

X 射线多晶衍射

目的和要求

通过 X 射线衍射仪分别测量多晶样品及薄膜样品的 X 射线衍射谱图，掌握 X 射线谱图的分析方法及物相分析原理。

1. 了解 X 射线衍射仪的结构、工作模式，深入理解 X 射线的布拉格衍射原理。
2. 掌握根据 X 射线谱图的分析方法，了解 X 射线衍射数据库（PDF）的查询方法
3. 掌握根据 X 射线谱分析物质晶面指数、晶体结构、组分含量、晶粒大小、薄膜取向的方法。

主要内容

1. 测量粉末样品 A、C、D 及薄膜样品的 X 射线衍射谱图。其中 A 为单质；C 为 A 与 B 的混合物，质量比为 1: 1；D 也为 A 与 B 的混合物，质量比待求解。薄膜为 B 号物质的薄膜
 - a) 分别在样品槽中添装好 A、C、D 粉末样品。
 - b) 设定实验参数，分别测量 A、C、D 及薄膜样品的 X 射线衍射谱图。
2. A、C、D 及薄膜样品的 X 射线谱图分析：确定 A、C、D 样品的晶体结构、组分。确定 D 样品中 A 与 B 的质量比。分析薄膜的取向及晶粒大小。
3. 作 XRD 谱图，指出谱线对应的晶面指数。

重点和难点

1. X 射线衍射峰与晶面的对应关系（考虑为什么选择 X 射线做光源）。
2. Cu 的 $K\alpha 1$ 射线与 $K\alpha 2$ 射线各自对谱图的影响。
3. 单晶衍射与多晶衍射的区别。
4. 晶粒大小的确定。

仪器设备



图（1）X 射线多晶衍射谱测量系统。



图（2）X 射线衍射仪的样品台与转角仪。

补充资料 1

X 射线衍射仪基本原理

1895 年 W. C. 伦琴研究阴极射线管时发现了 X 射线, 1912 年 M. Von 劳埃以晶体为光栅发现了晶体的 X 射线的衍射现象。X 射线是一种电磁辐射, 其波长比可见光短得多, 介于紫外线与 γ 射线之间。X 射线的波长范围一般为 $10^{-2} \sim 10^2 \text{Å}$, 即 X 光的频率约为可见光的 10^3 倍左右, X 光子的能量要比可见光子的大得多, 表现出了明显的粒子性。在微观结构中, 原子和分子的距离 ($1 \sim 10 \text{ Å}$) 正好在 X 射线的波长范围之内, 波长介于原子、分子距离范围内的 X 射线对物质的散射和衍射能传递丰富的微观结构方面的信息, X 射线衍射是研究物质微观结构的最主要的方法。

X 射线衍射法广泛地应用于冶金、化工、材料等部门, 并与物理、化学等研究领域有着十分密切关系, 它测定点阵常数、晶胞大小, 用于分析晶体结构等。它为研究物质的微观结构提供了新的方法。它可以分析单晶体, 也可以分析几种单晶体的混合物, 定性或定量地分别鉴定它们。

1. X 射线的产生

当具有一定能量的电子和原子碰撞时, 可把原子的外层电子撞击到高能态 (称为激发) 甚至激出原子 (称为电离)。当电子从高能态回归到低能态时或被电离的原子 (离子) 与电子复合时, 就会发光, 这是一般气体放电光源 (如日光灯、汞灯、钠灯等) 的基本发光过程。如果电子的能量高达几万电子伏特 ($\sim 10^{14}$ 焦耳) 时, 它就可能把原子的内层电子撞击到高能态, 甚至激出原子, 这时, 原子的外层电子就会向内层跃迁, 其发出的光子能量较大, 波长较短, 一般能达 $10^{-2} \sim 10^2 \text{Å}$ 范围, 即产生 X 射线。

