

# X 射线衍射技术分析方法在材料晶面衍射和定量分析表征中的应用

闫 岩 陈 蕊 杨晓东

(长春大学理学院, 吉林 长春 130022)

**摘要:** X 射线衍射分析手段作为材料结构表征的重要手段一直在材料科学领域具有重要的地位。为了提高材料研究与分析方法在 X 射线衍射分析技术部分的水平, 夯实材料科学与工程专业学生关于 X 射线相关知识和技能, 更加系统地理解和掌握相关知识, 本文采用 X 射线基本原理与具体实例相结合的方式, 讨论了晶体的结构因子与系统消光之间的关系和 K 值法定量分析的技巧, 这能有效地帮助学生提高对 X 射线衍射理论的实际应用能力。

**关键词:** X 射线衍射技术分析; 结构因子; 定量分析

随着当代科技的迅猛发展, X 射线衍射技术在物理、化学、材料科学、地球科学、航天科学等领域, 成为一种重要的实验方法和结构分析表征手段, 探测材料的晶体结构类型、晶格参数、宏观应力、系统消光和定量分析等性能, 应用前景巨大。因此,

在材料科学与工程专业开设越来越多与 X 射线衍射技术相关的实验活动。目前, 将 X 射线衍射技术应用于高效科研、教学的创新性尝试已见一些相关的文献报道。在本论文中, 我们设计了从 X 射线衍射的原理出发探讨从基础知识推导晶体的结构因子和 K 值法对多相混合物的定量分析, 并结合实例加深理解, 以提高对 X 射线衍射部分的掌握程度。

## 一、利用 X 射线衍射原理推导典型立方晶系的结构因子

在整个对 X 射线衍射原理的理解过程中, 为了能够更好地理解根据 X 射线发生衍射的充要条件, 讨论系统的消光, 最后讨论晶体结构的布拉菲点阵。根据结构因子公式:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(ha_j + kb_j + lc_j)}$$

在公式中,  $F_{hkl}$  为晶体的结构因子,  $f_j$  为原子得散射因子,  $N$  为晶胞中的原子数,  $h, k, l$  为晶面的密勒指数。例如:

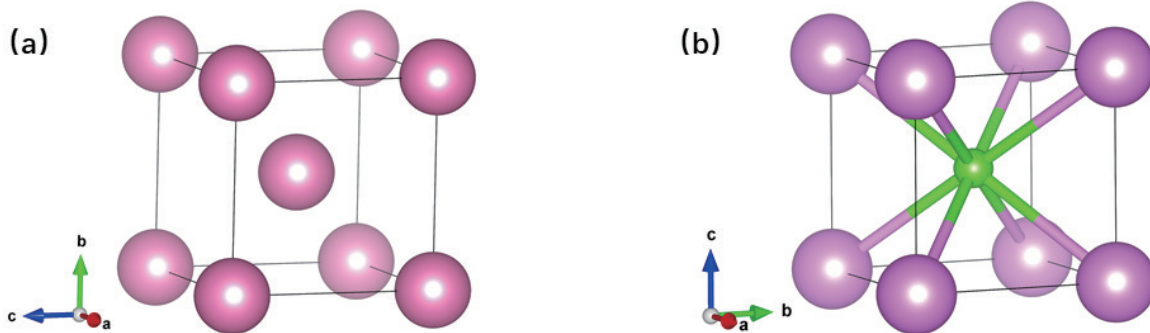


图 1 (a) 体心立方晶体的结构和 (b) CsCl 晶体的结构

(一) 体心立方晶体见图 1 (a), 同类原子分别占据  $(0, 0, 0)$  和  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  两个原子位置, 原子散射因子为  $f_a$ , 讨论结构因子。

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_a e^{2\pi i(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0)} + f_a e^{2\pi i(h \times \frac{1}{2} + k \times \frac{1}{2} + l \times \frac{1}{2})} \\ &= f_a e^{2\pi i 0} + f_a e^{\pi i(h+k+l)} \\ &= f_a [1 + \cos(\pi(h+k+l))] \end{aligned}$$

