

# X光衍射分析课程内容及进度

## 一、绪论、课程的设置

## 二、X光的基本性质、晶体学基础

## 三、X射线与材料的作用—散射、干涉

## 四、晶体的衍射、衍射强度理论

X光衍射基础

## 五、多晶材料衍射信息的获取

## 六、单晶材料衍射信息的获取

X光衍射方法

# X光衍射分析课程内容及进度

七、物相分析（定性与定量分析）

八、点阵常数的精确测定

九、宏观应力的测定

十、微晶尺寸与微观应力的测定

十一、织构的测定（1）

十二、织构的测定（2）

十三、低维与非晶材料衍射分析

十四、X射线衍射技术其他应用及发展趋势

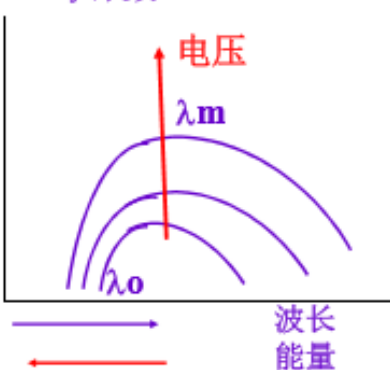
X光衍射应用

# 第二讲、X射线的产生和性质

- 波粒二象性
- 连续X射线与特征X射线的产生
  - $K_{\alpha 1}$ 与 $K_{\alpha 2}$ 的定义

## X射线谱

Xray计数



$$eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_0}$$

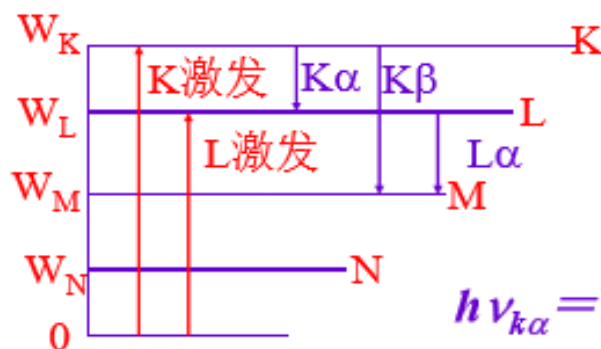
$$\lambda_m = 1.5 \lambda_0$$

管电压 $V$ 的单位用kV,  
波长的单位用Å



$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{1.6 \times 10^{-19} \times V \times 10^3} \times 10^{10} = \frac{12.4}{V}$$

## 特征X射线的产生



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

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

$$\lambda_{K\alpha} = \frac{1}{3} (\lambda_{K\alpha 2} + 2\lambda_{K\alpha 1})$$

?

## 第二讲、X射线的产生和性质

- X射线吸收带来的靶材、试样和滤片的选择问题

### 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

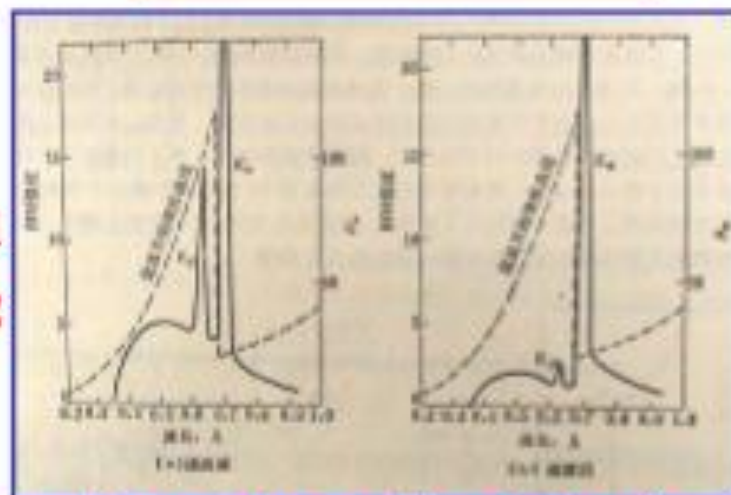
当  $Z < 40$   $Z_{\text{滤片}} = Z_{\text{靶}} - 1$

