

X射线衍射实验技术-3

粉末样品制备

王通 博士
XRD应用工程师
Email: tong.wang@bruker.com
布鲁克（北京）科技有限公司

PXRD样品制备

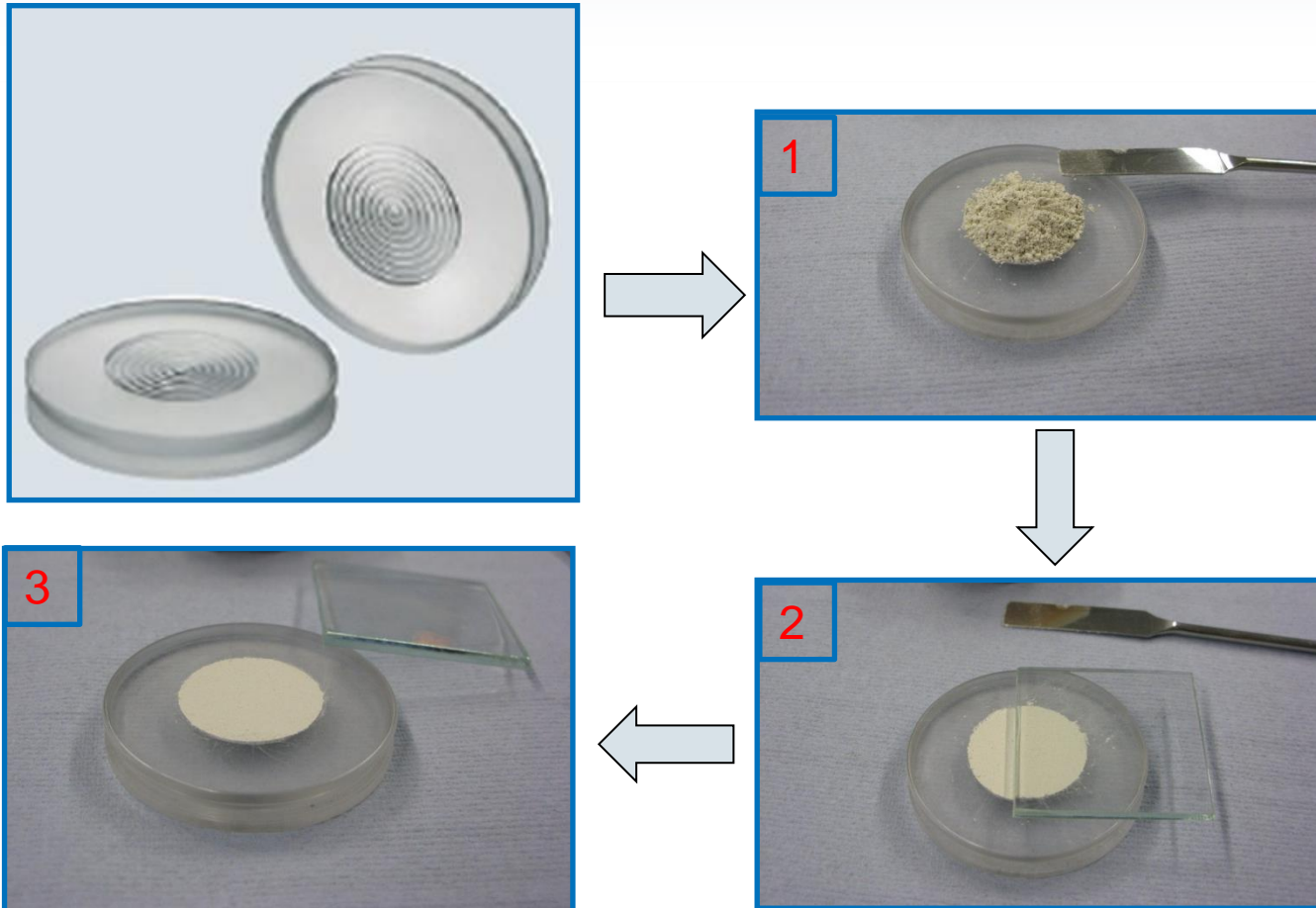
BB几何反射法



- 样品制备：正压法
- 样品制备的重要性：误差主要来源
- 样品
- 粉末衍射对样品的要求
- 正压法及样品架
- 样品制备常见问题
- 解决方案及其他制备方法

PXRD样品制备：BB几何反射法

制备步骤



A light blue starburst graphic with multiple sharp points, containing the text "So Easy!".

So Easy!

- 无损!
- 简单!

简单不代表随便!
简单是相对的!

为什么要仔细思考样品制备重要性



粉末衍射数据系统误差的主要来源！！！！

- 峰位（角度）：物相，晶胞参数
- 相对强度：物相含量，精修
- 峰形：晶粒尺寸，精修，物相含量
- 主要误差：
 - 样品高度误差（常见）
 - 颗粒尺寸误差
 - 择优取向

