

X射线衍射及其应用

樊秦 07300190078

摘要:

XRD是目前研究晶体结构最有力的方法。本文对多晶样品和单晶样品分别进行粉末和劳厄XRD测试，并在此基础上用粉末XRD对高温超导材料YBCO进行了研究。

关键词:

粉末X射线衍射 劳厄照相法 单晶 多晶 YBCO

引言

任何物质均有原子、离子或分子组成。晶体有别与非晶物质，它的内部所含原子、离子或分子具有严格的三维有规律的周期性排列。晶体的周期性结构使晶体能对X射线、中子流等产生衍射效应。这些衍射能够获得有关晶体结构的数据，其中最重要的是X射线衍射法。

1912年劳厄 (M. Von Laue) 首先发现X射线可以被晶体衍射，开创了晶体结构分析的X射线衍射法。此后不久，英国物理学家布拉格父子在此基础上，导出了一个比较直观的x射线衍射方程式——布拉格公式，从而为x射线衍射理论和技术的发展奠定了坚实的基础。

实验原理

1、X射线衍射原理

晶体中原子或离子按一定规律作周期性排列，构成空间点阵。空间点阵可以划分为一族平行而等间距的平面点阵（晶面）。一旦晶胞和基矢确定，晶面就可以用密勒指数 (hkl) 来表示。晶胞参数和密勒指数决定了晶体对X射线的衍射方向。产生晶体X射线的衍射的条件可用劳厄 (Laue) 方程来描述，劳厄方程的标量表达式如下：

$$a (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \lambda$$

$$b (\cos \beta - \cos \beta_0) = k \lambda$$

$$c (\cos \gamma - \cos \gamma_0) = l \lambda$$

式中：a、b、c为晶胞边长； α_0 、 β_0 、 γ_0 为入射线与晶胞基向量的夹角； α 、 β 、 γ 为衍射线与晶胞基向量的夹角；h、k、l为三个正整数，称为衍射指数； λ 为X射线的波长。

X射线晶体衍射条件还可以用布拉格 (Bragg) 方程来描述：

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

式中： d_{hkl} 为晶面间距； θ 为入射线或反射线与某一晶面的夹角； λ 为x射线的波长；n为正整数。布拉格方程和劳厄方程虽然表达方式不同，但其实质是一样的。

2、粉末XRD

粉末X射线衍射是利用单色平行的X射线束照射到粉末样品上，样品中的某个结晶粒子，晶面间距 d_{hkl} 对于入射X射线，只倾斜能满足布拉格衍射条件的（满足布拉格公式）角度时，入射的X射线就会由该晶面而衍射。

3、劳厄照相法(劳厄XRD)

晶体不动（ α_0 、 β_0 、 γ_0 固定），改变波长 λ ，这种方法称为劳厄照相法。劳厄照相法有两种模式，一种为透射模式，另一种为背射模式。（见图1）

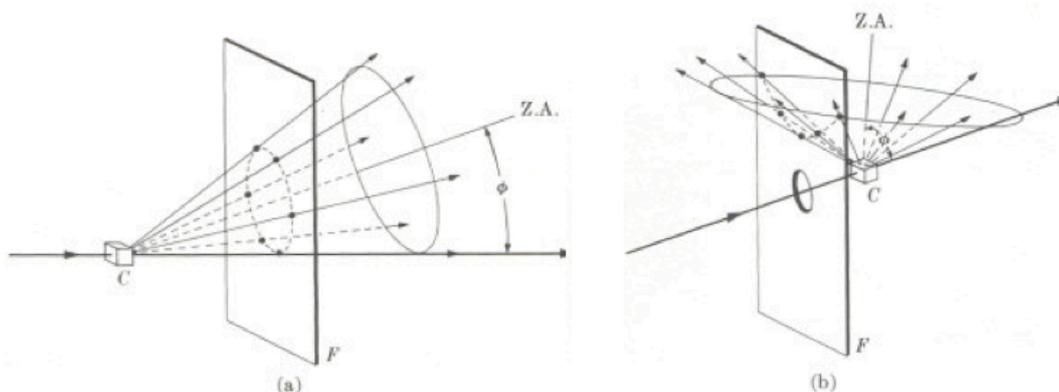


图1 (a)为透射模式，(b)背射模式，c为晶体（crystal），F为相片（film），Z.A.为晶带轴（zone axis）

实验内容

1、粉末XRD测试

实验仪器是江湾先进材料楼x射线粉末衍射仪（图2为仪器示意图）。测试样品为Pt箔、Al箔、Cu箔、Cu粉、Si粉、Ag粉、Ge粉、NaCl粉、YBCO片、Bi粉、 α - Al_2O_3 粉、晶粒大小为 $1\mu\text{m}$ 与 $0.05\mu\text{m}$ Al_2O_3 粉。

2、劳厄XRD测试

实验仪器是封东来课题组的劳厄衍射仪。测试样品为两片单晶硅，分别是Si[100]与Si[110]。因为硅的单晶片非常薄，选择透射模式。

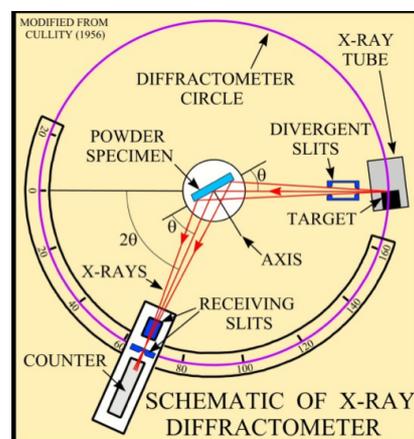


图2 x射线粉末衍射仪示意图

实验结果与分析

1、粉末XRD测试[注：测试的全部样品衍射信息此部分不详细介绍，请见附录一]

