

# X射线衍射仪及其应用

## 简介

# 说明

此简介中使用了一些书籍、论文、商业广告及厂家的说明和介绍用**PPT**文件的内容。在此统一说明并致谢。

此简介不得用于商业用途。

清华大学 材料科学与工程研究院

陶 琨

**X射线衍射仪是对物质和材料的组成和原子级结构进行研究和鉴定的基本手段。**

**其最常用的目的如下：**

- 1：确定物质和材料中的各种化合物的各种原子是怎么排列的。  
研究材料和物质的一些特殊性质与其原子排列的关系。**
- 2：确定物质和材料含有哪些化合物（物相）。**
- 3：确定各种化合物（物相）的百分比。**
- 4：测定纳米材料的晶粒大小。**
- 5：材料中的应力、织构、取向度、结晶度等等。**
- 6：薄膜的表面和界面的粗糙度、薄膜的厚度。**

由于绝大多数自然科学和技术科学都离不开物质和材料，因此，其应用领域极其广泛。

由于物质和材料的性能和功能都取决于其组成和结构，特别是高新技术科学中材料的原子尺度级别的结构极其重要，可以说起着决定性的作用，因此X射线衍射仪在自然科学和技术科学中都是非常重要的、绝对不能缺少的仪器。

**X射线被发现以来，对现代科学和技术起了极大的推动作用，历史上，从发现X射线、发现X射线衍射、到应用X射线衍射解决物理、化学、生命、医学等方面的问题，有10余次诺贝尔奖。**

例如，蛋白质结构的测定、药物结构的测定、矿物的确定、都主要依靠X射线衍射。又如超导材料为什么会有超导性必须用它从其原子排列进行研究；生物分子、高分子材料、各种人造晶体和药物的结构必须用它来分析、制作集成电路的单晶硅片的质量要用它来检查。纳米材料也必须用它来研究。

在技术和工业上，它也是必须和大量使用的。钢铁、水泥、陶瓷、医药、地质（石油）、化工等等研究和生产单位全都离不开它。因为这些材料的性能都取决于它们的物相（化合物）组成。我国过去只有少量国有大企业才配备有X射线衍射仪。水泥、医药、陶瓷等企业还配备甚少。

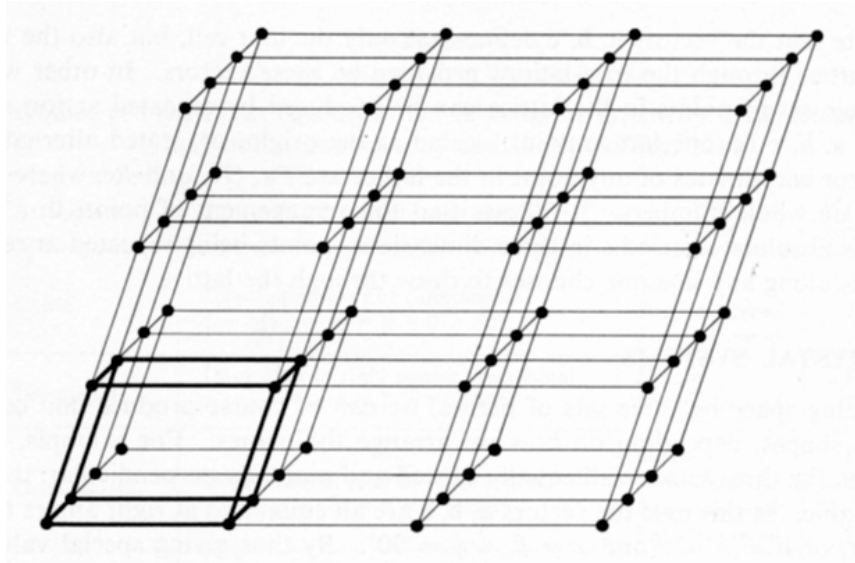
在大学和研究单位中，下述这些系（或学科）都必须大量或经常使用衍射仪：材料（无论是钢铁、陶瓷、建材、半导体、高分子等或其他材料）、物理、化学、生物、化工、地质、核能、微电子、机械、环境、医药等。尤其是在材料、物理、化学化工、生物几个学科中，X射线衍射仪和电子显微镜是使用量最大的两种大型分析仪器。



# 晶体和X射线

## 概念

## 晶体点阵



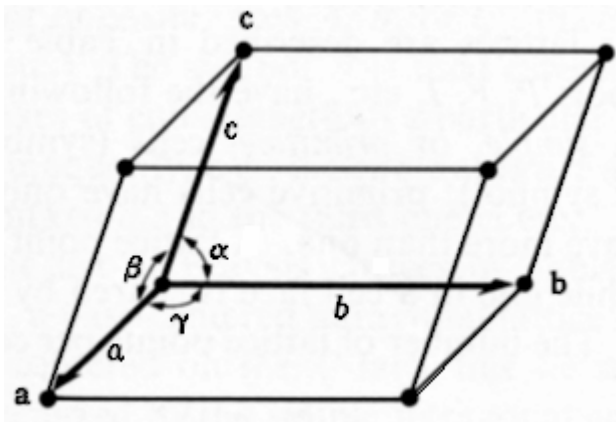
晶体：原子在三维空间中长程有序排列

晶胞：重复排列的最小单元称晶胞

晶胞参数：三个轴长  $a, b, c$   
三个轴的夹角  $\alpha, \beta, \gamma$

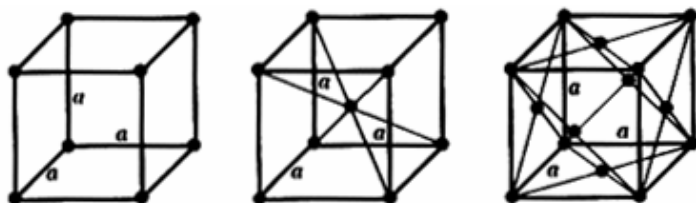
按排列规律可分为7种晶系，14种点阵，230种空间群

大部分种类的物质是晶体

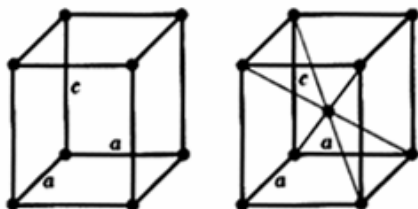


## 7种晶系，14种点阵，晶胞参数(边长 $a, b, c$ 夹角 $\alpha, \beta, \gamma$ )

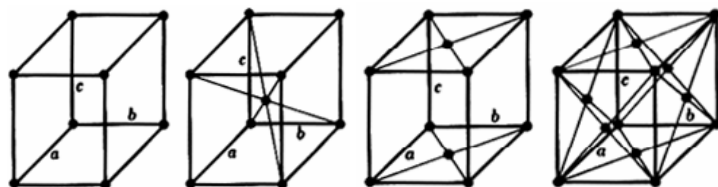
晶体：原子的三维空间长程有序排列。重复排列的最小单元称晶胞。按排列规律可分为7种晶系，14种点阵，230种空间群。



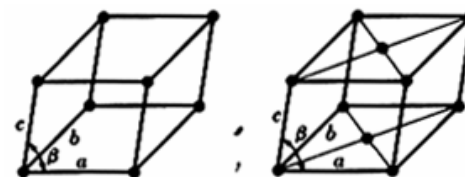
简单立方      体心立方      面心立方  
 $a = b = c$        $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



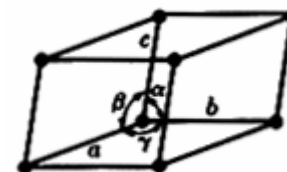
简单四方（正方）      体心四方（正方）  
 $a = b \neq c$        $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



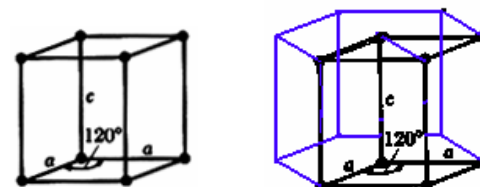
简单正交      体心正交      底心正交      面心正交  
 $a \neq b \neq c$        $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



简单单斜      底心单斜  
 $a \neq b \neq c$        $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



三斜       $a \neq b \neq c$        $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$

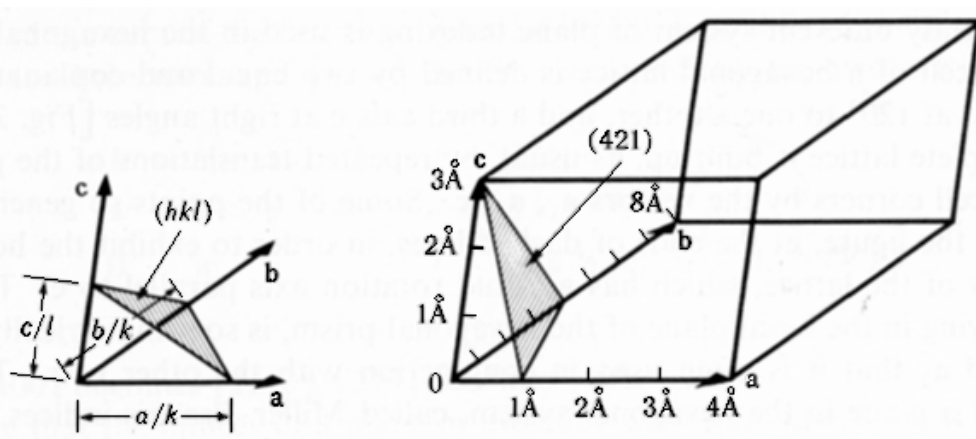


六方       $a = b \neq c$ ,       $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,       $\gamma = 120^\circ$



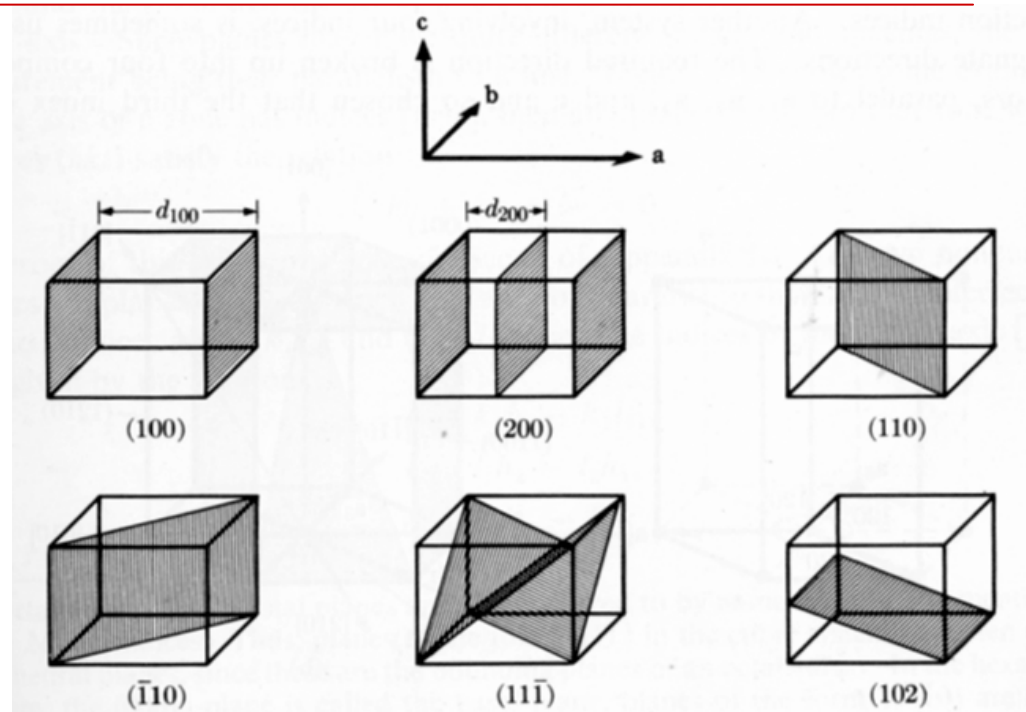
三方(菱形)       $a = b = c$ ,       $90^\circ \neq \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$

# 晶面，晶向



由不在一条直线上点阵的三个结点构成一个晶体学平面，简称晶面

晶面指相互平行的所有晶面。相邻两个个别平面的垂直距离称晶面间距

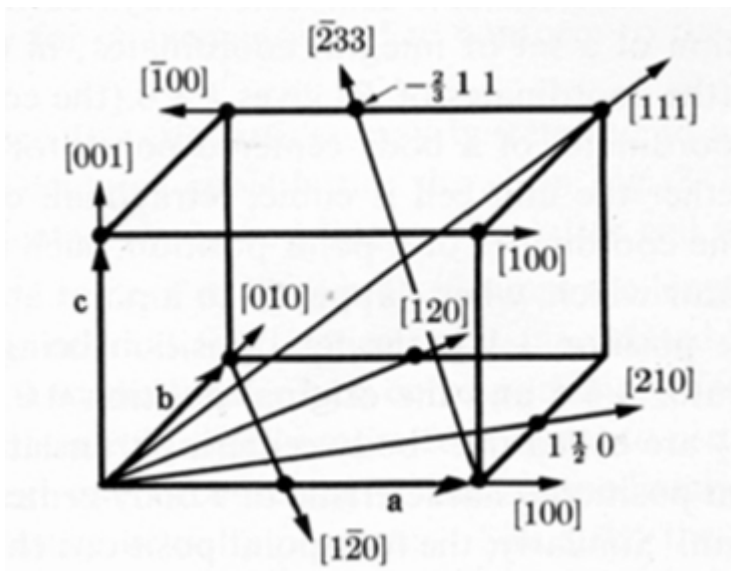


晶面以晶面指数（ $hkl$ ）表示

与原点相距最近的平面与  $a, b, c$  三轴相交于  $a/h, b/k, c/l$  的那一组晶面即为（ $hkl$ ）晶面， $h, k, l$  应是整数

晶面指数又称米勒指数

## 晶面，晶向

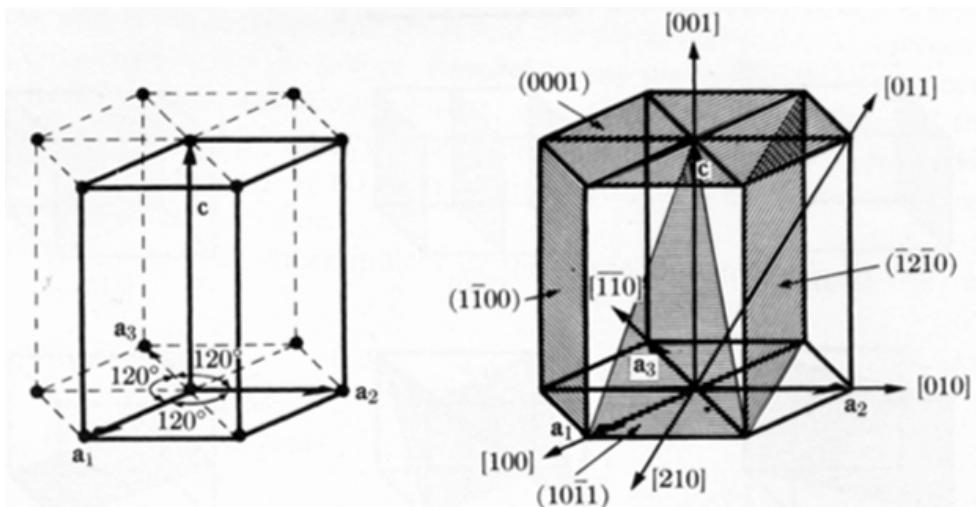


如左图

晶向是指一组相互平行的矢量，  
不是指其中经过某一个结点的矢  
量

由原点出发，若沿矢量方向经过的最近的、座标为整数的点阵的座标为  $u, v, w$ ，则定义此晶向为  $[u \ v \ w]$  晶向。

$u, v, w$  可为负数



六方系的晶面指数有两种表示方式：  
三指数方式和四指数方式

如  $(110)$  和  $(11\bar{2}0)$

# X射线的产生

## X 射线发生器:

电子束撞击到物质上产生X射线: 常规X射线发生器

封闭式X射线管 (2kW)

旋转靶式X射线管 (加强冷却, 提高X射线强度。6—20kW)

产生的是: 连续谱+靶物质元素的特征谱

特征谱的波长是固定的。不能连续调节。

电子束改变运动方向产生X射线: 同步辐射(电子加速器+储存环)

北京同步辐射国家实验室

合肥同步辐射实验室

产生的是: 连续谱。高平行度, 偏振

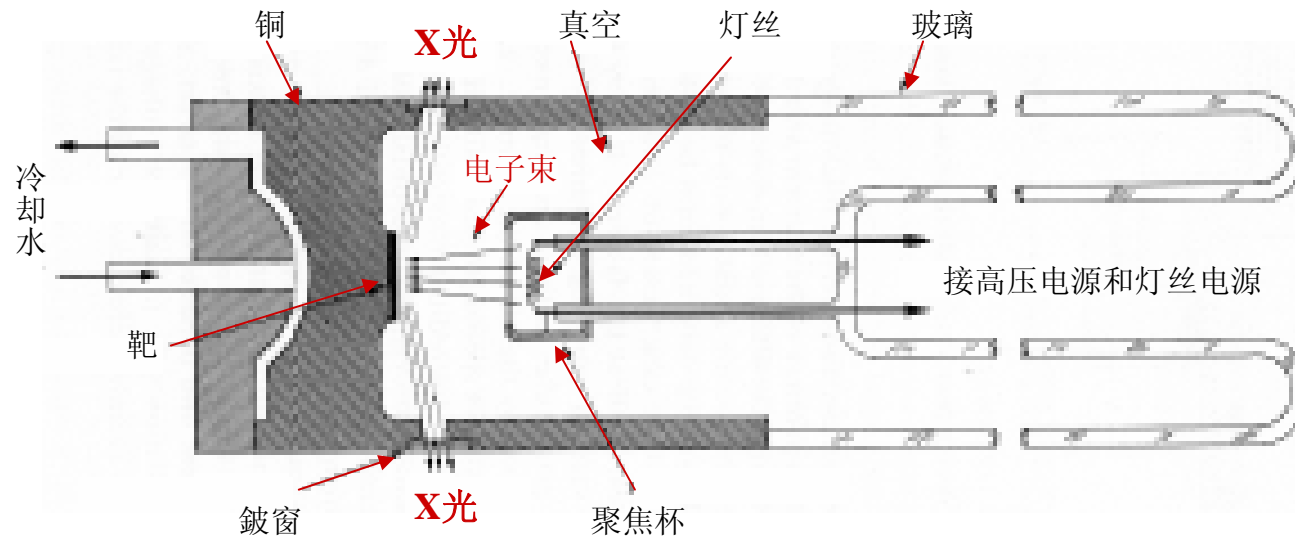
需要单色射线时, 用反射镜+晶体单色器从连续谱中取

出所需要的波长的单色X射线,

因此可以随意调节单色X射线的波长

强的同步辐射的强度可达常规发生器的上千倍

## X射线管示意图



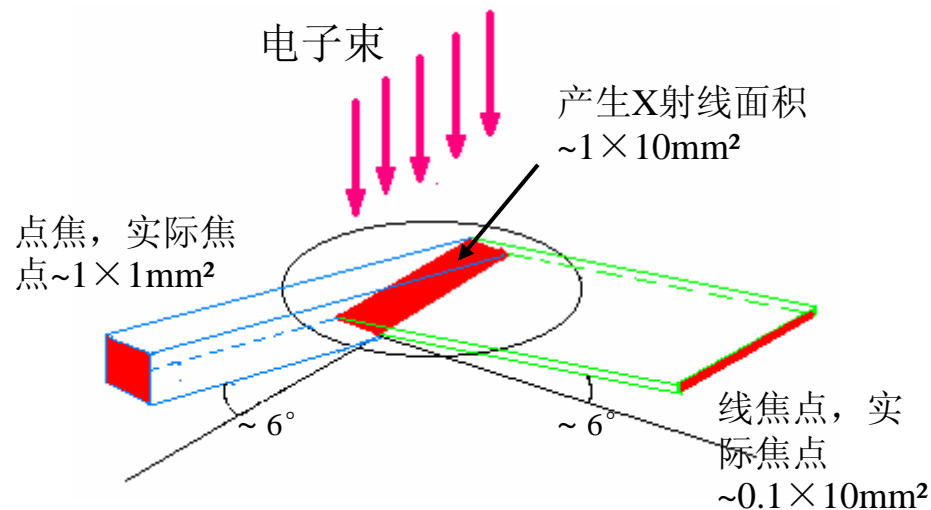
最常用靶材为Cu

其他有 Mo, Fe, Ni

Co, Cr, Ag

W 等

衍射用封闭式X射线管的功率约为2kW（受靶材料熔点、导热和冷却条件限制）



电子束激发靶原子的内层电子，外层电子跃迁至内层，发射出X射线

靶接地，灯丝为负高压

电子束轰击到靶上，产生X射线

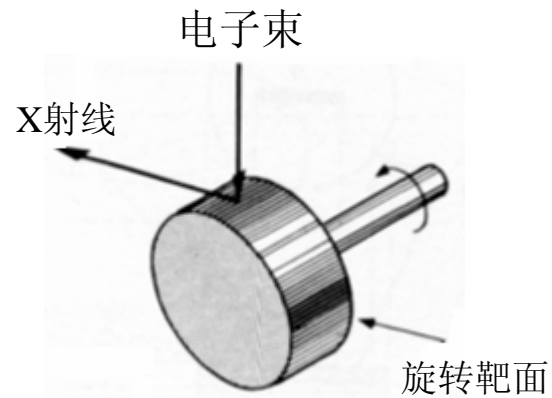
X射线穿过对X射线吸收系数很小的铍窗射出

采用与靶面成3—12度角出射的X射线

靶材料的原子序数愈大，X射线波长愈短，能量愈大，穿透能力愈强



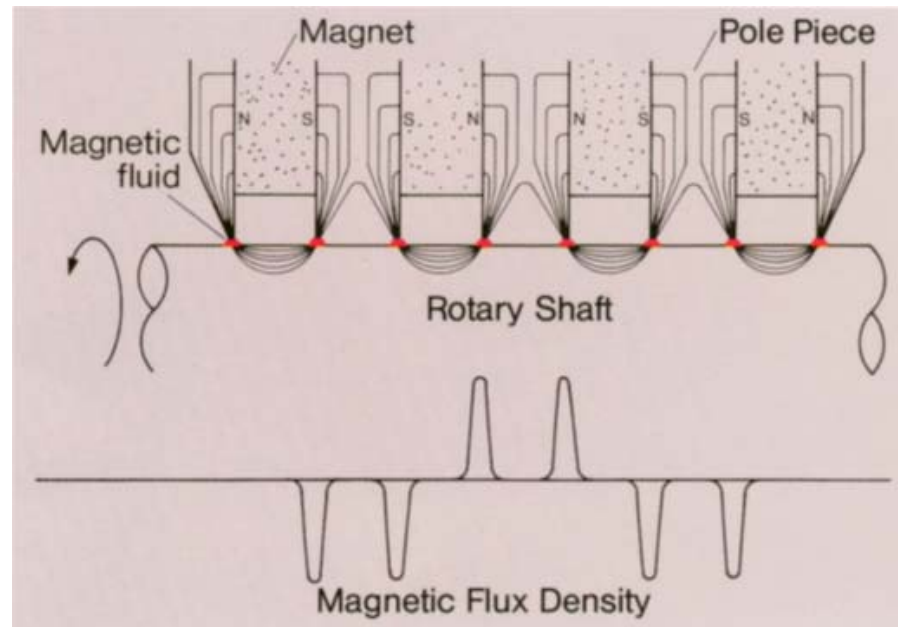
## X射线的产生，旋转靶



衍射仪用封闭式X射线管受靶材料熔点、导热和冷却条件限制（靶不能熔化），最大功率只有约 **2kW**

旋转靶的电子束轰击在旋转的靶面上的各个部位，同时通过在旋转轴内的同轴进出水路用水冷却靶的背面。

其受热面积大幅度增加，散热条件改善，电子束流强可大幅度增加，X射线强度增加



常用的型号的最大功率有 **6, 12, 18, 21 kW** 几种。最大有 **90 kW** 的

旋转靶需要旋转，同时又要水冷却，就需要动态真空机构

采用磁流体真空密封



## 同步辐射X射线源示意图

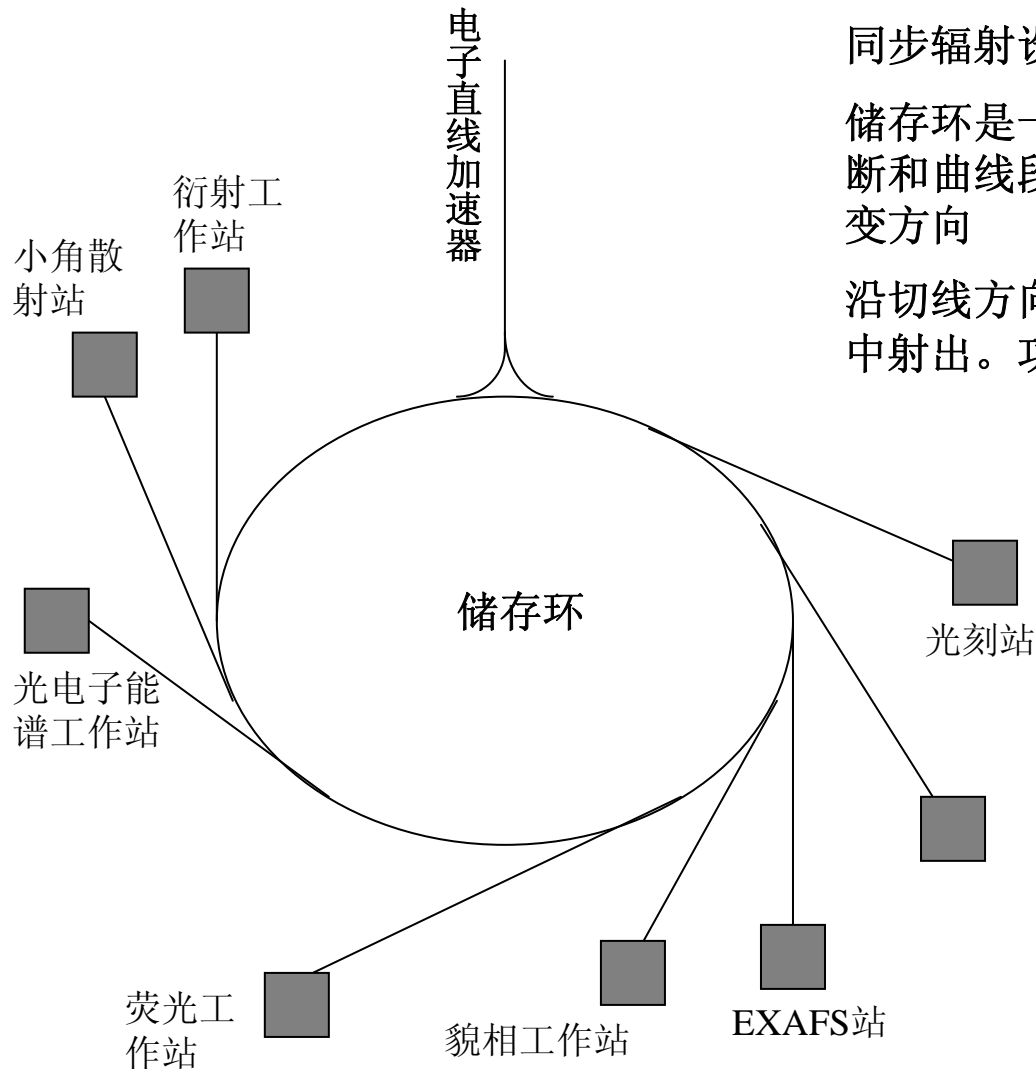
电子束运动方向改变时，沿切向发射X射线

发射的是连续谱，偏振

同步辐射设备一般由电子直线加速器和储存环组成

储存环是一个超高真空的环形管道。一般是由直线断和曲线段组成。外部有磁铁加磁场以使电子束改变方向

沿切线方向连接有多条超高真空管道。X射线在管道中射出。功能多的同步辐射装置有几十条管道



管道中需要装备环面镜，单色器等以获得所需的波长或滤去不必要的波长

其一大优点是可以通过调节单色器，**可以连续调节所使用的单色X射线的波长**。这在某些情况下有特殊的用途

好的同步辐射的x射线强度（单色化后）**可比常规X射线发生器强上千倍**

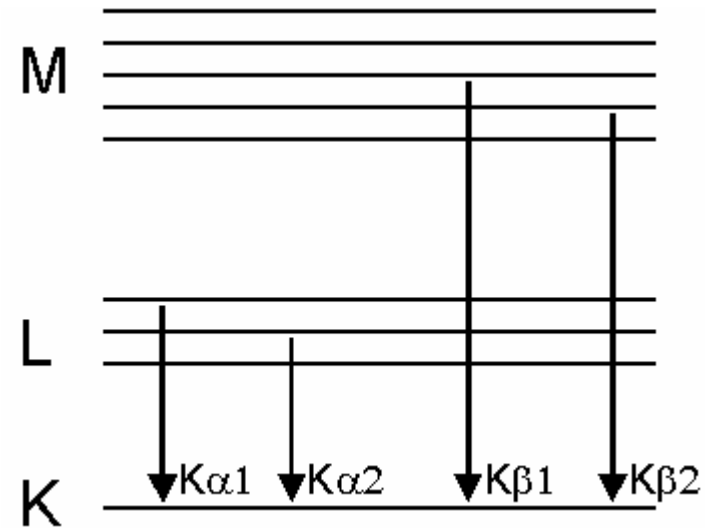
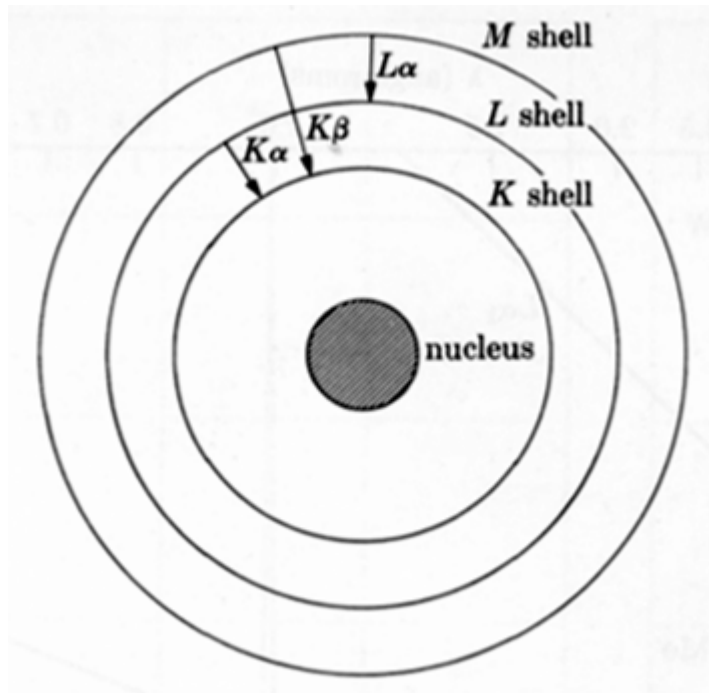
由于电子束是以束团的方式运动，所以有可能用作时间结构分析

北京同步辐射国家实验室，合肥实验室

## X射线的产生

电子束激发靶材料原子的内层电子，外层电子跃迁至内层，发射出X射线。固定波长，其波长随靶原子种类而定

电子作加速度运动时，也产生X射线，产生的是连续谱

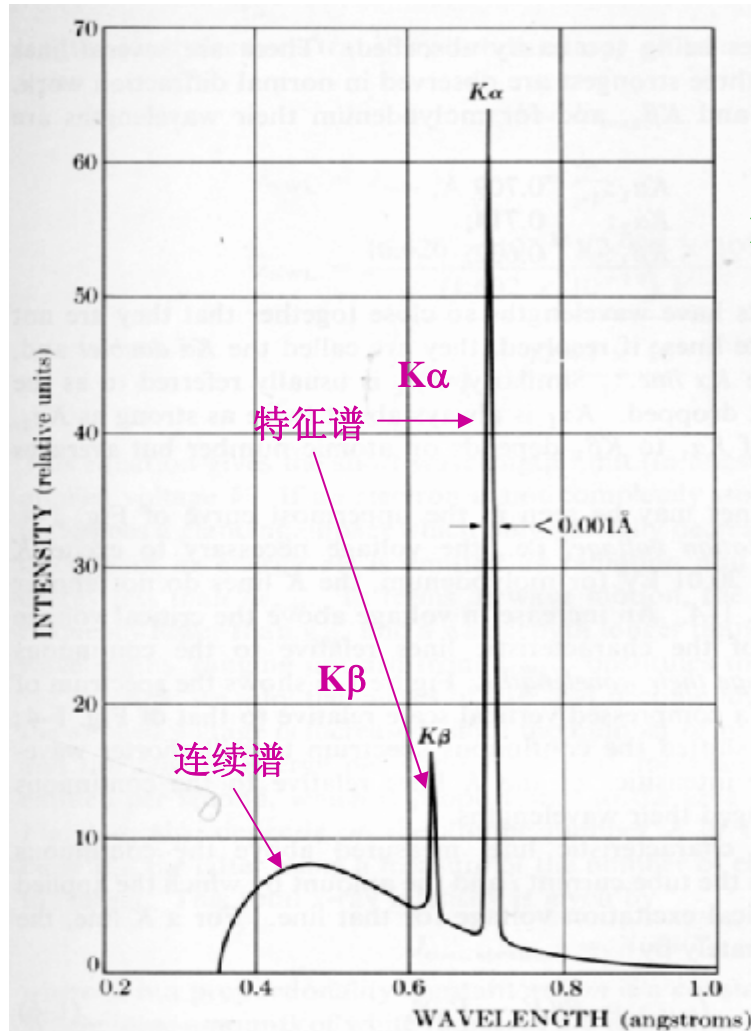


强度比:

$$K\alpha_1 : K\alpha_2 : K\beta = 10 : 5 : 2$$

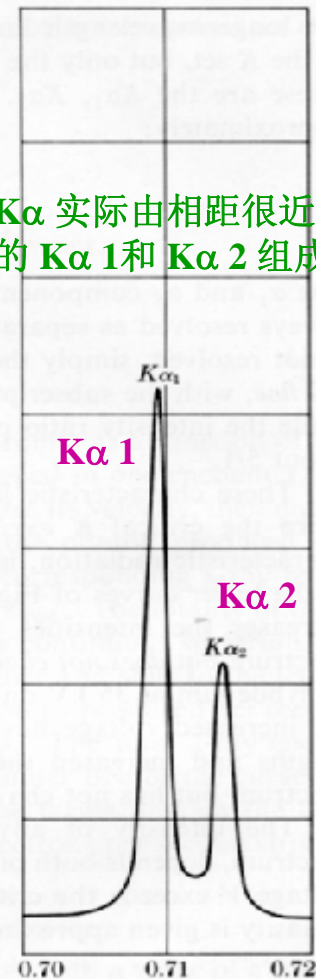
# X射线光谱

Mo 靶35kV时的发射光谱



$K\alpha$  谱线由 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$  构成

$K\alpha$  实际由相距很近的  $K\alpha_1$  和  $K\alpha_2$  组成



连续谱的最短波长随X光管的电压升高而减小

特征谱的波长是固定的。只有在X光管的电压高于激发大压时才产生

粉末（多晶）衍射使用特征谱  
常用的是Cu靶的 $K\alpha$  谱线

$K\beta$  谱线一般无用，要用单色器过滤掉

$K\alpha_2$ 谱线无用，在分辨率要求很高时需使用入射 $K\alpha_1$ 单色器把它过滤掉

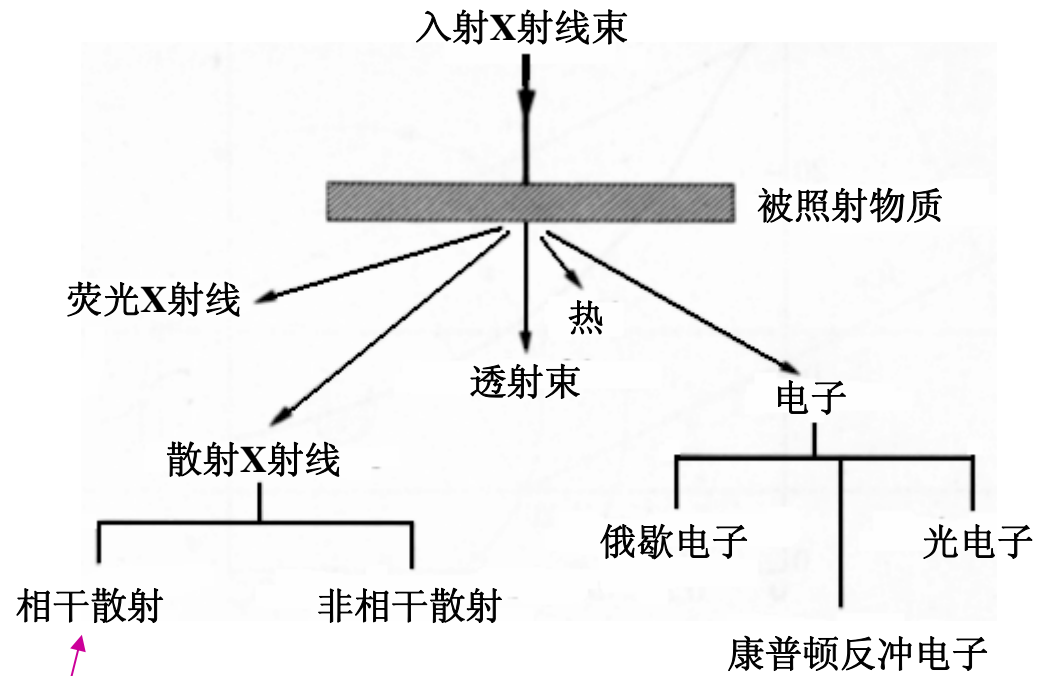
Cu  $K\alpha$  平均波长:  $1.5444 \text{ \AA}$

Cu  $K\alpha_1$ 波长:  $1.54060 \text{ \AA}$

Mo  $K\alpha$  波长:  $0.707 \text{ \AA}$

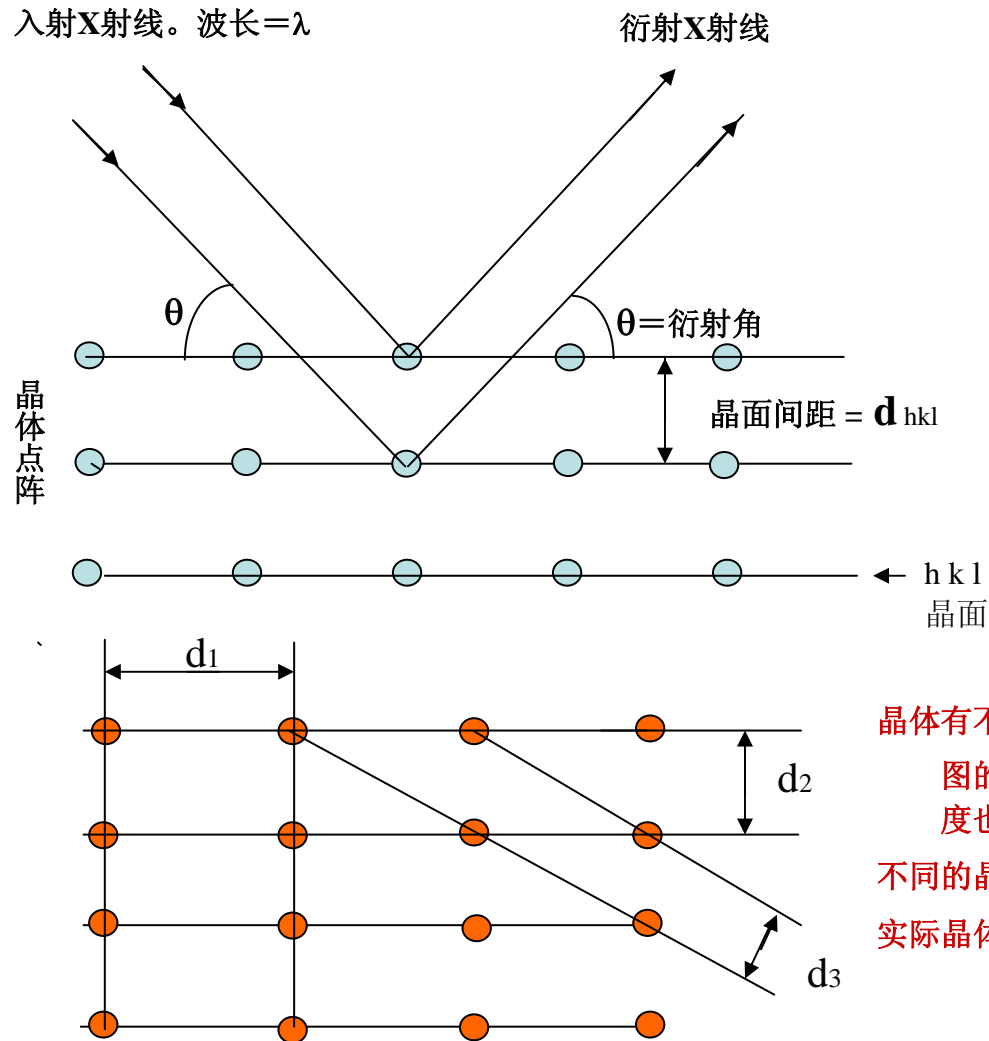
# X射线衍射概念

## X射线和物质的相互作用



相干散射能产生衍射

## 晶体点阵衍射示意图



晶体：原子的三维长程有序排列

对于X射线而言，晶体相当于三维光栅

当X射线照射到晶体上时，每个原子都散射X射线。

各个原子散射的X射线相互干涉，当符合一定条件时（各散射线相位相同），产生衍射，即在此方向上有衍射线产生。

如左图：产生衍射的条件是两层的光程差是波长的整数倍

$$n \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{布拉格公式}$$

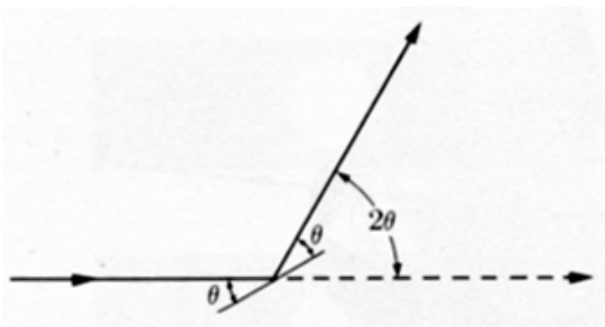
$n$ ：衍射的级(正整数)

晶体有不同的晶面，不同的晶面有不同的晶面间距，如左图的  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ ，各自的衍射角不同。各自的衍射强度也不同

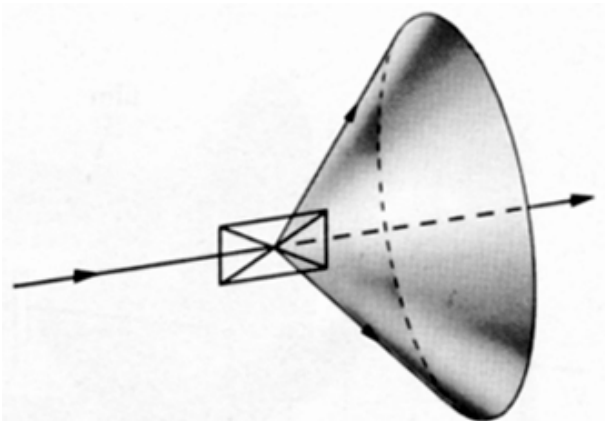
不同的晶体：原子排列不同，构成不同，衍射也不同

实际晶体是三维的阵点排列，衍射也是在三维空间产生

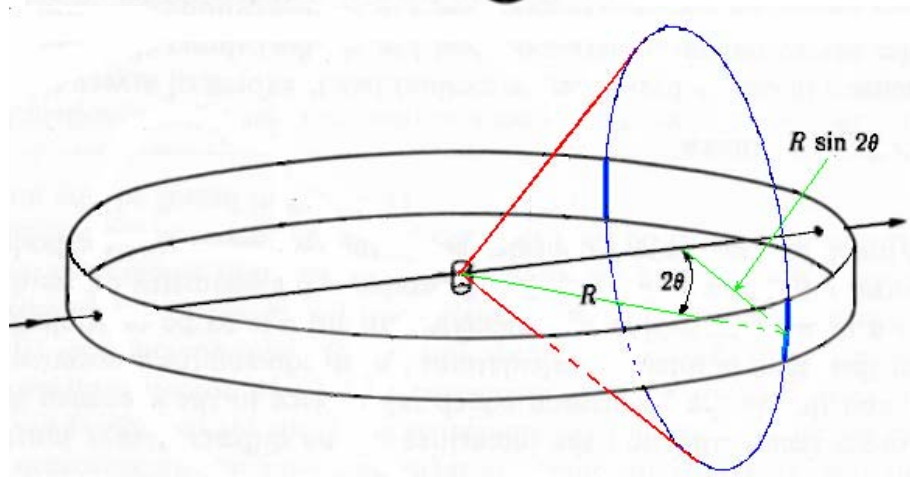
## 多晶体衍射，衍射锥



一个晶粒的某  $(h\ k\ l)$  晶面所处方位正好符合布拉格公式，产生衍射



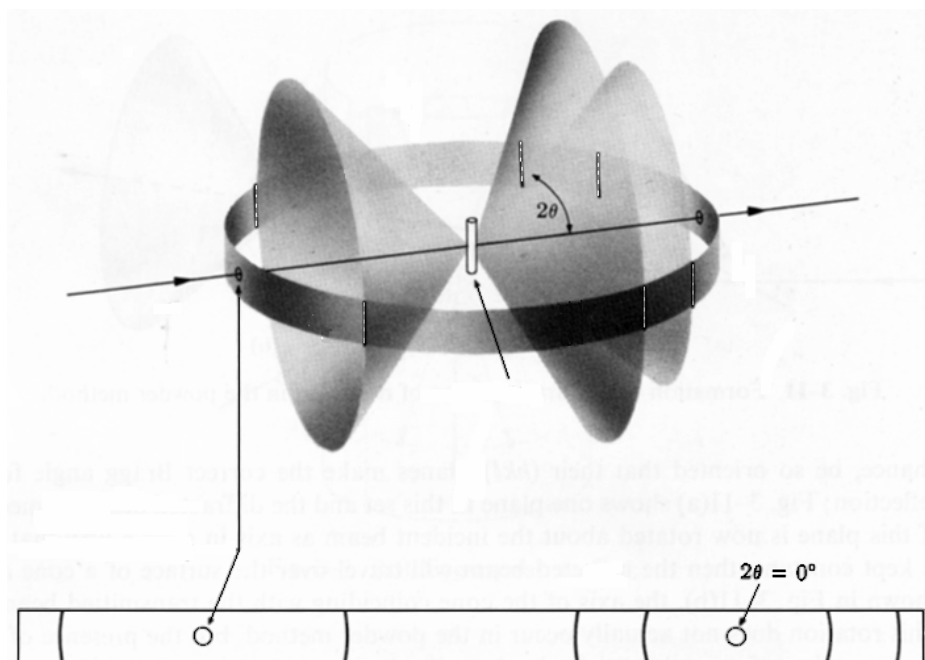
多晶体是极多个小晶粒的聚集体。如果其各个晶粒的取向随机分布，则相当于上图的晶面绕入射X射线束转动任意的情况都存在，则X射线照射到此多晶体上时，如中图的一个圆锥面上都有衍射线产生



如用一个探测器沿赤道转动，当转到该 **2θ** 角度时，就可以探测到此衍射线

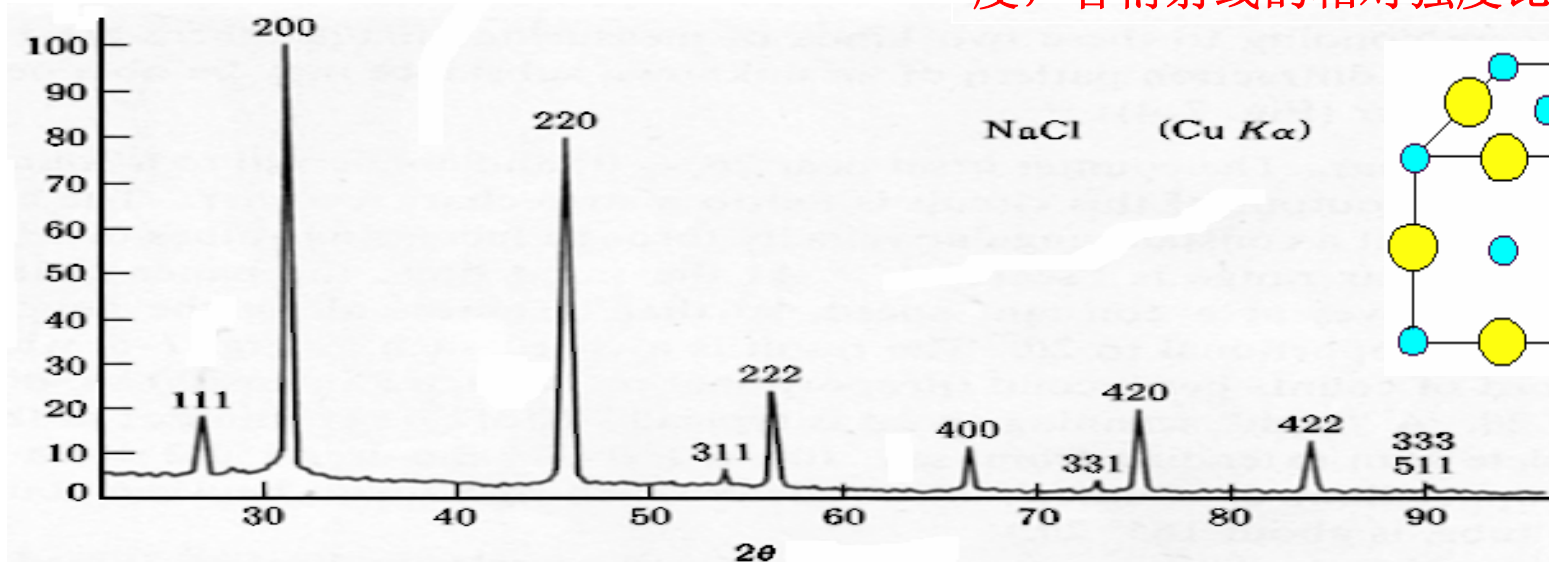


## NaCl 的粉末衍射仪图谱 (Cu K $\alpha$ )

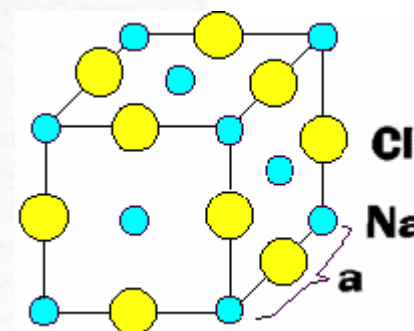


对晶粒取向随机分布的多晶体而言，各种晶面间距不同的晶面的空间取向都是随机分布的，所以同时存在各自的、 $2\theta$ 不同的衍射锥。因此，探测器绕赤道转动时可以分别探测到各个晶面的衍射线

多晶（粉末）衍射仪就是按此原理设计  
实际探测记录得到如下图谱



NaCl (Cu K $\alpha$ )





# X射线粉末衍射仪

（多晶衍射仪）

# 衍射仪的核心—测角仪

## 测角仪（衍射仪）

**粉末（多晶）测角仪**（材料，化学，化工，物理，地质等）

主要分析：多晶体样品（粉末，块状，薄膜），（非晶材料）

多种功能附件

多种光学附件

多种探测器

**单晶体测角仪**（化学，生物，地质，材料）

分析单晶体样品，确定晶体结构

不同种类探测器

**高分辨测角仪**（材料，物理，微电子）

主要分析：单晶体样品（如硅片，外延单晶薄膜），（非晶材料）

**小角散射测角仪**（材料，化学，化工，物理）

主要分析：颗粒（孔隙）度分布

长周期结构，取向。（高分子、生物）

**宏观残余应力专用测角仪**（材料，机械）

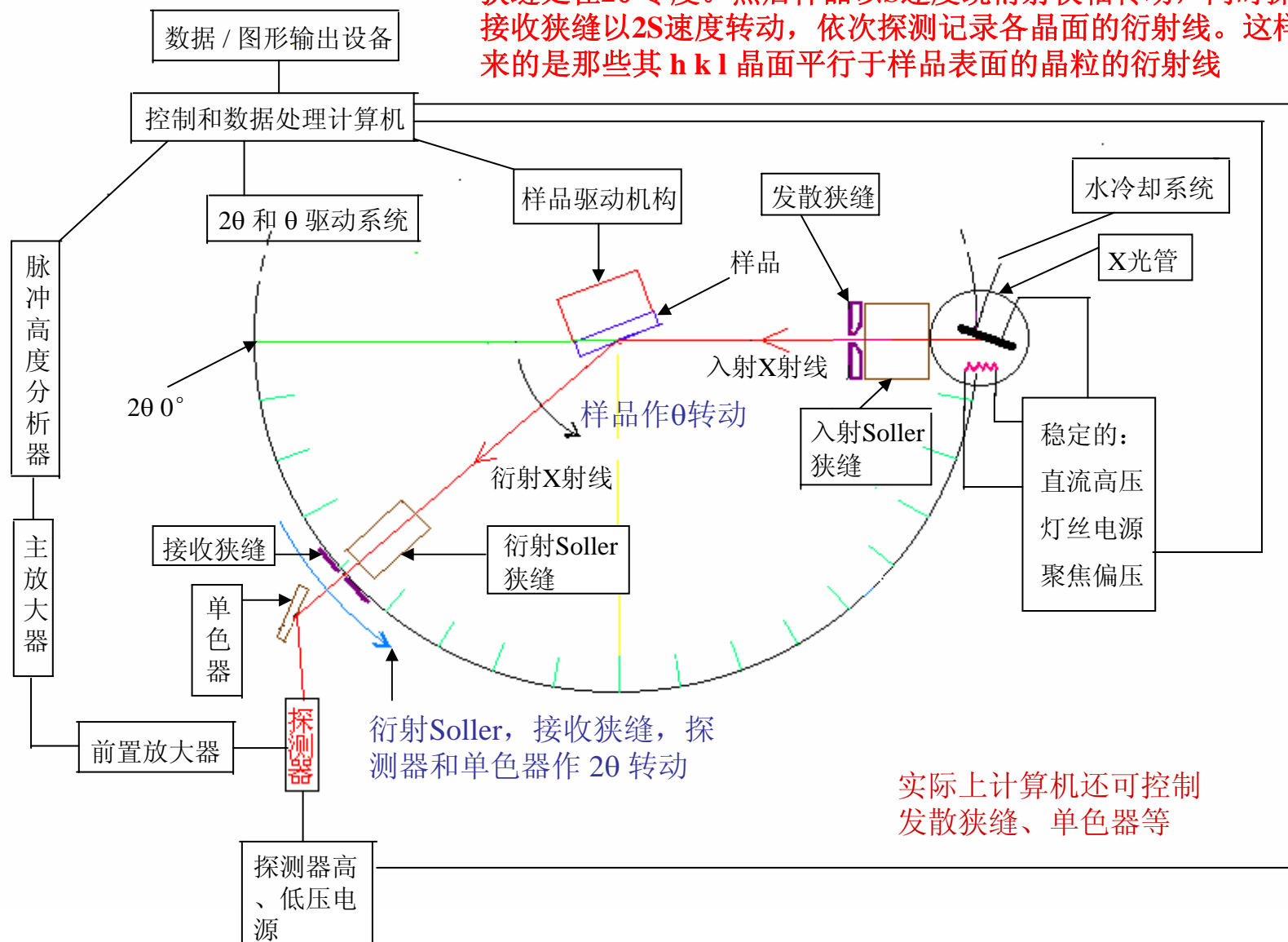
主要分析：宏观残余应力（如焊缝、薄膜等）

其他：貌象(**Topograph**)专用，近吸收边结构(**EXAFS**) 等

技术的进步，功能部件模块化的设计，使得种类界线开始模糊

# 粉末衍射仪系统示意图

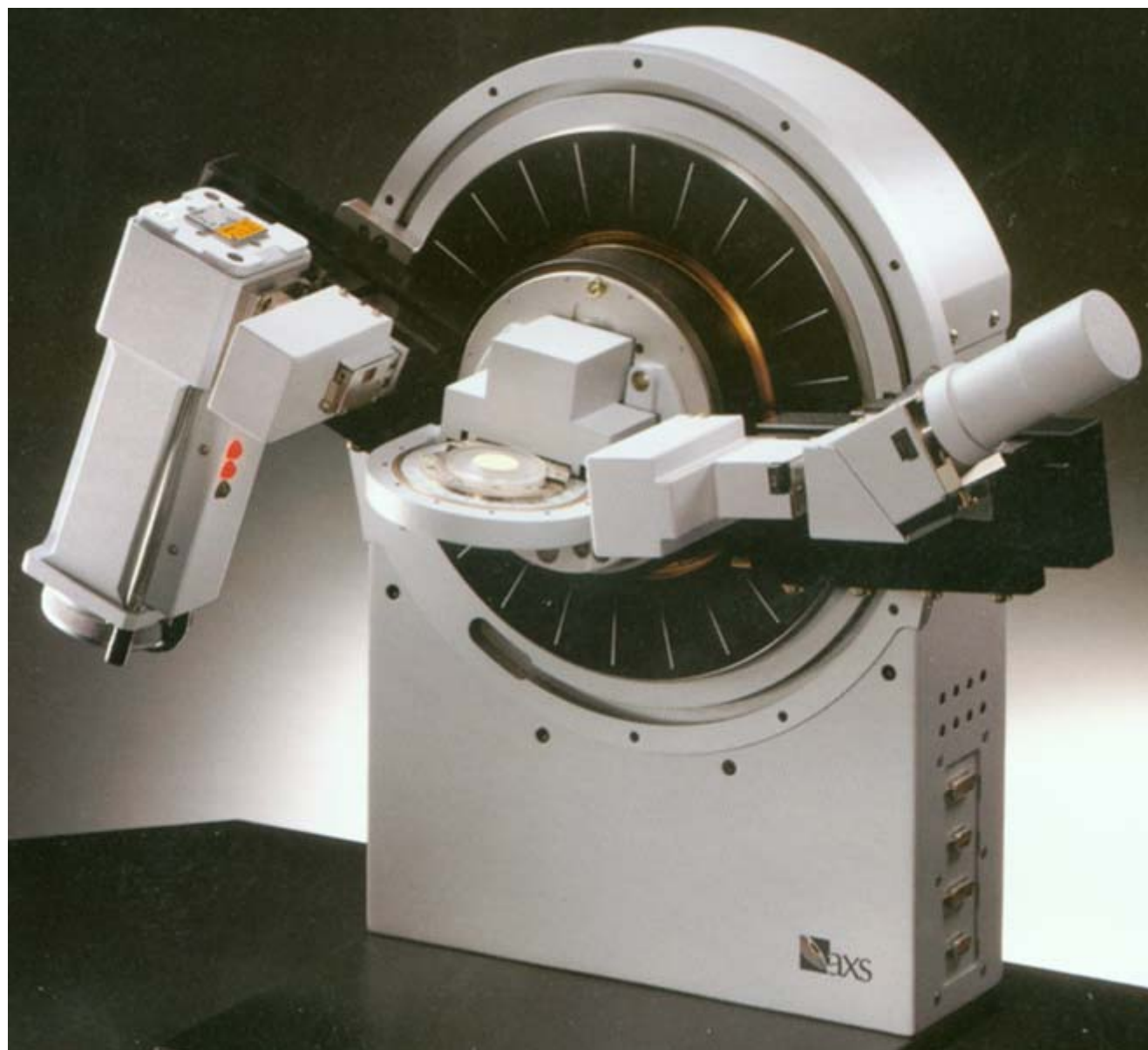
平样品，对称衍射：当样品平面平行于入射X射线时，探测器与接收狭缝处在 $2\theta$  零度。然后样品以 $S$ 速度绕衍射仪轴转动，同时探测器与接收狭缝以 $2S$ 速度转动，依次探测记录各晶面的衍射线。这样记录下来的是那些其  $hkl$  晶面平行于样品表面的晶粒的衍射线