样品 多晶材料



- 样品的形状

粉末、块体、镀层、薄膜（纳米级）、
不规则样品（没有合适的测量平面，或表面凹凸不平）

- 样品的类型

无机物（衍射峰角度相对高）；荧光效应（含Fe、Co的样品）

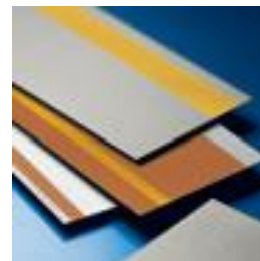
有机物（衍射峰角度相对低）

- 样品的量

少量样品或是微量样品



粉末



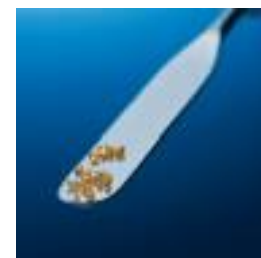
薄膜



块体



药物



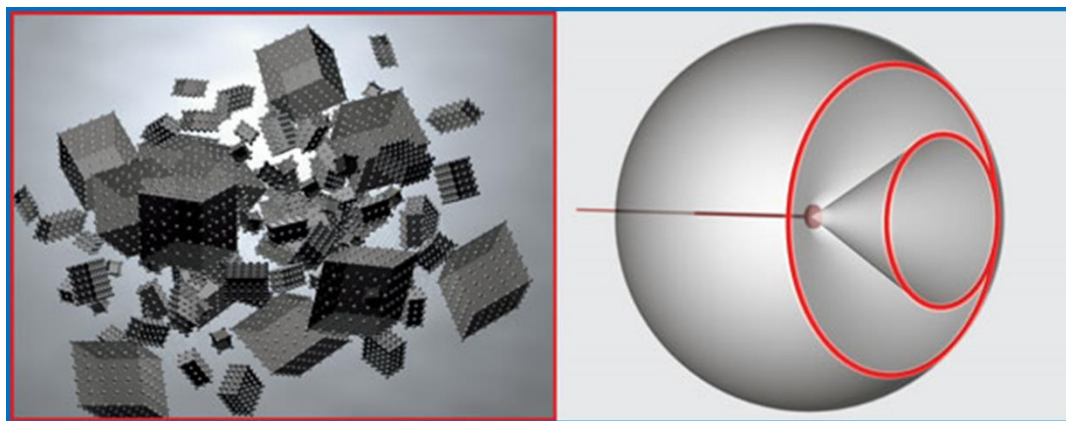
微量

优化样品对衍射数据的影响！（重要）

粉末衍射原理对试样的基本要求



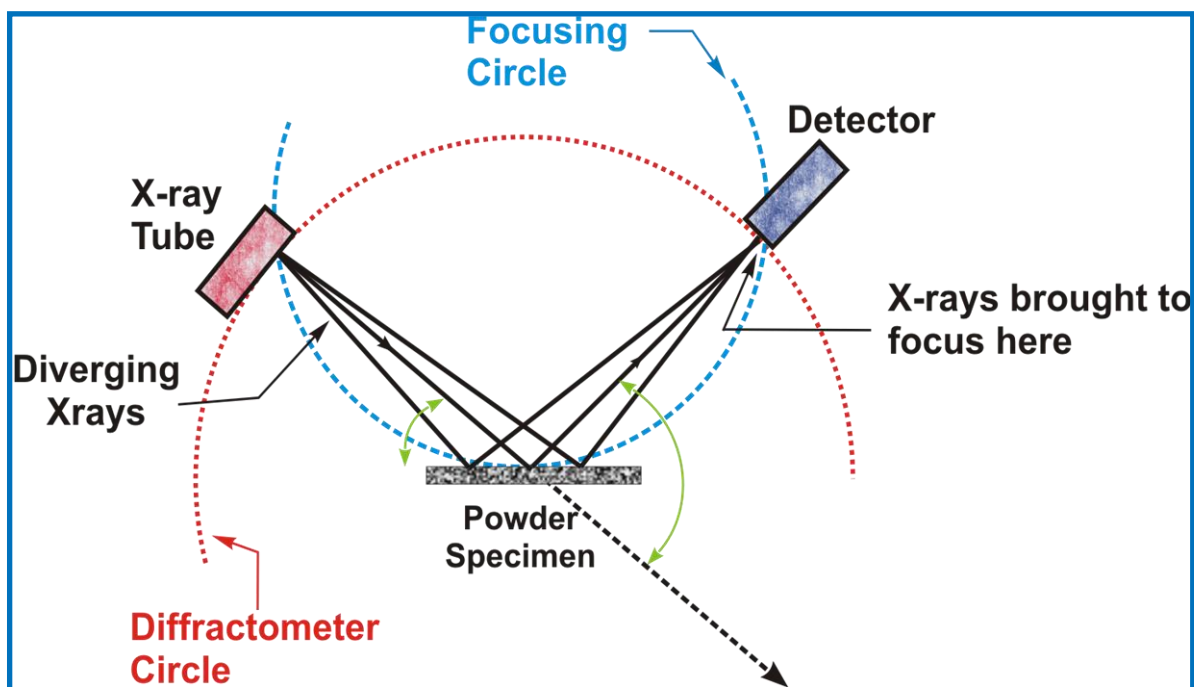
- X射线粉末衍射的基本特点：试样由粉末(许多小晶粒)聚集而成
- 粉末衍射对试样的基本要求：
 - 试样中所含小晶粒的数量足够多
 - 小晶粒的取向是完全混乱的或是随机的(试样中任何一点找到任一取向的任一晶面(hkl)的几率是相同的)
 - 衍射强度主要是由结构因子和含量决定的



B-B衍射几何对试样的要求



- 准聚焦几何要求试样很好满足聚焦条件
 - 试样表面应该平整紧密
 - 应准确位于聚焦圆上，准确与测角仪轴相切。



正装法

- 适用于多数样品
- 将样品压入凹槽与边缘同一高度
- 有的样品会产生择优取向
- 简单、快捷、方便



样品架

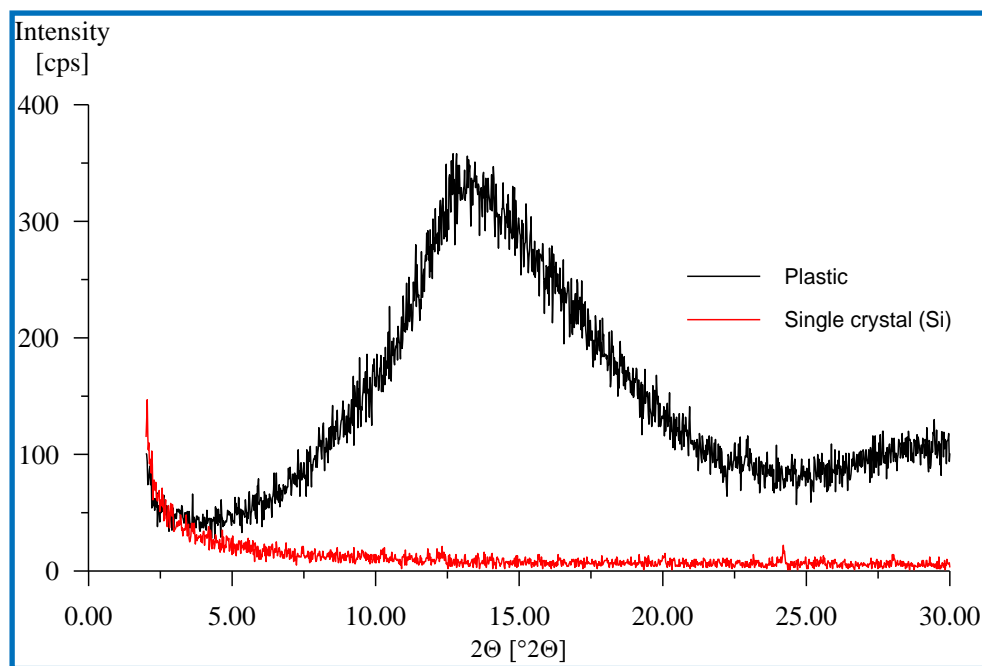


- PMMA (有机玻璃) :

