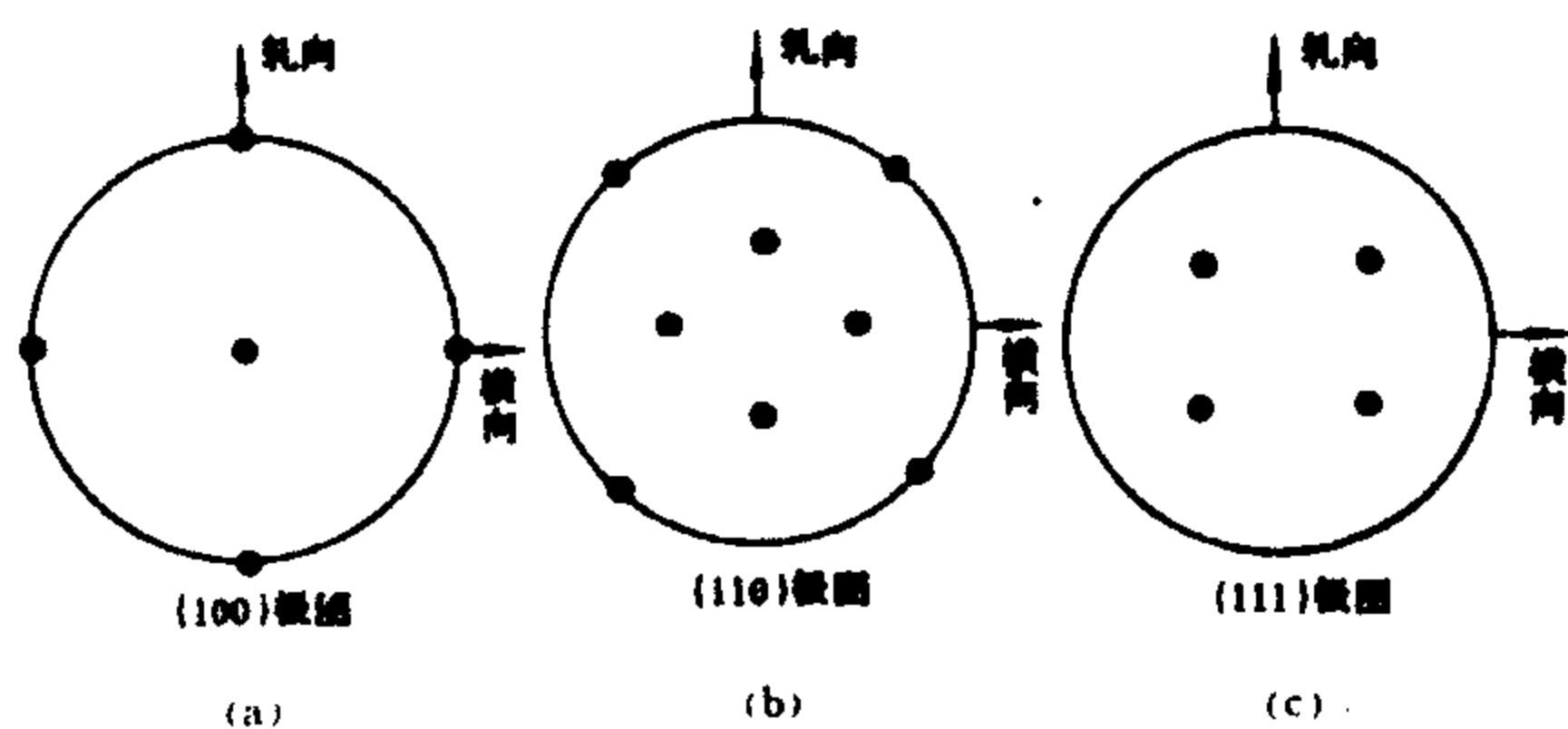


图 13-6 $\{001\}\langle 100\rangle$ 理想板织构的极图

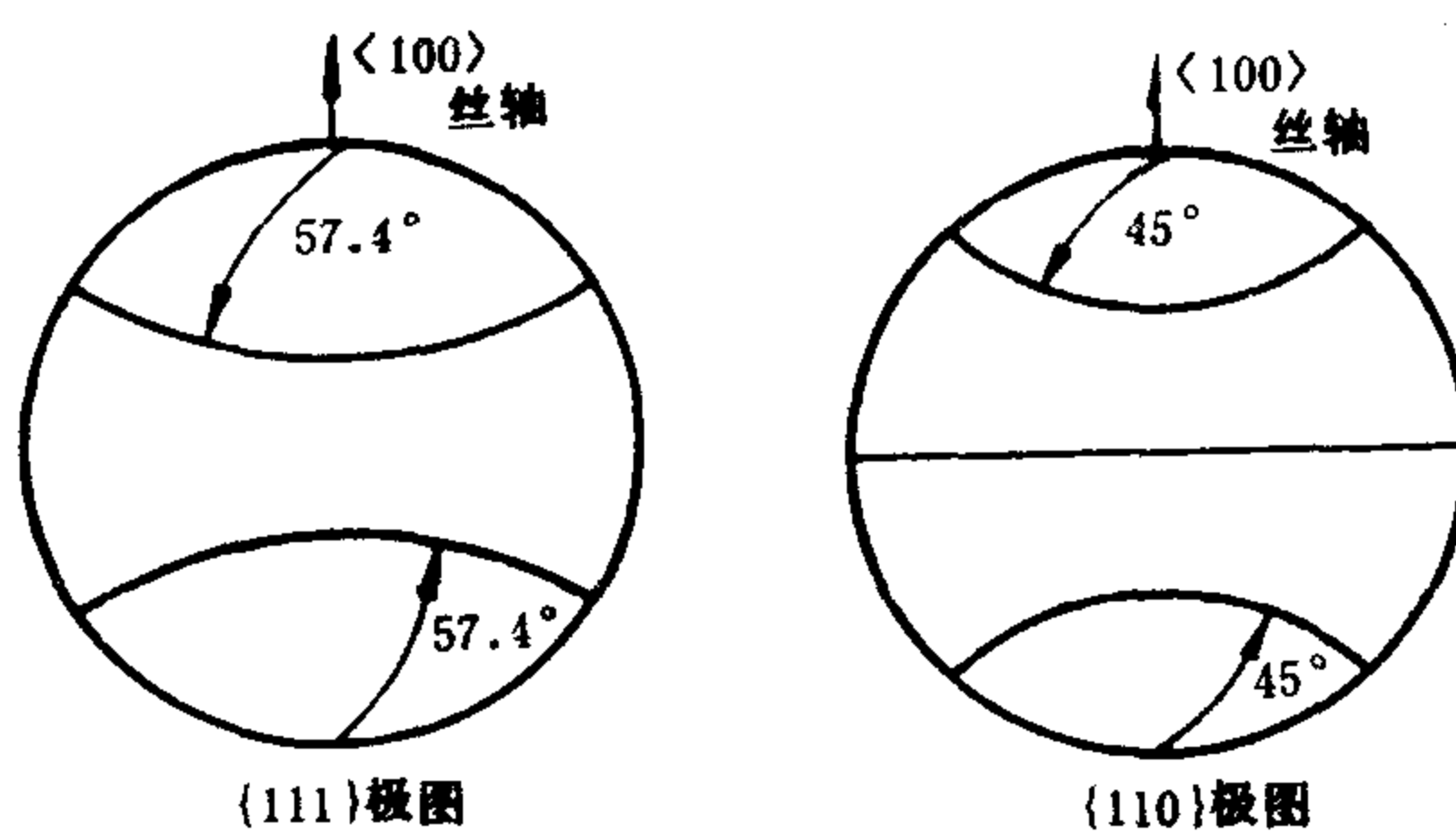


图 13-7 $\langle 100 \rangle$ 理想丝织构的极图

实际材料中不仅包含多种理想织构成分,而且围绕每种理想织构位置都有不同程度的极点离散度,所以它们的极图要比图 13-6 和图 13-7 所示的设想的理想试样的极图复杂的多。图 13-8(a)和(b)分别为冷轧铝板的 $\{100\}$ 极图和 $\{111\}$ 极图。图 13-8(a)由照相法获得,图 13-8(b)由衍射仪法测得。图 13-8(a)中的影线区为 $\{100\}$ 极点区,空白区为无 $\{100\}$ 极点的区域。图 13-8(b)中的曲线为 $\{111\}$ 极点密度的等值线,曲线上的数字为极点的相对密度值。在测试极图时是以衍射线的相对强度表示极密度的。

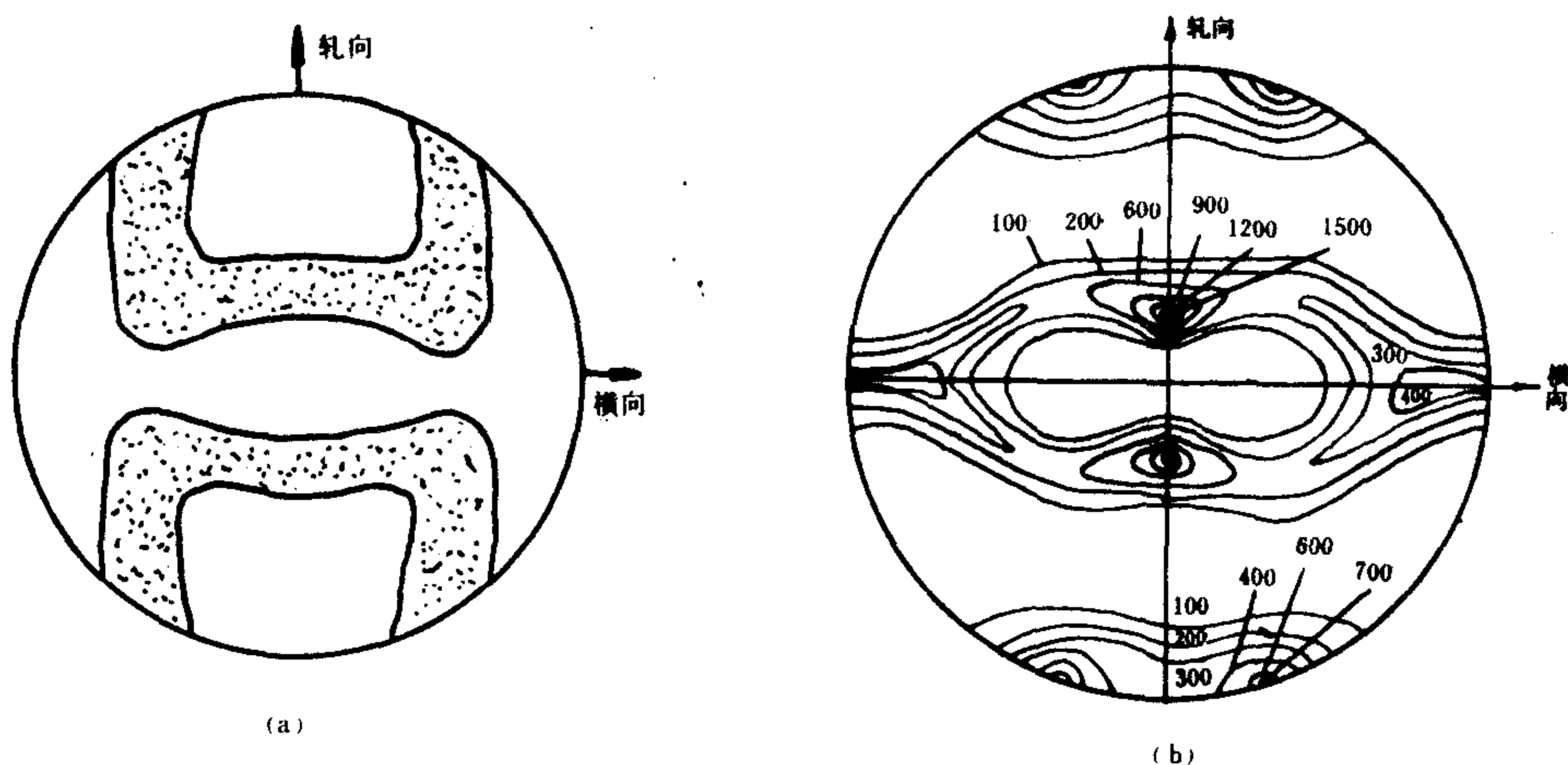


图 13-8 冷轧 Al 板(95%轧下量)的 $\{100\}$ 极图(a)和 $\{111\}$ 极图(b)。

图(a)中的影线区为 $\{100\}$ 极点存在区,空白区为 $\{100\}$ 极点不存在区;图(b)

中的曲线为等强度线,曲线上的数字为相对强度。

可以从实测的极图中确定材料包含何种理想织构成分。所谓确定试样包含的理想织构成分,就是考察试样外形的晶体学指数。现以图 13-8(a)为例,说明如何从 Al 板的 $\{100\}$ 极图中确定试样轧向和轧面的晶体学指数。利用 $\{100\}$ 极图寻求轧向、轧面的指数,就是察看轧向、轧面的指数为何时,试样的 $\{100\}$ 极点全部落在影线区内,而不会落在影线区外。由于标准投影是描

述晶体中各种指数晶面之间角度关系的极射投影图,所以可以借助标准投影图,利用尝试法寻找试样的理想织构成分。所谓尝试法,是将不同的标准投影图与极图相对照,以获得全部 $\{100\}$ 极点都落在影线区中的标准投影图。图 13-9 表明 011 标准投影中的 $\{100\}$ 极点全部落在 $\{100\}$ 极图的影线区内,并同时给出了轧面和轧向的指数,它们分别是 $\{011\}$ 和 $\langle\bar{2}1\bar{1}\rangle$,从而判断该 Al 板具有 $\{011\}\langle\bar{2}1\bar{1}\rangle$ 理想织构成分。 $\{011\}\langle\bar{2}1\bar{1}\rangle$ 理想织构位置由图 13-10 中的“●”所示。同时,将 112 标准投影与 $\{100\}$ 极图相对照时,也会发现全部的 $\{100\}$ 极点都落在影线区内,这时的轧面、轧向指数分别为 $\{112\}\langle11\bar{1}\rangle$,因此,Al 板也包含 $\{112\}\langle11\bar{1}\rangle$ 理想织构成分。 $\{112\}\langle11\bar{1}\rangle$ 理想织构位置由图 13-10 中的“■”所示。

由 Al 板中的理想织构成分,可以判断试样中大部分 $\{011\}$ 和 $\{112\}$ 面平行于轧面, $\langle112\rangle$ 和 $\langle111\rangle$ 方向平行于轧向。

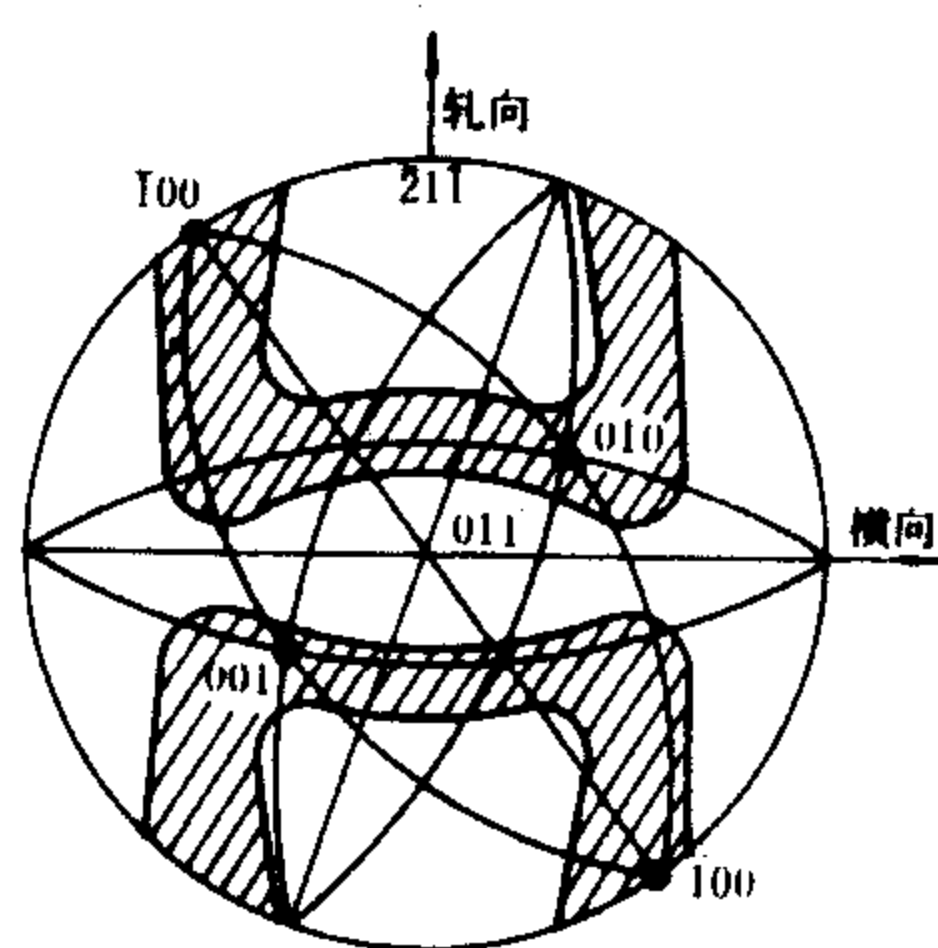


图 13-9 $\{011\}\langle\bar{2}1\bar{1}\rangle$ 理想织构的确定

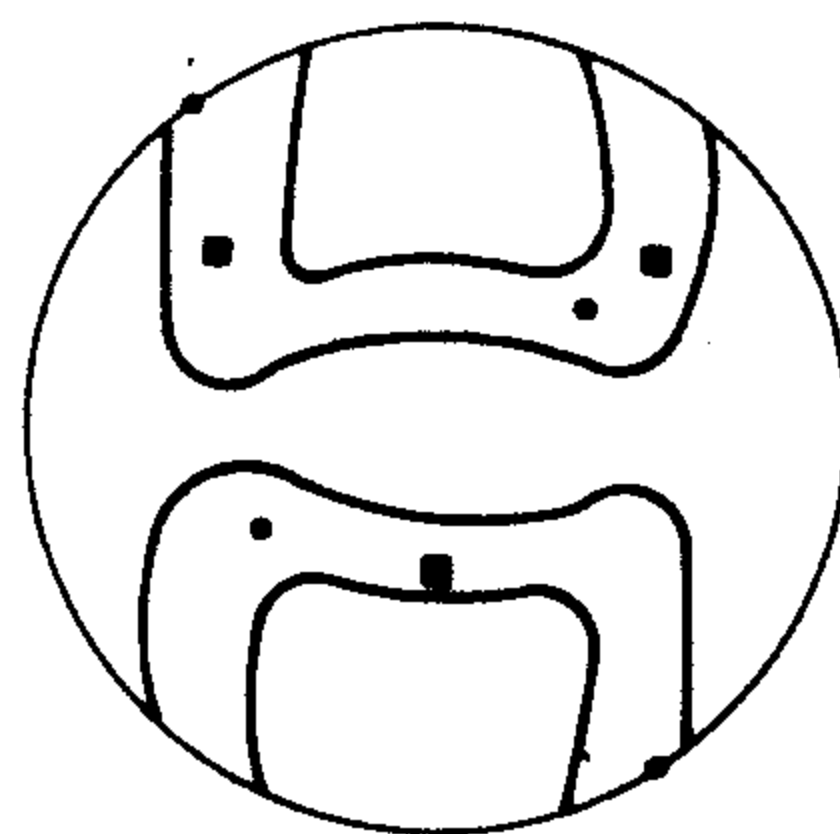


图 13-10 冷轧铝箔 $\{100\}$ 极图

● $\{110\}\langle11\bar{2}\rangle$ 理想织构位置

■ $\{112\}\langle11\bar{1}\rangle$ 理想织构位置

2. 反极图

反极图是 1955 年以后发展起来的一种表示织构的方法。所谓反极图就是试样的某一外形方向在晶粒的晶体学坐标中分布的极射投影图。并以此外形方向命名反极图。图 13-11 是挤压 Al 棒的轴向反极图。图中的晶体学坐标是 (001) 、 (011) 和 (111) 法向,该图表示的是 Al 棒的轴向分布。从图中等强度线的分布看出,Al 棒中大多数晶粒的 $\{001\}$ 和 $\{111\}$ 法向平行于棒轴,所以此棒具有 $\langle001\rangle+\langle111\rangle$ 丝织构,具有 $\langle001\rangle$ 和 $\langle111\rangle$ 理想丝织构成分。

反极图中晶体学坐标的取法依晶系而异。一般是取 (001) 标准投影中的一个由主要晶体学极点构成的三角形。图 13-12 中的影线区表示在立方系、六方系和正交系中所取的三角形。

3. 三维取向分布函数(ODF)

用一张正极图或反极图都难以完全确定材料的织构状态。因此,于 1965 年出现了一种新的办法来描述材料的织构状态,这就是三维取向分布函数法,简称 ODF。

所谓 ODF 方法是在试样上取一外形直角坐标,同时各个晶粒上都取一晶体学直角坐标,考察两类坐标之间的角分布。例如在试样上固定一直角坐标 $O-ABC$,某一晶粒上固定一晶体学直角坐标 $O-XYZ$,它们在试样中的取向关系如图 13-13 所示。这种取向关系可以用三个角(欧拉角)来表示,各角度的意义由图 13-14 说明。首先将两类坐标重合在一起,如图中的

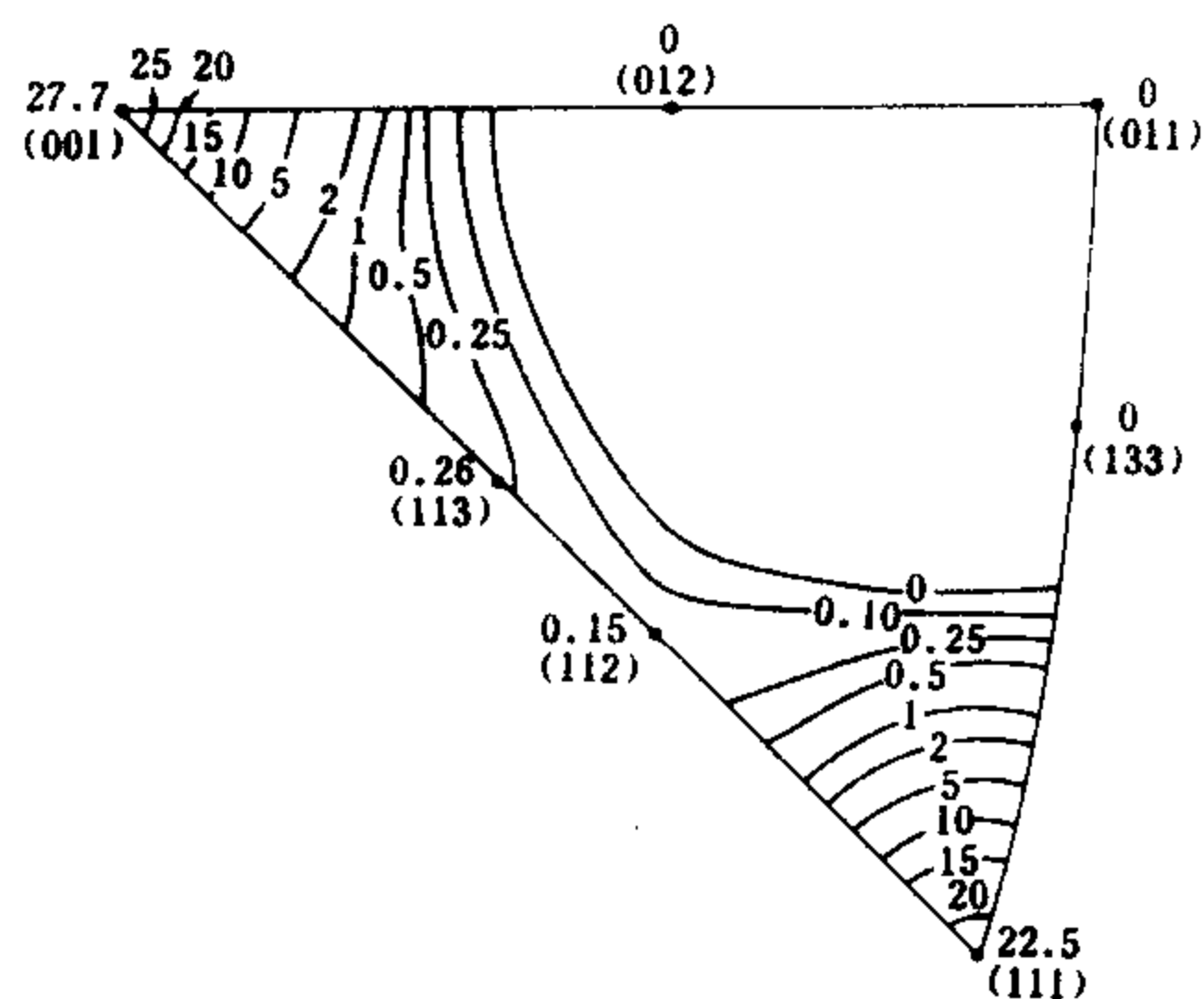


图 13-11 挤压 Al 棒的轴向反极图,图中的曲线为等强度线,线上的数字为相对强度值

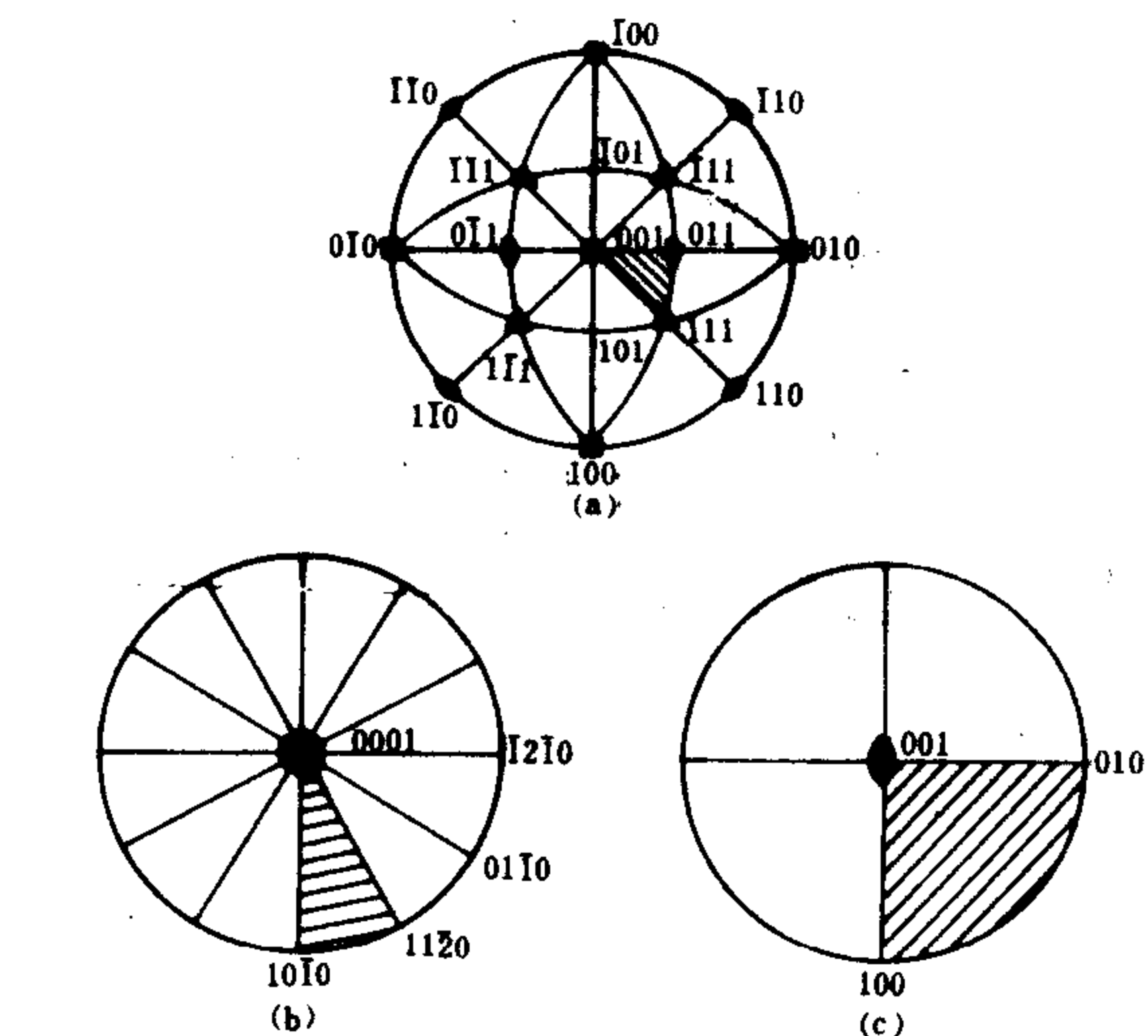


图 13-12 立方系(a)、六方系(b)和正交系(c)中作为反极图坐标的极点和它们在(001)标准投影中构成的三角形(图中的影线三角形)

$O-ABC$ 和 $O-X'Y'Z'$, 然后经过如下的转动使 $O-X'Y'Z'$ 达到图 13-13 中 $O-XYZ$ 的位置, 而 $O-ABC$ 不动。先以 OZ' 为轴反时针转 ψ 角, 使 OX' 和 OY' 分别达到 OX_1 和 OY_1 的位置, 再以 OY_1 为轴反时针转 θ 角, 使 OZ' 和 OX_1 分别到达 OZ 和 OX_2 的位置, 最后以 OZ 为轴反时针转 ϕ 角达到 $O-XYZ$ 坐标的最终位置。外形坐标 $O-ABC$ 和该晶粒坐标 $O-XYZ$ 之间的取向关系就用角 ψ 、 θ 和 ϕ 来描述。对试样中各个晶粒的晶体学坐标 $O-X_iY_iZ_i$ 都按上述办法操作找到一系列的 ψ_i 、 θ_i 和 ϕ_i 。如果以 $O-\psi\theta\phi$ 为直角坐标, 则其中任一点的位置就代表某一晶粒相对外形坐标的取向。 $O-\psi\theta\phi$ 坐标中的点的密度分布 $\omega(\psi_i, \theta_i, \phi_i)$ (见图 13-15) 就是描述材料织构状态的三维取向分布函数。通常用等 ϕ 截面来表示此分布函数。图 13-16 是梁志德等测得的冷轧 08Al 钢薄板的取向分布函数截面图。

由等 ϕ 截面图可以方便地找到它对应的理想织构成份。例如在图 13-16(d) $\phi = 45^\circ$ 的截面图中, 密度最高的点为 $\psi = 90^\circ$ 、 $\theta = 37^\circ$ 和 $\phi = 45^\circ$ 处, 即 $\omega(90^\circ, 37^\circ, 45^\circ) = 8$ 。此例中的晶体学坐标为 001、010 和 100, 外形坐标中的 C 和 A 分别为轧面法向和轧向。于是, 可以借助 001 标准投影找到该图所对应的理想织构成分, 即与最大密度点所对应的 C 和 A 的指数。为此, 需作一个与图 13-14 相对应的逆操作。以图 13-17 所示的极射投影图来完成此种逆操作。初始位置让外形坐标与晶体学坐标重合, 记为 $O-A'B'C'$; 以 C 为轴顺时针转 $\phi(45^\circ)$, 得外形坐标的新位置 A_1B_1 ; 再以 B_1 为轴顺时针转 $\theta(37^\circ)$, 这时的外形坐标为

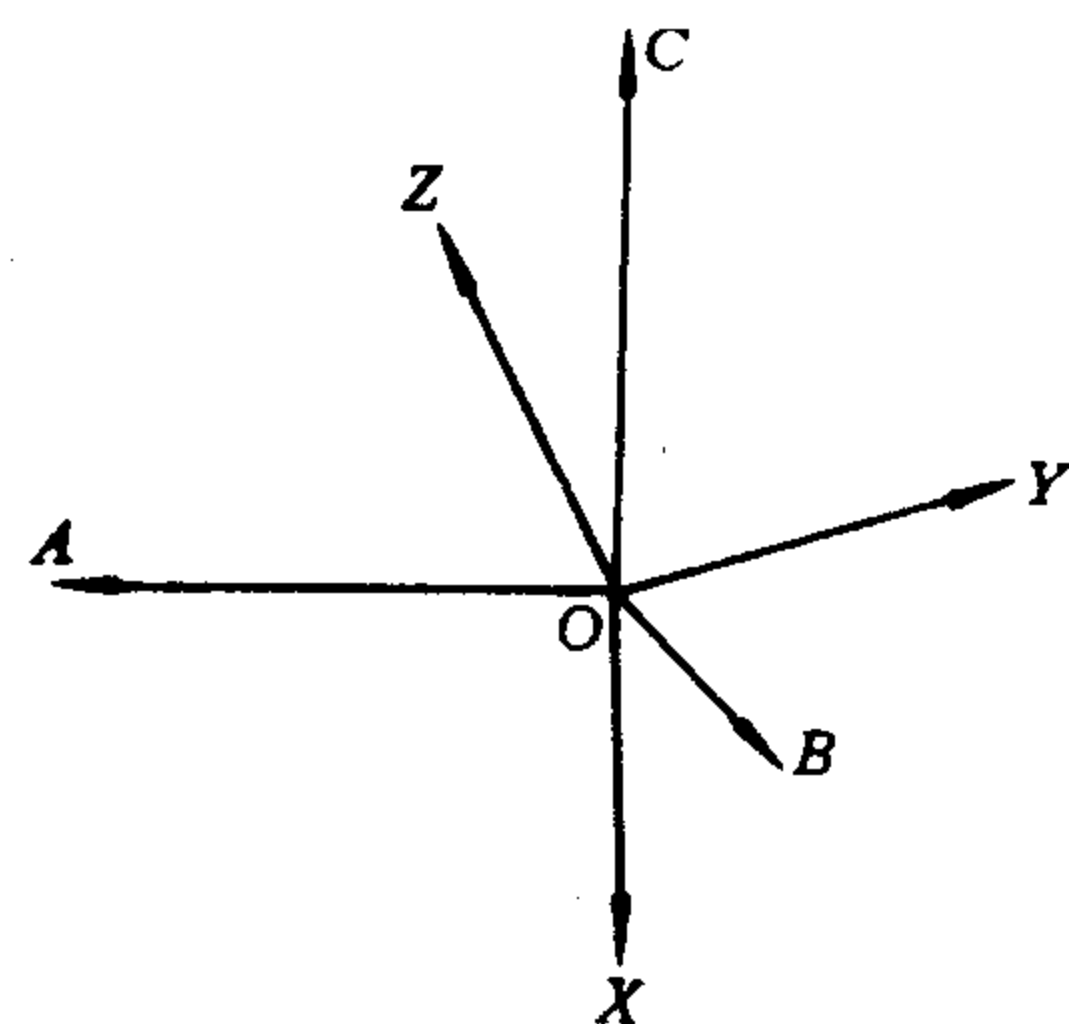


图 13-13 某晶粒上的晶体学坐标 $O-XYZ$ 与试样外形坐标 $O-ABC$ 之间的取向关系

A_2, B_1, C ;最后以 C 为轴顺时针转 $\psi(90^\circ)$, 得到和图 13-16(d) 最大密度 $\omega(90^\circ, 37^\circ, 45^\circ)$ 处相对应的外形坐标 $O-ABC$ 与晶体学坐标 $O-XYZ$ 之间的关系。标准投影表明 C 为 $\{112\}$, A 为 $\{1\bar{1}0\}$ 。所以图 13-16(d) 的最大密度表明轧板具有 $\{112\}\{1\bar{1}0\}$ 织构。

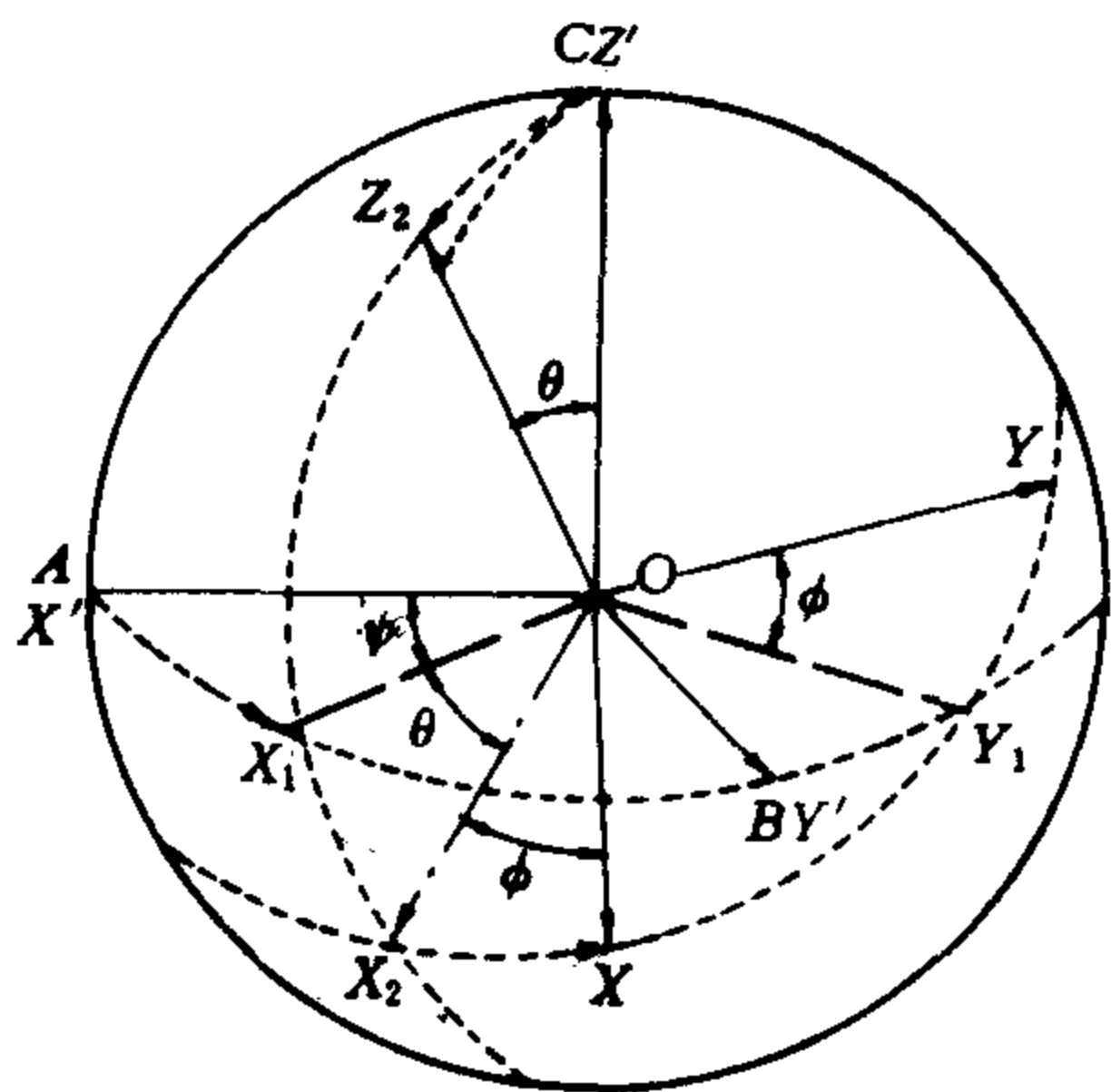


图 13-14 用角 ψ, θ, ϕ 描述试样外形坐标 $O-ABC$ 和某晶粒晶体学坐标 $O-XYZ$ 之间的关系。

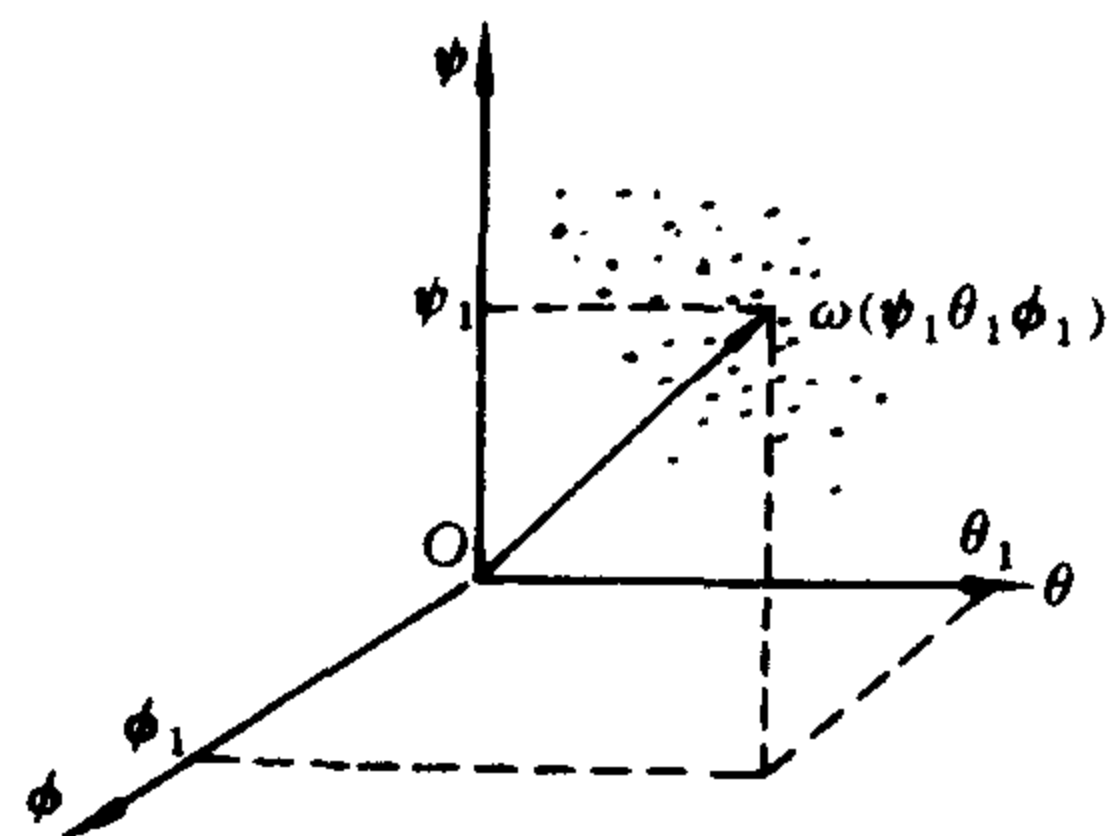


图 13-15 三维取向分布函数 $\omega(\psi, \theta, \phi)$ 就是 $O-\psi\theta\phi$ 坐标中点的密度分布

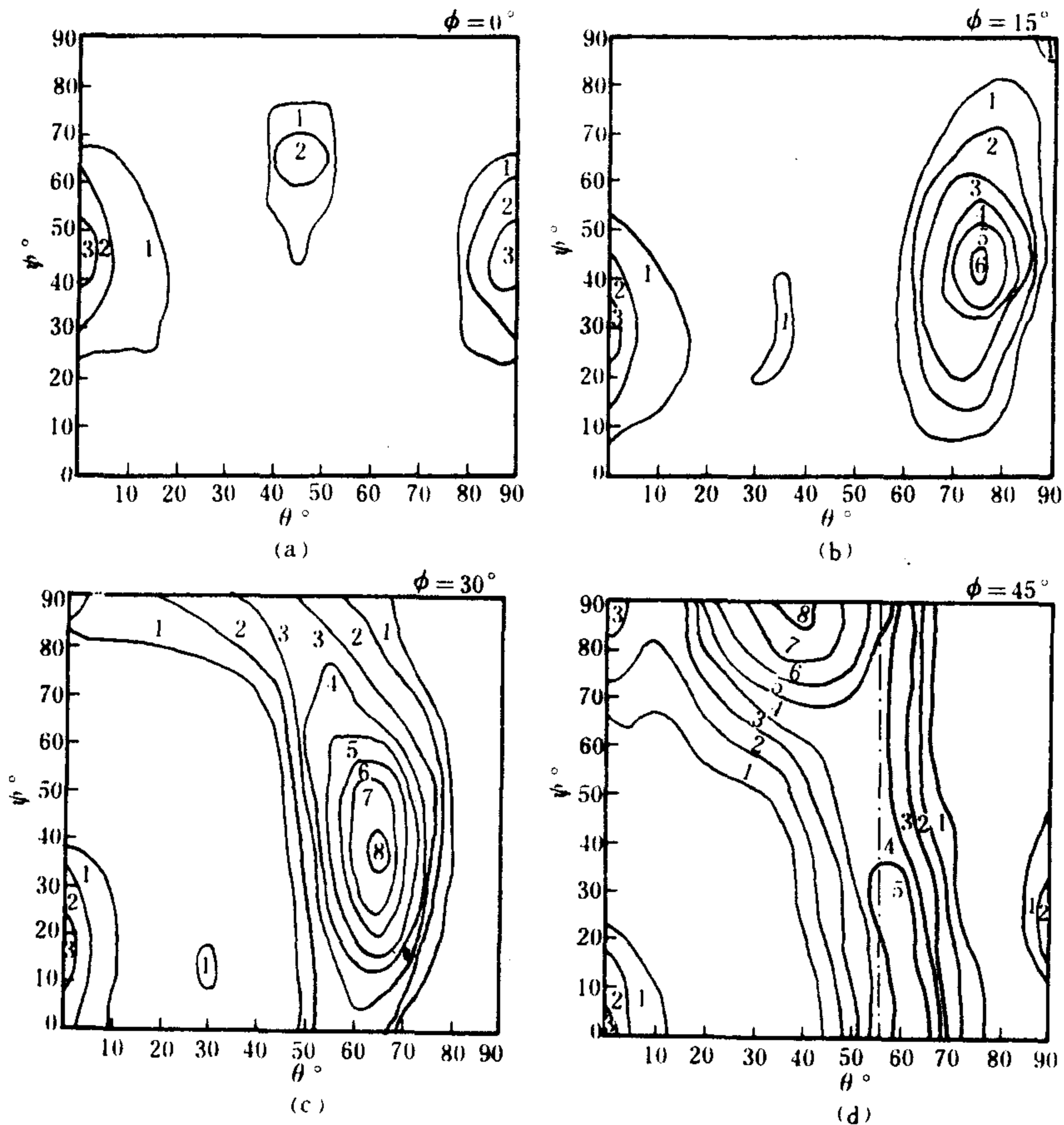


图 13-16 冷轧 08Al 钢薄板的取向分布函数截面图

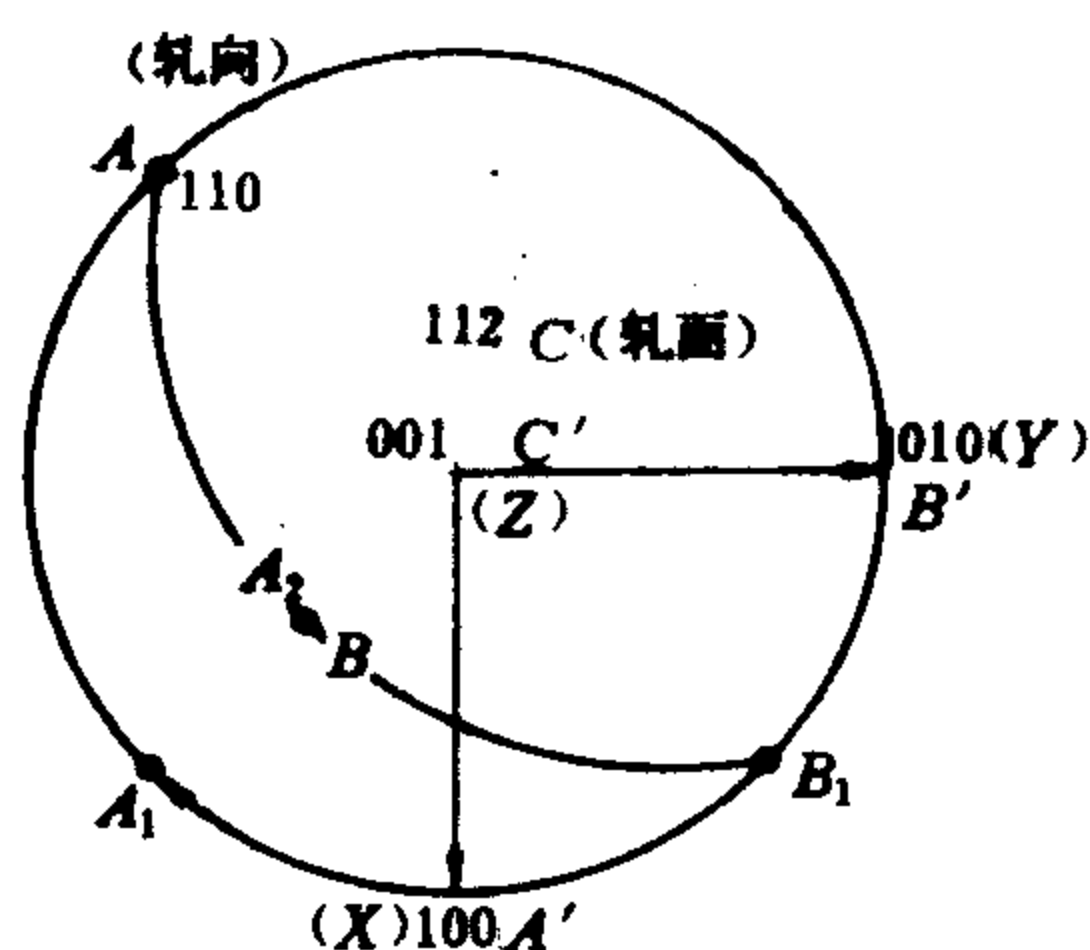


图 13-17 由图 13-16(d) 获得理想织构成分 $\{112\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$

第二节 正极图的获得

一、照相法测正极图

虽然照相法测织构,除了特殊场合外,一般都为衍射仪法所代替,然而从教学的角度看,它对掌握概念和熟练运用极射投影都极为有用。

1. 典型方法——照相法测板织构的板图

照相法测板织构,就是用底片记录衍射线,从而获得具有板织构试样的极图。对于立方晶系的材料,一般是测 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 或 $\{111\}$ 极图;对于六方晶系的材料,一般是测 (0001) 、 $\{10\bar{1}0\}$ 或 $\{11\bar{2}0\}$ 极图。

测极图,就是检查试样内某指数晶面在外形坐标中的分布。例如测轧板的 $\{100\}$ 极图,就是测定 $\{100\}$ 晶面法线在轧面、轧向、横向坐标中的分布。而某方位的晶面极点密度正比于它所对应的 X 光衍射线强度。因此,测极图,就是先测定某晶面的 X 光衍射线强度在外形坐标中的分布,然后再把分布转化成晶面极点的分布。

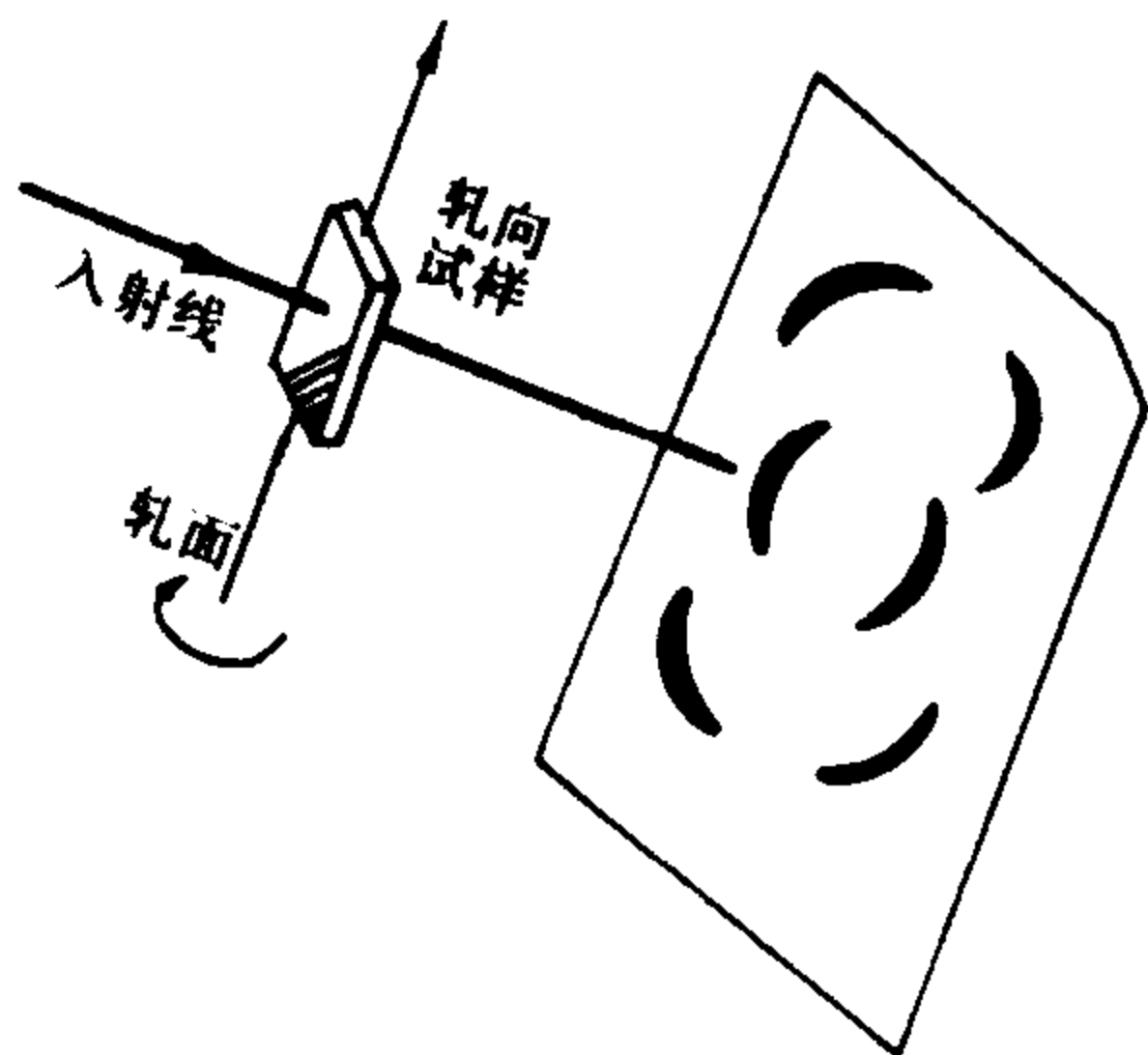


图 13-18 固定底片透射法测织构装置(轧向竖直时)

(1) 照相方法

现以铝箔试样为例介绍测板织构的一般照相方法。取轧面、轧向和横向为外形坐标。

照相时 X 光源、试样和底片的相对位置如图 13-18 所示, X 光入射线为 $K\alpha$ 单色线,并垂直于底片。要记清试样中的轧向和轧面,切去底片一角,如图放置,照相时要在底片上留下水平线的痕迹。

首先将试样轧向竖直,表面(轧面)平行于底片安放,拍照,获得如图 13-19 所示的照片。照片上记录了两个断续的德拜环,内环为 111,外环为 200。照片右下角的符号“ $\perp 0^\circ$ ”表示轧向竖直,轧面与底片平行。然后每将试样顺时针转 10° ,拍照一张,并分别记为 $\perp 10^\circ$, $\perp 20^\circ$ ……一直到 $\perp 80^\circ$ 。

再将试样的轧向水平放置,每顺时针转 $10^\circ, 20^\circ \dots$ 各拍照一张,直到 θ 角为止。 θ 角为所取衍射环的布拉格角。这些照片分别记为 $-10^\circ, -20^\circ \dots$

这样,就获得了一套照片。可以利用这套照片作铝箔的 $\{100\}$ 极图或 $\{111\}$ 极图。下面以 $\{100\}$ 极图为例加以说明。

(2) 极图的获得

利用照片作 $\{100\}$ 极图,就是设法将照片上不连续的 200 衍射环中的各个衍射点,转化成 $\{100\}$ 晶面极点,并标在以外形为坐标的极射投影上。

图 13-19(a)为 $\perp 0^\circ$ 照片,照片上记录了 111(内环)和 200(外环)德拜环。在 200 德拜环上有 4 个衍射强度区,分别记为 1、2、3、4。根据图 5-5 所示,形成 200 德拜环的 $\{200\}$ 晶面极点,应在极射投影的一个小圆上,它离基圆为 θ_{200} 。于是,与图 13-19(a)中衍射强度区相对应的 $\{200\}$ 极点,在极射投影中的位置应由图 13-19(b)所示,称为照片投影。图中极点浓度区的数字标号是与照片中衍射强度区的数字标号相一致的。 $\perp 0^\circ$ 照片告诉研究者,试样 $\{200\}$ 晶面分布是不均匀的,极射投影中与基圆相离 θ_{200} 的小圆上,仅在 1、2、3、4 所标示的区域内有 $\{200\}$ 极点,在这些区域之外,未发现 $\{200\}$ 极点。由于 $\{200\}$ 和 $\{100\}$ 的方位相同,所以 $\{200\}$ 极点位置也就是 $\{100\}$ 极点位置。图 13-20 是 $\perp 20^\circ$ 照片(a)与极射投影(b)的对应关系。然而这时外形坐标在投影中的位置有所变化,图 13-20(b)中 T 为横向, N 为轧面法向。因此,只有将图 13-20(b)绕轧向逆时针转 20° ,才能使投影的外形坐标与图 13-19(b)中的一致。图 13-21 表示小圆逆时针转动以后形成的新小圆,它代表了 $\perp 20^\circ$ 照片上 200 德拜环的极射投影点。照片上的线段转动后为新小圆上的 $1', 2', 3'$ 和 $4'$ 。将所有轧向竖直的照片都作类似的处理,并且把转动后的极射投影图都重在一起,就获得了一张极射投影图,这张图中只说明了如图 13-22 所示的影线区中的极点分布。要检查极射投影图中的空白区是否有 $\{100\}$ 极点,看来应再照几张逆时针旋转试样的照片。然而,从工艺条件分析,可以认为 Al 箔极图应是左、右对称的。极射投影图上南北极处的空白区,可以利用轧向水平的几张照片填补。

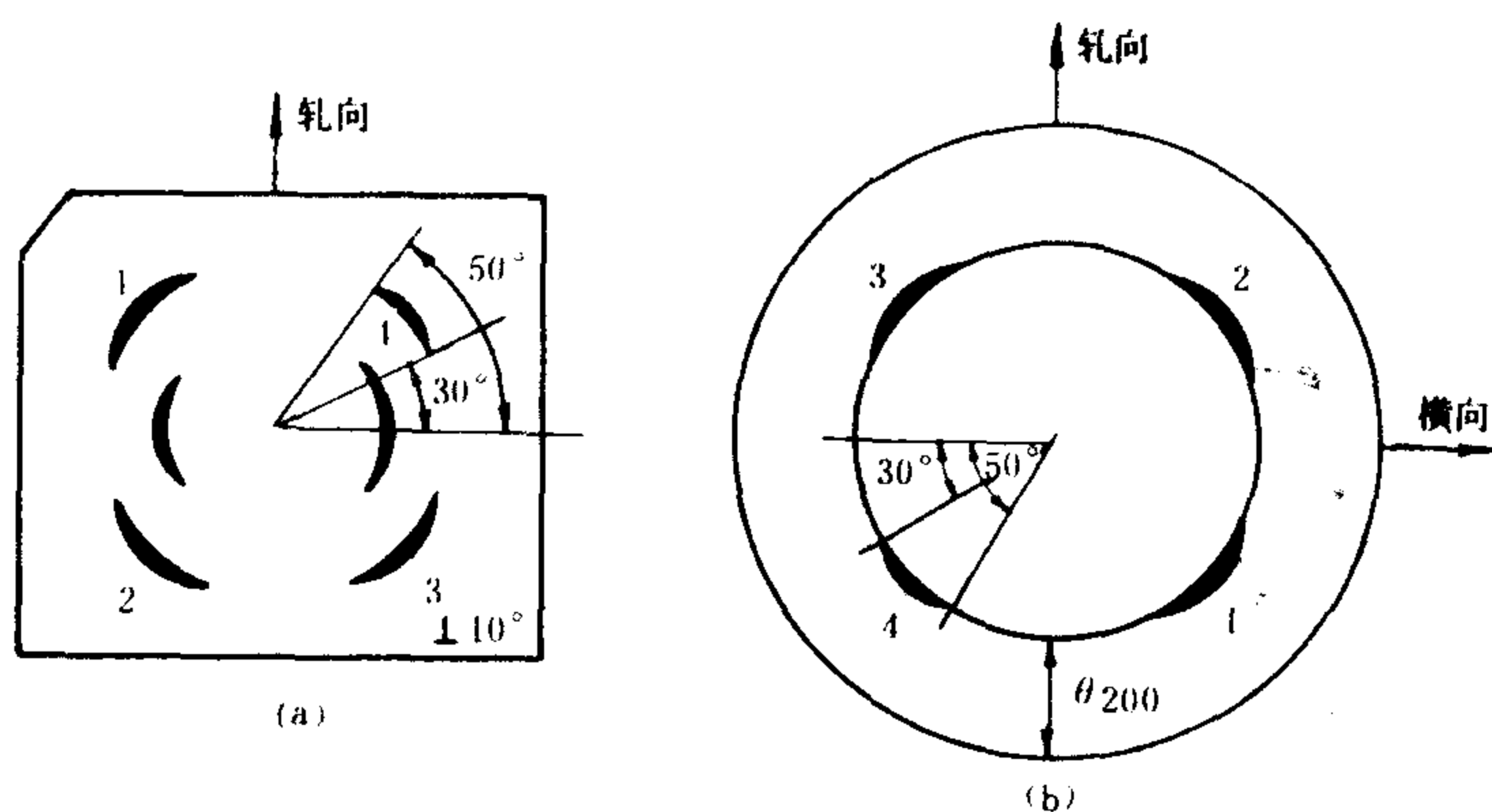


图 13-19 入射线垂直试样轧面时的照片(a)和照片投影(b)

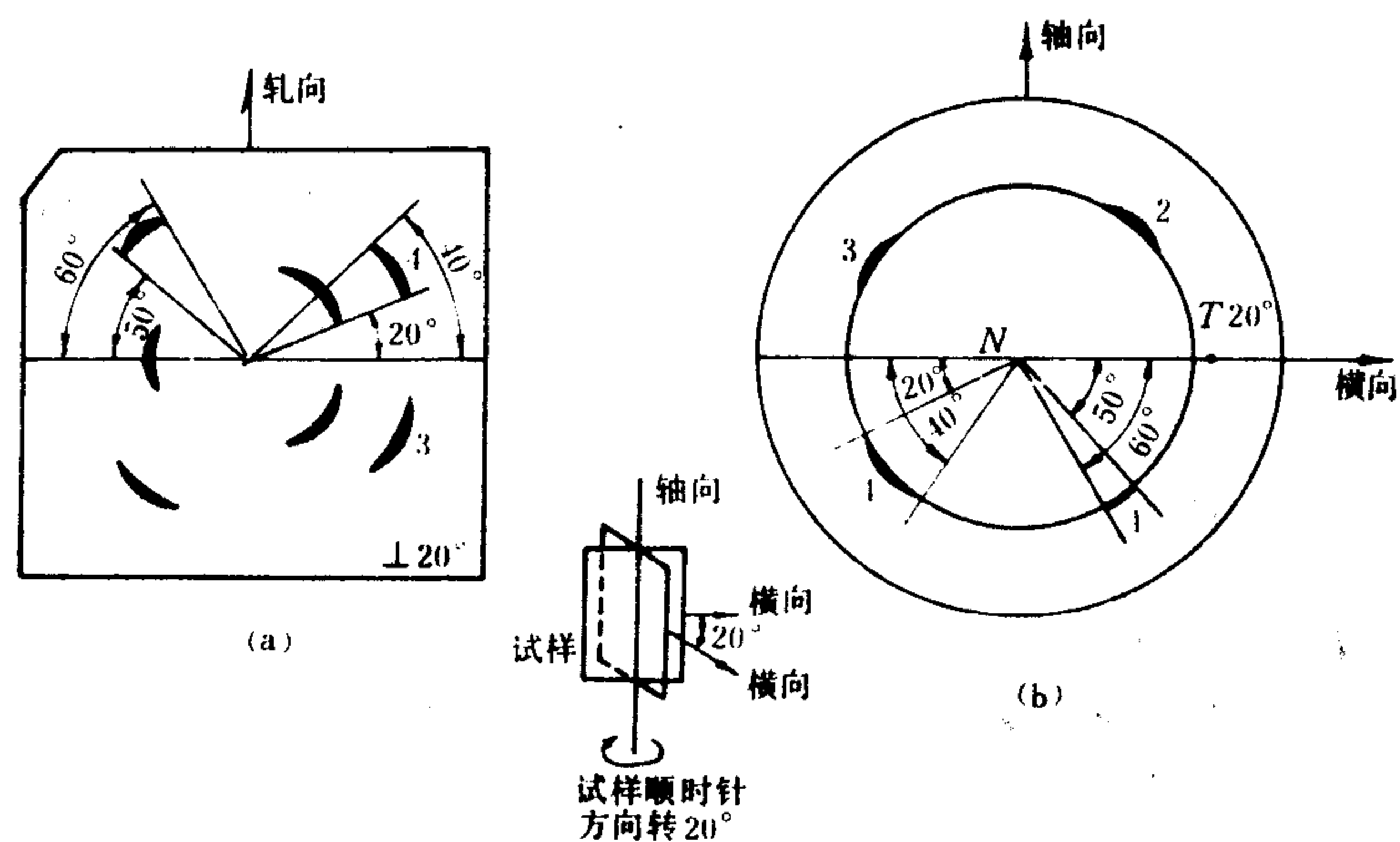


图 13-20 试样顺时针转 20° 后的照片(a)和照片投影(b)

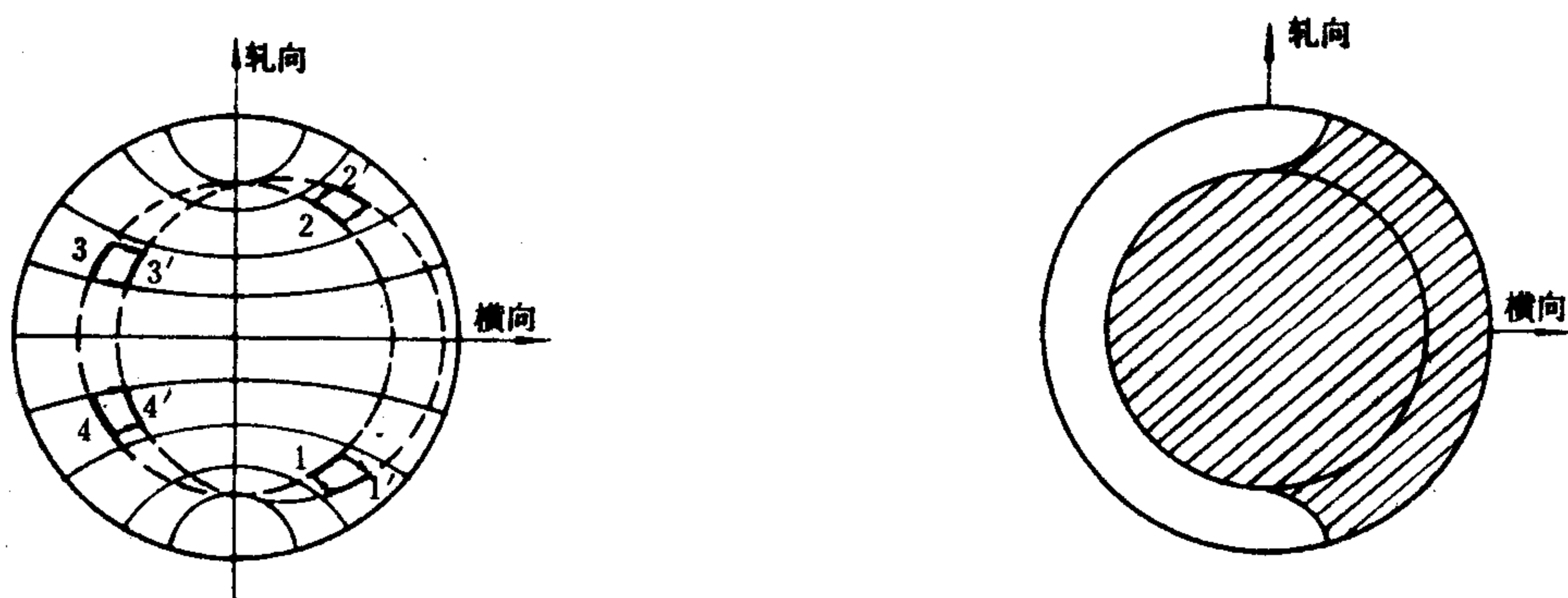


图 13-21 $\perp 20^\circ$ 照片的照片投影及其反时针转动 20° 以后的情况 图 13-22 图中的影线区为 $\perp 0^\circ$ 、 $\perp 10^\circ$ …… $\perp 80^\circ$ 照片所检查过的极射投影区域

将由所有照片获得的极射投影图都重在一起,并作极点浓度线段的包线,便构成了冷轧铝箔的 $\{100\}$ 极图,图 13-23。

如果实验室中经常作某种材料的特定指数的极图,也可以事先作出如图 13-24 所示的转动小圆网。所谓转动小圆网,就是利用吴氏网,先将与基圆相距 θ 的小圆逆时针转动,并画出一一定转动度数间隔的一系列小圆。作极图时,可以将一定转动度数的照片直接画到转动后相应度数的小圆上。

* 2. 其他照相方法

除了前面介绍的测定极图的典型方法以外,还可以根据特定的情况,设法巧妙地切割试样,照相获得极图。下面以石墨管壁的织构状态测试为例加以说明。

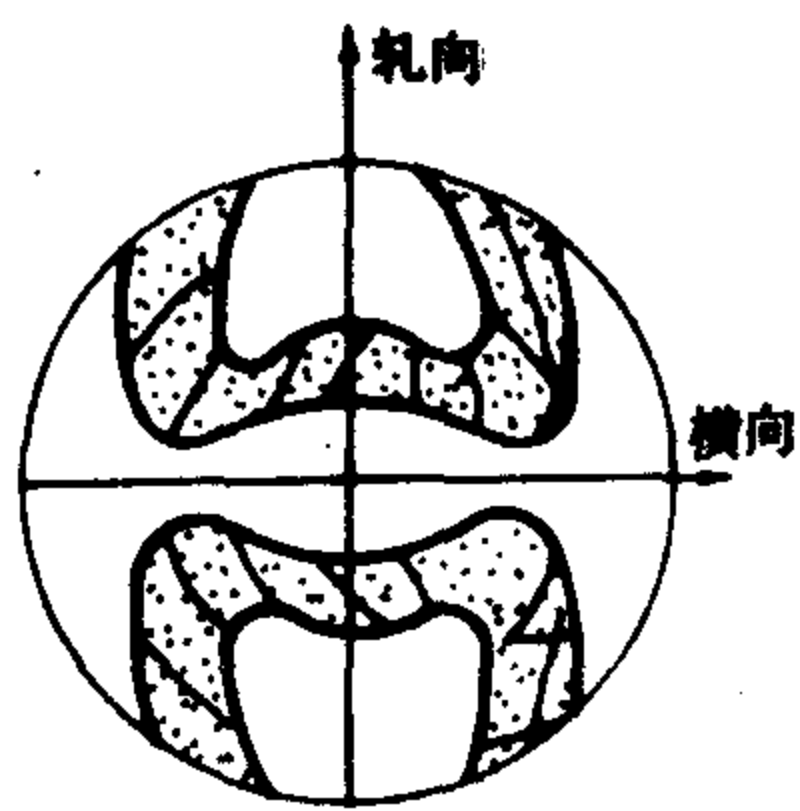


图13-23 冷轧铝箔
{100}极图的构成

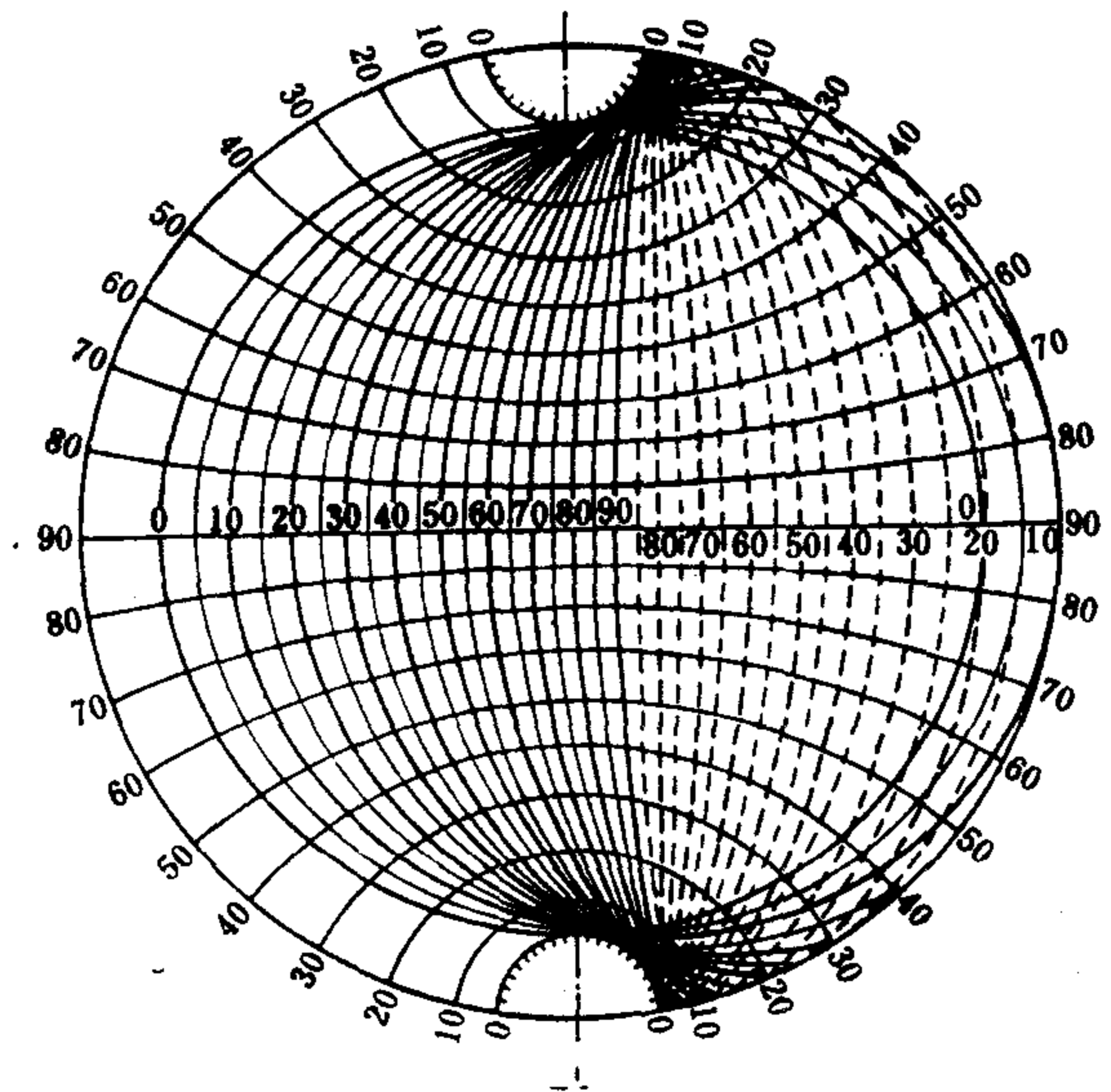


图 13-24 测板织构所用的转动小圆网

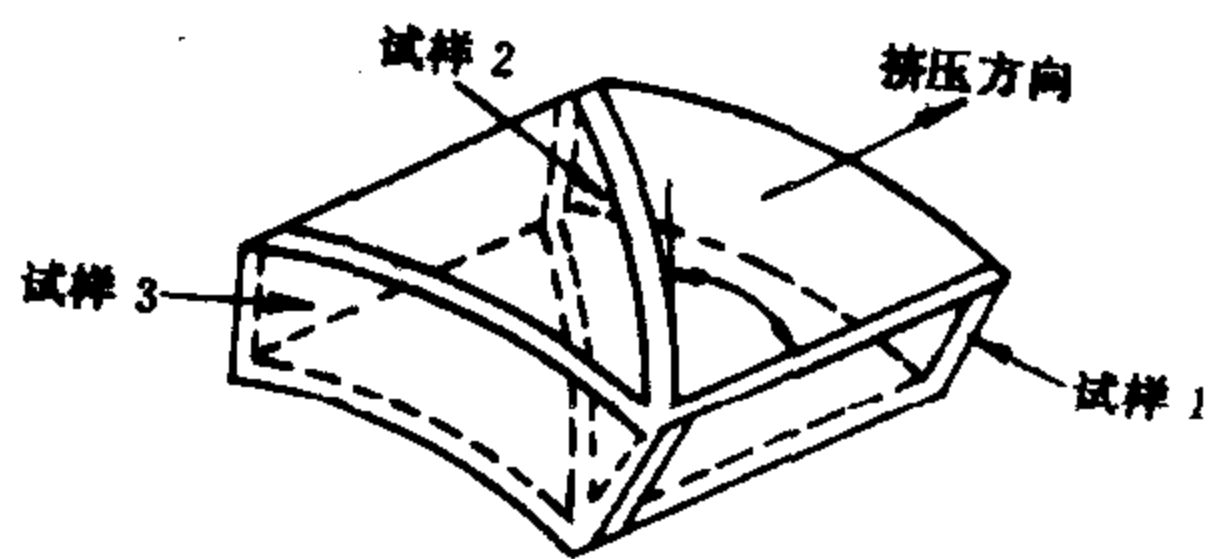


图 13-25 从石墨管壁上切割织构试样的方法

图 13-25 为从石墨管壁上切割试样的方法，切割时要记清各试样在管壁上的方位。然后以图 13-26 所示的方式为各个试样照相，即先让试样的经向竖直向上，X 光入射线垂直于试样和底片，使经向往底片方向倾斜 13° 角，以记录 0002 德拜环。将各试样的(0002)极点小圆转成外形坐标与极图的外形坐标方位一致时，就获得图 13-27 图中的虚线表示了各试样的实验数据应落的位置。

