



昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

X射线粉末衍射技术 的测量（二）

昆明理工大学分析测试研究中心
云南省分析测试中心

王春建
2017年11月

科学 公正 准确 高效





昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



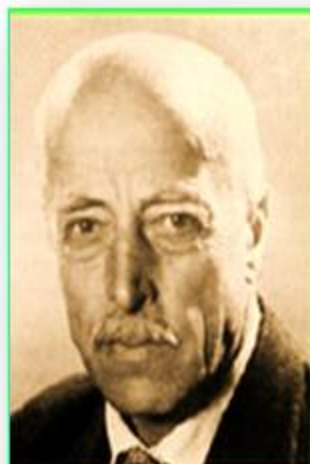
云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

说明:

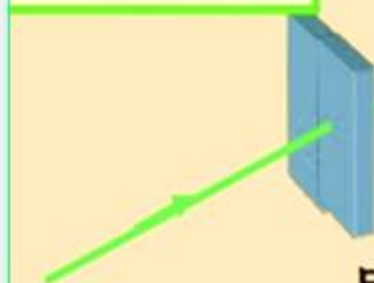
课件中的图大多来自于网络课件或公开文献，在此特向图表原作者致敬。

科学 公正 准确 高效



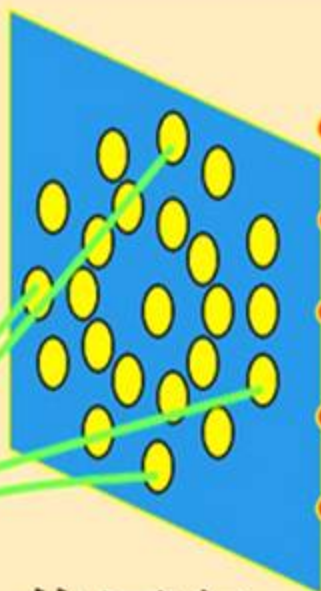


劳厄, M. von

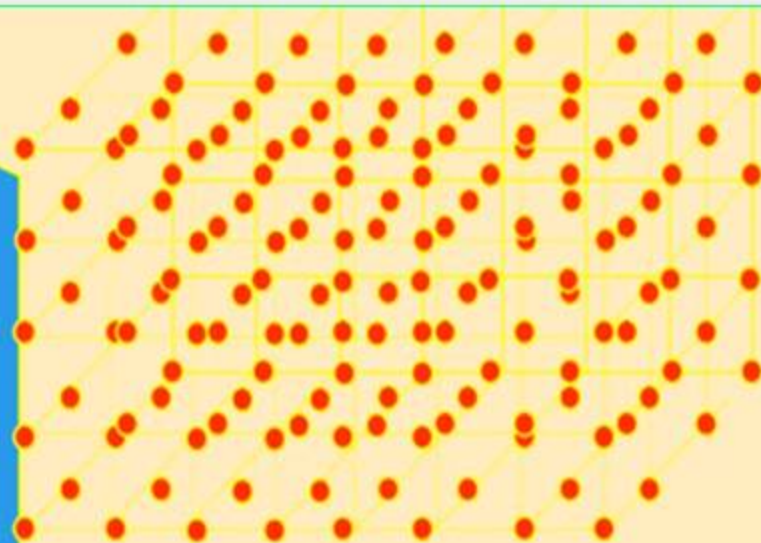


X射线

晶体

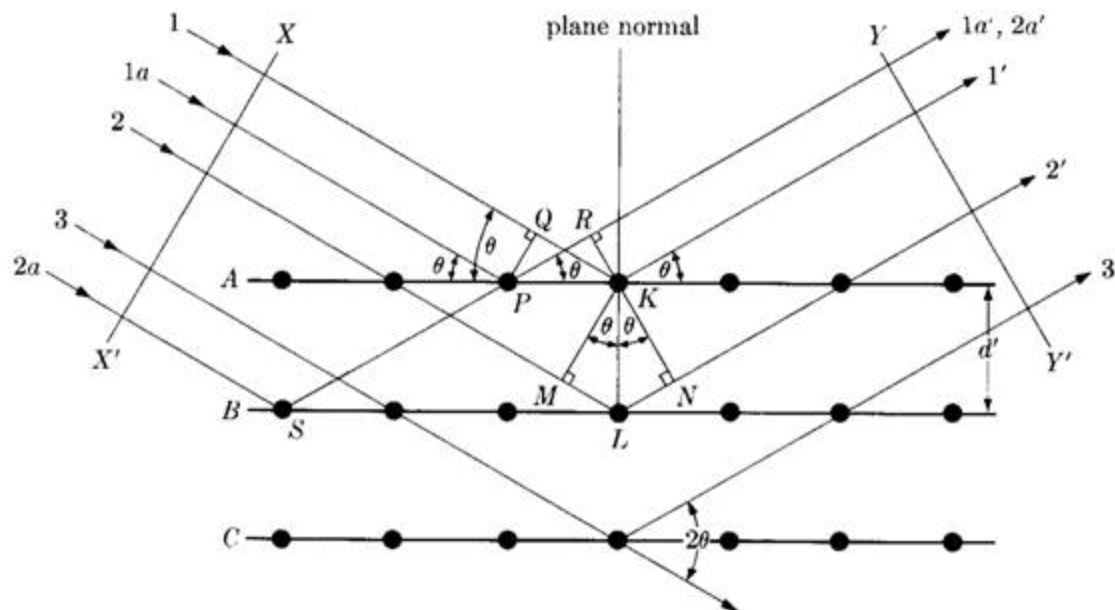


劳厄斑



晶体的三维光栅





布拉格定律 (Bragg's Law) :

