

◎ 施洪龙 张谷令 / 编著

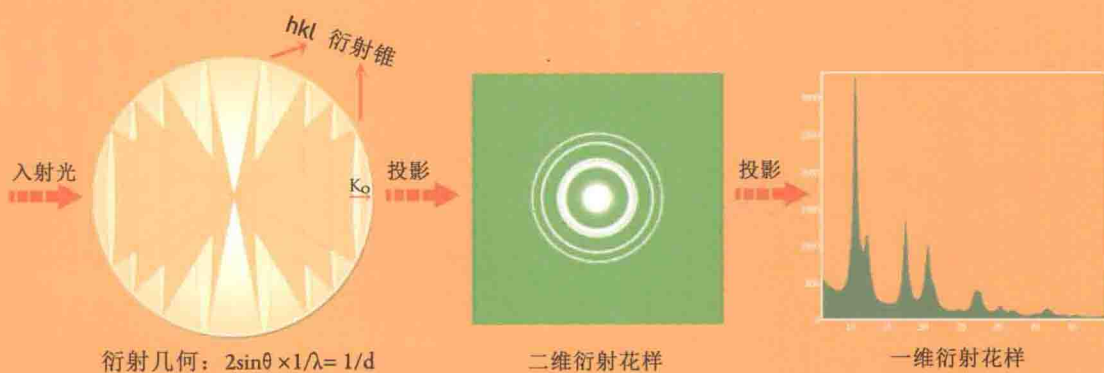
X-射线粉末衍射和电子衍射

——常用实验技术与数据分析


Powder X-Ray Diffraction and Electron Diffraction

Basic Experimental Techniques and Data Analysis

By Honglong Shi and Guling Zhang



中央民族大学出版社
China Minzu University Press



◎ 施洪龙 张谷令 / 编著

X-射线粉末衍射和电子衍射

——常用实验技术与数据分析

*Powder X-Ray Diffraction
and Electron Diffraction*

Basic Experimental Techniques and Data Analysis

By Honglong Shi and Guling Zhang

中央民族大学出版社
China Minzu University Press

图书在版编目 (CIP) 数据

X-射线粉末衍射和电子衍射: 常用实验技术与数据分析/施洪龙, 张谷令编著.
—北京: 中央民族大学出版社, 2014. 7
ISBN 978-7-5660-0735-3

I. ①X… II. ①施… ②张… III. ①X-射线衍射—电子衍射—实验技术
②X-射线衍射—电子衍射—实验数据—分析方法 IV. ①0434. 1-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 136858 号

X-射线粉末衍射和电子衍射 ——常用实验技术与数据分析

编 著 施洪龙 张谷令

责任编辑 满福玺

封面设计 布拉格

出版者 中央民族大学出版社

北京市海淀区中关村南大街 27 号 邮编: 100081

电话: 68472815 (发行部) 传真: 68932751 (发行部)

68932218 (总编室) 68932447 (办公室)

发 行 者 全国各地新华书店

印 刷 者 北京九州迅驰传媒文化有限公司

开 本 787×1092 (毫米) 1/16 印张: 18.75

字 数 438 千字

版 次 2014 年 7 月第 1 版 2014 年 7 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5660-0735-3

定 价 60.00 元

版权所有 翻印必究

序

材料科学和应用技术的发展是人类文明进步的重要标志，材料领域的新发现推动了一波又一波的新技术革命。近年来，功能材料，特别是纳米化的功能材料一直都是材料科学研究的重点，是众多高新产业发展不可或缺的材料基础。材料设计、制备和表征是功能材料研究中的根本，功能材料的性能与其晶体结构密切相关，所以我们可以利用晶体工程对材料的晶体结构进行有目的、有针对性的调控，进而实现材料功能的优化。因此可以说，材料科学的发展极大地依赖于材料结构分析表征的水平。X-射线衍射和电子衍射是晶体结构表征中最基本的技术方法，虽然在实验设备方面二者有所区别，各有特色，但是在衍射机理方面它们有很多相似之处，在实验技术、数据分析等方面相辅相成、相互佐证。

近年来，中央民族大学理学院为硕士研究生、本科生开设了“X射线晶体学”和“显微结构分析”课程，由施洪龙博士讲授。在理论学习和实验分析过程中，学生们在理解晶体学基本理论的基础上，利用衍射技术对典型晶体结构进行有效的分析表征，并取得了很好的教学效果。在过去十年里，施洪龙博士利用X-射线衍射和电子衍射在材料微结构分析方面取得了一系列研究成果，近期他进一步结合自己的教学经验，编著成《X-射线粉末衍射和电子衍射——常用实验技术与数据分析》一书，并由中央民族大学出版社出版。

