

上次课程知识点回顾

- AFM的扩展应用
 - Nanolithography
 - Nanoindentation
 - Nanoscratching
 - Nanomanipulation
- X射线衍射 (XRD)
 - X射线研究历史
 - X射线性质：电磁波，波长，波粒二象性，无反射、折射
 - XRD的应用范围
 - X射线的产生
- X射线谱
 - 连续谱：管电压、管电流、靶材
 - 特征谱：原理，K系组成
 - 莫塞利定律

莫塞利定律

特征X射线谱的频率（或波长）只与阳极靶物质的原子结构有关，而与其他外界因素无关，是物质的固有特性。1913~1914年莫塞利发现物质发出的特征谱波长与它本身的原子序数间存在以下关系：

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = K(Z - \sigma)$$

根据莫塞利定律，将实验结果所得到的未知元素的特征X射线谱线波长，与已知的元素波长相比较，可以确定它是何元素。它是X射线光谱分析的基本依据

莫塞利定律

原子各壳层上电子束缚能为：

$$E_n = 2\pi^2 m e^4 (Z - \sigma)^2 / h^2 n^2$$

E_n 主量子数为 n 的壳层上电子的能量

m 电子质量

Z 原子序数

σ 常数

n 主量子数， K 层为1， L 层为2

莫塞利定律

当电子从**L**能级向**K**能级跃迁时，释放的**X**光子的能量：

$$h\nu_{K_{\alpha}} = E_K - E_L = 2\pi^2 me^4 (Z - \sigma)^2 / h^2 \bullet (1/n_K^2 - 1/n_L^2)$$

$$\frac{hc}{\lambda_{K_{\alpha}}} = 2\pi^2 me^4 (Z - \sigma)^2 / h^2 \bullet (1 - 1/4)$$

$$\frac{1}{\lambda_{K_{\alpha}}} = 3/4 \bullet 2\pi^2 me^4 (Z - \sigma)^2 / h^3 c = 3/4 K (Z - \sigma)^2$$

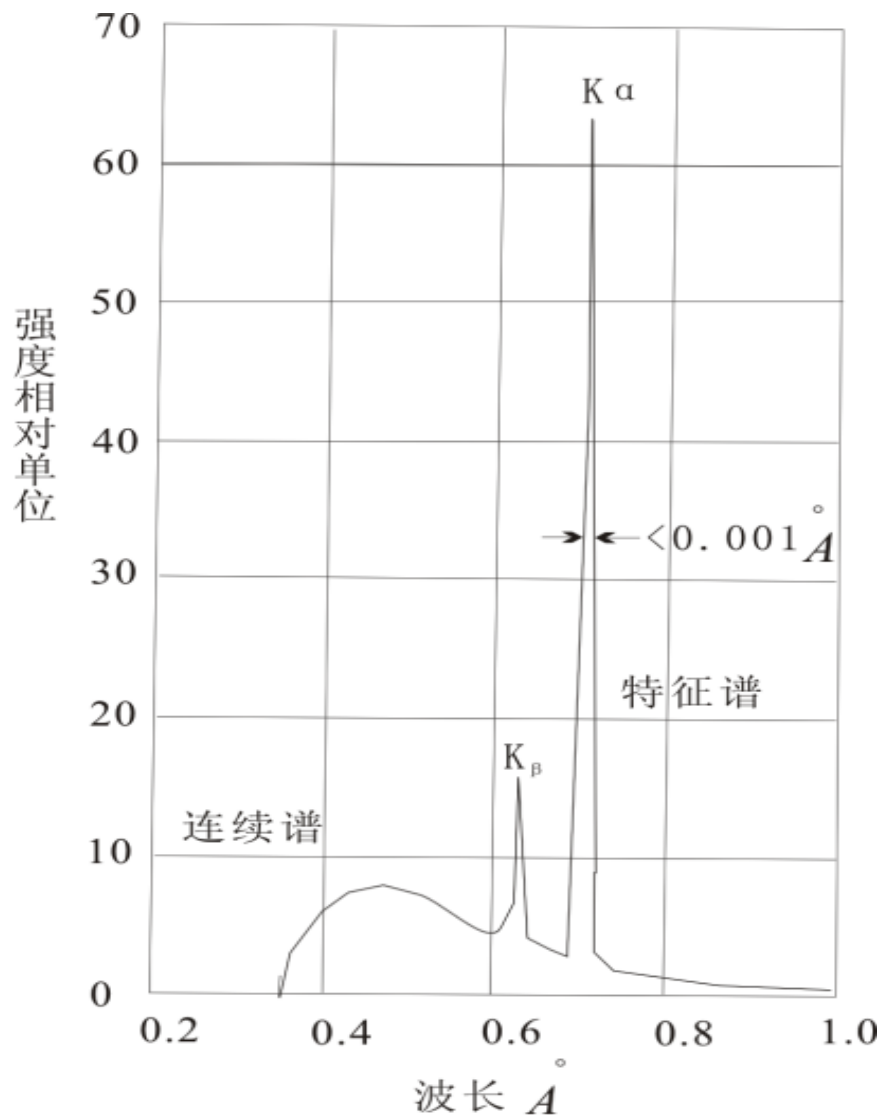
莫塞利定律

显然：

$$\frac{1}{\lambda_{K_{\beta}}} > \frac{1}{\lambda_{K_{\alpha}}}$$

M层电子向**K**层跃迁时产生的**X**射线能量高于**L**层向**K**层跃迁时产生的**X**射线；**但M**层电子向**K**层跃迁的几率却小于**L**层。因此 K_{β} 的强度小于 K_{α} 。

