

上次课程知识点回顾

- X射线晶体学基础
 - 晶向和晶向指数
 - 等效晶向和晶面族
 - 晶面间距计算公式
 - 晶带和晶带定律
- 倒易点阵
 - 构建方法
 - 倒易点阵的性质
 - 矢量衍射方程
 - 厄瓦尔德图解法

厄瓦尔德图解

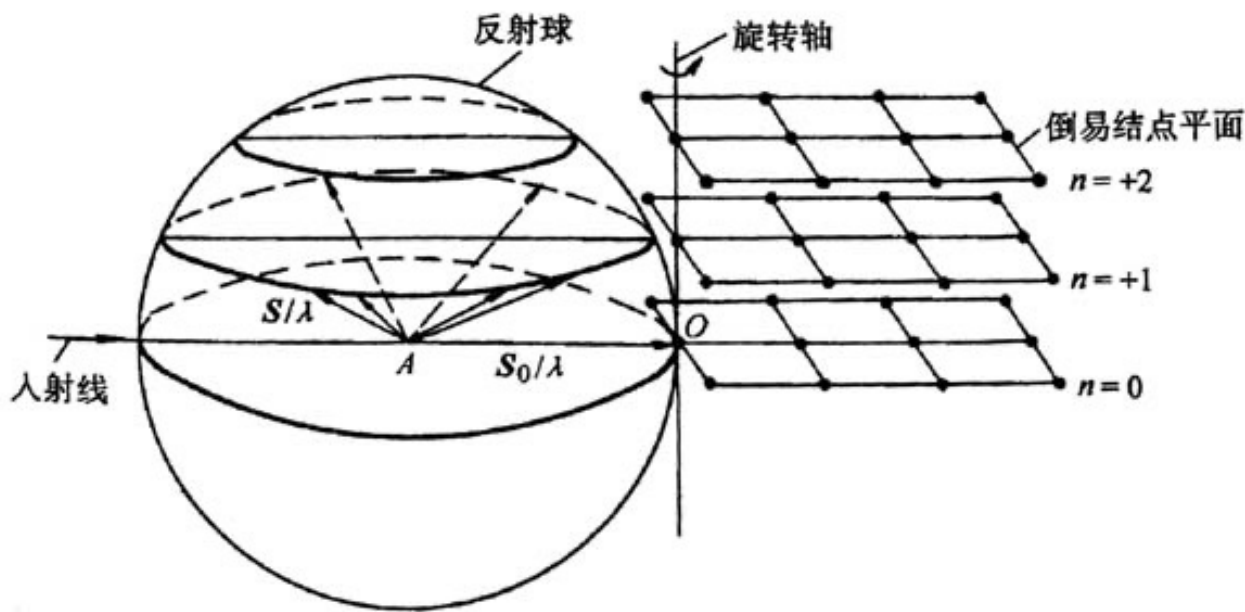
视频展示

厄瓦尔德图解

1. 用单色X射线照射转动晶体，相当于倒易点阵在运动，使反射球永远有机会与某些倒易结点相交。该法称为转动晶体法或周转晶体法。

晶体绕晶轴旋转相当于其倒易点阵围绕过原点O并与反射球相切的一根轴转动，于是某些结点将瞬时地通过反射球面。

凡是倒易矢量 r^* 值小于等于反射球直径（ $r^* = 1/d \leq 2/\lambda$ ）的那些倒易点，都有可能与球面相遇而产生衍射。

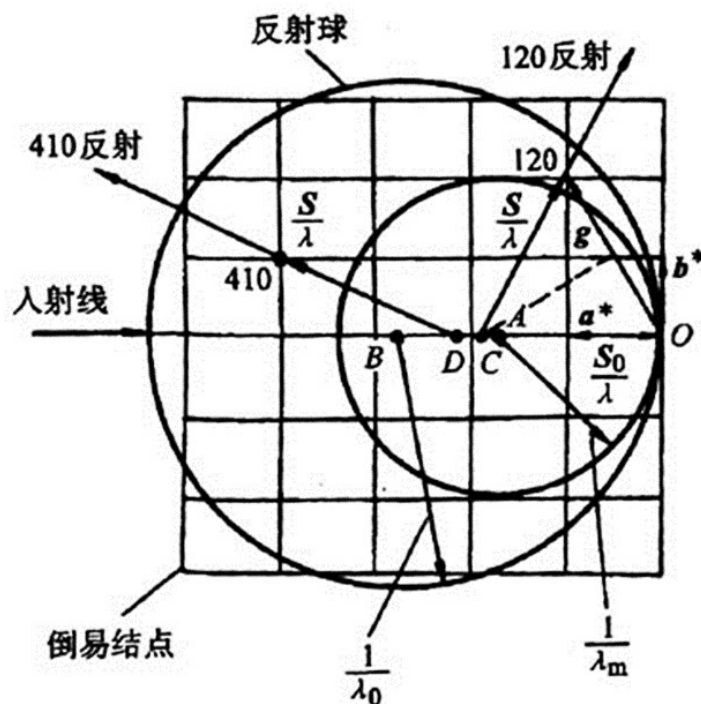


厄瓦尔德图解

2. 用连续X射线照射固定不动的单晶体。由于连续X射线有一定的波长范围，因此就有一系列与之相对应的反射球连续分布在一定的区域，凡是落在这个区域内的倒易结点都满足衍射条件。相当于反射球在一定范围内运动，从而使反射球永远有机会与某些倒易节点相交——单晶**劳厄法**。

连续谱的波长有一个范围，从 λ_0 （短波限）到 λ_m 。右图为零层倒易点阵以及两个极限波长反射球的截面。

大球以**B**为中心，其半径为 λ_0 的倒数；小球以**A**为中心，其半径为 λ_m 的倒数。在这两个球之间，以线段**AB**上的点为中心有无限多个球，其半径从（**BO**）连续变化到（**AO**）。凡是落到这两个球面之间的区域的倒易结点，均满足布拉格条件，它们将与对应某一波长的反射球面相交而获得衍射。