本书在写作方面尽量做到了通俗易懂，由浅入深，以使读者在学习过程中有一个清晰的概念。书中首先系统地介绍了X-射线粉末衍射和电子衍射的基础知识，在理论基础之上阐明常用实验技术和基本操作方法，较为全面地论述了数据分析的常见方法。在每个章节中都给出了主要内容和相关知识的结构图，便于读者系统地、全面地掌握内容要点以及各项技术方法之间的联系。众所周知，X射线衍射和电子衍射都是非常典型的实验科学，为此，本书也着重介绍了相关实验技术，并简明扼要地介绍了各种常见衍射实验的基本操作步骤、注意事项等；本书的另一特色是详细介绍了各种常见的衍射数据分析方法，通过大量微结构实例讨论分析，分步介绍数据处理方法、建立结构模型，使读者对衍射数据处理有较全面深入的理解。

本书适合作为物理学、材料学、纳米科学等方向的本科生、研究生的参考用书。对于已经具备基础知识的读者，也能从中得到新的启发，本书也可以作为从事晶体衍射的科技工作者和教师的参考书。

李建奇

2014年6月，北京

前 言

材料的物理、化学性能与其结构(晶体的宏观形貌和微观晶体结构)密切相关,利用物理、化学等方法对材料的晶体结构进行调控是实现材料性能优化的主要途径。在材料的制备、表征过程中,晶体结构的表征就显得尤为重要。其中,X-射线衍射和电子衍射是进行晶体结构表征最为常用的技术方法,两者具有相似的衍射机理,可以进行相互佐证。国内诸多大学、科研机构大都装配有X-射线衍射仪和透射电子显微镜,这促使晶体结构表征不断得到普及,出现了大量优秀的晶体结构表征教材。这些教材各有侧重点,有的需要较深的理论基础才能理解,有的需要较强的实验技术。但大多数教材都是将两种技术分开来讲,很少提及两者之间的联系。这使得很多读者误以为两种技术相互独立、互不相干,以致即使学了X-射线衍射的课程仍不清楚有何用处、不能进行准确而高效的数据分析。为此,笔者结合自己多年的教学、科研经验,编著图文教材《X-射线粉末衍射和电子衍射——常用实验技术与数据分析》一书,以期读者能理论联系实际,从衍射数据中逐步提取出具有科学价值的晶体学数据。

本书是一本掌握基本衍射理论、实验技术方法和数据分析的入门书。所以,该书的重点是对晶体学理论、衍射理论基本概念的理解(物理内涵)而不是繁琐的数学推导,再对常见实验技术进行分步讲解并给出详细说明,以期读者在理解操作目的的前提下能够自己动手进行有目的的实验;之后,结合晶体学知识、衍射理论来理解所记录的实验花样,进而通过一系列、系统的晶体学分析逐步得到相关晶体学参数。本教材共分六章,在第二章中用各种晶体学所描述的晶体是本书的“中心”,它是实验对象。这些晶体学信息是衍射理解的出发点,也是进行各种衍射数据分析的目的。各章之间的知识脉络如图1所示:

第一章,主要介绍晶体衍射的发展历程,目的是使读者了解晶体衍射的发展史、统揽全局,明确X-射线衍射和电子衍射之间的关系;

第二章,主要介绍晶体学基础,使读者明确描述晶体结构的基本要素,是利用晶体建模进行晶体学计算、模拟的基础,也是进行电子结构计算的前提,也是衍射分析的目的;

第三章,由晶体衍射“三问”为主线介绍晶体衍射的基本理论,明确出现晶体衍射的基本条件,着重区分X-射线和电子束出现晶体衍射的条件差异;

第四章,从实验仪器出发,着重介绍X-射线衍射仪和透射电子显微镜的常见实验技术、操作方法和注意事项;

第五章,以衍射花样为讨论对象,着重介绍X-射线衍射的峰位、峰型、峰强的晶体学内涵,重点介绍各种常见电子衍射花样的基本特征和分析方法;

第六章,以衍射花样为分析对象,用大量实例详细介绍物相分析、晶格常数的确定、空间群的确定、晶体结构解析和晶体结构精修等一系列完整的晶体学分析方法。



由于衍射数据的格式非常丰富，常常会碰到软件不读取数据的情况，为此在书后整理了附录一、二，以便读者进行各种衍射数据格式的转换；附录三列出几种常见的晶体学计算软件和衍射数据分析软件；PCR 文件的编写是利用 Fullprof 进行晶体结构精修的前提，为便于读者识别相关精修变量，在附录四中列出了一些常用的关键字。

