

材料科学与工程学科
研究生教学用书

材料射线衍射和散射分析

*Analysis of Materials by
Ray-Diffraction and Scattering*

姜传海 杨传铮 编著

高等教育出版社

材料科学与工程学科
研究生教学用书

材料射线衍射和散射分析

Cailiao Shexian Yanshe he Sanshe Fenxi

Analysis of Materials by
Ray-Diffraction and Scattering

姜传海 杨传铮 编著



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内 容 简 介

本书是材料科学与工程学科研究生教学用书。

“材料射线衍射和散射分析”是基于材料中物质对入射线的吸收、散射、衍射和本身被激发等现象,对材料晶体结构、成分和原子状态进行分析和研究的学科分支,涉及谱学、散射和衍射等多种技术及其在材料分析中的应用。在对材料结构分析的一般概念、晶体学基础和磁结构、X射线运动学衍射理论基础、射线衍射散射实验方法等四章作为基础简介后,在“材料适用衍射分析”纲要下,分物相衍射分析、点阵参数的精确测定、内应力的测定与分析和多晶织构测量和单晶定向四章介绍。依据射线衍射、散射领域的新技术,材料结构和材料热点之间的学科交叉列出若干专题加以介绍。衍射谱的线形分析、二维X射线衍射分析的原理、方法及应用、X射线多重衍射的原理、方法及应用、X射线异常散射分析及应用、X射线同步辐射成像术及其应用、X射线与同步辐射光谱术六章属于新技术专题;晶体结构的实验测定、晶体缺陷的衍射成像观察和研究、薄膜和一维超点阵材料的X射线分析、非晶材料的X射线散射分析、聚合物和高分子材料的X射线分析、纳米材料和介孔材料的X射线分析六章为材料分析专题;材料动力学结构的非弹性散射分析(第21章)是考虑原子的振动、分子键的振动、转动和振-转运动的结构,是近十年来材料研究的活跃领域。最后一章(第22章)材料结构的综合研究是全书的总结,建议读者尽可能用多种实验手段和实验方法对结构做综合分析和研究,才能做出较全面的正确结论。其中,合金中元素(部分或全部)取代后的原子占位问题这一节尚未见到其他书中有介绍。

全书可作为高等学校材料科学与工程、化学、化学工程与技术、地质与矿床、药学、建筑材料、农药和土壤等方面的高年级学生、研究生、教师的教学参考书和工作参考书,也可供科研院所从事新材料、新药品、射线散射衍射新技术等领域的研究、开发的研究生和研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料射线衍射和散射分析/姜传海,杨传铮编著. —北京:高等教育出版社,2010.3

ISBN 978-7-04-027950-4

I. 材… II. ①姜…②杨… III. ①工程材料-X射线衍射分析-研究生-教材②工程材料-X射线小角散射分析-研究生-教材 IV. TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 223512 号

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京外文印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 40.5
字 数 1 000 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2010 年 3 月第 1 版
印 次 2010 年 3 月第 1 次印刷
定 价 63.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 27950-00

材料科学与工程学科研究生教学用书顾问委员会

(以姓氏拼音为序)

胡壮麒 雷廷权 李龙土 柳百新 潘健生
单 平 吴 林 徐惠彬 徐祖耀 张立同

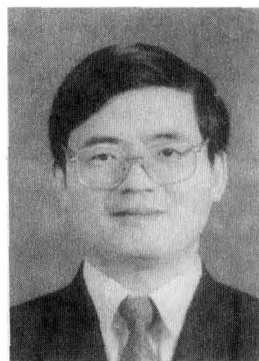
材料科学与工程学科研究生教学用书专家委员会

主 任 周 玉
副主任 冯吉才 吴春京
委 员 (以姓氏拼音为序)
陈延峰 耿 林
韩 民 胡绳荪
蒋 青 雷明凯
刘 敏 刘正堂
孟祥康 唐子龙
王 敏 熊惟皓
余志明 张 跃
张建勋 张政军
赵建青
秘 书 宋 晓

作者简介

姜传海,男,1963年9月生,汉族,教授,博士生导师。

1983年7月毕业于兰州大学物理系金属物理专业,2000年1月获哈尔滨工业大学材料科学与工程博士学位,2001年12月于上海交通大学材料科学与工程博士后出站,并留校工作至今,2007年法国国立高等工程技术学院(ENSAM)高级访问学者。多年从事材料表征等领域的教学与科研工作。开设有材料组织结构表征、X射线衍射原理与技术、无损检测、材料近代物理测试方法、不完整晶体结构及其分析方法、同步辐射技术及其应用等课程。主持和参加国家及省部级科研项目20余项。累计发表学术论文150余篇,被SCI及EI检索100余篇。合编教材3部。现担任上海市物理学会X射线与同步辐射专业委员会主任,中国晶体学会粉末衍射专业委员、中国机械工程学会理化检验分会委员、中国残余应力学术委员会秘书长等职务。