2. X 射线衍射的物理学基础

X 射线射入晶体后可以发生多种现象, 对于物相分析及研究晶体结构来说, 主要利用其衍射现象。衍射是指入射的电磁波 (X 射线) 和物质波 (电子波) 与周期性的晶体物质发生作用, 在空间某些方向上发生相干增强, 而在其他方向上发生相干抵消的这种现象。

由物理光学可知, 若可见光波长与衍射光栅 (一系列等宽狭缝) 宽度非常接近时, 从每一狭缝发出的光波为同位相、同频率、同振幅或位相差恒定的相干波, 它们干涉的结果得到一系列明暗相间的条纹。亮带为干涉加强所至, 暗带则由干涉相抵产生。衍射是指相干波产生干涉时互相加强的结果, 最大程度加强的方向为衍射方向。

晶体是由质点 (原子、离子或分子) 按周期性排列构成的固体物质。因原子面间距与入射 X 射线波长数量级相当, 故可视为衍射光栅。当晶体被 X 射线照射时, 各原子中的电子受激而同步振动, 振动着的电子作为新的辐射源向四周放射波长与原入射线相同的次生 X 射线, 这个过程就是相干散射的过程。因原子核质量比电子质量大很多, 所以可假设电子都集中在原子的中心, 则相干散射可以看成是以原子为辐射源。按周期排列的原于所产生的次生 X 射线存在恒定的位相关系, 所以它们之间会发生叠加。干涉加强就在某些方向上出现衍射线。具体的机制可以从三个层次来理解。

(1) 电子对 X 射线的弹性散射 X 射线光子与内层强束缚电子作用后产生弹性散射, 其机制如下: 电子受 X 射线电磁波的交变电场作用将在其平衡位置附近产生受迫振动, 而且振动频率与入射 X 射线相同 (也可以理解为 X 射线与束缚较紧的内层电子碰撞, 光子将能量全部传递给电子); 根据经典电磁理论, 一个加速的带电粒子可向四周发射电磁波, 所以上述受迫振动的电子本身已经成为一个新的电磁波源, 向各方向辐射称为散射波的电磁波, 由于

受迫振动的频率与入射波一致，因此发射出的散射电磁波频率和波长也和入射波相同，即散射是一种弹性散射，没有能量损失。

(2) 原子对 X 射线的散射 由于每个原子含有数个电子，所以每个原子对 X 射线的散射是多个电子共同作用的结果。理论的推导表明，一个原子对入射波的散射相当于 $f(\sin\theta/\lambda)$ 个独立电子处在原子中心的散射，即可以将原子中的电子简化为集中在原子中心，只是其电子数不再是 Z ，而是 $f(\sin\theta/\lambda)$ 。

(3) 晶体对 X 射线的相干衍射 将以上原子对 X 射线的散射推广到晶体的层次，当电磁波照射到晶体中时被晶体内的原子散射，散射的波好像是从原子中心发出的一样，即从每一个原子中心发出一个圆球面波。由于原子在晶体中是周期排列的，使得在某些方向的散射波的位相差等于波长的整数倍，散射波之间干涉加强，形成相干散射，从而出现衍射现象。

若用照相法收集衍射线，则可使胶片感光，留下相应的衍射花样（衍射光斑、衍射光环或衍射线，不同照相法所得的衍射花样不同）；若用衍射仪法探测衍射线，则所得到的衍射花样为一系列衍射峰（晶体结晶程度越高，衍射峰越明锐）；当 X 射线照射非晶体，由于非晶体结构为长程无序、短程有序，不存在明显的衍射光栅，故不产生清晰明锐的衍射线。由以上衍射现象可知，衍射现象与晶体的有序结构有关，即衍射花样规律性反映了晶体结构的规律性。衍射必须满足适当的几何条件才能产生。