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

— 试样的选择

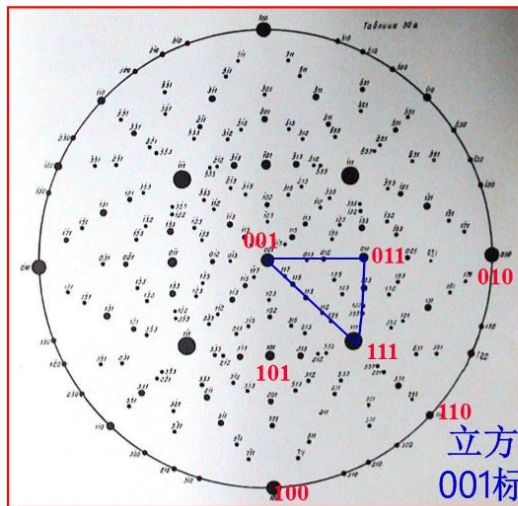
$Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{试样}} + 1$

e.g. 研究Fe, 用Co, Fe靶, 不用Cu靶



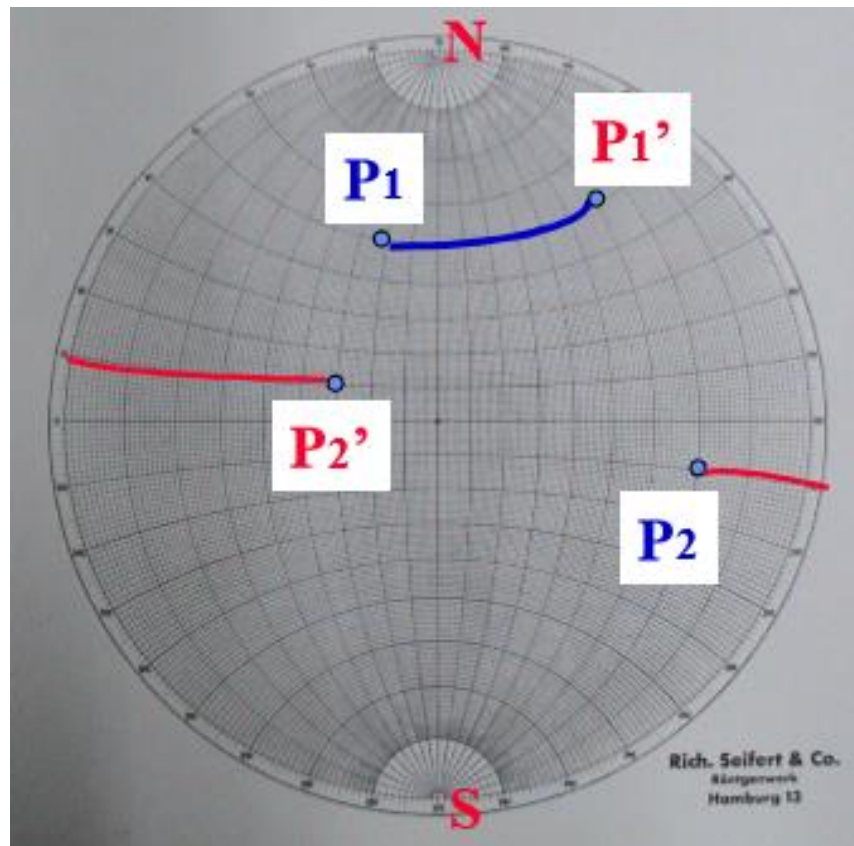
# 第三讲、晶体的投影、倒易点阵

- 极射投影
  - 吴氏网、极网的使用
  - 晶体的转动过程
  - 001标准投影



立方晶体的  
001标准投影

建议记住立方晶体的标准投影



# 第三讲、晶体的投影、倒易点阵

- 倒易点阵
  - 数学与物理意义
  - 相关数学、几何关系推导

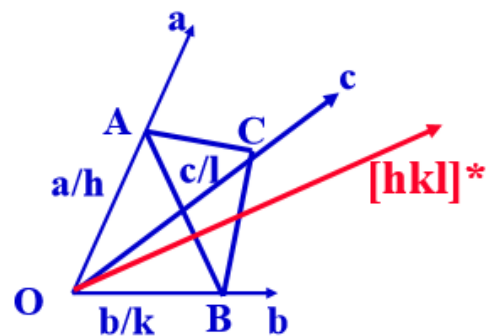
## 倒易点阵

- 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。

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



$[hkl]^*$ 垂直(hkl)

立方晶系  $[hkl]$ 垂直 $[hkl]^*$



# 第四讲、X射线的散射、干涉与衍射

- 汤姆逊公式物理意义——电子是X射线的有效散射体

- 劳厄函数和结构因子

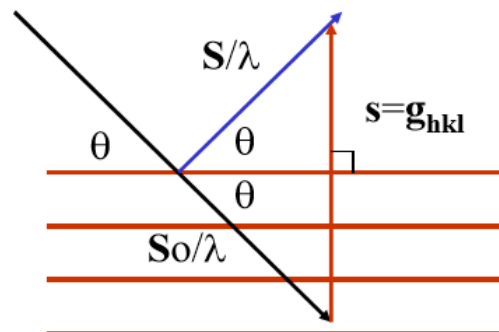
