

“十二五”普通高等教育本科规划教材

X 射线 衍射测试分析 基础教程

徐 勇 范小红 主编 ■



化学工业出版社

0140187:9

“十二五”普通高等教育本科规划教材

X 射线衍射测试分析基础教程

徐 勇 范小红 主编




X射线衍射或散射技术是材料科学、化学、物理、生物、医学、地质学、矿物学等学科领域，是一项目前应用最广泛的技术。X射线衍射或散射技术具有：1. 物相定性分析；2. 物相定量分析；3. 物相定量分析；4. 晶粒大小分析；5. 晶粒大小分析；6. 晶粒大小分析；7. 择优取向分析；8. 结晶完整性和缺陷分析；9. 异质结构的结构参数测量（如膜厚、周期重复性和界面粗糙度等）。在材料现代分析方法中，X射线衍射分析是最基础、最广泛使用的一种分析测试方法，并随着科学技术的不断进步，特别是交叉学科的迅速发展，科研人员和工程技术人员急需掌握用X射线衍射分析法对不同材料进行综合分析的技能。在这种情况下，我们编写了本教材，为广大科技工作者和在校学生传授相关的X射线衍射基础知识和操作技能，提高其在X射线衍射测试分析方面应用水平。

实践表明，只有接触和分析具体的实际问题，才能对理论有着深刻理解和方便读者自学和在实际工作中应用，本书在简单介绍了X射线衍射测试分析基础理论知识的基础上，从中选出有代表性的应用实例，重点介绍X射线衍射测试分析技术在实际中的应用。本书可作为高等学校化工、材料类专业有关课程的教学用书，也可作为相关科研工作者及厂矿企业的工程技术人员参考。

本书是编者在多年本科教学基础上，在两位主编外，还有多位老师参与了编写。全书共分10章，第1章为X射线衍射测试分析的发展历史和现状。第2章~第5章为X射线衍射原理、方法和数据处理技术。第6章为X射线物相定性分析和定量分析方法。第7章为晶体点阵常数精确测定技术。第8章为宏观内应力测定方法。第9章为纤维结构测定方法。第10章为Rietveld方法简介。在这些章节中，除了介绍相关的测试分析原理之外，还介绍了相关的技术方法，以及相关的操作实例和实验指导。

本书得到了国家“九七三”重点基础研究发展规划项目、国家自然科学基金(61104093、51171015、51210305004、51271016、51991133000)和北京航空航天大学林均品教授和内蒙古大学林均品教授等专家的资助。

本书在编写过程中，参考了多本国内同行编写的X射线衍射测试分析技术方面的教材，在此对这些作者表示衷心的感谢。如有不妥之处，敬请同行和读者指正。

 化学工业出版社
· 北京 ·

0657.39-43
02



P: 7810410 -

本书在简单介绍 X 射线衍射分析原理的基础上, 重点介绍 X 射线衍射分析法在材料研究方面的应用。主要包括晶体学基础与 X 射线运动学衍射原理; 现代 X 射线衍射仪测试原理; X 射线衍射仪测量方法与分析技术; X 射线衍射谱线分析与应用; X 射线衍射物相分析; 晶体点阵常数精确测定; 宏观内应力测定; 织构测定与单晶定向; Rietveld 方法简介。

本书可作为高等学校化工、材料类专业有关“测试方法”、“材料结构”课程本科生、研究生的教学用书, 也可作为相关科研工作者及厂矿技术人员的参考书。

X 射线衍射分析基础教程

徐勇 范小红 主编

图书在版编目 (CIP) 数据

X 射线衍射测试分析基础教程/徐勇, 范小红主编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 11

“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-18550-1

I. ①X… II. ①徐…②范… III. ①X 射线衍射分析-高等学校-教材 IV. ①0657. 39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 231075 号

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 刘莉珺

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11¼ 字数 285 千字 2014 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

在各种测量工具中, X 射线衍射方法不损伤样品、无污染、环境要求低、快捷、测量精度高,能得到有关物质的晶体结构、相成分、结晶完整性、晶粒取向、晶粒尺寸与分布、应变、薄膜厚度与表面/界面粗糙度等信息,这些优点使得 X 射线衍射分析成为研究物质微结构的最方便、最重要的手段。因此,自 1895 年 X 射线被发现以来,已经被广泛应用于物理学、化学、分子物理学、医学、药学、金属学、材料学、高分子材料学、工程技术学、地质学、矿物学等学科领域,是一项目前应用最广泛的技术。

X 射线衍射或散射技术的具体应用有: 1. 晶体结构解析; 2. 物相定性分析; 3. 物相定量分析; 4. 晶粒大小分析; 5. 结晶度分析; 6. 宏观应力和微观应力分析; 7. 择优取向分析; 8. 结晶完整性和缺陷分析; 9. 异质结构的结构参数测量(如膜厚、周期重复性和界面粗糙度等)。

在材料现代分析方法中, X 射线衍射分析法是最基础、最广泛使用的一种分析测试方法,并随着科学技术的不断进步,特别是交叉学科的迅速发展,科研人员和工程技术人员急需掌握用 X 射线衍射分析法对不同材料进行综合分析的技能。在这种情况下,我们编写了本教材,为广大科技工作者和在校学生传授相关的 X 射线衍射基础知识和操作技能,提高其在 X 射线衍射测试分析方面应用水平。

实践表明,只有接触和分析具体的实际问题,才能对理论有着深刻理解。为方便读者自学和在实际工作中应用,本书在简单介绍 X 射线衍射分析原理的基础上,在众多文献资料中选出有代表性的应用实例,重点介绍 X 射线衍射分析法在材料研究方面的应用。本书可作为高等学校化工、材料类专业有关“测试方法”、“材料结构”课程本科生、研究生的教学用书,也可作为相关科研工作者及厂矿技术人员的参考书。

本书是编者在多年本科教学经验及 X 射线衍射仪操作应用实践的基础上编写而成。除了两位主编外,还有多位老师参与了编写,主要有于美杰、郝国建、王志刚、石磊、王献忠、孙齐磊等老师。全书共分 10 章。第 1 章为绪论,对 X 射线衍射测试分析方法做了总体介绍,包括其发展历史和现状。第 2 章~第 5 章为 X 射线衍射测试分析法基础理论部分,讨论 X 射线衍射原理、方法和数据处理技术。第 6 章为 X 射线物相定性和定量分析方法。第 7 章为晶体点阵常数精确测定技术。第 8 章为宏观内应力测定方法。第 9 章为织构测定方法。第 10 章为 Rietveld 方法简介。在这些章节中,除了介绍相关的测试分析原理之外,还介绍了相关的技术方法,以及相关的操作实例和实验指导,有助读者自学和加深对书中内容的理解。

本书得到了国家“九七三”重点基础研究发展规划项目基金(2011CB605500)的资助,以及国家自然科学基金(51101093、51171015、51210305004、51271016、51001008)的部分资助。北京科技大学林均品教授和山东建筑大学的刘科高教授认真审阅了本书,并提出了许多宝贵意见。

