



实验报告

姓名:黄德勇 学号:222023319210132 专业班级:材料物理3班 成绩:

实验课程	材料学科基础实验 C		
实验名称	XRD 设备的使用和三种典型晶体结构的 XRD 测试		
实验时间	2025 年 9 月 2 日	实验地点	25 教 108 实验室

一、实验预习

1. 实验目的

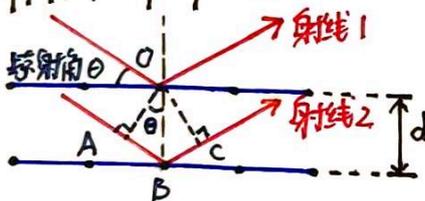
核心任务: 本实验旨在通过实际操作, 掌握 X 射线衍射仪 (XRD) 的基本使用方法, 并利用该方法对几种典型的金属晶体结构进行表征。

具体技能: 学习 XRD 设备的工作原理、掌握对 Cu、 α -Fe、Mg 粉样品的制备方法, 以及合理参数并采集其衍射图谱。

分析目标: 实验目标为正确且成功获取 Cu (FCC)、 α -Fe (BCC) 和 Mg (HCP) 三种典型金属的高质量衍射图谱, 为后续实验中深入的物相标定与晶体结构解析工作, 提供可靠的原始数据并奠定坚实的基础。

2. 实验原理

实验的最终目标是通过测量晶体的一系列晶面间距 (d_{hkl}), 来鉴定其物相和解析其晶体结构。整个实验建立在布拉格衍射定律之上:



光程差 Δ 发生相长干涉的条件是: 波长 λ 的整数倍 n

$$\Delta = AB + BC$$

在直角三角形 OAB、OBC 中, 有:

$$\sin \theta = \frac{AB}{OB} = \frac{AB}{d} = \frac{BC}{d} = \frac{BC}{OB} = \sin \theta$$

其中, n : 衍射级数 (通常取 $n=1$)

λ : 入射 X 射线的波长

d : 晶面间距

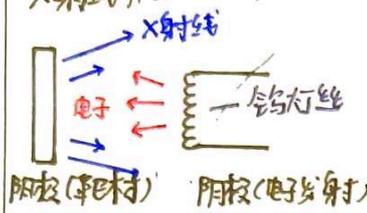
θ : 衍射角 (实验测定值)

$$\Rightarrow AB = (\sin \theta) \cdot d \quad BC = (\sin \theta) \cdot d$$

所以, 总光程差有存在相长干涉发生时:

$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta, \text{ 其中 } n=1, 2, 3, \dots$$

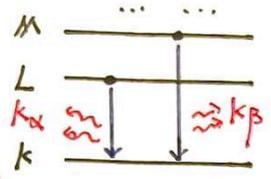
X射线的产生与单色化, 为获得符合布拉格定律中已知的单色波长 λ , 需对X射线源进行处理。



电子加速: 阴极电子借电压 V 下被加速, 获得动能:

$$E_k = eV$$

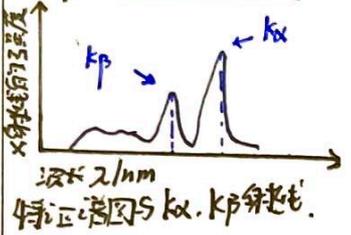
特征辐射: 电子轰击阳极靶材(如Cu), 产生特征辐射 $K\alpha$ 和 $K\beta$.
实验选用强度最高的 $K\alpha$ 线, 其波长 $\lambda_{K\alpha}$ 为已知常数



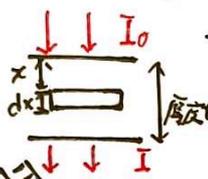
(例如: Cu靶 $\lambda_{K\alpha} \approx 1.5406 \text{ \AA}$).

其中: $K\alpha$ 线: 由L层跃迁到K层产生;

$K\beta$ 线: 由M层跃迁到K层产生.

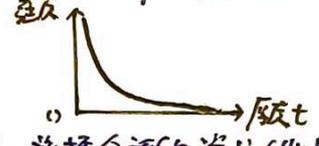


滤波选择: 利用比尔-朗伯吸收定律, 则有:



通过特定厚度的滤波材料, 使 $K\beta$ 被吸收, 从而只留下 $K\alpha$ 的特征峰.

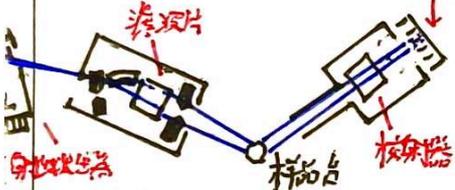
$$I = I_0 e^{-\mu(x)t}$$



并且利用吸收限原理, 选择合适的滤片(如Ni片用于Cu靶)

从滤片 K 层辐射. 选择条件为:

$$\lambda_{K\beta}(\text{靶}) < \lambda_K(\text{滤片}) < \lambda_{K\alpha}(\text{靶})$$



XRD射线实验设备中, X射线发生器与探测器通过精确的角度联动, 系统性地寻找满足布拉格定律的衍射角 θ . 对于最经典的 Bragg-Brentano θ 扫描型:

入射角 (X射线源与样品表面夹角): $\theta_{in} = \theta$

出射角 (衍射线与样品表面夹角): $\theta_{out} = \theta$

在实际的设备中, 为始终满足衍射条件, 当样品转动 θ 度, 探测器必须同步转动角度 2θ . 探测器与入射光束的总夹角始终为: $\phi_{detector} = \theta_{in} + \theta_{out} = 2\theta$.

$\rightarrow \theta$ - 2θ 联动扫描.

3. 实验内容

- [1] 复习回顾 XRD 的基本原理
- [2] 学习国产岛津 X 射线衍射仪 XRD-6100 的操作方法
- [3] 完成 XRD 设备的开机、XRD 发射器的预热, XRD 样品的测试参数设置、XRD 设备的关机的前后操作.

二、实验过程

1. 实验装置

- ① 岛津 X 射线衍射仪 XRD-6100
- ② 样品台（载玻板、盖玻板）

2. 实验装置示意图



3. 实验步骤

[一] 开机的基本操作

1. 检查温湿度: 在开机前, 应检查样品仓内的温度和湿度, 确保湿度低于65%以下, 室温保持到13℃到25℃. 否则应开启空调, 除湿机, 待满足条件后再开机.
2. 检查循环水: 开启循环水之前应只检查小的TDS (总固体量), 若TDS高于10, 则须更换冷却设备中的去离子水.
3. 开启循环水: 确认循环水无误后, 开启主机左侧的冷却循环水机电源. 开启, 须确保压缩机通电, 且温度在设定值. 水表压力在0.3 ~ 0.35 MPa.
4. 开启XRD专用电源开关, 开XRD仪器主机的电源开关.
5. 初始化XRD软件与XRD设备. 开启计算机上的PCXRD软件, 双击"Display & Set up"
 Door Open 为绿色表示门关闭, 为红色表示门开启.
 此时, 将门反复开关两次, 确保门已经关闭后, 关闭"Door Alarm Check", 石在下个弹窗, 点击"确定", 让仪器自动校准和复位.

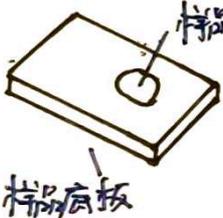
[二] X光管的"活化"

1. 调整测角仪 双击"Right Gonio Service", 在"positioning"菜单下, 点击"Theta-2 Theta". 在 Object Angle 中填入 30, 点击OK. 测角器将开始运动到30°的位置.
2. 光管活化 双击"XG Control", 确保左侧所有图标全部为绿色, 并打开X射线发生器, 并且按活化表执行活化程序.

[三] 样品检测

1. 双击"Right Gonio Analysis" 图标, 使之开启. 再双击"Right Gonio Condition" 出现相应的对话框. 双击蓝色, 进入"Standard Condition Edit", 完成参数设置后 点击"OK". 并且输入样品信息. 注意File name不可重复, 最好带上时间. 完成点击"new".
2. 选中刚输入的文件名, 再点击"Append", 文件列表会自动添加到"Entry for analysis". 注意: 每次Append时, 将前面已选入的样品名删去, 使"Entry for Analysis"框中只有一个待测的样品名. 左下角的"Stop"选项前的√要选上.

3. 压片. 将样品小心放入样品池, 用玻璃平板压平, 用吸水纸擦净样品池外周围残留样品.



[!] 在下步放样前 要确保 X光管已经关闭. "X-rays on" 不亮.

4. 放样. 将样品片插入主机的样品座中, 关上机盖.

