

X 射线衍射进展简介*

解其云 吴小山[†]

(南京大学物理学院 南京 210093)

摘要 100 年前,劳厄等证明 X 射线对硫酸铜晶体具有衍射能力,揭开了 X 射线衍射分析晶体结构的序幕. 100 年的发展,X 射线衍射已经成为自然科学乃至医学、考古、历史学等众多学科发展的必备技术. 文章介绍了 X 射线衍射现象的发现历史,X 射线运动学和动力学理论的发展概况,并举例说明了 X 射线衍射在粉末多晶体、单晶体和人工功能晶体以及人工薄膜材料中的具体应用情况,最后简要展望了 X 射线衍射技术的发展前景.

关键词 X 射线衍射, X 射线衍射运动学理论, X 射线衍射动力学理论

The development of X-ray diffraction

XIE Qi-Yun WU Xiao-Shan[†]

(School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract One hundred years ago, Laue discovered the remarkable phenomenon of X-ray diffraction in a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystal, which gave rise to the new era of crystal structure determination based on X-ray diffraction. Over the past 100 years, this has played an important role in natural science, medicine, archeology, history and many other fields. This paper reviews the history of the discovery of X-ray diffraction, the fundamentals of kinematical and dynamical X-ray diffraction theory, as well as various specific applications in the study of polycrystalline powders, single crystals, artificial functional crystals, and thin film materials. Future prospects for the development of X-ray diffraction technology are briefly mentioned.

Keywords X-ray diffraction, X-ray diffraction kinematical theory, X-ray diffraction dynamical theory

1 引言

1895 年,伦琴发现了 X 射线. 在随后多年的研究中,科学家除发现 X 射线通过不同物质会留下衬度的像外(这个性能很快在医学上得到应用),还发现 X 射线很多其他特性,包括很强的穿透能力(甚至能穿透几厘米厚的铝板)、直线传播等,但对 X 射线的本质还很不清楚,还在热烈的探索和激烈的争论中. 这个争论持续了很多年,也困扰了科学界很多年:究竟 X 射线是一种粒子流还是一种波长很短的波? 而这个问题的解决却得益于几位当时很年轻的物理工作者的活跃思维、大胆推想和精细的实验,即劳厄及他临时组织的团队的协同研究的结果,

这就是劳厄的衍射理论与实验. 这个工作完成于 1912 年,成为 100 年前科学界最轰动的大事. 现在看起来虽然很粗糙的衍射斑点在当时的科学界起到一箭三雕的作用:(1)证实了晶体材料中相距几十到几百皮米(μm)的原子是周期性排列的;(2)这个周期排列的原子结构可以成为 X 射线的“衍射光栅”;(3)X 射线具有波动特性,是波长为几十到几百皮米的电磁波,并具有衍射的能力. 这个发现是划时代的,并开辟了今后 100 年长盛不衰的材料结构分析

* 国家自然科学基金(批准号:11274153, 10974081, 10979017)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB923404)资助项目;中国博士后面上资助项目(批准号:2011M500888)

2012-09-28 收到

[†] 通讯联系人. Email: xswu@nju.edu.cn

新时代,而且其生命力还在延续,新的方法、新的发现、新的理论还在层出不穷呈现.物质世界 95% 的固体物质都可看作是结晶态的,包括单晶和多晶.利用 X 射线与固体物质相互作用从而产生衍射这一特性,可以无损、快速和简单地鉴别固体物质的物相组成和晶体结构信息等.至今,利用 X 射线衍射数据所积累的大量晶体结构数据大规模地推进了物理学、材料学、化学等多学科快速发展,是现代科学技术进步的重要基础.随着 X 射线光源技术的进一步创新,尤其是同步辐射技术的应用,极大地提升了 X 射线衍射技术探测的极限,并体现在时间和空间两个方面.当然随着衍射理论和衍射技术(包括光源)的发展,物质结构分析不仅包括固体材料、非晶材料等,还包括气体等非凝聚体系、人工器件、生命有机体等.值此 X 射线衍射发现 100 周年之际,再次回顾这一重要探测技术的发展过程,总结和介绍 X 射线衍射技术的重要应用和进步是极为必要的.

2 X 射线衍射的发现

1912 年劳厄(Laue)、弗里德里希(Friedrich)和克里平(Knipping)发现晶体的 X 射线衍射现象^[1].这一重要发现在物理学发展的历史上具有举足轻重的作用.首先,X 射线衍射的发现证实了 X 射线波动性的内禀特性,是一种短波长的电磁波.其次,这一发现也是晶体具有周期结构的第一个并且是决定性的实验证据.在 X 射线与物质相互作用产生衍射这一现象中,“相互作用”是产生“衍射”结果的重要前提.人们已经非常清楚,当电磁波的波长与周期结构的客体(光栅等)的周期尺度相当时,电磁波将通过这些周期性的客体产生可以观测的衍射现象,从而可以获得客体的周期结构.X 射线衍射现象的发现恰恰证明 X 射线的波长和晶体内原子间距的线度是在一个量级的.劳厄的重要发现除证明 X 射线的波动性外,还开创了 X 射线晶体结构分析的新时代,也在传统光学领域引起了革命性变革.在研究可见光的时代,晶体通常被认为是具有各向异性的连续媒质.这就很好地说明了为什么用波长大约为原子间距 500 到 1000 倍的可见光波无法获得晶体的原子周期性结构,而短波长的 X 射线恰好弥补了可见光无法实现的内容.在 X 射线波段,晶体并非是连续的各向异性介质,而是由具有周期性排列的散射体(电子/原子)组成的.

劳厄所发现的晶体 X 射线衍射现象,其实是周

期性排列的原子对 X 射线散射的一种特殊表现.由于晶体的周期性特点,使得各相干散射波在某些方向出现干涉加强效应,而在其他方向则出现相消的干涉.劳厄认为晶体可以看成是一个天然三维光栅,借助于散射理论,可以推导出著名的劳厄方程,即

$$\begin{aligned} a(\cos\alpha_0 - \cos\alpha) &= h\lambda, \\ b(\cos\beta_0 - \cos\beta) &= k\lambda, \\ c(\cos\gamma_0 - \cos\gamma) &= l\lambda. \end{aligned}$$

式中 a, b, c 是晶体点阵基矢, $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ 是入射线和沿三个基矢方向原子列的夹角,而 α, β, γ 是衍射线和沿三个基矢方向原子列的夹角.劳厄方程给出了入射线方向和衍射线方向之间的关系.