一种粉末衍射仪

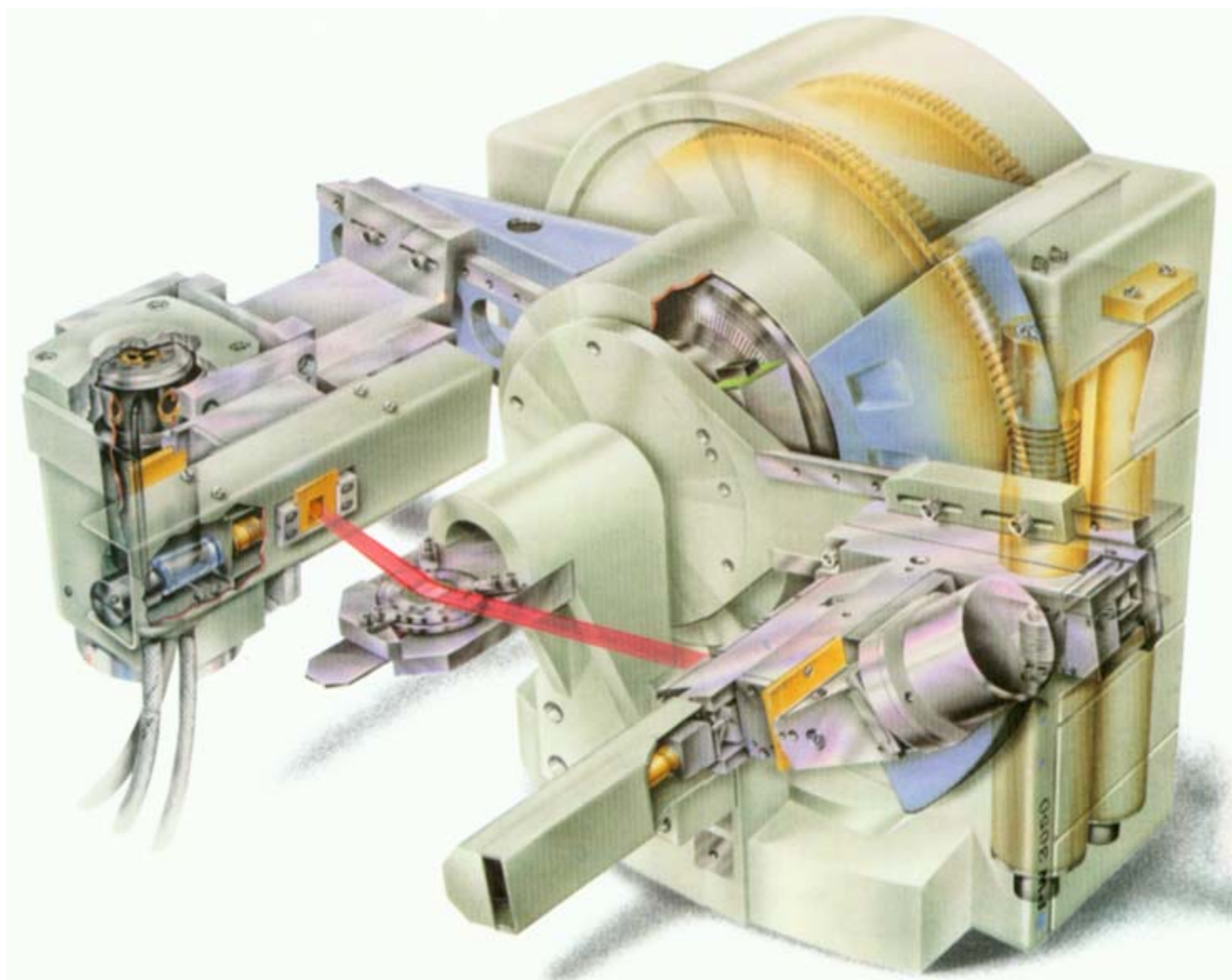


一种粉末衍射仪（不含发生器和控制系统）





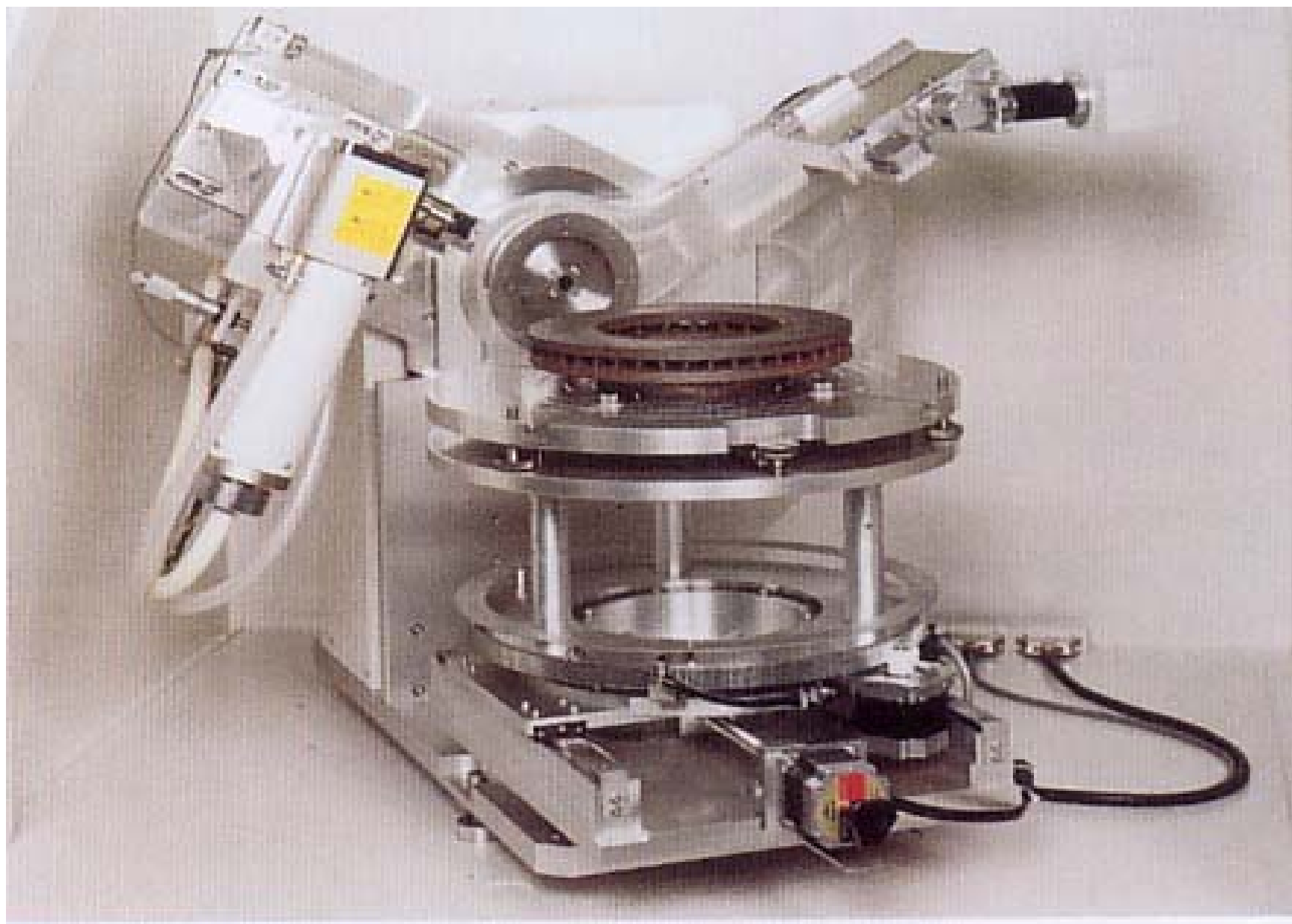
一种粉末衍射仪的结构透视图



旋转靶两边各放一台种粉末衍射仪



## 一种可放大样品的衍射仪





一种国产衍射仪

 **XD-2** X-ray Diffractometer  
X射线衍射仪

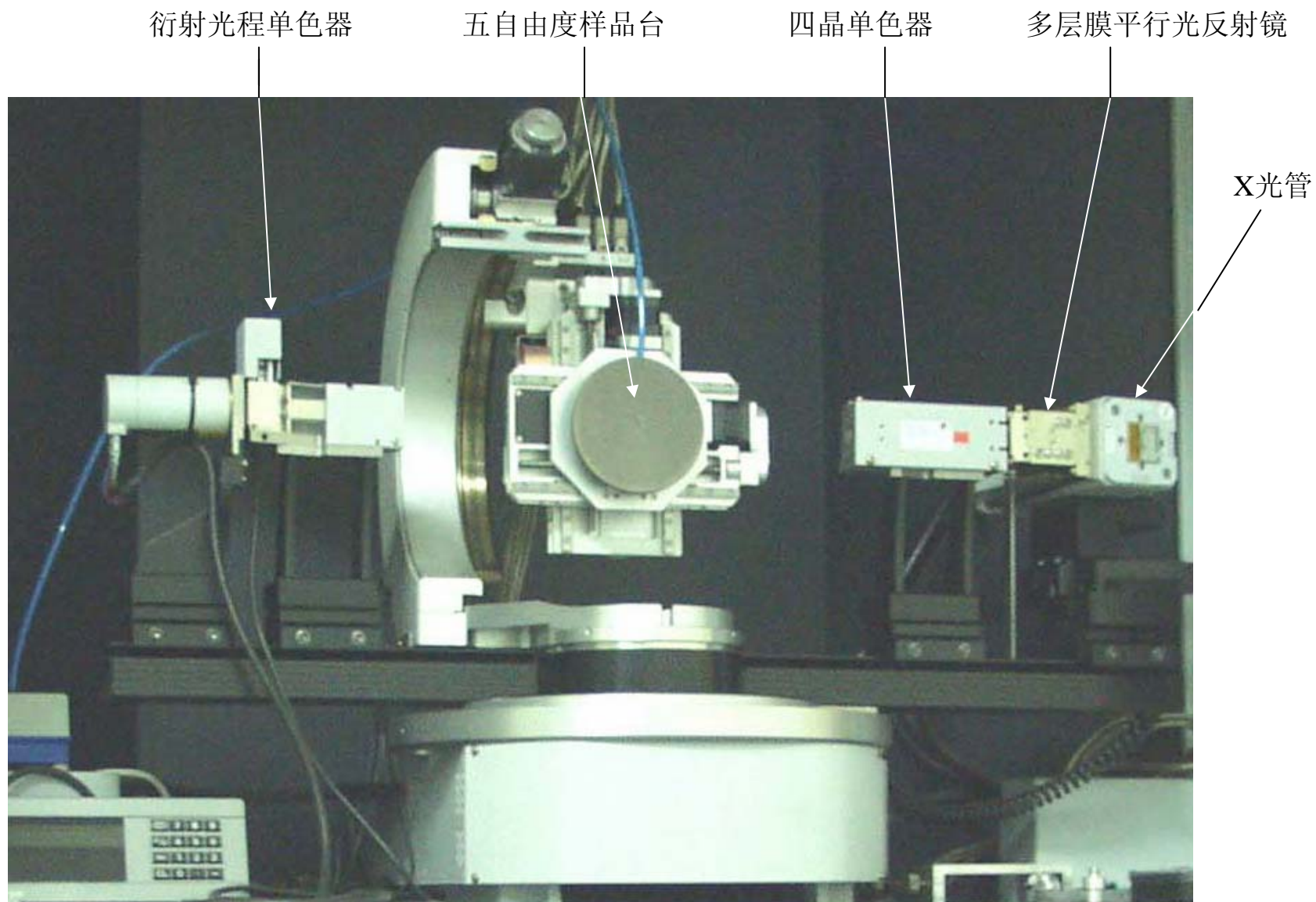


具有入射光程 $K\alpha_1$ 单色器的衍射仪



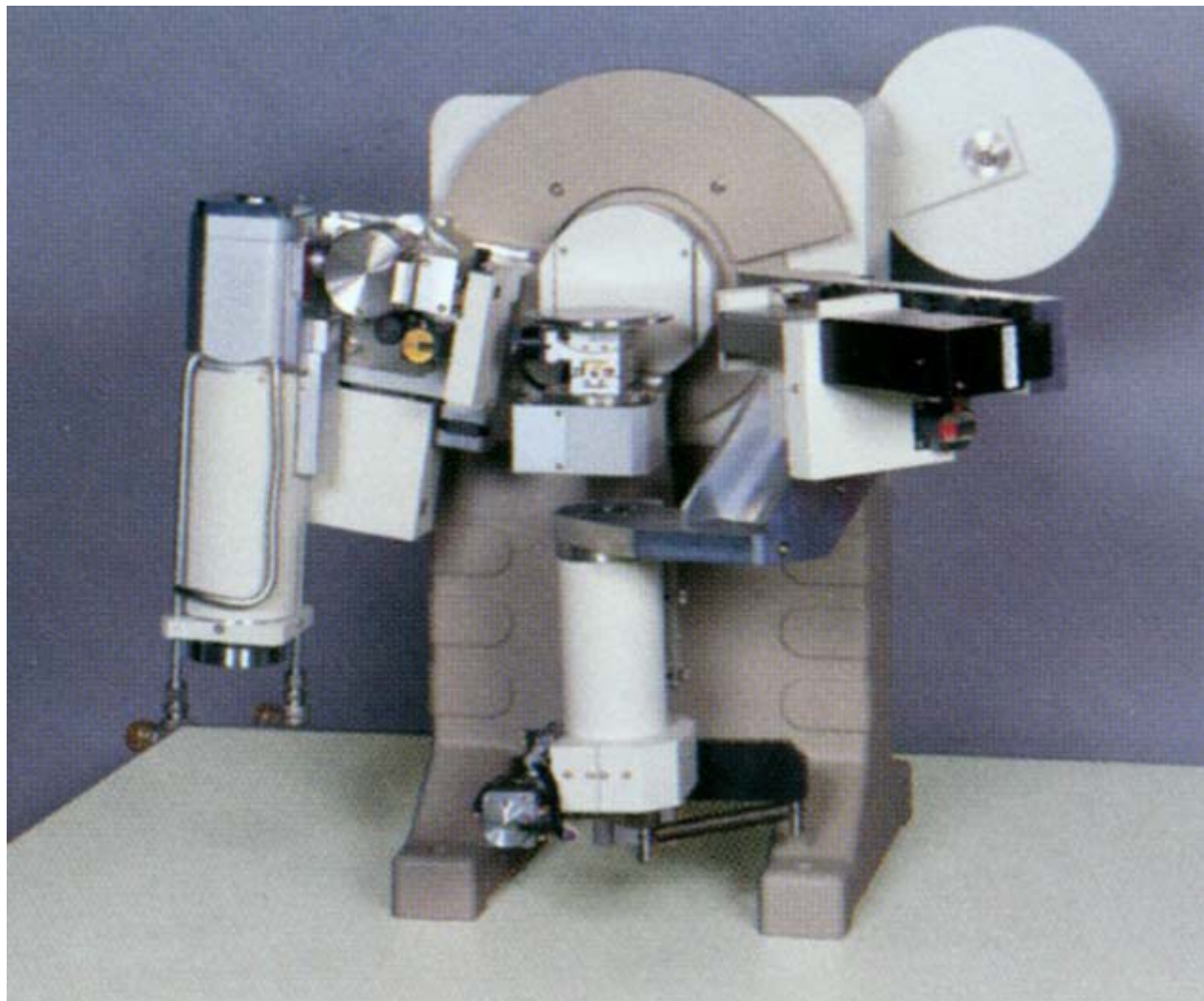
## 高分辨衍射仪及其应用

样品五自由度：前后平移(Z)，左右平移(X)，上下平移(Y)，自身平面内旋转( $\phi$ )，前后倾( $\kappa$ )



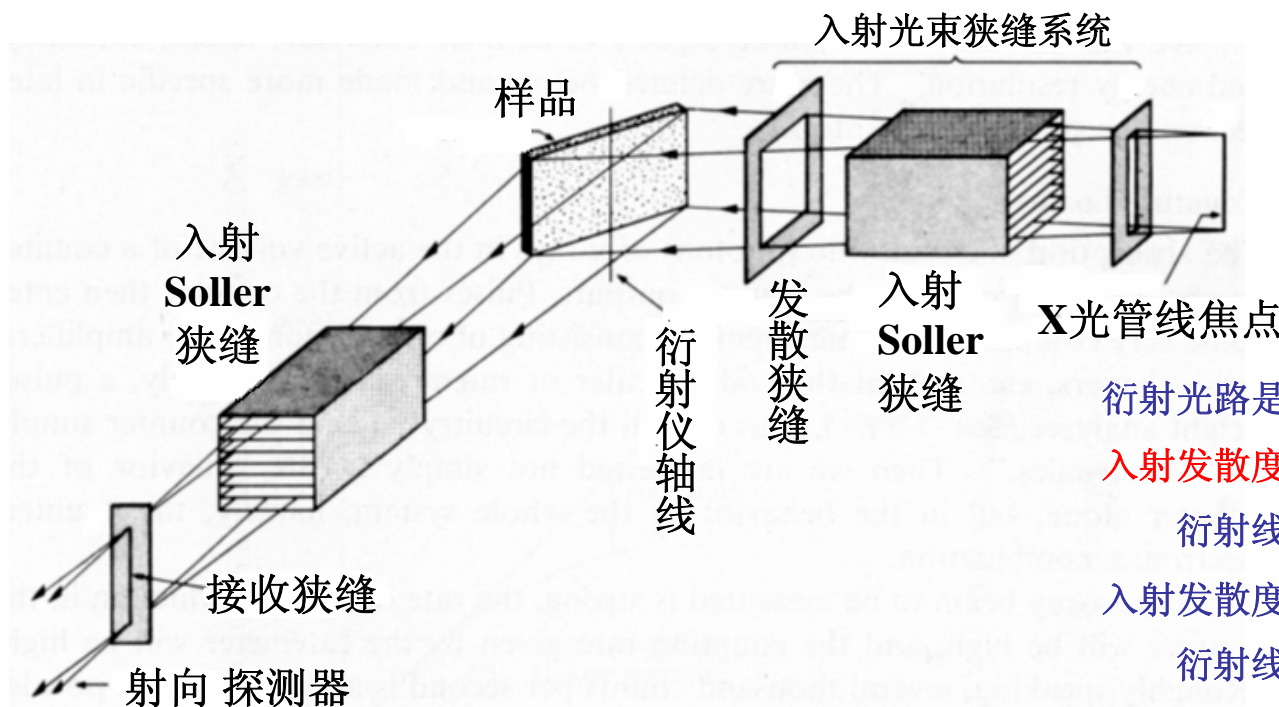
## 具有In Plane分析功能的衍射仪

掠入射，用全反射分析垂直于表面的晶面





## 多晶衍射仪常规衍射几何光路（平样品情况）



衍射光路的设计和采用：  
得到适当的分辨率和  
衍射线线形  
得到适当的衍射线强度

衍射光路是半聚焦的

入射发散度、接收狭缝宽度大：

衍射线强度大，分辨率和线形差

入射发散度、接收狭缝宽度小：

衍射线强度小，分辨率和线形好

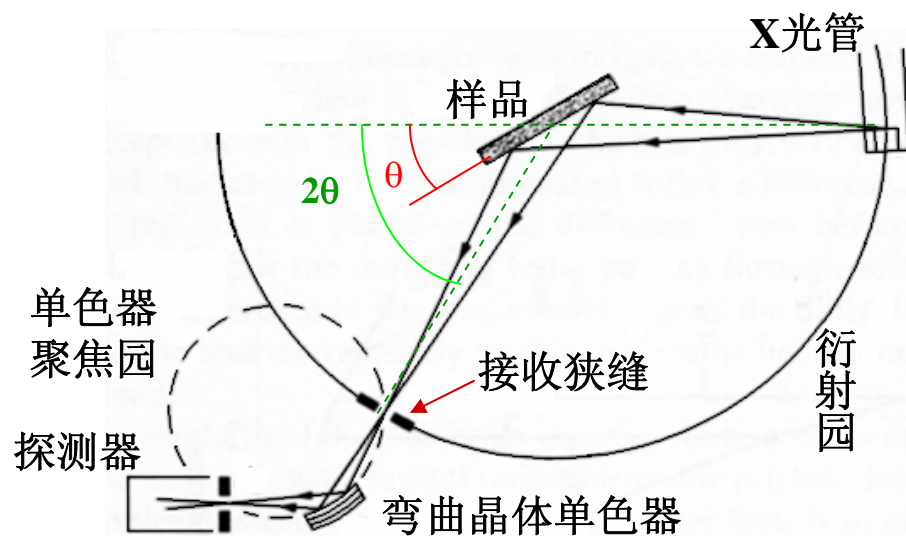
Soller狭缝决定了垂直发散度

垂直发散度大，强度大，线形差

垂直发散度小，强度小，线形好

一般垂直发散度是固定的

X射线的靶面取出角也影响衍射线强度和  
分辨率



注意：这样记录下来的是那些其  $hkl$  晶面平行于样品表面的晶粒的衍射线。如果任何晶粒的  $hkl$  晶面都不平行于样品表面，就探测不到  $hkl$  晶面的衍射线

## 粉末（多晶）衍射仪的不同配置

粉末（多晶）衍射仪主要用于：材料，化学，化工，物理，地质，机械，环境 等

主要分析：多晶体样品（粉末，块状，薄膜），（非晶材料）

### 多种光路配置：

常规半聚焦光路：片状样品

直接入射

常规工作

定性（含相变）、定量分析

晶粒大小，线形分析

点阵参数

全谱拟合结构分析

一些其他工作也可用，但精度或效率稍差或不高

或

带有弯晶入射  $K\alpha_1$  单色器：

消除 $K\alpha_2$ 射线，提高分辨率

复杂晶体的高分辨谱，晶体结构分析

平行入射光路：

带有毛细管平行光透镜镜

点源入射线

高要求的织构分析

高要求的宏观残余应力分析

或

带有多层膜抛物面平行光反射镜

线源入射线

衍射光路应有平行轴的平行狭缝

高要求的薄膜和表层分析

表面不平整样品分析

装入毛细管内的微量粉末样品

小角U形入射光路系统

小角散射分析

衍射光程：具有晶体单色器以消除样品荧光，提高信噪比。一般用弯曲晶体单色器。对线光源加多层膜平行镜者需要用平面晶体单色器，并且需要衍射光路的平行于轴的平行狭缝

## 粉末（多晶）衍射仪的不同配置

### 多种样品台功能配置:

高温、低温、化学反应器

需要样品与环境隔离，隔离层吸收，强度减弱。

可能需要高功率发生器或快速探测器

薄膜附件、应力附件

可能需要平行光束

织构附件、纤维附件

需要样品特殊旋转运动功能。可能需要点光源

### 多种探测器配置

常规探测器:

正比探测器，闪烁探测器（能量分辨率：30%，50%）

Si(Li)探测器(电致冷):

能量分辨率约300eV，优于石墨晶体单色器。可去掉石墨单色器而实际强度增加3—4倍，加快测量速度。同时噪声减低。（缺点—线性范围小）

位置灵敏探测器（多丝正比探测器）:

多角度同时记录，加快测量速度。能量分辨率：30%

固体阵列探测器:

多角度同时记录，加快测量速度。无能量分辨率（缺点）

二维探测器：（主要用于单晶衍射仪）

二维多丝正比探测器，图象板，CCD探测器

接收整个衍射锥的信息，对择优取向，纤维等有效

对参加衍射的晶粒过少（如晶粒粗大，微区分析）

有效

加快测量速度

## 多晶衍射数据信息

衍射线位置（方向）：空间分布规律      角度的细微变化

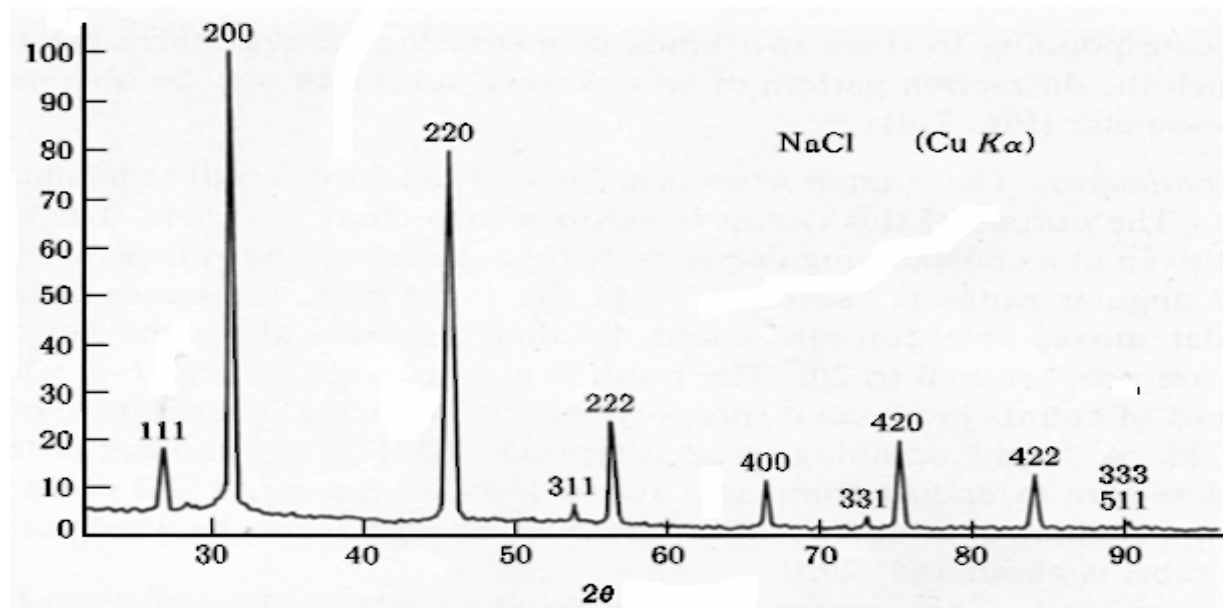
晶体结构，样品的组成，结构和成分的细微变化，晶体取向

衍射线的强度      ：强度      强度的变化      强度的方向分布

数量，晶体完整性，结晶度，晶粒的取向及其分布，

衍射线的形状      ：线形，宽度

晶粒大小，形变，晶体完整性，缺陷





# 多晶X射线衍射仪的性能指标

多晶衍射仪衍射信息：衍射线的角度、强度、线形

衍射线的强度的稳定度，准确度

X 射线发生器的稳定度

一般：0.05%-0.01%

探测记录系统的稳定度

实际主要是漂移。现代电子学线路和器件一般都可以满足实际要求。

衍射线的角度精度（重复性），准确度

机械系统的制造误差：

取决于：步进电机的制造准确度。蜗轮蜗杆系统的制造精度和准确度、啮合设计

有的衍射仪带有光学编码校正

衍射线的分辨率

分辨衍射角非常接近的两个衍射峰的能力。实际取决于安装精度。

# 粉末衍射仪控制测量软件功能

## 基本控制测量功能:

接口和配置检查

基准:  $\theta$  和  $2\theta$  回到标准位置。开机时必须首先进行, 以后也可以进行。

定位:  $\theta$ 、 $2\theta$  运动到指定位置。

定时计数 / 定数计时: 机构不运动, 在固定角度处记录强度。

连续扫描: 样品 (或/及) 探测器连续转动, 每隔一定角度 (可指定, 如  $0.02^\circ$ ) 记录该角度处的强度。

步进扫描: 样品 (或/及) 探测器一步一步转动, 每转一步 (可指定, 如  $0.02^\circ$ ) 停下来、记录该角度处的强度; 再走下一步、再记录....

控制X光窗口的开关。

## 组合控制测量功能:

积累步进扫描 / 积累连续扫描: 消除电子系统漂移影响

多区间扫描—分别存储: 节省时间

多区间扫描—单谱存储: 节省时间。(\*\*)

单晶基体上的薄膜样品扫描: 既得基体的强衍射谱, 又得薄膜的衍射谱。(\*\*)

多入射角—多区间自动扫描: 薄膜测试。节省时间。(\*\*)

宏观残余应力测试扫描。(\*\*)

## 各种附件控制测量

自动样品转换台、旋转样品台、纤维附件、极图附件、高温附件 等等

## 用户自设定多任务控制测量功能

# 粉末衍射数据处理软件

常规数据处理：平滑、去本底、快速剥离 $K\alpha 2$ 、寻峰、求积分强度

常规谱图观察及输出：

数据格式转换：含各种型号仪器格式间的转换及ASC II 码转换

重叠峰分离（对称 / 非对称）：

多谱对比观察及输出：

精细剥离 $K\alpha 2$ ：

$2\theta$  / 晶面间距转换：

元素散射因子查询

物相定性分析

样品物理线形及晶粒大小分析

晶粒大小及点阵畸变分析

重叠峰分离法结晶度分析

RULAND法结晶度分析

物相定量分析

点阵参数精确测定。重心法衍射几何误差计算

指标化

极图。三维取向分布函数。反极图

# 粉末衍射数据处理软件

小角散射颗粒度分析

纤维取向因子分析

劳埃图谱指标化

物相深度分布分析

应力深度分布分析

结构深度分布分析

全谱结构拟合 及其 各种应用

## 粉末衍射数据库

卡片查询：      按物相英文名称查询      按 物相分子式查询      按按元素及原子团组合查询

按卡片号查询

某物相详细资料查询、打印输出

物相或多物相混合物标准衍射谱计算绘制

物相结构数据库

# 物相定性分析

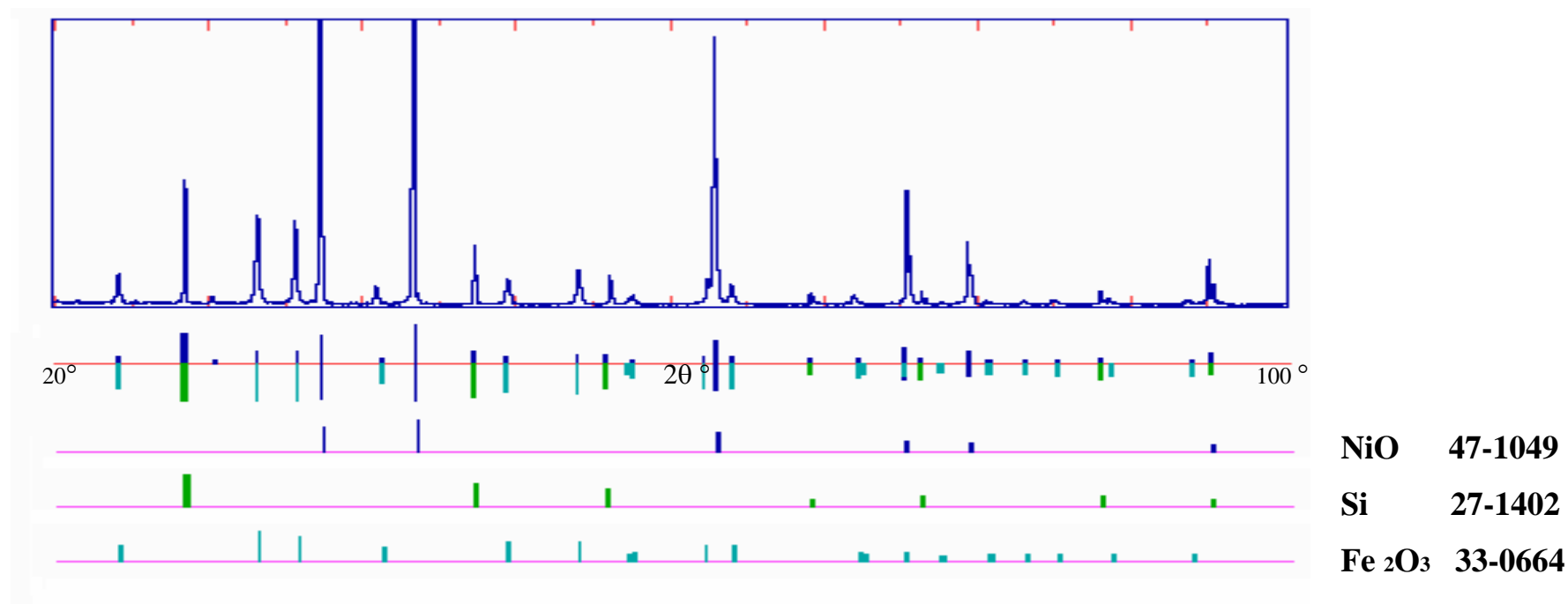
## 物相定性分析—含有哪些化合物

材料、物质的制备和鉴别——X射线衍射分析的常用内容

不同的晶体有不同的晶体结构——→不同的点阵和晶胞——→不同的衍射谱——→不同的衍射峰位置和衍射峰强度。理论上没有完全相同者

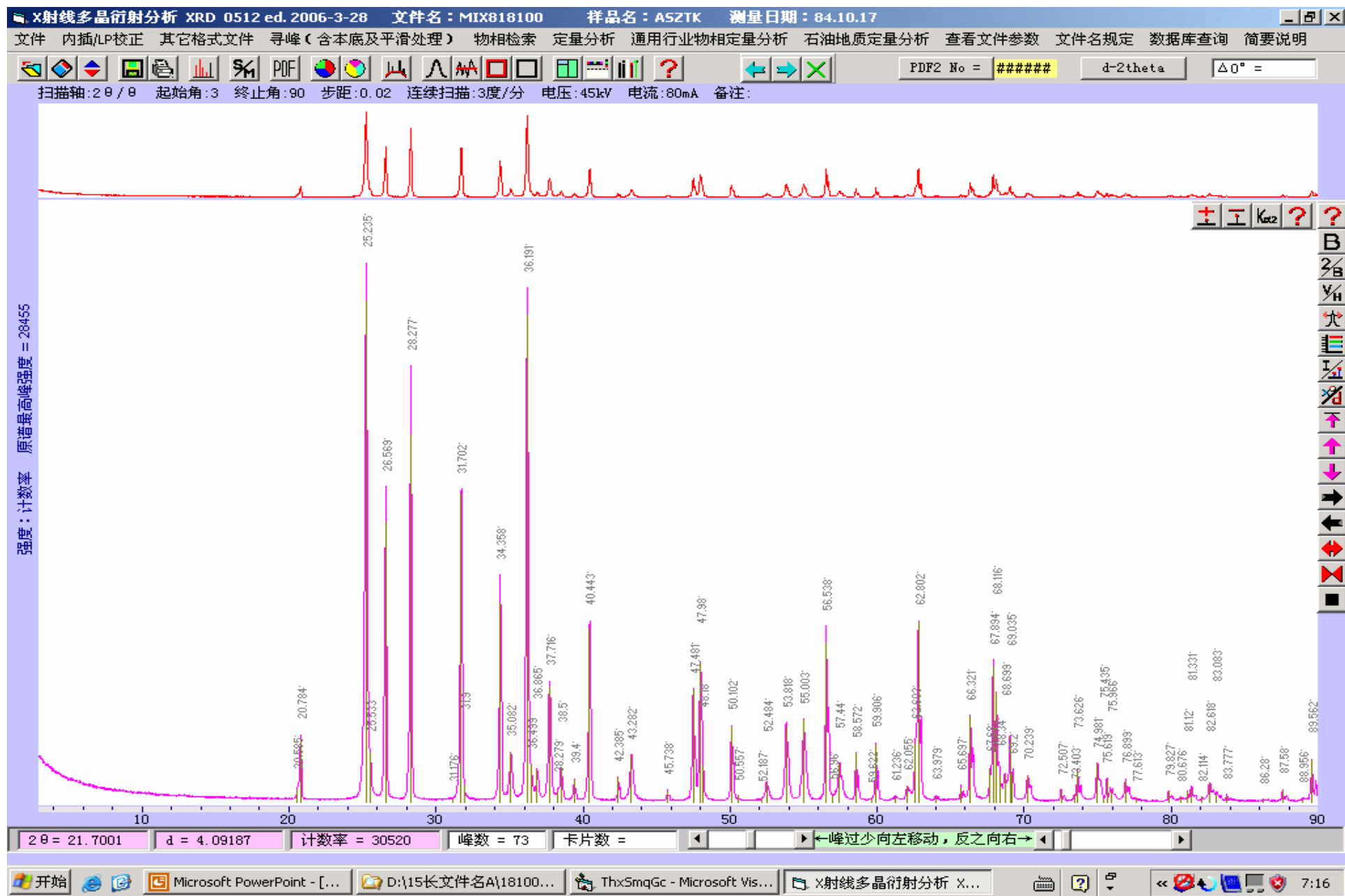
测定各种标准物质、材料的衍射谱，将其衍射峰的位置和强度作成数据库。实际是收集所有已发表的工作，加以分类、整理、鉴别和可能的验证，作成数据库。

测定所需鉴定的样品，得到它的衍射峰的位置和强度。与数据库对比。和数据库中的哪种或哪几种物质的数据相符，即确定样品为那种物质或那几种物质所组成。与比对指纹确认人同一原理

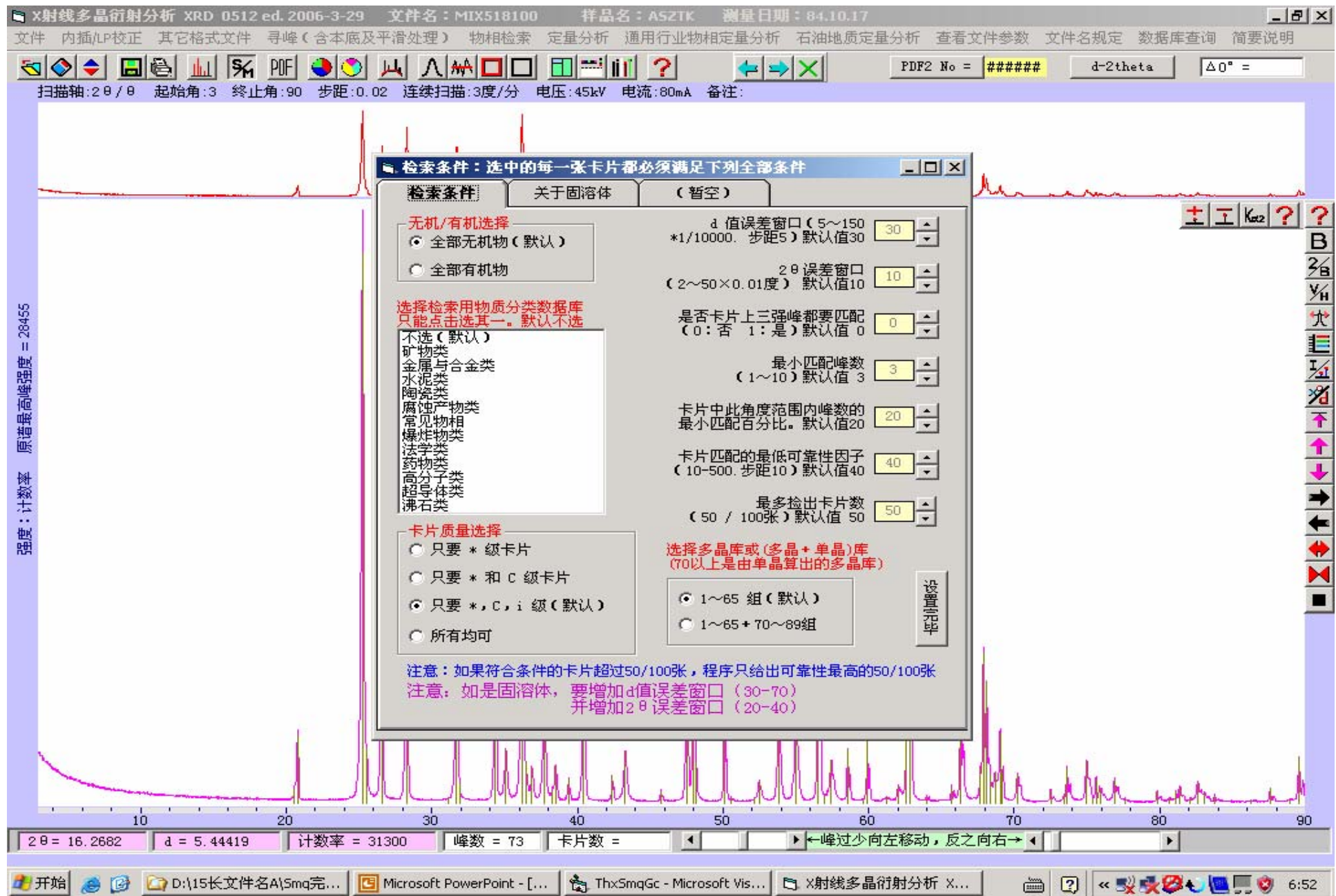




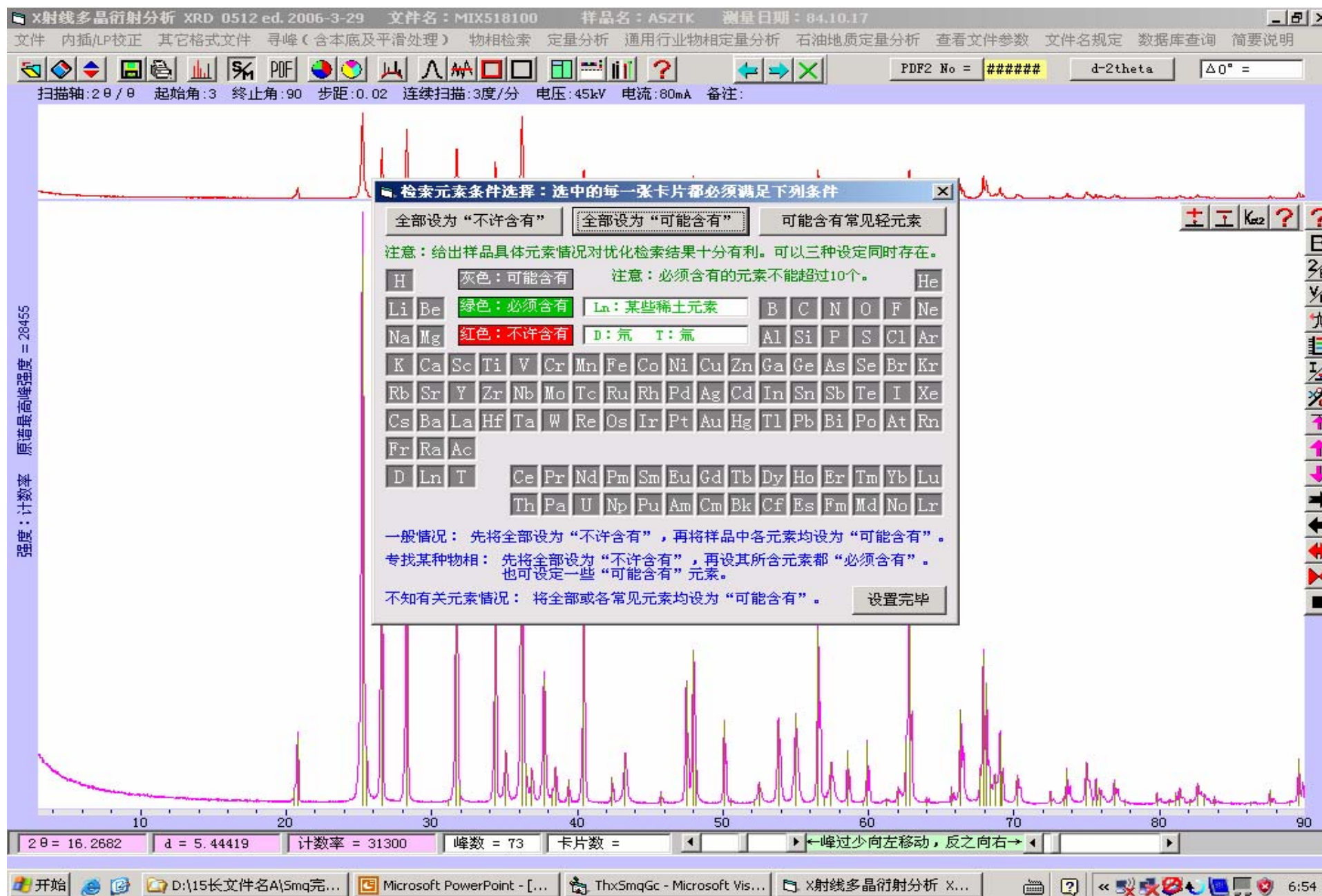
# 物相定性分析—首先寻峰



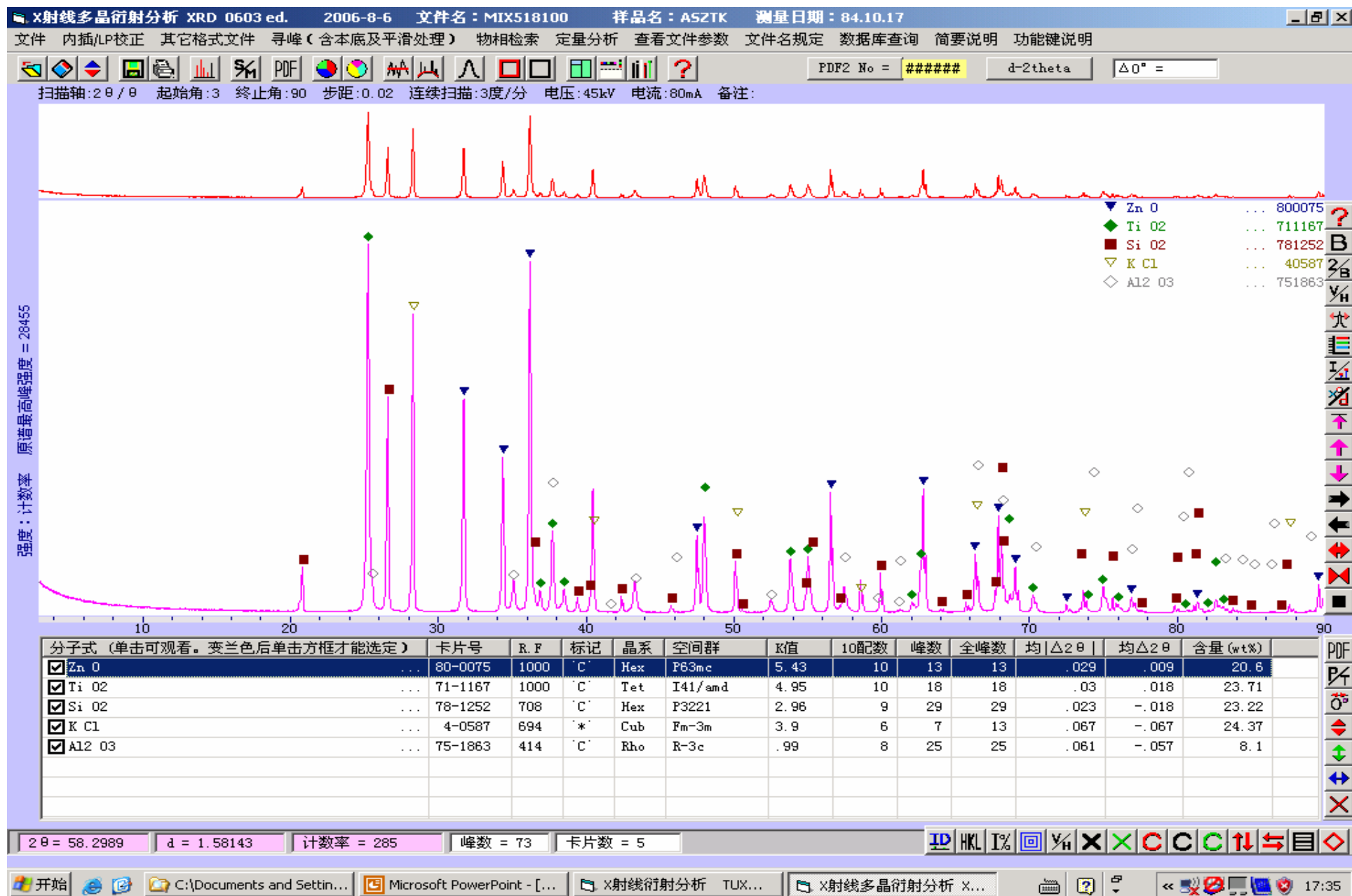
# 物相定性分析—确定检索条件



# 物相定性分析—确定检索条件



# 物相定性分析—分析结果





## 物相定性分析

### 数据库：PDF2 库 及其 子库（分类或简化）

含有：化学名称，分子式，空间群，点阵参数，一个晶胞中的分子数，各晶面的晶面间距和衍射强度，物质密度，颜色，熔点等

含数据出自哪篇参考文献

目前共约十余万张卡片。其中不少是同一物质但是不同人的工作结果。每年新增加约数千张卡片，同时删除某些过时的卡片。

分为粉末衍射工作的结果和出自单晶衍射工作的结果两部分

数据库有不同的检索工具如分子式查询，最强的三强线或8强线检索等等

每张卡片具有其质量标记

其质量标记为“\*”的卡片目前超过 7000 张，经过验证其衍射线角度的误差不大于0.15度（ $2\theta$ ）。

其他质量标记有“C”，“i”等

注意：含有历史上所有的、至今不能鉴别为不够正确的结果。而早期方法、仪器都不够好，所以可能错误或误差很大。有的卡片，由它所列的点阵参数计算各晶面的晶面间距值，与它本身所列的晶面间距值的差别，相当于  $\Delta 2\theta = 0.1$  度，甚至更大

# 物相定性分析

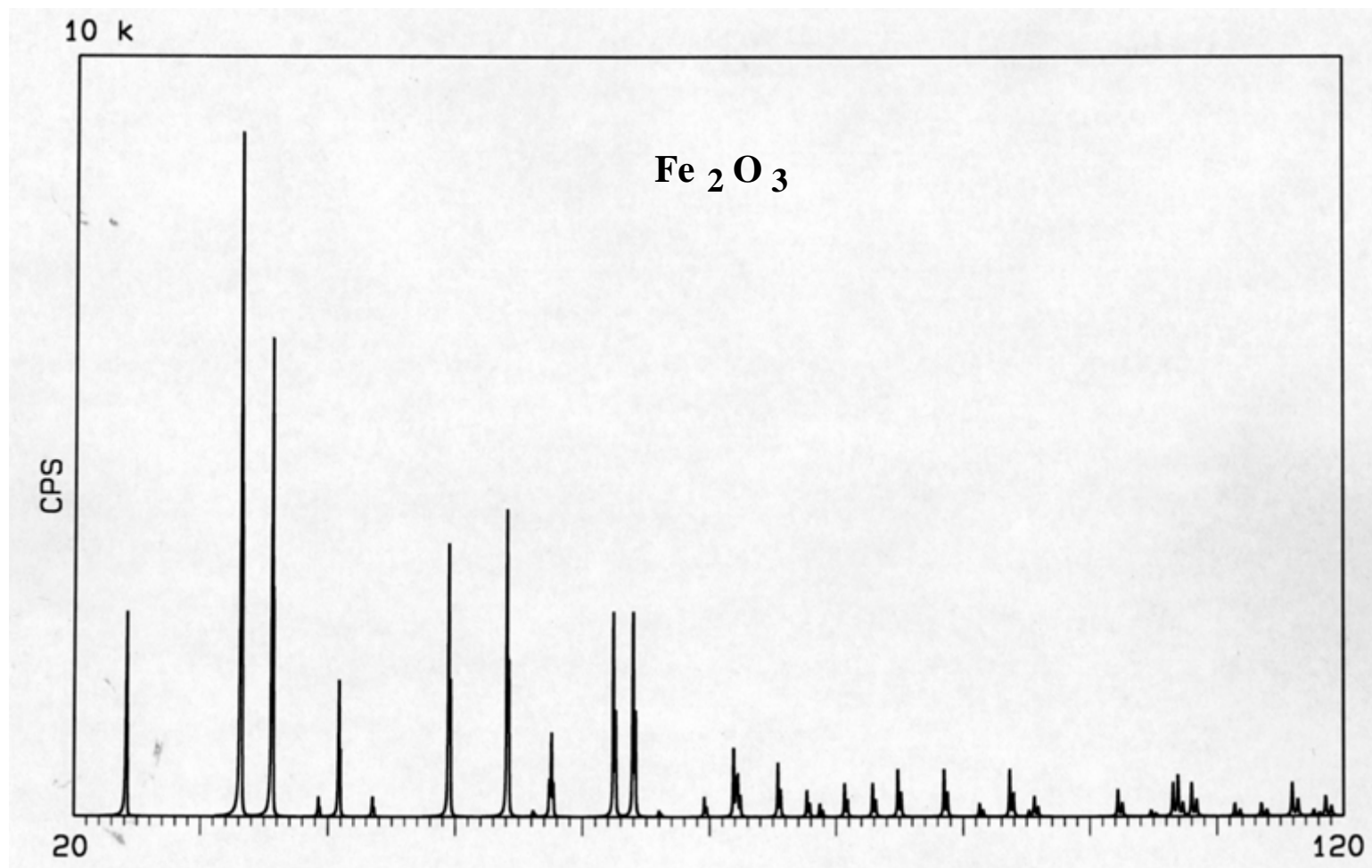
## PDF-2 卡片例: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

33-0664				Quality: *			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				d	Int.	h k l	
Iron Oxide				3.684	30	0 1 2	
Hematite, syn				2.7	100	1 0 4	
				2.519	70	1 1 0	
				2.292	3	0 0 6	
				2.207	20	1 1 3	
				2.0779	3	2 0 2	
				1.8406	40	0 2 4	
				1.6941	45	1 1 6	
				1.6367	1	2 1 1	
				1.6033	5	1 2 2	
				1.5992	10	0 1 8	
				1.4859	30	2 1 4	
				1.4538	30	3 0 0	
				1.4138	1	1 2 5	
				1.3497	3	2 0 8	
				1.3115	10	1 0 10	
				1.3064	6	1 1 9	
				1.2592	8	2 2 0	
				1.2276	4	3 0 6	
				1.2141	2	2 2 3	
				1.1896	5	1 2 8	
				1.1632	5	0 2 10	
				1.1411	7	1 3 4	
				1.1035	7	2 2 6	
				1.0768	2	0 4 2	
				1.0557	7	2 1 10	
				1.0428	1	1 1 12	
				1.0393	3	4 0 4	
				.9892	4	3 1 8	
				.9715	1	2 2 9	
				.9606	5	3 2 4	
				.9581	4	0 1 14	
				.9516	5	4 1 0	
				.9318	2	4 1 3	
				.9206	2	0 4 8	
				.9081	5	1 3 10	
				.8998	1	3 0 12	
				.8954	3	2 0 14	
				.8789	6	4 1 6	
				.8648	1	2 3 8	
				.8543	3	4 0 10	
				.8436	5	1 2 14	
				.8392	3	3 3 0	
				.8089	4	3 2 10	
				.8014	4	2 4 4	
<p><i>Rad.</i> CuKα1    <i>Lambda</i> 1.540598    <i>Filter</i> Mono    <i>d-sp</i> Diff.</p> <p><i>Cut off</i>                      <i>Int.</i> Diffractometer                      <i>I/I<sub>cor</sub></i> 2.4</p> <p><i>Ref.</i> Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 18    37 1981</p>							
<p><i>Sys.</i> Rhombohedral                      <i>S.G.</i> R<math>\bar{3}c</math> (167)</p> <p><i>a</i> 5.0356                      <i>b</i>                      <i>c</i> 13.7489                      <i>A</i>                      <i>C</i> 2.7303</p> <p><i>Alpha</i>                      <i>Beta</i>                      <i>Gamma</i>                      <i>Z</i> 6                      <i>mp</i> 1350-1360\$DE</p> <p><i>Ref.</i></p>							
<p><i>D<sub>x</sub></i> 5.270                      <i>D<sub>m</sub></i> 5.260                      <i>SS/FOM</i> F<sub>30</sub>=69 (.0111.39)</p>							
<p>A=2.94, B=3.22, Sign=-</p> <p>REF. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed. I 529 1944</p>							
<p>COLOR Dark reddish brown</p> <p>Sample from Pfizer, Inc., NY, USA, heated at 800 C for 3 days.</p> <p>Pattern taken at 25 C.</p> <p>To replace 13-534 and validated by calculated pattern 24-72.</p> <p>Opaque mineral optical data on specimen from Elba, R#1R#0=30.2,</p> <p>RR#2R#e=26.1, Disp.=16, VHN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color</p> <p>values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7, Ref.: IMA</p> <p>Commission on Ore Microscopy GOF.</p> <p>Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State</p> <p>Univ., Fargo, ND, USA, \ITICDD Grant-in-Aid\RG (1990). Agress well</p> <p>with experimental and calculated patterns.</p> <p>Additional weak reflection [indicated bybrackets] was observed.</p> <p>Also called: crocus mantis.</p> <p>Also called: venetian red.</p> <p>Also called: ferrite.</p> <p>Also called: indian red.</p> <p>Also called: crocus.</p> <p>Ag internal standard used.</p> <p>PSC: hR10</p>							

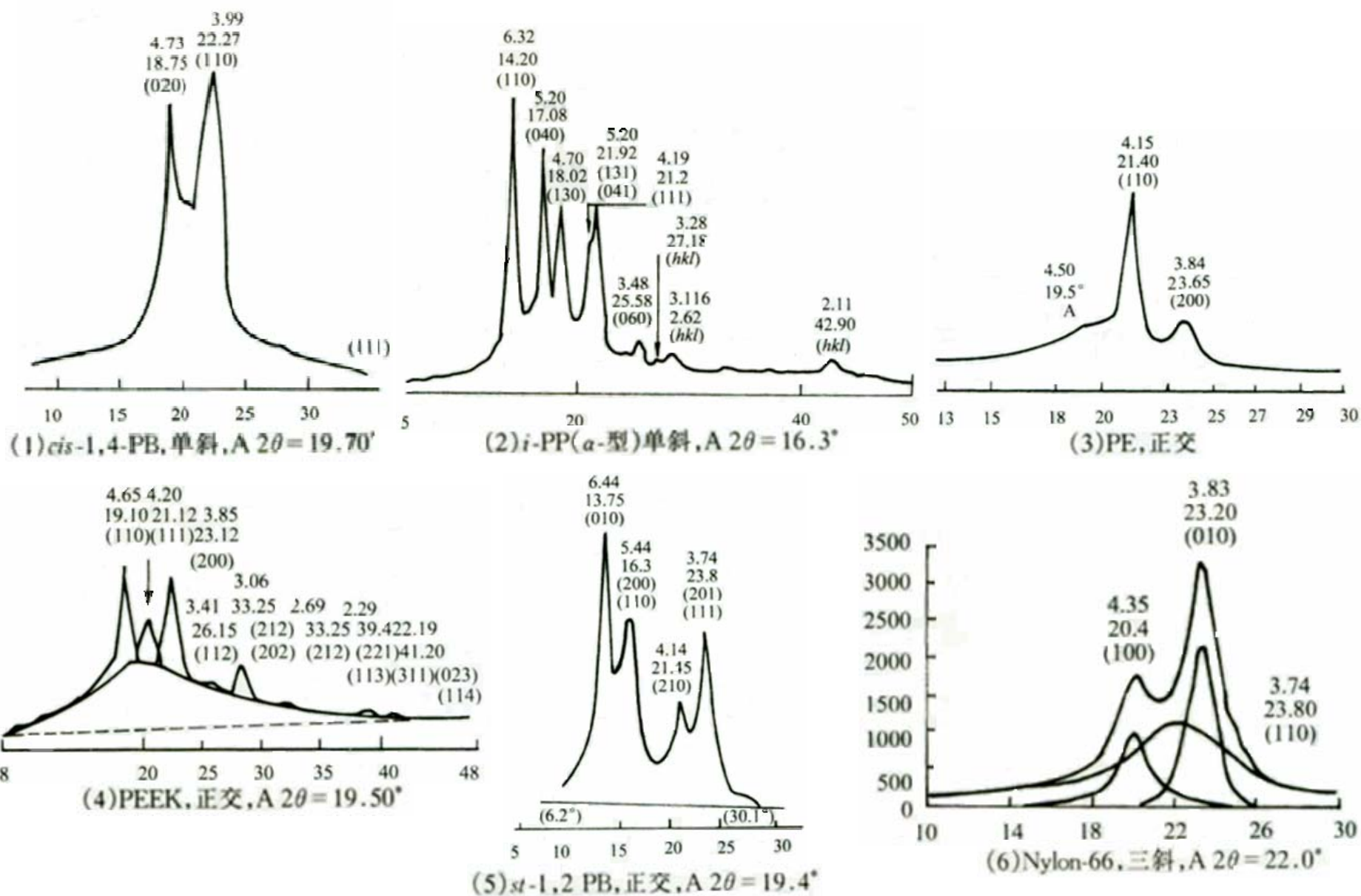


## 物相定性分析

根据 PDF2 数据和所用衍射仪参数，可以计算出其衍射谱图

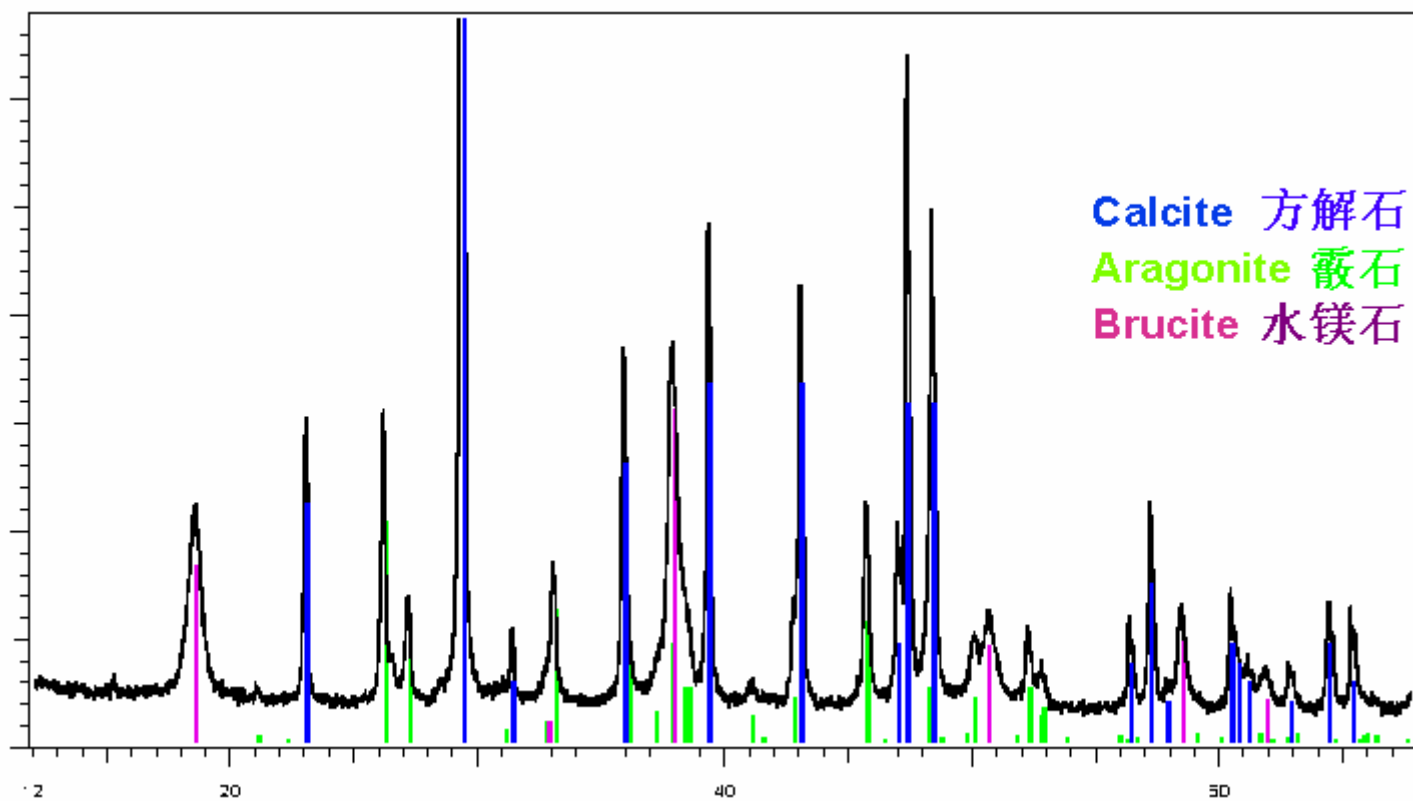


## 典型高分子材料的衍射谱



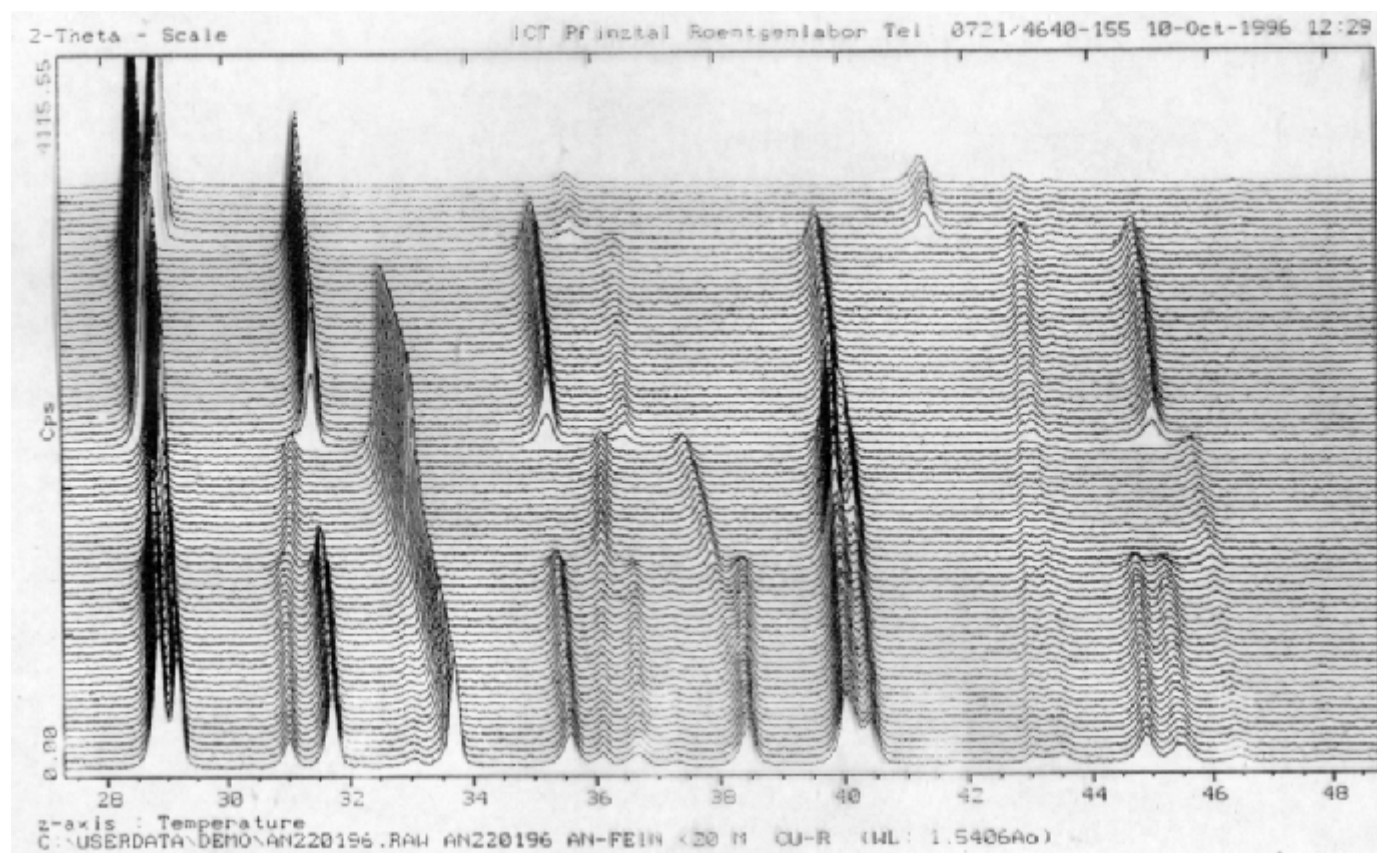
## 物相定性分析

检索结果例



## 定性分析—高温相变

温度变化

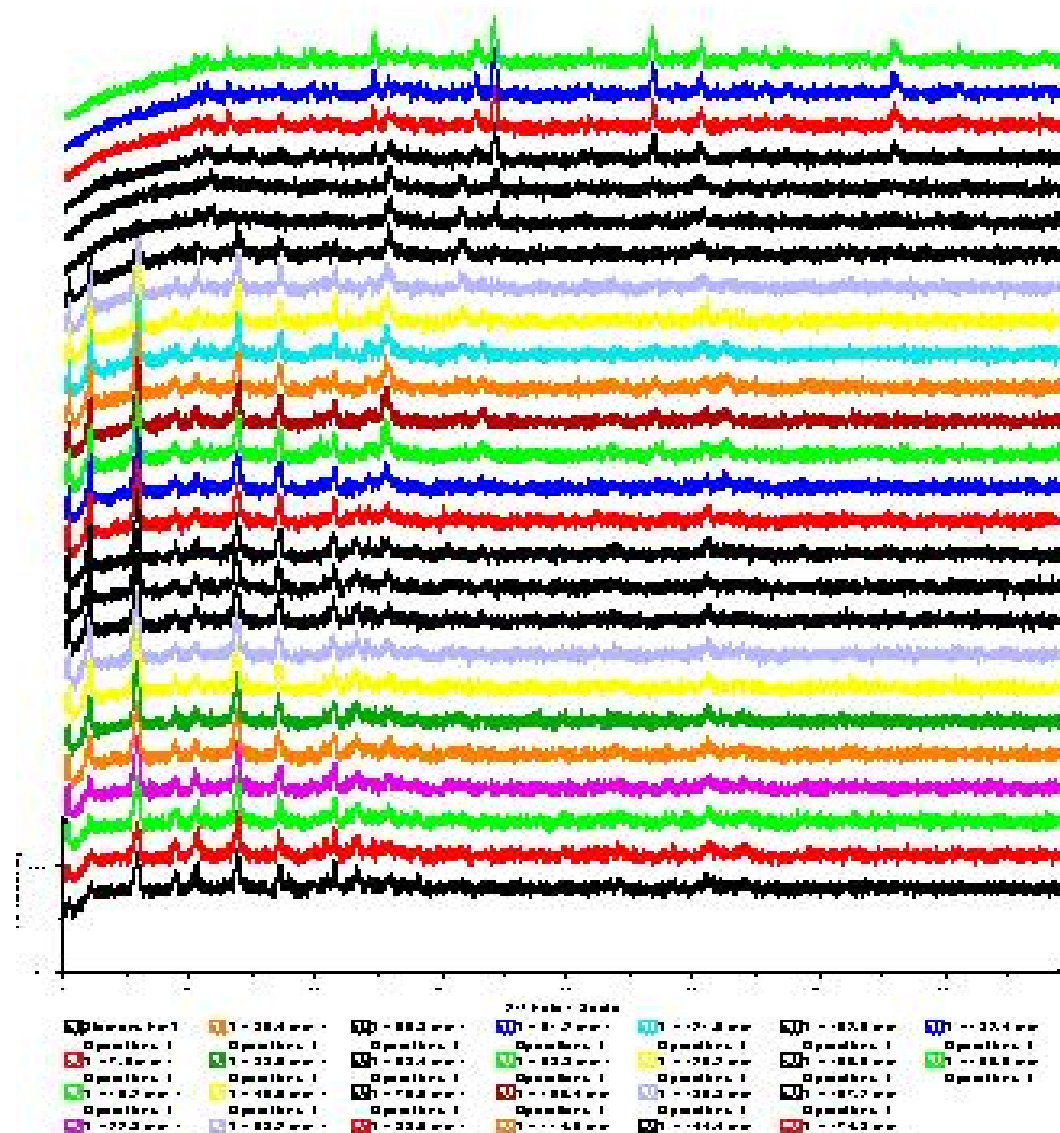


# 物相分析——在线化学反应——相变

■ 样品: Fe/Y

■ 反应气氛: 4%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

■ 反应温度: 室温到900度



## 物相定性分析

### 需注意的某些问题:

多数卡片并不准确，一些误差较大，甚至误差很大

一些不同元素组成的化合物结构相似。某些化合物的结构相同，只是其中的某个元素不同，而且这两个元素的散射因子相近、原子大小也接近；造成衍射谱很相近而使最后鉴别困难。这就需要增加检索的条件

有时样品含有多种物相，衍射线很多且发生重叠，有的物相其点阵对称性低且结构复杂，有几十条衍射线。这都使鉴别困难

当样品中有的物含有固溶体时，固溶体的点阵参数随溶质的种类及含量而变，而卡片不可能包含这种无穷多的变化，只是给出基本情况；有的结构在固溶体状态下各点阵参数的变化大小不一致，甚至变化方向都不同，给检索造成困难。

最好给出其他条件，如限定所含元素、限定允许的测量误差、限定和数据库的符合程度等。限制过严会造成漏检，限制过松会给出好几十个可能对象，而实际存在的只有个别或几个物相，这使后续判断麻烦。