优点: 可根据样品的质量, 选择不同尺寸的样品槽

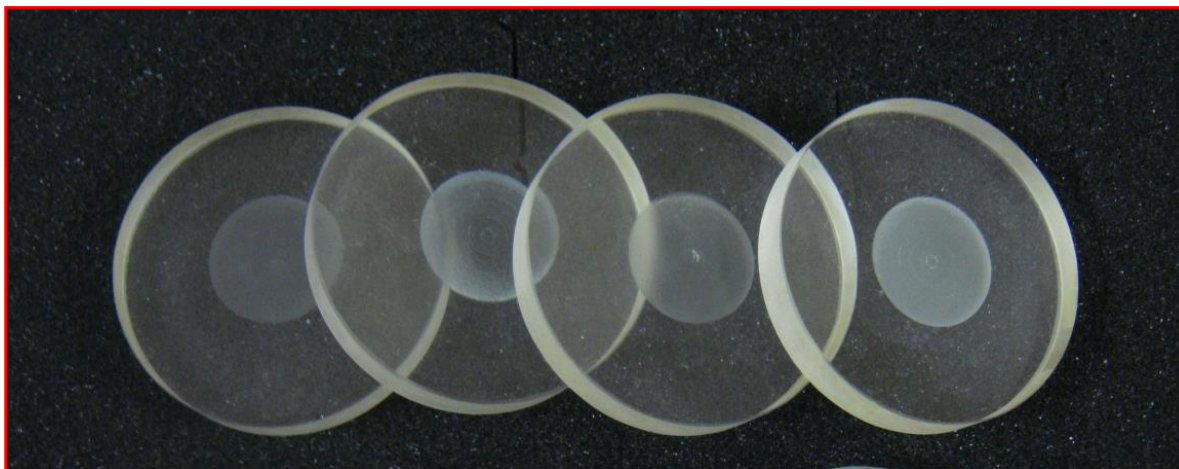
缺点: 10度左右有样品架的非晶漫散峰

解决方法: 减小发散狭缝、更换材质



- 普通玻璃或石英玻璃

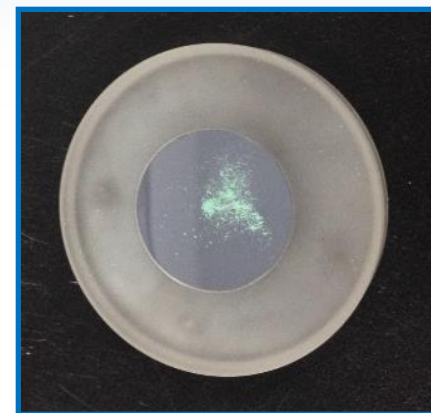
优点：可根据样品的质量，选择不同槽尺寸。低角度无明显信号。



样品架



- 零背景样品架
 - 单晶硅基底-911
 - 微量样品
 - 降低择优取向
 - 消除样品的透明性效应



- 空气密封样品架
 - 空气敏感或有毒的样品：潮解
 - 手套箱或通风橱准备样品
 - 普通尺寸，零背景

固体样品架 块体样品

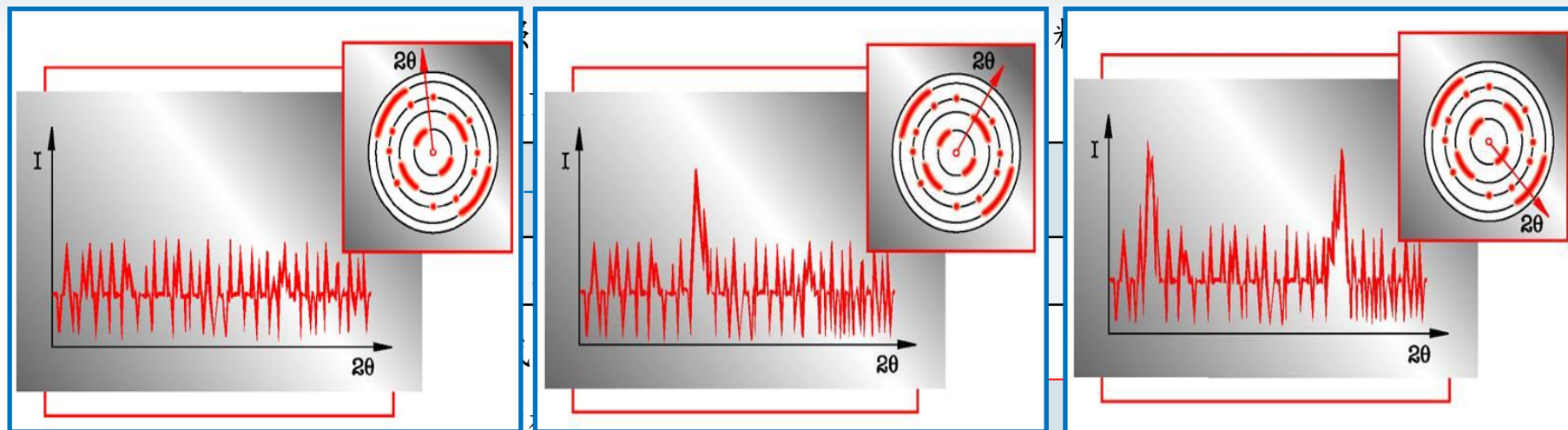


- 适合形状不规则的块体样品
- 块状样品架（块状样品尺寸范围直径35mm，高度15mm内可调），配合胶泥使用

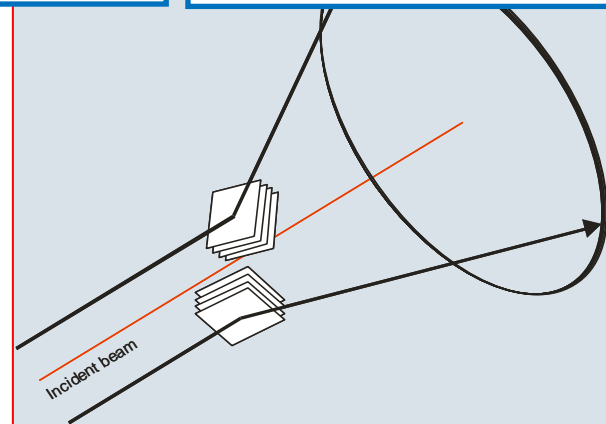