杨传铮,男,1939年8月生,侗族,教授。

1963年6月毕业于上海科学技术大学金属物理专业。1963年7月—1988年9月在中国科学院上海冶金研究所从事材料物理和X射线衍射应用方面的研究。1988年10月—1993年5月先后应美国EXXON研究与工程公司和美国Biosym技术有限公司邀请,在美国长岛Brookhaven国家实验室从事材料同步辐射和中子衍射散射合作研究。1993年6月—1999年8月在上海大学物理系任教,先后给研究生开设激光光谱学、物质结构研究的理论与方法、同步辐射应用基础和应用物理前沿系列讲座等课程。先后在各种期刊杂志上发表相关论文60多篇。著有《物相衍射分析》(冶金工业出版社,1988年)、《晶体的射线衍射基础》(南京大学出版社,1992年)。《材料科学中的晶体结构和缺陷的X射线研究》获1982年国家自然科学四等奖,《遥控式X射线貌相机》获1984年上海市重大科研成果三等奖。2004年3月至今,在纳米材料、电池活性物质及电极过程方面进行了大量研究,又发表论文30多篇。新著有《同步辐射X射线应用技术基础》(上海科学技术出版社,2009)、《纳米材料的X射线分析》(化学化工出版社,2009)等。



前 言

把射线(包括 X 射线、电子束、中子束、同步辐射等)照射到材料(物质)上,射线便与物质发生交互作用,如吸收、散射、衍射和本身被激发等,从而产生各种各样的信号,用探测器和记录系统接收、记录这些信号,然后通过数据处理和分析,可获得被研究材料(物质)的晶体结构、成分和原子状态等信息。《材料射线衍射和散射分析》既是上述方面的一本专著,也是相关专业的研究生教材或参考教材。它所阐述的内容既是材料研究、试制和生产以及材料实际应用领域极其重要的测试手段和分析方法,也是把材料的晶体结构、成分和原子状态等和材料的性能联系起来,把材料在实际应用中的晶体结构、成分和原子状态的变化与材料性能的变化联系起来,研究材料物理的重要测试方法和分析手段。本书所指的材料是广义上的材料,因此可作为高等学校材料科学与工程、化学、化学工程与技术、地质与矿床、药学、建筑材料、农药和土壤等方面的高年级学生、研究生、教师作教学参考书和工作参考书,也可供科研院所从事新材料、新药品、射线散射衍射新技术等领域研究、开发的研究生和研究人员参考。

我国在这方面的教学和教材出版大致分为以下三个阶段。

第一阶段是 1960 年—1966 年,当时的大学多是五年制,少数大学为六年制,当时冶金系分物理冶金、化学冶金专业,物理系设金属物理专业,化学系设金属化学专业。物理冶金和金属物理专业开设的两门重要的材料分析课程是金属 X 射线学和金相学,当时有许顺生著的《金属 X 射线学》和冯根源翻译的《X 射线金属学》(Cullity B D. Elements of X-ray Diffraction. 2nd ed. Addison-Wesley Reading, Mass, 1956.) 两本教材。当时(1960—1966)的上海科学技术大学金属物理专业由许顺生教授亲自讲授 120 学时的《金属 X 射线学》,此书由上海科学技术出版社出版,先后重印三次。

第二阶段,“文化大革命”后的 1978 年—1995 年,即 1978 年恢复高考以后,在科学春天到来的大好形势下,原来的冶金系一般都改为材料系,分设材料物理、材料化学、无机材料、高分子材料和半导体材料等专业,相关的高等院校几乎都开设材料的 X 射线分析和材料的电子显微分析课程,各相关的高等院校出版了许多教材,具有代表性的有:杨于兴、漆澹的《X 射线衍射分析》(上海交通大学出版社,1989)和陈世扑的《金属电子显微分析》(机械工业出版社,1982),中南矿冶学院李树棠的《金属 X 射线衍射与电子显微分析技术》(冶金工业出版社,1980),北京钢铁学院赵伯麟的《金属物理研究方法》(一)X 射线分析(冶金工业出版社,1981)和陈梦谔的《金属物理研究方法》(二)电子显微分析(冶金工业出版社,1982),天津大学范雄的《X 射线金属学》(机械工业出版社,1981),武汉大学黄胜涛的《固体 X 射线学》(一)和(二)(高等教育出版社,1985),还有王英华的《X 光衍射技术基础》(原子能出版社,1985),腾凤恩、王煜明、龙骧的《X 射线学基础与应用》(吉林大学出版社,1989)等。

李树棠的《金属 X 射线衍射与电子显微分析技术》把 X 射线和电子显微分析写在一起,但仍与上述其他书籍一样,两者还是独立的。张建中、杨传铮作为一种尝试和探索,在《晶体的射线衍射基础》(南京大学出版社,1992)中,把物质对 X 射线、电子及中子射线(波)的衍射及散射领

域,用现代的观点,较全面、系统地用综合比较的方式介绍了它们的基本原理、实验方法和广泛应用。南京大学冯端院士、台湾清华大学副校长张石麟教授给予很高的评价。

在这段时期,材料研究的热点,一是非晶(无定型)材料,二是近完整单晶材料的制备及其器件,如元素半导体 Ge、Si,Ⅲ—V族、Ⅱ—Ⅵ族化合物半导体、调制晶体等近完整单晶体材料及其应用。反应在教材中是特别注意 X 射线衍射动力学理论和非晶散射理论的介绍,实验上特别注重近完整晶体中晶体缺陷(位错、层错)的直接观测和研究以及非晶结构的测定和结构弛豫,《**固体 X 射线学**》(一)和(二)以及《**晶体的射线衍射基础**》的第三章至第七章、第十一、十三章都有较多的介绍。