本书在编写过程中,参考了多本国内同行编写的 X 射线衍射测试分析技术方面的著作和教材,在此对这些作者表示感谢。另外,因时间的限制和编者学识所限,书中难免有不足之处,敬请同行和读者指正。

编者

2013 年 5 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 衍射技术发展历史与现状	1
1.2 衍射技术应用概述	3
1.2.1 粉末照相法	5
1.2.2 多晶衍射仪法	6
1.2.3 同步辐射技术	9
第 2 章 晶体学基础与 X 射线运动学衍射原理	11
2.1 晶体结构与磁结构	11
2.1.1 晶体结构类型	11
2.1.2 周期性和点阵空间	17
2.1.3 点对称	19
2.1.4 点群	20
2.1.5 磁结构和磁对称	20
2.2 X 射线衍射原理	21
2.2.1 倒易点阵	21
2.2.2 晶体的极射赤面投影	23
2.2.3 衍射几何理论	25
2.2.4 单个晶胞散射和理想晶体散射	27
2.2.5 单个理想小晶体的散射强度	30
2.2.6 多晶体衍射	31
2.3 X 射线衍射系统消光规律	32
2.3.1 晶体结构的消光规律	32
2.3.2 系统消光与点阵类型和对称性关系	33
2.3.3 衍射指数指标化	35
第 3 章 现代 X 射线衍射仪测试原理	36
3.1 射线源	36
3.1.1 普通 X 射线源	36
3.1.2 同步辐射光源	38
3.2 测角仪	42
3.2.1 测角仪结构及布拉格-布伦塔诺聚焦原理	43
3.2.2 狭缝系统及几何光学	44
3.2.3 测角仪的调整	47
3.3 探测器	48
3.3.1 正比计数器	49
3.3.2 位置灵敏计数器	51
3.3.3 平面位敏计数器	51
3.3.4 闪烁计数器	52
3.3.5 Si(Li) 半导体固态探测器	53
3.3.6 前置放大器和主放大器及脉冲成形器	55
3.3.7 单道脉冲分析器	55
3.3.8 多道脉冲分析器	57
3.3.9 定标器	57
3.3.10 速率计(计数率计)	57
3.3.11 探测器扫描方式及参数	58
3.3.12 X 射线衍射能量色散测量	59
3.4 单色器	62
3.4.1 单色器的原理	63
3.4.2 晶体单色器的作用	63
3.4.3 石墨晶体单色器	63
3.5 滤色片	63
3.6 发散狭缝与接收狭缝	63
3.7 衍射光路	64
第 4 章 X 射线衍射仪测量方法与分析技术	65
4.1 样品制备	65
4.1.1 粉末粒度要求	65
4.1.2 样品试片平面的准备	66
4.1.3 样品试片的厚度	66
4.1.4 样品制备要求	67
4.1.5 制样技巧	67
4.2 参数选择方法	69
4.2.1 衍射参数	69
4.2.2 衍射参数选择	71
4.3 数据采集	73
4.3.1 软件设置	73
4.3.2 数据格式	74

4.3.3 误差分析	75	4.4.2 Bruker D8 Advance 系列详细参数	76
4.4 软件操作与应用	75	指标	76
4.4.1 X 射线衍射的一般实验过程	75	4.4.3 粉末衍射仪操作步骤	77
第 5 章 X 射线衍射谱线分析与应用	79		
5.1 X 射线衍射宽化效应	79	5.3 晶粒尺寸及统计分布	88
5.1.1 晶粒度引起的宽化效应	79	5.4 应用实例	90
5.1.2 微观应力(应变)引起的宽化效应	80	5.4.1 纳米 NiO 的微结构分析	90
5.1.3 堆垛层错引起的宽化效应	81	5.4.2 六方 β -Ni(OH) ₂ 中的微结构	92
5.2 微晶-微应力两重宽化效应的分离	83	5.5 实验指导: 微观应力与亚晶尺寸的测量	94
5.2.1 近似函数法和最小二乘方法	83	5.5.1 实验目的	94
5.2.2 方差分解法	86	5.5.2 实验原理	94
5.2.3 傅里叶级数分离法	87	5.5.3 实验方法与实例	95
第 6 章 X 射线衍射物相分析	97		
6.1 定性分析	97	6.2.2 分析方法	105
6.1.1 物相定性分析的理论基础	97	6.2.3 存在的问题	109
6.1.2 粉末衍射卡(PDF)	98	6.3 实验指导: 物相定性分析和定量分析	110
6.1.3 粉末衍射卡索引	99	6.3.1 物相定性分析	110
6.1.4 定性分析的方法及步骤	101	6.3.2 物相定量分析	113
6.2 定量分析	103		
6.2.1 理论基础	103		
第 7 章 晶体点阵常数精确测定	117		
7.1 基本原理	117	误差	126
7.2 初始点阵参数的获得	118	7.5.7 波长非单色化及色散的影响	126
7.3 点阵常数测定误差来源	119	7.5.8 波长数值的影响	126
7.3.1 德拜法中的系统误差	119	7.5.9 罗伦兹-偏振因子影响	126
7.3.2 衍射仪中的系统误差	121	7.5.10 温度误差	127
7.4 精确测定点阵常数的方法	121	7.5.11 折射误差	127
7.4.1 定峰方法	121	7.5.12 其他误差	127
7.4.2 图解外推法	122	7.6 实际应用	127
7.4.3 最小二乘方法	123	7.6.1 合金固溶体中溶质元素固溶极限的测定	127
7.4.4 标准样校正法	123	7.6.2 钢中马氏体和奥氏体的碳含量测定	128
7.5 点阵常数精确测定	124	7.6.3 单晶样品点阵常数的测定	128
7.5.1 测角仪固有误差	124	7.7 实验指导: 点阵常数的精确测量	129
7.5.2 测角仪零位面的调整误差	124	7.7.1 实验目的	129
7.5.3 试样表面偏轴误差	125	7.7.2 实验原理	129
7.5.4 试样平面性误差, 光束水平与轴向发散误差	125	7.7.3 实验方法与实例	130
7.5.5 试样透明度误差	126		
7.5.6 测量记录线路滞后、波动导致的			
第 8 章 宏观内应力测定	132		
8.1 基本原理	132	8.1.1 应力的分类及其 X 射线衍射	