从图 13-27 可以看出，这种照相方法检测了整个投影图上的(0002)极点分布。用这种方法获得的石墨管壁(0002)极图，由图 13-28 所示。

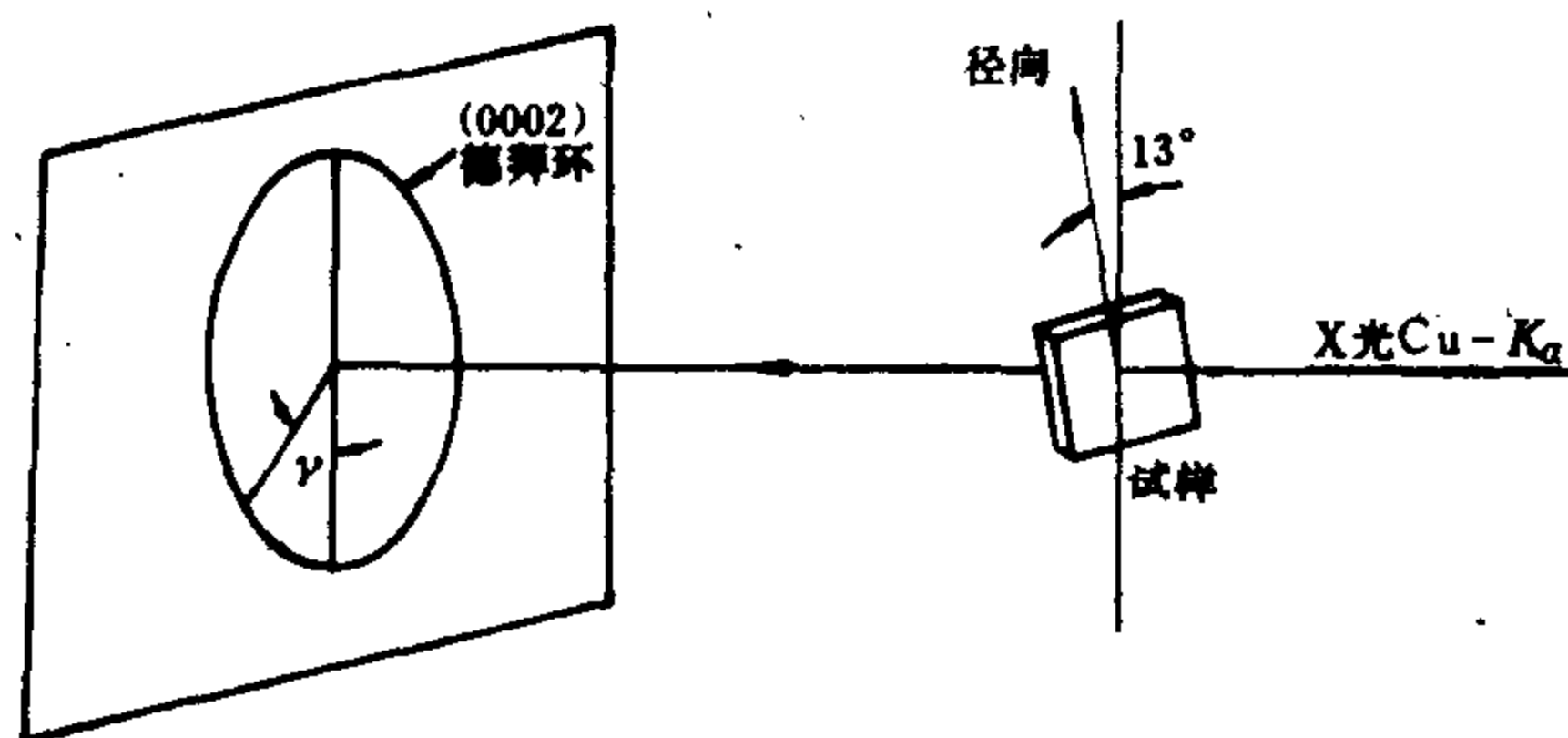


图 13-26 照相方法

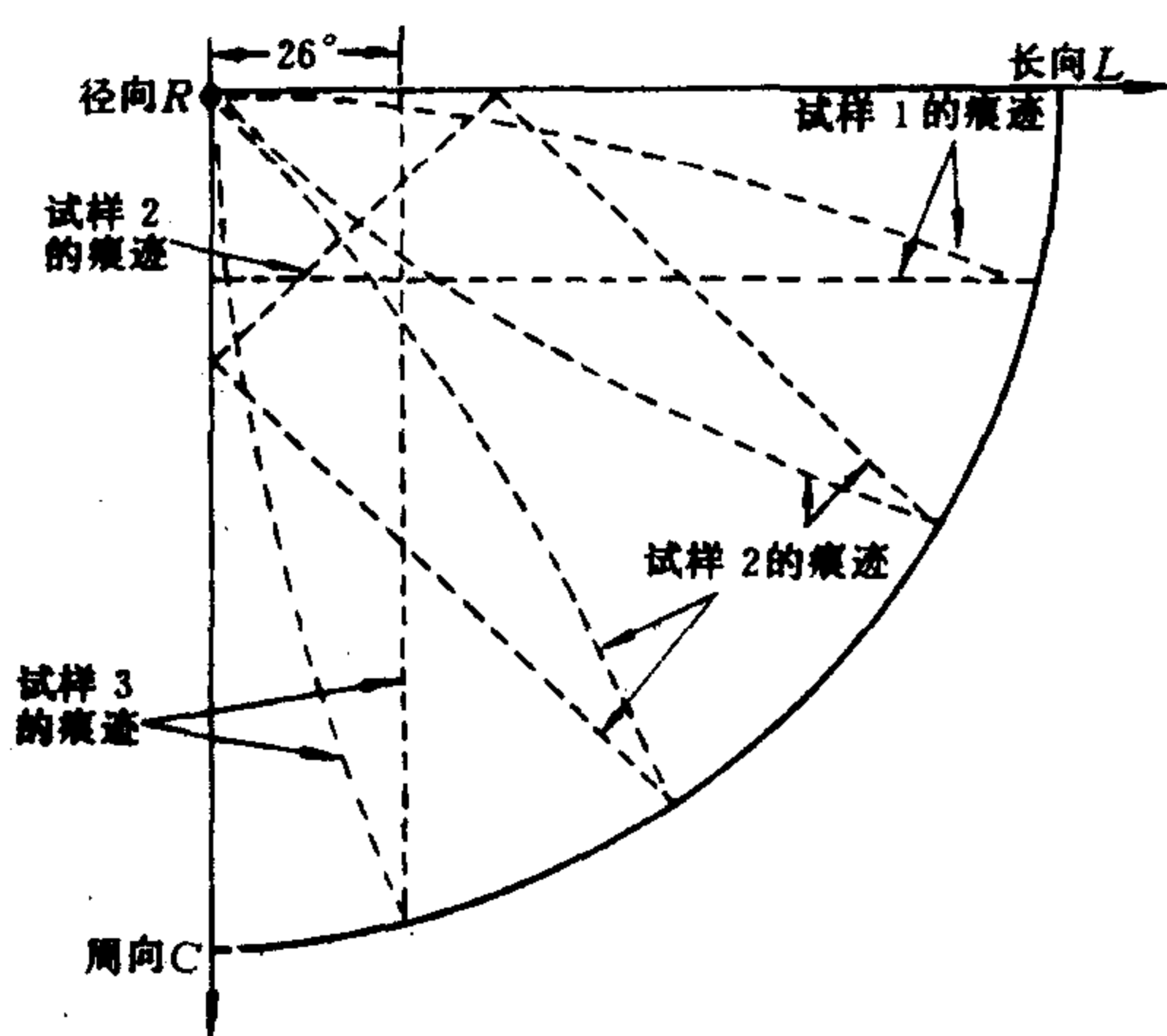


图 13-27 石墨管壁照片的极射投影,图中虚线表示数据点落的痕迹

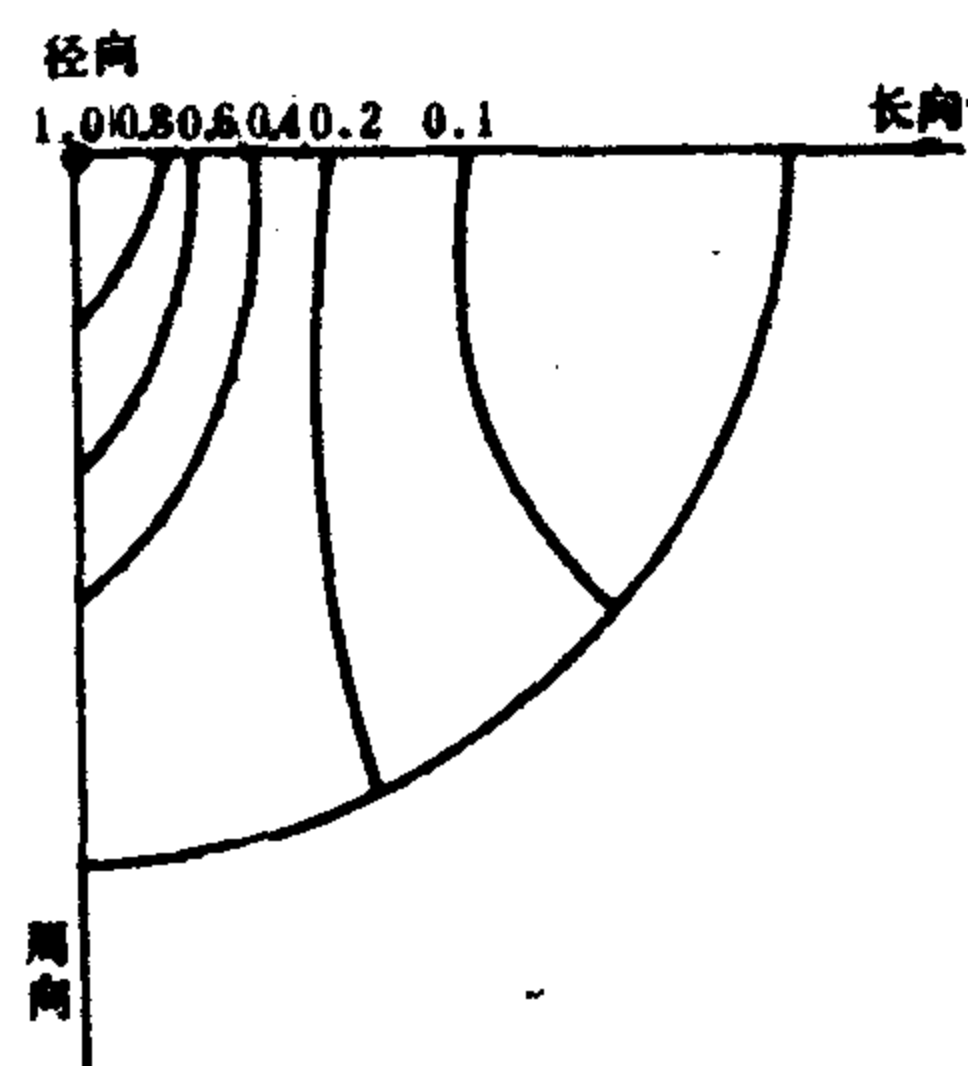


图 13-28 挤压石墨管壁的{0002}极图

以相同的思路在模压石墨块上按图 13-29 所示的方式切割试样,照相,得到图 13-30 所示的(0002)极图。

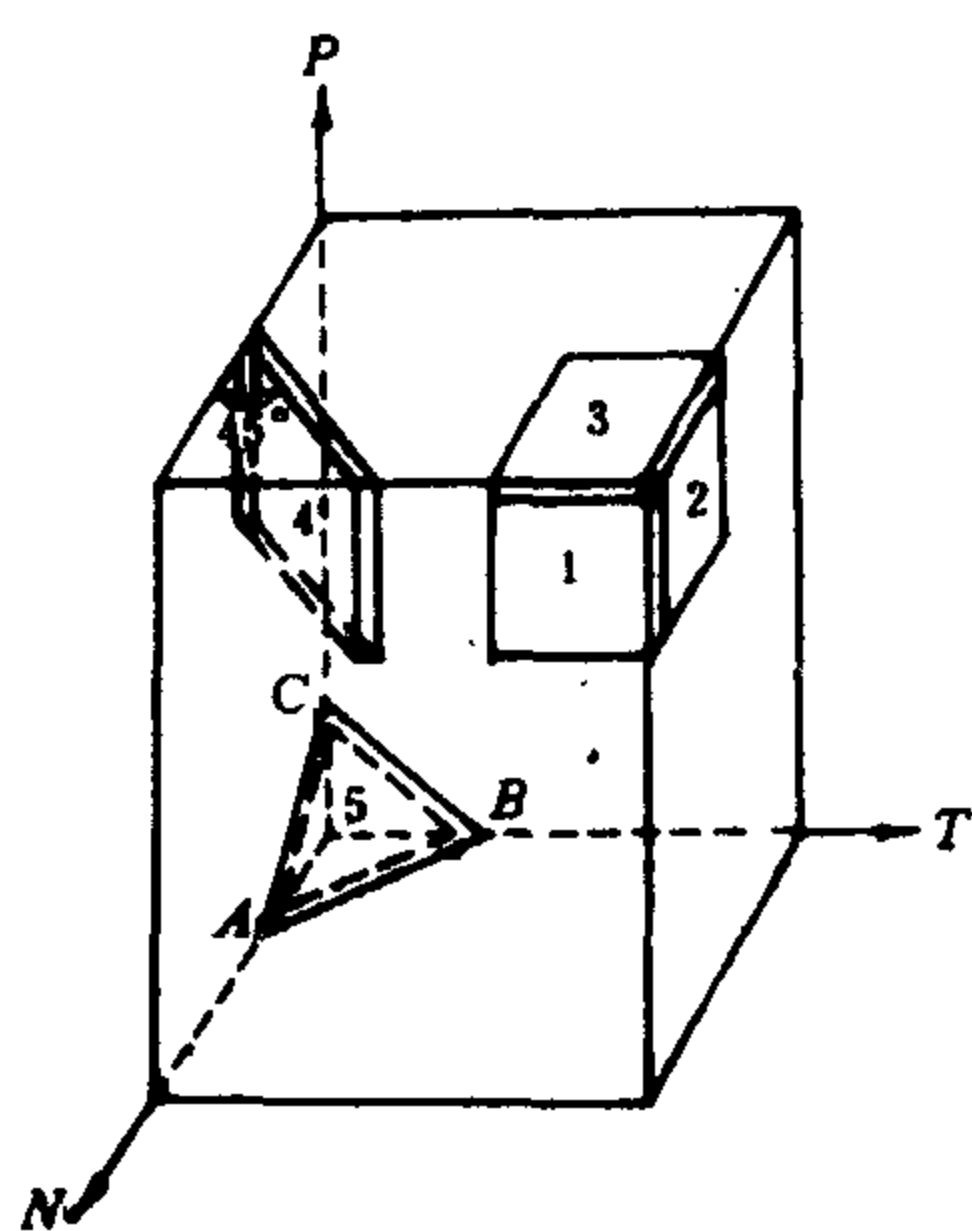


图 13-29 模压石墨试样的制取

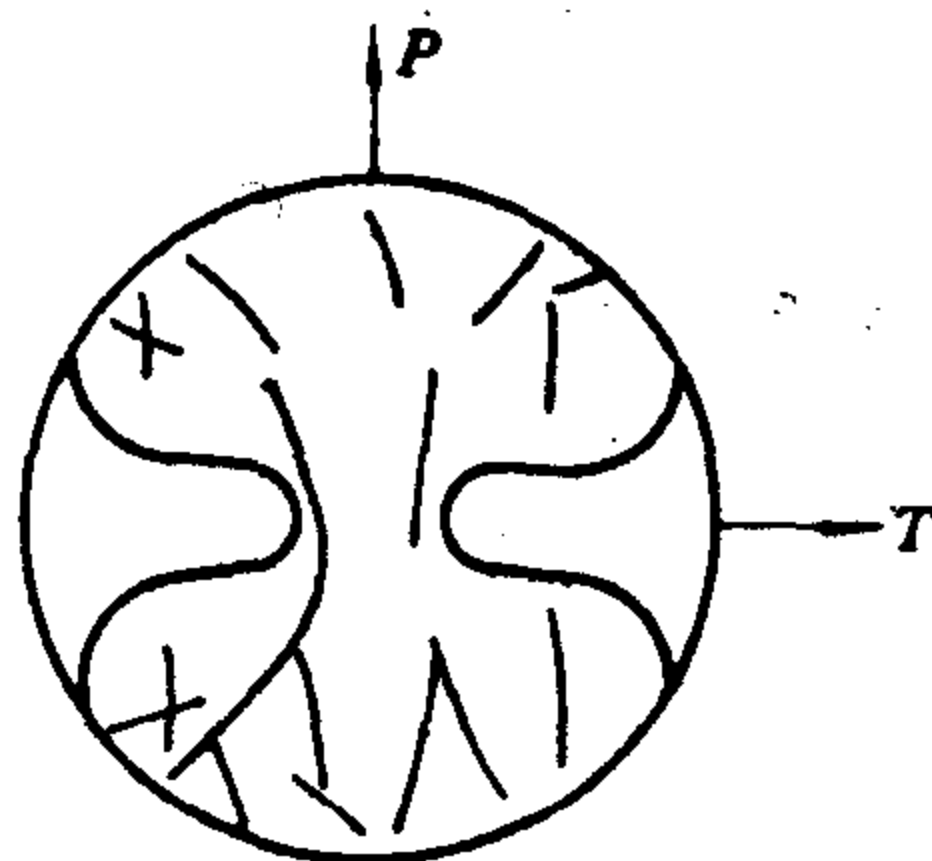


图 13-30 模压石墨块的(0002)极图

这种照相方法与前面谈的照十二张的照片的方法相比,不但可以节省照相时间,而且不须吸收校正。

对于线材,考虑到丝织构的特点,则可以由一张入射线与线轴相垂直的德拜照片判断它的织构状况。照片的处理方法与轧板的 $\perp 0^\circ$ 照片相似。图 13-31 为 Al 丝的照片。其上从内到外记录的是 111、200 和 220 德拜环。由这张照片可以得到丝轴与 100、110 和 111 三个主要晶体学方向的夹角分别为 53° 、 35° 和 70° 。

二、衍射仪法测正极图

1. 衍射数据的收集

须获得 $\{hkl\}$ 极图的全图时,一般要利用透射法(图 13-32)和反射法(图 13-33)两种办法收集 $\{hkl\}$ 面的衍射数据。为收集这些数据,须在测角仪上附加透射和反射试样支架,以保证试样能按要求转动;或用将透射与反射试样支架组合在一起的织构测试台,照片 13-34,它是一个加工精细的构件,可以装在测角仪上。目前,已有织构自动测试仪出售,它可以完成自动收获衍射数据、数据处理和绘制极图的全部工作。尽管收集衍射数据所用的装置各不相同,但它们所基于的衍射几何都可以由图 13-32 和图 13-33 描述。

用透射法收集衍射数据时,试样的初始条件是:轧向与衍射仪轴平行,轧向和衍射仪轴分别是图 13-32 中的箭头和点画线;试样表面法线平分衍射角 2θ ,如图 13-32 所示。试样可以分别绕试样轧向和试样表面法线转动,转角分别记为 α 和 β ,并且规定,逆轧向和 X 光衍射线观察时,顺时针方向的转动为负角,反时针方向的转动为正角。初始条件时, $\alpha = \beta = 0$ 。测试时,试样绕衍射仪轴顺时针方向转动,获得不同的 $-\alpha$ 角状态,并且对应各个 $-\alpha$ 角值,试样都绕表面法线顺时针旋转一周。即对应某一个 α 角值都有一 β 从 $0^\circ \sim 360^\circ$ 的变化值。在试样按 α, β 转动的过程中,计数管总是停留在予置的衍射角 2θ 的位置上,并记录各个 α, β 角时 hkl 线的衍射强度 $I_{\alpha, \beta}$ 。图 13-35 为不同 α 值时冷轧 Al 板的 111 衍射线强度按 β 角的分布。图中分别给出 $\alpha = 0, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ, -40^\circ, -50^\circ, -55^\circ$ 和

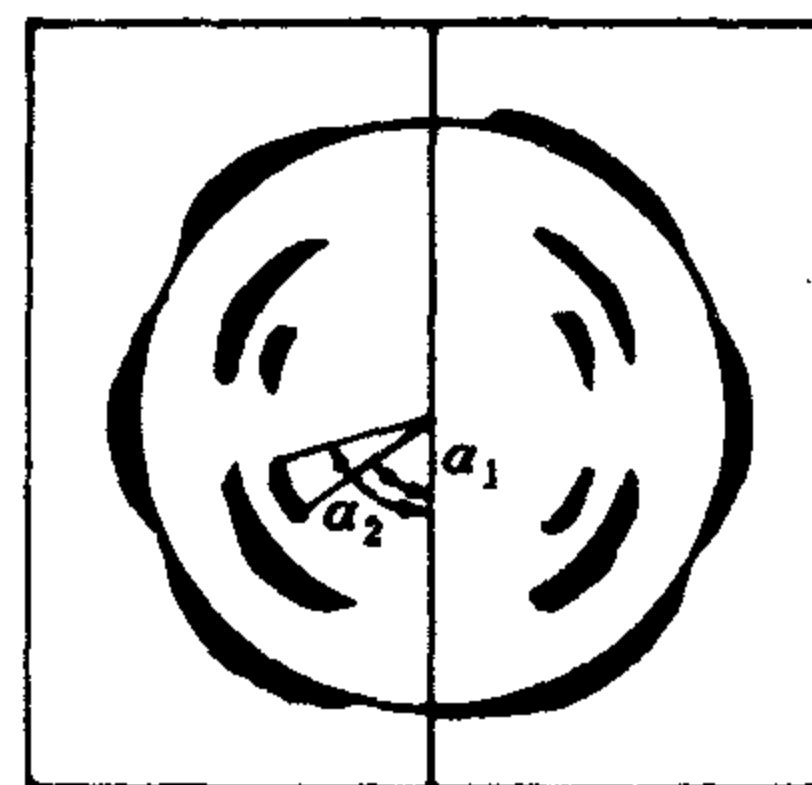


图 13-31 Al 丝照片示意图

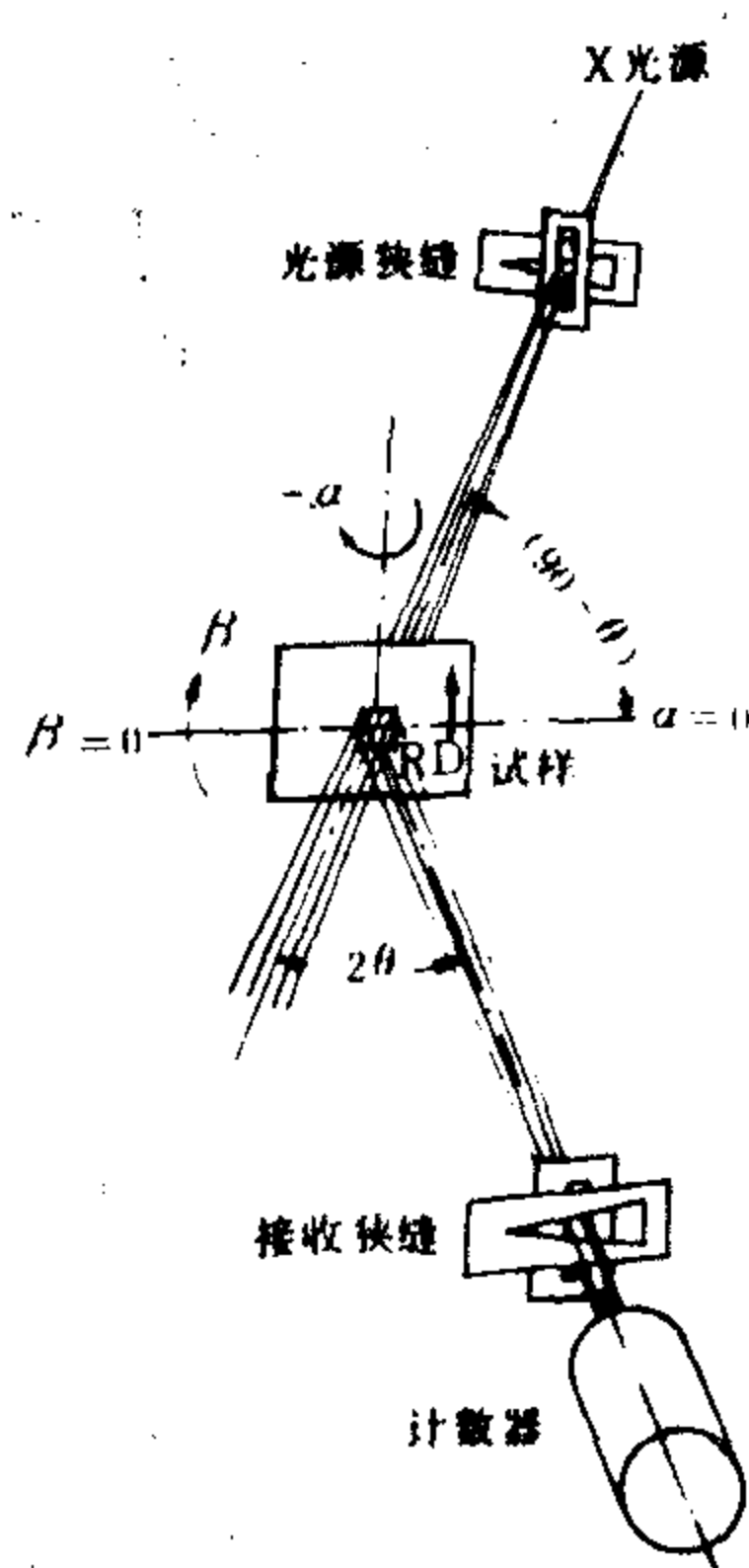


图 13-32 透射法几何

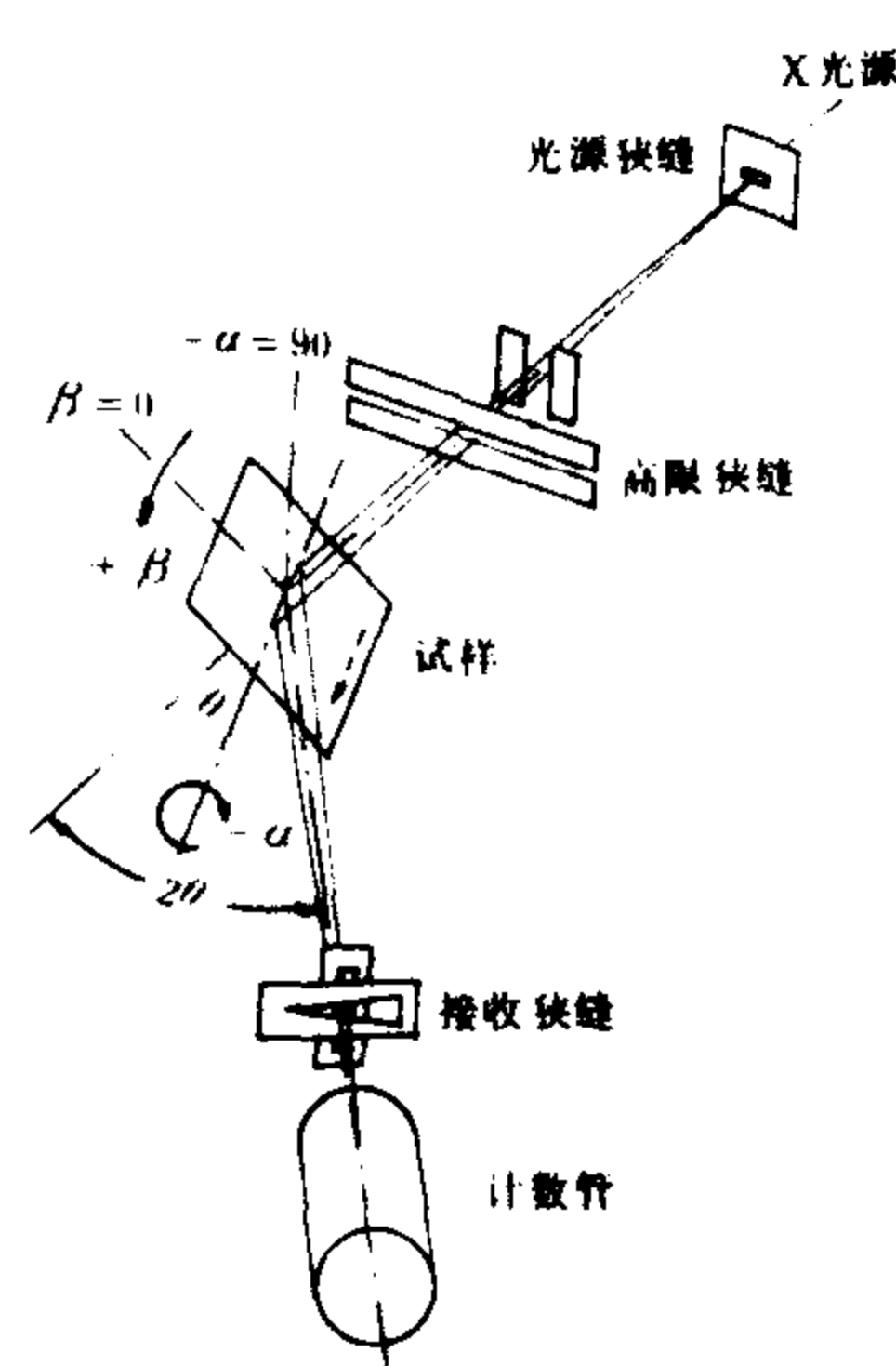


图 13-33 反射法几何

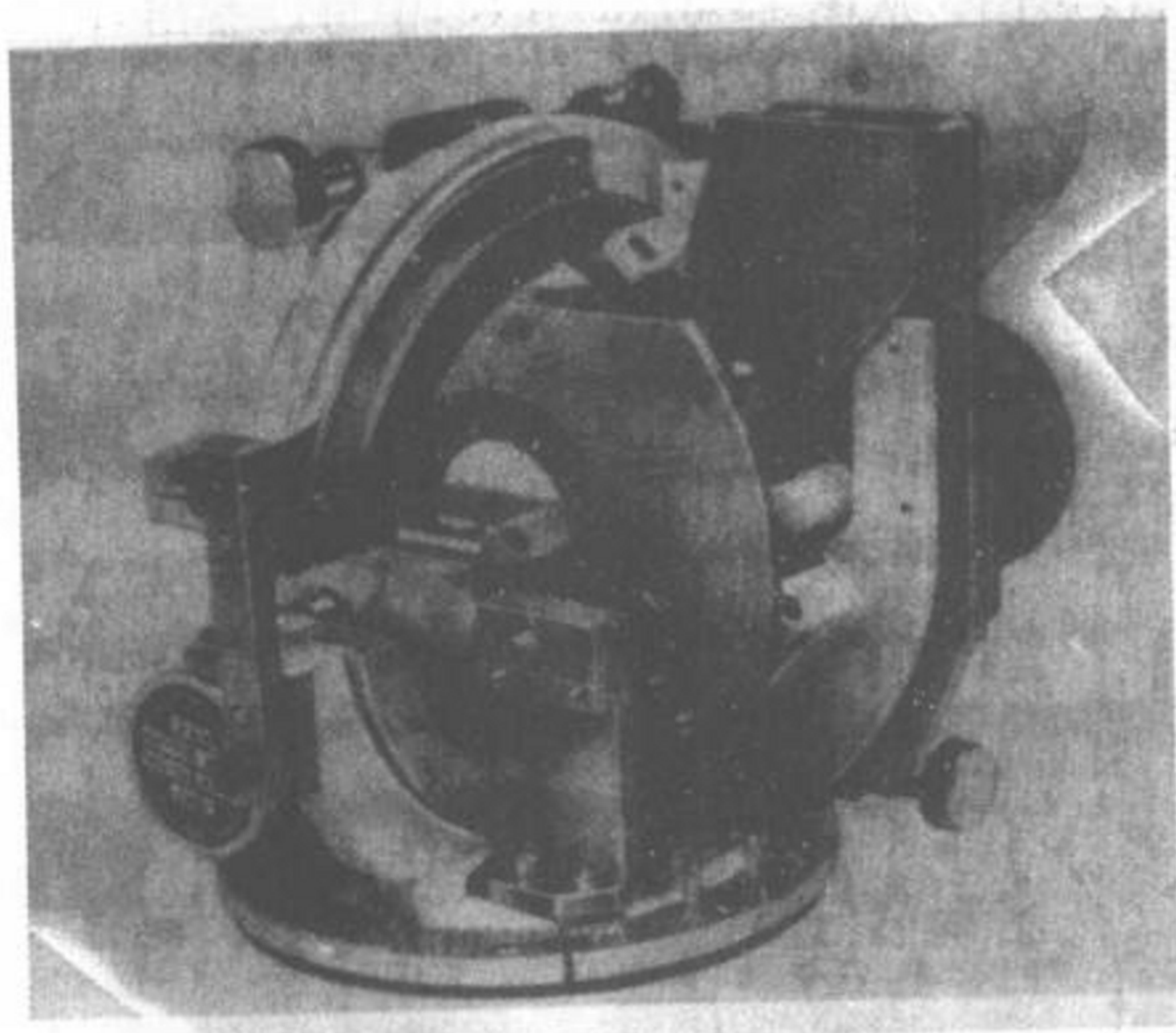


图 13-34 织构测试台

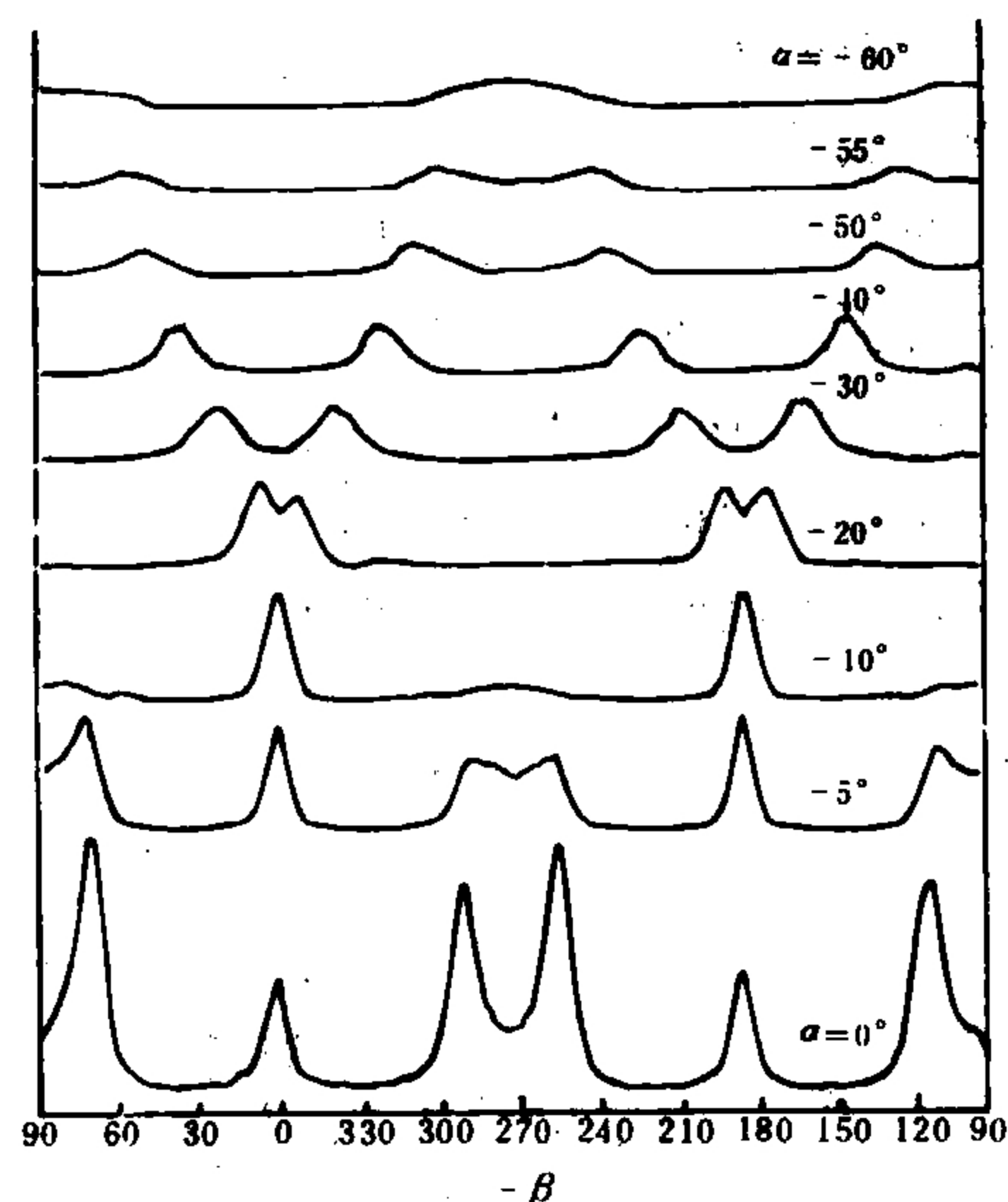


图 13-35 透射法记录的冷轧 Al 板 111 衍射线强度，图中分别记录了 $\alpha = 0, -5^\circ, -10^\circ, -20^\circ, -30^\circ, -40^\circ, -50^\circ, -55^\circ$ 和 -60° 时 β 转动一周的强度变化

-60° 时， $-\beta$ 角在 $0 \sim 360^\circ$ 之间的衍射线强度变化。透射法不能记录 α 角绝对值更大的衍射线，这是因为试样支架遮挡 X 光和试样吸收的影响太大的缘故。

用反射法收集衍射数据时，试样的初始条件是：试样的轧向水平放置，并且指向 X 光衍射线的方向；试样表面与衍射仪轴平行，并且平分衍射角 2θ 。试样可以绕其轧向和表面法线转动，转角分别记为 α 和 β ，正负号的标记与透射法相同。初始条件时， $\alpha = 90^\circ, \beta = 0^\circ$ 。测试时， α, β 都沿顺时针方向转动，于是可以测得 $\alpha = 90^\circ, 80^\circ, 70^\circ, \dots$ 等一系列值，且对应每个 α 值都有一 $-\beta$ 为 $0 \sim 360^\circ$ 值的 hkl 线的衍射强度 $I_{\alpha, \beta}$ 。然而 α 值不能太小，因为 α 值太小时的散焦作用影响了所测强度的准确性。

2. 衍射数据点在极射投影上的位置

首先考察透射法获得的衍射线强度在极射投影图中应在的位置。让极射投影幕与试样初始位置的表面平行，且逆衍射线方向去观察极射投影，如图 13-36 所示。测试过程中， α, β 不断变化，即试样位置不断改变，但投影幕的位置不变，入射线与衍射线的位置也不变。

观察图 13-37 中试样的顶视放大图，就可以更清楚地看出， α, β 角变化时， $\{hkl\}$ 极点位置的变化。图 13-37 中(a)和(c)分别为 $\alpha = \beta = 0^\circ$ 和 $\alpha = -20^\circ, \beta = 0^\circ$ 时的试样位置， N 为试样表面法线， n_{hkl} 为特定 α, β 时，参加衍射的 $\{hkl\}$ 面法线，晶粒中的平行线给出参加衍射的 $\{hkl\}$ 晶面的方位，

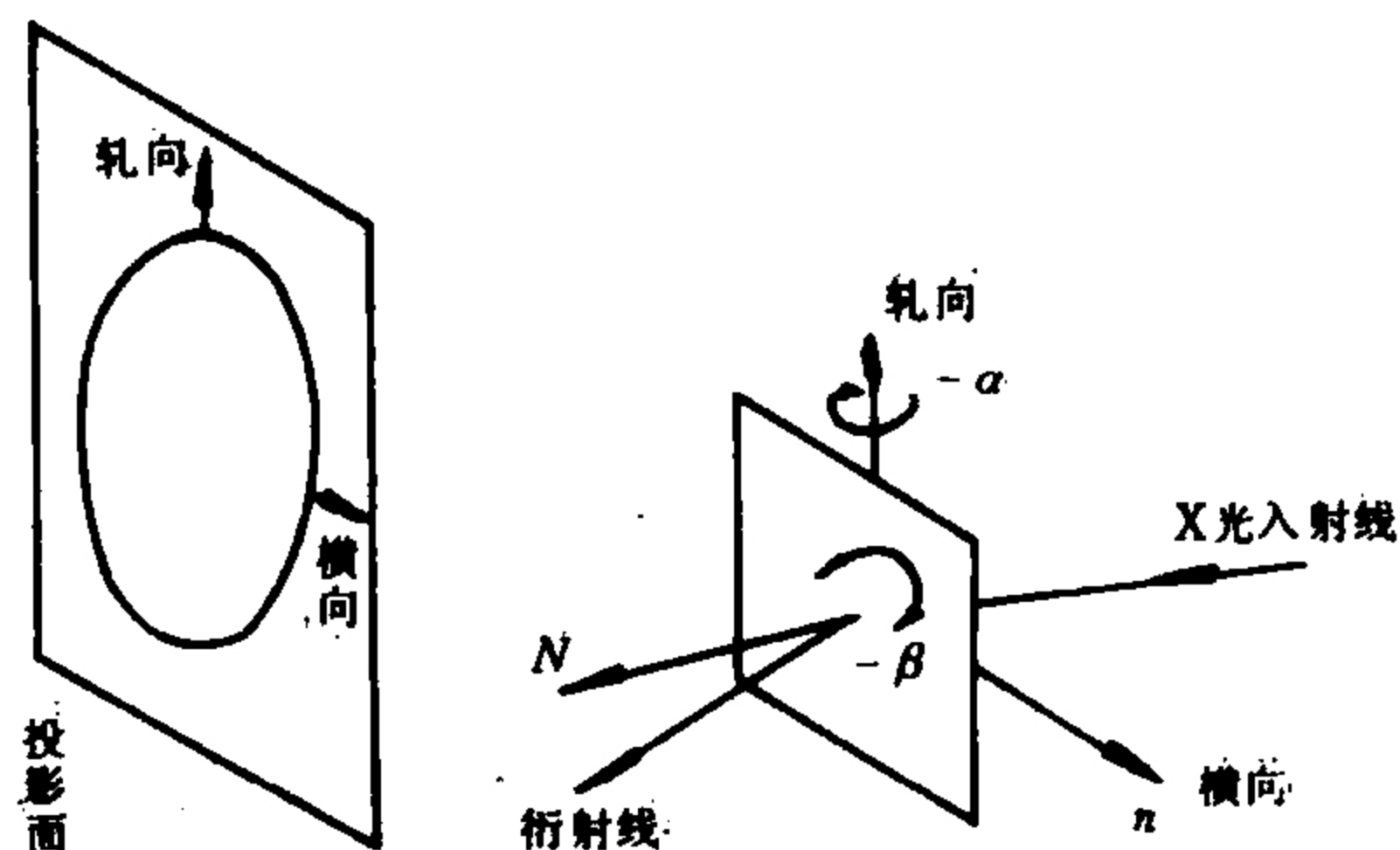


图 13-36 透射法试样与极射投影幕。当 $\alpha = \beta = 0^\circ$ 时，试样与投影幕平行， α, β 变化时，投影幕不动

θ 为该面的布拉格角。图 13-37 中的 (b) 和 (d) 分别为试样处于 (a) 和 (c) 位置时的极射投影图。图 13-37(e) 为 $\alpha = 0^\circ, \beta = -20^\circ$ 时所对应的极射投影图。从图 13-37(a) 和 (c) 中可以看出, 由于所测试的仅为 $\{hkl\}$ 面在空间的分布, 所以试样的转动并不引起衍射线位置的改变, 即参加衍射的 $\{hkl\}$ 面与 X 光入射线与衍射线之间的位置关系不随试样的转动而变化, 仅它们在试样中的相对位置在不断变化。因此, 不管试样如何转动, $\{hkl\}$ 极点总落在一定的位置, 图 13-37(b)、(d) 和 (e), 变化的只是试样外形坐标的位置。试样绕轧向 (R) 的转动, 即 α 角的改变, 仅引起投影面中横向 (T) 位置的变化, 图 13-37(d); 试样绕表面法向的转动, 即 β 角的改变, 仅引起投影面中轧向 (R) 和横向 (T) 的同时转动, 见图 13-37(e)。

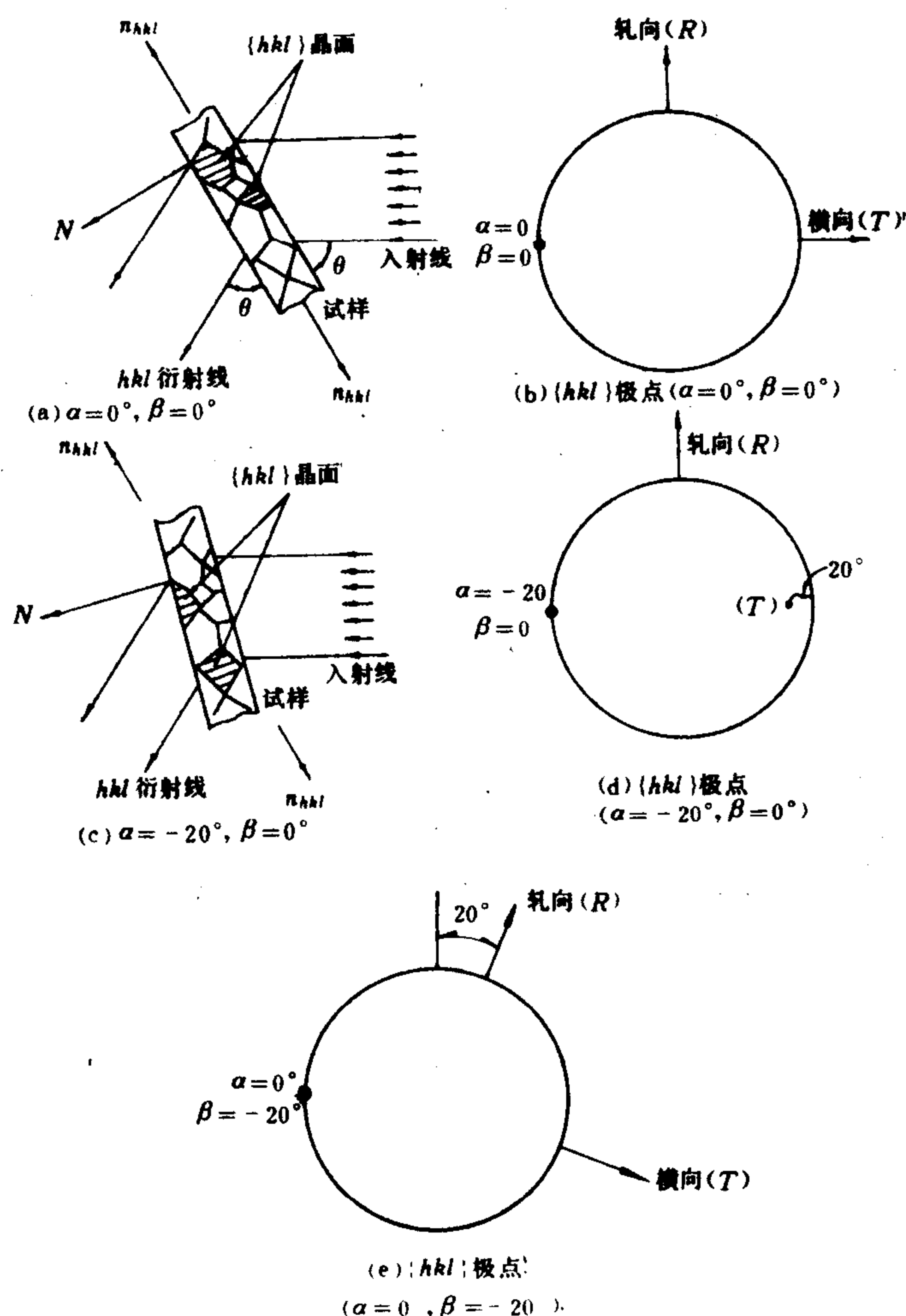


图 13-37 透射法中试样转动与极射投影图的变化。

图中 N 为试样表面法线, n_{hkl} 为参加衍射的 $\{hkl\}$ 面的法线, θ 为 $\{hkl\}$ 面的布拉格角。(b) 和 (d) 分别为 $\alpha = \beta = 0^\circ$ 和 $\alpha = -20^\circ, \beta = 0^\circ$ 时的试样位置顶视放大图; (a)、(c) 和 (e) 分别为试样为 (b)、(c) 和 $\alpha = 0^\circ, \beta = -20^\circ$ 时的极射投影图

然而, 测定极图应以试样外形为坐标, 考察 $\{hkl\}$ 极点在此坐标中的分布, 所以应将上述各极射投影图作转动, 让外形坐标都转到如图 13-37(b) 所示的位置, 观察不同 α, β 时极点 $\{hkl\}$ 的位置。从图 13-37(d) 中可以看出, 如果让试样外形坐标 (R 和 T) 不动, 则当 α 从 0° 变化到

— 90° 时, $\{hkl\}$ 极点应从基圆沿半径移动到极射投影的中心;从图 12-37(e)中可以看出,当 α 取定值时, β 从 0° 往 -360° 转动一周时, $\{hkl\}$ 极点将沿 α 值所对应的纬度圆逆时针方向转动一周(图 13-38)。图 13-38 中的极点 1、2 和 3 分别对应图 13-37(b)、(d)和(e)中 $\{hkl\}$ 极点的位置。因此,可以方便地将所测得的 $I_{\alpha,\beta}$,按其 α 、 β 值在极网上找到它的相应位置。由于一般情况下 α 仅能转到 -60° ,所以透射法仅能检测极图外圈上的 $\{hkl\}$ 极点密度。

反射法时试样初始位置与极射投影幕之间的关系如图 13-39 所示。让投影幕与试样初始位置的表面平行。 N 为试样表面法线, n_{hkl} 为参加衍射的 $\{hkl\}$ 面法线。让初始位置时的 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 0^\circ$ 。这时, n_{hkl} 与 N 方向一致, $\{hkl\}$ 极点将在极射投影的中心,如图 13-38 中的极点 5。对照图 13-39,作类似透射法时的分析,可知当 α 顺时针转动 30° ,即 $\alpha = 60^\circ$ 、 $\beta = 0^\circ$ 时, $\{hkl\}$ 极点应位于图 13-38 中 6 所示的位置; $\alpha = 60^\circ$ 、 $\beta = -20^\circ$ 的极点在图 13-38 中位于 7 所示的位置,等等。于是,利用反射法可以测得极图中心处 $\{hkl\}$ 极点的密度。

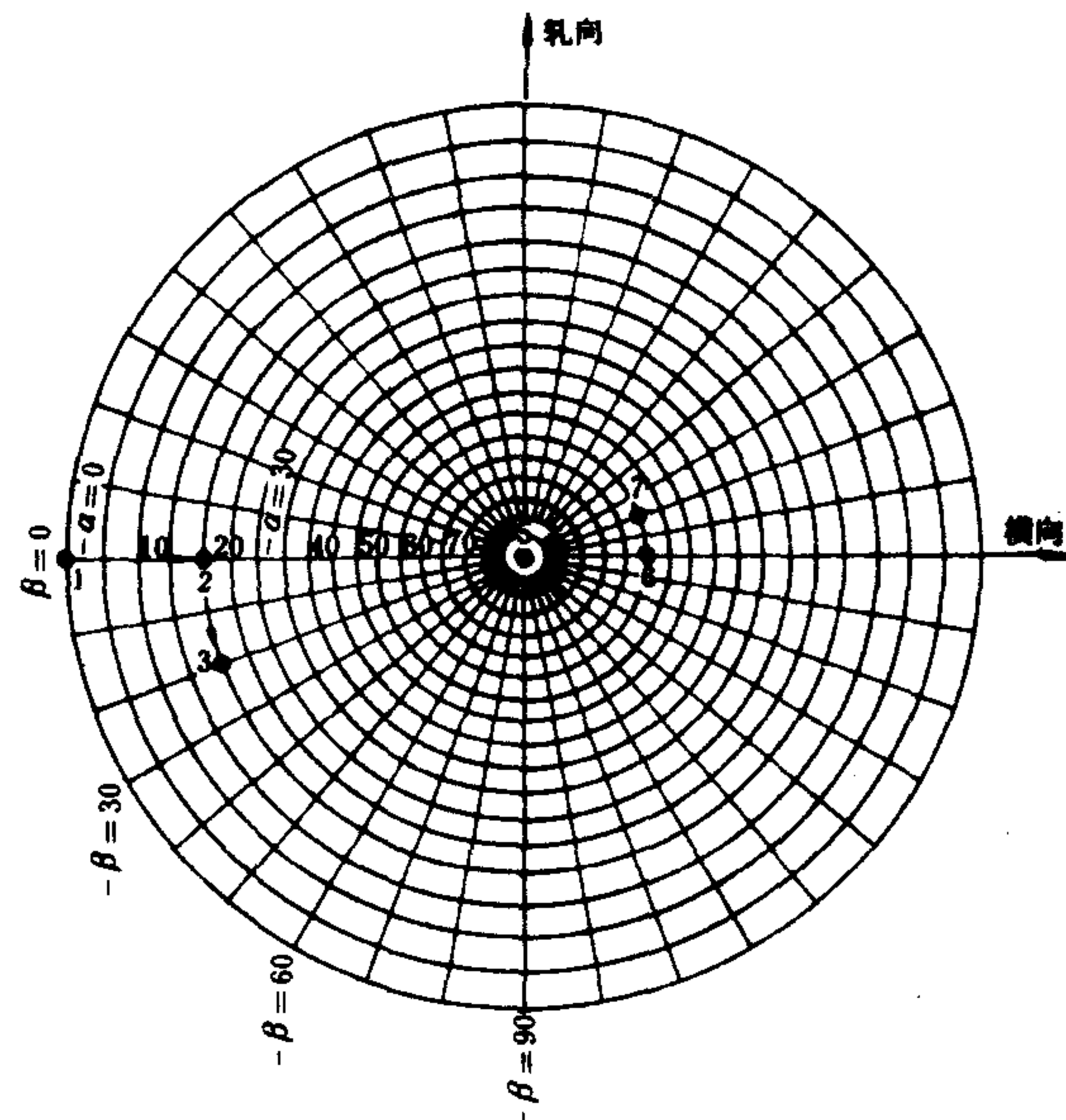


图 13-38 极点在极网上的位置

透射法测得的 1, 2, 3 点分别为 $\alpha = 0^\circ, \beta = 0^\circ$, $\alpha = -20^\circ, \beta = 0^\circ$ 和 $\alpha = -20^\circ, \beta = -20^\circ$ 。

反射法测得的 5, 6, 7 点, 分别为 $\alpha = 90^\circ, \beta = 0^\circ$; $\alpha = 60^\circ, \beta = 0^\circ$ 和 $\alpha = 60^\circ, \beta = -20^\circ$

3. 极图的获得

利用透射法和反射法可以测得待测试样的极图数据 $I_{\alpha,\beta}$, 但还不能直接将此数据标到极网上构成极图。在这之前还必须作两件事:

首先,从图 13-37(b)和(d)中可以看出,在透射法中,随着 α 角的改变,试样对 X 光入射线和衍射线的吸收状态也在改变。因此,对于利用透射法获得的衍射数据 $I_{\alpha,\beta}$,必须消除因试样吸收不同而引起的衍射线强度的变化,即把所有的 $I_{\alpha,\beta}$ 数据,都换算到 $\alpha = 0$ 时的试样吸收状态所对应的强度值。为此,可利用图 13-40 中的曲线。图中给出了 α 为 -5° 、 -10° 、…… -60° 时,其测试强度 I_α 与 $\alpha = 0^\circ$ 时之强度 $I_{\alpha=0}$ 的比值随试样吸收情况 μ 的变化曲线。其中 μ 为试样的

线吸收系数, t 为试样的厚度。现以图13-35中 $\alpha = -30^\circ$ 的强度曲线为例, 说明吸收校正方法。所用试样是0.1mm厚的Al板, 辐射为Cu— K_α , 算得试样的 μt 近于1.3。在图13-40中查得此时的 $I_a/I_{a=0}$ 值为0.73。实测图13-35中 $\alpha = -30^\circ$ 曲线上的峰高约3.5mm, 则消除吸收影响后的峰高应为3.5/0.73, 即高约为4.9mm。记经吸收校正后的强度为 $I_{a\beta}$, 校正之前的透射法测试强度为 $I'_{a\beta}$ 。

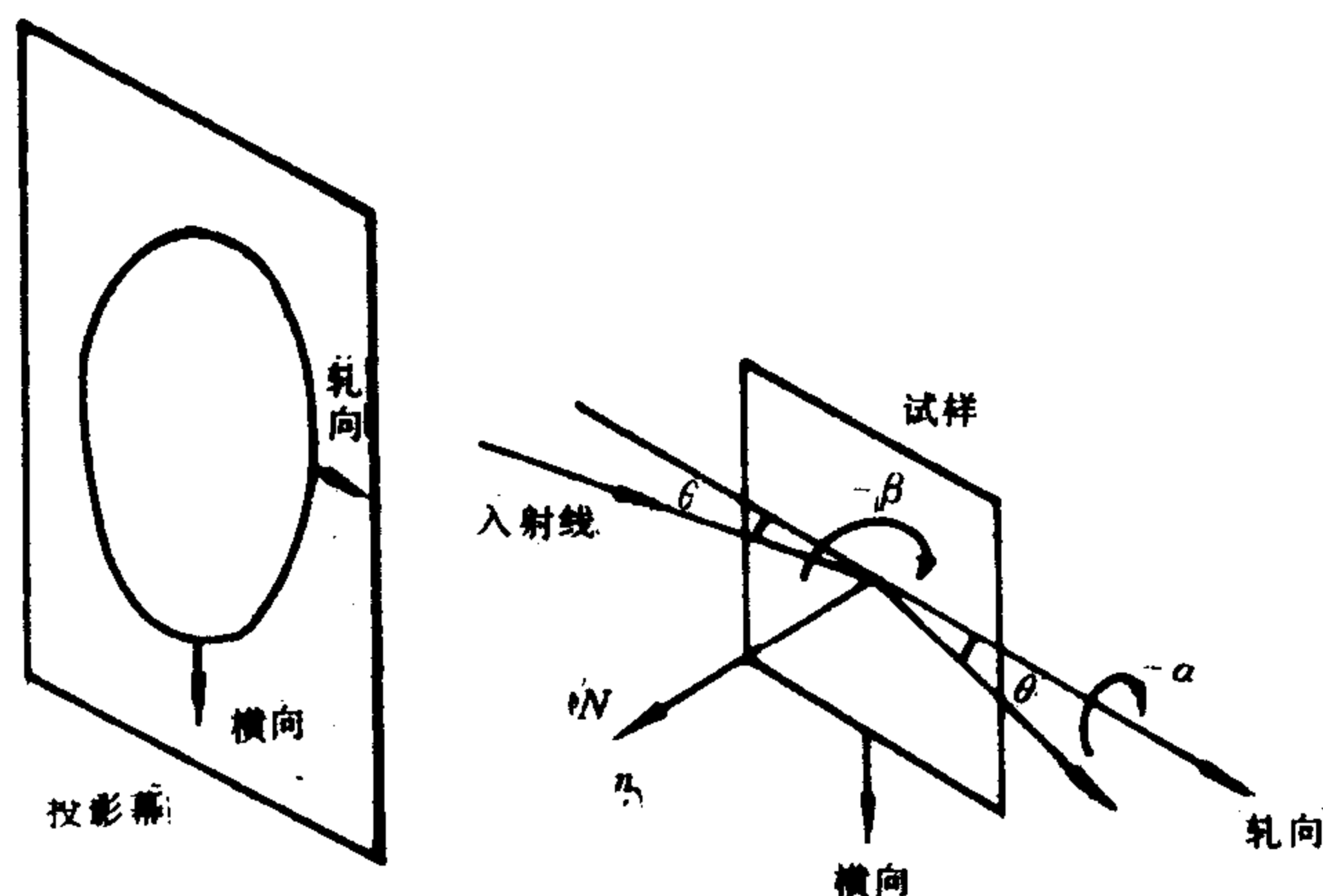


图13-39 反射法中的试样位置与极射投影幕
初始条件 $\alpha = 90^\circ, \beta = 0^\circ$ 时, 试样表面与投影幕平行

在反射法中, 人们设计了高狭缝, 可以证明, 用此法获得的衍射线强度无须作吸收校正。

接着应测试无织构试样, $\{hkl\}$ 线的衍射强度, 记为 I^0 , 将 $I_{a\beta}/I^0$ 标记到极网的相应位置上, 就构成了 $\{hkl\}$ 极图。透射法数据与反射法数据应有重叠区, 并应使两种办法获得的数据相一致。

图13-41为利用图13-35中的数据和反射法数获得的冷轧Al板 $\{111\}$ 极图。图中仅将强度分为4级, 即大于 $3I^0$ 、 $1 \frac{1}{4} \sim 3I^0$ 、 $3/4 \sim 1 \frac{1}{4} I^0$ 和小于 $3/4 I^0$ 。

如果难以获得薄试样, 就不能使用透射法, 这时只能利用特殊的办法获得整个极图。例如, 可以把平板试样组合起来, 图13-42, 分别以轧面, 轧向切面和横向切面为试样表面, 即图中的试样1、2和3, 测试三组反射法数据, 组合成全极图; 也可以如图13-43(a)所示, 切出与轧向、横向和轧面法向呈等角度的平面, 测得衍射数据获得一个象限内的极图数据, 图13-43(b), 再利用极图的上下、左右对称性来获得完整的正极图。

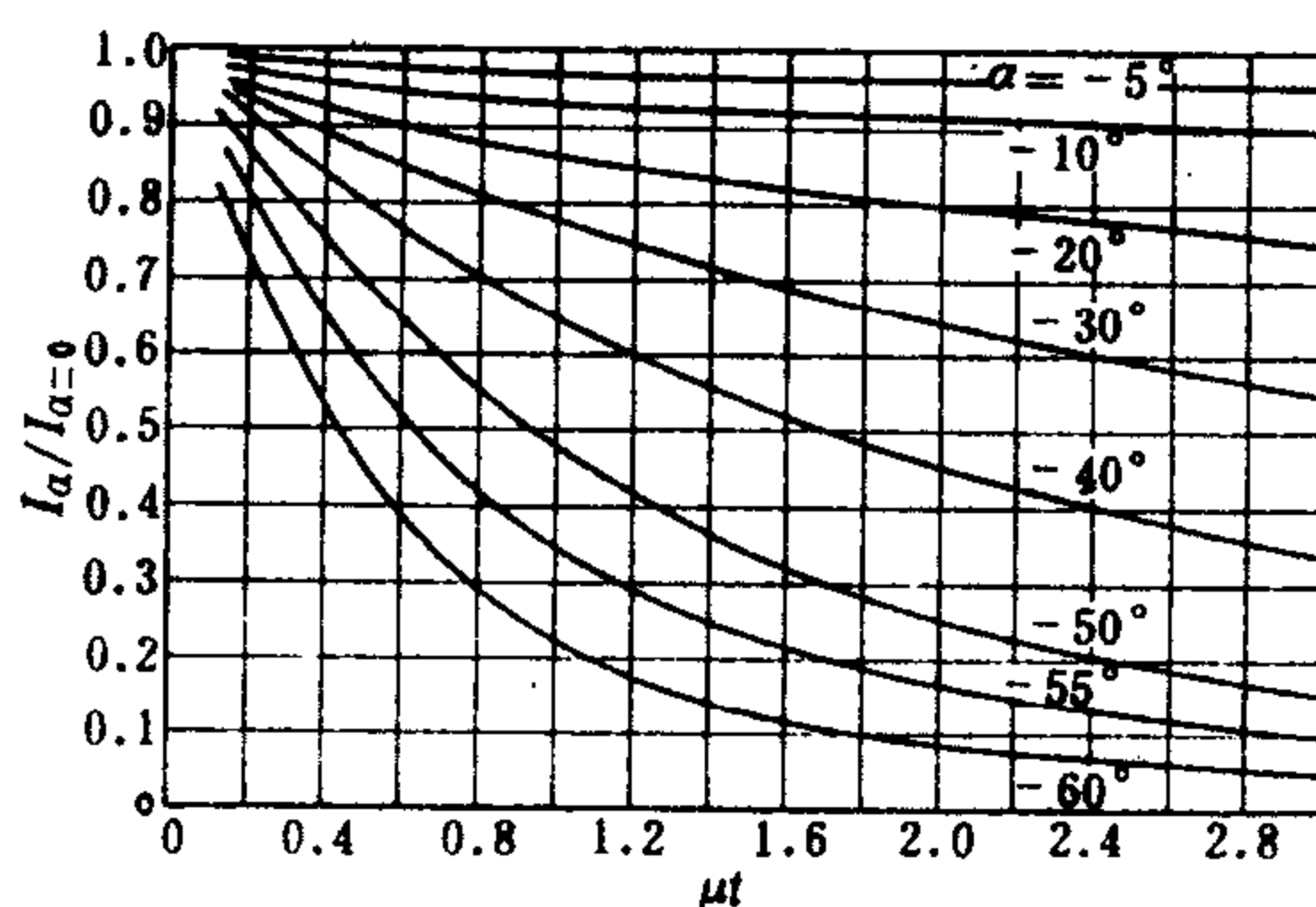


图13-40 透射法的吸收校正曲线
 μt 为试样线吸收系数与厚度的乘积

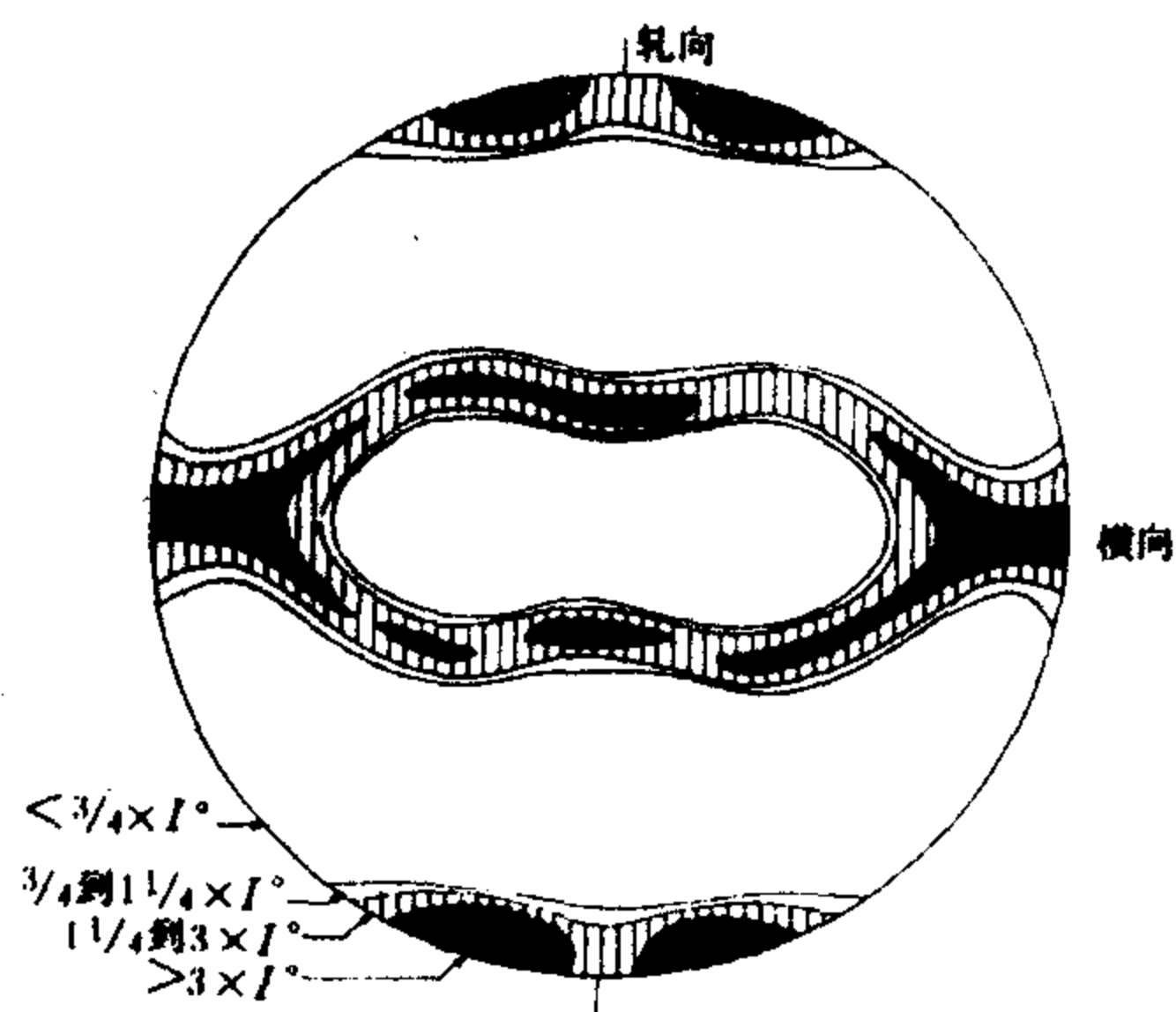


图13-41 冷轧 Al 板的 $\{111\}$ 极图

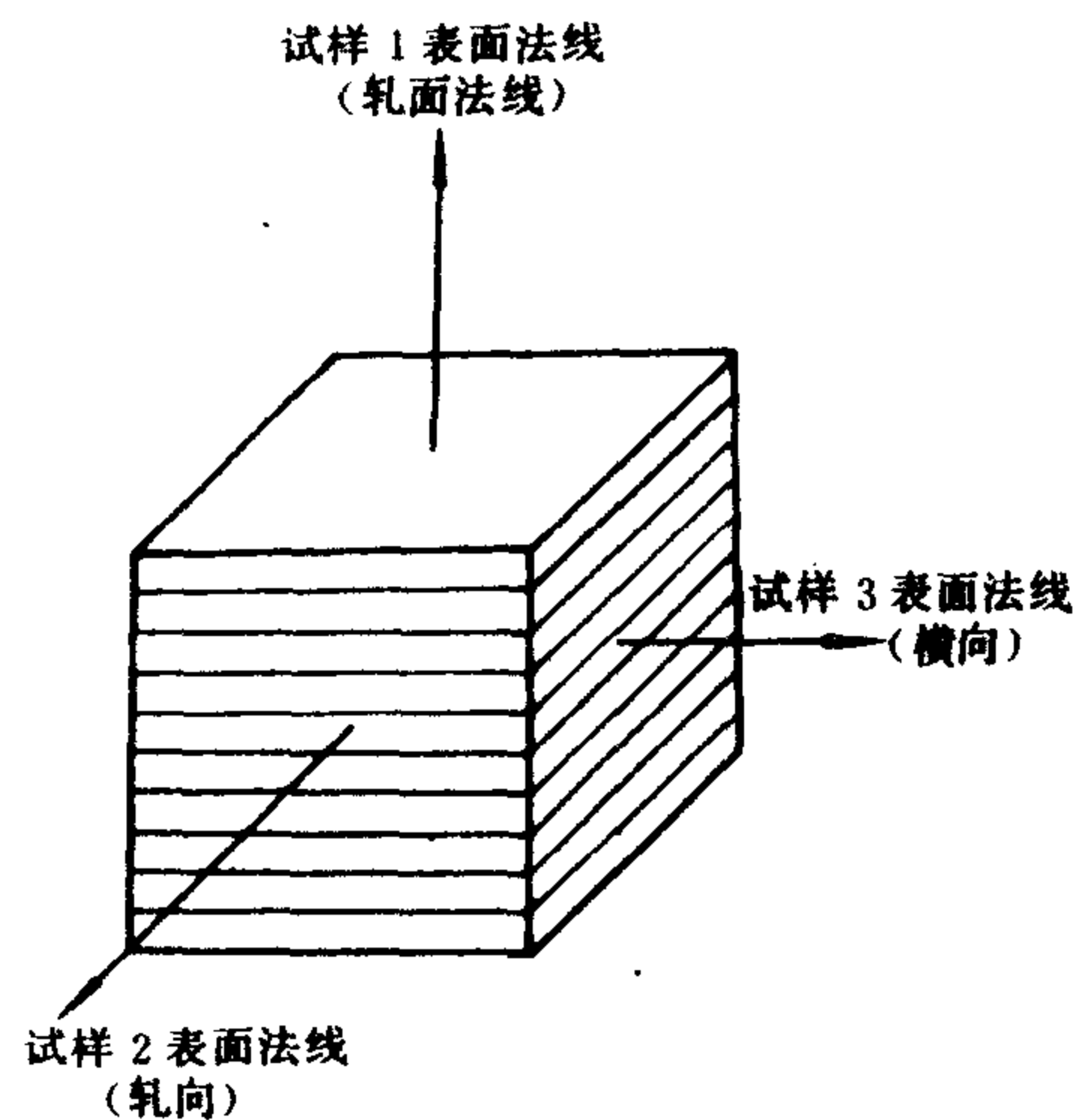


图13-42 利用三个试样的反射法数据获得正极图

试样1表面为轧面,它提供了极图中心部份的数据;试样2表面垂直于轧向,它提供了极图上方的数据;试样3表面垂直于横向,它提供了围绕横向的数据

但在实际工作中应注意到试样不同部位织构程度的差别与某些情况下极图的上下不对称特点。

4. 极图定量分析

(1) 极图数据的准确度与归一化 极图上标定的数据为有织构与无织构试样的强度之比,即 $I_{\alpha\beta}/I^0$, 记为 $R_{\alpha\beta}$, 它实际上是 $\{hkl\}$ 晶面极点相对于外形坐标的取向密度。对于无织构的试样,自然 $R_{\alpha\beta}^0 \equiv 1$ 。

如果把极图所在的球面 N 等分,则有小面积 $S_{\alpha\beta}^*$, 对无织构的试样有

$$NR_{\alpha\beta}^0 S_{\alpha\beta}^* = S \quad (13-1)$$

S 为球面面积;对于有织构试样应有

$$\sum_{\alpha\beta}^N R_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}^* = S \quad (13-2)$$

于是,可以利用(13-2)式判断极图数据的准确度。

要利用极图数据估计材料的性能,应事先对极图数据作归一化处理,而不必作无织构的标准试样。下面介绍两种归一化的方法。一种方法与判断极图准确度的方法相似,将 $S = NS_{\alpha\beta}^*$, $R_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}/I_{\alpha\beta}^0$ 代入(13-2)式中可得出

$$\frac{1}{N} \sum_{\alpha\beta}^N I_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^0 = I^0 \quad (13-3)$$

因此,可以得到如下的归一公式

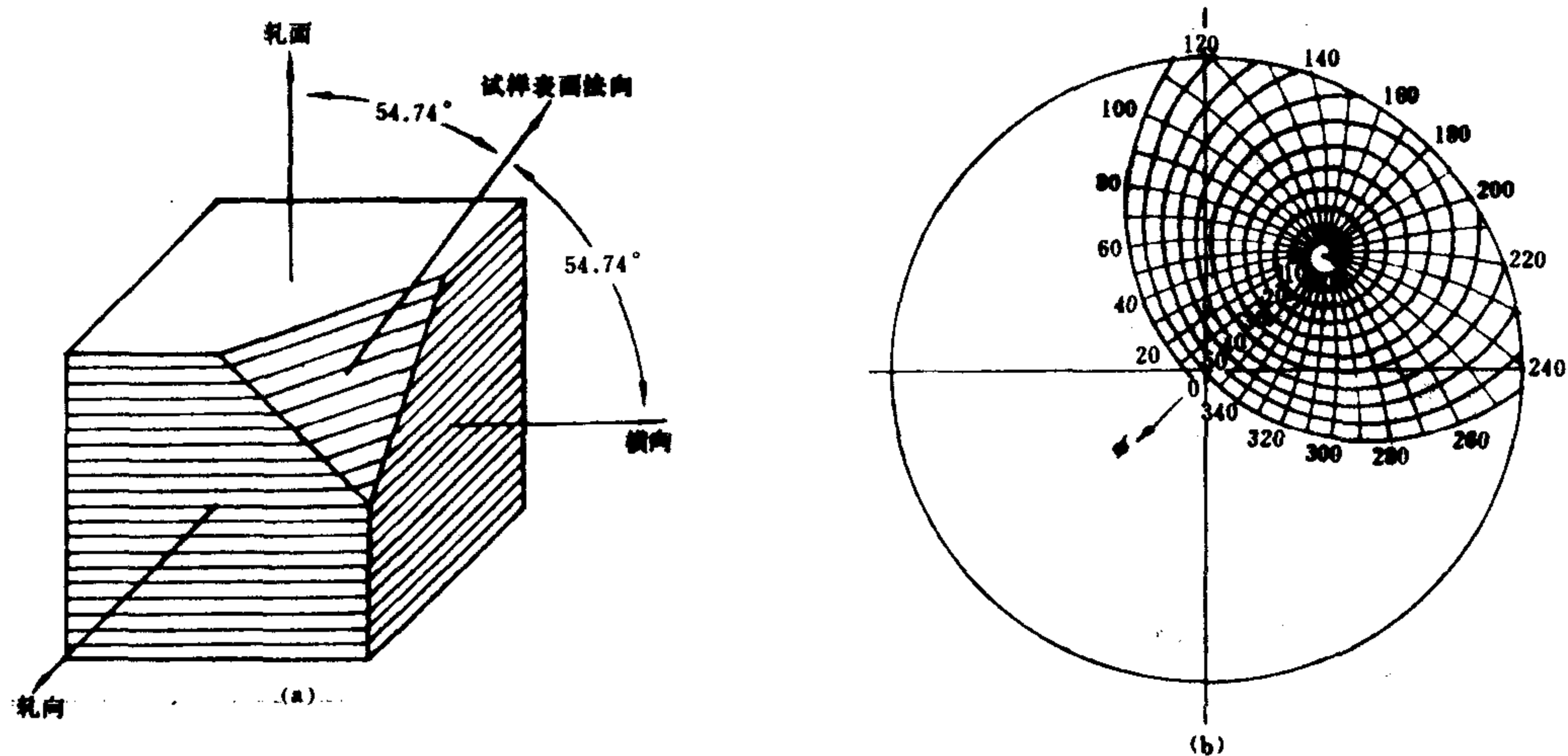


图13-43 巧妙地切割试样(a),可以利用反射法获得极图中一个象限内的全部数据(b)

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha\beta}}{\frac{1}{N} \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}} \quad (13-4)$$

利用计算机采集极图数据时,采用另一种方法计算归一化因子 I^0 , 即(见图13-44)

$$\begin{aligned} I^0 &= \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} I_{\alpha\beta} \cos \alpha d\alpha d\beta}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \cos \alpha d\alpha d\beta} \\ &= \frac{\sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \cos \alpha}{\sum_{\alpha\beta} \cos \alpha} \end{aligned} \quad (13-5)$$

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha\beta}}{I^0} \quad (13-6)$$

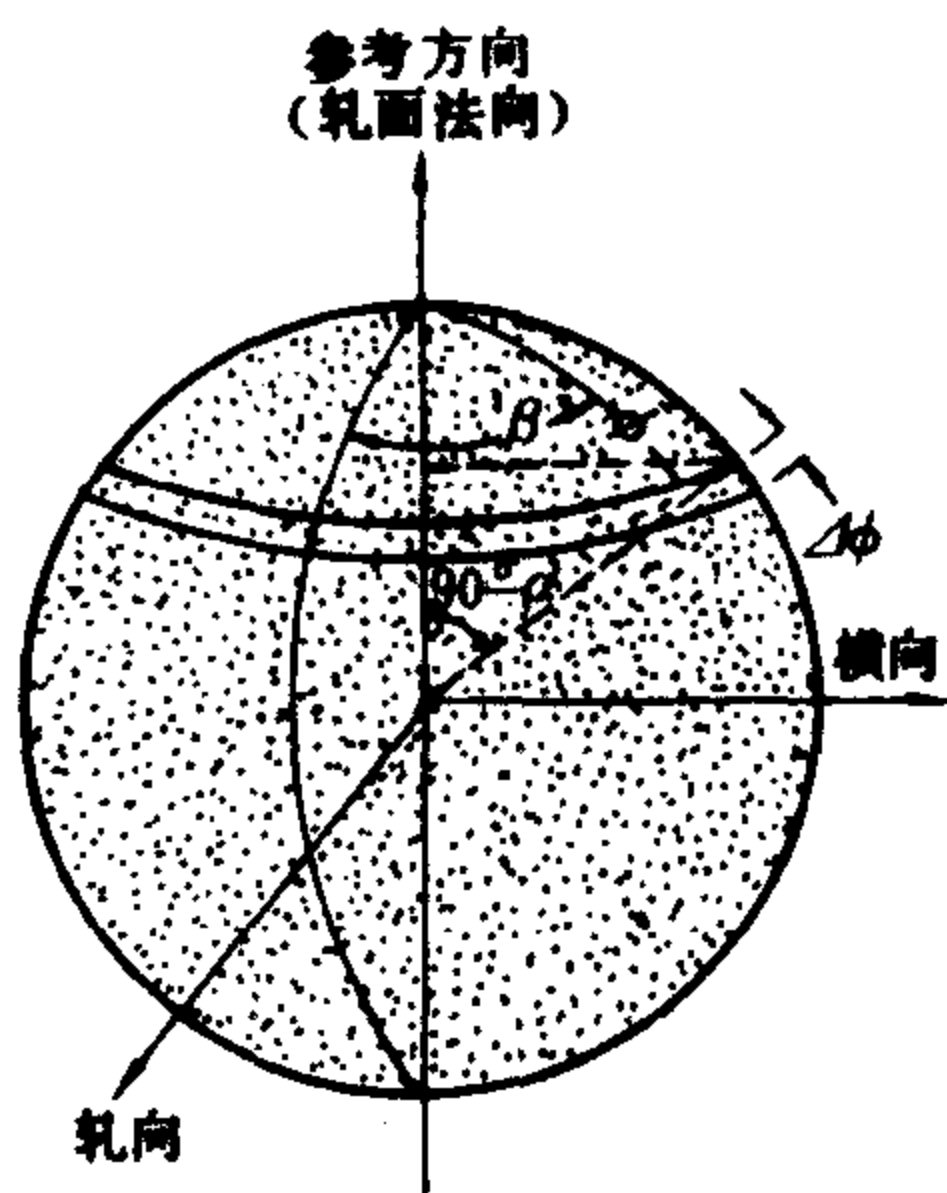


图13-44 归一化因子的计算方法之一

归一化计算时,参考方向可以根据实际需要而定。

(2) 试样织构程度的判断 一般采取两种不同的方法评定材料的织构程度,一个是与无织构试样的偏离程度,另一个是各向异性程度。

织构试样与无织构试样偏离程度可以用各个小区域 $S_{\alpha\beta}$ 中 $R_{\alpha\beta}$ 与 $R^0_{\alpha\beta}$ 的方差来估计,即有

$$\sigma = \frac{1}{\frac{1}{N} \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}} \sqrt{\frac{\sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta}^2 - (\sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta})^2 / N}{N}} \quad (13-7)$$

其中 N 为球面的等分数。称 σ 为织构度。

试样的各向异性程度可以用取向参数 f 或各向异性因子 BAF 表示。现举六方晶系的晶体为例加以说明。

属六方晶系的单晶体在平行与垂直 $[0001]$ 方向上的性质相差很大, 分别记为 $P_{//}$ 与 P_{\perp} 。单晶中任一方向上的性质为 $P_{\text{参考}}$, 有

$$P_{\text{参考}} = P_{//} \cos^2 \phi + P_{\perp} (1 - \cos^2 \phi)$$

ϕ 为 $[0001]$ 与参考方向之间的夹角, 见图 12-44。对于六方晶系多晶材料, V_i 代表与参考方向成 ϕ_i 角的 $[0001]$ 晶粒的体积分数。如果近似地认为整个晶体在参考方向上的性质 $P_{\text{参考}}$ 是 $\phi_i = 0 \sim \pi/2$ 所有晶粒性质的叠加, 则有

$$P_{\text{参考}} = P_{//} \sum_0^{\pi/2} V_i \cos^2 \phi_i + P_{\perp} \sum_0^{\pi/2} V_i (1 - \cos^2 \phi_i)$$

由于 $\sum_0^{\pi/2} V_i = 1$, 所以

$$P_{\text{参考}} = P_{//} \sum_0^{\pi/2} V_i \cos^2 \phi_i + P_{\perp} (1 - \sum_0^{\pi/2} V_i \cos^2 \phi_i)$$

定义

$$f = \sum_0^{\pi/2} V_i \cos^2 \phi_i \quad (13-8)$$

为取向参数。

V_i 可以从 (0001) 极图上计算, 见图 12-44, 有

$$V_{\phi_i} = \frac{\int_{\phi_i}^{\phi_{i+1}} I(\phi) \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (13-9)$$

具体计算方法是将 $\phi = 0 \sim 90^\circ$ 分成 10 等分, 在各分内取强度平均值 $\bar{I}(\phi)$, 计算 $\bar{I}(\phi) \cdot \sin \phi$, V_{ϕ_i} 和取向参数 f 。表 12-1 为取向参数计算实例。 $f = 0.48$, 大于无织构时的值 $1/3$ 。可以用 f 值的大小定量比较织构程度和予计参考方向的性质。

各向异性因子 BAF 是两个相互垂直的参考方向上的性质之比。例如对于等静压石墨各向异性因子可以写成

$$\text{BAF} = \frac{P_{\text{轴向}}}{P_{\text{径向}}} \quad (13-10)$$

又因为对于石墨 $P_{//} \gg P_{\perp}$, 因此上式可以简化成

$$\text{BAF} = \frac{f_{\text{轴向}}}{f_{\text{径向}}}$$

因为

$$P_{\text{轴向}} \approx f_{\text{轴向}} P_{//}$$

需要说明一下的是, 测定正极图时, 极图数据至少要几百个, 数据校正、处理、再计算估计材料性质, 要花费极多的时间。因此, 除非在近理想织构情况和能与计算机联机自动处理数据时, 一般人们不花费这么多的劳动, 而是采用反极图来计算估计材料的性质。

表13-1 旋锻铝棒径向取向因子的计算

$\Delta\phi$	\bar{I}_ϕ	$\bar{I}_\phi \sin \bar{\phi}$	$V_{\Delta\phi}$	$V_{\Delta\phi} \cos^2 \bar{\phi}$
0—10	3.27	0.285	0.048	0.0478
10—20	2.71	0.702	0.119	0.111
20—30	1.69	0.715	0.121	0.0993
30—40	1.35	0.775	0.131	0.0879
40—50	1.17	0.827	0.140	0.0700
50—60	0.97	0.794	0.134	0.0441
60—70	0.73	0.661	0.117	0.0209
70—80	0.62	0.600	0.101	0.0061
80—90	0.55	0.548	0.093	0.0007
		5.91*	1.00	0.488 = f

$$* 5.91 = \sum_0^{90} \bar{I}_\phi \sin \bar{\phi}$$

第三节 反极图的获得与分析

一、反极图的获得

1. 测试原理

如果用 X 光衍射仪对织构试样作常规扫描,观察其衍射图样,并与无织构试样的图样作比较,会发现,在它们之中,同种指数的衍射线强度可能相差很大。值得注意的是:不仅对于同种材料的织构试样,只要它们的织构状态不同,衍射图样就不同,而且就是对于某一特定的织构材料,以不同方位切割出的试样之间,衍射图样也不相同。图13-45(a)、(b)和(c)分别为旋锻铝合金棒纵向、横向截面和铝合金粉末的衍射图,利用 Cu-K α 辐射,以常规扫描方式获得。从图中可以看出,织构试样的图样图13-45(a)和(b)与无织构试样的图样图13-45(c)之间相差很大,试样的纵向和横向截面的图样图13-45(a)与(b)之间相差也很大。对于无织构的试样和棒材纵向截面的试样,都是10 $\bar{1}$ 1衍射线的强度最大;而对于棒材的横向截面,图样中的10 $\bar{1}$ 1衍射线强度为零,11 $\bar{2}$ 0衍射线强度最大。因此,某特定方位试样的衍射仪常规扫描图谱,反映出材料中该方位的织构状态。

现在让我们进一步分析特定方位试样的衍射图样与该试样某特定方向的反极图之间的关系。衍射仪常规扫描的衍射几何(图7-2)告诉我们,在衍射图样中,某一指数的衍射线强度并不是由 X 光所照射到的试样的全部所贡献,而是由其中的一部分晶粒所贡献,这些晶粒中该指数的晶面平行于试样表面。换言之,如果试样的衍射图样中某指数的衍射线较强,就反映出在此试样中,有较大的体积分数是这种取向的晶粒,其中该指数的晶面平行于试样表面;如果图样中没有某种指数的衍射线出现,就说明此试样中,几乎全部晶粒的这种指数的晶面都不平行于试样表面。于是,图样如图13-45(b)所示的试样,其中晶粒的取向可以由图13-46示意描述。

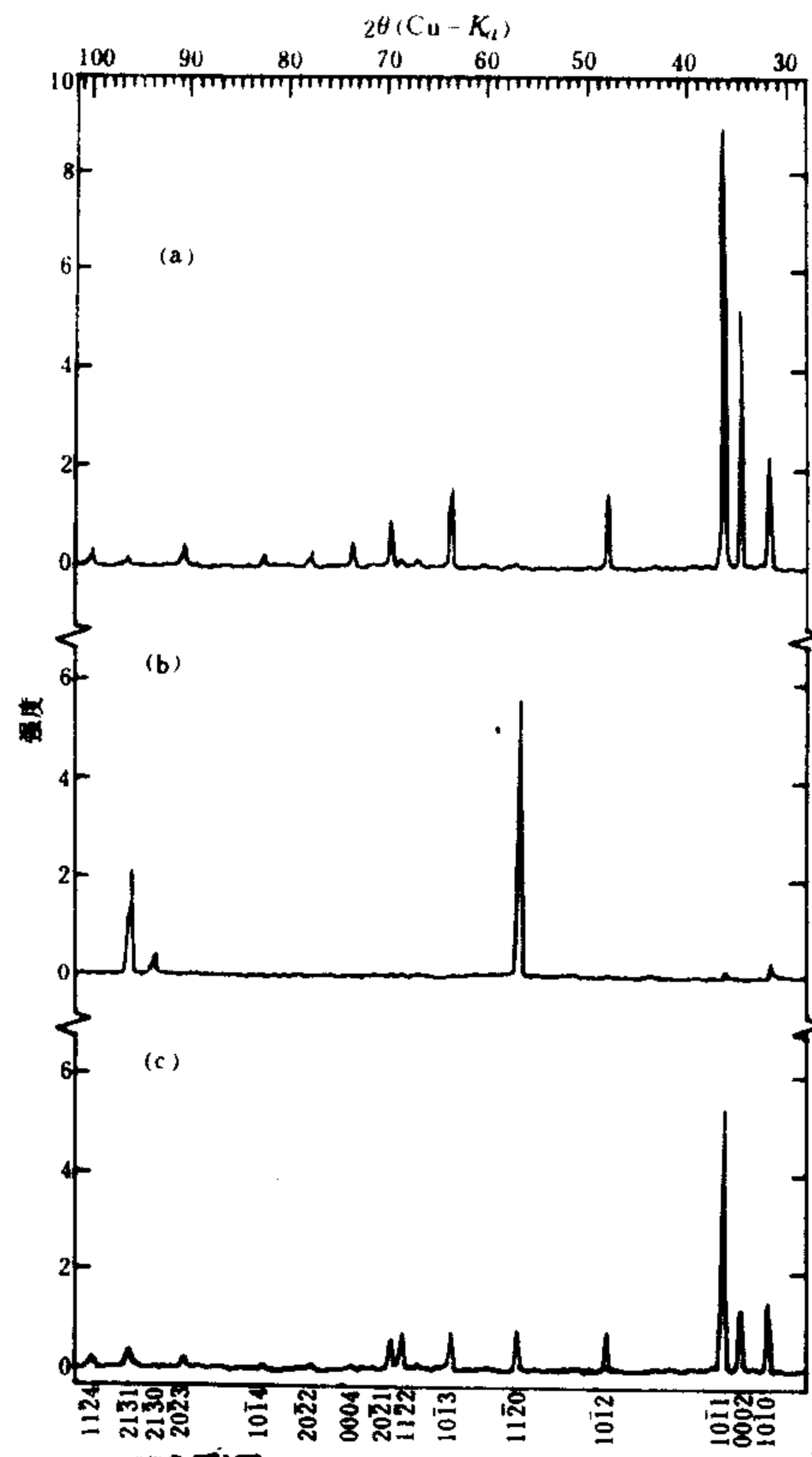


图13-45 锆合金棒纵向截面、横截面和锆合金粉末试样的衍射仪常规扫描图样(a)、(b)和(c)

