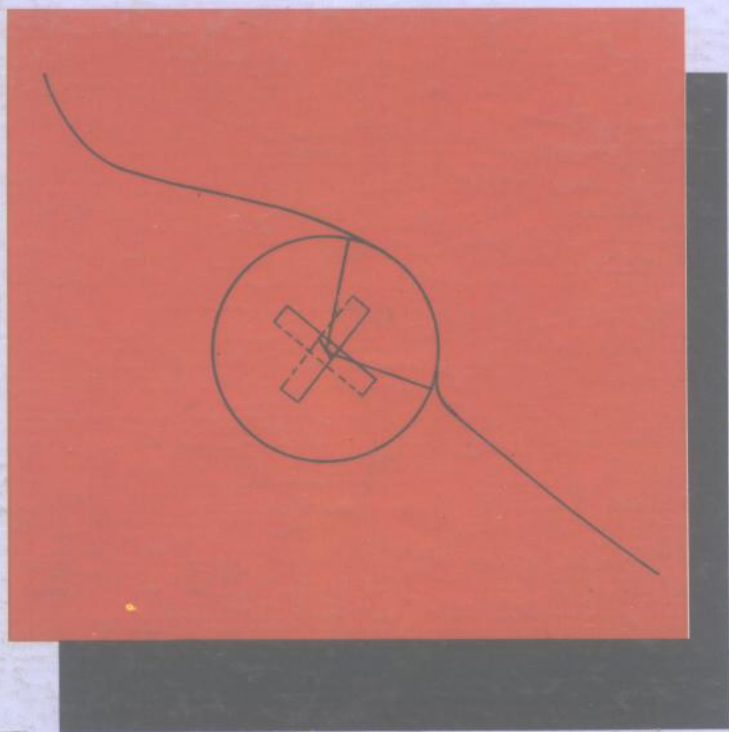


# 多晶二维 X 射线衍射

丛秋滋 著



科学出版社

# 多晶二维 X 射线衍射

丛秋滋 著

科学出版社

1997

## 内 容 简 介

X射线晶体学已经发展成为一门独立的分支学科,同时它又是许多学科(如数学、物理学、化学、地学、冶金学、生物学、药学、生命科学、材料科学及工程技术科学、纤维工艺学等)的实验基础。它所研究、分析的对象主要是多晶体,还包括单晶体、纤维及非晶态物质等。

本书论述了多晶二维X射线衍射技术的基本原理及其在研究各种固体物质微观结构上的应用。该书的特点是,首次将一个 $\alpha$ 角引进通用二圆衍射仪中,建立一套集布拉格方程、衍射线强度方程、方位角方程和各种扫描模式通式等四位一体的多功能数学模型,奠定了多晶二维X射线衍射分析的理论基础;进而应用于实践,统一了多晶材料X射线衍射定性、定量、剖面及取向分析等多种方法,并推广到表面反射和透过反射的各种情形中,从而实现一机多能,简化测试、数据处理过程,分析结果直观。

本书可供有关金属、薄膜材料以及化学和物理等专业的科研人员、技术人员以及教师、研究生和大学高年级学生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

多晶二维X射线衍射/丛秋滋著. —北京:科学出版社,1997  
ISBN 7-03-005655-8

I. 多… II. 丛… III. 多晶-二维-X射线衍射 IV. 0721

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第17587号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京科地亚印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1997年8月第一版 开本:850×1168 1/32

1997年8月第一次印刷 印张:9 3/4

印数:1—1 300 字数:251 000

定 价: 28.00 元

## 序

在 X 射线发现(1895 年)100 余年和 X 射线衍射问世(1912 年)80 多载之际,科学出版社适时地出版《多晶二维 X 射线衍射》一书,这对我国从事材料微观组织和晶体结构研究、多晶 X 射线衍射理论和方法的研究以及衍射仪生产部门的广大科技工作者来说,无疑是一件值得欢呼和庆幸之事。

本书作者丛秋滋先生多年来一直从事 X 射线衍射分析和科学研究工作,有深厚的理论基础和丰富的实践经验.在融汇贯通前人 100 年来衍射理论和方法的基础上,根据布拉格衍射定律,创造性地将一个  $\alpha$  角引进通用二圆衍射仪中,建立了一套集布拉格方程、衍射线强度方程、方位角方程和各种扫描模式通式等四位一体的多功能数学模型,从而奠定了多晶二维 X 射线衍射分析的理论基础.将这一模型和理论应用于自己的实践,统一了多晶材料 X 射线衍射定性、定量、剖面及取向分析等多种方法,并推广到表面反射和透过反射的各种情形中,使许多问题迎刃而解,从而使一台普通衍射仪变成具有多种新功能的设备,实现了一次装样可测得多个衍射数据进而联立求解的目的.本书构思新颖独特,给多晶 X 射线衍射分析展现了广阔的前景.