2. X 射线衍射的几何原理

布拉格定律是应用起来很方便的一种衍射几何规律的表达形式。用布拉格定律描述 X 射线在晶体中的衍射几何时，是把晶体看作是由许多平行的原子面堆积而成，把衍射线看作是原子面对入射线的反射。这也就是说，在 X 射线照射到原子面中所有原子的散射波在原子面反射方向上的相位是相同的，是干涉加强的方向。下面分析单一原子面和多层原子面反射方向上原子散射波的相位情况。

如图 1 所示，当一束平行的 X 射线以 θ 角投射到一个原子面上时，其中任意两个原子 A、B 的散射波在原子面反射方向上的光程差为：

$$\delta = CB - AD = AB \cos\theta - AB \cos\theta = 0$$

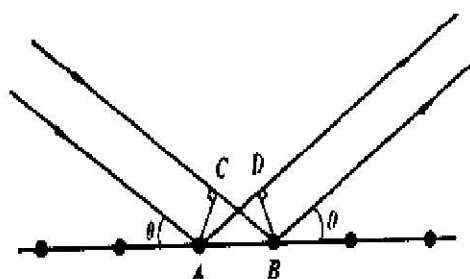


图 1 单一原子面的反射

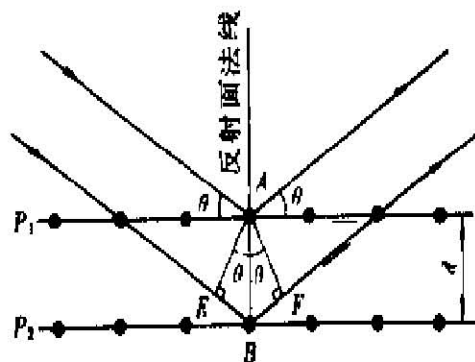


图2 布拉格反射

A、B 两原子散射波在原子面反射方向上的光程差为零，说明它们的位相相同，是干涉加强的方向。由于 A、B 是任意的，所以此原子面上所有原子散射波在反射方向上的位相均相同。由此看来，一个原子面对 x 射线的衍射可以在形式上看成为原子面对入射线的反射。由于 X 射线的波长短，穿透能力强，它不仅能使晶体表面的原子成为散射波源，而且还能使晶体内部的原子成为散射波源。在这种情况下，应该把衍射线看成是由许多平行原子而反射的反射波振幅的叠加的结果。干涉加强的条件是晶体中任意相邻两个原子面上的原子散射波在原子面反射方向的位相差为 2π 的整数倍，或者光程差等于波长的整数倍，如图 2 所示，一束波长为 λ 的 X 射线以 θ 角投射到面间距为 d 的一组平行原子面上。从中任选两个相邻原子面 P_1 、 P_2 ，作原子面的法线与两个原子面相交于 A、B。过 A、B 绘出代表 P_1 和 P_2 原子面的入射线和反射线。由图 2 可以看出，经 P_1 和 P_2 两个原子面反射的反射波光程差为：
 $\delta = EB + BF = 2d \sin \theta$ ，干涉加强的条件为：

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

式中： n ——整数，称反射级数；

θ ——入射线或反射线与反射面的夹角，称掠射角。由于它等于入射线与衍射线夹角的一半，故称为半衍射角，把 2θ 称衍射角。

式 (1) 是 X 射线在晶体中产生衍射必须满足的基本条件，它反映了衍射线方向与晶体结构之间的关系。这个关系式首先由英国物理学家布拉格父子于 1912 年导出，故称布拉格方程。

3. X 射线衍射方法

要使一个晶体产生衍射，入射 X 射线的波长 λ ，掠射角 θ 和衍射面面间距 d 必须满足布拉格方程的要求。因此实际衍射实验中，需要设计各种实验方法，能够改变 λ 或 θ ，以便获得更多的满足布拉格条件的机会，得到更多的衍射信息。根据在实验中改变 λ 及 θ 的方法不同，X 射线方法主要分为三种：劳埃法、转晶法和粉末法。