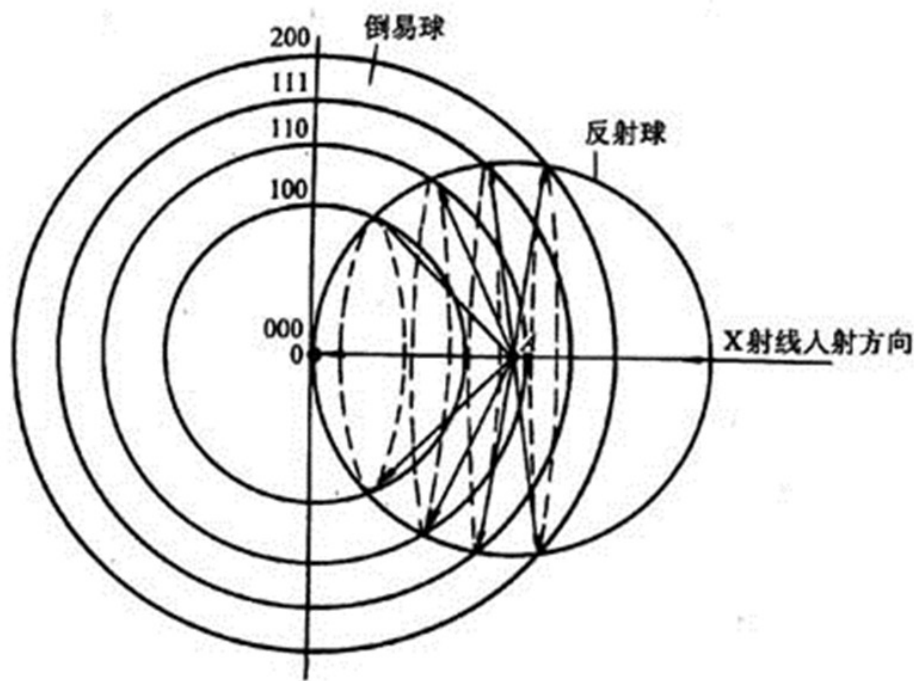
厄瓦尔德图解

3. 用单色X射线照射多晶体试样。多晶体中各晶粒的取向是杂乱分布的，因此固定不动的多晶体就其晶粒的位向关系而言，相当于单晶体转动的情况。该法称为多晶体衍射法或粉末法，这也是目前最常用的方法。

多晶体是数量众多的单晶，是无数单晶体围绕所有可能的轴取向混乱的集合体。

同一晶面族的倒易矢量长度相等，位向不同，其矢量端点构成倒易球面。不同晶面族构成不同直径的倒易球。

倒易球与反射球相交的圆环满足布拉格条件产生衍射，这些环与反射球中心连起来构成反射圆锥。



厄瓦尔德图解

关于点阵、倒易点阵及厄瓦尔德球

- (1) 晶体结构是客观存在，点阵是一个数学抽象。晶体点阵是将晶体内部结构在三维空间周期平移这一客观事实的抽象，有严格的物理意义。
- (2) 倒易点阵是晶体点阵的倒易，不是客观实在，没有特定的物理意义，纯粹为数学模型和工具。
- (3) 厄瓦尔德球本身无实在物理意义，仅为数学工具。但由于倒易点阵和反射球的相互关系非常完善地描述了x射线在晶体中的衍射，故成为有力手段。
- (4) 如需具体数学计算，仍要使用布拉格方程。

期末课堂报告

- 6/6 (及6/8) 分小组课堂报告
- 丰富信息包含在实验结果中
- 对实验所得结果进行全面、细致的分析
- 实验结论伴随每项分析技术原理、特点分析讨论
- 评分点：分析准确性、原理透彻性、结论全面性
- 最后一页写清楚每名小组成员具体contribution
- 每个小组25-30分钟报告，加Q&A
- 报告PPT发给助教汇总
- 请大家认真准备！

X射线的强度

X射线衍射理论能将晶体结构与衍射花样有机地联系起来，它包括衍射线束的方向、强度和形状。

衍射线束的方向由晶胞的形状、大小决定，

衍射线束的强度由晶胞中原子的位置、种类决定，

衍射线束的形状大小与晶体的形状、大小相关。

下面我们将从一个电子、一个原子、一个晶胞、一个晶体、粉末多晶循序渐进地介绍它们对X射线的散射，讨论散射波的合成振幅与强度。

一个电子对X射线的散射

电子在入射X射线电场矢量的作用下产生受迫振动而被加速，同时作为新的波源向四周辐射与入射线频率相同并且具有确定相位关系的电磁波。汤姆逊根据经典动力学导出，一个电荷为 e ，质量为 m 的自由电子，在强度为 I_0 的非偏振X射线作用下，距其 R 处的散射波强度为：

$$I_R = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

此公式称为汤姆逊公式， 2θ 为散射角。由于原X射线并非是偏振光，此公式表明了一束非偏振的X射线经电子散射后，其散射强度在空间各个方向上是不同的，即该入射X射线经电子散射后，散射线被偏振化了。偏振化的大小取决于散射角 2θ 的大小，故将 $(1 + \cos^2 2\theta)/2$ 称为**偏振因子**。常数项 e^2/mc^2 称为电子散射因数 f_e ，是个很小的数，说明一个电子的相干散射强度很弱。尽管如此，电子的相干性却是X射线衍射分析的基础。

质子或原子核对X射线的散射

X射线与一个原子相遇时，既可以使原子系统中所有的电子发生受迫振动，也可以使原子核发生受迫震动。若将汤姆逊公式用于质子或原子核，由于质子的质量是电子的1840倍，则散射强度只有电子的 $1 / (1840)^2$ ，可忽略不计。所以物质对X射线的散射可以认为只是电子的散射。

一个原子对X射线的散射

当一束X射线与一个原子相遇，原子核的散射可以忽略不计。若X射线波长远大于原子直径时，原子序数为 Z 的原子周围的 Z 个电子可以看成集中在一点，它们的总质量为 Zm ，总电量为 Ze ，衍射强度为：

$$I_a = I_0 \frac{(Ze)^4}{(Zm)^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} = Z^2 I_e$$

实际上，一般用于衍射的X射线波长与原子直径在同一数量级，因此不能认为原子中所有电子集中在一点，他们的散射波之间有一定位相差。则衍射强度为： $I_a = f^2 I_e$

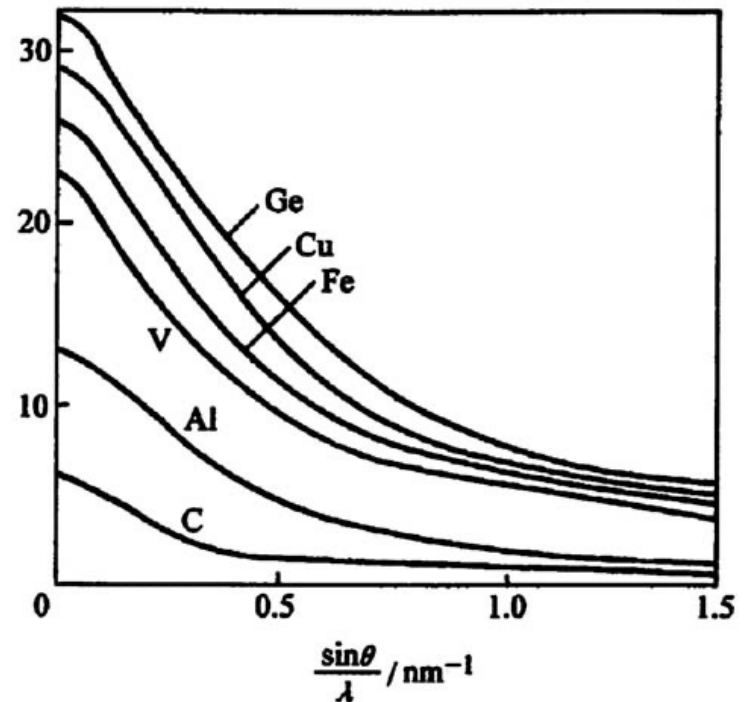
$f < Z$ f ——原子散射因子

一个原子对X射线的散射

原子散射因子定义为：

$$f = \frac{A_a}{A_e} = \frac{\text{一个原子中所有电子相干散射波的合成振幅}}{\text{一个电子相干散射波的振幅}}$$

f 可以通过量子力学方法计算得出，也可以通过实验方法测得。其大小取决于原子中电子分布密度以及入射波长和散射波的方向（ $\sin \theta / \lambda$ ）。