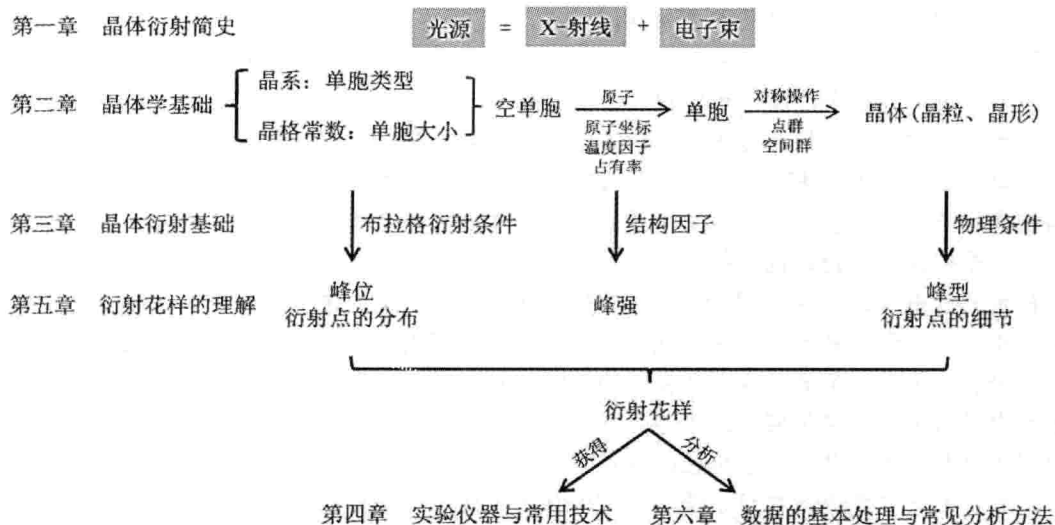


图 1 本书的知识脉络和各章之间的关系

书中大部分数据摘自笔者在中国科学院物理研究所攻读研究生和在中央民族大学理学院工作期间的实验数据，为此特别向各位老师、同学表示感谢；少量数据摘自分析软件的实例数据，其中部分定性物相分析的数据 (Magnesium Selenate、Fayalite Forsterite 和 4 Phases) 选自 Crystallographica Search-Match 软件的实例，晶体结构解析和精修部分的部分数据选自 Vitalij K. Pecharsky 的著作 *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*。

在本书成稿、校对和出版过程中我要感谢张谷令、邹斌、王文忠等老师所提的宝贵意见，感谢李江南、郝晨春、许杰等研究生的校对工作。需要特别感谢的是，每当遇到困难时我的导师李建奇研究员都会给予莫大的鼓励和支持，为本书提出了很多建设性的意见，并为本书作序。衷心感谢我的爱人维敏婷一如既往的、无私的关怀和帮助，为本书的出版付出了很多心血。本书的出版得到了中央民族大学教育教学改革项目“2012 年度中央民族大学应用物理学专业综合改革试点项目”的资助，在此一并表示感谢。

书中实例很多，本以光盘形式出版，但考虑到出版费用较高，暂时搁置。如果各位感兴趣，可以加入 QQ 群：303134512 (衍射技术与数据分析)，以便相互交流、共同进步，也可通过 honglongshi@gmail.com 联系。

施洪龙
2014 年 6 月

目 录

第一章 晶体衍射简史	1
§1.1 X-射线粉末衍射史	1
§1.2 电子显微学简史	3
§1.3 衍射花样中的基本信息	5
本章小结	6
思考题	6
第二章 晶体学基础	7
§2.1 引 言	7
§2.2 空间与格子	8
2.2.1 点阵和基元	8
2.2.2 原胞和基矢	9
2.2.3 倒易空间与倒易点阵	11
2.2.4 典型的晶体结构	13
§2.3 单胞内的点、线、面、体	16
2.3.1 格点的位置与晶向	16
2.3.2 晶面与晶面指数	17
2.3.3 14种布喇菲格子	18
§2.4 宏观对称性——点群	19
2.4.1 基本对称操作	20
2.4.2 点群	22
§2.5 微观对称性——空间群	25
2.5.1 三种典型微观对称元素	25
2.5.2 空间群的符号表示	26
2.5.3 国际 X-射线晶体学表	35
§2.6 晶体结构模型的建立	39
§2.7 常见晶体学计算与坐标变换	42
2.7.1 正格矢和倒格矢的转换	43
2.7.2 晶面间距、晶面夹角、晶向夹角、晶带轴	44
2.7.3 六角晶系和菱方晶系间的坐标变换	46
2.7.4 六角和菱方晶系中三指数和四指数问题	47
2.7.5 化学式单元数	48
2.7.6 Pearson 符号	48
本章小结	49
思考题	50