在图13-45(b)中,几乎仅有 $11\bar{2}0$ 、 $21\bar{3}1$ 和 $21\bar{3}0$ 衍射线,且它们之间的强度相差甚大,有 $I_{11\bar{2}0} \gg I_{21\bar{3}1} \gg I_{21\bar{3}0}$ 。于是可以判断,在此试样中几乎仅有 $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{21\bar{3}1\}$ 和 $\{21\bar{3}0\}$ 晶面平行于试样表面,并且它们各自的体积份数不相等,有 $V_{11\bar{2}0} \gg V_{21\bar{3}1} \gg V_{21\bar{3}0}$ 。不言而喻,平行于试样表面的晶面的法线方向,如图13-46中的 $n_{11\bar{2}0}$ 、 $n_{21\bar{3}1}$ 和 $n_{21\bar{3}0}$,都与试样表面的法线方向一致。如果以试样表面法线方向为其外形方向,即参考方向 R ,则对衍射线强度有贡献的晶面的法线方向都与参考方向一致。由于衍射线强度反映出试样中相应指数的晶面平行于试样表面的体积份数,也就反映出参考方向 R 按相应指数分布的体积份数。也就是说,可以用产生衍射线的各个晶体学面的指数表描述该试样某一外形参考方向(试样表面法向)的分布。

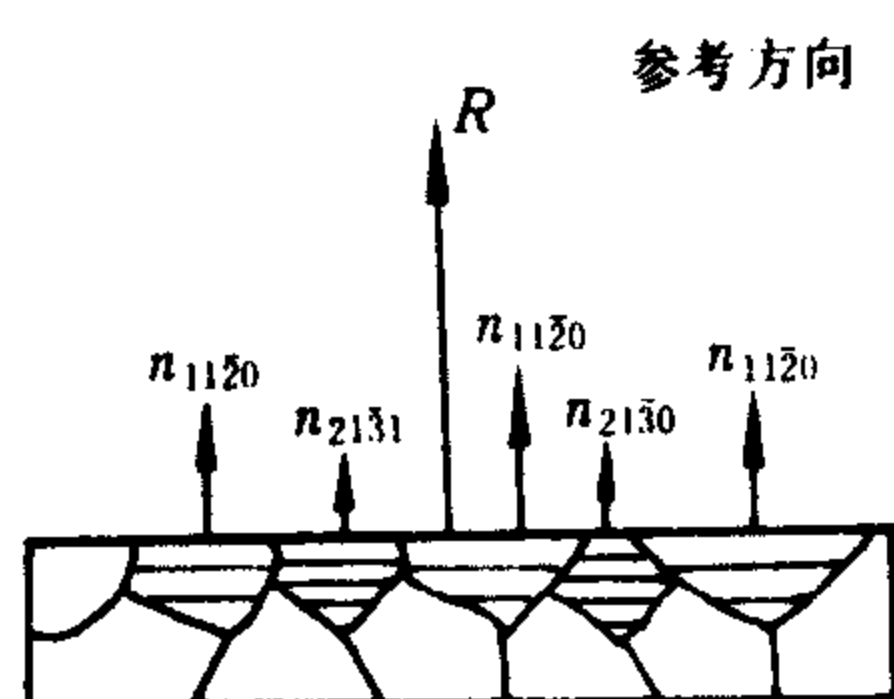


图13-46 Zr-2纵截面晶粒取向示意图
其中 $n_{11\bar{2}0}$ 、 $n_{21\bar{3}1}$ 和 $n_{21\bar{3}0}$ 分别为 $\{11\bar{2}0\}$ 、 $\{21\bar{3}1\}$ 和 $\{21\bar{3}0\}$ 晶面法线。 R 为参考方向,即试样表面法线方向

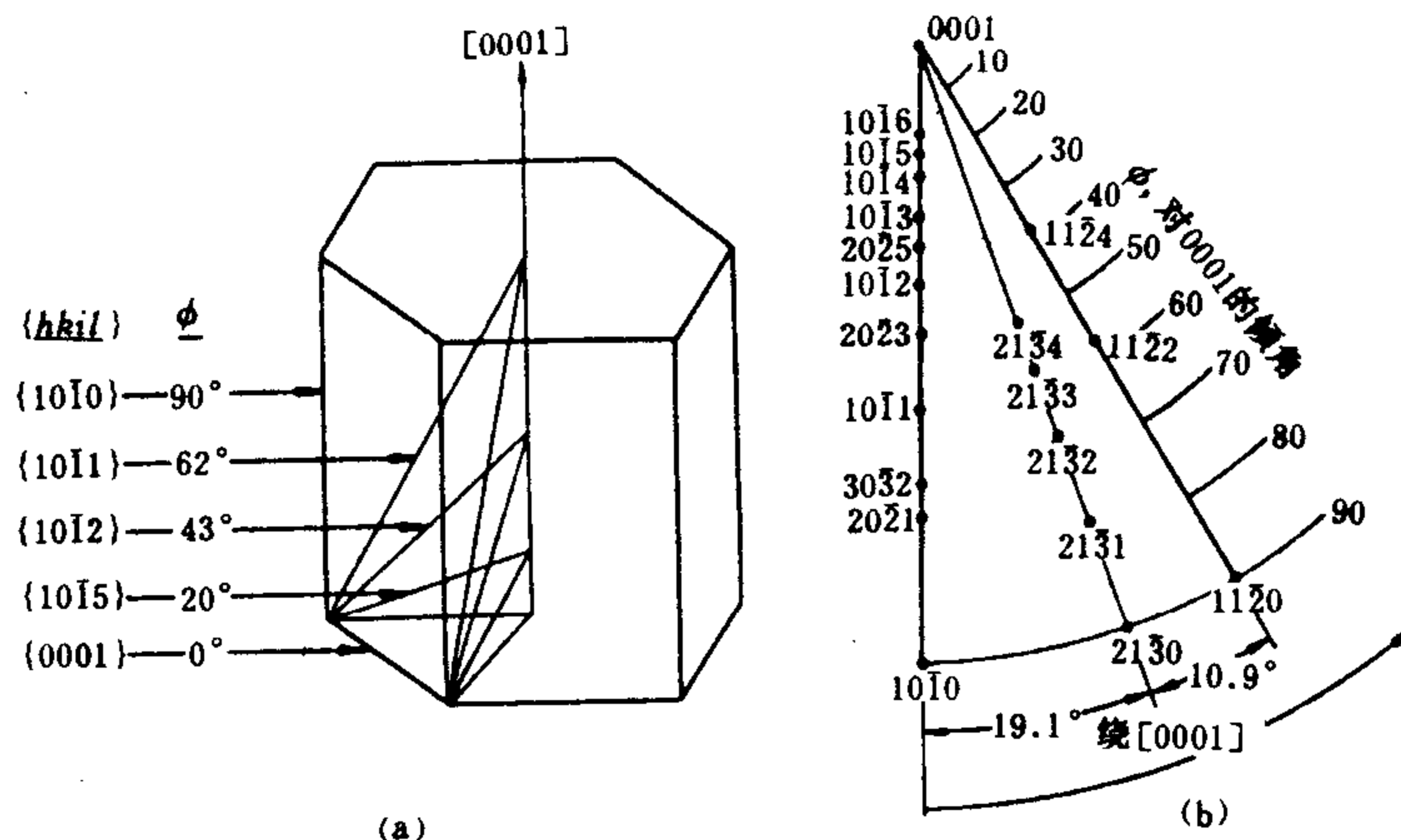


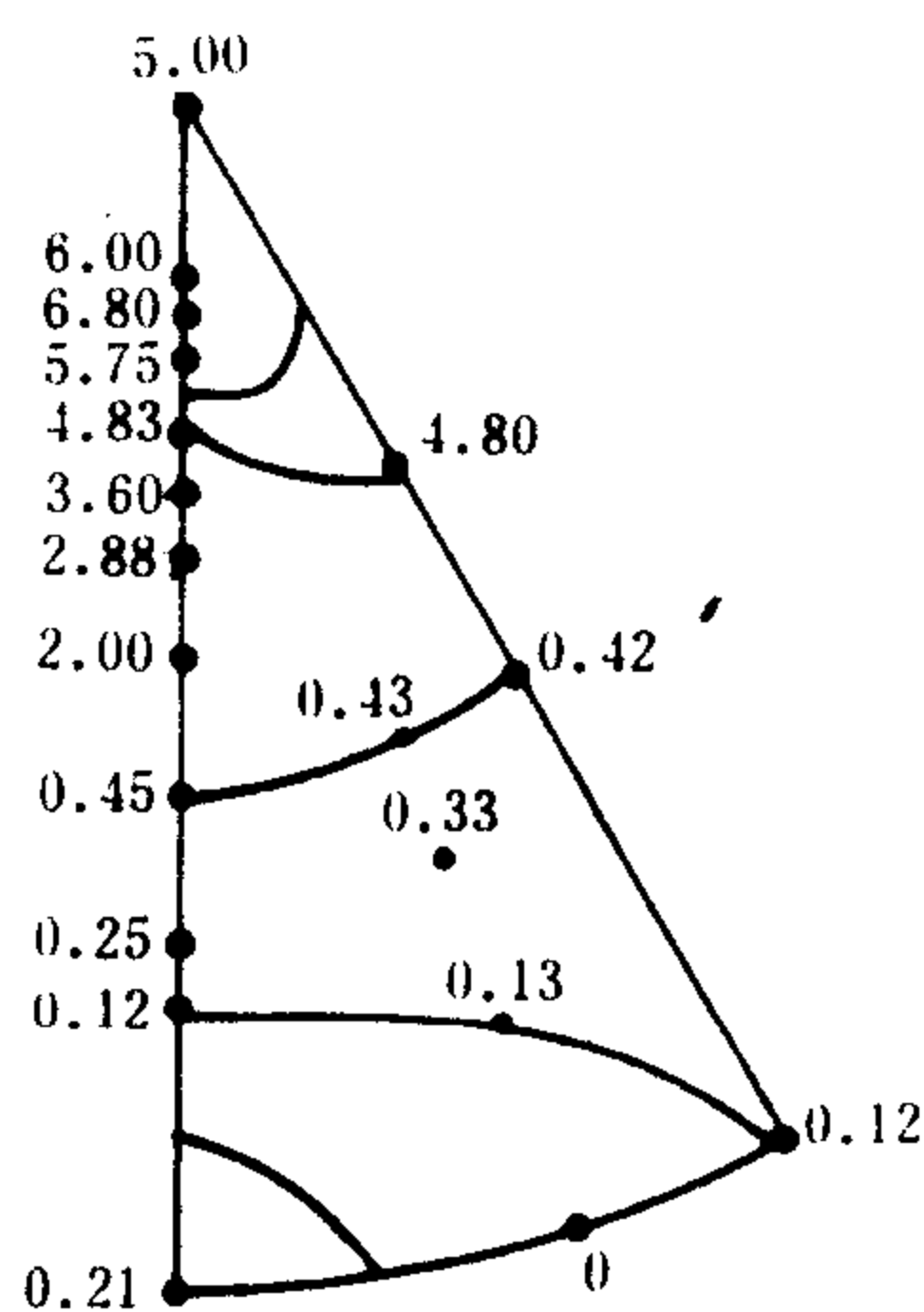
图13-47 六方晶系的晶胞(a)与标准投影三角形(b)。(a)中示出某一组 $\{10\bar{1}1\}$ 对 (0001) 面的倾角 ϕ ;(b)中给出了Zr试样有衍射线的22个晶面极点位置,和它们所在的三个晶带之间的夹角

各种晶体都有标准投影图,各种指数的晶面极点在标准投影中的位置都是确定的。例如上述锆合金属于六方晶系,图13-47(a)给出一个某一组 $\{10\bar{1}1\}$ 晶面在一个晶胞内的分布,图13-47(b)为其 (0001) 标准投影中的一个三角形。在此三角形中,标出了可能产生衍射线的22个晶面极点的位置,它们分布在三个晶带上,三个晶带大圆都过 0001 极点,它们之间的夹角分别为 19.1° 和 10.9° ,图中标的 ϕ 为对 (0001) 的倾角。

于是,可以把由衍射图谱表征的试样外形的分布,标到标准投影三角形中的特定位置上,构成反极图。

2. 测试实例

测试反极图要比测试正极图方便得多,它不需要特殊的测试附件,只须以待测方向为试样表面法线方向,在X光衍射仪上作常规扫描,就能获得反极图的原始数据。



13-48 Zr-2轧板表面法向反极图

由于即使是无织构的试样,其图谱中各条衍射线的强度也不相同,所以实测反极图时,必须以无织构试样的衍射图谱为参照标准,来度量织构试样中取向度的变化。因此,要获得反极图就须同时测试材料相同的织构试样与无织构试样的衍射图谱,分别记其中的衍射线强度为 I_i 和 I_i^0 ,下角标 i 代表衍射线的指数。 I_i/I_i^0 代表了试样表面法线在晶体学坐标中的分布。于是,将 I_i/I_i^0 标注到标准投影的三角形中,就构成了反极图。

表13-2为Zr-2粉末试样与Zr-2板轧面为试样表面时的衍射数据,图13-48为Zr-2板轧面反极图。图表中的数据取的是衍射峰峰高。由于 0002 与 0004 ; $10\bar{1}1$ 与 $20\bar{2}2$ 等相比,前者强度大,测量准确度高,计算反极图时给以较大的权重,这里取的是前者权重为1,后者权重为0。

表13-2 Zr-2粉与轧板的衍射数据

hkl	$I^\circ hkl$	$I hkl$	I/I°
10 $\bar{1}$ 0	47	10	0.21
0002	48	240	5.00
10 $\bar{1}$ 1	140	63	0.45
10 $\bar{1}$ 2	24	69	2.88
11 $\bar{2}$ 0	24	3	0.12
10 $\bar{1}$ 3	24	116	4.83
20 $\bar{2}$ 0	5	2	0.40
11 $\bar{2}$ 2	24	10	0.42
20 $\bar{2}$ 1	17	2	0.12
0004	6	31	5.17
20 $\bar{2}$ 2	6	2	0.33
10 $\bar{1}$ 4	4	23	5.75
20 $\bar{2}$ 3	6	12	2.00
21 $\bar{3}$ 0	3	0	0.00
21 $\bar{3}$ 1	8	1	0.13
11 $\bar{2}$ 4	5	4	4.80
21 $\bar{3}$ 2	3	1	0.33
10 $\bar{1}$ 5	6	41	6.80
21 $\bar{3}$ 3	7	3	0.43
30 $\bar{3}$ 2	4	1	0.25
20 $\bar{2}$ 5	3	11	3.60
10 $\bar{1}$ 6	3	18	6.00

应当说明一下的是,测反极图时要求衍射线数要尽量地多,因此,它适用于对称性较低的晶体。对于对称性较高的晶体,应该选用短波长的辐射。

二、反极图数据的归一化处理

利用图13-48所示的反极图,可以清晰地看出,Zr-2板轧面近于 $\{10\bar{1}5\}$ 面。然而要利用反极图作织构程度的定量计算或与其他文献的测试结果进行比较,就必须对图上的数据作归一化处理。

为了使数据与材料体积相对量相联系,引入相对取向密度 J_i 。如果 $V_{i//}$ 与 $V^\circ_{i//}$ 分别代表有织构与无织构试样中晶面 i 的法向,平行于某特定方向的体积分数,则 J_i 为 $V_{i//}$ 与 $V^\circ_{i//}$ 之比。即

$$J_i \equiv \frac{V_{i//}}{V^\circ_{i//}} \quad (13-11)$$

对于无织构试样有

$$V^\circ_{i//} = \frac{V^\circ}{4\pi}$$

其中 i 可以是任意指数, V° 为总体积分数。无织构试样的相对取向密度记为 J°_i , $J^\circ_i \equiv 1$ 。对于有织构的试样, $J_i \geq 1$, 按定义有

$$1/4\pi \int J_i d\Omega = 1 \quad (13-12)$$

由于衍射图谱中的强度数据有限,因此 J_i 不是连续函数,因此只能对(13-12)式作近似处理。下面介绍常用的近似处理方法。

衍射仪测试的无织构试样衍射线强度 I°_i 为

$$I^\circ_{hkl} = C^\circ(LP) |F_{hkl}|^2 P^\circ_{hkl} V_{\text{有效}} \quad (13-13)$$

其中 (LP) 为洛伦兹偏振因子；

F_{hkl} 为结构因数；

P°_{hkl} 为无织构粉末试样的重复因数；

C° 为与试样完整程度和实验条件有关的常数；

$V_{\text{有效}}$ 仅与 X 光束截面 S_0 和试样吸收系数有关,按理应该并入常数项。但考虑到无织构试样与有织构试样某晶面 i 平行试样表面的体积份数有所改变,因此将(13-13)式改写成

$$I^\circ_i = C^\circ(LP) |F_i|^2 P^\circ_i V^\circ_{i//} \quad (13-14)$$

对于有织构的试样应有

$$I_i = C(LP) |F_i|^2 P_i V_{i//} \quad (13-15)$$

如果不考虑试样有无织构时重复因数的变化,则从(13-14)与(13-15)式可以导出

$$\frac{I_i}{I^\circ_i} = \frac{C V_{i//}}{C^\circ V^\circ_{i//}}$$

即

$$\frac{I_{hkl}}{I^\circ_{hkl}} = \frac{C}{C^\circ} J_{hkl} \quad (13-16)$$

C 与 C° 都是常数。因此有

$$\sum_{hkl}^n \frac{I_{hkl}}{I^\circ_{hkl}} = \frac{C}{C^\circ} \sum_{hkl}^n J_{hkl} \quad (13-17)$$

n 为所获得的衍射线的条数。由(13-16)式和(13-17)式可以得到

$$J_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I^\circ_{hkl}}{\sum (I_{hkl}/I^\circ_{hkl})} \cdot \sum_{hkl}^n J_{hkl}$$

如果认为 n 条衍射线在晶体坐标中是均匀分布的,则可以用

$$\frac{1}{n} \cdot \sum_{hkl}^n J_{hkl} = 1 \quad (13-18)$$

代替(13-12)式,从而得到

$$J_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I^\circ_{hkl}}{\frac{1}{n} \sum_{hkl}^n (I_{hkl}/I^\circ_{hkl})} \quad (13-19)$$

通常称这种计算方法为 Harris 法,它是由 Harris 提出,经后人修正确定的,也称等权重法。

实际上,衍射线在晶体坐标中的分布是不均匀的。例如 α -Zr 的衍射线只集中在三条晶带大圆上(见图13-47),因此,有必要采用其他的归一化方法。

面积权重法认为某一相对取向密度 J_i 不仅代表指数为 i 的极点密度,也代表了它周围面积 S_i 上的极点密度,因此,(12-18)式变成

$$\frac{1}{S} \sum S_i J_i = 1$$

记 $S_i/S = A_i$, 则有

$$\sum A_i J_i = 1 \quad (13-20)$$

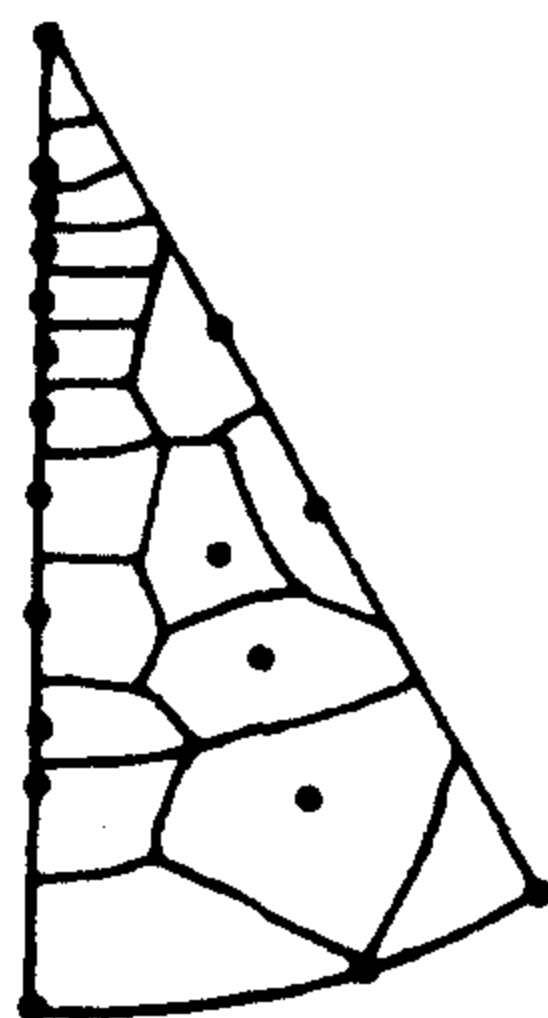


图13-49 锆的面积权重多边形

S 为标准投影三角形的面积, S_i 为极点 i 周围多边形的面积, 因此, A_i 为极点 i 所占的面积分数。极点 i 周围多边形是由平分相邻两极点之间的大圆构成的。图13-49为与 Zr-2 各极点相联系的多边形。

用面积权重法时, 相对取向密度的计算公式应为

$$J_i = \frac{I_i/I_i^0}{\sum (A_i I_i/I_i^0)} \quad (13-21)$$

表13-3为用上述两种方法计算的 Zr-2 轧板表面各极点的相对取向密度值 J_i 。其中 J_e 和 J_A 列数据分别代表由等权重法和面积权重法计算出的 J_i 值。将相对取向密度 J_i 值标到标准三角形上, 就构成了经过归一化处理的反极图, 如图13-50(a) 和 (b)。比较图13-48和图13-50(a)、(b), 可以看出, 三者的变化规律相同, 只是绝对值不同, 但图13-50(a)、(b) 值相近。

表13-3 Zr-2 轧板的相对取向密度

hkl	I_{hkl}/I_{hkl}^0	$A^* (\%)$	$A_i(I_i/I_i^0) \times 10^{-2}$	J_e	J_A
101 0	0.21	4.44	0.9324	0.09	0.11
000 2	5.00	1.24	6.2000	2.20	2.63
10 $\bar{1}$ 1	0.45	4.51	2.0295	0.20	0.24
10 $\bar{1}$ 2	2.88	4.04	11.6352	1.27	1.52
11 $\bar{2}$ 0	0.12	2.74	0.3288	0.05	0.06
10 $\bar{1}$ 3	4.83	2.49	12.0267	2.13	2.54
20 $\bar{2}$ 0	0.40	4.44	1.7760	0.18	0.21
11 $\bar{2}$ 2	0.42	4.99	2.0958	0.19	0.22
20 $\bar{2}$ 1	0.12	5.22	0.6264	0.05	0.06
000 4	5.17	1.24	6.4108	2.28	2.72
20 $\bar{2}$ 2	0.33	4.51	1.4883	0.15	0.17
10 $\bar{1}$ 4	5.75	3.56	20.4700	2.53	3.03
20 $\bar{2}$ 3	2.00	5.58	11.1600	0.88	1.05
21 $\bar{3}$ 0	0.00	5.34	0.0	0	0
21 $\bar{3}$ 1	0.13	12.56	1.6328	0.06	0.07
11 $\bar{2}$ 4	4.80	10.53	50.5440	2.12	2.53
21 $\bar{3}$ 2	0.33	9.96	3.2868	0.15	0.17
10 $\bar{1}$ 5	6.80	2.49	16.9320	3.00	3.58
21 $\bar{3}$ 3	0.43	9.96	4.2828	0.19	0.23
30 $\bar{3}$ 2	0.25	3.44	0.8600	0.11	0.13
20 $\bar{2}$ 5	3.60	2.49	8.9640	1.59	1.89
10 $\bar{1}$ 6	6.00	4.40	26.4000	2.64	3.16

$\sum = 50.02$

$\sum = 99.98$

$\sum = 1.90$

* A_i 是利用极射等面积网(实验室自作)测得

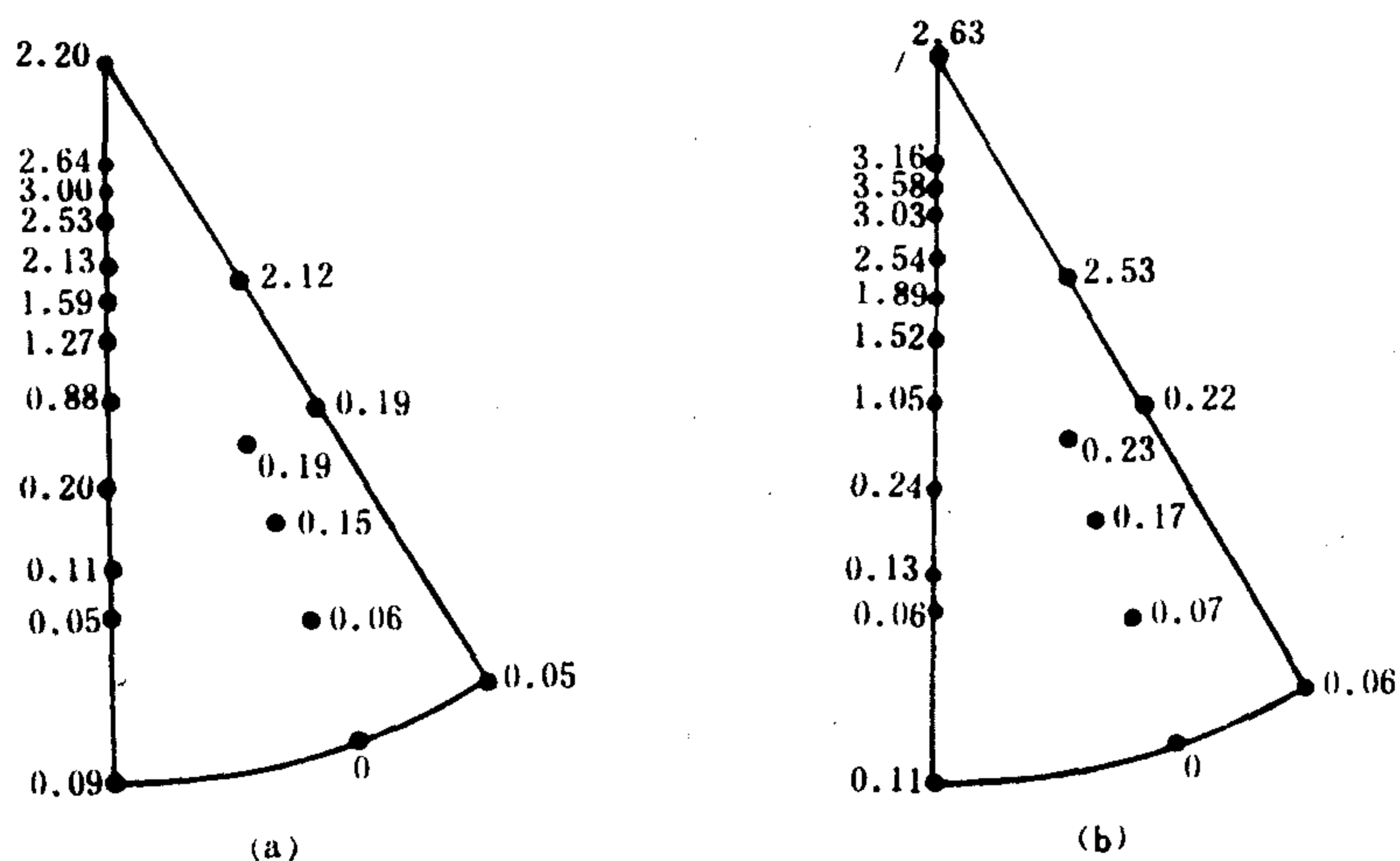


图13-50 Zr-2轧板表面的归一化反极图(a)等权重归一;
(b)面积权重归一

三、各向异性的计算

利用反极图也可以计算试样的取向参数 f 和各向异性因子 BAF, 并且计算极为简单。现以图13-51为例加以说明。

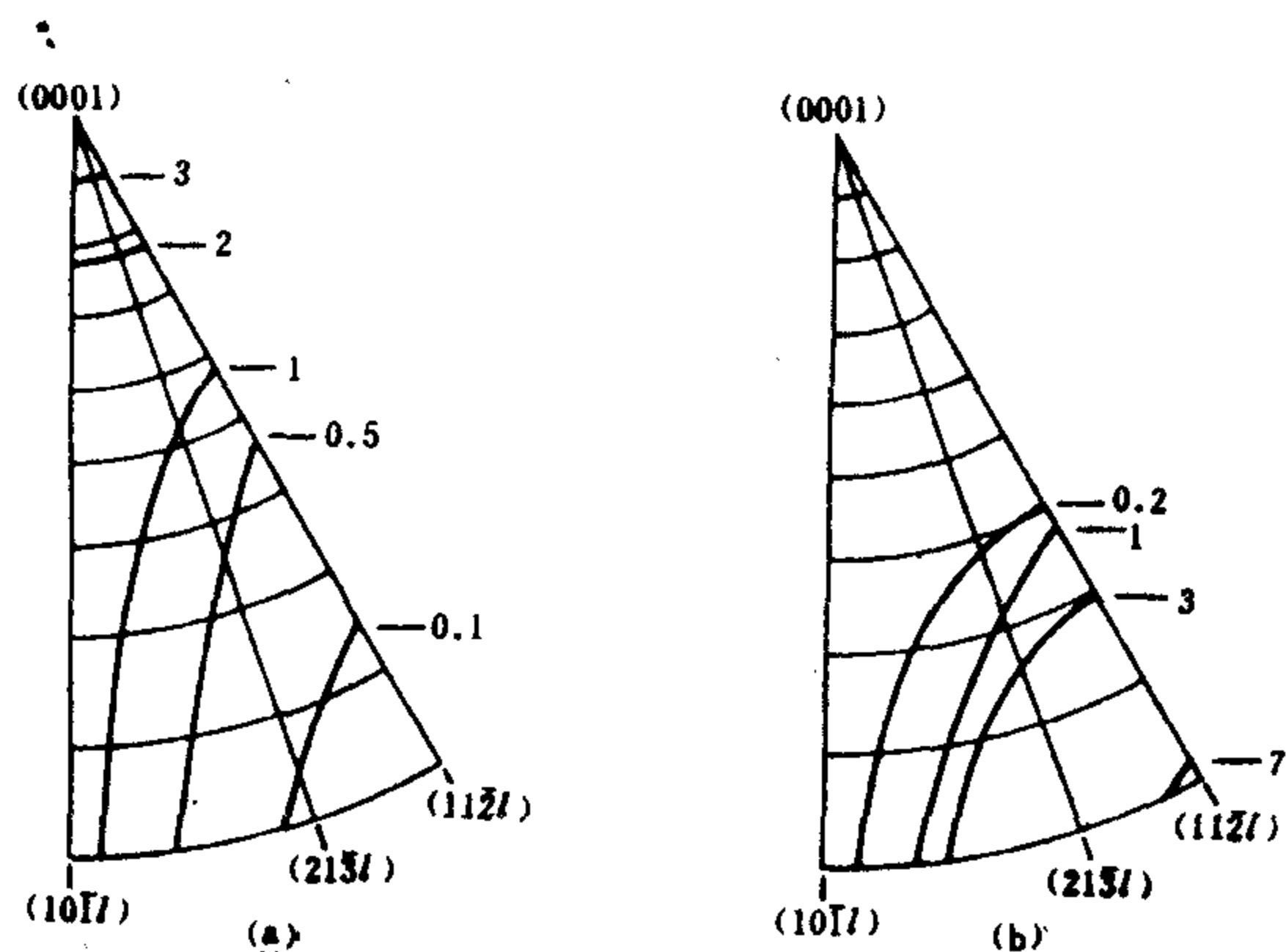


图13-51 锆合金棒的径向(a)和轴向(b)反极图

图13-51(a)和(b)分别为由图13-45(a)和(b)衍射图谱获得的锆合金棒径向和轴向反极图。径向即纵向截面法向;轴向即横向截面法向。图中的粗实线为等 J 曲线, 数字为 J 值, J 为相对取向密度。图中由细实线所示的同心圆弧, 为等 ϕ 曲线, ϕ 为反极图中的参考方向与(0001)极

之间的夹角。对于各个晶带大圆,都可以从图13-51中获得某 ϕ 处的相对取向密度 J_ϕ 值,并获得 $J_\phi \sim \phi$ 曲线,见图13-52(a)和(b)。在图13-52(a)和(b)中,在 $(10\bar{1}l)$ 、 $(21\bar{3}l)$ 和 $(11\bar{2}l)$ 晶带大圆上的 J_ϕ 值分别用“○”、“△”和“□”表示。为了计算各向异性参数,须从图13-52(a)和(b)中分别计算出径向和轴向相对取向密度的等 ϕ 平均值 \bar{J}_ϕ 。 \bar{J}_ϕ 为

$$\bar{J}_\phi = \frac{1}{30} \left[19.1 \times \left(\frac{J_1 + J_2}{2} \right) + 10.9 \times \left(\frac{J_2 + J_3}{2} \right) \right]$$

式中的系数19.1分别为晶带 $(10\bar{1}l)$ 与 $(21\bar{3}l)$ 和 $(21\bar{3}l)$ 与 $(11\bar{2}l)$ 之间的夹角度数; J_1 、 J_2 和 J_3 分别为属 $(10\bar{1}l)$ 、 $(21\bar{3}l)$ 和 $(11\bar{2}l)$ 晶带的相对取向密度在所计算的 ϕ 角处的值。一般是在反极图上画分若干个 ϕ 值区域,计算 J_ϕ 在各个区域中的平均值。图13-51所示的例中是将反极图分成9个等 ϕ 区,即将 ϕ 值10°分度。图13-52(c)和(d)分别为曲线图13-52(a)和(b)计算出的,图中的实线为 $\bar{J}_\phi \sim \phi$ 曲线,虚线为 $\bar{J}_\phi \sin \phi \sim \phi$ 曲线。

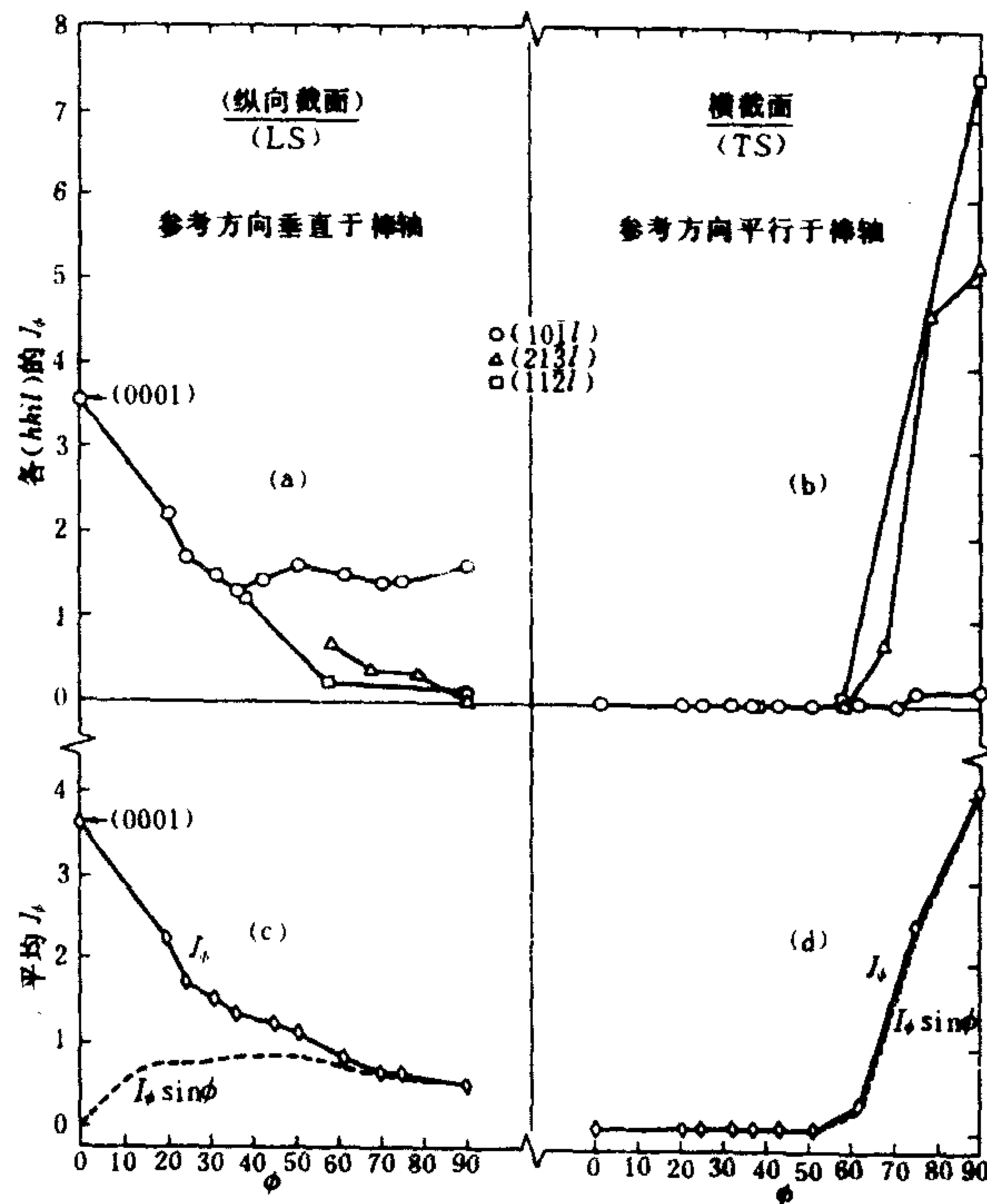


图13-52 铅合金棒径向(a)、(c)和轴向(b)、(d)相对取向密度 J_ϕ 、其等 ϕ 平均值 \bar{J}_ϕ 及 $\bar{J}_\phi \sin \phi$ 相对 ϕ 角的分布

(13-8)式为取向参数 f 的定义式,它是在对属六方晶系的材料进行各向异性计算时引入的。即

$$f = \sum_0^{90^\circ} V_i \cos^2 \phi_i$$

其中 V_i 为参考方向位于 ϕ_i 处的体积份数。 $\phi_i = 0 \sim 90^\circ$ 。由于反极图中的等 ϕ 区是按10分度画分的,所以可按下式计算各个 ϕ 区内的体积份数 $V_{\Delta\phi}$,

$$V_{\Delta\phi} = \frac{\int_{\phi_i}^{\phi_{i+1}} J_\phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{90^\circ} J_\phi \sin \phi d\phi}$$

具体计算方法,可用表13-4来完成,表中的 $\bar{\phi}$ 为 $1/2(\phi_i + \phi_{i+1})$; Σ_1 为 $\Sigma \bar{J}_\phi \sin \bar{\phi}$,即 $\int_0^{90^\circ} J_\phi \sin \phi d\phi$; Σ_2 为 $\Sigma V_{\Delta\phi} \cos^2 \bar{\phi}$,即为取向参数 f 。

表13-4 取向因子的计算方法

$\Delta\phi$ ($\phi_i \sim \phi_{i+1}$)	\bar{J}_ϕ	$\bar{J}_\phi \sin \bar{\phi}$	$V_{\Delta\phi}$	$V_{\Delta\phi} \cos^2 \bar{\phi}$
0—10	⋮	⋮	⋮	⋮
10—20	⋮	⋮	⋮	⋮
20—30	⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
80—90	⋮	⋮	⋮	⋮
总合		Σ_1		$\Sigma_2 = f$

* 第四节 极分布图的测定

除了通过测定正、反极图来确定材料的织构状态以外,对于具有丝织构的材料,还可以通过测量极分布图来确定其织构状态。

一、极分布图

如果具有丝织构材料的参考方向为 R ,它可以是丝轴、沉积面法向等,则任意晶面 $\{hkl\}$ 都绕其成对称分布。图13-53是标出参考方向 R 的参考球。这时任意指数的极点都以 R 为轴作对称分布。因此,极点沿 ϕ 角的分布就能反映了该材料的织构状态。 ϕ 角为参考方向 R 与 hkl 极点之间的夹角。所谓极分布图就是某极点沿 ϕ 的分布图。反映到X光衍射线上,极分布图就是指该指数的衍射线强度 I 与 ϕ 之间的函数关系。

因此,测定极分布图就是设法测出 $\phi = 0 \sim 90^\circ$ 时某晶面的衍射线强度。而测试时所选择的晶面极点,一般都是预计的理想织构成份。

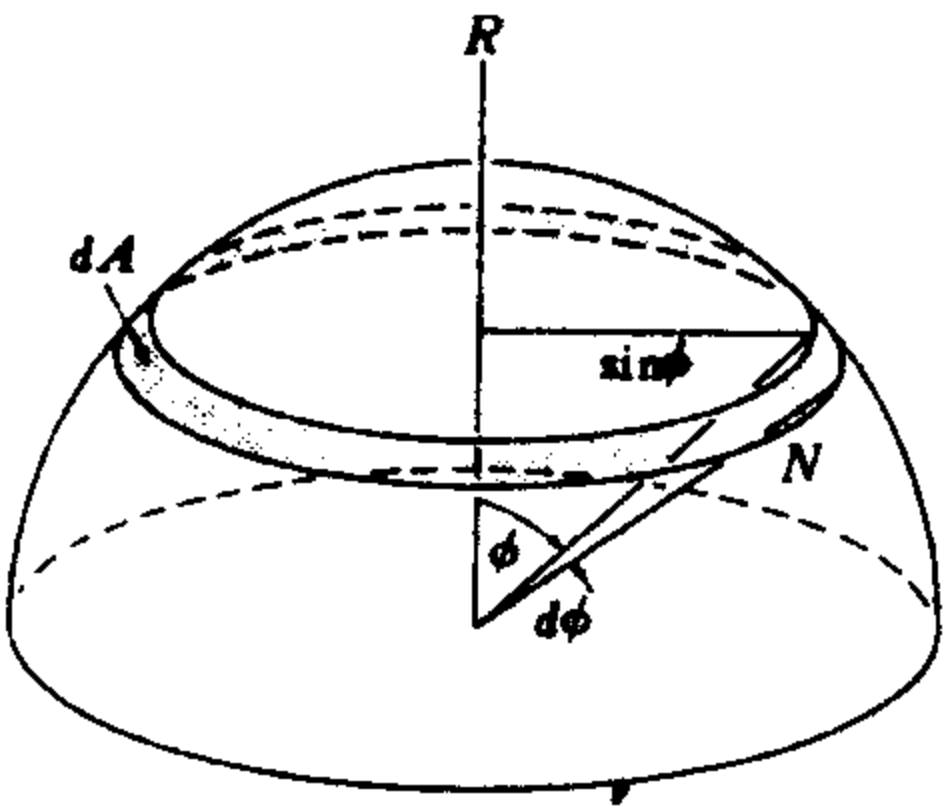


图13-53 丝织构试样中, $\{hkl\}$ 极点的分布特点

R 为丝轴,阴影带为 $\{hkl\}$ 极点区。设参考球半径为单位长度,则阴影带面积为 $\sin \phi d\phi$

二、极分布图的测定

利用 θ 角与 2θ 角能够分立运动的衍射仪可以方便地测定极分布图。测定极分布图时,先将计数器预置到欲测的衍射线位置上,并且不再运动;试样则由 $\phi = 0^\circ$ 的初始位置,图13-54(a),连续绕衍射仪轴转动。图13-54(b)表示某时刻的试样位置,计数器中就测得了各 ϕ 角时的强度 I 。自然,当条件允许时也可以用 AB 为转轴,测试 $I \sim \phi$ 曲线。

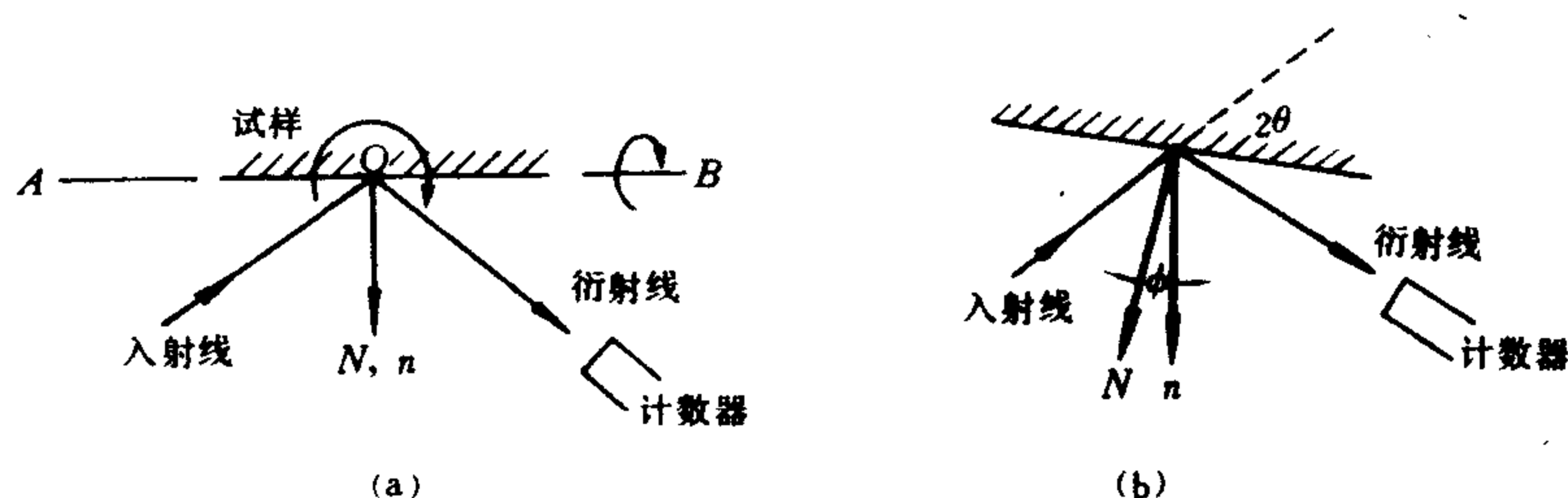


图13-54 用衍射仪测试极分布图

(a)为试样的初始位置和可能的转轴 O 与 AB ; (b)为某测试时刻的试样位置。

测试时计数器不动,只试样作匀速转动。 N 与 n 分别为试样表面法线与衍射面法线,

ϕ 角为试样表面与衍射面之间的夹角。

一般要测试 $\phi = 0 \sim 90^\circ$ 区域中的整个极分布图时,必须作两组测量,两组数据各自经过吸收校正以后组合在一起,获得 $I \sim \phi$ 曲线。图13-55为测试挤压 Al 丝 $I \sim \phi$ 曲线时所作的两组测量。它们测量的都是111衍射线。参考方向为棒轴。图13-55(a)以 $\phi = 0^\circ$ 为试样的初始位置,通过它获得低 ϕ 区的 $I \sim \phi$ 曲线;图13-55(b)为以 $\phi = 90^\circ$ 为试样的初始位置。图13-56中的实线为 Al 丝的111极分布图,也就是 $I_{111} \sim \phi$ 曲线。图中 $\phi = 0^\circ$ 和 70° 处的衍射峰,表示 Al 丝具有 $\langle 111 \rangle$ 丝织构; $\phi = 54^\circ$ 处的峰,表示 Al 丝具有 $\langle 001 \rangle$ 丝织构。因此,从 $I \sim \phi$ 曲线上可以判断 Al 丝具有 $\langle 111 \rangle + \langle 001 \rangle$ 双重织构。

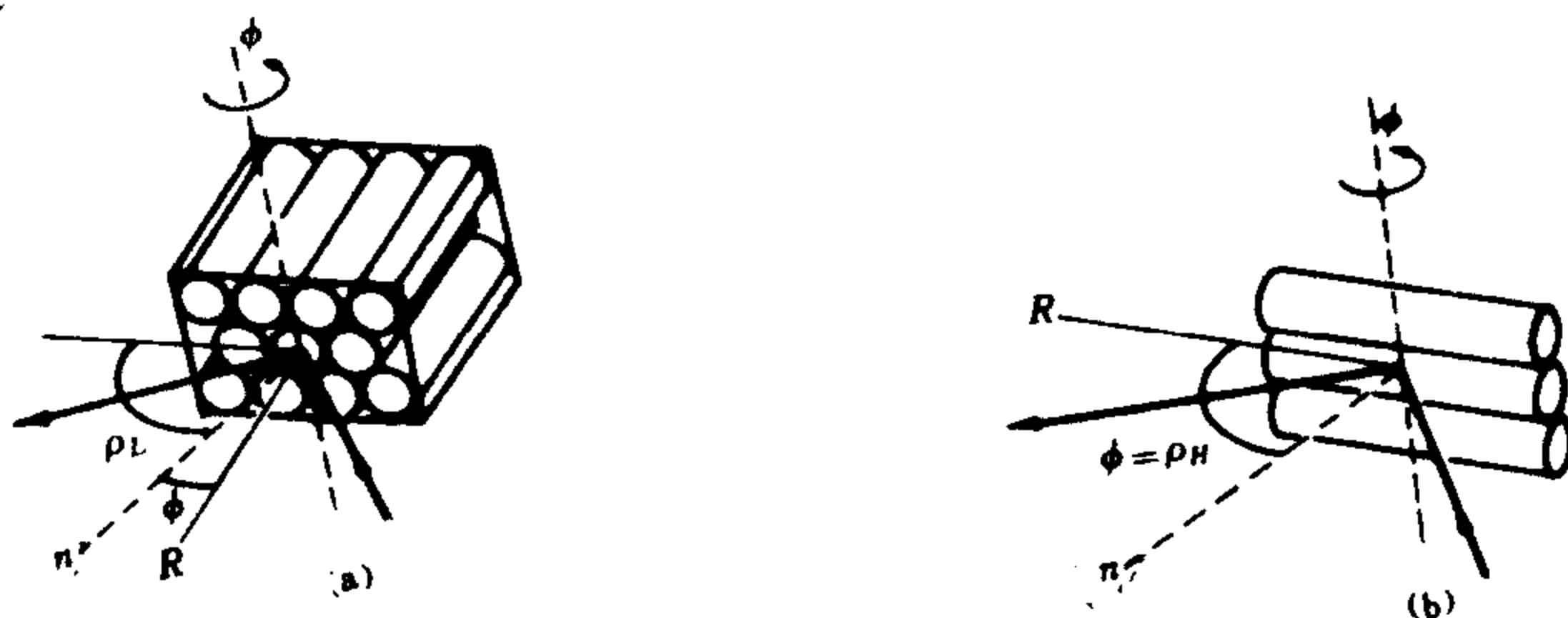


图13-55 挤压 Al 丝极分布图的测定。 R 为丝轴方向, n 为反射面法线方向

(a)为低 ϕ 区极分布图的测定;(b)为高 ϕ 区 $I \sim \phi$ 曲线的测定

要考察双织构中各自的体积分数,则要看参考球上它们各自区域中的极密度。从图13-53中看出,各 ϕ 值时极点面积之比为 $\sin\phi$ 之比。因此要求将 $I \sim \phi$ 曲线事先转化为 $I \sin\phi \sim \phi$ 曲线,图12-56中的虚线。 $\phi = 54^\circ$ 峰下 $I \sin\phi$ 曲线的面积代表 $\langle 001 \rangle$ 丝织构的体积份数, $\phi = 0^\circ$ 、 $\phi = 70^\circ$ 处 $I \sin\phi$ 曲线下的面积各代表 $1/4$ 和 $3/4 \langle 111 \rangle$ 丝织构分数。由于 $\phi = 0^\circ$ 处, $I \sin\phi$ 曲线面积的不确定性,所以两织构体积份数之比可以写成

$$\frac{V_{\langle 111 \rangle}}{V_{\langle 001 \rangle}} = \frac{3/4 \int_{70^\circ}^{70^\circ+} I \sin\phi d\phi}{\int_{54^\circ}^{54^\circ+} I \sin\phi d\phi} \quad (13-22)$$

(13-22)式只是大致的估算,准确的体积之比宜从反极图上求出。

三、回摆曲线的测定

对于某些镀层、沉积层、溅射层及压制成型的某些功能材料,它们往往具有丝织构,人们常关注的是某方向在参考方向周围的集中程度,而不是它们的整个织构状态,这时可以只测定 $\phi = 0^\circ$ 左右的极分布图。由于测试时要求试样先由图13-54(a)所示的初始位置回摆到 ϕ 为负角的位置,因此人们把这种局部极分布图又称为回摆曲线。可以用回摆曲线的半高宽表征该指数晶面在参考方向周围的集中程度。

例如在某石墨压片的常规扫描中(见图13-57),仅在 2θ 为 26.58° 处有一强衍射线。因此知该试样具有强的 $[0002]$ 丝织构。图13-58为该试样的 0002 衍射线的回摆曲线。对于精细的研究工作,特别是当回摆曲线较宽时,应在找出衍射线半高宽度之前对衍射图形先作各种校正,或利用其他办法测试 $I-\phi$ 曲线。

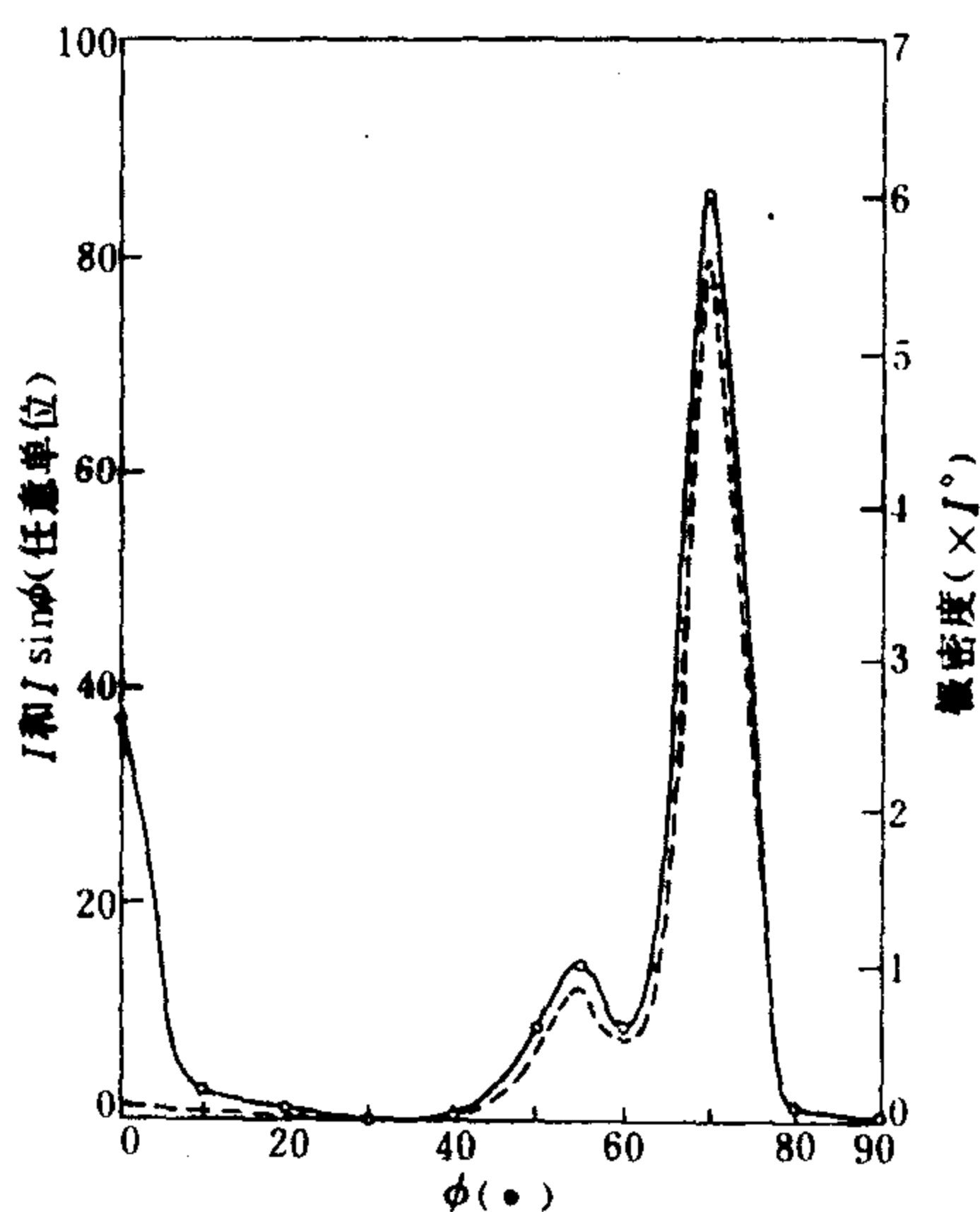


图13-56 挤压 Al 丝的111极分布图

实线为 $I-\phi$ 曲线;虚线为 $I\sin\phi-\phi$ 曲线
法测试 $I-\phi$ 曲线。

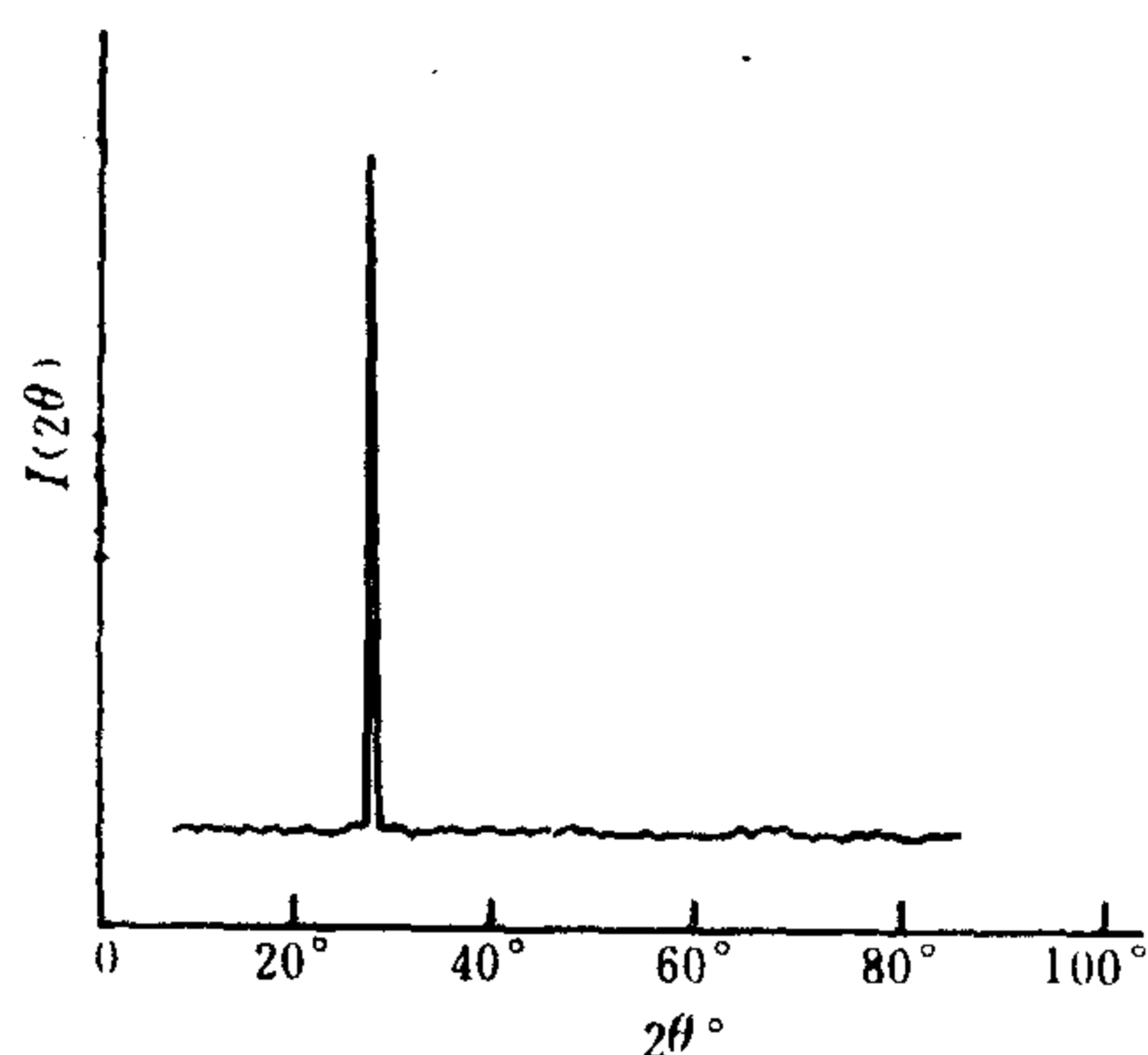


图13-57 石墨压片的 X 光衍射图
样(Cu- K_α 辐射)

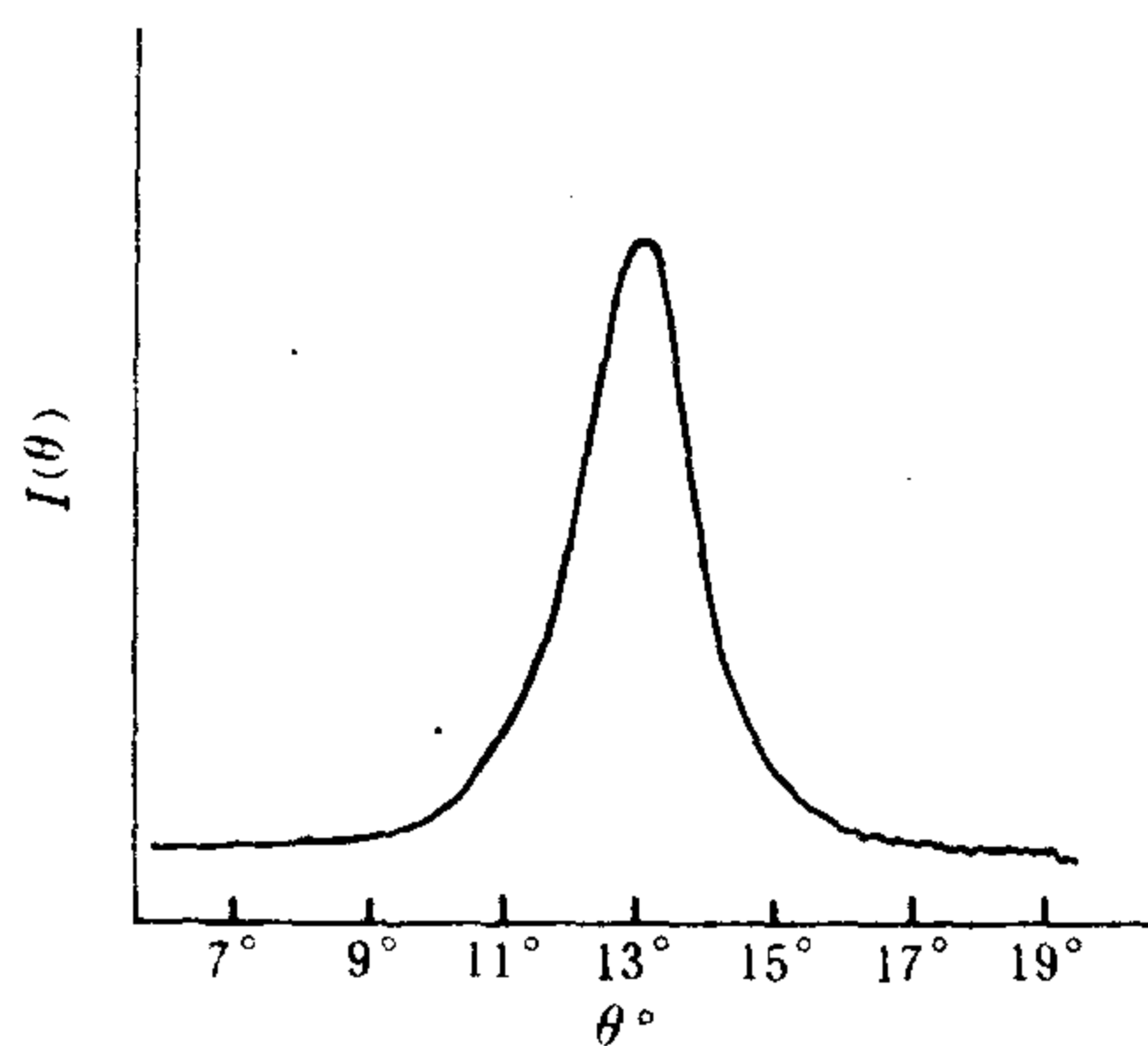


图13-58 石墨压片的0002回摆曲线

半高宽为 2° , 峰位在 13° , 即织构轴与表面法线有近 0.3° 的偏离

四、照相法测极分布图

对于尺寸极小的试样,则无法采用衍射仪测定其极分布图。这时,能够借助照相法长时间曝光的特点,获得极分布图。自然照相法测定强度的准确度远低于衍射仪法。

下面以热解碳沉积层为例,说明极分布图的测定方法。为此取 $7 \times 0.4 \times 0.1\text{mm}$ 的沉积层片,先让沉积面法线呈竖直方向,带遮板的底片平行于试样的长度方向,遮板使底片只在 $\psi = -90^\circ$ 处能够曝光(见图13-59),X 光垂直于底片。再根据石墨各条衍射线布拉格角的度数,

以试样长度方向 $A-A$ 为轴依次使 $-\alpha$ 角等于这些布拉格角的角度数,并相应于各个 α 角转动底片与它的遮板,并照相。在一系列的拍照之后,观测底片上强度最大值所对应的 α 角度数,从而判断理想丝织构成份。测得热解碳沉积层为 $[0002]$ 丝织构,此时 $-\alpha = 13^\circ$ 。同时,可以证明沿沉积面法线与 (0002) 面法线之间夹角 ϕ 与底片中德拜环上的方位角 γ 之间有如下关系。

$$\cos\phi = \cos^2 77^\circ - \sin^2 77^\circ \sin\gamma \quad (13-23)$$

因此,用光度计测得衍射环上各方位角 γ 处的强度 $I(\gamma)$,就可以利用(13-23)式换算成 $I(\phi) \sim \phi$,从而得到 (0002) 面的极分布图。

图13-60为三种不同工艺石墨沉积层 (0002) 面的归一化极分布图。由曲线的平缓程度(这时已无法测半高宽)可以定性地看出,试样3织构最严重,试样1仅有极弱的织构。同时,利用第三、四节中介绍的方法,可以由极分布图计算它们的织构参数 f 和各向异性因数 BAF 。上述三个试样的各向异性因数 BAF 分别是1.007,1.023和7.026。

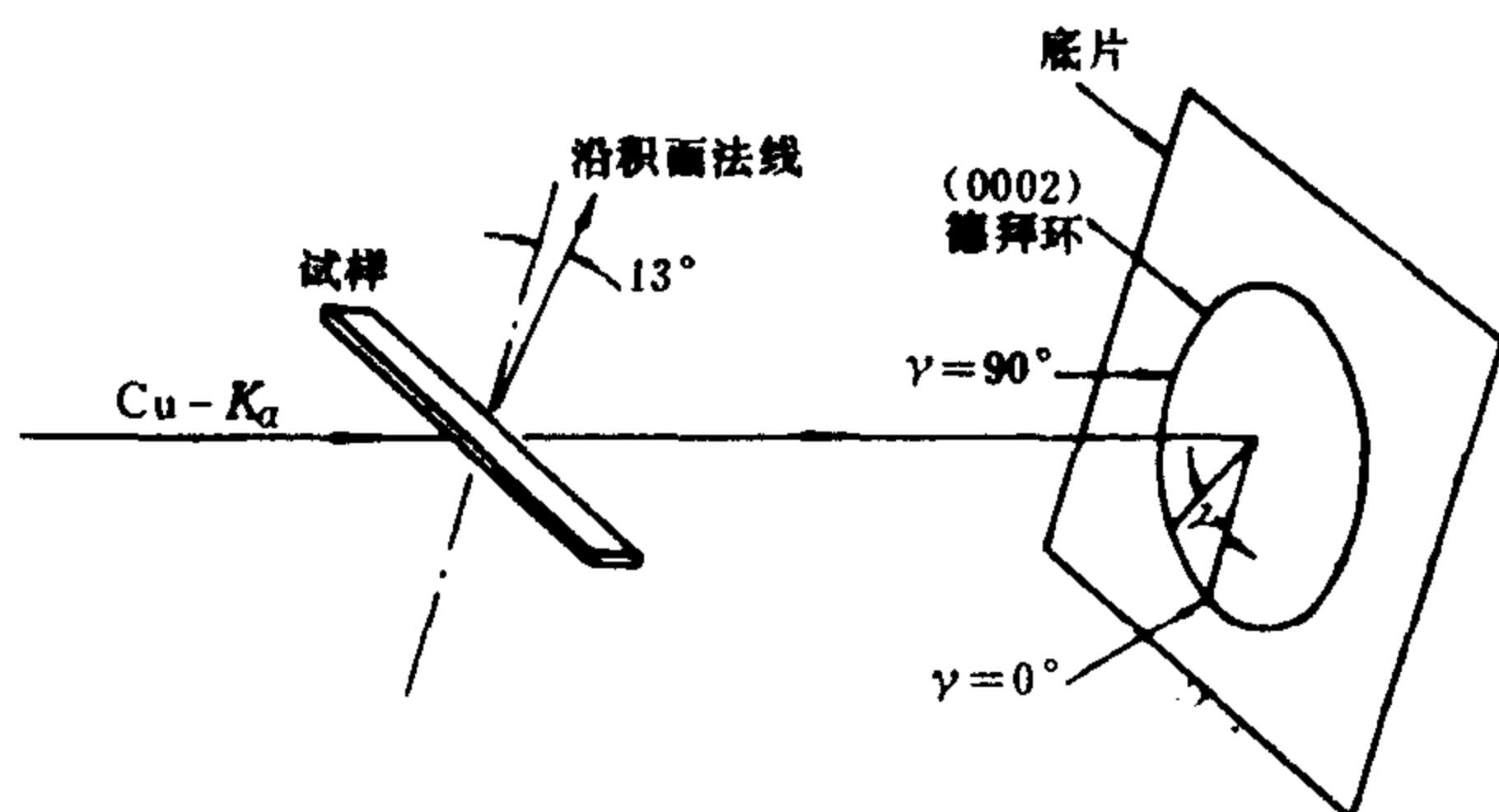


图13-59 照相法测热解包裹层的织构

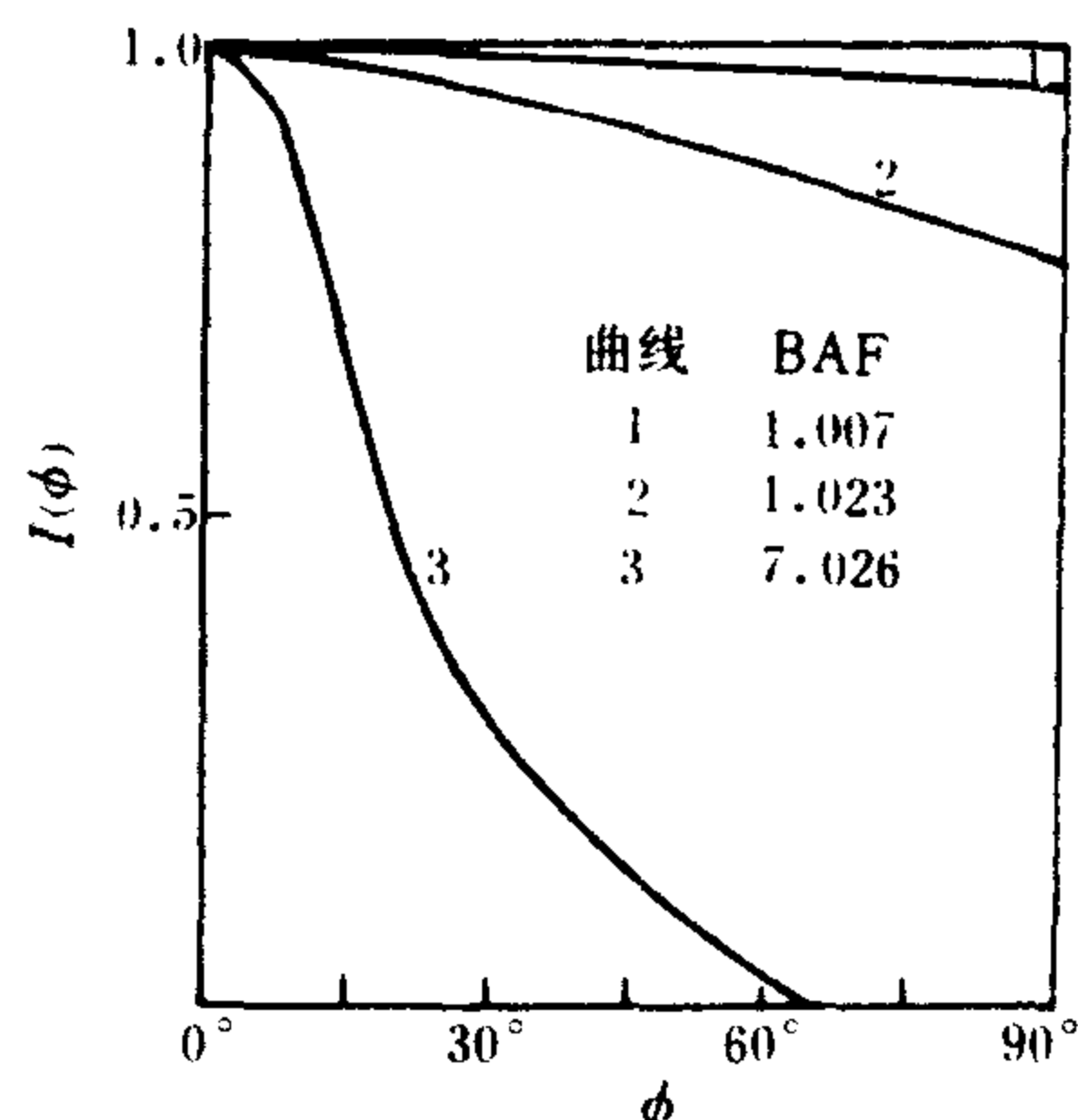


图13-60 三种不同工艺碳沉积层试样的 (0002) 极分布图。 ϕ 为沉积层表面法线与 (0002) 面法线之间的夹角

思考与练习题

- 丝织构与板织构的晶体学特征有何同异之处。
 - Al 丝具有 $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$ 丝织构,请示意画出理想织构的 $\{100\}$ 极图。
 - 请示意画出上述理想织构的 $\{111\}$ 极图。
 - Zr 板具有 $\{0001\} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 织构,请示意画出其理想织构时的 $\{0001\}$ 极图和 $\{11\bar{2}0\}$ 极图。
- 正极图与反极图有何异同之处。
 - 请示意画出上题中 Al 丝的轴向反极图。
 - 请示意画出上题中 Zr 板的轧面法向反极图和轧向反极图。
- 作图证明图13-27的正确性。
- a. 请利用图13-40作出图12-35中 $\alpha = 0^\circ$ 和 -40° 时经吸收校正后的强度曲线。设试样的 μt 值

为 1.4。

b. 请在极网上标出上述 α 处经吸收校正后的强度数据。

5. a. 用峰高法测试图 13-45 所示 Zr-2 棒的横截面各衍射线强度 I_i , 及无规试样强度 I° ;

b. 作出此 Zr-2 棒轴向反极图。

c. 利用 Harris 法计算相对取向密度 J_i , 并作出归一化轴向反极图。

*d. 利用该反极图计算 Zr-2 棒的织构参数 f 和各向异性因数 BAF, BAF 为轴向与径向性能之比, 认为 Zr 的 $P_{[0001]_{\parallel}} \gg P_{[0001]_{\perp}}$ 。

6. 试比较极分布图与反极图的适用场合。

第十四章 微晶尺寸与微观应力的测定

微晶是指尺度在 10^{-5} — 10^{-7} cm 的相干散射区, 这种尺度足以引起可观测的衍射线宽化。微观应力是指由于形变、相变、多相物质的膨胀等因素引起的存在于试样内各晶粒之间或晶粒之中的微区应力。由于它的作用, 使得各个晶粒的同指数晶面的面间距围绕无应力状态的面间距 d_0 有一分布, 如图 14-1 所示, 于是引起衍射线的宽化。

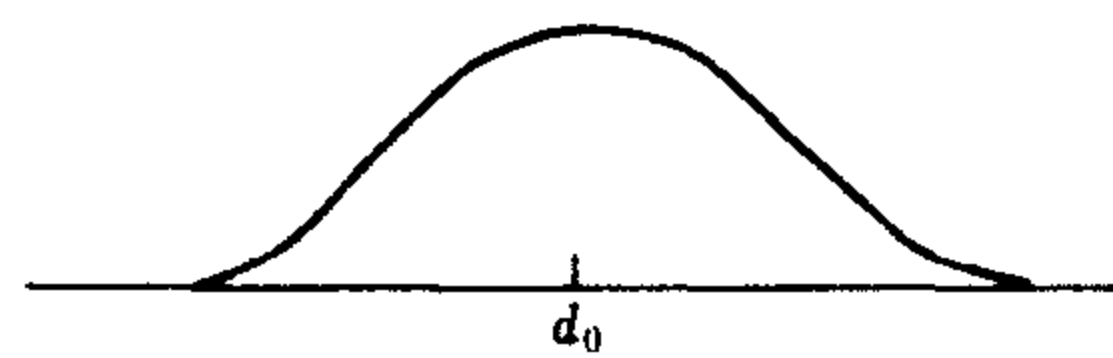


图 14-1 由微应力引起的面间距变化示意图

本章先讨论上述两种效应单独存在时的分析与测试方法, 然后再讨论两种效应同时存在时的分析方法。

第一节 微晶尺寸的确定

一、微晶引起的宽化效应

由第四章的讨论得知, 在爱瓦德图解中, 干涉函数的主峰区与干涉球相交就会形成衍射线。同时, 干涉函数主峰区的形状是由微晶的形状决定的。因此, 衍射线的线形与微晶形状有关。微晶晶粒越小, 干涉函数的主峰区就越大, 衍射线就越宽, 这是显而易见的。

下面利用立方晶微晶进一步说明微晶效应的宽化特征。

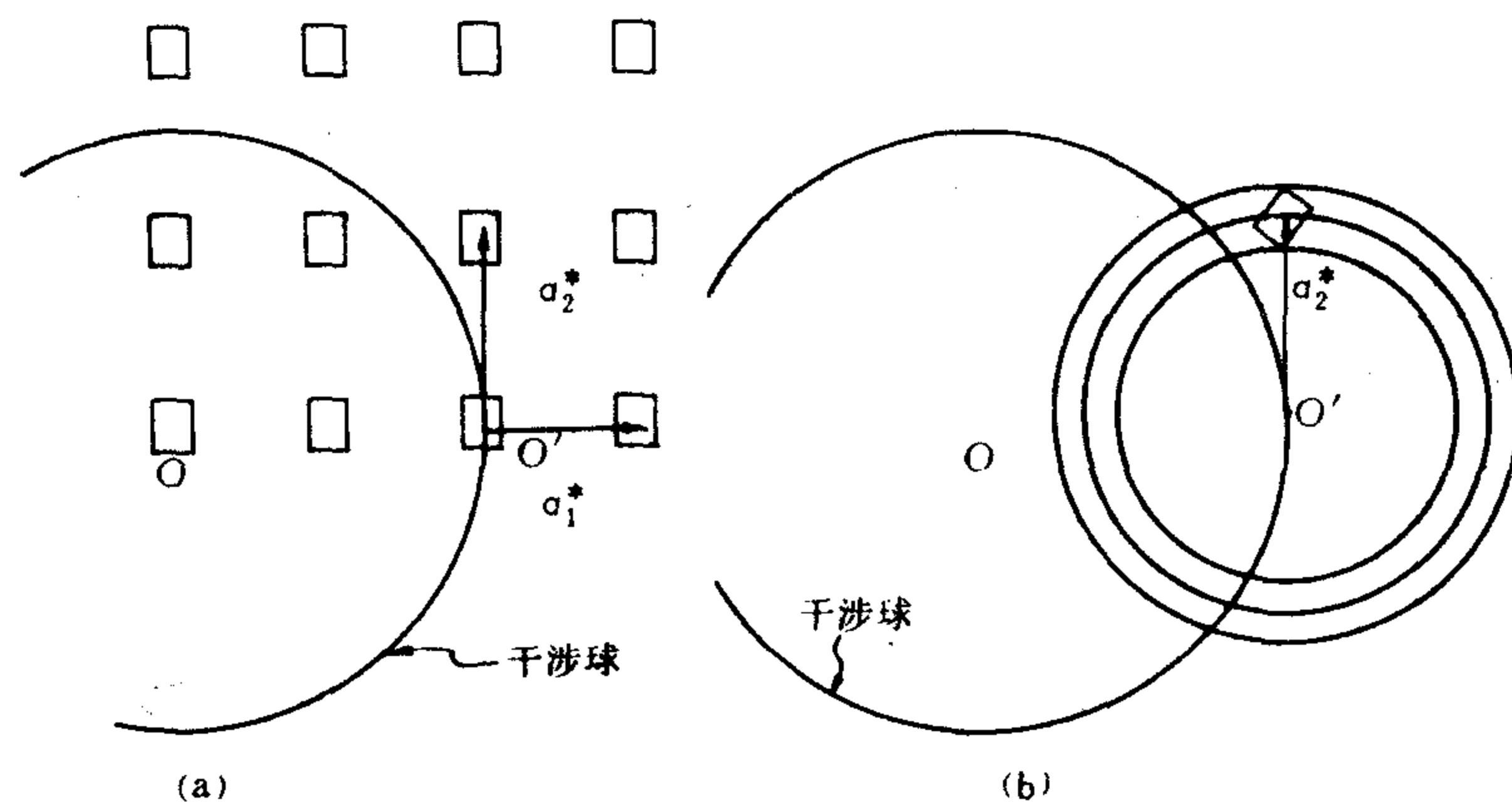


图 14-2 微晶的衍射线宽化效应

(a) 为某一特定取向立方晶微晶的爱瓦德图解, 图面为 $(001)^*$ 面, 图中的小方块都是微晶的倒易结点;

(b) 为微晶试样的爱瓦德图解, 图中的环带为某一倒易球壳与图面的截面

图 14-2(a) 给出某一特定取向微晶的爱瓦德图解, 图中仅绘出倒易点阵的 $(001)^*$ 面。微晶效应使其倒易点阵中的所有结点都变成干涉函数主峰区的形态, 即一个个小立方体。由于多晶试样中微晶的取向是任意的, 所以在多晶试样的爱瓦德图解中, 干涉函数的主峰区为一个个球壳。在图 14-2(b) 所示的试样的爱瓦德图解中, 仅绘出某一指数的主峰区与图面的截面。主峰区的球壳可以认为是由某一微晶的同指数主峰区绕倒易点阵原点 O' 任意转动形成的。因此, 无取向微晶的宽化效应总是对称的, 即线形 $f(x) = f(-x)$ 。

当试样中微晶尺度改变时, 爱瓦德图解中倒易结点的大小就改变。因此试样中微晶晶粒尺寸的分布, 会影响衍射线的线形。

二、微晶尺寸的计算

下面介绍由 Scherrer 导出的计算微晶宽化效应的公式及其适用条件。

图 14-3(a) 示意给出某一微晶的 (hkl) 面列, 共 N 层, 面间距为 d , 两相邻晶面反射之间的光程差为 Δl , 在满足布拉格条件时, 应有

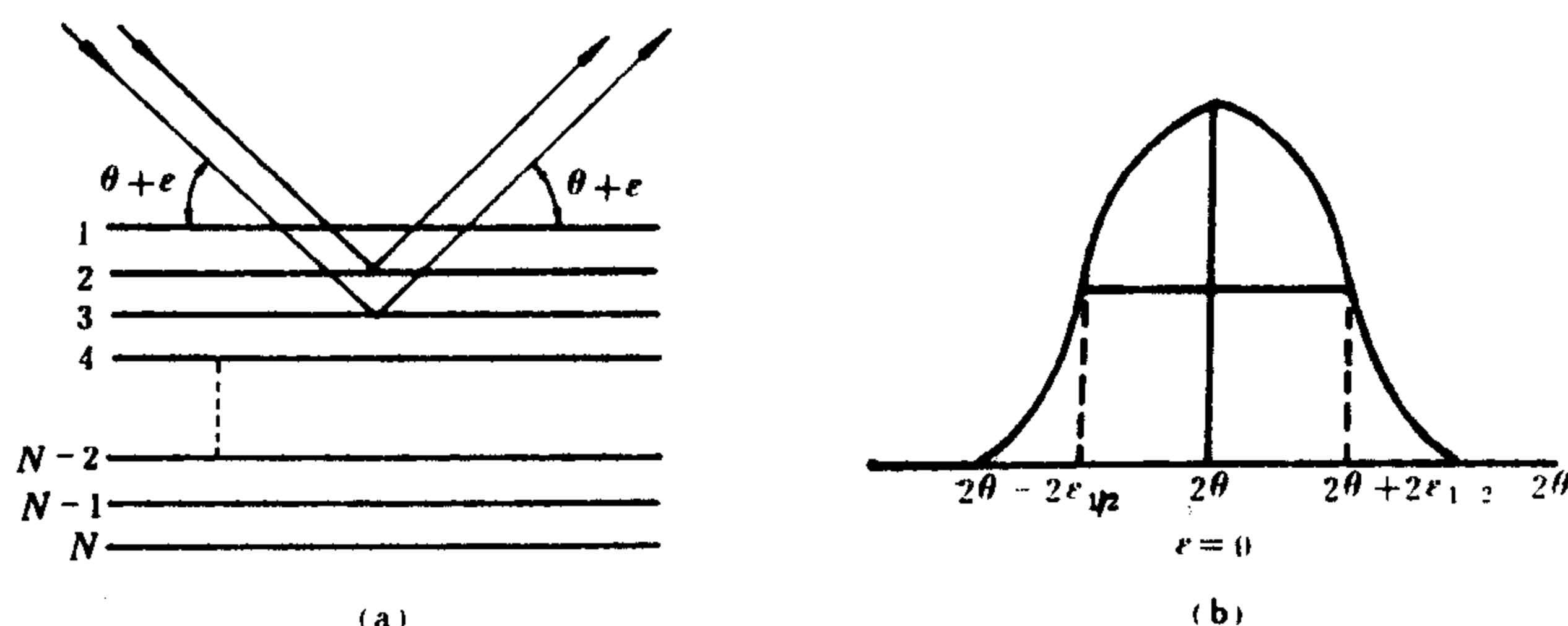


图 14-3 微晶的宽化效应

(a) 某微晶中的 (hkl) 面列, 共 N 层;

