

用X射线衍射法测定非晶态金属的结构

李 德 修

(云 南 大 学)

自从 1960 年前后 Pol Duwez^[1] 发展了由液态快速冷却金属的技术之后, 非晶态金属和合金的研究引起国内外的广泛重视. 目前已有近百种金属和合金可以具有非晶态的结构^[2]. 非晶态合金的许多物理性质与晶体有显著差别. 有些非晶态合金具有优异的力学性能、磁性或其他特性, 这就为研制新材料提供了新的途径. 非晶态材料的多种物理性质是与它的微观结构密切相关的, 因此非晶态的结构研究是研究这类材料的重要方面.

非晶态结构的实验研究和测定, 主要是用衍射分析法, 即使用波长与原子间距相近的 X 射线、电子或中子来照射样品, 考察其相干散射的空间分布. 得到的结果主要是各向同性假设下 (即有球对称性时) 原子排布的统计平均状况, 这一般以某种分布函数来描述. 下面我们以 X 射线衍射的结构分析为主, 简单介绍其分析原理、实验安排、数据处理和一些典型结果.

一、非晶态的衍射结构分析原理^[3-5]

设所讨论的非晶态金属由一种原子组成 (纯金属). 它在体积 V 中有 N 个原子, 它的平均密度 (平均数密度) 是

$$\rho_0 = \frac{N}{V}. \quad (1)$$

选某一原子中心作原点, 则距原点为 r 至 $r+dr$ 的球壳中的原子数是 $4\pi r^2 \rho_N(r) dr$. 一般认为所讨论的金属是均匀的, 即选择不同的原子中心为原点不影响以上结果, 或说 $4\pi r^2 \rho_N(r) dr$ 是对 V 中所有原子的统计平均值. 如 V 只

是大块金属中的一部分, 但 V 的尺寸又比原子间距大得多, 则可以取局部密度 $\rho(r)$ 是:

$$\rho(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} \rho_N(r),$$

于是我们可以定义径向分布函数为 $4\pi r^2 \rho(r)$, 通常将径向分布函数简称为 RDF. 对于非晶态的 X 射线衍射分析, 就是由实验测得的 X 射线散射分布来求出其径向分布函数.

物质对于 X 射线的散射, 可分为相干散射与非相干散射两类. 我们主要考虑相干散射, 即散射波长与入射波长是相同的. 命入射方向的单位矢量为 S_0 , 散射方向的单位矢量为 S , 则 S 与 S_0 间的夹角是散射角 2θ . 设物质中位矢分别是 r_m 和 r_n 的两个原子都受到入射辐射的照射, 由图 1 可看出相干散射波的程差是:

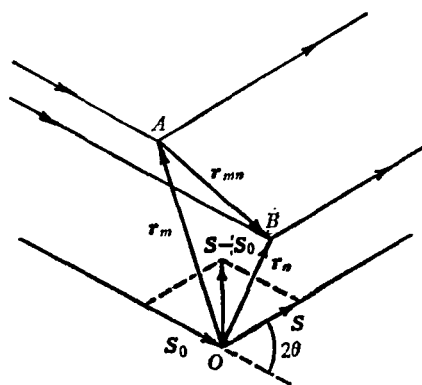


图 1 X 射线受原子 A 和 B 散射的示意图

$$\delta = r_{mn} \cdot (S - S_0),$$

其相应的位相差是:

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} [r_{mn} \cdot (S - S_0)] \\ &= k \cdot r_{mn}, \end{aligned}$$

式中 λ 是入射 X 射线的波长, k 是倒易空间中

的衍射矢量 $(|\mathbf{k}| = k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda})$. 由上式可见,

相干散射的位相差仅与 \mathbf{r}_{mn} 有关, 与原点 o 的选择无关. 以下为了书写简便, 将原点选在一个原子中心位置, 将 \mathbf{r}_{mn} 记为 \mathbf{r} .