当  $h+k+l$  为偶数时,  $F_{hkl}=2f_a$ , 此时  $|F_{hkl}|^2 \neq 0$

当  $h+k+l$  为奇数时,  $F_{hkl}=0$ , 此时  $|F_{hkl}|^2 = 0$

在单一元素形成的晶体中,  $h+k+l$  为偶数时, 体心立方晶体对

应的晶面会发生 X 射线衍射, 衍射线的强度不为零。例如:  $(200)$ ,  $(011)$  等; 而  $h+k+l$  为奇数时, 体心立方晶体衍射线的强度为零, 没有衍射发生。例如:  $(100)$ ,  $(010)$  等。

(二) 两种不同元素形成的晶体中, 例如 CsCl 晶体见图 1 (b),

Cs 原子占据  $(0, 0, 0)$  和 Cl 原子占据  $(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 原子散射因子分别为  $f_{Cs}$  和  $f_{Cl}$  来讨论结构因子。

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= f_{Cs} e^{2\pi i(h \times 0 + k \times 0 + l \times 0)} + f_{Cl} e^{2\pi i(h \times \frac{1}{2} + k \times -\frac{1}{2} + l \times \frac{1}{2})} \\ &= f_{Cs} e^{2\pi i 0} + f_{Cl} e^{\pi i(h-k+l)} \\ &= f_{Cs} + f_{Cl} \cos(\pi(h-k+l)) \end{aligned}$$

当  $h+k+l$  为偶数时,  $F_{hkl}=f_{Cs}+f_{cl}$ , 此时  $|F_{hkl}|^2 \neq 0$

当  $h+k+l$  为奇数时,  $F_{hkl}=f_{Cs}-f_{cl}$ , 此时  $|F_{hkl}|^2 \neq 0$

在多种元素组成的晶体中,  $h+k+l$  为偶数或者奇数时, CsCl 晶体衍射线的强度均不为零, 所有晶面均会发生 X 射线衍射, 只是衍射线的强弱存在差异。例如: (100), (010), (110) 等。

此时, 对比 (一) 和 (二) 两部分结构因子的推导过程发现, 尽管具有相同的晶体结构, 但是因为占据不等价原子位置的元素种类不同, 系统表现出不同的消光规律。这样直观的比较就跟加有利于学生对晶体衍射的理解, 教学效果更佳。

## 二、利用 K 值法进行物相定量分析

K 值法是目前材料定量分析的重要理论方法, 它是利用事先已经测定好的参比强度值, 加入相对应的参考相 S, 进行混合试样中待测试样 A 的定量分析, 因此省去了制作定标曲线的繁琐工作, 操作更加简便。根据 K 值法的原理可知:

$$\frac{I_A}{I_S} = K_i \frac{x_A}{x_S}$$

这里的  $I_A$  和  $I_S$  分别表示的是待测试样 A 和参考相 S 的 X 射线衍射线的强度;

$K_i$  表示的是比例系数, 为常数;  $x_A$  和  $x_S$  分别表示的是待测试样 A 和参考相 S 在混合试样中的质量百分数。同时, 通过配制待测试样 A 和参考相 S 质量百分数为 1:1 的样品可以求比例系数  $K_i$ 。

