

X 射线衍射分析 原理与应用

刘粤惠 刘平安 编著



化学工业出版社

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

X射线衍射分析原理与应用/刘粤惠,刘平安编著.
北京:化学工业出版社,2003.10
ISBN 7-5025-4830-0
I. X… II. ①刘…②刘… III. X射线衍射分析
IV. 0657.39
中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第088381号

X射线衍射分析原理与应用

刘粤惠 刘平安 编著

责任编辑:白艳云

文字编辑:韩庆利

责任校对:李林 王素芹

封面设计:潘峰

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限公司印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850毫米×1168毫米 1/32 印张 8½ 字数 224千字

2003年10月第1版 2003年10月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-4830-0/TQ·1833

定 价:25.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

1895年，伦琴首次发现X射线。随后由布拉格父子发现X射线本质是波长很短的电磁波。

由于晶体的周期性结构，一方面，晶面间距与X射线波长属同一数量级，晶体可以作为X射线的衍射光栅；另一方面，周期性排列的原子在入射X射线作用下产生相干散射，所以X射线在晶体上可以产生衍射效应，但不是在所有方向上均能产生衍射线，只有当入射线波长、掠射角、晶体的面间距同时满足衍射方程（劳厄方程或布拉格方程）才能产生衍射线。任何晶体都有其特定的化学组成和结构参数、独特的X射线衍射数据，根据各种晶体的衍射数据就可对其进行物相鉴定、晶体结构分析等方面的研究。

晶体有单晶和多晶。用四圆单晶衍射仪可以对单晶进行较准确的晶体结构分析，获得单晶体的晶胞参数、空间群、离子或原子坐标等信息。但多数材料难以获得理想的单晶体，所以，研究粉末多晶体的X射线衍射效应具有现实的意义。由于篇幅所限，本书仅讨论粉晶X射线衍射分析原理及应用方面的内容。

X射线应用技术主要有X射线形貌技术、X射线光谱技术和X射线衍射技术。其中，X射线衍射技术是目前应用最广泛的一项技术。

由于X射线衍射分析方法具有用量少、对样品的非破坏性、大面积的平均性、对结构和缺陷的灵敏性等特性，使得X射线衍射分析方法的应用范围不断拓展，广泛应用于物理学、化学、分子物理学、医学、药学、金属学、材料学、高分子科学、工程技术学、地质学、矿物学等学科领域。

在众多的材料现代分析方法中，X射线衍射分析法仍然是最基础、最广泛使用的方法。随着材料科学的发展，交叉学科得以迅速

发展，急需掌握用 X 射线衍射分析法对不同材料进行综合分析的技能。

实践表明，只有接触和分析具体的实际问题，才能对理论有着深刻理解。为方便读者自学和在实际工作中应用，本书在简单介绍 X 射线衍射分析原理的基础上，在众多文献资料中选出有代表性的应用实例，重点介绍 X 射线衍射分析法在新型材料研究方面的应用。本书可作为高等学校化工、材料类专业有关“测试方法”、“材料结构”课程本科生、研究生的教科书，也可作为相关科研工作者及厂矿技术人员的参考书。

本书共分 10 章。第 1 章为概述，对 X 射线衍射分析方法作了总体介绍。第 2~第 5 章为 X 射线衍射分析法基础理论部分，讨论 X 射线衍射原理、方法和数据。第 6 章和第 7 章为 X 射线物相定性和定量分析方法。第 8 章为衍射系统消光概念及应用。第 9 章为应用实例，涉及水泥、黏土矿物、功能陶瓷、结构材料、纳米材料、金属材料、复合材料等方面的应用。第 10 章为 Rietveld 方法简介。

本书是在多年本科教学教材基础上修改而成，刘平安老师参与了第 4 章和第 9 章部分内容及第 10 章的编写。本书所附习题及应用实例有助读者自学和加深对书中内容的理解。因时间的限制和作者学识所限，书中难免有错误和不足之处，请同行和读者指正。

