青年科技创新人才学术文库

粉末多晶X射线衍射技术原理及应用

FENMO DUOJING X SHEXIAN YANSHE JISHU YUANLI JI YINGYONG

张海军　贾全利　董　林　编

郑州大学出版社

青年科技创新人才学术文库

-64

粉末多晶X射线衍射技术原理及应用

FENMO DUOJING X SHEXIAN YANSHE JISHU YUANLI JI YINGYONG

张海军　贾全利　董　林　编

郑州大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

粉末多晶X射线衍射技术原理及应用/张海军,贾全利,董林编.—郑州:郑州大学出版社,2010.7

ISBN 978-7-5645-0215-7

Ⅰ.①粉… Ⅱ.①张…②贾…③董… Ⅲ.①晶体-X射线衍射 Ⅳ.①O721

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第117173号

郑州大学出版社出版发行
郑州市大学路40号 邮政编码:450052
出版人:王 锋 发行部电话:0371-66966070
全国新华书店经销
河南省公安厅文印中心印制
开本:710 mm×1 010 mm 1/16
印张:17
字数:345千字
版次:2010年7月第1版 印次:2010年7月第1次印刷

书号:ISBN 978-7-5645-0215-7 定价:36.00元

本书如有印装质量问题,请向本社调换

前言 PREFACE

X射线衍射技术是研究材料的晶体结构及其变化规律的不可或缺的有力工具,且X射线衍射分析方法具有所需样品数量少、对样品的破坏性微小、对结构和缺陷灵敏等特点,在冶金、机械、地质、化工、矿物、陶瓷、建材、耐火材料等诸多领域都得到了广泛应用。

本书共分12章,侧重于讲述衍射技术的应用。第1章和第2章为晶体学和X射线衍射原理,第3章和第4章为X射线衍射设备及衍射数据,第5章为计算机在多晶衍射技术中的应用,第6章为X射线物相定性和定量分析方法,第7章为X射线的小角度衍射介绍,第8章为晶体点阵的测试原理与方法,第9章为结晶度的测试原理与计算方法,第10章为X射线衍射技术测定宏观应力,第11章为Rietveld方法简介,第12章为X射线衍射技术在冶金和机械工业、地球和采矿工业、生物和医药工业、能源、陶瓷和建材、功能材料以及复合材料等领域的应用实例。

本书是为材料科学与工程领域各有关专业编写的教材,它适用于金属物理、化学、医学、粉末冶金、材料科学与工程、地质和矿物等专业,可作为高等学校化工、材料及物理类有关专业的本科生、研究生的教科书,也可作为相关科研工作者及从事X射线衍射试验测试技术人员的参考书。

感谢郑州大学材料科学与工程学院贾晓林教授对本书工作的指导和帮助。

由于编者水平有限,书中难免有错误和不足之处,诚恳地希望同行和广大读者批评指正。

编　者

2009年12月

目录 CONTENTS

第1章　衍射计算中常用的晶体学表示方法 …… 1
1.1　晶系 …… 1
1.2　晶体的对称性 …… 1
1.3　点群(对称类型) …… 5
1.4　布拉格点阵 …… 8
1.5　空间群 …… 10
第2章　X射线物理基础 …… 12
2.1　X射线的产生及性质 …… 12
2.2　X射线衍射原理 …… 27
2.3　倒易矢量、倒易点阵及反射球 …… 31
2.4　粉晶X射线衍射 …… 37
第3章　X射线衍射方法 …… 41
3.1　粉晶衍射仪法 …… 43
3.2　其他X射线衍射仪 …… 55
第4章　X射线衍射数据 …… 68
4.1　衍射峰位的确定方法 …… 68
4.2　衍射线峰形 …… 70
4.3　X射线衍射强度 …… 73
4.4　衍射线分离 …… 89
第5章　计算机在多晶体衍射中的应用 …… 90
5.1　实验谱的基本处理 …… 90
5.2　实验数据的分析与应用 …… 102
5.3　相关机构、网站、数据库 …… 104
第6章　X射线物相分析 …… 107
6.1　定性相分析 …… 107

