

3 X射线衍射仪的实验技术

X射线衍射仪是在五十年代开始出现的,经过不断改进,现已被普遍采用,成为结构分析的主要设备之一。

本节讨论X射线衍射仪的结构和工作原理以及实验参数的选择和通用测量方法。

2.2.1 X射线衍射仪的结构及工作原理

X射线衍射仪是由X射线发生器、测角台、记录系统组成的。现代衍射仪还配有功能各异的计算机操作系统及数据处理系统。现将各部分介绍如下。

1. X射线发生器:

它是由X射线管和一个高压发生器组成的。后者提供可分档调节的稳流稳压电源,电源方框图如图 2.2.1。其管流管压稳定度一般优于万分之五。稳定度低于千分之一的高压发生器不能保证光源的稳定性,大多数定量分析工作不宜采用。

X射线管是一只热阴极二极电子管。在高压发生器输出的高电压作用下,带有聚焦罩的热阴极发射的电子被加速到具有数十keV的能量。电子束打到阳极靶面上,激发出X射线。靶面被电子打击处称为焦斑。从能量来看,X射线的转换效率一般都在1%以下,其余能量转变

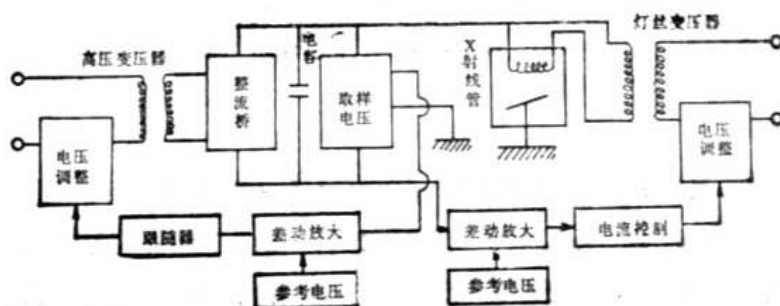


图 2.2.1 高压发生器电源方框图

成热能，使靶子温度上升。这种温升使得封闭式X射线管能承受的功率目前最高为3kW。利用这种X射线源，衍射实验所需时间一般为数十分钟。散射强度弱的实验则需数小时至数十小时。因此对这样的实验必须提高X射线源的亮度以缩短实验时间。

提高亮度主要靠增大功率或缩小焦斑。前者要解决散热问题，其有效解决办法是旋转X射线管靶子，使电子轰击处不断改变，热量有充裕时间传走。

国内不少实验室备有RU-200旋转靶X射线源。其特性如下：最高管电压60kV，最大管电流200mA，焦斑尺寸 $0.5 \times 10\text{mm}^2$ ，比负荷 $2.4\text{kW}/\text{mm}^2$ 。

2. 衍射仪测角台

测角台是经过精密加工和组装调整的机械测角装置。上面设有放置试样的试样台和固定探测器的探测臂。它的结构有水平式和垂直式两种，以水平式较多。图2.2.2为水平式测角台示意图。

图中圆周上的F为X射线管焦斑，通常为线焦斑，其长轴方向垂直于图面。DS为发散光阑，用以限制入射X射线在水平方向的发散度。S为置于试样台上的平板粉末试样。RS为接收狭缝。SS为防散射狭缝，用以防止杂散辐射进入探测器。C为探测器。S₁和S₂为梭拉狭缝，是由一组相互平行的金属薄片组成的，用以限制入射线束和衍射线束在垂直方向的发散度。SS、S₂、RS和C均固定在探测器臂上。试样表面与探测器臂在测量过程中要绕通过试样表面的轴O（测角台中心轴）转动。试样转动 θ ，探测臂绕同一轴转动 2θ 。接收狭缝RS与X射线源两者到转轴O的距离相等。这距离称为测角台半径，通常为165~185mm。F处发射的线束经试样反射后会聚于RS处，F、O、RS决定的圆为聚焦圆。因聚焦半径在探测器转动中不断改变，而样品表面不可能做成连续变化的曲面，所以一般将试样做成平板，只求近似地满足聚焦条件。

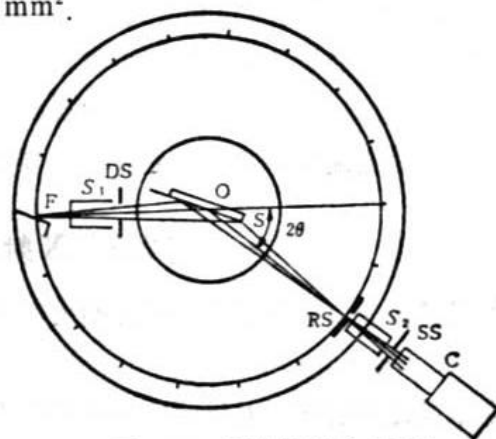


图 2.2.2 衍射仪测角台示意图

因聚焦半径在探测器转动中不断改变，而样品表面不可能做成连续变化的曲面，所以一般将试样做成平板，只求近似地满足聚焦条件。

X射线管焦斑的几何位置在调换X射线管时可能有前后左右的偏离，使得焦斑中心线与DS中心线和转轴O不共面，进而X射线主光路不通过 θ 和 2θ 轴心，造成零点偏离并使衍射角和强度测量不准确、角分辨变坏。因此必须对测角台光路进行精细调整，包括：①调整X射线管套和测

角台底座旋钮,使焦斑中心、测角台各狭缝中心和样品表面中心在同一水平线上;②利用仪器所带的光路调整附件调整零点,使焦斑中心轴线O、各狭缝中心轴线与样品面共面;③调整角度游标或其它显示装置使刻度或显示值与实际值相符。

