

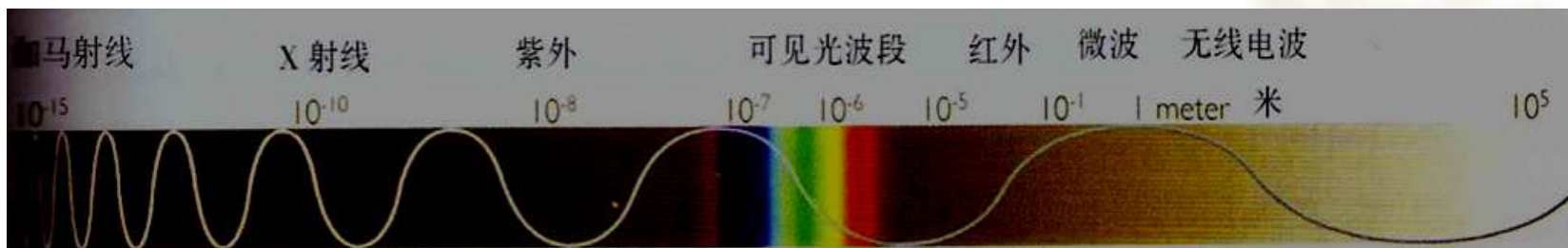
材料研究方法

X-射线衍射



X-射线技术

- X-射线衍射 (XRD)
- X-射线荧光光谱 (XRF)
- X-射线光电子能谱 (XPS)