$$I = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2 r} \right)^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

有名的汤姆逊公式

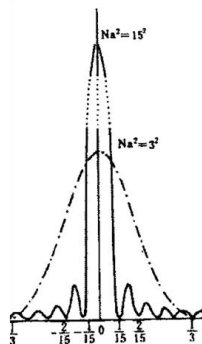
- 物理意义
- 与X射线分析技术的联系
- 衍射充分必要条件
- 晶体消光规律

- $\mathbf{s} = \mathbf{g}$

- 推导布拉格定律



$$L(s) = \frac{\sin^2 \pi N_a s_1}{\sin^2 \pi s_1}$$



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

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

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

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

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

小晶体的衍射强度:

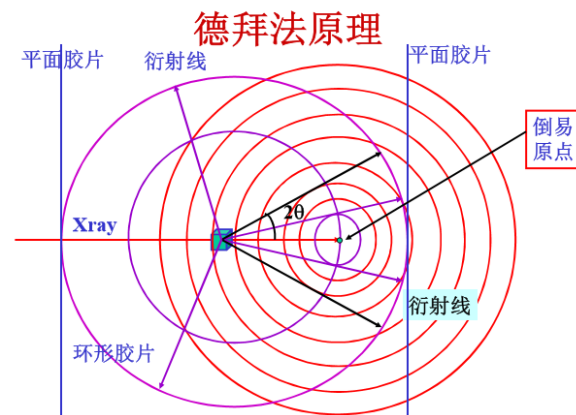
$$I_{\text{晶体}}(\bar{s}) = |F(\bar{s})|^2 \left| \sum_{mnp} e^{i2\pi \bar{s} \cdot \bar{R}_{mnp}} \right|^2 I_{\text{电子}}$$