最终, 给出待测试样 A 在其原始混合试样 (即为掺入参考相 S 之前) 中的质量百分数  $X_A$ ,

$$X_A = \frac{x_A}{1-x_S}$$

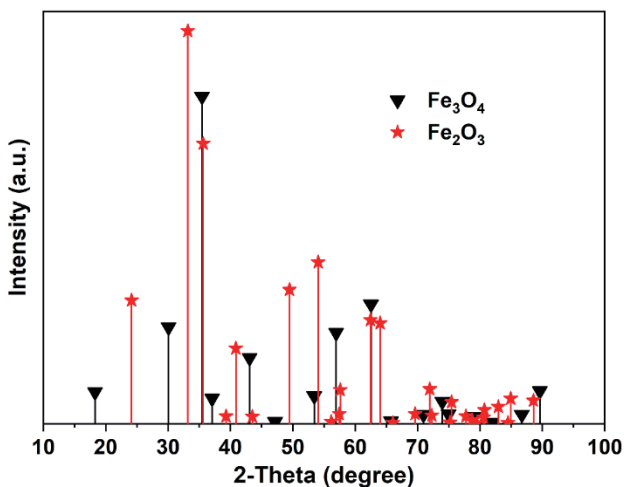


图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  混合物的 XRD 图谱

为了使學生更好地理解 K 值法的物理意义, 以二元混合试样为例, 在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  混合物的衍射图谱见图 2 中, 两相最强线

的强度比为  $\frac{I_{\text{Fe2O}_3}}{I_{\text{Fe3O}_4}} = 1.2$ , 试用 K 值法计算  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相的质量百分数

$x_{\text{Fe3O}_4}$ 。已知  $K_{\text{Al2O}_3}^{\text{Fe2O}_3} = 2.4$ ,  $K_{\text{Al2O}_3}^{\text{Fe3O}_4} = 4.0$ ,

$$x_{\text{Fe2O}_3} + x_{\text{Fe3O}_4} = 1$$

$$\frac{I_{\text{Fe2O}_3}}{I_{\text{Fe3O}_4}} = \frac{K_{\text{Al2O}_3}^{\text{Fe2O}_3}}{K_{\text{Al2O}_3}^{\text{Fe3O}_4}} \times \frac{x_{\text{Fe2O}_3}}{x_{\text{Fe3O}_4}}$$

将上述两个式子联立解方程组, 得到  $x_{\text{Fe2O}_3} = 67\%$  和  $x_{\text{Fe3O}_4} = 33\%$ 。同样地分析思路将其推广到三元甚至是多元混合试样的定量分析中, 学生很好地实现了多元混合物中各组分的质量百分数的求解。比单纯地理解推到公式效果显著。

## 三、结论

综上所述, 在 X 射线衍射的原理的实际应用中, 与 X 射线衍射相关的两个重要表征量的典型推导和实例相结合的方式, 可以有效地帮助学生理解 X 射线衍射的原理和相关应用, 降低了使用过程中的错误率, 提高了对 X 射线衍射理论知识在实际应用中的正确率。

## 参考文献:

- [1] 李霞, 滕晓云. X 射线衍射原理及在材料分析中的应用 [J]. 物理通报, 2008 (9): 58-59.
- [2] 夏婉莹, 郝英魁, 唐辉, 等. 粉末 X 射线衍射法在药物多晶型研究中的应用 [J]. 中国新药杂志, 2019, 28 (1): 40-43.
- [3] 王古平. X 射线衍射综合性分析实验教学模式设计 [J]. 实验科学与技术, 2021 (19): 98-103.
- [4] 赵鸽. 材料现代分析方法课程的教学与实验研究 [J]. 中国现代教育装备, 2015 (23): 95-96.
- [5] 宣艳, 苏丹, 苗迎春. X 射线衍射技术在林学实验教学中的应用探究 [J]. 实验室科学, 2019, 22 (4): 55-59.
- [6] 赵红昆, 杨恩翠, 王修光等. X 射线单晶衍射仪应用于本科实验教学的探索 [J]. 实验技术与管理, 2017, 34 (3): 187-190.
- [7] 常铁军, 刘喜军. 材料近代分析测试方法 [M]. 哈尔滨工业大学出版社, 2010.

## 基金项目:

2021 年度职业教育与成人教育教学改革课题《“互联网+”时代背景下职业教育创新创业教学改革实践研究》(项目号: ZCXJYB21-07)。

2021 年度高等教育教学改革研究课题《创新创业教育融入材料科学与工程专业人才培养教学实践改革研究》(项目号: XJZD21-02)。