

实验四、X 射线衍射技术与材料结构分析

一、实验目的要求

1. 了解衍射仪的结构与原理。
2. 学习样品的制备方法和实验参量的选择等衍射实验技术。

二、衍射仪的结构及原理

原理：X 射线是一种波长很短(约为 $0.01\sim 100\text{\AA}$)的电磁波，能穿透一定厚度的物质，并能使荧光物质发光、照相乳胶感光、气体电离。在用电子束轰击金属“靶”产生的 X 射线中,包含与靶中各种元素对应的具有特定波长的 X 射线，称为特征（或标识）X 射线。考虑到 X 射线的波长和晶体内部原子间的距离相近,1912 年德国物理学家劳厄(M von Laue)提出一个重要的科学预见：晶体可以作为 X 射线的空间衍射光栅,即当一束 X 射线通过晶体时将发生衍射，衍射波叠加的结果使射线的强度在某些方向上加强，在其他方向上减弱。分析在照相底片上得到的衍射花样，便可确定晶体结构。这一预见随即为实验所验证。1913 年英国物理学家布喇格父子(W. H. Bragg, W. L. Bragg)在劳厄发现的基础上,不仅成功地测定了 NaCl、KCl 等的晶体结构,并提出了作为晶体衍射基础的著名公式——布喇格定律：

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

式中 λ 为 X 射线的波长， n 为任何正整数。当 X 射线以掠角 θ (入射角的余角)入射到某一点阵平面间距为 d 的原子面上时(图 1),在符合上式的条件下，将在反射方向上得到因叠加而加强的衍射线。

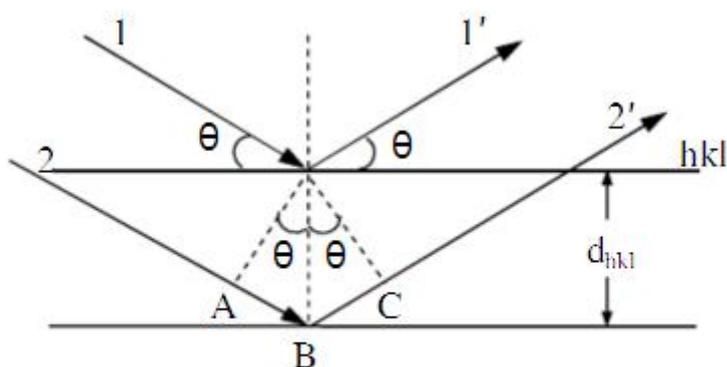


图 1 X 射线衍射光路图

1. 衍射仪是进行 X 射线分析的重要设备，主要由 X 射线发生器、测角仪、记录仪和水冷却系统组成。新型的衍射仪还带有条件输入和数据处理系统。图 1—1 示出了 X 射线衍射仪框图。

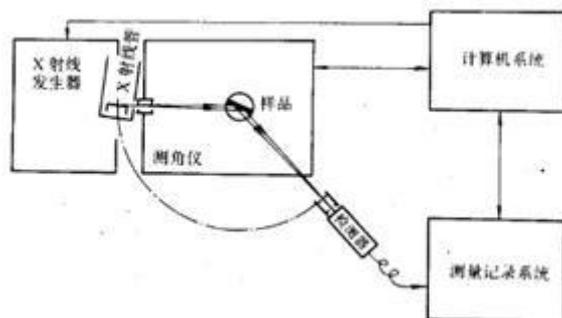


图 1-1 X 射线衍射仪框图

2. X 射线发生器主要由高压控制系统和 X 光管组成，它是产生 X 射线的装置，由 X 光管发射出的 X 射线包括连续 X 射线光谱和特征 X 射线光谱，连续 X 射线光谱主要用于判断晶体的对称性和进行晶体定向的劳埃法，特征 X 射线用于进行晶体结构研究的旋转单体法和进行物相鉴定的粉末法。X 光管的结构如图 1-2 所示。