感谢斐光文教授、王冠鑫教授、赵子衷教授、韩甫田教授在 X 射线衍射技术教学和应用方面给予的指导和帮助。

编 者

2003 年 8 月

内 容 提 要

本书在对 X 射线衍射分析原理简单介绍基础上,选出了许多有代表性的应用实例,重点介绍 X 射线分析法在新型材料研究方面的应用。全书共 10 章。第 1 章为概述。第 2~第 5 章为 X 射线衍射分析法基础理论部分。第 6、第 7 章为 X 射线衍射物相定性和定量分析方法。第 8 章为衍射系统消光概念及应用。第 9 章为应用实例。第 10 章为 Rietveld 方法简介。

本书可作为高等学校化工、材料类专业有关“测试方法”、“材料结构”课程本科生、研究生的教材,也可作为相关科研工作者及厂矿技术人员的参考书。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 材料分析表征方法简述	1
1.2 X 射线衍射分析技术的发展及现状	1
1.3 X 射线应用技术简介	3
第 2 章 X 射线的产生及性质	7
2.1 X 射线的性质	7
2.2 X 射线的产生	9
2.3 X 射线谱	11
2.3.1 连续谱	11
2.3.2 特征谱	13
2.4 X 射线与物质的相互作用	16
2.4.1 X 射线的透射	17
2.4.2 X 射线的吸收	17
2.4.3 X 射线的散射	23
习题	24
第 3 章 X 射线衍射原理	25
3.1 晶体学基础	25
3.1.1 晶体和非晶体	25
3.1.2 晶体结构和空间点阵	25
3.1.3 晶面指数和面网指数	28
3.1.4 面间距	31
3.1.5 空间群	32
3.2 X 射线衍射原理	36
3.3 X 射线衍射方程	38
3.3.1 劳厄方程	38
3.3.2 布拉格方程	39
3.3.3 粉晶 X 射线衍射原理	42

习题	44
第 4 章 X 射线衍射方法	45
4.1 粉晶衍射仪法	46
4.1.1 衍射仪的构造及工作原理	47
4.1.2 测角仪	49
4.1.3 单色器	52
4.1.4 计数器及脉冲高度分析器	54
4.1.5 样品制备	55
4.1.6 测角仪定位读数校正	57
4.1.7 衍射仪测量方法	58
4.1.8 衍射仪测量参数的选择	60
4.1.9 衍射仪操作	65
4.2 其他 X 射线衍射仪	65
4.2.1 转靶 X 射线衍射仪	65
4.2.2 面探测器 X 射线衍射仪	66
习题	68
第 5 章 X 射线衍射数据	69
5.1 衍射方向	69
5.2 衍射强度	69
5.2.1 完整晶体的衍射强度	69
5.2.2 粉晶的衍射强度	72
5.2.3 影响衍射强度各因子的物理意义及其计算方法	73
5.3 衍射数据的确定和表示	77
5.3.1 衍射方向的确定	77
5.3.2 衍射强度的测定	79
5.3.3 标准衍射数据的表示	80
5.4 衍射线分离	80
5.4.1 K _α 双线宽化效应及分离	80
5.4.2 重叠线的分离	81
习题	82
第 6 章 X 射线物相定性分析	83
6.1 概念与原理	83
6.2 标准衍射数据资料简介	85

6.2.1	粉末衍射卡	85
6.2.2	粉末衍射卡索引	91
6.3	物相分析方法及步骤	100
6.3.1	单一物相分析	100
6.3.2	多相物质分析	103
6.3.3	物相分析应注意的问题	114
6.3.4	计算机自动检索 X 射线粉晶衍射数据方法	117
	习题	121
第 7 章	X 射线物相定量分析	122
7.1	物相定量分析原理	122
7.1.1	单一物相的衍射线强度	122
7.1.2	多相混合物中某相的衍射线强度	122
7.2	物相定量分析方法	124
7.2.1	内标法	124
7.2.2	K 值法 (基体清洗法)	127
7.2.3	绝热法 (自清洗法)	131
7.2.4	任意内标法	133
7.2.5	计算机在定量分析中的应用	135
7.2.6	物相定量分析应注意的问题	135
7.2.7	结晶度测定	137
	习题	139
第 8 章	衍射系统消光概念及应用	140
8.1	衍射系统消光规律	140
8.1.1	简单点阵消光规律	140
8.1.2	体心点阵消光规律	140
8.1.3	底心点阵消光规律	141
8.1.4	面心点阵消光规律	141
8.1.5	金刚石型结构的消光规律	142
8.2	消光规律应用	143
8.2.1	系统消光与点阵类型和对称性关系	143
8.2.2	产生衍射晶面的判断	146
8.2.3	衍射指数指标化及点阵类型、点阵参数的确定	146
	习题	152