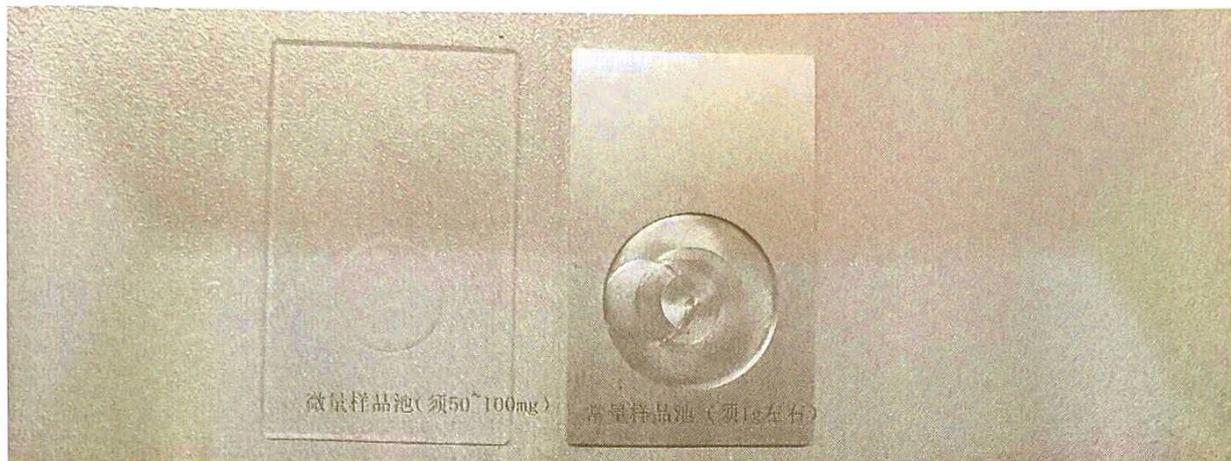
5. 开启检测.

[四] XRD的关机

- (1) 关闭X光管 ⇒ (2) 测角仪复位 ⇒ (3) 关闭XRD电源 ⇒ (4) 保持冷却水运转 20 min. 确保冷却后再关闭.

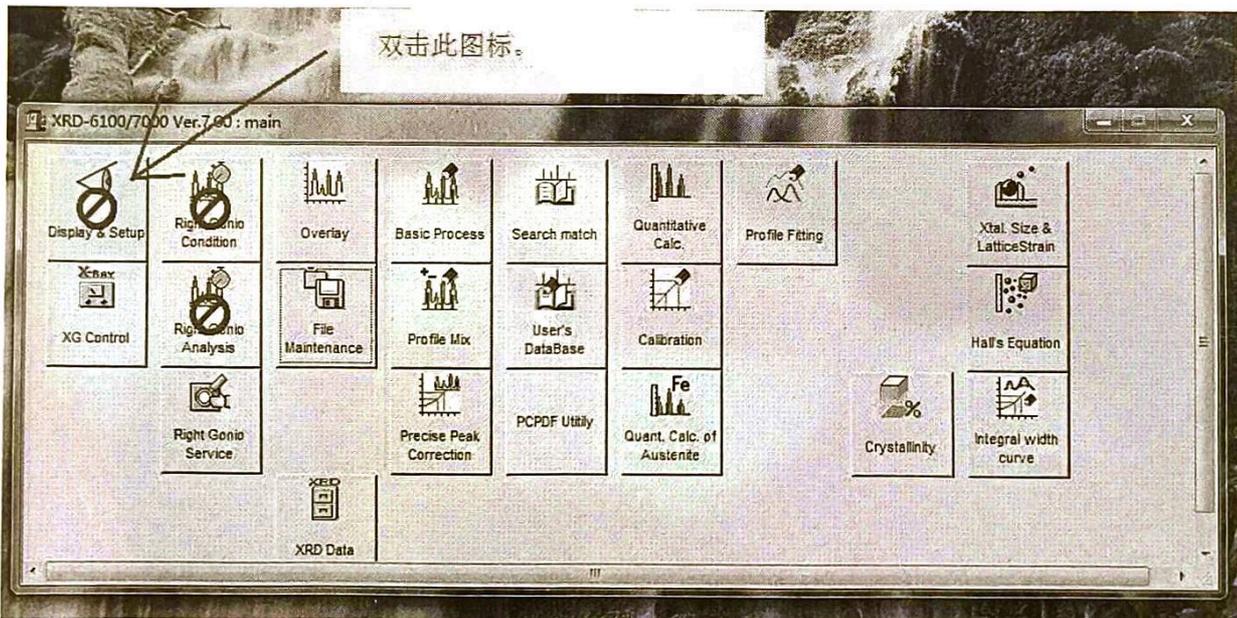
4. 实验现象记录和数据记录

一、样品准备



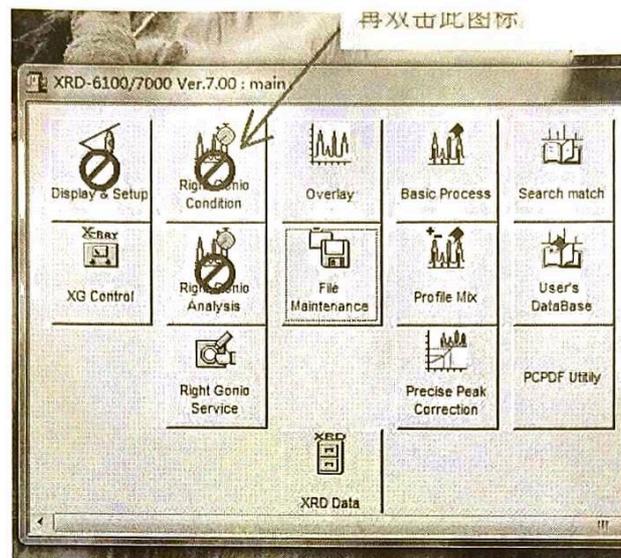
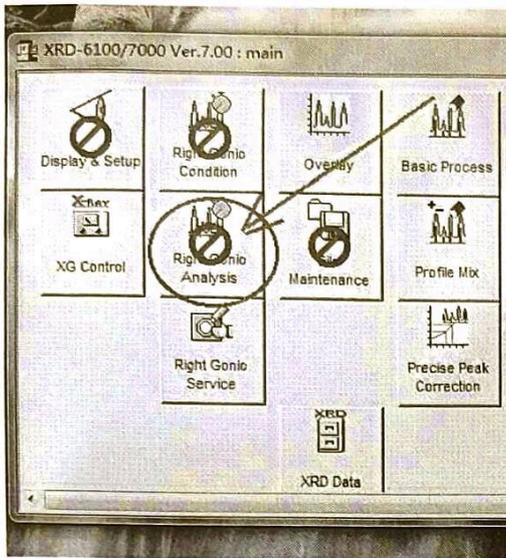
本次使用常亮样品池，倒入约 1g 的粉末样品后，使用玻璃板轻轻将其平铺在样品池内，注意需要铺平，并且厚度近似一致。

二、设备复位

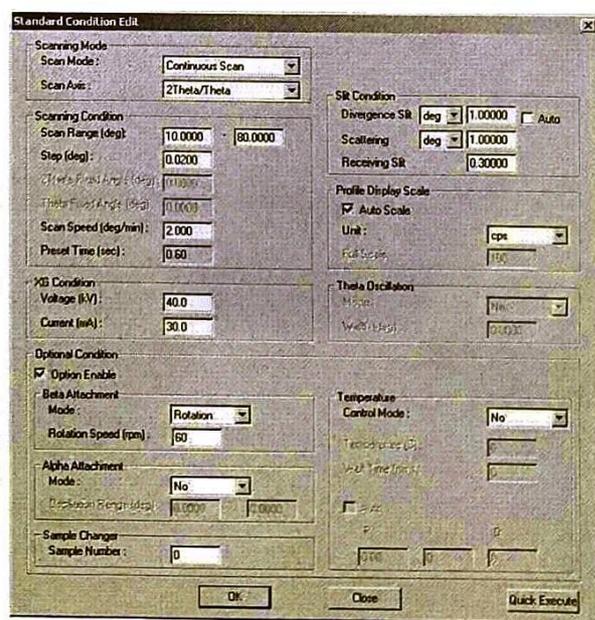
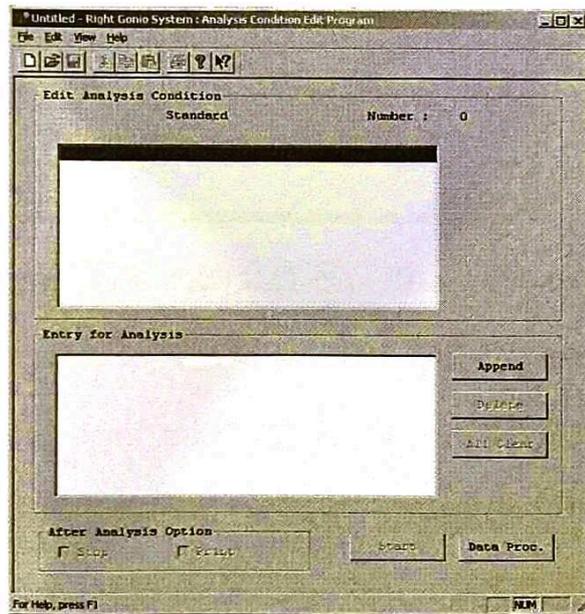