X-射线是一种电磁波，具有波粒二象性！

X-射线的波长 $0.001 \sim 10$ nm。

X-射线的性质

X-射线具有很强的穿透本领，能透过许多对可见光不透明的物质，如黑纸、木料等；肉眼看不见的X-射线也可以使很多固体材料发出可见的荧光，使照相底片感光以及空气电离。

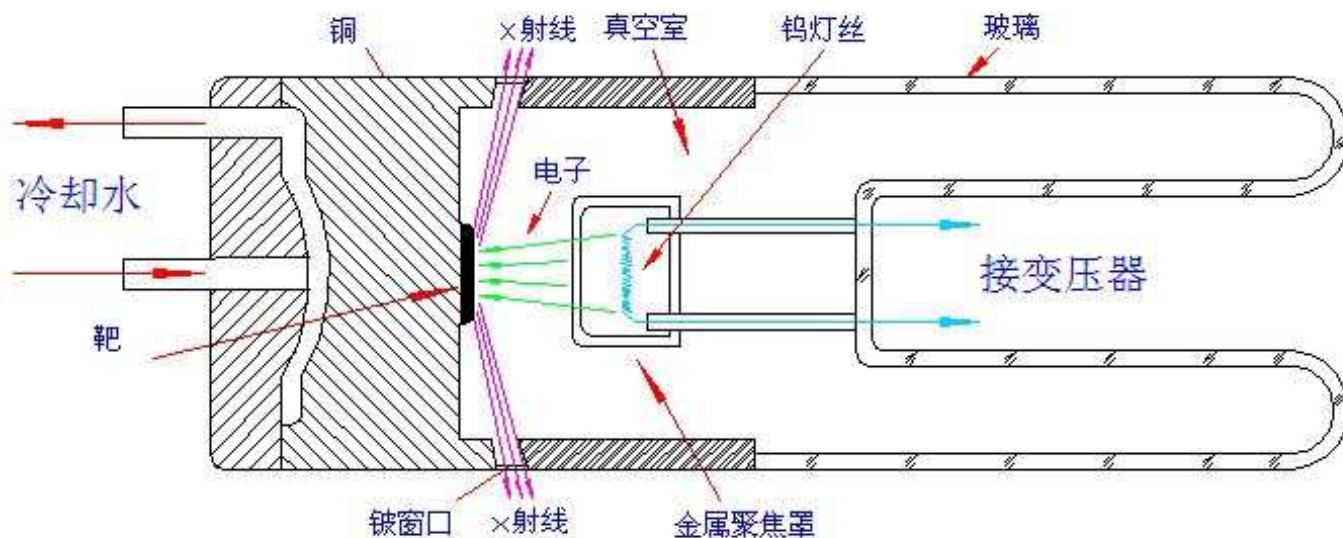
X-射线与物质可以产生物理、化学和生化作用，引起各种效应。

X-射线的产生

X射线是高速运动的粒子与物质相撞击后骤然减速，且与该物质中的内层电子相互作用产生的。

产生X射线最简单方法是用加速后的电子撞击金属靶。撞击过程中，电子突然减速，其损失的动能会以光子形式放出，形成X光光谱的连续部分。

最广泛的是**封闭式热阴极X-射线管**，包括一个热阴极（绕成螺线形的钨丝）和一个阳极（靶），窗口，管内高真空（ 10^{-7} Torr）。



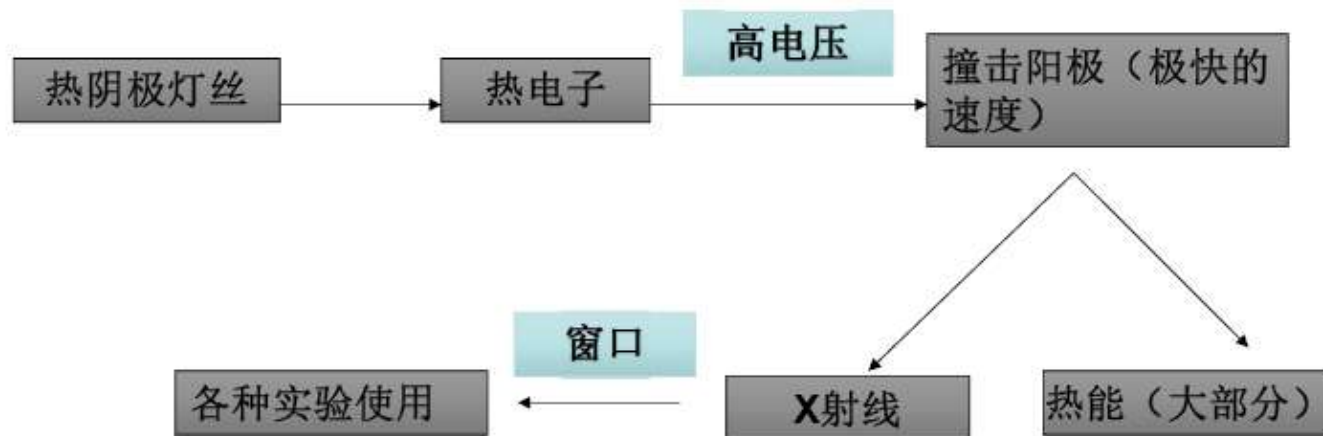
阳极：铜质底座上镶以阳极靶材料（W、Ag、Mo、Cu、Ni、Co、Fe、Cr等）。

窗口：使用对X-射线吸收极少的材料，如Be、Al、轻质玻璃等。

如何获得实验用的X-射线？

整个X-射线管处于真空状态。当阴极和阳极间加数十千伏高电压时，阴极灯丝产生的电子在电场的作用下被加速，并以高速射向阳极靶，经高速电子与阳极靶碰撞，从阳极靶产生X-射线，X-射线通过用金属铍（厚度约0.2mm）做成的窗口射出，提供实验所用。

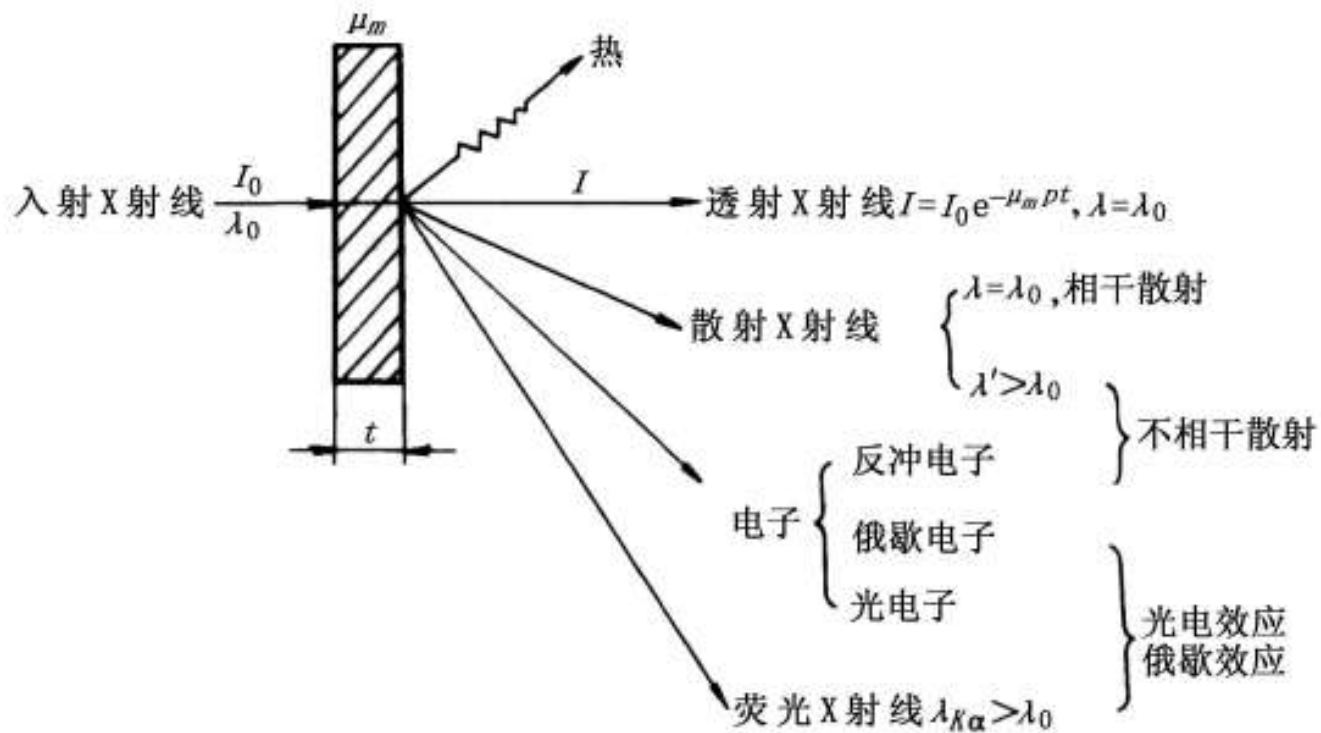
为了得到较强的连续X-射线，除加大电压和管电流之外，尽量采用原子序数较大的阳极材料，通常用钨。