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

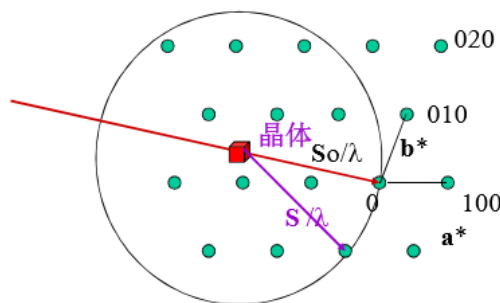
# 第四讲、X射线的散射、干涉与衍射

- 爱瓦德图解法
  - 理解实际分析过程
- 测试中的爱瓦德图解
  - 增大衍射发生几率

- ☞ 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



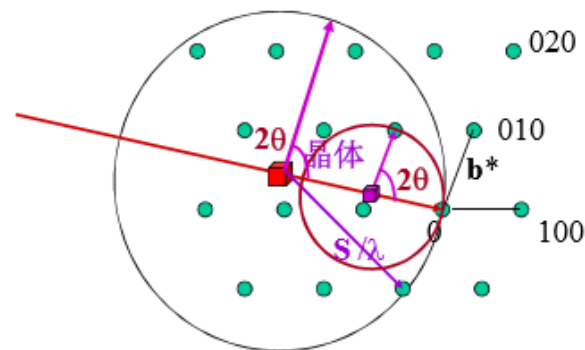
## 爱瓦德图解——衍射条件



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。

- 劳埃法-----连续光照射单晶体



## 衍射线的理论强度

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



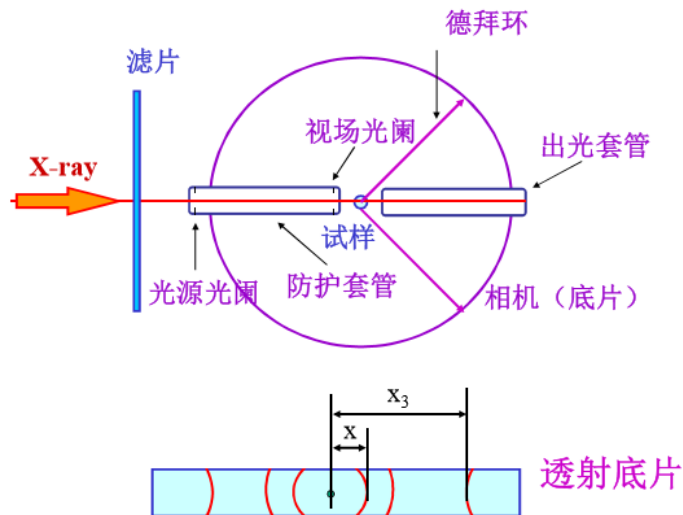
# 第五讲、多晶体衍射信息的获取方法

## • 德拜法

- 原理（图解与计算）
- 物相分析（消光规律）
- 注意可能存在的双线分离

## • 衍射仪法

- $\theta$ - $2\theta$  扫描模式
- 试样制备（大小、厚度）



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

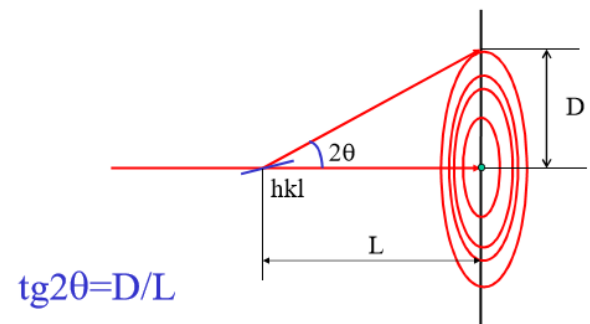
$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