劳厄衍射实验及理论解释深刻揭示了 X 射线的本质和晶体的原子结构特征,为晶体结构分析奠定了基础,引起了世界科学家的关注.1913 年,也就是劳厄发现晶体 X 射线衍射现象的第二年,英国布拉格(Bragg)父子为了更有效地测定晶体结构,提出了一个比劳厄方程更简单、更直接的公式,即人们现在所熟知的布拉格方程^[2]:

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

该公式推导时考虑了原子在晶体中组成的一系列原子平面,方程将衍射斑点和原子间的面间距 d 直接联系起来,并且可以证明方程在数学上和劳厄方程是完全等价的,是同一个自然规律的不同表述,但更为直观.同年,Ewald^[3]又引入反射球的概念,提出可以利用直观图解的方法来描述衍射定律:如图 1 所示,如果以 $|k_i| = |k_f| = 2\pi/\lambda$ 作为反射球的半径(这里 λ 为 X 射线的波长, k_i 和 k_f 分别为入射波矢和衍射波矢),则衍射条件可以表示为 $k_f - k_i = \Delta k$.

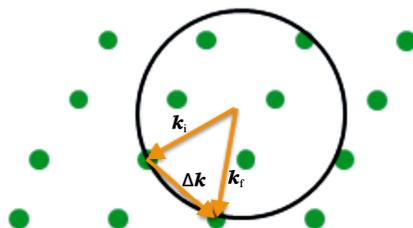


图 1 表征衍射条件的 Ewald 球及衍射矢量的关系

衍射方向可以从衍射定律得到,而衍射光束的强度的计算则涉及到运动学理论.运动学理论的要点是它只考虑了晶体中单个原子和入射 X 射线的一次作用,忽略了该原子和其他原子的散射波之间的相互作用.换句话说,它忽略了波的多重散射效应特别是折射波和衍射波的相互作用,这在少量原子的弱散射情况下是近似成立的,但不适用于大块完整晶体的散射情形.在运动学散射理论的基础上,考

虑原子热振动和光线在晶体内的异常色散,从而能精确地计算原子散射振幅和结构振幅的相位等物理量,进而导出衍射强度的计算公式.这个理论一直沿用至今,是在晶体结构分析中普遍采用的理论.运动学理论在以下几个方面获得了成功:(1)解决了衍射极大方位问题,在 $\theta = \theta_B$ 处满足 Bragg 定律—— $2d\sin\theta = \lambda$; (2)得到了衍射线宽反比于晶粒尺寸的结果,即 Scherrer 公式—— $\beta_{hkl} = k\lambda / (L_{hkl} \cos\theta)$; (3)预言了衍射强度与结构因子的平方成正比.但这一理论的局限性也是很明显的,最重要的一点是不考虑能量守恒定律.运动学理论认为, $I \propto N^2 |F_{hkl}|^2$, N 为晶胞数.当 N 很大时, I 很大,这与能量守恒不符.要使得理论更合理,更精确的理论必须建立,即要建立 X 射线衍射的动力学理论.

实际上, X 射线衍射动力学理论并不是为了完善 X 射线运动学理论而发展起来的,相反,动力学理论的建立要早于 X 射线运动学理论的建立.但由于完整晶体的获取及实验的精度问题,在很长的一段时间内没有得到实验的验证.动力学理论考虑了晶体中入射波和散射波之间的相互作用,以及 X 射线通过晶体的色散效应和散射引起的能量转移.英国学者布拉格把晶体看作是由大量原子构成的平行平面组成,而多重散射仍被忽略.达尔文(Darwin)^[4]对 X 射线的散射波做了严格的计算,并考虑了多波散射.通过半定量的处理,达尔文得到了理想晶体布拉格角的数学形式,指出反射不仅只出现在严格的布拉格角处,而且其邻域内也有反射.但在验证理论和实验结果是否一致的过程中,他们发现实验值与理论值存在明显分歧,前者要大 10 倍左右.这一矛盾导致达尔文提出单晶体中存在嵌镶结构(mosaic structures)的新概念:认为实际晶体是由存在取向差异的小晶体镶嵌而成.在这之后的 1916—1917 年间, Ewald^[5]又发表了一些重要理论,把原子看成是周期性偶极子排列,从基本散射过程出发来导出动力学理论:认为每一个谐振子的振动都是在所有其他谐振子的基本波场中的振动,特点是自洽. Ewald 方法中引入了入射波在晶体中色散的概念,从而预言了高度完整晶体的“Pendellosung”条纹.

1928 年, Bethe^[6]把晶体内的周期性势场看成是电子散射的“媒介”,从而发展了电子散射的动力学理论.这里特别提到 Bethe 的贡献是由于他运用了量子力学的方法,对进一步发展 X 射线和电子的散射理论都是非常重要的.所有以上的工作导致了劳厄^[7]在 1931 年发表的文章中称找到了证实