第三章 晶体衍射基础	51
§3.1 引 言	51
§3.2 X-射线衍射	51
3.2.1 电子对 X-射线的散射	51
3.2.2 原子对 X-射线的散射	53
§3.3 电子衍射	54
3.3.1 电子的基本属性	54
3.3.2 运动电子与物质的相互作用	55
3.3.3 原子对电子的散射	57
§3.4 理想晶体的衍射	58
§3.5 晶体衍射几何	59
3.5.1 劳厄方程与布拉格衍射定律	59
3.5.2 晶体衍射与艾瓦德球	60
3.5.3 艾瓦德球与多晶衍射	61
3.5.4 倒易格点的形状	62
§3.6 晶体衍射的物理条件	64
本章小结	67
思考题	68
第四章 实验仪器与常用技术	69
§4.1 引 言	69
§4.2 X-射线衍射仪	70
4.2.1 X-射线的本质	70
4.2.2 X-射线的产生	70
4.2.3 X-射线的特征	71
4.2.4 X-射线的调节	72
4.2.5 X-射线的探测	75
4.2.6 Bragg-Branteno 聚焦衍射几何	77
§4.3 X-射线衍射实验	77
4.3.1 实验方案的设定	78
4.3.2 开机和关机	79
4.3.3 光路合轴	79
4.3.4 X-射线样品制备	81
4.3.5 X-射线衍射数据质量的评估	85
4.3.6 X-射线的防护	87
§4.4 透射电子显微镜	88
4.4.1 透射电子显微镜的基本构造	90
4.4.2 电镜合轴与光阑对中	94
§4.5 电子衍射实验	97
4.5.1 样品倾转与电子束倾转	97



4.5.2 选区电子衍射	99
4.5.3 纳米束电子衍射	102
4.5.4 会聚束电子衍射	104
本章小结	115
思考题	115
第五章 衍射花样的理解	117
§5.1 引言	117
§5.2 X-射线衍射花样的理解	117
5.2.1 多晶 X-射线衍射的起源	117
5.2.2 X-射线衍射花样的描述	118
5.2.3 X-射线衍射的峰位	121
5.2.4 X-射线衍射的峰型	124
5.2.5 X-射线衍射的峰强	128
5.2.6 结构因子与傅立叶变换	139
§5.3 电子衍射花样的理解	140
5.3.1 透射电子显微镜中的电子衍射	141
5.3.2 产生电子衍射的条件	142
5.3.3 电子衍射的强度	143
§5.4 各种电子衍射花样	148
5.4.1 单晶电子衍射	149
5.4.2 多晶电子衍射	163
5.4.3 非晶电子衍射	165
5.4.4 菊池线	165
5.4.5 会聚束电子衍射盘	172
§5.5 电子衍射的精细结构	181
5.5.1 二次衍射	181
5.5.2 样品的形状效应	183
5.5.3 有序结构的衍射	184
本章小结	187
思考题	188
第六章 数据的基本处理与常见分析方法	189
§6.1 衍射数据的基本处理	189
6.1.1 背底	189
6.1.2 $K\alpha_2$	192
6.1.3 数据平滑	193
6.1.3 寻峰	193
6.1.4 峰型拟合	195
6.1.5 电子衍射花样数据处理	198
6.1.6 数据分析前的准备	199



§6.2 物相识别与定量分析	200
6.2.1 物相识别	201
6.2.2 定性物相分析	205
6.2.3 定量物相分析	209
§6.3 晶粒大小与晶体应变	212
§6.4 单胞大小的确定	215
6.4.1 已知晶体的指标化	216
6.4.2 未知晶体的指标化	220
§6.5 点群、空间群的确定	227
6.5.1 利用 CBED 测定晶体点群	229
6.5.2 利用 CBED 确定空间群	231
§6.6 晶体结构解析	234
6.6.1 衍射强度与结构因子	234
6.6.2 结构因子与电子密度	235
6.6.3 晶体结构解析实例一: $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ 晶体结构解析	238
6.6.4 晶体结构解析实例二: Nd_5Si_4 晶体结构解析	244
6.6.5 Expo2013 中的晶体结构解析	249
§6.7 Rietveld 晶体结构精修	252
6.7.1 Rietveld 晶体结构精修实例一: $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$	253
6.7.2 Rietveld 晶体结构精修实例二: LaMnO_3 晶体	262
6.7.3 晶体结构精修中的技巧	265
6.7.4 晶体结构精修中的注意事项	267
本章小结	268
思考题	269
附录一 常见衍射数据格式	271
1. Winplotr 和 Fullprof 中常见衍射数据格式	271
2. Jade 中的常用数据格式	272
3. Jana2006 中常用数据格式	274
4. Expo2013 中常用的数据格式	275
5. Crystallographica Search-Match 中常用数据格式	276
附录二 常用数据格式转换软件	277
附录三 常见晶体学、衍射分析软件	279
附录四 Fullprof 中常见关键字	281
参考文献	285

第一章 晶体衍射简史

§ 1.1 X-射线粉末衍射史

自从 1895 年 W. C. Röntgen^[1] 发现 X-射线以来, X-射线多晶衍射 (Polycrystal diffraction, 又称粉末衍射 Powder diffraction) 的理论和实验技术已经发展得相当成熟, 并在物理、化学、材料等科学, 以及化工、冶金、医药、航空航天等领域都得到了非常广泛的应用。比如, 材料的物相识别和定性定量物相分析、宏观应力和微观应变分析、晶体织构, 以及晶体结构的确定等。接下来, 我们将以时间为轴线简要回顾 X-射线多晶衍射近一百多年中的发展历程:

1895 年 W. C. Röntgen 发现 X-射线, 从而开启 X-射线衍射发展的大门。

1907 年 William Henry Bragg^[2] 指出 X-射线也具有波粒二象性, 即既有波动性又有粒子性。

1906-1908 年 Charles Barkla 发现经样品散射后的 X-射线可用于元素识别, 并以 K、L 谱线来标识这些特征 X-射线, 为此他于 1917 年获得诺贝尔奖。

1912 年 M. von Laue, Walther Friedrich 和 Paul Knipping 相继获得晶体的首张 X-射线衍射花样。

1913 年 William Henry Bragg 和他的儿子 William Lawrence Bragg 推导出了著名的 Bragg 公式^[3] $2d\sin\theta = n\lambda$, 指出 X-射线衍射花样可用于确定晶体内原子的相对坐标。父子俩于 1915 年获得诺贝尔物理学奖, 当时小 Bragg 年仅 25 岁。

1913 年 Henry Moseley^[4] 指出 $K\alpha$ 谱线可以用公式来拟合, 并在 George Urbain 的邀请下在巴黎展示了 X-射线谱仪在元素识别中的快捷性, 为元素识别奠定了基础(注: 这位大物理学家在二战中弃笔从戎, 在 Sari Bari 战役中不幸阵亡)。

1916 年 Debye^[5] 发明了 Debye 相机, 但该相机对入射光的利用率比较低, 曝光时间较长; 为此 Cauhois 和 Guinier 将单色器和聚焦相机结合起来开发出分辨率较高的 Guinier 相机。

1918 年 Scherrer 提出了衍射峰宽 (β) 和粒径 (D) 的关系——Scherrer 公式^[6]:
$$\beta = K\lambda / (D \cos\theta)$$

1919 年 Hull^[7] 指出: ① X-射线衍射谱能反映材料的基本结构; ② 混合物中各物相的衍射谱是相互独立的; ③ 衍射谱是元素各种键合状态的反映; ④ 衍射强度正比于各元素的组分比。这使得物相识别和定量物相分析成为可能。



1925 年 Van Arkel 提出峰宽 (β) 和微应变 (e) 间的关系: $\beta = 4e \tan\theta$; 1944 年 Wilson 提出了均方应变方程: $\beta = 2(2\pi)^{3/2} < \varepsilon^2 > \tan\theta$ 。

1936 年 Hanawalt 和 Rinn 提出 X-射线衍射物相分析法: 不同的化合物具有不同的 d - I 值 (晶面间距-衍射强度), 具有指纹特征, 可用于物相鉴定。

1938 年 Hanawalt、Rinn 和 Frevel 发表了 1000 多种无机物的单相多晶衍射谱, 构成第一个衍射谱数据库。

1941 年 X-射线衍射化学分析联合会基于 Hanawalt 等人 [8-9] 的多晶衍射谱出版了粉末衍射卡片库 (Powder Diffraction File, PDF), 即 Crystallographica Search-Match 软件中所用的 PDF 数据库的前身。之后, 不同国家及组织都出版了各种 PDF 卡片库和软件包 (PDF、PDF2、PDF4+ 等)。

1948 年 Alexander 和 Klug [10] 深入研究了混合平板粉末样品的吸收和衍射强度的关系, 为 X-射线衍射定量物相分析奠定了基础。后来才逐渐发展起来了外标法、增量法、无标法等定量分析方法。

1967 年 Rietveld [11] 发展了 Rietveld 全谱拟合方法, 实现了从粉末衍射数据准确确定晶体结构的应用。自此, X-射线衍射理论和分析方法已基本成形。

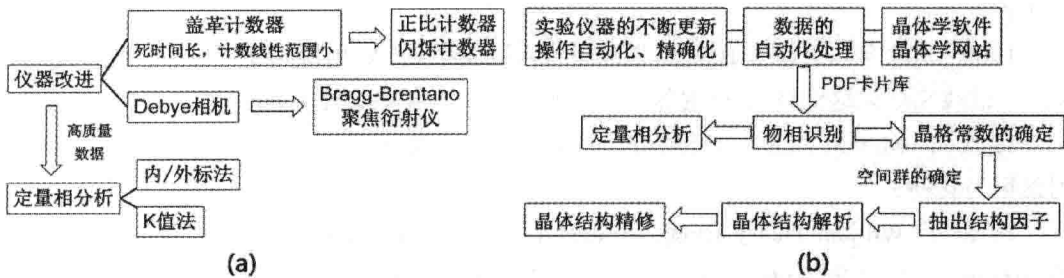


图 1.1 (a) X-射线衍射仪器的改进; (b) 自动化对衍射分析的影响。

在仪器方面, 从 20 世纪 40 年代后期起, 大量的晶体衍射实验得到不断的开展。最早使用的探测器是盖革计数器, 但其死时间长、计数线性范围小, 难以用于高强度 X-射线的探测。而闪烁晶体计数器具有较高的时间分辨率、较大的线性计数范围、寿命长、易于维护的特点被广泛应用; 在测角仪的原理方面, 主要是由 Bragg 和 Brentano 提出的准聚焦几何原理, 使 X-射线光源、样品、探测器位于同一聚焦圆上, 从而在很大程度上改善了入射光的利用率和提高衍射光的强度, 便于多晶衍射实验的广泛开展, 如图 1.1 (a) 所示。