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

$n=1, 2, 3, \dots$ 称为衍射级数, θ 为衍射角



昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

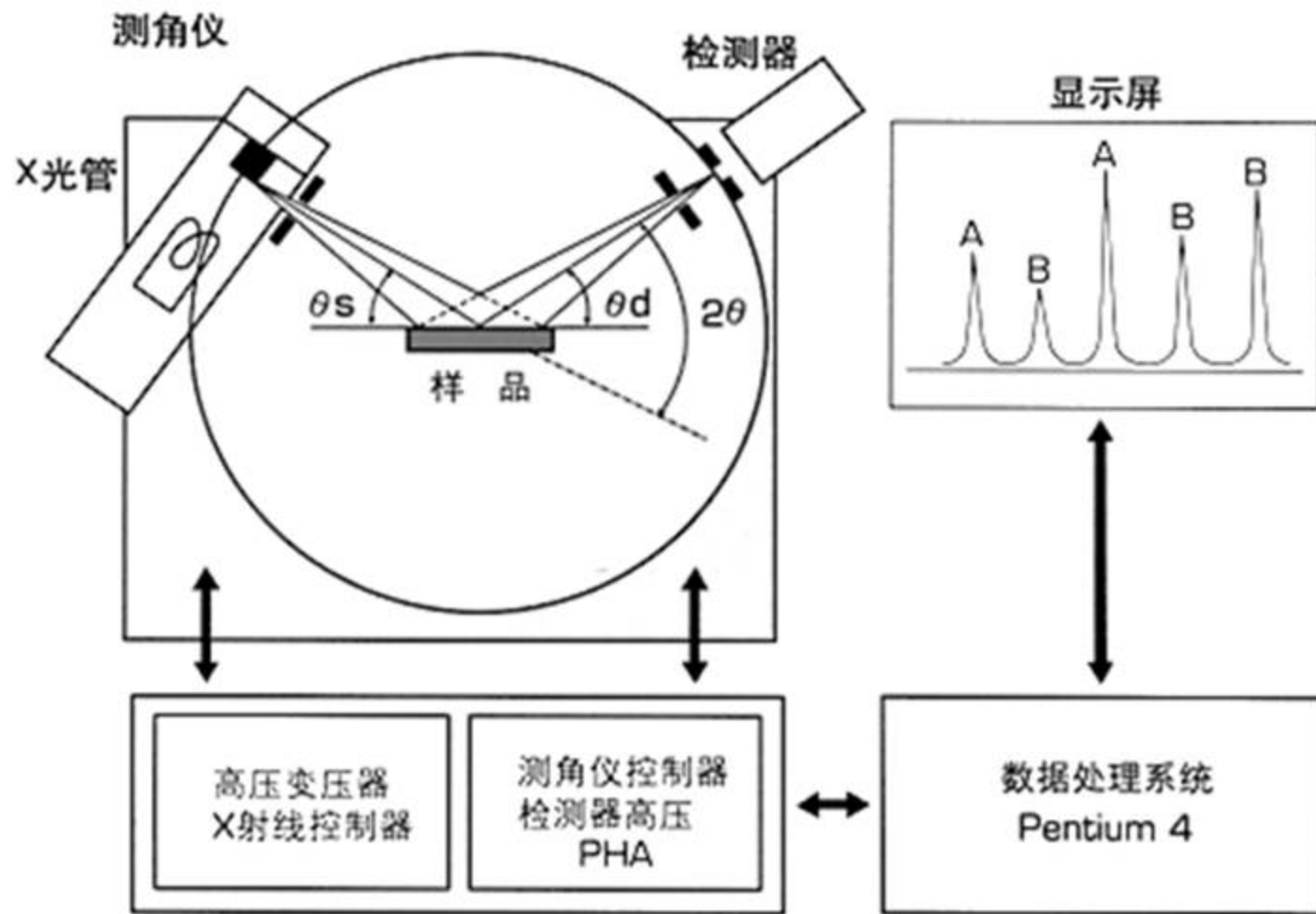
衍射仪器重要部件 功能原理简介

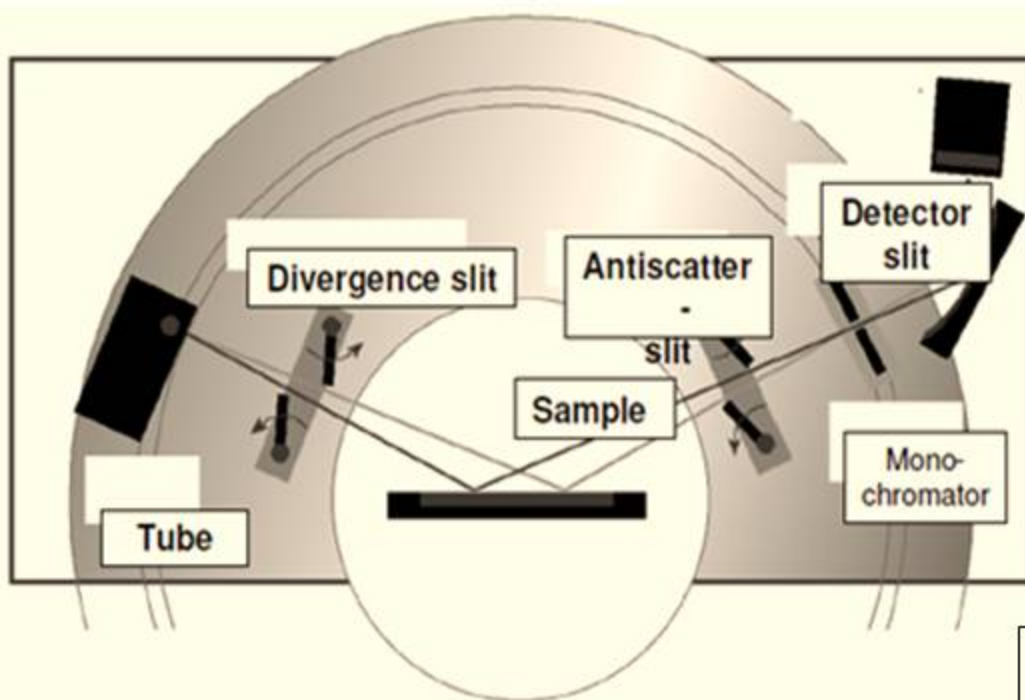
科学 公正 准确 高效





衍射仪组成

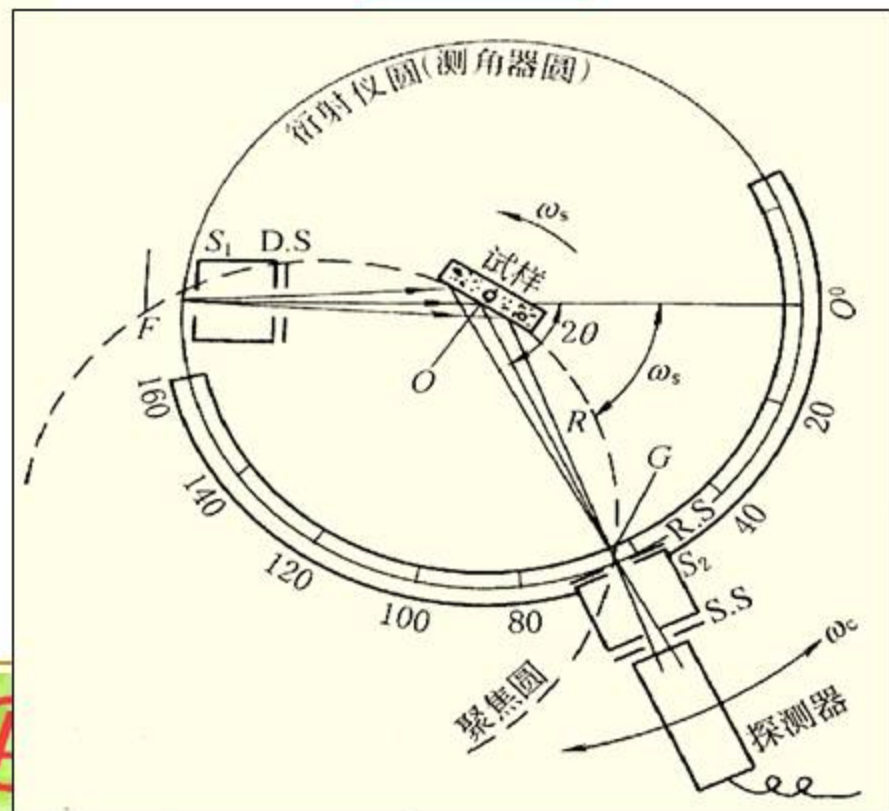




θ/θ 型

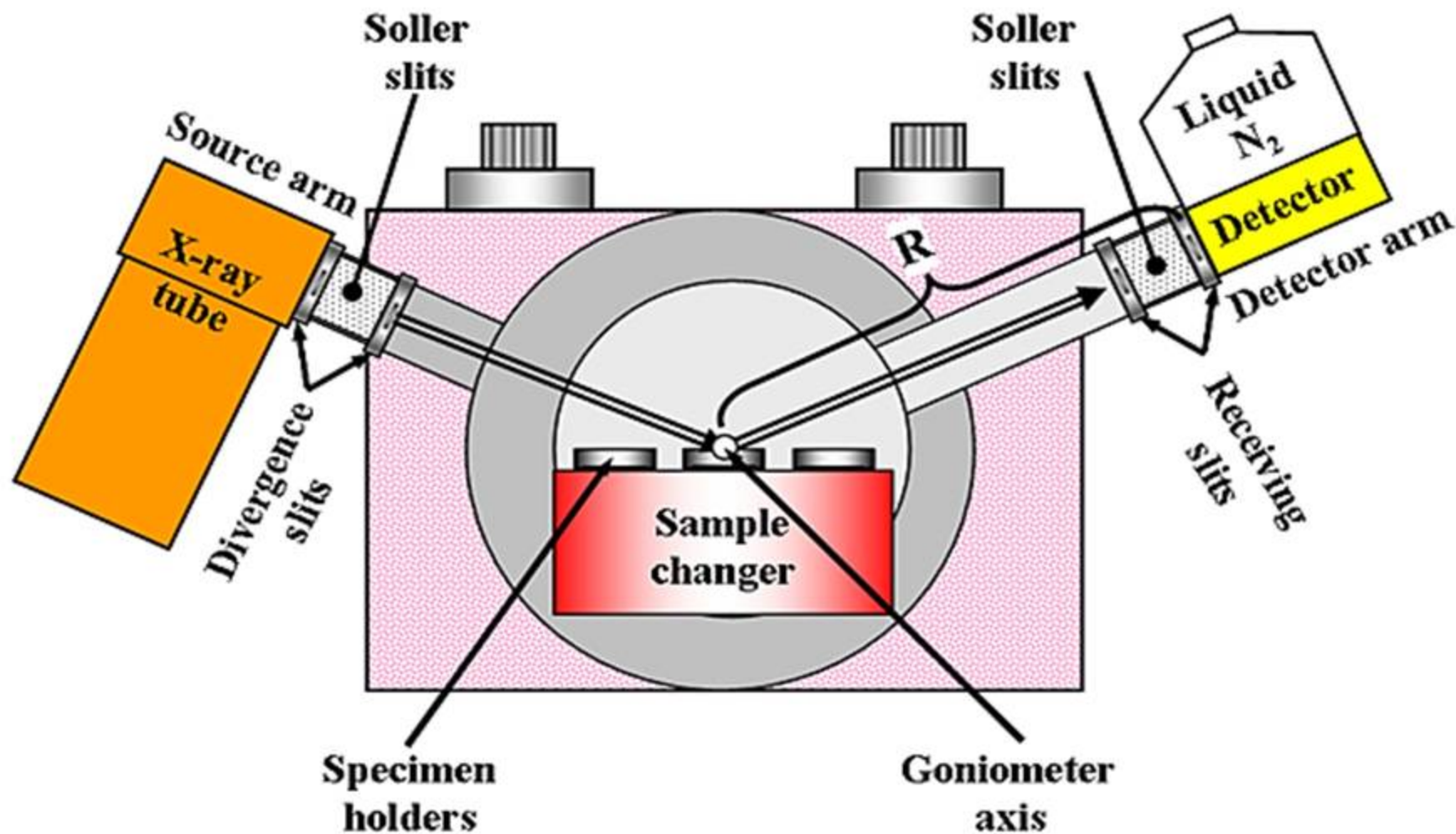
衍射仪
常用类型

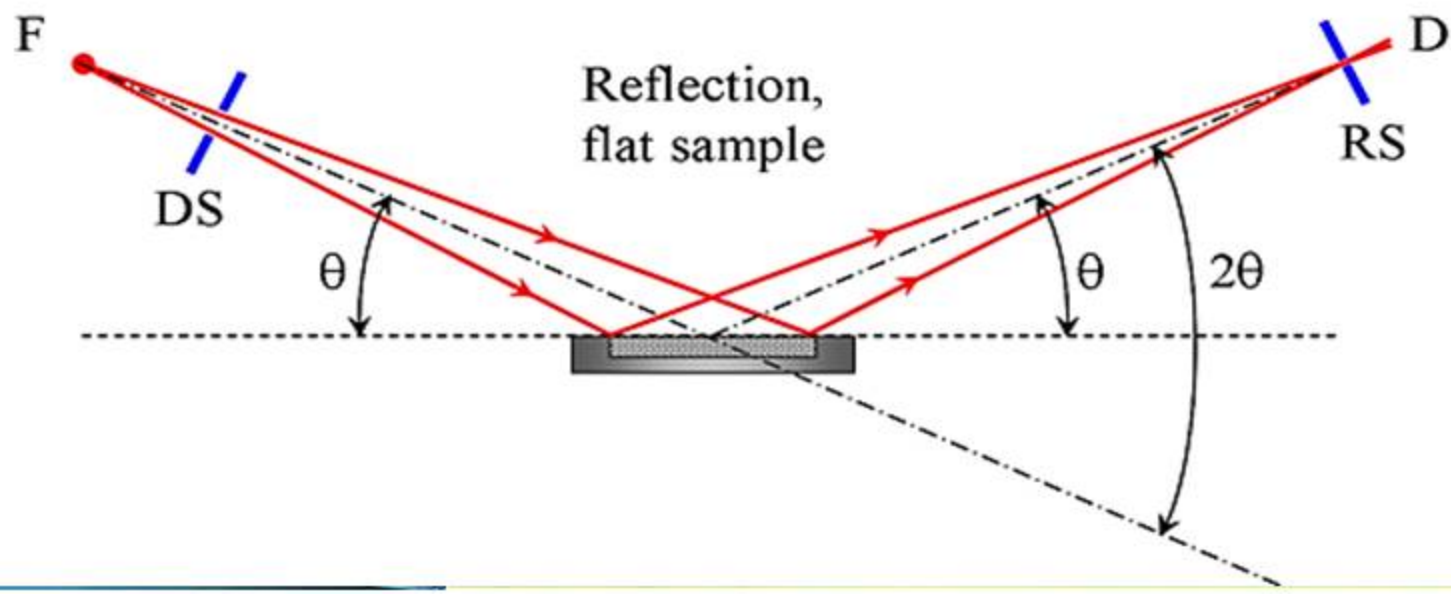
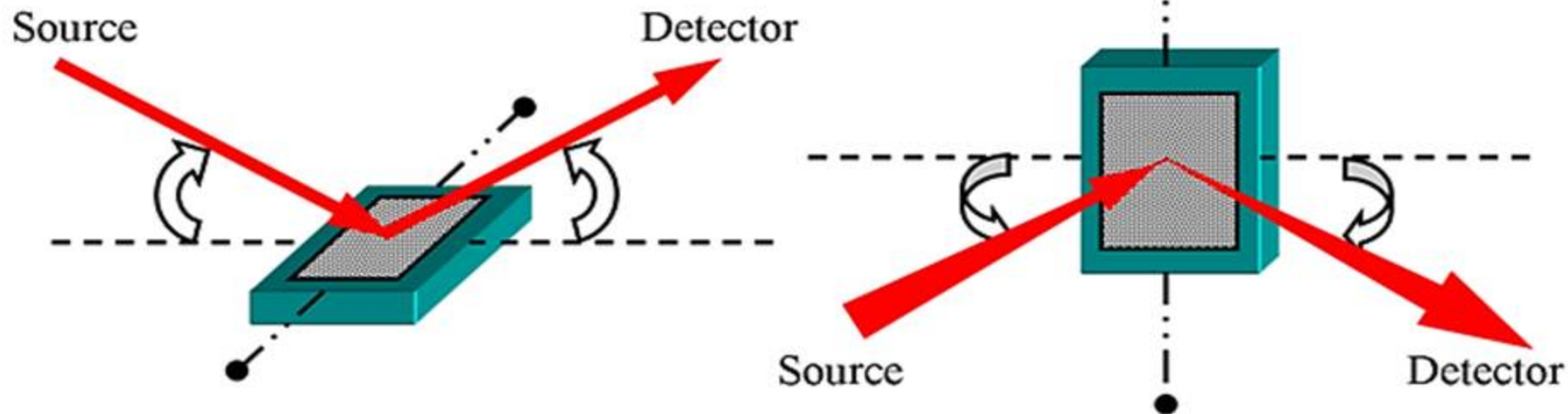
$\theta/2\theta$ 型

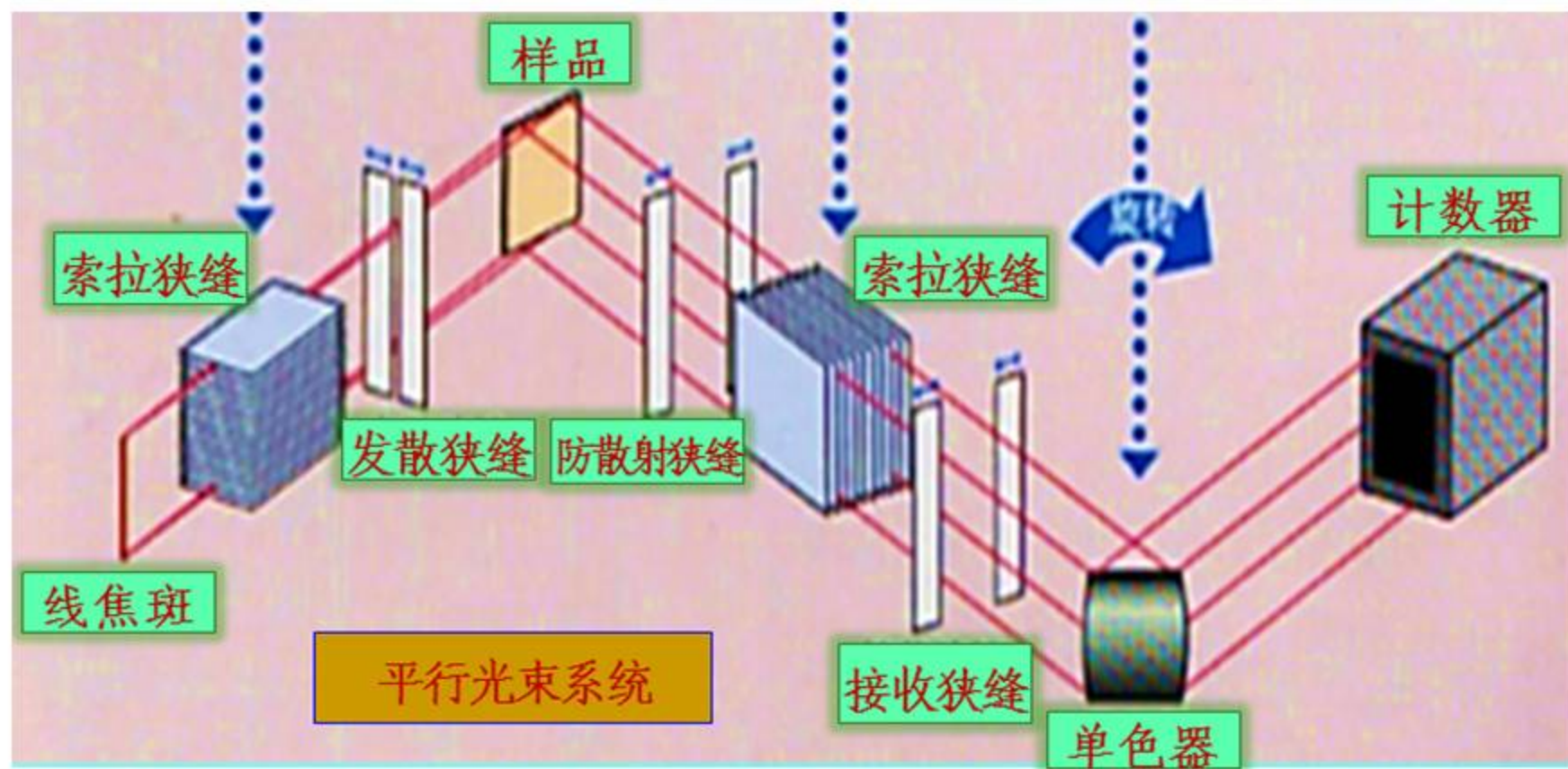


科学 公正 准确 高效







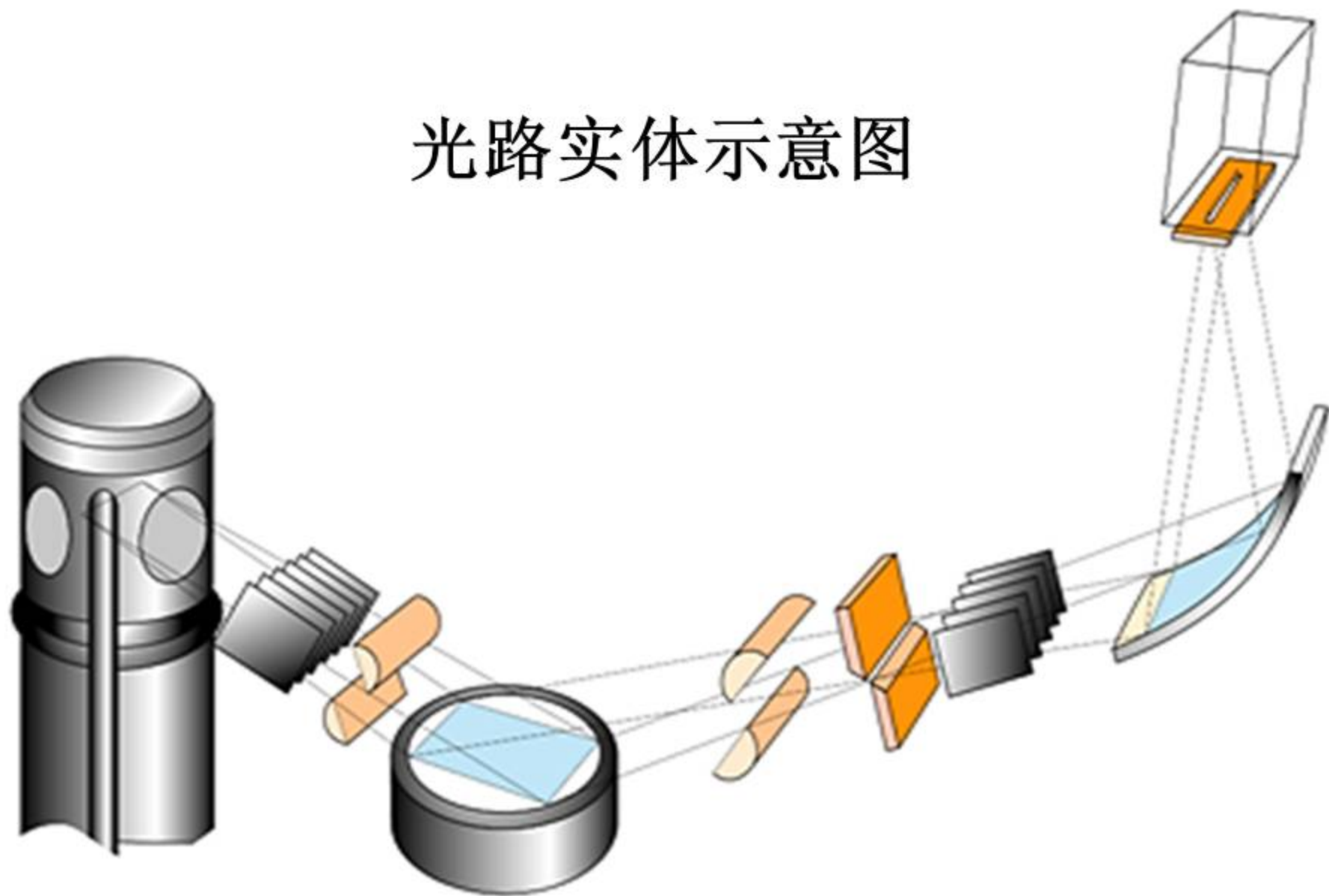


衍射仪常用光路系统





光路实体示意图

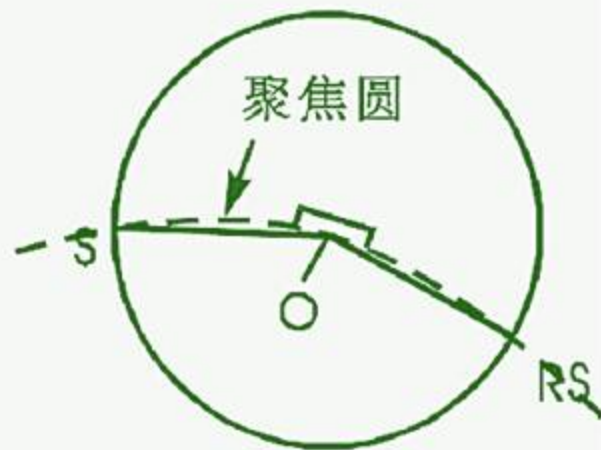
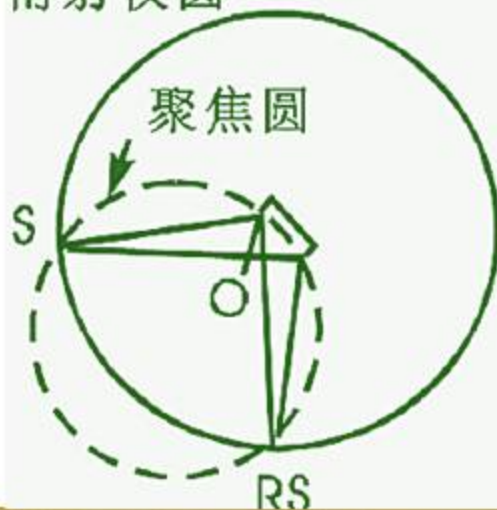




测角仪

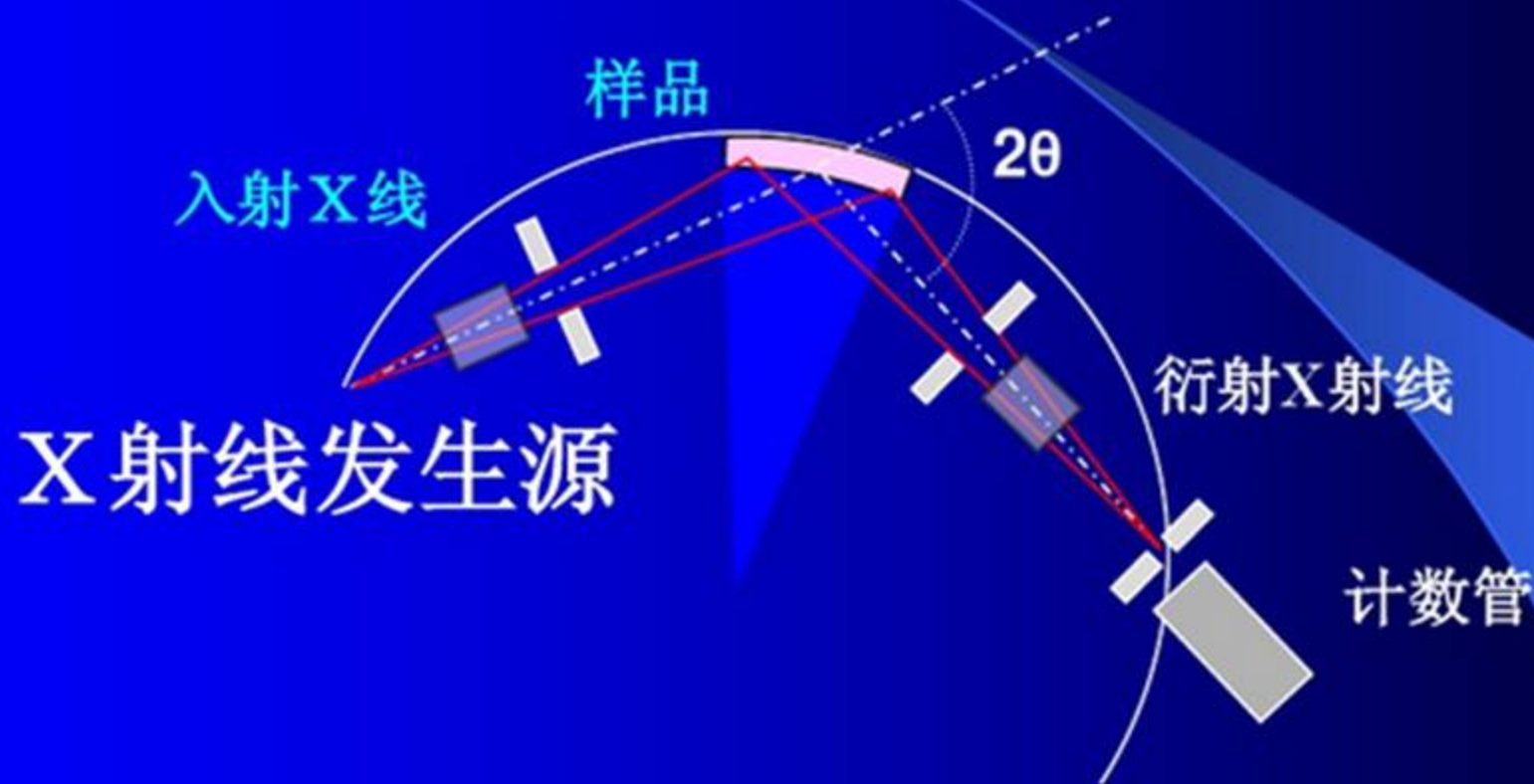
以线焦斑为例，焦斑到测角仪转动轴心的距离与轴心到接收狭缝RS的距离相等，平板样品的表面经过测角仪轴线，如此，当试样的转动角速度为探测器角速度的一半时，无论在何角度，焦斑、试样、接收狭缝都处在同一个圆上，且试样被照射面总与此圆相切，此圆称为聚焦圆。

衍射仪圆





聚焦法原理常规光路示意图



Bragg-Brentano的聚焦法



采用平面试样时，由于表面的曲率无法与聚焦圆的曲率完全相符，故导致衍射信号不完全聚焦，衍射峰宽化，特别是当入射光束水平发散增大时更为明显，因此采用平面试样的聚焦圆是“准聚焦”或称为“半聚焦”。

狭缝的设置，可一定程度上削弱“准聚焦”引起的宽化偏差。



科学 公正 准确 高效





探测器

1. 闪烁计数器

X射线衍射仪工作中通用探测器，主要优点：对于晶体X射线衍射使用的具有很高的量子转化效率，使用寿命长，稳定性好，其分辨时间很短，一般情况下不必考虑由于探测器本身的限制带来的计数损失。

2. 半导体固体探测器（SSD）

具有极高能量分辨本领的射线强度探测器，能用来测量软X射线的能量或波长。能量色散型X射线衍射仪（EDXRD）就是一种以SSD为基础的新型衍射仪，使用连续波长的X射线照射样品，在固定探测角度 2θ 测量衍射光的能量，继而计算晶体面间距 d 值。



科学 公正 准确 高效





3. 位敏正比探测器

简称**PSPC**，是一种新型射线探测器，不仅能进行粒子计数测量，而且配合时间分析系统能同时获得光量子进入探测器窗口的位置坐标，可获得如同感光胶片记录时同样丰富的信息，特别适用于跟踪动态过程的衍射研究。



科学 公正 准确 高效



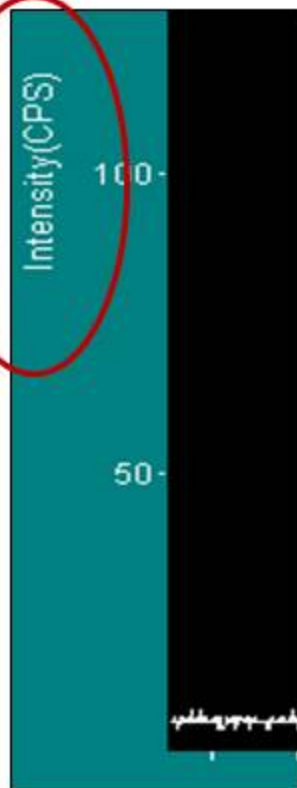


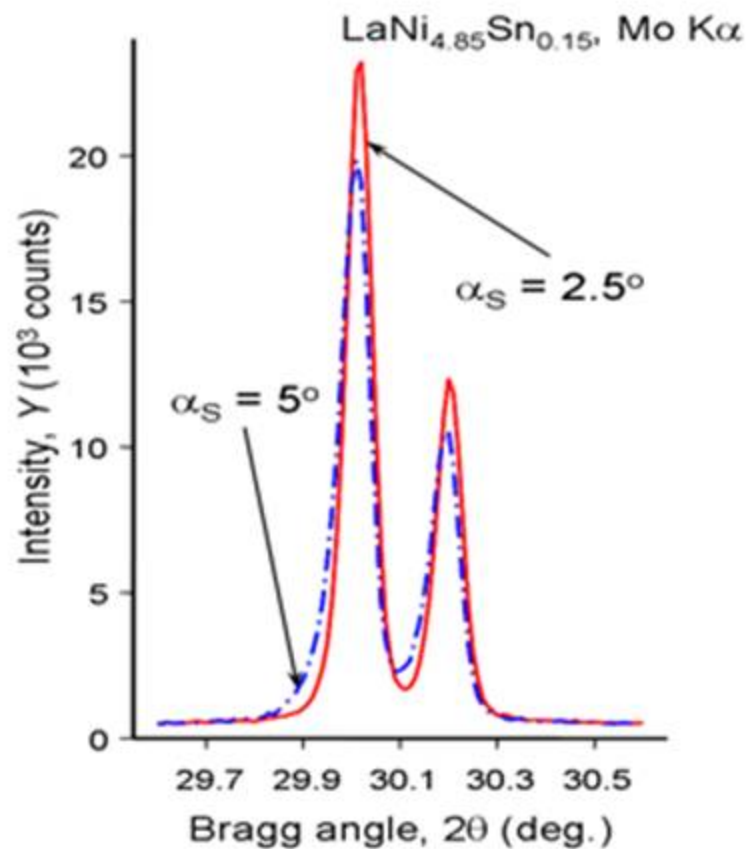
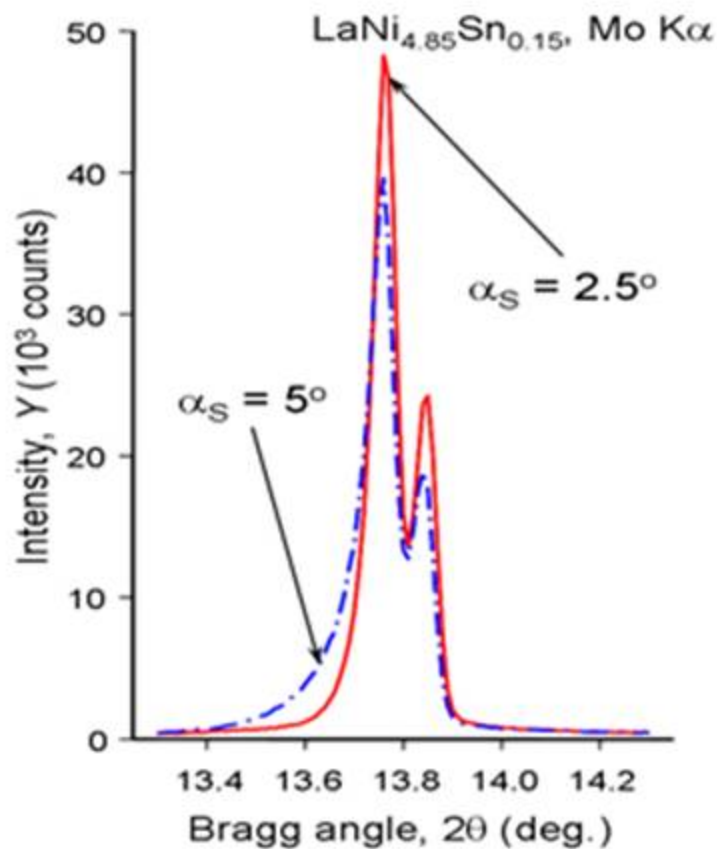
计数率、计数

1. 在衍射仪方法中，X射线的强度用脉冲计数率表示，单位为每秒脉冲数（**cps, Counts per second**）。探测器在单位时间输出的平均脉冲数，直接决定于探测器在单位时间接收的光子数。

2. 如果探测器的量子效率为100%，而系统（放大器和脉冲高度分析器等）又没有计数损失，那么每秒脉冲数便是每秒光子数。

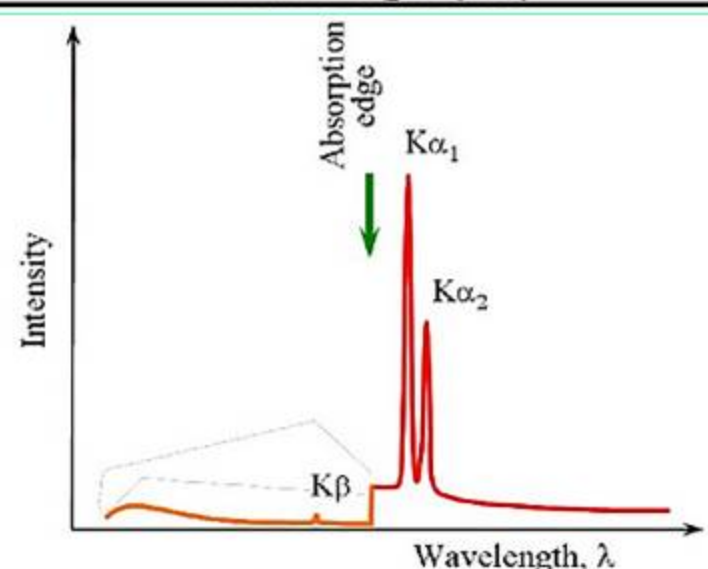
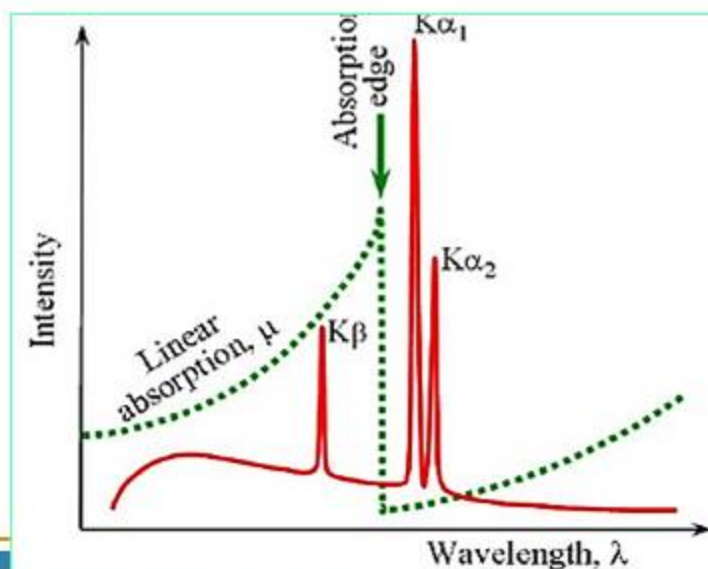
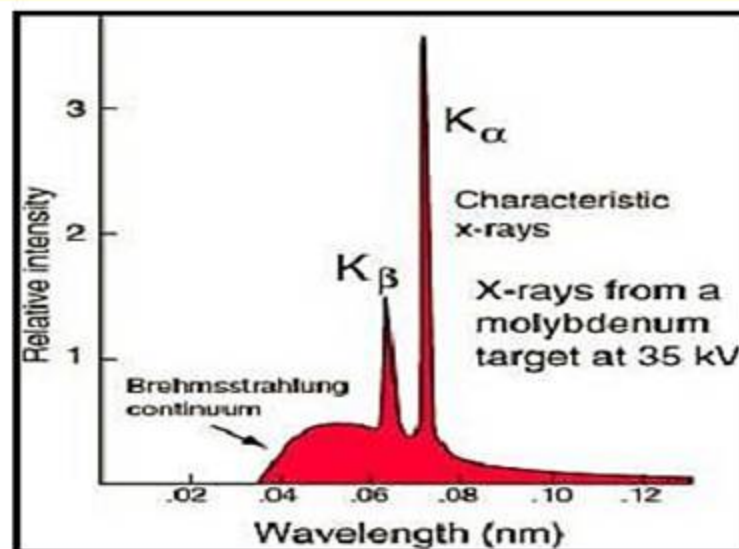
3. 计数**Counts**，一般应用在步进扫描时。





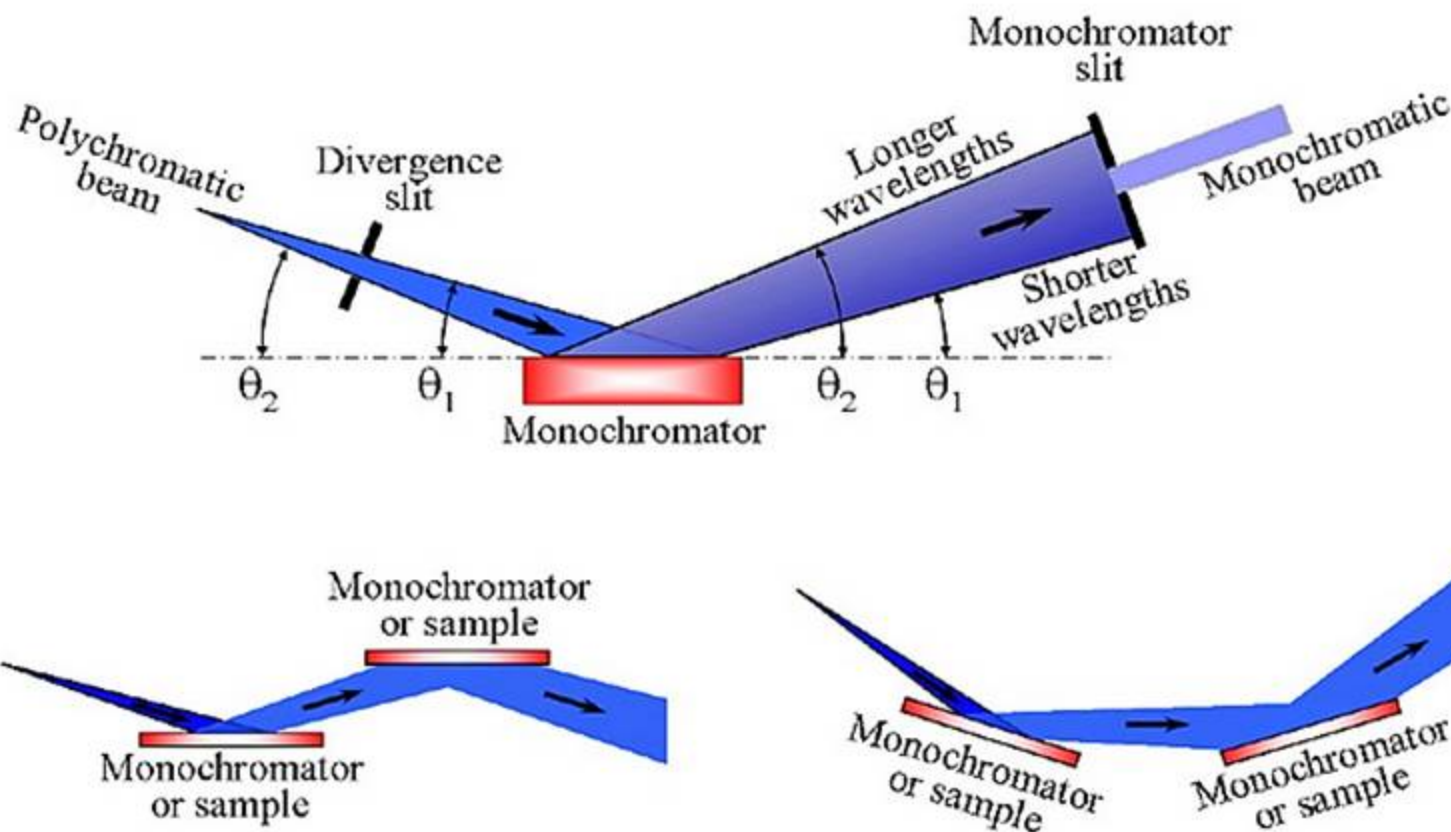


滤波片





单色器

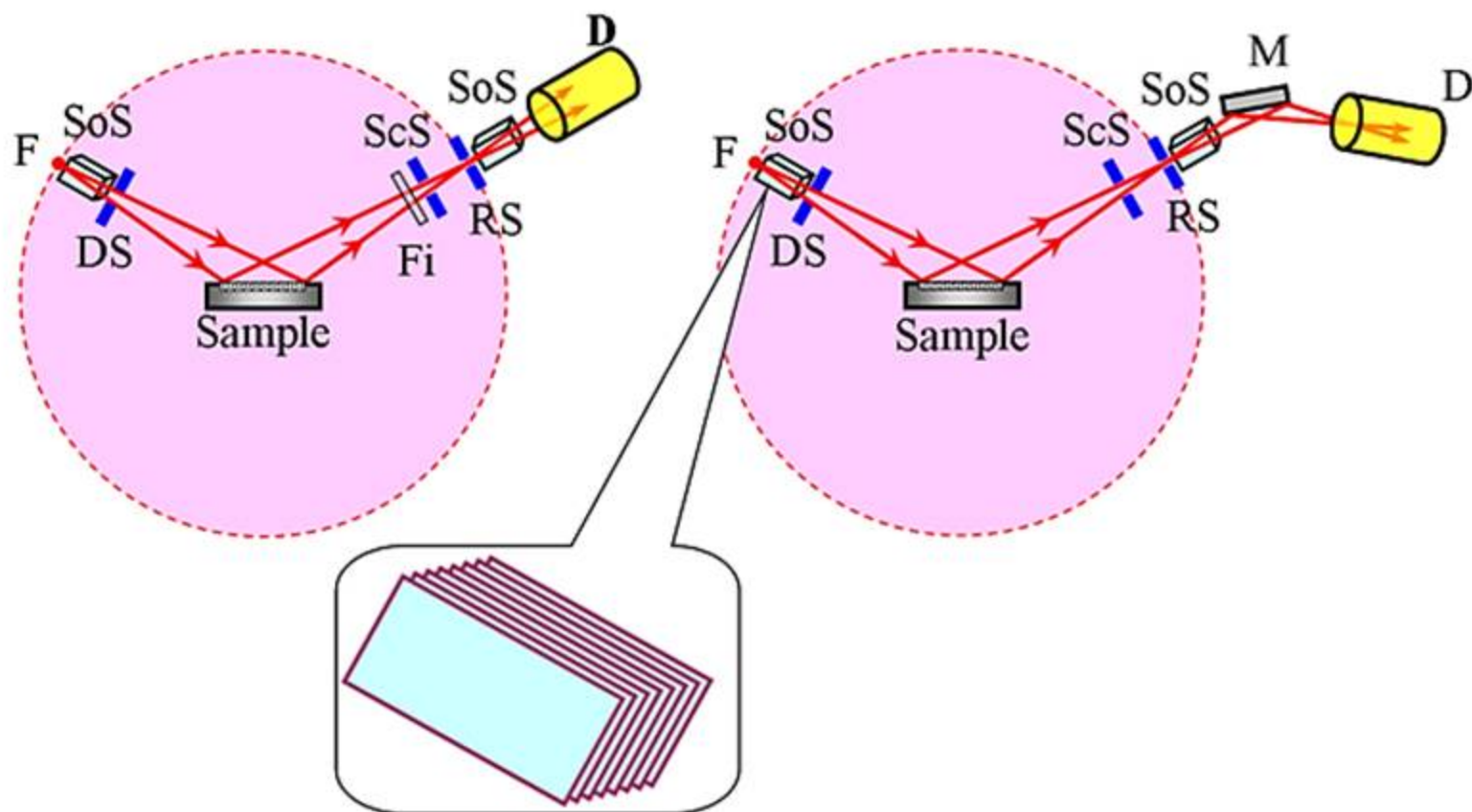




昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan



科学 公正 准确 高效





昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

衍射仪法测量 参数讨论

科学 公正 准确 高效





粉末颗粒度讨论

1. 粉末衍射要求粉末颗粒足够细小，使试样在照射时能有足够多数目的晶粒参与衍射。只有这样，才能满足获得充分正确粉末衍射图谱数据的条件：试样受光照体积中晶粒的取向完全随机。
2. 很多样品通常较粗糙或是较大的集结块，因此实验时一般需要将其加工成可用的细小粉末，再来制样。大多数固体颗粒都是易碎的，所以最常用的方法是研磨和过筛。
3. 一般情况下，当样品手摸无颗粒感时，即认为晶粒的大小已符合要求。（10-50 μm 左右）

使用前，样品架用酒精擦拭干净！





扫描范围讨论

1. 仪器测量角度有极限。
2. 不可能从 0° 起，最高不超过仪器上限。
3. 有机物一般 2θ 在 60° 后就没有衍射峰了，无机物衍射峰的范围一般在 $10-80^{\circ}$ 之间，金属或合金类一般选用 $30-120^{\circ}$ 之间。
(Cu靶)
4. 小角衍射一般选用 $0.5-8^{\circ}$ 。
5. 掠入射入射角的大小，取决于狭缝宽度、薄膜厚度等因素。



科学 公正 准确 高效





扫描速度讨论

1. 物相定性分析，扫描速度对主量相衍射线形影响不大，但对微量相影响明显。一般 $3-15^{\circ}/\text{min}$ 的扫描速度对于物相定性分析是可行的（微量相含量约在3%以上，且粉末晶化程度较好时）。
2. 一般情况下，扫描速度增大，衍射线峰位略为右移，但若扫描速度不是太大，衍射线形畸变不严重，因此定性扫描速度一般不宜超过 $15^{\circ}/\text{min}$ 。



科学 公正 准确 高效





3. 物相定量分析，若待测相含量较多，扫描速度对测量结果影响不大，但当待测相含量较少时，扫描速度过快易造成测量结果偏差大，**定量相分析扫描速度一般不超过 $5^{\circ}/\text{min}$ 为宜。**
4. 精细结构分析时（如微观应变、纳米晶粒尺寸、晶胞参数精密化等），扫描速度以不超过 $2^{\circ}/\text{min}$ 为宜，最好采用**步进扫描。**



科学 公正 准确 高效





3. 分段连续、分段步进。

常用模式：

连续扫描、步进扫描。



科学 公正 准确 高效





引起测量的误差

1. 仪器零点误差
2. 测角仪 θ/θ 或 $\theta/2\theta$ 联动误差
3. 光路散焦误差
4. X射线从空气进入样品或反方向引起的折射误差
5. 环境温度误差
6. 样品颗粒度或粗糙度引起的误差
7. 样品平面准聚焦性引起的误差
8. 探测器死时间引起的误差
9. 软件解析可能引起的误差.....



科学 公正 准确 高效





昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

特殊衍射法测量



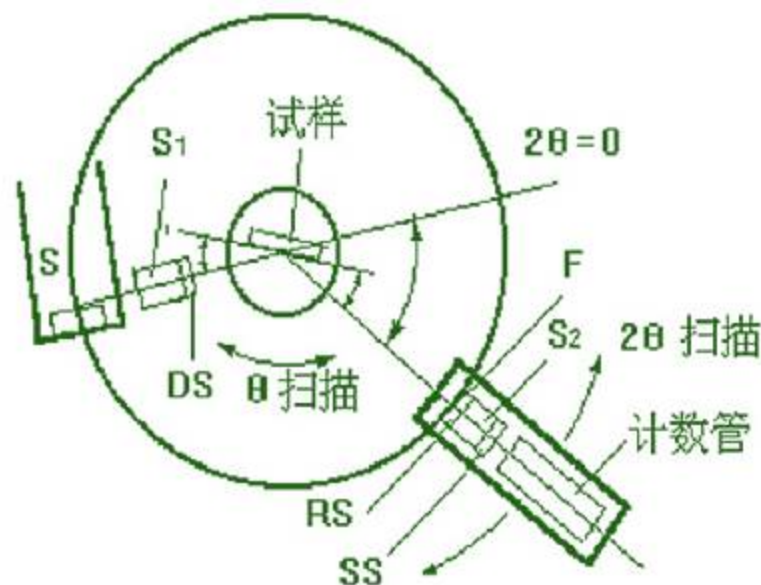
科学 公正 准确 高效





小角衍射

1. 通用 $\theta/2\theta$ 联动测量的极端情况，布拉格方程。
2. 产生衍射信号的晶体结构很大，导致衍射角度位置 2θ 很小的情况，如 $>0.5^\circ$ ，因此一般设定测量范围为 $0.5-8^\circ$ 。
3. 适用于纳米多层膜结构调幅周期的测定、介孔材料孔径的测定等。

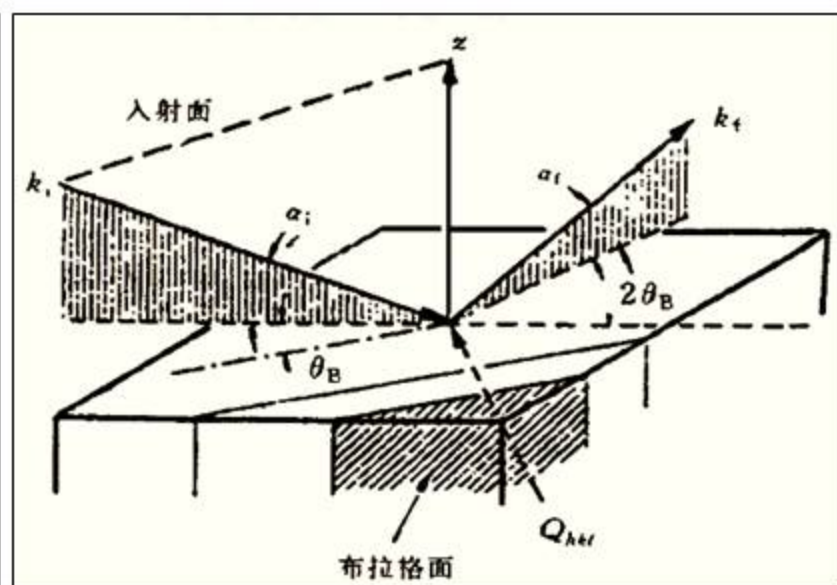
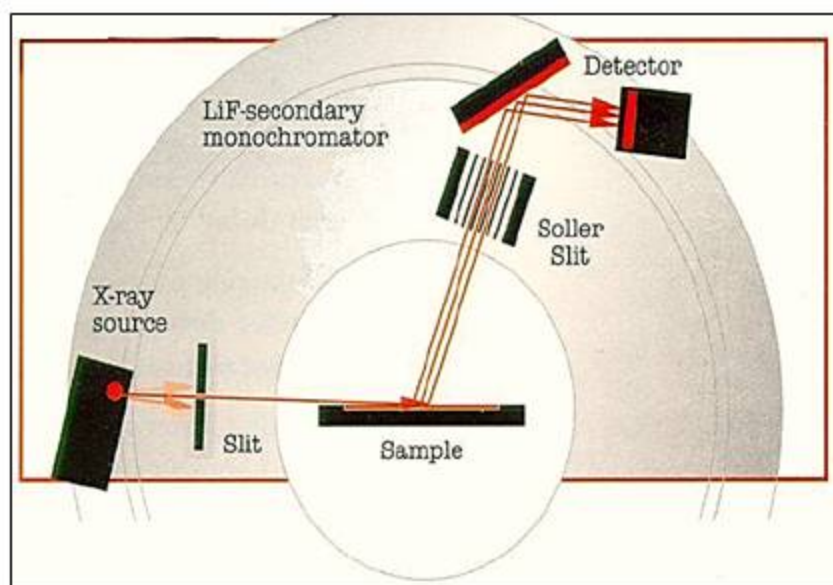


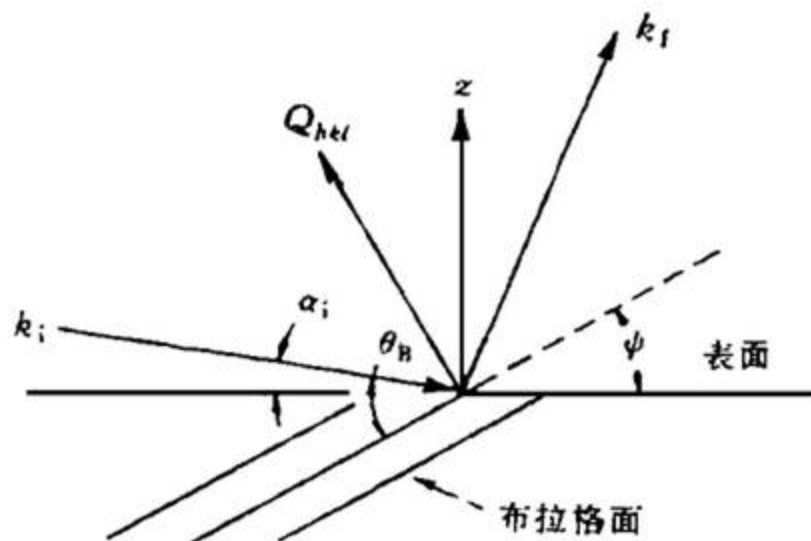
发散狭缝、防散射狭缝、接收狭缝





掠入射衍射





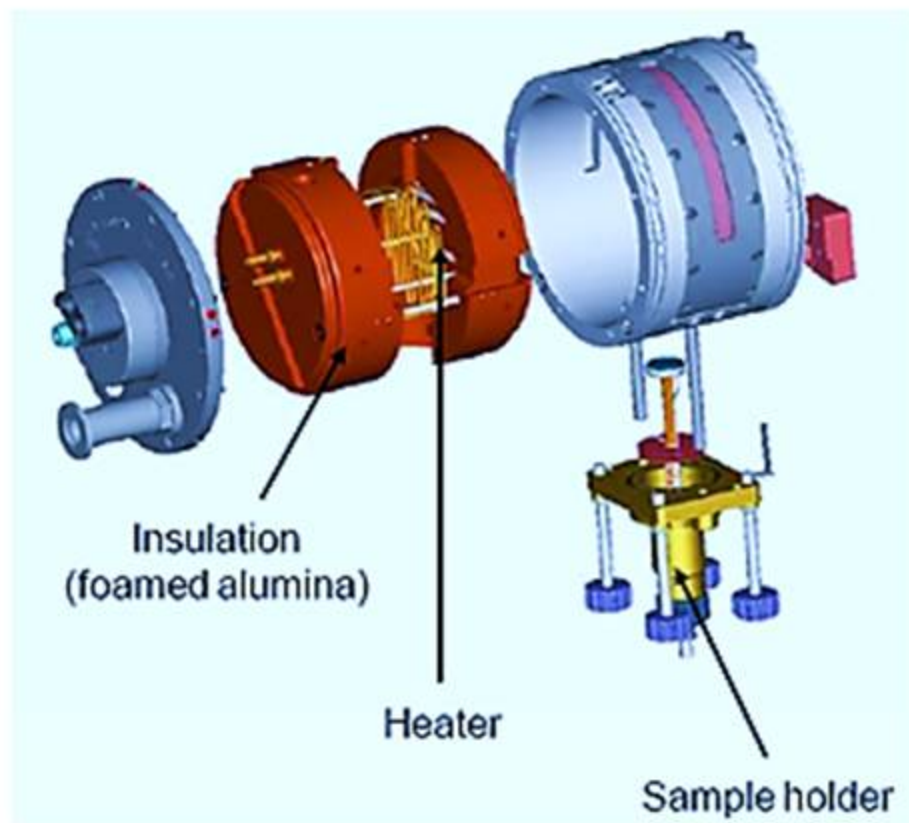
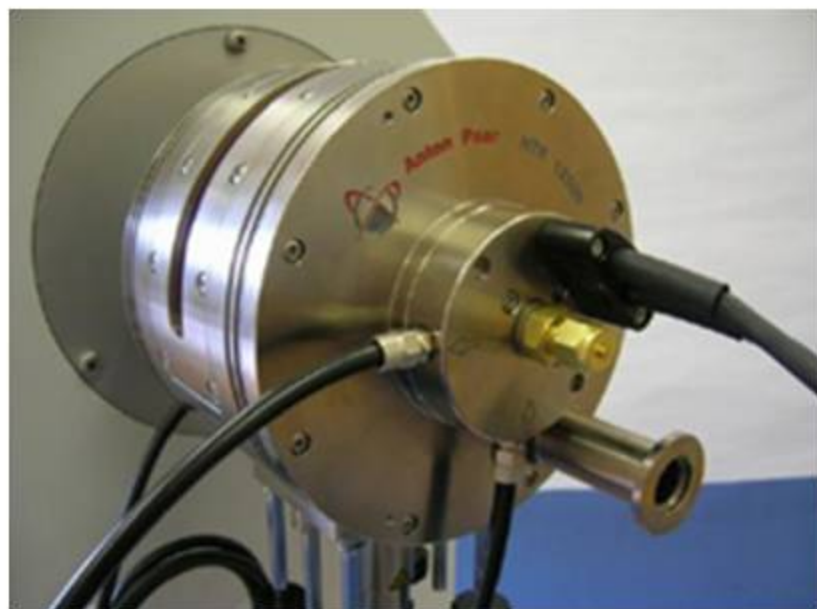
掠入射衍射几何：布拉格方程，法线轴以 θ 连续运动，探测器始终在 2θ 位置接收衍射信号。

1. 适用于薄膜物相或结构分析；
2. 膜层越薄，要求光束入射角度越小，样品平整度要求越高；
3. 入射角度范围：一般在 0.5° 以上。



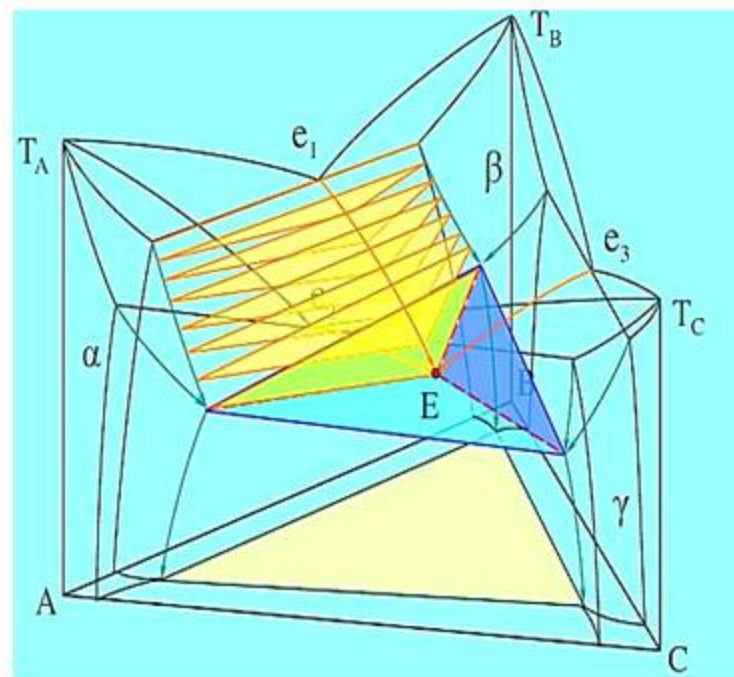


高温衍射





1. 样品最好是粉末，若是片状，必须在普通高温炉中测试是否会翘曲，以及是否会与氧化铝发生反应；
2. 样品尺寸满足坩埚要求；
3. 样品测试之前，必须将升温速度、测试温度点、每个温度停留时间、总测试时间预算出来，方便预算成本。
4. 高温模块更换麻烦，预备工作必须齐全。
5. 须考虑温度补给（热胀冷缩效应）





昆明理工大学分析测试研究中心
Research Center for Analysis and Measurement
Kunming University of Science and Technology



云南省分析测试中心
Analytic & Testing Research Center of Yunnan

欢迎批评指正，谢谢！

王春建

QQ: 290296149

E-mail: wangchunjian2013@126.com

- 昆明理工大学分析测试研究中心
- 云南省分析测试中心

科学 公正 准确 高效