一个晶胞对X射线的散射

简单点阵只由一种原子组成，每个晶胞只有一个原子，它分布在晶胞的顶角上，**单位晶胞的散射强度相当于一个原子的散射强度。**

复杂点阵晶胞中含有 n 个相同或不同种类的原子，它们除占据单胞的顶角外，还可能出现在体心、面心或其他位置。

复杂点阵单胞的散射波振幅应为单胞中各原子的散射振幅的矢量合成。由于衍射线的相互干涉，某些方向的强度将会加强，而某些方向的强度将会减弱甚至消失。这种规律称为**系统消光**（或**结构消光**）。

一个晶胞对X射线的散射

假设：

1. 晶体是理想的、完整的，晶体内部没有任何缺陷和畸变；
2. 不考虑温度的影响，晶体中的原子处于静止状态，没有热振动；
3. 不考虑X射线在晶体中的吸收和衰减问题，被照射的原子接收到的入射线强度一致；
4. 晶体中各个原子的散射线不会再被其他原子散射。

晶体对X光的散射为晶格每个原子散射的加和。但并不是简单加和。每个原子的散射强度是其位置的函数。加和前必须考虑每个原子相对于原点的位相差。

右图中O、A两个原子散射光的光程差为：

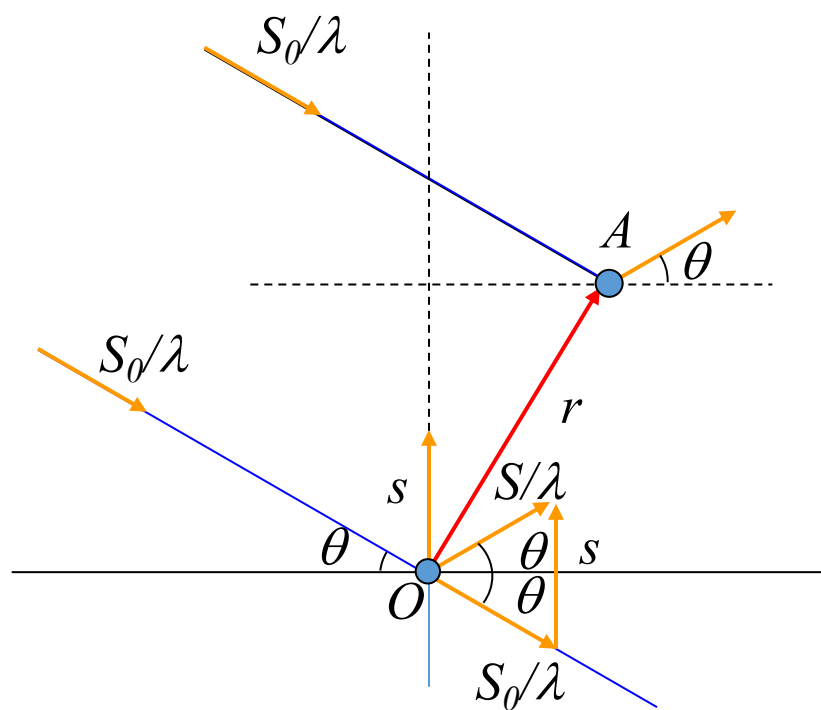
$$\delta = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \mathbf{r}$$

\mathbf{r} 为实空间中原子的位置矢量

$$\mathbf{r} = u_j \mathbf{a}_1 + v_j \mathbf{a}_2 + w_j \mathbf{a}_3$$

此时两原子之间的位相差为：

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \delta = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{r}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$$

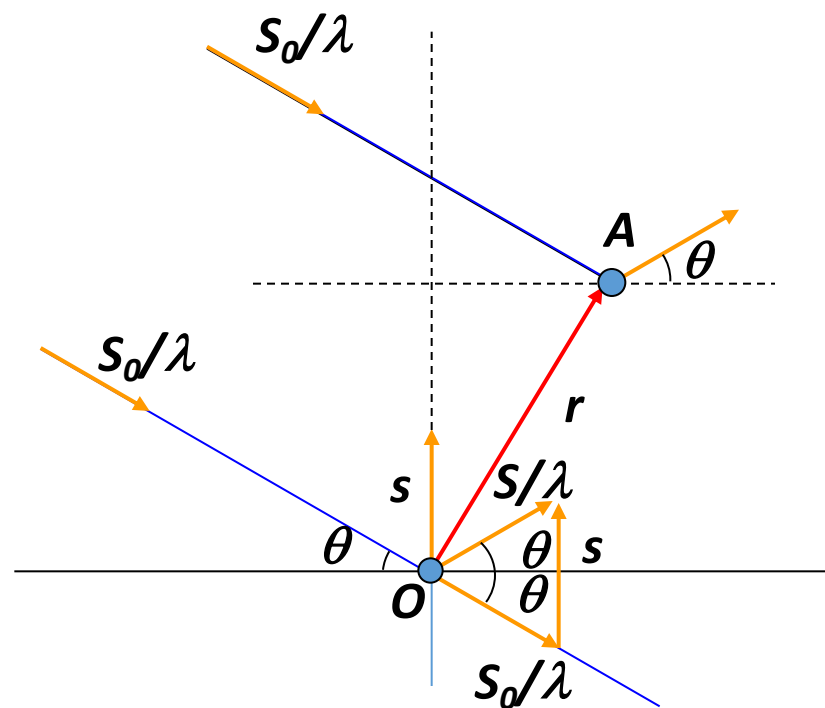


由衍射矢量方程知，当满足干涉加强条件时：

$$\frac{S - S_0}{\lambda} = s = ha_1^* + ka_2^* + la_3^*$$

\mathbf{s} 为倒易空间中倒易点的矢量

此时两原子之间的位相差为：



$$\begin{aligned}\Delta\phi &= 2\pi \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} = 2\pi \left(u_j \mathbf{a}_1 + v_j \mathbf{a}_2 + w_j \mathbf{a}_3 \right) \cdot \left(h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* + l \mathbf{a}_3^* \right) \\ &= 2\pi (h u_j + k v_j + l w_j)\end{aligned}$$

若单个晶胞中各原子的散射波振幅分别为 f_1A_e 、 f_2A_e 、... f_jA_e 、... f_nA_e (A_e 为一个电子相干散射波振幅)，它们与入射波的相位差分别为： φ_1 、 φ_2 、... φ_j 、... φ_n ，则所有这些原子散射波振幅的合成就是单个晶胞的散射波振幅 A_b