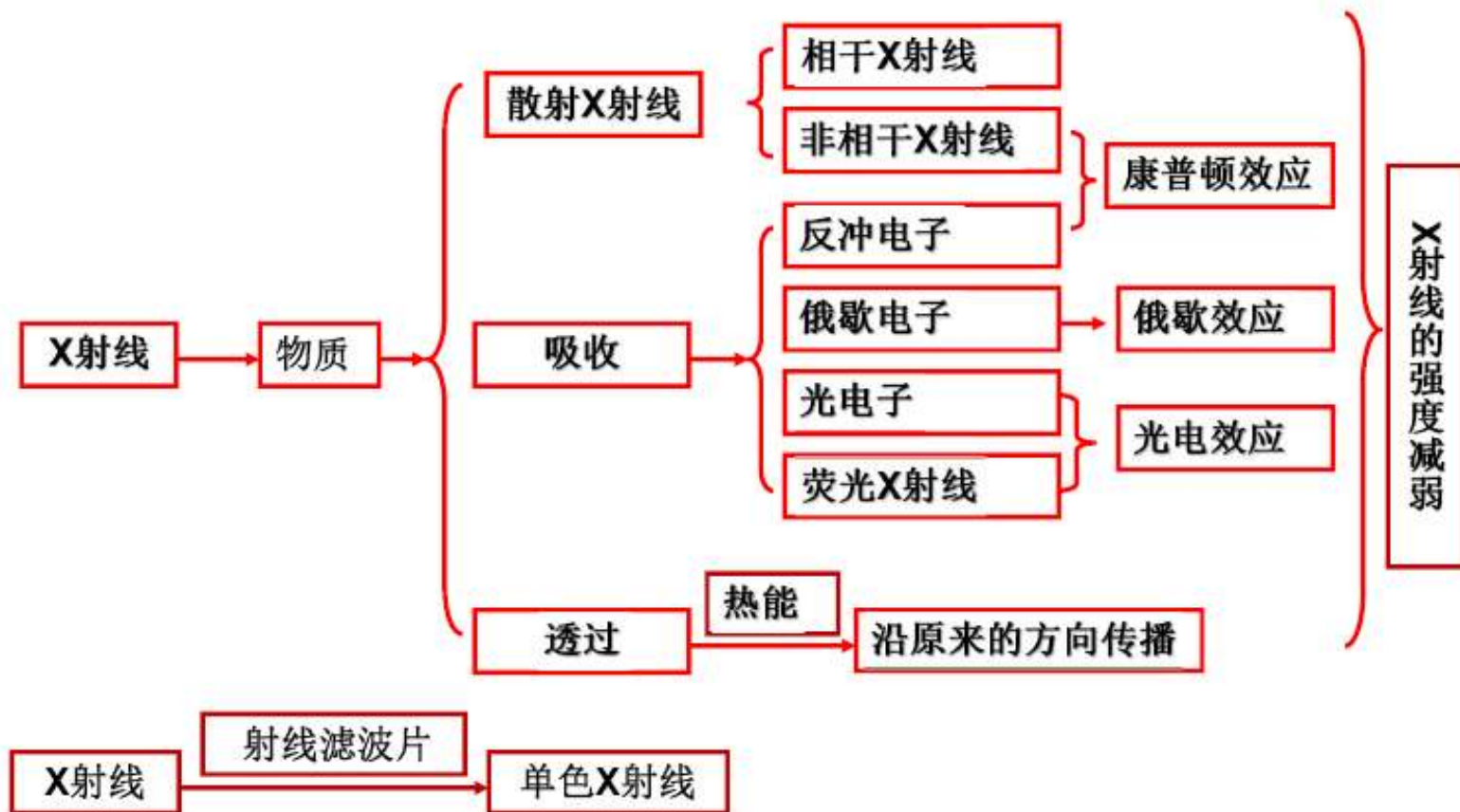
X射线的产生

X射线的强度与阴阳极之间的电压及管电流有关。

一般用于晶体分析的X-射线仪，电压：30-50 Kv，电流：20-40mA。



X-射线与物质的相互作用



X-射线衍射分析的基础

- 光子与电子或原子核相遇，运动方向发生改变，称为散射。
- 入射光子在散射前后的能量不变、只改变方向的散射称为相干散射。
- 如果散射光是相干的，在偏离入射光线方向上所观察到的光便称为衍射光。

