

# X 射线多晶体衍射的一些应用

该题目下的文章录自《近代 X 射线多晶体衍射—实验技术与数据分析》(马礼敦, 化学工业出版社, 2004) 第 11 章。

只有晶体才会使射线衍射, 因而 X 射线多晶体衍射主要应用于多晶物体。世界上的任何物体均是由某些材料构成的, 而固体材料中的多数是属于多晶体, 非晶体和液体的某些问题, 也可用 X 射线多晶体衍射设备作研究, 所以, X 射线多晶体衍射应用的领域是很广泛的。

X 射线多晶体衍射主要可用于下列几个方面。

## (一) 物质结构的测定

### 1. 分子和晶体结构的测定

在过去, 这主要通过单晶体衍射和某些光谱技术来进行, 自全谱拟合数据分析方法提出以后, 用多晶体衍射来测分子和晶体结构已经可能, 目前还在发展。

### 2. 晶体内微结构的测定

晶体具有周期性结构, 但实际晶体的周期性是被破坏的, 存在着各种各样的缺陷, 这些缺陷即为实际晶体的微结构。除 X 射线多晶体衍射外, 其他可用来测定微结构的方法还不多。

### 3. 聚集体结构的测定

人们使用的材料在绝大多数情况下不是一块单晶体, 而是由无数个小单晶聚集在一起的大块材料, 这种多晶聚集体的性能不仅与构成聚集体的分子或晶体结构有关, 还和聚集体结构有关。所谓聚集体结构是指此聚集体中包含了几个物相? 这些物相是什么? 它们的相对量是多少? 每一个物相所含小晶粒的平均尺寸有多大? 尺寸分布又怎样? 这些小晶粒聚集时晶粒取向是混乱的, 还是存在着

择优取向？若聚集体包含几个物相，则这些物相的晶粒是均匀混合的还是偏聚在某个位置，取不均匀分布等这样一些问题。

## **（二）结构和性能关系的确定**

测定不同层次的各种结构，这本身不是目的，目的应该是搞清楚结构和性能的关系，因为性能是和材料的使用密切相关的，人们之需要材料正在于使用。

## **（三）材料制备、加工和改性条件的选择及产品质量的控制**

材料的结构与制备过程的各种条件密切有关，如组成配方、温度压力、加料速度、溶剂浓度等，而且在加式的过程中，还会发生变化的，只有合适的条件才能制得人合乎要求的材料。XPD 常用来跟踪制备过程，检测中间产品及最终产品的状况，从而选择适当的制备条件。为了获得更优异的性能，需要对已有的材料进行改性，XPD 也常常作为改性过程的检测手段，以获得最佳改性条件。

## **（四）物体在运用或存在的过程中结构变化的检测**

物体在某种过程（一个物理过程、化学反应或若干地质年代等）中，性能常会慢慢地变化，有时会造成严重事故的发生。性能慢慢地变化，如催化剂催化活性的降低，金属材料的疲劳，地层中应力的变化等，有时会造成严重事故的发生。性能的变化常常伴随有结构的变化，利用 XPD 可检测结构的变化，弄清性能变化与结构变化的关系，从而检测和了解这些变化，采取适当措施以避免或减缓结构的变化，达到控制性能变化的目的。

X 射线多晶体衍射可应用的领域十分广泛，可解决的问题也是各种各样的，下面只对某些领域的一些应用作扼要介绍，由此可见一斑。

# **一、 冶金和机械工业**

金属（合金）有悠久的历史，金属制品已用在人类生活的各个方面。近

代，通过对冶金过程的改进和对金属材料的后处理，已制造适应各种复杂情况且具有特定性能的合金材料，以适应当前高科技发展的需要。

### （一）熔焊中的相转变动力学和相图绘制

Joe Wong 微束同步辐射对熔焊进行了原位、实时的空间分辨（PR）测量和时间分辨（TR）测量。利用 PR 绘制热影响区（HAZ）的相图，利用 TR 研究了熔区（FZ）和热影响区在熔化和冷却过程上的相变动力学和微结构。

使用斯坦福同步辐射装置（SSRL）31 极扭摆器光束线 BL10-2 进行实验，电子能量 3.0GeV，电子束流约为 100mA。经聚焦和针孔，使光斑尺寸小至微米级，用一个长 50mm 的 2048 像元的位敏光二极管阵列探测器做记录。图 11-1 为一种 C-Mn 钢的空间分辨三维 XPD 图。图中所列为每隔 15 帧实测图列出一帧。从离熔焊中心 2mm 处开始向外扫描，入射线光子能量为 10keV，针孔尺寸 180 $\mu$  m，熔体的移动步长为 200 $\mu$  m，停留时间 20s。从图上可清楚地看到，在前 8 帧中，无任何衍射峰，是液态（在熔区内），第 9 帧上有一个小峰，是 $\delta$  相，此后 11 帧是单一 $\gamma$  相（fcc）的谱，在以后 9 帧是 $\gamma$  相和 $\alpha$  相的共存区，再以后就是单一的 $\alpha$  相谱。离开熔焊区中心越远，温度越低，从谱可见，在不同温度区域存在的物相是不同的。在离开中心约 6mm 以后是常规的 $\alpha$  相，说明熔焊的温度影响可见延续到约 6mm。

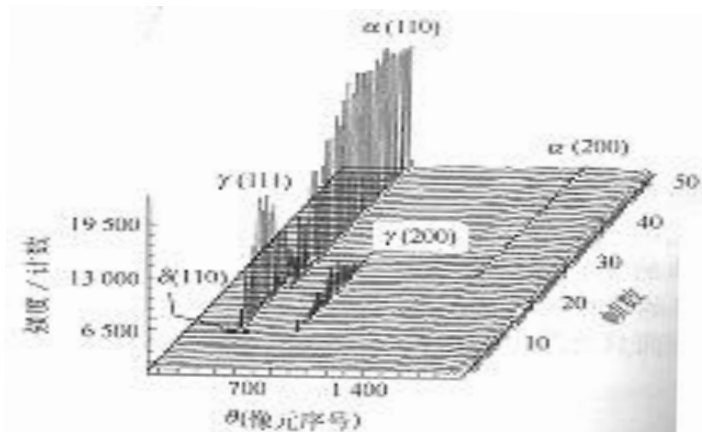


图 11-1 C-Mn 钢熔焊的空间分辨 XPD

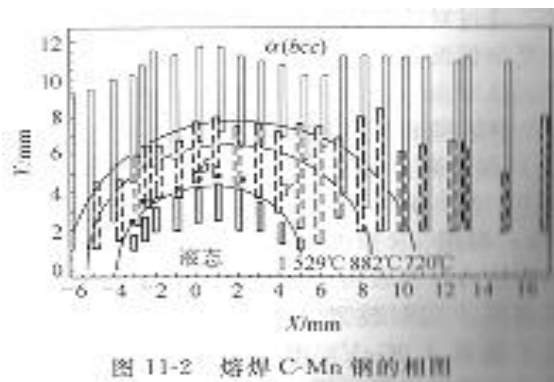


图 11-2 熔焊 C-Mn 钢的相图

图 11-2 是利用 SRXPD 图绘制的一个完整的相图，说明在熔焊中心周围物相的变化和分布情况。X、Y 均为 0 处是熔焊中心。图中的细实线长框是  $\alpha$  相的存在区域，虚线长框为  $\gamma$  相的存在区域，全黑的小段为  $\delta$  相，粗实线框为液态。两框紧靠在一起，表示两相共存。圆弧线为计算的等温线，1529°C 为熔点线，882°C 为  $\gamma / (\gamma + \alpha)$  界面而 720°C 为  $\text{Fe}_3\text{C} / (\gamma + \alpha)$  低熔线。

图 11-3 中为熔区中一点的时间分辨 XPD 图。采样点在离熔焊中心 3mm 处，衍射图的时间分辨为 50ms，为清晰起见，在图 11-3 (a) 中每隔 15 帧，可明显看出相变情况。在图 11-3 (b) 是一张与图 11-3 (a) 对应的相变图。t=0 处为开始作衍射记录的那一点，此时为  $\alpha$  相，1.2s 时接通

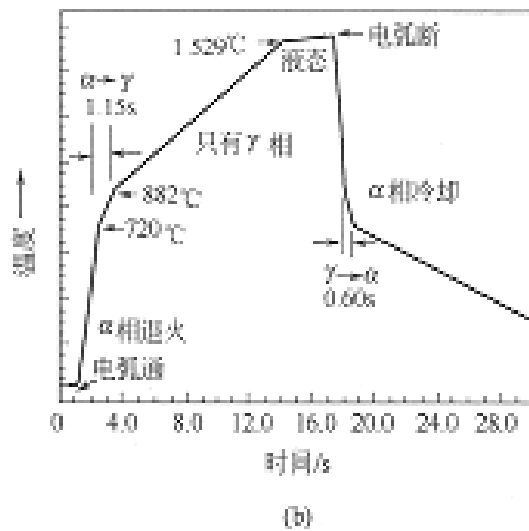
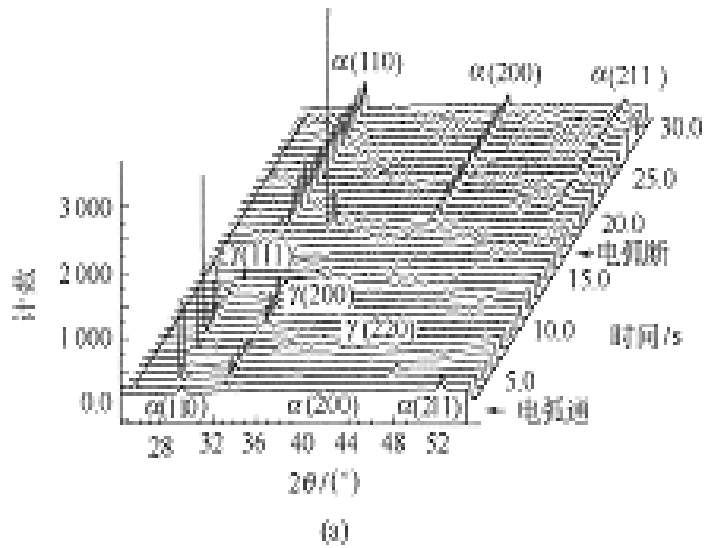


图 11-3 熔区中 C-Mn 钢的时间分辨衍射图 (a) 和相变图 (b)

电弧开始加热，在 1.30s 的时间内 $\alpha$  相退火，至 2.5s 时开始出现  $\gamma$  相，也即出现了 $\alpha \rightarrow \gamma$  的相变，历时约 1.1s 完成这一相变，在  $t=3.60s$  处只有 $\gamma$ -Fe 存在，至  $t=14.10s$  时， $\gamma$  相消失，谱上无任何衍射峰，完全熔化了，是液态，在  $t=17.35s$  处切断电源、开始降温，开始出现 $\gamma$  相，在  $t=18.10s$  时，再次出现 $\alpha$ -Fe，在  $t=18.65s$  时， $\gamma$ -Fe 全部消失，完全转变为 $\alpha$  相。值得注意的是在升温过程中， $\alpha$  相全部转变为 $\gamma$  相所需时间 (1.15s) 为冷却段 $\gamma$  相全部变为 $\alpha$  相所需时间 (0.06s) 之 2 倍。

对于热影响区也做过相同的研究。对 HAZ 和 FZ 的相同相变阶段的衍射谱做仔细的线形分析，发现两者的微结构是既有相似也有不同。对于 FZ， $\alpha$  相和  $\gamma$  相的晶胞参数不论在相变前后或相变中，随着温度的增加，都是变小的，违反了热胀冷缩的规律，作者认为这是杂质或合金元素的扩散造成的；在 FZ 的液固转变过程中，生成的  $\gamma$ -Fe 保持升温过有一个 (200) 织构。但对于 HAZ，在冷却过程中  $\gamma$ -Fe 保持升温过程中由  $\alpha$  向  $\gamma$  转变时形成的 (111) 织构。在 HAZ 的冷却中， $\gamma$  (111) 反射的峰宽开始随温度下降而增宽，表示在 Fcc 结构中微应变有发展，但在进一步冷却时，热畸变会减少，直至  $\gamma$  相至  $\alpha$  相转变完全。然而，在 FZ 中，在固化时， $\gamma$  相中的微应变始终稳定增加，而且在  $\gamma$  相至  $\alpha$  相的达变过程中，在进一步冷却时，增加得更快。似乎 FZ 的最终微结构虽是单一的  $\alpha$  相，但分成为两种形态，而在 HAZ 中， $\alpha$  相只是一种形态。

## (二) 机械合金化钛铜非晶合金的生成机理

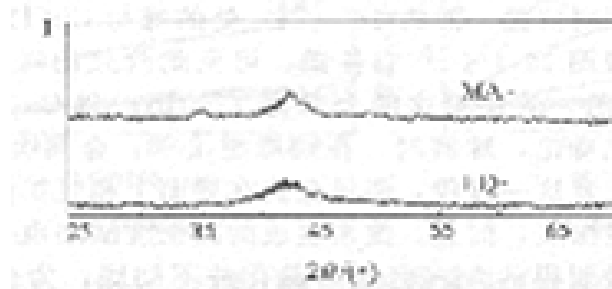
机械合金化就是在球磨机中用硬球对混合金属进行球磨使之生成非晶合金的方法这样得到的非晶粉末可按要求制成任何形状。马礼敦等用 X 射线多晶体衍射对机械合金化制取铜钛非晶合金进行了研究。图 11-4 (a) 中为机械合金化 (MA-) 与液态急冷法 (LQ-) 制得的  $Ti_{0.35}Cu_{0.65}$  的 XPD 图，图 11-4 (b) 中为不同球磨时间的 MA  $Ti_{0.35}Cu_{0.65}$  的 XPD 图，而图 11-4 (c) 中为三种不同 Cu、Ti 成分的球磨 100h 的 MA-合金的 XPD 谱和一个球磨时间更长的 (135h) MA-  $Ti_{0.35}Cu_{0.65}$  的 XPD 图。

对以上各谱进行分析：

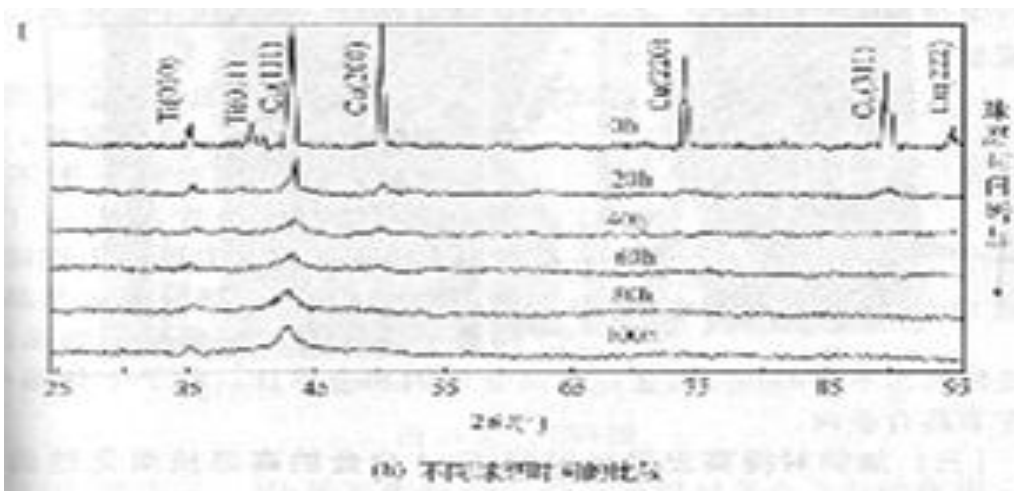
- (1) 从图 11-4 (a) 虽然可说明两者均为非晶态，但在 MA-谱中，在  $2\theta$  约为  $35^\circ$  处有一个小峰，在  $2\theta$  约为  $43^\circ$  处的峰也比较尖锐，

说明两者结构有不同。

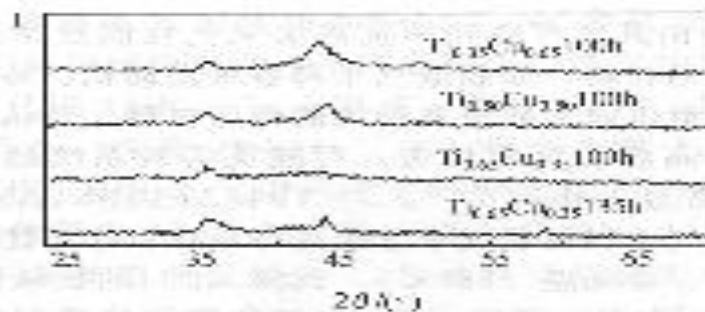
- (2) 从图 11-4 (b) 中可看到, Ti (010) 和 Ti (011) 衍射有相近的峰高, 但在钛的 PDF 参比谱中 I (010) 约为 I (011) 的三分之一, 这说明金属钛粉中的粉粒可能为片状, 片面积为 (010) 晶面, 做试样时形成择优取向, 故增加了 (010) 的衍射强度。



(a) MA-与LQ-的比较



(b) 不同时效时的比较



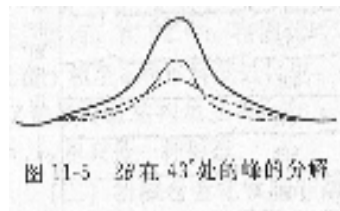
(c) 不同成分的比较

图 11-4 Ti-Cu 合金的 XRD 图

- (3) MA 合金中的衍射峰一般底部平坦, 中央突起, 疑为两个峰的叠加,

如图 11-5 所示。平坦部为非晶峰，而突起部可能与某个结晶峰相对应。比较图 11-4 (b) 量得谱可得：约  $35^\circ$  ( $2\theta$ ) 处的峰是与 Ti (010) 衍射在相同位置，而约  $43^\circ$  ( $2\theta$ ) 外的峰与 Cu (111) 衍射在 Cu 的含量成正比的，故推测这两个峰为 Ti (010) Cu (111) 的残留。按机械合金化理论，球磨时，在硬球撞击下，金属会发生延展，冷焊及破碎，并反复这一过程，两种金属在界面上相互扩散而形成合金。但扩散有一定深度，而且，撞击生成的高密度缺陷也会阻止合金化。故认为该实验制得的 MA 合金非晶化并不彻底，为合金层与铜及钛的薄膜交替排列结构。在电镜中确也观察到了层状结构，且随球磨时间增加层厚会减小，进一步证实了合金层与金属膜交替排列的结构模型。

(4) 从图 11-4 (b) 还可以看出，随球磨时间增加，各金属衍射峰迅速



减小，而达一定时间后，再增加球磨时间，衍射峰不但不减小，反而增加，

这在图 11-4 (c) 中也有表现。这可能是由于钢球的撞击会升高温度，使高能的非晶结构发生弛豫而转变为稳定的晶态。生成的晶态不是 Cu-Ti 合金，而是金属铜和金属钛，粒子十分细小，混在非晶合金内。

### (三) 加铌对提高发动机材料 TiAl 合金的高温抗氧化性能机理的研究

TiAl 合金由其具有良好的抗高温氧化性能及耐腐蚀性能而成为制造高温部件的材料，如制造汽车和各种发动机。特别是它们的比重较小，很自然地也成为



航空发动机的待选材料。还认为，添加铌可以进一步提高其高温抗氧化性能。程晓英等较系统地研究了 Ti-45Al-10Nb 含量的高温氧化行为。对 Ti-45Al-10Nb(A) 和 Ti-50Al (B) 两种试样在空气中和在氧所中分别进行氧化以作对比。用氧化增重和扫描电镜发现：在低温 (880℃) 试样 (B) 的抗氧化性能优于试样 (A)，但一进入高温，试样 (A) 的氧化增重速度缓慢，而试样 (B) 增重迅速，见图 11-6。

从 SEM 图 (图 11-7) 上可以看到，氧化层的厚度显然不同，试样 (B) 厚多

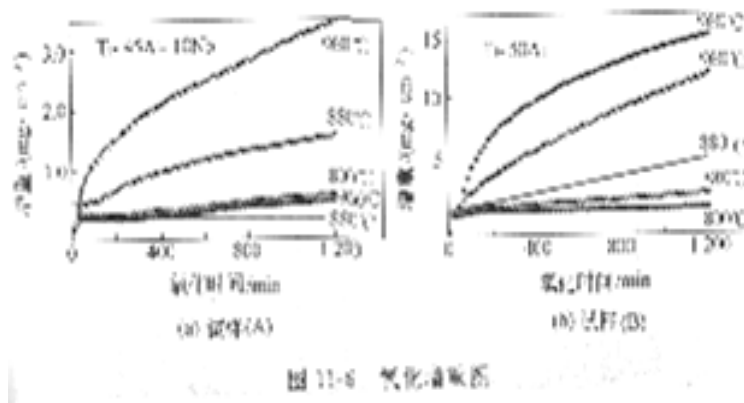


图 11-6 氧化增重图

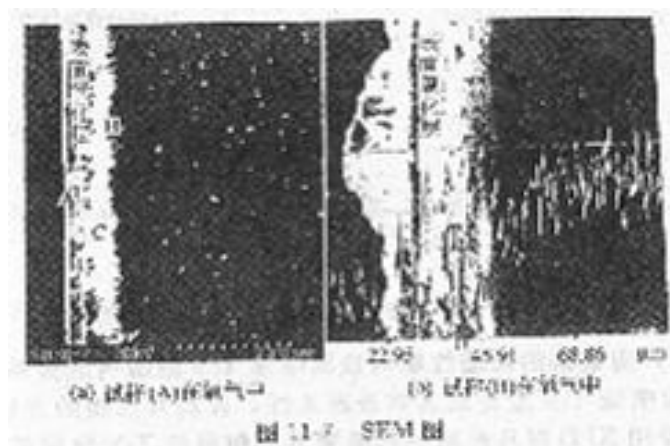


图 11-7 SEM 图

了，Nb 确有提高 TiAl 合金高温抗氧化性能的作用。程晓英等进一步用多晶体 X 射线衍射研究了 Nb 在抗氧化中的作用。图 11-8 中列出了两种试样在两种不同条件下 (空气中或氧气中) 的多晶体衍射图。从图 11-8 (a) 上发现，除  $TiO_2$  和

AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外，还生成 TiN 和 TiAl 合金；在图 11-8 (c) 中，没有发现 TiN；图 11-8 (b) 中，试样 (B) 虽在空气中氧化，但未生成 TiN；而在图 11-8 (b) 中氧化产物仍为 AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>。表面产物由 AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 构成，Nb 的作用不是在表面促进 ALTi 合金选择氧化形成 AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜。从氧化膜的成分分析发现，Nb 较集中在氧化的作用。而且它还能稳定起一个阻挡原子向内扩散，进一步氧化的作用。而且它还能稳定 TiN，TiN 也有阻挡作用，认为这是 Nb 的提高 TiAl 合金抗氧化性能的原因。

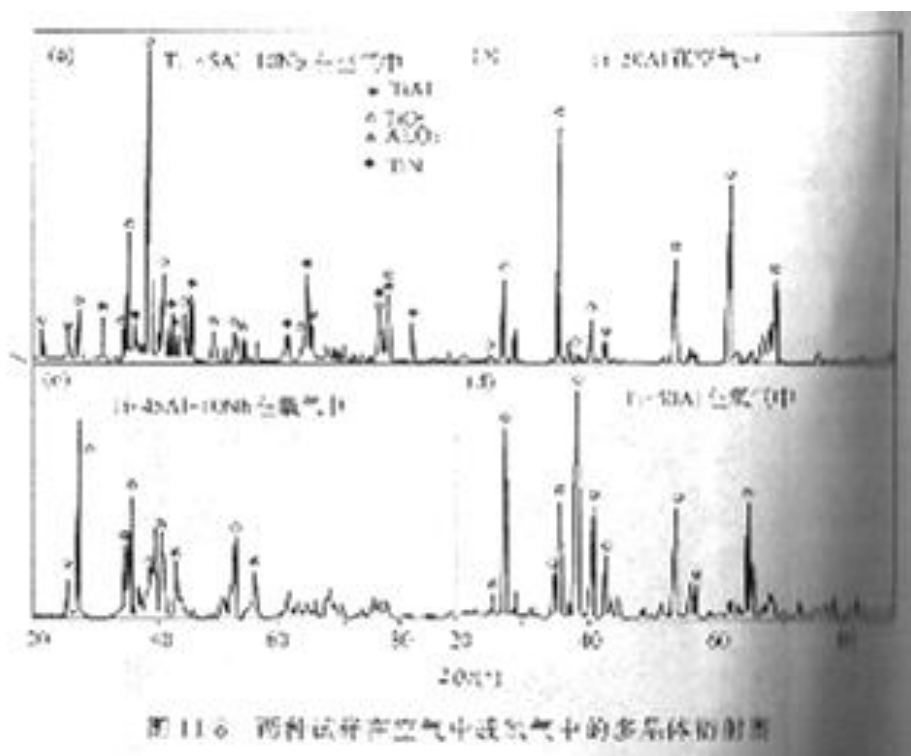


图 11-6 两种试样在空气中氧化后的多晶衍射图

### 高速钢的耐磨性能与表面中喷涂 TiN 微结构的关系

表面喷涂 TiN 是使高速钢表面改性，提高其性能的方法之一。周兰英等用 XPD 对几种用不同喷涂方法制得的 TiN 涂层的耐磨性能与涂层的物相结构、相对含量及晶粒取向等几个方面的关系作了研究。4 个样品的制备方法分别为：C<sub>1</sub>S<sub>2</sub> 电弧发生等离子体 PVD；S<sub>2</sub>C<sub>1</sub> 等离子枪发射电子束电子镀。C<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 中空阴极枪射电子

