

材料科学及测试技术丛书

# X射线衍射学进展

许顺生主编

科学出版社

材料科学及测试技术丛书

# X射线衍射学进展

许顺生 主编

科学出版社

1986

## 内 容 简 介

本书从十个方面阐明X射线和中子衍射的新进展。内容包括：X射线衍射在晶体、多晶体、非晶态物质结构分析，相图及相结构的测定以及三维取向分布等方面的应用，最后一部分为热中子散射原理及应用。

本书可供从事X射线衍射学方面工作的科技人员及大学有关专业师生参考。

## X射线衍射学进展

许顺生 主编

责任编辑 宋义荣

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1986年5月第一版 开本：787×1092 1/32  
1986年5月第一次印刷 印张：11 1/2  
印数：0001—2,000 字数：264,000

统一书号：15031·720

本社书号：4774·15—4

定价：2.70元

# 材料科学及测试技术丛书

## 出版说明

材料科学是现代技术的基础，是具有全局性的重要科学技术领域之一。往往在某些领域中由于材料的限制而影响了国民经济和国防现代化的进程。因此，必须把材料科学搞上去，为各个部门提供充足和优质的材料。出版这套材料科学及测试技术丛书，目的在于促进科学技术人材的培养，为提高我国材料科研工作的理论水平和材料生产的技术水平服务。本丛书从内容上分为材料科学与测试技术两部分。材料科学部分主要介绍金属、非金属及其他新型材料的研究成果、原理与理论；测试技术部分主要介绍上述材料的微观组织与结构及其观测技术，也介绍有关性能测试和过程机理。读者对象为从事材料科学的科研工作者和从事材料测试的工程技术人员以及有关专业的高等院校师生。在编写方法上，我们力求丛书能反映我国材料科学研究工作者和材料工程技术人员的实践经验与成就，以及他们在发展材料科学与技术方面的见解；同时也要反映国外的最新经验和成果。

通过丛书的出版，我们不仅期望对我国的材料科学与技术的发展能起到一定的推动作用，并且对材料科学与技术领域内的科技工作者有所启发，从而进一步写出反映我国科学技术水平和发展方向的专著，以满足广大读者的需要。

**材料科学及测试技术丛书编辑委员会**

# 材料科学及测试技术丛书

编辑委员会

**主 编:** 严东生

**副主编:** 柯 俊 颜鸣皋

**编辑委员:** 冯 端 刘嘉禾 孙珍宝 师昌绪

许顺生 肖纪美 沈华生 李恒德

吴人洁 范 棠 柯 成 徐祖耀

钱人元 殷之文 郭可信 郭慕孙

章守华 葛庭燧 程继健

## 前 言

X 射线衍射学是在 1912 年由 M. V. 劳厄(Laue)等奠基的,原是物理学的一个分支,七十余年来在理论、设备、方法及应用上都有很大的发展,现已渗透到化学、地学、生命科学、材料科学和各种工程技术科学中,在工、农业生产和国防建设方面都发挥了很大的作用。最近十余年来由于新的 X 射线源和辐射探测设备的相继出现,以及高速度、大容量电子计算机的广泛应用,使得这门比较古老的学科又获得了新的生命力,可以预见将会出现新的飞跃。

中国科学院、中国金属学会和中国物理学会在 X 射线衍射发现五十周年(1962 年)之际,曾在上海召开过一次全国性学术会议,交流了当时 X 射线学方面的新成就,会后出版了《X 射线学及电子显微术的进展》论文集(上海科学技术出版社出版)。1982 年又由中国物理学会和中国金属学会联合在上海召开了“全国第二届 X 射线衍射学术会议”,特约了十位同志作了 X 射线及中子衍射等十个方面的综合性评述报告,阐述了这些方面的新进展,并责成本人担任主编,将这十篇论文整理汇编成集,请科学出版社出版。预计今后还将继续出版这类文集,供广大衍射工作者参考。