相干散射是X-射线在晶体中产生衍射的基础。

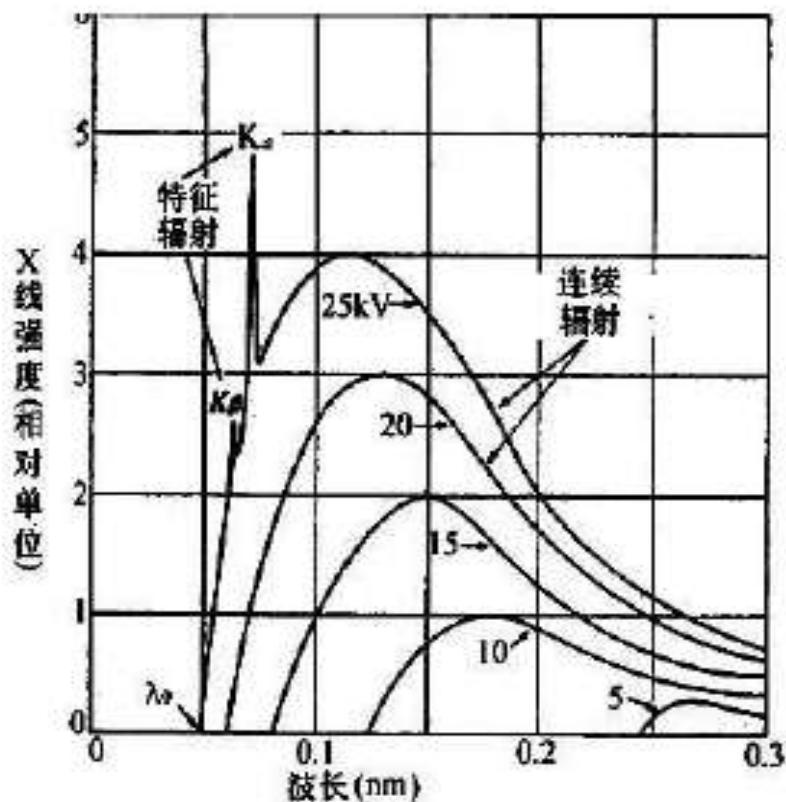
X-射线谱：X-射线强度与波长 λ 的关系曲线，分为连续X-射线和特征X-射线。

连续谱：强度随波长连续变化，电压升高，X-射线强度增强。

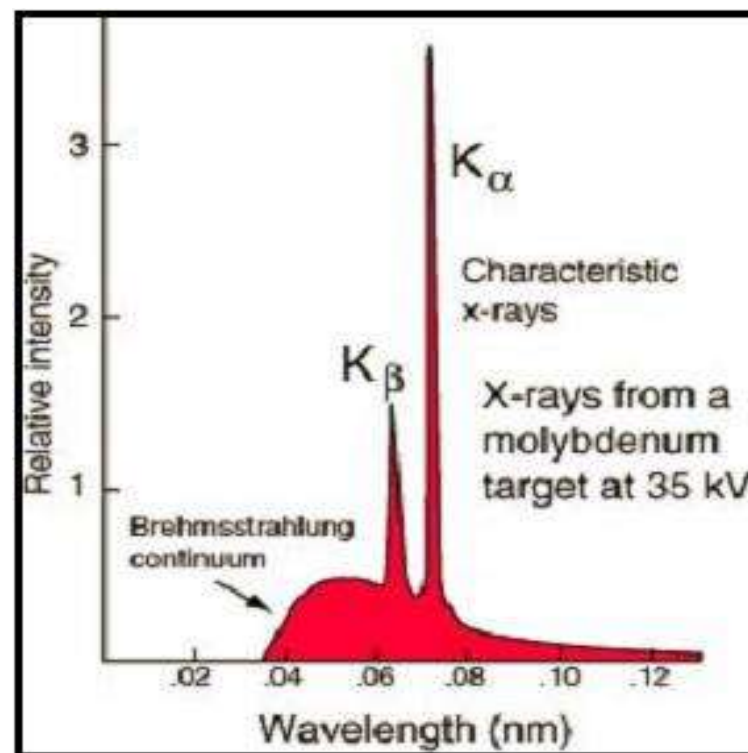
特征谱：波长一定，强度很大。特征谱只有当管电压超过一定值时（激发电压）才会产生，只取决于阳极靶材。特征谱又称为标识谱。