劳埃法是最古老的方法，也是劳埃获得世界上第一张晶体衍射图所采用的方法。它是用连续 X 射线照射单晶体试样。晶体中每一衍射面与入射线间的掠射角是一定的，每一衍射面都将产生衍射，但相应的入射线的波长并不相同。即每一衍射面只衍射入射线中能满足布拉格条件的特定波长。

在劳埃法中，记录衍射线的照相底片为平板状，并安放在试样后面垂直于入射线方向的位置上。衍射线在底片上形成一系列的斑点，称劳埃像。劳埃法的主要用途是测量晶体的位向，评定晶体的完整性。

转晶法采用单色 X 射线，试样是单晶体。将单晶体的某个晶轴或某一重要晶向安放在

与入射线相垂直的位置上，底片呈圆柱形围在晶体四周，圆柱形底片的中心线与晶体试样选定的晶轴或晶向一致。在实验时，晶体绕所选定的晶轴或晶向转动。在某一瞬间，晶体中某一衍射面与入射线的掠射角符合布拉格方程时，将在瞬间产生一束衍射线，在底片上形成一个斑点。当然，在这种方法中，不可能所有的衍射面都产生衍射现象。

转晶法主要用于测量未知晶体结构。但是，由于所用试样为单晶体，并且要知道晶体的晶轴或晶向，这在实际研究中是较难以实现的，所以用的较少。

粉末法采用单色 X 射线和多晶体试样。即利用晶粒的不同位向来改变掠射角 θ ，以满足布拉格方程的要求，“粉末”的意义是指所有试样是通过粘结剂将待测材料的粉末粘结在一起的一个试样或任一种呈多晶态（无择优取向）的试样。

粉末法的应用最广泛。其主要特点在于采用容易得到的多晶体试样，对于金属的分析研究极为有利，因为金属在自然状态下一般都是多晶体，可以用它们的粉末或直接使用它们的块状固体作为试样而获得满意的结果。

4. X 射线衍射仪

50 年代以前的 X 射线衍射分析，绝大部分是利用底片来记录衍射线的（即照相法），但近几十年来，用各种辐射探测器（即计数器）来进行记录已日趋普遍。目前，专用的 X 射线衍射仪已较广泛应用，并在各个主要领域中取代了照相法。衍射仪测量具有方便、快速、准确等优点，它是近代以来晶体结构分析的最主要设备。近年由于衍射仪与电子计算机的结合。使从操作、测量到数据处理已大体上实现了自动化，很多测试项目亦已有了相应的程序，这就使衍射仪的作用得到更进一步的发挥。

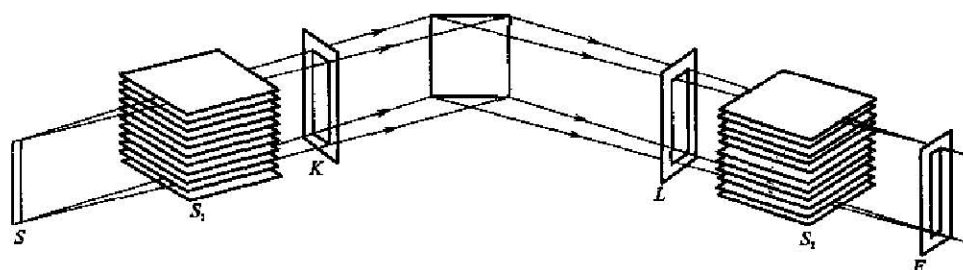


图 3 衍射仪光路图

X 射线仪是以特征 X 射线照射多晶体或粉末样品，用射线探测器和测角仪来探测衍射线的强度和位置，并将它们转化为电信号，然后借助于计算机技术对数据进行自动记录、处理和分析的仪器。X 射线衍射仪成相原理与照相法相同，但记录方式及相应获得的衍射花样不同。现代 X 射线衍射仪由 X 射线发生器（包括 X 射线管及其所需稳压、稳流电源）、X 射线测角仪、辐射探测器和辐射探测电路 4 个基本部分组成，还包括控制操作和运行软件的计算机系统，其中测角仪是仪器的中心部分。

