

新实验技术在材料研究中的应用讲座

第十五讲 X 射线衍射定量相分析的近况

张孝文 郑隆烈

(清华大学化学与化学工程系)

X 射线衍射相分析是研究材料相组成的有效工具。定量相分析对研究物质的相变、工业生产控制、环境检测、新产品剖析、固相反应等都是必不可少的。

1948 年, Alexander 和 Klug^[1] 奠定了用内标法进行定量相分析的理论基础, 至今已有近四十年的历史。在这期间, 定量相分析的方法得到不断的发展^[2]。七十年代后, 相继发展了一些较有实用价值的新方法, 其中主要的有 F. H. Chung^[3-6] 提出的“参考强度 k 值”法及 L. S. Zevin^[7-8] 提出的无标样法。

在选择定量相分析方法时, 除了要考虑精度、省时等因素外, 由于设备及试样的条件限制, 还必须注意下列因素:

(1) 所选用的方法是否能测定全部已知晶体的试样, 对包含着一定数量的玻璃相或未知相的试样, 应采用哪些方法。

(2) 是否需要取得待测试样的纯样作外标, 因为有时纯样的取得不是一件容易的事情。

(3) 所用的方法是否需要加入已知物质作内标。有些硬质块状材料, 要磨成符合要求的细粉, 然后再加入内标, 常常是很困难的。

(4) 有些方法要对多个试样进行测试, 必须考虑是否要求保持实验条件的完全一致。

总之, 不同组成和形态的试样, 不同的设备条件, 通常会限制实验方法的选择。因此有必要对有关的方法作比较深入和系统的分析, 以便对这些方法进行选用及改进。有关文献对这些方法作过一些介绍^[9-11]。本文将对上面提到的一些主要方法的特点及应用条件作进一步讨

论, 并介绍我们在实验过程中对一些问题的处理方法。

一、X 射线衍射定量相分析的基本原理

对于衍射仪法, 在平板状试样的条件下, 在混合试样 a 中 i 相的某 (hkl) 晶面在单位时间内, 单位衍射线长度的积分强度应该是^[12,13]:

$$I_{ia} = \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \left[\left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \cdot \left(\frac{1}{v_i^2} \right) \cdot \left[|F|^2 \cdot P \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot \exp(-2M) \right] \cdot \frac{1}{2\mu_i} \cdot V_i, \quad (1)$$

式中 I_0 为入射线强度, r 为衍射仪半径, A 是入射线截面积, λ 为使用辐射的波长, e, m 分别为电子电荷及质量, μ_0 为换算常数, v_i 为 i 相的单体体积, F, P 及 e^{-2M} 分别为结构因子、重复因子及温度因子, 带 θ 项的是洛伦兹-偏振因子, μ_i 是混合试样 a 的线吸收系数, V_i 是 i 相体积百分数。

在实际应用中, 常把线吸收系数 μ_i 化成质量吸收系数 μ_a , 把体积百分数 V_i 化成重量百分数 x_i , 它们应有如下关系:

$$\left. \begin{aligned} \mu_i &= \rho_a \cdot \mu_a \\ V_i &= \frac{\rho_a}{\rho_i} x_i \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 ρ_a 及 ρ_i 分别为 a 试样及 i 相的密度, 故 (1) 式中的 $V_i/\mu_i = x_i/\rho_i \cdot \mu_a$ 。

如果令

$$\left. \begin{aligned} C &= \left(\frac{I_0 A \lambda^3}{32 \pi r} \right) \left[\left(\frac{\mu_0}{4 \pi} \right)^2 \cdot \frac{e^4}{m^2} \right], \\ R_i &= \frac{1}{v_i^2} \left[|F|^2 \cdot P \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot (e^{-2M}) \right] \frac{1}{2 \rho_i} \end{aligned} \right\} (3)$$

并令

$$k_i = C \cdot R_i,$$

则(1)式变为

$$I_{ia} = k_i \cdot x_{ia} / \mu_a. \quad (4)$$

这个公式是X射线定量分析的基本公式,是一切定量分析方法的出发点。对(3)式分析,可以看出C是由实验条件确定的, \$R_i\$ 在X射线波长一定的情况下是一个只与待测相的晶体结构数据有关的常数。