管电压增加时，连续谱和特征谱强度都增加，但特征谱对应的波长保持不变。

管电压超过某临界值时，特征谱出现，该临界电压称激发电压。



连续X-射线谱



钼靶X-射线管在35KV电压下的谱线
特征X-射线位于0.63Å和0.71Å处（钼的K系标识X-射线）。

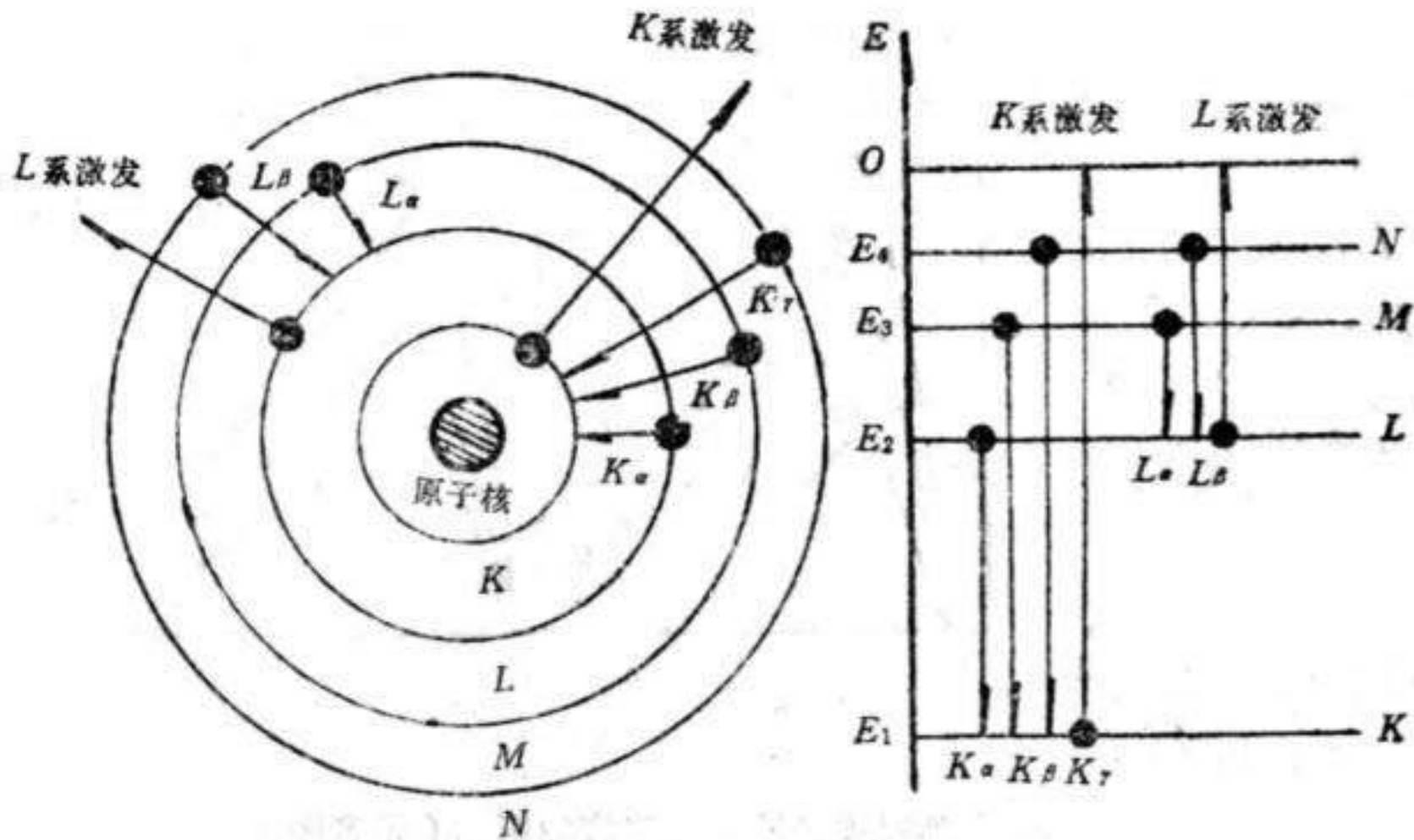
特征X-射线的产生机理

原子壳层按其能量大小分为数层，通常用K、L、M、N等字母代表。当管电压达到或超过某一临界值时，阴极发出的电子在电场加速下，可以将靶物质原子深层的电子击到能量较高的外部壳层或击出原子外，使原子电离。

K层电子被击出，称K激发，L层电子被击出，称L激发。

K激发时，在K壳层中形成空位，原子系统能量升高，体系处于不稳定的激发态，按能量最低原理，L、M、N等层中的电子会跃入K层的空位，为保持体系能量平衡，在跃迁的同时，这些电子会将多余的能量以X-射线光量子的形式释放。

K电子被打出K层时，从L，M，N……壳层中的电子跃入K壳层空位时所释放的X-射线，分别称之为 K_α 、 K_β 、 K_γ ……谱线，构成**K系标识X-射线**。



X-射线的能量为电子跃迁前后两能级的能量差，即：

$$h\nu_{K\alpha} = W_K - W_L = h\nu_K - h\nu_L$$

除L、M、N…各层中电子跃入K层空位时发出的 K_α 、 K_β 、 K_γ 谱线外，还有L系、M系等标识X-射线，共同构成该原子的标识X-射线谱，但L系、M系等标识X-射线波长都很长，强度弱，易被物质吸收，主要使用的是K系X-射线。

X-射线衍射 (XRD)

X-射线衍射可归结为两方面的问题：

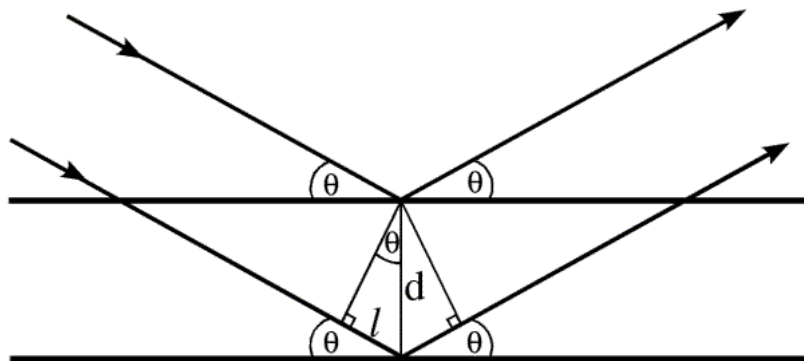
- **衍射方向（空间的分布规律）**
- **衍射强度**

衍射方向

- X-射线研究晶体结构主要通过X-射线在晶体中产生的衍射现象。
- X-射线在晶体中的衍射现象实质上是大量原子散射波互相干涉的结果。
- 衍射线的方向与晶体的点阵参数（晶胞大小和形状）、入射线的方位及X-射线波长有关。