所以检索者需要有材料物理的基本知识，要通过尝试增长经验，要会利用程序的功能

要尽量减小自己的实验误差，特别是衍射线角度测量的误差。

对有几十条衍射线的样品，要注意提高实验的分辨率

对有含量少的样品，要注意测量的灵敏度

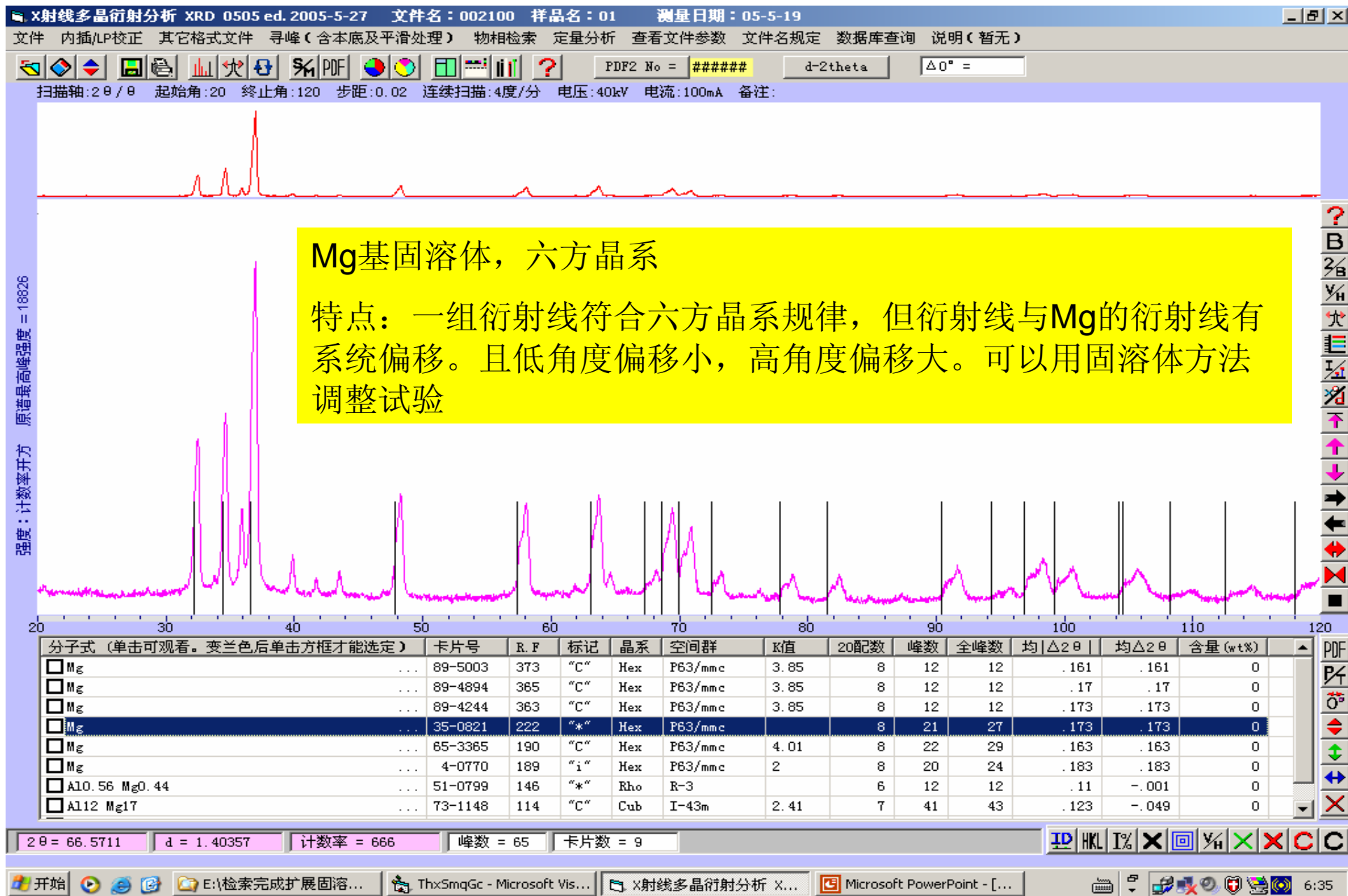


## 固溶体的定性分析分析功能

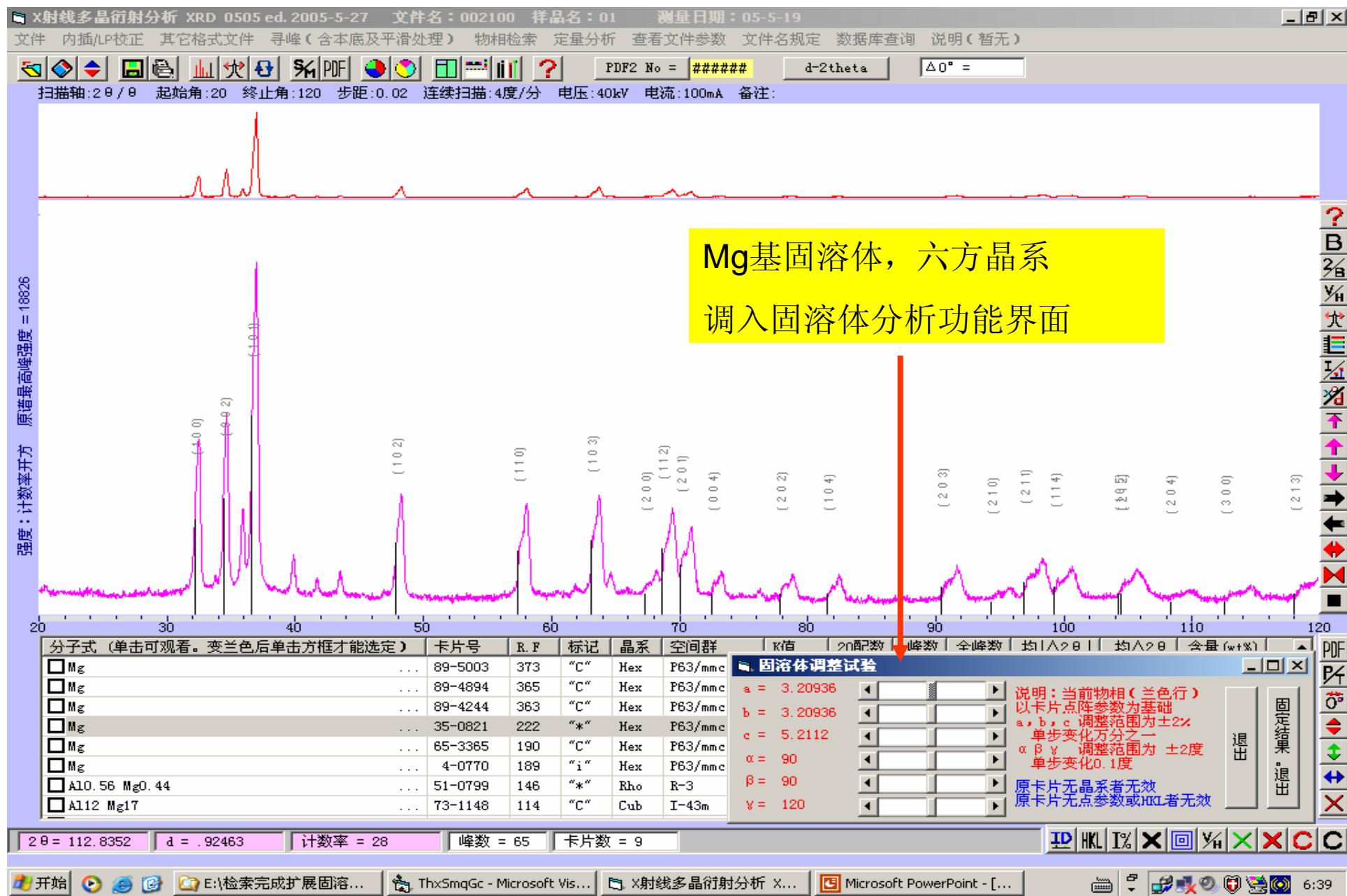
很多物质和材料不是符合分子式的各元素的理想的化学配比所构成  
而是固溶有杂质或人为添加的其它元素。造成点阵参数的变化  
而此种千变万化的变化，无法表达在有限的数据库中

因此，需要分析软件具有固溶体分析功能

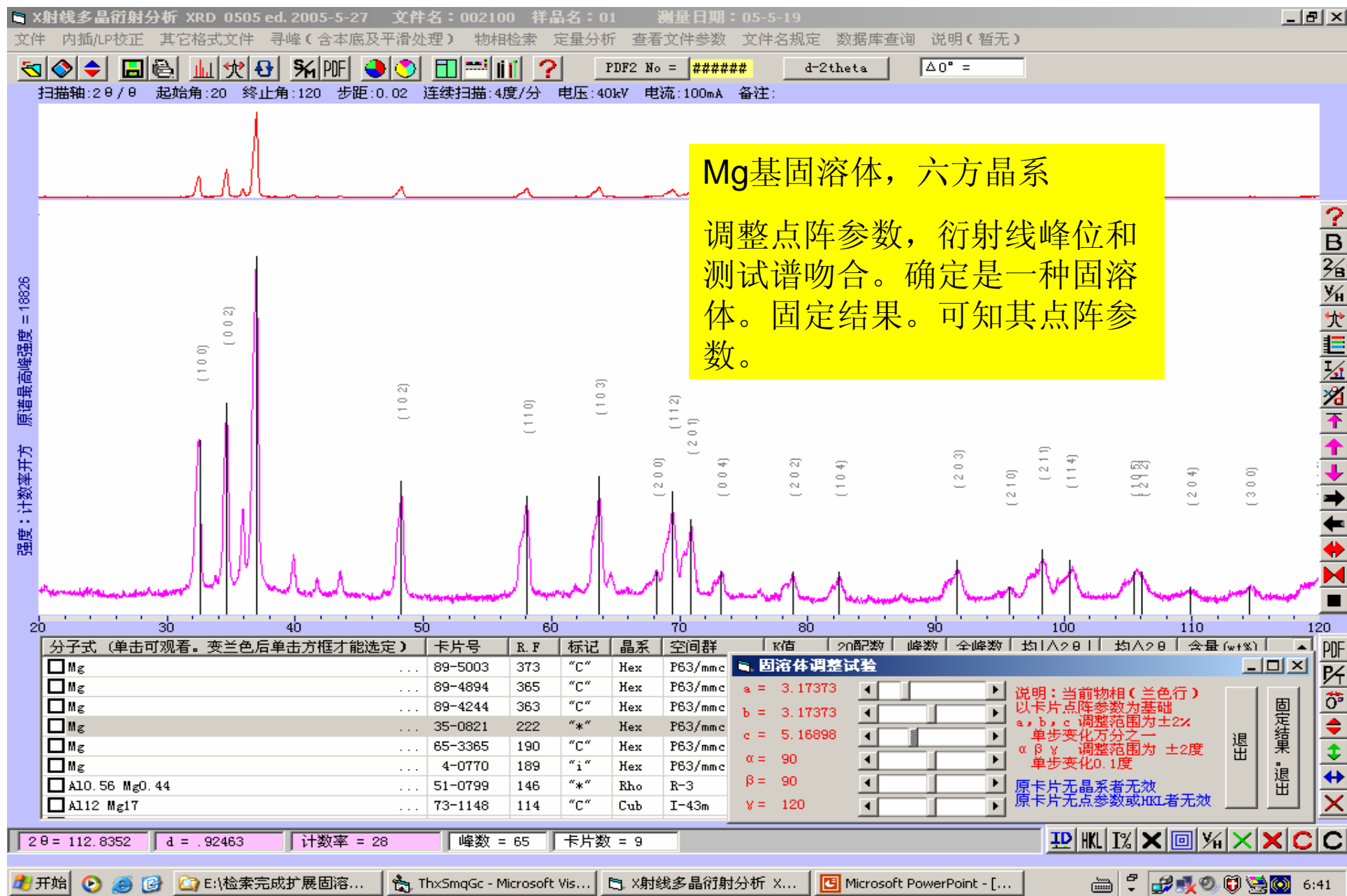
# Mg-Al合金物相定性分析例



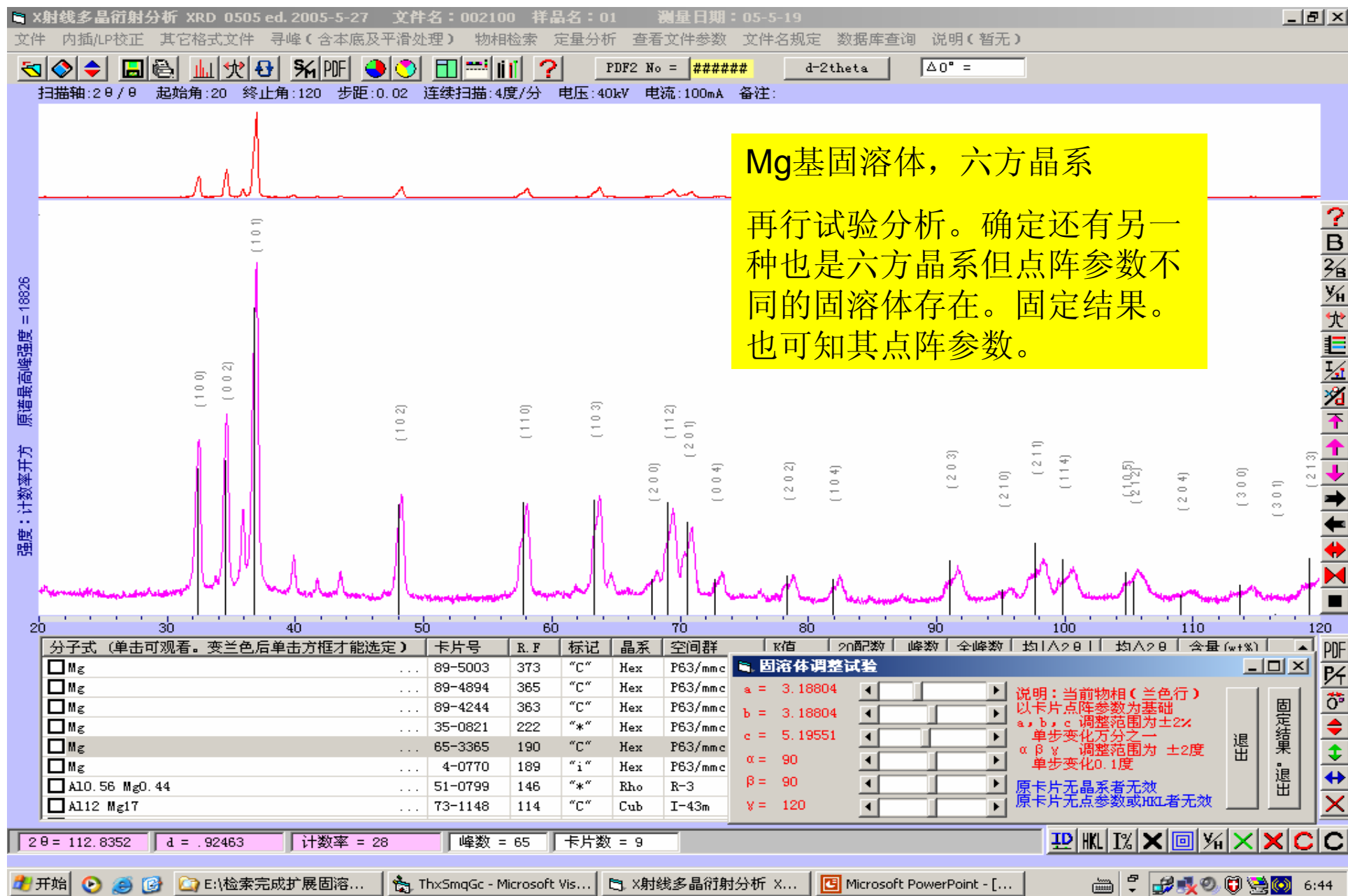
# Mg-Al合金物相定性分析例



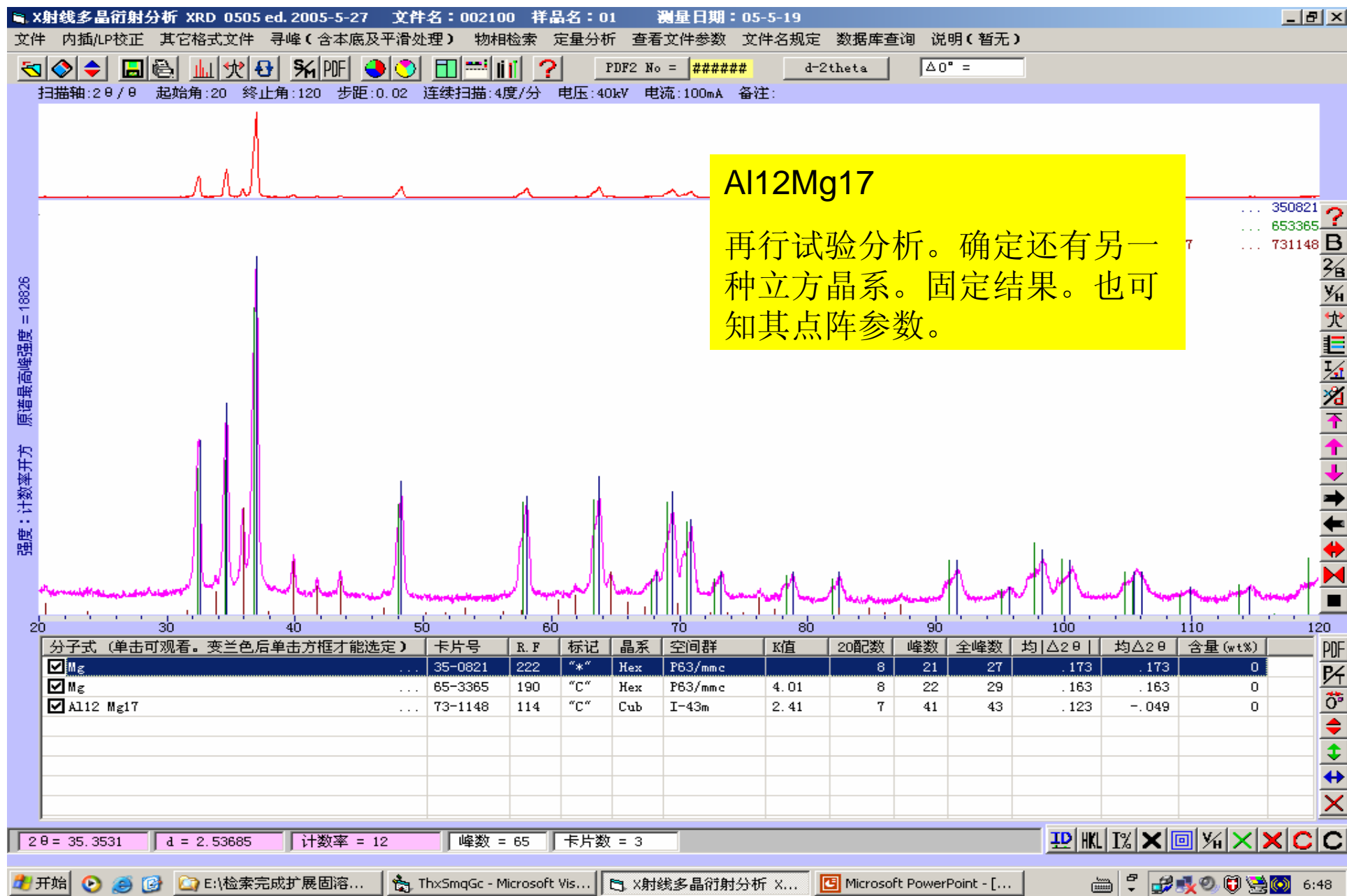
# Mg-Al合金物相定性分析例



# Mg-Al合金物相定性分析例



# Mg-Al合金物相定性分析例





# 物相定量分析

## 物相定量分析

**定量分析：**确定各所含物相的百分含量

**原则：**在一定的入射光强度和衍射几何参数下，一个物相的各个衍射线的强度是一定的、可以计算的。各物相的含量固定时，各物相的衍射线的强度比是固定的。测量各物相的衍射线的强度比，求出各物相的百分含量。

有几种具体的方法

一样品检索并定量例

Experimental : D:\XXTX\FNS5101

1 : 471049 Ni O

2 : 271402 Si

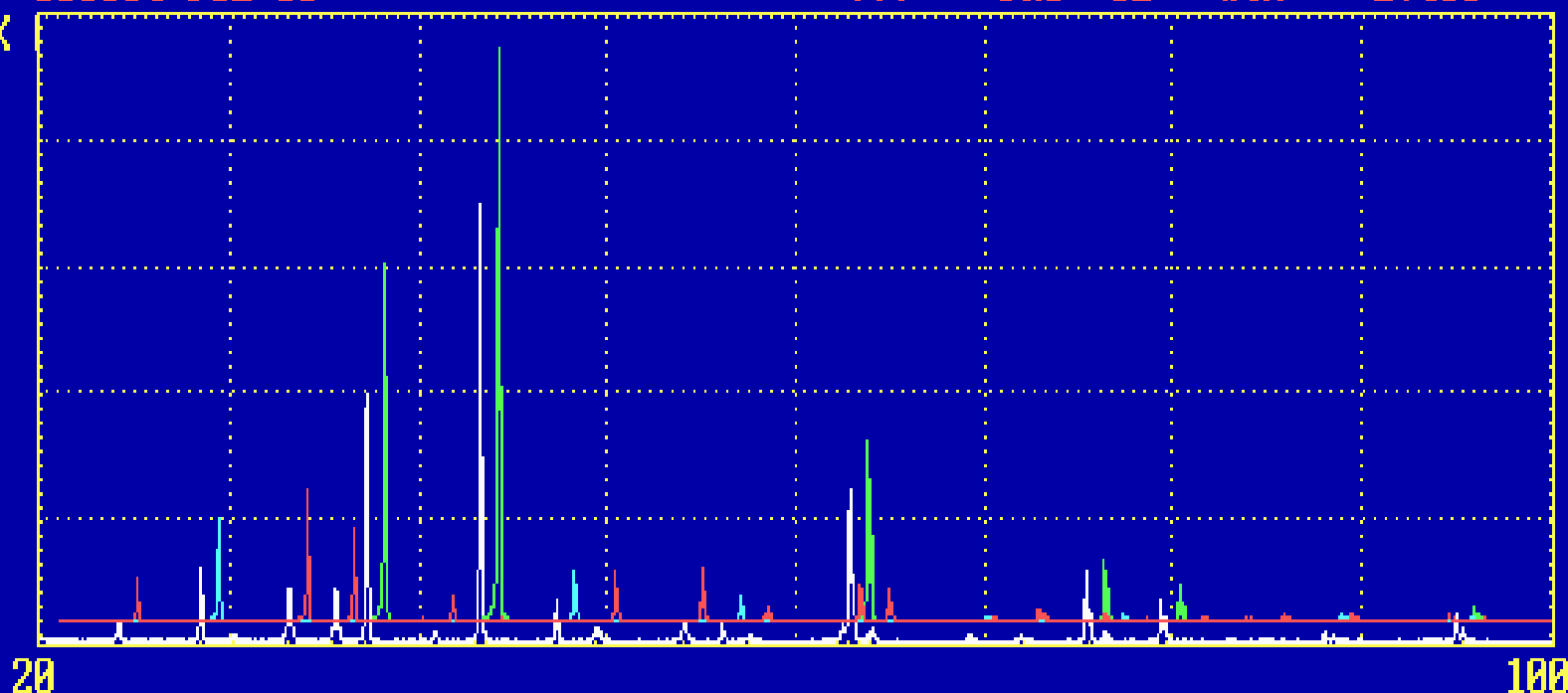
3 : 330664 Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

8 K

... "\*" cub 55.1 wt% 6.150

... "\*" cub 12.9 wt% 4.699

... "\*" rho 32 wt% 2.400



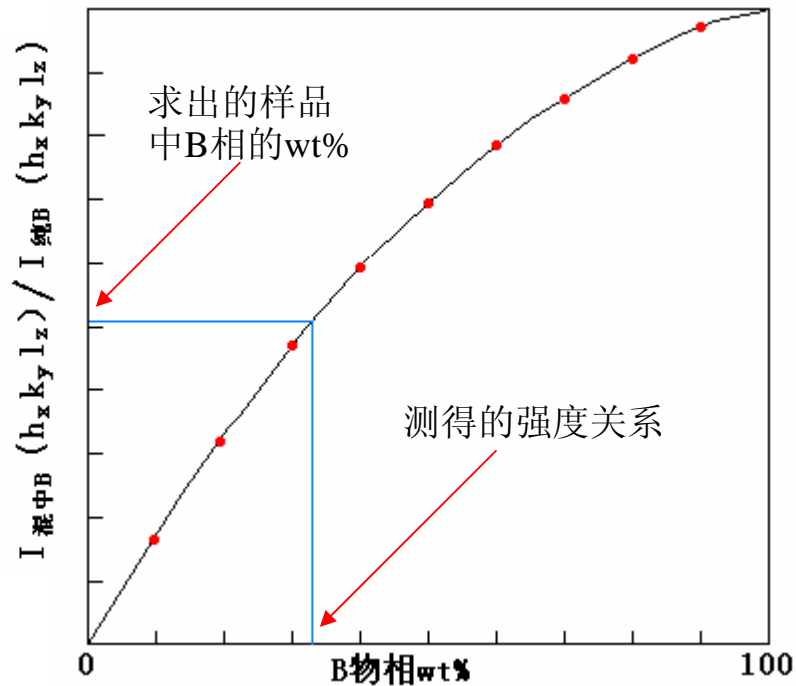
# 物相定量分析

## 工作曲线法

A, B 两种物质的混合物。 工作条件：具有A, B 两种纯物质。粉末样品

人为配比不同含量的样品，如纯 A, 含A 10 wt%--B 90wt%, A 20 wt%--B 80wt%, A 30 wt%--B 70wt% ..... A 90 wt%--B 10wt%, 纯 B。分别测定其衍射谱，测量各自的最强线的积分强度。作成工作曲线如图。可以是  $I(\text{混合物中B})/I(\text{纯B})$ ，也可以是  $I(\text{混合物中A})/I(\text{纯A})$ ，按具体情况确定。

主要适用于大量同类样品的分析，如生产线上的产品检验



左图中是曲线而不是直线，除非两种物相的线吸收系数相同。

这是因为衍射线的强度与样品的吸收系数有关。如果含量变化时吸收系数不变，应该是直线。但在一般情况下，两种物相的吸收系数不同，含量变化时吸收系数也变化，结果是曲线。

# 物相定量分析

## 添加法

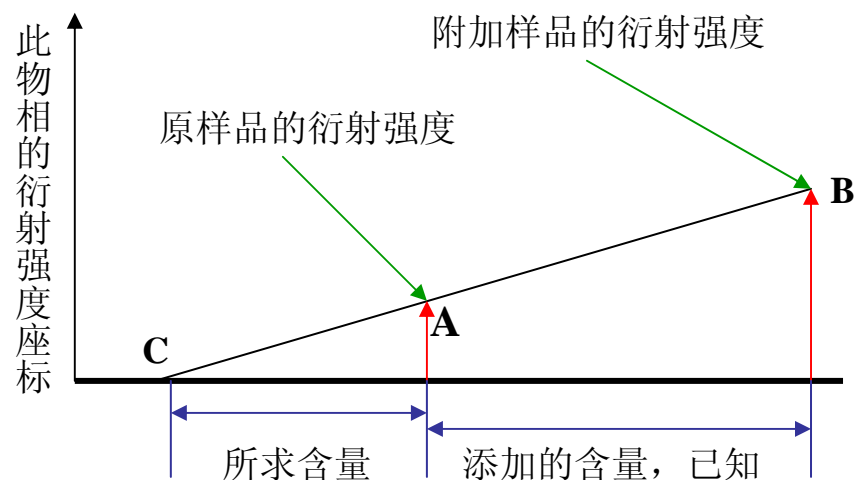
求混合物中某种含量很少的物相。

工作条件：有此种纯物质。粉末样品

在混合物中添加少量所求物相，组成一个新混合物样品。由于两个样品中此物相的含量都较少，所以它们对整个样品的吸收系数的影响很小，可以近似认为不变。而且它们的含量都很少，可以近似认为它们处在工作曲线中接近此物相含量零点的附近；而此部分非常近似过零点的直线。

因此测量两样品（也可添加不同数量做两个附加样品）的此物相的某衍射线的强度，作下图。

连**AB**直线，延长与成分轴相交于**C**点，则**C**点是含量为零的点。已知**A**与**B**的横坐标差（即添加量），则可计算的**A**与**C**的横坐标差即原样品的含量。



## 物相定量分析

### K值法

工作曲线法适用于固定产品的生产使用。添加法适用与小含量。且两种方法都需要一定的纯物质，并且不适用与块状样品，限制过大

**K值法的基本出发点：**多相混合物中，任意两相的衍射强度比与其他相的存在与否及多少无关。因为只要此两相的含量比固定，其他物质对此两相衍射线的吸收都是相同的，不影响此两相的衍射线的相对强度比。

选 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标准参比物质。求某种物相与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等含量(各50wt%)时的二者最强衍射线的强度比（选定物相 /  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ），称其为此物相的K值。大家求各物相的K值，纳入PDF-2 数据库中共享。

两个相都有K值，则此两个相的等含量时的强度比即可知

多相混合物中，如果每个相都有K值，则每两个相的重量含量比可知。同时，全部物相的总含量为100%，则可计算各相含量。具体公式可自己推导或查书。

条件是需要每个相都已有K值。至目前 PDF-2 数据库中有约800个由多晶衍射得到的K值和数万个由单晶结构分析结果计算得到的K值。

如果不是每个相都有K值，则只能求有K值的各相的相对含量比。如果样品中有非晶态存在也只能如此。

**优点是不必作工作曲线，只扫描待测样品即可。需要解决的是数据库的准确性问题和峰重叠的问题。**

# 物相定量分析——— 卡片的差异和选择

**PDF2**卡片库基本上是收集各人发表的工作而成。

后期有部分是**ICDD**资助下的工作结果。未发表而仅收集入**PDF2**  
同一个物相有可能很多张卡片（不同学者所做工作）

不是每张卡片都是正确的

更不是每张卡片都是准确的（仪器，方法，实验）

即便使用带“\*”号的卡片来做定量分析，也可能有较大误差

因为卡片中的  $I_{hkl}$  的准确性受各种因素的影响（仪器，方法，实验）



## 某三种卡片中有关数据对比

分子式	卡片号	卡片标记	晶系	空间群	K值	前五条线相对强度				
TiO <sub>2</sub>	71-1167	C	Tet	I41/amd	4.95	999	61	184	71	237
TiO <sub>2</sub>	21-1272	*	Tet	I41/amd	3.3	100	10	20	10	35
ZnO <sub>2</sub>	80-0075	C	Hex	P63mc	5.43	578	442	999	229	324
ZnO <sub>2</sub>	65-3411	*	<b>Hex</b>	P63mc	5.55	551	392	999	202	300
SiO <sub>2</sub>	78-1252	C	Hex	P3221	2.96	220	999	58	58	30
SiO <sub>2</sub>	46-1045	*	<b>Hex</b>	P3221	3.41	16	100	9	8	4

查PDF2，属tet（四方）晶系的TiO<sub>2</sub>的有K值的卡片有几十张。其K值可相差100%以上。

由上述对比数据可知，同一个物质的不同卡片数据差别较大，使用不同卡片数据得出的结果也必然有较大差别

# 物相定量分析——卡片的差异和选择

## Alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同卡片的差异

峰角度	d值(埃)	相对强度	461212*	421468*	832080	897717	741081	431484C
25.58	3.48		45	70	68	68	58	72
35.16	2.55		100	97	100	100	100	98
37.78	2.379		21	42	46	45	43	44
43.34	2.086		66	100	96	99	87	100
52.54	1.74		34	42	47	46	46	48
57.48	1.602		89	82	91	90	68	96
61.28	1.511		14	7	8	8	9	9
66.50	1.405		23	30	34	34	31	38
68.20	1.374		27	45	52	53	42	57
单色器			无	有	无	无	无	校正

有的差异除试验误差等之外，采用的实验仪器的光路参数就不同。如有的不使用单色器，有的使用单色器，有的使用不同种类的单色器。这必然导致相对强度不同。因此所使用的程序必须能够查询 **PDF2** 数据库的详细内容。只给出简要内容的程序是不合格的。

## 石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的三张卡片的对比

峰角度	d值(埃)	相对强度	330311*	210816*	741904
11.62	7.609		100	45	78
20.72	4.283		100	90	100
23.38	3.802		17	8	12
29.10	3.066		75	30	57
31.12	2.872		45	100	43+30
33.36	2.684		35	50	32
34.52	2.596		6	2	3
35.98	2.494		11	20	9
40.64	2.218		15	8	9
43.32	2.087		25	14	12
43.60	2.074		15	20	9
单色器			有	有(注)	无

# 结论

**PDF2**卡片库基本上是收集各人发表的工作而成。

后期有部分是**ICDD**资助下的工作结果。未发表而仅收集入**PDF2**  
同一个物相有可能很多张卡片（不同学者所做工作）

不是每张卡片都是正确的

更不是每张卡片都是准确的（仪器，方法，实验）

即便使用带“\*”号的卡片来做定量分析，也可能有较多问题

因为卡片中的  $I_{hkl}$  的受各种因素的影响（仪器，方法，样品，实验）

即使条件相同，相互间也有误差

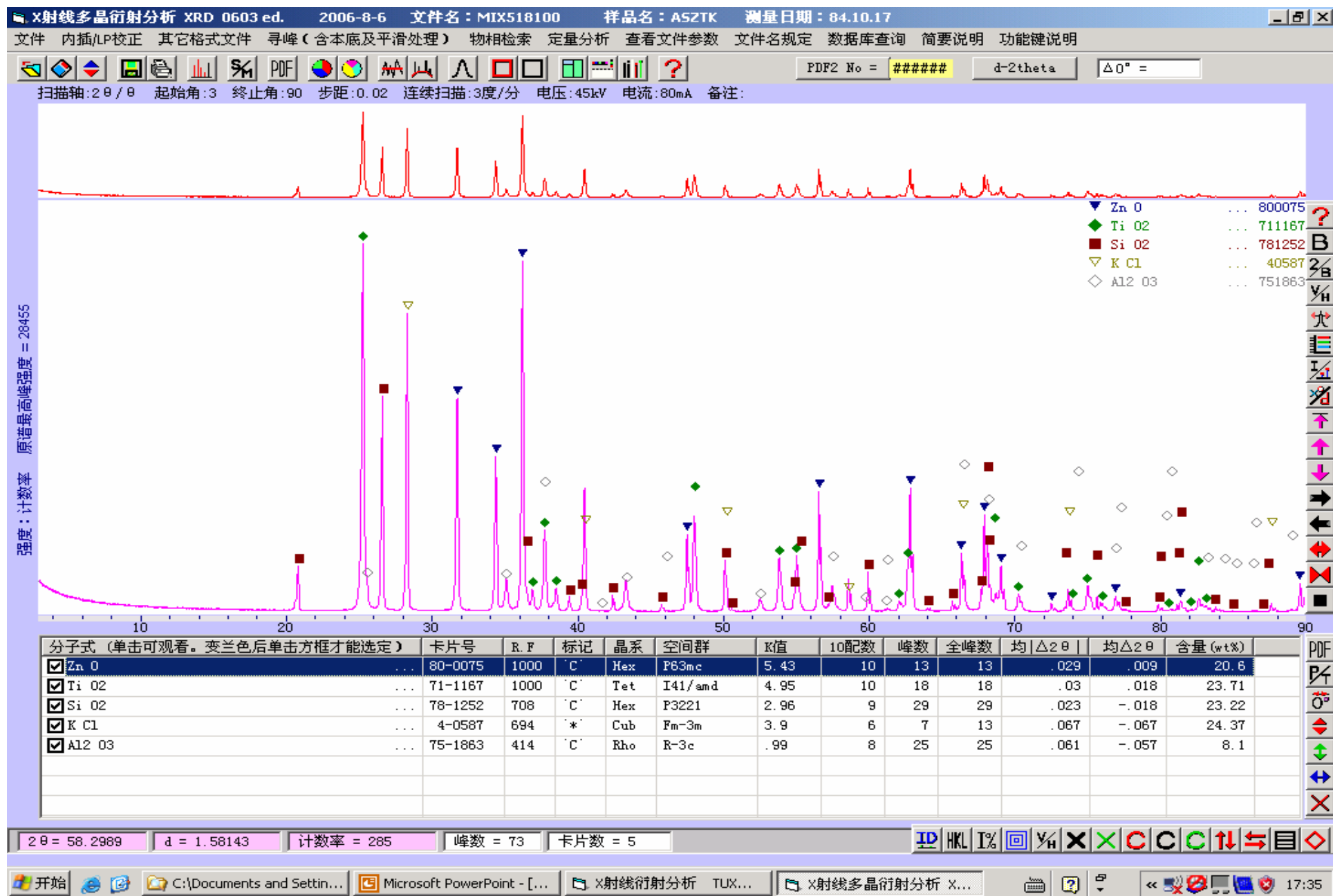
要仔细看卡片的内容（各种条件、样品、年代...）

不少软件不能看**PDF2**的全文。得不到全部信息。易造成误用。

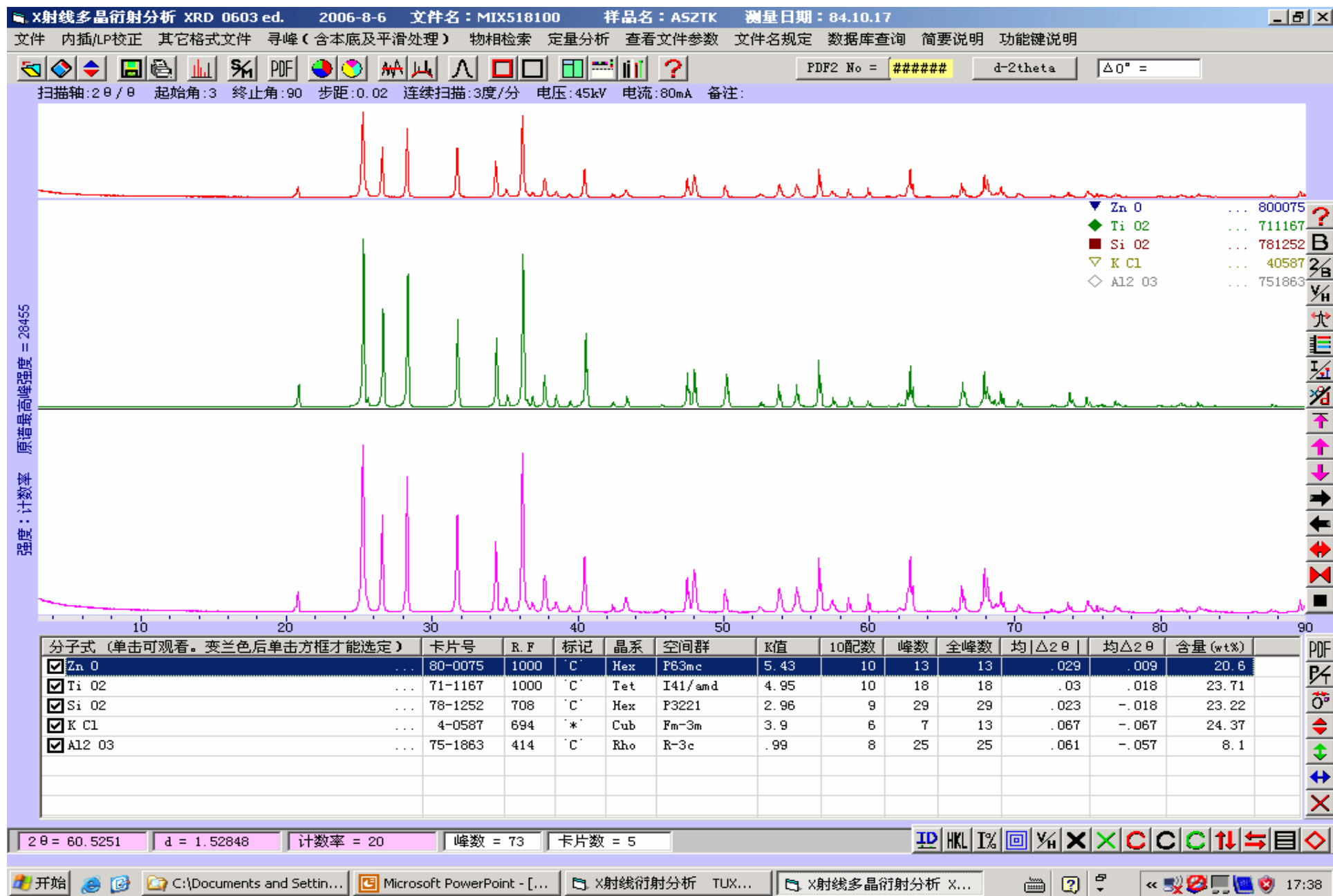
定量分析需要认真处理。理论计算的价值。

其中不少同是**Rietveld** 法的结果，**K**值也不同。

# 某样品检索并定量例

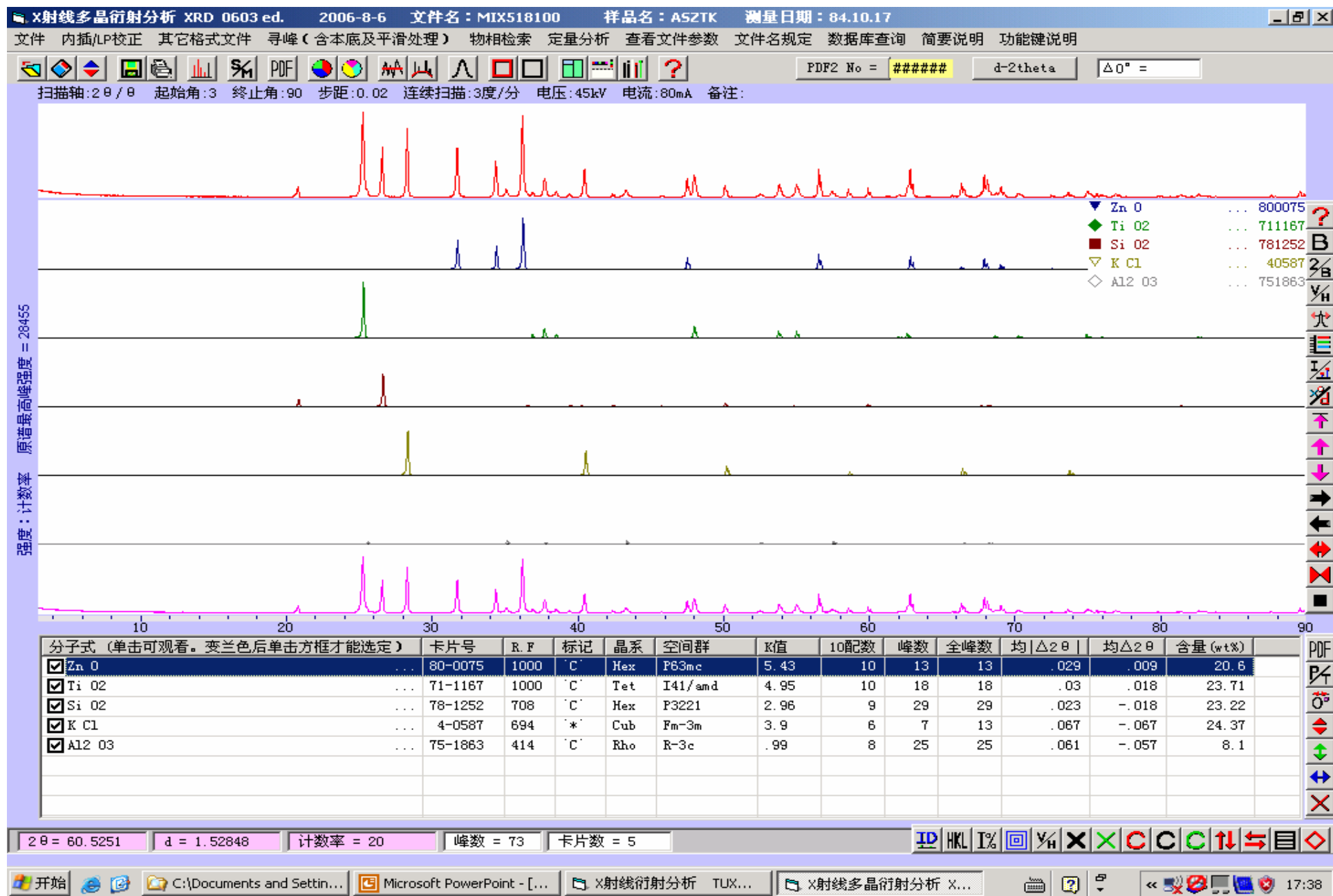


# 定量后反算合成衍射谱对比例





# 定量后反算各物相衍射谱对比例



## K值法物相定量分析

### 克服重叠峰的影响问题。使用峰高或积分强度问题

目前的某些商用K值法定量分析程序使用峰高法确定强度

与K值的定义不同。必然导致误差

不进行重叠峰分离。必然导致较大误差

清华开发的K值法定量分析软件采用积分强度，与K值法的理论一致。且具有克服峰

重叠影响能力：

- 一：对一个物相可以使用一个或两个或三个峰，以减小晶粒度不够细的影响。
- 二：对一个物相使用的一个或两个或三个峰是可以任选的，不一定是最强的1，2或3个峰。
- 三：如果某物相的所选峰与此物相的其他峰相距很近无法分开，以致所得积分强度是两个或三个此物相的峰的积分强度时，计算结果不受影响。
- 四：如果某物相的所选峰与其他物相的其他峰相距很近无法分开，以致所得积分强度包含了其他物相的某峰的强度时，计算结果不受影响。

# 物相定量分析

## 全谱结构拟合法（Rietveld法）

由各物相的结构和衍射仪的线形参数计算各物相的衍射谱，设定各物相含量的初值，计算混合物的理论计算谱；迭代拟合实验谱，求得各物相含量

理论上没有重要限制，如：可以分析多达十余个物相组成的样品。各物相晶粒大小不同也可拟合。可以将择优取向因素纳入拟合过程。可以将固溶体引起的点阵参数变化纳入拟合过程

需要知道各物相的结构（包括各原子的位置），需要对晶体结构有较多的知识

Rietveld 法是要拟合整个衍射谱中的每一点的强度，因此对线形问题要有比较多的重视和了解

Rietveld 法的标准方法是采用步进扫描，间距0.02度。必须得到统计误差比较小的衍射谱，不应该采用平滑处理。

## 其他方法

### 专用程序

行业专用X射线分析用软件有：

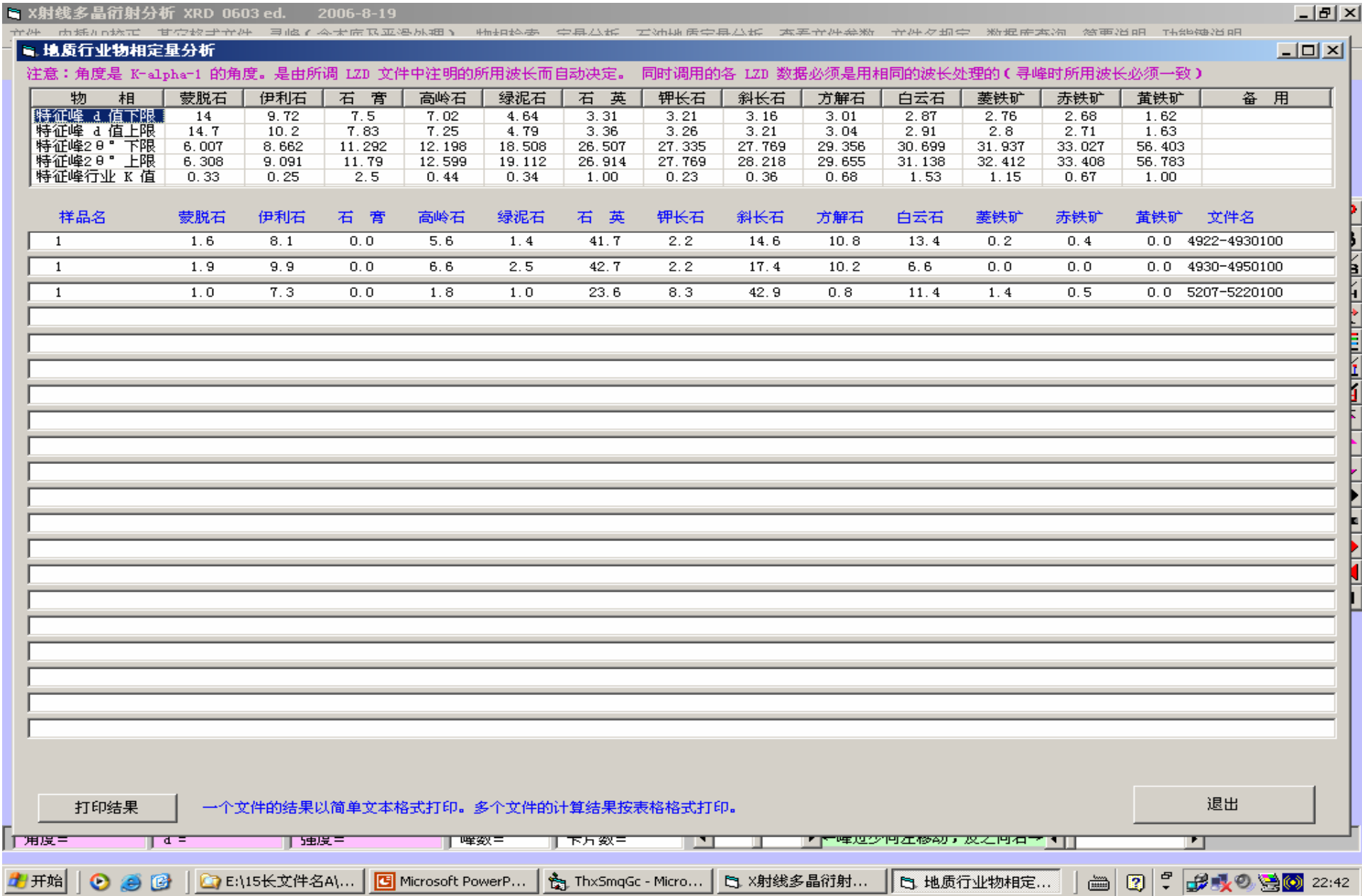
石油地质粘土矿物定量分析程序

氧化铝厂等生产行业定量分析程序

通用行业K值法定量分析程序

。 。 。

## 某实验室专用批量物相定量分析程序例



# 某批量·物相定量分析用程序例—1:参数输入

X射线多晶衍射分析 XRD 0603 ed. 2006-8-19

文件 内插/LP校正 其它格式文件 寻峰(含本底及平滑处理) 物相检索 定量分析 通用行业物相定量分析 查看文件参数 文件名规定 数据库查询 简要说明 功能键说明

PDF2 No = ##### d-2theta Δ0° =

### 通用行业物相定量分析基本参数输入

此程序用于某行业的大量样品的物相定量分析。它适用于下述特定情况。

1. 每个样品的物相及其含量虽然不同,但都在固定的  $n$  个物相范围内。
2. 其中部分物相在PDF2库中没有K值,无法用常规K值法定量。
3. 其中各物相有不少峰相互重叠,难以用正常K值法定量。
4. 但其中至少各个物相都有一个本身相对强度不很小的峰与此  $n$  个物相中的其它任何一个物相的任何峰都不重叠。暂称其为该物相的行业特征峰。
5. 经过行业内的工作,可以求出各物相纯物质的行业特征峰强度的相对比值。此处称之为行业 K 值。

显然。在上述4,5两个条件成立的情况下,可以用K值法的原理进行定量分析。

此程序即为上述方法而设。有的行业,如石油地质或某油田的地质分析已在使用。

对不同的行业分析,需要用户自己输入。例如氧化铝生产和石油地质,都需要自己的基本数据。

程序的设计要求使用者自行规定基本参数如下: 注意:下面输入时,物相的顺序从左到右必须按d值范围由大到小输入。

- 物相个数(2-10)
- 各物相名称(最多6个英文及数字0到9字符,除英文及数字字符外只允许“-”(英文条件下的减号))
- 各物相行业特征峰的 d 值范围(小数点后最多三位,最大对应 $2\theta = 3^\circ$ ,最小对应 $2\theta = 120^\circ$ )
- 各物相的行业特征峰的行业 K 值(最多三位有效数字)

一旦输入,程序即存储上述数据,不必每次输入。使用者可以随时改进上述输入值,以不断提高分析水平。

程序设计考虑了使用者的操作方便性。

- 可以自动寻峰,也可以在有图形及数字的提示下非常简单快速地手动选择峰。也可以在自动寻峰的基础上手动修正。
- 程序可以自动对寻峰结果进行检查;当寻峰结果有问题时,自动提示。
- 可以单个样品处理;也可以批量寻峰结果计算物相含量。
- 具有检查结果存储成文件功能。
- 具有单个样品结果打印输出功能。具有批量样品结果表格输出打印功能。

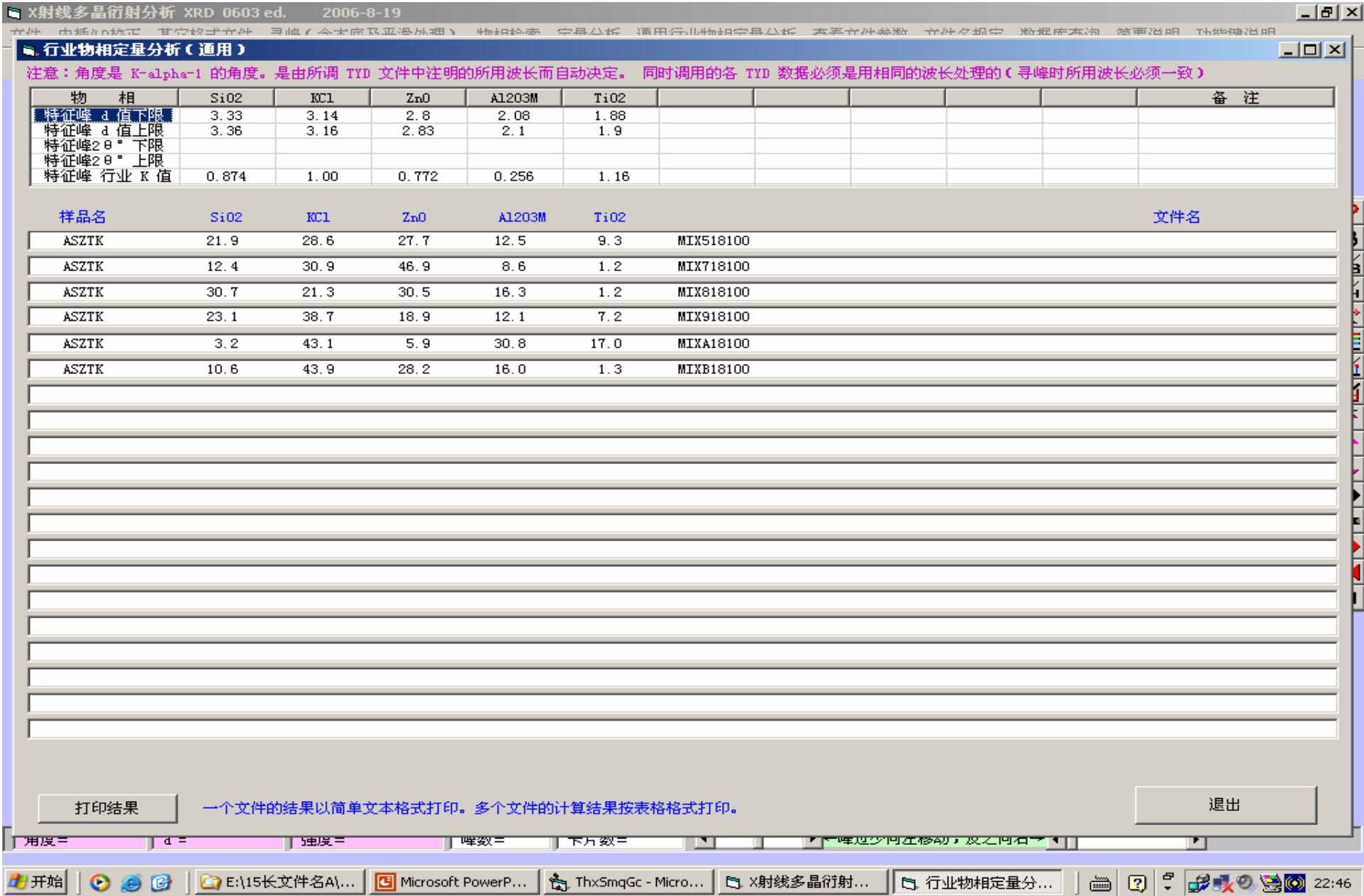
物相个数	=	5										
各物相名称	=	SiO2	KCl	ZnO	Al2O3M	TiO2						
特征峰d值上限	=	3.36	3.16	2.83	2.1	1.9						
特征峰d值下限	=	3.33	3.14	2.8	2.08	1.88						
特征峰行业K值	=	.874	1	.772	.256	1.16						

输入完毕

角度= d = 强度= 峰数= 卡片数= 峰过少向左移动,反之向右

开始 E:\15长文件名A\Smq18... Microsoft PowerPoint - [...] ThxSmqGc - Microsoft Vis... X射线多晶衍射分析 X... 22:44

### 某批量物相定量分析用程序例一2：结果界面





## 某残余奥氏体定量分析程序例一结果界面

XRD:Quantitative Calculation of Retained Austenite

File Edit View Calc Information Peak List Help

Calculate Type  
Austenite

I Mode Integrated Int.

