

第八章 粉末 X 射线衍射的应用

第一节、晶粒大小与晶格畸变的测定

(一) 影响衍射峰宽化的因素

1、样品本身物理因素引起的宽化

当样品晶粒小于 $0.1\mu\text{m}$ 或试样晶格受力后发生畸变时, 则样品的衍射峰就会发生宽化。霍尔(Hall)法的谢乐方程(Scherrer)方程可表达为:

$$\beta = K \lambda / L \cos\theta + 4 e \operatorname{tg}\theta \quad (8-1)$$

两边乘 $\cos\theta / \lambda$ 可得: $\beta \cos\theta / \lambda = K / L + 4 e \sin\theta / \lambda$

其中: β 为样品物理宽化(即晶粒大小和晶格畸变引起的宽化)的峰形宽度(单位为弧度 rad); θ 为衍射峰的布拉格(Bragg)角(单位为度($^\circ$)); λ 为实验所用的衍射线的波长(单位为 \AA); L 为样品垂直于(hkl)面网方向上的平均晶粒大小(\AA); e ($= \delta d / d$)为样品垂直于(hkl)面网方向上的平均晶粒畸变大小('upper-limit' mean strain)。K 为常数, 与 β 的定义有关, 即半高宽 $\beta_{1/2}$ 取 $K=0.9$, 积分宽度 β_i 取 $K=1$ 。半高宽 $\beta_{1/2}$ (FWHM)是指相当于衍射峰最高点强度一半处的峰形宽度; 而积分宽度 β_i 是指相当于一个面积等于衍射峰所占面积, 长度为衍射峰最高点强度的矩形的宽度。威廉森-霍尔法(Williamson-Hall plot)方程为:

$$\beta \cos\theta = K \lambda / L + 16 e \sin^2\theta / \beta \cos\theta \quad (8-2)$$

2、测试仪器引起的宽化

由于仪器和 X 射线衍射方法原理本身的原因, 即使标准样品(无晶粒细化和晶格畸变), 其衍射峰也有一定的宽度, 它主要与 X 射线源、接收狭缝(RS)、试样吸收、平板样品和垂直发散等因素有关。通常可用标准样品(standard reference material (SRM))如 NIST 640 \square silicon(Si)和 LaB_6 等作仪器宽化曲线加以校正。如衍射仪为理学 D/max-Rc, 其实验条件可采用 DS(发散狭缝) 1° 、SS(散射狭缝)1、RS(接收狭缝)0.15mm 进行测量。如图 8-1 所示的是用 Si 粉所作的仪器宽化曲线, 纵坐标为标准样品的半高宽(b_0), 横坐标为 2θ 角。应引起注意的是进行待测样品测量的实验条件应与标样校正的实验条件一致, 特别是狭缝的大小。

(二) $K\alpha$ 双峰宽化修正

目前除采用如德国 Huber 公司 Guinier 等少数的衍射仪, 可获得单一的 $K\alpha_1$ ($\text{Cu}K\alpha_1=1.54056\text{\AA}$, Ge 单色器) 衍射线外, 通常的衍射仪(石墨单色器)均含 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 两种波长的衍射线, 它们在低角度区相互重叠, 到高角度区就会出现双峰分裂(如图 8-2)。如用 B 表示待测样品的半高宽, b 表示标样的半高宽, 求样品的物理宽化 β 值时, 视具体情况可作如下分别处理:

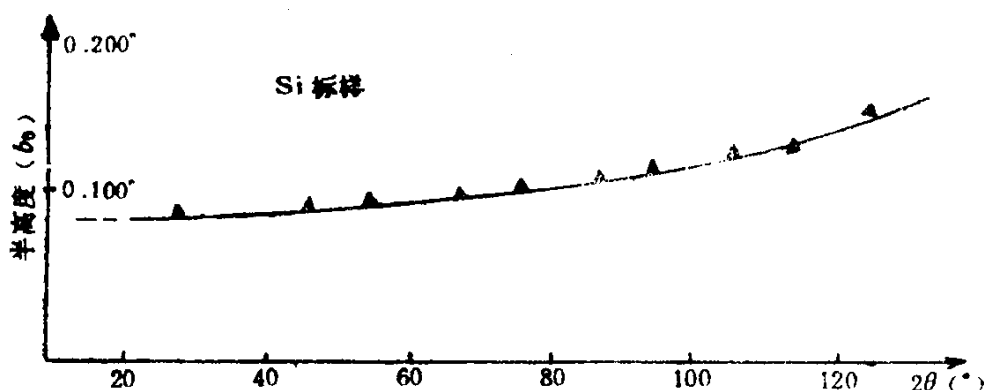


图 8-1 仪器宽化曲线(引自文献[1])

