

文章编号: 1000-5013(2008)03-0476-03

关于 XRD 计算镀层织构公式的辨析

王森林, 洪亮亮

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 通过分析电沉积金属镀层的织构, 探讨 3 种常见的织构公式的应用. 分析表明, 织构式 $M_{hkl} = [\frac{I_{hkl}}{\sum I_{h'k'l'}}] / [\frac{I_{hkl}^0}{\sum I_{h'k'l'}^0}]$ 采用峰加和的办法是其无法解决的缺陷, 因此不宜采用; 而式 $TC = [\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0}] / [(\frac{1}{n}) \sum (\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0})]$ 在研究单相镀层织构不但可以研究织构变化趋势, 还可以半定量地估算镀层是否实现择优; 而计算多相物质的织构采用织构式 $p = \frac{R}{R_0}$, $R = \frac{I(\theta_1)}{I(\theta_2)}$ 则较为简便. 最后, 通过实例进行验证.

关键词: 织构公式; 择优取向; X 射线衍射; 镀层

中图分类号: TG 115. 22+ 2. 4

文献标识码: A

织构这个概念最早源于金属材料制作, 而专门研究功能性镀层材料织构现象的书籍却至今未见. 随着科技的进步, 人们对材料性能的要求越来越苛刻, 随着对材料结构的深入研究, 织构成为了功能性镀层一个重要的研究方向. 黄令^[1]在研究功能性电沉积层时认为, 在电沉积层中有程度不同的织构存在, 织构程度直接影响沉积层的宏观性能, 因此研究电沉积层中的织构状况是很有意义的课题. 本文对 3 种主要的织构公式进行辨析.

1 公式一

2004 年, Matsushima 等在文[2]提到的织构公式为

$$M_{hkl} = [\frac{I_{hkl}}{\sum I_{h'k'l'}}] / [\frac{I_{hkl}^0}{\sum I_{h'k'l'}^0}]. \quad (1)$$

在式(1)中, I 是实验中获得 X 射线衍射(XRD)的衍射强度, I^0 是粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)标准卡片上的衍射强度, M_{hkl} 为计算获得的择优度. 文[1-2]中所标注该公式的来源均为二次以上的文献, 而由于未得到公式的推导过程, 不便肯定该公式的确切意图.

式(1)在长期的使用过程中出现了一些走样, 而且式(1)将各个峰的衍射强度进行加和, 是一个严重的错误. 因为各个峰之间不存在加和的可行性. 如果将各晶面衍射强度加和, 按照衍射公式, 式(1)的上半部分的加和项会得到 $I_0 [a_1 \Phi_1(\theta_1) + a_2 \Phi_2(\theta_2) + a_3 \Phi_3(\theta_3) + a_4 \Phi_4(\theta_4) + \dots]$, 而下半部分的加和项会得到 $I_0^0 [\Phi_1(\theta_1) + \Phi_2(\theta_2) + \Phi_3(\theta_3) + \Phi_4(\theta_4) + \dots]$, 两个多项式之间无法约减, 也无任何物理意义. 上、下部分的两个单项 I_{hkl} 和 I_{hkl}^0 也无法同加和式进行约化处理.

文[3]要求将测试后的样品旋转 90° 再测量一次. 这样做并没有任何实际意义, 因为测量的是镀层表面法线生长方向的晶面, 旋转 90° 后测量的结果依然是一样的, 最多可以取平均值消减误差. 文[3]使用式(1)时采用无择优取向的标准样品做对比, 是绝对强度, 而在文[2, 4]则采用标准谱图的强度(相对衍射强度)来作对比. 两者采用的公式是一样的, 却出现了不同的取值方式, 这意味着公式在使用过程中曾被误解而出现走样.

