

近代物理实验报告 5.2: X 射线衍射物相分析

林杨 211840092 物理学院

2024 年 12 月 19 日

1 引言

物相分析中的衍射方法包括 X 射线衍射、电子衍射和中子衍射三种，其中 X 射线衍射方法使用最广、最为经常。

X 射线最早由德国科学家 W.C. Roentgen 在 1895 年在研究阴极射线发现，具有很强的穿透性，又因 X 射线是不带电的粒子流，所以在电磁场中不偏转。1912 年劳厄等人发现了 X 射线在晶体中的衍射现象，证实了 X 射线本质上是一种波长很短的电磁辐射，与晶体中原子间的距离为同一数量级，是研究晶体结构的有力工具。

2 实验目的

1. 掌握物相定性分析基本方法。
2. 掌握 D8 X 射线衍射仪的使用。

3 实验原理

3.1 X 射线的产生和 X 射线谱

实验中通常使用 X 光管来产生 X 射线。在抽成真空的 X 光管内，当由热阴极发出的电子经高压电场加速后，高速运动的电子轰击由金属做成的阳极靶时，靶就发射 X 射线。靶材料的原子序数愈大，X 射线波长愈短，能量愈大，穿透能力愈强。

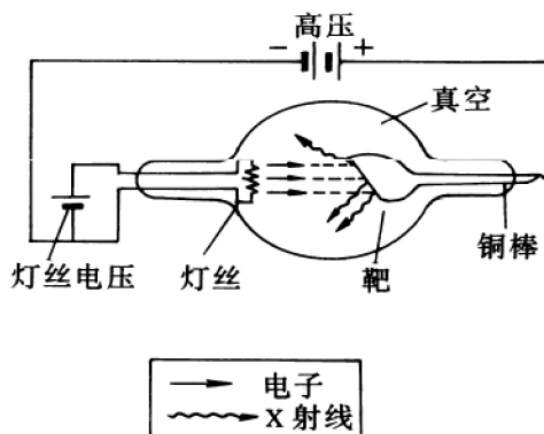


图 1: X 射线管

发射出的 X 射线分为两类：（1）如果被靶阻挡的电子的能量不越过一定限度时，发射的是连续光谱的辐射。这种辐射叫做轫致辐射；（2）当电子的能量超过一定的限度时，可以发射一种不连续的、只有几条特殊的谱线组成的线状光谱，这种发射线状光谱的辐射叫做特征辐射。

对于特征 X 光谱分为

- K 系谱线: 外层电子填 K 层空穴产生的特征 X 射线 K_{α} 、 K_{β} 、...
- L 系谱线: 外层电子填 L 层空穴产生的特征 X 射线 L_{α} 、 L_{β} 、...
- ...

3.2 X 射线与物质的作用

X 射线与物质相互作用产生各种复杂过程。就其能量转换而言，一束 X 射线通过物质分为三部分：散射，吸收，透过物质沿原来的方向传播，如下图，其中相干散射是产生衍射花样原因。

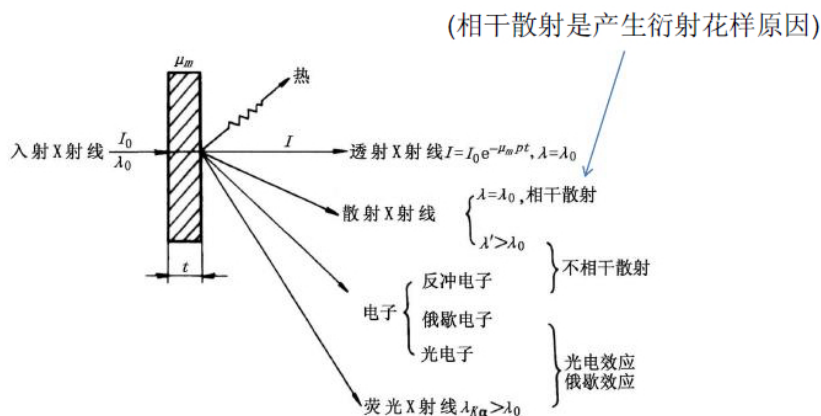


图 2: X 射线与物质的作用

3.3 晶体的 X 射线衍射

晶体结构可以用三维点阵来表示。每个点阵点代表晶体中的一个基本单元，如离子、原子或分子等。空间点阵可以从各个方向予以划分，而成为许多组平行的平面点阵。因此，晶体可以看成是由一系列具有相同晶面指数的平面按一定的距离分布而形成的。各种晶体具有不同的基本单元、晶胞大小、对称性，因此，每一种晶体都必然存在着一系列特定的 d 值，可以用于表征不同的晶体。