Ewald 理论的其他方法.他以正电荷分布在原子的中心,周围电子连续分布的模型代替了 Ewald 的偶极子模型.他指出,入射波的电场导致了电子的极化,极化强度正比于电场强度. X 射线动力学理论的基本问题是,求复周期介电常数的 Maxwell 方程的电磁波解,在其平面波理论中,对动力学衍射的基本概念进行了解释,如色散、Pendellosung 解、异常透射等. Darwin, Ewald, 及 Laue 是三位杰出的物理学家,他们发展了 X 射线散射的动力学理论的框架,特别是 Laue 处理问题的方法更优美和完全.许多近年来发展的动力学理论都是在此框架上发展起来的.按照先驱们的设计,科学家们已经建立起 X 射线衍射动力学的体系基础. 1941 年, Bormann 发现以他名字命名的效应——异常透射效应(Bormann effect)^[8],这是动力学理论的一个最具重要意义的早期实验,验证了动力学理论的正确性. 1945 年与 1950 年, Zachariasen^[9]及 James^[10]分别出版了两本动力学理论方面的专著,介绍了 Darwin, Ewald 和 Laue 的动力学理论框架. 1958 年, Lang^[11]建立了投射形貌技术——完整晶体的缺陷研究技术. 1959 年, Kato 和 Lang 等人观测到斜劈形晶体中的 Pendellosung 条纹^[12].为了解释实验结果, Kato 修改了 Laue 的理论,发展了动力学衍射的平面波理论,提出了球面波理论. 1962 年, Takagi^[13]提出了描述 X 射线衍射动力学散射理论的微分方程,类似于 Howie 和 Whelan^[14]建立的电子动力学散射的基本微分方程, Takagi 方程对解决任何畸变晶体中的动力学问题是强有力的工具. 随后, Penning 和 Polder^[15]对畸变晶体的动力学处理也提出相应的理论.至此,动力学理论的构架基本完成.

在实际晶体结构测定中,由于大多数晶体都存在取向有少量差异的嵌镶结构,因而我们较多采用的还是 X 射线衍射运动学理论.

3 X 射线晶体衍射的应用

3.1 X 射线粉末和薄膜衍射^[16,17]

早期晶体结构测定大多使用单晶体的 X 射线衍射.相比而言,单晶体的 X 射线衍射存在很多不足之处:一个突出的问题是单晶体的质量,或者说是单晶体的完整性,它直接限制了晶体结构的确定.另外,很多材料几乎得不到可以用于结构分析的单晶体,或者得不到纯净的单一相结构的单晶体,大大限制了材料结构的测定.科学家们一方面在追求各种

材料单晶体的获取,另一方面也在追求利用多晶体材料获得准确结构的方法.这在上个世纪 70 年代至 90 年代,由于结构精修技术的发展,使得利用多晶体解决材料结构成为可行.

前面我们详细介绍了 X 射线晶体衍射现象的发现以及相关衍射理论的发展史,人们已经认识到 X 射线衍射技术是实实在在的、能够延伸到物质内部结构的探测技术,研究对象涉及单晶体、多晶体、人工薄膜材料,乃至携带生命信息的 DNA 等无机和有机物质,在物理学、材料学和生命科学等多研究领域有着重要的广阔应用前景.在常规 X 射线衍射实验($\theta/2\theta$ 探测器样品联动扫描)中,人们记录的是倒易空间(衍射空间)的衍射强度在实空间中的一维投影,即通常所说的衍射强度 $I \sim 2\theta$ 衍射谱.衍射谱可以提供给人们 3 个信息:衍射峰的位置、强度和形状.对衍射谱的分析可以给出诸如晶体材料的物相种类和含量、晶胞参数、晶格应力与应变以及织构等方面的信息.

对于多晶平板试样,衍射运动学理论给出某一物相的(HKL)衍射峰的强度为

$$I_{HKL} = \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V_0^2} V F_{HKL}^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2M} \frac{1}{2\mu}$$

式中 I_0 和 λ 分别是入射 X 射线强度和波长, V_0 是试样的晶胞体积, V 是试样受 X 射线辐照的体积, F_{HKL} 是不包括温度因子的结构因子, P 是多重性因子, $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$ 是洛伦兹偏振因子, e^{-2M} 是温度因子,也称为 Debye-Waller 因子, μ 是试样的线吸收系数.

下面我们举一个利用 X 射线如何确定多晶粉末晶体结构的实例.研究对象是钙掺杂的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 材料.采用了悬浮熔区法(floating-zone)生长了 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 单晶,利用 Bragg-Brentano 几何模式对充分研磨的单晶样品进行了衍射谱的采集,采用步进模式,步长为 0.02 度,积分时间为 8s/步.利用通用结构分析系统(GSAS)的 Rietveld 全谱拟合方法对采集的 X 射线衍射谱进行结构分析.有关 Rietveld 精修方法的一些具体应用和对数据采集方法的要求可参阅文献[18,19].图 2 给出了典型 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 样品的实验谱、拟合谱和差谱.图 3 总结了拟合得出的各种结构参数.所有成分的拟合因子 R_p 和 R_{wp} 都小于 10%,说明拟合结构是可靠的.通过 X 射线衍射分析,可以看出:当 $x < 0.4$ 时,晶格参数 a, b 和 c 都随着 x 的增加而轻微地下降,单胞还是保持四方结构;而当 $x > 0.4$ 时,晶格

常数 c 明显地下降,同时当 $x > 0.6$ 时,晶格常数 a 和 b 变化曲线开始分离.这种结构的变化完全来自于 RuO_6 八面体的旋转和倾斜.如图 3 所示,随着 Ca 不断地替代 Sr,旋转角 ϕ 不断增加,并当 $x > 0.6$ 时趋于饱和;而当 $x < 0.4$ 时,倾斜角 θ 开始为零,仅当 $x > 0.6$ 时才有了急剧的增加.其中对于样品 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 中的 $\phi = 6.8^\circ, \theta = 0^\circ$ 和样品 $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 中的 $\theta = 14.8^\circ, \phi = 15.0^\circ$ 与中子衍射数据的拟合结果相吻合.