效应	132	8.2.3 三维应力及薄膜应力测量	142
8.1.2 单轴应力测定的原理和方法	134	8.3 实验指导：宏观内应力（表面残余	
8.1.3 平面宏观应力的测定原理	134	应力）的测量	144
8.2 测定与数据处理方法	136	8.3.1 实验目的	144
8.2.1 平面宏观应力的测定方法	136	8.3.2 实验原理	144
8.2.2 应力测定的数据处理方法	140	8.3.3 实验方法与实例	146
第9章 织构测定	148		
9.1 织构分类与表征	148	9.3 取向分布函数	154
9.1.1 织构的分类	148	9.4 实验指导：织构的测定	155
9.1.2 织构的表征方法	148	9.4.1 实验目的	155
9.2 极图与反极图的测定分析	150	9.4.2 实验原理	155
9.2.1 极图的测定分析	150	9.4.3 实验方法与实例	156
9.2.2 反极图的测定分析	154		
第10章 Rietveld 结构精修	159		
10.1 发展历程	159	10.2.5 拟合误差判别	161
10.2 基本原理	160	10.3 测试方法	162
10.2.1 峰位计算	160	10.4 分析应用	165
10.2.2 结构因子和强度分布	161	10.4.1 从头计算晶体结构	165
10.2.3 整体衍射谱计算	161	10.4.2 X射线物相分析	166
10.2.4 最小二乘法拟合	161	10.4.3 测定晶粒大小和微应变	166
附录	167		
附录1 常用射线管 K 系辐射波长以及相关		附录3 原子散射因子（Cromer 解析式）	
工作参数	167		170
附录2 质量吸收系数 ($\mu_m = \mu_1/\rho$) (单位为		附录4 德拜温度 Θ	172
cm^2/g)	167	附录5 德拜函数 $[(\phi(x)/x+1/4)]$	173
参考文献	174		

第1章 绪论

材料是人类可以利用制作有用构件、器件或物品的物质。材料的发展标志着社会的进步，比如石器的广泛使用是石器时代，相似的还有青铜时代和铁器时代等。材料和信息与能源被称为现代文明的三大支柱，而绝大多数自然科学和技术科学都离不开物质和材料。由于物质和材料的性能和功能都取决于其组成和结构，特别是高新技术科学中材料的原子尺度级别的结构极其重要，可以说起着决定性的作用，是现代分析测试技术中的重要分析内容。X射线衍射技术在结构和物相分析方面具有举足轻重的地位，是分析材料内部结构的重要分析方法，是目前其他材料分析测试技术所不可替代的，因此具有非常重要的地位。

1.1 衍射技术发展历史与现状

1895年德国物理学家伦琴（Wilhelm Conrad Röntgen），在研究真空管中的高压放电现象时，发现了X射线，如图1.1所示。几个月之后，医学界就将X射线运用于诊断及医疗，后来人们又用它进行金属材料及机械零件的探伤。这些方面的应用，均属于X射线透射学。

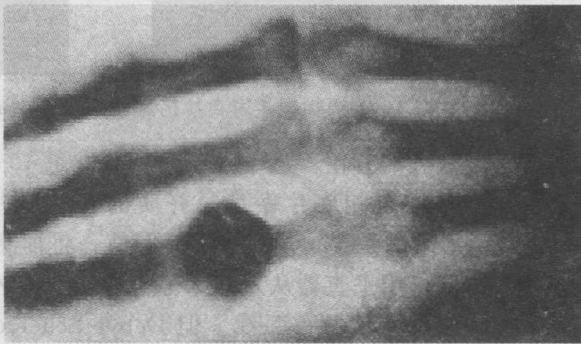


图 1.1 德国物理学家伦琴及历史上的第一张 X 射线人体图片
(伦琴的手掌, photos courtesy of NASA)

1912年德国物理学家劳埃（M. von Laue）及其合作者发现，如果一束X射线穿过晶体，将会产生衍射并在衍射光路的一定角度上显示出图像，即为劳埃衍射图样，见图1.2。X射线在晶体中衍射现象的发现，这一方面肯定了X射线的本质，另一方面也证实了晶体的结构，从而为研究物质的微观世界提供了崭新的方法。

这一方法后来发展成为X射线衍射学或X射线晶体学。为进一步探索研究衍射现象，劳埃提出了一组衍射方程式。由于它使用不够方便，英国的物理学家布拉格父子（W. H. Bragg 和 W. L. Bragg，图1.3）提出了晶面反射X射线的概念，并推导出简单而实用的布拉格方程。它是X射线晶体学的理论基础。在此基础上，布拉格及其他科学家曾以单晶体为试样研究过多种金属的结构。

1916年德拜（P. Debye）、谢乐（P. Scherrer）提出采用多晶体试样的粉末法，给X射



图 1.2 德国物理学家劳埃及其发现的劳埃衍射图样



图 1.3 英国物理学家布拉格父子 (W. H. Bragg 和 W. L. Bragg)

线衍射分析带来了极大的方便。从 1916 年至 20 世纪 40 年代, 是 X 射线分析技术的发展初期, 衍射实验技术是以照相底片做记录介质的各种照相机, 其中最初的照相机是 Debye-Scherrer 相机, 基本结构是: 构建一个金属圆筒, 将样品置于其中轴线上, 照相底片围成圆筒紧贴于金属筒内壁, 用平直器从发散 X 射线中截取一小束准平行光, 垂直投射到样品上, 产生的衍射圆锥在底片上切割得弧线。但 Debye-Scherrer 相机对入射光的利用率很低, 故曝光时间很长。为了提高入射光的利用率, Seemann 和 Bohlin 发展了利用发散光的聚焦相机。以后, Cauchois 和 Guinier 进一步将晶体单色器和聚焦相机结合成不仅提高强度, 且大大提高分辨率的 Guinier 相机, 大大提高了粉末衍射的精确度。

长期以来, 分析工作系采用底片来记录衍射花样 (照相法), 工作的速度和精度受到限制。1928 年盖革 (H. Geiger), 弥勒 (W. Müller) 首先用计数器来记录 X 射线, 这种方法导致衍射仪的产生, 并于 20 世纪 50 年代起获得普遍使用。70 年代后, 计数器作为 X 射线探测器的衍射仪取代了用底片的照相机成为主要的实验仪器。最早使用的计数器是盖格计数器, 由于其死时间比较长, 计数线性范围比较小, 不能适应高强度 X 射线的探测, 以后为正比计数器及闪烁计数器所取代。闪烁计数器因其时间分辨率可达 10^{-5} s, 计数线性范围大, 容易维护, 寿命长而被广泛使用, 至今仍为重要的探测器。而电子计算机、高真空、电视等先进技术与 X 射线衍射分析技术相结合, 发展成现代型的自动化衍射仪 (如图 1.4 所示)。

X 射线衍射技术可应用于多种材料的结构分析, 如单晶体结构、多晶体结构, 以及目前

比较热门的新结构：非晶体结构和准晶体结构等的分析。当前，最常用的衍射方法是多晶体衍射法或者粉末衍射法，此类衍射方法是相对于单晶体衍射来命名的，在单晶体衍射中，被分析试样是一粒单晶体，而在多晶体衍射中被分析试样是一堆细小的单晶体（粉末）。