合成振幅：
$$A_b = A_e(f_1e^{i\phi_1} + f_2e^{i\phi_2} + \cdots + f_ne^{i\phi_n}) = A_e \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

定义**结构振幅 F_{HKL}** 为
$$F_{HKL} = \frac{\text{一个晶胞的相干散射波振幅}}{\text{一个电子的相干散射波振幅}} = \frac{A_b}{A_e}$$

那么
$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}, \quad |F_{HKL}|^2 \text{ 称为 } \textbf{结构因子}。$$

结构振幅

结构振幅为：

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

由欧拉公式：

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$$

则

$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)]$$
$$|F_{HKL}|^2 = F_{HKL} F_{HKL}^* = \left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2$$
$$+ \left[\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) \right]^2$$

由此可计算各种晶胞的结构振幅

结构振幅的计算——简单点阵

单胞中只有一个原子，基坐标为 $(0, 0, 0)$ 原子散射因数为 f ，根据公式，有：

$$|F_{HKL}|^2 = [f \cos 2\pi(0)]^2 + [f \sin 2\pi(0)]^2 = f^2$$

该种点阵其结构因数与 HKL 无关，即 HKL 为任意整数时均能产生衍射，如 (100) 、 (110) 、 (111) 、 (200) 、 (210) 等。能够出现的衍射面指数平方和之比是

$$\begin{aligned} & (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : (H_3^2 + K_3^2 + L_3^2) \cdots \\ & = 1^2 : (1^2 + 1^2) : (1^2 + 1^2 + 1^2) : 2^2 : (2^2 + 1^2) \cdots = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 \cdots \end{aligned}$$

结构振幅的计算——底心点阵

单胞中有两种位置的原子，即顶角原子，其坐标为 $(0, 0, 0)$ 及底心原子，其坐标为 $(1/2, 1/2, 0)$

$$\begin{aligned} |F_{HKL}|^2 &= [f_1 \cos 2\pi(0) + f_2 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2})]^2 \\ &\quad + [f_1 \sin 2\pi(0) + f_2 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2})]^2 \\ &= f^2 [1 + \cos \pi(H + K)]^2 \end{aligned}$$

1) 如果 H 和 K 均为偶数或均为奇数，则和为偶数， $|F_{HKL}| = 2f$ ， $|F_{HKL}|^2 = 4f^2$ ，即底心点阵只有指数 H 与 K 同时为偶数或奇数的晶面可产生衍射

2) 如果 H 和 K 为一奇一偶，则和为奇数， $|F_{HKL}| = 0$ ， $|F_{HKL}|^2 = 0$ ，即该晶面的散射强度为零，这些晶面的衍射线不可能出现

不论哪种情况， L 值对 $|F_{HKL}|$ 均无影响。

结构振幅的计算——体心点阵

单胞中有两种位置的原子，即顶角原子，其坐标为 $(0, 0, 0)$ 及体心原子，其坐标为 $(1/2, 1/2, 1/2)$

$$\begin{aligned}|F_{HKL}|^2 &= [f_1 \cos 2\pi(0) + f_2 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})]^2 \\ &\quad + [f_1 \sin 2\pi(0) + f_2 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})]^2 \\ &= f^2 [1 + \cos \pi(H + K + L)]^2\end{aligned}$$

1) 当 $H+K+L$ = 奇数时， $|F_{HKL}|^2 = f^2(1-1) = 0$ ，即该晶面的散射强度为零，这些晶面的衍射线不可能出现，例如 (100) 、 (111) 、 (210) 、 (300) 、 (311) 等。

2) 当 $H+K+L$ = 偶数时， $|F_{HKL}|^2 = f^2(1+1)^2 = 4f^2$ ，即体心点阵只有指数之和为偶数的晶面可产生衍射，例如 (110) 、 (200) 、 (211) 、 (220) 、 (310) ...。这些晶面的指数平方和之比是 $2:4:6:8:10...$ 。

结构振幅的计算——面心点阵

单胞中有四种位置的原子，它们的坐标分别是 $(0, 0, 0)$ 、 $(0, 1/2, 1/2)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$

$$\begin{aligned} |F_{HKL}|^2 &= [f_1 \cos 2\pi(0) + f_2 \cos 2\pi(\frac{K}{2} + \frac{L}{2}) + f_3 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2}) + f_4 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})]^2 \\ &\quad + [f_1 \sin 2\pi(0) + f_2 \sin 2\pi(\frac{K}{2} + \frac{L}{2}) + f_3 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2}) + f_4 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})]^2 \\ &= f^2 [1 + \cos \pi(K + L) + \cos \pi(H + K) + \cos \pi(H + L)]^2 \end{aligned}$$

1) 当H、K、L全为奇数或全为偶数时 $|F_{HKL}|^2 = f^2 (1 + 1 + 1 + 1)^2 = 16f^2$

2) 当H、K、L为奇数混杂时 (2个奇数1个偶数或2个偶数1个奇数)

$$|F_{HKL}|^2 = f^2 (1 - 1 + 1 - 1)^2 = 0$$

即面心立方点阵只有指数为全奇或全偶的晶面才能产生衍射，例如

(111) 、 (200) 、 (220) 、 (311) 、 (222) 、 (400) ...。能够出现的衍射线，其指数平方和之比是： $3 : 4 : 8 : 11 ; 12 : 16 \dots = 1 ; 1.33 : 2.67 : 3.67 : 4 : 5.33 \dots$

归纳：由于原子在晶胞中位置不同而导致某些衍射方向的强度为零的现象称为**系统消光**。在衍射图上出现非零衍射的位置取决于晶胞参数；衍射强度取决于晶格类型。

晶格类型	系统消光条件
简单晶胞	无消光现象
体心I	$H + K + L = \text{奇数}$
面心F	$H、K、L$ 奇偶混杂
底心C	$H + K = \text{奇数}$

四种晶体可能出现衍射的晶面

简单点阵：什么晶面都能产生衍射

底心点阵：H、K全为奇数或全为偶数的晶面，与L无关。

体心点阵：指数和为偶数的晶面

面心点阵：指数为全奇或全偶的晶面

由上可见满足布拉格方程只是**必要条件**，衍射强度不为0是**充分条件**，即 **$F \neq 0$** 。

简单		体心	面心
m	HKL		
1	100		
2	110		
3	111		
4	200		
5	210		
6	211		
8	220		
9	300, 221		
10	310		
11	311		
12	222		
13	320		
14	321		
16	400		
17	410, 322		
18	411, 330		
19	331		
20	420		

结构振幅的计算——晶胞中不是同种原子时

由异类原子组成的物质，例如化合物，其结构因数的计算与上述大体相同，但由于组成化合物的元素有别，致使衍射线条分布会有较大的差异。

AuCu_3 是一典型例子，在 395°C 以上是无序固溶体，每个原子位置上发现Au和Cu的几率分别为0.25和0.75，这个平均原子的原子散射因数 $f_{\text{ave}} = 0.25 f_{\text{Au}} + 0.75 f_{\text{Cu}}$ 。无序态时， AuCu_3 遵循面心点阵消光规律，

