

X 光实验报告

张锦程 材84 2018012082

本项目利用 X 射线谱来进行微晶的尺寸测定和未知样品的物相分析，X 射线采用 $Cu - K_{\alpha}$ 特征辐射 (1.54178 \AA)。

实验目的

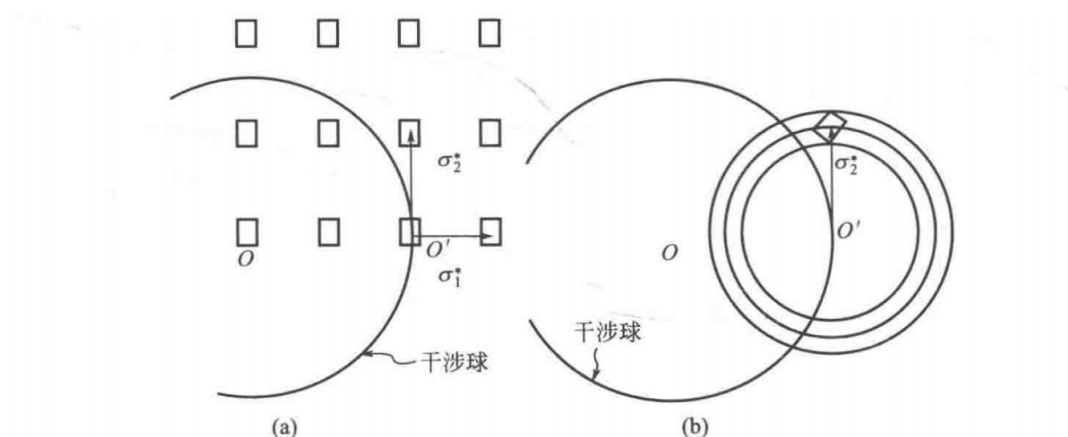
1. 掌握利用 X 射线衍射技术测定微晶样品晶体尺寸的理论以及操作方法；
2. 掌握利用 X 射线衍射技术测定位置样品物相的方法；
3. 了解查找物质 PDF 卡片的方法；
4. 了解常用的 X 射线衍射仪及其操作方法；

实验原理

微晶尺寸的测定

微晶是指尺度在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的晶粒，这种尺度的晶粒足以引起可观测的衍射线宽化。

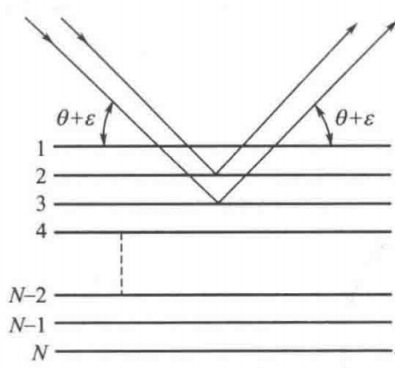
这种效应可由厄瓦尔德图解描述，如图 1 所示，在厄瓦尔德图中，干涉函数的主峰区与干涉球相交就会形成衍射线。而干涉函数主峰区的形状由微晶的形状决定，微晶晶粒越小，干涉函数的主峰区就越大，衍射线就越宽。



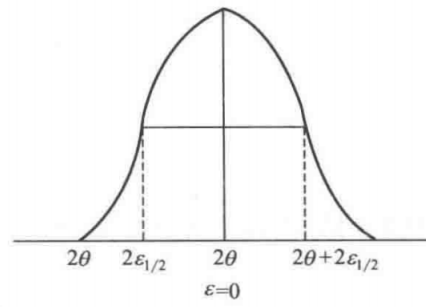
图一. 微晶宽化效应厄瓦尔德图解

- (a) 某一特定取向立方微晶的厄瓦尔德图解，图面为 $(001)^*$ 面，图中的小方块都是微晶的倒易结点；
(b) 多晶的微晶试样的厄瓦尔德图解，图中的环带为某一倒易球壳与图面的截面