样品制备常见问题

颗粒尺寸效应

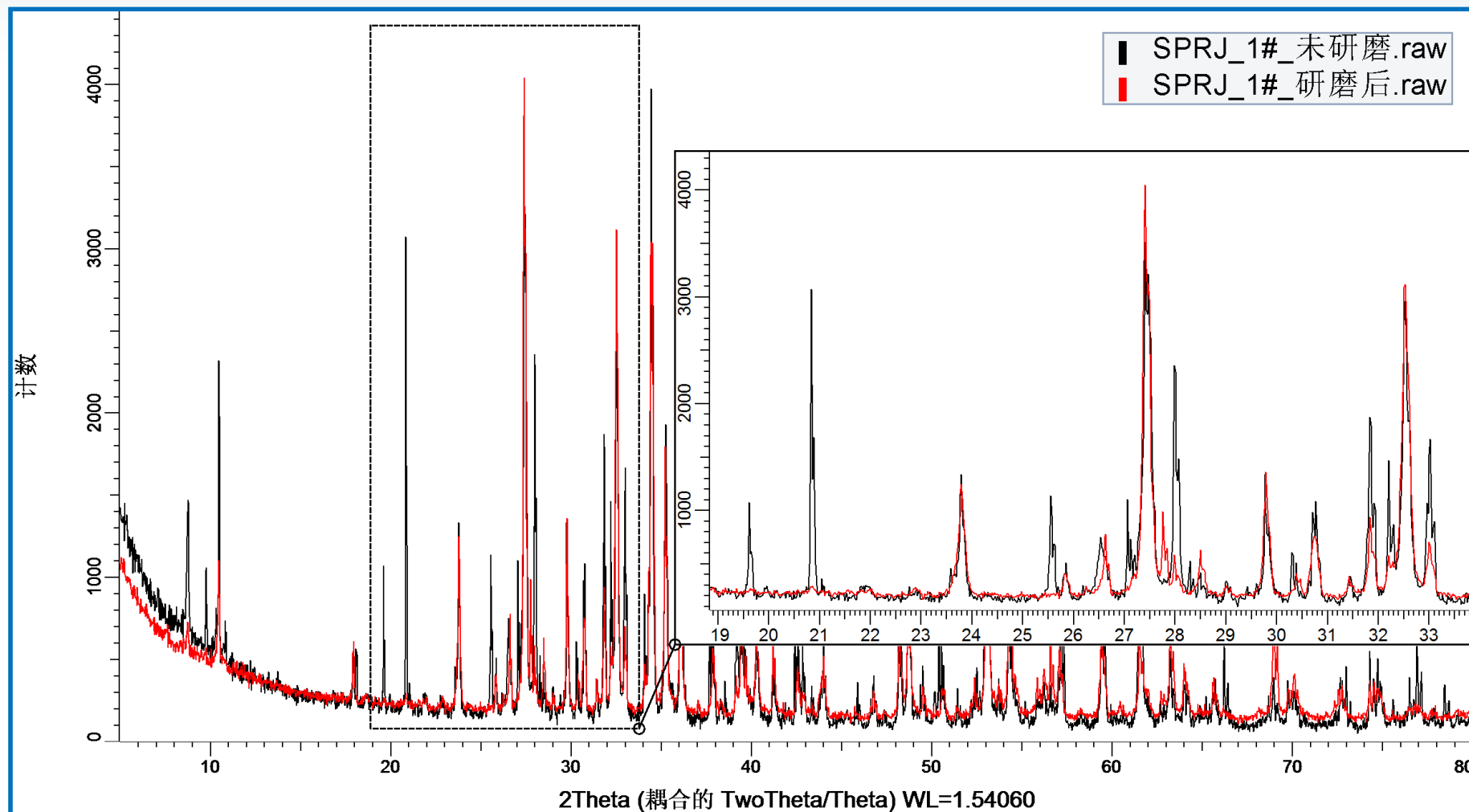


研磨样品!
200目

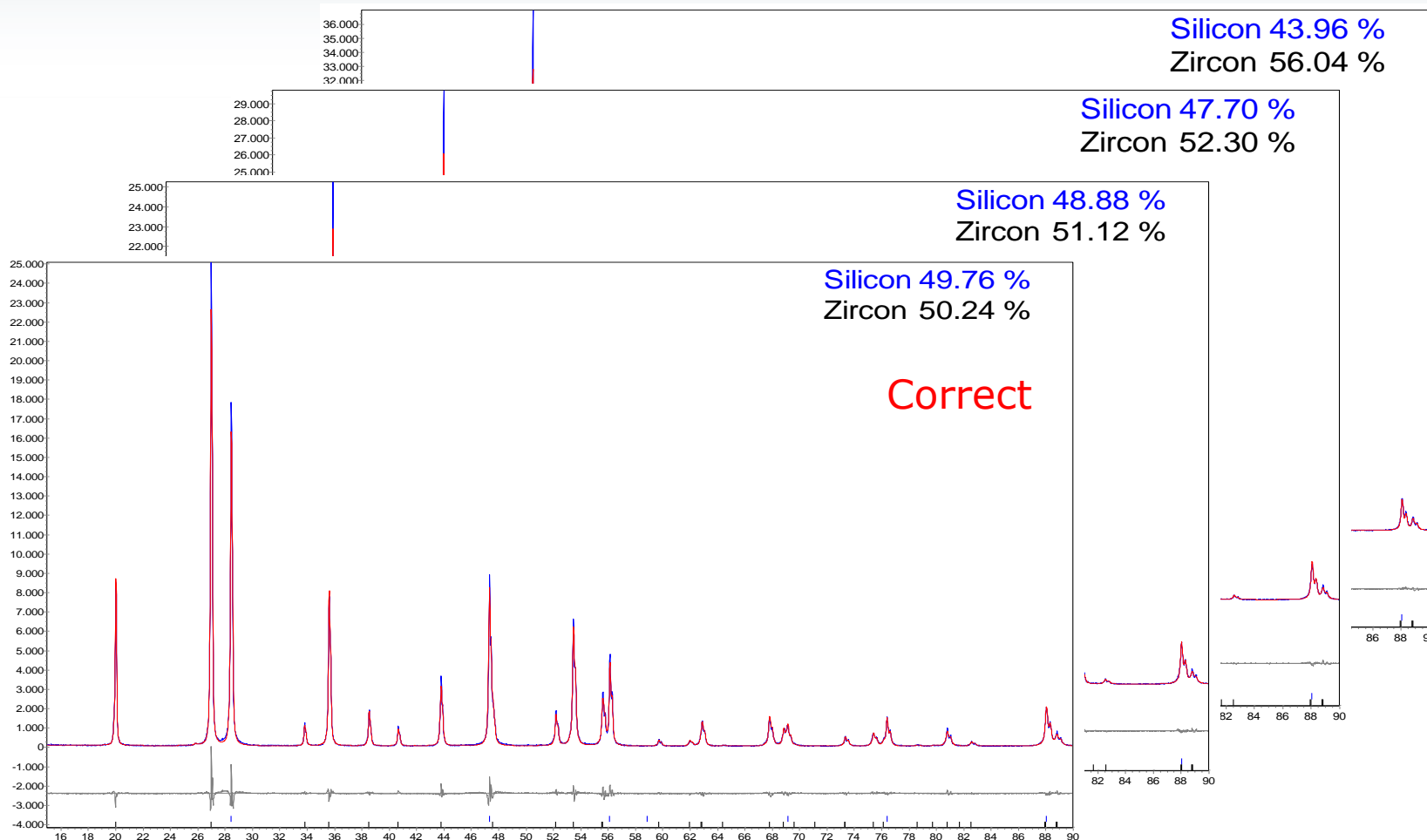


Ideally some $10^8 - 10^{10}$ crystallites in the beam
Ideally completely random orientation

颗粒尺寸效应



颗粒尺寸效应 定量相分析

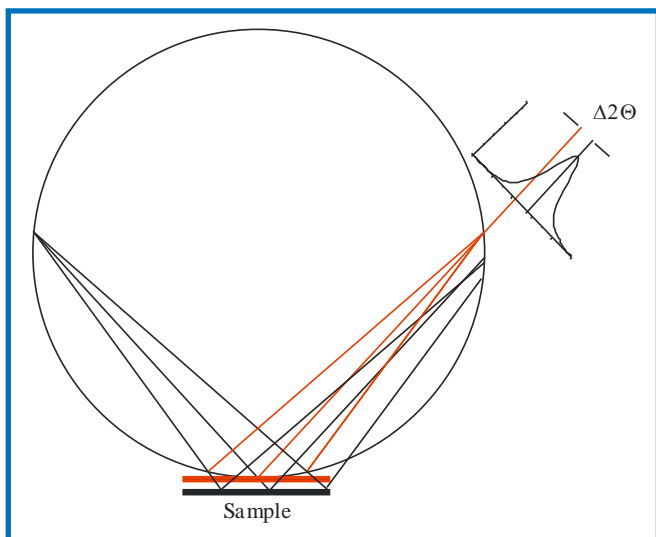
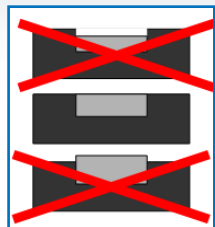


After 45s milling

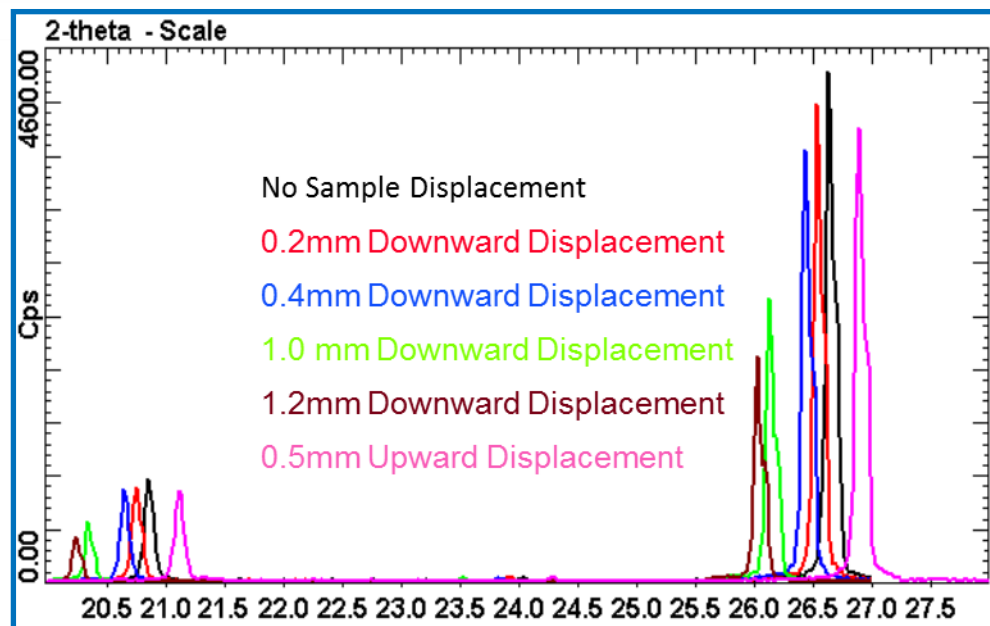
- 颗粒尺寸过大：
 - 相对强度不准确，导致定性分析、定量分析以及结构精修都会产生巨大误差
- 过度研磨：
 - 破坏晶体结构，纳米级。衍射峰加宽，重叠。给定性、晶粒尺寸、定量以及结构精修带来误差。