在 395°C 以下， AuCu_3 便是有序态，此时Au原子占据晶胞顶角位置，Cu原子则占据面心位置。Au原子坐标 $(0, 0, 0)$ ，Cu原子坐标 $(0, 1/2, 1/2)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$ 。

结构振幅的计算——晶胞中不是同种原子时

代入 $|F_{HKL}|^2$ 公式，其结果是：

1) 当 H、K、L 全奇或全偶时，

$$|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} + 3f_{Cu})^2$$

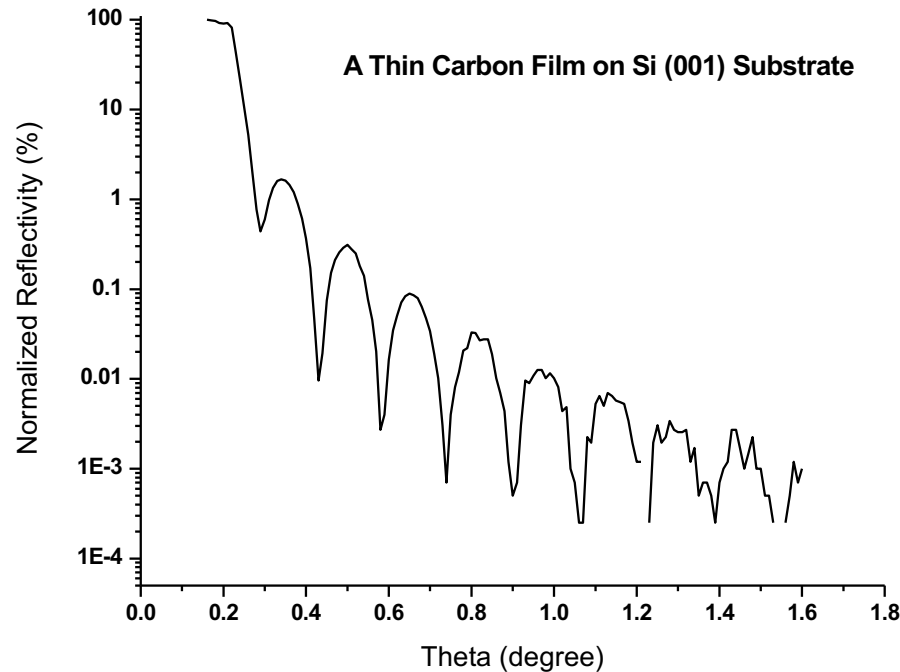
2) 当 H、K、L 奇偶混杂时，

$$|F_{HKL}|^2 = (f_{Au} - f_{Cu})^2 \neq 0$$

有序化使无序固溶体因消光而失却的衍射线复出现，这些被称为**超点阵衍射线**。根据超点阵线条的出现及其强度可判断有序化的出现与否并测定有序度。

X—光反射分析技术

- 发生全反射的角度很小。
- 强度随着角度的增大而迅速减弱。
- 出现了振荡峰。

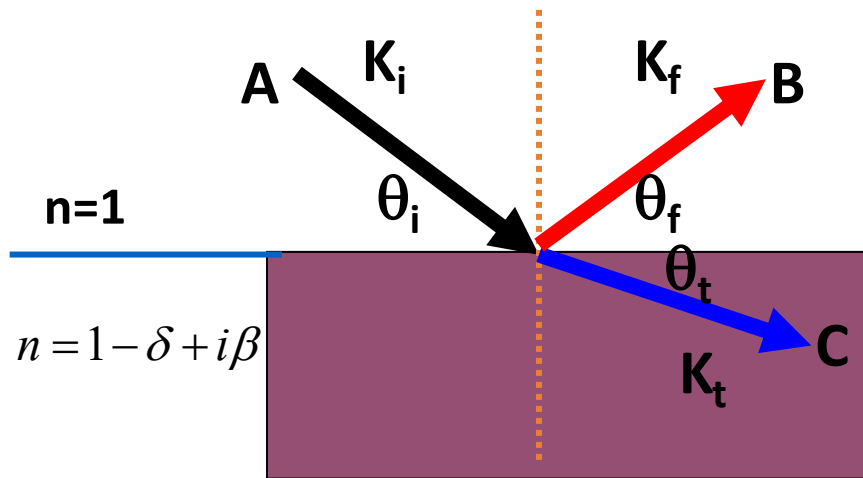


沉积在Si (001) 基片上、密度约为 1.2g/cm^3 、厚度约为295埃、表面粗糙度约为5埃的碳薄膜X射线反射谱。

X-光反射分析技术测量原理

X-光反射与X-光的折射率有关：close to smaller than unity.

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad \delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e; \quad \beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$$



The law of refraction gives:

$$\cos \theta_i = (1 - \delta) \cos \theta_t$$

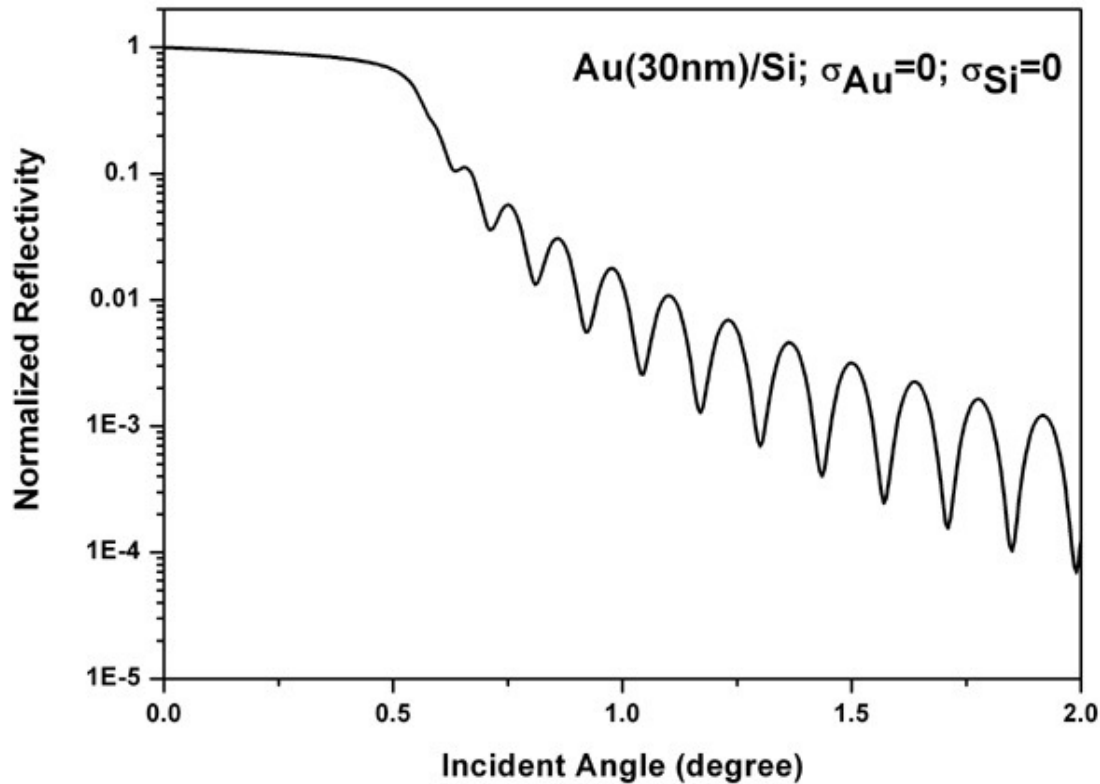
Thus total reflection happens, when $\theta_t = 0$.

