

关于 X 射线在晶体中衍射的理论研究

肖 利¹, 张斯淇¹, 刘晓静¹, 巴 诺¹, 王 婧¹, 吴向尧¹, 郭义庆²

(1. 吉林师范大学物理学院 四平 136000; 2. 中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要: 对 X 射线衍射强度公式进行了修正,使其理论计算的结果得到了明显的改善。对简单立方晶体银和铁的衍射相对强度进行计算,并与标准 PDF 卡片相比较发现:对银和铁而言,未修正公式计算的结果:Ag 的偏差范围为 84% ~ 165%, Fe 的偏差范围为 66% ~ 90%。修正后的公式计算的结果则与实验数据符合得比较好,Ag 的偏差范围为 24% ~ 42%, Fe 的误差范围为 2% ~ 5%。

关键词: X 射线衍射; 衍射强度; 晶体结构

中图分类号: O 721 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-0934(2012)01-0083-04

自从在本世纪 20 年代发现了 X 射线在晶体上的衍射现象之后,随即便开创了材料研究方法的一个崭新的阶段。X 射线衍射不仅仅使人们有了对晶体结构研究的实验手段,并且 X 射线衍射理论是有关近代研究固体材料实验技术的理论基础。

X 射线发展至今,已形成了三种比较完整的应用技术: X 射线透射照像技术,即利用 X 射线穿透物体的特性对材料内部的各种缺陷及组织结构进行研究; X 射线光谱分析,是通过金属材料发射的 X 射线的波长以及能量可确定出材料的成分、原子构造、电子的能级分布等,即所谓的 X 射线波谱、能谱分析及 X 射线荧光分析; X 射线晶体结构分析,这是在应用中最广泛的一个方面,即利用 X 射线衍射现象来研究晶体结构及研究影响晶体结构的各种因素。

X 射线衍射技术同透射镜法^[1-2]、拉曼散射光谱技术^[3-4]及荧光光谱技术^[5]相比较而言,它不仅可用来实现混合相,也可用它来获得混合相的分布特征^[6-9]。近代金属研究方法的发展方向之一就是微观、微区进行的测试。X 射线衍射测试方法就是此方向上的率先者,它首先会深入到研究晶体中原子的排列方式、原子之间距离等微观领域内。直至今日,因为它具有不损伤样品、无污染、快捷、能够得到有关晶体完整性的大量信息等诸多优点,尤其是它的测试结果的准确性,使得 X 射线衍射方法仍然是对晶体材料研究中的主要测试方法。因此, X 射线衍射技术已成为人们对材料的研究特别是对晶体材料的研究中最为方便、最为重要的手段。我们从 X 射线衍射原理中可知,物质的 X 射线衍射花样与物质内部的晶体结构是有关联的。任何的晶体都有其特定的化学组成、结构参数以及独特的 X 射线衍射花样^[10]。因此,根据各种晶体的衍射花样就能够对其进行物相鉴定、晶体结构分析等方面上的研究。通过对待测试样的 X 射线衍射图样进行分析,不仅能够知道物质的化学成分,还能知道它们

收稿日期: 2011-07-28

基金项目: 吉林省科技发展计划基金(20082112)资助。

作者简介: 肖利(1958-),男,教授,学士,主要从事物理学研究。

各自的存在状态,换句话说就是可以知道某元素是以单质存在还是以化合物、混合物或者同素异构体存在。目前,X射线衍射分析法作为材料结构和成分进行分析的一种现代科学方法,已经逐步在各学科研究和生产中广泛应用。随着科学技术手段的创新及设备的不断完善,X射线衍射技术在材料分析领域内必将拥有更加广阔的应用前景。

X射线衍射是测定晶体结构的重要手段之一,凡是能够影响晶体结构的因素,都可用X射线衍射实验来分析和测量。而X射线衍射强度的计算是结构分析中的关键,为了能够更加精确地确定出其中的物理参数,我们对X射线衍射强度进行精确的计算就是十分必要的。

