



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

---

# X射线衍射学

---

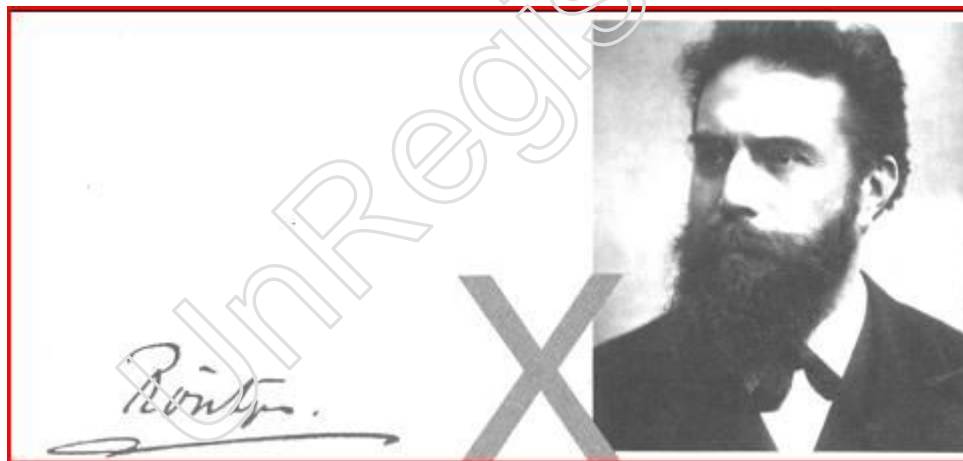
材料现代研究方法精品课程——黄新民



合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# 伟大的物理学家, X射线发明者----- -伦琴



材料现代研究方法精品课程——黄新民



# 绪

- .1895年德国物理学家---“伦琴”发现X射线
- .1895-1897年伦琴搞清楚了X射线的产生、传播、穿透力等大部分性质
- .1901年伦琴获诺贝尔奖
- .1912年劳埃进行了晶体的X射线衍射实验



# X射线最早的应用

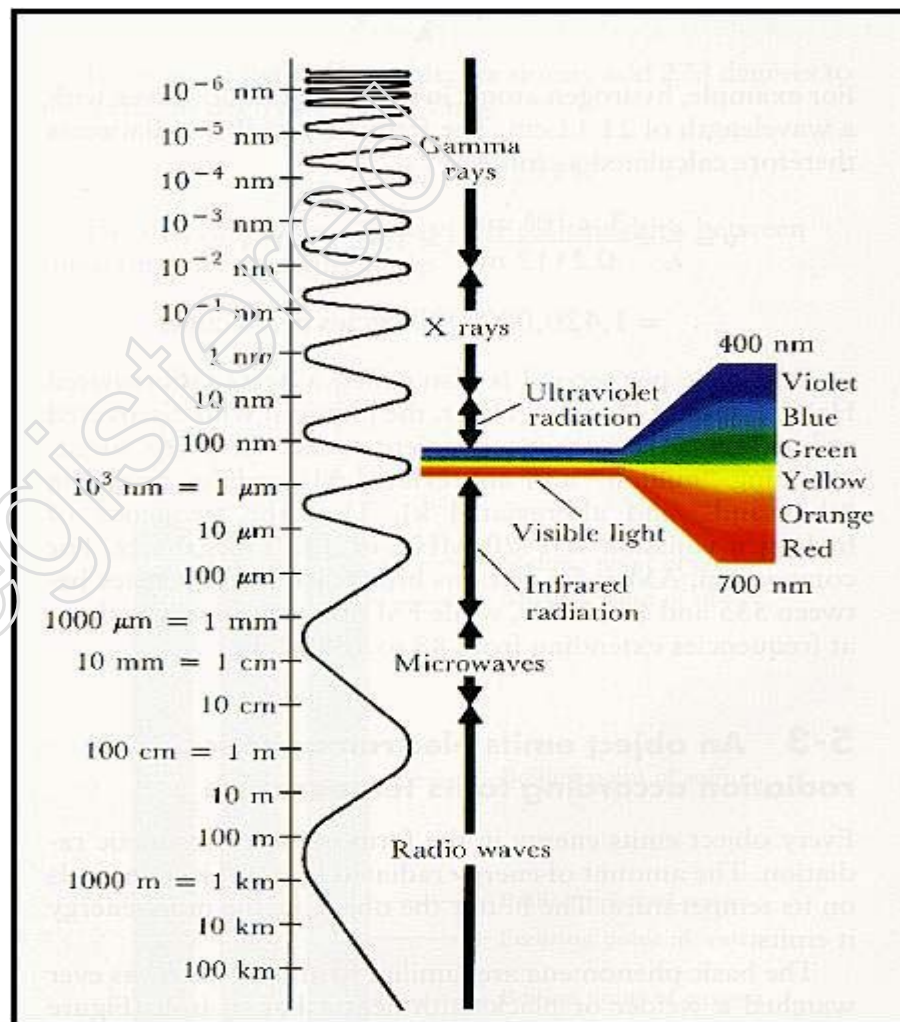
- 在X射线发现后几个月医生就用它为病人服务
- 右图是纪念伦琴发现X射线100周年发行的纪念封





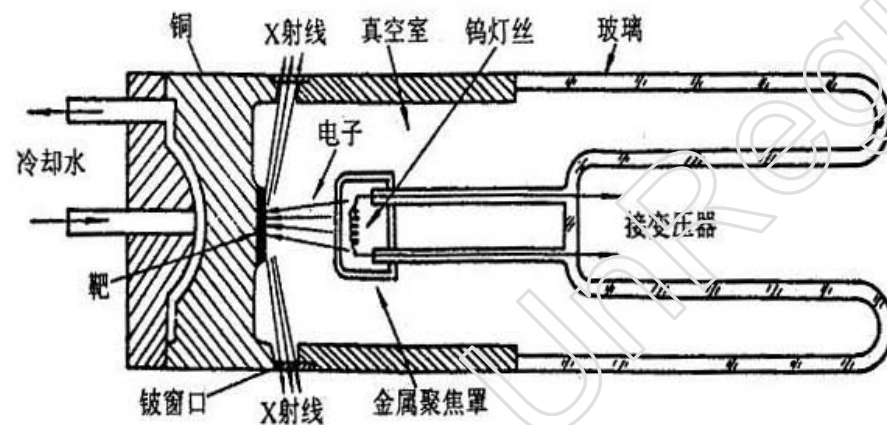
## X射线的本质

X射线也是电磁波的一种，波长在 $10^{-8}\text{cm}$ 左右





## X射线管的结构为:

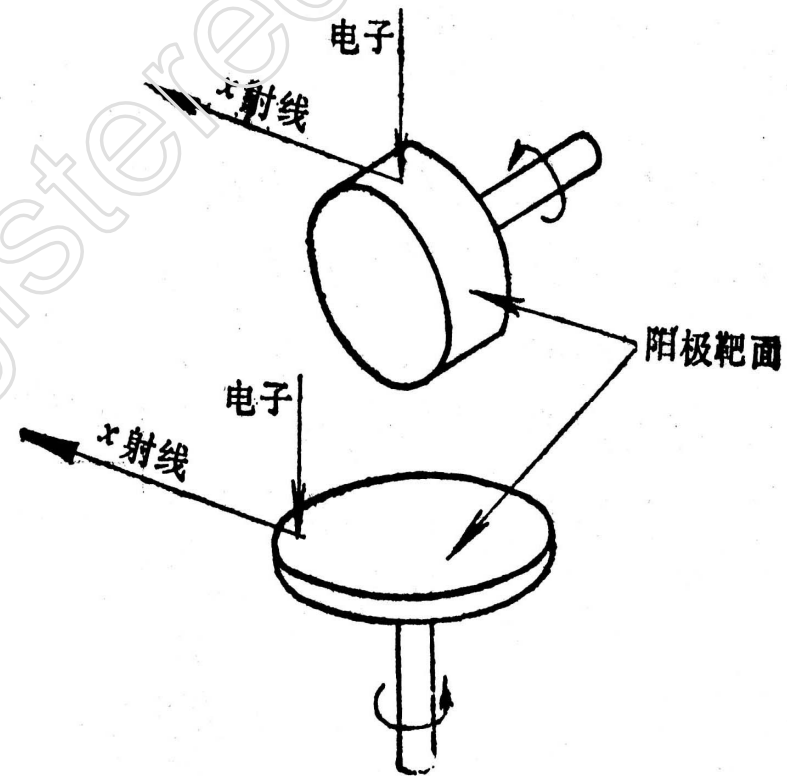






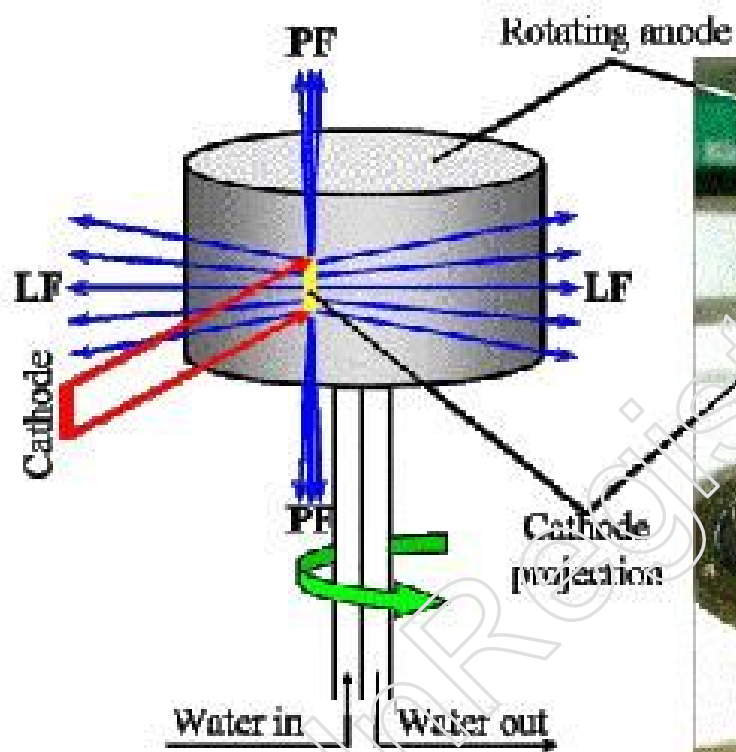
# 旋转阳极

- 上述常用X射线管的功率为500~3000W。目前还有旋转阳极X射线管、细聚焦X射线管和闪光X射线管。
- 因阳极不断旋转，电子束轰击部位不断改变，故提高功率也不会烧熔靶面。目前有100kW的旋转阳极，其功率比普通X射线管大数十倍。





# 旋转阳极



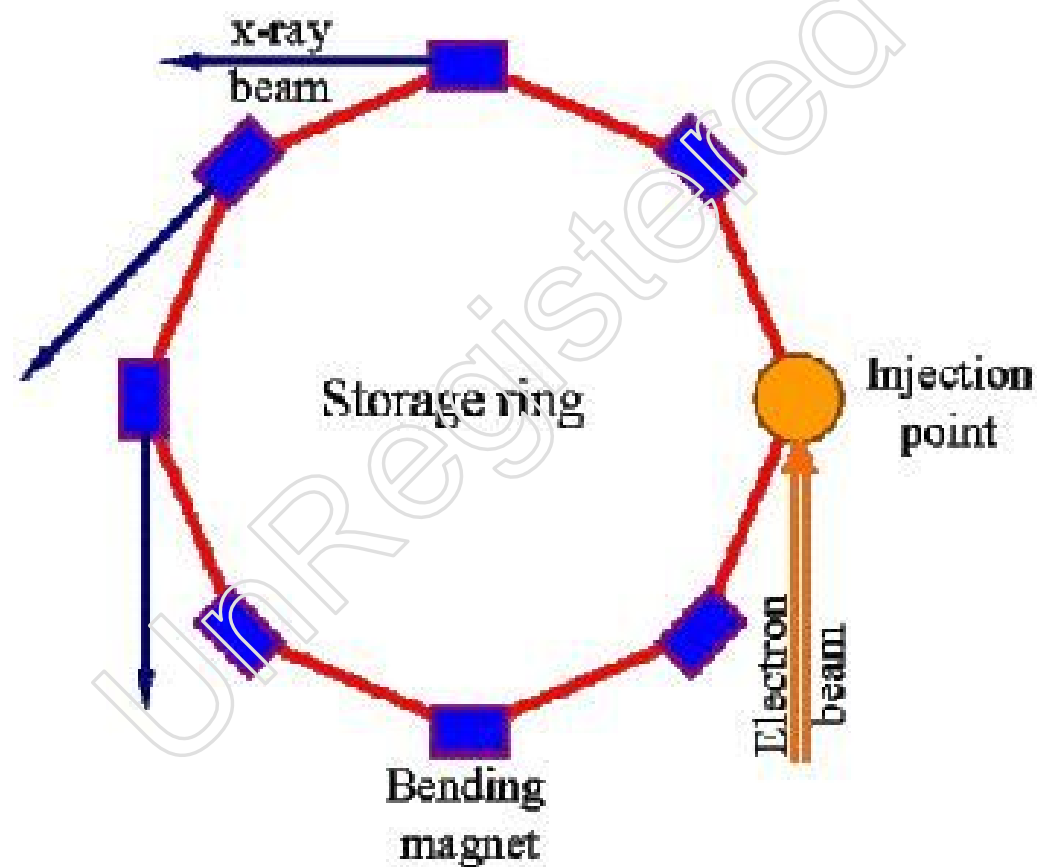


# 加速器中可以引出X射线





## 加速器中可以引出X射线





# X射线谱——连续X射线谱

- X射线强度与波长的关系曲线，称之X射线谱。
- 在管压很低时，小于20kV的曲线是连续变化的，故称之连续X射线谱，即连续谱。

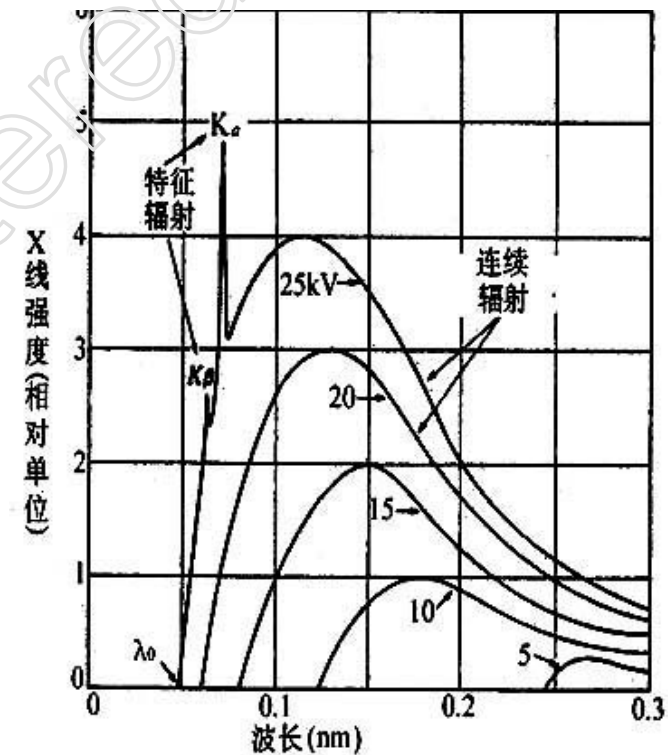


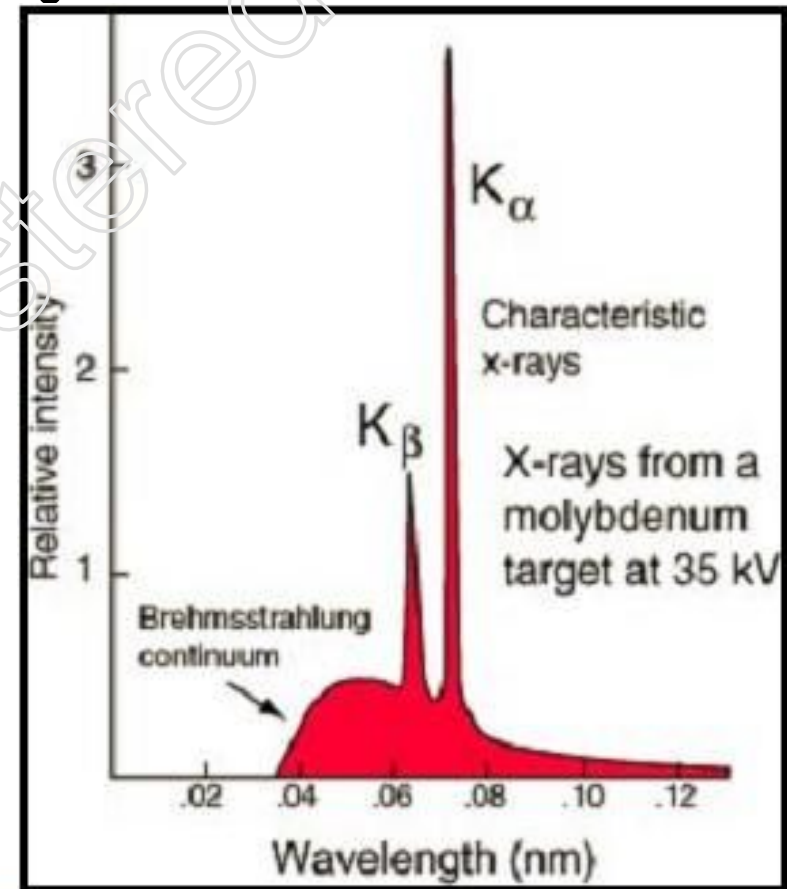
图1-5 连续 X 射线谱





# X射线谱——特征X射线谱

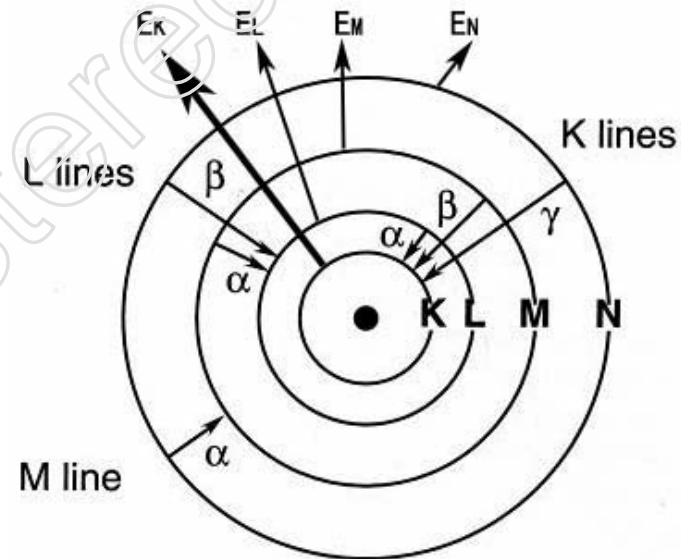
- 当管电压超过某临界值时，特征谱才会出现，该临界电压称激发电压。当管电压增加时，连续谱和特征谱强度都增加，而特征谱对应的波长保持不变。
- 钼靶X射线管当管电压等于或高于20KV时，则除连续X射线谱外，位于一定波长处还叠加有少数强谱线，它们即特征X射线谱。
- 钼靶X射线管在35KV电压下的谱线，其特征x射线分别位于 $0.63\text{\AA}$ 和 $0.71\text{\AA}$ 处，后者的强度约为前者强度的五倍。这两条谱线称钼的K系