不同型号的仪器的调整装置略有不同,实验者需根据各仪器说明书进行调整。

3. 探测及记录系统

衍射仪通常采用正比计数管或闪烁计数管作探测器。当衍射束中一个X射线光子被探测器吸收后,就在其中形成一个电脉冲,经前置放大器及线性放大器放大后,由脉冲高度分析器甄别,然后输入定标器加以记录,或直接输入计数率计,由记录仪录下X射线的强度-角度曲线。下面就探测及记录系统的几个主要部分做一个简要说明。

探测X射线所用的探测器常用正比计数器、闪烁计数器、固体探测器等;过去常用的盖革计数器,现已被淘汰。固体探测器因价格高、维护困难,目前还未普遍采用。现将正比计数器和闪烁计数器分别作一简述:

(1) 正比计数器的结构及工作原理

图2.2.3为正比管结构示意图。它由中心线极(阳极)与金属管壳(阴极)组成。管壳上有X射线入射窗口,窗口材料用铍片作成,里面充氩气或氙气以及少量甲烷等作为工作气体。计数管工作时,两电极之间加一千伏左右的直流稳定高压。当X射线光子进入计数器时,将工作气体

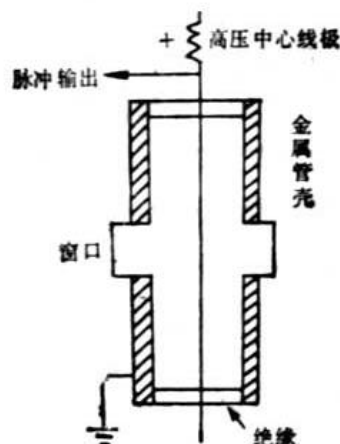


图 2.2.3 正比计数管结构示意图

电离产生 $P_0 \left(= \frac{E_x}{e_i} \right)$ 对初生电子-离子对, E_x 为X射线光子能量, e_i 为产生一个电子-离子对的平均能量。电子和离子在两极间电压的作用下加速,使更多的气体原子电离,这样逐级电离下去,形成一次雪崩放电。设此时到达阳极的电子总数为 N , 则有 $N = GP_0 = G \frac{E_x}{e_i}$, G 称为气体放大因数。对于给定的计数器,在同一工作电压下, G 和 e_i 基本上为常数,故 $N \propto E_x$, 即输出的脉冲幅度近似正比于X射线光子能量。

(2) 闪烁计数器的结构及工作原理

闪烁计数器主要由铊激活的碘化钠晶体和光电倍增管组成。当X射线光子被 NaI(Tl) 晶体吸收时产生光电子、俄歇电子及碘的标识辐射等,它们都能将铊激发,在铊回到基态时,发射出可见光子群。这些光子投射到光电倍增管的光阴极上时,产生 N 个光电子,经过多次放大后,倍增电极产生一个输出脉冲,幅度为 P 。由于 N 近似正比于X射线光子能量,故脉冲幅值 P 与X射线光子能量近似成正比。

(3) 计数损失及其校正

无论是闪烁计数器还是正比计数器都不可能有过高的计数率,否则将产生漏计。对于正比

计数管,吸收一个X光子形成一次雪崩放电,并输出一个相应的脉冲,但因正离子质量大,速度不及电子快,于是正离子在阴极壳附近形成正离子套,降低了计数管内的电场梯度。当电压值降低到产生电离的阈值以下时,若有另一X光子进入,就不会产生相应电脉冲,因而发生漏计。只有当正离子套消失,才能恢复计数。对于闪烁计数器,因光阴极发射光电子后,产生具有一定寿命的正离子,形成正电场,将影响光电子逸出,此时若有另一X光子射入,将不会产生相应的脉冲,只有在正离子消失后,才能恢复计数。

正比计数器的计数率超过 10^5s^{-1} 或闪烁计数器的计数率超过 $2 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ 时,要用公式 $N_k = \frac{N_m}{1 - \tau N_m}$ 进行计数损失校正,式中 N_k 为进入计数管的X光子数, N_m 为被记录的光子数, τ 为计数管的分辨时间(或死时间)。为避免繁琐的修正,通常调整光源,使其计数率不超过上述数值。

(4) 脉冲高度分析器

由前面讨论已知,探测器输出脉冲高度近似正比于X光子能量。衍射束含有来自连续谱的高次谐波、X射线荧光以及其他杂散散射,这些有害辐射都可利用脉冲高度分析器进行甄别并加以剔除,以达到改善峰背比和提高测量准确度的目的。

脉冲高度分析器由上下甄别器和反符合电路组成。其原理如图 2.2.4 所示。图中 V_1 、 V_2 和 V_3 的矩形脉冲同时触发甄别器 1 和 2, 每个甄别器均设有一个预选电压旋钮。设甄别器 1 的预选电压为 V_{D1} , 那么凡是幅值超过 V_{D1} 的脉冲(如图中的 V_2 、 V_3)均可触发甄别器 1, 于是输出两个和 V_2 、 V_3 相应的脉冲;若选取甄别器 2 的预选电压为 V_{D2} , 它能让 V_3 通过, 则甄别器 2 输出一个与 V_3 相应的脉冲。反符合电路接收由甄别器 1 和 2 来的脉冲, 凡是共有的脉冲不能输到下一级, 结果只有 V_2 输出到下一单元, 因此 V_2 的幅值一般介于 V_{D1} 和 V_{D2} 之间。通常把 V_{D1} 叫做基线电压, $\Delta V_D = V_{D2} - V_{D1}$ 叫窗宽电压。图中的 V_1 幅值因低于基线电压 V_{D1} 而不能触发甄别器 1 并被消除, V_3 因同时触发甄别器 1 和 2, 在反符合电路中被消除。因此利用脉冲高度分析器可以从复杂的谱中选取一定范围的脉冲加以记录。

