



高等教育教材

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

FA: 150

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 光衍射貌相分析”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_1 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 照相机测定应力	(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.....	(317)
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。

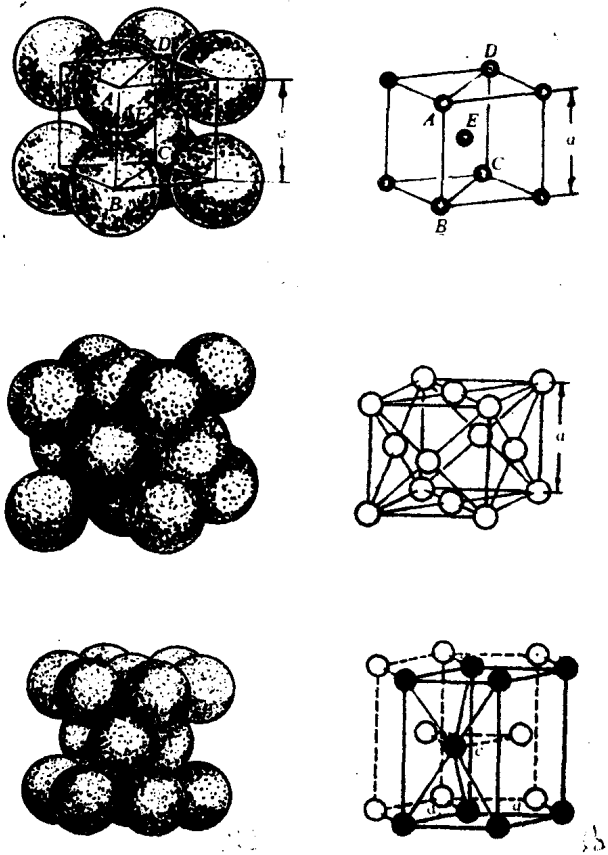


图 1-1 金属中最常见的三种基本单元——晶胞
(a)以硬球表示原子时的晶胞；(b)只给出原子重心时的晶胞

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。

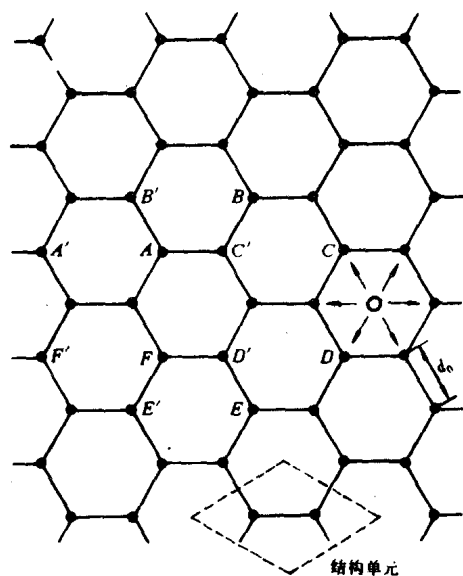


图 1-2 石墨层中的碳原子分布

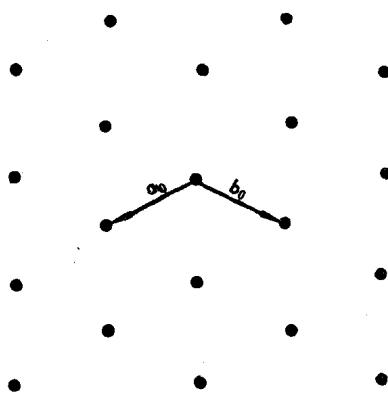


图 1-3 石墨层的点阵

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问构型。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,