关好舱门，打开 Setup，进行设备复位，此时会听到设备电极运转的声音，耐心等待 X 射线发射器和检测器复位即可。

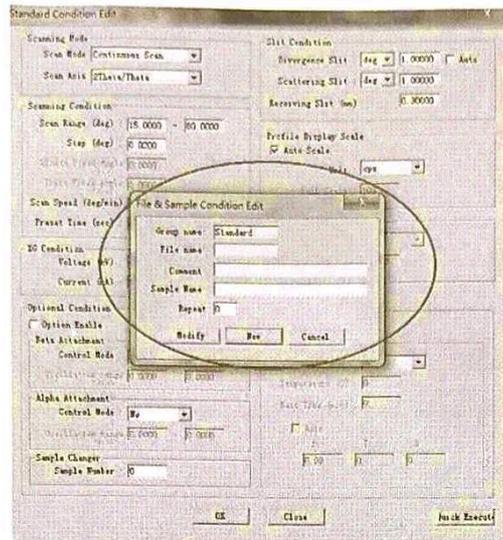
三、扫描参数设置



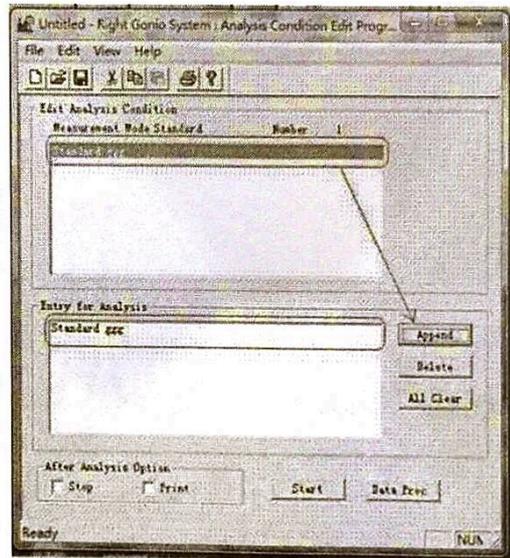
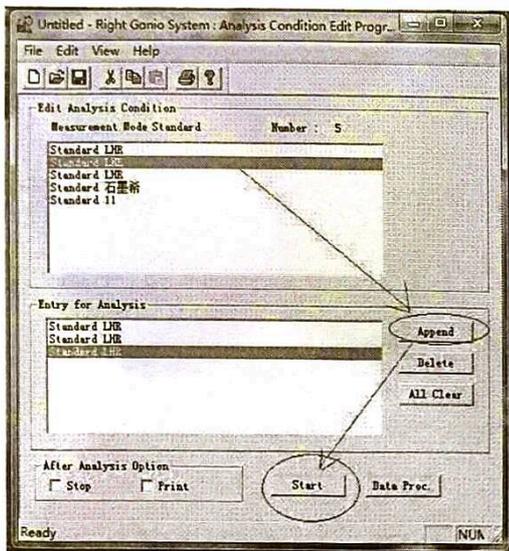
确保上图中的两个模块均已经打开，在 Condition Edit 中，双击蓝条，进入“Standard Condition Edit”对话框。并且配置扫描参数。通常只对 Scan range (deg) (全扫描为 $10\sim 80$)、Step (deg) (一般为 0.02)、Scan speed (deg/min) (全扫描可为 4，精扫一般为 2) 三个参数进行设置。设置完毕，点击“OK”。



点击“OK”后，会自动进入样品信息对话框。输入 Group name (此处意思为“文件夹”，可自行设置。如: Standard)、File name (自行设置，如: sample)，测试结果默认存储路径为: C:\xddat\standard\sample.



点击“new”，然后会自动进入下面的对话框：



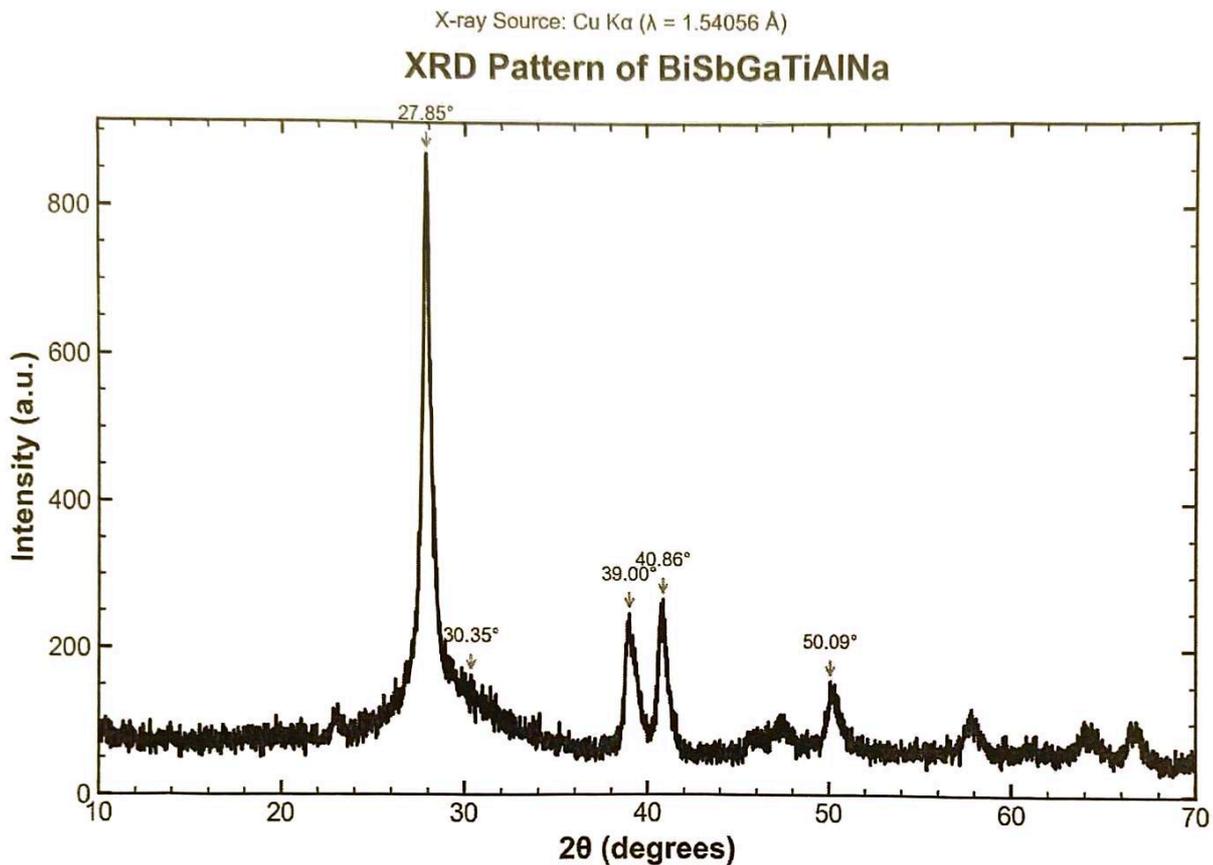
选中刚输入的文件名，再点“Append”，文件名就会自动添加到“Entry for analysis”框内。请注意：每次Append时，将前面已选入的样品名删去，使“Entry for Analysis”框中只有一个待测量的样品名。

注意：左下角“Stop”选项前面的“√”要选上。

此时，“Right Gonio Analysis”窗口中将会出现刚刚选入的样品名，且其中的“Start”也将由灰色变成黑色。将“Right Gonio Analysis”窗口中下方的“Stop”、“File”两个选项前面的“√”选上。再点击“Right Gonio Analysis”窗口中的“Start”。此时会听到设备门锁紧的声音，确认扫描开始后，等待扫描结束。