Condition

	Alfer		Gamma		
	(200)	(211)	(200)	(220)	(311)
d	1.436	1.169	1.794	1.269	1.082
Error	0.550	0.550	0.500	0.500	0.500

Caclulate Set

Alfer	(200)	(200)	(200)	(211)	(211)	(211)
Gamma	(200)	(220)	(311)	(200)	(220)	(311)
	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

<Peak Files>

	Group	Data
1	Austenite	007
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		

Concentration (%)

22.35	35.83	24.50	27.88	42.85	30.36

For Help, press F1

NUM

定量结果画面

## 物相定量分析

需要注意的问题：减少衍射强度的测量误差

实际工作中主要误差来自：

**晶粒度过大**：晶粒度过大，使参加衍射的晶粒数减少，即衍射锥不均匀。而衍射仪测量的只是其衍射束刚好在赤道平面上的晶粒的衍射束。例如，如果平均能参加衍射的晶粒只有10个，则按统计规律，测得的强度的标准误差是 $1/\sqrt{10}$ ，即约30%。理论计算说明，晶粒度应 $<3$ 微米才能得到很高的精确度；而这对于某些块状材料是很困难的。**样品在自身平面内旋转有利于减少晶粒度过大的影响；在扫描时样品在某些方向上作一定范围内的往复摆动也有利于减少晶粒度过大的影响**

**样品存在择优取向**：所测得的衍射束来自其 $hkl$ 晶面平行于表面的晶粒，如果其取向是随机分布的则属正确的强度。如有择优取向则严重影响所得强度，一个物相的各个衍射线的相对强度可以完全次序颠倒，有的衍射线可能完全消失，不能得到正确结果。

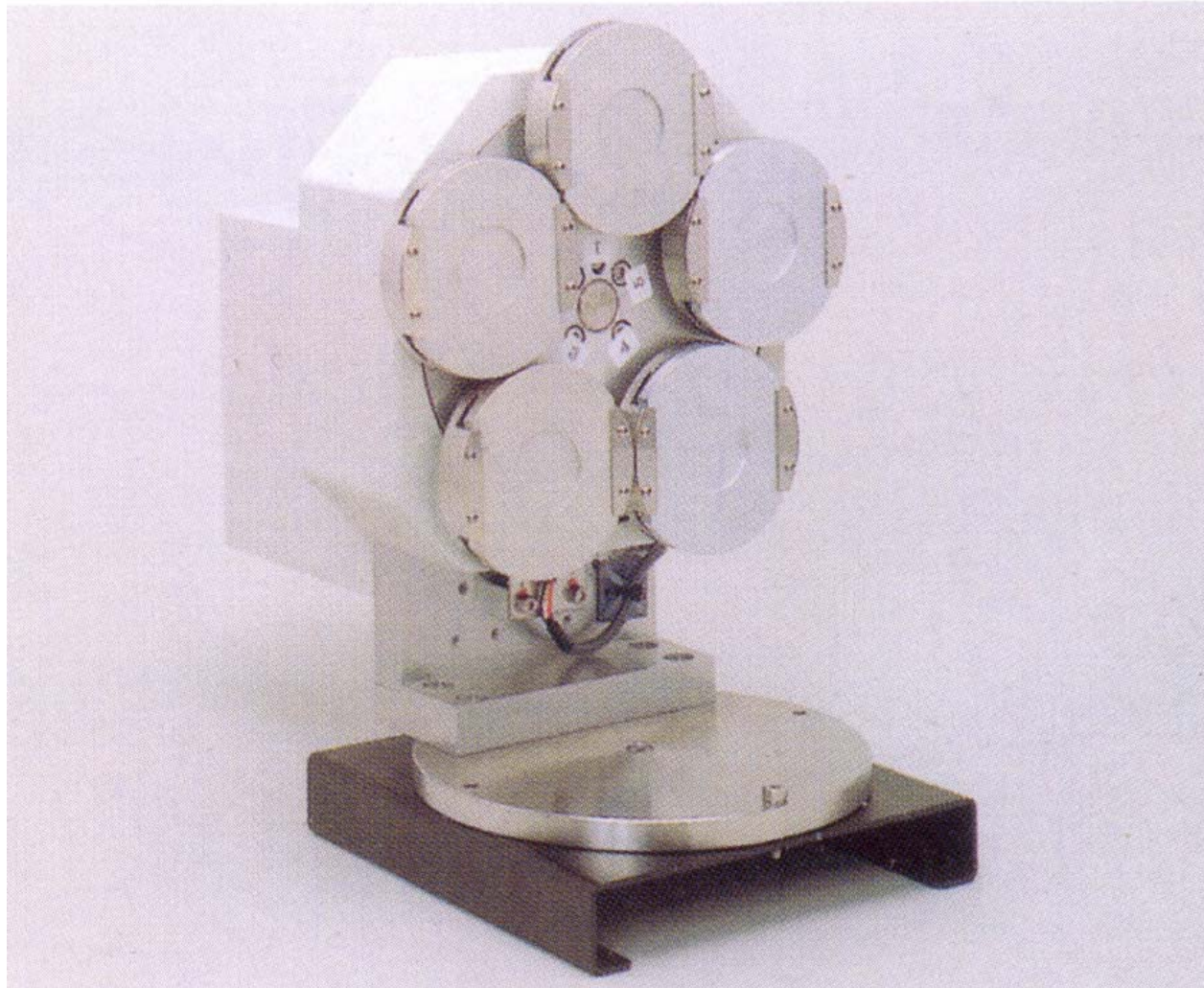
**计数统计误差**：X射线光子的产生和计数都为统计规律所约束，设 $N$ 为所得强度计数，则其误差为 $1/\sqrt{N}$ ，所以如要得到高的精确度，必须积累足够的计数。

**采用多衍射线对强度比计算然后平均，可以减小晶粒度过大和样品存在择优取向所造成的误差**



## 自动换样多样品台

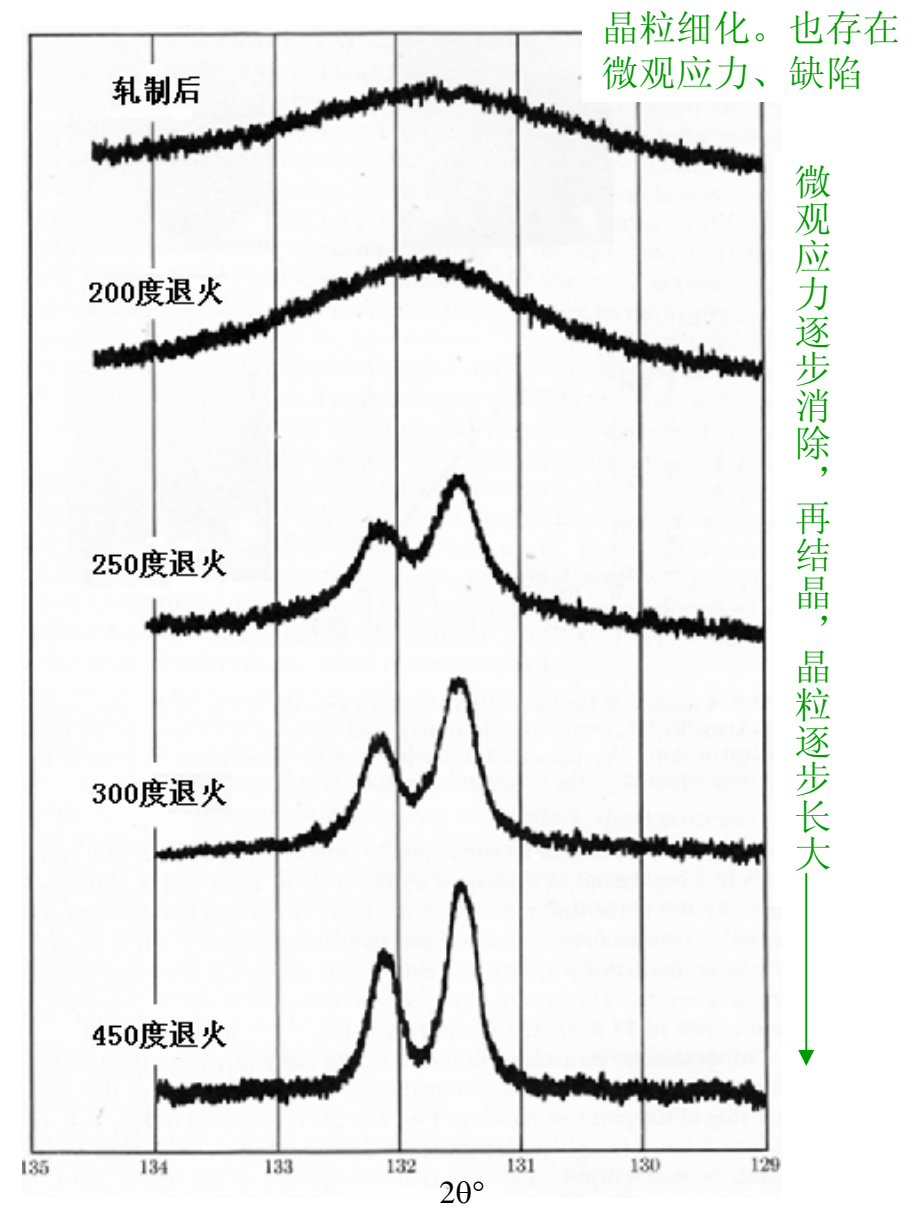
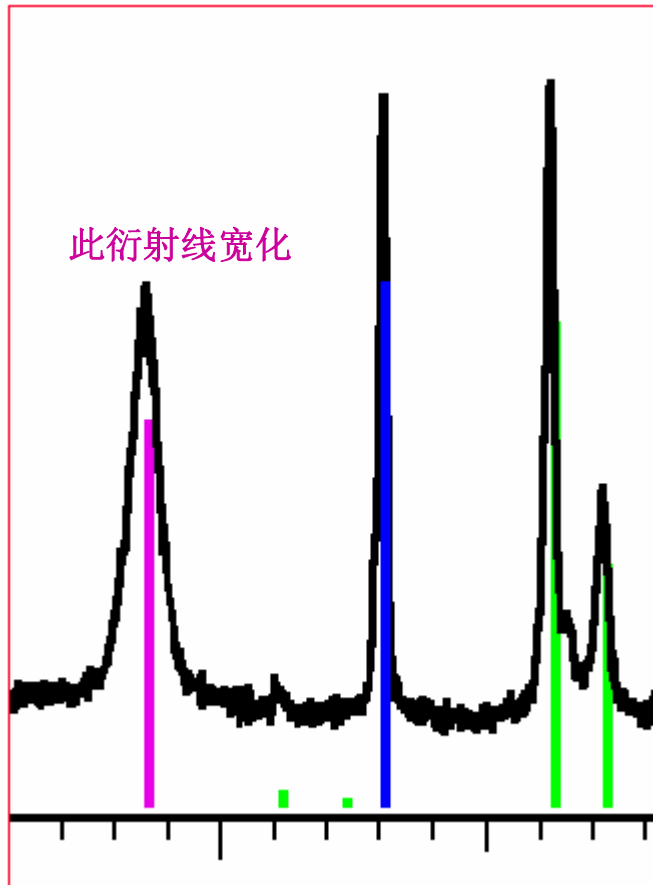
样品可在自身平面内旋转，有利于消除晶粒粗大引起的误差



# 晶粒大小分析

(微观应力)

## 晶粒大小分析

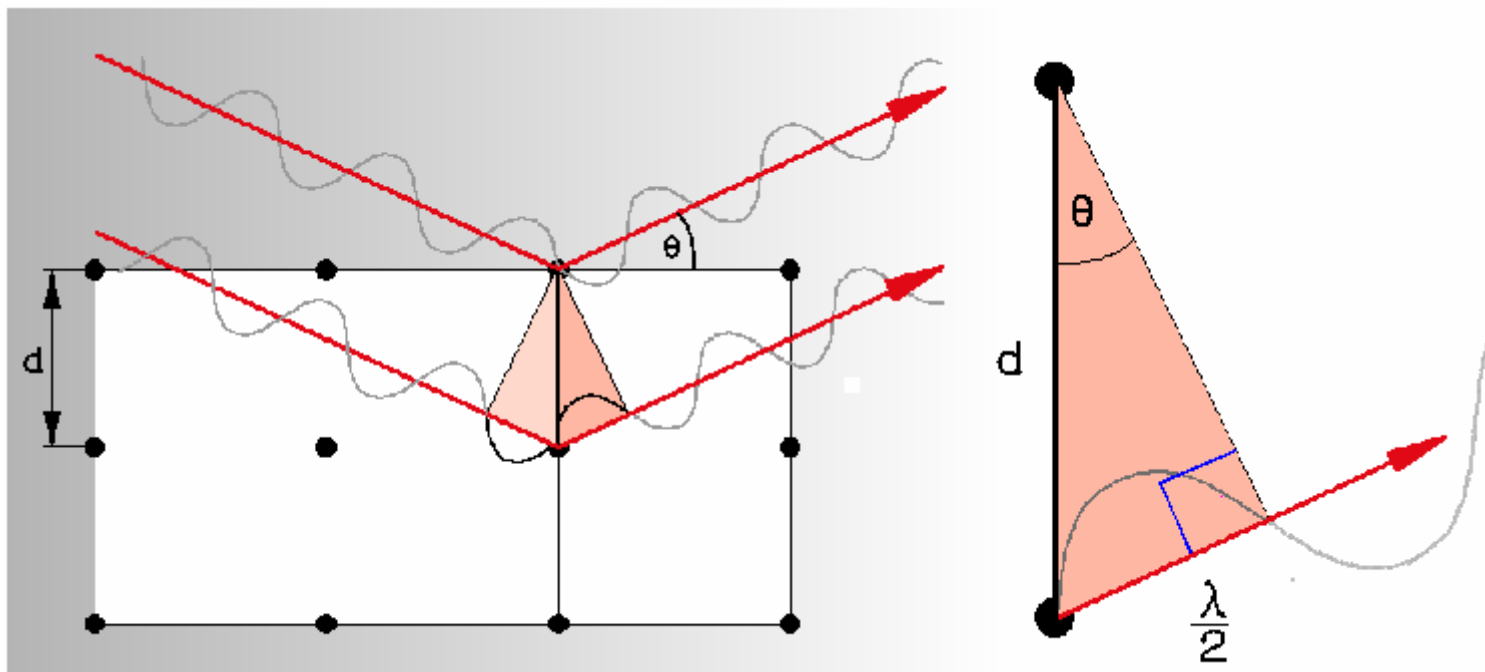


## 晶粒大小分析

晶粒小——→晶面的层数减少——→当角度略偏离布拉格公式时，各层的散射波不能完全相互抵消，即有一定的衍射强度——→衍射线宽化。

晶粒小——→倒易点阵大——→衍射线宽化

点阵畸变——→衍射线宽化

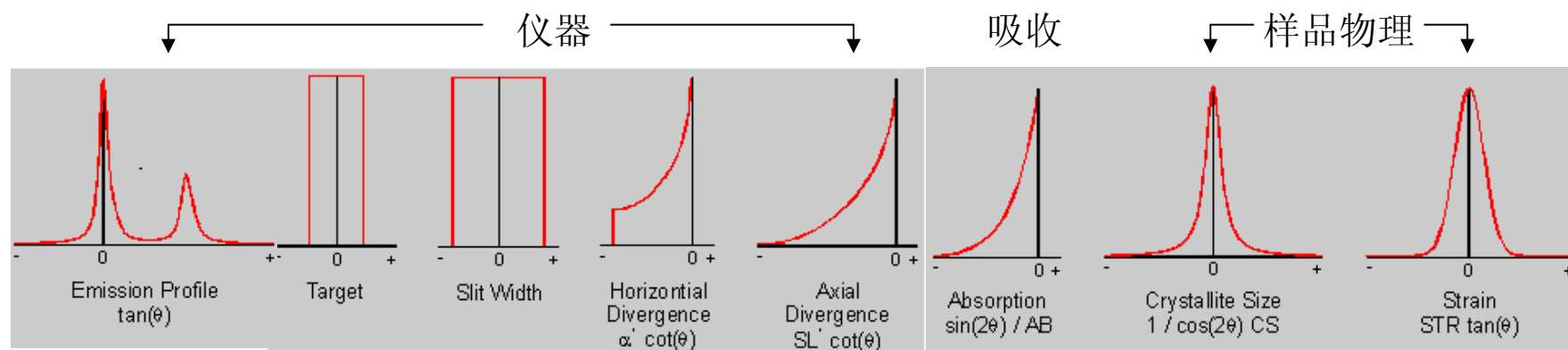




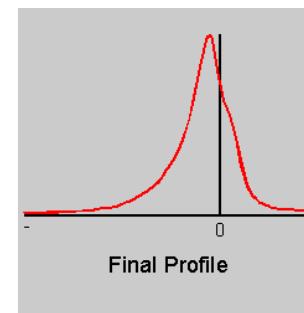
# 晶粒大小分析

## 衍射线宽度（线形）的来源：

衍射仪固有线宽：焦点（光源）有宽度      平试样+入射有水平发散度（半聚焦）  
探测狭缝有宽度  
垂直（轴向）发散度（光源、样品、接收系统 都有高度）  
不可避免，否则强度趋近于零，样品也无法制作（不同衍射角处聚焦半径不同）  
样品吸收（透明度）：不同深度处都产生衍射  
样品物理宽度： 样品结晶不完美，不是完美晶体，缺陷（微观应变应力）  
晶粒尺寸过小



上述所有原始线形的卷积合成  
产生最后所测得的线形



## 晶粒大小分析

样品物理线形的求解：

实际测得的样品衍射线形 — 仪器线形 = 样品物理线形

“ — ” 代表反卷积

困难的是如何得到所求衍射线角度处的仪器线形。过去的办法是寻找同一物质的完美晶体，而这几乎是不可能做到的。因此过去均采用近似法，不能严格求解。

仪器线形的获得：

实验法：1990年清华材料中心实验室推出，并以商业化程序推广。

用近完美晶体（例如单晶硅研磨成的细粉）进行衍射。

认为它没有物理宽化，则其线形即为仪器线形。它有各角度的衍射线，求其各线形参数随角度的变化关系，则可得任意角度的仪器线形

计算法：1999年国外大公司推出商业化程序

由焦点形状，发散狭缝宽度，样品尺寸，垂直发散度，样品吸收系数，接收狭缝宽度和发射谱线形计算而得

晶粒大小：

谢乐公式：

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{其中 } k = 0.94 \quad \beta = \text{物理线形半高宽（弧度）}$$

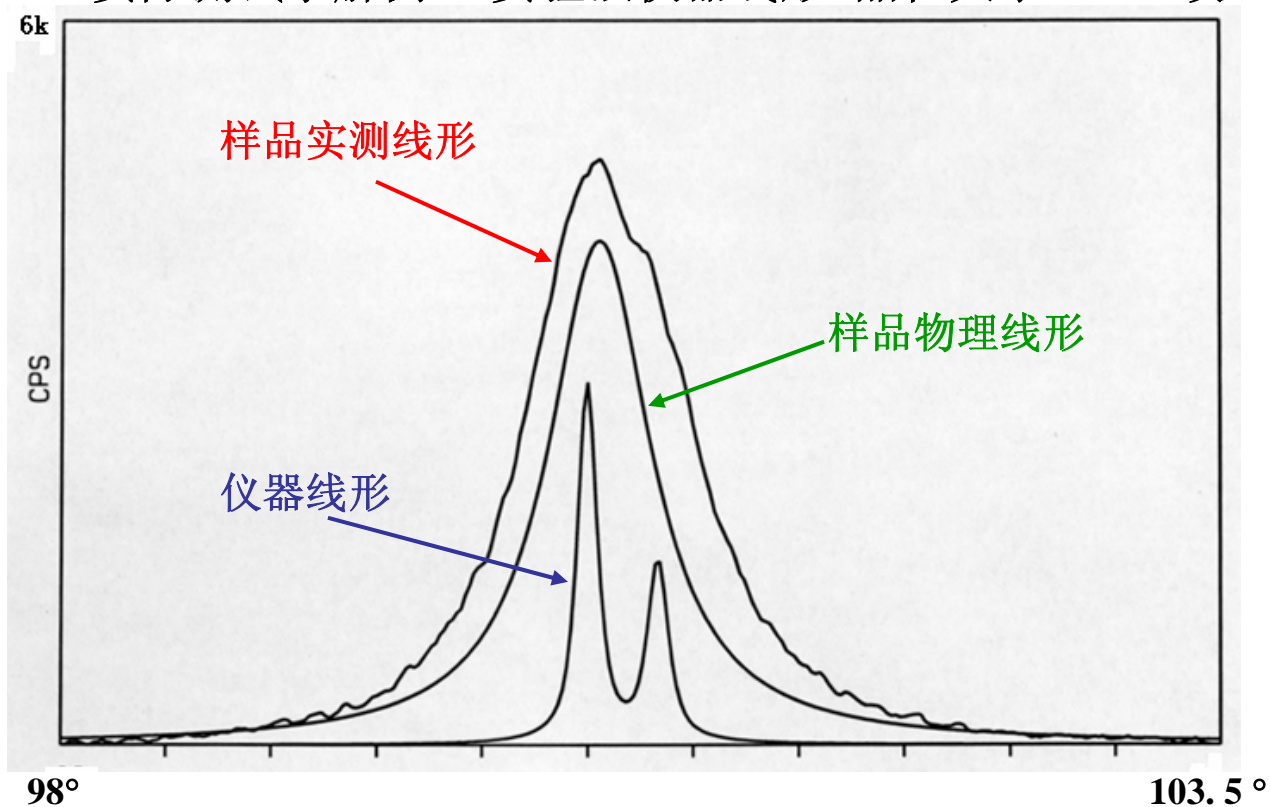
## 晶粒大小分析

由于是：实际测得的样品衍射线形 — 仪器线形 = 样品物理线形

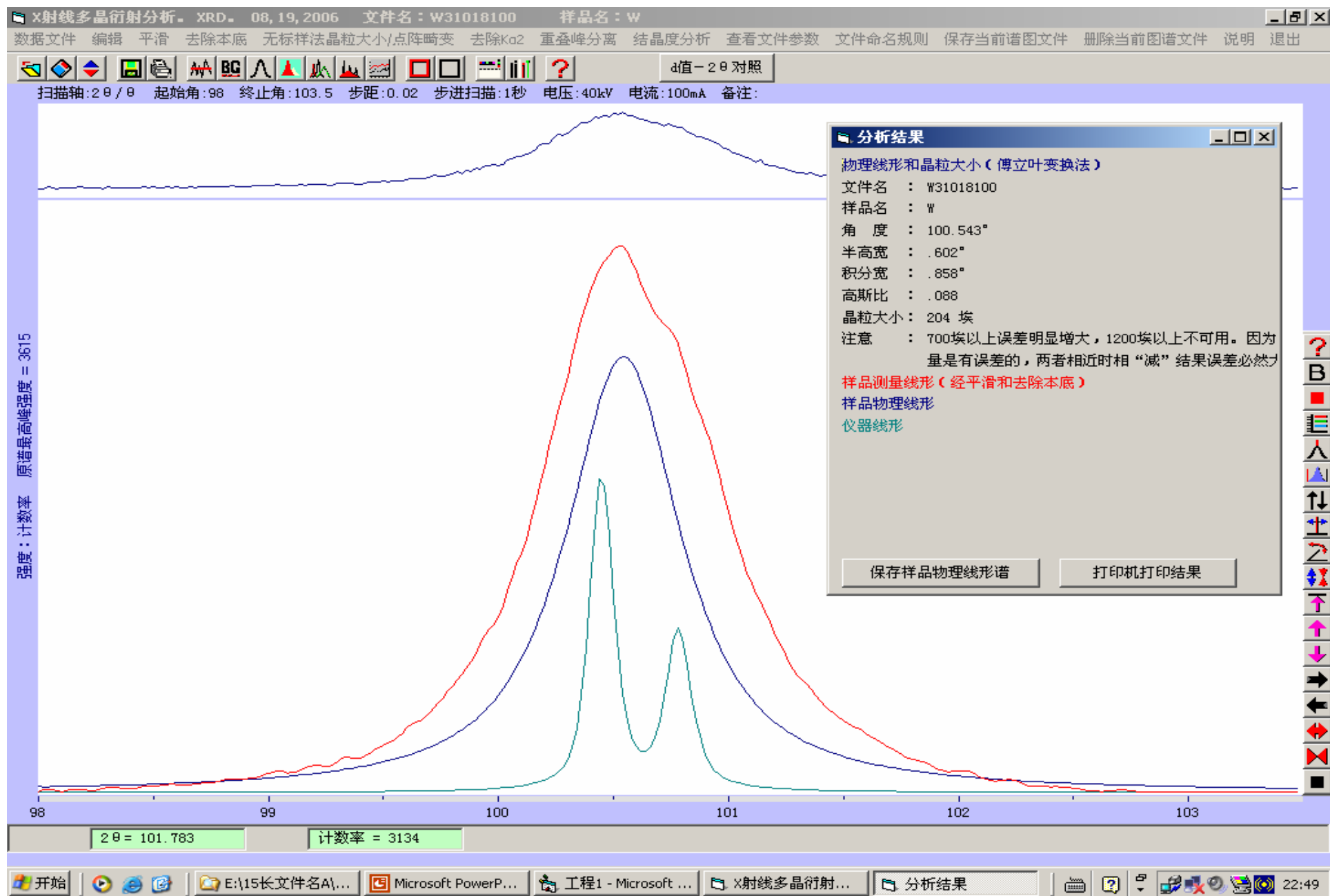
而实测线形和仪器线形都有误差，当两者相差很小时，结果必然不可靠。

用傅立叶变化求解也不稳定。所以实际最大只能用到**1000埃**左右

实际测试求解例：实验法仪器线形 晶粒大小：**207 埃**



## 某晶粒大小分析程序例一结果界面

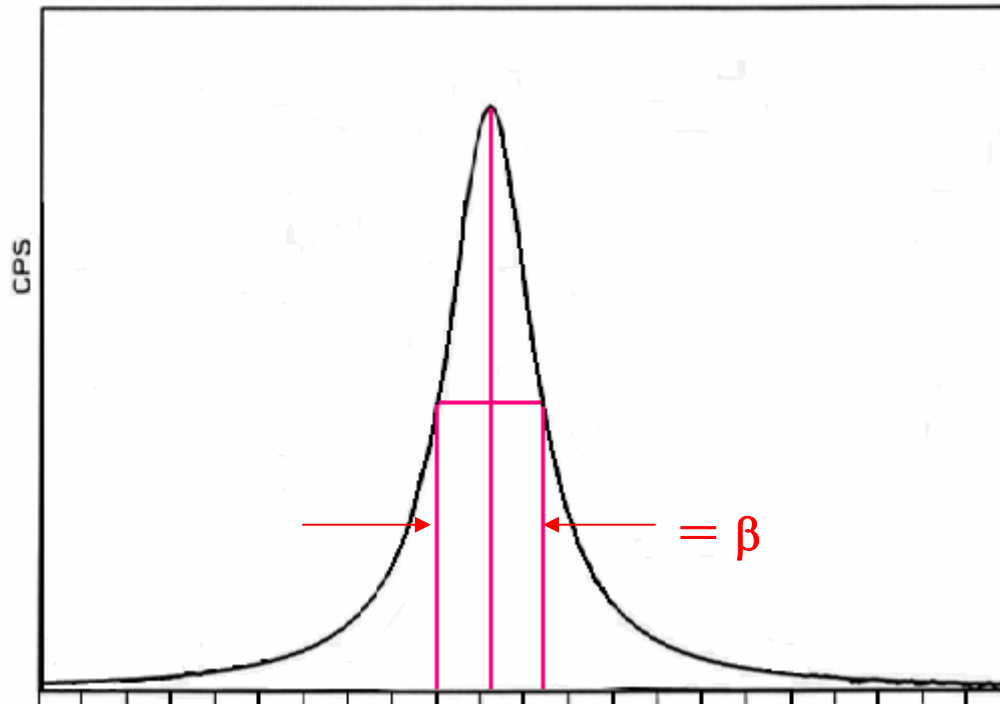


## 线形分析—微观应力

晶体变形后，存在微观应力，也使衍射线宽化。

如图，衍射线半高全宽度为  $\beta$ 。  $\beta = 4\Delta\theta$

又知： $\Delta d / d = -\cot \theta \Delta \theta$ 。 平均应变 =  $\Delta d / d$ 。 平均微观应力 = 弹性模量  $\times$  平均应变  
则可求平均应力



在晶粒大小效应和微观应力同时存在的情况下，需要分离两类宽化效应。

两种效应规律不同

晶粒大小宽化与  $\sec \theta$  及波长成正比

微观应力宽化与  $\tan \theta$  成正比

分析计算各衍射线（不同 $2\theta$ 角度）的线形，可以分离两类效应

微观应变与点阵缺陷紧密关联。由衍射线宽化也可研究缺陷情况。

在特定的材料及处理情况下，也有人研究衍射线宽化与宏观性能的关系

# 点阵参数分析及其应用

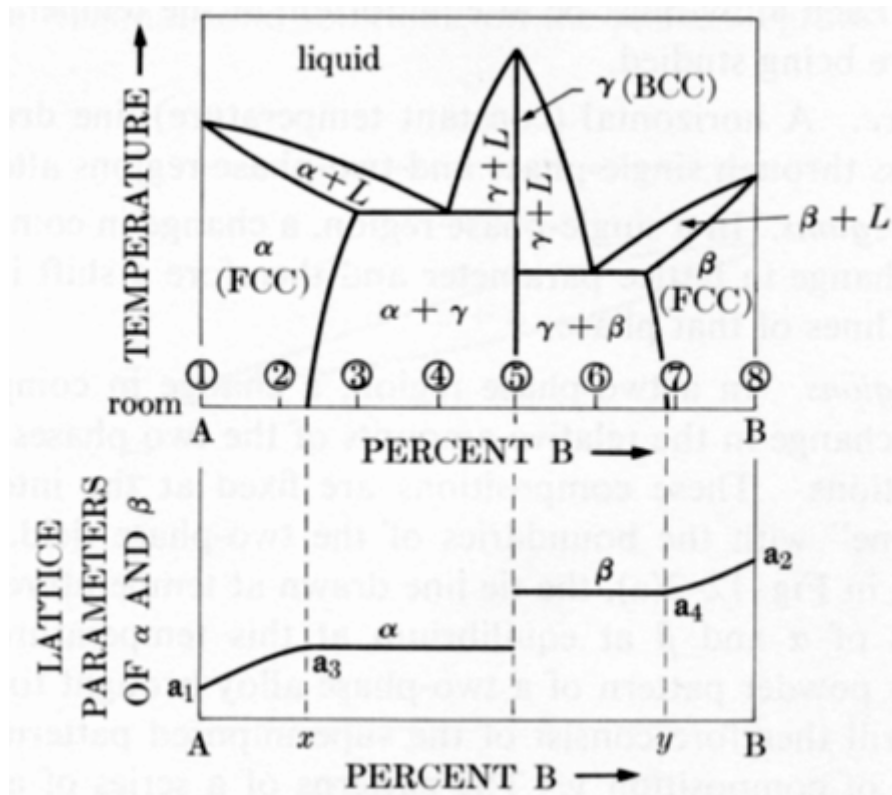
## 平行光器件

## 点阵参数测定及其应用——相界测定

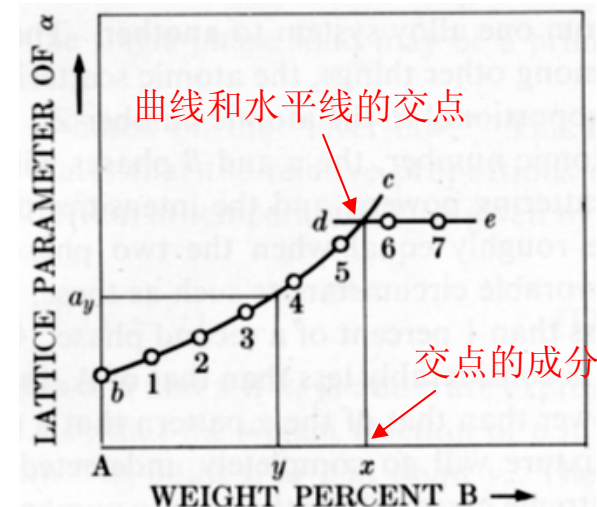
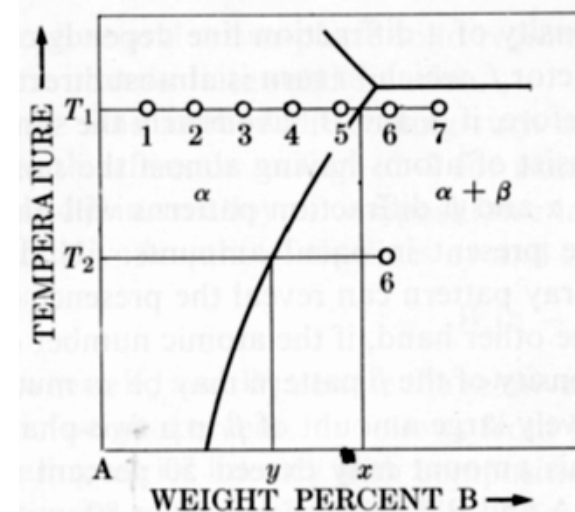
固熔体区：点阵参数随溶质数量而变化

双相区：点阵参数不变，相含量变化

测定 $T_1$ 温度下两个相区的点阵参数的曲线（和直线），其交点的成分即该温度下的相界



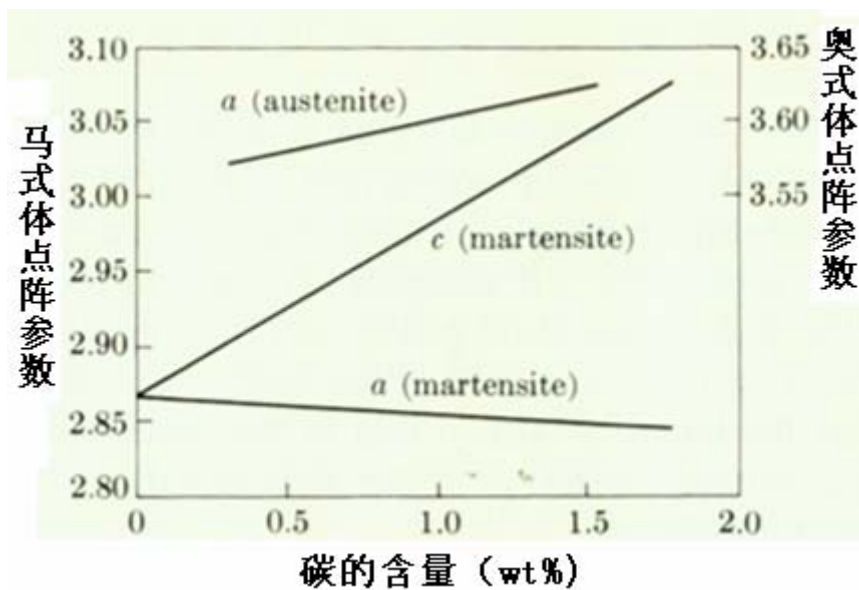
某些工作中，也需由调整成分而调整点阵参数



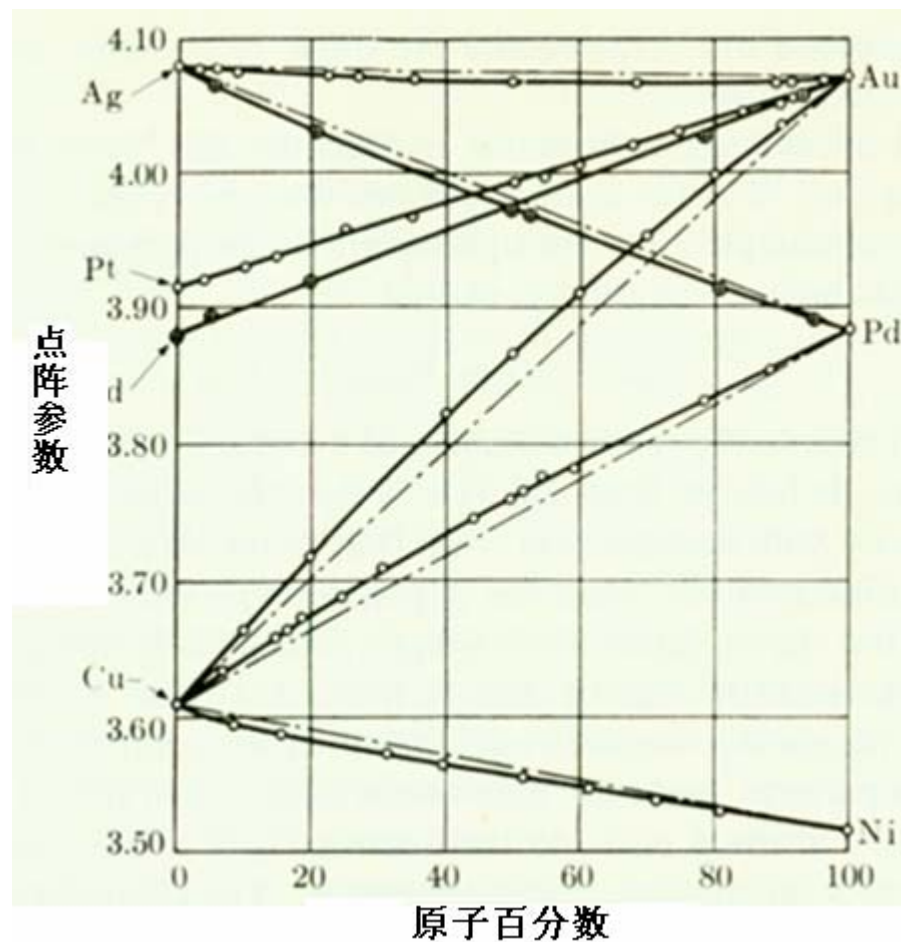


## 点阵参数测定及其应用

淬火钢的点阵参数



连续固溶体的点阵参数变化



## 点阵参数测定及其应用

热膨胀系数测定。各向异性热膨胀系数的测定

测定不同晶面的衍射峰随温度的移动，可以测定不同晶向的膨胀系数

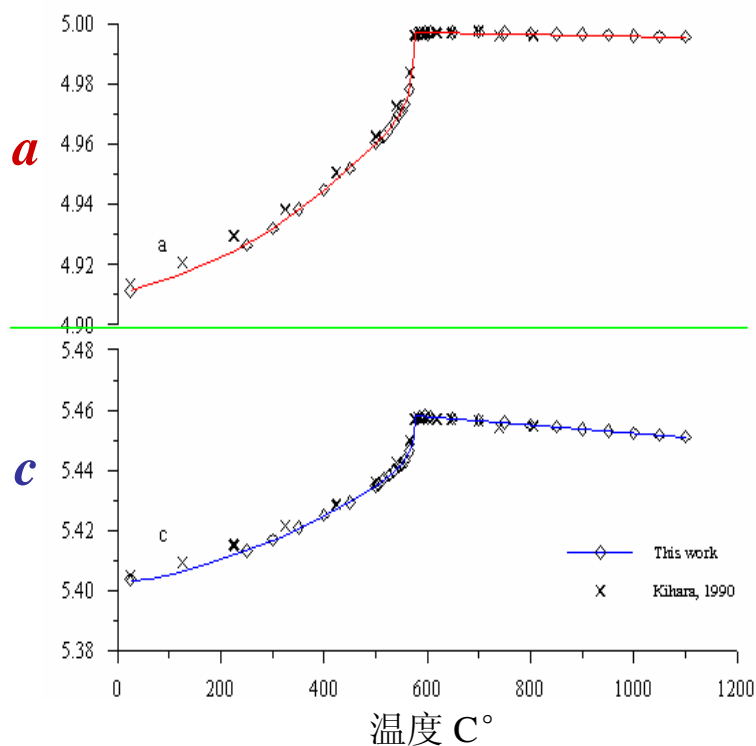
某些工作中需要特定点阵参数或热膨胀系数的材料

如不同材料的封接，需要热膨胀系数相同以减少升温或降温时的热应力。

如玻璃—金属的封接需要考虑热膨胀系数相同

如器件中不同功能层在工艺过程中温度变化时的膨胀和收缩的差异会造成内应力。因此要选择适当的材料和适当的工艺过程和工艺参数

如基体和外延膜的点阵参数失配影响外延膜的完整性和性能。要选择适当的基体材料、过度层材料，甚至调整某材料的点阵参数

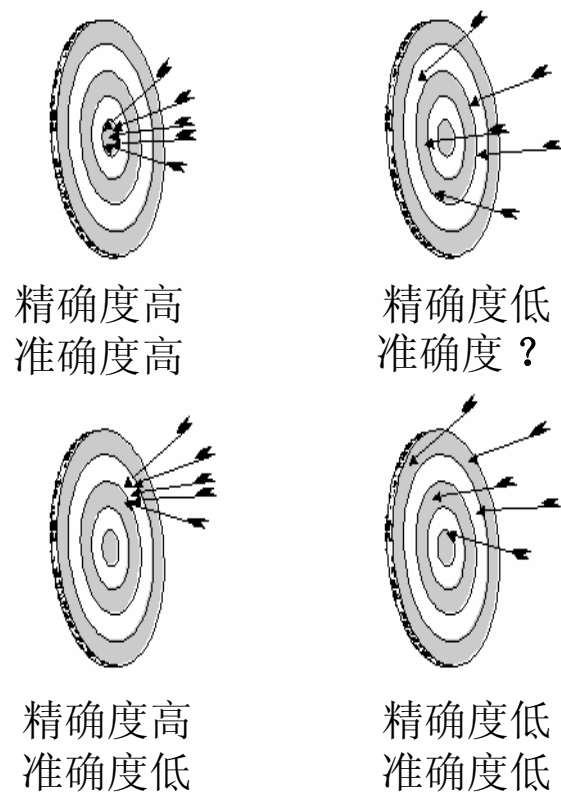


石英的热膨胀系数

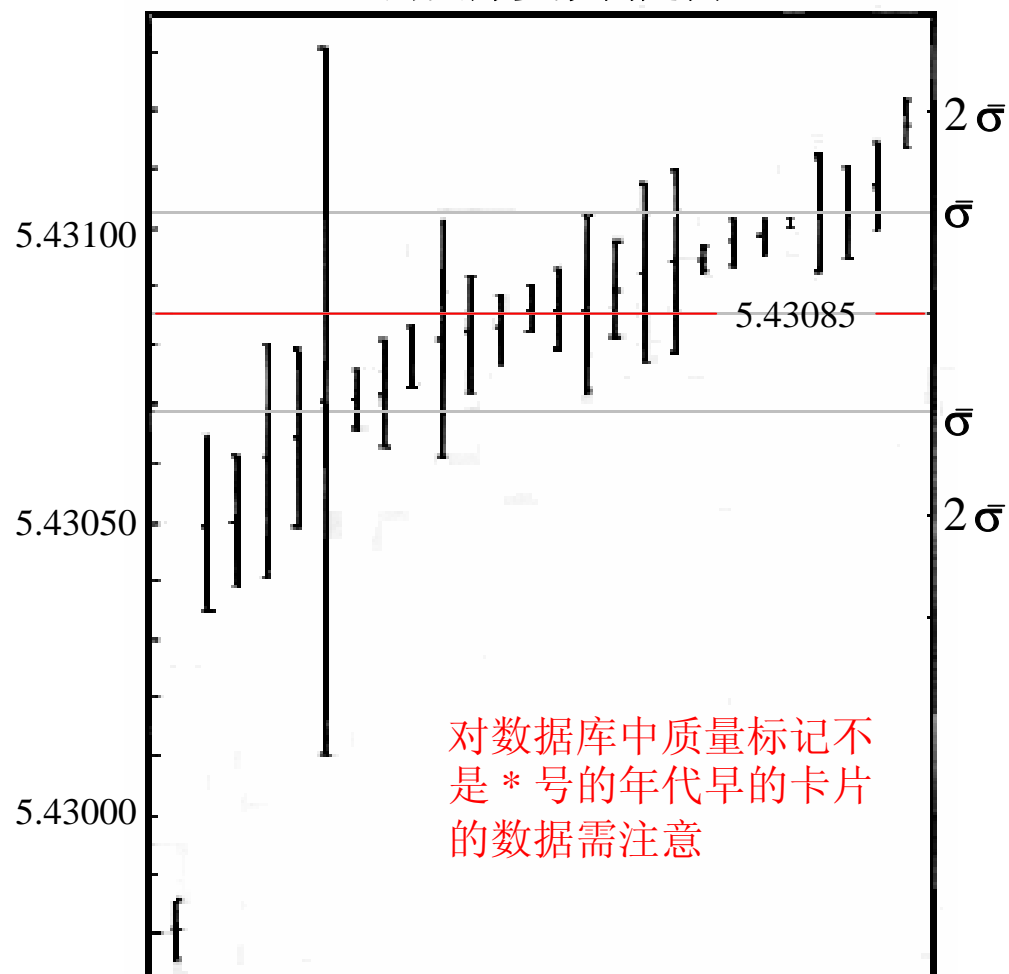
## 点阵参数测定

精确和准确的测定点阵参数对很多分析目的有较大作用

一些数据误差大。历史上曾有多国16个实验室共同测定同一立方系标样。相互误差大，结果如下，其标准误差达 0.0017 埃。



Si 的点阵参数测定例



## 点阵参数测定

基本考虑:

尽可能采用高角度衍射线

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \text{布拉格公式}$$

$$\Delta d / d = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$$

测量误差来自角度测量误差 $\Delta \theta$

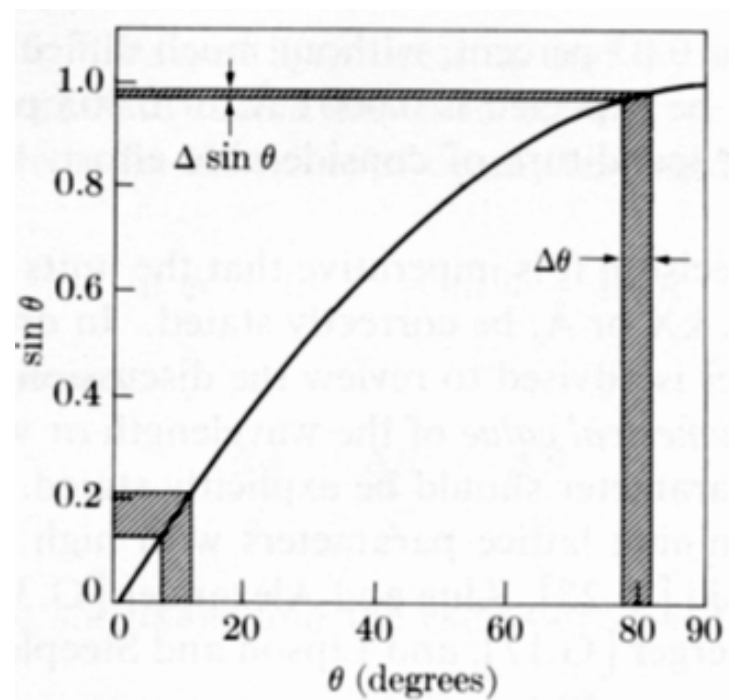
$$\theta \uparrow \longrightarrow \operatorname{ctg} \theta \downarrow$$

$$\theta \Rightarrow 90^\circ \longrightarrow \operatorname{ctg} \theta \Rightarrow 0 \quad \& \quad \Delta d \Rightarrow 0$$

单独一条衍射线的偶然误差大

测多条衍射线

以适当形式外推来尽可能减少结果  
误差



## 点阵参数测定

### 点阵参数测量误差来源:

仪器调整误差: 主要是: **20 零度调整误差**

衍射几何偏差: 主要有: 样品透明偏差、平样品+半聚焦偏差、样品表面离轴误差、垂直发散偏差

主要偏差都与  $\cos \theta$  或  $\operatorname{ctg} \theta$  成正比, 利用外推减小

实验误差: 主要有: **样品表面离轴误差** (样品制作不好、表面不平整、安放不好)、晶粒粗大误差、计数统计误差

物理偏差: 主要有: 温度误差、波长准确度误差、光程吸收误差

仪器固有误差: 主要有 **20 刻度误差**、样品台定位面制造误差

### 要注意工作性质:

自己多个样品, 同一仪器, 当时相互比较

*主要注意测量误差*

自己多个样品, 同一仪器, 不同时间测量相互比较

*要注意仪器调整误差*

与他人工作结果比较

*除物理误差外, 都要注意*

求真值 (逼近真值)

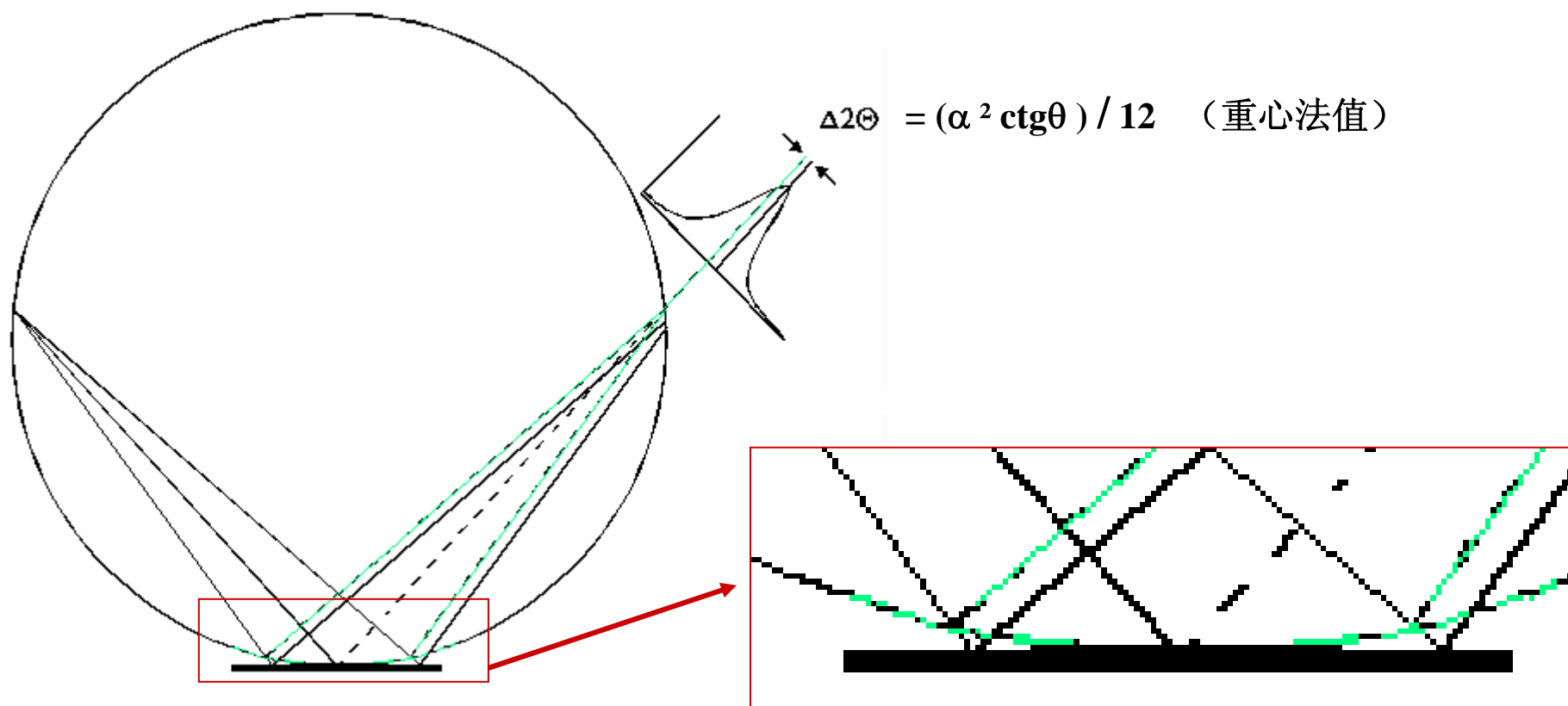
*都要注意, 需非常仔细*

**工作类型向下变, 工作量急剧加大**

**国内有已推广使用的软件**

## 点阵参数测定：平试样+水平发散度造成的误差

样品表面并不全在聚焦圆上而在聚焦圆外，造成实测衍射角偏低  
精确测定时X射线的发散度应不大于**0.5度**

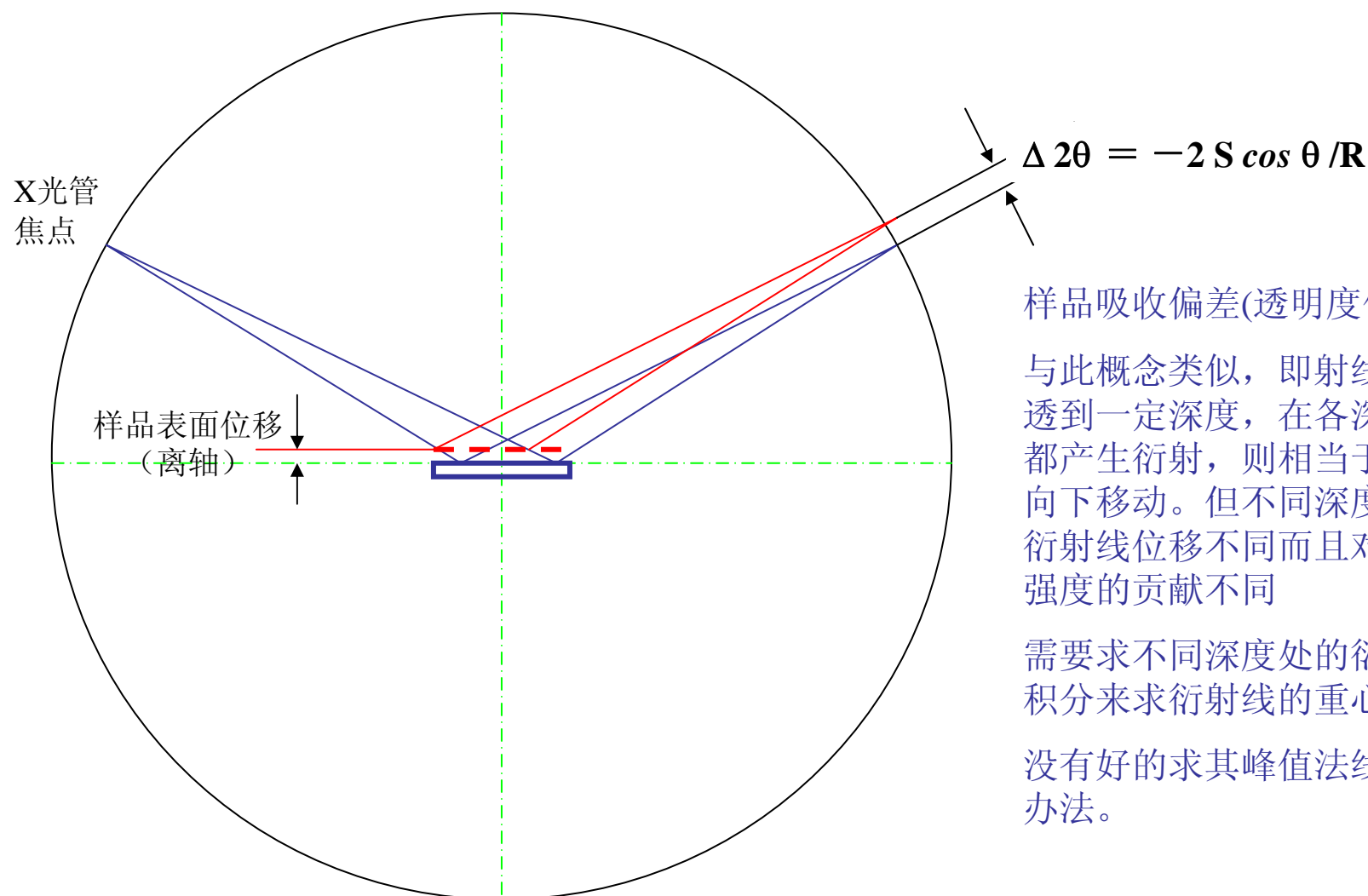


## 点阵参数测定： 样品表面离轴偏差

样品表面不经过衍射仪轴线，造成角度测量误差。需要仔细制作样品

此误差可以籍外推到 $2\theta = 180$ 度消除

但实际上往往难以得到具有适当衍射强度的数条高角度线



样品吸收偏差(透明度偏差)

与此概念类似，即射线可穿透到一定深度，在各深度处都产生衍射，则相当于样品向下移动。但不同深度处的衍射线位移不同而且对衍射强度的贡献不同

需要求不同深度处的衍射的积分来求衍射线的重心。

没有好的求其峰值法线位的办法。



## 点阵参数测定： 垂直发散偏差

对于常规多晶衍射：

样品具有一定的高度和宽度

光源具有一定的垂直发散度（在衍射仪轴方向上的发散度）

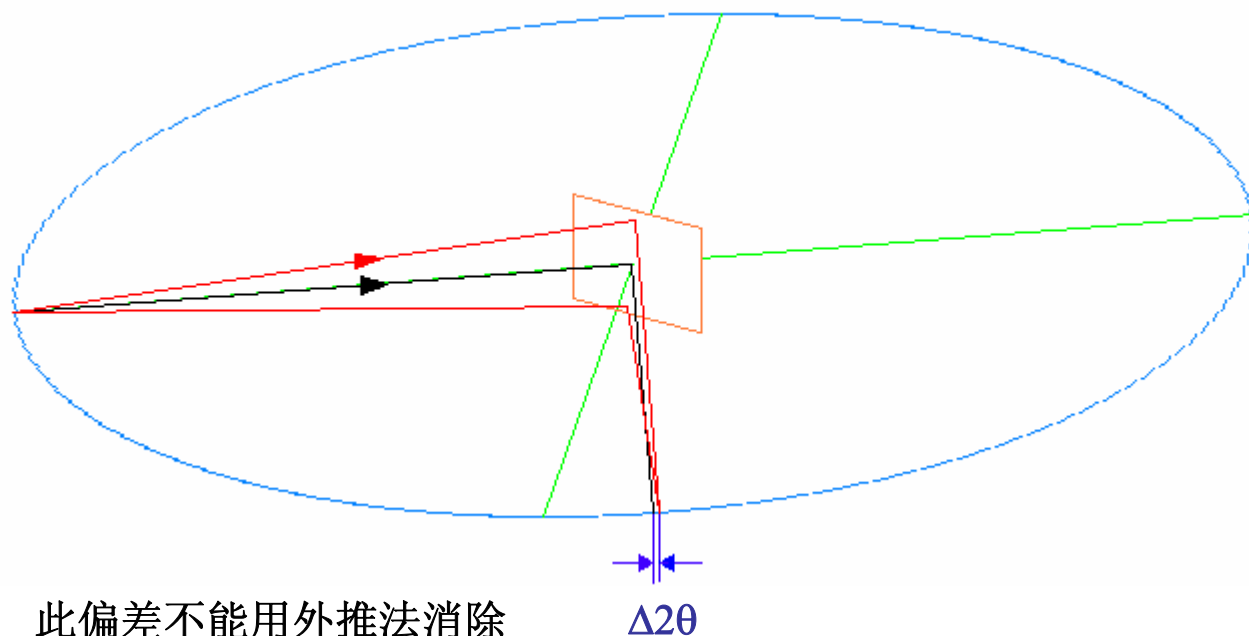
垂直发散度使得在赤道上首次得的衍射角偏小

黑衍射线和红衍射线的实际衍射角都是相同的  $2\theta$ ，这是由布拉格公式决定的。

但红衍射线的入射线和衍射线构成的平面不是赤道平面，它在赤道上的投影就小于真实的  $2\theta$

为使此误差不致过大，粉末衍射仪上都装有入射和衍射光路的 Soller 狭缝。

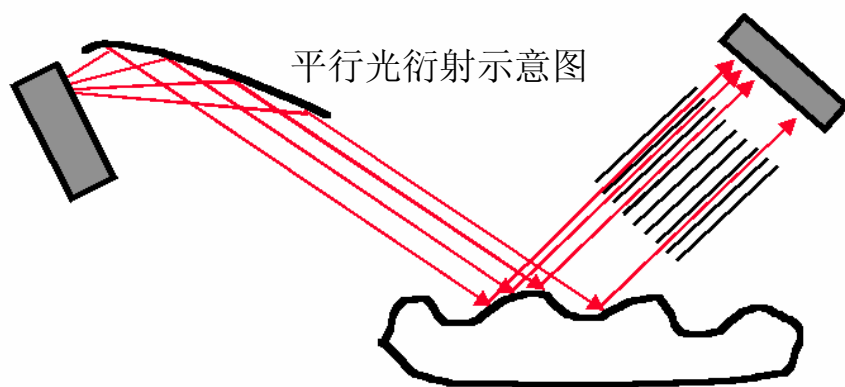
Soller狭缝的发散度一般为1.2—4.5度（大、小的利弊）



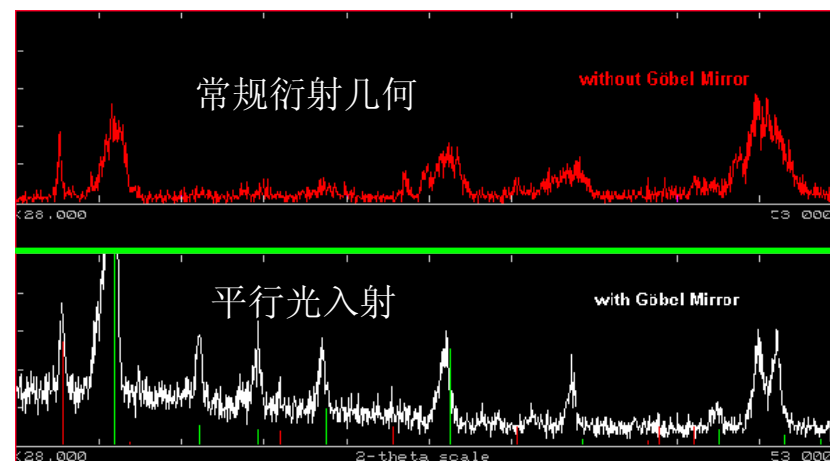
## 点阵参数测定

利用平行光束入射，并在衍射光程中使用平行于轴的平行狭缝，可以在样品表面位移或样品表面粗糙射，仍然得到比较准确的衍射线位置。

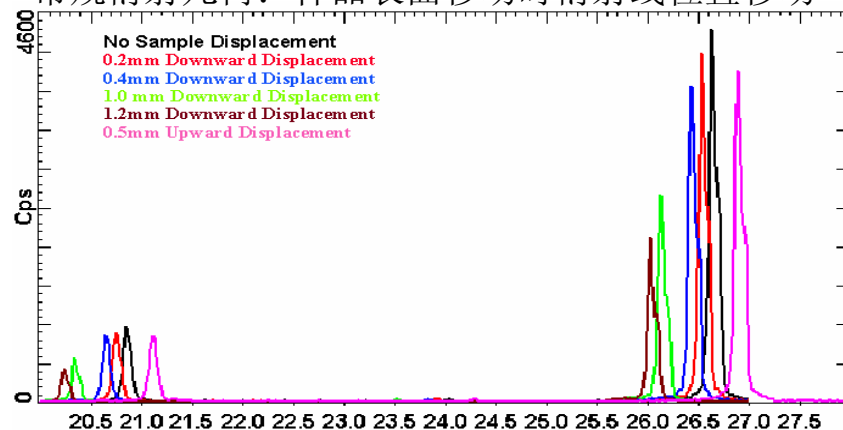
它对表面粗糙的样品，可改善分辨率



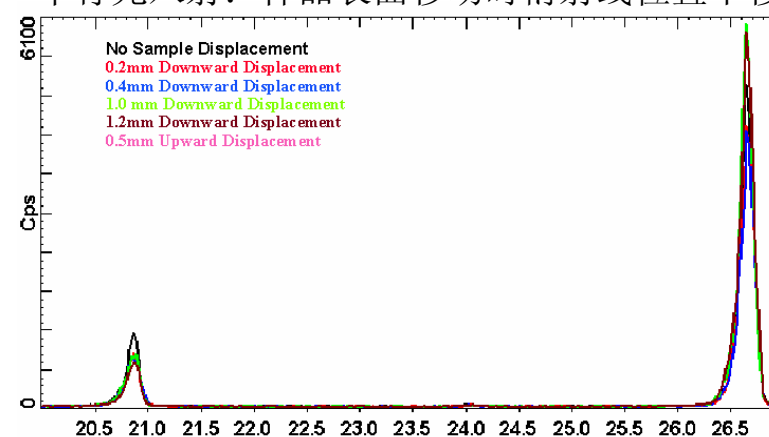
粗糙表面样品例



常规衍射几何：样品表面移动时衍射线位置移动



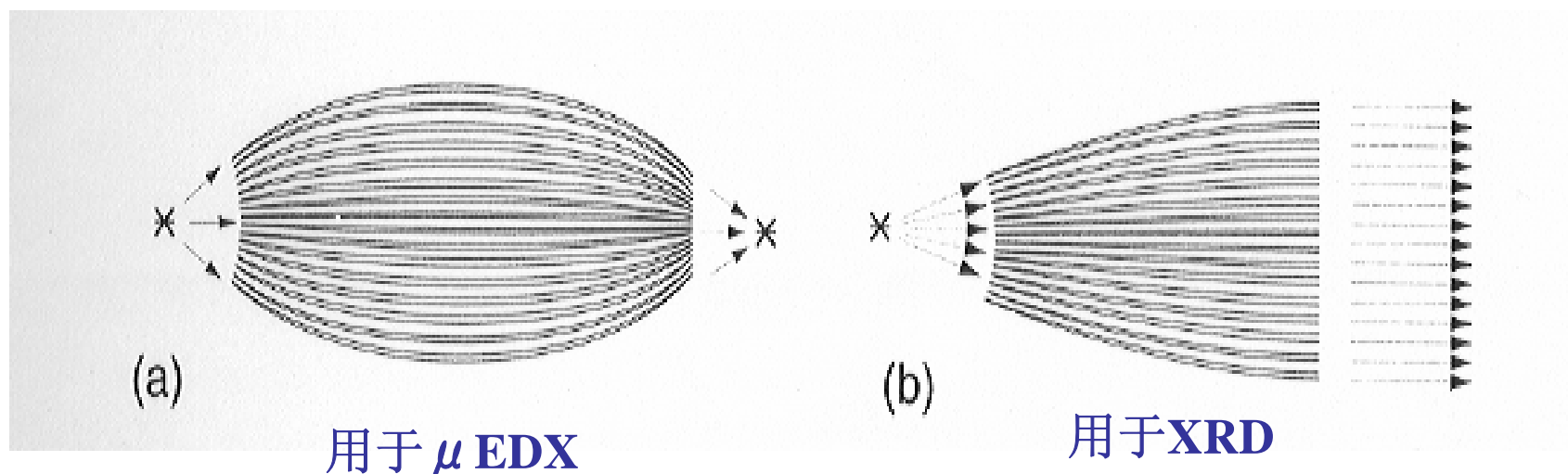
平行光入射：样品表面移动时衍射线位置不移动



## 更充分的利用光源

### 多毛细管平行（或聚焦）光束光学系统

将大量毛细管紧密排列成阵列如下图，使大立体角（总强度很大）的X射线进入很多个中空的通道(毛细管— **capillary**)，X射线在各条弯曲的通道中一边重复地产生全反射，一边前进，从另一端出口射出。从点光源出射的是平行的X射线，或者聚焦在另外一个点（点光源）。

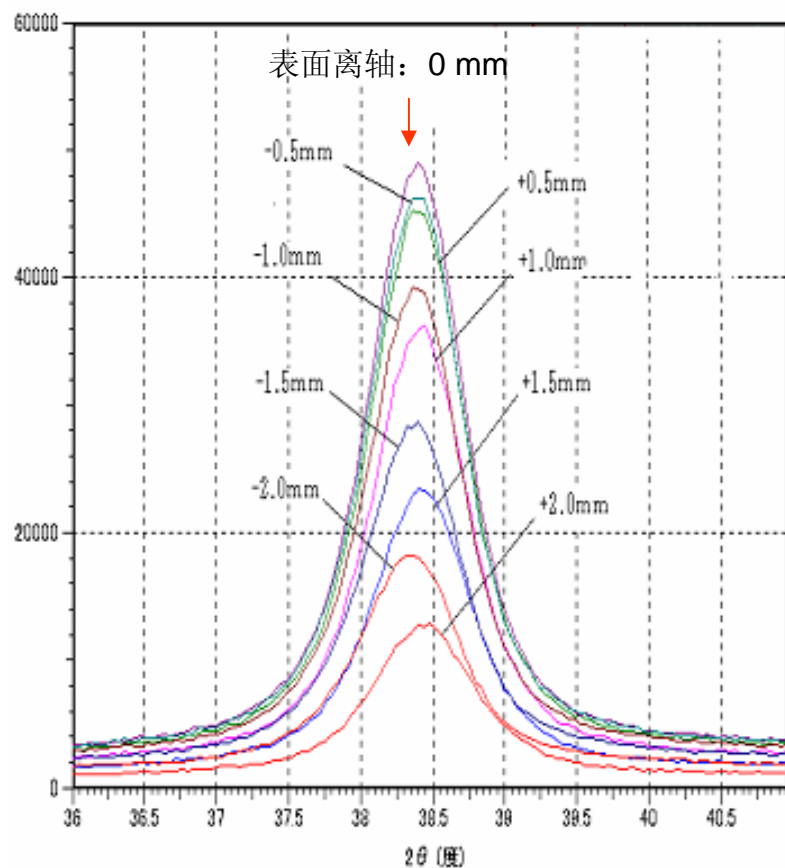


发明——发展

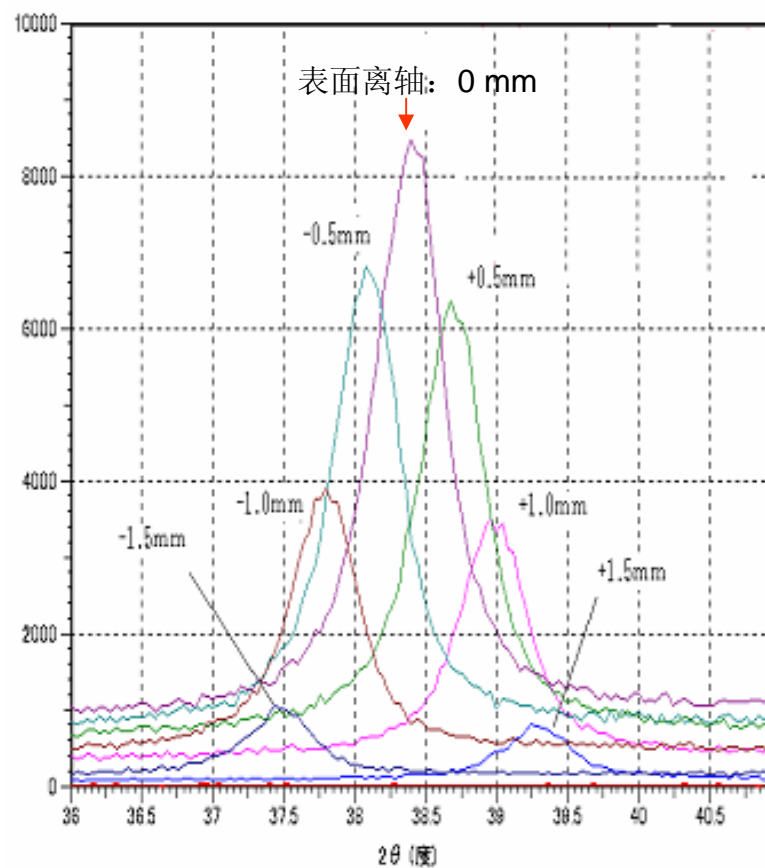
## 样品表面离轴误差—平行光入射的优点

多毛细管法是平行光入射，在理论上是不产生误差。

实际上还是在 $\pm$ 几mm的范围内有 $\pm 0.02^\circ$ 的误差。



毛细管



常规光路

# 某点阵参数计算程序例

点阵参数计算 (文件名后缀 RVR) . XRD. 0510 ed. 04, 30, 2006

文件 结果输出 2θ-d 值转换 晶面间距计算 使用说明 说明 退出

文件名 : mononaaa 样品名 : 350632 测试及样品说明 : 样品处理及测量史 (暂不能输入)

波长 (埃) : 1.5405981  
晶系 : 5: 单斜  
空间群符号及群号 : P2  
d 值允许误差 : ± .001  
H K L 值允许误差 : ± .03  
权重函数 : 4  
第五函数中的方次 t 值 : 0  
峰位置表示类型 : 3  
计算初始值类型 : 2

以下述点阵参数作为计算初始值  
 $a = 7.1568$   
 $b = 7.3018$   
 $c = 7.2481$   
 $\alpha = 90$   
 $\beta = 120.588$   
 $\gamma = 90$

以下述已标定 H K L 的衍射峰位作为计算初始值

序号	H	K	L	2θ
1	1	0	0	14.343
2	0	1	1	18.673
3	-1	1	0	18.849
4	-1	1	2	27.455
5	-2	1	1	27.805
6	0	2	1	28.291
7	-2	2	1	35.108
8	2	1	1	40.587
9				
10				

注意:  
独立衍射峰数必须 > 独立点阵参数数 + 1. 最多10个。  
如: 立方系至少 2 个 三斜系至少 7 个  
如: 110 和 220 衍射线只能算1个。  
程序不检查此事, 如输入错误会死机。  
如偏差太大会死机

在下面输入实际测试而需要计算的衍射峰位。  
其类型必须符合最左边规定的“峰位置表示类型”  
各峰2θ顺序为: (一行一峰)  
注意: 最后一行后要回车。

14.371  
18.668  
27.454  
27.805  
28.303  
28.969  
35.094  
40.595  
45.013  
45.563  
45.869  
57.433  
58.497  
58.787  
60.022

计算结果:

	a	b	c	α	β	γ
误差: ±	7.157238 1.62 *E-04	7.302193 1.65 *E-04	7.250082 1.64 *E-04	90 0	120.593 3.07 *E-03	90 0

序号	H	K	L	实测 2θ	计算 2θ	Δ2θ	实测 d	计算 d	d值相对误差
1	1	0	0	14.3710	14.3710	.0000	6.158345	6.158356	-1.70 *E-06
2	-1	1	1	18.6680	18.6673	.0006	4.749380	4.749547	-3.51 *E-05
3	-1	1	2	27.4540	27.4533	.0007	3.246153	3.246239	-2.63 *E-05
4	1	1	1	27.8050	27.8044	.0005	3.205967	3.206031	-1.97 *E-05
5	0	2	1	28.3030	28.3024	.0006	3.150679	3.150746	-2.13 *E-05
6	2	0	0	28.9690	28.9680	.0009	3.079741	3.079843	-3.29 *E-05
7	-2	2	1	35.0940	35.0929	.0011	2.554990	2.555068	-3.05 *E-05
8	2	1	1	40.5950	40.5961	-.0012	2.220558	2.220496	2.66 *E-05
9	-2	3	1	45.0130	45.0145	-.0015	2.012337	2.012275	3.09 *E-05
10	-2	2	3	45.5630	45.5634	-.0005	1.989317	1.989299	8.74 *E-06
11	3	1	0	45.8690	45.8702	-.0012	1.976755	1.976707	2.41 *E-05
12	2	2	2	57.4330	57.4328	.0001	1.603200	1.603204	-2.89 *E-06
13	-2	4	2	58.4970	58.4967	.0003	1.576548	1.576556	-5.06 *E-06
14	-3	3	0	58.7870	58.7867	.0003	1.569461	1.569469	-5.08 *E-06
15	4	0	0	60.0220	60.0215	.0004	1.540086	1.540097	-6.96 *E-06