## 表层效应

$\alpha = \beta = \theta$ 时，可估算出表层到深处的强度比

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

钨，用Cu-K $\alpha$ 照射时，1.5  $\mu\text{m}$ 表层贡献85%的信号强度



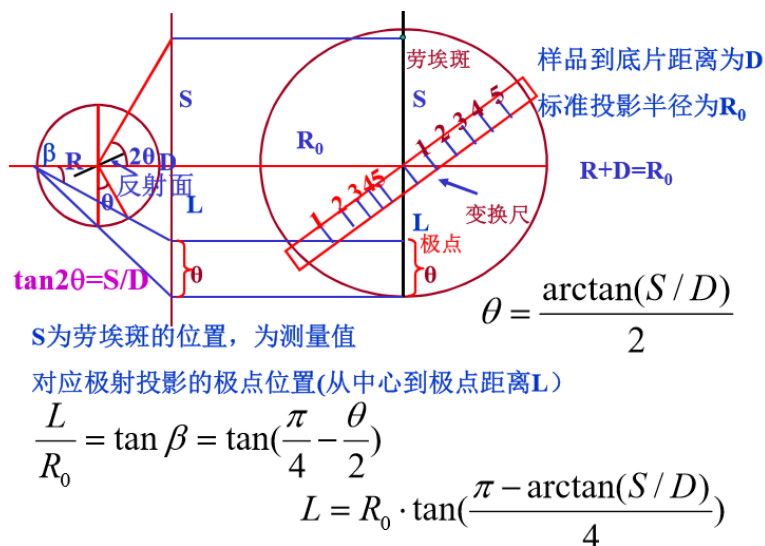
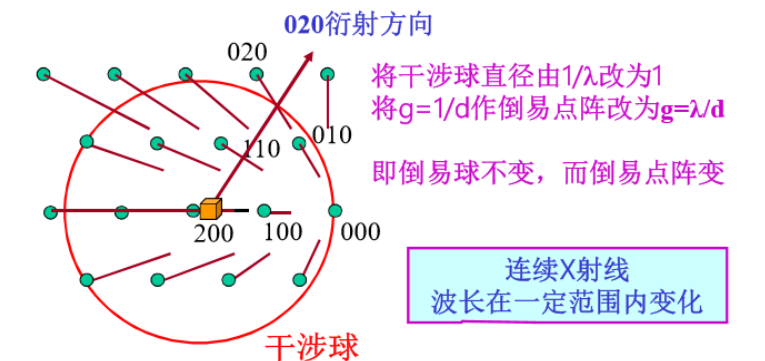
$$\text{tg } 2\theta = D/L$$