在 X 射线多晶衍射发展的初期，X 射线衍射主要应用在解晶体结构，因此发展得并不快。到了 20 世纪 30 年代中期，Hanawalt 和 Rinn 提出了用多晶体衍射在混合物中鉴定化合物的方法，接着又提出了包含 1000 种化合物参比谱的数据库，使 X 射线多晶体衍射成为表征多晶聚集体结构的重要手段，开创了 X 射线多晶体衍射应用的新领域，吸引了很多人的注意，得到了较快的发展。20 世纪 40 年代后期，基于光子计数器的衍射仪的发展，大大提高了衍射谱的质量，包括衍射峰位置、强度和线形的测量准确性，大大提高了 X 射线衍射仪的应用范围，如通过对衍射峰强度的准确测量，使物相分析从定性发展到定量；通过对衍射峰峰形（也称衍射线线形）的分析来测定多晶聚集体的某些性质，如晶粒尺寸、外形和尺寸分布等；在此基础上，又进一步发展到研究晶体的真实结构。如研究存在于晶粒内的微应变、缺陷和堆垛层错等，使 X 射线多晶体衍射技术成为最重要的材料表征技术之一。

20 世纪 70 年代，同步辐射强光源和计算机技术的应用，使得多晶体衍射技术发展突飞猛进。另一方面，数字衍射谱的获得，Rietveld 全谱拟合技术的应用，使得数据分析方法有了新的突破，这大大提高了所得结果的质量，其数据已成为改进材料的必需信息，且使得用多晶体衍射从头解晶体结构成为可能。X 射线衍射技术是一门有近百年历史的科学，也是一门尚在发展中的科学，其前途十分广阔，已经成为许多研究机构及工厂实验室的必备仪器。

1.2 衍射技术应用概述

X 射线被发现以来，对现代科学和技术起了极大的推动作用，历史上，从发现 X 射线、发现 X 射线衍射到应用 X 射线衍射解决物理、化学、生命、医学等方面的问题，有 10 余次诺贝尔奖。如 DNA 结构的确定、青霉素的发明、各种矿物的确定，都主要依靠 X 射线衍射。又如超导材料为什么会有超导性必须用它从其原子排列进行研究；生物分子、高分子材料、各种人造晶体和药物的结构必须用它来分析、制作集成电路的单晶硅片的质量只有用它来检查。纳米材料也必须用它来研究。

在技术工业上，它也是必须和大量使用的。钢铁、水泥、陶瓷、医药、地质（石油）、化工等研究和生产单位全都离不开它。因为这些材料的性能都取决于它们的物相（化合物）组成。我国目前只有少量国有大企业才配备有 X 射线衍射仪，水泥、医药、陶瓷等企业还基本没有配备。而国外是上述行业的厂，甚至连大一些的食品企业都配备有衍射仪。在大学和研究单位中，下述这些系（或学科）都必须大量或经常使用衍射仪：材料（无论是钢铁、陶瓷、建材、半导体、高分子等或其他材料）、物理、化学、生物、化工、地质、核能、微

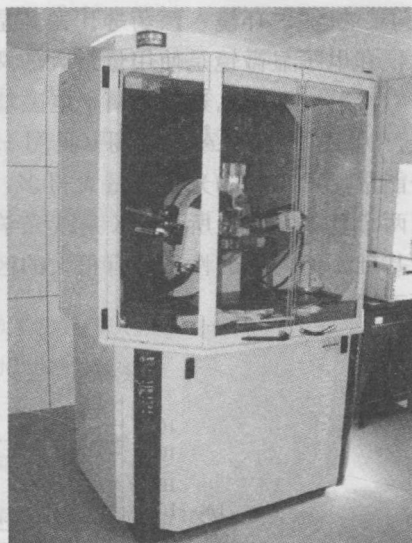


图 1.4 德国布鲁克 D8
Advance 衍射仪

电子、机械、环境、医药等。尤其是在材料、物理、化学化工、生物几个学科中，X 射线衍射仪和电子显微镜是使用量最大的两种大型分析仪器。

X 射线和可见光一样属于电磁辐射，但其波长比可见光短得多，介于紫外线与 γ 射线之间，为 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ \AA}$ 的范围（见图 1.5）。X 射线的频率大约是可见光的 10^3 倍，所以它的光子能量比可见光的光子能量大得多，表现明显的粒子性。由于 X 射线波长短，光子能量大的两个基本特性，所以，X 射线光学（几何光学和物理光学）虽然具有和普通光学一样的理论基础，但两者的性质却有很大的区别，X 射线与物质相互作用时产生的效应和可见光也迥然不同。

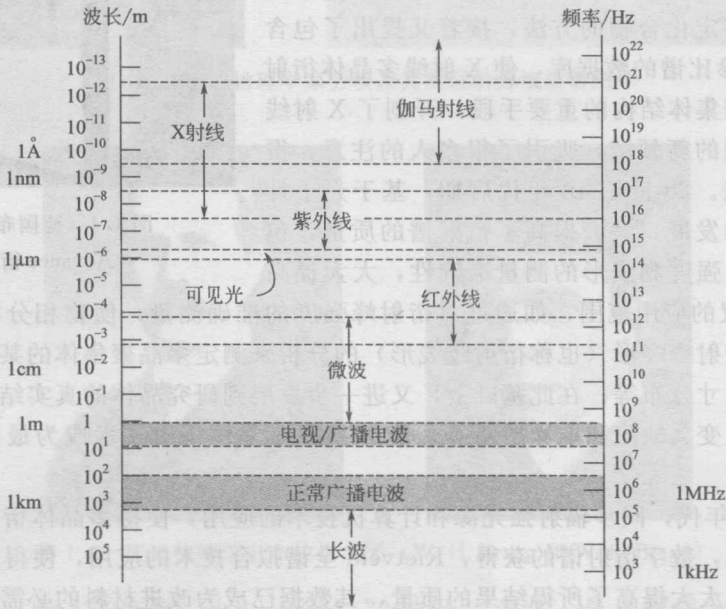


图 1.5 X 射线波长范围 (Wavelength Range of X-rays)

在物质的微观结构中，原子和分子的距离 ($1 \sim 10 \text{ \AA}$) 正好落在 X 射线的波长范围内，所以物质（特别是晶体）对 X 射线的散射和衍射能够传递极为丰富的微观结构信息。可以说，大多数关于 X 射线光学性质的研究及其应用都集中在散射和衍射现象上，尤其是衍射方面。X 射线衍射方法是当今研究物质微观结构的主要方法。

X 射线穿透物质时都会被部分吸收，其强度将被衰减变弱；吸收的程度与物质的组成、密度和厚度有关。在此过程中 X 射线与物质的相互作用是很复杂的，会引起多种效应，产生多种物理、化学过程。例如，它可以使气体电离；使一些物质发出可见的荧光；能破坏物质的化学键，引起化学分解，也能促使新键的形成，促进物质的合成；作用于生物细胞组织，还会导致生理效应，使新陈代谢发生变化甚至造成辐射损伤。然而，就 X 射线与物质之间的物理作用而言，可以分为两类：入射线被电子散射的过程以及入射线能量被原子吸收的过程。

