

材研复习资料

材料现代研究方法为北航材料学院 2009 年考研新加科目，考试内容为大二必修课《材料现代研究方法》，参考书目北京理工大学出版的《材料现代分析测试方法》（王富耻主编）。本资料参考最新大纲整理，由刘玉琢，董柳杉录入。其中让大家看书的部分实在难以以 word 的形式呈现给大家，所以就请看书吧，以后大班会请宫老师给大家讲材研的考试重点，请再结合老师提的重点复习，祝大家考研顺利！

目录

第一章 晶体学	1
第二章 X 射线相关知识.....	6
第三章 常见的粉末与单晶衍射技术	17
第四章 扫描与透射电子显微镜	23

第一章 晶体学

一、晶体结构概论

1, 固体无机物质分晶态和非晶态两种。

如：铁、金刚石、玻璃、水晶

晶态：构成固体物质的分子或原子在三维空间有规律的周期性排列。

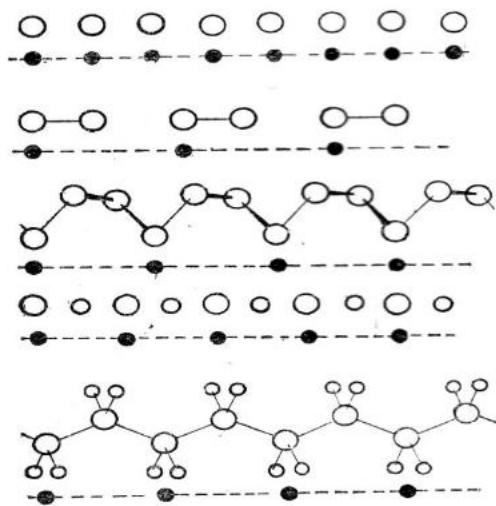
特点：长程有序，主要是周期有序或准周期性。

非晶态：构成物质的分子或原子不具有周期性排列。

特点：短程有序，长程无序

2, 点阵的概念

构成晶体的原子呈周期性重复排列,同时,一个理想晶体也可以看成是由一个基本单位在空间按一定的规则周期性无限重复构成的。晶体中所有基本单位的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同。将这种基本单位称为**基元**。基元可以是单个原子,也可以是一组相同或不同的原子。若将每个基元抽象成一个几何点,即在基元中任意规定一点,然后在所有其他基元的相同位置也标出一点,这些点的阵列就构成了该晶体的**点阵(lattice)**。



点阵是一个几何概念,是按周期性规律在空间排布的一组无限多个的点,每个点都具有相同的周围环境,在其中连接任意两点的矢量进行平移时,能使点阵复原。

3, 点阵和晶体结构

阵点(几何点代替结构单元)和点阵(阵点的分布总体)

注意与晶体结构(=点阵+结构单元)的区别

空间点阵实际上是由晶体结构抽象而得到的几何图形。空间点阵中的结点只是几何点,并非具体的质点(离子或原子)。空间点阵是几何上的无限图形。而对于实际晶体来说,构成晶体的内部质点是具有实际内容的原子或离子,具体的宏观形态也是有限的。但是空间点阵中的结点在空间分布的规律性表征了晶体格子构造中具体质点在空间排列的规律性。

4, 十四种空间点阵

根据晶体的对称特点,可分为 7 个晶系:

1) 三斜晶系(triclinic 或 anorthic)

$$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ.$$

2) 单斜晶系(monoclinic)

$$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta \text{ (第二种定向,晶体学常用)}.$$

$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ (第一种定向)。

3) 正交晶系(orthorhombic)

$a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (又称斜方晶系)。

4) 菱方晶系(rhombohedral)

$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ (又称三方晶系)。

5) 正方晶系(tetragonal)

$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (又称四方晶系)。

6) 六方晶系(hexagonal)

$a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$ 。

7) 立方晶系(cubic)

$a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; (又称等轴晶系)。

1. 三斜(P);

2. 简单单斜(P);3.底心单斜(C);

4.简单正方(P);5.底心正方(C);

6.体心正方(I);7.面心正方(F);

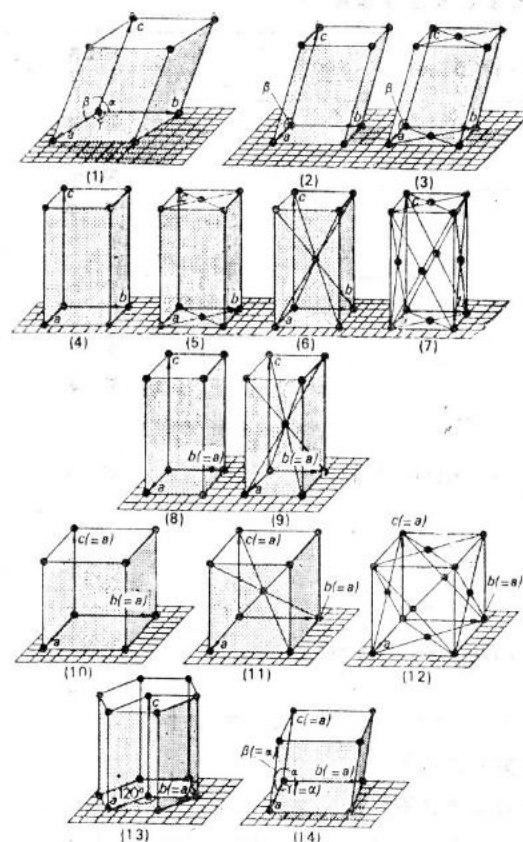
8.简单斜方(P);9.体心斜方(I)

10.简单立方(P);11.体心立方(I);

12.面心立方(F);

13.六方(P);

14.菱方(R)



4. 晶体结构的对称性

对称是指物体相同部分作有规律的重复。

对称的物体是由两个或两个以上的等同部分组成,通过一定的对称操作后,各等同部分调换位置,整个物体恢复原状,分辨不出操作前后的差别。

对称操作指不改变等同部分内部任何两点间的距离,而使物体中各等同部分调换位置后能够恢复原状的操作。

对称操作所依据的几何元素,亦即在对称操作中保持不动的点、线、面等几何元素,称为对称元素。

5. 晶体的对称元素及对称操作

共有五种旋转对称,即只可能出现一次,二次,三次,四次,六次轴,不可能存在五次及高于六次的对称轴。

范·畴		对·称·元·素	对·称·操·作
·微·观	·宏·观	旋转轴	旋转
		镜面(反映面)	反映
		对称中心	倒反(反演)
		反轴	旋转倒反
·观		平移轴	平移
		螺旋轴	旋转+平移(螺旋旋转)
		滑移轴	反映+平移(滑移反映)

6. 点阵的描述

选择任一阵点为原点,连接三个不相平行的邻近的点阵点间的矢量 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 作为平移基矢, 则有: $\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ 式中, u, v, w 为任意整数。

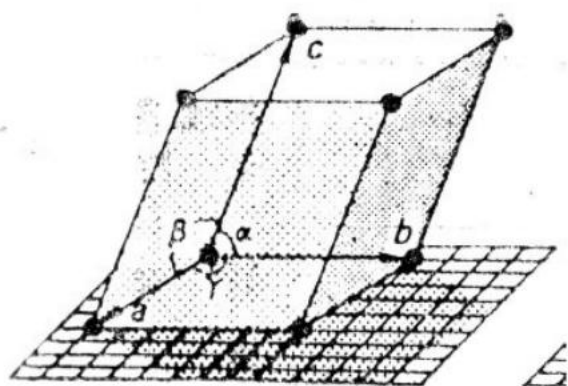
可以把空间点阵按平行六面体划分为许多大小、形状相同的网格,称为点阵晶胞。

划分平行六面体点阵晶胞的 Bravais 法则是: 应反映点阵的对称性,格子直角尽量多,且包括点阵点数最少。

为了反映对称性,晶胞中的阵点数可大于 1。含有一个阵点的晶胞称为初基晶胞或简单晶胞;含有两个或两个以上阵点的称为非初基晶胞。

只有初基晶胞的三个棱边才能构成平移基矢。

为了表示晶胞的形状和大小,可将晶胞画在空间坐标上,坐标轴(又称晶轴)分别与晶胞的三个棱边重合,坐标的原点为晶胞的一个顶点,晶胞的棱边长以 a, b, c 表示,棱间夹角以 α, β, γ 表示。棱边长 a, b, c 和棱间夹角 α, β, γ 共六个参数称为点阵常数。



在点阵晶胞中,标出相应晶体结构中基元各原子的位置,则得到构成晶体的基本结构单位。这种平行六面体的基本结构单位叫晶胞(unit cell)。

晶胞的两个要素:

晶胞的大小和形状,它由点阵常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 规定;