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

# 第六讲、单晶材料衍射信息的获取

## • 劳埃法

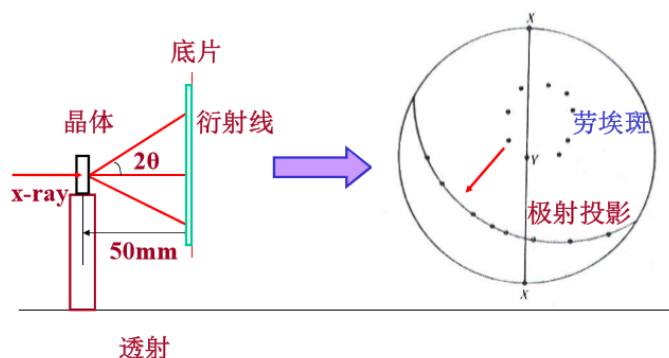
- 原理图绘制
- 计算
- 劳埃斑与极点转换



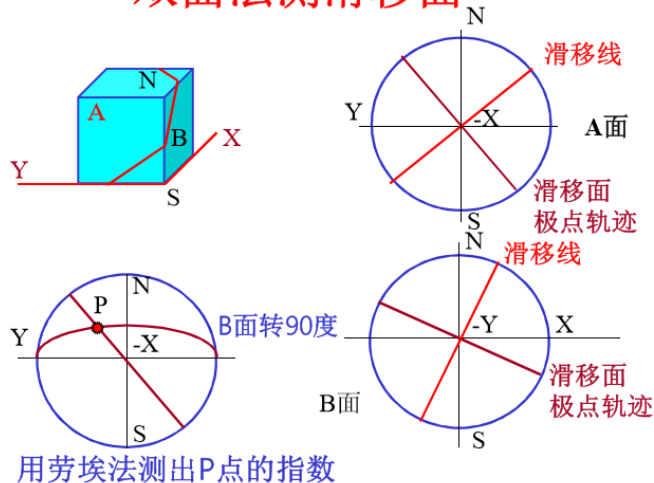
## • 实际应用

- 单晶取向测定过程
- 双面法测滑移面过程

### 透射法测定单晶取向



### 双面法测滑移面



## 第七讲、物相分析

- 定性分析
  - 消光规律
- 定量分析
  - 外标法/内标法/自标法
- 结构精修基本概念
  - 单一衍射峰强度分析的前提
  - 理解结构精修的意义

## 第八讲、精确测定点阵常数

- 高角度线选用原则
  - 原因分析
  - 靶材选择依据

从数学出发，也可以获得上述结论

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

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

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

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cotg \theta \cdot \Delta \theta$$

物 质	采用辐射	波长 ( $10^{-10}\text{m}$ )	衍射晶面	布拉格 角 ( $^{\circ}$ )
Al	Cu- $k_{\alpha 1}$	1.54056	333	81.27
	Co- $k_{\alpha 1}$	1.7890	420	81.06
—Fe (马氏体)	Co- $k_{\alpha 1}$	1.7890	310	80.71
	Fe- $k_{\beta 1}$	1.7566	310	75.70
	Cr- $k_{\alpha 1}$	2.2897	211	78.05
—Fe (奥氏体)	Cr- $k_{\beta 1}$	2.0849	311	75.51
	Fe- $k_{\alpha 1}$	1.9360	222	69.89
Fe <sub>4</sub> N(相)	Cr- $k_{\beta 1}$	2.0849	222	72.18
	Co- $k_{\alpha 1}$	1.7890	400	70.49
Fe <sub>3</sub> N	Cr- $k_{\alpha 1}$	2.2897	103	37.41
			200	80.73
Ni	Cr- $k_{\alpha 1}$	1.54056	420	77.83
	Cr- $k_{\beta 1}$	2.0849	311	78.88

## 第八讲、精确测定点阵常数

- 衍射仪法误差分析
  - 各项对应含义
- 理解外推法原理与过程

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，

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

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

# 第九讲、宏观应力的测定

## • 测应力的原理

- 公式与计算
- 大角度测试原因

## • 其他应用

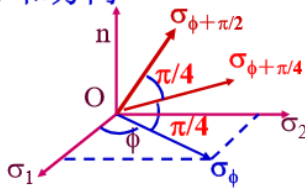
- 表面应力状态测定过程
- 单轴拉伸求  $E_{hkl}$  和  $\nu$  过程

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

## 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：

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

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


三个方程三个未知数，求解即可完成应力测试

## 单轴拉伸求 $E_{hkl}$ 和 $\nu$

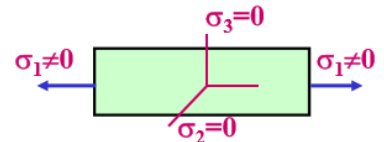
$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2)$$

变成

$$\varepsilon_{\psi} = \frac{1+\nu}{E} S_2/2 \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} S_1$$

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

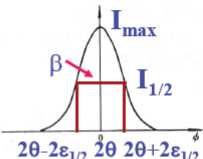
$$S_1 = -\frac{\nu}{E} = \frac{\partial \varepsilon_{\psi=0}}{\partial \sigma_1}$$



## 第十讲、微晶尺寸与微观应力

- 微晶尺寸
  - 衍射线宽化原因
  - Scherrer公式&仪器线形
- 宏观应力、微观应力和微晶尺寸对衍射线的影响
- 微观应力
  - 衍射线宽化原因
  - 微观应力计算