布拉格定律

- 晶体的散射线来自若干层原子面，各原子面的散射线之间会发生干涉。两个相邻原子面的散射波的光程差为：



$$\delta = 2d \sin \theta$$

- 当光程差等于波长的整数倍时，两列散射波的相位相同、发生相长干涉，散射波强度加强，即干涉加强条件为：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

布拉格方：1912年，英国物理学家布拉格父子发现。
n:衍射级数， 2θ : 衍射角，d:晶面距

布拉格方程在解决衍射方向时是极其简单而明确的。波长为 λ 的入射线，以 θ 角投射到晶体中间距为 d 的晶面时，有可能在晶面的反射方向上产生反射(衍射)线，其条件为相邻晶面的反射线的光程差为波长的整数倍。

Bragg定律讨论 (1) --选择反射

- X-射线从原子面的反射与可见光的镜面反射不同，X-射线的晶面反射是有选择地反射，其选择条件为布拉格定律。一束可见光以任意角度投射到镜面上时都可以产生反射，即反射不受条件限制。
- X-射线晶面反射的选择性，是晶体内若干原子面的反射线相长干涉的结果。

Bragg定律讨论 (2) --衍射极限条件

布拉格公式： $2d\sin\theta=n\lambda$ ， $\sin\theta=n\lambda/2d$ ，因 $\sin\theta<1$ ，故 $n\lambda/2d <1$ 。为使物理意义更清楚，考虑 $n=1$ （即1级反射）的情况，此时 $\lambda/2<d$ ，是能产生衍射的限制条件。表明用波长为 λ 的X-射线照射晶体时，晶体中只有面间距 $d>\lambda/2$ 的晶面才能产生衍射。

例如：一组晶面间距从大到小的顺序：2.02Å，1.43Å，1.17Å，1.01 Å，0.90 Å，0.83 Å，0.76 Å，当用波长为 $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.94\text{\AA}$ 的铁靶照射时， $\lambda_{\text{K}\alpha}/2=0.97\text{\AA}$ ，只有四个d大于0.97Å，故产生衍射的晶面组有四个。如用铜靶进行照射， $\lambda_{\text{K}\alpha}/2=0.77\text{\AA}$ ，故前六个晶面组都能产生衍射。

布拉格方程应用

布拉格方程可归结为两方面的应用：

(1) 已知 λ ，测 θ 角，计算 d （X-射线衍射学）

用已知波长的X射线照射未知结构的晶体，通过衍射角的测量求得晶体中各晶面的间距 d ，从而揭示晶体的结构。

(2) 用已知晶面间距 d 的晶体反射从样品发射出的X射线，通过测 θ 角，得到特征X射线的波长 λ ，这就是X射线光谱学。
从X射线波长可确定试样的组成元素。

衍射强度

X-射线通过晶体材料后衍射线的强度，主要与晶体结构（包括晶胞中原子的种类、数目及排列方式）、晶体的完整性及参与晶体的体积有关。根据衍射线束强度的测量和分析，可以得到与晶体结构及点阵畸变，多相混合物中各物质的相对含量等有关的信息。

XRD的研究方法

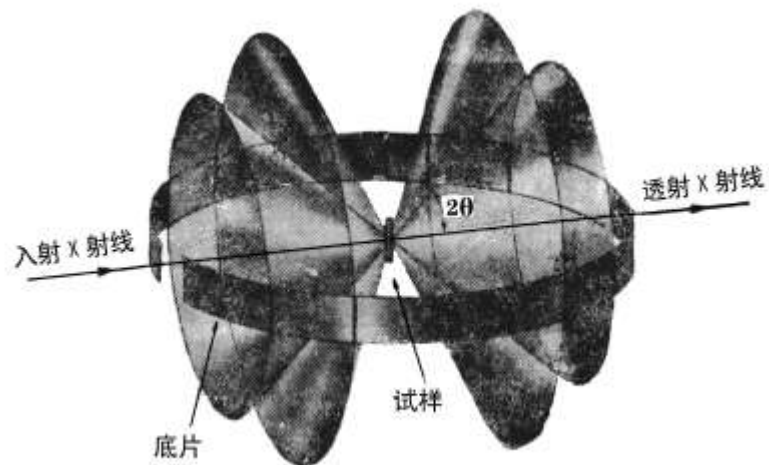
- 劳厄法 (λ 变, θ 不变)