晶胞内部各个原子的坐标 x, y, z 。坐标参数的意义是指由晶胞原点指向原子的矢量 \vec{r} , 用单位矢量 $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ 表达,即 $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$

7. 晶向指数

为了更精确地研究晶体的结构,需要用一种符号来表示晶体中的平面和方向(即晶面和晶向)。

点阵中穿过若干结点的直线方向称为晶向, 确定晶向指数的步骤如下:

- 1.过原点作一平行于该晶向的直线;
- 2.求出该直线上任一点的坐标(以 a.b.c 为单位);
- 3.把这三个坐标值比化为最小整数比,如 u:v:w;
- 4.将所得的指数括以方括号[uvw]。

根据晶向指数的定义,平行于 a 轴的晶向指数为[100],平行于 b 轴的晶向指数为[010],平行于 c 轴的晶向指数为[001]。当某一指数为负值时,则在该指数上加一横线,如 $\bar{[uvw]}$

相互平行的晶向具有相同的指数,但是[100]与 $\bar{[100]}$ 是一条线上的两个指向相反的方向,不能等同看待。

<uvw>表示由对称性联系的一系列等同晶向,这些等同晶向组成等效晶向族。例如立方晶系中各棱边都属于<100>晶向族,它包括以下晶向:

$$\langle 100 \rangle = [100] + [010] + [001] + [\bar{1}00] + [0\bar{1}0] + [00\bar{1}]$$

8. 晶面指数

现在广泛使用的用来表示晶面指数的密勒指数是由英国晶体学家 W.H.Miller 于 1939 年提出的。确定晶面指数的具体步骤如下:

- 1.以各晶轴点阵常数为度量单位,求出晶面与三晶轴的截距 m,n,p;
- 2.取上述截距的倒数 1/m,1/n,1/p;
- 3.将以上三数值简为比值相同的三个最小简单整数,即

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{h}{e} : \frac{k}{e} : \frac{l}{e} = h : k : l \quad \text{其中 } e \text{ 为 } m,n,p \text{ 三数的最小公倍数, } h,k,l$$

为简单整数;

- 4.将所得指数括以圆括号, (hkl)即为密勒指数。

如果晶面通过原点,可将坐标适当平移,再求截距。

晶面在晶轴上的相对截距系数越大,则在晶面指数中与该晶轴相应的指数越小, 如果晶面平行于晶轴,则晶面指数为 0。

晶面与某一晶轴的负轴相交时,即在某晶轴的晶面指数上方加一横线。列如(hkl)表示该晶面与 x 轴的截距为负值。

凡是相互平行的晶面,其指数相同,例如(hkl)与(hkl)代表相同的晶面。

通常用{hkl}表示对称性联系的一组晶面,它们称为等效晶面族。例如,

$$\{110\}: (110), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (\bar{1}\bar{1}0), (101), (10\bar{1}), (\bar{1}01), (\bar{1}0\bar{1}), \\ (011), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1})$$

9. 晶面间距

晶面(hkl)中相邻的两个平面的间距(晶面间距)用 d 表示,这个 d 值是表示由(hkl)规定的平面族中相邻两个平面之间的垂直距离。当点阵常数 a、b、c、α、β、γ 已知时,

$$\text{单斜晶系: } d = \sin\beta(h^2/a^2 + k^2\sin^2\beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl\cos\beta/ac)^{-1/2}$$

正交晶系: $d = [h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2]^{-1/2}$

四方晶系: $d = [(h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2]^{-1/2}$

六方晶系: $d = [4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + l^2/c^2]^{-1/2}$

立方晶系:

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

10, 晶带

在晶体中如果许多晶面族同时平行于一个轴向,前者总称为一个晶带,后者为晶带轴。

如立方晶体中(100),(210),(110)和(120)等晶面同时和[001]晶向平行,因此这些晶面族构成了一个以[001]为晶带轴的晶带。晶带中的每一个晶面称为晶带面。用晶带轴的晶向指数代表该晶带在空间的位置,称为晶带符号。

11, 晶带定律

晶体是一个封闭的几何多面体,每一个晶面与其它晶面相交,必有两个以上互不平行的晶棱。也就是说,每一个晶面至少属于两个晶带,而每一个晶带至少包括两个互不平行的晶面。任何两个晶带轴相交所形成的平面,必定是晶体上的一个可能晶面,这一定律称为结晶学的晶带定律。

某晶面属于某晶带的条件: $hu + kv + lw = 0$;

晶带轴方向指数可由该晶带中两组已知不平行的晶面指数定出;

同属于两个晶带的晶面指数,可由这两个晶带轴指数定出。

12, 倒易点阵

倒易点阵是晶体学中极为重要的概念,也是衍射理论的基础。

晶体点阵: ——实空间 由晶体的周期性直接抽象出的点阵(正点阵);

倒易点阵: ——倒易空间 根据空间点阵虚构的一种点阵。

(1), 倒易点阵的定义

若以 \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} 表示晶体点阵的基矢, 则与之对应的倒易点阵的基矢 \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* 可以用下列定义方式来定义, 即:

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

V 为晶胞体积

$$V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} = \vec{b} \cdot \vec{c} \times \vec{a} = \vec{c} \cdot \vec{a} \times \vec{b}$$

第二种定义方式:

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

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

$$|\vec{a}^*| = \frac{1}{|\vec{a}|}, |\vec{b}^*| = \frac{1}{|\vec{b}|}, |\vec{c}^*| = \frac{1}{|\vec{c}|}$$

(2), 倒易点阵矢量的性质

倒易空间中的点阵成为倒易结点，从倒易点阵原点到任一倒易结点的矢量称为倒易矢量，且倒易点阵矢量为

$$\vec{r}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

倒易矢量 \vec{r}^* 和相应的正点阵中同指数晶面 (hkl) 相互垂直，它的长度等于该晶面族的面间

距倒数。即 $\vec{r}^* \perp (hkl)$ ，
$$|\vec{r}_{HKL}^*| = \frac{1}{d_{HKL}}$$

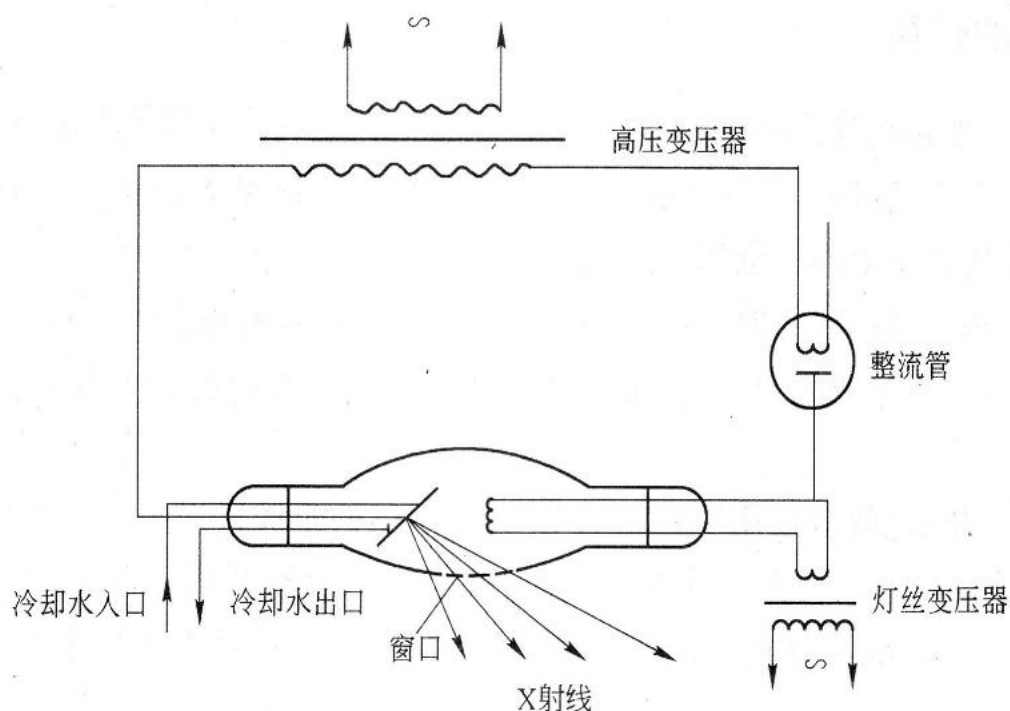
备注：详见《材料现代分析测试方法》北理 王富耻主编 P20—P22

第二章 X 射线相关知识

一、X 射线的产生

大量实验证明：高速运动着的电子突然受阻时，随着电子能量的消失和转化，就会产生 X 射线。

X 射线管：



电子速度的急剧变化，引起电子周围电磁场发生急剧变化，产生一个或几个电磁脉冲——**X 射线**

二、 X 射线的性质

1、 德国物理学家伦琴(W. Röntgen)在研究中发现：**X 射线**可使照相底片感光、激发荧光、以直线方式传播、有很高的穿透能力。

2、 **X 射线的波动性：**

X 射线是波长很短的**电磁波**；晶体是原子有规则的三维排列，只要 **X 射线**的波长与晶体中原子的间距具有相同的数量级，那么当用 **X 射线**照射晶体时就应能观察到干涉现象。