本书在内容编排上,采用理论和方法并重、循序渐进、层层展开、深入浅出.对各领域科技工作者需要掌握的各种 X 射线衍射分析方法的原理有较详细地论述,并给出了一些可直接采用的方法和技巧,这是一般讲述 X 射线衍射分析的同类书中较少涉及的.

本书可供有关金属、材料、电子、半导体、化学和物理等专业的科技人员利用 X 射线衍射方法进行研究工作时参考,也可供大专院校有关专业的教师、研究生和高年级学生参考,其他领域从事

X 射线衍射的工作者以及从事衍射仪生产的技术人员查阅时也会  
有所裨益。

遵作者之嘱,谨此为序。

裴 光 文

1996 年 8 月于 天津

## 前 言

多晶 X 射线衍射分析是研究材料微观组织和晶体结构的主要方法,也是材料科学研究中最重要的手段之一.随着高新科学技术的发展,要求衍射设备实现一机多能,以便适应各种新兴材料结构的研究.目前提供的 X 射线衍射术就力图实现这一愿望.

为了使 X 射线衍射术更有效地服务于多晶材料结构研究,本书在布拉格衍射定律的基础上,将一个  $\alpha$  角引进通用二圆衍射仪中,建立了一套四位一体的多功能数学模型.该数学模型中,除布拉格方程以外,还包括衍射线强度方程、方位角方程和各种扫描模式通式,从而奠定了多晶二维 X 射线衍射分析理论基础,进而推广到表面反射和透过反射的各种情形中.这套数学模型具有高度概括性、普适性和逻辑性强的特点.据此,很容易解决常规衍射分析方法难于解决的诸如物相纵向深度分析和取向分析等问题.

本书除绪论外共分 18 章.第 1—4 章是多晶 X 射线衍射基础,其中第 1,2 章分别介绍 X 射线的性质和晶体学知识,第 3 章引进二维衍射及相关设备、方位角等新概念,第 4 章在指出多晶体衍射 X 射线服从光的叠加原理,并以此为依据导出衍射线强度方程.第 5—7 章讲述常规的定性、定量分析基础理论和方法,其中包括物相纵向深度(取向)分析和新法推导相定量强度方程式以及误差分析表达式.第 8—13 章,在讲述不对称布拉格反射理论的基础上,通过实例介绍偶合和非偶合扫描模式在薄膜厚度、三维立体 XRD 谱以及宏观应力测定等方面的应用;其中第 10 章利用几何光学方法计算了衍射 X 射线谱的宽度和形状.在第 14—17 章中讲述剖面分析方法,为此引进一新概念——“加权应变宽度”,并将它与劳厄强度积分宽度相结合,以期实现双宽化剖面的数学分离的同时,使仪器几何宽化效应自动得到校正,通过典型实例以作验

证. 第 18 章是本书的最后一章, 在总结多晶二维 X 射线衍射普遍性规律的基础上, 归纳出一套五位一体的数学方程组, 以便适应将要开发的三维 X 射线衍射术的需要.

目前已普遍采用 SI 单位制, 本书也予以全面使用. 不过, 尚保留“Å”(许多基本文献仍在使用) 单位作为 X 射线波长和晶胞大小等的长度单位. 本书所附的物理常数, 包括了 SI 单位制的简要解释和一些重要的常数.

本书系作者根据多年 X 射线衍射分析和科学研究工作的实践, 融汇现代许多衍射方法的精华为一体撰写而成. 在内容编排上, 采用理论与方法并重, 循序渐进, 层层展开, 力求深入浅出, 即使非专业人员也能较快地了解和掌握有关的理论知识和实验分析技能. 本书可供有关金属、薄膜材料、化学和物理专业的科学技术人员、教师、研究生和大学高年级学生参考.