特征X射线



Mo靶X光管发出X光谱强度（35kV时）

特征X射线

要使得靶材料的 K 层电子被激发出去，加速电子的能量 eV_k 应该大于 K 层电子的结合能 E_k 。特征谱线的强度随加速电压和管电流的提高而增加：

$$I_{\text{特}} = Ki(V - V_K)^{1.5}$$

通常为了得到高信噪比的特征谱线，工作电压 V 一般为 V_k 的3~5倍。

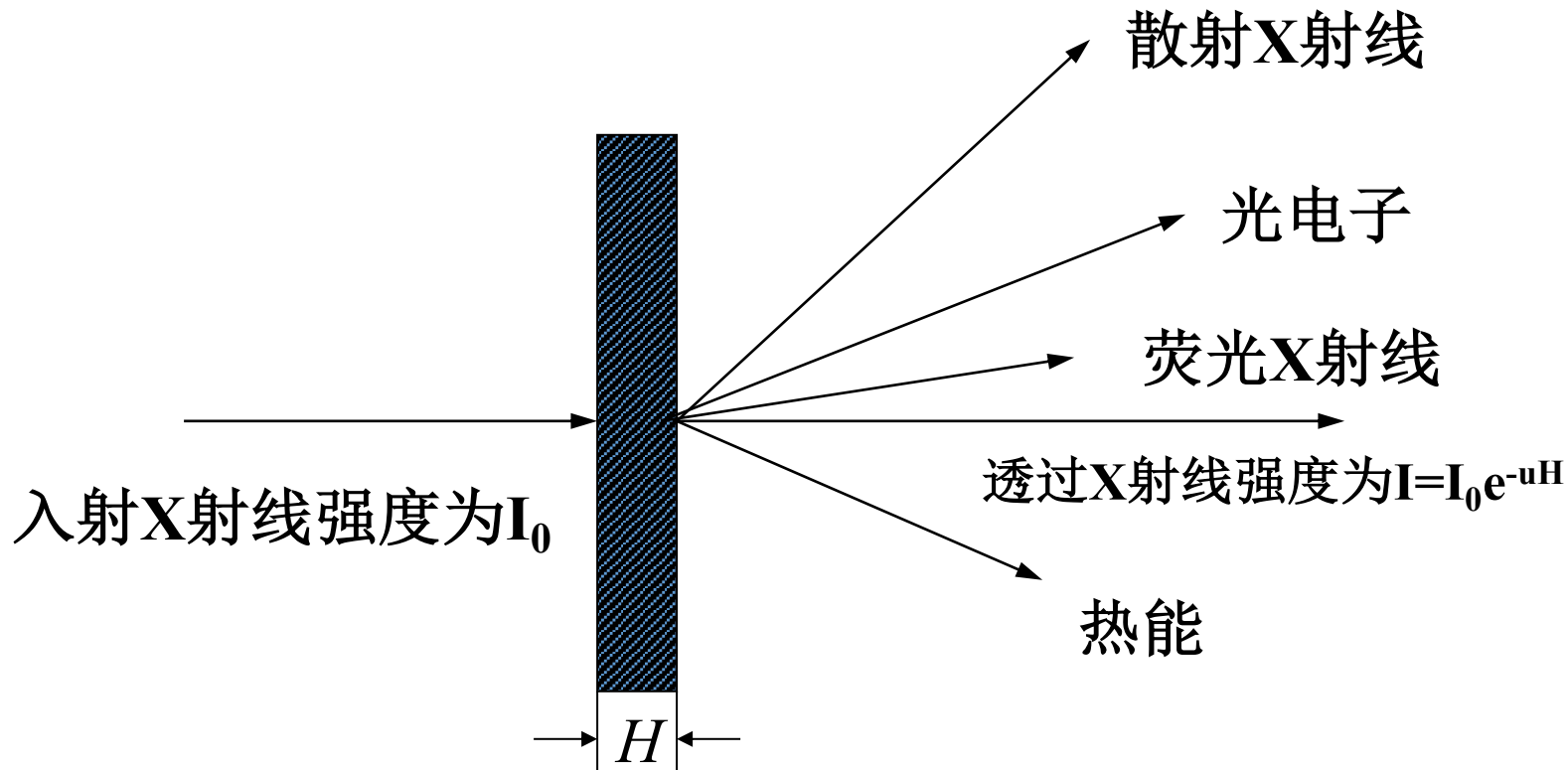
X射线与物质的相互作用

X射线与物质产生物理、化学和生化作用，引起各种效应，如：

- 使一些物质发出可见的荧光；
- 破坏物质的化学键，使新键形成，促进物质的合成
- 引起生物效应，导致新陈代谢发生变化；

X射线与物质之间的物理作用，可分为X射线散射和吸收。

X射线与物质的相互作用



X射线的吸收

强度为 I_x 的X射线通过深度为 x 处的 dx 厚度物质时，其强度的相对衰减与 dx 成正比：

$$dI_x / I_x = -\mu_L dx$$

其中： μ_L 为线吸收系数（与物质种类有关）