束电子镀；C<sub>4</sub>S<sub>1e</sub>形枪发射电子束离子镀。图 11-9 为 4 个样品的 XPD 图。相分析结果列在每个图的左上方。从图 11-9 中衍射峰强度可以计算出极点密度 (P<sub>hkl</sub>)，列在表 11-1 中，计算公式为

$$P_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{R\epsilon-hkl}}}{\frac{1}{n} \sum_l \frac{I_{hkl}}{I_{R\epsilon-hkl}}} \quad (11-1)$$

式中，I<sub>hkl</sub> 为试样 (hkl) 面族的衍射强度，I<sub>R, hkl</sub> 为无织构试样 (hkl) 面族的衍射强度，n 为采用的衍射线数目。

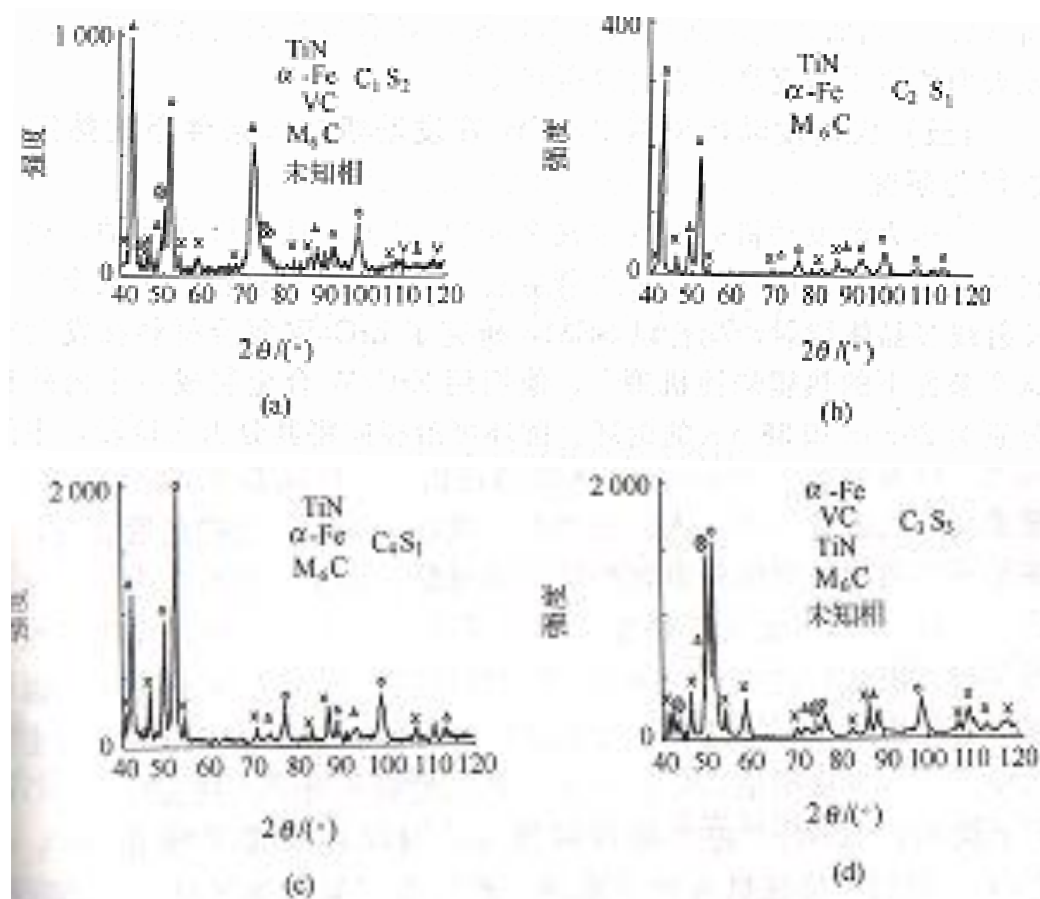


图 11-9 XPD 图

符号说明：\*—TiN；•—α-Fe；x—M<sub>6</sub>C；⊗—VC；v—未知相

表 11-1 极点密度 (P<sub>hkl</sub>)

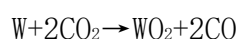
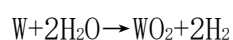
hkl	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
C <sub>1</sub> S <sub>2</sub>	2.06	0.21	41.2	0.53	0.37	0

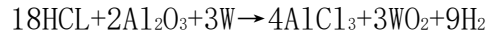
C <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	2.78	0.44	3.4	0.40	1.21	0
C <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	0.51	1.05	5.6	1.31	0	1.86
C <sub>4</sub> S <sub>1</sub>	1.85	1.17	4.8	0.77	0.97	0

从以上图谱和数据可得：（1）不同喷涂方法所得试样的物相构成是不同的，相对含量也不同，有的以 TiN 为主，有的以  $\alpha$ -Fe 为主。（2）不同试样 TiN 的表面择优取向是不同的。经性能测试，具有最高（111）晶面择优取向的层（C<sub>2</sub>S<sub>1</sub>）具有最高耐磨性能，这与该表面的原子密度高，表面能高有关。

#### （五）为箭发动机材料 ZrC/W 在发动机试车条件下的热震烧蚀行为研究

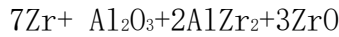
固体火箭发动机的温度常在 2000℃ 以上，且有激烈震动，故材料易被烧蚀。制作材料就必须高温，抗热震和抗烧蚀。王玉金等用 X 射线多晶体衍射，配合以 SEM，研究了 ZrC/W 复合材料在发动机试车条件下的热震烧蚀机理。他们用 ZrC/W 合金制成一个内径分别为 26mm 和 38mm 的圆环。圆环可沿径向将其分为入口段，中间段和扩张段。将温度为 3100℃，携带有 Al 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体粒子的高温燃气，以流速为 3.97km/s 的速度通过圆环，时间是 2.9s。圆环的内壁受到此气流的冲刷，入口段和中间段都有烧蚀，而扩张段没有，烧蚀是不均匀的，有的地方较严重。经测量，烧蚀较重处的内径变化约为 -0.1%，可以认为，烧蚀是不严重的。图 11-10 中为该圆环在被燃气流冲刷前后的 X 射线衍射图，看得出衍射谱发生了变化，说明材料的物相成有了变化。物相分析的显示燃气流冲刷前的主要物相为钨，少量是 ZrC 和 W<sub>2</sub>C，冲刷后物相有了大的变化：ZrC 已完全消失，但 W<sub>2</sub>C 的含量有所增加，同时还生成了新相 WO<sub>2</sub> 和 LiZr<sub>2</sub>。他们对烧蚀机理做了推测。燃气为弱氧化性气氛、主要成分为：CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>、HO、OH<sup>-</sup>、HCl、Cl<sup>-</sup> 及液态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。ZrC/W 和燃气的可能反应有：





如果燃气的氧化性较强，则有可能生成  $\text{WO}_3$ 。

$\text{ZrC}$  在高温下不稳定，在  $2500 \sim 2900^\circ\text{C}$  蒸发分解成  $\text{Zr}$  和  $\text{C}$ 。 $\text{C}$  会与  $\text{W}$  反应生成  $\text{W}_2\text{C}$ 。 $\text{Zr}$  一部分有可能被气流带走，而另一部分将与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应



$\text{ZrC}/\text{W}$  与燃气的反应是相当复杂的，以上只是可能性的推测。在图 11-10 中，也有一些小峰未能被检定，也无法解释。

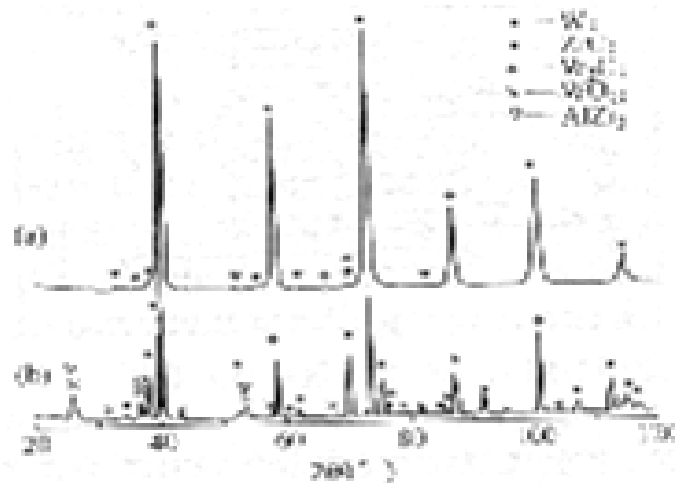


图 11-10 人工材料料的 XRD 图

(a) 燃气中测定；(b) 中真空

## 二、地球和采矿工业

人类生活在地球上，大量利用地球埋藏和各种资源；各种地质现象，如地震也严重影响着人们的生活。因而，对地球的认识和利用的研究，是人类永远的研究对象。

### (一) 从 X 射线衍射研究煤的变形变质来推测造山中岩类的变形变质

在某些岩层中保存着有机质（煤），故煤在演化进程中成分和结构的变化记录了地质环境条件（温度、压力等）变化的丰富信息，可成为岩类变形变质过程

研究的一种手段。

煤虽然不是晶体，但构成的煤核是有一定结构的，煤核的结构可用图 11-11 示意。

对于高煤级煤，非曲直一个煤核由 5~6 层原子面叠成，面网的结构与石墨一样，由 7~8 个 6 无碳构成。主要由 3 个参数代表这种煤核的结构： $d_{002}$  为两个相邻碳面网之间的距离， $L_a$  为煤核内碳面网的直径， $L_c$  为煤核在碳面网法线方向的堆砌厚度。

对由这样尺寸的煤核组成的试样可以得到比较宽的 X 射线衍射峰。图 11-12 中为曹代勇等所取丰类不同煤试样的 X 射线衍射图。

从衍射图分析得到的煤核的基本结构参数及由透射电镜得到的关于基本结构单元 (BSU) 的形态和选区衍射的情况均列入表 11-2 中。

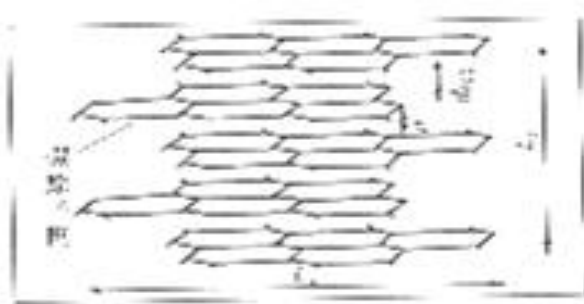


图 11-11 煤核的结构示意图

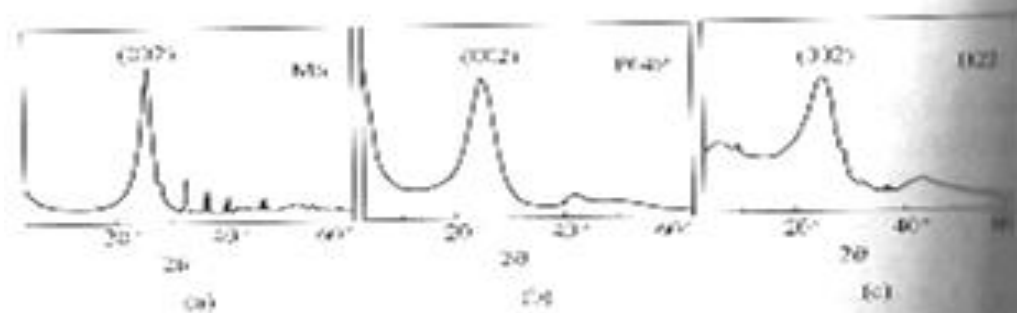


图 11-12 三类煤的 XPD 图  
(a) M 型; (b) P 型; (c) B 型

图 11-12 三类不同煤试样的 X 射线衍射图

(a)M 型; (b)P 型; (c)B 型

表 11-2 煤核的基本结构参数

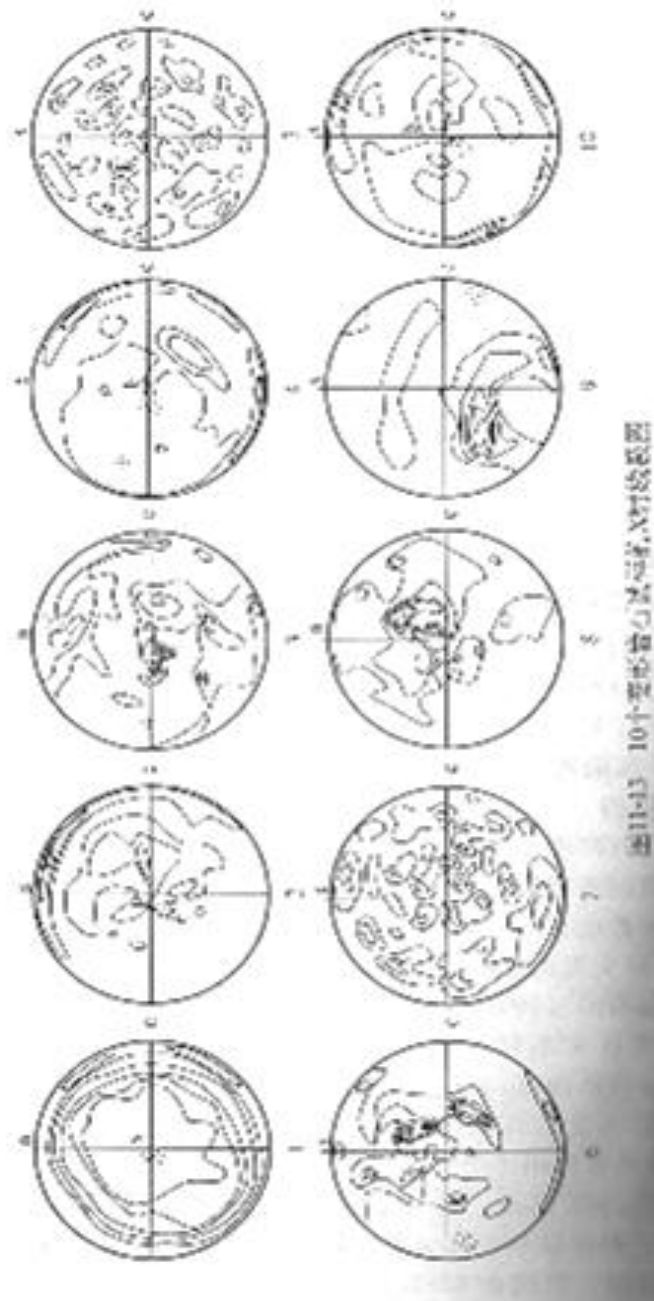
组号	X 衍射分析			TEM 分析		变形机制	控制因素	类型
	(022) 峰	Lc/nm	La/Lc	BSU 单元	衍射环			
M	高、尖锐	5.146	1.24	拟揉皱状石墨结构与排列紧密条纹状斑团	衍射环细而窄, 可见衍射斑	韧性流变为主	异常热背景下的定向压力	构造热变质
P	宽缓、对称	1.494	2.98	条纹状斑团, 直径大\排列松散	d <sub>11</sub> 环清晰	脆性变形、韧性变形	异常热辅以定向压力	岩浆热变质
B	宽缓、不对称	1.355	2.15	分散孤立关\直径小	d <sub>12</sub> 环模糊	脆性变形为主	区域热	区域变质

在煤化作用进程中, 随着温度、压力的升高, 煤大分子结构参数 La、Lc 增加、 $d_{002}$  减少, 但是不同变质因素所呈现的变化趋势不同。通常认为, 在高温条件(如岩浆热变质作用)下, 煤大分子结构具有相对大的 Ls 和相对小的 Lc, 称岩浆热变质型; 在构造应力显著参与的条件为构造热变质类型, Lc 的增长比 La 显著, 并以  $d_{002}$  最小为特征; 正常区域变质类型的煤则介于两者之间。从图 11-12 可以看到, M 组煤的 X 衍射谱上(002)衍射峰较低缓, 对称性较差[图 11-12 (c)], La 和 Lc 最小,  $d_{002}$  较大。P 组煤的(002)衍射峰较宽缓、衍射峰对称尚可[图 11-12 (b)], La 和 Lc 以及  $d_{002}$  分别介于 M 组与 B 组煤样之间。这 3 组 X 射线衍射分析结果正好与上述三种类型相合, 见表 11-2。位于剪切带的 M 组煤样明显地反映了剪切应力的影响。这些数据有助于对所在地带的造山作用的时(前进变质初期和退变质后期)、空(造山带外侧和前陆)特征的全面认识。

类似的, 陈柏林等用 X 射线多晶体衍射进行过甘肃北山地区变形岩石的岩组分析。主要做了不同地区有代表性的 21 块试样中所含石英的(11 20)的极图。图 11-13 中为部分试样的 X 射线极图。从极密度的分布及与运动学坐标间的关系

推断了石英及地区岩石的变形机制，做了岩石结构的分析。

## (二) 高温高压下橄榄石和尖晶石间的相转变——可能引发深部地震的原因



橄榄石  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$  是上地幔中最丰富的矿石，如在更深的地层中，其高压多型体 wadsleyite 和 ringwoodite (均取尖晶石结构) 是稳定的，故橄榄石——尖晶石的相转变机理对了解地壳的运动是重要的。TEM 研究提出过两种机理：

1) 堆垛层错和阳离子重排机理。这是基于橄榄石的 (100) 面是平行于尖晶石的



(111) 面的现象；2) 扩散控制的成核和晶体生长。认为不存在橄榄石 (100) 和尖晶石 (111) 面平等的现象。Chen 利用 NSLS 同步辐射的 X17B1 光束线上的原位衍射装置在高温高压下研究了橄榄石的一种  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (fayalite) 到尖晶石的相转变。使用一个大的高压装置，可移动的影像板 (IP) 作态记录。将样品加压到尖晶石稳定的压力范围内 (6.9GPa)，温度以 0.03K/s 的速度上升，移动 IP，记录整个升温过程式的相变情况。发现在 638K 开始相变，25min 后，在 638K 时相变完成。取了其中有代表性的两相共存的衍射谱用 Rietveld 精修进行分析。图 11-14 为一个谱的拟合情况，此谱上一共有两个相的衍射线 420 条。尖晶石属  $\text{Fd}3\text{m}$  空间群， $Z=8$ ， $\text{Fe}^{2+}$  位于  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ，Si 位于  $(1/8, 1/8, 1/8)$ ，O 位于  $(U, U, U)$ ， $U \approx 0.24$ 。在精修初期，所有原子的位置占有率 都允许变动。到最后，O 的占有率固定为 1。

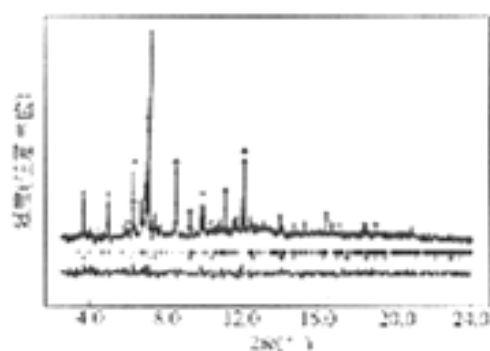


图 11-14 一个两相共存铁氧的衍射谱、拟合谱与差谱

尖晶石中三种原子的位置占有率随温度的变化示于图 11-15。从图可见，氧的占有率从一开始就是 1，这说明，相变一开始就生成了理想的氧骨架。开始， $\text{Si}^{4+}$ 四面体的占有率为 69%，而  $\text{Fe}^{2+}$ 八面体的占有率为 74%，但随转变的进行，硅的占有率很快达到 1，而铁始终达不到 1。但如指定铁的占有率为 1，则拟合不好，R 因子下不平。由结构推出的键长，键角随温度的变化情况及硅和铁位置占有率的变化情况可以发现，当硅的占有率到达 1，而铁的占有率继续增加时，

健长、健角的变化规律与此前有所不同，多数是反过来的。若此前为由大变小，则此后由小变大。

在相变过程中，衍射峰的宽度也在变化，这是由矿石中应力的变化造成的，因而从衍射峰宽的变化可以分析矿石中应力，应变的变化情况。图 11-15 (b) 中为两种矿石中的剪应力随温度升高的变化情况。用空心和实心符号表示的是由两个不同衍射求得的应力。发现橄榄石中的应力要比尖晶石大许多。橄榄石中大的微分应变是由冷压缩时形成的偏应力造成的。在相变时这些应力被释放。从另外的实验还发现，如果橄榄石事先在 3GPa 时经过退火，减少应力，则相转变的起始温度会提高 100K，而且相转变的两相共存区域也会加大一倍，应力对相转变是有影响的。

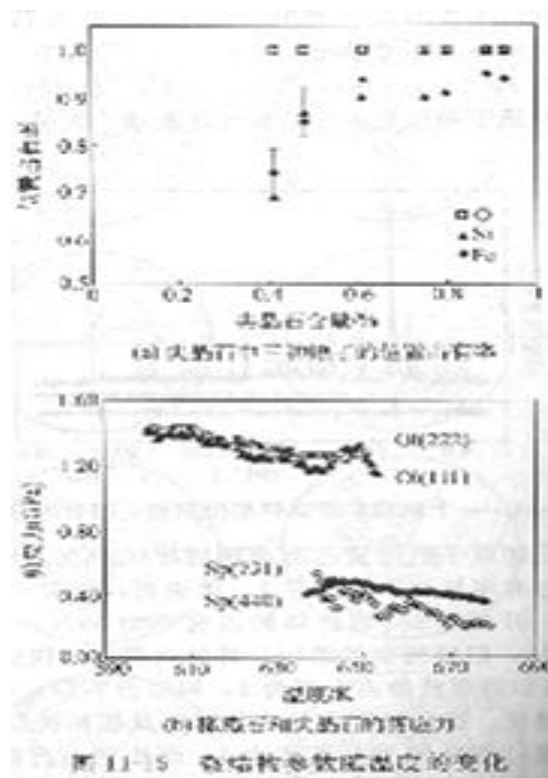


图 11-15 晶格常数随温度的变化

按此项研究，认为橄榄石—尖晶石相变是深部地震的一个原因的提法似不妥。因为，若要发生地震，在相变发生前应力就应该产生并积聚到一个足够高的水平。但是，这一相变发生温度只 638K，似乎比在那样的深度处的冷板块的温

度低了许多，因而不可能存在介稳的橄榄石。而且，相变时应力会被消除，而地震前需积聚应力，正好相反。另外的实验还表明，在 700K 以上，橄榄石的强度是很弱的，而 Rigwoodite 却有足够的强度，才有可能累积足够大的应力而依旧稳定。

### （三）X 射线衍射分析黏土矿物在石油油气田开发中的应用

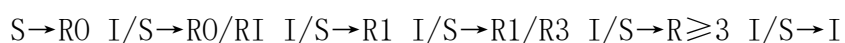
20 世纪 70 年代末，在我国的大多数油气田中都配备了 X 射线多晶体衍射仪，可见其在油气田开发中的重要作用。

许多油气田存在于沉积岩中，沉积岩中的黏土矿物与非黏土矿物的种类、性质与油气的勘探，开采有很大的关系。X 射线衍射主要用来分析这些矿物，总结出矿物的类型和性质，为勘探和开发提供依据。

黏土矿物的结构是很复杂的，主要有蒙皂石（S）、伊利石（L）、绿泥石（C）、高岭石、地开石、中蜡石等多种。复杂的是一定地质条件下，这种矿石会转变，出现了所谓的混层，如 I/S，C/S，M/V（云母/蛭石）等。其中主要是 I/S 和 C/S。另外，同一种矿中，所含阳离子种类和量可以不同，结晶度也会有不同，因此 X 射线分析的主要任务是对黏土矿物的进行物相定性和定量分析，包括多型的测定和结晶度的测定等。矿物的定性分析是一件很难的工件，阳离子种类的变化，含量的不同，结构类型的转变使衍射谱很不典型，判断发生困难，同样，定量分析也很难，一方面，有的矿石正处于变型中，还有阳离子的变化都造成成分变化，故找不到标样；另一方面，由于实际矿物常常是几种矿石混在一起，衍射谱比较复杂，会有许多衍射发生重叠，使分析很难进行，故需要一套特殊的样品的外理方法，包括化学的、物理的和数学的（如计算机分峰）处理。