入射 X 射线受到物质散射时, 其散射振幅与下式成比例:

$$A(\mathbf{k}) = \int_V \rho_c(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

对于 X 射线, 只有物质中的电子对散射强度有贡献, 所以上式中的 $\rho_c(\mathbf{r})$ 是表示散射物质在 \mathbf{r} 端点的电子密度. 相干散射强度是:

$$\begin{aligned} I_N(\mathbf{k}) &= A(\mathbf{k}) \cdot A^*(\mathbf{k}) \\ &= \int_V \rho_c(\mathbf{r}_{mn}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{mn}} d\mathbf{r}_{mn} \\ &\quad \cdot \int_V \rho_c(\mathbf{r}_{kl}) e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{kl}} d\mathbf{r}_{kl}, \end{aligned} \quad (2)$$

这里的相干散射强度中自然不包括 Compton 散射, 也没有考虑样品吸收, 多重散射等影响. 它包括体积散射(零角度散射)、小角度散射和大角度散射. 体积散射一般实验中观察不到, 如果物质中没有尺寸为数百 Å 的密度起伏则小角度散射也很小. 设所考察的物质是各向同性的, 即可以用对径向距离 r 的简单积分来代替体积分, 则由(2)式计算出的可观察到的相干散射强度是:

$$\begin{aligned} I_N(k) &= N |f(k)|^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\sin kr}{kr} dr \right], \end{aligned} \quad (3)$$

式中 f 是原子散射因数, f^2 就是一个原子的散射强度与一个电子的散射强度之比. 这样 Nf^2 就代表相互独立的 N 个原子的总散射强度, 而方括弧中的项就代表各原子散射的相互干涉带来的影响, 通常称它为干涉函数 $I(k)$:

$$I(k) = \frac{I_N(k)}{N |f(k)|^2}, \quad (4)$$

干涉函数的物理意义有些类似于整块物质的“结构因数”, 只要我们从 X 射线实验的数据中求出了干涉函数 $I(k)$, 就可以通过对(3)式作 Fourier 变换而得到径向分布函数(RDF):

$$\begin{aligned} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] &= \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k [I(k) - 1] \\ &\quad \times \sin(k \cdot r) dk, \end{aligned} \quad (5)$$

这就是用 X 射线衍射方法测定非晶态结构的基本公式, 式子右方主要包括从实验测得的干涉函数, 式子左方除常数项外就是描述非晶态结构的径向分布函数.

用径向分布函数并不能完备地描述非晶态结构, 它直观的物理意义是半径为 r 的单位厚度球壳中的原子数. 它只是近程有序性的一维描述, 而且是对许多原子和相当长时间的统计平均值. 它的各个峰的位置表示各配位球壳的半径, 峰的面积表示各配位球壳内的原子数, 峰的宽度反映原子位置的不确定性. 当原子间以某种特殊形式相互作用, 例如形成共价键时, 径向分布函数还可以给出有关键长、键角等信息. 但总的说来并不能由径向分布函数唯一地确定物质中各原子的相互位置, 需借助结构模型等手段才可能对非晶态结构有更深入的了解.

因为径向分布函数与 r^2 成比例, 在制图和分析时有许多不便, 人们常用双体分布函数(或称双体相关函数, 双体几率函数) g 来代替它:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}. \quad (6)$$

这时(3)式和(5)式可分别写作

$$\begin{aligned} I_N(k) &= N |f(k)|^2 I(k) = \\ &= N |f(k)|^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) \right. \\ &\quad \left. \times \frac{\sin kr}{kr} dr \right], \end{aligned} \quad (3')$$

$$\begin{aligned} 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] &= \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty k [I(k) - 1] \\ &\quad \times \sin(k \cdot r) dk, \end{aligned} \quad (5')$$

一些常见物质的 $g(r)$ 的示意图如图 2.