# 特征X射线的产生机理

- 处于激发状态的原子有自发回到稳定状态的倾向，此时外层电子将填充内层空位，相应伴随着原子能量的降低。原子从高能态变成低能态时，多出的能量以X射线形式辐射出来。因物质一定，原子结构一定，两特定能级间的能量差一定，故辐射出的特征X射波长一定。
- 当K电子被打出K层时，如L层电子来填充K空位时，则产生K $\alpha$ 辐射。此X射线的能量为电子跃迁前后两能级的能量差，即



$$h\nu_{K\alpha} = W_K - W_L = h\nu_K - h\nu_L$$



# 特征X射线的命名方法

- 同样当**K**空位被**M**层电子填充时，则产生**K $\beta$**  辐射。**M**能级与**K**能级之差大于**L**能级与**K**能级之差，即一个**K $\beta$**  光子的能量大于一个**K $\alpha$**  光子的能量；但因**L $\rightarrow$ K**层跃迁的几率比**M $\rightarrow$ K**迁附几率大，故**K $\alpha$**  辐射强度比**K $\beta$**  辐射强度大五倍左右。
- 显然，当**L**层电子填充**K**层后，原子由**K**激发状态变成**L**激发状态，此时更外层如**M**、**N**.....层的电子将填充**L**层空位，产生**L**系辐射。因此，当原子受到**K**激发时，除产生**K**系辐射外，还将伴生**L**、**M**.....等系的辐射。除**K**系辐射因波长短而不被窗口完全吸收外，其余各系均因波长长而被吸收。
- **K $\alpha$**  双线的产生与原子能级的精细结构相关。**L**层的**8**个电子的能量并不相同，而分别位于三个亚层上。**K $\alpha$**  双线系电子分别由**L<sub>III</sub>**和**L<sub>II</sub>**两个亚层跃迁到**K**层时产生的辐射，而由**L<sub>I</sub>**亚层到**K**层因不符合选择定则（此时  $\Delta l=0$ ），因此没有辐射。





# 莫色莱定律

- 特征X射线谱的频率（或波长）只与阳极靶物质的原子结构有关，而与其他外界因素无关，是物质的固有特性。**1913~1914**年莫色莱发现物质发出的特征谱波长与它本身的原子序数间存在以下关系：
$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma)$$
- 根据莫色莱定律，将实验结果所得到的未知元素的特征X射线谱线波长，与已知的元素波长相比较，可以确定它是何元素。它是X射线光谱分析的基本依据



# X射线与物质的相互作用

- X射线与物质的相互作用，是一个比较复杂的物理过程。
- 一束X射线通过物体后，其强度将被衰减，它被散射和吸收的结果，并且吸收是造成强度衰减的主要原因。

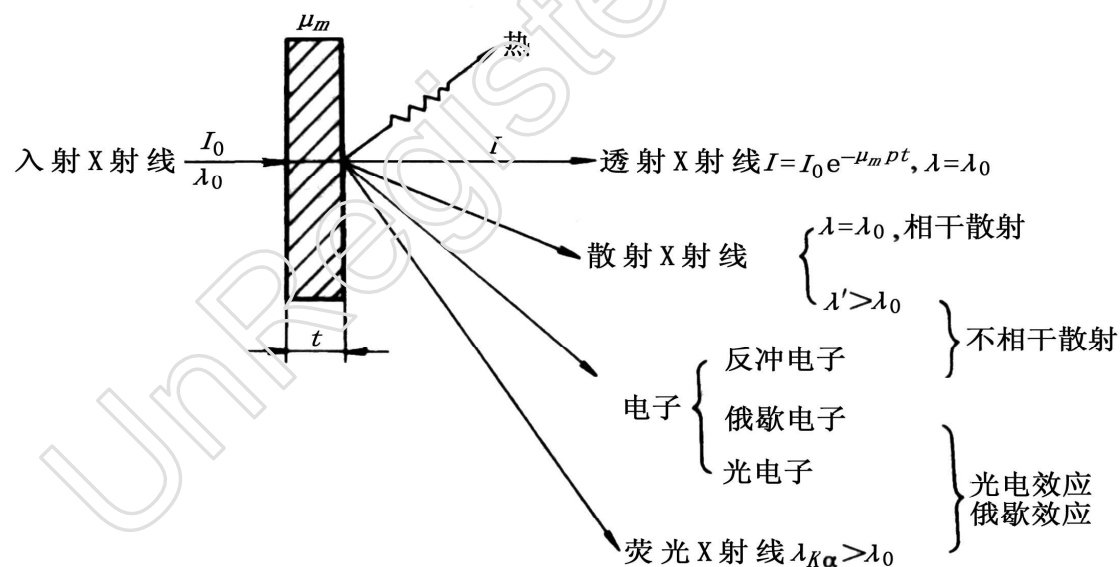


图 1-8 X射线与物质的相互作用



# X射线的散射

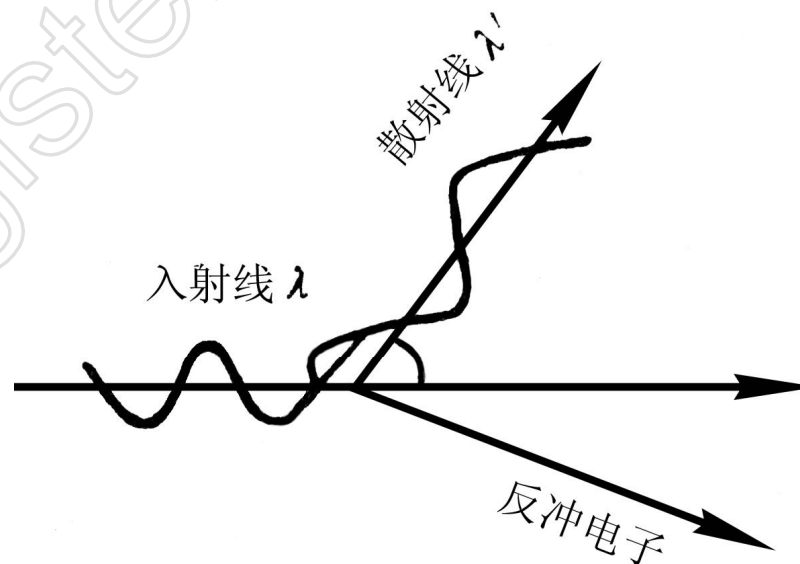
- 当X射线通过物质时，物质原子的电子在电磁场的作用下将产生受迫振动，其振动频率与入射X射线的频率相同。
- 任何带电粒子作受迫振动时将产生交变电磁场，从而向四周辐射电磁波，其频率与带电粒子的振动频率相同。
- 由于散射线与入射线的波长和频率一致，位相固定，在相同方向上各散射波符合相干条件，故称为**相干散射**。相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础。
- X射线经束缚力不大的电子（如轻原子中的电子）或自由电子散射后，可以得到波长比入射X射线长的X射线，且波长随散射方向不同而改变。这种散射现象称为康普顿散射或康普顿—吴有训散射，也称之为**不相干散射**，是因散射线分布于各个方向，波长各不相同，不能产生干涉现象。



# 不相干散射

- 入射X射线遇到约束松的电子时，将电子撞至一方，成为反冲电子。入射线的能量对电子做功而消耗一部份后，剩余部份以X射线向外辐射。散射X射线的波长 ( $\lambda'$ ) 比入射x射线的波长 ( $\lambda$ ) 长，其差值与角度  $\alpha$  之间存在如右关系：
- 不相干散射在衍射图相上成为连续的背底，其强度随  $(\sin \theta / \lambda)$  的增加而增大，在底片中心处 ( $\lambda$  射线与底片相交处) 强度最小， $\alpha$  越大，强度越大。

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.0243(1 - \cos \alpha)$$



X射线的不相干散射

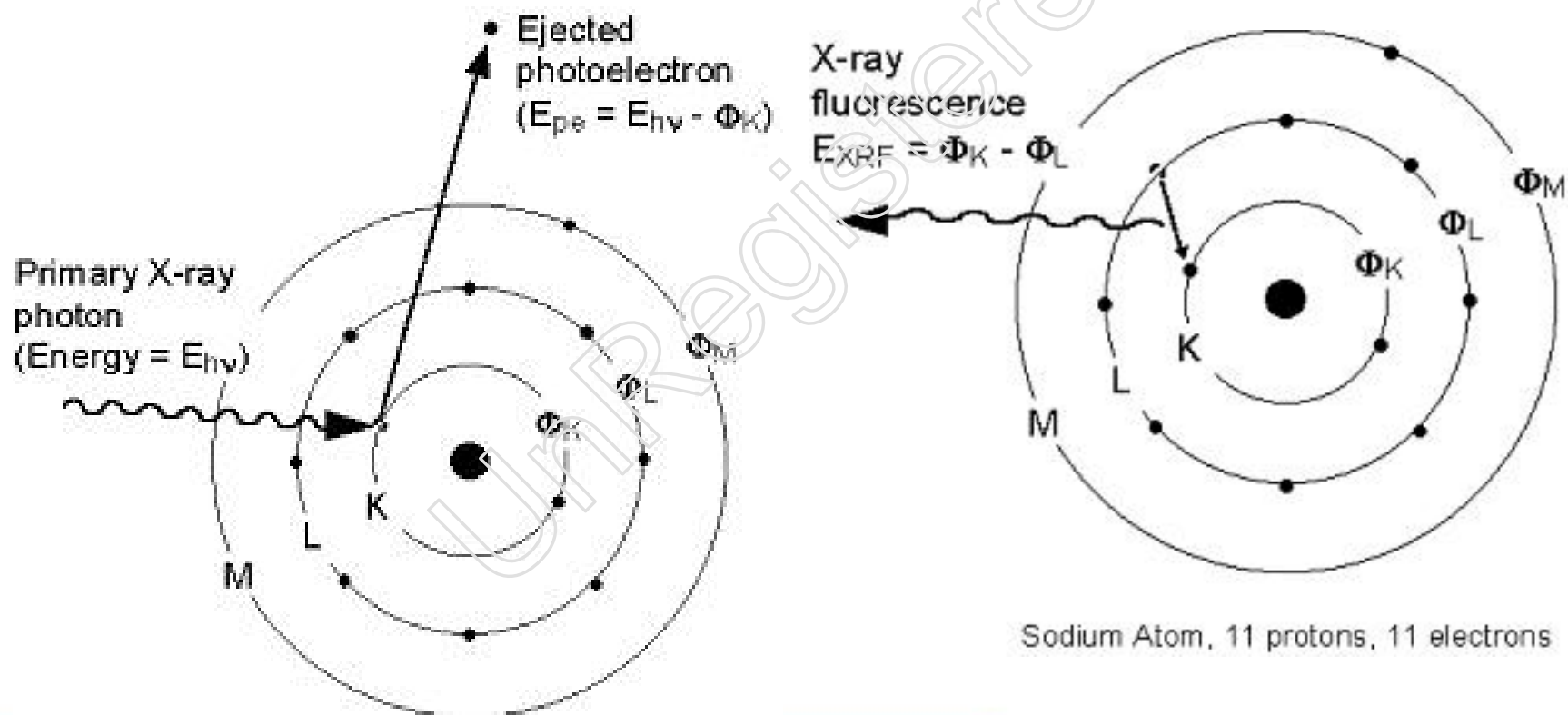


# X射线的吸收

- 物质对X射线的吸收，是指X射线通过物质时光子的能量变成了其他形式时能量。
- 有时将X射线通过物质时造成的能量损失称为真吸收。
- X射线通过物质时产生的光电效应和俄歇效应，使入射X射线的能量变成光电子、俄歇电子和荧光X射线的能量，使X射线强度被衰减，是物质对X射线的真吸收过程。



# 光电效应 --- 光电子和荧光X射线







# 光电效应1

- 激发K系光电效应时，入射光子的能量必须等于或大于将K电子从K层移至无穷远时所作的功 $W_K$ ，即
- 将激发限波长 $\lambda_K$ 和激发电压 $V_K$ 联系起，即
- 式中 $V_K$ 以V为单位。（1—4）式和（1—11）式形式上非常相似，但物理意义完全不同。前者说明连续谱的短波限 $\lambda_0$ 随管电压的增高而减小，而后者说明每种物质的K激发限波长都有它自己特定的值。
- 从X射线激发电效应的角度，称 $\lambda_K$ 为激发限；然而，从X射线被物质吸收的角度，则称 $\lambda_K$ 为吸收限。

$$h\gamma_k = \frac{hc}{\lambda_k} = \omega_k$$

$$eV_k = \omega_k = \frac{hc}{\lambda_k}$$

$$\lambda_k = \frac{hc}{eV_k} = \frac{124}{V_k} \times 10^3$$

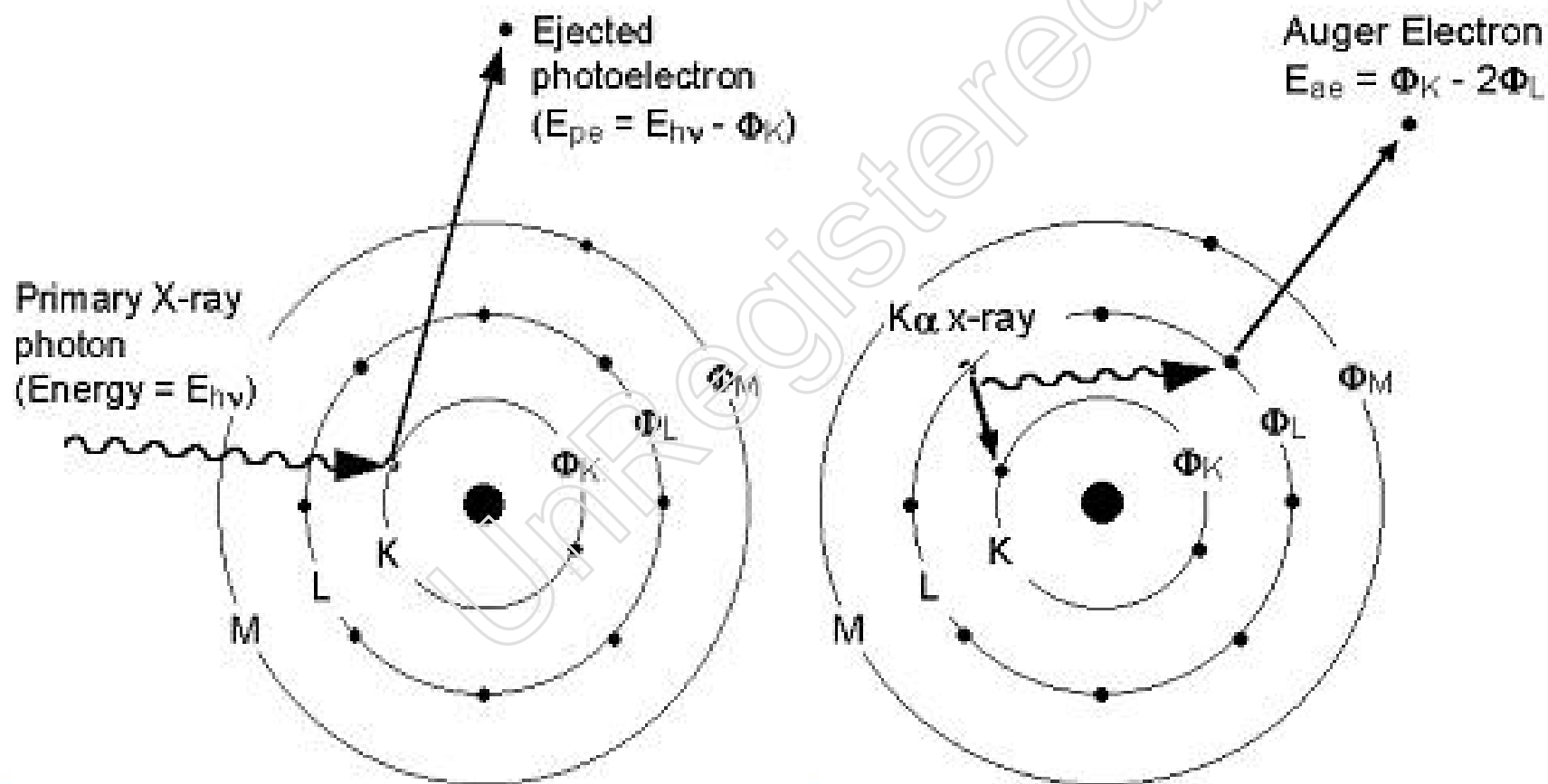


## 光电效应2----- 俄歇效应

- 俄歇 (Auger, M. P.) 在1925年发现, 原子中K层的一个电子被打出后, 它就处于K激发状态, 其能量为 $E_K$ 。如果一个L层电子来填充这个空位, K电离就变成L电离, 其能量由 $E_K$ 变成 $E_L$ , 此时将释放 $E_K - E_L$ 的能量。释放出的能量, 可能产生荧光X射线, 也可能给予L层的电子, 使其脱离原子产生二次电离。即K层的一个空位被L层的两个空位所代替, 这种现象称俄歇效应。
- 从L层跳出原子的电子称KLL俄歇电子。每种原子的俄歇电子均具有一定的能量, 测定俄歇电子的能量, 即可确定该种原子的种类, 所以, 可以利用俄歇电子能谱作元素的成分分析。不过, 俄歇电子的能量很低, 一般为几百eV, 其平均自由程非常短, 人们能够检测到的只是表面两三个原子层发出的俄歇电子, 因此, 俄歇谱仪是研究物质表面微区成分的有力工具。



## 光电效应2----- 俄歇效应





# X射线的衰减规律

- 一束强度为 $I_0$ 的X射线束，通过厚度为 $H$ 的物体后，强度被衰减为 $I_H$ 。

- 为了得到强度的衰减规律，现取离表面为 $x$ 的一薄层 $dx$ 进行分析。设X射线束穿过厚度为 $x$ 的物体后，强度衰减为 $I$ ，而穿过厚度为 $x+dx$ 的物质后的强度为 $I-dI$ ，则通过 $dx$ 厚的一层引起的强度衰减为 $dI$ 。

- 实验证明，X射线透过物质时引起的强度衰减与所通过的距离成正比

$$\frac{(I - dI) - I}{I} = -\frac{dI}{I} = \mu dx$$

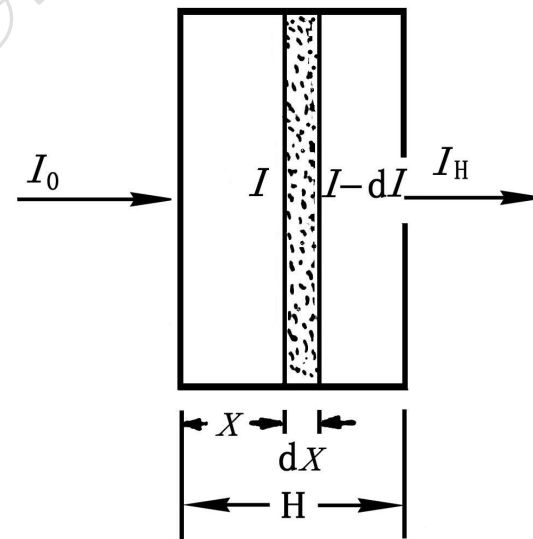


图 1-10 X 射线通过物质后的衰减



# X射线的衰减规律

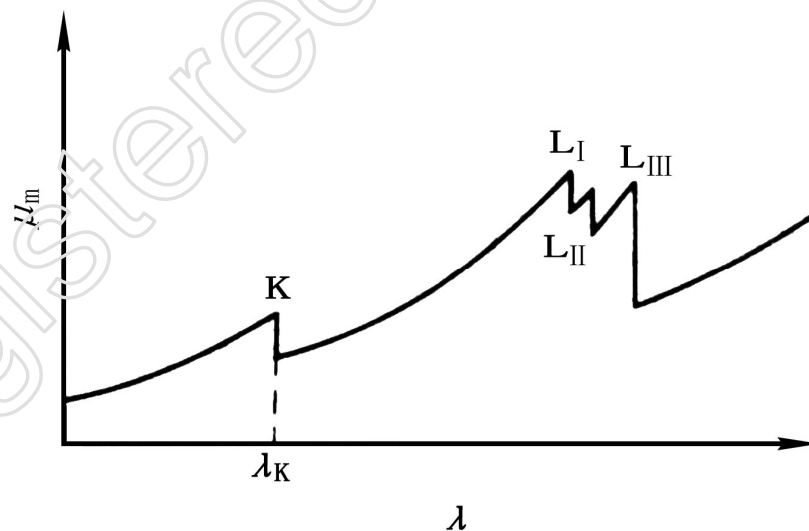
- 对 (1-12) 式积分求出强度为  $I_0$  的X射线从物体表面 (即  $x=0$ ) 穿透厚度  $H$  后的强度  $I_H$ :  
$$I_H = I_0 \exp(-\mu H)$$
- 式中  $I_H/I_0$  称穿透系数, 而  $\mu$  为线衰减系数。(1-13) 式是X射线透视学的基本公式。
- 线衰减系数  $\mu = -\ln(I_H/I_0)/H$  表示单位体积物质对X射线的衰减程度, 它与物质的密度  $\rho$  成正比, 即与物质的存在状态有关。现将 (1-13) 式改写成:
- $$I_H = I_0 e^{-(\mu/\rho) \rho H} = I_0 e^{-\mu_m \rho H}$$
- 式中  $\mu_m = \mu/\rho$  称质量衰减系数, 其单位为  $\text{cm}^2/\text{g}$ 。
- 工作中有时需要计算  $i$  个元素组成的化合物、混合物、合金和溶液等的质量衰减系数  $\mu_m$ 。由于  $\mu_m$  与物质的存在状态无关, 因此衰减系数可按下列式求得:
- $$\mu_m = \omega_1 \mu_{m1} + \omega_2 \mu_{m2} + \dots + \omega_i \mu_{mi}$$