(b) 衍射线半高宽 β_{hkl} 与布拉角偏离 $\epsilon_{1/2}$ 的关系

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

如果晶粒中的 (hkl) 面列无限厚, 则仅在满足布拉格条件时才会有 hkl 衍射线产生。而当 (hkl) 面列包含的晶面数目有限时, 入射线与布拉格角呈微小偏离 ϵ , 也能够观测到 hkl 衍射线, 即衍射线产生宽化, 这时的光程差

$$\begin{aligned} \Delta l &= 2d \sin(\theta + \epsilon) \\ &= \lambda + 2d \epsilon \cos \theta \end{aligned}$$

所对应的相差为

$$\Delta \phi = \frac{2\pi \Delta l}{\lambda} = 2\pi + \frac{4\pi d \epsilon \cos \theta}{\lambda} = \frac{4\pi d \epsilon \cos \theta}{\lambda} \quad (14-1)$$

因此, N 层 (hkl) 面总散射振幅为

$$E = E_0 \sum_{k=0}^{N-1} e^{ik\Delta \phi} \quad (14-2)$$

作类似于(4-14)式的处理, 得到

$$I = I_0 \frac{\sin^2 \frac{N}{2} \Delta\phi}{\sin^2 \frac{1}{2} \Delta\phi}$$

由于 ϵ 是个极小的值,所以上式可以写成如下的形式

$$I = I_0 \frac{N^2 \sin^2 \frac{N}{2} \Delta\phi}{(\frac{N}{2} \Delta\phi)^2} \quad (14-3)$$

当 $\epsilon = 0$ 时,衍射线有最大值

$$I_{\max} = I_0 N^2$$

在 $\epsilon = \epsilon_{1/2}$ 处,衍射线具有半高强度 $I_{1/2}$, $I_{1/2} = \frac{1}{2} I_{\max}$ 。如果记

$$\alpha = 4\pi N \epsilon_{1/2} d \cos\theta / \lambda$$

则有

$$\frac{I_{1/2}}{I_{\max}} = \frac{1}{2} = \frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{(\frac{\alpha}{2})^2} \quad (14-4)$$

以 $\frac{\sin^2 \alpha/2}{(\alpha/2)^2}$ 为纵坐标, $\alpha/2$ 为横坐标作图,会发现当 $\frac{\alpha}{2} = 1.40$ 时, $\frac{\sin^2 \alpha/2}{(\alpha/2)^2} = \frac{1}{2}$, 即满足(14-4)式。

也就是说,对应于强度 $I_{1/2}$ 处的布拉格角偏离量 $\epsilon_{1/2}$ 应满足

$$4\pi N \epsilon_{1/2} d \cos\theta / \lambda = 2 \times 1.40$$

于是

$$\epsilon_{1/2} = \frac{1.40\lambda}{2\pi N d \cos\theta} \quad (14-5)$$

由图 14-3(b)可以看出,衍射线的半高宽 $\beta_{hkl} = 4\epsilon_{1/2}$, 所以

$$\beta_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{D_{hkl} \cos\theta} \quad (14-6)$$

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (14-7)$$

(14-7)式就是计算微晶尺度的 Scherrer 公式,使用 Scherrer 公式时应注意的是 $D_{hkl} = Nd_{hkl}$, 它代表的是反射面 (hkl) 垂直方向的尺度,而 (hkl) 面的大小与 β_{hkl} 无关,同时,所测的 β 值为各微晶的平均结果。

Scherrer 公式的适用范围为 D_{hkl} 在 $30 \sim 2000 \text{ \AA}$, 还能由此公式获得微晶的平均形状与比表面。

三、微晶尺寸的确定

实验测定微晶尺寸时,一般要利用标样测试出仪器线形 $g(2\theta)$ 。所谓标样就是不存在宽化效应的试样,它可以由粒度在 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 之间的脆性粉末制成。

使用标样的方式有两种:在相同的实验条件下分别测试试样和标样的衍射线线形 $h(2\theta)$ 和 $g(2\theta)$;将标样掺入试样内,一次实验同时测得试样与标样的衍射线形。前种方法可以采用

与试样材料相同的标样,于是可以测试试样和标样的同指数衍射线,因此仪器因素校正较为准确。后种方法的优点在于可以在同种条件下测试试样和标样的线形,然而所测的 $h(2\theta)$ 和 $g(2\theta)$ 存在一定的角度间隔。

测试出的试样的衍射线,即第九章第四节中所涉及的实测线形。从实测线形中扣除仪器因素的方法也如上述章节所述,有付里叶变换法、叠代法、方差法、设定线形法和曲线校正法等。

应注意的是,实验测定微晶尺寸时,应采用大 θ 角的衍射线。这一点可以由(14-6)式或(14-7)式中看出,因为当微晶尺寸 D_{hkl} 一定时, θ 角越大,衍射线就越宽,测量误差就越小。

1. 石英微晶尺寸的确定

以粒度为 $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 的石英粉为标样,在带索拉狭缝,采用线焦的衍射仪上分别测试试样与标样的 $24\bar{6}0$ 衍射线。采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射,石英的 $24\bar{6}0$ 衍射线的 $K_{\alpha 1}$ 峰在 2θ 为 146.6° 处。

分别测得实测线形与仪器线形的宽度为 $B = 0.37^\circ, b = 0.22^\circ$ 。

根据所用的实验条件,可以得知,能够利用图 9-14 所示的校正曲线获得真实线形的宽度 β 。

由于 $b/B = 0.595$,在图 9-14 所示的背射曲线上查得与 b/B 相应的 β/B 值为 0.4。从而有 $\beta = 0.4B$,为 0.15° 。

将所得到的 β 值和其他实验数据代入(14-7)式,有

$$D_{24\bar{6}0} = \frac{0.89 \times 1.54}{0.15 \times (3.14/180) \cos 73.3} = 1823(\text{\AA})$$

即所测石英微晶在垂直于 $(24\bar{6}0)$ 面的方向上尺度近于 1823\AA 。

如果观测试样与标样的衍射线线形近于柯西形、也可以利用(9-30)式获得真实线形的宽度

$$\beta = B - b = 0.15^\circ$$

与校正曲线给出的结果一致。

2. MgO 微晶形状的粗判

由于 X 光衍射方法所测试的微晶尺度是与衍射面相垂直的方向上的尺度,所以测试某一试样的几条衍射线,可以粗判试样中微晶的形状。下面以 MgO 为例加以说明。

利用 $\text{Co-K}\alpha$ 辐射在衍射仪上测得 MgO 微晶试样 200、220 和 222 衍射线,扣除仪器宽度后,得到试样真实线形的宽度 β_{200} 、 β_{220} 和 β_{222} 。它们各自对应的微晶尺度为 D_{200} 、 D_{220} 和 D_{222} 。

由于

$$\beta_i = \frac{0.89\lambda}{D_i \cos \theta_i}$$

所以

$$\frac{\beta_i}{\beta_j} = \frac{D_j \cos \theta_j}{D_i \cos \theta_i}$$

记

$$\frac{\beta_i}{\beta_j} = R_i/j$$

由实验数据得到

$$R_{200/220} = 0.993$$

$$R_{222/200} = 1.244$$

$$R_{222/220} = 1.236$$

另一方面,设定微晶形状后,也可以计算出上述衍射线宽度的比值,计算值记为 $R^{\circ}_{i/j}$ 。于是,可以通过比较实测值 $R_{i/j}$ 与计算值 $R^{\circ}_{i/j}$ 判定微晶形状。

MgO 属立方晶系,点群为 $m3m$ 。因此,自由生长时可能出现的微晶形状是:以 $\{100\}$ 为自由面的立方体;以 $\{111\}$ 为自由面的八面体;以 $\{110\}$ 为自由面的十二面体;球形等。

上述各种形状在与衍射面 i 垂直方向上的尺度 D_i 由表 14-1 所示。而 $R_{i/j}$ 与 $R^{\circ}_{i/j}$ 的比较由表 14-2 所示。由表 14-2 中的数据看出,MgO 微晶形状近于立方体。

表 14-1 不同形状的微晶在 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向上的尺度比

D_{hkl} 微晶形状	$h k l$		
	200	220	222
球形	1	1	1
立方形	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$
八面体	1	$\sqrt{2}/2$	$1/\sqrt{3}$
十二面体	1	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{3}/2$

这里应该指出的是:利用 X 光衍射方法获得的微晶形状可能与用 X 光小角散射或电子显微镜所测得的微粒形状不同。

表 14-2 实测值 $R_{i/j}$ 与计算值 $R^{\circ}_{i/j}$ 的比较

微晶形状 $(R_{i/j})/(R^{\circ}_{i/j})$	球形	立方形	八面体	十二面体
$\frac{R_{200/220}}{R^{\circ}_{220/220}}$	0.877	1.240	0.620	0.620
$\frac{R_{222/200}}{R^{\circ}_{222/200}}$	1.663	0.960	2.315	1.920
$\frac{R_{222/220}}{R^{\circ}_{222/220}}$	1.459	1.191	1.786	1.191

* 第二节 微观应力的测定

由于塑性材料在形变,相变时会使滑移层,形变带,孪晶,以及夹杂、晶界、亚晶界、裂纹、空位和缺陷等附近产生不均匀的塑性流动,从而使材料内部存在着微区(几十埃)应力。这种应力也会由多相物质中不同取向晶粒的各向异性收缩或合金中相邻相的收缩不一致或共格畸变所引起。试样中的这种应力即无一定的方向,又无一定的大小。因此,它们使面间距有如图 14-1 所示的变化范围,从而衍射角有个变化范围,即使衍射线宽化。

一、倒易空间的描述

为了考察微观应力的存在对倒易点阵的影响,先分析受单轴拉伸的某个属于立方系的晶粒,并设应力方向平行于 c 轴,见图 14-4(a)。这时,垂直于应力方向的面间距增大,平行于应力

方向的面间距减小,因此该晶粒结点的位置,(图 14-4(b)中的“°”)与无应力作用时的位置,图(14-4(b)中的“·”)相比有所变化。即与无应力状态时相比,倒易矢量 $g_{001}(=1/d_{001})$ 变短, g_{010} 和 g_{100} 变长。下面以 c^* 方向干涉指数不同的结点为例,分析倒易矢的变化量 Δg 与干涉指数的关系。无应力状态时的面间距和倒易矢分别记为 d_0 和 g_0 ,应力状态时的记为 d 和 g 。显然, $d = d_0 + \Delta d$, $g = g_0 - \Delta g$,于是有

$$\begin{aligned}\Delta g &= |g_0| - |g| = \frac{1}{d_0} - \frac{1}{d} = \frac{d_0 + \Delta d - d_0}{d_0(d_0 + \Delta d)} \\ &= \frac{\Delta d/d_0}{d_0(1 + \Delta d/d_0)}\end{aligned}$$

由于 $\sigma = E \cdot \varepsilon = E \frac{\Delta d}{d}$,即在应力一定时, $\Delta d/d$ 为常数,与干涉指数无关,于是有

$$\Delta g \propto \frac{k}{d_0}$$

即在应力作用下,倒易矢的变化量与面间距成反比,因为 $d_{001} = 2d_{002}$,所以有 $\Delta g_{002} = 2\Delta g_{001}$ 。也就是说,在某一应力作用下,该晶粒的衍射线位移应与衍射线的级数有关,比较图 14-4 和图 14-2,会看出微观应力与微晶尺寸对倒易点阵的影响遵循不同的规律。

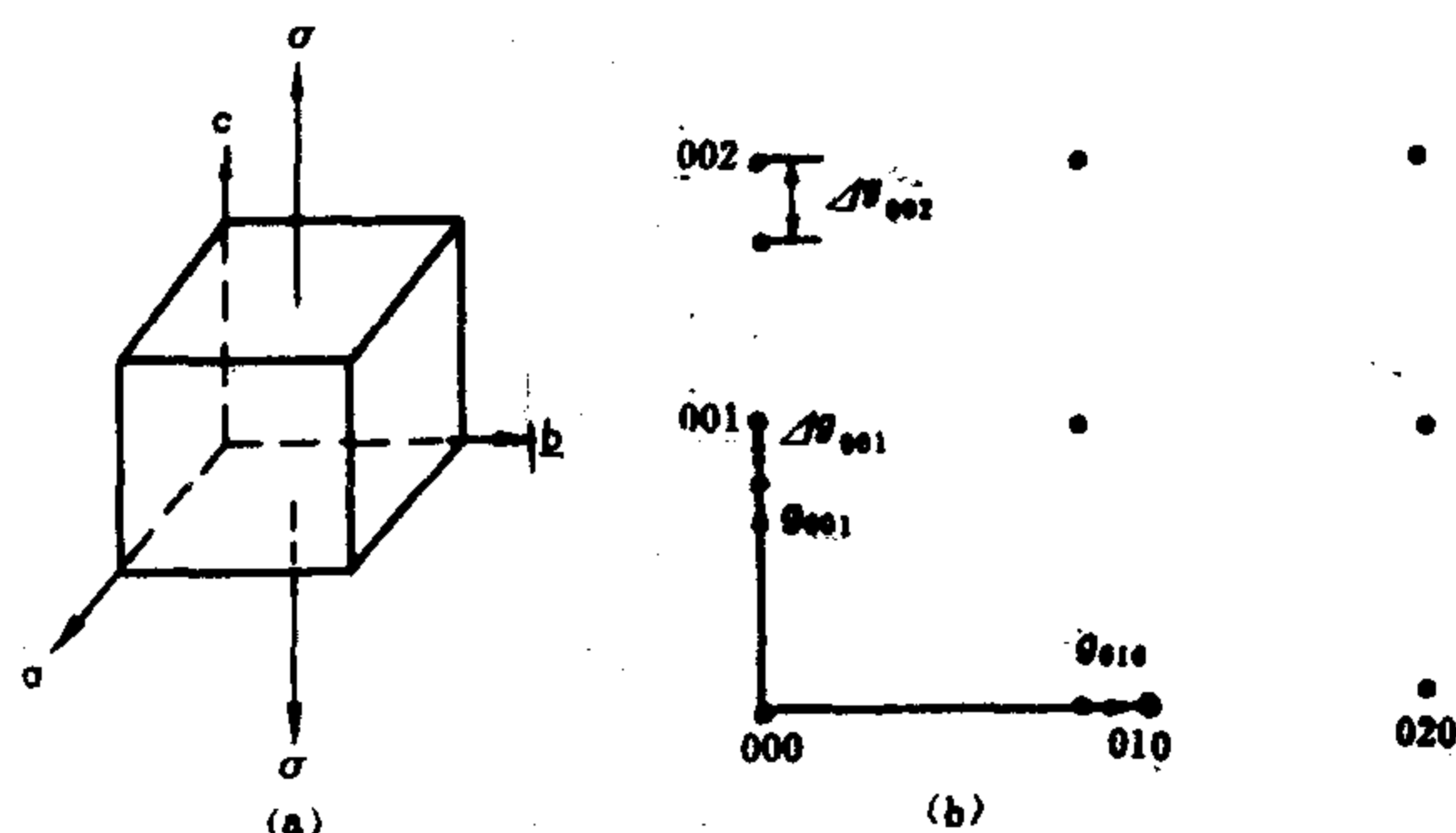


图14-4 某一微观应力在某晶粒内引起的倒易点阵变化,
只给出 c^* 和 b^* 方向的变化

如果在整个晶体中,仅是应力的大小在改变,则倒易结点将扩展成一条线,线上的每一个点都相应于特定应力时的倒易结点位置。如果从倒易原点出发向外看去,则各结点扩展成的线段长度都正比于它们到原点的距离。如果晶体中应力的大小和方向都在改变,则每个结点都将伸展成一束非平行的线段,它们填满结点周围的一个小体积。一般地讲,这个体积不是球形,因为即使不同方向的平均应力相等,杨氏模量值也要随晶体取向而改变。不过,即使每个倒易结点都扩展成不规则的体积——倒易畴,它们也都要保持这样的规律;从倒易原点伸出的任何一条直线与倒易畴相交的线段长度都正比于它与原点的距离。

二、微观应力的计算

设图 14-5 所示的线形为真实线形,并且其宽化仅由微观应力引起。下面以半高宽为例说明线宽 β 与微观应力之间的关系。

考察试样中某一面间距为 d_0 的晶面,由于微观应力的作用,使试样中该指数晶面的面间

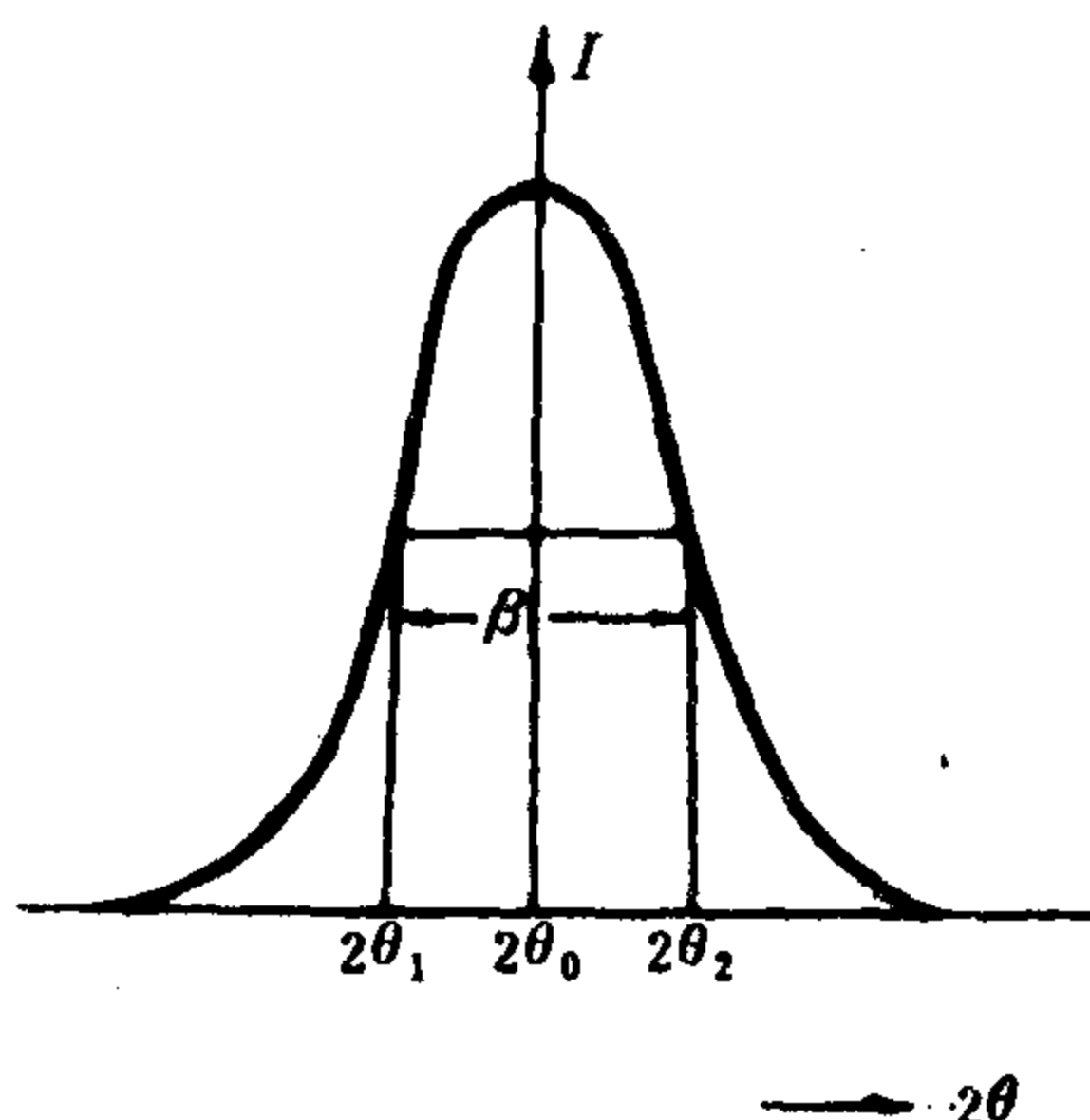


图14-5 微观应力引起的衍射线宽化, β 为衍射线线形的半高宽

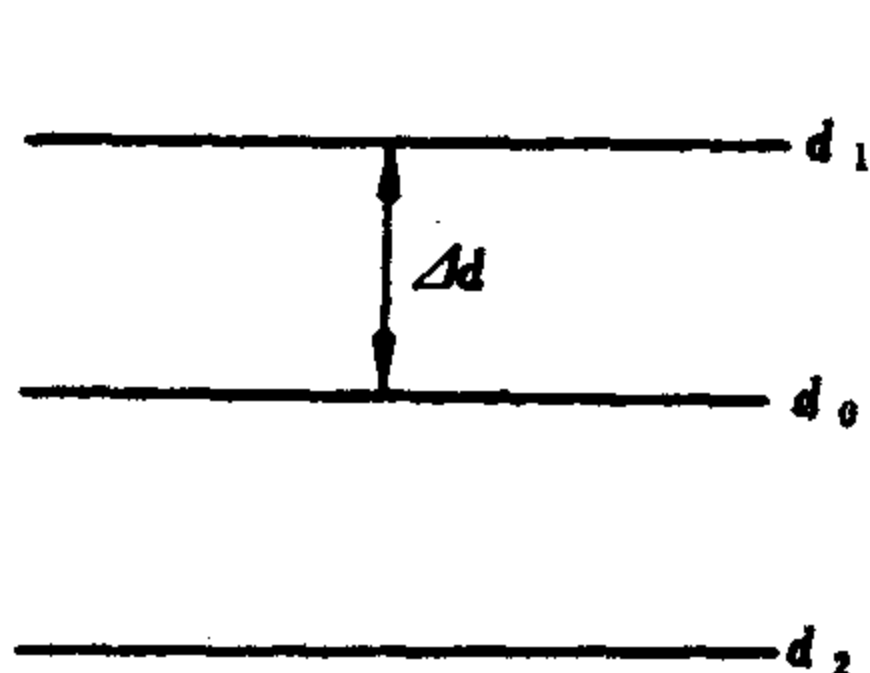


图14-6 微观应力引起的某指数晶面的面间距的变化。图中 d_0 为无应力时的面间距, d_1 与 d_2 为面间距 d_0 的平均变化范围。 d_1 、 d_2 分别与半高宽 β 所对应的角度 $2\theta_1$ 、 $2\theta_2$ 相联系

距对 d_0 有所偏离, 见图14-6, 这种偏离状态应与试样的衍射线线形(图14-5)相对应。这里我们不讨论微观应力大小的分布 s , 而讨论它的平均值, 该平均值应与衍射线线宽相对应。

图14-6中的 d_1 和 d_2 分别与试样的衍射线线形半高宽处相应的衍射角 $2\theta_1$ 和 $2\theta_2$ 相对应。从图中看出, 平均微观应力 σ_{\mp} 所对应的平均的应变 ϵ_{\mp} 应为

$$\epsilon_{\mp} = \left(\frac{\Delta d}{d_0}\right)_{\mp}$$

并且 $\Delta 2\theta_2 = 2\theta_2 - 2\theta_0 = 2\theta_0 - 2\theta_1$ 。于是, 由图14-5可以得知

$$\beta = 4\Delta\theta$$

将 $\Delta\theta$ 代入公式

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta\Delta\theta$$

同时考虑到 $(\Delta d/d)_{\mp}$ 只是应力大小绝对值的平均, 而与应力方向无关, 于是

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\mp} = \frac{\beta}{4}\text{ctg}\theta$$

$$\beta = 4\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\mp}\text{tg}\theta \quad (14-8)$$

$$\sigma_{\mp} = E \cdot \epsilon_{\mp} = E \frac{\pi\beta\text{ctg}\theta}{180^\circ \times 4} \quad (14-9)$$

$$\beta = \frac{180^\circ \times 4}{E\pi} \sigma_{\mp} \cdot \text{tg}\theta \quad (14-10)$$

三、计算实例

实测电解铜粉与铜锉屑的衍射线线形如图14-7所示。电解铜粉为标准试样, 铜锉屑内仅包含微观应力。

用图解法将 $K\alpha_1$ 与 $K\alpha_2$ 线分开, 分别测出各 $K\alpha_1$ 衍射线的半高宽 b 与 b_0 ,

$$b = 0.363^\circ$$

$$b_0 = 0.183^\circ$$

采用最简单的处理办法, 可以认为

$$\beta = b - b_0 = 0.180^\circ$$

所以有

$$\sigma_{\mp} = E\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\mp} = E \frac{\pi\beta\text{ctg}\theta}{180^\circ \times 4}$$

取 $E = 9000\text{kgf/mm}^2$ 时, $\sigma_{\pi} = 6.4\text{kgf/mm}^2$ 。

由图14-2和图14-4及公式(14-6)和(14-8)可以看出,微晶宽化与微观应力宽化遵循不同的规律。即微晶宽化与 $\sec\theta$ 和波长 λ 成正比,而微观应力宽化与 $\tg\theta$ 成正比。因此,可以用两种办法区分宽化是由何种原因引起的。第一种办法是利用不同波长的辐射进行测试,如果衍射线宽随波长而改变,则宽化是由微晶引起,反之,则由微观应力引起。第二种办法是对所研究的试样利用不同衍射级的衍射线计算线宽,观察各衍射线线宽随 θ 角的变化规律,如果 $\beta \cos\theta$ 为常数,则说明衍射线是由微晶作用而宽化的;如果是 $E\beta \tg\theta$ 为常数,则说明是由微观应力所引起的宽化。表14-3给出铜铈屑的分析结果,从表中看出,铜铈屑的衍射线是由微观应力而宽化的。因为111,222和400衍射线的 $\beta \cos\theta$ 值不同,而各条衍射线的 $E\beta \tg\theta$ 值基本相同。

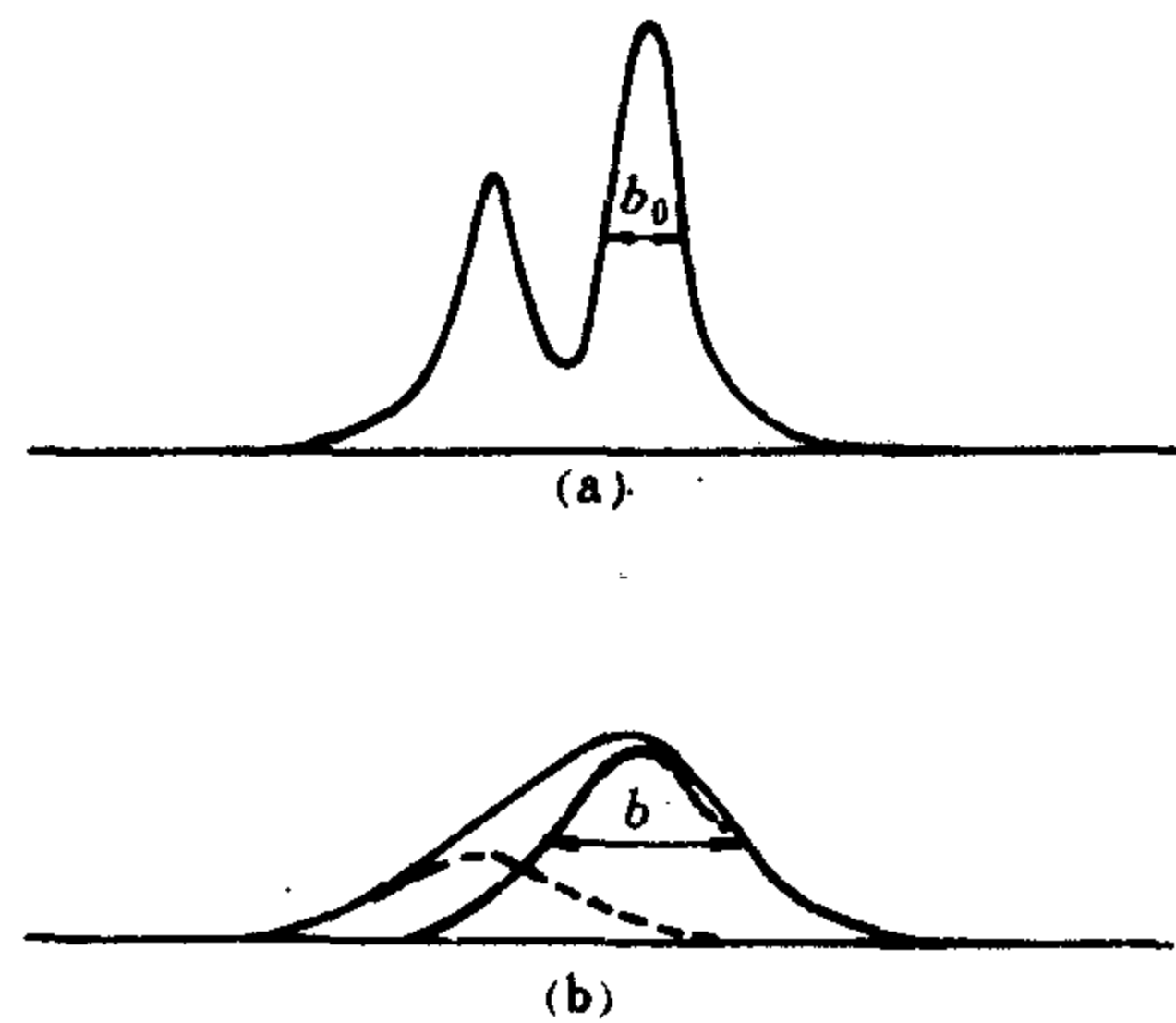


图14-7 电解铜粉(a)与铜铈屑(b)的222衍射线。 $2\theta = 95.2^\circ$ 。

表14-3 铜铈屑的衍射线宽

hkl	β		$\theta(^{\circ})$	$\beta \cos\theta$	$\beta \tg\theta$	E_{hkl} (10^4kgf/mm^2)	$E\beta \tg\theta$
	未经校正 (mm)	校正 (mm)					
111	0.64	0.18	21.7	0.17	0.45	1.59	0.72
200	0.77	0.42	25.2	0.38	0.89	0.78	0.69
220	0.84	0.44	37.1	0.35	0.58	1.26	0.73
311	1.21	0.76	45.0	0.54	0.76	1.02	0.78
222	1.01	0.47	47.6	0.32	0.43	1.59	0.68
400	1.65	1.04	58.5	0.54	0.63	0.78	0.49
331	2.18	1.24	68.2	0.46	0.50	1.34	0.67
420	2.98	1.89	72.3	0.57	0.60	1.03	0.62

* 第三节 两种宽化效应的分离

如果试样中同时存在着微晶宽化与微观应力宽化,问题就复杂得多。虽然目前有若干使两种效应分离的办法,但误差都很大。下面仅对可采用的方法作些简略的介绍。

一、近似函数法

由第九章可知,在试样中同时存在着微晶与微观应力时,其真实线形 $f(x)$ 应是微晶线形 $C(x)$ 与微观应力线形 $S(x)$ 的卷积,即

$$f(x) = \int C(y)S(x-y)dy \quad (14-11)$$

所谓近似函数法就是选择适当的已知函数形式去代表那未知的微晶线形 $C(x)$,或 $C(x)$ 与微观应力线形 $S(x)$,从而求得 $f(x)$, $C(x)$ 和 $S(x)$ 三个线形宽度 β_f 、 β_c 和 β_s 之间的关系,以获得微晶

尺寸和微观应力。

利用近似函数法求解微晶与微观应力时,常用积分宽度,而不是用半高宽度,这是因为便于利用卷积公式找到三个宽度之间的关系。

常用的函数形式为高斯函数

$$e^{-a_1^2 x^2}$$

柯西函数

$$\frac{1}{1 + a^2 x^2}$$

和

$$\frac{1}{(1 + a^2 x^2)^2}$$

可以证明当 $C(x)$ 和 $S(x)$ 选择上述函数形式时, β_f 、 β_c 和 β_s 之间有由表14-4所示的关系。除表14-4所示的两种情况外,各种函数之间的其他搭配方法,获得的宽度关系都较为复杂。

表14-4 试样宽度 β_f , 微晶宽度 β_c 和微观应力宽度 β_s 之间的关系

近 似 函 数 形 式		积 分 宽 度 之 间 的 关 系
$C(x)$	$S(x)$	
$\frac{1}{1 + a_1^2 x^2}$	$\frac{1}{1 + a_2^2 x^2}$	$\beta_f = \beta_c + \beta_s$
$e^{-a_1^2 x^2}$	$e^{-a_2^2 x^2}$	$\beta_f^2 = \beta_c^2 + \beta_s^2$

将前两节中获得的关系式

$$\beta_c = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$

和

$$\beta_s = 4 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平均}} \tan \theta$$

分别代入表14-4中的关系式,得到

$$\frac{\beta_f \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平均}} \cdot \frac{4 \sin \theta}{\lambda} \quad (14-12)$$

和

$$\frac{\beta_f^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{L^2} + \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平均}}^2 \cdot \frac{16 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (14-13)$$

从而可以根据各种 θ 角的衍射线求出 β_f , 再利用上述(14-12) 或(14-13) 式作图。从所得直线与横坐标的交点即可求出微晶尺寸 L ; 从直线的斜率即可求出 $(\Delta d/d)_{\text{平均}}$, 从而获得微观应力值。

在经常测试某种材料的微晶和微观应力时,可以事先作好图表,用图解法求得 β_c 和 β_s 。

例如在分别研究以微晶为主和以微观应力为主的铁钢试样时发现,它们的线形分别为

$$C(x) = \frac{1}{1 + a^2 x^2}$$

$$S(x) = \frac{1}{(1 + \alpha^2 x^2)^2}$$

从而在两种因素混合起作用时,它们的积分宽度之间的关系为

$$\beta_f = \frac{(\beta_c + \beta_s)^2}{\beta_c + 4\beta_s}$$

设

$$M_1 = \frac{\beta_{c1}}{\beta_{f1}}$$

$$N_1 = \frac{\beta_{s1}}{\beta_{f1}}$$

$$k = \frac{\beta_{f2}}{\beta_{f1}}$$

右下角标注的1,2代表衍射线号,利用 β_c 、 β_s 各自与布拉格角 θ 的关系,对常用的衍射线对,事先作好 M_1 、 N_1 与 k 之间的关系曲线,如图 14-8 和图 14-9。实验时,可以利用此曲线解出 β_c 和 β_s ,从而求得微晶尺寸与微观应力大小。例如分别用 Mo- K_α 和 Co- K_α 测得标样与试样的 732 和 310 衍射线,利用第九章所述的方法解出真实线形的线宽 β_f 。它们分别为

$$\beta_{f2} = 1.9^\circ$$

$$\beta_{f1} = 0.94^\circ$$

下标1与2分别表示衍射线732与310。得出

$$k = \frac{\beta_{f2}}{\beta_{f1}} = 2.0$$

在图 13-9 上查得 $N_1 = 0.78$, $M_1 = 0.29$ 。因此

$$\beta_c = M_1 \beta_{f1} = 0.27^\circ$$

$$\beta_s = N_1 \beta_{f1} = 0.74^\circ$$

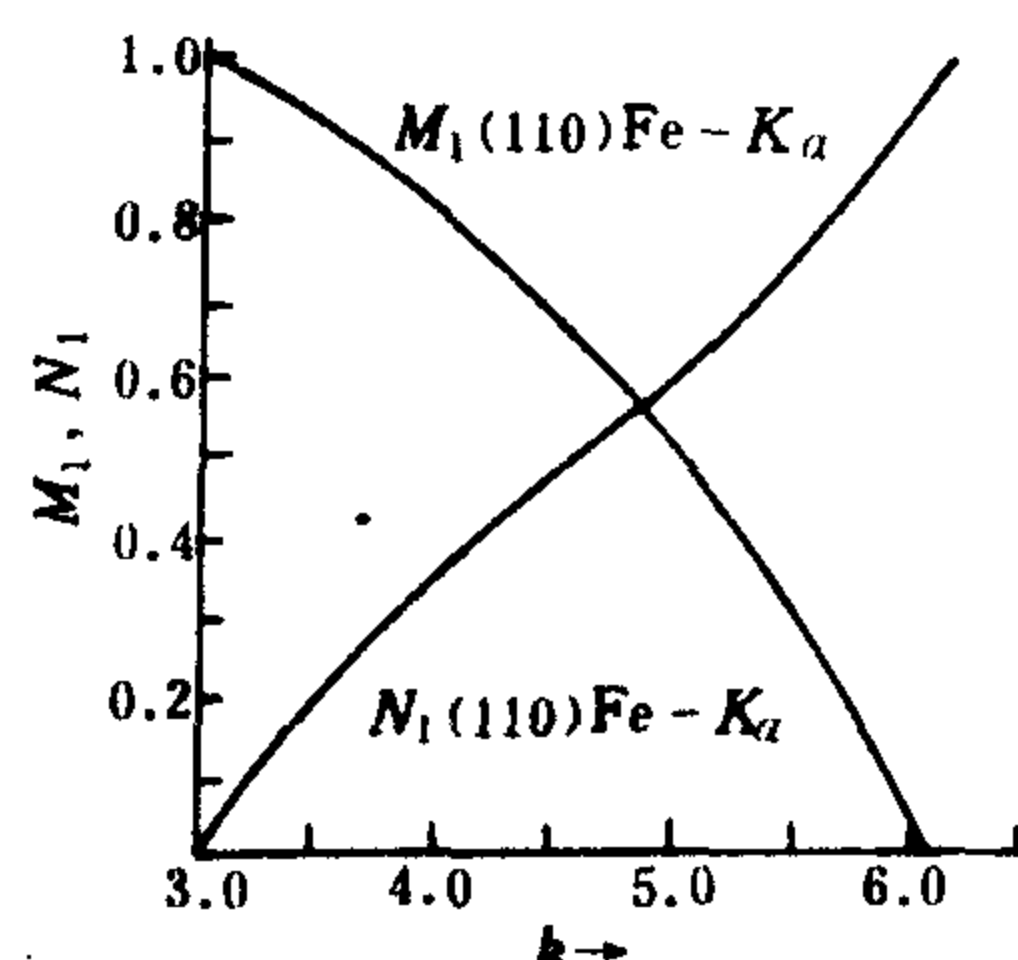


图14-8 钢的 k 与 M_1 、 N_1 之间的关系
第1,2条衍射线分别为110和220,用 Fe- K_α 辐射

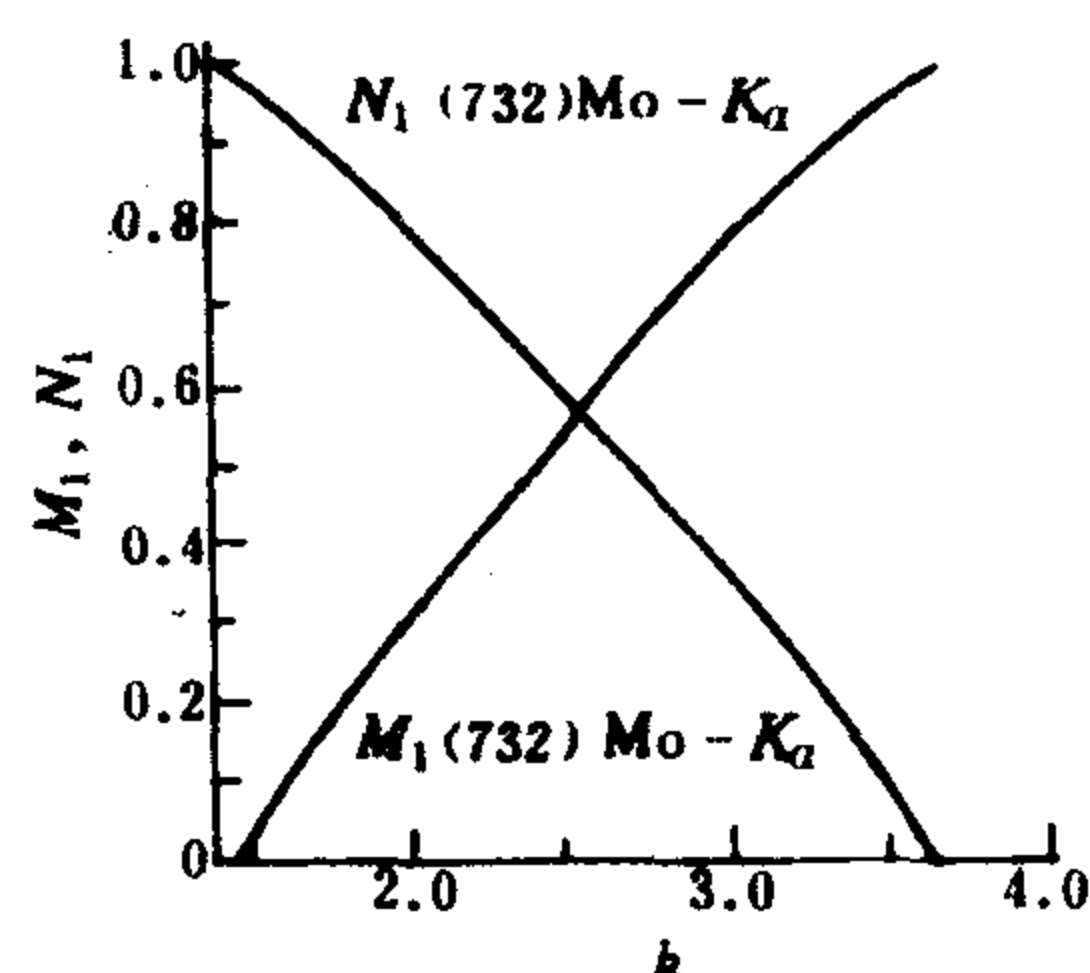


图14-9 钢的 k 与 M_1 、 N_1 之间的关系 第一条衍射线
732,用 Mo- K_α 辐射,第二条衍射线为310,用
Co- K_α 辐射

从而获得

$$\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{平均}} = \frac{\beta_s}{4\text{tg}\theta} = \frac{0.74 \times \frac{\pi}{180}}{4\text{tg}77^\circ} = 7.5 \times 10^{-4}$$

$$L = \frac{\lambda}{\beta_s \cos\theta} = \frac{0.711}{0.27 \times \frac{\pi}{180} \cos 77^\circ} = 671(\text{\AA})$$

这里用 L 代替(14-6)式中的 D , 并且取常数 k 为1, 是因为这里采用的是积分宽度, 而不是半高宽。

二、付里叶分析法

在第四章中讨论晶体的衍射强度时, 用矢量

$$\mathbf{R}_{m,n,p} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

表示理想晶体中晶胞的位置。在下面的讨论中, 我们将上式改写成如下的形式

$$\mathbf{R}_{m_1, m_2, m_3} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$$

而对于有点阵畸变的晶体, 该晶胞的位置矢量应为

$$\mathbf{R}_{m_1, m_2, m_3} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3 + \delta(m_1, m_2, m_3)$$

$\delta(m_1, m_2, m_3)$ 代表试样中第 m_1, m_2, m_3 个晶胞与理想晶体中其位置的偏离矢量。

类似于(4-9)式, 该晶体的以电子为单位的衍射线强度应为

$$I(\mathbf{s}) = F^2 \sum_m \sum_{m'} \exp \left[\frac{i2\pi}{\lambda} (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot (\mathbf{R}'_m - \mathbf{R}_m) \right]$$

而

$$\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = s_1\mathbf{a}_1^* + s_2\mathbf{a}_2^* + s_3\mathbf{a}_3^* = \mathbf{s}$$

于是

$$I(\mathbf{s}) = F^2 \sum_m \sum_{m'} \exp \{ i2\pi [s_1(m'_1 - m_1) + s_2(m'_2 - m_2) + s_3(m'_3 - m_3) + \mathbf{s} \cdot (\delta'_m - \delta_m)] \} \quad (14-14)$$

而晶胞的位置偏离矢量 δ_m 可以写成

$$\delta_m = x_m\mathbf{a}_1 + y_m\mathbf{a}_2 + z_m\mathbf{a}_3 \quad (14-15)$$

为方便起见, 我们先考虑正交晶系的 $00l$ 反射, 则 $\mathbf{s} = s_3\mathbf{a}_3^*$, 于是有

$$\begin{aligned} \mathbf{s} \cdot \delta_m &= s_3\mathbf{a}_3^* \cdot (x_m\mathbf{a}_1 + y_m\mathbf{a}_2 + z_m\mathbf{a}_3) \\ &= s_3z_m \triangleq lz_m \end{aligned}$$

可以把(14-14)式写成

$$I(s) = F^2 \sum_m \sum_{m'} \exp \{ i2\pi [(m'_1 - m_1)s_1 + (m'_2 - m_2)s_2 + (m'_3 - m_3)s_3 + l(z_{m'} - z_m)] \} \quad (14-16)$$

其中 z_m 为第 m 个晶胞在垂直反射面方向的位置偏移。

根据第八章的介绍, 粉末衍射线单位弧长上的积分强度为

$$\int I(2\theta) d2\theta = K_0 \frac{PM \cos\theta}{2\pi R \sin 2\theta} R^2 \iiint I(\mathbf{s}) \cdot \frac{\lambda^3 v^*}{\sin 2\theta} ds_1 ds_2 ds_3 \quad (14-17)$$

对于00*l* 反射, $s = s_3 \mid \mathbf{a}_3^* \mid$, 见图14-10, 于是

将(14-16)和(14-18)式代入(14-17)式,并在等式两边同时去掉对 $d2\theta$ 的积分,得到

式中 K_1 为常数。

因为当 $m'_1 = m_1, m'_2 = m_2$ 时, 上式中的正弦项等于1, 反之都为零, 于是上式可以简化成

由于所测试的衍射线强度为整个试样的贡献,即 M 个晶粒的贡献,所以上述累加应在整个试样中进行。同时,(14-20)式表明,可以把试样看成是由若干个平行于 \mathbf{a}_3^* (即 \mathbf{a}_3) 的晶胞柱组成。给定 m_1 与 m_2 值,就有了特指的晶胞柱,对柱内所有的晶胞对 m_3, m'_3 求和,就得到该晶胞柱对反射的贡献,再将所有晶胞柱(即对应 m_1, m_2 的所有值)的贡献加和,即对 m_1, m_2 进行累加,就获得了整个试样的贡献。为了简化(14-20)式,设

图14-10 正交系的00 ℓ 反射的爱瓦德图解
$$z_n = z(m'_3) - z(m_3)$$

它表明,晶胞柱内,间隔为 n 的晶胞之间在 a_3 方向位置偏移的差值。

274

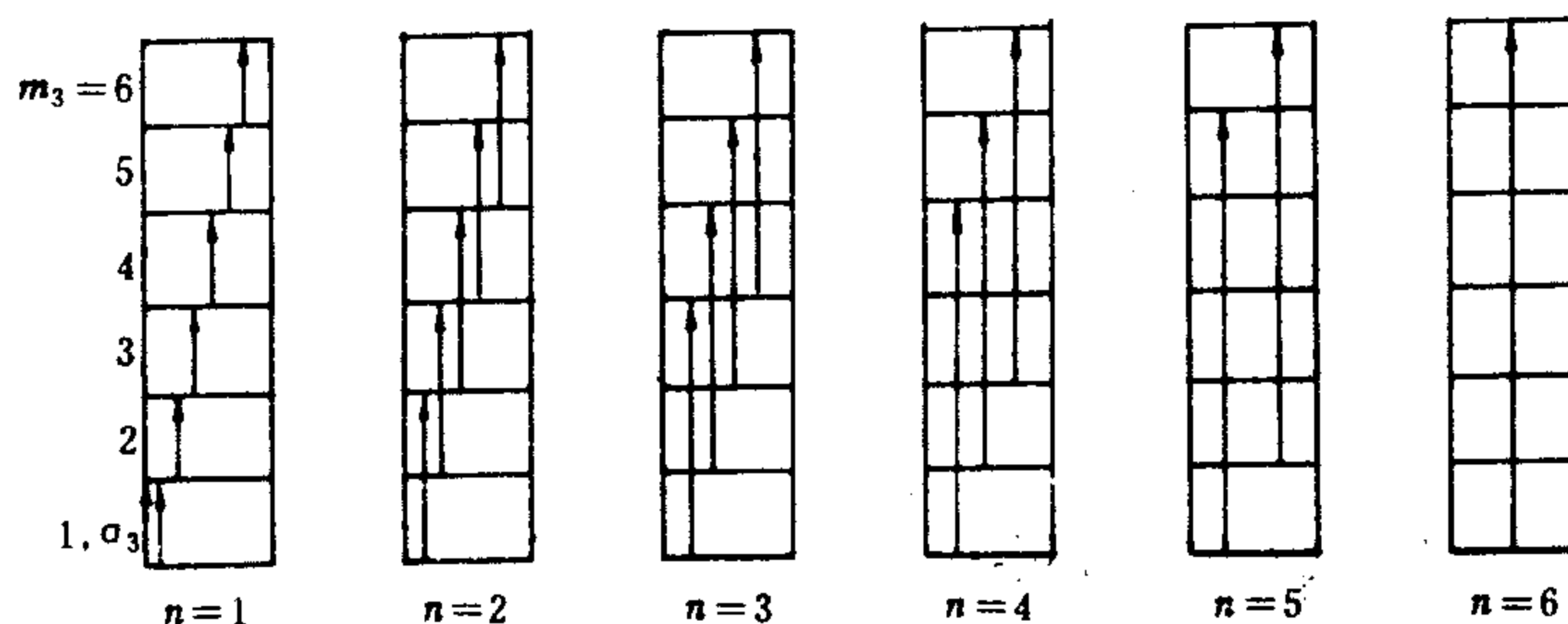


图14-11 包含六个晶胞的晶胞柱与 $n = m' - m$ 的含义

其中 $\langle \exp i 2 \pi l z_n \rangle$ 为整个试样中, 相应于各个晶胞柱内间隔为 n 的晶胞对位置偏移为 z_n 的平均值, 如果设

N : 试样中的晶胞总数

N_c : 试样中的晶胞柱数

则有 $N/N_c = N_3$: 平均每个晶胞柱中所包含的晶胞数

$N_n(\text{试})/N_c = N_n$: 平均每个晶胞柱中间隔为 n 的晶胞对数。于是(14-21)式可以写成如下形式

$$I(2\theta) = \frac{K_1 P N F^2}{v_0 |\mathbf{a}_3^*| \sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{N_n}{N_3} \langle \exp(i 2 \pi l z_n) \rangle \exp(i 2 \pi n s_3) \quad (14-22)$$

由于 $n = m'_3 - m_3$, $-n = m_3 - m'_3$ 在累加过程中总是成对出现, 并且 $z_n = z(m'_3) - z(m_3)$, $z_{-n} = z(m_3) - z(m'_3)$, 即 $z_{-n} = z_n$, 所以(14-22)式化为三角函数时, 其中的虚部可以去掉, 于是

$$I(2\theta) = \frac{K P N F^2}{\sin^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (A_n \cos 2 \pi n s_3 + B_n \sin 2 \pi n s_3) \quad (14-23)$$

为付氏级数形式, 其中系数

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2 \pi l z_n \rangle \quad (14-24)$$

$$B_n = - \frac{N_n}{N_3} \langle \sin 2 \pi l z_n \rangle \quad (14-25)$$

n 为阶数, s_3 为变数。

在冷加工金属中, 如果不考虑堆积层错, 则 z_n 的正负值大约相等, 所以 $B_n = 0$, 因此仅考虑 A_n 项。

在系数 A_n 中, N_n/N_3 与晶胞柱的长度相关。是微晶大小系数, 记为 A_n^c ; $\langle \cos 2 \pi l z_n \rangle$ 与晶胞位置偏移相关, 是微观应力系数, 记为 A_n^s 。

于是

$$A_n = A_n^c A_n^s \quad (14-26)$$

其中 A_n^c 与衍射级 l 无关, A_n^s 是 l 的函数, 即

$$A_n(l) = A_n^c A_n^s(l) \quad (14-27)$$

当 l 和 n 足够小时, $l z_n$ 也很小, 因此有

$$\langle \cos 2 \pi l z_n \rangle \rightarrow 1 - 2 \pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle \quad (14-28)$$

取对数有

$$\ln \langle \cos 2\pi l z_n \rangle = -2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle$$

于是有

$$\ln A_n(l) = \ln A_n^0 - 2\pi^2 \langle z_n^2 \rangle l^2 \quad (14-29)$$

如果实测了001, 002和003衍射线的线形, 则可以求得它们各自的付里叶系数 $A_n(l)$ 。将这些系数取对数 $\ln A_n(l)$ 后再对 l^2 作图, 图14-12。从(14-29)式可以得知, 直线的截距为 $\ln A_n^0$, 斜率为 $-2\pi^2 \langle z_n^2 \rangle$ 。

如果微观应变符合高斯分布, 即

$$P(z_n) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 z_n^2)$$

则

$$\langle z_n^2 \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} z_n^2 \exp(-\alpha^2 z_n^2) dz_n = \frac{1}{2\alpha^2}$$

和

$$\langle \cos 2\pi l z_n \rangle = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos 2\pi l z_n (\exp(-\alpha^2 z_n^2) dz_n = \exp[-2\pi^2 l^2 \langle z_n^2 \rangle]$$

因此, 无需 l 和 n 必都很小的条件, 就能获得(14-28)式。即能利用图14-12所示的方法分解微晶与微观应力效应。

下面介绍如何由 A_n^0 和 A_n^1 获得微晶尺寸与微观应力。

参看图14-11可以得知, 在 a_3 方向间隔为 n 的晶胞对, 无畸变时的长度应为

$$L = na_3 \quad (14-30)$$

而它的畸变量, 即有微观应力存在时的长度改变量为

$$\Delta L = a_3 z_n \quad (14-31)$$

微观应变为

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta L}{L} = \frac{z_n}{n} \quad (14-32)$$

于是

$$\langle z_n^2 \rangle = n^2 \langle \varepsilon_L^2 \rangle$$

从而, 可以由图14-12直线的斜率中求出 $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ 值。 $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ 为各个 a_3 方向的晶胞柱中, 间距为 L 的各对晶胞之间微观应变的均方值。

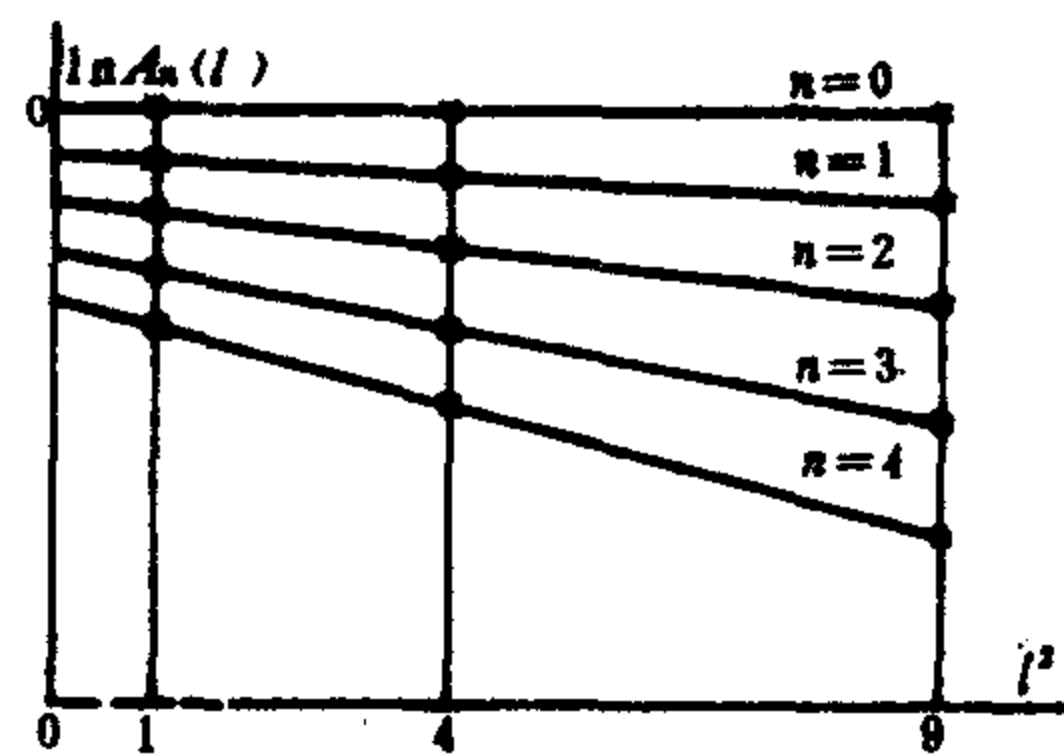


图14-12 微晶大小与微观应力的分离

下面分析与微晶尺寸有关的系数 A_n^0 。由图14-12可以获得一系列 n 值时的 A_n^0 , 并给出图14-13。

如果 $p(i)$ 为包含 i 个晶胞的晶胞柱的百分数, 则

$$\int_{i=0}^{\infty} p(i) di = 1$$

而平均每个晶胞柱所包含的晶胞数

$$N_3 = \int_{i=0}^{\infty} i p(i) di \quad (14-33)$$

因为晶胞柱内存在间隔为 n 的晶胞对时, 晶胞柱长必须大于 n 个晶胞, 即 $i > |n|$ 。于是 B. E.

Warren 认为

$$N_s = \int_{i=|n|}^{\infty} (i - |n|) p(i) di \quad (14-34)$$

从而有

$$\begin{aligned} A_s^c &= \frac{N_s}{N_3} = \frac{1}{N_3} \int_{i=|n|}^{\infty} (i - |n|) p(i) di \\ &= \frac{1}{N_3} \left[\int_{i=|n|}^{\infty} i p(i) di - |n| \int_{i=|n|}^{\infty} p(i) di \right] \end{aligned}$$

利用变下限积分关系

$$y = \int_t^{\infty} f(x) dx \text{ 时, } \frac{dy}{dt} = -f(t)$$

有

$$\begin{aligned} \frac{dA_s^c}{dn} &= \frac{1}{N_3} \left[-|n| p(|n|) - \int_{i=|n|}^{\infty} p(i) di + |n| p(|n|) \right] \\ &= -\frac{1}{N_3} \int_{i=|n|}^{\infty} p(i) di \end{aligned} \quad (14-35)$$

而当 $n \rightarrow 0$ 时,

$$\begin{aligned} \left(\frac{dA_s^c}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} &= -\frac{1}{N_3} \int_{i=0}^{\infty} p(i) di \\ \left(\frac{dA_s^c}{dn} \right)_{n \rightarrow 0} &= -\frac{1}{N_3} \end{aligned}$$

因此, 曲线 A_s^c — n 在 $n \rightarrow 0$ 时的切线与横轴 n 的交点就是 N_3 。由于垂直于反射面 $00l$ 方向的平均晶粒尺寸 $\langle D \rangle$ 即平均晶胞柱长 $N_3 a_3$, 于是有微晶尺寸

$$\langle D \rangle = N_3 a_3$$

它只是 a_3 方向的尺度, 与微晶在其它方向的尺度无关。

上面基于正交系 $00l$ 反射的讨论, 不难推广到一般情况。即测得的任意指数 hkl 的衍射线都可以认为它是 $00l'$ 的衍射线, 再找到 l' 与 hkl 之间的变换关系, 例如对于立方系有 $l'^2 = h^2 + k^2 + l^2$, 在获得了 l' 的具体数值以后, 就可以利用上述关系求得 $\langle e_L^2 \rangle$ 和 N_3 。只不过这时的 $\langle e_L^2 \rangle$ 和 N_3 是指与 (hkl) 面垂直方向, 即 g_{hkl} 方向上的微观应变和平均晶胞柱内包含的晶胞数。因此 g_{hkl} 方向上的微晶尺度为 $N_3 d_{hkl}$ 。此时的 hkl 为米勒指数, 即 d_{hkl} 为衍射级数最低的面间距。

三、方差分解法

由于卷积函数的方差之间具有加和性, 所以在计算线形问题时, 利用方差法有独到之处。设真实线形 $f(x)$ 的方差为 w , 它是由微晶和微观应变的存在引起的, 记上述两个因素的线形方差分别为 w^c 和 w^s 。

于是有

$$w = w^c + w^s \quad (14-36)$$

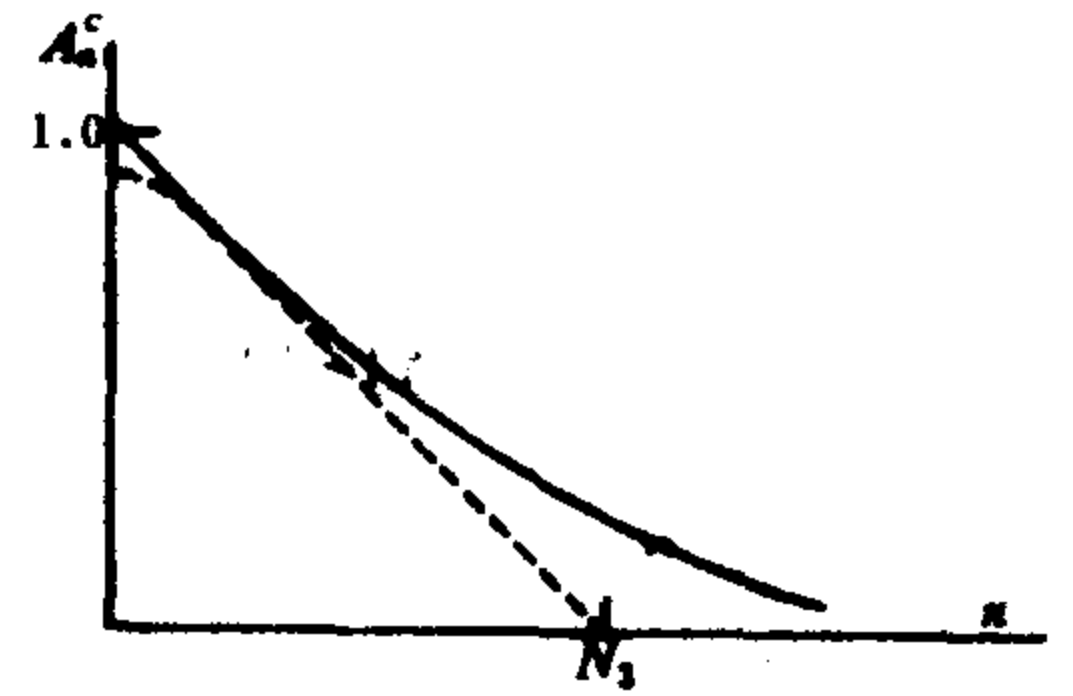


图14-13 A_s^c 与 n 的关系曲线。从曲线在 n 近于零处的切线可以获得 N_3

w^c 和 w^s 的具体形式,由 A. J. C. Wilson 从粉末衍射线的强度出发作了理论推导^①这里仅给出 Wilson 的推导结果,并说明它的用法。

微晶线形的方差在一般情况下可以近似为

$$w^c = \frac{k\lambda\Delta 2\theta}{2\pi^2 p \cos\theta} \tag{14-37}$$

其中 k 为 scherrer 公式中的常数, λ 为所用辐射的波长, θ 为布拉格角, $\Delta 2\theta$ 为衍射线的角范围, p 为微晶大小。

微观应变引起的宽化为

$$w^s = 4\text{tg}^2\theta\langle\varepsilon^2\rangle \tag{14-38}$$

其中微观应变 $\varepsilon = \Delta d/d$, $\langle\varepsilon^2\rangle$ 为微观应变的均方值。

于是,试样的方差为

$$w = \frac{k\lambda\Delta 2\theta}{2\pi^2 p \cos\theta} + 4\text{tg}^2\theta\langle\varepsilon^2\rangle \tag{14-39}$$

将(14-39)式化为如下形式

$$\frac{w}{\Delta(2\theta)} \cdot \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{2\pi^2 p} + \frac{4\sin\theta\text{tg}\theta}{\lambda(\Delta 2\theta)}\langle\varepsilon^2\rangle \tag{14-40}$$

利用同一辐射,不同衍射级的衍射线,或不同辐射的同一条衍射线所测得的数据,以 $(w\cos\theta)/(\Delta 2\theta \cdot \lambda)$ 为纵坐标, $(4\sin\theta\text{tg}\theta)/(\Delta 2\theta \cdot \lambda)$ 为横坐标作图,则由曲线在纵坐标上的截距可以获得微晶大小 p ,由其斜率可以获得微观应变的均方值 $\langle\varepsilon^2\rangle$ 。应说明一下的是,这时所测的微晶尺度 p 是微晶体积的立方根。

近20年来,研究人员曾对上述几种不同的方法在同一试样上进行测量,以比较微晶尺寸和微观应变的数值。表14-5中选列几种数据,供大家参考。比较这些数据时,应注意各种方法所测量的量的物理含义。

表14-5 用不同方法测量的微晶尺寸与微观应变值

研究人员	材 料	近似函数法		付氏分析法	方差分析法
		柯西-高斯	高斯-高斯		
Halder	钨铼屑				
Wagner	微晶($\times 10^{-10}\text{m}$)	430		210	140
(1966)	微观应变	0.0037		0.0040	0.0043
Agna	铝				
(1966)	微晶($\times 10^{-10}\text{m}$)		560	400	500
Tromel	微观应变		0.0010	0.0007	0.0022
Urmann	氧化镭				
(1968)	微晶($\times 10^{-10}\text{m}$)	560		440	570
	微观应变	0.0012		0.0029	0.0019

① 1. A. J. C. Wilson, X-ray Optics
2. A. J. C. Wilson, Proc, phys. Soc. 80(1962)286
3. A. J. C. Wilson, Proc, phys. Soc. 81(1963)41

* 第四节 卷积函数的积分宽度

为了不破坏问题阐述的连续性,我们把前面用到的卷积函数及其积分宽度的求法单列一节在这介绍。

一、函数的卷积

真实函数 $f(x)$ 是微晶函数 $c(x)$ 与微观应变函数 $s(x)$ 的卷积, $f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(y)s(x-y)dy$, 此式的物理意义由图14-14加以说明。

图14-14中的(a)和(b)分别为最大强度 I_{\max} 等于1时的 $c(x)$ 与 $s(x)$ 线形,图14-14(c)为卷积的产生过程。例如,对于 $c(x)$ 的某一点 y 处,在 Δy 内的函数值 $c(y)\Delta y$ 由图中影线矩形表示,但由于 $s(x)$ 的作用,使此矩形变成等面积的小 $s(x)$ 线形,记为 $s'(s)$,但峰位在 y 处。于是,此矩形对真实线形在 x 处值的贡献为 $kc(y)\Delta ys(x-y)$ 。而函数 $f(x)$ 值则是 y 为所有值时 $kc(y)\Delta ys(x-y)$ 的累加,即

$$f(x) = k \sum_{y=-\infty}^{\infty} c(y)\Delta ys(x-y)$$

从而有

$$f(x) = k \int_{-\infty}^{\infty} c(y)s(x-y)dy$$

k 为常数。

二、卷积函数的积分宽度

函数 $f(x), c(x), s(x)$ 的最大值处分别为 $f(0), c(0), s(0)$, 它们的积分宽度记为 β_f, β_c 和 β_s , 而

$$\begin{aligned} c(0) &= 1 \\ s(0) &= 1 \end{aligned} \quad (14-41)$$

从而按积分宽度的定义有

$$\begin{aligned} \beta_c &= \int c(x)dx \\ \beta_s &= \int s(x)dx \end{aligned} \quad (14-42)$$

由图14-14(c)中的矩形转化成的与 $s(x)$ 形状相同的曲线记为 $s'(x)$, 它的最大值为 $s'(0)$, 积分宽度 $\beta_{s'}$ 。按积分宽度的定义有

$$\beta_{s'} = \beta_s$$

同时矩形面积与曲线 $s'(x)$ 下的面积相等,有

$$c(y)\Delta y = \int s'(x)dx$$

而

$$\int s'(x)dx = \beta_s s'(0)$$

于是 $s'(x)$ 在 x 处之值为

$$s'(0)s(x-y) = \frac{1}{\beta_s} c(y)s(x-y)\Delta y$$

从而

$$f(x) = \frac{1}{\beta_s} \int c(y)s(x-y)dy \quad (14-43)$$

$$f(0) = \frac{1}{\beta_s} \int c(y)s(-y)dy$$

认为 $s(x)$ 为偶函数, 于是 $s(-y) = s(y)$, 有

$$f(0) = \frac{1}{\beta_s} \int c(y)s(y)dy \quad (14-44)$$

而

$$\begin{aligned} \beta_f &= \frac{\int f(x)dx}{f(0)} \\ &= \frac{\iint c(y)s(x-y)dydx}{\int c(y)s(y)dy} \end{aligned}$$

由于 $\int s(x-y)dx = \int s(z)dz = \int s(y)dy$

$$\beta_f = \frac{\int c(y)dy \int s(y)dy}{\int c(y)s(y)dy}$$

于是

$$\frac{\beta_s}{\beta_f} = \frac{\int c(y)s(y)dy}{\int c(y)dy} \quad (14-45)$$

$$\frac{\beta_c}{\beta_f} = \frac{\int c(y)s(y)dy}{\int s(y)dy} \quad (14-46)$$

因此在 $c(x)$ 和 $s(x)$ 有一定函数形式时, 可以利用(14-45)和(14-46)计算出 β_f 、 β_c 和 β_s 之间的关系, 例如表 14-4。对于形式复杂的函数, 也可以利用计算机计算出数值解。

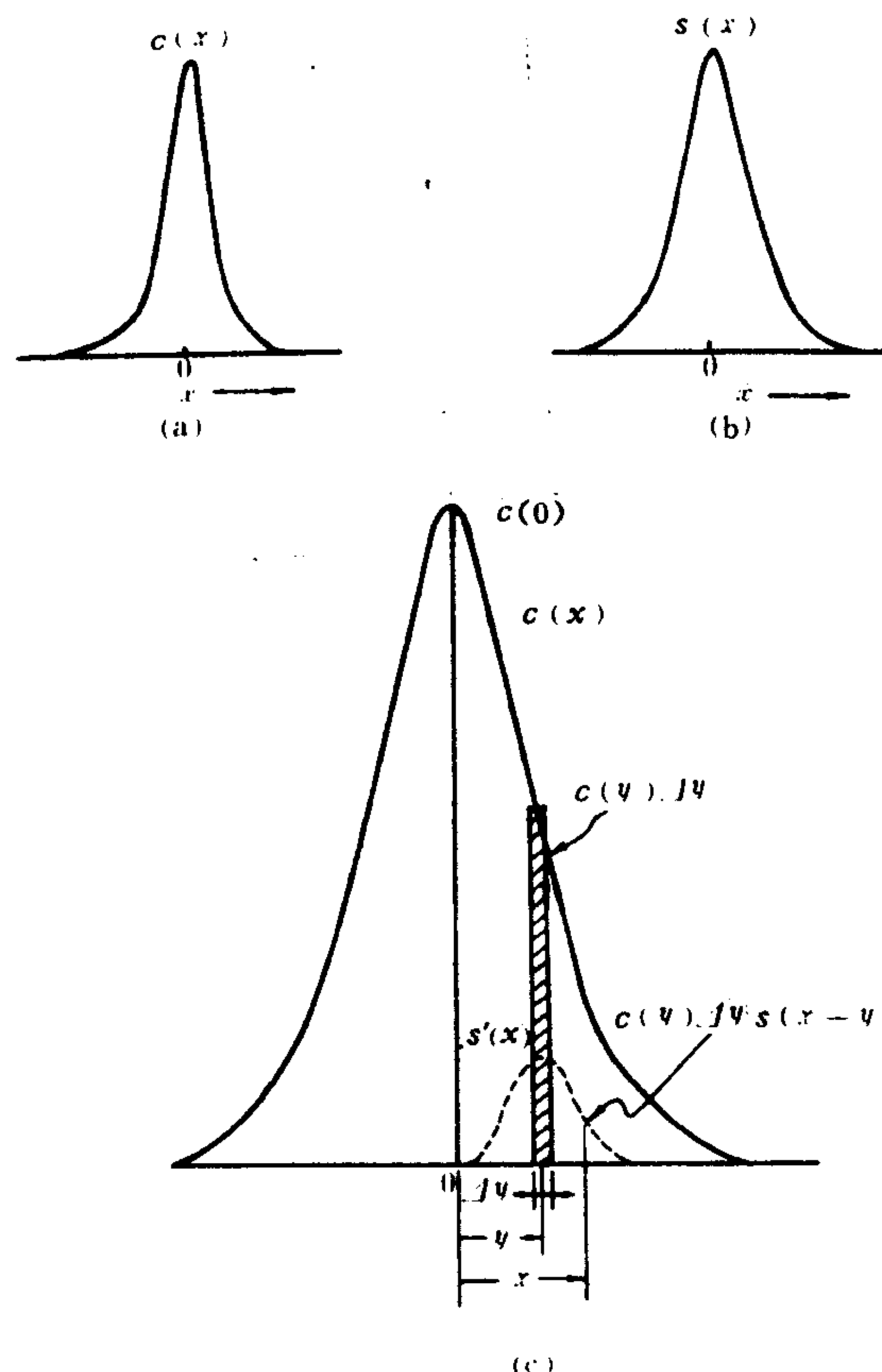


图 14-14 函数卷积的物理意义

思考与练习题

1. 请说明微晶的尺度范围及用各种办法所测得的微晶在概念上有何同异之处。
2. 请说明何谓微观应变与微观应力。用各种办法所测得的微观应变值从概念上有何同异之处。
3. 请说明用近似函数法分解微晶与微观应力效应的步骤。
4. 请绘制用付氏分析法分解微晶和微观应力效应的计算机程序方块图。
5. 用 Co- K_α 对 30MoVNb 钢样的标样与试样, 测试 110, 220 衍射线, 测试数据如下:

衍射指数 hkl	110	220
$\omega_s(^{\circ})$	0.011 $^{\circ}$	0.091 $^{\circ}$
$\omega_h(^{\circ})$	0.074 $^{\circ}$	0.774 $^{\circ}$
$\Delta 2\theta$ (弧度)	0.044 $^{\circ}$	0.108 $^{\circ}$
$\theta(^{\circ})$	26.118 $^{\circ}$	61.88 $^{\circ}$

请用方差法计算微晶与微观应变值。(其中 ω_s 、 ω_h 分别为标样与试样的方差)

* 第十五章 X 光衍衬貌相分析

第一节 概 述

一、衍 衬 貌 相

X 光衍衬貌相术(简称 X 光貌相术)是利用 X 光照射单晶材料(包括大晶粒多晶材料)发生衍射,在照相底板(或相应的其它检测装置)上产生不同衬度衍衬像的一种照相方法。根据 X 光在晶体中完整及非完整部分衍射衬度变化和消光规律而获得的貌相图,能够直接显示晶体表面及内部的完整性和缺陷形貌。随着半导体、激光、红外等科学技术的发展,以及近完整晶体材料的大量制备和使用,自 50 年代末期以来,X 光貌相术的理论和实验技术有了很大发展,逐渐成为一种有效的检验手段和一门分支学科。

X 光貌相术具有下列一些主要优点:

(1) 用这种方法检查晶体或由晶体所制成器件中的缺陷时,通常对样品不发生污染、破坏,也不会改变其中的缺陷状态。实验时对样品没有什么特殊要求,可以直接用工厂生产的抛光晶片拍照;并且可以跟随晶片的处理过程,重复使用,这样可以在工艺过程中原位检查缺陷状态的变化。

(2) 能够一次拍摄大块晶片(例如直径为 100 mm、厚度为 1—2 mm 的硅片)的表面及体内所有的缺陷,并能分层拍照,或者拍摄立体照片对,以确定缺陷在空间的位置。

(3) 可以显示晶体中由于杂质原子、电、磁致伸缩、热应力、高能粒子辐照等所造成的微应变区;以及由晶片弯曲、机械损伤、点阵错配等所产生的长程应力场。可以测量曲率半径很大的晶片弯曲度。

(4) 能够测定晶体中位错的类型、走向、密度等,特别是能明确地测定位错线的柏氏矢量(Burgers vector),这是其它非衍射检测方法所难以做到的。

X 光貌相术目前还存在下列一些不足:

(1) 分辨本领较差,目前最佳的 $1\mu\text{m}$ 。

(2) 通常只能拍摄 1:1 的貌相图,但可以通过使用高分辨率的照相底板(例如适当类型的核乳胶底板)和光学放大,将图象放大到 300~500 倍。在一般工作中,放大 30~60 倍已经足够,可以分辨单个缺陷。

(3) 一般的貌相方法照相时间较长,约需 0.5~2 个小时,有时长达数十小时,但如采用高亮度的 X 光源,可在分钟量级快速拍照;或用光电转换直接显示方法,进行实时观察。

二、衍衬成象的原理

由于在貌相图中出现不同衬度的区域,因而形成了衍衬象。衬度的来源,需要用两种 X 光衍射理论,即衍射的运动学和动力学理论来进行解释。这两种理论的主要区别是运动学理论忽略了在晶体中入射光束与多重反射光束、以及不同相干散射区所发出诸衍射光束之间的干涉

作用。在一般的 X 光衍射学书籍中所叙述的衍射理论就属于这一种范畴(参见本书第四章)。但这种理论只适用于多晶体,高度不完整单晶体,以及很薄的晶片(对于常用辐射,晶片厚度 $t \leq 1\mu\text{m}$)。在貌相方法中所用作试样的近完整晶片厚度远远大于一个微米,相干散射区域也很大,因此衬度的形成还需要用衍射的动力学理论来解释,读者如有必要时,可参阅有关书籍^①。

貌相图中的衬度通常可分为取向衬度和消光衬度两种:

1. 取向衬度

当晶体具有明显的亚结构(嵌镶结构)时,相邻的两个亚晶粒(嵌镶块) A、B 有一定的取向差 $\Delta\psi$,其间由小角度晶界所分开。当用经过准直的单色 X 光照射时,晶体中的 A 部分符合布拉格定律,因而得到反射,产生一定强度的衍射斑,而相邻部分 B 则由于取向的差异,布拉格反射条件得不到满足,不能反射,因而在貌相图中成为白区,产生黑白衬度,图 15-1(a)。改变晶体取向后,也可以使 B 区反射而 A 区不反射,造成相反的衬度。如果入射光束具有一定的发散度(发散角 $> \Delta\psi$),如图 15-1(b) 所示,或为多色的平行光束图 15-1(c)、(d),则晶体中两部分可各自选择合适的入射方向或合适的波长的 X 光同时反射,形成两个分开的或部分重迭的衍射斑,都具有比背景高的强度,这样形成的衍度称为取向衬度。

2. 消光衬度

当晶体中存在有位错、杂质原子分凝层等微小应变区时,会产生消光衬度。因为在常用的貌相方法中,入射 X 光束的水平发散度通常被光阑限制在几分角弧以内,然而根据衍射的动力学理论,只有其中很小一部分(几秒角弧范围)能被一个完整晶体所衍射,另外的大部分(称为入射光束翼区,参见图 15-2)仍按原来方向离开晶体成为向前衍射光束。如果晶体十分完整,则整个貌相图中强度均匀,不形成衬度。但若晶体中包含有微小应变的缺陷区域,则在缺陷所在附近,晶面将会由于应变而弯曲,使得发散的入射光束翼区也部分地参与衍射,在原来的均匀灰色背景上,叠加上黑色的缺陷像。这也相当于说由于这一部分晶体存在微应变场,破坏了完整晶体的原消光作用,因而衍射强度增

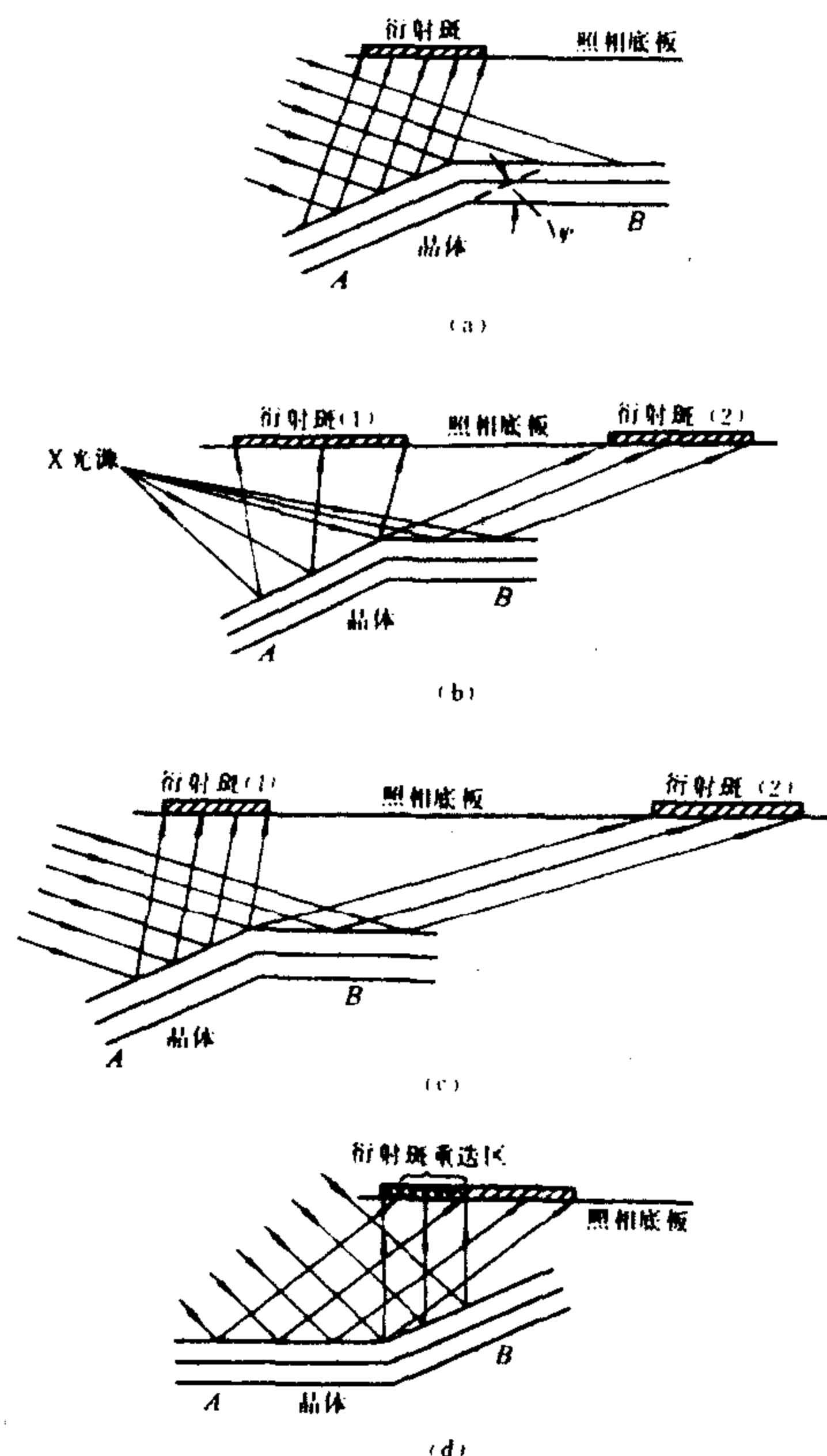


图 15-1 取向衬度的形成

^① 许顺生、冯端(主编)《X 射线衍射貌相学》,科学出版社,北京(1987)。

加,形成了消光衬度。如此形成的缺陷像称为直接像,它比周围背景具有更高的衬度。直接像的衍射强度在离开晶体之前,会遭受正常的光电吸收作用而部分地下降,因此当晶片很厚时,直接象强度将按照 $e^{-\mu t}$ (μ 为试样晶体的线吸收系数) 规律衰减,以致得不到明显的消光衍度。

貌相图中由于消光衍度而形成的缺陷像,实际上是缺陷周围应变场的像。随着貌相方法分辨本领的提高,缺陷像的尺度也会增大。

第二节 衍衬貌相的获得方法

一、透 射 法

这种方法实验时入射 X 光束与照相底板在试样晶体的两侧,衍射光束透过晶体后在照相底板上成像,属于劳埃衍射几何。这种方法中的投影貌相法(又称郎氏法)是应用最广泛的一种衍衬貌相方法。