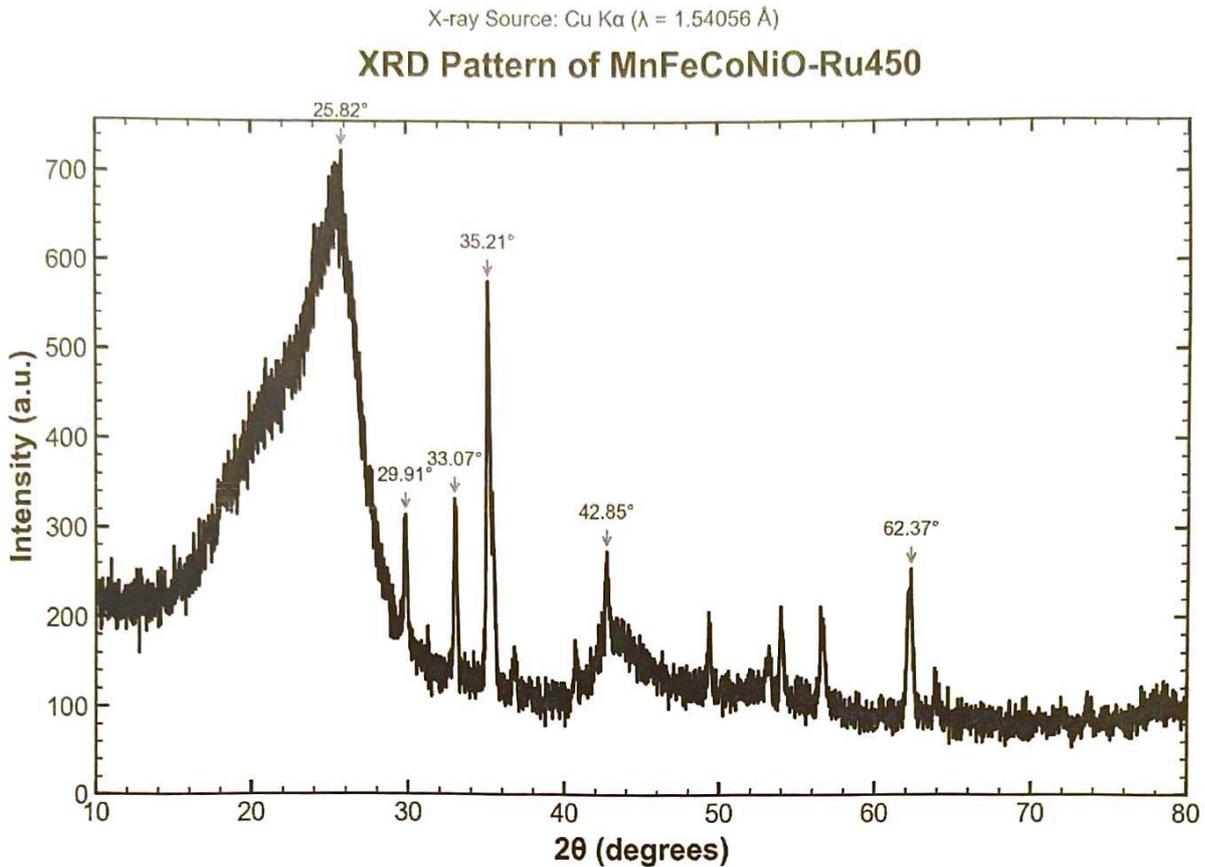
三、分析讨论

1. 实验结果与分析



整体图谱观察:

- 图谱的背景噪声比较平稳,但在 20-35 度之间有一个非常宽的“鼓包”,这通常意味着样品中存在非晶态 (amorphous) 或纳米晶相。
- 在约 28.5 度处有一个非常尖锐、强度极高的衍射峰。
- 在 40 度、48 度、58 度等位置还有一些强度较弱、但仍然清晰可辨的衍射峰。



整体图谱观察:

- 这张图谱最显著的特征是，它由一个非常宽的非晶鼓包和叠加在上面的一系列尖锐衍射峰组成。
- 宽鼓包的中心大约在 20-30 度之间，表明样品中含有大量的非晶态物质。
- 尖锐的衍射峰说明，样品中同样存在结晶度很好的晶体相。这是一种典型的晶态与非晶态共存的结构。

2. 问题提出与讨论

① XRD 的板未有什么要求, 若不符合要求 会有何后果.

粒度: 样品需要 被充分研磨, 通常要求粒度在 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之间. 颗粒太粗会使衍射强度不稳定, 择优取向严重; 太细则有可能导致峰宽化.

样品量: 需要足够的样品量以完全填满样品槽, 但也不要太多.

平整度: 将样品装入样品架后, 表面必须非常平整, 且与样品架边缘非常平齐. 可以用载玻片轻轻刮平, 但不要过度挤压, 否则引入择优取向.

择优取向: 对于片状、针状等易产生择优取向的样品, 制样时要特别小心, 尽量让晶粒随机分布. 可采用背压法填充样品.

② XRD 的 X 射线管老化的原因?

X 射线管的老化的核心原因只有一个, 即: 恢复和保护 X 射线管内的真空环境.

高能电子轰击靶材要求极高的真空环境, 而在使用过程中, 当 X 射线长时间不使用会发生真空自然衰减, 管内会存在一定的气体以及小分子. 此时, 直接上高电压, 高速电子会撞击这些气体分子, 电离为阳离子和电子, 发生“打火放电”损害仪器.

老化过程即利用低功率的电子束, 逐步地将管内气体泵出的过程.

指导教师签名:

日期:



实验报告

姓名:黄德勇 学号:222023319210132 专业班级:材料物理3班 成绩:

实验课程	材料学科基础实验 C		
实验名称	XRD 图谱的分析		
实验时间	2025 年 9 月 9 日	实验地点	25 教 108 实验室

一、实验预习

1. 实验目的

核心任务: 本实验旨在让学生掌握 X 射线衍射 (XRD) 技术的基本原理与核心概念, 学生通过亲手操作 X 射线衍射仪, 熟悉其仪器构造、关键部件功能或标准化的操作流程与样品制备方法, 为后续的物相分析奠定坚实的基础。

核心目的: 通过对未知样品的衍射图谱进行分析, 本实验旨在训练学生的核心数据处理与解读能力。

2. 实验原理

XRD 的传统分析依赖于 PDF (Powder Diffraction File) 卡片, 其利用 XRD 图谱中的“指纹”特征来进行物相鉴定。

CIF 则记录了晶体的三维结构信息, 利用开源 (O) 数据库检索 XRD 比对特征, 是未来 XRD 分析的方向之一。

3. 实验内容

学习XRD分析原理

进行XRD分析.

二、实验过程

1. 实验装置

晶体结构数据库: Materials Project

分析软件: Python 3.12

运行平台: Windows 11 with AMD CPU

2. 实验装置示意图



3. 实验步骤

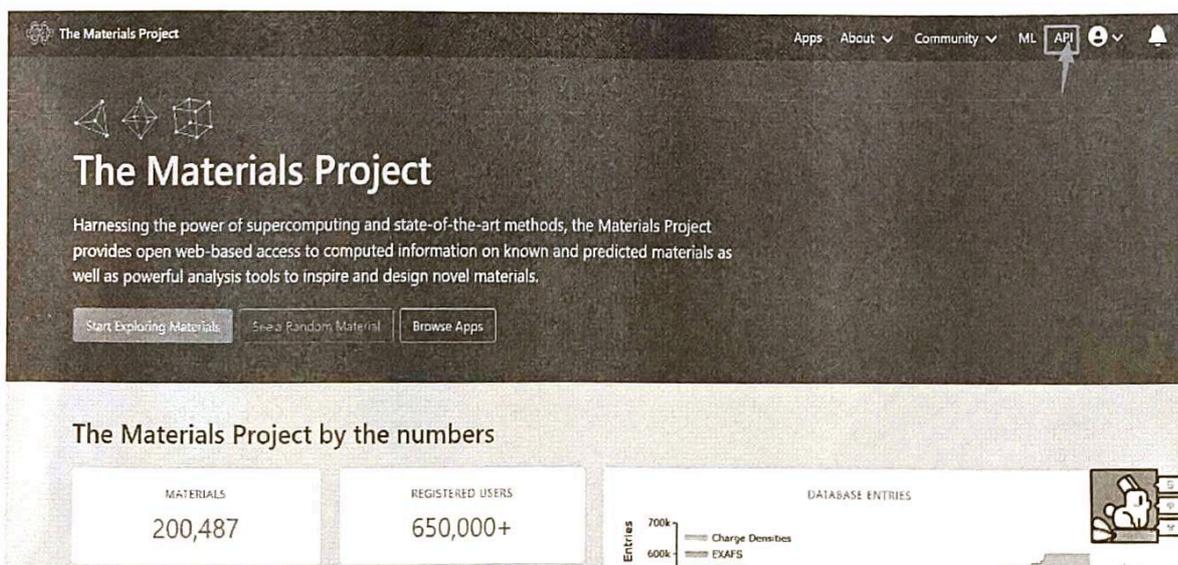
→ Python 实验环境搭建

为实现对 XRD 数据的自动化、智能化分析，首先进行了必要的环境配置与资源准备工作。通过 pip 包管理器安装了以下核心第三方库：

- (1) **pymatgen**：用于材料学计算和 XRD 图谱模拟。
- (2) **matplotlib**：用于数据可视化，绘制 XRD 图谱。
- (3) **numpy & scipy**：用于数值计算和自动寻峰。
- (4) **scikit-learn**：用于计算全谱图的余弦相似度。
- (5) **google-generativeai**：用于集成 Google Gemini 模型进行 AI 辅助分析。
- (6) **pandas**：用于结构化数据导出。

→ API 密钥获取：

登录 Materials Project (<https://materialsproject.org/>)，在个人账户页面获取用于程序化访问材料数据库的 API 密钥。



The screenshot shows the Materials Project website. At the top right, there is a navigation menu with 'API' highlighted. Below the main header, there is a section titled 'The Materials Project' with a description: 'Harnessing the power of supercomputing and state-of-the-art methods, the Materials Project provides open web-based access to computed information on known and predicted materials as well as powerful analysis tools to inspire and design novel materials.' Below this, there are three buttons: 'Start Exploring Materials', 'See a Random Material', and 'Browse Apps'. At the bottom, there is a section titled 'The Materials Project by the numbers' with three statistics: 'MATERIALS: 200,487', 'REGISTERED USERS: 650,000+', and 'DATABASE ENTRIES' with a bar chart showing 'Charge Densities' and 'EXAFS'.