X 射线散射的过程又可分为两种，一种是只引起 X 射线方向的改变，不引起能量变化的散射，称为相干散射，这是 X 射线衍射的物理基础；另一种是既引起 X 射线光子方向改变，也引起其能量的改变的散射，称为不相干散射或康普顿散射（或康普顿效应），此过程同时产生反冲电子（光电子）。

物质吸收 X 射线的过程主要是光电效应和热效应。物质中原子被入射 X 射线激发，受激原子产生二次辐射和光电子，入射线的能量因此被转化从而导致衰减。二次辐射又称为荧光 X 射线，是受激原子的特征射线，与入射线波长无关。荧光辐射是 X 射线光谱分析的依据。如果入射光子的能量被吸收，却没有激发出光电子，那么其能量只是转变为物质中分子的热振动能，以热的形式成为物质的内能。

综上所述，X 射线的主要物理性质及其穿过物质时的物理作用可以概括地用图 1.6 表示。

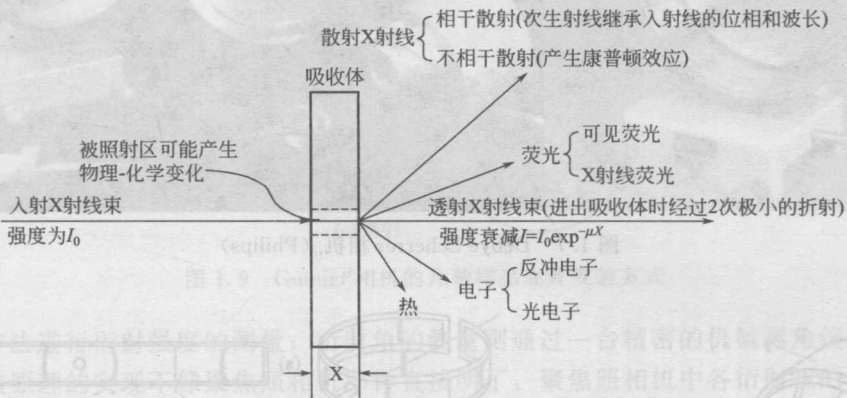


图 1.6 X 射线物理性质及与物质的物理作用

X 射线衍射分析技术设备简单、易于实现，能够获取丰富的信息，除包含材料结构本身的相关数据外，还包括晶体结构中各种缺陷及多晶聚集体的结构信息，如相结构、晶粒尺寸与分布、晶粒取向、各种层错与反相畴等信息的，因此成为研究材料结构，特别是多晶聚集体结构及其与性能关系的重要手段。一些材料结构信息，如晶体的不完整性和织构等，只能通过 X 射线衍射技术进行表征，而不能用其他表征方法替代分析。因此，X 射线衍射分析技术在物理、化学、材料、地质等学科和石油、化工、矿产、冶金、建筑材料、信息工业、航空航天、环保、医药等产业部门，以及司法、商品鉴定等领域都得到了广泛的应用。近年来，随着科技水平的提高，各种高新技术都得到了广泛应用，特别是高能 X 射线衍射（又称同步辐射）及计算机技术的发展，促进了 X 射线衍射技术的分析能力进一步提高，并加深了其应用的广度和深度。

1.2.1 粉末照相法

粉末照相法是最早使用的检测并记录 X 射线的方法，利用单色 X 射线作为光源，样品通常是细的粉末，但也可以用多晶块、板、丝等。X 射线与可见光一样，能够使感光乳剂感光，因此衍射线的位置、强度及线型可以用照相底片记录。在一定的曝光条件下，黑度是与曝光量成比例的。黑度也和波长有关。测量黑度的简单方法是目估，较为准确的测量方法则需要事先制作好黑度标准，或者用光电黑度计来扫描测量。

根据粉末照相机的构造原理不同可以分为多种衍射照相法，其区别在于所采用的衍射几何的不同以及感光软片的安放相对于样品的几何关系的不同。其中以 Debye-Scherrer（德拜-谢勒）照相机的历史最悠久，应用也最普遍。Debye-Scherrer 照相机和各种平板照相机，均属平行光束型，前者软片作圆柱面状安放，样品处于柱面的轴上，X 射线垂直柱面轴线射到样品上（图 1.7），而后者软片作平面式安放，垂直于入射线，位于样品与射线源之间（背射

式) 或位于入射线穿透样品之后的光路上 (透射式) (图 1.8)。

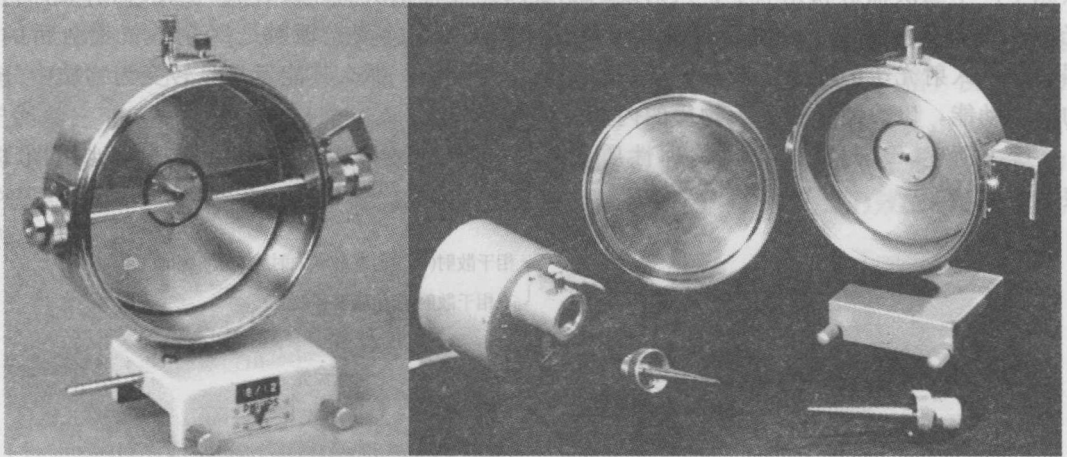
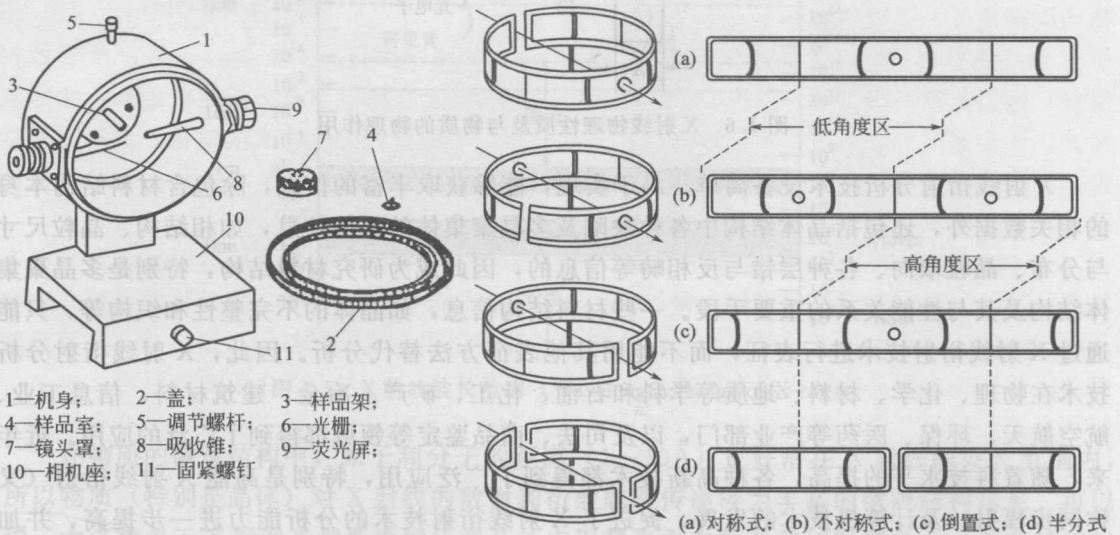