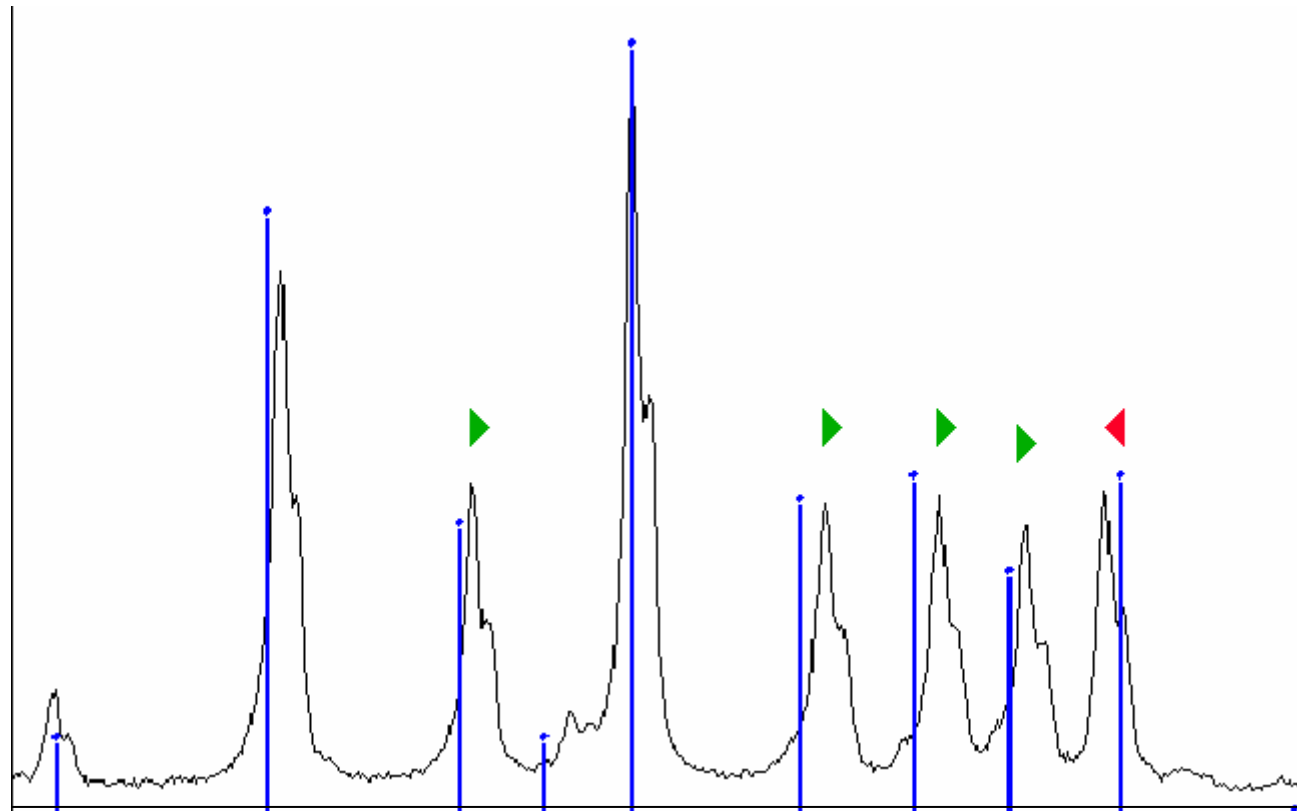
设置完毕, 进行计算

## Rietveld 法一点阵参数

由晶体结构（包括各原子位置）计算衍射谱；调整结构去拟合实验谱  
从而得到详细结构。从而得到点阵参数

点阵参数各向异性变化

一般方法计算困难时，用此方法可得较好结果



# 全谱拟合结构分析

## （Rietveld法）

可作结构变化分析、定量分析等



## 全谱结构拟合分析—Rietveld法

由晶体结构（包括各原子位置，空位，间隙等），计算整个衍射谱；调整结构去迭代计算拟合实验谱，从而得到所含各个物相的详细结构和含量。

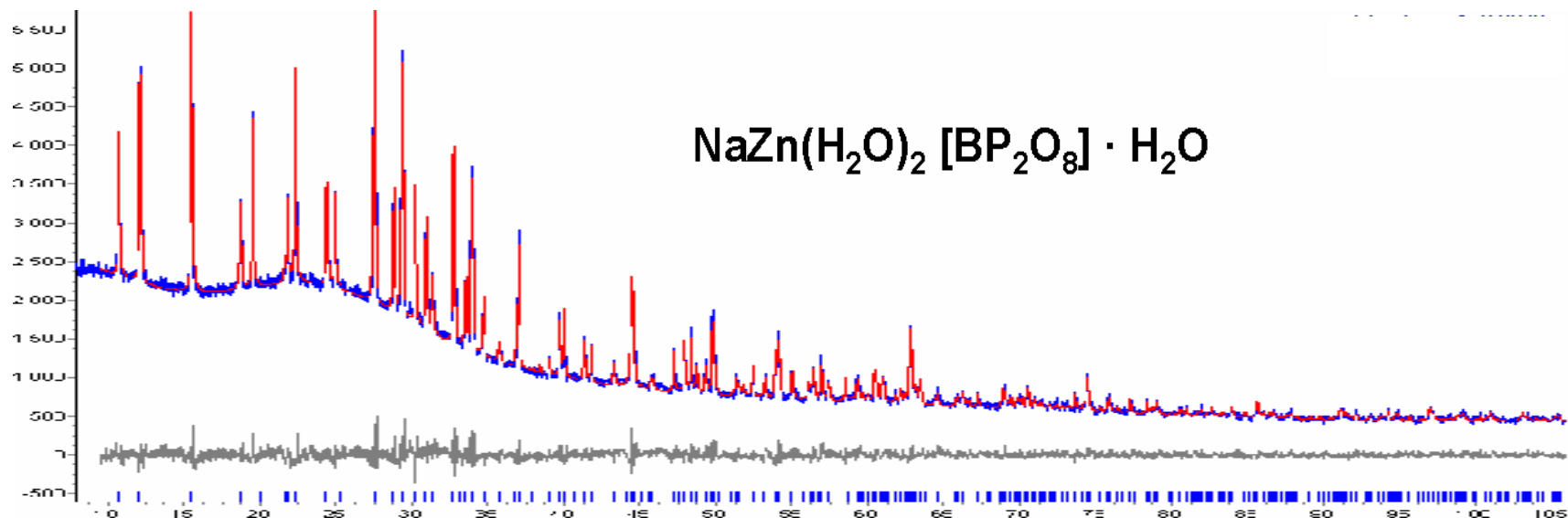
拟合全谱要用到衍射谱的每个点的测试强度，即包括了衍射线的位置、强度和线形等全部综合衍射信息。则由这些衍射信息所能得到的结果都可得到。

需要：熟悉晶体学的知识

知道所含各个物相的结构

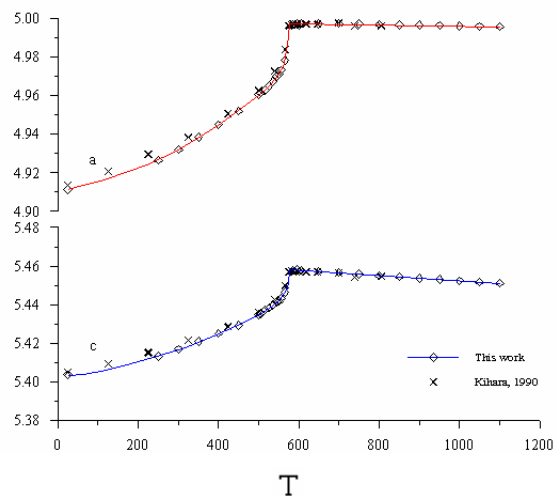
知道所用仪器的线形

测量：误差足够小的谱。时间长。必须是步进扫描

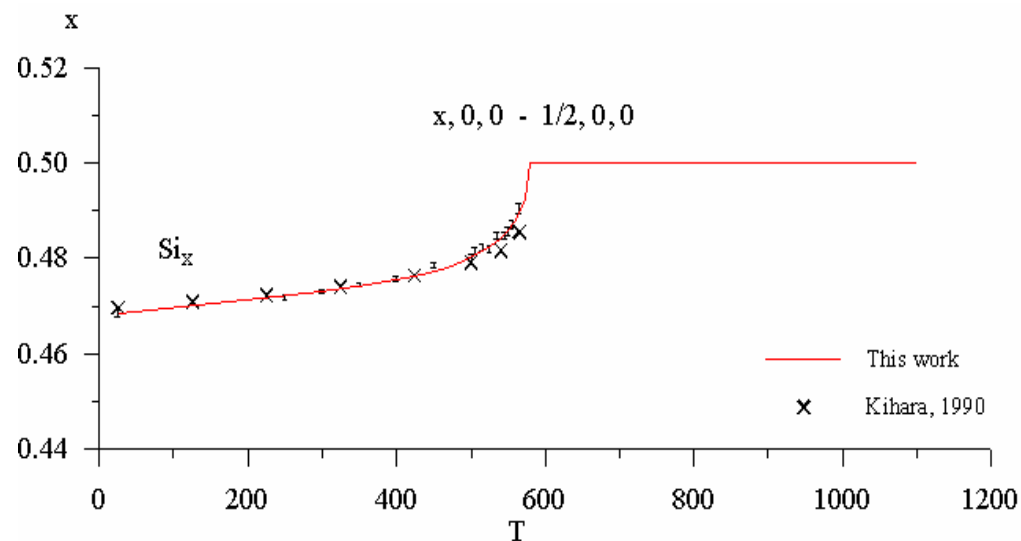


# Rietveld法分析例一石英的热膨胀及原子位置

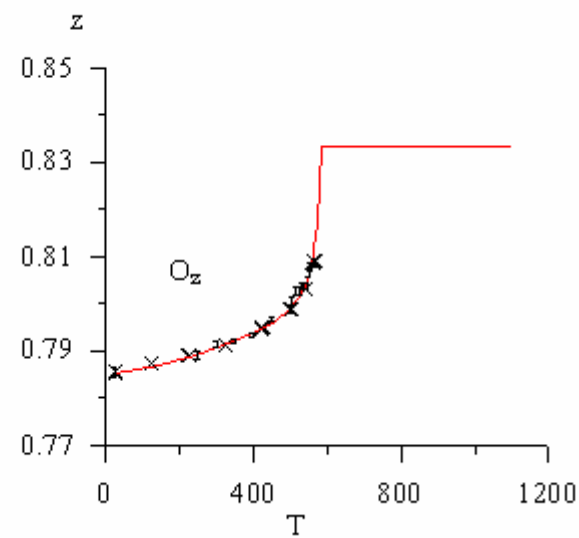
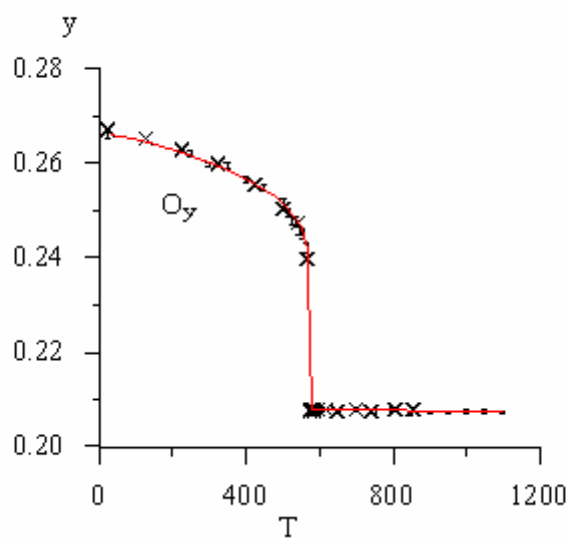
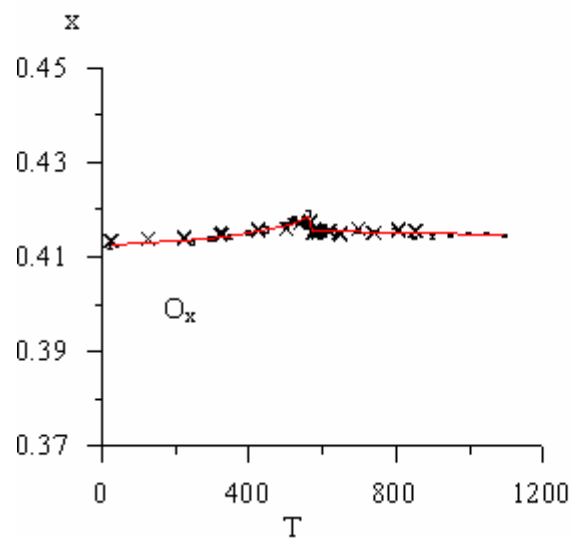
## 石英的热膨胀系数



## 石英中Si的x坐标与温度的关系



## 石英中O的x, y, z坐标与温度的关系

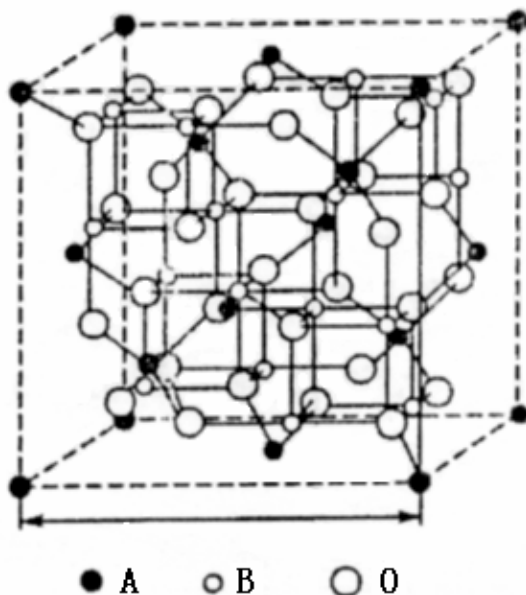


## Rietveld法分析例—NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>还原分解CO<sub>2</sub>反应

密封体系内CO<sub>2</sub>分解。用氧缺位铁酸盐还原分解CO<sub>2</sub>

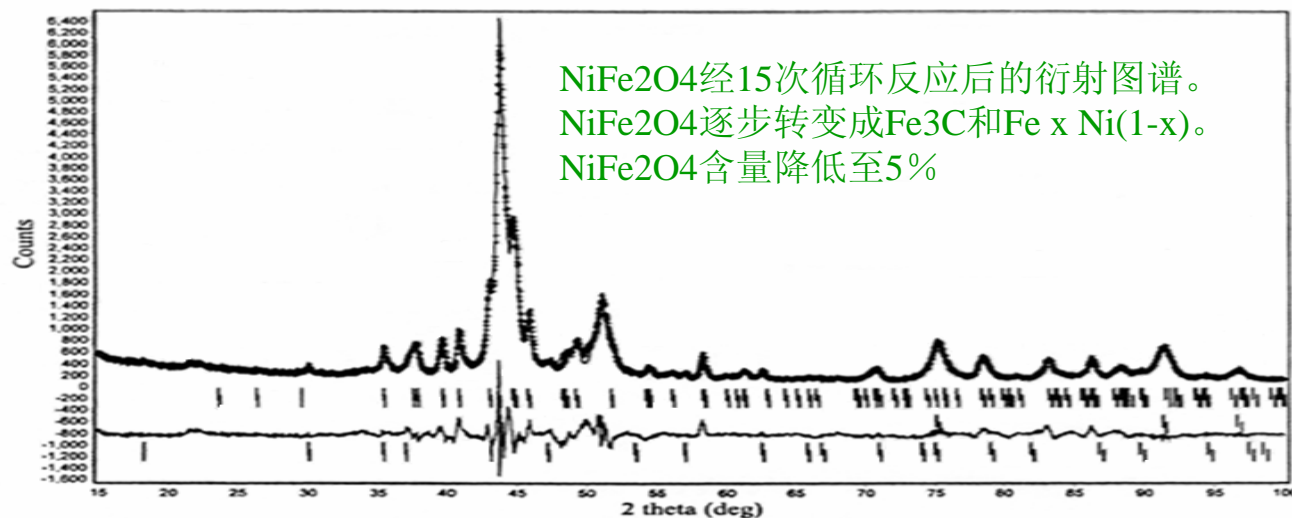
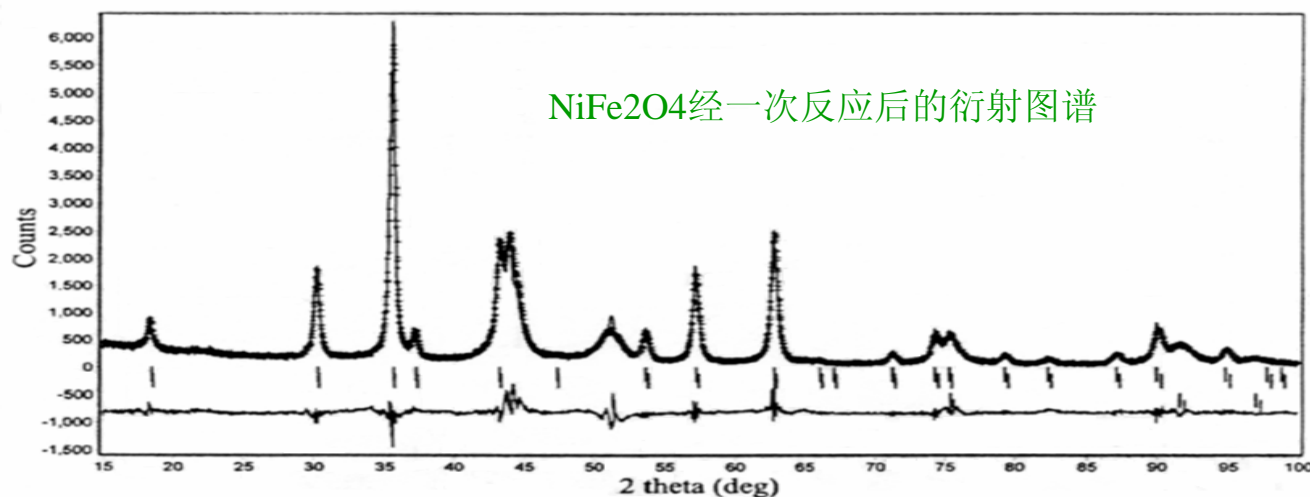
研究 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在多次循环反应后的结构变化

尖晶石型Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>单胞结构



8个Fe<sup>3+</sup> 占据四面体位置A

8个Fe<sup>3+</sup> 和8个Fe<sup>2+</sup>占据八面体位置B



# 择优取向分析

## (结构，取向度)

## 择优取向（织构）分析

织构：各个晶粒的某晶面的方位在空间中的分布不是随机（均匀）的，而是相对优先排列在某种方位及其周围。例如某晶面倾向平行于样品的表面

形成：如 金属的应力加工：轧制，拉丝，挤压，旋压

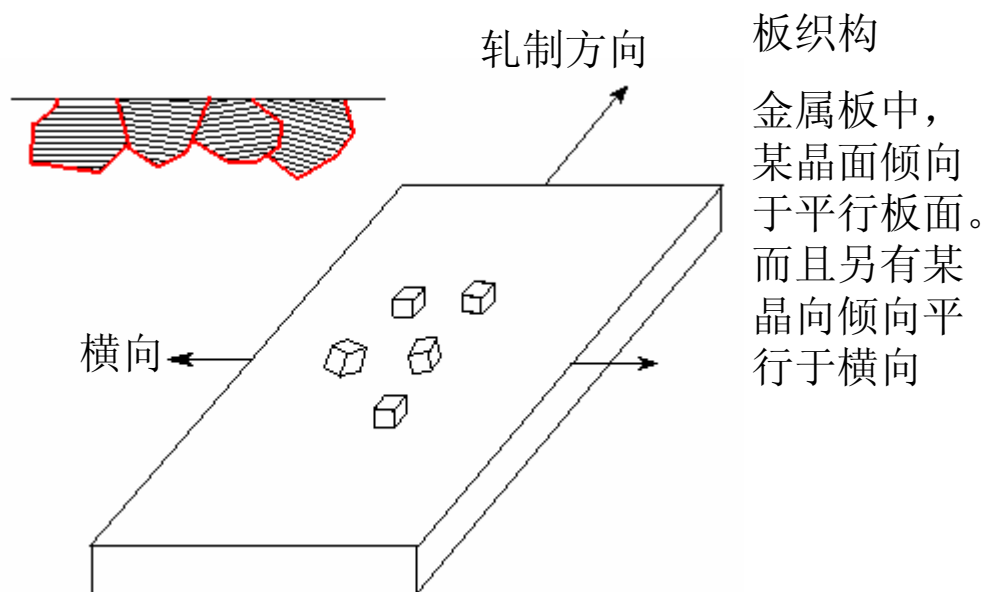
沉积：电镀，气相沉积薄膜

外场作用下的处理

类型：丝织构，板织构

表示：取向度，反极图，极图，三维取向分布函数

作用：性能的方向性。有时要利用以取得高性能，如硅钢片，超导线材。有时要消除

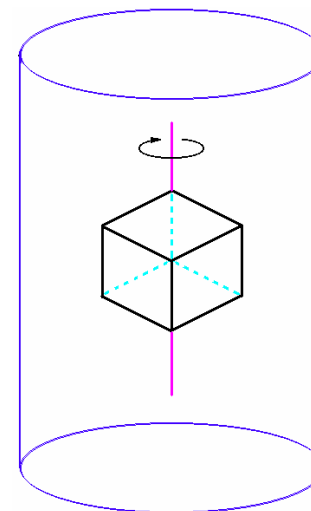


板织构

金属板中，某晶面倾向于平行板面。而且另有某晶向倾向平行于横向

丝织构

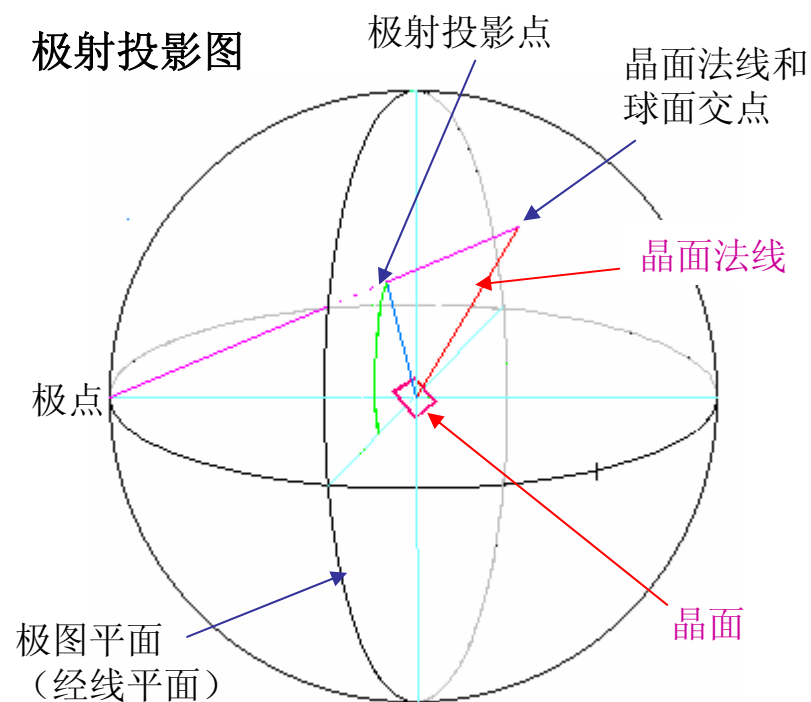
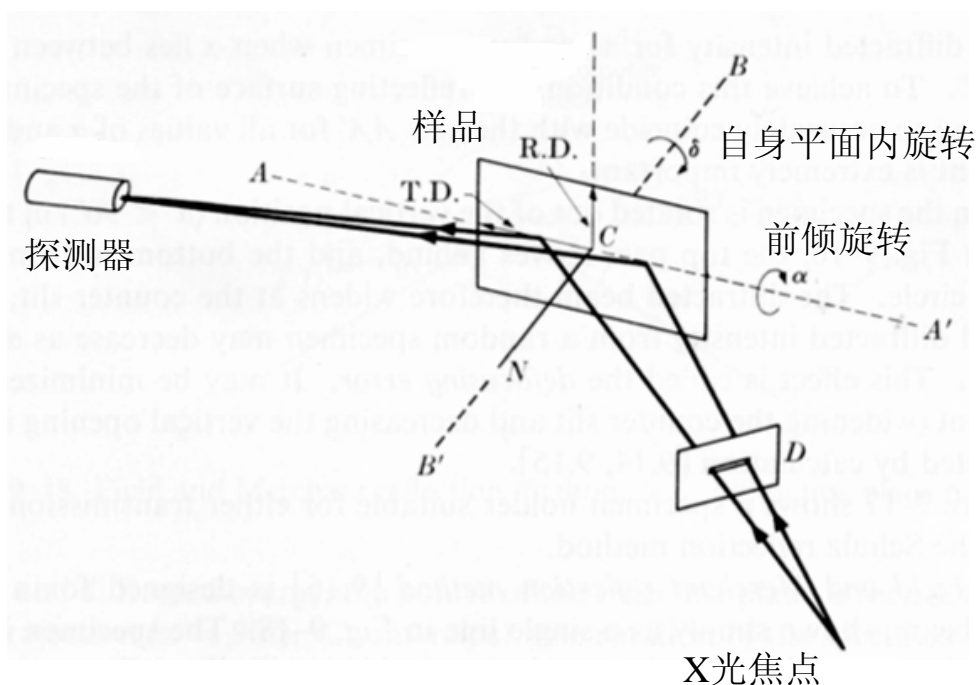
金属丝中，各晶粒的某晶向均平行于丝轴，而在直径方向则无倾向，即绕着此晶向旋转到任何位置的几率相同



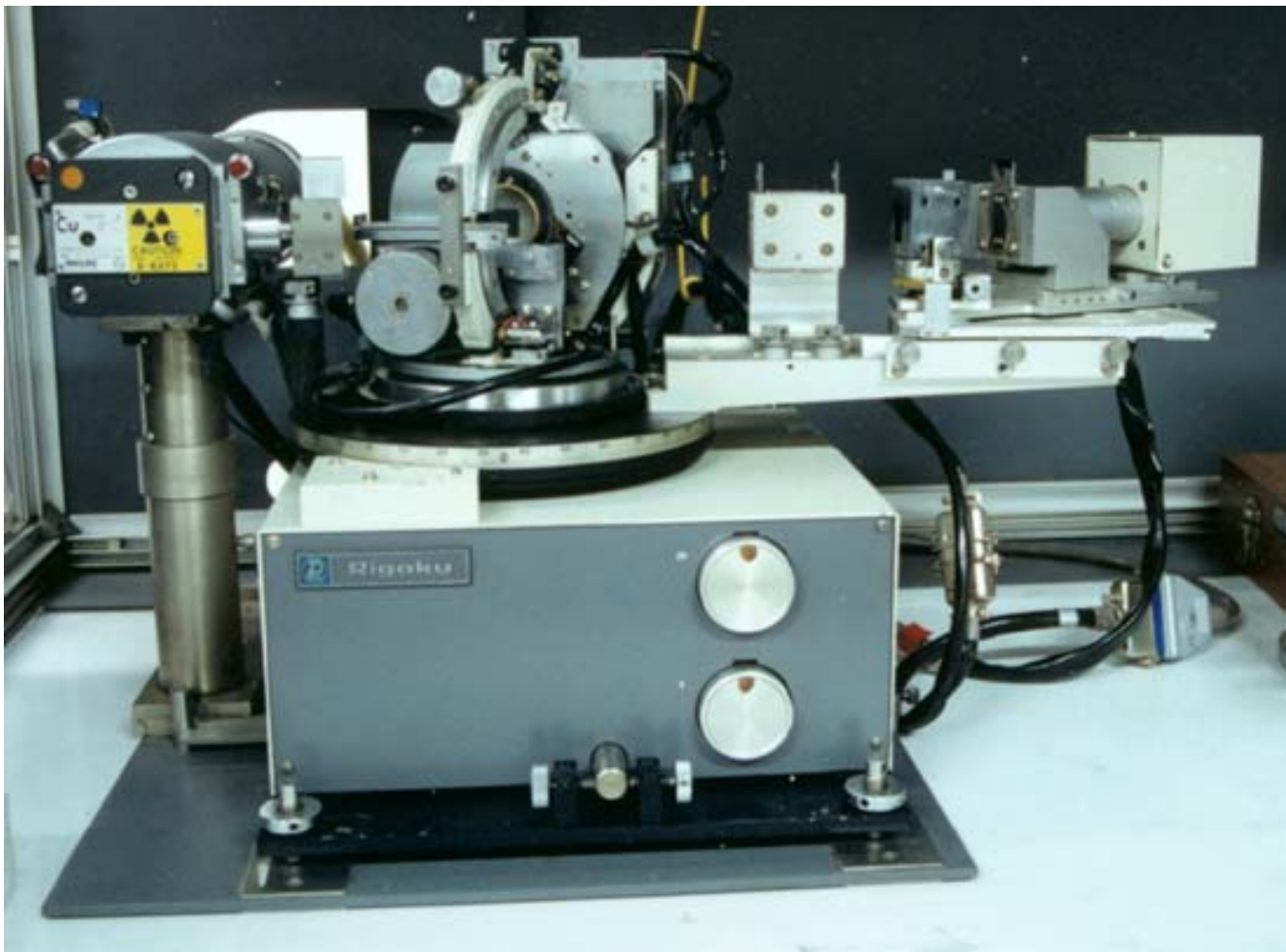
## 测量织构时样品的运动方式

常规对称法（B-B法）测量平样品时，只有该  $hkl$  晶面平行于样品表面的晶粒才参加衍射。

分析织构样品时，要固定探测器不动（在所需  $2\theta$  处），样品变化前倾角度和在自身平面内旋转，使该  $hkl$  晶面分布在空间其他方向上的晶粒的该晶面依次转动到衍射镜面的位置上来，记录其衍射强度，并把其强度记录在其未转动时的原来位置上，以等高线表示。这种衍射强度的空间分布就代表了各晶粒取向的空间分布，称为极图。



## 测量织构的附件



样品能前倾

从垂直到前倾**75度**

样品需要在自身平面

内自**360度**旋转

每变换一个前倾角  
度，

样品自转**360度**

为克服晶粒度过大问

题，一般样品可以

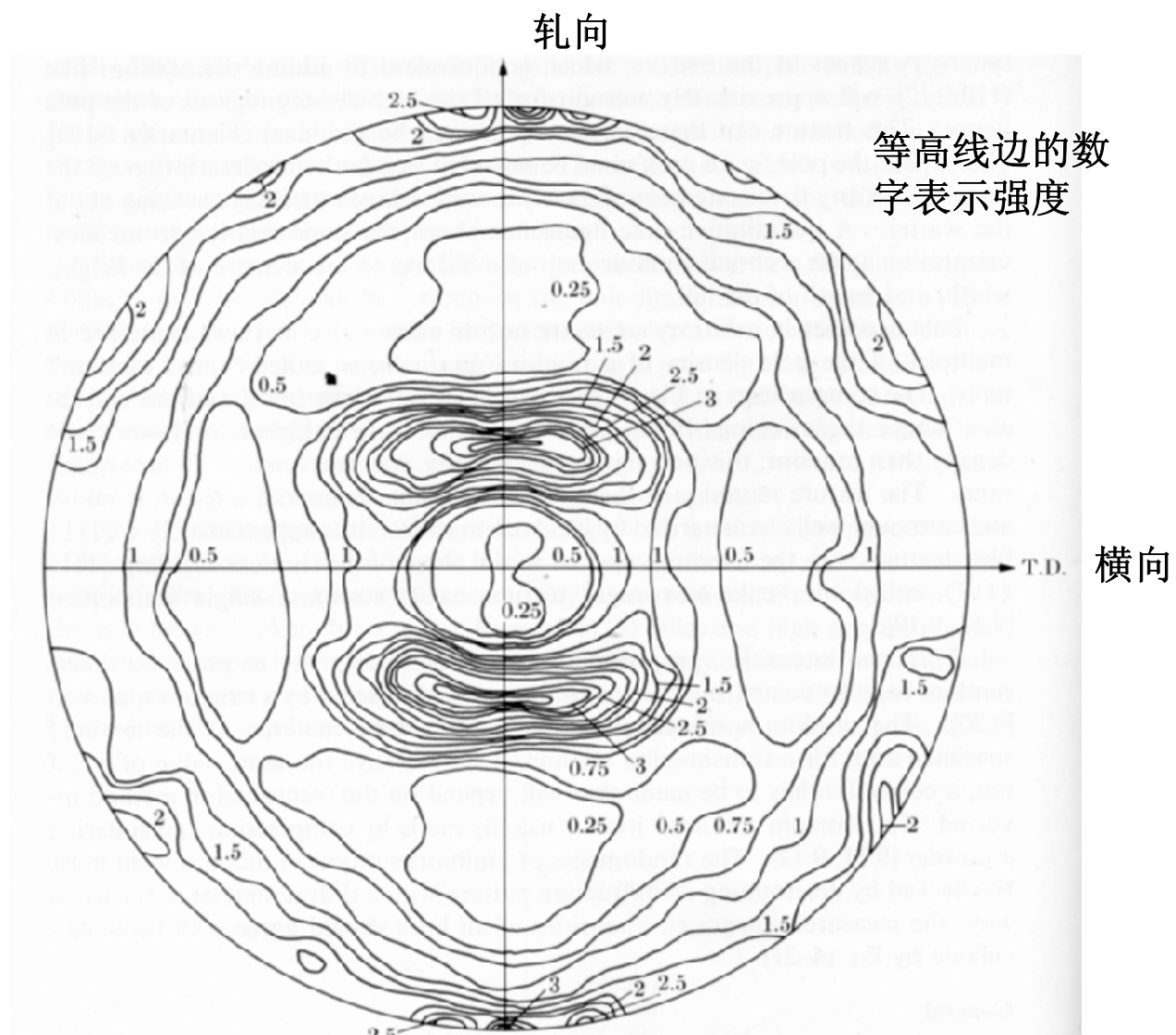
作在自身平面内往

复平移运动



## 织构的表示方式——极图

再结晶低碳钢板的110极图



## 结构的表示方式——极图程序例

极图绘制。XRD。 08, 19, 2006

调用极图文件 平滑点数和等高线层数设置 旋转角度 经纬各10度线：设置/取消 逐个观察各 $\kappa(\alpha)$ 角度测量数据 打印 文件参数 退出 说明

文件名：AL110PXP00

样品名：AlFoil

H = 1

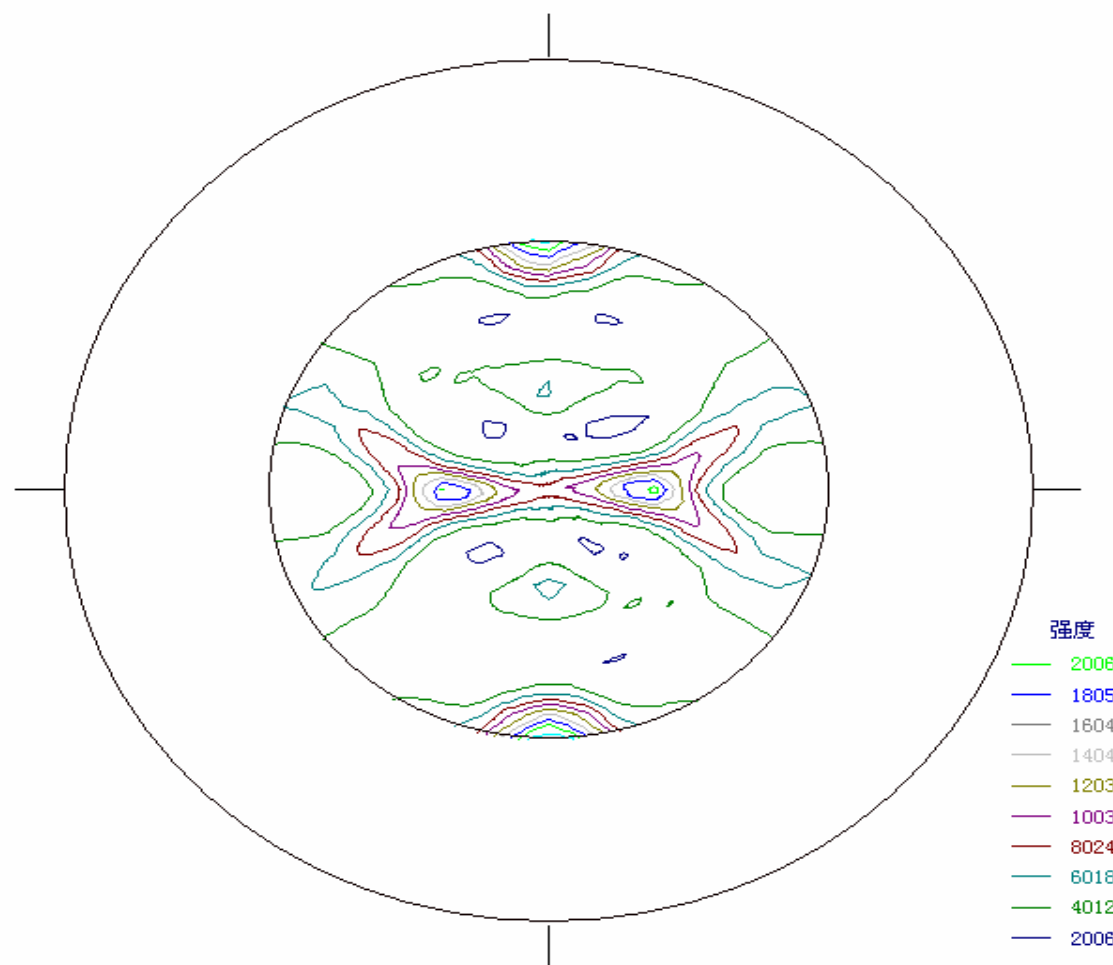
K = 1

L = 0

$\kappa(\alpha)$ 起始角：30度

$\kappa(\alpha)$ 步宽：5度

$\phi(\beta)$ 步宽：5度



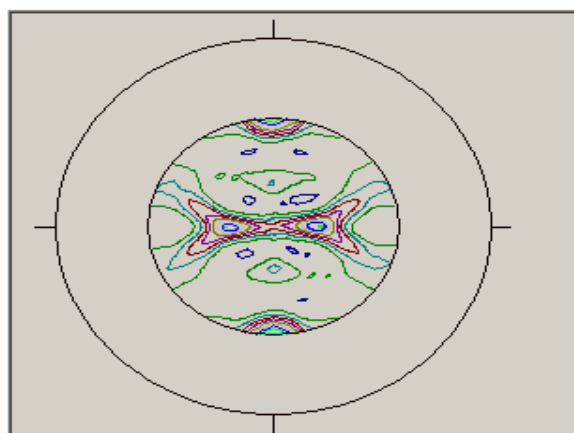
强度

20061  
18055  
16049  
14043  
12037  
10030  
8024  
6018  
4012  
2006

# 结构的表示方式——极图程序例

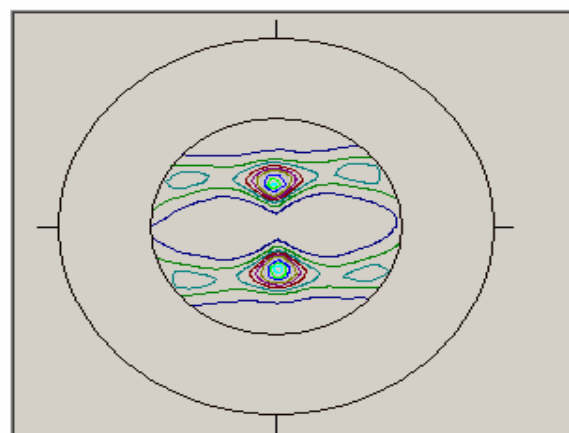
极图绘制。XRD。 08, 19, 2006

调用极图文件 平滑点数和等高线层数设置 旋转角度 经纬各10度线：设置/取消 逐个观察各 $\kappa(\alpha)$ 角度测量数据 打印 文件参数 退出 说明



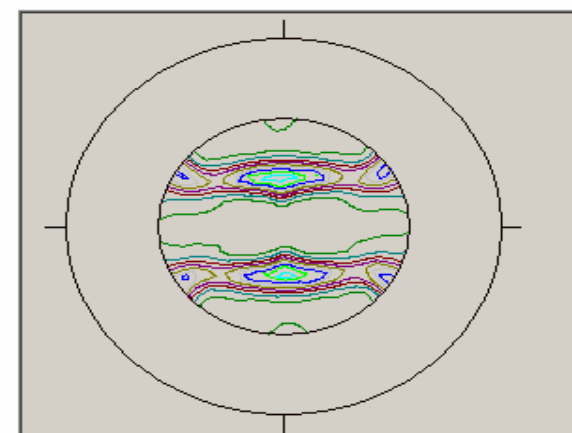
— 20061  
— 18055  
— 16049  
— 14043  
— 12037  
— 10030  
— 8024  
— 6018  
— 4012  
— 2006

文件名：AL110FXP00  
样品名：ALFoil  
H K L：1 1 0  
文件名： $\kappa(\alpha)$ 起始角：30度  
 $\kappa(\alpha)$ 步宽：5度  
 $\phi(\beta)$ 步宽：5度



— 100970  
— 90873  
— 80776  
— 70679  
— 60582  
— 50485  
— 40388  
— 30291  
— 20194  
— 10097

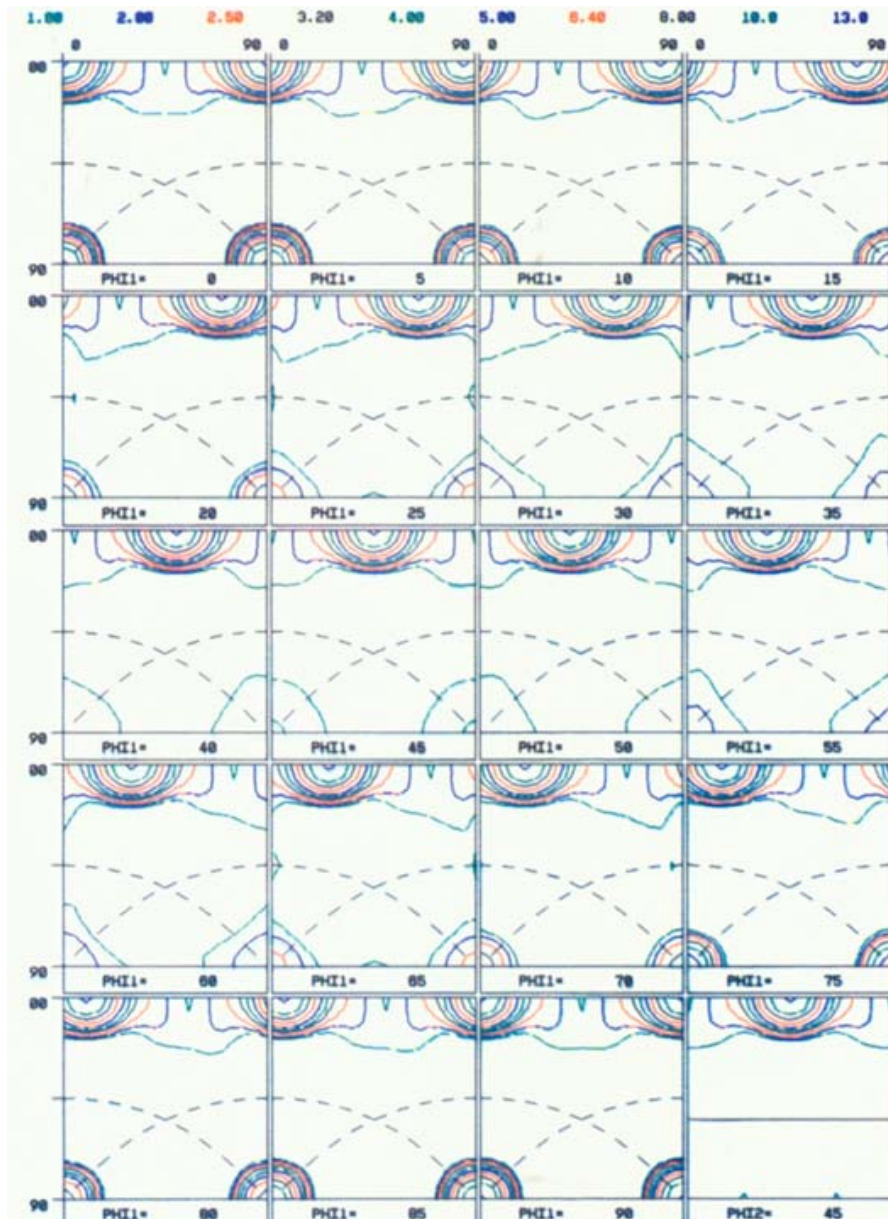
文件名：AL111FXP00  
样品名：ALFoil  
H K L：1 1 1  
文件名： $\kappa(\alpha)$ 起始角：30度  
 $\kappa(\alpha)$ 步宽：5度  
 $\phi(\beta)$ 步宽：5度



— 30384  
— 27345  
— 24307  
— 21269  
— 18230  
— 15192  
— 12153  
— 9115  
— 6077  
— 3038

文件名：AL200FXP00  
样品名：ALFoil  
H K L：2 0 0  
文件名： $\kappa(\alpha)$ 起始角：30度  
 $\kappa(\alpha)$ 步宽：5度  
 $\phi(\beta)$ 步宽：5度

## 结构的表示方法——三维取向分布函数（ODF）



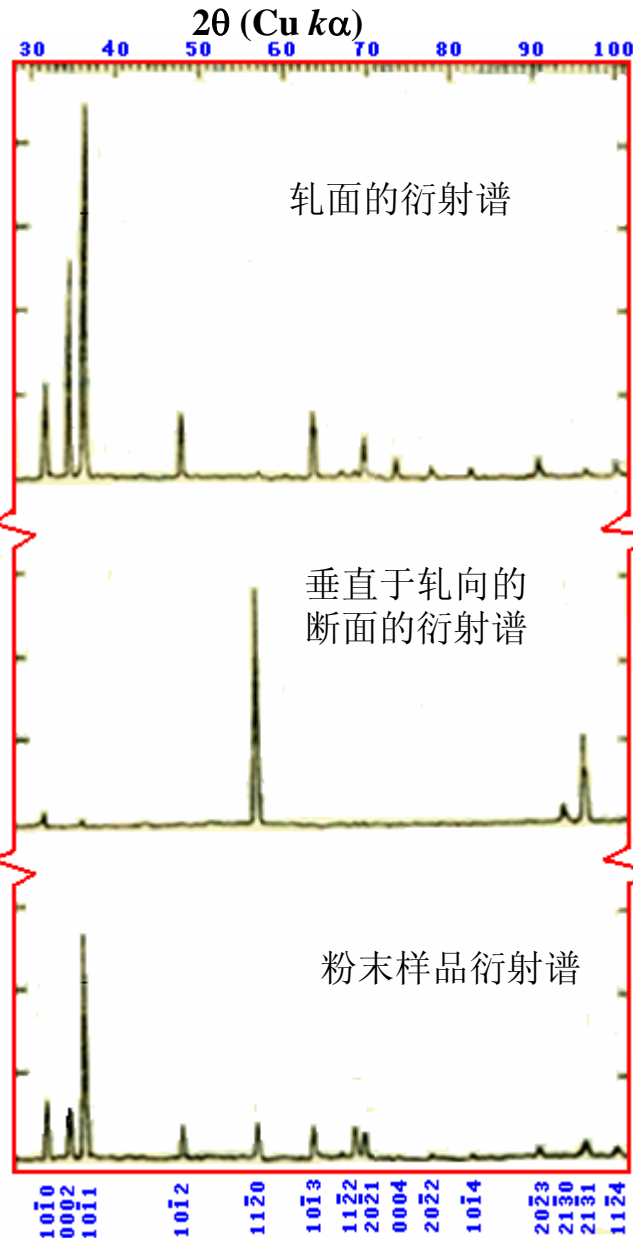
微观的各晶粒取向的择优取向会造成宏观性能的各向异性，晶胞具有各向异性时更为明显

用极图难以求得由于织构造成的样品宏观方向上的性能（物理、力学性能）

为此发展出ODF方法，以图进行定量分析

为求得ODF，需要测量求得三个晶面的不完整极图，再进行转换

## 择优取向分析—反极图



织构的另一种表示方法——反极图 (Zr2 合金轧材)

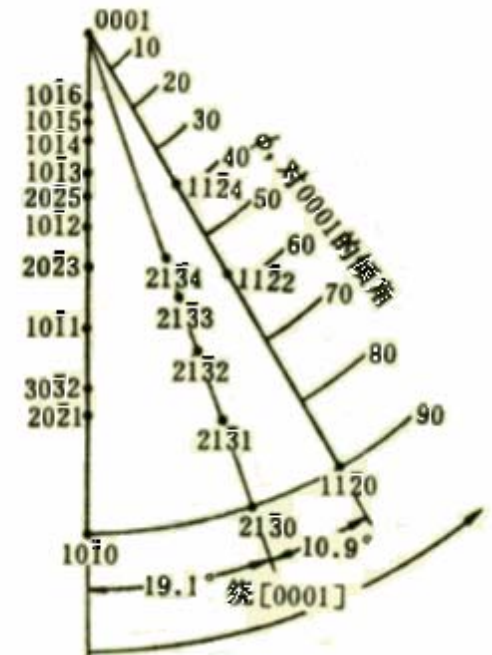
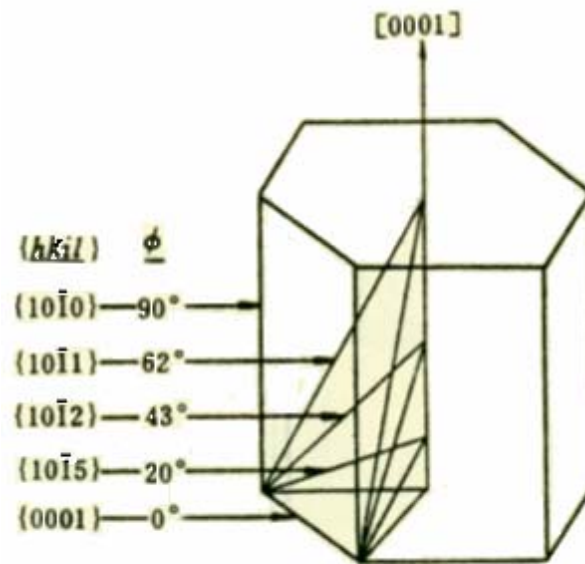
如图, 作样品不同方位的衍射谱, 可以看到各衍射线的相对强度变化很大

某衍射线增强, 表示有该晶面平行于样品表面的择优取向

某衍射线减弱, 表示有该晶面不平行于样品表面的择优取向

用这种各衍射线增强或减弱的比例, 可以得到织构的状态

Zr属六方系, 其标准投影三角形如下





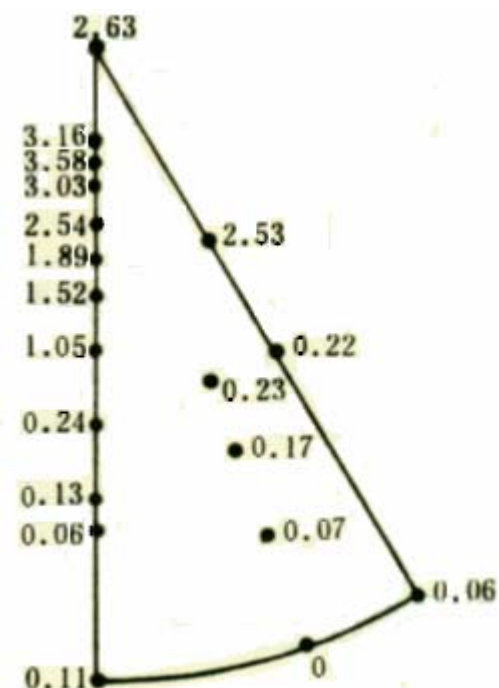
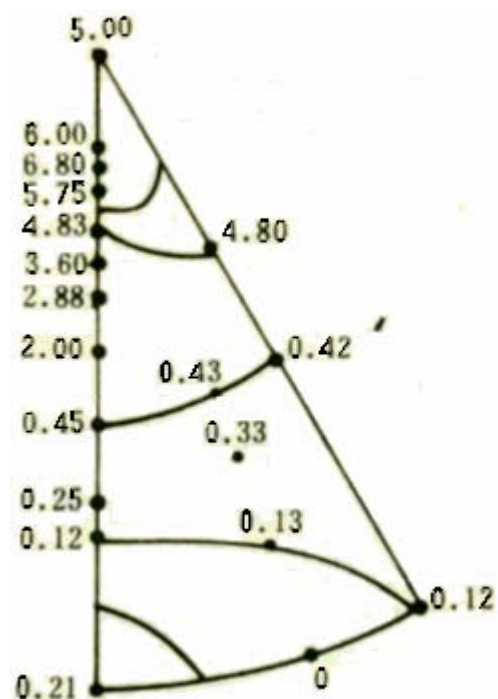
## 择优取向分析—反极图

**左图：**把各衍射线的这种增强或减弱的比例，标注在标准投影三角形的对应投影点位置上，就称为反极图

**中图：**各所用晶面在极射投影球面上所占区域（面积）。是该晶面的一种权重指数

**右图：**加面积权重以后的反极图

反极图可以快速测定（远快于正极图）。可以快速判断织构的状况。但不能准确的计算材料制品的宏观性能的各向异性。



## 丝织构择优取向分析——迴摆曲线

物理气相沉积薄膜，多数具有丝织构

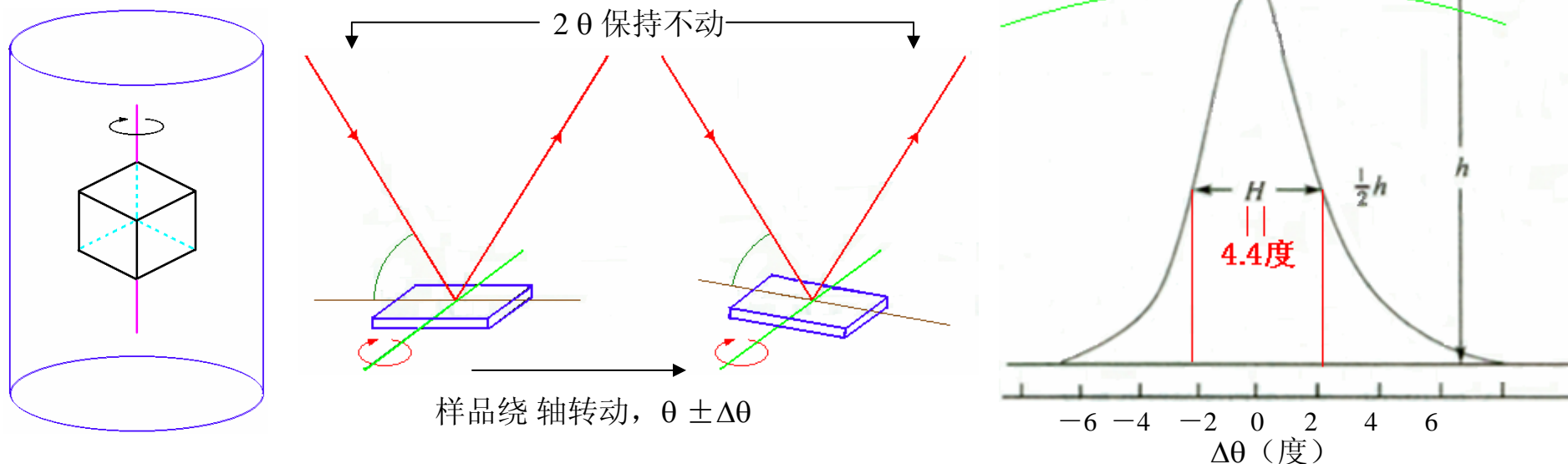
多晶薄膜，如磁记录材料薄膜，需要某晶面平行于表面。

常规衍射几何。改动：保持 $2\theta$ 在所测衍射线位置不动，样品薄膜绕 $\theta \pm \Delta\theta$ 范围内转动扫描

测得取向度曲线如右下图，可称为“迴摆曲线”

它说明：此晶面择优平行分布在表面平面周围的一个范围内其分布半高宽约**4.4度**。实际上此宽度中含有“仪器”宽度在内，需要校正

注意：当所使用的平面样品不具有择优取向时， $\theta$ 扫描曲线不是水平线，而是如下右图中绿线似的曲线，其形状取决于 $2\theta$ 值等因素（学生例）

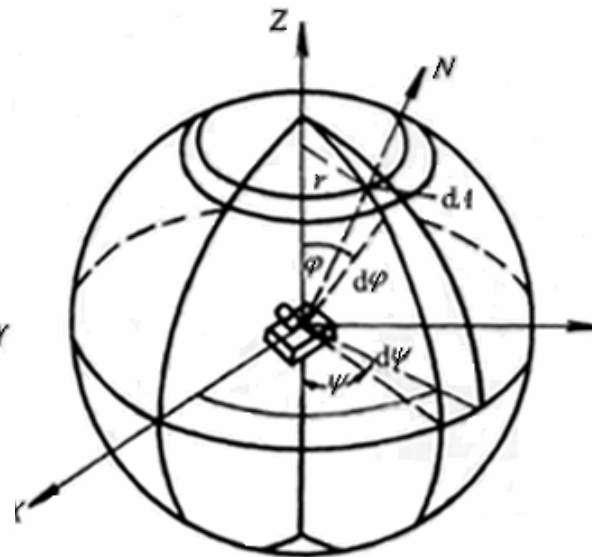
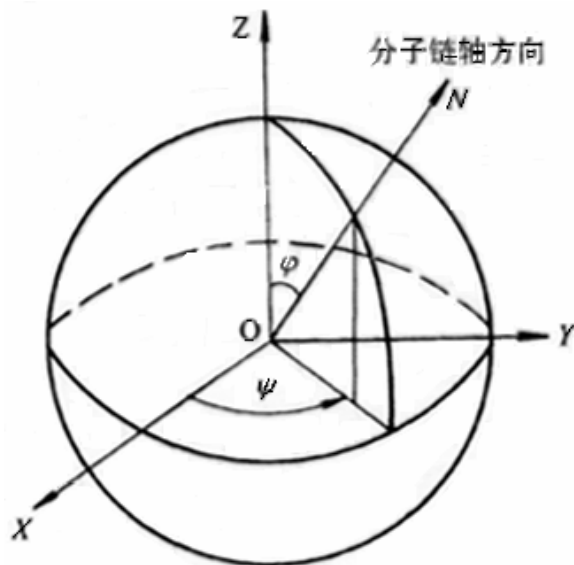
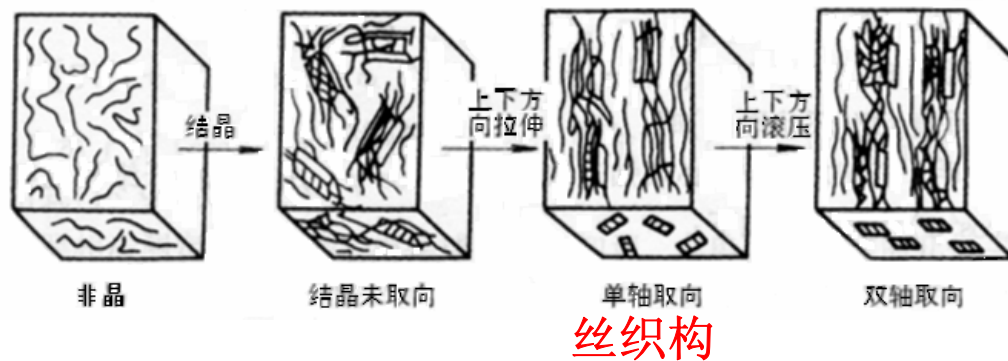




## 择优取向分析——高分子纤维的“取向度”，取向因子

高分子—取向度      丝—单轴取向，即丝织构      板—双轴取向，即板织构

**丝织构**：某晶向（或某晶面法线）平行于丝轴，其他随机分布。则如下图，其他某晶向N绕丝轴Z转动分布



用“纤维样品台”测高分子丝。丝首先沿Z方向放置，然后向φ方向扫描测量。

假设只在 $\varphi + \Delta\varphi$ 范围内有衍射峰，其半高宽为H。定义取向度为

$$\Pi = \frac{180 - H}{180} 100\%$$

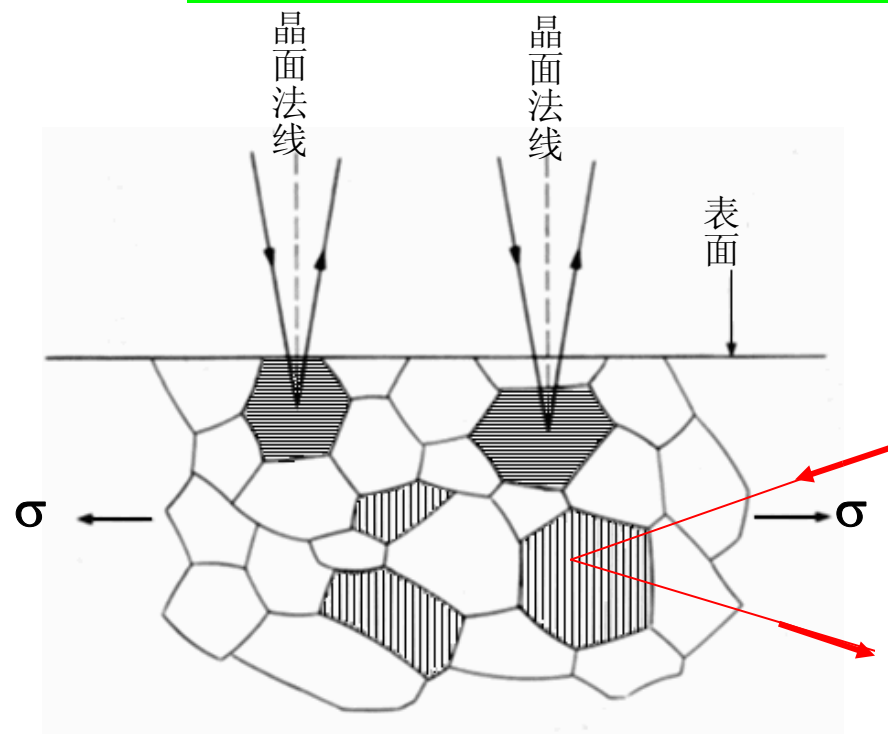
更精确些

定义取向因子为f来描述取向度

$$f = \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi \cos \varphi$$

# 宏观残余应力分析

## 宏观残余应力分析



材料受到外力产生应变。如图：

垂直于拉应力的晶面间距增大。

在某些处理情况下，会产生残余内应力。即不存在外力作用时，材料内部仍然存在应力应变，它们达到平衡状态。如金属构件的焊缝处，淬火钢材的表层等，称残余宏观内应力。

它的存在影响构件和零件的性能，需要测定。

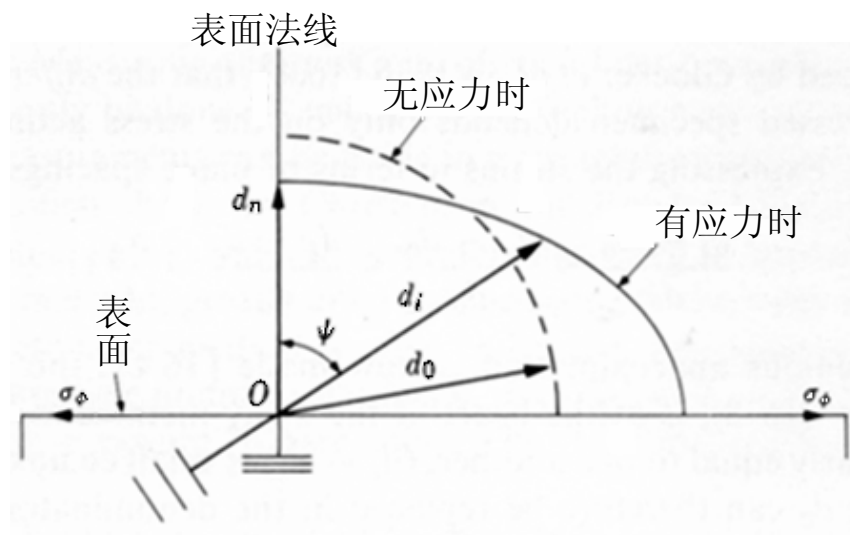
应力的存在使晶体变形，使晶面间距变化，测定晶面间距的变化就可计算出应力。

如下图

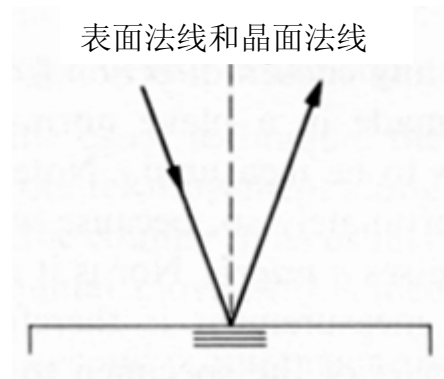
无应力时各方向上的晶面间距均为  $d_0$ ，有应力时的晶面间距  $d_i$  随方向 ( $\psi$ ) 而变。

沿表面平面内的  $d_i$  无法测量，因为X射线穿透不了试样，测出各方向上的  $d_i$  随即可计算出沿表面平面内的  $d_i$  值，计算得到表面平面内的应力。

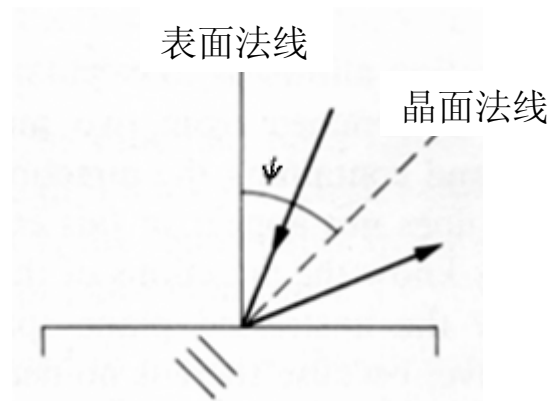
如果不能根据物理条件事先知道表面平面内的主应力方向，可以沿表面上的不同方向测量不同方向上的应力，然后求出主应力方向及其大小。



# 宏观残余应力分析



逐步增加 $\psi$ 角  
进行测量



具体测量方法：（实际上衍射仪有设置好的全自动测量程序）

选定所使用的 $hkl$ 晶面。原则：（1）衍射角尽可能的大，因为高角度线的准确度高。（2）当样品转动 $\psi$ 角时仍有可测的衍射强度（因为如果有某种不适当的织构，可能转动 $\psi$ 后衍射线强度过低甚至测量不到衍射线，则无法分析）（3）当转动 $\psi$ 角后，失去半聚焦条件，因此衍射线变宽，要适当考虑确定衍射线角度的方法（一般应该使用重心法或半高宽法，峰值法不好）

