

X射线衍射分析

潘 峰

清华大学材料系

2007.5

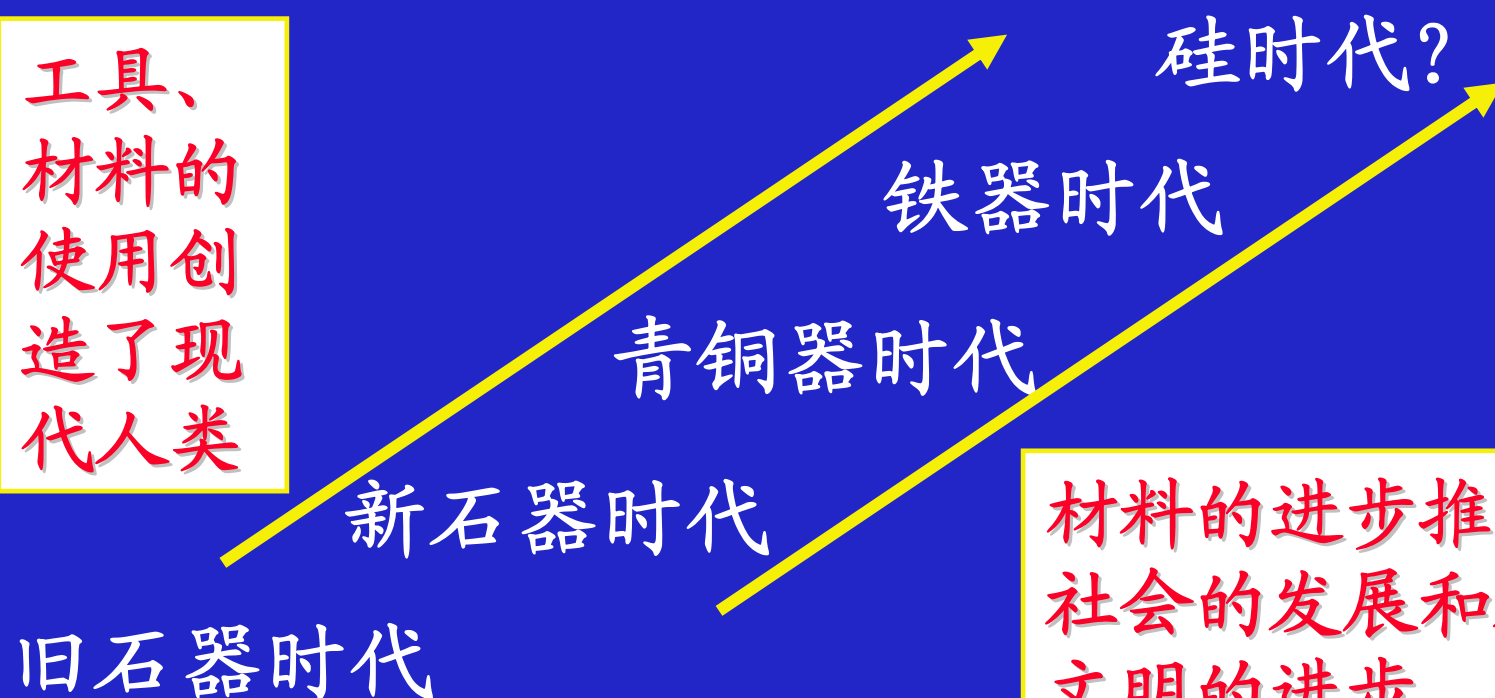
总绪论

- 👉 材料科学与工程的重要性
- 👉 材料学科的历史
- 👉 材料科学与工程学什么
- 👉 材料科学与工程的一些新成就
- 👉 相关知识的回顾与课程安排

材料科学与工程重要性

➤ 材料是人类文明进步的基石和里程碑

工具、
材料的
使用创
造了现
代人类



材料的进步推动了
社会的发展和人类
文明的进步



MRS BULLETIN

Volume 25, No. 2 February 2000

A Centennial Report
Alan Cottrell

也推荐给大家

Influences on Society

This past century has seen an incredible change in developed society: It is the information revolution, based on radio, television, telecommunications of many kinds, computers everywhere, the Internet, intelligent monitoring and control systems, and a host of other services. One materials development has made all this possible: the silicon chip. The triumphal outcome of the second half-century's intense research and development of semiconductors is that silicon chips are now made in millions and are the heart of all these information systems.

Second only to the silicon chip in shaping modern society is the revolution in plastics, polymers, and synthetic fabrics, the familiar products of which surround us everywhere. A century ago there was only celluloid. Now numerous such materials are in everyday domestic use, with an inexhaustible variety of different applications in an incredible range of forms.

Another prominent development has been the introduction of aluminum, both for simple but ubiquitous domestic utensils and, in a much more demanding role, for aircraft structures, which has made the era of cheap mass air transport possible. The main materials development underlying this has been the large-scale electrolytic reduction of the ore using low cost electricity, but improvement of the metal by alloying was also important.

硅片带来
信息革命

塑料塑造
现代社会

铝成就了
航空航天

材料科学与工程重要性

➤ 材料是国民经济、社会发展及国防建设的基础和先导

洲际核弹头导弹在有效推力不变的条件下减轻重量1公斤，可增加射程15-17公里

我国目前约20~30%

GDP来自材料行业



材料科学与工程重要性

核材料在国防中应用举例:

1939年8月2日爱因斯坦致信美总统罗斯福, 建议曼哈顿计划
“小男孩”和 ^{235}U —1945年8月6日广岛— $64\text{kg}^{235}\text{U}$ 。

裸 ^{235}U 临界质量需 52kg 。

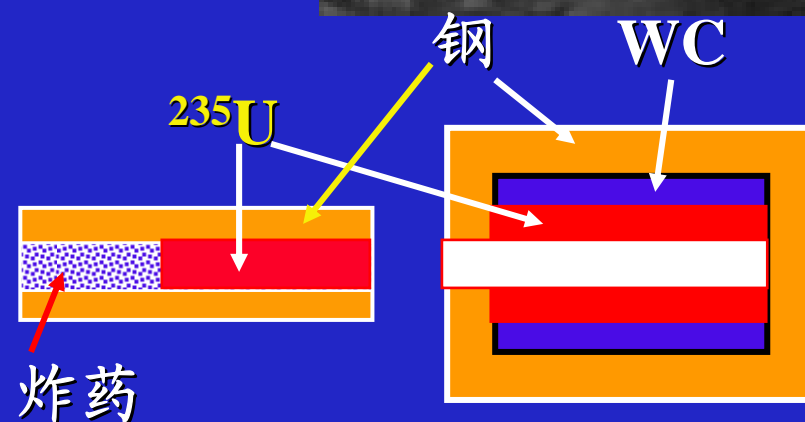
难点是分离: 天然U中 ^{235}U 为 0.7% , 三种方法电磁分离、热扩散、
气体扩散, 现为 UF_6 气体扩散, 但材料仍为高度机密。

到44年9月, 全美才有 ^{235}U 几克, 45年1月气体分离膜突破, 4月25
日杜鲁门上台后 ^{235}U 已有 25kg 。

7月16日完成核爆试验

8月5日装上飞机, 8月6日广岛。

“小男孩”采用炮式结构



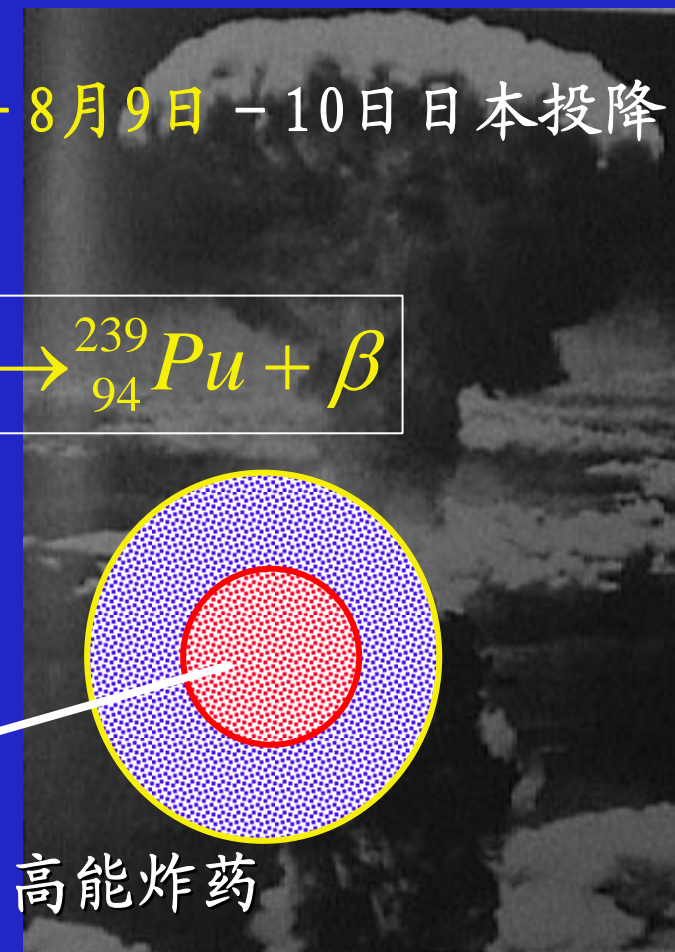
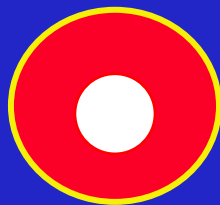
材料科学与工程重要性

“胖子” - ^{239}Pu - 非天然元素 - 长崎 - 8月9日 - 10日日本投降
1940年前后发现



41年3月6日，第一次获得0.26微克
“胖子”为节省核燃料采用内爆法

许多空心 ^{239}Pu 球



高能炸药

我国两弹一星（原子弹、导弹、人造卫星）中2/3为材料学家

材料科学与工程重要性

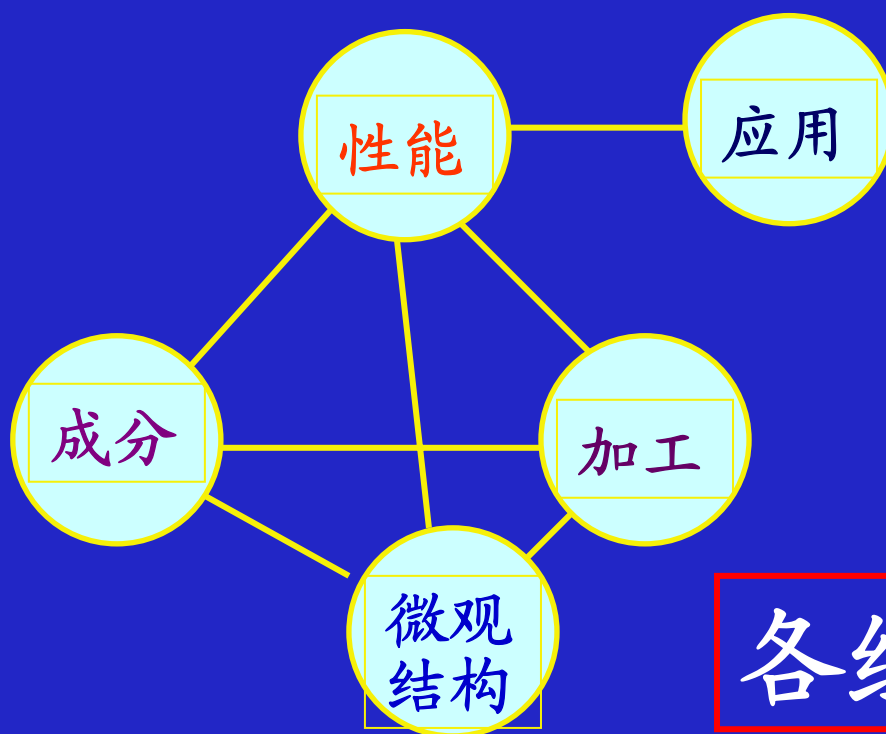
➤ 新材料对高新技术的发展起着重要的推动和支撑作用

信息、能源、生物、航空航天的发展都离不开材料进步，如Si、Al、塑料、 LiCoO_3 、ZnS等

➤ 新材料在对传统产业的升级与改造中扮演关键角色

材料科学与工程学什么？

📖 材料科学与工程是研究材料的成分、组织结构、加工工艺、性能与应用之间关系的一门科学



各组元互为因果

举例说明四要素之间的关系及其重要性

☆ 稀土永磁材料

☆ C_3N_4 设计与制备

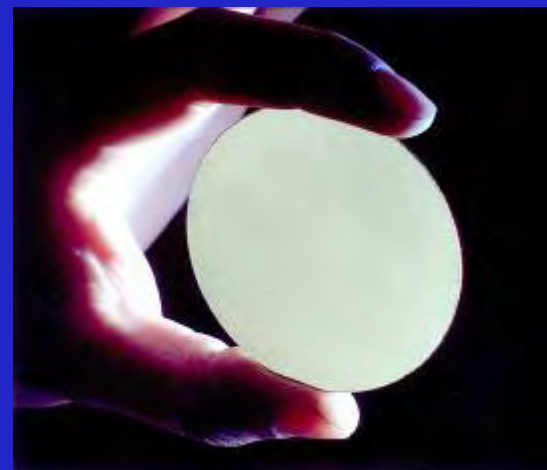
☆ 结构生物学

☆ 人工晶体 - 水晶 SiO_2

☆ 煤 - 石墨 - 金刚石 - C_{60}
- 纳米碳管



(金刚石结构)
由此兴起了计算材料学



微观结构的研究方法

- 光学显微镜
- 电子显微镜 (SEM、TEM)
- XRD、同步辐射
- 中子衍射 (对轻元素位置非常敏感)
- 电子衍射 (研究局域)
- 场离子显微镜 (研究表面)
- RBS、俄歇、XPS、LEED、STM、AFM
- 穆斯堡尔谱、核磁共振等

本课程的目的

- ☆ 讲解X射线衍射基础、方法和应用;
- ☆ 通过课程学习, 了解科学发展与研究事物的过程。

X光衍射分析课程内容及进度

- 一、绪论、晶体学基础回顾
- 二、晶体的投影、倒易点阵
- 三、X光的基本性质、X光的散射与干涉
- 四、晶体的衍射
- 五、劳埃法及其应用
- 六、德拜法及其应用

X光衍射分析课程内容及进度

七、衍射仪法

八、物相分析

九、点阵常数的精确测定

十、宏观应力的测定

十一、微晶尺寸与微观应力的测定

十二、织构的测定

十三、织构的测定、X光衍射技术进展

实验安排

- ◆ 实验一、 衍射仪物相分析
- ◆ 实验二、 晶粒尺寸或织构测定
- ◆ 实验三、 宏观应力的测定

参考书

- ◆ 王英华主编, X光衍射技术基础, 原子能出版社, 1993。
(主讲教材)
- ◆ 李树棠, 金属X射线衍射与电子显微分析技术, 冶金工业出版社, 1987。
- ◆ Cullity,B.D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, 1978.
- ◆ Azaroff, L.V., Element of X-ray Crystallography, McGraw-Hill, 1968.

晶体学基础

晶体结构与空间点阵

晶体结构的特征：具有规则（几何规律）排列的内部结构，构成晶体的质点通常指的是原子、离子、分子及原子集团。

晶体结构(晶体中原子、离子或分子的构型)

由于晶体中的质点的排列有规律、呈周期性，因此可以从晶体中抽出一个基本单元来描述晶体结构——晶胞——在三维空间重复排列就构成整个晶体。 如：bcc fcc hcp等。

晶体结构

晶体结构的重复规律——点阵

人们通常将晶体结构中具有相同环境的点（质点）的排列称为点阵，阵点构成的单元为阵胞

阵胞——原胞、复胞（体心I、底心C、面心F）

选取点阵阵胞的原则

1. 三个棱尽量短
2. 直角数尽量多
3. 阵胞的形状尽量能反映晶体的对称性

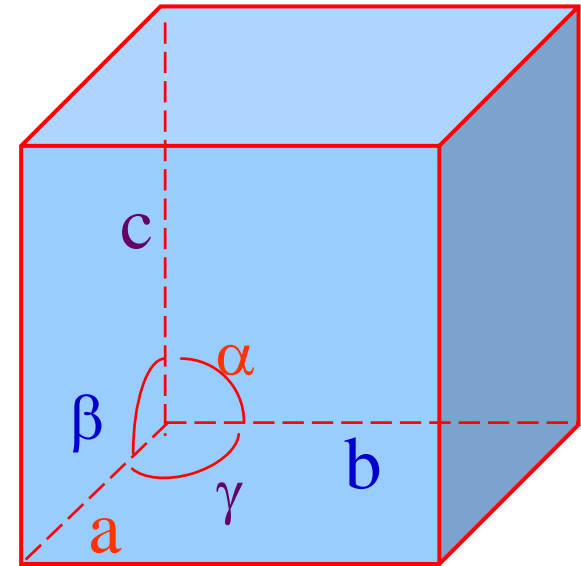
七个晶系、十四种点阵

晶体学基础

晶体结构

七个晶系、十四种点阵

- ◆ 三斜(P) $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
- ◆ 单斜(P,C) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
- ◆ 正交(P,C,I,F) $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- ◆ 正方(P,I) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- ◆ 立方(P,I,F) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- ◆ 菱形(P) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
- ◆ 六方(P) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



晶体的几何元素表达

结点位置

晶向指数 $[uvw]$

晶面指数 (hkl) $(uvtw)$

晶向族 $\langle uvw \rangle$

晶面族 $\{hkl\}$

晶带（平行于同一方向的一系列面）

晶面间距

晶面间距公式

◆ 立方系:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

◆ 六方系:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

晶体学基础

◆ 晶体的对称性

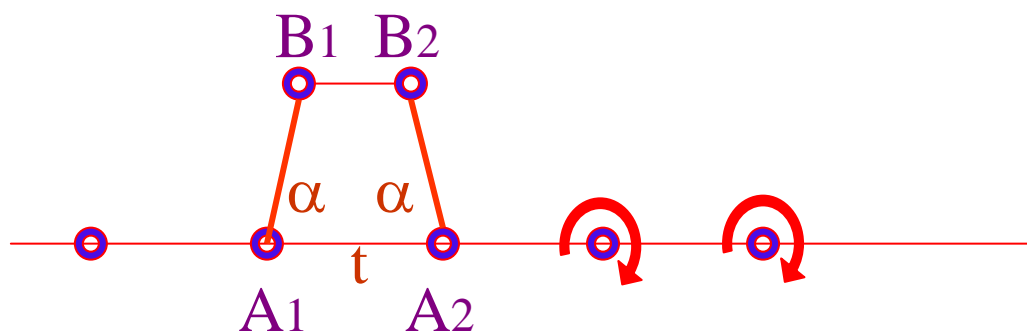
— 宏观对称

- ✎ 旋转对称与对称轴(1,2,3,4,6)
- ✎ 反映对称与对称面(m)
- ✎ 反演对称与对称心(i)
- ✎ 旋转—反演对称与反演轴(1,2=m,3=3+i,4,6=3+m)

— 微观对称

- ✎ 平移与平移轴
- ✎ 旋转—平移与螺旋轴(2₁,3₁,3₂,4₁,4₂,4₃,6₁,6₂,6₃,6₄,6₅)
- ✎ 反映—平移与滑动面(a,b,c,n,d)

晶体对称性



$$B_1 B_2 = t - 2t \cos \alpha = Nt$$

$$\cos \alpha = \frac{1-N}{2}$$

$$-1 \leq \frac{1-N}{2} \leq 1$$

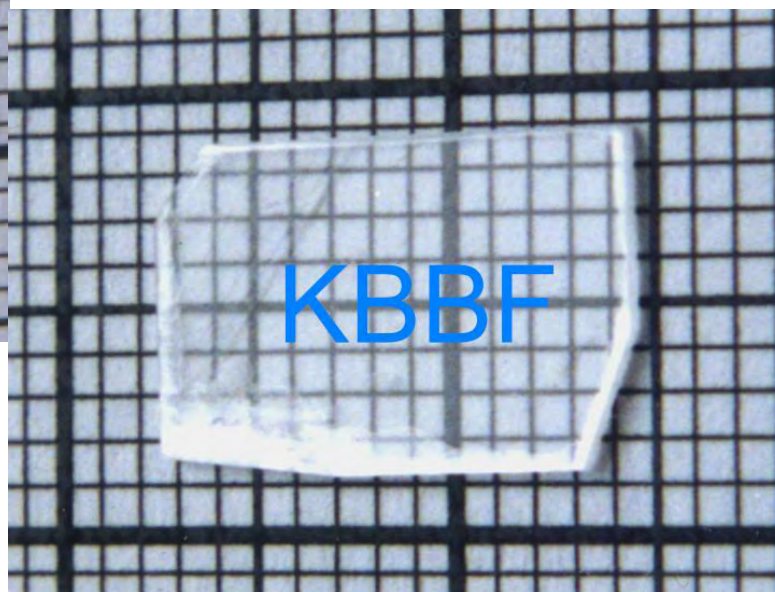
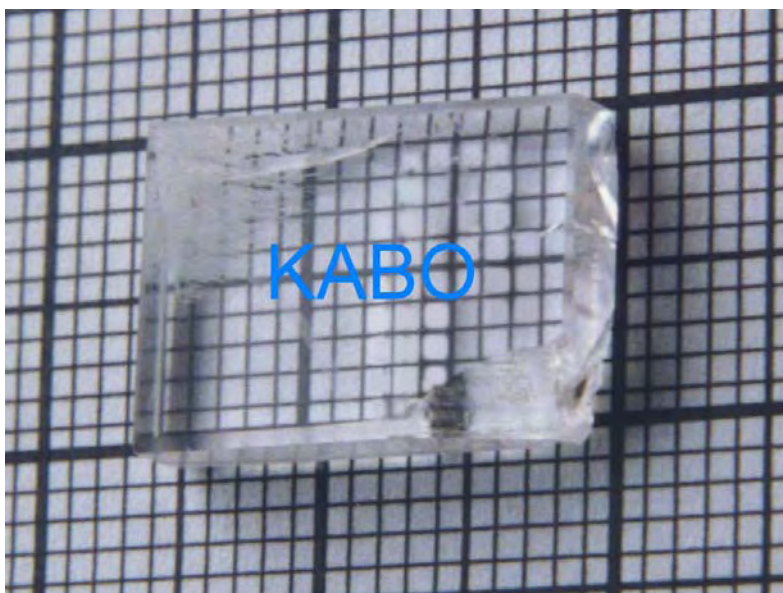
$$N = 3, 2, 1, 0, -1$$

$$\alpha = 180, 120, 90, 60, 360$$

X射线衍射技术

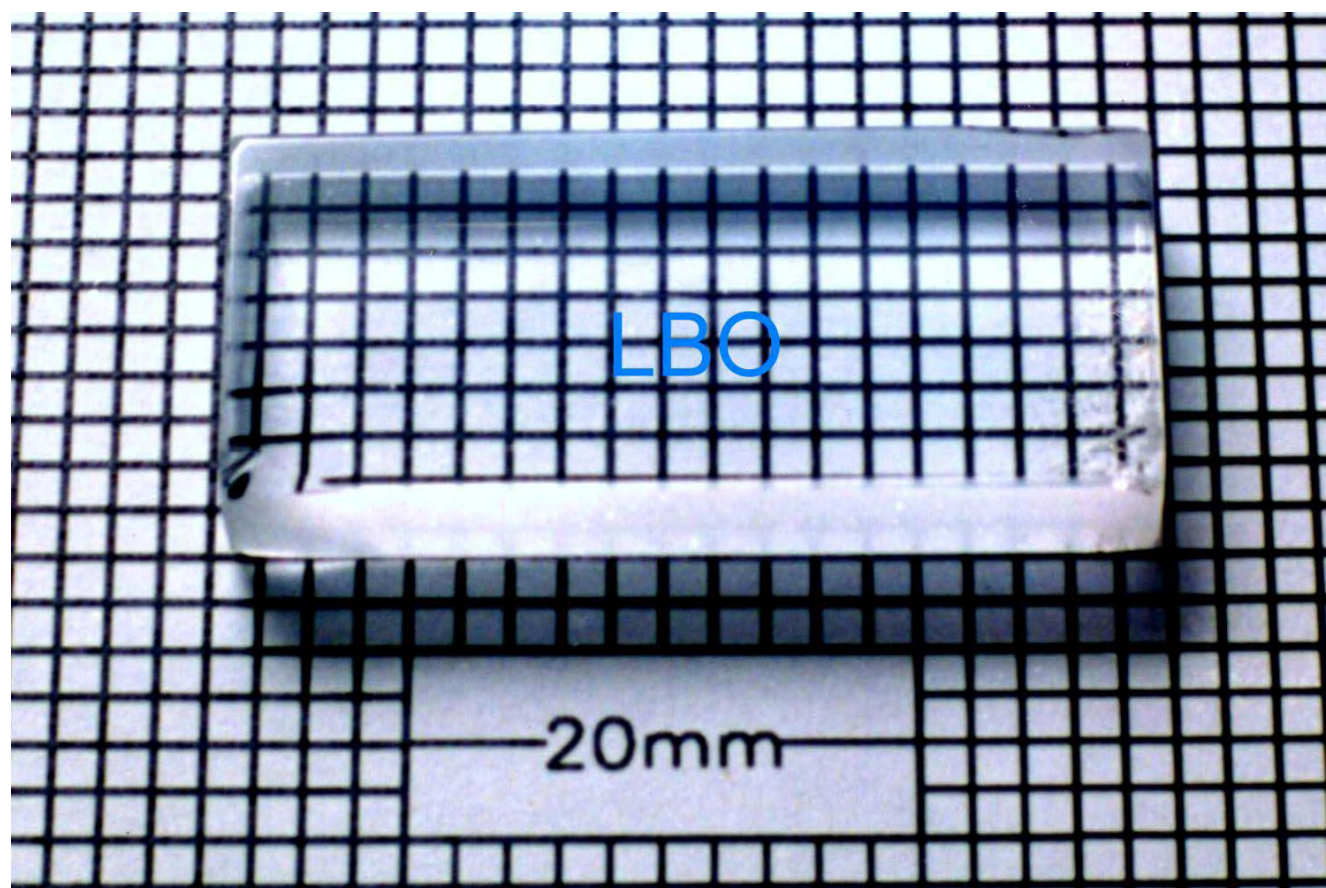
第二讲、晶体的投影、倒易点阵

新发明的紫外、深紫外晶体



**KABO晶体实现了
532nm→266nm的四倍
频。角宽度、温度带宽及
晶体生长性能优于BBO**

大尺寸LBO晶体



激光晶体

- 发展了含钛蓝宝石的温梯法制备技术，生产的晶体材料已向国外出口
- YAG和Cr:LiSAF激光晶体的质量有了显著提高



钒酸钇 (YVO_4) 激光晶体

- 批量生产，出口量占世界一半以上



晶体的投影

- 已学过：用图形或符号表示晶体结构

七个晶系、十四种点阵

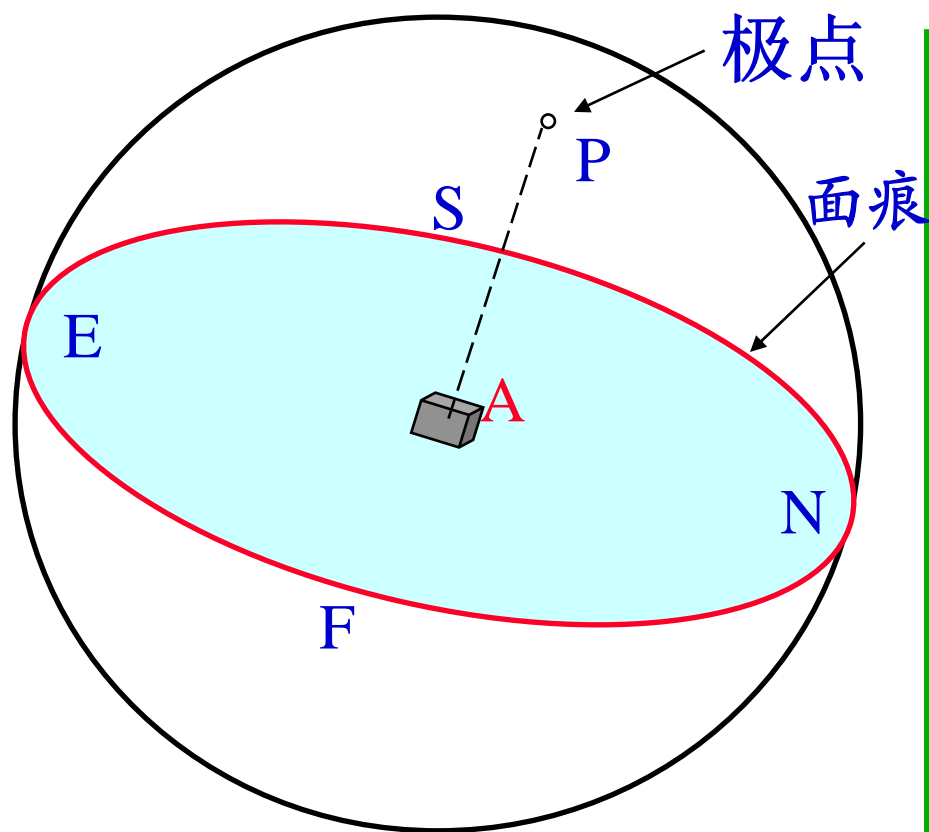
空间群、点群

- 难以描述各晶体学面、方向之间的角关系
- 为了描述晶面、晶向、原子面、晶带、对称性

通常采用晶体的投影

——球面投影、极射投影、心射投影

球面投影



★ 取一个半径极大的球（相对于晶体）作参考球

★ 让晶体处于球心

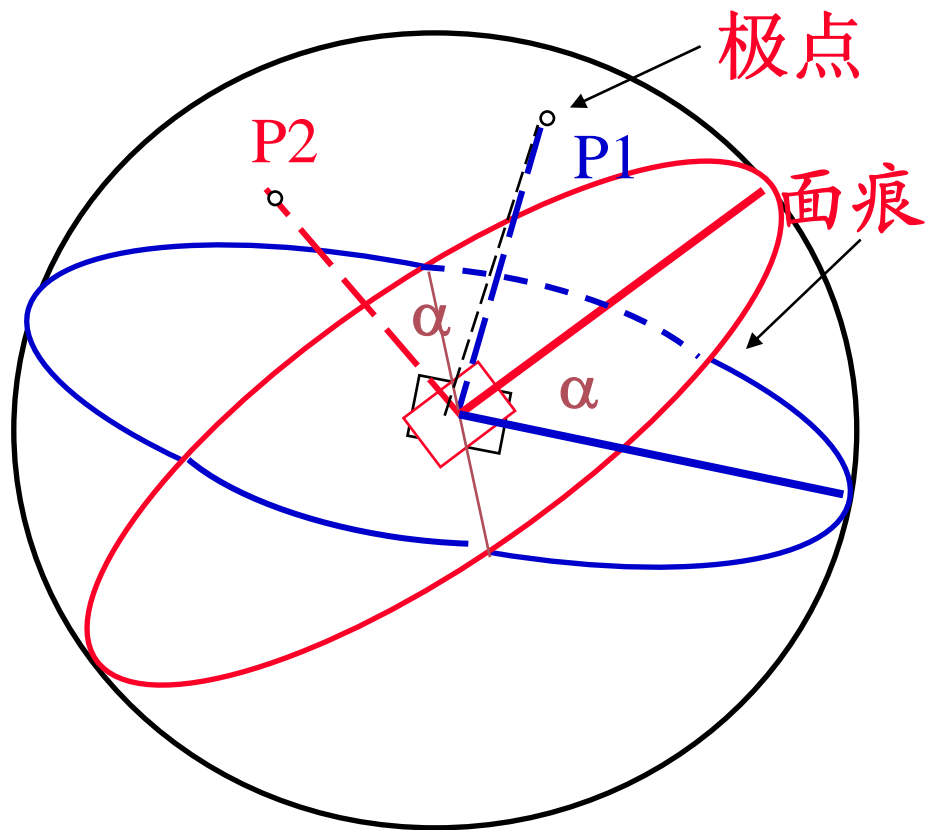
★ 将晶体中的平面或方向之间角关系表示到球面上

平面 - 交线为大圆 - 面痕

平面法线 - - 极点

晶向 - - 迹点

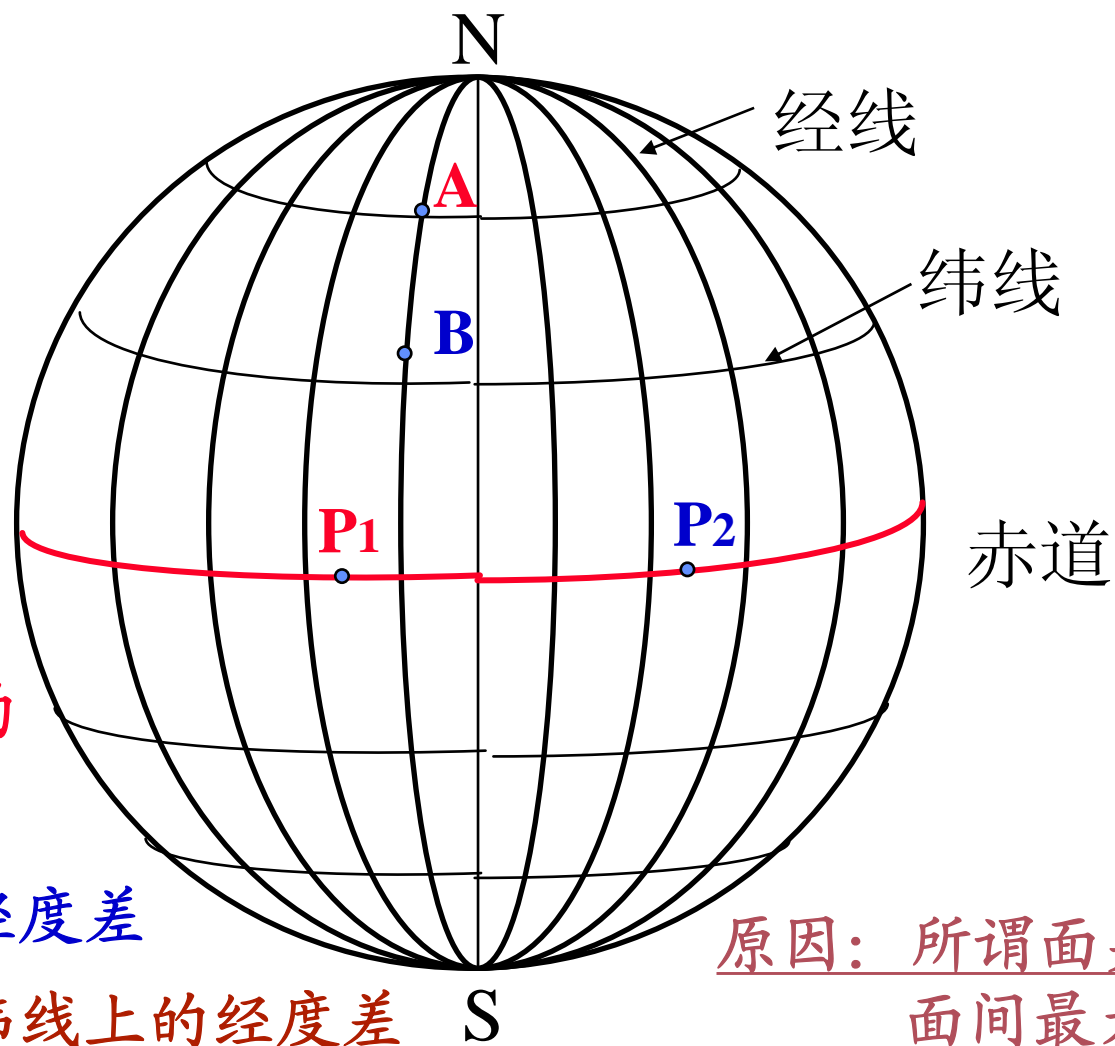
两个晶面的夹角的表示



如何测量？

- 1、做一360等分的大圆
- 2、作一有经纬线的透明薄球

两晶面的夹角



注意:

一定是测量

同一经线上的

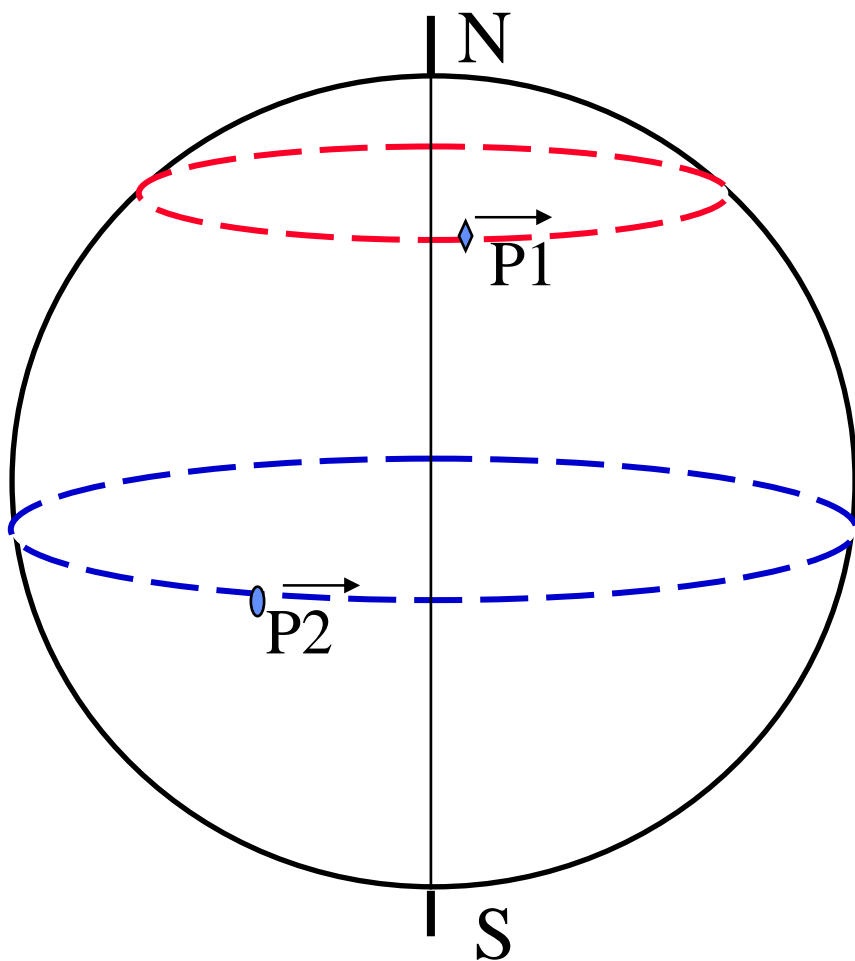
纬度差

或赤道上的经度差

不能在同一纬线上的经度差

原因: 所谓面夹角是两
面间最大的夹角

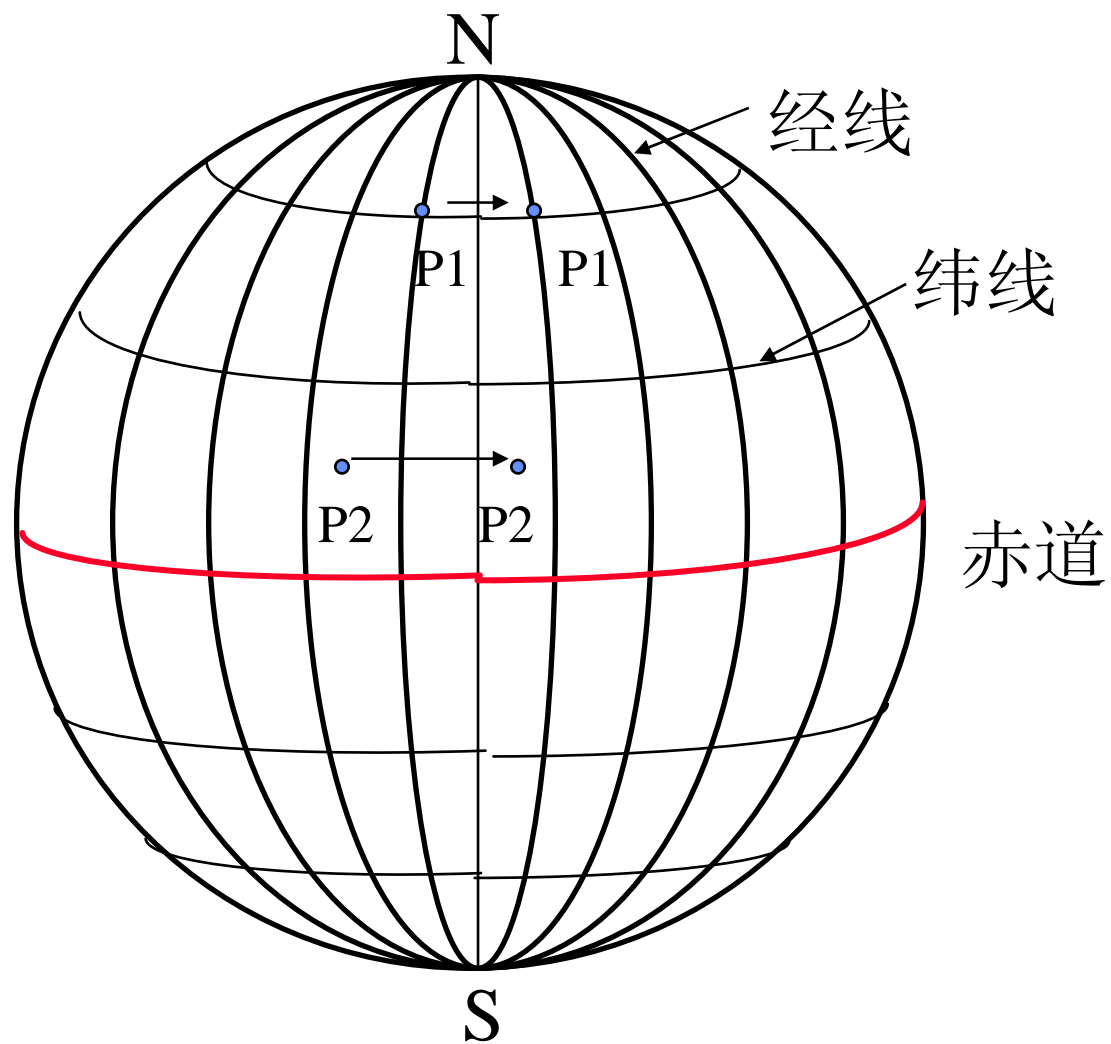
晶体绕NS极转动



晶体绕某一轴转动一周，
其晶面极点在参考球上
画出一个圆。

可以利用有经纬线的球
标出某些极点绕某轴转
动一定角度后的位置。
如：用于晶体的切割

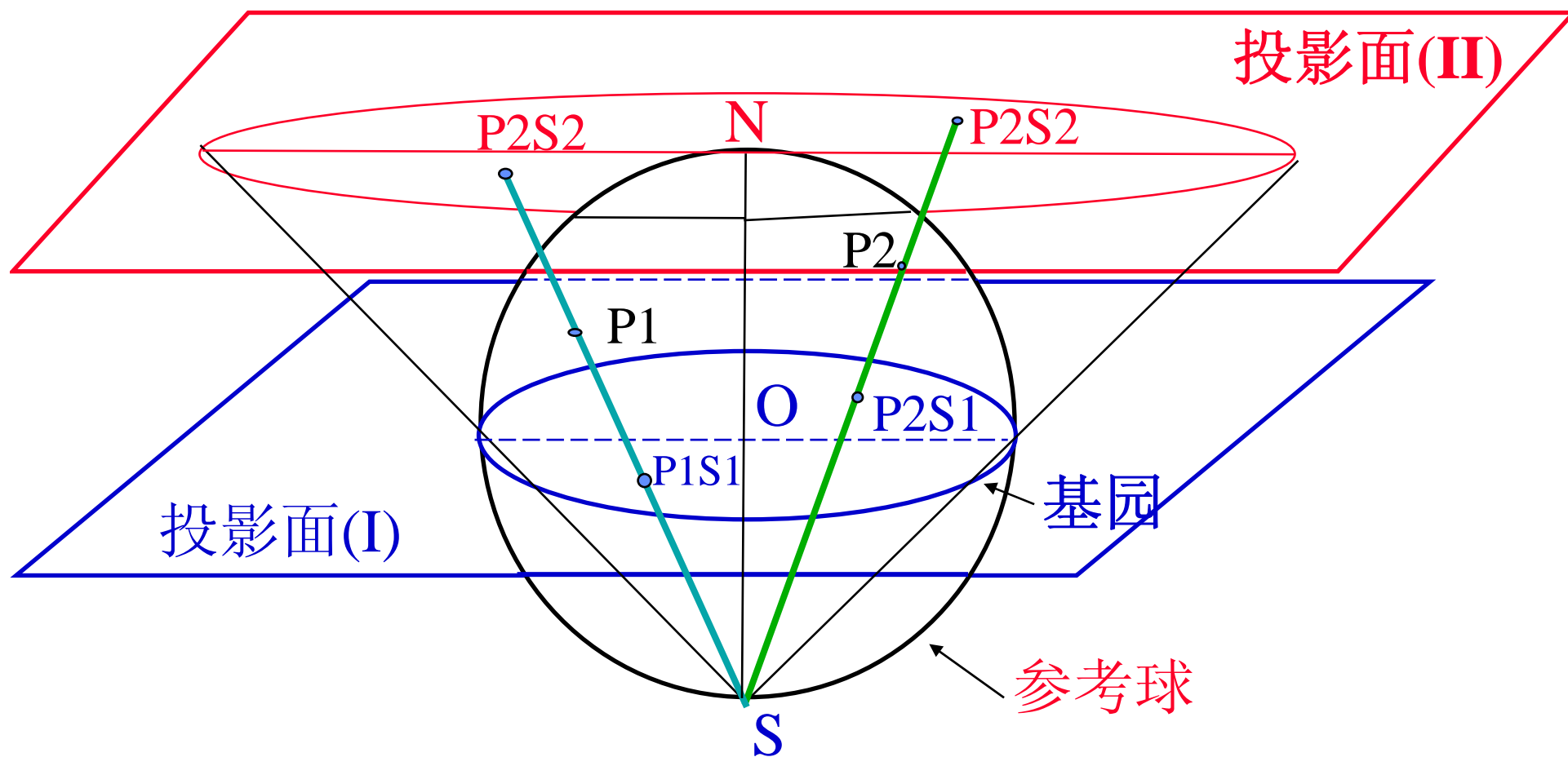
晶体转动



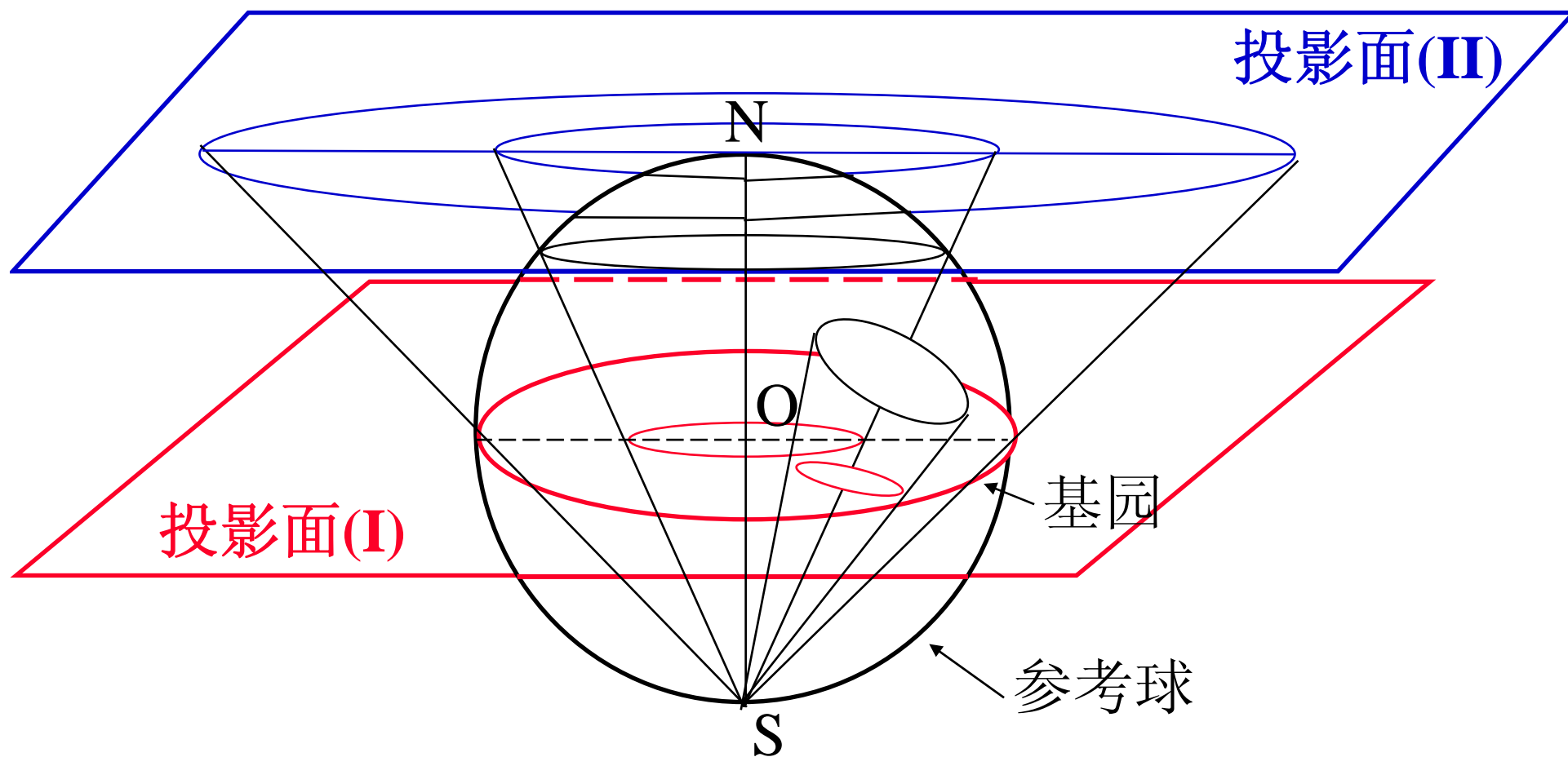
极射投影

球面投影为三维图形，不便于绘制和操作，人们就想到利用平面投影的方法将球面图形转化为平面图形。——极射投影。

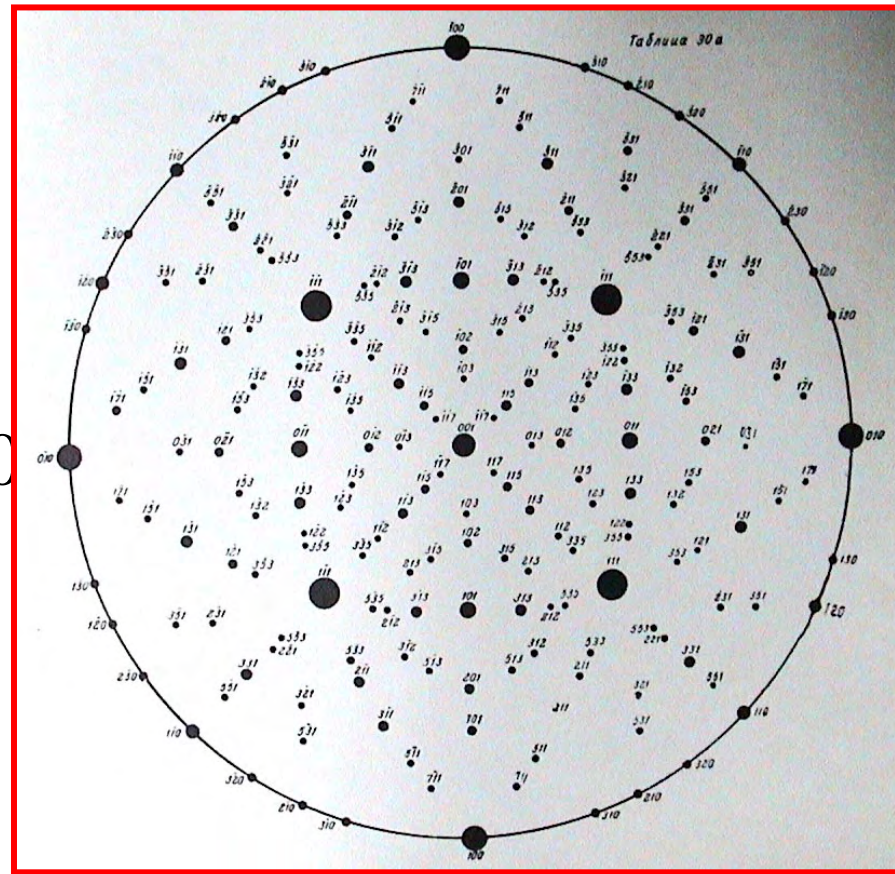
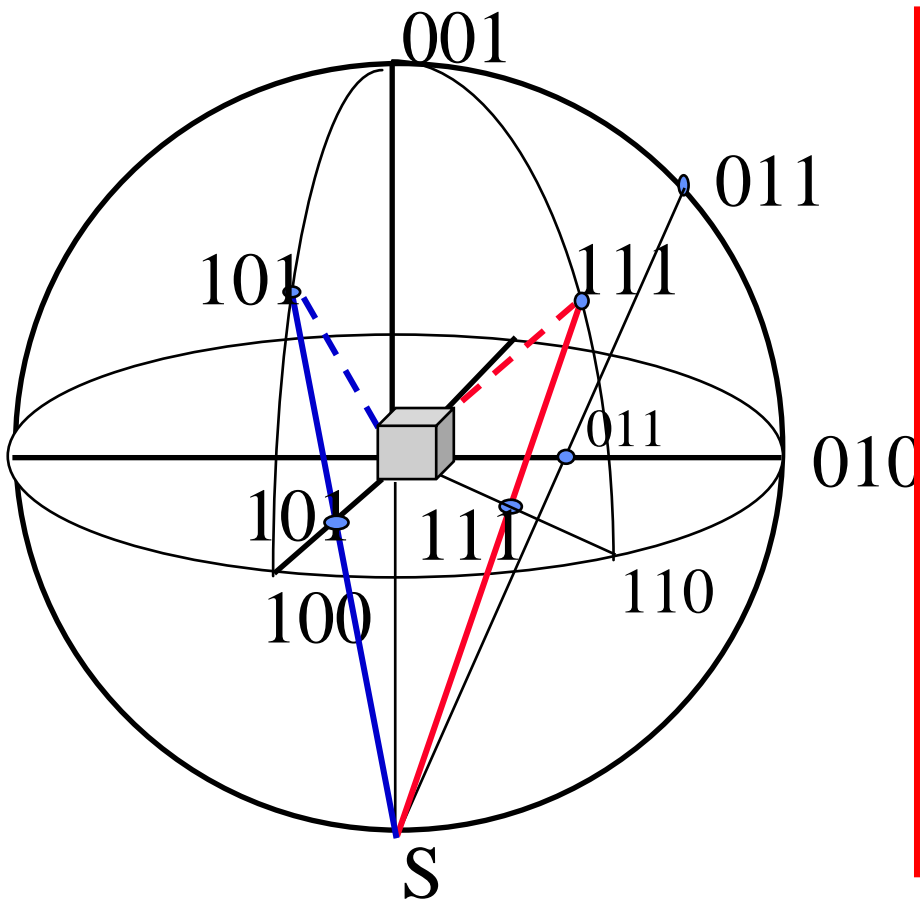
极射投影 -- 极点投影



极射投影 -- 大小圆的投影



立方晶体的极射投影



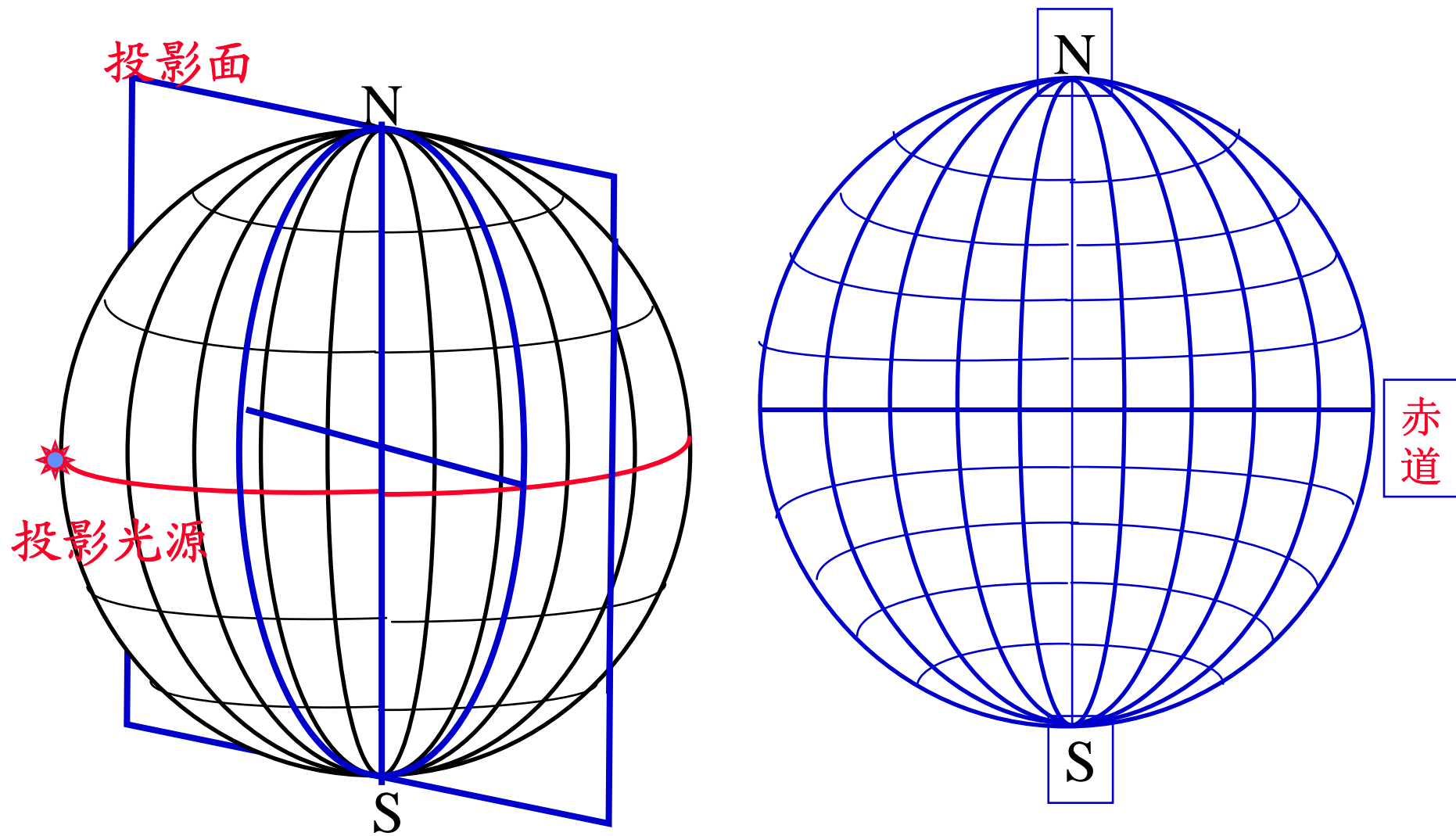
(001)投影

吴氏网与标准投影

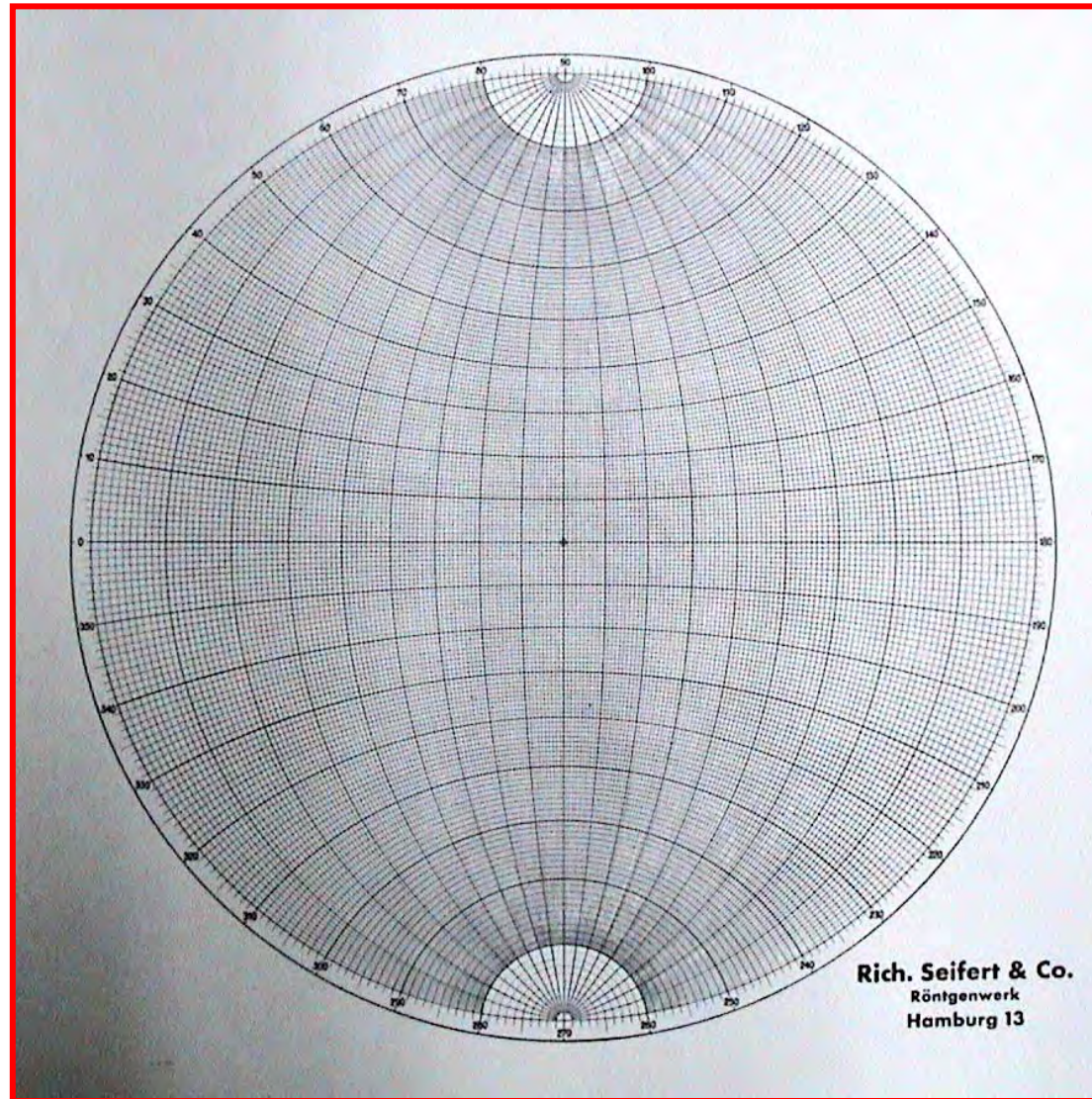
- 为了解决极射投影的测量工具
 - 创造了吴氏网和晶体的标准投影

吴氏网 — 将光源放在赤道上，做经纬线网的极射投影。

吴氏网



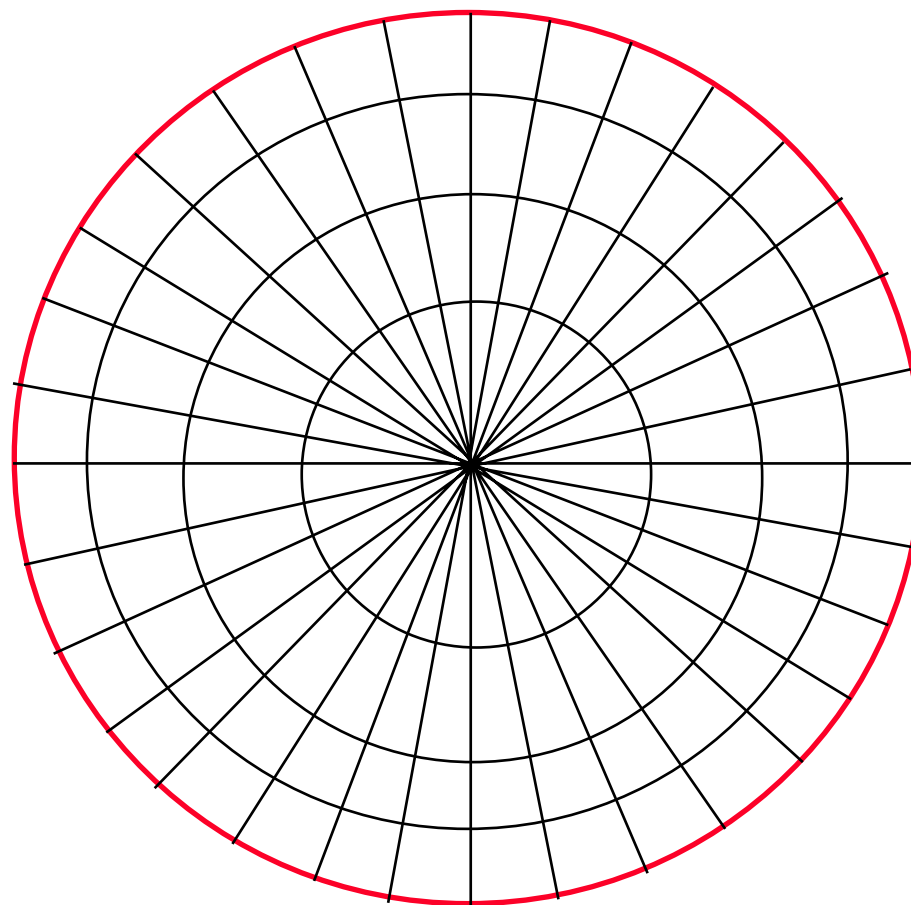
吴氏网



极网

将点光源放在极点
做经纬线网的
极射投影

——极式网，又
称极网



吴氏网的应用

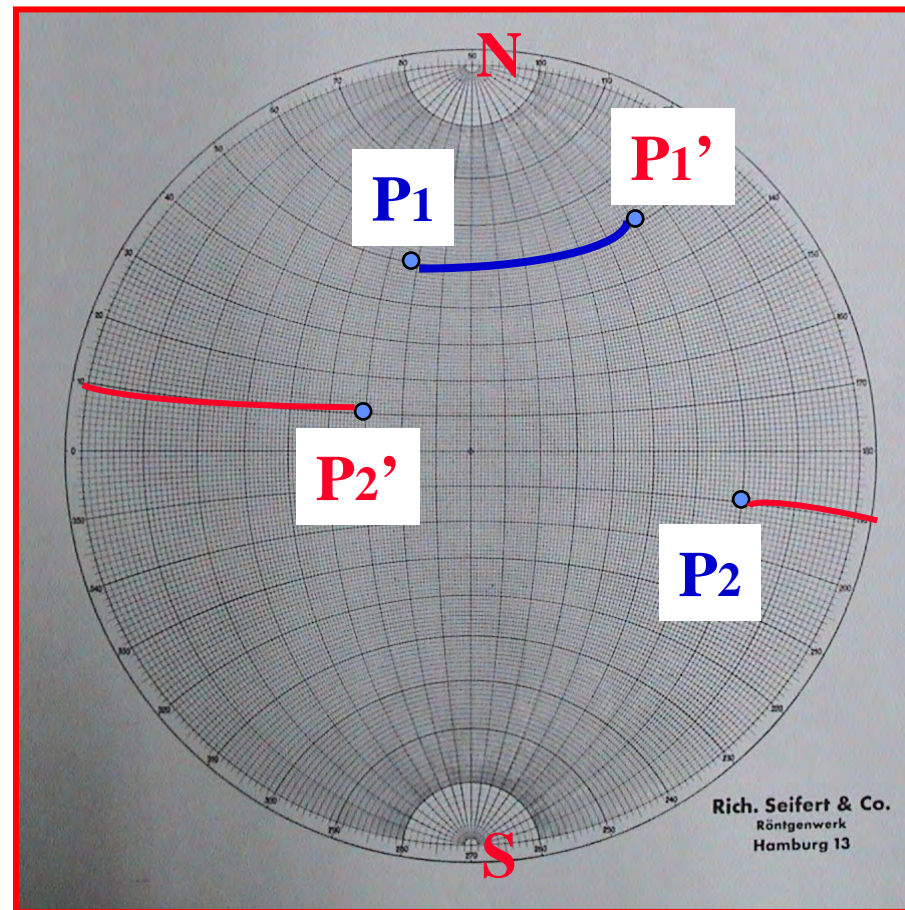
- 1、测两个任意极点之间的夹角（将基圆直径一样的吴氏网与投影中心钉在一起，转动吴氏网，使两极点落在同一经线上，读出纬度差即可。）
- 2、晶体转动（目的：测量、加工、研究）