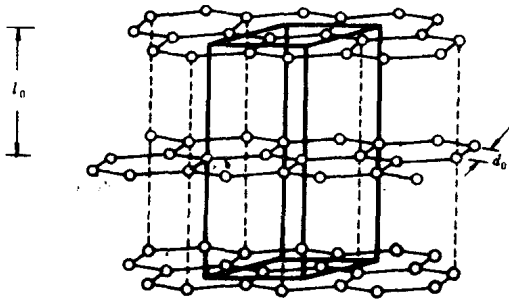


图 1-4 石墨的晶体结构

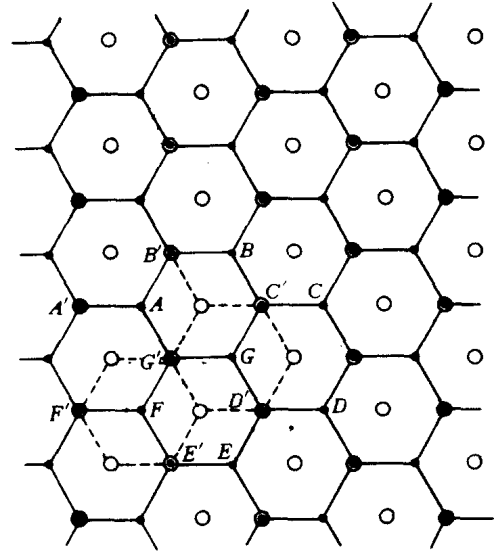


图 1-5 石墨晶体的三维结构在石墨层平面内的投影

●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。

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。

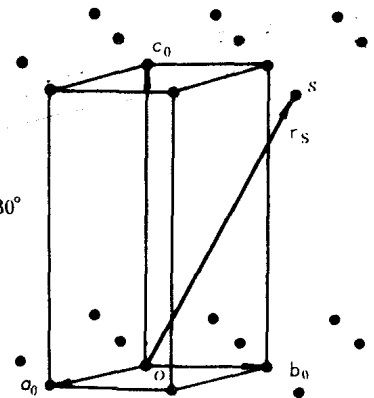


图 1-6 石墨晶体的点阵

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。

$$r = na_0 \quad (1-1)$$

式中 n 为整数, 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 a_0 、 b_0 , 结点位置由下面的阵矢描述,式中 u 、 v 为整数。

$$r = ua_0 + vb_0 \quad (1-2)$$

图 1-6 所示的三维点阵的结点位置,可以用初级矢 a_0 、 b_0 和 c_0 整数倍的线性组合来描述。

$$r = ua_0 + vb_0 + wc_0 \quad (1-3)$$

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 $r_1 = 3a_0$ 、 $r_2 = 2a_0 + 2b_0$ 和 $r_3 = -2a_0 + 4b_0$ 。图 1-6 中的结点 s 相对于原点 O 的位置用阵矢 r 表示