- (1)、当 $B/b > 8$ 时, 可不必进行 $K\alpha$ 双峰校正, 直接以标样半高宽 b 作为仪器宽度, 其物理宽度 $\beta = B - b$;
- (2)、当 $8 \leq B/b \leq 3$ 时, 可用图 8-3 进行 $K\alpha$ 双峰校正, 而后用图 8-4 作仪器宽化校正, 求出物理宽度 β ;
- (3)、当 $B/b < 3$ 时, 可采用 Rachinger 分峰法, 求出纯的 $K\alpha_1$ 的 B_0 和 b_0 , 再按图 8-4 作仪器宽化校正, 求出物理宽度 β 。Rachinger 分峰法可求出 $K\alpha$ 峰的分离度 $\Delta 2\theta_r = 2 (\Delta\lambda / \lambda_{k\alpha 1}) \text{tg}\theta$ 。如为铜靶, 则 $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Cu}K\alpha 2} - \lambda_{\text{Cu}K\alpha 1} = 1.5444 - 1.54056 = 0.00384$, $\Delta 2\theta_r = 2 (\Delta\lambda / \lambda_{k\alpha 1}) \text{tg}\theta = 2(0.00384/1.54056) \text{tg}\theta = 0.0049852 \text{tg}\theta$ (弧度), 若单位用度表示, 则分离度 $\Delta d = \Delta 2\theta_d = 0.28563092 \text{tg}\theta$ (°)。

如待测样品的各衍射峰的 β 值与 $1/\cos\theta$ 成正比, 即 $\beta \cos\theta / \lambda$ 为一常数, 则表明晶粒宽化(Particle-size-broadening)在衍射峰宽化中起了主要作用, 如不考虑晶格畸变, 则公式(8-1)可简化为谢乐方程(Scherrer-equation):

$$D = K \lambda / (B-b) \cos\theta \quad (8-3)$$

其中 D 为晶粒直径(单位为 \AA); B 为待测样品的峰形宽度(单位为弧度 rad); b 为无宽化的标准样品的宽度。但 J□DE 程序中, 其晶粒直径由下列公式求出:

$$D = K \lambda / (B^2 - b^2)^{1/2} \cos\theta \quad (8-4)$$

反之如待测样品的各衍射峰的 β 值与 $\text{tg}\theta$ 成正比, 则样品的衍射峰的宽化主要由晶格畸变宽化(Microstrain-broadening)引起, 则公式(8-1)可简化为威尔逊方程(Wilson-equation):