收稿日期: 2007-09-13

作者简介: 王森林(1962-), 男, 教授, 主要从事电化学和金属功能材料的研究. E-mail: slwang@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0210020)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 公式二

祁景玉在文[5] 中提到的计算织构变化公式为

$$R = I(\theta_1)/I(\theta_2), \quad p = R/R_0. \tag{2}$$

在式(2)中, R_0 为标准样获得的基准值, p 表征择优度的变化. 当 $p = 1$ 时, 无取向产生, 取向度为 0; 而当 $p > 1$ 时, 将产生择优取向, p 值越高, 表明取向晶粒越密集^[5]. 因为 $I(\theta) = I'(\theta)/I'_{\max}$, 所以

$$R = \frac{I(\theta_1)}{I(\theta_2)} = \frac{(I'(\theta_1)/I'_{\max})}{(I'(\theta_2)/I'_{\max})} = \frac{I'(\theta_1)}{I'(\theta_2)}.$$

可以看出, 式(2)计算 R 的时候顺利地约简了 I'_{\max} , 使用绝对衍射强度或相对衍射强度是完全一样的.

按照衍射公式, 在 $I(\theta_1)/I(\theta_2)$ 中的 I_0 将被约简掉, 虽然不能消掉 $\Phi(\theta)$, 但是由于 θ 角是确定的, 结构因子、多重性因子及洛伦兹-偏振因子也都已经确定, $\Phi(\theta_1)$, $\Phi(\theta_2)$ 将成为定值即常数, 计算 p 时, 通过约简可消除这个常数. 通过式(2)计算约减后, 仅余择优取向的对比. 该公式非常简单, 但所提出的“当 $p = 1$ 时, 无取向产生, 取向度为 0; 当 $p > 1$ 时, 将产生择优取向”这句话是不妥当的, 通过实例可以证明. 造成这样的原因是, 文[5] 设想了一个无择优变化的基准峰, 这实际上是很难实现. 如果基准峰自身的择优度产生了一定变化, 待测定峰的择优度变化情况将受到基准峰的干扰, 甚至是严重的干扰. 当然, 文[5] 研究的样品是水泥, 对于这样的混合物, 杂质组分多、成分复杂, 有些峰之间并无比例关系, 所以采用一个相对简单的公式.

3 公式三

2005 年, Kim 等在文[6] 提到另一个织构公式为

$$TC = [I'_{hkl}/I'_0]/[(\frac{1}{n})\sum(I'_{hkl}/I'_0)]. \tag{3}$$

式(3)中, TC 为织构度, n 为衍射谱图上的峰数. 该公式来自于 1954 年 Harris 提出的反极图, 实验过程简单, 处理数据容易^[7], 但文[7] 也不得不承认该公式结果粗糙, 是建立在假设 n 为无穷大的前提下.

通过约化得到

$$\frac{I'_{hkl}}{I'_0} = [I'_{hkl}/I'_{\max}]/[I'_0/I'_{\max}] = [I'_{hkl}/I'_0]/[I'_0/I'_{\max}]. \tag{4}$$

下式的加和项也可以顺利地提取出 I'_0/I'_{\max} , 式(3)可以使用相对衍射强度为

$$\frac{I'_{hkl}}{I'_0} = \frac{a_{hkl} I_0 \Phi_{hkl}}{I_0 \Phi_{hkl}} = \frac{a_{hkl} I_0}{I_0}, \quad TC = a_{hkl}/\frac{1}{n}\sum a_{hkl}.$$

应当注意到, 上式中 I'_0 与 I'_{\max} 有时往往不是同一个峰, 在标准谱图中, 47° 峰为最强峰, 而下面例子的电沉积获得的镀层 76° 为最强峰. 显然, 该公式不是表示择优度, 但利用公式来反映择优度的变化趋势还是没问题的, 如果采用 $I' = I'_0$ 代入公式, 即采用标准样, TC 将等于 1. 这意味着, 如果镀层织构度大于 1, 即可说明该晶面在垂直镀层方向上实现了择优排列; 而如果镀层织构度低于 1, 则意味着该晶面在镀层垂直方向上未实现择优排列. 该公式可以半定量地说明镀层的择优情况, 这是一个优点, 并且其出发点在于 $n \rightarrow \infty$, n 尽量取大为佳. 文[5] 采用该公式的一个变形, 即将 $1/n$ 去掉了. 应该说, 这样做测得的择优度变化规律同式(2)是完全一样的. 但是, 文[5] 在讨论织构时使用织构度达到百分值是欠妥当的, 按这种计算方法, 将无法准确表达出镀层在何时实现择优取向.