$$r = a_0 + 2b_0 + c_0$$

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 $4 \times 1/4 = 1$,

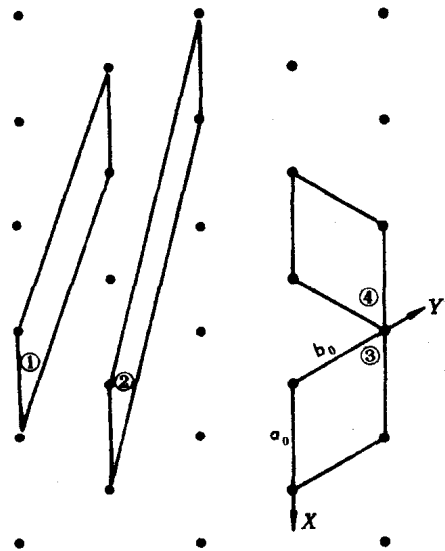


图 1-8 二维点阵的初级矢

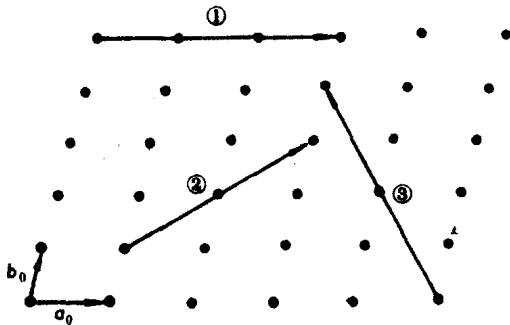


图 1-9 初级矢与阵矢

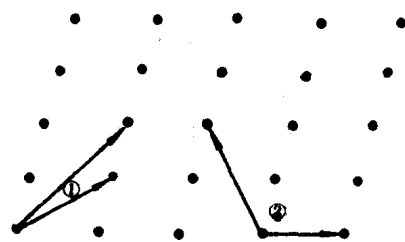


图 1-10 初级矢对与非初级矢对

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 $\text{一个平行四边形(二维)或平行六面体(三维)}$ 。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。

