

现代分析技术

• Modern Methods of Material Testing Techniques

主讲：材料学院 王庆平

qpwang@aust.edu.cn

QQ:735913816

TEL:13855412452

前言

- 社会的进步都以一种新材料的发现和
发展为其基础和先导。如旧石器
时代、新石器时代、青铜器时代、
铁器时代。现在进入了光电子时代
(硅材料和激光材料)

前言——波与物质的相互作用

结构分析的实验方法有一个相似的过程：

- 用某一种波，或说某种粒子，使与被测定对象发生作用，
- 改变被测定对象中的原子或分子的核或电子的某种能态、甚至解离，
- 造成入射波（粒子）的散射、衍射及吸收，入射波的强度会减弱，还会产生不同波长的波或粒子，
- 记录各种波或粒子的强度与波长的关系，或强度与位置的关系，得到各种共振谱、光谱、衍射谱或像，
- 依据已知的这些谱或像与结构的关系，对谱或像进行分析，即可得出各种结构数据。

参考文献

1. X-射线衍射分析，杨子兴 等，上海交大出版社，1994，072/4719。
2. 材料工艺中的现代物理技术，T. 马维等，科学出版社，1984，0739/8530。
3. 物相衍射分析，杨传铮 等，冶金出版社，1989，TB3021/4728。
4. X光衍射技术基础，王英华，原子能出版社，1987，071/1042。
5. “材料结构分析基础”，余琨等，科学出版社，北京，2000，TB303/8096。
6. 热分析及其应用，陈镜泓等，科学出版社，1985，065. 798/7483。
7. 材料现代分析方法，左演声等，北工大出版社，2000，TB302/4034。
8. 扫描电子显微分析技术，杜学礼，化工出版社，1986，065735/4493。

前言

- 原料的组成、矿物组成及颗粒特性依赖“近代测试技术”；
 - 材料的加工过程及反应动力学依赖“近代测试技术”；
 - 材料的成分、微观结构依赖“近代测试技术”；
 - 材料的服役行为研究。
- 近代测试技术主要作用
- 物质的化学组成；
 - 物质的结构特点（晶体结构等）；
 - 物质的相组成；
 - 物质的显微结构特点（相形貌、相颗粒特征、界面特点等）。

第一章 X射线衍射分析

- § 1.1 X射线物理基础
- § 1.2 X射线与物质的相互作用
- § 1.3 X射线在晶体中的衍射
- § 1.4 X射线衍射线的强度
- § 1.5 X射线衍射实验方法
- § 1.6 X射线衍射物相分析
- § 1.7 X射线衍射其它分析方法

§ 1.1 X射线物理基础

1. X射线的发现

○ X射线又名伦琴射线,是德国物理学家:

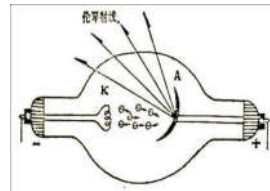
Röntgen Wilhelm Conrad(1845.03.27-1923.2.10)于1895年发现的。

伦琴于1895年12月28日向德国维尔茨堡物理学医学学会递交了一篇轰动世界的论文:《一种新的射线--初步报告》1901年Röntgen获首届诺贝尔物理学奖。



X射线的产生

老式X射线管



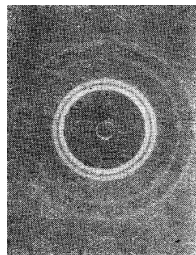
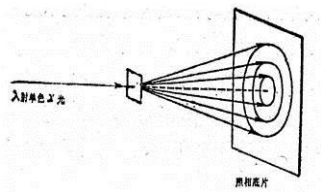
伦琴拍下的他夫人的手的X射线图



X射线波动性的证明

X射线衍射示意图

铝箔的X射线衍射图像



X射线波动性的证明

1912年,德国物理学家
冯·劳厄:

**Von Laue, Max
Theodore Felix
(1879.10.9-
1960.4.24)**

认为:晶体是X射线衍射实验的理想光栅

- (1) 证明了X射线是电磁波,
- (2) 也第一次从实验上证实了晶体内部质点的规则而对称的排列。

X射线的本质

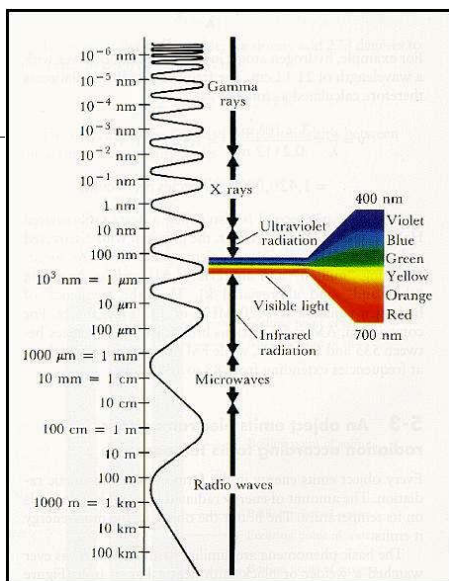
○ X射线的性质特点

1. 肉眼不可见,但能使气体电离,使照相底片感光,能穿过不透明的物体,还能使荧光物质发出荧光。
2. 呈直线传播,在电场和磁场中不发生偏转;当穿过物体时仅部分被散射。
3. 对生物细胞有杀伤作用。

X射线的本质

- X射线是一种波长很短的电磁波,波长在 10^{-8}cm 左右,具有波动性和粒子性。

γ射线在电磁波谱中的位置



电磁波谱：电磁辐射按波长顺序排列，称~

射线→X射线→紫外光→可见光→红外光→微波→无线电波

高能辐射区	γ射线	能量最高，来自于核能级跃迁	波长
	X射线	来自内层电子能级的跃迁	
光学光谱区	紫外光	来自原子和分子外侧电子能级的跃迁	
	可见光		
	红外光	来自分子振动和转动能级的跃迁	
波谱区	微波	来自分子转动能级及电子自选能级跃迁	
	无线电波	来自原子核自旋能级的跃迁	长

X射线的波粒二相性

波动性：

粒子性：

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

式中，h-Planck常数,等于 6.625×10^{-27} 尔格.秒；

c-X射线的速度,等于 2.998×10^{10} cm/s.

X射线是波长为:**0.001~10 nm**

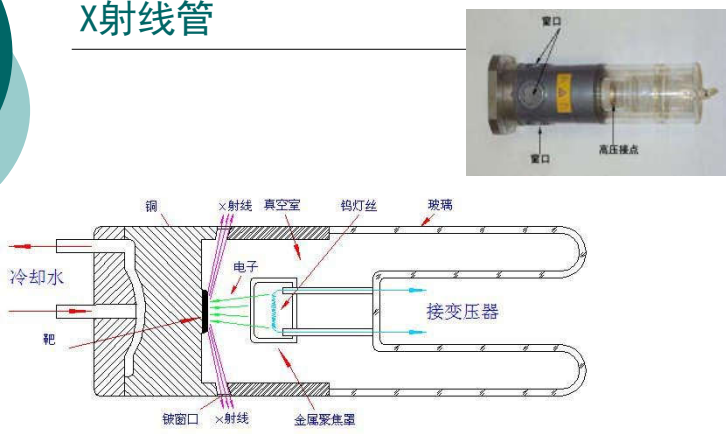
做晶体结构分析用的X射线的波长为: **0.05~0.25 nm**

X射线的产生

○ X射线的产生：

○ X射线是高速运动的粒子与某种物质相撞击后猝然减速，且与该物质中的内层电子相互作用而产生的。

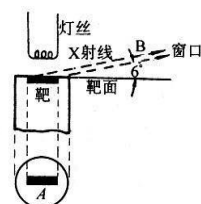
X射线管



X射线管

- (1) 阴极（灯丝）——发射电子。
由钨丝制成，加热后热辐射电子。
- (2) 阳极（靶）——发射X射线。
使电子突然减速并释放X射线。
- (3) 窗口——X射线出射通道。

既能让X射线出射，又能使管密封。
窗口材料用金属铍或硼酸铍锂。窗口与靶面常成3-6°的斜角，以减少靶面对出射X射线的阻碍。



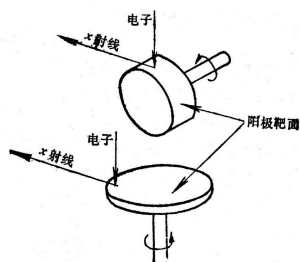
X射线管

(4) 高速电子转换成X射线的效率只有1%，其余99%都作为热而散发了。所以靶材料要导热性能好，常用黄铜或紫铜制作，还需要循环水冷却。因此X射线管的功率有限，大功率需要用旋转阳极。

(5) 焦点——阳极靶表面被电子轰击的一块面积，X射线就是从这块面积上发射出来的。焦点的尺寸和形状是X射线管的重要特性之一。焦点的形状取决于灯丝的形状，螺形灯丝产生长方形焦点。

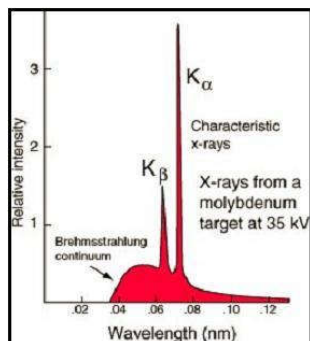
旋转阳极

- 上述常用X射线管的功率为500~3000W。目前还有旋转阳极X射线管、细聚焦X射线管和闪光X射线管。
- 因阳极不断旋转，电子束轰击部位不断改变，故提高功率也不会烧熔靶面。目前有100kW的旋转阳极，其功率比普通X射线管大数十倍。



X射线谱-----特征X射线谱

- 当管电压超过某临界值时，特征谱才会出现，该临界电压称激发电压。当管电压增加时，连续谱和特征谱强度都增加，而特征谱对应的波长保持不变。
- 钼靶X射线管当管电压等于或高于20KV时，则除连续X射线谱外，位于一定波长处还叠加有少数强谱线，它们即特征X射线谱。
- 钼靶X射线管在35KV电压下的谱线，其特征X射线分别位于0.63Å和0.71Å处，后者的强度约为前者强度的五倍。这两条谱线称钼的K系



X射线管的性能

- X射线衍射工作中希望细焦点和高强度：
细焦点—提高分辨率
高强度—缩短曝光时间、提高信号强度

X射线谱-----连续X射线谱

- X射线强度与波长的关系曲线，称之X射线谱。
- 连续谱(白色射线)——波长连续变化
- 特征谱(标识射线)——线状谱
- 在管压很低时，小于20kV的曲线是连续变化的，故称之连续X射线谱，即连续谱。

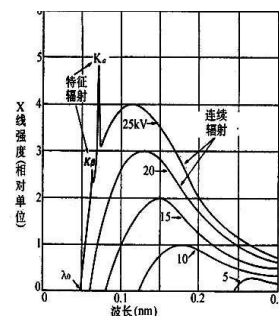


图1-5 连续X射线谱

特征X射线的产生机理

- 特征X射线的产生机理与靶物质的原子结构有关。原子壳层按其能量大小分为数层，通常用K、L、M、N等字母代表它们的名称。
- 但当管电压达到或超过某一临界值时，则阴极发出的电子在电场加速下，可以将靶物质原子深层的电子击到能量较高的外部壳层或击出原子外，使原子电离。
 - 阴极电子将自己的能量给予受激发的原子，而使它的能量增高，原子处于激发状态。
 - 如果K层电子被击出K层，称K激发，L层电子被击出L层，称L激发，其余各层依此类推。

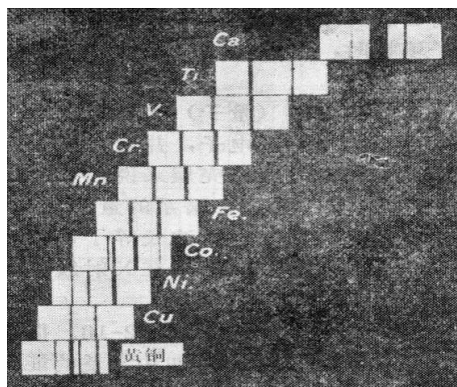
特征X射线的产生机理

- 产生K激发的能量为 $W_K = hu_K$ ，阴极电子的能量必须满足
- $eV \geq W_K = hu_K$ ，才能产生K激发。其临界值为 $eV_K = W_K$ ， V_K 称之临界激发电压。处于激发状态的原子有自发回到稳定状态的倾向，此时外层电子将填充内层空位，相应伴随着原子能量的降低。原子从高能态变成低能态时，多出的能量以X射线形式辐射出来。因物质一定，原子结构一定，两特定能级间的能量差一定，故辐射出的特征X射波长一定。