样品制备常见问题

样品高度误差 Sample Displacement Error



- 样品与聚焦圆相切
- 偏离导致峰位变化和峰形的不对称展宽
- 通常为BB几何中最大的误差来源



Quartz试样位移0.2~1.2 mm 对峰位的影响

为以下分析带来误差:

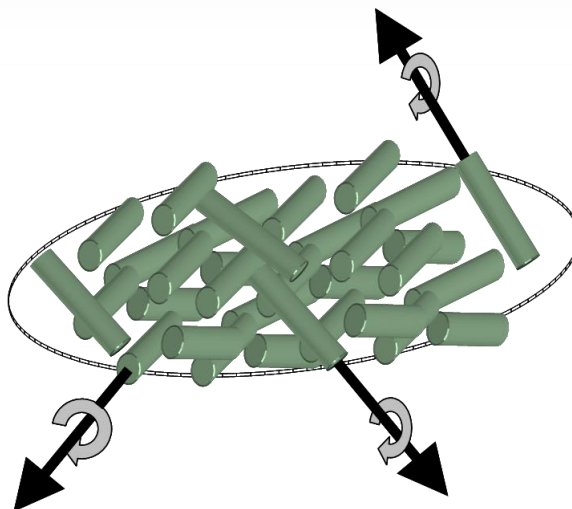
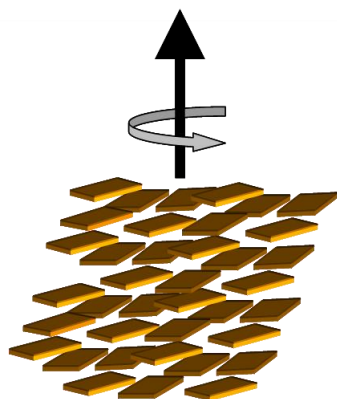
- 定性相分析
- 定量相分析
- 指标化

样品制备常见问题

择优取向:晶粒偏离随机分布

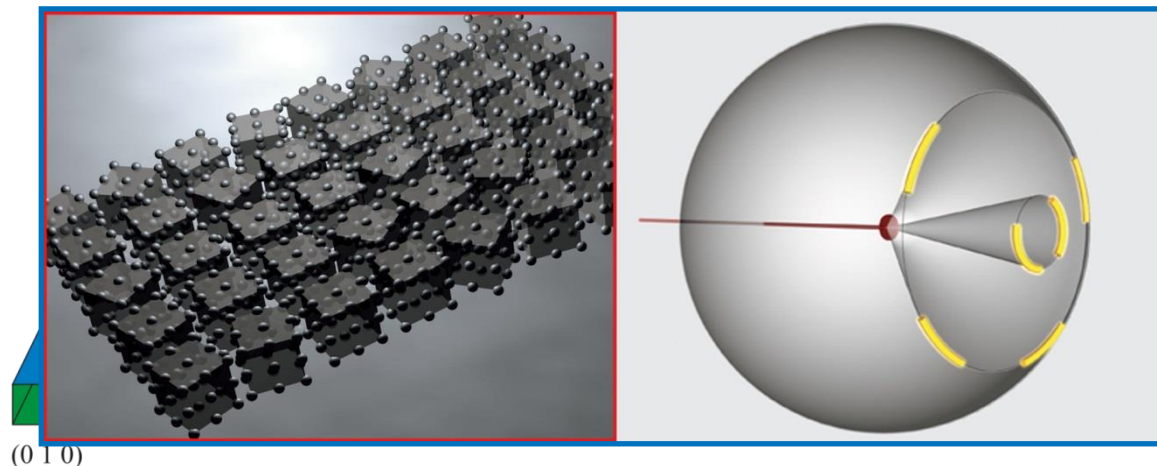
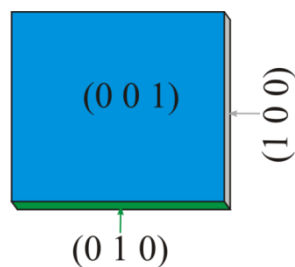


- 择优取向: 强度不准确



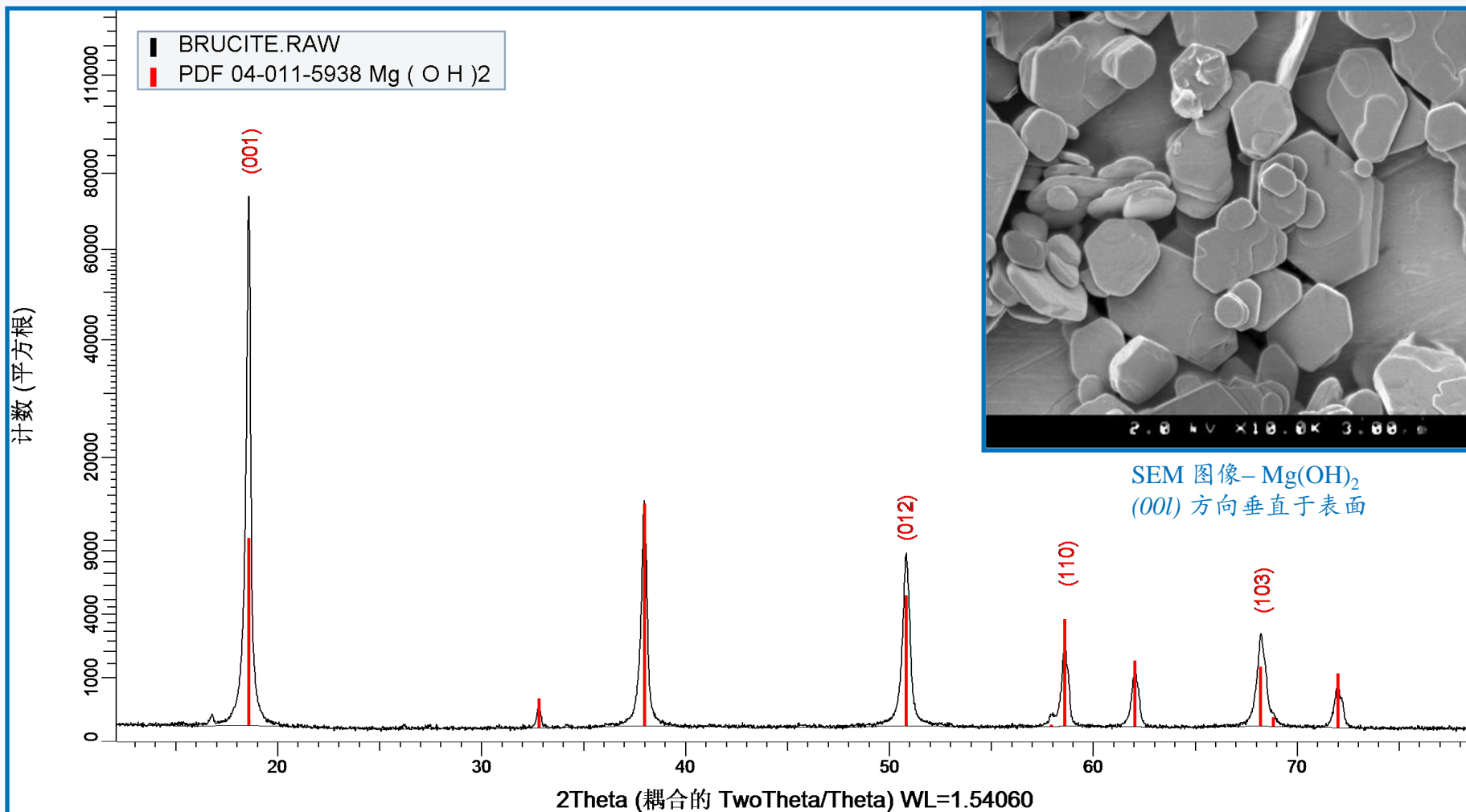
改进方法:

- 仔细制备平板样品: 减少
- 毛细管样品: 消除
- 软件修正



择优取向

Mg (OH) ₂



择优取向 平板样品改进方法



- 克服择优取向没有通用的方法，根据实际情况可以采用以下几种：
 - 使样品粉末尽可能的细，装样时用筛子筛入，先用小抹刀刀口刮实并尽可能轻压等等；
 - 把样品粉末筛落在倾斜放置的粘有胶的平面上通常也能减少择优取向，但是得到的样品表面较粗糙；
 - 通过加入各向同性物质（如 MgO ， CaF_2 等）与样品混合均匀，混入物还能起到内标的作用。
 - 为降低择优取向，可在玻璃与试样板间放一块平整的高标号金相砂纸。砂纸表面存在幅度很小的凹凸，落入凹陷处的试样颗粒不易在压制时改变方向，从而减少了择优取向。
- 但是，对于一些具有明显各向异性的晶体样品，采用上述方法仍不可避免一定程度的择优取向。

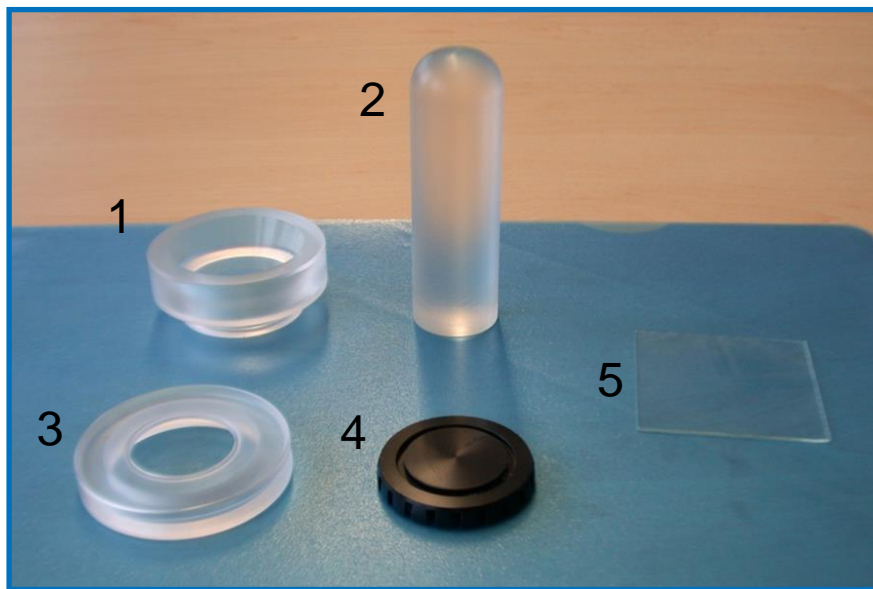
- 如果为了研究样品的某一特征衍射，择优取向却是十分有用的，此时，制样将力求使晶粒高度取向，以得到某一晶面的最大强度，例如在粘土矿物的鉴定与研究中，001衍射具有特别的价值，故它们的X射线衍射分析常在样品晶粒的定向集合体上进行，需要制作所谓“定向试片”。
- 织构
- 纤维取向度

其他制样方法

背装法和背装样品架



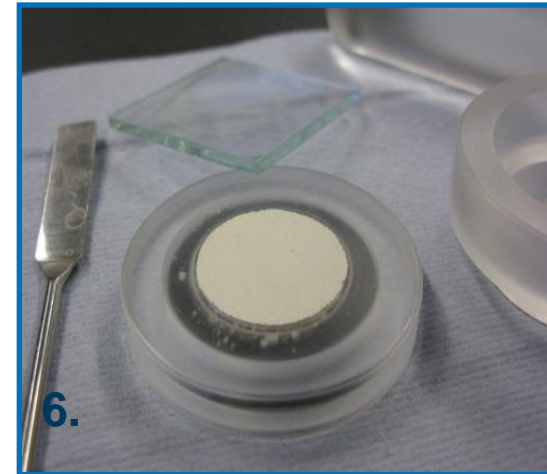
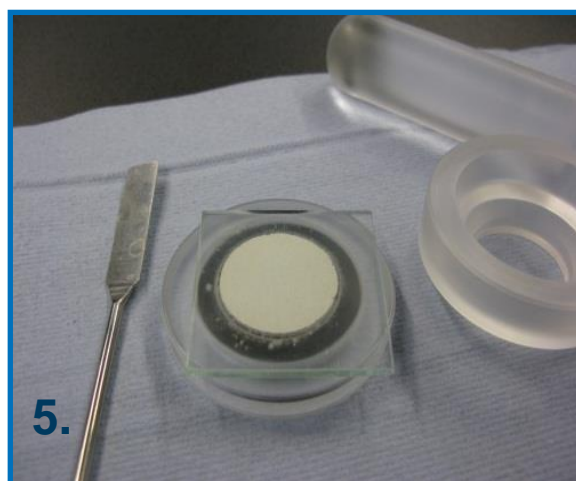
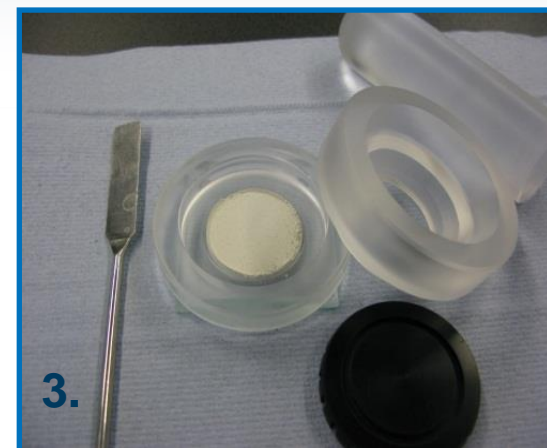
- 背装法：样品从反面压入样品架，测量面颗粒没有受到直接挤压，可以**减弱**择优取向。
- 样品表面光滑，表面高度重复性好