衍射仪的电压=100kV，电流=40mA。X光管的电压电流影响X射线的强度，X射线越强，误差越小。出入射狭缝峰宽=0.2mm，狭缝越宽，光强越强，但衍射峰的半峰宽也越宽，分辨率越低。

影响仪器测量结果的分辨率的因素是多方面的：测角仪的半径；X射线源的焦斑尺寸；光学系统的各种狭缝的尺寸；仪器调整情况；采数步宽；样品定位情况等。如何选择仪器参数主要取决于做X射线衍射得目的。比如：扫描速度，如果是一般鉴定就可以取快一些，如果是精修晶胞参数就要扫慢一些。此外测

量结果还受样品的衍射能力、结晶度等因素影响。如果样品是较好的晶态物质，图谱特征是有若干或许多个一般是彼此独立的很窄的尖峰，半峰宽在0.1—0.2度左右。

对实验谱的直接处理是：对数据进行平滑，去噪声，扣除本底、ka₂衍射的剔除、确定峰位、半峰宽、峰强度、d的计算等，以获得精确的谱参数。谱参数是从实验谱上得到的，反映实验谱结构的参数（如衍射峰的位置，高度，宽度）分析软件可以选择JADE或者X'pert highscore。

1) Cu箔的衍射谱（图3）

表1 Cu箔的衍射峰信息

Peak no.	2θ / ° (Experimental value)	2θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	50.9	50.300	0.30	1.792	100	200
2	74.5	73.888	0.40	1.273	5.8	220
3	90.3	89.622	0.35	1.086	7.9	311

PDF2:01-070-3038

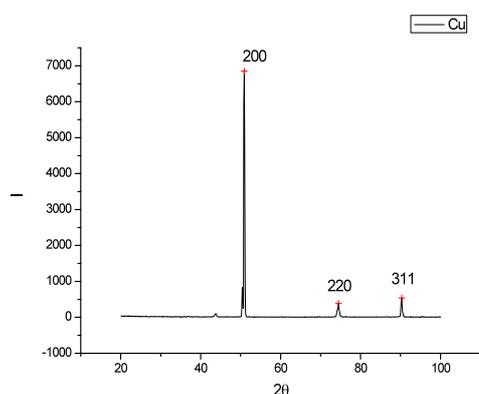


图3 Cu箔的XRD衍射峰

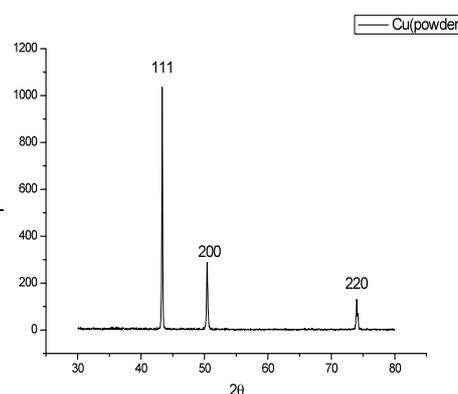


图4 Cu粉的XRD衍射峰

2) Cu粉的衍射谱（图4）

表2 Cu粉的衍射峰信息

Peak no.	2θ / ° (Experimental value)	2θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	43.32	43.342	0.14	2.087	100	111
2	50.4	50.479	0.20	1.809	27.8	200
3	74	74.174	0.21	1.280	12.7	220

PDF2:01-070-3039

同种物质，同一晶面，不同物态，它的衍射峰存在偏移。铜箔 [200] 与 [220] 面与铜粉 [200] 与 [220] 面比较，2θ就偏大0.5度。这说明晶体结晶时的差异或是宏观压制物质时会残留下的宏观应力，这些都会影响晶体结构，从而衍射峰位置存在偏移。

3) YBCO片（图5）

晶体结晶得不好，或是杂质较多时，扫出的衍射谱，强度就会比较低，相对噪音比较重，衍射峰型差，例如这片YBCO的样品。并且衍射峰强度除了和晶

粒度有关外，还和晶粒的表面状态有关。一般颗粒越细，其表面积越大，表面层结构的缺陷总是比较严重。结构缺陷将导致衍射强度降低和衍射峰宽化。

表3 YBCO片的衍射峰信息

Peak no.	2θ / ° (Experimental value)	2θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	34.2	34.876	0.28	2.620	47.3	112
2	38.6	38.554	0.65	2.520	37.4	310
3	42.12	42.129	0.43	2.143	47.4	241
4	44.84	44.596	0.70	2.019	34.8	060
5	46.84	46.653	0.41	1.938	36.4	232