6.2 定量相分析 …………………………………………… 129
第7章 X射线的小角度散射 ………………………………… 150
7.1 X射线小角度散射原理 ………………………………… 150
7.2 X射线小角度散射实验 ………………………………… 155
7.3 X射线小角度散射的应用 ……………………………… 157
第8章 晶体点阵常数的精确测量 …………………………… 159
8.1 原理 ……………………………………………………… 159
8.2 德拜-谢乐法的系统误差 ……………………………… 161
8.3 衍射仪法的主要误差 …………………………………… 164
8.4 晶体点阵常数的精确测定 ……………………………… 167
8.5 非立方晶系晶体点阵常数的精确测定 ………………… 176
8.6 应用同步辐射源 ………………………………………… 179
第9章 材料结晶度的计算 …………………………………… 181
9.1 无机矿物结晶度测定方法 ……………………………… 181
9.2 聚合物材料结晶度 ……………………………………… 185
9.3 晶体粒度大小及比表面积的测定 ……………………… 198
第10章 宏观应力的测定 …………………………………… 202
10.1 弹性应力和应变的关系 ……………………………… 203
10.2 X射线测定表面应力 ………………………………… 204
10.3 应用衍射仪测定应力的方法 ………………………… 208
10.4 X射线应力测量举例及若干实际问题 ……………… 213
第11章 X射线衍射结构分析的Rietveld法 ……………… 217
11.1 Rietveld法概述 ……………………………………… 217
11.2 Rietveld法的基本原理 ……………………………… 218
11.3 Rietveld法修正晶体结构策略 ……………………… 218
11.4 修正过程常出现的问题和对策 ……………………… 224
11.5 Rietveld法的应用 …………………………………… 226
第12章 X射线多晶体衍射的应用实例 …………………… 230
12.1 冶金和机械工业 ……………………………………… 231
12.2 地球和采矿工业 ……………………………………… 234
12.3 生物和医药工业 ……………………………………… 238
12.4 能源 …………………………………………………… 240
12.5 陶瓷和建材工业 ……………………………………… 242

12.6 功能材料、玻璃 …… 247
12.7 复合材料物相鉴定 …… 252
12.8 粉末晶体结构分析 …… 255
12.9 晶粒度及晶格应变的测定 …… 258
参考文献 …… 262

第1章 衍射计算中常用的晶体学表示方法

1.1 晶　系

按照阵胞的三个晶轴长度 a、b、c 及晶轴间的三个夹角 α、β、γ 六个参数各种不同情况，晶体可以分为以下七个晶系，即

三斜晶系：	$a \neq b \neq c$;	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
单斜晶系：	$a \neq b \neq c$;	$\alpha = \beta = 90° \neq \gamma$
六方晶系：	$a = b \neq c$;	$\alpha = \beta = 90°, \gamma = 120°$
菱形（或三角）晶系：	$a = b = c$;	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$
正交（或斜方）晶系：	$a \neq b \neq c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
四方（或正方、四角）晶系：	$a = b \neq c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
立方晶系：	$a = b = c$;	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$

1.2 晶体的对称性

晶体往往具有明显的对称性，形成对称图形。所谓对称图形系指晶体图形内由若干相同的部分组成，在这些部分之间通过一定的动作可以相互重合。这类动作称为对称操作。在对称操作中如以某些轴、面或点等作为中心，则这些轴、面、点都称为对称元素。

由于受到晶体是周期性重复这一基本规律的限制，即平移特性的制约，晶体中可能存在的对称操作和对称元素与一般的对称图形不同。例如，正七边形的对称操作在晶体中就不能存在。

晶体中的对称操作分宏观的和微观的两类。宏观对称能够由晶体的外形上表

现出来。微观对称操作包括有几种平移操作，在晶体结构探讨中这类操作比较重要。由于晶体结构中的平移量只有几个埃的距离，所以在宏观晶体多面体的性质中平移特性反映不出来。