积分得：

$$I = I_0 e^{-\mu_L x}$$

X射线的吸收

通常将X射线的吸收写成下列公式：

$$I = I_0 e^{-\mu_L x} = I_0 e^{-\mu_m \rho x}$$

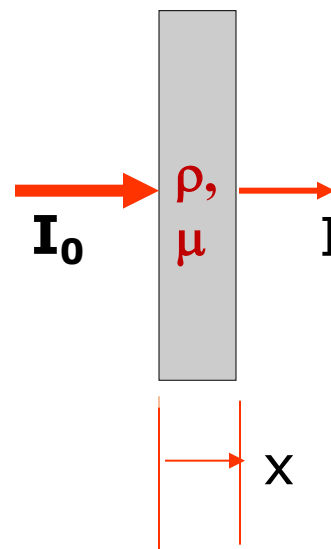
其中： I 透过强度；

I_0 入射强度；

x 物质厚度；

ρ 物质密度；

$\mu_m = \mu_L / \rho$ ，质量吸收系数，为X射线通过单位面积、单位质量物质后强度的相对衰减量，是反映物质本身对X射线吸收性质的物理量。



X射线的吸收

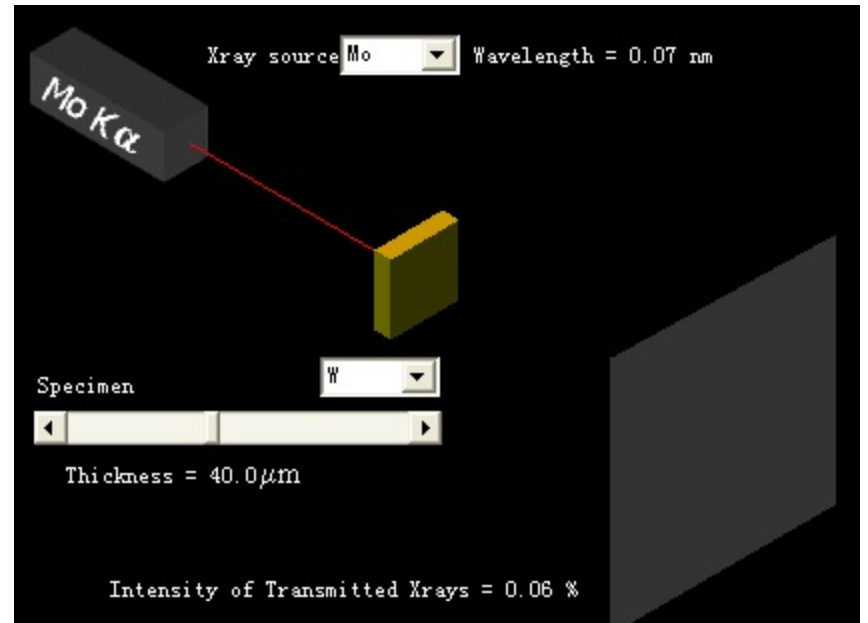
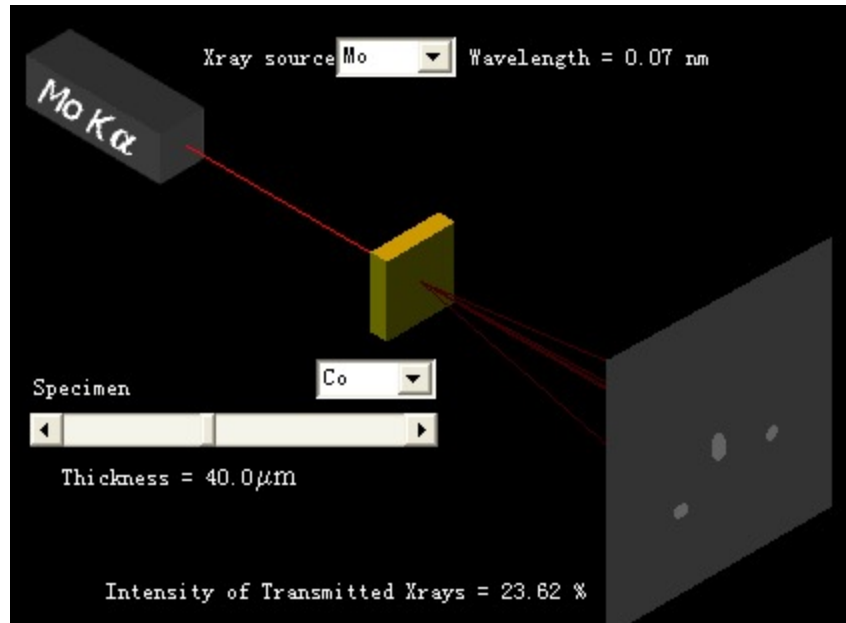
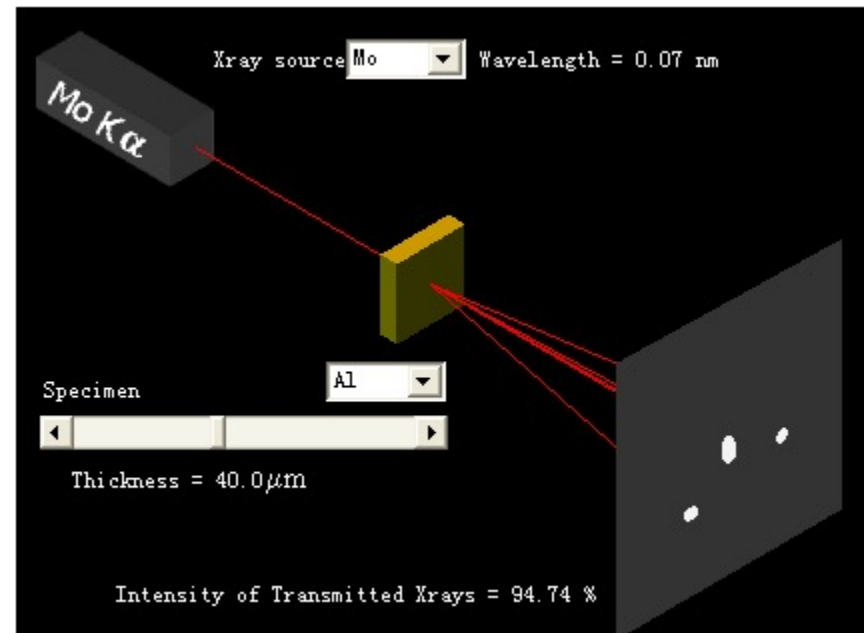
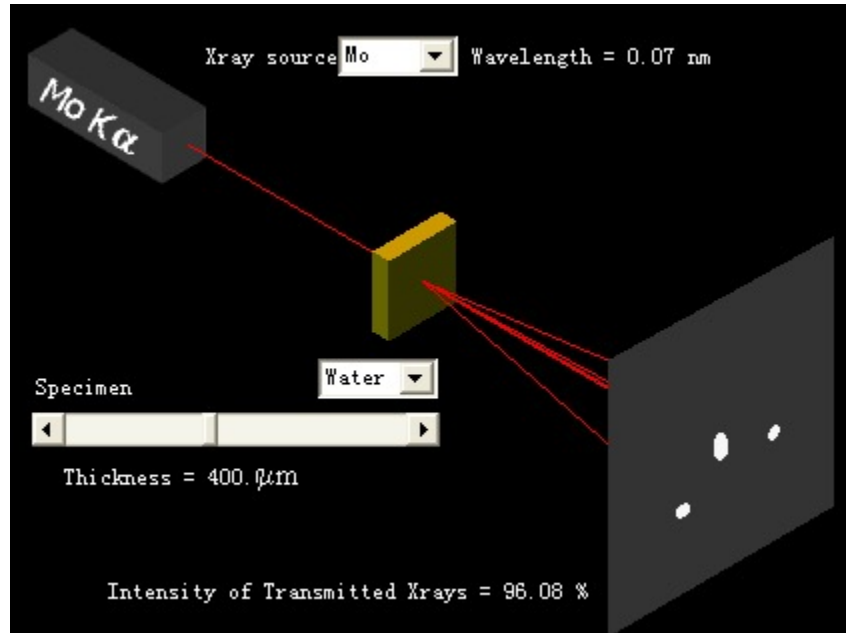
质量吸收系数的大小与入射X射线的波长及吸收体材料的原子序数有关：