第三阶段是 1995 年以后,我国高等院校改为四年制已经多年,有关高等院校下设材料学院,有的在学院下设有若干系,有的则直接设若干专业。前述的教学课程已不复存在,多半仅开设《**材料近代物理测试方法**》(上海交通大学)或《**材料的测试与表征**》(上海大学),其中涉及 X 射线衍射分析和电子显微分析的学时很少,教学实习就更谈不上了。这势必要把材料的 X 射线分析和电子显微分析的教学和实践都放在硕士、博士的研究生培养阶段来完成,这是高等院校和研究院所大学本科和研究生教学的真实情况。

1999 年以来,在材料学中出现许多新兴领域,如超强材料、超塑材料、薄膜材料、一维超点阵材料、纳米材料和介孔材料等,它们对材料测试与表征提出了许多新的和更高的要求。

高等院校和研究院所培养研究生的主管部门和导师怎样适应现行的教学体制和科学技术日新月异、新兴分支学科不断出现、单学科进一步深入、多科学交叉局面,把研究生的培养工作搞好,把材料的研制、应用推向更高的水平,是一个值得研究的新课题。

作为一种尝试和探索,我们以研究生教材和学术专著相结合的方式把《**材料射线衍射和散射分析**》介绍给各位材料专业的硕士、博士生导师和研究生们。

全书分为 22 章,与当时作为南京大学本科教材的由张建中、杨传铮主编的《**晶体的射线衍射基础**》相比较,除衍射散射理论,特别是动力学衍射理论和 Fourier 变换以外,无论在广度和深度上,都有很大扩展和提高。由于我国目前的大学本科教育很少涉及晶体学、射线物理知识和实验方法,所以本书编写了三章有关这方面的内容。

尽管如此,由于编者的水平有限,错误之处在所难免,敬请各位读者批评指正。

编著者

2009 年 5 月于上海

目 录

第 1 章 绪论	1	主要参考文献	75
1.1 材料结构分析的层次和内容	1	第 4 章 射线衍射散射实验方法	76
1.2 谱学的定义及其分类	3	4.1 普通 X 射线源和电子射线源	76
1.3 射线与物质的交互作用	3	4.2 中子射线源	78
1.4 衍射与散射分析发展简史	6	4.3 同步辐射光源	84
1.5 “材料射线衍射和散射分析” 的内容和主要特色	7	4.4 X 射线探测器和记录系统的 发展	90
第 2 章 晶体学基础和磁结构	9	4.5 X 射线衍射分析的照相法	94
2.1 晶体结构的周期性和点阵 空间	9	4.6 X 射线衍射分析的衍射仪法	96
2.2 晶体结构的点对称和点群	12	4.7 X 射线小角散射实验装置的 发展	105
2.3 晶体结构的微观对称和空 间群	17	4.8 中子衍射和散射实验方法	107
2.4 二维晶体学和表面结构	21	4.9 电子衍射和散射实验方法	109
2.5 磁结构与磁对称性	24	主要参考文献	114
2.6 倒易点阵	26	第 5 章 物相衍射分析	115
2.7 晶体的极射赤面投影	29	5.1 物相定性分析的原理和 ICDD 粉末衍射数据库	115
2.8 金属键与金属及其合金的晶 体结构	31	5.2 人工检索、半自动检索和自动 检索/匹配	119
2.9 共价键与共价晶体的结构	37	5.3 复相分析和无卡相分析	125
2.10 离子键和离子晶体的结构	40	5.4 单晶电子衍射花样的物相 鉴定	130
2.11 分子键和分子、晶体的结构	44	5.5 物相定量分析的原理和强 度公式	135
2.12 混合键和复杂晶体结构	48	5.6 采用标样的定量相分析方法	138
主要参考文献	52	5.7 无标样的定量相分析方法	149
第 3 章 X 射线运动学衍射理论 基础	53	5.8 大块样品定量相分析方法	152
3.1 衍射几何理论——布拉格 方程	53	5.9 物相分析的最新进展	156
3.2 单个晶胞散射强度	60	主要参考文献	159
3.3 单个理想小晶体散射强度	64	第 6 章 点阵参数的精确测定	160
3.4 实际多晶体衍射强度	67	6.1 点阵参数测定的误差来源	160
3.5 理论衍射图谱的模拟计算 实例	73	6.2 多晶样品点阵参数的精确 测定	167