$$\cos \theta_i = \cos \theta_c \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} = 1 - \delta$$

光在真空—介质界面处的反射和折射示意图。

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta}$$

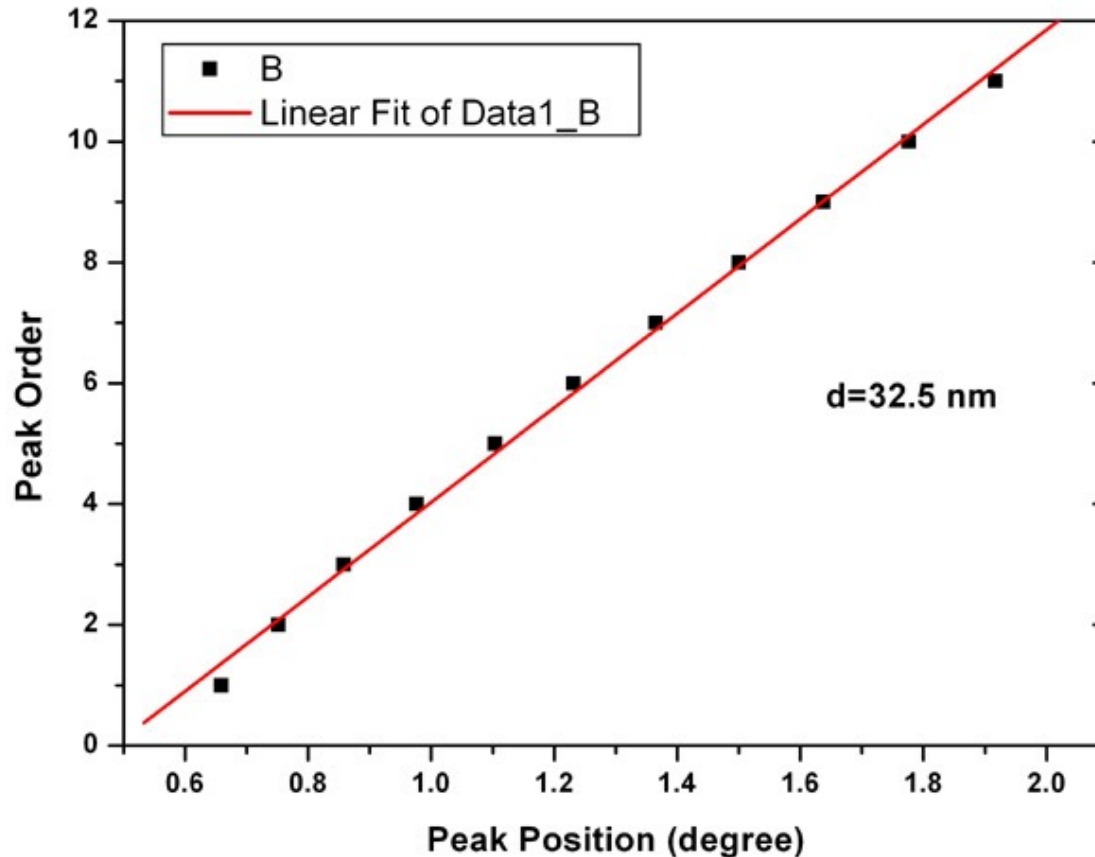
单层膜对X-光的反射



$$p_i \approx \frac{2d}{\lambda} \cdot \theta_{\max,i}$$

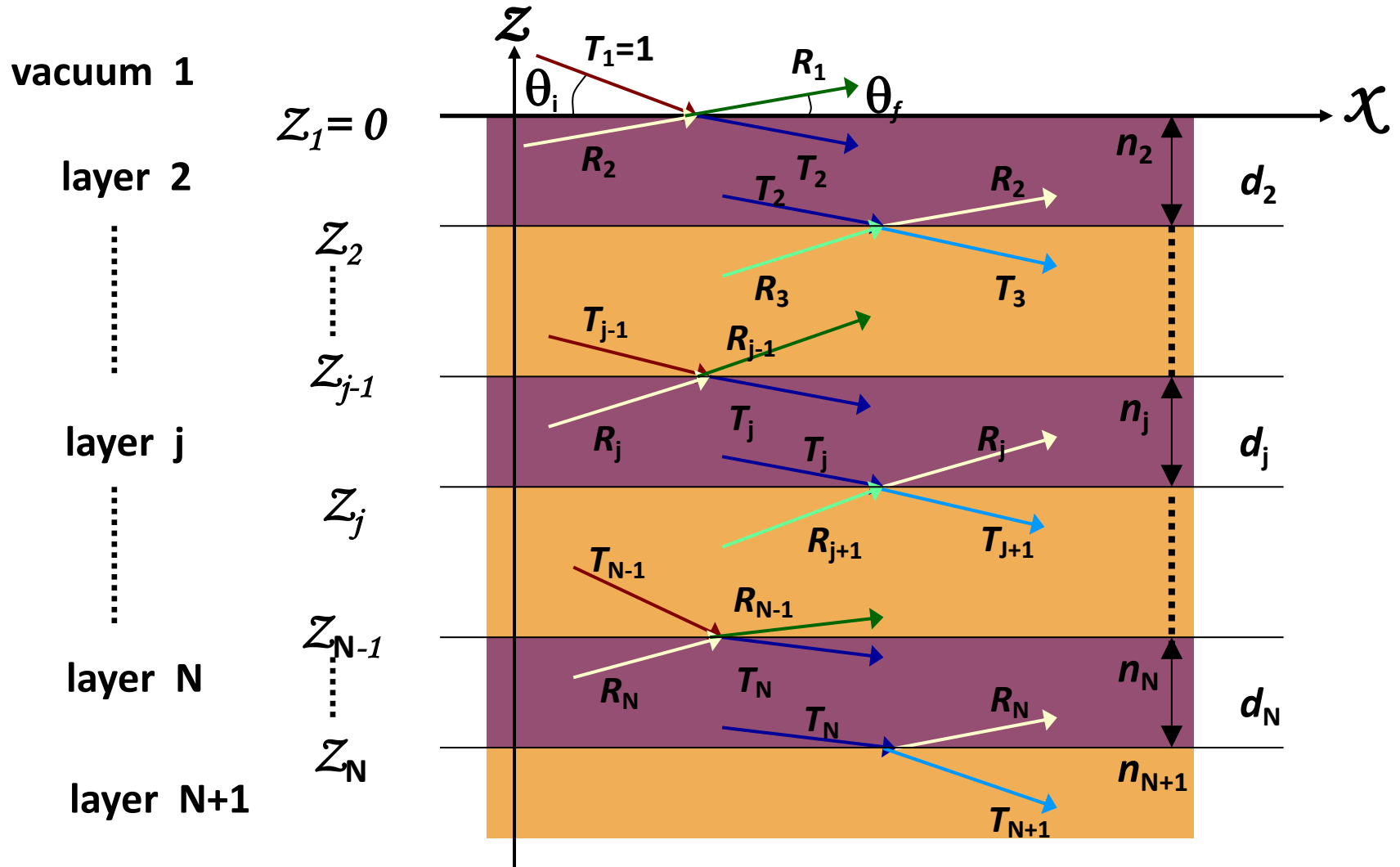
在Si片上沉积的厚度为**30 nm**的金膜对波长为**1.542埃**的X-光的小角度反射曲线。很明显，反射率是入射角度的振荡函数。利用右上的公式可以估算膜厚。