$$\mu_m \approx K \lambda^3 Z^3$$

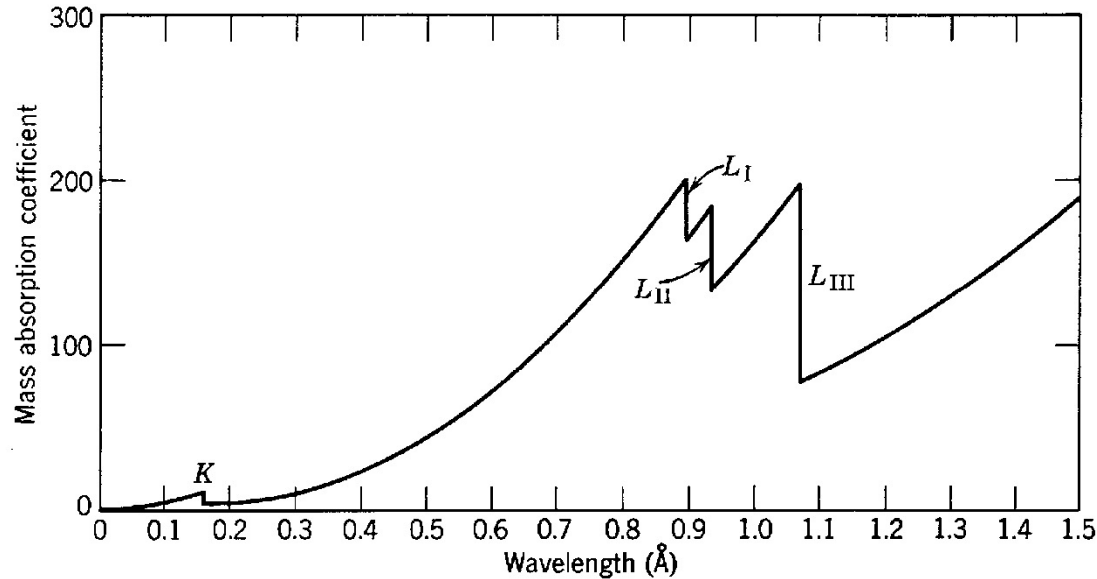
$$Z \uparrow \longrightarrow \mu_m \uparrow$$