PDF2:01-075-2426

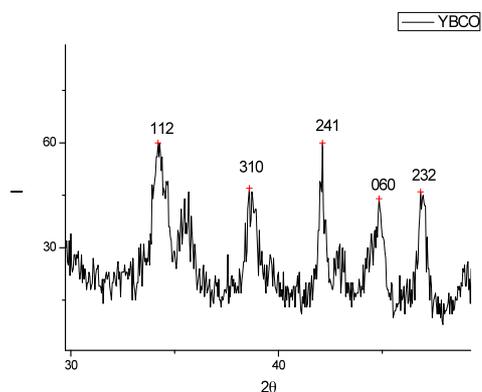


图5 YBCO片的XRD衍射峰

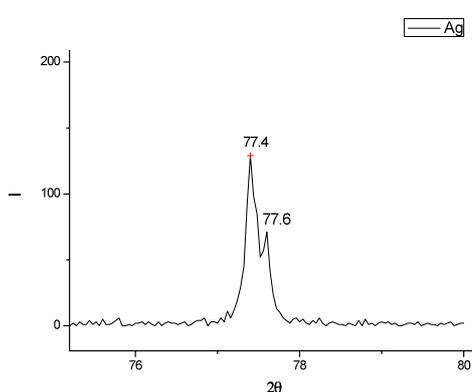


图6 λ_{Ka2}的衍射峰

4) Ag粉

因为Ka1的波长为1.540562Å, Ka2的波长为1.544398Å, 所以在高角度处有可能出现Ka2的衍射峰。如图6, 2Theta为77.4度的峰对应的是Ka1的衍射峰, 而77.6度则对应Ka2。

5) 1μm—Al₂O₃&0.05μm—Al₂O₃粉末

对于颗粒，磨得越细，衍射就越强；对于晶粒，磨过头了，晶体结构被破坏，磨成非晶，衍射能力就没有了。1微米的氧化铝的衍射能力就远好于0.05微米的，不仅衍射峰强度高，半峰宽窄。1μm的半峰宽为0.23度，0.05μm的半峰宽为0.28度。

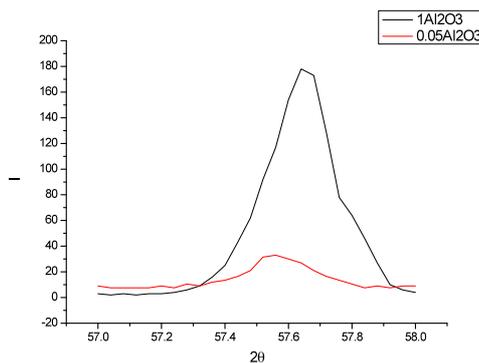


图7 不同晶粒大小对衍射谱的影响

2、Laue XRD测试

两张劳厄相片的曝光时间不同，左图是2小时，右图是3小时。曝光时间越长，中心亮斑越大，衍射斑点越清晰。

我们可以通过衍射图的对称性来判断晶面，也可以分析软件Lauept来模拟劳厄衍射图案。

90度对称的，对应的Si的[100]面，180度对称，对应Si的[110]面。

从相片上可以看到一些衍射斑是椭圆状的，原因可能是：1、X射线没有严格垂直于胶片；2、样品表面不平整；3、x射线存在发散现象。

Laue XRD一般用于确定晶体取向，确定晶体的对称以及利用劳厄斑点内部精细结构研究晶体亚结构。

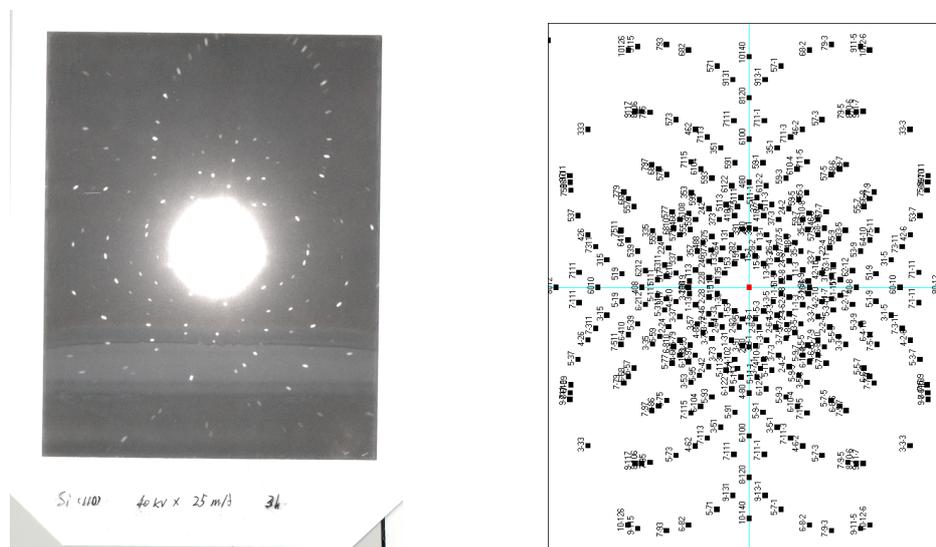


图8 Si (110)的Laue XRD (右图为软件模拟结果)

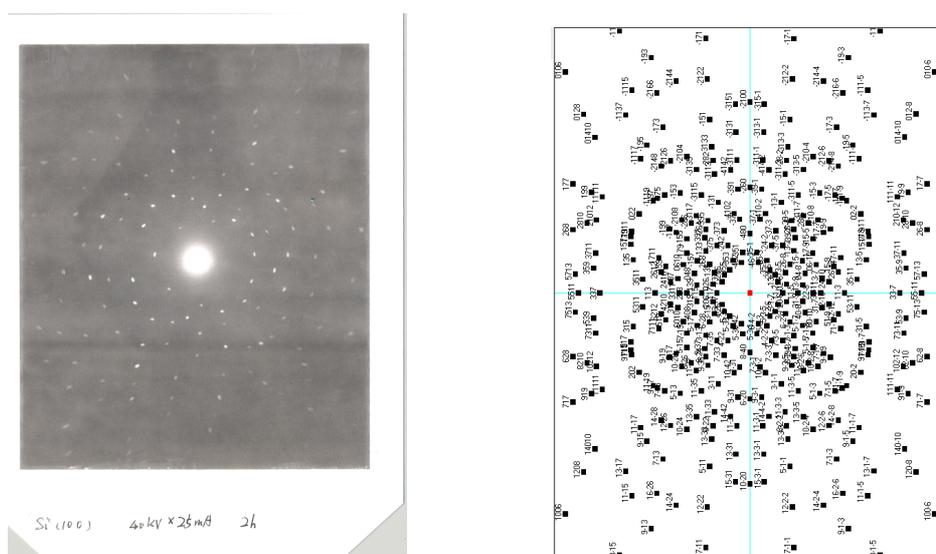


图9 Si (100)的Laue XRD(右图为软件模拟结果)