这一结论可由布拉格公式推导如下：图 2 (a) 为某一微晶的 (hkl) 面列，共 N 层，面间距为 d ，两相邻晶面反射之间的光程差为 Δl ，在满足布拉格条件时，应有 $\Delta l = 2d \sin \theta = \lambda$



(a) 某微晶中的(hkl)面列，共N层



(b) 衍射线线形的宽度 β_{hkl} 与布拉格角偏离 $\epsilon_{1/2}$ 的关系

图二. 微晶的宽化微观模型效应

- (a) 某一特定取向立方微晶的厄瓦尔德图解，图面为(001)*面，图中的小方块都是微晶的倒易结点；
 (b) 多晶的微晶试样的厄瓦尔德图解，图中的环带为某一倒易球壳与图面的截面

如果晶粒中的(hkl)面列无限厚，则仅在满足布拉格条件时才会有 hkl 衍射线产生。而当(hkl)面列包含的晶面数目有限时，入射 θ 与布拉格角呈微小偏离 ϵ ，也能够观测到 hkl 衍射线，产生宽化，这时的光程差：

$$\Delta l = 2d \sin(\theta + \epsilon) = \lambda + 2\epsilon d \cos \theta$$

所对应的相差为：

$$\Delta \phi = \frac{2\pi \Delta l}{\lambda} = 2\pi + \frac{4\pi \epsilon d \cos \theta}{\lambda} = \frac{4\pi \epsilon d \cos \theta}{\lambda}$$

N 层(hkl)面的总振幅为： $A = A_0 \sum_{k=0}^{N-1} e^{ik\Delta \phi}$

利用等比数列求和： $\sum_{k=0}^{N-1} e^{ik\Delta \phi} = \frac{1 - e^{i2\pi N \Delta \phi}}{1 - e^{i2\pi \Delta \phi}}$

求得总强度值：

$$I = I_0 \left(\sum_{k=0}^{N-1} e^{ik\Delta \phi} \right)^2 = I_0 \left| \frac{1 - e^{i2\pi N \Delta \phi}}{1 - e^{i2\pi \Delta \phi}} \right|^2 = I_0 \frac{1 - e^{i2\pi N \Delta \phi}}{1 - e^{i2\pi \Delta \phi}} \frac{1 - e^{-i2\pi N \Delta \phi}}{1 - e^{-i2\pi \Delta \phi}} = I_0 \frac{\sin^2 \frac{N}{2} \Delta \phi}{\sin^2 \frac{1}{2} \Delta \phi}$$

利用 ϵ 和 $\Delta \phi$ 均为小值： $I = I_0 \frac{N^2 \sin^2 \frac{N}{2} \Delta \phi}{(\frac{N}{2} \Delta \phi)^2}$

当偏差 $\epsilon = 0$ 时，I 有最大值

$$I_{max} = I_0 N^2$$

设偏差 $\epsilon = \epsilon_{1/2}$ 时，I 衰减到一半的强度 $I_{1/2}$ ，并设

$$\alpha = N \Delta \phi_{1/2} = 4\pi N \epsilon_{1/2} d \cos \theta / \lambda$$

则有

$$\frac{I_{1/2}}{I_{max}} = \frac{\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{(\frac{\alpha}{2})^2} = \frac{1}{2}$$

上式的数值解为 $\frac{\alpha}{2} = 1.4$ ，于是：

$$\epsilon_{1/2} = \frac{1.40 \lambda}{2\pi N d \cos \theta}$$

由图二显示，衍射线线型宽度 $\beta_{hkl} = 4\epsilon_{1/2}$ ；

到此，再根据微晶尺寸 $D_{hkl} = Nd_{hkl}$ ，可得到由衍射图样的半高宽计算微晶尺寸的 Scherrer 公式：

$$\beta_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{D_{hkl} \cos\theta}$$
$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta}$$