3、 **X 射线的粒子性：**

X 射线在空间传播时，可以看成是大量以光速运动的粒子流，这些粒子流称为量子或光子。

$$\text{每个光子的动量为: } p = m c = \frac{h \nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

$$\text{每个光子的能量为: } E = \frac{h c}{\lambda} = h \nu$$

X 射线的强度：单位时间内通过与 **X 射线**传播方向相垂直的单位面积上的光子数目与光子能量的乘积。

三、 X 射线谱（一般是波长与强度的关系曲线）

1、**X 射线谱**有两种：连续谱、特征谱

2、连续谱：

电子速度的急剧变化，引起电子周围电磁场发生急剧变化，产生一个或几个电磁脉冲--**X 射线**；电子速度变化程度不同，产生光子的能量不同（与管电压、管电流、阳极靶材料有关），即产生了各种不同波长的 **X 射线**，从而形成连续 **X 射线谱**。

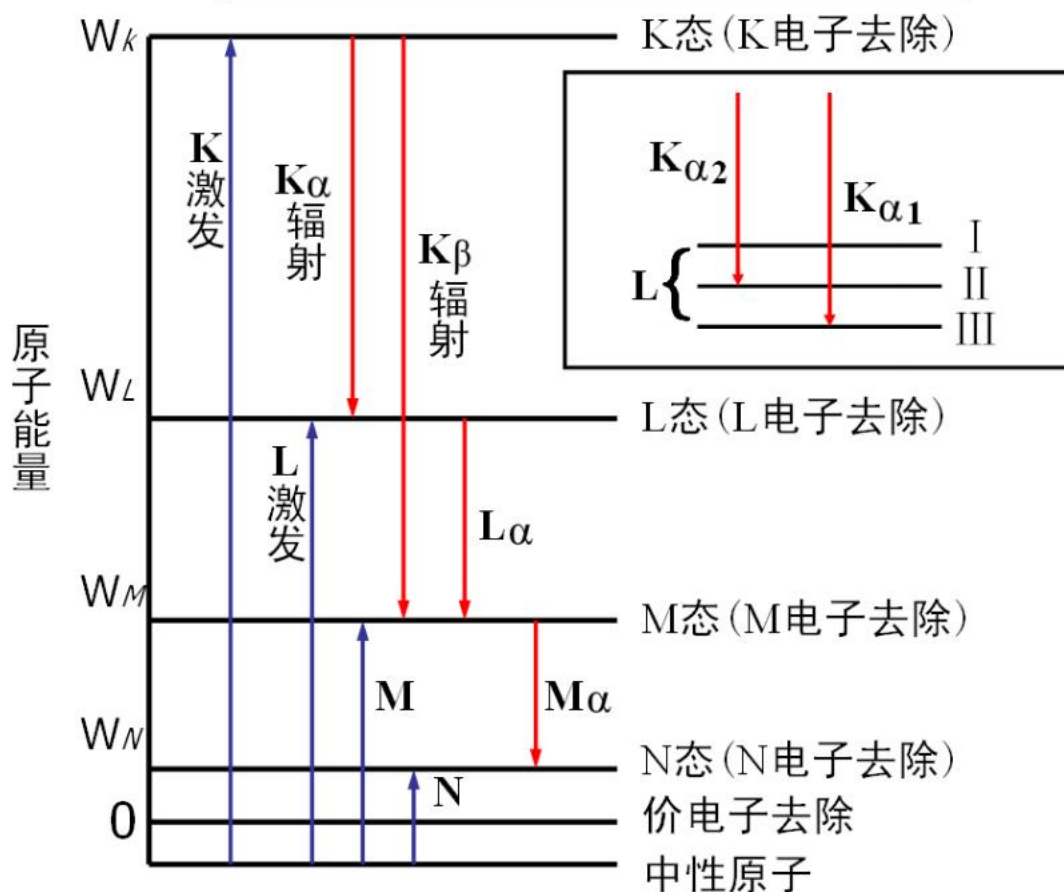
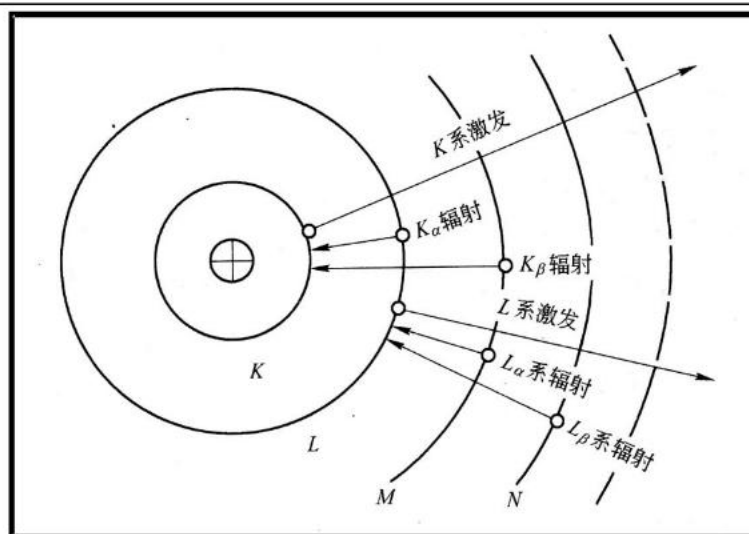
在不同的管压下连续谱都有一强度最大值，并在短波方面有一波长极限，称短波限，用 λ_0 表示。

$$h \nu_{\max} = \frac{m v^2}{2} = e V \quad \rightarrow \quad \lambda_0 = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{c h}{e V} \quad \rightarrow \quad \lambda_0 = \frac{12.4}{V} (\text{\AA})$$

3、特征谱：

当管压增高到某一临界值 U 时，则在连续谱的某些特定波长上出现一些强度很高的锐峰，它们形成 **X 射线特征谱**。

产生原理图：

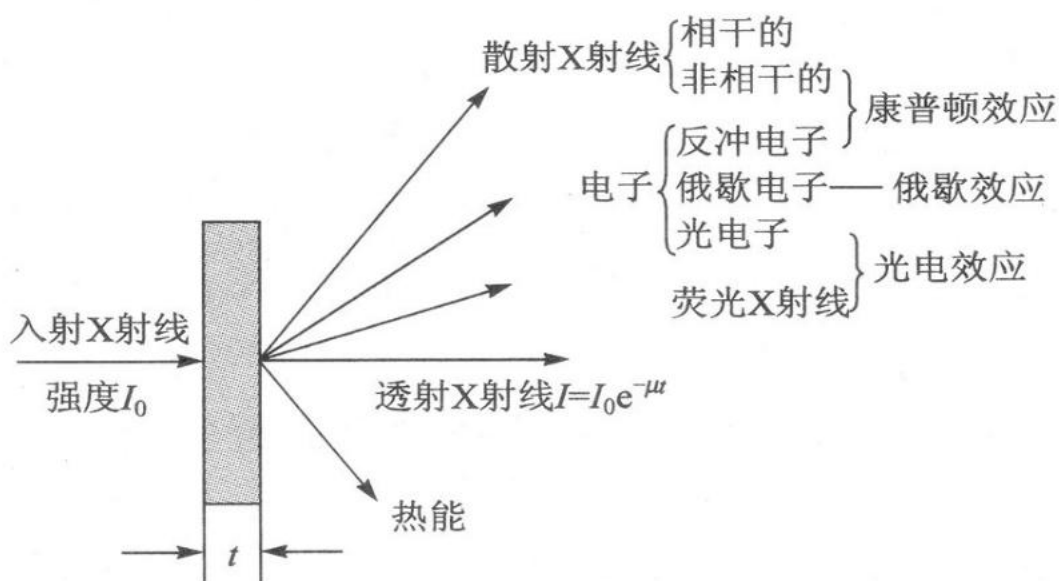


特征波长的计算:

$$E_{\text{光子}} = \frac{hc}{\lambda} = W_K - W_L$$

$$\lambda = \frac{hc}{W_K - W_L}$$

四、 X射线与物质的相互作用



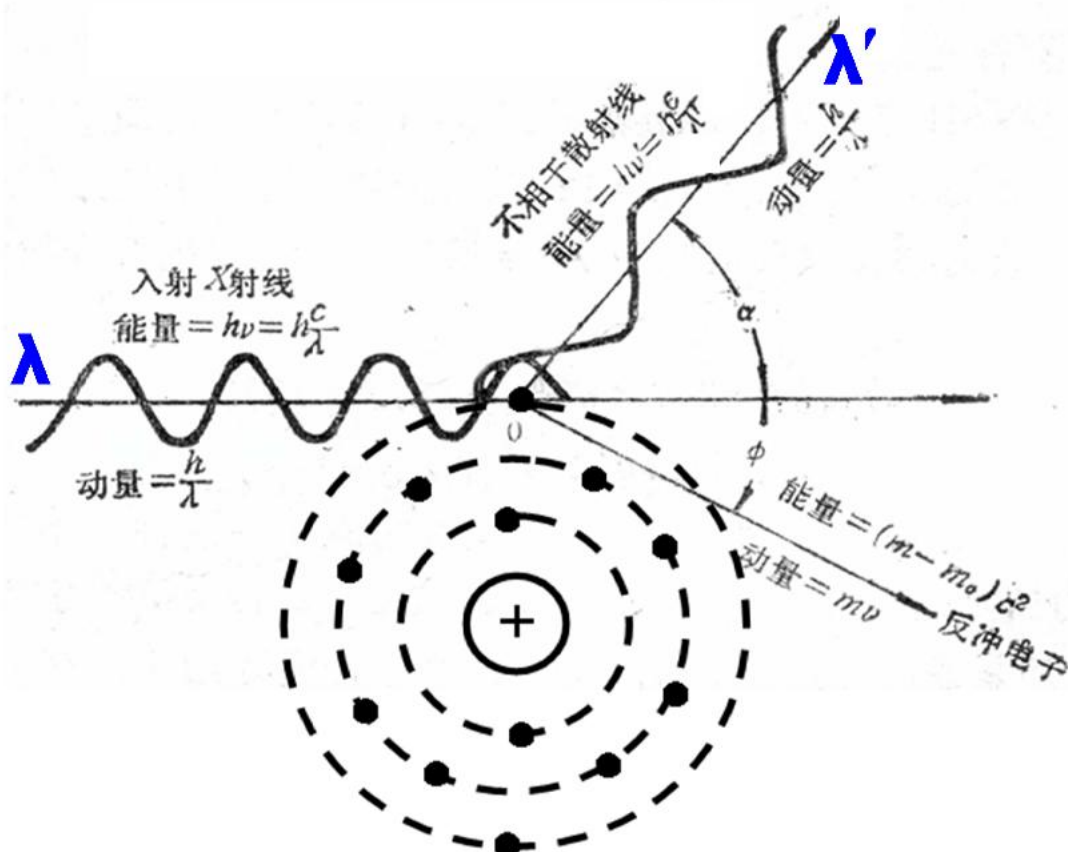
1) X 射线散射

(1) 散射：一束单色 X 射线通过晶体物质时将能量传给原子中的电子，电子获得能量后产生一定的加速度。具有加速度的电子将向外散射电磁波，其频率与电子振动的频率相同，即与入射 X 射线的频率相同。前提：原子中受束缚力比较大的电子（内层电子）

(2) 相干散射：由于入射线与散射线的波长与频率一致，位相固定，各散射波之间以及与入射波可以发生干涉，故称相干散射（弹性散射）。干涉的结果：散射波在某些方向上相互加强，在另一些方向上相互减弱或抵消。——晶体中发生衍射的基础

(3) 非相干散射：

非相干散射示意图：(康普顿/Compton-Wu 散射 ---X 射线粒子性的证明)

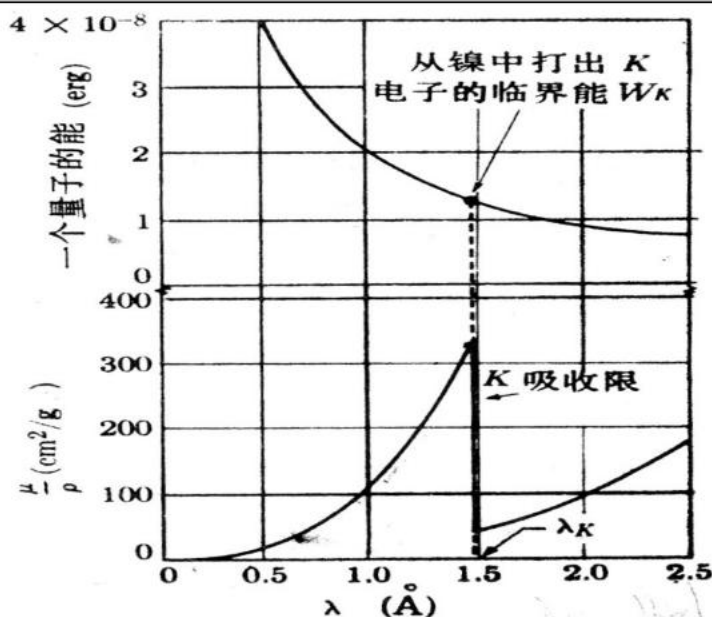


- 入射 X 射线光子与原子中受核束缚较弱的电子发生碰撞。
- 散布于各个方向的散射波波长互不相同, 与入射波的相位不存在确定关系, 不能互相干涉。
- 形成连续背底, 不利于衍射分析

X 射线能量损失的散射又称非弹性散射。

另外还有——喇曼散射: X 射线光子能量比壳层电子临界激发能小得非常少时发生的共振散射; 热漫散射: X 射线光子与声子碰撞造成的散射 (晶格热振动造成的晶格畸变引起的漫散射); 黄昆散射: 晶格静畸变引起的漫散射

2) X 射线的吸收



(1)、现象:

- 随着波长的减小, 质量衰减系数减小;
软 X 射线: 长波长 X 射线;
硬 X 射线: 短波长 X 射线。
- 当波长降到一定值时吸收系数突然增高, 对于不同的物质, 具有特定的吸收限。
- 在吸收限两边,

(2) X 射线的衰减规律

A) X 射线通过物质时, 强度减弱。衰减的程度与物质的厚度和密度有关。

$$\frac{\Delta I}{I} = -\mu dx$$

$$I_d = I_0 e^{-\mu d}$$

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} (\text{cm}^2/\text{g})$$

μ : 线衰减系数

$\frac{I_d}{I_0}$: 穿透系数

μ_m : 质量衰减系数

X 射线穿透物质后衰减的原因是物质对 X 射线散射和吸收的结果。因此, 质量衰

减系数 $\mu_m = \sigma_m + \tau_m$, 由于质量吸收系数远大于质量散射系数,

所以 $\mu_m \approx \tau_m$

B) 光电效应与荧光(二次特征)辐射

当入射 X 射线光子的能量足够大时, ($h\nu$ 明显超过原子的芯电子束缚能 E_b), 将

使原子中的内层电子被击出，使原子处于激发态。随后，原子中的外层电子将跃迁到内层电子空位上，同时辐射出特征 X 射线(辐射跃迁)。

C)、俄歇效应：详见课本

注：上面的 2、3 部分的图示见课本的 11、12 页

D)、吸收限的利用：

滤波：选择吸收限介于 X 射线中的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 的波长之间的物质

滤波片材料选择规律是： $Z_{\text{靶}} < 40$ 时： $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$ ；

$Z_{\text{靶}} > 40$ 时： $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$

选靶：X 射线的波长要大于被研究物质的 K 系吸收限，或选择远小于 K 系吸收限的波长。根据样品化学成分选择靶材的原则是：

$$Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{样}} + 1 \quad \text{或} \quad Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$$

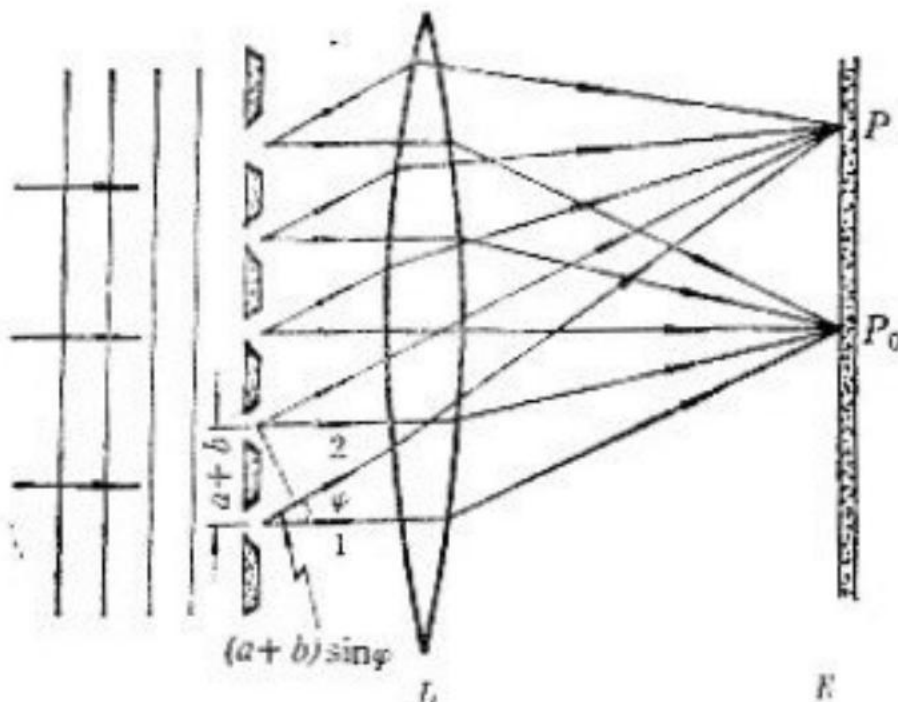
例如：09 年考题：用于铜靶产生的 X 射线的滤波材料是——铜的原子序数是 $29 < 40$ ，所以滤波材料的原子序数应为 $29 - 1 = 28$ ，为镍。

