

# 粉末 X 射线衍射仪器的应用

向立人

(四川大学化学学院 成都 610064)

**摘要** 粉末分析是一种重要的晶体结构和物相分析技术。本文简要介绍粉末 X 射线衍射仪器的发展、原理及其在材料科学中的应用。

**关键词** 粉末 X 射线衍射分析 材料科学

## 1. 引言

1895 年 W. K. Röntgen 发现 X 射线，这是一种具有很强穿透力的电磁辐射。1901 年获第一个诺贝尔物理学奖。1912 年，W. L. Bragg 和 W. H. Bragg 建立 X 射线反射公式，为晶体 X 射线衍射法奠定了物理基础，1915 年获诺贝尔物理学奖。1916 年，P. J. W. Debye 和 J. A. Scherrer 发明粉末法测定晶体结构，1936 年，J. D. Watson 和 F. H. C. Crick 根据 M. Wilkins 对 DNA 的 X 射线衍射数据，提出 DNA 双螺旋分子的结构模型，1963 年获诺贝尔生物学奖。

粉末 X 射线衍射分析仪器得到很快的发展。50 年代以前，出现照相式 X 射线衍射仪，50 年代初，研制出目前最广泛使用的 X 射线衍射仪，60 年代设计成功了四圆衍射仪，与此同时采用聚焦原理设计了多晶 X 射线衍射仪，60 年代采用各种辐射探测器制成 X 射线衍射仪，继而又设计了旋转阳极靶 X 射线衍射仪。80 年代研制 PSPC 探测器 X 射线衍射仪。近十余年以来，由于 X 射线源和辐射源探测设备的不断更新、高速度大容量电子计算机和工作站的广泛应用，尤其是分子和晶体结构的模型设计乙基高维（4 维与 5 维）对称群理论的发展，使得 X 射线衍射学进入一个新的发展时期。X 射线衍射仪和电子显微镜成为使用量最大的大型分析仪器。

## 2. 粉末 X 射线衍射分析仪器原理

粉末 X 射线衍射分析仪多为旋转阳极 X 射线衍射仪，由单色 X 射线源、样品台、测角仪、探测器和 X 射线强度测量系统所组成。Cu 靶 X 射线发生器发出的单色 X 射线通过入射 soller 狭缝，发散狭缝照射样品台，X 射线经试样晶体产生衍射，衍射线经出射狭缝，散射 soller 狭缝，接受狭缝被探测器检测。

X 射线管发射的 X 射线照射晶体物质后产生吸收、散射、衍射 X 荧光、俄歇电子和 X 电子。晶体中原子散射的电磁波互相干涉和互相叠加而产生衍射图谱。X 射线粉末衍射图谱可以提供三种晶体结构信息：衍射线位置（角度）、强度和形状（宽度），根据这些信息可以进

行晶体结构分析、物相定性和定量等。现代粉末 X 射线衍射分析仪还配置有电子计算机和软件，以使衍射仪操作和数据处理实现自动化和智能化。

### 3. 粉末 X 射线衍射分析仪器的应用

#### 3.1 XRD 晶体结构分析

XRD 是目前晶体结构分析的重要方法。粉末衍射法常用于立方晶系的晶体结构分析，测定晶胞参数，甚至点阵类型，晶胞中的原子数和原子位置。

黄玉代等作锂离子电池正极材料  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的 XRD 图谱，基于 (111)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 五个衍射峰，根据晶面间距  $d$  和晶格指数 (hkl) 的关系：

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

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

经拟合得到晶体参数  $a_{450^\circ\text{C}} = 0.827\text{nm}$ ，与标准晶格参数  $a = 0.824\text{nm}$  基本一致。