本书在编写过程中, 丛芳曾参与光路计算和部分方程式的推导工作, 翁立军提供了大部分固体薄膜试样; 在定稿过程中, 何荔协助绘图和校对, 还有冯淑嫒和欧阳明安等也参加了部分工作; 此外, J. I. Langford [英国伯明翰大学博士, 副编辑 (J. Appl. Cryst.)] 对本书曾提出宝贵意见, 特此致谢.

裴光文教授对本书大力支持并代为作序, 特致谢忱.

本书在成书和出版过程中得到国家自然科学基金委员会和中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室的资助, 还有部分课题曾得到中国科学院大型仪器功能开发基金委员会资助, 深表谢意. 由于时间紧, 如有不妥之处, 请指正.

本书谨为纪念 W. C. 伦琴发现 X 射线 100 周年 (1895—1995) 而作!

# 符 号 表

下面列出本书中通用的一些重要符号的意义,但不一定与其它书中所用的符号一致;另外,同一符号在书中可能赋予别的意义,应以其具体定义为准.

## (一) 英文符号

$A$	试样辐照面积	$I_0$	入射线强度(方向)
$A_0$	入射线束截面面积	$K$	谢乐常数
ADA	非偶合扫描模式-2	$K_1(K_T)$	吸收校正因子
$a, b, c$	单胞参数	$L$	临时变量
$B$ (或 $B_a$ )	劳厄(强度积分)宽度	$L-P$	洛伦兹-偏振校正因子
$B_{1/2}$	半高宽度	$M$	试样辐照质量
$B_d$	发散衍射线束宽度	MCBD	广义偶合扫描模式
$B_{df}$	衍射线纵向焦点位移	$N$	晶面数
$B_f$	实侧剖面总劳厄宽度	$R$	测角仪半径
$B_p$	平行衍射线束宽度	$R_f$	聚焦圆半径
$B_w$	畸变晶粒劳厄宽度	STD	非偶合扫描模式-1
CBD	常规偶合扫描模式	$T$	试样(片)厚度
$C_k$	观测强度系数	$T_m$	最佳试样厚度
$C_p$	晶平面	$t$	有效穿透深度
$D_{hkl}$	晶粒尺寸	TADA	透过 ADA
$D^G$	广义加权(表观)晶粒尺寸	TMCBD	透过 MCBD
$D_{\phi}$	伪晶粒尺寸	TSTD	透过 STD
$D_x$	计算晶体密度	$V$	试样辐照体积
$d$	晶面间距	$V_k$	衍射几何因子
$e$	微观应变变量	$W_i$	入射线截面宽度
$e_i$	个别晶格畸变量	$X_i$	衍射 X 射线角位移
F	焦点	$X_L(X_R)$	衍射线剖面左(右)端点
G	测角仪	$X_a$	相含量
$hkl$	密勒指数	$x_j, y_j, z_j$	原子坐标
$I/I_0$	相对强度	$Z$	原子序数
$I_d$	衍射线强度(方向)		



## (二) 希文符号

$\alpha$	入射角	$\mu$	物质线吸收系数
$\alpha_0$	角度参数	$\mu^*$	物质质量吸收系数
$\alpha, \beta, \gamma$	单轴轴间夹角	$\rho$	试样密度
$\beta$	反射角	$\rho_k$	观测晶面密度
$\beta_I$	总加权应变宽度	$\rho_a$	相密度
$\beta_w$	加权应变宽度	$\rho^*$	畸变晶粒密度
$\beta_{th}$	伪加权应变宽度	$\sigma_{II}$	II-类微观应力
$\delta$	小角度变量	$\sigma_\psi$	(平面)微观应力
$\varepsilon$	微穿透深度	$\varphi$	平板试样方位角
$\varepsilon_i$	布拉格角微变化量	$\psi$	观测晶面方位角(表面反射)
$\theta$	布拉格角	$\psi_T$	观测晶面方位角(透过反射)
$2\theta$	衍射角	$\omega_0$	角度参数
$\lambda$	X射线波长		