五、 X 射线衍射（晶体的 X 射线衍射理论）

综述：衍射实质上是散射波发生干涉的结果。由于晶体中原子呈周期性排列，劳埃设想晶体为光栅，把原子分别排列成一维、二维、三维时，对 X 射线发生衍射的条件进行了讨论。而布拉格则根据布拉格点阵对 X 射线发生衍射的条件进行了讨论，即建立了布拉格方程。详情如下。

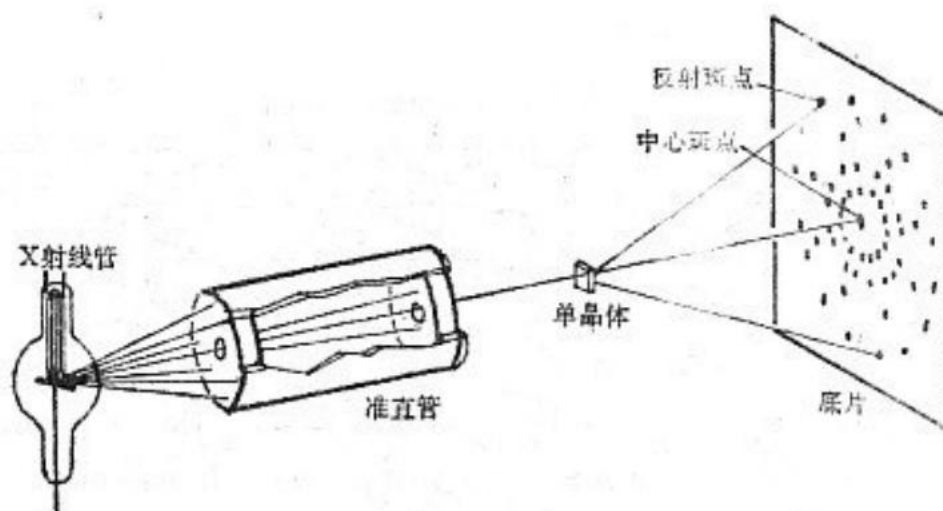
1、晶体的衍射效应与衍射几何

1) 可见光的光栅衍射现象



$$(a+b)\sin\varphi = \begin{cases} \pm k\lambda & K: 0, 1, 2, \dots, \text{增强} \\ \pm k\frac{\lambda}{2} & K: 1, 2, 3, \dots, \text{相消} \end{cases}$$

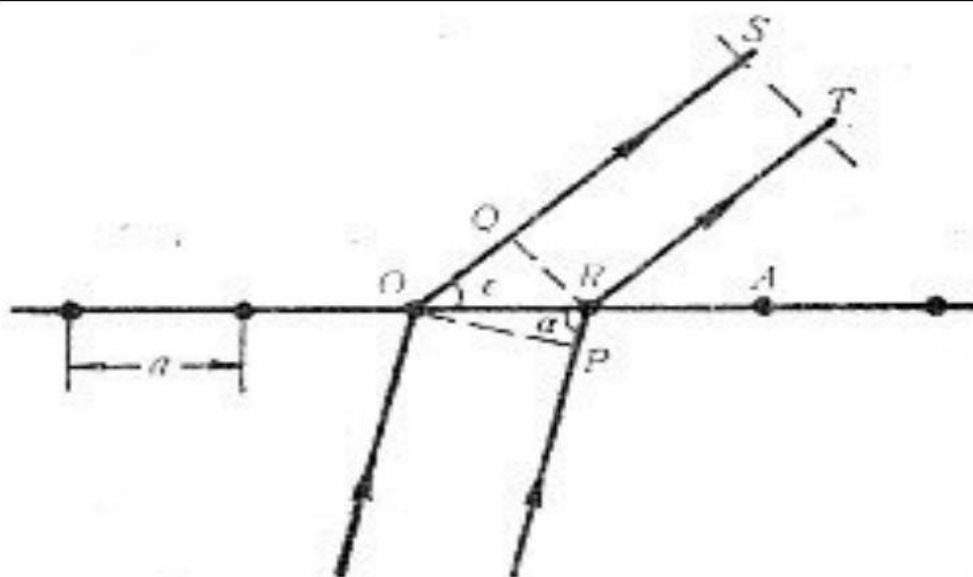
2) X 射线衍射的基本原理



- 晶体结构、点阵常数已知，测定波长。--X 射线光谱分析；
- 已知波长，测定晶体的点阵常数。

a) 劳埃方程：

(1) X 射线受一维点阵(原子列)衍射的条件：



$$\delta = OQ - PR = H\lambda$$

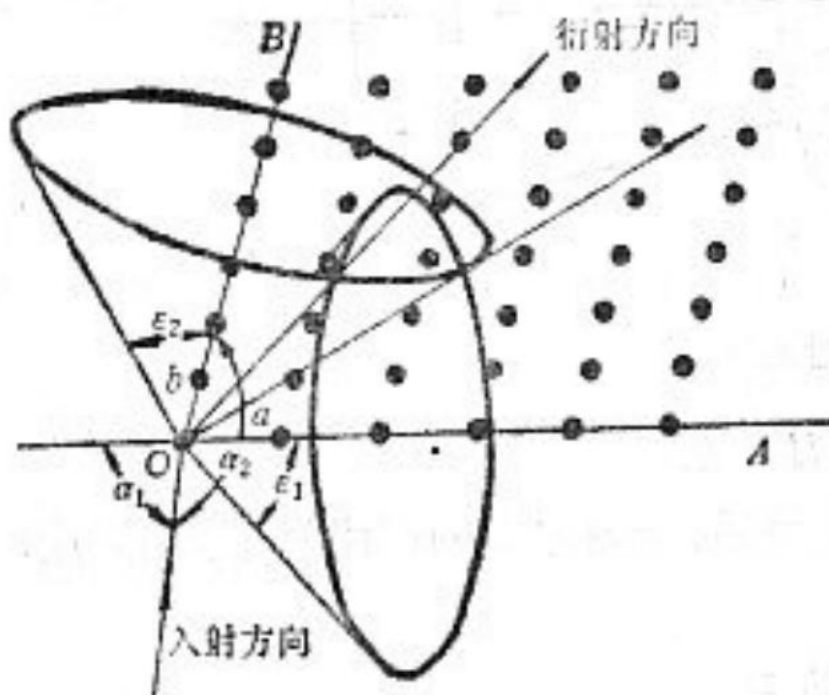
$$OQ = OR \cos \varepsilon$$

$$PR = OR \cos \alpha$$

$$\delta = a(\cos \varepsilon - \cos \alpha) = H\lambda$$

$$\cos \varepsilon = \cos \alpha + \frac{H\lambda}{a}$$

(2) X 射线受二维点阵 (原子面)衍射的条件

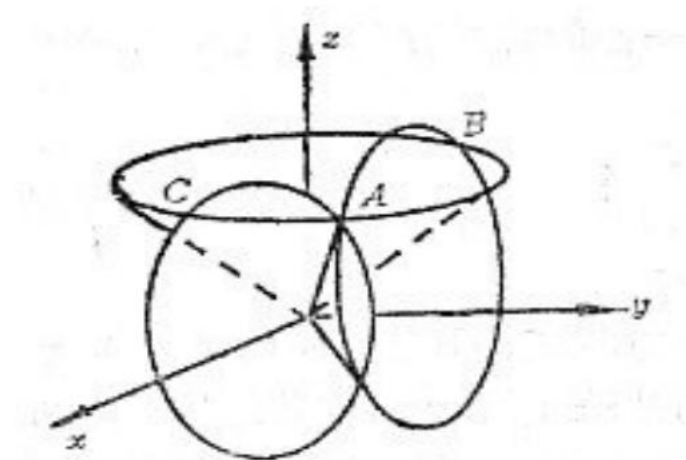
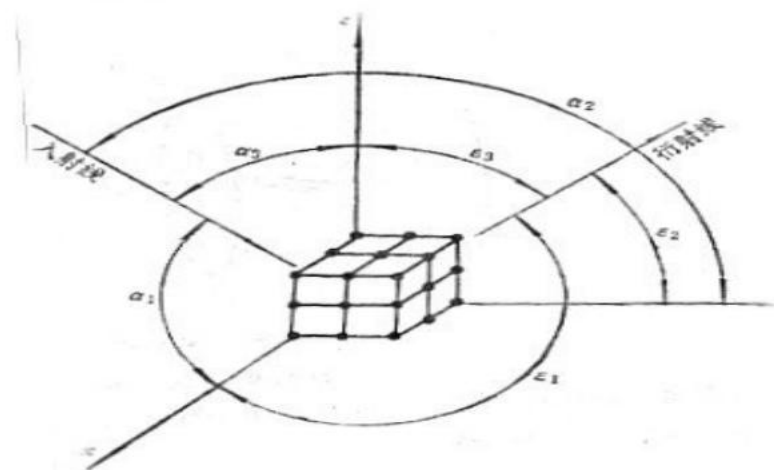