实验讨论

在对XRD测试有了一定掌握的基础上，下面我讨论一下关于粉末XRD在材料研究方面的应用。

铜基高温超导体YBCO的超导转变很高，在液氮温区之上，最佳的氧含量的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$ 的转变温度可达95K。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的超导性质与氧含量紧密相关， $0 \leq x \leq 0.65$ 时有超导性质。

利用PDF2卡库的信息，我们可以看到不同氧含量的衍射峰的异同。衍射峰的位置有微小的位置，不同的氧含量影响了晶格常数的大小。YBCO是有缺陷的

层状钙钛矿结构（见图10）。随着氧含量的增加，晶格常数a与c基本呈下降趋势，晶格常数b呈上升趋势。

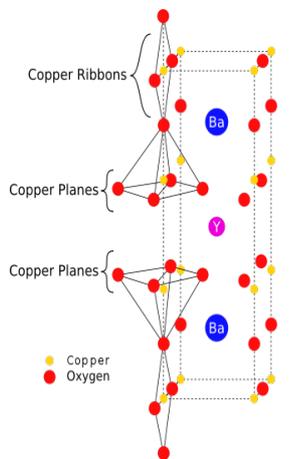


图10 YBCO结构示意图

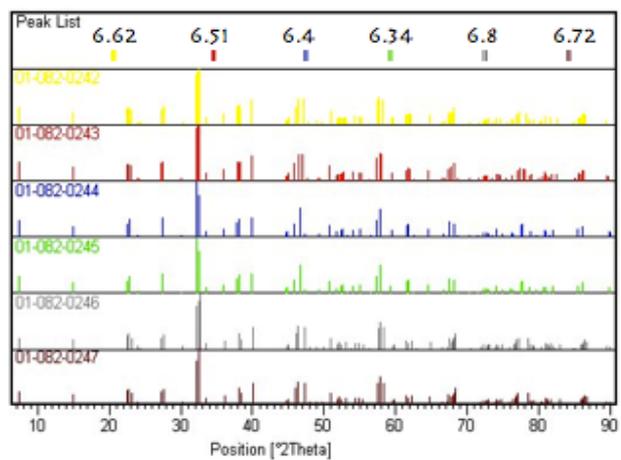


图11 不同氧含量的YBCO的衍射谱

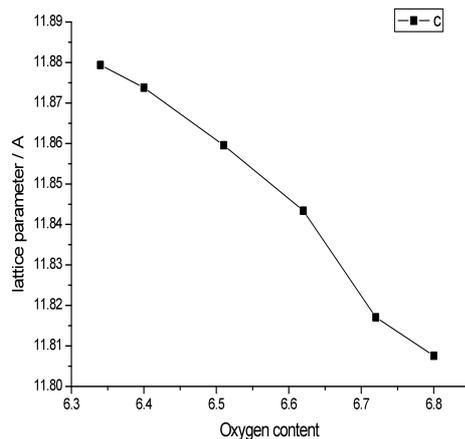
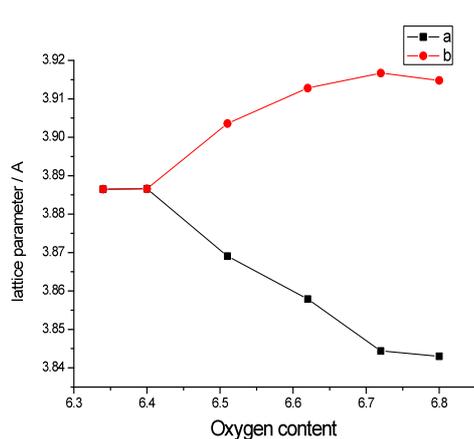


图12 氧含量对YBCO结构的影响

除了氧含量外，晶体合成方法也影响超导性质。固相法制备YBCO步骤中焙烧是特别影响样品质量的环节。因为管式炉的实际炉温和示数的温差，我曾经生长出了质量比较差的YBCO。通过XRD测试，确定了样品的成分，样品为 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ （见图14）其中有不少杂质，有未反应完的原料 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ ，也有生成 $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ 等杂质。因为这些杂质的存在，样品的质量比较低。而测试出的转变温度达101k，过高的原因可能是杂质的其他相变造成的一个赝超导转变，或者是实验仪器误差造成的。