登录 Google AI Studio (<https://aistudio.google.com/>)，创建并获取用于调用 Gemini Pro 模型的 API 密钥。

→ 编写多功能 XRD 分析程序

✦ 数据处理模块

.xrxml 文件本质上是一种 XML 格式的文本文件，存储了实验参数和数据。我们需要像阅读一份结构化文档一样，从中找到记录 2-Theta 角和衍射强度的特定“章节”我们使用 Python 内置的 `xml.etree.ElementTree` 库来解析 XML 结构。通过定义 XML 的命名空间 (namespace)，我们可以精确定位到 `<dataPoints>` 标签，然后分别提取 `<positions>` (角度范围) 和 `<intensities>` (强度序列) 的数据。

```

1.     # 关键代码片段：解析 XRDML
2.     import xml.etree.ElementTree as ET
3.     import numpy as np
4.
5.     tree = ET.parse(file_path)
6.     root = tree.getroot()
7.     # 自动获取命名空间，增强兼容性
8.     namespace = "{" + root.tag.split('{')[0].strip('{') + "}"
9.
10.    # 定位到强度数据
11.    intensities_text = root.find(f"://{namespace}intensities").text
12.    intensities = np.fromstring(intensities_text, sep=' ')
13.
14.    # 定位到角度数据
15.    start_pos = float(root.find(f"://{namespace}startPosition").text)
16.    end_pos = float(root.find(f"://{namespace}endPosition").text)
17.    angles = np.linspace(start_pos, end_pos, len(intensities))

```

✦ 自动寻峰

衍射峰是 XRD 图谱中最有用的信息。自动寻峰的本质是在强度数据序列中寻找局部最大值。为了避免噪音的干扰，我们引入两个关键约束：峰高 (height) 和峰间距 (distance)。一个数据点只有在强度高于指定阈值，并且与邻近更高峰的水平距离足够远时，才被识别为一个独立的峰。我们采用 `scipy` 科学计算库中的 `find_peaks` 函数，它高效地实现了上述原理。

```

1.     # 关键代码片段：自动寻峰
2.     from scipy.signal import find_peaks
3.
4.     # intensity_data: 归一化后的强度数组

```

```

5.     # min_height: 用户设定的最小峰高
6.     # min_distance: 用户设定的峰间距
7.     peak_indices, _ = find_peaks(intensity_data, height=min_height, distance=min_distance)
8.
9.     # experimental_peaks 存储了所有找到的峰的 2-Theta 角
10.    experimental_peaks = angle_data[peak_indices]

```

✦ 模拟计算与匹配模块

理论图谱模拟:

晶体的衍射行为遵循布拉格定律。只要知道晶体的空间群、晶格参数和原子占位（即晶体结构信息 CIF 文件），就可以通过该定律计算出在特定 X 射线波长（如 Cu $K\alpha$ ）下，所有可能衍射峰的 2-Theta 角和相对强度。

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

其中， n 是衍射级数， λ 是 X 射线波长， d_{hkl} 是 (hkl) 晶面间距， θ 是衍射角。

我们利用 pymatgen 库，这是一个强大的材料科学计算库。它封装了复杂的物理计算，我们只需调用 XRDCalculator 类，并为其提供从 Materials Project 获取的晶体结构对象，即可一键生成理论图谱。

```

1.     # 关键代码片段：模拟 XRD
2.     from pymatgen.ext.matproj import MPRester
3.     from pymatgen.analysis.diffraction.xrd import XRDCalculator
4.
5.     # 使用 API 密钥连接 Materials Project
6.     with MPRester(API_KEY) as mpr:
7.         structure = mpr.get_structure_by_material_id("mp-12345") # 获取晶体结构
8.
9.     # 创建一个 XRD 计算器
10.    calculator = XRDCalculator(wavelength='CuKa')
11.    # 计算理论图谱
12.    pattern = calculator.get_pattern(structure)
13.
14.    # theoretical_angles, theoretical_intensities 分别是理论峰位和强度
15.    theoretical_angles = pattern.x
16.    theoretical_intensities = pattern.y

```

量化匹配算法:

1. 峰位匹配 (Peak Matching) :

这是最直观的匹配方式。我们遍历每一个实验峰，检查在理论峰序列中，是否存在一个峰位落在其一个很小的“容差” (tolerance) 范围内。其实现的伪代码如下：

```

1.   matched_count = 0
2.   for exp_peak in experimental_peaks:
3.       if exists(theo_peak in theoretical_peaks) such that |exp_peak - theo_peak| <= tolerance:
4.           matched_count += 1
5.   score = matched_count / total_experimental_peaks

```

2. 全谱余弦相似度 (Cosine Similarity) :

峰位匹配忽略了峰形和背景信息。余弦相似度将整个衍射谱（实验谱和理论谱）视为高维空间中的两个向量，通过计算这两个向量之间夹角的余弦值来衡量它们的相似性。该值越接近 1，表示两个谱越相似。为使理论谱（尖峰）能与实验谱（宽化峰）比较，我们先对理论谱进行高斯展宽 (Gaussian broadening)，使其峰形更接近真实情况。

$$\text{Similarity} = \cos \phi = \frac{A \cdot B}{\|A\| \|B\|} = \frac{\sum_{i=1}^N A_i B_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^N A_i^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N B_i^2}}$$

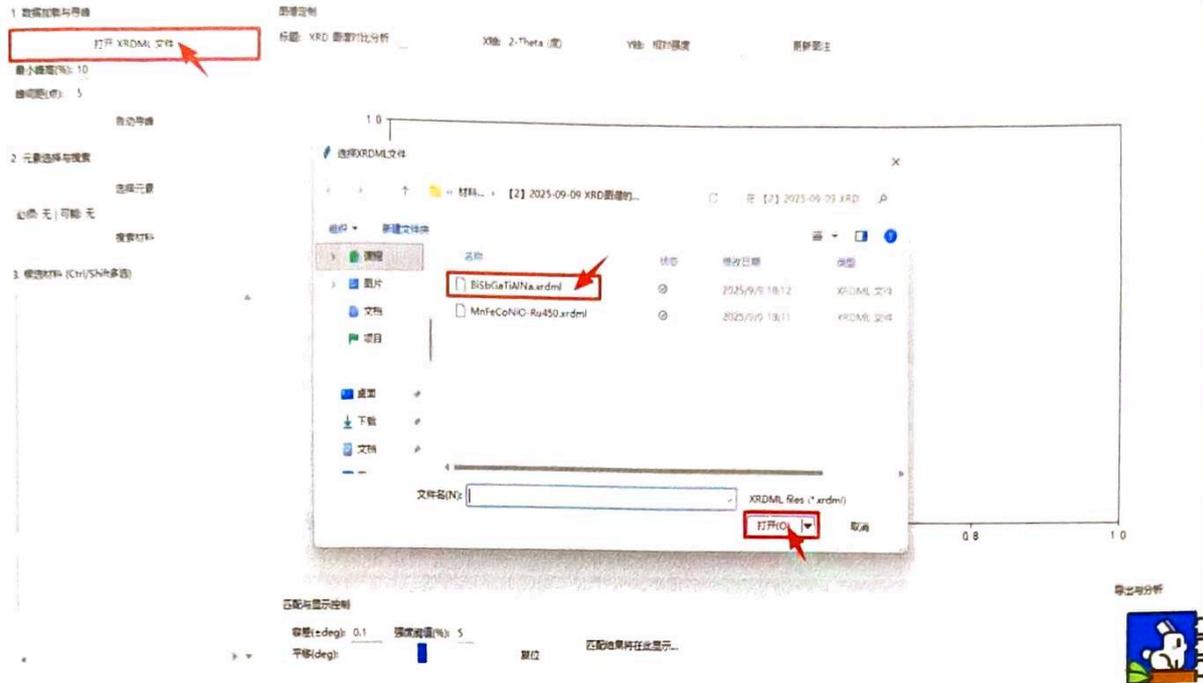
其中， A 是实验谱的强度向量， $\|B\|$ 是展宽后理论谱的强度向量。

```

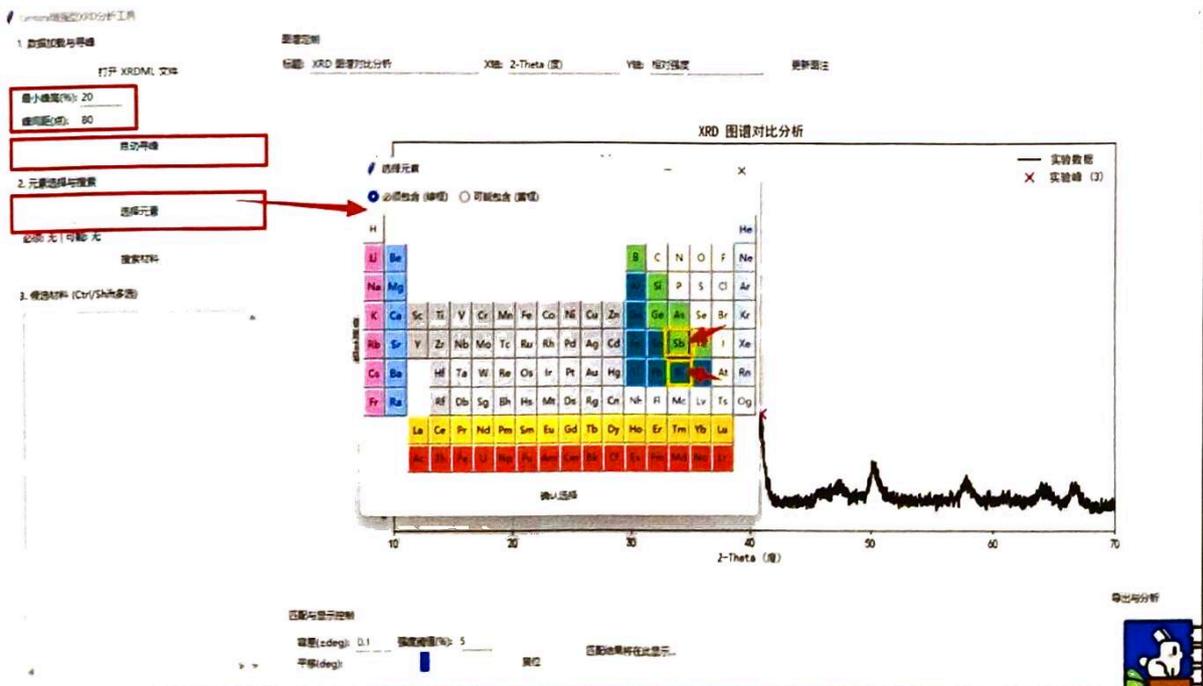
1.   # 关键代码片段：计算余弦相似度
2.   from scipy.ndimage import gaussian_filter1d
3.   from sklearn.metrics.pairwise import cosine_similarity
4.
5.   # theoretical_spectrum: 与实验谱等长的、展宽前的理论谱向量
6.   broadened_theoretical = gaussian_filter1d(theoretical_spectrum, sigma=3)
7.
8.   # 将一维数组转换为二维，以符合函数要求
9.   exp_vector = experimental_spectrum.reshape(1, -1)
10.  theo_vector = broadened_theoretical.reshape(1, -1)
11.
12.  # 计算相似度
13.  similarity_score = cosine_similarity(exp_vector, theo_vector)[0, 0]