晶体宏观对称操作及对称元素的种类有：

(1)反映与对称面　反映操作是以一个固定平面为镜面，使对称图形的两部分互为镜像的操作，所涉及的固定平面称为对称面或镜面，以符号 m 表示。

(2)旋转操作与对称轴　旋转操作系将图形绕固定轴旋转一定角度的操作，此固定轴称为对称轴或转轴。若旋转角为 α，则 $n=360°/\alpha$，即为晶体中一点转动至原来位置的所需次数。晶体中通常存在 1 次、2 次、3 次、4 次、6 次五种对称轴，分别用符号 1、2、3、4、6 表示，其中一次轴实际上可认为并无对称。垂直纸面的轴用图形表示时，2 次、3 次、4 次和 6 次轴的相应符号见表 1.1。

(3)反演操作与对称心　晶体表面上一点如与晶体中一个定点连一直线，并作等距离的延长与晶体的另一面相交，在交点处得到和直线另一端同样的一点时，这种操作称为反演，所涉及的定点则为对称心，用符号 i 表示。

(4)旋转反演操作与反演轴　旋转反演操作是先绕对称轴旋转，再以轴上的一点为中心作反演的复合操作，所涉及的对称轴名为反演轴或反轴。反演轴通常也有 1 次、2 次、3 次、4 次和 6 次五种，分别以符号 $\bar{1}$、$\bar{2}$、$\bar{3}$、$\bar{4}$ 及 $\bar{6}$ 代表。其中一次反演轴相当于对称心，二次反演轴相当于一个对称面，$\bar{3}$ 和 $\bar{6}$ 分别相当于 $(3+i)$ 及 $(3+m)$。由此可见，对称心和对称面均已包含在反演轴对称元素内。因此，所有的宏观对称元素均可用旋转对称轴及旋转反演对称轴来表示。

宏观对称操作及对称元素可以总结如表 1.1 所列，表中第一类操作系指操作前后没有左右旋转的区分，第二类系指操作前后有左右区分的操作。

表 1.1　宏观对称操作及对称元素

操作类型	操作名称与性质	α	对称元素 名称	对称元素 书写符号	对称元素 图形符号
第一类	旋转操作：绕定轴多次转动，每次转 α 角，直到图形完全重复	360°	一次转轴	1	
		180°	二次转轴	2	⬮
		120°	三次转轴	3	▲
		90°	四次转轴	4	■
		60°	六次转轴	6	⬢

续表 1.1

操作类型	操作名称与性质	α	对称元素		
			名称	书写符号	图形符号
第二类	旋转反演操作：先旋转再反演，反复操作，直到图形完全重复	360°	一次反轴	$\bar{1}$	
		180°	二次反轴	$\bar{2}=m$	
		120°	三次反轴	$\bar{3}=3+i$	▲
		90°	四次反轴	$\bar{4}$	◆
		60°	六次反轴	$\bar{6}=3+m$	⬢
	反映操作		对称面	m	▮
	反演操作		对称心	$\bar{1}$	●

各个晶系的最低特征对称元素及其点阵中的阵胞形状如表 1.2 所示。

表 1.2　各晶系的最低特征元素及阵胞形状

晶　系	最低特征对称元素	阵胞形状
三　斜	无对称元素	任意的平行六面体
单　斜	一个二次对称轴	直立的平行六面体
正　交	三个互相垂直的二次对称轴	矩形的平行六面体
菱　形	一个三次对称轴	菱形体，或与六方晶系的阵胞相同
四　方	一个四次对称轴	直立的柱体，底部为正方形
六　方	一个六次对称轴	直立的柱体，底部为菱形，夹角 =120°
立　方	四个三次对称轴（沿立方体对角线方向）	立方体

注：对称轴可以是旋转对称轴或旋转反演对称轴。

晶体结构中的微观对称操作及对称元素的种类有：

（1）平移及平移轴　平移操作是单位图形沿一定方向按等同周期平行移动的操作，操作时所沿的一定方向称为平移轴。在晶体点阵中沿任何一条通过许多结点的直线，以等同周期所作的位移均属于平移操作。每次平移的距离仅为几个埃。这种操作与上述的旋转及反映结合起来可以形成另外两种微观对称操作。