图 1.7 Debye-Scherrer 相机 (Philips)



- 1—机身; 2—盖; 3—样品架;
- 4—样品室; 5—调节螺杆; 6—光栅;
- 7—镜头罩; 8—吸收锥; 9—荧光屏;
- 10—相机座; 11—固紧螺钉

图 1.8 Debye-Scherrer 照相机及其不同的底片安装方式的德拜图

由于射线源、样品、软片在聚焦圆上可以有多种布局, 聚焦光束型相机也有几种形式。现在的聚焦相机均结合弯晶单色器技术来获得严格单色的点光源, 又称 Guinier 相机 (图 1.9)。由于聚焦法的优点并使用晶体单色器, Guinier 相机能够得到分辨率极好的高质量多晶衍射图。

1.2.2 多晶衍射仪法

衍射仪法采用射线检测器来检测衍射强度或同时检测衍射方向以及衍射强度, 通过仪器测量记录系统或计算机处理系统可以得到以图形或数字形式表达的多晶衍射图谱数据。现在常见的所谓粉末衍射仪以及新出现的各种新型衍射仪都是与射线检测技术以及计算机技术的发展分不开的, 它们的特点是自动化和智能化。

粉末衍射仪是目前研究粉末的 X 射线衍射最常用而又最方便的设备。它的光路系统设计采用聚焦光束型的衍射几何, 一般使用普通的 NaI(Tl) 闪烁检测器或正比计数管检测器

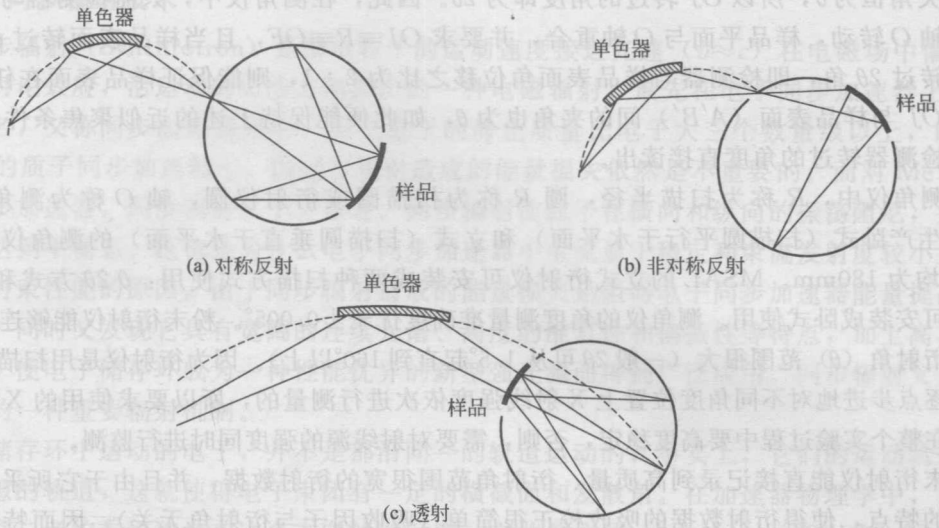


图 1.9 Guinier 相机的几种样品底片安装方式

以电子学方法进行衍射强度的测量；衍射角的测量则通过一台精密的机械测角仪来实现。衍射仪中聚焦原理的实现不像聚焦照相机那样直接明了，聚焦照相机中各衍射线的位置和试样间的距离随衍射角的不同而异，而在实际的衍射仪的测角仪中，则如图 1.10 所示。检测器的接收狭缝 J 与样品中心的距离是固定的， $OJ = R = OF$ ，这只有当符合条件： $r = R / (2\sin\theta)$ 时，衍射角为 θ 的衍射线才能聚焦在 J 处，进入接收狭缝，也就是说，要求样品表面的曲率半径 r 要随 θ 的不同而改变。实际上这很难做到，但是当 R 取值较大并且限制光束的发散角 α 不太大时，可以用平的试样表面代替弯的表面，即在图 1.10 中以切线段 $A'B'$ 代替弧线段 AB ，由此引起聚焦点的分散和位移并不严重，这是测角仪设计中的一个近似处理，这一近似使测角仪能以比较简单的结构按聚焦原理进行工作。

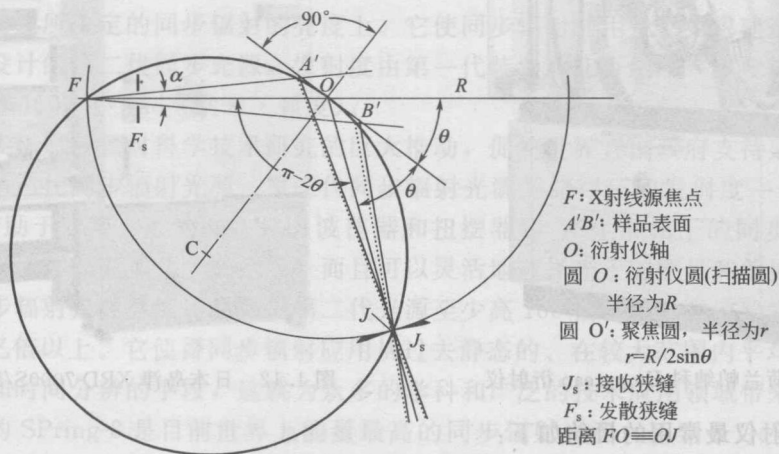


图 1.10 X 射线粉末衍射仪中平板样品的准聚焦 (忽略 X 射线的轴向发散)

当入射线与样品的夹角 θ 自 0° 附近开始增加时，如果有衍射产生，聚焦点 J 应自 FO 的延长线上的 P 点 ($OP = R = OF$ ，此位置 $2\theta = 0^\circ$) 附近开始，沿以 O 为中心、 R 为半径的圆周运动，而弧线段 AB 也以 O 为轴转动，并改变着曲率，且 OJ 与弧线段 AB 在 O 点的切线段