$$\beta = 4 \epsilon \text{tg}\theta \quad (8-5)$$

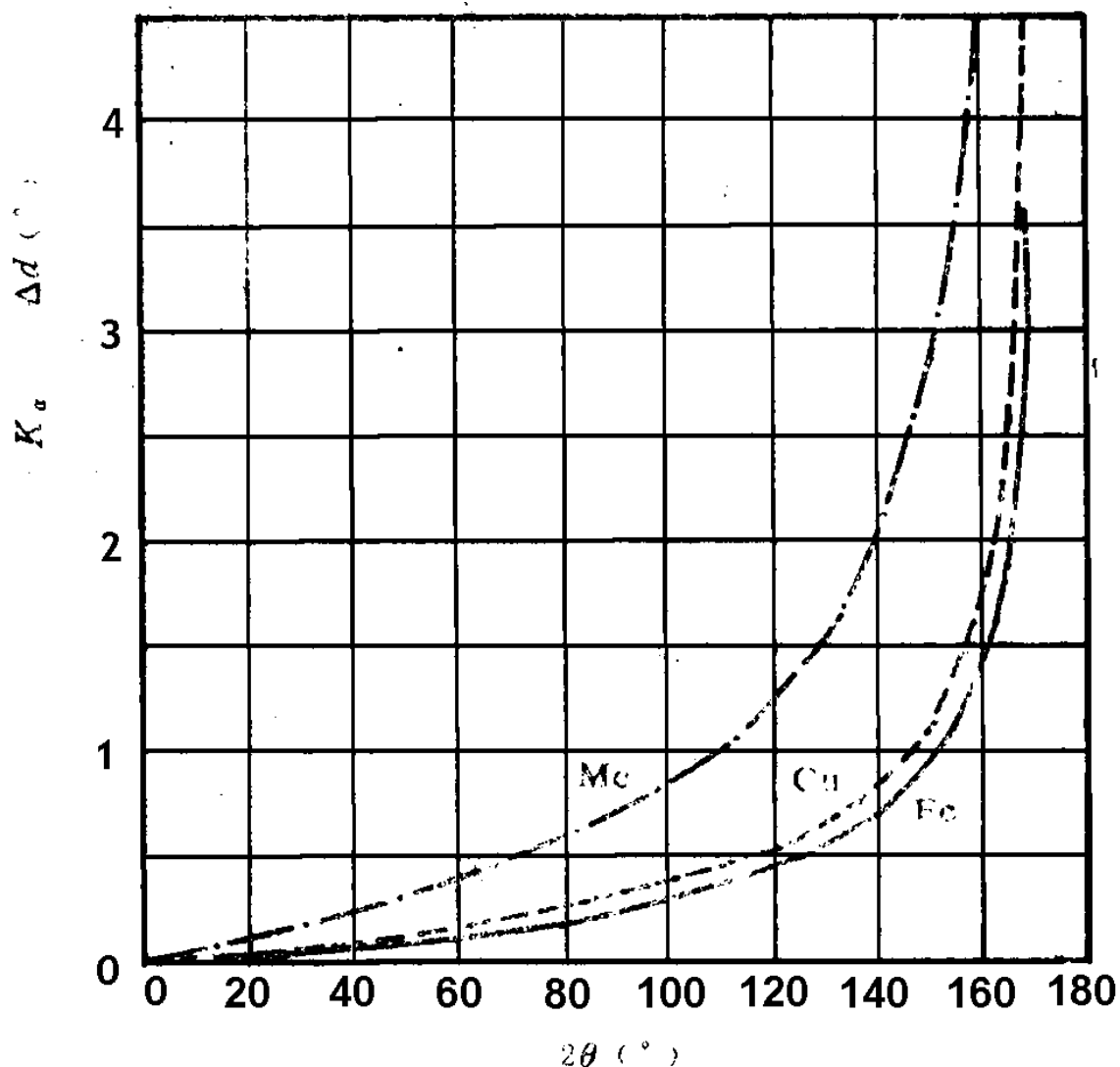


图 8-2 双峰分裂与 2θ 角的关系(引自文献[1])

(三)、应用实例

实验测定方镁石(MgO)晶粒大小和畸变

- 1、首先测定标样 Si 的图谱, 以 2θ 为横坐标, 半高宽为纵坐标作图(如图 8-1)。
- 2、与标样相同的实验条件, 测定方镁石(MgO)的衍射图谱
- 3、用 origin7.0 程序对图谱进行计算, 结果如表 8-1 所示。
- 4、以 $\beta \cos\theta / \lambda$ 为纵坐标, $\sin\theta / \lambda$ 为横坐标作图, 并进行线性拟合。在线性拟