第 9 章 X 射线衍射分析方法的应用	153
9.1 X 射线物相鉴定	153
9.1.1 水泥物相的鉴定	153
9.1.2 黏土矿物的鉴定	161
9.1.3 功能陶瓷材料物相鉴定	168
9.1.4 纳米材料物相鉴定	182
9.1.5 非晶态物质分析	189
9.1.6 金属材料物相鉴定	195
9.1.7 复合材料物相鉴定	196
9.2 物相定量分析	200
9.3 粉末晶体结构分析	204
9.3.1 铌镁铋高频陶瓷材料结构分析	204
9.3.2 Ba(Sn, Sb) ₃ O ₃ 结构分析	209
9.4 晶粒度及晶格应变的测定	211
9.4.1 MgCl ₂ 粉磨前后晶粒度变化	212
9.4.2 贝利特的机械力化学活化	212
9.4.3 聚合物微晶粒度计算	214
习题	215
第 10 章 X 射线衍射结构分析的新方法——Rietveld 法	216
10.1 Rietveld 方法的基本原理	217
10.2 Rietveld 分析的实验方案	218
10.3 Rietveld 方法的应用	219
10.3.1 晶体结构的从头测定	219
10.3.2 X 射线物相分析	219
10.3.3 在测定晶粒大小和微应变等方面的应用	220
习题	221
实验 1 单相物质 X 射线衍射分析	222
实验 2 两相物质 X 射线衍射分析	225
附录	229
附录 1 常用 X 射线管 K 系辐射的波长、激发电压与工作电压、 吸收与滤波片	229
附录 2 质量吸收系数	230
附录 3 原子散射因子	234

附录 4	角因子 (洛伦兹-偏振因子)	237
附录 5	德拜温度 Θ	240
附录 6	德拜函数 $\left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right]$	240
附录 7	德拜-瓦洛温度因子 $e-M$	241
附录 8	立方晶系的衍射指数	242
附录 9	水泥矿物粉末的 X 射线衍射数据	243
附录 10	某些非黏土矿物的主要 d 、 I/I_1	249
附录 11	某些黏土矿物 α 大于 4.5 \AA 的主要衍射峰值	250
附录 12	部分无机原料主要 X 射线衍射数据	250
附录 13	230 种空间群的国际符号与熊夫利斯符号	254
参考文献		256

第 1 章 概 述

1.1 材料分析表征方法简述

在材料研究工作中，为了获得所需性能指标的材料，必须考虑适宜的材料合成、制备、加工等研究技术。为了了解所获材料的化学组成、物相组成、结构及各种研究技术对材料性能的影响，需要采用相应的分析表征方法。

通常，材料化学元素分析方法：化学分析法、光谱法、质谱法、X 射线荧光分析、离子探针微区分析、电子探针 X 射线微区分析、X 射线光电子能谱等方法。物相鉴定方法：光学显微镜、电子显微镜、X 射线衍射、电子衍射等方法。晶体和非晶体的区分方法：光学显微镜、电子显微镜、X 射线衍射等方法。结构的转变方法：光学显微镜、电子显微镜、X 射线衍射、差热分析等方法。固体表面测定方法：俄歇电子能谱、光电子能谱、X 射线小角衍射法等方法。有机化合物鉴定和分子结构分析方法：红外和拉曼光谱、核磁共振谱法等方法。玻璃结构分析方法：X 射线小角衍射法、紫外、可见或红外光谱为主的光谱法、穆斯堡尔能谱法、核磁共振谱法等方法。纳米微粒分析方法：透射电镜法、X 射线衍射法、X 射线小角衍射法、拉曼散射法、光子相关谱法等方法。纳米结构分析方法：核磁共振谱法、拉曼光谱法、电子自旋共振法等方法。