此公式的使用范围在 $3 \sim 200 \text{ nm}$ ，求得的是平均的晶粒尺寸，且是晶面法向尺寸。

物相的定性分析

定性相分析是指以样品的 X 射线衍射数据为基本依据来得到样品物相组成的分析工作。对于各种物相，其晶胞大小和内容各不相同，因而衍射图样也会不一样，这就是定性相分析的基础。化学分析与物相分析不能互相代替。例如即使得到钢的化学成分——碳、锰、硅、硫、磷等的含量，也不能判断钢的物相组成。反过来，即使知道钢中含有马氏体和一定量的奥氏体，也不能因此得出钢的化学成分。

定性相分析的基本方法是：将试样的衍射图样（或 I-2 θ 图）与各种已知晶体的衍射图样（或 I-2 θ 图）进行对比。目前大量应用的是粉末衍射卡片库，其中包括各种晶体的卡片，每张卡片上列出粉末衍射图样的基本数据：各条衍射线的指数、面间距和强度。作定性相分析，就是从试样衍射图样中取得上述各类数据，并将其与卡片进行比较。定性相分析的核心，就是如何运用卡片库。

粉末衍射标准联合委员会 (JCPDS) 的 PDF 卡片以衍射数据（一张晶面间距 d 对应于衍射强度 I 的表）代替衍射图，应用时需要将所测得的衍射谱图提取出一张 d 对应于 I 的表，与标准 PDF 卡直接进行对比。从衍射图中提出的 d-I 表与获取衍射图谱时使用的 X 射线的波长无关。

常用的 PDF 卡片检索方法主要有字序检索和哈拉华特检索法两种，前者按物质化学名称的英文书写法的字母顺序排列，而后者按强线的 d 值排列，每个条目一共列出 8 条强线的 d 值。原则上，第一条线是最强线，第二条线是次强线。全手册将最强线从超过 10.00\AA 到 1\AA 分为 45 组。在每组中，按次强线的 d 值顺序排列，其余 6 条线按强度大小依次排列在次强线之后。

利用粉末衍射卡片库进行相分析，一般有如下几个步骤：

① 获得试样的衍射图样。

② 计算 d 值和测定 I/I_1 ——这些数据是定性相分析的依据，要使 d 值有足够的精确度。因为进行相分析时，主要是根据 d 值并参考 I/I_1 值来判定物相，从而对 I/I_1 值的精确度相对要求不高。

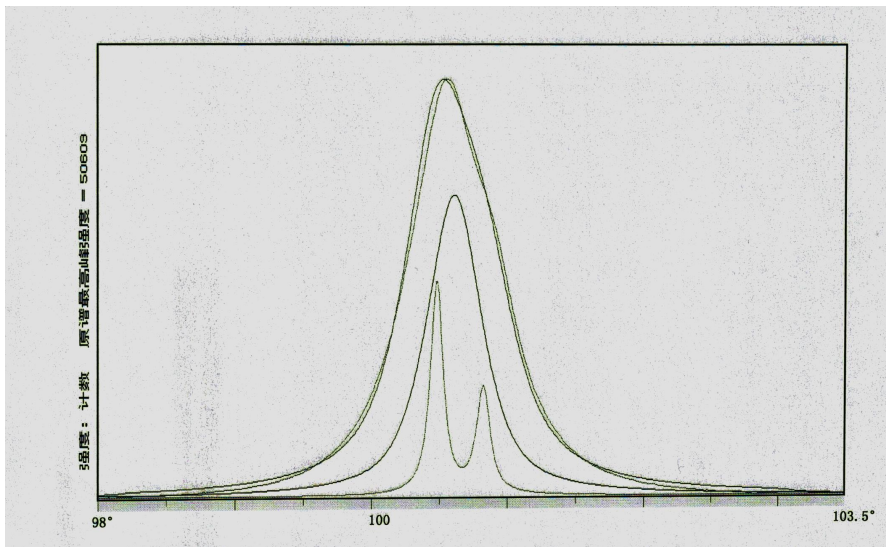
③ 检索卡片——例如，可以用最强线 d 值判定卡片在哈氏检索手册中所在的大组，用次强线 d 值判定卡片在大组中的位置，用全部 8 条强线的 d 值检验判断是否正确。如果 8 条强线已基本相符，即可以从卡片库中抽取该卡片，将试样的衍射数据与其进行全面对照。