图 15-2 是投影貌相法实验布置的水平示意图。

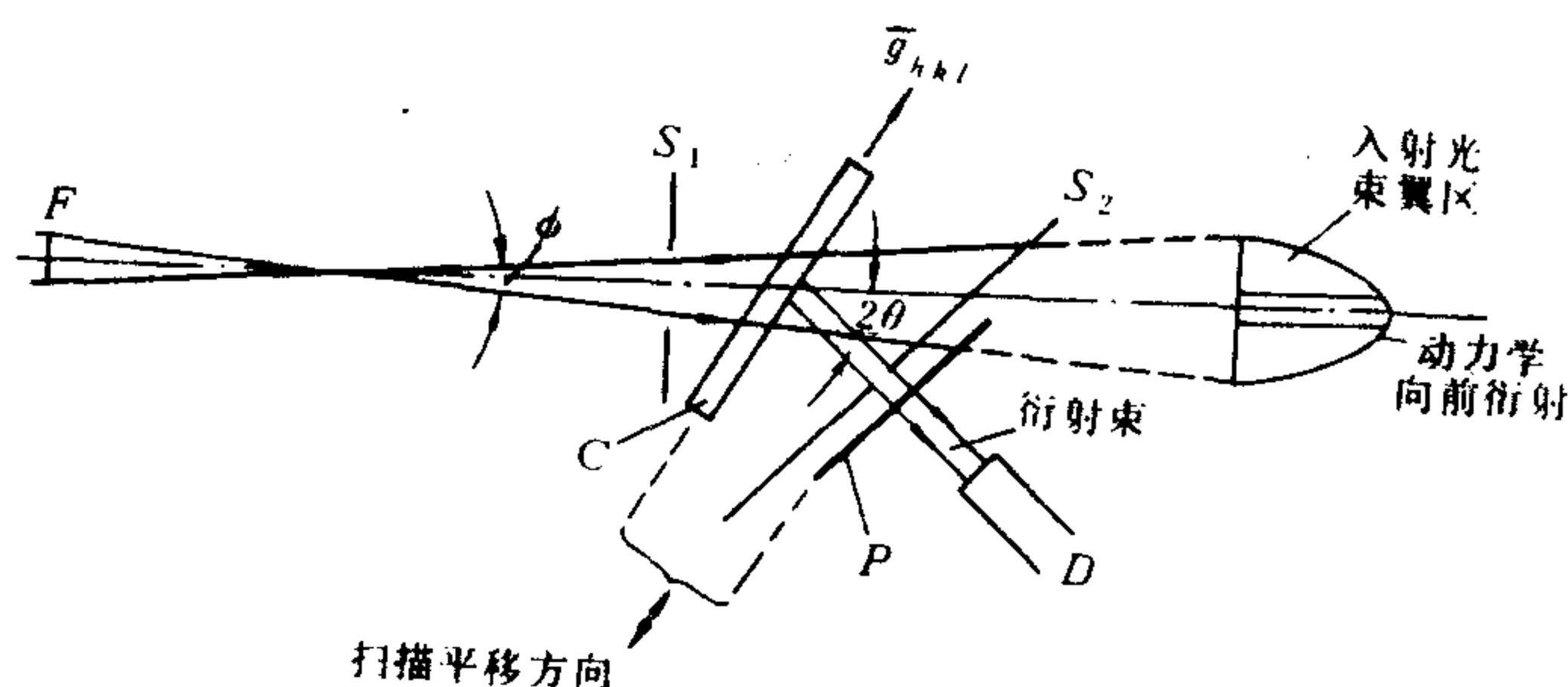


图 15-2 投影貌相法实验布置的水平示意图

1. 投影貌相法实验技术

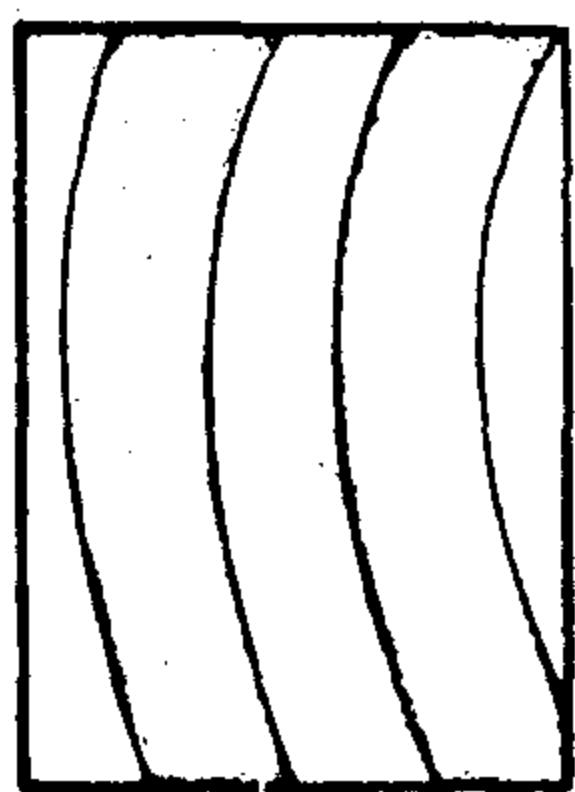


图 15-3 弯曲晶片的投影貌相示意图

本方法由图 15-2 所示,通常使用点焦点 X 光源(最好是细聚焦源),其高度为 h ,宽度为 w 。X 光束由源 F 经过入射束发散光阑 S_1 限制后,其发散角 ϕ 一般约为数分。由 F 到 S_1 的距离 L 通常约为 300 ~ 500mm(有时长达 1m 以上),试样晶片 C 在光阑 S_1 后面,可以通过粗调及微调两套机构转动,使得晶体中一组 (hkl) 反射晶面(该反射晶面组法线称为衍射矢量 \mathbf{g}_{hkl})与入射光束中某一波长 λ (通常采用标识辐射 $K\alpha_1$)正好形成布拉格角 θ ,微调的精度通常应达到 1 秒量级。紧靠晶片 C 后面放置照相底板 P ,使它和衍射光束垂直。底板与晶片距离为 l ,它们二者同在一个小滑车上,可以沿晶片表面作同步的往返平移扫描。在 P 与 C 之间还需要放置一个固定的挡板光阑 S_2 ,其开口大小可以调节,用以阻挡主光束,仅让衍射光束通过,以免底板受主光束照射而强烈感光。在图 15-2 中 2θ 位置上放一个计数管 D ,并联结一个计数率仪,用以接收并显示衍射光强度,以便调正晶片位置,并在照相时进行监控。当 X 光原 F 不是细聚焦,焦点的宽度较大时,还应在 X 光

管窗口前放上另一个发散光阑 S_0 , 以降低光束的水平发散度。如果晶片 C 因受应力而产生弹性或范性的弯曲, 则单色的 $K\alpha_1$ 入射光束仅在晶片中很窄狭的一段区域发生衍射, 当晶片平移扫描离开这一位置时, 入射束与反射晶面间的夹角将偏离布拉格角, 因而不发生衍射, 不能成像, 因此照相底板上只能得到一条窄的带状像。当晶片继续平移到一定位置时, $K\alpha_2$ 辐射又恰好能满足布拉格衍射条件, 因而又会形成另一条窄的带状像; 在两个带间及带的外侧均为强度很低的空白区。对于单轴向弯曲的晶片和垂直发散的入射光束, 根据衍射几何, 衍射带和其间的空白区均为弧形, 如图 15-3 所示。

为了使弯曲晶片的各部分能同时在一张照相底板上成像, 需要在晶片扫描的同时, 绕其垂直轴快速回摆一个小的角度, 这样晶片的水平调准在扫描期间连续变化, 由于回摆速率比扫描速率要大得多, 所以实际上能使晶片始终处在反射位置。根据这一原理发展成扫描-回摆照相技术, 简称为 SOT 技术。

对于弯曲晶体, 除去采用上述的 SOT 技术外, 还可以应用一种单色发散光束的回摆晶体法, 简称为 OMD 法, 其几何原理如图 15-4 所示。在此方法中由 X 光源 F 发出的发散入射束受

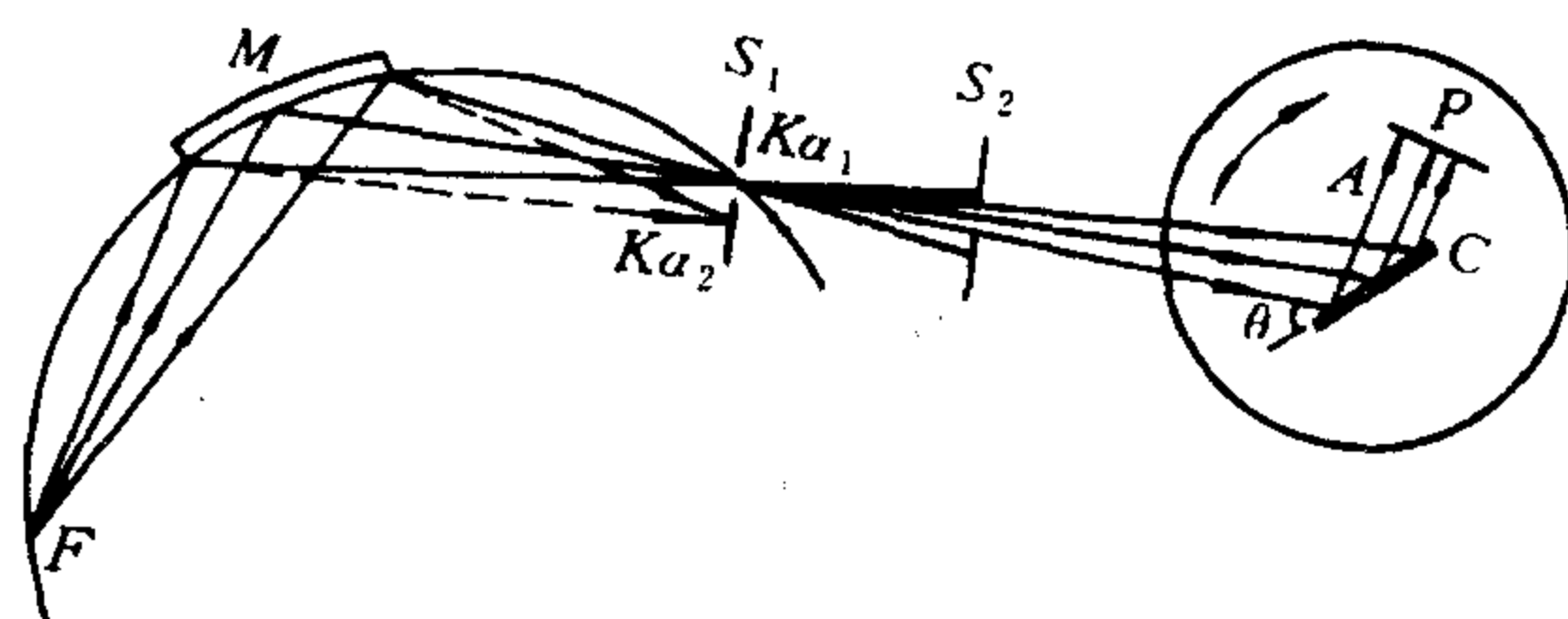


图 15-4 OMD 方法实验装置示意图

到放在园上的单色化晶体 M 的反射, 在聚焦圆周上的对称位置准聚, 在这里由于受到光阑 S_1 的限制, 只有其中的 $K\alpha_1$ 部分可以通过, 而 $K\alpha_2$ 部分完全被光阑阻挡。通过 S_1 的光束再受到 S_2 光阑限制, 使其中一部分到达晶体 C 的表面, 并反射到照相底板 P 上。晶体 C 可以绕垂直轴 A 转动或回摆, 从而使弯曲晶片 C 的各部分得到反射。 P 可以和 C 同步回摆, 或以其它适当方式分别回摆。

除去上述两种方法外, 还可以采用一套电子装置, 或电-机械反馈控制系统, 达到衍射峰位跟踪的目的。

2. 投影照相图中像的分辨率

在这种实验方法中, 试样晶片内任意一点都会使整个光源焦点高度 h 在照相底板上成像, 所以像的尺寸随着 L 的增大和 l 及 h 的减小而缩小, 因而这个方法的几何垂直分辨率 γ 为:

$$\gamma = \frac{lh}{L} \quad (15-1)$$

因此在实验时, 如选用的 X 光源焦点愈小 (h 小) 以及较大的 L 和尽可能小的 l , 则能获得较好的结果。

像的水平分辨率是由入射光束的水平发散度 ϕ 所决定, 而

$$\phi = \frac{w+s}{L} \quad (15-2)$$

其中 s 为发散光阑的宽度。当 $w \gg S_0$ 和 S_1 时,

$$\phi = \frac{S_0 + S_1}{L} \quad (15-3)$$

其中 L 是 S_0 和 S_1 之间的距离。

在通常的投影貌相方法中, ϕ 系根据 $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ 双线的分离度 $\Delta\lambda$ 来决定的, 其要点是要选择适当的 ϕ , 使得入射光束中的 K_{α_2} 辐射不能通过光阑而受到晶体衍射, 以免造成双像, 影响像的分辨率。 ϕ 太小则入射强度太低, 将要延长曝光时间, 对实验不利。由于 $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ 双线所造成的衍射角差为:

$$\Delta\theta_{1-2} = \frac{\Delta\lambda}{2d_{hkl} \cos\theta} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan\theta \quad (15-4)$$

其中 d_{hkl} 是 (hkl) 的晶面间距。在实验时可以通过调节 S_0 和 S_1 的尺度, 使得 ϕ 刚好小于 $\Delta\theta_{1-2}$ 为最佳。

水平分辨率还受到下列三个因数影响: (1) 衍射峰的本征宽度, (2) K_{α_1} 辐射的光谱宽度, (3) 晶体至照相底板的距离 l 。

还可以利用色散修正、特殊滤片等特殊技术进一步改善像的分辨率。

3. 限制投影貌相术

如将图 15-2 中的挡板光阑 S_2 开口缩小, 仅让一部分衍射光束通过(图 15-5), 则照相底板上的像只反映晶体中相应的某一部分深度范围内的情况。如在图 15-5 中当光阑开口为 W_1 时, 底板上所显示的是晶体中深度 x_0-x_1 范围内的貌相, 在这里如有一根位错线 D , 在底板上将显示出它的像 D' 。如果光阑开口为 W_2 或 W_3 , 则位错线 D 的像将不会在底板上显示, 因为这时像上分别展示的是晶体中 x_1-x_2 和 x_2-x_3 范围内的情况。因此采用不同的限制光阑, 可以探测晶体内部不同深度处的缺陷信息, 并且可以省去实验时晶片表面研磨、抛光的手续。这一种貌相方法称为限制投影貌相术。

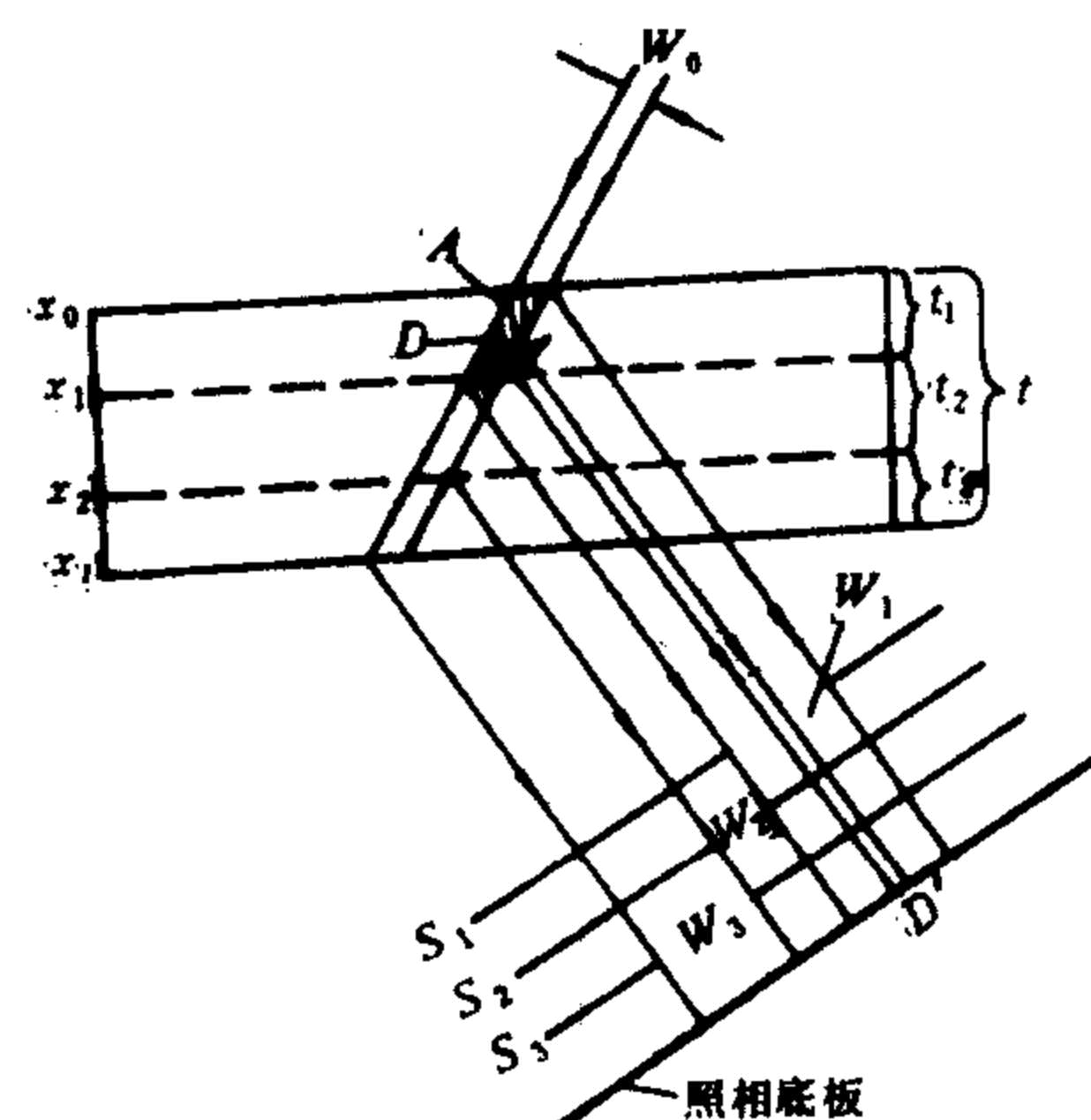


图 15-5 限制投影貌相方法示意图

4. 截面貌相术

如果在投影貌相术实验时使晶片和照相底板均固定不动(不扫描), 并且选用极小开口的光阑, 光阑宽度约在 $10\mu\text{m}$ 左右, 则所得貌相像为一条窄带, 即入射束与晶体中一个区域相交截面的投影, 这种方法称为截面貌相术。截面貌相图中的缺陷像除去前述的直接像外, 还有动力学像(白色像)和中间像(黑白相间的干涉像), 它们的成像原理需用动力学衍射理论解释。

5. 立体对貌相图的拍摄

晶体中缺陷的组态是三维的, 按照光学照相原理, 要从二维的照片上观测三维缺陷的空间分布, 需要从两个不同的角度拍摄同一物体的两张照片, 再借助于立体显微镜(体视镜)同时观察这两张照片, 得到三维的印像, 郎氏等最早将此原理应用到 X 光貌相观察中。他们拍摄同一晶体 (hkl) 及 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 两张投影貌相, 再用立体显微镜或特制眼镜同时观察它们, 建立了观测三维缺陷组态的体视技术。获得 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 成对的投影貌相虽有许多方法, 但只有如图 15-7 所示

的两种方法才能满足立体对的要求。其方法如下：先拍摄一张 (hkl) 反射的投影貌相图，其衍射几何如图 15-7(a) 所示，然后 (1) 将晶体绕垂直轴转动 2θ 角，拍摄第二张投影貌相图，如图 15-7(b) 所示，这时反射晶面正好是 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ；(2) 将晶片绕其自身表面法线旋转 180° ，图 15-7(c)，也能得到 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 反射的貌相图。若采用第二种方法，则观察时需将底板翻转 180° 印成照片，再进行体视观察。由图 15-7 可以看出不同缺陷像 a' 、 b' 、 c' 在两张立体对照片中的相对位置略有改变。



图 15-6 截面貌相图中位错的像
 i_1 — 直接像； i_2 — 中间像； i_3 — 动力学像

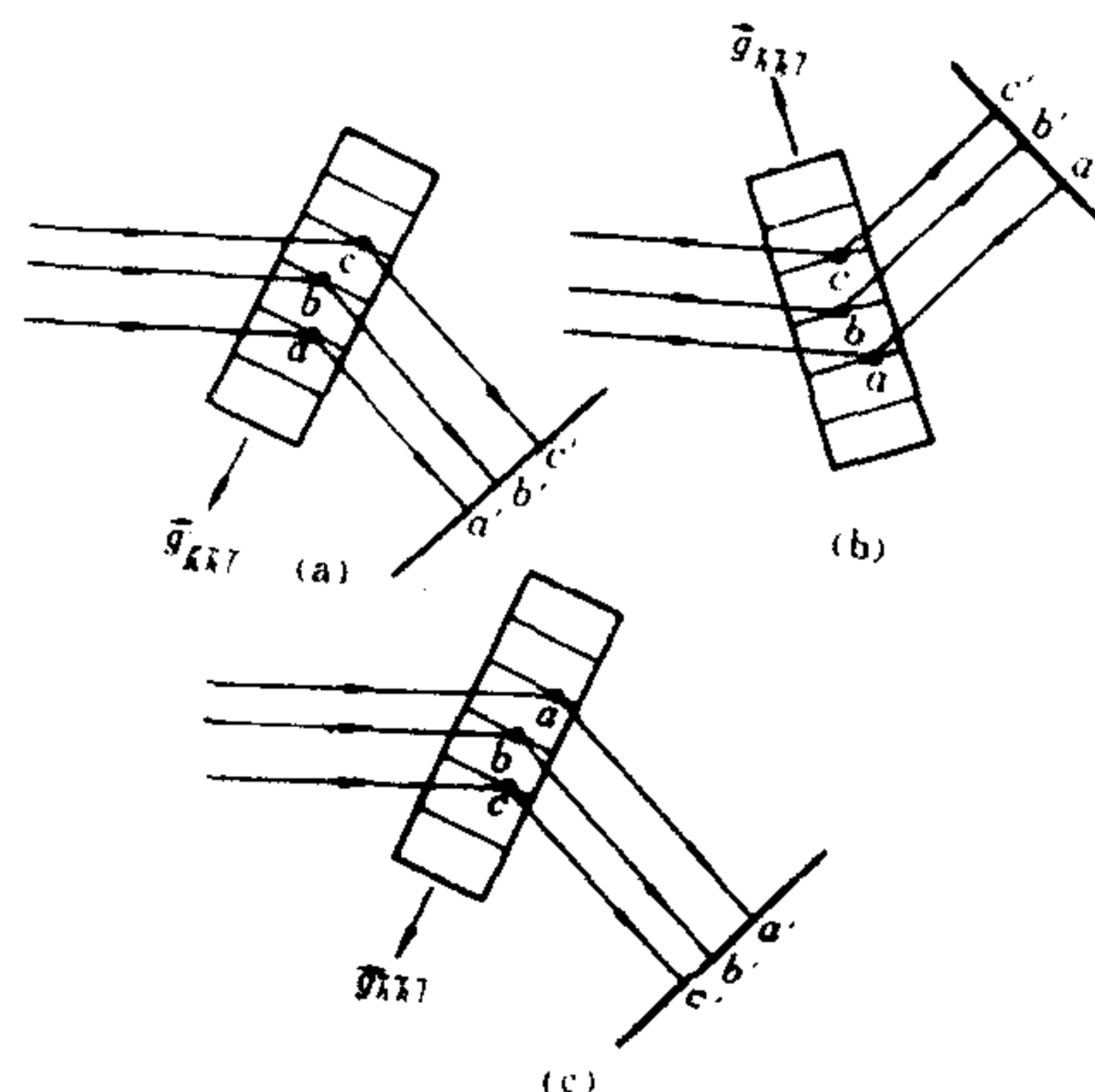


图 15-7 拍摄立体对投影貌相图的衍射几何

上述方法只适用于对称劳埃几何情况，即反射晶面垂直于晶片表面，对于非对称劳埃情况，由于两张照片的畸变程度不同，将造成观察时的困难。因此在拍摄貌相图时需要采用无畸变的扫描系统，或采用一种绕衍射面法线(衍射矢量)旋转一定角度，获得两张 (hkl) 反射的投影貌相方法。由于旋转的角度不很大(通常在 $\pm 15^\circ$ 以内)，因此像的畸变不很严重。

二、反 射 法

本方法是由柏尔格(Berg)在 30 年代初首先提出，以后经过白瑞特(Barrett)和纽克尔克(Newkirk)相继改进，因此又称为柏尔格-白瑞特方法(简称 B-B 法)或 B-B-N 法。在这种方法中，入射和反射的 X 光束在晶片的同一方面进入和射出，因此属于布喇格衍射几何情况。图 15-8 是此实验方法的水平布置示意图。

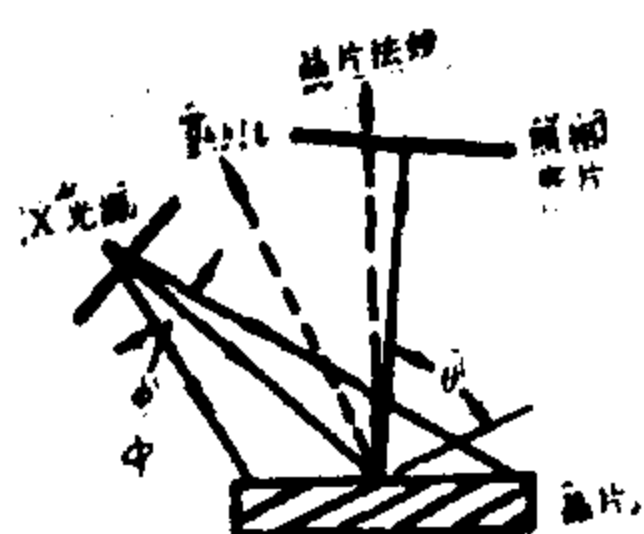


图 15-8 反射貌相法实验的水平布置示意图

本方法可以使用和上一方法同样的设备，入射 X 光束一般与晶片表面形成很小的掠射角。实验时选择适当的反射晶面和辐射，使得 2θ 接近等于 90° ，以提高像的分辨率，这时像在垂直方向没有畸变，在水平方向尺寸缩

小。照相底板应紧靠晶片，并与晶片大致平行，这样衍射光束可与照相底板大致垂直。有时为了缩小试样与底板间距离，可以不用照相底板暗盒，而在完全黑暗的实验室中将底板直接紧靠晶片曝光，或将感光乳胶直接涂在晶片背面曝光，以获得更好的像分辨率。不论用哪种装片法，晶片与底板间的光阑可不再需用。由于这种实验方法对反射晶面及辐射波长要求较为苛刻，因此只有在有限的配合情况下才可使用。为了克服这一缺点，也可以和投影貌相法一样进行扫描，从而获得大面积的反射像。在反射貌相法中通常均采用高指数的反射晶面，具有大的 $\Delta\theta_{1,2}$ 值，因此可以采用大发散度的入射光束，而只得到 K_α 成份的衍射。

在本方法中，由于掠射角较小，入射的 X 光束在晶片垂直穿透深度有限，只有试样晶片表层参与衍射作用，不产生原消光效应，所以反射貌相图中的衬度形成主要应用一般的运动学衍射理论解释，对样品的 μt (μ 为试样材料对所用辐射的线吸收系数， t 为晶片厚度) 数值也没有限制，因此适合于吸收系数较大的晶体，如锗 (Ge)、砷化镓 (GaAs)、磷化铟 (InP)、碲镉汞 (TeCdHg)、钆镓石榴石 ($Gd_3Ga_5O_{12}$) 等晶体。与之相反，在透射法中由于入射及衍射 X 光束均穿过晶片，为了避免过度的吸收衰减，晶片的吸收系数需要较小，因此适合于硅 (Si)、红宝石 (Al_2O_3)、氟化锂 (LiF)、水晶 (SiO_2)、金刚石 (C)、尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 等晶体，较薄的厚度以及波长较短的辐射如 AgK_α 和 MoK_α 等，以控制 $\mu t = 1$ 左右或更小。同时，由于反射法中入射 X 光仅透过晶片表面薄层，所以特别适合于探测试样表面层缺陷的情况，并可以免受晶片内部缺陷的影响。当采用不同波长的辐射照相时，由于 X 光在试样中穿透的深度不同，故可以测出不同深度处的应变场。

反射貌相法的曝光时间较短，一般约在半小时以内，而透射法则往往需要数小时。

三、异常透射法

在实际工作中，如果试样晶片较厚，对 X 光的吸收系数也较大时，其 $\mu t \gg 1$ ，则透射和衍射强度都很弱，前述的投影貌相法不适用于检测晶体内部的完整性，这时可以利用一种异常透射效应，进行透射的貌相观察。这一方法及其原理都是由波尔曼 (Borrmann) 及其同事首先提出来的，因此又称为波尔曼方法。此方法特别适用于吸收系数较大晶体内部完整性的探测工作。

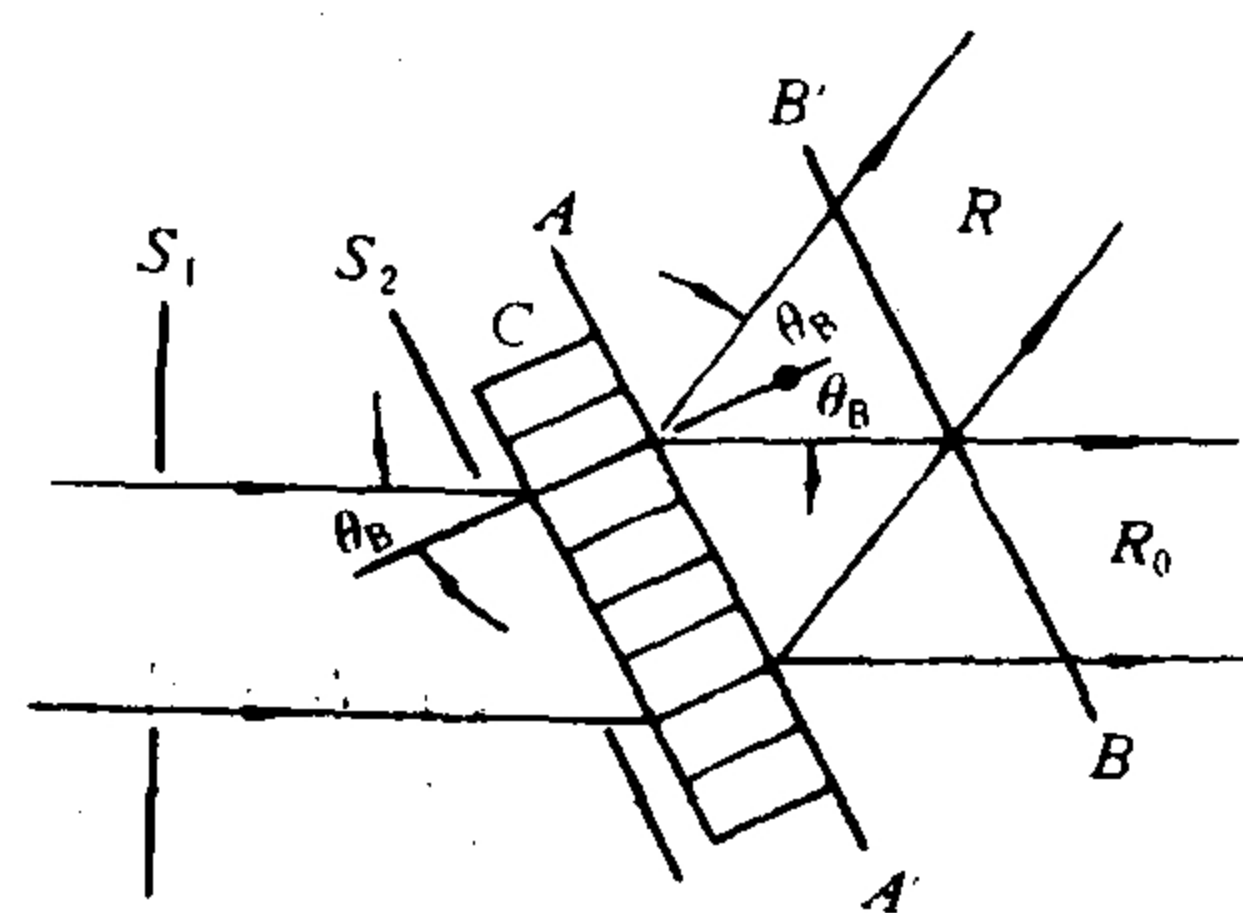


图 15-9 异常透射貌相法实验的布置水平示意图

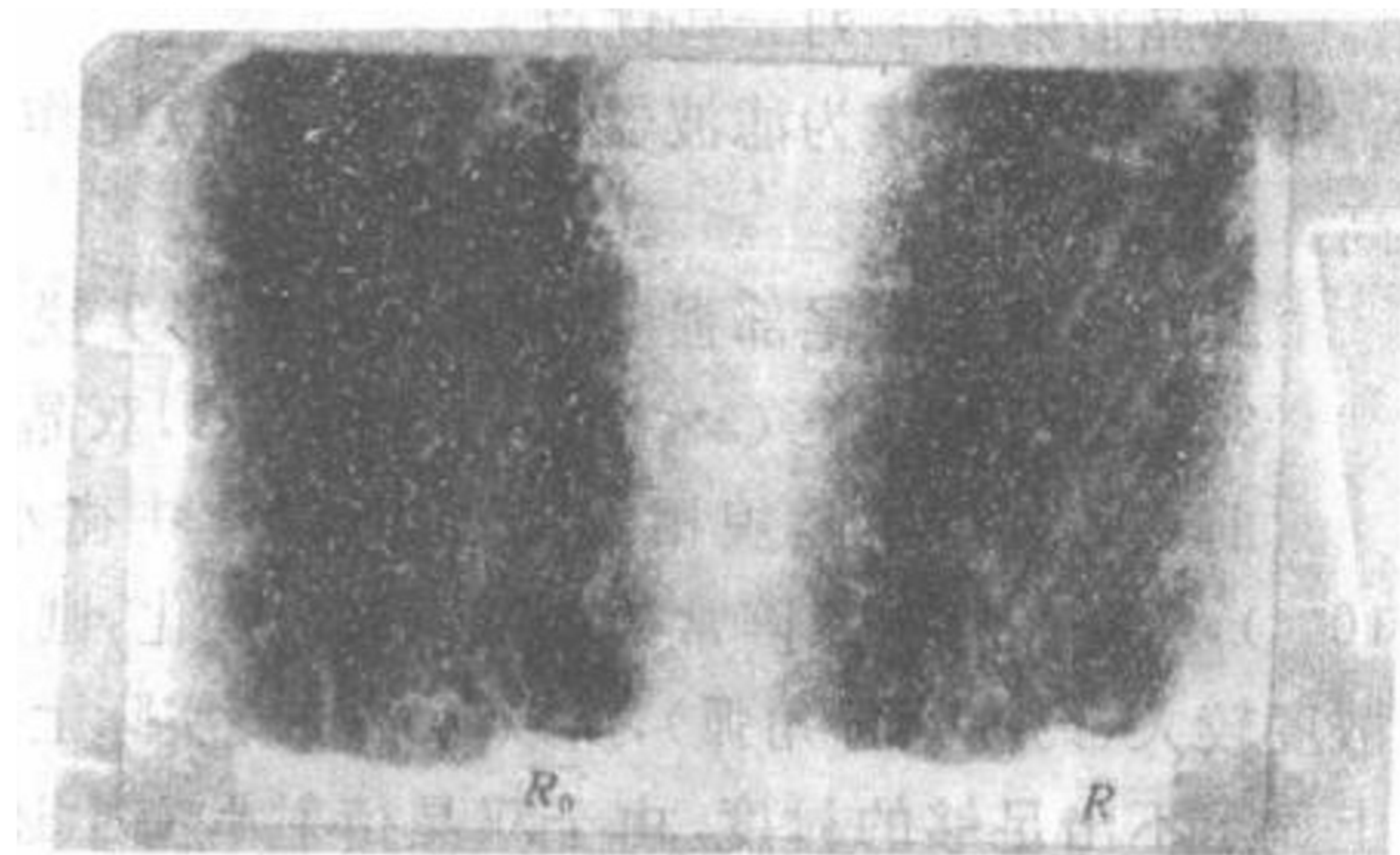


图 15-10 锗片的异常透射貌相图

辐射: CuK_α 晶片表面: (111) 反射晶面: $(\bar{2}20)$ 波场矢量: $[111]$

异常透射法的实验布置水平示意图见图 15-9。其中 X 光源最好选用水平的线焦点，光阑 S_1 的开口可以比线焦点的长度略大，在晶片和光阑间可以放上一个防散射光阑 S_2 。当移动晶体 C

使它的一组反射晶面(hkl)正好和入射光束中特定的辐射(如 $K\alpha_1$)形成严格的布拉格角 θ_b 时,则由于异常透射效应,有一组波将沿着平行于反射晶面的方向,几乎不受阻碍的透过晶体,另一组波则经受正常的光电吸收效应而被晶片全部吸收。透过的波在晶体的出光面又分解成向前衍射(透射)光束 R_0 和衍射光束 R (图 15-9),它们具有大致相等的强度。实验时可以在 R_0 或 R 位置放一计数管探测透射或衍射强度,用以调准晶体取向。照相底板的乳胶最好紧贴在晶体出光面(图 15-9 中 AA' 位置),或者是 R_0 和 R 光束刚好分开的位置(图 15-9 中的 BB' 位置)。如果底板放在 AA' 和 BB' 之间,则两个像将部分重叠,影响像的分辨率。如果放在 BB' 后面,虽然两个像可以完全分开,但因增加了晶片与底板间距离,像的分辨率也将降低。

透过晶体的 X 光波在晶体中将沿着反射晶面上的一定方向传播,这个传播方向称为波场矢量方向,例如当试样为立方晶系晶片,其表面平行于(111)面, $[11\bar{2}]$ 垂直向上,反射晶面为与表面垂直的(220)时,若入射光束与衍射光束平面和晶片表面垂直,则称为对称零层反射,这时光束传播方向(波场矢量)为 $[111]$ 。若将晶片绕反射晶面法线(衍射矢量) g_{220} 转动,晶片表面倾斜,波场矢量也相应改变。实验时若改变波场矢量拍摄一系列貌相照片,对于分析晶体中缺陷的组态有所帮助(见第三节)。

在异常透射法中 μ 乘积应远大于 1,当 $\mu \geq 10$ 时,可以得出清晰的貌相图,缺陷表现为比背景更弱的白色像,如图 15-10 所示。

实验时如果所用 X 光源线焦点长度小于所要检查的晶片宽度,或者采用点焦 X 光源时,也可以和投影貌相法一样,让晶片与底板同步往返扫描。

异常透射法的曝光时间一般较长,可长达数十小时。

四、双晶貌相术

如在图 15-2 所示的投影貌相术实验布置中,当入射的 X 光束照射试样晶体前,先经过另一个与试样相同或类似的晶体反射,则构成一套双晶貌相系统。前置的晶体称为第一晶体或参考晶体。若第一晶体固定,第二晶体(试样)绕垂直轴作小角度摆动,所得到的反射光强度随摆动角的分布称为摆动曲线,如图 15-11 所示。

双晶衍射有下列一些优点:

1. 第一晶体作为滤波器,不但可起单色化作用,还可以去除杂散辐射,使衍射光信噪比提高。
2. 能使衍射峰尾部强度降低,因此峰形尖锐,分辨率提高。
3. 对于短的波长($\lambda < 0.5 \times 10^{-10}\text{m}$),双晶衍射的准直作用比光阑更好。

前述的几种单晶貌相术,虽然对晶体中微小应变的探测,也有甚好的灵敏度(一般约为 10^{-5}),但对晶体中点阵常数的连续缓慢变化,则不很灵敏,因为在这类方法中入射 X 光束的发散度较大(约为几分角弧),所以衍射强度实际上是在许多不同入射角时的积分强度,在貌相图上显示不出足够的衬度。由于双晶衍射具有上述各种优点,因此用这种仪器可以获得分辨率高、图像清晰的貌相图。若在摆动曲线两侧的直线部位(如图 15-11 中的 A、B 处)拍摄貌相图,即调整试样晶体取向,使其反射强度为最高反射强度的 2/3 或 1/2,由于摆动曲线的这些部位坡度很陡,所以当 θ 变化很小时(相当于晶体中有微小应变或点阵常数差),强度的变化 ΔI 已经很大,因此对晶体缺陷及固溶体成分变化等问题的探测异常灵敏。根据貌相图中局部的衬度变化,可以测出晶体中相应部位微小的局部角度旋转或晶面间距改变,这时

$$\Delta I = K(\delta d \cdot \operatorname{tg} \theta_0 + \delta \theta) = K \delta' \quad (15-5)$$

其中 K 是摆动曲线上拍摄点(如图 15-11 中的 A 或 B 点)处的坡度, δd 是反射晶面的局部变化, θ_0 是完整晶体严格的布拉格角, $\delta \theta$ 是相对于测角仪轴的局部点阵旋转(角度倾斜)。当点阵旋转 $\delta \theta \leq 0.1''$, 或相应的应变(晶面间距变化)为 $|\delta d/d| \leq 10^{-8}$ 时, 在双晶貌相图的反射强度上都能显示出可测的变化($\geq 1\%$), 如此微小的应变场通常出现在远离位错线核心 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 处, 这种高灵敏度是其它方法所难以达到的。

拍摄双晶貌相一般均采用 $(n, -n)$ 排列的双晶衍射几何, 即令第一(参考)和第二(试样)两个晶片表面互相平行, 但其法线相距 180° , 如图 15-12 所示。

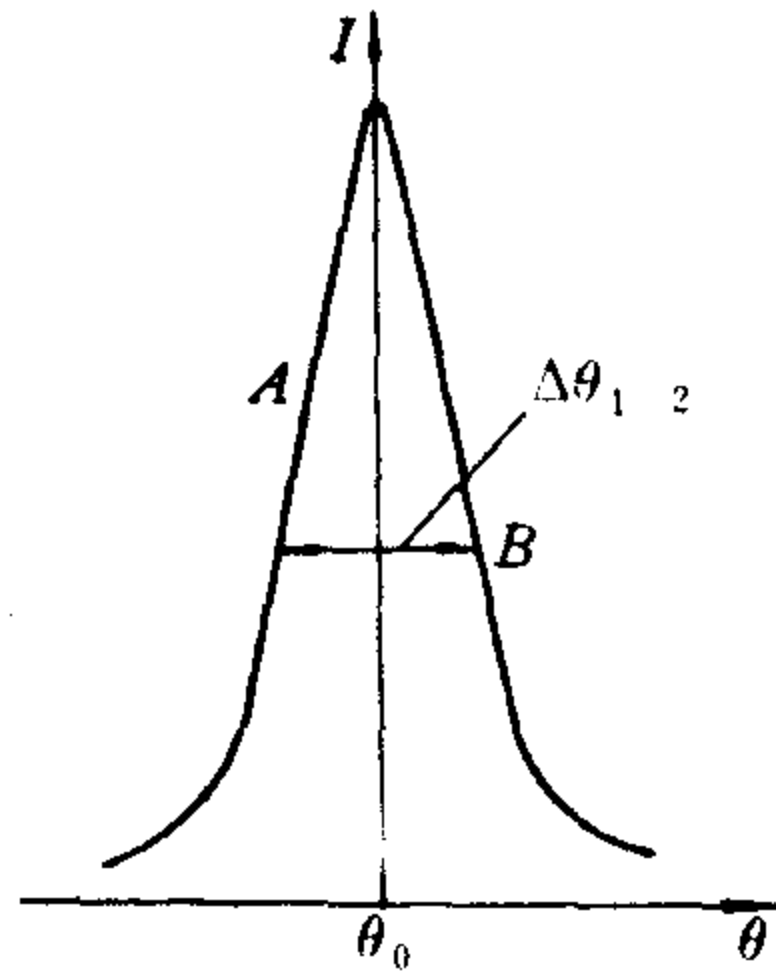


图 15-11 摆动曲线

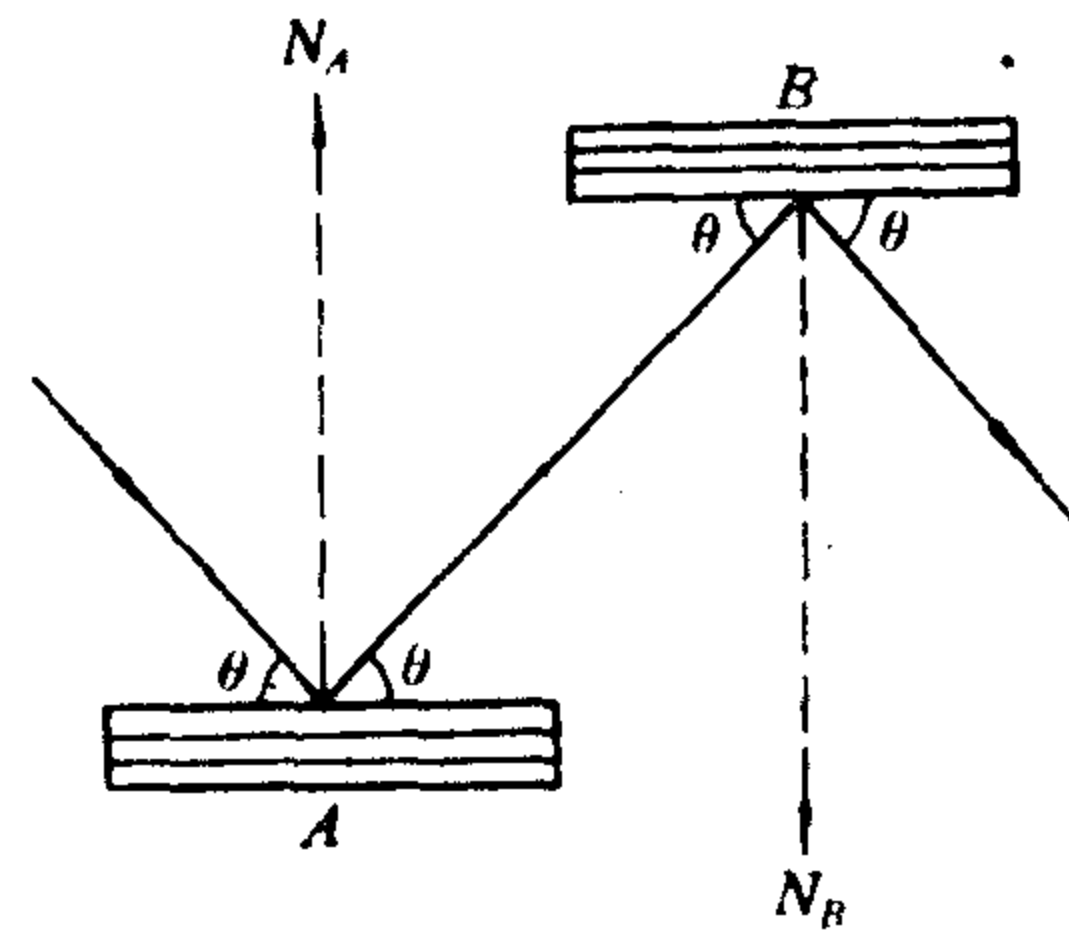


图 15-12 $(n, -n)$ 双晶衍射几何

参考晶体为与试样同类的高质量晶体, 在试样及参考晶体中都不应引入外加应变。晶片的固定需要牢固、不松动、不变形, 而且转动方便。实践证明, 用一般腊或加拿大树胶粘结晶片, 都会在粘结处产生局部应力, 造成弹性弯曲(相应的应变可达 5×10^{-6}), 影响实验结果。较好的办法是将晶片用三粘软腊(在常温下可任意变形但不凝固)小球固定在衬底上。

参考晶体中的缺陷像虽然也可以进入貌相图中, 但因该晶体距离照相底板较远, 像变得很模糊, 不致影响貌相图的分析。如果得不到与试样同类的高质量参考晶体, 也可以用其它晶体代替, 但应使它们的反射晶面尽量相互接近平行, 即晶面间距应尽量接近。

第三节 衍衬貌相分析的应用

一、缺陷类型与衍衬相

晶体表面及内部各种宏观及微观缺陷均可以在 X 光貌相图中形成衍衬像。如前所述, 当采用截面貌相法时, 可以得到白色的动力学像、黑白相间的中间像和黑色的直接像; 采用异常透射法时可得到白色的动力学像; 采用双晶貌相法时可得到黑色但带有白色边沿的动力学像。在最常用的透射投影貌相法以及反射法中, 大部分缺陷均形成黑色的直接像。晶片中如有与表面斜交的层错, 由于相位移及干涉作用, 将形成干涉条纹; 当多层层错平行于晶片表面时, 由于干涉作用可以形成黑色、灰色及白色的大面积衍衬像, 如图 15-22 所示。

图 15-13 是一张硅片的投影貌相照片, 用作试样的晶片是沿晶体 $[111]$ 方向直拉硅单晶的纵切片, 晶片表面经过机械-化学抛光, 以去除由于切割, 研磨所造成的应变层。貌相照片中显示出晶片表面及内部的各种缺陷信息, 它们是: A ——弯曲的生长位错, B ——直的滑移位错

带, C ——层错, D ——孪生界, E ——晶体收尾时由于急冷而产生的长程应力场, F ——生长带条纹, G ——表面机械损伤。

二、衍衬貌相应用实例

X光衍衬貌相术主要的应用是对各种天然及人工近完整晶体材料(以及由这些材料所制成的器件)中的缺陷进行检测、分析、并进一步控制, 观察、分析主要包括下列一些方面:

1. 长程应力场的观察

晶片受到外加应力、剧烈的热起伏、或在界面处由于两部分晶体点阵错配或热膨胀系数不同等原因而产生错配应力, 都会在较大的范围内发生弹性畸变, 造成长程应力场。在应力场附近的晶体点阵受到伸缩或歪扭, 因而在貌相图中相应部位出现直接像, 其强度叠加在背景上, 成为特别黑的区域。当畸变更大时, 点阵歪扭过甚, 衍射完全不能在这里发生, 便在貌相图中出现白色区域, 如图15-13中 E 处所示。

图15-14是一张硅片的投影貌相图, 该晶片背面曾用金刚刀划有三角形标记, 并随后在 1200°C 退火6小时。图中显示出由于划痕轻重不等而造成不同程度的长程应力场。在高温退火后, 位错在划痕较重处发生并且增殖, 这些位错线可以穿透到晶片正面, 不利于器件的制作。

2. 晶片弯曲度的测量

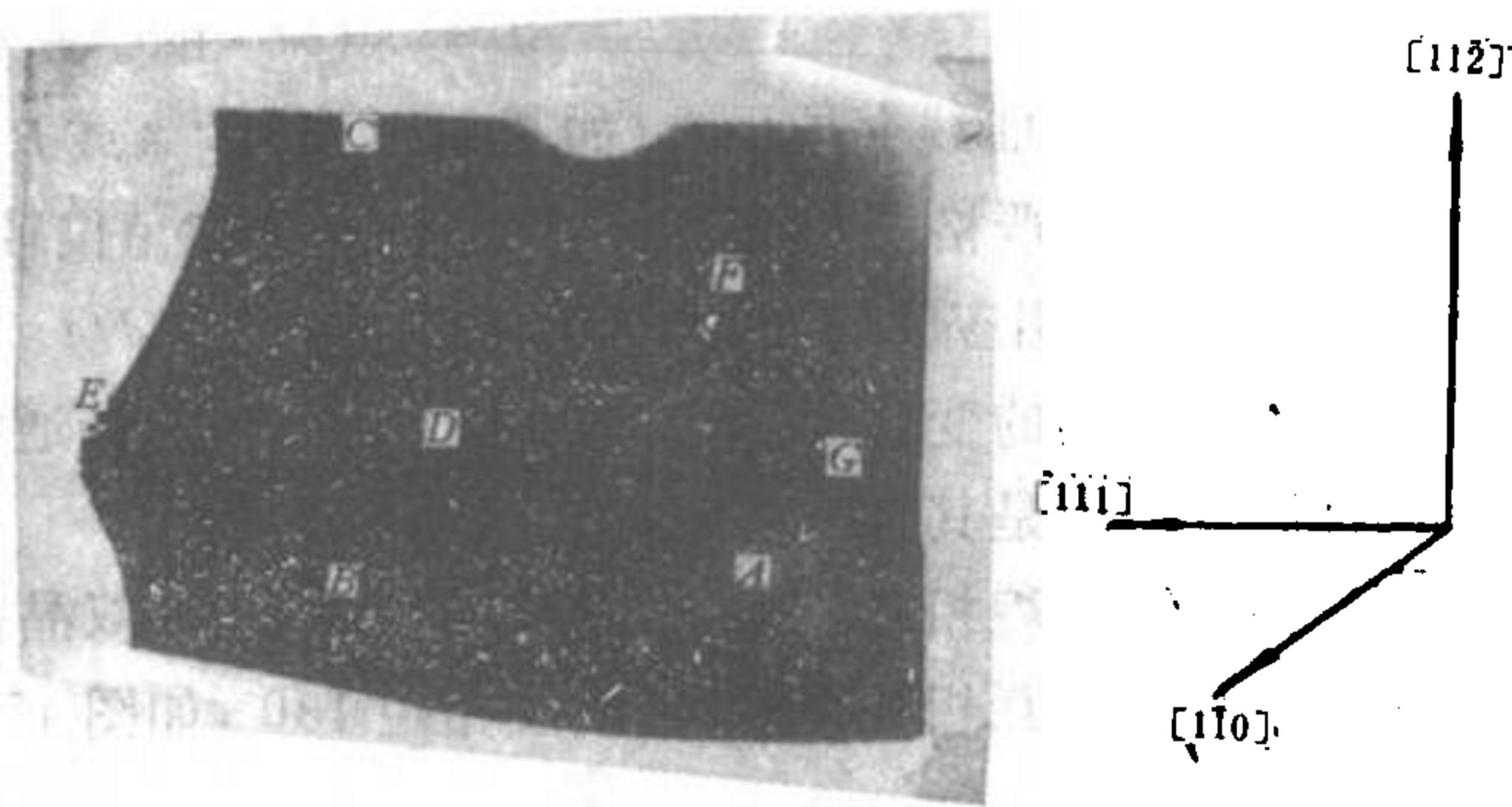


图15-13 硅晶片的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$

晶片表面: $(1\bar{1}0)$ (取向见右图)

反射晶面: (111)

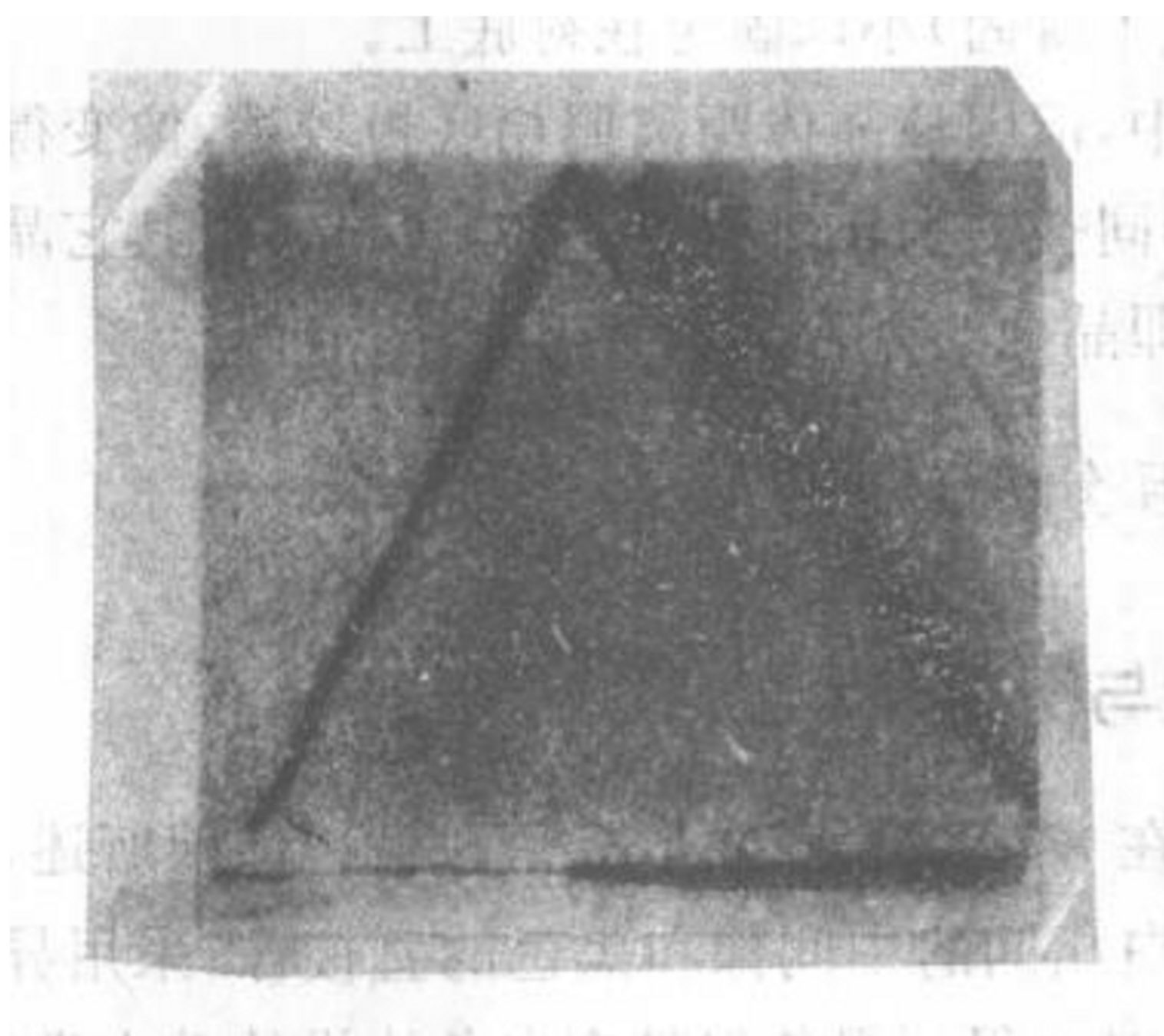


图15-14 有划痕硅片的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$

晶片取向: 表面平行于 (111) , $[\bar{1}\bar{1}2]$ 垂直向上

反射晶面: $(2\bar{2}0)$

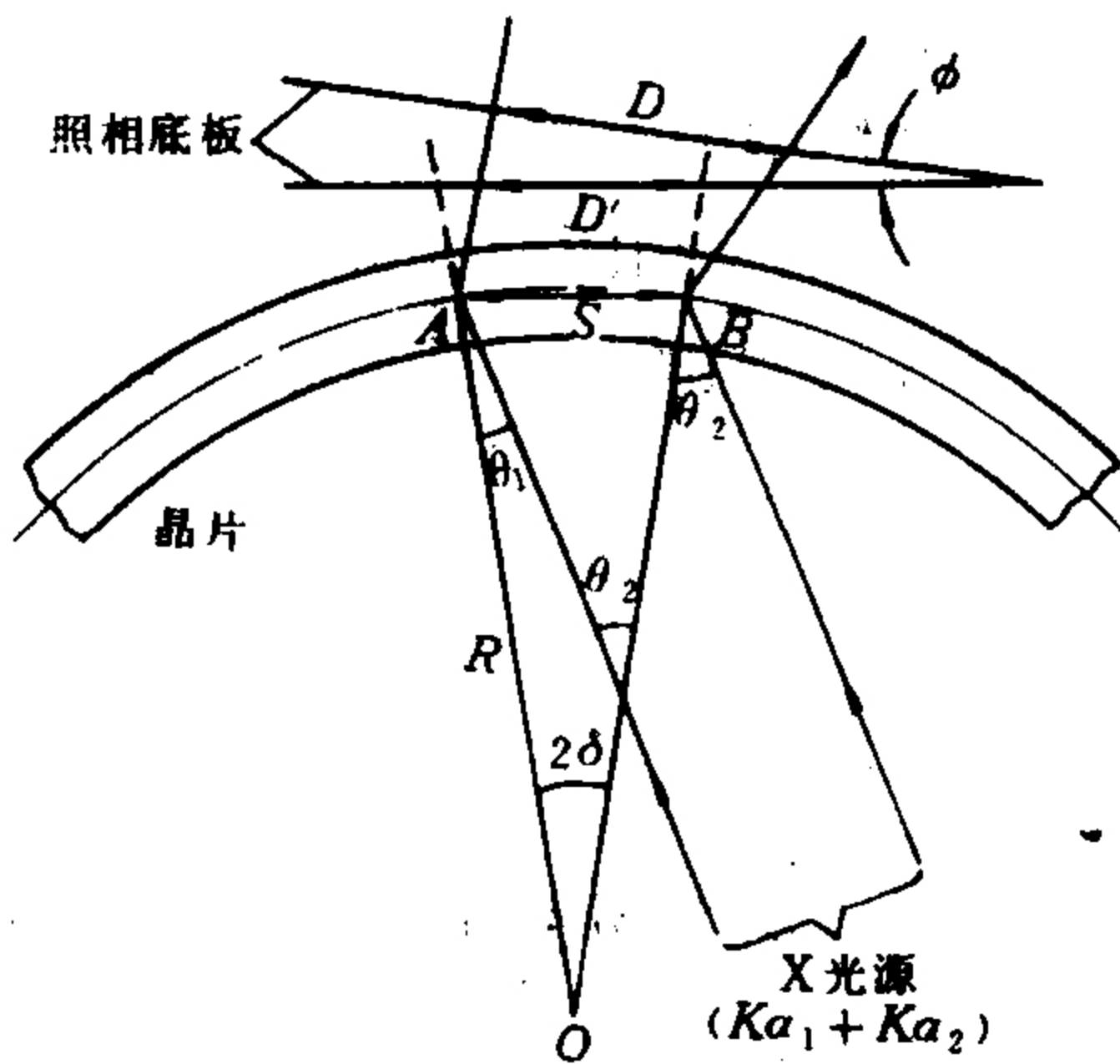


图15-15 单轴弯曲晶片的衍射几何

用于制作器件的单晶片直径一般较大, 约为几十毫米以上, 而厚度则相当薄, 只有几十到

几百微米。这类晶片在高温处理时,如果放置不当,或衬托底座不平,则由于自重关系,会产生弹性或范性形变,使晶片弯曲。晶片如单面磨、抛,也会导致产生弯曲,不利于以后器件的制版等项工艺,需要及时进行检测淘汰。然而这类弯曲的曲率半径往往很大,可达数十米以上,其它定量测量弯曲度的方法都无能为力,但X光貌相方法却可以胜任此项工作,并且是无污染、非破坏性的,能够跟随工艺进程作定量分析。杰乐夫(Juleff)曾经提出过一种测量晶片弯曲度的X光貌相方法,其原理示于图15-15中。当一束平行的X光照射到曲率半径为 R 的晶片上,由于晶片弯曲的缘故,入射光束中的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 成分分别在 A 、 B 处受到同一组(hkl)晶面反射,若 A 、 B 间相距为 S , A 、 B 与晶片弯曲中心 O 的夹角为 2δ (即 A 、 B 处反射晶面间夹角), $2\delta = \theta_2 - \theta_1 = \Delta\theta_{1-2}$,由图15-15可知

$$\frac{S}{2} = R \sin \delta \quad (15-6)$$

所以

$$R = \frac{S}{2 \sin \delta} = \frac{S}{2 \sin(\frac{\Delta\theta_{1-2}}{2})} \quad (15-7)$$

当照相底板平行于晶片,并靠近晶片时,底板上将出现两条衍射带,分别由 K_{α_1} 和 K_{α_2} 辐射反射而成(参见图15-3),两衍射带中点间距离 $D' \simeq S$,因此

$$R = \frac{D'}{2 \sin(\frac{\Delta\theta_{1-2}}{2})} \quad (15-8)$$

由微分布拉格方程可知

$$\Delta\theta_{1-2} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta \quad (15-9)$$

其中 $\Delta\lambda = \lambda_{K_{\alpha_2}} - \lambda_{K_{\alpha_1}}$,而 λ 取为 $\frac{1}{3}(2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}})$ 。如果照相底板不是平行于晶片,而是垂直于衍射束,底板与晶片间夹角为 ϕ ,两衍射带中心距离为 D ,则(15-8)式应改写为

$$R = \frac{D}{2 \cos \phi \sin(\frac{\Delta\theta_{1-2}}{2})} \quad (15-10)$$

当采用对称劳埃几何时,反射晶面与晶片表面垂直,因而 $\phi = \theta$,于是

$$R = \frac{D}{2 \cos \theta \sin(\frac{\Delta\theta_{1-2}}{2})} \quad (15-11)$$

也可以用记录仪直接记录衍射强度,计算晶片的弯曲度,其方法如下:

首先调整晶片位置,使其中某一组(hkl)晶面处于特征辐射 K_{α} 衍射位置,然后将晶片沿其表面方向扫描,用计数管(已联结于计数率仪)接收衍射线,同时使记录系统同步记录,则在记录纸上将先后出现 K_{α_1} 和 K_{α_2} (或先出现 K_{α_2} ,后出现 K_{α_1} ,根据弯曲方向而定)两个衍射峰。 K_{α_1} 与 K_{α_2} 衍射峰的强度比大致为2:1。两衍射峰顶间距离 L 与前述的 S 相对应,若 v 为试样的扫描速度, u 为记录纸的运动速度,则

$$S = \frac{Lv}{u} \quad (15-12)$$

因此(15-7)式可改写为

$$R = \frac{Lv}{2u \sin(\frac{\theta_{1,2}}{2})} \quad (15-13)$$

这一方法可免去拍摄貌相图及处理照相底板的手续,较为快速、简便。如果貌相图中两衍射带较宽而漫散,测其中点误差较大,用记录仪方法可更准确。

用貌相方法还可以测定晶片的弯曲方向,若将晶片由A向B扫描, $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 两衍射峰将相继出现在记录仪上。如果晶片弯曲是凹面向X光源的,则 $K\alpha_1$ 先满足衍射条件,然后出现 $K\alpha_2$ 反射(均用实线表示);反之,若晶片弯曲是凸面向X光源的,则 $K\alpha_2$ 先满足衍射条件,出现在记录纸上(图15-16,虚线),由此可以判断晶片的弯曲方向。

3. 位错的观察和分析

位错是晶体中时常出现的一种线缺陷,在位错线核心周围有一定的弹性应力场,造成晶体点阵的微观畸变。近完整晶体中少量的位错对由这类晶体所制成的器件的性能有重要的影响。例如在钇镓石榴石上外延生长的磁性薄膜晶体中的位错可以阻碍(钉扎)磁泡的运动;位错的存在可以促进掺杂元素

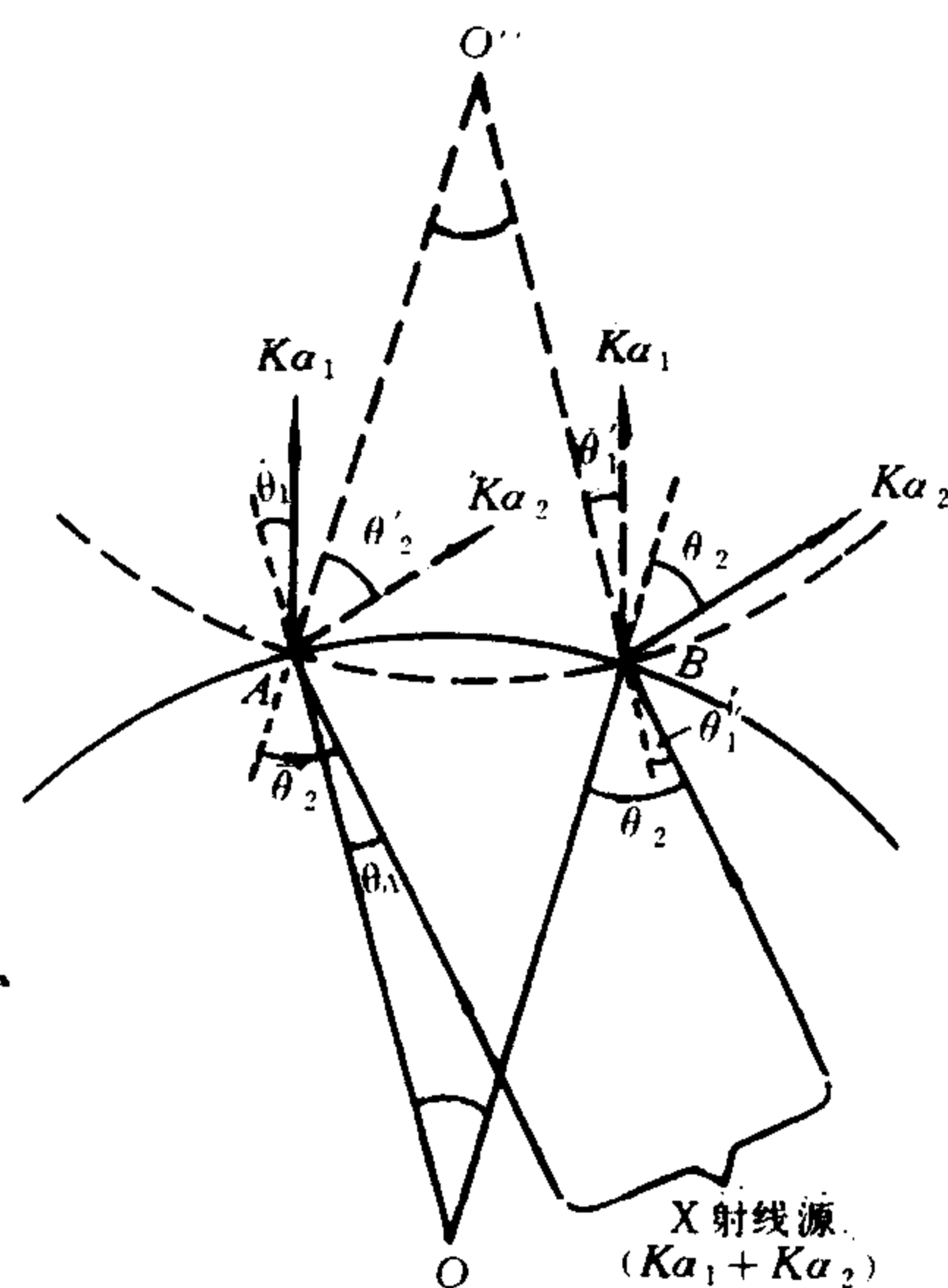


图15-16 测定弯曲方向的衍射几何

在晶体中的扩散;在位错区域容易聚集一些杂质原子,从而造成半导体器件的漏电和导通现象。因此通过各种实验方法,观测晶体中位错的组态、类型、密度、柏氏矢量,以及它们的引进、增殖、排除、运动和交互作用等,对于许多晶体及由晶体制成器件的质量控制有重要的作用。X光貌相方法是非破坏性直接观察晶体中位错的一种有效方法,主要应用于下列几个方面:

(1) 位错组态的观察和分析

位错线的位置、形状、尺度及其在晶体中的空间组态等有关信息,均可在貌相图中进行观察。对于位错的三维组态,除去利用上述的限制貌相术及主体对技术外,还可以利用投影方法进行分析,其原理及方法如下:

位错线一般躺在晶体的滑移面上,如果滑移面和晶片表面平行,则投影关系简单,易于分析。如果滑移面是倾斜的,则必须根据晶体取向关系,作投影分析。分析时须将不同投影面上的像,进行对比。

图15-10是一张锆晶片的异常透射貌相图,其反射晶面为 $(\bar{2}20)$,波场矢量是 $[111]$ 。由于在拍摄异常透射照相时,照相底板一般是平行于晶片表面的,该晶片表面为 (111) ,所以投影方向(波场矢量方向)与照相底板相交为 90° 。我们还拍摄了波场矢量为 $[112]$ 和 $[110]$ 的异常透射貌相图,在三张貌相图中,除去一些紊乱的位错线外,许多位错线的投影都形成直线,在图15-10中显示出两组这样的直线组,它们相交,交角约为 38° 。而波场矢量为 $[112]$ 和 $[110]$ 的貌相图(图15-17)中也各有两个直线像组,它们的交角分别为 32° 和 60° 。这两张貌相图的投影方向与底板相交分别为 70.5° 和 54.7° 。图15-18是立方晶体某些晶面和晶向的图示,其中 (ABC) 面为 (111) 面, (ABD) 、 (ACD) 和 (BCD) 面分别为 $(11\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}11)$ 面、 $(OCDE)$ 为 $(\bar{2}20)$ 面, AB 、

AC 及 BC 分别为 $[\bar{1}10]$ 、 $[\bar{1}01]$ 及 $[0\bar{1}1]$ 晶向, 其它晶向均标于图中。锺具有金刚石立方结构, 在这类晶体中滑移面通常为 $\{111\}$, 而位错线走向则平行于 $\langle 112 \rangle$ 。图 15-19(a)、(b)、(c) 说明当反射晶面为 $(\bar{2}20)$, 波场矢量分别为 $[111]$ 、 $[112]$ 和 $[110]$ 时, 貌相图中可能出现的这类位错线投影方向, 其文字符号与图 15-18 一致。在图 15-19(a) 中位错线投影交角 $\gamma \simeq 38^\circ$, 在图 15-19(b) 中 $\gamma \simeq 32^\circ$, 在图 15-19(c) 中 $\gamma = 60^\circ$, 正与貌相图中情况一致, 并且两组位错线投影均与垂直轴对称。由这些图上分析可知, 位错线走向相当于图 15-18 中的 CK 和 CJ 方向, 即分别躺在 $(1\bar{1}1)$ 及 $(\bar{1}11)$ 面上, 走向为 $[21\bar{1}]$ 和 $[12\bar{1}]$ 的位错线; 实验证明它们是刃型全位错, 其柏氏矢量分别为 $[011]$ 及 $[101]$ 。若是螺型位错, 则它们的走向应是 $\langle 110 \rangle$, 显然与实验结果不符。实验还证明这些生长位错主要在 $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}11)$ 两组滑移面上, 在其它两组 $\{111\}$ 面上的很少, 这是与生长条件有关的。

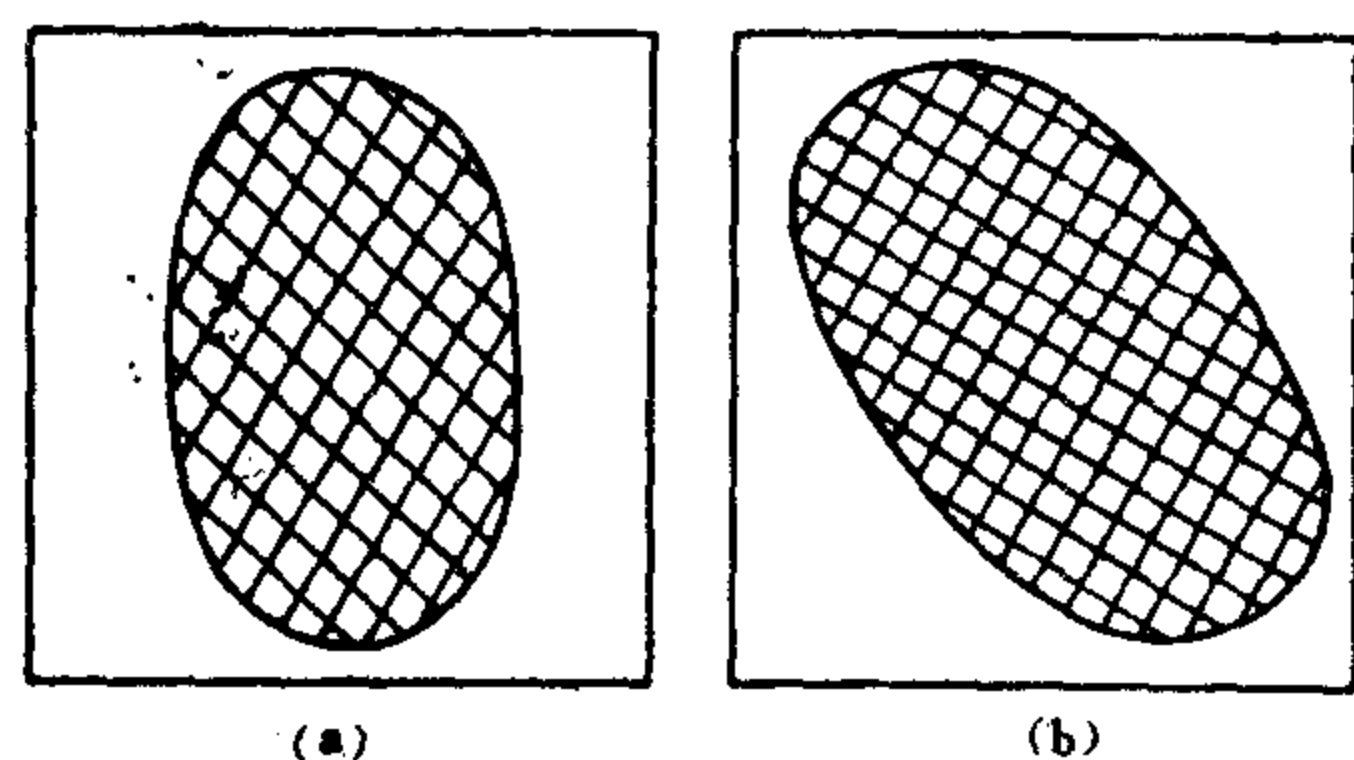


图15-17 (111)锺晶片异常透射貌相示意图
波场矢量: (a) $[112]$, (b) $[110]$
其它实验条件同图15-10

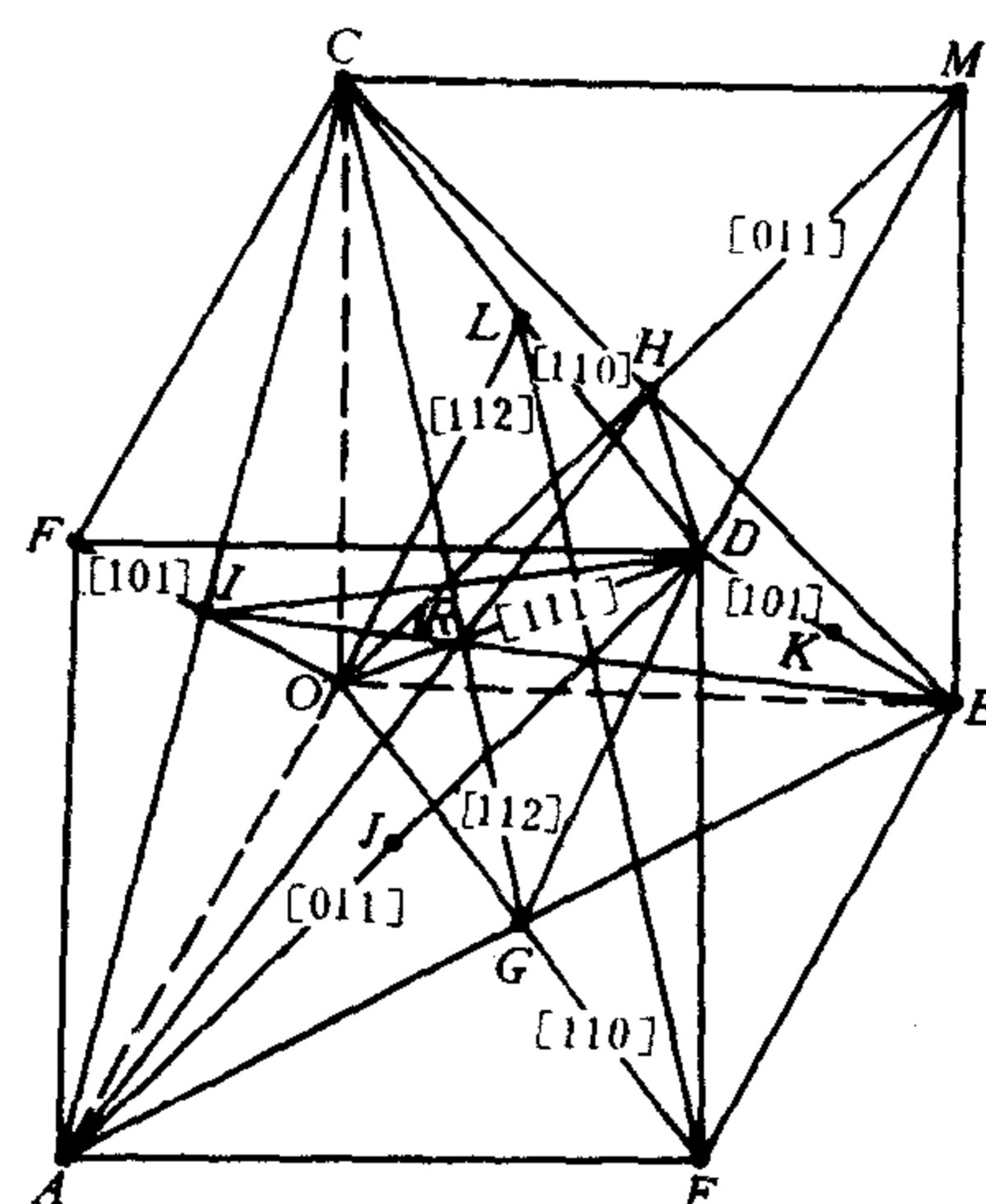


图15-18 立方晶体中某些晶面和晶向

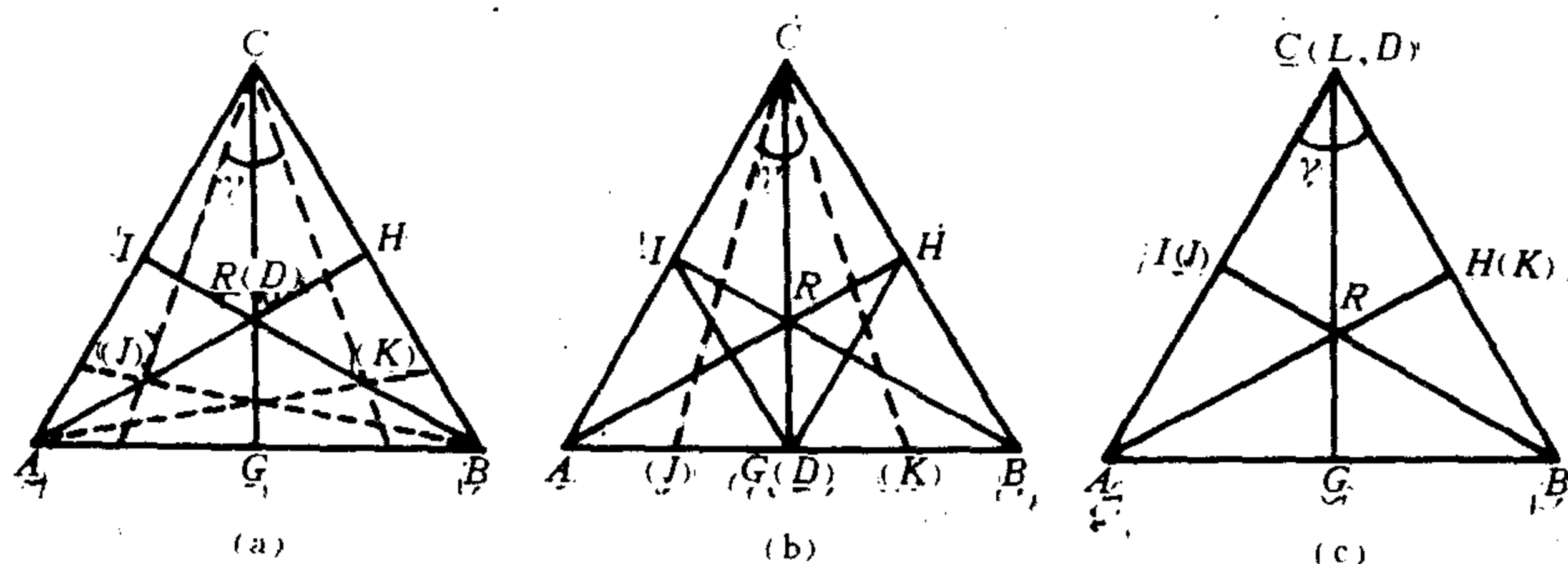


图15-19 表示当反射晶面为 $(\bar{2}20)$ 时, 貌相图中位错线的投影方向
波场矢量: (a) $[111]$, (b) $[112]$, (c) $[110]$

(2) 晶体中位错密度的测定

如晶体中位错密度不太高 ($< 10^6 \text{ cm}^{-2}$), 单个位错能够在貌相图中分辨时, 可以利用 X 光貌相方法测定其密度。因为在透射的投影貌相图中, 位错像是晶体中相应区域内整个晶片厚度中所有位错像的叠加, 所以若测定照片中某一定面积内位错线总长度 (已通过计算校正了晶片

与底板间夹角),实际上就是这个面积再乘以晶片厚度 t 所表示的体积内位错线的总长度,由此可以算出晶体的位错密度。另一种方法是计数在貌相图中穿过一定晶片上长度 l 的位错线数目,根据同样理由,它也就是通过面积 $(l \times t)$ 的位错线数目。