W 属于金属晶体，根据 XRD 可以求出其晶胞参数  $a = 3.175\text{\AA}$ 。衍射线  $\sin^2 \theta$  的比例中不缺 7，可确定为立方体心点阵 I。已知晶体密度为  $19.1\text{g/cm}^3$ ，W 相对原子量为 183.92，所以晶胞中的原子数

$$Z = (3.157 \times 10^{-8})^3 \times 19.1 \times 6.023 \times 10^{23} / 183.92 = 2$$

#### 3.2 XRD 物相定性分析

XRD 是晶体的“指纹”，不同的物质具有不同的 XRD 特征峰值（晶面间距和相对强度）对照 PDF 卡片进行定性。

XRD 不同于一般的元素分析 (AES、AAS、XFA)，它能确定元素所处的化学状态 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，能区别同分异构体，能区别是混合物还是固溶体，这种方法对于各种材料相变的研究是有用的。试样的形状可以是粉末、块状、板状和线状，但必须是结晶态的。气态、液态和非晶态物质只能予以状态的判别，不能作相分析。

XRD 定性分析要求试样充分混合，使各晶面达到紊乱分布，从而得到与 PDF 卡片基本一致的粉末衍射数据。

黄玉代等锂离子电池正极材料 XRD 图谱物相分析表明，除了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的衍射峰外，没有出现  $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiAC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  衍射峰，也没有出现  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的衍射峰。

#### 3.3 XRD 物相定量分析

XRD 物相定量分析是基于待测相的衍射强度与其含量成正比，但是影响强度的因素很多，至今凡是卓有成效的相定量方法都是建立在强度比的基础上。

$$I_{ia} = C_{ia} X_a$$

$$I_{ia}/I_{js} = K(X_a/X_s)$$

XRD 定量方法有内标法、K 值法、增量法和无标定量法，其中常用的是内标法。衍射强度的测量用积分强度或峰高法，有利于消除基体效应及其它因素的影响。

XRD 定量方法的优势在于它能够给出相同元素不同成分的含量，这是一般化学分析不能达到的。粉末 X 射线衍射仪使得强度测量既方便又准确。例如：钢中残余奥氏体的测定，XRD 比金相法、磁性法更加灵敏，更加准确。

### 3.4 晶粒大小分析

多晶体材料的晶体尺寸是影响其物理化学性能的重要因素，测定纳米材料的晶粒大小要用 XRD，用 X 射线衍射法测量小晶粒尺寸是基于衍射线剖面宽度随晶粒尺寸减少而增宽。

Scherrer 方程：
$$D = K/B_{1/2}\cos \theta$$

式中，D 为小晶体的平均尺寸，K 为常数（约等于 1）， $B_{1/2}$  为衍射线剖面的半高宽。

影响衍射峰宽度的因素很多，如光源、平板试样、轴向发散、吸收、接受狭缝和非准直性、入射 X 射线的非单色性（ $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 、 $K\beta$ ）等。

应该指出，当小晶体的尺寸和形状基本一致时，上式计算结果比较可靠。但一般粉末试样的晶体大小都有一定的分布，Scherrer 方程需要修正，否则只能得到近似的结果。卢冬梅等用 XRD 对微波烧结的牙科全瓷材料晶粒度进行测定，朱俊武等用 XRD 测定 CuO 纳米多功能材料，根据 Scherrer 公式以（111）晶面计算样品 A、B、C、D 的平均粒度分别为 6nm、14nm、9nm、9nm。

### 3.5 结晶度分析

物质的结晶度会影响材料的物性，测定结晶度的方法有密度法、IR 法、NMR 法和差热分析法，XRD 法优于上述各法，它是依据晶相和非晶相散射守恒原理，采用非晶散射分离法（HWM）、计算机分峰法（CPRM）、或近似全导易空间积分强度法（RM）测定结晶度。

无论这些方法还存在什么问题，结晶度的测定对于高分子材料的研究都是有益的。从 X 射线测量来说，理想的晶体产生衍射，理想的非晶体产生相干散射，而畸变的结晶（次晶、介晶、近晶、液晶）变成程度不同的散射，所以高分子材料结晶度的精确测定时困难的。郭熙桃等利用纤维 XRD 图测定了添加 SEED 改进剂前后纤维的结晶度分别为 46.97% 和 47.18%，基本上一致。