晶体的转动

A、晶体绕平行于投影平面的轴转动
利用吴氏网

- i 将转轴与NS级重合
- ii 沿纬度转所需的角度

注意P₂点的位置
亦不能以赤道为轴
在同经线上转动



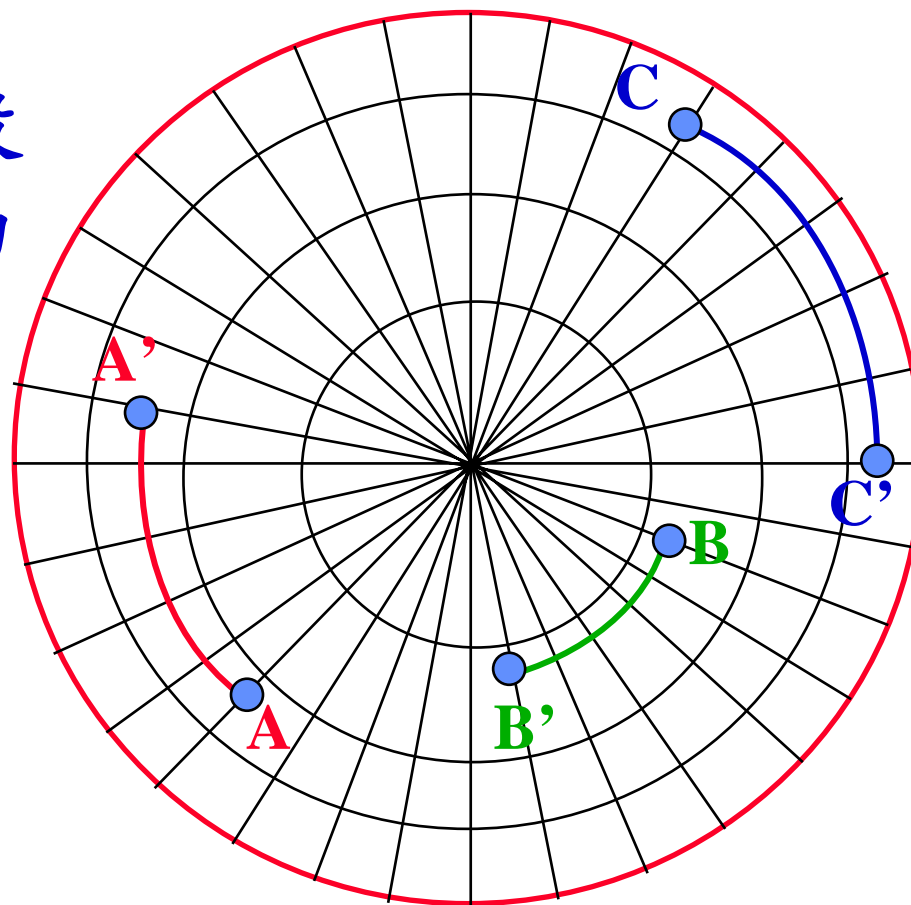
晶体的转动

B、晶体绕垂直于投影平面的轴转动

利用极网

i 将转轴与圆心重合

ii 作同心圆转动

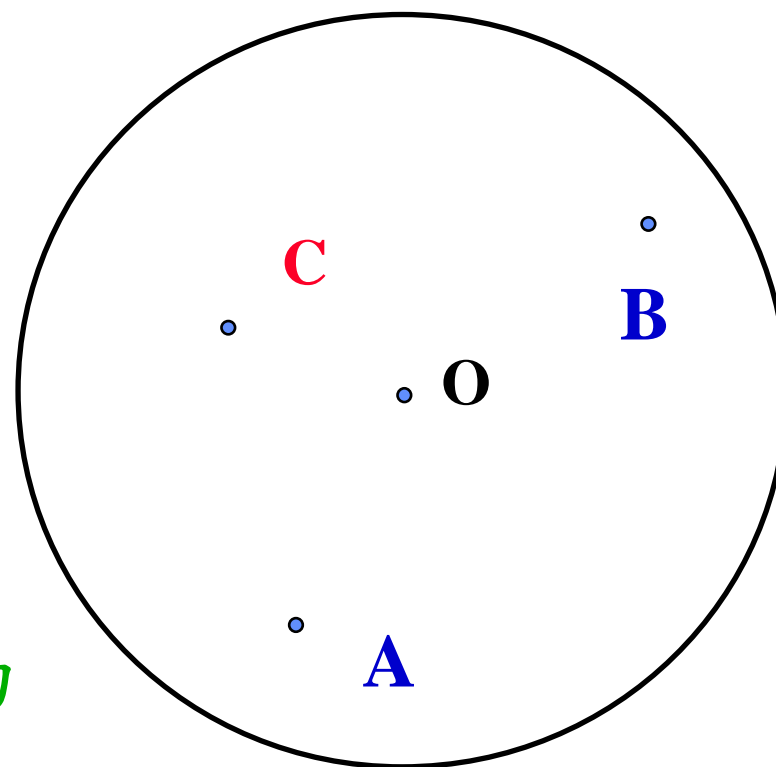


晶体转动

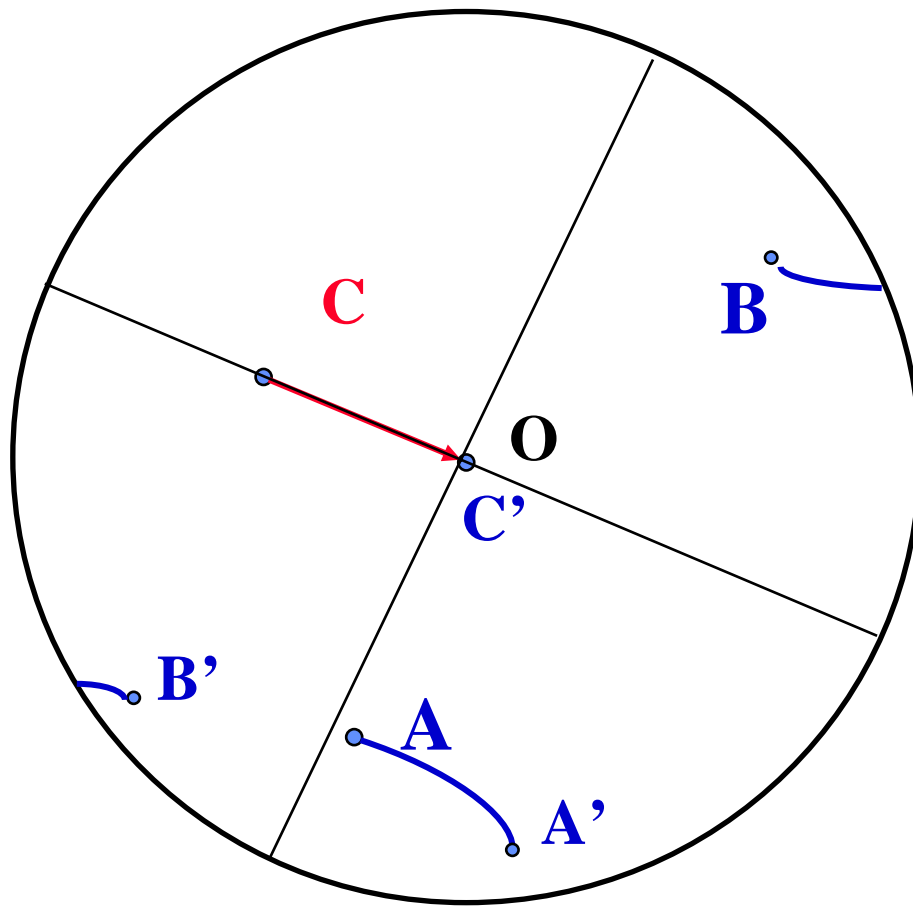
C、当晶体绕任一方向的轴转动

可将其分解为两个方向的转动（垂直和平行于投影平面）

如：求A、B绕C逆时针转动60度后的位置



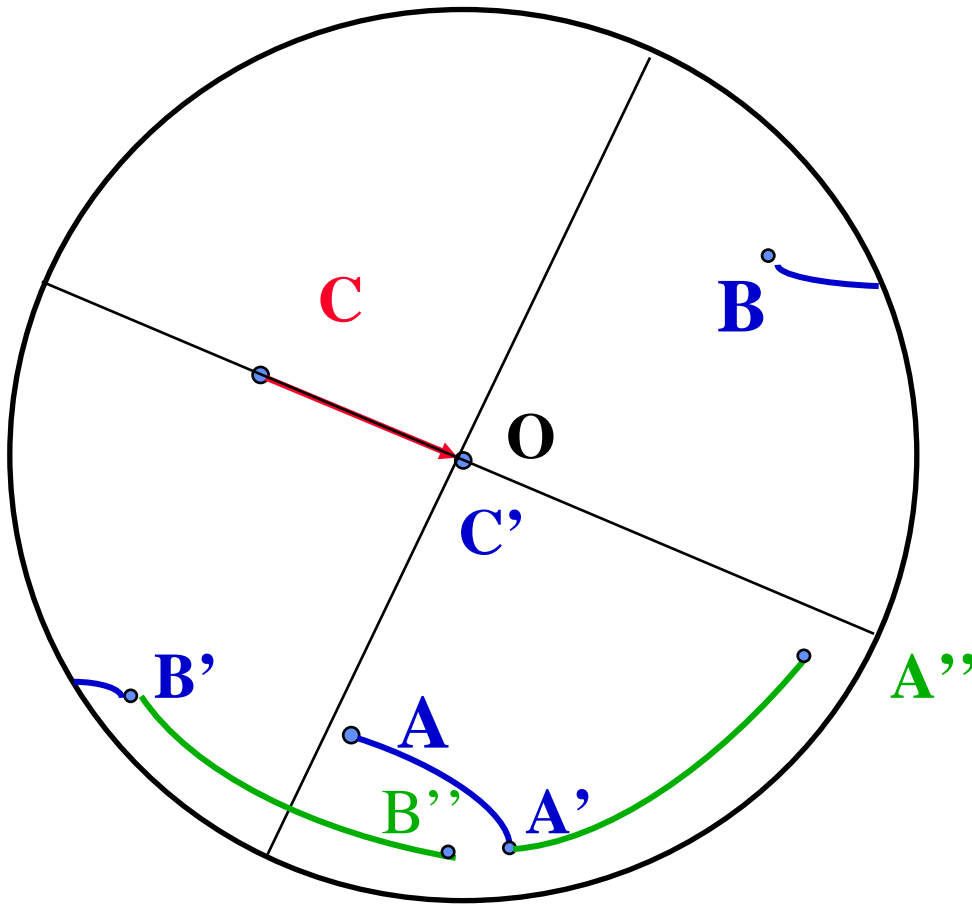
晶体转动



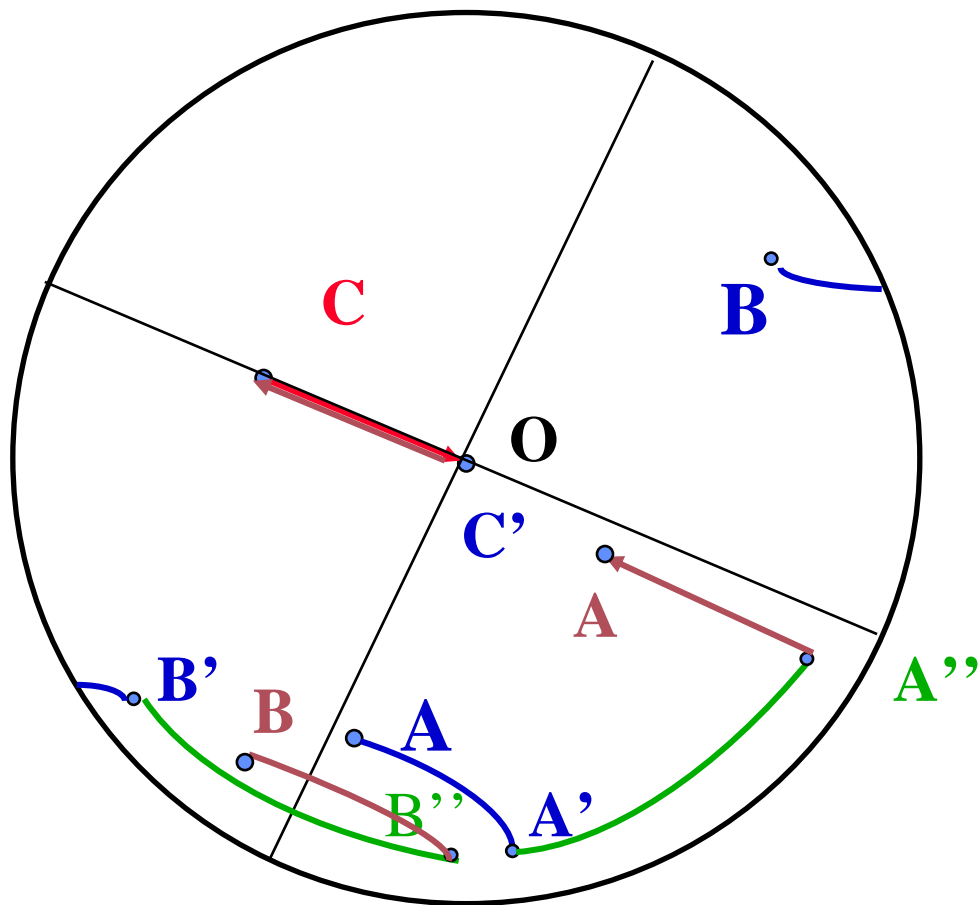
C转向中心

晶体转动

C转动60度

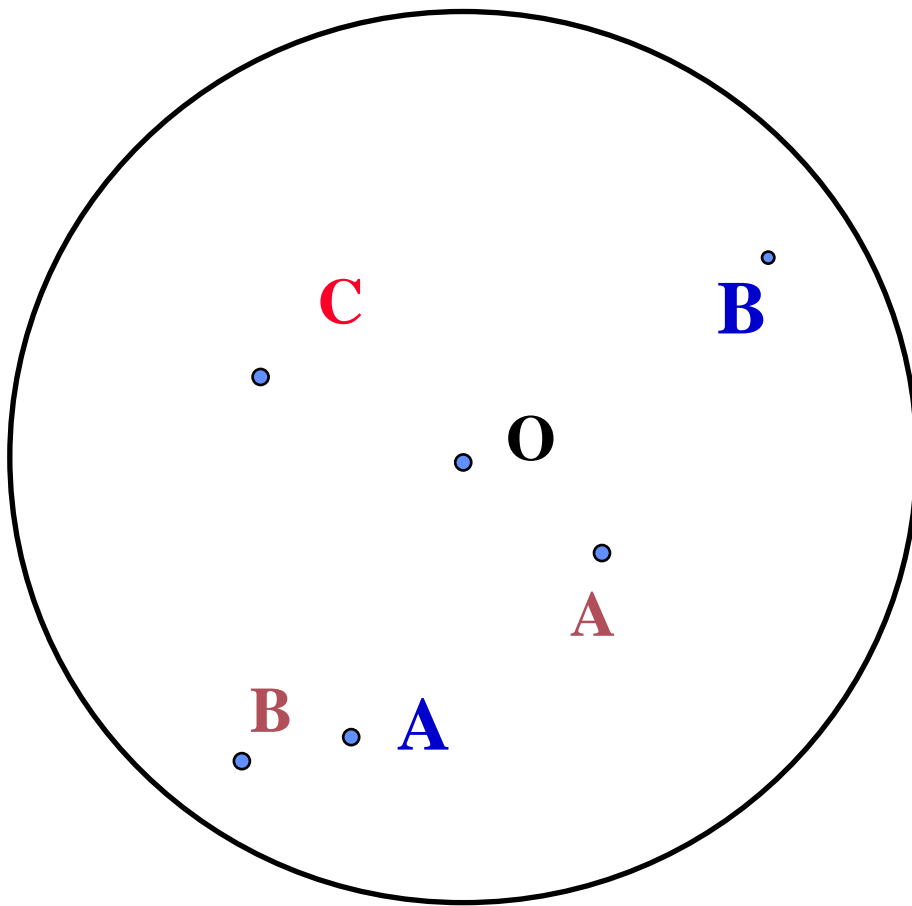


晶体转动



C转动回原位置

晶体转动



A、B绕C转动
60度后的位置

标准投影

- 在解决实际问题时，晶体中主要晶面的极射投影特别有用。
- 标准投影是以低指数晶面平行于投影面，晶体中主要晶面或晶向的极射投影。以投影面或垂直于投影面的方向命名。

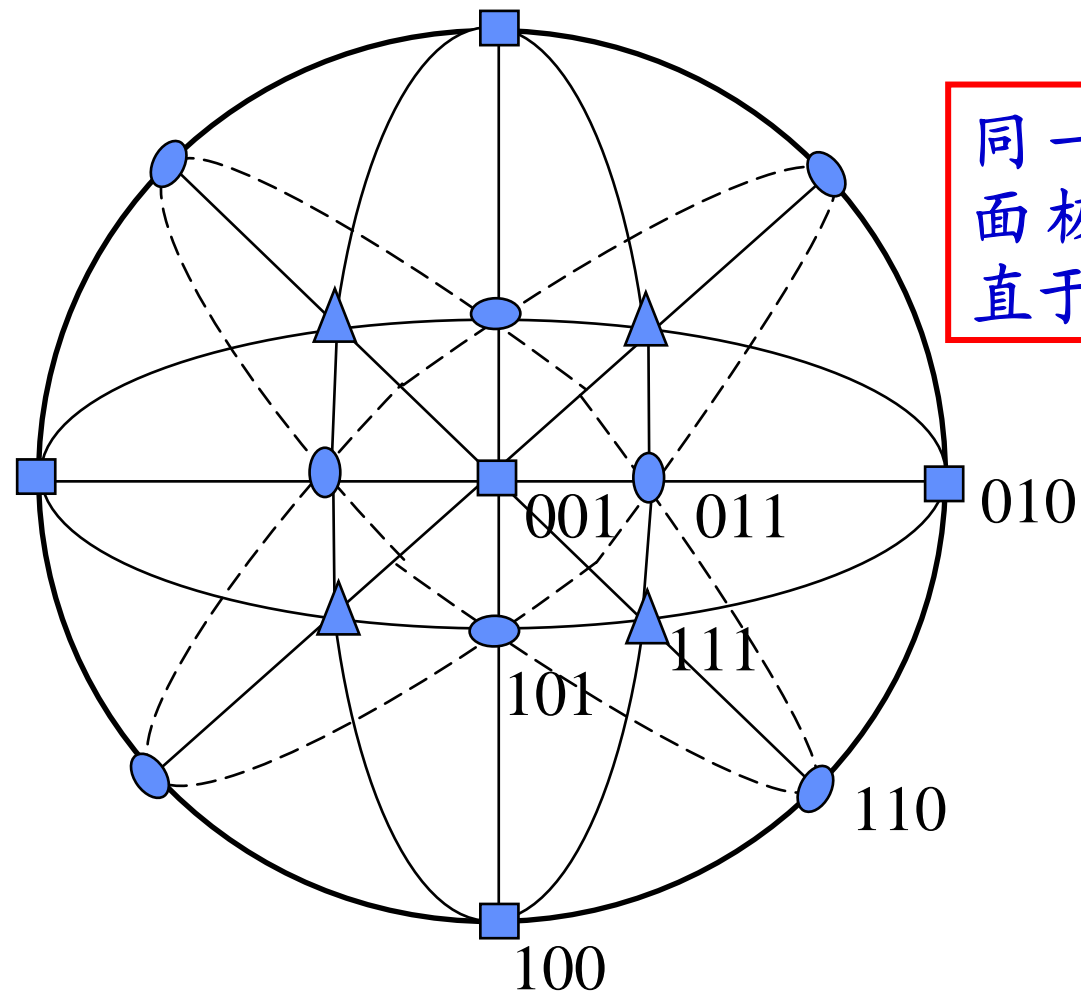
标准投影的获得：

1、借助于吴氏网、面角公式和晶带定律

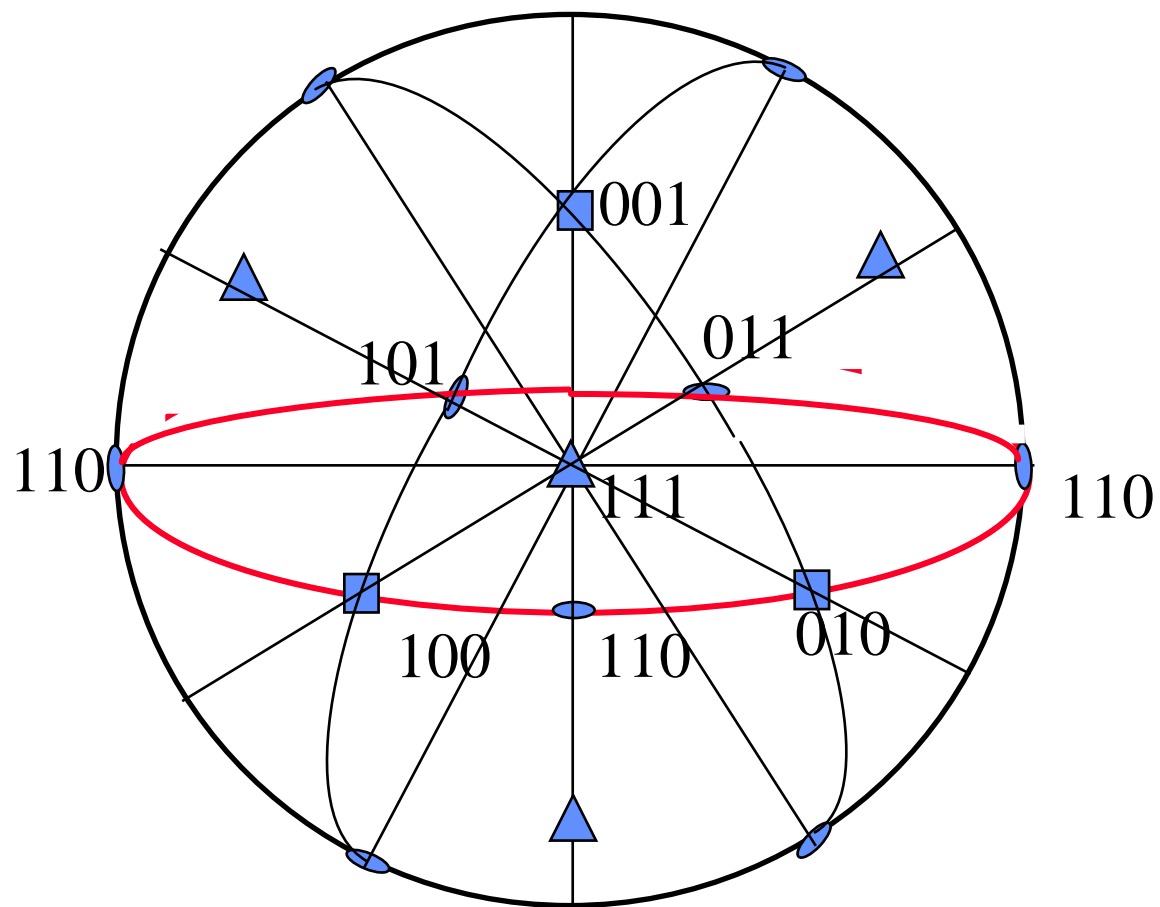
$$hu + kv + lw = 0$$

2、利用一套标准投影和吴氏网获得另一投影

立方系001标准投影



立方系111标准投影



倒易点阵

- 倒易点阵是晶体学中极为重要的概念之一
可简化晶体学计算,形象解释衍射现象

1921由德国物理学家Ewald引入X射线领域

- 从数学上讲, 倒易点阵是正点阵派生的图形
- 从物理上讲, 正点阵与晶体结构相关, 描述的是晶体中物质的分布规律, 是物质空间;
倒易点阵与晶体的衍射现象有关, 它描述的是衍射强度的空间分布。

倒易点阵

- 从数学上讲，倒易点阵是正点阵派生的图形

对于一个正点阵一组基矢 \vec{a} \vec{b} \vec{c}

一定有一倒易点阵与之对应 \vec{a}^* \vec{b}^* \vec{c}^*

其中：

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{v} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{v} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{v}$$

$$v = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$$

倒易点阵

- 将 \vec{a} \vec{b} \vec{c} 分别乘以 \vec{a}^* \vec{b}^* \vec{c}^*

同名矢量相乘

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{a} \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{v} = \frac{v}{v} = 1 = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^*$$

非同名矢量相乘

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{v} \cdot \vec{b} = \frac{bc \sin bc \cdot b \cos bb}{v} = 0$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$$

倒易点阵

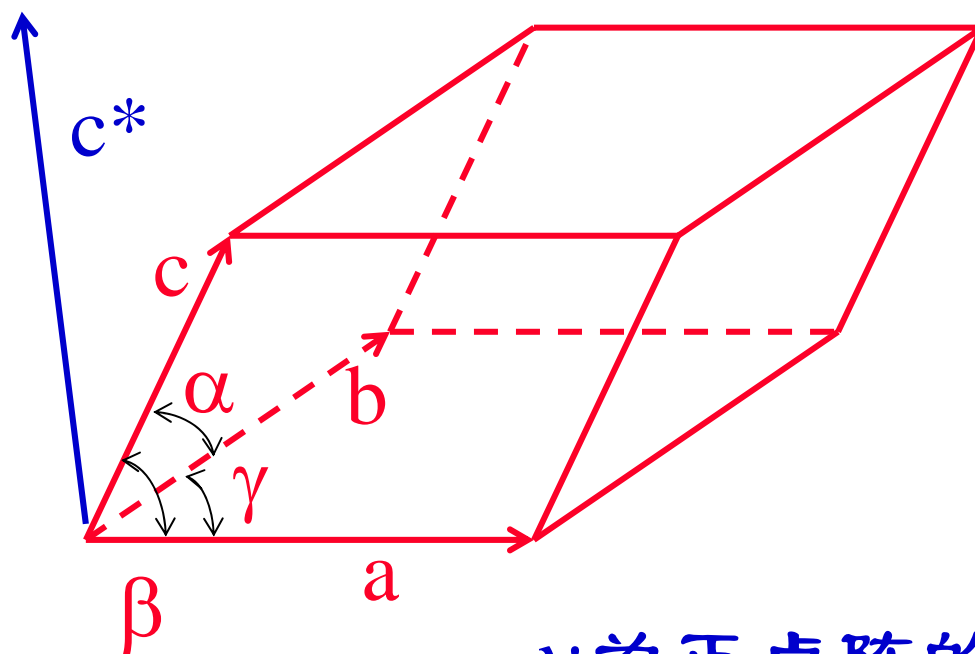
对于一组夹角分别为 α β γ 的基矢 \vec{a} \vec{b} \vec{c}

倒易矢量的大小为：

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{v}$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{v}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{v}$$



v 为正点阵的体积

倒易点阵

- 倒易矢量间的夹角 α^* β^* γ^* 分别为：

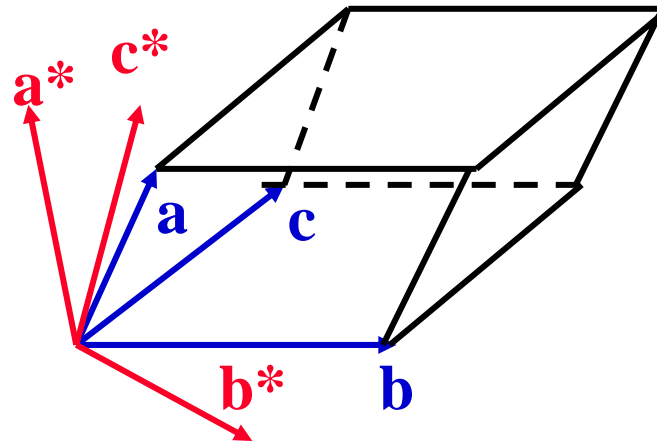
$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \cdot \sin \gamma}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \cdot \sin \gamma}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \cdot \sin \beta}$$

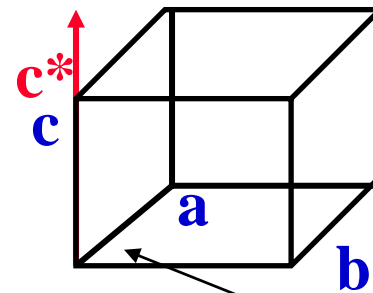
各种晶系的倒易点阵

➤ 三斜点阵

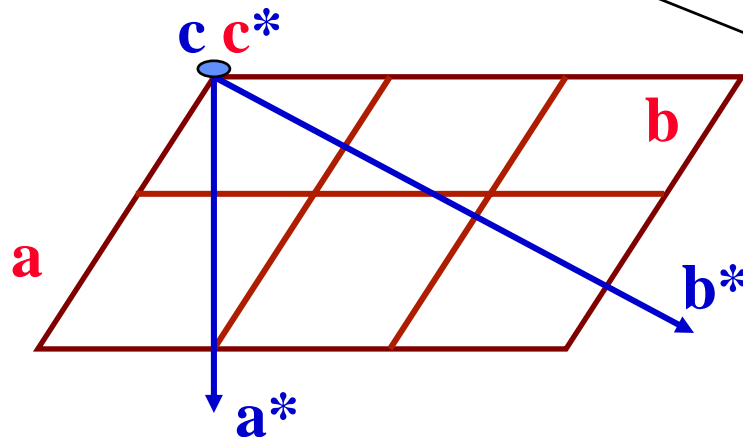


a^* b^* c^* 与 a b c 在空间均存在一定的角关系

➤ 单斜点阵



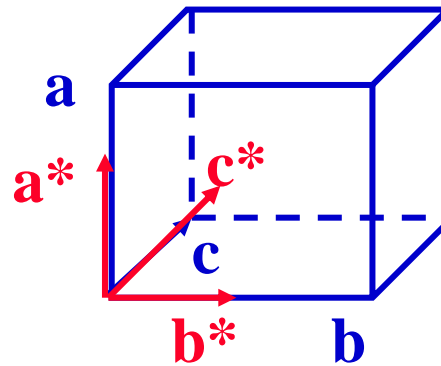
c 与 c^* 同向
 a^* b^* 在 a b 平面内



$\gamma \neq 90^\circ$

各种晶系的倒易点阵

➤ 正交点阵



$a^* b^* c^*$ 与 $a b c$ 在
空间同方向

倒易点阵

- 注意：正倒空间互为倒易关系

$$a = \frac{b^* \times c^*}{v^*} \quad b = \frac{c^* \times a^*}{v^*} \quad c = \frac{a^* \times b^*}{v^*}$$

$$v^* = a^* \cdot (b^* \times c^*) = 1/v$$

正倒点阵之间的倒易关系

	正点阵	倒空间
晶面指数	$(h\ k\ l)$	$(u\ v\ w)^*$
晶向指数	$[u\ v\ w]$	$[h\ k\ l]^*$
晶面间距	d_{hkl}	d^*_{uvw}
晶向或阵矢	$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$	$\mathbf{g} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$
晶向长度或 阵矢长度	r_{uvw}	g_{hkl}
结点位置	$u\ v\ w$	$h\ k\ l$

正倒点阵之间的倒易关系

- $[hkl]^* \perp (hkl)$ and $[uvw] \perp (uvw)^*$
- 晶面(hkl)的面间距 d_{hkl} 为同名倒易矢量长度的倒数, 即 $d_{hkl} = 1 / g_{hkl}$

同理 $d_{uvw}^* = 1 / r_{uvw}$

晶带与倒易面

根据倒易点阵的定义: $(hk1) \perp [hk1]^*$

如果 $(h_i k_i l_i)$ 表示 $[uvw]$ 晶带中的各个面

$$(h_i k_i l_i) \perp [h_i k_i l_i]^* \quad i=1, 2, 3, \dots$$

根据晶带定律: $(h_i k_i l_i) // [uvw]$

$$\therefore [h_i k_i l_i]^* \perp [uvw]$$

即: 同一晶带轴的所有晶面均垂直于 $[uvw]$

平行于某特定
方向的面
构成一个晶带

晶带与倒易面

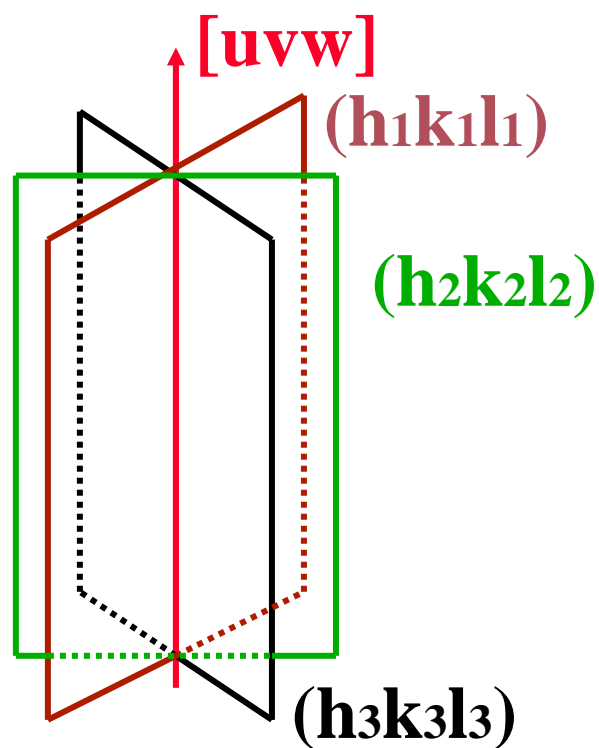
- 垂直于同一方向的所有矢量，在过原点的同一平面内

∴ 代表正点阵中同一晶带中各面的倒易矢量在倒易点阵中的一个过倒易原点的平面上

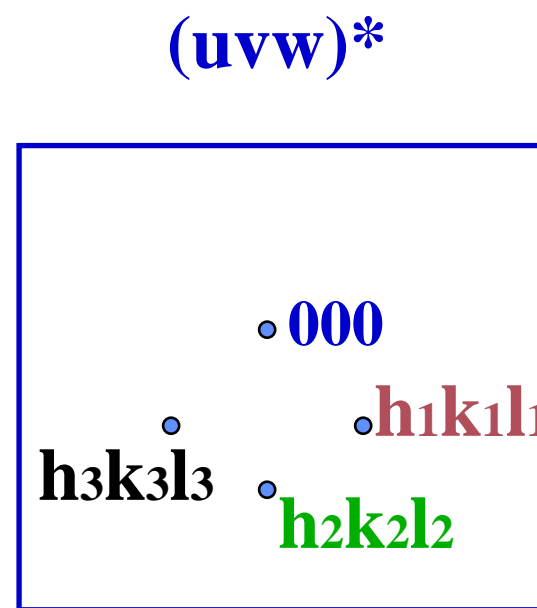
由于 $[uvw] \perp (uvw)^*$

∴ 上述倒易面为 $(uvw)^*$

晶带与倒易面



正点阵(实空间)



倒易点阵(倒易空间)

晶带轴与晶带定律

$$[uvw] \perp [hkl]^*$$

$$\mathbf{r}_{uvw} \cdot \mathbf{g}_{hkl} = 0$$

$$(ua+vb+wc)(ha^*+kb^*+lc^*)=0$$

$$uh+vk+wl=0$$

晶带轴

- 求两平面的晶带轴

($h_1k_1l_1$) ($h_2k_2l_2$) 求 $[uvw]$

$$\mathbf{r}_{uvw} \cdot \mathbf{g}_{hkl} = 0$$

$$uh_1 + vk_1 + wl_1 = 0$$

$$uh_2 + vk_2 + wl_2 = 0$$

X射线衍射技术

第三讲

X射线的产生和性质

X射线的产生和性质

- X光的本质

1895年德国物理学家Rontgen. W. C在研究阴极射线时发现，由于对其本质不了解，故称之为X射线，也称伦琴射线

该发现获得第一个诺贝尔奖(1901年物理奖)，被评为19世纪三个最重要的科学发现之一。

特点：肉眼不可见，使铂氰化钡等发荧光，

"I...still believed that I was the victim of deception when I observed the phenomenon of the ray."

Röntgen recounting his discovery of x-rays at Würzburg, 1895

X光的本质

- 直线传播
- 在电磁场中不偏转
- 强的穿透能力
- 通过物质时发生衰减
- 能杀伤生物细胞

X射线应用与发展

- 射线一经发现就被广泛应用
仅几个月后，用于医学检查内伤
很快又用于工程技术，如金属探伤

现在大家都知道X射线是一种电磁波

但对其本质认识是X射线发现17年后的事

1912年德国物理学家 von Laue, M (劳厄) 利用晶体作衍射光栅成功地观察到X射线的衍射

X光波长很短，仅0.1nm左右，
与晶体中晶面间距在同一量级

$$k_{\alpha\text{Cu}}=0.154\text{nm}$$

$$d_{\text{Fe}110}=0.203\text{nm}$$

$$d_{\text{Cu}111}=0.208\text{nm}$$

X射线应用与发展

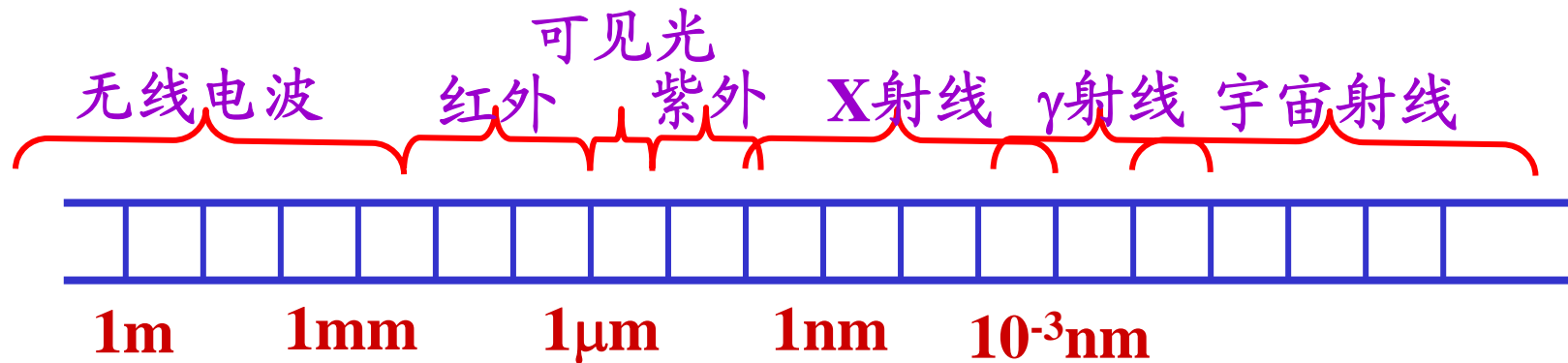
- 可以看出：X射线为研究晶体的精细结构提供了新的方法

如：已知晶体结构测波长

已知波长测晶体结构

- 在劳厄实验基础上，布拉格父子Bragg W. H, Bragg W. L首次测定了NaCl的晶体结构——开始了X射线晶体分析的历史

X射线(电磁波)的性质



用于晶体分析的X射线0.05~0.25nm

用于无损探伤的X射线0.005~0.1nm

- X光的波粒二象性:
$$\epsilon = h\nu = hc/\lambda$$

能量 频率 波长

波粒二象性随时空变化可转换

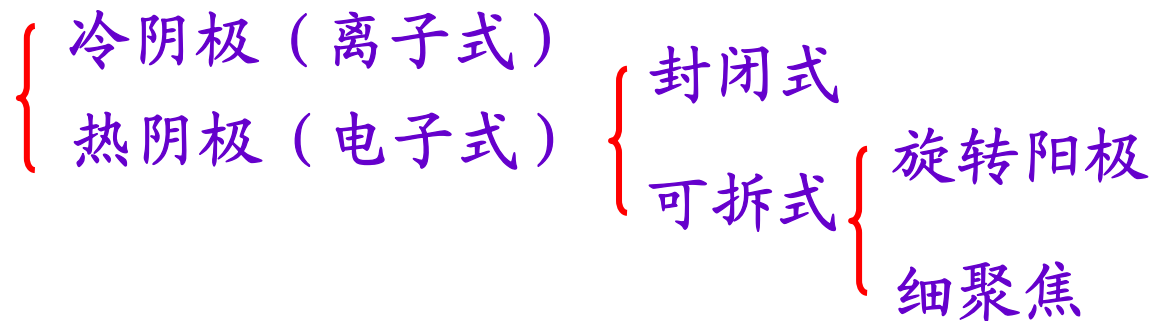
干涉、衍射——波动性

交互作用——能量交换——粒子性

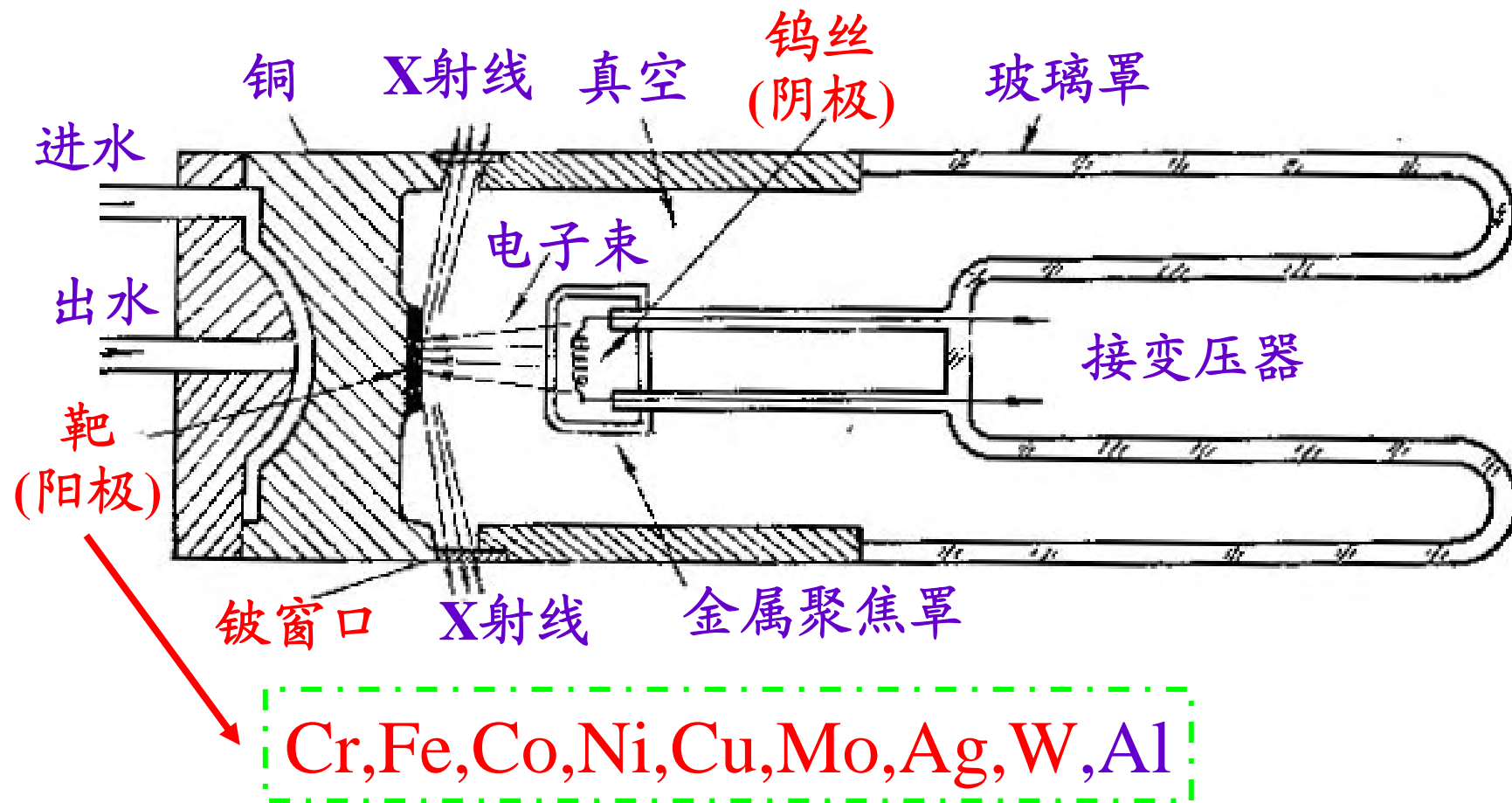
X射线的产生

- 凡是高速运动的带电粒子的运动遇到障碍被减速时便产生X射线
- 实际用于获得X射线的带电粒子是电子

X射线管 —— 产生X射线的装置

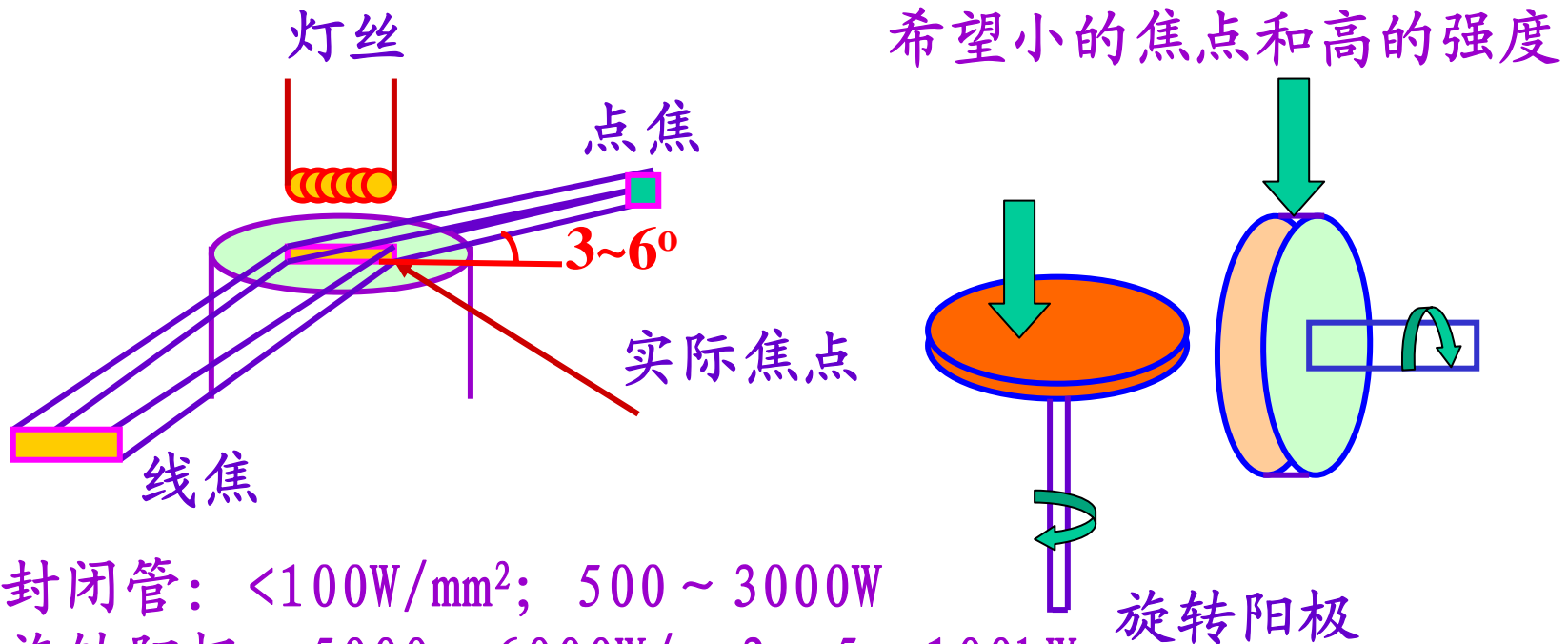


X射线管结构



焦点

- 焦点：阳极靶面被电子束轰击的地方



封闭管：<100W/mm²；500 ~ 3000W

旋转阳极：5000 ~ 6000W/mm²；5 ~ 100kW

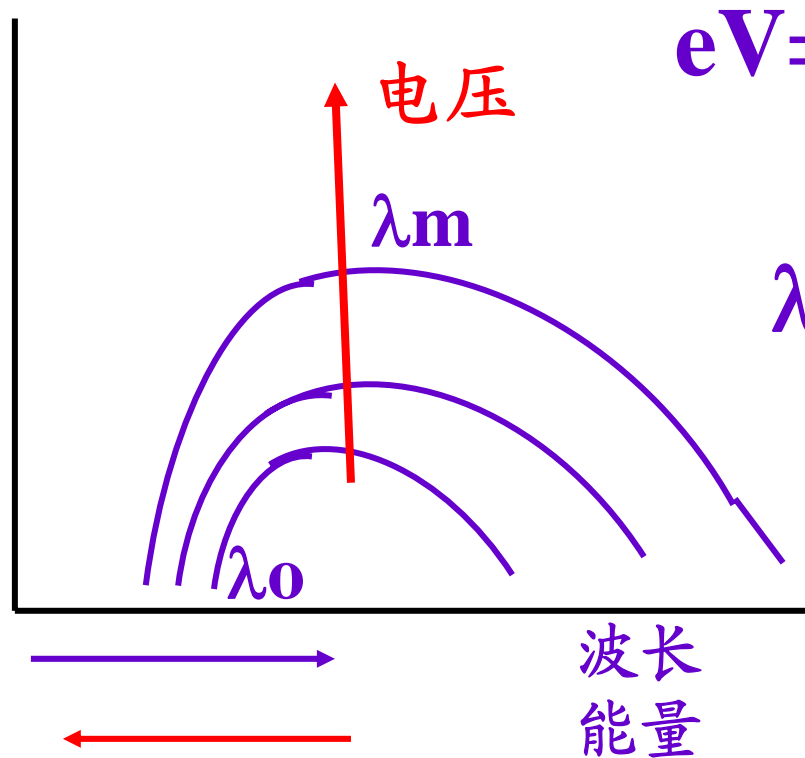
我们实验室：12kW ~ 18kW

新的发展方向：细聚焦X射线管（电磁透镜聚焦电子束）

同步辐射光源（光强是60kW的3 ~ 6个量级）

X射线谱

Xray计数



$$eV = h\nu = hc/\lambda_0$$

$$\lambda_0 = 12.4/V$$

$$\lambda_m = 1.5 \lambda_0$$

X射线谱

$$I_{\text{连}} = \int_{\lambda_0}^{\infty} I(\lambda) d\lambda = k_1 i Z V^m$$

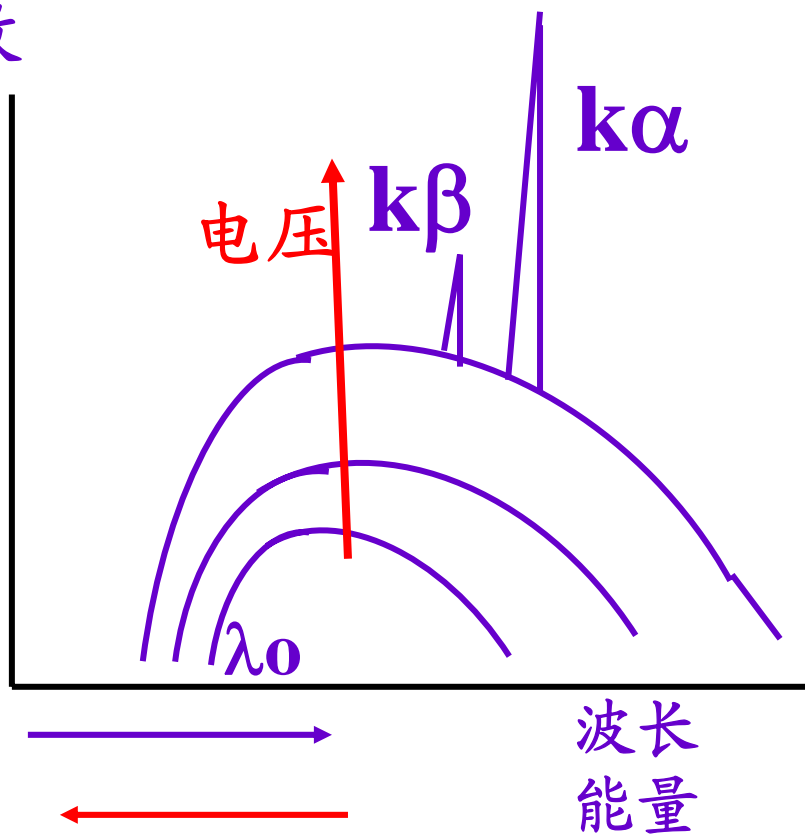
$$M=2 \quad k_1=1.1 \sim 1.4 \times 10^{-9}$$

$$\text{x射线管功率} \quad \eta = \frac{\text{x射线功率}}{\text{电子流功率}} = \frac{k_1 i Z V^2}{i V} = k_1 Z V$$

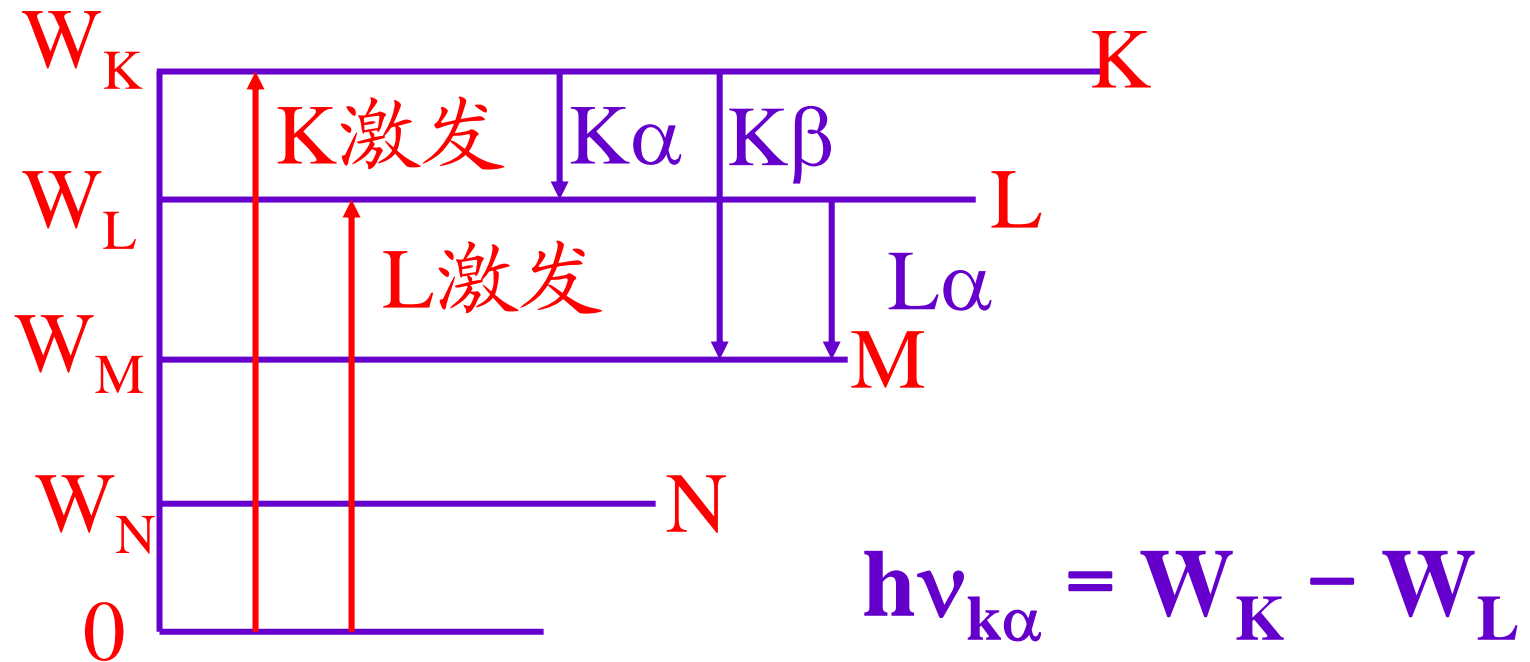
$$\text{对于W} \quad Z=74 \quad V=100\text{kV} \quad \eta=1\%$$

特征X射线谱

Xray计数



特征X射线的产生



L层有8个电子，能量略有差异，导致k α 为两条线 $I_{k\alpha 1} = 2I_{k\alpha 2}$

X射线与物质的相互作用

- 散射(相干散射、非相干散射)
- 吸收
 - 光电效应 (X光击走内部电子, 产生特征X射线)
$$W_k = h\nu_k = hc/\lambda_k$$
$$\lambda_k \text{ 为激发限 (从吸收的角度其为吸收限)}$$
 - 俄歇效应 $E_k - E_{L2} - E_{L2}$ (能量只与自身结构有关)
- 透过沿原方向传播

X射线的衰减规律

- 吸收的不连续性



- 吸收限的应用

— 滤片的选择

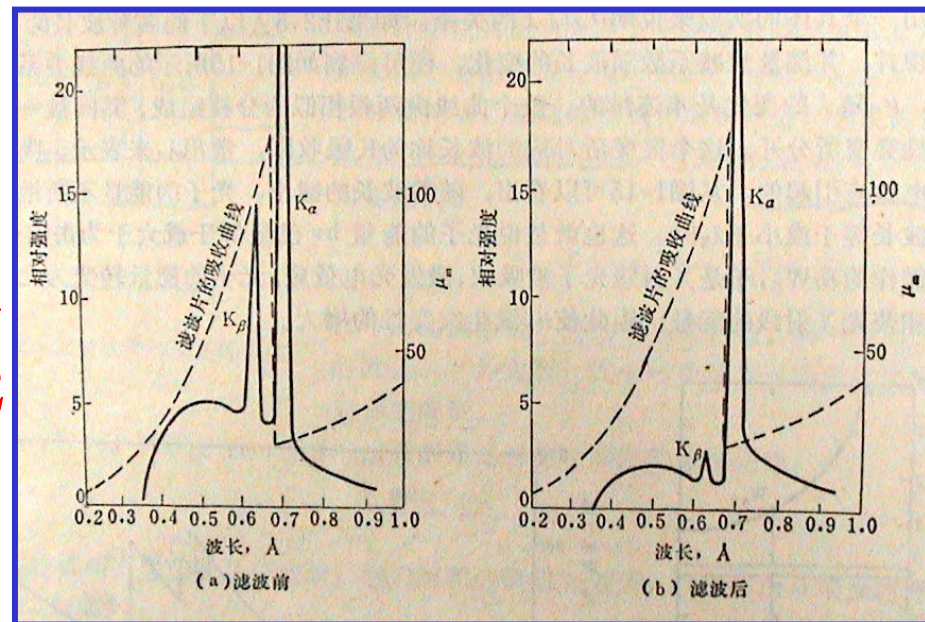
当 $Z < 40$ $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 1$

当 $Z > 40$ $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 2$

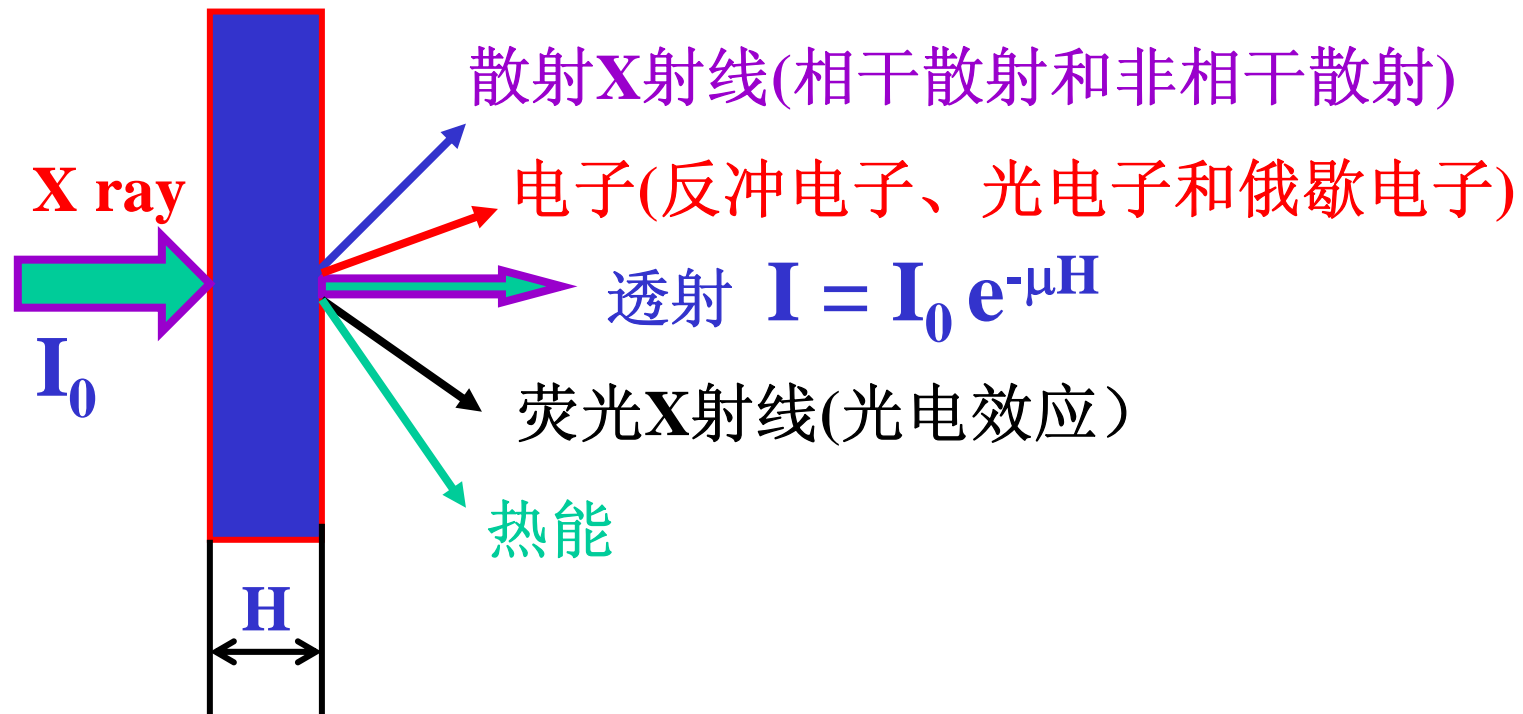
— 试样的选择

$Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{试样}} + 1$

e.g. 研究Fe, 用Co, Fe靶, 不用Cu靶

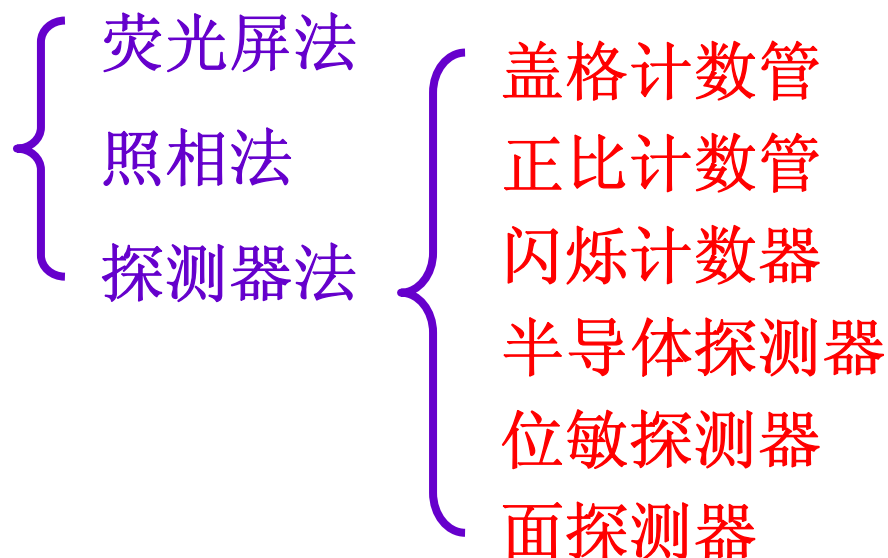


X射线与物质的相互作用



X光的探测与防护

X光的探测



X光的防护：通常用铅和铅玻璃

(注意安全)!!!

X光的散射与干涉

- 一束X光照射到物质上，被物质中电子所散射，为方便起见，先讨论自由电子对X光的散射。（这是一个非常重要的科学方法，先简单后复杂，再从复杂中找出规律）
- 有两个角度
 - 汤姆逊效应 – X光以电磁波与电子相干散射
 - 康普顿 – 吴有训效应 – X光以光子与电子弹性碰撞

相干散射--偏振因素

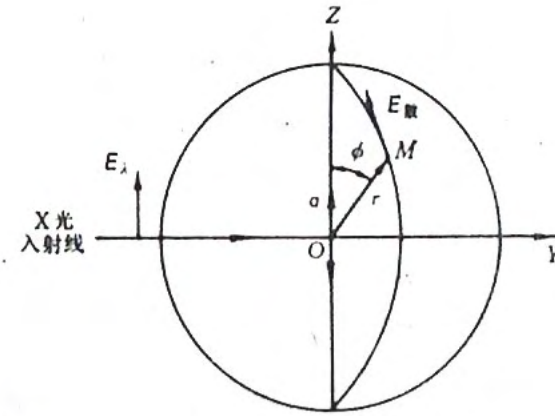
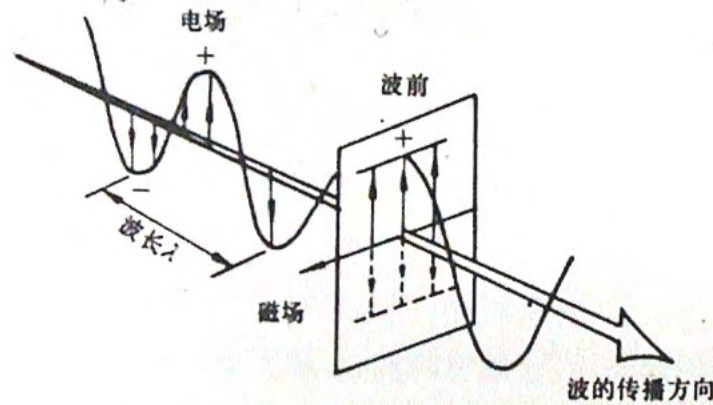
X光是电磁波，当它照射到自由电子时，光束中的交变电场就强迫电子作频率相同的转动。于是电子就成了新的“光源”向四方八方发射X光。称电子发出的X光为X光的散射线，而照射电子的为入射线。

由于散射线与入射线波长和频率相同，相位差恒定。散射线间可干涉——相干散射。

相干散射是衍射的基础。

相干散射（平面偏振光）

平面偏振光——电、磁矢量均仅在包含入射方向的一个平面内



$$E_{\text{散}} = \frac{e a}{c^2 r} \sin \phi$$

$$m a = e E_{\lambda}$$

$$E_{\text{散}} = \frac{E_{\lambda} e^2}{m c^2 r} \sin \phi$$

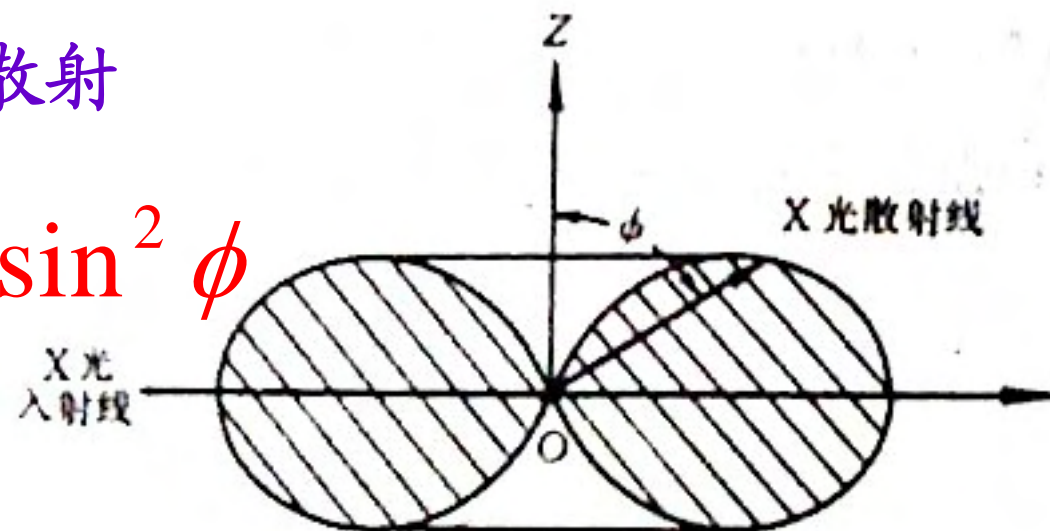
$$\frac{I_{\text{散}}}{I_0} = \left(\frac{E_{\text{散}}}{E_0} \right)^2$$

$$I_{\text{散}} = I_0 \left(\frac{e^2}{m c^2 r} \right)^2 \cdot \sin^2 \phi$$

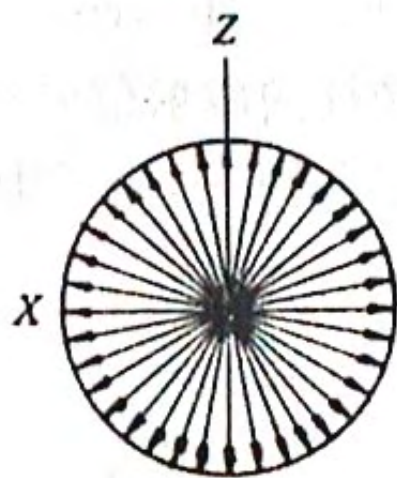
其中m为电子质量，r为散射波前与电子的距离

平面偏振光的相干散射

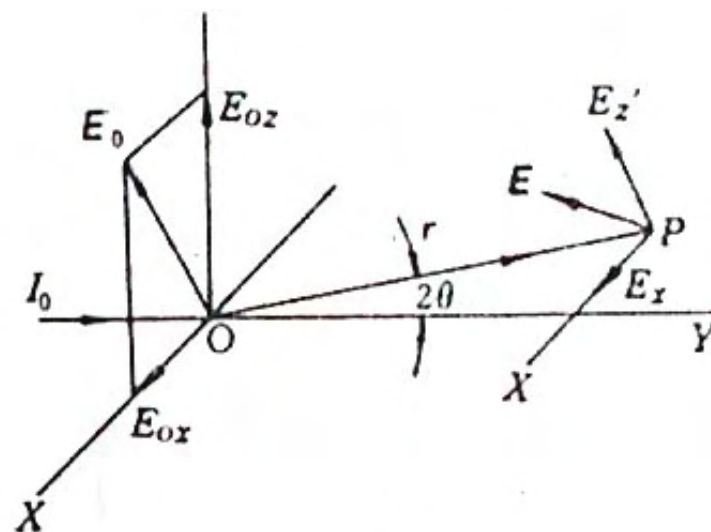
$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \cdot \sin^2 \phi$$



非平面偏振光



(a)

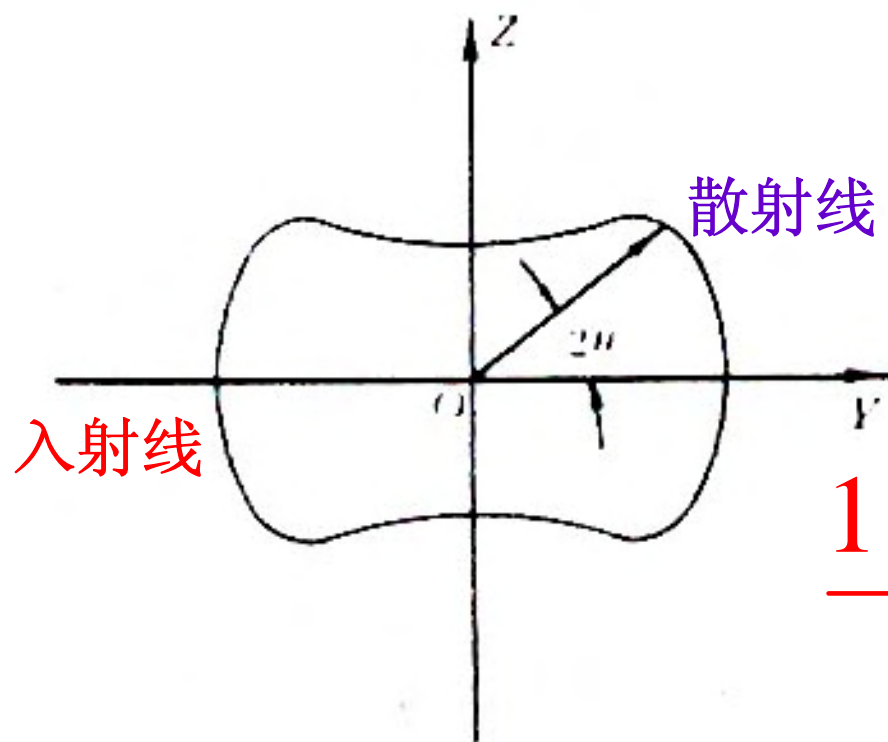


(b)

非偏振光相干散射

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

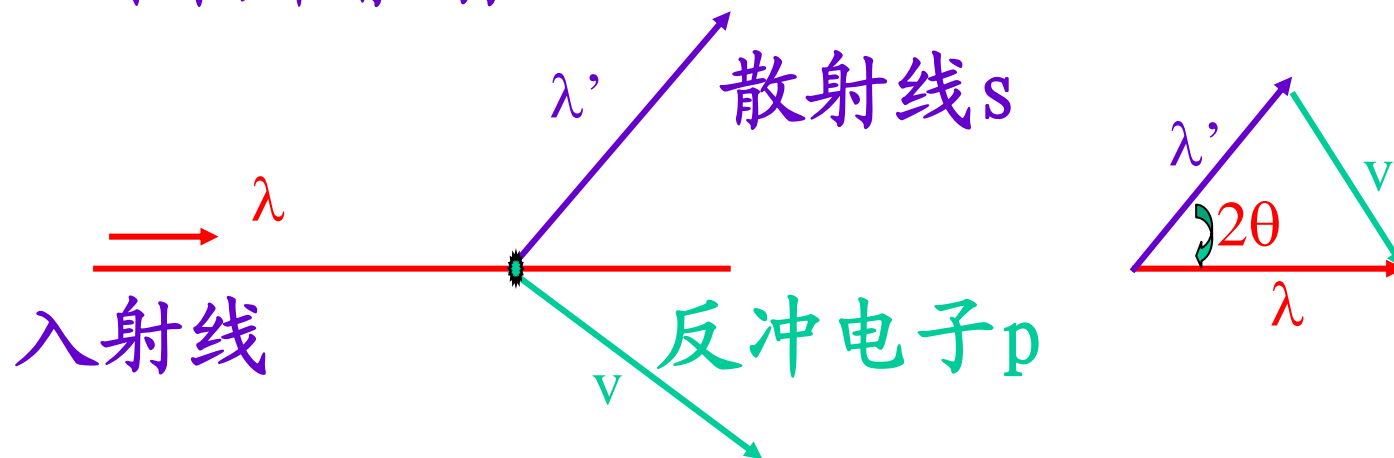
有名的汤姆逊公式



$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ 为偏振因素

X光的散射与干涉 --自由电子的散射

- 非相干散射



$$\Delta\lambda = 2h\sin^2\theta/mc = h(1-\cos 2\theta)/mc$$
$$= 0.024(1-\cos 2\theta)$$

$$\begin{array}{ll} 2\theta=0 & \Delta\lambda=0 \\ 2\theta=180 & \Delta\lambda=0.048\text{\AA} \end{array}$$

对于长波长X射线 $\Delta\lambda$ 忽略不计
对于长波 $< 1\text{\AA}$ 的X射线散射有意义

散射线的散射

由于X射线波对电子相干散射的几率要比X射线作为光子与电子作用的几率要高
所以下面重点讨论X射线与电子相干散射。

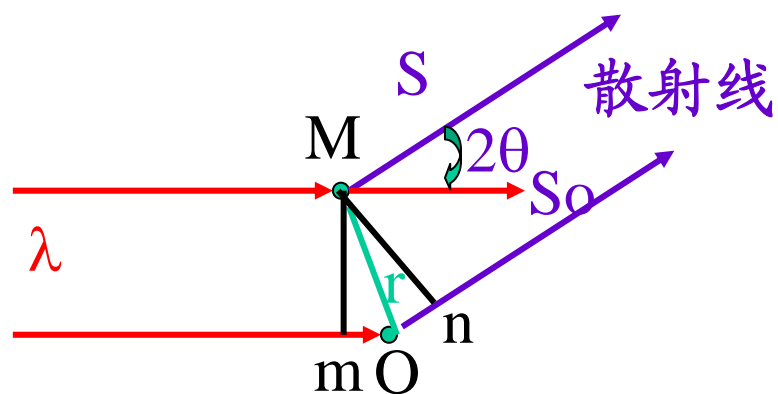
一个电子的散射强度极弱,观察到的为大量电子散射线干涉的结果。

— — 散射线的干涉是X射线衍射方法的基础

散射线的干涉

- 相位差与散射矢量

设有两个散射中心，在很远处观察



观察到的为平行散
射线干涉的结果

$$\begin{aligned} \text{光程差 } \delta &= mo + on \\ &= -\vec{S}_0 \cdot \vec{r} + \vec{S} \cdot \vec{r} \\ &= (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{相位差 } \phi &= (2\pi / \lambda) \cdot \delta \\ &= 2\pi \cdot \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} \cdot \vec{r} \end{aligned}$$