如果所研究的非晶态物质是由 n 种不同的原子组成的, 设在 N 个原子中第 i 种原子的数目是 N_i , 则它的浓度是

$$c_i = \frac{N_i}{N}. \quad (7)$$

这时原子的密度函数需用 $\rho_{i1}(r)$ 表示, 它代表

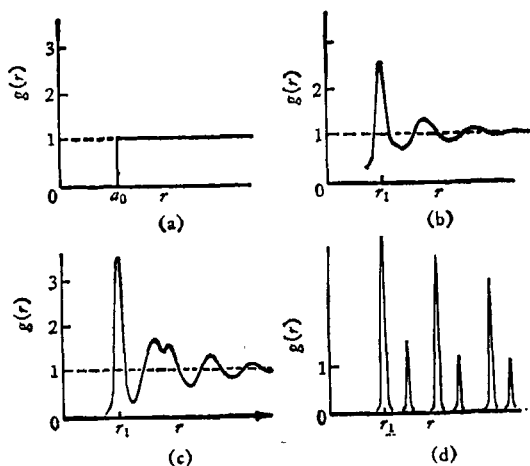


图2 各态物质的双体分布函数 $g(r)$ 示意图
(a) 气体; (b) 液体; (c) 非晶态固体; (d) 晶体

在距离某一 i 种原子 r 处单位体积中第 j 种原子的数目。(仍依次取各个第 i 种原子为中心时的统计平均值) 描述原子排布的双体分布函数这时可写作

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{c_i \rho_0}, \quad (8)$$

而 N 个原子的总相干散射强度是

$$I_N(k) = \sum_{i=1}^n N_i |f_i|^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n N_i f_i f_j^* \times \frac{1}{k} \int_0^\infty 4\pi r [\rho_{ij}(r) - c_i \rho_0] \sin(kr) dr, \quad (9)$$

式中 f_i 是第 i 种原子的散射因数, f_i^* 是 f_i 的复共轭, n 是原子的种数. 干涉函数 $I(k)$ 成为:

$$I(k) = 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij}(k) \times \frac{1}{k} \int_0^\infty 4\pi r \left[\frac{\rho_{ij}(r)}{c_i} - \rho_0 \right] \sin(kr) dr, \quad (10)$$

式中:

$$W_{ij}(k) = \frac{c_i c_j f_i(k) f_j^*(k)}{|\langle f(k) \rangle|^2}, \quad (11)$$

$W_{ij}(k)$ 称为权重因数, $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij}(k) = 1$. $\langle \rangle$

表示对成分取平均值, 例如:

$$\langle f^2 \rangle = \left(\sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^2, \quad (12)$$

$$\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^n c_i f_i^2, \quad (13)$$

$W_{ij}(k)$ 是 k 的函数, 使合金问题的讨论很复杂. Warren、Krutter 和 Morningstar^[6] 建议, 作为近似可以取 $W_{ij}(k) = W_{ij}(0)$, 这样可以简化计算. 这一般称为 WKM 假设. 在这种假设下可得:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{W_{ij}}{c_j} \rho_{ij}(r), \quad (14)$$

$$g(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij} g_{ij}(r), \quad (15)$$

$$I(k) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij} I_{ij}(k), \quad (16)$$

$I_{ij}(k)$ 称为部分干涉函数, 即

$$I_{ij}(k) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 (g_{ij}(r) - 1) \times \frac{\sin k \cdot r}{kr} dr, \quad (17)$$

原则上只要从 X 射线衍射的实验数据得出 $I_{ij}(k)$, 即可由 (17) 式作 Fourier 变换得出 $g_{ij}(r)$. 而 $g_{ij}(r)$ 自然比笼统的统计平均值 $g(r)$ 更能反映合金结构的特点. 但实际上做起来却比较困难, 例如对于二元合金 ($n=2$) 就需做三组衍射实验, 每组实验有不同的 f_i 值, 从而有不同的 W_{ij} ; 再由三个如 (16) 式的方程联立解出 I_{11} , I_{12} 和 I_{22} . 目前还只对很少数的二元合金进行过这种研究, 三元以上合金的结果还没有见到过. (见第四节).