$A'B'$ 的夹角恒为 θ ，所以 OJ 转过的角度即为 2θ 。因此，在测角仪中，只需检测器与样品以同一转轴 O 转动，样品平面与 O 轴重合，并要求 $OJ \equiv R \equiv OF$ ，且当样品表面转过 θ 角时，检测器转过 2θ 角，即检测器与样品表面角位移之比为 $2:1$ ，则能保证样品表面在任意的 θ 位置时 OJ 与样品表面 ($A'B'$) 间的夹角也为 θ ，如此便能保持上述的近似聚焦条件。 2θ 可以根据检测器转过的角度直接读出。

在测角仪中， R 称为扫描半径，圆 R 称为扫描圆或衍射仪圆，轴 O 称为测角仪轴。MSAL 生产卧式（扫描圆平行于水平面）和立式（扫描圆垂直于水平面）的测角仪，扫描半径 R 均为 180mm。MSAL 的立式衍射仪可安装成两种扫描方式使用： $\theta-2\theta$ 方式和 $\theta-\theta$ 方式；也可安装成卧式使用。测角仪的角度测量准确度优于 $\pm 0.005^\circ$ 。粉末衍射仪能够连续测量记录的衍射角 (θ) 范围很大（一般 2θ 可从 1.5° 起直到 160° 以上）。因为衍射仪是用扫描方式连续地或逐点步进地对不同角度位置上 X 射线强度依次进行测量的，所以要求使用的 X 射线源的强度在整个实验过程中要高度稳定，否则，需要对射线源的强度同时进行监测。

粉末衍射仪能直接记录到高质量、衍射角范围很宽的衍射数据，并且由于它所采用的衍射几何的特点，使得衍射数据的吸收校正很简单（吸收因子与衍射角无关），因而特别有利于进行定量测定。它还便于添加特殊的附件来进行特殊条件下的衍射测量，如高温、低温或高压等。现代的粉末衍射仪都是自动化和智能化的，采集、处理衍射数据都是用计算机控制的。粉末衍射仪是现代应用最多的一种多晶衍射仪器，目前世界上有多个生产厂家和衍射仪型号，常见生产厂家有德国布鲁克、日本岛津、荷兰帕纳科等，所产衍射仪如图 1.4、图 1.11 和图 1.12 所示。

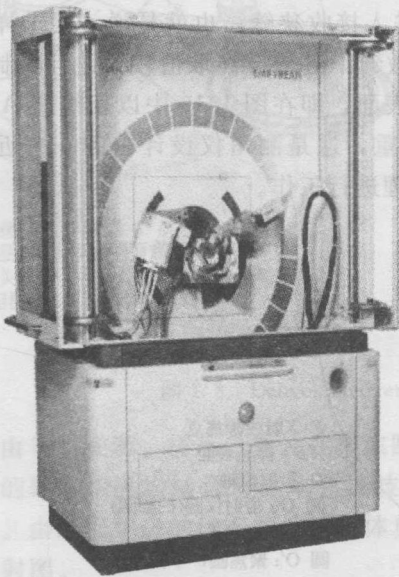


图 1.11 荷兰帕纳科 Empyrean 衍射仪

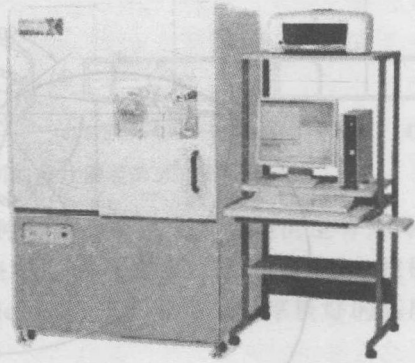


图 1.12 日本岛津 XRD-7000S/L 型衍射仪

X 射线衍射仪最常用的目的如下：

- ① 确定物质和材料中各种化合物的各种原子的排列。研究材料和物质的一些特殊性质与其原子排列的关系。
- ② 确定物质和材料含有哪些化合物（物相）。
- ③ 确定各种化合物（物相）的百分比。
- ④ 测定纳米材料的晶粒大小、材料中的应力、织构、取向度、结晶度等。

1.2.3 同步辐射技术

同步辐射 (Synchrotron) 是带电粒子的运动速度接近光速 ($v \approx c$) 在电磁场中偏转时, 由于相对论效应, 沿运动的切线方向发出的一种电磁辐射, 最先在电子同步加速器上发现, 故得此名, 又称同步加速器辐射。由于重子的静止质量比电子大三个数量级以上, 即使在 TeV 级的质子同步加速器中, 因同步辐射造成的能量损失依然是不重要的。而对 MeV 级的电子同步加速器, 同步辐射已十分显著。同步辐射使粒子在横向和纵向的振荡阻尼, 并与量子起伏达到平衡态。这也是为什么电子同步加速器中束流易于稳定和束流发射度较小且不依赖于入射束性能的原因。由于同步辐射造成的能量损失是阻碍电子同步加速器能量提高的主要因素。同时又发现它具有宽阔的连续光谱、高度的准直性和偏振性等特点, 加上高功率和高亮度, 使电子储存环成为一种性能优异的新型强光源而得到广泛应用。同步辐射又是天体物理中的一种重要辐射机制。

在储存环中运动的电子, 并不是都沿同一的轨道运动的, 事实上, 它们的运动轨道大都偏离理想的轨道, 这就使得电子束团有一定的横截面和发散角。在加速器物理学中, 在每一方向上这二者的乘积称为在这个方向的发射度, 它的单位是 $\text{nm} \cdot \text{rad}$ 。长期以来, 同步辐射是不受高能物理学家欢迎的, 因为它消耗了加速器的能量, 阻碍粒子能量的提高。但是, 人们很快便了解到同步辐射是具有从远红外到 X 射线范围内的连续光谱、高强度、高度准直、高度极化、特性可精确控制等优异性能的脉冲光源, 可以用以开展其他光源无法实现的许多前沿科学技术研究。在相同的电子能量和电子电流的条件下, 储存环的发射度越小, 放射出的同步辐射的亮度也就越高。在同步辐射的应用中, 许多尖端的实验要求高的亮度。于是在几乎所有的高能电子加速器上, 都建造了寄生运行的同步辐射光束线及各种应用同步光的实验装置。至今, 同步辐射装置的建造及在其上的研究、应用, 经历了三代的发展。