在本文集的编辑过程中得到了有关作者的大力协作和杨传铮等同志的协助,特此一并致谢。

许顺生

一九八四年十一月于上海

# 目 录

## 前言

- I. X射线衍射学的回顾与展望 ..... 许顺生 ( 1 )
- II. X射线衍射——理想晶体与实际晶体... 冯 端 ( 35 )
- III. 多晶体中晶体缺陷的X射线衍射 .....王煜明 ( 45 )
- IV. 非晶态物质X射线结构分析的进展 .....  
.....黄胜涛, 赵继良 (101)
- V. 扩展X射线吸收限精细结构的理论、技术和应  
用.....赵伯麟, 陈训平, 刘建民 (143)
- VI. 相图及相结构的测定 ..... 梁敬魁 (193)
- VII. X射线应力测定技术的新进展 .....  
.....冉启方, 李家宝, 何家文 (243)
- VIII. X射线定量相分析进展 .....陆金生 (268)
- IX. 织构的三维取向分析 .....  
.....梁志德, 徐家楨, 王 福 (305)
- X. 热中子散射原理及应用..... 杨 楨 (339)
- 索引..... (360)

# I. X 射线衍射学的回顾与展望

许 顺 生

(中国科学院上海冶金研究所)

## 一、X 射线衍射的发现

自 1895 年伦琴发现 X 射线后, X 射线的本质就成为伦琴以及许多物理学家研究探索的一个重要课题。1905 年和 1909 年 Barkla 曾先后发现 X 射线的偏振现象以及标识(特征) X 射线谱, 但对 X 射线究竟是一种电磁波还是微粒辐射仍不能确定。

1908—1909 年间, 德国汉堡的 Walter 和 Pohl<sup>[1]</sup> 用一种普通金属上镀金制成的尖劈形光栏透过 X 射线, 光栏厚度为 1—2mm, 有效部分宽度为 0.02 mm。他们认为如果 X 射线是一种电磁波, 通过狭缝应有衍射发生, 因此透过光栏尖部的 X 射线在照相底板上的象可能会比其他部位更宽。实验结果在底板上果然发现尖部的象散开, 出现刷子状的模糊干涉条纹。1910 年伦琴的助手 Koch<sup>[2]</sup>



图 1.1 M. V. 劳厄(Laue)  
(1879—1960)



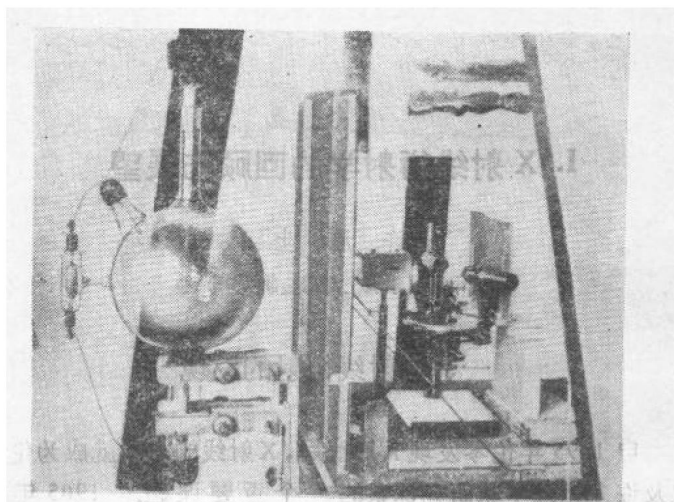


图 1.2 Friedrich 与 Knipping 改进后的 X 射线衍射设备

制成自动测微光度计，并用它测量了 Walter-Pohl 的原始照相底板，发现强度有起伏变化，可能是由于衍射造成的。Sommerfeld<sup>[3]</sup> 根据这些干涉条纹间距计算 X 射线的波长约为  $4 \times 10^{-8} \text{mm}$  ( $0.4 \text{ \AA}$ )，与 Wien 原先估计的  $0.6 \text{ \AA}$  相当接近。