图 1-2 X 光管结构图和实物图

测角仪是衍射仪的重要部分，其光路图如图 1-3。X 射线源焦点与计数管窗口分别位于测角仪圆周上，样品位于测角仪圆的正中心。在入射光路上有固定式梭拉狭缝和可调式发射狭缝，在反射光路上也有固定式梭拉狭缝和可调式防散射狭缝与接收狭缝。有的衍射仪还在计数管前装有单色器。当给 X 光管加以高压，产生的 X 射线经由发射狭缝射到样品上时，晶体中与样品表面平行的面网，在符合布拉格条件时即可产生衍射而被计数管接收。衍射仪的测角仪为卧式时，当计数管在测角仪圆所在平面内扫射时，样品与计数管以 1: 2 速度连动，如岛津 XD-5A 型衍射仪。还有一类的衍射仪为立式测角仪，样品保持不动，而光管和计数管以 1: 1 速度联动，如理学的 D/max Ultima III 型衍射。因此，在某些角位置能满足布拉格条件的面网所产生的衍射线将被计数管依次记录并转换成电脉冲信号，经放大处理后由计算机采集软件显示和保存。图 1-4 为立式和卧式测角仪的实物图。

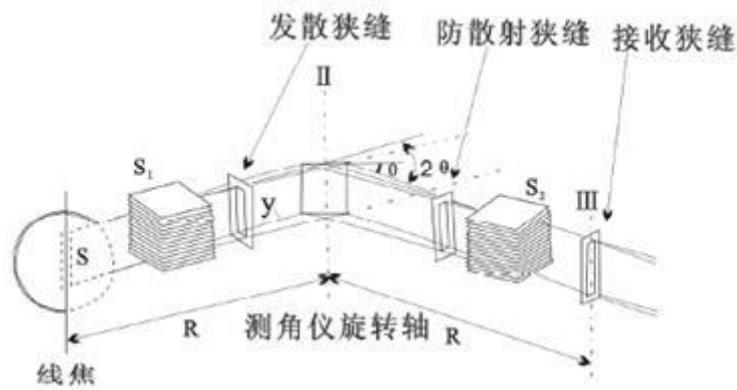


图 1-3 X 射线衍射光路图



图 1-4 立式和卧式测角仪实物图

三、实验仪器设备

日本理学 D/max Ultima III 型衍射仪，未知物相实验样品若干。

四、衍射实验方法

X 射线衍射实验方法包括样品制备、实验参数选择和样品测试。

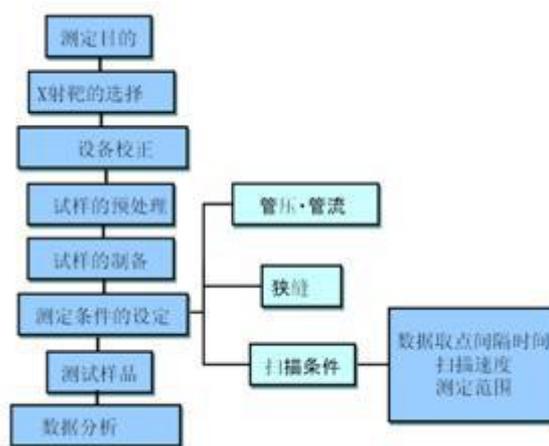


图 1-5 X 射线衍射测试的流程图

1. 样品制备

在衍射仪法中，样品制作上的差异对衍射结果所产生的影响，要比照相法中大得多。因此，制备符合要求的样品，是衍射仪实验技术中的重要的一环，通常制成平板状样品。衍射仪均附有表面平整光滑的玻璃或铝质的样品板，板上开有窗孔或不穿透的凹槽，样品放入其中进行测定。如图 1-6 所示。

(1) 粉晶样品的制备

将被测试样在玛瑙研钵中研成 $5\mu\text{m}$ 左右的细粉，将适量研磨好的细粉填入凹槽，并用平整光滑的玻璃板将其压紧，将槽外或高出样品板面的多余粉末刮去，重新将样品压平，使样品表面与样品板面一样平齐光滑。