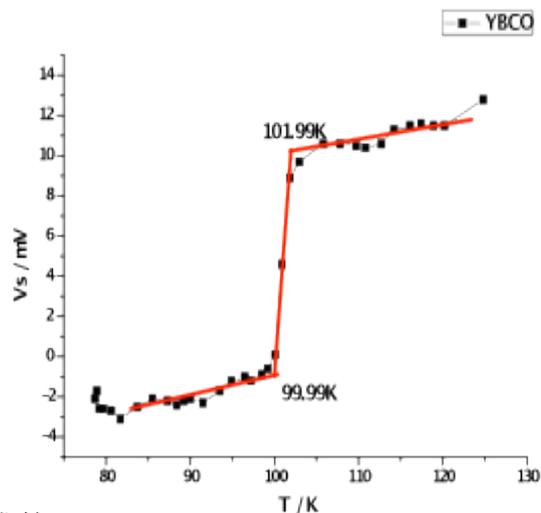


图13 YBCO的超导转变温度

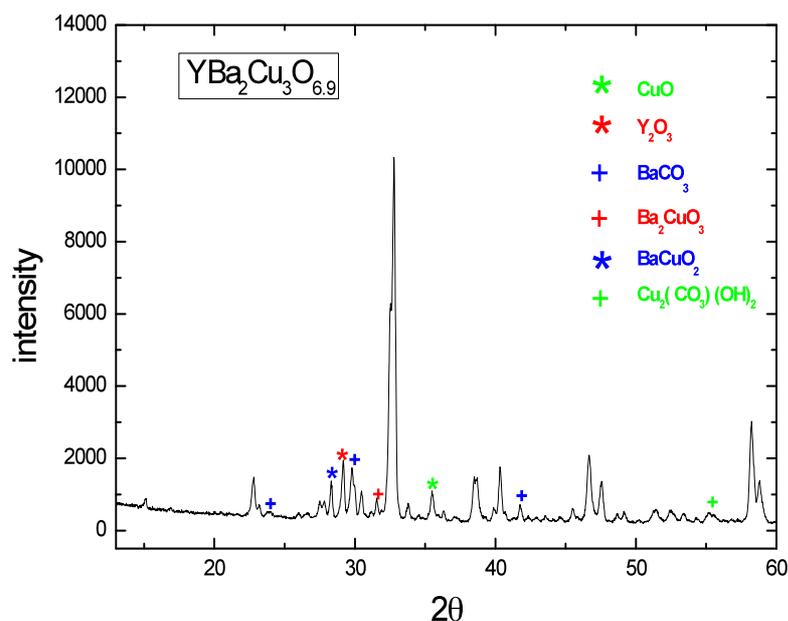


图14 YBCO的XRD图谱

实验总结

X射线衍射是种简便高效揭示材料内部信息的研究手段。通过对一些普通的样品的XRD测试，我掌握了这种研究手段，并且将其运用到YBCO材料的生长研究中。

致谢

非常感谢封东来课题组为我提供仪器与实验指导。

参考文献

- 1、熊文杰等，X射线在晶体衍射分析中的应用，江西化工，2008年9月
- 2、滕凤恩等主编，X射线分析原理与晶体衍射实验，吉林大学出版社
- 3、刘粤惠等主编，X射线衍射分析原理与应用，化学工业出版社

附录一

不同多晶样品的XRD衍射谱与衍射峰信息

a)Pt 箔

表1 Pt箔的衍射峰信息

Peak no.	$2\theta / ^\circ$ (Experimental value)	$2\theta / ^\circ$ (Reference value)	FWHM / $^\circ$	d /Å	I/I ₀	hkl
1	40.60	40.041	0.28	2.220	5.7	111
2	47.10	46.535	0.30	1.928	12.2	200
3	68.30	67.861	0.31	1.372	100	220

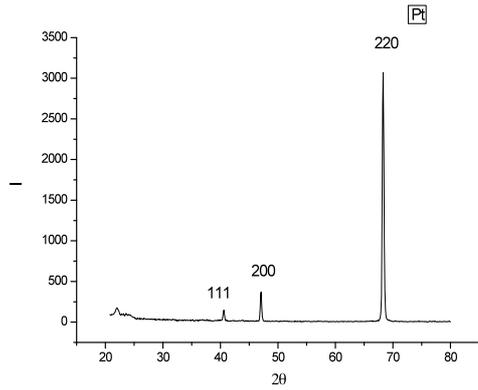


图1 Pt箔的XRD衍射峰

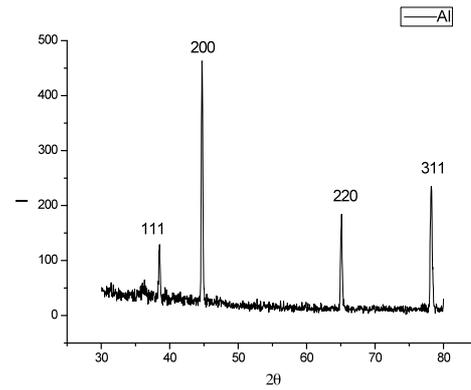


图2 Al箔的XRD衍射峰

b) Al 箔

表2 Al箔的衍射峰信息

Peak no.	2 θ / ° (Experimental value)	2 θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	38.52	38.473	0.16	2.335	27.9	111
2	44.72	44.722	0.10	2.025	100	200
3	65.12	65.098	0.15	1.431	39.7	220
4	78.24	78.231	0.16	1.221	50.7	311

PDF2:01-089-3657

c) Cu箔

表3 Cu箔的衍射峰信息

Peak no.	2 θ / ° (Experimental value)	2 θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	50.9	50.300	0.30	1.792	100	200
2	74.5	73.888	0.40	1.273	5.8	220
3	90.3	89.622	0.35	1.086	7.9	311

PDF2:01-070-3038

d) Cu粉

表4 Cu粉的衍射峰信息

Peak no.	2 θ / ° (Experimental value)	2 θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	43.32	43.342	0.14	2.087	100	111
2	50.4	50.479	0.20	1.809	27.8	200
3	74	74.174	0.21	1.280	12.7	220