（2）旋转－平移与螺旋轴　旋转－平移操作是先绕 n 次对称轴旋转一定角度，再将转动后的图形沿此轴平移一定距离的复合操作，其对称元素称为螺旋轴。与

2、3、4、6 次转轴相对应的螺旋轴分别表示为 2_1、3_1、3_2、4_1、4_2、4_3、6_1、6_2、6_3、6_4 和 6_5，相应的图形符号如图 1.1 所示。图 1.2 表示具有 4_1 及 4_3 螺旋轴的在一个基矢长度

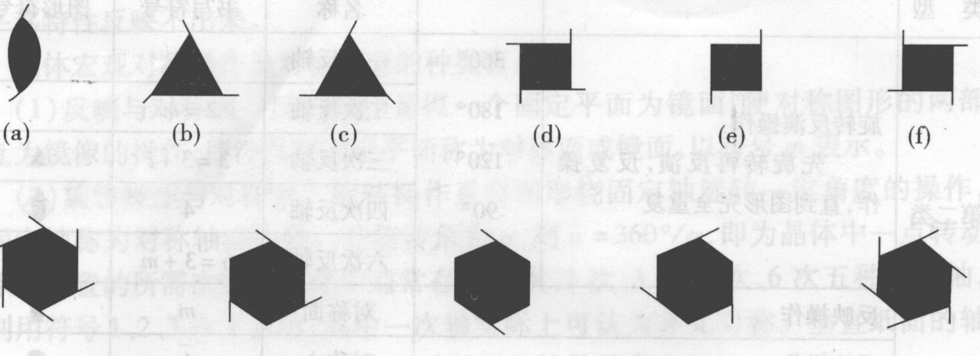


图 1.1　*n* 次螺旋轴的符号

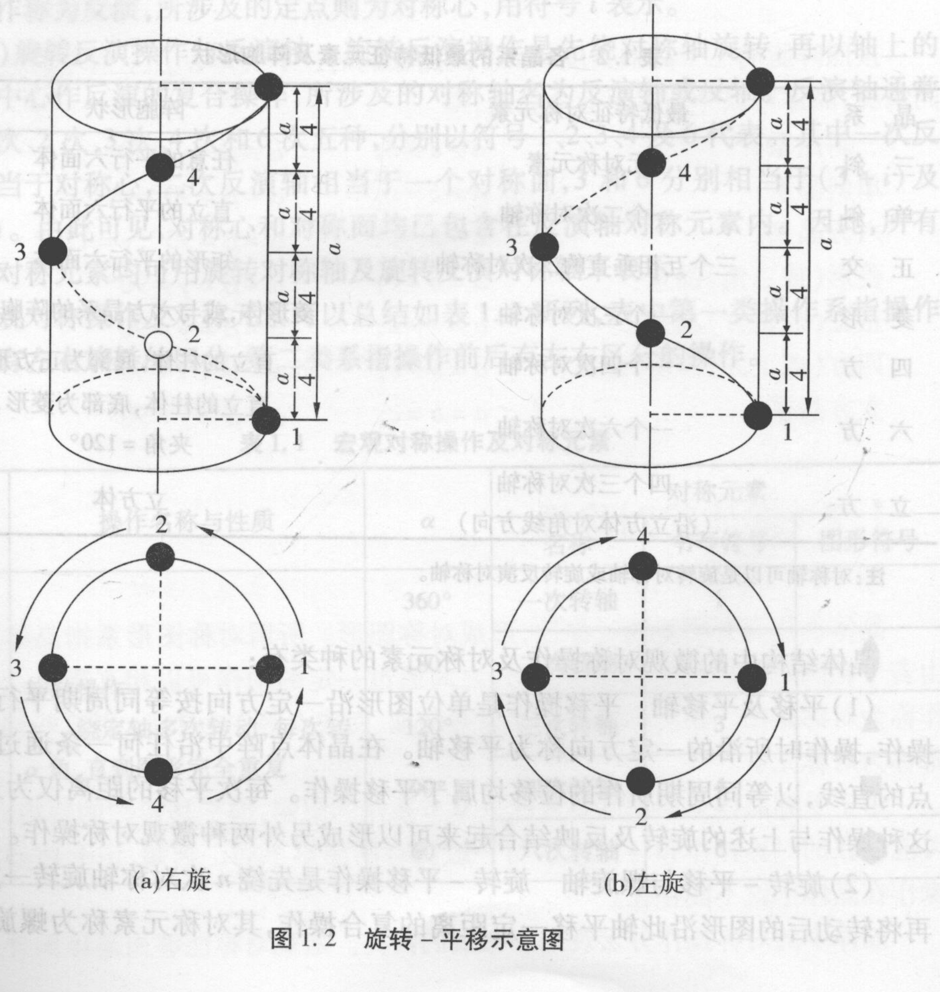


图 1.2　旋转 – 平移示意图

范围内的旋转－平移情况。图 1.2(a)系按 4_1 螺旋轴操作,将点 1 顺时针转 90°(沿螺旋轴由下向上看,即底视),再上升 $a/4$ 到点 2 的位置,对点 2 再重复此操作达到点 3 的位置,如此继续下去,形成整个图形。图 1.2(b)系按 4_3 螺旋轴操作,则逆时针(从下向上看)转 270°,再上升 $3a/4$ 即达到点 4 的位置,重复同样操作可得到在基矢 $2a$ 及 $3a$ 范围内的点 3 及点 2 的位置。沿螺旋轴顺着平移方向看去,顺时针转动为右旋,逆时针转动为左旋。所以,图 1.2(a)、(b)分别相当于右旋及左旋的旋转－平移操作。