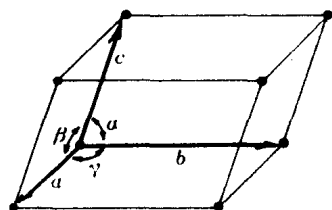


图 1-11 点阵参数

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。

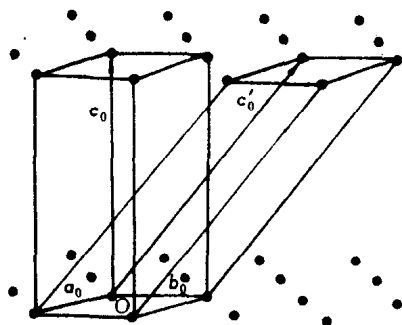


图 1-12 石墨晶体点阵
中初级矢的两种取法

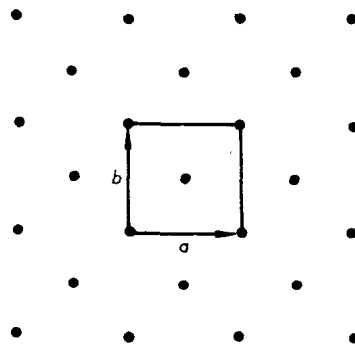


图 1-13 平面复胞

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。

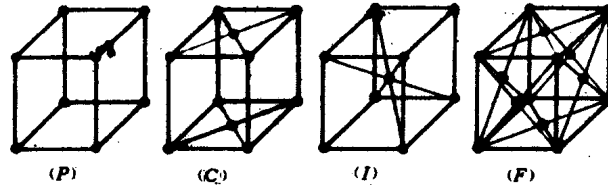


图 1-14 各种阵胞类型

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

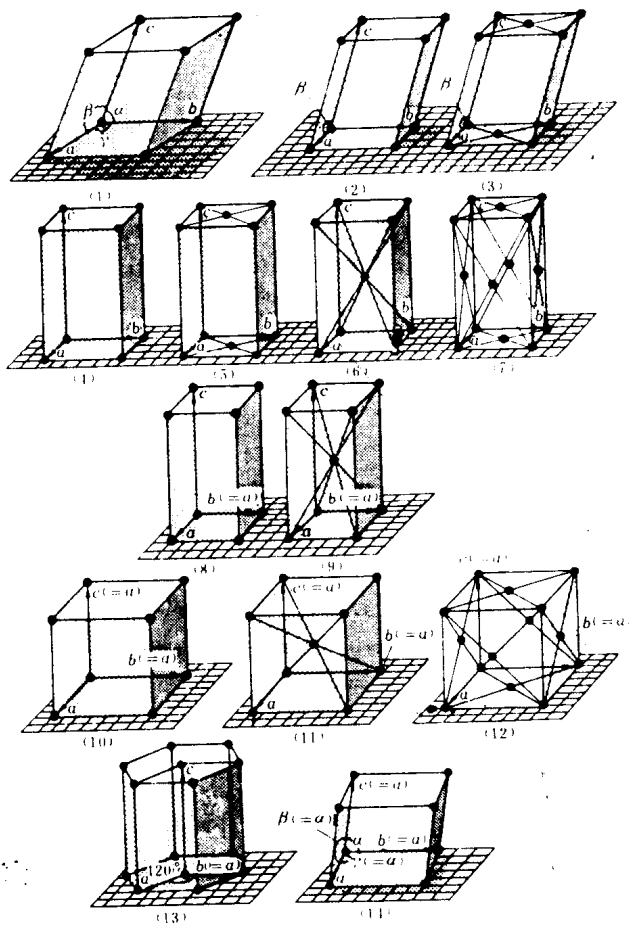


图 1-15 14 种布拉维点阵

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*.

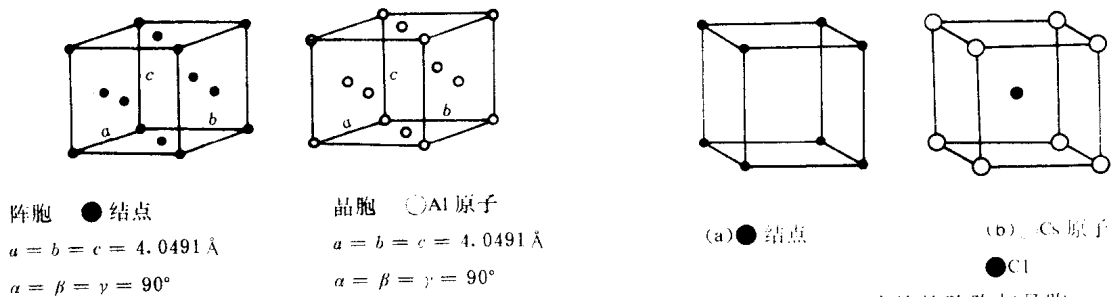


图 1-16 铝的点阵阵胞与晶胞

图 1-17 氯化铯的阵胞与晶胞

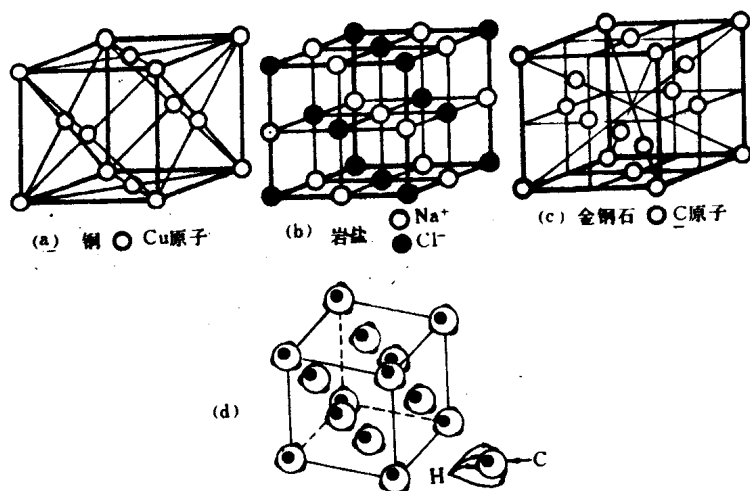


图 1-18 四种具有面心立方点阵的晶体
(a)Cu; (b)NaCl; (c)金刚石; (d)甲烷晶体

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。

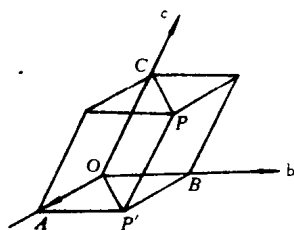


图 1-19 三斜阵胞中点的坐标

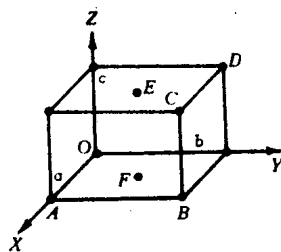


图 1-20 阵胞内点的坐标