- 1、2：制样工具
- 3、4：背装样品架
- 5：玻璃板

背装样品架

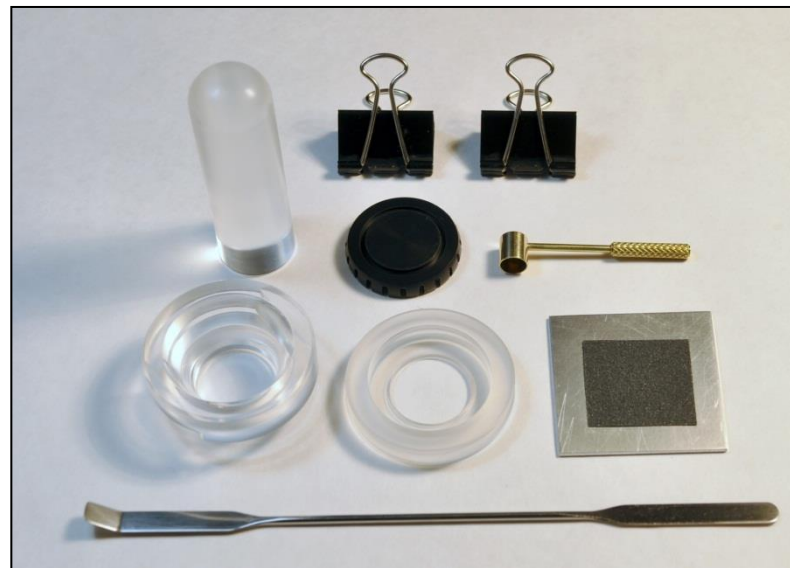
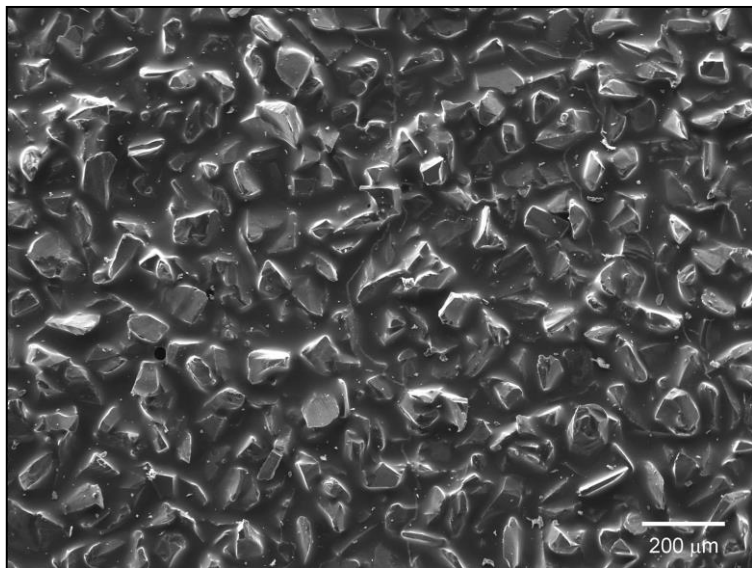
背装法制备步骤



背装法



为了进一步减小择优取向，可用砂纸代替玻璃板



某种SiC砂纸SEM图像

侧装法或顶装法



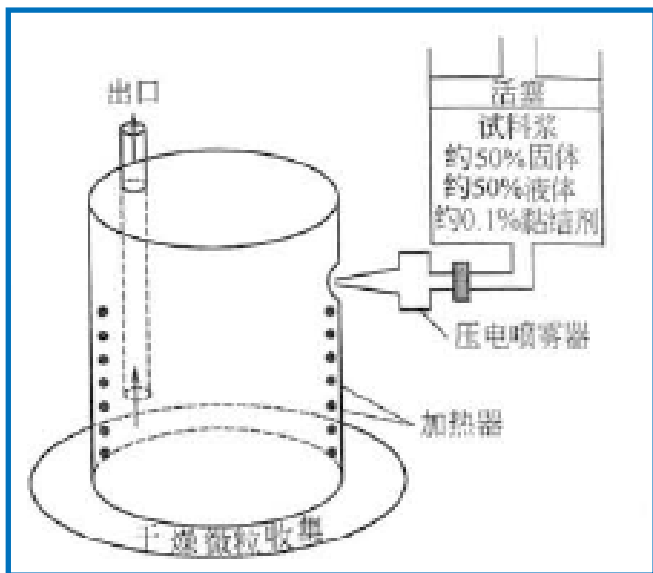
- 试样槽的一侧或顶端不封闭，旁夹两片玻片，从开口处倒入样品，压紧即成。
- 用来减少择优取向，形成的择优取向会较背压法或正压法小许多。
- 移去玻璃平板时当心样品松脱。



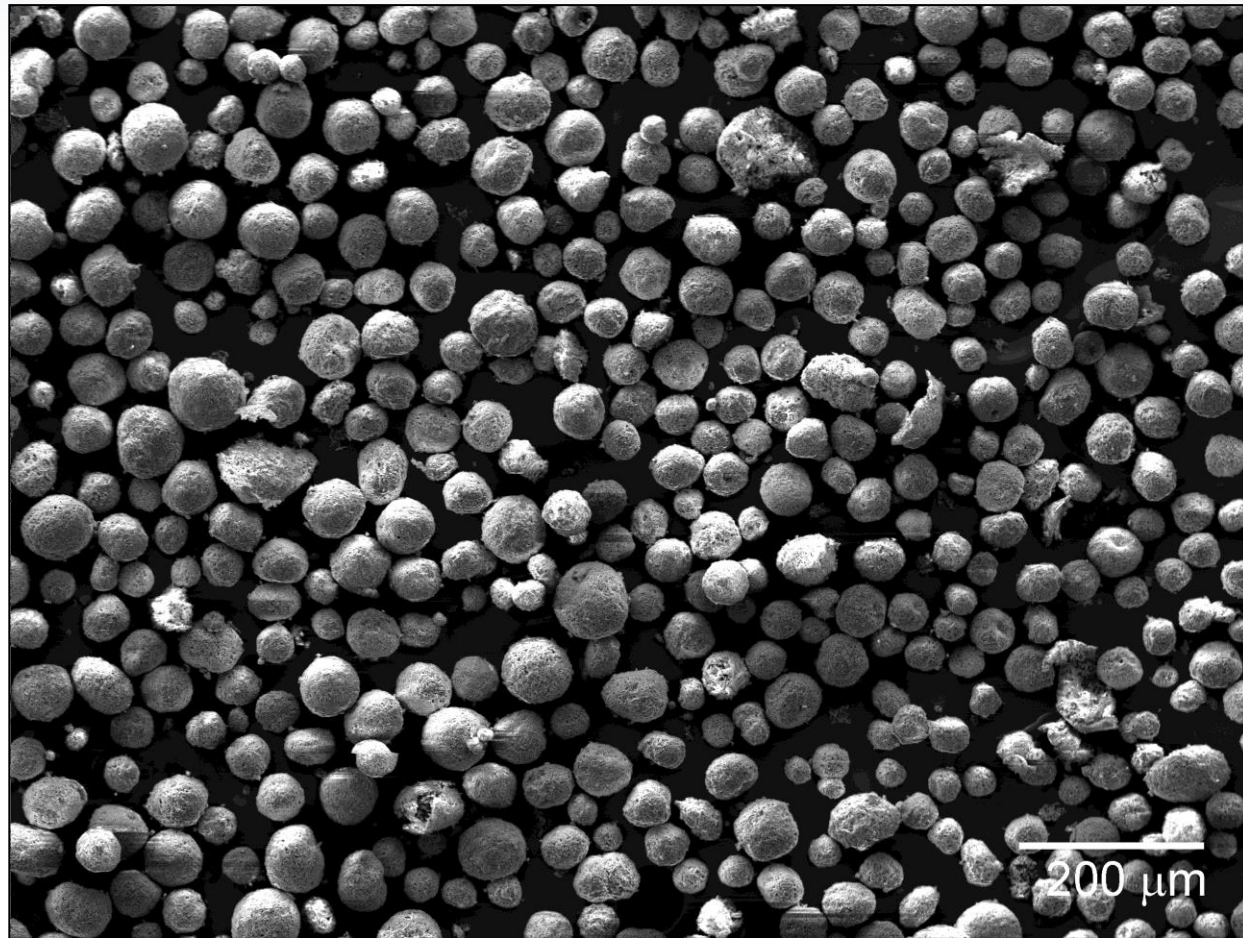
喷雾干燥法



- 试样以约50%的比例与某种不与样品发生化学作用、不溶解样品的、易挥发的液体及少量粘合剂(如聚乙烯)和悬浮剂混合成浆状。将浆状物喷入加热室，雾状浆状物中的液体挥发，试样颗粒沉降到加热室底部的试样板上。
- 得到约 $50\mu\text{m}$ 的由小晶粒聚集成的球形颗粒，这些小晶粒的取向是随意的。