随科学技术的发展，各种新型的材料分析表征方法将不断涌现。在众多的分析测试方法中，X 射线衍射分析方法是基础和最常用的方法。

1.2 X 射线衍射分析技术的发展及现状

1895 年 11 月 8 日，德国维尔茨堡 (Wurzburg) 大学物理研究

所所长——威廉·伦琴教授（W. C. Röntgen 1845~1923）在研究阴极射线引起荧光现象时，首次观察到一种奇特的辐射线，可使涂有氰亚铂酸钡的荧光屏发出荧光，也使黑纸包着的底片感光，能穿透手指骨骼等物质。他意识到这种现象是由阴极射线管产生的某种迄今未知的新型辐射引起的，这种肉眼看不到的新射线是一种不同于可见光的新射线，于是用数学上表示未知数的字母“X”来称呼它，取名X射线，也称X光，后人也称为伦琴射线。1895年12月28日，伦琴将其发现作了第一次报道，随后深入探讨X射线的产生、传播、穿透力等性质，使他在1901年成为第一位诺贝尔物理学奖获得者。

1912年上半年，德国慕尼黑大学物理学家劳厄（M. V. Laue）成功地完成了晶体的X射线衍射实验，获得第一张X射线衍射照片，提出了一组衍射方程式。劳厄的工作奠定了X射线衍射结构分析的实验和理论基础。因此，他在1914年荣获诺贝尔物理学奖。随后，布拉格（Bragg）父子进一步引出了简单实用的布拉格方程。X射线照射晶体产生衍射这一事实，一方面说明了X射线本质是一种波长较短的电磁波，具有波粒二象性，直线传播；另一方面又说明了晶体结构的周期性。

1913年，英国物理学家贝克莱（Barkla）和莫斯莱（H. G. J. Moseley）开创莫斯莱定律，建立了X射线光谱学。

1916年，德拜及谢乐（Debye-Scherrer）发明“粉末照相法”。

1928年，盖革及弥勒（H. Geiger-W. Muller）首次提出用盖革-弥勒计数器测量X射线的方法。

1938年，哈那瓦尔特（Hanawalt）建立系统的X射线物相定性分析方法。

1941年，美国材料实验协会（ASTM）将衍射资料编印成索引及标准卡片，并逐年进行补充，完成粉末衍射卡数据收集与发行的初期阶段工作。

1945年，美国海军研究室的Friedman设计了用于粉末研究的第一台计数器衍射仪。开始了X射线衍射仪的设计及商品化，并

经后人逐步完善发展成目前的精密仪器。

1945年，X射线物相定量分析日趋广泛，20世纪70年代后又发展了一系列的定量分析方法。

1969年，成立国际组织“粉末衍射标准联合委员会（JCP-DS）”，负责标准衍射数据资料的收集及卡片、索引、磁盘、光盘等的发行工作。

20世纪60年代开始，衍射仪法和计算机技术结合，实现收集衍射实验数据的自动化，研制和发展了物相鉴定、结构测定等方面的计算机程序。

20世纪60年代起，中国物理学会X射线专业委员会、中国化学会晶体学专业委员会、中国金属学会X射线专业委员会、中国晶体学会粉末衍射专业委员会等相继成立，并多次联合举办全国X射线衍射学术会议，促进了X射线学在我国众多行业的应用和发展。有关X射线衍射应用的文章广泛见诸专业的文献中。

1.3 X射线应用技术简介

X射线发展至今，已形成了三种完整的应用技术：X射线形貌技术（Radiography）；X射线光谱技术；X射线衍射技术（X-Ray Diffraction，简称XRD）。

X射线形貌技术（X射线照相术）是利用物质对X射线透过吸收能力的差异分析物质中异物形态，用于医学上进行人体X光透视（诊断放射线学和治疗放射学）和工程技术上进行X射线探伤。