二、实验安排

目前测定非晶态金属的结构, 主要使用 X 射线衍射仪. 它包括 X 射线源, 样品架, 检测装置等部分, 还常使用单色器.

对 X 射线源的要求, 主要是产生的标识辐射要稳定, 有足够高的强度. 为了扩展可测量的 k 值范围, 常选用较短的波长. 许多工作是用 Mo 靶或 Ag 靶 X 光管进行的.

样品的安装可分为反射法和透射法两类,

常用的布置方式如图3所示。当样品足够厚时,用图3(a)的反射法,吸收校正比较简单。但是从熔液淬火所得的非晶态样品一般达不到 $\mu t > 3$ 的厚度要求(μ 是样品的线吸收系数, t 是样品厚度),这时使用图3(c)的对称透射法更有利些。有时也使用入射线与样品保持垂直的布置(图3(b))。这几种布置的吸收校正不同,在下面数据处理一节中讨论。

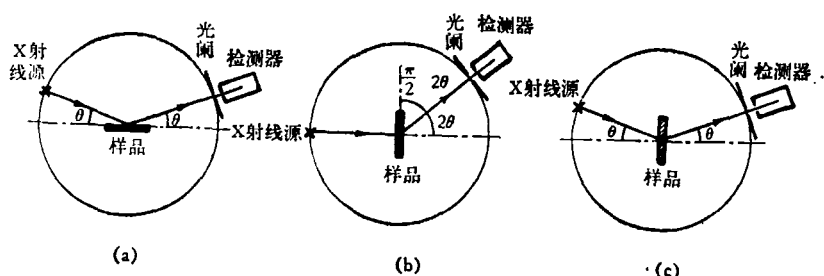


图3 X射线源,样品,检测器的相对位置示意图

衍射仪上常用的探测器有盖革计数器、正比计数器和闪烁计数器。近几年来,半导体检测元件发展很快,用于衍射仪的也日见增多。例如, Si(Li)探测器在液氮温度使用时,在5.9keV能量分辨率可达160eV^[7],足以把 K_{β} 辐射滤掉。有人用这种探测器时,只作偏振校正,大大简化了数据处理^[8]。

为了得到比较准确的散射强度数据,减弱迭加在相干散射强度上的寄生散射等影响,希望使用单色辐射。这可以由使用平衡滤波片^[9]或晶体单色器来达到。使用晶体单色器时要注意消除标识辐射的谐波的影响,特别是半波衍射。

三、数据处理

由实验装置得到的 $I_{\text{测}}$ 对 θ 的关系曲线,要经过数据处理才能得出所需的干涉函数 $I(k)$,再经过计算得到径向分布函数RDF或双体分布函数 $g(r)$ 。许多实验条件会影响测得的散射强度,各种寄生散射也是难以完全避免的。一般首先要对实验数据作偏振校正和吸收校正,

并适当扣除空气散射(只对小散射角有些影响)、放射性底景等。然后作约化处理,消除非相干散射等影响。

样品和晶体单色器都会使散射辐射产生偏振。偏振因数 P 是^[9]:

$$P = \frac{1 + K \cos^2 2\theta}{1 + c} \quad (18)$$

当不使用晶体单色器时, $K = c = 1$ 。使用单

色器时,视单色器晶体的完整程度不同, K 有不同的数值。设晶体单色器的布拉格角为 2α ,当晶体是理想完整的,考虑到初级消光效应, $K = |\cos 2\alpha|$ 。当单色器晶体由许多小嵌块组成,没有初级消光作用,则 $K = \cos^2 2\alpha$ 。一

般单色器晶体都是有嵌块结构的。单色器放置的位置不同时, c 取不同值。如果单色器在衍射束中, $c = 1$ 。如果单色器在入射束中, $c = K$ 。近期的实验多数将单色器安置在衍射束中。