## X射线的吸收曲线

- X射线通过物质时的衰减，是吸收和散射造成的。
- 如果用  $\sigma_m$  仍表示散射系数， $\tau_m$  表示吸收系数。在大多数情况下吸收系数比散射系数大得多，故  $\mu_m \approx \tau_m$ 。质量吸收系数与波长的三次方和元素的原子序数的三次方近似地成比例，因此

$$\mu_m \approx K\lambda^3 Z^3$$







# X射线的衰减

- 从荧光X射线的产生机理，可以解释图1—11中的吸收突变。当入射波长非常短时，它能够打出K电子，形成K吸收。但因其波长太短，K电子不易吸收这样的光子能量，因此衰减系数小。
- 随着波长的逐渐增加，K电子也越来越容易吸收这样的光子能量，因此衰减系数也逐渐增大，直到K吸收限波长为止。
- 如果入射X射线的波长比 $\lambda_K$ 稍大一点，此时入射光子的能量已无法打出K电子，不产生K吸收。而对L层电子来说，入射光子的能量又过大，也不易被吸收，因此，入射X射线的波长比 $\lambda_K$ 稍大一点时，衰减系数有最小值。同理，可以解释K吸收限至L吸收限之间曲线的变化规律。



# X射线衍射

1. 1895年伦琴发现X射线后，认为是一种波，但无法证明。
2. 当时晶体学家对晶体构造（周期性）也没有得到证明。

1912年劳厄将X射线用于 $\text{CuSO}_4$ 晶体衍射同时证明了这两个问题，从此诞生了X射线晶体衍射学



## 劳厄用X射线衍射同时证明了两个问题

1. 人们对可见光的衍射现象有了确切的了解：光栅常数( $a+b$ )只要与点光源的光波波长为同一数量级，就可产生衍射，衍射花样取决于光栅形状。
2. 晶体学家和矿物学家对晶体的认识：晶体是由原子或分子为单位的共振体（偶极子）呈周期排列的空间点阵，各共振体的间距大约是 $10^{-8}$ – $10^{-7}$ cm，M. A. Bravais已计算出14种点阵类型。



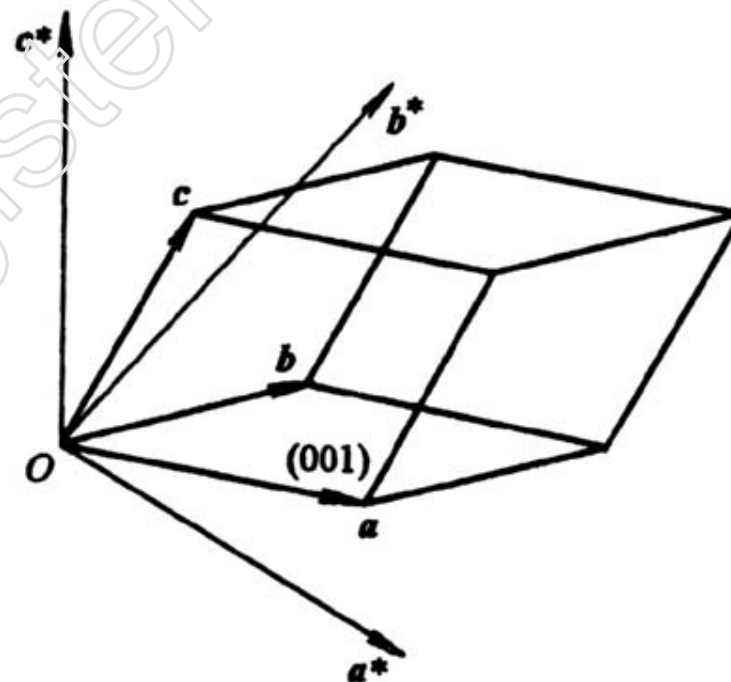
## X射线衍射可归结为两方面的问题：

- 衍射方向和衍射强度。
- 衍射方向问题是依靠布拉格方程（或倒易点阵）的理论导出的；
- 衍射强度主要介绍多晶体衍射线条的强度，将从一个电子的衍射强度研究起，接着研究一个原子的、一个晶胞的以至整个晶体的衍射强度，最后引入一些几何与物理上的修正因数，从而得出多晶体衍射线条的积分强度。



## 倒易点阵

- 晶体中的原子在三维空间周期性排列，这种点阵称为正点阵或真点阵。
- 以长度倒数为量纲与正点阵按一定法则对应的虚拟点阵——称倒易点阵





## 定义倒易点阵

- 定义倒易点阵的基本矢量垂直于正点阵异名矢量构成的平面

$$a^* = \frac{b \times c}{V}$$

$$b^* = \frac{c \times a}{V}$$

$$c^* = \frac{a \times b}{V}$$

- 所以有： $c^* \cdot c = a^* \cdot a = b^* \cdot b = 1$

$$a^* \cdot b = a^* \cdot c = b^* \cdot a = b^* \cdot c = c^* \cdot a = c^* \cdot b = 0$$

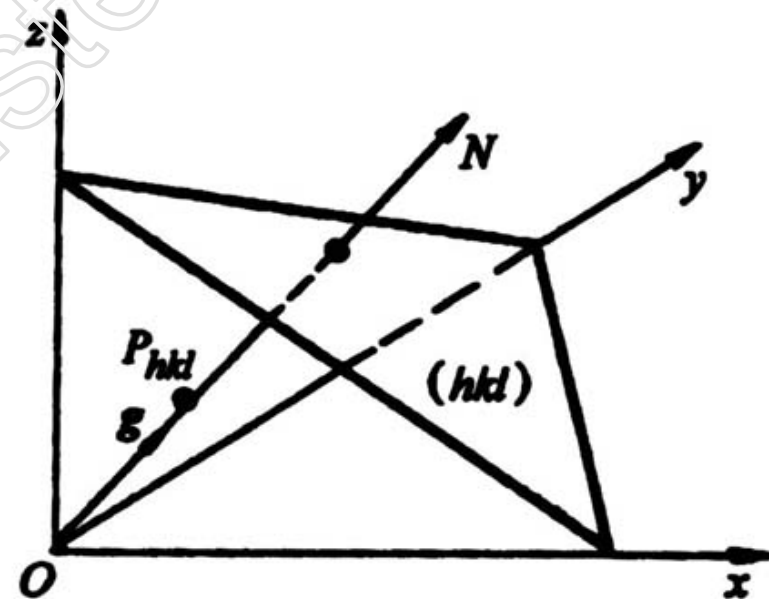
- (仅当正交晶系)  $a^* = \frac{1}{a}, b^* = \frac{1}{b}, c^* = \frac{1}{c}$





# 倒易点阵性质

- 根据定义在倒易点阵中, 从倒易原点到任一倒易点的矢量称倒易矢量  $\mathbf{g}_{hkl}$
- $\mathbf{g}^*_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$
- 可以证明:
- 1.  $\mathbf{g}^*$  矢量的长度等于其对应晶面间距的倒数
- $\mathbf{g}^*_{hkl} = 1/d_{hkl}$
- 2. 其方向与晶面相垂直
- $\mathbf{g}^* \parallel \mathbf{N}$  (晶面法线)



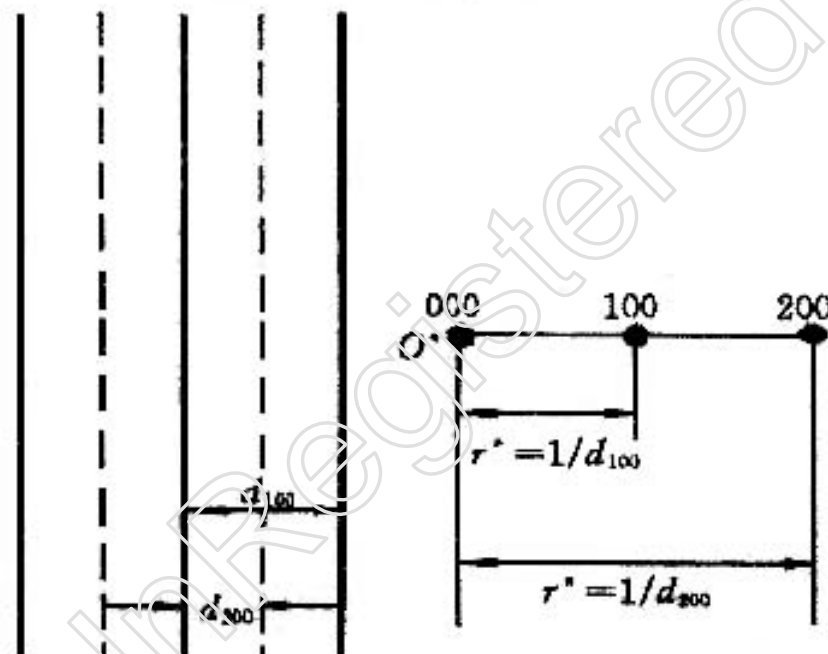


倒易阵点与正点阵 (HKL) 晶面的对应关系， $g^*$  的基本性质确切表达了其与 (HKL) 的一一对应关系，即一个  $g^*$  与一组 (HKL) 对应； $g^*$  的方向与大小表达了 (HKL) 在正点阵中的方位与晶面间距；反之，(HKL) 决定了  $g^*$  的方向与大小。 $g^*$  的基本性质也建立了作为终点的倒易 (阵) 点与 (HKL) 的一一对应关系：正点阵中每一 (HKL) 对应着一个倒易点，该倒易点在倒易点阵中坐标 (可称阵点指数) 即为 (HKL)；反之，一个阵点指数为 HKL 的倒易点对应正点阵中一组 (HKL)，(HKL) 方位与晶面间距由该倒易点相应的决定，下图为晶面与倒易矢量 (倒易点) 对应关系示例。

倒易点阵的建立：若已知晶体点阵参数，即由式 ( ) 可求得其相应倒易点阵参数，从而建立其倒易点阵。也可依据与 (HKL) 的对应关系，通过作图法建立倒易点阵。即在正点阵中取若干不同方位的 (HKL)，并据其作出对应的，各终点的阵列即为倒易点阵。



# 晶面与倒易结点的关系



图

晶面与倒易矢量（倒易点）  
的对应关系

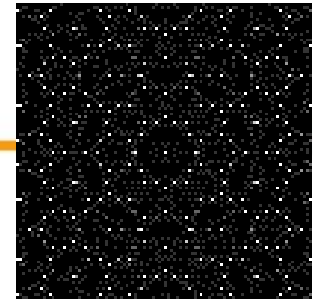


## 晶带轴

- 在晶体中如果若干个晶面同时平行于某一轴向时，则这些晶面属于同一晶带，而这个轴向就称为晶带轴。
- 若晶带轴的方向指数为 $[uvw]$ ，晶带中某晶面的指数为 $(hkl)$ ，则 $(hkl)$ 的倒易矢量 $g$ 必定垂直于 $[uvw]$ 。则
- $[uvw] = ua + vb + wc$
- $g_{hkl} = ha^* + kb^* + lc^*$
- 这两个矢量互相垂直，则其数量积必为零，故 $(ua + vb + wc) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) = 0$
- 将上式展开，并参考式（2-3）及式（2-4）得
- $hu + kv + lw = 0$



# 晶带轴指数



- 当某晶带中二晶面的指数已知时，则对应倒易矢量的矢积必行晶带轴矢量，可通过联立方程来求解晶带轴的指数。但为了方便，一般采用交叉法求解。例如两晶面的指数分别为  $(h_1 k_1 l_1)$  及  $(h_2 k_2 l_2)$ ，其相应的晶带轴  $[uvw]$  为
- $$\begin{array}{ccccccc}
 h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\
 & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow \\
 & & & & & & \\
 h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \\
 & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow & \swarrow & \searrow \\
 & u & v & w & & & 
 \end{array}$$
- 即  $u : v : w = (k_1 l_2 - k_2 l_1) : (l_1 h_2 - l_2 h_1) : (h_1 k_2 - h_2 k_1)$
- 采用类似的方法可求出同属二已知晶向的晶面指数。



# 布拉格方程

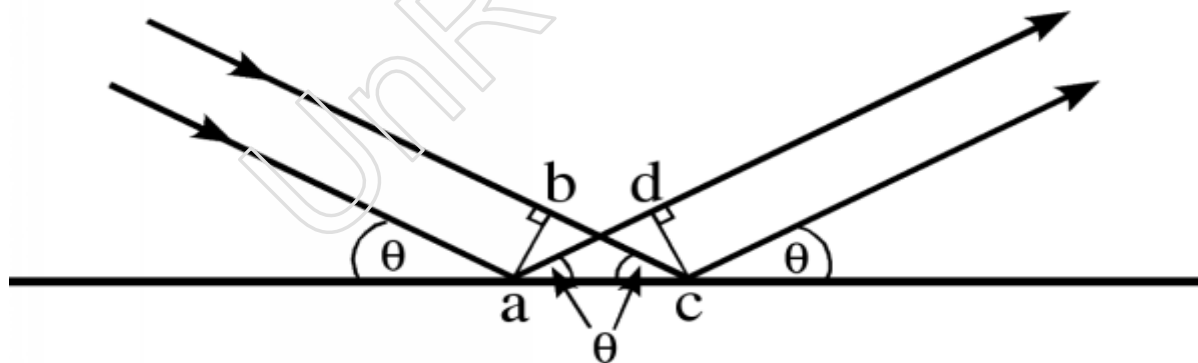
- 用劳厄方程描述x射线被晶体的衍射现象时，入射线、衍射线与晶轴的六个夹角不易确定，用该方程组求点阵常数比较困难。所以，劳厄方程虽能解释衍射现象，但使用不便。1912年英国物理学家布拉格父子（Bragg, W. H. & Bragg, W. L.）从x射线被原子面“反射”的观点出发，推出了非常重要和实用的布拉格定律。
- 可以说，劳厄方程是从原子列散射波的干涉出发，去求X射线照射晶体时衍射线束的方向，而布拉格定律则是从原子面散射波的干涉出发，去求x射线照射晶体时衍射线束的方向，两者的物理本质相同。





## 布拉格定律的推证

- 当X射线照射到晶体上时，考虑一层原子面上散射X射线的干涉。当X射线以角入射到原子面并以角散射时，相距为 $a$ 的两原子散射x射的光程差为：
- $\delta = a(\cos \theta - \cos \beta)$
- 当光程差等于波长的整数倍（ $n\lambda$ ）时，在  $\theta$  角方向散射干涉加强。即程差  $\delta = 0$ ，从式（3-11）式可得  $\theta = \beta$ 。即是说，当入射角与散射角相等时，一层原子面上所有散射波干涉将会加强。与可见光的反射定律相类似，X射线从一层原子面呈镜面反射的方向，就是散射线干涉加强的方向，因此，常将这种散射称从晶面反射。

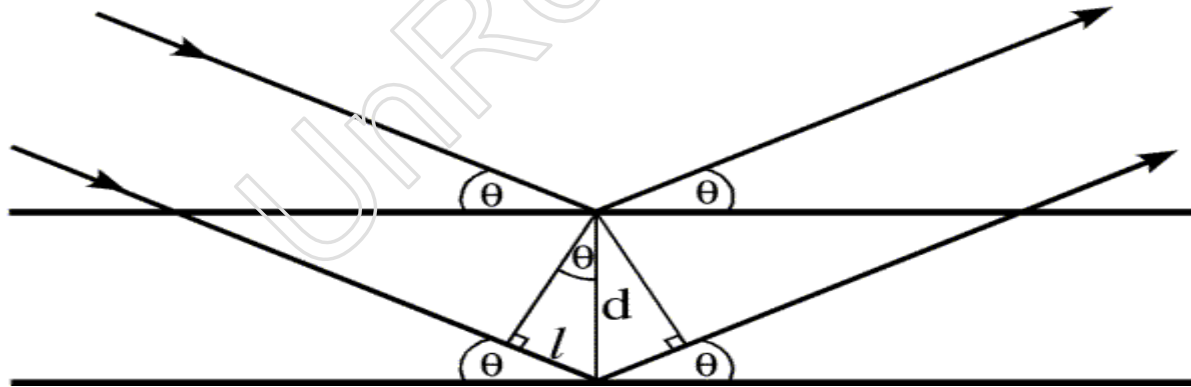




## 布拉格定律的推证

- x射线有强的穿透能力，在x射线作用下晶体的散射线来自若干层原子面，除同一层原子面的散射线互相干涉外，各原子面的散射线之间还要互相干涉。这里只讨论两相邻原子面的散射波的干涉。过D点分别向入射线和反射线作垂线，则AD之前和CD之后两束射线的光程相同，它们的程差为 $AB+BC=2d\sin\theta$ 。当光程差等于波长的整数倍时，相邻原子面散射波干涉加强，即干涉加强条件为：

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





## 布拉格定律的讨论——（1）选择反射

- X射线在晶体中的衍射，实质上是晶体中各原子相干散射波之间互相干涉的结果。但因衍射线的方向恰好相当于原子面对入射线的反射，故可用布拉格定律代表反射规律来描述衍射线束的方向。
- 在以后的讨论中，常用“反射”这个术语描述衍射问题，或者将“反射”和“衍射”作为同义词混合使用。
- 但应强调指出，x射线从原子面的反射和可见光的镜面反射不同，前者是有选择地反射，其选择条件为布拉格定律；而一束可见光以任意角度投射到镜面上时都可以产生反射，即反射不受条件限制。
- 因此，将x射线的晶面反射称为选择反射，反射之所以有选择性，是晶体内若干原子面反射线干涉的结果。



## 布拉格定律的讨论——(2) 衍射的限制条件

- 由布拉格公式  $2d \sin \theta = n \lambda$  可知,  $\sin \theta = n \lambda / 2d$ , 因  $\sin \theta < 1$ , 故  $n \lambda / 2d < 1$ 。
- 为使物理意义更清楚, 现考虑  $n=1$  (即1级反射) 的情况, 此时  $\lambda / 2 < d$ , 这就是能产生衍射的限制条件。
- 它说明用波长为的x射线照射晶体时, 晶体中只有面间距  $d > \lambda / 2$  的晶面才能产生衍射。
- 例如的一组晶面间距从大到小的顺序:  $2.02\text{\AA}$ ,  $1.43\text{\AA}$ ,  $1.17\text{\AA}$ ,  $1.01\text{\AA}$ ,  $0.90\text{\AA}$ ,  $0.83\text{\AA}$ ,  $0.76\text{\AA}$ .....当用波长为  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.94\text{\AA}$  的铁靶照射时, 因  $\lambda_{\text{K}\alpha} / 2 = 0.97\text{\AA}$ , 只有四个  $d$  大于它, 故产生衍射的晶面组有四个。如用铜靶进行照射, 因  $\lambda_{\text{K}\alpha} / 2 = 0.77\text{\AA}$ , 故前六个晶面组都能产生衍射。



