

Preparation of X-Ray Polycrystalline Powder Diffraction Samples by Suspension Deposition

Liyu Hao¹, Tie Yang¹, Ming Tan^{2*}

¹School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing

²College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou Henan

Email: *tanming912@163.com

Received: June 24th, 2019; accepted: July 9th, 2019; published: July 16th, 2019

Abstract

X-ray powder diffraction plays an important role in material research. However, the accuracy of experimental data is not high because of the problems of large thickness, uneven surface and preferred orientation of particles. This makes it difficult to accurately measure the cell parameters and so on. In this paper, a method of preparing samples by suspension deposition is introduced. The apparatus used in this method is simple and the preparation process is also simple and fast. It can effectively avoid the problems of large thickness, uneven surface and preferred orientation of particles.

Keywords

X-Ray Powder Diffraction, Sample Preparation Method, Suspension Deposition Method

悬浮液沉积法制备X射线多晶粉末衍射样品

郝立宇¹, 杨 铁¹, 谭 明^{2*}

¹西南大学物理科学与技术学院, 重庆

²河南农业大学理学院, 河南 郑州

Email: *tanming912@163.com

收稿日期: 2019年6月24日; 录用日期: 2019年7月9日; 发布日期: 2019年7月16日

摘 要

X射线粉末衍射在材料研究中有着重要应用, 但是通常制备的X射线粉末衍射样品由于存在厚度较大、厚

*通讯作者。

度不均匀,表面不平整以及存在颗粒择优取向等问题而导致实验数据精度不高,这给精确测量晶胞参数等研究工作造成了一定困难。本文介绍了一种利用悬浮液沉积制备样品的方法,这种方法所用器具简单,制备过程也简便快速,可以有效地避免衍射样品厚度较大、厚度不均匀,表面不平整以及存在颗粒择优取向等问题。

关键词

X射线粉末衍射, 样品制备方法, 悬浮液沉积法

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

X 射线粉末衍射法是测定晶体结构的有效方法也是目前材料科学研究中测定晶体结构的主要方法[1][2]。但是由于样品层厚度,粉末粒度,粉末择优取向,试样表面平整度以及衍射仪功率,各狭缝的宽度等等因素都对测量结果有影响,这使得实验结果误差较大,特别是在位移型相变、热膨胀、磁致伸缩等需要高精度确定晶胞参数的研究中造成了很大的困难[2][3]。因此提高 X 射线粉末衍射测量的精度在材料学等科学研究中具有重要意义。从前的研究中人们发现在 X 射线粉末衍射中,带来误差的原因有很多,但主要的误差来源可以分为两个方面。一个是来源于测试系统的几何条件,主要包括[2]:粉末样品的表面偏离聚焦表面,X 射线偏离聚焦表面射入粉末样品;粉末样品所在平面偏离测角仪的轴;探测器零点位置与 X 射线源焦点的投影具有一定距离,等等。另一个来源于衍射样品的制备质量[4][5],主要包括:粉末颗粒是否均匀,粒径是否合适、样品制片是否均匀平整,厚度是否合理、样品制片时是否存在择优取向,等等。本文中我们首先简要介绍影响粉末衍射样品制备质量的几种主要因素和几种常见的衍射样品的制备方法,最后重点介绍我们在实践中摸索出来的一种简便快速制备优良粉末衍射样品的方法,即:悬浮液自然沉降法。希望对相关研究有所帮助。

2. X 射线粉末样品的制备要求

2.1. 样品颗粒大小的要求

在 X 射线粉末衍射实验中,粉末颗粒太大或太小都对衍射峰型、衍射强度产生影响,进而影响衍射精度。一般来说当粉末样品颗粒超过 100 μm 时,所产生的衍射环就会出现不连续的斑点,从而出现衍射峰形不好,衍射强度降低,分辨率降低等弊端。而当样品颗粒小于 0.1 μm 以下时,由于每个晶粒中的晶面数目减小,衍射线变的宽化并散漫,也影响分辨率。实践表明对于一般的粉末制样,要求粉末样品的粒度均匀,大小在 10~40 μm 左右比较合适,也就是说研磨后使粉末分别通过 200 目的筛子(38 μm)以及 360 目的筛子(8 μm),就可以求达到要求。