6.3 测定点阵常数的实例	173	9.9 几个具体例子	234
6.4 单晶样品点阵常数的测定	177	主要参考文献	239
6.5 点阵常数测定的几点讨论	178	第 10 章 二维 X 射线衍射分析的原理、	
主要参考文献	179	方法及应用	240
第 7 章 内应力测定与分析	180	10.1 二维 X 射线衍射的定义	240
7.1 应力的分类及其 X 射线衍射		10.2 单晶样品的二维 X 射线衍	
效应	180	射术	242
7.2 单轴应力的测定原理和方法	182	10.3 闪烁计数管、一维位敏探测	
7.3 平面宏观应力的测定原理	182	器和二维探测器记录多晶衍射	
7.4 平面宏观应力的测定方法	185	花样的比较	243
7.5 应力测定的数据处理方法	191	10.4 多晶二维 X 射线衍射的原理、	
7.6 三维应力及薄膜应力测量	192	实验装置和二维探测器	244
主要参考文献	195	10.5 多晶 2D-XRD 的应用	248
第 8 章 多晶织构测量和单晶定向	196	10.6 二维小角 X 射线散射	258
8.1 织构的分类和表征	196	10.7 二维 X 射线衍(散)射的综合	
8.2 极图测定及其分析	198	评论和发展趋势	260
8.3 反极图测定	204	主要参考文献	262
8.4 三维取向分布函数	206	第 11 章 X 射线多重衍射的原理、	
8.5 单晶定向与切割	207	方法及应用	263
8.6 晶片取向的精确测定和校准	214	11.1 多重衍射的基本原理	264
主要参考文献	215	11.2 获得多重衍射花样的实验	
第 9 章 X 射线衍射谱的线形分析	217	方法	267
9.1 X 射线衍射的晶粒度宽化效		11.3 多重衍射花样的指标化	269
应—Scherrer 公式	217	11.4 多重衍射理论简介	274
9.2 微观应力(应变)引起的宽化		11.5 多重衍射的某些应用	279
效应	219	主要参考文献	283
9.3 堆垛层错引起的宽化效应	219	第 12 章 X 射线异常散射分析及	
9.4 微晶-微应力两重宽化效应的		应用	284
分离	222	12.1 异常散射和选择元素衍射	284
9.5 晶粒大小及其统计分布的		12.2 相角测定的异常散射方法	287
测定	227	12.3 晶体学中原子位置的分摊	
9.6 分离微晶-层错和微应力-层错		问题	289
二重宽化效应的最小二乘方法		12.4 异常宽角散射和粉末差分	
.....	230	衍射	290
9.7 分离微晶-微应变-层错三重宽		12.5 原子有序和非晶材料研究	291
化效应的最小二乘方法	231	12.6 异常小角 X 射线散射	293
9.8 分离二重和三重宽化效应的计		12.7 价态研究	294
算程序	233	12.8 衍射异常精细结构	295

主要参考文献	298	主要参考文献	409
第 13 章 X 射线和同步辐射成像术及其应用	299	第 16 章 晶体缺陷的衍衬成像观察和研究	410
13.1 概述	299	16.1 X 射线貌相术的实验方法	410
13.2 基于吸收衬度的成像术及其应用	299	16.2 电子衍衬成像原理	420
13.3 计算机辅助层析成像术	304	16.3 X 射线和中子衍衬貌相中的衬度	425
13.4 基于相位衬度的成像术及其应用	309	16.4 电子衍衬和 X 射线及中子衍衬的比较	432
13.5 X 射线全息成像术	317	16.5 貌相图中缺陷像的分析	433
13.6 三位一体成像术和明场像、暗场像	323	16.6 X 射线衍衬貌相在单晶生长及单晶器件工艺中的应用	444
13.7 同步辐射装置中其他谱学成像术	327	16.7 电子衍衬术在金属研究中的应用	447
主要参考文献	327	主要参考文献	448
第 14 章 X 射线与同步辐射光谱术	329	第 17 章 薄膜和一维超点阵材料的 X 射线分析	450
14.1 X 射线发射谱及其精细结构	329	17.1 薄膜分析的 X 射线实验方法	451
14.2 X 射线吸收谱和近限结构	333	17.2 原子尺度薄膜的研究	453
14.3 扩展 X 射线吸收精细结构	334	17.3 工程薄膜和多层膜的研究	454
14.4 俄歇电子能谱	339	17.4 一维超点阵材料的研究	462
14.5 光电子能谱	341	17.5 晶体不完整性、应变的衍射空间和倒易空间图研究	470
14.6 红外吸收谱和紫外谱	344	主要参考文献	474
14.7 软 X 射线磁圆二色谱术	348	第 18 章 非晶材料的 X 射线散射分析	475
14.8 Raman 谱和非弹性散射谱	350	18.1 非晶物质及其结构模型	475
14.9 同步辐射中的谱学联合装置	351	18.2 各向同性非晶物质结构的表征	476
主要参考文献	353	18.3 各向异性非晶物质结构的表征	479
第 15 章 晶体结构的实验测定	354	18.4 非晶物质结构参数	484
15.1 多晶样品衍射花样的 Rietveld 结构精修	354	18.5 全径向分布函数的 WAXS 测定	486
15.2 多晶样品结构测定的从头计算法	360	18.6 偏径向分布函数 WAXS 测定	490
15.3 单晶样品的结构测定	365	18.7 全取向径向分布函数和柱体分布函数的测定	492
15.4 表面和界面的结构研究	384	18.8 EXAFS 谱的数据分析和非晶	
15.5 测定晶体结构的相位衬度结构像方法	389		
15.6 自旋结构和磁结构的测定	392		
15.7 准晶的衍射效应	403		