散射线干涉

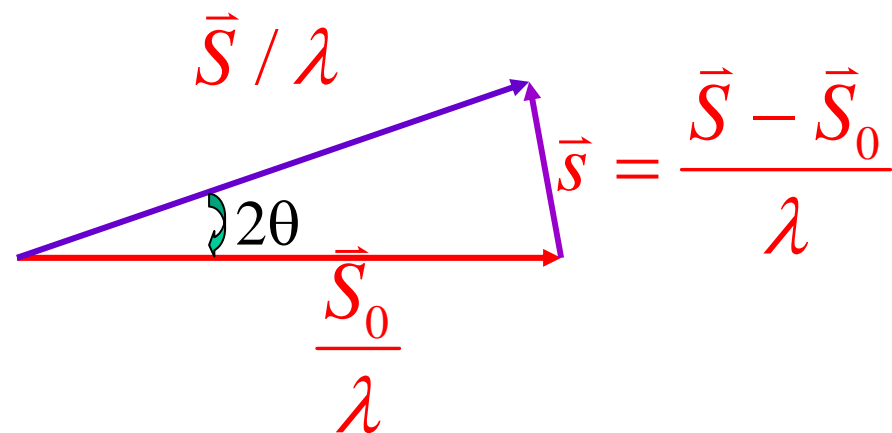
定义散射矢量

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$$

非常主要的矢量
倒易空间量

其大小 $s = 2\sin\theta/\lambda$

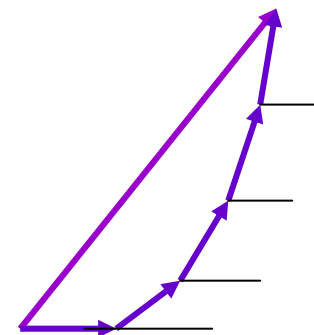
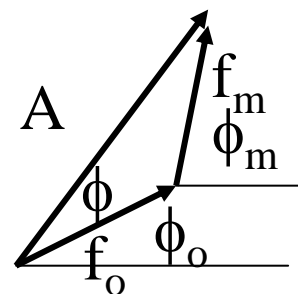
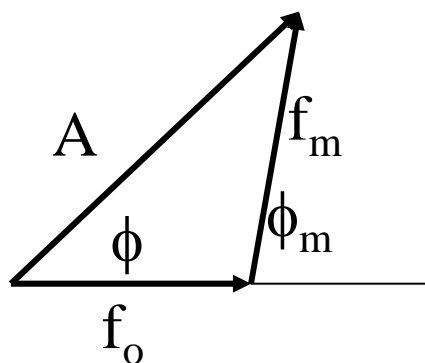
相位差 $\phi = 2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}$



散射线的干涉

多个散射线干涉的合成振幅与强度

- 矢量作图法



- 数值分析法

振动的振幅可以用一个复数描述: $f e^{i\phi}$

对于n个散射中心:

干涉后的合成振幅
$$A = \sum_{j=1}^n f_j e^{i\phi_j}$$

散射线的干涉

$$A(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}_j}$$

$$|A(\vec{s})| = [A(\vec{s}) \cdot A^*(\vec{s})]^{1/2}$$

$$A^*(\vec{s}) = \sum_{k=1}^n f_k e^{i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}_k}$$

$$|A(\vec{s})| = \left[\sum_k \sum_j f_j f_k e^{i2\pi\vec{s}\cdot(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right]^{1/2}$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{B}{A}$$

原子的散射

- 自由电子的散射

$$I = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

- 单电子原子的散射

电子云密度 $\rho(\vec{r}) = |\phi(\vec{r})|^2$ $\phi = 2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}$

$$f(\vec{s}) = \int_v \rho(\vec{r}) e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}} dv \quad f(s) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi sr}{2\pi sr} dr$$

$$I_{\text{相干}} = f^2(s) I_{\text{电子}}$$

原子的散射

- 多电子原子的散射

电子数

电子云密度 $\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^Z \rho_j(\vec{r})$ $\phi = 2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}$

$$f(\vec{s}) = \int_v \rho(\vec{r}) e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}} dv = \int_v \sum_{j=1}^Z \rho_j(\vec{r}) e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}} dv$$
$$= \sum_{j=1}^Z \int_v \rho_j(\vec{r}) e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}} dv$$
$$f(\vec{s}) = \sum_{j=1}^Z f_j(\vec{s})$$

$$I_{\text{相干}} = f^2 I_{\text{电子}} = \left(\sum_{j=1}^Z f_j \right)^2 I_{\text{电子}}$$

X射线衍射技术

第四讲、晶体的衍射

晶体的衍射

前面讨论了原子对X射线的散射强度

$$I_{\text{相干}} = f^2 I_{\text{电子}} = \left(\sum_{j=1}^Z f_j \right)^2 I_{\text{电子}}$$

$$I_{\text{电子}} = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

晶体由排列整齐的原子组成

因此, 下面讨论一下晶胞对X射线的散射

晶胞的散射

前面讨论了原子对X射线的散射强度
对晶胞来说，类似的处理：原子为散射中心
设有n个原子，其位置为 \vec{r}_j

其相位差为 $\phi_j = 2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}_j$

合成振幅为 $F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}_j}$

其中 $\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$

与晶体结构有关，
称之为晶体的结构因素
其模 $|F(\vec{s})|$ 为结构振幅

$\frac{\text{一个晶胞相干散射振幅}}{\text{一个电子相干散射振幅}}$

晶胞的散射

$$I_{\text{晶胞}} = |F(\vec{s})|^2 I_{\text{电子}}$$

$$|F(\vec{s})|^2 = F(\vec{s}) \cdot F^*(\vec{s})$$

$$= \left(\sum f_j \cos 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j \right)^2 + \left(\sum f_j \sin 2\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j \right)^2$$

$$= \sum_j \sum_k f_j f_k e^{i2\pi \vec{s} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)}$$

这是一种重要的函数,它是散射强度与晶体结构之间的桥梁

在随后的课程里,通过它可掌握晶体衍射的消光规律,也可

以通过它和已知X射线衍射图谱计算材料晶体内晶胞的结构

小晶体的衍射

晶胞: \vec{a} \vec{b} \vec{c}

六面体小晶体 N_a, N_b, N_c

晶胞数 $N = N_a N_b N_c$

以晶胞为散射中心

任意一点 $\vec{R}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$

小晶体的衍射线振幅:

$$A_{\text{晶体}}(\vec{s}) = \sum_{m=0}^{N_a-1} \sum_{n=0}^{N_b-1} \sum_{p=0}^{N_c-1} F(\vec{s}) e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{R}_{mnp}} = F(\vec{s}) \sum_{m=0}^{N_a-1} \sum_{n=0}^{N_b-1} \sum_{p=0}^{N_c-1} e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{R}_{mnp}}$$

(因为结构因素与晶胞的位置无关)

小晶体的衍射

小晶体的衍射强度:

$$I_{\text{晶体}}(\vec{s}) = |F(\vec{s})|^2 \left| \sum_{mnp}^N e^{i2\pi\vec{s}\cdot\vec{R}_{mnp}} \right|^2 I_{\text{电子}}$$

非常重要的函数：劳厄函数 或 干涉函数
它联系的是解释晶体衍射现象的基础，
也是正、倒空间的桥梁和纽带

晶体的衍射强度

$$I(\vec{s}) = |F(\vec{s})|^2 L(\vec{s}) I_e$$

其中 $L(\vec{s}) \equiv \left| \sum_{mnp} e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{R}_{mnp}} \right|^2$ 为劳埃函数

$F(\vec{s})$ 为结构因素

产生衍射的充要条件两者均不为零
后者推导出干涉方程、布拉格定律
前者推导出衍射消光规律

劳厄函数

$$L(\vec{s}) \equiv \left| \sum_{mnp}^N e^{i2\pi\vec{s} \cdot \vec{R}_{mnp}} \right|^2$$

对于 $\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ 是倒易空间的量

$$\vec{s} = s_1 \vec{a}^* + s_2 \vec{b}^* + s_3 \vec{c}^*$$

$$L(\vec{s}) = \left| \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{i2\pi m s_1} \sum_{n=0}^{N_b-1} e^{i2\pi n s_2} \sum_{p=0}^{N_c-1} e^{i2\pi p s_3} \right|^2$$

$$= L(s_1) \cdot L(s_2) \cdot L(s_3)$$

劳厄函数

$$L(s_1) = \left| \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{i2\pi m \cdot s_1} \right|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1}$$

$$L(\vec{s}) = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_b s_2}{\sin^2 \pi s_2} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_c s_3}{\sin^2 \pi s_3}$$

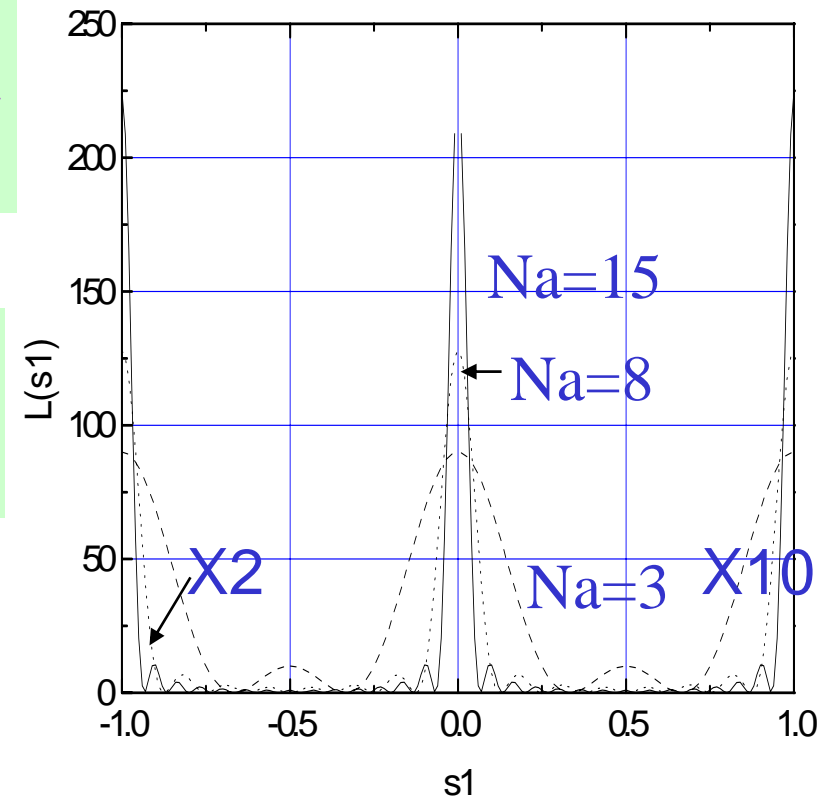
干涉函数的分布

$$L(s_1) = \left| \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{i2\pi m \cdot s_1} \right|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1}$$

$$\frac{L(\text{主})}{L(\text{付1})} = N_a^2 \cdot \sin^2 \left[\pi \left(1 + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{1}{N_a} \right]$$

当 N_a 为100时

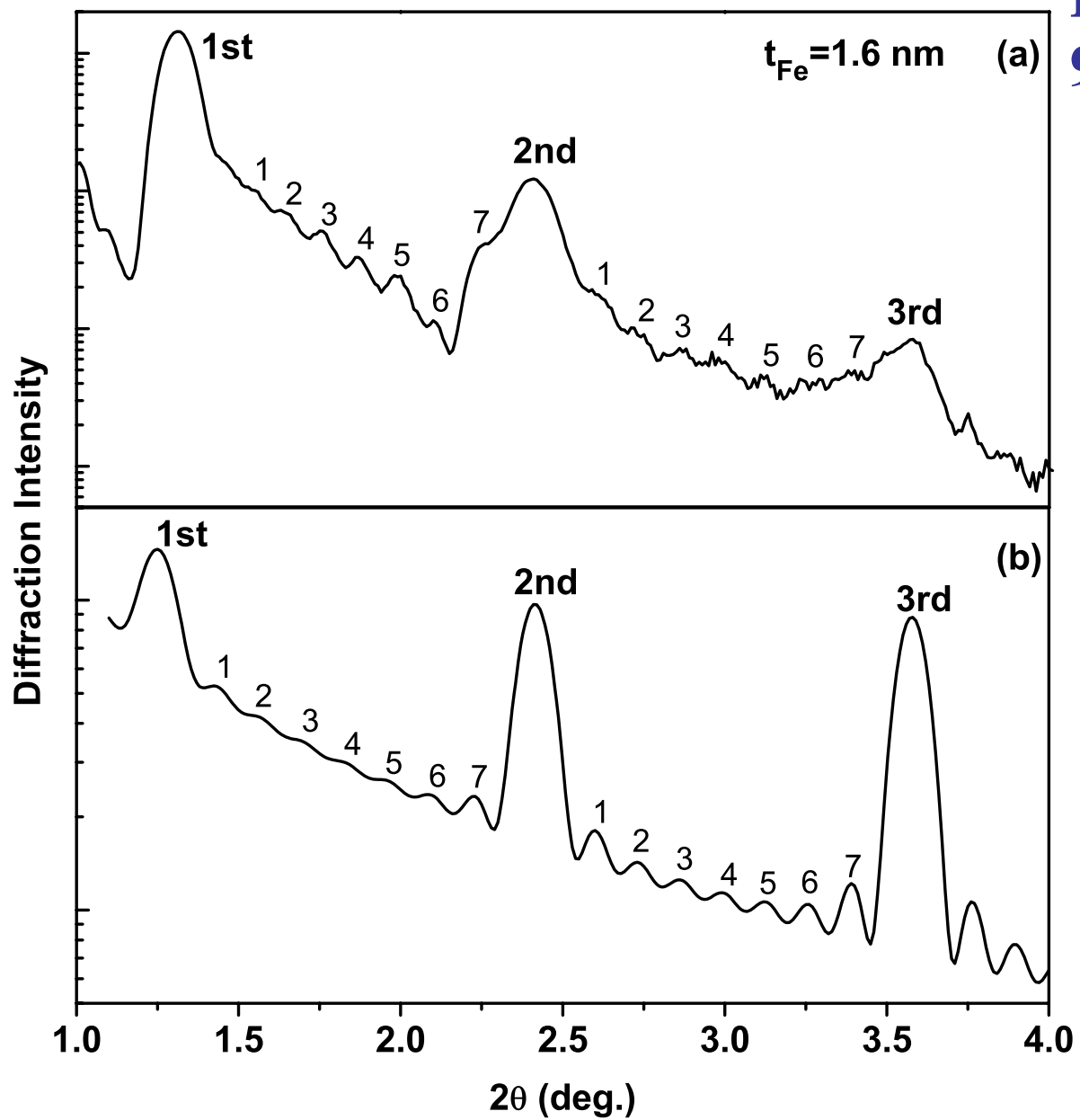
$$\frac{L(\text{主})}{L(\text{付1})} = 22$$



s_1 为 $0, \pm 1 \pm 2 \dots$, $L(s_1) = N_a^2$

$L(s) = 0$ $s_1 = 1/N_a$ 主峰宽度为 $2/N_a$

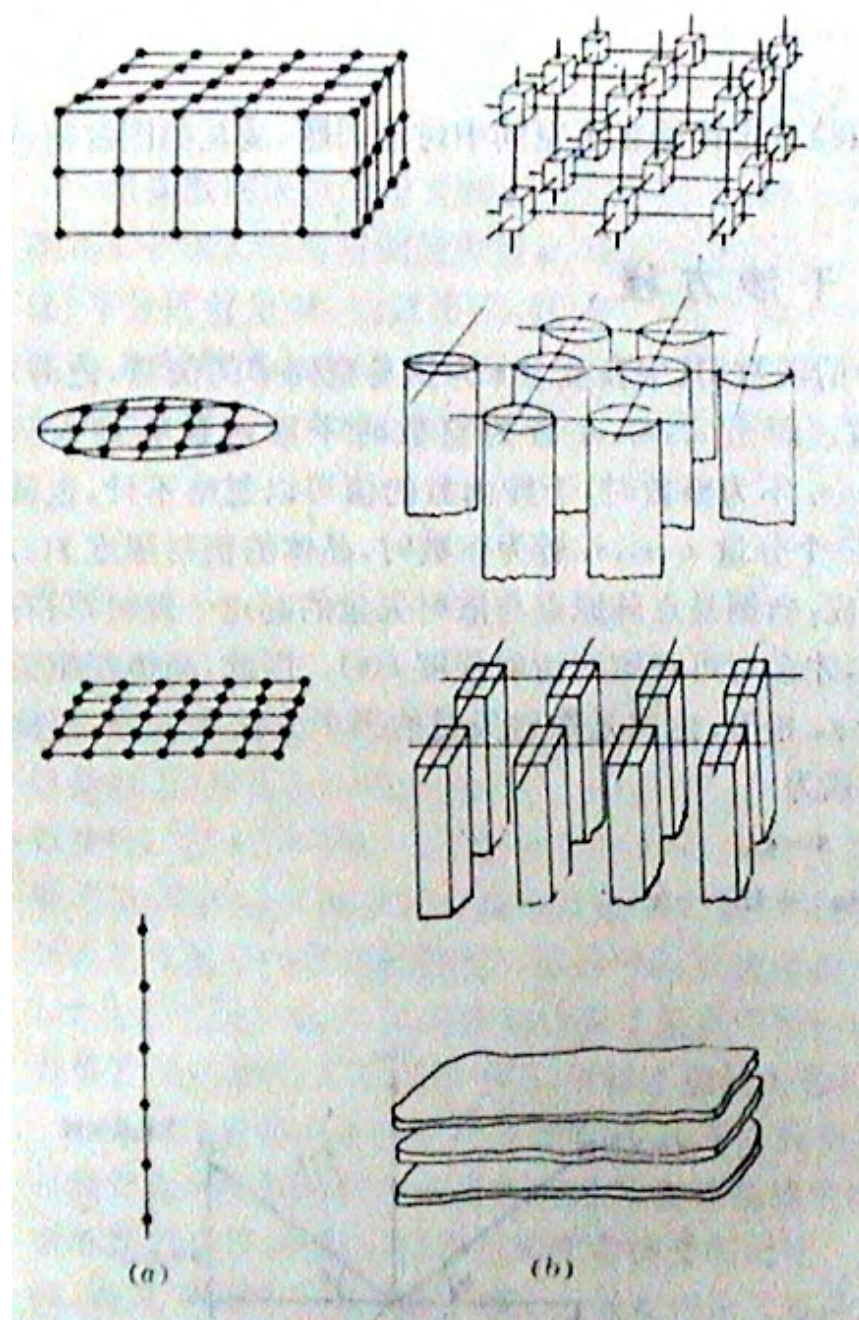
Fe/V Multilayers 9 bilayers



几种特殊结构小晶体的干涉函数形状

$$L(\vec{s}) = L(s_1) \cdot L(s_2) \cdot L(s_3)$$

$$L(s_i) = \frac{\sin^2 \pi N \cdot s_i}{\sin^2 \pi s_i}$$



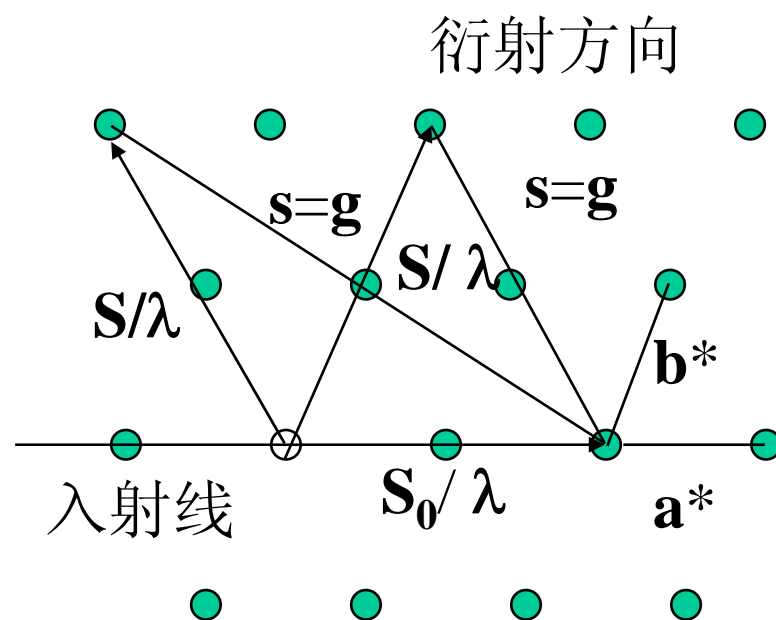
衍射方向的确定

- 干涉方程 $L(\vec{s}) = L(s_1) \cdot L(s_2) \cdot L(s_3)$
只有当 s_1 s_2 s_3 为整数时有极大值 $N_a^2 N_b^2 N_c^2$
其它地方 $L(s)$ 很小

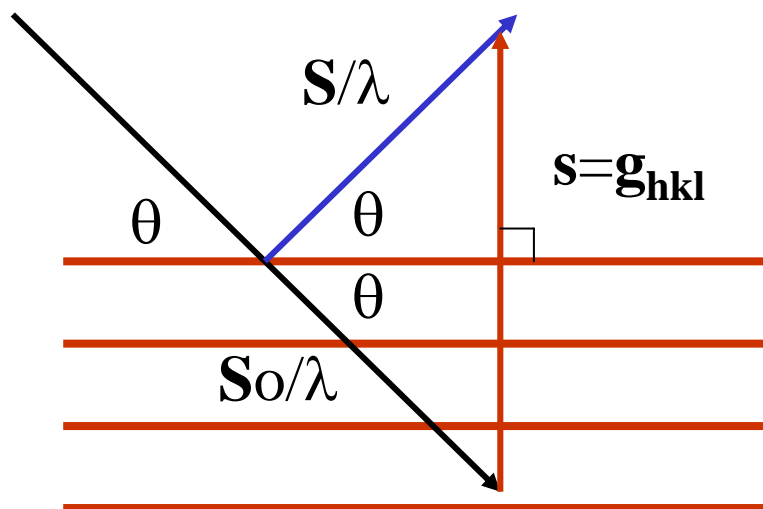
∴ 能观察到衍射(干涉)的条件为:

$$\vec{s} = \vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

干涉方程



布拉格定律

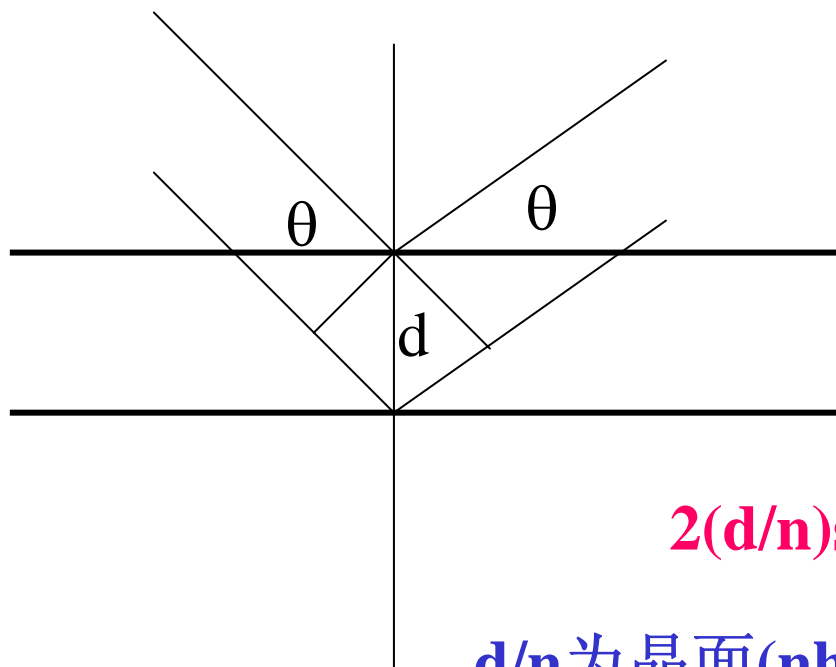


$$|\vec{g}_{hkl}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

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

$$\vec{s} = \vec{g}_{hkl} \perp (hkl)$$

布拉格定律



光程差

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

$$2(d/n) \sin \theta = \lambda$$

d/n 为晶面 (nh, nk, nl) 的面间距

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

推导不严谨

布拉格定律讨论

- ♣ 选择反射 λ 、 d 、 θ 三者间满足关系：

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

- ♣ 产生衍射的极限条件：

$$n\lambda/2d=\sin\theta<1 \quad \therefore n\lambda<2d$$

$$n_{\text{最小}} \text{ 为 } 1 \quad \lambda<2d$$

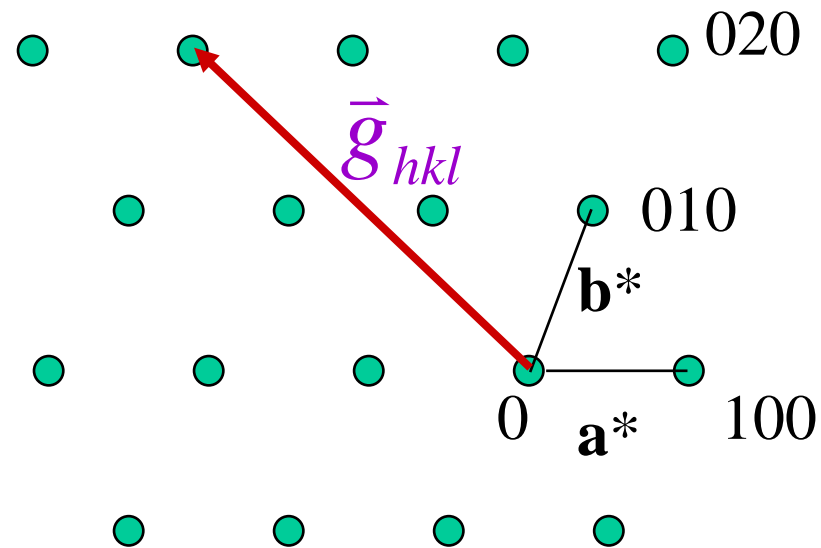
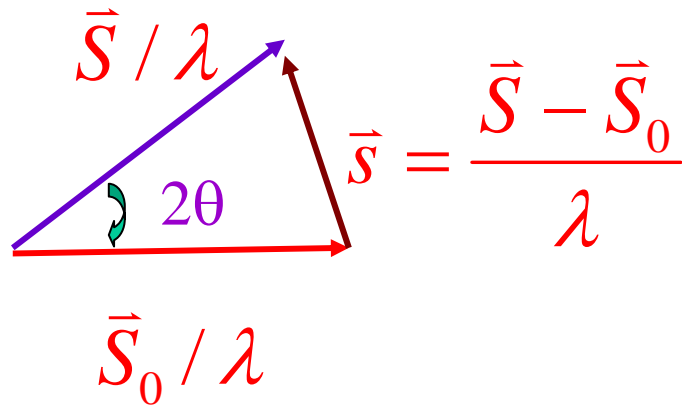
- ♣ 干涉面与干涉指数 $H K L$

$$H = nh \quad K=nk \quad L=nl$$

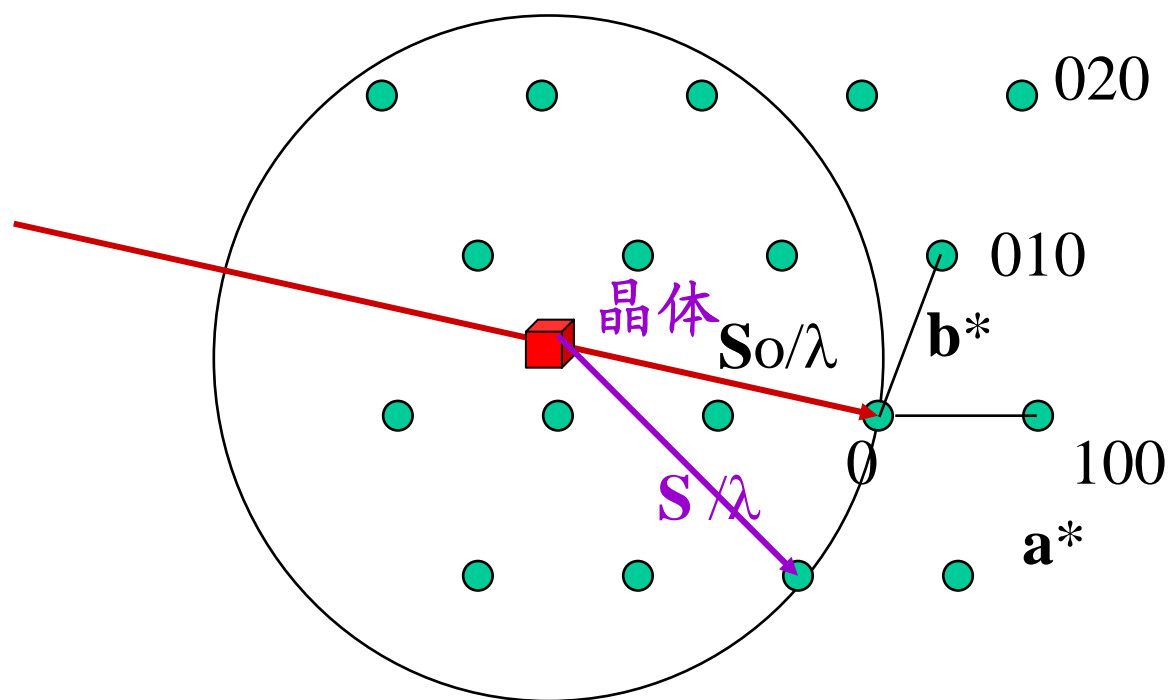
d_{HKL} 不一为定是原子面，而是为简化布拉格方程引入的面——干涉面，指数为干涉指数

爱瓦德图解 -- 衍射条件

$$\vec{S} = \vec{g}_{hkl}$$



爱瓦德图解 —— 衍射条件



从图解可以看出，只要倒易矢量与干涉球相交就满足衍射条件，出现衍射线

从图上也可以看出，并非随便将一晶体置于X射线中均能产生衍射现象，如特征X射线照射一固定晶体。

爱瓦德图解 —— 衍射条件的讨论

- 衍射方法

单色X射线照射转动晶体

连续X射线照射固定晶体

单色X射线照射单晶体

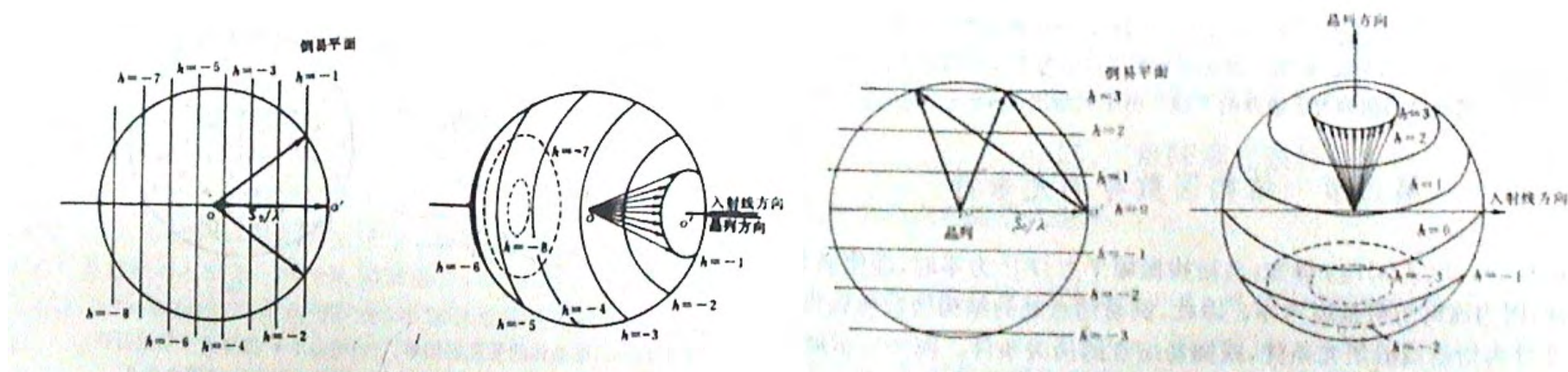
- 布拉格方程

λ 太大，干涉球太小，无交点；

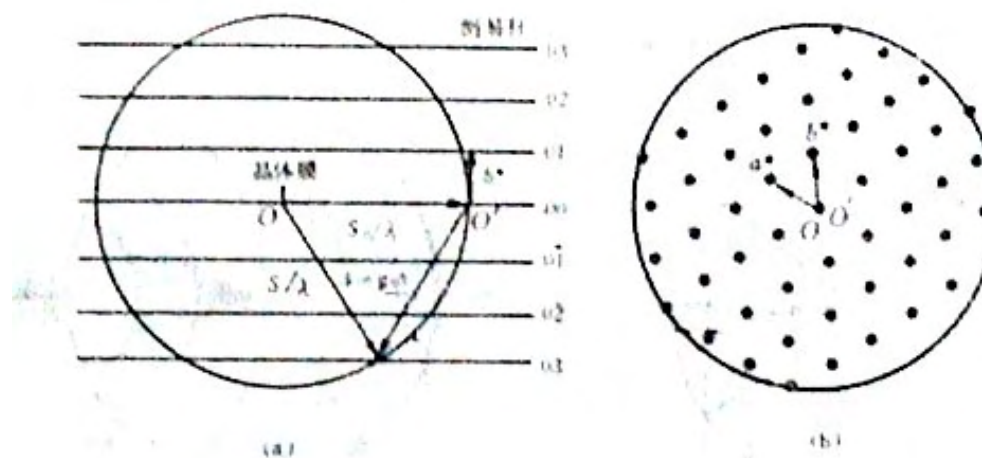
λ 太小，干涉球太大，交点太多。

几种特殊结构小晶体的衍射现象

• 一维晶体



• 二维晶体



结构因素与消光规律

$$I(\bar{s}) = |F(\bar{s})|^2 L(\bar{s}) I_e$$

$$F(\bar{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi\bar{s}\cdot\vec{r}_j} \quad \text{其中 } \bar{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$$

可产生衍射的充分必要条件为：

$|F(\bar{s})|$ 与 $L(\bar{s})$ 均不为零

一般称 $|F_{hkl}| = 0$ 为衍射线的消光条件

点阵消光与结构消光

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}_j} \quad \vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

散射矢量 原子位置

$$\vec{r}_j = u_j\vec{a} + v_j\vec{b} + w_j\vec{c}$$

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi(u_jh+v_jk+w_jl)}$$

其中 n 为晶胞中原子数

以上为计算点阵结构因素的实用、基本公式

点阵消光与结构消光

- 实际晶体一个晶胞中原子数较多，如金刚石为面心立方，每个结点两个原子， $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相68个原子。为简化计算，通常将晶胞结构因素分解成两部分：
- 点阵结构以及每个点阵结点中原子集团的结构振幅

$$F(\vec{s}) = \sum_p^Q F_s e^{i2\pi(u_p h + v_p k + w_p l)}$$

Q为结点数

$$F_s = \sum_{j=1}^m f_j e^{i2\pi(u_{jp} h + v_{jp} k + w_{jp} l)}$$

m为每个结点中原子数

$$|F_{hkl}|^2 = |F_s|^2 \cdot |F_l|^2 \quad |F_l|^2 = \left[\sum_p^Q e^{i2\pi(u_p h + v_p k + w_p l)} \right]^2$$

点阵消光与结构消光

- F_s 和 F_l 为零均可使 $|F_{hkl}|^2 = 0$ 产生消光

$$|F_{hkl}|^2 = |F_s|^2 \cdot |F_l|^2 = 0$$

所以消光又可分为结构消光与点阵消光



点阵消光规律

简单立方 $F(l)=1$

bcc $F(l)=2$ $h+k+l=\text{偶数}$

$=0$ $h+k+l=\text{奇数}$

fcc $F(l)=4$ $h\ k\ l$ 全奇或全偶

$=0$ $h\ k\ l$ 奇偶混杂

hkl 100 110 111 200 210 211 220 221 310 311 222 320 321 400

p.c 1 2 3 4 5 6 8 9 10 11 12 13 14 16

bcc x 2 x 4 x 6 8 x 10 x 12 x 14 16

fcc x x 3 4 x x 8 x x 11 12 x x 16

结构消光规律

- 金刚石 复杂fcc (000) (1/4 1/4 1/4)

$$|F_s|^2 = f^2 [2 + e^{i\pi(h+k+l)} + e^{-i\pi(h+k+l)}]$$

(h+k+l)/2为奇数时，Fs值为0

h k l 奇偶混杂时， $F_l=0$

所以其衍射线出现的规律为：

111, **200**, 220, 311, **222** 400

消光

应用举例

- AuCu_3 有序—无序转变

完全无序 面心立方 每个晶胞四个结点

每个结点 ($0.75\text{Cu}+0.25\text{Au}$)

$$F_l = f_{\text{平均}} [1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}]$$

$$\begin{aligned} F(l) &= 4f_{\text{平均}} = f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}} & \text{h k l 全奇或全偶} \\ &= 0 & \text{h k l 奇偶混杂} \end{aligned}$$

表现为fcc消光规律

应用举例

- 完全有序 Au(000)

$$\text{Cu}(1/2 \ 1/2 \ 0) \ (1/2 \ 0 \ 1/2) \ (0 \ 1/2 \ 1/2)$$

$$F_l = f_{Au} + f_{Cu} [e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)}]$$

$$F_l = f_{Au} + 3f_{Cu} \quad hkl \text{全奇全偶}$$

$$= f_{Au} - f_{Cu} \quad hkl \text{奇偶混杂}$$

所以hkl晶面的衍射均出现

由此可以判断是否出现有序无序转变及其相变程度

X射线衍射技术

第五讲 劳埃法及其应用

劳埃法及其应用

大家回顾一下晶体的衍射强度

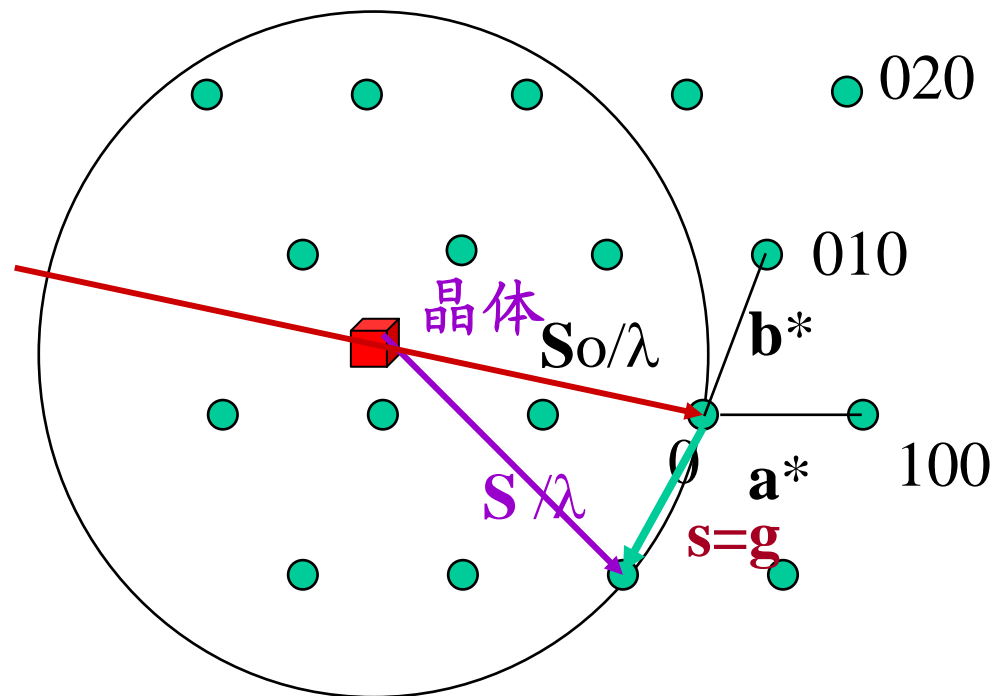
$$I = |F(\vec{s})|^2 L(\vec{s}) I_{\text{电子}}$$

结构因素推导出
消光规律

劳埃函数推导出
干涉方程和布拉格公式
 $s=g$ $2d\sin\theta=\lambda$

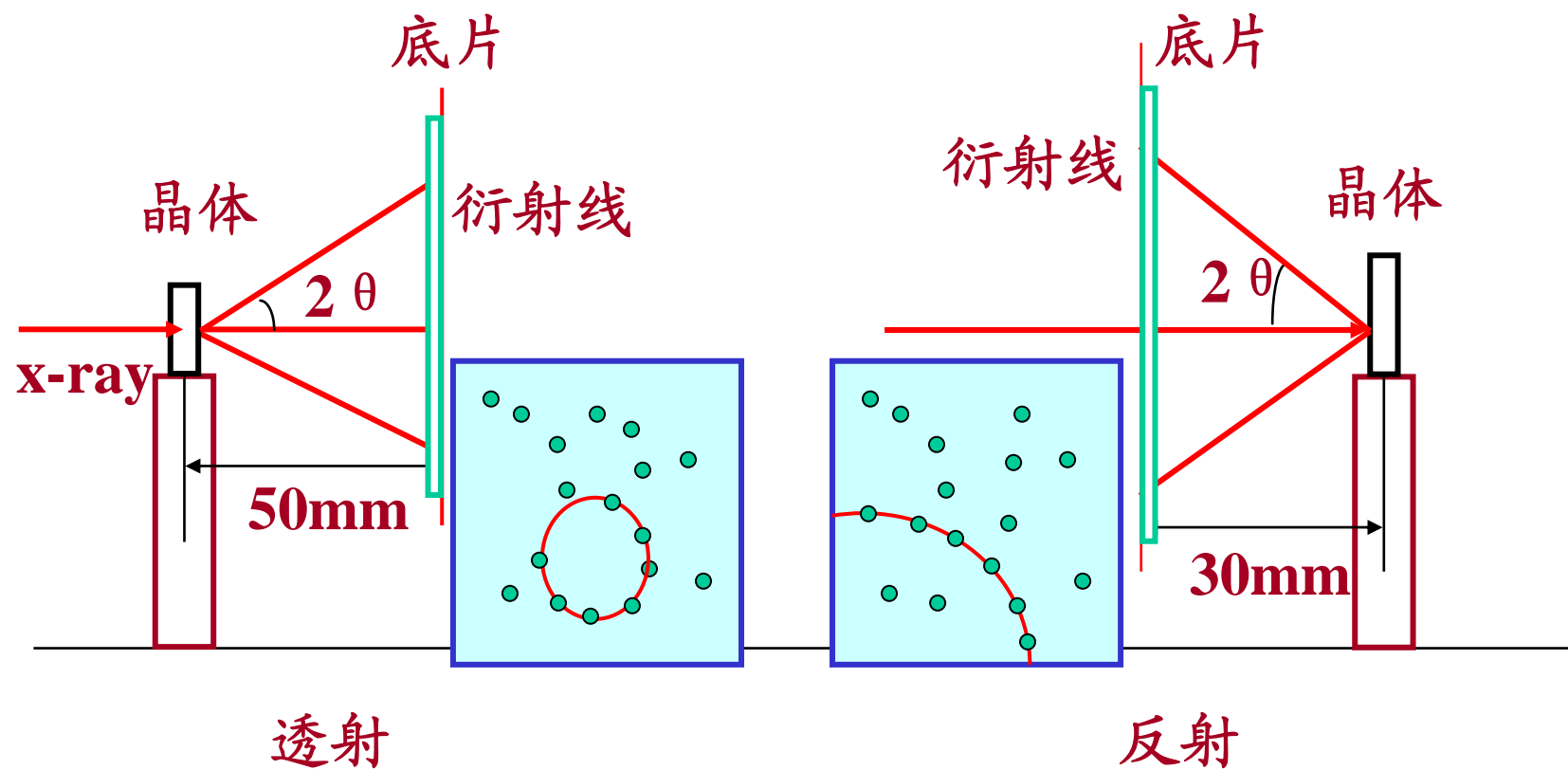
劳埃法及其应用

由干涉方程和爱瓦德图解了解了各种衍射方法



- ➡ 单色光照射单晶体
- ➡ 单色光照射转动的单晶体
- ➡ 连续光照射单晶体
- ➡ 单色光照射多晶体

劳埃法实验原理图

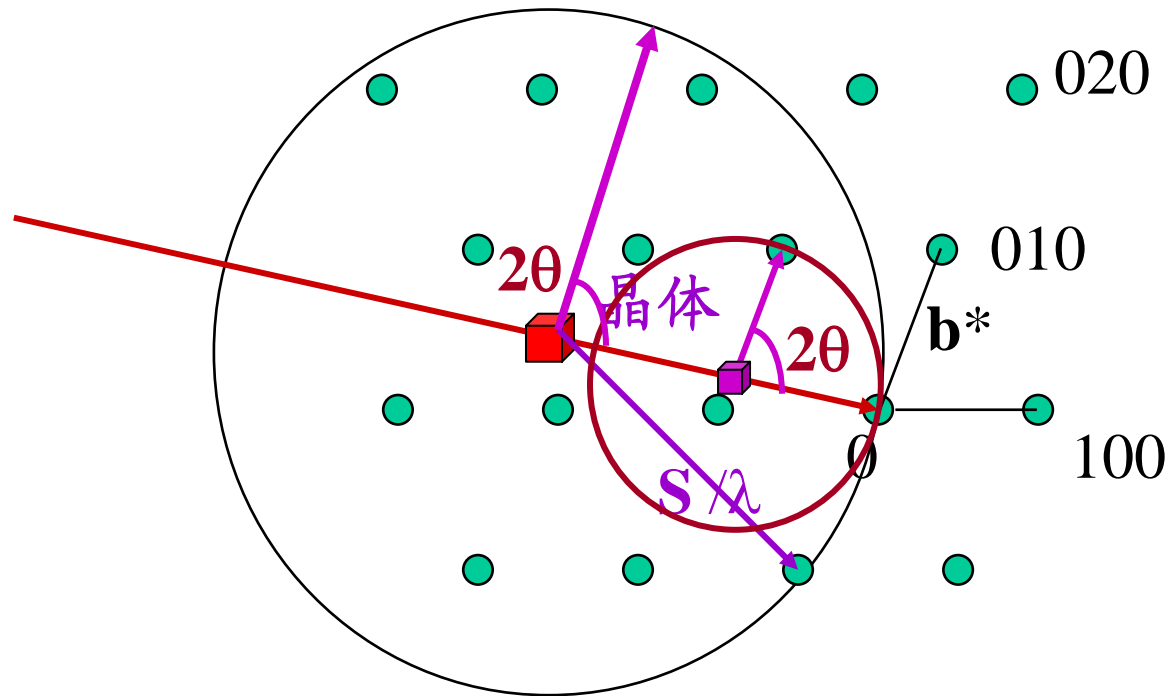


劳埃法实验

- 劳埃法-----连续光照射单晶体
- 对光源的要求：光强度高，波长范围宽——增加劳埃斑点的强度和数目
- 一般用W靶 $V=30\sim 70\text{kV}$
- 另外底片要标记正反面（一是方底片左上角切角，另一是在底片盒上加标记）
- 通常一次装三张底片

劳埃法的爱瓦德图解

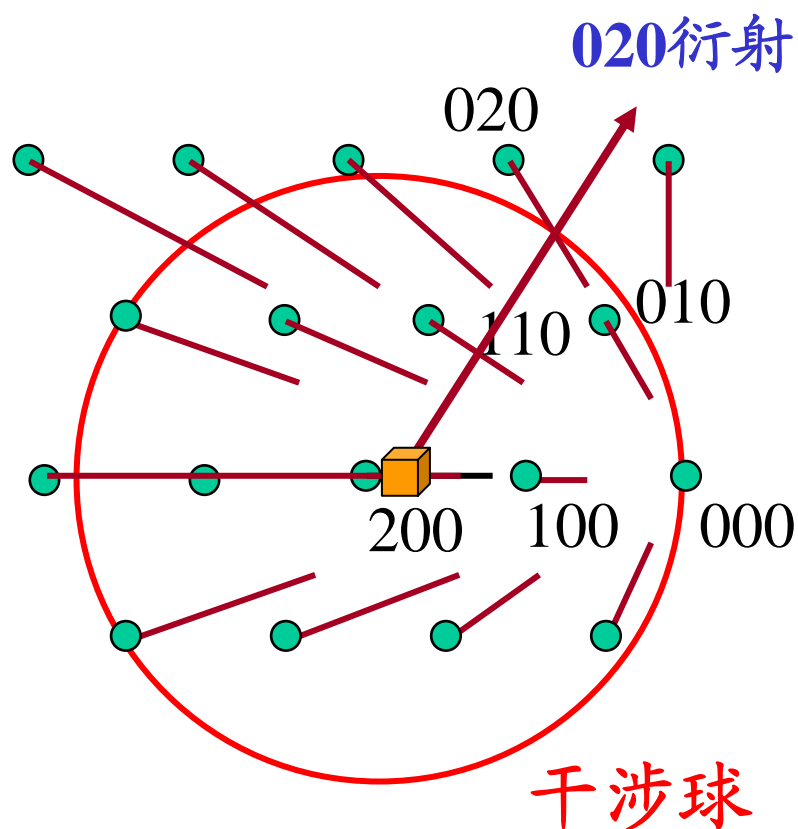
- 劳埃法-----连续光照射单晶体



不容易直观解释衍射现象，亦不易看出衍射方向

劳埃法的爱瓦德图解

将爱瓦德图解作一简单变换



将干涉球直径由 $1/\lambda$ 改为1
将 $g=1/d$ 作倒易点阵改为 $g=\lambda/d$

即倒易球不变，而倒易点阵变

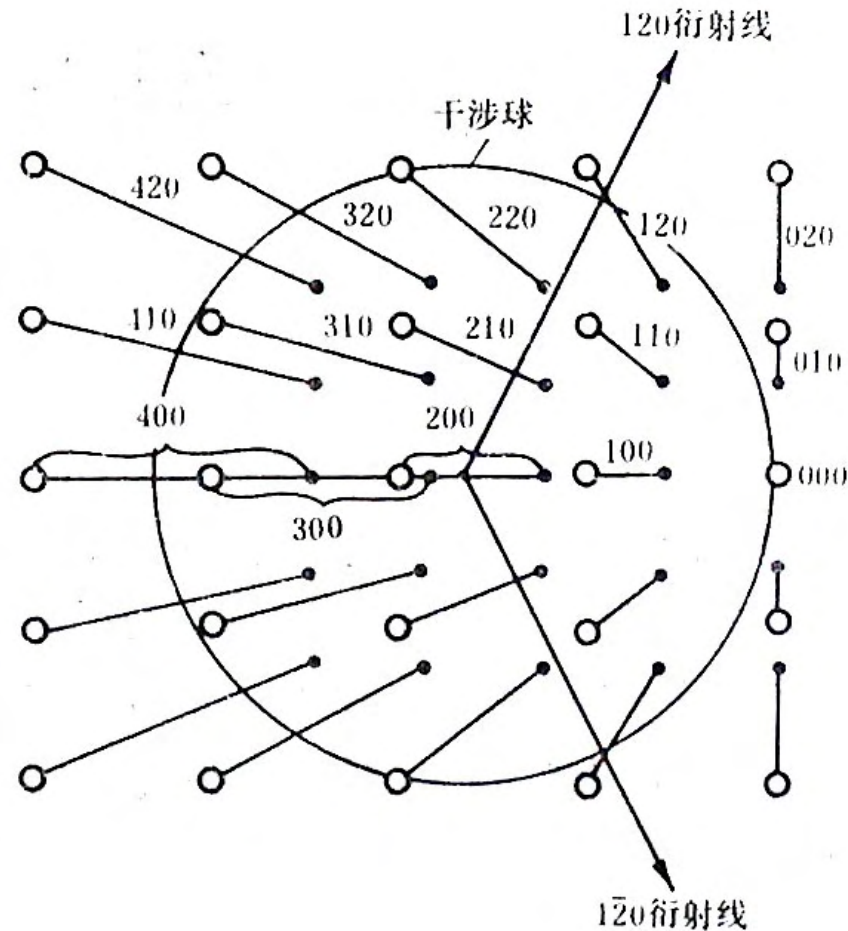
连续X射线
波长在一定范围内变化

劳埃法的爱瓦德图解

很容易看出(h k l)
(2h 2k 2l) (3h 3k 3l)
等价晶面衍射方向
一致，形成同一个
劳埃斑

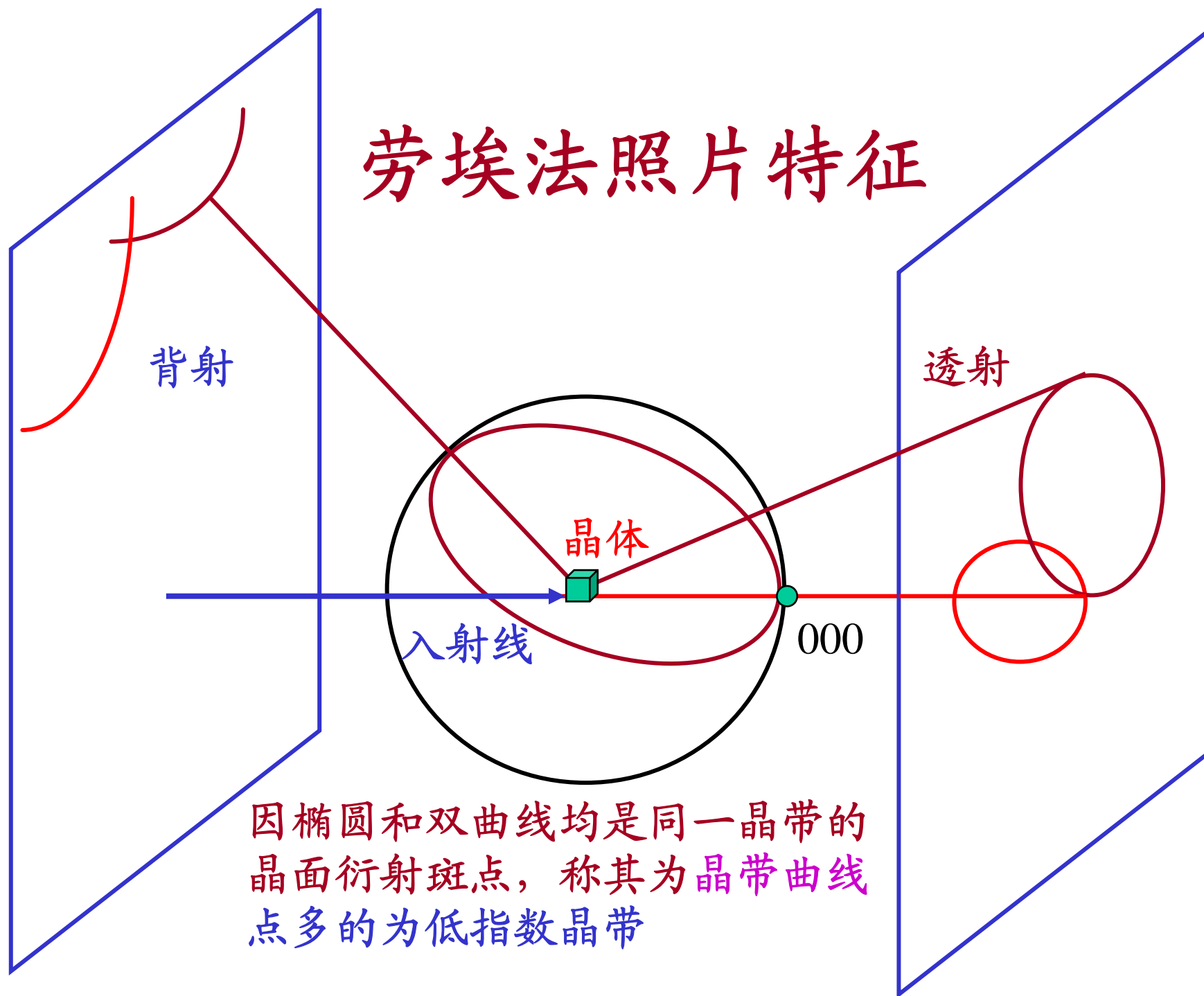
$$2d\sin\theta=n\lambda$$

$$d_{hkl}=2d_{2h2k2l}=3d_{3h3k3l}$$



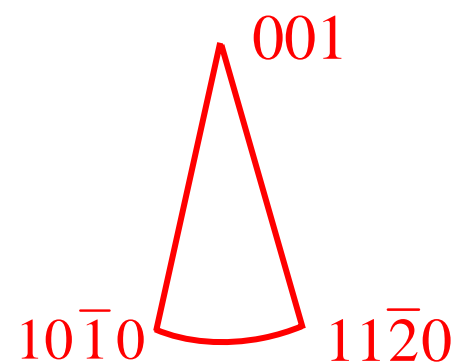
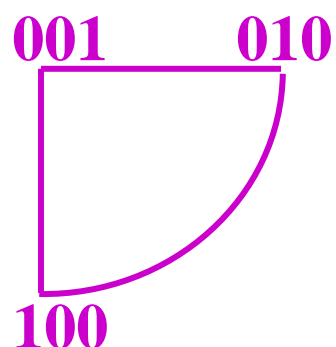
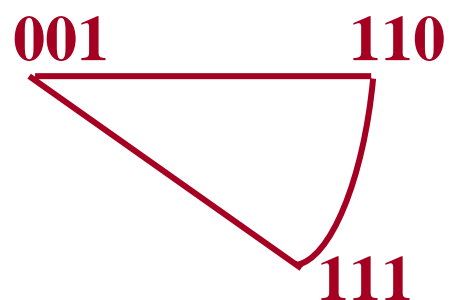
换句话说， $\lambda, \lambda/2, \lambda/3$ 波长的X射线衍射形成同一个斑点
所以低指数面衍射斑点强（例外是特征线衍射高指数面）

劳埃法照片特征

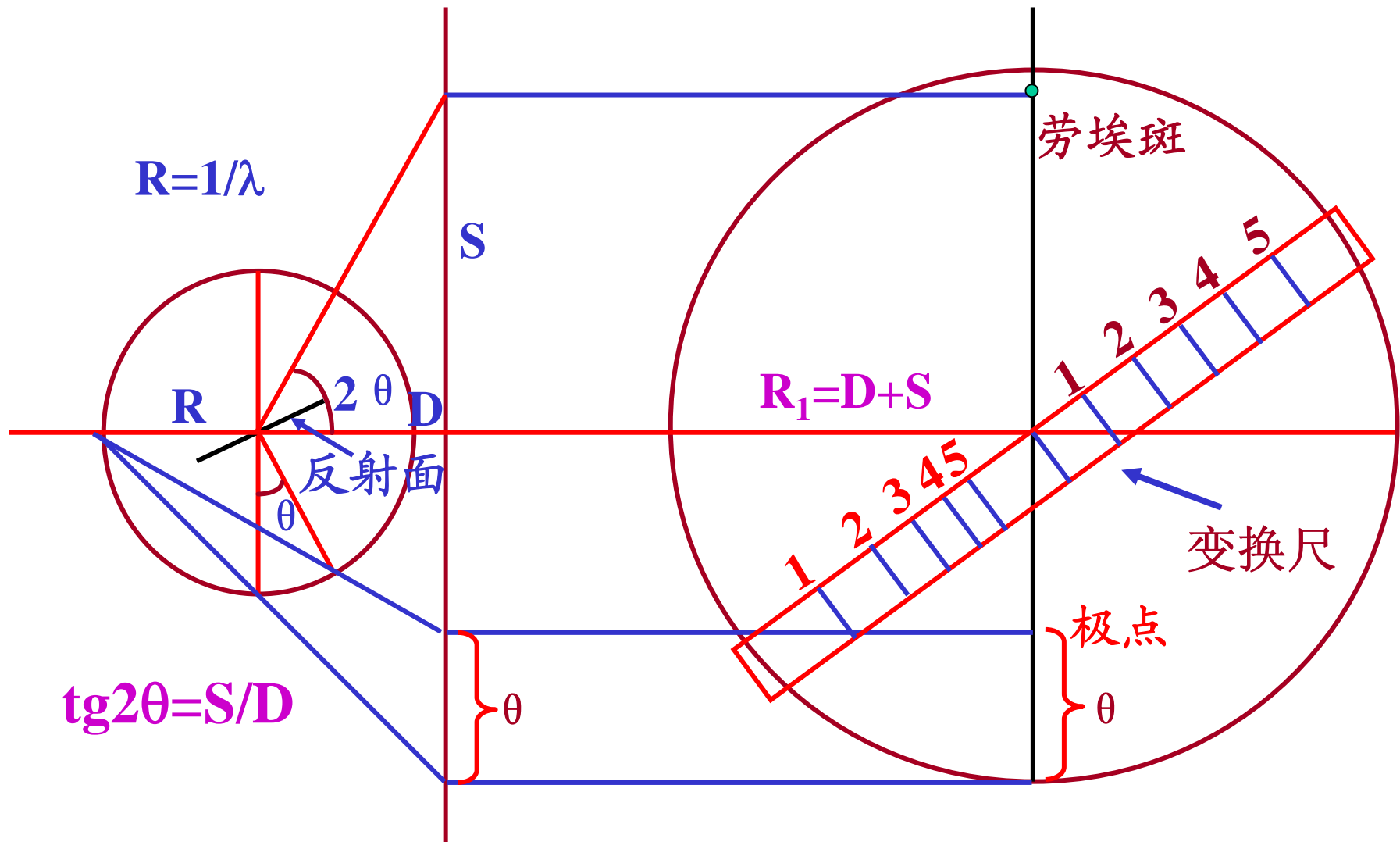


劳埃法测定单晶取向

- 单晶取向的测定
- 劳埃斑与晶面极点
- 透射法测定单晶取向
- 背射法测定单晶取向



劳埃斑点的晶面极点

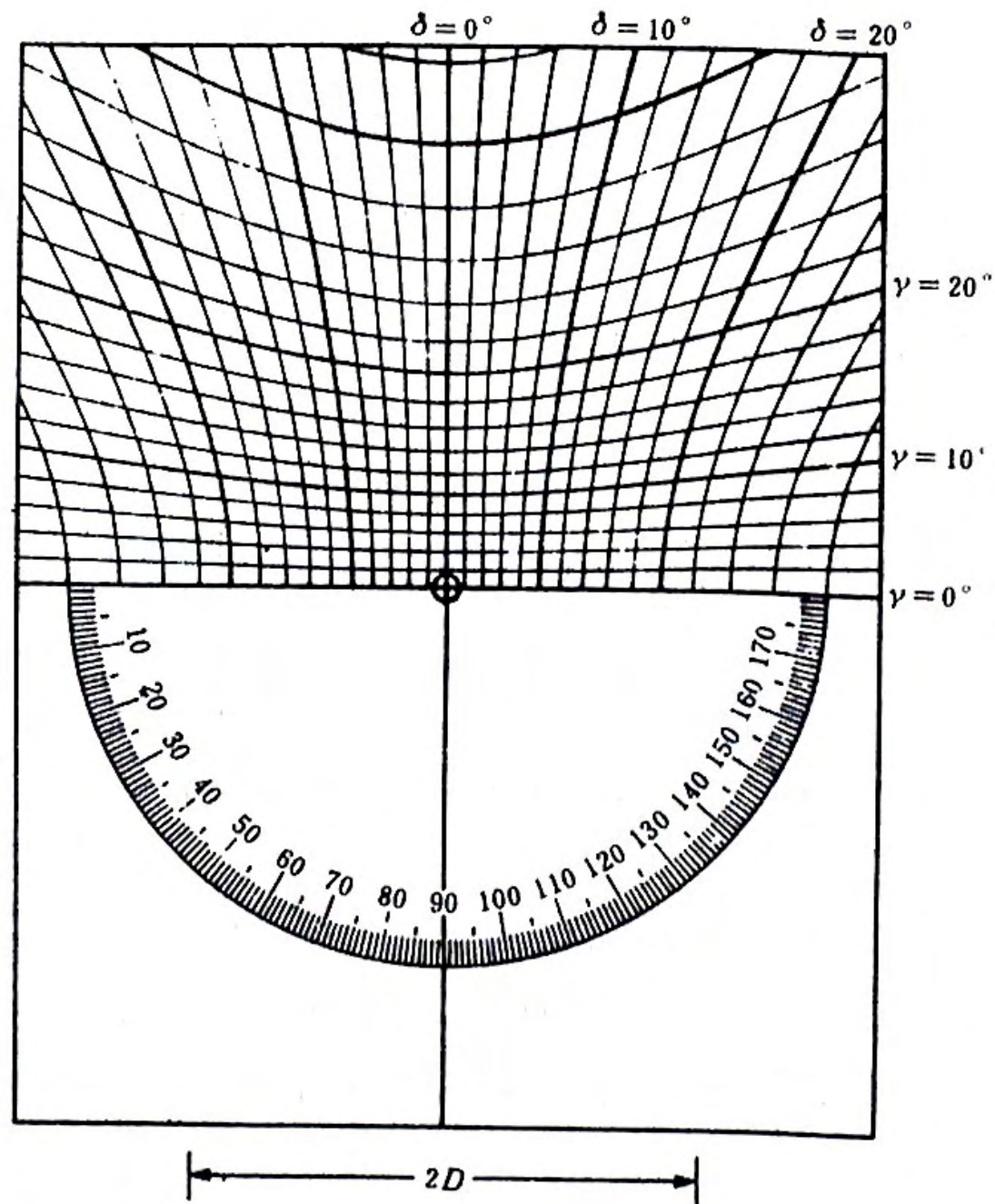


格氏网

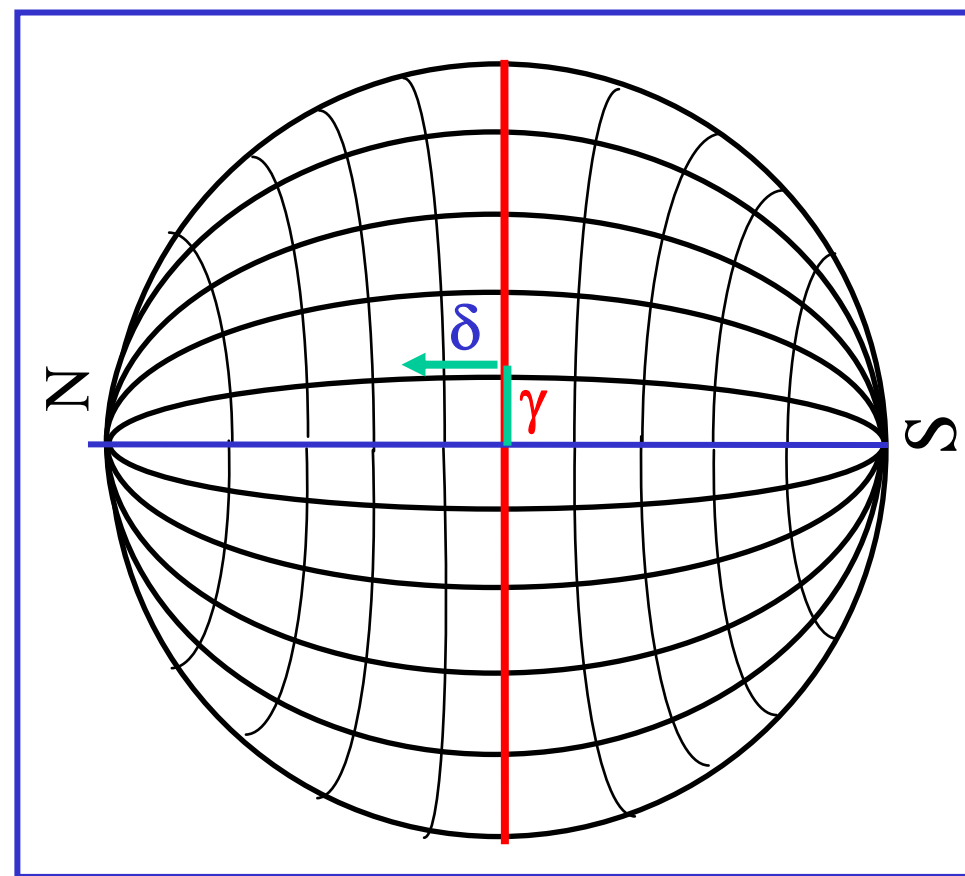
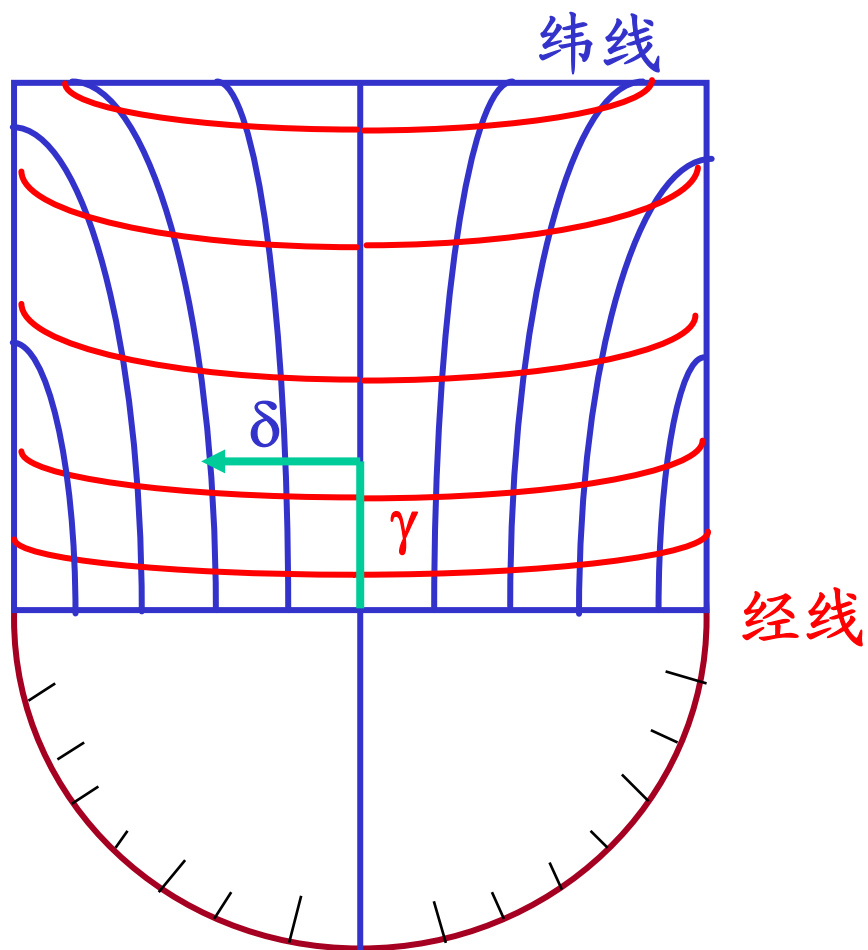
对于背射劳埃照片也可以用上述方法找到其与极射投影间的关系，但由于 θ 很大，投影集中于中间，上述方法误差较大。