样品的吸收校正,随实验装置的布置而异^[10]。对于片状样品,在如图3(a)的反射布置时,如果样品充分厚($\mu t > 3$),样品的吸收因数 A 基本上与散射角无关:

$$A = \frac{1}{2\mu} \quad (19)$$

如果样品较薄,则吸收因数的完全表示式是:

$$A = \frac{1 - e^{-2\mu t \cos \theta}}{2\mu} \quad (20)$$

对于如图3(c)的对称透射布置,吸收因数是:

$$A = \frac{\sec \theta}{e^{-\mu t(1 - \sec \theta)}} \quad (21)$$

而在如图3(b)的垂直入射布置中,吸收因数是:

$$A = \frac{e^{\mu t(1 - \sec 2\theta)} - 1}{\mu t(1 - \sec 2\theta)} \quad (22)$$

对于实验所得的 $I_{\text{测}}(2\theta)$ 数据作以上校正

后,可得样品的散射强度 $I_{\#}(2\theta)$:

$$I_{\#}(2\theta) = \frac{I_{\#}(2\theta)}{P \cdot A}, \quad (23)$$

这样得到的 $I_{\#}(2\theta)$ 是相对强度. 为了对不同实验的结果相互比较和分析, 常取一个电子的散射强度为1, 以此为单位表示的散射强度称为以电子单位表示的强度. 样品中产生散射的原子数不同, 则散射强度也不同, 需换算为平均每个原子的散射强度. 所以要把 $I_{\#}(2\theta)$ 改写成以电子单位表示的平均每个原子的散射强度 $I_{en}(k)$, 这个换算过程称为“约化”. 如果用衍射仪进行实验, 而且仪器的调节良好, 实验证明存在下列关系^[11]:

$$I_{en}(k) = \beta I_{\#}(k), \quad (24)$$

式中 β 是与 k 无关的常数, 仅由仪器的几何条件等决定, 称为“约化常数”. $I_{\#}(k)$ 显然容易从 $I_{\#}(2\theta)$ 通过 $k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ 而得出.

这样得到的 $I_{en}(k)$ 中还包括非相干散射和多重散射部分. 命平均每原子的相干散射强度为 $I_a(k)$, 则有

$$I_a(k) = I_{en}(k) - [I_{in}(k) + I_{ms}(k)]. \quad (25)$$

式中各量均是以电子单位表示的平均每原子数值, $I_{in}(k)$ 是非相干散射 (Compton 散射), $I_{ms}(k)$ 是多重散射.

确定约化常数 β 的办法很多. 一种常用的方法是高角法^[9], 它是基于当散射角 θ 大 (从而 k 大) 时, $I_a(k)$ 将趋近于 $\langle f^2 \rangle$. 这样可得

$$I_{\#}(k) = \frac{\langle f^2 \rangle + I_{in}(k) + I_{ms}(k)}{\beta}, \quad (26)$$

为了使结果比较准确, 我们对 $k > k_{mid}$ 的 k 值求平均, 即:

$$\beta = \frac{\int_{k_{mid}}^{k_{max}} [f^2(k) + I_{in}(k) + I_{ms}(k)] dk}{\int_{k_{mid}}^{k_{max}} I_{\#}(k) dk}, \quad (27)$$

式中 k_{mid} 是在 $I_{\#}(k)$ 曲线上只有微小波动时对应的最小 k 值, 一般在 8 \AA^{-1} 以上; k_{max} 是实验所得的最大 k 值, 通常 $> 12 \text{ \AA}^{-1}$.

计算出 β 后, 代入(24)式即可求得 $I_{en}(k)$, 再代入(25)式就得到 $I_a(k)$. 计算中 $I_{in}(k)$ 的

数值可以查表^[10,11], $I_{ms}(k)$ 在较早的实验中一般都忽略不计. 但是近来有人认为^[12], 二重散射有时会有一些影响, 特别是要取得低散角的准确数据时, 最好能加以校正. 校正方法见原始文献^[12].