局域结构 EXAFS 测定	493	研究	546
18.9 DAFS 和 EELFS 测定非晶局域 结构	496	20.8 介孔(meso-porous)材料的 X 射线研究	550
18.10 液晶的散射(衍射)研究	498	主要参考文献	557
主要参考文献	504	第 21 章 材料动力学结构的非弹性 散射分析	559
第 19 章 聚合物和高分子材料的 X 射线分析	505	21.1 动力学结构研究理论基础 简介	559
19.1 聚合物材料的结构特征和 X 射 线分析范畴	505	21.2 动力学结构研究的实验方法	563
19.2 聚合物结晶度的测定	506	21.3 结晶物质的点阵动力学研究	570
19.3 聚合物材料的取向分布和取向 度测定	517	21.4 非晶物质、聚合物和生物高分 子中的动力学结构	581
19.4 长周期高分子材料的小角散射 测定	526	21.5 高 T_c 超导体的点阵动力学 研究	587
主要参考文献	528	21.6 小结	593
第 20 章 纳米材料和介孔材料的 X 射 线分析	529	主要参考文献	596
20.1 结晶纳米材料的相分析	529	第 22 章 材料结构的综合研究	597
20.2 非晶纳米材料的局域结构 测定	530	22.1 X 射线、中子、电子衍射的 比较	597
20.3 测定微结构时各有关参数的 获得	531	22.2 材料中原子价态的谱学综合 研究	600
20.4 纳米晶大小、微应力及层错 几率的测定	532	22.3 晶体结构的综合测定	601
20.5 纳米材料小角 X 射线散射分析 原理	541	22.4 晶体不完整性的综合分析	604
20.6 纳米材料颗粒大小及其分布的 测定	544	22.5 局域结构的综合研究	605
20.7 纳米材料分形(fractal)结构 研究	546	22.6 动力学结构的非弹性散射综合 研究	607
		22.7 合金中元素(部分或全部)取代 后原子的占位问题	608
		索引	617

第 1 章

绪 论

“材料”(materials)按“材料学”分为:金属材料、无机非金属材料和高分子有机材料三大类。然而“材料”的含义还要广得多、具体得多。按“国际衍射数据中心(ICDD)收集、编辑出版的粉末衍射卡组(PDF Card)、数据库(Database)、PCPDFWIN 或 PDF-4 中亚组(SubFiles)的名称,有以下很多种:无机物、药物、有机物、肥料、矿物、聚合物、金属及其合金、超导材料、水泥材料硅酸盐、清洗剂、常遇相、NBS 物相、腐蚀产物、爆炸物和沸石。

由此可见,射线衍射和散射分析的材料或对象是十分广泛的,这里的材料和物质(materials-matter)几乎是同义词。明确地说,射线衍射散射分析不仅与固体物理、医药物理、化学、防腐蚀、材料科学等科学研究领域有关,而且还与冶金、矿业、地质、机械、化工、能源、建材、医药、土壤等工农生产经济部门密切相关。

1.1 材料结构分析的层次和内容

物质是由原子或分子组成的,原子在物质中的排列和组合状态决定了物质的物理性能和化学性能,因此研究:① 材料的合成工艺和性能;② 用射线散射衍射及谱学的方法测定和分析材料的结构和成分;③ 把材料合成(制作)工艺和性能结构联系起来,了解材料成分、合成处理工艺与材料性能之间的关系,不仅是科学技术进步的需要,也是工农业发展、人类生活提高和社会进步的需要。

材料(物质)结构分析主要包括以下层次和内容:

(1) 原子或分子在材料中的排列 如果原子或分子呈长程有序排列,这就是晶体或结晶体,晶体结构又分七大晶系、14 个点阵类型、32 种点群和 230 个空间群,即使同一种空间群,也可能是不同的晶体结构。因此测定一种材料(物质)的晶体构造(晶体结构),就是确定该物质属于什么晶系、什么点阵、什么点群以及在该空间群中各个原子在晶胞中的具体坐标位置,这就是晶体结构的测定。如原子排列仅有某种短程有序,而无长程周期有序,则称为非晶体,又称无定形结构。因此测定非晶体材料的结构就是测定它具有什么样的短程序,即局域结构。

(2) 在多晶体材料中,也有原子是否正确占位的问题。如,① 有序-无序转变,有序相中长程有序度问题;② 为了改进材料的性能,特别是一种新型材料出现之后,常常用一种或多种元素部分或全部替代原材料中一种或多种元素,以获得更佳的性能。部分或全部取代是否部分或全部占据欲取代元素的晶体学位置,这是不随人们的意志为转移的,这种占位问题也是需要实验方法测定;③ 混合占位问题,如锂离子电池的正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$, 属 $R-3m$ (No. 166) 空间

群,其占位

$$\left. \begin{array}{l} \text{Li} \quad 3a \quad 000 \\ \text{Ni} \quad \text{Co} \quad \text{Mn} \quad 3b \quad 00 \quad \frac{1}{2} \\ \text{O} \quad 6c \quad 00 \pm Z \end{array} \right\} + \left(000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right)$$

由于 Ni 和 Li 的离子半径相近,常发生 Li 和 Ni 在 3a 和 3b 的混合占位,这种混合占位对其电化性能有重要影响,这也需要 X 射线衍射方法来研究。