```

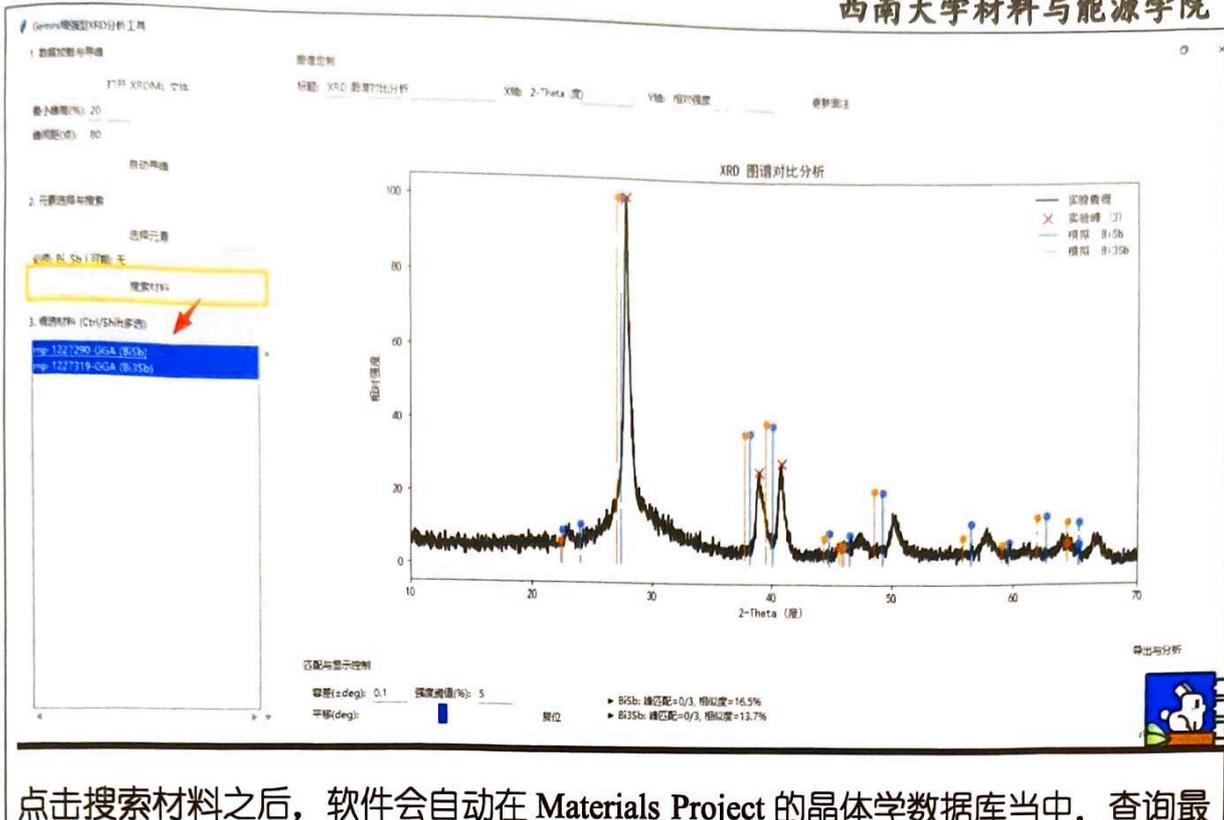
4. 实验现象记录和数据记录



根据步骤提示，打开原始的 XRD 数据。



根据样品的元素组成，选择样品中一定含有的元素组成成分。

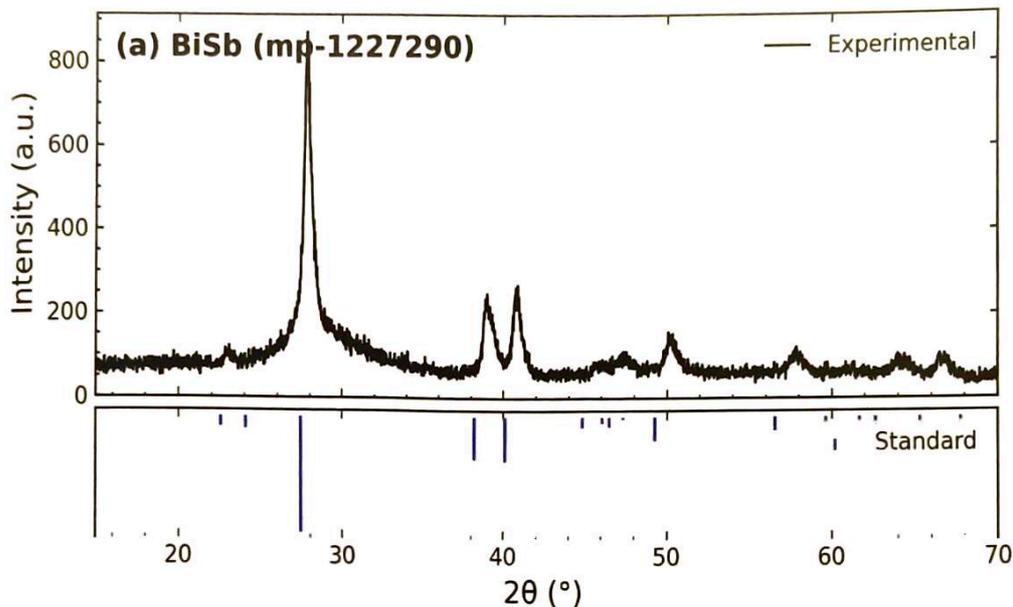


点击搜索材料之后，软件会自动在 Materials Project 的晶体学数据库当中，查询最有可能的晶体结构的数据，并且绘制到页面上，通过使用 Gemini 分析功能，利用人工智能对数据进行分析 and 图像绘制导出。

三、分析讨论

1. 实验结果与分析

对 BiSbGaTiAlNa 的 XRD 数据分析



(a) 与 BiSb (mp-1227290) 标准图谱的对比分析

→ 现象观察：

实验样品“BiSbGaTiAlNa Alloy”的 XRD 图谱（上方黑线）呈现出一系列尖锐且清晰的衍射峰，表明样品具有良好的结晶性。最强峰（主峰）出现在 $2\theta \approx 27.5^\circ$ 的位置，同时在 38.2° 、 40.1° 、 46.2° 、 49.2° 、 56.5° 和 62.6° 等位置也观察到了一系列次强峰和弱峰。