从反射振荡峰估算薄膜厚度



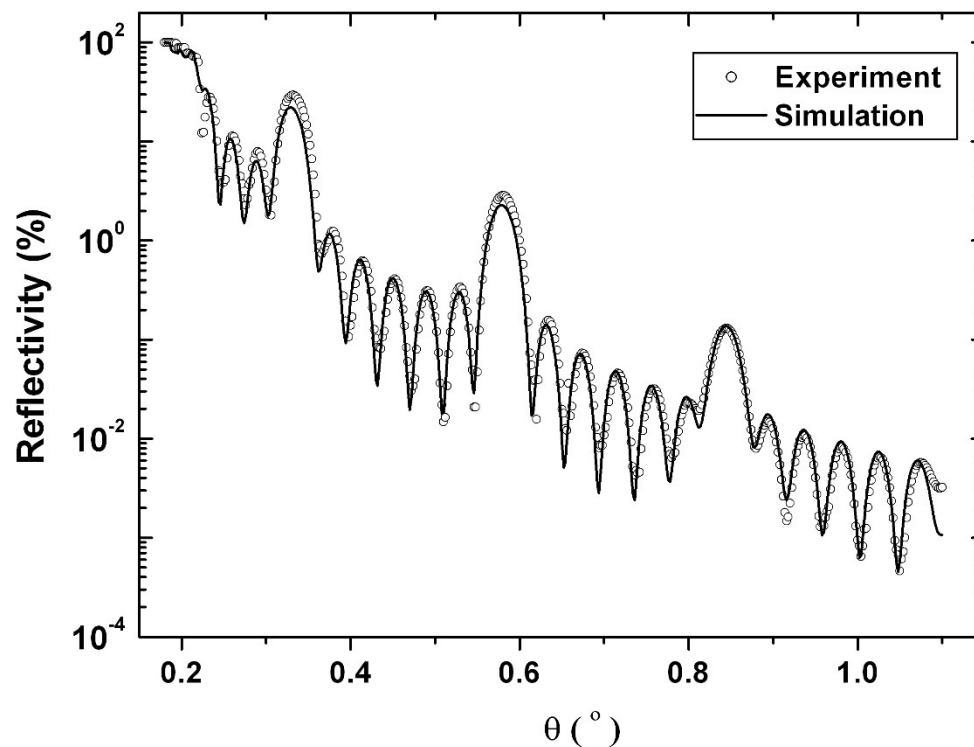
利用上述方法对30nm的金膜的反射率曲线估算，得到金膜的厚度为32.5 nm。误差来自于计算方法和对振荡峰位的测定。精确的方法应该是利用前面的复杂公式对实验结果进行计算和模拟。