测量平行于表面的晶面的晶面间距

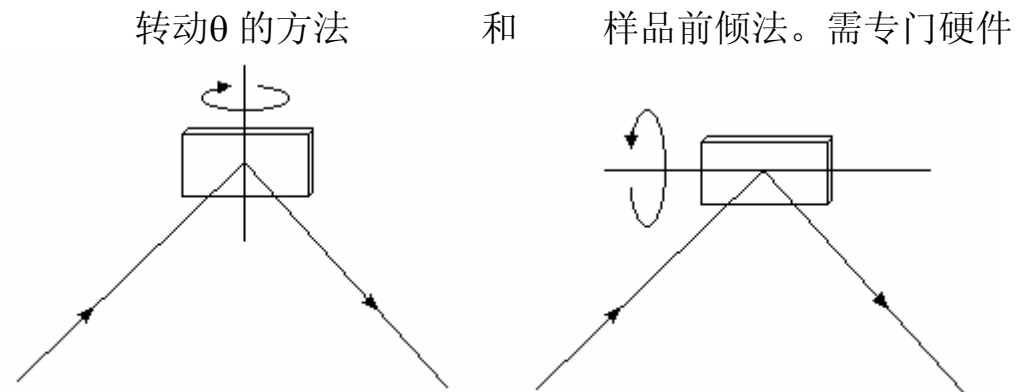
逐步转动样品的 $\psi$ 角，例如5，10，15，20，30，45度；在每个 $\psi$ 角处测量晶面间距。（对小样品而言是转动衍射仪样品台。而对工程构件而言，是使用专门的应力测定仪，转动X射线管和探测系统的方位）

计算平行于表面的应变应力。（需要知道材料的弹性模量和波桑比）

使用平行光束法较好

需要精确测定衍射线位置，因此精确测定点阵参数的技术均要注意

转动样品的方式有：



## 宏观残余应力分析

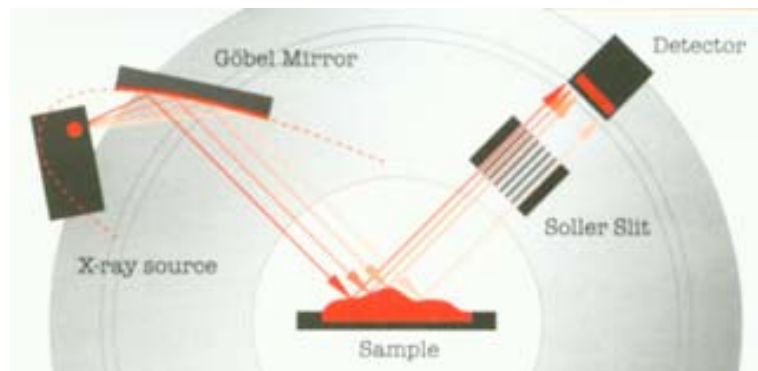
测定大工件残余应力的应力测定仪



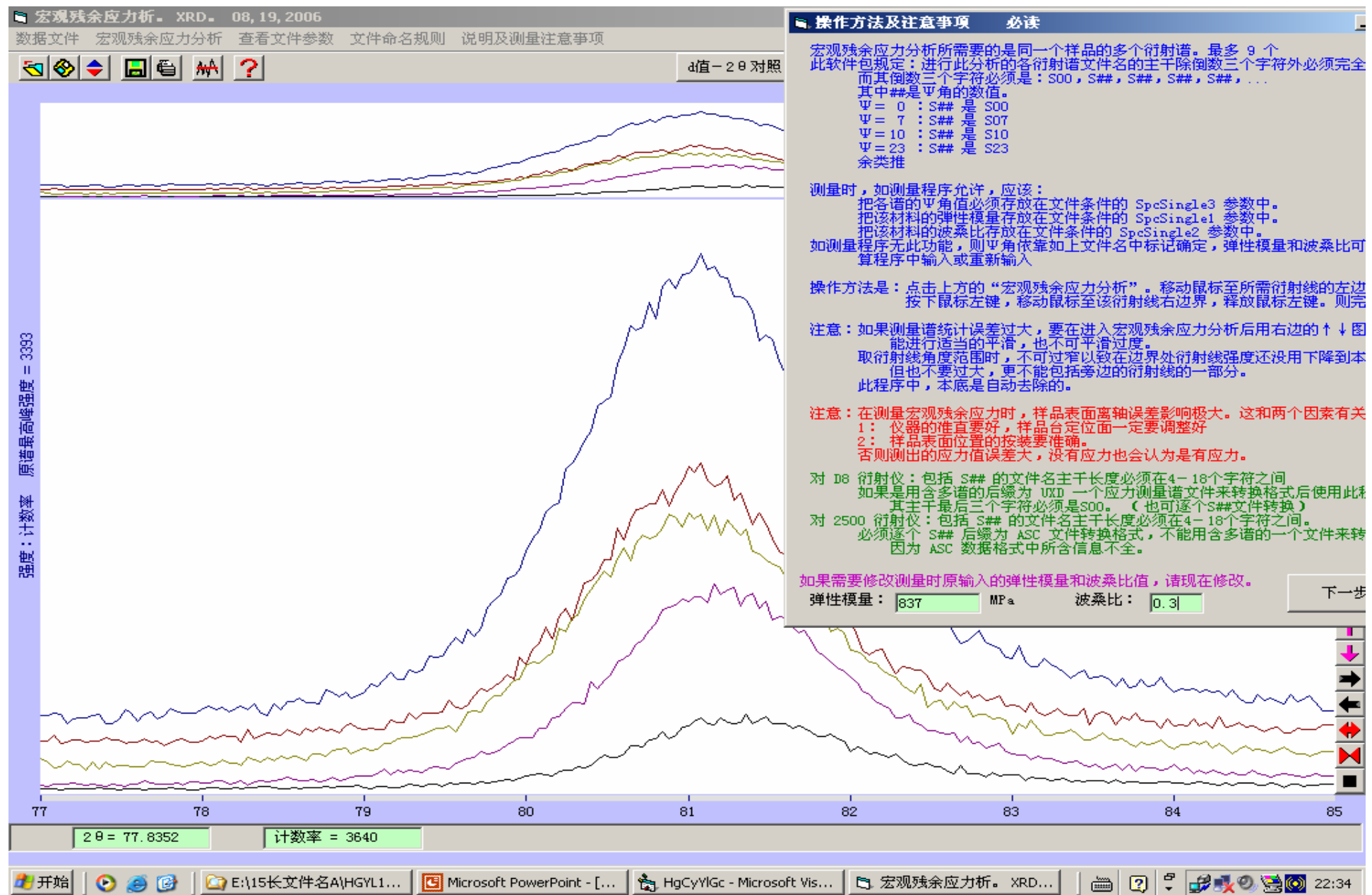
具有一维弯曲位置灵敏探测器的衍射仪也可探测宏观残余应力，且速度较快



具有大的空心轴的衍射仪可探测曲轴的残余应力

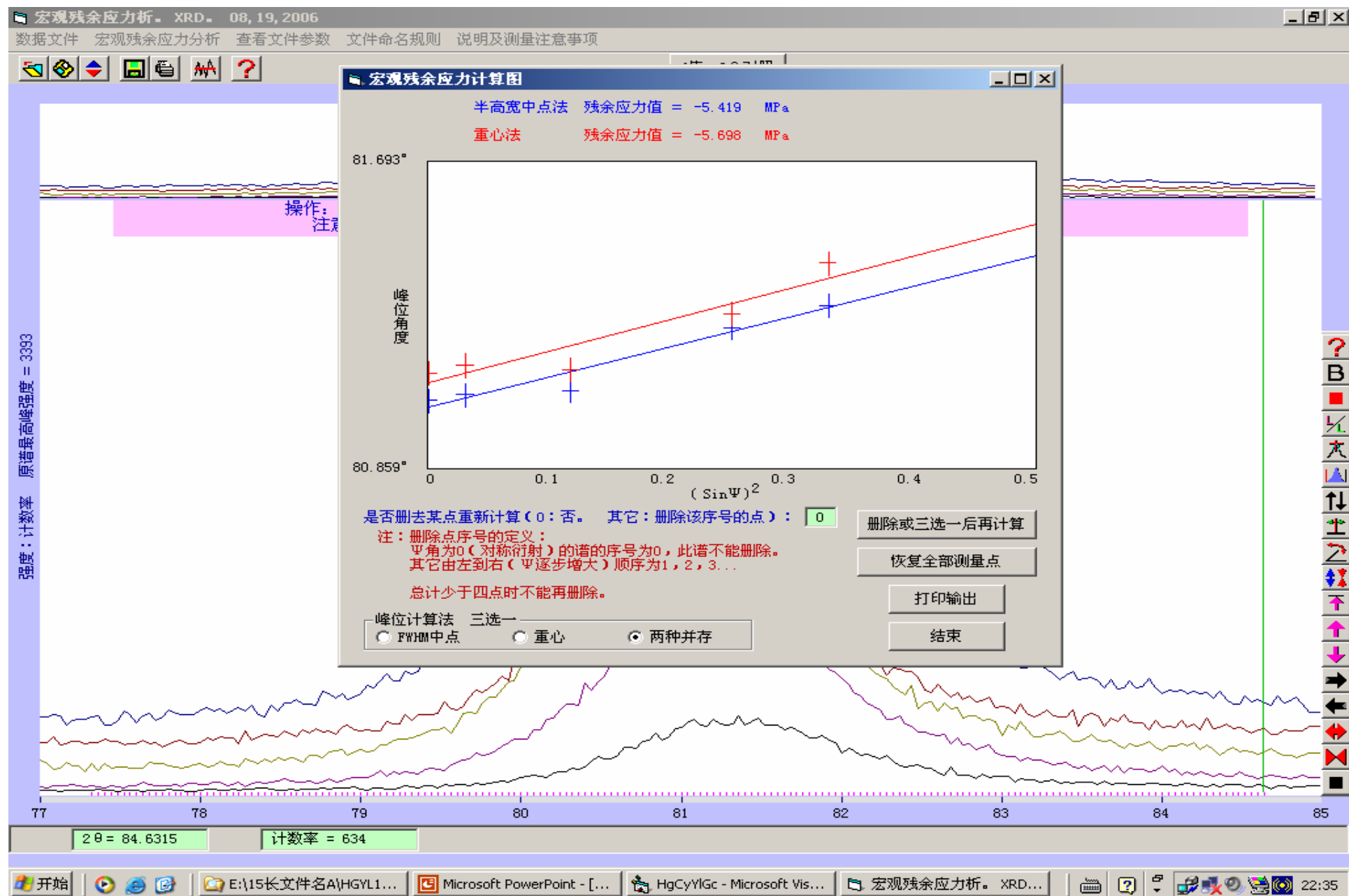


# 宏观残余应力分析程序例





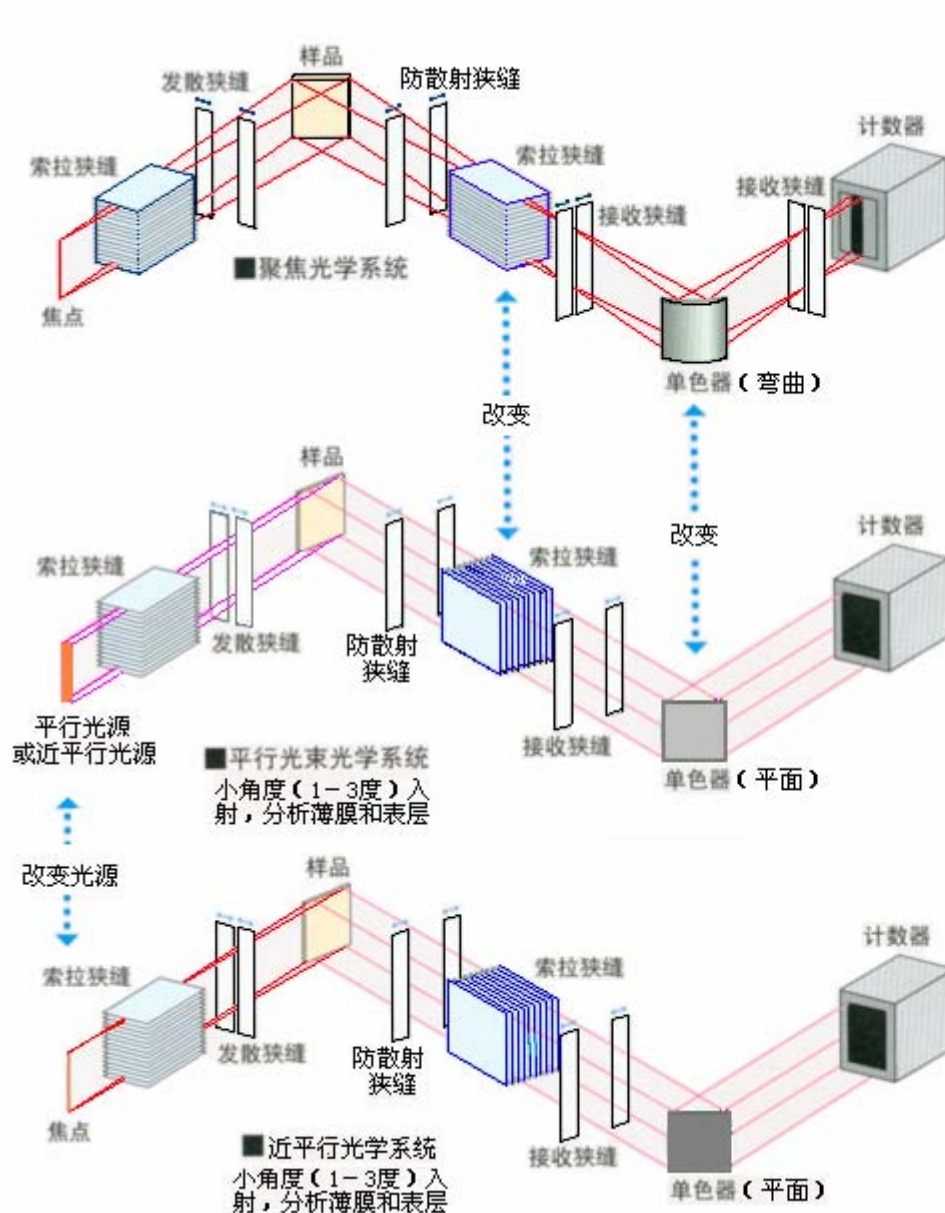
# 宏观残余应力分析程序例



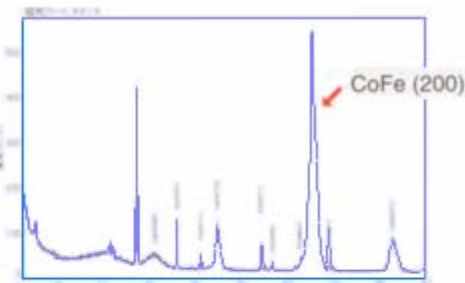


# 反射率分析 (薄膜)

# 平行或近平行光小角度入射分析薄膜或表层



■测量电话磁卡例 (磁面)



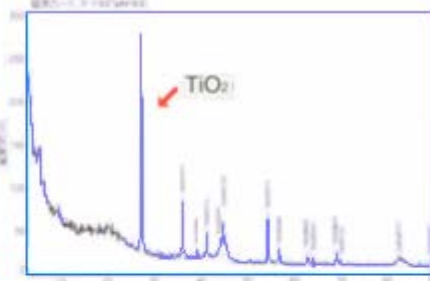
常规对称衍射, CoFe 的衍射峰强, 说明主要是此材料, 而且它的 (200) 峰反常的强, 说明它具有 (200) 晶面平行于表面的织构

**X射线与样品表面成小角度入射**, 则入射X射线在薄膜中的行程大幅度增加, 薄膜的衍射强度增加, 基体的衍射减弱。

**有利于分析薄膜和表层。**

在多层情况下, 以不同角度入射测试进行对比分析, 可分析层次的上下

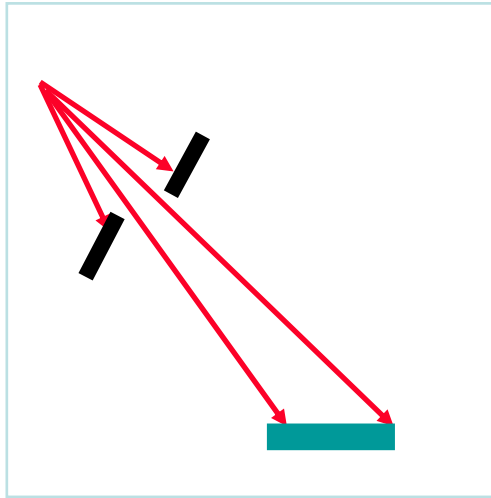
当入射角度  $\leq$  全反射临界角时, 只有表面数纳米的物质起作用。此时需要一些特殊的仪器配置



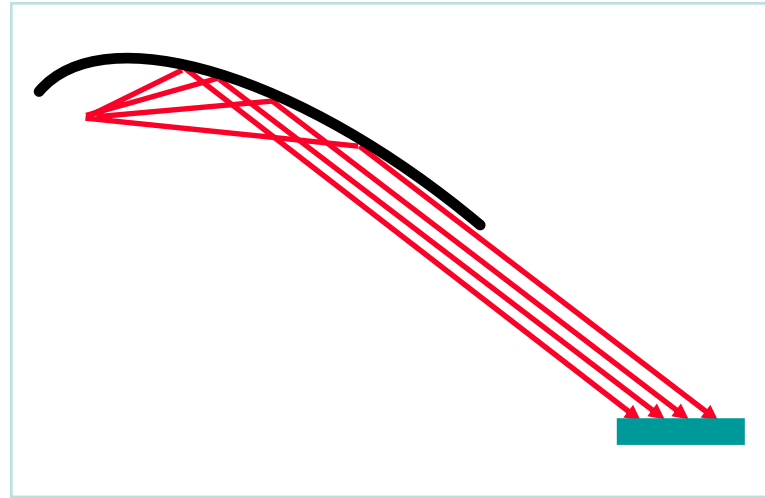
小角度入射, CoFe 的衍射强度降低, TiO<sub>2</sub> 的强度显著增加。说明表面有一层TiO<sub>2</sub>

在一般衍射仪上就可以使用近平行光掠入射法

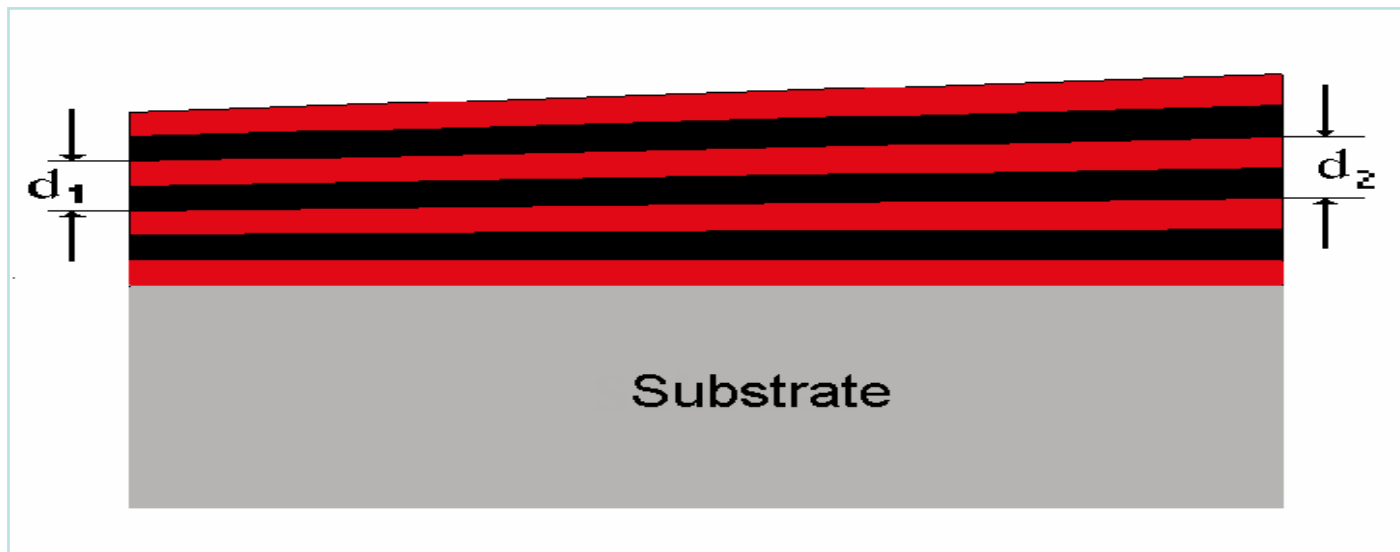
## 多层膜平行光束镜



常规狭缝—发散光束



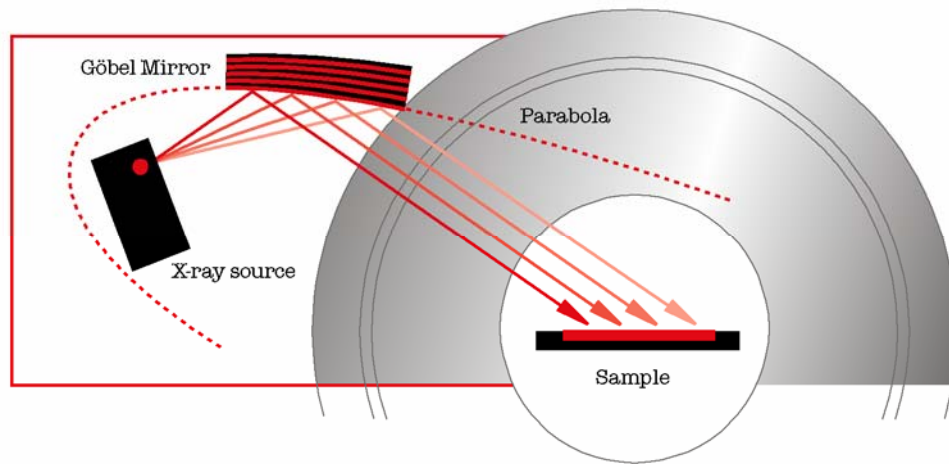
Göbel 镜提供的平行光束



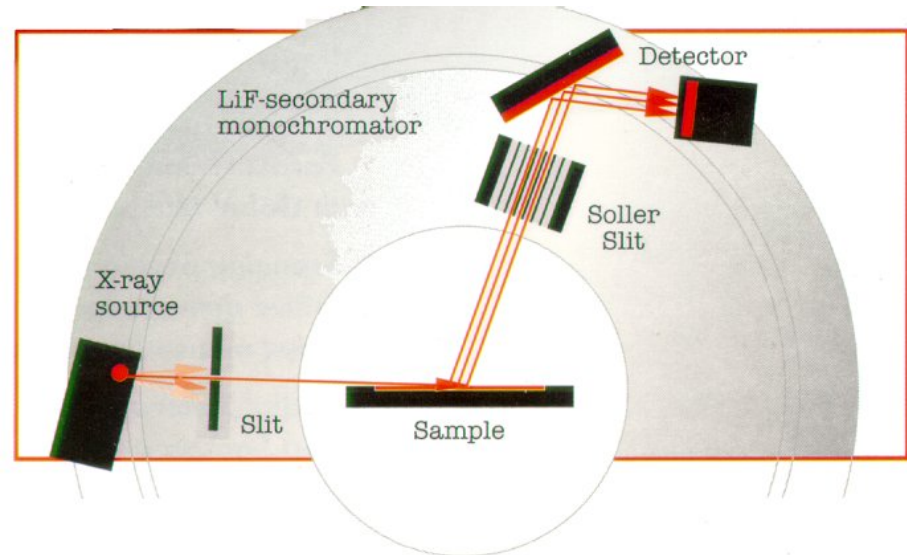
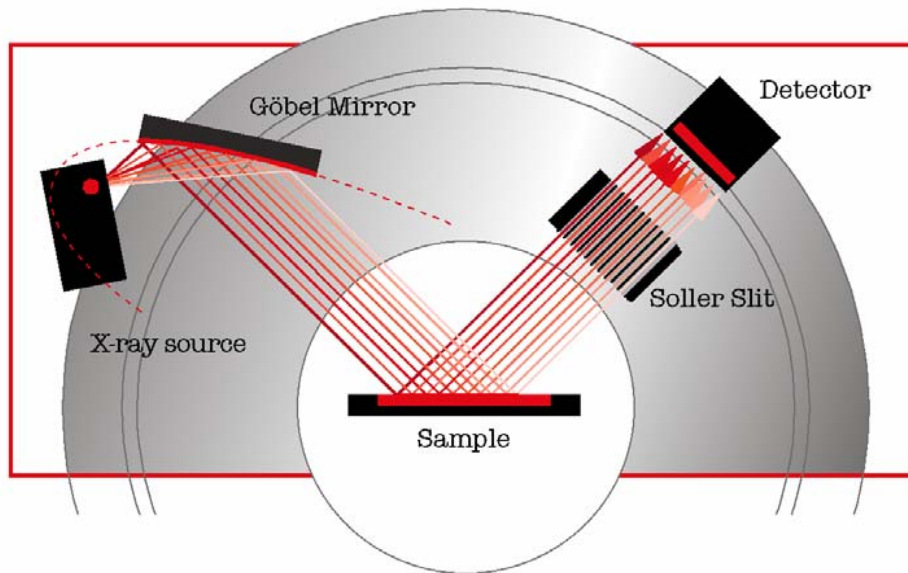
膜厚度是变化的

衬底: Si片、玻璃、石英。 膜组成:  $W/B_4C$ ,  $W/Si$ ,  $Ni/C$

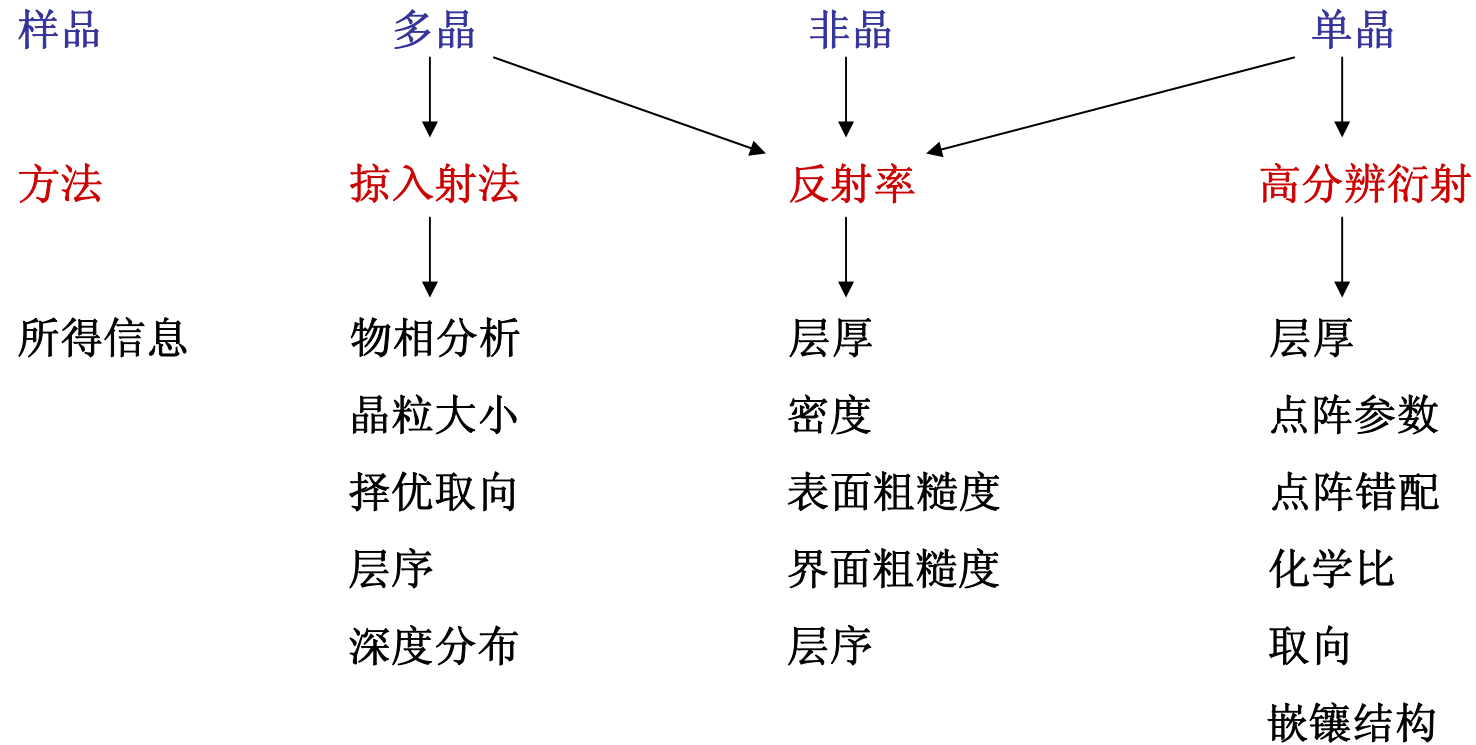
## 多层膜平行光束镜



- 梯度多层膜 (e.g. W/Si or Ni/C)
- 弯曲的抛物面，以得到平行光束



# 薄膜分析

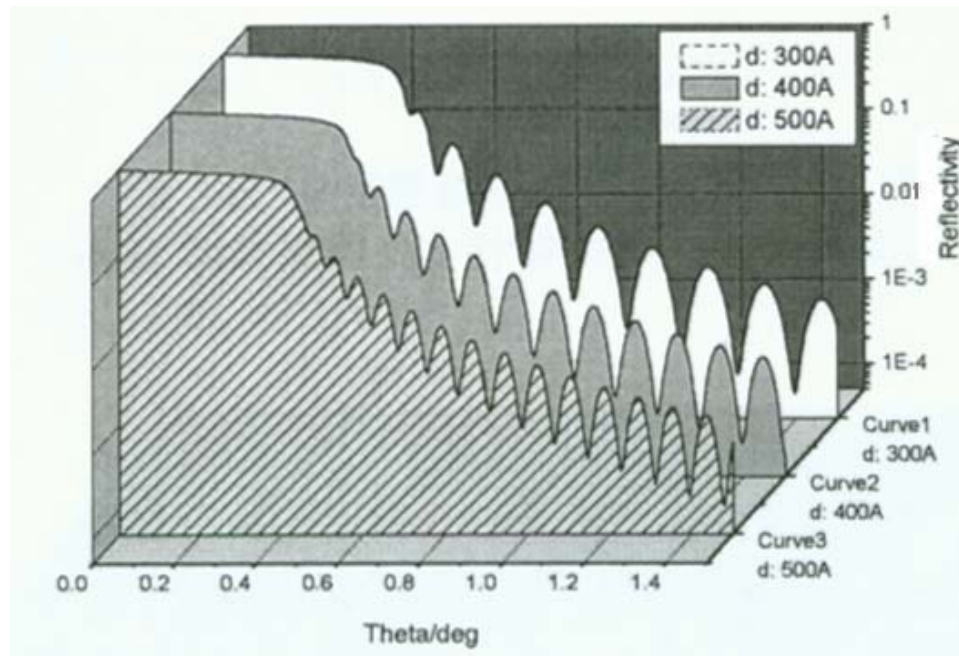


## 反射率分析

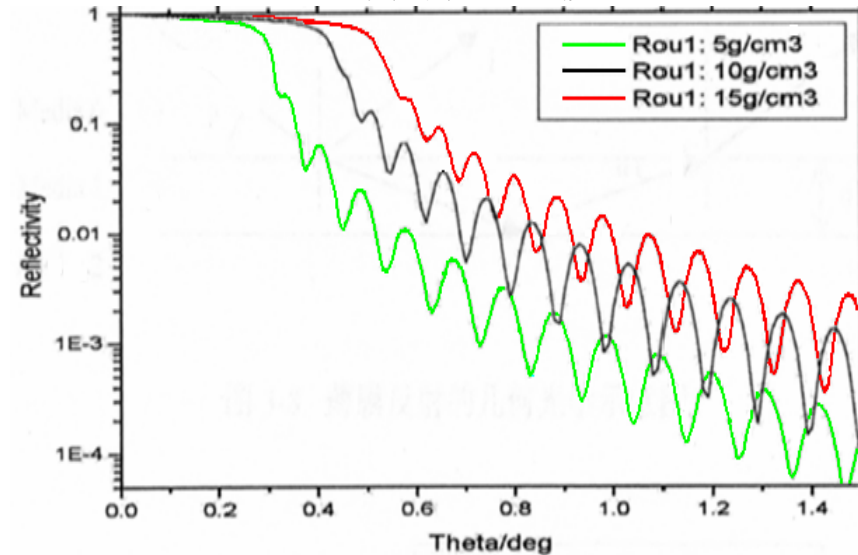
一些高技术薄膜（薄膜器件）的性能与其多层膜的微观结构（界面粗糙度，层结构，厚度）有关。需要分析研究。

由动力学理论可以计算反射率谱：

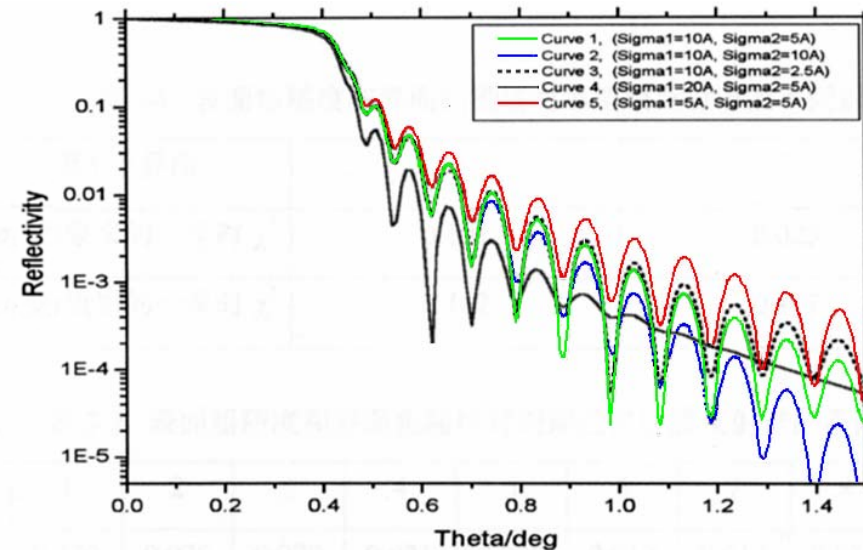
单层膜，厚度不同



单层膜，密度不同

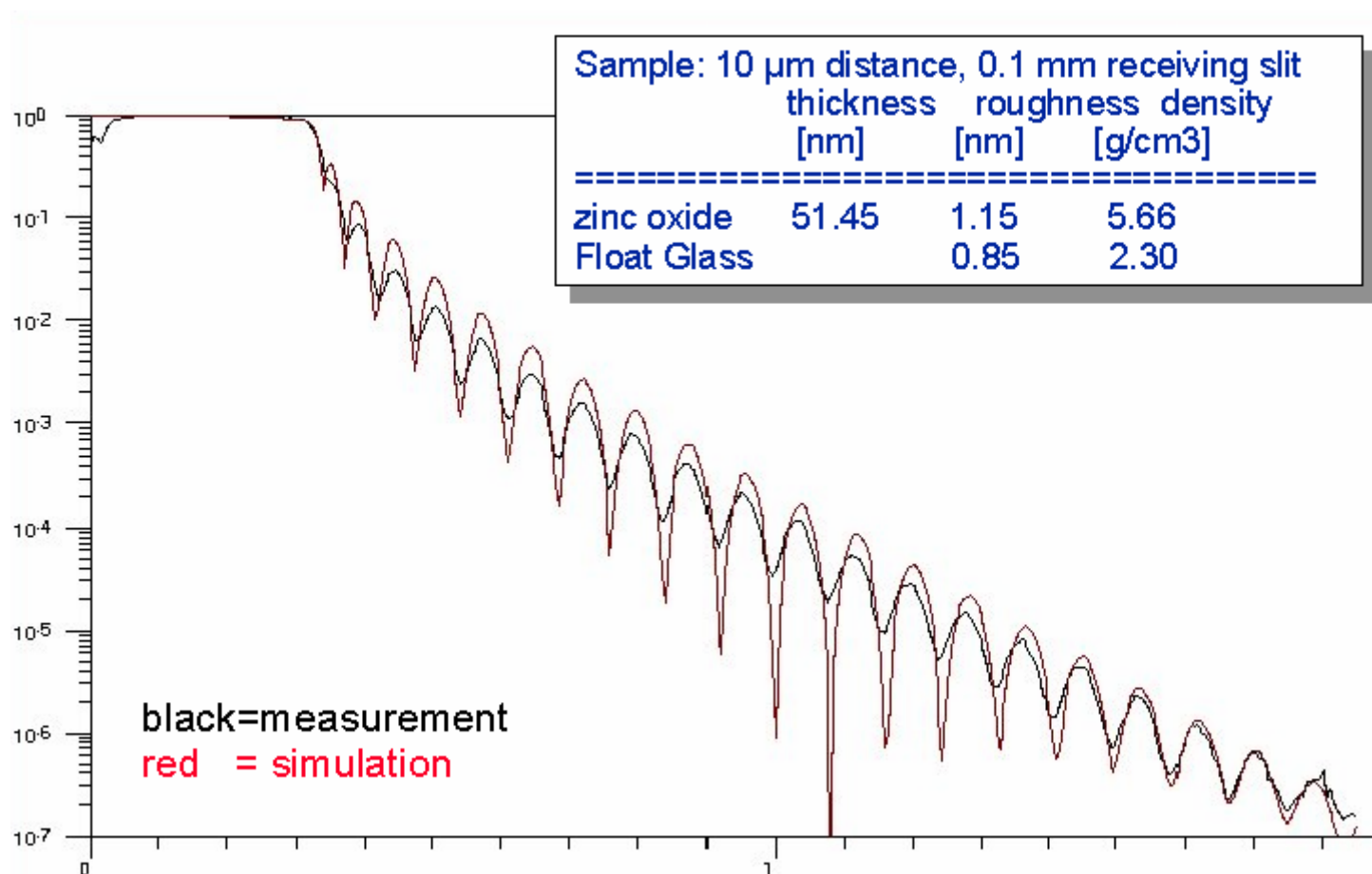


单层膜，表面界面粗糙度不同





## 反射率分析—单层膜

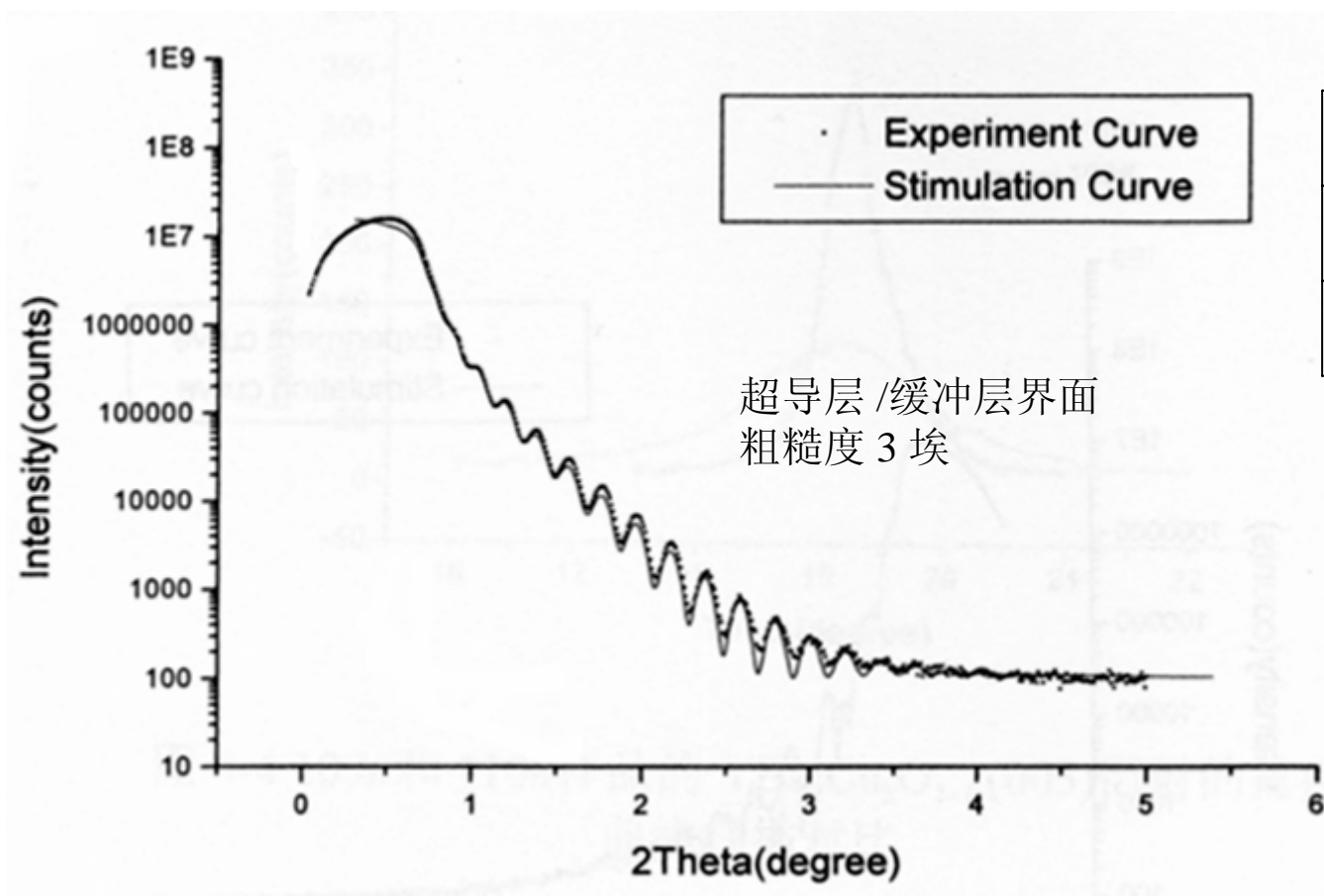




## 反射率分析—双层膜

与无缓冲层者对比

研究缓冲层 $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$ 对超导层的影响



超导层 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

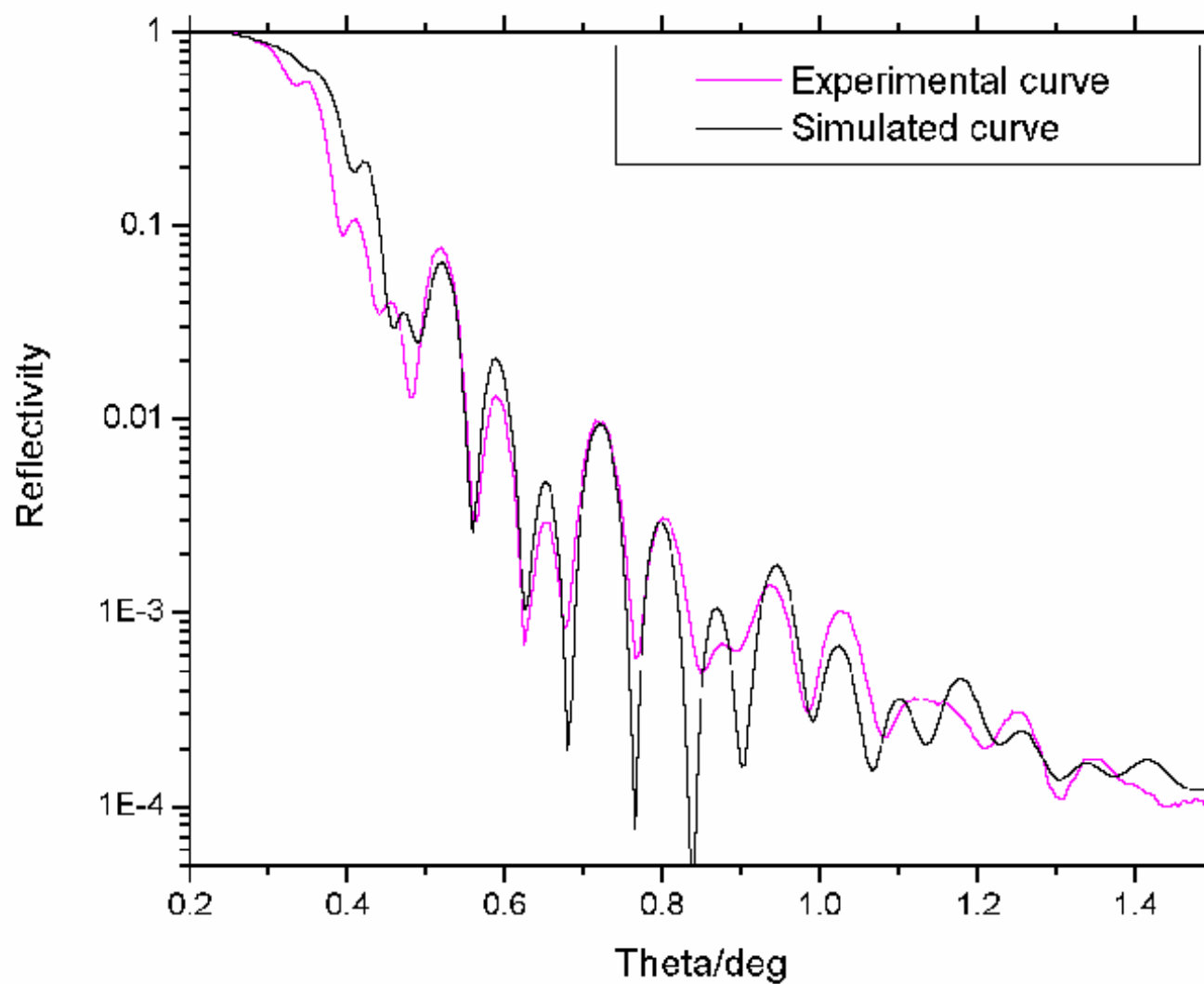
缓冲层 $\text{Eu}_2\text{CuO}_4$

$\text{SrTiO}_3$ 基体

## 反射率分析—多层膜

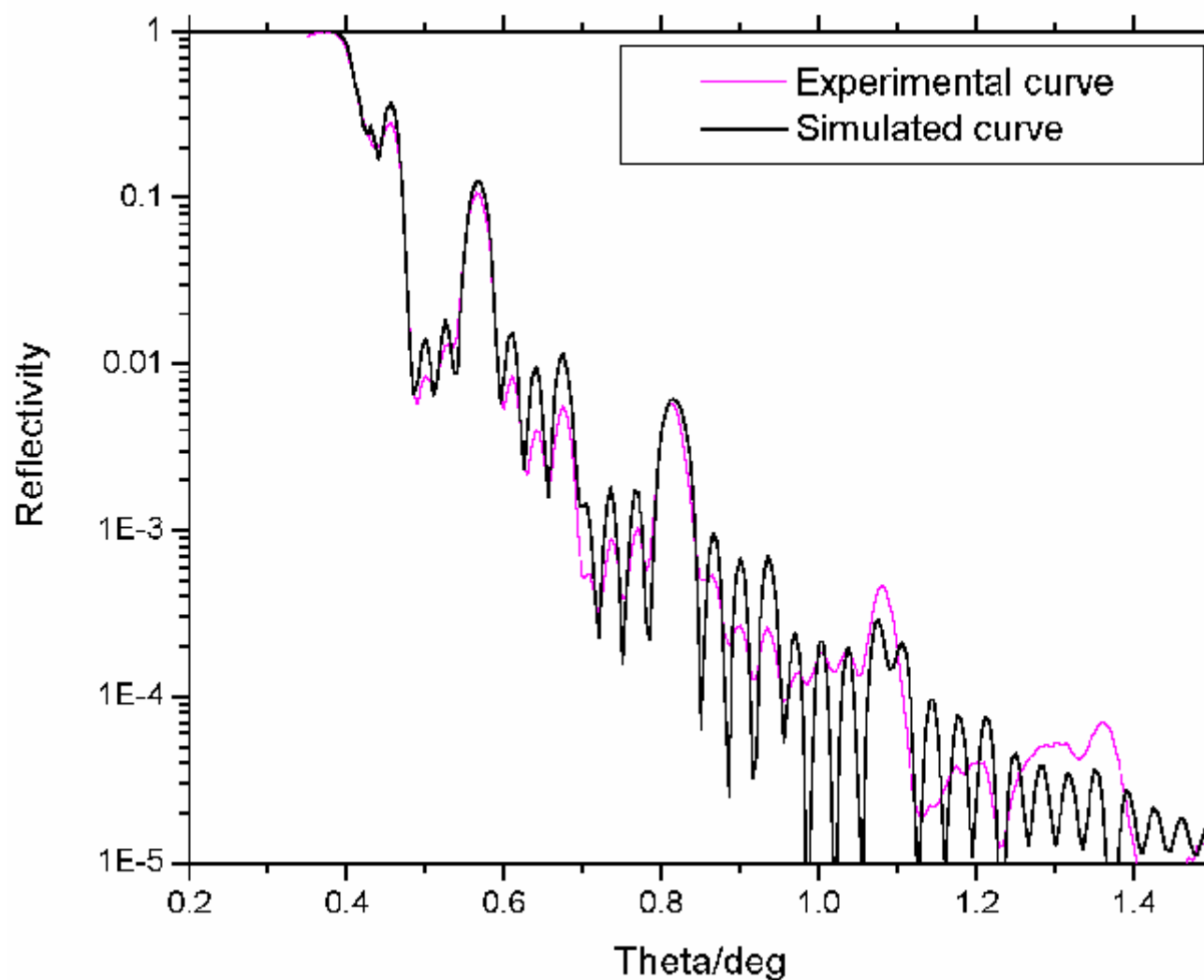
Co / Zr / Mo / Si基体 多层膜样品 反射率测量和拟合图

均方根粗糙度10埃 / 15埃



## 反射率分析—多层重复多层膜（超晶格）

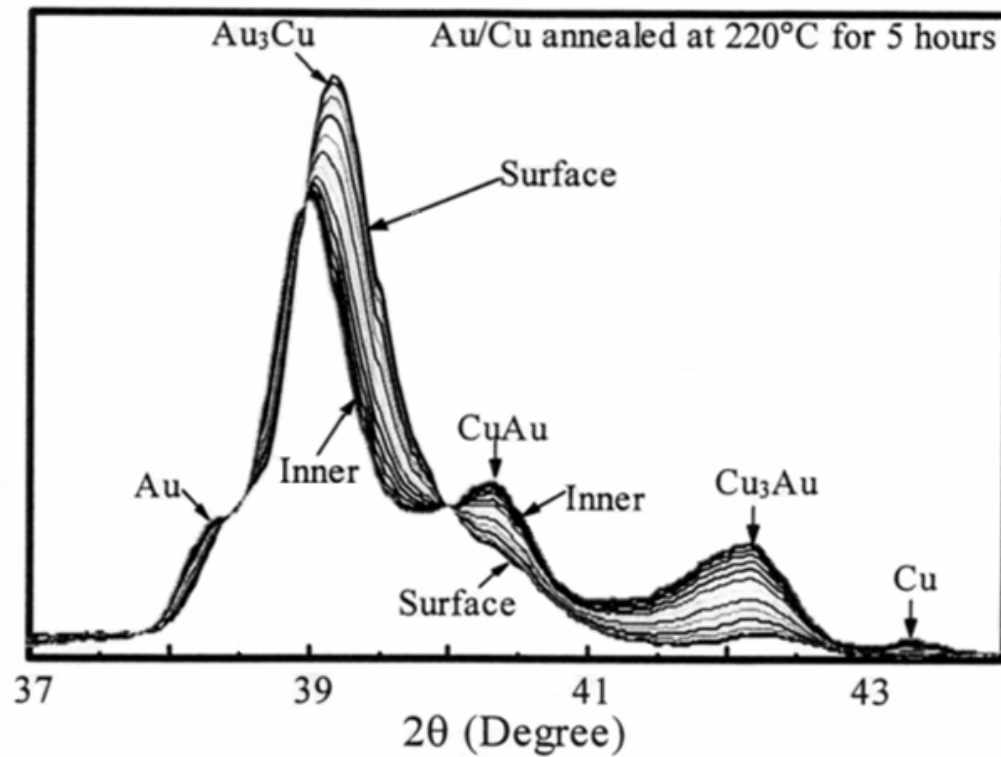
Si基体上Ni / Ti / 周期性双层膜（4周期） 反射率测量和拟合均方根粗糙度13埃 / 15埃  
近似认为各周期的界面粗糙度、厚度、密度均一致条件下拟合



国内已有反射率分析软件  
但尚无高质量平行光硬件

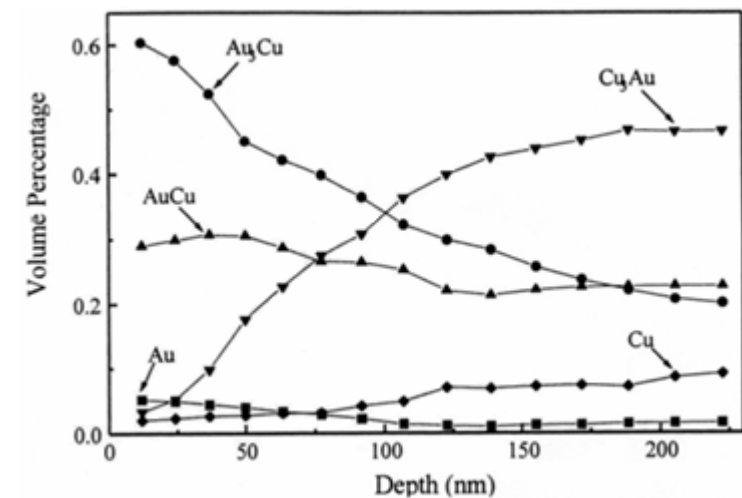
## 薄膜分析

深度分布：Au / Cu 双层膜。退火。分析其不同深度处的情况



物相和结构的深度分布分析：由不同入射角的衍射谱表面计算所得各层的衍射谱

计算得到各深度处的物相构成



# 结晶度分析

## 结晶度分析（高分子）

已结晶部分占整体的质量（ $W_c$ ）或体积（ $\phi_c$ ）百分数

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + K_x I_a}$$

$I_c$ : 结晶部分的衍射积分强度

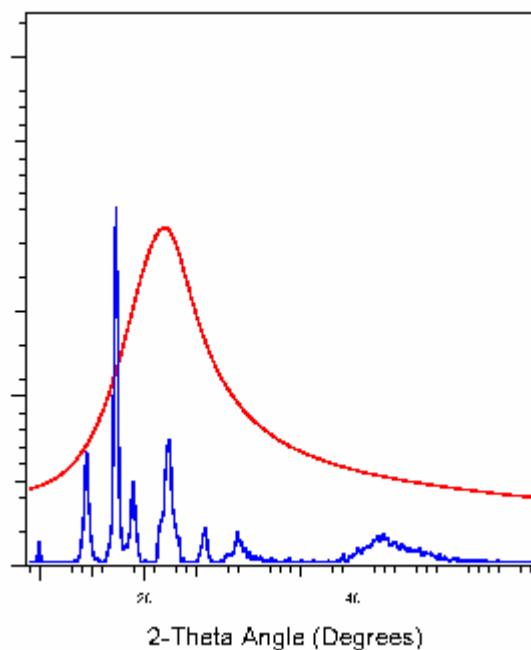
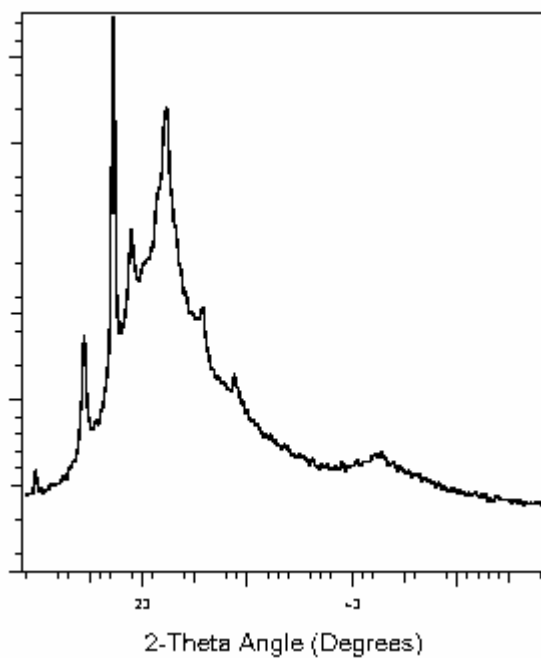
$I_a$ : 非晶体部分的散射强度

$K_x$ : 校正系数

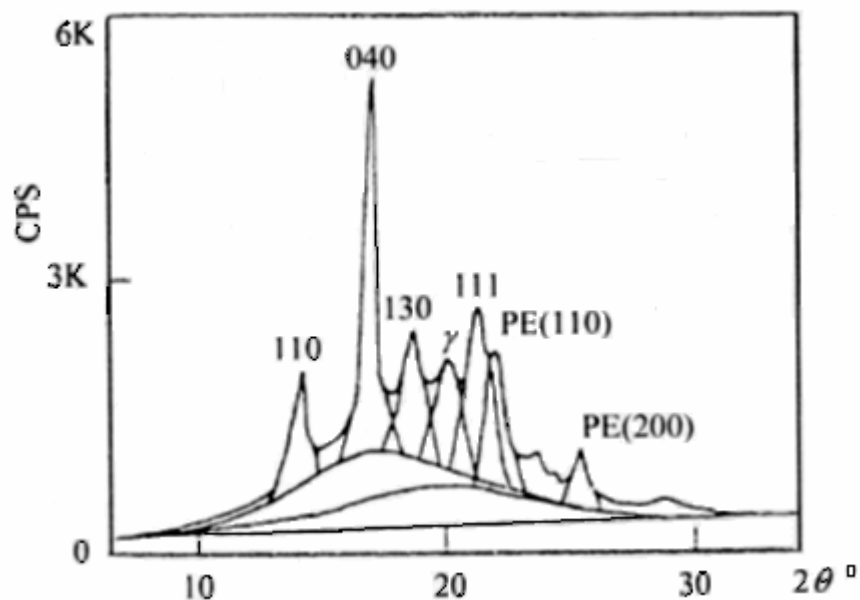
测量谱



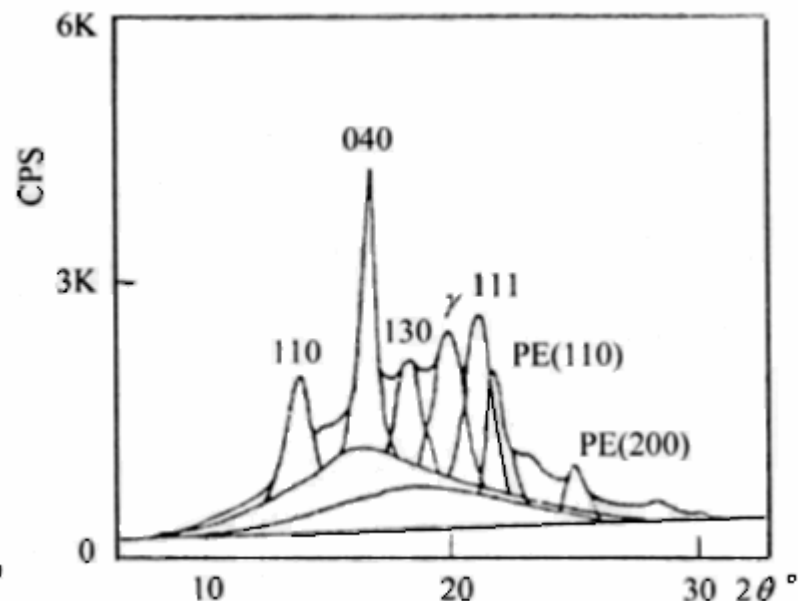
分解为结晶部分和非晶部分



## 结晶度分析（高分子）



乙丙共聚物衍射谱及其分解



乙丙共混物衍射谱及其分解

两种共聚物，其非晶散射“峰”角度不同，故分为两个

需一些经验参数

整理的比较好的参考书：现代高分子物理学（下册）。殷敬华，莫智深。科学出版社

---

另有 RULAND 法测量计算结晶度。



# 小角散射

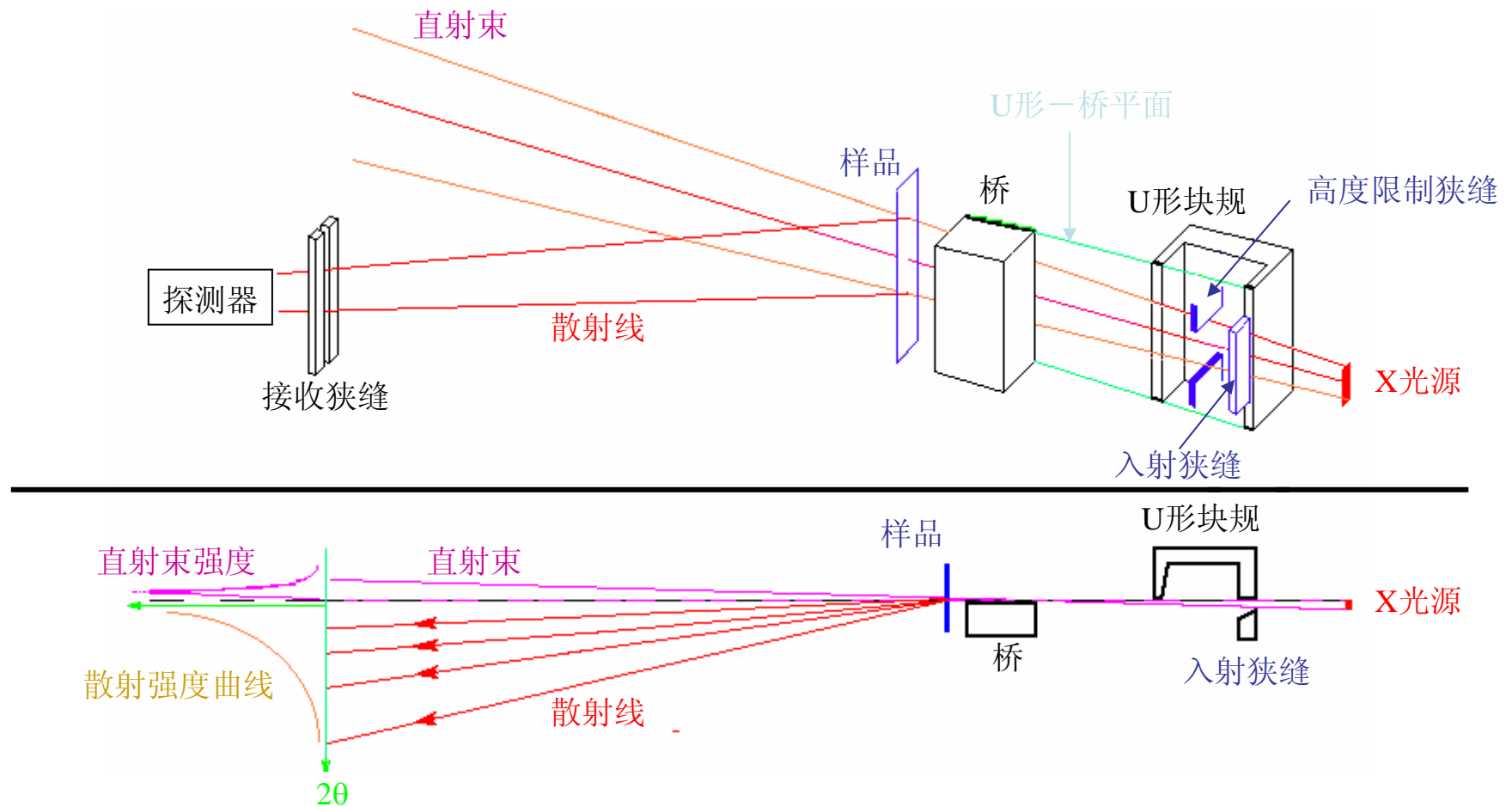
## 小角散射分析

小角散射KRATKY入射光路系统。可测量距直射光约0.02度的散射线

在目前的各种光路中，可以测量的散射角度最小（小角散射分辨率最好）

主要用于：由散射强度曲线计算分析颗粒度（孔隙度）分布——电子密度分布

订货时要仔细了解其小角分辨率。



## 小角散射分析

### 小角散射仪

实际做实验时，样品要是稀疏体系，要考虑样品的吸收来确定样品的厚度，要排除空气散射本底

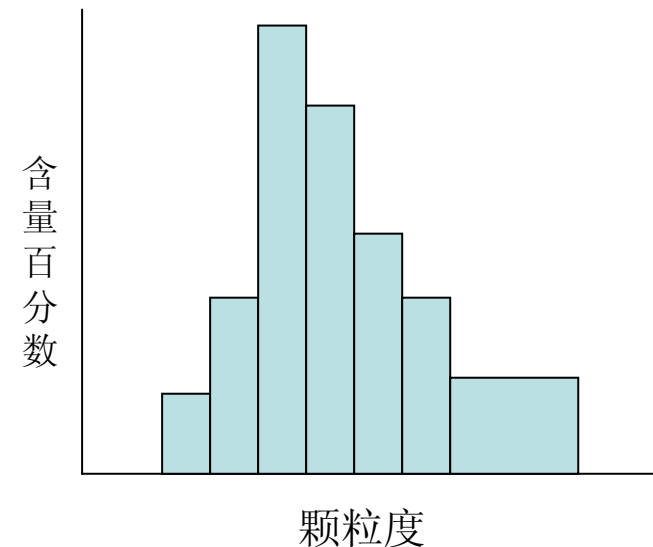
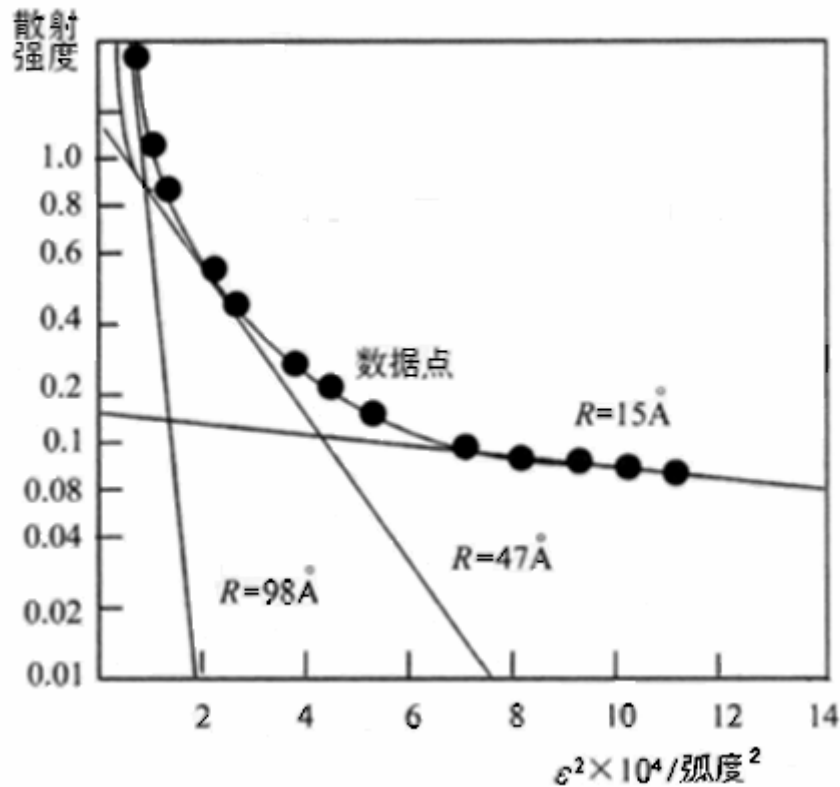