→ 对比与结论：

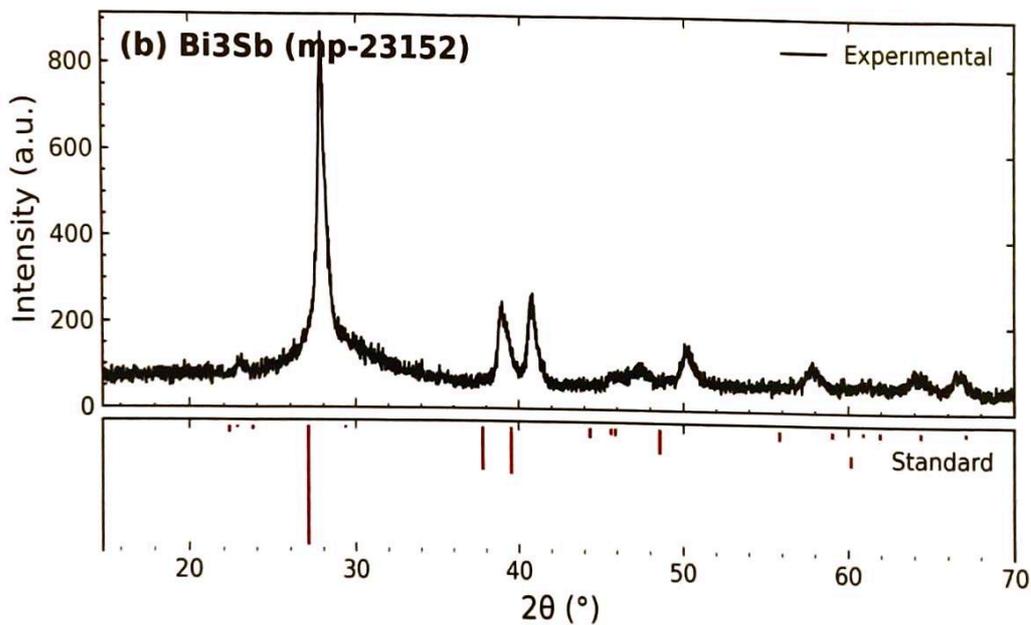
将实验图谱与下方来自 Materials Project 数据库的标准 BiSb 图谱（mp-1227290，下方蓝线）进行比对，可以发现：

(1) 峰位高度吻合：实验样品的所有主要衍射峰的 2θ 角位置，与 BiSb 标准卡片的峰位一一对应，且相对强度分布趋势也基本一致。

(2) 归属解析：根据布拉格定律，相同的衍射角 θ 意味着相同的晶面间距 d 。这种峰位的高度重合性是样品中存在该物相的直接证据。

→ 科学解释：

该对比结果有力地证明了 BiSbGaTiAlNa 合金 的主要晶体相是具有 BiSb (mp-1227290) 结构的相。在合金中，其他微量元素 (Ga, Ti, Al, Na) 可能以固溶体的形式替代性或间隙性地融入了 BiSb 的晶格中，这可能导致了实验峰位相比标准卡片有微小的偏移（晶格畸变）或峰形的宽化（晶粒尺寸减小或微观应变增加），但并未改变其基本的晶体结构。



(b) 与 Bi₃Sb (mp-23152) 标准图谱的对比分析

→ 现象观察：

将同一份实验数据与 Bi₃Sb (mp-23152) 的标准图谱（下方红线）进行对比。

可以观察到两者之间存在显著的差异：

(1) 峰位严重失配：Bi₃Sb 标准卡片的最强峰位于 $2\theta \approx 27.1^\circ$ ，这与实验样品的主峰 ($\sim 27.5^\circ$) 存在明显的角度偏差。

(2) 多余与缺失峰: Bi₃Sb 在约 37.8°、39.5° 和 48.6° 等位置有中等强度的特征峰,但在实验图谱的相应位置并未出现对应的衍射峰。反之,实验图谱中的多个峰在 Bi₃Sb 标准卡片中也找不到对应。

根据布拉格定律,衍射峰在 2θ 角上的显著差异直接反映了两者具有完全不同的晶面间距 d 值组合。这种失配表明, BiSbGaTiAlNa 合金的晶体结构与 Bi₃Sb 的结构完全不同。

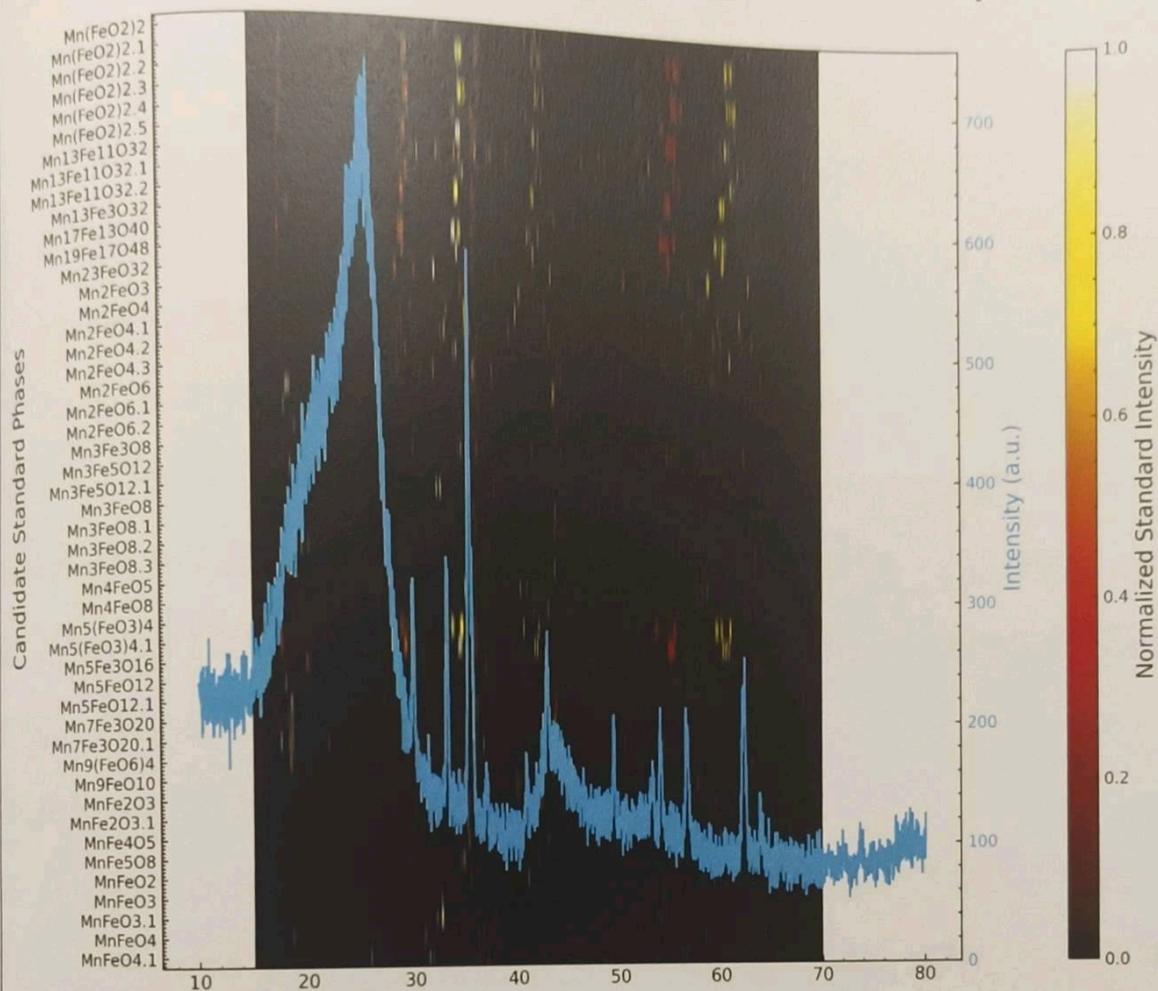
总体结论

通过对“BiSbGaTiAlNa Alloy”的 X 射线衍射图谱进行系统分析,并与标准数据库卡片进行比对,可以得出以下结论:

该合金样品的主要结晶相是 BiSb (mp-1227290)。而 Bi₃Sb (mp-23152) 物相可以被确定为不存在于样品中,或其含量远低于 XRD 技术的检测限。

对 MnFeCoNiO-Ru450 的 XRD 数据分析

XRD Phase Analysis of MnFeCoNiO Alloy



为了在众多可能性中快速锁定最匹配的晶体结构，我们采用了“指纹热图”的分析方法。这张图的解读方式如下：

- ➔ 背景热图：代表了数据库中所有候选标准物相的衍射图案。其中，纵轴是每一个候选物相的化学式，横轴是衍射角 (2θ)，而颜色越亮（从黑-红-黄到白）代表该位置的标准衍射峰强度越高。每一行亮黄色的垂直条纹，都构成了一种材料独一无二的“指纹”。
- ➔ 前景曲线：图中亮蓝色的曲线是实际测量的 MnFeCoNiO 样品的 XRD 数据。

仔细观察图谱，尽管许多候选物相（纵轴上的条目）的某些衍射峰可能与实验数据中的一两个峰重合，但绝大多数都存在明显的错位或缺失。然而，当我们将目光聚焦到 Mn_2FeO_4 （标记为 Mn_2FeO_4 ）这一行时，可以清晰地看到：