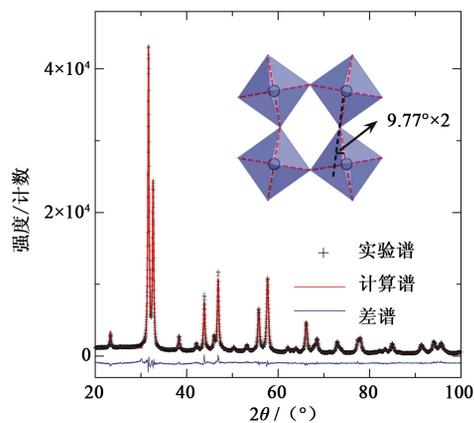


图 2 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 室温时的衍射强度谱,其中实验谱(+),计算谱(为红色线,见《物理》网刊彩图)、差谱(蓝色线).拟合因子分别为 $R_{wp} = 5.86\%, R_p = 4.33\%, \chi^2 = 5.683$.插图为 RuO_6 八面体的示意图

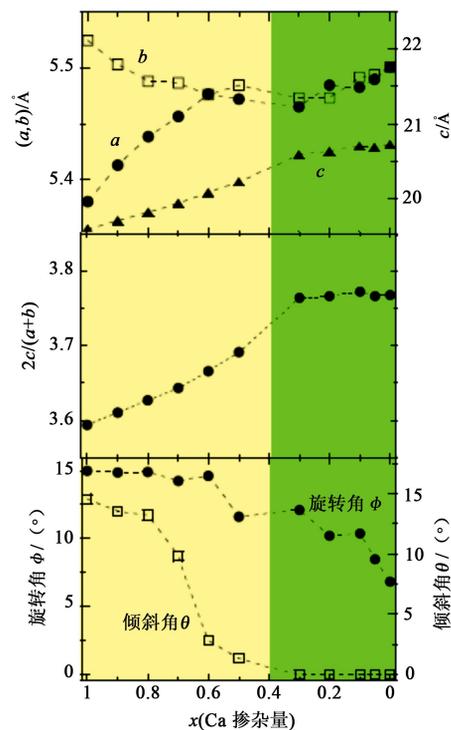


图 3 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 系列中各个结构参数随 Ca 掺杂量的变化曲线 (a)晶格常数 a, b, c 随 Ca 掺杂量的变化曲线;(b)参数 $2c/(a+b)$ 随 Ca 掺杂量的变化曲线;(c)旋转角 ϕ 和倾斜角 θ 随 Ca 掺杂量的变化规律

除了粉末 X 射线衍射外, X 射线衍射在薄膜材料中也有极广泛的应用. 研究薄膜材料的结构参数如厚度、应力分布、表面/界面粗糙度等信息对进一步优化制备工艺、改善材料性能具有重要指导意义. 由于同步辐射光源的利用, X 射线衍射已将薄膜结构表征推上了更高层面. 有关常规薄膜 X 射线表征方法, 如 X 射线反射率技术、X 射线漫散射技术、掠入射 X 射线衍射和倒易空间分布技术的理论方法介绍可以参阅本课题组在《物理》上发表的一篇文章^[20], 这里不做详细介绍. X 射线衍射, 特别是基于同步辐射 X 射线衍射, 可以表征原子尺度超薄膜的结构信息, 这是其他表征手段所无法实现的.

利用高分辨 X 射线衍射, 我们证实蓝宝石衬底上直接生长的 InN 薄膜存在两种区域, 分别对应着不同 In/N 摩尔比. 如图 4 所示, InN(0002) 峰劈裂成两个不对称峰, 通过拟合可以看出, 两个峰对应的面积比为 1:2. 进一步结合扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散谱 (EDX) 分析可知, 样品中存在富 In 区和贫 In 区, 两类区域的面积比正好是 1:2, 与 X 射线衍射结果完全吻合^[21].

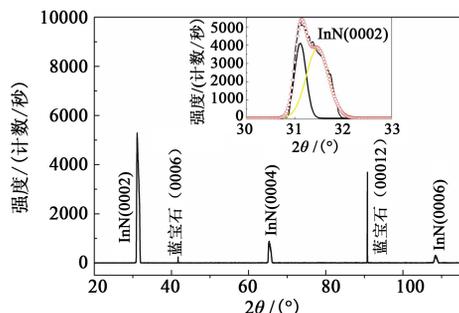


图 4 InN/Al₂O₃ 的室温衍射强度谱, 插图对应 InN(0002) 的实验衍射峰和拟合峰

利用同步辐射 X 射线衍射技术观察到半指数峰来证实 1×1 的 [SrTiO₃/SrRuO₃]₃₀ (STO/SRO) 氧化物超晶格的超薄结构 (每个周期仅 1 个单胞的 STO 和一个单胞的 SRO)^[22], 如图 5 所示. 对于 1/1 结构的 SRO/STO 超晶格来说, [001] 方向上的原子间距可以看成是 7.845 Å (STO 晶格参数与 SRO 晶格参数的简单叠加). 如果把原子面看成是一系列布拉格平面, 应用布拉格定律可以得出, 和实验波长 1.238 Å 相对应, 在 $\theta_b = 4.525^\circ$ 的角度处应该会出现半指数峰. 在实验中, 大约在布拉格角等于 4.5° 处, 确实观察到了这一半指数峰, 说明所生长的超晶格样品严格满足 1/1 结构要求.

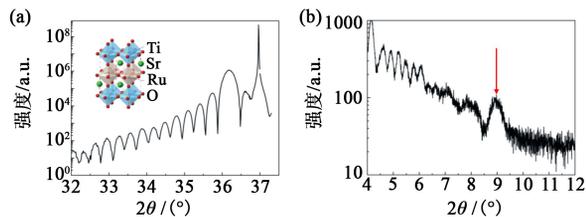


图 5 (a) 在 SrTiO₃ 衬底上生长的 STO/SRO 超晶格的室温广角 XRD 谱; (b) 在 SrTiO₃ 衬底上生长的 STO/SRO 超晶格的室温小角 XRD 谱

3.2 X 射线衍射貌相术和异常散射貌相术^[23,24]

虽然不存在适合于 X 射线工作的透镜, 但正是 X 射线衍射这一重要物理现象, 使得利用 X 射线也可以成像, 晶格充当了透镜的角色. X 射线衍射貌相术^[25,26] 是利用 X 射线在晶体中衍射的运动学及动力学理论对单晶体材料内部或表面微结构缺陷分布进行成像的一种技术. 利用 X 射线衍射貌相术对一个完整晶体进行成像, 所得到的图像是完全均匀的. 当晶体内部存在缺陷时, 缺陷附近点阵的间距或者点阵平面的取向会有局部变化, 在相应于缺陷周围的应力场区域内, 发生衍射强度的增强或减弱, 甚至不产生衍射, 造成像中相应部位的消光衬度或取向衬度. 或者由于晶体厚度的影响, 在出光面处会产生一些动力学衍射干涉条纹. 这些缺陷像和条纹一起叠加在均匀的动力学背底上, 构成了特征的衍射貌相. 根据貌相图中像的衬度变化规律, 可以探明晶体的完整程度, 测定缺陷的种类、组态和应变矢量等.

