

实验 16 X 射线衍射(XRD)

引言

1895年,伦琴(W. C. Roentgen)在研究阴极射线管时,发现管的对阴极能放出一种穿透力极强的肉眼看不见的射线,由于当时不知它为何物,故称之为X射线。伦琴对X射线的性质进行了多方面的观察和实验,预测了X射线的性质。

1912年德国慕尼黑大学劳厄(M. Von Laue)提出X射线的波长线度小于晶体中原子间的距离,X射线可以被晶体衍射。在他的提议下,Fridrich 和Knipping 先后用硫酸铜和闪锌矿进行了晶体的X射线衍射实验,首次得到了衍射斑点成4次对称分布的闪锌矿X射线衍射图,证实了晶体对X射线的衍射。X射线衍射的发现,肯定了X射线的本质,证实了晶体的周期性结构。

英国物理学家布拉格父子(W. H. Bragg, W. L. Bragg)从反射的观点出发,提出了X射线照射在晶体中一系列相互平行的原子面上将会发生反射,导出了布拉格方程。1913年Bragg父子首次用X射线衍射法测定了氯化钠的晶体结构,随后又完成了对氯化钾、溴化钾和碘化钾的晶体结构测定工作,开创了晶体结构的X射线衍射测定法。

X射线在现代分析测试方法中占极有重要地位,应用非常广泛,包括:

- 1) X射线晶体学即X射线衍射,用于物质微结构的研究;
- 2) X射线光谱学,用于成分分析;
- 3) X射线透视,用于身体检查,金属无损检查;
- 4) X射线光刻等。

X射线衍射分析是一种无损检测方法,现已成为不可缺少的材料研究表征和质量控制手段,可以采用这种方法进行分析研究的材料范围非常广泛,包括流体、金属、矿物、聚合物、催化剂、塑料、药物、薄膜镀层、陶瓷和半导体等。X射线衍射分析的功能:1)物质结构的测定,包括晶体结构、点阵常数、物相的定性和定量分析,非晶和准晶结构的测定;2)晶体取向的测定;3)晶粒尺寸、点阵畸变的测定;4)残余应力的无损测定和5)织构的测定等。X射线衍射分析的特点,1)反映大量原子散射行为的统计结果,与材料的宏观性能有良好的对应关系,2)不能给出材料内实际存在的微观成分和结构的不均匀性的信息,不能分析微区的形貌、成分及原子的存在状态。

实验目的

1. 了解X射线的基本性质,理解X射线衍射的原理,晶体对X射线的衍射。
2. 学习和了解衍射谱的峰位与晶面的关系、衍射强度与晶体参数和状态的关系。
3. 掌握衍射仪的原理和实验技术。

实验原理

X射线衍射分析以X射线在晶体中的衍射现象作为基础,衍射可归结为两方面的问题,衍射方向和衍射强度。衍射方向问题的理论基础是劳埃方程和布拉格方程,两者是等价的。劳埃方程根

据晶体中原子对 X 射线的散射、散射线的干涉推导得出，而布拉格方程将复杂的衍射转化为晶面

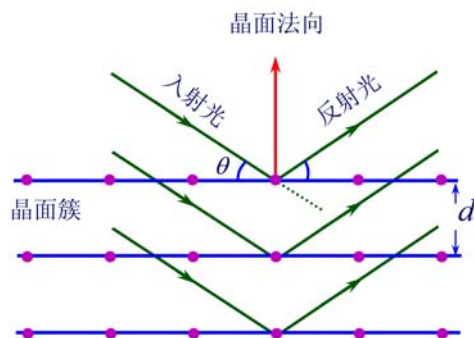


图 1. X 射线衍射原理

对 X 射线的反射，后者方程更为简洁，是 X 射线衍射分析中最重要的公式。

晶体是由原子在三维空间中规则排列而成的，在研究晶体结构时一般可将原子堆砌的模型抽象为空间点阵。空间点阵可以在不同方向上划分出不同的平面点阵簇，称为晶面，如图所示，每一组晶面互相平行、间距相等。晶面用晶面指数(hkl)来表示，h, k, l 是晶面在三个坐标轴上截距倒数的互质比，h : k : l 是同一簇晶面中所有平面的共同比值。低指数晶面在 X 射线衍射中更为重要，这些晶面的原子密度较大，晶面间距也较大。在同一晶体中，存在着若干组晶面间距相等、晶面上结点分布相同的等同晶面，这些等同晶面构成晶面系或晶面族，用符号{hkl}来表示。

一束平行 X 射线照到一块晶体上，首先被电子所散射，每个电子都是一个辐射波源，向空间辐射出与入射波同频率的电磁波。由于这些散射波之间的干涉作用，使得某方向上的光始终保持相叠加，于是在这个方向上可以观测到衍射线，而在另一些方向上波则始终互相抵消，没有衍射线产生。晶体可视为由平行的晶面组成，经研究表明，能得到加强的衍射线，相当于某些晶面的反射线。晶体对 X 射线的衍射，可视为晶面对 X 射线的“反射”，如图所示。某方向上散射线互相加强的条件为：

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

这是著名的布拉格方程，这一方程首先由英国的物理学家布拉格在 1912 年提出。d 表示晶面间距， θ 为 X 射线的入射角(或掠射角)， $n=0, 1, 2, 3, \dots$ 为反射级数，表示相邻两个晶面反射的 X 射线光程差对波长的整倍数， λ 为入射 X 射线的波长。衍射仪中常使用铜靶，其 K α 线波长为 0.1541874nm。