我们这里得到的 $I_a(k)$ 相当于第一节中的 $I_N(k)$ ((9)式) 被原子总数 N 除, 再由 (10) 式可得

$$I(k) = \frac{I_a(k) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} + 1. \quad (28)$$

对于纯金属, 它显然就是(4)式. 这样我们就由实验得到的 $I_{\#}(2\theta)$ 曲线求得了所需的干涉函数.

由干涉函数 $I(k)$ 求径向分布函数或双体分布函数, 只须按照(5)式或(5')式对 $k [I(k) - 1]$ 作 Fourier 变换就可以了. 但在(5)式或(5')式中积分上限是无限大, 而实验中所得的 k 值仅能达到为实验条件所限的 k_{max} . 这样就产生所谓“截止效应” (Termination effect). 它使所得的分布函数的峰变宽, 还产生一些附加的小峰. 有时为了抑制这些虚假的小峰, 在计算中人为地加一个阻尼因数 e^{-rk^2} , 即将(5)式改写为^[13]

$$4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2r}{\pi} \int_0^{k_{max}} k [I(k) - 1] \times e^{-rk^2} \sin(kr) dr, \quad (29)$$

r 是小于 0.01 的常数. 加了这因数使分布函数的峰进一步变宽, 但是减小了附加小峰的比重.

四、结果示例

现在已经发表的非晶态金属衍射结构分析的结果很多^[2,4,5,14,15]. 各种非晶态金属的衍射图形绝大多数都很相似, 而且与液态的衍射图形也很相似. 从干涉函数曲线看, 非晶态与液态的曲线的主要差别是: (1) 非晶态金属的第一个峰更尖锐些, 其最大值更高些. (2) 非晶态金属的干涉函数曲线在 k 值较大处波动得更强烈些. (3) 非晶态金属的干涉函数曲线的第二个

峰,在多数情况下出现分裂,而液态的不出现分裂.在由于干涉函数计算得的分布函数曲线上,也有类似的特征.图4是非晶态 Ni^[16]与液体 Ni^[17]的 $I(k)$ 与 $g(r)$ 的比较,可以明显地看出这些特征.

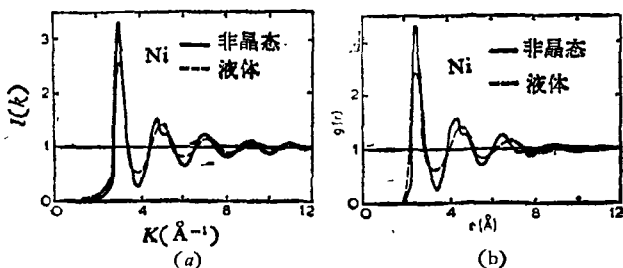


图4 非晶态 Ni 和液体 Ni 的结构比较
(a) 干涉函数 $I(k)$; (b) 双体分布函数 $g(r)$

纯金属常要在很低温度才能保持非晶态,它们的晶化温度一般只有几十度 K 至百多度 K. 已经得到过非晶态的有 Bi、Ga、Fe、Co、Ni、Ag、Au、Cr、Pd、Mn、Ti、Y 等. 金属-类金属的合金比较容易得到非晶态,研究得较多的合金系有 Au-Si、Pd-Si、Ni-P、Co-P 以及一些三元合金. 有些稀土金属与过渡金属的合金,如 Gd-Fe、Gd-Co、Tb-Fe、等也可以形成非晶态. 表 1 给出了一些非晶态金属的衍射结构分析结果.