从图中可以看出

$$\beta_{hkl} = 4\varepsilon_{1/2}$$
$$\therefore \beta_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{Nd_{hkl} \cos \theta} = \frac{0.89\lambda}{D_{hkl} \cos \theta}$$
$$\therefore D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}$$

$$\therefore \beta =$$

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

## 第十一讲、织构的测定

- 织构的定义
- 正极图、反极图、三维取向分布函数ODF
  - 基本概念与意义
  - 理想织构、混合织构的正极图、反极图画法

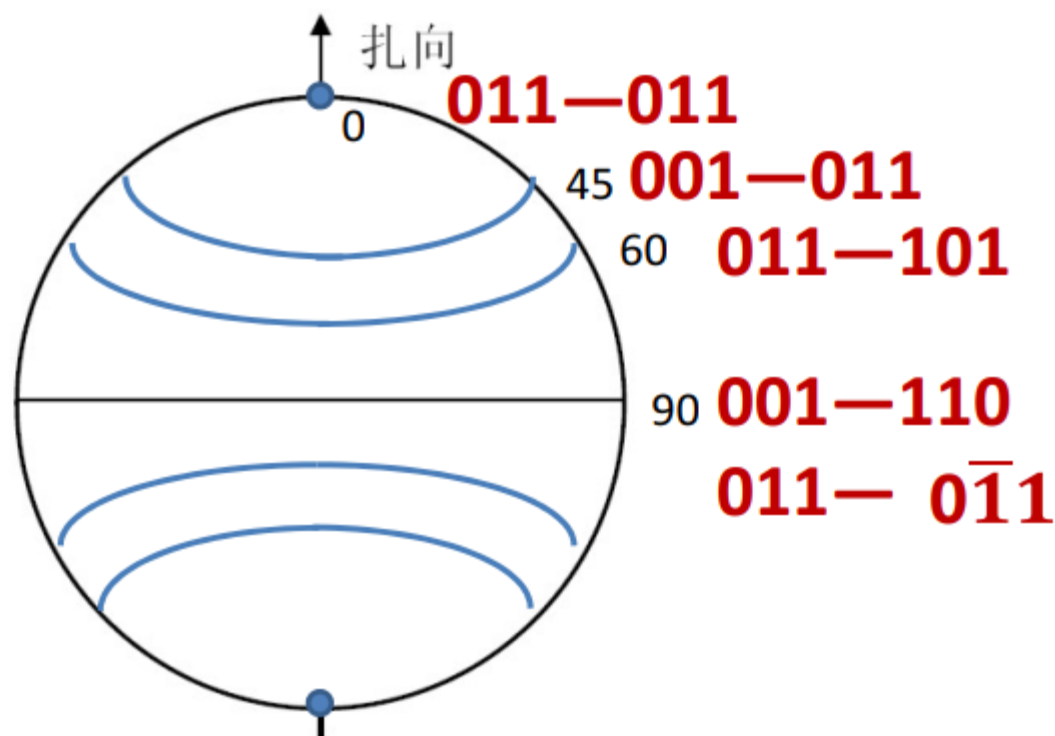


5. 简述何为织构；

假设一种面心立方结构的材料具有  $\langle 001 \rangle$  和  $\langle 011 \rangle$  丝织构，两种织构各占 50%，请示意给出其  $\{110\}$  正极图。（12 分）

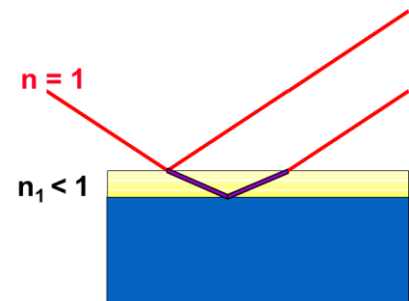
答：一般认为多晶材料中，晶粒的晶体学取向会出现某些规律性；或者某些晶体学方向往材料外形的某些特定方向集中；或者某些晶体学面往材料外形的某些特定面集中；或者晶体学方向和晶体学面都有某种程度的集中，则称该多晶材料中存在择优取向或织构。

该织构的  $\{110\}$  正极图为：



# 第十二讲、薄膜分析

- 不同扫描模式的测试过程与实际应用
- X射线反射测定薄膜厚度的相关计算



$$2d[\sin \theta - \sin(\theta + \Delta\theta)] = \lambda$$

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