因此，背射采用格氏网将劳埃斑转换成极射投影。

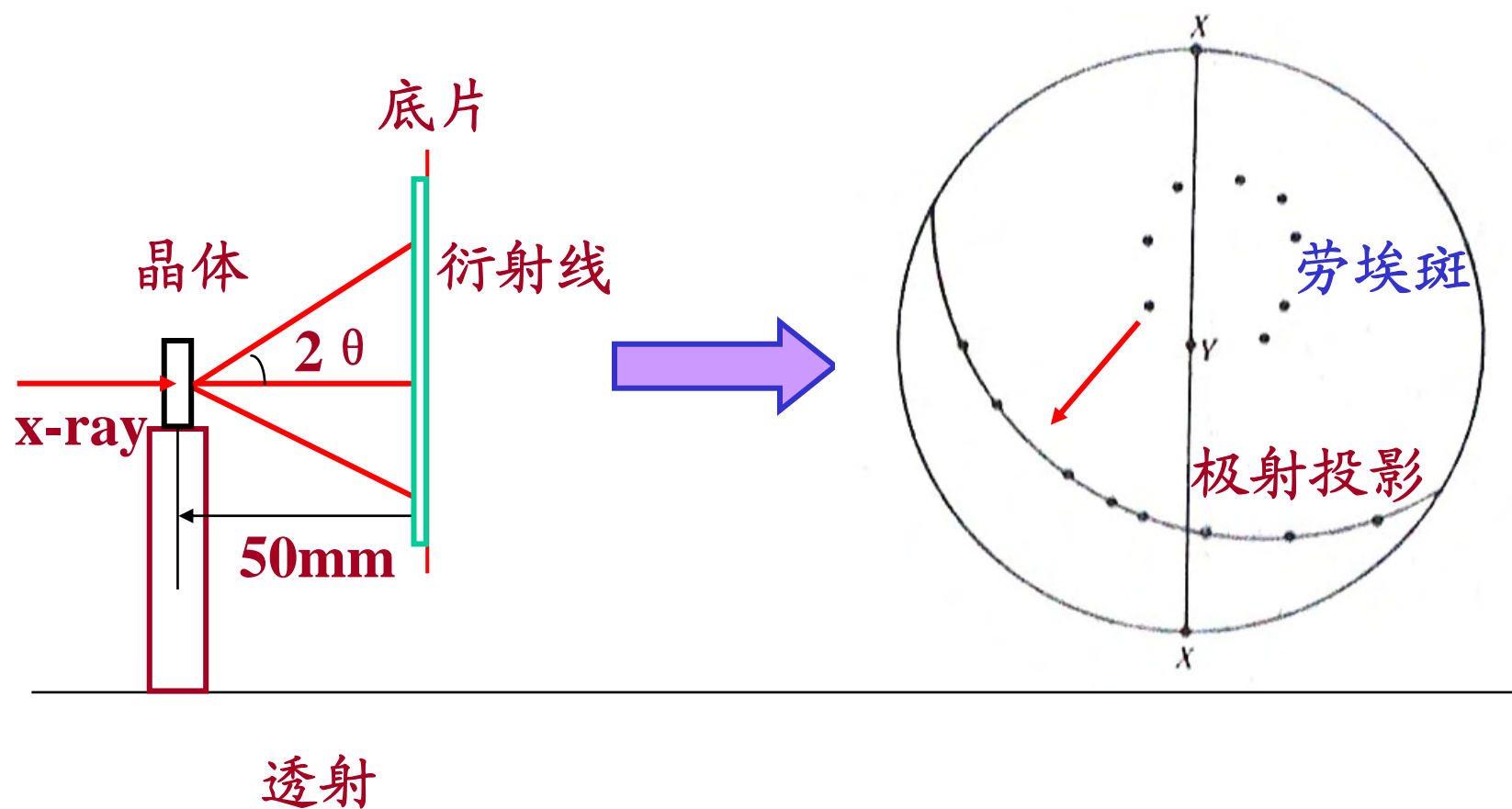
格氏网——将吴氏网代替倒易点阵投影获得。



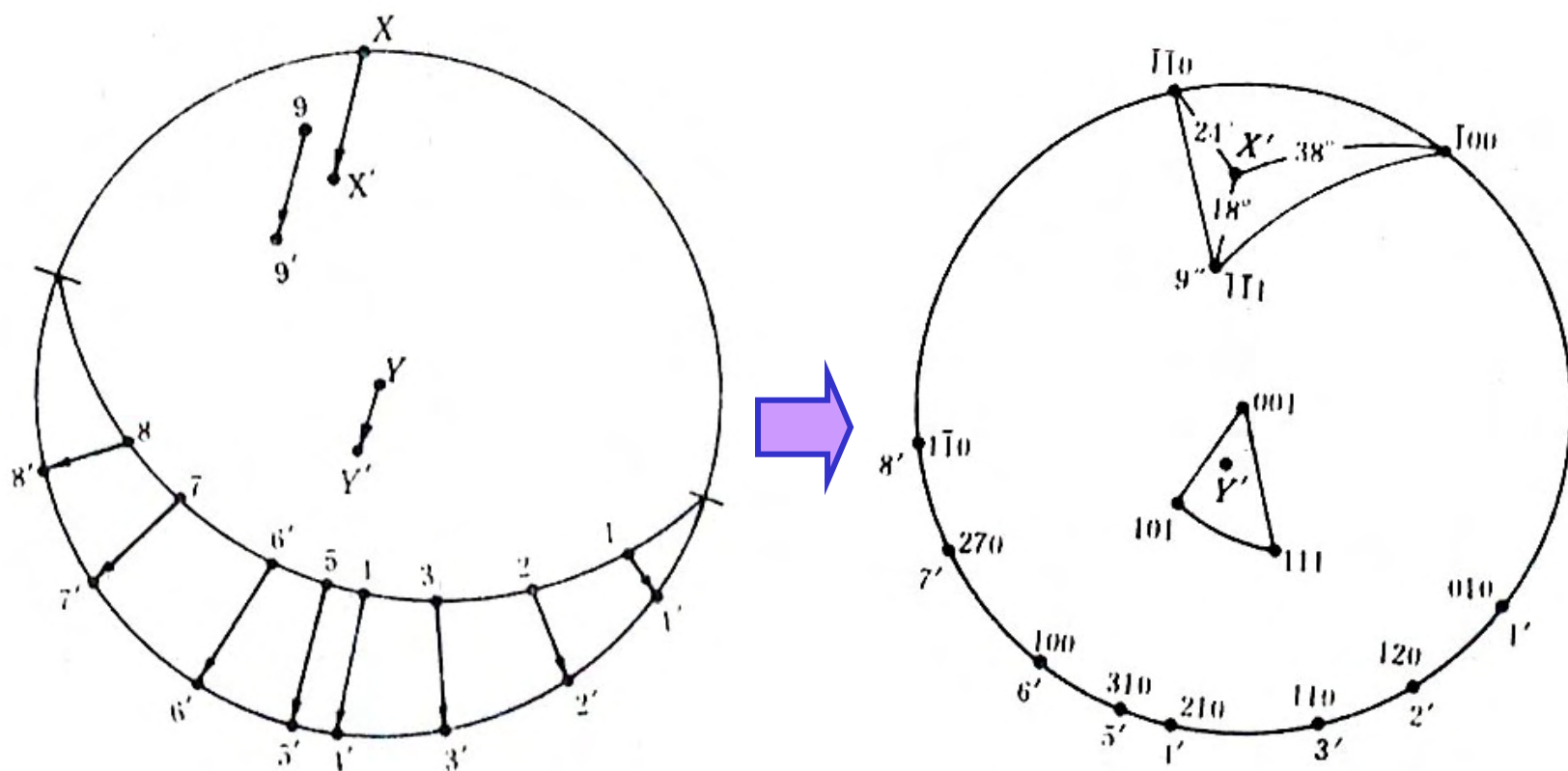
格氏网



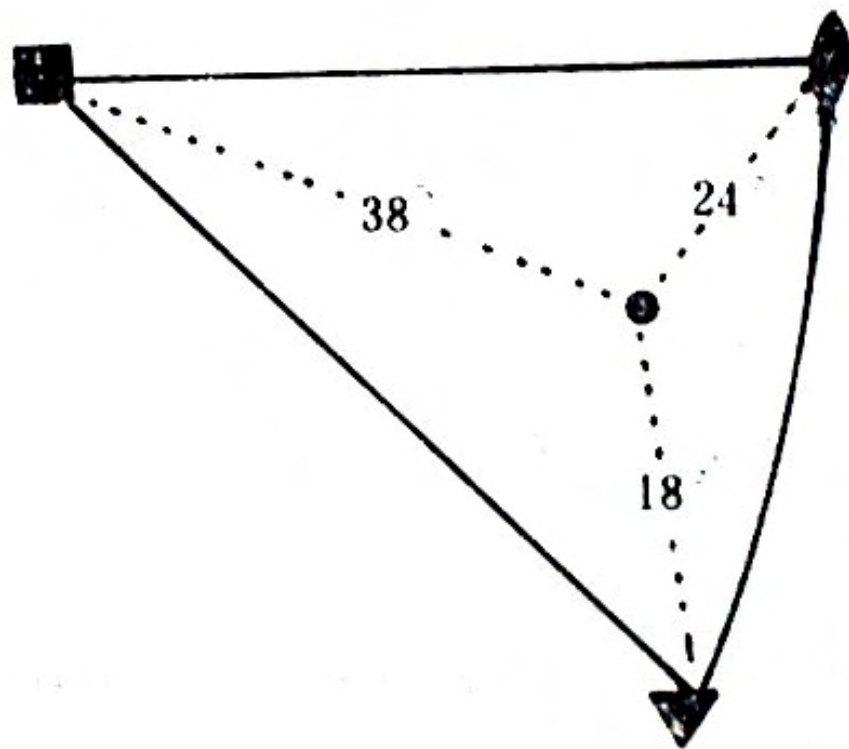
透射法测定单晶取向



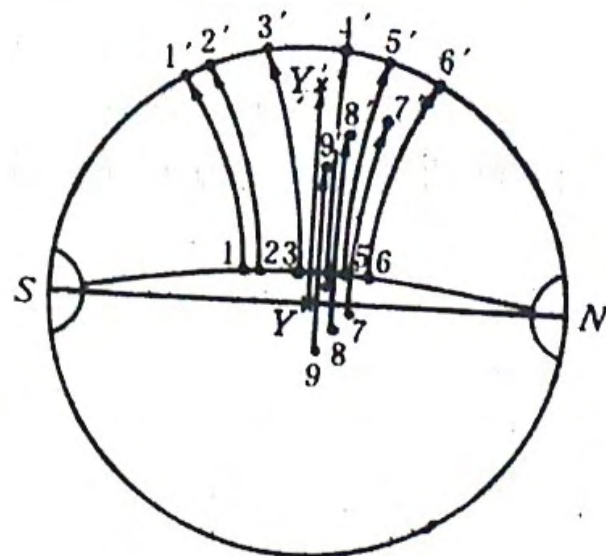
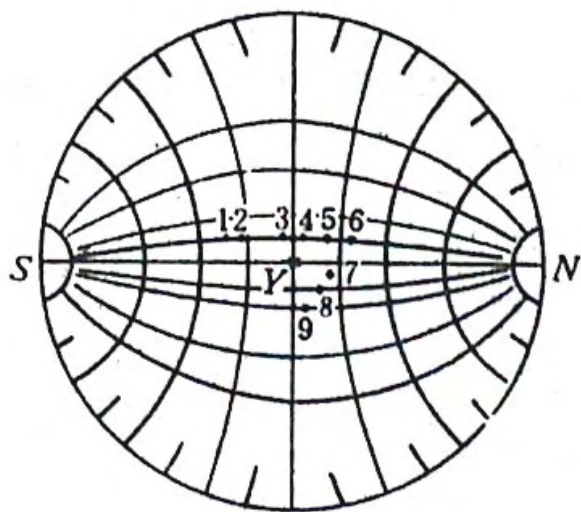
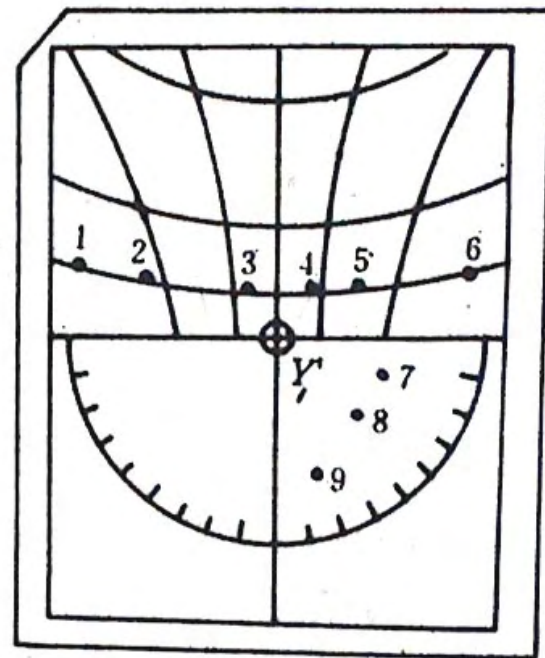
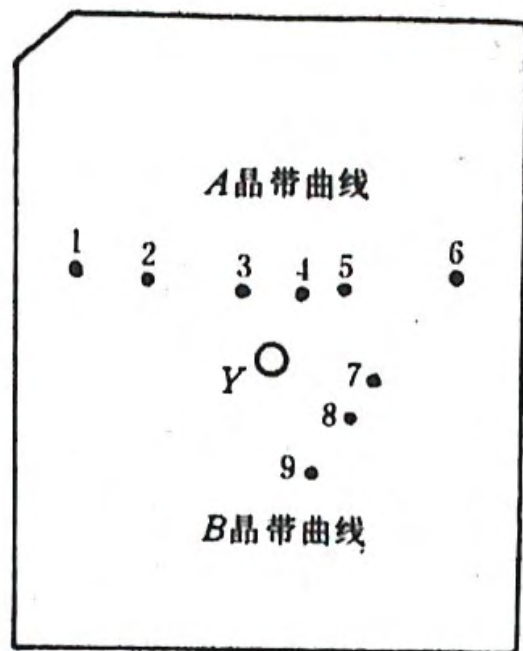
透射法测定单晶取向



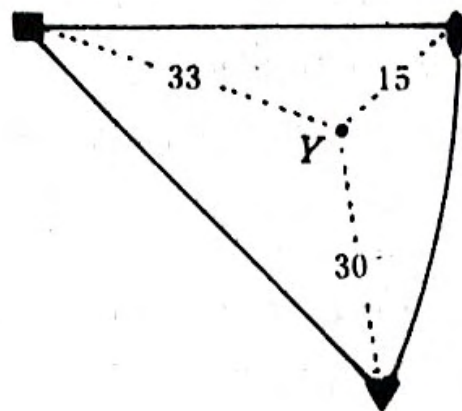
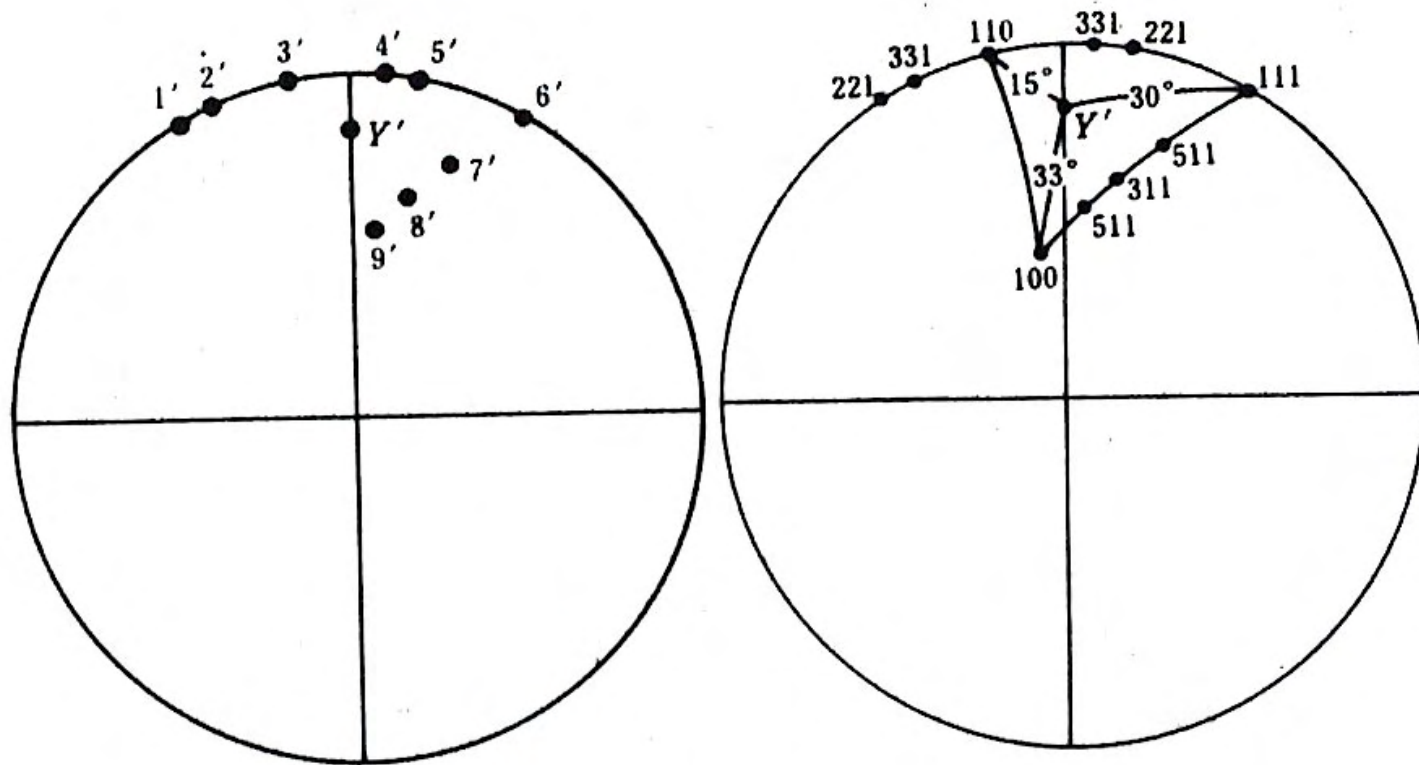
透射法测定单晶取向



背射法测定单晶取向



背射法测定单晶取向



劳埃法的其他应用举例

👉 单晶体的定向切割

👉 塑性变形的研究

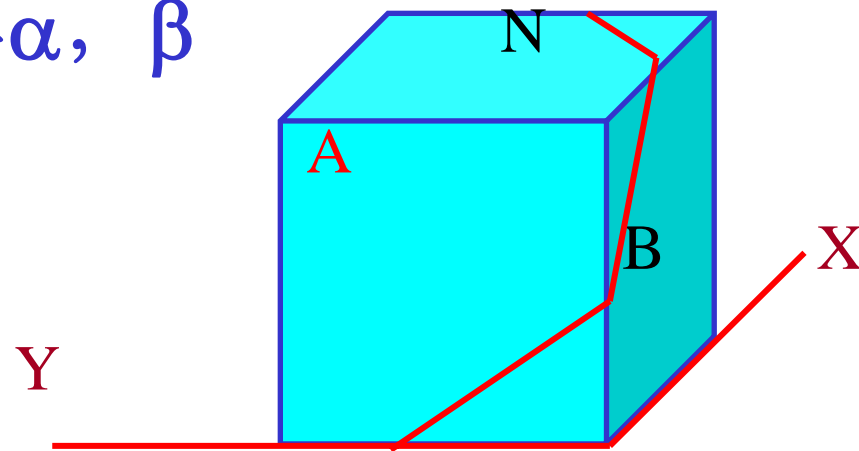
双面法测滑移面

极点轨迹测孪生面

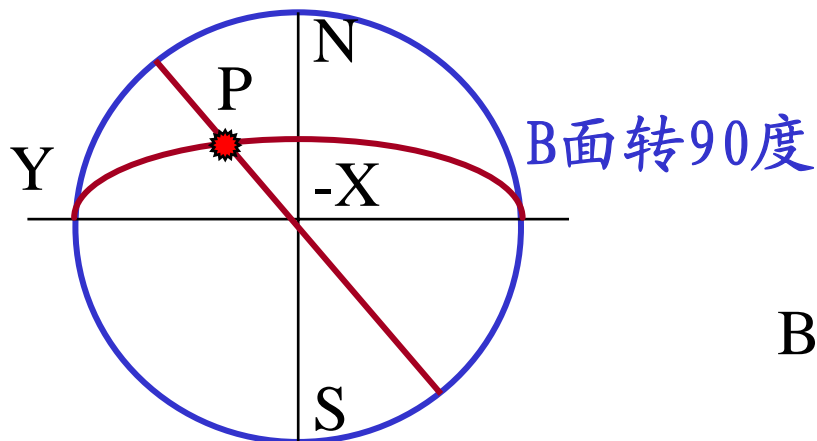
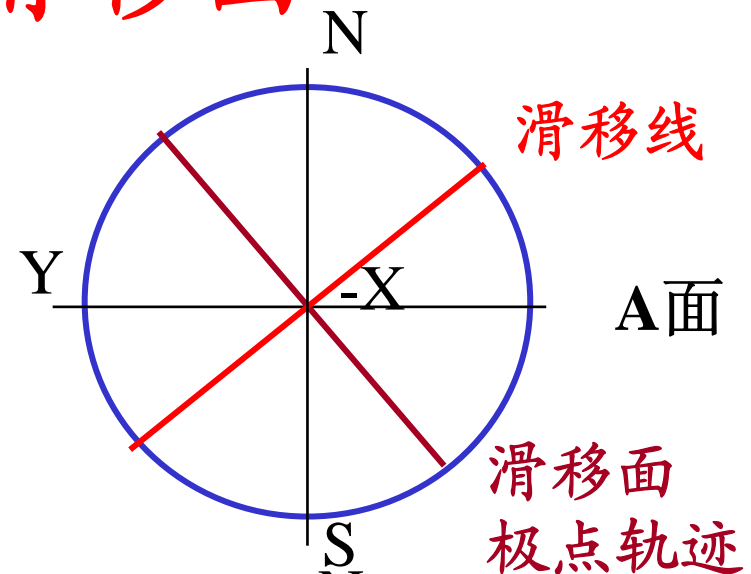
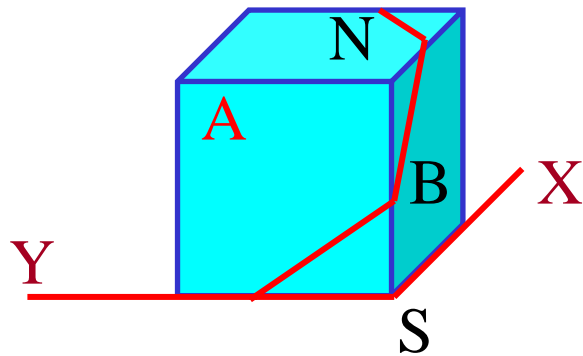
滑移方向的测定

双面法测滑移面

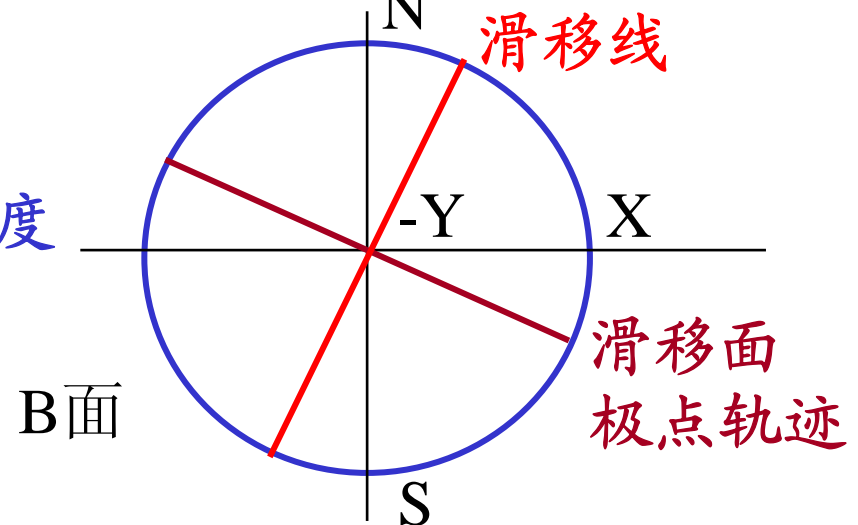
- 取一单晶试样
- 磨出两个相互垂直的金相平面
- 变形出滑移线
- 用金相测出其 α , β



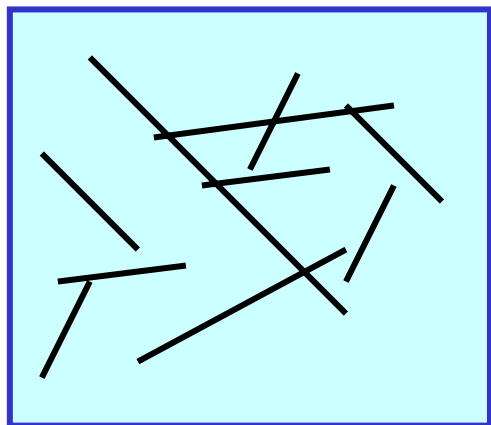
双面法测滑移面



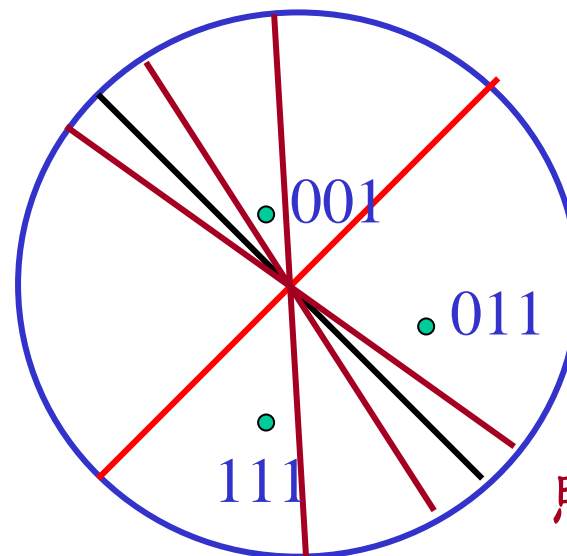
用劳埃法测出P点的指数



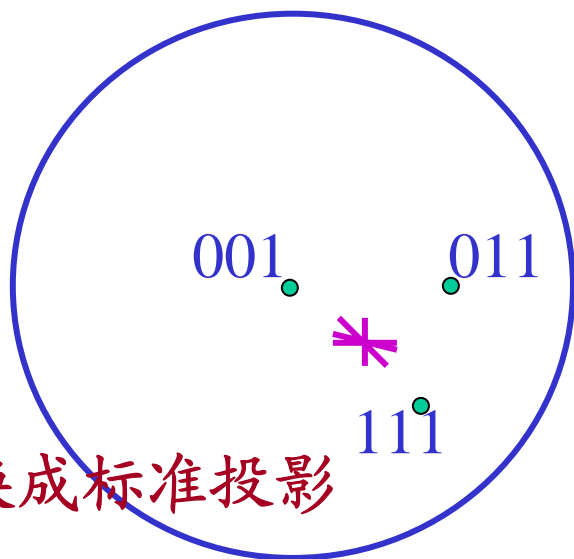
极点轨迹测孪生面



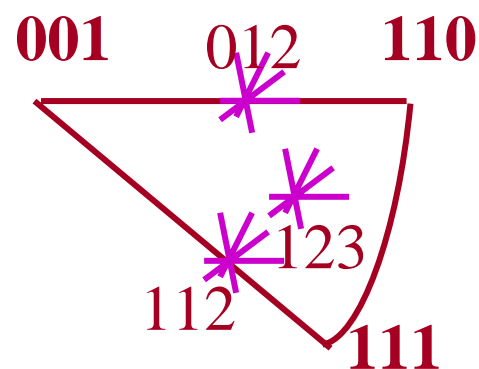
变形 + 抛光 + 偏振光观察



照劳埃相

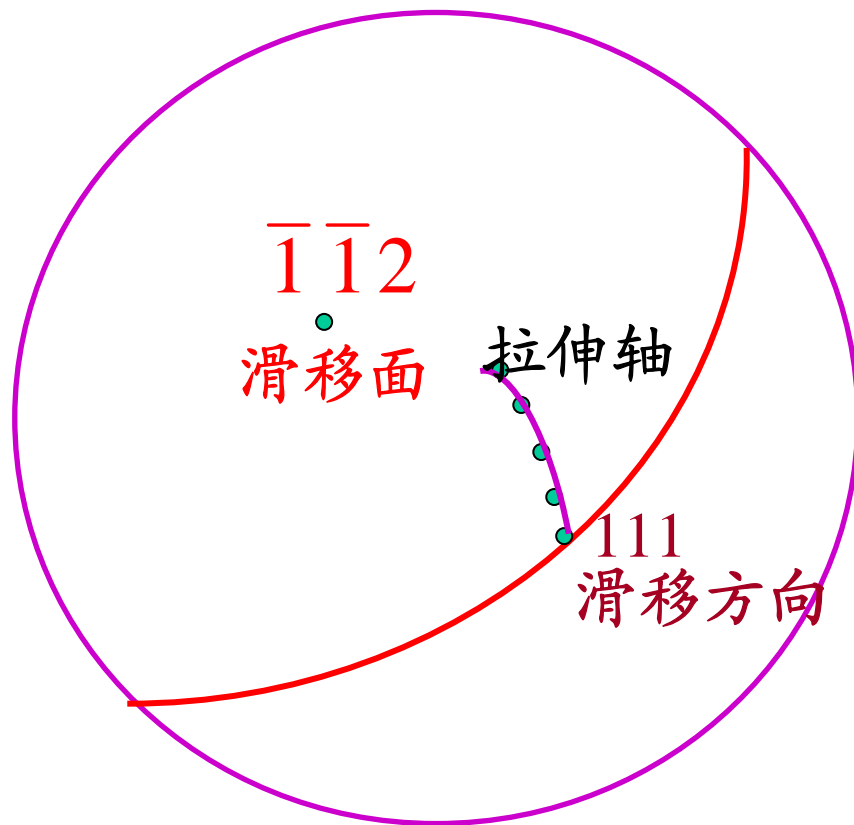


转换成标准投影



重复多次即可获得孪生面

滑移方向的测定



依据:

1、滑移方向一定在滑移面内，滑移方向一定位于垂直于滑移面的大圆。

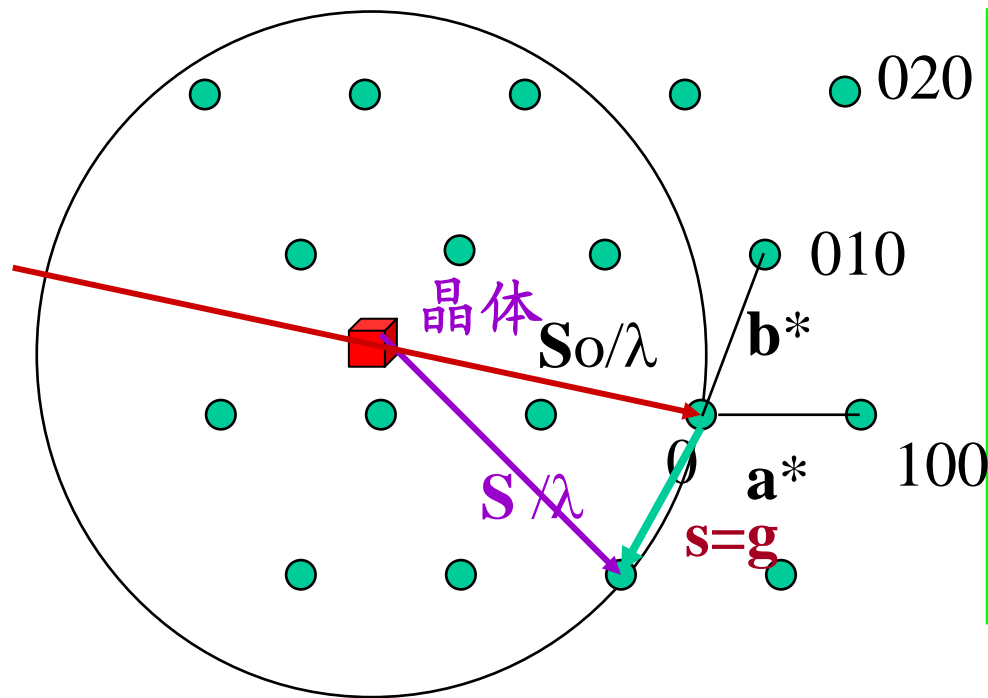
滑移面用前面的方法测定

2、晶体拉伸时，滑移方向会逐渐向拉伸轴。

第六讲 粉末照相法

粉末照相法及其应用

由干涉方程和爱瓦德图解了解了各种衍射方法



- 单色光照射单晶体
- 单色光照射转动的单晶体
- 连续光照射单晶体
- 单色光照射多晶体

如果用连续光照射多晶体, 情况如何?

自然界中绝大多数是多晶体

粉末照相法

☞ 粉末法是用单色X光照射多晶或粉末试样以获得衍射线的方法

☞ 根据记录衍射线的方法，粉末法又分为：

粉末照相法和粉末衍射仪法

☞ 粉末照相法种类很多：

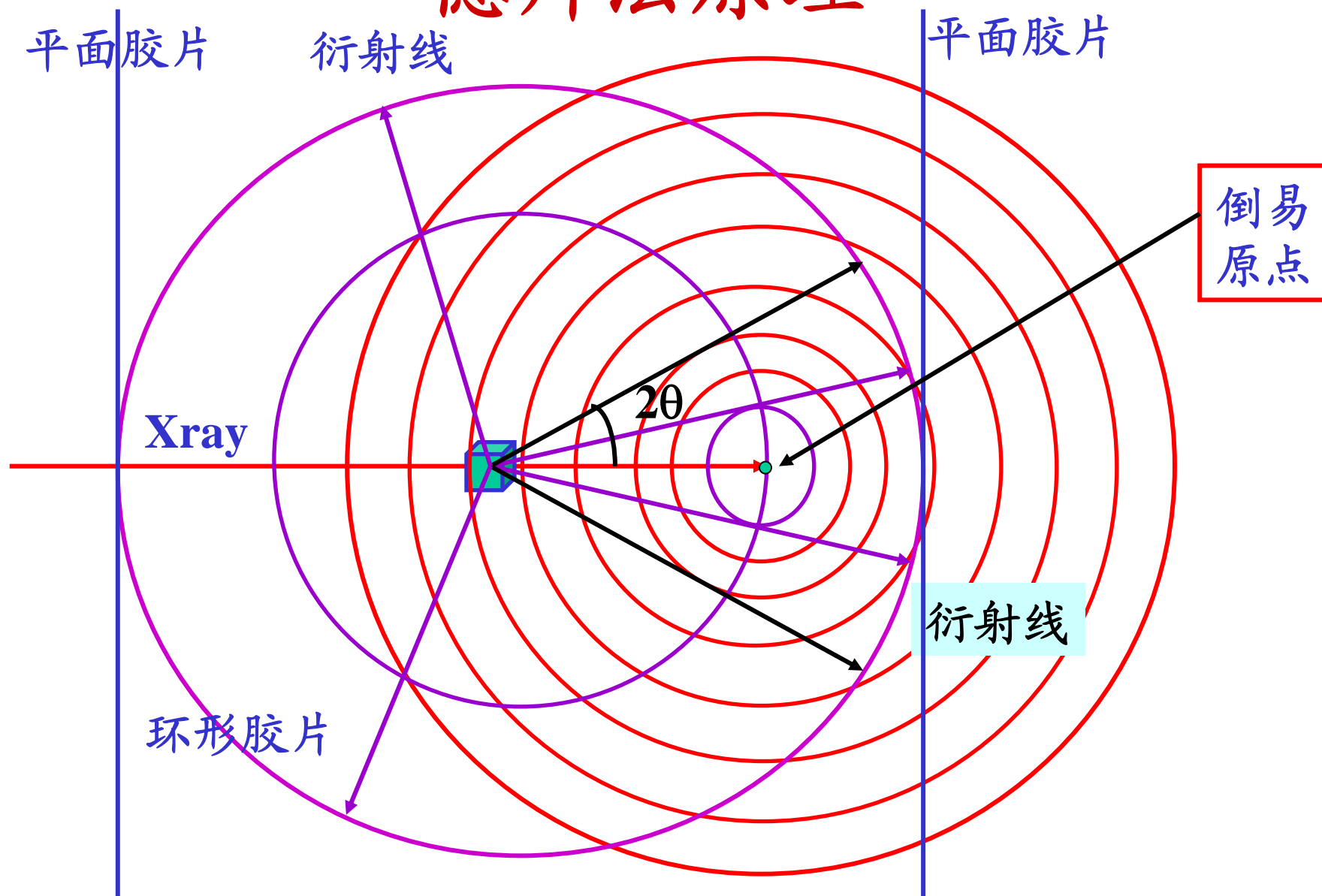
德拜法为主要的一种

其主要特征是细丝状试样和环带状底片

德拜法原理

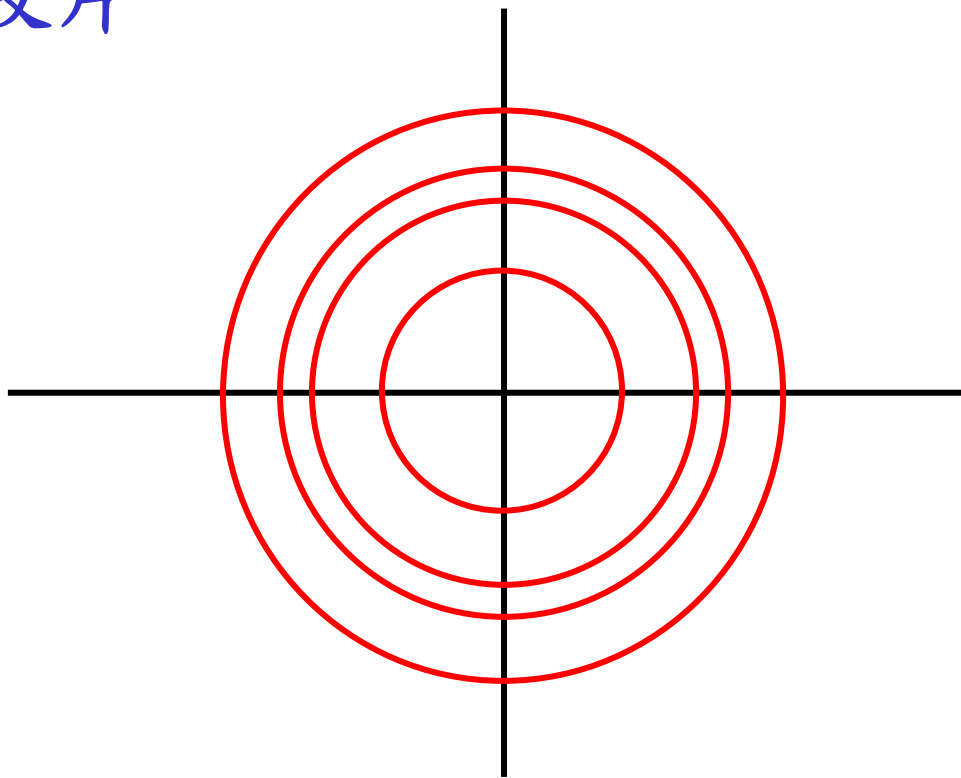
- 假设试样是由数目极多的微小晶体组成，其取向完全是任意、无规则排列。
- 对于其中特定的一个晶体，其倒易点阵为空间分布的倒易结点；其他晶体的随机取向，一系列它们的倒易矢量分布于整个倒易空间的各个方向，其倒易结点布满在以倒易矢量长度（ $r^* = 1/d_{hkl}$ ）为半径的倒易球面上
- 由于同族晶面{HKL}的晶面间距相等，同族晶面的倒易结点都分布在同一倒易球面上，各晶面族的倒易结点分别分布在以倒易原点为中心的同心倒易球面上

德拜法原理



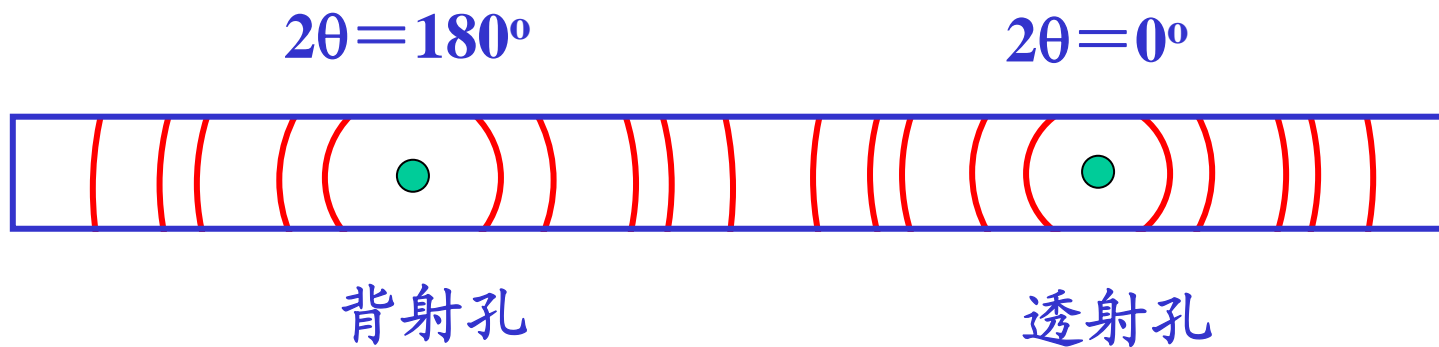
德拜法底片特征

- 平面胶片



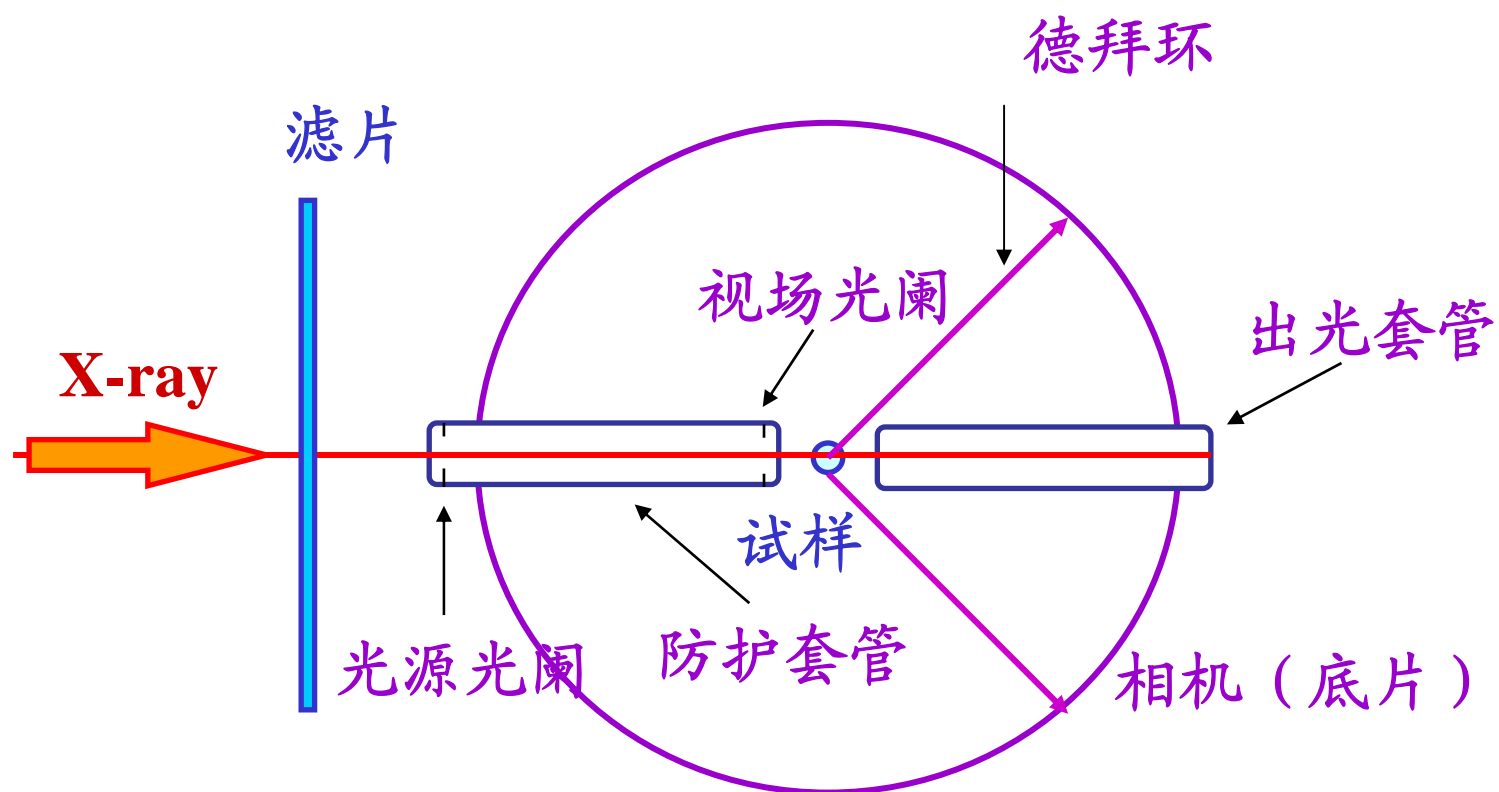
德拜法底片特征

- 环形胶片



德拜相机常用的胶片

德拜法照相分析



德拜法照相参数设定

➤ 德拜法试样: $\phi 0.3\sim 0.6\text{mm}$ 细丝, 晶粒或颗粒尺寸 $< 50\mu\text{m}$; 实验中试样要求对中并转动。

➤ 入射线的选用: $\lambda = 0.5\sim 3\text{\AA}$, 太短衍射环太密, 太长X光易被吸收, 同时还要考虑:

✱ 试样吸收: $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{试样}} + 1$

✱ 晶体结构: 对称性

✱ 工作性质: 如点参测量(θ 尽量大), 测应力($\theta \approx 80^\circ$)

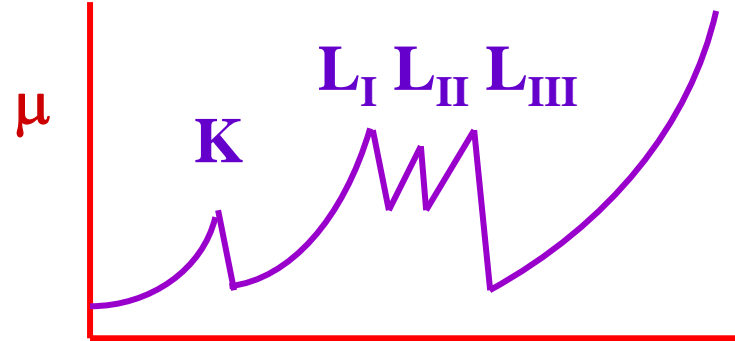
➤ 滤片的作用: 滤去连续谱

✱ $Z > 40$, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{试样}} - 2$

✱ $Z < 40$, $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{试样}} - 1$

X射线的衰减规律

- 吸收的不连续性



- 吸收限的应用

– 滤片的选择

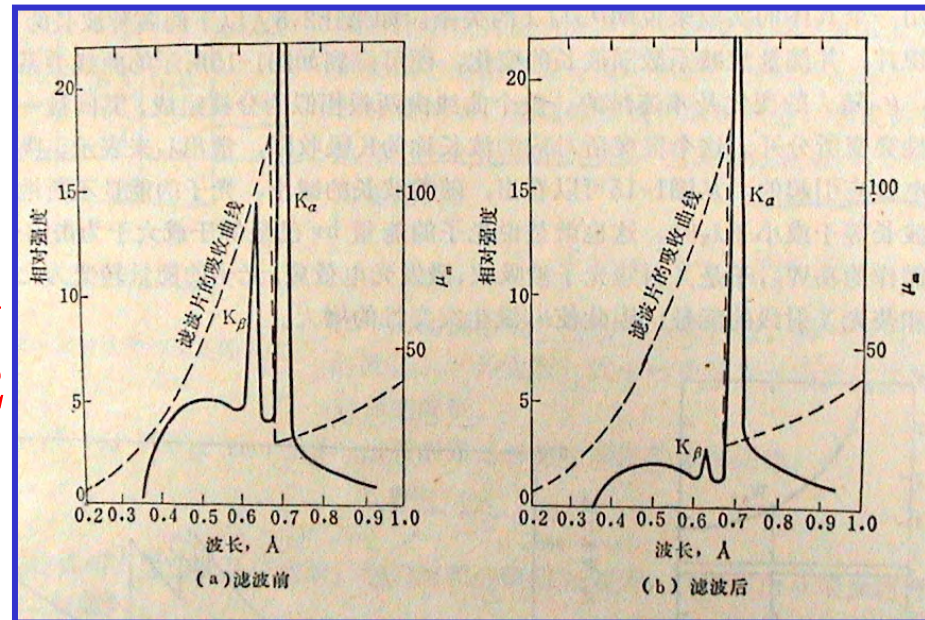
当 $Z < 40$ $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 1$

当 $Z > 40$ $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 2$

– 试样的选择

$Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{试样}} + 1$

e.g. 研究Fe, 用Co, Fe靶, 不用Cu靶



德拜法照相参数设定

↗ 光阑的作用：限制X射线发散（准平行）。

↗ 相机尺寸：相机园筒直径**57.3**或**114.6mm**(纯粹为计算方便)

$L=2\pi r=\pi d$ ，分别为**180**和**360mm**，
即底片上1mm相当于 2° 和 1°

↗ 背底的减弱

※ 连续辐射的衍射：用滤片或单色器

※ 康普顿散射线：随 $\sin \theta / \lambda$ 的增大而增强

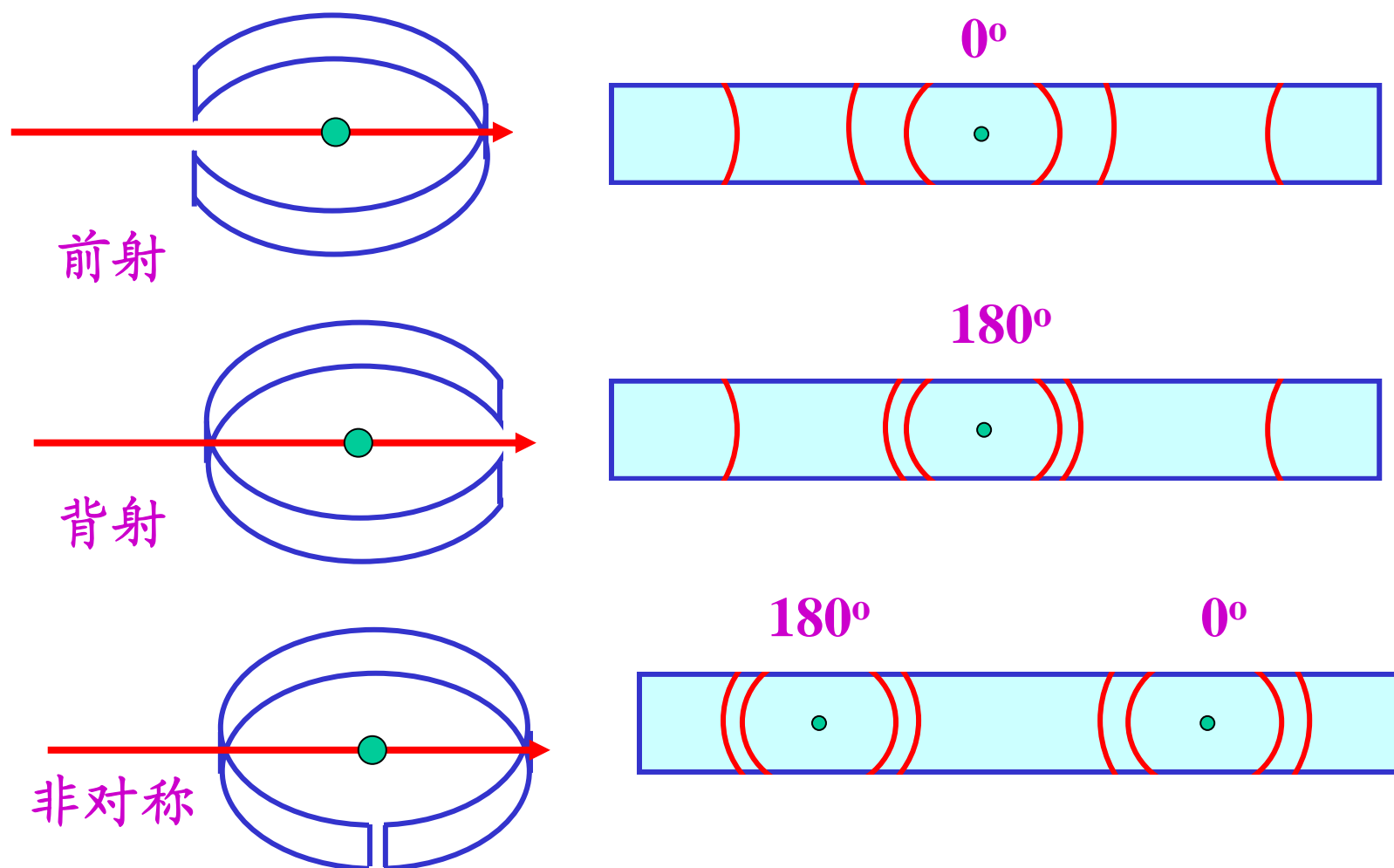
※ X荧光

※ 晶体缺陷引起的漫散射，非试样的散射

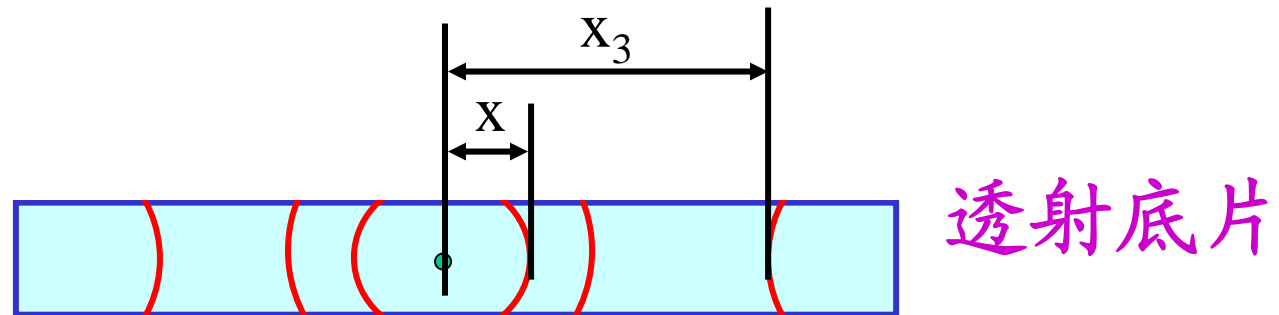
德拜照片的标定

- 所谓标定：照片衍射线位置 \Rightarrow 衍射面的 d 及其晶面指数。
- 实际实验中底片有三种安装方式
 - 前射（可用于物相分析）
 - 背射（可用于点阵参数测定）
 - 非对称（最常用，可消除底片收缩误差）

德拜照片的标定



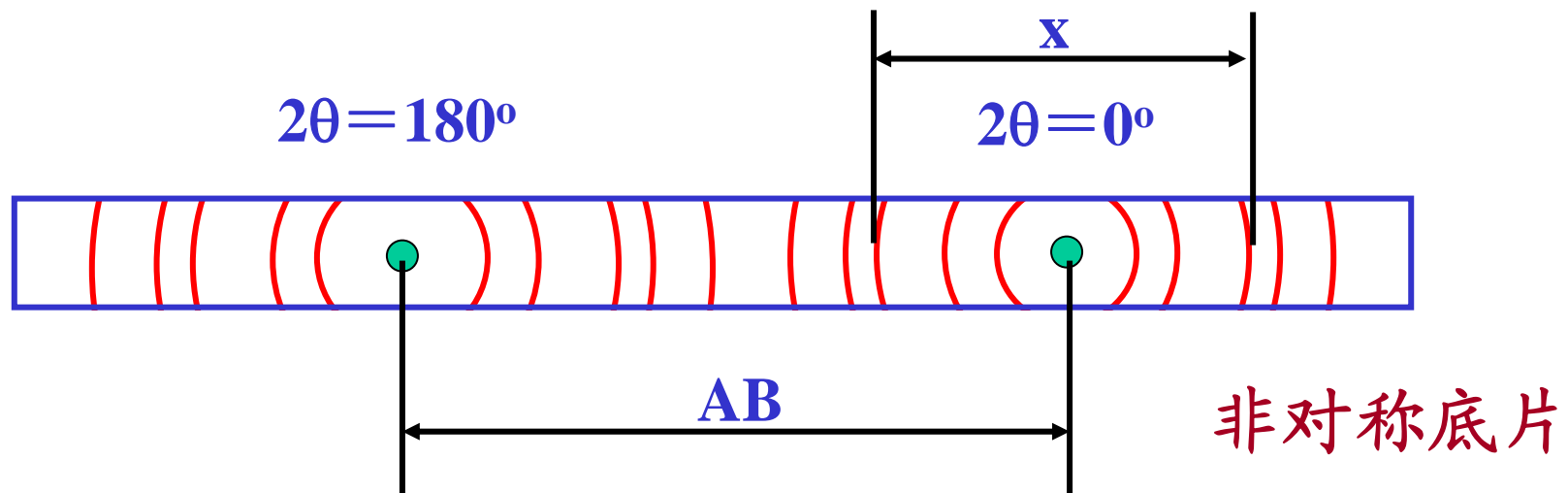
德拜照片的标定



$$2\theta = \frac{360x}{\text{周长}} = \frac{360x}{\pi D} = x \quad (\text{or } 2x)$$

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

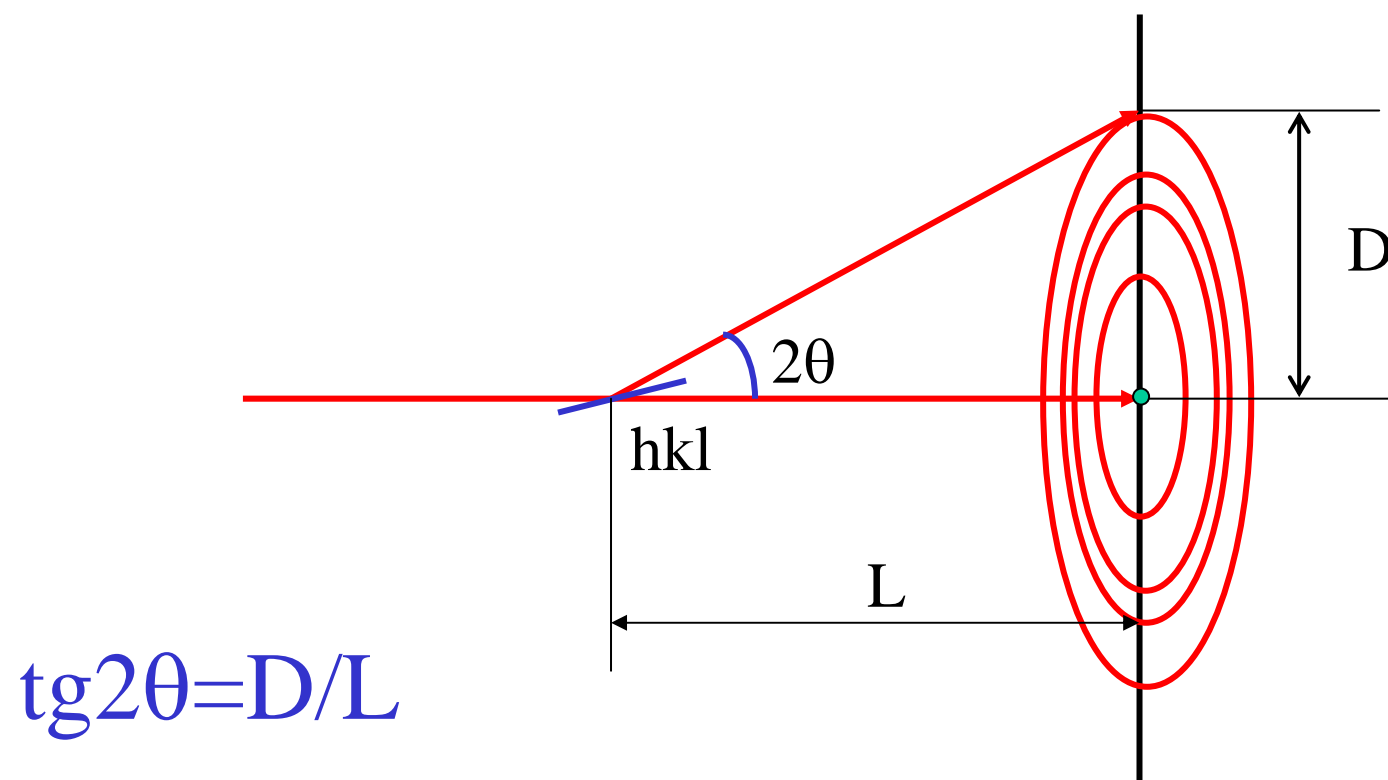
德拜照片的标定



$$4\theta = \frac{360x}{\text{周长}} = \frac{360x}{2AB}$$

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

平面胶片或面探衍射谱的计算



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

根据消光规律判断 晶体结构和晶面指数(一)

对于立方晶系

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) = Km$$

hkl 100 110 111 200 210 211 220 221 310 311 222 320 321 400

m	p.c	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	16
	bcc	x	2	x	4	x	6	8	x	10	x	12	x	14	16
	fcc	x	x	3	4	x	x	8	x	x	11	12	x	x	16
	金刚石			3				8			11				16

根据消光规律判断 晶体结构和晶面指数(二)

- 对于非立方晶系

☺ 四方相

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$h^2 + k^2 = m \quad l = 0$$

$$m = h^2 + k^2 = 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13, 16, 17$$

以2:1为主

根据消光规律判断 晶体结构和晶面指数(三)

- 对于非立方晶系

☺ 六方相 $\frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

$$h^2 + hk + k^2 = m \quad l = 0$$

$$m = h^2 + hk + k^2 = 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, 19$$

以3:1为主

根据消光规律判断 晶体结构和晶面指数(四)

对于非立方晶系中的 六方相和四方相还可以用作图方法判断结构和点阵参数。

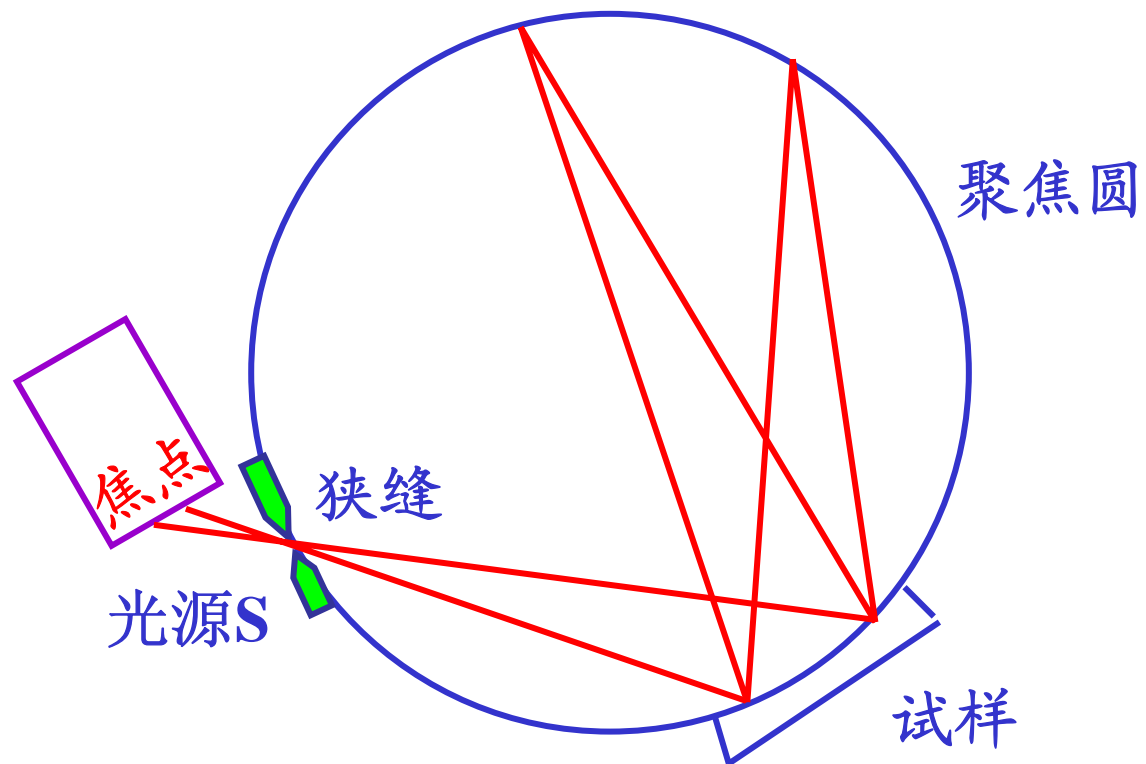
现代最新方法：计算机处理

六个参数，六条以上相互独立的衍射线即可计算出相关信息。

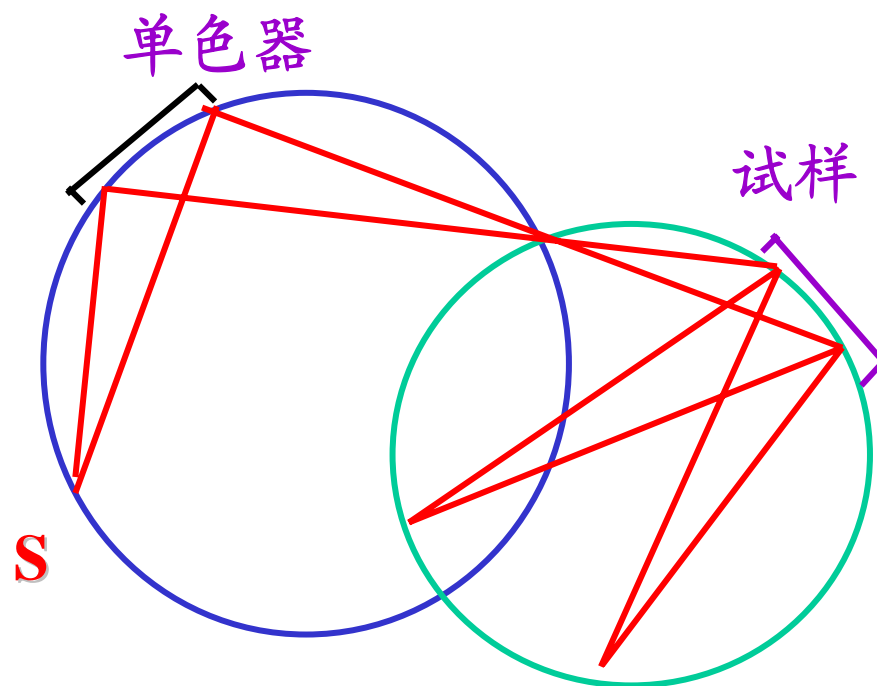
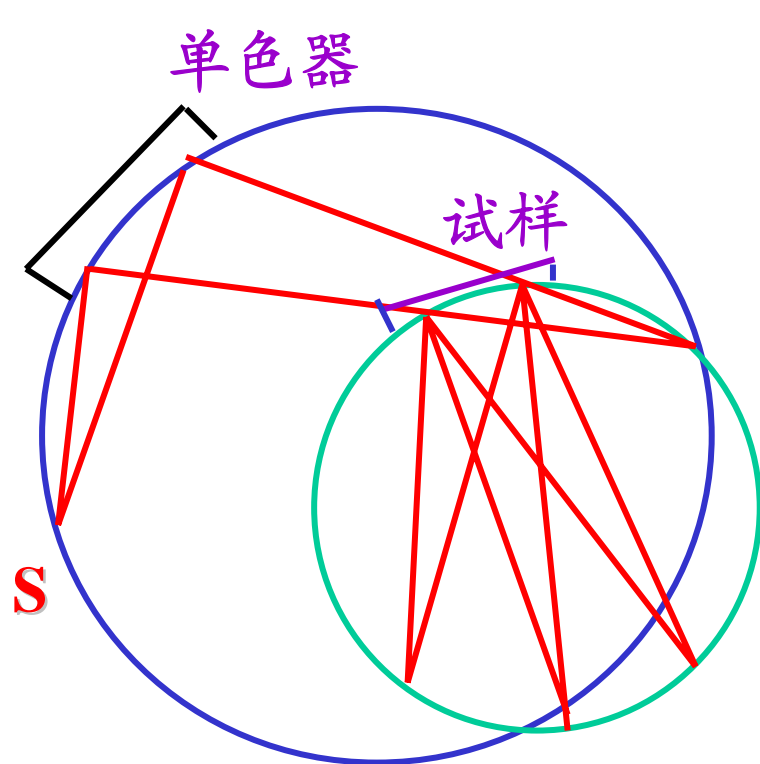
其他照相方法

- 聚焦原理与聚焦照相
- 透射聚焦相机
- 针孔法照相
- 面探

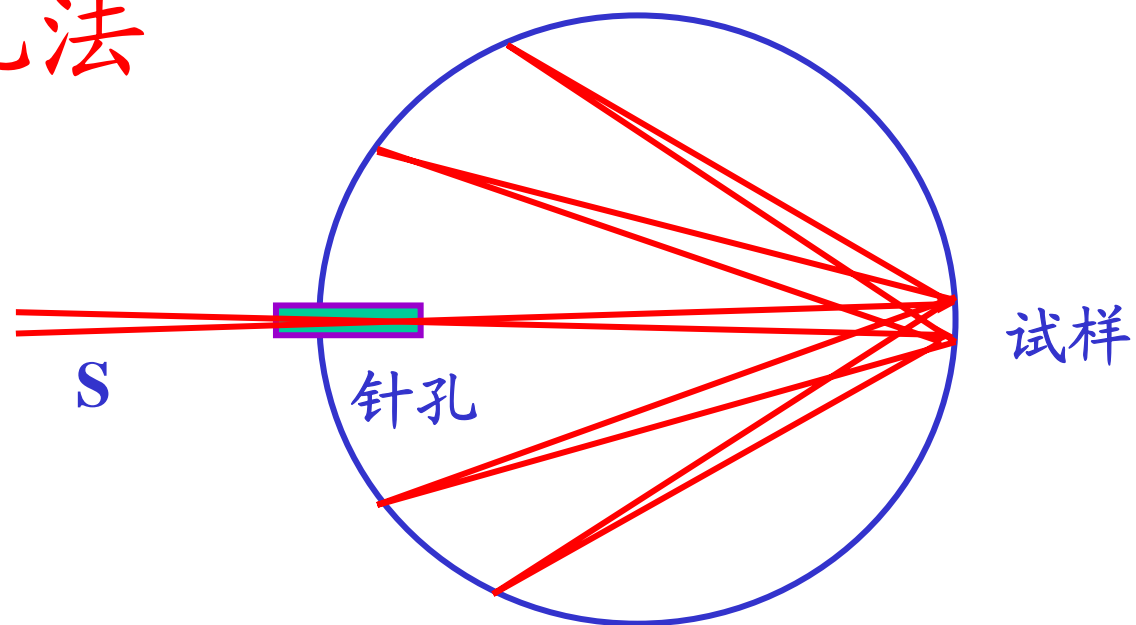
聚焦原理



用单色器聚焦



针孔法



德拜法应用举例

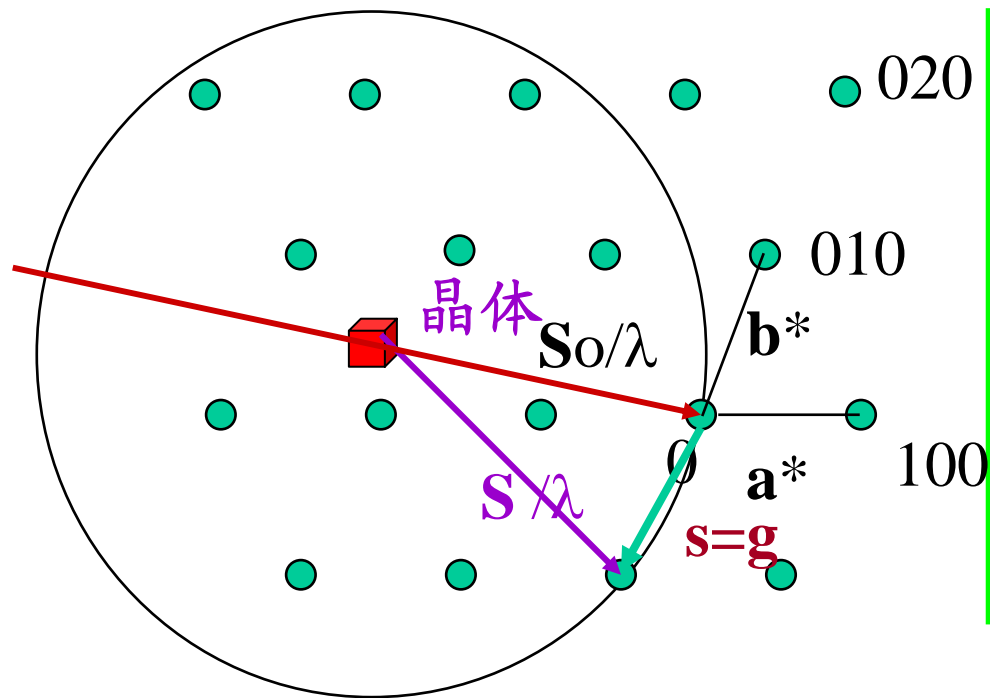
- 相鉴定
- 晶粒尺寸粗略判断
- 变形状况研究

X射线衍射技术

第七讲 衍射仪法

衍射仪法及其应用

由干涉方程和爱瓦德图解了解了各种衍射方法



- 单色光照射单晶体
- 单色光照射转动的单晶体
- 连续光照射单晶体
- 单色光照射多晶体

如果用连续光照射多晶体, 情况如何?