层状结构对x-光的反射



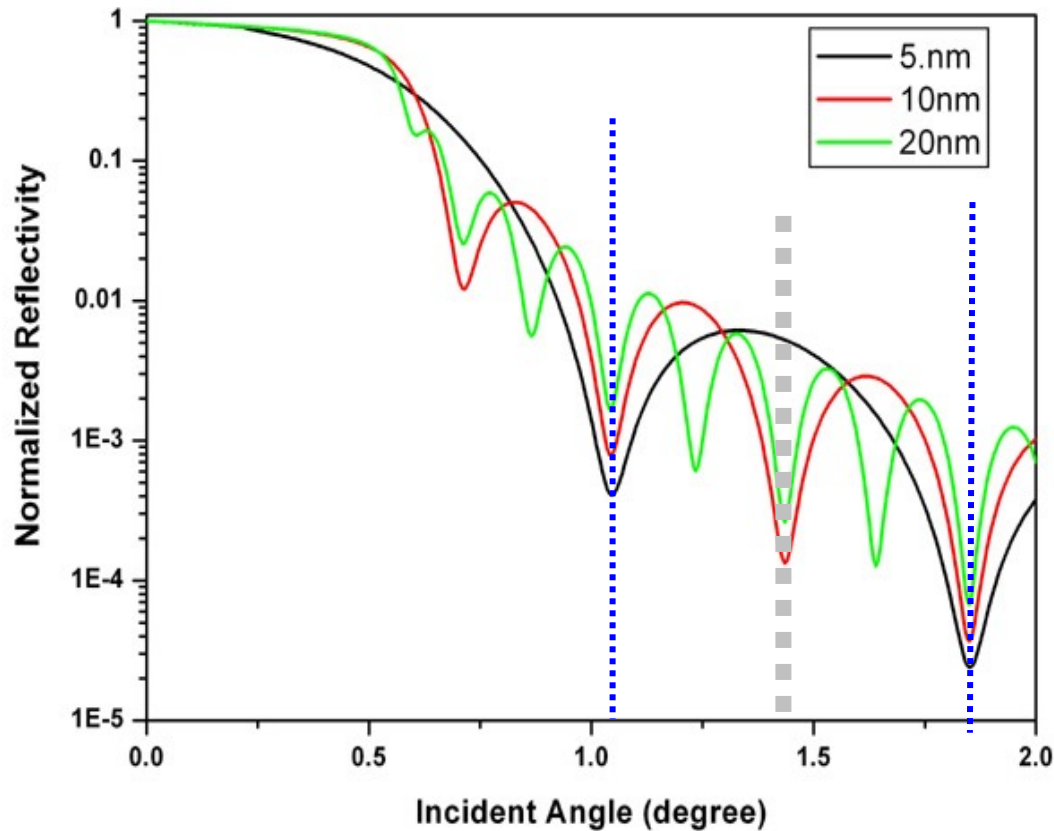
X—光反射分析技术

- 发生全反射的角度很小。
- 强度随着角度的增大而迅速减弱。
- 出现了振荡峰。



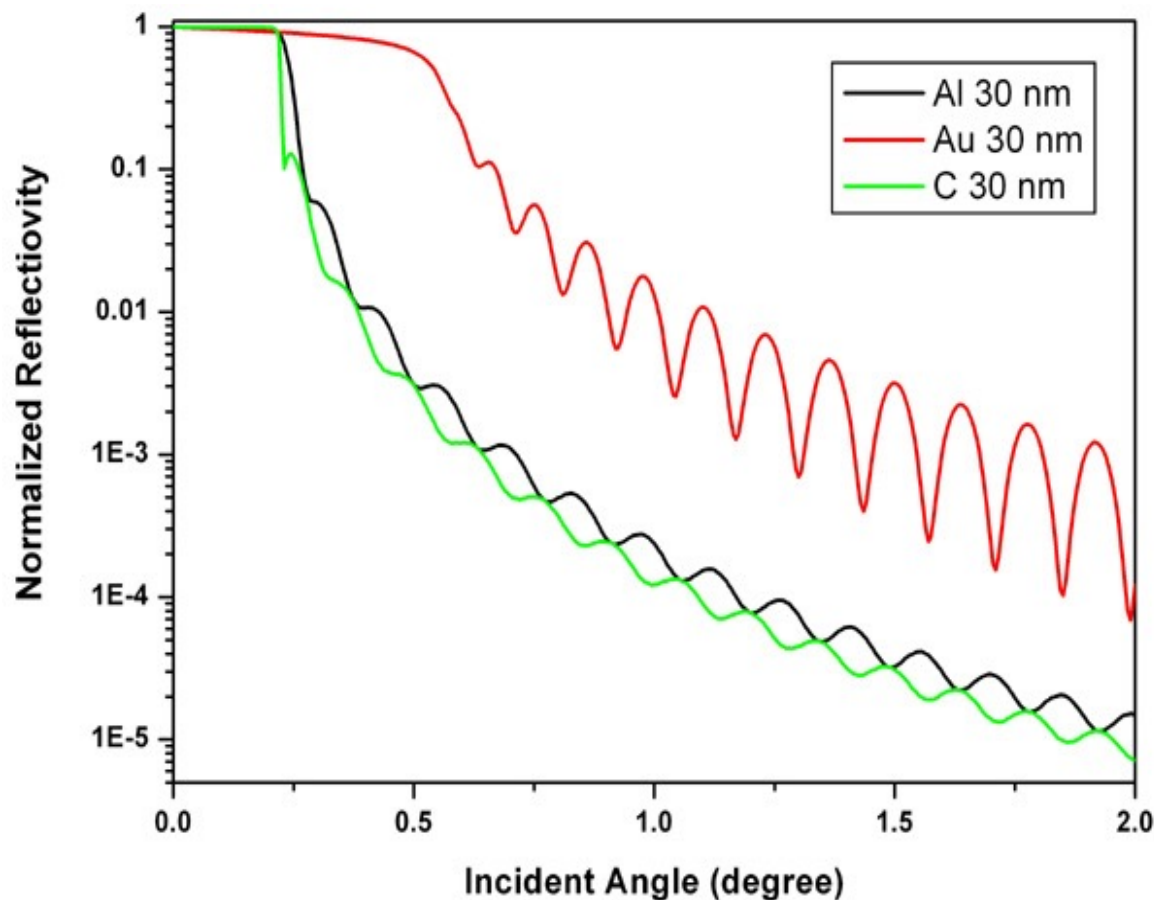
硅片上沉积的碳薄膜材料的多层膜结构。

膜厚对单层膜的反射率的影响



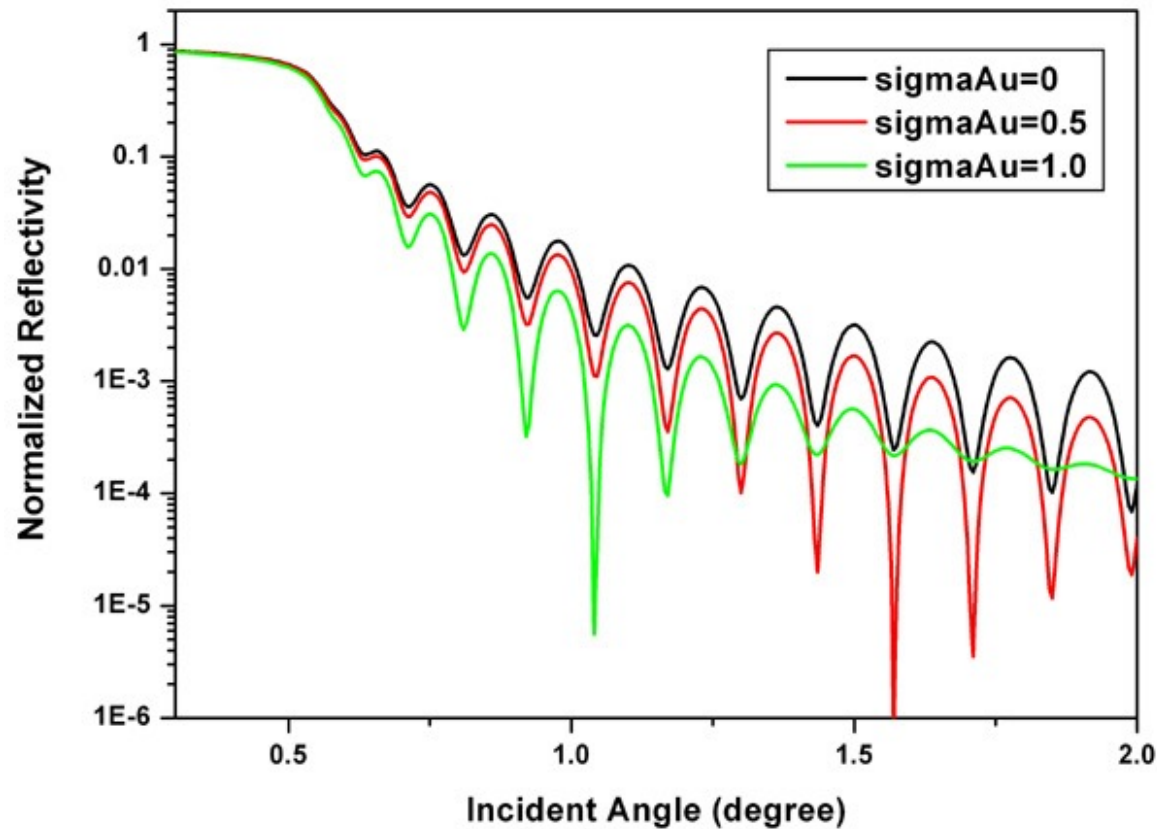
厚度不同的金膜对X光的反射曲线。图中看出，随着膜的厚度的增加，振荡峰的周期发生了变化。

电子密度（折射率）对反射率的影响



膜的电子密度的大小，决定了全反射临界角度的大小；膜的电子密度与基片的电子密度的差异大小，决定了振荡峰的强弱。

膜的表面粗糙度对反射率的影响



固定基片的粗糙度为0时，表面粗糙度降低了反射率的大小。

Decay the reflectivity.