虽然 X 射线貌相术的分辨能力和光学显微镜类似, 约为 $1 \mu\text{m}$, 但 X 射线的穿透力很强, 能够无损伤地研究大块晶体中的缺陷分布. 和同样可以研究缺陷态的透射电子显微术相比, 非破坏性是 X 射线衍射貌相术具有的独特优势. 常规 X 射线衍射貌相术实验方法一般有透射投影貌相术 (Lang 法)^[27]、反射貌相术 (Berg-Barrett 法)^[28]、双晶貌相术和异常透射貌相术 (Borrmann 法)^[29]. 近年来, 随着激光技术、同步辐射技术的发展, 使得 X 射线衍射貌相术更加简单而且高效, 是一种强有力的缺陷探测技术. 关于这几种常规 X 射线貌相术的原理及方法介绍可以参阅文献^[23].

常规 X 射线貌相术由于入射光源的低强度和狭窄的波长分布等因素, 使得它的效率很低, 而且成像装置及操作精细而复杂. 特别对于常用的 Lang 貌相术, 虽然有很多优点, 但它一般只适合于吸收系数小、缺陷密度低的较完整晶体. 理论研究证明, 偏离严格布拉格条件大于 5×10^{-5} 弧度的衍射光对图

像的贡献都小到可以忽略不计的程度,也就是偏离完整晶格程度较大的区域在形貌图中是无法成像的.而基于同步辐射的 X 射线貌相术则不受这些条件的限制,因而是研究晶格缺陷的理想工具.同步辐射白光貌相术是一种装置简单、有广泛应用前景的方法.当一束截面为矩形或梯形的连续波长的同步辐射光入射到晶体样品后,各组晶面可以从连续波谱中选择合适的波长,各自进行 Bragg 衍射,在一张底片上可以同时得到各组晶面的 Laue 形貌图像.在白光形貌的诠释方面,由于衍射图像往往是多级反射像的重叠,而目前尚没有关于系统的多级干涉的白光动力学成像理论,因而一般我们用运动学理论来解释图像.缺陷类型在白光形貌中各自有明显的特征,成像过程中又能同时得到不同衍射矢量的形貌图,根据缺陷的衍衬特点和消光规律,很容易全面分析晶体内部的缺陷分布组态和结构.白光貌相术的另一个特点是可以对大取向差的孪晶、亚晶、铁弹畴等进行同时成像,即相邻的具有取向差的晶体区域分别以不同的波长和不同的 Bragg 角进行成像,从而在每一个形貌中它们的投影像会彼此重叠或错开.通过分析这几套花样之间的关系,能够精确地得到实际晶体中孪晶、亚晶的相对取向关系或它们之间的对称关系和晶界结构等.

总体说来,同步辐射貌相术的特点如下:

(1) 由于同步辐射通量大、亮度高,使得曝光时间可从几小时或几十小时缩短到几秒或者几分钟,不但节省时间,而且还将带来其他优越性.

(2) 由于同步辐射具有连续光滑的谱线,可以拍摄白光形貌而无需精确调节晶体的取向.对于单色光形貌,可以用单色器任意选择合适的波长,有利于避开某些元素的吸收限和提高像的分辨率.

(3) 白光形貌可以一次拍摄很多衍射矢量,利用不同衍射矢量的位错像的消光情况,可以一次定出 Burgers 矢量.

(4) 由于同步辐射光束准直性好,就有可能加大光源到样品之间的距离.由于样品周围有足够大的空间,可以安装一定的装置(如环境室)来改变实验条件,加上曝光时间短,可以进行 X 射线形貌的原位动态观察.

中国科学院物理研究所和南京大学早期在同步辐射貌相结构缺陷分析方面都进行过大量的工作,南京大学蒋树声课题组早期的部分工作包括异常散射貌相术观测 180° 反相畴结构^[30-33],这些工作极大地丰富了 X 射线貌相分析内容,拓宽了 X 射线貌相

术的应用领域.对于晶体的 X 射线衍射,晶胞的结构因子为

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)] = A_{hkl} + iB_{hkl},$$

其中 hkl 为衍射晶面指数, N 为晶胞原子总数, f_j 为第 j 个原子的散射因子, (X_j, Y_j, Z_j) 为其原子坐标. A_{hkl} 和 B_{hkl} 分别代表结构因子的实部和虚部,即

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)],$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)].$$

对于 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射,其结构因子为

$$F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = A_{hkl} - iB_{hkl},$$

F_{hkl} 和 $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ 是共轭复数,因此,

$$|F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2.$$

由于衍射强度 I_{hkl} 正比于 $|F_{hkl}|^2$, 因此对某一晶面 (hkl) , 从理论上讲, hkl 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射强度应该相同, 此即 Friedel 定律.

但是, 当 X 射线波长接近组分原子的吸收边时, 由于强的吸收效应, 该原子的散射因子 f_j 将出现虚部, 即

$$f_j = f_{oj} + f_j' + if_j'',$$

其中 f_{oj} 为常规汤姆逊散射因子, f_j' 和 f_j'' 分别是异常散射因子的实部和虚部. 此时, A_{hkl} 和 B_{hkl} 也将包含有虚部, 因此一般

$$|F_{hkl}|^2 \neq |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$$

即 Friedel 定律失效. Friedel 定律的失效仅对于无对称中心的晶系成立, 因为如果引入对称中心, 由于原子分布 (X_j, Y_j, Z_j) 的中心对称, $|F_{hkl}|$ 仍将保持和 $|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$ 相等.

在上述理论基础上, 我们在研究铁电体时, 发展了一种利用反常散射效应增强 180° 畴衬度, 以观察研究其组态分布的新的实验手段.