(3)反映－平移与滑动面　反映－平移操作是先以一平面为镜面作反映操作,再沿某一方向滑动某一距离的操作,其对称元素为滑动面。图 1.3 所示 $P-P'$ 为滑动面,a 为基矢长度,点 A 经反映到 A',然后平移 $a/2$ 到 B 点,再经过同样的对称操作到达 C 点,C 点在基矢 $2a$ 的位置与 A 点在 a 的位置等同。滑动面的符号因面上的滑动方向而异。反映操作后沿 $\vec{a}$、$\vec{b}$、$\vec{c}$ 三个基矢方向滑动时,滑动面分别记为 a、b 和 c。沿阵胞面对角线或体对角线方向滑动其长度的 1/2 时记为 n,滑动其长度的 1/4 时,则记为 d。

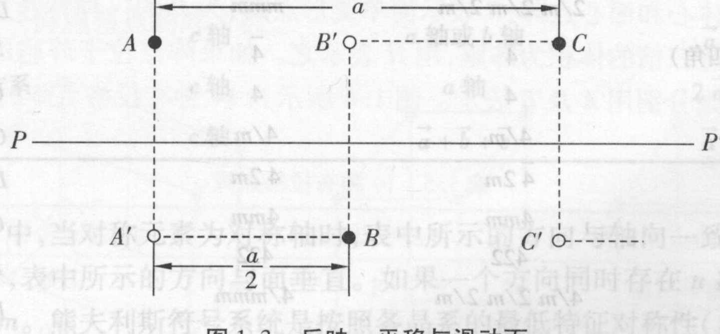


图 1.3　反映－平移与滑动面

1.3　点群(对称类型)

晶体中所含有的全部宏观对称元素至少交于一点,这些汇聚于一点的全部对称元素的各种组合称为晶体的点群,或称为对称类型。数学分析证明,前述旋转及旋转－反演对称操作所可能有的三维空间点群共有 32 种。在分析中考虑了晶体结构周期性重复的制约。当晶体具有一个以上的对称元素时,这些对称元素一定会通过一个公共点,相应的对称操作都属于点操作。这种对称操作的数学分析是数学中群论的一个分支,所以称为点群。每一种晶体的宏观对称性必须属于 32 种点群中的一种。

表示32种晶体点群的符号系统有两种：一种为常用的国际符号系统，或称赫曼－毛根(Hermann－Mauguin)符号系统；另一种为过去所用的熊夫利斯(Schoenflies)符号系统。表1.3中列出了32种点群的两类符号。在国际符号中，各晶系的第一、二、三个符号各自代表的方向说明列于表1.4中。