$$\lambda \uparrow \longrightarrow \mu_m \uparrow$$

吸收与原子序数的关系



吸收与波长的关系

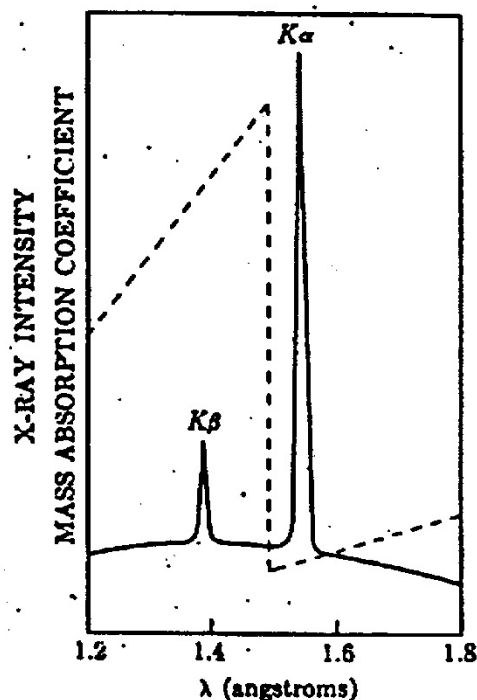


当入射光子的能量等于或略大于吸收体原子某壳层电子的结合能时，此光子很容易被电子吸收，获得能量的电子从内层溢出，成为自由电子——**光电子**

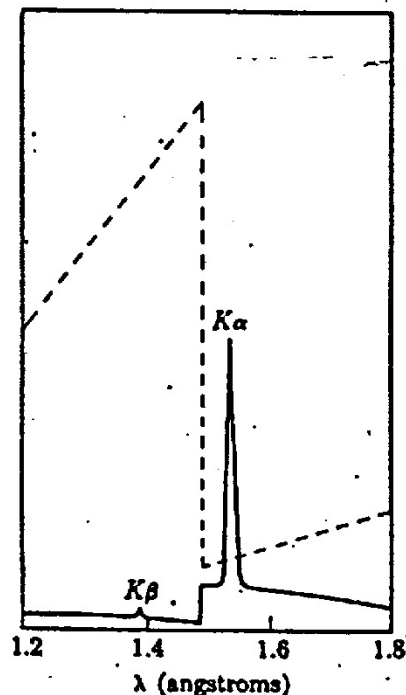
同时外层电子向内层跃迁，释放**X射线荧光**或激发**俄歇电子**。激发**K**层电子所产生的吸收叫**K吸收限** (λ_K)

X射线的滤波

利用上述吸收突变原理，可以合理地选用滤波材料。当某一物质的K吸收限 λ_K 在入射光的 $\lambda_{K\alpha}$ 和 $\lambda_{K\beta}$ 之间时，它对 K_β 特征谱峰的吸收很强烈，而对 K_α 则很少吸收，这样就可以实现单色的特征辐射。



(a) No filter



(b) Nickel filter

滤波前

$$I_{K_\alpha} : I_{K_\beta} = 5 : 1$$

滤波后

$$I_{K_\alpha} : I_{K_\beta} = 600 : 1$$

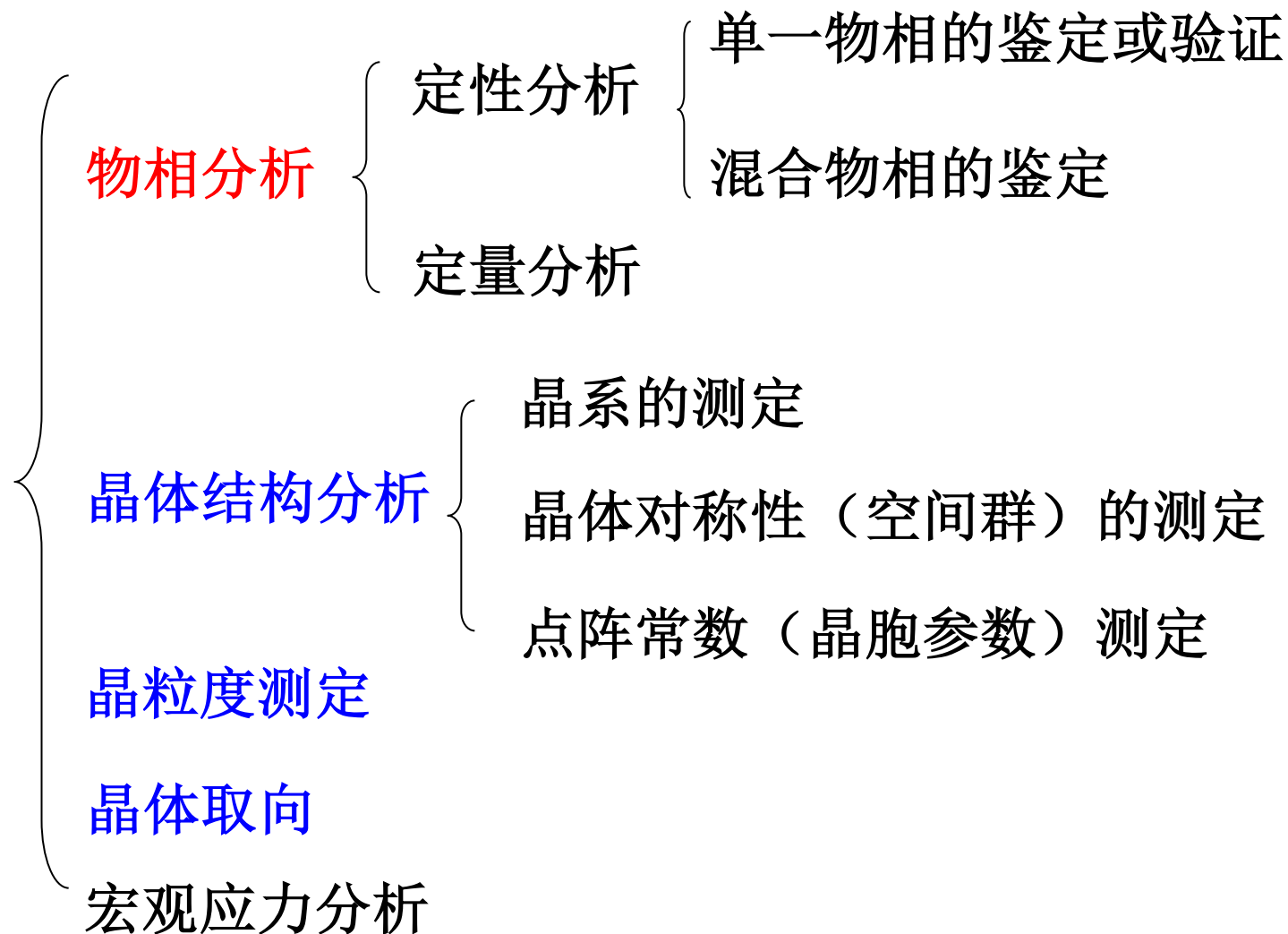
滤波材料的选择

滤波材料一般是比较靶材料原子序数小1或2的元素。

靶材料	Ag	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
滤波材料	Pd	Nb, Zr	Ni	Co	Fe	Mn	V