图 1.3 五水硫酸铜晶体的透射劳厄花样

1910 年 Ewald<sup>[4]</sup> 在慕尼黑大学 Sommerfeld 教授指导下撰写博士论文，题为“探索各向同性共振体按各向异向排列时的光学性质”，于 1912 年完成初稿，并和该校的物理学家劳厄（图 1.1）讨论有关他对光散射问题的新发现；然而劳厄却对晶体中共振体的间距发生兴趣，提出询问，经 Ewald 回答约

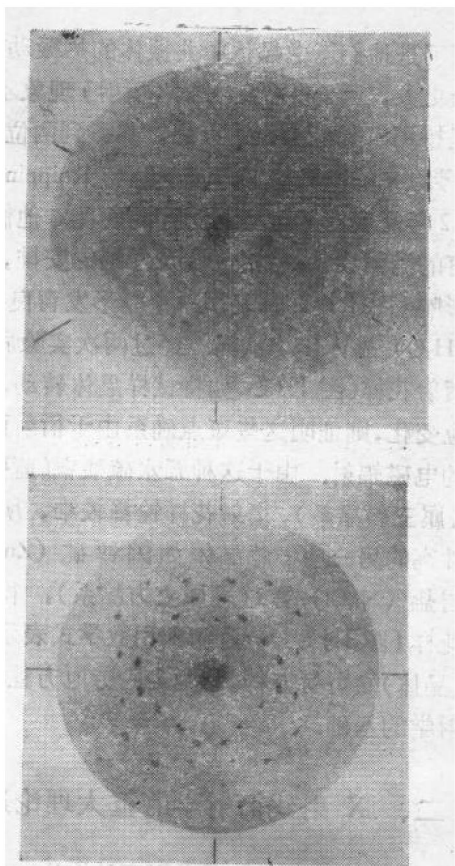


图 1.4 硫化锌(闪锌矿)的透射劳厄花样。

(a) 入射束平行于晶体三次对称轴；

(b) 入射束平行于晶体四次对称轴

为可见光波长的五百分之一至千分之一。劳厄考虑如按当时矿物学家所认为晶体是由一群规则排列的共振体(偶极子)所构成的空间点阵,各共振体间距如按  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  mm 量级计算,则利用波长为  $10^{-8}$  mm 量级的 X 射线照射晶体,就有可能发生衍射。这一设想并未能得到其他一些著名物理学家的认

可，主要原因是他们考虑晶体中共振体的热振动幅度可能比X射线波长更大，因而相干的散射（衍射）现象不可能产生。但劳厄仍坚持用实验证实此一设想，并得到两位实验物理学家（均为伦琴原来的研究生）Friedrich 与 Knipping<sup>[9]</sup>的协助，终于在1912年春完成了这一划时代的发现。他们使用当时实验室原有的简陋设备，经过改装及仔细的安排，尽量减少杂散散射的影响（图1.2），并利用一个晶形发育良好的硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）晶体作为试样。经过两次实验后，果然得到了透射的衍射花样（图1.3）。如将试样晶体转动，照片上的斑点也作相应变化，则证明这些斑点确系由于衍射而产生，确证了X射线为电磁辐射。由于这种五水硫酸铜（蓝矾）晶体的对称性很低（属三斜晶系），衍射花样诠释较难，所以他们又选用了对称性高的另一些矿物晶体如闪锌矿（ $\text{ZnS}$ ）、方铅矿（ $\text{PbS}$ ）和岩盐（ $\text{NaCl}$ ）等（均属立方晶系），得到对称性良好的衍射花样（图1.4）。劳厄随即用数学式表示出这种三维衍射光栅（晶体）的衍射方程，即著名的劳厄方程，自此奠定了X射线衍射学的基础。

## 二、X射线衍射学的重大理论进展

### 2.1 X射线晶体学和衍射的运动学理论<sup>[6-8]</sup>

在劳厄等发现X射线衍射不久，W. L. 布喇格（Bragg）<sup>[9]</sup>即对这些劳厄花样进行了深入的研究，他提出花样中的各个斑点可认为系由晶体中原子较密集的一些晶面反射而得出的，他并和他的父亲 W. H. 布喇格<sup>[10, 11]</sup>一起利用后者所发明的电离室谱仪，探测入射X射线束经过晶体解理面反射后反射线束的方向和强度，证明上述设想的正确性，从而导出了著名的布喇格定律。他们并利用劳厄和布喇格方法，测定了