## 布拉格定律的讨论—— (3) 干涉面和干涉指数

- 为了方便，常将布拉格公式改写成。

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

- 如令  $d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n}$ ，则  $2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$

- 这样由 (hkl) 晶面的n级反射，可以看成由面间距为的 (HKL) 晶面的1级反射，(hkl) 与 (HKL) 面互相平行。面间距为的晶面不一定是晶体中的原子面，而是为了简化布拉格公式而引入的反射面，常将它称为干涉面。

## 布拉格定律的讨论—— (3) 干涉面和干涉指数

- 干涉指数有公约数 $n$ ，而晶面指数只能是互质的整数。当干涉指数也互为质数时，它就代表一组真实的晶面，因此，干涉指数为晶面指数的推广，是广义的晶面指数。





# 布拉格定律的讨论——

## (4) 衍射线方向与晶体结构的关系

- 从  $2d \sin \theta = \lambda$  看出，波长选定之后，衍射线束的方向（用  $\theta$  表示）是晶面间距  $d$  的函数。如将立方、正方、斜方晶系的面间距公式代入布拉格公式，并进行平方后得：
- 立方系 
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$
- 正方系 
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$$
- 斜方系 
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{H^2}{a^2} + \frac{K^2}{b^2} + \frac{L^2}{c^2} \right)$$
- 从上面三个公式可以看出，波长选定后，不同晶系或同一晶系而晶胞大小不同的晶体，其衍射线束的方向不相同。因此，研究衍射线束的方向，可以确定晶胞的形状大小。另外，从上述三式还能看出，衍射线束的方向与原子在晶胞中的位置和原子种类无关，只有通过衍射线束强度的研究，才能解决这类问题。



# 布拉格方程应用

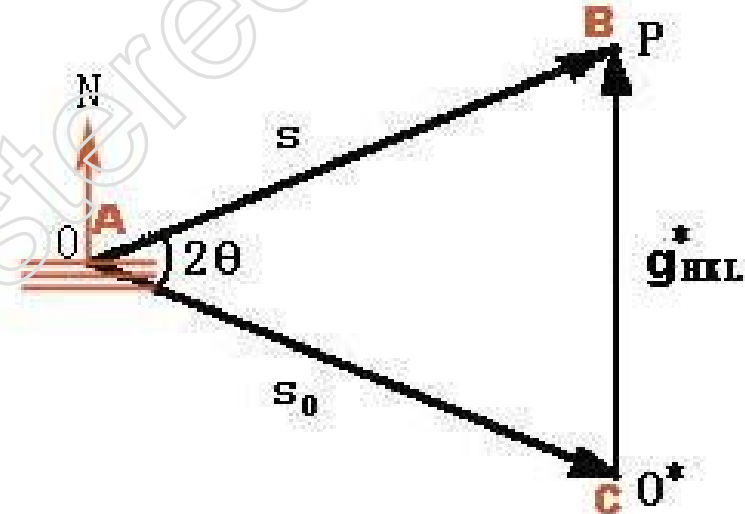
- 布拉格方程是X射线衍射分布中最重要的基础公式，它形式简单，能够说明衍射的基本关系，所以应用非常广泛。从实验角度可归结为两方面的应用：
- 一方面是用已知波长的X射线去照射晶体，通过衍射角的测量求得晶体中各晶面的面间距 $d$ ，这就是结构分析-----  
- X射线衍射学；
- 另一方面是用一种已知面间距的晶体来反射从试样发射出来的X射线，通过衍射角的测量求得X射线的波长，这就是X射线光谱学。该法除可进行光谱结构的研究外，从X射线的波长还可确定试样的组成元素。电子探针就是按这原理设计的。



# 衍射矢量方程

- x射线照射晶体产生的衍射线束的方向，不仅可以用布拉格定律描述，在引入倒易点阵后，还能用衍射矢量方程描述。
- 在图中，P为原子面，N为它的法线。假如一束x射线被晶面反射，入射线方向的单位矢量为 $S_0$ ，衍射线方向的单位矢量为 $S$ ，则称为衍射矢量

$$\vec{S} - \vec{S}_0$$



衍射矢量三角形——衍射  
矢量方程的几何图解



## 衍射矢量方程

$$\left| \vec{S} - \vec{S}_0 \right| = 2 \sin \theta = \frac{\lambda}{d_{HKL}} \quad \frac{\left| \vec{S} - \vec{S}_0 \right|}{\lambda} = \frac{1}{d_{HKL}}$$

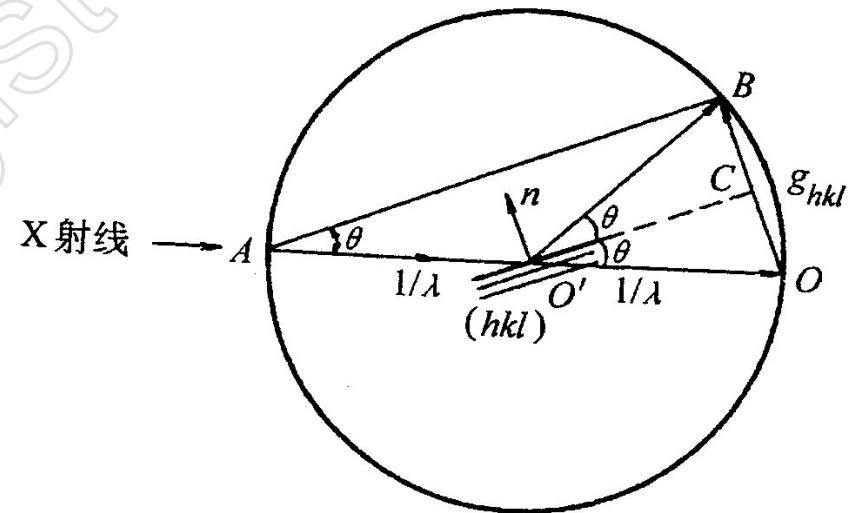
- 如前所述，衍射矢量  $\left( \vec{S} - \vec{S}_0 \right) \parallel \vec{N}$ ，即平行于倒易矢量。而上式的右端就是倒易矢量的大小，因此，去掉左端的绝对值符号而用倒易矢量替换右端后有

$$\frac{\vec{S}}{\lambda} - \frac{\vec{S}_0}{\lambda} = \vec{g}^* = H \vec{a}^* + K \vec{b}^* + L \vec{c}^*$$

# 厄瓦尔德图解

衍射矢量方程可以用等腰矢量三角形表达，它表示产生衍射时，入射线方向矢量，衍射线方向矢量和倒易矢量之间的几何关系。这种关系说明，要使（**HKL**）晶面发生反射，入射线必须沿一定方向入射，以保证反射线方向的矢量  $\frac{\vec{S}}{\lambda}$  端点恰好落在倒易矢量  $\vec{r}^*$  的端点上，即  $\frac{\vec{S}}{\lambda}$  的端点应落在 **HKL** 倒易点上。

- 爱瓦尔德 將等腰三角形置于圆中便构成了非常简单的衍射方程图解法

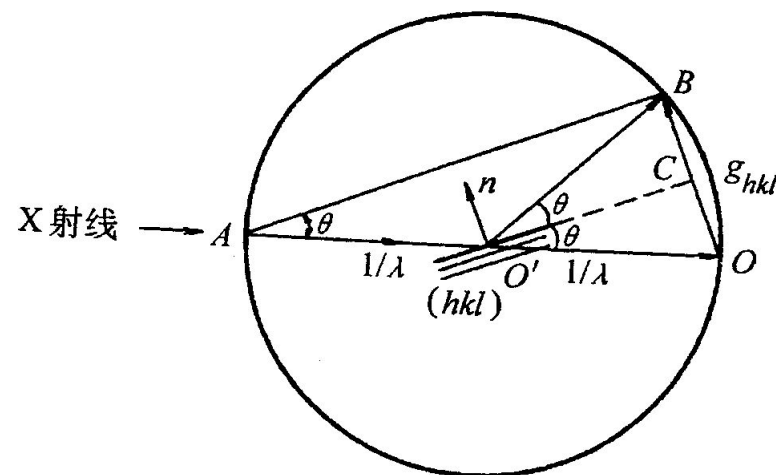




## 厄瓦尔德图解

- 首先作晶体的倒易点阵， $O$ 为倒易原点。  
入射线沿 $O'O$ 方向入射，且令 $O'O = S_0/\lambda$ 。  
以 $O'$ 为球心，以 $1/\lambda$ 为半径画一球，称反射球。若球面与倒易点 $B$ 相交，连 $O'B$ 则有  
 $O'B - S_0/\lambda = OB$ ，这里 $OB$ 为一倒易矢量。  
因 $O'O = OB = 1/\lambda$ ，故 $\triangle O'OB$ 为与等腰三角形等效， $O'B$ 是一衍射线方向。由此可见，  
当x射线沿 $O'O$ 方向入射的情况下，所有能发生反射的晶面，其倒易点都应落在以 $O'$ 为球心。以 $1/\lambda$ 为半径的球面上，从球心 $O'$ 指向倒易点的方向是相应晶面反射线的方向。以上求衍射线方向的作图法称爱瓦尔德图解，它是解释各种衍射花样的有力工具。

- 那些落在球面上的倒易点才能产生衍射!

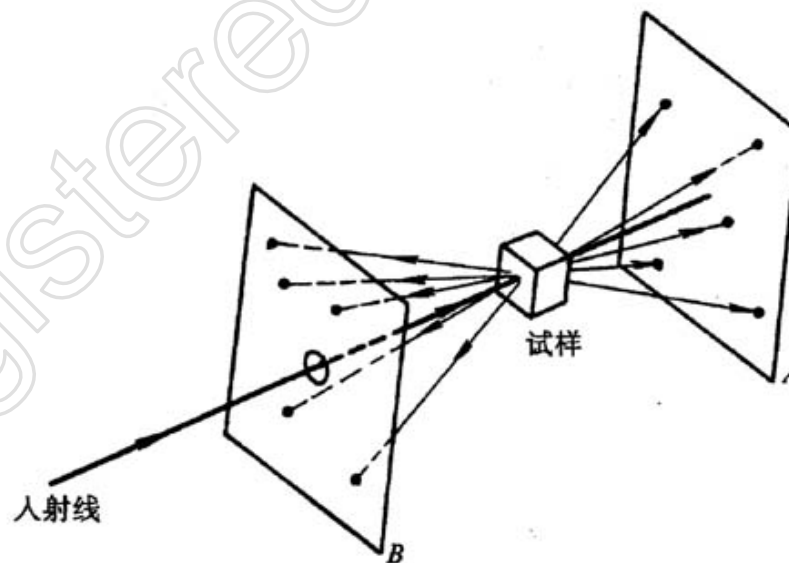






## 劳埃法

- 劳埃法是德国物理学家劳埃在1912年首先提出的，是最早的X射线分析方法，它用垂直于入射线的平底片记录衍射线而得到劳埃斑点。
- 如图所示，图中A为透射相，B为背射相，目前劳埃法用于单晶体取向测定及晶体对称性的研究。

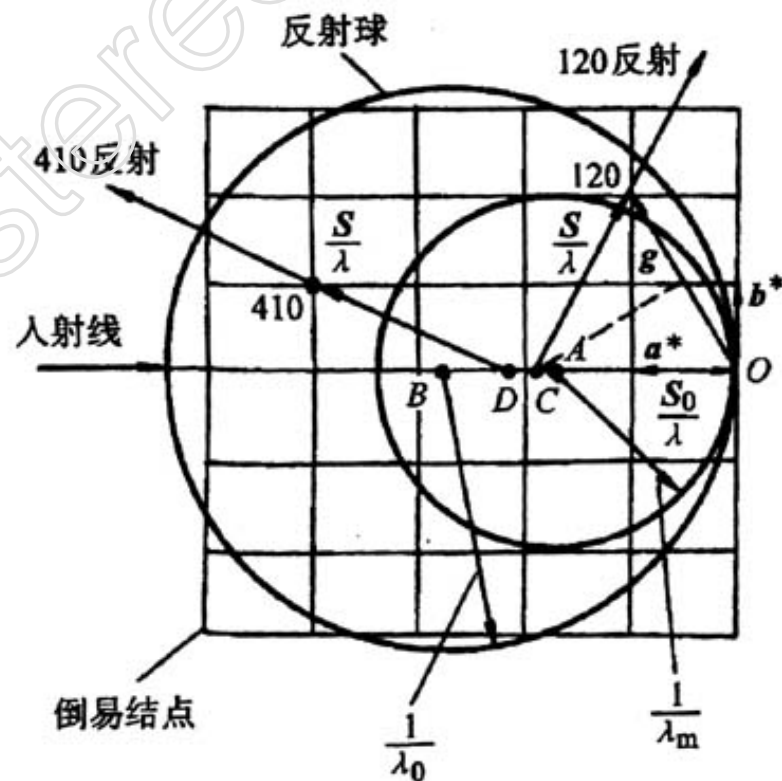




# 劳埃法

## 采用连续X射线照射不动的单晶体

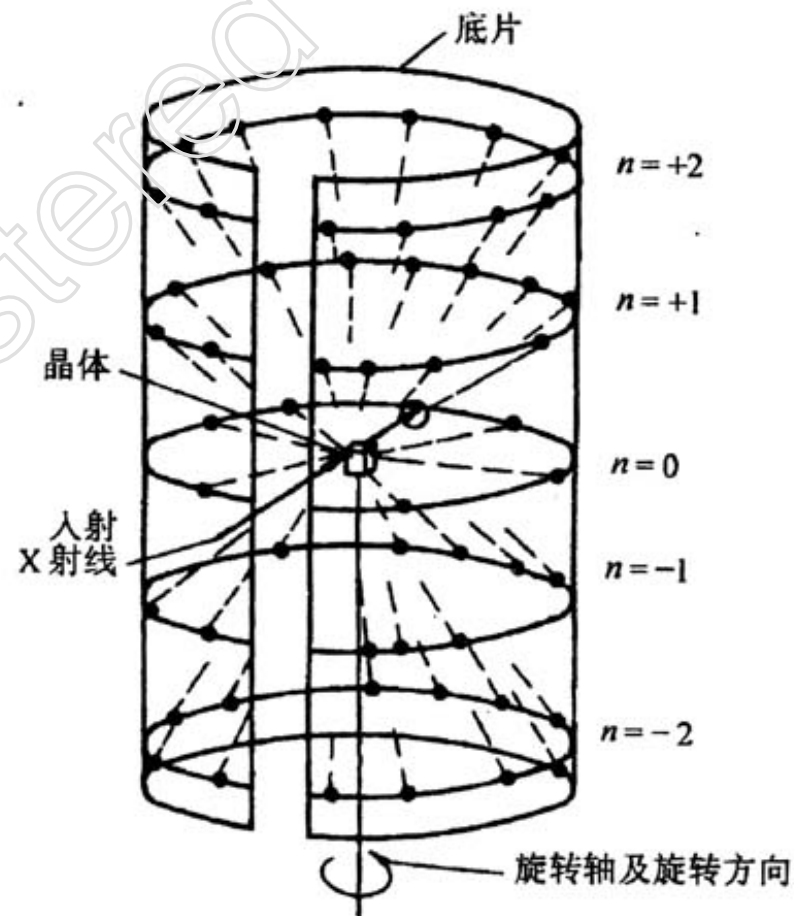
- 连续谱的波长有一个范围，从  $\lambda_0$  (短波限) 到  $\lambda_m$ 。右图为零层倒易点阵以及两个极限波长反射球的截面。
- 大球以B为中心，其半径为  $\lambda_0$  的倒数；小球以A为中心，其半径为  $\lambda_m$  的倒数。在这两个球之间，以线段AB上的点为中心有无限多个球，其半径从(BO)连续变化到(AO)。凡是落到这两个球面之间的区域的倒易结点，均满足布拉格条件，它们将与对应某一波长的反射球面相交而获得衍射。



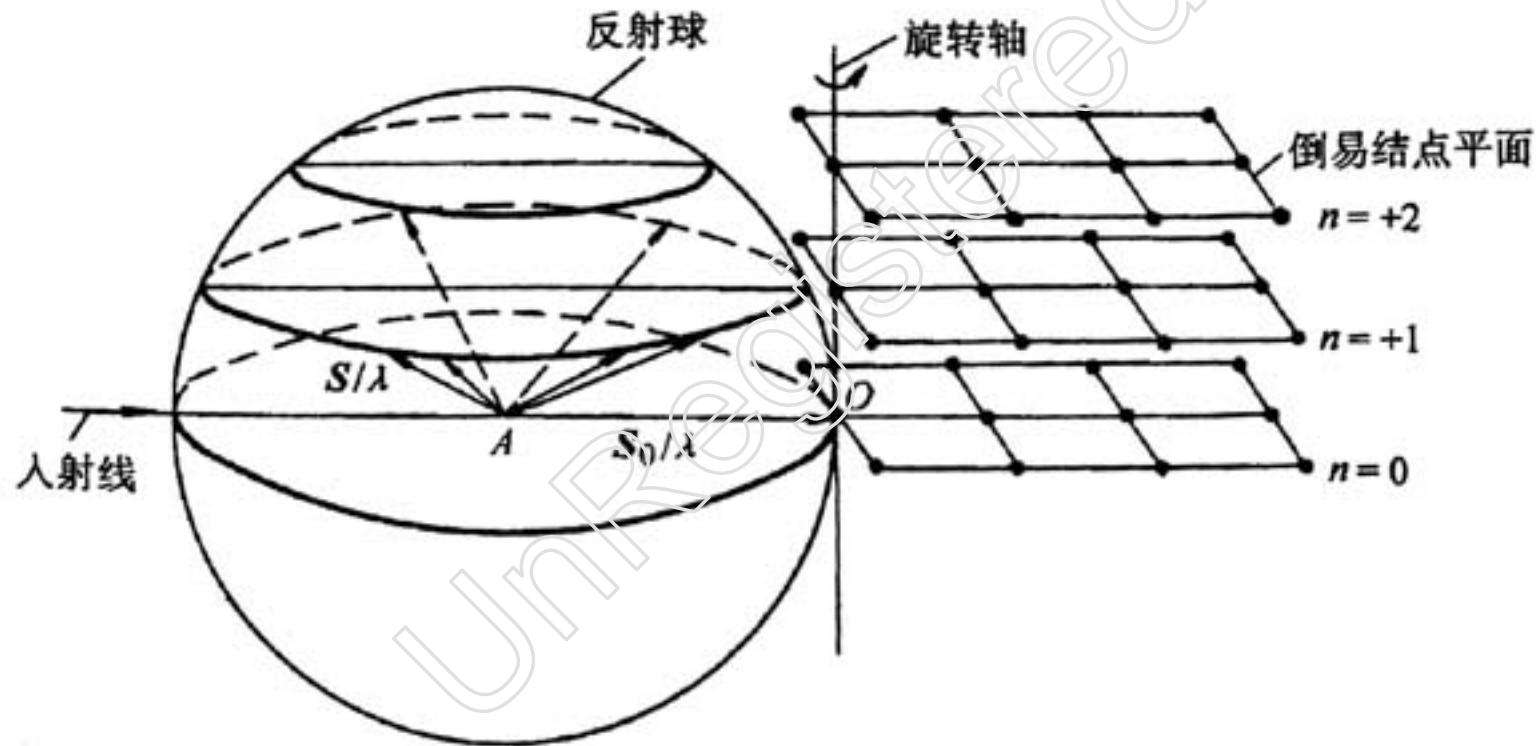


# 周转晶体法

- 周转晶体法采用单色X射线照射转动的单晶体，并用一张以旋转轴为轴的圆筒形底片来记录
- 晶体绕晶轴旋转相当于其倒易点阵围绕过原点O并与反射球相切的一根轴转动，于是某些结点将瞬时地通过反射球面。
- 凡是倒易矢量 $g$ 值小于反射球直径 ( $g=1/d \leq 2/\lambda$ ) 的那些倒易点，都有可能与球面相遇而产生衍射。