### 3.6 宏观应力和微观应力分析

实际构件中的残余应力对构件的疲劳强度、抗压力、耐腐蚀能力、尺寸稳定性和使用寿命等有直接影响。通过测定构件的残余应力，可以控制加工工艺的效果，解决具体的工艺问

题，所以残余应力的测定具有重要的实际意义。

残余应力是一种内应力，是指物体较大范围内存在并平衡的内应力。当这种第 I 类内应力所产生的力和力矩的平衡受到破坏时，会产生宏观尺寸的变化，又叫宏观应力。在晶体或若干原子范围内存在并保持平衡时的内应力叫微观应力，其中宏观应力可以精确测量。

设无残余应力的多晶试样中，晶面间距与晶面所处的方位无关，当有残余应力存在时， $d$ （或  $2\theta$ ）将是方位角  $\Psi$  的函数。

$$\sigma_{\Psi} = -K_1 2\theta_{\Psi 2} - 2\theta_{\Psi 1} / \sin\Psi_1 - \sin\Psi_1 \quad \text{这儿 } K_1 \text{ 为应力常数}$$

因此，只要使 X 射线先后从不同方向对试样入射，并分别测量其衍射峰的  $2\theta$  值就可求得应力  $\sigma_{\Psi}$ 。

X 射线衍射法测量构件的残余应力具有无损、快速、测量精度高、能测量小区域应力等特点，所以备受人们重视。

通过热处理及冷热变形，使多晶体中晶块细碎化和增加点阵畸变度，是金属材料强韧化的重要途径之一。晶块细碎化和点阵畸变（也反映微观应力大小）的增加一般使衍射线变宽，也可能使衍射线强度减弱。据此可以测量，粉末 X 射线衍射仪测定应力需要配置专门的应力测试装置，亦有测定机械零件宏观残余应力的专用设备——X 射线应力分析仪。

### 3.7 薄膜厚度的测定和物相纵向深度分析

薄膜厚度是一个重要的物理参数，但是薄膜厚度的测定是 X 射线衍射分析的难题之一。另外，随着高新技术材料的开发和应用，对衍射分析技术提出更高的要求，比如固体薄膜、表面改性材料、多层薄膜等新兴材料常需要纵向深度分析。由于二维衍射技术的发展，就是通常所说的薄膜 X 射线分析方法——STD 技术，使得问题得到了解决。

例如，采用 STD 技术得到的真空离子镀 (PVD) TiN 薄膜（不锈钢衬底）的 X 射线衍射谱 (XRD)。首先，从图来看膜层纵向深度随  $\alpha_0$  由  $5.0^\circ$  降低到  $2.0^\circ$  和  $0.6^\circ$  时， $\text{TiN}_{111}$  以及  $\text{TiN}_{200}$  反射线呈现增强的趋势，而  $\text{Ti}_{002}$  反射线和衬底 (M) 同步呈现降低的趋势，特别是当  $\alpha_0 = 0.6^\circ$  时，只有 TiN 出现，这说明 TiN 膜富集于表面层，而 Ti 层是介于衬底和 TiN 层之间的过渡层。

根据  $\alpha_0 = 0.6^\circ$ ， $\mu_{\text{TiN}} = 8.78 \times 10^2 (\text{cm}^{-1})$ ，便可计算出 TiN 层的厚度：

$$t = 0.13 \alpha_0 / \mu = 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

