

X 射线衍射技术及其在材料分析中的应用

程慧婧

(北京瞬行生物科技有限公司 北京 101100)

摘要: X 射线衍射 (XRD) 是用于表征晶体材料的强大的非破坏性技术。X 射线衍射提供有关结构, 相位, 优选晶体取向 (纹理) 和其他结构参数 (如平均晶粒尺寸, 结晶度, 应变和晶体缺陷) 的信息。X 射线衍射峰由样品中每组晶格面以特定角度散射的 X 射线的单色光束的构造干涉产生。峰强度由晶格内原子的分布决定。因此, X 射线衍射图是给定材料中周期性原子排列的指纹。本文主要介绍了 X 射线衍射的工作原理和 X 射线衍射技术在材料分析中的应用。

关键词: 负离子; 纳米; 纺织品; 应用

中图分类号: O434.1

文献标志码: A

1 X 射线衍射原理

1912 年劳埃等人根据理论预见, 并用实验证实了 X 射线与晶体相遇时能发生衍射现象, 证明了 X 射线具有电磁波的性质, 成为 X 射线衍射学的第一个里程碑。当一束单色 X 射线入射到晶体时, 由于晶体是由原子规则排列成的晶胞组成, 这些规则排列的原子间距离与入射 X 射线波长有相同数量级, 故由不同原子散射的 X 射线相互干涉, 在某些特殊方向上产生强 X 射线衍射, 衍射线在空间分布的方位和强度, 与晶体结构密切相关。

1.1 运动学衍射理论

Darwin 的理论称为 X 射线衍射运动学理论。该理论把衍射现象作为三维 Frannhofer 衍射问题来处理, 认为晶体的每个体积元的散射与其它体积元的散射无关, 而且散射通过晶体时不会再被散射。虽然这样处理可以得出足够精确的衍射方向, 也能得出衍射强度, 但运动学理论的根本性假设并不完全合理。因为散射在晶体内一定会被再次散射, 除了与原射线相结合外, 散射之间也能相互结合。Darwin 不久以后就认识到这点, 并在他的理论中作出了多重散射修正。

2 X 射线衍射技术在材料分析中的应用

XRD 作为主流的分析工具, 在地质学, 药理学, 材料学, 聚合物理学, 环境学和法医学研究领域有广泛的应用。

2.1 材料分析

材料分析是通过表征材料的物理性质或物理化学性质参数及其变化 (称为测量信号或特征信息) 的检测实现的。采用各种不同的测量信号 (相应地具有与材料的不同特征关系) 形成了各种不同的材料分析方法。基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质建立的各种分析方法已成为材料现代分析方法的重要组成部分, 大体可分为光谱分析、电子能分析、衍射分析与电子显微分析 4 大类方法。

2.2 X 射线衍射分析

X 射线照射晶体, 晶体中电子受迫振动产生了晶体的衍射波。衍射方向 (衍射线在空间分布的方位) 和衍射强度是据以实现材料结构分析等工作的 2 个基本特征。X 射线衍射具有无损和结构分析的优点, 由它的衍射图谱可进行如下基本分析: ① 固体有哪些物质组成 (物相定性分析); ② 固体中各物相含量组成 (物相定量分析); ③ 有多大量的物质是结晶态 (结晶度); ④ 固体中多大应力 (残余应力分析); ⑤ 构成固体的晶粒大小及分布 (晶粒分析); ⑥ 构成固体的晶粒取向 (组织结构分析)。

2.3 X 射线衍射分析在材料分析中的应用

2.3.1 物相分析

物相分析是指确定材料由哪些相组成和确定各组成相的含量。物相是决定或影响材料性能的重要因素, 因而物相分析在材料、冶

金、机械等行业中得到广泛应用。物相分析有定性分析和定量分析 2 种。

物相定性分析的目的是检测固体样品中的相组成, 采用未知样品衍射图谱与标准图谱比较的办法。如果衍射图谱相同即可确定为该物相。但如果样品为多相混合试样时, 衍射线条谱多, 谱线可能发生重叠, 就需要根据强度分解组合衍射图谱来确定。

2.3.2 点阵常数的精确测定

点阵常数是晶体物质的基本结构参数, 测定点阵常数在研究固态相变、确定固溶体类型、测定固溶体溶解度曲线、测定热膨胀系数等方面都得到了应用。点阵常数的测定是通过 X 射线衍射的位置 (θ) 的测定而获得的, 通过测定衍射花样中每一条衍射线的位置均可得出一个点阵常数值。点阵常数测定中的精确度涉及两个独立的问题, 即波长的精度和布拉格角的测量精度。波长的主要问题是 X 射线谱学家的责任, 衍射工作者的任务是在波长分布与衍射线分布之间建立一一对应的关系。

知道每根反射线的密勒指数后就可以根据不同的晶系用相应的公式计算点阵常数。晶面间距测量的精度随 θ 角的增加而增加, θ 越大得到的点阵常数值越精确, 因而点阵常数测定时应选用高角度衍射线。误差一般采用图解外推法和最小二乘法来消除点阵常数测定的精确度极限处在 1×10^{-5} 附近。

3 结语

综上所述, X 射线衍射在材料分析中具有广泛的应用。自 1912 年劳厄等发现硫酸铜晶体的衍射现象的 100 年间, X 射线衍射这一重要探测手段在人们认识自然、探索自然方面, 特别在凝聚态物理、材料科学、生命医学、化学化工、地学、矿物学、环境科学、考古学、历史学等众多领域发挥了积极作用, 新的领域不断开拓、新的方法层出不穷, 特别是同步辐射光源和自由电子激光的兴起, X 射线衍射研究方法仍在不断拓展, 如超快 X 射线衍射、软 X 射线显微术、X 射线吸收结构、共振非弹性 X 射线衍射、同步辐射 X 射线层析显微技术等。这些新型 X 射线衍射探测技术必将给各个领域注入新的活力。

参考文献

- [1] Boiko M E, Sharkov M D, Boiko A M, et al. Investigation of the atomic, crystal, and domain structures of materials based on X-ray diffraction and absorption data: A review[J]. *Technical Physics*, 2015, 60(11): 1575-1600.
- [2] X-ray diffraction[J]. *Chemistry World*, 2010, 7(8): 67-67.
- [3] Thibault P, Elser V: X-Ray Diffraction Microscopy, Langer J S, editor, *Annual Review Of Condensed Matter Physics*, Vol 1, 2010: 237-255.