## 小角散射分析

由小角散射强度曲线求颗粒度分布（稀疏体系）

Guinier 公式。切线法

小角散射强度曲线



颗粒度分布图

实际还要考虑颗粒的形状，不同的形状有不同的散射函数和迴转半径

计算时要排除狭缝高度的影响，进行修正。

整理的比较好的参考书：现代高分子物理学（下册）。殷敬华，莫智深。科学出版社

## 小角散射

散射函数

粒子形式	散射函数 $\varphi^2(SR)$	说 明
一般形式	$\exp\left(-\frac{S^2 R_0^2}{3}\right)$	$R_0$ 为相对重心的回旋半径
球	$\varphi^2 = \left[ \frac{3(\sin SR - SR \cos SR)}{(SR)^3} \right]^2$	$R$ 是球的半径, $J_{3/2}$ 是 Bessel 函数, $R_0 = \sqrt{\frac{2}{3}}R$
	$= \frac{9\pi}{2} \left[ \frac{J_{3/2}(SR)}{(SR)^{3/2}} \right]^2$	$J_{3/2}(z) = \frac{\sqrt{2}}{\pi z} \left( \frac{\sin z}{z} - \cos z \right)$
	$\exp(-0.221 S^2 R^2)$	由 Warren 求得 $\varphi^2$ 近似值
	$\exp(-S^2 R^2/5)$ $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi^2(Sa \sqrt{\cos^2 \theta + \omega^2 \sin^2 \theta}) \times \cos \theta d\theta$	由 Guinier 表达式得到的近似值, 此式精确度比上两式稍差 $a$ 与 $b$ 是椭圆半轴长
旋转椭圆柱体 (静止情况)	$\exp\left[-S^2 \left(\frac{a^2}{4}\right)\right]$ (赤道线方向)	$\omega = \frac{a}{b}$ , $b$ 是椭圆旋转轴
	$\exp\left[-S^2 \left(\frac{b^2}{5}\right)\right]$ (子午线方向)	射线垂直于 $b$ 轴 上两式均为近似值
圆柱体	$(\pi R^2 L^2)^2 \left[ 1 - \frac{1}{6} SR \left( 1 + \frac{2}{3} a^2 \right) + \dots \right]$	$R$ 是圆柱体半径, $L$ 是圆柱体长
无限长圆柱	$\frac{Si(2SL)}{SL} - \frac{\sin^2 SL}{(SL)^2}$	$\alpha = \frac{2R}{L}$
长度可忽略的 扁平圆柱体	$\frac{2}{S^2 R^2} \left[ 1 - \frac{1}{SR} J_1(2SR) \right]$	$Si(x) = \int_0^x \frac{\sin Z}{Z} dZ$ 是正弦积分 $J_1$ 是一阶 Bessel 函数, $R_0 = \frac{R}{\sqrt{2}}$
无限宽薄层	$\frac{1}{ST} \left[ \frac{\sin \frac{ST}{2}}{\frac{ST}{2}} \right]^2$	与薄片形状无关, $T$ 是厚度

## 小角散射

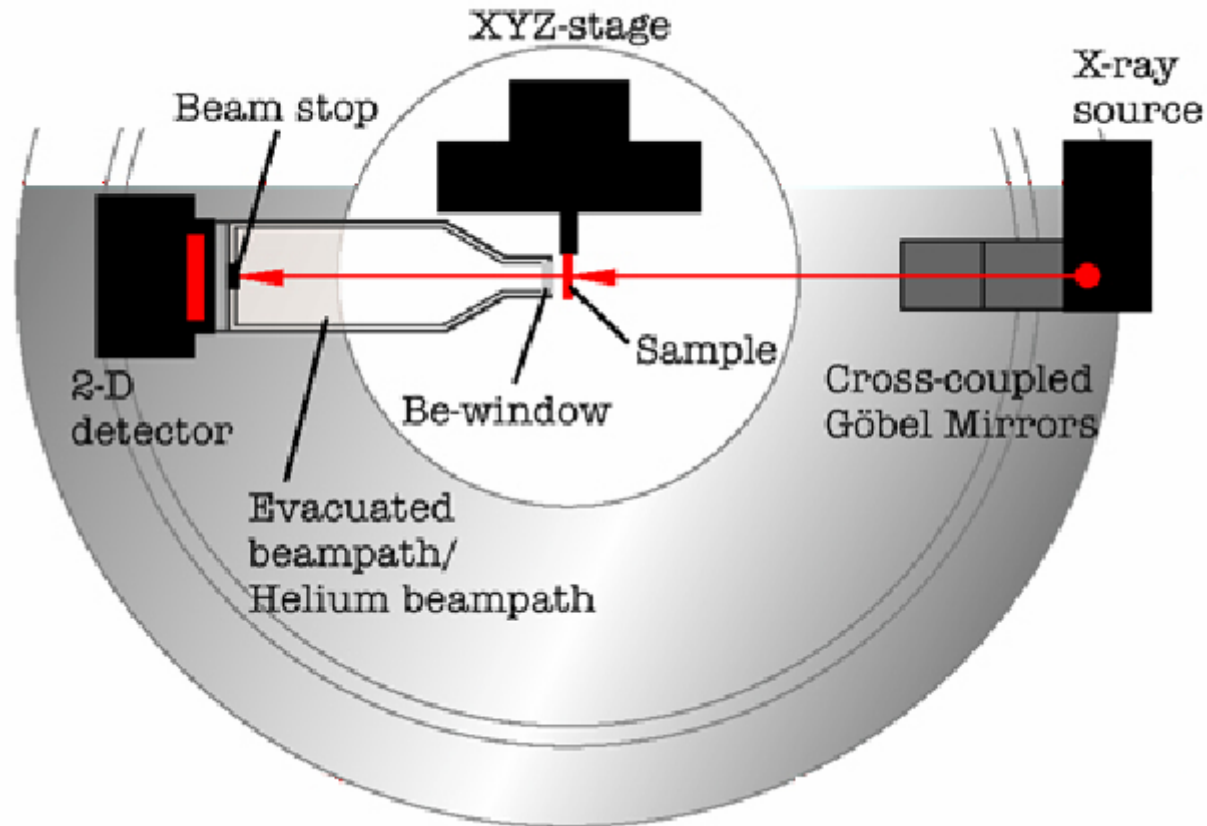
简单几何物体的回旋半径

物体形状	回旋半径
半径为 $r$ 的球体	$R = \sqrt{\frac{3}{5}} r$
半轴为 $a$ 和 $b$ 的椭圆	$R = \frac{1}{2} (a^2 + b^2)^{1/2}$
半径为 $r_1$ 和 $r_2$ 的空心球	$R^2 = \frac{3}{5} (r_1^5 - r_2^5) / (r_1^3 - r_2^3)$
半轴为 $a, b, c$ 的三轴椭球体	$R^2 = (a^2 + b^2 + c^2) / 5$
边长为 $A, B, C$ 的棱柱	$R^2 = (A^2 + B^2 + C^2) / 12$
高为 $h$ 及横截面半轴为 $a$ 和 $b$ 的椭圆柱	$R^2 = (a^2 + b^2 + h^2 / 3) / 4$
高为 $h$ 及底面的回旋半径为 $R_c$ 的椭圆柱及柱	$R^2 = R_c^2 + h^2 / 12$
高为 $h$ 及半径为 $r_1$ 和 $r_2$ 的空心圆柱	$R^2 = (r_1^2 + r_2^2) / 2 + h^2 / 12$

## 面探测器小角散射测角仪

可测量各向同性及**各向异性**样品  
采用点焦斑，无需校正  
二维探测器，直接得到二维信息

探测器：**IP** 或 二维位置灵敏探测器  
样品位移：计算机控制。程序控制自动  
连续测量不同位置



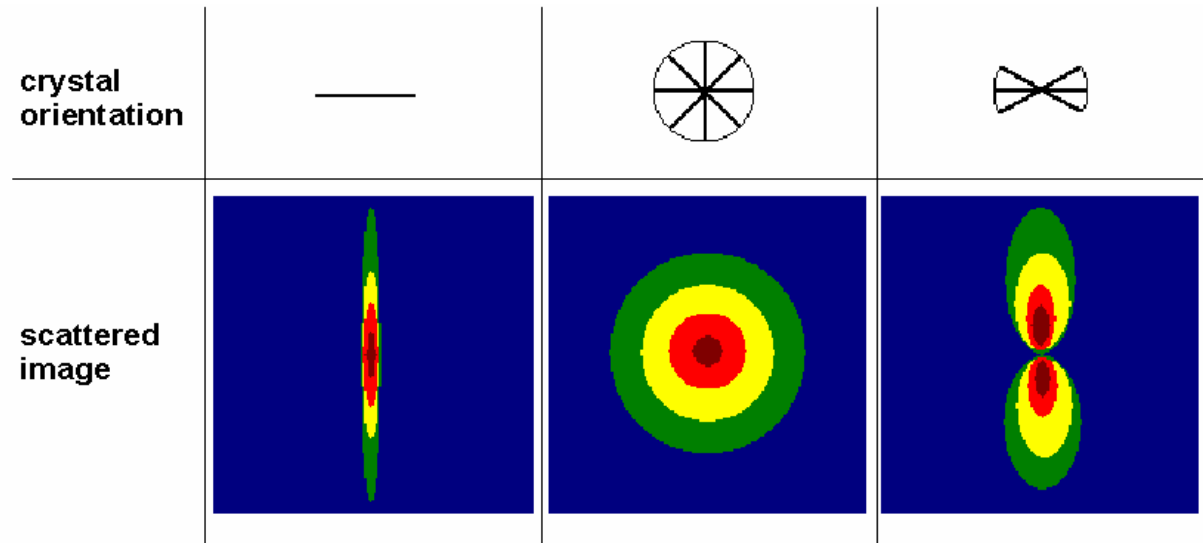
但小角分辨率一般只能达到约1000埃。而Kratky光路可超过5000埃



## 小角散射—长周期及散射图象

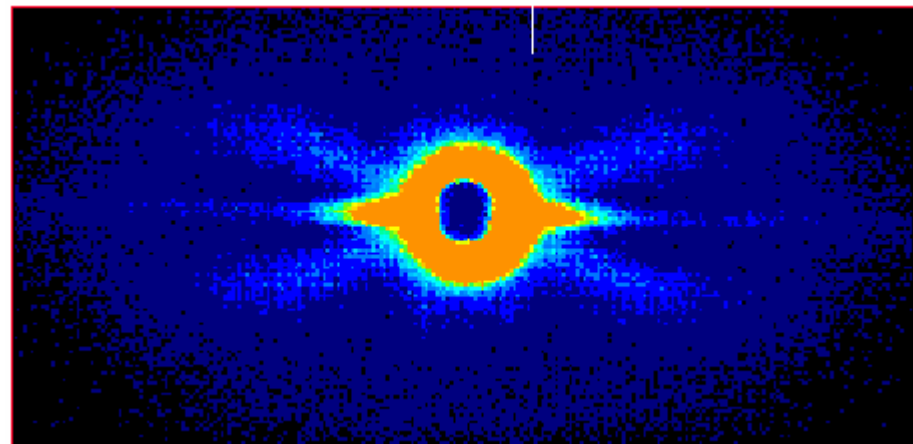
二维探测器的优点：二维图象      快速

不同的粒子取向有  
不同的散射图象

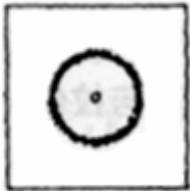


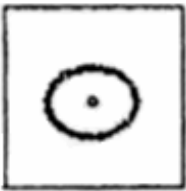










可用于研究生物组织如肌肉、骨头  
高分子材料

聚丙烯纤维

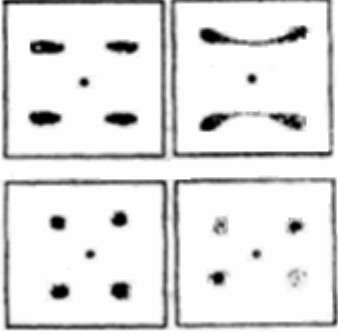




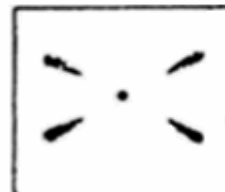

## 小角散射—长周期及散射图象

类型	微细结构
1. 圆环状散射	
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>(a)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>(b)</p>  </div> </div> <p>微晶的统计分布呈球形对称(a)球晶(b)未取向片晶聚集,可在较宽范围内获得径向分布函数。</p>
2. 椭圆环状散射	
	<p>微晶的统计分布呈圆筒形对称,如变形球晶或具有圆筒对称取向的片晶,在样品拉伸及压缩过程中常观察到这种现象,可在较宽范围内获得圆筒形分布函数。</p>

类型	微细结构
3. 层线状散射	
	 <p>片晶堆积</p>
	 <p>层线状片晶散射</p>
4. 层线状两点散射	
	 <p>片晶沿纤维方向堆积</p>
	 <p>拉伸纤维颈部结构或薄膜双向拉伸结构</p>

## 小角散射—长周期及散射图象

类型	微细结构
5. 层线状四点散射	
<p>(a) 四点位于水平直线上或凸面朝向赤道线的曲线上。</p> 	 <p>相对于上面 4 型镜面对称两点层线重叠结构:其相应结构是两种向左右倾斜结构的组合。</p>
<p>(b) 四点位于凹面朝向赤道线的曲线上。</p> 	<p>相对于 2 型具有四个极大值对称球的轻微畸变形成的结构。</p>

类型	微细结构
<p>(c) 四点位于两斜交直线上</p> 	 <p>双向取向结构,相对于 3 型层线散射的重叠</p>

# 高分辨衍射仪及其应用

# 高分辨衍射仪及其应用

## 高分辨衍射仪

用途：材料、物理、微电子

分析单晶及外延单晶薄膜的质量

也可用于反射率分析和用于部分多晶分析工作

特点：

由于要求能分析结晶尽可能完整、缺陷尽量少Si片和外延薄膜，所以分辨率要尽可能高，即入射X射线平行度尽可能高，波长范围尽可能窄

一般具有入射光路的四晶单色器，过滤掉 $K\alpha_2$ ，仅余 $K\alpha_1$ ，最好的其光谱宽度可达0.0014度（5弧秒）

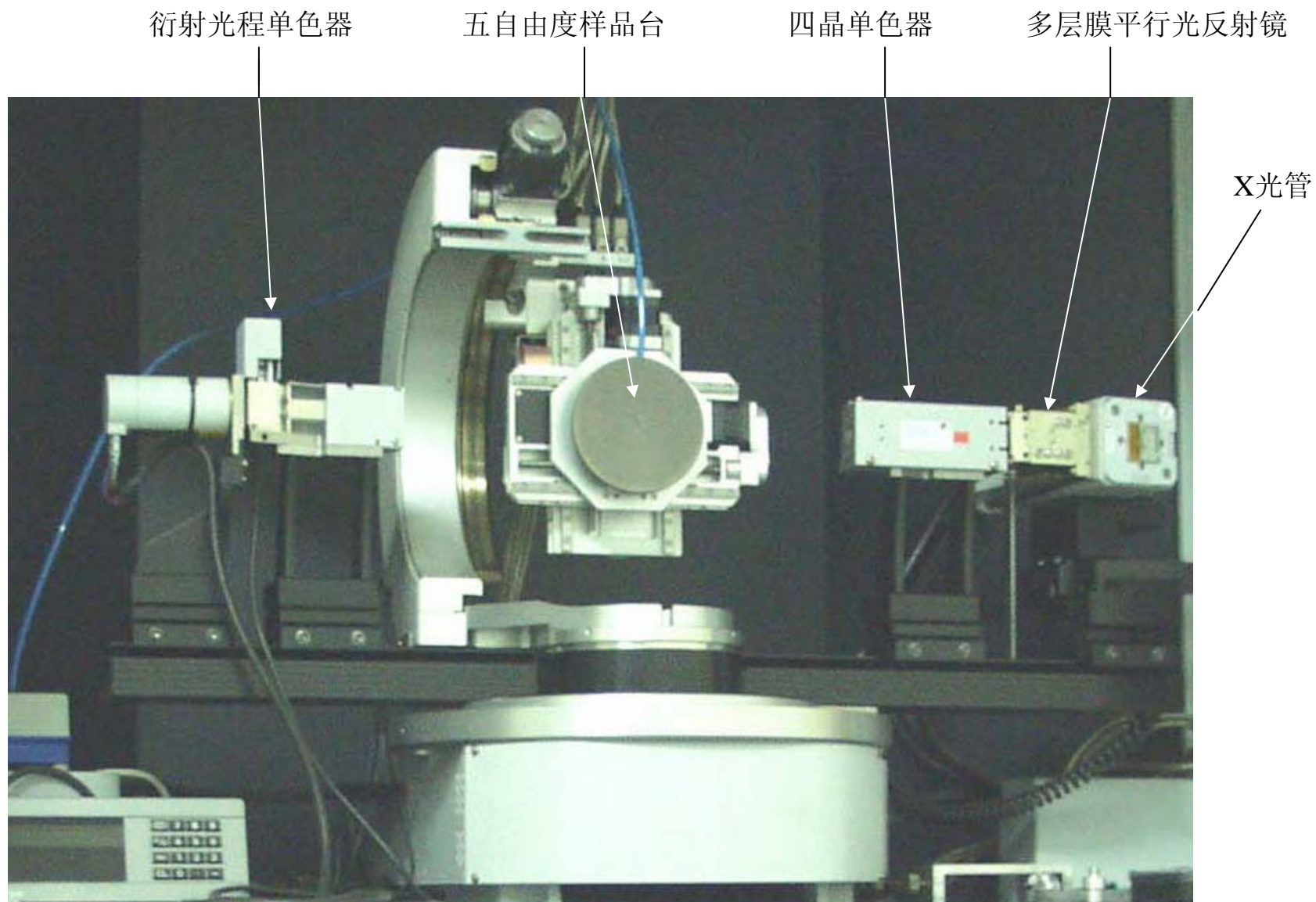
由于样品是单晶体，必须调节晶体的方位以满足布拉格公式，并且需要分析大面积内的不同部位，所以样品台具有5个运动自由度以随意调节晶体方位  
某些工作还需在衍射光路上再安置单色器

高度单色化和高平行度极大地减低了强度。但用于单晶体时，由于全部被照射的材料均参加衍射（取向随机分布的多晶体只有约十万分之一起作用），所以仍可用，但如是超薄薄膜，仍需考虑强度问题

增加多层膜平行光反射镜可以提高强度约4倍

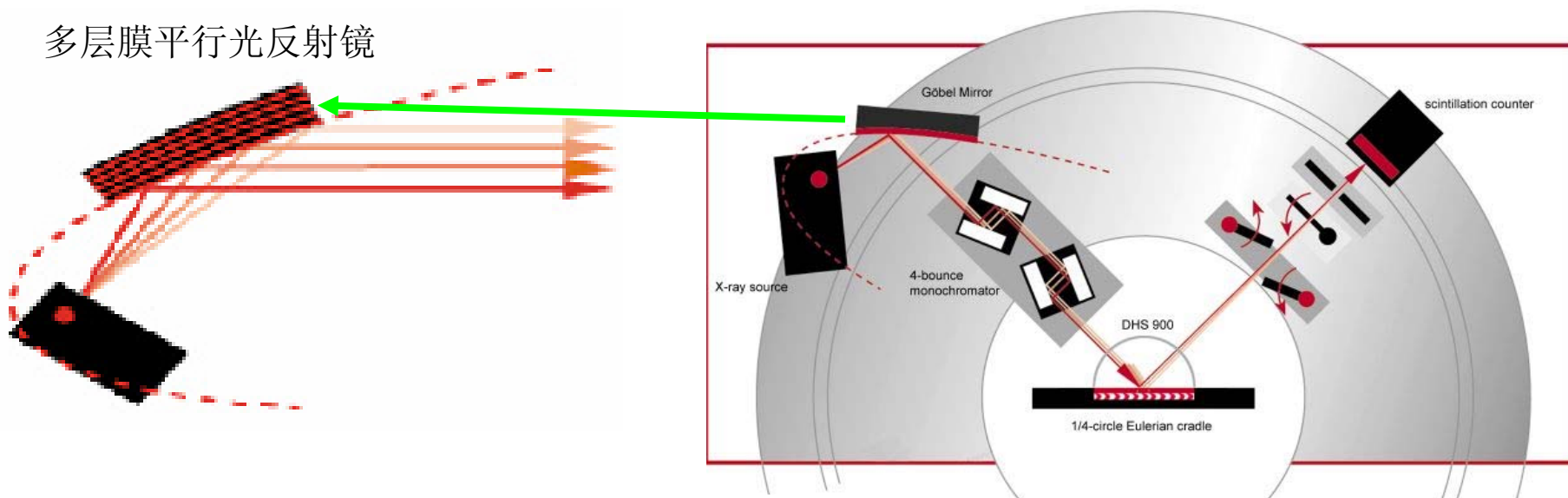
## 高分辨衍射仪及其应用

样品五自由度：前后平移(Z)，左右平移(X)，上下平移(Y)，自身平面内旋转( $\phi$ )，前后倾( $\kappa$ )

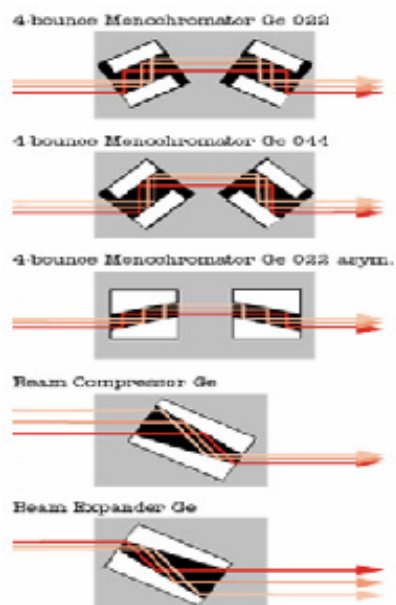


# 高分辨衍射仪的几何光路——不同配置

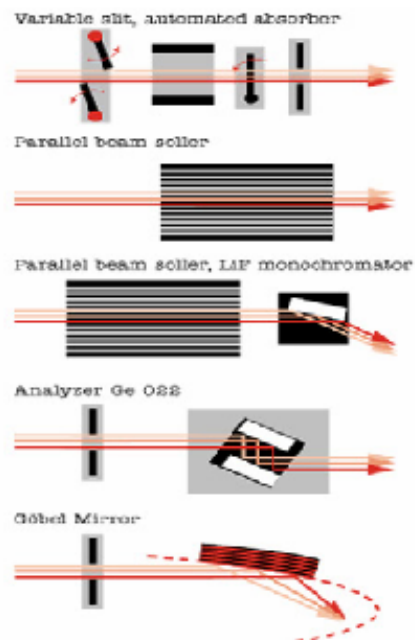
多层膜平行光反射镜



入射光程几种组成



衍射光程几种组成

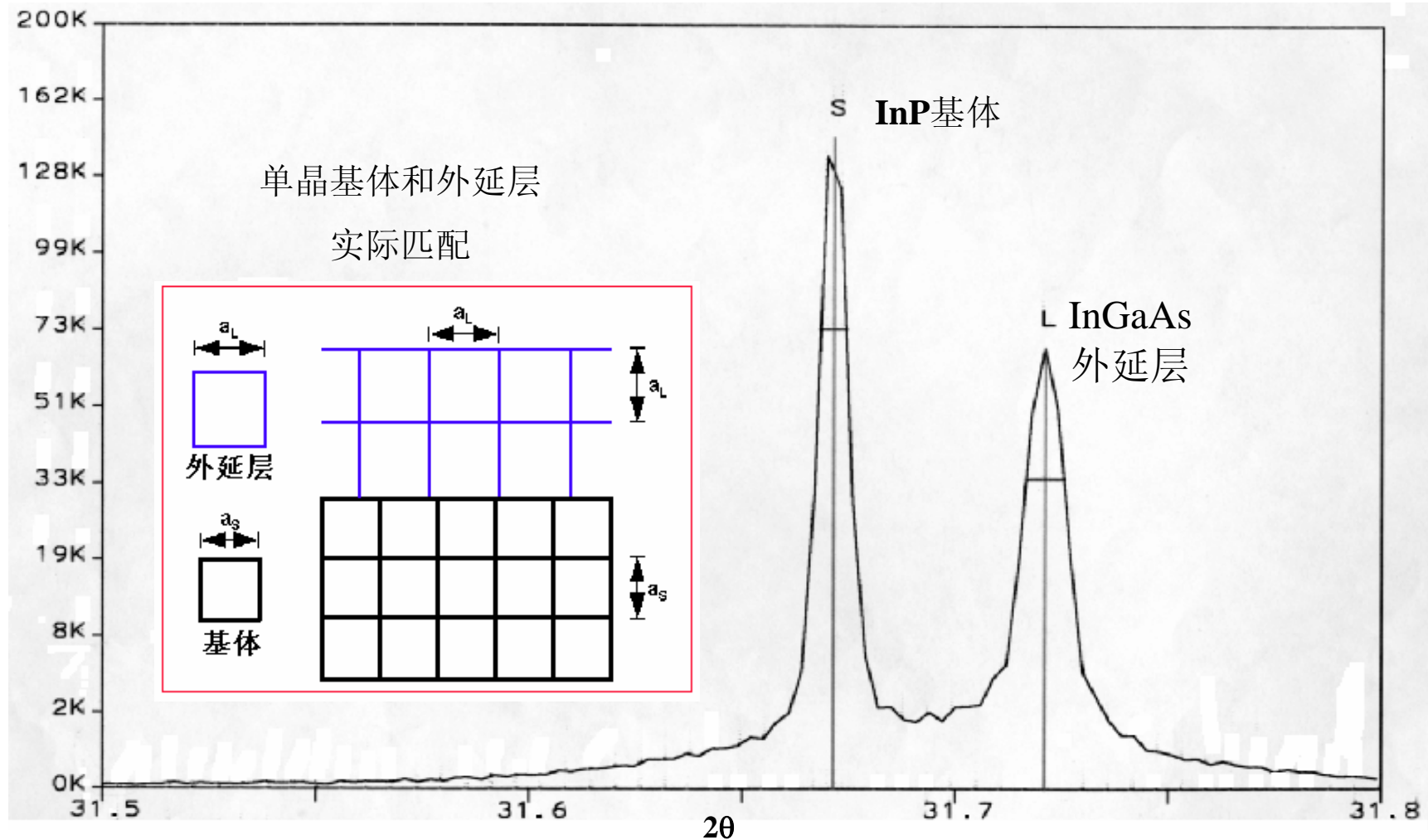


(错误概念，错误宣传例)



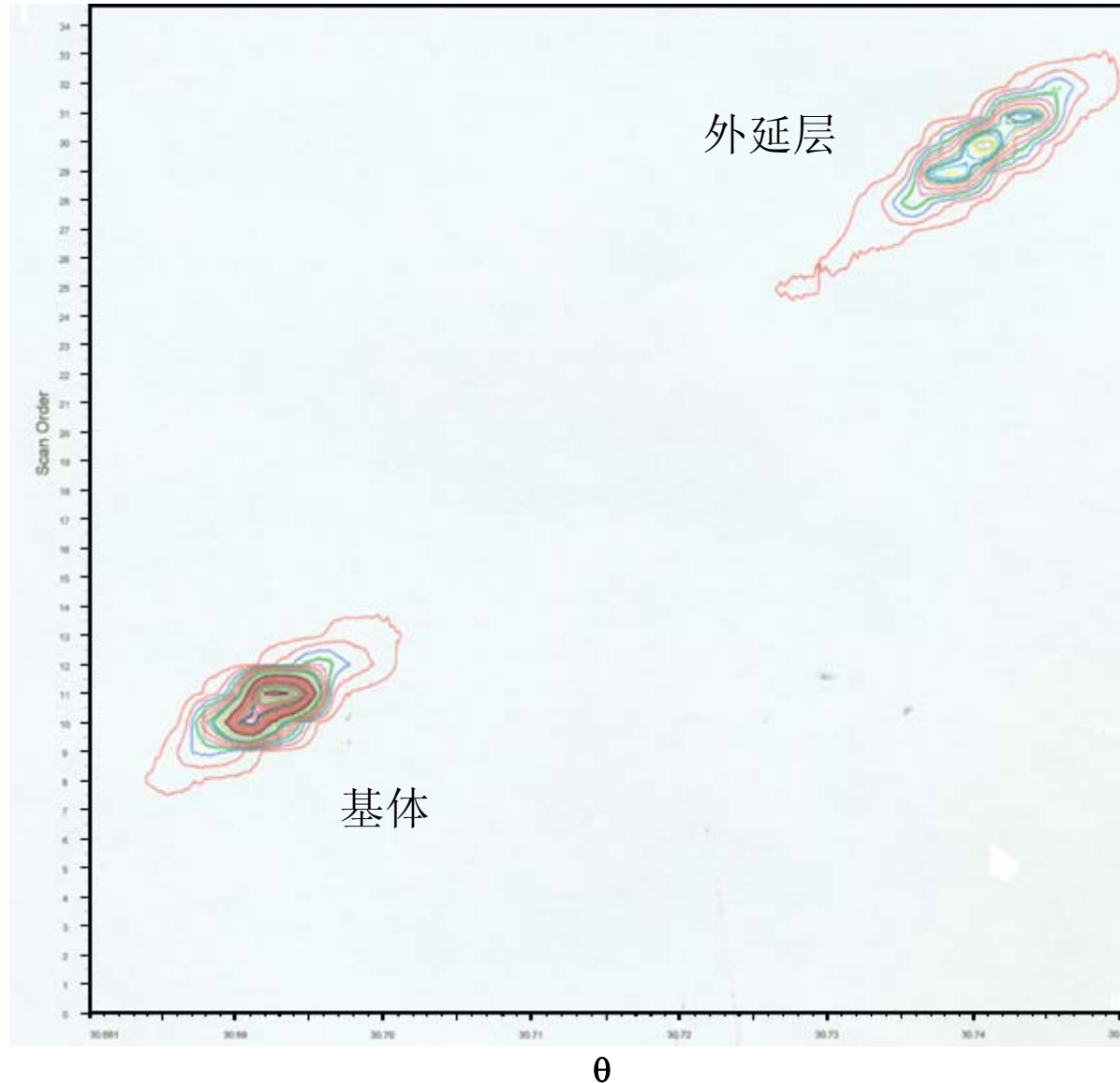
# 高分辨衍射仪应用

## InP 单晶基体上生长的 InGaAs 外延层的错配和晶体质量研究



## 高分辨衍射仪应用

### InP 单晶基体上生长的 InGaAs 外延层的错配和晶体质量研究



只是一个方向的  $\theta / 2\theta$  扫描不能详细了解外延层的生长情况，需了解外延单晶层的晶面法线在空间的分布以了解晶体的完整性（即测量其倒易点阵在空间的分布）（**mapping**）

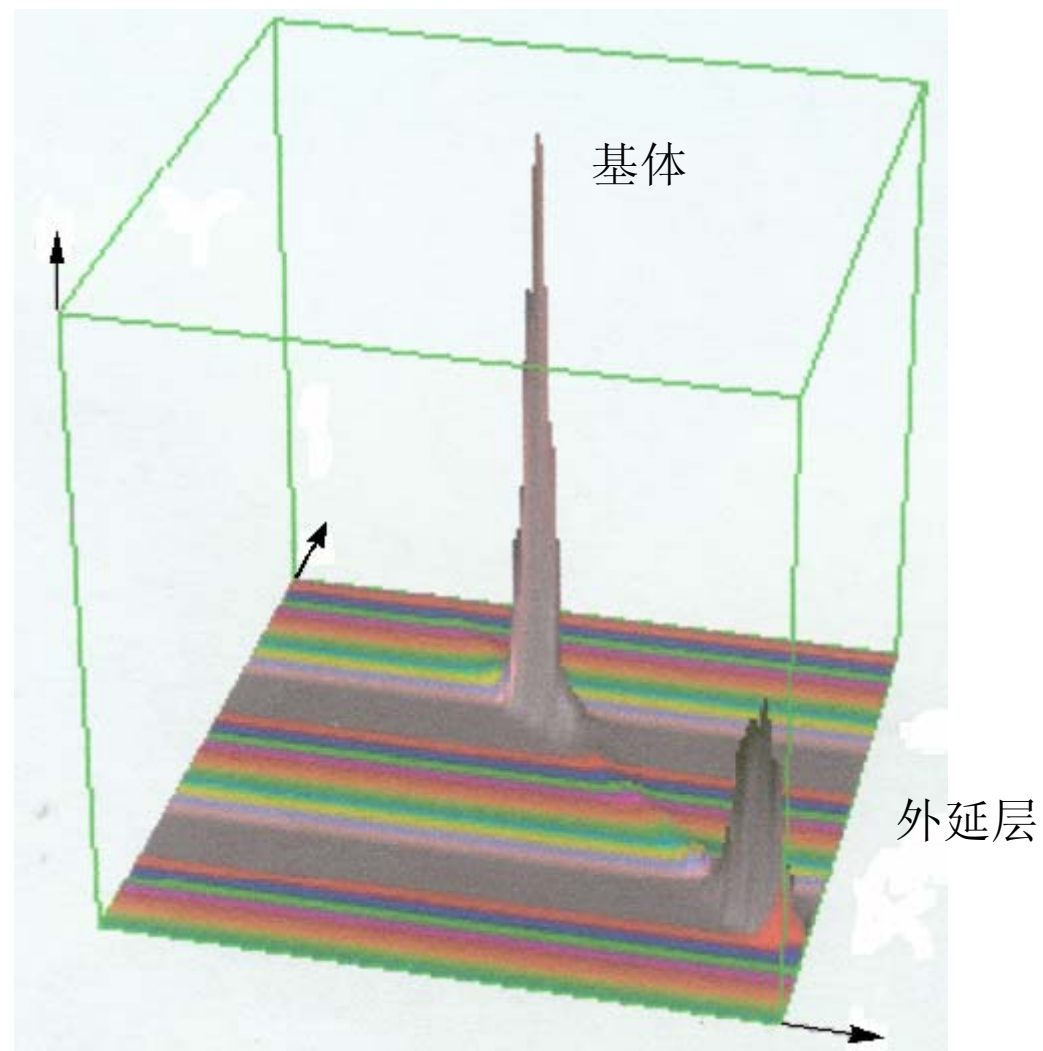
测量结果如左图

如果是无任何缺陷的完整晶体，应该是 $\Delta$ 函数，即只是一个几何点

由此图可知分散的大小和方向，了解外延层和基体的匹配情况

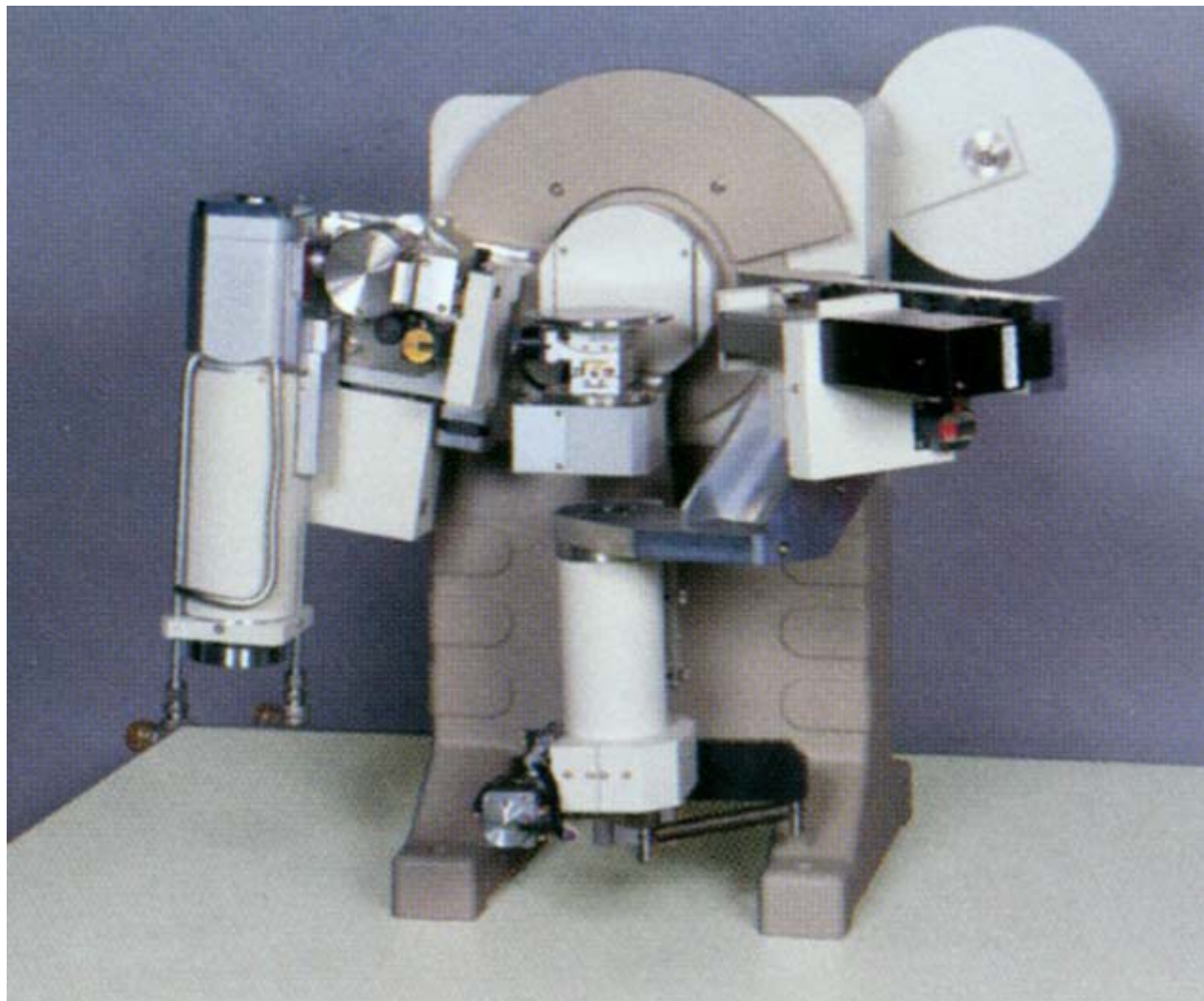
## 高分辨衍射仪应用

### Mapping 的三维表示图



## 外延薄膜分析——In Plane分析

掠入射，用全反射分析垂直于表面的晶面



# X射线衍射仪用 先进探测器

高“能量分辨率”探测器

一维多位置同时探测探测器

二维（面）探测器

# 重要事项——全面了解各种探测器的性能

不同的探测器有不同的特性

优点

缺点

适合不同的工作要求

正确选用

验收时必须详细验收。防止性能不合格

# 探测器

## 探测器性能指标

**能量分辨率：**所接收到的X射线光子产生的电脉冲高度范围与光子能量的关系  
范围愈窄能量分辨率愈高。能量分辨率高，则能排除其他非衍射线的光子如康普顿散射，样品荧光。有利于降低噪声，提高灵敏度

**效率**：在探测器内X射线强度衰减百分数。应该在95%以上

**最大线性计数率：**愈大愈好。否则强度失真，线形失真

**本底计数**（无射线时的计数）：愈低愈好，提高灵敏度

## 常用：（主要性能）

**闪烁探测器：**效率高。能量分辨率约50%，如加石墨单色器，强度减弱75%

**正比探测器：**效率可以。一般能量分辨率约20—30%，还不够高

**固体Si(Li)探测器**（电制冷）：优点：能量分辨率高，有利于降低噪声  
不需石墨单色器，可避免石墨单色器的75%的损失，相当于提高强度4倍。

不足：最大线性计数率约 50 kcps

**阵列探测器：**多位置同时探测。效率高。分辨率有影响。能量分辨率问题。

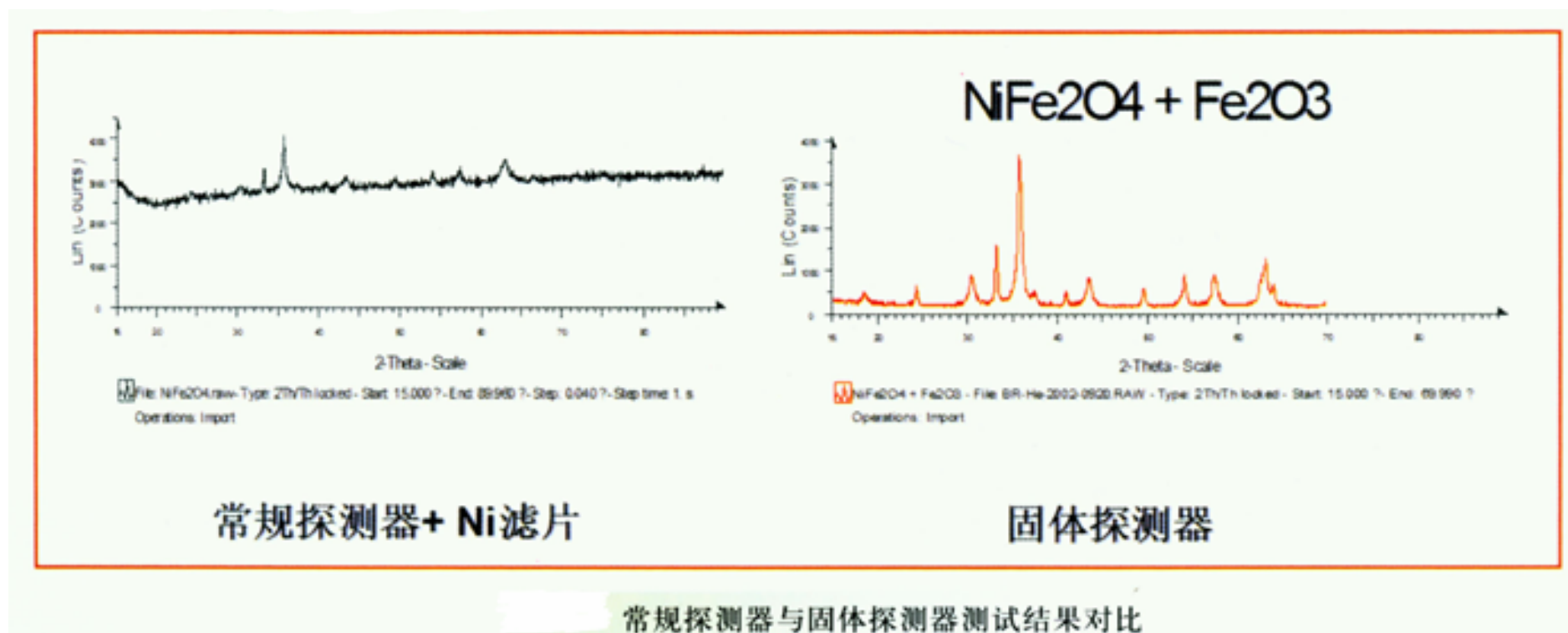
**位置灵敏探测器：**多位置同时探测。效率高。分辨率有影响。



## Si(Li)探测器的优点

80年代就有。理学公司（液氮罐）。美国有电制冷产品  
96年开始推广至我国（电制冷）。

ARL公司，布鲁克公司



缺点：最大计数率线性范围不够大。验收时要注意。至少40kCps才能用

## Si-Pin 探测器

新型的固体探测器

**Si (Li) — Li 漂移 Si 探测器。**

衍射用探测器的能量分辨率可达 **250 ev** （荧光用探测器**130 ev**）

缺点：需要—**90度**的低温，约五级半导体制冷。

最大线性计数率范围：至今只达到约 **50—70 kcps**

**Si-Pin 探测器**

只需要—**30度**的低温

衍射用探测器的能量分辨率可达 **350 ev** （荧光用探测器**130 ev**）

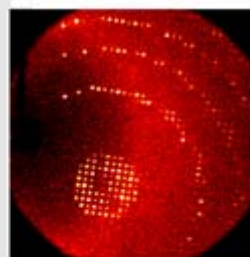
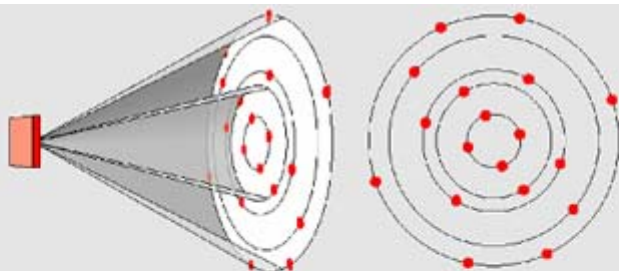
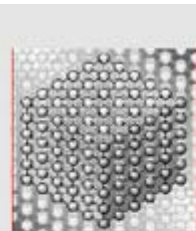
最大线性计数率范围，荧光用探测器已达到约**150 kcps**

目前用于**X**荧光的探测器已实用

衍射用探测器

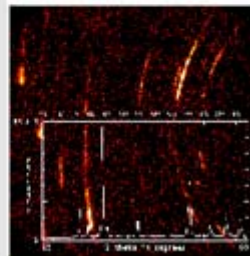
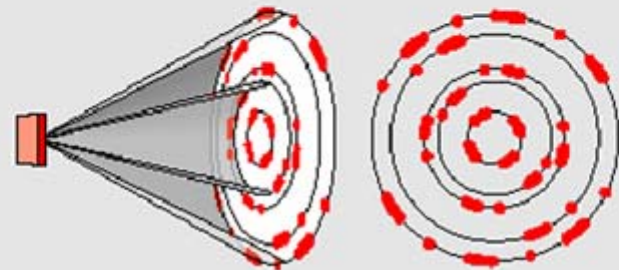
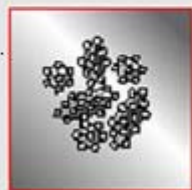
## 多位置同时记录探测器的考虑

单晶体样品



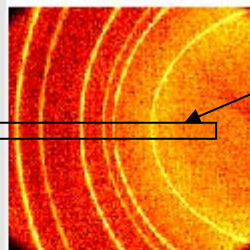
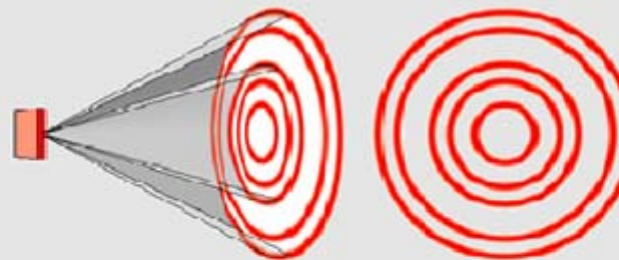
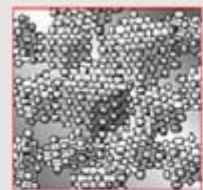
用经典的四园衍射仪测试很费时

晶体粒数过少  
(微区, 微量, 晶粒度过大)



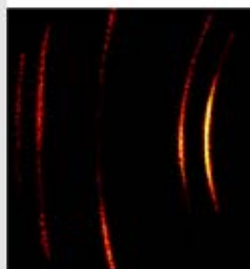
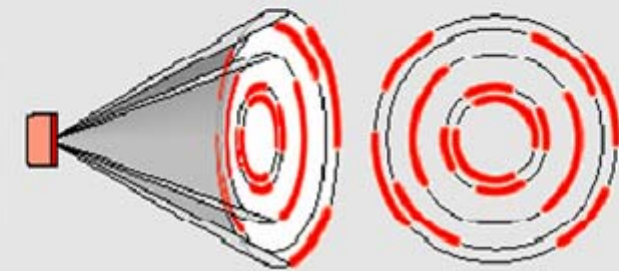
赤道上记录不全  
强度误差很大

标准粉末样品



如果能在各角度处同时记录, 则可提高效率

择优取向样品



赤道上记录不全  
误差很大  
测试取向分布很费时

## 一维探测器——多丝正比位置灵敏探测器

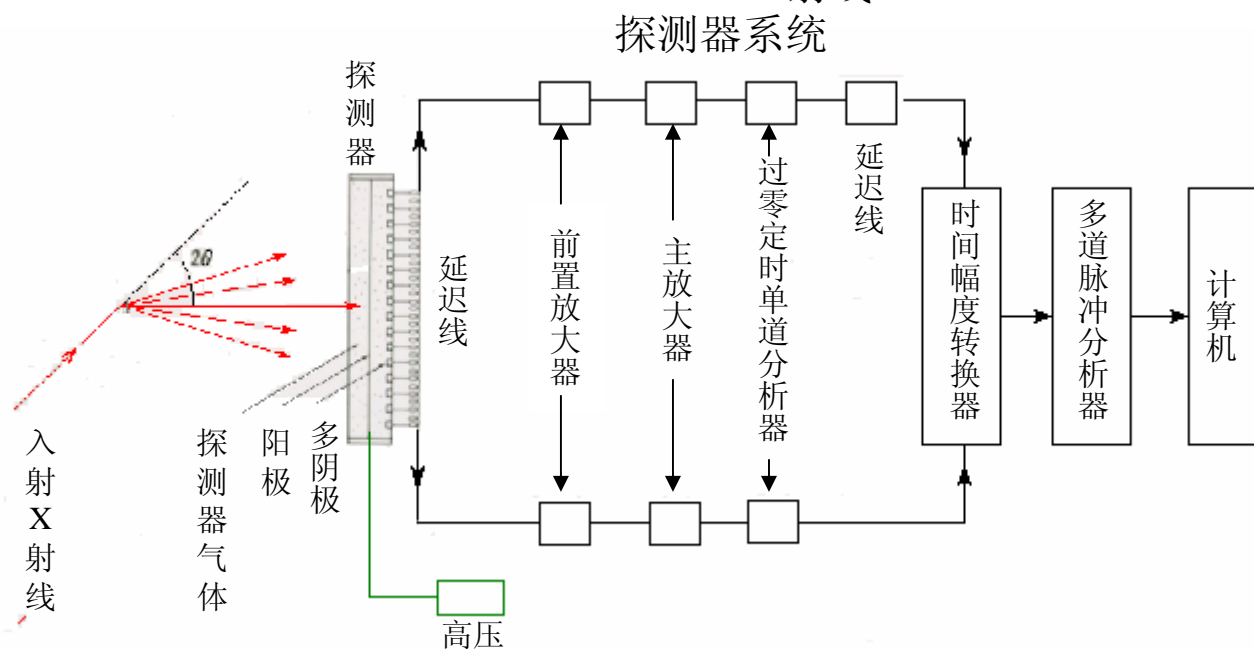
探测器



可在探测器全长范围同时探测入射X射线光子。同时记录不同衍射角的数据。因此大幅度提高探测效率

在探测器内排列着多个阴极，各阴极间以延迟线连接。一根阳极丝贯穿全长。射线射入处产生气体电离放电，附近阴极电信号向探测器两头传输，放电位置不同两边接收到的时间不同，由此时间差确定入射光子位置。

有弯曲形的此种探测器，可同时探测大角度范围的衍射线



类似功能的另一种一维多位置探测器称“高能探测器”，实际是采用微器件技术在约一公分的宽度内制作近百个并列的细长探测器，各自同时探测记录。效率比多丝正比位置灵敏探测更高

## 一维探测器——阵列探测器

2000年以来，一维探测器有重要发展

菲利普公司：Si 阵列探测器

布鲁克公司：Si 阵列探测器

理学公司：Si 阵列探测器

热电公司：

位置灵敏探测器

位置灵敏探测器

位置灵敏探测器

优点：多位置同时记录，可以提高工作效率。2分钟测一个谱。

注意：与常规配置相比，能量分辨率下降、或严重下降

样品含有荧光物质时，峰背比严重下降

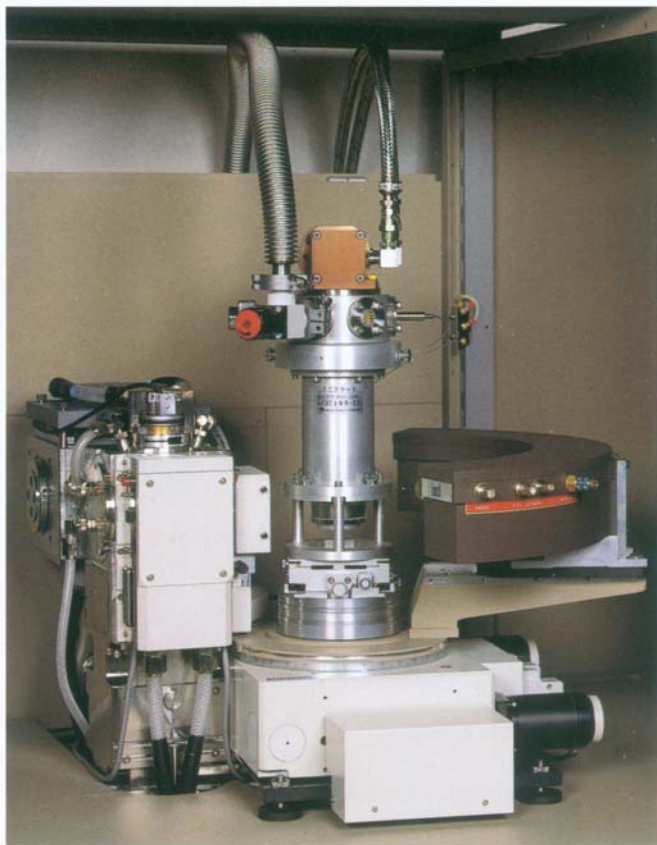
适宜于  $2\theta$  15 度以上的扫描

最小扫描起始角受限制

虽然有上述缺点，但在样品无荧光物质，要求快速测定时、如高温或大批量样品筛选时，还是有优越性



## 圆弧型一维探测器一大角度范围内同时记录



Example of a heavy load attachment mounted on goniometer  
(Ultralow temperature attachment with inel PSD)

属多丝正比探测器

可以0.1秒记录一个衍射谱  
用于温度变化时的相变等。

其分辨率不能达到最高水平。

理学公司，STOE公司

## 二维探测器（面探测器）

图象板探测器  
Image Plate

CCD探测器

二维多丝正比  
探测器

特性——不同要求

面积大小

IP最大      CCD最小

平面——曲面

IP可能      其他：不能

最大计数率线性范围

IP/CCD 差不多      多丝正比：小2—3数量级

噪声水平

多丝正比 最小

计数效率

多丝正比 最大      IP 最小



## 二维多丝正比探测器 结构示意图

二维多丝正比探测器的原理与一维相同。由在一个平面上的阳极丝构成平面网状阳极，前后各一排阴极丝构成的两个阴极平面。前后两排阴极丝互相垂直排列，分别探测确定一个X光子的入射位置的X和Y坐标。

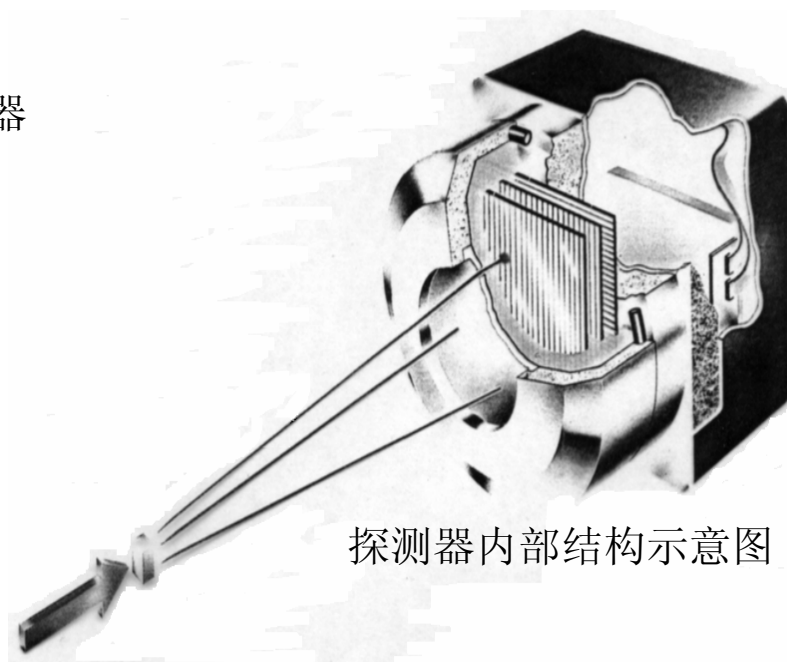
现有的二维多丝正比探测器的面积约 $100\text{cm}^2$ 。需要旋转改变位置才能探测  $2\theta$  相差大的衍射线

其优点是实射探测，即在探测时可以在CRT上当场观察衍射线的增强和变化

类似功能的有大面积的**CCD探测器**，基本上用于单晶结构分析的衍射仪上



探测器

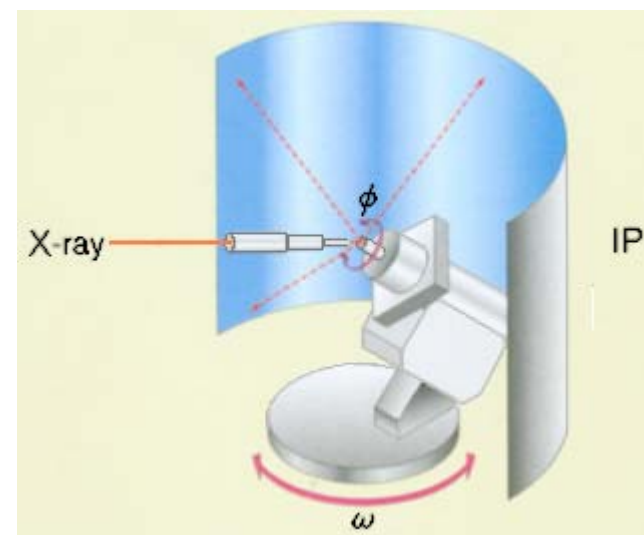


探测器内部结构示意图

## 面探测器——图象板 IP( Image Plate )

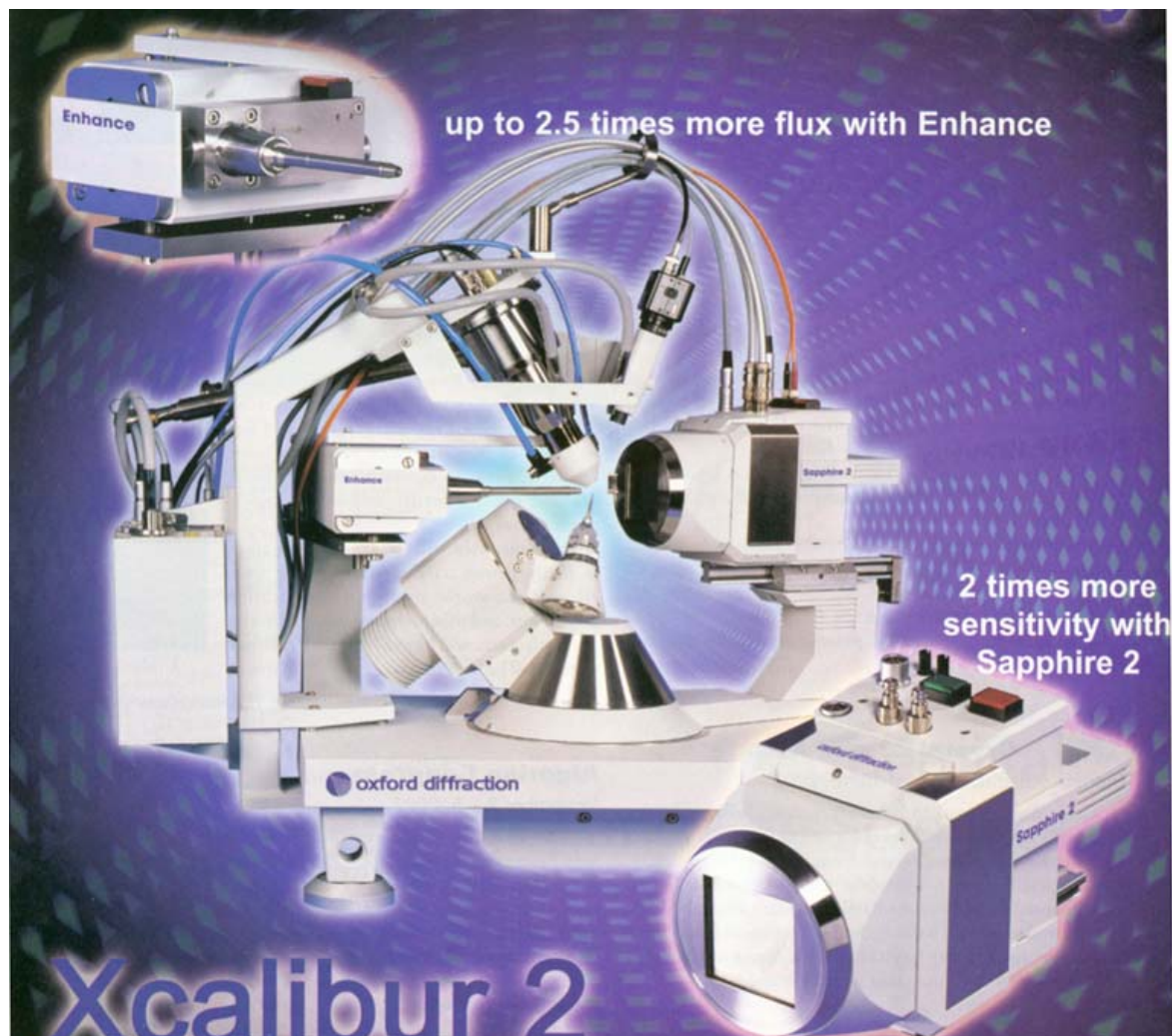
图象板是在可弯曲的柔性板上涂以能记录光子照射情况的化合物。类似照像底片，但需要用激光扫描来读出；读出后可以清除原记录而再次使用。

优点是面积大，可以弯曲。如图，可同时记录 $2\theta$  从 $-60^\circ$ 到  $140^\circ$ 的衍射线



## 面探测器单晶衍射仪——CCD探测器

一种单晶衍射仪



一种CCD探测器

4 k \* 4 k



# 一种单晶衍射仪

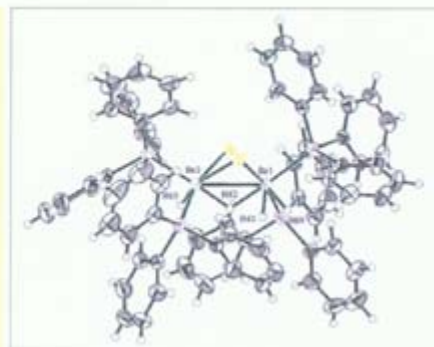


## 构 成

X射线发生器  
 4园测角仪  
 控制器  
 CCD 检出器  
 CCD 冷却装置、真空排气装置  
 CCD 控制器  
 CCD 控制· 数据采集用PC  
 SGI 工作站· PC 机  
 测试· 数据处理软件 (d\*TREK)  
 构造分析软件 (teXsan)

## 分析实例

扫描宽度 0.20°  
 聚焦长度 35.3mm  
 CCD 2θ 10°  
 晶格常数  
 $a=10.5259(1)\text{\AA}$   
 $b=21.0914(2)\text{\AA}$   
 $c=27.9578(4)\text{\AA}$   
 $\beta=92.851(1)^\circ$   
 空间群: P2<sub>1</sub>/<sub>1</sub>  
 2θ max: 61.0  
 测试反射数 50978  
 独立反射数 19341  
 Rmerge: 3.0%  
 R: 5.6%  
 RW: 4.5%