我国已对油气田黏土矿作了大范围的，系统的 X 射线衍射研究，所得结论在

岩矿的演化规律和对石油地质关系的认识,选择合适的打井地点及需要的打井深度,油层的开采与保护等方面都起了作用。如从蒙皂石至伊利石的转变规律是



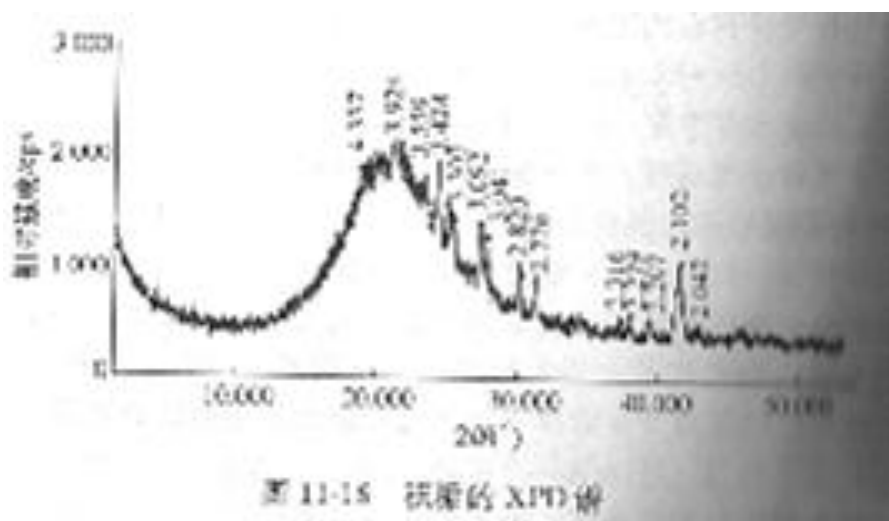
在此, R 表示有序度,  $R_0$  为无序,  $R_1$  为 IS 型有序,  $R \geq 3$  为 ISII 超点阵。当有序出现时,能测到  $R_0/R_1$ , 意味着部分晶体超过以垒变成  $R_1$  结构是成岩作用的一次小变化; 在  $R_0$  全部转化  $R_1$  时, 是成岩作用的一次小飞跃。结合岩矿、有机化、古生物等的研究, 认为此阶段是生油的高峰阶段; 当  $R_1$  全部或绝大部分转化为  $R_3$  时, 意味着有轻质油气, 甚至是高产油井。

对于黏度很大的油藏, 需要用注蒸气的办法来开采。但在有一段时间, 注了蒸气仍出不来油, 需要加入一种堵剂。X 射线研究表明, 解堵剂的作用是使蒙皂石的  $d_{001}$  值在湿态下从  $20 \text{ \AA}$  (4 层水) 收缩并稳定在  $12.5 \text{ \AA}$  (1 层水), 这样, 使储层的孔隙空间大大增加, 释放了许多被堵塞的通道, 使蒸气的注入得以顺利实现。

采油井常会发生井径缩小及井壁坍塌的情况, 需用泥浆对付。井壁不稳定的内在因素是泥页岩的力学性质与 I/S 理化性质的变化。I/S 混层比  $\geq 50\%$  ( $R_0$ ) 的井段是为软泥岩地层, 黏土会水化膨胀, 发生缩径。在 I/S 混层比  $\geq 35\%$  ( $R_1$ ) 时, 为这一问题以前, 凭经验选泥浆, 常常效果不佳。在认识到这一点后, 常在实验室先做分析, 选用适当的防塌剂, 稀释剂等, 配制合适的泥浆, 成功率就很高, 油页岩黏土矿物资料成为解决井壁不稳定, 现场优选配方的基础数据。

在我国的大庆油田曾经试验过一种三元复合驱采油法。试验中发现。在抽油杆、套管及潜油是泵入口等处出现了结垢现象, 影响了生产效益, 李萍等对此进行了研究, 并提出了预测模型。图 11-16 为积垢的 XPD 谱, 其中有一个相当大的

非晶态峰 ( $2\theta$  为  $20^\circ$  左右), 其上重叠了一些小的晶态峰。结合元素分析, 认为非晶态峰主要由非  $\text{SiO}_2$  的机理。



#### (四) 铀在侏罗纪鱼粪化石中的富集作用研究

海滨的黑页岩是一咱富有机物的沉机物, 其中富集了铀。Lanzirotti 等利用位于美国 Brookhaven 的同步辐射装置上的 X26A 微束 X 射线实验站, 对取自黑页岩的侏罗纪鱼粪化石中的铀帮了 XPD XRF 及 XANES 研究。化石切片为灰黑色, 由深浅相间的环构成, 外围为基底, 色泽颇浅。这种页岩的铀的含量  $>600\text{ppm}$ 。由于 X 光束尺寸为  $10\mu\text{m}$ , 可对有不同代表性的点分析。图 11-17 为两张 X 射线衍射图。图 11-17 (a) 中, 4 个衍射谱为外围基底材料中 4 个点谱。图 11-17 (b) 中联部条线为化石点的衍射谱, 2 个点在深色带中, 2 个点在浅色中。图 11-17 (a) 中联部个谱基本上一样, 经分析是石英和大理石的叠加, 靠底边的竖线代表了石英和大理石衍射线的位置。图 11-17 (b) 中的 4 个谱也是相近的, 说明化石中深浅带在组成上没有大的差别。经分析为大理石和羟基磷灰石衍射谱的叠加。靠底边的竖线代表了这两种矿石衍射的位置。将图 11-17 (a)、(b) 对比可知。两者组成不同, 基体中没有羟基磷灰石。另外, 基底和化石中均没有发现有含铀化合物存在。

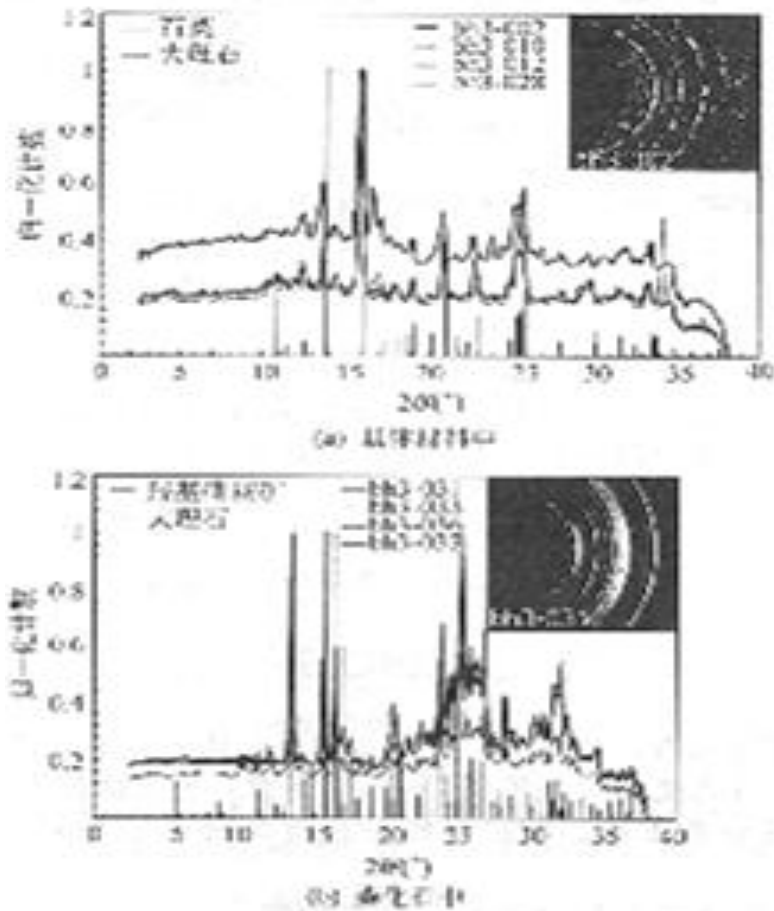


图 11-17 某些点蚀 X 射线衍射谱

X 射线荧光分析发现：钙元素在化石中的分布是近于均匀的；铀分布在化石中而不在围绕的基体中，但在化石中的分布并不均匀，这可能是在不同部位，有机物的丰度不同造成的。化石中含有其他的微量元素，如 Sr 和 Y，一般认为它们是取代磷灰石中的 Ca 而存在的。它们的分布也不均匀，而是和铀的含量分布成反比关系，这给人一种启示，铀也是取代磷灰石的机会，铀的高含量反映了铀和粪化石中有机物的络全，细菌的硫酸盐还原能释放出溶解的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^-$  和  $\text{NH}_4^+$  等，提供了  $\text{HPO}_4^-$  成核的机会，导致磷酸盐的沉积。据此，铀的含量最初是由有机物的含量控制的，而不是磷酸盐的含量。

### (五) 新型矿物的鉴定

在众多的矿物中，存在着一种以我国科学家名字命名的矿石——涂氏磷钙石

[Tuite  $\gamma$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]。因为这种矿物是我国科学家在研究随州陨石冲击熔脉的矿物组成时发现的。用能量色散同步辐射显微衍射确定其为一种不同于已知的 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 和 $\beta$ 各相的新型的Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>矿石(白磷钙石)。谢先德等在高温高压下(14CPa和1400℃)人工合成了此种磷钙石,此种合成磷钙石的X射线多晶体衍射谱与前述同步辐射能量色散衍射谱完全一致。结合拉曼谱,证实了前述陨石熔脉中的白磷钙石为一种高压多形( $\gamma$ 型)。为纪念我国著名的地球化学家,我国最早关注陨石学研究的涂光炽院士而将其命名为涂氏磷钙石,并忆获得国际矿物协会新矿物和矿物命名委员会的批准。

### 三、生物和医药工业

希望健康长寿,始终是人类的追求。医药有助于人的健康长寿,近代医药已使人类的寿命延长了一倍,当然,不会就此满足。对致病原因,医疗诊断方法,医疗器械与药物的研究是当前一个热门课题。

#### (一) 半水合L-胱氨酸锌的结构测定

生命必需元素与氨基酸的配合物为生命必需元素的载体,常参与一系列重要的生命过程,如作为酶中生物催化过程的活性中心,约有三分之一的酶中金属离子起重要的作用,因而此等配合物是生物分子生物功能的基础。康立涛等合成了人体必需,但不能自身合成的8种氨基酸之一的L-胱氨酸(L-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>)与对人体必需的14种微量元素之一的Zn的配合物L-胱氨酸锌,并用X射线粉末衍射对其进行结构表征,作了指标化,求得其晶胞参数、所属晶系可能的空间群。

使用D/MAX-rB转靶衍射仪,以步长为0.02°,每步停留20s进行扫描。获得7°~70°(2 $\theta$ )的高准确衍射谱。

对图谱进行零点校正 ( $-0.030^\circ$ ) S-G 平滑, Rachinger 双线分离, 扣除  $K\alpha_2$  形成的衍射, 然后寻峰, 得利用于分析的前 30 条衍射峰的峰位  $2\theta$  obs, 结果列于表 11-3。

表 11-3 实测和计算得到的  $2\theta$  及相应衍射指数

hkl	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	$\Delta 2\theta$	hkl	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	$\Delta 2\theta$	hkl	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	$\Delta 2\theta$
200	8.740	8.760	0.010	301	22.020	22.042	0.008	701	35.840	35.878	-0.008
110	10.160	10.190	0.000	320	22.700	22.732	0.000	621	37.160	37.180	0.010
210	12.680	12.714	-0.004	311	23.900	22.928	0.002	431	37.700	37.718	-0.010
310	16.040	13.076	-0.006	420	25.560	25.590	0.000	630	38.780	38.804	0.008
400	17.540	17.572	-0.002	411	26.640	26.666	0.006	820	40.340	40.366	-0.006
101	18.120	18.150	-0.000	321	28.860	28.898	-0.008	412	41.100	41.140	-0.008
120	18.940	18.976	-0.006	601	31.960	31.986	0.004	222	41.440	41.450	0.020
011	19.860	19.898	-0.008	031	33.100	33.130	0.002	241	42.600	42.628	0.004
111	20.0360	20.384	0.008	611	33.320	33.352	0.000	422	44.360	44.394	-0.004
211	21.740	21.778	-0.006	521	33.980	31.022	-0.012	602	44.920	41.956	-0.006

使用了指标化程序 DICVOL91, TREOR90 和衍射仪带的 CELL 对衍射谱进行指数标定。由这三个程序得到的各晶胞参数, 所属晶系及符合因子  $M_n$  和  $F_n$ , 列于表 11-4。

从表 11-4 可见, 取 25 条衍射时 DICVOL 和 CELL 都检出不止一个晶系和可能的晶胞。但比较而言, 正交晶系的符合指数较高, 应更可靠此, 如取 30 条衍射线, 则 DICVOL 和 TREOR 都只检出一种可能晶胞和晶系。可以合理地判断化合物应属正交晶系。然后, 用 ERACER 程序对晶胞参数进行精修。所得结果为: 零



点漂移  $-0.030(0.002)^\circ$ ，正交晶系， $a=2.01724(0.0036)\text{nm}$ ， $b=0.96073(0.00018)\text{nm}$ ， $c=0.50333(0.00008)\text{nm}$ ， $V=0.975459\text{nm}^3$ 。按此晶胞参数计算的  $2\theta_{\text{cal}}$  及相应衍射指数均列入表 11-3。从  $\Delta 2\theta$  可以看出，与实验值相符得较好。依据消光规则，推得可能的空间群为  $P2_12_2$ ，不过， $2\theta$  为  $37.16^\circ$  处的衍射峰为 (621) 衍射和 (040) 衍射的重叠，如取 (040) 指数，则可能空间群为  $P2_12_12$ 。

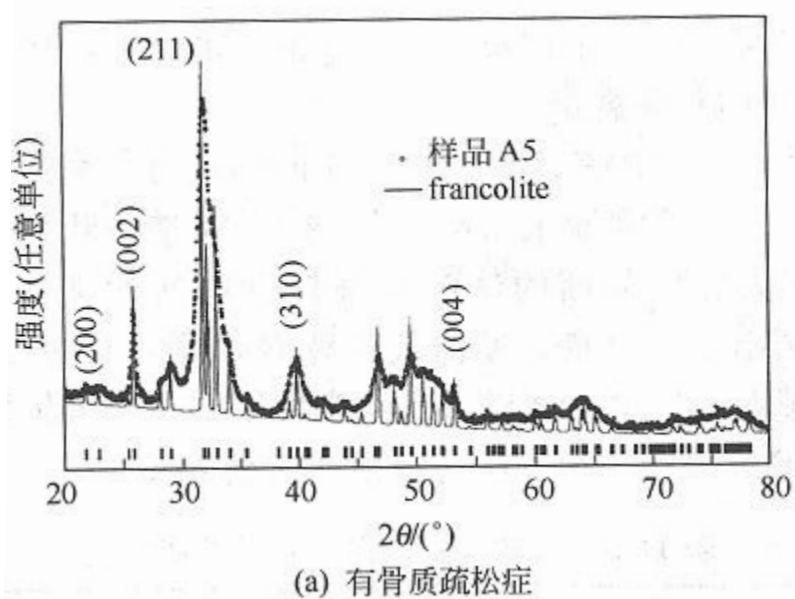
表 11-4 指数标定结果

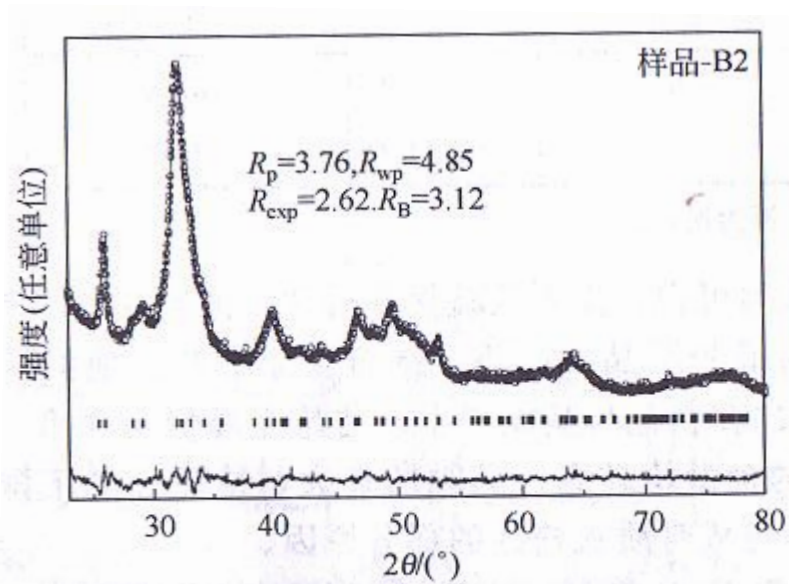
使用衍射峰数目 $\mu$	程序包	晶系	晶胞参数	$M_n$	$F_n$
25	DICVOL91	正交	$a=2.018231\text{nm}$ , $b=0.962430\text{nm}$ , $c=0.504064\text{nm}$ $V=0.979079\text{nm}^3$	26	50(0.0102, 49)
		单斜	$a=0.962356\text{nm}$ , $b=2.019424\text{nm}$ , $c=0.504012\text{nm}$ $\beta=117.041^\circ$ , $V=0.979499\text{nm}^3$	20	41(0.0094, 64)
		单斜	$a=1.086947\text{nm}$ , $b=2.018405\text{nm}$ , $c=0.504151\text{nm}$ $\beta=117.691^\circ$ , $V=0.979373\text{nm}^3$	22	42(0.0092, 62)
	TREOR90	正交	$a=2.018231\text{nm}$ , $b=0.962430\text{nm}$ , $c=0.504064\text{nm}$ $V=0.979079\text{nm}^3$	27	53(0.0098, 41)
		单斜	无解		
	CELL	正交	$a=2.00602\text{nm}$ , $b=0.965049\text{nm}$ , $c=0.50415\text{nm}$ $V=0.979\text{nm}^3$		
单斜	$a=2.02088\text{nm}$ , $b=0.965049\text{nm}$ , $c=0.50439\text{nm}$ $\beta=90.169^\circ$ , $V=0.981\text{nm}^3$				
30	DECVOL90	正交	$a=2.01943\text{nm}$ , $b=0.96159\text{nm}$ , $c=0.50367\text{nm}$ $V=0.97806\text{nm}^3$	18	27(0.0108, 101)
	TREOR90	正交	$a=2.01943\text{nm}$ , $b=0.961548\text{nm}$ , $c=0.504602\text{nm}$ $V=0.978080\text{nm}^3$	17	27(0.0114, 100)

## (二) 人骨中磷灰石晶粒尺寸的测定

骨质疏松症是人老以后骨头退化造成的一种常见老年病，给老年人带来许多痛苦，有不少老人一跤摔下去后，就再也起不来了。许多人从各方面研究这一疾病，希望找到病因，并能予以预防或治疗。利用 X 射线衍射，研究骨头的结构，从结构的角度进行探讨，也是一种常用的方法。

骨头主要由有机质(胶原 Collagen)和无机矿物质(主要是磷灰石 apatite)构成。人老以后,这两方面都有减少,造成骨质量和强度的下降。Psycharis 等用 X 射线多晶体衍射并结合 TEM 和 IR 研究过有患骨质疏松症的骨中磷灰石的晶型,晶粒尺寸和晶粒形状。他们用了两组样品,A 组取自 12 位患骨质疏松症妇女的骨片,B 组取自 9 位未患骨质疏松症妇女的骨片。图 11-18 (a) 中为 A5 样品的衍射图,经分析,符合于一种叫 francolite 的磷灰石,其成分为  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_4\text{F}$ ,属  $\text{P6}_3/\text{m}$  空间群。图中也绘出了标准 Francolite 的衍射谱,可见骨中磷灰石晶粒细小,衍射线大大宽化了。图 11-18 (b) 中为 B2 号样品的衍射图,使之与图 11-18 (a) 比较,可以认为两者几乎一样,但 B2 的衍射峰似更宽此,从本底来看,非晶成分似也更多一些。





(b) 无骨质疏松症

图 11-18 骨样的衍射图

他们利用 Rietveld 方法对衍射谱拟合以求晶粒的尺寸。使用的程序是 FULLPROF，峰形函数为 PV，峰宽函数为

$$FWHM_G^2 = U \tan^2 2\theta + V \tan 2\theta + W \quad (11-2)$$

$$FWHM_L^2 = X \tan + [Y + F(SZ) / \cos \theta] \quad (11-3)$$

式中，下标 G 和 L 分别表示高斯组分和洛伦兹组分，Y 为描述各向同性晶粒宽化的参数，而 F(SZ) 是描述各向异性晶粒宽化的参数。他们以不存在衍射峰宽化的 francolite 样品作为标样。作 Rietveld 精修时，被精修的仅是 U、V、W、X 4 个参量挪来应用，且在精个过程中不变，被精修的仅是 Y 或 F(SZ) 两个参量。他们用了 Frankolite 中提供的各种模型似合，其中结果最好的是杆（针）状模型。对于杆状晶粒的外形，可用平行和垂直于杆轴方向的尺寸  $D_{//}$  和  $D_{\perp}$  表表达，

$$D_{//} = 180K\lambda / \pi Y, \quad D_{\perp} = 180 K\lambda / \pi (Y + SZ) \quad (11-4)$$

式中， $K=1.0$ ，X 射线波长  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 。对于杆状晶粒， $F(SZ) = SZ \cdot \sin \psi$ ， $\psi$  为反射晶面的法线与杆轴方向间的夹角。在图 11-18 (b) 中同时画出了似合

谱，差谱及各种 R 因子，可见是拟合得相当好的。将从拟合得到的各试样的晶胞参数 (a、c) 和晶粒尺寸 ( $D_{//}$  ,  $D_{\perp}$ ) 按 A、B 组进行平均，所得结果列入表 11-5。

表 11-5 晶胞参数和晶粒尺寸的平均值

组别	a/Å	c/Å	$D_{//}$ /Å	$D_{\perp}$ /Å
A	9.418(5)	6.890(5)	276(20)	106(5)
B	9.422(5)	0.890(3)	273(15)	100(4)

从表中数据可得：元骨质疏松症骨片中的磷灰石晶粒比患骨质疏松症骨片中的磷灰石晶粒略小。结合化学分析，他们还得出  $Mg^{2+}$ 、 $CO_3^{2-}$  等离子的存在也与晶粒变小，结晶降低相联系，正常骨片中 Ca、Mg、P 的含量均较高。晶粒的长大，结晶度的下降，总骨量的减少，也许是造成骨质疏松症的部分原因。

### (三) $TiO_2$ /HA 复合生物膜的制备

金属钛及其合金是良好的生物医用金属材料，这是因为它有良好的生物相容性，生物环境下的抗蚀性及优异的力学性能。因而，常作为骨骼的代用品而植入人体。但是也有一些问题，如其弹性模量与人骨相差较大，故容易造成应力集中和骨吸收的不良后果；还有其成分与组织人骨相差太大，是生物惰性的。如能有一定的生物活性，能与有关组织形成化学结合，那当然更好了。为此，需对其表面进行改性。已经提出了许多表面改性的方法和配方，主要是在钛表面进行改层羟基磷石 (HA)。但是 Ti 和 HA 的膨胀系数不匹配，在冷热变化中会产生应力，影响涂层的附着强度，因而又提出了一种在 HA 中添加金红石 ( $TiO_2$ ) 的配方。他们的涂膜方法是射频磁控溅射法。掺  $TiO_2$  的靶材是将金属钛粉 (20%) 加入 HA 中，在球磨机中强力混合 12h 后再冷压成型，然后在 115℃ 的电阻炉中烧结果 3h 得到。图 11-19 中为 HA 粉 (a)，烧结后 HA (b) 及  $TiO_2$ /HA 靶 (c) 的 XPD 图。

从图 11-19 (a) 可知, 合成产物确为羟基磷灰石, 衍射峰较宽, 说明粒子较细。在图 11-19 (b) 中, 除 HA 的衍射峰外, 还有  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的衍射峰, 说明 HA 在 115°C 烧结时有一部分分解成  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。同时, 衍射峰变得比较窄, 说明烧结时晶粒长大了。而图 11-19 (c) 中, 除 HA、 $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的衍射峰外, 还出现了金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 的衍射峰。说明烧结中 Ti 氧化成  $\text{TiO}_2$ , 得到了需要的增强剂。图 11-20 为溅射涂膜以后的 XPD 图。图 11-20 (a) 为溅射 1h 试样的 XPD 图, 除基体材料 Ti 的衍射峰外, 出现了金红石 (R) 的衍射峰。在  $2\theta$  近  $30^\circ$  处有一个宽而矮的峰, 经分析为非晶  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的峰, 无羟基磷灰石的衍射峰,