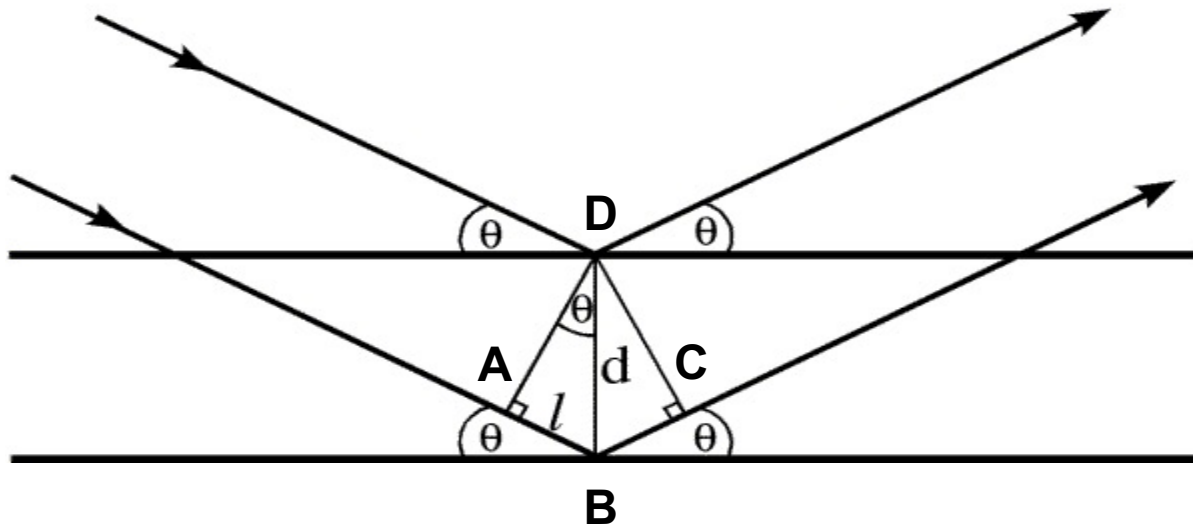
目前部分衍射仪是通过单晶单色器来获得特定波长的X射线。

X射线衍射分析应用



布拉格方程的导出

X射线有强的穿透能力，在X射线作用下晶体的散射线来自若干层原子面，除同一层原子面的散射线互相干涉外，各原子面的散射线之间还要互相干涉。这里只讨论两相邻原子面的散射波的干涉。过D点分别向入射线和反射线作垂线，则AD之前和CD之后两束射线的光程相同，它们的程差为 $\delta = AB + BC = 2d\sin\theta$ 。



布拉格方程的导出

当光程差等于波长的整数倍时，相邻原子面散射波干涉加强，即干涉加强条件（**布拉格方程**）为：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

式中： n -整数，“反射”**级数**（衍射级数）。一组（ hkl ）随 n 值的不同，可能产生 n 个不同方向的反射线。

θ -掠射角、布拉格角、半衍射角。 2θ 称为衍射角。

d -晶面间距， λ -X射线波长。

这个关系式首先由布拉格父子导出，故称为布拉格方程。同时期俄国晶体学家吴里夫（**ВУЛИБФ. Т. В.**）也独立地推导出了这个关系式，因此也称之为吴里夫-布拉格方程。

布拉格定律的讨论—选择反射

X射线在晶体中的衍射，实质上是晶体中各原子相干散射波之间互相干涉的结果。但因衍射线的方向恰好相当于原子面对入射线的反射，故可用布拉格定律代表反射规律来描述衍射线束的方向。

在以后的讨论中，常用“反射”这个术语描述衍射问题，或者将“反射”和“衍射”作为同义词混合使用。

但应强调指出，X射线从原子面的反射和可见光的镜面反射不同，前者是有选择地反射，其选择条件为布拉格定律；而一束可见光以任意角度投射到镜面上时都可以产生反射，即反射不受条件限制。

因此，将X射线的晶面反射称为选择反射，反射之所以有选择性，是晶体内若干原子面反射线干涉的结果。

布拉格定律的讨论—限制条件

由布拉格公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可知, $\sin\theta = n\lambda/2d$, 因 $\sin\theta < 1$, 故 $n\lambda/2d < 1$ 。

为使物理意义更清楚, 现考虑 $n = 1$ (即1级反射) 的情况, 此时 $\lambda/2 < d$, 这就是能产生衍射的限制条件。

它说明用波长为 λ 的X射线照射晶体时, 晶体中只有面间距 $d > \lambda/2$ 的晶面才能产生衍射。

例如的一组晶面间距从大到小的顺序: 2.02\AA , 1.43\AA , 1.17\AA , 1.01\AA , 0.90\AA , 0.83\AA , 0.76\AA当用波长为 $\lambda_{k\alpha} = 1.94\text{\AA}$ 的铁靶照射时, 因 $\lambda_{k\alpha}/2 = 0.97\text{\AA}$, 只有四个 d 大于它, 故产生衍射的晶面组有四个。如用铜靶进行照射, 因 $\lambda_{k\alpha}/2 = 0.77\text{\AA}$, 故前六个晶面组都能产生衍射。