自然界中绝大多数是多晶体

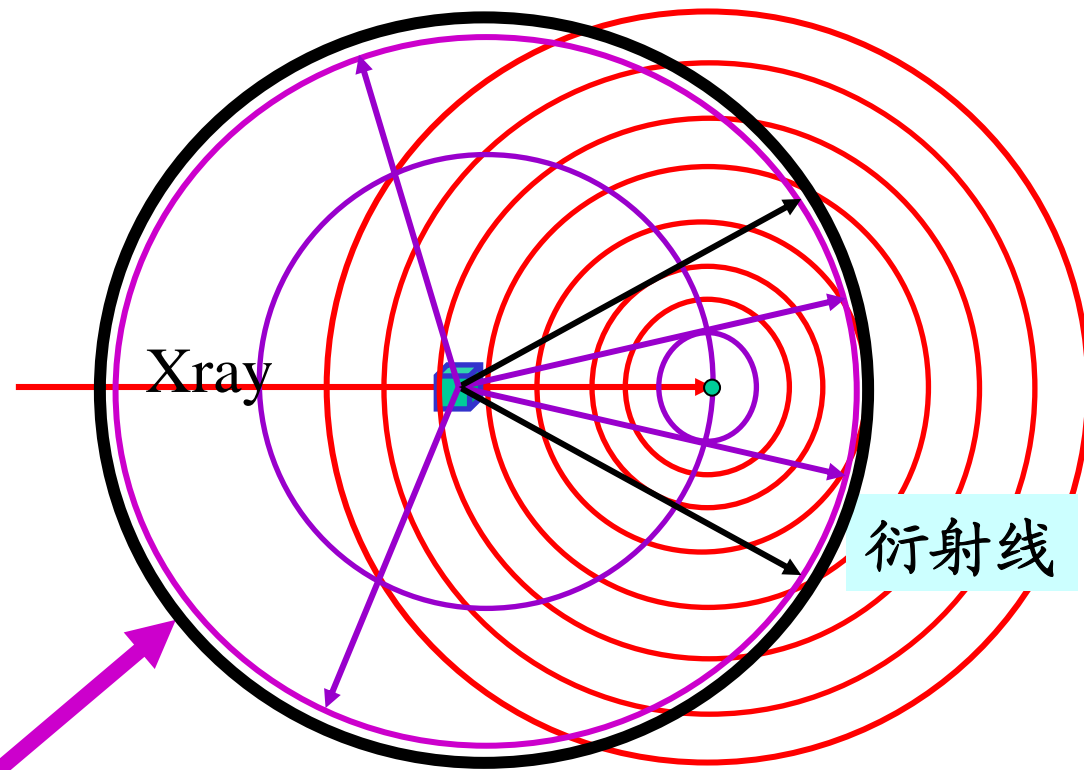
衍射仪法

上次课谈到粉末法中的照相法分析材料的物相结构等，即以照相底片记录衍射信息。照相法对材料科学的发展和进步起到了极大的推动作用，当时别无他法。

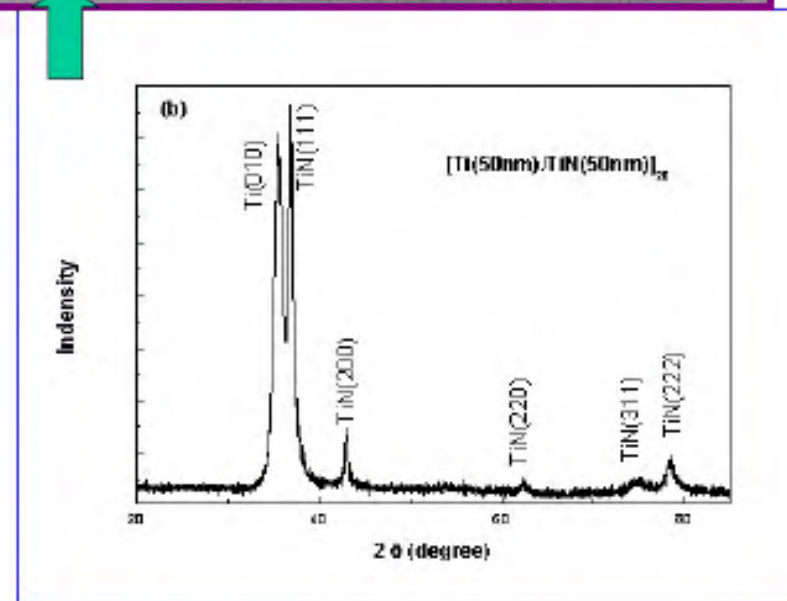
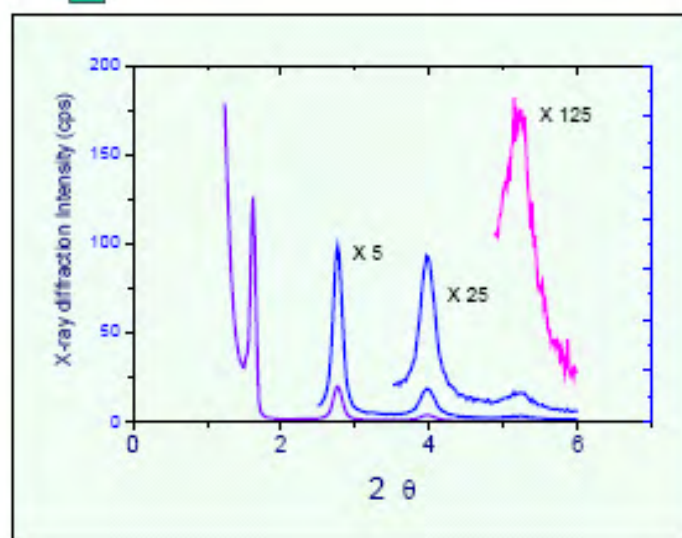
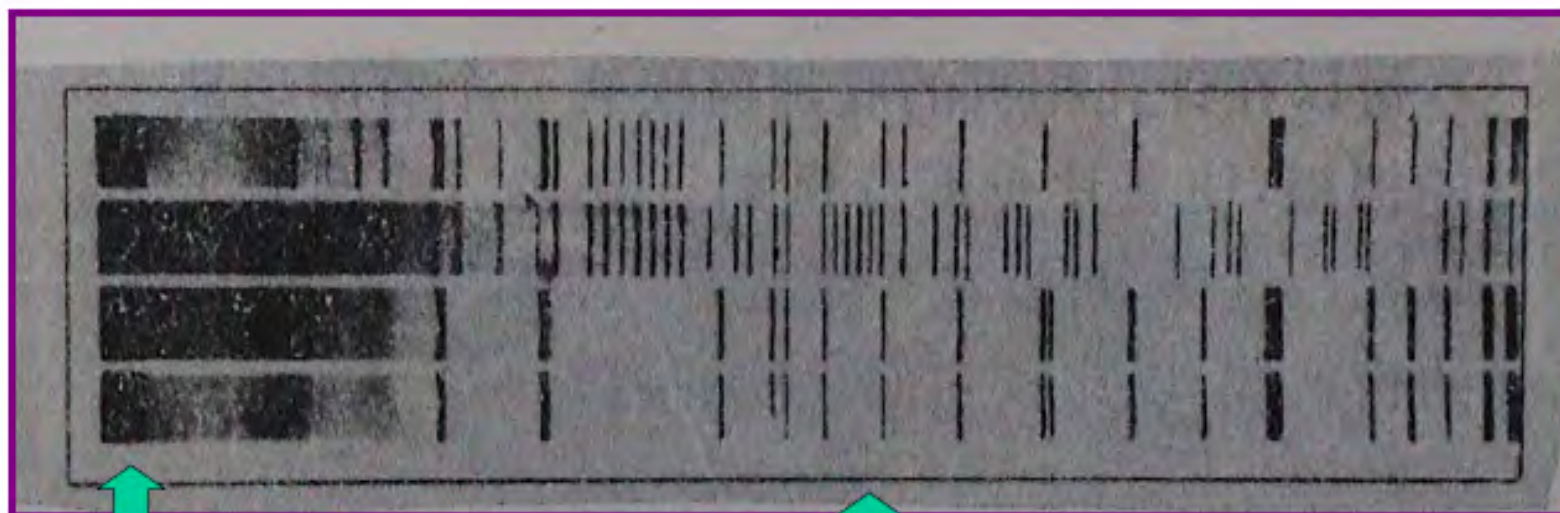
照相法的局限性：难以准确地测量衍射线的强度和线型。

50年代起出现衍射仪，采用探测器取代底片记录衍射信息。——衍射仪法。

衍射仪法原理



衍射仪：采用探测器取代底片纪录信息。探测器逐个记录衍射光子，并将其转化为电脉冲得到衍射图样---可以准确地测量衍射线的线位、强度和线形。



衍射仪法

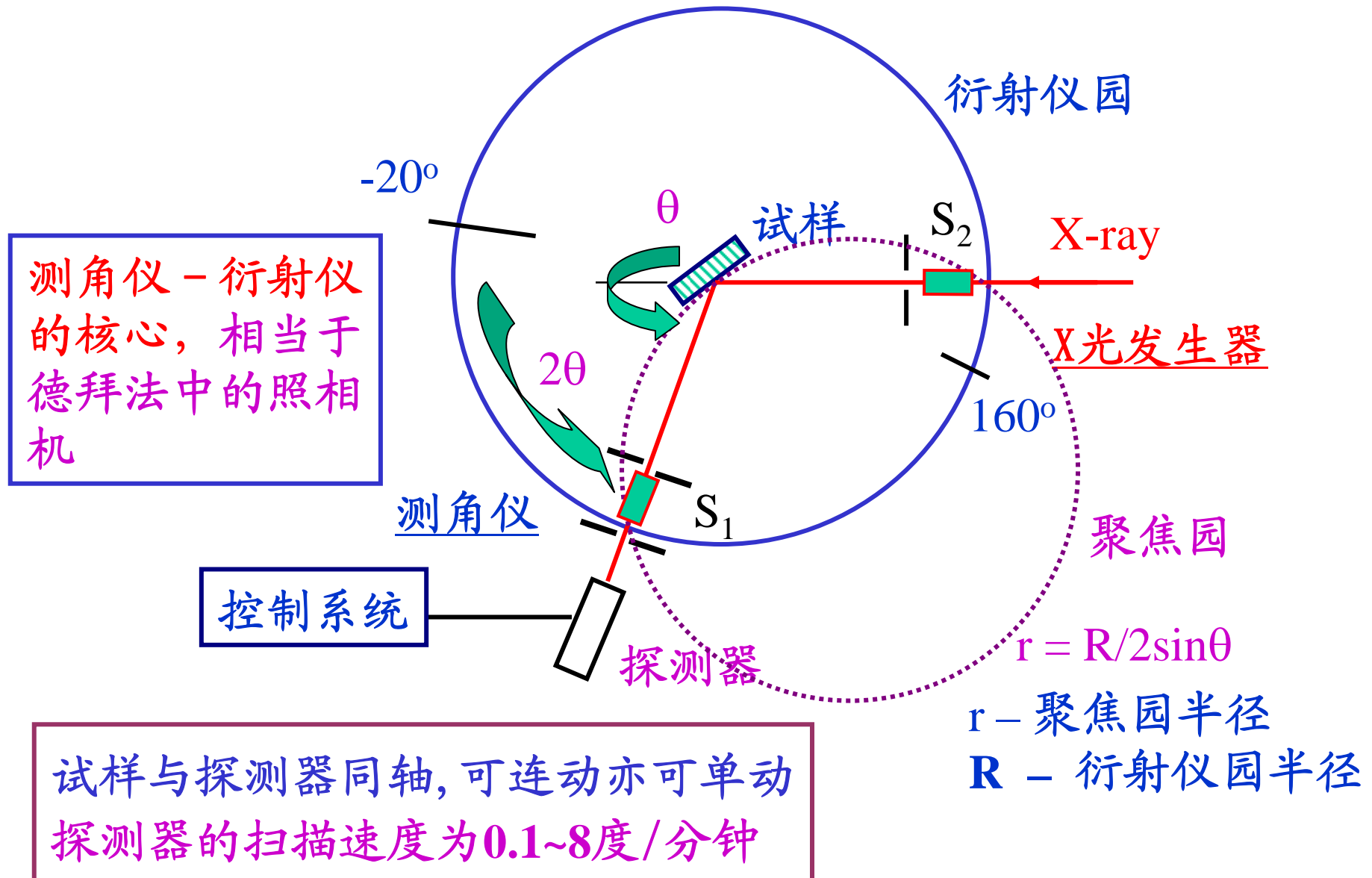
衍射仪的优点：省去底片安装、曝光、处理，工作效率大大提高；

随着大功率和全自动化，由衍射仪直接给出实验结果，优越性进一步增加。

已出现很多类型的衍射仪：

- ➡ 用于多晶试样的粉末衍射仪
- ➡ 测定单晶样品的四元衍射仪
- ➡ 双晶谱仪
- ➡ 微区衍射仪
- ➡ 高分辨衍射仪
- ➡ 面探衍射仪等

衍射仪构成示意图



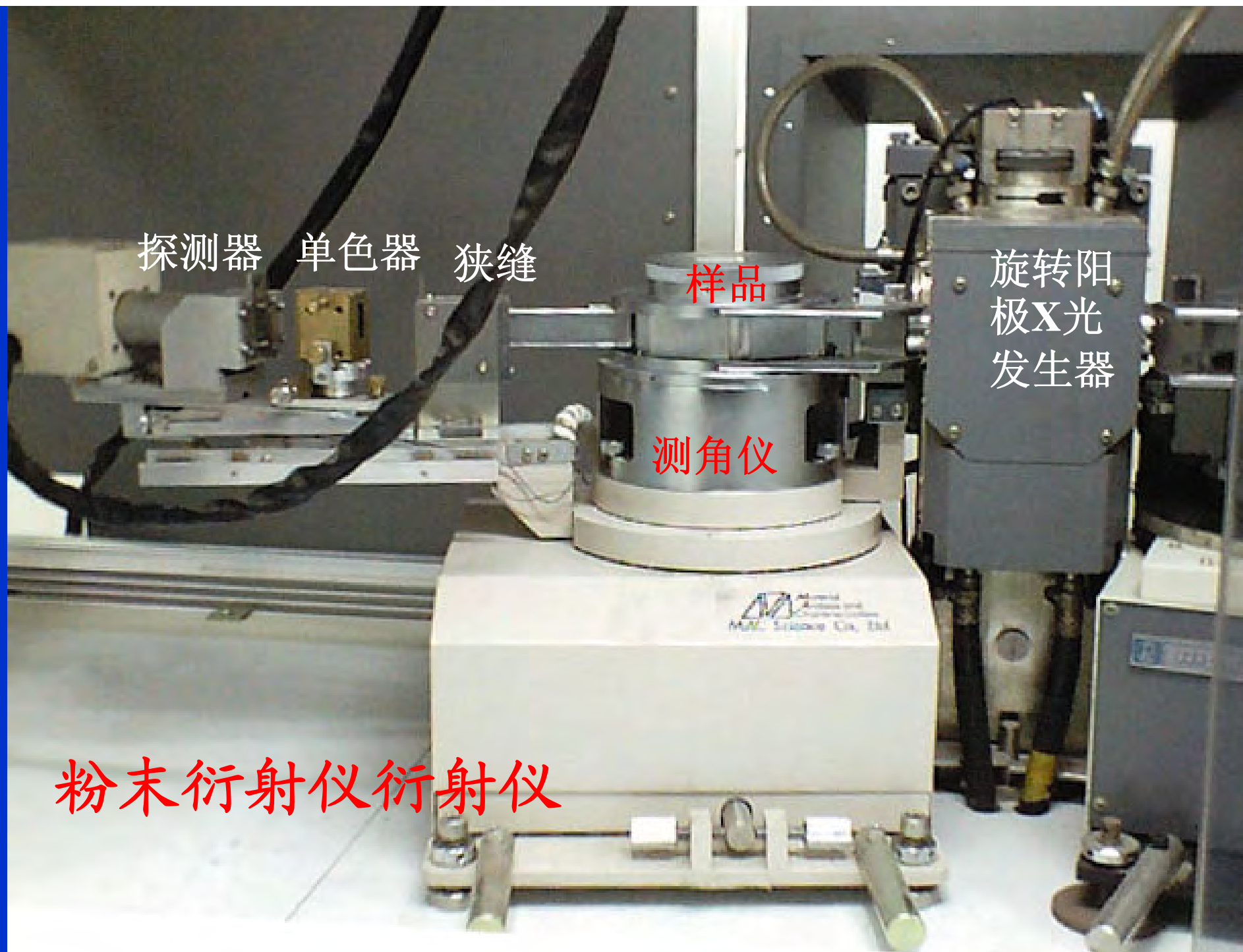
探测器 单色器 狭缝

样品

旋转阳极X光
发生器

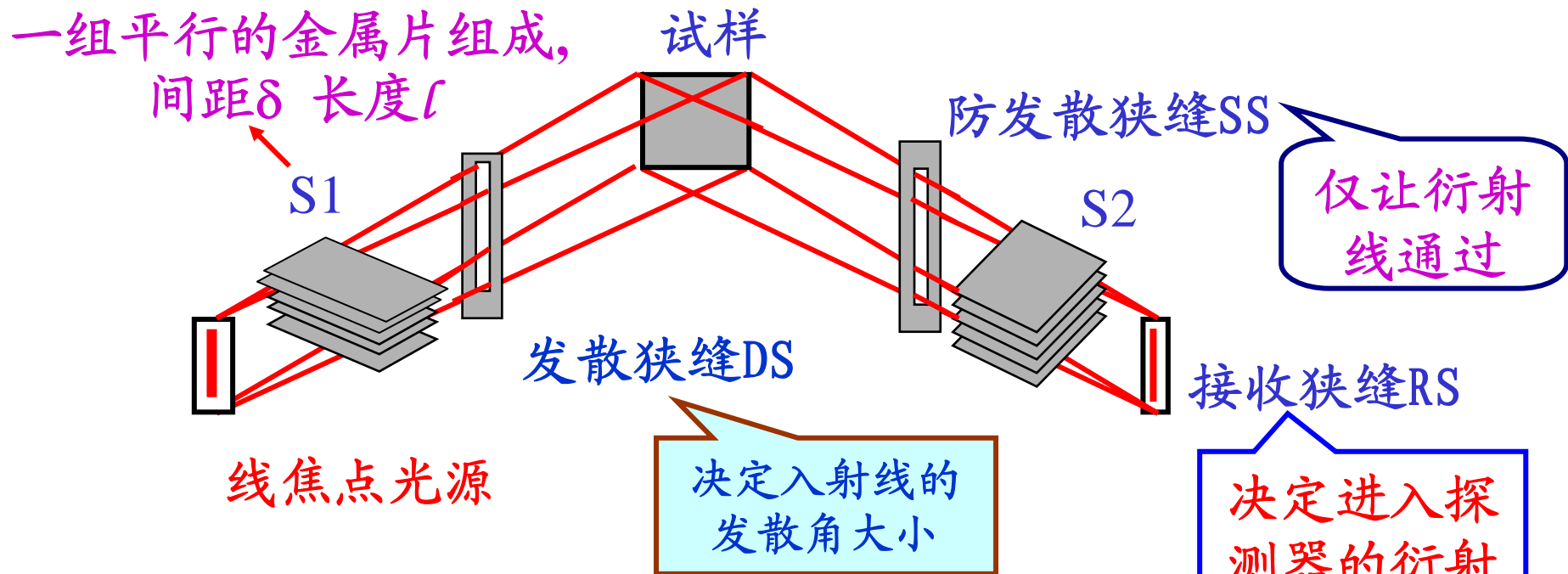
测角仪

粉末衍射仪衍射仪



衍射仪狭缝系统

狭缝设置的目的是提高衍射仪的分辨率和灵敏度，它对衍射线形和峰背比影响也很大

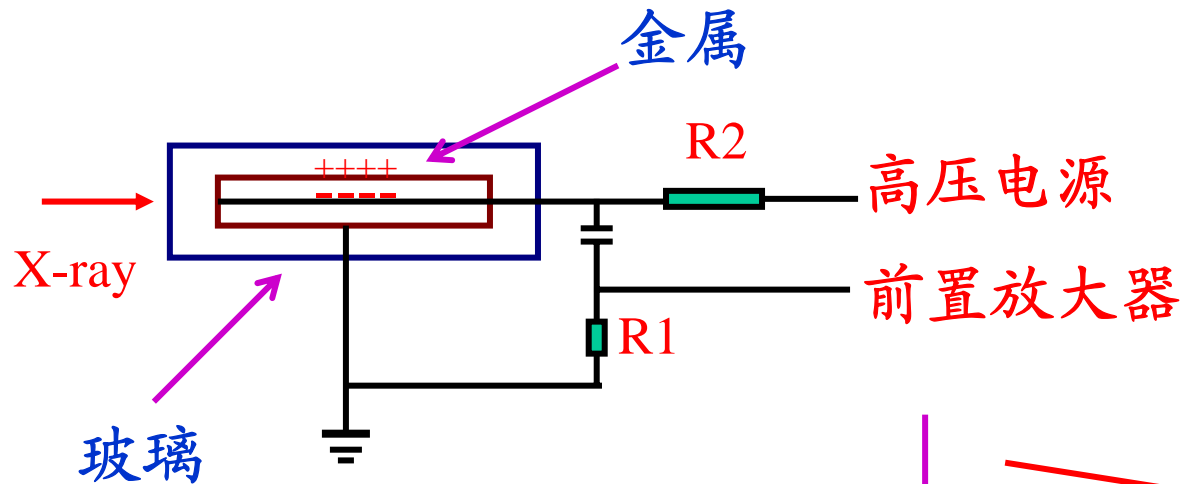


S1、S2索拉狭缝，用来限制垂直发散效应
 $\delta/l \uparrow$ 衍射线 $I \uparrow$ 分辨率 \downarrow
 $\delta/l \downarrow$ 衍射线 $I \downarrow$ 分辨率 \uparrow

衍射仪的探测器

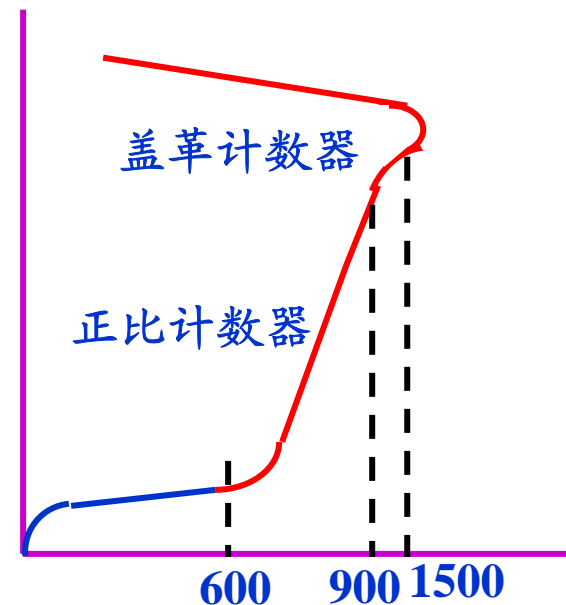
- 盖革计数器
 - 正比计数器
 - 闪烁计数器
 - Si (Li) 计数器
- } 粉末衍射仪常用计数器
- 近年来已逐步应用

正比计数器示意图



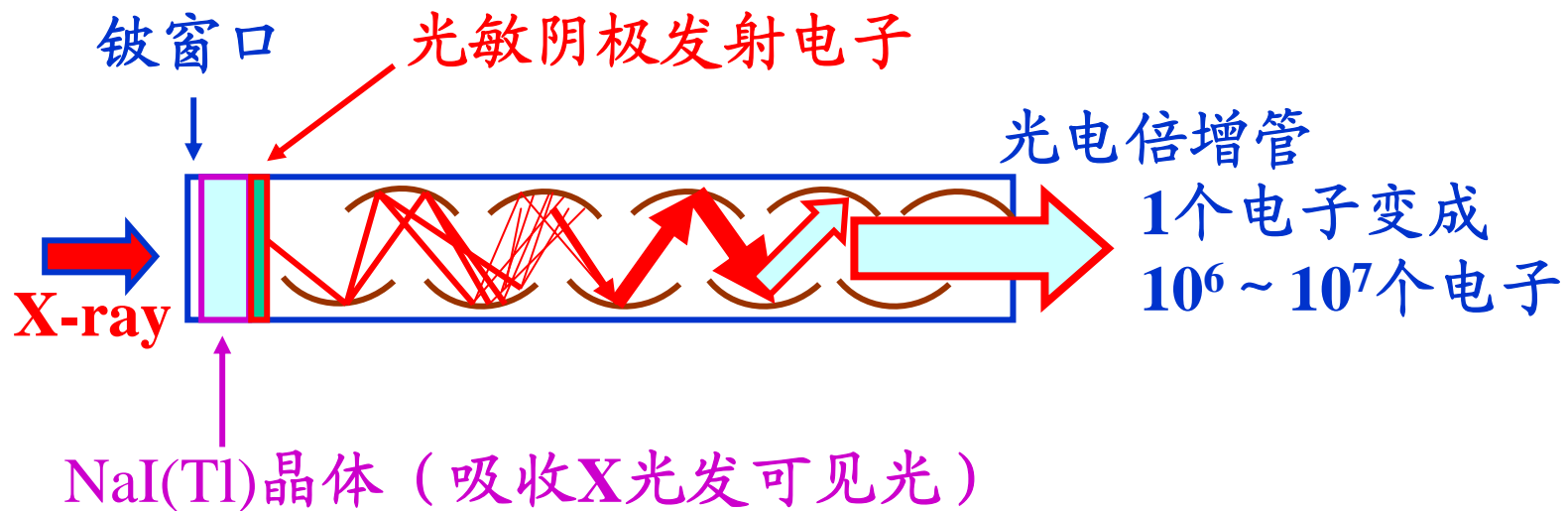
正比计数器
分辨率
为 $10^6/s$

- 正比计数器和盖革计数器的原理都是以气体电离为基础
- 正比计数器吸收一个光子只产生一个离子 - 电子柱;
- 而盖革计数器产生雪崩效应



闪烁计数器

闪烁计数器：利用X射线激发可见荧光，通过光电倍增管获得X射线强度信号



Si(Li)探测器

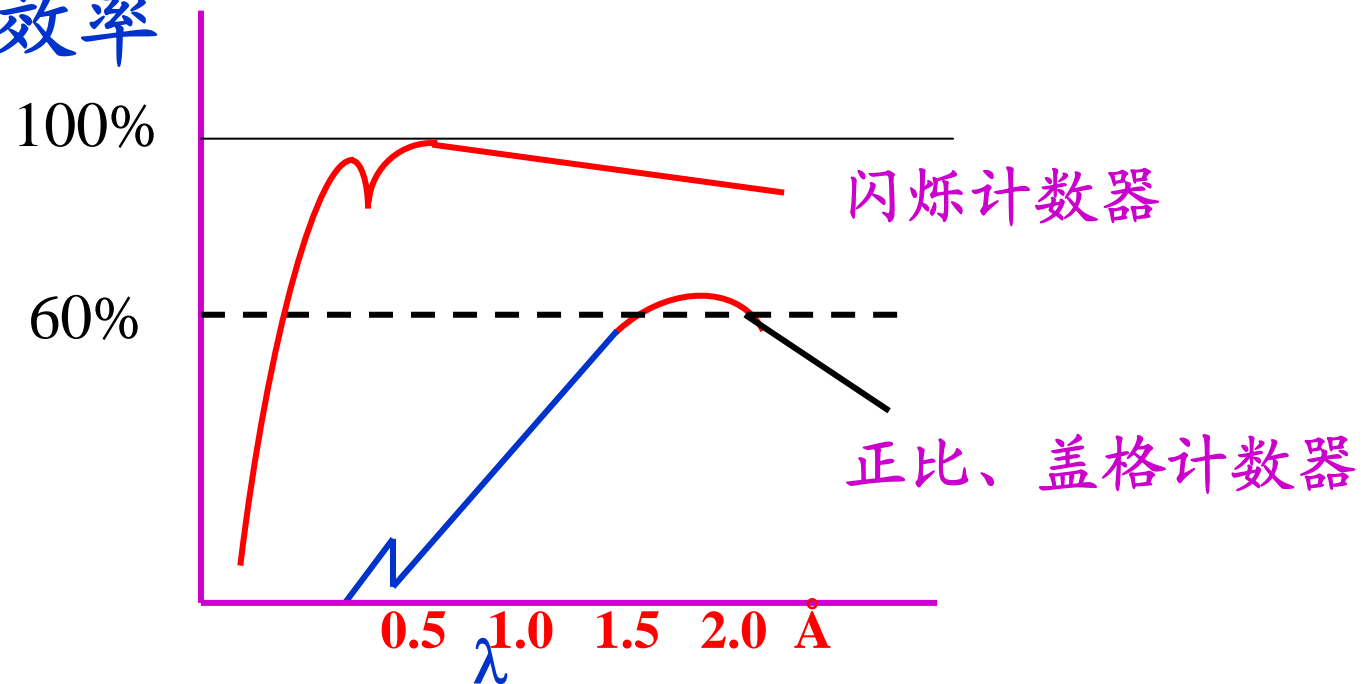
- 与前面讨论的探测器不同，Si(Li)探测器采用固体电离方式计数。
- X射线入射到Si(Li)中，产生电子-空穴对 (3.8eV)。形成电流和计数。(Cuk α 为 9000eV ,仅几分之一微秒完成计数)
- 特点能量分辨率高，运行成本也高(低温)



各种探测器性能比较

一个探测器的优劣一般用其探测效率、能量分辨率、噪声本底和抗漏计性能等来描述。

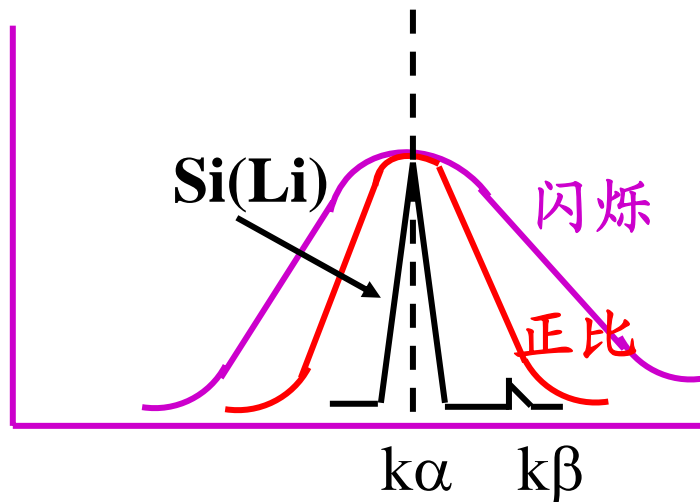
1、探测效率



Si (Li) 探测器效率亦非常高

各种探测器性能比较

2、能量分辨率（分辨X光子能量的能力）
= 峰的半高宽/平均脉冲幅度



探测器	半高宽	分辨率
闪烁:	3070eV	52%
正比:	1000eV	17%
Si(Li):	160eV	2.7%

可省去单色器

盖格计数器无所谓能量分辨率

各种探测器性能比较

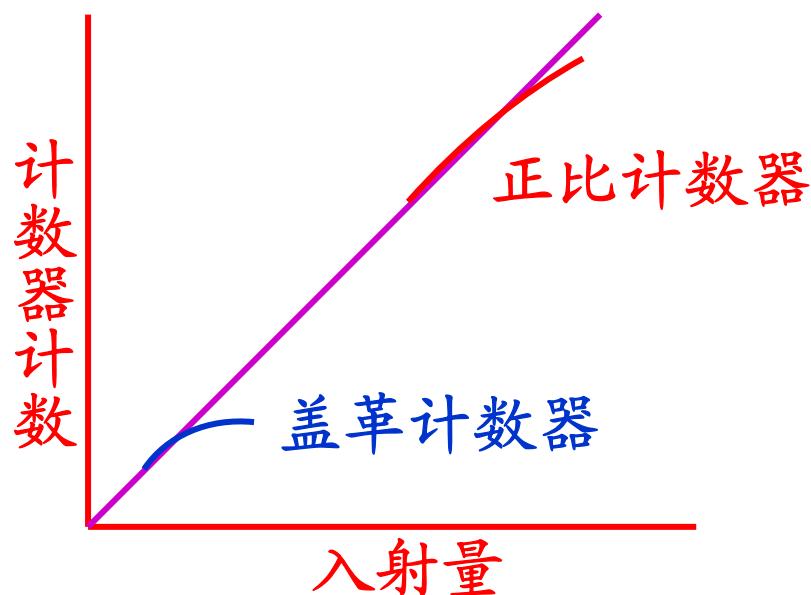
3、背景计数(无X-ray亦有计数)

现多采用单道脉冲高度分析器减背底
可达**2cps**

4、抗漏计性能

如闪烁计数器,X光子进入NaI晶体可在 10^{-11}s 内全部激发,但要退激发要 $1\mu\text{s}$, $1\mu\text{s}$ 内进入两个光子就不能分辨,产生漏计。

各种计数器中, Si(Li)抗漏计性能最好



衍射仪的控制、记录和数据处理系统

1、单道脉冲高度分析器

利用电子学原理，设定脉冲振幅的阈值（上下限）

— 只有特定能量的光子能通过 — 大大降低背底

2、定标器（计数器）

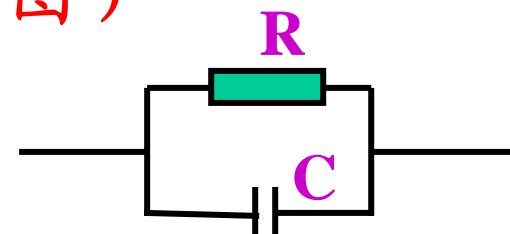
定标器又称计数器，它把预定时间内通过单道脉冲高度分析器的脉冲数用数码管显示出来，从而得到衍射线强度，在某些仪器上有定时计数和定数计时

衍射仪的控制、记录和数据处理系统

3、计数率计（为了快速得到衍射图）

电容两端的电压

为X射线计数的反应



$R - M\Omega$ $C - \mu F$ $RC - s(\text{秒})$

通常经 $1RC$ 时间，计数变化为63%； $4RC \rightarrow 99\%$

RC 太大 图形失真

RC 太小 图形波动太大

RC 为计数率计的时间常数（一般选 $1/10 \sim 10s$ ）

4、计算机联机运行、分析、检索

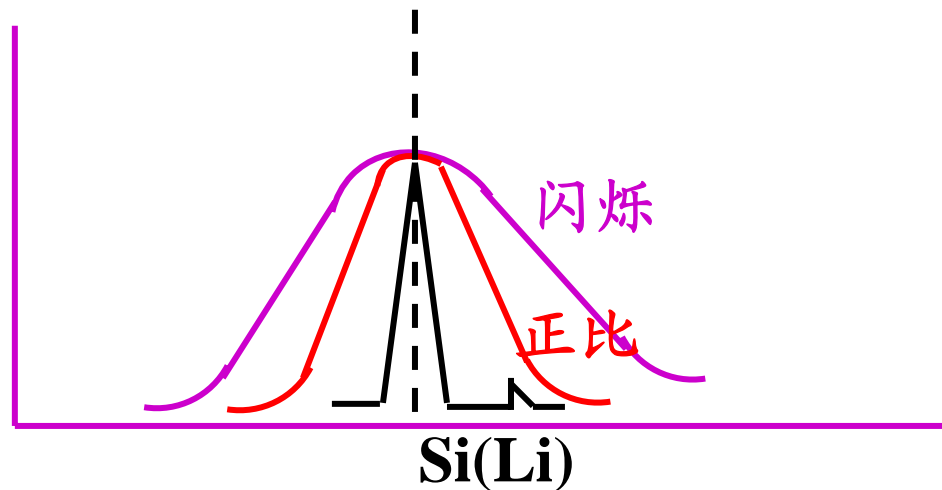
晶体单色器的使用

- 早期用滤片
- 现多用单色器

用的较多的为石墨单色器

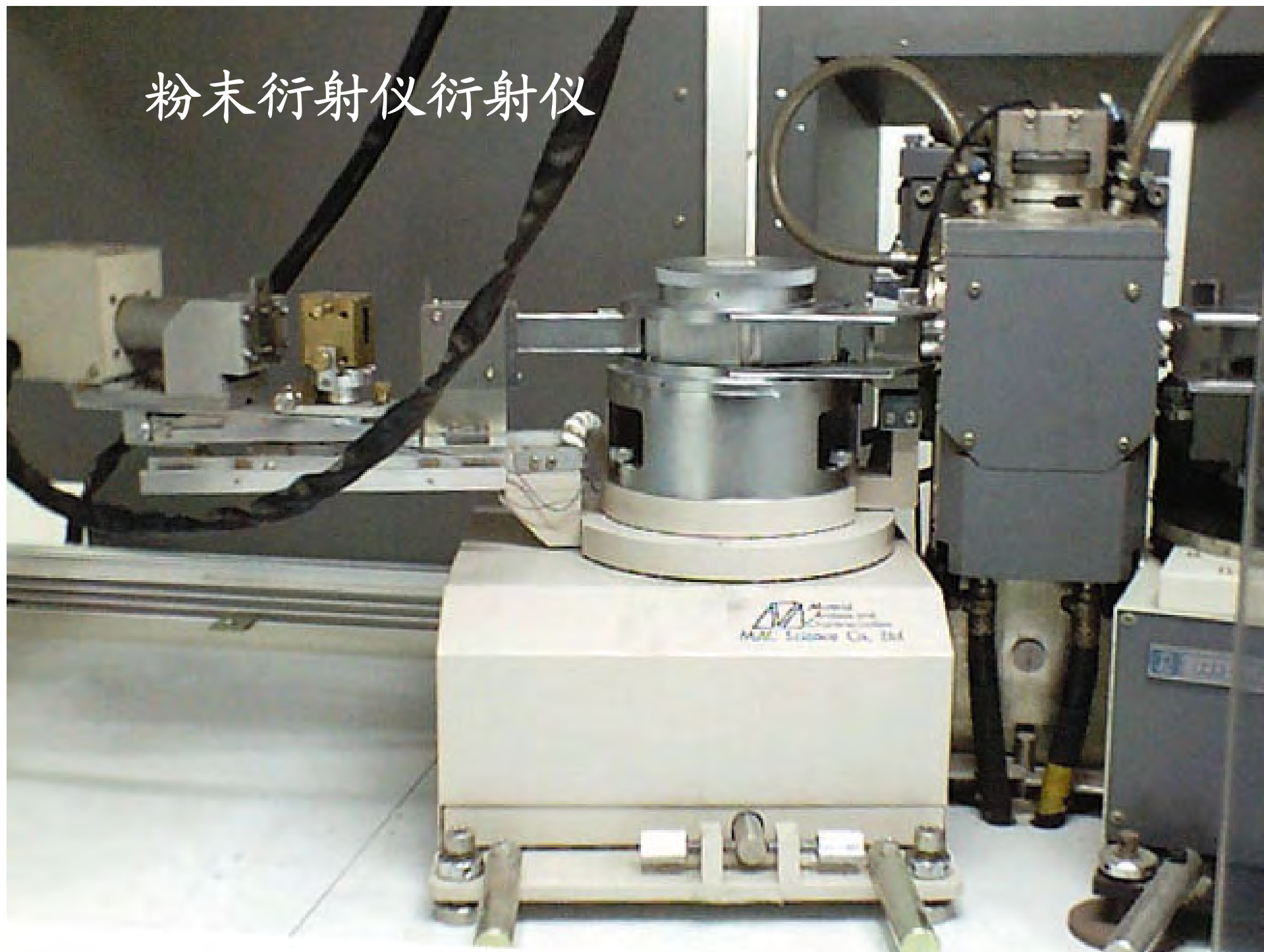
也用锗单色器（四晶单色器）

- 注意Si (Li) 探测器可不用单色器



下面介绍我们实验室的两种主要的衍射仪

粉末衍射仪衍射仪









D8 X射线衍射仪

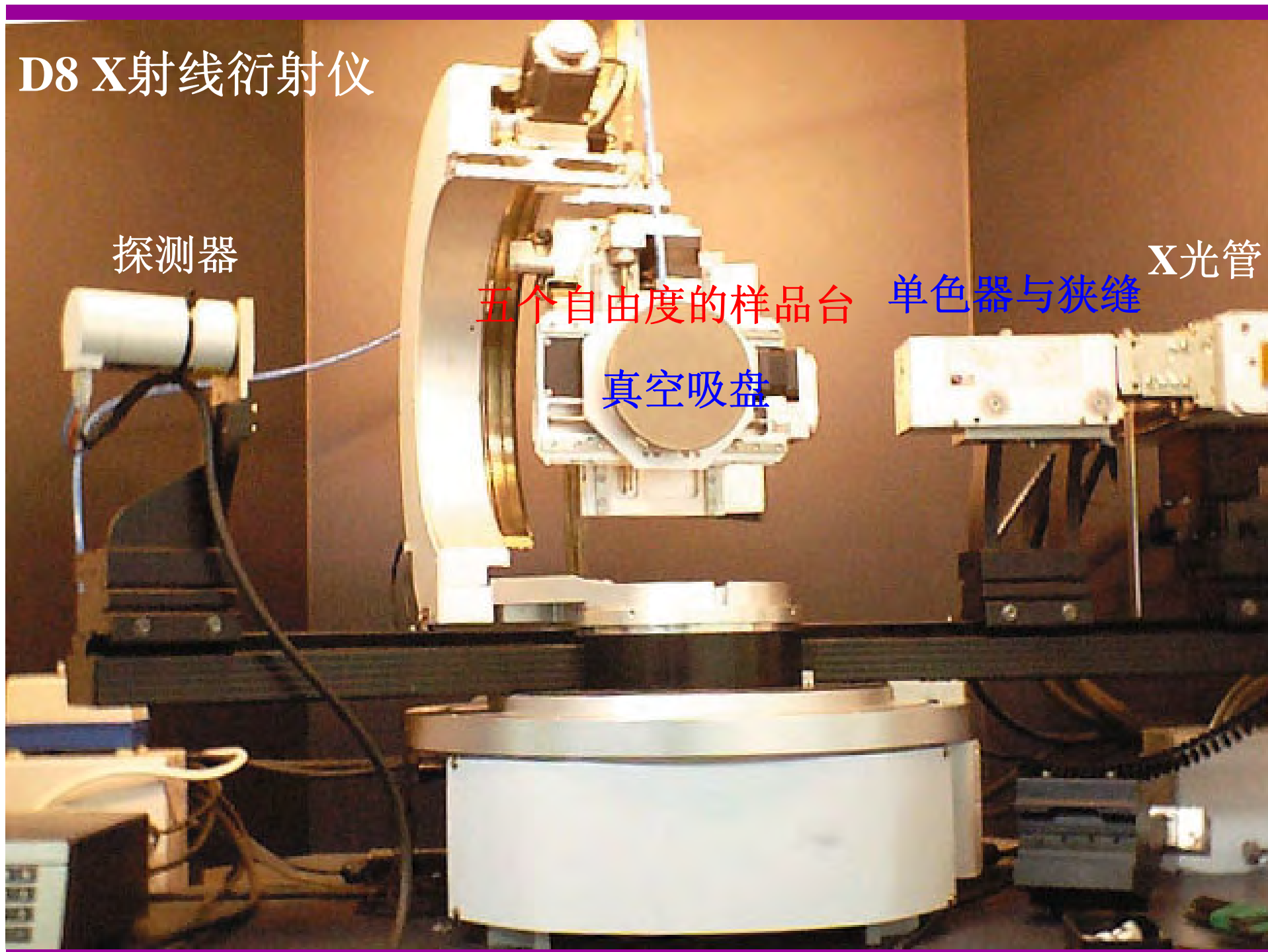
探测器

五个自由度的样品台

真空吸盘

单色器与狭缝

X光管



衍射图样的获得

(获得正确试样衍射信息 (θ 、I、线形))

- 试样制备的要求

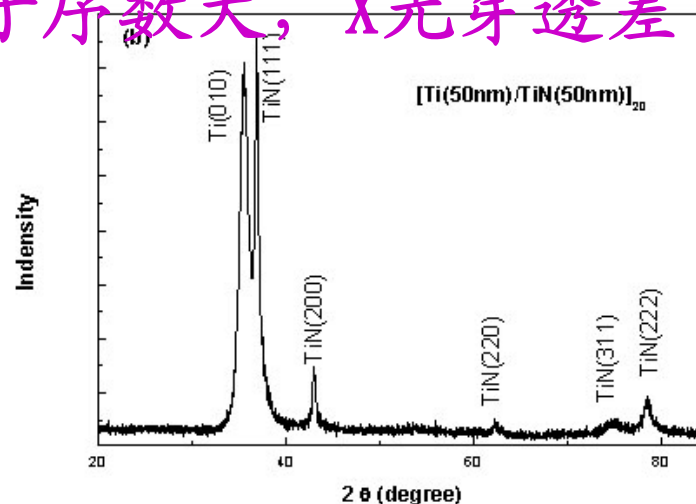
晶粒大小 (一般小于 $2\mu\text{m}$) ; 避免择优取向;

试样大小 (以最小 θ 角时 X 光全部照射到样品上为准)

试样的厚度与质量 (原子序数大, X 光穿透差)

- 衍射全图的获得

即获得衍射线强度随 2θ 角变化的规律



New Nd-rich carbides

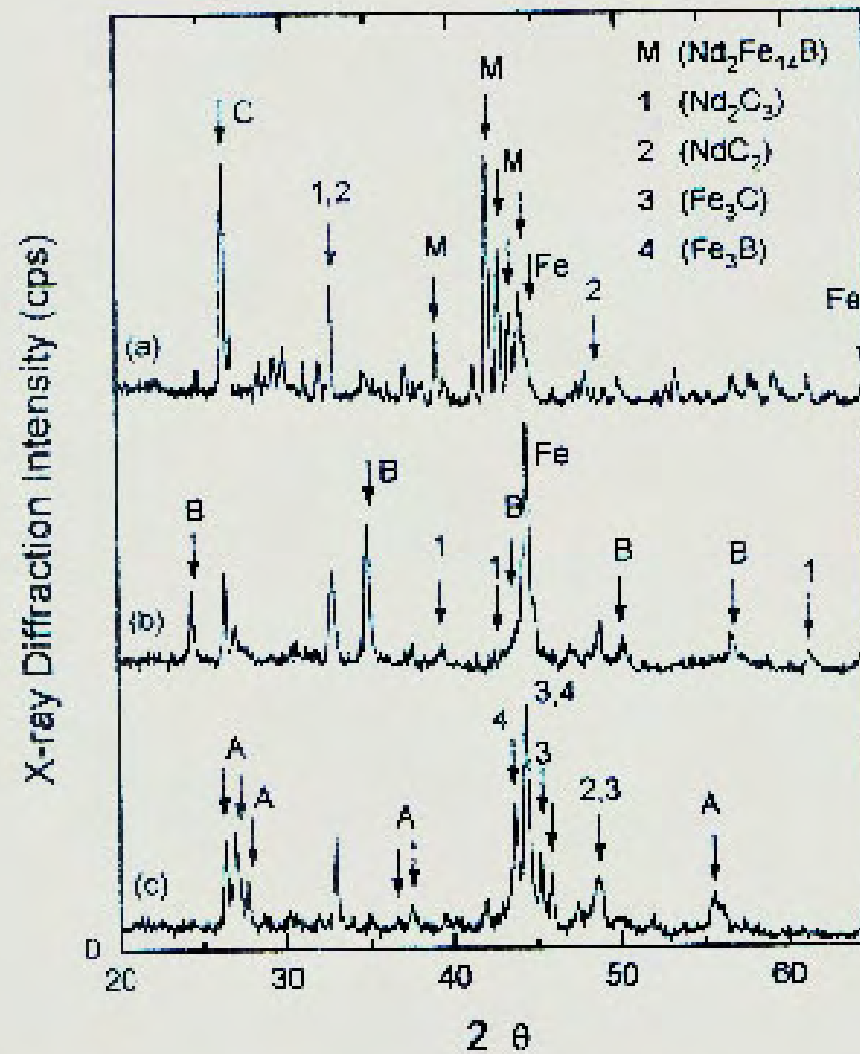


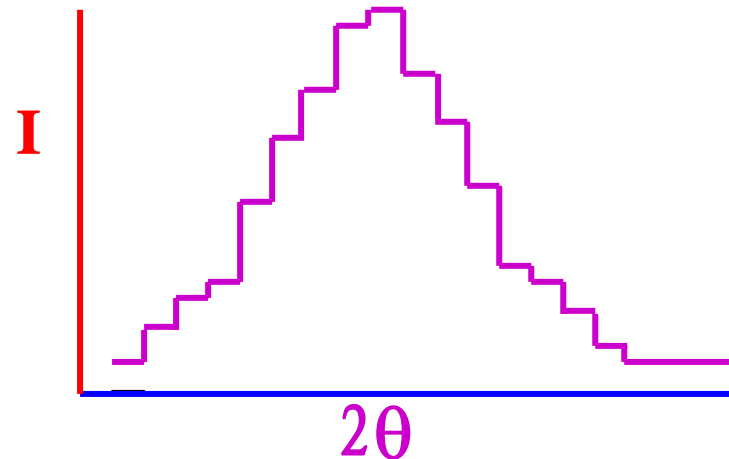
Figure 6. The x-ray diffraction patterns of the NdFeB + 10 wt% C samples, which were sintered at (a) 700, (b) 1000 and (c) 1050 °C respectively.

衍射图样的获得

- **单峰测试** (某些特殊场合需了解特定衍射线的精确信息，如应力测试、点阵参数精确测定等)

慢速连续扫描； θ 或 2θ 独立运动（薄膜等）；
步进法（每转动一 $\Delta\theta$ 停止并记录）

步进法的优点：没有滞后及平滑效应，分辨率高。
步进宽度和时间可根据衍射信号强弱和要求来确定



衍射信息的获得

- 从衍射获得材料信息：衍射线的线位（ 2θ ）、线强度（ I ）、线形（线宽 W ）

1、衍射线的线位

图形法（极大值、切线法、 $I_{1/2}$ 中点法）；

曲线近似法（用抛物线拟合衍射峰顶点）；

重心法

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta \cdot I d2\theta}{\int I d2\theta}$$

衍射信息的获得

2、衍射线的强度

峰高强度(准确度稍差, JCPDS卡为积分强度)

积分强度(称重法、积分仪、计算机处理)

$$I_{\text{积分}} = \int [I(2\theta) - I_{\text{背底}}(2\theta)] d2\theta = \sum_{i=1}^N (I_i - I_{i\text{背底}}) \cdot \Delta 2\theta$$

3、衍射线的宽度

半高宽; 积分宽度; 方差

$$B = \frac{1}{I_p} \int I(2\theta) d2\theta$$

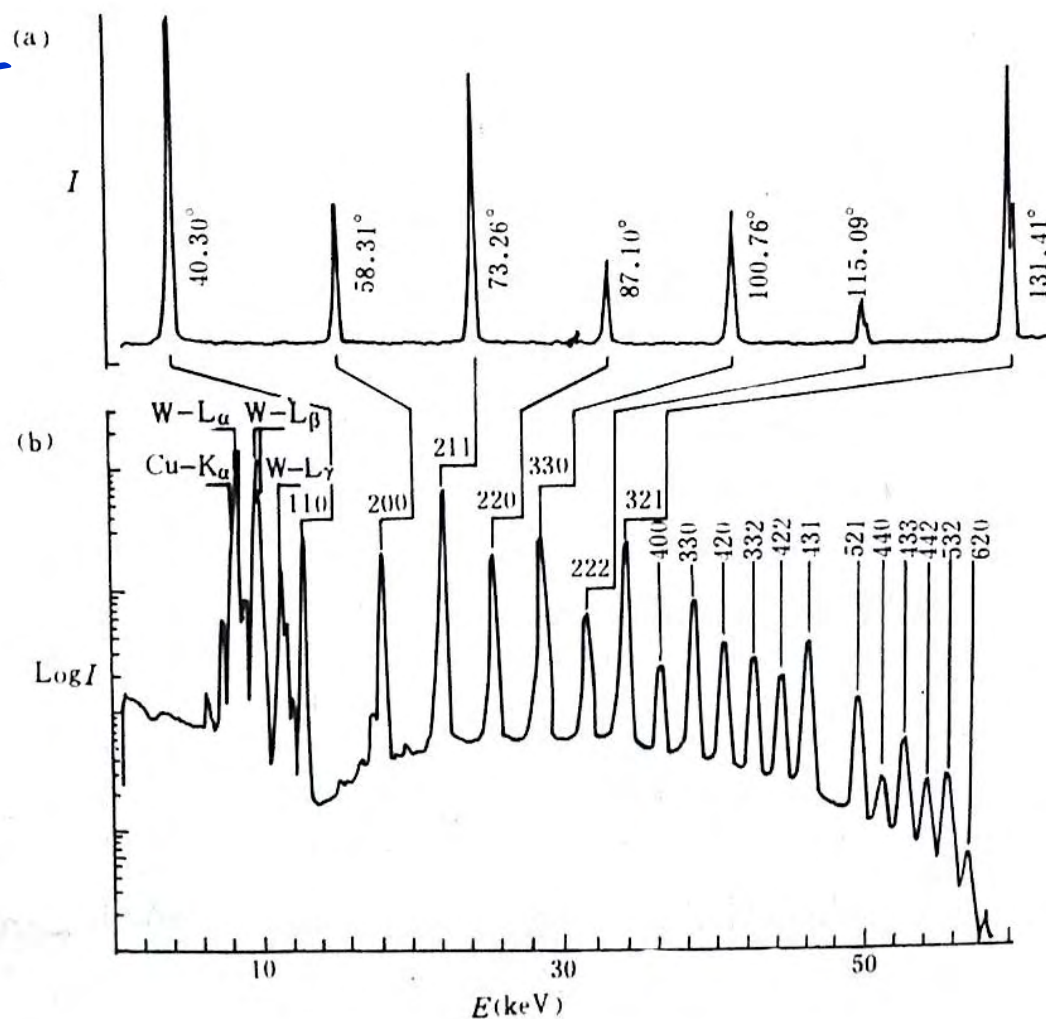
I_p 为峰高强度

$$\langle B \rangle = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d2\theta}{\int I(2\theta) d2\theta}$$

线形的重心

某些技术进展

- 能量色散衍射分析
- 位敏探测器
- 面探



衍射线的理论强度

- 前面已讨论过理想完整的小晶体的衍射强度

$$I_{\text{晶体}}(\vec{s}) = |F(\vec{s})|^2 L(\vec{s}) I_{\text{电子}}$$

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j e^{i2\pi\vec{s}\cdot\vec{r}_j} \quad \text{其中 } \vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$$

$$L(\vec{s}) \equiv \left| \sum_{mnp} e^{i2\pi\vec{s}\cdot\vec{R}_{mnp}} \right|^2$$

衍射线的理论强度

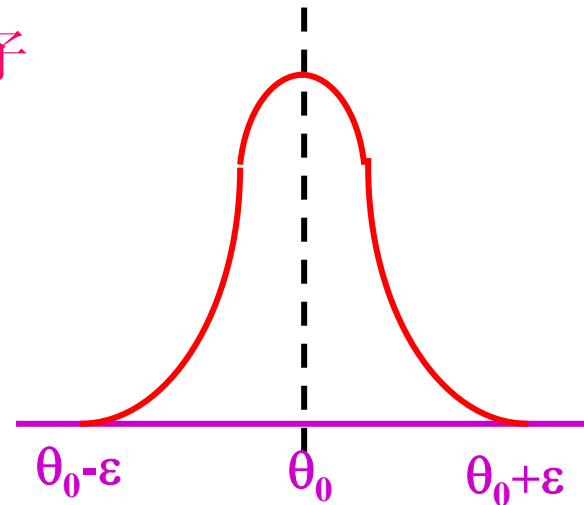
对于理想晶体，晶胞数为N的晶体hkl面的理论衍射强度为：

$$I_{\text{晶体}}(\vec{s}) = |F(\vec{s})|^2 N^2 I_{\text{电子}}$$

即只有在 θ_0 处才有衍射线，

实际衍射线均有一个绕 θ_0 的分布。

原因在于实际晶体不是理想和完整的。具有嵌镶结构，尺寸在 10^2nm 。



$$I_{\text{积}} = \int_{\theta_0 - \epsilon}^{\theta_0 + \epsilon} I(\theta) d\theta$$

衍射线的理论强度

这一章第一第二节讨论了实际小晶体和多晶体的衍射强度，主要是数学推导，选修，自学。

下面借用一下其结论，来讨论影响衍射理论强度的因素。

$$\begin{array}{l} \text{实际小晶体} \\ \text{积分衍射能力} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} I_{\text{积}} = I_0 Q \Delta V \\ Q = \frac{\lambda^3}{v_0^2} \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta} \cdot F^2 \end{array} \right.$$

$$\text{多晶体} \quad I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_0^2} \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F^2 PV$$

影响衍射线的理论强度的因素

📁 试验方法的影响--洛仑兹因素

洛仑兹因素依据试验布局与强度的定义不同而不同
如：假在准平行单色X光入射线中，绕 S_0 和S叉乘方

向转动的小晶体，其洛仑兹因素为 $1/\sin^2 2\theta$

准平行单色X光照射多晶体时，

洛仑兹因素为 $1/\sin^2 \theta \cdot \cos \theta$

一般将洛仑兹因素与电子散射的偏振因素合在一起
称之为角因素（因为随 θ 的变化 I 变化很大）

如：德拜法的角因素为
$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

衍射线的理论强度

📁 试样吸收的影响：柱状样品的吸收；板状样品的吸收；表面层效应

试样对X光的影响对衍射线的强度影响很大

$$A(\theta) = \frac{I'}{I} = \frac{\text{考虑吸收后的衍射强度}}{\text{未考虑吸收的衍射强度}}$$

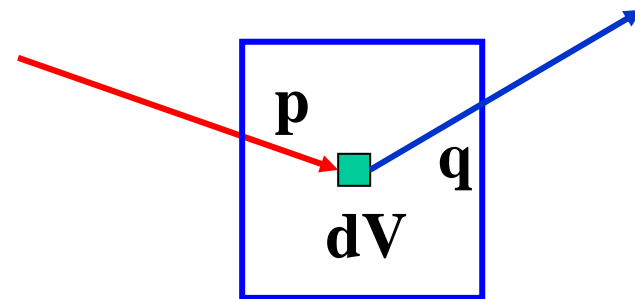
➤ 对于柱状或球状样品

$$dI' = QI_0 \exp[-\mu(p+q)]dV$$

$$I' = \int_V QI_0 \exp[-\mu(p+q)]dV$$

$$I = I_0 QV$$

$$\therefore \frac{I'}{I} = A(\theta) = \frac{1}{V} \int \exp[-\mu(p+q)]dV$$



衍射线的理论强度

➤ 对于板状样品

$$A(\theta) = \frac{1}{S_0} \int_0^t \exp[-\mu(p+q)] dV$$

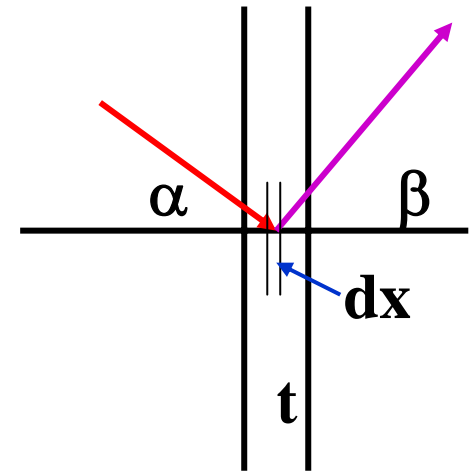
无限厚样品 $t > 3/\mu$ $A(\theta) = \frac{1}{2\mu}$

薄样品

$$A(\theta) = \frac{\cos \beta}{\mu(\cos \beta - \cos \alpha)} [\exp(-\mu t / \cos \beta) - \exp(-\mu t / \cos \alpha)]$$

当 $\alpha = \beta = \theta$ 设 $t' = t / \cos \theta$ 则 $A(\theta) = t' \exp(-\mu t')$

$t' = 1/\mu$ 时, $A(\theta)$ 有最大值, 即获得最佳衍射强度



衍射线的理论强度

📁 几种常见金属的最佳厚度 ($\frac{1}{\mu}$) 和无限厚度 $\frac{3}{\mu}$
()

对于 $\text{Mo} - \text{K}\alpha$ (0.711\AA) 和 $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ (1.542\AA)

Be 18.3 (54.9) 4.07(12.2)mm

Al 0.70(2.10) 0.80(2.28)mm

Cu 0.02(0.07) 0.02(0.06)mm

Pb 0.006(0.02) 0.004(0.01)mm

U 0.003(0.01) 0.002(0.005)mm
弹、星屏蔽

衍射线的理论强度

📁 表层效应 $\frac{I_t}{I_\infty} = 1 - \exp(-2\mu t / \sin \theta)$

📁 有效体积: $S_0/2\mu$

📁 晶体对称性的影响

(hkl) 立方晶系 $P = 48$, 三斜晶系 $P = 2$

📁 温度的影响

📁 晶体结构的影响

📁 消光的影响

📁 粉末法的积分强度与相对强度

衍射线的理论强度

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_0^2} \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F^2 PVA(\theta) e^{-2M}$$

$$I_{\text{相对}} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F^2 P$$

作业： p149, 1,8

p166, 编一个程序计算YBaCuO的理论强度

X射线衍射技术

第八讲

X光衍射线的线形分析及物相分析

X光衍射线的线形分析

从衍射获得材料信息：衍射线的线位 2θ 、强度 I 、
线形（宽） W

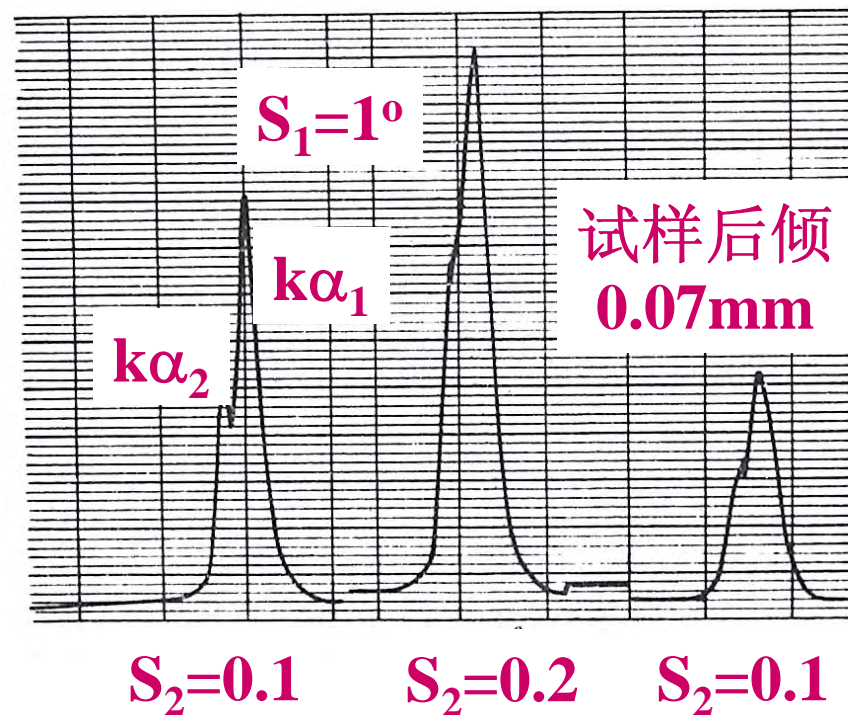
前面讨论了如何获得 2θ 、 I

今天来讨论一下线形（宽） W

实测线形与真实线形

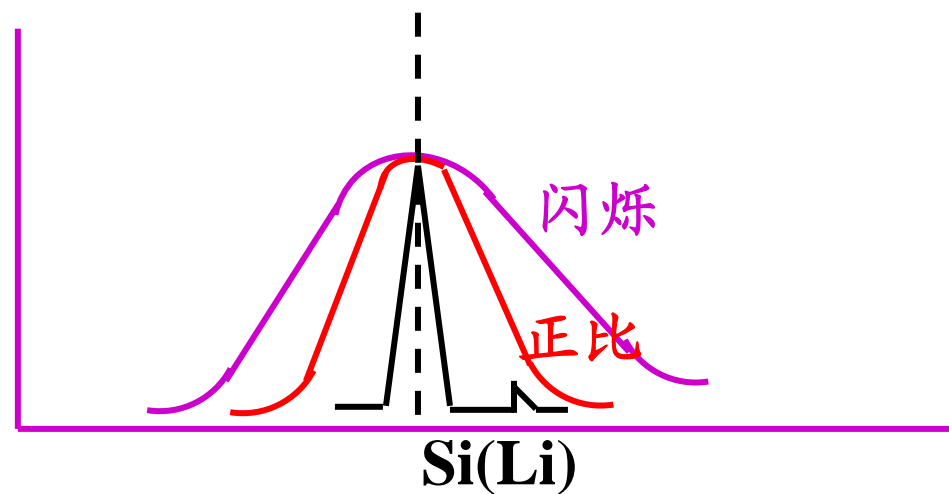
实测线形：用衍射仪直接
测量的线形

影响实测线形的因素：实
验条件， $K\alpha$ 双线，角因素



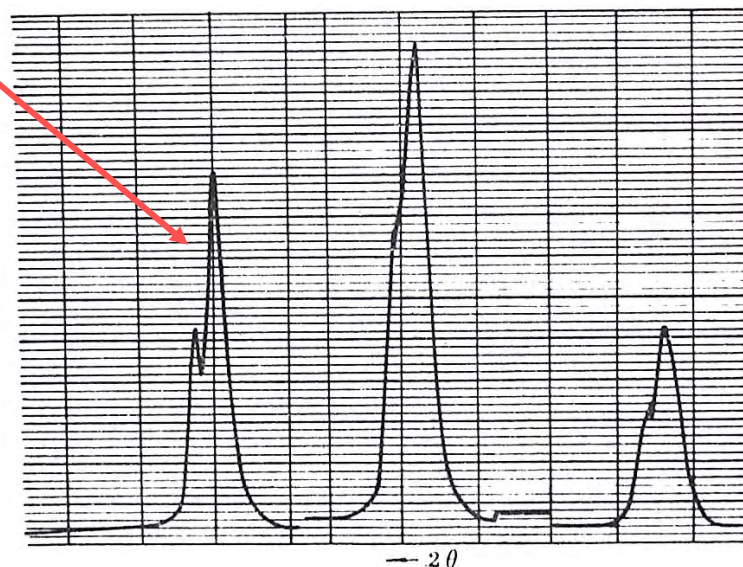
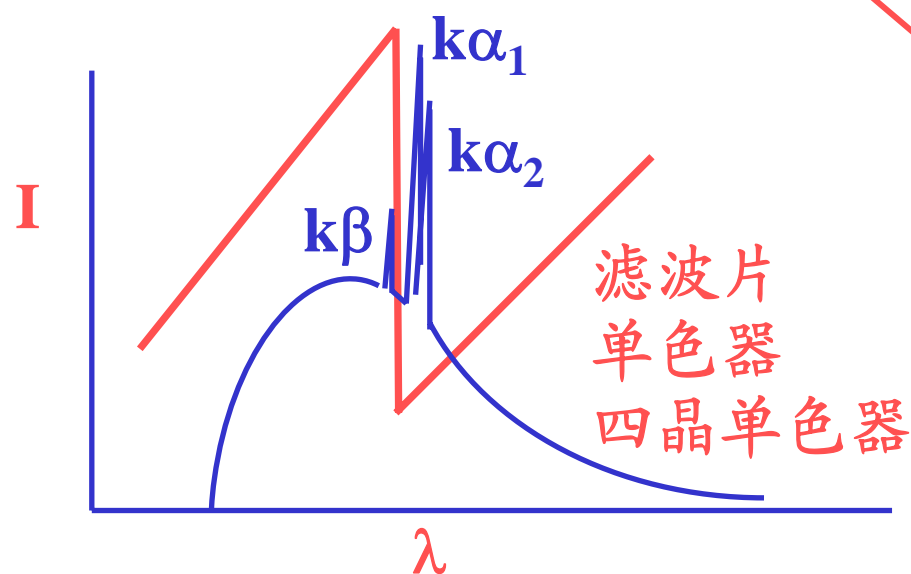
实验条件对线形的影响

- 狭缝
- 试样位置
- 探测器
- 即使使用相同的试验条件，不同的衍射仪获得的线形也不一定一样



$k\alpha$ 双线对线形的影响

- $k\alpha_1, k\alpha_2$ 波长相差甚少, 用实验手段将其分离有一定困难(可能即将成为历史), 两条线重合影响线形及其分析精度.