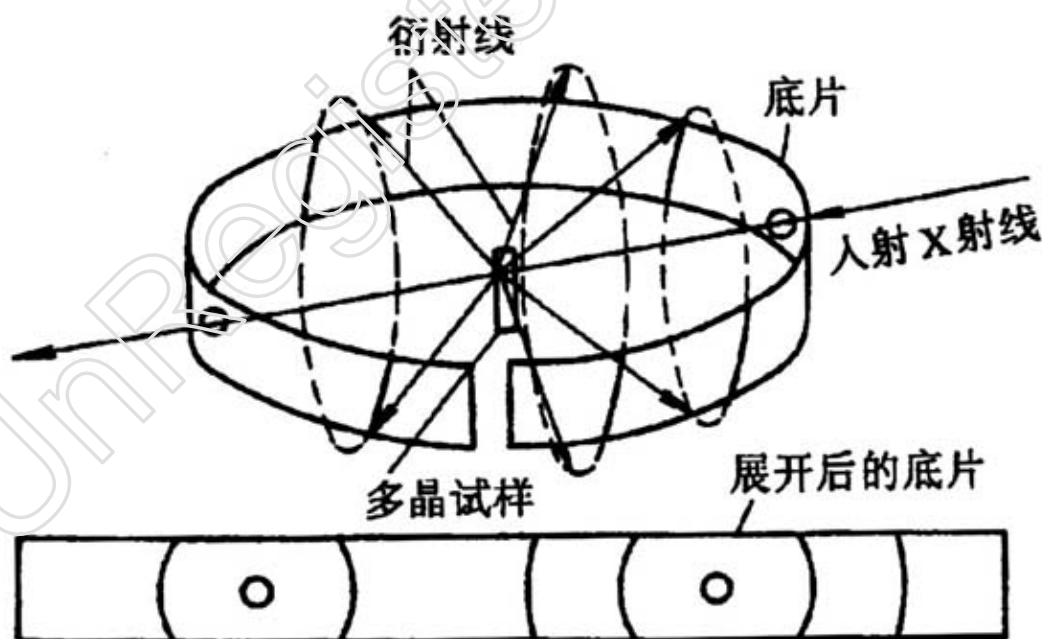
# 周转晶体法





# 粉末多晶法

- 该法采用单色X射线照射多晶试样

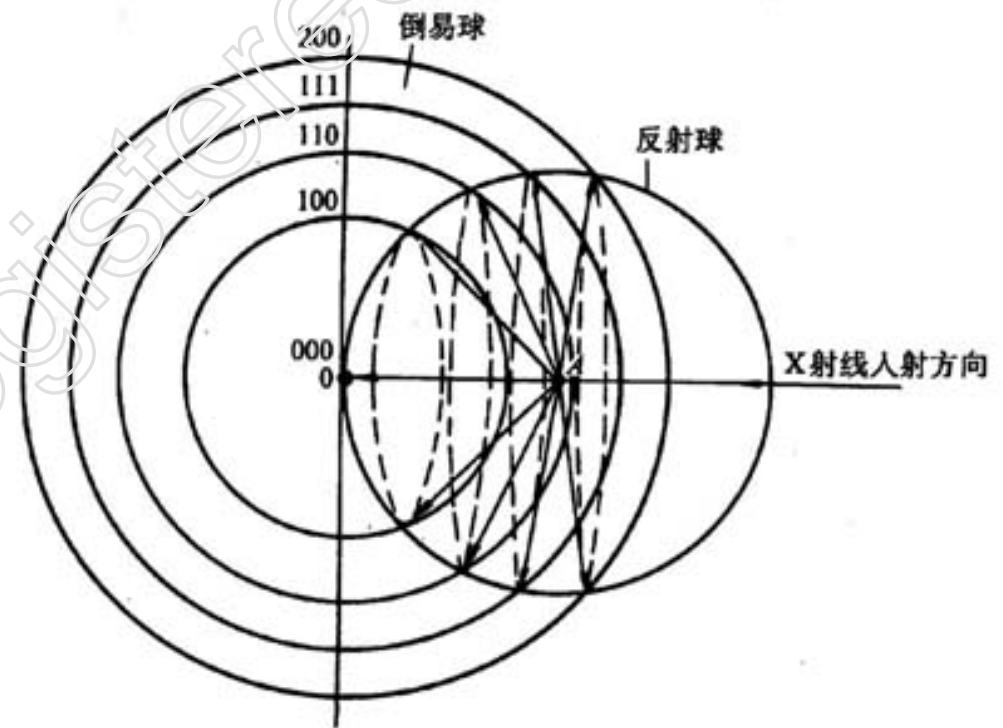






## 粉末多晶法

- 多晶体是数量众多的单晶. 是无数单晶体围绕所有可能的轴取向混乱的集合体.
- 同一晶面族的倒易矢量长度相等, 位向不同, 其矢量端点构成倒易球面
- 不同晶面族构成不同直径的倒易球
- 倒易球与反射球相交的圆环满足布拉格条件产生衍射, 这些环与反射球中心连起来构成反射圆锥







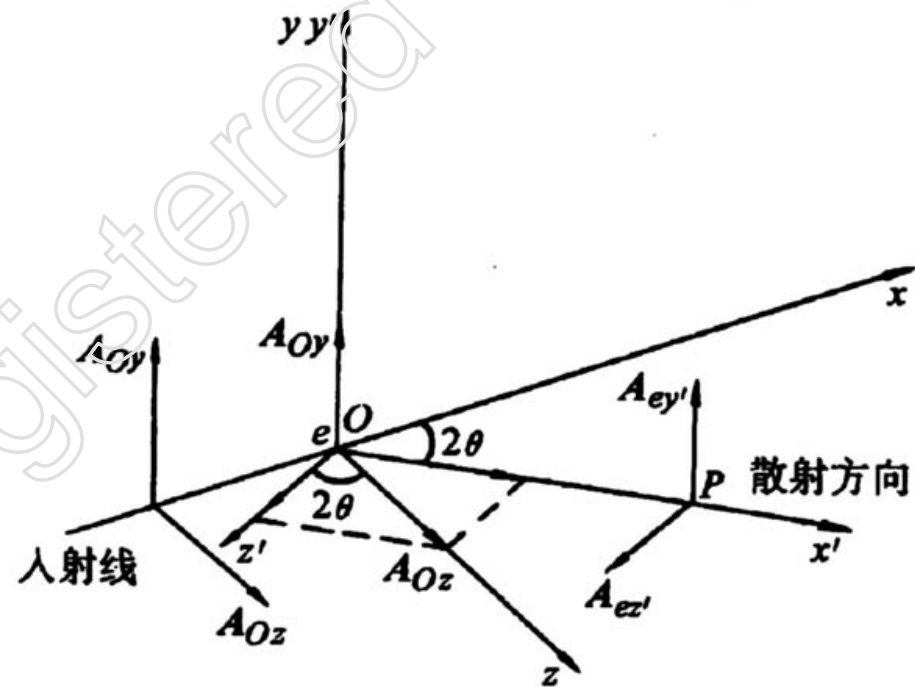
# X射线的强度

- X射线衍射理论能将晶体结构与衍射花样有机地联系起来，它包括衍射线束的方向、强度和形状。
- 衍射线束的方向由晶胞的形状大小决定
- 衍射线束的强度由晶胞中原子的位置和种类决定，
- 衍射线束的形状大小与晶体的形状大小相关。
- 
- 下面我们将从一个电子、一个原子、一个晶胞、一个晶体、粉末多晶循序渐进地介绍它们对X射线的散射，讨论散射波的合成振幅与强度



## 一个电子对X射线的散射

- 当入射线与原子内受核束缚较紧的电子相遇，光量子能量不足以使原子电离，但电子可在X射线交变电场作用下发生受迫振动，这样电子就成为一个电磁波的发射源，向周围辐射与入射X射线波长相同的辐射——称相干散射。
- X射线射到电子 $e$ 后，在空间一点 $P$ 处的相干散射强度为



$$I_e = \frac{I}{R^2} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left( \frac{e^2}{mc} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$



## 质子或原子核对X射线的散射

- 若将汤姆逊公式用于质子或原子核，由于质子的质量是电子的**1840**倍，则散射强度只有电子的 $1 / (1840)^2$ ，可忽略不计。所以物质对X射线的散射可以认为只是电子的散射。
- 相干散射波虽然只占入射能量的极小部分，但由于它的相干特性而成为X射线衍射分析的基础。



# 一个原子对X射线的衍射

- 当一束x射线与一个原子相遇，原子核的散射可以忽略不计。原子序数为**Z**的原子周围的**Z**个电子可以看成集中在一点，它们的总质量为**Zm**，总电量为**Ze**，衍射强度为：

$$I_a = I_0 \frac{(Z_e)^4}{(Z_m)^2 R^2 c^4} = Z^2 I_e$$

- 原子中所有电子并不集中在一点，他们的散射波之间有一定的位相差。则衍射强度为：
- f < Z**      **f**---原子散射因子

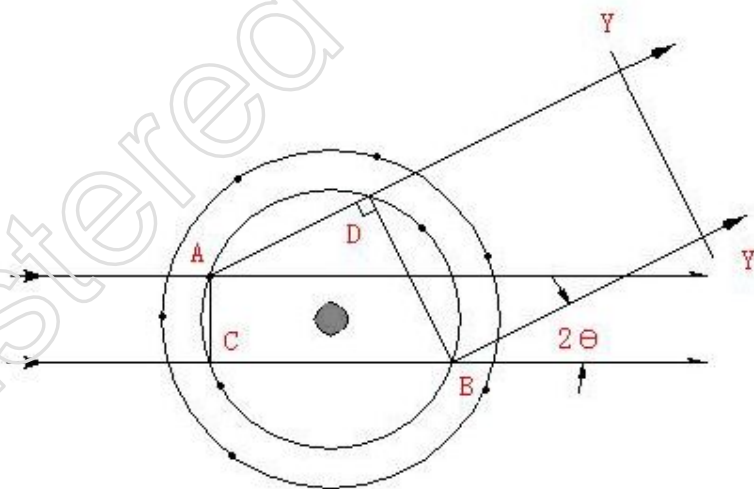


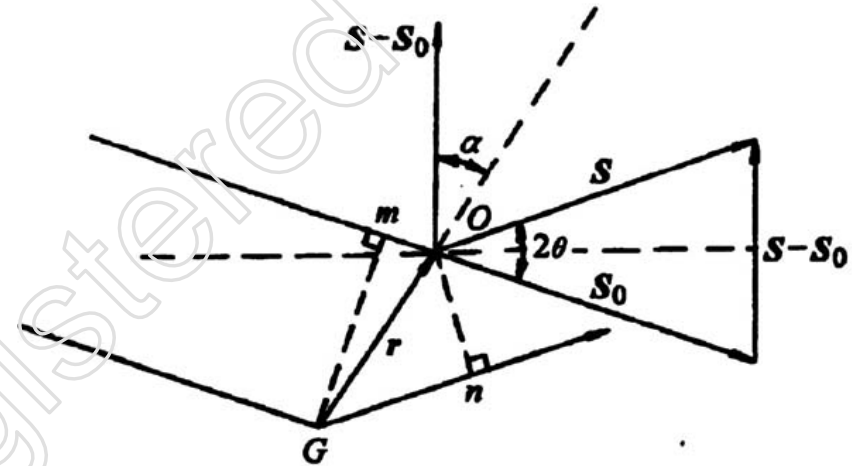
图5-11 原子中各电子散射波的相互干涉

$$I_a = f^2 I_e$$



## 一个原子对X射线的衍射

- 原子中的电子在其周围形成电子云，当散射角  $2\theta = 0$  时，各电子在这个方向的散射波之间没有光程差，它们的合成振幅为  $Aa = ZAe$ ；
- 当散射角  $2\theta \neq 0$  时，如图所示，观察原点  $O$  和空间一点  $G$  的电子，它们的相干散射波在  $2\theta$  角方向上有光程差。
- 设入射和散射方向的单位矢量分别是  $S_0$  和  $S$ ，位矢  $\overrightarrow{GO} = r$  则其相位差  $\Phi$  为：



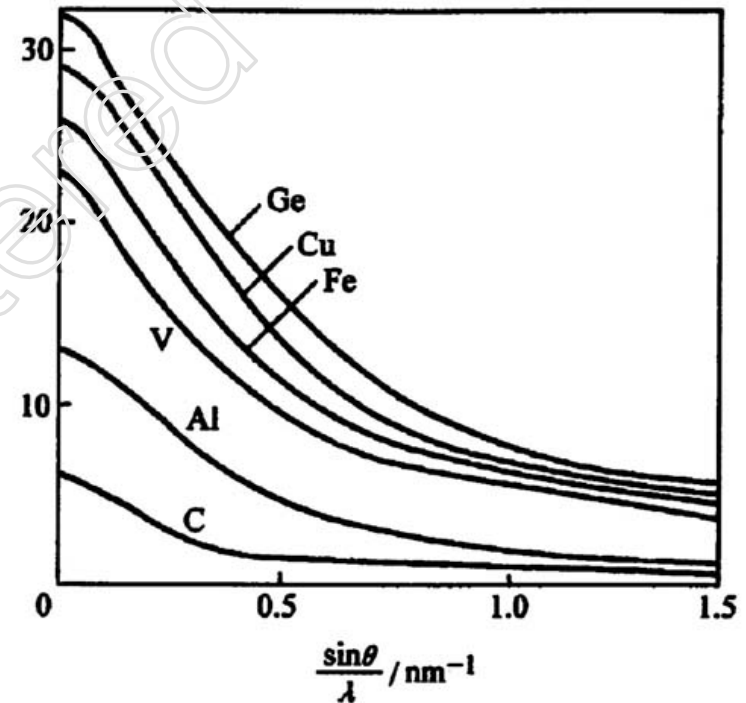
$$\delta = Gn - Om = r \cdot S - r \cdot S_0 = r(S - S_0)$$

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (Gn - Om) = \frac{2\pi}{\lambda} r(S - S_0)$$



## 原子对X射线的衍射

- 对  $\Phi$  积分可求合成振幅  $A_a$ , 原子散射因子  $f$  为下式
- $f$  的大小受  $Z$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  影响 (见右图)



$$f = \frac{A_a}{A_e} = \frac{\text{一个原子中所有电子相干散射波的合成振幅}}{\text{一个电子相干散射波的振幅}}$$

则

$$f = \int_v \rho(r) e^{i\Phi} dV \quad (2-16)$$





# 一个晶胞对X射线的衍射

- 简单点阵只由一种原子组成，每个晶胞只有一个原子，它分布在晶胞的顶角上，单位晶胞的散射强度相当于一个原子的散射强度。
- 复杂点阵晶胞中含有 $n$ 个相同或不同种类的原子，它们除占据单胞的顶角外，还可能出现在体心、面心或其他位置。
- 复杂点阵单胞的散射波振幅应为单胞中各原子的散射振幅的矢量合成。由于衍射线的相互干涉，某些方向的强度将会加强，而某些方向的强度将会减弱甚至消失。这种规律称为系统消光（或结构消光）。



# 晶胞中原子对X射线散射波的合成振幅

- 原子间的相位差：

$$\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi r_j \cdot g = 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)$$

- 合成振幅：

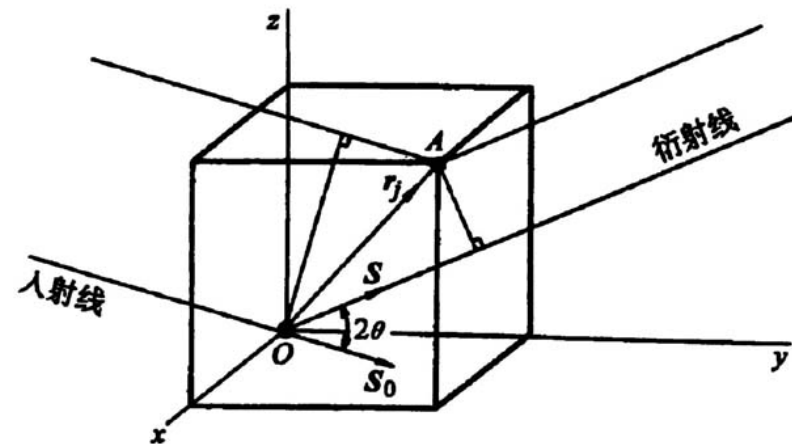
$$A_b = A_e (f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \cdots + f_n e^{i\phi_n}) = A_e \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

- 定义结构振幅为F

$$F_{HKL} = \frac{\text{一个晶胞的相干散射波振幅}}{\text{一个电子的相干散射波振幅}} = \frac{A_b}{A_e}$$

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

- $|F_{HKL}|^2$  ----- 称之结构因子





## 结构振幅的计算

- 结构振幅为:  $F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$
- 可将复数展开成三角函数形式  $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$
- 则  $F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)]$

$$\begin{aligned} |F_{HKL}|^2 &= F_{HKL} F_{HKL}^* = \left[ \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \\ &\quad + \left[ \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2 \end{aligned}$$

- 由此可计算各种晶胞的结构振幅



## 结构振幅的计算1、简单点阵

- 单胞中只有一个原子，基坐标为  $(0, 0, 0)$ ，原子散射因数为  $f$ ，根据式 (2-20)：

$$|F_{HKL}|^2 = [f \cos 2\pi(0)]^2 + [f \sin 2\pi(0)]^2 = f^2$$

- 该种点阵其结构因数与HKL无关，即HKL为任意整数时均能产生衍射，例如  $(100)$ 、 $(110)$ 、 $(111)$ 、 $(200)$ 、 $(210)$  ...。能够出现的衍射面指数平方和之比是

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : (H_3^2 + K_3^2 + L_3^2) \cdots \\ = 1^2 : (1^2 + 1^2) : (1^2 + 1^2 + 1^2) : 2^2 : (2^2 + 1^2) \cdots = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 \cdots$$



## 结构振幅的计算2、体心点阵

- 单胞中有两种位置的原子，即顶角原子，其坐标为  $(0, 0, 0)$  及体心原子，其坐标为  $(1/2, 1/2, 1/2)$

$$\begin{aligned} |F_{HKL}|^2 &= [f_1 \cos 2\pi(0) + f_2 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})]^2 \\ &\quad + [f_1 \sin 2\pi(0) + f_2 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})]^2 \\ &= f^2 [1 + \cos \pi(H + K + L)]^2 \end{aligned}$$

- 1) 当  $H+K+L$ =奇数时， $|F_{HKL}|^2 = f^2 (1-1) = 0$ ，即该晶面的散射强度为零，这些晶面的衍射线不可能出现，例如  $(100)$ 、 $(111)$ 、 $(210)$ 、 $(300)$ 、 $(311)$  等。
- 2) 当  $H+K+L$ =偶数时， $|F_{HKL}|^2 = f^2 (1+1)^2 = 4f^2$ ，即体心点阵只有指数之和为偶数的晶面可产生衍射，例如  $(110)$ 、 $(200)$ 、 $(211)$ 、 $(220)$ 、 $(310)$  ...。这些晶面的指数平方和之比是  $(1^2+1^2) : 2^2 : (2^2+1^2+1^2) : (3^2+1^2) \dots = 2 : 4 : 6 : 8 : 10 \dots$ 。



# 结构振幅的计算3、面心点阵

单胞中有四种位置的原子，它们的坐标分别是  $(0, 0, 0)$ 、

$(0, 1/2, 1/2)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$

$$|F_{HKL}|^2 = [f_1 \cos 2\pi(0) + f_2 \cos 2\pi(\frac{K}{2} + \frac{L}{2}) + f_3 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2}) + f_4 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})]^2 + [f_1 \sin 2\pi(0) + f_2 \sin 2\pi(\frac{K}{2} + \frac{L}{2}) + f_3 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2}) + f_4 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})]^2 = f^2 [1 + \cos \pi(K + L) + \cos \pi(H + K) + \cos \pi(H + L)]^2$$

1) 当H、K、L全为奇数或全为偶数时  $|F_{HKL}|^2 = f^2 (1 + 1 + 1 + 1)^2 = 16f^2$

2) 当H、K、L为奇数混杂时（2个奇数1个偶数或2个偶数1个奇数）

$$|F_{HKL}|^2 = f^2 (1 - 1 + 1 - 1)^2 = 0$$

即面心立方点阵只有指数为全奇或全偶的晶面才能产生衍射，例如  $(111)$ 、 $(200)$ 、 $(220)$ 、 $(311)$ 、 $(222)$ 、 $(400)$  ...。能够出现的衍射线，其指数平方和之比是：3：4：8：11；12：16...=1；1.33：2.67：3.67：

4：5.33...