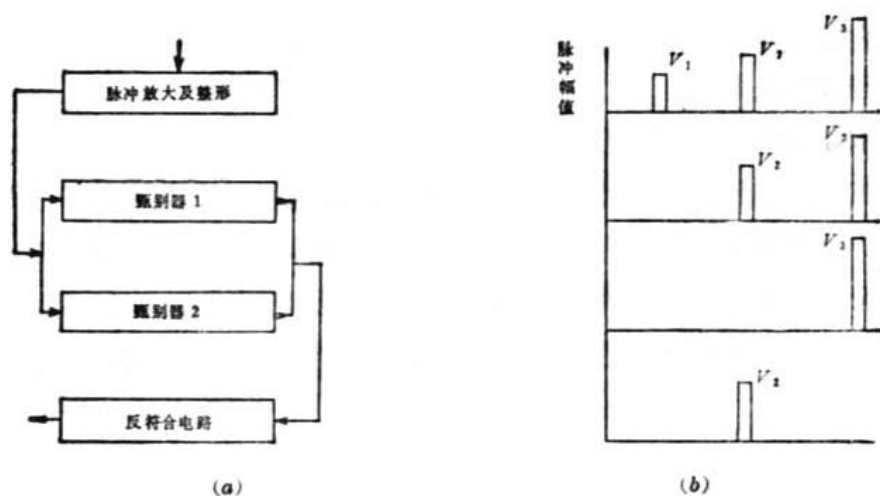


图 2.2.4 脉冲高度分析器及选择原理

(5) 定标器和计数率计

定标器通常用在阶梯扫描测量中。从脉冲高度分析器来的脉冲输入定标器，记录一段时间间隔内的脉冲数，用数码管显示出来，同时也输入打印机打印出来。定标器工作方式有两种，一是定时计数，另一是定数计时，前者是测量预选时间内的累积光子数，后者是测量到达预选光子数所花时间，都可表示入射X射线强度(单位时间内的光子数)的大小。

计数率计是一种能够连续测量强度的装置，它把一定时间间隔内的脉冲数累积起来对时间求平均，并以电流或电压的形式从表头上读出。同时将电流或电压信号输入平衡记录仪并绘成曲线，曲线的面积表示X射线的强度，曲线上的另一坐标代表衍射角 2θ 。

2.2.2 衍射仪主要实验参数的选择

正确的实验应尽可能得到正确的强度与衍射角、好的角分辨、准确的峰形和好的峰背比。要同时达到上述要求在一般衍射仪上是有一定困难的，为此只能依实验课题的具体要求对实验参数作适当选择。现将影响测量结果的几个主要实验参数作一简要介绍。

1. X射线取用角 α

X射线管焦斑一般为长条形。通常的X射线管焦斑为 $1 \times 10 \text{ mm}$ ，长轴方向平行于测角台转轴。以焦斑所在平面为一个面，焦斑长轴与测角台转轴确定的平面为另一个面，两面的交角称为取用角 α ，如图2.2.5中的 $\angle OO'O''$ 。若焦斑宽为 W' ，则在点O处看焦斑，其表观宽度为 $W' \sin \alpha$ 。取用角 α 越小，角分辨越好，但强度则大大降低；过大地取用角 α ，强度增加并不很大，但角分辨明显变坏。根据实验课题的要求不同，通常 α 取 $3^\circ \sim 6^\circ$ 。

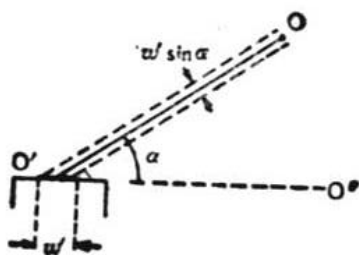


图 2.2.5 取用角 α 的定义

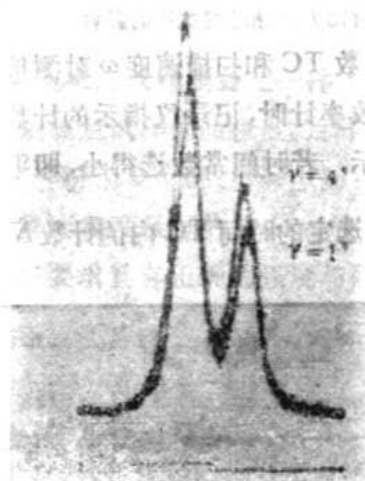


图 2.2.6 水平发散角 γ 的影响

2. 水平发散角 γ

试样架在水平方向宽度通常为 20 mm ，过大的发散狭缝将使入射X射线打在试样之外，因此必须近似地满足 $A = R\gamma / \sin \theta$ 的关系，其中 R 为测角台半径， A 为被照射试样宽度， γ 为水平发散角， 2θ 为衍射角。由上式可知，为避免X射线照射到试样之外，在 θ 角很小时，必须选用较小的 γ 角。为了提高大角衍射强度，在 θ 角大时，选用较大的 γ 角。