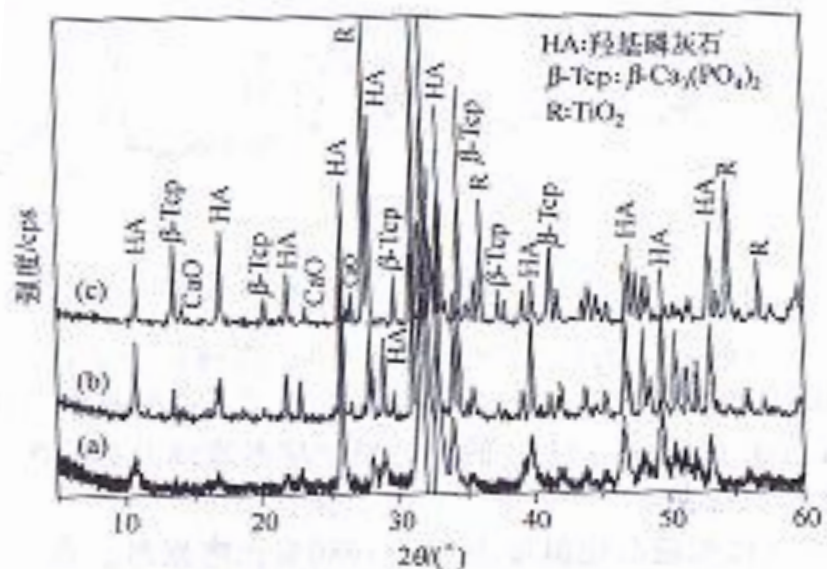


图 11-19 靶材的 XPD 图

(a) HA 粉; (b) 烧结后 HA 靶; (c) HA/ $\text{TiO}_2$  靶

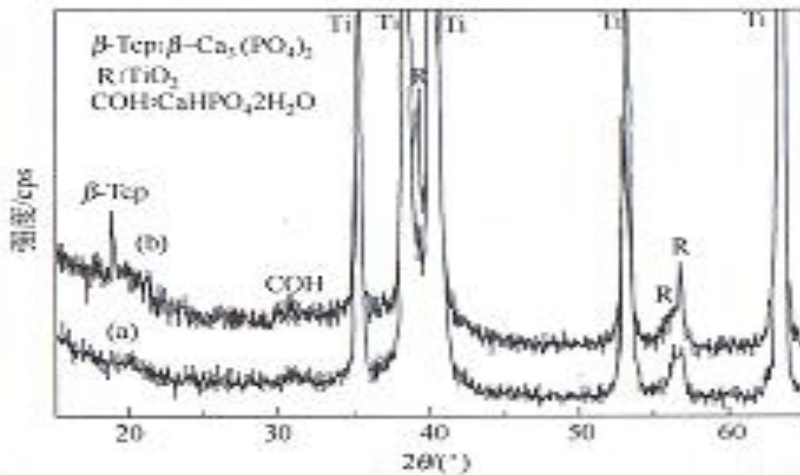


图 11-20 溅射膜的 XPD 图  
(a) 溅射 1h; (b) 溅射 2h

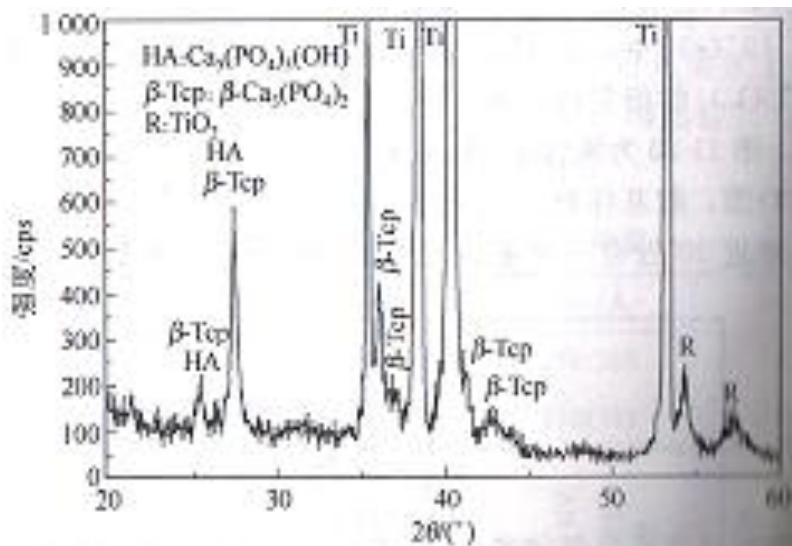


图 11-21 水蒸气 700°C 处理后溅射膜的 XPD 图

说明  $\text{TiO}_2$  先被溅射。图 11-20 (b) 是溅射线 2h 的 XPD 谱，R 的峰更高，更尖锐了，说明膜中 R 的量更多了，同时出现了  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的衍射峰，从本底线及弥散峰可知，基中还有许多非晶成分。

从 DTA 图知道晶化温度为  $670\sim 680^\circ\text{C}$ 。将溅射膜在  $700^\circ\text{C}$  作小蒸气处理，力 11-21 中为溅射薄膜水蒸气处理 0.5h 后的 XPD 图，与图 11-20 相比，可见非晶成分大大减少，而且出现了羟基磷灰石的衍射峰，有了从非晶态到晶态的相变。

#### (四) 药物中的多相态现象

药物中普遍存在多相态现象，即同一化学组成的药物可以有不同的聚集态（如晶态、无定形态、悬浮液等）及不同的晶型（如同分异构、几何异构等）存在的现象，在药学界常将其称为多晶型，而且将不同的溶剂合物也包括在内。如巴比妥药物及甾体类药物 70%、磺胺类药物 40%都有多相态现象。磺胺-5-甲氧嘧啶就有 6 种相态，其中一种为无定形态，两种为水合物，另三种为晶型不同的晶态。药物在不同的情况不结晶，所包含的溶剂分子数可以不同，如头孢菌素 III 及 IV 就 8~10 种溶剂合物，雌二醇可与 30 多种溶剂生成溶剂合物。

不同相态药物的药效有时虽相近，更多的时候是不同的，甚至有很大的区别。氯霉素有 A、B 两种晶型，A 型是无效的，B 型是有效的。很不幸，在认识此点之前生产的氯霉素，片剂及胶囊均匀无效 A 型，只有混悬剂在制剂过程中自动转化为 B 型，才是有效的。又如消炎痛有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三种晶型，其中  $\alpha$  型有较大毒性，不能作药用， $\gamma$  型才有药效。再如柳安苄心定的左旋 S (-) 和 R (+) 两种异构体有着完全不同的药性，S (-) 是支气管扩张药，而 R (+) 是抗血小板凝聚药。

药物的药效不仅与其药性有关，还与许多物理性质（溶解度、溶解速度、分散度、压片性能等）密切相关，只有在具备有效的药性和合适的物理性能时才能有关，只有在具备有效的药性和合适的物性理性能时才能有良好的药效。

一些药典已将 X 射衍射分析规定为药物相态的标准分析方法，并规定某些药物必须规定某些药物必须由 X 射衍射确认其物相，如卡马西平必须由 X 射线衍射确认为  $\beta$  型。一些出口药物也必须附有 X 射线衍射谱。在第一章中曾介绍，陈亮维测定了我国药典中各种晶体药物的 X 射线多晶体衍射谱，并汇编出版。X 射线多晶体衍射还可以对药物原料及制剂中的不同相态、成分进行定量分析。Bergese 等为含大量无定形物质的药物作物相定量分析提出一种新的衍射-吸收法。生产

工艺的少许变化有可能改变产物的相态，吴聆等曾用 X 射线粉末衍射研究了甲苯咪唑咀嚼片的生产条件对其晶型变化的影响，见图 11-22。从此决定了生产有效晶型应采用的生产温度。此外，压力和温度等也均是影响药物相态的重要因素。

中医药是我国的瑰宝，数千年来造福于亿万人民，今日更是发扬光大，影响到世界。中药的质量过去主要凭经验判断，现在使其现代化。唐长馥、张汉明等已利用 X 射线衍射对数百种中药材进行了表征，其中 18 种名贵中药材的衍射谱

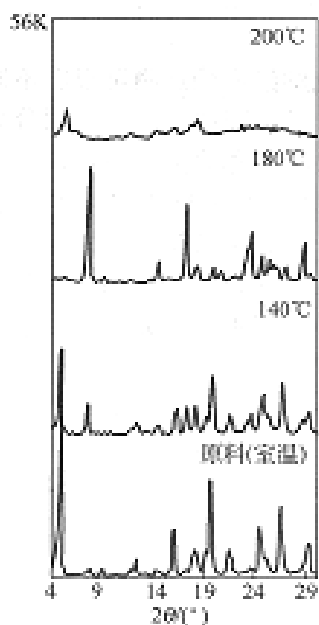


图 11-22 温度对甲苯咪唑晶型的影响

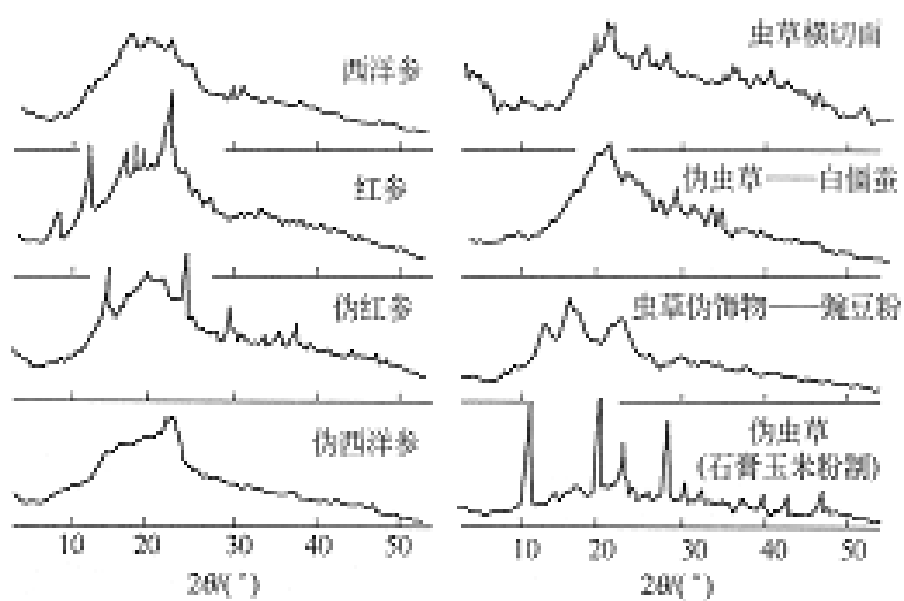
已汇编成册出版。近年，郑启泰、吕扬等也在这方面做了许多工作。归结起来，X 射线多晶体衍射可在下列几方面为中药现代化进行工作。

#### 1. 对中药材进行表征与真伪鉴别

中药与西药不同，不是单一的化学物质，而是天然的动物、植物或矿物。对中药的识别从来是靠形象描述。由于形态的复杂性，在许多情况下容易搞错，一名多物及一物多名现象并不少见。而 X 射线粉末衍射谱是单一物相衍射谱的叠合，仍具有指纹性，因而可作为一种表征中药材的现代测试手段。图 11-23 (a) (b) 分别是人参与冬虫夏草真伪品衍射谱的比较。

夏草真伪品衍射谱的比较。





(a) 真伪人参X射线衍射图的差异

(b) 真伪虫草X射线衍射图的差异

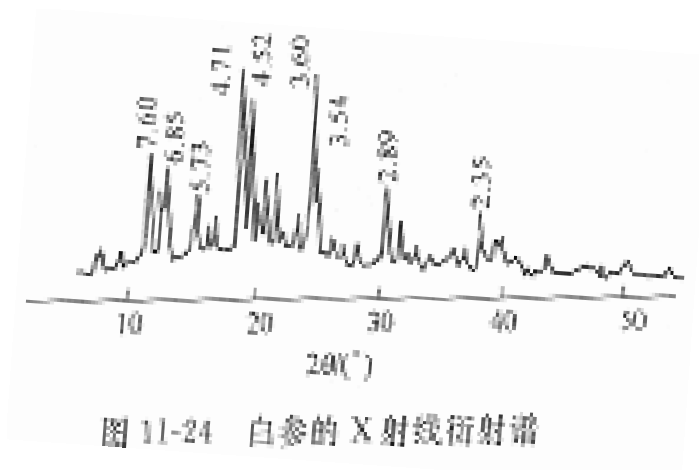
图 11-23 真伪人参参与真伪冬虫夏草的 X 射线衍射图

## 2. 成分分析

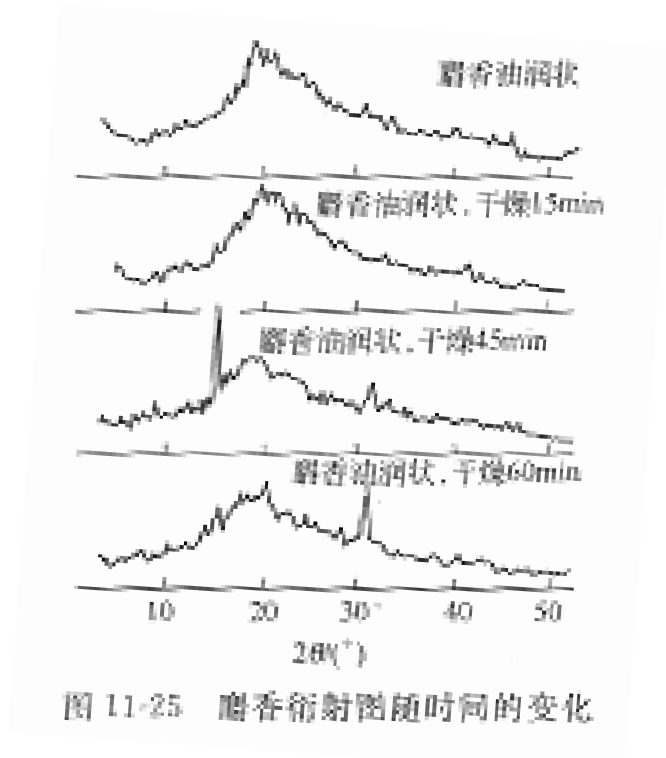
中药总是一种复合药，利用 X 射线粉末衍射可以分析出它所含的各种物相及相对含量。可以分析不同产地、不同采摘期、不同部位药材组成的变化。

3. 追随中药材的炮制过程，看出炮制过程中的物相变化情况，对炮制工艺的合理性做出判断

唐长馥等研究了白参的炮制过程。发现炮制后产品的衍射谱（图 11-24）与图 11-23（a）截然不同，失去了原有的牲峰群，出现了许多明锐的衍射峰，经分析乃是蔗糖，说明这一过程损坏了参体内的原有成分，不宜采用。



#### 4. 检查中药材贮存过程上的相变化



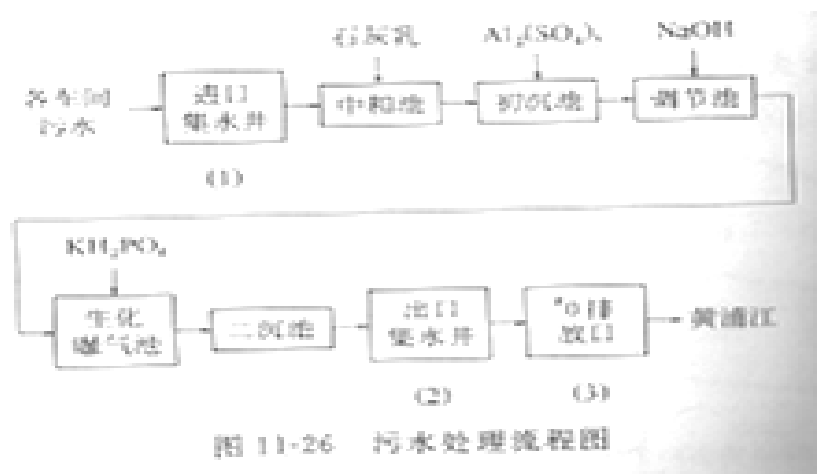
## 四、环保与能源

随着人类生活水平的提高，对能源的消耗越来越多。燃烧植物、煤和石油等传统能源，在为人类提供充足的能源的同时，又产生大量的废弃物，造成环境的严重污染。当然，当今环境的污染并非仅来源于能源工业，各种制造业，人类生活本身无时无刻不在制造着污染。减少污染，创造“绿色”是当今一个时髦的追求。

### (一) 染料废水的 X 射线衍射分析

染料生产过程的废水，其中含有致癌、致畸的有毒物质，通常需经生化处理后才排放，但毒性是否消除殆尽，对处理后排放废水的进一步分析仍是当今环保分析中的一个重要课题。分光光度法、高效液相色谱及色-质联用仪是作微量分析的常用方法，但难以分析不挥发物和悬浮物。施国顺等用 X 射线粉末衍射分析法对分离废水得到的固态难挥发物作了分析。

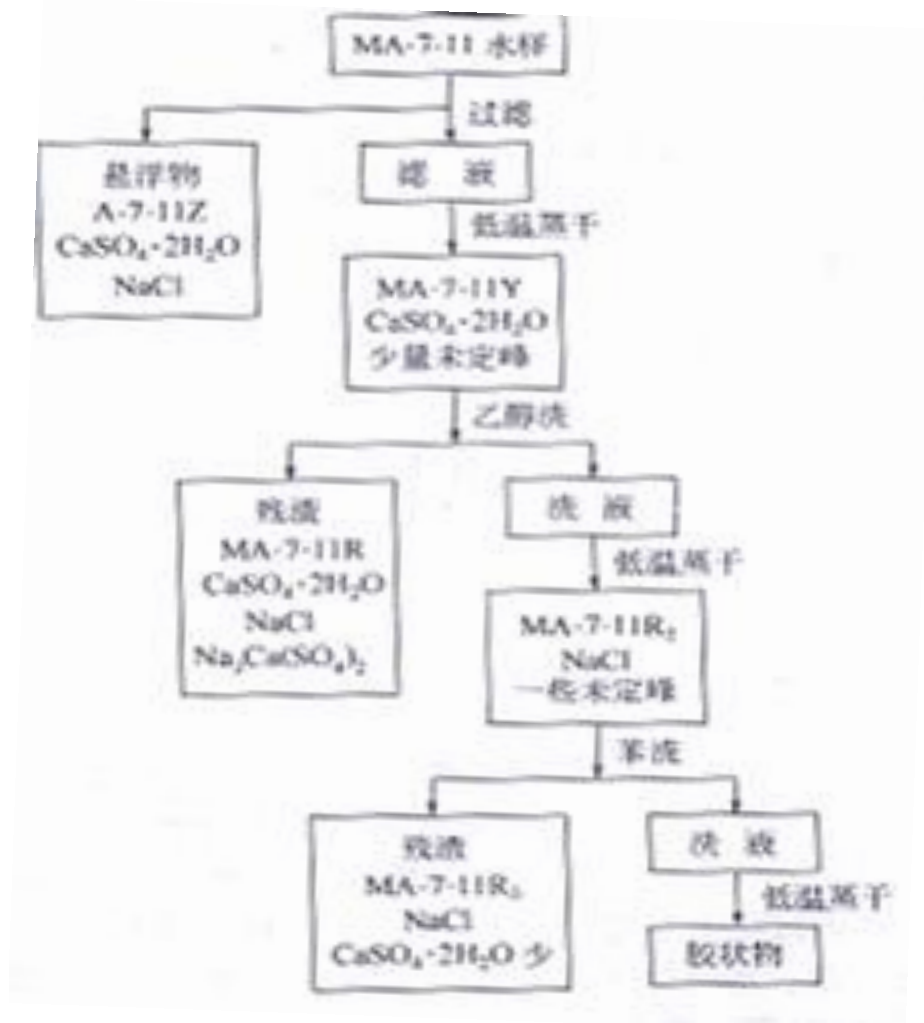
实验用水采处生产分散染料，还原染料用化工原料的染化厂。全厂废水集中处理。其主要处理步骤见图 11-26。



为了较全面了解废水处理效果及排放污水情况，将采样点选在：(1) 进口集水井；(2) 出口集水井；(3) 厂排放口。每隔 4h 取样一次，连续 36~48h，在 (2)、(3) 两点采样有时间差，滞后时间约等于废水自 (2) 流至 (3) 所需时间。

采得的废水试样先过滤，分悬浮物。滤在 60°C 水浴上缓慢蒸发，基本蒸发完后冷风吹干，然后分析。蒸干过程中如有晶体析出，则分离之，并作分析。各进口集水井水样的 X 射衍射谱差别很大。经分析，污水中所含既不是原料、中间体，也不是产品，组成十分复杂，可能是各车间污水汇集时相互反应形成的化合物。

各出口集水井水样的 X 射衍射谱上的主要谱线相同，差别不大，说明生化处理能将组成复杂，差异大的进口水变成组成较简单、稳定的出口水。MA-7-11 水样之样品预处理、富集流程及分析结果均列于图 11-27。因生化处理需加入大量石灰水，车间废水中又有大量硫酸，故排放水中以  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。



分析了出口集水井各试样对应的各#0 排放口废水试样，所得结果与出口集水井所得结果相同，说明废水生化池出口到排放口未二次污染。

为考核排放水组成的长期稳定性，约一年后再次采样进行分析。分离分析流程及分析结果均匀 MA-7-11 基本相同，废水中所含水量成分与一年前相同，表明处理工艺行之有效，少量成分存在差异是由于工厂产品结构频繁变动所致。此外，曾分别使用苯、甲苯或二氯甲苯来萃取水样中的有机物，萃取液微带紫色，说明

有有机物被萃取，只因最终所提固体物不足  $1\text{mg}$ ，用作衍射分析未能奏效。

## (二) 用粉煤灰固态合成脱硫吸附剂

煤燃烧会产生粉煤灰，污染大气。对那些燃煤的大型电厂，一般是用静电除尘的方法将粉煤灰从烟气中分离出来。分离出来后该怎么办呢？粉煤灰的处理是一个严重的问题。变废为宝的一个方法是将其转变为碱性分子筛，这类分子可以作为一种脱硫剂，可用于脱除燃煤锅炉废气中的  $\text{SO}_2$ 。尚洪山等对此做过研究，他们用水热法将粉煤灰和  $\text{NaOH}$  及水按重量比  $1:1:1$  混合置于高压釜中，充以氮气，在  $100^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ ， $10\text{atm}$  下反应  $2\text{d}$  以得分子筛。在不同反应温度下所得产品的化学组分及一些物理性质（如比表面，孔体积孔径等）是不同的。 $300^\circ\text{C}$  产品的各项物性数值均较低温产品的数值大些，产率也高。XPD 的分析结果是：（1）粉煤灰的主要成分是莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 和石英 ( $\sigma - \text{SiO}_2$ )。（2） $100^\circ\text{C}$  下反应产品的 XPD 与原粉的完全不同，衍射峰数量和强度均大大增加。经分析产品之主要成分是碱性方钠石。（3） $300^\circ\text{C}$  反应产品的衍射谱图又变了，虽有衍射峰，但强度均很小，似乎其中结晶物质不多，主要含非晶态物质。得出非晶态物质的性能较好的结论。

## (三) 掺铝氧化锌透明导电薄膜的结构

掺 Al 的  $\text{ZnO}$  薄膜 (ZAO) 是一种良好的透明导电膜，因为它具有较宽的禁带宽度和载流子浓度，较高的可见光透过率和红外反射率，较低的电阻率等特征，因而被用于太阳能电池。黄佳木等用 XPD 研究过 ZAO 薄膜的结构。试样是用射频 ( $13.56\text{MHz}$ ) 磁控溅射工艺在玻璃衬底上制得的 ZAO 薄膜，靶材为掺有  $3\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\text{ZnO}$  陶瓷烧结靶。图 11-28 为在  $300^\circ\text{C}$  沉积，并在  $350^\circ\text{C}$  退火  $1\text{h}$  的 ZAO 薄膜的 XPD 谱。在  $2\theta: 30^\circ \sim 70^\circ$  的范围内出现 2 个衍射峰，经分析与

六方 ZnOR 的衍射峰位相符。在  $2\theta$  近  $30^\circ$  处的强峰衍射指数为(002)。由于(002)峰特强，说明存在严重的择优取向，(002)面族与薄膜表面平行，其法线方向，即六方晶胞的  $c$  轴方向，与薄膜表面垂直。可以推测，晶粒是垂直于衬底方向柱，他们测得这种薄膜的最小电阻率为  $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ，可见光透过率在 85%以上。

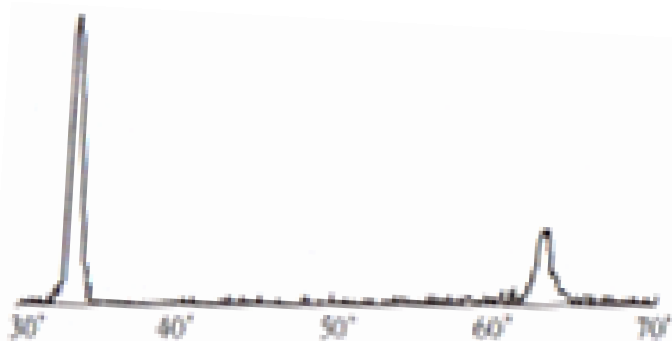


图 11-28 ZAO 薄膜的 XPD 图

#### (四) $\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 合金的储氢机理

寻找干净能源是人们长期追求的一个目标。将氢直接用作能源是人们的一个期待。为此，需要有大容量的储氢材料。过渡元素的合金被认为具有较强的贮氢能力，其非晶态又比晶态有更强的贮氢能力。段永恒等用 XPD 结合 EXAFS 研究过  $\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  ( $\text{TiCuNi}$ ) 合金的贮氢机理。图 11-29 (a) 中为晶态 (c-)  $\text{TiCuNi}$  的 XPD 图，经分析与 c- $\text{Ti}_2\text{Cu}$  的衍射谱吻合良好，说明 c- $\text{TiCuNi}$  的结构与 c- $\text{Ti}_2\text{Cu}$  相同，Ni 原子取代了 c- $\text{Ti}_2\text{Cu}$  中部分 Cu 原子，对结构没有影响。图 11-29 (b) 中为非晶态 (a-)  $\text{TiCu}$  合金的衍射谱，为典型的非晶散射谱。图 11-29 (c) 中