特征X射线的命名方法

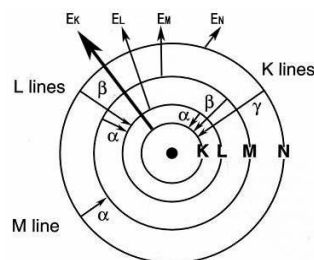
- 同样当K空位被M层电子填充时，则产生 $K\beta$ 辐射。M能级与K能级之差大于L能级与K能级之差，即一个 $K\beta$ 光子的能量大于一个 $K\alpha$ 光子的能量；但因 $L \rightarrow K$ 层跃迁的几率比 $M \rightarrow K$ 迁附几率大，故 $K\alpha$ 辐射强度比 $K\beta$ 辐射强度大五倍左右。
- 显然，当L层电子填充K层后，原子由K激发状态变成L激发状态，此时更外层如M、N.....层的电子将填充L层空位，产生L系辐射。因此，当原子受到K激发时，除产生K系辐射外，还将伴生L、M.....等系的辐射。除K系辐射因波长短而不被窗口完全吸收外，其余各系均因波长长而被吸收。
- $K\alpha$ 双线的产生与原子能级的精细结构相关。L层的8个电子的能量并不相同，而分别位于三个亚层上。 $K\alpha$ 双线系电子分别由 L_{III} 和 L_{II} 两个亚层跃迁到K层时产生的辐射，而由 L_I 亚层到K层因不符合选择定则（此时 $\Delta l = 0$ ），因此没有辐射。

Moseley定律



特征X射线的命名方法

■ 当K电子被打出K层时，若L层电子来填充K空位，则产生 K_α 辐射。X射线的能量为电子跃迁前后两能级的能量差，即



$$h\nu_{K\alpha} = W_K - W_L = h\nu_K - h\nu_L$$

Moseley定律

- $1/\lambda = a(Z - \alpha)^2$
- 式中 a 和 α 都为常数
- Moseley定律指出各元素的波长非常有规律地随着它们在周期表中的排列顺序而递减。

Moseley定律是元素分析--X射线波谱分析(电子探针定性)及X射线荧光分析的主要依据。

第一章 X射线衍射分析

- § 1.1 X射线物理基础
- § 1.2 X射线与物质的相互作用
- § 1.3 X射线在晶体中的衍射
- § 1.4 X射线衍射线的强度
- § 1.5 X射线衍射实验方法
- § 1.6 X射线衍射物相分析
- § 1.7 X射线衍射其它分析方法

X射线与物质的相互作用

当一束X射线通过物体后，其强度将被衰减，它被散射和吸收的结果，并且吸收是造成强度衰减的主要原因。

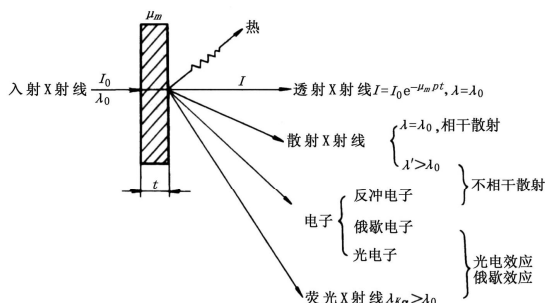


图 1-8 X射线与物质的相互作用

1. X射线的散射

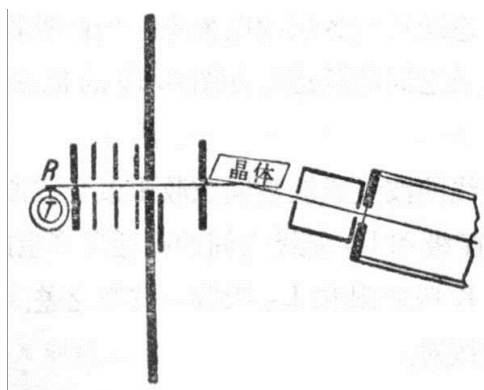
相干散射

又称弹性散射（X射线与物质原子的内层电子作用），散射波的波长和频率与入射光相同（只改变方向，不改变能量），这些新的散射波之间可以发生干涉作用，所以称为相干散射，相干散射是X射线在晶体中产生衍射现象的基础。

非相干散射

又称非弹性散射（与束缚力不大的外层电子或自由电子碰撞，电子获得一部分动能成为反冲电子），散射波不仅改变方向，能量也变小（频率变小亦即波长变长）。

康普顿效应实验装置



X射线的散射

- 当X射线通过物质时，物质原子的电子在电磁场的作用下将产生受迫振动，其振动频率与入射X射线的频率相同。
- 任何带电粒子作受迫振动时将产生交变电磁场，从而向四周辐射电磁波，其频率与带电粒子的振动频率相同。
- X射线被物质散射时，产生两种散射现象，即相干散射和非相干散射。

非相干散射 ---康普顿效应

非相干散射是康普顿：

1922到1923年间，康普顿 Compton, Arthur Holly（美，1892.9.10-1962.3.15）观察到并用理论解释这一物理现象：

X射线被物质散射后，除波长不变的部分外，还有波长变长的部分出现。又称康普顿效应。

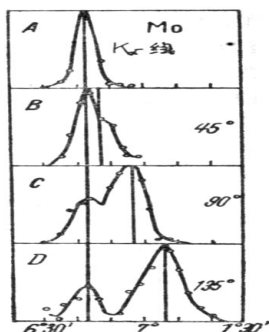
康普顿效应----波长变长

波长改变的数值与散射角有关

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos 2\theta) = 0.0243 (1 - \cos 2\theta)$$

式中 2θ 为散射线与入射线的夹角

石墨的康普顿效应



X射线的吸收

物质对X射线的吸收主要是由原子内部的电子跃迁而引起的。当X射线的波长足够短时，光子能量可把原子中处于某一能级上的电子打出来，而它本身被吸收。在这个过程中，X射线的部分能量转变成光电子、荧光X射线及俄歇电子的能量。因此，X射线的强度被衰减。

光电效应

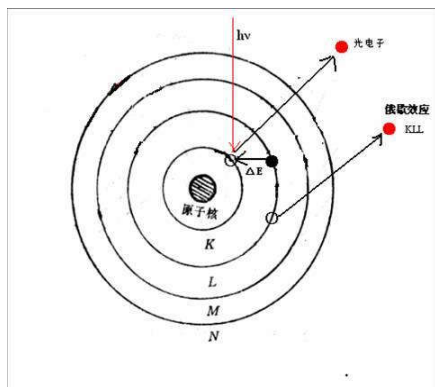
当一个具有足够能量的光子从原子内部击出一个K层电子时，会发生象电子激发原子时类似的辐射过程，即产生特征X射线。这种以光子激发原子所发生的激发和辐射过程称为光电效应，被击出的电子称为光电子。

伴随光电效应而发生的有荧光效应和俄歇效应

俄歇效应

俄歇效应是外层电子跃迁到空位时将多余的能量 ΔE 激发另一个核外电子，使之脱离原子。例如，当K层上电子被打出后， L_2 层电子会跃入K层，而将多余的能量传递给 L_3 、M、N等层电子，使之脱离原子，这样脱离的电子称为俄歇电子，俄歇电子常用参与俄歇过程的三个能级来命名，如 KL_1L_2 表示K层电子被打出后， L_1 层电子跃入K层，将多余的能量 ΔE 传递给 L_2 层电子，使 L_2 层电子脱离原子。它是法国物理学家俄歇(Auger, M.P.)于1925年发现的。

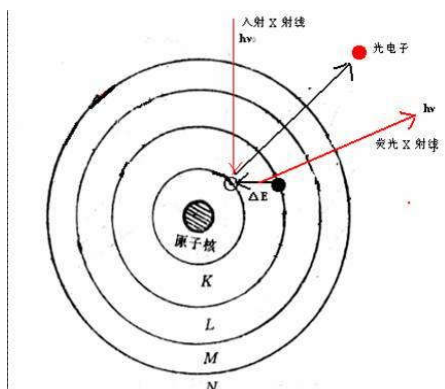
俄歇效应



荧光效应

荧光效应即X射线光致发光现象。外层电子填补空位时将多余的能量 ΔE 用来辐射次级特征X射线，这种由X射线激发出的次级X射线称为荧光X射线。在一般的衍射工作中，荧光X射线增加衍射花样的背景，是有害因素。但荧光X射线的波长只取决于物质中原子的种类(由Moseley定律决定)，利用荧光X射线的波长和强度，可确定物质元素的组分及含量，这是X射线荧光分析的基本原理。

荧光效应



混合物的质量吸收系数

如果吸收体是化合物、混合物或合金(二种元素以上), 其总体的质量吸收系数可按下列公式计算。

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \mu_{m_i} w_i$$

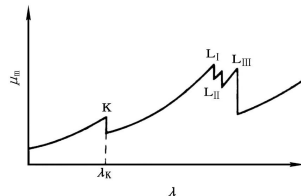
滤波片的选择规则

$Z_{\text{靶}} < 40$ 时, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$

$Z_{\text{靶}} > 40$ 时, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$

X射线的吸收曲线

- X射线通过物质时的衰减, 是吸收和散射造成的。
- 如果用 σ_m 仍表示散射系数, μ 表示线吸收系数。在大多数情况下吸收系数比散射系数大得多, 故 $\mu_m \approx \mu$ 。质量吸收系数与波长的三次方和元素的原子序数的三次方近似地成比例, 因此



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

吸收限的应用 --- X射线滤波片的选择

- 在一些衍射分析工作中, 我们只希望是 K_{α} 辐射的衍射线, 但X射线管中发出的X射线, 除 K_{α} 辐射外, 还含有 K_{β} 辐射和连续谱, 它们会使衍射花样复杂化。
- 获得单色光的方法之一是在X射线出射的路径上放置一定厚度的滤波片, 可以简便地将 K_{β} 和连续谱衰减到可以忽略的程度。

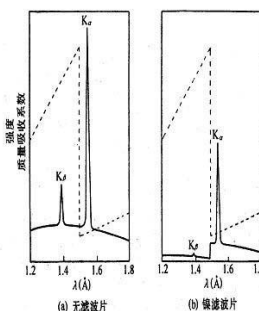


图 铜辐射在通过镍滤波片以前(a)和以后(b)的强度比较
(虚线所示为镍的质量吸收系数)

吸收限的应用--阳极靶材料的选择

- 在X射线衍射晶体结构分析工作中, 我们不希望入射的X射线激发出样品的大量荧光辐射。大量的荧光辐射会增加衍射花样的背底, 使图象不清晰。避免出现大量荧光辐射的原则就是选择入射X射线的波长, 使其不被样品强烈吸收, 也就是选择阳极靶材料, 让靶材产生的特征X射线波长偏离样品的吸收限。
- 根据样品成分选择靶材的原则是:
 $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{样}} - 1$; 或 $Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$ 。
- 对于多元系的样品, 原则上是以含量较多的几种元素中最轻的元素为基准来选择靶材。

X射线的生理作用及安全防护

X射线照射剂量单位：**伦琴 (R)**

1 伦琴是指在0.001293克空气中形成具有1静电单位电量的正和负离子的X射线剂量。

“允许的”辐射剂量

人体部位	13周最大允许剂量 (伦琴)	每年最大允许剂量 (伦琴)
生殖器官、红骨髓、眼睛的晶状体	3	5
整个人体皮肤	10	15
前臂	10	30
手	25	75

第一章 X射线衍射分析

- § 1.1 X射线物理基础
- § 1.2 X射线与物质的相互作用
- § 1.3 X射线在晶体中的衍射
- § 1.4 X射线衍射线的强度
- § 1.5 X射线衍射实验方法
- § 1.6 X射线衍射物相分析
- § 1.7 X射线衍射其它分析方法

本节导言:

- 利用射线研究晶体结构中的各类问题，主要是通过X射线在晶体中产生的衍射现象。
- 当一束X射线照射到晶体上时，首先被电子所散射，每个电子都是一个新的辐射波源，向空间辐射出与入射波同频率的电磁波。
- 可以把晶体中每个原子都看作一个新的散射波源，它们各自向空间辐射与入射波同频率的电磁波。
- 由于这些散射波之间的干涉作用，使得空间某些方向上的波则始终保持相互叠加，于是在这个方向上可以观测到衍射线，而另一些方向上的波则始终是互相抵消的，于是就没有衍射线产生。

练习Exercise

- 1) 铜靶X射线应用什么元素做滤波片？如你选择Al和Fe, 会出现什么后果？

What kind of filter should be chose for X-ray tube with Cu target? If you chose Al and Fe as filter, what happen?