图 3 为衍射仪的光学布置，S 为线光源，其长轴方向竖直，K 为发散狭缝，L 为防散狭缝，F 为接收狭缝，它们的作用是限制 X 射线的水平发散度。其中 K 狭缝针对入射线，另两狭缝针对衍射线。狭缝有一系列不同的尺寸供选用，较大的狭缝可获得较强的射线，不仅节约测试时间，且可使弱衍射线易被探测到，但过宽的狭缝将使分辨本领降低。S₁、S₂为梭拉狭缝，由一组平行的金属薄片组成，其作用是限制 X 射线在竖直方向的发散度。

晶体学的基本知识

1、 晶体点阵和晶胞

晶体分为三大类：晶体、准晶体和非晶体。原子在三维空间周期性的排列构成的固体是晶体。晶体点阵是晶体结构中等同点的排列阵式，为了表明点阵的排列方式，在点阵中画出许多小的平行六面体，使它的 8 个顶角各位于点阵中的一个点（简称阵点）上，这样的小平行六面体称为晶胞。整个点阵可以看作同一晶胞沿三个方向重复排列而成，晶胞的形状用它的三个相交边的边长 a, b, c 和它们的夹角 $\alpha = \angle b, c, \beta = \angle c, a, \gamma = \angle a, b$ 来表示如（图 2-12-1）所示，按照这些量的特点把各种晶体分为七个晶系。

立方晶系： $a=b=c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

四角晶系： $a=b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

正交晶系： $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ；

六角晶系： $a=b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ；

三角晶系： $a=b=c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ ；

单斜晶系： $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ ；

三斜晶系： $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 。

应注意，对同一点阵，可以有不同的晶胞选择方式，为了从晶体点阵中取出唯一有代表性的晶胞，有以下原则：如晶胞的对称性要符合晶体的对称性，直角数量多，体积最小等。根据这些原则取出的晶胞，如果只在晶胞顶角上有一阵点，这相当于晶胞中只含有一个原子，称为单晶胞，如果除顶角外还有附加阵点，称为复晶胞，附加在晶胞中心的称为体心晶胞，在晶胞底面的晶胞称为底心晶胞，在晶胞各面上的称为面心晶胞，如（图 2-12-2）所示。

2、 晶面、晶面指数和晶面距

X 射线在晶体中散射时，处于同一平面上的原子（或分子）起着特殊的作用。不同在一直线上的三个阵点所决定的平面称为晶面。每个晶面上都有大量的排列规则的阵点，并且把任何一个晶面等距、平行地重复排列，就可以得出全部阵点。这些等距、平行的所有平面称为晶面族。因此可以说时一个点阵是由一个晶面族组成的。与晶胞相类似，在同一点阵中可以用不同的方式来确定晶面和晶面族，如（图 2-12-3）所示。通常晶面用晶面指数或密勒（Miller）指数来表示。取晶胞的一个顶点为原点，以它的三个通过原点的边 a, b, c 为坐标轴。晶面族中必有一个晶面通过原点，设与晶面紧邻的另一晶面在三个坐标轴上的截点依次为 $a/l, b/k, c/l$ 如（图 2-12-7）所示。通常就按与 a, b, c 三边的相同顺序写成 (hkl) ，用以表示这个晶面族， hkl 必定是 3 个整数，即为晶面指数。在确定晶面指数时应注意下列规则：