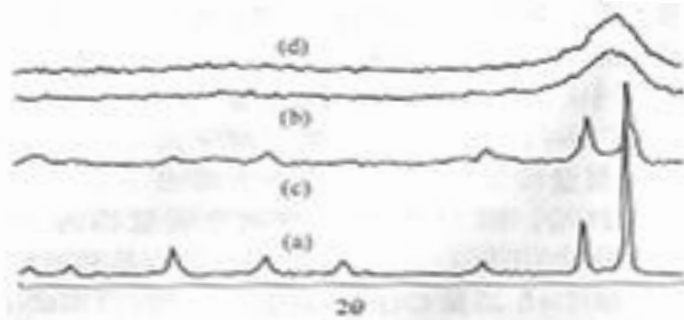


图 11-29 TiCuNi 合金的 X 射线衍射图  
 (a)  $c\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (b)  $a\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  (c)  $c\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{0.65}$   
 (d)  $a\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{0.65}$

为  $c\text{-TiCuNi}$  贮氢后（成分为  $\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{0.65}$ ）的 XPD 力，仍为  $c\text{-Ti}_2\text{Cu}$  结构，说明 H 没有改变  $c\text{-Ti}_2\text{Cu}$  的结构。H 原子取代金属原子的可能性不大，较大可能是处于孔隙中。但衍射峰位向小  $\theta$  角方向移动，且峰形宽变矮，说明 H 使晶格略有膨胀，且产生应力或晶粒变细。图 11-29 (d) 是  $a\text{-TiCuNi}$  吸氢后（成分为  $\text{Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{0.65}$ ）的 XPD 图，可以认为和图 11-29 (b) 相同，为非态。与晶态相比基吸氢量几乎增加一半。无法推断 H 可能的位置。

从以上面 4 个样品 CuK 吸收边扩展 X 射线吸收精细结构（EXAFS）分析得出的结构数据见表 11-6

表 11-6 来自 EXAFS 的结构参数

编号	化学组成	$R_{\text{Cu-Ti}}$ /nm	$N_{\text{Cu-Ti}}$	$\sigma_{\text{Cu-Ti}}$ /nm	$r_{\text{Cu-Cu}}$ /nm	$N_{\text{Cu-Cu}}$	$\sigma_{\text{Cu-Cu}}$ /nm	$r_{\text{Cu-Ni}}$ /nm	$N_{\text{Cu-Ni}}$	$\sigma_{\text{Cu-Ni}}$ /nm
a	$c\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	0.270	8		0.294	3.2		0.294	0.8	
b	$a\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	0.258	5.4	0.0059	0.294	1.8	0.0079	0.291	0.8	0.0060
c	$c\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{0.65}$	0.263	5.8	0.0069	0.294	2.9	0.0079	0.292	1.1	0.0055
D	$a\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{0.95}$	0.257	4.7	0.0069	0.295	2.4	0.0080	0.292	0.8	0.0039
e	$a\text{-Ti}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	0.259	4.5	0.0088	0.293	2.1	0.0079	0.291	0.9	0.0060

比较表中吸氢前后的数据可得出结论：对于晶态，原子间距离  $\gamma_{\text{Cu-Cu}}$  和  $\gamma_{\text{Cu-Ni}}$  及对应的配位数  $N_{\text{Cu-Cu}}$  和  $N_{\text{Cu-Ni}}$  吸氢前后都变化不明显，说明氢没有改变铜原子间的距离和配位结构。而  $\gamma_{\text{Cu-Ti}}$  和  $\gamma_{\text{Cu-Ni}}$ ，对于晶态都变小了，说明力量将 Ti 推向

Cu, 可以合理地推论氢原子位于钛原子形成的孔隙中。此推论与中子非弹散射得出的氢原子位于畸变的钛四面体中心, 撑大了钛四面体, 把钛原子推向铜原子的结论是一致的; 对于非晶态, 此种缩小并不明显。可以发现, 非晶态 TiCuNi 中的  $\gamma_{\text{Cu-Ni}}$  只有 0.258nm, 比 c-Ti<sub>2</sub>Cu<sub>0.8</sub>NiH<sub>0.65</sub> 中的 0.263 nm 还要小, 说明钛原子间的孔隙已相当大, 氢原子的进入对它影响不大, 故变化不大。

将 a-和 c-TiCuNi 在 300℃ 下吸氢。对于晶态, 吸氢后成分为 c-TiCuNiH<sub>2.66</sub>, 吸氢量增加了许多, 几乎为常温下的倍。对非晶态成分为 a-TiCuNiH<sub>1.39</sub>。图 11-30 中为这两个吸氢物的 XPD 谱与图 11-29 相比, 有很大的不同: a-TiCuNi 已转变为晶相, 经分析, 为 c-Ti<sub>2</sub>Cu<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>H<sub>x</sub> 和 TiH<sub>1.924</sub> 及 CuH 的混合物。而 c-TiCuNiH<sub>2.66</sub> 的 XPD 谱十分复杂, 在当时的 PDF 中找不到能匹配的参比谱, 似与 Ti<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Dl<sub>18</sub> 及 MnH<sub>0.85</sub> (或 FeTiH<sub>2-x</sub>) 相近。

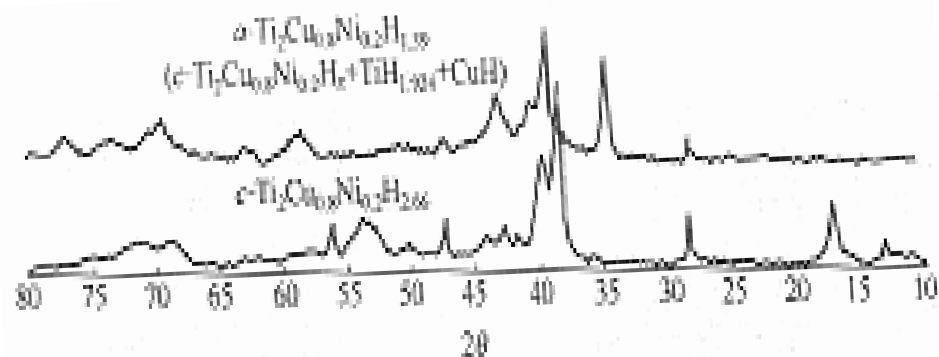


图 11-30 高温吸氢样品的 X 射线多晶衍射图

他们最终得出的结论是: 不论是晶态或非晶态的 TiCuNi 均会吸氢, 非晶态的太氢量更大。在低温吸氢, 氢进入钛四面体, 对合金结构影响不大, 保持晶态或非晶态状态。在高温吸氢, 非晶态会转变为晶态, 且可大大增加吸氢量, 晶态增加尤多, 这是因氢与金属生成氢化物所致, 减压或降温都不能使氢化物分解而重新放出氢, 因而用提高吸氢温度的方法来提高吸氢量是不可取的。



## (五) 燃料电池中电解质质量结晶的结构

燃料电池是一种普遍感兴趣的干净能源，因为其最终产品是  $H_2O$ ，对环境没有影响，而且它的效率比较高，各种类型的碳氢气体均可用来生产能量。Jansen 等研究过一个 3MW 的试验燃料电池电站中的熔体电解质在热循环过程中重新固化时择优取向。由于试验品的体积较大，他们没有用 X 射线衍射，而是用穿透力较大的中子衍射来做此项测定。

此电站所用的熔融电解质为  $Li_2CO_3/KLiCO_3$ ，它们的比例为 24mol%/76mol%，工作温度为  $650^\circ C$ 。这种熔融电解质是被保存在由  $\gamma-LiAlO_2$  构成的多孔材料片中，此多孔材料片由细锦丝做成的面网 ( $5^\circ \times 5^\circ$ ) 支承，还含有刚玉。这种薄片叠成一堆，被放在两面个电极之间。电解质会被加热而熔融，断电不加热时就会冷却而重新固化，出现晶粒的择优取向。中子源是法国的研究反应堆 FRJ-Z，织构衍射谱是在线站 SV7-b 收集的。中子波长为  $2.327 \text{ \AA}$ ，使用长为 98mm 的线开位敏探测器，测角范围为  $50^\circ$  ( $2\theta$ )，样品安装在一个欧拉装置上，用标准的极图扫描网，这相当于对 500 全独立的样品取向作扫描，测量时间 24h。在燃料电池的不同位置上取了两个样品 A 和 B。图 11-31 为在固定  $\chi = 50.4^\circ$ ， $\psi = 20^\circ$  情况下，对不同  $\phi$  作  $2\theta$  扫描的衍射图。可见样品 A 和 B 是很不相同的。

由计算得出的 6 个不同方向的极图见图 11-32。由图可见，两者是很不相同的。对样品 A 似有 4 重对称性，而样品 B 显示的是 2 重对称性，还得出，取择优取向的晶粒只是该种组分的总量的一半，另一半的取向是任意的。电解质中会产生织构的组元是  $KLiCO_3$  相，其他物相的择优取向问题不严重。不发现择优取向最严重的方向是 (100) 方向，即  $a^*$  方向。 $a^*$  是垂直于多孔材料薄片的，b、c 两个方向在薄片的平面内。他们最终总结出择优取向结晶学方向的对称性是和基

底材料的设计相关的，构成镍丝网的镍丝构成熔融材料重结晶时的择优取向方向。

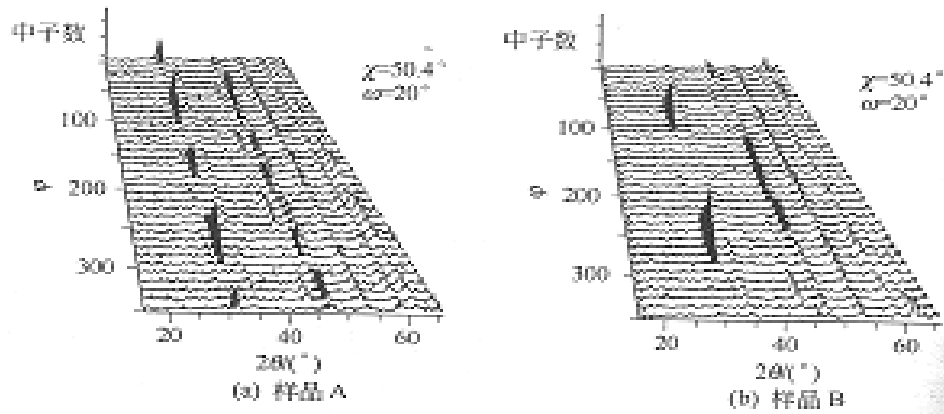
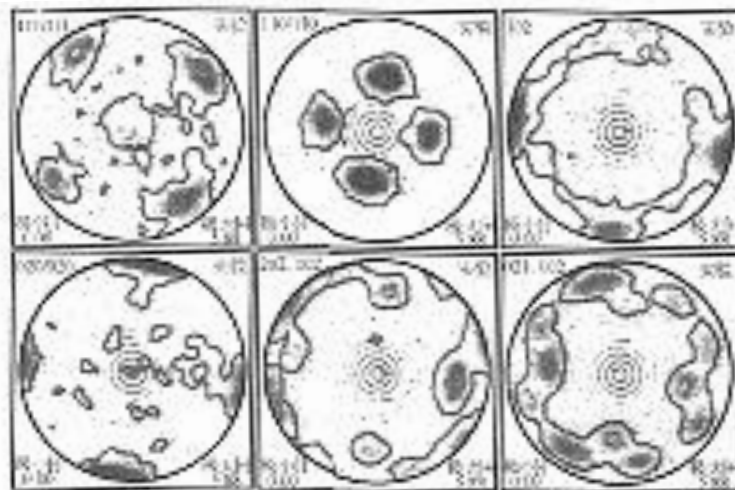
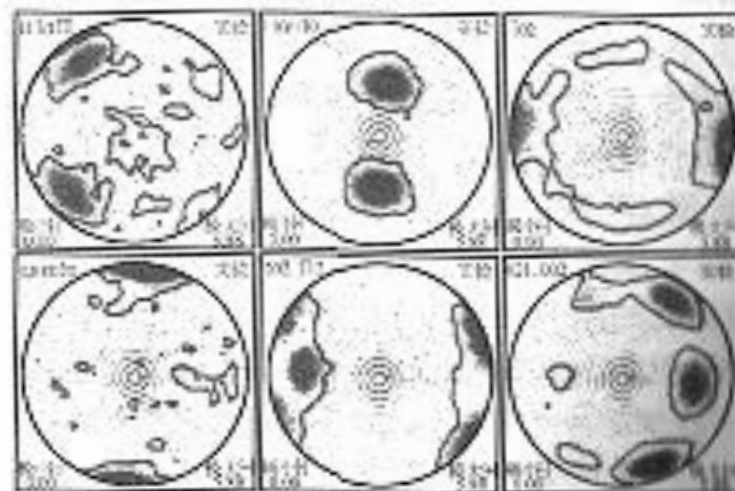


图 11-31 不同  $\varphi$  时的  $2\theta$  扫描图



(a) 试样 A



(b) 试样 B

图 11-32 重结晶试样的极图

## 五、半导体和微电子工业

半导体和微电子工业对当今人类之重要已经众所周知。它和传统的各种工业不同，构成其产品的基本单元是十分细小的各种光、电器制造这种微小器件，达到微米级，而且是越小越进，集成电路是最有代表性的。对制造这种微小器件的材料的要求也是越来越高。X 射线衍射成为检查和分析这类的各种缺陷、品质的主要工具。如对其缺陷的研究、测定，似还没有可取代的方法。

由于这类微电子器件的尺寸很小，故一般是用薄膜（多层膜）材料制造的。制造各种微电子器件的薄膜，可以是单晶的，多晶的，甚至是非晶的。由于单晶体（如单晶硅片）的表面力场和块体不同，还因空气或其他吸附原子的作用，使表面结构发生重构（改变平行于表面方向的结构）和弛豫（改变垂直于表面方向的结构），因而表面结构和衬底块体的结构是不同的。这一表面层的厚度是不大的，一般只不过几个原子层。对于薄膜材料，常规的 X 射线衍射技术原则上是可用的，如对于多晶薄膜，同样可以应用晶衍射作物相分析。但是，由于薄膜、表面的厚度是在纳米级，甚至更小，故实际上是二维结构，有些现象非常规理论或技术所能解决，从而发展了一些能对表面和界面衍射解释的理论和能对薄的表面或界面进行分析的 X 射线分析方法。由于薄膜总是生长在一定的衬底上的，它们的成分和晶体结构的确一般是不同的，而薄膜中的原子和衬底的表面原子有着强烈的相互作用，会影响两者原有的晶体结构，其间会对制成的元器件起破坏作用。另一方面，这种相互作用还会对薄膜中晶粒的排列有影响，形成择优取向，这也对薄膜的性能有重大影响。应力，应变和择优取向的测定是微电子工业中一项重要的测试。常用于表面和界面分析的掠入射实验方法。另一种为低角衍射法，也称镜面反射法（specular reflectometry），也成为表征各种多晶、单晶薄膜

和多层膜及调制结构的有力工具。它主要用来测定表面和多层膜中各层的厚度和密度，表面和界面的确良粗糙度，层间的扩散层厚度，点阵常数和相对浓度，还可以绘出强度在倒易点周围的二维分布图等。此外，还有漫散射法，也是研究薄膜和多层膜常用的方法。

### (一) X 射线反射率表征薄膜的结构

Kojima I 和 Boquan Li 利用日本理学公司生产的转靶高分辨 X 射线衍射仪测定薄膜或多层膜的 X 射线反射率 (r) 来研究薄膜或多层膜的结构，主要是测定薄膜的密度 (ρ)、厚度 (d)、表面的粗糙度 (σ) 等结构参数。反射率 r 可用下式定义：

$$|r_{12}|^2 = I / I_0 \quad (11-5)$$

式中，I、I<sub>0</sub>分别为反射和入射 X 射线强度。Parratt 曾对反射率 r 引入过一具递推公式：

$$F_{j \neq -j+1} = \frac{r_{j+1? -j+2?} + F_{j \neq -j+1}}{r_{j+1? -j+2?} + 1} a_j^4 \quad (11-6)$$

式 中

$$\beta = (r_e / \rho)^2 \sum_{j=0}^n \sum_{i=0}^j F_{j \neq -j+1} = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \exp\left(-8 \pi^2 g_j g_{j+1} \sigma_j^2 / \lambda^2\right)$$

(11-7)

$$a_j = \exp(-i\pi g_j d_j / \lambda) \quad (11-8)$$

$$g_j = \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta} \quad (11-9)$$

式中，n 为折射指数， $n = 1 - \delta - i\beta$  (11-10)

$$\delta = (r_e / 2\pi) \lambda^2 N_{0\rho} \sum X_i (z_i + f_i') / \sum X_i M_i \quad (11-11)$$

$$\beta = (r_e / 2\pi) \lambda^2 N_{0\rho} \sum X_i f_i'' / \sum X_i M_i \quad (11-12)$$

式中，1, 2 为介质的序号； $r_e$  是电子的经典半径； $N_0$  是阿伏伽得罗常量； $Z_i$ 、 $M_i$  和  $X_i$  分别为原子序数，化学式量及比例， $f'$  和  $f''$  是原子散射因子。至此， $I$  也即  $r_{12}$  是可计算的了。\_\_\_\_，公式 (11-6) 中包含了结构参数  $\rho$ 、 $d$  和  $\sigma$ 。调整这些参数用最小二乘方便计算强度  $I_{cal}$  去拟合实验度  $I_{exp}$ ，使式 (11-13) 中之  $X^2$  最小，即可得  $\rho$ ， $d$ ， $\sigma$  等参数

$$X^2 = \sum_{i=1}^N \left\{ \lg [I_{cal}(\theta_i)] - \lg [I_{exp}(\theta_i)] \right\}^2 \quad (11-13)$$

拟合的可靠性用 R 因子判断：

$$R = \sqrt{\frac{X^2}{\sum [\lg_{exp}(\theta_i)]^2}} \times 100\% \quad (11-14)$$

Kojima 等利用这些公式做了下面一些测量。

### 1. 铂薄膜密度 $\rho$ 的测量

用 0.5mm 厚的超光洁的  $\text{SiO}_2$  片作衬底，用分子束外延法涂得 5 块厚度分别为 5nm、10nm、30nm、74nm 和 105nm 的铂薄膜。用两面三刀种方法测薄膜密度，一种是质量法，准确称得衬底在涂膜前后的质量，量得其面积，再用 X 射线反射率测得薄膜厚度，密度就可算出了。另一种方法是利用全反射临界角  $\theta_c$ ，因存在关系：

将式 (11-11) 和式 (11-15) 联立，即可求得密度。图 11-33 为这两种方法测得的密度比较。可以认为两者是相等的。还可看出，薄膜的生长温度高，密度就较大。

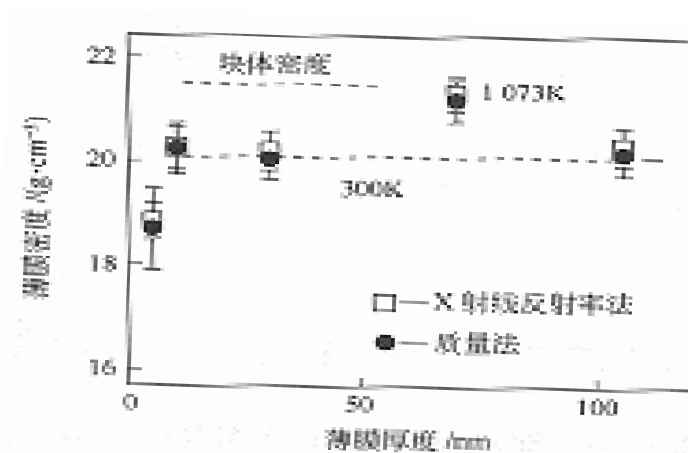


图 11-33 两种方法测得的铂薄膜密度的比较

## 2. 表面粗糙度 $\sigma$ 的测量

在表 11-7 中，列出了一些用掠入射 X 射线反射率 (GIXP) 测得的铂薄膜表面粗糙度，为了说明此方法的正确性，也列出了用原子力显微镜 (AFM) 测得同样样品的表面粗糙度，以作比较。

表 11-7 几种铂薄膜的表面粗糙度

薄膜构造	GIXR 法/nm	AFM 法/nm
Pt (300K) 105.3nm	2.11±0.05	1.81±0.10
Pt (623K) 89.7nm	1.59±0.03	1.50±0.10
Pt (733K) 89.5nm	1.21±0.03	1.25±0.10
Pt (1073K) 74.0nm	1.68±0.03	1.60±0.10

## 3. SiO<sub>2</sub>/Si 结构的表征

用磁控溅射法制得了 Si 衬底上的 SiO<sub>2</sub>/Si 多层膜。设计的每层厚度为 20nm，图 11-34 为其反射率曲线图。其中的点线为实测图，实线为理论计算的拟合图。拟合中加了下面的约束：各 SiO<sub>2</sub>层有相同的 $\delta$ 和 $\beta$ ，各 Si 层也一样，但不必和衬底的相同。为了使拟合更好，在衬底 Si 和第一 SiO<sub>2</sub>层间加了一个 SiO<sub>2</sub>过渡层。拟合结果相当不错，R 值只有 2.4%。利用拟合求得的各层的厚度和密度列在说明

该多层膜构造的示意图（图 11-35）的两侧，图中同时列出了一张薄膜剖面的电镜照片，很清楚地看到了多层膜结构，衬底与第一 SiO<sub>2</sub> 层间的过渡层也非常明显。用 GIXR 求得的此层的厚度只有 1nm，密度为 2.43g/cm<sup>3</sup>，比多层膜中 SiO<sub>2</sub> 的要大。

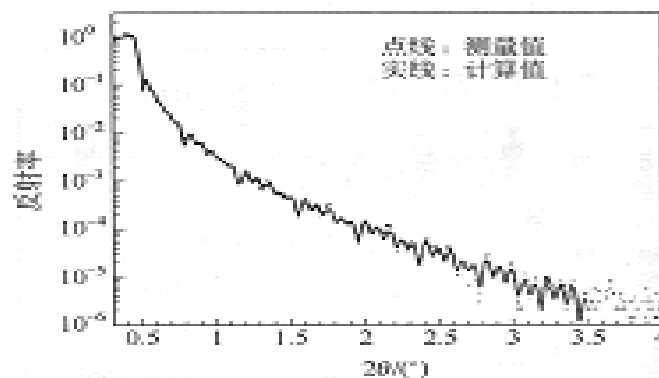


图 11-34 SiO<sub>2</sub>/Si 多层膜的 X 射线反射率曲线

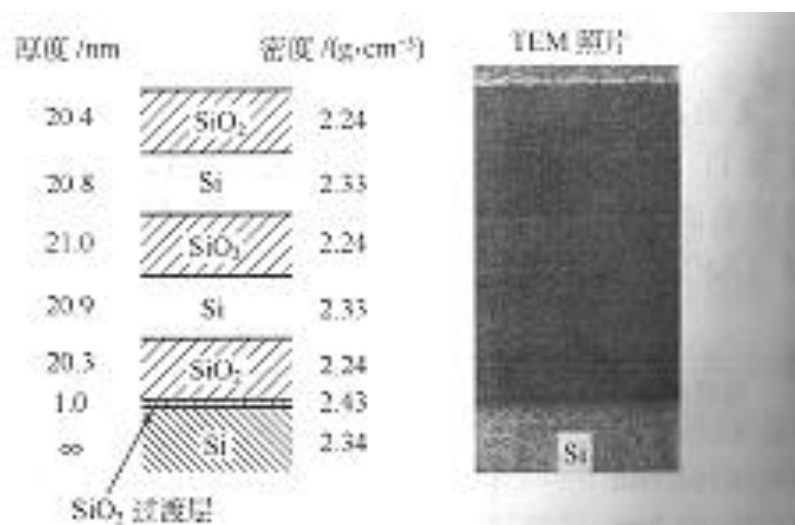


图 11-35 X 射线反射率的分析结果及多层膜剖面的 TEM 照片

## （二）薄膜材料中应力和弹性常数的测定

由于薄是粘附在衬底材料上的，因此必定存在着张应力或压应力，这些残余应力几乎会对薄膜的所有性质产生影响，如传输性质和磁性质等，因此必须了解这种影响，测定残余应力就是发必需的了。

对于薄膜、造成应力的原因有 3 个。（1）外延应力。源于衬底和薄膜间的点

陈失配，对于多晶体薄膜，就不存在外延关系。(2) 热应力。这是由衬底和薄膜间热膨胀系数的不同造成的。(3) 本征应力。这是在涂膜过程或涂薄膜以后，薄膜发生物理的、化学的或结构的变化，使薄膜尺度产生改变所致。本征应力的另一个来源是薄膜与环境的相互作用，如与吸附在膜表面的一些杂质原子的作用。