合时可以发现, (200)面网的衍射点明显偏离其线性方程, 因此, 在拟合时予以剔除。

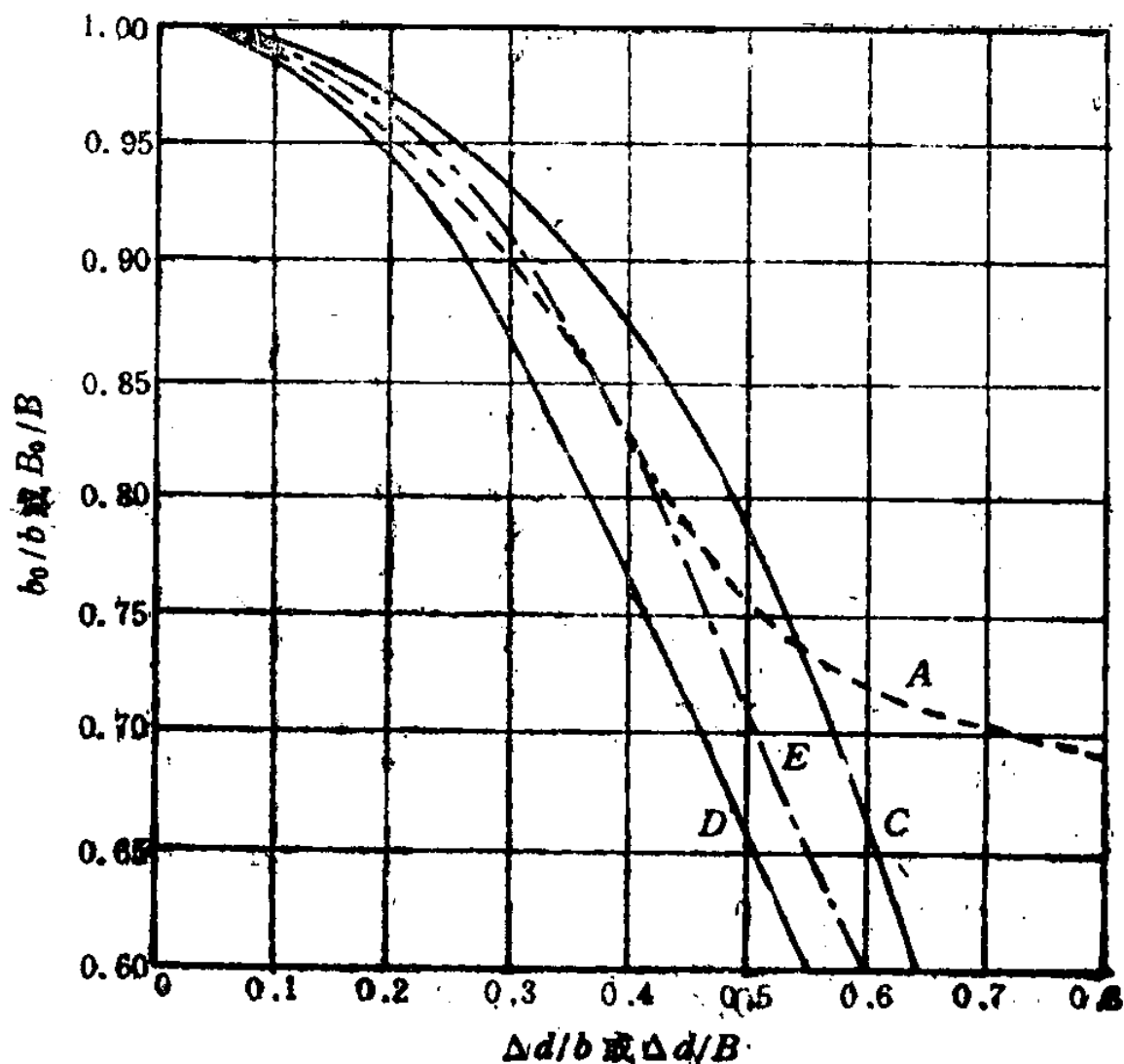


图 8-3 双峰宽化修正(引自文献[1])

表 8-1 方镁石晶粒大小和晶格畸变 Hall 法计算(根据文献[1]数据计算)

hkl 指标	$2\theta(^{\circ})$	$B(^{\circ})$ 半高宽	$\Delta d(^{\circ})$ 峰分离度	$\Delta d / B$	B_0 / B 双峰 宽化修正	$B_0 (^{\circ})$ $k\alpha_1$ 半高宽
111	36.850	0.375	0.09516	0.25375	0.92	0.34500
200	42.825	0.488	0.11201	0.22953	0.93	0.45384
220	62.212	0.588	0.17234	0.29310	0.88	0.51744
311	74.575	0.650	0.21749	0.33461	0.85	0.55250
222	78.525	0.688	0.23347	0.33935	0.84	0.57792
400	93.962	0.850	0.30610	0.36012	0.83	0.70550
420	109.644	1.112	0.40524	0.36442	0.81	0.90072
422	127.250	1.475	0.57603	0.39053	0.79	1.16525