X 射线波长与晶面间距相近，可以产生衍射。晶面间距 d 和 X 射线的波长的关系可以用布拉格方程来表示

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

根据布拉格方程，不同的晶面，其对 X 射线的衍射角也不同。因此，通过测定晶体对 X 射线的衍射，就可以得到它的 X 射线粉末衍射图，如下图所示。

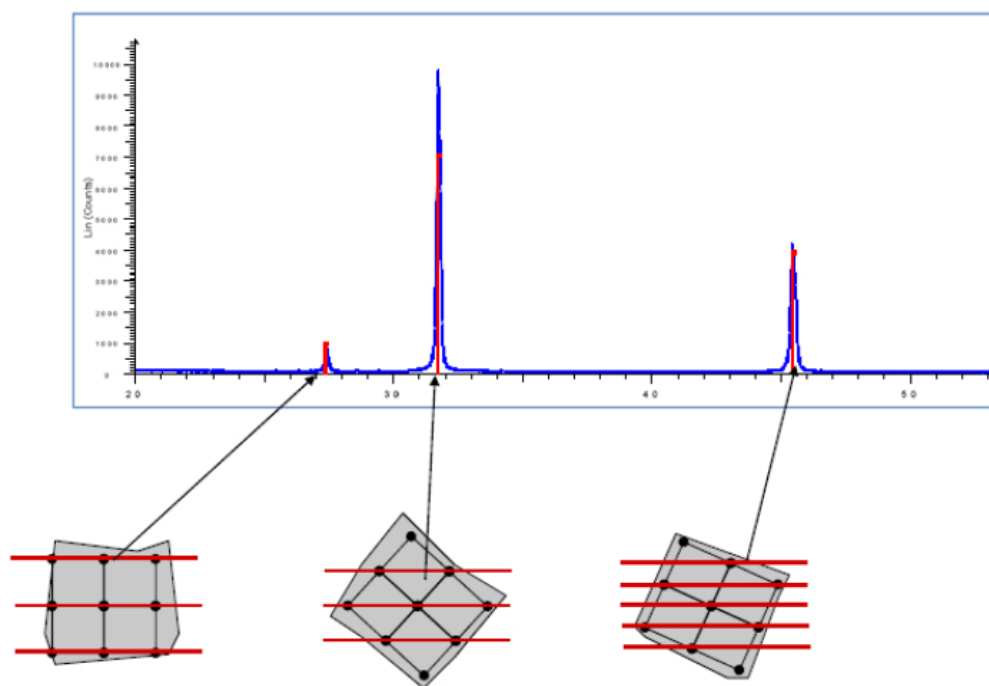


图 3: 粉末衍射图谱

3.4 物相鉴定原理

任何结晶物质, 无论它是单晶体还是多晶体, 都具有特定的晶体结构类型、晶胞大小、晶胞中原子、粒子或分子数目的多少, 以及它们所在的位置, 因此给出特定多晶体 X 射线衍射花样, 更明确地说, 一种多晶物质, 无论是纯相还是存在于多相混合试样中, 它都给出特定的衍射花样、事实上没有两种不同的结晶物质可以给出完全相同的衍射花样。另一方面, 未知混合物的花样是混合物中各相物质衍射花样的总和, 每种相的各衍射线条的 d 值、相对强度不变, 这就是能用 X 射线衍射方法作物相定性分析 (物相鉴定) 的基础。

定性分析的基础方法是将未知物相的衍射花样与已知物质的衍射花样相对照, 这种方法是 Hanawalt 及其合作者首先创建的, 起初它们搜集了 1000 多种化合物的衍射数据作为基本参考。后来, 美国材料试验学会和 X 射线及衍射电子学会在 1942 年出版了第一组衍射数据卡片, 以后逐年增编, 到 1963 年一共出版了 13 组, 后来每年出版一组, 并分为有机和无机两部分, 称为 ASTM 卡片, 1969 年建立了粉末衍射标准联合委员会 (简称 JCPDS), 这个国际性组织, 在有关国家相应组织的合作下, 编辑出版粉末衍射卡组, 简称 PDF 卡组, 为了查寻与未知物质花样对比的卡片, 还编制了各种索引。