- 2) 对于铁靶，应用什么做滤波片，解释你的选择理由。

What material could be used to filter Fe anode, explain your choice.

X射线衍射

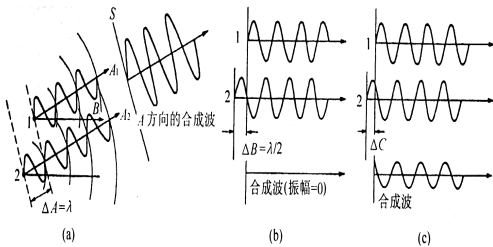
- 1895年伦琴发现X射线后，认为是一种波，但无法证明。
- 当时晶体学家对晶体构造（周期性）也没有得到证明。

1912年劳厄将X射线用于CuSO₄晶体衍射同时证明了这两个问题, 从此诞生了X射线晶体衍射学

- X射线在晶体中的衍射现象，实质上是大量的原子散射波互相干涉的结果。
- 晶体所产生的衍射花样都反映出晶体内部的原子分布规律。概括地讲，一个衍射花样的特征，可以认为由两个方面的内容组成：
 - 一方面是衍射线在空间的分布规律，（称之为衍射几何），衍射线的分布规律是晶胞的大小、形状和位向决定；
 - 另一方面是衍射线束的强度，衍射线的强度则取决于原子的品种和它们在晶胞中的位置。
- X射线衍射理论所要解决的中心问题：在衍射现象与晶体结构之间建立起定性和定量的关系。

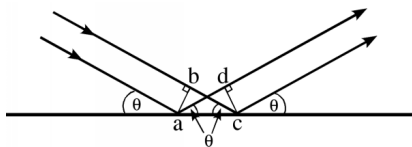
波的合成

波的合成示意图



布拉格定律的推证

- 当X射线照射到晶体上时，考虑一层原子面上散射X射线的干涉。当X射线以 θ 角入射到原子面并以 β 角散射时，相距为 a 的两原子散射X射的光程差为：
$$\delta = a(\cos \theta - \cos \beta)$$
- 当光程差等于波长的整数倍 ($n\lambda$) 时，在 θ 角方向散射干涉加强。即程差 $\delta = 0$ ，从上式可得
$$\theta = \beta$$
- 即，只有当入射角与散射角相等时，同层原子面上所有原子的散射波干涉将会加强。因此，常将这种散射称从晶面反射。



Bragg定律讨论-- (1) 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。

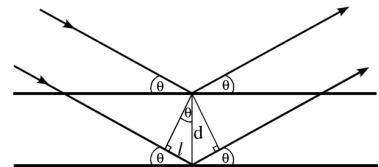
X射线衍射可归结为两方面的问题

衍射方向和衍射强度

- 衍射方向问题是依靠布拉格方程（或倒易点阵）的理论导出的；
- 衍射强度主要介绍多晶体衍射线条的强度，将从一个电子的衍射强度研究起，接着研究一个原子的、一个晶胞的以至整个晶体的衍射强度，最后引入一些几何与物理上的修正因数，从而得出多晶体衍射线条的积分强度。

布拉格定律的推证

- X射线有强的穿透能力，晶体的散射线来自若干层原子面，各原子面的散射线之间还要互相干涉。
- 两相邻原子面的散射波的干涉，其光程差：
$$2d \sin \theta = n\lambda$$
- 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，即干涉加强条件为：
$$2d \sin \theta = n\lambda$$



布拉格方程的讨论---选择反射

$$\begin{aligned} 2d \sin \theta &= n\lambda \quad n \text{ 为整数} \\ \sin \theta &= \frac{n\lambda}{2d} \\ \therefore \sin \theta &\leq 1 \\ \therefore \frac{n\lambda}{2d} &\leq 1 \\ n &\leq \frac{2d}{\lambda} \end{aligned}$$

- 这个式子说明当 d 和 λ 一定时，衍射线的数目是一定的，只能在几个方向“反射”X射线，称选择反射。

布拉格方程的讨论---选择反射

○ 镜面反射:

一束可见光以任意角度投射到镜面上都可以产生反射

原子面对X射线的衍射并不是任意的,而是具有选择性的。一组面网只能在一定的角度上反射X射线,级次越高,衍射角越大。只是由于衍射线的方向恰好相当于原子面对入射线的反射

选择反射举例

Al, 面心立方, 已知 $a=0.405\text{nm}$

用 $\text{CuK}_{\alpha} = 0.15416\text{nm}$ 线照射, 问 (111) 面网能产生几条衍射线。

$$\text{解: } d = \frac{0.405}{\sqrt{3}} = 0.234\text{nm}$$

$$n \leq \frac{2 \times 0.234}{0.15418} = 3.04$$

$n=1, 2, 3$ 能产生三条衍射线

$$n=1 \quad \sin \theta_1 = 1 \frac{\lambda}{2d} = 0.329, \quad \theta_1 = 19^{\circ}12'$$

$$n=2 \quad \sin \theta_2 = 2 \frac{\lambda}{2d} = 0.659, \quad \theta_2 = 41^{\circ}13'$$

$$n=3 \quad \sin \theta_3 = 3 \frac{\lambda}{2d} = 0.988, \quad \theta_3 = 81^{\circ}07'$$

选择反射举例

Lu_2O_3 , 立方晶系, 已知 $a=1.0390\text{ nm}$

用 $\text{CoK}_{\alpha_1} = 0.17980\text{nm}$ 线照射, 问 (400) 面网能产生几条衍射线。

$$\text{解: } d = \frac{1.039}{4} = 0.2598$$

$$n \leq \frac{2 \times 0.2598}{0.1798} = 2.89$$

$$n=1, 2$$

Bragg定律讨论—(2) 衍射极限条件

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 λ 为的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 $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.94\text{\AA}$ 的铁靶照射时, 因 $\lambda_{\text{K}\alpha}/2=0.97\text{\AA}$, 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 $\lambda_{\text{K}\alpha}/2=0.77\text{\AA}$, 故前六个晶面组都能产生衍射。

布拉格方程的讨论---衍射极限条件1

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n \text{ 为整数}$$

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

$$\therefore \sin \theta \leq 1$$

$$\therefore \frac{n\lambda}{2d} \leq 1, \text{ 即 } n\lambda \leq 2d$$

只有特定波长范围的X射线才能产生衍射。

n 的最小值为1 ($n=0$ 相当于透射方向上的衍射线束, 无法观测), 所以产生衍射的条件为:

$$\lambda \leq 2d$$

说明X射线的波长必须小于晶面间距的二倍, 才能产生衍射现象。常用波长范围为:

$$0.25 \sim 0.05 \text{ nm}$$

布拉格方程的讨论---衍射极限条件2

$$\text{由 } n\lambda \leq 2d$$

$$\text{有 } d \geq \frac{\lambda}{2}$$

λ 一定时, 产生衍射的晶面族也是有限的。

只有那些晶面间距大于入射X射线波长一半的晶面才能发生衍射。

Bragg定律的讨论-- (3) 干涉面和干涉指数

- 为了使用方便，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 $2d_{HKL} \sin \theta = \lambda$

- 可将(hkl)晶面的n级反射，看成(HKL)晶面的1级反射。(HKL)与(hkl)面互相平行，晶面间距为(hkl)晶面的1/n。(HKL)晶面不一定是晶体中的原子面，而是为了简化布拉格公式而引入的反射面，常将它称为干涉面。

布拉格方程应用

- 布拉格方程是X射线衍射分析中最重要的基础公式，反映衍射时说明衍射的基本关系，所以应用非常广泛。从实验角度可归结为两方面的应用：
- 一方面是用已知波长的X射线去照射晶体，通过衍射角的测量求得晶体中各晶面的面间距d，这就是结构分析-----X射线衍射学；
- 另一方面是用一种已知面间距的晶体来反射从试样发射出来的X射线，通过衍射角的测量求得X射线的波长，这就是X射线光谱学。该法除可进行光谱结构的研究外，从X射线的波长还可确定试样的组成元素。电子探针就是按这原理设计的。

一个原子对X射线的衍射

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。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：

$$I_a = I_0 \frac{(Z_e)^4}{(Z_m)^2 R^2 c^4} = Z^2 I_e$$

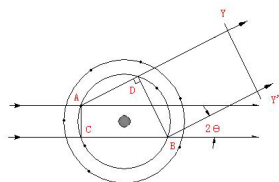


图5-11 原子中各电子散射波的相互干涉

- 原子中所有电子并不集中在一点，他们的散射波之间有一定的位相差。则衍射强度为：

$$I_a = f^2 I_e$$

- $f < Z$ f ---原子散射因子

Bragg定律的讨论-- (3) 干涉面和干涉指数

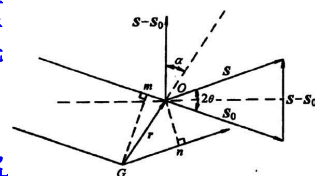
- 干涉指数有公约数n，而晶面指数只能是互质的整数。当干涉指数也互为质数时，它就代表一组真实的晶面。
- 可将干涉指数视为晶面指数的推广，是广义的晶面指数。

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和种类决定，
- 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

一个原子对X射线的衍射

- 原子中的电子在其周围形成电子云，当散射角 $2\theta=0$ 时，各电子在这个方向的散射波之间没有光程差，它们的合成振幅为 $A_a = Z A_e$ ；
- 当散射角 $2\theta \neq 0$ 时，如图所示，观察原点O和空间一点G的电子，它们的相干散射波在 2θ 角方向上有光程差。



$$\delta = Gn - Om = r \cdot S - r \cdot S_0 = r(S - S_0)$$

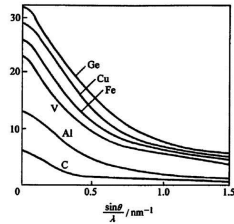
- 设入射和散射方向的单位矢量分别是 S_0 和 S ，位矢： $\overrightarrow{GO} = r$

- 则其相位差 Φ 为：

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} (Gn - Om) = \frac{2\pi}{\lambda} r(S - S_0)$$

原子对X射线的衍射

- 对 Φ 积分可求合成振幅 A_a , **原子散射因子 f 为下式**
- f 的大小受 Z , λ , θ 影响 (见右图)**



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

$$\text{则 } f = \int_V \rho(r) e^{i\phi} dV \quad (2-16)$$

晶胞中原子对X射线的散射波的合成振幅

- 原子间的相位差:** $|F_{HKL}|^2$ ----- 称之**结构因子**
 $\phi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j = 2\pi \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{g} = 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)$
- 合成振幅:**
 $A_b = A_e(f_1 e^{i\phi_1} + f_2 e^{i\phi_2} + \dots + f_n e^{i\phi_n}) = A_e \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$
- 定义结构振幅为 F**

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

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

结构振幅的计算1、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 , 那么:
 $|F_{HKL}|^2 = [f \cos 2\pi(0)]^2 + [f \sin 2\pi(0)]^2 = f^2$
- 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, 例如 (100) 、 (110) 、 (111) 、 (200) 、 (210) ... 能够出现的衍射面指数平方和之比是

$$(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) : (H_2^2 + K_2^2 + L_2^2) : (H_3^2 + K_3^2 + L_3^2) : \dots$$

$$= 1^2 : (1^2 + 1^2) : (1^2 + 1^2 + 1^2) : 2^2 : (2^2 + 1^2) : \dots = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 \dots$$

一个晶胞对X射线的衍射

- 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)。

结构振幅的计算

- 结构振幅为:** $F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$
- 可将复数展开成三角函数形式 $e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi$
- 则 $F_{HKL} = \sum_{j=1}^n f_j [\cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j) + i \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)]$
- $|F_{HKL}|^2 = F_{HKL} F_{HKL}^* = [\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)]^2 + [\sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(Hx_j + Ky_j + Lz_j)]^2$
- 由此可计算各种晶胞的结构振幅

结构振幅的计算2、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 $(1/2, 1/2, 1/2)$

$$|F_{HKL}|^2 = [f_1 \cos 2\pi(0) + f_2 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})]^2 + [f_1 \sin 2\pi(0) + f_2 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2} + \frac{L}{2})]^2$$

$$= f^2 [1 + \cos \pi(H + K + L)]^2$$

- 1) 当 $H+K+L$ 为奇数时, $|F_{HKL}|^2 = f^2 (1-1) = 0$, 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 $H+K+L$ 为偶数时, $|F_{HKL}|^2 = f^2 (1+1)^2 = 4f^2$, 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 $(1^2+1^2) : 2^2 : (2^2+1^2+1^2) : (3^2+1^2) : \dots = 2 : 4 : 6 : 8 : 10 \dots$

结构振幅的计算3、面心点阵

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

$$|F_{hkl}|^2 = [f_1 \cos 2\pi(0) + f_2 \cos 2\pi(\frac{K}{2} + \frac{L}{2}) + f_3 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2}) + f_4 \cos 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})]^2 + [f_1 \sin 2\pi(0) + f_2 \sin 2\pi(\frac{K}{2} + \frac{L}{2}) + f_3 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{K}{2}) + f_4 \sin 2\pi(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})]^2$$

$$(\frac{H}{2} + \frac{L}{2})^2 = f^2 [1 + \cos \pi(K+L) + \cos \pi(H+K) + \cos \pi(H+L)]^2$$

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...=1；1.33：2.67：3.67：4：5.33...