1 X射线衍射的基本原理

衍射是因为存在着某种相位关系的两个或者两个以上的波相互叠加所导致的一种物理现象,这些波必须是相干波,即它们的频率(或波长)相同,振动方向相同,相位差恒定,也就是来自相位相等或者相位差恒定的波源——相干波源。这些相干波在空间某处相遇后,因为各自的相位不同,相互之间就产生了干涉作用,引起相互的加强或者减弱。

晶体是由原子或者原子集团等按照一定规律在空间内有规则的排列而构成的固体。当它被X射线照射之后,各个原子散射X射线。这些散射线符合相干波的条件,所以产生了干涉现象。所谓X射线衍射,在实质上就是对这些散射波的干涉进行研究。衍射线就是经过相互干涉而加强的大量散射线所组成的射线。

下面具体来介绍X射线衍射的具体理论:

首先,考虑一个电子对X射线的散射。由经典的电磁场理论,我们得到一个电子对X射线的散射强度^[11]。有:

$$I_e = I_0 \frac{\psi^2}{R_0^2} \quad (1)$$

式(1)中 I_0 是入射电磁波强度, ψ 是X射线电子散射因数,可表示为:

$$\psi^2 = r_e^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2)$$

它是用于衡量一个电子散射X射线的能

力,式(2)中 $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2.8179 \times 10^{-15} \text{ m}$,

是经典电子半径 R_0 是电子与接收点之间的距离。

其次,考虑一个原子对X射线的散射。在距离原子 R_0 处接收到散射波的强度为:

$$I_A = f^2 I_e \quad (3)$$

式(3)中 f 是X射线的原子散射因数,用来表示一个原子对X射线的散射能力。

然后,考虑一个晶胞对X射线的散射强度。其强度为:

$$I_B = I_0 \frac{\psi^2}{R_0^2} \cdot FF^* \quad (4)$$

式(4)中 F 是晶胞的结构振幅, $FF^* = |F|^2$ 被称为结构因数,用来表示一个晶胞对X射线的散射能力。

最后,得到单晶体对X射线的散射强度为:

$$I = I_0 \frac{\psi^2}{R_0^2} \cdot FF^* N^2 \quad (5)$$

式(5)中 N 是单位体积的晶胞数。

我们把式(2)代入式(5)中得到完整单晶体衍射强度公式为:

$$I_{hkl} = I_0 |F_{hkl}|^2 N^2 \left(\frac{e^4}{m^2 c^4 R_0^2} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (6)$$

式(6)中 F_{hkl} 是衍射 hkl 的结构因子,其为复数,其模量 $|F_{hkl}|$ 被称为结构振幅, $|F_{hkl}|^2$ 称作结构振幅平方,它用来代表晶胞的散射能力。

考虑到影响实际晶体的诸多因数后,实际粉晶衍射强度方程不是非严格地按式(6),而是在其中加入了一些修正因子,得到修正之后的强度公式^[12]为:

$$I_{hkl} = \left(\frac{e^4}{32\pi m^2 c^4} \right) \left(\frac{I_0 \lambda^3}{R} \right) \left(|F_{hkl}|^2 P_{hkl} N^2 \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (7)$$

式(7)中 e 为电子电荷, m 为电子质量, c 为光速, I_0 为入射X射线强度, λ 为X射线波长, R 为衍射线的路程, N 为单位体积内的晶胞数, P_{hkl} 为多重性因子, F_{hkl} 为结构因子, θ 为布拉格角, e^{-2M} 为温度因子^[13]。

$$M = \frac{6h^2 T}{mk\Theta^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (8)$$

式(8)中 Θ 是特征温度的平均值, $\Phi(x)$ 是德拜函数^[13]。

对同一物相的同一次衍射结果,各衍射线的相对衍射强度除了 $|F_{hkl}|^2$ 、 P_{hkl} 、 $\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ 及 e^{-2M} 这四项之外,其余的常数项均是相同的可不需要计算。然而在实际工作中,主要是比较衍射强度的相对变化。则衍射相对强度为:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = (|F_{hkl}|^2)(P_{hkl}) \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (9)$$

对具有简单点阵,由同名原子所组成,每一晶胞中只含有一个原子的晶体,则它的晶胞结构振幅 F 和原子散射因数 f 分别为^[13]:

$$F = f \quad |F|^2 = f^2 \quad (10)$$

其:

$$f = \left\{ \sum_{j=1}^4 a_j \exp[-b_j \lambda^{-2} \sin^2 \theta] \right\} + c \quad (11)$$