对(4)式的分析,可以看到,为了求得 \$x_{ia}\$, 必须解决 \$k_i\$ 和 \$\mu_a\$ 值的问题。因此,我们可以把现有的定量相分析方法分成几种类型。一类是设法在公式中消除 \$\mu_a\$ 这个未知量,用实验或理论计算的方法来求 \$k_i\$ 值, F. H. Chung 的方法和 C. R. Hubbard^[14] 的方法主要属这一类。另一类是在公式中消除 \$k_i\$ 值,而设法测得或求出 \$\mu_a\$ 值, L. S. Zevin 的方法则主要属于这一类。在完全不知道待测试样或分析相的 \$\mu\$ 值时, Zevin 提出也可用“混合”的方法来求解重量百分比。在实际工作中,这样的条件不是经常遇到的,而且这个方法也较为烦杂,受到一些限制,对此本文不作详细分析,有兴趣的读者可参考原著。

二、“参考强度”法

F. H. Chung 的“参考强度”法的基本出发点是消除(4)式中的 \$\mu_a\$, 同时利用实验方法求出各被测相的 \$k_i\$ 值。

不难理解,对于同一个a试样中 \$i\$ 相及 \$j\$ 相可以有

$$\frac{I_{ia}}{I_{ja}} = \frac{k_i \cdot x_{ia}}{k_j \cdot x_{ja}} = \frac{R_i \cdot x_{ia}}{R_j \cdot x_{ja}}. \quad (5)$$

如果试样中有 \$n\$ 相,那末我们只能列出

\$(n-1)\$ 个线性无关的(5)式,若试样中全部是晶体相时,则有

$$\sum_{i=1}^n x_{ia} = 1. \quad (6)$$

此时, \$x_{ia} (i=1, \dots, n)\$ 的解为

$$\left. \begin{aligned} x_{ia} &= \left(\frac{k_i}{I_{ia}} \sum_{j=1}^n \frac{I_{ja}}{k_j} \right)^{-1}, \\ \text{或} \\ x_{ia} &= \left(\frac{R_i}{I_{ia}} \sum_{j=1}^n \frac{I_{ja}}{R_j} \right)^{-1}. \end{aligned} \right\} (7)$$

当各相的 \$k\$ 值已知时, a 试样中任意相的含量可以立即求出。由于强度 \$I\$ 的单位本来就是相对的,因此代入(7)式的反映各相晶体结构特征的 \$R\$ 值也只有相对的含义。对于只含两相 (\$i\$ 及 \$j\$) 而且重量百分比又是 50:50 时,可以有 \$R_i/R_j = k_i/k_j = I_i/I_j\$。如果统一取任意纯相 \$i\$ 与纯 \$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\$ 按重量百分比 50:50 相配,并令 \$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\$ 的 \$k_c = 1\$, 则可将 \$i\$ 相的最强衍射线强度与 \$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\$ 的最强线(113)的强度的比值定义为 \$i\$ 相的“参考强度比”^[15]。目前已经有相当一部分物质的 \$k_i\$ 值可在 JCPDS (国际粉末衍射数据委员会)的 PDF (X 射线的粉末衍射卡片, 1970 年 JCPDS 成立前称为 ASTM 卡片)检索手册中查到^[15]。

该法的最大优点是,在 \$k_i\$ 为已知时(例如从手册中查到),就可以在—次实验中把各晶体相的 \$x_i\$ 值求出,但是事实上 JCPDS 提供的 \$k_i\$ 值与每一个具体实验条件常常不一致。例如 F. H. Chung 提供的实验例子中的 \$k\$ 就是重新测定的,而所得的结果与 JCPDS 的数据有较大差别。我们也在 D/max IIIA 型衍射仪上对 1:1 的 \$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3\$ 及 \$\text{CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\$ 作了测定。实验条件为 35kV, 35mA, \$\text{CuK}_\alpha\$ 辐射,寻峰后,进行 40 秒定时计数,测定峰高强度,并扣除本底,试验数据列于表 1。可以看出所得的 \$k\$ 值与 JCPDS 及 F. H. Chung 的有较大区别。这样一来,为了得到较准确的结果,作定量相分析时,需要用纯样来重新测定 \$k_i\$ 值,从而使原来这个方法的一