三种晶体可能出现衍射的晶面

- 简单点阵:任何晶面都能产生衍射
- 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不为0

简单	体心	面心
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	

粉末多晶体的衍射强度

- 衍射强度的计算因衍射方法的不同而异，劳厄法的波长是变化的所以强度随波长而变。其它方法的波长是单色光，不存在波长的影响。
- 我们这里只讨论最广泛应用的粉末法的强度问题，在粉末法中影响衍射强度的因子有如下五项

粉末多晶体的衍射强度

- 结构因子
- 角因子 (包括极化因子和罗伦兹因子)
- 多重性因子
- 吸收因子
- 温度因子

(1) 结构因子和形状因子

- 这个问题已经述及，就是前面公式所表达的

$$I_M = I_e |F|^2 |G|^2$$

(2) 角因子——(罗伦兹因子)

- 因为实际晶体不一定是完整的，存在大小、厚薄、形状等不同；另外X射线的波长也不是绝对单一，入射束之间也不是绝对平行，而是有一定的发散角。这样X射线衍射强度将受到X射线入射角、参与衍射的晶粒数、衍射角的大小等因素的影响。

角因子

- 将上述几种因素合并在一起，有
- $(1/\sin 2\theta) (\cos \theta) (1/\sin 2\theta) = \cos \theta / \sin^2 2\theta = 1/4 \sin^2 \theta \cos \theta$ 。
- 与极化因子合并，则有：
- $\phi(\theta) = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$ 。
- 这就是罗仑兹极化因子。它是 θ 的函数，所以又叫角因子。

半高宽 $B = \lambda / t \cos \theta$

- 在强度的一半高度对应一个强度峰的半高宽B，它与晶粒大小的关系是：
- $B = \lambda / t \cos \theta$ ($t=md$, m ——晶面数, d ——晶面间距)

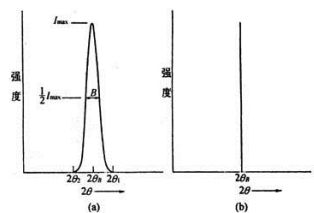


图 实际晶体的衍射强度曲线(a)和理想状态下衍射强度曲线(b)的比较

衍射线位置对强度测量的影响

- 在德拜照相法中，底片与衍射圆锥相交构成感光弧对，这只是上述环带中的一段。这段弧对上的强度显然与 $1/\sin^2 \theta$ 成正比。

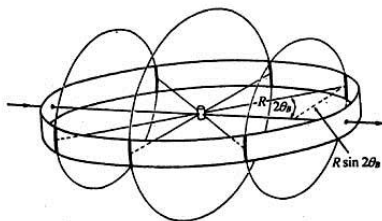
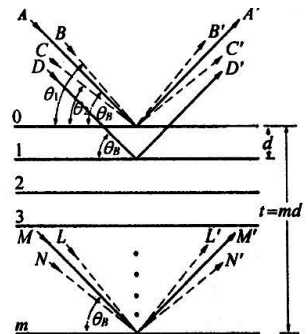


图 德拜法中衍射圆锥和底片的交线

晶粒大小的影响

- 1. 晶体在很薄时的衍射强度
- (1) 晶体很薄时，一些原本要干涉相消的衍射线没有相消。
- (2) 在稍微偏离布拉格角时，衍射强度峰并不是在对应于布拉格角的位置出现的一根直线，而是在 θ 角附近 $\pm \Delta \theta$ 范围内出现强度。



参与衍射的晶粒数目的影响

- 理想情况下，参与衍射的晶粒数是无穷多个。由于晶粒的空间分布位向各异，某个(hkl)晶面的衍射线构成一个反射圆锥。由于 θ 角的发散，导致圆锥具有一定厚度。以一球面与圆锥相截，交线是圆上的一个环带。环带的面积和圆的面积之比就是参与衍射的晶粒百分数。

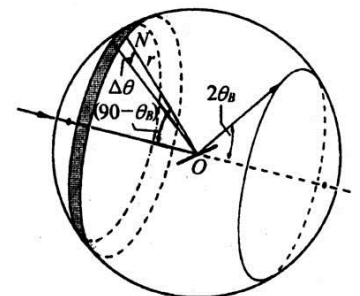


图 某反射圆锥的晶面法线分布

(3) 多重性因子

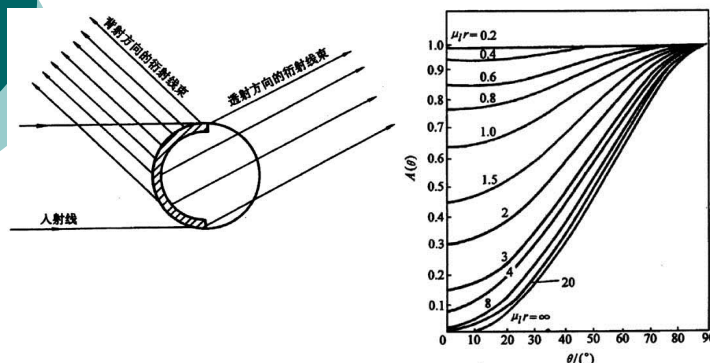
- 对多晶体试样，因同一{HKL}晶面族的各晶面组间距相同，由布拉格方程知它们具有相同的 2θ ，其衍射线构成同一衍射圆锥的母线。通常将同一晶面族中非同晶面组数P称为衍射强度的多重性因数。显然，在其它条件相同的情况下，多重性因数越大，则参与衍射的晶粒数越多，或者说，每一晶粒参与衍射的几率越多。
- (100) 晶面族的P为6
- (111) 晶面族的P为8
- (110) 晶面族的P为12
- 考虑多重性因数的影响，强度公式为

$$I = \frac{I_0}{32\pi R} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\lambda^3}{V_0^2} VP |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

(4) 吸收因子

- X射线在试样中穿越，必然有一些被试样所吸收。试样的形状各异，X射线在试样中穿越的路径不同，被吸收的程度也就各异。
- 1. 圆柱试样的吸收因素，
- 反射和背反射的吸收不同。所以这样的吸收与 θ 有关。
- 2. 平板试样的吸收因素，
- 在入射角与反射角相等时，吸收与 θ 无关。

(4) 吸收因子



(5) 温度因子

- 原子本身是在振动的，当温度升高，原子振动加剧，必然给衍射带来影响：1. 晶胞膨胀；2. 衍射线强度减小；3. 产生非相干散射。
- 综合考虑，得：温度因子为： e^{-2M}

粉末多晶法的衍射强度

- 综合所有因数，X射线的衍射积分强度为：

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V}{V_c^2} P |F|^2 \varphi(\theta) A(\theta) e^{-2M}$$

粉末多晶法的相对强度

- 德拜法的衍射相对强度
$$I_{\text{相}} = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) A(\theta) e^{-2M}$$
- 衍射仪法的衍射相对强度
$$I_{\text{相}} = P |F|^2 \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} e^{-2M}$$

衍射强度公式的适用条件

- (1) 存在织构时，衍射强度公式不适用！
- (2) 对于粉末试样或多晶体材料，如果晶粒尺寸粗大，会引起强度的衰减，此时强度公式不适用

积分强度计算举例

- 以CuK_α线照射铜粉末样品，用德拜照相或衍射仪法获得8条衍射线。指标化标定和强度计算如下

表 衍射强度计算步骤和数据							
1	2	3	4	5	6	7	8
衍射线	hkl	$h^2 + k^2 + l^2$	$\sin^2 \theta$	$\sin \theta$	θ	$\sin \theta / \lambda (\text{nm}^{-1})$	f_{Cu}
1	111	3	0.1365	0.369	21.7°	0.024	22.1
2	200	4	0.1820	0.427	25.3	0.027	20.9
3	220	8	0.364	0.603	37.1	0.039	16.8
4	311	11	0.500	0.707	45.0	0.046	14.8
5	222	12	0.546	0.739	47.6	0.048	14.2
6	400	16	0.728	0.853	58.5	0.055	12.5
7	331	19	0.865	0.930	68.4	0.060	11.5
8	420	20	0.910	0.954	72.6	0.062	11.1

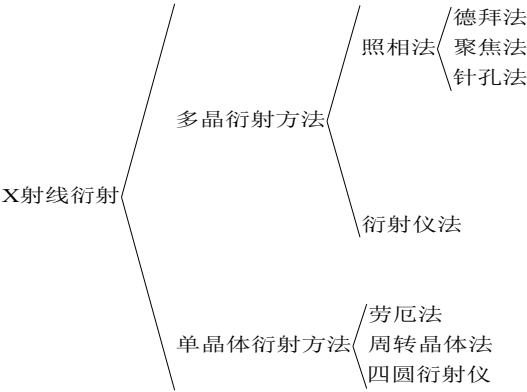
续表

1	9	10	11	12	13	14
衍射线	F^2	P	$1 + \cos^2 2\theta$	计算强度 ($\times 10^3$)	计算强度	观察强度
			$\sin^2 \theta \cos \theta$			
1	7810	8	12.03	7.52	10.0	vs
2	6990	6	8.50	3.56	4.7	s
3	4520	12	3.70	2.01	2.7	s
4	3500	24	2.83	2.38	3.2	s
5	3230	8	2.74	0.71	0.9	ss
6	2500	6	3.18	0.48	0.6	w
7	2120	24	4.81	2.45	3.3	s
8	1970	24	6.15	2.91	3.9	s

第二讲 X射线衍射实验方法

- 粉末照相法
- 衍射仪法
- 衍射仪的结构
- 衍射仪实验参数的选择

X射线衍射方法



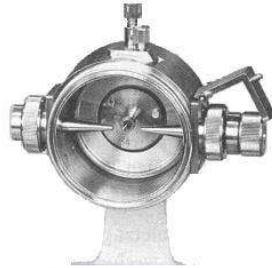
照相法

- (粉末)照相法以X射线管发出的单色X射线照射圆柱形多晶粉末样品，用底片记录产生的衍射线。
- 粉末多晶中不同的晶面族只要满足衍射条件都将形成各自的反射圆锥。
- 用其轴线与样品轴线重合的圆柱形底片记录者称为德拜(Debye)法；
- 用平板底片记录者称为针孔法。
- 早期的X射线衍射分析多采用照相法，其中又以德拜法最常用，一般称照相法即指德拜法，德拜法照相装置称德拜相机。

德拜照相法—德拜相机

相机圆筒常常设计为内圆周长为180mm和360mm，对应的圆直径为 $\phi 57.3\text{mm}$ 和 $\phi 114.6\text{mm}$ 。

- 这样的设计目的是使底片在长度方向上每毫米对应圆心角 2° 和 1° ，为将底片上测量的弧形线对距离 $2L$ 折算成 2θ 角提供方便。



德拜照相法—德拜相机

德拜相机结构简单，主要由相机圆筒、光栏、承光管和位于圆筒中心的试样架构成。相机圆筒上下有结合紧密的底盖密封，与圆筒内壁周长相等的底片，圈成圆圈紧贴圆筒内壁安装，并有卡环保证底片紧贴圆筒

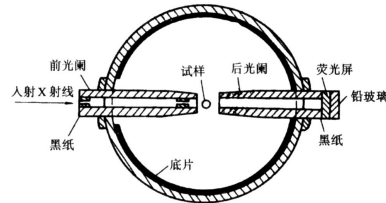
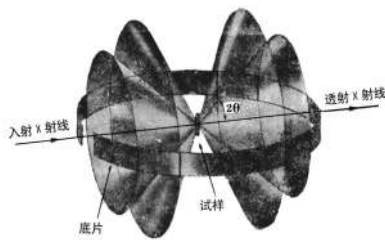