4 实验仪器

德国布鲁克公司 D8 X 射线衍射仪

- X 射线光源: 3kW 封闭靶 (陶瓷 X 光管)。
- 测角仪: 扫描方式 θ/θ 联动测角仪, 测角仪的样品台水平放置并保持不动, 角度重现性达到 0.0001° 。
- 驱动方式: 步进马达驱动; 最高定位速度: $1500^\circ/\text{min}$

- 狭缝系统：包括索勒狭缝、发散狭缝、防散射狭缝、接受狭缝等。
- LynxEye 探测器：（1）强度增益比常规的闪烁计数器高 150 倍，同时具有优秀的分辨率及信噪比。（2）超快的测量速度。（3）良好的低角度测量性能。（4）良好的分辨率。
- 循环水冷系统：要求连续工作；控温精度 $\leq \pm 2^{\circ}\text{C}$ ；供水流量，满足发生器要求，进水度可调；过热保护。



图 4: D8 X 射线衍射仪

5 实验内容

5.1 X 射线衍射

1. 样品的制备和安装。

- (a) 将被测试样放在玛瑙研钵中研磨至 200~300 目 (本次实验略去这一步)。
- (b) 把平板玻璃与试样板擦净，试样板放在玻璃上，把有线条一面朝下，用刮刀将粉末填入样品板孔中，略高于样品板，用刮刀将试样压平，勿反复压，也不要拖刮刀。试样压好后，紧贴平板玻璃一面作为 X 光照射面，并检查一下是否平整。(本次实验略去这一步)
- (c) 将样品板插入样品台架，其中心线对准样品台的中心线。

2. 按 D8 X 射线衍射仪操作规程开机。

- (a) 开总电源。

- (b) 开电脑。
 - (c) 开循环水。
 - (d) 开仪器电源（按绿色按钮，由 4 灯全亮变成 ON 和 ALARM 灯亮）。
 - (e) 开 X-ray 高压（右侧扳手顺时针向上扳 45 度保持 3 ~ 5 秒，直到 Ready 灯亮）。
 - (f) 开 BIAS（在前盖盘内）。
3. 开软件 XRD Commander。在 XRD Commander 里升电压和电流，每隔 30 秒加 5kV 直到 40kV；然后加电流，每隔 30 秒加 5mA 直到 40mA。如果停机 2 天以上最好做光管老化。
4. 在 XRD Commander 中初始化（点击两个轴上面的选项 Requested，选定两个轴，使 Tube 为 20，Detector 为 20，点击菜单里的初始化图标进行初始化）。做物相分析在 Scantype 中选 Locked Coupled，并且在 Detail 中将探测器改为 1D。在 XRD Commander 中选择各参数（起始角、终止角、步长等）开始测量。即可获得一张衍射图谱，将其保存为 *.raw 文件。
- 对于未知的样品：首先，扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ，步长大些，快速扫描。然后，参照第前面的谱线，把扫描起始角放在第一个峰前一点，把终止角放在最后一个峰后一点。对于一般定性分析用连续扫描。对于定量分析（例如无标样定量相分析等）对强度要求高，就用步进扫描。
5. 按 D8 X 射线衍射仪操作规程关机。
- (a) 在软件里降高压。在软件 XRD Commander 里将高压调到 20kV~5mA，点击“Set”。
 - (b) 关软件 XRD Commander。
 - (c) 关 X-ray 高压（右侧扳手逆时针向上扳 45 度），再等 5 分钟。
 - (d) 关仪器电源（按红色按钮）。
 - (e) 关循环水（关仪器电源后迅速关水）。
 - (f) 关 BIAS（在前盖盘内）。
 - (g) 关电脑。
 - (h) 关总电源。