布拉格定律的讨论—干涉面和干涉指数

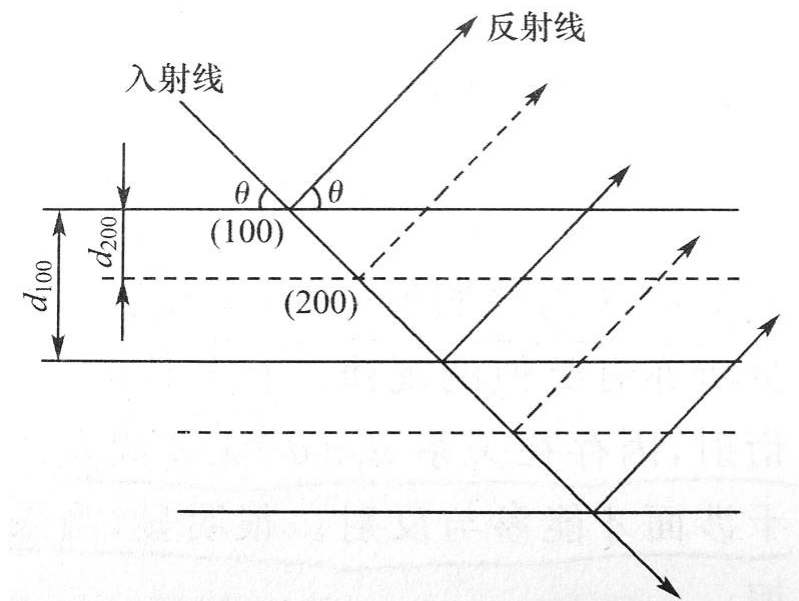
布拉格方程中的 n 称为反射级数。由两个平行晶面反射出的X射线束，其波程差用波长去量度所得的整份数就等于 n 。假设X射线照射到晶体的(100)面，而刚好能发生二级反射，则：

$$2d_{100}\sin\theta = 2\lambda \quad (1)$$

假设在每两个(100)晶面中间插入一组原子分布与之完全相同的面(200)，此时相当于(200)发生了一级反射，则有： $2d_{200}\sin\theta = \lambda$

$$\text{又可以写作：} 2(d_{100}/2)\sin\theta = \lambda \quad (2)$$

式(1) (2)相当。



布拉格定律的讨论—干涉面和干涉指数

为了方便，常将布拉格公式改写成。

$$2 \frac{d_{hkl}}{n} \sin \theta = \lambda$$

如令 $d_{HKL} = \frac{d_{hkl}}{n}$ ，则 $2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$

这样由 (hkl) 晶面的 n 级反射，可以看成由面间距为的 (HKL) 晶面的1级反射，(hkl) 与 (HKL) 面互相平行。

视频展示

X射线晶体学基础

晶体是由原子在三维空间中周期性排列而成的物质。
晶胞是能够充分反映整个晶体结构特征的最小结构单元。

晶胞的选择

- 能反映整个结点分布所具有的周期性和对称性；
- 棱与棱之间的直角尽可能最多；
- 体积最小。

晶胞通常为平行六面体，单位平行六面体的棱长 a 、 b 、 c 及夹角 α 、 β 、 γ 称晶格常数。

七个晶系

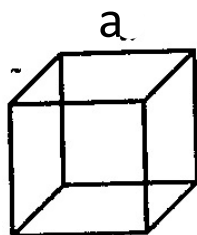
晶系 晶轴及夹角

晶胞

立方

$$a=b=c$$

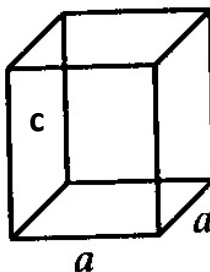
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



四方

$$a=b \neq c$$

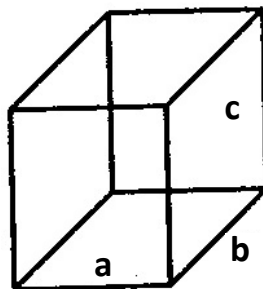
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



正交

$$a \neq b \neq c$$

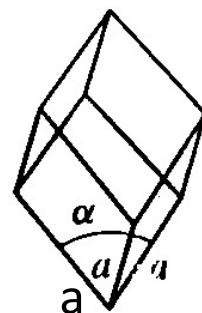
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



三方

$$a=b=c$$

$$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$$

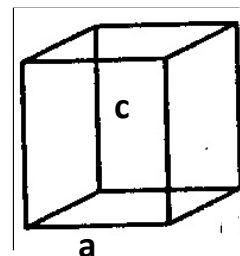


六方

$$a=b \neq c$$

$$\alpha=\beta=90^\circ$$

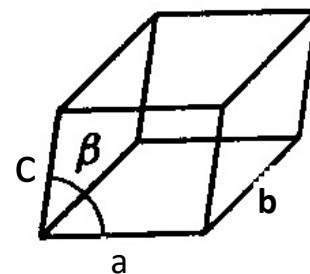
$$\gamma=120^\circ$$



单斜

$$a \neq b \neq c$$

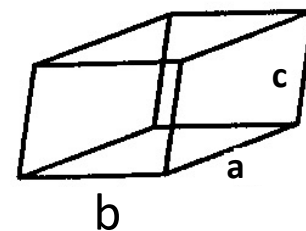
$$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$$