铁电晶体的自发极化决定了晶体在铁电相时无对称中心. 但其顺电相, 晶体是有对称中心的, 只是在顺电-铁电相变中, 某些原子或离子偏离了中心对称位置而自发地沿着某一特定方向发生位移, 导致自发极化出现. 原子在相变中的位移, 可以沿由原型相的中心对称性决定的两个等价的相反方向之一进行, 这样就可以在铁电相形成两种具有相反自发极化的铁电畴, 即 180° 反平行畴. 这种畴的存在是铁电体的基本特征之一, 也是铁电畴人工极化反转的前提. 当一束 X 射线入射到晶体, 如果晶体中存在 180° 畴, 且其中正畴以 hkl 发生衍射, 则负畴必然

以 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 衍射. 正、负畴衍射强度差异强烈地依赖于位移原子散射因子的虚部, 也即若入射光波长越接近于位移原子吸收边, 衬度差将越强烈. 如果我们以 Friedel 对 (hkl) 和 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 的形式对晶体分别拍摄两张形貌照片, 则晶体中的 180° 畴将出现所谓“衬度反转”.

180° 畴的观察对光学显微术及普通 X 射线貌相术来说很困难. 利用同步辐射的连续谱特性, 通过选择合适波长以接近 As 原子吸收边的方法, 可以成功地观察到 KTiOAsO_4 (KTA) 貌相术晶体中的反平行畴及其衬度反转行为^[34]. 如图 6 所示, 对于 (004) 和 $(0\bar{0}4)$ 反射, 可以看到两条垂直的条纹(如箭头所指), 但注意到它们的衬度出现了反转, 这可以归结为反平行畴的异常散射现象. 早年, 人们利用同步辐射白光貌相术也研究了非线性光学晶体 (LiB_3O_5) (LBO) 和 $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NYAB) 包含的缺陷及微结构^[35], 探讨缺陷的形成机制, 为生长高质量的完美大单晶提供了丰富的数据, 为该晶体的实际应用提供了保障. 对 NYAB 晶体的位错观察发现, 晶体内位错密度低, 其位错大部分分布于原生晶体的表面, 并指出它们的形成与生长后期过快的冷却速度有关.

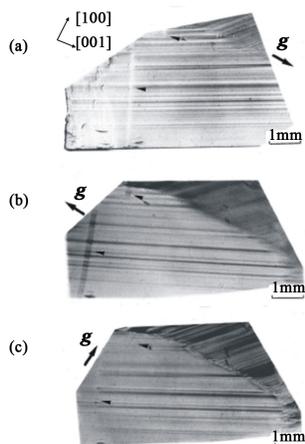


图 6 KTA(010)晶片同步辐射白光貌相图 (a)对应 (004) 反射, $\lambda=0.928\text{\AA}$, g 为衍射矢量; (b)对应 $(0\bar{0}4)$ 反射, $\lambda=0.964\text{\AA}$; (c)对应 (200) 反射, $\lambda=1.414\text{\AA}$

3.3 X 射线吸收精细结构 (XAFS)

一束 X 射线通过均匀介质时, 其强度衰减服从线性衰减定律. X 射线的衰减由吸收、散射、电子对的产生三种原因造成. 一般情况下, X 射线衍射主要由光电吸收造成, 散射可以忽略, 而电子对则只是在极高能量时才产生. 介质的吸收由吸收系数所决定, 吸收系数主要由元素以及波长决定. 吸收了特定波

长的光子后, 芯能级上的电子将被激发到导带中, 且体系发射一定能量的 X 射线光子并退激发到一个低能态. 如果芯电子是被共振激发到某吸收边附近, 吸收边附近芯能级电子吸收能量将被激发到导带, 形成激发态, 与此同时, 吸收曲线在吸收边附近发生陡变, 对应着原子各壳层或支壳层的吸收限. 在吸收边附近, 吸收曲线存在量级为 10^{-2} 的振荡, 这一振荡称为 X 射线吸收精细结构 (XAFS). XAFS 可分为两部分^[36]: 吸收边至高能侧 (30—50) eV 的吸收系数 $\mu(E)$ 的振荡, 称为 X 射线吸收近边结构 (XANES), 它含有吸收原子近邻原子结构和电子结构信息; 吸收边高能侧 (30—50) eV 至 1000 eV 的吸收系数 $\mu(E)$ 的振荡, 称为扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS), 它含有吸收原子的近邻原子结构信息 (近邻原子种类、配位数、配位距离等).

X 射线吸收谱学技术由于具有对中心吸收原子的局域结构 (特别是在 10^{-1}nm 的范围内) 和化学环境敏感等特征, 即化学价态敏感, 可以研究元素在不同结构中的价态变化. 另外, 对于 XANES 和 EXAFS 数据进行理论拟合, 就能够在原子尺度上给出某一原子周围几个邻近配位壳层的结构信息, 包括配位原子的种类及其与中心原子的距离、配位数、无序度等. 对于 EXAFS, 主要考虑单散射, 对于 XANES, 则必须考虑多重散射.

XAFS 已广泛应用在物理、化学、生物、材料科学和环境科学等多个科学领域中. 随着第二代、第三代同步辐射光源的投入使用, 已发展出更多新的 XAFS 技术, 以适应结构研究中更为特别和要求更高的测量, XAFS 技术得到了长足的发展, 除了常规的透射 XAFS 研究一般的材料外, 荧光 XAFS 或掠入射 XAFS 用于研究百万分之几低浓度的样品和几个原子层厚度的薄膜样品. 相对于常规 XAFS, 原位 XAFS 能够得到更多条件下样品的信息, 如高温高压等外部条件等^[37]. 空间分辨的 XAFS 可以研究材料的微区结构, 并且具有高空间分辨率、元素选择性和化学态鉴别等优点^[38], 而时间分辨的 XAFS 可以对中间结构进行监测, 从而可以广泛地应用于各个学科^[39]. 利用介质对沿磁场方向传播的一定频率的左圆偏振光和右圆偏振光吸收率不同的性质, 磁 XAFS 可以用来研究介质内部的磁结构, 具有中子衍射所不具有的优势^[40]. XAFS 二维成像技术已经被用来研究在一些异质材料中化学元素的空间分布^[41].