## 三种晶体可能出现衍射的晶面

- 简单点阵:什么晶面都能产生衍射
- 体心点阵:指数和为偶数的晶面
- 面心点阵:指数为全奇或全偶的晶面
- 由上可见满足布拉格方程只是**必要条件**,衍射强度不为**0**是**充分条件**,即**F不为0**

简单		体心	面心
$m$	$hkl$		
1	100		
2	110		
3	111		
4	200		
5	210		
6	211		
8	220		
9	300,221		
10	310		
11	311		
12	222		
13	320		
14	321		
16	400		
17	410,322		
18	411,330		
19	331		
20	420		



## 晶胞不是同种原子——结构振幅的计算

- 由异类原子组成的物质，例如化合物，其结构因数的计算与上述大体相同，但由于组成化合物的元素有别，致使衍射线分布会有较大的差异。
- $\text{AuCu}_3$ 是一典型例子，在 $395^\circ\text{C}$ 以上是无序固溶体，每个原子位置上发现Au和Cu的几率分别为0.25和0.75，这个平均原子的原子散射因数 $f_{\text{平均}}=0.25f_{\text{Au}}+0.75f_{\text{Cu}}$ 。无序态时， $\text{AuCu}_3$ 遵循面心点阵消光规律，
- 在 $395^\circ\text{C}$ 以下， $\text{AuCu}_3$ 便是有序态，此时Au原子占据晶胞顶角位置，Cu原子则占据面心位置。Au原子坐标(000)，Cu原子坐标， $(0, 1/2, 1/2)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$ ，



## 晶胞不是同种原子---结构振幅的计算

- 代入  $|F_{HKL}|^2$  公式，其结果是：
- 1) 当 H、K、L全奇或全偶时，

$$|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} + 3f_{Cu})^2$$

- 2) 当H、K、L奇偶混杂时，

$$|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} - f_{Cu})^2 \neq 0$$

- 有序化使无序固溶体因消光而失却的衍射线复出现，这些被称为超点阵衍射线。根据超点阵线条的出现及其强度可判断有序化的出现与否并测定有序度。



## 一个晶体对X射线的衍射

- 一个小晶体可以看成由晶胞在三维空间周期重复排列而成。因此，在求出一个晶胞的散射波之后，按位相对所有晶胞的散射波进行叠加，就得到整个晶体的散射波的合成波，即得到衍射线束。

- 按前面方法求得合成振幅：

$$A_M = A_e F \sum_{mnp} e^{i\phi_{mnp}} = A_e F \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{i2\pi m\xi} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{i2\pi n\eta} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{i2\pi p\zeta} = A_e FG$$

- 强度与振幅的平方成正比，故  $I_M = I_e |F|^2 |G|^2$



## 干涉函数（形状因子）

- 上式中  $|G|^2$  称干涉函数或形状因子， $I_M$  为小晶体的衍射强度。**G**的表达式为：

$$G = \sum_{m=0}^{N_1-1} e^{i2\pi m\xi} \sum_{n=0}^{N_2-1} e^{i2\pi n\eta} \sum_{p=0}^{N_3-1} e^{i2\pi p\zeta} = G_1 G_2 G_3$$

- 干涉函数的图象为参与衍射的晶胞数 $N_1$ 越多， $|G|^2$ 越大，峰也越尖锐。
- 主峰的范  $\xi = H \pm \frac{1}{N_1}, \eta = K + \frac{1}{N_2}, \zeta = L + \frac{1}{N_3}$ ;



## 衍射峰的形状

- 上述主峰范围就决定了衍射峰的形状:
- 片状晶体——棒状
- 棒状晶体——盘状
- 球状晶体——点状
- 点状晶体——球状

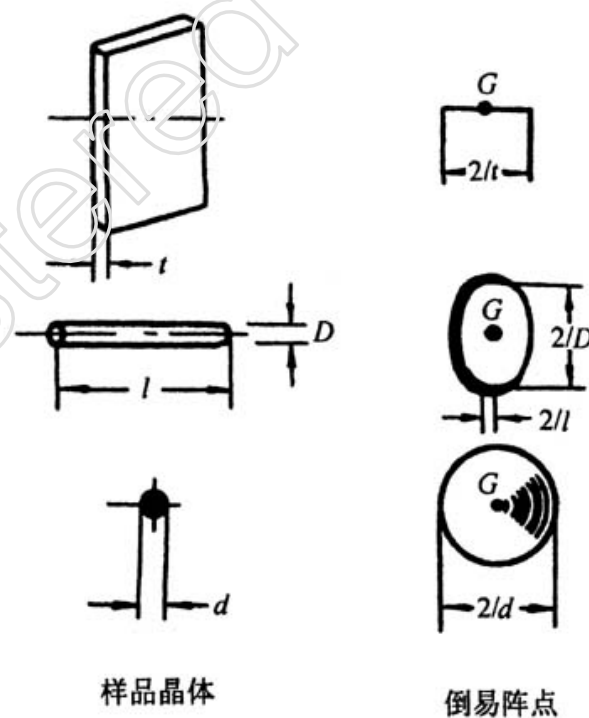


图 倒易阵点因样品晶体的形状和尺寸而扩展( $G$  为阵点中心)





## 粉末多晶体的衍射强度

- 衍射强度的计算因衍射方法的不同而异，劳厄法的波长是变化的所以强度随波长而变。其它方法的波长是单色光，不存在波长的影响。
- 我们这里只讨论最广泛应用的粉末法的强度问题，在粉末法中影响衍射强度的因子有如下五项

## 粉末多晶体的衍射强度

- (1) 结构因子
- (2) 角因子 (包括极化因子和罗仑兹因子)
- (3) 多重性因子
- (4) 吸收因子
- (5) 温度因子

## (1) 结构因子和形状因子

- 这个问题已经述及，就是前面公式所表达的

$$I_M = I_e |F|^2 |G|^2$$



## (2) 角因子——（罗仑兹因子）

- 因为实际晶体不一定是完整的，存在大小、厚薄、形状等不同；另外X射线的波长也不是绝对单一，入射束之间也不是绝对平行，而是有一定的发散角。这样X射线衍射强度将受到X射线入射角、参与衍射的晶粒数、衍射角的大小等因素的影响。



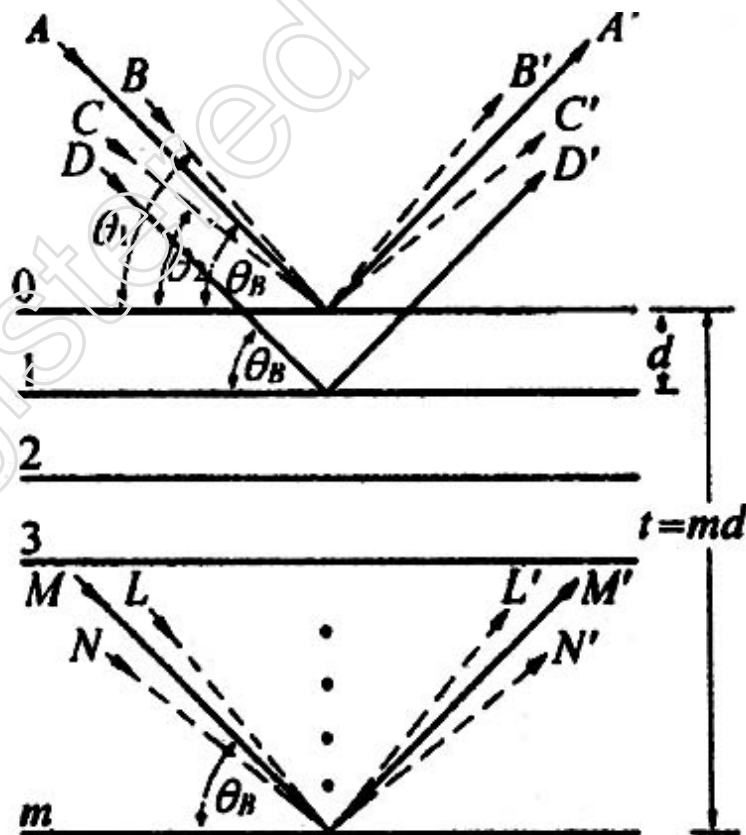
## 角因子

- 将上述几种因素合并在一起，有
- $\left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \left( \cos \theta \right) \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) = \cos \theta / \sin^2 \theta = \frac{1}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$ 。
- 与极化因子合并，则有：
- $\phi(\theta) = (1 + \cos^2 \theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$ 。
- 这就是罗伦兹极化因子。它是  $\theta$  的函数，所以又叫角因子。



## 晶粒大小的影响

- 1. 晶体在很薄时的衍射强度
- (1) 晶体很薄时，一些原本要干涉相消的衍射线没有相消。
- (2) 在稍微偏离布拉格角时，衍射强度峰并不是在对应于布拉格角的位置出现的一根直线，而是在  $\theta$  角附近  $\pm \Delta \theta$  范围内出现强度。







## 半高宽

$$B = \lambda / t \cos \theta$$

- 在强度的一半高度对应一个强度峰的半高宽B，它与晶粒大小的关系是：
- $B = \lambda / t \cos \theta$   
( $t=md$ ,  $m$ ——晶面数,  $d$ ——晶面间距)

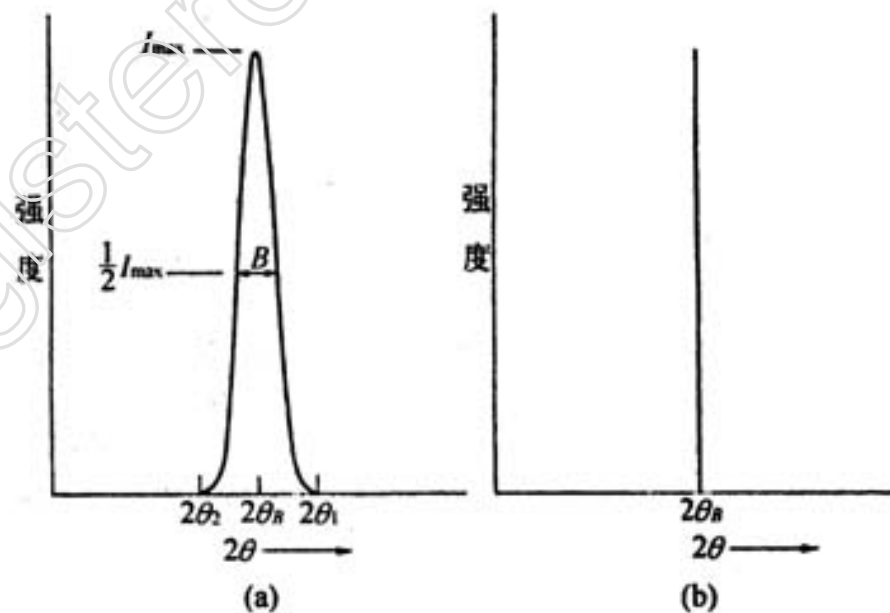
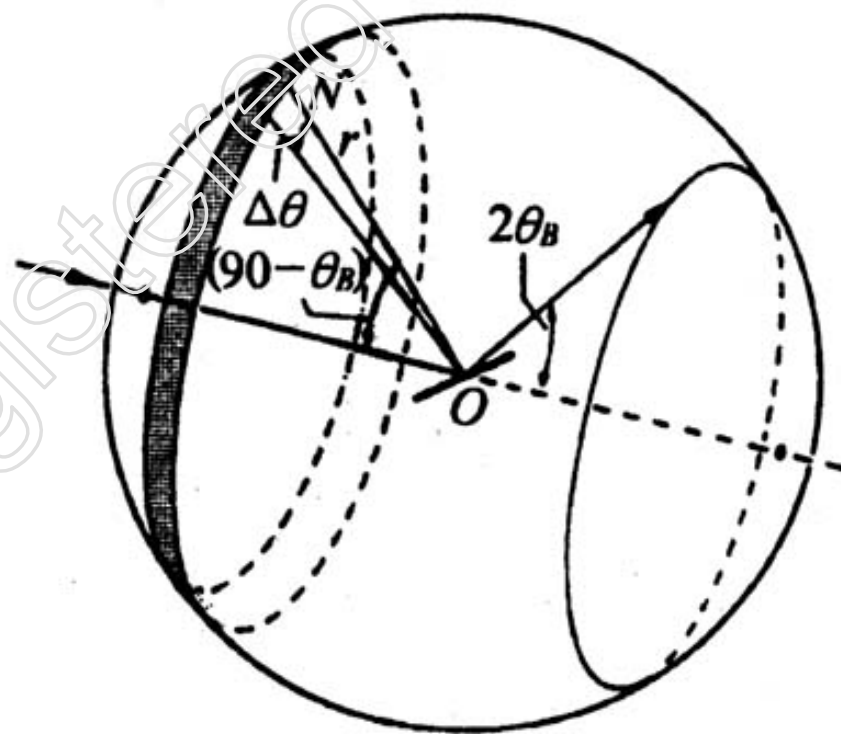


图 实际晶体的衍射强度曲线(a)和理想状态下衍射强度曲线(b)的比较



## 参与衍射的晶粒数目的影响

- 理想情况下，参与衍射的晶粒数是无穷多个。由于晶粒的空间分布位向各异，某个(hkl)晶面的衍射线构成一个反射圆锥。由于 $\theta$ 角的发散，导致圆锥具有一定厚度。以一球面与圆锥相截，交线是圆上的一个环带。环带的面积和圆的面积之比就是参与衍射的晶粒百分数。



图

某反射圆锥的晶面法线分布



## 衍射线位置对强度测量的影响

- 在德拜照相法中，底片与衍射圆锥相交构成感光弧对，这只是上述环带中的一段。这段弧对上的强度显然与  $1/\sin^2 \theta$  成正比。

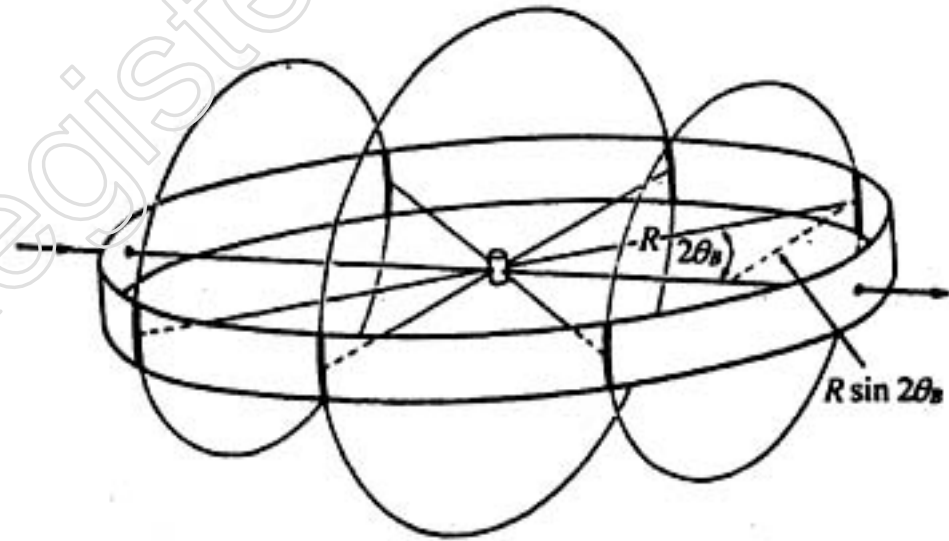


图 德拜法中衍射圆锥和底片的交线



### (3) 多重性因子

- 对多晶体试样，因同一{HKL}晶面族的各晶面组面间距相同，由布拉格方程知它们具有相同的 $2\theta$ ，其衍射线构成同一衍射圆锥的母线。通常将同一晶面族中等同晶面组数P称为衍射强度的多重性因数。显然，在其它条件相间的情况下，多重性因数越大，则参与衍射的晶粒数越多，或者说，每一晶粒参与衍射的几率越多。
- (100) 晶面族的P为6
- (111) 晶面族的P为8
- (110) 晶面族的P为12
- 考虑多重性因数的影响，强度公式为

$$I = \frac{I_0}{32\pi R} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V_0^2} VP |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

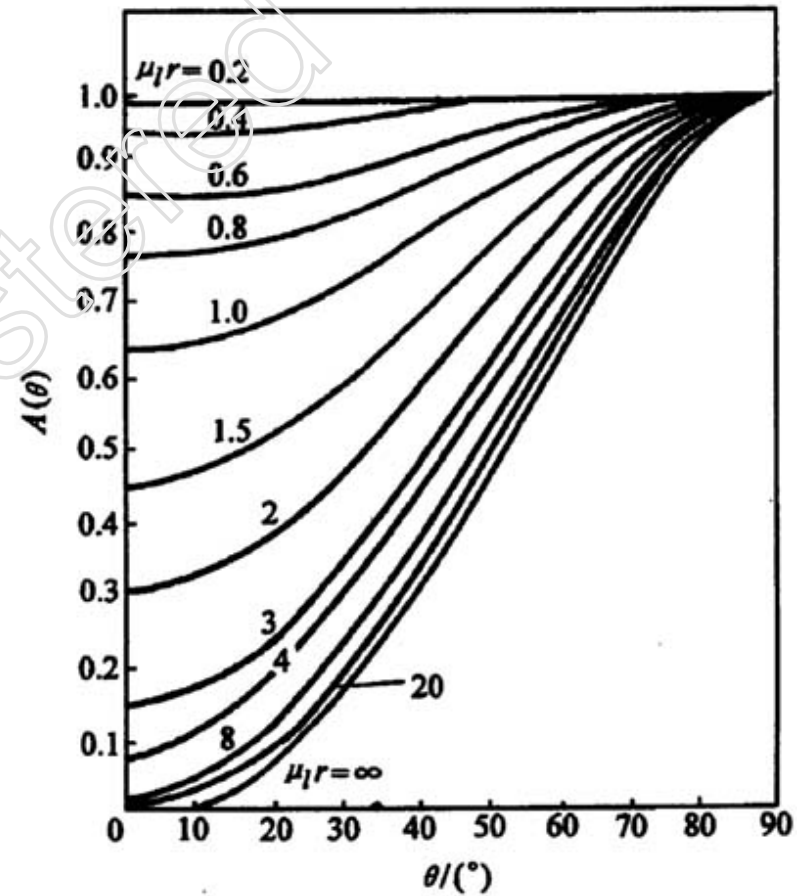
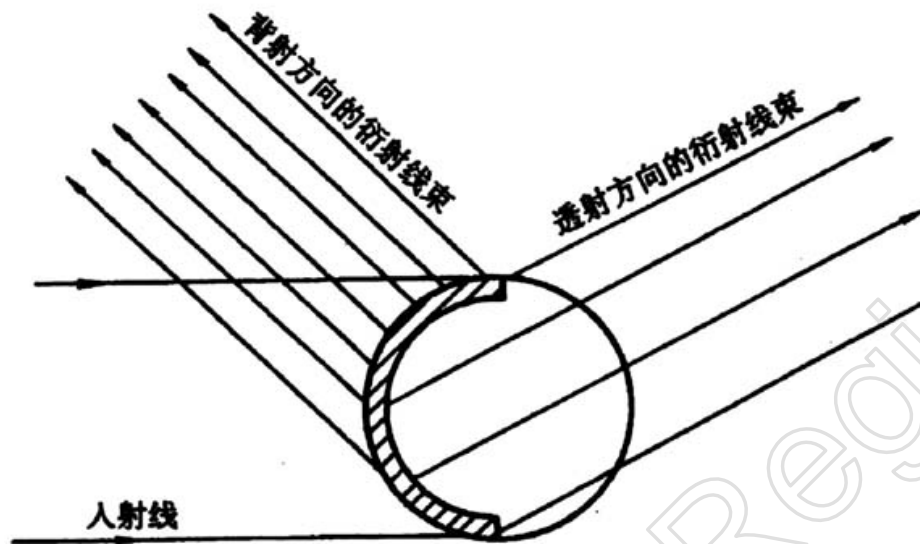