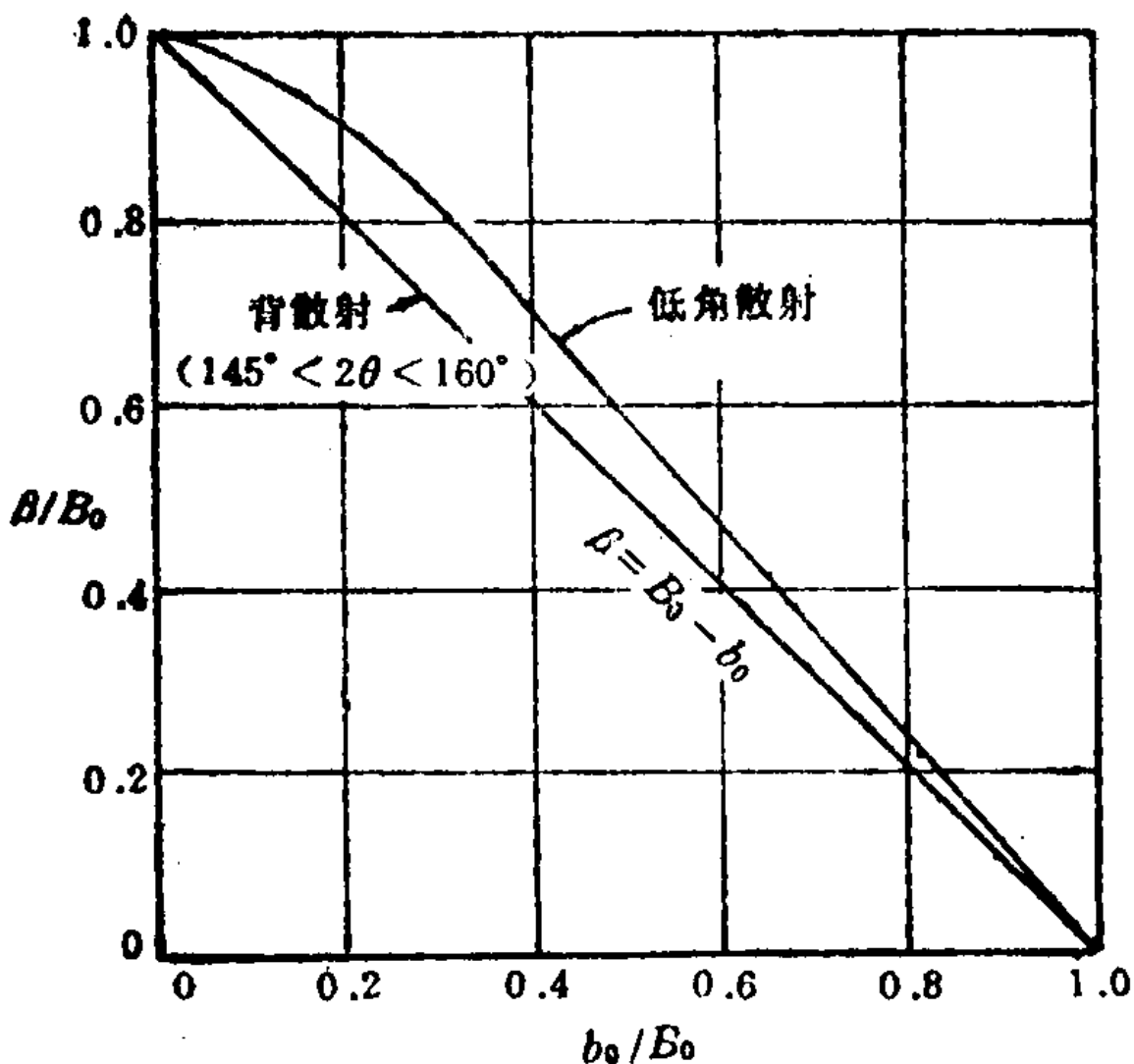


图 8-4 仪器宽化修正(引自文献[1])

续表 8-1 方镁石晶粒大小和晶格畸变 Hall 法计算(根据文献[1]数据计算)