在仪器控制和分析方面, 如图 1.1 (b) 所示。自 20 世纪 70 年代起, 随着计算机和自动处理技术的不断发展和普及, 使得 X-射线衍射技术得到了全面发展和普及。主要表现为: (1) 与衍射仪紧密结合, 使衍射仪的操作、维护实现高度自动化; (2) 大量 X-射



线衍射分析软件的开发和普及使得衍射数据的处理更加便捷；(3) 粉末衍射卡片库的数字化和“Search-Match”过程的高度自动化，使得物相识别变得更加方便；(4) 各种晶体学网站的建立大大方便了各领域研究人员之间的交流，使得 X-射线衍射技术和理论得到不断的成熟和普及。

§ 1.2 电子显微学简史

在介绍电子显微学发展史之前，很有必要讲一下显微镜的发展。“眼见为实”——说明用眼睛观察事物的重要性。然而对于正常人，眼睛的分辨率仅为 0.1 ~ 0.3 mm，这远远满足不了人们对微小事物的认知欲。早在几千年前古人就通过磨冰成镜来放大物体，直到 1268 年 Roger Bacon 才做成了第一块玻璃透镜，并指出：

"If anyone examines letters or other minute objects through the medium of crystal or glass or other transparent substance, if it be shaped like the lesser segment of a sphere, with the convex side toward the eye, he will see the letters far better and they will seem larger to him. For this reason such an instrument is useful to all persons and to those with weak eyes for they can see any letter, however small, if magnifier enough". [12]

但这仅仅用于弥补眼睛的缺陷，正如 1299 年 Florentine 在其手稿中写到：

"I find myself so pressed by age that I can neither read nor write without glasses which they called spectacles, newly invented, for the great advantage of the old men when their sight grows weak." [12]

直到 16 世纪荷兰科学家 Hans Lippershey 才把玻璃透镜用于观察远处物体，发明了第一台望远镜。之后被 Galileo Galilei 进一步改进，并观察到木星的卫星，推翻了传统的“地心说”理论。显然，望远镜的发明，使人们不再局限于眼前的世界，而进一步拓展到遥远的太空。

与“望远”相反，就是要满足人们观察微小事物细节的好奇心。第一台显微镜是出现在 16 世纪末的英国，可用于观察细菌和单细胞生物。1597 年 Zaccharias Jansseen 和他的儿子 Han Jansseen 开始采用多透镜的方式来显微放大。第一个透镜位于眼睛处，称为目镜 (Ocular)；另一个透镜位于样品旁，称为物镜 (Objective)。17 世纪英国科学家 Robert Hooke [13] 进一步改进显微镜，第一次观察到了蜂窝状植物组织，并命名为细胞 (Cell)。Hooke 发表在 *Micrographia* 的文章被认为是显微史上的里程碑，被认为是英国显微学之父。此后，随着透镜工艺的不断成熟，显微镜的稳定性不断提高，使得光学显微镜在自然科学，尤其是生物学中得到广泛的应用。



尽管光学显微镜在很大程度上开阔了人们在显微领域中的视野，然而人们发现当物体小到一定程度，不管如何改进显微镜仍难以看清细节，这说明光学显微镜的分辨率是有限的。Rayleigh 指出显微镜的分辨率 (δ) 与入射光的波长 (λ) 有关： $\delta = 0.61\lambda / (\mu \sin\beta)$ ，通常称之为 Rayleigh 判据。其中 μ 为折射率， β 为透镜的收集半角。典型地，可见光中的绿光，其波长约为 550 nm，对应的分辨率约为 300 nm。这也就是光学显微镜的分辨极限，但这仍然阻止不了人们探索微观世界的脚步。

随着工业革命地不断深入，人们对特种材料或功能材料的需求不断增大。材料的功能与其显微结构是密切相关的，300 nm 的分辨率很明显不能满足人们对微观世界的需求。根据 Rayleigh 判据，要想提高仪器分辨率，可以通过减小入射光的波长来实现。除了可见光，传统的光源主要包括 X-射线和电子束两种。其中，X-射线的波长可以通过阳极靶材的选择来调节，比如，铜靶的波长约为 1.5406 Å，钼靶的波长约为 0.7093 Å。根据 Rayleigh 判据，X-射线的分辨率足以用来分辨元素周期表中的大多数元素，但遗憾的是我们难以对 X-射线进行聚焦，不能利用 X-射线进行显微成像。对于电子束，在电磁场中运动的电子会发生偏转，通过对电磁场的控制能实现对电子束的聚焦，同时电子束的波长可以通过加速电压来调节。所以，电子束就成为突破光学极限的唯一候选。