图 3-4 德拜相机示意图

德拜照相法—德拜相



德拜照相法—试样制备

- 首先，试样必须具有代表性；其次试样粉末尺寸大小要适中，第三是试样粉末不能存在应力
- 脆性材料可以用碾压或用研钵研磨的方法获取；对于塑性材料（如金属、合金等）可以用锉刀锉出碎屑粉末
- 德拜法中的试样尺寸为 $\phi 0.4-0.8 \times 5-10\text{mm}$ 的圆柱样品。制备方法有：（1）用细玻璃丝涂上胶水后，捻动玻璃丝粘结粉末。（2）采用石英毛细管、玻璃毛细管来制备试样。将粉末填入石英毛细管或玻璃毛细管中即制成试样。（3）用胶水将粉末调成糊状注入毛细管中，从一端挤出2-3mm长作为试样。

德拜相的指数标定

- 在获得一张衍射花样的照片后，我们必须确定照片上每一条衍射线条的晶面指数，这个工作就是德拜相的指标化。
- 进行德拜相的指数标定，首先得测量每一条衍射线的几何位置（ 2θ 角）及其相对强度，然后根据测量结果标定每一条衍射线的晶面指数。

衍射花样照片的测量与计算

- 衍射线条几何位置测量可以在专用的底片测量尺上进行，用带游标的量片尺可以测得线对之间的距离 $2L$ ，且精度可达0.02-0.1mm。
- 当采用 $\phi 114.6$ 的德拜相机时，测量的衍射线弧对间距（ $2L$ ）每毫米对应的 2θ 角为 1° ；若采用 $\phi 57.3$ 的德拜相机时，测量的衍射线弧对间距（ $2L$ ）每毫米对应的 2θ 角为 2° 。
- 实际上由于底片伸缩、试样偏心、相机尺寸不准等因素的影响，真实相机尺寸应该加以修正。
- 德拜相衍射线弧对的强度通常是相对强度，当要求精度不高时，这个相对强度常常是估计值，按很强（VS）、强（S）、中（M）、弱（W）和很弱（VW）分成5个级别。精度要求较高时，则可以用黑度仪测量出每条衍射线弧对的黑度值，再求出其相对强度。精度要求更高时，强度的测量需要依靠X射线衍射仪来完成。

衍射花样 标定

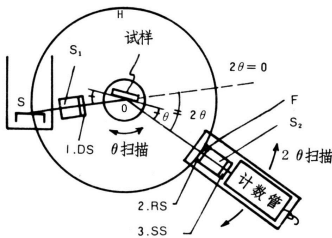
- 完成上述测量后，我们可以获得衍射花样中每条线对对应的 2θ 角，根据布拉格方程可以求出产生衍射的晶面间距 d 。
- 如果样品晶体结构是已知的，则可以立即标定每个线对的晶面指数；
- 如果晶体结构是未知的，则需要参考试样的化学成分、加工工艺过程等进行尝试标定。
- 在七大晶系中，立方晶体的衍射花样指标化相对简单，其它晶系指标化都较复杂。本节仅介绍立方晶系指标化的方法

X射线衍射仪



测角仪

- 测角仪圆中心是样品台H。样品台可以绕中心O轴转动。平板状粉末多晶样品安放在样品台H上，并保证试样表面与O轴线严格重合。
- 测角仪圆周上安装有X射线辐射探测器D，探测器亦可以绕O轴转动。
- 工作时，探测器与试样同时转动，但转动的角速度为2:1的比例关系。



X射线衍射仪法

- X射线衍射仪是广泛使用的X射线衍射装置。1913年布拉格父子设计的X射线衍射装置是衍射仪的早期雏形，经过了近百年的演变发展，今天的衍射仪如下图所示。
- X射线(多晶体)衍射仪是以特征X射线照射多晶体样品，并以辐射探测器记录衍射信息的衍射实验装置。
- X射线衍射仪由X射线发生器、X射线测角仪、辐射探测器和辐射探测电路4个基本部分组成，现代X射线衍射仪还包括控制操作和运行软件的计算机系统。

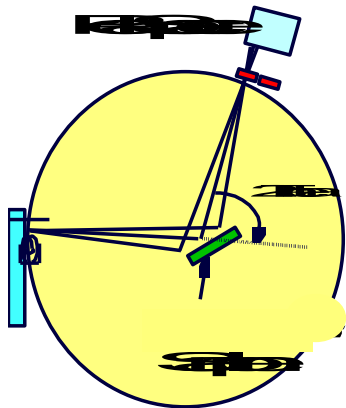
X射线衍射仪法

- 衍射仪记录花样与德拜法有很大区别。首先，接收X射线方面衍射仪用辐射探测器，德拜法用底片感光；其次衍射仪试样是平板状，德拜法试样是细丝。衍射强度公式中的吸收项 μ 不一样。第三，衍射仪法中辐射探测器沿测角仪圆转动，逐一接收衍射；德拜法中底片是同时接收衍射。
- 相比之下，衍射仪法使用更方便，自动化程度高，尤其是与计算机结合，使得衍射仪在强度测量、花样标定和物相分析等方面具有更好的性能。

测角仪



测角仪圆几何关系



测角仪

- 辐射探测器接收到的衍射线总是那些与试样表面平行的晶面产生的衍射。
- 不平行于试样表面的晶面尽管也产生衍射，但衍射线不能进入探测器，不能被探测器接受。

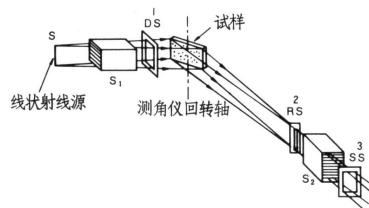
测角仪

- $\theta - 2\theta$ 联动与 $\theta - \theta$ 联动，确保探测的衍射线与入射线始终保持 2θ 的关系，即入射线与衍射线以试样表面法线为对称轴，在两侧对称分布。
- $\theta - 2\theta$ 联动：X光管固定，样品绕中心轴转动 θ 角，X射线探测器在测角仪圆上转动 2θ 角。
- $\theta - \theta$ 联动：样品固定，X光管与X射线探测器同时沿测角仪圆转动相同的 θ 角。

衍射仪中的光路布置

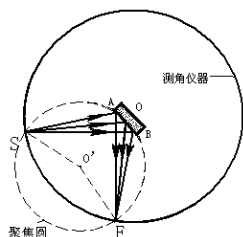
X射线经线状焦点S发出，为了限制X射线的发散，在照射路径中加入 S_1 梭拉光栏限制X射线在高度方向的发散，加入DS发散狭缝光栏限制X射线的照射宽度。

- 试样产生的衍射线也会发散，同样在试样到探测器的光路中也设置防散射光栏SS、梭拉光栏 S_2 和接收狭缝光栏RS，这样限制后仅让聚焦照向探测器的衍射线进入探测器，其余杂散射线均被光栏遮挡。



聚焦圆

- 当一束X射线从S照射到试样上的A、O、B三点，它们的同一 {HKL} 的衍射线都聚焦到探测器F。圆周角 $\angle SAF = \angle SOF = \angle SBF = \pi - 2\theta$ 。设测角仪圆的半径为R，聚焦圆半径为r，根据图3-10的衍射几何关系，可以求得聚焦圆半径r与测角仪圆的半径R的关系。
- 在三角形 $\triangle SOO'$ 中，



测角仪聚焦几何

$$\cos\left(\frac{\pi - 2\theta}{2}\right) = \frac{SO/2}{r} = \frac{R/2}{r}$$

$$\text{则 } r = \frac{R}{2 \sin \theta}$$

聚焦圆

- 在式3-4中，测角仪圆的半径R是固定不变的，聚焦圆半径r则是随 θ 的改变而变化的。当 $\theta \rightarrow 0^\circ$, $r \rightarrow \infty$; $\theta \rightarrow 90^\circ$, $r \rightarrow r_{\min} = R/2$ 。这说明衍射仪在工作过程中，聚焦圆半径r是随 θ 的增加而逐渐减小到R/2，是时刻在变化的。
- 又因为S、F是固定在测角仪圆同一圆周上的，若要S、F同时又满足落在聚焦圆的圆周上，那么只有试样的曲率半径随 θ 角的变化而变化。这在实验中是难以做到的。
- 通常试样是平板状，当聚焦圆半径 $r \gg$ 试样的被照射面积时，可以近似满足聚焦条件。完全满足聚焦条件的只有O点位置，其它地方X射线能量分散在一定的宽度范围内，只要宽度不太大，应用中是容许的。

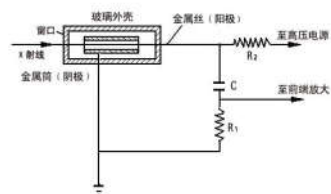
探测器与记录系统

- X射线衍射仪使用的辐射探测器有：正比计数器、盖革管、闪烁计数器、Si (Li) 半导体探测器、位敏探测器等，其中常用的是正比计数器和闪烁计数器。

正比计数器

正比计数器是由金属圆筒（阴极）与位于圆筒轴线的金属丝（阳极）组成。金属圆筒外用玻璃壳封装，内抽真空后再充稀薄的情性气体，一端由对X射线高度透明的材料如铍或云母等做窗口接收X射线。当阴阳极间加上稳定的600–900V直流高压，没有X射线进入窗口时，输出端没有电压；若有X射线从窗口进入，X射线使情性气体电离。气体离子向金属圆筒运动，电子则向阳极丝运动。由于阴阳极间的电压在600–900V之间，圆筒中将产生多次电离的“雪崩”现象，大量的电子涌向阳极，这时输出端就有电流输出，计数器可以检测到电压脉冲。

- X射线强度越高，输出电流越大，脉冲峰值与X射线光子能量成正比，所以正比计数器可以可靠地测定X射线强度。



闪烁计数器

- 闪烁计数器是利用X射线作用在某些物质（如磷光晶体）上产生可见荧光，并通过光电倍增管来接收探测的辐射探测器，其结构如图3–12所示。当X射线照射到用铊（含量0.5%）活化的碘化钠（NaI）晶体后，产生蓝色可见荧光。蓝色可见荧光透过玻璃再照射到光敏阴极上产生光致电子。由于蓝色可见荧光很微弱，在光敏阴极上产生的电子数很少，只有6–7个。但是在光敏阴极后面设置了多个联极（可多达10个），每个联极递增100V正电压，光敏阴极发出的每个电子都可以在下一个联极产生同样多的电子增益。这样到最后联极出来的电子就可多达 10^6 – 10^7 个。

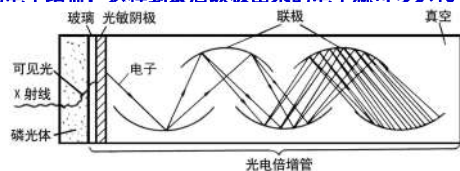
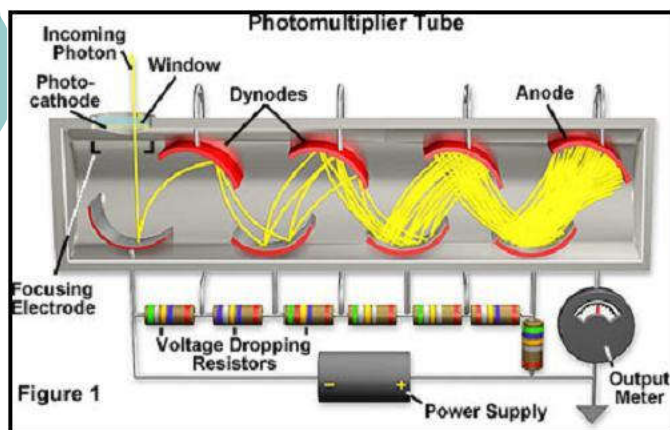
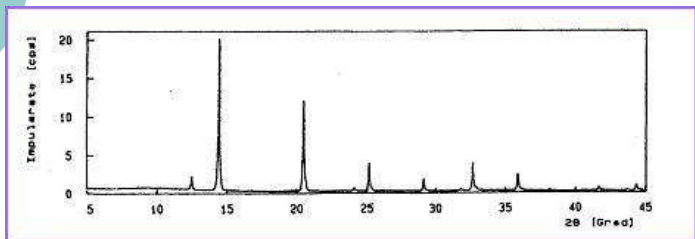