X 射线衍射测定残余应力的方法具有相选择性和非破坏性的特点，还可同时测定其力学的和微结构的状态。X 射线衍射方法还可以分为测单个方向应力的方法和测总体应力的方法，它们的共同基础是将衍射晶面作为应变的量测依据。许多方法都需要衍射面的弹性常数，许多实验已经发现，薄膜的弹性常数与块体的弹性是不同的，会出现所谓的“弹性反常”，将 X 射线衍射仪和张力仪相结合，有可能测定薄膜/衬底系统中衍射相的弹性常数（泊松比和杨氏模量）。

### 1. 测单个方向上应力的方法

此方法只测定方向 3 的应变  $\epsilon_{33}$ ，方向是薄膜的法线方向（方向关系见图 1-36）。依据线形弹性理论可以建立起  $\epsilon_{33}$  与其他方向上的应变的关系式。若晶体是各向同性的，而且在平面内的应变也是各向同性的，则对于晶体

$$\epsilon_{33} = -[2\nu/(1-\nu)]\epsilon_{\phi} \quad (11-16)$$

在此， $\nu$  是泊松比， $\epsilon_{\phi}$  是薄膜平面内任一方向上的应变。对于单晶体

$$\epsilon_{33} = -[(C_{31} + C_{32})/C_{33}]\epsilon_{\phi} \quad (11-17)$$

式中， $C_{ij}$  是弹性常数。测得  $\epsilon_{33}$  并已知  $\nu$  和  $C_{ij}$ ，则  $\epsilon_{\phi}$  即可算得。

### 2. 测总体应力的方法

对于多晶薄膜，有的方法就是  $\sin^2\psi$  法。角  $\phi$  为试样表面法线（即方向 3）与衍射平面法线（图 11-36 中的  $\epsilon$ 、 $\phi$ 、 $\psi$  方向）间的夹角，应力  $\alpha$  与  $\sin\psi$  间的关系式为



$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta_{hkl}}\right) = \frac{1}{2}S_2(\sigma \sin^2\varphi) + 2S_{1\sigma} + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta_0}\right) \quad (11-18)$$

式中,  $S_1$  和  $S_2$  为方向 1、2 的弹性常数,  $S_1 = -\nu/E$ ,  $(1/2) S_2 = (1+\nu)/E$ ,  $\nu$  为泊松比,  $E$  为杨氏模量。  $\theta_0$ ,  $\theta_{hkl}$  分别为无有应变的薄膜的 (hkl) 衍射的衍射角。改变  $\psi$  角, 可以得到对就的  $\theta_{hkl}$ , 作  $\ln(1/\sin\theta_{hkl})$  对  $\sin^2\Psi$  的图, 得一直线。从真斜率可以求得应力  $\alpha$ , 而从截距可得  $\theta_0$ , 进而求得无变进的点陈常数  $a_0$  与有应变时的点陈参数  $a_b$  作比较, 若  $a_0 < a_b$ , 表示结构具有空穴或较小的取代原子; 若  $a_0 > a_b$ , 则表示有大量的真隙原子或较大的取代原子和杂质。

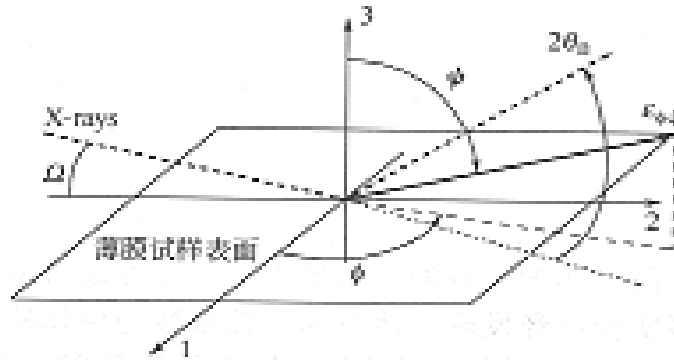


图 11-36 应力测量的参考坐标系

Goudeau 等曾经利用上述方法研究过一些用 PVD 法得到的金属薄膜。图 11-37 (a) 是金属铂膜 (厚 150nm) 的 (311) 和 (420) 两个衍射的不同  $\psi$  角时的衍射图。可以看到, 随着  $\psi$  的增加, 衍射峰的位置是向大  $\theta$  方向移动的。根据  $\theta$  角的位置和  $\psi$  角的关系可以作出  $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$  图, 见图 11-37 (b) 中直线的斜率和截距, 利用式 (11-18) 及有关公式可以求得应力  $\alpha$  和无应变时的点陈常数  $a_0$ 。Goudeau 等用此法求得的 Pt 和 Ag, Au 的残余应力和微结构参数列于表 11-8 中。可见, 应力是张应力, 但数值不大, 均小于 0.95GPa。除 Au, Pt 和 Ag 的  $a_0$  均不大于块体的  $a_{bulk}$ , 说明在点阵中存在空穴, 结果与晶粒间界弛豫模

型一致。但微畸变却比冷加工的块体材料要多好几倍。如涂膜速率加快，则可以减少微畸变的数量。如果粒子束中混有高能离子，则残余应力也会减少，如图 11-37 (b) 中由实心圆点组成的那条线，因斜率小， $\sigma$  也小了。从标准数据还可看到，对于 Ag 和 Au，涂膜速率加快，形成的晶粒尺寸 (CDD) 变大，但对于 Pt，正好相反。

杨于兴介绍过一种利用内标物进行校正薄膜应力分析法。何家文，李家宝等在应力测定技术方面也做过许多工作。

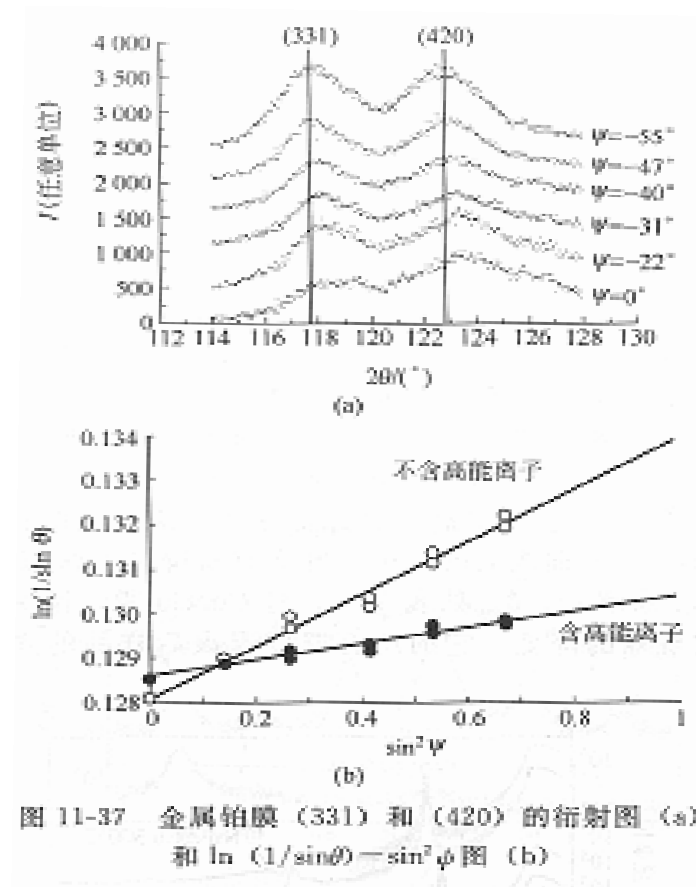


图 11-37 金属铂膜 (331) 和 (420) 的衍射图 (a) 和  $\ln(1/\sin\phi) - \sin^2\psi$  图 (b)

表 11-8 Pt, Ag 和 Au 的残余应力和结构参数

镀膜元素	衬底	厚度 /nm	镀膜速率 / (nm. s <sup>-1</sup> )	$\alpha$ / (GPa)	$a_0$ /nm	$a_{bulk}$ /nm	$\epsilon$ %	CDD/nm
Ag	单晶 Si	200	0. 1	0. 17	0. 4086	0. 4086	0. 07	37
			3	0. 13			0. 03	50
			4	0. 02			0. 01	152
Au	单晶 Si	150	0. 1	0. 04	0. 4088	0. 4079	0. 06	109
			0. 5	0			0. 04	121
			1. 5	0			0. 03	125
Pt	单晶 Si	150	0. 1	0. 23	0. 3920	0. 3924	0. 32	21
			0. 4	0. 59			0. 20	10
			0. 7	0. 85			0. 10	8

### 3. 薄膜中弹性常数的衍射测量法

薄膜中弹性常数的实质是晶粒内的泊松比和杨氏模量的测定。也是用的  $\sin^2 \psi$  法，就是研究  $\sin^2 \psi$  随施加负荷 (F) 的变化。具体做法请参考文献。

### (三) 金属多层膜巨磁阻和结构的关系

由磁性和非磁性薄膜组成的金属多层膜会因层间耦合而产生特殊的电性和磁性，如巨磁阻 (GMR) 现象。Hecker 等曾对两种有巨磁阻性能的多层膜 (Co/Cu 系和 Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Cu 系) 的结构巨磁阻的关系做过研究。

这两种多层膜的结构为： $30 \times [\text{Co} (2.2\text{nm}) + \text{Cu} (2.1\text{nm})] + \text{Co} (2.2\text{nm})$  和  $30 \times [\text{NiFe} (1.7\text{nm}) + \text{Cu} (2.1\text{nm})] + \text{NiFe} (1.7\text{nm})$ 。结构近似，每层厚度在 2nm 左右。通过改变退火温度 (150~500℃) 来改变层结构及 GMR。图 11-38 中为低角反向率图。两样品均只画了退火前和 300℃退火后试样的反射率曲线。在退火后样品的反射曲线上布格峰和 Kiessig 条纹都一直稳定存在，说明层结构还保存着。对 NiFe/Cu，300℃曲线上的布拉格峰高有所降低，这似乎可用界面粗糙参数  $\delta_{\text{RMS}}$

来解释。 $\delta_{\text{RMS}}$  见表 11-9。对 Co/Cu 膜，情况完全不同，不出现布拉格峰的降低。

它的所有温度退火后样品的 $\delta_{\text{RMS}}$  几乎保持不变。

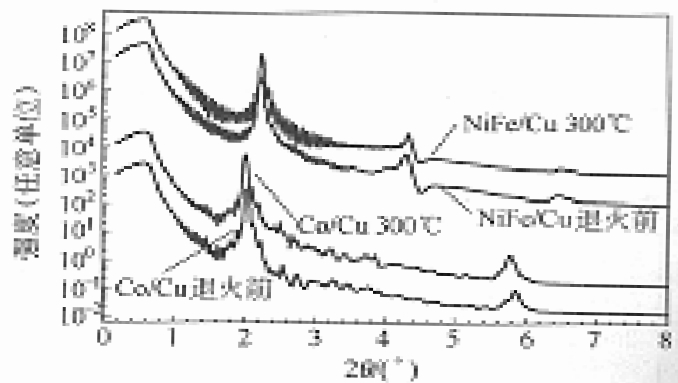


图 11-38 两样品的镜面反射率曲线

表 11-9 两样品 $\delta_{\text{RMS}}$  随温度的变化

样品	退 火 温 度					
	退火前	150°C	220°C	300°C	400°C	500°C
Co/Cu	0.50	0.45	0.45	0.45	0.50	0.50
NiFe/Cu	0.50	0.50	0.60	0.60	1.10	1.25

磁性测量发现，NiFe/Cu 和 Co/Cu 巨磁组的消失温度分别为 250°C 和 500°C。对前者，似可用表面粗糙度的增加来解释，但对后者却不能。对单层厚度为 100nm/200nm 的 NiFe/Cu 的 AES 研究表明，在温度升到 300°C 以后，出现了 Ni 进入 Cu 层和 Cu 进入 NiFe 层的双向扩散。因此可以认为，层间扩散也是造成布拉格峰降低及巨磁组消失的一种原因。

从 NiFe/Cu 的一般多晶体衍射图[图 11-39 (a)]上可看到，随着退火温度的提高，衍射峰的宽度减少，这表示晶粒在长大，缺陷密度在减少。利用衍射峰宽测算了垂直于膜面方向的晶粒尺寸，对退火前样品，约为 20nm，500°C 退火过

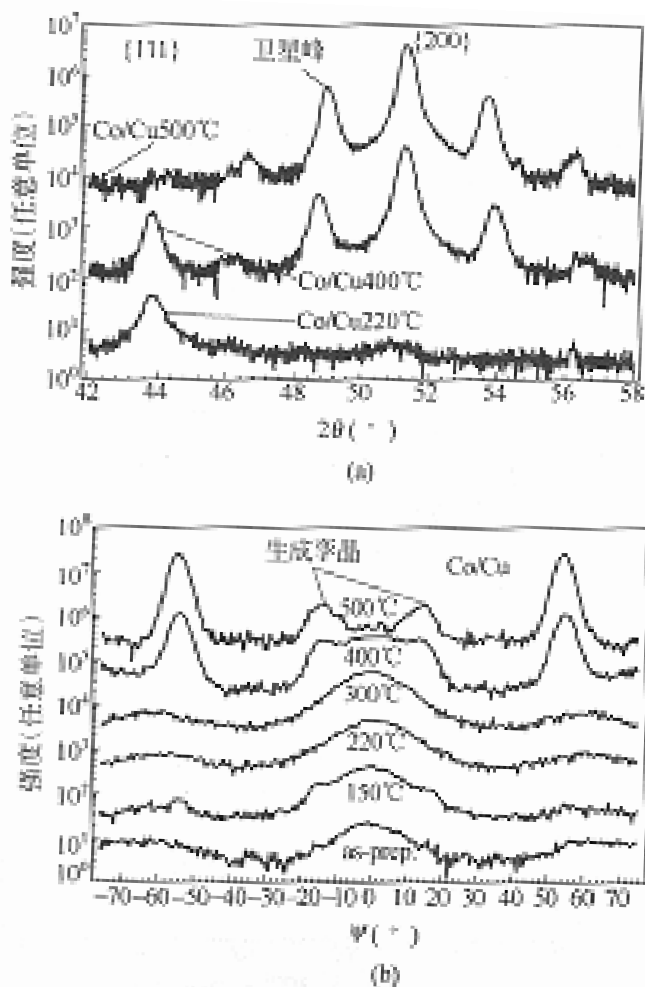


图 11-39 Co/Cu 样品的多晶衍射图 (a) 和 {111} 极图的剖面 (b)

的样品约为 40nm，这只是晶粒尺寸的下限。在 400°C 以上的衍射谱上，在 (200) 布拉格峰的旁边出现了很强的卫星峰，说明有相当一部分晶粒已长得很大，其尺寸已和层厚相近。

从衍射谱上还可发现随着退火温度的变化，薄膜的结构发生了明显的变化。对 Co/Cu 膜，在低温时，{111} 反射很强，而 {200} 反射很弱，这说明大量晶粒以 {111} 面与膜面平行，只有少数晶粒，以 {200} 面与膜面平行，是 {111} 织构。限着温度的升高，到 400°C，{200} 织构已超过 {111}，到 500°C，{200} 增强了，但 {111} 仍很强。从两种膜的 {111} 极图的剖面图可看出，对退火前样品，都只存在宽的  $\langle 111 \rangle$  丝织构。其峰宽  $FWHM_{\psi}$  对 Co/Cu 膜分别为 17° 和 21°。随着退为温

度的提高，对 NiFe/Cu，峰宽从  $21^\circ$  变到  $12^\circ$ ，同时变高。而 Co/Cu 情况相反，随退火温度提高，峰宽反而是越变越宽，如图 11-39 (b) 所示，到  $400^\circ\text{C}$ ，出现了孪晶，导致出现  $\langle 221 \rangle$  结构，在此，角度变量为  $\psi$ ，不是  $\theta$ 。CMR 性质是和结构有关的。 $\langle 111 \rangle$  结构的多层膜的 GMR 是小的，而  $\langle 100 \rangle$  结构会增加 GMR。

从图 11-39 (a) 还可发现，衍射峰的位置也随退火温度而变。这说明存在着应变、应力。仔细调整样品表面与入射平面间的倾角，用  $\sin^2\psi$  测定了应和。

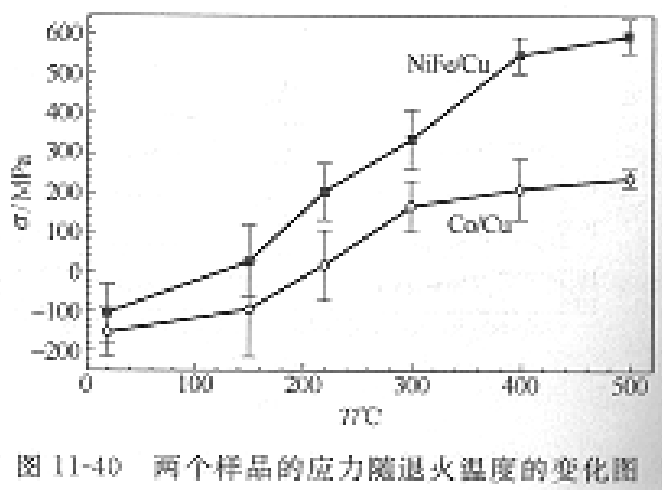


图 11-40 两个样品的应力随退火温度的变化图

设应力在平面内是各向同性的，铜的弹性常数  $E_{111}=165\text{GPa}$ ，泊松比  $\nu_{111}=0.30$ 。图 11-40 为应力随温度的变化图。退火前样品中存在的是压应力，退火温度提高，应力增加。NiFe/Cu 系比 Co/Cu 系有更大的应力。从图 11-39 的卫星峰可说明磁层中存在着张应变，铜层中存在压力变。热处理会对整个多膜增加一种张应变，这种应变可以使得层间裂开。而不同的层的性质不同，故裂开的温度，GMR 消失的临界温度就不同，但 GMR 消失时的应力值是大致相当的，这可以从图 11-40 中看到，Co/Cu 和 NiFe/Cu 的临界温度分别约为  $500^\circ\text{C}$  和  $250^\circ\text{C}$ ，对应的应力，在  $220\sim\text{GPa}$  之间。

## 六、石油和化学工业

石油和化学工业是当今人类生活中不可或缺的，在衣食住行中没有一样是可

以离开它的。石油和化学工业的高速、有效的发展，离不开催化的作用，因而对于催化作用的研究是化学、化工领域的一个最重要的研究领域，投入的人力、物力和资金是十分可观的。

### (一) NiO 在分子筛 NaY 笼中的分散

常将金属氧化物分散在分子筛的笼中作为催化剂。黄伟等研究过用不同的原料、不同的分散方式将 NiO 分散在分子筛 NaY 笼中的分散状态。使用的原料有 NiO 和灼烧后能分解成 NiO 的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (NN) 两种，分散方法有混合研磨和浸渍法。浸渍法又是将按需要的 NiO 量换算出 NN 的量溶解在水中，加入需要的 NaY，混合均匀，使充分吸附，然后在 110°C 烘干以得样品。各种条件下制得的样品的 X 射线分析结果列入表 11-10

表 11-10 X 射线多晶体衍射分析各种条件下制得样品的结果

被分散原料	分散方式	NiO 的配制 百分比	分析得 物相	NiO 的分散 情况
NiO	机械混合，110°C 烘干	2%	NaY+NiO	不分散
		6%	NaY+NiO	不分散
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	机械混合，110°C 烘干	2%	NaY	高分散
		6%	NaY	高分散
		10%	NaY	高分散
	浸渍，110°C 烘干	2%	NaY	高分散
		6%	NaY	高分散
		10%	NaY	高分散
浸渍或机械混合，烘干，650°C 灼烧	2%	NaY	高分散	
	6%	NaY+NiO	部分高分散	

从表中的结果可见，直接以 NiO 为原料，对于经过充分研磨或研磨后再加高温（650°C）灼烧的样品，灼烧前后之衍射谱，几乎完全一样，峰高不变，说明研磨、灼烧都不能使 NiO 分散到 NaY 孔中，而是仍以 NiO 物相独立存在，但如原料改为硝酸镍，情况就完全不同了，不论含量为 2%、6%，甚至高达 10%，不论是

机械混合还是浸渍，烘干后产品的 XPD 谱中均没有发现任何含镍应物相，既无硝酸镍，也无氧化镍，是纯 NaY 的衍射谱，说明硝酸镍被完全分散到 NaY 的笼中，不以独立物相存在。经高温灼烧，镍应分散为氧化镍。对含量 2% 的样品，不论是机械混合还是浸渍，依旧只检出 NaY，不见任何含镍物相，说明生成的 NiO 仍高分散在 NaY 的笼中，对含量为 6% 的样品，也不管是机械混合还是浸渍，在 X 射线谱中除能检出 NaY 外，还能检出 NiO 含量的原料为 NiO 的衍射谱比较，氧化镍的衍射高约为后者的一半，这说明独立氧化镍的含量在前者中只有后者中的一半，还有一半依然是高分散在 NaY 的笼中。

## (二) 分子筛中模板分子位置和构象的测定

现在大量用作催化剂和吸附剂的分子筛已不是天然沸石，而是人工合成的。在合成中，常常使用模板剂（常为有机分子）。最终形成的分子筛中孔的结构是由模板剂的结构决定的。为了合成有特定尺寸和形状通道或孔（笼）的新型沸石骨架，了解沸石结构与模板分子结构之间的关系，就成为有目的设计的基础，就不仅需要测定出分子筛的晶体结构，还需确定模板分子在其中的位置及形状（构象）。已经知道，分子筛常常以微晶存在，因此不能以单衍射法来测定其晶体结构，需要依靠多晶体衍射来测其结构，是一件难事。现在要测定位于其孔中的模板分子的结构和形状，当然更难了，因为这些又小且轻的分子对衍射谱的影响是较小的，会被掩盖，不易分析。

Andrews 等利用 X 射线多晶体衍射并结合分子模拟方法，成功地测定了两种模板分子  $[((C_6H_6)CH_2)_2N(CH_3)_2]^+$  (DBDM) 和象。EU-1 具有 10T 环的主通道，通过 12T 环与侧笼相连，如图 11-41 中灰色的区域所示。首先通过分子力学计算出模板分子在 EU-1 中的位置及构象，模板分子是在侧笼中（图 11-41）。



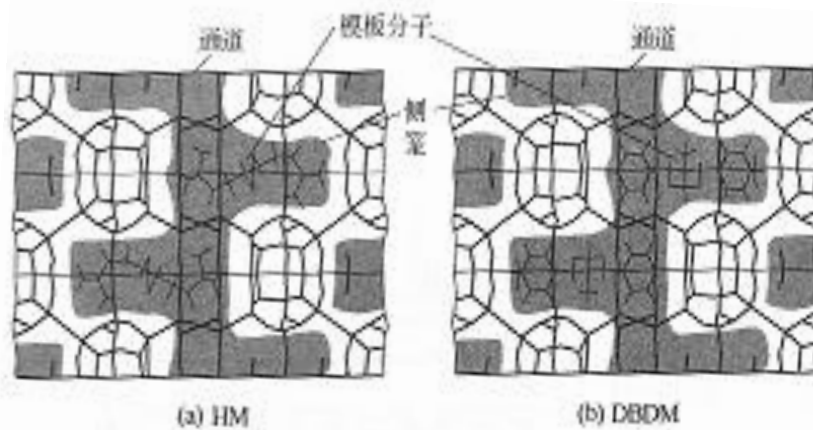


图 11-41 分子模拟得的模板分子位置

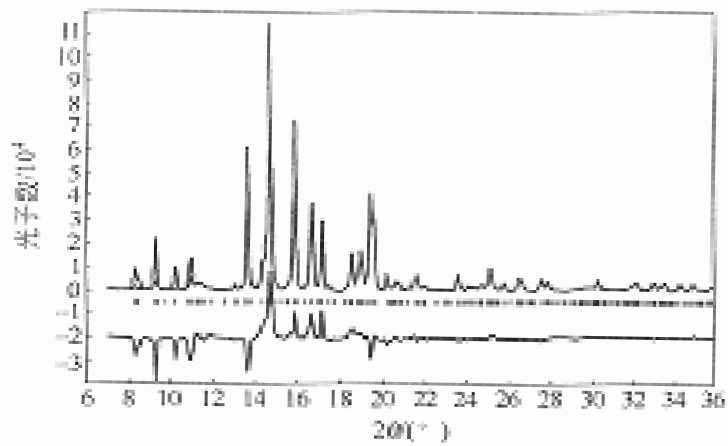
两个样品的 X 射线多晶体衍射实验是在英国 SRS 同步辐射 9.1 实验站做的，试样装在毛细管中，用的是 D-B 衍射几何。图 11-42 (a) 中的点线为 EU-1 (HM) 的实验谱，实线是按 EU-1 (不包含模板分子) 进行拟合的谱，所用 EU-1 的各结构参数选自文献。精修中加了一个软约束，令 T 原子周围键间角为  $109.5^\circ$ ，T-O 键长为  $1.60 \text{ \AA}$ 。下面为其差谱，相差颇大，这因拟合时未加入模板分子所致，故此差值反映的是模板分子 HM 对衍射作出的贡献。对含模板分子样品，以分子模拟所得为初始结构作 Rietveld 精修。对两种模板分子的实验谱，精修后的谱及差谱分别示于图 11-42 (b)、(c) 中，符合情况良好。