利用 X 光貌相方法所求得晶体的位错密度,比用金相腐蚀坑方法求出的要高一些,这是因为用金相方法所求出的,仅是在晶片表面上露头的位错。

(3) 柏氏矢量的测定

利用 X 光貌相方法测定位错线的柏氏矢量非常有效。如对同一晶片采用几种不同的衍射矢量,观察同一根位错线在不同反射的貌相图中衬度的变化和消像规律,就可以明确地测定其柏氏矢量。由于位错线周围的晶体点阵是沿着其柏氏矢量方向上发生畸变,因此在垂直于柏氏矢量方向上的畸变量很小,而平行于柏氏矢量的方向是最大的畸变方向。由此得出柏氏矢量 \mathbf{b} ,其走向矢量 \mathbf{L} ,衍射矢量 \mathbf{g} 和位错像的衬度有如下关系:当衍射矢量 \mathbf{g} 与 \mathbf{b} 平行,即 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 1$ 时,衍射衬度最大;当 \mathbf{g} 和 \mathbf{b} 垂直,即 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 时,衬度很小;对于螺型位错,符合 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 条件时,衬度为零,发生消像;对于刃型位错,还要加上 $|\mathbf{g} \times \mathbf{L}| = 0$ 条件,才能完全消像。上述关系可以用图 15-20 来说明。如果 \mathbf{g} 与 \mathbf{b} 既不平行,又不垂直,则位错线像存在一定的衬度(介于 0 与 1 之间),成为灰色的像。

例如在某一硅片的投影貌相图中,有以 A 表示的一组直的位错线像,其走向为 $[11\bar{2}]$,它们在 $(2\bar{2}0)$ 貌相图 ($\mathbf{g} = 2\bar{2}0$) 中衬度最强,而在 $(22\bar{4})$ 貌相图中消像,在其它对称几何的貌相图中(如 \mathbf{g} 为 $[20\bar{2}]$ 、 $[02\bar{2}]$ 等)具有中等的衬度。根据分析可知,其柏氏矢量方向为 $[1\bar{1}0]$,此组位错线属纯刃型位错。另一组位错线 B 其走向为 $[1\bar{1}0]$,它在 $(2\bar{2}0)$ 貌相图中衬度最强,而在 $(22\bar{4})$ 貌相图中消像,说明这一组位错的柏氏矢量方向也是 $[1\bar{1}0]$,但由于其走向 \mathbf{L} 也是 $[1\bar{1}0]$,所以它们应属于纯螺型位错。另外还有两组相交为 60° 的位错线 C 和 D,其走向分别为 $[\bar{1}01]$ 和 $[0\bar{1}1]$,它们在 $(2\bar{2}0)$ 和 $(22\bar{4})$ 貌相图中具有近乎相等的中等衬度,但前者在 $(20\bar{2})$ 貌相图中完全消像,而后者则在 $(0\bar{2}2)$ 貌相图中消像。经过分析得知:前者的柏氏矢量方向为 $[\bar{1}2\bar{1}]$,而后者的 \mathbf{b} 方向为 $[\bar{2}11]$,因此这两组位错线都是刃型肖克莱 (Shockley) 不全位错,其 \mathbf{b} 和 \mathbf{L} 都相交成 90° 。

(4) 位错交互作用的观测

在受到机械应力或热应力等作用时,如果所受的应力超过一定的临界值,晶体中的某些位错就会运动。在此过程中,如果运动着的位错与另一位错相遇,就可能发生交互作用,产生位错反应,生成新的位错。位错反应必须满足下列两个条件:① $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$,② $|\mathbf{b}_1|^2 + |\mathbf{b}_2|^2 > |\mathbf{b}_3|^2$ 。前者是反应的几何条件,即反应前后的柏氏矢量守恒;后者是能量条件,即反应后的总能量应比反应前降低,以保证反应能向右方进行。

根据貌相图中晶体受应力前后位错的运动情况及新位错的生成,可以分析位错反应的类型。我们在分析硅蹼一种直拉片状硅单晶片,其表面为正 (111) ,生长方向为 $([11\bar{2}])$ 的投影貌相图时,发现试样在 1200°C 退火 6h 后,貌相图中纯刃型位错与肖克莱

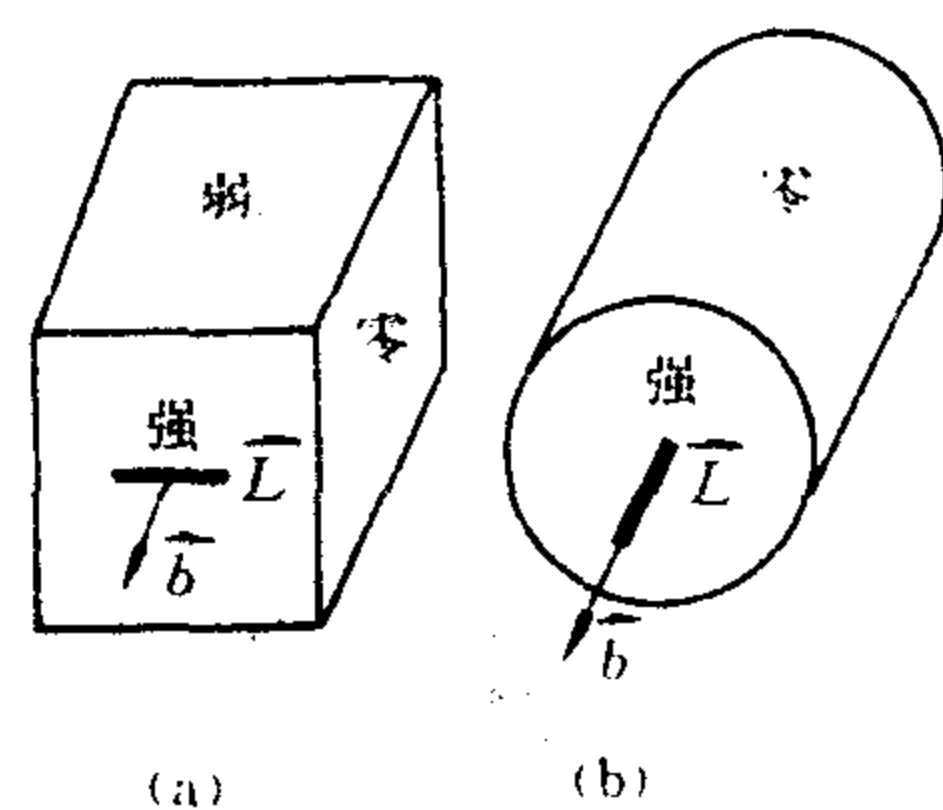
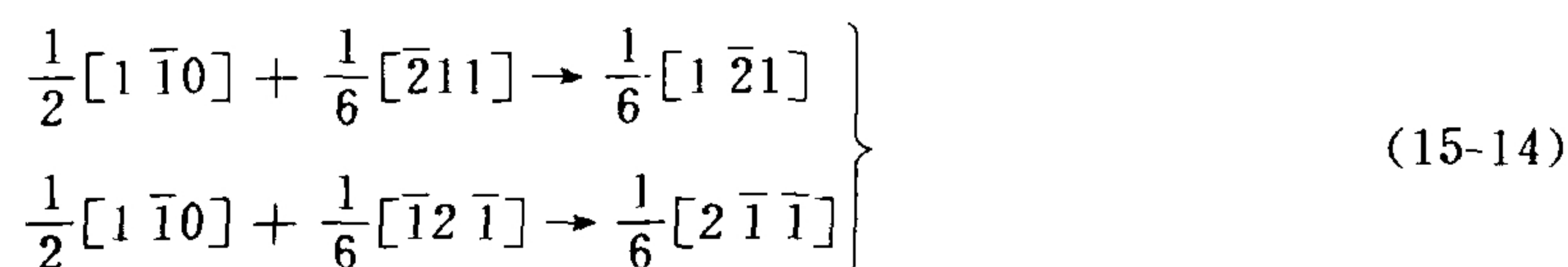


图 15-20 反射晶面与位错线取向、柏氏矢量关系影响位错线象衬度示意图

(a) 纯刃型位错; (b) 纯螺型位错

不全位错在运动中相遇,产生了一段与原来的肖克莱不全位错(柏氏矢量为 $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$)相交成 60° 的另一个肖克莱不全位错(柏氏矢量经测定为 $\frac{1}{6}[1\bar{2}1]$),由分析可知已发生了如下反应:



(15-14)式中的下式为另一种可能的反应情况。

(5) 其它位错像的观察

有些完整性较差的晶体具有一些嵌镶块状的亚结构,它们之间的亚晶界是由一系列同符号的刃型位错在界面处排列而成,相邻的亚晶粒间有微小的取向差,在貌相图中显示出取向衬度。图15-21是一张红宝石的投影貌相图,具有明显的亚结构图像。

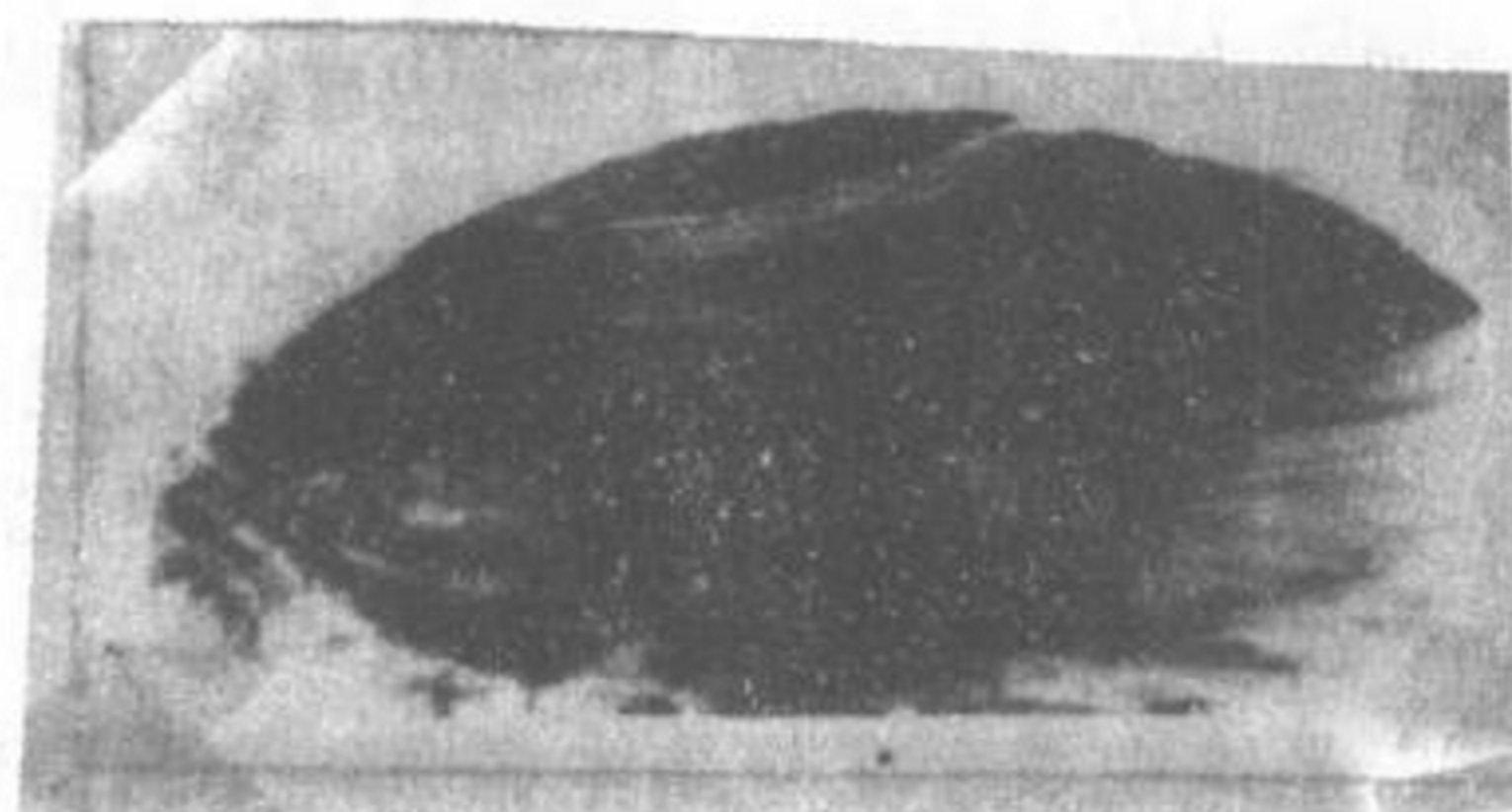


图15-21 红宝石的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$

晶片取向: 表面平行于 $(\bar{1}2\bar{1}0)$, $[0001]$ 向右

反射晶面: $(10\bar{1}0)$

硅单晶中还时常有一些“旋涡”微缺陷,它们实际上是一些极其微小的位错环。由于它们的尺度和应力场都很小,需要采用一些特殊的衍射方法,才可以不经缀饰而拍出它们的貌相像。

4. 孪生和堆垛层错的观察

孪生界面和堆垛层错(层错)是两种常见的晶体面缺陷。孪生界面是晶体中两部分依孪生关系生长的界面,有共格的和非共格孪生界面两种。共格的孪生界面处相邻原子滑移一个原子间距的几分之一,应力场极小,在貌相图中不显示足够的衬度。如孪生界面处有杂质聚集,在界面区域产生位错或层错,则形成非共格的孪生界面,在貌相图上往往表现为一条黑色线状的直接像,如图15-13中的D。

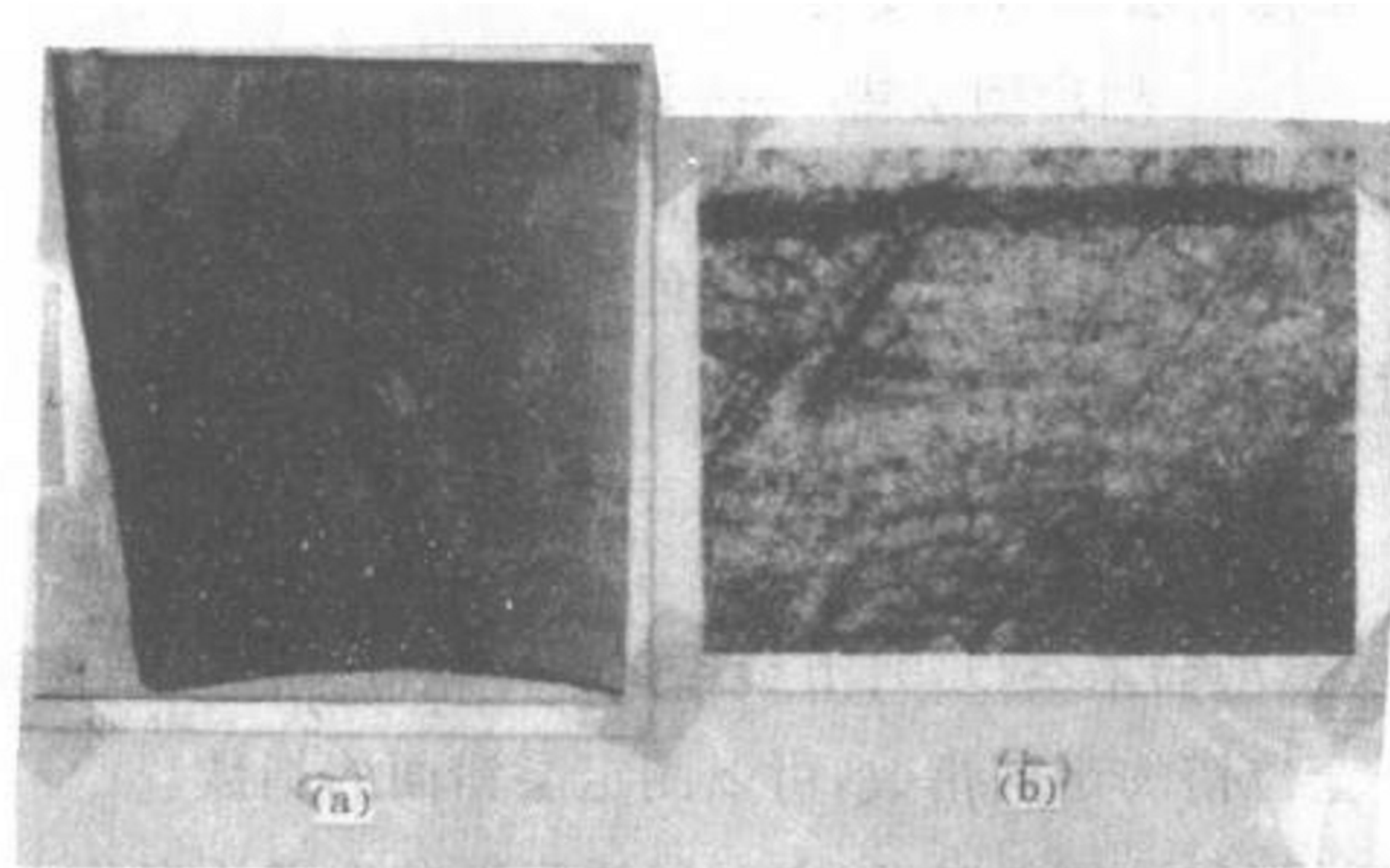


图15-22 孪生硅晶片的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$

晶片取向: 表面平行于 $(\bar{1}\bar{1}2)_M$ 和 $(11\bar{2})_T$, $[111]$ 向上

反射晶面: (a) (333) (b) (333)

拍摄孪生晶体的投影貌相图时,如选用两部分晶体所共有的孪生面或者和孪生面垂直的其它晶面作为反射晶面,则孪晶的两部分都能同时在貌相图中出现,图15-22(a),若采用其它反射晶面,则一次拍照仅能在貌相图中显示一部分晶体的貌相像。图15-22是 $\langle 111 \rangle$ 直拉硅单晶纵切片的投影貌相图,晶片表面平行于 $(\bar{1}\bar{1}2)_M$ 及 $(11\bar{2})_T$ (M 表示主晶部分, T 表示孪晶部分)。由于选用了 (333) 为反射晶面,该晶面平行于晶体的孪生面 (111) ,故两部分同时出现,中间有一条黑带,即为孪生界面的像。由图15-22(a)可以看出晶体在发生孪生前,其主晶部分已经出现很多位错,它们都在孪生面上终止。孪晶部分的位错更多,其中由晶体尾部由于收尾时急冷而产生并“返回”的位错也在孪生面处终止。如进一步将孪生界面像放大(由原来的放大三倍增加到放大十倍,见图15-22(b)),可以很清楚地看出孪生界面的投影像中有两组相交为 60° 的位错线像。实验测定它们是躺在孪生面上的肖克莱不全位错,其柏氏矢量都是 $\frac{1}{6}\langle 11\bar{2} \rangle$ 。

晶体中如原子排列顺序失常,则在点阵中发生层错。在面心立方点阵(面心立方、金刚石及闪锌矿型结构均属于这一点阵类型)的晶体中,时常由于在 $\langle 111 \rangle$ 方向上原子层排列次序错乱而产生抽出型或插入型的层错。

晶体中如存在与晶体表面斜交的层错,则入射的X光波场穿过层错面时将发生一个相位移,发生干涉作用,在投影貌相图上出现二维的层错像,像边界内有干涉条纹,其成因和薄膜电子显微镜技术中层错衍衬像类似。如果层错面与晶体表面平行,则在投影貌相图中会出现大面积的层错衬度,由于这时层错面与晶片表面在各点处距离均相等,故层错像中衬度均匀,不出现有干涉条纹的图像。在硅蹼样品的投影貌相图中,时常出现这种大面积层错像,如图15-23所示。在硅蹼内存在一些与晶片表面平行的孪生小片和层错面。

前人指出,硅蹼貌相像中层错的衬度为:

抽出型层错 —— 黑色像(符号 B)

插入型层错 —— 白色像(符号 W)

无层错 —— 灰色背景(符号 N)

当两层层错重叠时,衬度发生如下变化:

$$N + B = B, N + W = W, N + N = N,$$

$$B + W = N, B + B = W, W + W = B.$$

层错的边界是某些类型的不全位错,由貌相图中位错的走向及消像规律,可以测定它们的柏氏矢量。根据这些不全位错的走向指数,可以测定层错面的指数。

层错面的法线是层错矢量,用 \vec{R} 表示,它是层错附近畸变场的变化方向。与位错相似,层错在貌相图中也有消像规律,根据这一规律,可以测定层错矢量。由于在晶体中入射的X光波场在经过层错面时要受到一个相位移 δ ,

$$\delta = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R} \quad (15-15)$$

当 $\delta = 0$ 或 $2\pi n$ (n 为整数)时,通过层错和不通过层错的波场之间没有位相差,因此不产生衍

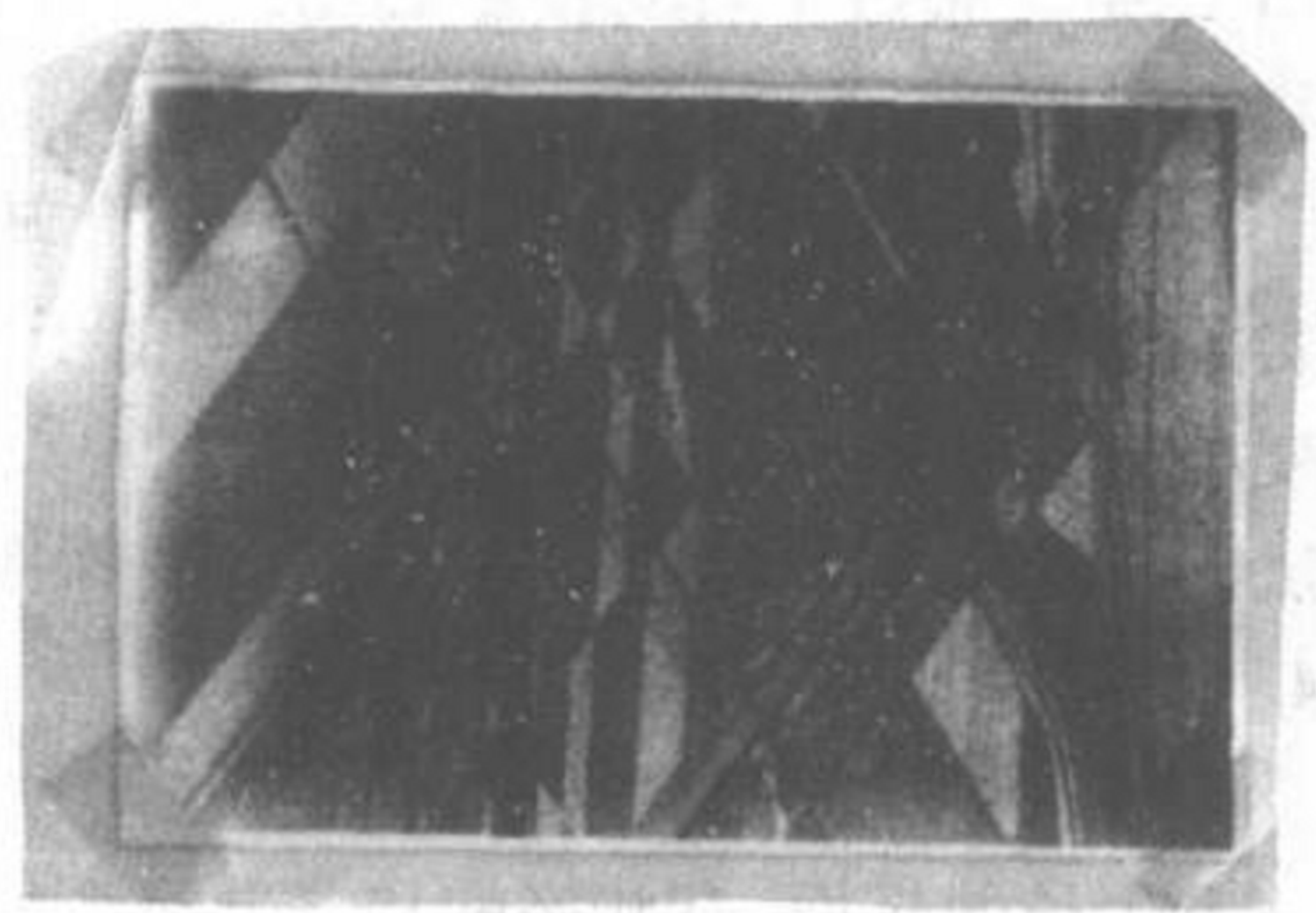


图 15-23 生长态硅蹼的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$

晶片取向: 表面 $\langle 111 \rangle$, $[11\bar{2}]$ 向上

反射晶面: $(11\bar{1})_T$

度,由此得出层错的消像规律是:

当

$$g \cdot R = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm n$$

时,层错像消失。根据这一规律,当层错面为(111),而反射晶面为(11 $\bar{1}$)、(1 $\bar{1}$ 1)、($\bar{1}$ 11)、(311)、(004)等(包括它们的反面)时,衬度出现;当反射晶面为(2 $\bar{2}$ 0)、(20 $\bar{2}$)、(02 $\bar{2}$)、(22 $\bar{4}$)、(2 $\bar{4}$ 2)、(4 $\bar{2}$ 2)、(333)等(包括其反面)时,衍衬像消失。在硅、锗等金刚石立方晶体中,层错矢量都是 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$,其正、负号是与层错的类型(抽出型或插入型)有关。

5. 其它缺陷的观测

X光貌相术还可以用来观测和分析其它面缺陷如晶体的生长区边界、磁性和铁电晶体中的磁、电畴壁,以及三维体缺陷如杂质的偏析和沉淀,高能粒子辐照损伤等。图15-24是一张重掺锑的硅单晶投影貌相图,图中除去可以观察到大块的锑沉淀(黑色像)外,还有析锑条纹以及由于沉淀所造成巨大应力场而产生的位错等。图15-25是一张在氢气气氛中熔硅单晶的投影貌相图,图中显示氢沉淀相(有时呈雪花状),以及由沉淀处发出的一串串位错环。

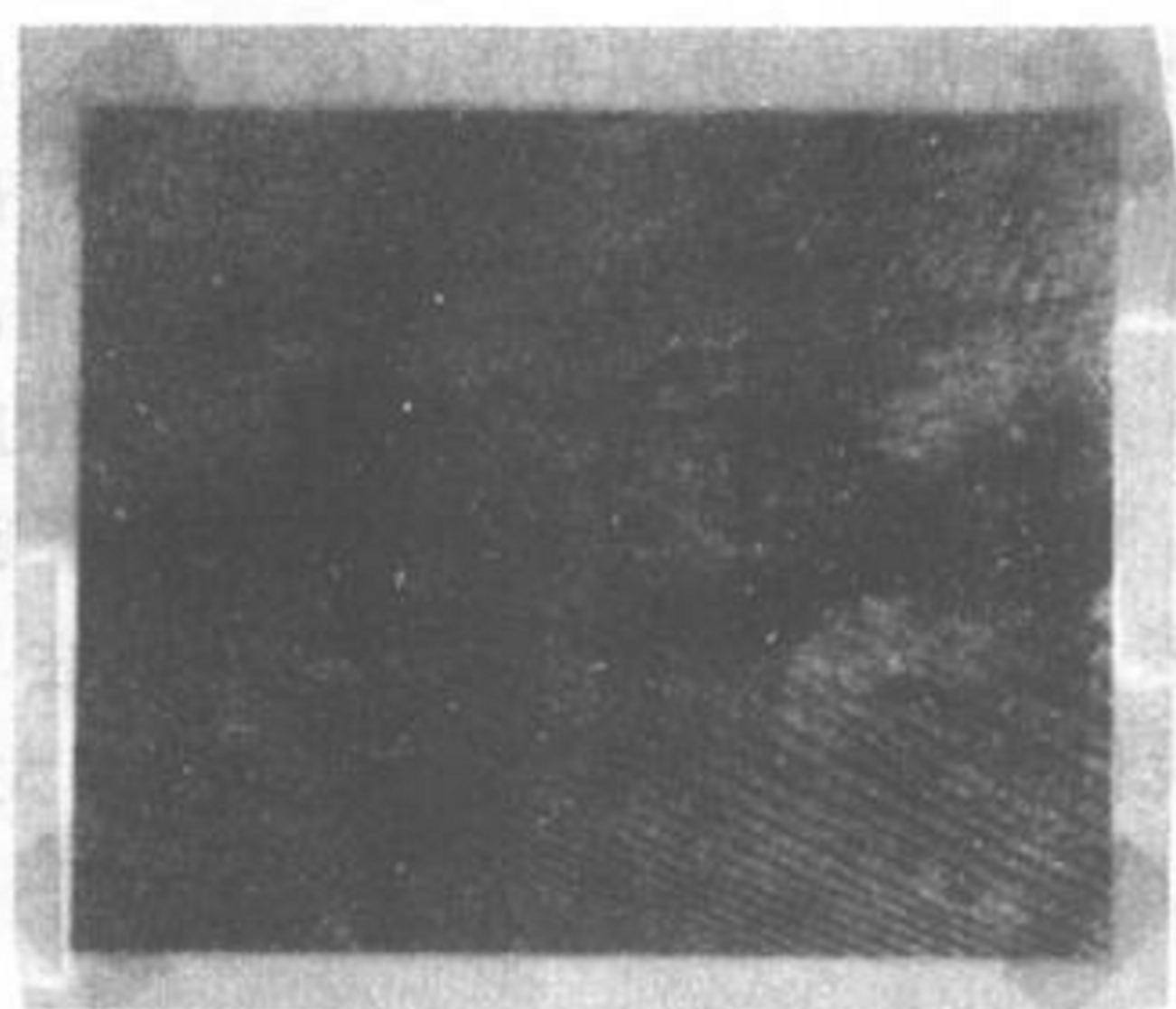


图15-24 掺锑硅单晶的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$

晶片表面: (11 $\bar{2}$)

反射晶面: (2 $\bar{2}$ 0)

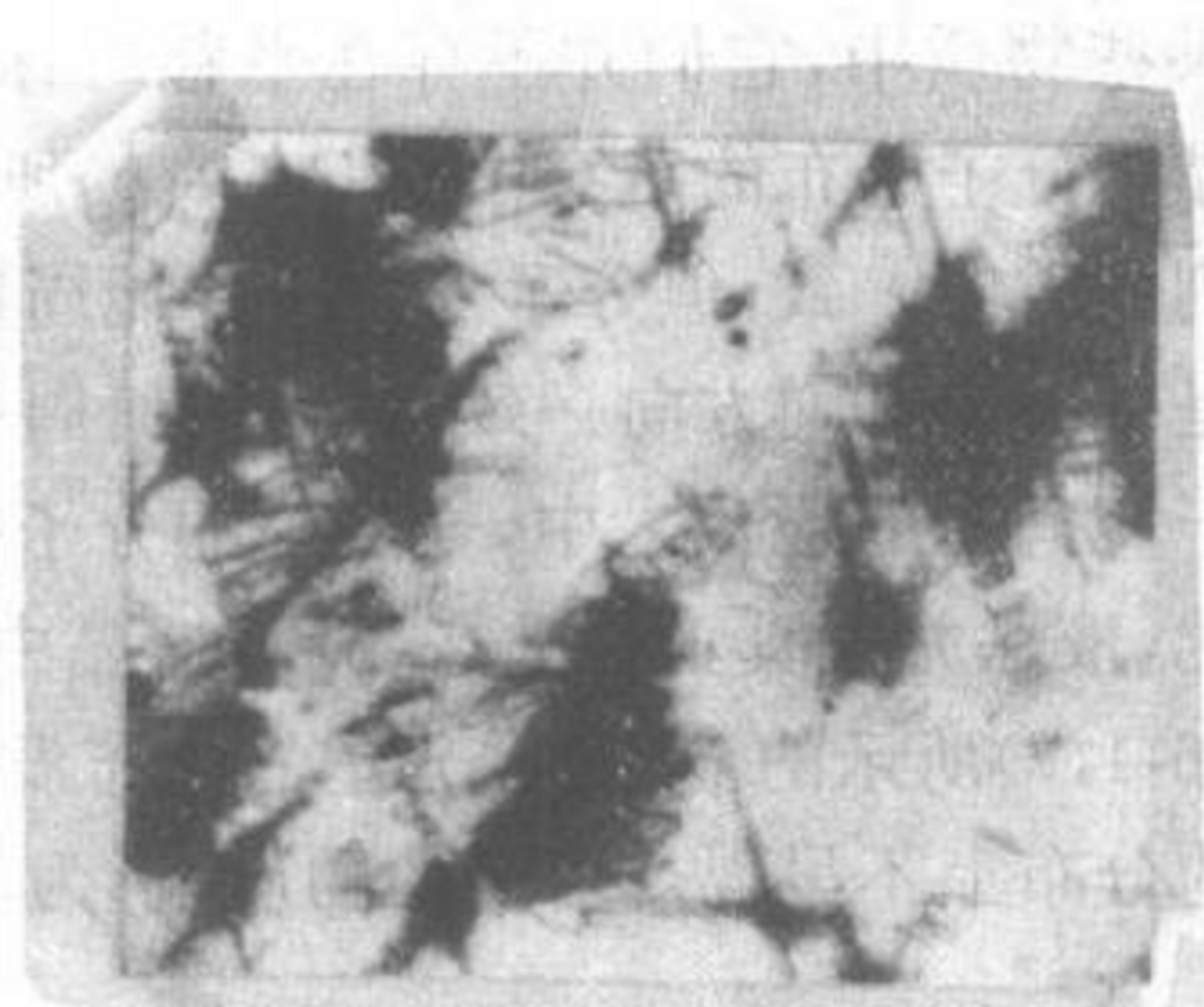


图15-25 纯氢气气氛区熔硅单晶的投影貌相图

辐射: $\text{MoK}\alpha_1$

晶片表面: (1 $\bar{1}$ 0), 反射晶面: (111)

思考与练习题

1. 什么是X光衍衬貌相术?它有什么主要优缺点?
2. 衍衬貌相像中衍度是如何形成的?
3. 主要的衍衬貌相方法有哪几种?各有什么特点?
4. 如何提高透射投影貌相方法中像的分辨率?
5. 如何利用X光貌相方法分析晶体中位错的组态、密度、柏氏矢量和交互作用?
6. 孪生晶面的衍衬貌相像有什么特点,其成因如何?
7. X光衍衬貌相方法还可以分析哪些晶体缺陷?

* 第十六章 非晶态材料的研究

在本章的数学推导过程中,按习惯我们采用波矢 $k = [2\pi (S - S_0)] / \lambda$, 而不采用前面几章中规定的散射矢量 $s = (S - S_0) / \lambda$ 。也就是说,用 $k = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ 代替 $s = (2 \sin \theta) / \lambda$ 。

第一节 非晶态及其结构描述

一、非晶态

第一章中谈到,如果物质中的原子,原子团或分子的分布,具有平移对称性,即具有可以用点阵描述的周期性规律时,则该物质为晶态物质。16-1(a)为由某种长分子构成的晶态。然而,在某些物质中,它们并不存在平移对称性,只是呈现出某种规律。图16-1(b),(c)和(d)为三种液晶中分子分布的示意图。图16-1(b)所示的为近晶相液晶,其中分子层的间距相等,层内分子排列的方向一致,但分子的位置并无周期性规律。图16-1(c)所示的为向列相液晶,它在结构上仅是分子的排列方向一致,并无任何周期性特征。图16-1(d)是胆甾相液晶的示意图,它的分子位于等间距的层片之中,一层中的分子排列方向一致,而各层之间分子的排列方向呈螺旋形。因此,液晶并不真正是晶态物质,液晶中的“晶”字,只表示其内部结构存在着某种规律性。而在图16-1(e)所示的液态中,分子的分布没有任何规律。我们把其中原子、原子团或分子在大范围内的分布上不呈现规律性的物质,称为非晶态物质。

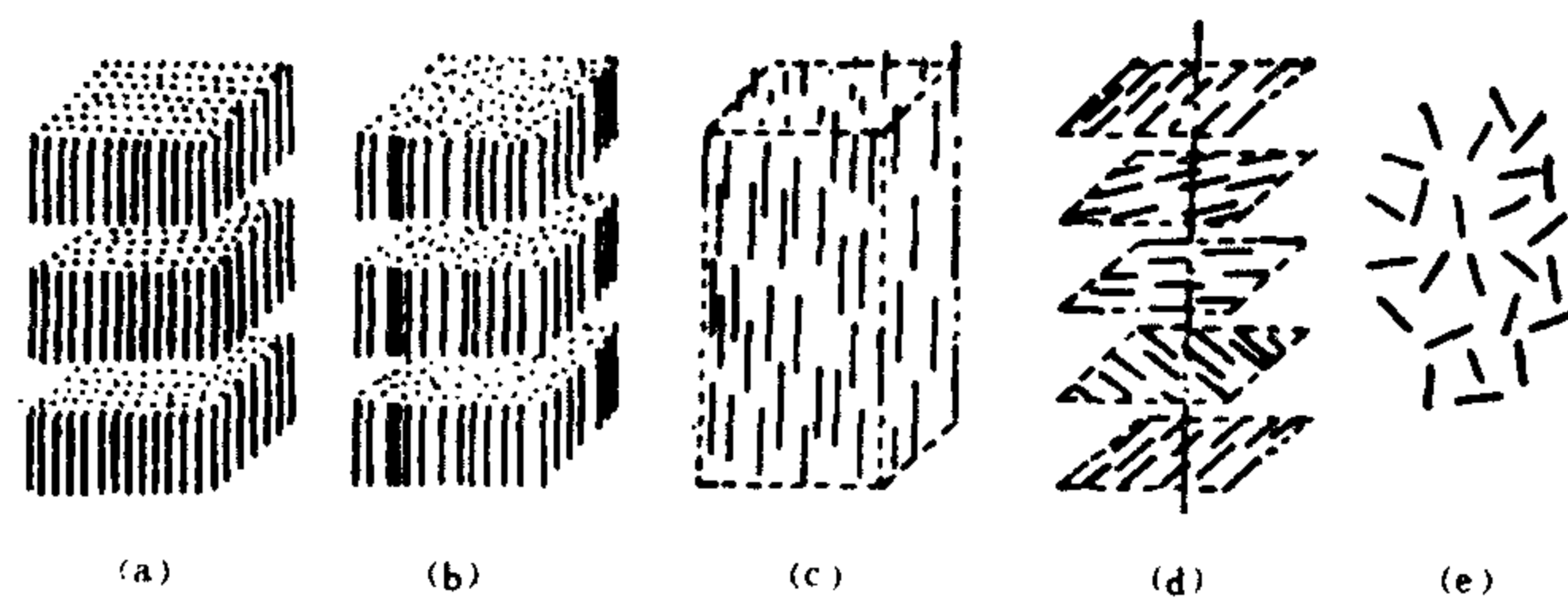


图16-1 晶态、液晶和液态的分子分布示意图

(a)晶态;(b)近晶相液晶;(c)向列相液晶;(d)胆甾相液晶;(e)液态

一种物质在固态时是晶态还是非晶态,将依其形成时的条件而变化。例如,原子反应堆中的常用材料铜、铝、锆、镁、铍、铀、钍等是晶态,是指用通常方法获得这些固态时,它们为晶态。可以通过液态激冷、特殊的合金化手段等使通常情况下呈晶态的系统呈现出非晶态。极力地摩擦和碾压也可能使晶态变为非晶态。图16-2为石英的一种晶态(a)与非晶态(b)的二维示意图。通常又称非晶态为玻璃态或无定形体。

在某些物质中,可能同时存在着晶态与非晶态。图16-3是部份结晶的高聚物结构模型。其中分子链呈平行排列的区域为晶态区。

目前,使用非晶态物质的场合已日益增多。可以利用非晶物质的特殊性质作成功能器件,

例如用非晶 Si 制成的太阳能电池;用非晶硒的光导特性发展新的复印技术等。也可以利用某些材料在晶态与非晶态时光、磁、电等性能的差异,形成“0”“1”两种状态,从而制成开关元件,记录元件等。

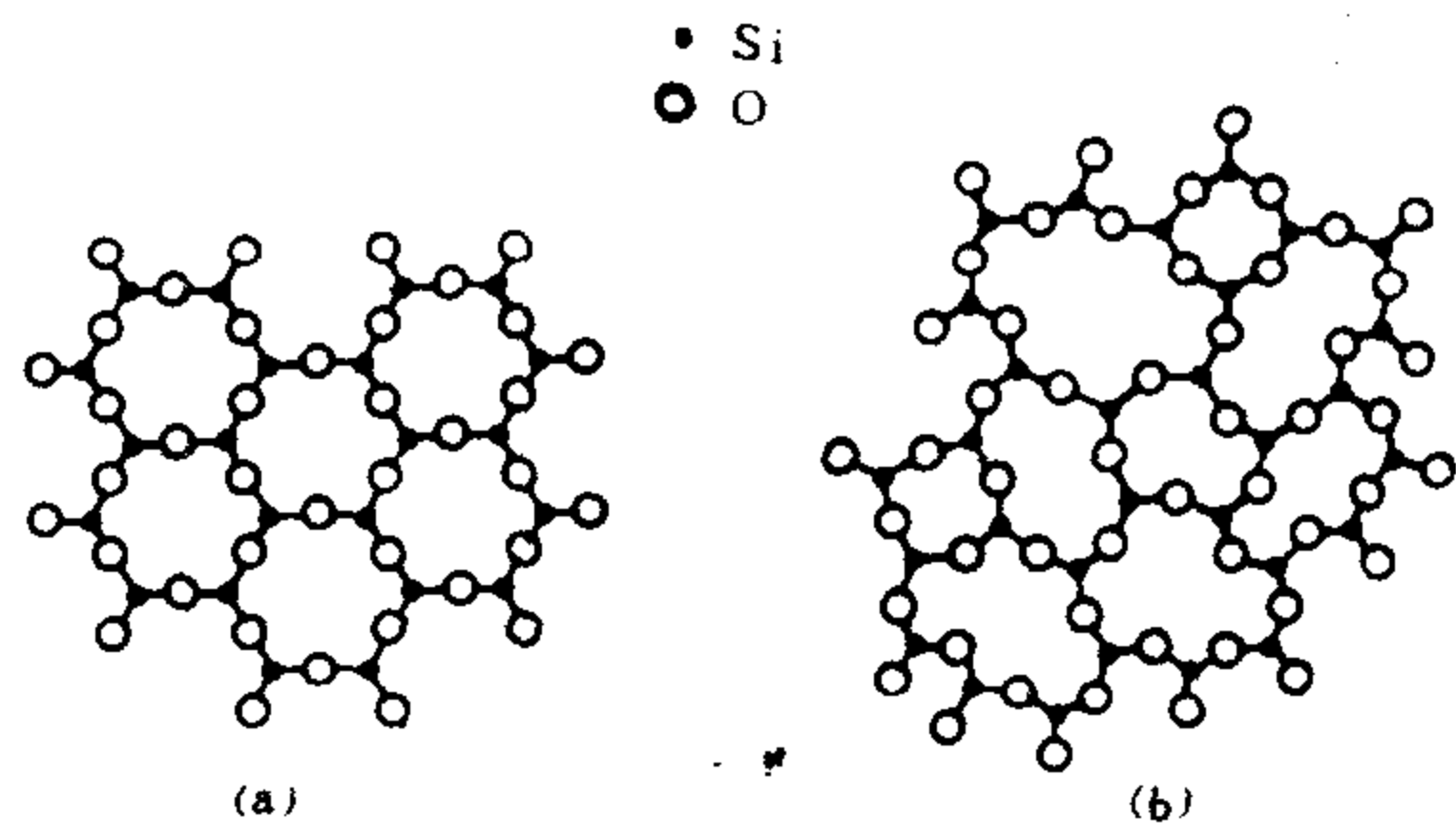


图16-2 石英晶体(a)和石英玻璃(b)结构的二维示意图

二、结构描述——径向分布函数

非晶材料的具体结构如何,这是人们努力研究的课题之一。已经提出多种理想结构模型。然而,到目前为止,多用衍射方法获得非晶结构的实验信息。理想结构模型是否合乎实际,是以由理想模型计算出的结构函数是否与由衍射数据计算出的一致为判据的。目前使用的结构函数主要是径向分布函数。

下面研究一个均匀系统,以介绍径向分布函数的概念。系统的体积 V 足够大,它所包含的原子数目为 N 。在该系统中任取一原子为原点时,在半径为 r 的极薄的球壳内所包含的原子数目(图 16-4) 为 $4\pi r^2 \rho(r) dr$, 其中 $\rho(r)$ 为 r 处的原子密度。定义 $4\pi r^2 \rho(r)$ 为径向分布函数,它是由系统中原子的分布状态决定的。但由于原点的选取是任意的,所以它只是系统中原子构型的统计平均结果。因此,径向分布函数并不能给出非晶系统中原子分布的具体位置。一般用英文字头缩写 RDF 表示径向分布函数。

体系的平均原子密度为 $N/V = \rho_a$ 。为了表示体系中原子密度的起伏,引入径向密度分布函数 $P(r)$, 定义

$$P(r) \equiv \frac{\rho(r)}{\rho_a} \quad (16-1)$$

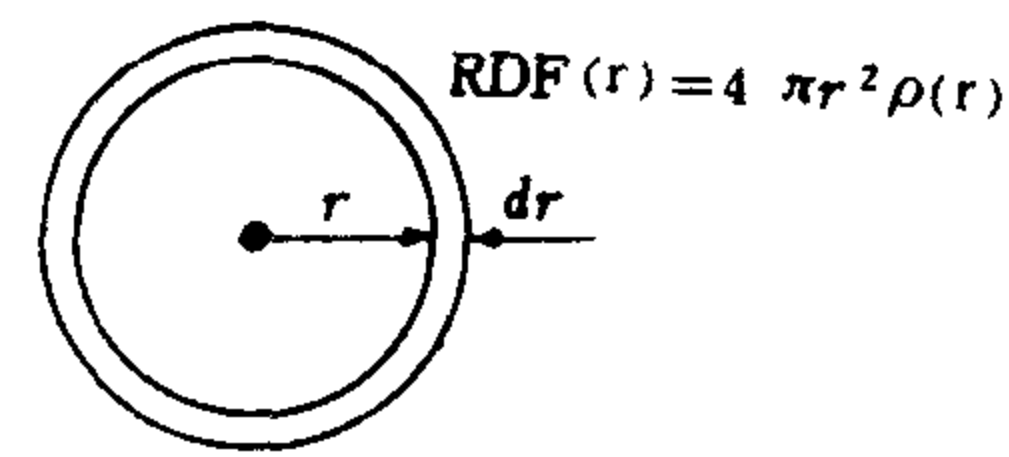


图 16-4 径向分布函数的意义

$P(r)$ 与 $\rho(r)$ 一样,取决于系统中的原子构型。例如,对于气体,在 $|r| \leq 2r_0$ 时, $P(r)$ 为零,此处的 r_0 为原子半径;在 $|r| > 2r_0$ 时, $P(r)$ 为 1。对于晶体,则除 r 为若干特定值以外, $P(r)$ 总为零。对于液体及非晶固体则是介于气态与晶态之间,即在 $|r| \gg r_0$ 时, $P(r)$ 为 1;在 r 较小时, $P(r)$ 围绕 1 上下摆动。这种摆动

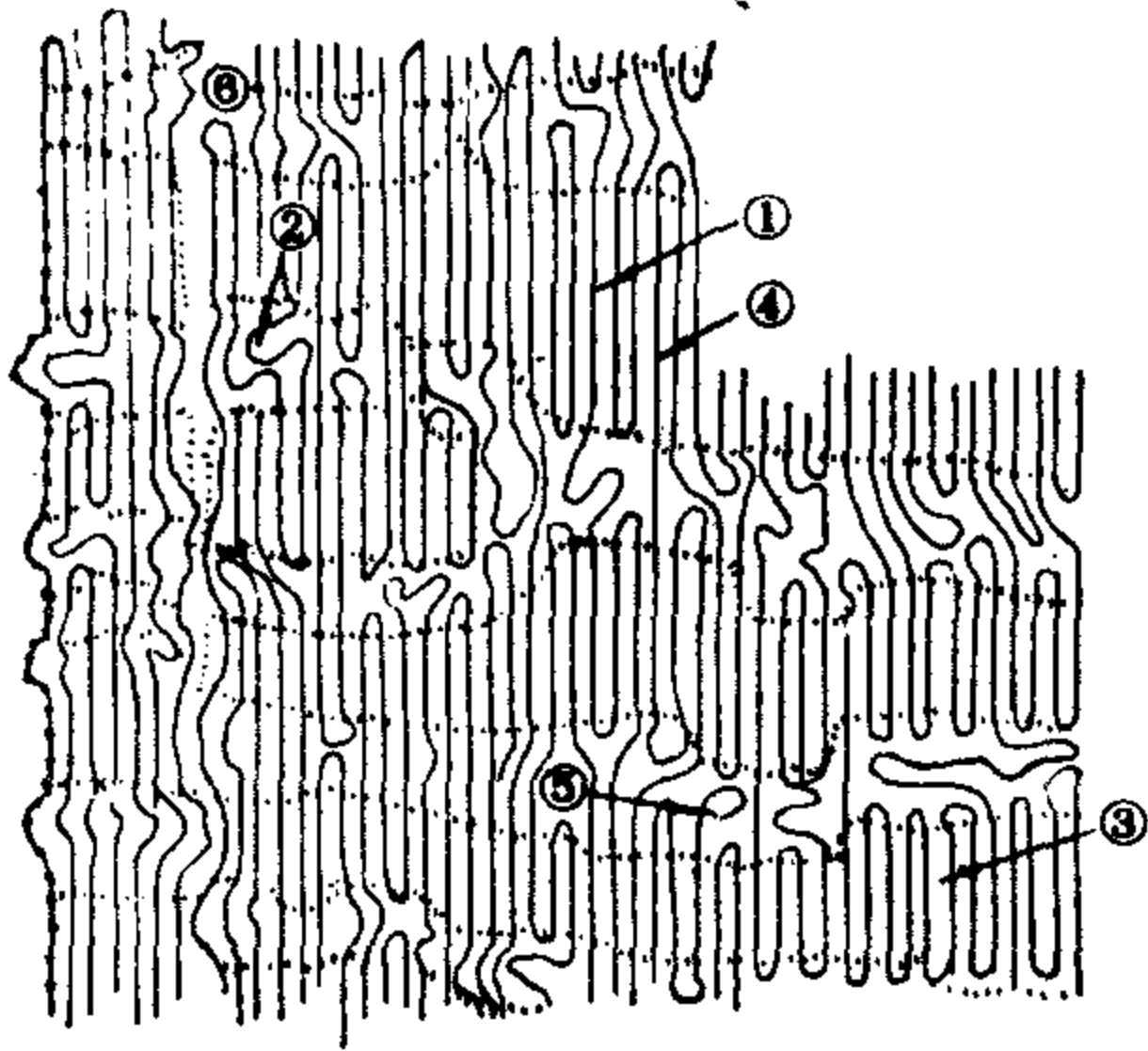


图16-3 部分结晶的高聚物结构
模型①晶区;②非晶区;③褶皱链;
④伸直链;⑤链末端;⑥空洞

相应于系统中原子分布的短程有序。在气态、液态和非晶固态中,短序有序的程度不同,因此它们的分布函数在峰形与幅度上都有差别。图 16-5 给出几种系统的径向密度分度函数。

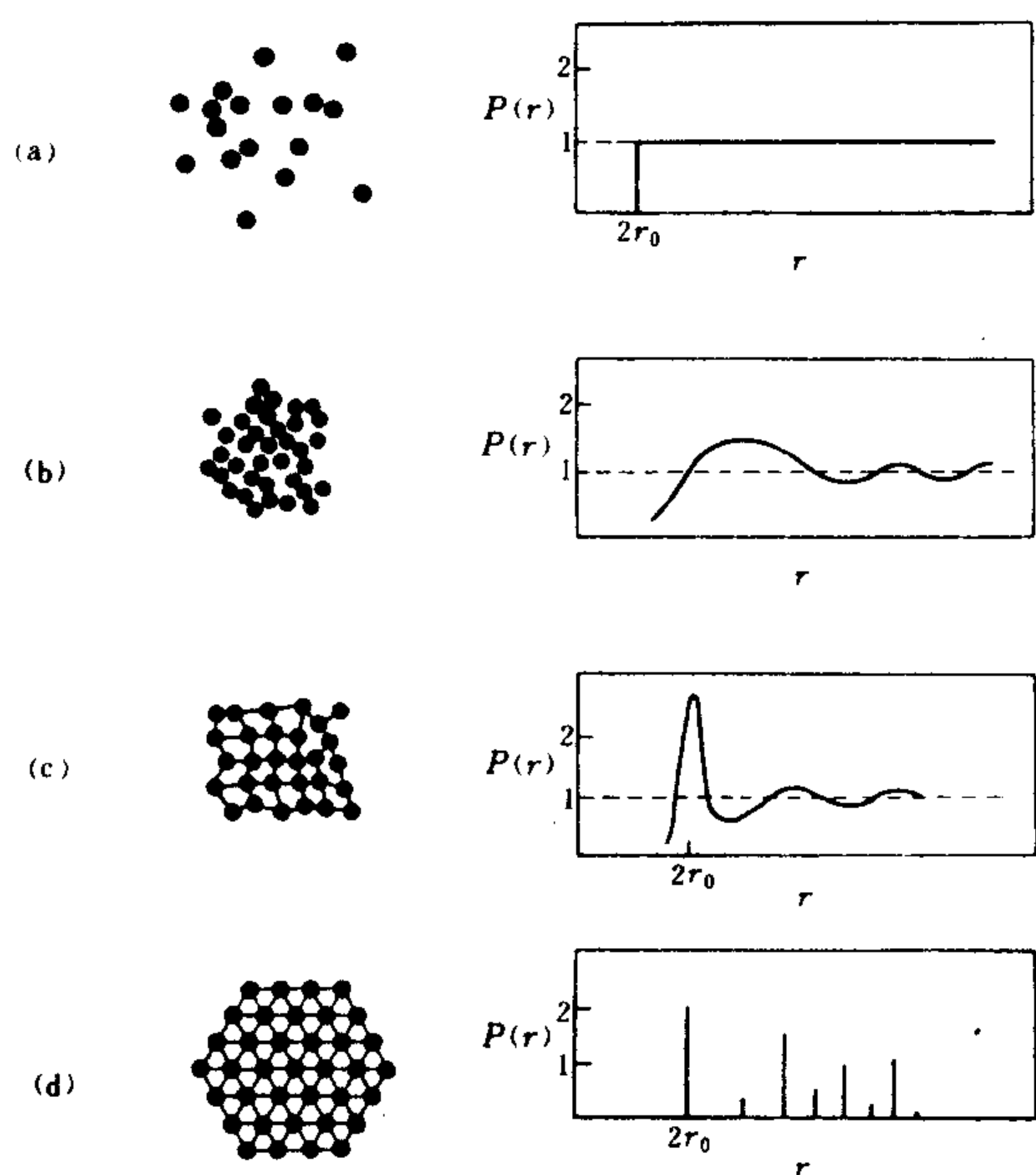


图16-5 基本单元的有序度与其相应的分布函数

(a)完全无序系统;(b)无定形体;

(c)单原子液体;(d)密排晶体

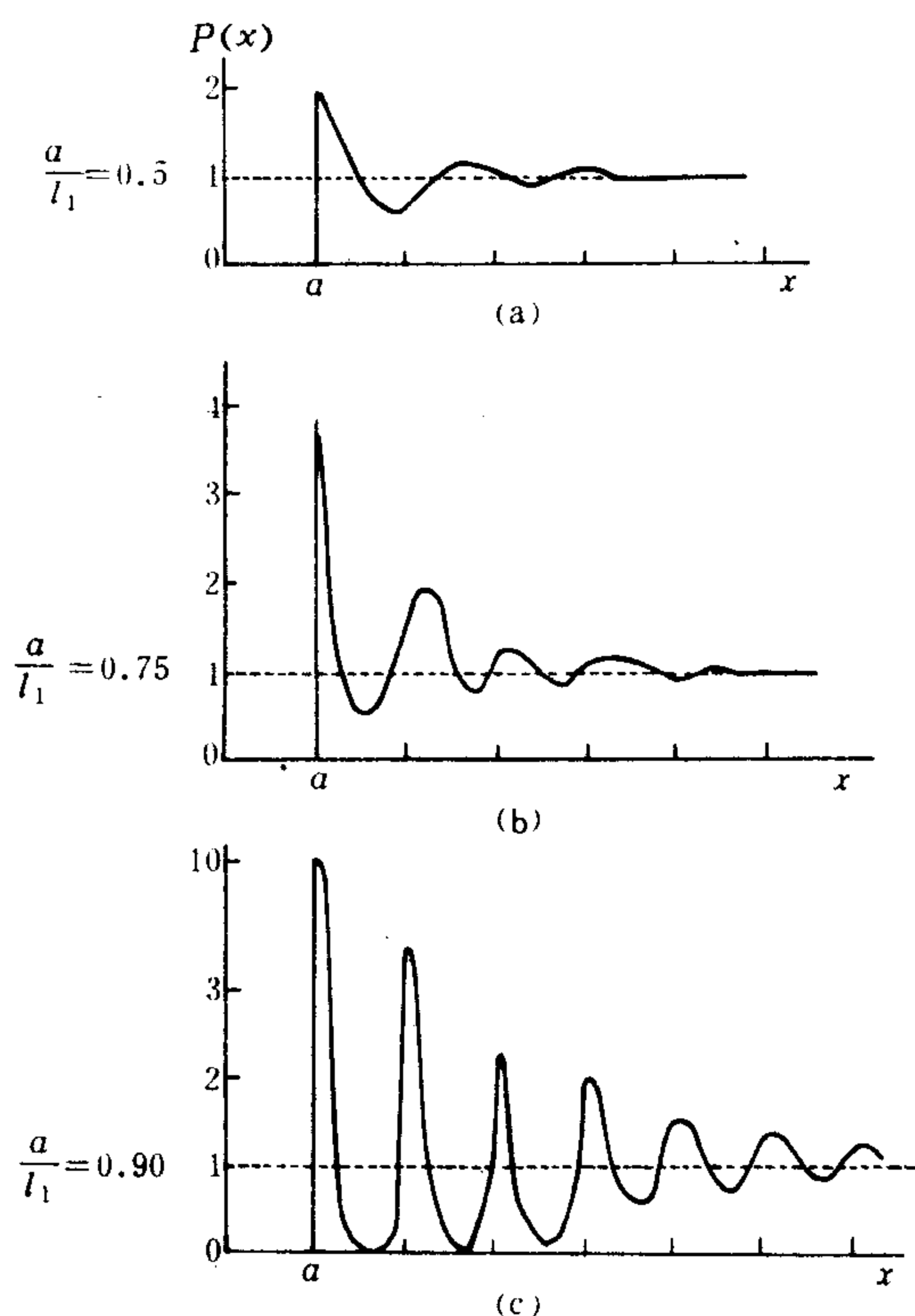


图16-6 直线上随机分布的硬球,

球密度与分布函数之间的关系

为了有助于理解影响分布函数形状的因素,我们介绍20年代由 F. Zernicke 按一维硬球模型计算出的分布函数图形(图 16-6),它随直线上硬球密度的改变而变化。图中 a 为硬球的直径, L 为所考虑的直线长度, N 为中心在直线上随机分布的硬球个数。每个硬球平均占有的长度为 $l_1 = L/N$ 。因此,与为原点的硬球相距 x 处(x 为所讨论直线的方向)找到另外硬球的几率为 $P(x)dx/l_1$ 。 $P(x)$ 为密度分布函数。从图中看出,当直线上的硬球数目少时,即直线上硬球密度小时,在 $x > a$ 处, $P(x)$ 很快接近于 1 图 16-6(a);随硬球数目的增多,即密度的增大, $P(x)$ 在达到单位值前要经过较大的距离,波动数目增多,波峰幅度增高,图 16-6(b);在 N 达到最大值 L/a 时,直线上的硬球必然呈完全有序的排列,因此,只有在 $x = na$ 处 $P(x)$ 才不为零,此处 n 为整数。图 16-6(c) 为近于 $N_{\text{最大}}$ 的情况。如果完全从硬球模型出发,则压缩的气体与液体,非晶固体之间,在分布函数上不会有明显的差别。

第二节 单种原子非晶系统的 RDF

一、原子径向分布函数的表达式

假设系统是由 N 个同种原子构成的非晶液体或固体。每个原子的瞬时位置由 \mathbf{r} 表示,则由 (3-38) 式可知系统的散射线强度为

$$I_N = Nf^2 + \sum_j^N f^2 \sum_{i \neq j}^{N-1} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}$$

其中 \mathbf{r} 为第 i 与 j 原子之间的相对位置矢量, f 为原子散射因数。对于均匀的非晶系统,可以近似认为,以任意原点为中心时,其周围的原子构型都相同。因此上式可以写成

$$I_N = Nf^2 \left(1 + \sum_j^{N-1} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \quad (16-2)$$

对于各向同性的系统,由于不存在择优取向,所以原子在以 r_{ij} 为半径的球面上的分布几率相同,即符合图3-19所示的情况。于是有德拜散射公式所示的结果,即

$$I_N = Nf^2 \left(1 + \sum_j^{N-1} \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}} \right) \quad (16-3)$$

在上式的累加过程中,要排除取作原点的参考原子。同时,由于无法确定非晶系统中各个原子的位置,所以引入函数 $\rho_i(r_{ij})$,它代表以 i 原子为参考点时,相距 r_{ij} 处单位体积中的原子数目,即 r_{ij} 处的原子密度。于是 $4\pi r_{ij}^2 \rho_i(r_{ij}) dr_{ij}$ 代表试样中以 i 原子为参考点时,在 r_{ij} 为半径, dr_{ij} 厚的球壳内所包含的原子数目。对于均匀的非晶系统,取任意原子为参考点时,其 $\rho(r)$ 形态都相似。即 $\rho_i(r_{ij}) = \rho(r)$ 。或者定义

$$\rho(r) = \sum_i \frac{\rho_i(r_{ij})}{N} \quad (16-4)$$

$4\pi r^2 \rho(r)$ 就是前面定义的原子径向分布函数。此时, (14-3) 式可以写成连续累加的形式

$$I_N = Nf^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right] \quad (16-5)$$

如果系统的平均原子密度为 ρ_a ,则上式可以改写成

$$I_N = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_a] \frac{\sin kr}{kr} dr + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a \frac{\sin kr}{kr} dr \right\} \quad (16-6)$$

式中第三项为密度均匀的客体的散射,计算表明,它与试样形状有关,并且仅在倒易原点附近才不为零,所以它的散射集中在小角区,例如对于球状试样,在 $\theta = 3^\circ$ 时,它就仅为第一,二项的 10^{-6} ,因此可以忽略不计。于是 (16-6) 式变成

$$I_N = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_a] \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right\} \quad (16-7)$$

整理后得

$$I_N/Nf^2 = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_a] \frac{\sin(kr)}{kr} dr \quad (16-8)$$

其中 I_N/N 为系统中每个原子的平均散射强度,称 I_N/Nf^2 为干涉函数,它是由系统中原子的散射波互相之间的干涉情况决定的,如果各原子的散射波之间不产生相干,则 $I_N/Nf^2 = 1$ 。

引入

$$i(k) = I_N/Nf^2 - 1 \quad (16-9)$$

代表干涉函数的摆动部分,于是有

$$ki(k) = 4\pi \int_0^\infty r[\rho(r) - \rho_a] \sin(kr) dr \quad (16-10)$$

(16-10)式左边仅为波矢 k 的函数,而 $\sin kr$ 的系数仅为原子间距 r 的函数,所以可以利用付里叶(Fourier)变换公式

$$\phi(k) = 4\pi \int_0^\infty f(r) \sin(kr) dr$$

$$f(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \phi(k) \sin(rk) dk$$

得到

$$r[\rho(r) - \rho_a] = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty ki(k) \sin(rk) dk \quad (16-11)$$

从而有原子径向分布函数的表达式

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_a + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty ki(k) \sin(rk) dk \quad (16-12)$$

通常将 $4\pi r^2 \rho(r)$ 记为 $RDF(r)$ 。称由 k 放大的干涉函数的摆动部分 $ki(k)$ 为约化干涉函数,而它的付里叶变换

$$G(r) = 2/\pi \int_0^\infty ki(k) \sin(rk) dk \quad (16-13)$$

为约化径向分布函数。

这里所测的原子径向分布函数,对于非晶固体,是在整个试样空间的平均值,已由(16-4)式所表示;对于液体,则应是时间和空间的平均值,因为测试强度的时间较长,而液体中原子运动速度相当地快。

二、液体钠的径向分布函数

用严格单色化的辐射照射液态钠,收集其散射线强度,并获得它的原子径向分布函数,这是非晶散射中的一个经典实验,它是在1936年由 L. P. Tarasov 和 B. E. Warren 完成的,下面加以介绍。

实验获得的散射线强度是任意单位的,所以必须先把它化成电子单位。由于 r 为几个原子直径时 $\rho(r) - \rho_a$ 就接近于零,所以(16-8)式中的积分范围很狭。如果把 r 轴分割成小段 δ ,引入量

$$y_i = \int_{r_i - \delta/2}^{r_i + \delta/2} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_a] dr \quad (16-14)$$

则积分式可以缩写成

$$I_N/N = f^2 (1 + \sum y_i \frac{\sin kr_i}{kr_i}) \quad (16-15)$$

式中的累加次数是有限的,所以当 k 增大时 I_N/N 围绕 f^2 上下摆动,并且摆幅逐渐减小。因此,为了获得以电子单位表达的 I_N/N ,Warren 将测试强度乘以适当的系数 β ,使得在 k 相当大时, I_N/N 绕曲线 f^2 摆动。由于曲线 f^2 的单位是已知的,因此实验强度曲线就化成了绝对单位。

由于实验过程中没有排除康普顿散射,所以修正后的曲线由图 16-7 所示,它围绕 $f^2 + i(M)$ 上下摆动, $i(M)$ 为康普顿散射。图 16-7 中曲线 a 为液态钠每个原子的散射强度曲线;b 为每个原子的总独立散射强度曲线,即 $f^2 + i(M)$;c 为每个原子的独立相干散射曲线,即 f^2 ;d 为每个原子的非相干散射曲线,即 $i(M)$ 。图中的曲线 c 与 d 都可以由国际晶体学用表查得,而 $b = c + d$ 。图中的横坐标为 $\sin\theta/\lambda$,强度最大值近似在 $\sin\theta/\lambda \approx 0.16$ 处。

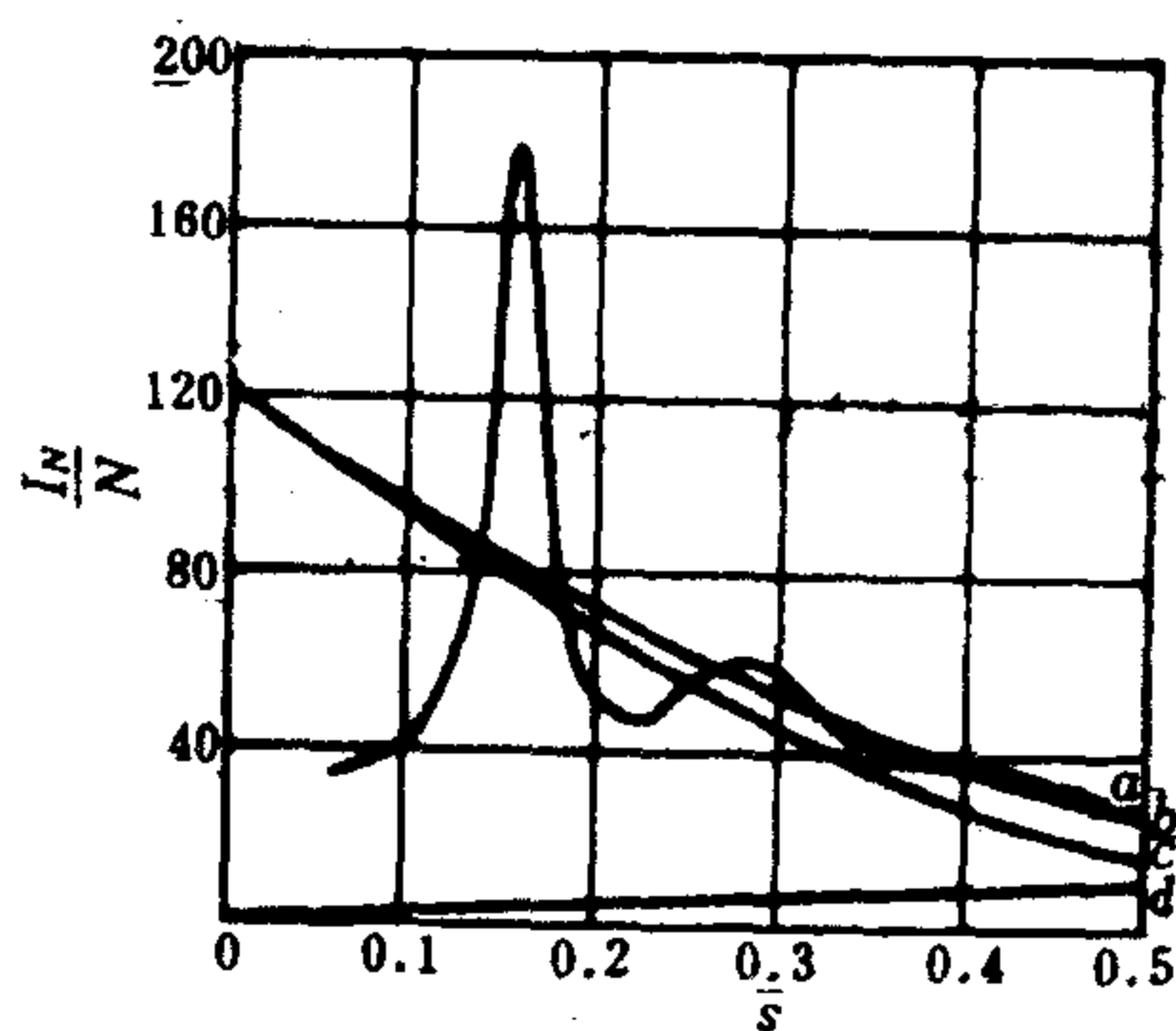


图16-7 液态钠的散射强度

- (a) 每个钠原子的散射强度,即 I_N/N ;
- (b) 每个钠原子的总独立散射强度,即 $f^2_{Na} + i(M)$;
- (c) 每个钠原子的独立相干散射强度,即 f^2_{Na} ;
- (d) 每个钠原子的非相干散射强度,即 $i(M)$

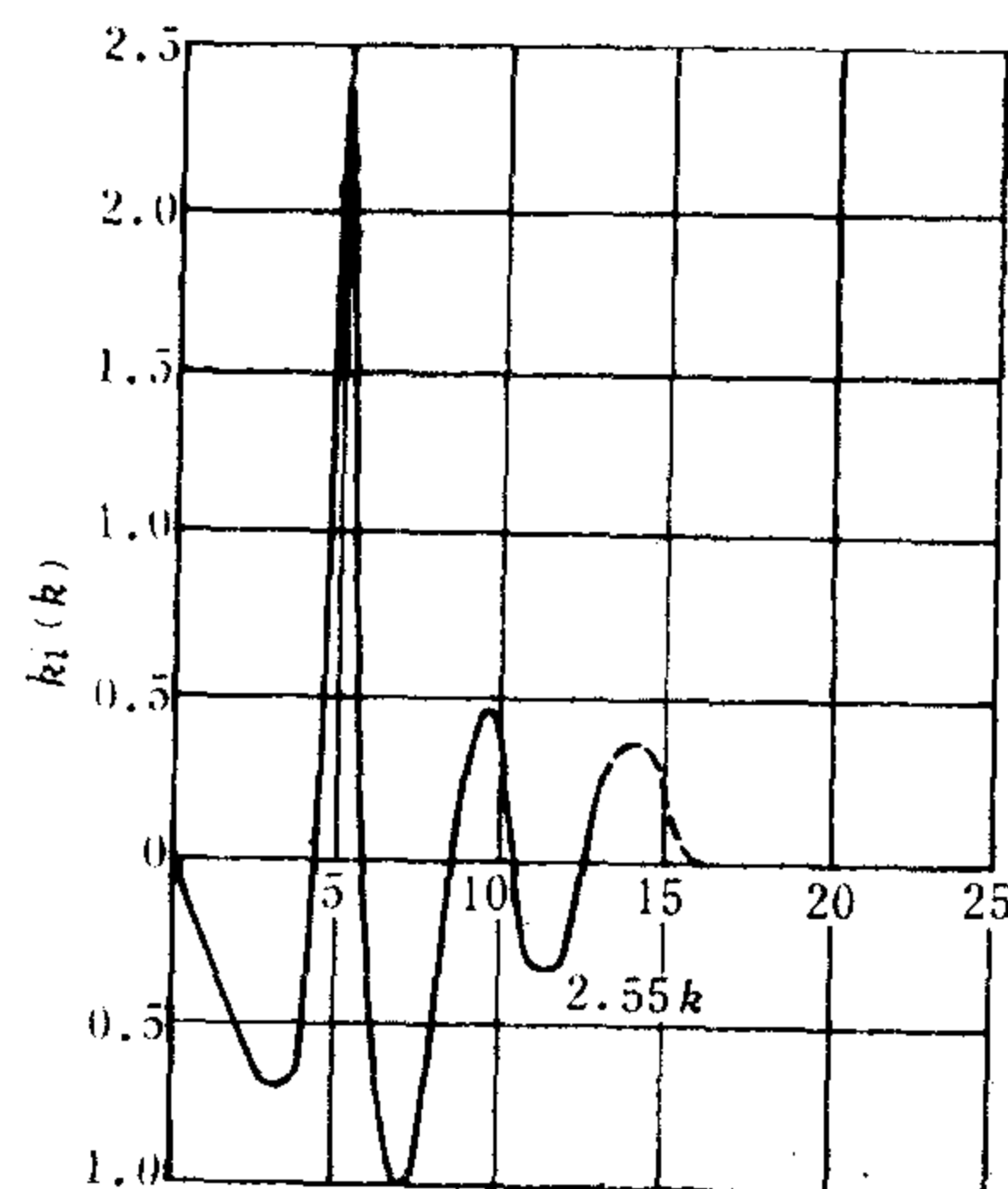


图 16-8 液态钠的实验曲线 $k_i(k)$
横坐标为 $2.55k$

将横坐标化为 $(4\pi\sin\theta)/\lambda$, 即 k 后,由 $i(k)$ 的定义及图 16-7 可以得出

$$i(k) = [(a-d)/c] - 1 \quad (16-16)$$

即

$$i(k) = (a-b)/c \quad (16-17)$$

从而获得约化干涉函数 $k_i(k)$ 曲线图 16-8。图中的横坐标为 $(4\pi\sin\theta)/\lambda \times 2.55$ 。由于当 k 增大时,散射强度 I_N/N 很弱,因此它除以 f^2 再放大 k 倍后的数据可靠性差,所以在图中最右边的一个小峰用虚线表示。

由图 16-8 中所示的 $k_i(k)$ 数据,可以利用电子计算机通过 (16-12) 式计算出径向分布函数 $RDF(r)$ 。

图 16-9 中曲线 a 是对液态钠散射数据的计算结果,即 $4\pi r^2 \rho(r)$; 曲线 b 是平均密度曲线,即 $4\pi r^2 \rho_a$; 为了比较,图中还给出了晶态钠(体心立方)的近邻分布,标有数字的曲线 c。直线上的数字为钠晶体中于 r 距离处的近邻钠原子数目。

从图中看出,在液态钠中,以任一原子为参考点时,在相距 3Å 以内都没有发现其它钠原子的中心。而在相距 4Å 处,找到近邻原子的机率最高,当 r 再增加时,近邻原子数目减少,但当 r 达到 7Å 时又出现第二个近邻数目最大值。整个径向分布函数随 r 增加交替着沿平均密度曲线 $4\pi r^2 \rho_a$ 上下摆动。我们称 4Å 为液态钠中的原子近似直径,而它对应的径向分布函数的数值为

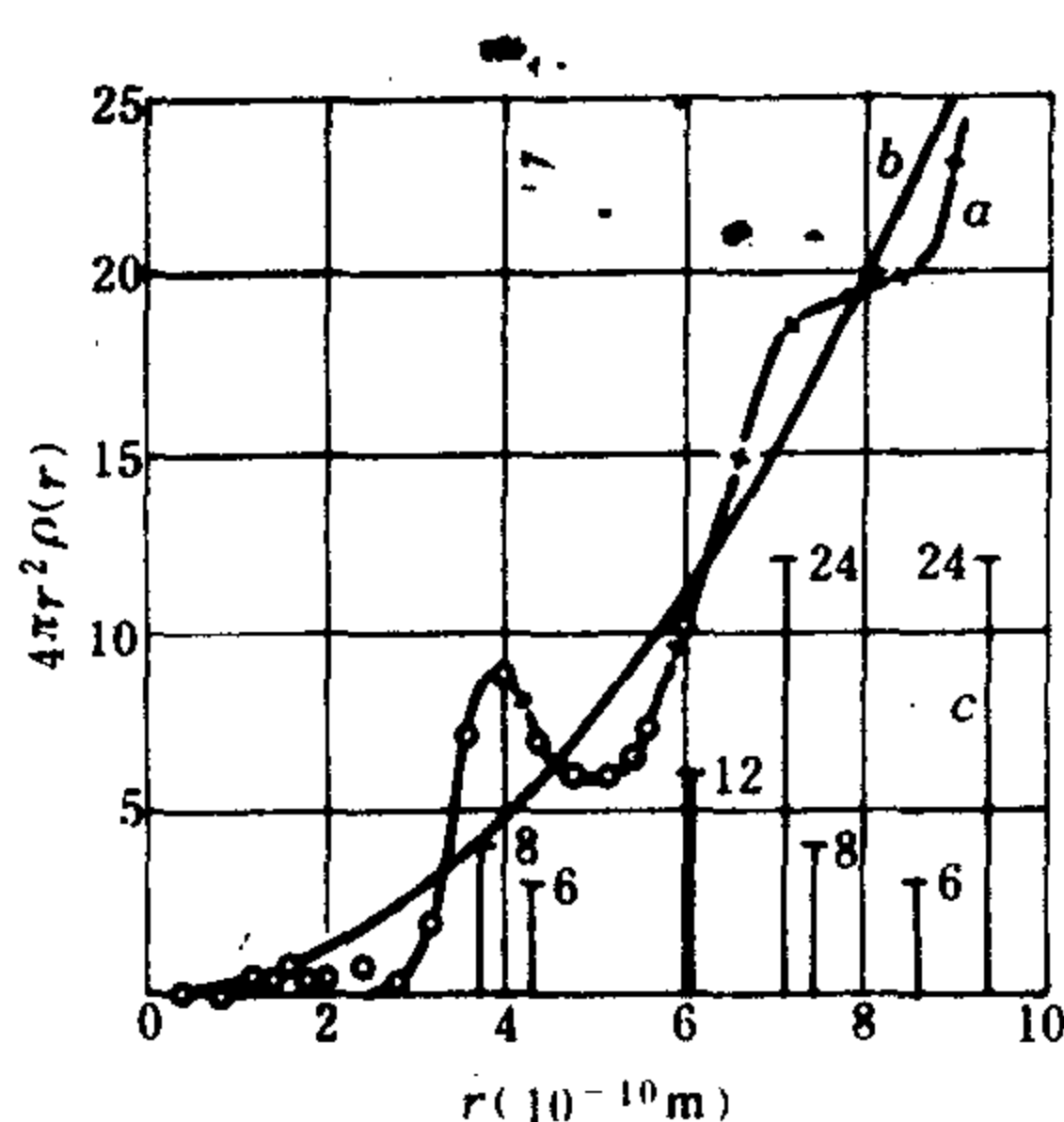


图16-9 液态钠的原子径向分布函数

曲线 a 为液态钠的原子径向分布函数 $4\pi r^2 \rho(r)$; 曲线 b 为平均密度函数 $4\pi r^2 \rho_0$

成的系统,其平均电子散射因数为

$$f_e = (f_{si} + 2f_o) / (14 + 2 \times 8)$$

然后再定义第 i 个原子的散射因数为

$$f_i = K_i f_e \quad (16-19)$$

其中 k_i 应随 $(4\pi \sin \theta) / \lambda$ 有所变化。如果假设该单元中各个原子的散射因数随 $(4\pi \sin \theta) / \lambda$ 的变化规律相似,则 $K_i \propto Z_i$ 。称 K_i 为第 i 个原子的有效电子数。于是,对于各向同性的系统,其散射强度公式

$$I_N = N \sum_i f_i^2 + \sum_i f_i \cdot \sum_{i \neq j} f_j \left[(\sin kr_{ij}) / kr_{ij} \right] \quad (16-20)$$

就可以写成

$$I_N = N \sum_i f_i^2 + f_e^2 \sum_i K_i \sum_{i \neq j} K_j \left[(\sin kr_{ij}) / (kr_{ij}) \right] \quad (16-21)$$

将上式作类似(16-3)式的处理,即设 $4\pi r_{ij}^2 \rho_i(r_{ij}) dr_{ij}$ 为以第 i 个原子为参考点,在 r_{ij} 为半径,厚 dr_{ij} 的球壳内找到的原子数目与有效电子数 k_j 的乘积,即有效电子密度。则(16-21)式可以写成积分形式

$$I_N = N \sum_i f_i^2 + f_e^2 \sum_i K_i \int_0^\infty 4\pi r_{ij}^2 \rho(r_{ij}) \left[\sin(kr_{ij}) / (kr_{ij}) \right] dr_{ij} \quad (16-22)$$

如果记 $\rho_i(r)$ 为以系统所有第 i 种原子为参考点时 $\rho(r_{ij})$ 的平均值,则上式可以化为

$$I_N = N \sum_i f_i^2 + f_e^2 N \sum_i K_i \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_i(r) \left[\sin(kr) / (kr) \right] dr \quad (16-23)$$

引入系统的平均电子密度 ρ_e ,并作类似(16-6)式的处理,得到

$$I_N = N \sum_i f_i^2 + N f_e^2 \sum_i K_i \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_i(r) - \rho_e] \frac{\sin kr}{kr} dr \quad (16-24)$$

记

液态钠中的原子最近邻数目。比较曲线 a 与 c,可以看出液态与晶态的近邻状况有某些类似。

第三节 多元非晶系统的 RDF

一、RDF(r)的有效电子密度表示法

如果非晶系统是由多种原子构成,可以在系统中取某一单元(例如氧二、硅一系统中的 SiO_2),并认为整个系统是由 N 个这种单元构成的。下面讨论由 N 个单元,并且每个单元是由 n 个原子组成的系统的散射。为此,首先定义系统的平均电子散射因素

$$f_e = \left(\sum_i f_i \right) / \sum_i Z_i \quad (16-18)$$

其中 f_i, Z_i 分别为单元中第 i 个原子的散射因数和原子序数, n 为构成单元的原子数目。对于由单元 SiO_2 构

$$i(k) = (\frac{I_N}{N} - \sum_i f_i^2) / f_e^2 \quad (16-25)$$

则有

$$ki(k) = 4\pi \int_0^\infty \sum_i K_i r [\rho_i(r) - \rho_e] \sin kr dr \quad (16-26)$$

上式的付里叶变换为

$$\sum_i K_i 4\pi r^2 \rho_i(r) = 4\pi r^2 \rho_e \sum_i K_i + (2r/\pi) \int_0^\infty ki(k) \sin r k dk \quad (16-27)$$