1) 原来 F. H. Chung 称为参考强度, JCPDS 的检索手册中现已改为“参考强度比”。

表1 CaCO₃及ZnO·的参考强度值

试样	相组成	加入量 (g)	hkl	2θ (度)	强度 (cps)	参考强度 k		
						本文	JCPDS	F. H. Chung
1#	ZnO	0.7232	101	36.32	6592	5.1	4.5	4.35
	Al ₂ O ₃	0.7232	113	43.39	1304	1.0	1.0	1.0
2#	CaCO ₃	0.7232	104	29.44	11873	4.4	2.0	2.8
	Al ₂ O ₃	0.7232	113	43.39	2687*	1.0	1.0	1.0

* 其中 CaCO₃(202) 与 Al₂O₃(113) 的重叠已经分离。

个主要优点也就消失了。关于参考强度值不精确的问题，C. R. Hubbard 等^[6]曾经作过详细分析，并提出了一些改进意见。他们认为，除了要在试样制备时注意避免择优取向、微吸收效应等因素外，统一实验条件，用积分强度代替峰值强度是改进“参考强度”一致性的重要措施（目前 JCPDS 发表的数据是采用峰值强度），这些意见已受到 JCPDS 的重视^[5]，预期在不久的将来，可供参考的 k 值的数量及精度均会有较大提高。

另一个问题是关于重叠线分离的问题。由于所提出的参考强度 k 值是用待测物相的最强衍射线强度和 α-Al₂O₃ 的(113)强度之比得来的，所以如果这两条衍射线被其它线条重叠时，对结果会有极大影响。图1是 α-Al₂O₃ 的(113)线与 CaCO₃ 的(202)线重叠的示意图。对于重叠线分离问题，F. H. Chung 主张用不重叠的次强线来换算，国内也提出了一些方法。文献[9]中的方法需要在待测样品中加入一定量内标；文献[10]中提出可用测定纯相中不重叠线的衍射强度比来进行分离。这两种方法适合于测定所选用的衍射峰的积分强度。考虑到当前 JCPDS 公布的参考强度 k 值及 F.H. Chung 在文献[4]中都是采用测定衍射线的峰高强度的方法，为便于比较，本文实验也采用测峰高强度的方法。对于用峰高作强度计算时的重叠线分离，在重叠不很严重时，我们认为可采用以下的简易方法。

当衍射线 A 与 B 重叠而呈现 C 线形时，可近似地认为 C 的峰值是由 A 的峰值及 B 在该 2θ₁ 处的强度所合成。假设衍射线形是对称的，

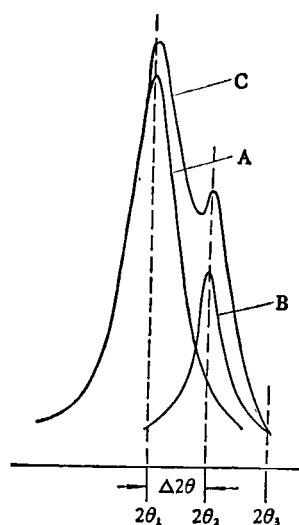


图1 分峰示意图

则可取 $2\theta_3 = 2\theta_2 + \Delta 2\theta$ 。因为 $\Delta 2\theta$ 是已知的，又有 $B(2\theta_3) = B(2\theta_1)$ ，故可有

$$A(2\theta_1) = C(2\theta_1) - B(2\theta_3)$$

这样，只要测量在 $2\theta_3$ 处 B 线形的强度，就可得到 $A(2\theta_1)$ 值。表1所列数据和表3中最后一列数据是用上述方法分离后的结果，可以看出，用这种方法分离重叠峰，其效果还是较好的。