X射线光谱技术是利用物质中元素被X射线激发所产生次生特征X射线谱（荧光）的波长和强度分析物质的化学组成。X射线光谱技术也称X射线荧光分析。即用适当能量的X射线照射不同元素组成的样品靶时，根据莫斯莱定律—— $\nu = [C(Z - \sigma)]^2$ ，（式中 ν 为X射线频率， Z 为元素的原子序数），每种元素发射的次生X射线（荧光X射线）的频率与元素的原子序数成正比，通过晶体衍射分光测定特征荧光X射线的波长，从而可进行元素的定性

分析。而荧光 X 射线的强度与该元素在样品中的含量成正比，故可进行定量分析。电子探针和离子探针微区分析也都属于 X 射线光谱技术的范畴。

X 射线衍射技术是利用 X 射线在晶体、非晶体中衍射与散射效应，进行物相的定性和定量分析、结构类型和不完整性分析的技术。X 射线衍射技术是目前应用最广泛的一项技术。

随着科学技术的发展，X 射线衍射仪及配套的一系列分析设备得到不断改进和完善，促使 X 射线分析技术的新理论、新技术不断涌现。在原来 X 射线技术的基础上又形成了四种新技术：扩展 X 射线吸收精细结构分析技术（Extended X-ray Absorption Fine Structure，简称 EXAFS）；X 射线漫散射及广角非相干和小角相干、非相干散射技术；X 射线光电子能谱（XPS）分析技术；X 射线衍射貌相术（X-ray Diffraction Topography）。

X 射线吸收谱技术是利用 X 射线穿过试样后，在吸收限高能侧（30~1000eV 范围内）显示程度不同的强度振荡现象（EXAFS），由 EXAFS 谱的傅里叶变换得到近邻原子的间距、配位数和无序度等结构信息。

X 射线漫散射及广角非相干和小角相干、非相干散射技术是利用晶体不完整性（畸变、缺陷、原子热运动等）使衍射强度减弱及出现漫散射或衍射线宽化现象，研究这些漫散射几何及强度，可以了解晶体点阵中缺陷的状态或其统计分布规律。当 X 射线与物质相互作用时，X 射线光子可能受到物质中电子的散射。利用 X 射线小角散射（SAXS）理论，可研究分散在另一均匀物质中尺度为零点几纳米到几百纳米散射中心（如纳米粉、薄膜、有机大分子等）的形状、大小和分布。

X 射线光电子能谱技术是利用 X 射线激发样品表面原子的光电子，根据来自不同原子的不同能级光电子的动能及强度，可推算出这些电子原来在原子内的结合能，从而能够根据不同原子的特征能级判断表面的元素组成，并可通过结合能的变化，研究原子周围的化学环境、化学位移及分子结构。

X 射线衍射照相术是利用近完整晶体的完整区与缺陷区 X 射线衍射强度的差异或晶体不同区域衍射方向的差异，直接显示晶体内部缺陷的分布、形状、性质和数量。X 射线衍射照相术能对大块单晶样品作无损整体检测，从而获得位错的类型、组态、密度、柏氏矢量和应变等信息。这对检测半导体、激光、红外线及光电检测器等各种新技术领域所用单晶材料的质量非常有利。

由于 X 射线的波长位于 $0.001 \sim 10\text{nm}$ 之间，与物质的结构单元尺寸数量级相当，因此 X 射线技术成为物质结构分析的主要分析手段，广泛应用于物理学、化学、分子物理学、医学、药学、金属学、材料学、高分子科学、工程技术学、地质学、矿物学等学科领域。

在众多的衍射和散射分析方法中，作为常规的分析测试手段，使用最多和最广泛的是 X 射线衍射技术。X 射线物相分析是利用 X 射线衍射技术来鉴定和研究单晶或多晶的方法。结晶物质可以是单晶或多晶。大多数由粉末制成的材料（如陶瓷、高分子材料和金属）是多晶体。对应单晶或多晶物相分析方法有单晶 X 射线衍射法和多晶（或粉晶、粉末）X 射线衍射法。一般而言，单晶衍射图比较简单，但材料科学中许多材料很难制成单晶，所以，不得不用粉晶衍射法来研究。本书重点介绍粉晶 X 射线研究方法。