(3) 对于磁性材料,由于磁性原子磁矩方向不同,形成具有不同性质的磁性材料。测定磁结构是中子和 X 射线衍射的重要任务。

(4) 在了解了原子在材料中的排列,即在晶胞中坐标位置确定之后,对原子间的结合状态和分子结构就有一定的了解,如原子间的键长和键角可以通过建立的结构模型进行计算而得知,但原子间(或分子中)的化学价,即原子的价态一般不能经过射线散射衍射实验获得,还需用光谱(谱)学的方法来揭示材料中各种原子的价态,有时可能需要区分处在不同晶体位置的同种原子的价态差别,如 Fe_3O_4 中占 8a 的 Fe 和占 16d 位的 Fe 的不同价态。

(5) 原子所占位置是静止不动还是在平衡位置不停地振动? 假设原子位置不动情况下的结构问题称静力学(静态)结构;然而原子在其平衡位置不停地振动总是存在的,除非是在 0 °K 时。由于原子在平衡位置的振动,分子键就会发生振动或转动以及振-转动运动,这就是动力学(动态)结构问题。人们是利用原子对射线的非弹性散射谱来测定动力学结构的。

(6) 实用材料,特别是结构材料,多为型材,如丝材、棒材、板材等,这种型材多是通过锻打、拉拔、轧等加工而成的。无论它们是金属及其合金,还是高分子有机聚合物,均为多晶体或多晶体和非晶体的混合体。多晶材料中的晶粒取向分布因加工及热处理方式不同而不同,同样,材料中的残余应力大小和分布也不同。X 射线衍射(XRD)是测定和分析这类材料的择优取向(或称织构 texture)和内应力的有效方法。

(7) 多晶材料可能是一种晶体结构的单相物质,更可能是不同晶体结构的多相混合物,因此对材料作物相鉴定(物相定性分析)以及多相混合物中各相的相对含量(定量相分析)是十分必要的,也是非常适用的。

(8) 由于集成电路特别是大规模和超大规模集成电路、激光器件以及红外探测器的发展,单晶体特别是大直径和超大直径的近完整单晶已成为微电子工业的基础材料。理想完整的单晶体,原子在点阵中占位是完全正确的,无任何缺陷。但实际的单晶体中总是存在晶体缺陷的,如空位、间隙原子等点缺陷,位错和旋错等线缺陷,生长区界面、层错等面缺陷,还有夹杂、包裹物等体缺陷,这些点、线、面、体缺陷对近完整晶体材料的性能和器件的功能有重要的影响。因此观察和分析这些缺陷及其与工艺、性能间的关系是实践的需要,也是材料晶体缺陷学的基础课题。多晶材料也有类似的问题。

(9) 材料在使用过程中,有的会发生结构相变,有的虽没发生结构相变,但仍然会发生各种各样的变化,即精细结构的变化。必须研究精细结构的变化及其与材料性能变化间的关系。

(10) 随着科学技术的日新月异,新型材料不断涌现,其中薄膜和一维超晶格材料和近些年出现的纳米材料、介孔材料是最明显的例子,它们与一般块状材料相比,不仅在性能上还是在结构上都有巨大的差别,因此它们是射线衍射和散射分析的新对象和新问题。

1.2 谱学的定义及其分类

当一束单色的或连续分布的光(射线)激发源打到样品上时,便发生各种交互作用,产生各种各样的信号,用探测器系统探测和分析各种信号,从而获得有关的各种结构和成分信息的实验和理论分析统称为光谱学(术)或谱学。谱术可按如下几种方法分类:

(1) 按激发源来分类有激光光谱术、电感耦合等离子体(ICP)光谱术、同步辐射光谱术等。

(2) 按样品发出的信号来分类有发射光谱、吸收光谱、荧光光谱、电子光谱——俄歇(Auger)电子能谱、光电子能谱、X射线谱——发射X射线谱、X射线吸收谱、X射线衍射谱、红外吸收谱、Raman谱等。

(3) 按所获的结构信息来分类有原子光谱、分子光谱、晶体衍射谱、晶格振动谱等。

(4) 结合激发光源、试样发出信息或所获的信息来分类有X射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、二次离子质谱(SIMS)、电荷耦合等离子体激发-原子发射光谱(ICP-AES)、火花质谱、电喷雾质谱等。

(5) 从光谱学的应用来讲可分为:① 化学分析;② 原子结构、分子结构、晶体结构的说明;③ 激发源与原子、分子及晶体之间的交互作用的研究。前两种属于光谱化学(spectro-chemistry)范围,称谱化学,因此第1种应用还有定性光谱学和定量光谱学之分。第3种采用光谱物理学(spectro-physics)的名称,因此光谱物理学涉及原子、分子、电子乃至晶体和光子间的交互作用。在这些交互作用中包括两重意思:

1) 解释和理解在这些交互作用中正在发生什么?