NaCl, KCl, 金刚石等一些晶体的结构, 求出他们晶胞的形状、大小和其中原子的坐标位置<sup>[12,13]</sup>, 发展了X射线晶体学(X射线晶体结构分析), 再经过不断发展, 现已成为X射线衍射学中的一个重要分支。

以劳厄方程和布喇格定律为代表的X射线在晶体中衍射的几何理论, 以及不考虑X射线在晶体中多重衍射和衍射束之间、衍射束与人射束间干涉作用的强度理论统称为X射线运动学衍射理论。经过多年来的工作积累, 这方面理论已相当完善, 它适用于细粉末、薄膜、通常的多晶体金属和陶瓷材料、高度不完整的单晶体等类样品的衍射分析和晶体结构测定等工作。

## 2.2 动力学衍射理论<sup>[14,15]</sup>

与布喇格父子同时, Darwin<sup>[16]</sup> 也在1913年从事晶体反射X射线强度的研究, 发现实际晶体的反射强度远远高于理想完整晶体应有的反射强度。他根据多重衍射原理以及透射束与衍射束之间能量传递、相消、相长的动力学关系, 提出了完整晶体的初级消光理论, 以及实际晶体中存在有取向彼此稍差的嵌镶结构模型和次级消光理论, 推导出完整晶体反射的摆动曲线和消光距离, 开创了X射线衍射动力学理论研究的领域。

Ewald<sup>[17]</sup> 进一步设想在受到X射线照射的完整晶体点阵中每一个结点都可以认为是一个点状共振体或电偶极子, 在外加电磁波场的作用下, 这些偶极子在晶体点阵中的振荡产生偶极子波, 并进一步激发产生电磁波。这种次生的电磁波再与偶极子波交互作用, 所产生的波场正好能维持偶极子振荡, 满足自洽条件。入射与衍射的X射线束间存在着耦合摆式的能量交换关系, 维持着能量的动力学平衡。Ewald 所提

出的动力学衍射理论较之 Darwin 理论更为深入、严格。

Darwin 和 Ewald 所提出的动力学衍射理论后来由劳厄<sup>[18,19]</sup>进一步加以完善。他认为晶体点阵中存在于各结点位置上的是一系列带正电荷的核心，而充满其间的是密度连续分布的电子云。入射 X 射线波的电场强度可使电子云极化，而极化强度与该处电场强度成正比，可用麦克斯韦方程和适当的边界条件表示。

1941 年 Borrmann<sup>[20]</sup> 发现了完整晶体中的异常透射现象；1959 年 Kato 和 Lang<sup>[21]</sup> 观察到衍射干涉条纹；六十年代 Kato<sup>[22-24]</sup> 提出了球面波衍射理论；Takagi<sup>[25,26]</sup> 给出了畸变晶体动力学衍射的普适方程，都是动力学衍射理论的重要发展。

### 2.3 倒易点阵的概念<sup>[27,28]</sup>

1913 年 Ewald<sup>[29,30]</sup> 根据 Gibbs 的倒易空间观念，提出了倒易点阵概念以及反射球构造方法，1921 年进一步完善，现已广泛应用于 X 射线衍射学中，对于解释各种衍射现象，起到极为有益的作用。

### 2.4 X 射线谱学<sup>[31-33]</sup>

Moseley<sup>[34]</sup> 于 1913 年发现若利用适当能量的 X 射线照射由不同元素所构成的靶子，就会发出具有一定波长的次级特征 X 射线，其波长大于入射波长，称为荧光 X 射线。这一作用是入射的 X 射线光子和被照射元素中原子交互作用的结果。这种荧光辐射的波长与靶子元素有一定的关系，并随着元素的原子序数增加而减小，其规律被称为 Moseley 定律。X 射线波长可用晶体衍射分光而测定，用它可测出未知样品中元素的种类，确定元素在周期表中的位置，并能发现新的元素。Moseley 的工作后来由 M. Siegbahn<sup>[35]</sup> 等继续发展，建立