5.2 物相分析

1. 打开 Eva 软件。
2. 将待处理的数据文件导入。点击 File/Import/Scan 调入原始数据文件 *.raw 进行处理（或点击 File/Open 调入 *.EVA 文件进行处理）。
3. 在 ToolBox 框内进行数据处理。
 - (a) 扣背景：点击 Backgnd/点击 Default/点击 Replace，显示扣背景处理后的数据
 - (b) 删除 k：点击 Strip k/点击 Default/点击 Replace，显示处理后的数据（也可以上下移动滑块调整至合适，单击 Replace，显示处理后的数据）
 - (c) 平滑处理：单击 Smooth/点击 Default/点击 Replace，显示处理后的数据（也可以设定需要平滑的参数，左右或上下移动滑块进行调整，合适后单击 Replace，显示处理后的数据）

(d) 寻峰：点击 Peak Search，设定寻峰参数（门槛 threshold 与峰宽 Width 标定，可以上下移动滑块进行调整）。点击“Append to list”标定全谱衍射 d 值（标定漏峰只需按左键将“↓”拖移至峰顶点击即可，删除峰可点击删除峰与“×”即可），此时数据在 peak 状态列于框内。

4. 选定所有的峰，单击 Made DIF 生成 DIF 文件。

5. 物相的定性分析：点击 Search/Match。在 Search/Match 框内选择前三个 Quality Marks，选择可能的元素，并选择 Pattern，点击 Search 进行检索/匹配。（先选 Toggle All/点击左上角的元素“H”可以将所有的元素变为红色，即肯定没有。选择肯定有的点成绿色。选择可能有的点成灰色。）。最后根据列表给出的可能物质通过比较卡片内的谱线和实际测量出谱线的吻合程度来确定组成成分，也就完成了 X 射线衍射的初步分析工作。