整个原子面上所有原子的散射线产生干涉加强的条件：

$$a(\cos \varepsilon_1 - \cos \alpha_1) = H\lambda$$

$$b(\cos \varepsilon_2 - \cos \alpha_2) = K\lambda$$

(3) X 射线受三维点阵(空间点阵)衍射的条件



整个三维点阵中所有原子的散射波产生相长干涉的条件：

$$a(\cos \varepsilon_1 - \cos \alpha_1) = H\lambda$$

$$b(\cos \varepsilon_2 - \cos \alpha_2) = K\lambda$$

$$c(\cos \varepsilon_3 - \cos \alpha_3) = L\lambda$$

劳埃方程可以用矢量表示。设 \vec{s}_0 为入射线方向的单位矢量， \vec{s} 为衍射线方向的单位矢量，令：

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

$$a(\cos \varepsilon_1 - \cos \alpha_1) = \vec{a} \cdot \vec{s} - \vec{a} \cdot \vec{s}_0 = \vec{a} \cdot \vec{S}$$

劳埃方程的矢量表达式：

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot \vec{S} &= H \lambda \\ \vec{b} \cdot \vec{S} &= K \lambda \\ \vec{c} \cdot \vec{S} &= L \lambda\end{aligned}$$

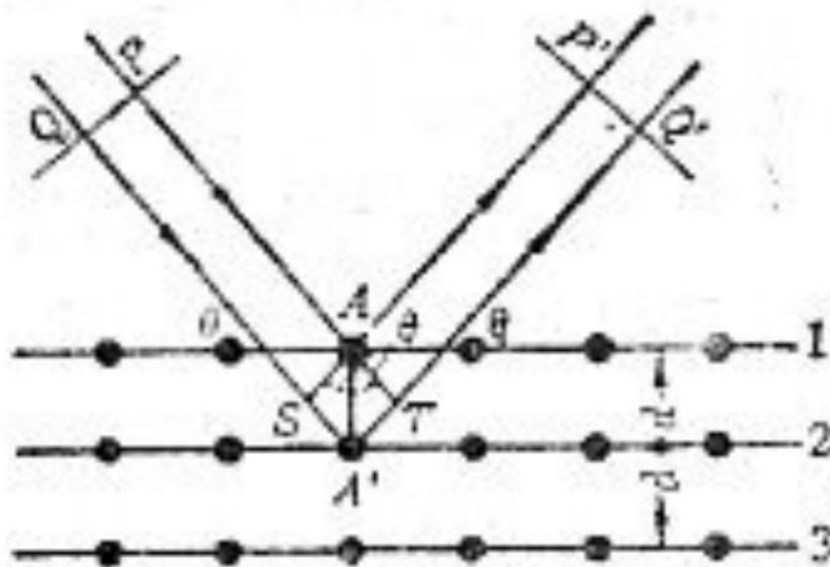
劳埃方程的讨论： $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \lambda$ 是定值，对于某一条

衍射线，H,K,L 也是定值。但是： $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ 相互关联。

$$\cos^2 \varepsilon_1 + \cos^2 \varepsilon_2 + \cos^2 \varepsilon_3 = 1$$

b) 布拉格方程

劳埃(Laue)斑点可以看作是由于晶体中原子富集面对 X 射线的反射形成的。



$$QA'Q' - PAP' = SA' + A'T = n\lambda$$

$n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 衍射级数

$$SA' = A'T = d \sin \theta$$

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

布拉格方程的讨论:

1、选择反射

与可见光的反射相同,某一晶面的入射线、反射线和晶面法线必须位于同一平面内,且入射线和反射线分居在晶面法线二侧。

与可见光的反射不同,必须满足布拉格方程时,才有可能发生反射。(选择反射)

2、衍射面(或称干涉面)和衍射指数

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

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

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$$

H、K、L: 衍射指数;
(HKL): 衍射面

3、产生反射的极限条件:

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$$

$$d_{HKL} \geq \lambda / 2$$

第三章 常见的粉末与单晶衍射技术

一、衍射矢量方程及厄瓦尔德图解 λ

- 1, 如图所示一束波长为 λ 的入射波,以单位矢量 \mathbf{s}_0 的方向照射在晶体上,我们来考察单位矢量 \mathbf{s} 的方向产生衍射的条件。具体推导过程见王富耻主编《材

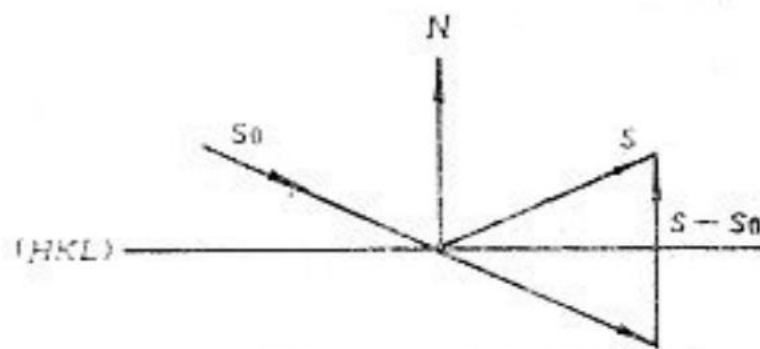


图3-24 衍射矢量图示

料现代分析测试方法》P30—P31

推导结果: $S - S_0 = \lambda \cdot r_{HKL}^*$

这就是倒易空间的衍射条件方程

2, 厄瓦尔德球图解

衍射矢量方程与倒易点阵结合, 表示衍射条件与衍射方向。具体步骤如下:

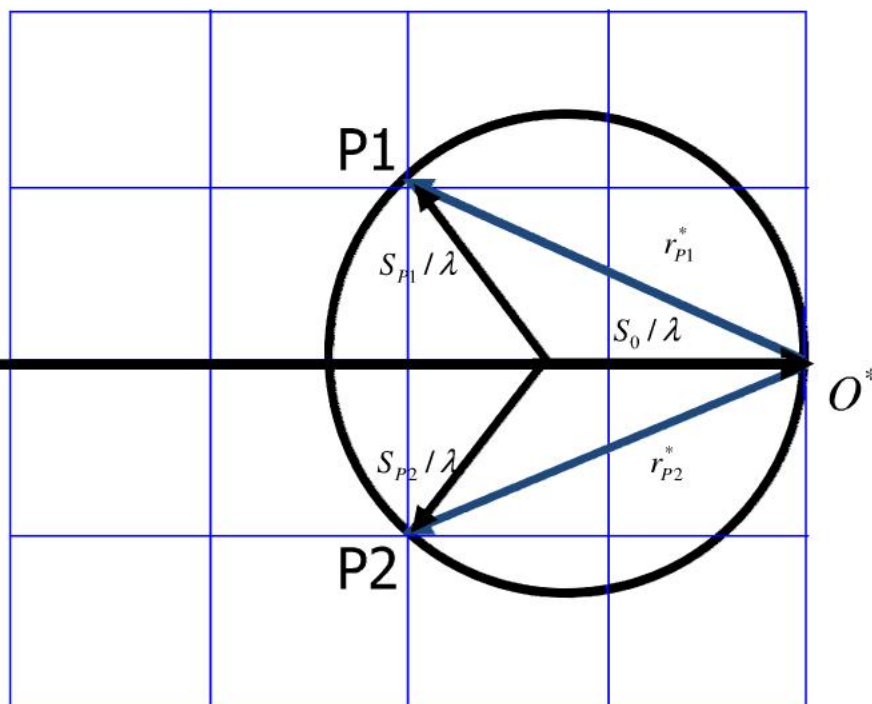
- (1) 以 X 射线波长的倒数 $1/\lambda$ 为半径作反射球 (厄瓦尔德球);
- (2) X 射线沿球的直径方向入射 (S_0/λ)
- (3) 以 X 射线射出球面的那点做晶体倒易点阵原点 (O^*), 将倒易点阵引入;
- (4) 则与反射球面相交的倒易点所对应的晶面 (P_1, P_2) 均可参与衍射;
- (5) 球心 (O) 与该倒易点的连线即为衍射方向 (S/λ)