2.2. 样品表面的要求

在 X 射线粉末衍射实验中,要求样品表面平整均匀,但是不能存在明显的颗粒择优取向。由于制样时需要利用外力敷平样品表面,而粉末试样是由大量小颗粒构成的,且颗粒形状并不是规则的,当受到外力作用时,晶粒在外力作用下会向一边倾倒,这就是所谓的择优取向。图 1 为压片法制备的样品的电

镜照片，照片表明样品层中存在着明显的择优取向。择优取向会造成织构现象，使得粉末粒子中各晶面不能等几率衍射，这对于获得准确的晶体结构信息是不利的，特别是在需要衍射强度精确解谱(例如 Rietveld 结构精化方法解谱)的情况下，影响很大。因此制备样品实践中避免样品表面织构是获得合格样品的关键所在，也是难点所在。

2.3. 样品层厚度的要求

由于粉末样品对 X 射线有吸收作用，这导致衍射线强度衰减，样品层越厚，衍射线强度衰减得越严重，而且过厚的样品层还会导致比较严重的散焦现象。一般来说，样品层厚度均匀并且以小于 $50\ \mu\text{m}$ 比较好。现在通用的方法中(压片法、撒样法、填样法等)普遍存在样品层厚度较大的问题，这也是影响 X 射线粉末衍射精确测量的重要因素。

3. 常用的粉末 X 射线衍射样品制备的方法

3.1. 压片法

现在通用的压片法是将石英片光滑平整的表面上刻上深度约为 $0.2\sim 0.5\ \text{mm}$ ，面积约为 $3.5\ \text{cm}^2$ 的矩形试样槽，构成样品架，将试样粉末均匀置于试样槽中，并用另一片光滑平整的玻璃片将粉末敷平。这种方法制成的片状粉末样品不但会产生严重的择优取向，而且样品层的厚度也较大。如果使样品层厚度低于槽的深度，又会难于敷平样品表面。如图 1 所示。

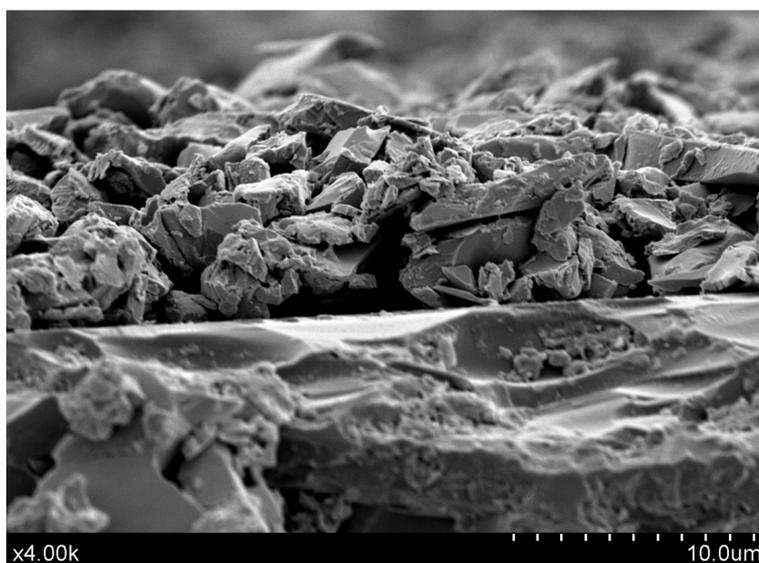


Figure 1. Powder sample with preferential orientation prepared by compression method

图 1. 压片法制备的具有择优取向的粉末样品

3.2. 撒样法

将试样粉末用水或酒精浸湿，然后用筛子将渐干的试样粉末筛落至石英片上。虽然这种方法样品用量少，相比于压片法也没有那么严重的择优取向，但依然存在厚度较大且不均匀，表面不平整的问题。