第一代同步辐射光源是在世界各国为高能物理研究建造的储存环和加速器上寄生地运行的。很快地, 不仅物理学家, 而且化学家、生物学家、冶金学家、材料科学家、医学家和几乎所有学科的基础研究及应用研究的专家, 都从这个新出现的光源看到巨大的机会。然而, 在对储存环性能的要求上, 同步辐射的用户与高能物理学家的观点是矛盾的, 表现在主要是由电子束的发射度所决定的同步辐射的亮度上。它使同步辐射的用户们要求建造专门为同步辐射的应用而设计的第二代同步光源。发射度由第一代装置的几百纳米·弧度降低到第二代同步光源的 $50 \sim 150 \text{nm} \cdot \text{rad}$ (纳米·弧度)。

第二代同步辐射装置对科学技术研究的巨大推动, 促使世界各国政府支持建造新一代具有更高亮度的第三代同步辐射光源。第三代同步辐射光源的储存环的发射度一般为 $10 \text{nm} \cdot \text{rad}$ 量级, 并借助于安装大量的插入件 (波荡器和扭摆器), 产生准相干的同步辐射光, 这不但使光谱的耀度再提高了几个数量级, 而且可以灵活地选择光子的能量和偏振性。

第三代同步辐射光源亮度比最亮的第二代光源至少高 100 倍, 比通常实验室用的最好的 X 光源要亮一亿倍以上。它使得同步辐射应用从过去静态的、在较大范围内平均的手段扩展为空间分辨的和时间分辨的手段, 这就为众多的学科和广泛的技术应用领域带来前所未有的新机遇。日本的 SPring-8 是目前世界上能量最高的同步辐射光源, 达到 8 GeV。我国台湾的国家同步辐射中心所拥有的大型粒子加速器及同步辐射装置是亚洲第一座第三代同步辐射光源。现代同步辐射光源如图 1.13 所示。

同步辐射光源特点: ①光谱连续且范围宽, 由于同步辐射是非束缚态电子的辐射, 所以它的光谱是连续的, 覆盖了红外、可见、紫外和 X 光波段 ($10^4 \sim 10^{-1} \text{\AA}$), 是目前唯一能覆盖这样宽的频谱范围又能得到高亮度的光源。利用单色器可以随意选择所需要的波长, 进行

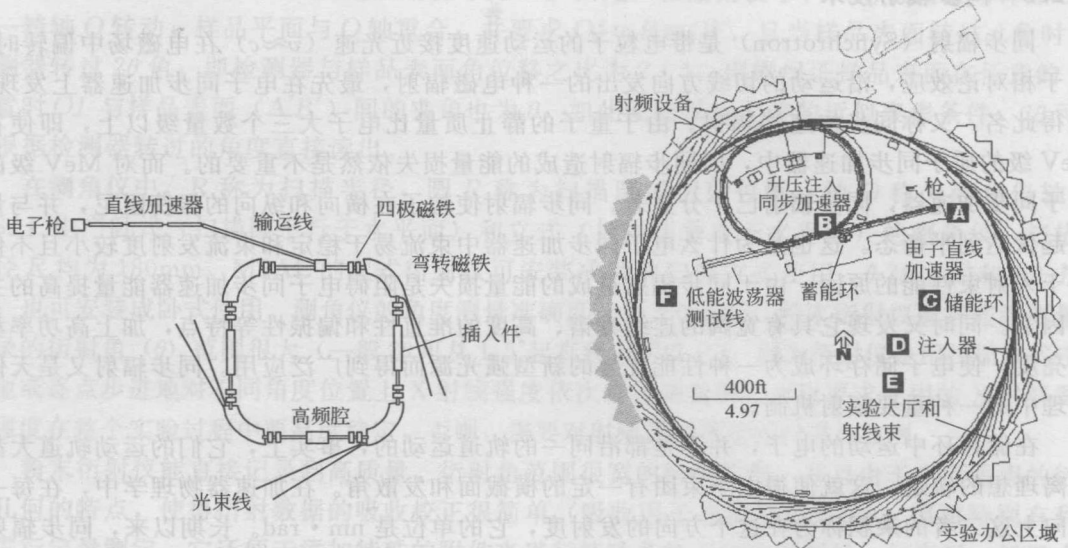


图 1.13 同步辐射装置的基本构造 (合肥同步辐射装置 800MeV; 美国 APS 7GeV)

单色光的实验。②辐射强度高, 在真空紫外和 X 射线波段, 能提供比常规 X 射线管强度高 $10^3 \sim 10^6$ 倍的光源, 相当于几平方毫米面积上有 100kW 的能流。用 X 光机拍摄一幅晶体缺陷照片, 通常需要 7~15 天的感光时间, 而利用同步辐射光源只需要几秒。③高度偏振, 同步辐射具有线偏振和圆偏振性, 可用来研究样品中特定参数的取向问题。同步辐射在电子轨道平面内是完全偏振的光, 偏振度达 100%; 在轨道平面上下是椭圆偏振; 在全部辐射中, 水平偏振占 75%。④具有脉冲时间结构, 电子在环行轨道中的分布不是连续的, 是一团一团的电子束作回旋运动, 即同步辐射是一种脉冲光, 脉冲宽度为 0.1~1ns, 脉冲间隔为微秒量级 (单束团工作) 或几纳秒到几百纳秒范围内可调 (多束团工作)。⑤高度准直, 能量大于 10 亿电子伏的电子储存环的辐射光锥张角小于 1mrad, 接近平行光束, 小于普通激光束的发射角, 准直性可以与激光相媲美。⑥洁净的高真空环境, 由于同步辐射是在超高真空 (储存环中的真空度为 $10^{-7} \sim 10^{-9}$ Pa) 或高真空 ($10^{-4} \sim 10^{-6}$ Pa) 的条件下产生的, 不存在普通光源中的电极溅射等干扰, 是非常洁净的光源。⑦波谱可准确计算, 其强度、角分布和能量分布都可以精确计算。

同步辐射在基础科学、应用科学和工艺学等领域已得到广泛应用: ①近代生物学, 例如测定蛋白质的结构和蛋白质的分子结构, 通过 X 射线小角散射可研究蛋白质生理活动过程和神经作用过程等的动态变化, 通过 X 射线荧光分析可测定生物样品中原子的种类和含量, 灵敏度可达 10^{-9} g/g。②固体物理学, 可用于研究固体的电子状态、固体的结构、激发态寿命及晶体的生长和固体的损坏等动态过程。③表面物理学和表面化学, 可用于研究固体的表面性质, 如半导体和金属表面的光特性; 物质的氧化、催化、腐蚀等过程的表面电子结构和变化。④结构化学, 可用于测定原子的配位结构、大分子之间的化学键参数等, 如对催化剂、金属酶的结构测定。⑤医学, 可用于肿瘤的诊断和治疗, 如测定血液内一些元素的含量、血管造影、诊断人体内各种肿瘤和进行微型手术以除去人体特殊部位的一些异常分子等。⑥光刻技术, 由于衍射效应, 普遍采用的紫外线光刻的最小线宽约 $2\mu\text{m}$, 而同步辐射光近似平行光束, 用于光刻时其线宽可降至 20\AA , 使分辨率提高几个数量级; 这对计算机、自动控制和光通信技术意义重大。