对于有非晶态存在的试样，由于(6)式不再成立，F. H. Chung 提出，采用在 a 试样中加入一定量“冲消剂” f 相作内标的方法，这样可以有

$$x'_{ia} = x_{fa} \cdot \frac{k_f}{k_i} \cdot \frac{I_{ia}}{I_{fa}} \quad (8)$$

式中 x'_{ia} 为混合物试样中 i 相的重量百分数。原试样中的 i 相重量百分数

$$x_{ia} = \left(\frac{1}{1 - x_{fa}} \right) x'_{ia}$$

如果把 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 取作 f 相, 则有 $k_f = k_c = 1$, 这时(8)式可简化为

$$\frac{I_{ia}}{I_{ca}} = \frac{k_i}{x_{ca}} \cdot x'_{ia} \quad (9)$$

稍加分析就可发现, F. H. Chung 提出的这个“基体冲消法”实际上与传统的内标法没有什么本质区别。

传统的内标法^[13]认为, 可以在待测试样 a 中加入一定量的内标 x_{fa} , 而且有

$$I_{ia}/I_{fa} = C'' x'_{ia}/x_{fa} \quad (10)$$

即在加入一定量内标后, i 相在该混合试样中的重量百分比将与混合试样中 i 相与 f 相的强度比成线性关系, 而其比例系数 C'' 是校正曲线的斜率, 这个校正曲线是一条通过原点的直线。如果只配一个 $x_i = x_f$ 的标样, 同时取 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为标准物 f 相, 那末所得到的这条标准曲线的斜率为

$$C'' = \left(\frac{I_i}{I_c} \right)_{1:1} \quad (11)$$

因为 $(I_i/I_c)_{1:1} = k_i$, 故

$$C'' = k_i \quad (12)$$

代入(10)式, 得

$$\frac{I_{ia}}{I_{ca}} = \frac{k_i}{x_{ca}} \cdot x'_{ia} \quad (13)$$

这个结果与 F. H. Chung 所提出的(9)式完全一样, 因此我们认为“基体冲消法”只是传统内标法的一个特例, 它相当于只用一个 1:1 的两组分的标样来制定通过原点的标准曲线, 故其精度不可能超过传统的内标法。

三、无标样法

早在五十年代, Leroux 和 Lennox^[17,18] 就已经提出过用实验方法来测定吸收系数的定量分析方法。该法的原理为: 对纯样有

$$I_{i0} = \frac{k_i}{\mu_0} \quad (14)$$

与(4)式比较, 就可得到

$$x_{ia} = \frac{I_{ia}}{I_{i0}} \cdot \frac{\mu_0}{\mu_i} \quad (15)$$

Leroux 等提出了一套实验测定 μ_a/μ_0 的方法, 但这在实际工作中很不方便, 而且其精度受到一系列限制^[2], 因此没有得到普遍应用。

1977 年, L. S. Zevin^[7] 提出的无标样法是值得重视的。这个方法在国内还没有象 F. H. Chung 的方法那样受到重视, 有的还误认为 Zevin 在公式推导过程中有概念性错误。最近文献^[11]已经对这个推导过程作了较详细的介绍, 本文不再重复。但由于该法的应用条件有一定限制, 因此还必须作进一步的讨论。

Zevin 公式的出发点仍旧是 L. E. Alexander 等建立的 (4) 式, 现将其写成与原文一致的形式¹⁾:

$$I_{ij} = \frac{\beta_i x_{ij}}{\mu_i} \quad (16)$$

当 j 试样中有 n 相时, 则有

$$\mu_j = \sum_{i=1}^n \mu_i x_{ij} \quad (17)$$

式中 μ_j 是 j 试样的质量吸收系数, 而 μ_i 是待测相 i 的质量吸收系数。

Zevin 方法的特点是不回避试样质量吸收系数的问题。Zevin 认为可以从元素的质量吸收系数来求得待测相或试样的质量吸收系数。我们认为, 定量相分析的基础首先应该是定性相分析, 因此待测相的质量吸收系数应该是可求得的。对于含 n 相的试样, 按(16)式, 有三种变量 (β, μ, x), 共有 $2n + 1$ 个未知量, 即 n 个 x_{ij} 及 β_j , 一个 μ_j 。考虑到(17)式就只有 $2n$ 个未知量了。