6. 导出分析结果。

6 实验数据

经过比对衍射谱，第一个样品为硅粉。第二个样品为 Fe_2O_3 和 Cu_2O 的混合物。

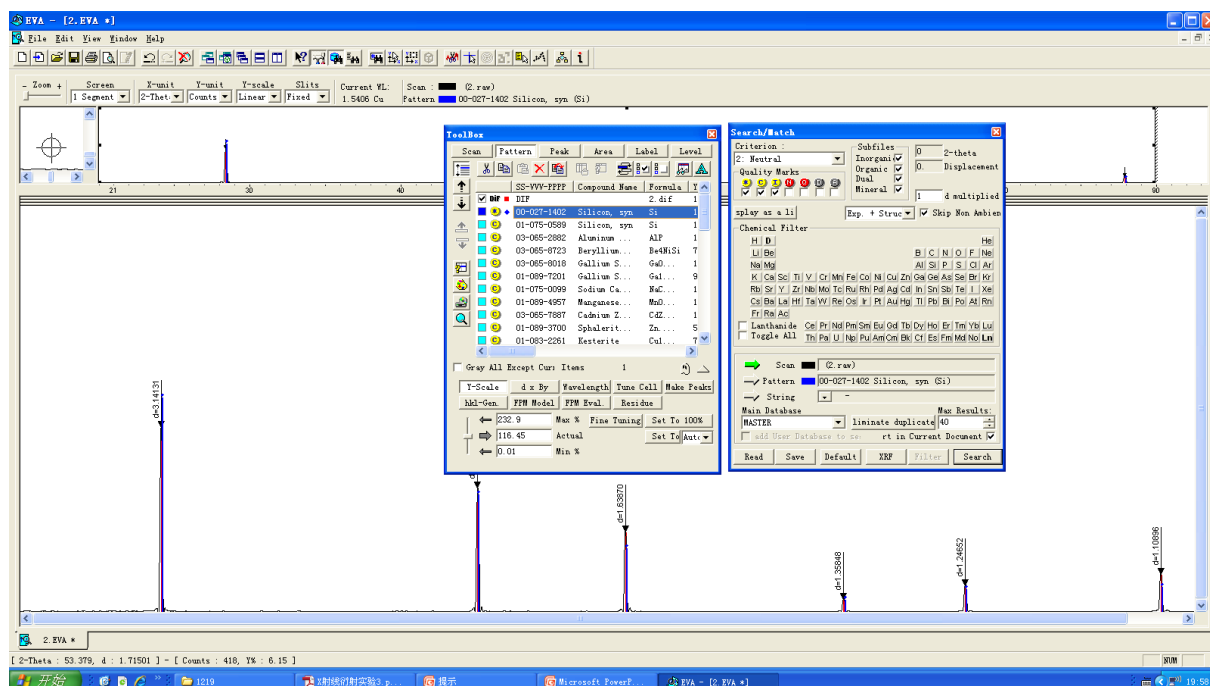


图 5: 样品 1 的衍射峰和查表匹配

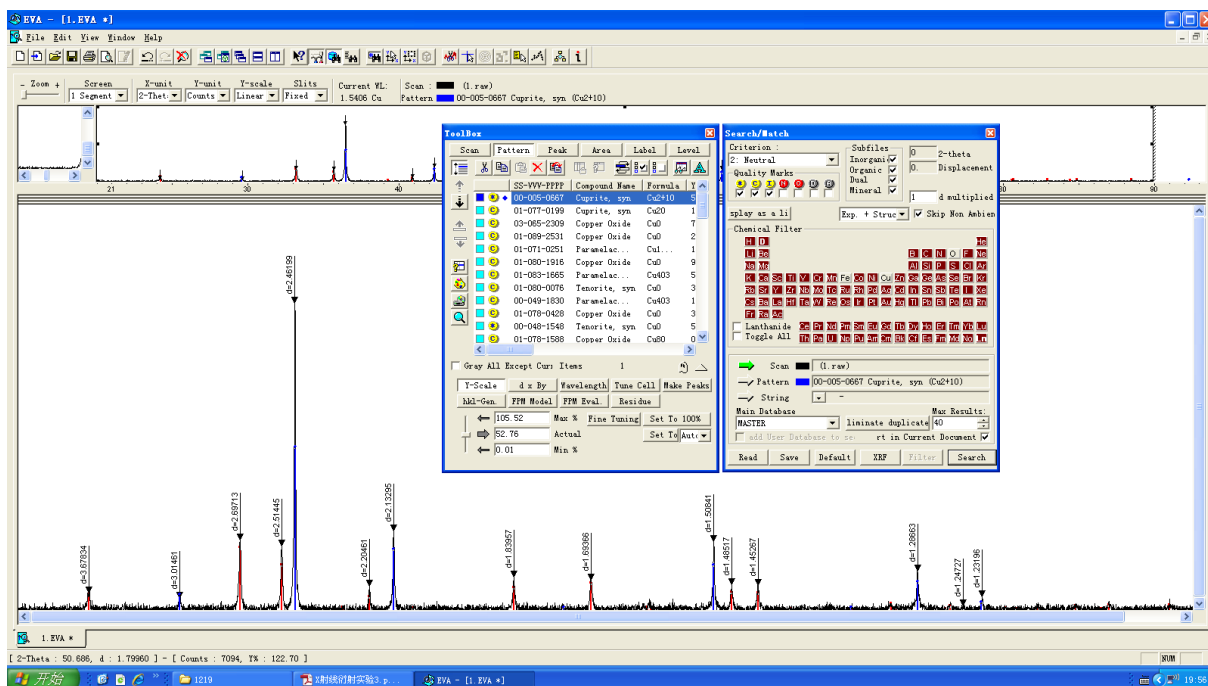


图 6: 样品 2 的衍射峰和查表匹配

7 误差分析

- 样品表面不平整，可能导致衍射峰的位置出现偏差。
- 样品在平铺的时候，如果表面取向是有选择性的，可能导致不同峰的强度比例出现偏差。

8 思考题

为什么衍射仪法记录的始终是平行于试样表面的晶面的衍射？

衍射需要满足布拉格反射公式。光源和接收器在遍历移动角度的时候已经默认了样品是水平的。

不平行表面的晶面是否也有衍射产生？

一般来说是没有的，但是考虑到 X 射线会有散射，而狭缝是有宽度的。因此可能会有一些晶面产生干扰信号。

用衍射仪如何区分单晶、多晶和非晶？

对于单晶样品，衍射图谱会出现几个特定的衍射峰。对于多晶样品，衍射图谱会出现更多的衍射峰。例如粉末样品对应的就是这种衍射。对于非晶样品，衍射图谱不会出现衍射峰。

参考文献

[1] 黄润生. 近代物理实验. 南京大学出版社, 2 edition, 2008.