了X射线谱学。

研究软X射线发射谱精细结构(包括谱线宽度、线形等),可以分析原子中电子数目、状态和能级分布等<sup>[36]</sup>。有关X射线吸收谱精细结构方面的理论将在本篇第八小节中讨论。

Compton<sup>[37]</sup>在1917年已利用双晶X射线谱仪,测定单晶体的反射系数,进行了理论分析。后来许多学者继续采用这类对波长及角度具有极高分辨本领的双晶或多重晶X射线谱仪及衍射仪,研究晶体反射强度、反射系数、X射线波谱、摆动曲线角宽度以及晶体中微小应变等,进行了理论推导及实验分析,发展了双晶及多重晶衍射谱学<sup>[38-41]</sup>。

近年来由于新技术的应用,又发展了根据非弹性散射原理的新型X射线谱学,如喇曼X射线谱、Compton散射谱、共振谱以及电子能量损失谱等。

## 2.5 非相干散射理论<sup>[42,43]</sup>

二十年代初期,Compton<sup>[44,45]</sup>发现了X射线的非相干散射现象,它现在通称为Compton散射、非弹性散射或量子散射。我国物理学家吴有训<sup>[46-48]</sup>参加了大量实验工作,作出了卓越的贡献,故该项散射又称为Compton-吴有训散射。

## 2.6 漫散射理论<sup>[49-51]</sup>

普通X射线衍射花样中斑点或线条的位置和强度是样品晶体中质点在平均点阵位置(点阵结点)的反映,给出明晰的布喇格反射。根据这些位置和强度数据,可以计算晶胞的类型、大小以及原子或原子集团在晶胞中的平均坐标位置。但由于晶体不完整性(包括各种动、静态畸变)的存在,除去明晰的布喇格反射继续存在但强度减弱外,在布喇格反射周围及其间还有各种漫散射现象出现,有时呈现为布喇格反

射附近的晕斑、星芒、条纹、卫星、边带等，或使布喇格反射宽化，有时成为强度弥漫起伏的背景。研究这些漫散射几何及强度，可以得知晶体点阵中缺陷的状态或其统计分布规律。

动畸变的主要代表是原子在物质中的热骚动，是一种位移无序，它使得原子以点阵结点位置为中心，向各个方向作弹性振动，并随着温度升高而愈甚，相当于使倒易结点演化成为球状或椭球状，其中心密度最高，向外逐渐减弱。早在1914年德拜(Debye)<sup>[52]</sup>已就原子热运动对于衍射强度的影响，进行了定量的研究，其后研究者甚多，可参阅综述性文献<sup>[53]</sup>。

静畸变则包括位移无序和置换无序两种。晶体受到冷加工变形，或由两种以上原子大小不同的元素构成固溶体，均能造成静态的位移无序。冷加工往往在晶体中产生大量位错或层错等缺陷，有时还伴随着晶粒破碎细化，Warren和Averbach<sup>[54,55]</sup>曾详细地研究了它们对衍射现象的影响。有关这方面内容还可参阅本书另一篇论文<sup>[56]</sup>。固溶体中的置换无序系由于其中异类原子尺寸相同但散射本领不同所造成，除去表示完全无序态的平均效应(劳厄单调漫散射)外，还有同类原子偏聚的原子类聚、G-P区和调幅结构等及异类原子偏聚的短程序等，它们都造成强度起伏的漫散背景，以及布喇格反射附近的卫星、边带、条纹等。

由漫散射所导致的倒易空间中强度分布将表现在衍射花样中，可用傅里叶变换，根据衍射强度计算出原子对之间无序相关性的统计平均值。

1939年Guinier<sup>[57]</sup>和Hosemann<sup>[58]</sup>分别发展了X射线小角度散射理论。小角度散射就是在倒易点阵原点附近小区域内的漫散射效应，它只和分散在另一均匀物质中尺度为几十到几百个埃的散射中心(它和基体有较明显的电子密度差)的形状、大小和分布状态有关，但和散射中心内部的结构无关，