对于任一个 j 试样, 可以有 n 个类似(16)式的 I_{ij} 方程, 但这不能解决定量分析的问题。如果能提供不同含量 n 相的试样 n 个, 共有 n^2 个未知的 x_{ij} 。如果每个试样的实验条件严格保持一致, 即 β_{ij} 与 j 无关, 则 β 只与 i 相有关, 即共有 n 个未知的 β_i 。这样总共要求 $n(n + 1)$ 个未知量, 我们可以列出 n^2 个 I_{ij} 方

1) 式中 β_i 与本文前面所用 k_i 含义一致, 这里保留了 Zevin 原文的形式。

表2 不同物质对 CuK_α 的质量吸收系数

质量吸收系数 数据来源	物质					
	Zn	Ca	C	O	ZnO	CaCO ₃
文献[13]附录六	59	172	5.5	12.7	49.6	75.6
文献[19]附录 III	62	170	4.6	11	51.9	73.9
文献[20]	61.2	171	4.41	11.5	51.4	74.5
文献[21]	59.5	158.6	4.6	12.9	50.2	70.2

表3 采用不同质量吸收系数,用 Zevin 方法计算所得的不同结果

试样	组成	重量 (g)	hkl	I (cps)	实际配比 (wt%)	不同质量吸收系数 wt%				F. H. Chung 参考强度法 (wt%)
						文献[13]附录六	文献[19]附录 III	文献[20]	文献[21]	
3#	CaCO ₃	1.0690	104	14954	70.4	70.2	71.6	71.2	72.0	73.6
	ZnO	0.4490	101	6209	29.6	29.8	28.4	28.8	28.0	27.9
4#	CaCO ₃	0.4505	104	7257	29.1	28.6	30.1	29.7	30.4	32.2
	ZnO	1.0984	101	17693	70.9	71.4	69.9	70.3	69.6	67.8

程,但对全部是晶体相的 n 个试样尚有 n 个

$$\sum_{i=1}^n x_{ij} = 1$$

方程,刚好有 $n(n+1)$ 个方程可以求解。将这些方程进行代数运算,消掉 β_i 值,对每个试样 s 就可有 n 个方程来求解 x_{is} ,最后, Zevin 所得到的这 n 个方程形式如下:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i \left(1 - \frac{I_{ij}}{I_{is}}\right) x_{is} = 0, \quad (18.1)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{is} = 1. \quad (18.2)$$

(18.1)式共有 $n-1$ 个方程,(18.2)式是 1 个方程,其详细推导见文献[11]。要强调指出,在被测试样有 n 相时,欲求这 n 个相的含量,需要提供的是不同含量的 n 个试样,而不是 $(n-1)$ 个试样。这个问题在 Zevin 原文中是说得清楚的。

从以上分析可以看到, Zevin 的这个方法有如下限制条件:首先所有 n 个试样的试验条件必须保持一致;其次, Zevin 上述方法要求所有试样均为 100% 的晶体相,对含玻璃相的材料,上述方法不能用;此外, Zevin 还指出,所选择的试样在相浓度上要差别较大,才能得到较好的结果。

物理

总之,这个方法对设备及实验条件的再现性要求较高,但由于不需要准备纯样,也不必知道该相的晶体结构,在要求不高时,该法还有一定的实用价值。

在应用这个方法时,由于质量吸收系数值而带来的误差也是一个值得注意的问题。质量吸收系数是一个不容易测得很准确的物理量,历年来公布的数值也不尽相同,这就会带来一些误差。我们曾对 CaCO₃ 及 ZnO 系统按 (18) 式作过实验和计算,并采用了不同的质量吸收系数数据(见表 2),得到的结果就有 1—2% 的差别。由于实验方法本身还会带来一些误差,故不能肯定说计算结果与实际配比接近的质量吸收系数就最理想,我们倾向于取文献[20]给出的比较新的数据。从实验结果可以看出, Zevin 的方法还是可以得到较为理想的结果。