2) 利用这种理解去测定在发射和吸收等过程中,温度、压力、速度、电子密度及辐射等变换及其动力学过程。因此需测定谱线的位置、强度、宽度和位移以及连续辐射的强度和谱分布等。

1.3 射线与物质的交互作用

1.3.1 交互作用的一般特点

各种射线(X射线、电子射线和中子射线)穿过物质时,进出界面有两次极小的折射和反射,其强度部分减弱,这称为吸收现象,这是第一类效应。

第二类是激发效应。X射线光子把能量交给被轰击的原子,使原子内层电子被电离成为光电子,产生一个空穴,原子处于激发状态而发射次级(又称荧光)X射线或俄歇电子。前者的强度随入射X射线的强度和试样中元素的含量而增加,这是荧光X射线定性定量元素化学分析的基础。X射线激发的光电子和Auger电子是X射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)分析的基础。

电子束也能激发试样产生X射线和Auger电子,同样能作为试样的元素分析。此外,试样还产生二次电子、透射电子和背散射电子,试样接收这些电子可进行形态学观察,这是扫描电镜(SEM)的工作原理。

中子和物质的交互作用过程很复杂,中子本身不带电,通过物质时主要与原子核作用,产生核散射,还与原子磁矩作用产生磁散射。

散射效应属于第三类效应,这是本书的主要内容。

1.3.2 物质对射线的散射和衍射

散射可分为弹性散射和非弹性散射。弹性散射是一种几乎无能量损失的散射,换言之,被 X 射线照射的物质将发出与入射线波长相同的次级 X 射线,并向各个方向传播。如果散射体是理想无序分布的电子、原子或分子,由于向各个方向传播的次级 X 射线没有确定的相差,不能探测到衍射 X 射线。如果原子或分子排列具有长程周期性或短程周期性,则会发生相互加强的干涉现象,产生相干散射波,这就是 X 射线衍射现象。如果散射体是短程有序的或散射体存在某些杂质原子或缺陷,那么相干散射的 X 射线很弱,且叠加在背景上,这种相干散射称为漫散射。如果散射体中原子呈长程有序排列,则在许多特定方向上会产生大大加强的衍射线束,这就是劳厄-布喇格衍射现象。

非弹性散射是 X 射线冲击束缚不大的电子或自由电子后产生的,这种新的辐射波长比入射线波长长一些,但比由物质产生的荧光 X 射线的波长短,且随方向不同而改变,这就是著名的康普顿-吴有训散射。非弹性散射是非相干且损失能量的散射。在这种散射过程中,入射 X 射线光子将电子冲至另一个方向形成反冲电子,因而使散射 X 射线光子能量有所减少,波长变长,波长的这种变化 $\Delta\lambda(\text{\AA})$ 为

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos 2\theta) \approx 0.024(1 - \cos 2\theta) \quad (1.1)$$

可见波长的变化与入射线波长无关,但与散射角 2θ 有关。当 $2\theta = \pi$, $\Delta\lambda$ 值最大; $\theta = 0^\circ$, $\Delta\lambda = 0^\circ$ 。

物质对电子波的散射与物质对 X 射线的散射十分相似,但被散射对象不同。X 射线光子是被原子周围的电子云散射,而电子射线是电子被带正电的原子核的弹性散射及带负电的核外电子非弹性散射。

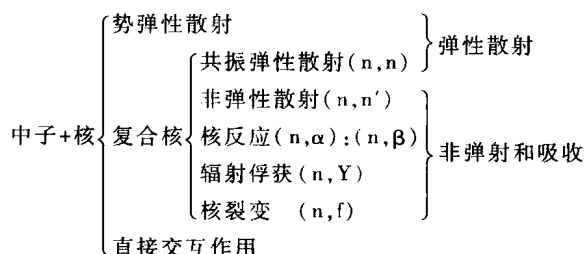
中子与原子核的作用形式与中子能量和核的情况有关,一般有势弹性散射、形成复合核和直接交互作用三类方式。

势弹性散射是指入射的中子靠近原子核时,受核力作用在是阱边缘反射,不引起核内部分状态变化,对于重核和低能中子,这种效应显著,是一种弹性散射。

中子不受原子内部库仑电场的影响,当中子能量等于或高于核的共振能量时,会被原子核吸收而形成复合核,此时核处于激发态,若核再通过辐射中子回到基态,这一过程称为共振弹性散射;如放出中子后,剩余核仍处于激发态,这一过程称为非弹性散射。有时复合核还会放出 α 、 β 等带电粒子,使核的组成发生变化,引起核反应。复合核也可能发射 γ 射线而衰变,这称为辐射俘获。对于重核,如激发态很高时,甚至会发生裂变。

当中子能量甚高时,还会和核直接作用,与靶核中粒子碰撞,击出该粒子,中子留在核内。

以上这些交互作用可概括如下:



只有弹性散射的中子束才能用于晶体衍射研究,非弹性散射的中子能量损失较多,波长变化可以很大,甚至能和入射中子波波长同一量级,而 X 射线非弹性散射的波长改变很小。因此,就能量损失而言,X 射线非弹性散射贡献很小,主要靠真吸收;而中子射线的能量损失主要靠非弹性散射,吸收贡献很小。