3.3. 填料法

将试样粉末以一定的比例与某种不会产生衍射峰或不会与待测物的衍射峰重叠的物质混合，将该混

合物填入石英片样品架中。这种方法虽然也能有效避免择优取向，但缺点也较多，例如混合粉末中单位体积内的待测样品量降低，其衍射强度减弱；同时，补料还会产生散射光线等等，因此这种方法目前应用较少。

3.4. 粘黏法

当样品量较少时，可以用黏胶带或透明胶带，黏一层样品粘到载玻片上，但由于胶带的微观表面是凹凸不平的，试样的颗粒处于不同的平面上，而且也存在较为严重的择优取向问题，且颗粒不均匀，当 X 射线照射时还会产生漫散射等等。

综上所述，在制备 X 射线粉末衍射样品时，粉末粒子的大小均匀合适比较好控制，最难控制的因素主要是样品层厚度均匀而且厚度不能太大、样品层表面必须平整，粉末粒子不能有择优取向等，而通常制备粉末样品的方法不能同时很好地克服这些缺点。在精确解谱中要获得准确的晶体结构信息必须采用更好的方法制备样品，而通常制备一个优良的粉末衍射样品是很难的，是一个费时费力的工作。一般情况下，对实验精度要求不高时，很少有人去追求样品的质量，当然也就得不到晶体的准确结构信息。我们在多年的实际工作中摸索出了一套简洁快速制备 X 射线粉末衍射样品的方法，即悬浮液自然沉降法，这种方法制备出的样品可以达到厚度可控并且均匀、粉末没有择优取向，样品表面平整而且粉末在基片上附着力强等优点，基本上完全满足 X 射线粉末衍射对样品的要求，特别是样品的制备过程简单快速。希望能够为相关科研人员广泛采用。

4. 悬浮液自然沉积法

悬浮液自然沉积法就是将粒度大小合适并且均匀的粉末与无水乙醇(或石油醚)混合制成悬浮液，使悬浮液在玻璃表面上自然沉积，由于无水乙醇(或石油醚)挥发很快，基本上几分钟之内即挥发完毕，这样在玻璃基片上就形成了厚度均匀的粉末沉积膜。这样形成的粉末薄膜样品基本上没有择优取向，而且膜的厚度可以通过悬浮液浓度调整，完全能够满足 X 射线衍射的要求。我们以电弧炉熔炼并经退火处理的块状 Gd_3Fe_{17} 化合物的 X 射线粉末衍射样品的制备为例，详细说明样品的制备方法。

4.1. 样品研磨

将块状 Gd_3Fe_{17} 样品破碎均匀并放置在玛瑙研钵中，在无水乙醇(或石油醚)的保护下研磨 3 h，研磨时注意尽量保证颗粒的均匀。

4.2. 样品过筛

待研磨过的粉末基本干燥以后分别过 200 目和 360 目的筛子，使粉末颗粒大小均匀，之后再将粒度均匀的粉末泡在无水乙醇(或石油醚)中，形成制备样品的粉末悬浮液。

4.3. 自然沉积

将石英片平面向上，放在圆形平底玻璃皿(直径 50 mm)底部，将悬浮液倒入玻璃皿中，用吸耳球将溶液吹起搅拌，使悬浮液均匀，静置一分钟左右，粉末颗粒就自然沉积在石英片上了，等待无水乙醇(或石油醚)自然挥发，这个过程一般需要 5 分钟左右，具体时间与液体量有关。注意等待液体挥发过程中切不可用纸巾等吸干液体，以免液体有横向的流动。粉末样品的厚度可通过调节悬浮液浓度来控制。

4.4. 样品片的电镜测试结果

悬浮液自然沉积法制出的样品表面平整，厚度均匀，且粉末颗粒无择优取向，样品在石英片上附着

力较强。图 2 为样品片的正面电镜照片，从照片上可以看出样品表面的粒子大小均匀，粒度约为 8 微米左右。图 3 为样品的侧面图。从照片上可以看出样品厚度均匀，大约为 11 微米左右，基本没有择优取向。完全满足 X 射线衍射的要求。