角因素对线形的影响

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R v_0^2} \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F^2 PVA(\theta) e^{-2M}$$

只要与 θ 角有关的因素都会影响X射线的线形

M与温度有关的常数 $M = K \cdot T \sin^2 \theta$

真实线形

所谓真实线形：能反映试样内部情况的线形。真实线形是由实测线形经过一系列各种因素校正后获得的线形。

当衍射线的宽度很小， $k\alpha$ 双线又能完全分离的情况下，也可以用实测线形代替真实线形。多数情况下，必须经过校正获得真实线形，才能获得试样的真实情况。

通常仅需要作一或两种校正，即可获得真实线形。

$k\alpha$ 双线的分离

$k\alpha$ 双线分离是真实线形不可缺少的重要步骤

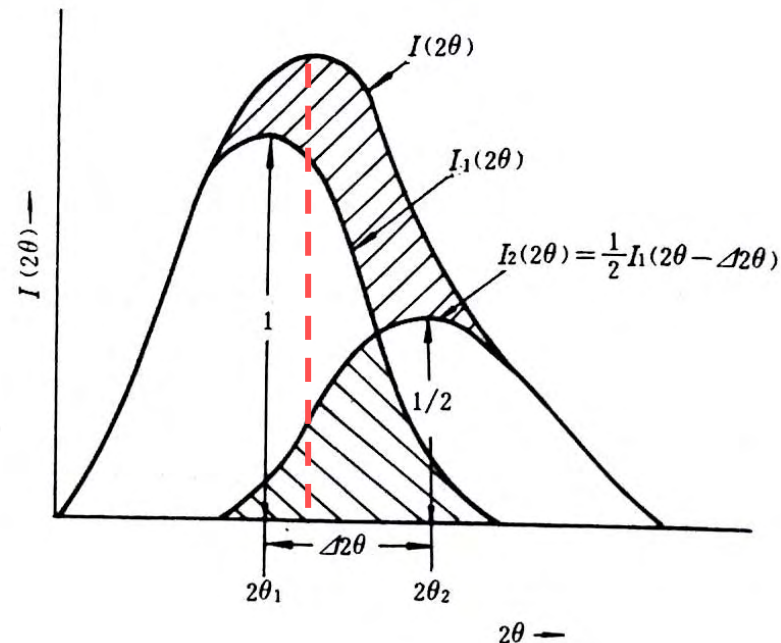
$k\alpha$ 双线分离的基础: $k\alpha_1$ 与 $k\alpha_2$ 分布一样,

$k\alpha_1$ 的强度是 $k\alpha_2$ 强度的2倍

$$I_2(2\theta) = \frac{1}{2} I_1(2\theta - \Delta 2\theta)$$

$$\begin{aligned} I(2\theta) &= I_1(2\theta) + I_2(2\theta) \\ &= I_1(2\theta) + \frac{1}{2} I_1(2\theta - \Delta 2\theta) \end{aligned}$$

$\Delta 2\theta$ 可以由 $k\alpha_1$ 与 $k\alpha_2$ 波长差和布拉格定律来计算出



k α 双线的分离

$$k\alpha_1 \quad 2d \sin \theta = \lambda$$

$$k\alpha_2 \quad 2d \sin(\theta + \Delta\theta) = \lambda + \Delta\lambda$$

$$\therefore \frac{\sin(\theta + \Delta\theta)}{\sin \theta} = \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda}$$

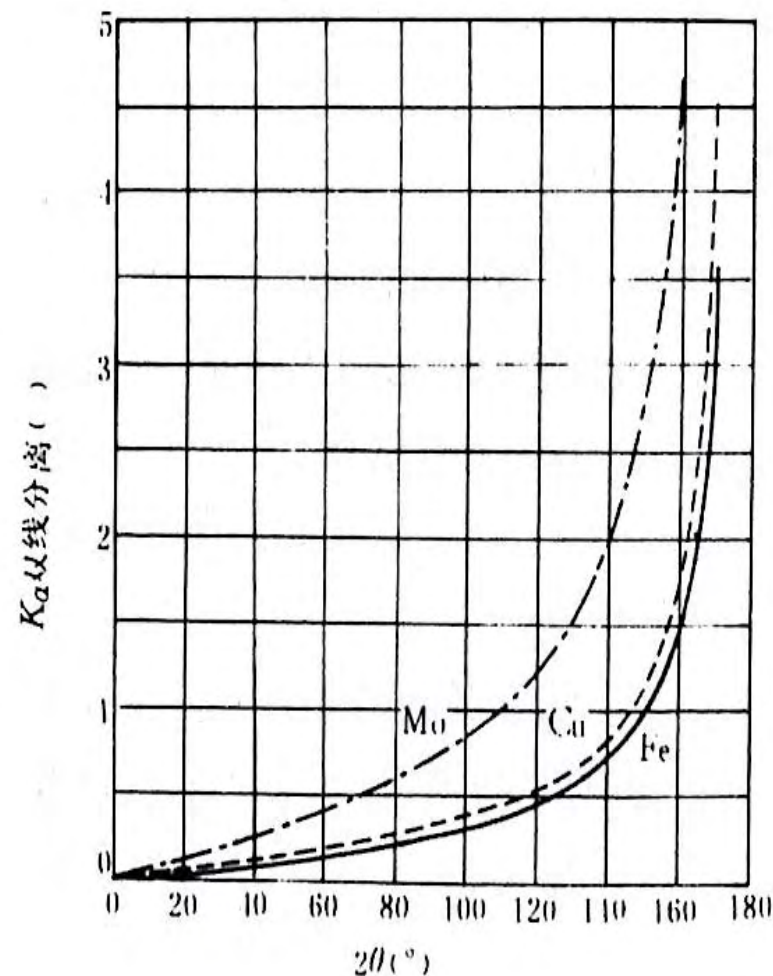
$$\frac{\sin \theta \cos \Delta\theta + \cos \theta \sin \Delta\theta}{\sin \theta} = \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta \rightarrow \Delta 2\theta = \frac{2\Delta\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta$$

$$\theta \uparrow \quad \Delta 2\theta \uparrow$$

$$\lambda \uparrow \quad \Delta 2\theta \downarrow$$

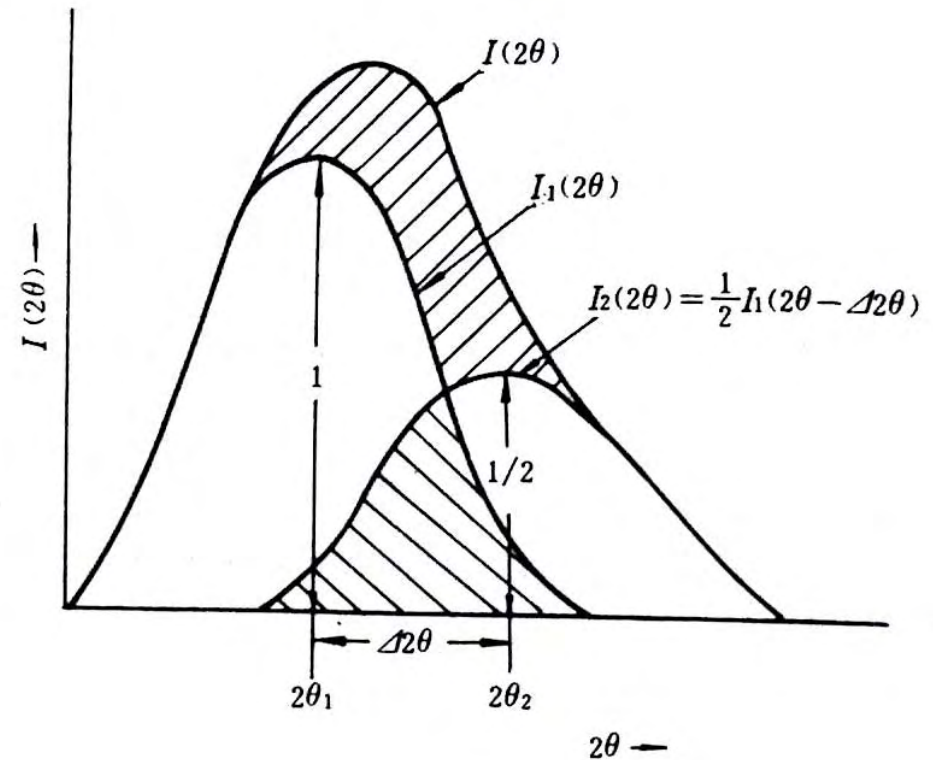
$$Z_{\text{靶}} \uparrow \quad \Delta 2\theta \uparrow$$



k α 双线的分离

图形分离法

- i. 已知晶体结构/点参
- ii. $2\theta_1$ $2\theta_2$ 不能确定
采用前述方法确定
 $\Delta 2\theta$



k α 双线的分离

Rachinger法 依据为:

将整个衍射线n等分
其中 $\Delta 2\theta$ 相当于为m等分

$$I^i = I_1^i + I_2^i = I_1^i + \frac{1}{2} I_1^{i-m}$$

$$I_1^i = I^i - \frac{1}{2} I_1^{i-m}$$

如果 $n = 20$ $m = 4$

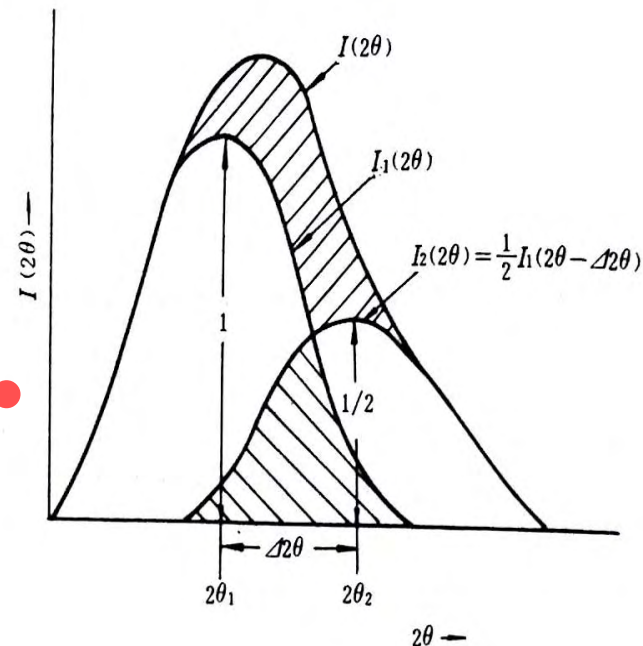
$$I_1^1 = I^1 \quad I_1^2 = I^2 \quad I_1^3 = I^3 \quad I_1^4 = I^4$$

$$I_1^5 = I^5 - \frac{1}{2} I_1^1 \quad I_1^6 = I^6 - \frac{1}{2} I_1^2 \quad \dots$$

$$I_1^{20} = I^{20} - \frac{1}{2} I_1^{16}$$

列表或作图即可获得各自的线形

$$\begin{aligned} I_2(2\theta) &= \frac{1}{2} I_1(2\theta - \Delta 2\theta) \\ I(2\theta) &= I_1(2\theta) + I_2(2\theta) \\ &= I_1(2\theta) + \frac{1}{2} I_1(2\theta - 2\theta) \end{aligned}$$



k α 双线的分离

付里叶级数分离法

任何满足**Dirichlet**条件的函数都可以描述为三角函数

$$I(2\theta) = \frac{A_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \cos(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta) + B_n \sin(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta)]$$

$$I_1(2\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} [a_n \cos(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta) + b_n \sin(\frac{2\pi n}{2N} 2\theta)]$$

利用计算机可方便的计算出k α 双线各自的线形

吸收、温度和角因素的校正

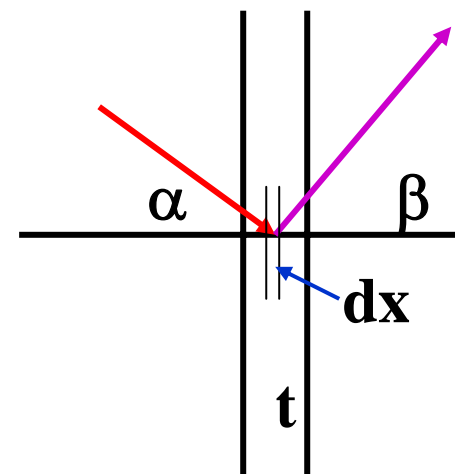
- 吸收因素的校正

试样表面与衍射面的夹角

$$A(\theta) = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\sin \beta}{\sin \alpha + \sin \beta} \right) = \frac{1}{2\mu} (1 - \text{tg } \varphi \text{ctg } \theta)$$

当 $\alpha = \beta = \theta$ 时 $A(\theta) = \frac{1}{2\mu}$

此时与 θ 无关, 无需校正



- 温度因素的校正

- 洛伦兹——偏振因素的影响

物相分析

物相分析：定性分析和定量分析

首先讨论定性分析

定性分析的目的：判断试样的物相组成，
如判断淬火钢中是否有残余奥氏体存在；
判断微量氧或碳的进入是否会在NdFeB合金
中形成新相；
在Fe-Cu, Fe-Pd多层膜中是否形成fccFe相。

物相分析

各种物相都有自己特定的粉末衍射图样。衍射线方向(θ)取决于晶胞的大小,衍射线的强度取决于晶胞的内容。各种物相的晶胞大小和内容都不一样,这就是物相定性分析的基础。

定性分析的**基本方法**: 与已知进行比较

物相分析

- 相分析与化学分析不同, 化学分析主要研究成分, 但对材料而言, 成分相同, 其结构可不同。
- 如: 马氏体与奥氏体
 bcc Ti 和 hcp Ti
 石英 (**SiO₂**) 有六种不同的晶体结构 (水热法生长)
- 化学分析和相分析不能相互替代, 可以相互补充。

定性分析的方法:

- 早期方法: 将试样的德拜照片与已知照片比较
 看似简单, 局限很大
- 目前大量应用的是粉末衍射卡片库, 包括各种已知晶体的卡片, 列出了衍射图的各种基本数据。

物相分析（定性分析）

- 衍射卡片的收集:

1930s首先由Hannwalt及其协作者开始的约1000张，
后由美国材料试验协会（ASTM）接管；

1941年首次出版了1300种物质的ASTM粉末衍射卡；

1956年出版了6000种卡片，称ASTM卡；

1969年起改由粉末衍射标准联合委员会（JCPDS）负责，称PDF卡；

1977年达4万张，现在已有50组衍射卡；

为便于利用，出版了几种检索手册

衍射卡片内容

可靠性四档

★ i O C

21-1276 卡片编号

面间距最大的衍射线

d	3.25	1.69	2.49	3.25	(TiO ₂)6T	化学式	★
1/I ₁	100	60	50	100	Titanium Oxide	化学名称	(Rutile)矿物学名称
Kad. CuK _{α1} λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cut off 1/I ₁ Diffractometer 1/I _{cor.} = 2.4 Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7, 83 (1969)					试验条件		
Sys. Tetragonal S. G. P42/mnm (136) a ₀ 4.5933 b ₀ c ₀ 2.9592 A C 0.6442 α β γ Z 2 D _x 4.250 Ref. Ibid.					晶体学数据		
εα nωβ εγ Sign 2V D mp Color Ref.					光学性质		
No impurity over 0.001% Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Pattern at 25°C. Internal standard, W. Two other polymorphs anatase (tetragonal)and brookite (orthorhombic) converted to rutile on heating above 700°C. Merck Index, 8th Ed., p. 1054					试样来源		
					dA	1/I ₁	hkl
					3.247	100	110
					2.487	50	101
					2.297	20	200
					2.188	25	111
					2.054	10	210
					1.6874	60	211
					1.6237	20	220
					1.0425	6	411
					1.0364	6	312
					1.0271	4	420
					0.9703	2	421
					0.9644	2	103
					0.9438	2	113
					0.9072	4	402
					晶体中原子数目（晶体结构） C简单立方、B体心立方、F面心立方、T简单正方、U体心正交、R简单菱形、H简单六方、O简单正交、P体心正交、Q底心正交、S面心正交、M简单单斜、N底心单斜、Z简单三斜		
					1.0936	8	222
					1.0827	4	330

晶体中原子数目 (晶体结构)

C简单立方、B体心立方、F面心立方、T简单正方、U体心正交、R简单菱形、H简单六方、O简单正交、P体心正交、Q底心正交、S面心正交、M简单单斜、N底心单斜、Z简单三斜

物相分析(PDF卡片)

PDF检索手册

戴维字母索引 (按物质化学名称英文字母顺序排列)

Titanium Oxide:/Rutile Syn (TiO₂)6T 3.25x 1.69₆

2.49₅ 21-1276 3.40

英文名称/矿物学名称, 化学式, 三强线晶面间距, 卡片号, 参比强度 (与等量 α -Al₂O₃ 1:1混合, 最强线强度比) (1954年前无参比强度, 后曾为缩微胶片号)

哈氏数字检索手册 (按强线d值排列, 45组)

2.53x 2.49₅ 1.69₆ 2.19₃ 1.62₂ 1.36₂ 1.35₁ 0.82₁ TiO₂ 21-1276 3.40

物相定性分析

- 数字索引法
 - 获得实验的衍射图形
 - 计算d值和测定 I/I_1
 - 检索卡片
- 字母索引法
 - 找出所有元素的组合可能形成的相的卡片进行比较
- 新相结构的判断

物相定性分析 — 新相结构的判断

- 计算m值

m=1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17 (除7, 15外所有数) 简单立方

m=2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 体心立方

m=3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20, 24, 面心立方

m=3, 8, 11, 16, 19, 金刚石结构

m=2:1 为主 四方结构

m=3:1 为主 六方结构

物相定量分析

定量分析的目的：确定多相混合物各相的含量

定量分析的基础：单相试样衍射线积分强度：

$$I = \frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R v_0^2} \cdot \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 F^2 \cdot (LP) PT \frac{S_0}{2 \mu}$$

对于双相混合物

$$I_\alpha = \frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R v_\alpha^2} \cdot \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 [F^2 \cdot (LP) PT]_\alpha \frac{c_\alpha S_0}{2 \mu}$$

$$I_\beta = \frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R v_\beta^2} \cdot \left(\frac{e^2}{m c^2} \right)^2 [F^2 \cdot (LP) PT]_\beta \frac{c_\beta S_0}{2 \mu}$$

混合物的吸收系数



物相定量分析

- 定量分析与定性分析不同，定量分析关心的不是整个衍射图，而是试样中各物相某条衍射线的强度。
- 所以选择衍射线时，强度应尽量高，分离情况要好。
- 试样准备时，各相的颗粒要足够细，强度测量要尽量准。

物相定量分析

- 外标法：以外部试样为标样（通常为纯的待测物质）

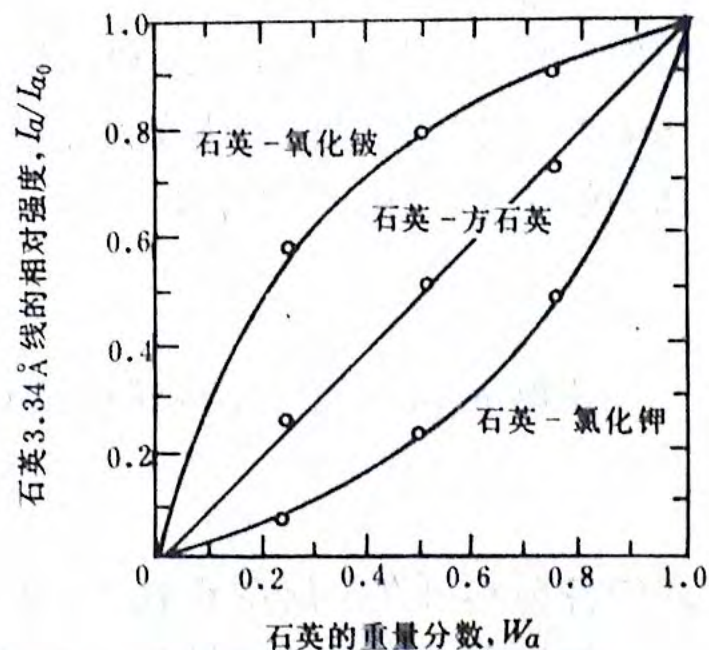
$$I_{\alpha} = k \frac{c_{\alpha}}{\mu} \quad \mu = \sum \mu_i c_i / \sum c_i$$

$$c_{\alpha} = \frac{w_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} / \sum \frac{w_i}{\rho_i} \quad \mu^* = \mu / \rho$$

$$I_{\alpha} = k \frac{w_{\alpha}}{\rho_{\alpha} \mu^{\alpha}} \quad I_{\alpha_0} = k \frac{1}{\rho_{\alpha} \mu^{\alpha}}$$

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha_0}} = \frac{\mu_{\alpha}^*}{\mu^*} w_{\alpha}$$

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha_0}} = \frac{w_{\alpha} \mu_{\alpha}^*}{w_{\alpha} (\mu_{\alpha}^* - \mu_{\beta}^*) + \mu_{\beta}^*} = f(w_{\alpha})$$



所以只要测 I_{α}/I_{α_0} 和已知工作曲线即可进行定量分析

物相定量分析

- 内标法：在试样中加入一定量的标准物质

$$\frac{I_{\alpha}}{I_s} = k \cdot \frac{w'_{\alpha}}{w_s}$$

k的获得：1. 已知成分；2. 参比强度

3. 理论计算： $k = \frac{I_{\alpha}/I_c}{I_s/I_c}$

$$k = \left(\frac{v_s^2}{v_{\alpha}^2} \right) \frac{[F^2 \cdot (LP)P]_{\alpha}}{[F^2 \cdot (LP)P]_{\beta}} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_{\alpha}} \right)$$

物相定量分析

- 自标法：用试样内部物相为标样

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} = k \cdot \frac{w_{\alpha}}{w_{\beta}} \quad \frac{I_i}{I_n} = k_i \cdot \frac{w_i}{w_n} \quad i = 1, 2, \dots$$

$$w_j = \left(\frac{w_n}{I_n} \right) \cdot \frac{I_j}{k_j}$$

$$\sum_{j=1}^n w_j = 1 \quad w_j = \frac{I_j}{k_j \sum_{j=1}^n \left(\frac{I_j}{k_j} \right)}$$

X射线衍射技术

第九讲

精确测定点阵常数

精确测定点阵常数

- 一般原理

任何晶体物质，在一定的状态下都有确定的晶体结构和点阵参数。

点阵参数随晶体成分、外界条件（ T 、 P ）的变化而变化

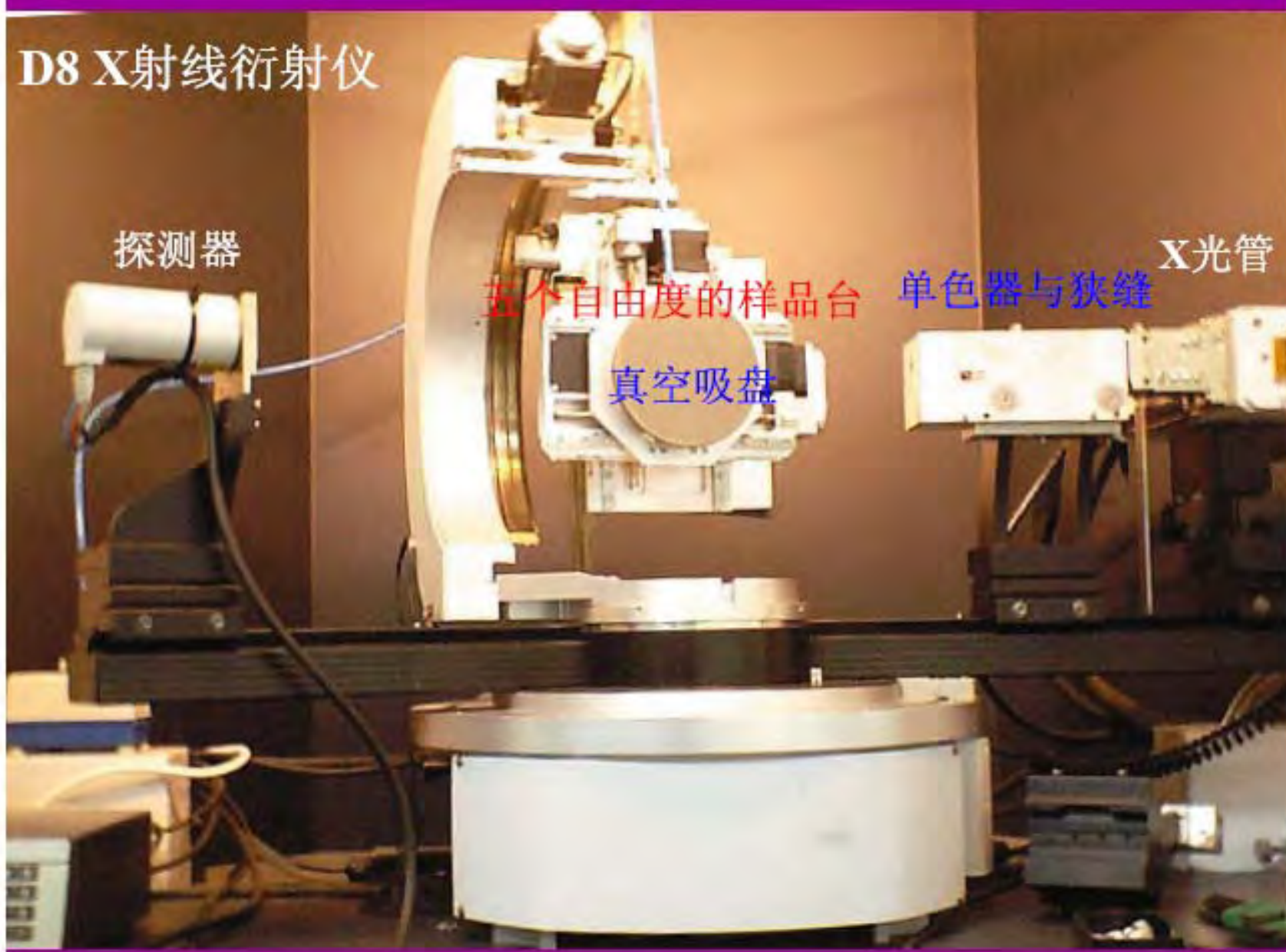
所以，可以通过点阵参数的测定来研究相变过程，如测定固溶体的晶体类型与成分、相图中的相界、膨胀系数、密度等。

实际点阵参数变化量很小——精确测定。

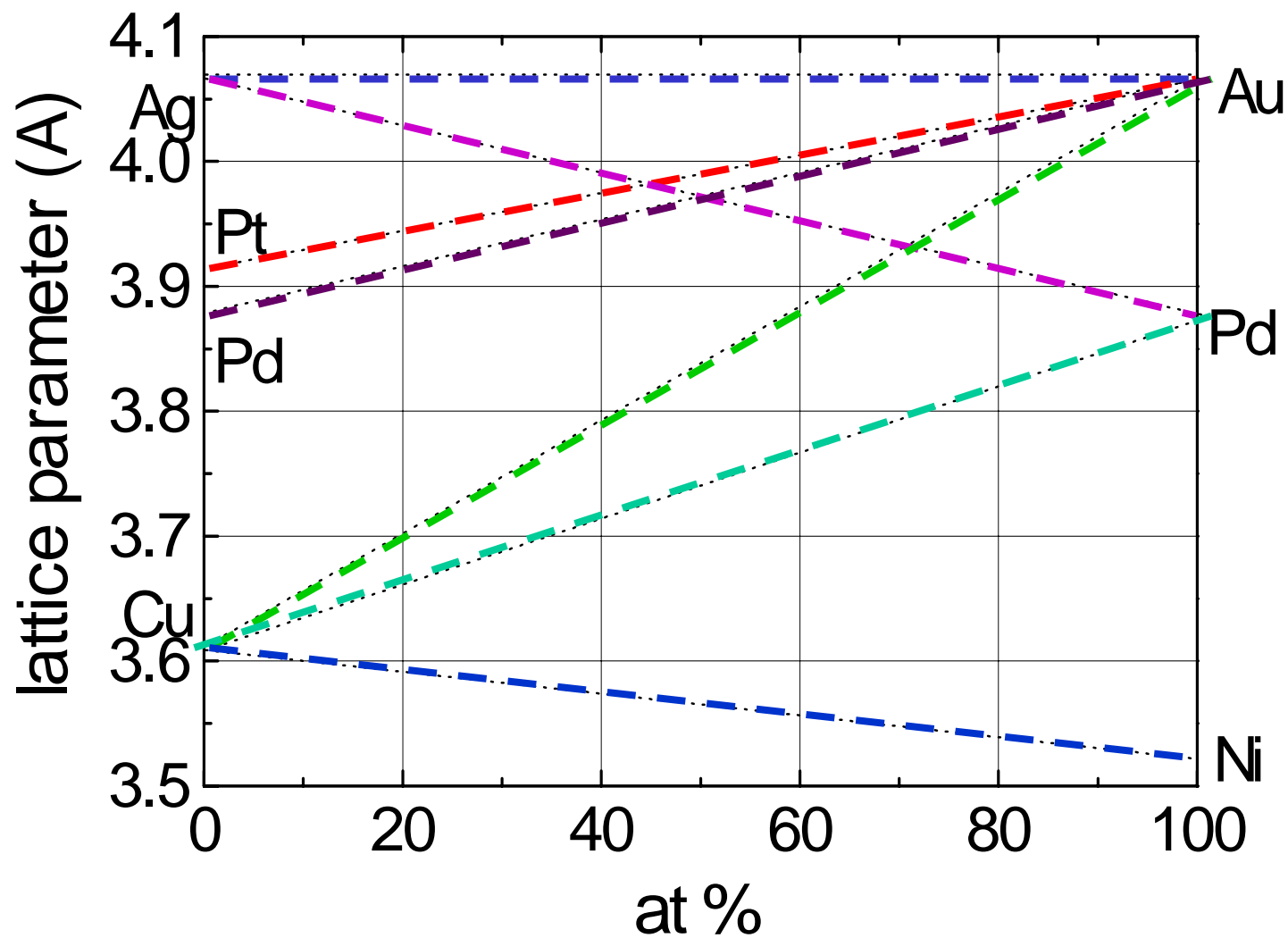
确定精确度的要求

- 一般情况，工作性质不同，对点阵参数测量的精度要求也不同，而且可以差别很大。例如，在研究固熔体成分与点阵参数的关系时，只要求能判断点阵参数的变化量约为 0.01nm 。但很多场合要求精度达到 0.001nm ,甚至 0.0001nm 。
- 随着精度要求的提高，工作难度也增加。
- 对于现代衍射仪，只要仪器状态调整好，试样又较规范，认真操作精度达到 0.001nm 是可能的，但要达到 0.0001nm 有一定困难，(近两年也已可能)。

D8 X射线衍射仪



确定精确度的要求



确定精确度的要求

- 目前公认硅点阵参数测量精度
- 多晶硅 $a = 5.43085 \pm 20 \text{Å}$
(衍射仪、长狭缝)
- 多晶硅 $a = 5.43085 \pm 3 \text{Å}$
- 单晶硅 $a = 5.43106 \pm 1 \text{Å}$
(衍射仪、0.2mm点光源)

点阵常数的精确测定

用X光测定晶体的点阵参数是一种间接方法。

其试验依据为衍射线 2θ ；利用布拉格公式和各种晶系的面间距公式计算出点阵参数。

一般来讲，利用多晶体的任何一衍射线均可计算出点阵参数；

实际上，每条衍射线计算出的点阵参数各不相同，到底哪条线确定的点阵参数是真实的（或接近真实的）？

点阵常数的精确测定

(高角度线的选用)

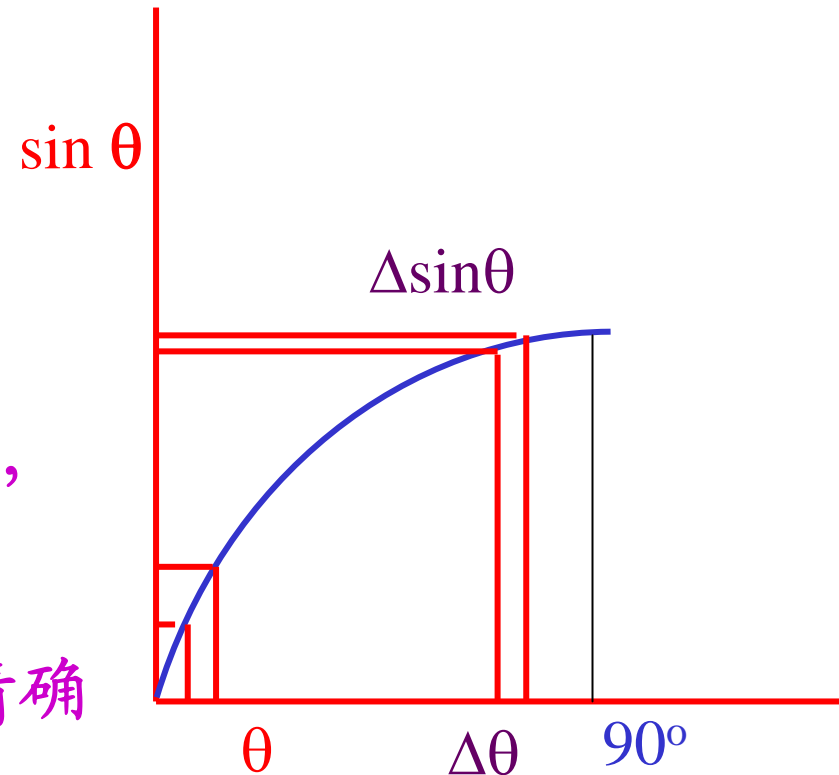
根据布拉格方程

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

对于特定辐射, λ 一定;

d 的精度取决于 $\sin\theta$ 的精度,
而不是 θ 的精度。

可以看出, θ 越高, d 越精确



点阵常数的精确测定

(高角度线的选用)

从数学出发, 也可以获得上述结论

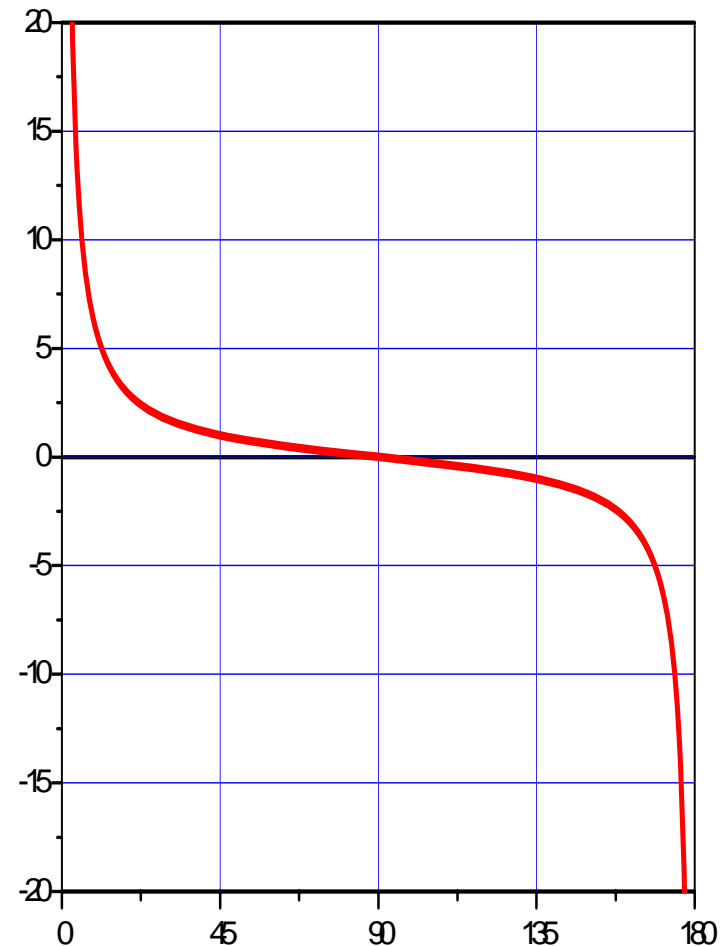
$$2d \sin \theta = \lambda \quad \text{求微分}$$

$$\Delta \lambda = 2 \sin \theta \cdot \Delta d + 2d \cos \theta \cdot \Delta \theta$$

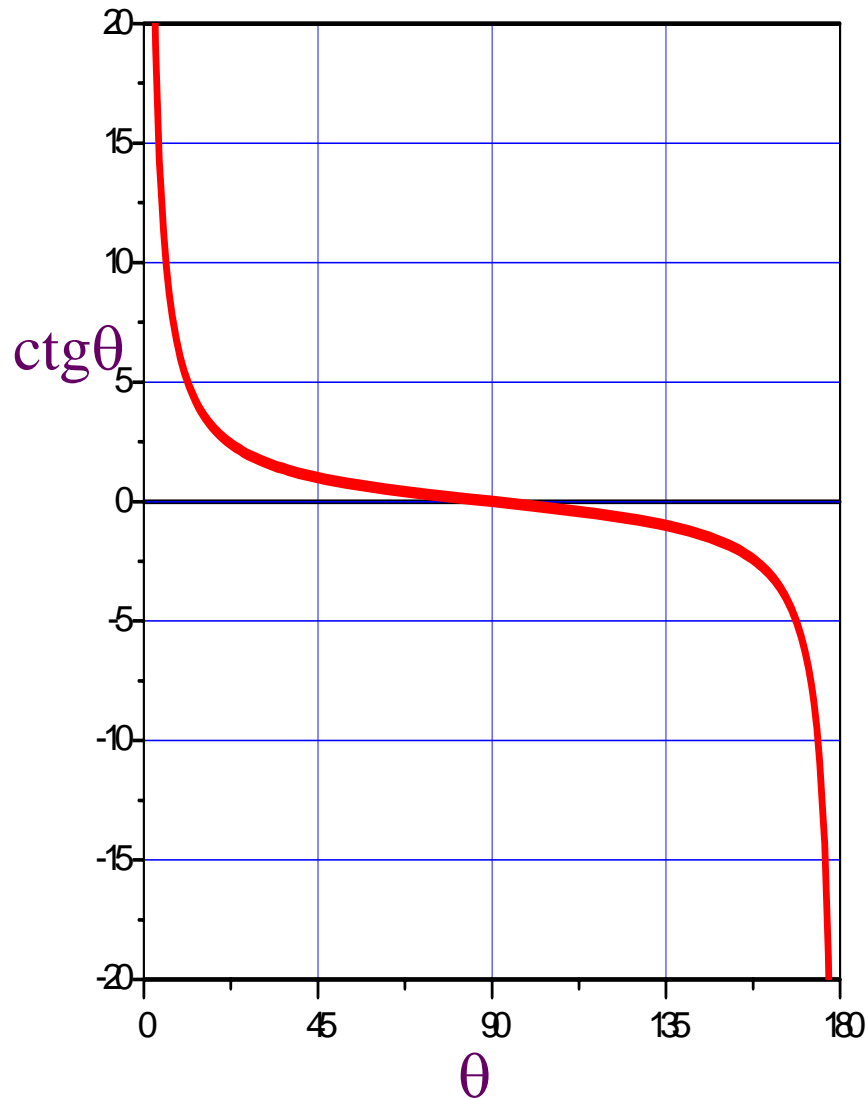
$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta \quad \Delta \lambda = 0$$

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

所以, 接近于 90° 时误差最小
精度最高



高角度线的选用



对于立方系

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta$$

假设 2θ 的精度为 0.01°

$2\theta = 120^\circ$

a 的精度为 0.01%

$2\theta = 165^\circ$

a 的精度为 0.0005%

高角度线的选用

因此，在实际工作中，应选择合理的辐射，使衍射图中 $\theta > 60^\circ$ 的区域内近可能出现较多的强度较高的衍射线，尤其是最后一条衍射线的 θ 应近可能接近 90° ，只有这样，点阵参数才能测量精确。

书上204页列出了一些物质测量点阵参数时的辐射和衍射线条。

德拜法误差来源

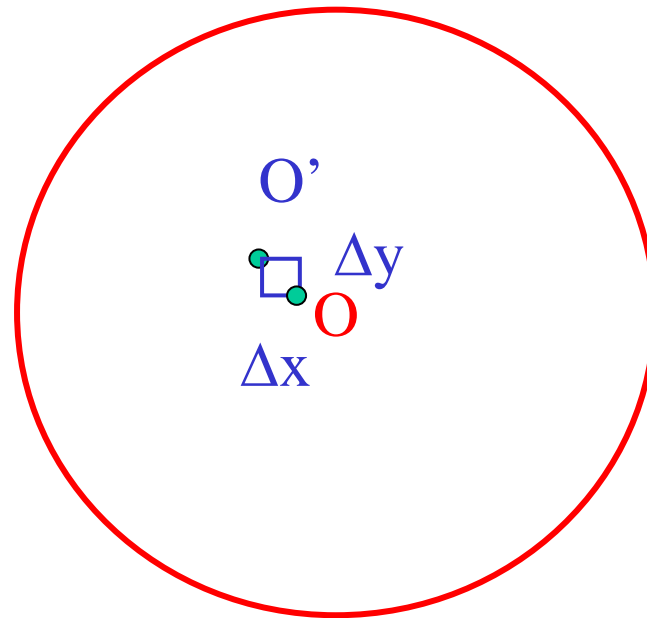
底片收缩误差 } 可采用底片不对称安装消除
相机半径误差 }

试样偏心误差 → 由机械制造引起相机轴与试样转轴不重合

试样吸收误差 → 一定有

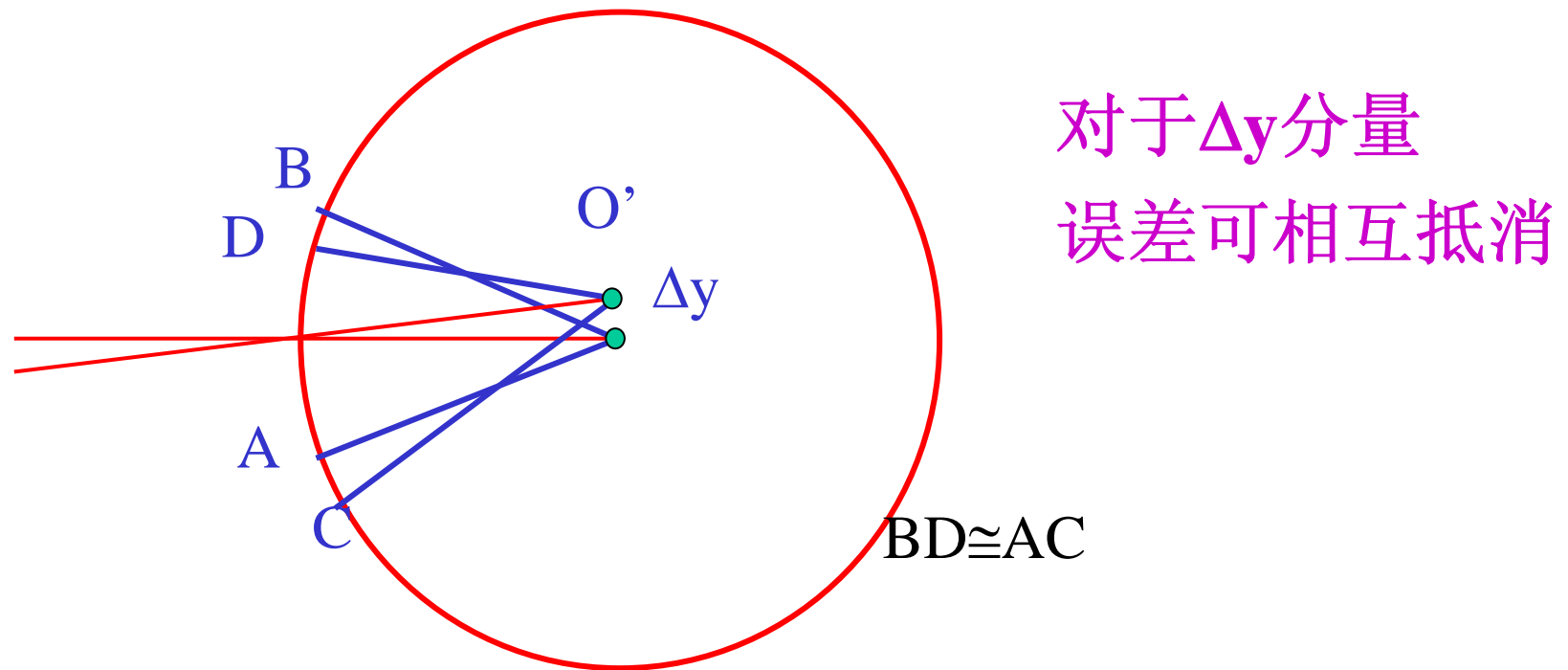
下面重点讨论
试样偏心误差
和试样吸收误差

对于试样偏心误差

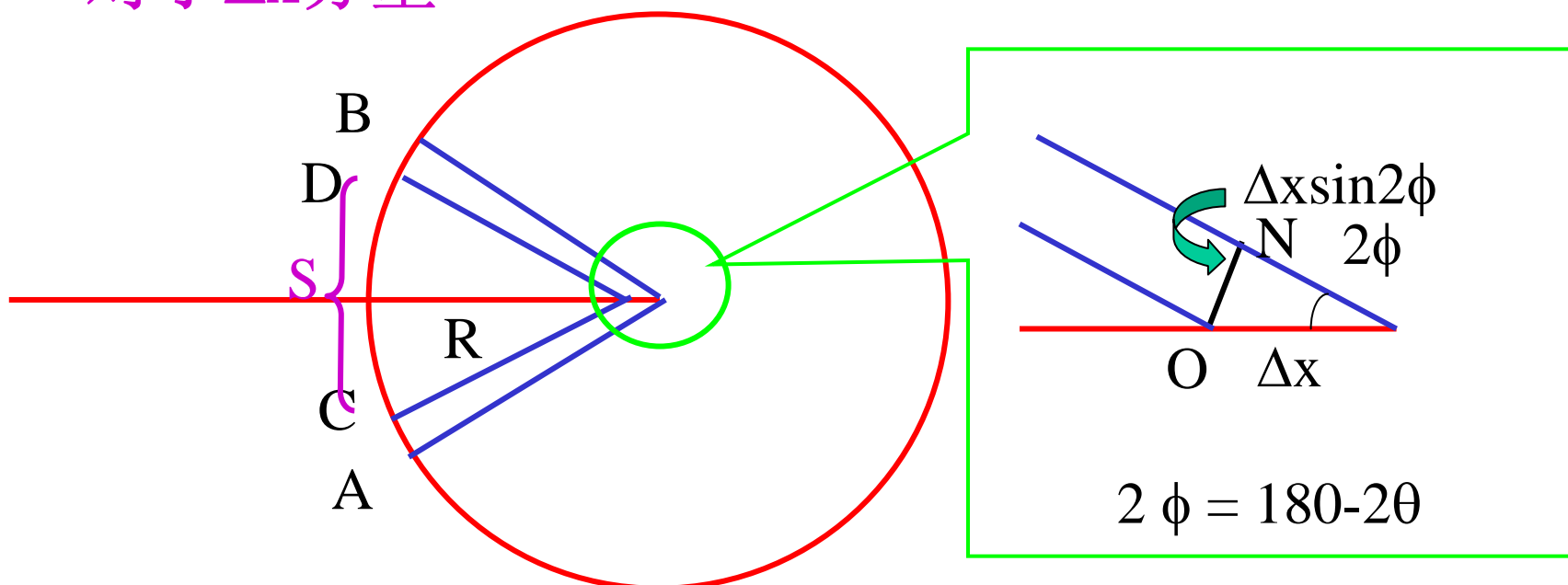


德拜法误差来源

- 可以将试样偏心分解成两个分量



对于 Δx 分量



对于底片上的一对衍射线的距离 S

$$\Delta S = AC + BD \approx 2ON = 2\Delta x \sin 2\phi$$

$$\phi = \frac{S}{4R}$$

$$\Delta\phi = \frac{\Delta S}{4R} = \frac{2\Delta x \sin 2\phi}{4R} = \frac{\Delta x}{R} \sin \phi \cos \phi$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta a}{a} &= \frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta = \frac{\sin \phi}{\cos \phi} \Delta \phi \\ &= \frac{\Delta x}{R} \sin^2 \phi = \frac{\Delta x}{R} \cos^2 \theta \end{aligned}$$

偏心误差可由精细机械加工消除

德拜法误差来源

对于前面讨论的底片收缩误差、相机半径误差、试样偏心误差都可以想法消除。而试样吸收误差是很难消除的！！且比较复杂。

因为试样吸收一定引起参与衍射的晶粒是偏离试样轴心的。

通过计算可以得出试样吸收误差：

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta x}{R} \sin^2 \phi = K \sin^2 \theta = K \cos^2 \theta$$

衍射仪法误差来源

- 测角仪引起的误差

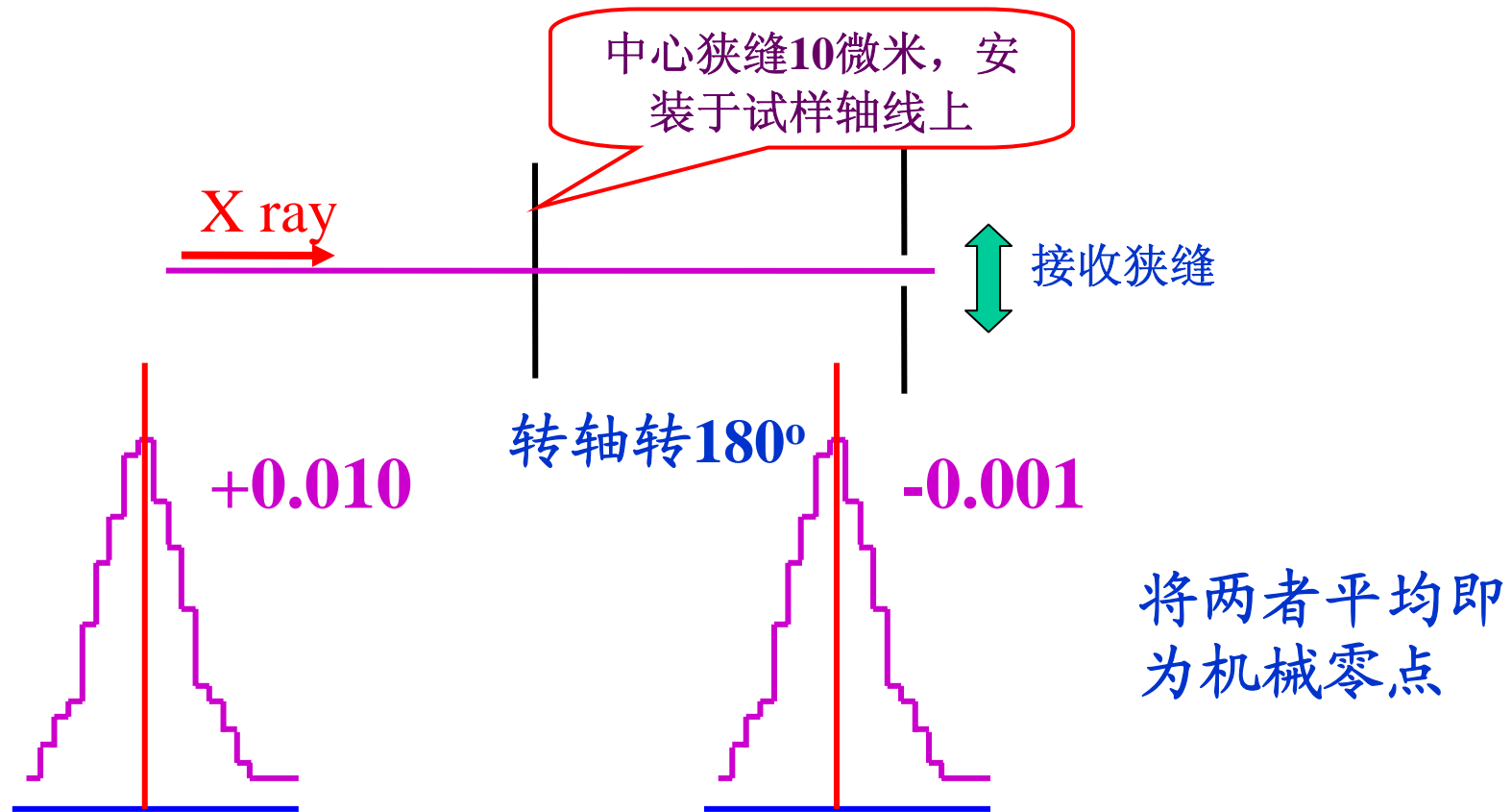
- 2θ 的 0° 误差（机械零点）

必须使X射线焦点中心、试样台轴线和发散狭缝中心在同一直线上；

对于直径180mm的测角仪，仅3微米的位置差，相当于 2θ 有 0.001° 误差，所以必须准直。

做法：针孔法

针孔法准直 0° 误差



准直后可使机械零点的准确度不低于 0.001°

衍射仪法误差来源

➤ 刻度误差

由于步进电机及传动机械制造上的误差，转动的角度与显示的角度不同，—校正曲线校正。


➤ 垂直发散误差

线焦、索拉狭缝的层间距不能太小

$$\Delta 2\theta = -\frac{1}{6} \Delta^2 \operatorname{ctg} 2\theta$$

6  垂直发散度 δ/L

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta = \frac{1}{24} \Delta^2 (\operatorname{ctg}^2 \theta - 1)$$



衍射仪法误差来源

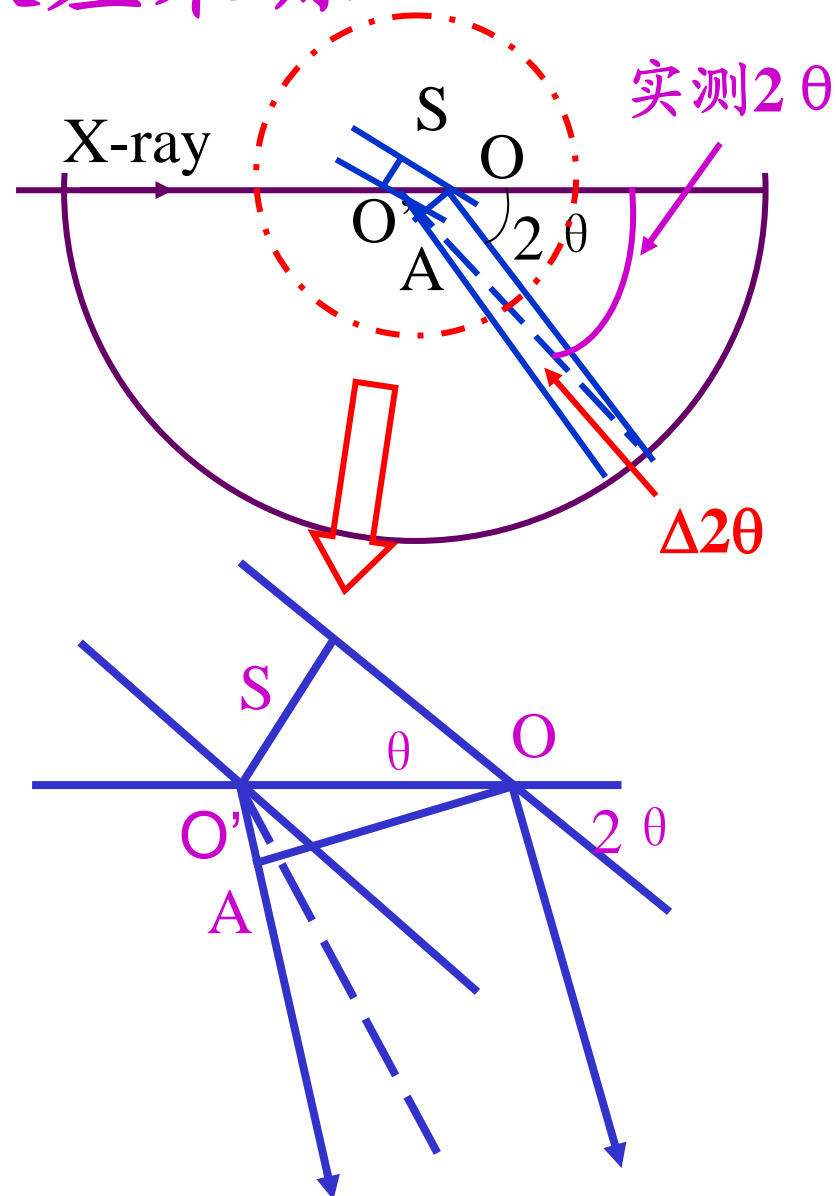
➤ 试样平面离轴误差

$$oO' = \frac{S}{\sin\theta}$$

$$oA = oO' \sin 2\theta$$

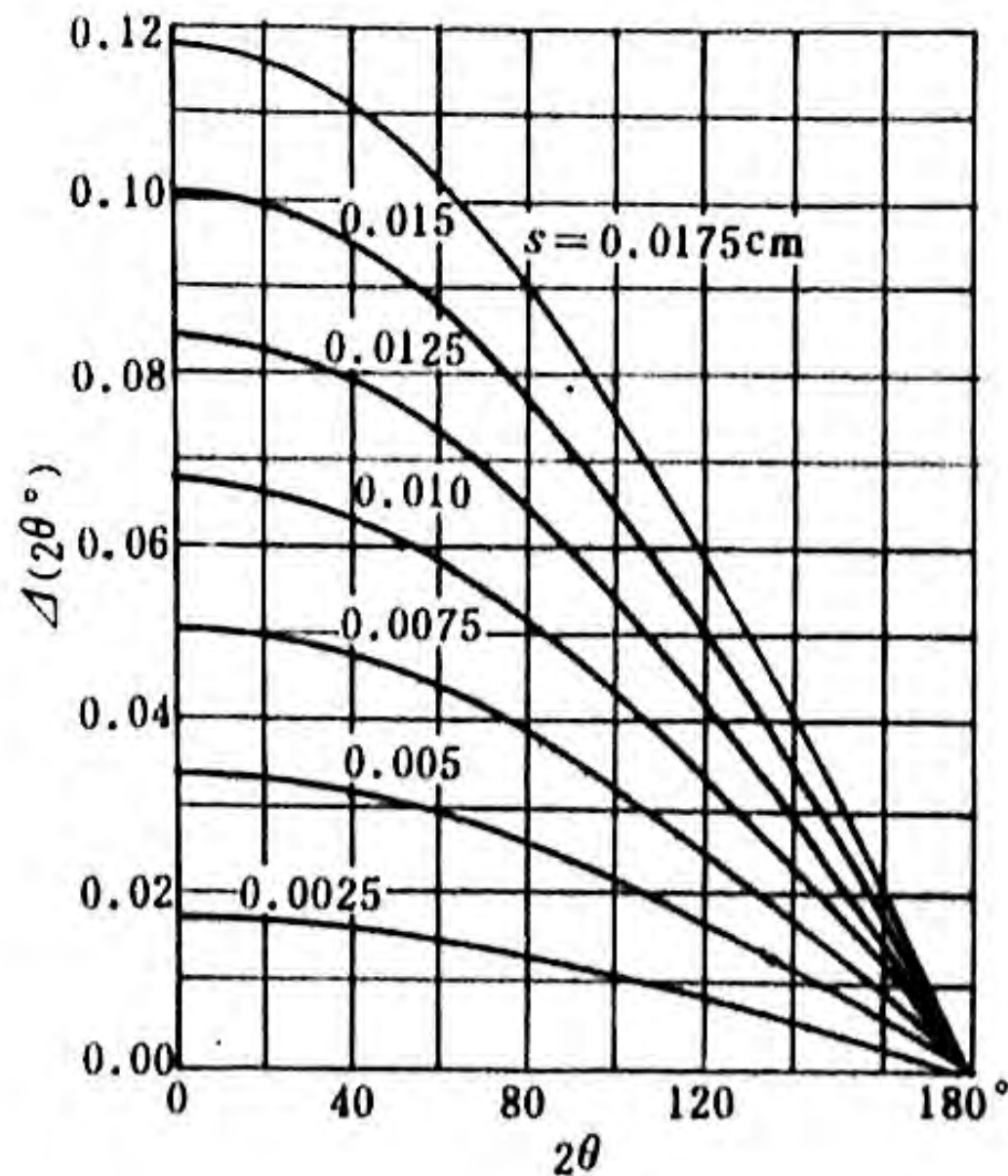
$$\Delta 2\theta = \frac{oA}{R} = -\frac{2S \cos\theta}{R}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta = \frac{S}{R} \cdot \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}$$



试样表面离轴距
离s与 2θ 的关系

$$\Delta 2\theta = -\frac{2S \cos \theta}{R}$$



衍射仪法误差来源

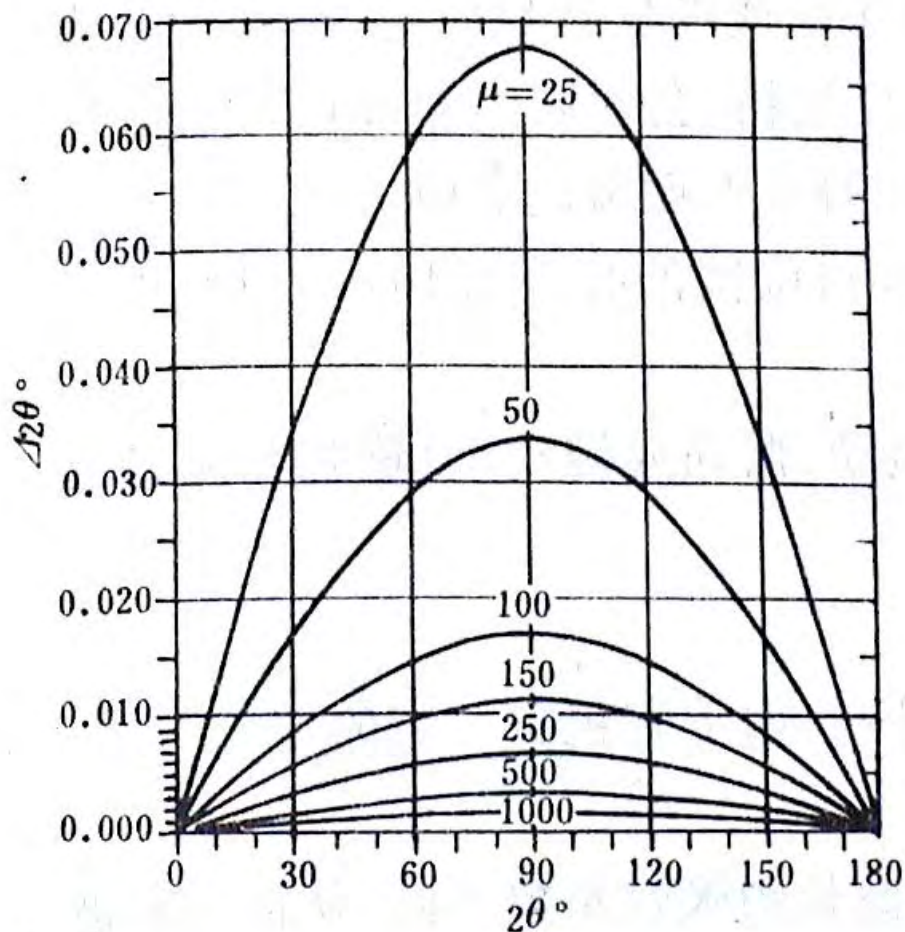
- 试样引起的误差

► 试样透明引起的误差

因实际试样有一定厚度参与衍射，永远有一个正值的离轴量S

$$\Delta 2\theta = -\frac{\sin^2 2\theta}{2\mu R}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -ctg\theta \cdot \Delta\theta = \frac{\cos^2 \theta}{2\mu R}$$

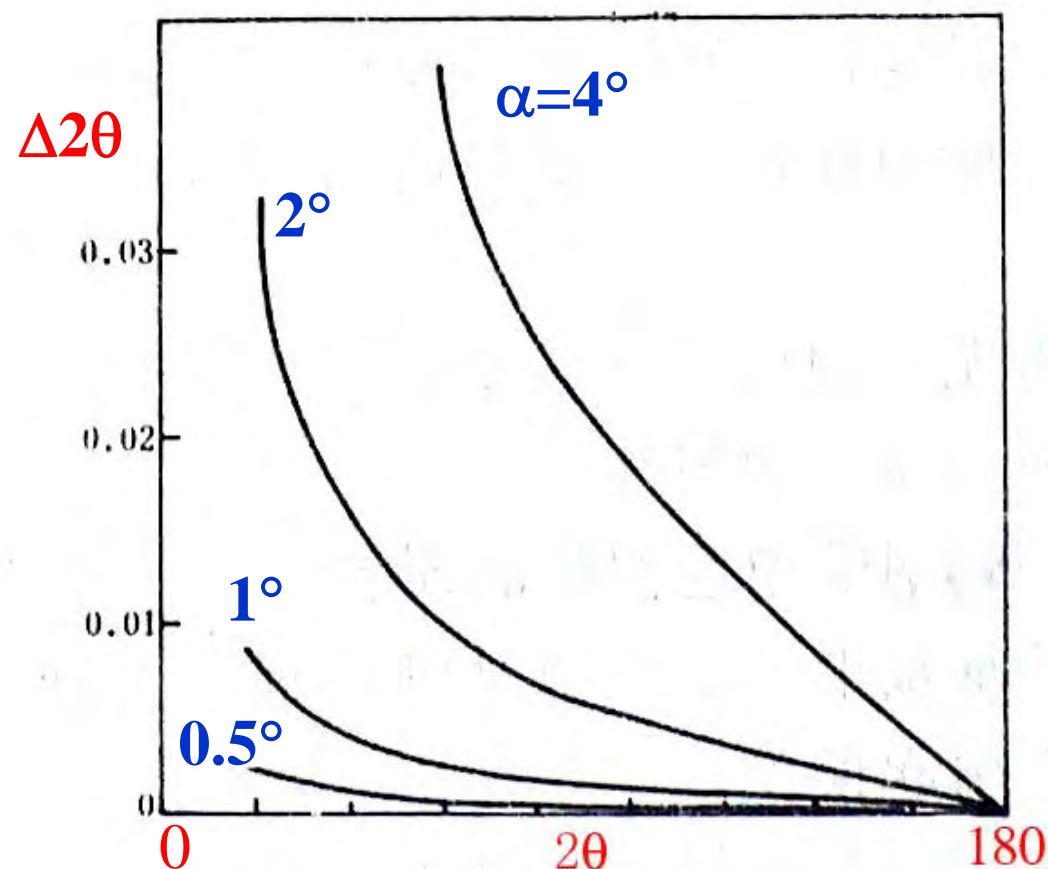


衍射仪法误差来源

➤ 试样平面性误差（衍射仪仅为半聚焦法，试样为平面试样，存在一水平发散角 α ）

$$\Delta 2\theta = \frac{1}{12} \cdot \alpha^2 \operatorname{ctg} \theta$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{24} \cdot \alpha^2 \operatorname{ctg}^2 \theta$$



衍射仪法误差来源

➤ 其它误差

- 角因素误差 - - 导致线性变化
- 折射偏差 $a_{\text{校正}} = a_{\text{测}} (1 + \delta)$
- 温度误差 $d_t = d_0 [1 + \alpha(t - t_0)]$
- 晶粒大小偏差：晶粒太大，影响强度与峰位
- 特征辐射非单色引起的偏差：特征X光并非绝对单色，存在一定分布，导致误差

如Cu的 $k\alpha_1$: 0.154050 (早期)

0.1540562 (后来)

0.15405981 (现在)

外推法消除系统误差

- 外推法原理

衍射仪误差

测角仪

离轴

透明

$$\frac{\Delta d}{d} \approx -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta + \frac{S}{R} \cdot \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{2\mu R}$$

垂直发散

$$+ \frac{1}{24} \alpha^2 \operatorname{ctg}^2 \theta + \frac{\Delta^2}{72} \operatorname{ctg}^2 \theta$$

试样平面

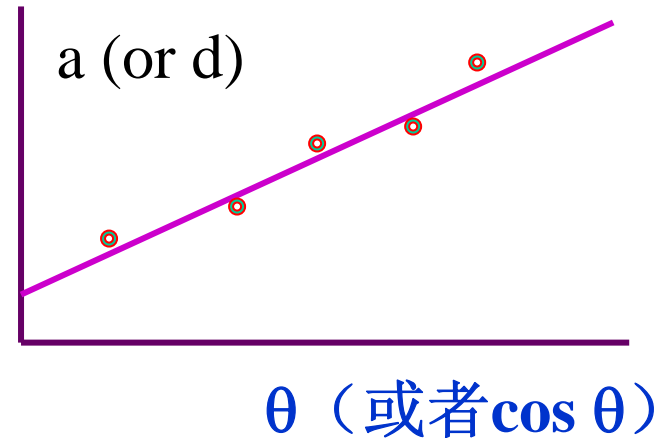
2θ 接近180° 时，误差接近于0。因此可以利用这一规律来消除误差。

外推法：做图法、数值分析法

外推法消除系统误差

- 作图法
- 数值分析法

➤ 外推函数的选择



- 对于衍射仪: $\cos^2 \theta$ or $\cos^2 \theta / \sin \theta$
- 对于德拜法: $\cos^2 \theta$ ($\theta > 60^\circ$)
or $[\cos^2 \theta / \sin \theta] + [\cos^2 \theta / \theta]$ (θ 较低时)

外推法判据

1956年国际晶体学会为验证测定点阵参数的精确度，曾向9个国家16个实验室发放了统一样品（Si, W, 金刚石粉），组织统一测试，并于60年代发布了综合结果：

每个实验室数据都很好，有的号称误差为 $4 \times 10^{-7} \text{nm}$ ，但相互符合程度较差，仅 10^{-5}nm ，统计平均标准误差也只有 $3 \times 10^{-6} \text{nm}$ 。

这就要对外推结果进行判断——判据

外推法判据

- 外推斜率判据

实测斜率应与理论斜率相近（应为正值）

- 剩余标准差（应尽量小）

$$< s > = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$$

- 相对强度的重复性与正确性判据（应与PDF卡片相符）

柯亨最小二乘法

- 1935年由柯亨提出，它可不必事先计算 a_i 而是直接利用观测的 θ_i 值进行计算 a .
- 主要是一些数学推导，自学。

思考题：简述外推法测定点阵参数的原理

答：在精确测量晶体点阵参数的过程中，试验方法和试样均会引起一些误差，如衍射仪测量误差为，

$$\begin{aligned} \frac{\Delta d}{d} \approx & - \text{测角仪} \cdot \text{离轴} \cdot \text{透明} \cdot \frac{S}{R} \cdot \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{2 \mu R} \\ & + \frac{1}{24} \alpha^2 \text{试样平面} \cdot \text{垂直发散} \cdot \text{ctg}^2 \theta + \frac{\Delta^2}{72} \text{ctg}^2 \theta \end{aligned}$$

这些误差绝大部分均随 θ 角的增大而减小，至 90° 时最小，但实际试验无法实现 90° 测量，所以通常测量一系列高角度线，外推至 90° ，获得较准确的点阵参数。

X射线衍射技术

第十讲

宏观应力的测定

宏观应力的测定

- 宏观应力测定的原理

- 宏观应力与宏观残余应力

宏观应力是指构件中在相当大的范围内均匀分布着的内应力。

而在许多构件中，即使没有外力的作用也存在着宏观应力，如：铸件、塑性加工、热处理、喷丸处理、镀膜等。——在材料与构件中出现**宏观残余应力**。

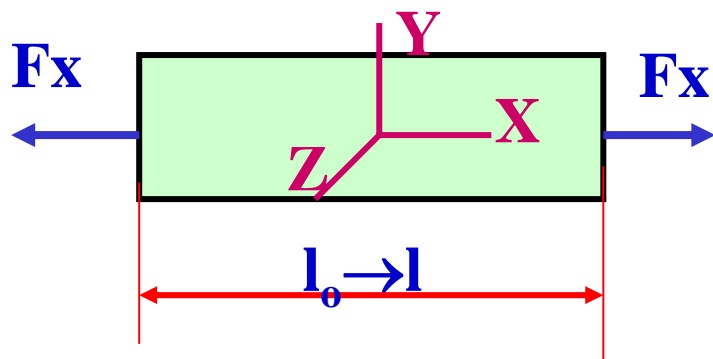
宏观应力对材料的使用有很大关系：负面影响（如海水应力腐蚀等）；正面影响（如压应力可提高疲劳寿命等）

宏观应力的测定

- 要利用应力为人类服务，就必须测量它的存在。
- 只要应力存在就会有应变——导致晶面间距的变化；X光可很好地测面间距地变化——因此，可以利用其测应力
- X光测应力的实质就是：先利用X光衍射方法测量应变，再利用应力—应变关系计算出应力。

弹性应力--应变关系

- 应力 - 应变关系是X光测应力的重要基础，请大家回顾一下：
- 对于一截面为A的棒材，在轴向拉力 F_x 的作用下，



轴向应力 $\sigma_x = \frac{F_x}{A}$

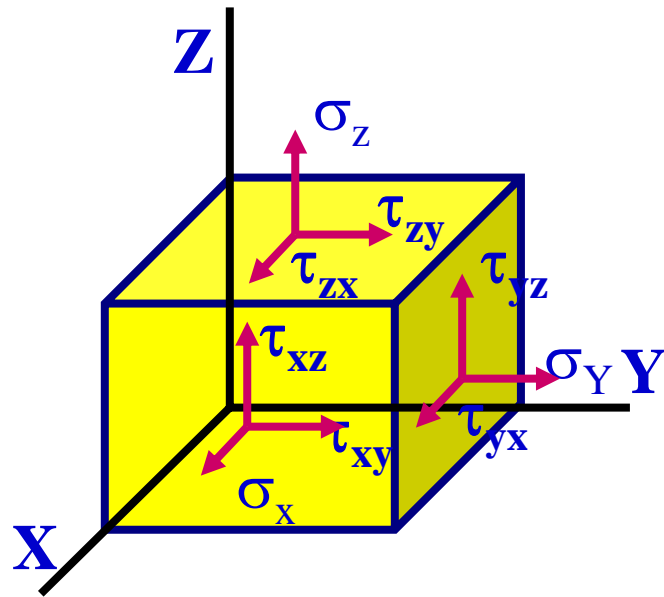
轴向应变 $\epsilon_x = \frac{l - l_0}{l_0}$

胡克定律 $\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E}$

$$-\epsilon_y = -\epsilon_z = \nu \epsilon_x = \frac{\nu \sigma_x}{E}$$

ν 为波松比 E 弹性模量

- 对于任一物体，在平衡状态下，最多需要六个独立的量来表达其应力状态



对于任何应力体系，都可以找到一正交坐标 **O-X'Y'Z'**，使得剪应力均为0，这时称三个正应力为主应力 $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3$ 。

对应的主应变 $\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3$ 为：

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon_1 &= \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 &= \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 &= \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{aligned} \right.$$

弹性应力--应变关系

在主应力坐标系中，任一方向的正应力与主应力的关系为：

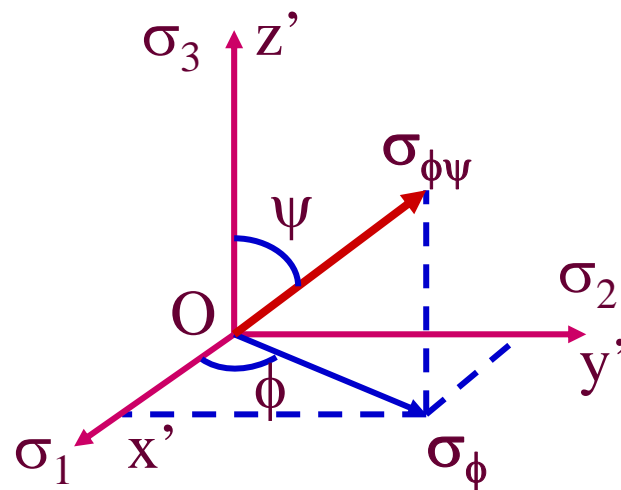
$$\sigma_{\phi\psi} = \alpha_1^2 \sigma_1 + \alpha_2^2 \sigma_2 + \alpha_3^2 \sigma_3$$

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \alpha_1^2 \varepsilon_1 + \alpha_2^2 \varepsilon_2 + \alpha_3^2 \varepsilon_3$$

$$\alpha_1 = \sin \psi \cos \phi$$

$$\alpha_2 = \sin \psi \sin \phi$$

$$\alpha_3 = \cos \psi$$



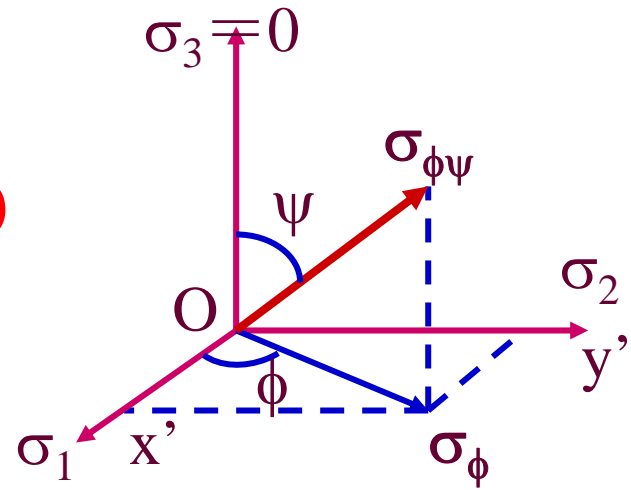
对于仅在X'Y'平面内的应力

$$\sigma_\phi = \cos^2 \phi \sigma_1 + \sin^2 \phi \sigma_2$$

X光衍射方法测应力的原理

- 对于一般材料，X光穿透能力很低，X光衍射法仅能测表层中的应力。
- 由于是表面，垂直于表面的应力 $\sigma_3 = 0$
- 所以任一方向的应变可写成：

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$$



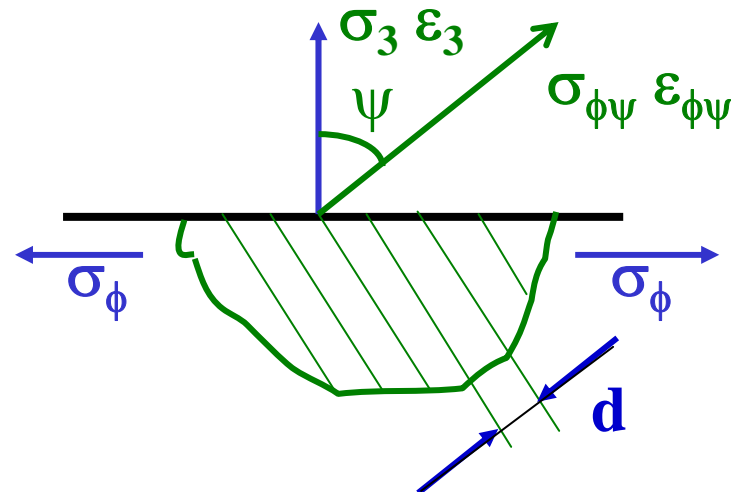
X光衍射方法测应力的原理

将 $\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$ 对 $\sin^2 \psi$ 求导

$$\sigma_{\phi} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\phi\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \quad \text{这就是我们测应力最基本的公式}$$

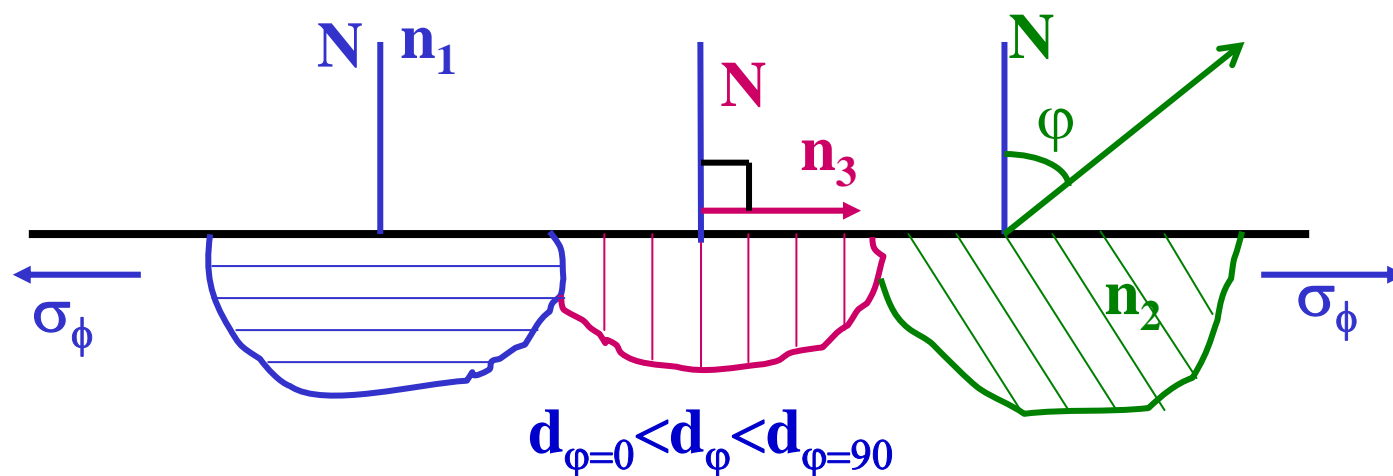
X光测应力时，所测量的是以面间距变化程度来度量的应变

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right)_{\phi\psi} = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\phi\psi}$$



X光衍射方法测应力的原理

下面来考察实际试样中的晶体在应力作用下，同名晶面（ hkl ）的变化情况



同名晶面（ hkl ）在不同方向的面间距有所不同——X光测应力依据的基本事实。

X光衍射方法测应力的原理

即：只要测出某特定晶面的 d 随 ψ 的变化量，就可以利用

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\phi} = \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\phi\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \\ \varepsilon_{\phi\psi} = \left(\frac{d - d_0}{d_0} \right)_{\phi\psi} = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\phi\psi} \end{array} \right.$$

计算出应力值 σ_{ϕ} ，而无需标准试样。

根据布拉格公式： $2 d \sin\theta = \lambda$ $d = \lambda/2\sin \theta$

求微分： $\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$

并获得测应力的基本公式：

$$\therefore \sigma_{\phi} = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \operatorname{ctg} \theta \cdot \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi}$$

当 σ_{ϕ} 一定时， θ 大， $\operatorname{ctg} \theta$ 小， $\frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi}$ 大，易于测量因此，测应力也需要选用大 θ 角的衍射线，以提高测量精度。

表面应力状态的确定

确定表面应力状态就是要确定表面的两个主应力大小和方向。分两种情况：

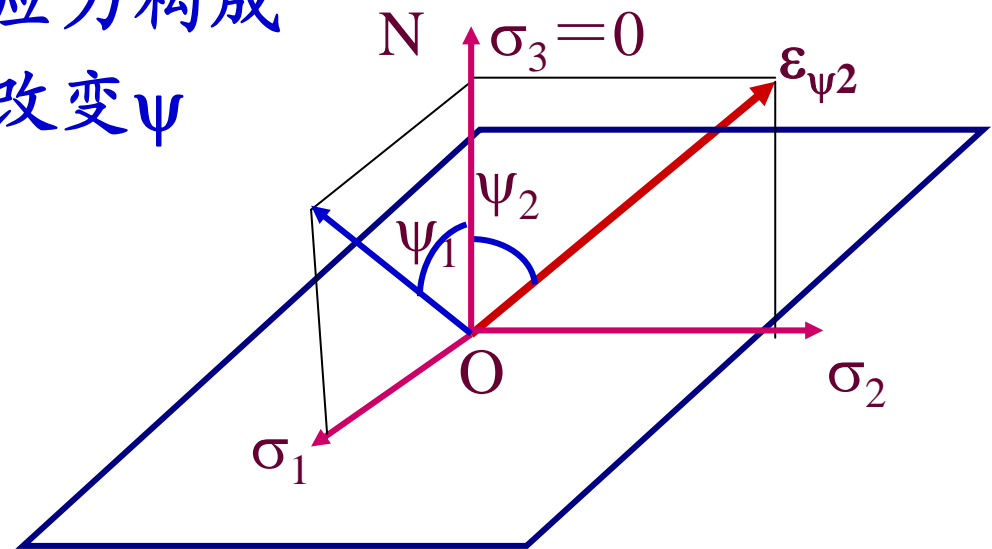
➤ 由工艺过程的分析知道主应力方向

分别以表面法线与主应力构成平面，在两个平面内改变 ψ

测量面间距的变化

就可以获得

σ_1 和 σ_2

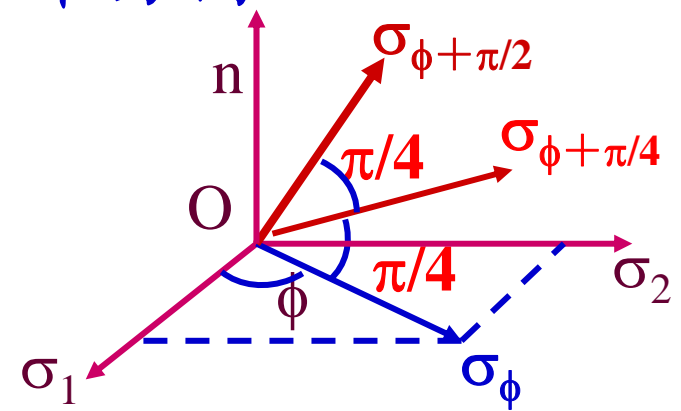


表面应力状态的确定

➤ 如果主应力方向未知，则需要测三个方向的应力：

σ_ϕ $\sigma_{\phi+\frac{\pi}{2}}$ $\sigma_{\phi+\frac{\pi}{4}}$ 其中 ϕ 为与一主应力的夹角，未知
再利用三个应力计算主应力的大小和方向

$$\begin{cases} \sigma_\phi = \cos^2 \phi \cdot \sigma_1 + \sin^2 \phi \cdot \sigma_2 \\ \sigma_{\phi+\frac{\pi}{2}} = \sin^2 \phi \cdot \sigma_1 + \cos^2 \phi \cdot \sigma_2 \\ \sigma_{\phi+\frac{\pi}{4}} = \cos^2(\frac{\pi}{4} + \phi) \cdot \sigma_1 + \sin^2(\frac{\pi}{4} + \phi) \cdot \sigma_2 \end{cases}$$



三个方程三个未知数，求解即可完成应力测试

用X光衍射方法测应力的特点

- X光测应力是通过测应变来进行的，其他方法只能测宏观应变。
- X光测应力可以有宏观应变，亦可以无宏观应变，因此X光测应力可以非破坏的测残余应力。
- X光测应力只是表层应力，可以逐层剥离试样测应力沿深度的分布。
- 小面积照射可测表面应力分布。

用X光衍射方法测应力的特点

前面提到应力计算公式

$$\sigma_{\phi} = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \operatorname{ctg} \theta \cdot \frac{\partial 2\theta}{\partial \sin^2 \psi}$$

严格来讲，其中弹性模量E应为晶面法向的 E_{hkl} ，而不是宏观杨氏模量E。

如果只关心应力的性质（拉、压）和相对大小，可以用E代 E_{hkl} ，但要精确测定应力时，需要先求出所用材料的力学指标。

单轴拉伸求 E_{hkl} 和 ν

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

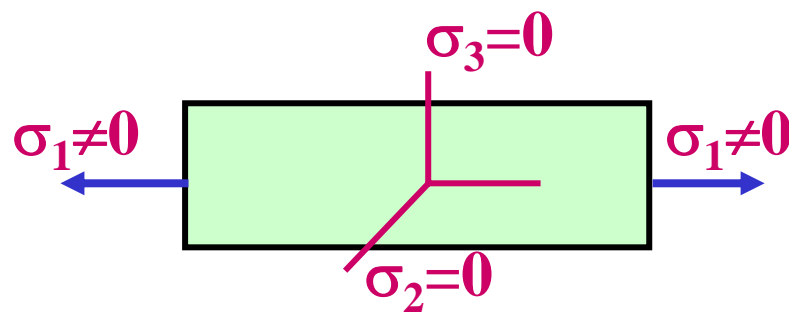
变成

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_1 \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \sigma_1$$

Diagram showing the transformation of the equation. The term $\frac{1+\nu}{E}$ is circled in red and labeled $S_2/2$ with a red arrow. The term $-\frac{\nu}{E}$ is circled in red and labeled S_1 with a red arrow.

$$\frac{S_2}{2} = \frac{1+\nu}{E} = \frac{\partial}{\partial \sigma_1} \left[\frac{\partial \varepsilon_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \right] = \frac{\partial M}{\partial \sigma_1}$$

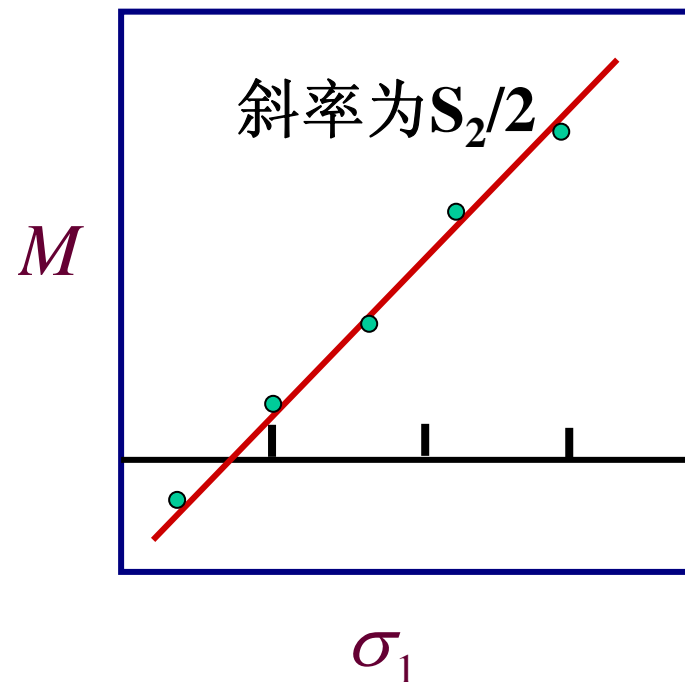
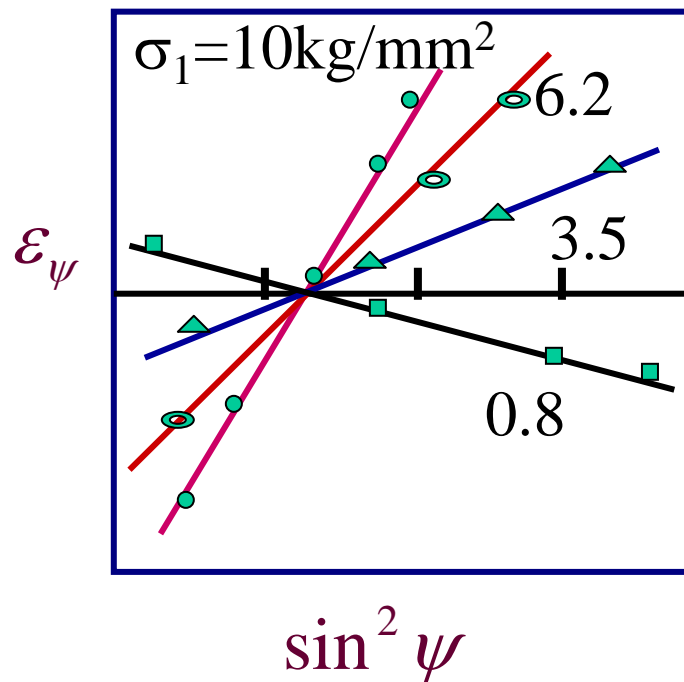
$$S_1 = -\frac{\nu}{E} = \frac{\partial \varepsilon_{\psi=0}}{\partial \sigma_1}$$



单轴拉伸求 E_{hkl} 和 ν

$$\text{由 } \frac{S_2}{2} = \frac{1+\nu}{E} = \frac{\partial}{\partial \sigma_1} \left[\frac{\partial \varepsilon_\psi}{\partial \sin^2 \psi} \right] = \frac{\partial M}{\partial \sigma_1}$$

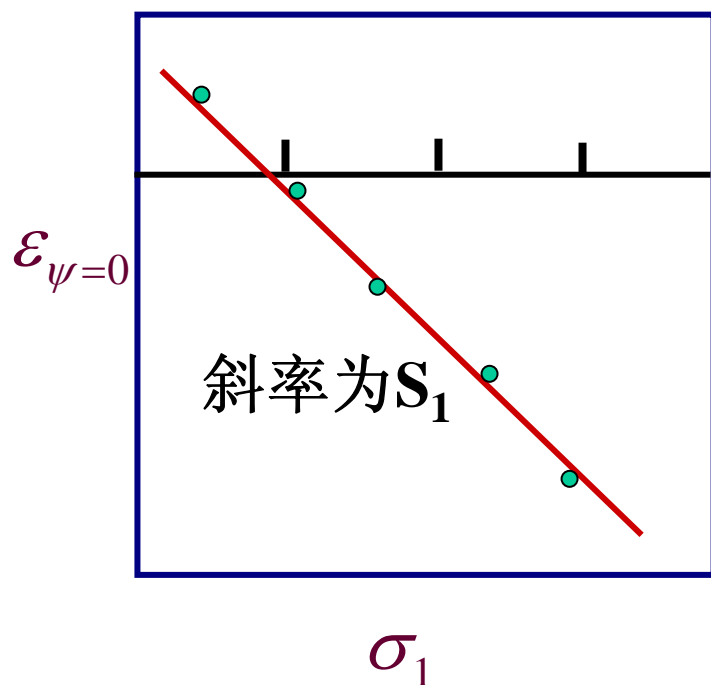
对于不同的应力作 $\varepsilon_\psi - \sin^2 \psi$ 图，以其斜率 M 作 $M - \sigma_1$ 图，该图的斜率就为 $S_2/2$ 值



单轴拉伸求 E_{hkl} 和 ν

由 $S_1 = -\frac{\nu}{E} = \frac{\partial \varepsilon_{\psi=0}}{\partial \sigma_1}$

对于不同的应力作 $\varepsilon_{\psi=0} - \sigma_1$ 图，以其斜率 S_1



由 $\begin{cases} \frac{S_2}{2} = \frac{1+\nu}{E} \\ S_1 = -\frac{\nu}{E} \end{cases}$

即可计算出 E_{hkl} 和 ν

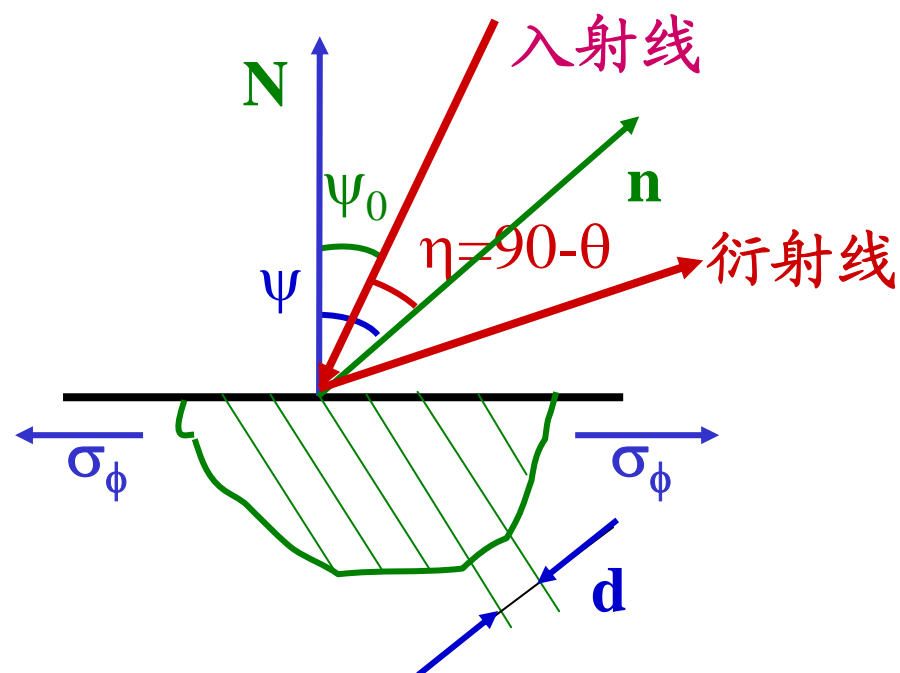
X光衍射方法测应力的方法

- ❖ 照相法测定应力（自学）
- ❖ 衍射仪法测定应力

前面已讨论只要测出 ψ 不同值时 d 值的变化就可以测出 σ_ϕ 。

具体分两种情况：

定 ψ_0 法和定 ψ 法



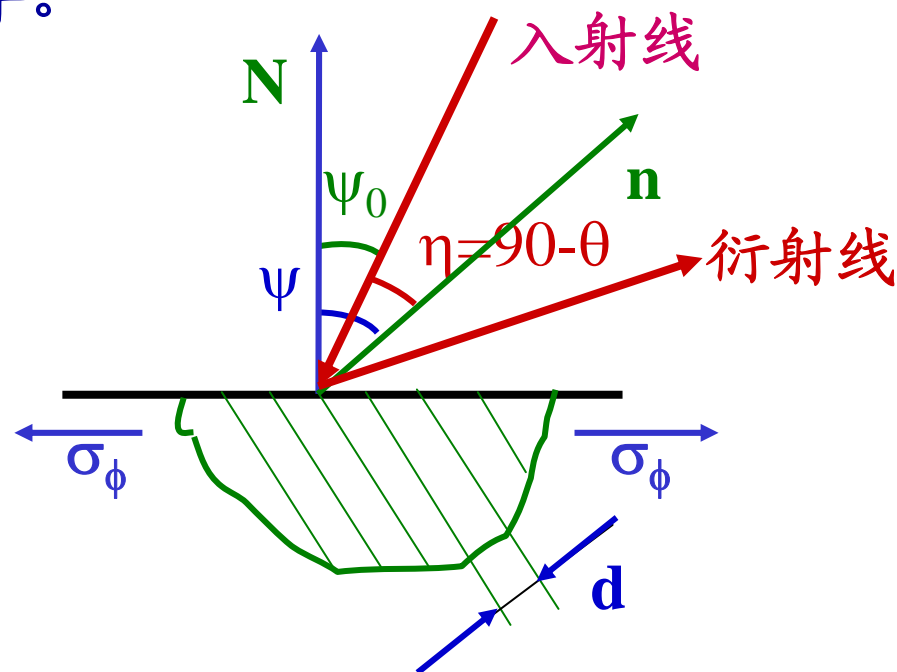
衍射仪法测定应力

➤ 定 ψ_0 法

X光入射线方向与被测物体都不动，探测器扫描记录衍射线位的方法；测试中 ψ_0 保持不变，但 ψ 角需根据 θ 变化和 ψ_0 计算。

➤ 定 ψ 法

试样以1/2探测器扫描的速度转动，即 $\theta - 2\theta$ 联动测试衍射线位置，测试中 ψ 保持不变。



衍射仪法测定应力

在实际测试应力时，常用的方法由 0° - 45° 法（定 ψ_0 法）、 45° 单倾斜法（定 ψ 法和定 ψ_0 法均可）、以及 $\sin^2\psi$ （定 ψ 法）。

➤ 0° - 45° 法

分别用 $\psi_0 = 0^\circ$ 和 45° 测定 $\theta_{\psi_0=0^\circ}$ 和 $\theta_{\psi_0=45^\circ}$

其中 $\psi_1 = 0^\circ + \eta$ $\psi_2 = 45^\circ + \eta$ $\eta = 90^\circ - \theta$

$$\begin{aligned}\text{所以: } \sigma_\phi &= \frac{E}{1+\nu} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\phi\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \\ &= -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{2\theta_{\psi_2} - 2\theta_{\psi_1}}{\sin^2 \psi_2 - \sin^2 \psi_1}\end{aligned}$$

衍射仪法测定应力

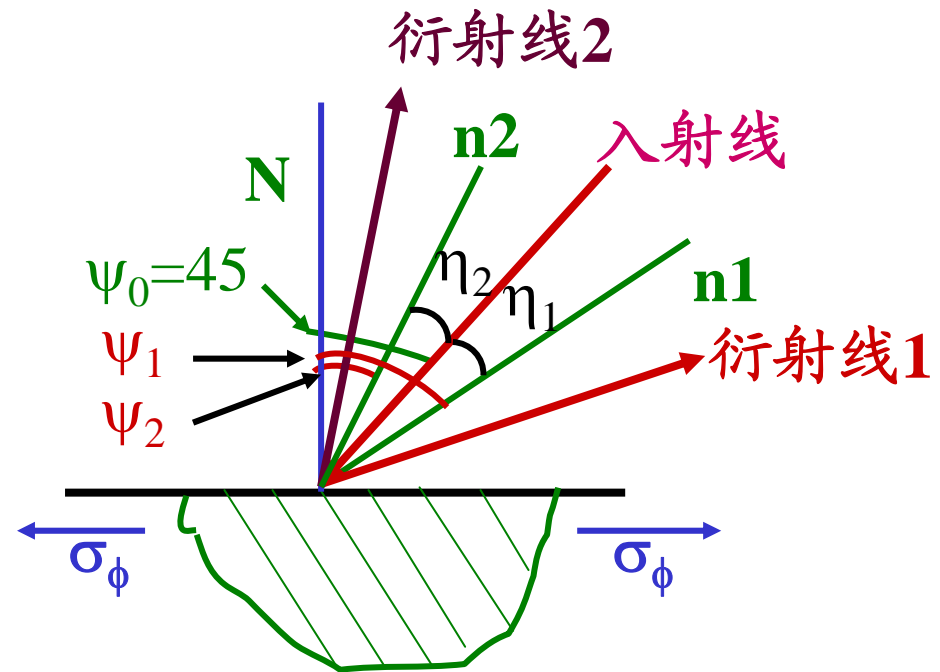
➤ 45°单倾斜法

$$2\eta_1 = 180 - 2\theta_1$$

$$2\eta_2 = 180 - 2\theta_2$$

$$\psi_1 = 45 + \eta_1 = 135 - \theta_1$$

$$\psi_2 = 45 - \eta_2 = \theta_2 - 45$$



$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \cdot \frac{\pi}{180} \cdot \frac{2\theta_2 - 2\theta_1}{\sin^2 \psi_2 - \sin^2 \psi_1}$$

衍射仪法测定应力

➤ $\sin^2\psi$ (定 ψ 法)

在 ψ 为一系列不同值时测量 $2\theta_\psi$

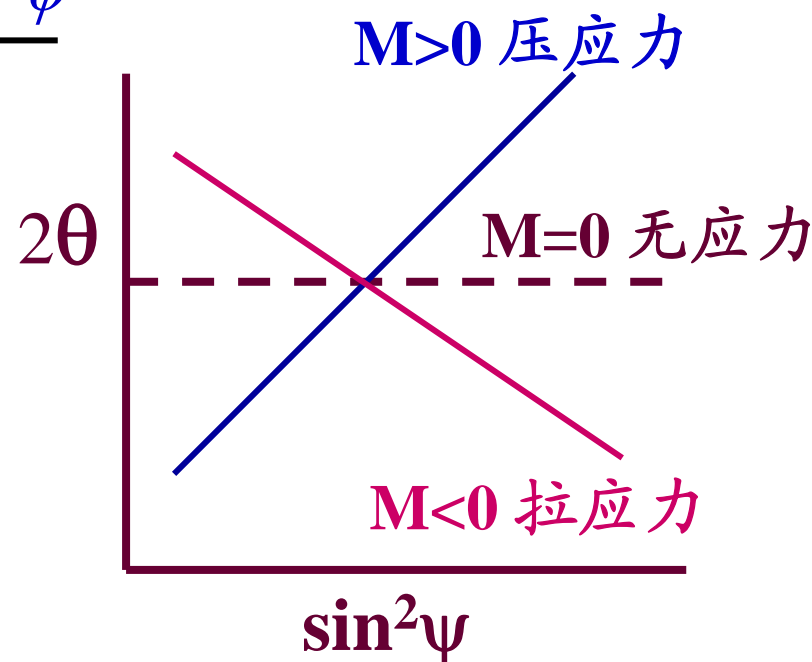
$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \text{ctg } \theta_0 \cdot \frac{\partial 2\theta_\psi}{\partial \sin^2 \psi}$$

$$= -K \cdot M$$

利用 $2\theta - \sin^2 \psi$ 作图，

其斜率为M，

最终获得 σ_ϕ



衍射仪法测定应力

- 半聚焦法测应力
 - 平行光束法测应力
 - 边倾斜法测应力
- 等等

X射线衍射技术

第十一讲

微晶尺寸与微观应力的测定

微晶尺寸的测定

多晶材料是由晶粒组成的

晶粒对材料的性能影响很大，特别是随着科学技术的发展，很多材料可在晶粒尺寸上大做文章。

如：近年比较热门的纳米材料等。其晶粒尺度在 $10^{-5} \sim 10^{-7}\text{cm}$ （ $100\text{nm} \sim 1\text{nm}$ ），当晶粒尺寸达到纳米量级，材料各方面性能都有很大变化。

纳米材料制备方法很多：PVD纳米多层膜，CVD纳米颗粒材料（ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Laser分解），超重力法纳米粉体等。

晶粒获得了，如何去测定晶粒尺寸？

微晶尺寸的测定

如何测定晶粒尺寸？

金相显微镜分辨率： $\lambda (4000 \text{ \AA}) / 2 = 2000 \text{ \AA} = 200 \text{ nm}$
 $= 0.2 \mu \text{ m}$ 无法分辨，

扫描电镜分辨率现可达 $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ ，次一点也达 10 nm ；透射电镜为 1.4 \AA ，常规的为 $5 \text{ \AA} \sim 10 \text{ \AA}$ 。

但扫描电镜只能分析颗粒尺寸，不能分辨晶粒尺寸，透射电镜试样很难制备，且为微区分析，局限性大。

如何进行微晶尺寸的测定？

微晶尺寸的测定

X光可较好地完成这一任务：其原因在于尺度在 $10^{-5} \sim 10^{-7}\text{cm}$ (100nm~1nm)的晶粒，可以引起观测到的衍射线宽化。

这一章里同时讨论微观应力的测定，其原因是微观应力亦可导致X光衍射线地宽化。

所谓微观应力与前面讨论的宏观应力不同，微观应力是指存在于试样各晶粒之间或晶粒之中的微区应力，由于它的作用，使各个晶粒的同指数晶面的面间距绕无应力状态的面间距有一分布。并引起衍射线宽化。

下面将分别讨论上述两种效应单独或同时存在时的分析与测试方法。

微晶尺寸的测定

- 微晶引起的宽化效应
- 在第四章里我们讨论过，X光衍射分析的爱瓦德图解中干涉函数的主峰区与干涉球相交就会形成衍射线。同时我们也论述过干涉函数的主峰区的形状是由微晶的形状决定的。
- 点→球，线→面，面→线，体→点

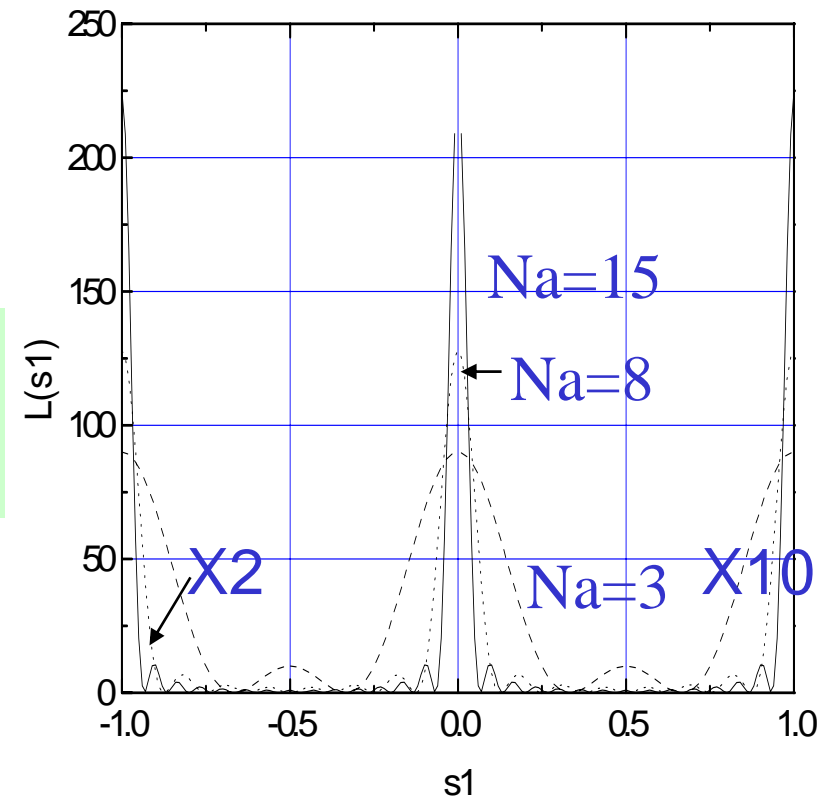
干涉函数的分布

$$L(s_1) = \left| \sum_{m=0}^{N_a-1} e^{i2\pi s \cdot s_1} \right|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1}$$

$$\frac{L(\text{主})}{L(\text{付1})} = N_a^2 \cdot \sin^2 \left[\pi \left(1 + \frac{1}{2} \right) \cdot \frac{1}{N_a} \right]$$

当 N_a 为100时

$$\frac{L(\text{主})}{L(\text{付1})} = 22$$

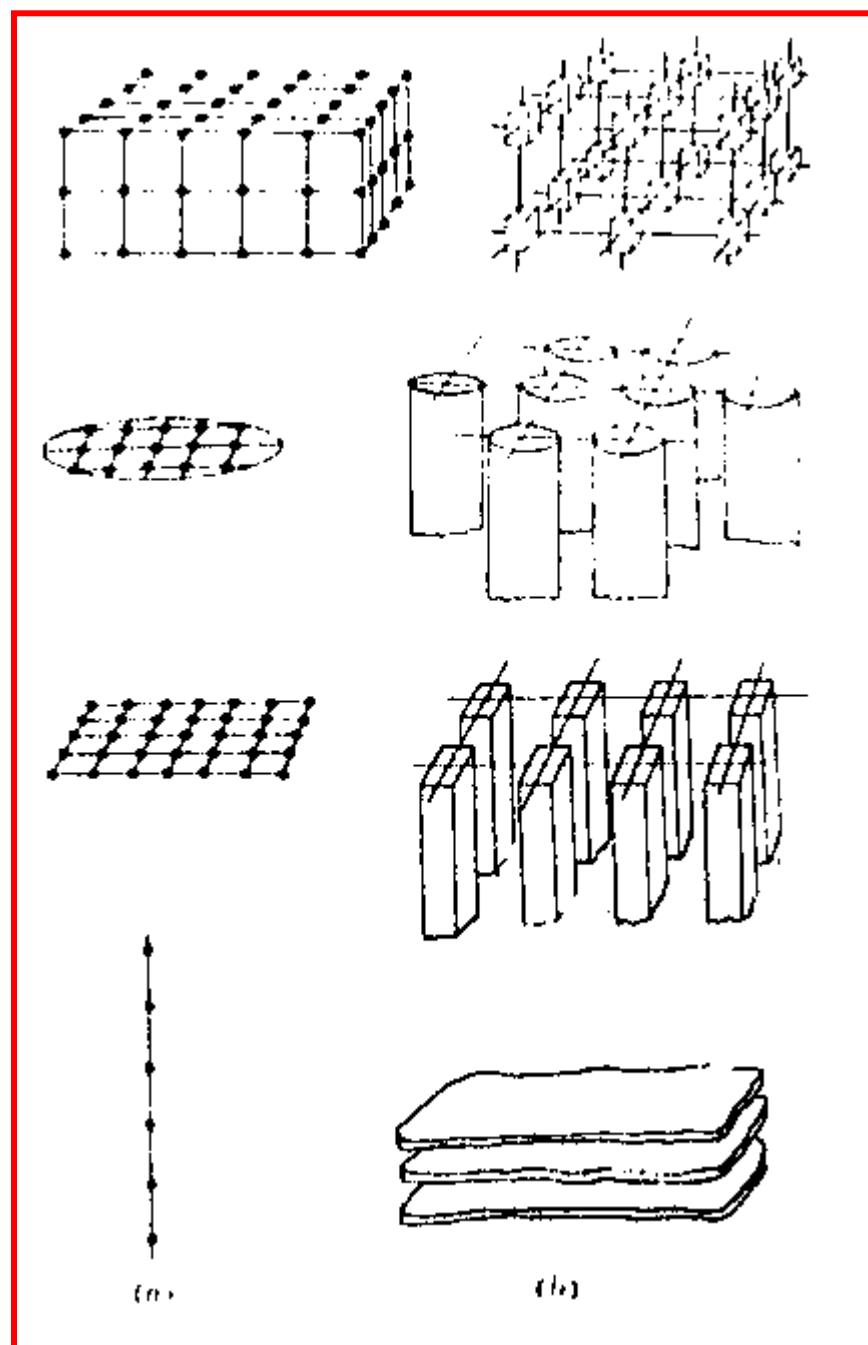


s_1 为 $0, \pm 1 \pm 2 \dots$, $L(s_1) = N_a^2$

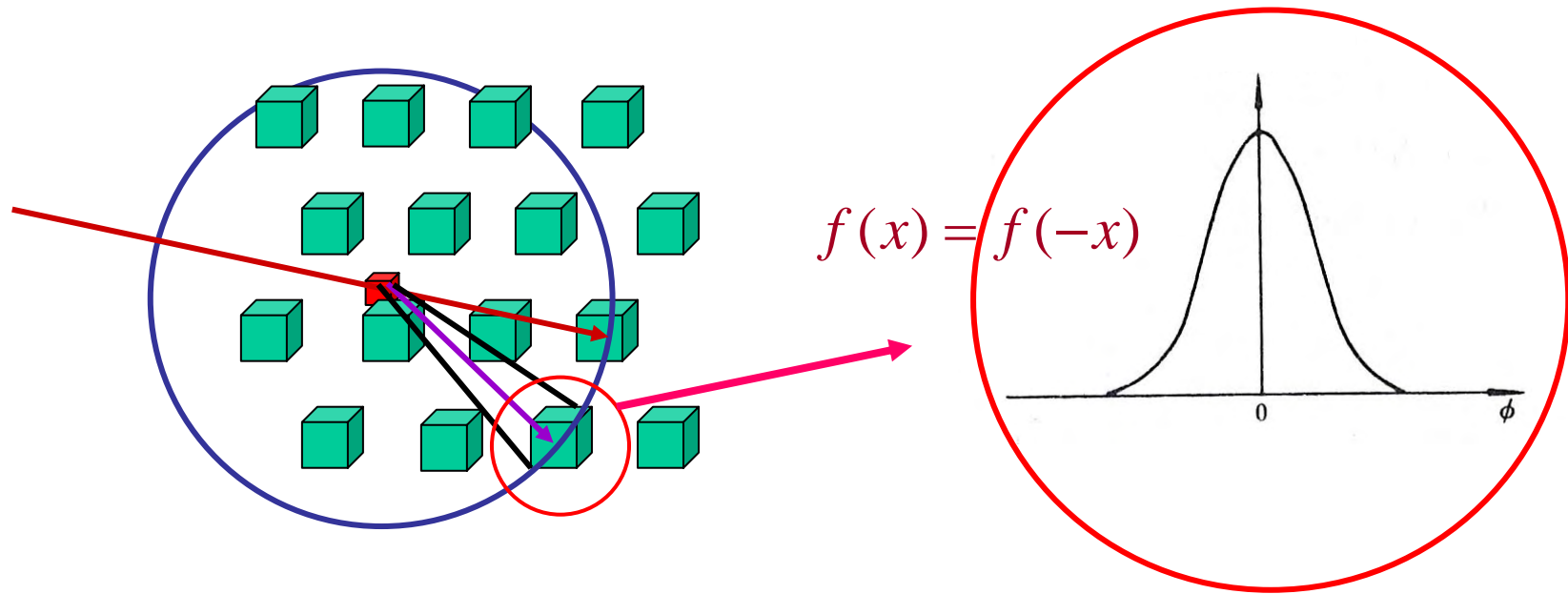
$L(s) = 0$ $s_1 = 1/N_a$ 主峰宽度为 $2/N_a$

几种特殊结构小晶体的干涉函数形状

➤ 因此衍射线的形状与微晶形状有关，晶粒越小，函数产主峰区就越大，衍射线就宽化。



- 以立方小晶粒为例：因此衍射线的形状与微晶形状有关，晶粒越小，函数产主峰区就越大，衍射线就宽化。



- 当试样中晶粒尺寸改变时，图解中侧面结点的大小就改变。因此，试样中微晶晶粒尺寸的分布也会影响衍射线的线形。

微晶尺寸的计算

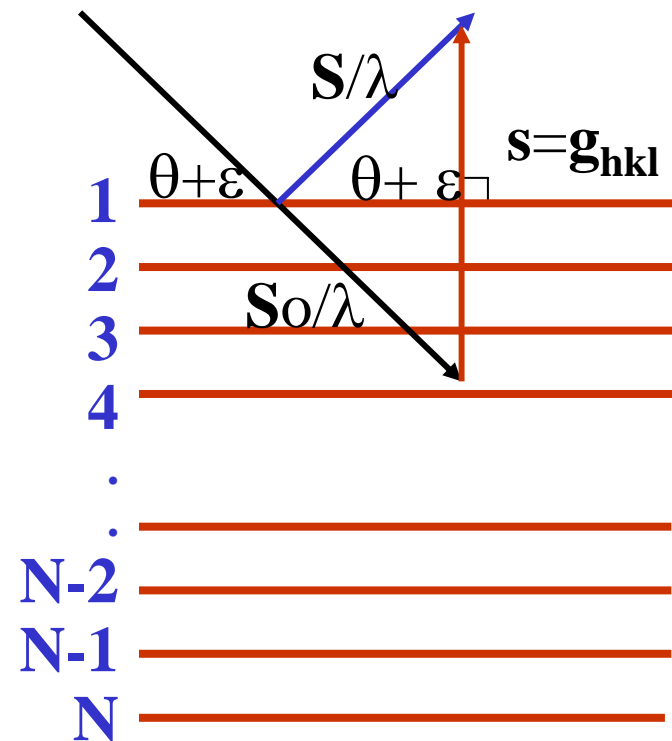
下面介绍由Scherrer导出的计算微晶宽化效应的公式及其适用条件.

假设某一微晶的 (hkl) 面共有 N 层

面间距为 d , 两相邻晶面反射之间的光程差为 Δl , 在满足布拉格条件时, 应有

$$\Delta l = 2d \sin \theta = \lambda.$$

如果晶粒中的面列无限时, 仅满足布拉格条件才会有衍射线。



微晶尺寸的计算

当hkl面列有限时

X射线与布拉格角呈微小偏离也能够观测到衍射线（即宽化），这时的光程差：

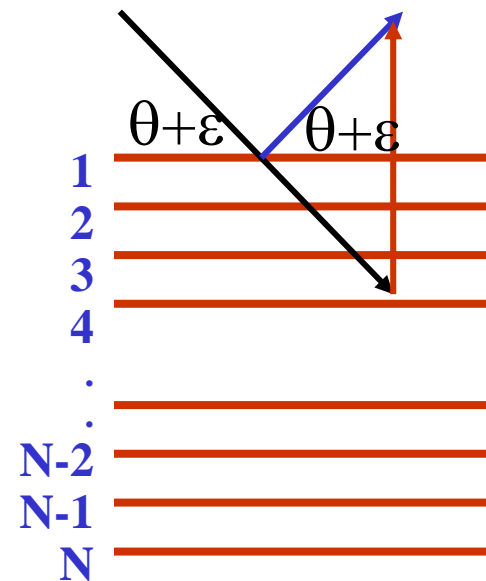
$$\begin{aligned}\Delta l &= 2d \sin(\theta + \varepsilon) = 2d(\sin \theta \cos \varepsilon + \cos \theta \sin \varepsilon) \\ &= \lambda + 2\varepsilon d \cos \theta\end{aligned}$$

其相位差：

$$\Delta\phi = \frac{2\pi\Delta l}{\lambda} = 2\pi + \frac{4\pi\varepsilon d \cos \theta}{\lambda} = \frac{4\pi\varepsilon d \cos \theta}{\lambda}$$

这样N层(hkl)面总地散射振幅为：

$$E = E_0 \sum_{k=0}^{N-1} e^{ik\Delta\phi}$$



微晶尺寸的计算

作第四章类似处理将:

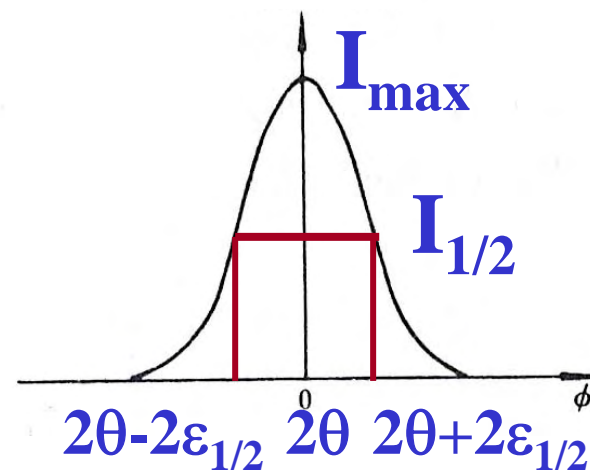
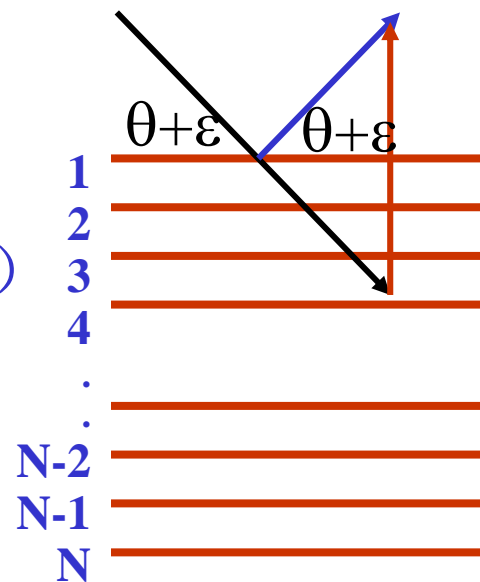
$$I = I_0 \cdot \frac{\sin^2 \frac{N}{2} \Delta\phi}{\sin^2 \frac{1}{2} \Delta\phi} = I_0 \cdot \frac{N^2 \sin^2 \frac{N}{2} \Delta\phi}{(\frac{N}{2} \Delta\phi)^2} \quad (\Delta\phi \text{ 很小})$$

当 $\varepsilon = 0$ 时, $I_{\max} = I_0 N^2$

当 $\varepsilon = \varepsilon_{1/2}$ 时, $I_{1/2} = 1/2 I_{\max}$

$$\frac{I_{1/2}}{I_{\max}} = \frac{1}{2} = \frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{(\frac{\alpha}{2})^2}$$

其中 $\alpha = N\Delta\phi = 4\pi N\varepsilon_{1/2} d \cos \theta / \lambda$



微晶尺寸的计算

- 对于 $\frac{I_{1/2}}{I_{\max}} = \frac{1}{2} = \frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{(\frac{\alpha}{2})^2}$ 以 $\frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{(\frac{\alpha}{2})^2}$ 为纵坐标,

$\frac{\alpha}{2}$ 为横坐标作图, 不难发现:

$$\text{当 } \frac{\alpha}{2} = 1.40 \text{ 时, } \frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{(\frac{\alpha}{2})^2} = \frac{1}{2}$$

也就是说, 对应于强度 $I_{1/2}$ 处的 θ 偏离量 $\varepsilon_{1/2}$ 为:

$$4\pi N \varepsilon_{1/2} d \cos \theta / \lambda = 2 \times 1.40$$

$$\therefore \varepsilon_{1/2} = \frac{1.40 \lambda}{2\pi N d \cos \theta}$$

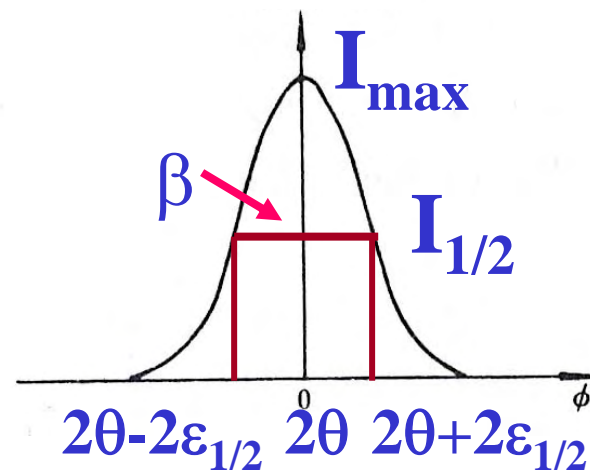
微晶尺寸的计算

从图中可以看出

$$\beta_{hkl} = 4\varepsilon_{1/2}$$

$$\therefore \beta_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{Nd_{hkl} \cos \theta} = \frac{0.89\lambda}{D_{hkl} \cos \theta}$$

$$\therefore D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$



这就是非常有名的计算微晶尺度的Scherrer公式，它代表的是垂直于hkl面的平均尺度。

其适用范围在**3 ~ 200nm**。

由此公式还能获得微晶的平均形状和比表面

微晶尺寸的测定

- 实验测定微晶尺寸时，一般要利用标样测试出仪器线形 $g(2\theta)$ ，所谓标样就是不存在宽化效应的试样，它所以由粒度在 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 之间的脆性粉末制成。
- 使用标样的方式有两种：在相同的实验条件下分别测试试样和标样的衍射线形 $h(2\theta)$ 和 $g(2\theta)$ ；另一种将标样掺入试样内，一次实验同时测试试样与标样的衍射线形。
- 前者可以采用与试样相同的标样，于是可以测试试样和标样的同指数衍射线。因此仪器因素校正较为准确。
- 后者的优点可以在同种条件下测试试样和标样的线形，然而所测 $h(2\theta)$ 和 $g(2\theta)$ 存在一定的角度间隔。

微晶尺寸的测定

测出试样的衍射线后，从实例线形中扣除仪器因素的影响，获得由微晶宽化引起的实真半高宽 β ，最终求出 D_{hkl} 。

应注意的是测微晶尺寸时，同测点阵常数，宏观应力一样应采用大角的衍射线。

θ 大，衍射线就越宽， ΔD 越小

例如：用 $\text{CuK}\alpha$ 测 SiO_2 晶体

标样2460面半高宽为 0.22°

试样2460面半高宽为 0.37°

最简单的计算 $\beta = 0.37 - 0.22 = 0.15$

$$D_{24\bar{6}0} = \frac{0.89 \times 1.54}{0.15 \times (3.14/180) \cos 73.7^\circ} = 1823 \text{ \AA}$$

微观应力的测定

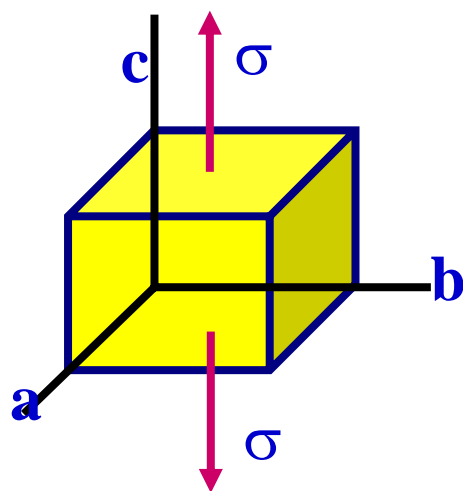
由于塑性材料在形变、相变时会使滑移面，形变带、孪晶、以及夹杂，晶界、亚晶界、裂纹、空位和缺陷等附近产生不均匀的塑性流动，从而使材料内部存在着微区（几十埃）应力。这种应力也会由多相物质中不同取向的晶粒的各向异性收缩或合金中相邻相的收缩不一致或共格畸变所引起。

试样中这种应力即无一定方向，又无一定大小。因此，它即使而间距发生变化，从而使X光衍射线宽化。

微观应力的测定

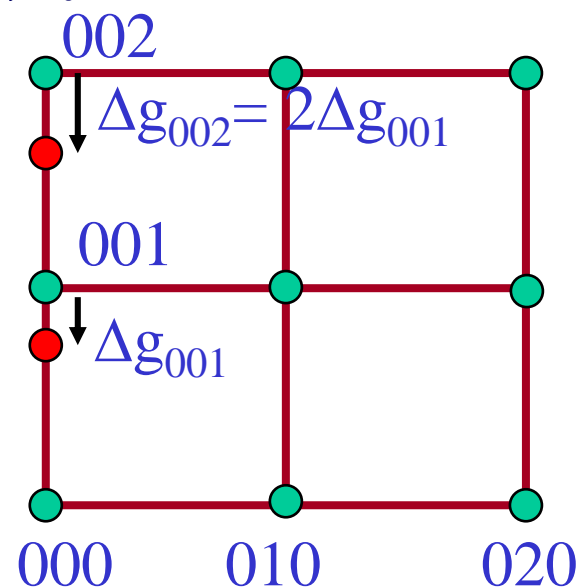
例空间的描述

为了考察微观应力的存在对倒易点阵的影响，先分析受单轴拉伸的某个立方的晶粒，并设应力方向平行于C轴，垂直应力方向的晶面间距增大，平行于应力方向的晶面间距减小。



d_{001} 增大 g_{001} 变小

$$\begin{aligned}\Delta \bar{g} &= |\bar{g}_0| - |\bar{g}| = \frac{1}{d_0} - \frac{1}{d} \\ &= \frac{d_0 + \Delta d - d_0}{d_0(d_0 + \Delta d)} = \frac{\Delta d / d_0}{d_0(1 + \Delta d / d_0)}\end{aligned}$$



微观应力的测定

由于 $\sigma = E \cdot \varepsilon = E \cdot \frac{\Delta d}{d}$

σ 一定 $\frac{\Delta d}{d}$ 为常数, 与hkl无关 $\therefore \Delta g \propto \frac{k}{d_0}$

即倒易矢量的变化量与面间距成反比

由于 $d_{001} = 2d_{002} \therefore \Delta g_{002} = 2\Delta g_{001}$

\therefore 在某应力作用下, 该晶粒的衍射线位移与衍射线的级数有关

由此可以看出微观应力与微晶尺寸对倒易点阵的影响遵循不同的规律: 一个位移与d成正比

一个 $\beta_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{D_{hkl} \cos \theta}$

微观应力的测定

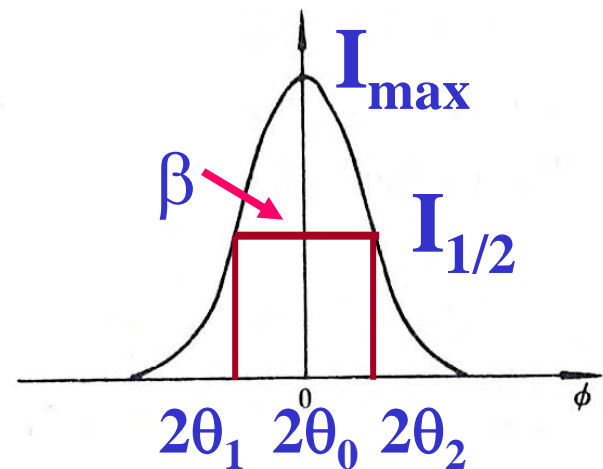
- 如果在整个晶体中，仅应力大小在改变，倒易结点将扩展成一条线，线上每个点对应于一个特定的应力。
- 如果应力的方向和大小都在改变，则每个结点扩展成一束非平行的线段，它们填满结点周围的一个小体积。一般讲，这个体积不是球形，因为即使在不同方向的平均应力相等，杨氏模量也要随方向变。但无论如何，从倒易原点伸出的任何一条直线与倒易畴相交的线段长度都正比于它与原点的距离。

微观应力的计算

如果实测一条仅由微观应力引起宽化的衍射线，如图所示

为了讨论 β 与微观应力的关系，考察试样中某一面间距为 d_0 的晶面，由于微观应力的作用，使试样中该指数晶面的面间距对 d_0 都有所偏离。

设由微观应力造成衍射线大小的分布为 S ，而实际晶体的微观应力与衍射线线宽相对应。



微观应力的计算

平均微观应变

$$\varepsilon_{\text{平}} = \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平}} \quad \Delta 2\theta_2 = 2\theta_2 - 2\theta_0 = 2\theta_0 - 2\theta_1$$

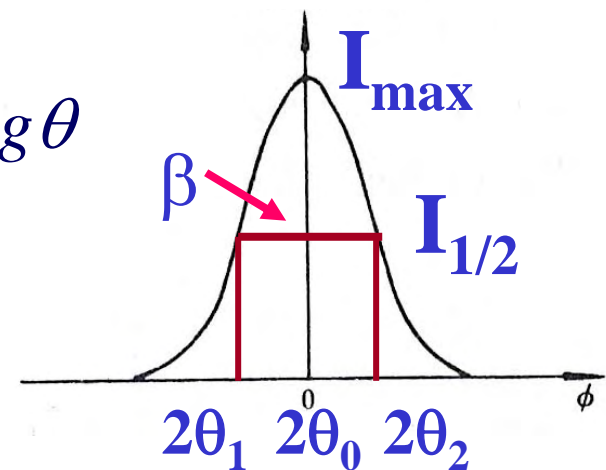
$$\beta = 4\Delta\theta \rightarrow \frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\theta \cdot \Delta\theta$$

$$\left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平}} = \frac{\beta}{4} \text{ctg}\theta \rightarrow \beta = 4 \cdot \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平}} \text{tg}\theta$$

$$\sigma_{\text{平}} = E \cdot \varepsilon_{\text{平}} = E \cdot \frac{\pi\beta \text{ctg}\theta}{180^\circ \times 4}$$

$$\therefore \beta = \frac{180^\circ \times 4}{E\pi} \cdot \sigma_{\text{平}} \cdot \text{tg}\theta$$

这就是微观应变引起的宽化



微观应力的计算

计算实例:

例如: 实测电解铜粉与铜的挫屑的衍射图

测得Cu₂₂₂线半高宽分别为0.183°和0.363°

$$\beta = 0.363 - 0.183 = 0.18$$

$$\sigma_{\text{平}} = E \cdot \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平}} = E \cdot \frac{\pi \beta \operatorname{ctg} \theta}{180^\circ \times 4} = 6.4 \text{ kg} / \text{mm}^2$$

微观应力与微晶宽化的比较

回顾一下微晶宽化和微观应力宽化遵循的规律

$$\beta = \frac{0.89\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \propto \lambda \cdot \sec \theta \quad \beta = \frac{180^\circ \times 4}{E\pi} \cdot \sigma_{\text{平}} \cdot \tan \theta \propto \tan \theta$$

因此可以利用上述特点，用两种办法区分两种宽化。

- (1) 利用不同 λ 进行测试：如果衍射线宽随 λ 而改变，宽化由微晶引起，反之由微观应力引起。
- (2) 利用不同衍射线计算线宽并观察其随 θ 角的变化规律： $\beta \cos \theta$ 为常数，是微晶引起的宽化； $E\beta \tan \theta$ 为常数，是微观应力所引起的。
- (3) 如果同时存在着微晶与微观应力宽化，就复杂得多，牵涉到两种宽化效应的分离。

微观应力与微晶宽化的分离

虽然目前有若干使两种效应分离的办法，但误差都很大。下面作些简要的介绍：

➤ 近似函数法

当试样中同时存在微晶与微观应力时，其真实线形 $f(x)$ 应是微晶线形 $C(X)$ 与微观应力线形 $S(X)$ 的卷积，即：

$$f(x) = \int c(y)s(x-y)dy$$

所谓近似函数法就是选择适当的已知函数形式去代表未知的微晶线形 $c(x)$ 与微观应力线形 $s(x)$ ，从而求出 $f(x)$ 、 $c(x)$ 和 $s(x)$ 以及三个线形宽度 β_f 、 β_c 和 β_s 之间关系，以获得微晶和微观应力。

微观应力与微晶宽化的分离

通常 β_f 、 β_c 和 β_s 不用半高宽，而用积分宽度，原因是利于利用卷积公式找到三个宽度之间的关系。

常用的函数有：

高斯函数： $e^{-\alpha^2 x^2}$

柯西函数： $\frac{1}{1+\alpha^2 x^2}$ 和 $\frac{1}{(1+\alpha^2 x^2)^2}$

可以证明 $c(x)$ 和 $s(x)$ 用 $\frac{1}{1+\alpha^2 x^2}$ 时 $\beta_f = \beta_c + \beta_s$

$c(x)$ 和 $s(x)$ 用 $e^{-\alpha^2 x^2}$ 时 $\beta_f^2 = \beta_c^2 + \beta_s^2$

微观应力与微晶宽化的分离

$$\text{将} \left\{ \begin{array}{l} \beta_c = \frac{\lambda}{L \cos \theta} \\ \beta_s = 4 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平}} \cdot \tan \theta \end{array} \right. \text{代入} \left\{ \begin{array}{l} \beta_f = \beta_c + \beta_s \\ \beta_f^2 = \beta_c^2 + \beta_s^2 \end{array} \right.$$

$$\therefore \left\{ \begin{array}{l} \frac{\beta_f \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L} + \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平}} \cdot \frac{4 \sin \theta}{\lambda} \\ \frac{\beta_f^2 \cos^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{L^2} + \left(\frac{\Delta d}{d} \right)_{\text{平}}^2 \cdot \frac{16 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \end{array} \right.$$

根据各种 θ 角的衍射线，求出 β_f ，再利用上述公式作图，从所得直线与横坐标的交点即求出微晶尺寸 L ，从斜率求出 $(\Delta d/d)_{\text{平}}$ ，从而获得应力值。

X射线衍射技术

第十二讲

织构的测定

织构及其表示方法

一、织构与织构分类

在所有材料中无机材料占大部分，其中单晶（如Si、GaAs、金刚石、单晶飞机叶片）很少，绝大多数材料是以多晶形式使用的。

多晶材料中，如果每个晶粒的晶体学取向完全无序，则该材料的宏观性能是各相同性的。

然而，许多材料经过轧制、拉伸、挤压等变形过程，或者即使不经过变形，如凝固、PVD、CVD、热处理等，各晶粒的晶体学取向会出现某些规律性，材料呈现出一定程度的各相异性——织构。

织构的定义

一般认为多晶材料中，晶粒的晶体学取向会出现某些规律性；

➤ 或者某些晶体学方向往材料外形的某些特定方向集中；

➤ 或者某些晶体学面往材料外形的某些特定面集中；

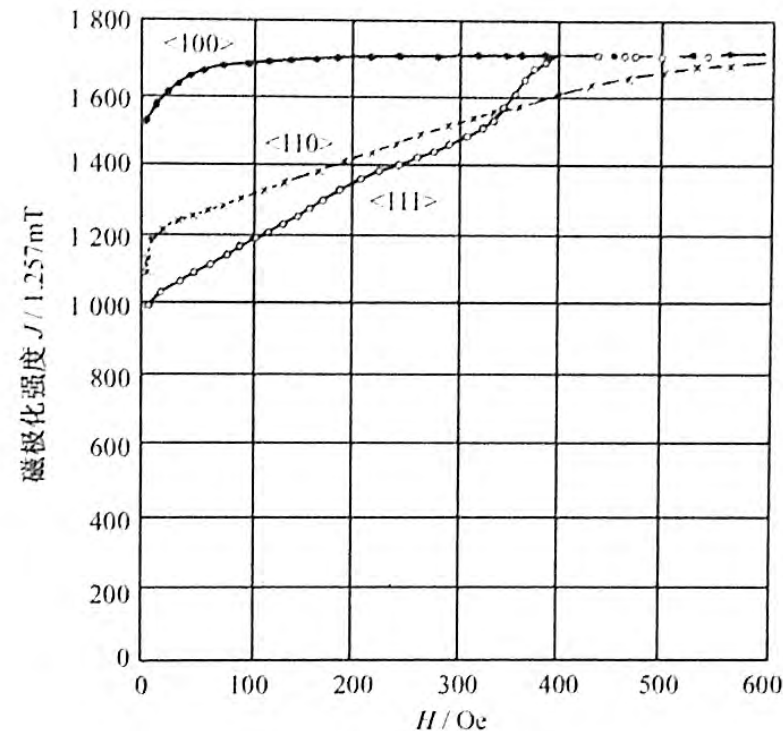
➤ 或者晶体学方向和晶体学面都有某种程度的集中，

则称该多晶材料中存在择优取向或织构

织构的存在——有利有弊

优点：某些材料如硅钢片达到立方织构状态（又称高斯织构 $(100)\langle 001 \rangle$ ），可以提高导磁率，减小变压器磁损失。

缺点：核反应堆中的U棒和石墨块中的织构。择优取向不利于原子反应堆中使用，



所以在材料的研究中有必要进行织构的测定

织构的晶体学特征

对于各相同性的多晶材料任一指数的干涉面在空间均匀分布形成一个均匀分布的球面，倒易结构是均匀分布的，因此德拜环是连续的；

对于具有织构的材料，倒易结点在倒易球面上分布是不均匀的，如果用德拜法进行照相，德拜环是不连续的。这样我们就有可能利于X射线来探测织构的存在与否。

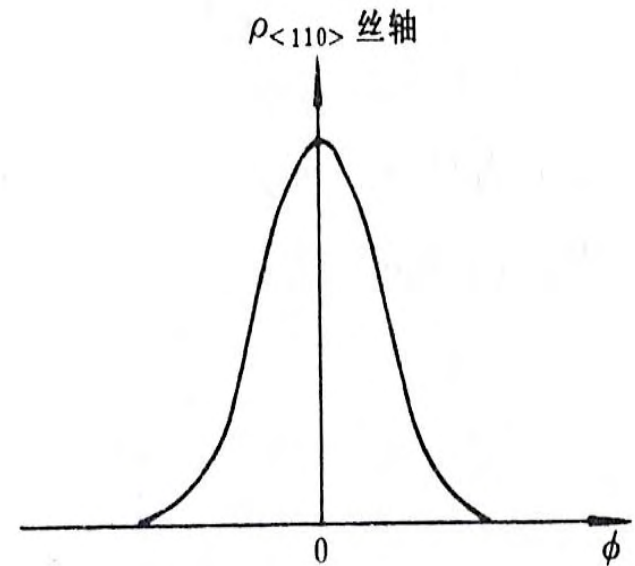
组织的分类

组织的分类方法很多，而直接与**XRD**相关的是组织材料的晶体学特征：可以把组织分成两类：

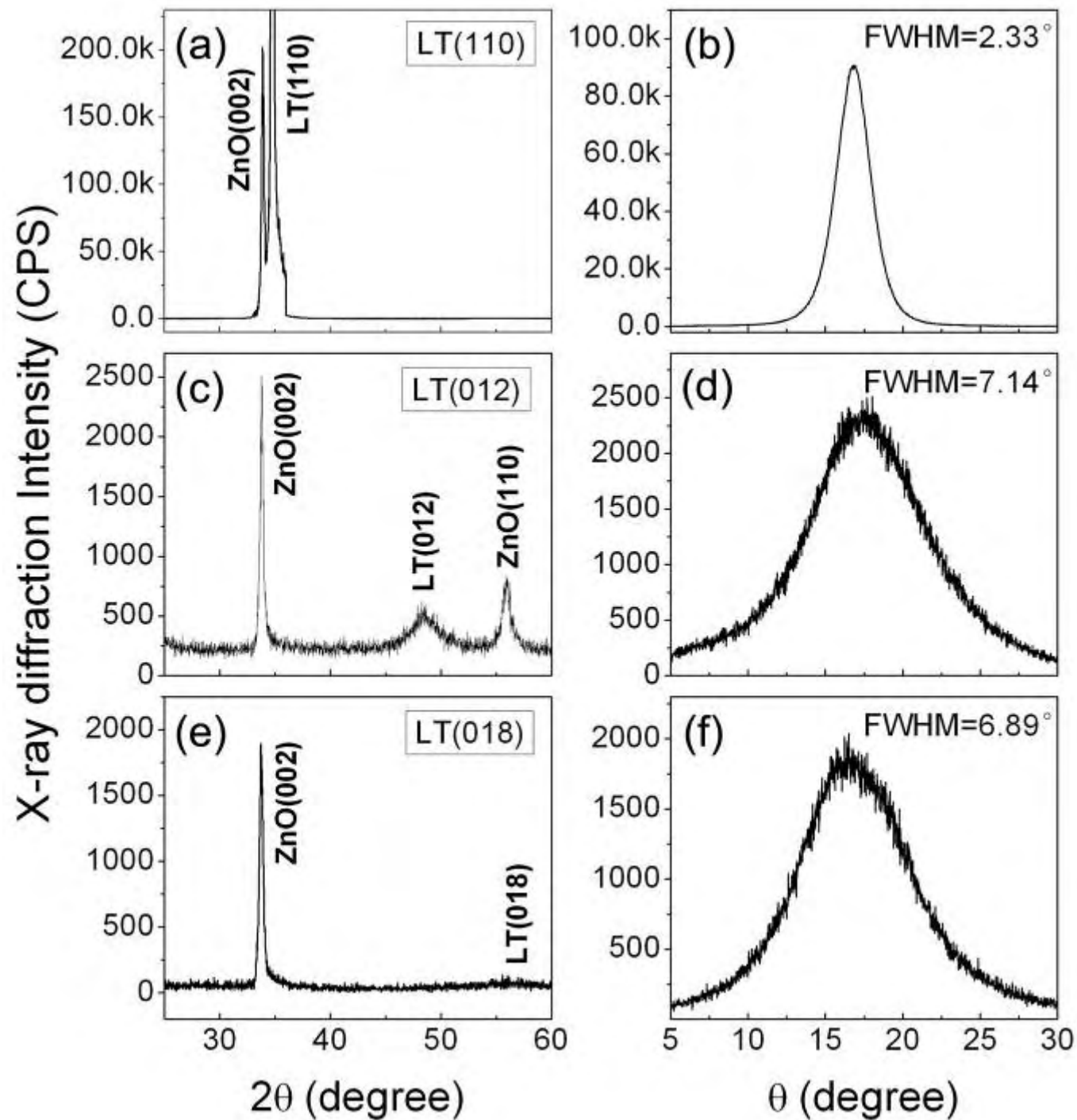
丝织构、板织构

➤ 丝织构：

材料的个晶粒的某一个或几个晶体学方向倾向于平行于试样的某一特定方向。其它晶体学方向则以试样的特定方向为轴对称分布。



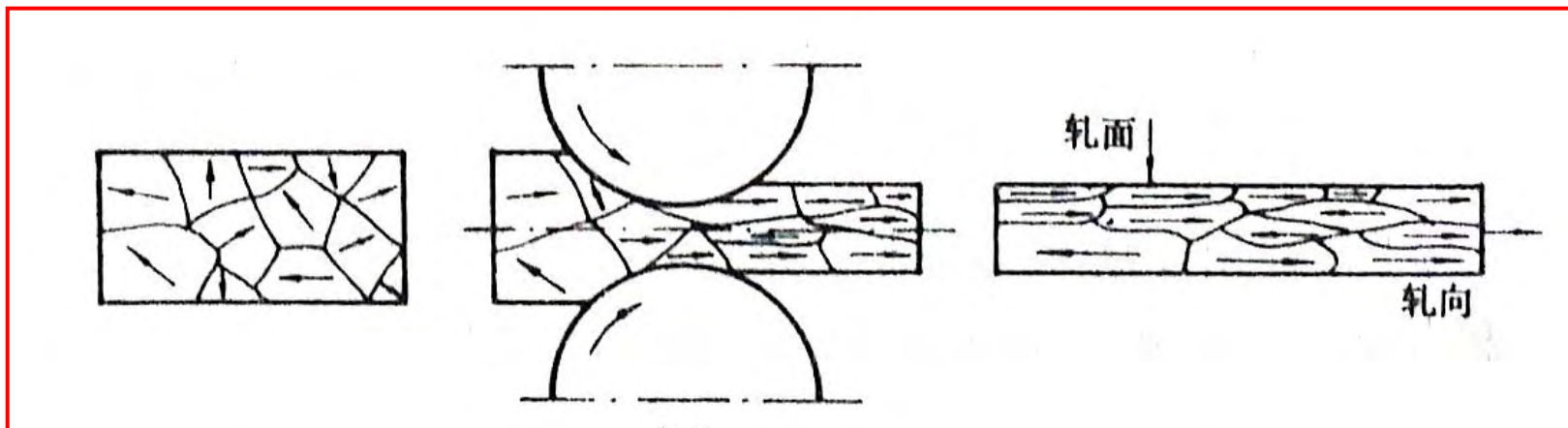
例如：具有 $\langle 110 \rangle$ 丝织构铁丝，以 ϕ 标记 $\langle 110 \rangle$ 方向与丝轴的夹角， $\rho_{\langle 110 \rangle}$ 为 $\langle 110 \rangle$ 极点密度，则铁丝中 $\rho_{\langle 110 \rangle}$ 相对于 ϕ 的分布如上图所示——极发布图。



组织的分类

➤ 板织构

材料的晶体学特征是各个晶粒的某一个或几个晶体学面倾向于平行于试样的某一特定面（如轧面），某一个或几个晶体学方向平行于试样的某一特定方向（如轧向）。



组织的表示方法

描述材料的组织状态就是描述材料中各个晶粒取向相对于材料外形之间的关系。

➤ 到目前为止，材料的组织状态除了用理想组织成分（有多少晶粒严格满足组织关系）、极分布图表示以外，还可以用极图（正极图、反极图）、三维取向分布函数来描述。

正极图

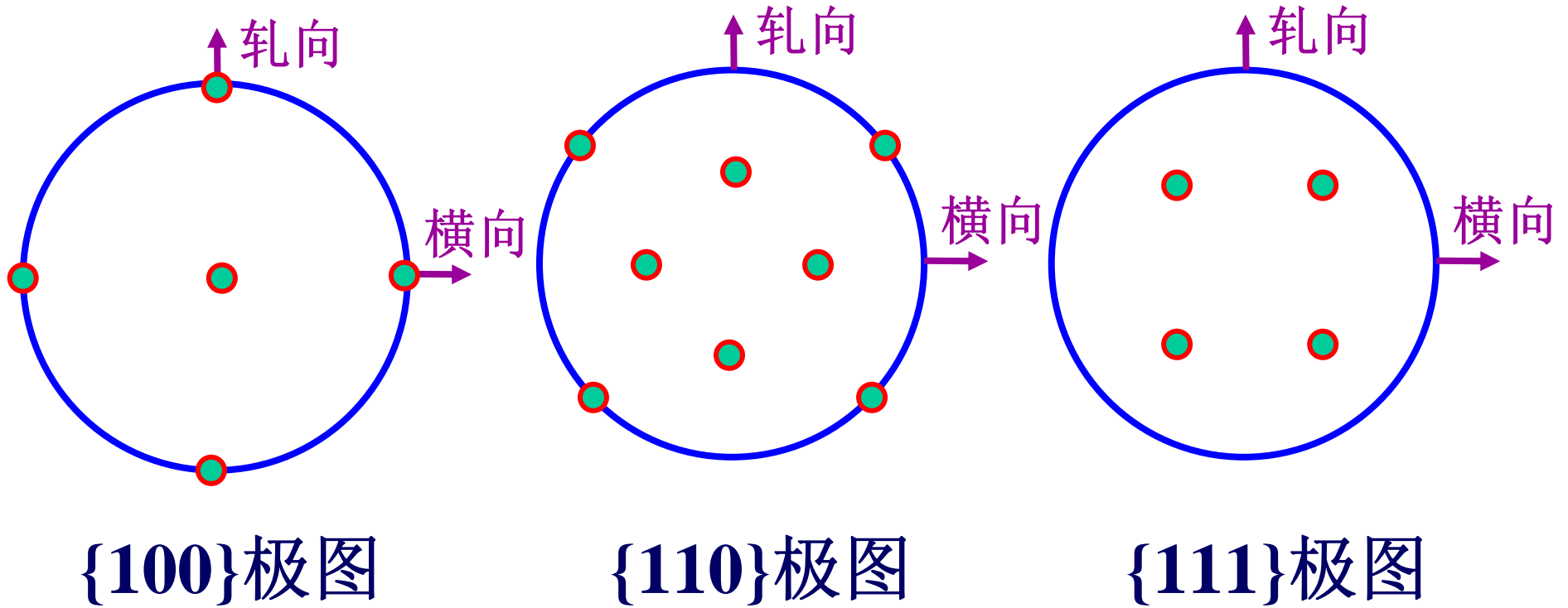
研究某试样的织构状态可以以试样外形（如轧面、轧向、横向等）为坐标，考察试样中任一特定的晶体学面族法线在该坐标中的分布。如果以极射投影的方式描述上述分布，就构成了正极图。

正极图中投影面一般由外形坐标构成，也就是说，正极图是试样中某特定晶体学面族法线在试样外形坐标中分布的极射投影图。——正极图是晶粒晶体学面在外形坐标上的投影

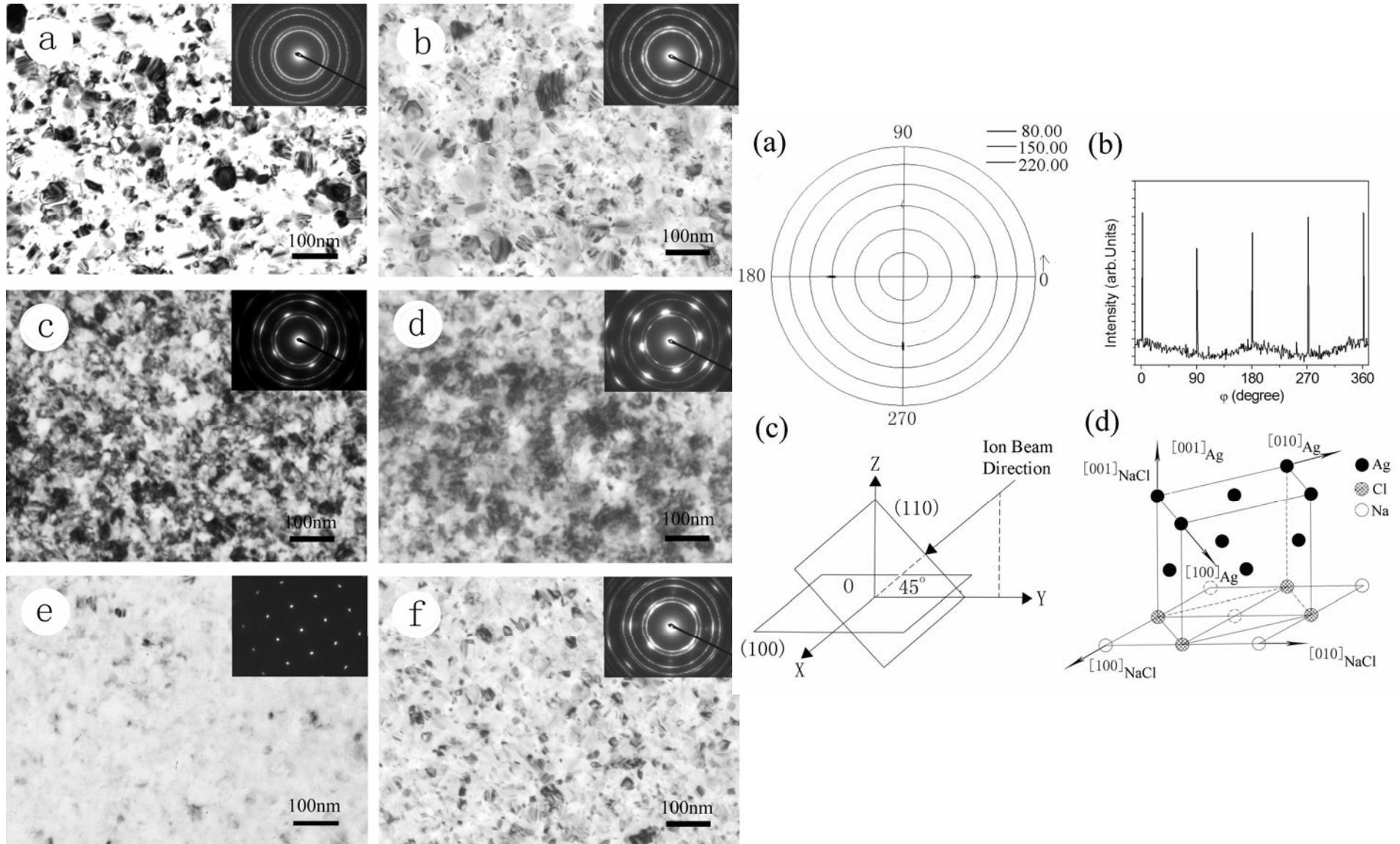
正极图的名称是由所考察的面族的名称决定的

理想板织构正极图

如对于 $\{001\}\langle 100 \rangle$ 理想板织构，其中 $\{001\}$ 为轧面， $\langle 100 \rangle$ 为轧向

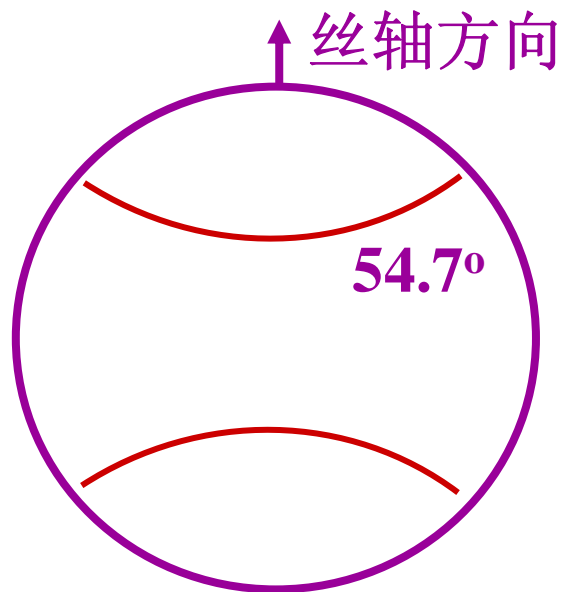


NaCl单晶上Ag薄膜的晶体结构

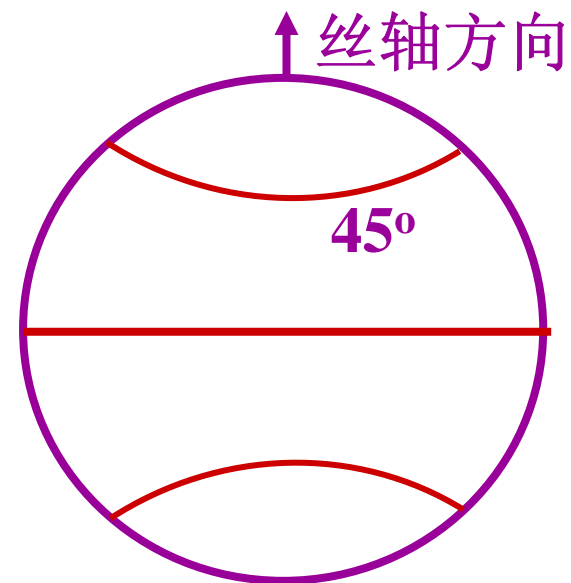


理想丝织构正极图

<100>理想丝织构



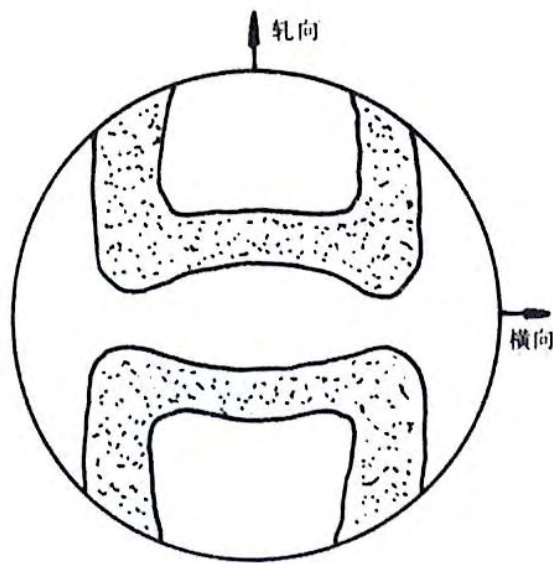
{111}极图



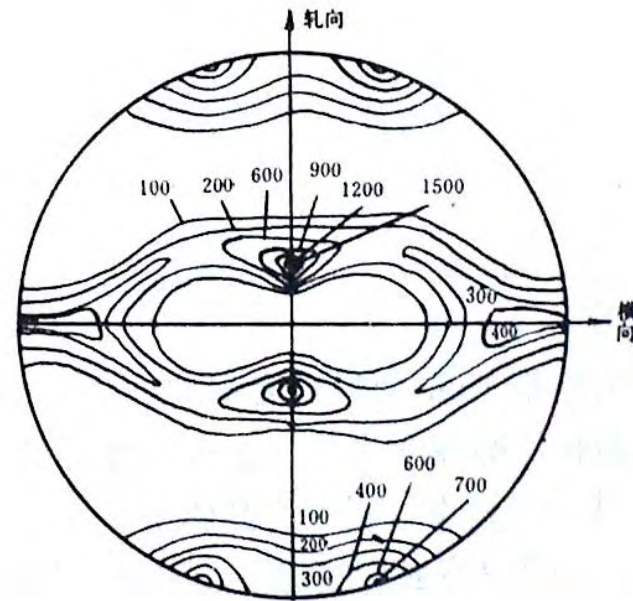
{110}极图

正极图

实际材料中不仅包含多种织构成分，而且围绕每种织构位置都有不同程度的极点离散度，所以它们的极图要比前面提到的要复杂得多。例如冷轧铝板（压下量95%）



(a) $\{100\}$ 极图



(b) $\{111\}$ 极图

正极图

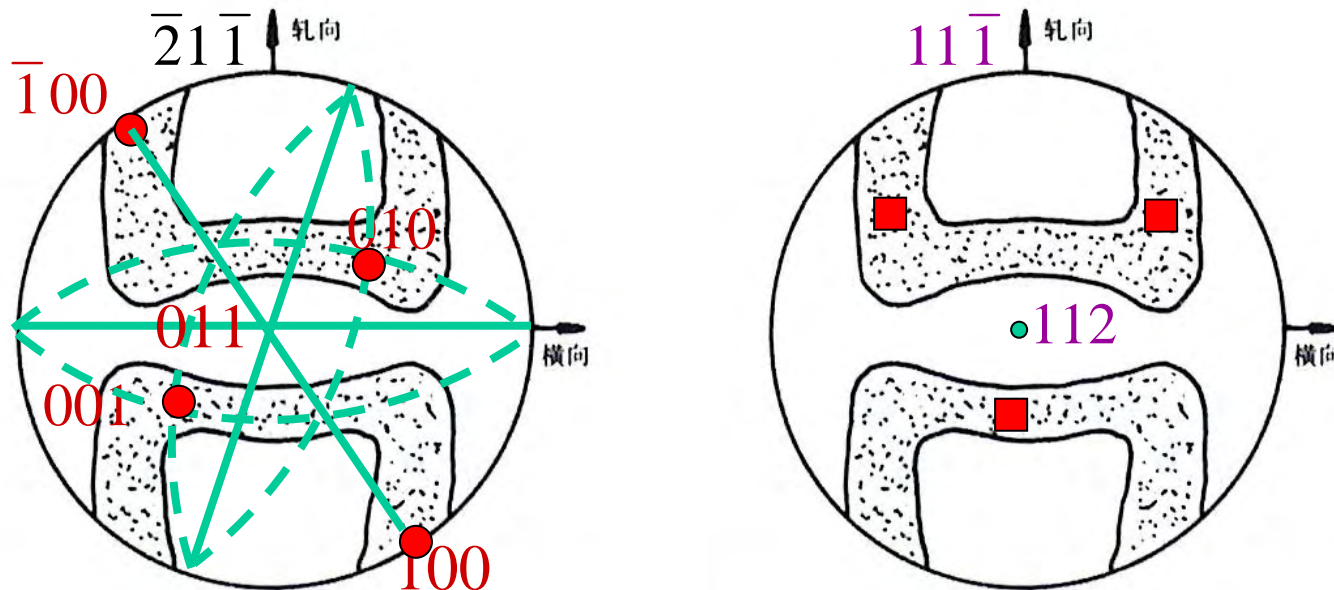
对于复杂织构，可以从实测的极图中确定材料包含何种理想织构成分

——确定试样中包含的理想织构成分就是考察试样外形的晶体学指数

——主要是利用标准投影中各种指数晶面之间的角度关系。

确定试样中包含的理想织构成分

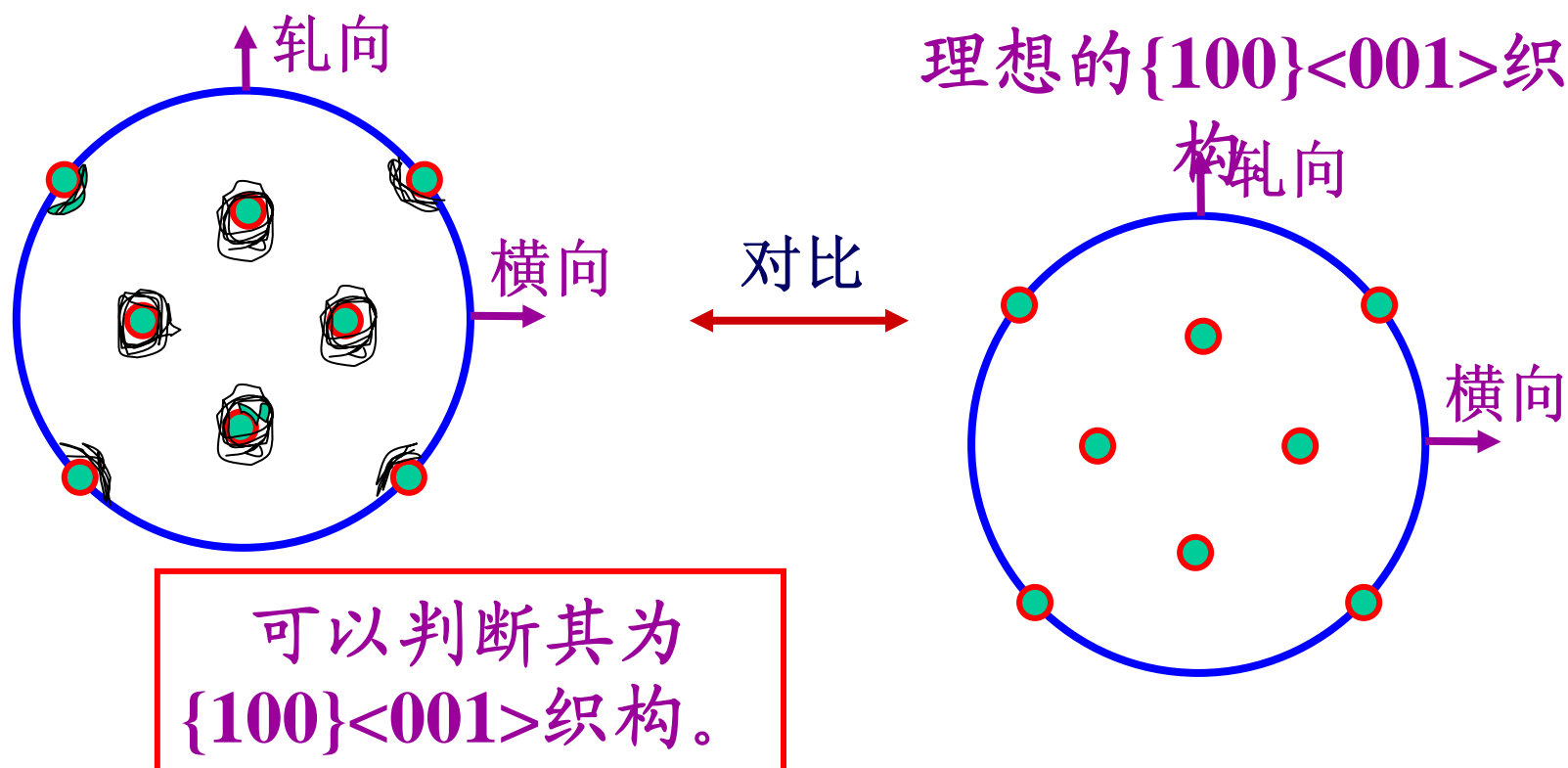
以冷轧A1板 $\{100\}$ 极图为例，用尝试法寻找试样的理想织构成分——具体做法是使全部 $\{100\}$ 极点全部落入阴影区。



试样包含 $\{011\} \langle \bar{2}1\bar{1} \rangle$ 和 $\{112\} \langle 11\bar{1} \rangle$ 成分。即大部分晶粒的 $\{011\}$ 和 $\{112\}$ 面平行于轧面， $\langle \bar{2}1\bar{1} \rangle$ 和 $\langle 11\bar{1} \rangle$ 方向平行于轧向

确定试样中包含的理想织构成分

又例如，Fe-50Ni合金冷轧并退火后再结晶织构的 $\{110\}$ 织构为。



反极图

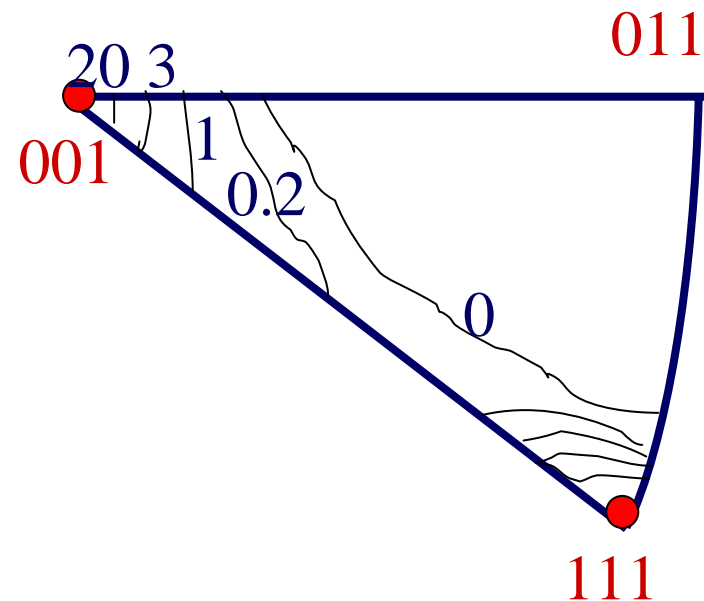
- 反极图是1955年以后发展起来的一种表示织构的方法
- 所谓反极图就是试样的某一外形方向在晶粒的晶体学坐标中分布的极射投影图，并以此外形方向命名反极图
- 简言之：反极图是外形坐标在晶体学面上的投影

反极图

例如，挤压铝棒的轴向反极图，三个晶体学坐标分别为(001), (011), (111)

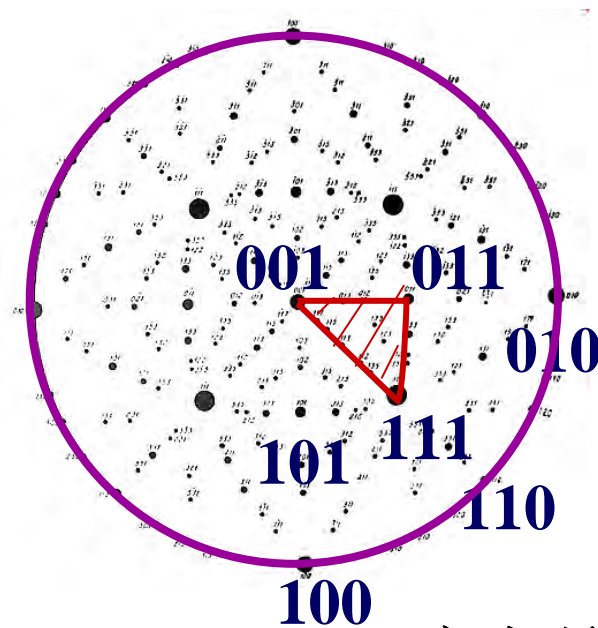
从衍射线的等强度线可以看出挤压铝棒中大多数晶粒的{001}和{111}法向平行于棒轴。

即具有 $\langle 001 \rangle + \langle 111 \rangle$ 丝织构或者说具有 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 丝织构成分。

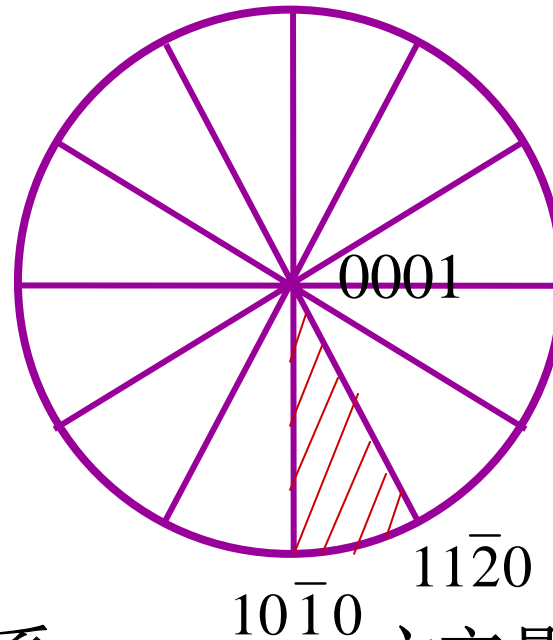


反极图

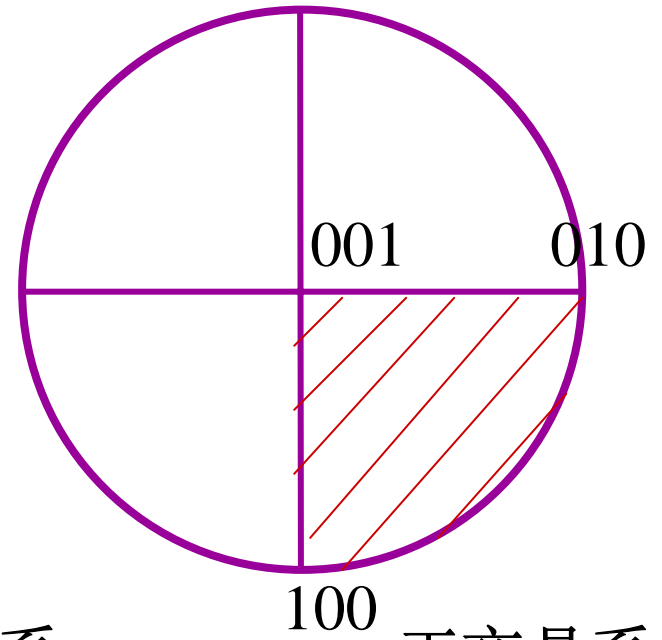
对于不同的晶系，晶体学坐标的取法依晶系而异，一般取(001)标准投影中的一个由主要晶体学极点构成的三角形。如：



立方晶系



六方晶系



正交晶系

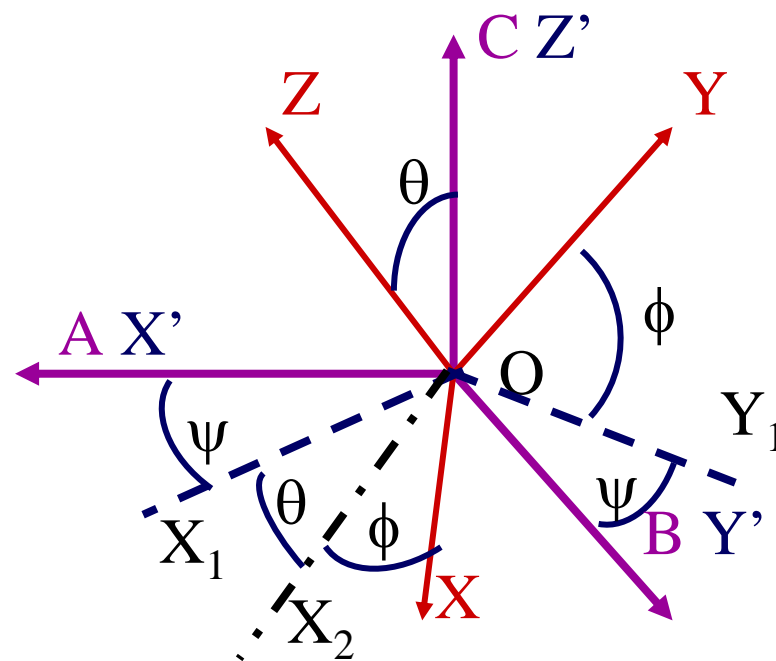
三维取向分布函数 (ODF)

用一张正极图或反极图都难以完全确定材料的织构状态。因此，于1965年出现了一种新的方法来描述材料的织构状态，这就是三维取向分布函数法，简称ODF。

所谓ODF方法是在试样上取一外形直角坐标，同时在各个晶粒上都取一晶体学直角坐标，考察两类坐标之间的角分布关系。

三维取向分布函数 (ODF)

例如：在试样上固定一直角坐标 $O-ABC$ ，某一晶粒上固定一个晶体学直角坐标 $O-XYZ$ 。这个取向关系可以用三个角（欧拉角）来表示，各个角的意义为：

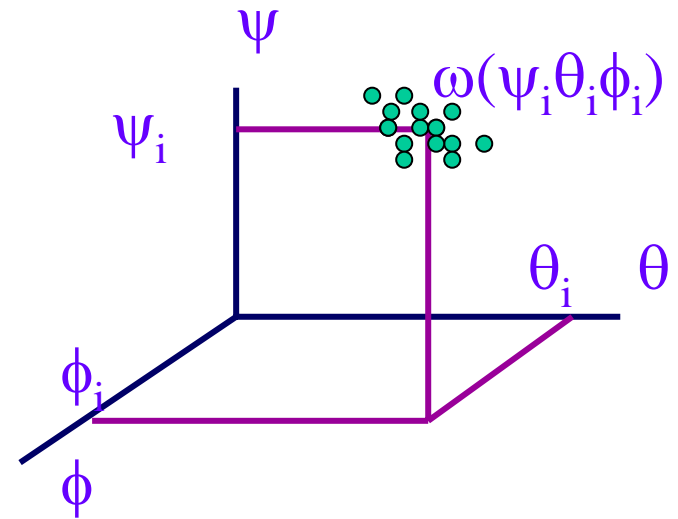


- 先将 $O-ABC$ 与 $O-X'Y'Z'$ 重合
- 以 OZ' 为轴转 ψ （逆时针转）使 $OX' \rightarrow OX_1$, $OY' \rightarrow OY_1$
- 以 OY_1 为轴转 θ 使 $OZ' \rightarrow OZ$, $OX_1 \rightarrow OX_2$
- 以 OZ 为轴转 ϕ 使 $OX_2 \rightarrow OX$, $OY_1 \rightarrow OY$

三维取向分布函数 (ODF)

这样使O - ABC最终转至O - XYZ，两者之间就可以用 ψ, θ, ϕ 来描述。

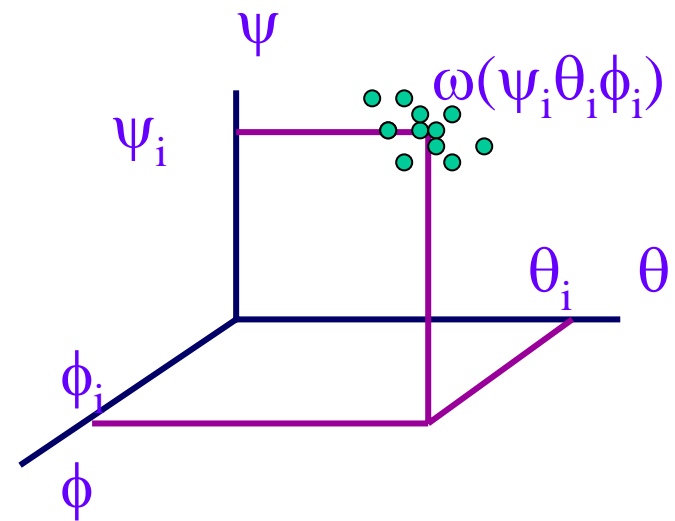
对于试样中各个晶粒的晶体学坐标O - $X_i Y_i Z_i$ 都可按上述办法操作找到一系列的 ψ_i 、 θ_i 和 ϕ_i 。如果以O - $\psi\theta\phi$ 为直角坐标，则其中任一点的位置就代表某一晶粒相对于外形坐标的取向。O - $\psi\theta\phi$ 坐标中的点的密度分布 $\omega(\psi_i, \theta_i, \phi_i)$ 就是描述材料织构状态的三维取向分布函数。



三维取向分布函数 (ODF)

- 通常用等 ϕ 截面来表示此分布函数
- 书上236页给出了四个等 ϕ 值图
- 根据等 ϕ 值图我们可以推测出织构类型。

例如：在等 ϕ 值图上可以知在外形坐标为001, 010, 100时，如果 $\omega(90^\circ, 37^\circ, 45^\circ)$ 密度最高。用反推法：将O-A'B'C'与O-XYZ重合，由 $\psi=90$ ， $\theta=37$ ， $\phi=45$ 。反推出ABC的位置，A为轧向，C为轧面，与001极图对照，其理想织构成分为 $\{112\}\langle 110\rangle$ 。



正极图的获得

一、照相法测正极图

- 早期测织构多采用照相法，现一般都为衍射仪法所代替，但原理均是类似的，这里先介绍一下照相法。它对掌握概念和运用极射投影均有用。

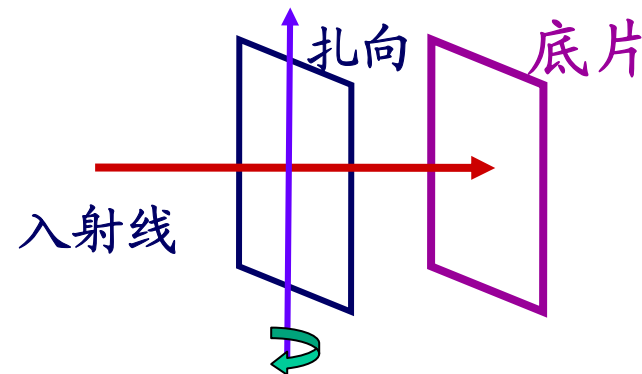
照相法测板织构的极图

- 照相法测板织构就是用底片记录衍射线，从而获得具有板织构试样的极图
- 对于立方晶系的材料一般测 $\{100\}$ $\{110\}$ $\{111\}$ 极图
- 对于六方晶系的材料一般测 $\{0001\}$ $\{1010\}$ $\{1120\}$ 极图
- 前面说过测正极图就是检查试样内某指数晶面在外形坐标中的分布，e. g. 测 $\{100\}$ 极图，就是测 $\{100\}$ 晶面法线在轧面、轧向、横向坐标中的分布

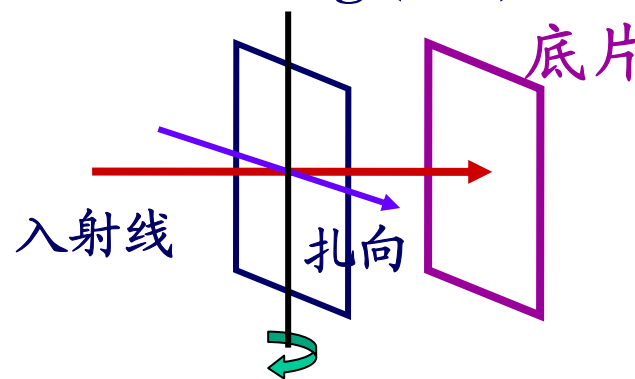
照相法测正极图的操作过程

照相方法取轧面、轧向、横向为外形坐标

- 用 $K\alpha$ 单色线入射，并垂直于底片，轧向垂直放置，拍照片：将试样以轧向为轴转 10° , 20° , 80° 分别拍照，轧面 \perp X射线入射线分别将上述照片记为 0° , 10° , 20° , 80° .



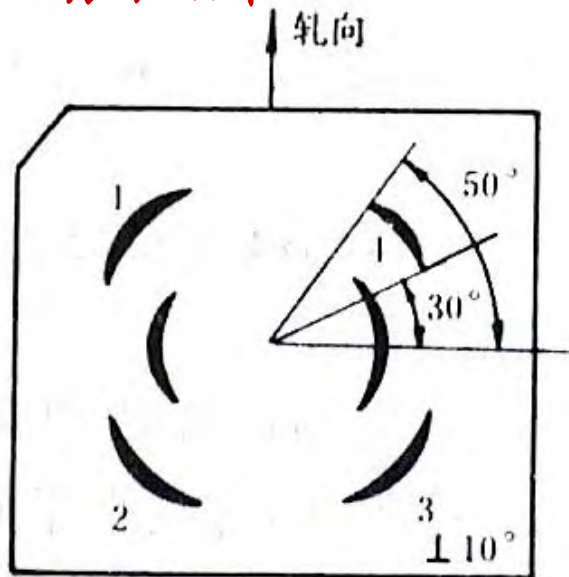
- 将试样轧向水平放置，横向顺时针转 10° , 20° ,各拍一张照片，直到 θ 角为止， θ 角为所取晶面（e.g.(100)晶面）所对应的衍射角，这些照片分别记为 -10° , -20° ...等
- 这样就获得了一套衍射照片。



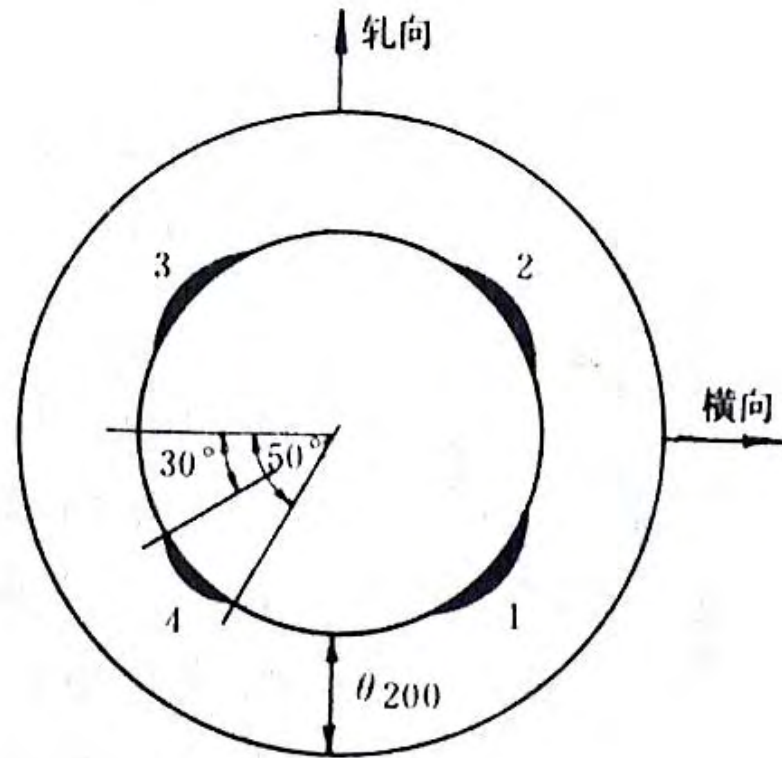
照相法正极图的获得

将照片上不连续的200衍射环中的各个衍射点转换成{100}晶面极点，并标在以外形为坐标的极射投影上

第一张照片



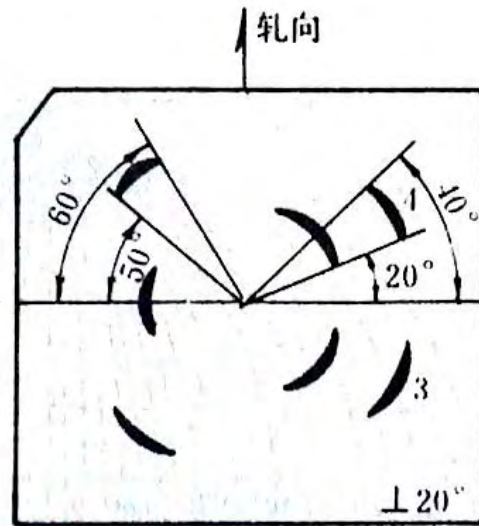
(a)



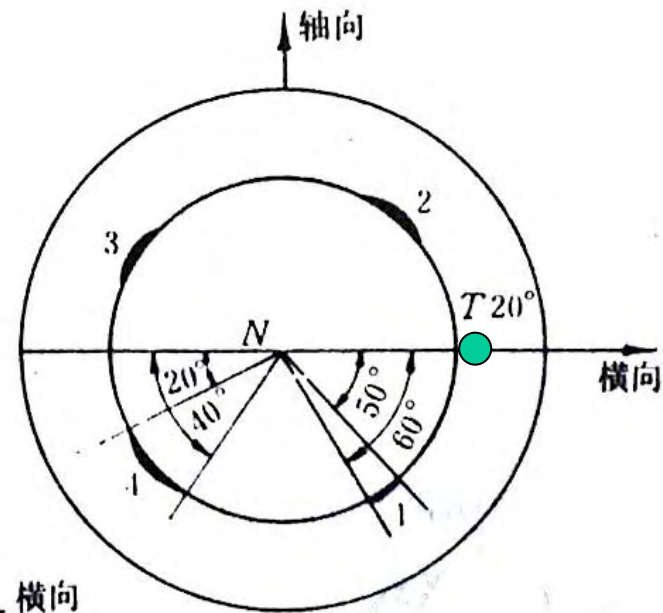
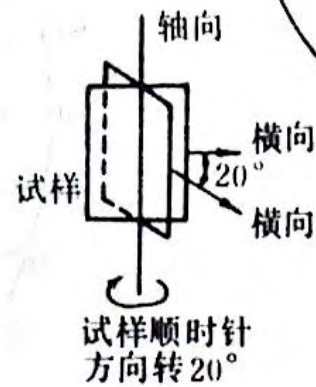
(b)

照相法正极图的获得

绕轧向转动 20° 的照片



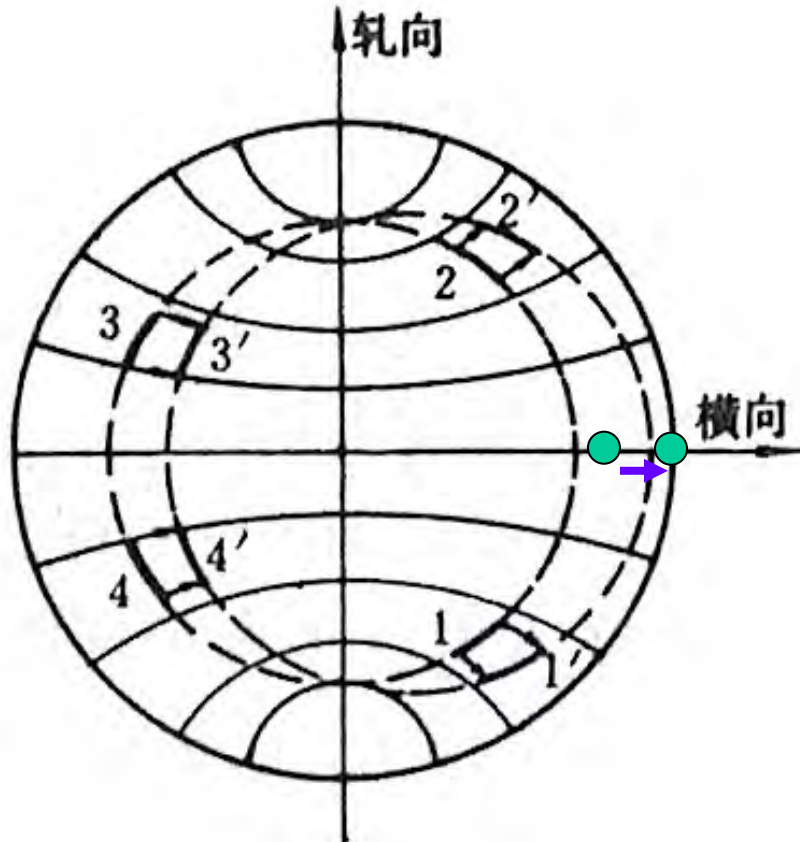
(a)



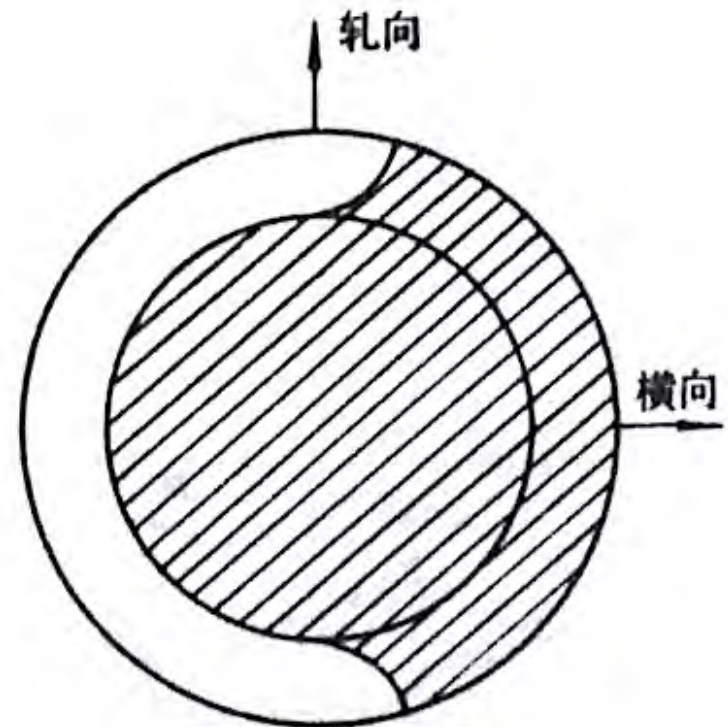
(b)

照相法正极图的获得

绕轧向转动 20° 的照片

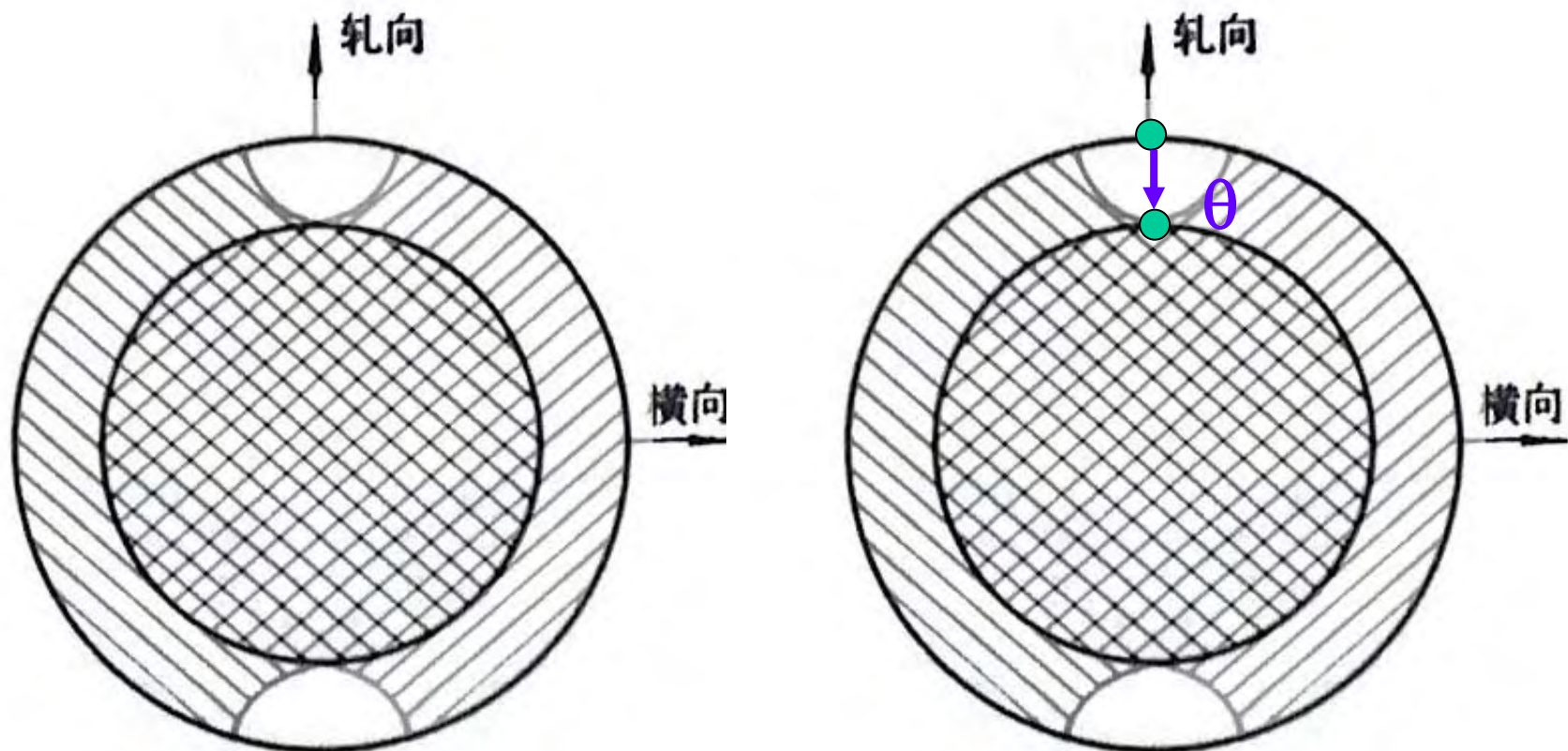


绕轧向转动所有的照片覆盖的区域



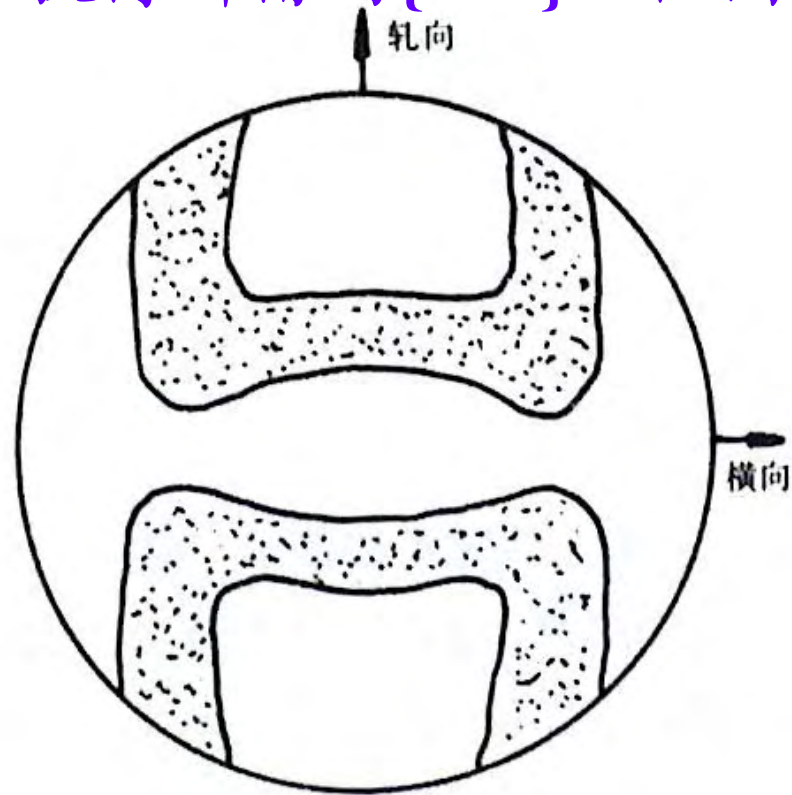
照相法正极图的获得

根据对称性可以获得另一半图形，但南北极的投影尚需用 -10° , -20° ... θ 照片补充



照相法正极图的获得

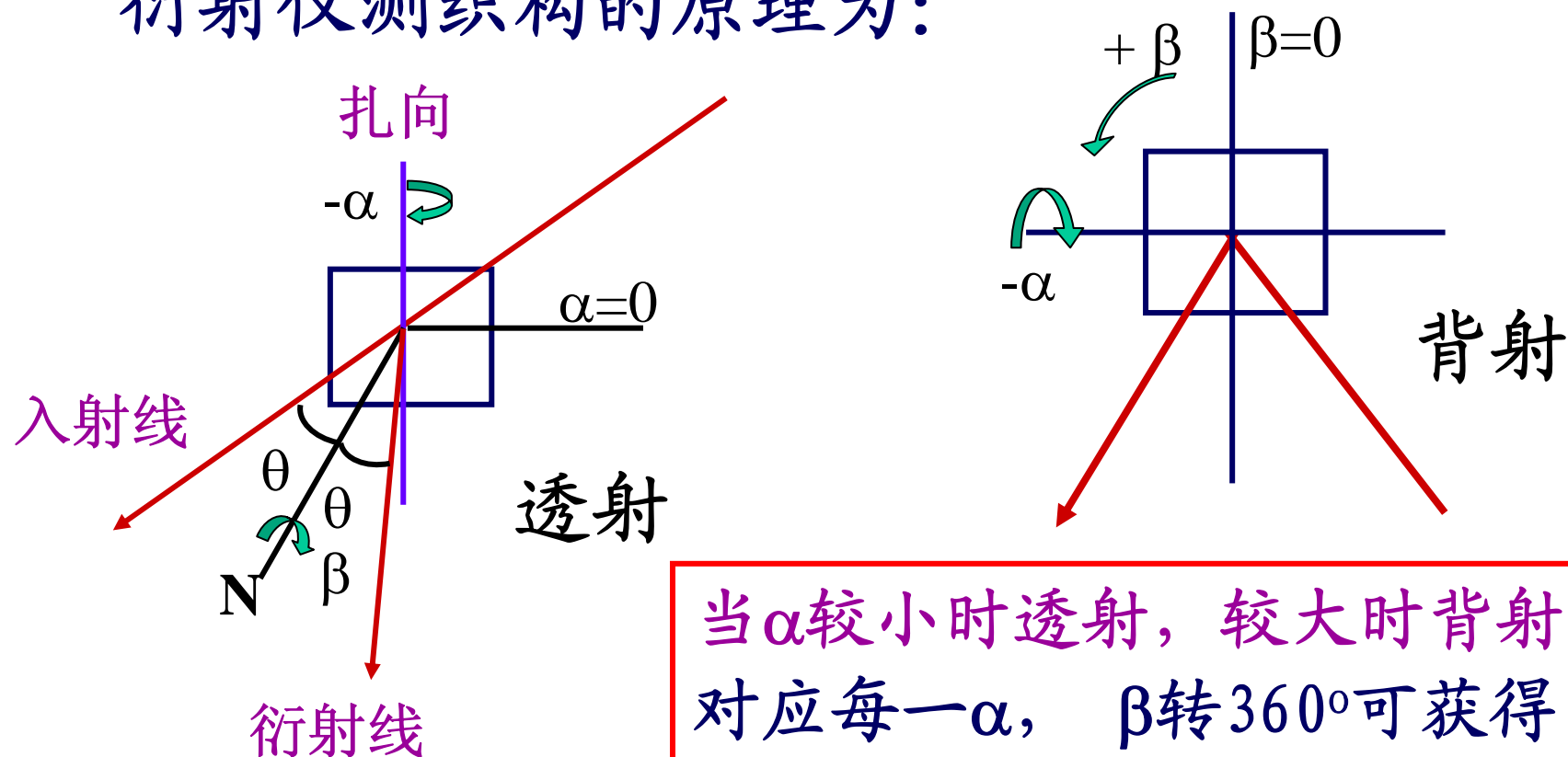
最终获得所需的 $\{001\}$ 正极图



衍射仪法测定正极图

要获得 $\{hk1\}$ 极图的全图时，一般要采用透射法和反射法两种方法收集 $\{hk1\}$ 面的衍射数据。

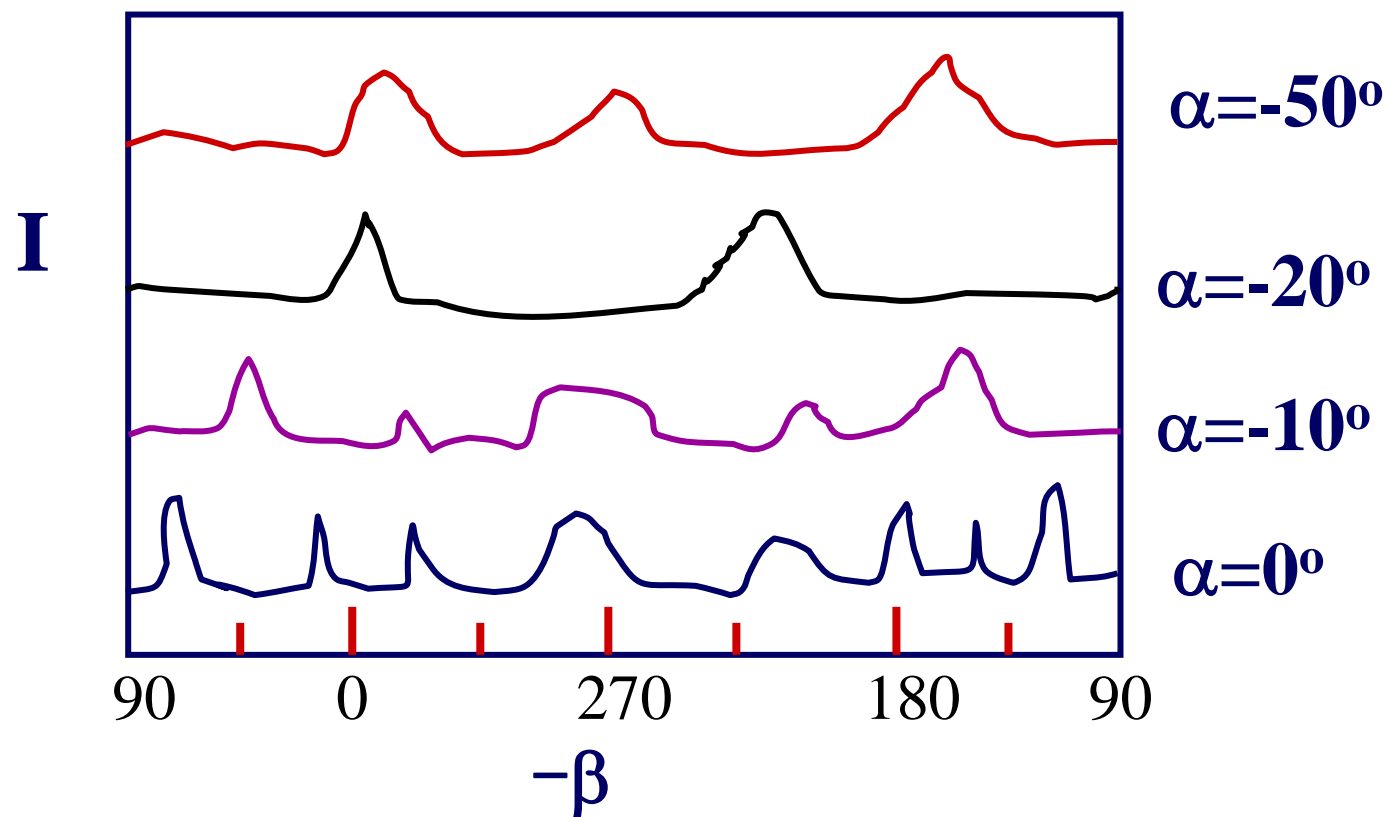
衍射仪测织构的原理为：



当 α 较小时透射，较大时背射
对应每一 α ， β 转 360° 可获得
一组数据

衍射仪法测定正极图

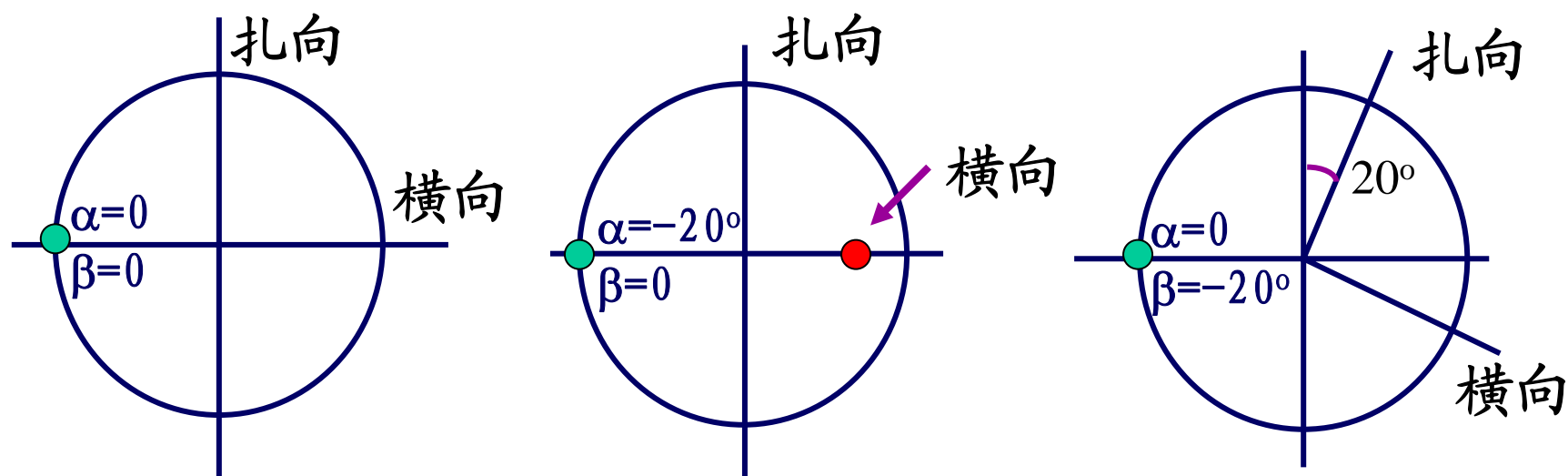
对应每一 α ， β 转 360° 可获得一组数据



注意所有衍射均来自同一晶面族

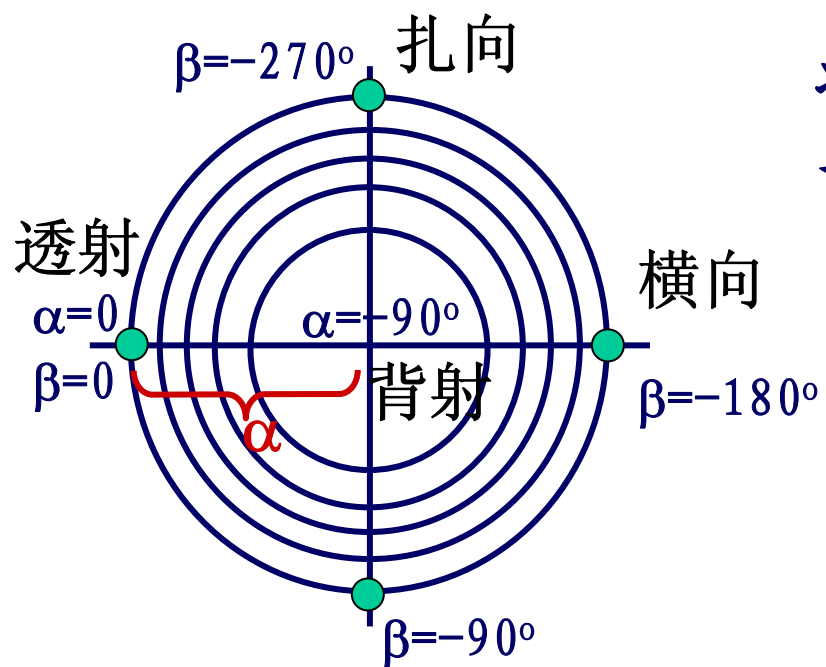
衍射仪法测定正极图

衍射数据点在极射投影上的位置

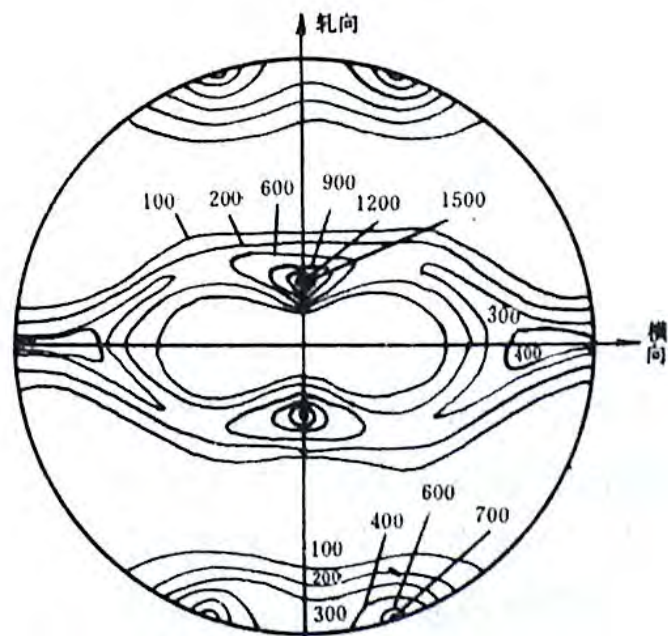


对于任何 α β ，衍射线位置一定，只是外形坐标发生变化。然而，实际测定极图应以试样外形为坐标，来考察 $\{hkl\}$ 极点在此坐标中的分布。所以应将上述极射投影作移动，让外形坐标都转到要求的位置。

衍射仪法测定正极图



将每一 $\alpha\beta$ 处的衍射强度标于左图即得一初步得极图



衍射仪法测定正极图

利用透射法和反射法可以测定试样的极图的数据 $I_{\alpha\beta}$ 。但不能直接将此数据标到极网上构成最终极图，原因在于透射法中随 α 角的变化，试样对X光入射线和衍射线的吸收在变化（X光走过的距离增加）。

因此要获得真正极图还有两件事要做

- 对透射法数据进行吸收校正（背射无需校正）
- 测量无织构时 $\alpha=0$ ， $\beta=0$ 时 $\{hk1\}$ 的衍射线强度 I_0 ，对强度归一化处理。

对透射法数据进行吸收校正

- 即把所有的 $I_{\alpha\beta}$ 数据都换算到 $\alpha=0$ 时的试样吸收状态所对应的强度值。
- 一般工具书都给出了 $I_{\alpha}/I_{\alpha=0}$ 为纵坐标， μt 为横坐标的吸收校正曲线

- 这种曲线也可以自己做

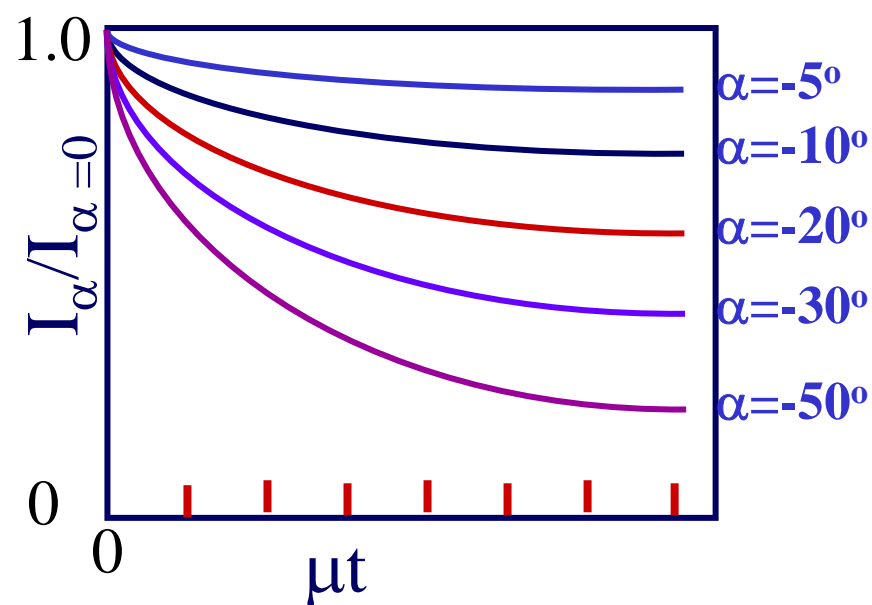
根据曲线，可以查到 $I_{\alpha}/I_{\alpha=0}$

e.g. 0.1mm厚铝板 $\mu t=1.3$

$\alpha=-30^{\circ}$ 时 $I_{\alpha}/I_{\alpha=0}=0.73$

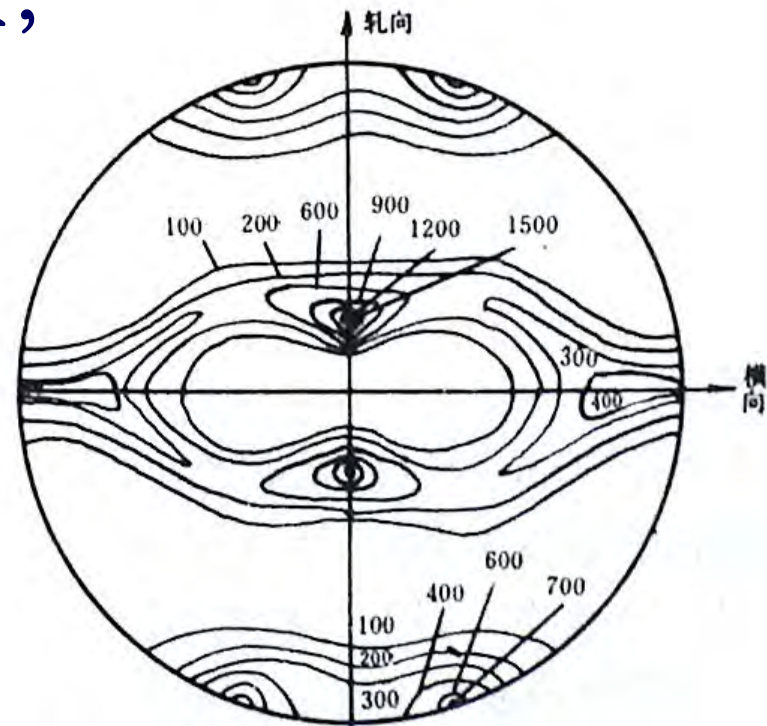
如果实测 $I_{\alpha}=3.5$ 则校正后

$$I_{\alpha\text{校}} = 3.5/0.73=4.9$$



对透射法数据进行校正

- 在获得最终极图前，还应测量无织构时， $\alpha=0$ ， $\beta=0$ 时 $\{hkl\}$ 的衍射线强度 I_0 。
- 将 $I_{\alpha\beta\text{校正}}/I_0$ 标在极图上，即获得了所要的极图
- 这部分工作可由计算机来完成。



正极图的定量分析

1、极图数据的准确度与归一化

上面我们讲了极图上 α , β 处的强度为 $I_{\alpha\beta}/I_0$ 可记为 $R_{\alpha\beta}$

对于无织构样品 $R_{\alpha\beta}^0=1$

如果把极图所在球面 N 等分

则有小面积 $S_{\alpha\beta}$

对于无织构试样 $N \cdot R_{\alpha\beta}^0 \cdot S_{\alpha\beta} = S$

对于有织构的样品

$$\sum_{\alpha\beta}^N R_{\alpha\beta} \cdot S_{\alpha\beta} = S$$

所以, 可以利用此式来判断极图数据的准确度
同样可以用类似的方法对极图作归一化处理。

正极图的定量分析

用
$$\frac{1}{N} \cdot \sum_{\alpha\beta}^N I_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^0 = I^0$$

代替前面所述的用无织构试样测定的 I_0

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha\beta}}{\frac{1}{N} \sum_{\alpha\beta}^N I_{\alpha\beta}}$$

在计算机采集极图数据时

$$I^0 = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} I_{\alpha\beta} \cos \alpha \cdot d\alpha \cdot d\beta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \cos \alpha \cdot d\alpha \cdot d\beta} = \frac{\sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \cos \alpha}{\sum_{\alpha\beta} \cos \alpha}$$

$$R_{\alpha\beta} = \frac{I_{\alpha\beta}}{I^0}$$

正极图的定量分析

2、试样织构程度的判断

目前有两种方法来判断试样的织构程度

❖ 与无织构试样的偏离程度

用各个小区域（N等分） $S_{\alpha\beta}$ 中 $R_{\alpha\beta}$ 与 $R_{\alpha\beta}^0$ 的方差来表示织构度：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{\alpha\beta}^N I_{\alpha\beta}^2 - (\sum_{\alpha\beta}^N I_{\alpha\beta})^2 / N}{N}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{N} \cdot \sum_{\alpha\beta}^N I_{\alpha\beta}}$$

❖ 试样的各相异性程度

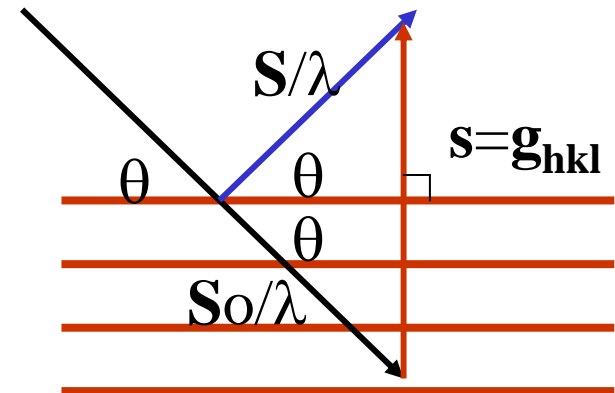
有取向参数f 各相异性因子BAF（自
学）。

反极图的获得与分析

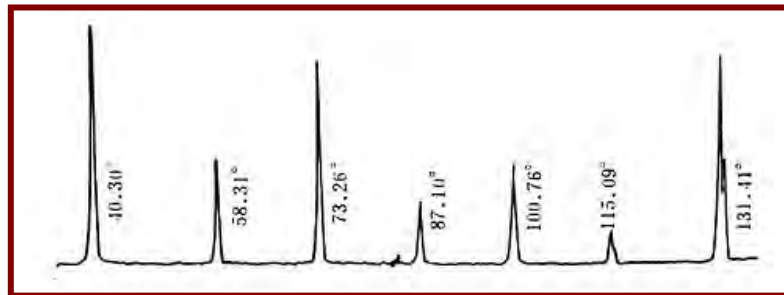
一、反极图的获得

- 反极图的获得要比测试正极图方便得多，它不需要特殊的测试附件。
- 利用衍射仪进行常规衍射并适当加工数据即可获得反极图。
- 原理：只有平行于试样表面且满足干涉方程的晶面产生衍射。

对于有织构的样品，由于有择优取向，我们就可以分析特定方向试样的衍射图样

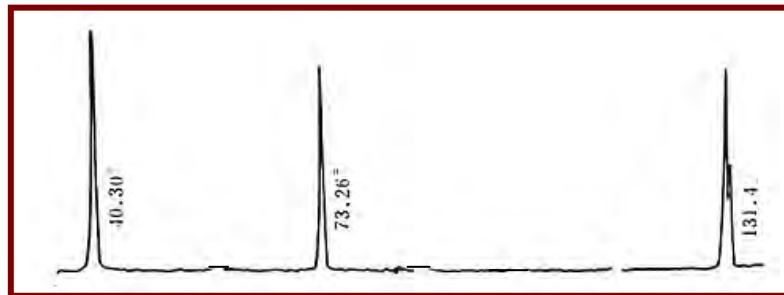


反极图的获得与分析



← 无织构样品

有织构样品



横向截面



纵向截面

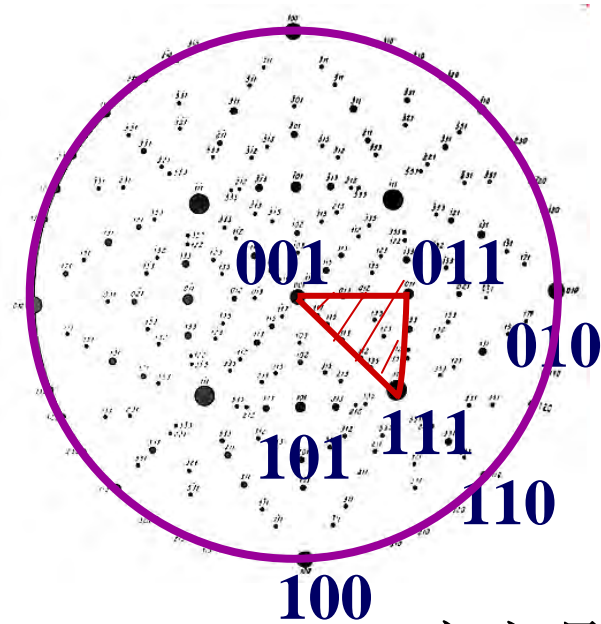
- 也就是说通过常规衍射图，我们可以判断有多少 $\{hk1\}$ 晶面平行于特定方向。

具体获得反极图的方法

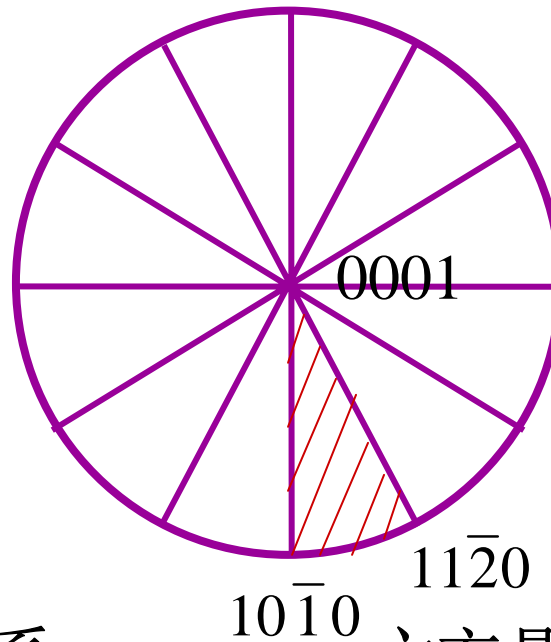
- 将待测方向为试样表面法线方向，在X光衍射仪上在常规扫描，获得该方向的衍射图样。
- 即使无织构试样，每条线的衍射强度也各不相同。因此要获得反极图就需同时测试相同材料无织构状态的衍射图，分别记其中的衍射线强度为 I_i 和 I_i^0
 I_i/I_i^0 代表了试样表面法线在晶体学坐标中的分布。
- 将 I_i/I_i^0 标注到标准投影的三角形中就构成了反极图

反极图的获得与分析

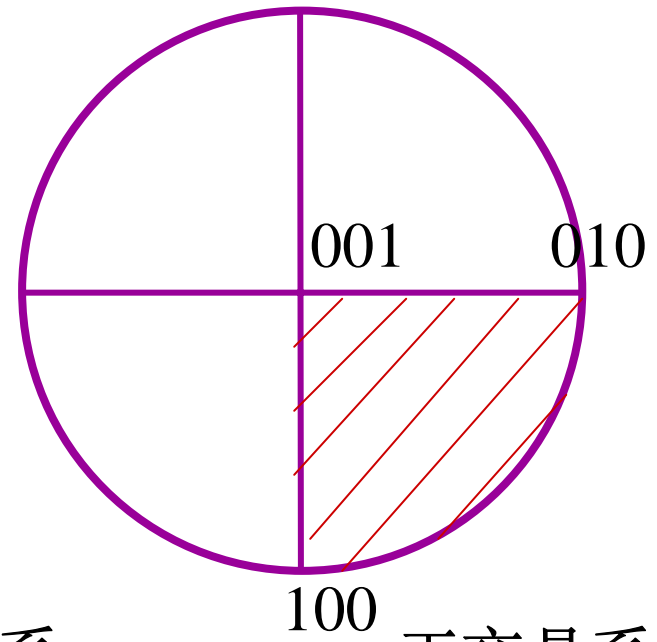
- 对于不同晶系的晶体学坐标为



立方晶系



六方晶系



正交晶系

反极图的获得与分析

应说明的有两点:

➤ $2d\sin\theta=n\lambda$ 对于 001 002 003...

111 222 333...

一般取强度高的线计算

➤ 测反极图要求衍射线尽量多，因此适用于对称性较低的晶体，对于对称性较高的晶体，应该选用短波长的X光，可获得更多的衍射线。

反极图的获得与分析

- 反极图数据的归一化处理