产生衍射的条件: 若以入射线与反射球的交点为原点, 形成倒易点阵, 只要倒易点落在反射球面上, 对应的点阵面都能满足布拉格条件, 衍射线方向为反射球心射向球面上其倒易结点的方向

二, 三种常用的衍射方法

1, 劳埃法: 采用连续的 X 射线照射不动的单晶体。因 X 射线的波长连

续可变, 故可从中挑选出其波长满足布拉格关系的 X 射线使产生衍射。劳埃法是德国物理学家劳埃 1912 年提出的, 是最早的 X 射线分析方法, 它用垂直与入射线的平板底片记录衍射线而得到劳埃斑点。目前劳埃法多用于单晶取向测定及晶体对称性的研究。



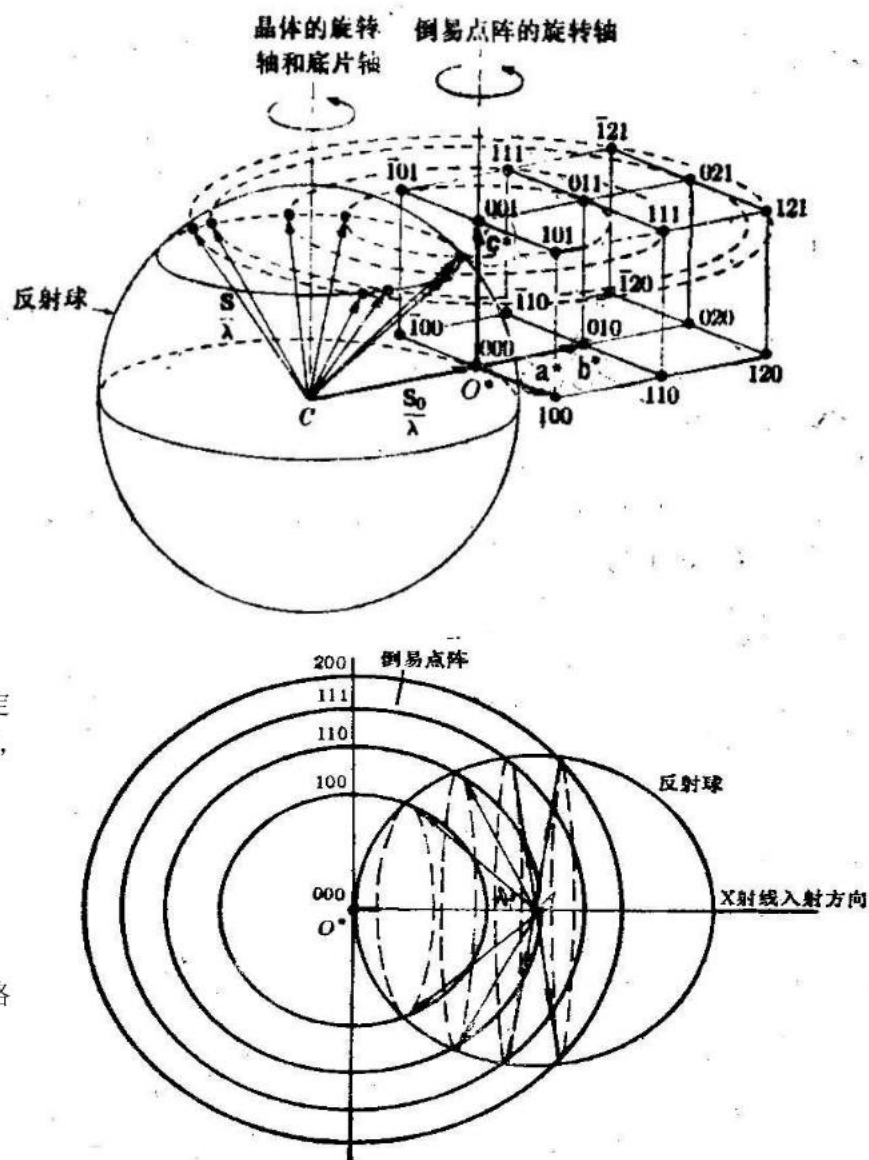
2, 转晶法(图见下页)

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。转晶法的特点是入射线波长不变, 而靠旋转单晶体以连续改变各晶面与入射 X 射线的 θ 角来满足布拉格方程的要求。即当晶体不断旋转时, 某组晶面会于某瞬间和单色的入射线束的夹角正好满足布拉格方程, 于是改瞬间便产生一根衍射线束, 下图为用厄瓦尔德球来分析转晶法。

3. 粉末法

采用单色 X 射线照射多晶试样。即利用多晶试样中的各个微晶不同取向来改变 θ ，以满足布拉格方程的要求。粉末法是衍射分析中最常用的方法。大多数材料的粉末或多晶体块，板，丝，棒等可直接做试样，且其衍射花样又可提供甚多的分析资料。粉末法主要用于测定晶体结构，进行物相分析，定量分析等等。

现将三种方法以表格形式总结如下：



方法	试样	λ	θ
劳埃法	单晶体	变化	不变化
转晶法	单晶体	不变化	部分变化
粉末法	粉末，多晶体	不变化	变化

三、结构因子

原子在晶体空间中呈周期性排列，意味着他们的衍射线严格地限制在某些确定的方向上。这些确定的方向由布拉格方程确定，这个定律在某种意义上是个否定式的定律，即如果不满足布拉格定律便不能产生衍射光束，但是原子在单位晶胞内部的特殊排列，也可能使某些原子面在满足布拉格定律的条件下仍不能产生衍射，也就是说能否产生衍射还受到原子的排列等因素控制，这就引入了结构因子这个概念。结构因子 F 定义为原子散射波振幅与电子散射波振幅比值：

$$F = \frac{\text{一个单位晶胞中全部原子散射波振幅}}{\text{一个电子散射波振幅}}$$

最后经推导得出计算 F 的一般公式:

$$F = f_1 e^{2\pi i(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{2\pi i(hx_2 + ky_2 + lz_2)} + \dots + f_N e^{2\pi i(hx_N + ky_N + lz_N)}$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

相应的衍射波强度 I 为: $I \propto |F_{hkl}|^2$ 结构因子 F 表征了晶胞内原子种类, 原子数量, 原子位置对 (hkl) 晶面衍射方向上的衍射强度的影响。一些有用的关系:

- (a) $e^{\pi i} = e^{3\pi i} = e^{5\pi i} = -1$;
- (b) $e^{2\pi i} = e^{4\pi i} = e^{6\pi i} = +1$;
- (c) 一般地说, $e^{n\pi i} = (-1)^n$, n 为任意整数;
- (d) $e^{n\pi i} = e^{-n\pi i}$, n 为任意整数;
- (e) $e^{ix} + e^{-ix} = 2\cos x$

结构因子计算举例:

1, 简单晶胞

简单晶胞只含一个原子, 其坐标为 000 , 做原子散射因子为 f , 则 $F_{hkl} = fe^{2\pi i(0)} = f$

$F_{hkl}^2 = f^2$, 即 F_{hkl}^2 与 (hkl) 指数无关。

2, 体心单胞

每个单胞含两个原子, 其坐标为 $000, 1/2 \ 1/2 \ 1/2$, 将他们带入结构因子公式, 则

$$F_{hkl} = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2 + k/2 + l/2)} = f[1 + e^{\pi i(h+k+l)}]$$