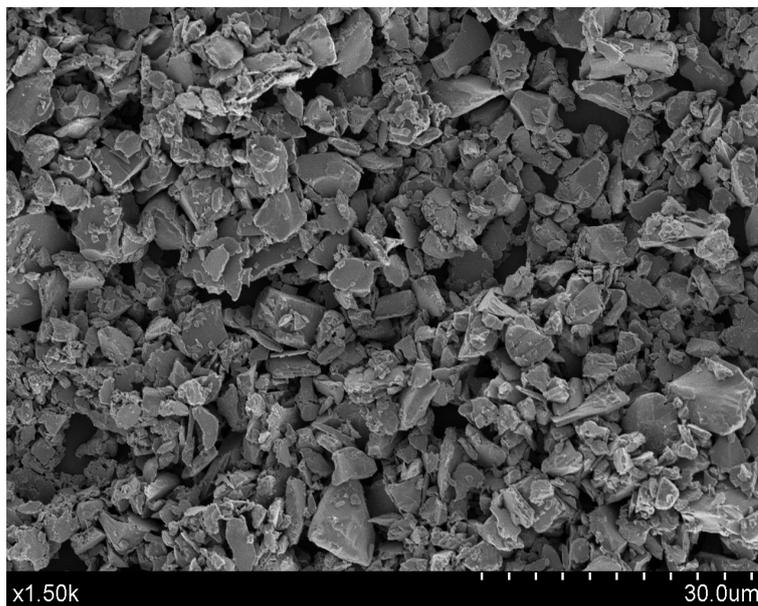


Figure 2. SEM image of sample with surface view
图 2. 样品的正面电镜照片

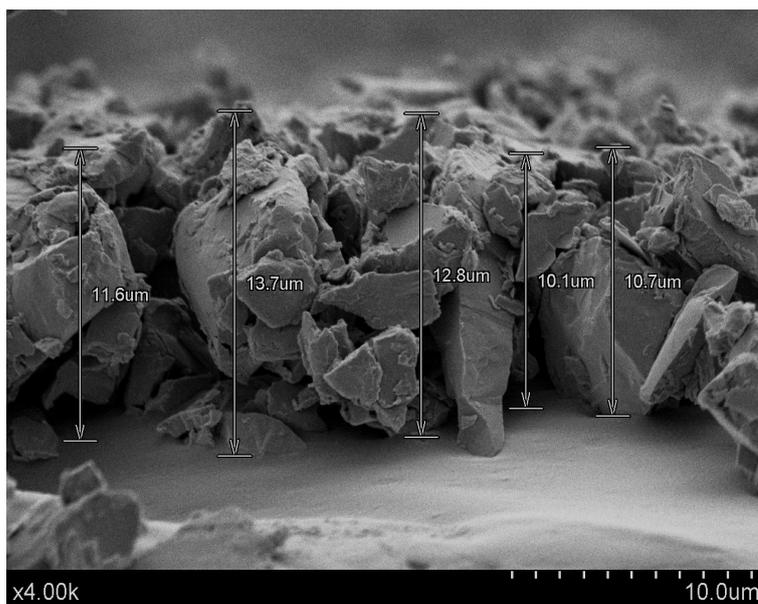


Figure 3. SEM image of sample with cross-sectional view
图 3. 样品侧面电镜照片

5. 结论

与常用的 X 射线粉末衍射样品的制备方法相比，悬浮液自然沉积法制备样品具有突出的优点。即悬浮液自然沉积法制备的 X 射线粉末衍射样品具有厚度较薄并且均匀、表面平整并且没有择优取向，所需

器具简单、制备过程简便快捷等优点,完全能够满足高精度 X 射线粉末衍射实验的要求,适合于在粉末 X 射线衍射实验中推广使用。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(批准号: 61474082)。

参考文献

- [1] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射-实验技术与数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(上, 下册) [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] 胡丽华, 张勇, 唐娟, 等. X 射线粉末衍射仪的测试及使用[J]. 化学工程师, 2012(1): 16-18.
- [4] 马礼敦. X 射线粉末衍射仪用试样的制作[J]. 上海计量测试, 2008(207): 1-3.
- [5] 马礼敦. X 射线粉末衍射少量试样的试样板制作[J]. 理化检验-物理分册, 2011, 47(3): 147-150.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org