利用连续的X-射线照射固定的单晶体, 产生衍射的方法, 应用最早, 实验装置简单。

主要用来测晶体的取向, 晶体的对称性, 鉴定晶体是否为单晶及粗略观察晶体的完整性。

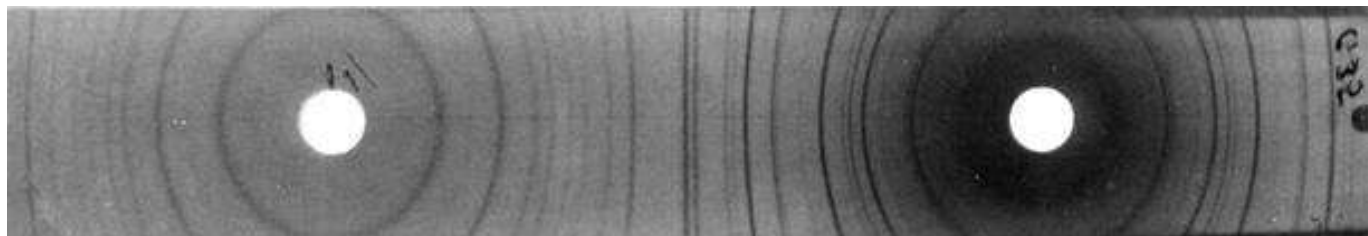
- 粉末照相法（粉末法或粉晶法）（ λ 不变， θ 变）

将一束近平行的单色X-射线投射到多晶样品上，用照相底片记录衍射线的位置、强度和线型。照相法的实验装置为粉末照相机(德拜照相机)，又称德拜-谢勒法（**Dybye-P. Scherrer**）。



特点：所需样品少，所有从试样发出的衍射线，几乎全部记录在同一张底片上，便于保存。

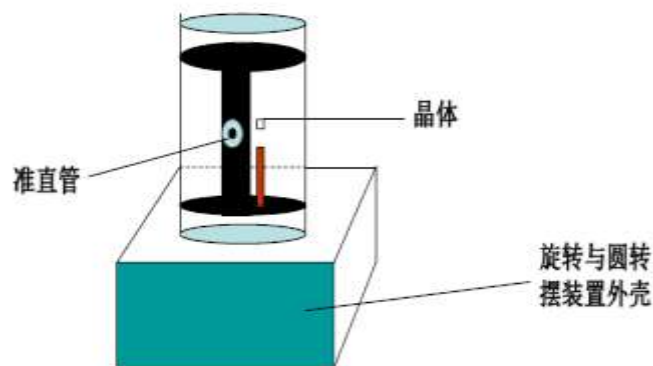
其它照相法：针孔法、聚焦法
(晶体单色器和聚焦相机)



德拜照相法

- 转动晶体法（转晶法）（ λ 不变， θ 部分变化）

利用单色X-射线照射转动单晶体的衍射方法，测量时把晶体的某一晶轴方向调节为与圆筒的轴一致，以便解释衍射花样。



- 衍射仪法（ λ 不变， θ 变化）

常用粉末衍射仪的结构与德拜相机相类似，只是用一个绕轴转动的探测器代替照相底片；其核心部件为测角仪。

布拉格父子设计的X-射线衍射装置是衍射仪的早期雏形，目前衍射仪已经是广泛使用的X-射线衍射装置。

- **X-射线(多晶体)衍射仪**是以特征X-射线照射多晶体样品，并以辐射探测器记录衍射信息的衍射实验装置。
- **X-射线衍射仪**由X-射线发生器、X-射线测角仪、辐射探测器和辐射探测电路四个基本部分组成，现代X-射线衍射仪还包括控制操作和运行软件的计算机系统。

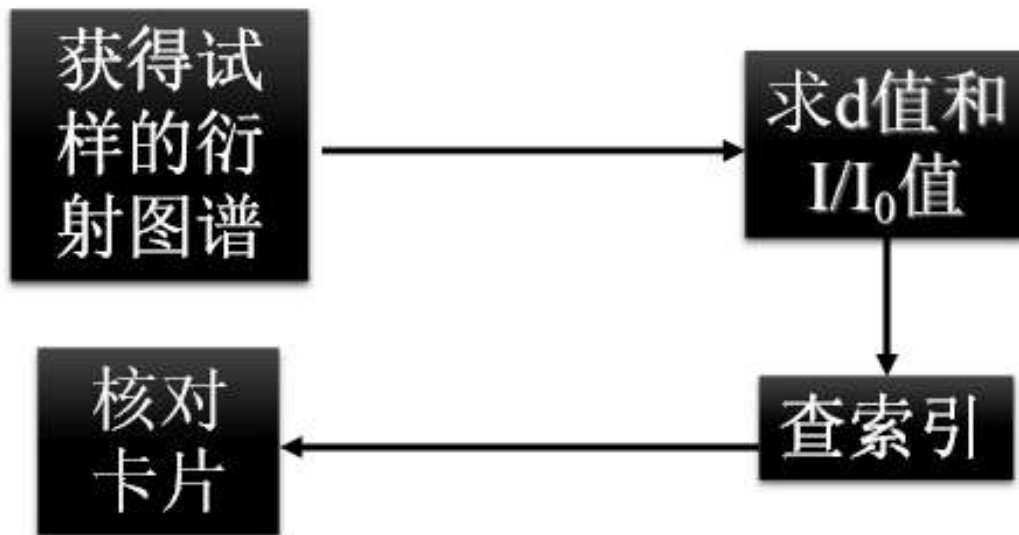
X-射线衍射技术的应用

● X-射线物相分析

材料中一种结晶物质称为一个相。利用X-射线衍射的方法确定材料中包括哪几种结晶物质或某种物质以何种结晶状态存在，就是物相分析。

每一种结晶物质都有其特定的结构参数，包括点阵类型、晶胞大小、晶胞形状、晶胞中原子种类及位置等。与结构有关的信息都会在衍射花样中得到体现，首先表现在衍射线条数目、位置及强度上，如同指纹，反应每种物质的特征。物相分析根据衍射线位置 and 强度确定物相。