XAFS 目前已发展成为一项成熟的技术, 在其

他常规结构分析手段难以提供有意义的结构信息的情况下, XAFS 仍能给出如催化剂、非晶材料、液态物质、生物样品等大无序体系的结构参数, 已经广泛地应用于科学研究中, 并解决了许多重要科学问题. 随着近年来在理论、实验技术和数据分析方面的重大发展, 新一代同步辐射光源的建立以及更多的新型 XAFS 实验站的建立, 这一技术必将扩展到更为广阔的领域, 并在科学研究中发挥越来越重要的作用.

3.4 共振 X 射线散射技术

通过调节入射光子能量, 吸收边附近芯能级电子将被激发到导带, 形成激发态. 由于激发态不稳定, 价带、导带或者芯能级中电子将会退激发到该芯空穴中, 同时发射出一定能量的光子. 这种退激发光子的能量和强度强烈依赖于入射光子能量以及被研究中心的结构和性质, 因此被称为共振 X 射线发射谱(RXES). RXES 一般又分为两类: 共振弹性 X 射线散射(resonant elastic X-ray scattering, REXS)和共振非弹性 X 射线散射(resonant inelastic X-ray scattering, RIXS).

前者多用于研究如电荷有序、轨道有序及自旋有序等长程信息, 后者多用来对导带、价带及低能激发态, 如 dd 或 ff 电子跃迁、电荷转移和磁子声子等电子结构信息进行探测^[42]. 由于它包含了吸收和发射二次光子过程, 所给出的信息要比一次光子过程的 X 射线吸收谱(XAS)以及光电子能谱(PES)要多. 由于 RIXS 遵循偶极跃迁定则, 它提供的是部分局域的能态密度, 优于光电子能谱. 另外, 探测光子使得我们可以考虑更多外界条件的介入, 如电场和磁场. 光子进/光子出的特征使得 RIXS 能够对金属和绝缘体进行研究. 对软 X 射线来说, RIXS 一般应用于 C, N, O 的 K 边, 以及 3d 过渡金属的 L 边. 前者主要集中在宽带半导体或者化学分子材料的价带结构研究上, 后者的研究重点是未填满 3d 壳层的电子之间的库仑相互作用以及与配位体的相互作用. 特别是对过渡金属强关联体系, 通过激发 2p 电子到 3d 空带, 然后探测 3d 态退激发回 2p 空穴的光子, 可以用来研究局域的 d-d 电子跃迁以及非局域的配位体到中心离子的电荷转移(CT). 这两种跃迁分别和 d-d 电子库仑相互作用、晶体场分裂能(10Dq)以及配位体到中心离子的电荷转移相关. RIXS 方法也可以用来确定分子轨道对称性^[43].

然而和一次光子过程的 XAS 相比, RIXS 的信

号强度却要小很多, 特别是对轻元素来说, 其荧光产额更低. 近几年来, 高通量、高准直第三代光源的获得, 以及超高分辨 RIXS 谱仪的发明, 使得能量分辨和光斑聚焦分别达到 meV 及微米量级. 这些技术使我们对一些超精细电子结构如电声子耦合、轨道激发、自旋激发以及磁声子色散等长程有序信息的探测成为可能. Ellis 等人研究了能量分辨分别为 400meV 和 130meV 的 La_2CuO_4 RIXS 谱^[44], 在能量分辨为 130meV 的 RIXS 谱中, 可以明显看到代表 d-d 晶体场激发的低能肩结构, 以及代表电荷转移能隙的特征峰, 而这些信息在传统的 RIXS 谱上则无法分辨.

RIXS 的理论工作在过去的几年里也有了极大的进展^[45-47], 尤其是对于测量 RIXS 关联函数的理解^[48, 49]. 对铜基超导体也进行了广泛的 RIXS 研究^[50, 51]. 而近年来高分辨软 X 射线光栅谱仪的迅速发展以及高通量波荡器的使用, 使得原来研究的 d-d 和电荷转移 CT 激发, 延伸到了包括 kT 量级的低能激发, 如磁子(magnon)、声子(phonon)、轨道子(orbiton)等集体模式以及它们与晶格相耦合的一些复杂低能激发态. 对这些性质的探测, 不仅拓展了 RIXS 的研究领域, 更重要的是, 它将促进人们对电-声耦合、共振磁激发、自旋涨落等进行深入的了解. 目前 RIXS 已用于对 d 壳层的电子和空穴动量依赖的电荷激发的探测, 例如 Mn, Cu 等. 考虑超短中心空穴的寿命, 对于散射问题的处理, RIXS 的强度已经被认为是与介电损失函数以及与空穴耦合的电子的纵向自旋激发相关^[52, 53].

Hill 等人在高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的研究中发现, RIXS 有可能探测横向自旋激发——磁子激发^[54]. 在理论研究中, RIXS 测量的是两个磁子激发的四自旋相关体系, 这使得 RIXS 技术成为探测单磁子特性与两种自旋相互作用的磁中子散射技术有益的补充. 同时, RIXS 对于声子的色散以及强烈依赖于声子色散模的高温超导体的研究也有极大的帮助^[55], 这些结果对于能量和动量依赖的自旋、晶格耦合研究有着极其重要的意义.

总之, RIXS 目前已成为研究物质电子结构最强有力的工具之一, 由于这些电子结构信息对于理解复杂体系占据着举足轻重的位置, 对它们的研究和理解可能会带来划时代的进步.