如果试样是由多种物相构成，分析的难度就会大大增加。解决问题的基本办法仍然是尝试法。通过任意搭配“最强线-次强线”线对，尝试找出其中一种物相的衍射线。去除该物相的衍射线以后，再将余下的衍射线重新进行搭配，再进行尝试；直到全部衍射线都得到解释为止。

实验数据分析

微晶尺寸的测定

用衍射仪求得微晶样品的某衍射峰：



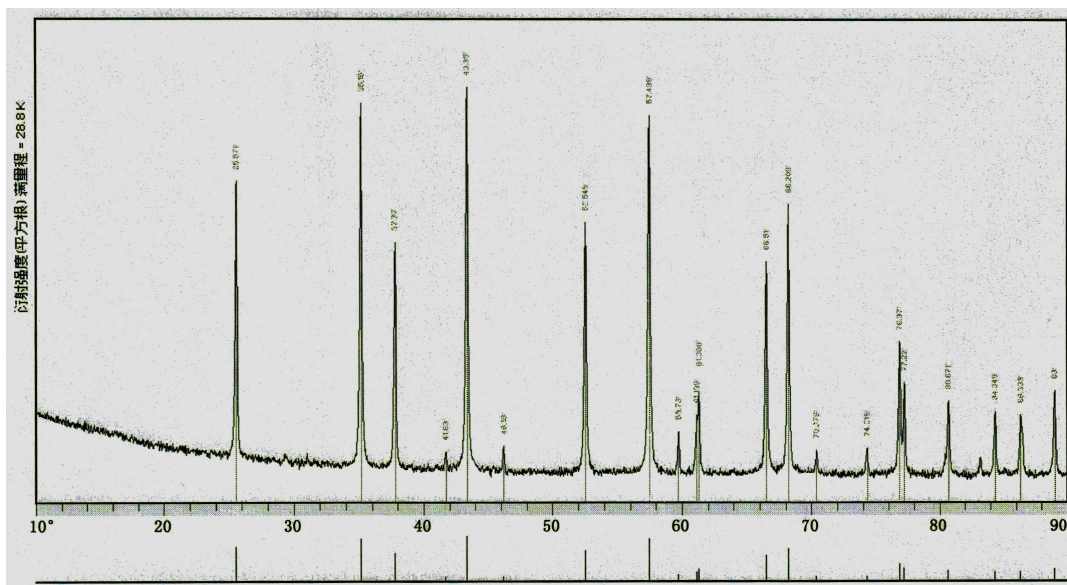
仪器参数: $2\theta/\theta$ 偶合步进扫描 步宽: 0.01度 步进时间: 1.5秒 40kV Cu靶 150mA

经过本底和仪器曲线的修正之后, 求出样品的峰值为 $2\theta = 100.607^\circ$, 半高宽为 0.483° , 根据谢乐公式求得:

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} = \frac{0.89 \times 1.54 \text{ \AA}}{\frac{\pi}{180} \times 0.483 \times \cos(50.3035^\circ)} = 254.5512 \text{ \AA}$$

物相的定性分析

测得原始数据如下:



样品峰	2θ	d(A)	$K_{\alpha 1}$ 峰高I
1	25.571	3.4807	14753
2	35.15	2.551	22316
3	37.77	2.3798	9709
4	41.68	2.1652	193
5	43.35	2.0856	24911
6	46.18	1.9641	302