表1.3　32种点群及其符号

晶系	国际符号 全写	国际符号 缩写	熊夫利斯符号
三斜	1	1	C_1
	$\bar{1}$	$\bar{1}$	C_i
单斜	m	m	C_s
	2	2	C_2
	$2/m$	$2/m$	C_{2h}
正交(斜方)	$2mm$	$2mm$	C_{2v}
	222	222	D_2
	$2/m\ 2/m\ 2/m$	mmm	D_{2h}
四方(正方、四角)	$\bar{4}$	$\bar{4}$	S_4
	4	4	C_4
	$4/m$	$4/m$	C_{4h}
	$\bar{4}\,2m$	$\bar{4}\,2m$	D_{2d}
	$4mm$	$4mm$	C_{4v}
	422	422	D_4
	$4/m\ 2/m\ 2/m$	$4/mmm$	D_{4h}
菱形(三角)	3	3	C_3
	$\bar{3}$	$\bar{3}$	C_{3i}
	$3m$	$3m$	C_{3v}
	32	32	D_3
	$\bar{3}\,2/m$	$\bar{3}\,m$	D_{3d}
六方	$\bar{6}$	$\bar{6}$	C_{3h}
	6	6	C_6
	$6/m$	$6/m$	C_{6h}
	$\bar{6}\,2m$	$\bar{6}\,2m$	D_{3h}
	$6mm$	$6mm$	C_{6v}
	622	622	D_6
	$6/m\ 2/m\ 2/m$	$6/mmm$	D_{6h}

续表 1.3

晶系	国际符号		熊夫利斯符号
	全写	缩写	
立方	23	23	T
	$2/m\ \bar{3}$	$m3$	T_h
	$\bar{4}\ 3m$	$\bar{4}\ 3m$	T_d
	432	43	O
	$4/m\ \bar{3}\ 2/m$	$m3m$	O_h

表 1.4　点群国际符号中的顺序含义

晶　系	第一符号	第二符号	第三符号
三斜系	晶体中的所有方向		
单斜系	a 轴或 b 轴		
正交系	a 轴	b 轴	c 轴
四方系	c 轴	a 轴或 b 轴	$\vec{a}+\vec{b}$
菱形和六方系	c 轴	a 轴	$2\vec{a}+\vec{b}$
正方系	c 轴	$\vec{a}+\vec{b}+\vec{c}$	$\vec{a}+\vec{b}$

在表 1.3 中，当对称元素为对称轴时，表中所示的方向与轴向一致；当对称元素为对称面时，表中所示的方向与面垂直。如果一个方向同时存在 n 次轴和对称面，则写成 n/m。熊夫利斯符号系统是按照各晶系的最低特征对称性（参阅表1.2）规定的，各个符号所代表的意义如下：

C_n——表示具有一个简单的 n 次转轴的晶类（C 代表 Cyclisch 的字首，意即循环）；

C_{nh}——晶类具有一个 n 次转轴以及垂直于此轴的水平对称面；

C_{nv}——晶类具有 n 次转轴及通过此轴的垂直对称面；

D_n——晶类具有一个 n 次转轴及 n 个垂直于它们的二次转轴；

d——表示通过对角线的对称面，如 D_{3d}的 d；

S_n——具有一个 n 次旋转 - 反映对称轴的晶类（S 代表 Spiegelung，意即反映）；

T——具有四个三次轴及三个二次轴的正四面体晶类；

O——具有三个四次轴、四个三次轴及六个二次轴的八面体；

i——表示反演；

V——等于 D_2（V 代表 Vierergruppe，意为四群）。

1.4　布拉格点阵

晶体的空间点阵须满足周期性及对称性两个条件。在空间点阵中按一定条件选取一定形状的平行六面体作为基本单元，称为阵胞。阵胞三个棱的长度 a、b、c 和它们之间的夹角 α、β、γ 称为点阵参数。选取点阵阵胞时，要求能同时反映空间点阵的周期性和对称性，阵胞的三个棱尽量短并且相等，直角数尽量的多。简单阵胞只在顶点上有阵点，它只能反映空间点阵周期性。为了同时反映空间点阵的周期性及对称性，需要选取含有阵点（或结点）数大于 1 的复杂阵胞，即底心、体心及面心三种复胞。四类阵胞和七个晶系相结合，点阵参数满足 32 种晶体对称类型的条件下，布拉格（A. Bravais）首先证明了只有 14 种空间点阵存在。由于一个布拉格点阵是由阵胞中任一阵点经过一定的平移操作而形成，所以也称为平移群。七个晶系的 14 种布拉格点阵的名称列于表 1.5 中。表中符号 P、C、I 及 F，分别表示简单、底心、体心和面心点阵；R 表示简单菱形点阵，为 P 的一种特殊形式。有时取简单六方阵胞三倍的体积为阵胞，用 H 表示之。如果阵点位于阵胞的前、后面，或左、右面时，则分别用 A 及 B 表示。图 1.4 所示为 14 种布拉格点阵的阵胞形状。

表 1.5　14 种布拉格点阵

序数	布拉格点阵名称	符号	阵胞中结点数	阵点坐标
1	简单三斜	P	1	000
2	简单单斜	P	1	000
3	底心单斜	C	2	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
4	简单正交	P	1	000
5	底心正交	C	2	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
6	体心正交	I	2	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
7	面心正交	F	4	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
8	简单六方	P	1	000
9	简单菱形	R	1	000
10	简单四方	P	1	000

续表 1.5

序数	布拉格点阵名称	符号	阵胞中结点数	阵点坐标
11	体心四方	I	2	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
12	简单立方	P	1	000
13	体心立方	I	2	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$
14	面心立方	F	4	$000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

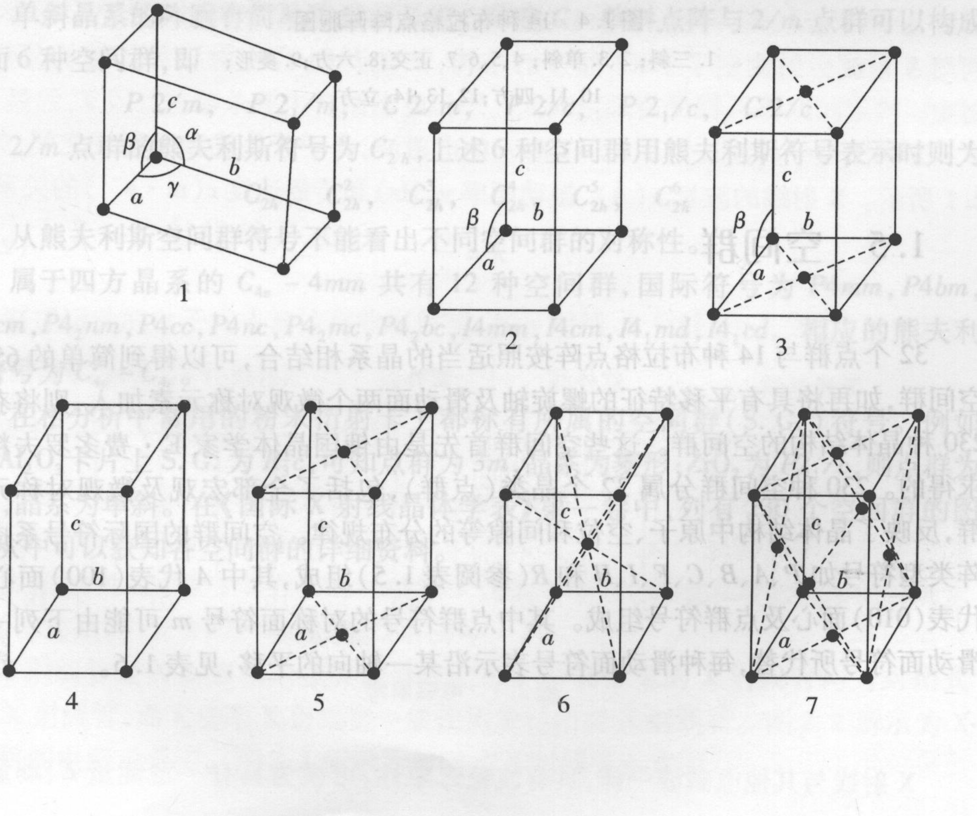
图1.4中1、2、4、8、9、10及12各阵胞属于简单阵胞；其他则为复杂阵胞，具有若干增加的阵点。复杂阵胞的阵点数目可按下式计算：