表中 r_1, r_2, \dots 表示分布函数曲线上各峰的位置,它们定性地反映结构中原子的排布. 各种非晶态金属的 r_2/r_1 值和

表 1 一些非晶态金属和液体的衍射结构分析数据

元素或合金系	状态	$r_1, \text{Å}$	r_2/r_1	r_3/r_1	$r_s, \text{Å}$	ζ	z	半峰宽 Å
Fe	非晶态	2.58	1.67	1.90				0.54
	液态		1.85	2.73	10.5	4.07		
Co	非晶态	2.56	1.69	1.93				0.7
	液态		1.87	2.73	11.0	4.30		
Ni	非晶态	2.53	1.71	1.93				0.44
	液态		1.86	2.71	10.5	4.15		
Pd ₄₀ Si ₄₀	非晶态	2.81	1.67	1.88	16.0	5.96	11.8	0.4
	液态	2.76	1.86		11.5	4.17	11.3	
Cu ₅₇ Zr ₄₃	非晶态	2.79	1.70	1.89	15.5	5.56	11.6	
	液态		1.87		12.0	4.32	11.2	
Ni ₈₀ P ₂₀	非晶态	2.55	1.66	1.87	14.0	5.49	13.0	
	液态	2.53	1.85		10.5	4.15		
Au ₇₀ Si ₃₀	非晶态	2.90	1.69	1.93				0.6
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	非晶态	2.58	1.66	1.92	15.0	5.81	(12)	0.5
	液态	2.58	1.86		11.0	4.26		
Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	非晶态	2.58	1.69	1.91	15.0	5.81		
Ni ₃₂ Pd ₅₃ P ₁₅	非晶态	2.78	1.65	1.91			12.7	0.5
Cu ₃₃ Mg ₆₅	非晶态	2.56	1.67		15.0	5.68	13.5	0.5

r_3/r_1 值均相近, $r_2/r_1 \approx 1.67$, $r_3/r_1 \approx 1.91$. 而液体的 $r_2/r_1 \approx 1.85$, 大致相应于非晶态的 r_2/r_1 与 r_3/r_1 的平均值.

由径向分布函数可以计算最近邻原子数 z (配位数):

$$z = \int_0^{r_{\min}} 4\pi r^2 \rho(r) dr, \quad (30)$$

式中 r_{\min} 是 RDF 曲线上第一极小值对应的 r 值. 多数非晶态合金有 $z \approx 11 \pm 1$, 而过渡金属与 Si、P 形成的非晶态合金则有 $z \approx 13 \pm 1$. 这些结果表明,在非晶态合金中原子排列

是很紧密的.

非晶态金属的双体分布函数 $g(r)$ 曲线,当 r 较大时,均有 $g(r) \rightarrow 1$. 而 $g(r) = 1$ 可以认为是完全无序的特征. 因此有人提出^[28],取 r_s 来标志短程有序的范围,当 $r \geq r_s$ 时, $g(r) = 1 \pm 0.02$. 还有人建议^[9],以

$$\zeta = r_s/r_1 \quad (31)$$

来标志“非晶质度”, ζ 称为非晶质度参数. 许多非晶态合金有 $\zeta \approx 5.7$, 而对于液体一般有 $\zeta \approx 4.2$.

分布函数曲线的形状,例如峰的宽度,也反映一些结构情况.有人认为是^[14,19],分布函数曲线上第一个峰半高度处的峰宽(表1中的半峰宽),反映结构的无序程度,包括热振动的影响.因为数据处理中“截止效应”、阻尼因数等均影响峰宽,实验条件也有影响,所以用峰宽解释问题时需考虑这些影响.

对于合金,我们还希望了解各组成元素之间的相互关系.由总的分布函数曲线和 W_{ij} 的考虑虽然也能得出一些线索^[14],但最好能直接测量 $I_{ij}(k)$, $g_{ij}(r)$ 等反映“部分结构”的量.对于二元合金,如果作三次散射实验,各次的 W_{ij} 不同,则可以得出三根不同的 $I(k)$ 曲线,由之得出 $I_{ij}(k)$ 和 $g_{ij}(r)$ ^[20].曾提出各种办法来进行这种实验,例如由一组X射线衍射实验和两组中子衍射实验来求得 $I_{ij}(k)$.这两组中子衍射实验或是靠同位素富集来使 f_i 不同^[21],或是靠磁场产生极化来改变同种元素的 f_i 值^[22].此外还有人利用X射线在吸收限附近的异常散射效应来得出 $I_{ij}(k)$ ^[23].图5是对Co-P合金得