(2) 特殊样品的制备

对于金属、陶瓷、玻璃等一些不易研成粉末的样品，可先将其锯成窗孔大小，磨平一面，再用橡皮泥或石蜡将其固定在窗孔内。

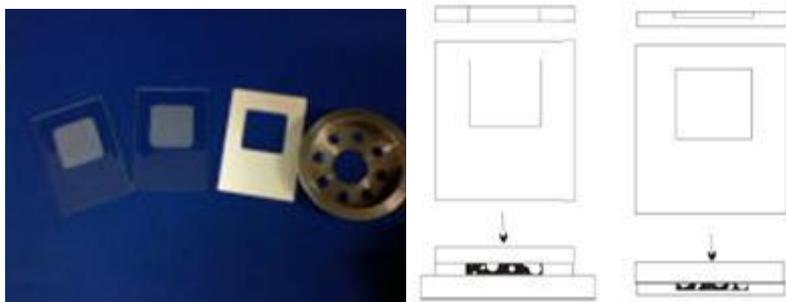


图 1-6 样品架及试样的制备示意图

2. 测量方式和实验参数选择

在测试衍射图之前，须考虑确定的实验参数很多，如 X 射线管阳极的种类、滤片、管压、管流等，其选择原则在教材有所介绍。有关测角仪上的参数，如发散狭缝、防散射狭缝、接收狭缝的选择等，可参考教材。对于 Ultima III 型自动化衍射仪，这些工作参数可由计算机的键盘输入或通过程序输入。衍射仪需设置的主要参数有：狭缝宽度选择，测角仪连续扫描速度，如 $4^\circ/\text{min}$ 等；步长；扫描的起始角和终止角探测器选择，扫描方式等。

3. 样品测量

(1) 衍射仪的操作

打开冷却水开关，打开衍射仪总开关（位于机器背面，标识为 ELB），开关背面 Line 指示灯亮，打开前左下面板，依次打开 CP1（控制电路供电）和 CP2 开关（衍射系统供电），确保衍射仪前门关闭。打开电脑，右击任务栏下方的灯塔状图标，图标变蓝，实现电脑与衍射仪联机。双击桌面 XG Operation 图标，点击 Power On 按钮，等待第二个按钮栏绿灯亮，点击 X-ray on，下方显示为 20Kv, 2mA，等待右边的显示条变为蓝色，输入 40Kv, 30mA，点击左边 Set 按钮。

(2) 放置样品

将制备的好样品放置在衍射仪中。注意打开衍射仪的门，一定要按下 Door 按钮。如未按 Door 按钮，由于仪器的保护功能会自动将光管断电。

(3) 设置实验参数

点击桌面上“Standard Measurement”图标，出现图 1-7 界面。点击“Browse”设置测试后数据的存盘路径和文件名称。双击“Condition”一栏中的数字“1”设置测试参数。