由于衍射仪采用的是平板试样,并不满足聚焦条件, γ 角愈大,偏离聚焦条件愈严重,使峰形宽化,且衍射峰形向低角方向移动(参看图 2.2.6)。当要求提高角分辨率、准确测量峰位置时,应选用较小的 γ 角,此时的强度则必然降低。

防散射狭缝 SS 与发散狭缝 DS 要配对使用,二者的角宽度应当相同。

3. 接收狭缝 RS 对测量结果的影响

宽的接收狭缝通过的X射线多,但引起峰对称宽化,部分靠近的衍射峰甚至发生重叠,分辨率变坏,峰背比降低,对测量衍射线的位置和强度不利。图 2.2.7 表示 RS 的宽度对衍射峰值强度 I_P 、背底强度 I_B 、峰背比 I_P/I_B 和峰半高宽 W 的影响。实验测定曲线见图 2.2.8。

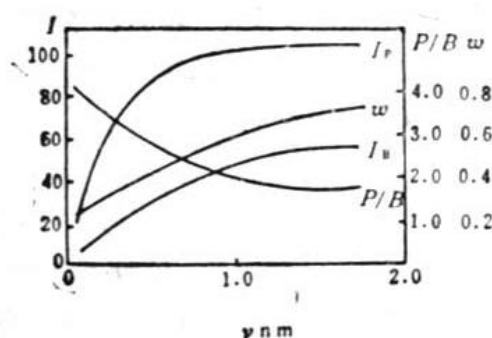


图 2.2.7 接收狭缝宽度 γ 对峰值强度 I_P 、背底 I_B 、峰背比 P/B 和半峰宽 W 的影响

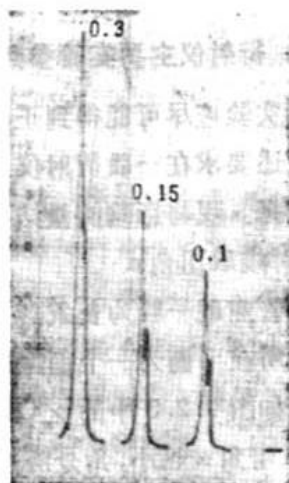
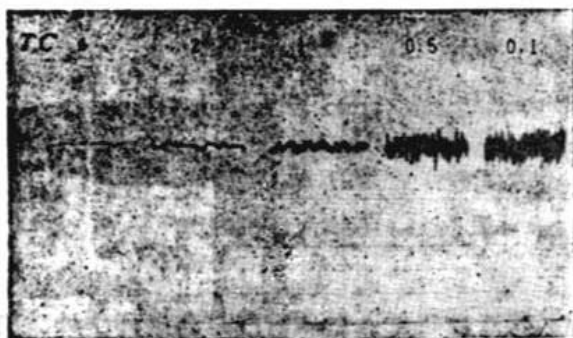


图 2.2.8 接收狭缝对峰形的影响

4. 时间常数 TC 和扫描速度 ω 对测量结果的影响

在使用计数率计时,记录仪指示的计数率是在一定时间间隔内的平均强度,时间间隔通常用时间常数来表示。若时间常数选得小,即平均的时间间隔取得小,便能够准确反映强度的变化,但另一方面,在选定的时间 TC 内的计数 N , 有相对标准误差 $e = \frac{\sqrt{N}}{N}$ 。若计数率相同,小的时



(a)



(b)

图 2.2.9 时间常数的影响:

(a) 时间常数 TC 对衍射背底的影响

(b) 时间常数 TC 对衍射峰形的影响

间常数 TC 将引起大的相对误差 ϵ , 记录曲线上的抖动起伏变化大, 造成识别弱峰的困难, 如图 2.2.9 所示。若 TC 选得太大, 则平均的时间间隔长, 对测量强度的变化反映不灵敏, 记录下的强度变化明显落后于实际强度的变化 (滞后效应), 这时将出现图 2.2.9(b) 所示的峰高下降、峰形不对称宽化和峰位置向扫描方向移动等现象。2 θ 扫描速度 ω 对峰形的影响示于图 2.2.10。由图可见, ω 和 TC 对峰形及测量结果的影响是相同的。因此, 常用二者的乘积来估计这种影响: 当 $\omega \cdot TC$ 增加时, 会使峰高降低、半峰宽增加、峰位置向扫描方向移动, 但累积强度基本上不受 $\omega \cdot TC$ 的影响。



图 2.2.10 扫描速度 ω 对衍射峰形的影响

合适的 $\omega \cdot TC$ 通常还与接收狭缝宽度 ν 结合起来考虑: 在一般的实验中, 选取 $\omega \cdot TC$ 的一般原则是使之稍小于接收狭缝转过自己的宽度所需要的时间 ΔT 的一半, 因 $\Delta T = \frac{\nu}{\omega}$, 所以 TC 要稍小于 $\frac{30\nu}{\omega}$ 秒, 这里 ω 以 $^\circ/\text{min}$ 表示。

2.2.3 衍射仪用的试样制备与常用测量方法

1. 试样制备

试样形状可以为板状、条带状, 但最好是制成粉末压块。试样制备是一件十分细致的工作, 根据分析目的不同, 制样时要特别注意以下情况: 如果是测定试样的晶粒度、点阵畸变等, 在制样中要保证不改变原来的物理状态; 如果是作相分析, 试样粉末要全部过筛, 以防止物相含量比例的改变。制样中不允许化学成分改变, 如氧化、烧损等。粉末粒度最好约为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$, 即过 250 目至 340 目的筛子。要求具有好的角分辨时试样要薄些; 要求具有正确的强度与衍射角关系时试样要厚些。试样 $\frac{3.2}{\mu} \cdot \frac{\rho}{\rho'} \sin\theta$ 时即可视为无穷厚, 其中 μ 为线吸收系数, ρ, ρ' 分别为整块材料和粉末试样密度。为避免粘结剂对强度的影响, 应尽量不使用粘结剂。粉末可直接压入试样架。压时试样表面放细砂纸, 压好后砂纸取去。如果仍有择优取向现象, 可用旋转试样附件, 将试样围绕试样平面的法线旋转; 也可以通过多次制样和测量, 取其平均。