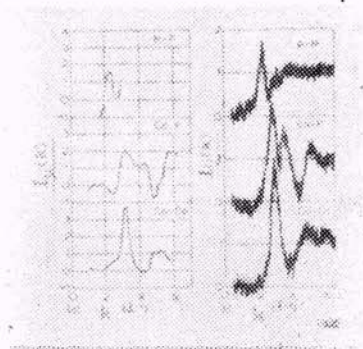


图5 Co-P合金的部分干涉函数
(a)极化中子技术^[22]; (b) X射线异常散射技术^[23]

到的结果.目前用这些方法研究过的合金系还不多,实验方法也不完善,主要是能达到的 K_{max} 一般不超过 7.5 \AA^{-1} ,截止效应严重.因此,改进现有的衍射实验技术,得出更多非晶态合金的“部分结构”的准确数据,是非晶态结构研究中一项比较紧迫的任务.

以上我们简单介绍了用X射线衍射分析技术测定非晶态金属结构的概貌.研究结构的方法很多,近年来用扩展X射线吸收精细结构

(EXAFS)^[24]来测定非晶态结构的工作日见增多,此外如高分辨率电子显微镜、场离子发射显微镜、Mössbauer谱仪、核磁共振谱仪等都能得到一些非晶态结构的信息.但是这些方法目前都还没有X射线衍射分析方法应用得普遍,得出的结果也不很系统、完整.在非晶态结构研究中,另一个重要途径是模型化研究^[25].当前我们对非晶态结构的认识,主要是综合模型化研究和衍射分析技术的结果而得出的.

非晶态的研究有重大的理论和实践意义.为了加深人们对非晶态现象的认识,以及利用这些现象来创造新材料、新工艺,都需要在非晶态结构方面进行大量的基础工作.

参 考 文 献

- [1] P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement, Jr., *J. Appl. Phys.*, **31**(1960), 1137.
- [2] S. Takayama, *J. Mat. Sci.*, **11**(1976), 164.
- [3] R. Hosemann and S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1962).
- [4] C. N. J. Wagner, in *Liquid Metals, Chemistry and Physics* (S. Z. Beer ed.), Marcel Dekker Inc. N. Y. (1972), 257, 633.
- [5] 早稻田 嘉夫, *固体物理*, **10**(1975), 459; **12**(1977), 181.
- [6] B. E. Warren, H. Krutter and O. Morningstar, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**(1936), 202.
- [7] C. N. Chang and W. H. Su, *Nucl. Instr. and Meth.* **148**(1978), 561.
- [8] J. F. Sadoc and J. Dixmier, *Mat. Sci. Eng.*, **23**(1976), 187.
- [9] N. S. Gingrich, *Rev. Mod. Phys.*, **15**(1943), 90.
- [10] K. Sagel, *Tabellen zur Röntgenstruktur-Analyse*, Springer Verlag, Berlin (1958).
- [11] C. A. MacGillivray, G. D. Rieck and K. Lonsdale, *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, England, (1962).
- [12] B. E. Warren and R. L. Mozzi, *Acta Cryst.*, **21**(1966), 459.
- [13] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass., (1969).
- [14] G. S. Cargill III, *Solid State Phys.*, **30**(1975), 227.
- [15] Y. Waseda, H. Okazaki and T. Masumoto, *J. Mat. Sci.*, **12**(1977), 1927.
- [16] T. Ichikawa, *Phys. Stat. Sol.*, (a)**19** (1973), 707.
- [17] Y. Waseda and S. Tamaki, *Phil. Mag.*, **32**

(下转第270页)