通常用中子截面 σ 表示中子和核发生作用的概率。散射截面定义为

$$\sigma = \frac{\text{散射中子向外的流量}}{\text{入射中子通量}} = 4\pi b^2 \quad (1.2)$$

其中 b 称为散射长度。许多元素在正常状态下不是由单一形式的核组成,而是由各种不同丰度的同位素核组成,各同位素都有自己特征散射长度,比如 ^{54}Fe 和 ^{56}Fe 的散射长度分别为 $0.42 \times 10^{-12} \text{ cm}$ 和 $1.01 \times 10^{-12} \text{ cm}$ 。散射长度随原子量的增加略有增加,但叠加了很大的不规则性,共振散射和缓慢增加的势散射相叠加是这种不规则变化的原因。

1.3.3 磁散射

对于磁性原子来说,除了原子核对中子束的散射外,还存在中子磁矩与核原子磁矩交互作用的附加磁散射。具有不完全的 $3d$ 电子壳层的 Fe、Ni、Co 和具有不成对电子的 Fe、Ni、Co、Mn 等自由原子或离子产生合成磁矩,因此有附加磁散射。此外,稀土族原子核离子具有不完全的 $4f$ 电子壳层,具有磁矩也产生磁散射。

顺磁材料的磁散射截面在某些情况下大于核散射截面。比如二氧化锰中的 Mn^{2+} 离子,向前磁散射截面 1.69 靶 (1 靶 = 10^{-24} cm^2),而 Mn 的核散射截面为 0.14 靶。但这并不意味着都是这样,如 Ni^{2+} 的向前磁散射截面为 0.39 靶,核散射截面为 1.06 靶。顺磁材料的磁矩随机取向,磁散射非相干,因此在粉末衍射花样上给出漫散射背景。铁磁和反铁磁材料的磁散射是相干的,能使衍射峰强度增加或产生附加磁衍射线,甚至会出现卫星反射。磁结构的中子衍射测定正是利用附加磁散射效应来进行的。

1929 年, Klein 和 Nishina 在研究 X 射线的康普顿散射极化效应时就提出并观察到 X 射线光子与磁矩的相互作用。对于能量为 10 keV 的 X 射线,磁散射截面 σ_{xm} 与电荷散射截面 σ_{xc} 之比

$$\frac{\sigma_{xm}}{\sigma_{xc}} \approx 1 \times 10^{-5} \quad (1.3)$$

因此需很大功率的 X 射线源才能观察到 X 射线的磁散射效应。已用多重扭转磁体 (wiggler) 的同步辐射 X 射线源观察到 NiO 、 Fe_2O_3 的 X 射线磁散射现象。

1.4 衍射与散射分析发展简史

自 1912 年发现 X 射线衍射现象至今有近 100 年的历史,因此很难介绍散射衍射的发展简史,这里仅在表 1.1 中列举其发展的几个重要阶段或方面。

表 1.1 射线衍射和散射发展的几个主要阶段和方面

	X 射线衍射与散射	电子衍射与散射	中子衍射与散射
射线的发现	1895 年	1879 年	1932 年
衍射的发现	1912 年	1927 年	1936 年
发展的几个主要阶段或方面	1. 1913 年以来 X 射线晶体学开始建立和发展,直至现在的全自动四圆衍射仪和基于 CCD 的劳厄法在结构测定中的应用	1. 1927 年开始建立电子衍射实验装置	1. 1945 年后才成为固体和液体研究中的重要手段。衍射运动和动力学理论参照 X 射线衍射建立和发展
	2. 早期的 X 射线光谱学和 20 世纪 70 年代发展的吸收精细结构	2. 20 世纪 20—60 年代电子衍射理论,电子显微镜,衍衬像和结构像的理论先后建立和发展	2. 1960 年开始使用先进的高通量的反应堆,提供有效热重子源
	3. 20 世纪 20—50 年代单晶、多晶衍射方法和衍射强度的运动学理论	3. 1931 年第一台电子显微镜问世到 60 年代以来发展的多种电子衍射实验方法,如微束、会聚束、高分散衍射等	3. 60 年代开始发展脉冲中子源和飞行时间方法
	4. 1931 年貌相术出现和 50 年代末以来貌相术的发展和应用,60 年代出现的 X 射线干涉仪及应用	4. 50 年代发展的薄晶体衍衬像技术,晶体缺陷和点阵像观察,又分为明场像和暗场像	4. 1969 年发展多晶试样结构测定的 Rietveld 精修方法
	5. 60 年代以来新一代辐射源和探测设备进入实验室,X 射线衍射获得新的生命力。发展了同步辐射 X 射线掠入射的表面结构分析技术;X 射线层析(CT)在材料和矿样中应用;近十年来,基于相位衬度以及全息成像有很大发展	5. 超微区电子衍射研究;低能电子衍射(LEED)低能正电子衍射(LEPD)的发展和表面结构分析	5. 1971 年开始建立磁结构数据卡;20 世纪 70 年代以来发展的中子貌相术和中子干涉仪术
	6. 1986 年才首次获得 X 射线非弹性散射的突破,使 X 射线非弹性散射和核非弹性散射应用于动力学结构的研究	6. 70 年代以来多光束干涉高分辨结构像和原子像技术的应用,这属于相位衬度	6. 中子非弹性散射和点阵动力学始于 20 世纪 60 年代,到 80 年代就已经成熟