精修所得结果显示，模板分子均是位于侧笼中，其构型与分子模拟所得相差不远，见图 11-43 (a)、(b)。上为理论构象，下为精修后的要求，在对 HM 拟合时得不到收敛。经研究，这是因为侧笼对称性的要求，HM 在其中的构象是四重简并的，出现了圆筒形电子密度，故在精修中，每个原子位置的占有率只有 1/4。

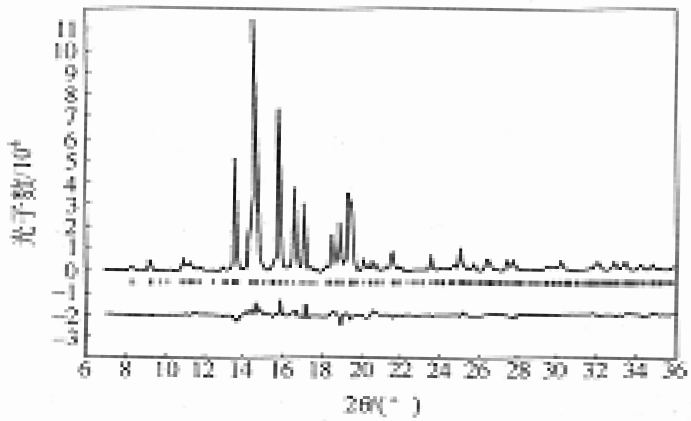
### (三) 多孔材料孔内相转变的研究

多孔材料在一些基本的科学研究和一些技术应用中都有着重要的作用。多孔材料对进入其孔中的第二种材料有很大的影响，这一方面是因为孔的尺寸限制了孔内物质的粒度；另一方面是因为极大的孔的内表面和进入孔内物质的强的

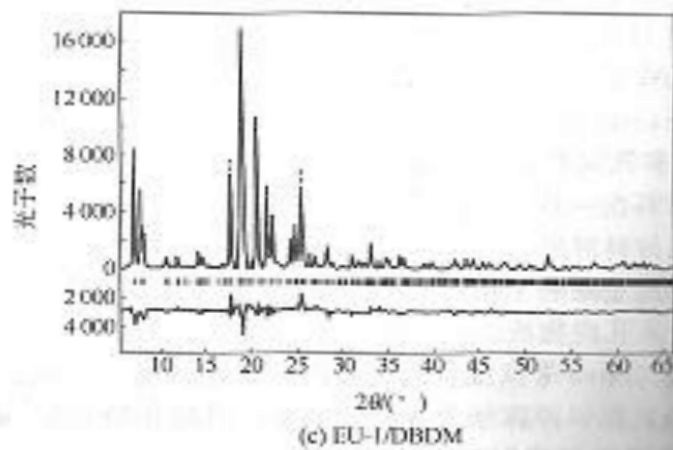
相互作用，使孔内物质有些性质会和块体时不同。Silva 等就报告过这方面的研



(a) Eu-1/HM, Eu-1 拟合



(b) EU-1/HM



(c) EU-1/DBDM

图 11-42 实验和拟合谱

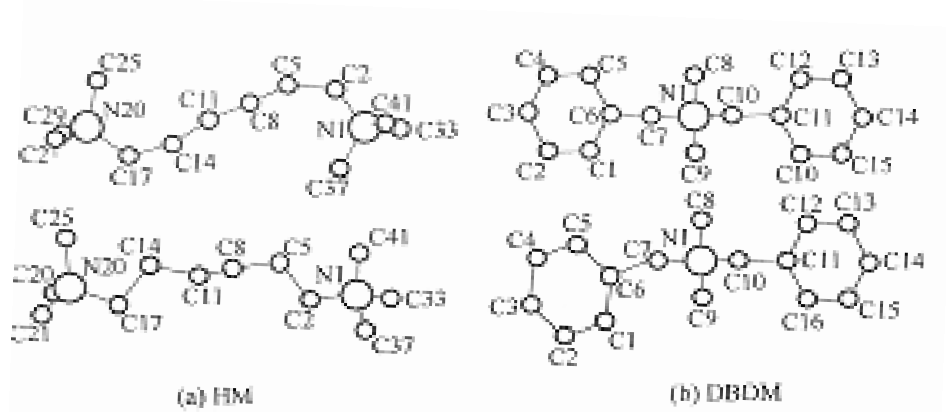


图 11-43 构象对比

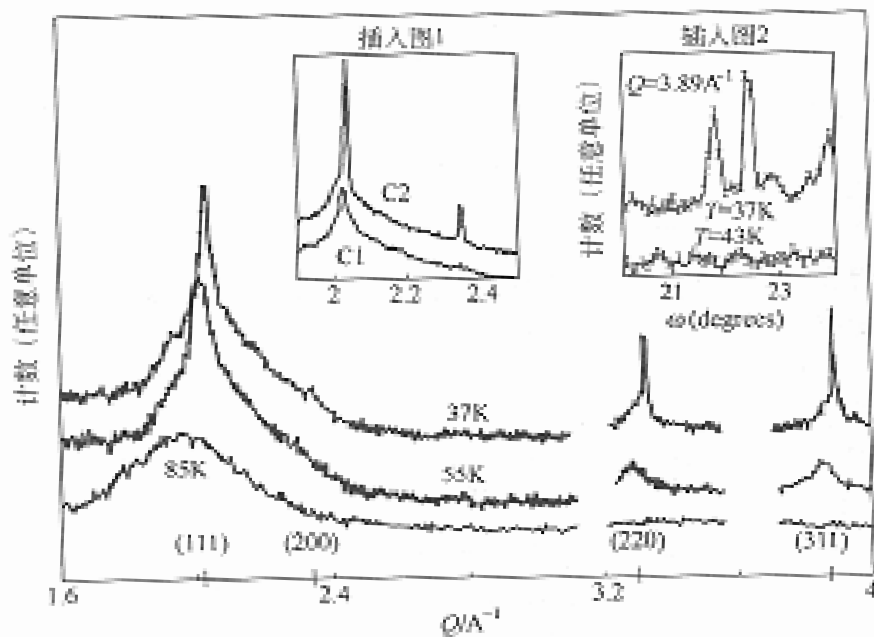


图 11-44 Ar 在 Vycor 中的衍射图

究情况。他们研究和比较了氩 (Ar) 在一种牌号为 Vycor 的多孔玻璃和牌号为 Britesorb 的凝胶-溶胶玻璃中的情况。两种玻璃在结构上是相似的。图 11-14 为 Ar 在 Vycor 中的衍射图。85K 高于 Ar 的熔化温度，因此孔内的 Ar 是液体状态，衍射图就是一个包。温度降到 55K，出现了衍射峰，说明孔中有了晶体。从对衍射谱分析得出，其中的氩是畸变的六方密堆积 (DHCP)。Q 在 2.0 左右的衍射峰为(111)衍射, 这与氩在 Vycor 中的结构是一样的。进一步冷却至 37K，出现了一个很窄的衍射峰，重叠在 (111) 的位置上，同时在靠近  $Q=2.4$  外还出现一个小峰。插入图 1 中为两次热循环的结果，第一次热循环后，变化不大，仍为

DHCP 结构，而第二次热循环后，衍射峰变尖，且出现新的峰，经分析，是 FCC 结构。这一相变是出乎意料的。因为 Ar 如不在多孔材料中，冷却到这一温度不出现此相变。

Ar 在 Britesorb 中的衍射图示于图 11-45。在高温 84K 和 60K 时的衍射图与 Ar 在 Vycor 中的基本相同。令人惊奇的是低温时（4K 和 37K）两者完全不同，在此，只有一个极小的衍射峰，这说明在此温度发生了相变，但此相为和在 Vycor 中不同，不是 FCC 结构。而且，新相的量很少，晶相几乎消失了。然而，在高 Q 段的本底是和 DHCP 结构相似的，这说明在探测，存在着 Ar，其量没有减少。但在衍射线上不存在衍射包，说明 Ar 不以液态或玻璃态存在于孔中，这只能用 Ar 已从微孔迁移到玻璃微粒的表面，故只有散射本底。衍射曲线上一个小结构峰是由孔中的残留 Ar 形成的。

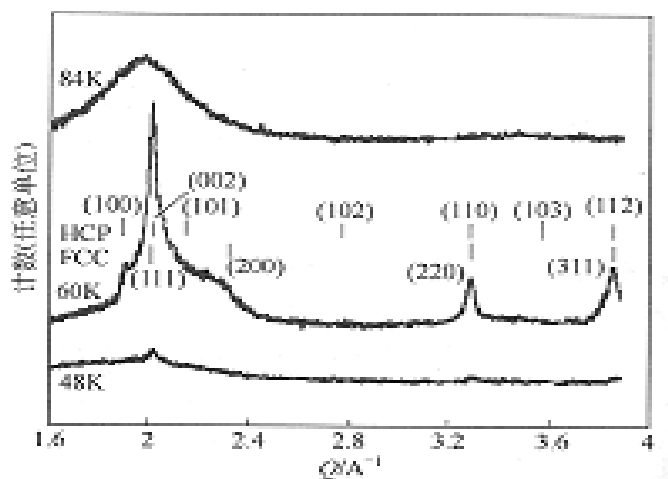


图 11-45 不同温度下 Ar 在 Britesorb 中的衍射图

Vycor 和 Britesorb 是两种相似的玻璃，Ar 在其中低温行为的差别是很耐人寻味的。两者做实验的试样有一个差别，Vycor 是整块的玻璃，而 Britesorb 是由尺寸为  $11\mu\text{m}$  的粉末压出来的，这一差别会有影响吗？将整块的 Vycor 试样粉碎成和 Britesorb 相似尺寸的粒子，进行同样的实验，衍射图列于图 11-46。此

图 11-45 极其相似，这说明玻璃粒子的尺寸对 Ar 在其中的低温相态也是有影响的。

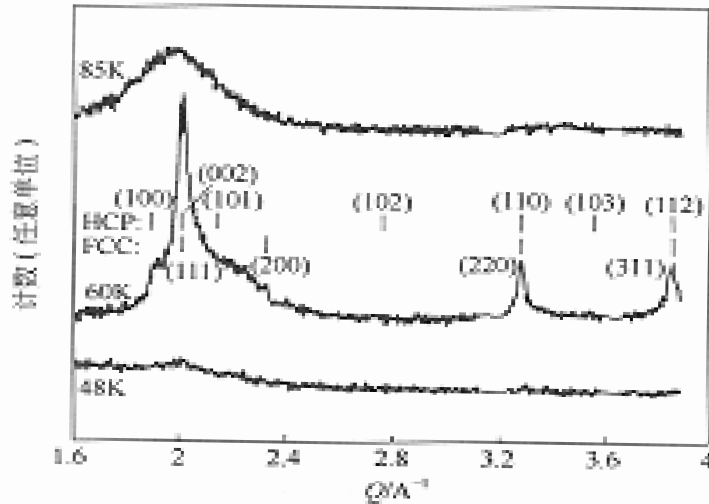


图 11-46 不同温度下 Ar 在粉碎的 Vycor 中的衍射图

#### (四) 超细 Ni-B 非晶催化剂的热稳定性

具有超细颗粒的催化一般较大颗粒催化剂有较高的活性。但是，由于是超细，又非晶，这是一种介稳状态，有向晶体转变的倾向，对其热稳定性的研究是能否最大效率地合理使用此类催化剂所必需的。马礼敦等研究了一种  $\text{Ni}_2\text{B}$  超细非晶催化剂的热稳定性。试样是在无水乙醇， $25^\circ\text{C}$  用  $\text{KBH}_4$  还原乙酸镍得到的。DSC 图[图 11-47 (a)]显示其上共有 3 个放热峰，分别位于  $144^\circ\text{C}$ ， $253^\circ\text{C}$  和  $341^\circ\text{C}$ 。据此选择了 5 个试样退火的样品发生了相变，有金属 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{B}$  生成。 $250^\circ\text{C}$  退火样品的相组成仍为 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{B}$  的量都有增加，是非晶 Ni-B 在继续转化为晶态。 $350^\circ\text{C}$  退火样品的组成比较复杂， $\text{Ni}_3\text{B}$  虽仍存在，但其量比  $250^\circ\text{C}$  时减少了，而 Ni 的量却增加了，说明  $\text{Ni}_3\text{B}$  转化为 Ni。此外，在  $2\theta$  为  $39.16^\circ$  和  $41.58^\circ$  外另有 2 个小峰，无法确认其归属，说明存在另一中间相。 $500^\circ\text{C}$  退火样品组成变简单了，中间相和  $\text{Ni}_3\text{B}$  全部转化为 Ni，但在低角出现 2 个小峰，经鉴定与  $\text{B}_2\text{O}_3$  相

符。据此结果，此催化剂的使用温度不应高于 140℃。

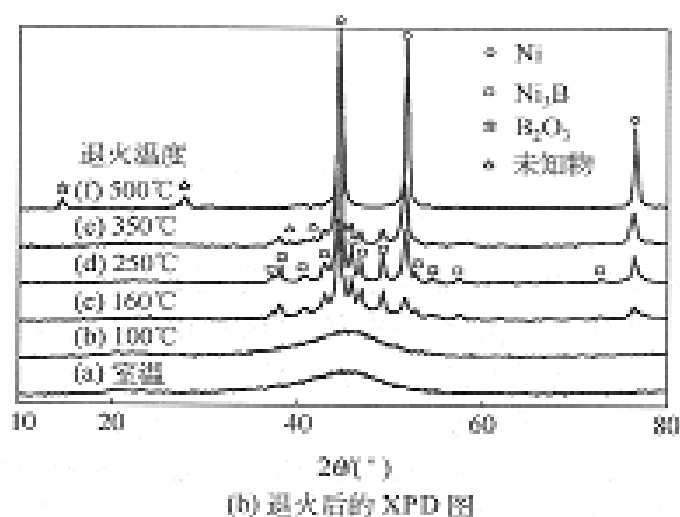
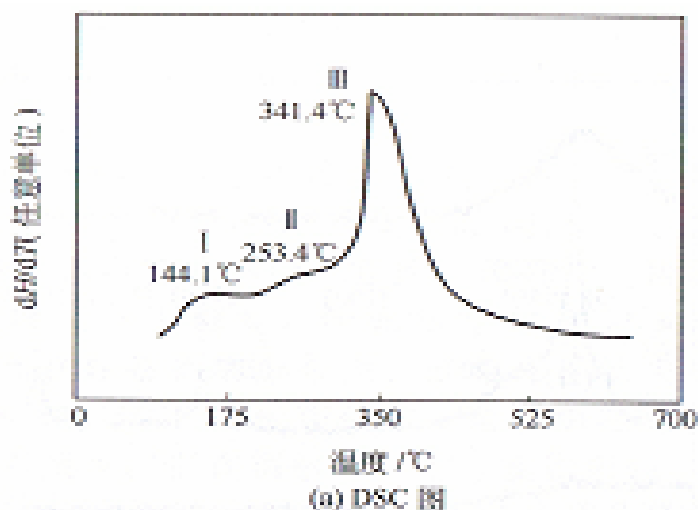


图 11-47 超细 Ni-B 催化剂

### (五) 高聚物结构及其与性能的关系

石油对于人类之重要除提炼各种油品，作为能源使用以外，就是为人类提供各种高聚物。高聚物材料不像陶瓷和金属有着悠久的历史，它的历史不过百年，但今日人之衣食住行没有一项离得开它，其重要性毫不亚于陶瓷与金属。高聚物又名大分子化合物，就由于它的分子很大，是一根长长的柔软碳链。这些碳链盘绕缠结，似乎无规则可言。实际上其中存在着结晶区，晶区和非晶区共存。这种晶区怎样的？又是怎样形成的？其中奥妙，至今仍未完全获得统一认识。而各种高聚物制品的性能又与其结构密切相关，因而研究高聚物结构就成为获得优良性

能的高聚物产品及发燕尾服高聚物产业的基础。要研究其结构，少不了要用 X 射线技术，小角和大角的 X 射线衍射及散射是主要的研究工具。2003 年，胡家聪编著的《高分子 X 射线学》，莫志深、张宏放编著的《晶态聚合物结构和 X 射线衍射》两书相继由科学出版社出版，其中系统地叙述了高聚物的各种结构模型及 X 射线研究方法，可以参考。在此只举一个简单的例子以见一斑。

聚酰饮料瓶中原料之一为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。过去为了承压，可乐饮料瓶的底是做成半圆型的，外套一个壳子，以便安放。为了节省原材料及成本，现在做成单层的五爪瓶，这就带来能否长时间承压的问题，需要了解使用不同性能参数材料制成的瓶子，在瓶子不同部位的结构参数。孟家明等就对两种不同黏度 ( $[\eta]=0.849\text{dl/g}$  和  $0.861\text{dl/g}$ ) 的聚酯切片做成的饮料瓶进行过结构研究。使用转靶衍射仪，用 Scherrer 公式求晶粒尺寸  $[R_{hkl}]$ 。图 11-48 中为两种聚酯切片及压成瓶坯后的衍射曲线。从图 11-48 (a) 可见，两种原料虽黏度不同，但结构相近，#1 的衍射较尖窄，说明结晶较好。从图 11-48 (b) 可见，注射成型得到的瓶坯为非晶态。

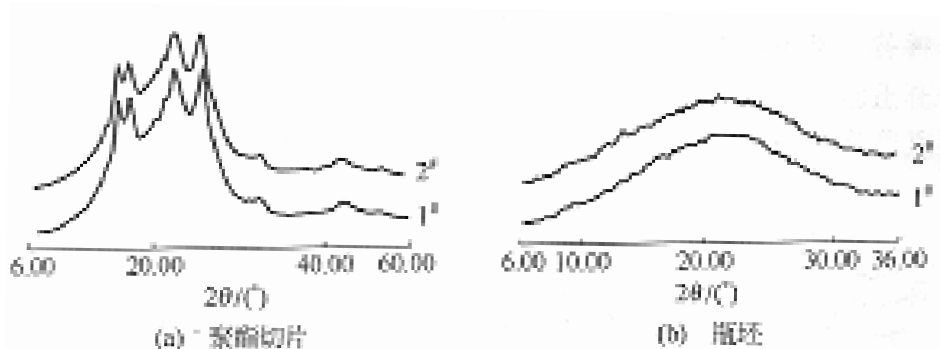


图 11-48 X 射线衍射图

瓶坯经纵向拉伸及横向吹胀而得到瓶子。对瓶壁分别使用透射法和反射法，从纵向和横向做了 X 射线扫描，所得衍射图见图 11-49。在图 11-49 (a)、(b) 上，衍射峰位于  $2\theta = 25.5^\circ$  处，为 PET 的 (100) 衍射，此峰强度大，说明 PET

中的苯环平面平行于瓶壁表面。而在图 11-49 (c) 上有两个衍射峰分别位于  $2\theta = 17.5^\circ$  及  $42.9^\circ$  处, 为 PET 的 (010) 和  $(\bar{1}05)$  衍射, 说明瓶壁是双轴取向的。对五爪形瓶底, 瓶底 (D) 和凹槽 (C) 处的拉伸是不同的分别作了衍射, 见图 11-50 中的衍射图。从图中看出, 不同部位的衍射图是有一定差别的, 说明拉伸和结晶情况有差别。不同牌号原料之间也有差别但不大。从测得的结晶度看, 瓶底自中心向外, 结晶度是逐渐加大的。还对 (100), (010),  $(\bar{1}05)$  三个晶面

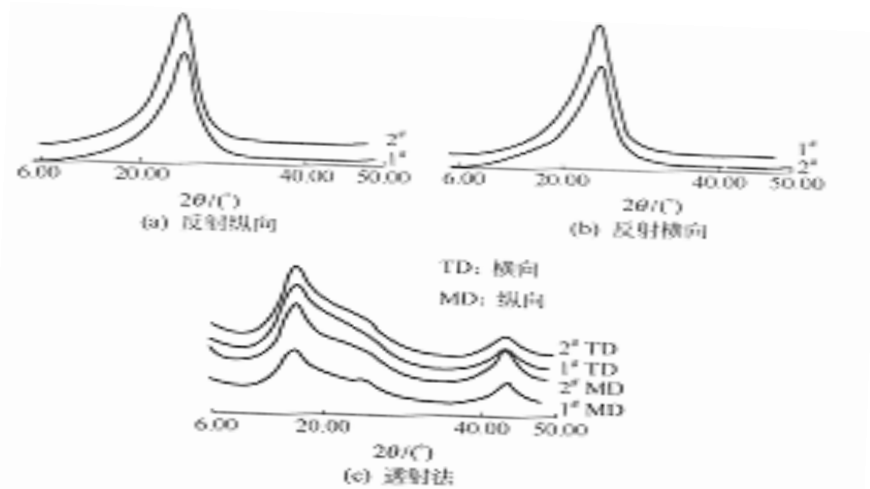


图 11-49 瓶壁的 X 射衍射图

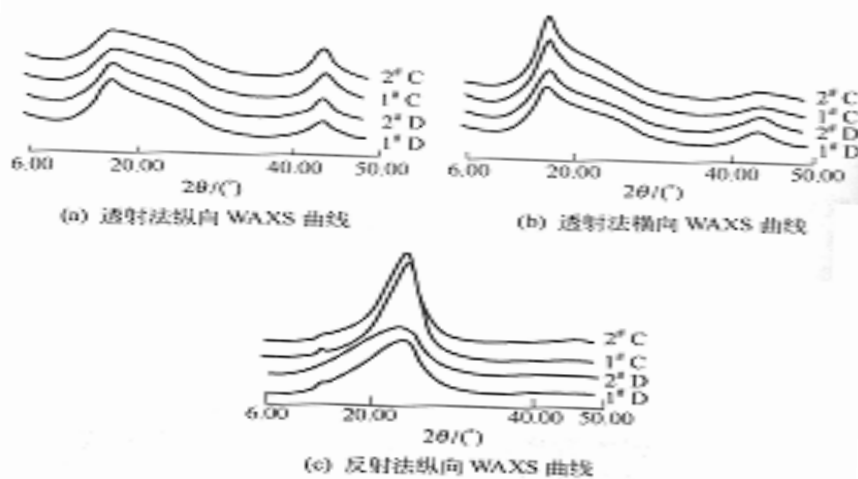


图 11-50 瓶底的 X 射线衍射图

用纤维样品作了  $\phi$  扫描, 对不同衍射, 不同部位都是有差别的, 说明织构不同。

计算得到的取向指数见表 11-11。

表 11-11 PET 瓶的取向指数



样品	1 <sup>3</sup> B	2 <sup>3</sup> B	1 <sup>3</sup> D	2 <sup>3</sup> D	1 <sup>3</sup> C	2 <sup>3</sup> C
(100)	0. 699	0. 890				
(010)	0. 529	0. 812	0. 458	0. 592	0. 586	0. 583
( $\bar{1}05$ )	0. 801	0. 808	0. 460	0. 742	0. 781	0. 776

## 七 超导与陶瓷工业

陶瓷是从史前先民一直使用到现在的材料,是人们生活离不开的材料。当前,它的应用领域已大大超出制作日用器的范畴,各种功能陶瓷(高温超导,光电与压电,耐热与隔热等)的优良性能正在造福人类。X射线多晶体衍射在超导体与陶瓷的研究、制造中有着重要的作用。

### (一) 固相反应历程

曾有一些人进行过研究,提出过不尽相同的反应历程。Holland 等认为用硝酸盐作原料,在 750℃ 以上反应时会生成中间物  $BaCuO_2$  和  $Y_2BaCuO_5$ ,若在 750℃ 以上则不会。杨君川等提出了两步反应机构。黄爱琴等提出的是三步反应机构。而 Fukunaga 等提出了一个四步反应机构。马礼郭等也研究过这一反应。他们是以氧化物和碳酸钡为原料。设计了两种热处理过程:一是升温过程(750~950℃),将按化学计量比配压制成的圆片送入 750℃ 的马费炉中,然后从 750℃ 升温至 950℃。在 750℃, 820℃, 950℃ 取样作 X 射线多晶衍射分析,衍射图见图 11-51。

二是定温过程。将圆片直接送入 950℃ 的炉中灼烧,炉温保持不变,在灼烧不同的时间(0.5h, 1.0h, 2.0h, 4.0h, 7.0h) 取样分析。衍射图略。

这些谱的物相定性分析结果列入表 11-12 中。

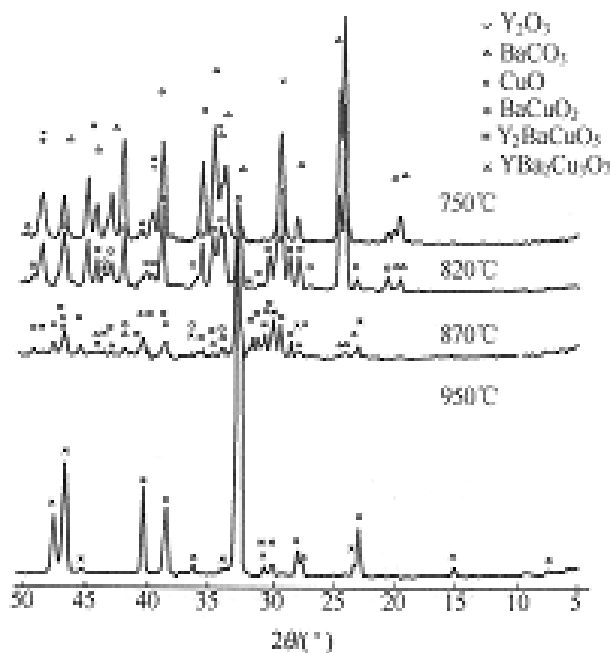
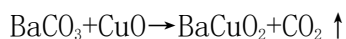