三斜

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



14个点阵

立方晶系： $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

简单立方、体心立方、面心立方

四方晶系： $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

简单四方、底心四方

六方晶系： $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ；

简单六方

三方晶系： $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ；

简单三方

正交晶系： $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

简单正交、底心正交、体心正交、面心正交

单斜晶系： $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ ；

简单单斜、底心单斜

三斜晶系： $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ ；

简单三斜

晶面和晶面指数

晶面：在晶格中，通过任意不在同一直线上的三个格点的平面，称为晶面，描写晶面方位的一组数为晶面指数。

- (1) 平行晶面组成晶面族，晶面族包含所有格点；
- (2) 晶面上格点分布是周期性的；
- (3) 同一晶面族中的每一个晶面上格点分布是相同的；
- (4) 在同一晶面族中相邻晶面间的距离相等。

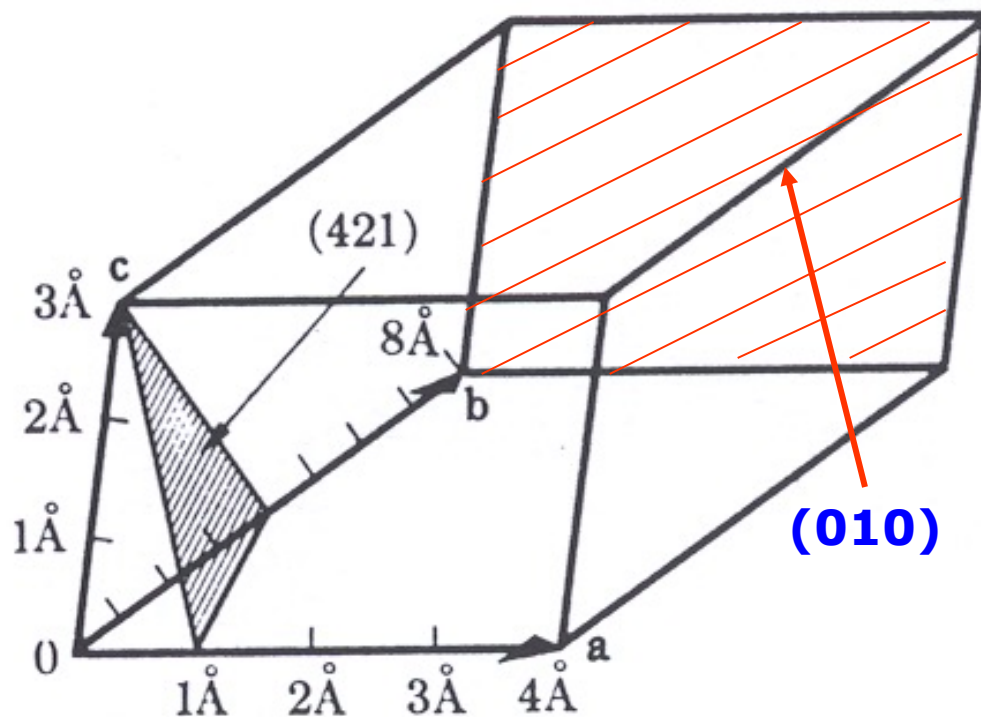
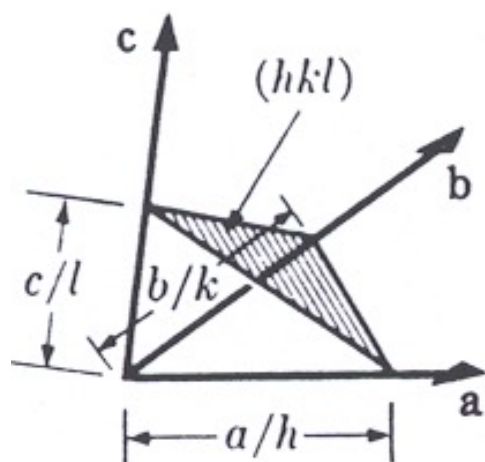
晶面和晶面指数

晶面指数又称米勒指数(英国W. H. Miller 1839)

确定步骤:

- 确定晶胞的坐标轴X、Y、Z，并用a、b、c分别表示单胞的棱长；
- 求待标晶面在X、Y、Z轴上的截距 pa 、 qb 、 rc ，得截距系数 p 、 q 、 r ；
- 取截距系数的倒数比 $1/p : 1/q : 1/r = h : k : l$ （为最小整数比）；
- 去掉比号、以小括号括起来，写为 $(h\ k\ l)$ 。

晶面和晶面指数



(010)

a	b	c
4Å	8Å	3Å
$1/4$	$4/8$	$3/3$
4	2	1
h	k	l

a	b	c
4Å	8Å	3Å
∞	8Å	∞
$4/\infty$	1	$3/\infty$
0	1	0
h	k	l

晶面和晶面指数

补充说明：

- 若晶面平行于某晶轴，则该晶轴上的截距系数为 ∞ ，其倒数 $1/\infty$ 为0，即晶面在该晶轴上的指数为0。
- 如果晶面与晶轴相交于负端，则在指数上部标一“-”号，如 $(00\bar{1})$ 。
- 互相平行的晶面可用同一晶面指数表示，即 $(h\ k\ l)$ 可代表相互平行的一组晶面。

晶向和晶向指数

晶向：通过晶格中任意两个格点的直线称为晶列，晶列的取向称为晶向。描写晶向的一组数为晶向指数。

- (1) 平行晶列组成晶列族，晶列族包含所有格点；
- (2) 晶列上格点分布是周期性的；
- (3) 晶列族中的每一个晶列上格点分布是相同的；
- (4) 在同一平面内相邻晶列间的距离相等。