$2\theta(^{\circ})$	$B_0(^{\circ})$	$b_0(^{\circ})$ 标 样 半高宽	b_0 / B_0	β / B_0 仪器宽化 修正	$\beta(^{\circ})$ 物理 宽化	$\beta \pi \cos \theta / 180 \lambda$	$\sin \theta / \lambda$
36.850	0.34500	0.085	0.24638	0.865	0.29843	0.00321	0.20516
42.825	0.45384	0.090	0.19831	0.910	0.41299	0.00436	0.23698
62.212	0.51744	0.100	0.19326	0.900	0.46570	0.00452	0.33535
74.575	0.55250	0.104	0.18824	0.910	0.50277	0.00453	0.39324
78.525	0.57792	0.106	0.18342	0.915	0.52880	0.00464	0.41081
93.962	0.70550	0.112	0.15875	0.925	0.65259	0.00504	0.47459
109.644	0.90072	0.126	0.13989	0.940	0.84668	0.00553	0.53056
127.250	1.16525	0.150	0.12873	0.950	1.10699	0.00557	0.58155

其拟合的线性方程为: $Y = 0.0021(3) + 0.0062(6) X$, 代入公式 $\beta \cos \theta / \lambda = K / L + 4$

$e \sin\theta / \lambda$, 得 $\beta \cos\theta / \lambda = 0.0021(3) + 0.0062(6) \sin\theta / \lambda$, 因此可得 $K / L = 0.0021(3)$, 如取 $K=0.9$, 则晶粒平均粒径为 $L=428(60) \text{ \AA}$, 其晶格畸变为 $4e=0.0062(6)$, $e=0.0016(6)$ 。

5、也可以用一组方向相同面网的两个衍射峰, 来计算垂直该方向的晶粒大小, 如(111)和(222)面网的衍射峰, 可得:

$$0.00321 = K / L + 4e \cdot 0.20516$$

$$0.00464 = K / L + 4e \cdot 0.41081$$

$L=505 \text{ \AA}$, $e=0.0017$ 。

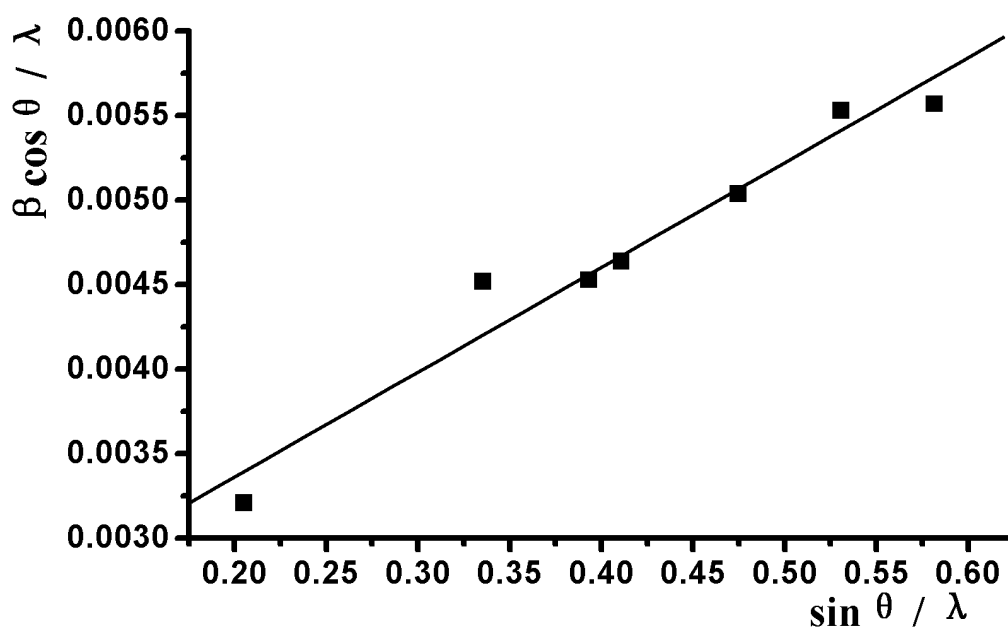


图 8-5 线性拟合

参考文献:

[1] 杨淑珍、周和平, 无机非金属材料测试实验, 武汉工业大学出版社, 武汉: 1990。