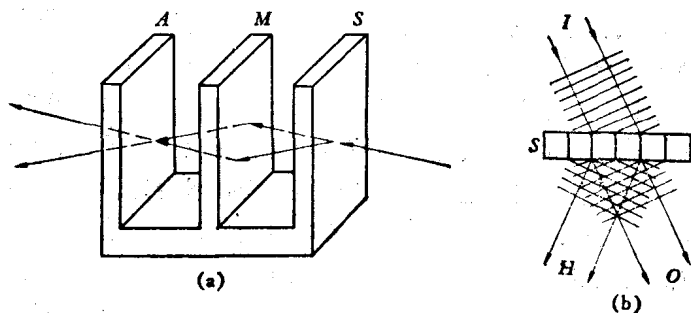
因此它是一种只反映置换无序而不反映位移无序的漫散射效应。

物质中存在各种类型统计分布的点缺陷，使得倒易结点发生各向异性的静畸变，造成布喇格峰附近及峰间的漫散射，其强度很弱，称为黄昆漫散射（简称 HDS），这一理论是黄昆<sup>[59]</sup>在 1947 年提出的，直到六十年代晚期，由于实验技术进步，才逐渐得到实验证实。根据这种散射强度在空间的分布，可以测出点缺陷（间隙原子或空位）的类型及畸变场的各向异性情况。为了避免热漫散射的影响，实验一般需在极低温度下进行。

关于非晶态物质的漫散射效应请参看本书另一篇论文<sup>[60]</sup>。

## 2.7 X 射线干涉仪原理<sup>[61]</sup>

1959 年 Kato 和 Lang<sup>[62]</sup>发现了 X 射线束的干涉现象，观察到干涉条纹。Bonse 与 Hart<sup>[63]</sup>在 1965 年首先制出 X 射线



S——分束器，M——镜子，A——分析器，I——入射束，  
O——透射束，H——衍射束

图 1.5 X 射线干涉仪。

(a) 整体构造及光路，(b) 光束干涉形成驻波花样。



干涉仪,利用衍射作用使X射线束偏转、分离和合并,产生干涉作用(图1.5),并发展了X射线波在完整晶体中的干涉理论。利用X射线干涉仪可以精确测定X射线波长、折射率、结构因数、消光距离及晶体点阵参数,达到很高的精度。

## 2.8 吸收限精细结构理论<sup>[64,65]</sup>

研究X射线透过均匀试样后,在吸收限波长高能侧30—1000eV范围内强度起伏现象,即X射线吸收系数的振荡结构,称为扩展X射线吸收限精细结构(Extended X-Ray Absorption Fine Structure),简称为EXAFS。在这一区间入射线强度的变化主要是由于光电子被邻近原子中电子的波场散射引起。当物质中的原子吸收X射线光子后,产生光电子波,这种光电子波被周围原子的电子散射后,又返回叠加在吸光原子的核外电子上,使它们的运动状态与自由的吸光原子不同,可以认为是一种体内的电子衍射过程,其作用范围约在 $10\text{ \AA}$ 以内。在一个含有多种元素的物质中,可以分别研究围绕某一种元素周围的环境,得到一定的结构信息,例如短程序状态等。由于相邻元素原子的吸收限也分开得相当远,所以其EXAFS谱不致重叠。近代的EXAFS理论是由Stern等<sup>[66-68]</sup>在七十年代初发展的,他们根据凝聚态物质内部的短程序理论,提出光电子波矢位置的傅里叶变换对应于原子近邻配位壳层的观点,成功地由EXAFS谱的变换求得近邻原子配位的结构信息。它是X射线谱学和X射线晶体学的结合。这项方法也可以用来进行物质表面结构状态的研究,简称SEXAFS,即表面的EXAFS。有关这方面的详细内容可参阅本书的另一篇论文<sup>[69]</sup>。

在高于吸收限能量0—30eV范围内的吸收机理与EXAFS又有所不同,它涉及到缓慢而易被吸收的电子,进行这方面研