图 3–12 闪烁计数器构造示意图

闪烁计数器



衍射图谱



实验条件选择 （一）试样

- 衍射仪试样可以是金属、非金属的块、片或粉末状。
- XRD-7000还可以是流体或液态。
- 对于块状、片状试样可以用粘接剂将其固定在试样框架上，并保持一个平面与框架平面平行；粉末试样用粘接剂调和后填入试样架凹槽中，使粉末表面刮平与框架平面一致。试样对晶粒大小、试样厚度、择优取向、应力状态和试样表面平整度等都有一定要求。
- 衍射仪用试样晶粒大小要适宜，在 $1\mu\text{m}$ – $5\mu\text{m}$ 左右最佳。粉末粒度也要在这个范围内，一般要求能通过325目的筛子为合适。试样的厚度也有一个最佳值，大小为：

$$t = \frac{3.45}{\mu} \left(\frac{\rho}{\rho'} \right) \sin \theta$$

实验条件选择 （一）试样

- 衍射仪用试样不同于德拜照相法的试样。衍射仪的试样是平板状，具体外形如下。



实验条件选择 （二）实验参数选择

- 选择阳极靶和滤波片是获得衍射谱图的前提。
- 根据吸收规律，所选择的阳极靶产生的X射线不会被试样强烈地吸收，即 $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{样}}$ 或 $Z_{\text{靶}} \gg Z_{\text{样}}$ 。
- 滤波片的选择是为了获得单色光，避免多色光产生复杂的多余衍射线。实验中通常仅用靶材产生的 $K\alpha$ 线条照射样品，因此必须滤掉 $K\beta$ 等其它特征射线。滤波片的选择是根据阳极靶材确定的。
- 在确定了靶材后，选择滤波片的原则是：
当 $Z_{\text{靶}} \leq 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$ ；
当 $Z_{\text{靶}} > 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$ ，

实验条件选择 （二）实验参数选择

- 实验中还需要选择的参数有X射线管的电压和电流。
 - 通常管电压为阳极靶材临界电压的3~5倍，此时特征谱与连续谱的强度比可以达到最佳值。
 - 管电流可以尽量选大，但电流不能超过额定功率下的最大值。

实验条件选择 （二）实验参数选择

- 实验参数的选择对于成功的实验来说是非常重要的。如果实验参数选择不当不仅不能获得好的实验结果，甚至可能将实验引入歧途。在衍射仪法中许多实验参数的选择与德拜法是一样的，这里不再赘述。

实验条件选择 （二）实验参数选择

- 获得单色光的方法除了滤波片以外，还可以采用单色器。
- 单色器实际上是具有一定晶面间距的晶体，通过恰当的面间距选择和机构设计，可以使入射X射线中仅 $K\alpha$ 产生衍射，其它射线全部被散射或吸收掉。
- 以 $K\alpha$ 的衍射线作为入射束照射样品是真正的单色光。但是，单色器获得的单色光强度很低，实验中必须延长曝光时间或衍射线的接受时间。

实验条件选择 （二）实验参数选择

- 衍射仪实验参数还有狭缝光栏、时间常数和扫描速度。
- 防散射光栏与接收光栏应同步选择。选择宽的狭缝可以获得高的X射线衍射强度，但分辨率要降低；若希望提高分辨率则应选择小的狭缝宽度。
- 时间常数。选择时间常数 RC 值大，可以使衍射线的背景变得平滑，但将降低分辨率和强度，衍射峰也将向扫描方向偏移，造成衍射峰的不对称宽化。因此，要提高测量精度应该选择小的时间常数 RC 值。通常选择时间常数 RC 值小于或等于接收狭缝的时间宽度的一半。时间宽度是指狭缝转过自身宽度所需时间。这样的选择可以获得高分辨率的衍射线峰形。
- 扫描速度是指探测器在测角仪圆周上均匀转动的角速度。扫描速度对衍射结果的影响与时间常数类似，扫描速度越快，衍射线强度下降，衍射峰向扫描方向偏移，分辨率下降，一些弱峰会被掩盖而丢失。但过低的扫描速度也是不实际的。




第三讲 X射线衍射物相分析原理及方法

- PDF卡片
- 物相定性分析原理与方法
- 物相定量分析原理与方法



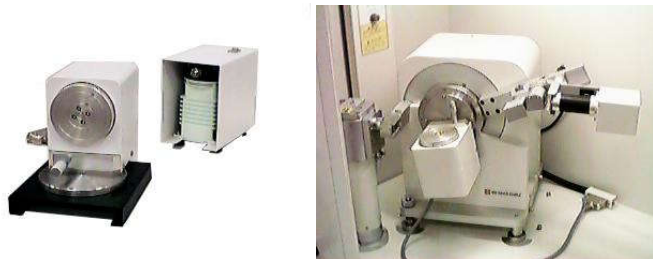
第四讲 XRD-7000S衍射仪的操作

- 开、关机步骤
 - 实验参数及设定
 - X射线衍射图谱分析
 - 操作注意事项
- 
-

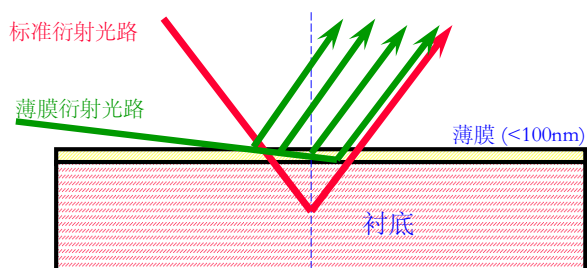
第五讲 XRD-7000S衍射仪附件

- 薄膜附件
- 应力附件
- 加热附件

薄膜附件



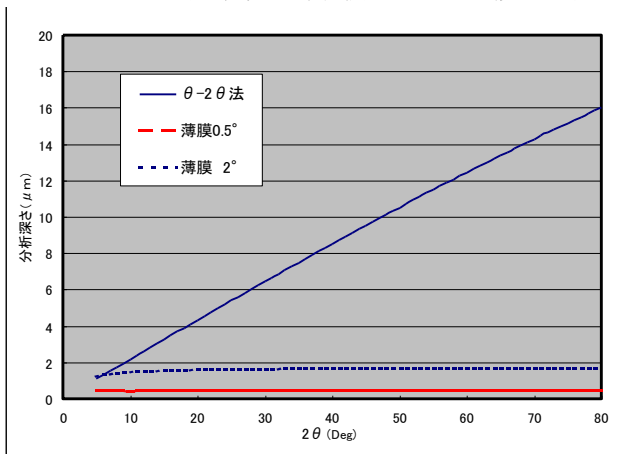
薄膜法光路



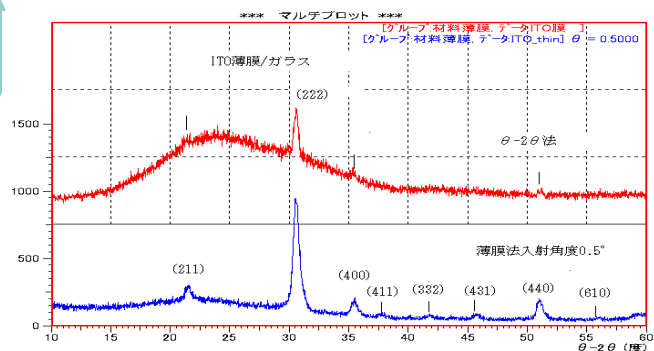
薄膜法功能与特点

- 适合测定从**10nm至100nm**厚的薄膜。
- 使用薄膜附件可消除衬底对膜层衍射的影响。
- 不仅可进行薄膜的物相分析，还可测定薄膜的取向度，还可在一定程度上获得薄膜厚度的信息。

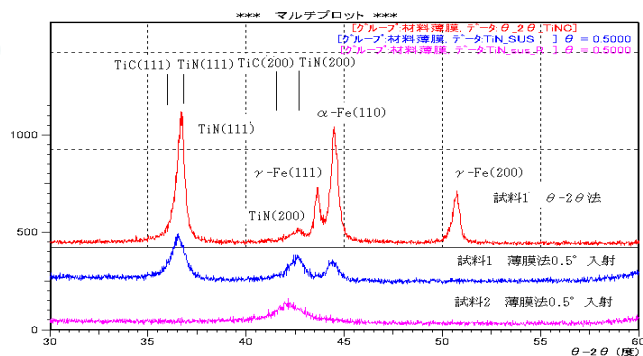
$\theta-2\theta$ 法与薄膜法分析TiN的深度比较



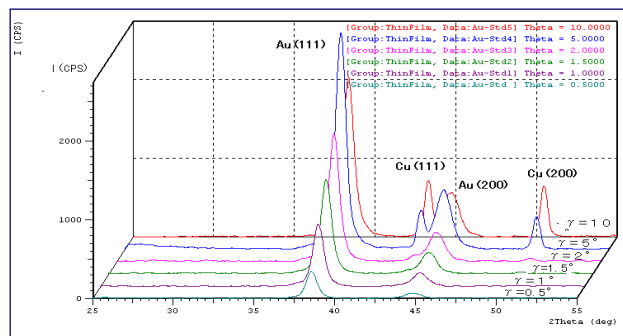
薄膜测定实例（ITO薄膜）



薄膜测定实例（TiN涂层）

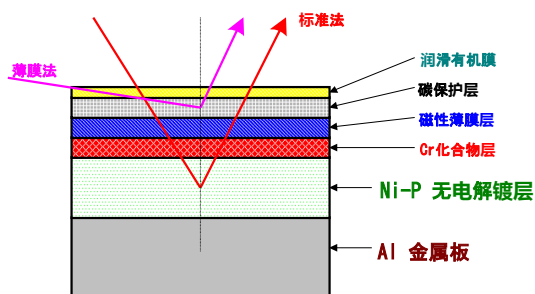


铜板上金涂层薄膜的测定

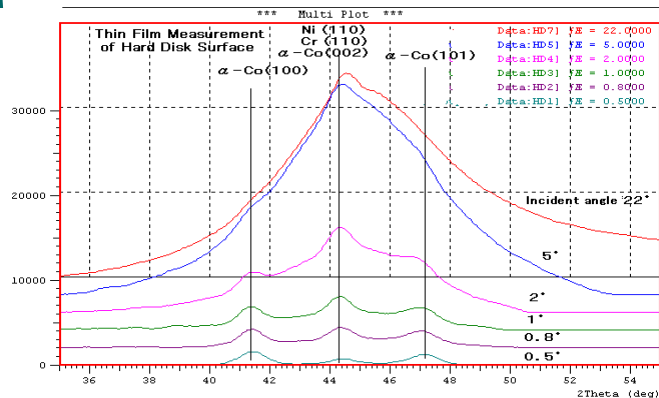


用薄膜法测定硬盘

硬盘的截面结构



用薄膜法测定硬盘



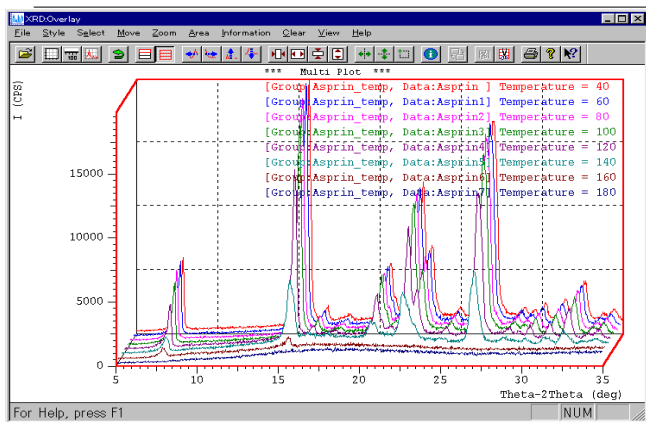
XRD-7000用高温附件（HTK-1200）

使用温度范围	室温 ~1200 °C
主要尺寸	
外径	150mm
厚度	60mm
X射线窗口	10mm/200°
试样台尺寸	20mmφ
X射线窗口材料	聚酰亚胺薄膜或铝薄膜
温度传感器	热电偶 (PtRh-Pt)
气氛	大气
	保护气(腐蚀性气体也可)
	真空(10 ⁻⁴ mbar)

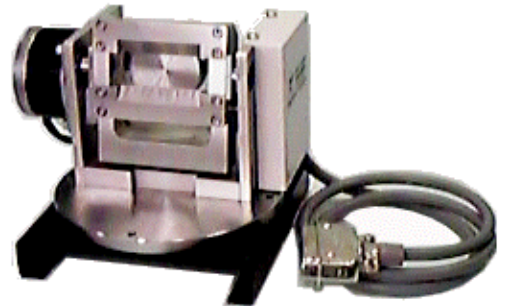


HTK-1200 高温试样加热附件

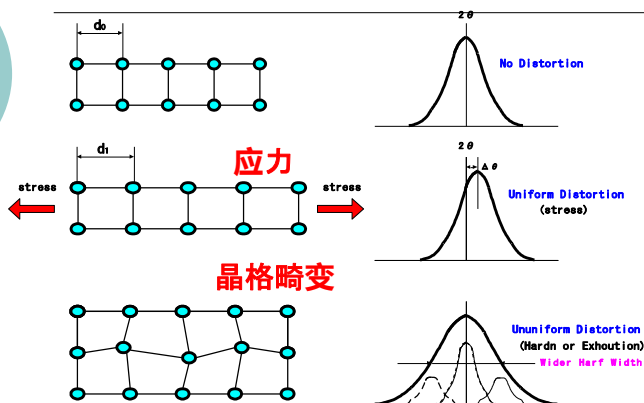
试样加热测定实例(阿斯匹林)