## 二维探测器——高分子材料德拜环

▪取向度不同

上:取向度低

下:取向度高

没有足够大的面积

无法直观观测

用短波长

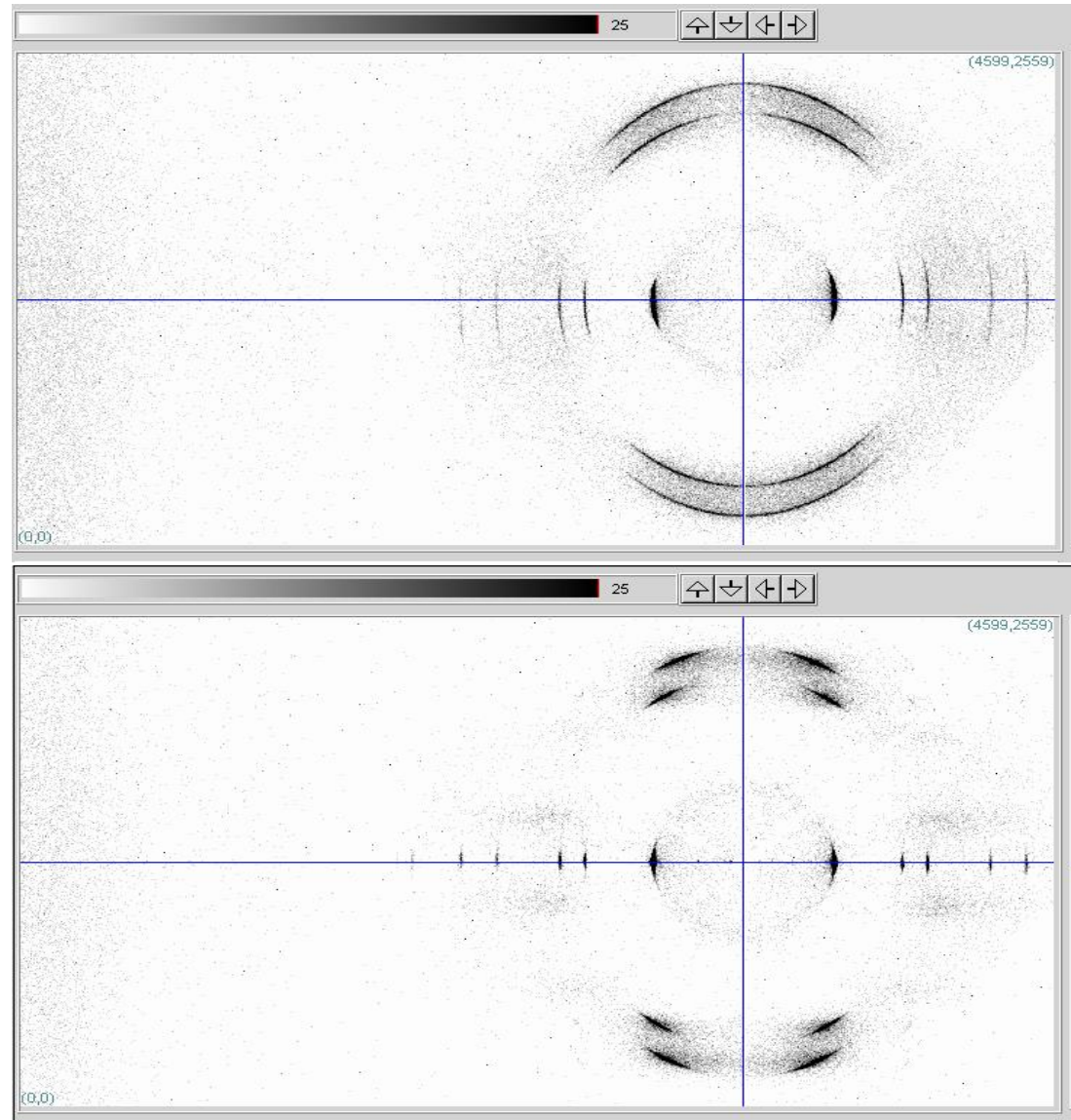
各衍射环挤在一起

二维探测器

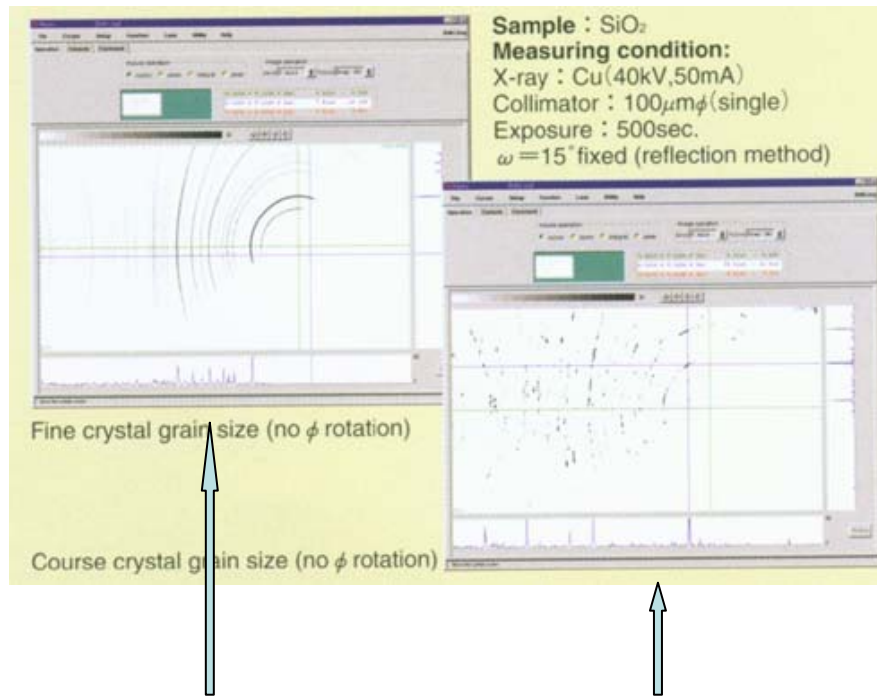
已经用于织构分析

也用于宏观残余应力

分析

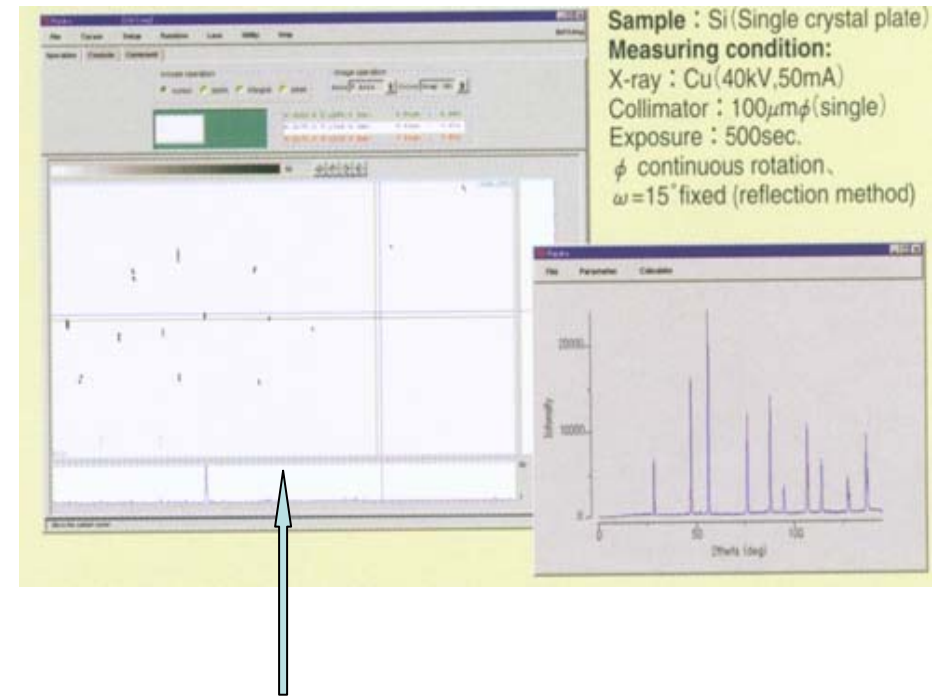


## 二维探测器——不同晶粒度



细晶粒度

中晶粒度



粗晶粒度

对块状样品，如粗晶粒度，则面积大小重要  
只是沿赤道移动不能解决垂直方向的问题

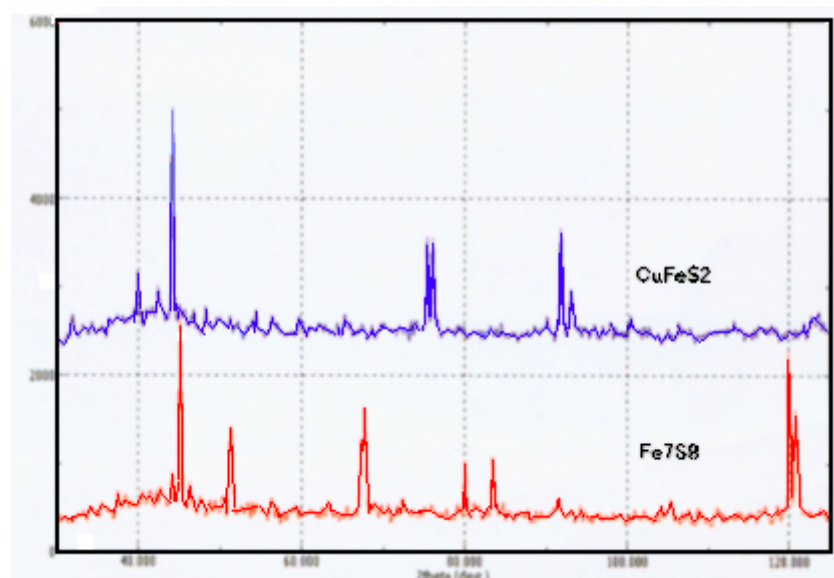
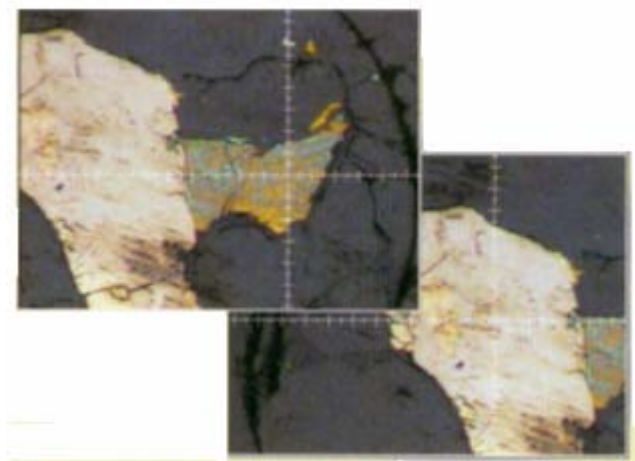
## 面探测器应用——微区物相定性分析

微区定性分析的主要问题：

需要断面微小的光束。而断面微小就使入射光强度太弱，**需要极强的点光源**。

微小的照射面积内晶粒的个数过少，从而能产生衍射光束的晶粒过少，不能形成完整的衍射锥，很可能在赤道平面上没有衍射束，测不到衍射线。

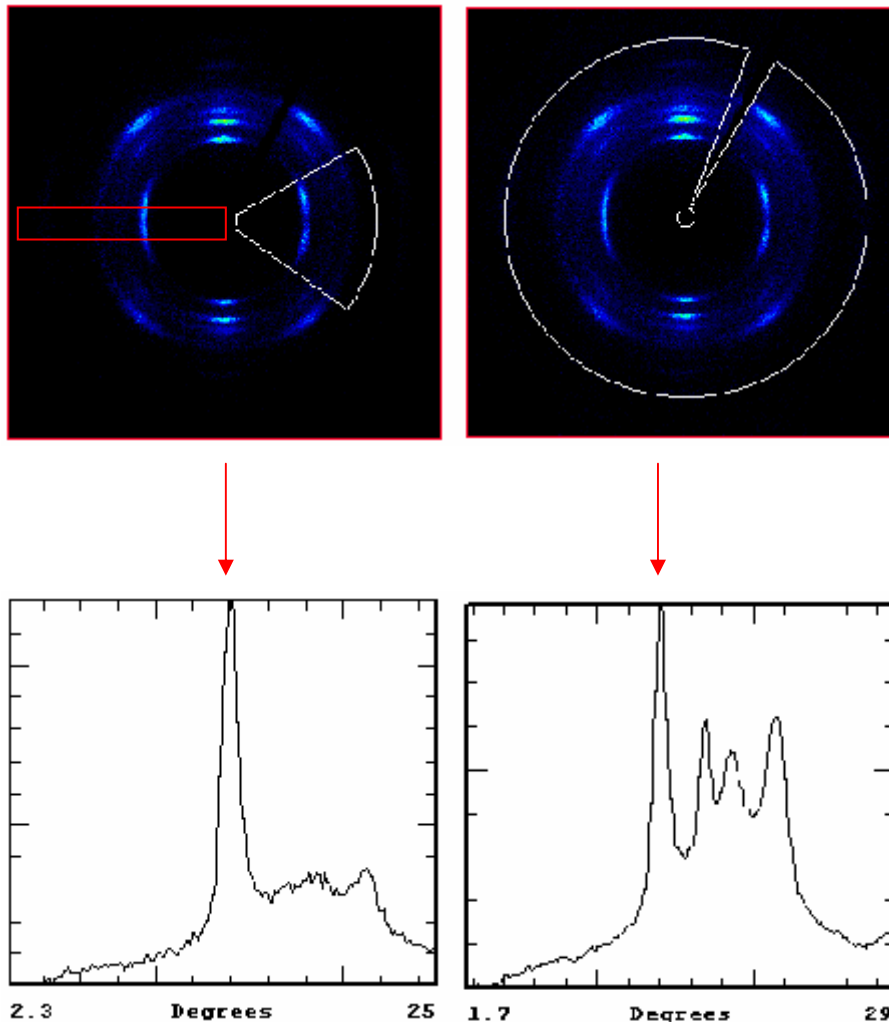
**办法是需要采用二维探测记录的二维探测器，以记录整个的衍射锥**



注：此衍射谱由二维图象转换得出



## 面探测器应用——高取向度（织构）样品分析



织构样品实际二维衍射图如左图

如果用常规衍射仪方法探测，记录的是红线方框内的数据则会漏掉几条衍射线

如果用面探测器，可以收集全部衍射信息

以中心为圆心，把各个不同半径上的强度信息累加，转换到一个 $2\theta$ 角上，得到的衍射图谱如右下图，则数据完整的多

用此二维记录的衍射图，可快速分析织构状况

纤维的取向度分析也简单的多

还可以观测动植物的纤维如神经、肌肉的一些结构问题

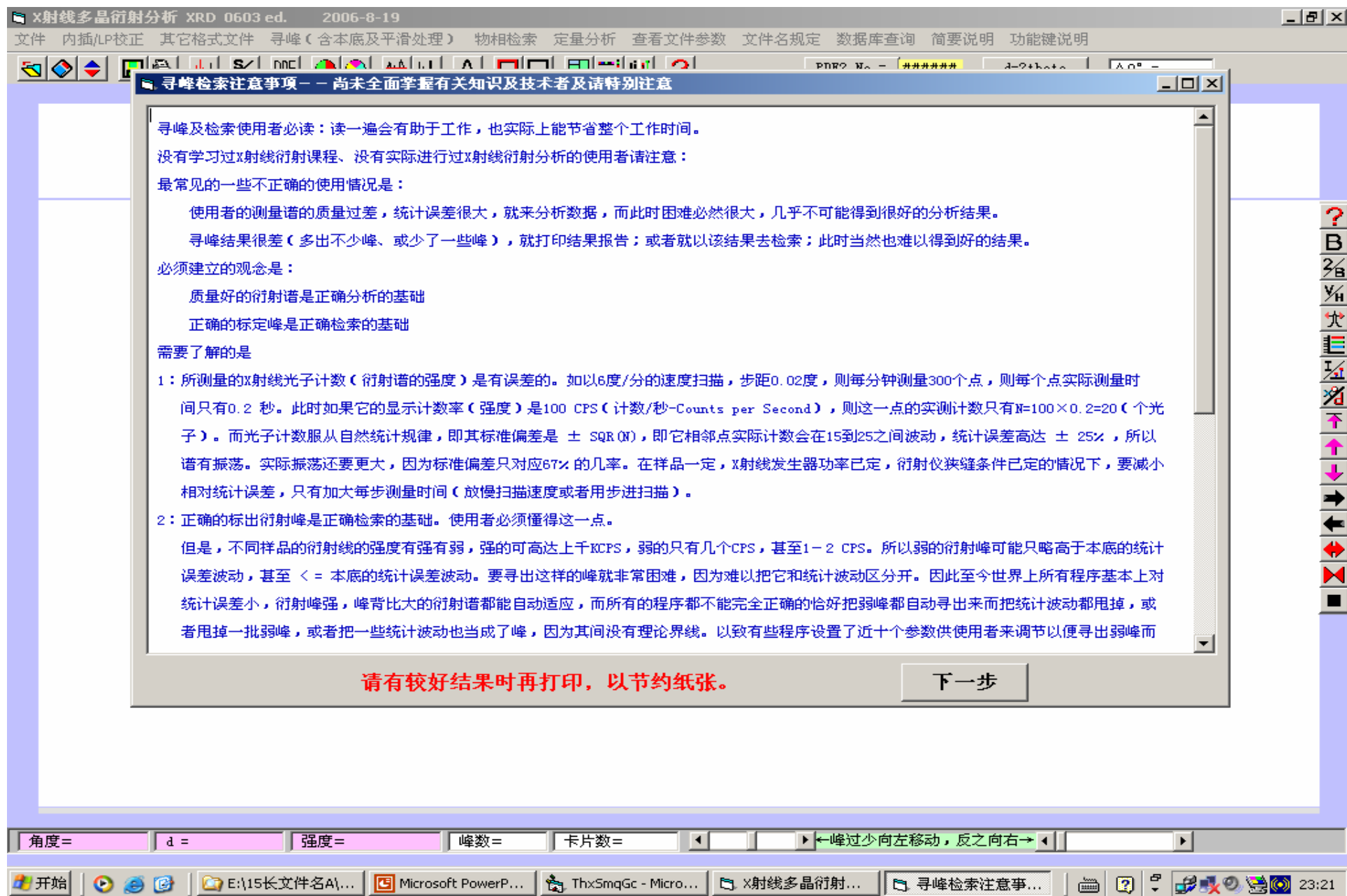
# 数据分析辅助功能

需要辅助处理功能

## 辅助功能例



## 辅助功能例一 对初学使用者的提示



## 辅助功能例一—可以分析不同厂家仪器的测试谱

X射线多晶衍射分析 XRD 0603 ed. 2006-8-19

文件 内插/LP校正 其它格式文件 寻峰(含本底及平滑处理) 物相检索 定量分析 查看文件参数 文件名规定 数据库查询 简要说明 功能键说明

PDF2 No = ##### d-2theta  $\Delta 0^\circ =$

数据文件 仅列出 \*.THX/Bruker-\*.UXD/Rigaku-\*.ASC 文件 其中仅衍射谱文件可用于物相检索--见文件命名规则

文件名称	THX文件	UXD文件	ASC文件	文件大小	创建日期	样品及测试说明
SiBaseTest10d100			.ASC	4556	2006-03-14	
SiBaseTest10e100			.ASC	5028	2006-03-14	
SiDD18100	.TUX			23200	2005-12-04	
SiDDD18100	.TUX			23200	2005-12-04	
SiO218100	.TUX			25200	2005-12-04	
SiO2A18100	.TUX			25200	2005-12-04	
SiO2C18100	.TUX			816	2005-12-04	
SiO2D18100	.TUX			448	2005-12-04	
SiO2S18100	.TUX			25200	2005-12-04	
SiOp18100	.TUX			25200	2005-12-04	
SiSc18100	.TUX			44480	2005-12-04	
T118100	.TUX			840	2005-12-04	
T218100	.TUX			600	2005-12-04	
T318100	.TUX			480	2005-12-04	
T418100	.TUX			500	2005-12-04	
T518100	.TUX			420	2005-12-04	
T87018100	.TUX			11200	2005-12-04	
T96018100	.TUX			11200	2005-12-04	
TiO2-1x100		.UXD		43787	2006-04-28	
TiO2-Se100		.UXD		9583	2006-04-28	
TiO2-Se100	.TUX			9583	2006-04-28	

角度= d = 强度= 峰数= 卡片数=

峰过少向左移动, 反之向右

开始 E:\15长文件名A\... Microsoft PowerP... ThxSmqGc - Micro... X射线多晶衍射... 数据文件 仅列... 23:23

## 辅助功能例一 对初学使用者的功能提示

**X射线多晶衍射分析 XRD 0603 ed. 2006-8-19**

文件 内插/LP校正 其它格式文件 寻峰 (含本底及平滑处理) 物相检索

**功能键说明**

调入谱图文件

谱图、寻峰结果、检索结果打印

寻峰 (左键: 全自动参数。右键: 可选)

检索

数据库 (PDF2) 查询

检索并选定物相后, K值法 (峰高强度) 定量分析

检索并选定物相后, K值法 (积分强度) 定量分析

手动平滑

手动去本底

仪器线形

检索后输出拷屏电子图形文件用

合并或分开两个图区

显示、不显示图标工具棒

黑白或彩色图形及标注

**去除本底图标:**

恢复初始状态。退出

固定本底。退出

本底快速增加、减小

本底增加、减小

水平本底

曲线本底

**加减峰图标**

手动增加峰

手动删除峰

观察K-alpha-1, K-alpha-2, K-beta 的相对位置

寻峰后峰值显示与否

显示二阶导数及本底与否

检索、固溶体分析后固溶体点阵参数 (右键)

强度坐标循环变换

寻峰后是否标注峰高。是否全部标注

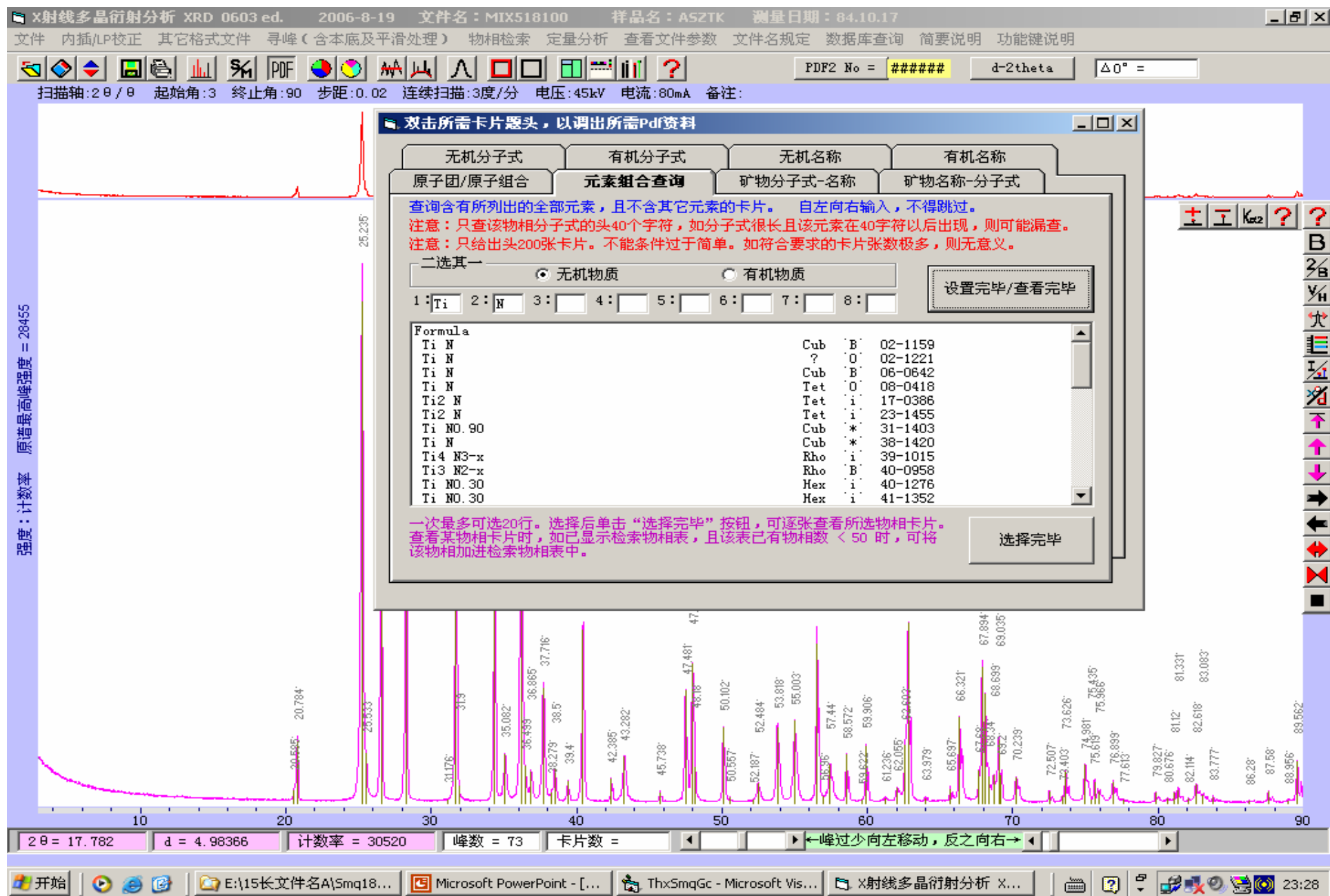
寻峰后是否标注角度。是否标注 d 值

强度坐标最大

角度 = d = 强度 = 峰数 =

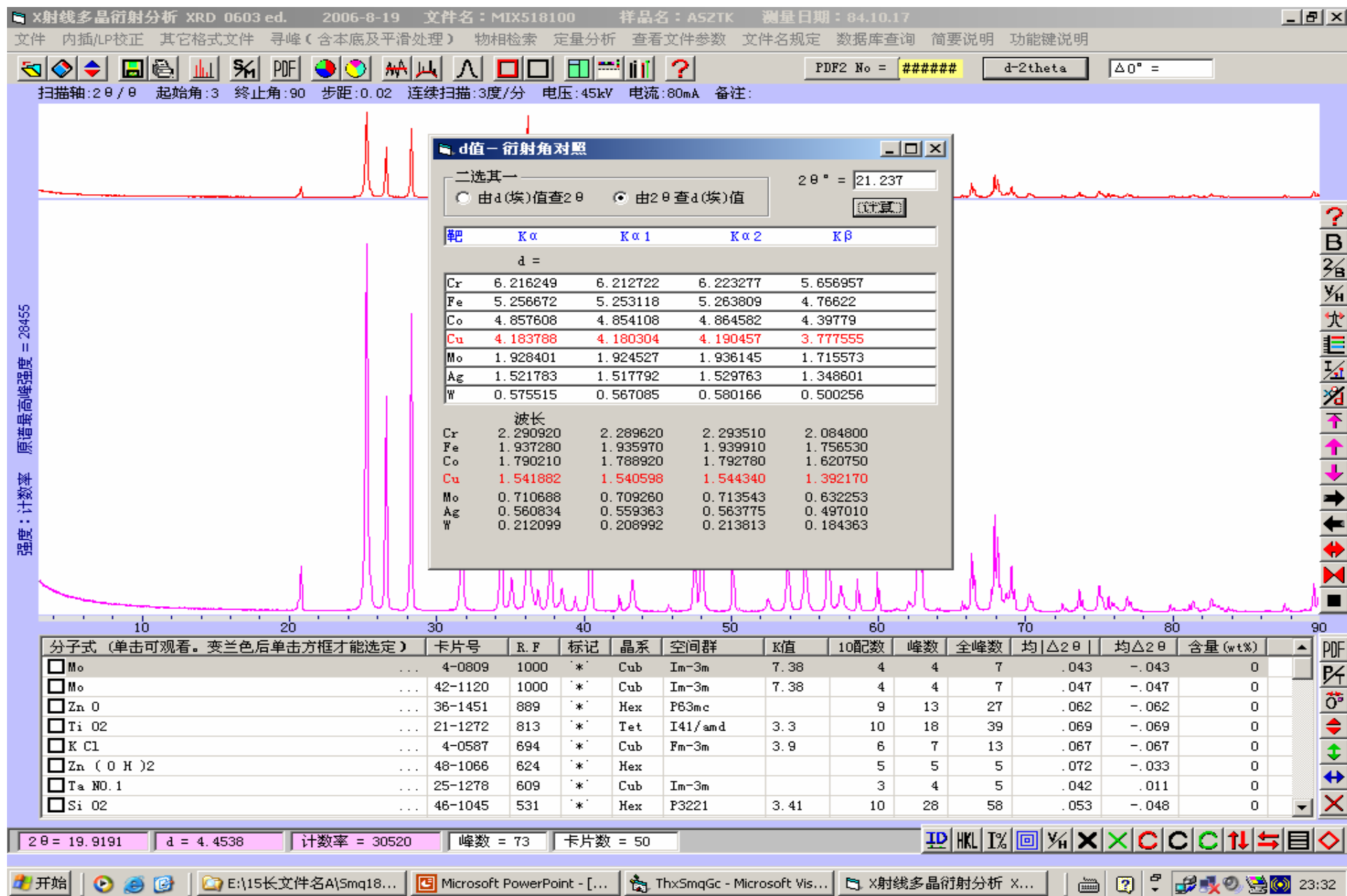
开始 运行 回收站 E:\15长文件名A\... Microsoft PowerP... ThxSmqGc - Micro... X射线多晶衍射... 功能键说明 23:24

## 辅助功能例一 各种方式查询数据库

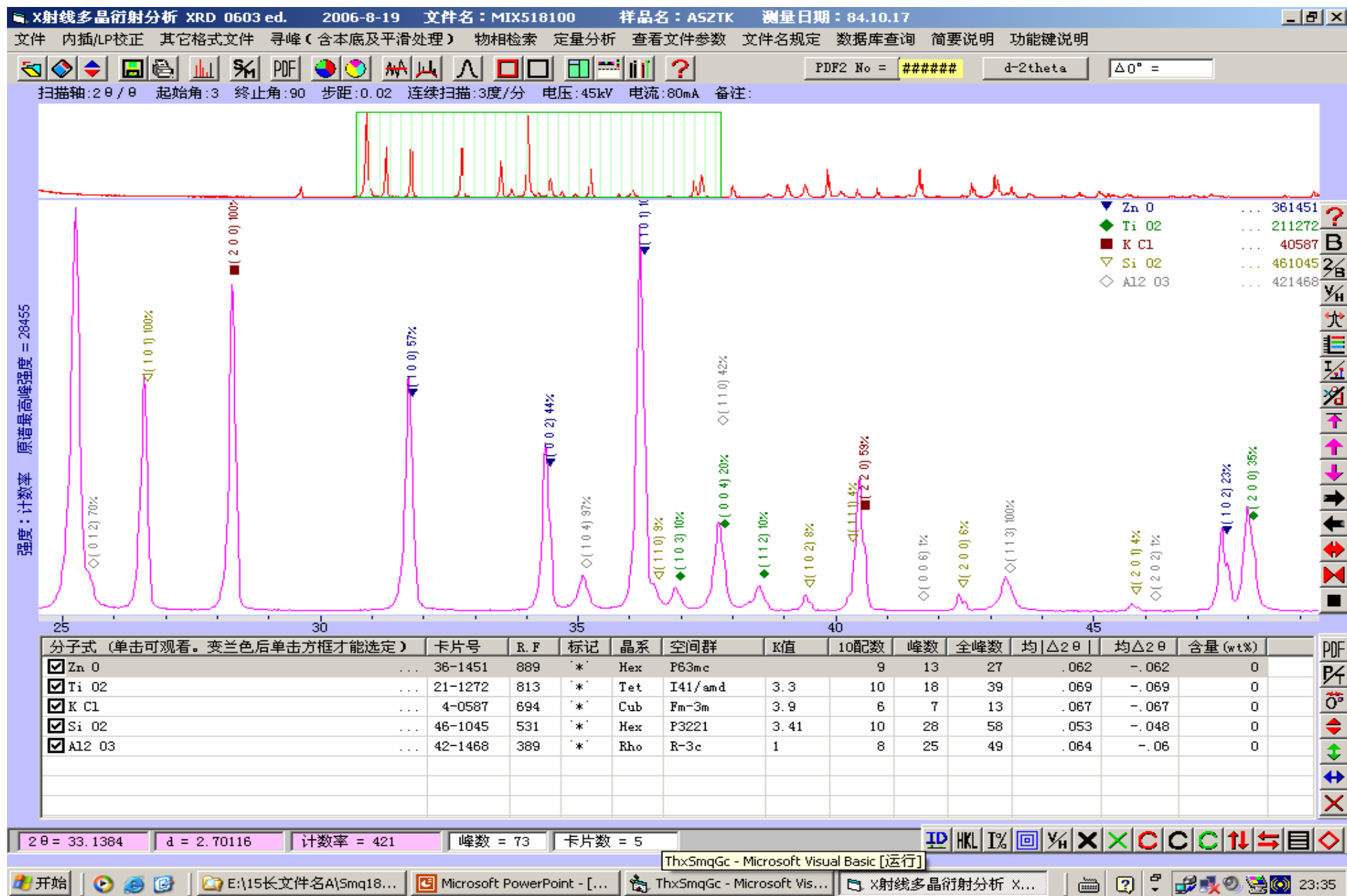




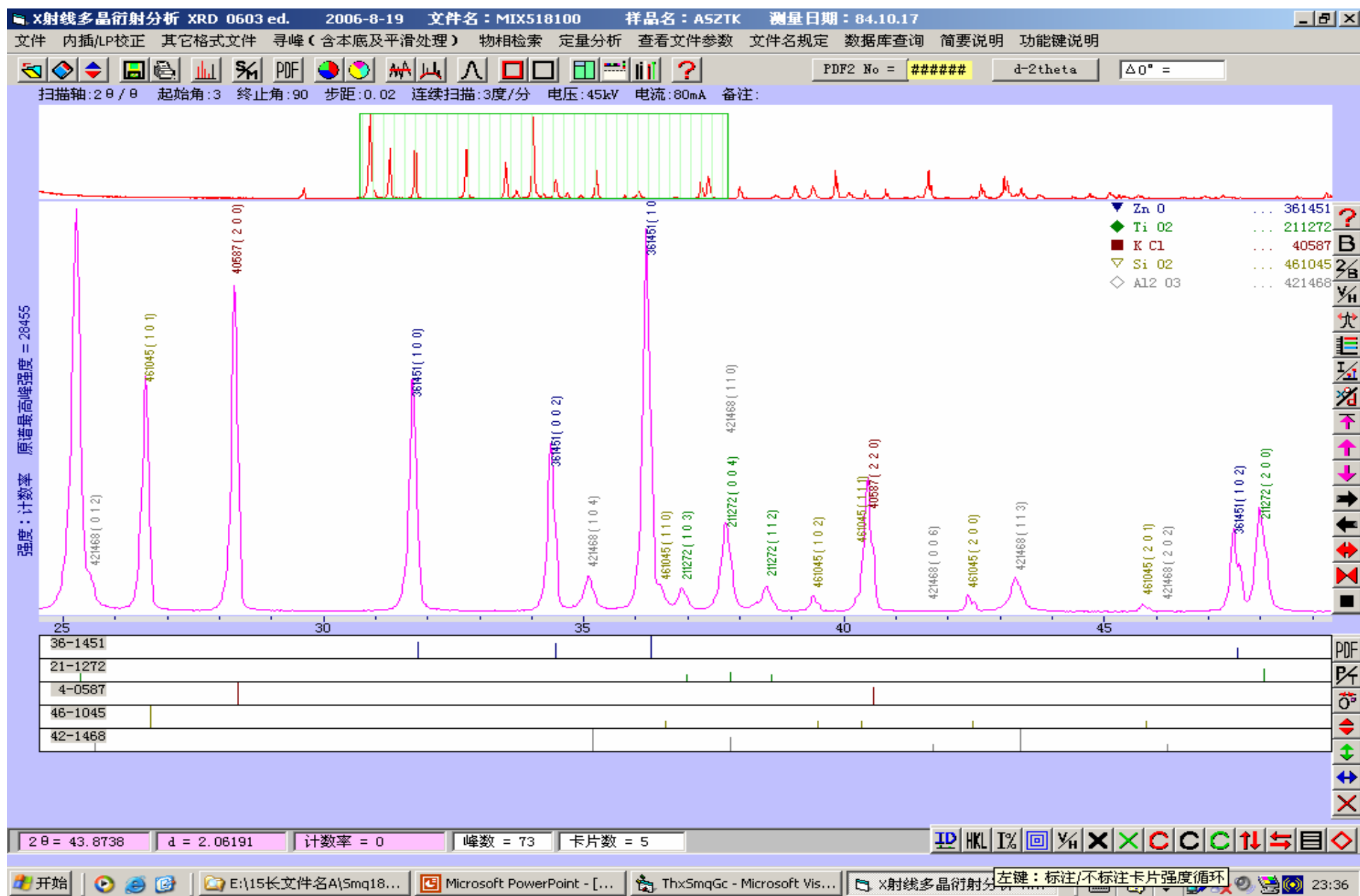
# 辅助功能例一衍射角—晶面间距的转换



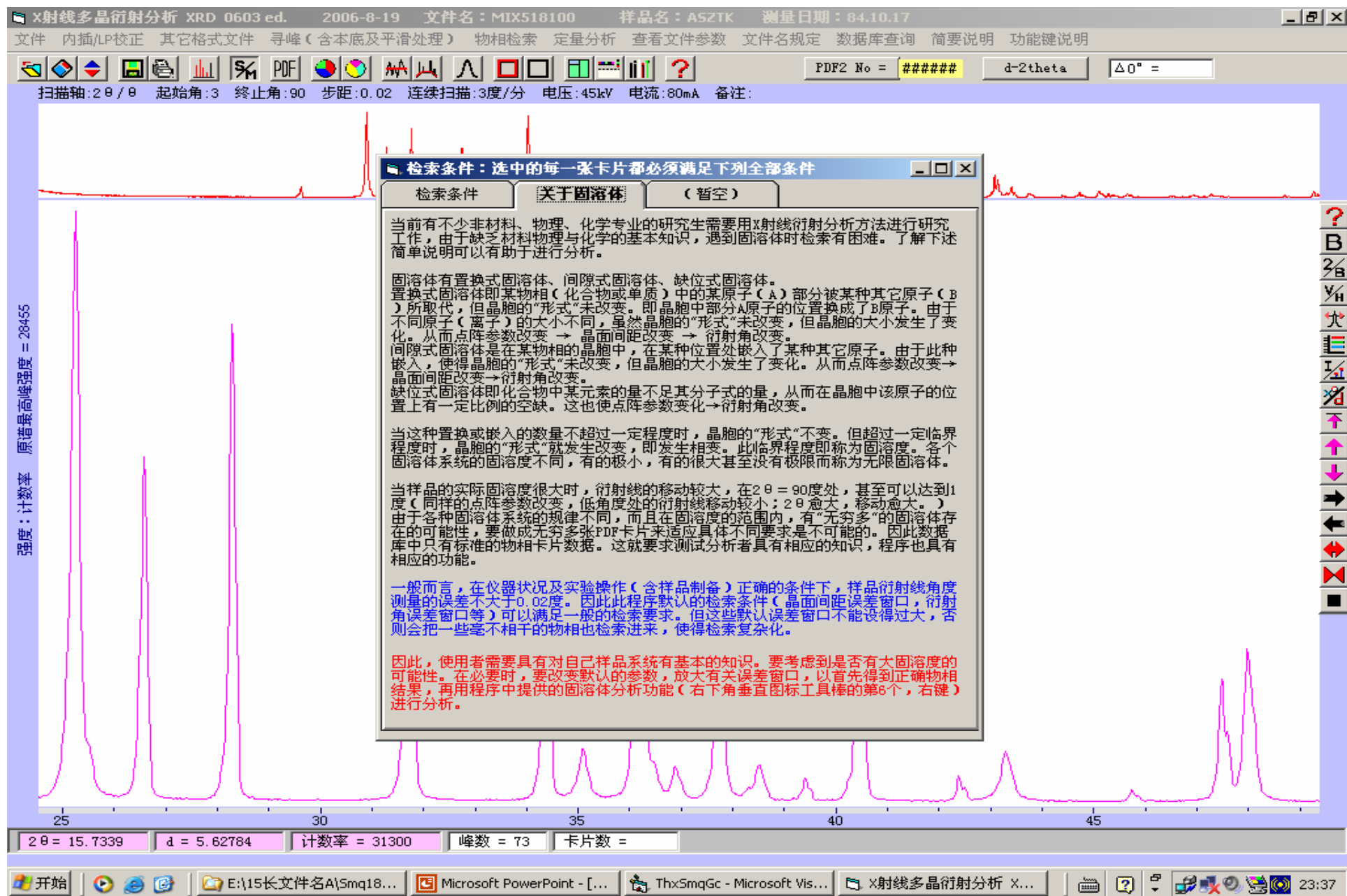
## 辅助功能例一衍射谱的局部观察和标注



# 辅助功能例一衍射谱的局部观察和标注—数据库和测试谱的峰位图形对比



## 辅助功能例一教学说明例



### 辅助功能例一教学说明例

开始 | 任务栏 | E:\15长文件名A\... | Microsoft PowerP... | DZCSYH - Microso... | 点阵参数计算 ( ... | 基本知识 | 23:40

### 辅助功能例一教学说明例

[illegible]

菱方（三方、三角）——六方晶系的转换说明

## 菱方（又称三方或三角）晶系——六方晶系的变换

菱方（rhombohedral）晶系： $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$

### The Rhombohedral-Hexagonal Transformation

（摘自B.D.CULLITY, Elements of X-ray Diffraction, 2<sup>nd</sup> Edition, 1978）

The lattice of points shown in following figure is rhombohedral, that is, it possesses the symmetry elements characteristic of the rhombohedral system. The primitive rhombohedral cell has axes  $a_1(R)$ ,  $a_2(R)$ ,  $a_3(R)$ . The same lattice of points, however, may be referred to a hexagonal cell having axes  $a_1(H)$ ,  $a_2(H)$ , and  $c(H)$ . The hexagonal cell is no longer primitive, since it contains three lattice points per unit cell (at  $0\ 0\ 0$ ,  $2/3\ 1/3\ 1/3$ , and  $1/3\ 2/3\ 2/3$ ), and it has three times the volume of the rhombohedral cell.

If one wishes to know the indices ( $HK \cdot L$ ), referred to hexagonal axes, of a plane whose indices ( $h\ k\ l$ ), referred to rhombohedral axes, are known, the following equations may be used:

$$H = h - k$$

$$K = k - l$$

$$L = h + k + l$$

**$HKL$  : 六方系点阵参数  $hkl$  : 三方系点阵参数**

Thus, the (001) face of the rhombohedral cell (shown shaded in the figure) has indices (0, -1\*1) when referred to hexagonal axes. (注：“-1”的负号应在1的上方，但word无法打出)

The diagram shows a 3D coordinate system with three axes:  $a_1(R)$ ,  $a_2(R)$ , and  $a_3(R)$  for the rhombohedral cell, and  $a_1(H)$ ,  $a_2(H)$ , and  $c(H)$  for the hexagonal cell. A yellow-shaded rhombohedral unit cell is shown. The (001) face of this cell is highlighted. The diagram also shows the hexagonal unit cell, which is a larger cube containing three rhombohedral cells. The (001) face of the rhombohedral cell is labeled with the hexagonal indices  $(\frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{2}{3})$ . The (001) face of the hexagonal cell is labeled with the rhombohedral indices  $(\frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{3})$ .

rP...

DZCSYH - Microso...

点阵参数计算 (...

菱方（三方、三...

...

...

...

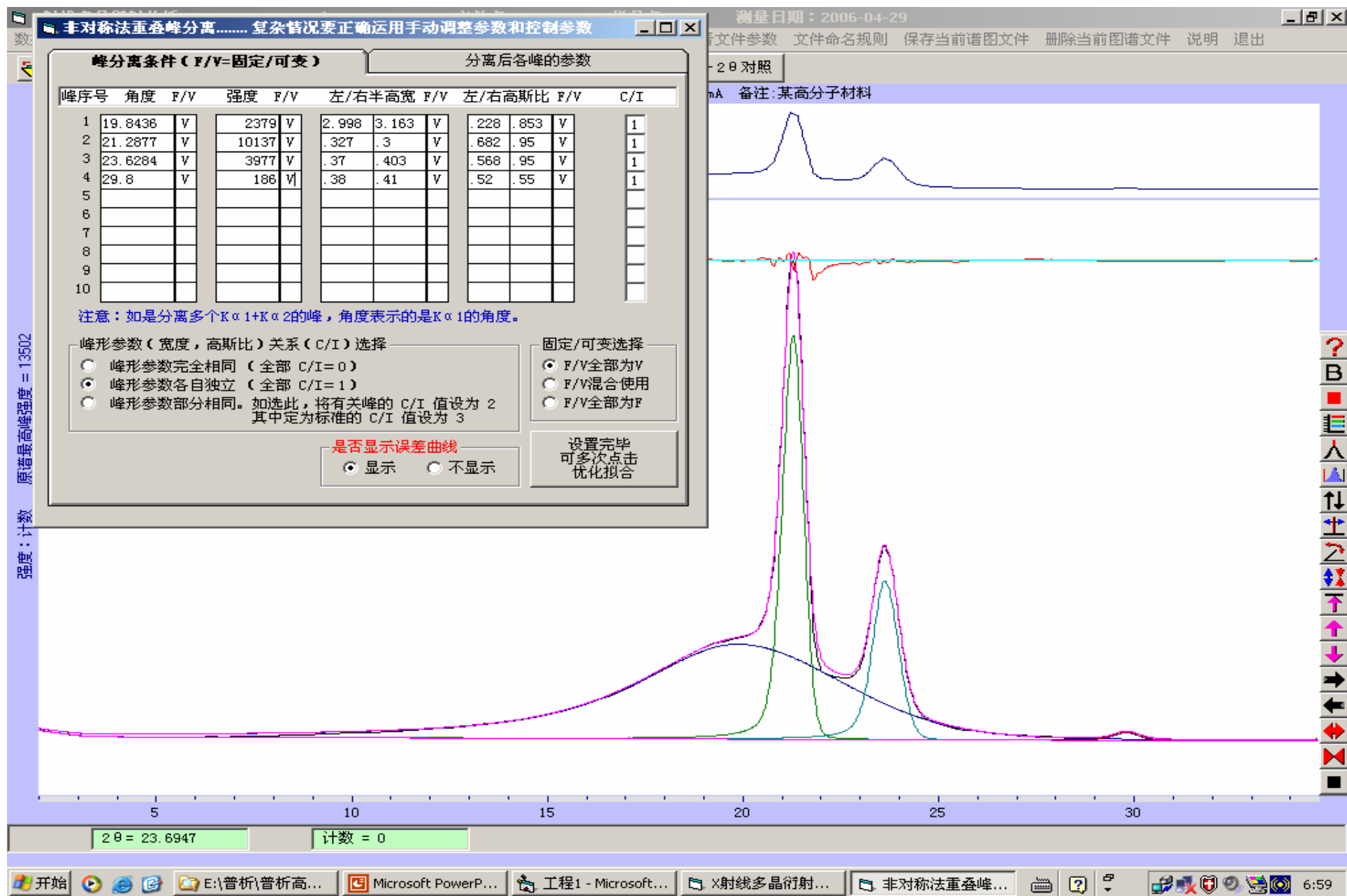
...

...

...

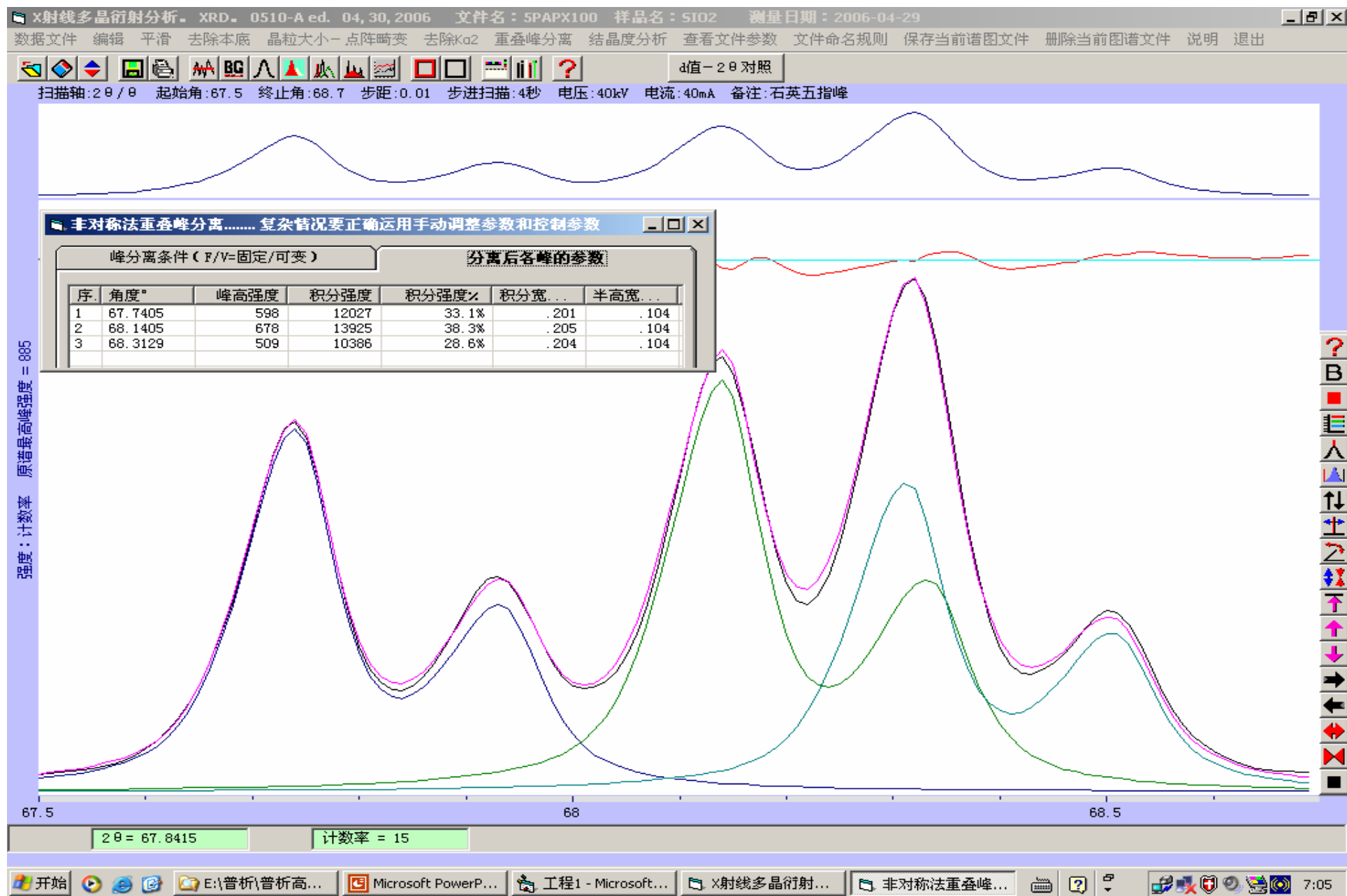
23:41

## 辅助功能例一重叠峰分离功能

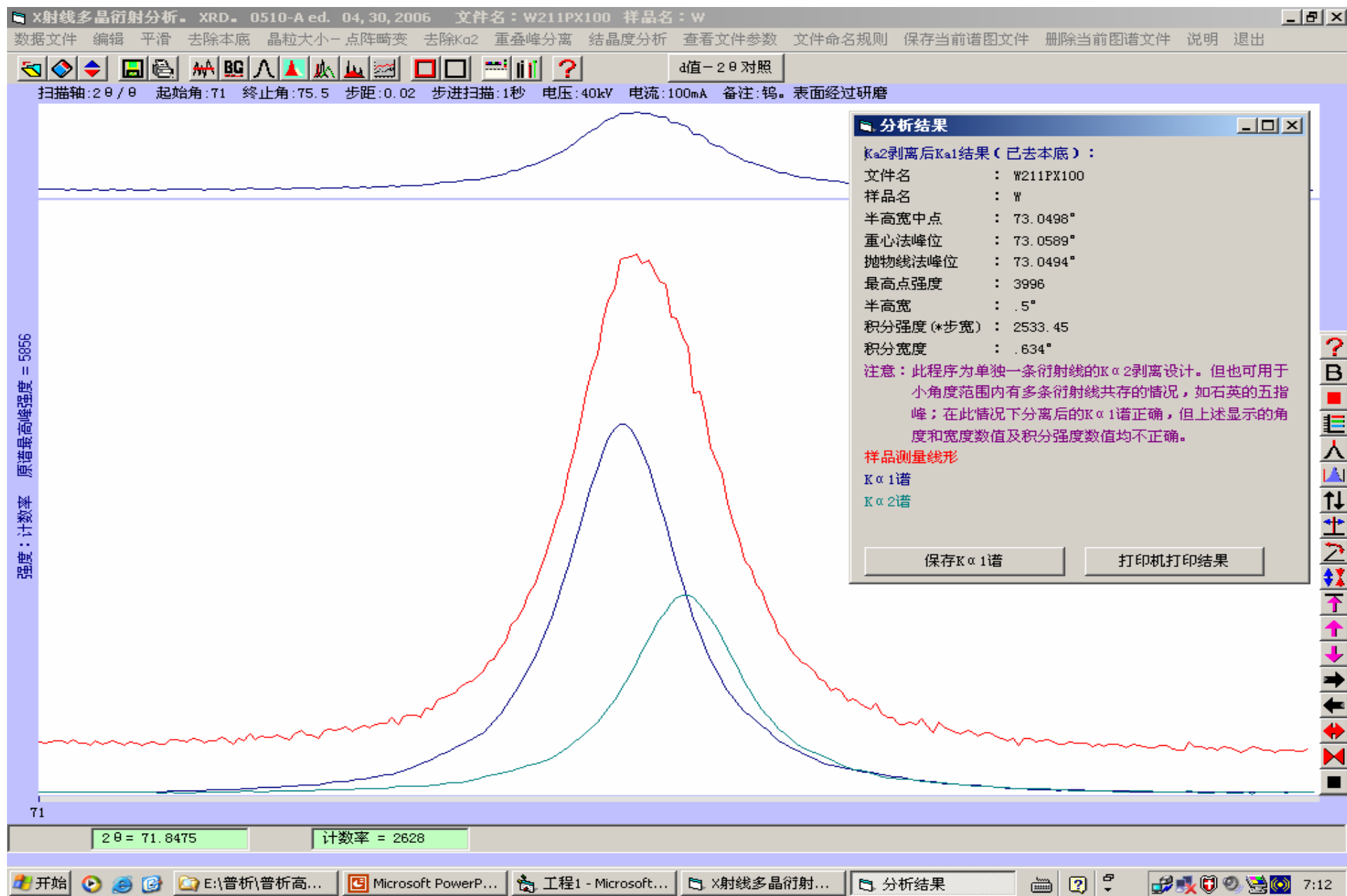




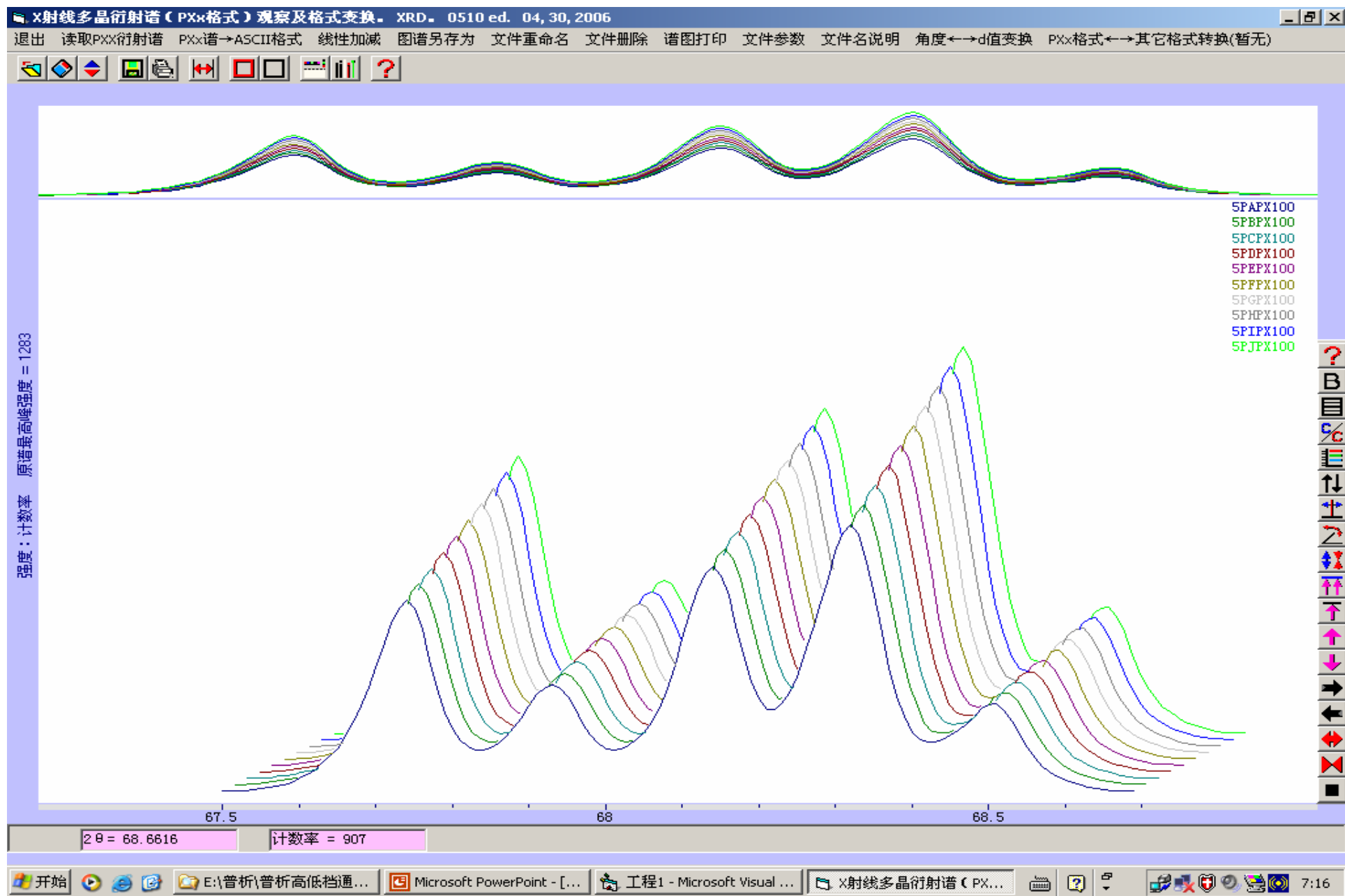
## 辅助功能例一重叠峰分离功能



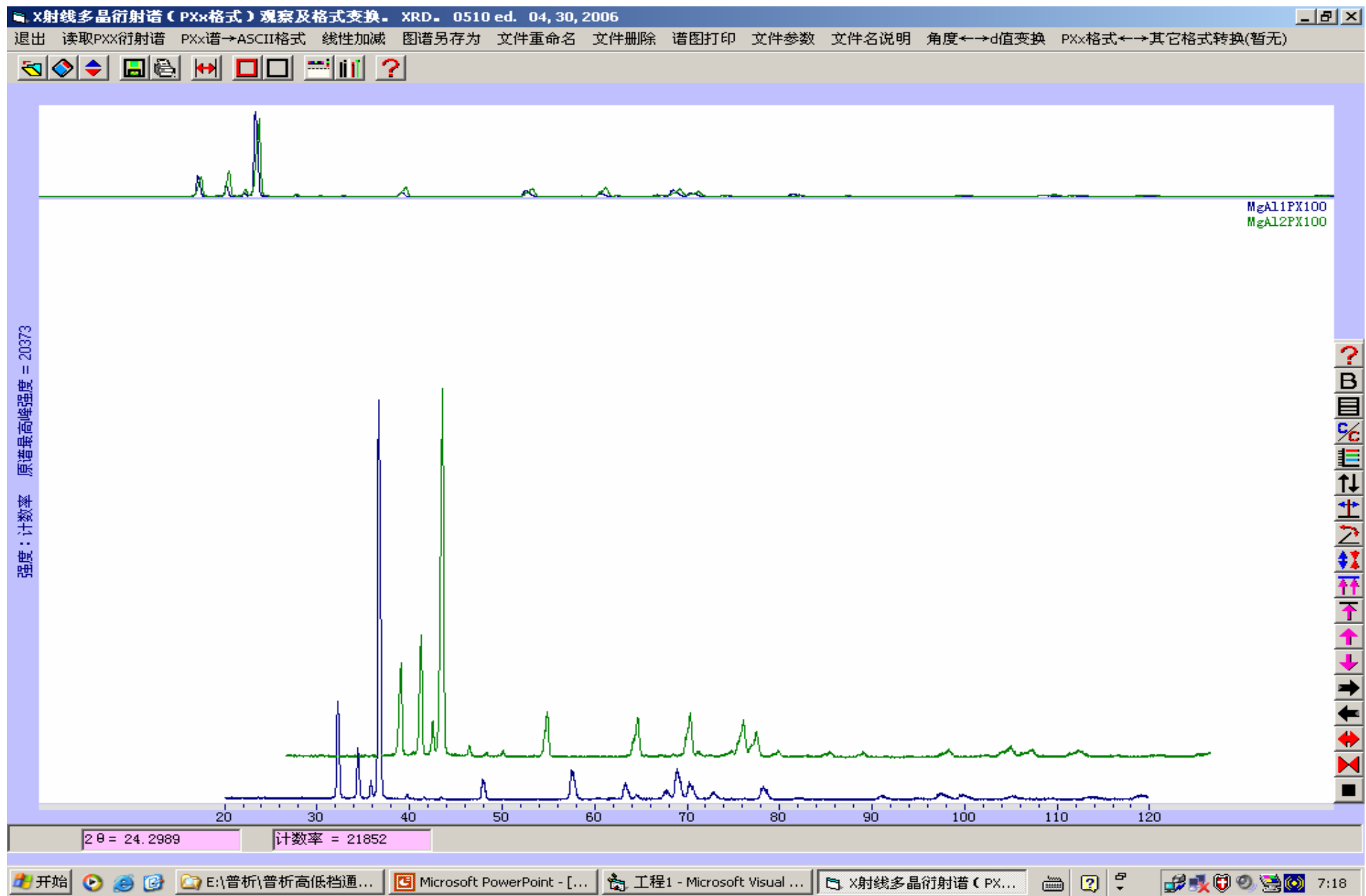
## 辅助功能例一去除K $\alpha$ -2能



## 辅助功能例一多谱三维对比功能



## 辅助功能例一多谱三维对比功能



# 指标化程序例

衍射谱指标化 (文件名后缀 AID) . XRD. 0510 ed. 04, 30, 2006

文件 结果输出 使用说明 说明 退出

文件名 : Quartz AID 样品名 : TEST 测试及样品说明 :

波长 (埃) : 1.540598 (固定)

用 2θ 或 d 值输入 : 1: d值

是否试算立方晶系 : 0: 否

是否试算六方 (含三方) 和四方系 : 1: 是

是否试算正交系 : 0: 否

是否试算单斜系 : 130 (0: 是)

是否试算三斜系 : 1: 是

晶胞最大边长 (埃) : 10

晶胞最大体积 (立方埃) : 2000

2θ → d 变换计算 (λ = 1.540598)

☒ 2θ → d ☐ d → 2θ

2θ = 28.435

d = 3.1363

计算

在下面输入实际测试而需要指标化的衍射峰位。

其类型必须符合最左边 d/2θ 类型的规定

各峰顺序输入：(一行一峰)

如是 d 值由大到小。如是 2θ 由小到大

所输入的峰数不能过少。最多50。

更不能少于确定晶胞参数所必须的独立峰数

注意：每一行后要回车。中间不得空缺

4.26  
3.343  
2.458  
2.282  
2.237  
2.128  
1.98  
1.817  
1.801  
1.672  
1.659  
1.608  
1.541  
1.455  
1.418  
1.382  
1.375  
1.372  
1.288  
1.256  
1.228  
1.1997  
1.1973  
1.1838  
1.1802

设置完毕，进行计算

计算结果

TOTAL NUMBER OF LINES = 25

A = 4.912734 .000271 A ALFA = 90.000000 .000000 DEG

B = 4.912734 .000271 A BETA = 90.000000 .000000 DEG

C = 5.404980 .000502 A GAMMA = 120.000000 .000000 DEG

UNIT CELL VOLUME = 112.97 A\*\*3

H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS	FREE PARAM.
1	0	0	.032789	.032780	.000009	20.865	20.862	4.2540	
1	0	1	.053062	.053091	-.000029	26.636	26.643	3.3440	
1	1	0	.098210	.098340	-.000131	36.527	36.552	2.4580	
1	0	2	.113943	.114024	-.000081	39.456	39.471	2.2820	
1	1	1	.118573	.118651	-.000078	40.284	40.297	2.2370	
2	0	0	.131031	.131121	-.000089	42.444	42.459	2.1280	
2	0	1	.151352	.151432	-.000080	45.790	45.802	1.9800	
1	1	2	.179725	.179584	.000141	50.167	50.146	1.8170	
0	0	3	.182933	.182799	.000134	50.644	50.624	1.8010	
2	0	2	.212249	.212364	-.000115	54.865	54.881	1.6720	
1	0	3	.215589	.215579	.000010	55.332	55.330	1.6590	
2	1	0	.229481	.229461	.000020	57.246	57.243	1.6080	
2	1	1	.249870	.249772	.000098	59.983	59.970	1.5410	
			.280280			63.932		1.4550	
3	0	0	.295098	.295021	.000077	65.807	65.798	1.4180	
2	1	2	.310672	.310705	-.000033	67.750	67.754	1.3820	
2	0	3	.313844	.313919	-.000076	68.142	68.151	1.3750	
3	0	1	.315218	.315332	-.000115	68.311	68.325	1.3720	

在你的数据目录中，有 QuartzA.txt 文件和 QuartzB.txt 文件，都是文本文件，分别是计算结果和主要计算结果。如需要可以自己拷贝。

# 辅助功能例一吸收系数计算及表层作用例

晶面、晶向关系计算 吸收系数计算。XRD。0510 ed. 04, 30, 2006

晶面间距 / 晶面夹角 / 晶向夹角 元素参数 (暂无) 质量吸收系数 / 线吸收系数 / 产生衍射表层厚度 d $\leftrightarrow$ 2 $\theta$ 变换 退出

### 样品线吸收系数计算。样品表层效应计算。

全部设为未选元素

灰色：未选元素 绿色：选定元素

注意：最多只能选定8个元素  
注意：没有符号的元素至今没有其吸收系数。不能使用。

设置完毕

所选元素 : W

分子式中该元素原子个数 : 1

样品密度 (克/立方公分) : 19.3

设置完毕

样品质量吸收系数 = 172  $\text{g}/\text{cm}^2$  注意：均用Cu-K $\alpha$ 计算，不适用于其它波长

样品线吸收系数 = 3319  $1/\text{cm}$

半吸收厚度 = 2.08  $\mu\text{m}$  (微米)

对称衍射，2 $\theta$  = 5度处，80% 强度来自表层厚度 : .1 微米

2 $\theta$  = 30度处，80% 强度来自表层厚度 : .62 微米

2 $\theta$  = 60度处，80% 强度来自表层厚度 : 1.21 微米

2 $\theta$  = 90度处，80% 强度来自表层厚度 : 1.71 微米

2 $\theta$  = 120度处，80% 强度来自表层厚度 : 2.09 微米

×射线在穿透物质时按是指数规律衰减的。因此表层和内层对衍射强度的贡献不同。最表面的一微米厚度的表层的作用比它下面的第二个一微米厚度的层的贡献大。第二层的贡献又比第三层大。。。。因此，如样品为吸收系数大的原子所组成的塑性物质，且表面有塑性变形，衍射线会严重宽化，强度明显降低。

退出

下表只供查阅，不起输入元素及参数作用

序数	元素	原子量	单质密度	对CuK $\alpha$ 质量吸收系数	备注
1	H	1.008	0.000899	0.435	
2	He	4.002	0.0001785	0.383	
3	Li	6.941	0.533	0.716	
4	Be	9.012	1.85	1.5	
5	B	10.811	2.34	2.39	
6	C	12.011	3.51	4.6	
7	N	14.007	0.001185	7.52	
8	O	15.999	0.001432	11.5	
9	F	18.998	0.001696	16.4	
10	Ne	20.18	0.0009002	22	
11	Na	22.99	0.9712	30.1	
12	Mg	24.305	1.74	38.6	
13	Al	26.982	2.7	48.6	
14	Si	28.086	2.33	60.6	
15	P	30.974	1.82	74.1	
16	S	32.066	2.08	89.1	
17	Cl	35.452	0.003214	106	
18	Ar	39.948	0.001784	123	
19	K	39.098	0.862	143	
20	Ca	40.078	1.54	162	
21	Sc	44.956	2.99	184	
22	Ti	47.88	4.51	208	
23	V	50.942	5.96	233	
24	Cr	51.996	7.14	260	
25	Mn	54.938	7.2	285	
26	Fe	55.847	7.86	308	
27	Co	58.933	8.8	313	
28	Ni	58.89	8.9	45.7	
29	Cu	63.546	8.93	52.9	
30	Zn	65.39	7.14	60.3	
31	Ga	69.723	5.91	67.9	
32	Ge	72.61	5.35	75.6	
33	As	74.922	5.73	83.4	
34	Se	78.96	4.81	91.4	
35	Br	79.904	3.12	99.6	
36	Kr	83.8	0.003736	108	
37	Rb	85.468	1.53	177	
38	Sr	87.62	2.6	125	
39	Y	88.906	4.47	134	
40	Zr	91.224	6.49	143	
41	Nb	92.906	8.57	153	
42	Mo	95.94	10.22	162	
43	Tc	98.906	11.49	172	
44	Ru	101.07	12.3	183	

单位  $\text{g}/\text{cm}^3$   $\text{cm}^2/\text{g}$

结束