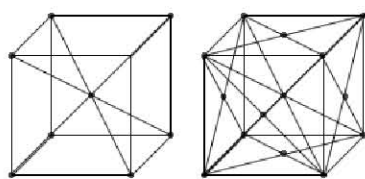


图 2-12-1 晶体点阵和晶胞

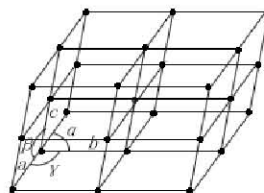


图 2-12-2 复晶胞

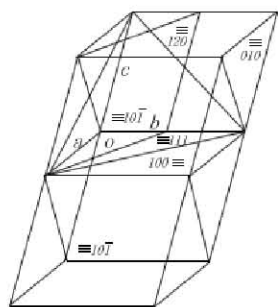


图 2-12-3 几种不同的晶

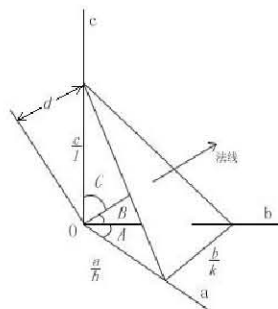


图 2-12-4 晶面指数和晶面间

晶面与坐标轴平行时，对应与该坐标的指数为零，例如，与 a 轴平行的所有晶面族记作 $(0kl)$ ；

紧邻原点的晶面与坐标轴相截于负方向时，对应于该坐标的指数取作负值，并将负号标在指数上方，如 $(\bar{h}kl)$ 。

晶面指数不仅可以表示出晶面取向，还可以用来计算相邻晶面间的垂直距离—晶面间距。对于 a, b, c 相互垂直的正交晶系来说，由如（图 2-12-4）所示可以看出晶面间距就是 a/h 或 b/k 或 c/l 在法线方向上的投影。设法线与 a, b, c 的夹角各为 A, B, C ，则晶面间距 d 与 A, B, C 由下列关系：

$$d = \frac{a}{h} \cos A = \frac{b}{k} \cos B = \frac{c}{l} \cos C \quad (2-12-1)$$

由于 a, b, c 相互垂直，故有 $\cos^2 A + \cos^2 B + \cos^2 C = 1$ ，所以

$$\left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] d^2 = 1 \quad (2-12-2)$$

由上式可以计算出 d 。对于立方晶系，由于 $a = b = c$ ，最后得

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2-12-3)$$

由此可知，当测出与 (hkl) 晶面相应得晶面距离 d 后，即可以求出这种立方晶体得点阵常数 a 。晶面间距与点阵参数有关公式如下：

$$\text{立方晶系: } d = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2};$$

$$\text{四方晶系: } d = [a^2(h^2/a^2 + k^2/a^2 + l^2/a^2)]^{-1/2};$$

3、晶轴和晶带

当一组晶面共有一晶轴时，这些晶面称为晶带，这些晶面共有得晶轴称为晶带轴。形象地说，晶带好像一本每一页都打开着的书，每一页就是一个晶面，而书脊就是晶轴。各晶面及其交线都与晶带轴 $[uvw]$ 平行，则同一晶带的所有晶面的法线都垂直于该晶带的晶带轴 $[uvw]$ ，即有

$$hu + kv + lw = 0 \quad (2-12-4)$$

上式称为晶带定律。有晶带定律可知，用一个晶带中任意两个晶面 (h_1, k_1, l_1) 与 (h_2, k_2, l_2)

就可由下式求帶軸的 u , v , w :

$$\left. \begin{aligned} u &= k_1 l_2 + k_2 l_1, \\ v &= l_1 h_2 + l_2 h_1 \\ w &= h_1 k_2 + k_1 h_2 \end{aligned} \right\} \quad (2-12-5)$$

补充资料 3

X 射线谱物相分析原理简介

晶体的粉末 X 射线衍射图谱上, 各个衍射峰的强度和对应的衍射角是由晶体内部结构特性决定的。通常衍射峰对应的衍射角取决于晶胞的大小和形状, 以此可以对样品组成进行定性物相分析; 而衍射峰的强度取决于晶胞内原子的类型及分布, 这是利用 X 射线衍射进行定量物相分析的基础。