- (1) 其最主要的几个衍射峰（亮黄色条纹）与实验数据（蓝色曲线）中所有的主要衍射峰（ $\sim 30^\circ$, $\sim 35^\circ$, $\sim 43^\circ$, $\sim 57^\circ$, $\sim 62^\circ$ 等）位置高度吻合。
- (2) 峰的相对强度分布也基本一致，例如实验中最强的峰（ $\sim 35^\circ$ ）同样对应了 Mn_2FeO_4 标准谱图中的最强峰。

这种全局性的高度匹配是确定晶体结构的决定性证据。因此，我们可以满怀信心地得出结论，样品主要形成了 Mn_2FeO_4 （雅各布矿，Jacobsite）的尖晶石结构。

虽然晶体结构类型已经确定，但实验谱图与标准谱图之间存在一个显著区别：实验峰（蓝色曲线）比标准峰（背景条纹）要宽得多。这在科学上是非常重要的信息，它揭示了材料的两个关键特性：

→ 固溶体的形成：

在 MnFeCoNiO 合金中，多种化学性质和尺寸相近的过渡金属阳离子（ $\text{Mn}^{2+/3+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} ）会随机地占据尖晶石晶格中的阳离子位置。这种多种元素“共冶一炉”形成单一、均匀晶相的现象，即为“固溶体”。这种原子的无序排列会引入微观的晶格畸变（lattice strain），这是导致衍射峰宽化的一个重要原因。

→ 纳米晶尺寸效应：

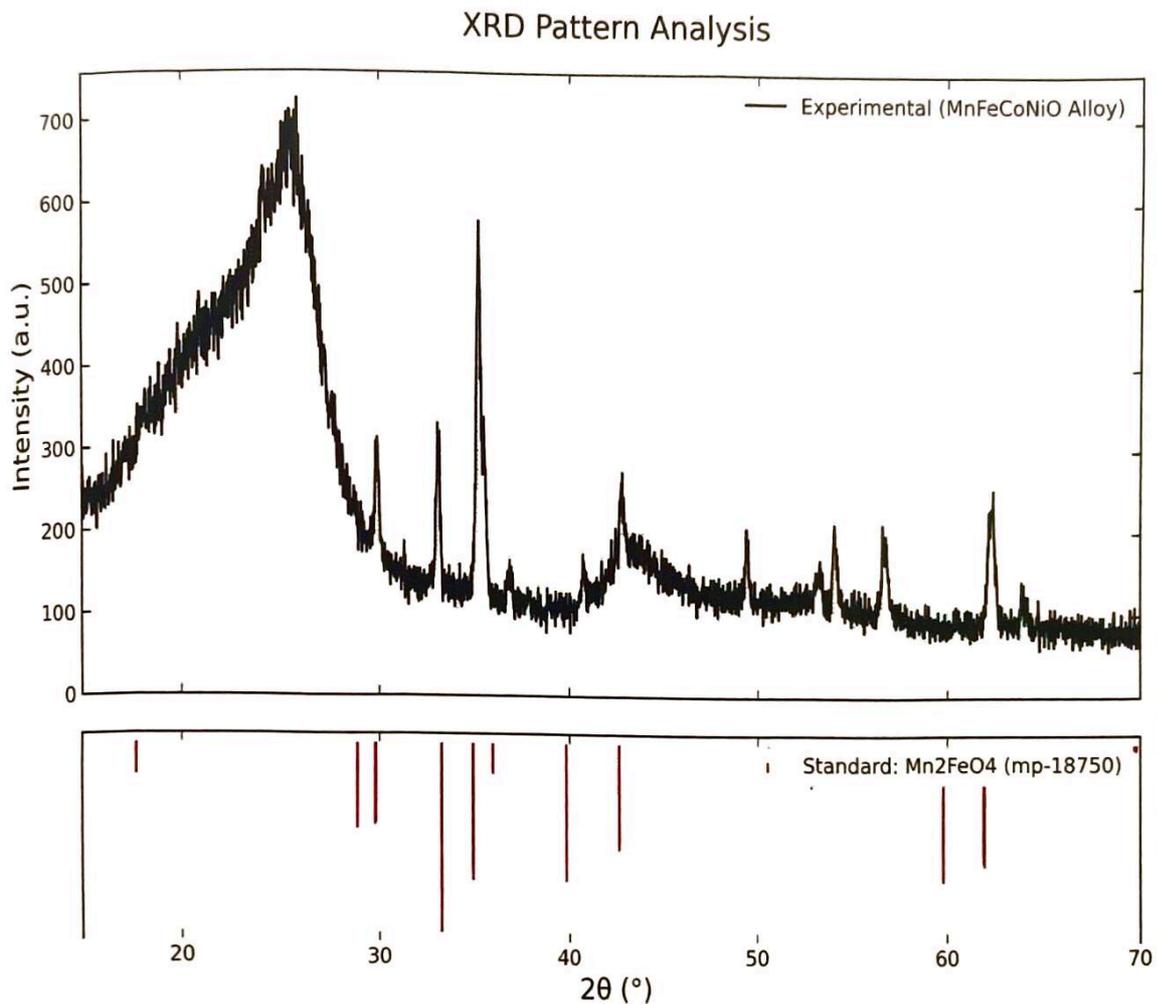
峰的宽度也与晶粒的尺寸直接相关，这由谢乐公式（Scherrer Equation）描述：

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

其中 τ 是晶粒尺寸， β 是峰的半高宽。实验峰显著的宽化表明，样品是由非常细小的纳米晶粒（nanocrystallites）组成的。这在通过溶胶-凝胶法、共沉淀法等湿化学方法制备高熵氧化物时是非常普遍的现象。

XRD分析结论

通过高效的 XRD 指纹热图分析，我们可以得出结论：您制备的 MnFeCoNiO 材料成功地形成了一个具有尖晶石结构的单相固溶体，其基本晶体框架与标准物相 Mn_2FeO_4 (mp-18750) 一致。谱图中宽化的衍射峰进一步揭示了该高熵合金呈现出纳米晶的微观结构特征，并伴随着由多元素共格混溶引起的晶格畸变。



为了进一步的进行分析，上图比较了 MnFeCoNiO 合金的实验 XRD 图谱与立方 Mn_2FeO_4 (Jacobsite, Materials Project ID: mp-18750) 的标准衍射图谱，后者具有尖晶石晶体结构。

→ 峰位位置与相鉴定

实验图谱显示多个宽但清晰的衍射峰，最显著的峰位于约 30.0° 、 35.3° 、 42.9° 、

56.7° 和 62.3° (2θ) 处。这些峰位与标准 Mn_2FeO_4 尖晶石结构的主要衍射峰 (分别对应(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面) 高度吻合。整个角度范围内的一致匹配强烈表明 MnFeCoNiO 合金已结晶为单相尖晶石结构。

→ 峰宽化与固溶体形成

实验图谱的显著特征是衍射峰相较于标准 Mn_2FeO_4 的锐利峰明显宽化。

科学解释：这种峰宽化是复杂多组分合金中两种主要微观结构效应的典型表现：

纳米晶特性：根据谢乐 (Scherrer) 方程，衍射峰的宽度与晶粒尺寸成反比。观察到的宽化峰表明合金由纳米级晶粒组成。

晶格应变：多种原子半径不同的元素 (Mn、Fe、Co、Ni) 共同进入尖晶石晶格，导致微观扭曲和应变，进一步贡献了峰宽化。Co 和 Ni 原子替代 Mn 和 Fe 占据阳离子位置，破坏了晶格的完美周期性，产生此效应。

最终结论

XRD 分析强烈表明 MnFeCoNiO 合金已成功形成单相、纳米晶固溶体，并保持尖晶石晶体结构。其基础框架与 Mn_2FeO_4 同构，Co 和 Ni 阳离子统计分布于晶格中。未出现额外衍射峰，说明无显著相分离或二次氧化物相生成，这是高熵氧化物的关键特征。观察到的峰宽化进一步证明了合金的纳米晶特性及多元素成分引起的晶格应变。

2. 问题提出与讨论

→ 上面是 PDF 标准卡片对比数据库，这与我们采用的 CIF 晶体学数据库有什么区别？

PDF (Powder Diffraction File) 标准片库与 CIF (Crystallographic Information File) 晶体学库在本质上代表了两种不同的数据库。PDF 库主要收录了数以百计材料的标准 X 射线衍射数据，主要作用是直接的物相检索和匹配。CIF 库则是材料的三维空间信息，可以反算出 XRD 数据用比较。

→ 通过两种高熵合金的 XRD 的数据分析，你认为相比于传统的 XRD 分析方法，基于广谱晶体学数据的人工智能自动化分析，有什么优势？

相比于传统的 PDF 卡片，基于晶体结构的方法，无需高昂的 PDF 库授权，并且可以通过高通量计算，在数秒内构建选中元素的结构-X 射线谱，快速完成匹配和结构反算推理。

结合 AI 的科学数据的学习，完成 HEAs 的广谱最相似结构确定，节约了大量人工的重复工作时间。

指导教师签名:

日期: