

程国峰 杨传铮 编著

纳米材料的 X射线分析

第二版

X-Ray Analysis
of
Nano Materials



化学工业出版社

纳米材料的 X射线分析

✎ 第二版

程国峰 杨传铮 编著

X-Ray Analysis
of
Nano Materials



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是主要介绍利用 X 射线等激发样品从而表征材料结构，特别是纳米材料晶体结构相关信息的专著。考虑到纳米材料的特殊性，本书分为三个部分：晶体学基础、X 射线衍射理论基础、X 射线实验装置和方法等四章为基础部分；中间部分是 X 射线衍射分析方法和应用，包括物相定性和定量、晶体学参数测定、纳米材料微结构的衍射线形分析、Rietveld 结构精修和小角散射等；最后介绍了化学组成和原子价态、纳米薄膜和介孔材料等的 X 射线分析。

本书可供从事 X 射线衍射与散射技术以及 X 射线谱等分析的专业人员参考，也可供从事纳米材料相关研究人员、工程技术人员以及高等院校相关专业的教师和学生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米材料的 X 射线分析/程国峰, 杨传铮编著. —2 版.
北京: 化学工业出版社, 2019. 2

ISBN 978-7-122-33416-9

I. ①纳… II. ①程…②杨… III. ①纳米材料-X 射线-分析 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 270611 号

责任编辑: 窦臻林媛

装帧设计: 王晓宇

责任校对: 宋玮

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京京华铭诚工贸有限公司

装订: 三河市振勇印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 23 字数 442 千字 2019 年 6 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 88.00 元

版权所有 违者必究

前言

Preface

纳米材料是当前材料科学领域的研究热点，由于它具有区别于一般材料的优异特性而备受人们关注，并得到了广泛应用。由于纳米材料的性能与它们的结构、成分等息息相关，因此对其表征显得尤为重要。当前原子力显微镜和扫描隧道显微镜等显微技术在纳米材料结构研究中得到大量应用，成为纳米科技的“手”和“眼”。但是，传统的表征纳米材料结构的方法也不容小觑，这些方法主要包括 X 射线衍射分析、透射电子显微镜分析、扫描电子显微镜分析等，其中 X 射线分析又是研究晶体材料的最基本和最重要的手段。

本书在第一版的基础上，做了部分修改。主要包括：重点关注纳米晶体材料的 X 射线衍射分析，删除了非晶局域结构的 X 射线分析这一章；新增了多晶 X 射线衍射实验方法、晶体学参数的 X 射线测定方法、Rietveld 结构精修原理与方法三章；同时对部分章节内容进行了少量修订，以突出本书的实用性。在修改过程中，参考并采用了编者所在课题组（中国科学院上海硅酸盐研究所无机材料 X 射线衍射结构表征组）的部分成果，其中第 3、第 7、第 9 章部分内容由郭常霖、黄月鸿、郭荣发和刘红超等编写，阮音捷、尹晗迪和孙玥也参与编写了本书的部分章节（第 4 章）。本书在编写过程中还得到了中国科学院上海硅酸盐研究所的大力支持，在此一并表示感谢！

由于编著者学识所限以及编写经验不足，书中难免有疏漏之处，恳请广大读者批评指正。

编著者

2018 年 10 月

第一版前言

Preface

纳米材料是当前材料科学领域的研究热点，由于它具有区别于一般材料的优异特性而备受关注，在塑料、陶瓷、建材、纤维、金属等领域得到广泛应用，前景辉煌。纳米材料是一个不十分明确的概念，它是纳米大小、纳米尺度、纳米颗粒、纳米晶粒材料的统称，它们的大小、尺度、颗粒或晶粒一般在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围。由于纳米材料的性能与它们的结构、成分等息息相关，因此对纳米材料的表征显得尤为重要。传统的表征手段主要有透射电子显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、粒度分布仪等，近年来，扫描探针显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等在纳米材料研究中得到广泛应用，成为纳米科技的“手”和“眼”，但是那些传统表征方法的作用仍不容小觑。

X射线分析是基本的材料表征手段，因为不管材料是晶态抑或是非晶态，也不管它是否在纳米尺度，都是X射线衍射、散射等的极好研究对象。本书就是介绍利用X射线表征纳米材料的著作，它的主要特点在于详细介绍了利用X射线衍射方法表征纳米材料的微结构，即纳米晶体的形状、尺度、微应力存在情况以及纳米材料中的堆垛层错的存在情况，同时分别用一章的篇幅介绍了纳米薄膜和介孔材料的X射线表征以及表征纳米材料粒度分布与分形结构的小角散射法。

本书在编写过程中得到了中科院上海硅酸盐研究所的大力支持，在此致以衷心的感谢！

由于编著者学识所限以及编写经验的不足，书中疏漏之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编著者
2010年3月

1.1 晶体点阵	/001
1.1.1 点阵概念	/001
1.1.2 晶胞、晶系	/003
1.1.3 点阵类型	/003
1.2 晶体的宏观对称性和点群	/005
1.2.1 宏观对称元素和宏观对称操作	/005
1.2.2 宏观对称性和点群	/008
1.3 晶体的微观对称性和空间群	/011
1.3.1 微观对称要素与对称操作	/011
1.3.2 230种空间群	/012
1.4 倒易点阵	/013
1.4.1 倒易点阵概念的引入	/013
1.4.2 正点阵与倒易点阵间的几何关系	/015
1.4.3 晶带、晶带定律	/016
1.5 晶体的结合类型	/017
1.5.1 离子结合	/017
1.5.2 共价结合	/019
1.5.3 金属结合	/019
1.5.4 分子结合	/020
1.5.5 氢键结合	/020
1.5.6 混合键晶体	/020
参考文献	/021

2.1 X射线及X射线谱	/022
2.1.1 X射线的本质	/022
2.1.2 X射线谱	/022
2.2 射线与物质的交互作用	/026
2.2.1 X射线的吸收	/026
2.2.2 激发效应	/027
2.2.3 X射线的折射	/027
2.2.4 X射线的反射	/027
2.2.5 物质对X射线的散射和衍射	/028

第 1 章 晶体几何学基础

001

第 2 章 X射线衍射理论基础

022

2.3 衍射线的方向 /029

2.3.1 劳厄方程 /029

2.3.2 布拉格定律 /031

2.4 多晶体衍射强度的运动学理论 /035

2.4.1 单个电子散射强度 /035

2.4.2 单个原子散射强度 /036

2.4.3 单个晶胞散射强度 /037

2.4.4 实际小晶粒积分衍射强度 /039

2.4.5 实际多晶体衍射强度 /040

2.5 X射线衍射及相关的研究方法 /044

参考文献 /045

第 3 章

X射线衍射实验装置

046

3.1 X射线衍射仪原理和实验技术 /047

3.1.1 一般特点 /047

3.1.2 光学原理 /049

3.1.3 衍射仪的准直和角度校准 /050

3.1.4 衍射仪参数的选择 /050

3.1.5 晶体单色器 /050

3.2 X射线源 /052

3.2.1 普通X射线源 /052

3.2.2 同步辐射光源 /054

3.3 X射线探测器和记录系统 /060

3.3.1 盖格计数器、正比计数器和闪烁计数器 /060

3.3.2 能量探测器 /063

3.3.3 面探测器 /064

3.3.4 阵列探测器 /065

3.3.5 记录系统的发展 /066

3.4 工作模式及附件 /066

3.4.1 粉末衍射仪的工作模式 /067

3.4.2 X射线粉末衍射仪中的附件 /070

参考文献 /073

- 4.1 测角仪 /074
- 4.2 狭缝系统及几何光学 /077
- 4.3 样品制备 /078
 - 4.3.1 粉末的要求和制备 /079
 - 4.3.2 填样宽度和深度 /080
 - 4.3.3 样品的放置位置 /083
 - 4.3.4 样品颗粒粗细对数据的影响 /083
- 4.4 粉末衍射数据的获取 /084
 - 4.4.1 波长的选择 /084
 - 4.4.2 单色化 /085
 - 4.4.3 功率设定 /085
 - 4.4.4 步进扫描 /086
 - 4.4.5 连续扫描 /086
 - 4.4.6 扫描范围 /087
- 4.5 实验方法和数据处理方法对实验结果的影响 /087
- 4.6 X射线的安全与防护 /088
- 参考文献 /089

- 5.1 物相定性原理和 ICDD 数据库 /091
 - 5.1.1 物相定性分析的原理和方法 /091
 - 5.1.2 粉末衍射卡组 (PDF) 及其索引 /092
 - 5.1.3 PDF 数据库 /96
- 5.2 定性分析的步骤 /100
 - 5.2.1 实验获得待检测物质的衍射数据 /100
 - 5.2.2 数据观测与分析 /101
 - 5.2.3 检索和匹配 /101
 - 5.2.4 最后判断 /101
 - 5.2.5 具体示例 /102
- 5.3 定性分析的计算机检索 /104
 - 5.3.1 PCPDFWIN 定性相分析系统的应用 /104
 - 5.3.2 Jade 定性相分析系统的应用 /109
 - 5.3.3 人工检索和计算机检索的比较 /115
- 5.4 复相分析和无卡相分析 /116

第 4 章

多晶 X 射线衍射实验方法

074

第 5 章

物相定性分析

091

- 5.4.1 复相分析 / 118
- 5.4.2 无卡相分析 / 120
- 5.5 物相定性分析中应注意的问题 / 122
- 参考文献 / 124

第 6 章 物相定量分析

125

- 6.1 多晶物相定量分析原理 / 125
 - 6.1.1 单相试样衍射强度的表达式 / 126
 - 6.1.2 多重性因数 / 126
 - 6.1.3 结构因数 / 126
 - 6.1.4 温度因数 / 127
 - 6.1.5 吸收因数 / 128
 - 6.1.6 衍射体积 / 128
 - 6.1.7 多相试样的衍射强度 / 129
- 6.2 采用标样的定量相分析方法 / 130
 - 6.2.1 内标法 / 131
 - 6.2.2 增量法 / 134
 - 6.2.3 外标法 / 142
 - 6.2.4 基体效应消除法 (K 值法) / 147
 - 6.2.5 标样方法的实验比较 / 151
- 6.3 无标样的定量相分析方法 / 152
 - 6.3.1 直接比较法 / 152
 - 6.3.2 绝热法 / 154
 - 6.3.3 Zevin 的无标样法及其改进 / 156
 - 6.3.4 无标样法的实验比较 / 164
- 6.4 定量分析的最新进展和注意的问题 / 165
 - 6.4.1 定量分析的最新进展 / 165
 - 6.4.2 Rietveld 定量分析 / 167
 - 6.4.3 X 射线物相定量分析中应注意的问题 / 169
- 参考文献 / 170

第 7 章 指标化和晶胞参数的测定

171

- 7.1 多晶衍射图的指标化 / 171
 - 7.1.1 已知精确晶胞参数时衍射线的指标化 / 171
 - 7.1.2 已知粗略晶胞参数时衍射线的指标化 / 171
 - 7.1.3 指标立方晶系衍射图的 $\sin^2 \theta$ 比

- 8.1 谱线线形的卷积关系 / 185
- 8.2 微晶宽化与微应力宽化效应 / 186
 - 8.2.1 微晶宽化效应——谢乐公式 / 186
 - 8.2.2 微应力引起的宽化 / 188
- 8.3 分离微晶和微应力宽化效应的各种方法 / 188
 - 8.3.1 Fourier 级数法 / 188
 - 8.3.2 方差分解法 / 190
 - 8.3.3 近似函数法 / 191
 - 8.3.4 前述几种方法的比较 / 191
- 8.4 堆垛层错引起的宽化效应 / 192
 - 8.4.1 密堆六方的堆垛层错效应 / 192
 - 8.4.2 面心立方的堆垛层错效应 / 192
 - 8.4.3 体心立方的堆垛层错效应 / 193
 - 8.4.4 分离密堆六方 ZnO 中微晶-层错宽化效应的 Langford 方法 / 194
- 8.5 分离多重宽化效应的最小二乘法 / 195
 - 8.5.1 分离微晶-微应力宽化效应的最小二乘法 / 195
 - 8.5.2 分离微晶-层错宽化效应的最小二乘法 / 196
 - 8.5.3 分离微应力-层错二重宽化效应的最小二乘法 / 197
 - 8.5.4 分离微晶-微应力-层错三重宽化

- 值法 / 172
- 7.1.4 指标四方和六方晶系衍射图的图解法 / 172
- 7.1.5 指标未知晶系衍射图的尝试法 / 175
- 7.1.6 指标未知晶系衍射图的伊藤法 (Ito) / 175
- 7.2 晶胞参数的精确测定 / 177
 - 7.2.1 德拜-谢乐照相法 / 179
 - 7.2.2 聚焦相机法 / 183
 - 7.2.3 衍射仪法 / 184
- 参考文献 / 184

第 8 章 纳米材料微结构的 X 射线表征

185

效应的最小二乘法 / 198

8.5.5 计算程序的结构 / 200

8.6 应用举例 / 201

8.6.1 M_mB_5 储氢合金微结构的研究 / 202

8.6.2 纳米 NiO 的制备和微结构的表征 / 204

8.6.3 纳米 Ni 粉的制备和微结构的表征 / 205

8.6.4 V-Ti 合金在储放氢过程中的微结构研究 / 207

8.6.5 β -Ni(OH)₂ 中微结构的研究 / 209

8.6.6 纳米 ZnO 微结构的研究 / 218

8.6.7 Mg-Al 合金的微结构研究 / 220

8.6.8 石墨堆垛无序度的研究 / 222

8.6.9 应用小结 / 227

参考文献 / 228

第 9 章

Rietveld 结构精修原理与方法

230

9.1 Rietveld 方法的发展史 / 231

9.2 Rietveld 方法的基本原理 / 232

9.2.1 Rietveld 方法的算法 / 233

9.2.2 Rietveld 方法结果的评价 / 234

9.3 Rietveld 方法中衍射峰的
线形分析 / 235

9.3.1 峰形函数分析方法 / 235

9.3.2 峰形函数拟合 / 235

9.3.3 微结构分析 / 237

9.4 Rietveld 分析中的校正 / 238

9.4.1 择优取向校正 / 238

9.4.2 微吸收校正 / 239

9.4.3 背底修正 / 240

9.5 Rietveld 方法的晶体结构
分析 / 240

9.6 Rietveld 方法的相定量
分析 / 241

9.7 Rietveld 方法的指标化和
相分析 / 242

9.8 Rietveld 分析的实验方案 / 243

- 9.8.1 仪器的选择 /243
- 9.8.2 波长和衍射数据范围选择 /243
- 9.8.3 步进方式选择 /244

9.9 Rietveld 精修的步骤和策略 /245

参考文献 /247

10.1 小角 X 射线散射理论简介 /250

- 10.1.1 一个电子的散射 /250
- 10.1.2 两个电子的散射 /251
- 10.1.3 多电子系统的散射 /252
- 10.1.4 多粒子系统的小角 X 射线散射 /253

10.2 小角 X 射线散射实验装置 /255

- 10.2.1 三狭缝系统 /255
- 10.2.2 针状狭缝系统 /256
- 10.2.3 锥形狭缝系统 /256
- 10.2.4 Kratky 狭缝系统 /257
- 10.2.5 多重晶反射系统 /257
- 10.2.6 同步辐射 SAXS 装置 /257
- 10.2.7 小角 X 射线散射的实验配置 /258

10.3 小角散射的实验技术和方法 /258

- 10.3.1 试样制备技术 /258
- 10.3.2 光路的校准 /259
- 10.3.3 散射数据的前处理 /259

10.4 异常小角 X 射线散射和二维小角 X 射线散射 /260

- 10.4.1 异常小角 X 射线散射 /260
- 10.4.2 二维小角 X 射线散射 /262

10.5 纳米材料颗粒大小及其分布的测定 /263

- 10.5.1 一些常用的计算方法 /263
- 10.5.2 小角散射与其他方法的比较 /264

10.6 纳米材料分形结构研究 /265

- 10.6.1 分形 /265

第 10 章

粒度分布和分形结构的小角散射测定

250

10.6.2 来自质量和表面尺幂度体的小角
散射 / 267

10.6.3 散射强度与尺幂度体维度的
关系 / 268

参考文献 / 269

第 11 章 化学组分和原子价态的 X 射线分析

270

11.1 X 射线发射谱 / 270

11.1.1 激发 X 射线 / 270

11.1.2 X 射线发射谱化学分析 / 272

11.1.3 X 射线发射谱的精细结构 / 273

11.2 X 射线吸收谱 / 274

11.2.1 吸收限 / 274

11.2.2 用 X 射线吸收谱的化学定性定量
分析 / 275

11.3 俄歇电子能谱 / 275

11.3.1 俄歇电子的能量和强度 / 276

11.3.2 用俄歇电子谱的元素定性定量
分析 / 277

11.3.3 用俄歇谱的化学价态研究 / 278

11.4 光电子能谱 / 278

11.4.1 光电子谱的能量和强度 / 278

11.4.2 X 射线光电子能谱化学分析 / 280

11.4.3 价态研究 / 280

11.4.4 价态研究实例 / 282

11.5 软 X 射线磁圆二色谱 / 283

11.5.1 X 射线磁圆二色的基本原理 / 283

11.5.2 软 X 射线磁圆二色谱实例 / 284

参考文献 / 286

第 12 章 纳米薄膜和一维超晶格 材料的 X 射线分析

287

12.1 概述 / 287

12.2 薄膜分析中常用的 X 射线 方法 / 288

12.2.1 低角度 X 射线散射和衍射 / 288

12.2.2 掠入射 X 射线衍射 / 288

12.2.3 粉末衍射仪和薄膜衍射仪 / 289

12.2.4 双晶衍射仪和多重晶衍射仪 / 289

12.3 原子尺度薄膜的研究 / 290

- 13.1 介孔材料的分类 / 327
- 13.2 介孔材料的 X 射线表征 / 328
 - 13.2.1 X 射线表征的特点和实验要求 / 328
 - 13.2.2 孔结构参数的计算 / 329
- 13.3 介孔氧化硅材料的 X 射线表征 / 329
 - 13.3.1 二维六方结构 / 329

12.4 纳米薄膜和多层膜的研究 / 291

- 12.4.1 膜的厚度测定 / 291
- 12.4.2 厚度涨落的研究 / 295
- 12.4.3 薄膜组分测定 / 298
- 12.4.4 薄膜的相分析和相变 / 299
- 12.4.5 薄膜晶粒大小和嵌镶块大小的测定 / 300
- 12.4.6 单晶膜完整性的观测 / 301

12.5 薄膜材料中的应力测定 / 302

- 12.5.1 单晶薄膜的应变和弯曲度的测定 / 302
- 12.5.2 多晶膜的应力测定 / 304
- 12.5.3 纳米薄膜材料应力测定的特征 / 307

12.6 一维超晶格材料的 X 射线分析 / 307

- 12.6.1 非晶超点阵的研究 / 308
- 12.6.2 多晶超点阵的研究 / 309
- 12.6.3 单晶超点阵的研究 / 312

12.7 超点阵界面粗糙度的 X 射线散射理论 / 318

- 12.7.1 一般介绍 / 318
- 12.7.2 来自不同粗糙界面的散射 / 322

12.8 不完整性 and 应变的衍射空间或倒易空间图研究 / 323

- 12.8.1 衍射空间绘制 / 323
- 12.8.2 倒易空间测绘 / 323

参考文献 / 326

第 13 章

介孔材料的 X 射线表征

327

- 13.3.2 立方孔道结构 / 332
- 13.3.3 三维六方-立方共生结构 / 334
- 13.4 金属氧化物介孔材料的 X 射线表征 / 336**
 - 13.4.1 金属氧化物介孔材料的结构特征 / 336
 - 13.4.2 氧化钛介孔材料 / 336
 - 13.4.3 介孔氧化铁的 X 射线表征 / 337
 - 13.4.4 介孔 Co_3O_4 和 Cr_2O_3 的 X 射线表征 / 339
 - 13.4.5 介孔 NiO 的 X 射线表征 / 339
 - 13.4.6 介孔 MnO_2 的 X 射线表征 / 341
 - 13.4.7 介孔稀土氧化物的 X 射线表征 / 341
- 13.5 介孔碳材料的 X 射线表征 / 342**
- 13.6 介孔聚合物和分子筛材料的 X 射线表征 / 346**
 - 13.6.1 以介孔氧化硅为模板制备的高分子介孔材料 / 346
 - 13.6.2 以 Pluronic F127 为模板制备的高分子介孔材料 / 347
- 13.7 介孔材料的分形结构 SAXS 研究 / 349**
- 参考文献 / 351**

第 1 章

晶体几何学基础

传统的固体分为晶体和非晶体，这两者的主要差别在于原子、分子排列是否具有周期性和对称性，具有周期性和对称性的是晶体（结晶体）。晶体是由原子（或离子、分子等）在空间周期性地排列构成的固体物质，这种周期性是三维空间的。这种周期性结构，使得晶体具有以下共性：晶体的外形往往是有规则的多面体，即使外观上没有明显的形状，但在显微条件下，仍可看出它们是由很多具有一定形状的细小晶粒堆积而成的；晶体在一定的压力条件下往往具有恒定的熔点和熔解热；晶体的物理性质往往因观察方向不同而有差异，呈现出各向异性，即晶体的不同方向具有不同的物理性质；晶体还具有均一性，即从单晶体中任何一个部位取出足够大的一块体积时，它们内部物质点的排列方式和各种性质都是完全一致的，这种均一性来源于原子分布的统计规律。

非晶体不具备上述周期性和对称性，但它有短程的局域结构，它们的性质在不同方向上没有差别，具有各向同性。非晶体没有恒定的熔点和熔解热，其内部原子、离子或分子的排列是无规则的，处于热力学的不稳定状态。近年来，人们又发现一种介于晶体（取向及平移有长程序）及玻璃态（取向及平移无长程序）之间的固体存在新状态，这种既没有平移周期性又能产生明锐衍射斑点花样的凝聚态固体，显然属于一类新的有序物质，称为准晶态。本章的主要研究对象是晶体。

1.1 晶体点阵^[1,2]

1.1.1 点阵概念

为了集中描述晶体内部原子排列的周期性，把晶体中按周期重复的那一部分原子团抽象成一个几何点，由这样的点在三维空间排列构成一个点阵，点阵结构中每一个阵点代表的具体的原子、分子或离子团称为结构基元，故晶体结构可表示为：

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构基元}$$

图 1.1 表示晶体结构和点阵的关系。所谓结构基元就是重复单元，如原子、原子团、分子等。如果把重复单元想象为一个几何点，并按结构周期排列，这就是点阵，根据点阵的性质，把分布在同一直线上的点阵称为直线点阵或一维点阵，分布在同一平面中的点阵称为平面点阵或二维点阵，分布在三维空间的点阵称为空间点阵或三维点阵。图 1.2 给出了一维、二维和三维点阵的示意图。

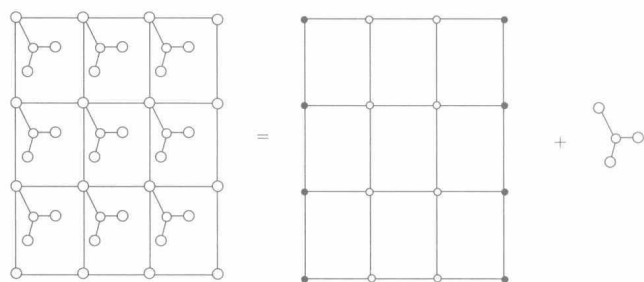


图 1.1 晶体结构和点阵的关系

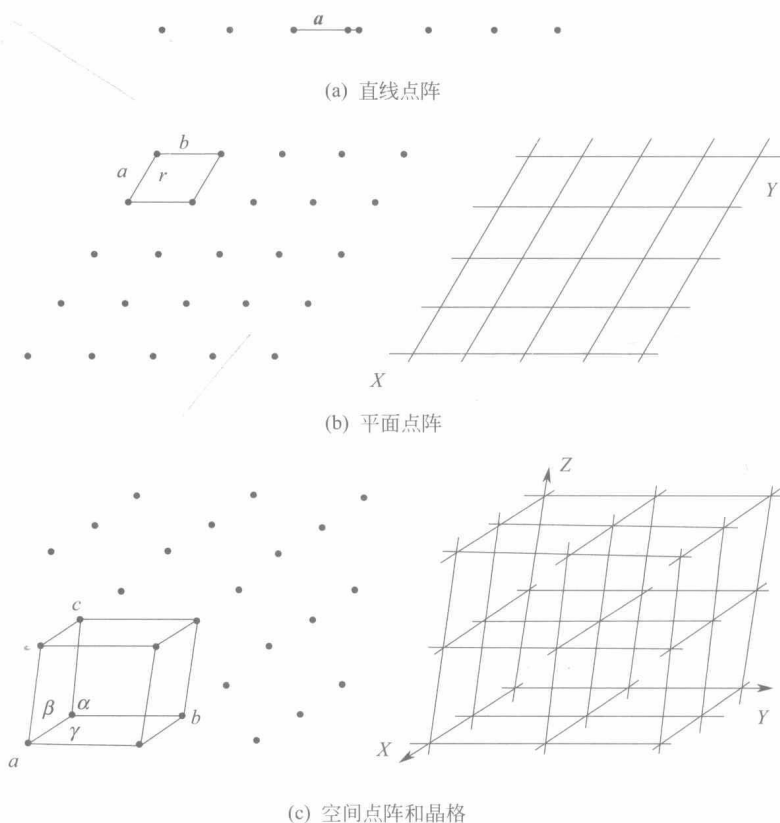


图 1.2 一维、二维和三维点阵的示意图