(1) 当 $h+k+l$ 为偶数时, 则 $F_{hkl} = 2f$, $F_{hkl}^2 = 4f^2$

(2) 当 $h+k+l$ 为奇数时, 则 $F_{hkl} = 0$, $F_{hkl}^2 = 0$

即体心点阵只出现 $h+k+l$ 为偶数的晶面的衍射。

备注：面心立方单胞以及 NaCl 结构因子参考《材料现代分析测试方法》P42-P43

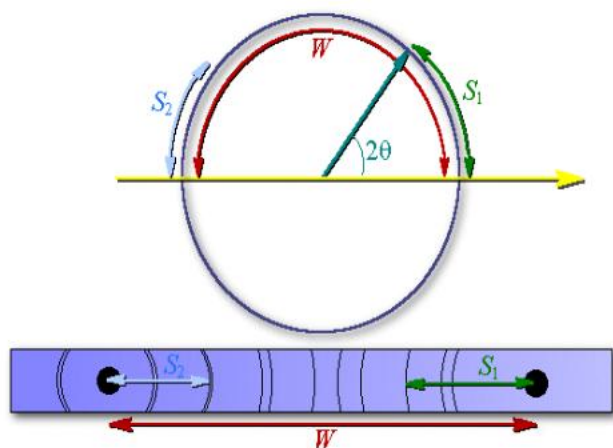
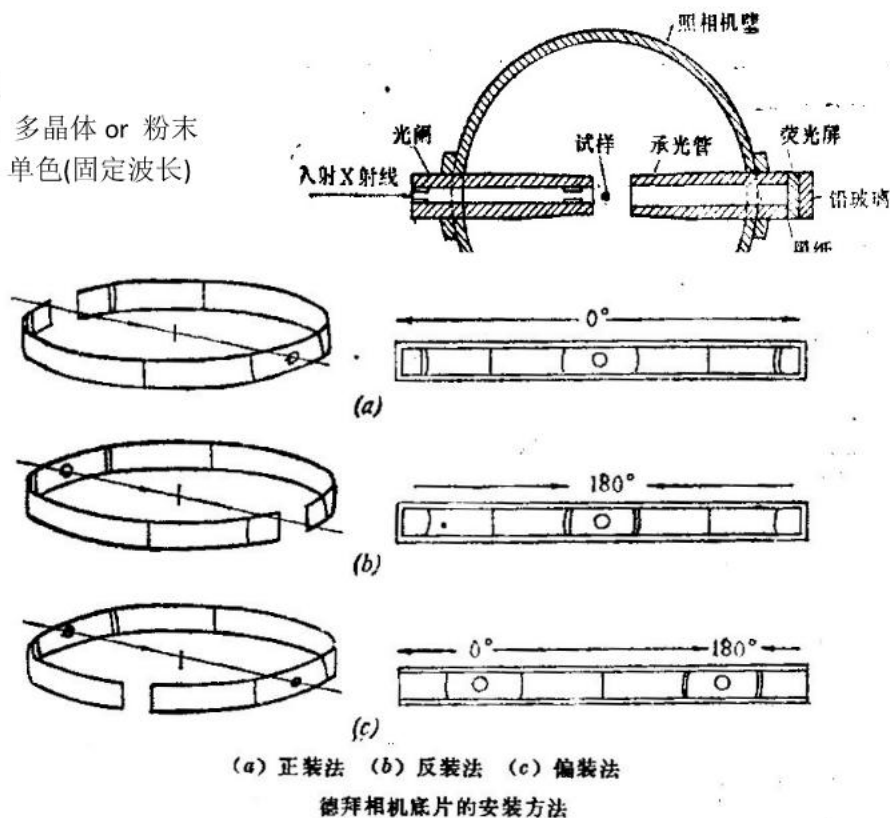
四，X 射线衍射分析设备

1，X 射线晶体分析仪：用照相法记录 X 射线的设备

德拜相机

试 样：多晶体 or 粉末

X 射线：单色(固定波长)



$$W = \frac{\pi D}{2}$$

相机直径 D

通常 $D=57.3\text{mm}$ 或 57.3mm 的整数倍

三种底片装法的特点：

(1)、正装法：常用于物相分析

物相分析主要用前反射的几条强衍射线为依据

(2)、反装法：常用于晶体点阵常数的测定

大角度衍射线对测量晶体点阵常数的误差小

(3)、偏装法：用于精确测量晶体点阵常数

可以计算由于底片的收缩造成误差

2, 平板相机

劳埃法：

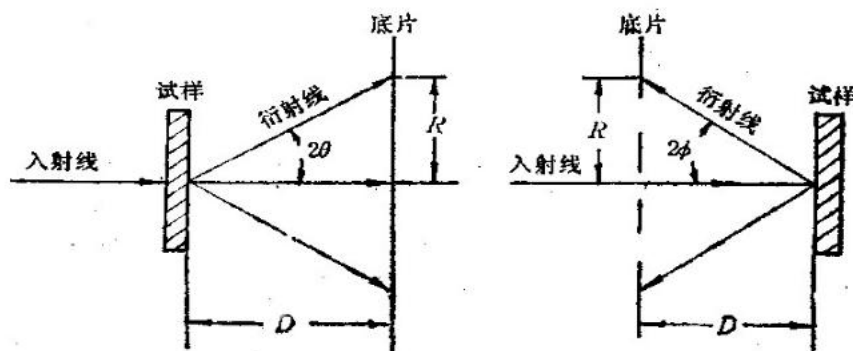
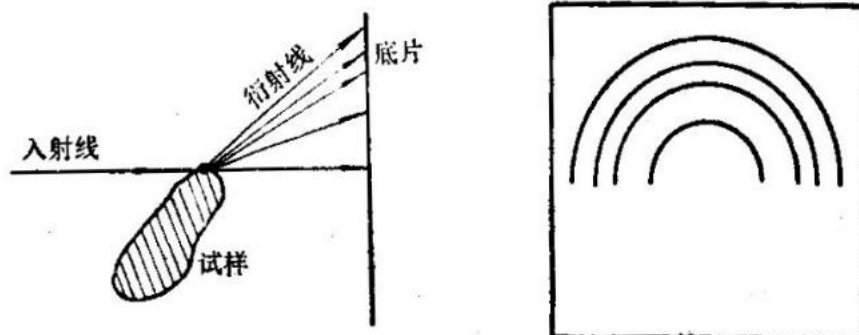
连续 X 射线

单晶样品

针孔法：

单色 X 射线

粉末或多晶样品



透射法

研究多晶体
中的晶粒大小、再结晶

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{R}{D}$$

背射法

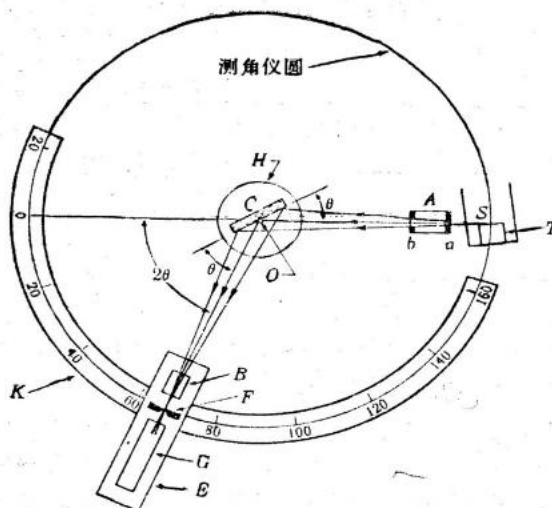
研究内应力，
精确测定点
阵常数等。

$$\operatorname{tg} 2\phi = \frac{R}{D}$$

其中 D: 试样到底片的距离 R: 衍射圆环的半径

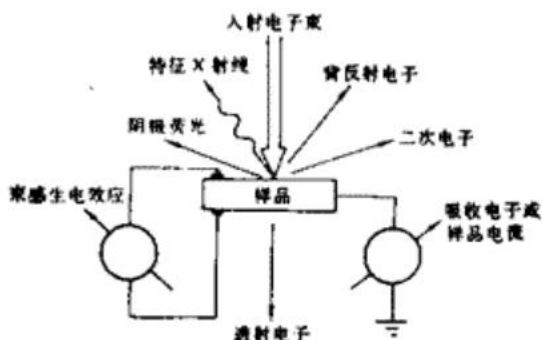
3, X 射线衍射仪：用计数器记录衍射线光子数。

多晶或粉末样品；单色 X 射线



第四章 扫描与透射电子显微镜

1 电子束与样品物质交互作用会产生各种物理信息，现总结如下：



电子打在固体样品上产生：（1）透射电子 （2）背散射电子 BSE （3）俄歇电子 Auger
（3） 可见光 CL （5）二次电子 SE （6）吸收电子 AE

扫描电镜主要收集的信号是二次电子和背散射电子。详见书 P165

2 透射电镜

当要在透射电镜中获得电子图像时，可以用未散射的透射电子束产生图像，也可以用所有的电子衍射束或者某些电子衍射束来成像。当只有未散射的透射电子束通过光阑，其他衍射的电子束被光阑挡掉，由此得到的图像为明场像（BF），当只有衍射电子束通过物镜光阑，透射电子束被光阑挡掉，由此所得到的图像为暗场像（DF）。

详细内容见书 P107.

愿 3601 考研人：忧愁是可微的，快乐是可积的，在未来趋于正无穷的日子里，幸福是连续的，对你的祝福是可导的且大于零，祝你每天快乐的复合函数总是最大值。

考研是一条路，也许艰辛，也许平坦。但走过这条路肯定就是艳阳天。

祝愿 3601 大班所有考研的同学——金榜题名！

——3601 考研资料小

组