PDF2:01-070-3039

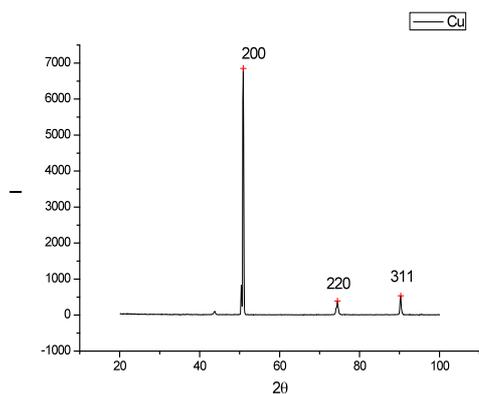


图3 Cu箔的XRD衍射峰

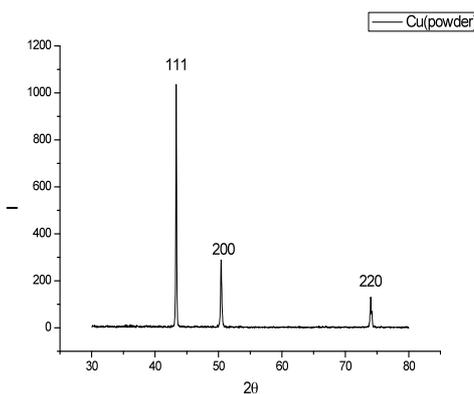


图4 Cu粉的XRD衍射峰

e) Si (powder)

表5 Si粉的衍射峰信息

Peak no.	2 θ / ° (Experimental value)	2 θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	28.4	28.401	0.18	3.139	100	111
2	47.24	47.306	0.10	1.922	85	220
3	56.08	56.029	0.15	1.639	34.5	311

PDF2:00-003-0529

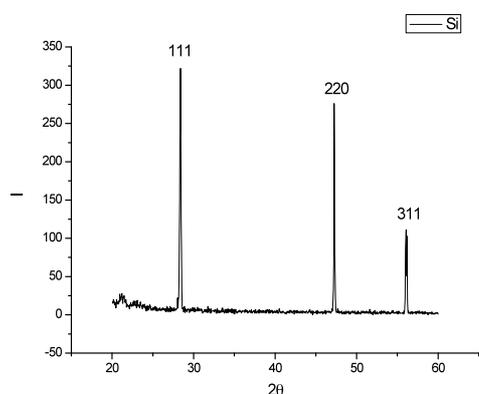


图5 Si粉的XRD衍射峰

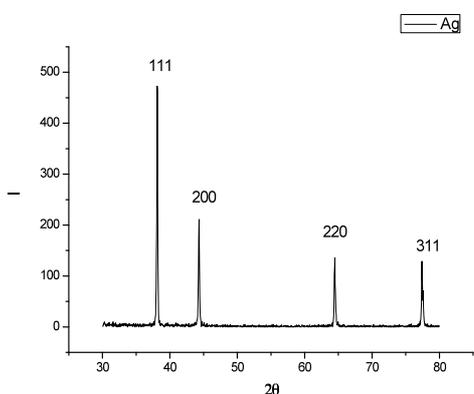


图6 Ag粉的XRD衍射峰

f) Ag 粉

表6 Ag粉的衍射峰信息

Peak no.	2 θ / ° (Experimental value)	2 θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	38.12	38.101	0.18	2.359	100	111
2	44.32	44.370	0.17	2.042	44.9	200
3	64.48	64.179	0.20	1.444	28.8	220
4	77.4	77.549	0.20	1.232	27.3	311

PDF2:00-001-1167

g) Ge 粉

表7 Ge粉的衍射峰信息

Peak no.	$2\theta / ^\circ$ (Experimental value)	$2\theta / ^\circ$ (Reference value)	FWHM $/ ^\circ$	d $/ \text{\AA}$	I/I ₀	h k l
1	27.32	27.335	0.08	3.261	100	111
2	45.32	45.547	0.06	1.999	57.4	220
3	53.68	53.888	0.08	1.706	35	311
4	65.92	66.229	0.1	1.410	11.7	400

PDF2:00-003-0478

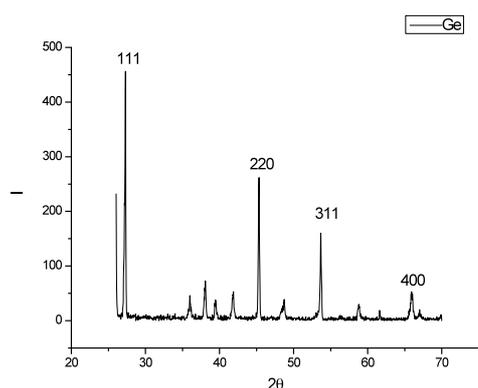


图7 Ge粉的XRD衍射峰

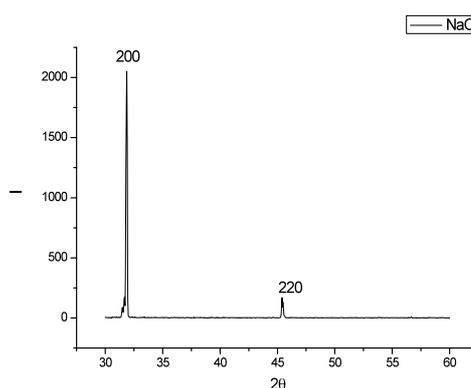


图8 NaCl粉的XRD衍射峰

h) NaCl 粉末

表8 NaCl粉的衍射峰信息

Peak no.	$2\theta / ^\circ$ (Experimental value)	$2\theta / ^\circ$ (Reference value)	FWHM $/ ^\circ$	d $/ \text{\AA}$	I/I ₀	h k l
1	31.92	31.820	0.15	2.801	100	200
2	45.44	45.547	0.16	1.994	8.2	220