在使用布拉格方程时，反射级数 n 的取值不是 1, 2, 3 等数值，而是采用另一种方式。假如，X 射线照射到晶体的(100)晶面，刚好能发生二级反射，相应的布拉格方程为

$$2d_{100} \sin \theta = 2\lambda \quad (2)$$

设想在每两个(100)晶面中间均插入一个原子分布完全相同的晶面，晶面在轴上的截距变为 1/2，晶面指数变为(200)，晶面间距为原来的一半，相邻晶面反射面得光程差便只有一个波长，对(200)晶面来说，只发生了一级反射，相应的布拉格方程为：

$$2d_{200} \sin \theta = \lambda \quad (3)$$

上式也可以写成：

$$2(d_{100}/2)\sin\theta = \lambda \quad (4)$$

相当于将(7)式中，反射级数 $n=2$ 移到布拉格方程的左边。即将(100)晶面的二级反射看成(200)晶面的一级反射。同理，(hkl)的 n 级反射，看作 $n(hkl)$ 的一级反射。如果(hkl)的面间距是 d ，则 $n(hkl)$ 的晶面间距是 d/n 。于是布拉格方程可以写成：

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (5)$$

这是布拉格方程的常用形式，反射级数 n 实际包含在 d 中，可认为反射级数总为 1，(hkl)的 n 级反射，可以看成虚拟晶面 $n(hkl)$ 的一级反射。

X 射线衍射线的方向决定于晶胞参数（晶胞形状和大小），即决定于各晶面面间距，而衍射线的相对强度则决定于晶胞内原子的种类、数目及排列方式。每种晶态物质都有其特有的晶体结构，不是前者有异，就是后者有别，因而 X 射线在某种晶体上的衍射必然反映出带有晶体特征的特定的衍射花样。当材料中包含多种晶态物质时，它们的衍射谱同时出现，不互相干涉（各衍射线位置及相对强度不变），只是简单叠加。于是在衍射谱图中发现和某种结晶物质相同的衍射花样，就可以断定试样中包含这种结晶物质，自然界中没有衍射谱图完全一样的物质。另外，混合物某相的衍射线强度取决于它的相对含量，通过衍射线的强度比可推算相对含量(建立了强度和含量间的关系)，这是定量分析的理论基础。国际粉末衍射标准联合会（JCPDS）收集了几百万种晶体，包括有机化合物和无机化合物两大类的晶体衍射数据卡片，我们可以根据所测的粉末衍射数据，查找粉末衍射卡片（PDF 卡）进行对照，从而对被测物的物相进行鉴定，现在不需要翻阅卡片，可以使用计算机软件进行检索。

实验仪器

X射线衍射仪一般由X光源，测角仪，探测计数器和数据处理系统组成。

1. X光源

目前广泛使用封闭热阴极X射线管，主要包括一个热阴极和一个阳极，管内抽到 10^{-5} Pa高真空，以保证热发射电子的自由运动。热阴极由绕成螺旋状的钨丝制成，通过加热电流后便能释放热辐射电子。阴极发射的电子在数万伏高压下向阳极作加速运动，阳极又称为靶材，电子在阳极突然减速激发X射线。通常在铜质基座上镶嵌阳极靶材料，靶材有W、Ag、Mo、Cu、Ni、Fe、Cr等。高速电子流打在阳极靶上，只有1%的能量转化为X射线能量，其余99%都转变为热能，使阳极温度急剧升高，为防止X射线管损坏，必须将靶固定在高导热的金属Cu上，并通水冷却，防止靶熔化。一般X射线管在35~50kV，10~35mA范围内使用。X射线衍射分析中，多用特征谱的单色X射线。

2. 测角仪

测角仪是衍射仪的重要组成部分，其制造原理主要根据聚焦圆原理设计而成。

3. 探测器

探测器在衍射仪上用来探测X射线的强度，常用的探测器主要有正比计数管、闪烁计数管和硅(锂)半导体探测器。

4. 数据处理系统

测试的数据用 Jade 6 软件对数据进行处理。扣除背底，确定衍射峰位、峰强、双线分离、半高宽、物相检索等等。

设备使用详见仪器说明书。

实验内容

1. 介绍X射线的基本性质，X射线衍射的原理，晶体对X射线的衍射。
2. 介绍X射线衍射分析的应用。
3. 讲解X射线多晶衍射仪的原理、构造，以及使用方法。要求学生在指导下可以达到独立操作衍射仪的程度。
4. 对提供的3个不同样品进行测量。要求完成从样品安装、数据采集和数据处理的这个的过程。
5. 利用X射线多晶衍射仪器进行物相分析。
6. 讨论实验结果，重点讨论样品1的样品2的区别。

思考题

1. 简述连续X射线谱、特征X射线谱产生原理及特点？
2. X射线在晶体上产生衍射的条件是什么？
3. 什么是晶体结构中的晶面指数？和X射线衍射谱线中的特征峰有什么关系？如何计算晶面间距？
4. 如何防护X射线？

注意事项

1. 样品测试结束后，保存数据；以防丢失！
2. 实验结束后，关掉高压，系统自动退出测试界面；
3. 关闭计算机
4. 关掉高压和计算机后，再对X光管水冷5min以上再关衍射仪和水冷机。