接下来我们简要介绍一下透射电镜的发展史^[14]：

1897 年 J. J. Thompson 发现了电子；

1924 年 Louis de Broglie 发现电子具有波粒二象性；

1926 年 H. Busch 提出电磁透镜理论；

1927 年 Davisson、Germer、Thomson 和 Reid 开展了经典电子衍射实验，证明了电子的波动性；

1931 年 Max Knoll 和 Ernst Ruska 建造了第一台电子显微镜，并于 1986 年获得诺贝尔奖；

1934 年 Driest 和 Muller 突破了光学透镜的分辨极限；

1938 年 Von Borries 和 Ruska 建造了第一台实用电镜 (西门子)，其分辨率为 10 nm；

1940 年 RCA 制造了分辨率为 2.4 nm 的商业电镜；

第二次世界大战后期，Hitachi、JEOL、Philips、RCA 等公司也相继制造出电镜；

20 世纪 50 年代中期，剑桥大学研究小组发展了电子衍射衬度理论。自此，电子衍射技术和理论得到不断完善。



§ 1.3 衍射花样中的基本信息

由 X-射线多晶衍射实验我们可以得到一维的衍射花样,在该衍射花样中包含着非常丰富的晶体结构信息,如图 1.2 所示。X-射线衍射花样是由连续背底和离散的衍射峰构成。其中,来自样品台、仪器噪声等非样品信号和样品信号构成了连续背底。通过分析来自样品的背底数据可以得到晶体的弥散散射特征、局域结构,以及原子径向分布函数等信息,这对纳米材料、短程序/中程序的材料结构研究是比较有价值的。由于篇幅有限,该部分内容可参考有关小角 X-射线衍射、纳米材料 X-射线衍射等方面的文献。

衍射峰是由衍射峰的峰位 (2θ 或 d)、峰强、峰宽三部分组成,其中峰位的分布特征是由晶体的单胞大小决定的(还与仪器零点相关),通过分析峰位的分布特征,我们可以得到晶体点群,以及进行定性物相分析;衍射峰的强度是由原子种类、原子位置、温度因子、占有率等晶体结构决定的,可用于定量物相分析和晶体结构分析等;衍射峰宽除了仪器展宽外,还与晶粒大小、微观应变等微观结构有关。所以,通过 X-射线粉末衍射数据的分析我们能得到非常丰富的晶体学信息。

电子衍射是晶体三维倒易点阵在二维平面(比如,荧光屏,底片、CCD 等)上的投影,它是由具有一定衍射强度的点状、弧状或环状的衍射点构成。透射点可以看成是晶体倒易结构的原点,那么在电子衍射花样中衍射点到透射斑的距离,通常用“ nm^{-1} ”表示,表征该晶面在倒易空间中的晶面距离。通过分析衍射点的分布特征可以得出单胞大小、晶体点群等信息;衍射点的形状,比如,衍射点的劈裂、拉长、弥散等特征可以用于分析孪晶、层错等缺陷特征和局域结构细节;衍射点的强度与样品厚度和包括原子位置、温度因子、占有率等晶体结构参数相关。由于电子衍射的分析区域很小(典型地,几纳米到几百微米),可以实现对单个纳米颗粒、单个畴区进行显微结构分析。也可以通过会聚束电子衍射直接确定晶体点群和空间群,能精确确定分析区域的晶格常数或微观应变,也能提取结构因子准确确定原子位置等,这些功能都是电子衍射的特色。