PDF2:00-001-0993

i) YBCO片

表9 YBCO片的衍射峰信息

Peak no.	$2\theta / ^\circ$ (Experimental value)	$2\theta / ^\circ$ (Reference value)	FWHM $/ ^\circ$	d $/ \text{\AA}$	I/I ₀	h k l
1	34.2	34.876	0.28	2.620	47.3	112
2	38.6	38.554	0.65	2.520	37.4	310
3	42.12	42.129	0.43	2.143	47.4	241
4	44.84	44.596	0.70	2.019	34.8	060
5	46.84	46.653	0.41	1.938	36.4	232

PDF2:01-075-2426

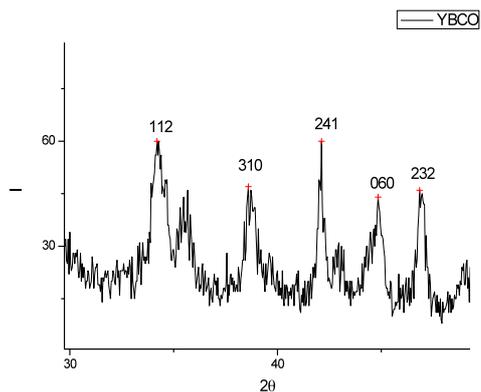


图9 YBCO片的XRD衍射峰

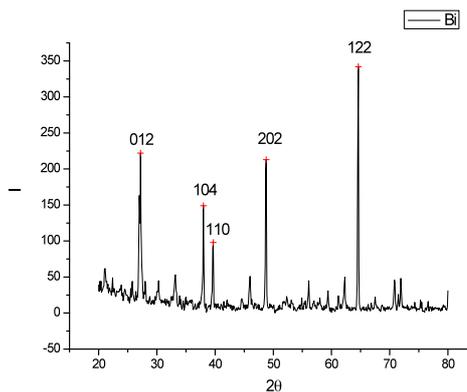


图10 Bi粉的XRD衍射峰

j) Bi 粉末

表10 Bi粉的衍射峰信息

Peak no.	2 θ / ° (Experimental value)	2 θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	27.3	27.335	0.2	3.264	65	012
2	38.1	38.269	0.15	2.360	43.4	104
3	39.8	39.856	0.23	2.263	28.6	110
4	48.9	48.930	0.22	1.861	62.1	202
5	64.7	64.678	0.2	1.439	100	122

PDF2:00-001-0699

k) α -Al₂O₃ 粉末

表11 α -Al₂O₃ 粉末的衍射峰信息

Peak no.	2 θ / ° (Experimental value)	2 θ / ° (Reference value)	FWHM / °	d / Å	I/I ₀	h k l
1	35.2	35.138	0.34	2.547	87.7	104
2	37.84	37.754	0.38	2.375	40.4	110
3	43.44	43.332	0.36	2.081	100	113
4	52.68	52.525	0.29	1.736	47	024
5	57.6	57.477	0.38	1.599	88.9	116

PDF2:01-071-1123

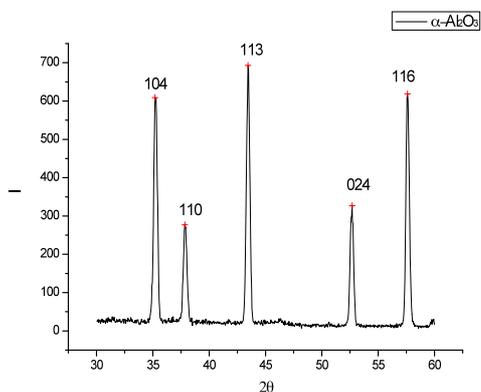


图14 α -Al₂O₃ 粉末的XRD衍射峰

附录二

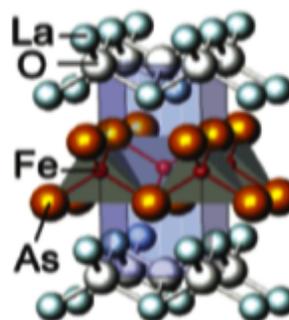
铁基高温超导体

自从2008年又一打破BCS理论的高温超导体——铁基超导体的问世，铁基材料因为含有铁元素，铁是典型的磁体，而磁性则对常规超导电子配对起着破坏作用。因此，这一突破性进展开启了科学界新一轮的高温超导研究热潮。目前，铁基超导体已经发展了4种体系，分别是“1111”体系（包括 LnOFePn ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$; $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$)以及 DvFeAsF ($\text{Dv} = \text{Ca}, \text{Sr}$)等)、“122”体系（包括 AFe_2As_2 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Eu}$)等)、“111”体系（包括 AFeAs ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$)等)和“11”体系（包括 $\text{FeSe}(\text{Te})$ 等）。