2. 常用测量方法

衍射仪的用途极广, 用法也很多, 这里介绍两种常用测量方法。

(1) 连续扫描法

在进行定性相分析一类的工作时常用此法, 即用计数率计及记录仪, 连续记录试样全部或一段衍射图。实验方法是: 在预先选定的 2θ 范围内使试样和计数器臂以 1:2 关系转动, 比如使 2θ

由 $100^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 到 $20^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 作自动扫描,同时使记录仪作自动记录,得到衍射强度(计数率)- 2θ 角度曲线。作定性相分析时,对强度和角度的准确度要求不太高,可采用大一些的 DS、RS 和小些的 TC $\cdot\omega$ 以节省实验时间。

(2) 阶梯扫描法

当需要准确测定累积强度、衍射峰的轮廓及其位置时,可以用阶梯扫描法,其步骤是:使用定标器在某一角度 $2\theta_1$ 处测量并记录一段时间内的总脉冲数,然后将探测器移到下一个 $2\theta_2$ 位置作同样的测量和记录,……,如此重复下去。 $2\theta_2 - 2\theta_1$ 称为步宽,现代衍射仪一般设有各种步宽可供实验者选用。在使用阶梯扫描法时,可根据需要采用定时计数法或定数计时法。定时计数法测量是在预置时间 T 内进行的;时间到了,记录系统自动停止计数并输出打印,得到的为累积计数 N 。定数计时法是在预置的计数 N 达到后输出计数时间 T 。无论是定数计时还是定时计数,均可得到强度($=\frac{N}{T}$)。采用定数计时法的优点是:有相同的 N ,其测量相对标准误差 $e = \frac{\sqrt{N}}{N}$ 是一致的;采用定时计数法则不能满足这一要求。定数计时法在计数率 $\frac{N}{T}$ 很小时 T 很大,所以很费时间,这是它的缺点。

图 2.2.11 是使用阶梯扫描法测得的石英的衍射强度-衍射角曲线。各 2θ 、 N 、 T 均从打印数字中读出。阶梯扫描法测量结果准确。现代衍射仪的阶梯扫描全是自动进行的。当实验参数、实验条件选定后,测量时不再需要实验者干预。

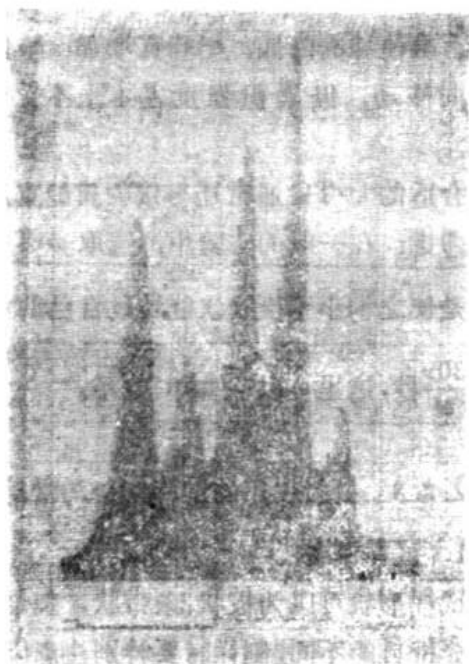


图 2.2.11 阶梯扫描法测定的 α 石英部分衍射图。定时 10 s,步长 0.1°

§2.3 物相分析

物相分析的任务是鉴别待测试样由哪些物相组成、各组成相的含量是多少。前者为定性相分析,后者为定量相分析。下面对它们分别加以介绍。

2.3.1 定性相分析原理及方法

每一种结晶物质均有其特定的结构参数,包括点阵类型、晶胞大小、晶胞中原子的种类及其数目与位置等。这些参数在 X 射线衍射图上均有所反映。单相物质的多晶衍射线的位置和强度是该物相的特有标志。尽管物质的种类很多,但很少能找到衍射图完全相同的两种物相。

由多相物质组成的试样,所得衍射图是所含单相物质衍射图的简单叠加。根据这一原理,可

以从一多相物质粉末衍射图中将各物相鉴别出来。在鉴定物相时，由未知物相的衍射图测算出各衍射线的面间距 d 值和相应的相对强度值，把这些实测数据与已知物相的相应数据进行比较，如果两者均相同，则待鉴定的物相就是该已知物相。

大约有 5 万多种晶体的衍射数据已被测定，并由“粉末衍射标准联合委员会”（简称 JCPDS）这个国际组织收集、校订并编辑成卡片集，简称粉末衍射卡片集（PDF 卡），以前称 ASTM 卡。为了在鉴定物相时快速检索出衍射卡片，又为衍射卡片建立了索引。