4 结束语及展望

自 1912 年劳厄等发现硫酸铜晶体的衍射现象

的 100 年间, X 射线衍射这一重要探测手段在人们认识自然、探索自然方面, 特别在凝聚态物理、材料科学、生命医学、化学化工、地学、矿物学、环境科学、考古学、历史学等众多领域发挥了积极作用, 新的领域不断开拓、新的方法层出不穷, 特别是同步辐射光源和自由电子激光的兴起, X 射线衍射研究方法仍在不断拓展, 如超快 X 射线衍射、软 X 射线显微术、X 射线吸收结构、共振非弹性 X 射线衍射、同步辐射 X 射线层析显微技术等。这些新型 X 射线衍射探测技术必将给各个学科领域注入新的活力。

参考文献

- [1] von Laue M, Friedrich W, Knipping P. Mtinchener Sitzungs—berichte. 1912, 303; Ann. Physik, 1913, 41: 971
- [2] Bragg W L. Proc. Camb. Phil. Soc. , 1913, 17: 43
- [3] Ewald P P. Ann. Phys. , 1917, 54: 519; Zeit. Phys. , 1920, 2: 332
- [4] Darwin C G. Phil. Mag. , 1914, 27: 315
- [5] Ewald P P. Ann. Physik, 1917, 54: 519
- [6] Bethe H A. Ann. Physik, 1928, 87: 55
- [7] Laue M V. Ergeb. Exakt. Naturw. , 1931, 10: 133
- [8] Borrmann G. Phys. Z. , 1941, 42: 157
- [9] Zachariasen W H. Theory of X-rays Diffraction in Crystals. New York: Wiley, 1945
- [10] James R W. Solid State Physics. 1963, 15: 53
- [11] Lang A R. J. Appl. Phys. , 1958, 29: 597
- [12] Kato N, Lang A R. Acta Crystallogr. , 1959, 12: 787
- [13] Takagi S. Acta Crystallogr. , 1962, 15: 1311
- [14] Howie A, Whelan M J. Proc. Roy. Soc. , 1961, A263: 217
- [15] Penning P, Polder D. Philips Res. Rep. , 1961, 16: 419
- [16] 梁敬魁编著. 粉末衍射法测定晶体结构. 北京: 科学出版社, 2011 年第二次印刷
- [17] 麦振洪等著. 薄膜结构 X 射线表征. 北京: 科学出版社, 2007
- [18] 马礼敦. 物理学进展, 1996, 16: 251
- [19] 刘红超, 郭常霖. 物理学进展, 1996, 16: 228
- [20] 张爱梅, 吴小山. 物理, 2007, 36: 516 [Zhang A M, Wu X S. Wuli(Physics), 2007, 36: 516 (in Chinese)]
- [21] Xie Q Y, Gu M Q, Huang L *et al.* AIP Advances, 2012, 2: 012185
- [22] Gu M Q, Xie Q Y, Shen X *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2012, 109: 157003
- [23] 许顺生, 冯端主编. X 射线衍射衬貌相学. 北京: 科学出版社, 1987
- [24] 蒋树声. A Brief Introduction to the Dynamical Theory of X-ray Diffraction. 1992, 第 6 届同步辐射物理应用国际暑期学校
- [25] Tanner B K. X-ray Diffraction Topography. Oxford: Pergamon Press, 1976
- [26] Tanner B K, Bowen D K. Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods. New York: Plenum Press, 1980
- [27] Lang A R. Acta Mat. , 1957, 5: 358
- [28] Newkirk J B. Phys. Rev. , 1958, 110: 1465
- [29] Borrmann G, Hartwig W, Irmeler H. Naturforsch Z. , 1958, 13: 423
- [30] Huang X R, Hu Z W, Jiang S S. J. Appl. Phys. , 1994, 75: 7756
- [31] Huang X R, Jiang S S, Hu Z W *et al.* Phys. Rev. B, 1994, 50: 13149
- [32] Huang X R, Jiang S S, Liu W J *et al.* J. Appl. Cryst. , 1996, 29: 371
- [33] Liu W J, Jiang S S, Hu X B *et al.* IL Nuovo Cimento, 1997, 19: 185
- [34] Liu W J, Jiang S S, Huang X R *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1996, 68: 25
- [35] Hu X B, Jiang S S, Huang X R *et al.* J. Cryst. Growth. , 1996, 163: 266
- [36] 韦世强, 孙治湖, 潘志云等. 中国科学技术大学学报, 2007, 37: 426 [Wei S Q, Sun Z H, Pan Z Y *et al.* Journal of University of Science and Technology of China, 2007, 37: 426 (in Chinese)]
- [37] Masuda T *et al.* J. Phys. Chem. C, 2012, 116: 10098
- [38] ávila-Neto C N *et al.* Journal of Catalysis, 2012, 287: 124
- [39] Sato T *et al.* J. Phys. Chem. C, 2012, 116: 14232
- [40] Hossain M A *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2008, 101: 016404
- [41] Katayama M *et al.* J. Synchrotron Rad. , 2012, 19: 717
- [42] Zhou K J, 丁洪. 物理, 2010, 39(5): 314 [Zhou K J, Ding Hong. Wuli(Physics), 2010, 39(5): 314 (in Chinese)]
- [43] 丁大军, 钱莉民. 光散射学报, 2001, 12(4): 21 [Ding D J, Qian L M. Chinese Journal of Light Scattering, 2001, 12(4): 21 (in Chinese)]
- [44] Ellis D S *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77: 060501R
- [45] Abbamonte P, Burns C A, Isaacs E D *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1999, 83: 860
- [46] Tsutsui K, Tohyama T, Maekawa S. Phys. Rev. Lett. , 2003, 91: 117001
- [47] Döring G, Sternemann C, Kaprolat A *et al.* Phys. Rev. B, 2004, 70: 085115
- [48] van den Brink J. Europhys. Lett. , 2007, 80: 47003
- [49] van den Brink, Veenendaal M. Europhys. Lett. , 2006, 73: 121
- [50] Kuiper P, Guo J H, Sathe C *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1998, 80: 5204
- [51] Ghiringhelli G, Brookes N B, Annese E *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2004, 92: 117406
- [52] van den Brink J, van Veenendaal M. J. Phys. Chem. Solids, 2005, 66: 2145
- [53] Ament L J P, Forte F, van den Brink J. Phys. Rev. B, 2007, 75: 115118
- [54] Hill J P, Blumberg G, Kim Y J *et al.* arXiv:0709. 3274
- [55] Tacon M L, Forrest T R, Rüegg Ch *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 80: 220504R