## (4) 吸收因子

- **x**射线在试样中穿越，必然有一些被试样所吸收。试样的形状各异，**x**射线在试样中穿越的路径不同，被吸收的程度也就各异。
- **1.圆柱试样的吸收因素，**
- 反射和背反射的吸收不同。所以这样的吸收与  $\theta$  有关。
- **2.平板试样的吸收因素，**
- 在入射角与反射角相等时，吸收与  $\theta$  无关。



## (4) 吸收因子





## (5) 温度因子

- 原子本身是在振动的，当温度升高，原子振动加剧，必然给衍射带来影响：1. 晶胞膨胀；2. 衍射线强度减小；3. 产生非相干散射。
- 综合考虑，得：温度因子为： $e^{-2M}$



## 粉多晶末法的衍射强度

- 综合所有因数，X射线的衍射积分强度为：

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} P |F|^2 \varphi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$



## 粉多晶末法的相对强度

- 德拜法的衍射相对强度

$$I_{\text{相}} = P|F|^2 \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) A(\theta) e^{-2M}$$

- 衍射仪法的衍射相对强度

$$I_{\text{相}} = P|F|^2 \left( \frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} e^{-2M}$$



# 多晶体X射线衍射分析方法

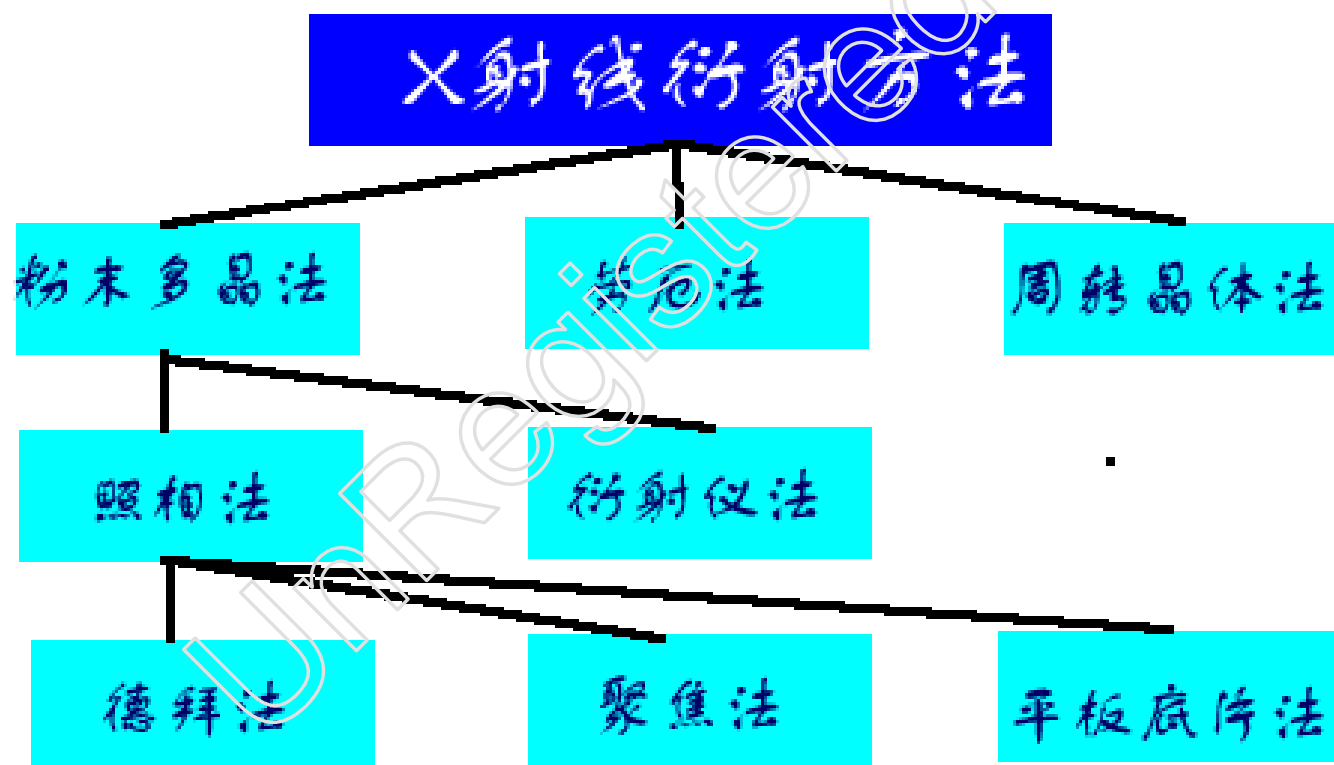
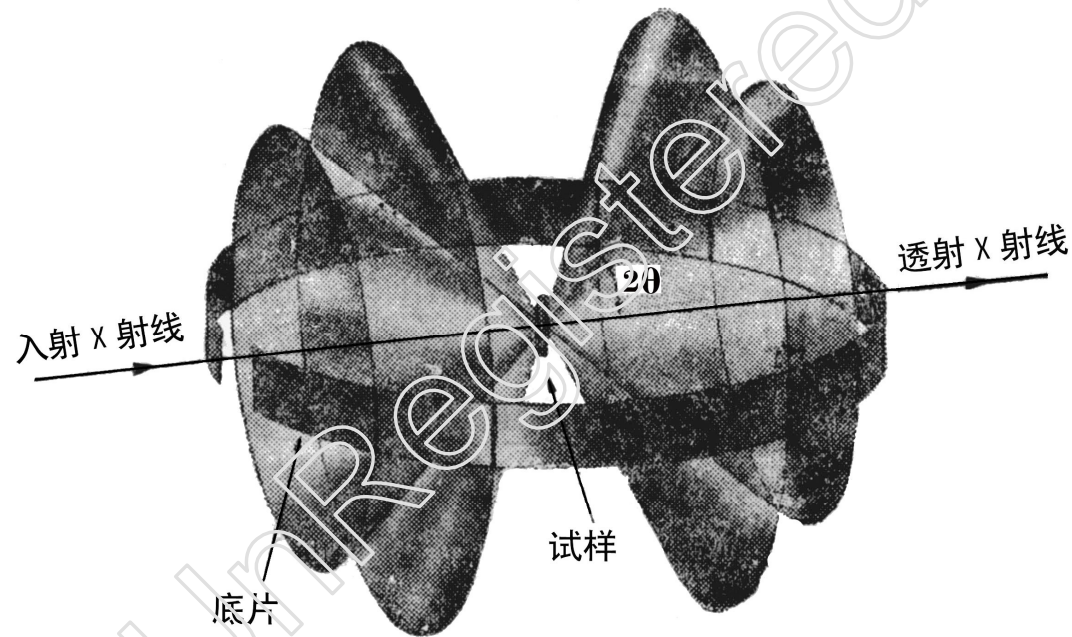


图3-1 X射线衍射方法



# 德拜照相法





## X射线衍射仪法

- X射线衍射仪是广泛使用的X射线衍射装置。1913年布拉格父子设计的X射线衍射装置是衍射仪的早期雏形，经过了近百年的演变发展，今天的衍射仪如图3-7所示。
- X射线衍射仪的主要组成部分有X射线衍射发生装置、测角仪、辐射探测器和测量系统，除主要组成部分外，还有计算机、打印机等。

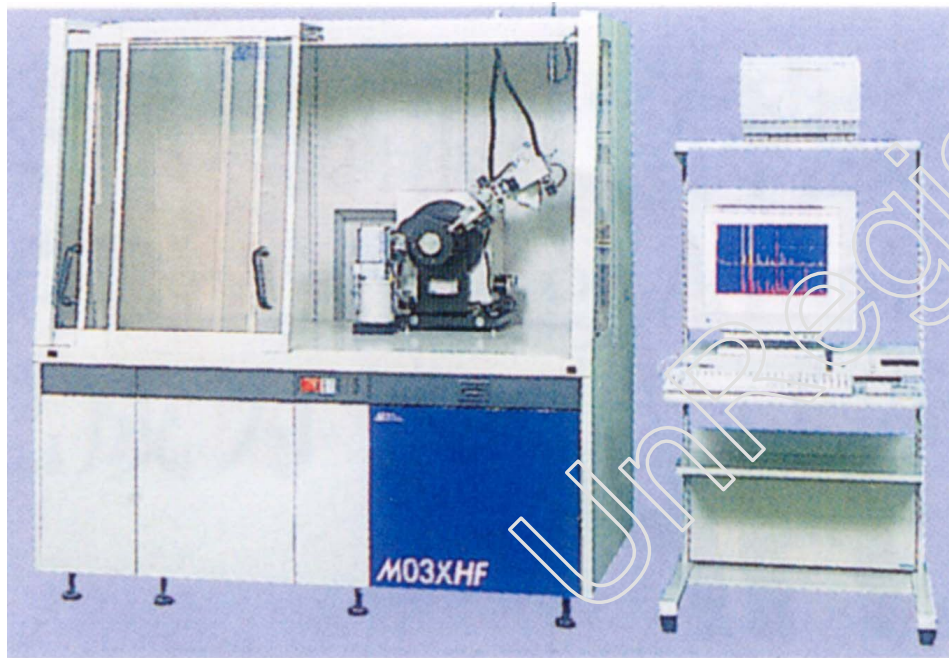




合肥工业大学

HeFei University  
OF Technology

# X射线衍射仪



材料现代研究方法精品课程——黄新民



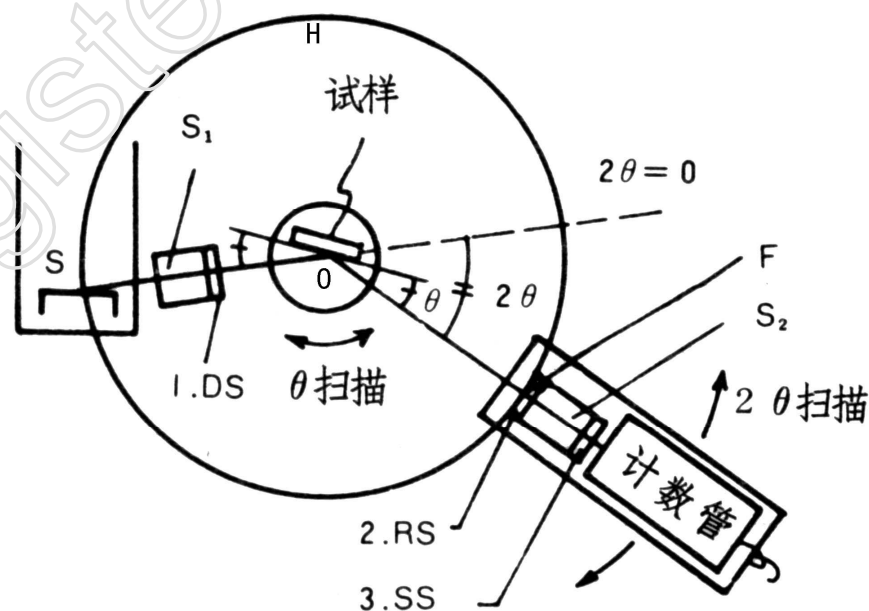
## X射线衍射仪法

- 衍射仪记录花样与德拜法有很大区别。首先，接收X射线方面衍射仪用辐射探测器，德拜法用底片感光；其次衍射仪试样是平板状，德拜法试样是细丝。衍射强度公式中的吸收项 $\mu$ 不一样。第三，衍射仪法中辐射探测器沿测角仪圆转动，逐一接收衍射；德拜法中底片是同时接收衍射。
- 相比之下，衍射仪法使用更方便，自动化程度高，尤其是与计算机结合，使得衍射仪在强度测量、花样标定和物相分析等方面具有更好的性能。



# 测角仪

- 测角仪圆中心是样品台H。样品台可以绕中心O轴转动。平板状粉末多晶样品安放在样品台H上，并保证试样被照射的表面与O轴线严格重合。
- 测角仪圆周上安装有X射线辐射探测器D，探测器亦可以绕O轴线转动。
- 工作时，探测器与试样同时转动，但转动的角速度为2:1的比例关系。





## 测角仪

- 设计2:1的角速度比，目的是确保探测的衍射线与入射线始终保持 $2\theta$ 的关系，即入射线与衍射线以试样表示法线为对称轴，在两侧对称分布。
- 这样辐射探测器接收到的衍射是那些与试样表示平行的晶面产生的衍射。
- 当然，同样的晶面若不平行与试样表面，尽管也产生衍射，但衍射线进不了探测器，不能被接受。





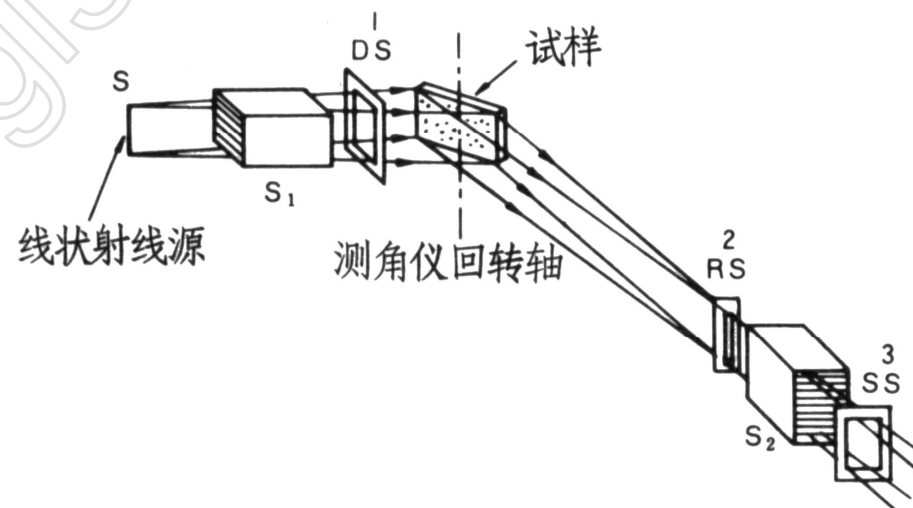
## 测角仪

- X射线源由X射线发生器产生，其线状焦点位于测角仪周围位置上固定不动。在线状焦点S到试样O和试样产生的衍射线到探测器的光路上还安装有多个光阑以限制X射线的发散。
- 当探测器由低 $\theta$ 角到高 $\theta$ 角转动的过程中将逐一探测和记录各条衍射线的位置（ $2\theta$ 角度）和强度。探测器的扫描范围可以从 $-20^\circ$ 到 $+165^\circ$ ，这样角度可保证接收到所有衍射线。



## 衍射仪中的光路布置

- X射线经线状焦点S发出，为了限制X射线的发散，在照射路径中加入 $S_1$ 梭拉光栏限制X射线在高度方向的发散，加入DS发散狭缝光栏限制X射线的照射宽度。
- 试样产生的衍射线也会发散，同样在试样到探测器的光路中也设置防散射光栏SS、梭拉光栏 $S_2$ 和接收狭缝光栏RS，这样限制后仅让聚焦照向探测器的衍射线进入探测器，其余杂散射线均被光栏遮挡。







# 聚焦圆

- 当一束X射线从S照射到试样上的A、O、B三点，它们的同一{ HKL }的衍射线都聚焦到探测器F。圆周角

$\angle SAF = \angle SOF = \angle SBF = \pi - 2\theta$ 。设测角仪圆的半径为R，聚焦圆半径为r，根据图3-10的衍射几何关系，可以求得聚焦圆半径r与测角仪圆的半径R的关系。

- 在三角形 $\triangle SOO'$ 中， $\cos\left(\frac{\pi - 2\theta}{2}\right) = \frac{OO'}{R/2} = \frac{R/2}{r}$

- 则  $r = R/2 \sin \theta$

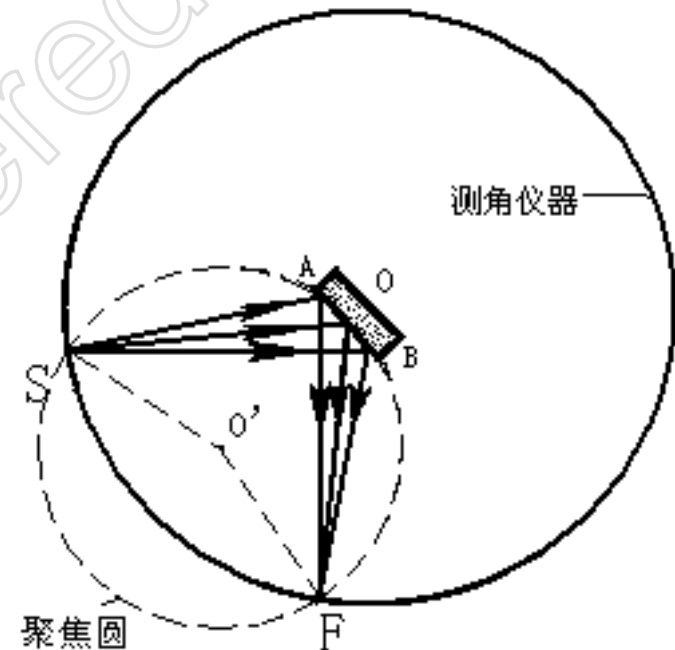


图3-10测角仪聚焦几何



## 聚焦圆

- 在式3-4中，测角仪圆的半径 $R$ 是固定不变的，聚焦圆半径 $r$ 则是随 $\theta$ 的改变而变化的。当 $\theta \rightarrow 0^\circ$ ， $r \rightarrow \infty$ ； $\theta \rightarrow 90^\circ$ ， $r \rightarrow r_{\min} = R/2$ 。这说明衍射仪在工作过程中，聚焦圆半径 $r$ 是随 $\theta$ 的增加而逐渐减小到 $R/2$ ，是时刻在变化的。
- 又因为 $S$ 、 $F$ 是固定在测角仪圆同一圆周上的，若要 $S$ 、 $F$ 同时又满足落在聚焦圆的圆周上，那么只有试样的曲率半径随 $\theta$ 角的变化而变化。这在实验中是难以做到的。
- 通常试样是平板状，当聚焦圆半径 $r \gg$ 试样的被照射面积时，可以近似满足聚焦条件。完全满足聚焦条件的只有0点位置，其它地方X射线能量分散在一定的宽度范围内，只要宽度不太大，应用中是容许的。



# 探测器与记录系统

- X射线衍射仪可用的辐射探测器有正比计数器、盖革管、闪烁计数器、**Si (Li)** 半导体探测器、位敏探测器等，其中常用的是正比计数器和闪烁计数器。



## 正比计数器

- 正比计数器是由金属圆筒（阴极）与位于圆筒轴线的金属丝（阳极）组成。金属圆筒外用玻璃壳封装，内抽真空后再充稀薄的惰性气体，一端由对X射线高度透明的材料如铍或云母等做窗口接收X射线。当阴阳极间加上稳定的600-900V直流高压，没有X射线进入窗口时，输出端没有电压；若有X射线从窗口进入，X射线使惰性气体电离。气体离子向金属圆筒运动，电子则向阳极丝运动。由于阴阳极间的电压在600-900V之间，圆筒中将产生多次电离的“雪崩”现象，大量的电子涌向阳极，这时输出端就有电流输出，计数器可以检测到电压脉冲。
- X射线强度越高，输出电流越大，脉冲峰值与X射线光子能量成正比，所以正比计数器可以可靠地测定X射线强度。