# 目 录

绪论——实空间多晶 X 射线衍射术概要 .....	1
<b>第 1 章 X 射线基础</b> .....	<b>8</b>
1.1 X 射线的产生条件 .....	8
1.2 X 射线的性质 .....	9
1.3 X 射线谱.....	12
1.4 X 射线的散射.....	16
1.5 X 射线的衰减.....	20
1.6 X 射线的防护.....	25
<b>第 2 章 晶体学基本知识</b> .....	<b>26</b>
2.1 空间点阵的概念.....	26
2.2 结点、晶向、晶面表示方法.....	29
<b>第 3 章 布拉格定律和二维 X 射线衍射设备</b> .....	<b>36</b>
3.1 X 射线在晶体中的衍射 .....	36
3.2 布拉格(Bragg)方程 .....	36
3.3 方位角方程.....	39
3.4 二维衍射设备的几何学特点.....	40
3.5 X 射线衍射设备.....	45
3.6 试样的测定.....	51
<b>第 4 章 X 射线的波动性理论和衍射线强度</b> .....	<b>53</b>
4.1 引言.....	53
4.2 X 射线的波动性理论——叠加原理.....	53
4.3 多晶 X 射线衍射强度 .....	56
4.4 X 射线衍射谱(花样)的形状.....	57
4.5 实用强度方程.....	63
<b>第 5 章 X 射线相分析基础</b> .....	<b>66</b>

5.1	X 射线相分析原理	66
5.2	衍射 X 射线的强度	66
5.3	相分析方法概要	74
<b>第 6 章</b>	<b>相定性分析及其他</b>	<b>78</b>
6.1	相的识别	78
6.2	二维 X 射线衍射技术的发展及应用	80
6.3	X 射线衍射谱的其他特性及应用	89
<b>第 7 章</b>	<b>相定量分析</b>	<b>97</b>
7.1	引言	97
7.2	新法推导相定量强度方程	98
7.3	定量分析中的相对分析误差	104
7.4	相定量分析方法	109
7.5	写在相分析之后	117
<b>第 8 章</b>	<b>不对称布拉格反射理论基础</b>	<b>121</b>
8.1	不对称布拉格反射基本方程	121
8.2	各种扫描模式的关联	128
8.3	影响衍射线强度的各种因素	130
8.4	应用举例	132
8.5	TMCBD 模式的例外	135
<b>第 9 章</b>	<b>测角仪各种扫描模式及其关联</b>	<b>137</b>
9.1	各种扫描模式的特点	137
9.2	各种扫描模式的功用	138
9.3	表面扫描模式间的关联	142
9.4	方位角函数作图法	144
<b>第 10 章</b>	<b>测角仪的聚焦和几何光路计算</b>	<b>147</b>
10.1	引言	147
10.2	准聚焦几何光学原理	148
10.3	光路计算	154
10.4	初级剖面的描述	160
10.5	仪器系统宽化的改善	167

10.6	理想不完善晶体·····	168
<b>第 11 章</b>	<b>深度(取向)分辨的立体 XRD 谱</b> ·····	<b>170</b>
11.1	引言·····	170
11.2	物相纵向分析基础理论·····	171
11.3	三维立体 XRD 谱测定举例 ·····	175
11.4	三维立体 XRD 谱的意义 ·····	177
11.5	STD 模式的其他应用方法举例 ·····	180
<b>第 12 章</b>	<b>薄膜厚度的测定</b> ·····	<b>185</b>
12.1	引言·····	185
12.2	膜厚测定的基本原理·····	185
12.3	膜厚测定的数学近似方法·····	188
12.4	计算机模拟薄膜厚度·····	189
12.5	微束 X 射线超薄膜反射和能量色散衍射(EDD) 理论·····	196
<b>第 13 章</b>	<b>残余内应变(应力)的测定</b> ·····	<b>200</b>
13.1	引言·····	200
13.2	测定原理·····	200
13.3	应力测量公式的推导·····	202
13.4	应力测定·····	204
13.5	(准)聚焦几何光学原理·····	211
13.6	等倾法和侧倾法·····	213
13.7	织构试样的应力测定·····	214
<b>第 14 章</b>	<b>晶粒大小测定原理</b> ·····	<b>220</b>
14.1	引言·····	220
14.2	谢乐方程的布拉格推导方法·····	222
14.3	广义谢乐方程的推导·····	225
14.4	广义强度方程及其意义·····	228
14.5	晶粒大小测定举例·····	229
14.6	关于几何宽化·····	232
<b>第 15 章</b>	<b>微观应变测定原理</b> ·····	<b>234</b>