式(11)中 a_j 、 b_j 和 c 是与晶体结构有关的常数。

衍射线空间方位同晶体结构的关系可用布拉格方程来表示,

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (12)$$

式(12)中 d_{hkl} 是晶面间距, n 是衍射级数, θ 是掠射角, λ 是X射线的波长。因此,通过布拉格方程就能确定衍射峰值所对应的衍射角 θ 。

通过式(9)计算出简单点阵的相对衍射强度,并与实验测得的标准PDF卡片比较,我们发现理论计算的结果与实验数据有很大的偏差。

下面,给出我们修正后的计算公式为:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = (|F_{hkl}|^2)(P_{hkl}) \left(\frac{1+B \sin 2\theta \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \exp[-2AM] \exp \left[\frac{-2\mu P d}{\sin \theta} \right] \quad (13)$$

我们在公式(9)的基础上增加了 Lorentz 修正因子 $B \sin 2\theta$ 项,把式(9)中的温度因子 e^{-2M} 修正为 e^{-2AM} ,同时又增加了吸收项 $e^{-2\mu P d / \sin \theta}$,式(13)中 A 、 B 、 μ 是常数, P 为多重性因数, d 是两衍射面的间距。通过计算我们发现修正后的结果比未修正的结果有较大的改善。

2 数值分析

我们计算的是简单立方晶体银 Ag 和铁 Fe 的相对衍射强度,利用式(9)和式(13),分别得到未修正的理论计算结果和我们修正后的计算结果,并分别把它们与实验测得的标准PDF卡片比较。表1和图1为简单立方晶体 Ag 的数据比较图,其实验参数为: $\lambda = 0.154060 \text{ nm}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $\Theta = 210$;理论参数为: $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, $a_1 = 19.281$, $b_1 = 0.6446$, $a_2 = 16.689$, $b_2 = 7.4726$, $a_3 = 4.8045$, $b_3 = 24.661$, $a_4 = 1.0463$, $b_4 = 99.816$, $c = 5.1790$ ^[12], $A = 2.5$, $B = 1.10$, $\mu = 0.00035$,图中黑色圆点表示为实验测得数据,点线表示为未修正的式(9)的计算结果,直线表示为修正后的式(13)的计算结果。从表1和图1可看出,由式(9)计算的结果与实验数据相比较都有一些偏差,其中当 $\theta = 54.426$, $\theta = 56.563$, $\theta = 66.085$ 时,未修正的式(9)计算的结果偏差很大,偏差分别为84.3%、93.1%、164.8%,而我们修正后的式(13)计算的结果与实验数据符合比较好,偏差分别为24.1%、25.5%、41.5%,其效果主要来源于修正项 $\exp[-2AM]$ 的贡献,可见温度因子项也是需要修正的。

表1 简单立方 Ag 的相对衍射强度
随衍射角变化的数据

θ	PDF#	(9) 式	(13) 式
	04-0802	计算结果	计算结果
18.856	100	100	100
21.913	45.8	47.2693	48.6155
31.856	22.7	26.8767	26.1776
38.234	22.5	29.1605	25.5808
40.271	6.2	8.29839	7.14309
48.279	2.6	4.06064	3.05368
54.426	7.8	14.374	9.68257
56.563	7.4	14.2861	9.28372
66.085	6.3	16.682	8.91378