1. PDF 卡片的内容

5-0628 MINOR CORRECTION 10

d	2.82 1a 1	1.99 1b	1.63 1c	3.258 1d	NaCl 7	★ 8				
I/I_1	100 2a 2	55 2b	15 2c	13 2d	SODIUM CHLORIDE (HALITE)					
<i>Rad.</i> CuK_{α} λ 1.5405 <i>Filter</i> Ni <i>Dia.</i> cut off <i>coll.</i> <i>I/I₁</i> G. C. DIFFRACTOMETER <i>d</i> corr. abs? <i>Ref.</i> SWANSON AND FUYAT. <i>NBS CIRCULAR</i> 539, VOL. II-41 (1953)					3					
<i>Sys.</i> CUBIC <i>S. C.</i> $O_h^5 - Fm3m$ a_0 5.6402 b_0 c_0 <i>A</i> <i>C</i> α β γ <i>ZA</i> <i>Ref.</i> IBID.					4					
$\epsilon\alpha$ $n\omega\beta$ 1.542 $\epsilon\gamma$ <i>Sign</i> r <i>2V</i> D_2 2.164 $m\rho$ <i>Color</i> Colorless <i>Ref.</i> IBID.					5					
AN ACS REAGENT GRADE SAMPLE RECRY- ST ALLIZED TWICE FROM HYDROCHL- ORIC ACID. X-RAY PATTERN AT 26°C. REPLACES 1-0993, 1-0994, 2-0818					6					
					$d\text{\AA}$	I/I_1	hkl	$d\text{\AA}$	I/I_1	hkl
					3.258	13	111	9		
					2.821	100	200			
					1.994	55	220			
					1.701	2	311			
					1.628	15	222			
					1.410	6	400			
					1.294	1	331			
					1.261	11	420			
					1.1515	7	422			
					1.0855	1	511			
					0.9969	2	440			
					0.9533	1	531			
					0.9401	3	600			
					0.8917	4	620			
					0.8601	1	533			
					0.8303	3	622			
					0.8141	2	444			

图 2.3.1 粉末衍射卡

为了更好的利用粉末衍射卡，我们对它的内容作一扼要介绍。

图 2.3.1 是这种卡片中的一张。为叙述方便，我们将卡片分成 10 个栏目，并用 1.，2.，……10. 标明。

1a、1b、1c 栏载 $20^\circ < 90^\circ$ 的三根最强衍射线的面间距 d 值，1d 栏载试样的最大面间距值。

2a、2b、2c、2d 栏载上述四根线条的相对强度，以最强线为 100。

[3] 栏载收集卡片数据的实验方法和条件, 其中

Rad——所用辐射(如 $\text{CuK}\alpha$ 、 $\text{MoK}\alpha$ 等);

λ ——所用辐射波长;

Filter——滤光片物质, 说明中用 mono 时表示用单色器;

Dia——圆筒相机内径, 如用 Guinier 则表示用纪尼叶相机;

Cut off——表示用仪器能测出的最大面间距值;

I/I_1 ——测量相对强度的方法, 如 Diffractometer 表示衍射仪法, Microphotometer 表示测微光度计法, Visual 表示目测法。

[4] 栏载试样的晶体学数据, 如所属晶系、空间群、点阵参数、晶胞内化学式单位及其数目等。

[5] 栏载试样物理学性质, 如折射率、密度、熔点和颜色等。

[6] 栏载试样的其它资料, 如化学成份、热处理制度等。

[7] 栏载试样的化学式及名称, 化学式之后常有数字和大写字母。在这种情况下, 化学式在括号内, 后面的数字表示晶胞内的原子总数, 大写字母表示该物质的所属晶体点阵, 14 种晶体点阵分别用 14 个字母代表。如符号 $(\text{Cr}_{23}\text{C}_6)116\text{F}$ 代表铬的碳化物, 这种碳化物每个晶胞内共有铬和碳原子 116 个, 即晶胞内有 $116/(23+6)=4$ 个化学式单位(分子), 符号 F 表示 Cr_{23}C_6 为面心立方点阵。

[8] 栏的下一行载矿物学名称或俗名。[8] 栏右上角可能有符号, 它们的含义分别为: ★表示数据可靠性高; i 表示数据比无符号卡片的数据质量要高, 但不及有星号的; ○表示数据可靠性差; C 表示数据由计算得到

[9] 栏载各衍射线条的面间距 d 值、相对强度 I/I_1 值和衍射指数 hkl 值。

[10] 栏载卡片号码。卡片分装在盒子内。卡片号码由两组数据组成。第一组数值表示该卡片所存放盒子的号码, 第二组数值是该盒内卡片的顺序号码, 如 11-211 表示第 11 盒内的第 211 张卡片。

2. 索引

在鉴定物相时, 为了迅速从 5 万多张卡片中检索出所需的待分析物相的卡片, 可使用卡片索引。索引有三种, 即字母索引、哈那瓦特数字索引和芬克索引。现对前两种分别作一介绍。

(1) 字母索引

字母索引是将粉末衍射卡片中物质的英文名称按字母顺序编排而成的。其栏目如下: 名称、化学式、最强线的 d 和 I/I_1 以及卡片号码。强度值置于 d 值右下角, 最强线为 10, 用 $\times$ 表示。

为了查找方便, 一种物质在字母索引中可能不止出现一次, 此时物质英文名称的几个关键词轮换出现在第一位置。

研究者如果知道试样的名称, 或者初步估计试样可能是某种物质, 就可用字母索引查找出卡

片,并与实验测定的数据进行比较以鉴定物相。

(2) 哈那瓦特(Hanawalt)数字索引

数字索引是按粉末相中 $2\theta < 90^\circ$ 的三条最强衍射线的 d 值编排成的,用以根据衍射图检索卡片,其格式如下:

$2\theta < 90^\circ$ 的三根 最强线	其余五根 次强线	试样化学 式	试样卡 片号码
2.04 _x 2.12 _o 1.81 _o	1.74 _o 1.21 _o 1.18 _o 1.16 _o 2.30 ₄	(Cr, Fe) ₇ C ₃	5-720

此索引采用哈那瓦特组合法,即将面间距 d_1 处于某一范围内的最强线归入一组,例如 d_1 值在 2.14~2.10 之间为一组, 2.09~2.05 为一组等。全索引共分 51 组,按面间距从大到小顺序排列,组的面间距范围在每页的顶部标出。每一组内则按第二根强线的面间距 d_2 减小的顺序排列,而 d_2 值相同的几列又按 d_1 值递减的顺序排列。考虑到强度还可能受其它因素的影响,在编排时索引使三根最强线的每一条均在条目中的第一条线位置出现,故每种物相在索引中的不同部位通常出现三次。

3. 定性物相分析过程

前面已经指出,物相定性分析就是将待测物相的衍射数据与粉末衍射卡上的数据相对照,为此要用德拜照相法或衍射仪法测算出试样的 d 值和 I/I_1 值。物相鉴定可按如下步骤进行:

- ① 选取 $2\theta < 90^\circ$ 的三根最强线和五根次强线,并按强度递减次序列成表;
- ② 按最强线 d_1 值找到索引中对应的组;
- ③ 按次强线面间距 d_2 值找到与此数值接近的几列;
- ④ 检查这几列数据中的第三个 d 值是否与待测试样的数据相符合,如果某一系列或几列与其符合,再查第四、第五个等等,一直到 8 条线的数据符合;
- ⑤ 取出卡片与待测试样数据对照,如果完全符合,鉴定即告完成。

试样为多相物质时,则可检出某一相的线条加以扣除,再整理余下的线条,重新计算相对强度。再重复①~⑤检索步骤,直至所有衍射线条都有归属。

由于存在实验误差,允许 d 及 I/I_1 与卡片数据稍有偏差;特别是强度受实验条件影响较大时,偏差可以大一些。

多相物质往往出现线条重叠。若将重叠作为最强线,将找不到与之符合的卡片,必须重新假设和检索。在复杂的相分析时,须经多次反复假设和检索才能成功。

2.3.2 定量相分析

在定性相分析完成后才可进行定量相分析。方法很多,我们只对目前最流行的 K 值法作简单介绍。

粉末衍射强度(2.1.7)式可写成:

$$I = BCA(\theta)V, \quad (2.3.1)$$

式中
$$B = \frac{L}{16\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3, \quad c = N^2 n F^2 \frac{P(\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad e^{-2\mu}$$

各量的物理意义与第一节给出的一样。设试样中第 j 相的体积为 V_j , 密度为 ρ_j , 则其重量 $W_j = \rho_j V_j$ 。若试样总重量为 W , 则有 $V_j = \frac{W}{\rho_j} X_j$, X_j 为第 j 相的重量份数。对衍射仪记录的衍射图来说, $A(\theta) = \frac{1}{2\mu}$, 则 j 相中被选定衍射线的强度为:

$$I_j = BC_j \frac{W}{2\mu} \cdot \frac{X_j}{\rho_j} \quad (2.3.2)$$

这个式子为定量分析的基本公式。

当用 K 值法测定 j 相含量时, 要往重量为 W_0 的待测试样中加重量为 W_s 的标准物质 S 。 S 相和 j 相在混合试样中的重量分量分别为:

$$X_s = \frac{W_s}{W_s + W_0}, \quad X_j = \frac{W_j}{W_s + W_0}.$$

设 S 相和 j 相被选定衍射线的强度分别为:

$$I_j = BC_j \frac{X_j}{\rho_j} \cdot \frac{W_s + W_0}{2\mu}, \quad I_s = BC_s \frac{X_s}{\rho_s} \cdot \frac{W_s + W_0}{2\mu}.$$

将上两式求比值得:

$$\frac{I_j}{I_s} = K_s^j \frac{X_j}{X_s}, \quad (2.3.3)$$

其中

$$K_s^j = \frac{c_j}{c_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_j}.$$

实验可测出 I_j, I_s , 而 X_s 是已知的, K_s^j 可事先用已知含量的 j 相和 S 相样品测算出来。故 X_j 可通过式(2.3.3)计算得到。

由 K_s^j 的表达式可知, 它的大小与标准物质的加入量及其他组元的存在无关, 只与两组元的性质、所选用衍射面的反射本领、衍射角 2θ 及入射波长有关; 当这些相关条件不变时, K_s^j 为常数, 具有通用性。

无论是测定试样含量或 K 值, 都要对试样进行充分的混合和研磨, 并多次重复制样和测量, 求取平均值。

K 值法是一种对比测量方法, 保证测定 K 值和强度时的实验条件及试样粒度和结晶完整性等方面的一致性, 是测量成功的关键。

§ 2.4 精确测定点阵参数法

点阵参数是晶体结构的基本数据。精确测定点阵参数有其理论和实际意义。如测定平衡固溶体区相界、溶剂中固溶杂质含量、金属宏观残余内应力、晶体密度、热膨胀系数和半导体元件的掺杂程度等, 都需要应用精确测定点阵参数法。

精确点阵参数法有多种, 下面列出一些主要方法及它们可能达到的精度:

粉末法	{ 德拜照相法	2×10^{-5}
	{ 衍射仪法	1×10^{-4}
单晶法	{ Bond 试样衍射位置角度差法	0.5×10^{-5}
	{ 转晶法	5×10^{-6}
	{ 衍射仪法	1×10^{-5}
	{ 双晶法	1×10^{-6}
	{ X 射线干涉仪法	1×10^{-7}

其中,以粉末法最为常用.随着衍射仪的普及,用粉末衍射仪法者愈来愈多.故本书以此为例来讨论精确测定晶体点阵参数的方法.