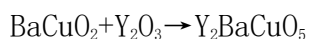
图 11-51 升温灼烧过程的 X 射线衍射图

表 11-12 反应过程中各试样的 XPD 分析结果

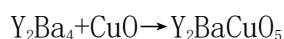
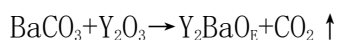
过程	采样温度或时间	分析结果	注释
升温	750℃	各原料 (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BaCO <sub>3</sub> +CuO)	尚无反应
	820℃	各原料+BaCuO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	有一点 YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> 的最强峰
	870℃	各原料 +BaCuO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> +YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	原料极少, 中间产物量已减少最终产物为主相
	950℃	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	原料已不见, 中间产物极少
定温	0.5h	各原料 +BaCuO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> +YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	原料产物还不多
	1.0h	各原料+BaCuO <sub>2</sub> + Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> + YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> +Y <sub>2</sub> BaO <sub>4</sub>	原料已不多, 新相 Y <sub>2</sub> BaO <sub>4</sub> 的峰强度较另二中间相更强
	2.0h	各原料+BaCuO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> + YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> +Y <sub>2</sub> BaO <sub>4</sub>	原料极少, Y <sub>2</sub> BaO <sub>4</sub> 开始减少, 另二中间相峰强未明显变化
	4.0h	BaCuO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> + YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> BaO <sub>4</sub> 已消失
	7.0h	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	反应完全

从以上的分析结果推得升温灼烧过程的反应历程 (1) 为





而对于定于定温灼烧过程，除存在上一历程外，还存在下一历程（II）：



仔细分析可以发现，对于定温灼烧过程，这两个历程不是平行的，而是历程（I）先开始，以后开始历程（II），但历程（II）速度较快，先于历程（I）结束，在历程（II）结束后历程（I）还进行了一段时间。

## （二）不同掺杂元素对 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 超导电性的影响

对氧化物陶瓷做元素掺杂或替换会对超导电性产生颇大的影响。吴小山等从掺杂对  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (LSCO) 的晶体结构及微结构的影响来探讨微结构与超导电性间可能的关系。他们以 LSCO 为母体，掺以不同比例的 Zn、Ni、Mg，固相反应烧成后，收集 X 射线多晶体衍射谱 [0.02/步, 2S/步,  $20^\circ \sim 110^\circ$  ( $2\theta$ ) ]。用 Si 粉和  $\text{CaF}_2$  粉作谱校正。用 Rietveld 法做精修，程序为 DBW9411，峰开函数为 PV 函数，LSCO 的结构参数作为初结构数据，求得晶胞参数、原子坐标和峰形参数，进一步求得微应变  $\delta$ 。拟合结果的 R 因子在下列范围： $R_{wp} = (7 \sim 10)\%$ ， $R_p = (5 \sim 7)\%$ 。表 11-13 为掺不同浓度 Zn 的各样品的结果。掺 Ni、Mg 各样的拟合结果见文献[46]。

表 11-13 掺不同浓度 Zn 的 LSCO 的各种参数

x	0. 0	0. 05	0. 10	0. 20	0. 30
S. G.	14/mmm	14/mmm	14/mmm	Bmab	Bmab

a/nm	0. 377980 (2)	0. 377750 (1)	0. 379320 (1)	0. 537080(2)	0. 536369(1)
b/nm				0. 538038(2)	0. 539320(1)
c/nm	1. 324520 (6)	1. 319420 (4)	1. 311470 (5)	1. 315731(6)	1. 30635 (3)
Y <sub>1a</sub> /sr				0. 0057 (7)	0. 138 (5)
Z <sub>1a</sub> /sr	0. 3611 (5)	0. 3612 (7)	0. 3614 (4)	0. 3604 (6)	0. 3615 (3)
Z <sub>o</sub> (1)				0. 0024 (18)	0. 0135 (15)
Y <sub>o</sub> (2)				-0. 0054(11)	-0. 0196(21)
Z <sub>o</sub> (2)	0. 1835(17)	0. 1903(12)	0. 1802(18)	0. 1768(23)	0. 2035(19)
u	-0. 064(1)	-0. 0054(9)	-0. 006(1)	-0. 006(2)	-0. 0092(1)
v	0. 075(2)	0. 0124(9)	0. 031(1)	0. 020(2)	0. 104(2)
w	0. 0032(3)	0. 0115(2)	0. 0106(3)	0. 0127(3)	-0. 0006(3)
$\delta$ /%	0. 233(2)	0. 110(6)	0. 208(5)	0. 0148(5) $\delta$	0. 267(4)

从表中数据可见：

- ① Zn 掺量达到 0.2 时会从四方相变为正交相。而掺 Ni 和 Mg，浓度至 0.3 都不会引起相变。
- ② 晶格常数 c 随掺杂量而变化。对掺 Zn，在相区内 c 值是单调下降。在两个不同相区的平均变化率是不同的，分别约为 0.13nm/mol 和 0.08nm/mol。对掺 Mg，是下降、跳高（掺量为 0.2），又下降的过程。吴小山等认为这可能存在未被探知的相变或掺杂原子与铜原子在尺寸和电负性上有较大差别，导致原子发生较大位移、造成较大应变所致。这从 La 的坐标的变化及应变  $\delta$  的上升得到旁证。
- ③ 从表中所到微应变的数据看，对掺 Zn，在 y 为 0.20 处发生跳变，这应该是发生相变使应力释放的结果。而对掺 Mg，在 y=0.20 处的确良应力加大可用原子位置的较大位移来解释。将以上的结构和微应变的变化关系联系到各试样的超导电性数据，吴小山等认为，非磁性金属锌、镁的掺入比磁性金属 Ni 的掺入对 LSCO 的超导电性有更强的抑制作用，可能与晶格微应变的变化有关。

### (三) 短碳纤维增韧石英复合材料制备条件的研究

石英玻璃 ( $\text{SiO}_2$ ) 具有良好的抗烧蚀性能, 但其性能脆, 限制了使用。将它与纤维或晶须等复合, 则可以改善韧性, 可在航天器的抗烧蚀端头、翼前缘等部件获得应用。曹俊等利用 X 射线衍射技术研究了用短碳纤维来增韧石英复合材料的制备条件。对于这种材料, 要求石不结晶, 而且有较高的致密度。他们的制备流程是将短碳纤维首先均匀分散到硅溶胶中, 在烘干研细后再在  $1400^\circ\text{C}$  烧结, 并保温 30min, 热压压强是 20Mpa。他们发现, 不同的烧结气氛对产品很大影响。图 11-52 (a) 中为在  $\text{CO}/\text{N}_2$  气氛中, 不同烧结温度下产品的 XPD 图。在  $1350^\circ\text{C}$  和  $1400^\circ\text{C}$  都未出现结晶, 而到  $1450^\circ\text{C}$  出现了  $\alpha$ -方石英结晶。图 11-52 (b) 中为在空气烧结的 XPD 图,  $1350^\circ\text{C}$  时散射峰已开始尖化, 到  $1400^\circ\text{C}$  时已有大量明显  $\alpha$ -方石英的衍射峰, 故应采用  $\text{CO}/\text{N}_2$  气氛。另外, 若温度低于  $1400^\circ\text{C}$ , 致密度就不好, 故确定为  $1400^\circ\text{C}$ 。

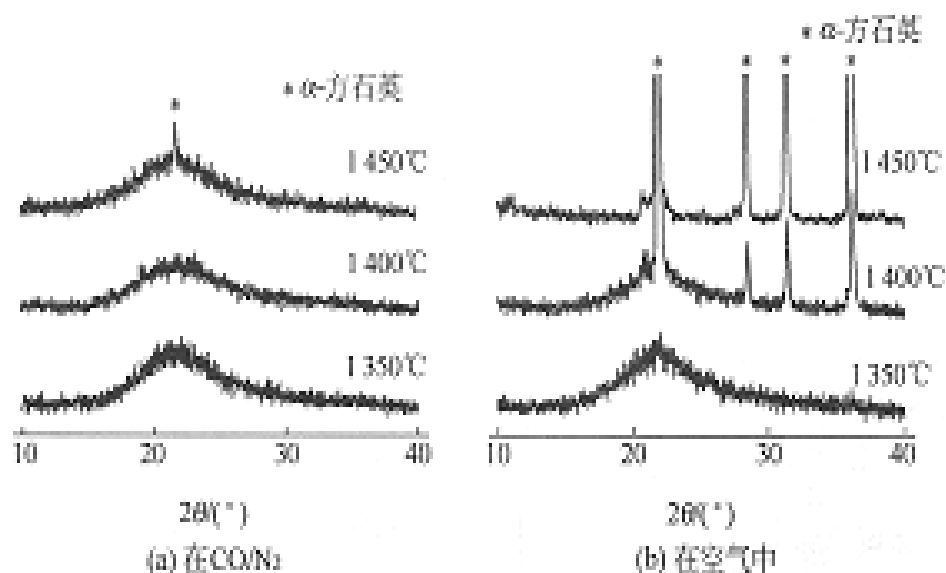


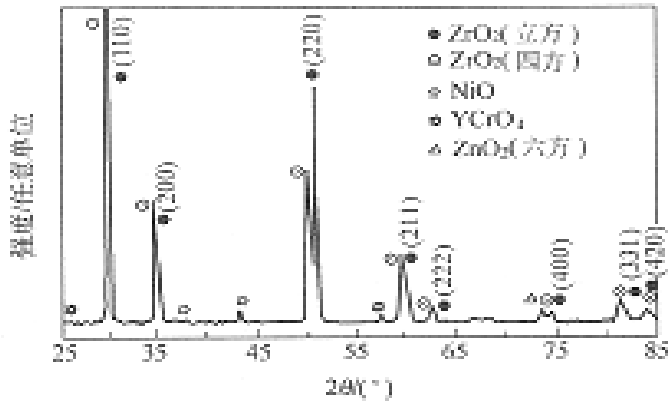
图 11-52 X 射线衍射图

### (四) 激光熔敷氧化镉热障涂层的微观结构

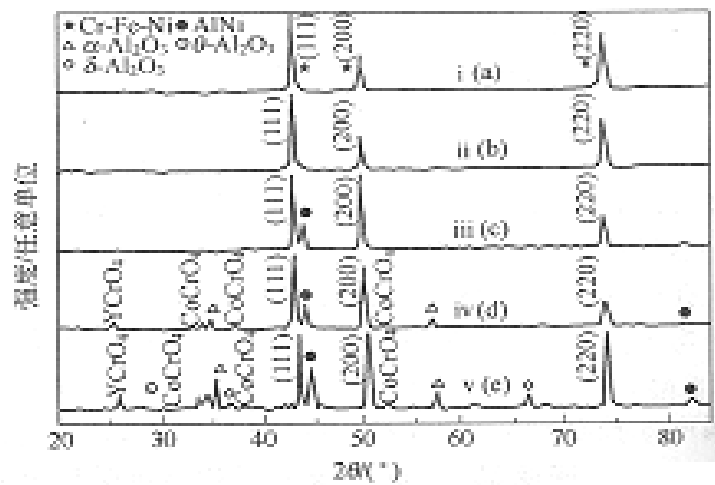
高阳等用 XPD 等技术研究了激光敷光熔氧化镉热障涂层的微观结构。所谓激

光熔敷，是将高功率激光在物件表面扫描，激光照到处，物件会局部融化，激光过后会迅速冷却而重结晶。这样会改变表面的结构组成，从而改变其性能。热障涂层一般由 6%~8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分稳定的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷层和 MCrAlY (M: Ni, Co, NiCo) 金属底层结合构成。表面涂层需要能抗高温氧化和热冲击，与底层结合牢固，热导率低，热膨胀系数能与金属基底匹配等。高温时，底层中的 Al 可和扩散通过陶瓷层的 O<sub>2</sub> 化合成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜，以阻止底层其他金属的氧化。热障涂层常用等离子喷涂，但表面较粗糙，影响空气动力特性，且气孔较多，降低抗氧化抗蚀性能。激光熔敷法可降低气孔率，使组织均匀致密，表面粗糙度低，结合强度高，形成有利的显微结构。

使用国产 6 轴联动 5kW 连续 CO<sub>2</sub> 激光加工机，激光斑直径 2.5~5.5mm，功率密度 55~150W/mm<sup>2</sup>，扫描速度 5~10mm/s。在 Ni825 高温合金上先喷涂 NiCoCrAlY 合金层，进行第一次激光重熔。表面喷砂处理后再将 ZrO<sub>2</sub> 粉等离子喷涂于表面，喷漆黑化，再用激光熔陶瓷层。切割研磨、抛光、10%草酸溶液电解腐蚀，喷碳，然后进行各种分析。图 11-53 (a) 为激光重熔后 ZrO<sub>2</sub> 涂层的 XPD 谱。ZrO<sub>2</sub> 同时以立方相和四方相出现，数量都较多，还有少量 NiO、YCrO<sub>4</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 实际上是有 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶入的固熔体。由于激光熔敷多冷却速度很快，实际保留了高温相，为了获得最好的热障性能，常在激光熔敷后再进行热处理，以得最佳之相结构。图 11-53 (b) 为通过研磨抛光的一组离表面不同深度直至衬底的 NiCoCrAlY 结合层的 XPD 图，(a) 为衬底，(e) 是离表面最近的一层。可见相组成是随深度变化的。近表面成分复杂，除 Cr-Fe-Ni 固熔体相外，还有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni-Al 合金及 YCrO<sub>4</sub> 和 CoCrO<sub>4</sub>。深层就基本上是 Cr-Fe-Ni 合金。图 11-54 为表层切面的电镜照片。可见表层 (C



(a) ZnO<sub>2</sub>涂层



(b) 结合层

图 11-53 X 射线衍射图

区)是柱状晶 ZrO<sub>2</sub>的紧密排列,其热导约比镍基合金底材料小 30 倍,非常有效地减少了热传导。结合层又分成两层,黑黑的一薄层(D区~3μm)为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层,为一保护层,下面为胞状组织(B区)。结合层中的 Cr 用来提高抗氧化能力和耐腐蚀性, Y 用来改善结合性,观察结果与 XPD 分析结果相符。

(五) 陶瓷考古

陶瓷是利用化学反应制出的第一种人造物质,史前先民即已开始使用,有着悠久的历史。在地下

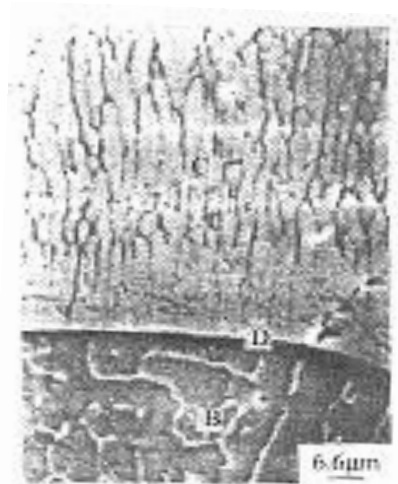


图 11-54 表层切面的电镜照片

埋藏着丰富的不同时代制作的陶瓷，对古陶器的研究已成为推测古代人们的生活方式、工艺水平、战争史、社会史的重要来源。王昌燧，周国信等都利用 X 射线衍射技术在考古方面做过许多工作。X 射线衍射研究古陶瓷已用在下列三个方面。

### 1. 对古代文化的研究

不同时代，不同地区的人们制作的陶瓷器皿会有不同的风格，表现在形式、制作工艺、釉色及图案等方面，因此，陶瓷器皿常常作为时代和地区文化的一种代表。

在考古发掘中有时会发现在同一地方出了两种代表不同地区文化的陶瓷器皿，这就引来了专家、学者们的猜测和争议。如在江苏省新沂县花厅遗址就出土了两类分属大汶口文化，而良渚文化分布在浙江北部和江苏南部一带，其北端与花厅相距也在 300 公里以上，不很近。有人认为，这是花厅人学了良渚文化仿制出来的，有人认为可能是从良渚地区输入的，当时商业不发达，因此有可能是战争掠夺来的。陶瓷器皿的制作，一般是就地选材，不同陶器的成分应该大致相同。经 X 射衍射物相定量分析，结合中子活化及岩相分析等基本确定良渚式陶器的成分和花厅当地的陶器成分有明显不同，不是在当地烧制的，此结果似对战争掠夺论有利。

### 2. 对古陶器制作工艺的推测

美国的 Mitchell 等发现由掺有碳酸盐（如方解石、大理石等）的高岭土或蒙脱石制成的陶坯，如用不同的烧结温度，最终产物的物相组成是不同的。他们得出了最终物相组成与陶坯的原料组成和烧结温度的关系表。可以利用来推测古陶瓷的烧制工艺。



西汉“透光”古铜镜的“透光”原理的研究及仿制，X射线衍射线衍射是作出主要贡献的。

### 3. 釉争分析

为了美化陶瓷器皿，先民烧制了許多彩陶，如仰韶文化的白彩，西安半坡陶器上的黑彩，秦兵马俑身上的彩色，还有绚丽的唐三彩等。陶瓷器皿中用的颜料多是矿物料，这才不会在烧结中被破射线多晶体衍射来分析古颜料，不仅可用来分析陶器中用的颜料，还常用来分析古代玻璃、古代绘画（包括岩画、墓画、壁画等）、雕塑（如敦煌石窟中的菩萨、人、物等），与古代织物（马王堆一号汉墓的印花敷彩纱）中的颜料等。

X射线用于考古分析，除了分析陶瓷以外，对古代金属制品的研究也是很有成效的，可用来研究成分配方，冶炼工艺等。和陶瓷一样，进而可以研究文化的发展及战争史等，因为兵器总和战争有关。

### （六）水泥生产的在线监控

水泥是一种多相混合材料，其性能与其物相构成及含量密切相关。但小泥是由天然石制造的，而矿石的组分很难保持一成不变。水泥又是由天然矿石制造的，要使不同成分的原料能生产出稳定成分的产品就需要对生产的主要工段进行连续在线监控，以适时调整生产条件。如果通过元素分析（如用X射线荧光分析）来推算物相含量，由于水泥中有许多近似物相而不易准确。用X射线多晶体衍射来做在线分析是比较恰当的，但要解决连续取样、快速记录和快速数据分析的问题。Nicola等和澳大利亚的CSIRD矿物和燃料烧技术公司合作为水泥厂设计、制造安装和应用了一台衍射仪。具胡能在线自动连续采样，制样的进样器；用一台覆盖 $120^\circ$ （ $2\theta$ ）的位敏探测器作快速同时记录，一次测定约1min，连续测

定多次，将多次数据相加再作分析，以减少技术误差。采用全谱拟合定量分析方法，以做快速，多相的同时测定，还可以减少择优取向的影响，提高准确度。在得到分析结果后反馈到工厂的中央计算机，中央计算机依据数据控制粉碎机、炉子温度、停留时间和石膏的进科速度等，以保证产品质量的稳定。

## 参考文献

- 1 Wong J. CPD Newsletter. 2300, 29: 26~30
- 2 Elmer J W, Wong J, Ressler T. Metal Trans. 2001. 32A: 1175
- 3 Wong J, Ressler T, Elmer J W Syn. Rad 2003, 10: 154
- 4 马礼敦, 程广辉, 沈孝良等, 化学物理学报
- 5 程晓英, 万晓景, 沈嘉年. 材料科学与工程学报. 1995, 8(6): 50~54
- 6 周兰英, 杨健, 贾庆莲. 材料科学与工程学报 2003, 21(1):80~82
- 7 王玉金, 周玉, 宋桂明, 雷廷权, 固体火箭技术. 2003, 26(3):62~64
- 8 曹代勇, 张守仁, 地质科学. 2003, 38(4): 470~477; 蒋建平, 罗国煜, 康继武. 煤炭学报, 2001, 26(1):31~34
- 9 陈柏林, 舒斌, 吴?国等. 吉林大学学报(地球科学报). 2003, 33(4):424~429
- 10 Chen J. NSLS Activity Report. 2000:2-40~2-43
- 11 林西生, 郑乃宣. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1995, 8(1): 53~63
- 12 李萍, 程祖锋, 王贤君等. 石油学报. 2003, 24(5):63~66
- 13 Lanzirotti A, Becker M, Hanson G N, Sutton S R. NSLS Activity Report, 2000:2-48~2-52

- 14 谢先德, Minitti ME, 陈鸣等. 地球化学. 2003, 32(6): 566~568
- 15 康立涛, 施国顺, 马礼敦等. 高等学校化学学报. 2002, 23(3): 475~477
- 16 Psycharis A, Karamakis N, Boukos N et al. Mater Sci Forum. 2001, 378~381: 759~764
- 17 陈民芳, 刘技文, 王玉红等. 复合材料学报. 2003, 20(6): 52~56
- 18 马礼敦, 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1995, 8(1): 156~160
- 19 Bergese P, Colombo I, Gervasoni I, Idpero L E. J Appl Cryst. 2003, 36: 74~79
- 20 吕杨, 郑启泰, 吴楠等. 药学学报. 1997, 34(3): 193~198
- 21 施国顺, 黄韵萍, 王学军等. 环境检测管理与技术. 1995, 7(2): 15~19;  
ShiG-S, Wang Y-Bm, Ma L-D et al. Contaminated water analysis by X ray powder diffraction. Aabstract of Papers. The second Asian Conference on Analytical chemistry. Aug 9~13, 1993, Changchun, China
- 22 尚洪山, 扬帆, 寇元. 环境化学. 2003, 22(2): 529~533
- 23 黄佳木, 黄建华, 张新元. 太阳能学报. 2003, 24(6): 845~849
- 24 段永恒, 沈孝良, 马礼敦等. 功能材料与器件学报. 1997, 3(4): 223~228
- 25 Jansen #, Schafer W, Kirfel A, Mater Sci Forum. 2001, 378~381: 718~722
- 26 Robinson K, Tweet D J. Rep Prog Phys. 1992, 55: 599~651
- 27 Huang T C. 裴光文译. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1995, 8(1): 182~188; The Riganku J. 1993, 10(2): 3~9
- 28 麦振洪. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1999, 12(1): 59~69

- 29 Harada J, Takahashi I, Itho Y et al. The Rigaku J. 1996, 13(2):8~15
- 30 Kojima I, Li B-Q. The Rigaku J. 1999, 16(2):31
- 31 Parratt L G. Phys Rev. 1954, 95(2):359~369
- 32 Badawi F, Villain P. J Appl Cryst. 2003, 36: 869~879
- 33 Cullity B D. Elements of X-ray Diffraction, 3rd. New Jersey: Printice-Hall, 2001
- 34 Goudeau P, Renault P O, Badawi K F et al. Le Vide. 2001, 301:541~564
- 35 杨于兴. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1995, 8(1):173~177
- 36 于利根, 徐可为, 何家文, 李家宝. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1995, 8(2):23~32
- 37 Villain P, Goudeau P, Renault P O, Bandiawi K F. Adv Eng Mater. 2002, 4:554~557
- 38 Badawi K F, Villain P, Goudeau P, Renault P O. Appl Phys Lett. 2002, 80:4705~4707
- 39 Hecker M, van Loyen L, Tietjen D et al. Master Sci Forum. 2001, 378~381:370~375
- 40 Huang W (黄伟), Chen D-F (陈德峰), Ma L-D (马礼敦). Collected Abstracts. Satellite Meeting on Powder Diffraction. IUCr XVI. Hangzhou, 1993:137
- 41 Andrews S J, Casci J L, Cow P A, Shannon M D. Proceedings of 12<sup>th</sup> International Zeolite Congerence. 1999:2355~2360
- 42 Silva D E, Sokol P E, Borown D W et al. NSLS Activity Report. 2000:2-90~2-93

- 43 Ma L (马礼敦), Huang W (黄伟), Yang J (杨军), Deng J(邓景发). J Phys IV France 7. Collugue C2:C2-909~C2-910
- 44 孟家明, 高仪祥没, 顾从英等. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 2001, 14(1, 2):96~101
- 45 马礼敦, 吉文斌, 施国顺等. 低温物理学报. 1992, 14(5):369~376
- 46 汪风中, 吴小山, 蒋树声. 物理学报. 2000, 49(8):1541~1544
- 47 曹俊, 李建保, 杨晓战等. 宇航材料工艺. 2003, 33(6):43~46
- 48 高阳, 解仑, 佟百运等. 航空材料学报. 2003, 23(3):1~4
- 49 王昌燧. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1995, 8(1):147~155
- 50 上海交通大学西汉古铜镜研究组. 金属学报. 1979, 3; 13~22
- 51 周国信, 程怀文, 高红莉. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集. 1997, 10(2)83~91
- 52 Scarlett NVY, Madsen I C, Masnias C, Retallack D. Powder Dffr. 2001, 16(2): 71~80