- 每种结晶物质具有独特的衍射花样；
- 试样中不同物质的衍射花样同时出现互不干涉；
- 某物相的衍射强度取决于它在试样中的相对含量；
- 当试样衍射图谱中 d 值和 I/I_0 与已知物质的数值一致时，即可判定试样中含有该已知物质。



字母索引 (Alphabetical Index)

哈那瓦特法 (Hanawalt method)

芬克索引 (Fink method)

索引

→ **Alphabetical Index:** 该索引是按物相英文名称的字母顺序排列。在每种物相名称的后面，列出化学分子式，三根最强线的 d 值和相对强度数据，以及该物相的粉末衍射PDF卡号。如果已知物相的名称或化学式，能利用此索引方便地查到该物相的PDF卡号。

→ **Hanawalt Index:** 该索引是按强衍射线的 d 值排列。选择物相八条强线，用最強三条线 d 值进行组合排列，同时列出其余五强线 d 值，相对强度、化学式和PDF卡号。

整个索引将 d 值按大小划分为51组，每一组的 d 值范围均列在索引中。在每一组中，其 d 值排列方法是：第1个 d 值按大小排列后，再按大小排列第2个 d 值，最后按大小排列第3个 d 值。

→ **Fink Index:** 当被测物质含有多种物相时，由于各物相的衍射线会产生重叠，强度数据不可靠。此外，由于试样对X-射线的吸收及晶粒的择优取向，导致衍射线强度改变，从而采用字母索引和哈那瓦尔特索引检索卡片会比较困难。为克服这些困难，**芬克索引以八根最强线的d值为分析依据，将强度作为次要依据进行排列。**

芬克索引中，每一行对应一种物相，按d值递减列出该物相的八条最强线d值、英文名称，PDF卡片号及微缩胶片号，假若某物相的衍射线少于八根，则以0.00补足八个d值。

卡片

- 1938年，哈那瓦特（J.D.Hanawalt）收集和摄取已知物质的衍射花样，将其衍射数据进行科学整理和分类。
- 1942年，美国材料试验协会（The American Society for Testing Materials →ASTM）整理出版了最早的一套晶体物质衍射数据标准卡，共1300张卡片，称为ASTM卡。

- **1969年，组建“粉末衍射标准联合委员会”（The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS），专门负责收集、校订各种物质的衍射数据，并将这些数据统一分类和编号，编制成卡片出版。这些卡片被称为PDF卡（The Powder Diffraction File），有时也称其为JCPDS卡片。为便于查找，还出版了集中检索手册。**

数据分析注意事项

- d值的数据比相对强度的数据重要，d值一般要到小数点后第二位才允许有误差。
- 低角度区域的数据比高角度区域的数据重要。
- 了解试样的来源、化学成分和物理特性对作出正确结论十分有帮助。

- 混合试样分析时要多次核对，若某些物质含量少，只出现一两条衍射线，无法准确鉴定。
- 尽量与其它方法结合使用。
- 目前应用的粉末衍射仪，均可由计算机进行自动物相检索过程，但结果必须结合专业知识。

一般来说，拿到一个未知材料，X-射线衍射很快可以做出如下判断：

(1) 晶态还是非晶态？

非晶态衍射是漫散的“晕环”，晶态为有确定 d 值的锐衍射峰。

(2) 如果是晶态也可以初步判断一下是有机类还是无机类？

一般有机材料晶胞比较大，衍射线条多在低衍射角区出现，由于晶体对称性比较低，衍射线条较少。

(3) 高聚物材料一般是晶态和非晶态共存（两相模型），有非晶漫散射，也有锐衍射峰。

● 定量分析

根据混合相试样中各相物质的衍射线强度确定各物质的相对含量，其理论基础是物质的衍射强度与该物质参与衍射的体积成正比。

X-射线衍射理论所要解决的中心问题：在衍射现象与晶体结构之间建立起定性和定量的关系。

作业（简答及问答题）

- (1) 红外光谱与拉曼光谱的相同与不同之处？
- (2) 紫外光谱分析中R、K、B和E带的区别？
- (3) 连续X-射线和特征 X-射线的区别？
- (4) K系特征X-射线如何产生？
- (5) X-射线与物质相互作用时产生的信号种类？
- (6) X-射线衍射物相分析（定性）的基本原理？实验过程？
- (7) X-射线衍射物相分析过程中主要注意事项？
- (8) 从X-射线衍射图谱中可以获得哪些信息？