表1中第1列是衍射角 θ ,第2列是标准PDF卡片的实验数据,第3列是未修正公式计算的结果,第4列是修正后计算的结果。

图1中黑色圆点表示为实验测得数据,点线表示为未修正的式(9)的计算结果,直线表示为修正后的式(13)的计算结果。

表2和图2为简单立方晶体 Fe 的数据比

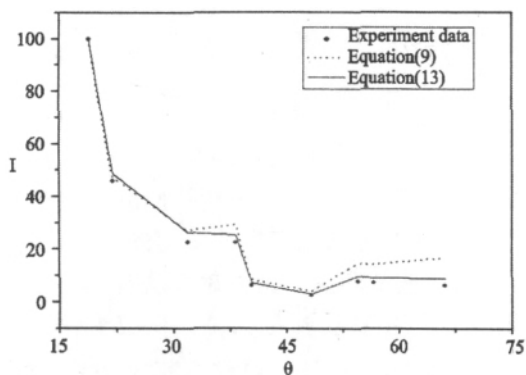


图1 简单立方 Ag 的相对衍射强度与衍射角的关系图

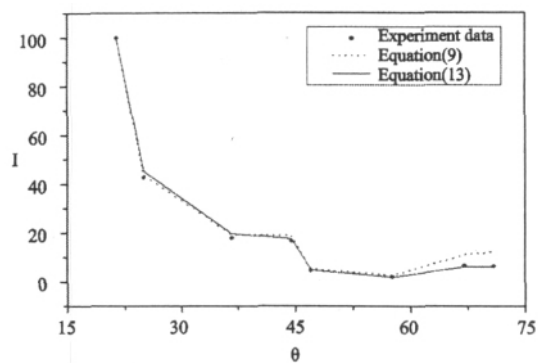


图2 简单立方 Fe 的相对衍射强度与衍射角的关系图

较,实验参数为: $\lambda = 0.154060 \text{ nm}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $\theta = 403$,理论参数为: $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $\hbar = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, $a_1 = 11.769$, $b_1 = 4.7611$, $a_2 = 7.3573$, $b_2 = 0.3072$, $a_3 = 3.5222$, $b_3 = 15.354$, $a_4 = 2.3045$, $b_4 = 76.8811$, $c = 1.0369^{[12]}$, $A = 1.6$, $B = 0.5$, $\mu = 0.0003$,图2中黑色圆点表示实验测得数据,点线表示未修正的式(9)的计算结果,直线表示修正后的式(13)的计算结果。从表2和图2可看出,由未修正的式(9)计算的结果与实验数据相比较都有一些偏差,当 $\theta = 66.994$, $\theta = 70.800$ 时,偏差分别为 66.7%、89.6%,而修正后的式(13)计算的结果偏差分别为 4.5%、2.2%。可见我们修正后的式(13)的计算结果与实验数据符合得更好。

表2 简单立方 Fe 的相对衍射强度随衍射角变化的数据

θ	PDF# 06-0696	(9) 式 计算结果	(13) 式 计算结果
21.454	100	100	100
24.982	42.5	43.7459	45.08
36.675	17.8	19.1992	19.607
44.457	16.6	18.7248	17.5918
47.013	4.6	5.2532	4.79676
57.637	2.0	2.67834	1.96731
66.994	6.6	11.0034	6.30184
70.800	6.4	12.1368	6.2586

表2中第1列是衍射角 θ ,第2列是标准PDF卡片的实验数据,第3列是未修正公式计算的结果,第4列是修正后计算的结果。

图2中黑色圆点表示实验测得数据,点线表示未修正的式(9)的计算的结果,直线表示修正后的式(13)的计算结果。

3 总结

我们计算的是简单立方晶体银 Ag 和铁 Fe 的相对衍射强度,利用式(9)和式(13),分别得出未修正的理论计算结果和修正后的计算结果,并且分别与实验测得的标准PDF卡片进行比较,得到如下结论:对银和铁而言,未修正公式计算的结果:Ag的偏差范围为 84% ~ 165%,Fe的偏差范围为 66% ~ 90%。然而,修正后的公式计算的结果则与实验数据符合得比较好,Ag的偏差范围为 24% ~ 42%,Fe的误差范围为 2% ~ 5%。因而,进一步地证明了:我们所添加的 Lorentz 修正因子 $B \sin 2\theta$ 项,温度因子 e^{-2AM} 及吸收项 $e^{-2\mu\rho d/\sin\theta}$ 都是相当有必要的。

参考文献:

- [1] Trampert, A., Brandt, O., Ploog, K. H.. Phase transformations and phase stability in epitaxial β -GaN Films [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1997, 36(19): 2111-2112.
- [2] Trampert, A., Brandt, O., Yang, H., et al. Direct observation of the initial nucleation and epitaxial growth of metastable cubic GaN on GaAs(001) [J]. Appl. Phys. Lett., 1997, 70(5): 583-585.
- [3] Giehler, M., Ramsteriner, M., Brandt, O., et al. Optical phonons of hexagonal and cubic GaN studied by infrared transmission and Raman spectroscopy [J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(6): 733-735.
- [4] Sun, X. L., Yang, H., Zheng, L. X.. Stability investigation of cubic GaN films grown by MOCVD on GaAs(001) [J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(19): 2827-2829.