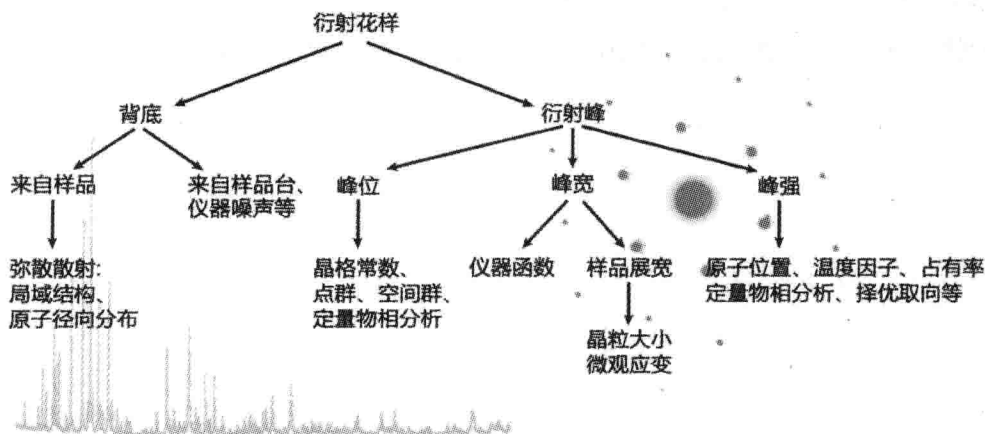


图 1.2 衍射花样中的基本信息



需要注意的是，不管是 X-射线衍射还是电子衍射，都是种衍射行为，在分析解释时两者是相辅相成的。也就是说，我们可以借用 X-射线成熟的分析技术来分析电子衍射。但在分析时需要注意，由于 X-射线是种电磁波，仅与原子核外的电子云相互作用，其相互作用截面较小，用运动学衍射理论就能得到很好的解释；电子则不同，带负电，不仅与电子云相互作用，还受原子核的强烈散射，其相互作用截面很大，通常具有很强大的动力学效应。在进行定量分析时，比如，进行定量物相分析、晶体结构的确定等过程中动力学效应应予以充分考虑。

本章小结

本章简要介绍了 X-射线粉末衍射和电子衍射的基本发展历程，并简要介绍了 X-射线花样与电子衍射花样的基本特征：衍射峰或衍射点的分布、衍射强度、峰宽和衍射点的形状，以及对应的晶体学信息。

思考题

1. “衍射”和“显微”功能有何不同？为什么说 X-射线衍射和电子衍射是相辅相成的？
2. 简述 X-射线和电子衍射的发展史。
3. X-射线衍射花样有哪些特征，能得到哪些结构信息？
4. 电子衍射花样的特征是什么，哪些晶体结构信息是 X-射线衍射所不具备的？
5. 为什么动力学效应在电子衍射中比较明显，如何克服或削弱动力学效应的影响？

第二章 晶体学基础

§ 2.1 引言

人类对晶体的认识首先是从具有规则形貌的矿物开始。很多重要的矿物，比如，黄铁矿、方解石、水晶、钻石等都具有规则的几何外形。所以，在很长的一段时间里人们把晶体理解为具有规则几何外形的多面体。然而，规则的几何外形并不是晶体的本质特征，比如，银纳米材料既可以长成树枝状晶体、纳米线、不规则颗粒，也可以长成薄片状晶体。

早期晶体学的发展主要建立于人们对自然界中各种矿物的大量观察积累和感性认识的基础之上。1669年丹麦科学家 N. Steno^[15] 通过对石英等晶体的研究，发现无论石英晶体的产地、大小、晶形如何变化，其晶面角是恒定不变的，从而总结出**晶面角守恒定律** (Law of constancy of interfacial angles)，该定律反映了晶体结构的内在规律特征；1801年法国 R. J. Haüy^[16] 发现晶体的**有理指数定律** (The law of rational indices)，该定律进一步揭示了晶体外形与内部结构之间的联系，有助于推动晶体结构理论的形成与发展。1805-1809年 Ch. S. Weiss^[17] 通过研究晶体外形的对称性特征总结出了晶体的对称性定律，将晶体分成6种晶族，并推导出**晶带定律** (Weiss zone law)。1818-1839年他与 W. H. Miller 先后提出了表示晶面相对方位的魏氏符号和米氏符号，其中米氏符号仍在国际上通用 (Miller indices)。1830年德国人 L. F. Ch. Hessel^[18] 推导出用于描述晶体外形对称性的32种点群，完善了晶体的宏观分类。同时，人们按晶体宏观对称元素的特征将晶体分成了7种晶系。1855年法国晶体学家 Bravais^[19] 证明了空间中有且只有14种 Bravais 格子。1885-1890年 Fedorov 和 A. M. Schöflies^[20] 先后推导出用于表示晶体结构对称性的230种空间群。到19世纪末，晶体结构的几何晶体学理论已基本成熟，为此后的晶体结构分析奠定了理论基础。

从实验角度看，自从 W. C. Röntgen 发现了 X-射线后，1912年 M. Vov Laue 用 X-射线作光源，用晶体做光栅进行辐照实验，发现了 X-射线在晶体中的衍射现象。该实验首次证实了晶体结构点阵理论的正确性，同时还确定了 X-射线的电磁波本质。更重要的是，该实验奠定了近代晶体学的实验基础，使 X-射线成为认识晶体结构的重要手段，并形成 X-射线晶体学。1913年英国 W. H. Bragg 和 W. L. Bragg 父子俩^[21] 推导出了晶体衍射的基本公式——**布拉格公式** (Bragg law)，从而极大推动了晶体结构分析的发展。此后，随着理论和实验技术的发展，尤其是高分辨电子显微镜的出现使得人们能够直接观测和分析晶体内部原子的排列规律，大大推动了晶体学的发展。