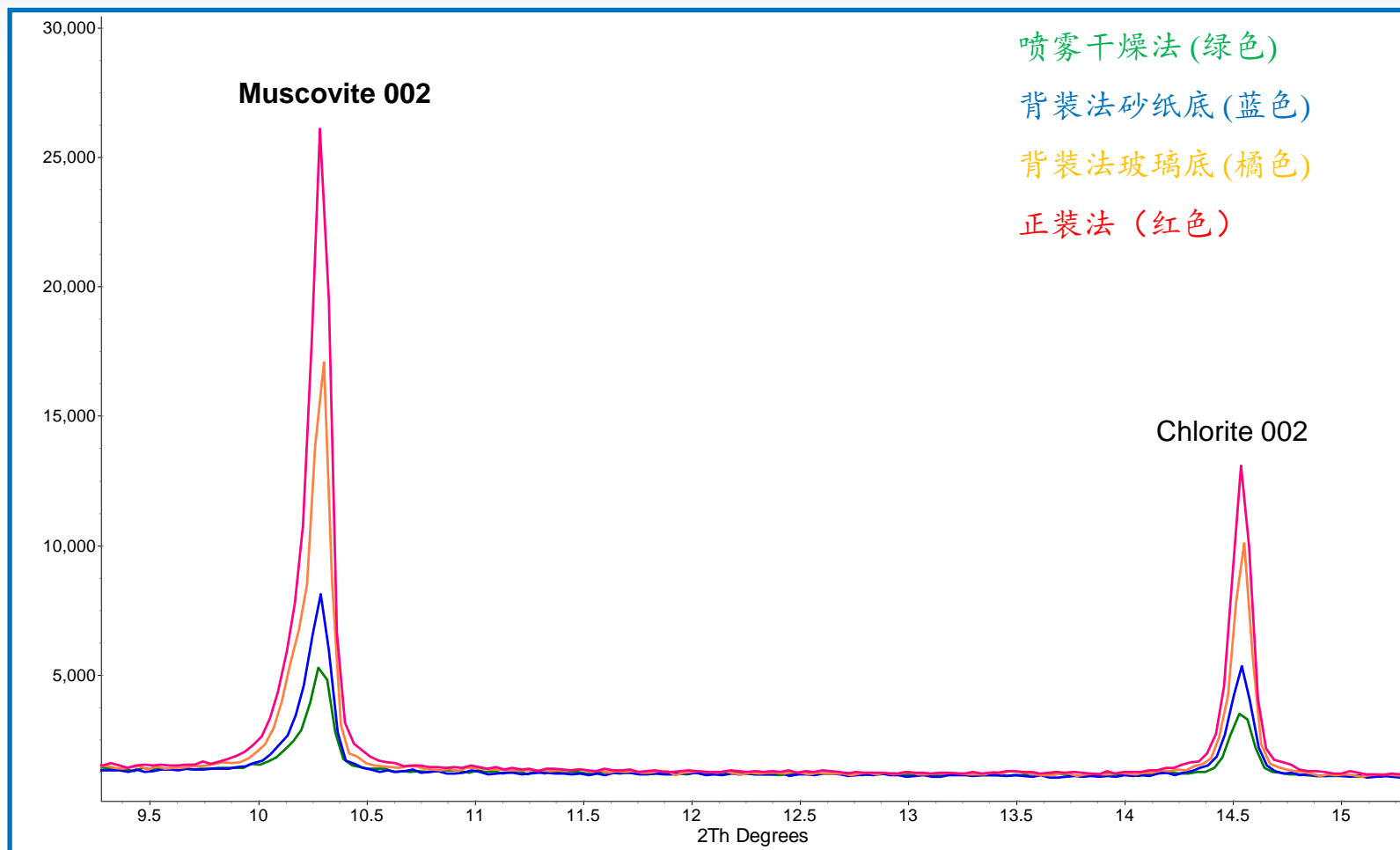


喷雾干燥法



SEM图像：喷雾法制备的样品

择优取向试样不同制样方法XRD图谱



- 将形状近球形、不会产生衍射或衍射线不多、且不会与待测物衍射线重叠的物质以一定比例与待测样混合填入试样板。其作用
 - 用来减少择优取向。填料颗粒近球形，制样时阻挡样品颗粒改变方向，就不易生成择优取向。
 - 用来增加吸收。高吸收填料可减少X射线的透入深度，减少深度衍射，提高分辨率。
- 填料降低单位体积中的样品量，使衍射强度减弱；填料的散射线会提高本底，降低信噪比。

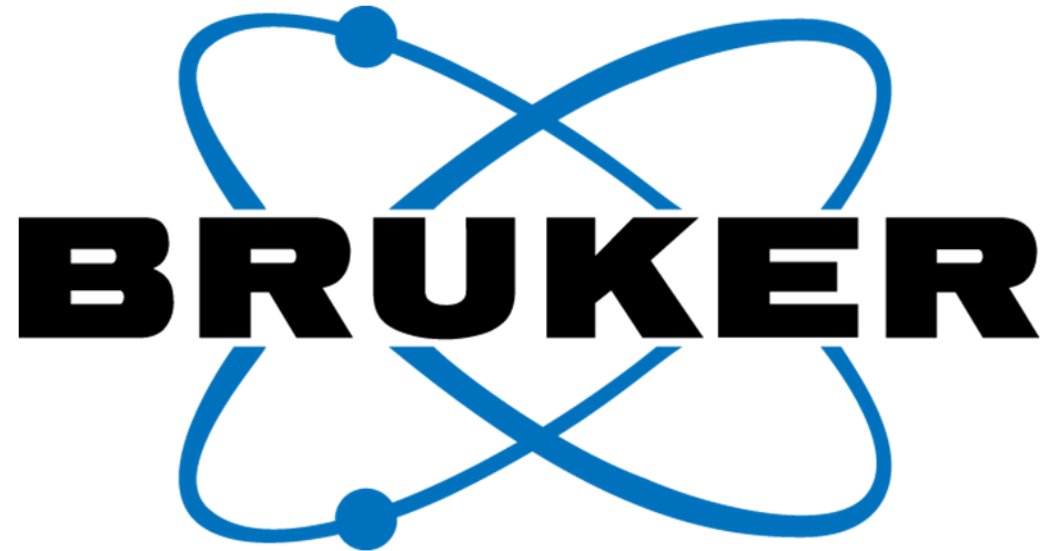
- 样品的微吸收（样品透明误差 Sample Transparency Error ）
 - 对X射线吸收较弱的材料，比如有机物，主要由轻元素组成。X射线进入样品深度较深，导致样品透明误差增大。峰位偏低，峰形不对称增加。
 - 样品透明误差等效于位移误差
- 改进方法：
 - 薄样品可以得到更准确的峰位
 - 透射模式

总结

粉末衍射制样一般要求



- 多重物相混合均匀，样品有代表性
- 样品表面平整，满足BB聚焦圆几何
- 样品足够细（200目），有足够多的颗粒被x光照射到
- 样品的厚度满足粉末衍射的要求（相对无限厚），衍射强度准确
- 尽量减小或避免择优取向
- 对于X-光吸收系数很低的材料，薄的样品可以得到更准确的峰位
- 样品旋转可以增加粉末样品的统计性



www.bruker.com

Thanks for your attention!