4 实例分析

考察镀液中不同丁炔二醇浓度对电沉积钴镍镀层织构影响(图 1), 具体实验将另文发表. 图 2 为六方密堆积(hcp) 100 晶面织构公式的实例计算. 图 2 中, 曲线 1 采用式(2)计算并以 44° 峰为基准峰, 曲线 2 采用式(3)计算, 曲线 3 采用式(2)计算并以 76° 峰为基准峰. 由图 2 可以看出, 式(2)对基准峰的选择非常敏感, 采用不同基准峰的织构规律变化很大, 且两种方法计算的织构的数值差别很大.

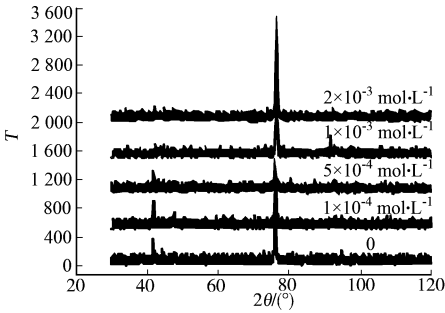


图 1 合金镀层的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the alloy coatings

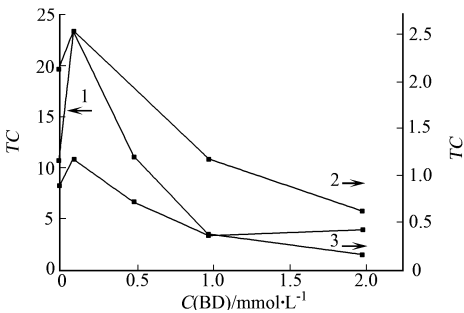


图 2 六方密堆积(hcp) 100 晶面织构的计算

Fig. 2 Calculating the texture degree of (100) plane of hexangular compact phase (hcp)

5 结束语

在关于镀层织构的 3 种计算公式中, 式(3)分析织构度的变化可以做半定量的分析, 显然在计算单相物质的织构变化, 式(3)更具优势. 但如果镀层为具有多个物相, 情况将非常复杂, 式(3)比较式(2)并无优势, 研究多相镀层织构变化趋势采用式(2)具有方法简单的优点.

参考文献:

[1] 黄 令. 功能性电沉积层的形成、结构与性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 1997: 19 20.
[2] MATSUSHIMA H, NOHIRA T, MOGIL I Y. Effects of magnetic fields on iron electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2004(179): 245-251.
[3] BERUBE L P, ESPERANCE G. A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electro deposits [J]. J Electrochem Soc, 1989(8): 136-140.
[4] YOSHIMURA S, YOSHIHARA S, SHIRAKASHI T, et al. Preferred orientation and morphology of electrodeposited iron from iron(II) chloride solution[J]. Electrochim Acta, 1994(39): 589-595.
[5] 祁景玉. X 射线结构分析[M]. 上海: 同济大学出版社, 2003: 79-80.
[6] KIM S H, SOHN H J, JOO Y C, et al. Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe 36% Ni alloy. [J]. Surface & Coatings Technology, 2005(199): 43-48.
[7] 梁志德, 徐家桢, 王 福. 织构材料的三维取向分析术——ODF 分析[M]. 沈阳: 东北工学院出版社, 1986: 9-11.

The Differentiation About the Formulae of Texture of Electroplating Deposit by Using XRD

WANG Sher-lin, HONG Liang-liang

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: In this paper, author analyzes the texture of the electroplating metallic deposit, and then distinguishes three texture formulae in several correlate papers. It found that, the formula of $M_{hkl} = [\frac{I_{hkl}}{\sum I_{h'k'l'}}] / [\frac{I_{hkl}^0}{\sum I_{h'k'l'}^0}]$ is not suitable for calculating the texture of materials by summation of the intensity of all peaks; the formula of $TC = [\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0}] / [(\frac{1}{n}) \sum (\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^0})]$ has some advantages, such as, calculating the change trend of the texture of materials in single phase, and estimating the preferred orientation of the plating deposit in half quantification; $p = \frac{R}{R_0}$, $R = \frac{I(\theta_1)}{I(\theta_2)}$ is more convenience for studying multi phase materials. In the end, the formulae have been tested experimentally.

Keywords: texture formula; preferred orientation; X-ray diffraction; electroplating deposit

(责任编辑: 黄仲一 英文审校: 陈国华)