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}$$

式中 N_i——阵胞内部的阵点数；

N_f——阵胞面中心的阵点数；

N_c——阵胞顶点的阵点数。



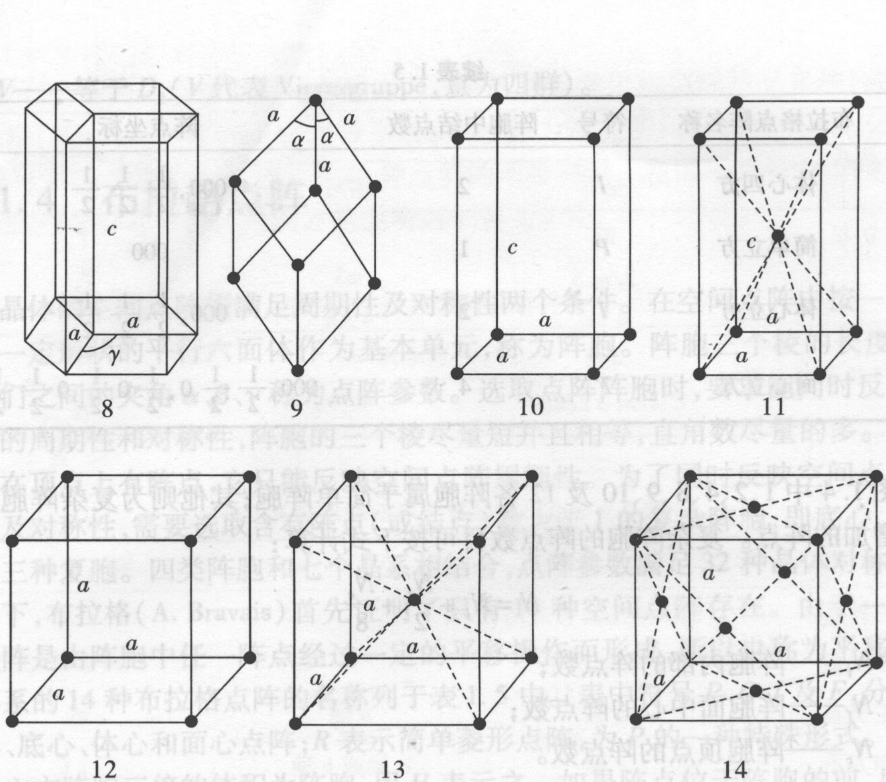


图 1.4　14 种布拉格点阵阵胞图

1. 三斜；2、3. 单斜；4、5、6、7. 正交；8. 六方；9. 菱形；

10、11. 四方；12、13、14. 立方

1.5　空间群

32 个点群与 14 种布拉格点阵按照适当的晶系相结合，可以得到简单的 65 种空间群，如再将具有平移特征的螺旋轴及滑动面两个微观对称元素加入，则将获得 230 种晶体结构的空间群。这些空间群首先是由俄国晶体学家 E · 费多罗夫精确求得的。230 种空间群分属 32 个晶类（点群），包括了全部宏观及微观对称元素群，反映了晶体结构中原子、空位和间隙等的分布规律。空间群的国际符号系由点阵类型符号如 P、A、B、C、F、I、H 和 R（参阅表 1.5）组成，其中 A 代表(100)面心、B 代表(010)面心及点群符号组成。其中点群符号的对称面符号 m 可能由下列一些滑动面符号所代替，每种滑动面符号表示沿某一轴向的平移，见表 1.6。