这儿， $\alpha_0$  为试样表面与入射线的夹角， $\mu$  为衍射材料的吸收系数。

### 3.8 择优取向分析

当材料存在择优取向（织构）时，材料变呈现各向异性。比如高分子聚集体总是存在某

种择优取向，蛋白质有  $\alpha$ -螺旋链的取向盘绕、 $\beta$ -锯齿链的取向叠合、DNA 双螺旋链互相取向盘绕，合成高分子材料诸如薄膜、纤维、滚碾的片材、注塑、吹塑和挤塑的高分子产品都是具有各向异性的高分子聚集体。金属材料经拉丝、冲压、冷轧、退火、液相凝固、电解沉积等都能形成织构，影响材料的机械性能、物理性能和化学性能。

织构测定有三种方法：极图法、反极图法和三维取向分布函数法。X 射线衍射仪需要专门的织构测定装置附件。

粉末 X 射线衍射分析广泛应用于材料科学、物理学、化学化工、生物学、冶金地质、建材陶瓷和高分子材料等领域。

材料科学：纳米材料科学是 21 世纪前沿科学之一，半导体纳米晶 CdSe 在生物医学标记和免疫检测方面具有应用前景。单桂擘等合成 CdSe 半导体纳米材料，CdO 通过高温化学反应制备的 CdSe 胶体纳米晶，XRD 分析结果表明为铅锌矿结构，具有垂直于 (001) 轴的 122 个堆垛层错。有机电致发光材料是 21 世纪光电技术发展中备受瞩目的前沿课题之一。Zn(Oxin)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 是一种新型有机电致发光材料，李道华等用 XRD 对固相化学反应合成的产品与分析纯的 Zn(Oxin)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 进行对照分析，与标准的 PDF 卡基本一致，但特征峰显著变化，由其半峰宽计算出晶粒的平均粒度约为 32nm。

陶瓷：ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷具有很好的增强增韧效果，高翔等对 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷进行了研究，XRD 相分析表明，ZrO<sub>2</sub> 为 30wt%、40 wt% 时试样中大部分 ZrO<sub>2</sub> 以亚稳四方相存在，单斜相含量很少。

合金：Co-Ni 合金是一种磁性形状的记忆合金。田媛等 XRD 图谱研究表明，Co-Ni 合金均匀性退火后其热致马氏体为密排六方结构，点阵参数  $a=0.251\text{nm}$ ,  $c=0.407\text{nm}$ , 热轧后马氏组织呈透明镜状，母相为面心立方结构，其点阵参数  $a=0.355\text{nm}$ 。

塑料：聚酰胺 6 在工程塑料及功能性塑料领域得到迅速发展。采用 SEED 改性有利于改善其耐光性、耐热性和染色性。由 XRD 图谱可知，聚酰胺 6 纤维的结晶度为 47.18%。

参考文献：

1. 范雄主编。X 射线衍射学，北京：机械工业出版社，1981
2. 丛秋滋著。多晶二维 X 射线衍射，北京：科学出版社，1997
3. 胡家聪编著。高分子 X 射线学，北京：科学出版社，2003
4. 何崇智，郗秀荣等编著。X 射线衍射实验技术，上海：上海科学技术出版社，1988
5. 卢冬梅，万乾丙，晋勇。四川大学学报（自然科学版），2003，40（6:）1114
6. 朱俊武，王信等。无机化学学报，2004，20（7）:863

7. 单桂擘, 白玉白, 孙家锺等。高等学校化学学报, 2004, 25 (6): 1108
8. 李道华, 忻新泉。无机化学学报, 2004, 20 (7): 873
9. 高翔等。中国陶瓷, 2004, 40 (3): 9
10. 田媛等。材料科学与工艺, 2004, 12 (2): 176
11. 郭熙桃等。中国塑料, 2004, 18 (5): 47
12. 黄玉代, 李娟, 贾殿增。无机化学学报, 2004, 20 (7): 837

### **Application of power X ray diffractometer**

Xiang liren

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu, 610064)

**Abstract** The power X ray diffractometry is a important crystal structure and phase analysis technique. In this paper, the development, principle of power X ray diffractometry and its application in material science were introduced generally.

**Key words** power X ray diffractometry, material science