(16-27)式就是用有效电子密度表示的多种原子系统的径向分布函数 $RDF(r)$ ，又称其为系统的电子径向分布函数。

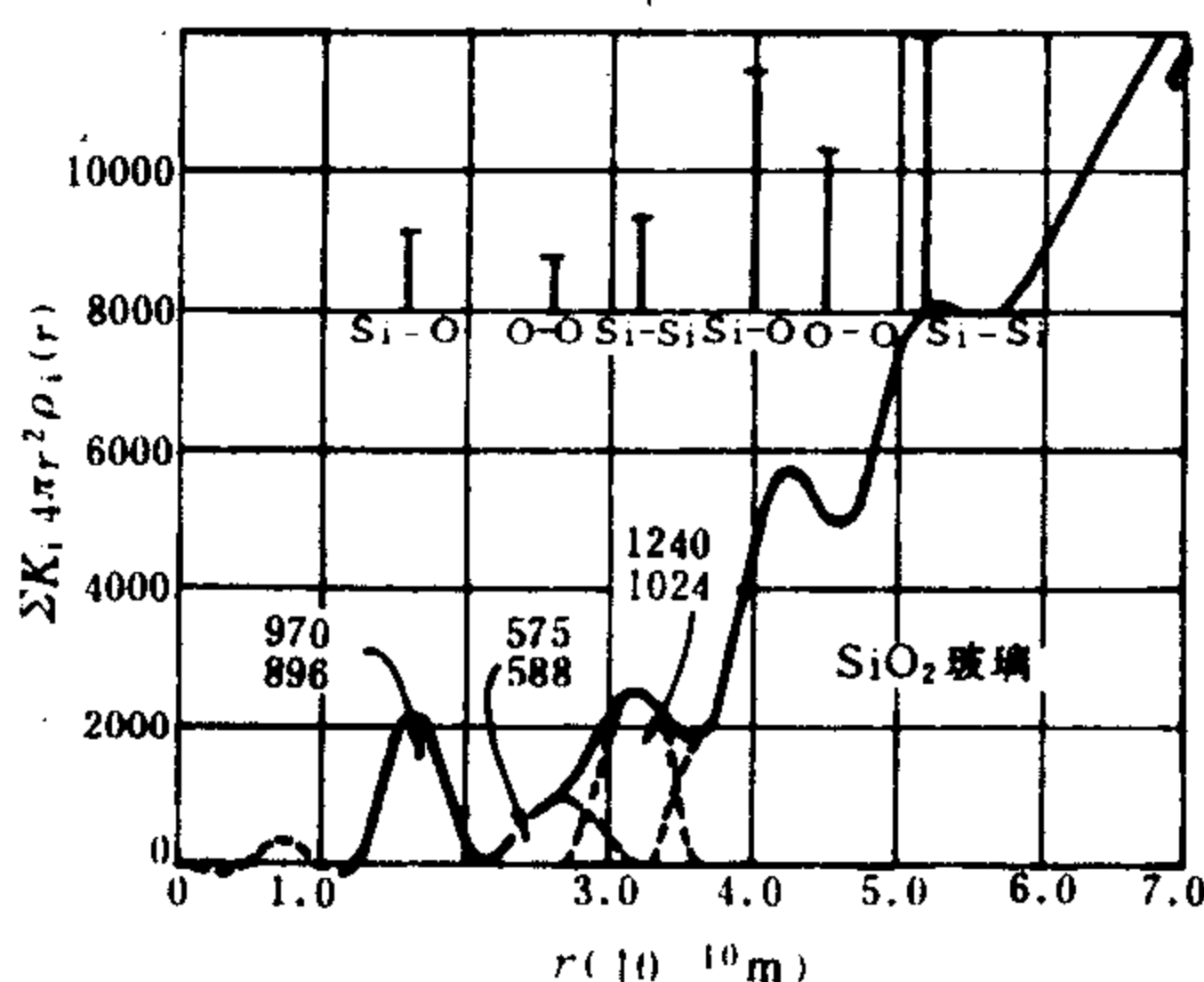


图16-10 SiO_2 玻璃的电子径向分布函数

图16-10为 B. E. Warren 和 R. L. Mozzi 发表的 SiO_2 玻璃的实验结果。图中给出该系统的电子径向分布函数。分布函数的第一个峰是明显地分立出的，它在 $r = 1.62 \times 10^{-10}m$ 处有最大值，峰所包围的面积中有970个电子。由硅酸盐结构可知这 $1.62 \times 10^{-10}m$ 是硅原子与氧原子之间的距离，因此它代表着一个平均硅周围的氧，也代表着一个平均氧周围的硅。于是，根据 $\sum_i K_i 4\pi r^2 \rho_i(r)$ ，第一个峰下的面积应为

$$A = K_{Si} n_o K_o + 2K_o n_{Si} K_{Si}$$

式中 n_o 、 n_{Si} 分别代表一个硅原子周围最近邻的氧原子数目和一个氧原子周围最近邻硅原子数目。同时它们必须满足

$$n_o = 2n_{Si}$$

于是，由 $A = 2K_{Si} n_o K_o$ 可以得到硅原子周围最近邻的氧原子数目

$$n_o = A / (2K_{Si} K_o) = 970 / (2 \times 14 \times 8) = 4.3$$

这表明在 SiO_2 玻璃中，在一个平均硅原子周围的 $1.62 \times 10^{-10}m$ 处有4个氧原子。曲线的第二个峰为 62.5 \AA 处的 O-O 和 3.2 \AA 处的 Si-Si 两个峰的重合峰。

二、多元系统的全径向分布函数与偏径向分布函数

下面介绍的多元系统的原子径向分布函数与偏径向分布函数的推导，主要参照1969年 C. N. J. Wagner 的工作。

假设试样由 n 种原子组成，每种原子的个数为 N_1, N_2, \dots, N_n ，总数为 N ，试样体积为 V 。则试样中的平均原子密度为

$$\rho_a = N/V$$

第 i 种原子的平均原子密度为

$$\rho_i = N_i/V$$

而第 i 种原子所占的原子分数为

$$c_i = N_i/N$$

如果 $\rho_i(u)$ 表示以试样中某一原子为原点时，在位置矢量 u 端点处第 i 种原子的原子密

度, 则 $\rho_i(\mathbf{u})d\mathbf{u}$ 为 \mathbf{u} 端点处在 $d\mathbf{u}$ 体积中第 i 种原子的数目。于是, 可以将系统的散射强度公式写成如下的形式

$$I_N = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j \iint_V \rho_i(\mathbf{u}) \rho_j(\mathbf{u}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{u}')} d\mathbf{u} d\mathbf{u}' \quad (16-28)$$

引入系统的形状函数 $\sigma(\mathbf{u})$, 定义

$$\sigma(\mathbf{u}) = \begin{cases} 1, & \text{当 } \mathbf{u} \text{ 在系统的体积 } V \text{ 内时;} \\ 0, & \text{当 } \mathbf{u} \text{ 在系统的体积 } V \text{ 外时。} \end{cases} \quad (16-29)$$

于是(16-28)式的积分限可以扩展到无穷, 有

$$I_N = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_i(\mathbf{u}) \rho_j(\mathbf{u}') \sigma(\mathbf{u}) \sigma(\mathbf{u}') e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{u}')} d\mathbf{u} d\mathbf{u}'$$

上式中的 \mathbf{u} 与 \mathbf{u}' 为同一坐标中的矢量, 现引入

$$\mathbf{r} = \mathbf{u} - \mathbf{u}'$$

\mathbf{r} 为任意两点间的矢量差, 它表示原子之间的相对位置, 因此它与原点的选取无关, 只与系统中的原子分布有关。因此系统的散射强度应是 \mathbf{r} 的函数。有

$$I_N = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_i(\mathbf{r} + \mathbf{u}') \rho_j(\mathbf{u}') \sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u}') \sigma(\mathbf{u}') e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{u}' d\mathbf{r} \quad (16-30)$$

积分号内的

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_i(\mathbf{r} + \mathbf{u}') \rho_j(\mathbf{u}') \sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u}') \sigma(\mathbf{u}') d\mathbf{u}' \quad (16-31)$$

就是第三章中介绍的 Patterson 函数, 记为 $\mathcal{P}_{ij}(\mathbf{r})$ 。

根据(16-29)式中关于形状函数 $\sigma(\mathbf{u})$ 的定义可以看出, 形状因子 $\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u})$ 的有值域范围相当于将试样体积 V 平移 \mathbf{r} 后的区域, 即图16-11中由虚线所示的范围。因此 $\sigma(\mathbf{u})\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u})$ 的有值范围仅为图16-11中的影线区, 记为 $V'(\mathbf{r})$ 。于是 $V'(\mathbf{r})$ 才是(16-31)式中的积分有效域。定义体积比例函数 $V(\mathbf{r})$ 为 $V'(\mathbf{r})$ 与试样体积的比值, 即

$$V(\mathbf{r}) = V'(\mathbf{r}) / V \quad (16-32)$$

则当从宏观上去观察, 试样中的原子是均匀分布, \mathbf{r} 又不是大得使 $V'(\mathbf{r})$ 小到微观尺度时, Patterson 函数可以写成

$$\mathcal{P}_{ij}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) \int_V \rho_i(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \rho_j(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (16-33)$$

为了简化上式, 引入狄拉克函数来表示原子的分布, 即认为系统中原子是分立的, 这是符合实际的。狄拉克函数的定义为

$$\delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_k) = \begin{cases} 0 & \text{当 } \mathbf{u} \neq \mathbf{u}_k \text{ 时} \\ \infty & \text{当 } \mathbf{u} = \mathbf{u}_k \text{ 时} \end{cases} \quad (16-34)$$

同时

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = 1$$

根据狄拉克函数的定义, 可以得知 \mathbf{u} 处 j 种原子的密度为

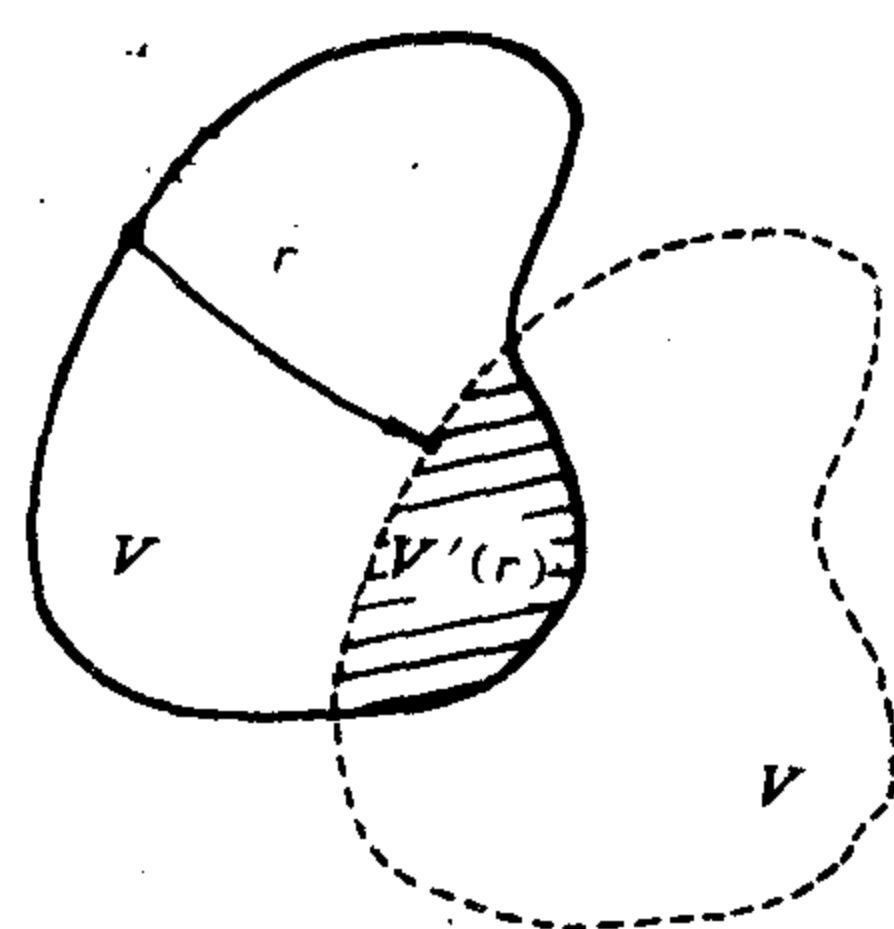


图16-11 形状因子 $\sigma(\mathbf{u})$ 与 $\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u})$ 乘积的有值区域 $V'(\mathbf{r})$
——图中的影线区

$$\rho_j(\mathbf{u}) = \sum_{k=1}^{N_j} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_k) \quad (16-35)$$

式中 \mathbf{u}_k 表示 j 种元素中第 k 个原子的位置矢置。将(16-35)式代入(16-33)式,再利用(16-34)式,会有

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{ij}(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r}) \int_V \sum_{L=1}^{N_i} \delta(\mathbf{u} + \mathbf{r} - \mathbf{u}_L) \sum_{k=1}^{N_j} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_k) d\mathbf{u} \\ &= V(\mathbf{r}) \sum_{L=1}^{N_i} \sum_{k=1}^{N_j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{u}_L - \mathbf{u}_k) \end{aligned} \quad (16-36)$$

而平均与一个 i 原子相距 r 的 j 原子密度为

$$\rho_{ij^*}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_i} \sum_{L=1}^{N_i} \sum_{k=1}^{N_j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{u}_L - \mathbf{u}_k) \quad (16-37)$$

所以 Patterson 函数变成

$$\mathcal{P}_{ij}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) N_i \rho_{ij^*}(\mathbf{r}) \quad (16-38)$$

对于 $r=0$ 时,必须是 $i=j$ 的情况。将它从(16-37)式中分离出来,有

$$\rho_{ij^*}(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \delta(\mathbf{r}) + \rho_{ij}(\mathbf{r}) \quad (16-39)$$

上式中的 $\rho_{ij}(\mathbf{r})$ 为排除原点以后,平均与一个 i 原子相距 r 的 j 原子密度。 δ_{ij} 表示

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases} \quad (16-40)$$

于是(16-30)式可以写成

$$I_N = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j N_i \int_{-\infty}^{+\infty} V(\mathbf{r}) [\delta_{ij} \delta(\mathbf{r}) + \rho_{ij}(\mathbf{r})] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (16-41)$$

并且定义 $\rho_{ij}(\mathbf{r})$ 与 j 原子的平均密度 ρ_a^j 之比为偏双体机率函数,记为 $g_{ij}(\mathbf{r})$,即

$$g_{ij}(\mathbf{r}) = \rho_{ij}(\mathbf{r}) / \rho_a^j \quad (16-42)$$

将(16-42)式代入(16-41)式并经加减 ρ_a^j 的整理后得到

$$\begin{aligned} I_N / N &= \sum_i \sum_j f_i f_j c_i \delta_{ij} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &+ \sum_i \sum_j c_i c_j f_i f_j \rho_a^j \int_{-\infty}^{+\infty} V(\mathbf{r}) [g_{ij}(\mathbf{r}) - 1] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &+ \sum_i \sum_j c_i c_j f_i f_j \rho_a^j \int_{-\infty}^{+\infty} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (16-43)$$

上式中 c_i, c_j 分别为 i 和 j 原子的分数,式中的第三项为小角度散射部分,现行的散射强度收集办法中无法测到,因此略去不计;第一项只有在 $i=j$ 和 $r=0$ 处才有值,并且 $V(0)=1$,所以可化为 $\sum_i c_i f_i^2$;由于非晶系统只有近程有序的结构特点,所以在 r 稍大处 $[g_{ij}(\mathbf{r}) - 1] \rightarrow 0$,因此第二项中的 $V(\mathbf{r}) \doteq 1$ 。于是(16-43)式可以简化成

$$I_N / N = \sum_i c_i f_i^2 + \sum_i \sum_j c_i c_j f_i f_j \rho_a^j \int_{-\infty}^{+\infty} [g_{ij}(\mathbf{r}) - 1] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

利用非晶各向同性的特点,可以把上式写成

$$I_N / N = \sum_i c_i f_i^2 + \sum_i \sum_j c_i c_j f_i f_j \rho_a^j \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] [\sin(kr) / kr] dr \quad (16-44)$$

设

$$\langle f^2 \rangle = \sum_i^n c_i f_i^2 \quad (16-45)$$

$$\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i c_i f_i \right)^2 \quad (16-46)$$

与(16-9)式和(16-8)式相类比, 设

$$i(k) = (I_a - \langle f^2 \rangle) / \langle f \rangle^2 \quad (16-47)$$

和

$$i(k) + 1 = I(k) \quad (16-48)$$

$I_a = I_N / N$, $I(k)$ 为总干涉函数, $i(k)$ 为它的摆动部分。

$$I(k) = 1 + \sum_i^n \sum_j^n [f_i f_j c_i c_j / \langle f \rangle^2] \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a [g_{ij}(r) - 1] [\sin kr / kr] dr \quad (16-49)$$

引入权重因子 W_{ij}

$$W_{ij} = c_i c_j f_i f_j / \langle f \rangle^2 \quad (16-50)$$

则(16-49)式可以写成

$$I(k) = 1 + \sum_i^n \sum_j^n W_{ij} \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a [g_{ij}(r) - 1] [\sin kr / kr] dr$$

记

$$I_{ij}(k) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a [g_{ij}(r) - 1] [\sin kr / kr] dr \quad (16-51)$$

称为偏干涉函数。从而总干涉函数可表达成

$$I(k) = \sum_i^n \sum_j^n W_{ij} I_{ij}(k) \quad (16-52)$$

因为

$$\sum_i^n \sum_j^n W_{ij} = \sum_i^n \sum_j^n c_i c_j f_i f_j / \langle f \rangle^2 J = 1 \quad (16-53)$$

如果能从测得的总干涉函数 $I(k)$ 中求得偏干涉函数 $I_{ij}(k)$, 就能通过(16-51)式的付里叶变换获得偏双体机率函数 $g_{ij}(r)$ 和偏径向分布函数 $4\pi r^2 \rho_a(r)$ 。然而这是较难以办到的事。

为了简化处理, 在系统中各元素的原子散射因数随 k 的变化规律相近时, 设 W_{ij} 与 k 无关。并定义

$$\rho(r) = \sum_i^n \sum_j^n W_{ij} \rho_{ij}(r) / c_j \quad (16-54)$$

这时,

$$g(r) = \rho(r) / \rho_a = \sum_i^n \sum_j^n W_{ij} g_{ij}(r) \quad (16-55)$$

称为全双体机率函数。也就是第三章中介绍的径向密度分布函数, 而

$$ki(k) = 4\pi \int_0^\infty r \rho_a [g(r) - 1] \sin kr dr \quad (16-56)$$

于是它的付里叶变换

$$\begin{aligned} G(r) &= 4\pi r \rho_a [g(r) - 1] \\ &= 2/\pi \int_0^\infty ki(k) \sin kr dk \end{aligned} \quad (16-57)$$

称 $G(r)$ 为全约化分布函数。

从而径向分布函数的表达式为

$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_a + r \cdot G(r) \quad (16-58)$$

对于系统中各元素的原子散射因数相差很大的情况,按理上述各式都不成立,但目前无奈,还是使用上述各式。

为了帮助初学者理解本书中的符号和它们的含义,特列表16-1。

表 16-1 多元非晶系统中的符号与含义

符 号	定 义 式	名 称 或 含 义
f_e	$f_e = (\sum_i f_i) / \sum_i Z_i$	平均电子散射因数
K_i	$K_i = f_i / f_e$	第 i 种原子的有效电子数
$\sum_i K_i 4\pi r^2 \rho_i(r)$	$\sum_i K_i 4\pi r^2 \rho_i(r)$ $= 4\pi r^2 \rho_a \sum_i K_i + 2r/\pi \int_0^\infty k i(k) \sin r k dk$	电子径向分布函数
ρ_e		系统的平均电子密度
ρ_a	$\rho_a = \frac{N}{V}$	系统的平均原子密度
ρ_a^i	$\rho_a^i = \frac{N_i}{V}$	第 i 种原子的平均原子密度
c_i	$c_i = \frac{N_i}{N}$	第 i 种原子所占的原子的百分数
$\rho_j(u)$		u 处第 j 种原子的密度
$\rho_{ij}(r)$		平均与一个 i 原子相距 r 的 j 原子密度
$g_{ij}(r)$	$g_{ij}(r) = \rho_{ij}(r) / \rho_a^i$	偏双体机率函数
$4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$	$4\pi r^2 \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_a^i g_{ij}(r)$	偏径向分布函数
$\langle f^2 \rangle$	$\langle f^2 \rangle = \sum_i c_i f_i^2$	单元的原子散射因数均方值
$\langle f \rangle^2$	$\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i c_i f_i \right)^2$	单元的原子散射因数均方值
W_{ij}	$W_{ij} = c_i c_j f_i f_j / \langle f \rangle^2$	权重因子
$I_{ij}(k)$	$I_{ij}(k) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_a [g_{ij}(r) - 1] [\sin kr / kr] dr$	偏干涉函数
$I(k)$	$I(k) = \sum_i \sum_j W_{ij} I_{ij}(k)$	总干涉函数
$\rho(r)$	$\rho(r) = \sum_i \sum_j [W_{ij} \rho_{ij}(r) / c_j]$	
$g(r)$	$g(r) = \rho(r) / \rho_a = \sum_i \sum_j W_{ij} g_{ij}(r)$	全双体机率函数
$F(k) = k i(k)$	$k i(k) = k [I_N / N - \langle f^2 \rangle] / \langle f \rangle^2$ $G(r) = 4\pi r \rho_a [g(r) - 1]$	约化干涉函数
$G(r)$	$= 2/\pi \int_0^\infty k i(k) \sin r k dk$	全约化分布函数
$4\pi r^2 \rho(r)$	$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_a + r G(r)$	径向分布函数

第四节 RDF 实验数据的处理

一、实验数据的获得

目前大都是利用 X 光衍射仪获得非晶系统的散射强度数据,必要时可以辅以电子衍射或

中子衍射。按试样的放置方法,衍射方法可分为三种布局,即对称背射法,图16-12(a)。垂直透射法,图16-12(b)和对称透射法,图16-12(c)。一般采用对称背射或对称透射法。为了提高测试数据的准确度应使用晶体单色器。或用高分辨率的固体探测器接收散射线强度。单色器最好放在散射束中,如图7-12所示,也可以放在入射束中。

由于利用所测强度数据时,是以它为 $k = (4\pi\sin\theta)/\lambda$ 的函数形式,并且 k 越大,截断效应影响越小,最终结果越准确。因此,实验时应用短波长的特征谱,如 Mo- K_α 或 Ag- K_α , 衍射仪扫描角度应尽量增大。用步进扫描法记录散射强度,每步计数应在 $10'$ 左右。同时由于在高 θ 角处,散射强度变化比较缓慢,所以低散射角与高散射角处可以用不同的步长进行扫描。

上述方法获得的散射强度记为 $I_{\text{测}}(2\theta)$

二、实验数据的处理

由实验测得的数据中,可能包括相干散射,非相干散射和其它寄生散射,而仅相干散射中的非独立散射(或称相关散射)部分才与非晶系统中的原子相互配置有关。所以在利用散射强度计算径向分布函数之前,除作强度曲线校正外,还应事先将其他散射,包括相干散射的独立部分扣除。

1. 空气散射的扣除

从测试强度中扣除空气的散射强度,即

$$I'_{\text{测}}(2\theta) = I_{\text{测}}(2\theta) - I_{\text{空散}}(2\theta) \quad (16-59)$$

$I_{\text{空散}}(2\theta)$ 代表试样散射强度的测试过程中,混入的空气中的散射强度,它是个未知函数。1968年 S. Ergun 给出如下的校正办法。

测量衍射仪上试样架不带试样时散射线强度 $I_{\text{空}}(2\theta)$, 并推算出对于对称背射法有

$$I_{\text{空散}}(2\theta) = \alpha_r \cdot I_{\text{空}}(2\theta) \quad (16-60)$$

对于对称透射法有

$$I_{\text{空散}}(2\theta) = \alpha_t \cdot I_{\text{空}}(2\theta) \quad (16-61)$$

而

$$\alpha_r = 1/2 + (1/2 - (t\cos\theta)/R \cdot S_2)\exp(-2\mu t/\sin\theta) \quad (16-62)$$

$$\alpha_t = (1 - (t\sin\theta)/R \cdot S_2)\exp(-2\mu t/\cos\theta) \quad (16-63)$$

其中 θ 为布拉格角, t 为试样厚度, R 为衍射仪圆半径, S_2 为接收狭缝角度, μ 为试样的线吸收系

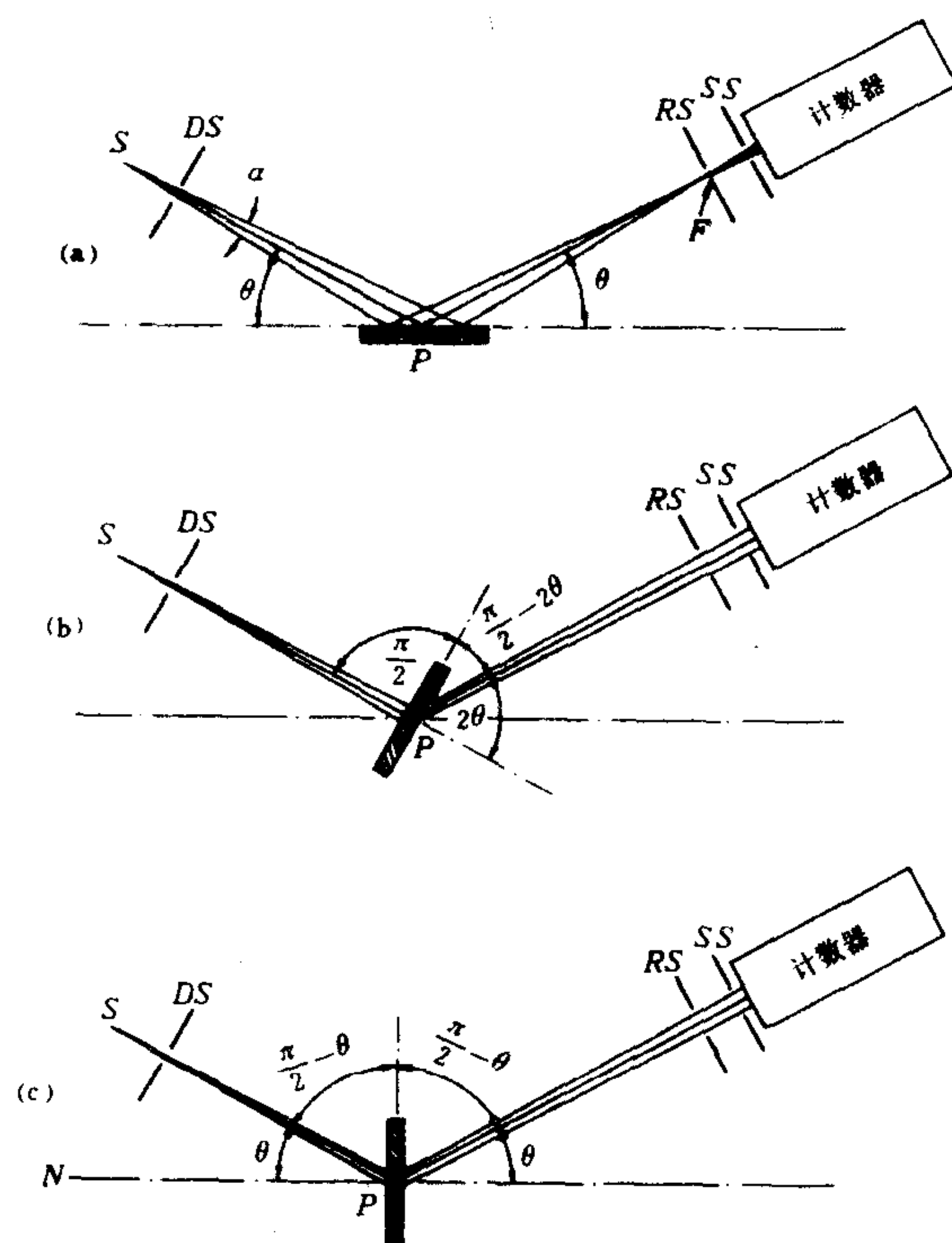


图16-12 试样对于 X 光入射束与散射束的三种安排
(a)对称背射法;(b)垂直透射法;(c)对称透射法

数。

2. 吸收与偏振校正

非晶试样往往是极薄的带或膜。因此,它们通常并不满足衍射仪试样的无穷厚条件,所以应作吸收校正。由第四章中的推导可知,对于对称背射法,其吸收因数 $A(\theta)$ 应为

$$A(\theta) = \frac{[1 - \exp(-2\mu t/\sin\theta)]}{2\mu}$$

对于对称透射法则有

$$A(\theta) = \frac{t \exp[-\mu t/\cos\theta]}{\cos\theta}$$

目前,校正式中的常数可以略去,在强度标准化时统一扣除。于是有

$$A(\theta) = 1 - \exp(-2\mu t/\sin\theta) \quad (16-64)$$

和

$$A(\theta) = \frac{\exp(-\mu t/\cos\theta)}{\cos\theta} \quad (16-65)$$

分别代表对称背射与透射时的吸收因数。

当单色器放在入射 X 光束中时,偏振因数 $P(\theta)$ 为

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta_1 \cos 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_1} \quad (16-66)$$

$2\theta_1$ 为单色器的衍射角,而当单色器放在衍射束中时,

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta_1 \cos 2\theta}{2} \quad (16-67)$$

经上述校正后获得试样的散射强度 $I_{\text{样}}(2\theta)$

$$I_{\text{样}}(2\theta) = \frac{I'_{\text{样}}(2\theta)}{A(\theta) \cdot P(\theta)} \quad (16-68)$$

3. 强度数据的标准化

经过上述校正的试样散射强度 $I_{\text{样}}(2\theta)$ 仍为任意单位的相对强度值,它随实验条件而改变。为了使不同实验结果可以相互比较,以及能从 RDF 图上计算出有用的数据,必须对此试样的散射强度进行标准化。由于一个试样中所包含的原子数目不同时,它的散射强度就要发生变化,所以标准化时是采用一个原子的散射强度为标准的。

标准化的目的是以电子单位来表示一个原子的散射强度,所谓电子单位就是取一个电子的散射强度为 1。

为了进行标准化与后续计算,要事先将试样的散射强度 $I_{\text{样}}(2\theta)$ 进行坐标变换,即化为 $I_{\text{样}}(k)$ 。

设 $I_a^0(k)$ 为以电子单位表示的一个原子的散射强度,则可以用下述关系进行单位变换。

$$I_a^0(k) = \beta I_{\text{样}}(k) \quad (16-69)$$

而 β 为与 k 无关的常数,称其为标准化因子。

求得标准化因子的方法在不断发展,这里我们仅介绍两种较基本的方法:1943 年由 N. S. Gingrich 提出的高角法和 1962 年由 K. Furukawa 提出的径向分布函数法。

高角法的原理是基于,对于非晶系统,当波矢 k 增大时,一个原子的散射强度 $I_a(k)$ 将趋近于其原子散射因数的均方值 $\langle f^2 \rangle$, 见图 14-7 中的曲线 a。自然,这里在由 (16-49) 式求得的

$I_a^0(k)$ 中, 还包含一个原子的非相干散射 $I_{\text{非}}(k)$ 和多重散射 $I(k)$ 。于是有

$$\beta = [(\langle f^2 \rangle + I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k)) / I_{\text{样}}(k)]_{\text{高角}}$$

为了使结果更准确, 通常对一系列 k 值求平均

$$\beta = \frac{\int_{K_{\min}}^{K_{\max}} [\langle f^2 \rangle + I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k)] dk}{\int_{K_{\min}}^{K_{\max}} I_{\text{样}}(k) dk} \quad (16-70)$$

式中 k_{\min} 是在 $I_{\text{样}}(k)$ 曲线中只有微小波动时对应的最小 k 值, k_{\max} 是实验能获得的最大 k 值。

径向分布函数法是基于当 $r \rightarrow 0$ 时, 原子径向分布函数 $\rho(r) \rightarrow 0$ 。于是由 (16-58) 式得到

$$-2\pi r^2 \rho_a = \int_0^\infty k^2 i(k) dk \quad (16-71)$$

由于

$$i(k) = \frac{I_a^0(k) - (I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k)) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \quad (16-72)$$

所以

$$-2\pi^2 \rho_a = \int_0^\infty \frac{\beta I_{\text{样}}(k) - [I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k)] - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} k^2 dk$$

因此

$$\begin{aligned} \int_0^\infty [\beta I_{\text{样}}(k) / \langle f \rangle^2] k^2 dk &= \left[\int_0^\infty \frac{I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k) + \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \cdot k^2 dk \right] - 2\pi^2 \rho_a \\ \beta &= \frac{\left[\int_0^\infty \frac{\langle f^2 \rangle + I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k)}{\langle f \rangle^2} k^2 dk \right] - 2\pi^2 \rho_a}{\int_0^\infty \frac{I_{\text{样}}(k)}{\langle f \rangle^2} k^2 dk} \end{aligned}$$

如果用实验获得的 k_{\max} 代入积分上限, 一般是在积分式中乘入一个指数函数 $e^{-\alpha^2 k^2}$ 作为衰减因子, 以减弱由于截断效应引起的伪峰。其中 α^2 是小于 0.01 的常数, 其具体值由实验者根据实际情况而定。于是, 对于径向分布函数法, 标准化因子 β 为

$$\beta = \frac{\left[\int_0^{k_{\max}} \frac{\langle f^2 \rangle + I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k)}{\langle f \rangle^2} \cdot e^{-\alpha^2 k^2} k^2 dk \right] - 2\pi^2 \rho_a}{\int_0^{k_{\max}} \frac{I_{\text{样}}(k)}{\langle f \rangle^2} e^{-\alpha^2 k^2} k^2 dk} \quad (16-73)$$

4. 康普顿散射 $I_{\text{非}}(k)$ 与多重散射 $I_{\text{多}}(k)$ 的校正

由 (16-69) 式计算出的原子散射强度 $I_a^0(k)$ 中扣除 $I_{\text{非}}(k)$ 和 $I_{\text{多}}(k)$, 即为康普顿散射与多重散射的校正。

康普顿散射 $I_{\text{非}}(k)$ 的数值, 可在《International Tables for X-ray crystallography》第三卷查得。

而多重散射 $I_{\text{多}}(k)$ 是指入射线在试样内受到某原子的散射后, 接着又相继受到第二个, 第三个……原子的散射时所产生的散射强度, 如图 16-13 所示。然而, 要定量获得 $I_{\text{多}}(k)$, 计算相当复杂, 在这里不多介绍。值得庆幸的是, 对于由重元

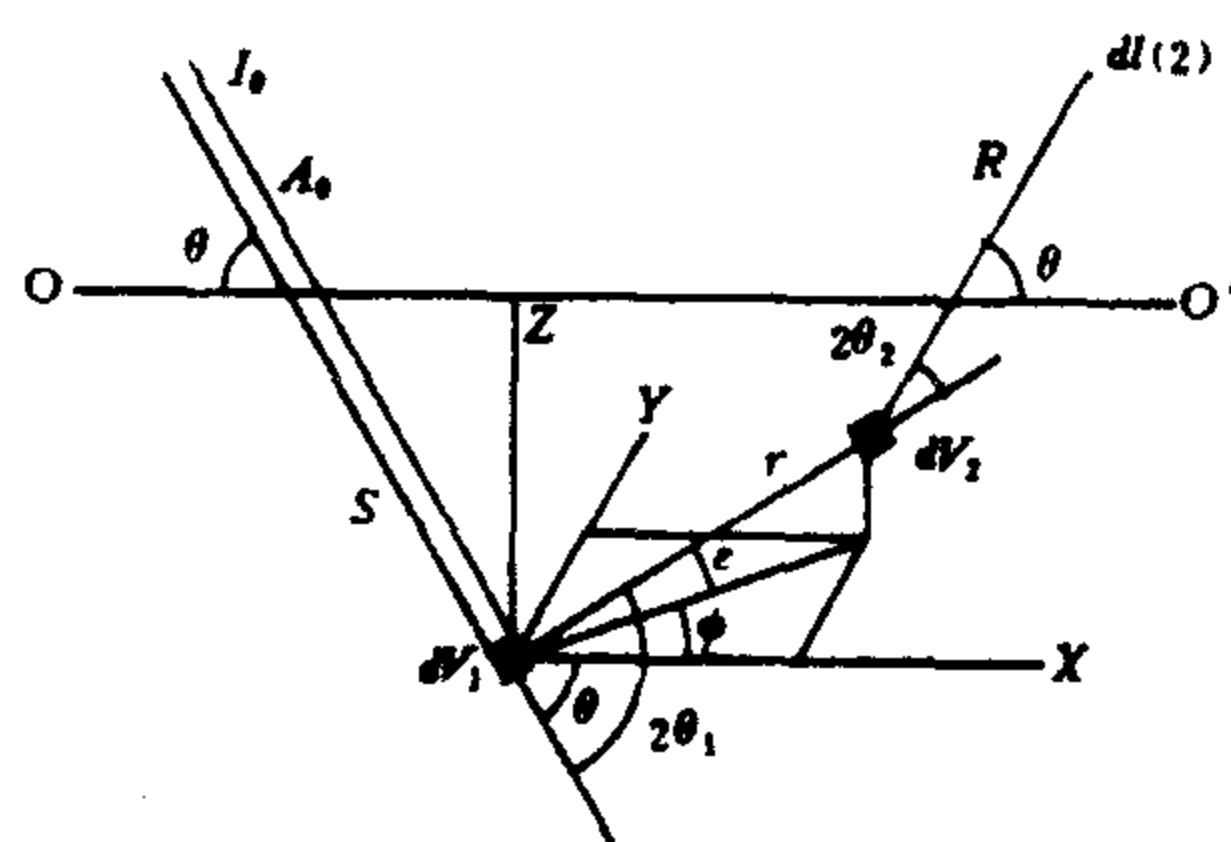


图16-13 多重散射 $I_{\text{多}}(k)$ 的发生

素构成的非晶系统,由于吸收系数相当大,从而多重散射强度 $I_{\text{多}}(k)$ 可以忽略不计。但对于由轻元素构成的系统,如对平板 SiO_2 试样,计算表明, $I_{\text{多}}(k)$ 可达一次散射强度的 8%。

记校正后的原子散射强度为 $I_a(k)$ 则

$$I_a(k) = I_a^0(k) - [I_{\text{非}}(k) + I_{\text{多}}(k)] \quad (16-74)$$

三、径向分布函数的获得

在上述实验数据处理的基础上,可以利用(16-47)式计算 $i(k)$,并由(16-57)式计算全约化分布函数 $G(r)$ 和由(16-58)式计算径向分布函数 $\text{RDF}(r)$ 。

上述实验数据处理与分布函数的计算过程,多用计算机来完成。图 16-14 给出计算程序的流程图,以综述 $\text{RDF}(r)$ 的计算过程。

第五节 测试实例

一、Gd-Fe 系的径向分布函数

下面综述1973年 G. S. Cargill III 公布的 Gd-Fe 系的径向分布函数的测试结果。

试样是从溅射获得的 $2.5 \times 0.1\text{cm}$ 圆盘上取下,制备而成。X 光散射数据的测定是在室温下进行的,使用了衍射束中带石墨单色器的 X 光衍射仪,用 Mo-K_α 辐射。仪器稳定性和测试统计涨落精度都高于 2%。

数据处理方法如前所述。用高角法求得标准化因子。未作空气散射,吸收和多重散射校正。

记约化干涉函数 $ki(k)$ 为 $F(k)$ 。由实验数据求得的 $F(k)$ 由图 16-15 描述,小于 $1.5 \times 10^{-10}\text{m}^{-1}$ 处的 $F(k)$ 值,是由该处之值作线性外推至 $k = 0$ 处而获得的。付里叶变换时取 $k_{\text{max}} = 17 \times 10^{-10}\text{m}^{-1}$,获得的约化分布函数 $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_a]$ 由图 16-16 所示,在 $r < 2 \times 10^{-10}\text{m}$ 处 $G(r)$ 的摆动是由截断效应和测试时慢变化因素引起的。从 $G(r)$ 计算的径向分布函数 $\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ 由图 16-17 所示。从 $G(r)$ 计算 $\text{RDF}(r)$ 时要用非晶合金 GdFe_2 的密度 ρ_a 值,但并未直接测量此值,而是参照 J. J. Phyne 的工作,取非晶 GdFe_2 的密度为晶态 GdFe_2 密度的 93%。

由(16-54)式可以得知,对多元非晶系统,径向分布函数为各个分布函数的加权和。对于 GdFe_2 二元合金 G. S. Cargill III 给出

$$\begin{aligned} \rho(r) = & c_{\text{Gd}}(f_{\text{Gd}}^2/\langle f \rangle^2)\rho(r)_{\text{Gd-Gd}} + 2c_{\text{Gd}}(f_{\text{Gd}}f_{\text{Fe}}/\langle f \rangle^2)\rho(r)_{\text{Gd-Fe}} \\ & + c_{\text{Fe}}(f_{\text{Fe}}^2/\langle f \rangle^2)\rho(r)_{\text{Fe-Fe}} \end{aligned} \quad (16-75)$$

$$\langle f \rangle^2 = (c_{\text{Gd}}f_{\text{Gd}} + c_{\text{Fe}}f_{\text{Fe}})^2$$

式中 c_{Gd} 和 c_{Fe} 分别为二元合金中 Gd 和 Fe 各自所占的原子份数。

于是可以将 $\text{RDF}(r)$ 中的第一峰分解为三个高斯形,图 16-17。这时用 Gd 和 Fe 的原子序数 Z_{Gd} 和 Z_{Fe} 近似代替了上式中的原子散射因素 f_{Gd} 和 f_{Fe} 。在 r 为 $2.54 \times 10^{-10}\text{m}$ 左右的峰为 Fe-Fe 的分布; r 为 $3.47 \times 10^{-10}\text{m}$ 左右的峰为 Gd-Gd 的分布。由图 16-17 获得的非晶 GdFe_2 近程有序

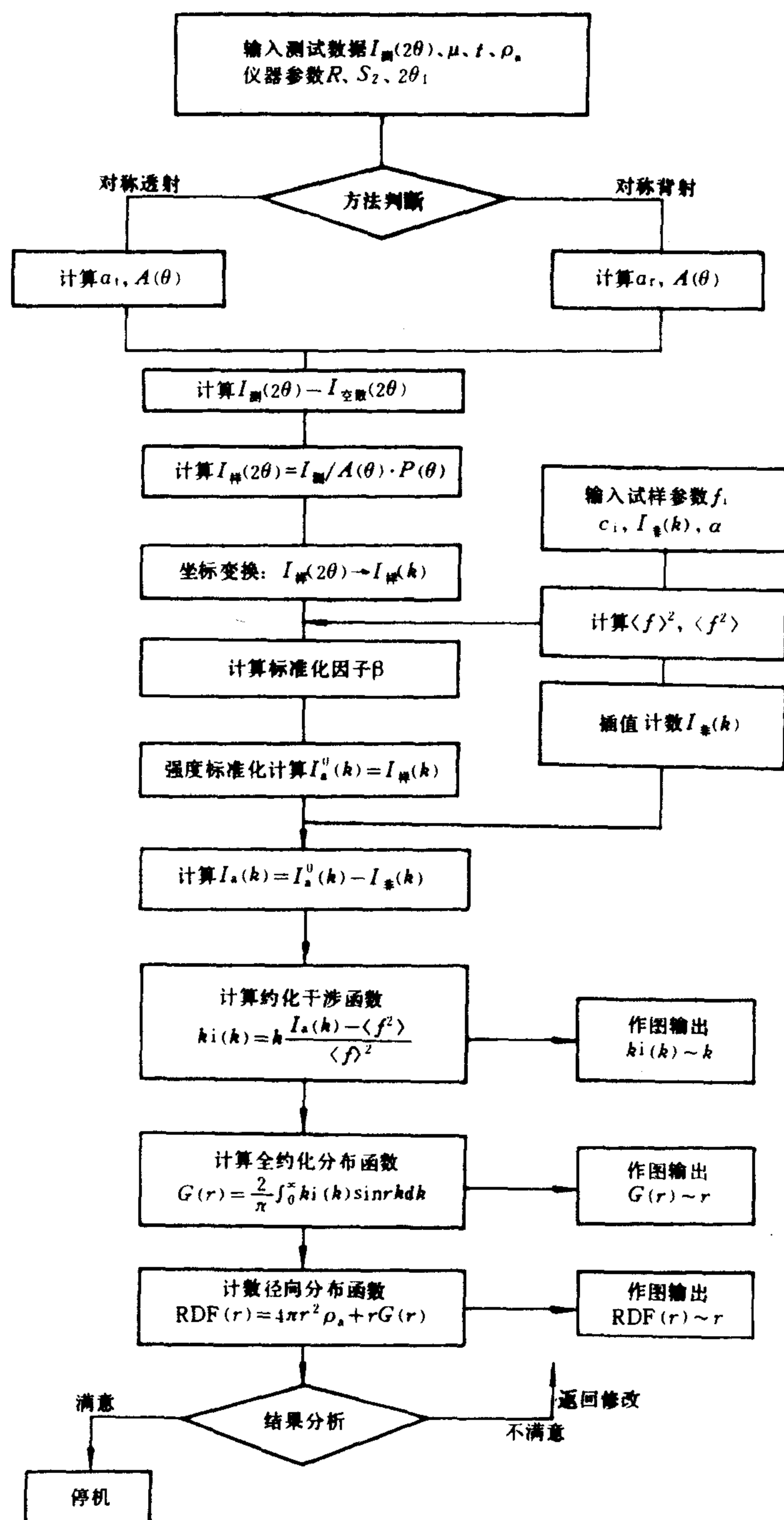


图 16-14 RDF(r) 计算过程的流程图

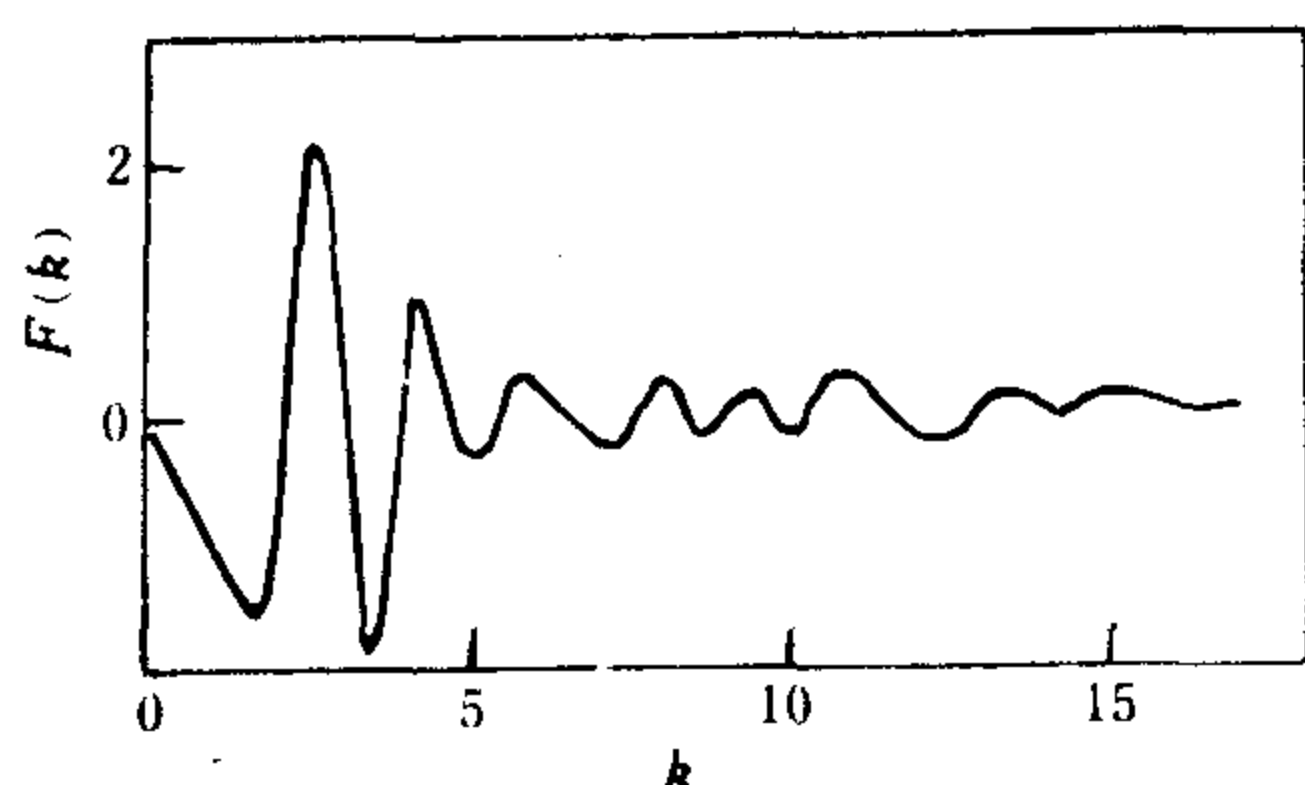


图 16-15 非晶 GdFe_2 的约化干涉函数 $F(k)$

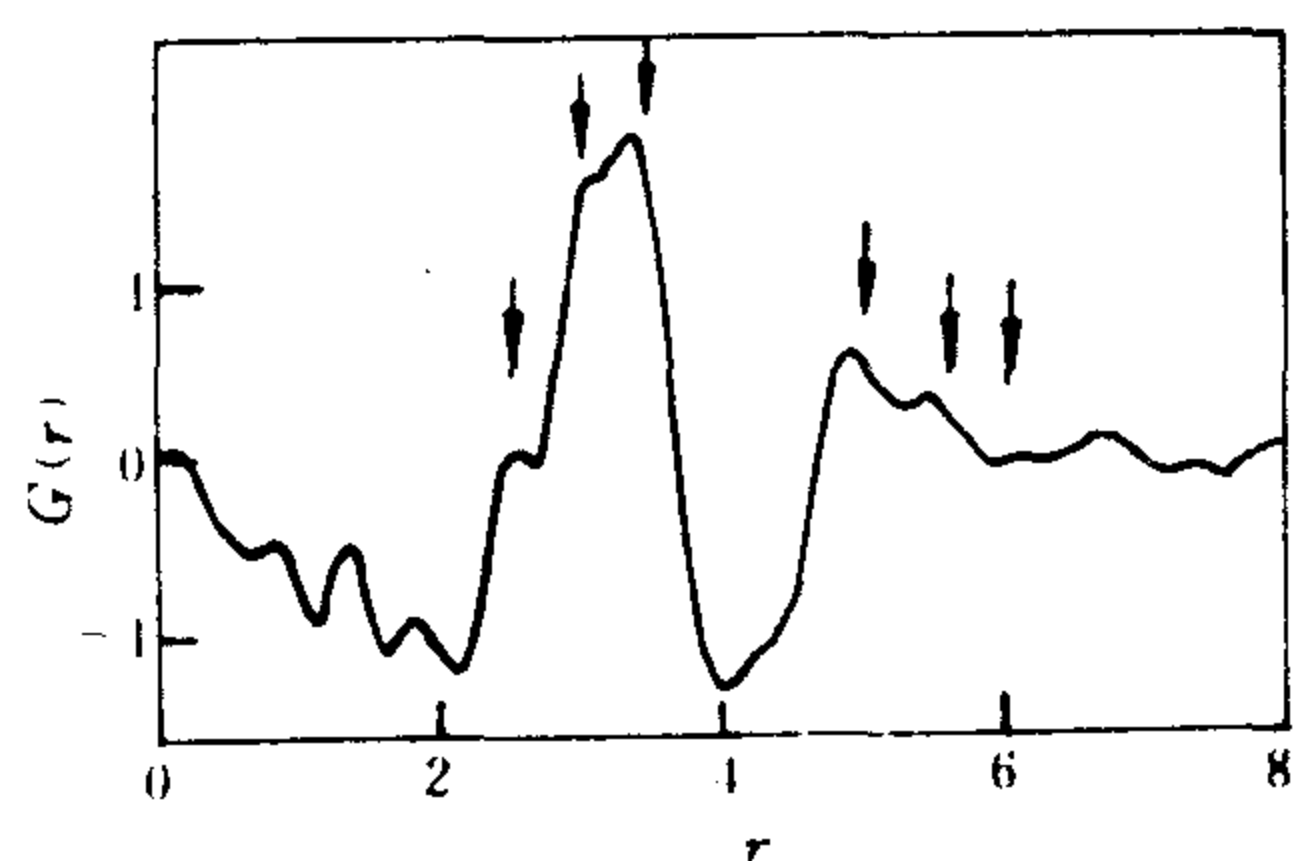


图 16-16 非晶 GdFe_2 的约化径向分布函数 $G(r)$ 。图中的箭头是用半径为 1.75 \AA 和 1.27 \AA 的硬球以无规密堆的模型所预计的峰位

态列于表 16-2 中, 并与晶态 GdFe_2 进行了比较。晶态 GdFe_2 具有 MgCu_2 结构, 即 Laves 相结构, 从表中看出在 GdFe_2 的两种形态中 Fe-Fe 与 Fe-Gd 间距相近, 而 Gd-Gd 间距相差甚大。

图 16-16 中的箭头为用无规密堆的硬球模型所预计的峰位, 一种硬球的半径为 $1.75 \times 10^{-10} \text{ m}$ (即 Gd 原子半径), 另一种为 $1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$ (即 Fe 原子半径)。它与实验获得的第一个峰吻合较好, 后面的峰在实验曲线上则不大明显。

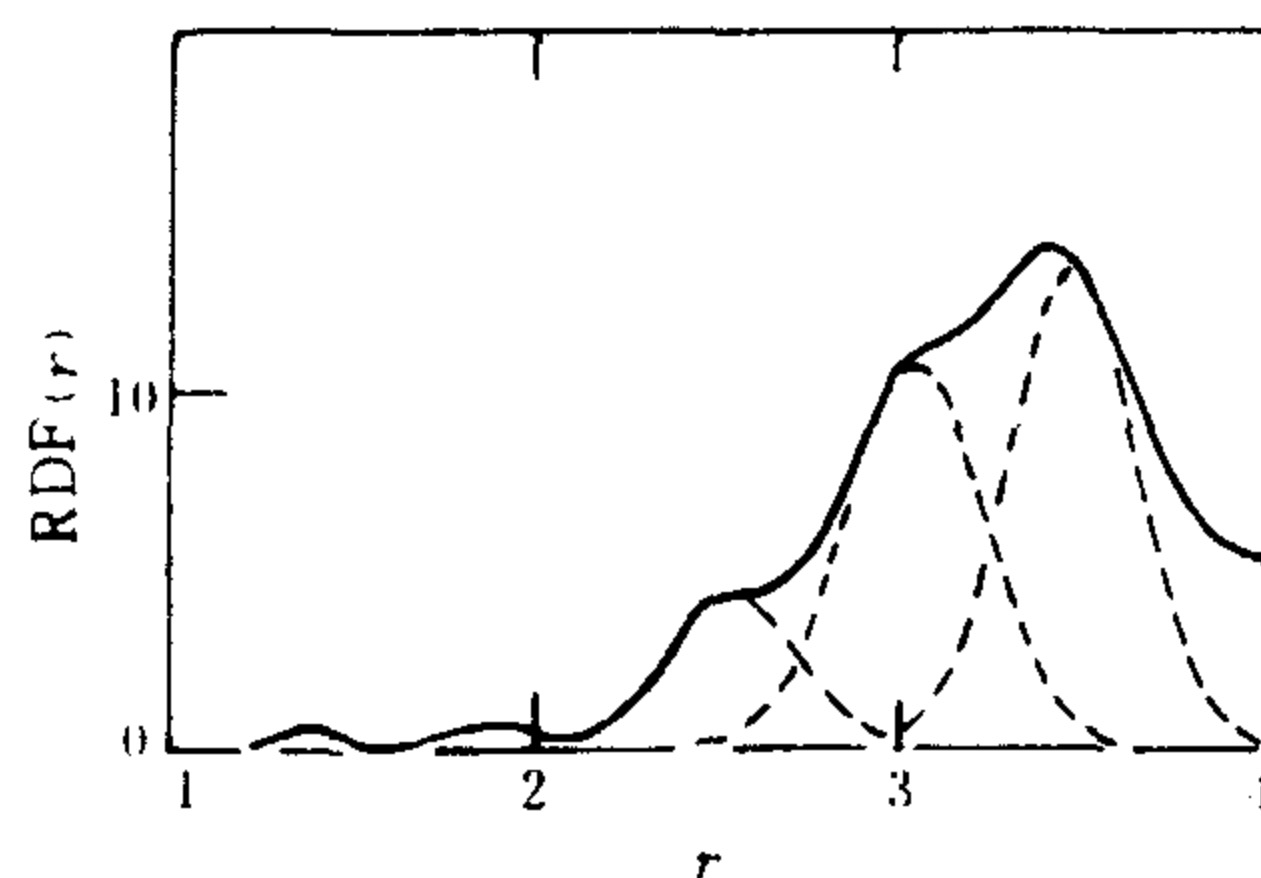


图 16-17 非晶 GdFe_2 $\text{RDF}(r)$ 的最近邻位置(实线)及用最小二乘法拟合的三个高斯分量(虚线)

表 16-2 非晶 GdFe_2 的近程有序与晶态的比较

近 邻 对	ρ_j 的 系 数	最近邻间距		配 位 数	
		非 晶	晶 态	非 晶	晶 态
Fe-Fe	0.30	$0.254 \pm 0.5 \text{ nm}$	2.60 nm	6.3 ± 0.5	6
Fe-Gd	—			3.3 ± 0.3	6
Gd-Fe	0.74	0.304	0.305	6.7 ± 0.6	12
Gd-Gd	0.91	0.347	0.318	6 ± 1	4

二、碳黑的分布函数

B. E. Warren 用真空圆筒相机研究了商业碳黑的结构。采用经岩盐单色化的 Cu-K_α 辐射, 15 mA , 30 kV 曝光 20 小时。利用光度计测底片记录的散射强度, 经吸收校正后, 得如图 16-18 所示的曲线。约化干涉函数 $k_i(k)$ 由图 16-19 所示; 经变换后, 获得的径向分布函数由图 16-20 所示。图 16-20 表明, 碳黑约在 $1.45 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处有 3.2 个最近邻; $2.7 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处有 10.2 个次近邻; 依次在 4.05 和 $5.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ 还有分布函数的峰值。这表明碳黑与金刚石的结构完全不同, 因为在金刚石结构中于 $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处有 4 个最近邻; $2.52 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处有 12 个次近邻; $2.95 \times 10^{-10} \text{ m}$ 处也有 12 个近邻。然而, 只要考虑到由图 16-20 获得的结果中, 由于重峰引起原子间距和曲线下面积的误差, 就会认为由碳黑获得的数据与由极小的单层石墨片获得的数据非常相

似。单层石墨片中的原子排列由图16-21所示,它的近邻间距,与近邻数目由表16-3所示。

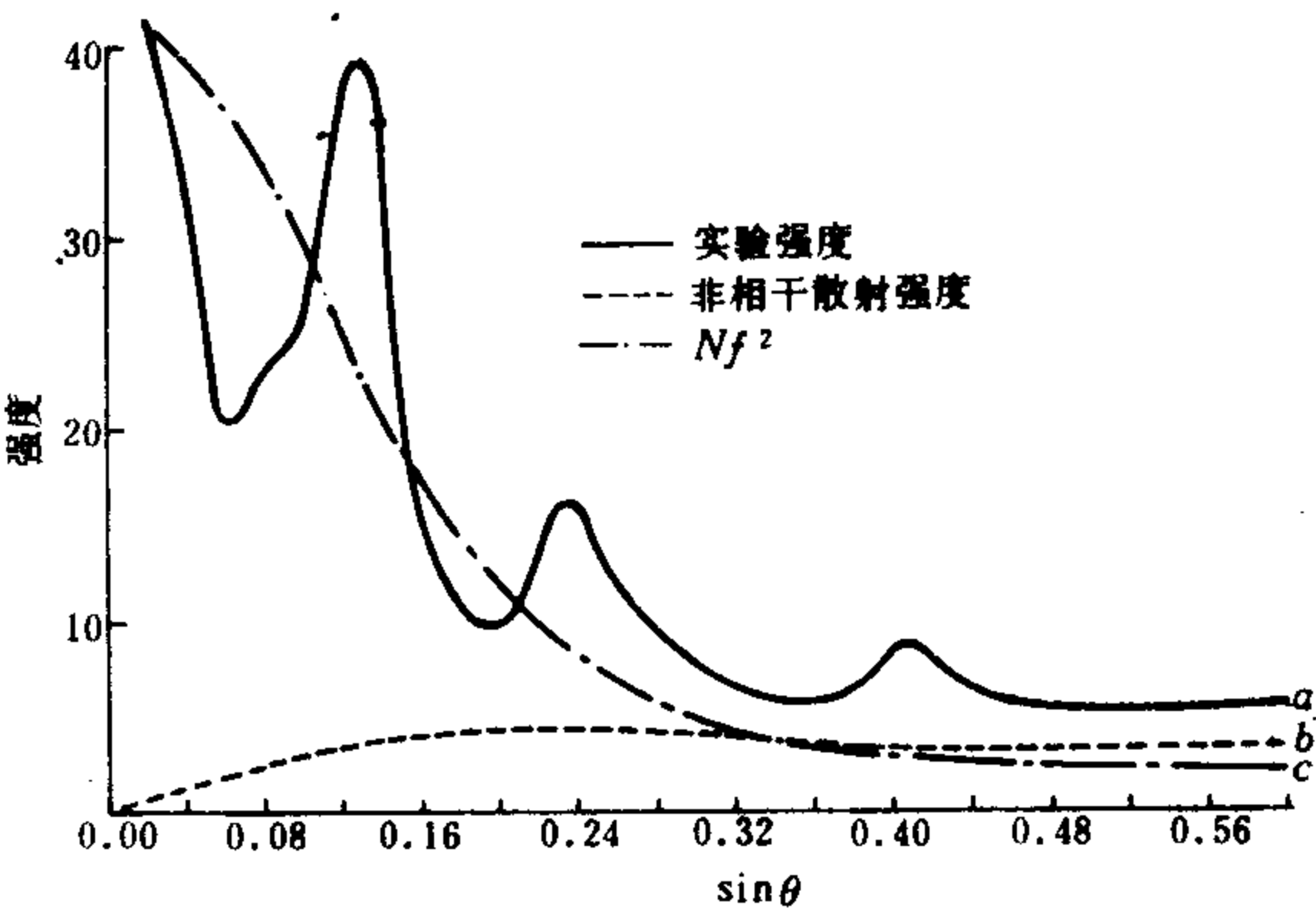


图16-18 碳黑的实验强度。曲线a为经吸收校正后碳黑试样强度曲线;曲线b为非相干散射强度;曲线c为独立相干散射强度

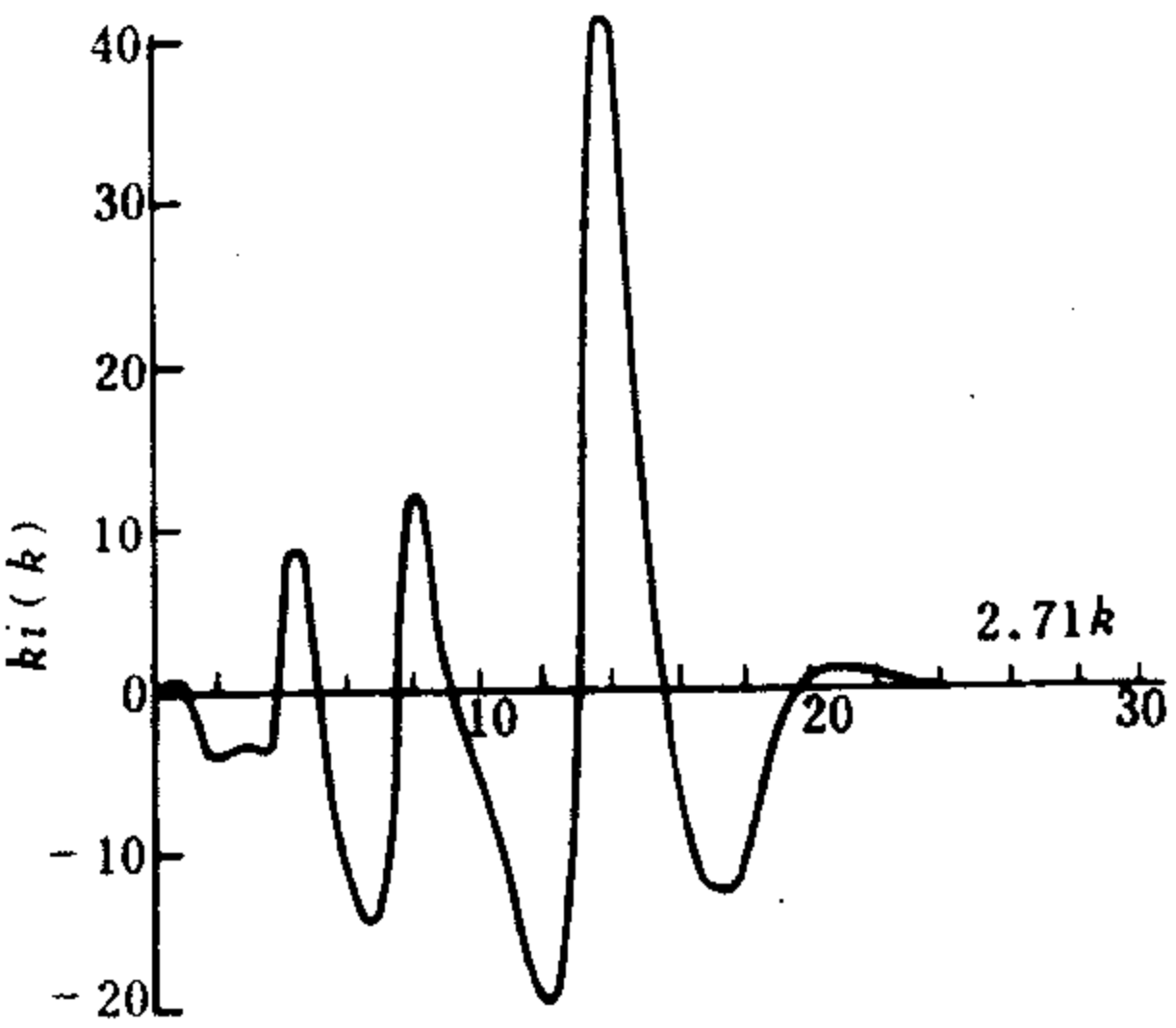


图16-19 碳黑的约化干涉函数 $k_i(k)$

表16-3 单层石墨中的近邻数和原子间距

近 邻 数	原 子 间 距 (10^{-10}m)	平 均 间 距 (10^{-10}m)
3	1.42	2.6
6	2.46	
3	2.84	
6	3.75	4.0
6	4.25	
6	4.92	5.0
6	5.11	

第六节 EXAFS 简介

一、EXAFS 概貌

仔细观察图2-17所示的吸收曲线,会发现在吸收限的高能侧,吸收系数并不是平滑地下降,而是沿 Victoreen 公式所示的曲线有上下振荡,振荡的幅度一般为吸收限高度的1~20%。图16-22是 Cu 的吸收系数与 X 光光子能量的关系,以 K 吸收限的能量为零点。称距吸收限40~1000eV 范围内,吸收曲线中的振荡部分为扩展 X 光吸收精细结构谱,简称 EXAFS 谱。定义

$$x(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \tag{16-76}$$

其中 $\mu_0(E)$ 为吸收系数的单调变化部分。

虽然早在 1931 年就观察到了 EXAFS 现象,然而,直到七十年代初,它的理论工作才有了较为完善的发展。强 X 光源,特别是同步辐射出现以后,为它的精确测定提供了条件。

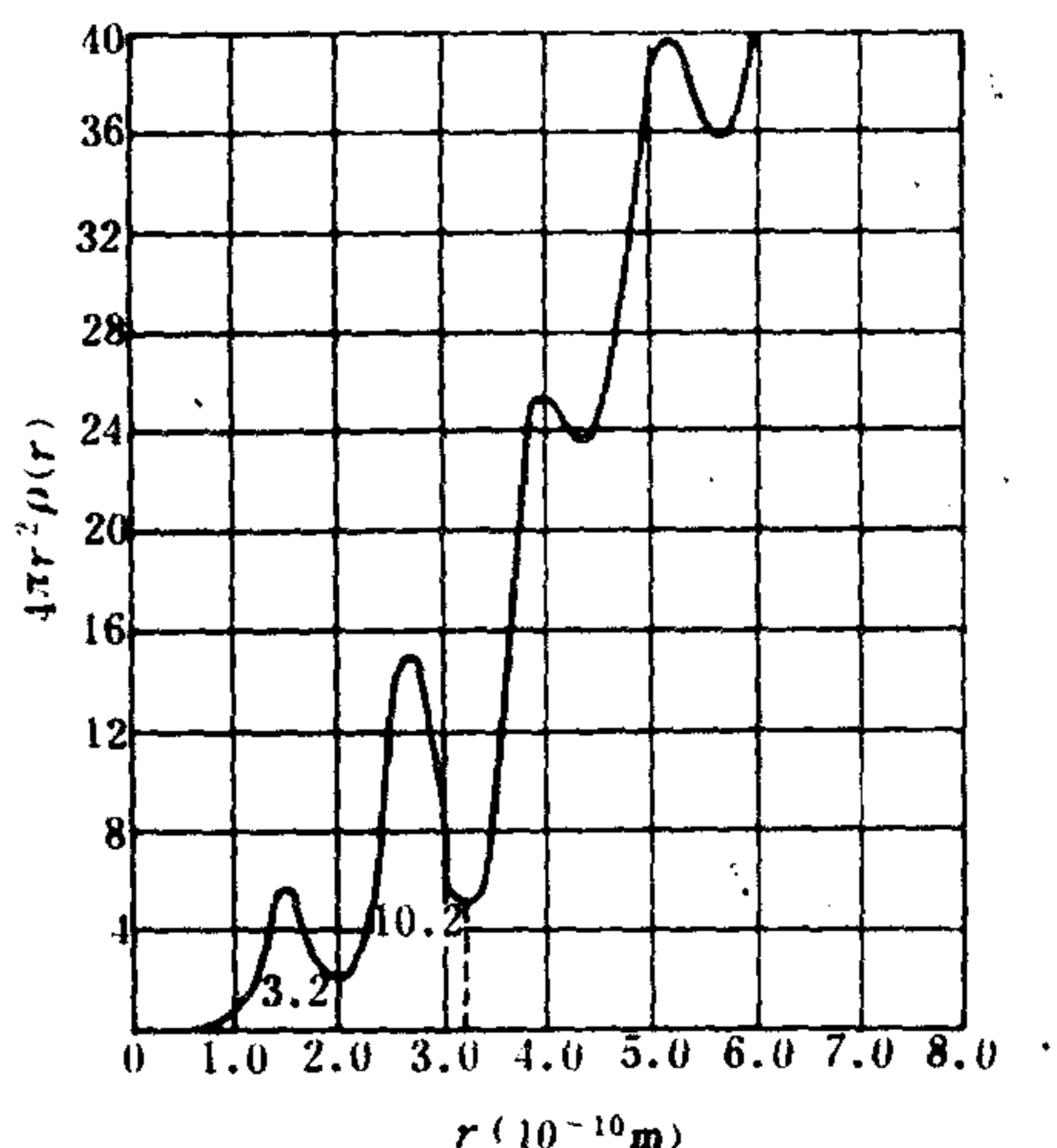


图16-20 碳黑的原子径向分布函数

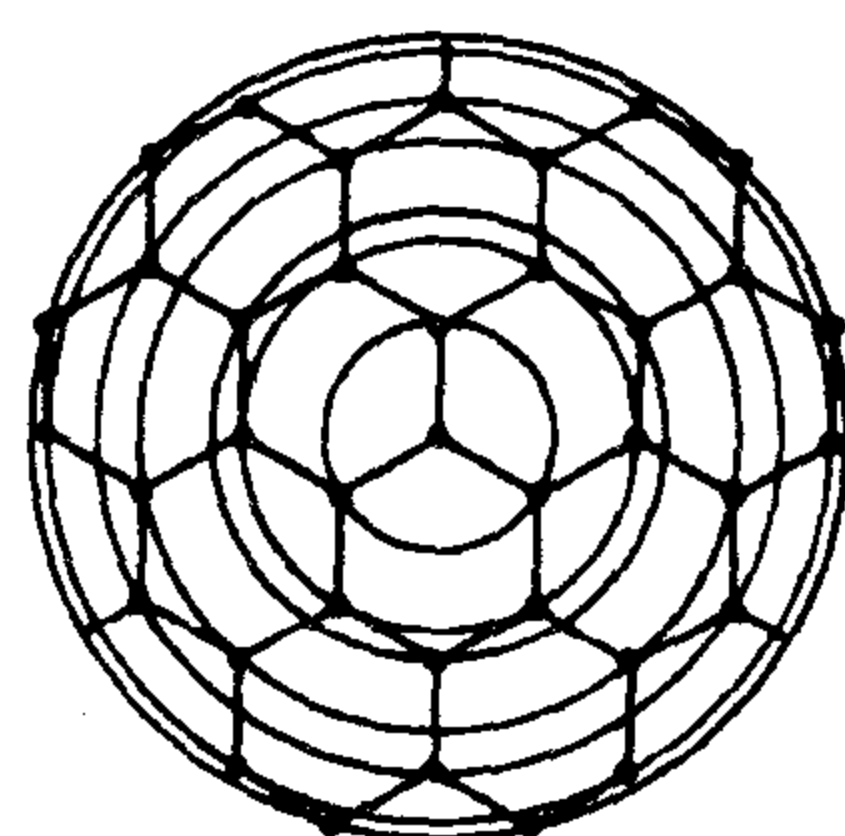


图16-21 单层石墨片中的原子排列

目前是用光电子波的发射与它受周围原子的背散射来解释 EXAFS 现象的。以 K 吸收为例,当能量为 E 的 X 光子,被某原子的 K 层电子吸收时,会发出能量为 $(E - E_0)$ 的光电子, E_0 为 K 层电子的激发能。于是,光电子波由原子中心向外发射,图 16-23(a),为球面波。按 de Broglie 公式,其波长为

$$\lambda = \frac{h}{P}$$

波矢为

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

h 为普朗克常数, P 为动量。而电子的动能可以写成

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{P^2}{2m} = E - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

其中 $\hbar = h/2\pi$ 。于是,可以得到波矢 k 与 X 光子能量 E 之间的关系

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (16-77)$$

如果原子是孤立的,则光电子波将一直向外传播,不会受到任何阻碍,从而在吸收曲线中没有精细结构出现,只是平滑的曲线。而当中心原子周围有其他近邻原子时,则由该原子发射的光电子波会受到周围原子的背散射,如图 16-23(b)中的虚线。图中只绘出了一个原子的背散射波,实际上所有的近邻原子都有背散射波产生。发射波与背散射波相互作用,会在中心原子处产生相长或相消干涉。波的干涉结果影响着 K 电子的跃迁几率,从而影响了原子的吸收系数,

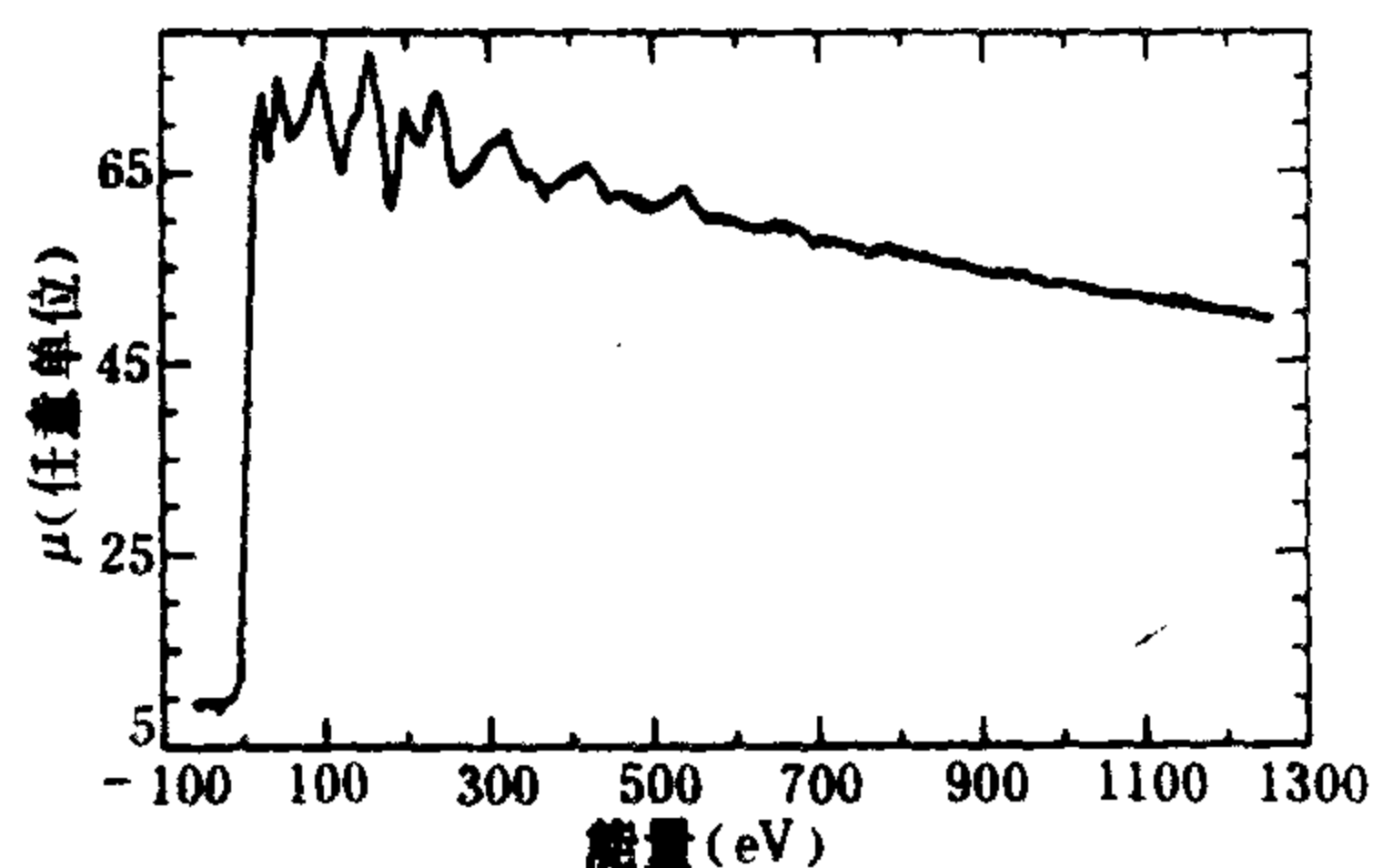


图16-22 Cu 的 K 层质量吸收系数,
 X 光子能量以 K 吸收限为零点

产生了吸收曲线的振荡。因此,EXAFS 谱反映着材料中近邻原子的种类、数量和间距。于是,可以利用 EXAFS 谱研究材料中的近程有序状态;用这种方法既可以研究晶态物质,也可以研究非晶态物质或大分子。

在一定的假设条件下,人们给出 EXAFS 谱与原子近程有序的关系为

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j} \frac{\sin(2kr_j + \delta_{ij}(k))}{kr_j^2} \quad (16-78)$$

其中 k 为波矢, i 表示中心原子, j 表示近邻原子。并且

r_j :第 j 层原子配位层的平均半径;

N_j :第 j 层原子的配位数;

$e^{-2\sigma_j^2 k^2}$:德拜 - 瓦洛因子, σ_j 为中心原子与散射原子之间的相对位移的均方根;

e^{-2r_j/λ_j} :非弹性散射引起的衰减;

$S_i(k)$:中心原子处的多体效应引起的振幅衰减;

$F_j(k)$: r_j 配位层内第 j 个原子背散射波的振幅;

$\delta_{ij}(k)$:光电子的总相移。

从(16-78)式可以明显地看出,EXAFS 谱由背散射波的振幅 $N_j F_j(k)$ 决定,由衰减因子 $S_i(k)$, $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ 和 e^{-2r_j/λ_j} 修正,与配位层距离 $1/kr_j^2$ 有关,正弦振荡是原子间距 $2kr_j$ 和相移 $\delta_{ij}(x)$ 的函数。

如果实验测得了 EXAFS 谱,便可以设法从(16-78)式中求出 r_j 、 N_j 、 σ_j 和 λ_j 。

二、实验数据的测定

EXAFS 的实验测定,就是测定不同 X 光光子能量时的试样吸收系数 μ 。根据(1-8)式有

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\mu t$$

t 为试样的厚度。上式表明,测 EXAFS 谱就是设法仔细而准确地测量 X 光的原始强度 I_0 和通过试样后的强度 I 。试样厚度以使在吸收限高能侧有 $\mu t \approx 2$ 为宜。

测量 I_0 与 I 值时,一般采用定数法,计数要求在 10^6 /秒以上。因此要求高强度,高稳定性的 X 光源。

目前在透射法中主要有两种获得 EXAFS 谱的实验布局。一是利用高功率的 X 光机,一是利用同步辐射为 X 光光源。

图16-24为利用 X 光机为光源时的实验布局。测试装置可以由普通的衍射仪改装而成。原试样台处放一弯晶单色器,以选取不同能量的单色 X 光。在单色光束中放入两个探测器。两个探测器之间放入待测试样,让试样与 X 光束垂直。用两个探测器可以同时记录 I_0 与 I ,能减小实验误差。特定的 X 光子的能量,是由单色器在连续谱中选取的,有

$$E = \frac{12398.52}{2d \sin \theta}$$

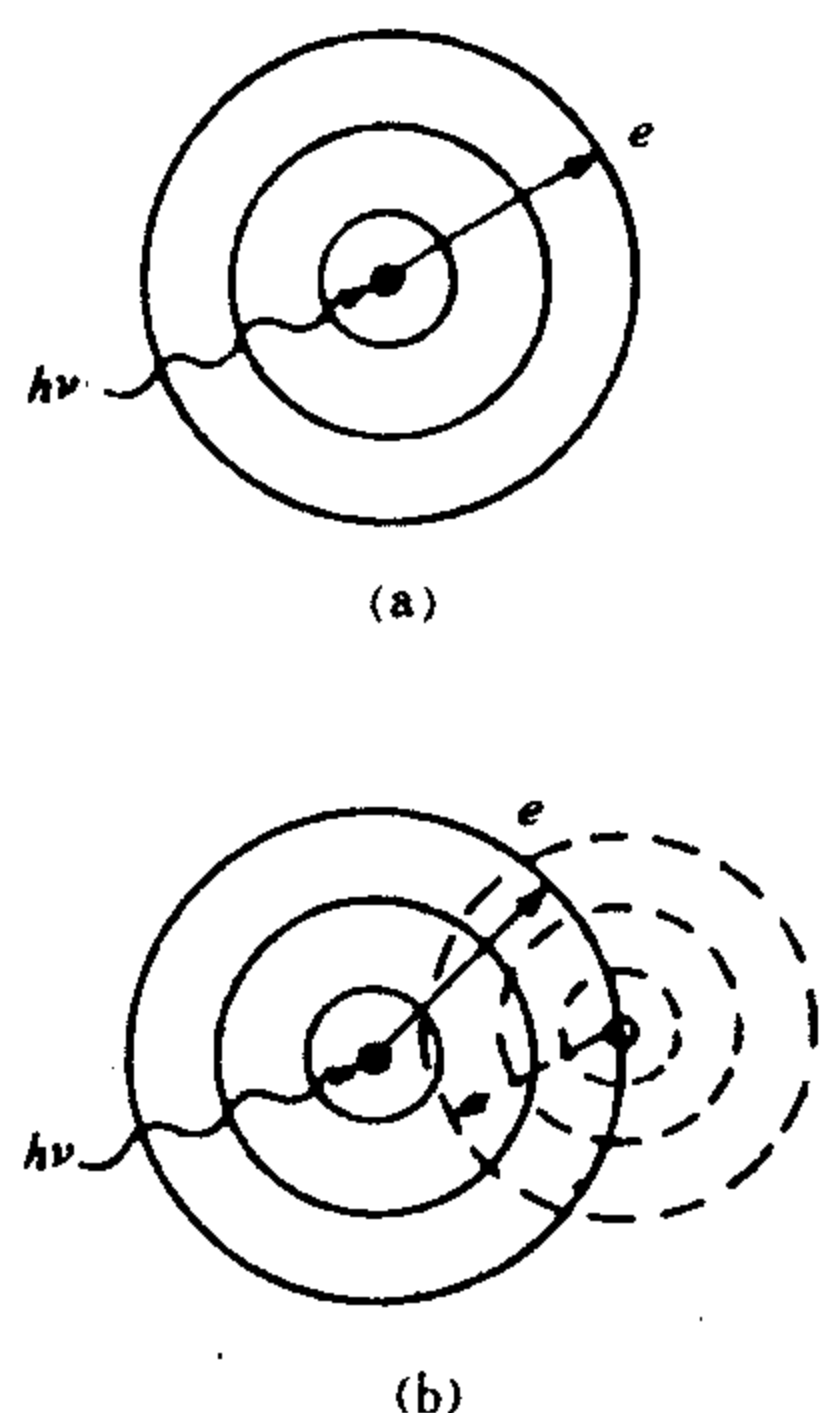


图16-23 EXAFS 谱的产生机理

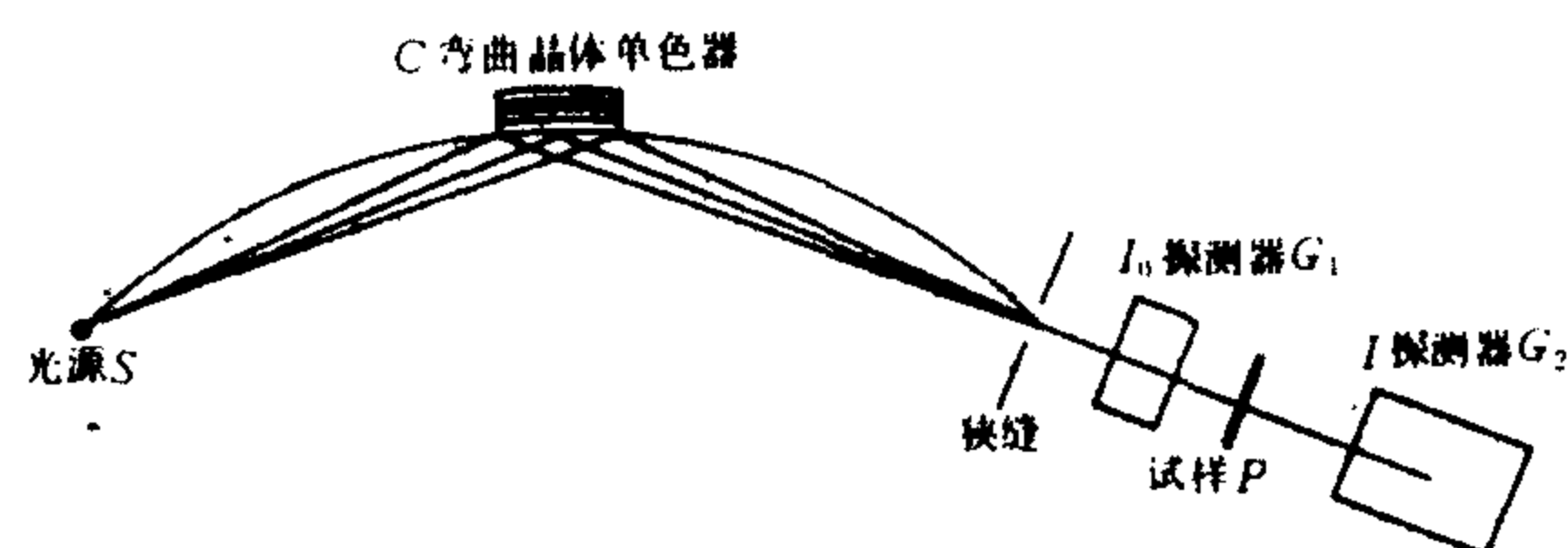


图16-24 利用普通 X 光衍射仪测 EXAFS 谱

图中 S 为光源, C 为弯晶单色器, G_1 与 G_2 为探测 I_0 与 I 的探测器, P 为试样

式中 d 与 θ 分别为单色器的面间距与布拉格角。测 EXAFS 谱时常用 Ag、W 和 Mo 靶。科学院物理所已实现了用 60kW 转靶 X 光机测试 EXAFS 谱和自动解谱工作。