(下转第111页,Continued on page 111)

The Design of Digital Nuclear Pulse High – speed Transmission System Based on FPGA

HU Ning¹ , TUO Xian – guo^{1 2} , WANG Lei¹ , WANG Lin¹

(1. Chengdu University of Technology ,Chengdu , 610059 ,China ,
2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection ,
Chengdu University of Technology , Chengdu , 610059 ,China)

Abstract: It presents a FPGA and USB based transmission structure for the problem of high speed digital nuclear – pulse acquisition and real – time transmission. The structure uses field programmable logic array (FPGA) as the core controller , acquires high speed nuclear – pulse through the principle of ping – pong operation , and defines a specific simple and reliable transmission frame structure. It can communicate with PC through the USB interface , which enable it to achieve both high speed data real – time transmission and truly " plug and play" , which improves the utility of the entire system. The efficiency of this system has been verified through experimental tests.

Key words: FPGA , USB , high – speed nuclear pulse , ping – pong buffer , data frame structure

(上接第 86 页 ,Continued from page 86)

- [5] Moret , M. , Ruttenach – clur , S. , Moreaud , N. , et al. MOCVD growth of cubic gallium nitride: effect of V / III ratio [J]. Phys. Stat. Sol. (a) , 1999 , 176 (1) : 493 – 496.
- [6] Nagayama , A. , Katayama , R. , Nakanan , N. , et al. , Substrate misorientation dependence of the hexagonal phase inclusion in cubic GaN films grown by metalorganic vapor phase epitaxy [J]. Phys. Stat. Sol. (a) , 1999 , 176(1) : 513 – 517.
- [7] Li , Z. Q. , Chen , H. , Liu , H. F. , et al. , MBE growth and X – ray study of high – quality cubic – GaN on GaAs(001) [J]. J. Crys. Growth , 2000 , 208 : 786 – 790.
- [8] Balakrishnan , K. , Feuillet , G. , Ohta , K. , et al. Structural analysis of cubic GaN through X – ray pole figure generation [J]. Jpn. J. Appl. Phys. , 1997 , 36(10 , part 1) : 6221 – 6225.
- [9] Qin Zhixin , Kobayashi , M. , Yoshikawa , A. . X – ray diffraction reciprocal space and pole figure characterization of cubic GaN epitaxial layers grown on (001) GaAs by molecular beam epitaxy [J]. J. Mater. Sci. : Mater. in elect. , 1999 , 10(3) : 199 – 202.
- [10] 范雄. 金属 X 射线衍射学 [M]. 北京: 机械工业出版社 , 1998.
- [11] 马世良. 金属 X 射线衍射学 [M]. 西安: 西北工业大学出版社 , 1997.
- [12] 刘粤惠 , 刘平安. X 射线衍射分析原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社 , 2006.
- [13] 许顺生. 金属 X 射线学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社 , 1964.

Research on X – ray Diffraction in Crystal

XIAO – li¹ , ZHANG Si – qi¹ , LIU Xiao – jing¹ , BA Nuo¹ , WANG Jing¹ ,
WU Xiang – yao¹ , GUO Yi – qing²

(1. College of Physics , Ji Lin Normal University , Si Ping 136000 , China ,
2. Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

Abstract: We have corrected the intensity formula of X – ray diffraction , and the calculation results have been improved obviously. For the single cubic crystals Ag and Fe , we calculate the diffraction intensity and compare them with PDF card , and find the deviation of Ag are 84% ~ 165% , the deviation of Fe are 66% ~ 90% . The calculation results of correction intensity formula deviation are 24% ~ 42% and 2% ~ 5% correspond to Ag and Fe. The calculation results of correction formula are accordance with the experiment data.

Key words: x – ray diffraction , diffraction intensity , crystal structure