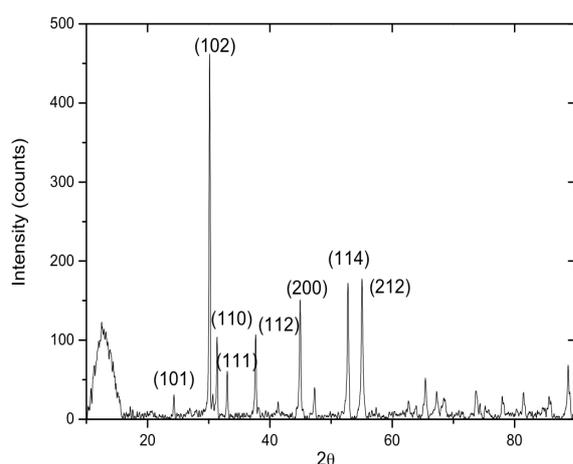
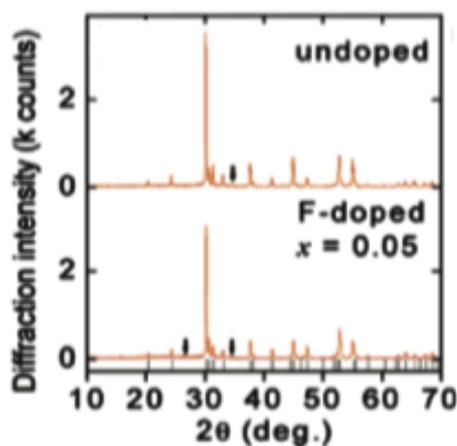
目前“1111”体系是铁基超导体中超导温度最高的。

(a) LaOFeAs

2008年初，日本学者发现了临界温度可以达到26 K的新型超导材料—— $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ，这也开创了铁基时代。我们重复了这项工作，生长了母体 LaOFeAs 。其结构示意图如图15， LaOFeAs 由绝缘的氧化镧层和导电的砷化铁层交错层叠而成。FeAs层三明治般夹在 LaO 层间，FeAs层作为载流子传导通路（carrier conduction path），限制在其中的两维的传导载子引起了电子间的强相互作用。异价离子F掺杂在绝缘的 LaO 层可以提供给绝缘层正电荷，传导层以负电荷。这将不必往传导层引入晶格缺陷就能调节载流子密度。

图15 LaOFeAs 的结构示意图

通过比对文献中给出的可以参考的XRD谱，我们确定了我们的样品的不同晶面所对应的衍射峰位置(见图16)。文献中(图17)，黑色的峰是通过计算得到的 LaOFeAs 的布拉格衍射峰，箭头标识的是杂质 FeAs 、 LaOF 的衍射峰。表12是我们的样品的衍射峰信息。

图16 LaOFeAs 粉末的衍射峰图17 文献中的 LaOFeAs 的XRD谱

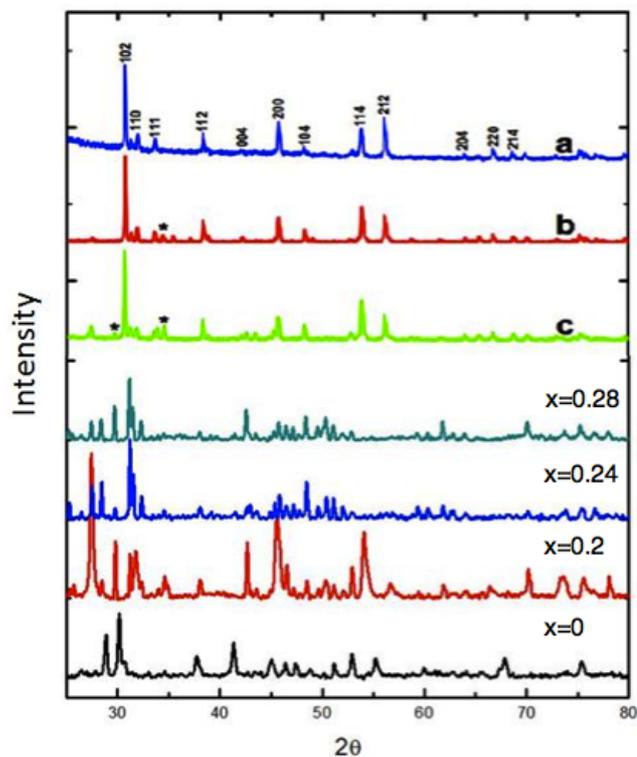
注:LaOFeAs参考文献为Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano and Hideo Hosono, **Iron-Based Layered Superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x =0.05-0.12) with T_c=26K**, J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 3296-3297

表12 LaOFeAs粉末的衍射峰

Peak no.	2θ / ° (Experimental value)	d / Å	I/I ₀	h k l
1	24.261	3.665	8.0	1 0 1
2	30.099	2.966	100.0	1 0 2
3	31.272	2.857	21.0	1 1 0
4	32.993	2.712	11.0	1 1 1
5	37.587	2.391	25.0	1 1 2
6	44.843	2.019	44.0	2 0 0
7	52.652	1.736	51.0	1 1 4
8	54.978	1.668	71.0	2 1 2

b) NdO_{1-x}F_xFeAs

我们生长了掺杂x=0.2, 0.24, 0.28的NdO_{1-x}F_xFeAs多晶, 通过XRD测试, 并与文献提供的衍射谱对应, 我们确定生长的确实是不同掺杂的NdO_{1-x}F_xFeAs多晶, 除了可能的杂质态, NdO_{1-x}F_xFeAs的特征谱有着较好的一一对应。

图18 NdO_{1-x}F_xFeAs粉末的衍射谱

a、b、c曲线为文献 arXiv:0809.1474中提供的XRD谱, (a) x=0; (b) x=0.1; (c) x=0.2, 黑色星号是杂质FeAs。x=0, 0.2, 0.24, 0.28为我们生长的不同氟掺杂的NdO_{1-x}F_xFeAs样品