15.1	引言	234
15.2	微观应变表达式的推导	235
15.3	微观应变测定举例	240
15.4	新旧推导方法的比较	244
<b>第 16 章</b>	<b>仪器几何宽化的评价</b>	<b>248</b>
16.1	引言	248
16.2	衍射谱宽化机理	249
16.3	额外强度的表征	257
16.4	额外宽化的评价	258
16.5	归纳	261
<b>第 17 章</b>	<b>双宽化剖面分析(直接法)</b>	<b>263</b>
17.1	引言	263
17.2	基本关系式	264
17.3	应用举例	270
17.4	剖面分析归纳和总结	275
<b>第 18 章</b>	<b>二维 X 射线衍射总结——三维实空间 X 射线衍射基础</b>	<b>278</b>
18.1	引言	278
18.2	X 射线多功能(XMF)数模的构成	279
18.3	XMF 模型的重要作用	284
18.4	三维实空间球极坐标系的构成	288
18.5	五位一体的多功能数学模型——三维 X 射线衍射基本方程	290
18.6	三维 X 射线衍射技术的应用	291
18.7	结语	292
<b>附录</b>		<b>294</b>
	附录一 元素的质量吸收系数 $[\mu^* (\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})]$	294
	附录二 物理常数	299

# 绪论——实空间多晶 X 射线 衍射术概要

牛顿对光学的发现迄今已 300 年,而他的定律、思想和方法仍然具有重大的意义,并服务于人类.自伦琴发现 X 射线百年以来,X 射线晶体学的发展就是证明.换句话说,X 射线晶体学是在牛顿光学的基础上发展起来的.

本书旨在根据 X 射线波粒二重性的本质,以及作用于晶体物质发出衍射 X 射线的现象,综合近百年来多晶 X 射线衍射分析的实践,发现一些普遍规律,据此提出二维 X 射线衍射理论模型.该模型以一套四位一体的数学方程组的形式表现出来.将这套模型用于多晶衍射分析,有效地克服了目前习惯采用的衍射分析方法的局限性.依据这套数学模型对各种已有的实验发现(包括衍射设备和方法)作合理的归纳和解释,从而使衍射分析步入新阶段.

## 一、X 射线服从光学的四大定律

X 射线是一种波长很短的电磁波,即光波,遵守光学现象的四个基本定律,光的直线传播定律,诸光束的独立性定律,光从镜面上反射的定律以及光在两种媒质界面上折射的定律.对于这些定律的进一步研究表明,第一,这些定律具有远比乍看起来要深刻得多的意义;第二,这些定律的应用是有限制的,它们只不过是近似的定律而已.诸基本定律对 X 射线的具体应用条件和范围的确定,表明了对 X 射线衍射本质认识的重大进步.

### 1. X 射线的直线传播定律

光的直线传播定律,可以看作是牢固地建立在实验基础上的

定律. 例如, 医学上 X 射线透视与光学上小孔成像的道理一样, 在点光源的照射下, 物体的轮廓和它的影子之间的关系, 相当于用直线所做的几何投影. 但是, 如果改用很小的孔, 例如, 小孔直径接近 X 射线波长, 则 X 射线的直线传播定律便失去效力. 这种违反直线传播定律的现象, 称为 X 射线衍射. 研究表明, X 射线衍射是按波动论的规律运行的. 在一台精密的 X 射线衍射仪(光学仪器)系统中, X 射线的直线传播和衍射两种现象都会发生, 对于这两种现象的研究, 就构成了 X 射线衍射(仪)的光学基础.

利用几何光学的诸定律, 不仅可以用纯数学的方法, 而且还可以归纳成一些作图方法来解决光在 X 射线衍射设备中的传播和衍射花样的形成问题. 无论是计算也好, 作图也好, 都可以得到令人满意的结果. 这就说明了在实际问题上我们可以利用几何光学的简便原理. 在 X 射线衍射设备中, X 射线的传播方向和光能的方向相一致.

## 2. 诸 X 射线束的独立性定律

利用光阑, 例如索拉光阑, 可以把一束 X 射线通量分成许多个别的光束. 这些被分出的 X 射线束的作用是相互独立的, 即个别光束所产生的效应, 和是否有其他的光束同时发生作用无关. 例如, 光从一大片景物射到照相机的镜头上, 镜头(窗口)尽管挡住了一部分光束的通路, 但并没有改变其余光束所给出的像. 在 X 射线衍射实验中, 来自不同晶粒的衍射线达到探测器时, 强度永远是相加的, 其合成强度(“像”)反映了发出衍射线的晶粒结构特征. 该定律更为深刻的内容, 将在衍射 X 射线叠加原理(第 4 章)中予以说明. 对 X 射线束之间的相干性和非相干性叠加的研究, 构成了 X 射线衍射强度的理论基础.