1、定性物相分析

定性物相分析的关键是将获得的未知样品的衍射图谱与已知化合物的衍射图谱进行一一比对, 当未知材料的衍射数据满足以下条件时, 便可以确定样品的组成成分:

- 1) 样品衍射图谱中找到某组分物相应出现的各个衍射峰, 且其实验的 d 值与相对应的已知 d 值在实验误差范围内是一致的。
- 2) 所有的衍射峰的相对强度顺序应与已知组分物相的强度顺序上保持一致。但当所用的样品是薄膜或者由于制备方法不同而使晶粒具有择优取向时, 衍射峰的相对强度顺序会有所变化。

利用 PDF 数据库进行卡片检索, 将样品的衍射图谱和已知物质的衍射图谱进行比对, 便可以找出样品可能的组分。

2、定量物相分析

目前常用的定量分析法有内标法、参考强度比法、吸收衍射法等。

1) 内标法

内标法是进行定量物相分析的一种最普遍的方法。对于平板状样品, 物相 α 的第 i 个衍射峰的强度可写为

$$I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha}}{\mu} \quad (1)$$

上式中 μ 是物相 α 的线吸收系数; $K_{i\alpha}$ 是与晶体结构因子、衍射角度相关的常数。

若样品为多晶混合物, 则物相 α 的第 i 个衍射峰的强度为

$$I_{i\alpha} = \frac{K_{i\alpha} X_{\alpha}}{\rho_{\alpha} (\mu/\rho)_m} \quad (2)$$

式中, X_{α} 是物相 α 的质量分数; ρ_{α} 是物相 α 的密度; $(\mu/\rho)_m$ 是混合体的质量吸收系数, 其值为

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_m = \sum_{i=1}^{\text{物相总数}} X_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (3)$$

式中的 $(\mu/\rho)_m$ 项是定量分析中的基本问题。为了求得物相 α 的质量分

数，必须先计算出 $(\mu/\rho)_m$ ，从(3)式可知，要计算 $(\mu/\rho)_m$ 又需先知道每个物相的质量分数，这就造成矛盾。内标法则是设法将因子 $(\mu/\rho)_m$ 消掉，为此可用两个不同物相对应的(2)式相除，得到

$$\frac{I_{i\alpha}}{I_{js}} = k \frac{X_\alpha}{X_s} \quad (4)$$

此式表明衍射强度比与物相 α 的质量分数呈线性关系，下标 i 和 j 代表不同的晶面 hkl ， k 是内标定标曲线的斜率。(4)式是内标法的基本公式。往多相混合物中掺入已知数量的内标物质(X_s)，获得定标曲线，测出每个物相的 k 值后，就可对原始混合物中各组分进行定量分析了。由(4)式算出的 X_i 是掺入参考物质之后，第 i 相在样品中的质量分数，在原样品中第 i 相的质量分数应为

$$\omega_i = \frac{X_i}{1 - X_s} \quad (5)$$

2) 参考比强度法

$(I_{i\alpha}/I_{js})X_s$ 对 X_α 作图得到的斜率 k 是两个物相固有衍射强度的度量。用刚玉作为普适内标，在样品中混入50%质量的刚玉，利用 α 相和刚玉最强(100%)谱线之间的强度比，计算出 k 值并将其作为材料的常数。这个 $I/I_{\text{刚玉}}$ 值被称为“参考比强度”(RIR)，并作为粉末衍射卡的标准衍射数据。对于不同参考物质的RIR，均可以换算成对于刚玉的RIR。用此种方法测量 $I/I_{\text{刚玉}}$ 的速度较快，但其缺点是在制备样品时应特别小心，因为颗粒混合时的非均匀性、颗粒的择优取向、结晶度的好坏等因素均会引起强度改变，应尽量避免。为了提高测量精度，可以选择参考物质的多条衍射线进行对比。