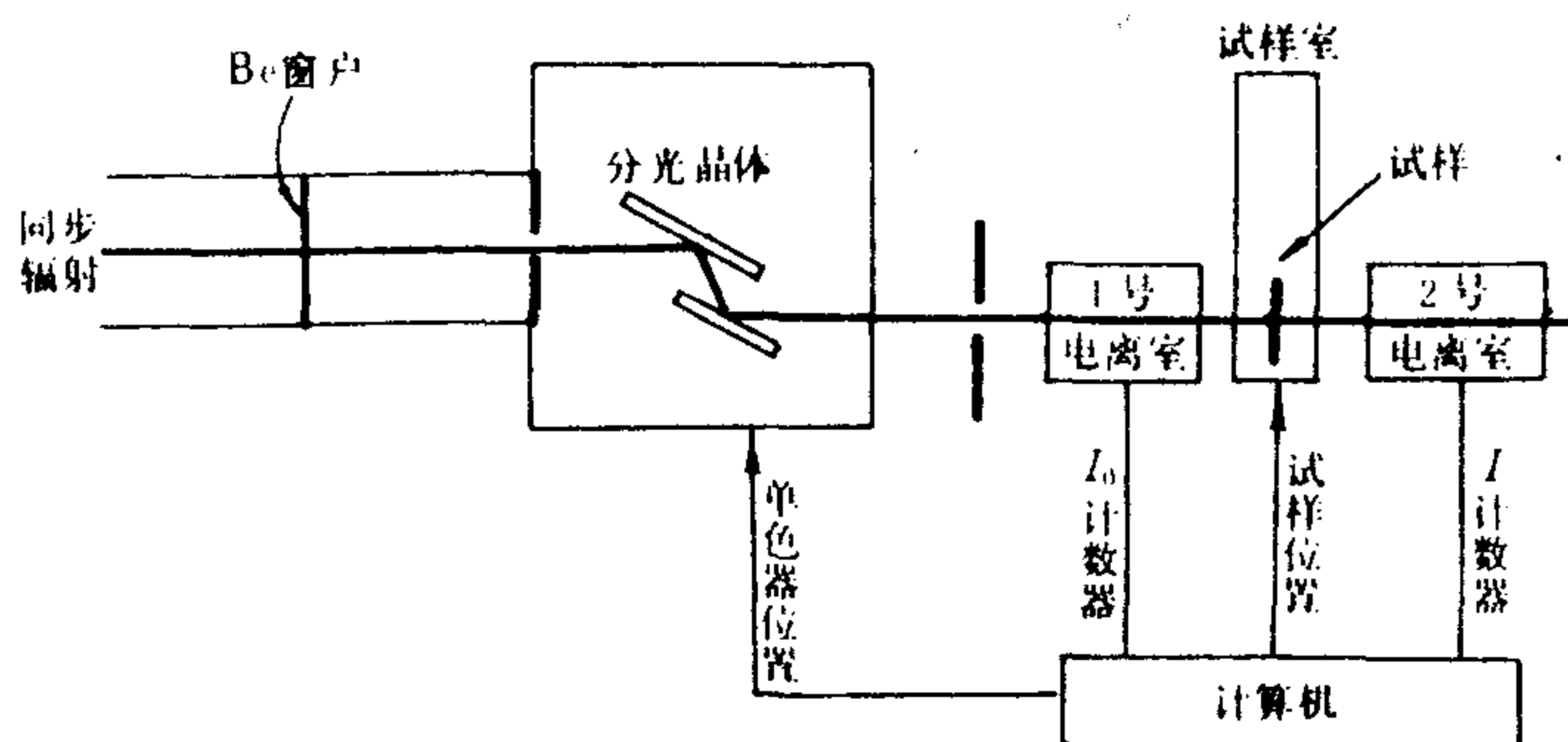


图16-25 用同步辐射光源测 EXAFS 谱

图16-25为用同步辐射作 X 光源时的实验布局。装置中有两个相互平行的单晶片(双晶单色器), 以获得单色线。单色光路中的两个电离室分别用以探测 I_0 与 I , 试样在两个电离室之间。转动单色器的步进马达由计算机控制。

用 X 光机时, 至少须要几个小时才能测得一个试样的 EXAFS 谱, 而用同步辐射时, 几分钟就能完成。

三、由 EXAFS 谱获得结构信息

1. EXAFS 谱的获得

要从实验测得的 $\mu x \sim E$ 曲线中获得 EXAFS 谱 $\chi(k) \sim k$, 在用(16-77)式将能量 E 空间转换为 k 空间后, 要先除去低能侧的影响。方法是在低能侧取若干实验点, 用 Victoreen 公式拟合, 并延伸到高能侧, 再在高能侧数据中将它们扣除。然后, 用三次样条函数拟合高能侧曲线, 以求得单调变化部份 $\mu_0(k)$ 。于是, 可以利用下式

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (16-79)$$

计算出 $\chi(k) \sim k$ 曲线, 即 EXAFS 谱。图 16-26 是晶态 a 与非晶态 b Ge 的 EXAFS 谱, 图中是以光电子能量为横坐标。从图中看出, 同种元素, 结构不同时, 其 EXAFS 谱的形貌相差甚大。

2. 结构信息的获得

这里仅介绍用付里叶变换获得结构信息的概貌。

(14-78)式可以写成各配位层的正弦波的累加形式, 即

$$\chi(k) = \sum_j A_j \sin(2\pi r_j + \delta_{ij}) \quad (16-80)$$

可近似认为相移 δ_{ij} 是波矢 k 的线性函数,用

$$\delta_{ij} = 2k\alpha_j + \beta_j \quad (16-81)$$

表示。同时,实验也表明,只要给定的原子价数相同,不管它周围的环境如何,它对相移的贡献总是相同的。所以对于吸收原子与散射原子相同的材料,相移相同。因此在解未知结构的 EXAFS 谱时,总以价态相同的已知结构为标样,相互参照,求解未知结构。

因为对于(16-78)式来说, $kr_j \gg 1$ 的条件越满足,它越正确。所以一般不是对函数 $\chi(k)$,而是对函数 $k^n \chi(k)$ 作付里叶变换,以增加大 k 值时的权重。 n 可取为1、2或3。有

$$\phi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) e^{-i2kr} dk \quad (16-82)$$

称 $\phi(r)$ 为径向结构函数,记为 RSF。 k_{\min} 一般取 $3 \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$,这是由推导(16-78)式时的假设所要求的, k_{\max} 由实验条件而定。图 16-27 为晶态 Ge 的径向结构函数 $\phi(r)$ 。

对于径向结构函数中明显分立的峰 $\phi_j(r)$,可以进行反变换,有

$$k^n \chi_j(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \phi_j(r) e^{i2kr} dr \quad (16-83)$$

从而得到

$$\chi_j(k) = A_j(k) \sin[2k(r_j + \alpha_j) + \beta_j] \quad (16-84)$$

其中 $2k(r_j + \alpha_j) + \beta_j$ 为幅角 φ_j ,作 $\varphi_j - k$ 的关系曲线。直线的斜率即为 $r_j + \alpha_j$ 。而 α_j 可从标样中求出,于是获得了待测试样的配位层间距 r_j 。

比较(16-78)式与(16-80)式,可以得知

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kr_j^2} S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \quad (16-85)$$

如果将标样表达式中的下角标改为“o”,而不标明它的配位层 j ,于是对标样有

$$A_o(k) = \frac{N_o}{kr_o^2} S_o(k) F_o(k) e^{-2\sigma_o^2 k^2} e^{-2r_o/\lambda_o(k)} \quad (16-86)$$

由于两种试样中散射原子相同,所以 $F_j(k) = F_o(k)$,同时近似认为 $\lambda_o(k) = \lambda_j(k)$, $S_i(k) = S_o(k)$,并设 $r_j - r_o \ll \lambda(k)$,从而有

$$\ln \frac{A_o(k)}{A_j(k)} = \ln \frac{N_o r_j^2}{N_j r_o^2} + 2k^2(\sigma_j^2 - \sigma_o^2) \quad (16-87)$$

因而 $\ln A_o(k)/A_j(k) \sim k^2$ 关系图中直线的斜率就是 $2(\sigma_j^2 - \sigma_o^2)$,截距为 $\ln(N_o r_j^2)/(N_j r_o^2)$ 。由于 N_o 、 r_o 、 σ_o 和 r_j 已知,所以可以求出 σ_j^2 与 N_j 值。

也可以根据各种原子的 $f(k)$ 与 d 值不同,用尝试法判定不同原子壳层中的原子种类。

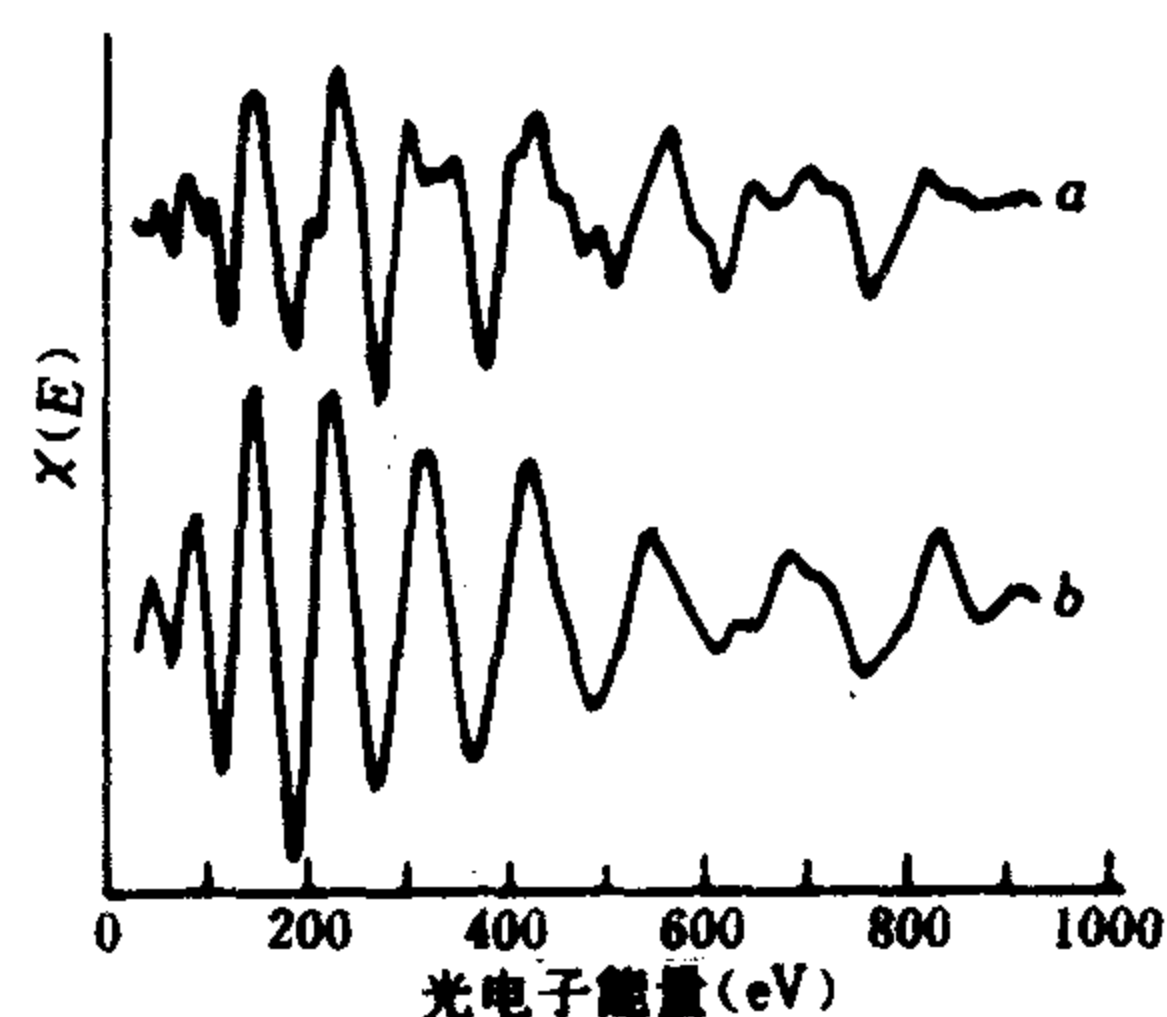


图16-26 晶态 Gea 与非晶 Geb 的 EXAFS 谱 $\chi(E)$, 分别由曲线 a 和 b 所示

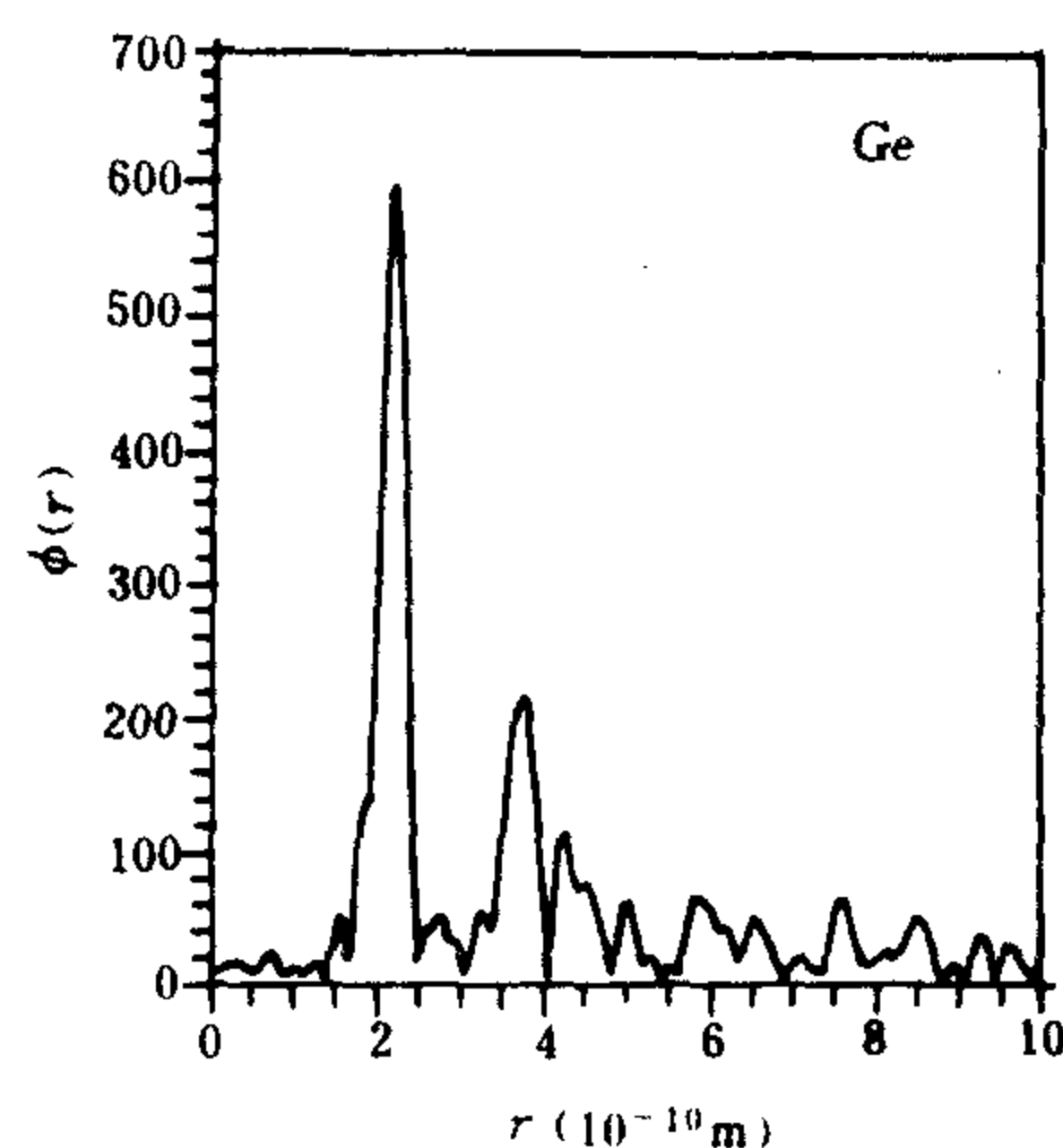


图 16-27 晶态 Ge 的径向结构函数

以上介绍的是用标样比较法求结构参数。常用的另一种方法是根据理论计算的背散射振幅及相移值,对实验得到的反变换后的 $\chi(k)$ 函数进行最小二乘拟合,求出 N_j, r_j, σ_j 等参数,这里不再加介绍。

目前 EXAFS 方法主要用于研究非晶材料,生物高分子,摧化剂,表面等的局部原子环境。

思考与练习题

1. 请说明径向分布函数的物理意义。
2. 由径向分布函数确定的非晶物质中的原子间距与晶态物质中的原子间距有何不同?
3. 非晶物质中的配位数与晶态物质中的有何不同?
4. 请由图16-3给出液态钠的原子间距与近邻配位数。
5. 设计由液态钠散射强度曲线求得径向分布函数的计算机程序方框图。
6. 试说明 EXAFS 的产生与应用。

主要参考书

- [1] 许顺生,金属 X 射线学,上海科技出版社,1962.
- [2] 肖序刚,晶体结构的几何理论,人民教育出版社,1960.
- [3] 周公度,晶体结构测定,科学出版社,1981.
- [4] 亚沃尔斯基,倒易晶格空间结构,地质出版社,1959.
- [5] 许顺生、冯端,X 射线衍射貌相学,科学出版社,1987.
- [6] 王英华,晶体学导论,清华大学出版社,1989.
- [7] 梁志德、徐家桢、王福,织构材料的三维取向分析术——ODF 分析,东北工学院出版社,1986.
- [8] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
- [9] Azaroff, L. V., *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, 1968.
- [10] Warren, B. F., *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1969.
- [11] Guinier, A., *X-Ray Diffraction*, W. H. Freeman and Company, 1963.
- [12] Masao Kakudo, Nobutami Kasai, *X-Ray Diffraction by Polymers*, Kodansha Ltd., 1972.
- [13] Buerger, M. J., *Elementary Crystallography*, MIT Pr., 1978.
- [14] Klug, H. P., and Alexander, L. E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2ed., Wiley, 1974.
- [15] Barrett, C. S., *Structure of Metals*, 3ed, McGraw-Hill, 1966.
- [16] Istvan Hargittai, W. J. Orrille-Thomas (ed), *Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances*, Akademiai Kiado and Elsevier Scientific, 1981.
- [17] Китайиорский, А. И., Рентгеновский спектральный анализ, Гостехиздат, 1950.
- [18] The International Union of Crystallography, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I, II, III, IV, Kynoch Pr., 1952 — 1974.
- [19] Shuji Taira(ed), *X-Ray Studis on Mechanical Behaviour of Materials*, 1974.

附录

1. 国际原子量

原子序数	元素名称	符号	英文名称	原子量	原子序数	元素名称	符号	英文名称	原子量
1	氢	H	Hydrogen	1.0080	50	锡	Sn	Tin	118.70
2	氦	He	Helium	4.003	51	锑	Sb	Antimony	121.76
3	锂	Li	Lithium	6.940	52	碲	Te	Tellurium	127.61
4	铍	Be	Beryllium	9.013	53	碘	I	Iodine	126.91
5	硼	B	Boron	10.82	54	氙	Xe	Xenon	131.3
6	碳	C	Carbon	12.011	55	铯	Cs	Cesium	132.91
7	氮	N	Nitrogen	14.008	56	钡	Ba	Barium	137.36
8	氧	O	Oxygen	16	镧	La	Lanthanum	138.92	
9	氟	F	Fluorine	19.00	58	铈	Ce	Cerium	140.13
10	氖	Ne	Neon	20.183	59	镨	Pr	Praseodymium	140.92
11	钠	Na	Sodium	22.991	60	钕	Nd	Neodymium	144.27
12	镁	Mg	Magnesium	24.32	61	钷	Pm	Promethium	[145]
13	铝	Al	Aluminum	26.98	62	钐	Sm	Samarium	150.43
14	硅	Si	Silicon	28.09	63	铕	Eu	Europium	152.0
15	磷	P	Phosphorus	30.975	64	钆	Gd	Gadolinium	156.9
16	硫	S	Sulfur	32.066	65	铽	Tb	Terbium	158.93
17	氯	Cl	Chlorine	35.457	66	镱	Dy	Dysprosium	162.46
18	氩	Ar	Argon	39.944	67	铥	Ho	Holmium	164.94
19	钾	K	Potassium	39.100	68	铒	Er	Erbium	167.2
20	钙	Ca	Calcium	40.08	69	铥	Tm	Thulium	168.94
21	钪	Sc	Scandium	44.96	70	镱	Yb	Ytterbium	173.04
22	钛	Ti	Titanium	47.90	71	镥	Lu	Lutetium	174.97
23	钒	V	Vanadium	50.95	72	铪	Hf	Hafnium	178.6
24	铬	Cr	Chromium	52.01	73	钽	Ta	Tantalum	180.95
25	锰	Mn	Manganese	54.94	74	钨	W	Tungsten	183.92
26	铁	Fe	Iron	55.85	75	铼	Re	Rhenium	186.31
27	钴	Co	Cobalt	58.94	76	锇	Os	Osmium	190.2
28	镍	Ni	Nickel	58.69	77	铱	Ir	Iridium	192.2
29	铜	Cu	Copper	63.54	78	铂	Pt	Platinum	195.23
30	锌	Zn	Zinc	65.38	79	金	Au	Gold	197.0
31	镓	Ga	Gallium	69.72	80	汞	Hg	Mercury	200.61
32	锗	Ge	Germanium	72.60	81	铊	Tl	Thallium	204.39
33	砷	As	Arsenic	74.91	82	铅	Pb	Lead	207.21
34	硒	Se	Selenium	78.96	83	铋	Bi	Bismuth	209.00
35	溴	Br	Bromine	79.916	84	钋	Po	Polonium	[210]
36	氪	Kr	Krypton	83.80	85	砹	At	Astatine	[210]
37	铷	Rb	Rubidium	85.48	86	氡	Rn	Radon	[222]
38	锶	Sr	Strontium	87.63	87	钫	Fr	Francium	[223]
39	钇	Y	Yttrium	88.92	88	镭	Ra	Radium	226.05
40	锆	Zr	Zirconium	91.22	89	锕	Ac	Actinium	[227]
41	铌	Nb	Niobium	92.91	90	钍	Th	Thorium	232.05
42	钼	Mo	Molybdenum	95.95	91	镤	Pa	Protactinium	[231]
43	锝	Tc	Technetium	[99]	92	铀	U	Uranium	238.07
44	钌	Ru	Ruthenium	101.1	93	镎	Np	Neptunium	[237]
45	铑	Rh	Rhodium	102.91	94	钚	Pu	Plutonium	[242]
46	钯	Pd	Palladium	106.7	95	镅	Am	Americium	[243]
47	银	Ag	Silver	107.880	96	锔	Cm	Curium	[243]
48	镉	Cd	Cadmium	112.41	97	锫	Bk	Berkelium	[245]
49	铟	In	Indium	114.76	98	锿	Cf	Californium	[246]

2. 晶体结构资料

原子 序 数	元素及其变态	结 构 类 型	点 阵 参 数 10^{-10}m		c 或晶轴 夹 角	原子间最 近 距 离 (10^{-10}m)
			a	b		
1②	H, 仲氢	六方	3.76	...	6.13	
2	He	密积六方, $A_3(?)$	3.58	...	5.84	3.58
3	Li	体心立方, A_2	3.5089	3.039
	(冷加工)	面心立方, A_1	4.40	3.11
		密积六方, $A_3(?)$	3.08	...	4.82	3.08
4	Be, α ①	密积六方, A_3	2.2854	...	3.5841	2.225
	β (可疑)	六方	7.1	...	10.8	
5	B	菱方	9.45	...	23.8	
6	C, 金刚石①	金刚石立方, A_4	3.568	1.544
	石墨 α ①	六方, A_9	2.4614	...	6.7014	1.42
	石墨, β	菱方, D_{3h}^6	2.461	...	10.064	
7	N, α	立方	5.67	1.06
	β	六方	4.04	...	6.60	
8	O, α	斜方	5.51	3.83	3.45	
	β	菱方	6.20	...	99.1°	
	γ	立方	6.84	
10	Ne	面心立方, A_1	4.51	3.21
11	Na	体心立方, A_2	4.2906	3.715
12	Mg	密积六方, A_3	3.2092	...	5.2103	3.196
13	Al	面心立方, A_1	4.0490	2.862
14	Si	金刚石立方, A_4	5.4282	2.351
15	P, 黄磷	立方	7.18	
	赤磷	斜方, A_{16}	3.32	4.39	10.52	2.17
16	S, α 黄色	斜方, A_{17}	10.50	12.94	24.60	2.12
	β	单斜	10.92	11.04	$\left\{ \begin{array}{l} \beta = 83^\circ 16' \\ 10.98 \end{array} \right.$	
17	Cl, α	正方	8.58	...	6.13	1.88
18	Ar	面心立方, A_1	5.43	3.84
19	K	体心立方, A_2	5.344	4.627
20	Ca, α	面心立方, A_1	5.57	3.94
	$\beta(300^\circ - 450^\circ\text{C})$					
	$\gamma(> 450^\circ\text{C})$	密积六方, A_3	3.99	...	6.53	3.95
21	Se, α ①	面心立方, A_1	4.541	3.2110
	β	密积六方, A_3	3.31	...	5.24	3.24
22	Ti, α ①	密积六方, A_3	2.9504	...	4.6833	2.89
	β	体心立方, A_2	3.33	2.89
23	V	体心立方, A_2	3.039	2.632
24	Cr	体心立方, A_2	2.8845	2.498
	(37°C 时转变)	体心立方, A_2	2.8851	
25	Mn, α ①	立方, A_{12}	8.912	2.24
	$\beta(727 - 1095^\circ\text{C})$	立方, A_{13}	6.313	2.373
	$\gamma(1095 - 1133^\circ\text{C})$	面心正方, A_6	3.782	...	3.533	2.587
	$\delta(> 1133^\circ\text{C})$					
26	Fe, α ①	体心立方, A_2	2.8664	2.481
	γ (外推的)	面心立方, A_1	3.571	2.525
	$\gamma(908 - 1403^\circ\text{C})$	面心立方, A_1	3.656	2.585

续表

原子序数	元素及其变态	结构类型	点阵参数 10^{-10}m		c 或晶轴 夹角	原子间最近距离 (10^{-10}m)
			a	b		
27	$\delta(> 1403^\circ\text{C})$	体心立方, A_2	2.94	2.54
	Co, $\alpha^{\text{①}}$	密积六方, A_3	2.507	...	4.069	2.506
	β	面心立方, A_1	3.552	2.511
28	Ni ^①	面心立方, A_1	3.5238	2.491
	(含有 H_2 或 N_2 时, 不稳定?)	密积六方, A_3	2.66	...	4.32	
	(不稳定?)	正方, D_{4h}^{17}	4.00	...	3.77	
29	Cu	面心立方, A_1	3.6153	2.556
30	Zn	密积六方, A_3	2.664	...	4.945	2.664
31	Ga	一个面心斜方, A_{11}	3.526	4.520	7.660	2.442
32	Ge	金刚石立方, A_4	5.658	2.450
33	As	斜方, A_7	4.159	...	$53^\circ 49'$	2.51
34	Se ^① (灰色, 稳定, 金属)	密积六方, A_3	4.3640		4.9594	2.32
	α (红色介稳)	单斜, $P_{21/a}$	9.05	9.07	$\beta = 90^\circ 46'$ 11.61	
	β (红色介稳)	单斜, C_{2h}^2 , 或 C_{2h}^3 , 或 C_2^2	12.76	8.06	$\beta = 93^\circ 4'$ 9.27	2.34
35	Br	斜方	4.49	6.68	8.74	2.27
36	Kr	面心立方, A_1	5.69	4.03
37	Rb	体心立方, A_2	5.63	4.88
38	Sr	面心立方, A_1	6.087	4.31
39	Y	密积六方, A_3	3.670	...	5.826	3.60
40	Zr, $\alpha^{\text{①}}$	密积六方, A_3	3.230	...	5.133	3.17
	β	体心立方, A_2	3.62	3.13
41	Nb	体心立方, A_2	3.3007	2.859
42	Mo	体心立方, A_2	3.1466	2.725
44	Ru, $\alpha^{\text{①}}$	密积六方, A_3	2.7038	...	4.2816	2.649
45	Rh, $\beta^{\text{①}}$	面心立方, A_1	3.8034	2.689
	α (电解)	立方	9.230	
46	Pd	面心立方, A_1	3.8902	2.750
47	Ag	面心立方, A_1	4.0856	2.888
48	Cd	密积六方, A_3	2.9787	...	5.617	2.979
49	In	面心立方, A_6	4.594	...	4.951	3.25
50	Sn, α (灰锡)	金刚石立方, A_4	6.47	2.81
	β (白锡)	正方, A_5	5.8311	...	3.1817	3.022
51	Sb	菱方, A_7	4.5064	...	$57^\circ 6.5'$	2.903
52	Te	六方, A_8	3.4559	...	5.9268	2.87
53	I	斜方	4.787	7.266	9.793	2.71
54	Xe	面心立方, A_1	6.25	4.42
55	Cs	体心立方, A_2	6.06	5.25
56	Ba	体心立方, A_2	5.025	4.35
57	La, $\alpha^{\text{①}}$	密积六方, A_3	3.762	...	6.075	3.74
	β	面心立方, A_1	5.307	3.762
58	Ce ^①	面心立方, A_1	5.140	3.64
		面心立方, A_1	4.82	3.40
	在 15000 大气压下	面心立方, A_1	4.84	3.42
59	Pr, $\alpha^{\text{①}}$	密积六方, $A_3(?)$	3.669	...	5.920	3.640
	β	面心立方, A_1	5.161	3.649
60	Nd, $\alpha^{\text{①}}$	密积六方, A_3	3.657	5.902

续表

原子序数	元素及其变态	结构类型	点阵参数 10^{-10}m		c 或晶轴夹角	原子间最近距离 (10^{-10}m)
			a	b		
62	Sm	面心正方, (?)		...		
63	Eu	体心立方, A_2	4.582	2.968
64	Gd	密积六方, A_3	3.629	...	5.759	3.561
65	Tb	密积六方, A_3	3.592	...	5.675	3.515
66	Dy	密积六方, A_3	3.585	...	5.659	3.506
67	Ho	密积六方, A_3	3.564	...	5.631	3.487
68	Er	密积六方, A_3	3.539	...	5.601	3.466
69	Tm	密积六方, A_3	3.530	...	5.575	3.453
70	Yb	面心立方, A_1	5.488	3.874
71	Lu	密积六方, A_3	3.516	...	5.570	3.446
72	Hf	密积六方, A_3	3.206	...	5.087	3.15
73	Ta	体心立方, A_2	3.3026	2.860
74	W, $\alpha^{\text{①}}$	体心立方, A_2	3.1648	2.739
	β (不稳定)	立方, A_{15}	5.049	2.524
75	Re	密积六方, A_3	2.7609	...	4.4583	2.740
76	Os	密积六方, A_3	2.7333	...	4.3191	2.675
77	Ir	面心立方, A_1	3.8389	2.714
78	Pt	面心立方, A_1	3.9237	2.775
79	Au	面心立方, A_1	4.0783	2.884
80	Hg	菱方, A_{11}	2.006	...	$70^\circ 31.7'$	3.006
81	Tl, $\alpha^{\text{①}}$	密积六方, A_3	3.4564	...	5.531	3.407
	β	体心立方, A_2	3.882	3.362
82	Pb	面心立方, A_1	4.9495	3.499
83	Bi	菱方, A_7	4.7356	...	$57^\circ 14.2'$	3.111
84	Po, α	简单立方	3.345	3.35
	$\beta(> 75^\circ\text{C})$	简单菱方	3.359	...	$98^\circ 13'$	4.40
90	Th	面心立方, A_1	5.088	3.60
92	U, $\alpha^{\text{①}}(< 665^\circ\text{C})$	斜方, A_{20}	2.858	5.877	4.955	2.77
	$\beta(665 - 775^\circ\text{C})$	低对称性				
	$\gamma(775 - 1130^\circ)$	体心立方, A_2	3.49	3.02

① 在所存在(或推想会存在)的数种形态中的寻常形态。

(注意:本附录中的符号 A_1, B_1, \dots 为结构报告(*Strukturbericht*)中用来标明某种共同结构类型的符号。)

3. 某些化合物和固溶体的晶体结构

物质	结构类型	点阵参数 (10^{-10}m)	解理面的面间距 (10^{-10}m)
NaCl	面心立方, B_1	$a = 5.639$	2.820
KCl	面心立方, B_1	$a = 6.290$	
AgBr	面心立方, B_1	$a = 5.77$	
CaF ₂ (萤石)	面心立方, C_1	$a = 5.46$	3.036
CaCO ₃ (方解石)	菱方, G_1	$a = 6.37$ $a = 46.1^\circ$	
SiO ₂ (α 石英)	六方, C_3	$a = 4.90$ $c = 5.39$	
H ₂ KAl ₂ (SiO ₄) ₃ (云母、白云母)	单斜	$a = 5.18$ $b = 8.96$ $c = 20.15$ $\beta = 98.6^\circ$	10.08

续表

物 质	结 构 类 型	点阵参数(10^{-10}m)	解理面的面间距(10^{-10}m)
Fe_3C (渗碳体)	斜 方	$a = 4.525$ $b = 5.088$ $c = 6.740$	
奥氏体	面心立方, A_1	$a = 3.555 + 0.044x$ ($x = \text{碳的重量百分数}$)	
马氏体	体心正方	$a = 2.867 - 0.013x$ $c = 2.867 + 0.116x$ ($x = \text{碳的重量百分数}$)	

4. 某些元素的特征谱与吸收限波长(10^{-10}m)

元 素	Z	K_α (加权平均值)①	K_{α_2}	K_{α_1}	K_{β_1}	K 吸收限	L_{α_1}		L_{III} 吸收限
			强	很 强	弱		很	强	
Na	11		11.909	11.909	11.617				
Mg	12		9.8889	9.8889	9.558	9.5117			
Al	13		8.33916	8.33669	7.981	7.9511			
Si	14		7.12773	7.12528	6.7681	6.7446			
P	15		6.1549	6.1549	5.8038	5.7866			
S	16		5.37471	5.37196	5.03169	5.0182			
Cl	17		4.73050	4.72760	4.4031	4.3969			
A	18		4.19456	4.19162	—	3.8707			
K	19		3.74462	3.74122	3.4538	3.43645			
Ca	20		3.36159	3.35825	3.0896	3.07016			
Sc	21		3.03452	3.03114	2.7795	2.7573			
Ti	22		2.75207	2.74841	2.51381	2.49730			
V	23		2.50729	2.50348	2.28434	2.26902			
Cr	24	2.29092	2.29351	2.28962	2.08480	2.07012			
Mn	25		2.10568	2.10175	1.91015	1.89636			
Fe	26	1.93728	1.93991	1.93597	1.75653	1.74334			
Co	27	1.79021	1.79278	1.78892	1.62075	1.60811			
Ni	28		1.66169	1.65784	1.50010	1.48802			
Cu	29	1.54178	1.54433	1.54051	1.39217	1.38043	13.357		13.2887
Zn	30		1.43894	1.43511	1.29522	1.28329	12.282		12.1309
Ga	31		1.34394	1.34003	1.20784	1.19567	11.313		
Ge	32		1.25797	1.25401	1.12889	1.11652	10.456		
As	33		1.17981	1.17581	1.05726	1.04497	9.671		9.3671
Se	34		1.10875	1.10471	0.99212	0.97977	8.990		8.6456
Br	35		1.04376	1.03969	0.93273	0.91994	8.375		
Kr	36		0.9841	0.9801	0.87845	0.86546			
Rb	37		0.92963	0.92551	0.82863	0.81549	7.3181		6.8633
Sr	38		0.87938	0.875214	0.78288	0.76969	6.8625		6.3868
Y	39		0.83300	0.82879	0.74068	0.72762	6.4485		5.9618
Zr	40		0.79010	0.78588	0.701695	0.68877	6.0702		5.5829
Nb	41		0.75040	0.74615	0.66572	0.65291	5.7240		5.2226
Mo	42	0.71069	0.713543	0.70926	0.632253	0.61977	5.40625		4.9125
Tc	43		0.676	0.673	0.602				
Ru	44		0.64736	0.64304	0.57246	0.56047	4.84552		4.3689
Rh	45		0.617610	0.613245	0.54559	0.53378	4.59727		4.1296
Pd	46		0.589801	0.585415	0.52052	0.50915	4.36760		3.9081
Ag	47		0.563775	0.559363	0.49701	0.48582	4.15412		3.6983
Cd	48		0.53941	0.53498	0.475078	0.46409	3.95628		3.5038

续表

元 素	Z	K_{α} (加权平均值) ^①	K_{α_2}	K_{α_1}	K_{β_1}	K 吸收限	L_{α_1}	L_{III} 吸收限
			强	很 强	弱		很 强	
In	49		0.51652	0.51209	0.454514	0.44387	3.77191	3.3244
Sn	50		0.49502	0.49056	0.435216	0.42468	3.59987	3.1559
Sb	51		0.47479	0.470322	0.417060	0.40663	3.43915	2.9999
Te	52		0.455751	0.451263	0.399972	0.38972	3.28909	2.8554
I	53		0.437805	0.433293	0.383884	0.37379	3.14849	2.7194
Xe	54		0.42043	0.41596	0.36846	0.35849	—	2.5924
Cs	55		0.404812	0.400268	0.354347	0.34473	2.8920	2.4739
Ba	56		0.389646	0.385089	0.340789	0.33137	2.7752	2.3628
La	57		0.375279	0.370709	0.327959	0.31842	2.6651	2.2583
Ce	58		0.361665	0.357075	0.315792	0.30647	2.5612	2.1639
Pr	59		0.348728	0.344122	0.304238	0.29516	2.4627	2.0770
Nd	60		0.356487	0.331822	0.293274	0.28451	2.3701	1.9947
Pm	61		0.3249	0.3207	0.28209	—	2.2827	
Sm	62		0.31365	0.30895	0.27305	0.26462	2.1994	1.8445
Eu	63		0.30326	0.29850	0.26360	0.25551	2.1206	1.7753
Gd	64		0.29320	0.28840	0.25445	0.24680	2.0460	1.7094
Tb	65		0.28343	0.27876	0.24601	0.23840	1.9755	1.6486
Dy	66		0.27430	0.26957	0.23758	0.23046	1.90875	1.579
Ho	67		0.26552	0.26083	—	0.22290	1.8447	1.5353
Er	68		0.25716	0.25248	0.22260	0.21565	1.78428	1.48218
Tm	69		0.24911	0.24436	0.21530	0.2089	1.7263	1.4328
Yb	70		0.24147	0.23676	0.20876	0.20223	1.6719	1.38608
Lu	71		0.23405	0.22928	0.20212	0.19583	1.61943	1.34135
Hf	72		0.22699	0.22218	0.19554	0.18981	1.56955	1.29712
Ta	73		0.220290	0.215484	0.190076	0.18393	1.52187	1.25511
W	74		0.213813	0.208992	0.184363	0.17837	1.47635	1.21546
Re	75		0.207598	0.202778	0.178870	0.17311	1.43286	1.17700
Os	76		0.201626	0.196783	0.173607	0.16780	1.39113	1.14043
Ir	77		0.195889	0.191033	0.168533	0.16286	1.35130	1.10565
Pt	78		0.190372	0.185504	0.163664	0.15816	1.31298	1.07239
Au	79		0.185064	0.180185	0.158971	0.15344	1.27639	1.03994
Hg	80		—	—	—	0.14923	1.24114	1.00898
Tl	81		0.175028	0.170131	0.150133	0.14470	1.20735	0.97930
Pb	82		0.170285	0.165364	0.145980	0.14077	1.17504	0.95029
Bi	83		0.165704	0.160777	0.141941	0.13706	1.14385	0.92336
Th	90		0.137820	0.132806	0.117389	0.11293	0.95598	0.76062
U	92		0.130962	0.125940	0.111386	0.1068	0.91053	0.72216

①求平均值时,令 K_{α_1} 为 K_{α_2} 的权重的两倍。

钨 的 特 征 L 谱 线

谱 线	相 对 强 度	波 长 (10^{-10}m)
L_{α_1}	很 强	1.47635
L_{α_2}	弱	1.48742
L_{β_1}	强	1.28176
L_{β_2}	中	1.24458
L_{β_3}	弱	1.26285
L_{γ_1}	弱	1.09852

5. K_{α} 双线分离度($\theta_{a_2} - \theta_{a_1}$)

θ , 度	$\theta_{a_2} - \theta_{a_1}$				
	Cr — K_{α}	Fe — K_{α}	Co — K_{α}	Cu — K_{α}	Mo — K_{α}
0					
1	0.1'	0.1'	0.1'	0.2'	0.4'
2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.7
3	0.3	0.4	0.4	0.5	1.1
4	0.4	0.5	0.5	0.6	1.5
5					
6	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
7	0.6	0.8	0.8	0.9	2.2
8	0.6	0.9	0.9	1.1	2.6
9	0.7	1.0	1.0	1.2	3.0
10	0.8	1.2	1.2	1.4	3.4
11					
12	0.9	1.3	1.4	1.6	3.7
13	1.0	1.4	1.5	1.7	4.1
14	1.1	1.6	1.7	1.9	4.5
15	1.2	1.7	1.8	2.0	4.9
16	1.3	1.8	1.9	2.2	5.3
17					
18	1.4	2.0	2.0	2.4	5.7
19	1.5	2.1	2.2	2.5	6.1
20	1.6	2.3	2.4	2.7	6.5
21	1.7	2.4	2.5	2.8	6.9
22	1.8	2.5	2.6	3.0	7.3
23					
24	1.9	2.7	2.8	3.2	7.7
25	2.0	2.8	3.0	3.4	8.2
26	2.1	3.0	3.1	3.6	8.6
27	2.2	3.1	3.2	3.7	9.0
28	2.3	3.3	3.4	3.9	9.5
29					
30	2.4	3.4	3.6	4.1	9.9
31	2.5	3.6	3.8	4.3	10.4
32	2.7	3.8	4.0	4.5	10.9
33	2.8	3.9	4.1	4.7	11.3
34	2.9	4.1	4.3	4.9	11.8
35					
36	3.0	4.3	4.5	5.1	12.3
37	3.1	4.4	4.6	5.3	12.8
38	3.3	4.6	4.8	5.5	13.3
39	3.4	4.8	5.0	5.7	13.9
40	3.5	5.0	5.2	6.0	14.4
41					
42	3.7	5.2	5.4	6.2	14.9
43	3.8	5.4	5.6	6.4	15.5
44	3.9	5.6	5.8	6.6	16.0
45	4.0	5.8	6.0	6.9	16.6

续表

θ , 度	$\theta_{\alpha_2} - \theta_{\alpha_1}$				
	Cr — K_{α}	Fe — K_{α}	Co — K_{α}	Cu — K_{α}	Mo — K_{α}
39	4.2	6.0	6.2	7.1	17.3
40	4.3	6.2	6.4	7.3	17.9
41	4.5	6.4	6.6	7.6	18.5
42	4.7	6.6	6.9	7.9	19.2
43	4.9	6.9	7.2	8.2	19.9
44	5.1	7.1	7.5	8.5	20.6
45	5.3	7.3	7.7	8.8	21.4
46	5.5	7.6	8.0	9.1	22.1
47	5.7	7.9	8.2	9.4	22.9
48	5.8	8.2	8.5	9.7	23.7
49	6.0	8.5	8.8	10.1	24.6
50	6.2	8.8	9.1	10.5	25.5
51	6.4	9.1	9.5	10.9	26.4
52	6.6	9.4	9.8	11.3	27.3
53	6.9	9.8	10.2	11.7	28.3
54	7.2	10.2	10.6	12.1	29.4
55	7.4	10.5	11.0	12.6	30.5
56	7.7	10.9	11.4	13.1	31.7
57	8.0	11.4	11.9	13.6	33.0
58	8.4	11.9	12.3	14.1	34.3
59	8.7	12.4	12.8	14.7	35.7
60	9.0	12.8	13.3	15.3	37.2
61	9.4	13.3	13.9	16.0	38.8
62	9.8	13.8	14.5	16.6	40.5
63	10.2	14.5	15.1	17.3	42.3
64	10.7	15.2	15.8	18.1	44.2
65	11.2	15.9	16.6	19.0	46.3
66	11.8	16.8	17.4	20.0	48.6
67	12.4	17.6	18.3	21.0	51.1
68	13.0	18.4	19.2	22.1	53.8
69	13.7	19.3	20.2	23.2	56.8
70	14.5	20.4	21.3	24.4	1°0.0'
71	15.3	21.6	22.5	25.8	1°3.6'
72	16.2	23.0	23.9	27.4	1°7.6'
73	17.2	24.5	25.4	29.2	1°12.1'
74	18.3	26.1	27.1	31.2	1°17.2'
75	19.5	27.9	29.1	33.4	1°23.0'
76	21.0	29.8	31.4	36.0	1°29.8'
77	22.7	32.0	34.0	39.0	1°38.0'
78	24.8	35.5	37.0	42.5	1°48.1'

续表

θ , 度	$\theta_{a_2} - \theta_{a_1}$				
	Cr — K_{α}	Fe — K_{α}	Co — K_{α}	Cu — K_{α}	Mo — K_{α}
79	27.4	38.2	40.7	46.7	2°0.6'
80	30.4	42.7	45.3	51.9	2°16.2'
81	34.0	48.5	51.1	58.6	2°36.1'
82	38.4	55.9	58.6	1°7.2'	3°2.0'
83	44.3	1°5.3'	1°9'	1°19.0'	4°4.5'
84	53.0	1°18.0'	1°24'	1°36.0'	
85	1°7.0'	1°40.8'	1°54'	2°7.5'	

6. 质量吸收系数和密度

元 素	原 子 序 数	密 度(g/cm ³)	质 量 吸 收 系 数 (cm ² /g)					
			Ag — K_{α}	Mo — K_{α}	Cu — K_{α}	Co — K_{α}	Fe — K_{α}	Cr — K_{α}
			0.5609	0.7107	1.5418	1.7902	1.9373	2.2909
			(10 ⁻¹⁰ m)	(10 ⁻¹⁰ m)	(10 ⁻¹⁰ m)	(10 ⁻¹⁰ m)	(10 ⁻¹⁰ m)	(10 ⁻¹⁰ m)
H	1		0.371	0.380	0.435	0.464	0.483	0.545
He	2	0.1664 × 10 ⁻³	0.195	0.207	0.383	0.491	0.569	0.813
Li	3	0.53	0.187	0.217	0.716	1.03	1.25	1.96
Be	4	1.82	0.229	0.298	1.50	2.25	2.80	4.50
B	5	2.3	0.279	0.392	2.39	3.63	4.55	7.38
C	6	2.22(石墨)	0.400	0.625	4.60	7.07	8.90	14.5
N	7	1.1649 × 10 ⁻³	0.544	0.916	7.52	11.6	14.6	23.9
O	8	1.3318 × 10 ⁻³	0.740	1.31	11.5	17.8	22.4	36.6
F	9	1.696 × 10 ⁻³	0.976	1.80	16.4	25.4	32.1	52.4
Ne	10	0.8387 × 10 ⁻³	1.31	2.47	22.0	35.4	44.6	72.8
Na	11	0.97	1.67	3.21	30.1	46.5	58.6	95.3
Mg	12	1.74	2.12	4.11	38.6	59.5	74.8	121
Al	13	2.70	2.65	5.16	48.6	74.8	93.9	152
Si	14	2.33	3.28	6.44	60.6	93.3	117	189
P	15	1.82	4.01	7.89	74.1	114	142	229
S	16	2.07	4.84	9.55	89.1	136	170	272
Cl	17	3.214 × 10 ⁻³	5.77	11.4	106	161	200	318
A	18	1.6626 × 10 ⁻³	6.81	13.5	123	187	232	366
K	19	0.86	8.00	15.8	143	215	266	417
Ca	20	1.55	9.28	18.3	162	243	299	463
Sc	21	2.5	10.7	21.1	184	273	336	513
Ti	22	4.54	12.3	24.2	208	308	377	571
V	23	6.0	14.0	27.5	233	343	419	68.4
Cr	24	7.19	15.8	31.1	260	381	463	79.8
Mn	25	7.43	17.7	34.7	285	414	57.2	93.0
Fe	26	7.87	19.7	38.5	308	52.8	66.4	108
Co	27	8.9	21.8	42.5	313	61.1	76.8	125
Ni	28	8.90	24.1	46.6	45.7	70.5	88.6	144

续表

元 素	原 子 序 数	密 度(g/cm ³)	质 量 吸 收 系 数 (cm ² /g)					
			Ag - K _a	Mo - K _a	Cu - K _a	Co - K _a	Fe - K _a	Cr - K _a
			0.5609 (10 ⁻¹⁰ m)	0.7107 (10 ⁻¹⁰ m)	1.5418 (10 ⁻¹⁰ m)	1.7902 (10 ⁻¹⁰ m)	1.9373 (10 ⁻¹⁰ m)	2.2909 (10 ⁻¹⁰ m)
Cu	29	8.96	26.4	50.9	52.9	81.6	103	166
Zn	30	7.13	28.8	55.4	60.3	93.0	117	189
Ga	31	5.91	31.4	60.1	67.9	105	131	212
Ge	32	5.36	34.1	64.8	75.6	116	146	235
As	33	5.73	36.9	69.7	83.4	128	160	258
Se	34	4.81	39.8	74.7	91.4	140	175	281
Br	35	3.12	42.7	79.8	99.6	152	190	305
Kr	36	3.488×10 ⁻³	45.8	84.9	108	165	206	327
Rb	37	1.53	48.9	90.0	177	117	221	351
Sr	38	2.6	52.1	95.0	125	190	236	373
Y	39	5.51	55.3	100	134	203	252	396
Zr	40	6.5	58.5	15.9	143	216	268	419
Nb	41	8.57	61.7	17.1	153	230	284	441
Mo	42	10.2	64.8	18.4	162	243	300	463
Tc	43	12.2	67.9	19.7	172	257	316	485
Ru	44	12.44	10.7	21.1	183	272	334	509
Rh	45		11.5	22.6	194	288	352	534
Pd	46	12.0	12.3	24.1	206	304	371	559
Ag	47	10.49	13.1	25.8	218	321	391	586
Cd	48	8.65	14.0	27.5	231	338	412	613
In	49	7.31	14.9	29.3	243	356	432	638
Sn	50	7.30	15.9	31.1	256	373	451	662
Sb	51	6.62	16.9	33.1	270	391	472	688
Te	52	6.24	17.9	35.0	282	407	490	707
I	53	4.93	19.0	37.1	294	422	506	722
Xe	54	5.495×10 ⁻³	20.1	39.2	306	436	521	763
Cs	55	1.9	21.3	41.3	318	450	534	793
Ba	56	3.5	22.5	43.5	330	463	546	461
La	57		23.7	45.8	341	475	557	202
Ce	58	6.5	25.0	48.2	352	486	601	219
Pr	59		26.3	50.7	363	497	359	236
Nd	60		27.7	53.2	374	543	379	252
Pm	61		29.1	55.9	386	327	172	268
Sm	62		30.6	58.6	397	344	182	284
Eu	63		32.2	61.5	425	156	193	299
Gd	64		33.8	64.4	439	165	203	314
Tb	65		35.5	67.5	273	173	214	329
Dy	66		37.2	70.6	286	182	224	344
Ho	67		39.0	73.9	128	191	234	359
Er	68		40.8	77.3	134	199	245	373

续表

元 素	原 子 序 数	密 度(g/cm ³)	质 量 吸 收 系 数 (cm ² /g)					
			Ag - K _α	Mo - K _α	Cu - K _α	Co - K _α	Fe - K _α	Cr - K _α
			0.5609 (10 ⁻¹⁰ m)	0.7107 (10 ⁻¹⁰ m)	1.5418 (10 ⁻¹⁰ m)	1.7902 (10 ⁻¹⁰ m)	1.9373 (10 ⁻¹⁰ m)	2.2909 (10 ⁻¹⁰ m)
Tm	69		42.8	80.8	140	208	255	387
Yb	70		44.8	84.5	146	217	265	401
Lu	71		46.8	88.2	153	226	276	416
Hf	72		48.8	91.7	159	235	286	430
Ta	73	16.6	50.9	95.4	166	244	297	444
W	74	19.3	53.0	99.1	172	253	308	458
Re	75		55.2	103	179	262	319	473
Os	76	22.5	57.3	106	186	272	330	
Ir	77	22.5	59.4	110	193	282	341	502
Pt	78	21.4	61.4	113	200	291	353	517
Au	79	19.32	63.1	115	208	302	365	532
Hg	80	13.55	64.7	117	216	312	377	547
Tl	81	11.85	66.2	119	224	323	389	563
Pb	82	11.34	67.7	120	232	334	402	579
Bi	83	9.80	69.1	120	240	346	415	596

数字上的小横代表吸收限边缘处

7. 原 子 散 射 因 数 f

$\frac{\sin\theta}{\lambda}, (10^{-10}\text{m})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
H	1	0.81	0.48	0.25	0.13	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	
He	2	1.88	1.46	1.05	0.75	0.52	0.35	0.24	0.18	0.14	0.11	0.09	
Li ⁺	2	1.96	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	
Li	3	2.2	1.8	1.5	1.3	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	
Be ⁺²	2	2.0	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	
Be	4	2.9	1.9	1.7	1.6	1.4	1.2	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5	
B ⁺³	2	1.99	1.9	1.8	1.7	1.6	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	0.7	
B	5	3.5	2.4	1.9	1.7	1.5	1.4	1.2	1.2	1.0	0.9	0.7	
C	6	4.6	3.0	2.2	1.9	1.7	1.6	1.4	1.3	1.16	1.0	0.9	
N ⁺⁵	2	2.0	2.0	1.9	1.9	1.8	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3	1.16	
N ⁺³	4	3.7	3.0	2.4	2.0	1.8	1.66	1.56	1.49	1.39	1.28	1.17	
N	7	5.8	4.2	3.0	2.3	1.9	1.65	1.54	1.49	1.39	1.29	1.17	
O	8	7.1	5.3	3.9	2.9	2.2	1.8	1.6	1.5	1.4	1.35	1.26	
O ⁻²	10	8.0	5.5	3.8	2.7	2.1	1.8	1.5	1.5	1.4	1.35	1.26	
F	9	7.8	6.2	4.45	3.35	2.65	2.15	1.9	1.7	1.6	1.5	1.35	
F ⁻	10	8.7	6.7	4.8	3.5	2.8	2.2	1.9	1.7	1.55	1.5	1.35	
Ne	10	9.3	7.5	5.8	4.4	3.4	2.65	2.2	1.9	1.65	1.55	1.5	
Na ⁺	10	9.5	8.2	6.7	5.25	4.05	3.2	2.65	2.25	1.95	1.75	1.6	
Na	11	9.65	8.2	6.7	5.25	4.05	3.2	2.65	2.25	1.95	1.75	1.6	
Mg ⁺²	10	9.75	8.6	7.25	5.95	4.8	3.85	3.15	2.55	2.2	2.0	1.8	

续表

$\frac{\sin\theta}{\lambda}, (10^{-10}\text{m})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Mg	12	10.5	8.6	7.25	5.95	4.8	3.85	3.15	2.55	2.2	2.0	1.8	
Al ⁺ ³	10	9.7	8.9	7.8	6.65	5.5	4.45	3.65	3.1	2.65	2.3	2.0	
Al	13	11.0	8.95	7.75	6.6	5.5	4.5	3.7	3.1	2.65	2.3	2.0	
Si ⁺ ⁴	10	9.75	9.15	8.25	7.15	6.05	5.05	4.2	3.4	2.95	2.6	2.3	
Si	14	11.35	9.4	8.2	7.15	6.1	5.1	4.2	3.4	2.95	2.6	2.3	
P ⁺ ⁵	10	9.8	9.25	8.45	7.5	6.55	5.65	4.8	4.05	3.4	3.0	2.6	
P	15	12.4	10.0	8.45	7.45	6.5	5.65	4.8	4.05	3.4	3.0	2.6	
P ⁻ ³	18	12.7	9.8	8.4	7.45	6.5	5.65	4.85	4.05	3.4	3.0	2.6	
S ⁺ ⁶	10	9.85	9.4	8.7	7.85	6.85	6.05	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	
S	16	13.6	10.7	8.95	7.85	6.85	6.0	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	
S ⁻ ²	18	14.3	10.7	8.9	7.85	6.85	6.0	5.25	4.5	3.9	3.35	2.9	
Cl	17	14.6	11.3	9.25	8.05	7.25	6.5	5.75	5.05	4.4	3.85	3.35	
Cl ⁻	18	15.2	11.5	9.3	8.05	7.25	6.5	5.75	5.05	4.4	3.85	3.35	
A	18	15.9	12.6	10.4	8.7	7.8	7.0	6.2	5.4	4.7	4.1	3.6	
K ⁺	18	16.5	13.3	10.8	8.85	7.75	7.05	6.44	5.9	5.3	4.8	4.2	
K	19	16.5	13.3	10.8	9.2	7.9	6.7	5.9	5.2	4.6	4.2	3.7	3.3
Ca ⁺ ²	18	16.8	14.0	11.5	9.3	8.1	7.35	6.7	6.2	5.7	5.1	4.6	
Ca	20	17.5	14.1	11.4	9.7	8.4	7.3	6.3	5.6	4.9	4.5	4.0	3.6
Sc ⁺ ³	18	16.7	14.0	11.4	9.4	8.3	7.6	6.9	6.4	5.8	5.35	4.85	
Sc	21	18.4	14.9	12.1	10.3	8.9	7.7	6.7	5.9	5.3	4.7	4.3	3.9
Ti ⁺ ⁴	18	17.0	14.4	11.9	9.9	8.5	7.85	7.3	6.7	6.15	5.65	5.05	
Ti	22	19.3	15.7	12.8	10.9	9.5	8.2	7.2	6.3	5.6	5.0	4.6	4.2
V	23	20.2	16.6	13.5	11.5	10.1	8.7	7.6	6.1	5.9	5.3	4.9	4.4
Cr	24	21.1	17.4	14.2	12.1	10.6	9.2	8.0	7.1	6.3	5.7	5.1	4.6
Mn	25	22.1	18.2	14.9	12.7	11.1	9.7	8.4	7.5	6.6	6.0	5.4	4.9
Fe	26	23.1	18.9	15.6	13.3	11.6	10.2	8.9	7.9	7.0	6.3	5.7	5.2
Co	27	24.1	19.8	16.4	14.0	12.1	10.7	9.3	8.3	7.3	6.7	6.0	5.5
Ni	28	25.0	20.7	17.2	14.6	12.7	11.2	9.8	8.7	7.7	7.0	6.3	5.8
Cu	29	25.9	21.6	17.9	15.2	13.3	11.7	10.2	9.1	8.1	7.3	6.6	6.0
Zn	30	26.8	22.4	18.6	15.8	13.9	12.2	10.7	9.6	8.5	7.6	6.9	6.3
Ga	31	27.8	23.3	19.3	16.5	14.5	12.7	11.2	10.0	8.9	7.9	7.3	6.7
Ge	32	28.8	24.1	20.0	17.1	15.0	13.2	11.6	10.4	9.3	8.3	7.6	7.0
As	33	29.7	25.0	20.8	17.7	15.6	13.8	12.1	10.8	9.7	8.7	7.9	7.3
Se	34	30.6	25.8	21.5	18.3	16.1	14.3	12.6	11.2	10.0	9.0	8.2	7.5
Br	35	31.6	26.6	22.3	18.9	16.7	14.8	13.1	11.7	10.4	9.4	8.6	7.8
Kr	36	32.5	27.4	23.0	19.5	17.3	15.3	13.6	12.1	10.8	9.8	8.9	8.1
Rb ⁺	36	33.6	28.7	24.6	21.4	18.9	16.7	14.6	12.8	11.2	9.9	8.9	
Rb	37	33.5	28.2	23.8	20.2	17.9	15.9	14.1	12.5	11.2	10.2	9.2	8.4
Sr	38	34.4	29.0	24.5	20.8	18.4	16.4	14.6	12.9	11.6	10.5	9.5	8.7
Y	39	35.4	29.9	25.3	21.5	19.0	17.0	15.1	13.4	12.0	10.9	9.9	9.0
Zr	40	36.3	30.8	26.0	22.1	19.7	17.5	15.6	13.8	12.4	11.2	10.2	9.3

续表

$\frac{\sin\theta}{\lambda}, (10^{-10}\text{m})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Nb	41	37.3	31.7	26.8	22.8	20.2	18.1	16.0	14.3	12.8	11.6	10.6	9.7
Mo	42	38.2	32.6	27.6	23.5	20.8	18.6	16.5	14.8	13.2	12.0	10.9	10.0
Tc	43	39.1	33.4	28.3	24.1	21.3	19.1	17.0	15.2	13.6	12.3	11.3	10.3
Ru	44	40.0	34.3	29.1	24.7	21.9	19.6	17.5	15.6	14.1	12.7	11.6	10.6
Rh	45	41.0	35.1	29.9	25.4	22.5	20.2	18.0	16.1	14.5	13.1	12.0	11.0
Pd	46	41.9	36.0	30.7	26.2	23.1	20.8	18.5	16.6	14.9	13.6	12.3	11.3
Ag	47	42.8	36.9	31.5	26.9	23.8	21.3	19.0	17.1	15.3	14.0	12.7	11.7
Cd	48	43.7	37.7	32.2	27.5	24.4	21.8	19.6	17.6	15.7	14.3	13.0	12.0
In	49	44.7	38.6	33.0	28.1	25.0	22.4	20.1	18.0	16.2	14.7	13.4	12.3
Sn	50	45.7	39.5	33.8	28.7	25.6	22.9	20.6	18.5	16.6	15.1	13.7	12.7
Sb	51	46.7	40.4	34.6	29.5	26.3	23.5	21.1	19.0	17.0	15.5	14.1	13.0
Te	52	47.7	41.3	35.4	30.3	26.9	24.0	21.7	19.5	17.5	16.0	14.5	13.3
I	53	48.6	42.1	36.1	31.0	27.5	24.6	22.2	20.0	17.9	16.4	14.8	13.6
Xe	54	49.6	43.0	36.8	31.6	28.0	25.2	22.7	20.4	18.4	16.7	15.2	13.9
Cs	55	50.7	43.8	37.6	32.4	28.7	25.8	23.2	20.8	18.8	17.0	15.6	14.5
Ba	56	51.7	44.7	38.4	33.1	29.3	26.4	23.7	21.3	19.2	17.4	16.0	14.7
La	57	52.6	45.6	39.3	33.8	29.8	26.9	24.3	21.9	19.7	17.9	16.4	15.0
Ce	58	53.6	46.5	40.1	34.5	30.4	27.4	24.8	22.4	20.2	18.4	16.6	15.3
Pr	59	54.5	47.4	40.9	35.2	31.1	28.0	25.4	22.9	20.6	18.8	17.1	15.7
Nd	60	55.4	48.3	41.6	35.9	31.8	28.6	25.9	23.4	21.1	19.2	17.5	16.1
Pm	61	56.4	49.1	42.4	36.6	32.4	29.2	26.4	23.9	21.5	19.6	17.9	16.4
Sm	62	57.3	50.0	43.2	37.3	32.9	29.8	26.9	24.4	22.0	20.0	18.3	16.8
Eu	63	58.3	50.9	44.0	38.1	33.5	30.4	27.5	24.9	22.4	20.4	18.7	17.1
Gd	64	59.3	51.7	44.8	38.8	34.1	31.0	28.1	25.4	22.9	20.8	19.1	17.5
Tb	65	60.2	52.6	45.7	39.6	34.7	31.6	28.6	25.9	23.4	21.2	19.5	17.9
Dy	66	61.1	53.6	46.5	40.4	35.4	32.2	29.2	26.3	23.9	21.6	19.9	18.3
Ho	67	62.1	54.5	47.3	41.1	36.1	32.7	29.7	26.8	24.3	22.0	20.3	18.6
Er	68	63.0	55.3	48.1	41.7	36.7	33.3	30.2	27.3	24.7	22.4	20.7	18.9
Tm	69	64.0	56.2	48.9	42.4	37.4	33.9	30.8	27.9	25.2	22.9	21.0	19.3
Yb	70	64.9	57.0	49.7	43.2	38.0	34.4	31.3	28.4	25.7	23.3	21.4	19.7
Lu	71	65.9	57.8	50.4	43.9	38.7	35.0	31.8	28.9	26.2	23.8	21.8	20.0
Hf	72	66.8	58.6	51.2	44.5	39.3	35.6	32.3	29.3	26.7	24.2	22.3	20.4
Ta	73	67.8	59.5	52.0	45.3	39.9	36.2	32.9	29.8	27.1	24.7	22.6	20.9
W	74	68.8	60.4	52.8	46.1	40.5	36.8	33.5	30.4	27.6	25.2	23.0	21.3
Rc	75	69.8	61.3	53.6	46.8	41.1	37.4	34.0	30.9	28.1	25.6	23.4	21.6
Os	76	70.8	62.2	54.4	47.5	41.7	38.0	34.6	31.4	28.6	26.0	23.9	22.0
Ir	77	71.7	63.1	55.3	48.2	42.4	38.6	35.1	32.0	29.0	26.5	24.3	22.3
Pt	78	72.6	64.0	56.2	48.9	43.1	39.2	35.6	32.5	29.5	27.0	24.7	22.7
Au	79	73.6	65.0	57.0	49.7	43.8	39.8	36.2	33.1	30.0	27.4	25.1	23.1
Hg	80	74.6	65.9	57.9	50.5	44.4	40.5	36.8	33.6	30.6	27.8	25.6	23.6
Tl	81	75.5	66.7	58.7	51.2	45.0	41.1	37.4	34.1	31.1	28.3	26.0	24.1

续表

$\frac{\sin\theta}{\lambda}, (10^{-10}\text{m})$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
Pb	82	76.5	67.5	59.5	51.9	45.7	41.6	37.9	34.6	31.5	28.8	26.4	24.5
Bi	83	77.5	68.4	60.4	52.7	46.4	42.2	38.5	35.1	32.0	29.2	26.8	24.8
Po	84	78.4	69.4	61.3	53.5	47.1	42.8	39.1	35.6	32.6	29.7	27.2	25.2
At	85	79.4	70.3	62.1	54.2	47.7	43.4	39.6	36.2	33.1	30.1	27.0	25.6
Rn	86	80.3	71.3	63.0	55.1	48.4	44.0	40.2	36.8	33.5	30.5	28.0	26.0
Fr	87	81.3	72.2	63.8	55.8	49.1	44.5	40.7	37.3	34.0	31.0	28.4	26.4
Ra	88	82.2	73.2	64.6	56.5	49.8	45.1	41.3	37.8	34.6	31.5	28.8	26.7
Ac	89	83.2	74.1	65.5	57.3	50.4	45.8	41.8	38.3	35.1	32.0	29.2	27.1
Th	90	84.1	75.1	66.3	58.1	51.1	46.5	42.4	38.8	35.5	32.4	29.6	27.5
Pa	91	85.1	76.0	67.1	58.8	51.7	47.1	43.0	39.3	36.0	32.8	30.1	27.9
U	92	86.0	76.9	67.9	59.6	52.4	47.7	43.5	39.8	36.5	33.3	30.6	28.3
Np	93	87	78	69	60	53	48	44	40	37	34	31	29
Pn	94	88	79	69	61	54	49	44	41	38	34	31	29
Am	95	89	79	70	62	55	50	45	42	38	35	32	30
Cm	96	90	80	71	62	55	50	46	42	39	35	32	30
Bk	97	91	81	72	63	56	51	46	43	39	36	33	30
Cf	98	92	82	73	64	57	52	47	43	40	36	33	31
	99	93	83	74	65	57	52	48	44	40	37	34	31
	100	94	84	75	66	58	53	48	44	41	37	34	31

8. 原子散射因数在吸收限近旁的减小值 Δf

a) 波长短于吸收限时的 Δf 值

λ / λ_K	0.2	0.5	0.667	0.75	0.9	0.95
Fe	-0.17	-0.30	-0.03	0.28	1.47	2.40
Mo	-0.16	-0.26	0.01	0.31	1.48	2.32
W	-0.15	-0.25		0.30	1.40	2.18

b) 波长长于吸收限时的 Δf 值

λ / λ_K	1.05	1.11	1.2	1.33	1.5	2.0	mf
Fe	3.30	2.60	2.20	1.90	1.73	1.51	1.32
Mo	3.08	2.44	2.06	1.77	1.61	1.43	1.24
W	2.85	2.26	1.91	1.65	1.49	1.31	1.15

9. 洛伦兹-偏振因数 $\left(\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$

θ°	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
2	1639	1486	1354	1239	1138	1048	968.9	898.3	835.1	778.4
3	727.2	680.9	638.8	600.5	565.6	533.6	504.3	477.3	452.3	429.3
4	408.0	388.2	369.9	352.7	336.8	321.9	308.0	294.9	282.6	271.1
5	260.3	250.1	240.5	231.4	222.9	214.7	207.1	199.8	192.9	186.3
6	180.1	174.2	168.5	163.1	158.0	153.1	148.4	144.0	139.7	135.6
7	131.7	128.0	124.4	120.9	117.6	114.4	111.4	108.5	105.6	102.9
8	100.3	97.80	95.37	93.03	90.78	88.60	86.51	84.48	82.52	80.63
9	78.79	77.02	75.31	73.66	72.05	70.49	68.99	67.53	66.12	64.74
10	63.41	62.12	60.87	59.65	58.46	57.32	56.20	55.11	54.06	53.03
11	52.04	51.06	50.12	49.19	48.30	47.43	46.58	45.75	44.94	44.16
12	43.39	42.64	41.91	41.20	40.50	39.82	39.16	38.51	37.88	37.27
13	36.67	36.08	35.50	34.94	34.39	33.85	33.33	32.81	32.31	31.82
14	31.34	30.87	30.41	29.96	29.51	29.08	28.66	28.24	27.83	27.44
15	27.05	26.66	26.29	25.92	25.56	25.21	24.86	24.52	24.19	23.86
16	23.54	23.23	22.92	22.61	22.32	22.02	21.74	21.46	21.18	20.91
17	20.64	20.38	20.12	19.87	19.62	19.38	19.14	18.90	18.67	18.44
18	18.22	18.00	17.78	17.57	17.36	17.15	16.95	16.75	16.56	16.36
19	16.17	15.99	15.80	15.62	15.45	15.27	15.10	14.93	14.76	14.60
20	14.44	14.28	14.12	13.97	13.81	13.66	13.52	13.37	13.23	13.09
21	12.95	12.81	12.68	12.54	12.41	12.28	12.15	12.03	11.91	11.78
22	11.66	11.54	11.43	11.31	11.20	11.09	10.98	10.87	10.76	10.65
23	10.55	10.45	10.35	10.24	10.15	10.05	9.951	9.857	9.763	9.671
24	9.579	9.489	9.400	9.313	9.226	9.141	9.057	8.973	8.891	8.810
25	8.730	8.651	8.573	8.496	8.420	8.345	8.271	8.198	8.126	8.054
26	7.984	7.915	7.846	7.778	7.711	7.645	7.580	7.515	7.452	7.389
27	7.327	7.266	7.205	7.145	7.086	7.027	6.969	6.912	6.856	6.800
28	6.745	6.692	6.637	6.584	6.532	6.480	6.429	6.379	6.329	6.279
29	6.230	6.183	6.135	6.088	6.042	5.995	5.950	5.905	5.861	5.817
30	5.774	5.731	5.688	5.647	5.604	5.564	5.524	5.484	5.445	5.406
31	5.367	5.329	5.292	5.254	5.218	5.181	5.145	5.110	5.075	5.040
32	5.006	4.972	4.939	4.906	4.873	4.841	4.809	4.777	4.746	4.715
33	4.685	4.655	4.625	4.595	4.566	4.538	4.509	4.481	4.453	4.426
34	4.399	4.372	4.346	4.320	4.294	4.268	4.243	4.218	4.193	4.169
35	4.145	4.121	4.097	4.074	4.052	4.029	4.006	3.984	3.962	3.941
36	3.919	3.898	3.877	3.857	3.836	3.816	3.797	3.777	3.758	3.739
37	3.720	3.701	3.683	3.665	3.647	3.629	3.612	3.594	3.577	3.561
38	3.544	3.527	3.513	3.497	3.481	3.465	3.449	3.434	3.419	3.404
39	3.389	3.375	3.361	3.347	3.333	3.320	3.306	3.293	3.280	3.268
40	3.255	3.242	3.230	3.218	3.206	3.194	3.183	3.171	3.160	3.149

续表

θ°	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
41	3.138	3.127	3.117	3.106	3.096	3.086	3.076	3.067	3.057	3.048
42	3.038	3.029	3.020	3.012	3.003	2.994	2.986	2.978	2.970	2.962
43	2.954	2.946	2.939	2.932	2.925	2.918	2.911	2.904	2.897	2.891
44	2.884	2.878	2.872	2.866	2.860	2.855	2.849	2.844	2.838	2.833
45	2.828	2.824	2.819	2.814	2.810	2.805	2.801	2.797	2.793	2.789
46	2.785	2.782	2.778	2.775	2.772	2.769	2.766	2.763	2.760	2.757
47	2.755	2.752	2.750	2.748	2.746	2.744	2.742	2.740	2.738	2.737
48	2.736	2.735	2.733	2.732	2.731	2.730	2.730	2.729	2.729	2.728
49	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.728	2.729	2.729	2.730	2.730
50	2.731	2.732	2.733	2.734	2.735	2.737	2.738	2.740	2.741	2.743
51	2.745	2.747	2.749	2.751	2.753	2.755	2.758	2.760	2.763	2.766
52	2.769	2.772	2.775	2.778	2.782	2.785	2.788	2.792	2.795	2.799
53	2.803	2.807	2.811	2.815	2.820	2.824	2.828	2.833	2.828	2.843
54	2.848	2.853	2.858	2.868	2.868	2.874	2.879	2.885	2.890	2.896
55	2.902	2.908	2.914	2.921	2.927	2.933	2.940	2.946	2.953	2.960
56	2.967	2.974	2.981	2.988	2.996	3.004	3.011	3.019	3.026	3.034
57	3.042	3.050	3.059	3.067	3.075	3.084	3.092	3.101	3.110	3.119
58	3.128	3.137	3.147	3.156	3.166	3.175	3.185	3.195	3.205	3.215
59	3.225	3.235	3.246	3.256	3.267	3.278	3.289	3.300	3.311	3.322
60	3.333	3.345	3.356	3.368	3.380	3.392	3.404	3.416	3.429	3.441
61	3.454	3.466	3.479	3.492	3.505	3.518	3.532	3.545	3.559	3.573
62	3.587	3.601	3.615	3.629	3.643	3.658	3.673	3.688	3.703	3.718
63	3.733	3.749	3.764	3.780	3.796	3.812	3.828	3.844	3.861	3.878
64	3.894	3.911	3.928	3.946	3.963	3.980	3.998	4.016	4.034	4.052
65	4.071	4.090	4.108	4.127	4.147	4.166	4.185	4.205	4.225	4.245
66	4.265	4.285	4.306	4.327	4.348	4.369	4.390	4.412	4.434	4.456
67	4.478	4.500	4.523	4.546	4.569	4.592	4.616	4.640	4.664	4.688
68	4.712	4.737	4.762	4.787	4.812	4.838	4.864	4.890	4.916	4.943
69	4.970	4.997	5.024	5.052	5.080	5.109	5.137	5.166	5.195	5.224
70	5.254	5.284	5.315	5.345	5.376	5.408	5.440	5.471	5.504	5.536
71	5.569	5.602	5.636	5.670	5.705	5.740	5.775	5.810	5.846	5.883
72	5.919	5.956	5.994	6.032	6.071	6.109	6.149	6.189	6.229	6.270
73	6.311	6.352	6.394	6.437	6.480	6.524	6.568	6.613	6.658	6.703
74	6.750	6.797	6.844	6.892	6.941	6.991	7.041	7.091	7.142	7.194
75	7.247	7.300	7.354	7.409	7.465	7.521	7.578	7.636	7.694	7.753
76	7.813	7.874	7.936	7.999	8.063	8.128	8.193	8.259	8.327	8.395
77	8.465	8.536	8.607	8.680	8.754	8.829	8.905	8.982	9.061	9.142
78	9.223	9.305	9.389	9.474	9.561	9.649	9.739	9.831	9.924	10.02
79	10.12	10.21	10.31	10.41	10.52	10.62	10.73	10.84	10.95	11.06
80	11.18	11.30	11.42	11.54	11.67	11.80	11.93	12.06	12.20	12.34
81	12.48	12.63	12.78	12.93	13.08	13.24	13.40	13.57	13.74	13.92

续表

θ°	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
82	14.10	14.28	14.47	14.66	14.86	15.07	15.28	15.49	15.71	15.94
83	16.17	16.41	16.66	16.91	17.17	17.44	17.72	18.01	18.31	18.61
84	18.93	19.25	19.59	19.94	20.30	20.68	21.07	21.47	21.89	22.32
85	22.77	23.24	23.73	24.24	24.78	25.34	25.92	26.52	27.16	27.83
86	28.53	29.27	30.04	30.86	31.73	32.64	33.60	34.63	35.72	36.88
87	38.11	39.43	40.84	42.36	44.00	45.76	47.68	49.76	52.02	54.50

10. 德拜-瓦洛温度因数 $e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$

$B \times 10^{16}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \times 10^{-8}$	=0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
0.0		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
0.1		1.000	0.999	0.996	0.991	0.984	0.975	0.964	0.952	0.938	0.923	0.905	0.886	0.866
0.2		1.000	0.998	0.992	0.982	0.968	0.951	0.931	0.906	0.880	0.850	0.819	0.785	0.750
0.3		1.000	0.997	0.988	0.973	0.953	0.928	0.898	0.863	0.826	0.784	0.741	0.695	0.649
0.4		1.000	0.996	0.984	0.964	0.938	0.905	0.866	0.821	0.774	0.724	0.670	0.616	0.562
0.5		1.000	0.995	0.980	0.955	0.924	0.882	0.834	0.782	0.726	0.667	0.607	0.548	0.487
0.6		1.000	0.994	0.976	0.947	0.909	0.860	0.804	0.745	0.681	0.615	0.549	0.484	0.421
0.7		1.000	0.993	0.972	0.939	0.894	0.839	0.776	0.710	0.639	0.567	0.497	0.429	0.365
0.8		1.000	0.992	0.968	0.931	0.880	0.818	0.750	0.676	0.599	0.523	0.449	0.380	0.314
0.9		1.000	0.991	0.964	0.923	0.866	0.798	0.724	0.644	0.561	0.482	0.406	0.336	0.273
1.0		1.000	0.990	0.960	0.915	0.852	0.779	0.698	0.613	0.527	0.445	0.368	0.298	0.236
1.1		1.000	0.989	0.957	0.907	0.839	0.759	0.672	0.584	0.494	0.410	0.333	0.264	0.205
1.2		1.000	0.988	0.953	0.898	0.826	0.740	0.649	0.556	0.464	0.378	0.301	0.234	0.178
1.3		1.000	0.987	0.950	0.890	0.813	0.722	0.626	0.529	0.435	0.349	0.273	0.207	0.154
1.4		1.000	0.986	0.946	0.882	0.800	0.704	0.604	0.503	0.408	0.332	0.247	0.184	0.133
1.5		1.000	0.985	0.942	0.874	0.787	0.687	0.582	0.479	0.383	0.297	0.223	0.167	0.116
1.6		1.000	0.984	0.938	0.866	0.774	0.670	0.562	0.458	0.359	0.274	0.202	0.144	0.100
1.7		1.000	0.983	0.935	0.858	0.762	0.654	0.543	0.436	0.337	0.252	0.183	0.218	0.086
1.8		1.000	0.982	0.931	0.850	0.750	0.638	0.523	0.414	0.316	0.233	0.165	0.113	0.075
1.9		1.000	0.981	0.927	0.842	0.739	0.622	0.505	0.394	0.296	0.215	0.149	0.100	0.065
2.0		1.000	0.980	0.924	0.834	0.727	0.607	0.487	0.375	0.278	0.198	0.135	0.089	0.056

11. 米勒指数的二次式

$h^2 + k^2 + l^2$	立方系				六方系	
	hkl				$h^2 + hk + k^2$	hk
	简单立方	面心立方	体心立方	金刚石立方		
1	100				1	10
2	110	...	110		2	
3	111	111	...	111	3	11
4	200	200	200		4	20
5	210				5	
6	211	...	211		6	
7					7	21

续表

$h^2 + k^2 + l^2$	立方系				六方系	
	hkl				$h^2 + hk + k^2$	hk
	简单立方	面心立方	体心立方	金刚石立方		
8	220	220	220	220	8	
9	300, 221				9	30
10	310	...	310		10	
11	311	311	...	311	11	
12	222	222	222		12	22
13	320				13	31
14	321	...	321		14	
15					15	
16	400	400	400	400	16	40
17	410, 322				17	
18	411, 330	...	411, 330		18	
19	331	331	...	331	19	32
20	420	420	420		20	
21	421				21	41
22	332	...	332		22	
23					23	
24	422	422	422	422	24	
25	500, 430				25	50
26	510, 431	...	510, 431		26	
27	511, 333	511, 333	...	511, 333	27	33
28					28	42
29	520, 432				29	
30	521	...	521		30	
31					31	51
32	440	440	440	440	32	
33	522, 441				33	
34	530, 433	...	530, 433		34	
35	531	531	...	531	35	
36	600, 442	600, 442	600, 442		36	60
37	610				37	43
38	611, 532	...	611, 532		38	
39					39	52
40	620	620	620	620	40	
41	621, 540, 442				41	
42	541	...	541		42	
43	533	533	...	533	43	61
44	622	622	622		44	
45	630, 542				45	
46	631	...	631		46	
47					47	
48	444	444	444	444	48	44
49	700, 632				49	70, 53
50	710, 550, 543	...	710, 550, 543		50	

续表

$h^2 + k^2 + l^2$	立方系				六方系	
	hkl				$h^2 + hk + k^2$	hk
	简单立方	面心立方	体心立方	金刚石立方		
51	711,551	711,551	...	711,551	51	62
52	640	640	640		52	
53	720,641				53	
54	721,633,552	...	721,633,552		54	
55					55	71
56	642	642	642	642	56	
57	722,544				57	
58	730	...	730		58	
59	731,553	731,553	...	731,553	59	

12. 晶面间距与点阵参数的关系

立方晶系：

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

正方晶系：

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

六方晶系：

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

菱形晶系：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\sin^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha)}$$

正交晶系：

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

单斜晶系：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2\sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl\cos\beta}{ac} \right)$$

三斜晶系：

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2} (s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{23}kl + 2s_{13}hl)$$

$v =$ 晶胞体积

$$s_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha$$

$$s_{22} = a^2c^2\sin^2\beta$$

$$s_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma$$

$$s_{12} = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)$$

$$s_{23} = a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)$$

$$s_{13} = ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)$$

13. 常用矢量关系与有关公式的证明

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$$

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b})^2 = a^2 b^2 - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2$$

$$(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2 = a^2 b^2 - (\mathbf{a} \times \mathbf{b})^2$$

$$(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{d}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{c})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{d}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{d})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{c})$$

$$\begin{aligned} a^{2*} &= \frac{(\mathbf{b} \times \mathbf{c})^2}{v^2} \\ &= \frac{b^2 c^2 \sin^2 \alpha}{v^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^* &= \frac{1}{v^2} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \\ &= \frac{abc^2}{v^2} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \cos \gamma^* &= \frac{\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b}^*}{a^* b^*} \\ &= \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v^2 &= [\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})] \\ &= a^2 (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) - [\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c})]^2 \\ &= a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma) \end{aligned}$$