## 3. X 射线的反射定律

反射(衍射)X 射线、反射晶面法线和入射 X 射线在同一平面(即三线共面)上, 并且反射线和反射晶面的夹角与入射线和反射

晶面夹角相等. 这就是著名的布拉格定律所规定的. 布拉格定律是一切 X 射线衍射的基本理论. 需要指出的是, X 射线的三线共面与光学中的三线共面意义不同. 光学中的三线共面是指反射线、反射面的法线和入射线在同一平面上. 这里的反射面通常指试样表面; 本书基于这种差别, 导出被观测晶平面方位角方程. 方位角方程是晶体取向性研究的基本方程之一.

#### 4. X 射线的折射定律

入射线、折射线与分界面法线在同一平面上. 可见光在不同介质中, 其传播速度不同, 而 X 射线在介质中的传播速度近似等于可见光在真空中的传播速度, 其折射率小于或近似等于 1, 所以在 X 射线衍射分析中, 通常不考虑 X 射线折射现象.

## 二、实空间 X 射线晶体学研究

1913 年, Ewald 根据 Gibbs 的倒易空间观念, 提出了倒易点阵的概念以及反射球的构造方法. 目前仍广泛用于 X 射线衍射学中, 这对于解释各种衍射现象, 曾起到极为有益的作用. 但是, 如果把反射球、倒易球以及由此演化出来的极图法用来解释晶体学中的许多问题, 例如取向、织构等问题时, 则显得费时费力, 有时甚至得不到预期的结果. 本书基于对上述诸光学定律的理解, 利用已有明确定义的入射线、衍射(反射)线以及入射角、衍射(反射)角等概念, 并结合晶体学研究特点, 归纳出一套实空间晶体学坐标系. 这套坐标系不同于通常意义上的三维笛卡儿直角坐标系, 或者三维尤拉球极坐标系以及目前所用的倒易坐标系, 而是将三者巧妙地结合形成一套实空间晶体学坐标系, 相应的角度(坐标)变量是可以度量或经过简单运算得到的. 由此, 将来的 X 射线晶体学研究会拥有一个简易而宽松的环境.

再回到衍射设备的具体问题上, 我们把测角仪看成一个闭合空间, X 射线进入这个闭合空间, 通过该空间内各运动部件的运



转,与目的物发生作用之后继而以衍射 X 射线强度数据输出.现在用数学模型来代替闭合空间,输出和运转方式与输入相对应、相符合.这样,我们的闭合空间是完全清楚、透明的,我们的问题可以在这个实空间里得到解决,而勿须舍此去求另外的什么空间.

### 三、二维 X 射线衍射理论概述

综上所述,通过对 X 射线本质的认识和理解,综合近一个世纪以来的衍射分析实践,我们归纳出一套四位一体的数学模型,该模型以布拉格定律为基础,包括衍射线强度方程、方位角方程和扫描模式通式.

首先,解释“二维”的概念.二维就是两个变量的意思,一个  $2\theta$  角度变量,另一个是新引进的  $\alpha$  角度变量.以  $\alpha$  和  $2\theta$  为基础,建立一套数学方程组,暂时称为 XMF 模型(多功能之意),该模型包括:

- (1) 布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ ;
- (2) 衍射线强度方程  $I=J(\alpha, 2\theta, t)\rho$ ;
- (3) 方位角方程  $\psi=\psi(\alpha, \theta)$ ;
- (4) 扫描模式  $=\theta(\alpha)/2\theta$ .

这四个方程组成一个闭合体系.在这个闭合体系中,包括 X 射线光路、测角仪、探测器和试样以及它们之间的相互联系.需要指出,强度方程中显含一项晶粒密度(或取向)因子( $\rho$ ),对该因子的研究,极好地揭示了多晶衍射分析的实质.

根据具体应用情形不同,二维 X 射线衍射研究可按三种方式分类:I. 按对称与不对称布拉格反射方式分类;II. 按表面反射与透过反射方式分类以及 III. 按偶合与非偶合方式分类.不论哪一种分类法,都包括表面反射和透过反射两种情形,每一类均可运行三种不同的扫描模式,它们分别标记为 MCB, STD, ADA, 以及 TMCB, TSTD 和 TADA; 前三者是对于表面反射而言,后三者前面冠一个“T”字,以表示透过反射之意.每一种扫描模式又分