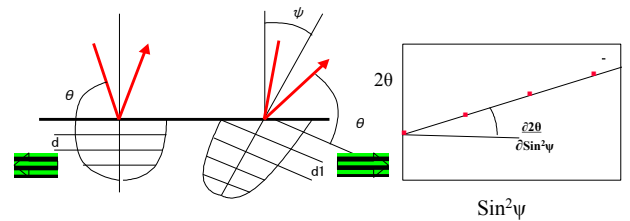
应力附件



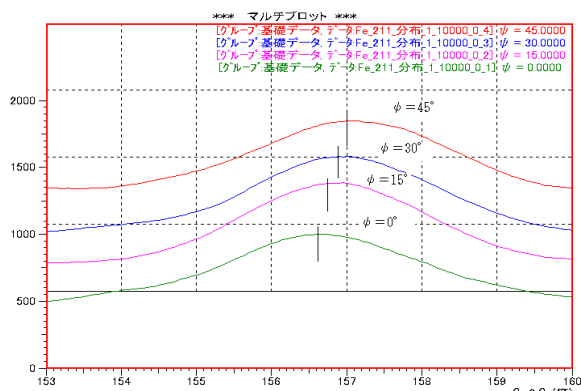
晶体中应变的种类



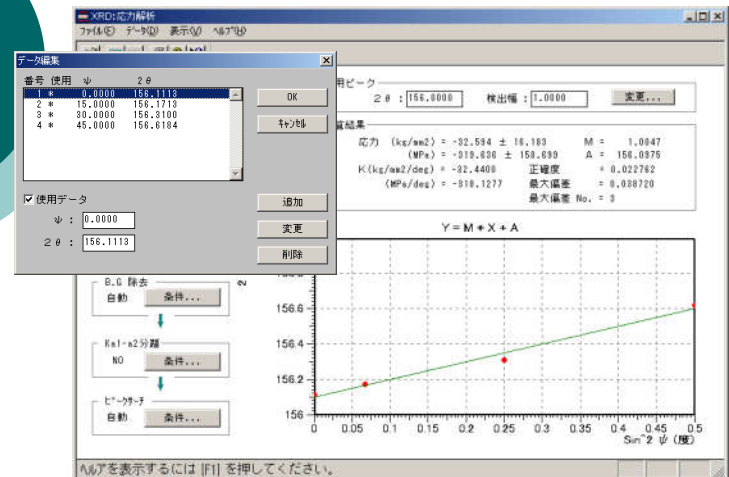
X射线衍射法应力测定原理



衍射谱多重输出



应力测定计算结果



第六讲 X射线衍射分析的应用

- 物相分析
- 点阵常数精确测定
- 织构测定
- 单晶分析
- 宏观应力测定
- 微晶尺寸和微观应力分析

物相分析

物相分析

- 物相分析：
确定元素的存在状态，即是什么物相(晶体结构)。
- 物相分析方法：
材料由哪些物相构成可以通过X射线衍射分析加以确定，这些工作称之物相分析或结构分析。

X射线物相定性分析原理

- X射线物相分析是以晶体结构为基础，通过比较晶体衍射花样来进行分析的。
- 对于晶体物质中来说，各种物质都有自己特定的结构参数（点阵类型、晶胞大小、晶胞中原子或分子的数目、位置等），结构参数不同则X射线衍射花样也就各不相同，所以通过比较X射线衍射花样可区分出不同的物质。
- 当多种物质同时衍射时，其衍射花样也是各种物质自身衍射花样的机械叠加。它们互不干扰，相互独立，逐一比较就可以在重叠的衍射花样中剥离出各自的衍射花样，分析标定后即可鉴别各自物相。

X射线物相定性分析原理

- 目前已知的晶体物质已有成千上万种。事先在一定的规范条件下对所有已知的晶体物质进行X射线衍射，获得一套所有晶体物质的标准X射线衍射花样图谱，建立成数据库。
- 当对某种材料进行物相分析时，只要将实验结果与数据库中的标准衍射花样图谱进行比对，就可以确定材料的物相。
- X射线衍射物相分析工作就变成了简单的图谱对照工作。

X射线物相定性分析

- 1938年由Hanawalt提出，公布了上千种物质的X射线衍射花样，并将其分类，给出每种物质三条最强线的面间距索引（称为Hanawalt索引）。
- 1941年美国材料实验协会（The American Society for Testing Materials，简称ASTM）提出推广，将每种物质的面间距 d 和相对强度 I/I_1 及其他一些数据以卡片形式出版（称ASTM卡），公布了1300种物质的衍射数据。以后，ASTM卡片逐年增添。

粉末衍射卡的组成

粉末衍射卡（简称**ASTM**或**PDF**卡）卡片的形式如图所示

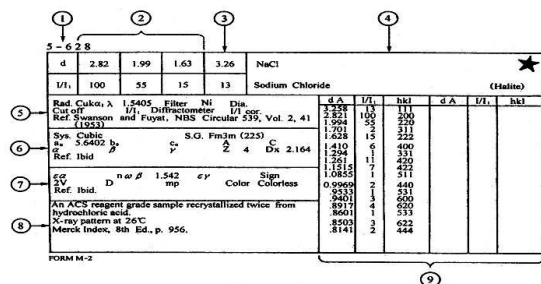


图 4-3 PDF 卡片的结构

b——宽线或漫散线；
d——双线；
n——不是所有的资料上都有的线；
nc——与晶胞参数不符的线；

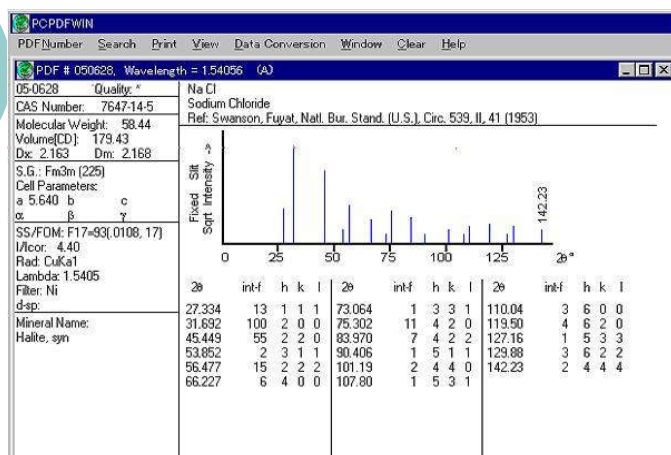
X射线物相定性分析

- 1969年起，由ASTM和英、法、加拿大等国家的有关协会组成国际机构的“粉末衍射标准联合委员会”，负责卡片的搜集、校订和编辑工作，所以，以后的卡片成为粉末衍射卡（the Powder Diffraction File），简称PDF卡，或称JCPDS卡（the Joint Committee on Powder Diffraction Standards）。

粉末衍射卡的组成

- 1栏：卡片序号。
- 2栏：1a、1b、1c是三强线的面间距。2a、2b、2c分别为三强线的相对强度。
- 3栏：1d是试样的最大面间距和相对强度。
- 4栏：物质的化学式及英文名称
- 5栏：摄照时的实验条件。
- 6栏：物质的晶体学数据。
- 7栏：光学性质数据。
- 8栏：试样来源、制备方式、摄照温度等数据
- 9栏：面间距、相对强度及密勒指数。

PCPDFWIN



物相定性分析方法

- 如待分析试样为单相，在物相未知的情况下可用Hanawalt索引或Fink索引进行分析。用数字索引进行物相鉴定步骤如下：
- 1 根据待测相的衍射数据，得出三强线的晶面间距值 d_1 、 d_2 和 d_3 （并估计它们的误差）。
- 2 根据最强线的面间距 d_1 ，在数字索引中找到所属的组，再根据 d_2 和 d_3 找到其中的一行。

物相定性分析方法

- 3 比较此行中的三条线，看其相对强度是否与被摄物质的三强线基本一致。如d和I/I1都基本一致，则可初步断定未知物质中含有卡片所载的这种物质。
- 4 根据索引中查找的卡片号，从卡片盒中找到所需的卡片。
- 5 将卡片上全部d和I/I1与未知物质的d和I/I1对比如果完全吻合，则卡片上记载的物质，就是要鉴定的未知物质。

待测相的衍射数据

d/Å	I/I1	d/Å	I/I1	d/Å	I/I1
3.01	5	1.50	20	1.04	3
2.47	72	1.29	9	0.98	5
2.13	28	1.28	18	0.91	4
2.09	100	1.22	5	0.83	8
1.80	52	1.08	20	0.81	10

4-836卡片Cu的衍射数据

d/Å	I/I1	d/Å	I/I1
2.088	100	1.0436	5
1.808	46	0.9038	3
1.278	20	0.8293	9
1.090	17	0.8083	8

多相混合物物相定性分析方法

- 当待分析样为多相混合物时，根据混合物的衍射花样为各相衍射花样的叠加，也可对物相逐一进行鉴定，但手续比较复杂。具体过程为：
- 用尝试的办法进行物相鉴定：先取三强线尝试，吻合则可定；不吻合则从谱中换一根（或二根）线再尝试，直至吻合。
- 对照卡片去掉已吻合的线条（即标定一相），剩余线条归一化后再尝试鉴定。直至所有线条都标定完毕。

与待测试样中三强线晶面间距符合较好的物相

物质	卡片号	d/Å	相对强度I/I1
待测物质		2.09 1.81 1.28	100 50 20
Cu-Be(2.4%)	9-213	2.10 1.83 1.28	100 80 80
Cu	4-836	2.09 1.81 1.28	100 46 20
Cu-Ni	9-206	2.08 1.80 1.27	100 80 80
Ni3(AlTi)C	19-35	2.08 1.80 1.27	100 35 20
Ni3Al	9-97	2.07 1.80 1.27	100 70 50

剩余线条与Cu₂O的衍射数据

待测试样中的剩余线条			5-667号的Cu ₂ O衍射数据	
d/Å	I/I1		d/Å	I/I1
	观测值	归一值		
3.01	5	7	3.020	9
2.47	70	100	2.465	100
2.13	30	40	2.135	37
1.50	20	30	1.510	27
1.29	10	15	1.287	17
1.22	5	7	1.233	4
			1.0674	2
0.98	5	7	0.9795	4
			0.9548	3
			0.8715	3
			0.8216	3

物相分析注意事项:

- 理论上讲,只要PDF卡片足够全,任何未知物质都可以标定。但是实际上会出现很多困难。
- 主要是试样衍射花样的误差和卡片的误差。例如,晶体存在择优取向时会使得某根线条的强度异常强或弱;强度异常还会来自表面氧化物、硫化物的影响等等。
- 粉末衍射卡片确实是一部很完备的衍射数据资料,可以作为物相鉴定的依据,但由于资料来源不一,而且并不是所有资料都经过核对,因此存在不少错误。尤其是重校版之前的卡片更是如此。
- 美国标准局(NBS)用衍射仪对卡片陆续进行校正,发行了更正的新卡片。所以,不同字头的同一物质卡片应以发行较晚的大字头卡片为准。

物相分析注意事项:

- 多相混合物的衍射线条有可能有重叠现象,但低角线条与高角线条相比,其重叠机会较少。倘若一种相的某根衍射线条与另一相的某根衍射线重叠,而且重叠的线条又为衍射花样中的三强线之一,则分析工作就更为复杂。
- 当混合物中某相的含量很少时,或某相各晶面反射能力很弱时,它的衍射线条可能难于显现,因此,X射线衍射分析只能肯定某相的存在,而不能确定某相的不存在。

物相定量分析方法

- 多相物质经定性分析后,若要进一步知道各个组成物相的相对含量,就得进行X射线物相定量分析
- 根据X射线衍射强度公式,某一物相的相对含量的增加,其衍射线的强度亦随之增加,所以通过衍射线强度的数值可以确定对应物相的相对含量。
- 由于各个物相对X射线的吸收影响不同,X射线衍射强度与该物相的相对含量之间不成正比关系,必须加以修正。
- 德拜法中由于吸收因子与 2θ 角有关,而衍射仪法的吸收因子与 2θ 角无关,所以X射线物相定量分析常常是用衍射仪法进行。