四、用计算方法求相含量

C. R. Hubbard^[4] 等提出可用理论计算方法求任一物质最强衍射线的 γ 值,作为求参考强度 k 的一个比例因子。 γ 的定义如下:

$$\gamma = \frac{P \cdot L_p \cdot |F|^2 \cdot e^{-2M}}{2 \times 100 \mu_i v^2}, \quad (19)$$

式中各符号含义与(1)式相同, L_p 为洛伦兹-偏振因子的简写, 分母中的 100 是因为把最强线看成 100 而引入的。

将(19)式与(1),(3)式比较, 即可得任意相 i 的参考强度比:

$$k_i = (I_i/I_c)_{90,90} = \mu_{ii} \cdot \gamma_i \cdot \rho_c / \mu_{ic} \cdot \gamma_c \cdot \rho_c, \quad (20)$$

式中脚标 c 代表 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的最强线(113), μ_{ii} 及 μ_{ic} 分别为 i 相及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的线吸收系数。作者用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射对一系列化合物的 γ 值作了计算, 并从第 27 套粉末衍射卡片开始, 由 JCPDS 报道了一些材料的计算值。

我们认为对所研究的具体材料可以直接进行计算。下面以一个含两个晶体相 a 及 b 的材料为例来说明计算过程, 这个结果不难推广到两相以上的多相晶体材料。按(3)和(4)式我们有:

$$x_a = x_b \cdot \frac{I_a}{I_b} \cdot \frac{R_b}{R_a}, \quad (21)$$

$$x_a + x_b = 1. \quad (22)$$

由(21)式及 R 的定义, 可得

$$x_a = x_b \cdot \frac{I_a}{I_b} \cdot A_{ab} \cdot \frac{\left[P \cdot |F|^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot e^{-2M} \right]_b}{\left[P \cdot |F|^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot e^{-2M} \right]_a}, \quad (23)$$

其中

$$A_{ab} = \frac{\rho_a \cdot \nu_a^2}{\rho_b \cdot \nu_b^2} = \frac{M_a \cdot \nu_a}{M_b \cdot \nu_b},$$

式中 M 为单胞内原子总量, 它等于单胞内分子数与分子量的乘积。这样, 对全部是晶体相的试样, 只要有各相晶体结构的资料, 就可由一次实验的数据用计算方法求各相的重量百分比。我们曾对含 Si_3N_4 及 Al_2O_3 的系统用上述方法进行计算, e^{-2M} 值的影响很小, 可以忽略。实验在同一衍射仪上进行。实验条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 工作电压 35kV, 工作电流 35 mA, 定点计数, 用 10 秒计数强度测峰高并乘半高宽度进行计算, 半高宽由仪器 X-Y 绘图仪自动给出。 Al_2O_3 的晶体结构数据取自文献 [22], Si_3N_4 的晶体结构数据取自文献 [23]。表 5 是用几条强线分别组合计算的结果, 可以看出在材料无择优取向时, 用几条强线的单线组合进行计算, 均得到很好结果。

表 5 数据的统计结果见表 6。

在此基础上, 我们又在实验方法上作了一些改进, 并用计算的方法对一个复杂的无压烧结硅-铝-氧-氮-钇系统高温陶瓷在退火前后的各晶相重量百分比作了计算, 并推算出玻璃相含量和退火过程的析晶率, 取得了较满意的结果。象这样复杂系统很难配制各相的纯样, 同时要将这种硬质材料磨成细粉也十分困难, 在这种情况下, 使用计算方法可能是比较有效的。

表 4 Si_3N_4 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两相实验及计算结果

相组成	原始配比 (wt%)	hkl	峰值强度 (cps)	半高宽 (任意单位)	$(P \cdot F ^2 \cdot L) \times 10^{-3}$	$A_{a/b}^*$
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	40	110	2579	0.3	0.900	3.79
		200	6636	0.3	2.266	
		101	6171	0.3	2.230	
		210	6313	0.3	2.416	
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	60	104	7984	0.32	7.761	3.79
		113	7964	0.32	7.646	
		116	7014	0.32	6.879	