物相是元素按一定连接方式组成具有一定结构的物质，一般指材料中各种不同的晶相、同质多晶体、化合物、杂质、固溶体等。而对单质元素，若只有一种晶型，则物相指元素，因为此时元素就是物相；若同一元素有多种晶型，则物相指同质多晶体。例如， Al_2O_3 或 SiO_2 均有多种晶型，这些同质异构体属于不同物相，其晶体结构不同，故有不同的衍射特征。只有用 X 射线衍射物相分析方法，才能确定各种不同的晶型。所以 X 射线衍射物相分析方法在材料科学领域及其他领域中得到广泛的应用。

X 射线物相分析不能直接测定出所鉴定物相的化学成分及各种元素含量的多少，而只能根据鉴定出来的物相间接地推知它们的主要化学组成。另外，对于混合物相中含量较少的物相而言，X 射线

物相分析方法的灵敏度不高，这一点与其他物相鉴定方法相似。所以，应当充分了解各种分析方法的特点及优势，在实际工作中，根据研究目的、具体条件以及各种分析方法的特点，将 X 射线物相分析方法与其他方法相结合，取长补短，综合使用，以达到预期的目的。

X 射线衍射技术还可以测定材料的结构、晶格畸变、晶粒大小、晶体取向、晶体织构、晶体内应力、结晶度，还可以进行固溶体分析、相变研究、电畴或磁畴结构分析等方面的工作。利用 X 射线衍射技术进行晶体结构分析，必须首先进行物相鉴定，提出试用结构，用衍射强度理论值和实验值拟合结果加以证明。随着 Rietveld 方法的不断完善及计算机技术的发展，粉末衍射图谱中全部结构信息的提取将成为可能，Rietveld 方法成为材料结构研究中强有力的方法。随着 X 射线衍射仪的更新换代，X 射线衍射技术在不断发展，X 射线衍射的应用领域在不断扩展。

第 2 章 X 射线的产生及性质

本章主要讨论 X 射线的定义、性质、产生、吸收等概念，了解有关 X 射线的基础理论及要点。

2.1 X 射线的性质

X 射线是一种具有较短波长的高能电磁波，由原子内层轨道中电子跃迁或高能电子减速所产生。X 射线的波长范围为 $0.01 \sim 100 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}$)，介于紫外线和 γ 射线之间，并有部分重叠（见图 2-1）。可见光的波长约在 $400 \sim 700 \text{ nm}$ ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}$) 之间，可见，X 射线的波长比可见光的波长要短得多。X 射线在空气中传播的速度与可见光一样。

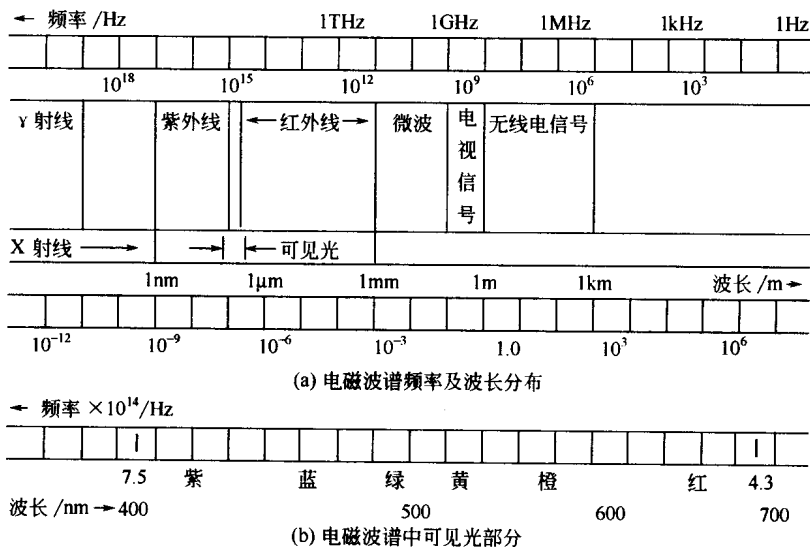


图 2-1 电磁波谱