物相分析注意事项:

- 从经验上看,晶面间距 d 值比相对强度重要。
- 待测物相的衍射数据与卡片上的衍射数据进行比较时,至少 d 值须相当符合,一般只能在小数点后第二位有分歧。
- 由低角衍射线条测算的 d 值误差比高角线条要大些。较早的PDF卡片的实验数据有许多是用照相法测得的,德拜法用柱形样品,试样吸收所引起的低角位移要比高角线条大些;相对强度随实验条件而异,目测估计误差也较大。吸收因子与 2θ 角有关,所以强度对低角线条的影响比高角线条大。
- 而衍射仪法的吸收因子与 2θ 角无关,因此德拜法的低角衍射线条相对强度比衍射仪法要小些

物相分析注意事项:

- 任何方法都有局限性,有时X射线衍射分析时往往要与其他方法配合才能得出正确结论。例如,合金钢中常常碰到的TiC、VC、ZrC、NbC及TiN都具有NaCl结构,点阵常数也比较接近,同时它们的点阵常数又因固溶其他合金元素而变化,在此情况下,单纯用X射线分析可能得出错误的结论,应与化学分析、电子探针分析等相配合。

物相定量分析方法原理

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi r} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V_j}{V_c^2} P|F|^2 \varphi(\theta) \frac{1}{2\mu} e^{-2M}$$

- 对于含 n 个物相的多相混合的材料,上述强度公式是其中某一 j 相的一根衍射线条的强度。 V_j 是 j 相的体积, μ 是多相混合物的吸收系数。当 j 相的含量改变时,衍射强度随之改变;吸收系数 μ 也随 j 相含量的改变而改变。上式中其余各项的积 C_j 不变,是常数。若 j 相的体积分数为 f_j ,被照射体积 V 为1, $V_j = Vf_j = f_j$,则有:

$$I_j = \frac{C_j f_j}{\mu}$$

物相定量分析方法原理

- 测定某相的含量时，常用质量分数，因此将 f_j 和 μ 都变成与质量分数 ω 有关的量，则有：

$$I_j = C_j \left(\frac{\omega}{\rho} \right)_j \bigg/ \sum_{i=1}^n \omega_i (\mu_m)_i$$

- 上式是定量分析的基本公式，它将第 j 相某条衍射线的强度跟该相的质量分数及混合物的质量吸收系数联系起来了。
- 该式通过强度的测定可以求第 j 相的质量分数，但此时必须计算 C_j ，还应知道各相的 μ_m 和 ρ ，这显然十分繁琐。
- 为使问题简化，建立了有关定量分析方法如：外标法、内标法、K值法、直接对比法、绝热法、任意内标法、等强线对法和无标样定量法等。

外标法

- 如果混合物由两相组成，它们的质量吸收系数不相等，则有：
- $$\frac{I_1}{(I_1)_0} = \omega_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 \bigg/ \left\{ \omega_1 \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right] + \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 \right\} = \omega_1 (\mu_m)_1 / \left\{ \omega_1 [(\mu_m)_1 - (\mu_m)_2] + (\mu_m)_2 \right\}$$
- 两相的质量吸收系数 $(\mu_m)_1$ 和 $(\mu_m)_2$ 若已知，则实验测出两相混合物中第1相衍射线的强度 I_1 和纯第1相的同一衍射线强度 $(I_1)_0$ 之后，由(4-10)式就能求出混合物中第1相的质量分数 ω_1 。

内标法

- 若混合物中含有 n 个相，各相的 μ_m 不相等，此时可往试样中加入标准物质，这种方法称为内标法，也称掺和法。如加入的标准物质用 S 表示，其质量分数为 ω_s ；被分析的 j 相在原试样中的质量分数为 ω_j ，加入标准物质后为 ω_j' ，则(4-6)式变成：
- $$I_j = C_j \left(\frac{\omega_j}{\rho_j} \right) \bigg/ \sum_{i=1}^{n+1} \omega_i (\mu_m)_i$$
- $$I_s = C_s \left(\frac{\omega_s}{\rho_s} \right) \bigg/ \sum_{i=1}^{n+1} \omega_i (\mu_m)_i \quad \text{和} \quad \frac{I_j}{I_s} = \frac{C_j}{C_s} \cdot \frac{\omega_j \rho_j}{\omega_s \rho_s} \quad \text{故}$$
- 假如在每次实验中保持 ω_s 不变，则 $(1-\omega_s)$ 为常数，而 $\omega_j' = \omega_j (1-\omega_s)$ 。对选定的标准物质和待测相， ρ_1 和 ρ_s 均为常数，因此，(4-11)式可以写成：

$$k = \frac{C_j}{C_s} \cdot \frac{\rho_j}{\rho_s} \cdot \frac{(1-\omega_s)}{\omega_s} \quad \frac{I_j}{I_s} = k \omega_j$$

外标法

- 外标法是将待测样品中 j 相的某一衍射线条的强度与纯物质 j 相的相同衍射线条强度进行直接比较，即可求出待测样品中 j 相的相对含量。
- 在含 n 个物相的待测样品中，若各项的吸收系数 μ 和 ρ 均相等，根据 j 相的强度为：

$$I_j = C_j \left(\frac{\omega}{\rho} \right)_j \bigg/ \mu_m = C_j \omega_j / \mu = C \omega_j$$

- 纯物质 j 相的质量分数 $\omega_j = 100\% = 1$ ，其强度为：
- $(I_j)_0 = C$
- 将上两式相比得：

$$\frac{I_j}{(I_j)_0} = \frac{C \omega_j}{C} = \omega_j$$

外标法

- 混合物试样中 j 相的某一衍射线的强度，与纯 j 相试样的同一衍射线条强度之比，等于 j 相在混合物中的质量分数。例如，当测出混合物中 j 相的某衍射线的强度为标样同一衍射线强度的30%时，则 j 相在混合物中的质量分数为30%。
- 但是，影响强度的因素比较复杂，常常偏离(4-9)式的线性关系。实际工作中，常按一定比例配制的样品作定标曲线，并用事先作好的定标曲线进行定量分析。

直接比较法

直接比较法测定多相混合物中的某相含量时，是将试样中待测相某衍射线的强度与另一相某衍射线的强度相比较，而不必掺入外来标准物质。因此，它既适用于粉末，又适用于块状多晶试样，在工程上具有广泛的应用价值。常用于测定淬火钢中残余奥氏体的含量。

- 当钢中奥氏体的含量较高时，用定量金相法可获得满意的测定结果。但当其含量低于10%时，其结果不再可靠。
- 磁性法虽然也能测定残余奥氏体，但不能测定局部的、表面的残余奥氏体含量，而且标准试样制作困难。

直接比较法

- 而X射线测定的是表面层的奥氏体含量，当用通常的滤波辐射时，测量极限为4%~5%（体积）；当采用晶体单色器时，可达0.1%（体积）。
- 假定在淬火钢中仅含有马氏体和残余奥氏体两相，采用直接比较法测定钢中残余奥氏体含量时，应在同一衍射花样上测定残余奥氏体和马氏体的某对衍射线条的强度比。

直接比较法

- 如果钢中除残余奥氏体和马氏体外，还有碳化物存在，则可同时测定衍射花样中碳化物的某条衍射线的积分强度 I_c ，同样可以求得类似于（4-14）的 I_γ/I_α 强度比关系式。由于 $f_\gamma + f_\alpha + f_c = 1$ ，则又可以求得残余奥氏体的百分含量：
4-16
- $$f_\gamma = \frac{1 - f_c}{1 + \frac{K_\gamma I_\alpha}{K_\alpha I_\gamma}}$$
- 上式在求得 f_c 后即可求得残余奥氏体的百分含量。钢中碳化物的含量可以用电解萃取方法测定。

点阵常数的精确测定

X射线测定点阵常数是一种间接方法，它直接测量的是某一衍射峰对应的 θ 角，然后通过晶面间距公式、布拉格公式计算出点阵常数。以立方晶体为例，其晶面间距公式为：

$$a = d \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

- 根据布拉格方程 $2d \sin \theta = \lambda$ ，则有：
$$a = \frac{\lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{\sin \theta}$$
- 在式中， λ 是入射特征X射线的波长，是经过精确测定的，有效数字可达7位数，对于一般分析测定工作精度已经足够了。干涉指数是整数无所谓误差。所以影响点阵常数精度的关键因素是 $\sin \theta$ 。

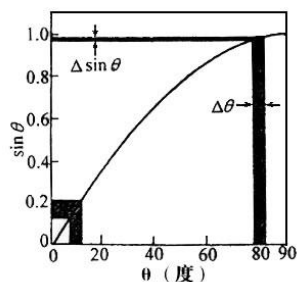


图 4-1 $\theta - \sin \theta$ 关系曲线

直接比较法

根据衍射仪法的强度公式，令

- $$R = \frac{I_0}{32\pi R} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \lambda^3$$
$$K = \frac{1}{V^2} \cdot |F|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot e^{-2M}$$
则衍射强度公式为： $I = (RK/2\mu)V$
由此得马氏体的某对衍射线条的强度为 $I_\alpha = (RK_\alpha/2\mu)V_\alpha$ ，残余奥氏体的某对衍射线条的强度为 $I_\gamma = (RK_\gamma/2\mu)V_\gamma$ 。两相强度之比为：

- 残余奥氏体和马氏体的体积分数之和为 $f_\gamma + f_\alpha = 1$ 。则可以求得残余奥氏体的百分含量：

$$f_\gamma = \frac{1}{1 + \frac{K_\gamma I_\alpha}{K_\alpha I_\gamma}}$$

点阵常数的精确测定

- 任何一种晶体材料的点阵常数都与它所处的状态有关。
- 当外界条件（如温度、压力）以及化学成分、内应力等发生变化，点阵常数都会随之改变。
- 这种点阵常数变化是很小的，通常在 10^{-5} nm量级。
- 精确测定这些变化对研究材料的相变、固溶体含量及分解、晶体热膨胀系数、内应力、晶体缺陷等诸多问题非常有作用。所以精确测定点阵常数的工作有时是十分必要的。

影响点阵常数精度的关键因素— $\sin \theta$

- 由图可见，当 θ 角位于低角度时，若存在 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差范围很大；当 θ 角位于高角度时，若存在同样 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差范围变小；当 θ 角趋近于 90° 时，尽管存在同样大小的 $\Delta \theta$ 的测量误差，对应的 $\Delta \sin \theta$ 的误差却趋近于零。

直线外推法

如果所测得的衍射线 θ 角趋近 90° ，那么误差 $(\Delta a/a)$ 趋近于0。

- 但是，要获得 $\theta=90^\circ$ 的衍射线是不可能的。可采用“外推法”来解决问题。

- 所谓“外推法”是以 θ 角为横坐标，以点阵常数 a 为纵坐标；求出一系列衍射线条的 θ 角及其所对应的点阵常数 a ；在所有点阵常数 a 坐标点之间作一条直线交于 $\theta=90^\circ$ 处的纵坐标轴上，从而获得 $\theta=90^\circ$ 时的点阵常数，这就是精确的点阵常数。

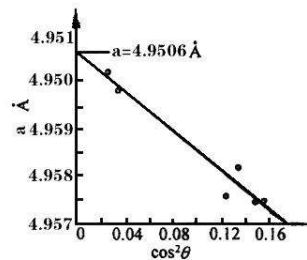
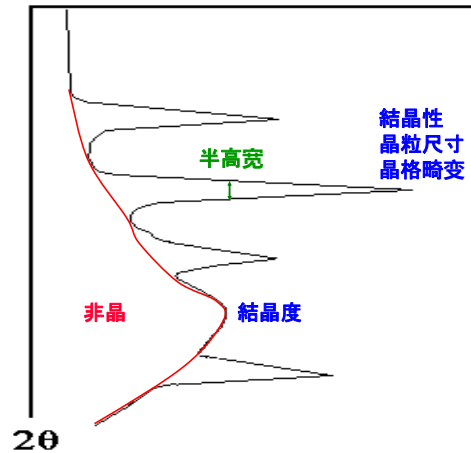


图 4-2 用外推法测纯铅的点阵常数
(25.0°C, CuK α)

X射线衍射花样所含各种信息



结晶度的测定

$$\text{结晶度 (\%)} \times c = K \cdot \frac{I_c}{I_t}$$

I_c : 晶体衍射强度

I_t : 全部的X射线散射强度

结晶度测定实例