* $A_{a/b}$ 中脚标 a 代表 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, b 代表 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

表5 不同晶面组合计算 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的重量百分比 ($x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ \ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	110	200	101	210
104	59.2	58.7	60.1	61.4
113	59.5	59.0	60.3	61.7
116	59.0	58.4	59.8	61.2

表6 表5 数据统计

$\bar{x}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	σ_n	σ_{n-1}	$\sigma_{\text{相对}}$
59.8	1.05	1.10	± 0.14

参 考 文 献

- [1] L. E. Alexander and P. H. Klug, *Anal. Chem.*, **20**(1948), 886.
 [2] L. E. Alexander, *Advance in X-Ray Analysis*, **20**(1977), 1.
 [3] F. H. Chung, *Advance in X-Ray Analysis*, **17**(1974), 106.
 [4] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7**(1974), 519.
 [5] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **7**(1974), 526.
 [6] F. H. Chung, *J. Appl. Cryst.*, **8**(1975), 17.
 [7] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 147.
 [8] L. S. Zevin, *J. Appl. Cryst.*, **12**(1974), 582.
 [9] 刘沃垣, *物理*, **8-3**(1979), 224.
 [10] 王志义, *理化检验物理分册*, **17-6**(1981), 24.
 [11] 李文灿, *理化检验物理分册*, **18-4**(1982), 35.
 [12] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978), 407—419.
 [13] 许顺生, *金属X射线学*, 上海科学技术出版社, (1962), 107, 182, 281.
 [14] C. R. Hubbard and E. H. Evans, *J. Appl. Cryst.*, **9**(1976), 169.
 [15] Powder Diffraction File, Pub. by the JCPDS, (1980).
 [16] C. R. Hubbard and D. K. Smith, *Advance in X-Ray Analysis*, **20** (1977), 27.
 [17] J. Leroux, D. H. Lennox, K. Kag, *Anal. Chem.*, **25-5**(1953), 740.
 [18] D. H. Lennox, *Anal. Chem.*, **29-5** (1957), 766.
 [19] 刘永康等编译, *电子探针X射线显微分析*, 科学出版社, (1972), 214.
 [20] J. W. Robinson ed., *Hand book of Spectroscopy*, **1**(1974), 205.
 [21] 内山郁等著, 刘济民译, *电子探针 X 射线显微分析仪*, 国防工业出版社, (1982), 212.
 [22] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, **2**(1964), 6.
 [23] S. Wild et al., *Special Ceramics*, **5**(1972), 385.

(上接第351页)

量的变化及数据处理后得到的径向结构函数 $\phi(r)$ 。

径向结构函数 $\phi(r)$ 的峰位对应配位壳层

表1 EXAFS 实验测定铁的结构参数

配位层 j	配位数 N_j	$R_j(\text{\AA})$ (标准)	$R'_j(\text{\AA})$ (本实验)	$\eta_j(\text{\AA})$
1	8	2.4824	2.26	0.22
2	6	2.8665	2.65	0.22
3	12	4.0538	3.96	0.09
4	24	4.7526	4.45	0.35
5	8	4.9647	4.75	0.21

的半径。但由于傅氏变换时未包含相移因子 $\eta(k)$, 据 k 空间相移与 k 的线性关系^[4], 造成变换后 $\phi(r)$ 的各峰位均向原点位移了一段距离 r'_j 。由 $\phi(r)$ 峰位和已知的结构参数对比, 即可求出相应的相移 $\eta(j)$ 。下表给出我们对铁的测定结果。求得的相移参数与文献中对一些晶体测定相移的数值范围相吻合^[4]。

参 考 文 献

- [1] F. A. Stern, *Comtemp. Phys.*, **19-4**(1978), 289.
 [2] F. W. Lytle et al, *Phys. Rev. B*, **11**(1975), 4825.
 [3] 细谷寅明·川村隆明·深町共荣, *应用物理*, **47-8**(1978), 708.
 [4] E. A. Stern et al., *Phys. Rev. B*, **11**(1975), 4836.