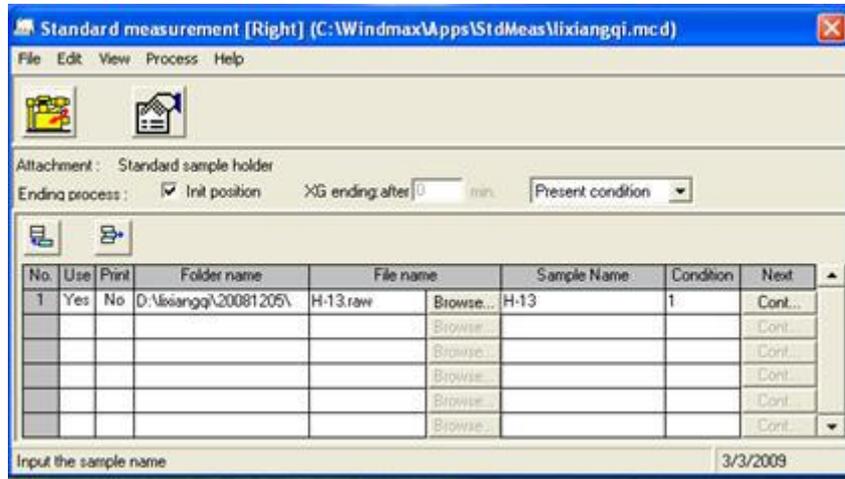


图 1-7 “Standard measurement”界面

当出现图 1-8 的参数设定界面后，选择测试方法为“Continuous”（还可以选择步进等测试条件）。输入测试的起始角，终止角，步宽，扫描速度，管电压和电流参数。再点击界面中最右下角的滚动条，进入狭缝设置界面，如图 1-9。设置 DS 狭缝，SS 狭缝以及 RS 狭缝。其中 DHS 狭缝为限高狭缝，非软件控制，需手动更换。设置好完关闭窗口返回图 1-7

界面。点击界面最上角 ，进行测试。测试结束，数据会自动保存到所设的路径中。

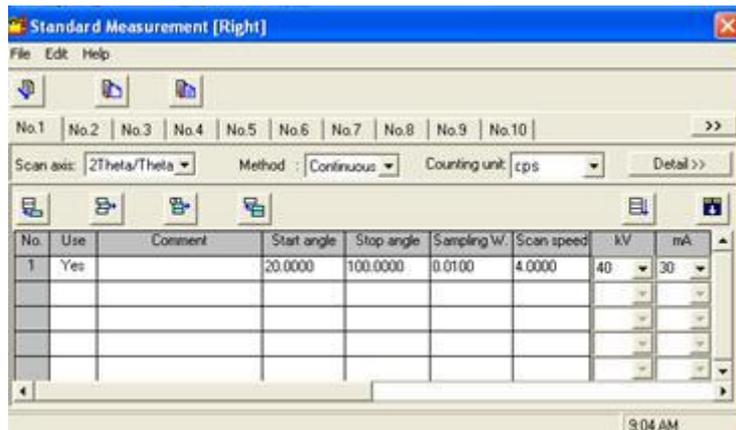


图 1-8 测试参数设定界面



图 1—9 狭缝设置界面

(4) 关机

测试完毕，双击 XG operation，点击“set”，管电压、电流回到到初始值，点击 X-ray off，等待软件中指示灯按钮从红灯变成绿灯，再点击 Power off，关闭 XG operation 窗口。关闭 CP2—>CP1—>ELB 。等待 20 分钟之后关闭冷却水开关。最后关闭电脑。

五、注意事项

1. 制样中应注意的问题

- (1) 未经仪器管理人员允许不得乱动仪器。
- (2) 样品粉末的粗细：样品的粗细对衍射峰的强度有很大的影响。要使样品晶粒的平均粒径在 5μ 左右，以保证有足够的晶粒参与衍射。并避免晶粒粗大、晶体的结晶完整，亚结构大，或镶嵌块相互平行，使其反射能力降低，造成衰减作用，从而影响衍射强度。
- (3) 样品的择优取向：具有片状或柱状完全解理的样品物质，其粉末一般都呈细片状或细律状，在制作样品过程中易于形成择优取向，形成定向排列，从而引起各衍射峰之间的相对强度发生明显变化，有的甚至是成倍地变化。对于此类物质，要想完全避免样品中粉末的择优取向，往往是难以做到的。不过，对粉末进行长时间（例如达半小时）的研磨，使之尽量细碎；制样时尽量轻压，或采用上述 NBS 的装样方法；必要时还可在样品粉末中掺和等体积的细粒硅胶：这些措施都能有助于减少择优取向。

六、实验报告

根据分组情况，领取未知编号的样品。将制备好的样品放置于衍射仪中。根据上述参数设置方法设置下列参数：存盘名为样品的编号；测试参数为管电压 40kV，管电流 30mA，扫描范围 10-80°，扫描速度 8°/min，步宽 0.01°，DS1/2，SS 1/2，RS 0.15mm。做出衍射图谱。