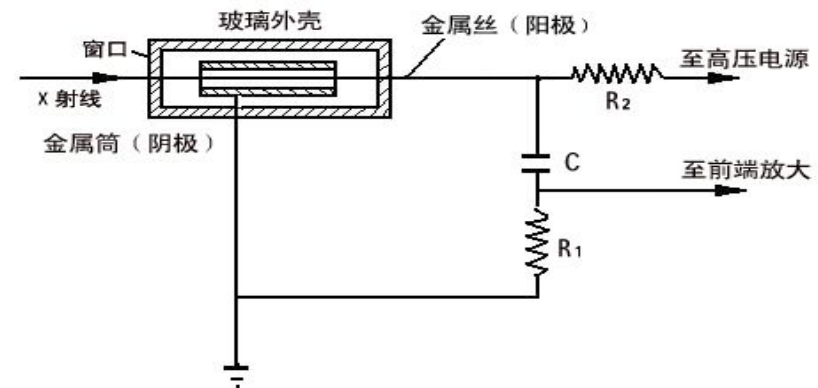


图 3-11 正比计数器结构示意图



# 闪烁计数器

- 闪烁计数器是利用X射线作用在某些物质（如磷光晶体）上产生可见荧光，并通过光电倍增管来接收探测的辐射探测器，其结构如图3-12所示。当X射线照射到用铯（含量0.5%）活化的碘化钠（NaI）晶体后，产生蓝色可见荧光。蓝色可见荧光透过玻璃再照射到光敏阴极上产生光致电子。由于蓝色可见荧光很微弱，在光敏阴极上产生的电子数很少，只有6-7个。但是在光敏阴极后面设置了多个联极（可多达10个），每个联极递增100V正电压，光敏阴极发出的每个电子都可以在下一个联极产生同样多的电子增益，这样到最后联极出来的电子就可多达 $10^6$ - $10^7$ 个，从而产生足够高的电压脉冲。

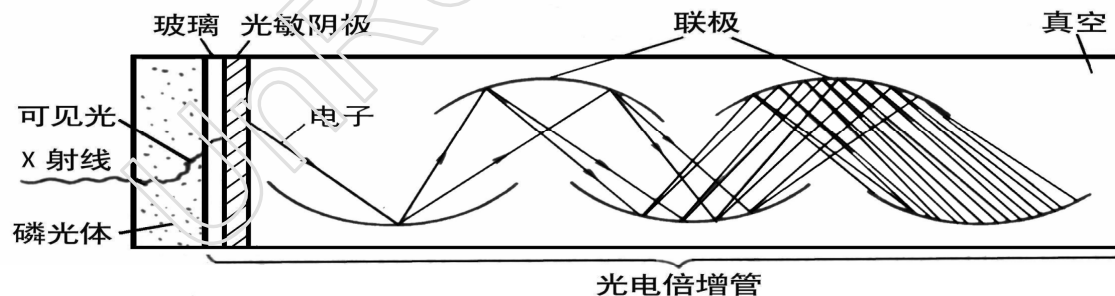
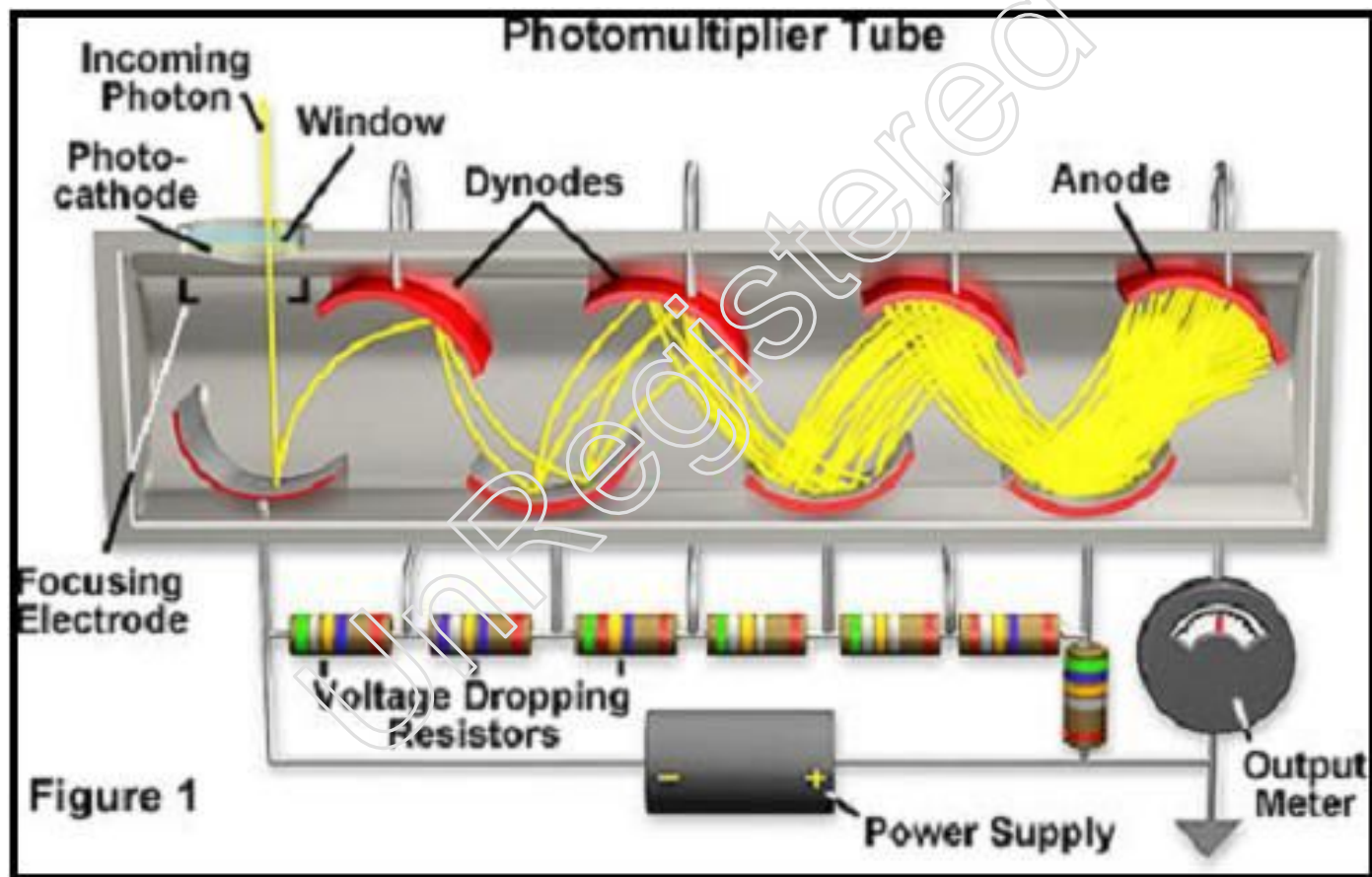


图 3-12 闪烁计数管构造示意图





# 闪烁计数器







# 计数测量电路

- 将探测器接收的信号转换成电信号并进行计量后输出可读取数据的电子电路部分。图3-13是电路结构框图。它的主要组成部分是脉冲高度分析器、定标器和计数率器。

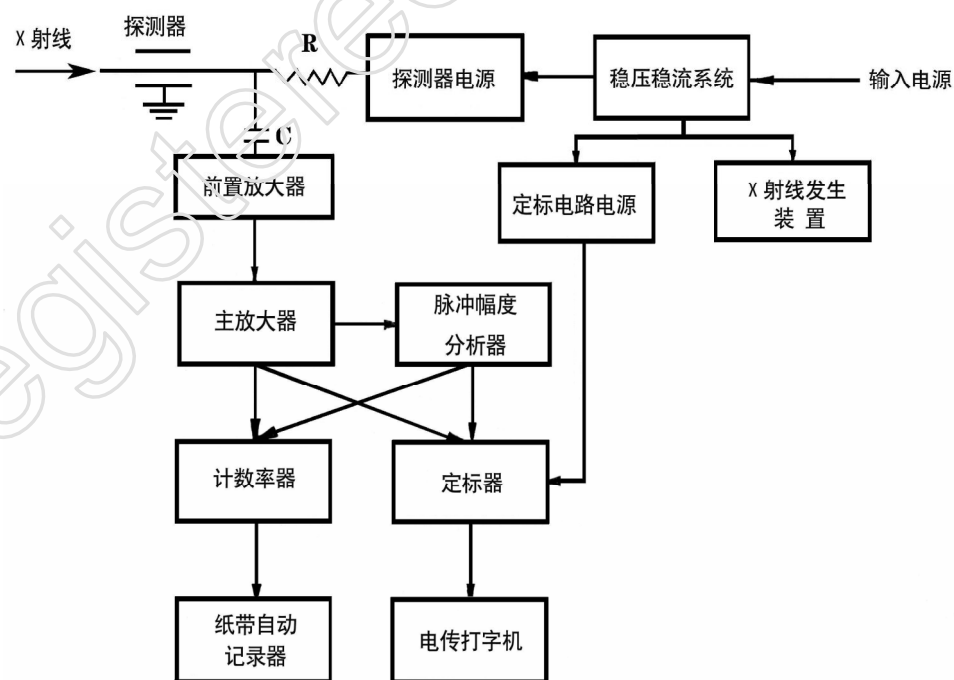


图 3-13 衍射仪主要电路方框图

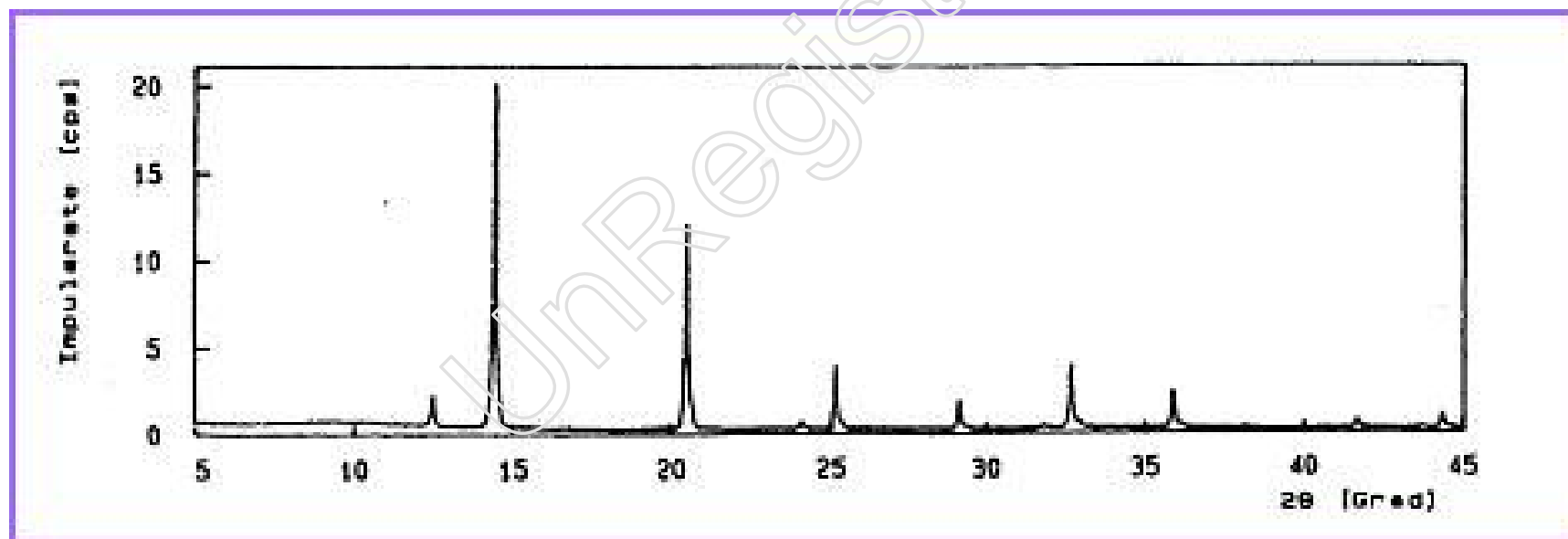


## 计数测量电路

- 脉冲高度分析器是对探测器测到的脉冲信号进行甄别，剔除对衍射分析不需要的干扰脉冲，从而降低背底，提高峰背比。
- 定标器是对甄别后的脉冲进行计数的电路。定标器有定时计数和定数计时两种方式。测量精度服从统计误差理论，测量总数越大误差越小。一般情况下，使用的是定时计数方法，当要对X射线相对强度进行比较时宜采用定数计时方式。
- 计数率器是测量单位时间内的脉冲数，这与定标器不同，定标器是测量一段时间的脉冲数。计数率器是将单位时间脉冲数转换成正比的直流电压输出



# 衍射图谱





## 实验条件选择 (一) 试样

- 衍射仪用试样不同于德拜照相法的试样。衍射仪的试样是平板状，具体外形见图3-15。

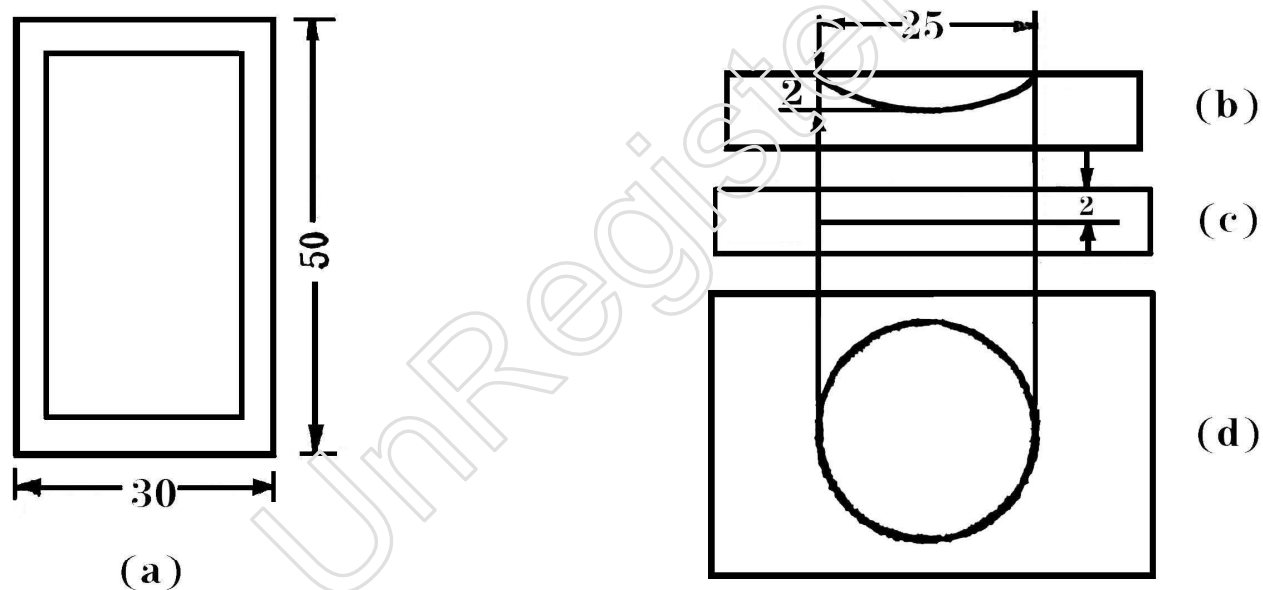


图 3-15 样品盛放槽

(a) 矩形凹槽；(b) 球形凹槽；(c) 平底凹槽；(d) 图 (b)、(c) 的俯视图



## 实验条件选择 (一) 试样

- 衍射仪试样可以是金属、非金属的块状、片状或各种粉末。对于块状、片状试样可以用粘接剂将其固定在试样框架上，并保持一个平面与框架平面平行；粉末试样用粘接剂调和后填入试样架凹槽中，使粉末表面刮平与框架平面一致。试样对晶粒大小、试样厚度、择优取向、应力状态和试样表面平整度等都有一定要求。
- 衍射仪用试样晶粒大小要适宜，在 $1\mu\text{m}$ – $5\mu\text{m}$ 左右最佳。粉末粒度也要在这个范围内，一般要求能通过325目的筛子为合适。试样的厚度也有一个最佳值，大小为：

$$t = \frac{3.45}{\mu} \left( \frac{\rho}{\rho'} \right) \sin \theta$$



## 实验条件选择 (二) 实验参数选择

- 实验参数的选择对于成功的实验来说是非常重要的。如果实验参数选择不当不仅不能获得好的实验结果，甚至可能将实验引入歧途。在衍射仪法中许多实验参数的选择与德拜法是一样的，这里不再赘述。
- 与德拜法不同的实验参数是狭缝光栏、时间常数和扫描速度。





## 实验条件选择 （二）实验参数选择

- 防散射光栏与接收光栏应同步选择。选择宽的狭缝可以获得高的X射线衍射强度，但分辨率要降低；若希望提高分辨率则应选择小的狭缝宽度。
- 时间常数。选择时间常数RC值大，可以使衍射线的背底变得平滑，但将降低分辨率和强度，衍射峰也将向扫描方向偏移，造成衍射峰的不对称宽化。因此，要提高测量精度应该选择小的时间常数RC值。通常选择时间常数RC值小于或等于接收狭缝的时间宽度的一半。时间宽度是指狭缝转过自身宽度所需时间。这样的选择可以获得高分辨率的衍射线峰形。
- 扫描速度是指探测器在测角仪圆周上均匀转动的角速度。扫描速度对衍射结果的影响与时间常数类似，扫描速度越快，衍射线强度下降，衍射峰向扫描方向偏移，分辨率下降，一些弱峰会被掩盖而丢失。但过低的扫描速度也是不实际的。



## 衍射仪法的衍射积分强度和相对强度

- 粉末多晶衍射仪法与德拜法两者衍射强度的记录方法有差别，另外所用试样也不相同。
- 当采用衍射仪法时，由于试样是平板状试样，公式中除吸收因子外，其余各因数两种方法完全相同。因此，求出衍射仪法的吸收因子后，就能得到它的强度表达式。

$$I_{\text{相对}} = P|F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \frac{1}{2\mu} e^{-2M}$$



## 衍射花样 标定

- 完成上述测量后，我们可以获得衍射花样中每条线对对应的 $2\theta$ 角，根据布拉格方程可以求出产生衍射的晶面面间距 $d$ 。
- 如果样品晶体结构是已知的，则可以立即标定每个线对的晶面指数；
- 如果晶体结构是未知的，则需要参考试样的化学成分、加工工艺过程等进行尝试标定。
- 在七大晶系中，立方晶体的衍射花样指标化相对简单，其它晶系指标化都较复杂。本节仅介绍立方晶系指标化的方法



# 立方晶体衍射花样 标定

- 立方晶体的面间距公式为  $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
- 将上式代入布拉格方程有:  $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
- 公式 (3-2) 中,  $\lambda^2/4a^2$  对于同一物质的同一衍射花样中的各条衍射线是相同的, 所以它是常数。由此可见, 衍射花样中的各条线对的晶面指数平方和  $(h^2 + k^2 + l^2)$  与  $\sin^2 \theta$  是一一对应的。令  $N = h^2 + k^2 + l^2$ , 则有:
- $\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \dots : \sin^2 \theta_n = N_1 : N_2 : N_3 : \dots : N_n$
- 根据立方晶系的消光规律 (表3-1), 不同的结构消光规律不同, 因而N值的序列规律就不一样。我们可以根据测得的  $\theta$  值, 计算出:
- $\sin^2 \theta_1 / \sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_2 / \sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_3 / \sin^2 \theta_1 \dots$  得到一个序列, 然后与表3-1对比, 就可以确定衍射物质是哪种立方结构。



## 立方晶系点阵消光规律

衍射 线序 号	简单立方			体心立方			面心立方		
	HKL	N	N/N	HKL	N	N/N	HKL	N	N/N
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1
2	110	2	2	220	4	2	200	4	1.33
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33
8	221,300	9	9	400	16	8	420	20	6.67
9	310	10	10	411,330	18	9	422	24	8
10	311	11	11	420	20	10	333	27	9