2.4.1 衍射峰位 $2\theta_m$ 的确定

确定峰位 $2\theta_m$ 之前,首先用洛伦兹-偏振因数去除相应 2θ 角处的强度,得到校正后的 $I(2\theta)$ -2θ 曲线.确定峰位通常可用抛物线法、弦中点法或弦中线法.

1. 抛物线法

校正后的 $I(2\theta)-2\theta$ 曲线顶部轮廓通常为抛物线.以抛物线顶点的 $2\theta_m$ 作为确定峰位的方法称为抛物线法.这个方法的步骤是:在抛物线顶部选取等角间隔的三个点 $(2\theta_1, I_1)$ 、 $(2\theta_2, I_2)$ 和 $(2\theta_3, I_3)$, 将这三个点坐标代入其轴线平行于纵坐标轴的抛物线方程 $(2\theta - 2\theta_m)^2 = P(I - I_m)$ 中,可得顶点角度

$$2\theta_m = 2\theta_1 + \frac{3a+b}{2(a+b)} \cdot \Delta, \quad (2.4.1)$$

式中 $\Delta = 2\theta_2 - 2\theta_1 = 2\theta_3 - 2\theta_2$, $a = I_2 - I_1$, $b = I_3 - I_2$. 这种方法用于宽化的衍射峰峰位测定最合适.

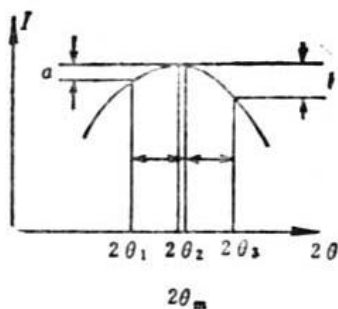


图 2.4.1 抛物线法定峰位

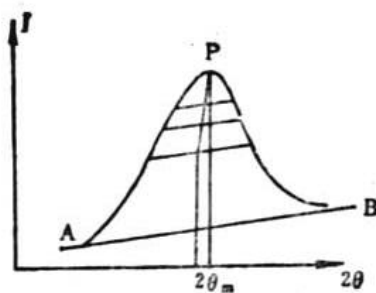


图 2.4.2 弦中点法定峰位

2. 弦中点法和弦中线法

在衍射轮廓线峰值强度 $\frac{1}{2}$ 或 $\frac{2}{3}$ 处绘一条平行于基底(即图 2.4.2 中的基线 AB) 的弦.以弦的中点处角度 $2\theta_m$ 作为峰位的定峰位法称为弦中点法.

在强度 $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{2}{3}$ 、 $\frac{3}{4}$ 等处各绘一弦,取它们中点连线并外推到与轮廓线顶部相交,以交点 P 处的角度 $2\theta_m$ 作为峰位的定峰位法称为弦中线法.

2.4.2 误差的来源

用上述方法确定的峰位还不能说就是布喇格角, 因为存在系统误差和偶然误差, 对后者可通过多次测量来消除, 对前者则需探明其来源并采用相应的办法加以消除或者部分消除. 这里我们主要从消除误差的角度来讨论系统误差的来源.

1. 第一类, 可通过实验方法加以消除的误差

(1) 测角台零度未调准或 2:1 失调, 可引起各衍射峰出现恒定误差. 这时可对测角台进行仔细调零, 并用标准试样进行校正来消除.

(2) 连续扫描时, 峰位有滞后效应; 若实验参数选择不当, 滞后更为严重. 这可用恰当选取实验条件, 或阶梯扫描法测量去消除.

(3) 测角台转动齿轮有间隙. 这可用正、反双向扫描取其平均的方法来消除误差.

2. 第二类, 可通过衍射角外推加以消除的误差

(1) 试样表面偏离测角台轴. 这将导致衍射线峰位发生偏差 PP' (图 2.4.3). 它引起的衍射角误差

$$\Delta(2\theta_1) = K_1 \sin 2\theta,$$

K_1 为常数.

(2) 试样吸收. 吸收导致的 2θ 偏离与试样表面偏离产生的效果相似, 这时有

$$\Delta(2\theta_2) = K_2 \sin 2\theta,$$

K_2 为常数.

(3) 平板试样聚焦不完善. 这个原因引入的误差

$$\Delta(2\theta_3) = K_3 \sin 2\theta,$$

K_3 为常数.

上述三个原因形成的总误差

$$\Delta(2\theta) = (K_1 + K_2 + K_3) \sin 2\theta = K \sin 2\theta, \quad (2.4.2)$$

K 为常数. 这类误差可用下面介绍的图解外推法加以消除.

3. 第三类, 可用外推法部分消除的误差

这一类误差主要来自入射 X 射线与反射 X 射线的轴向发散度. 设衍射仪使用双梭拉狭缝, 狭缝张角为 Δ . 根据文献[4]有

$$\frac{\Delta d}{d} = -A\Delta^2 + B\Delta^2 \cot^2 \theta, \quad (2.4.3)$$

式中 A, B 为与实验有关的常数. 误差项 $B\Delta^2 \cot^2 \theta$ 可通过外推法来消除. 由于 $\theta > 65^\circ$ 时, $\cos \theta \approx \cot \theta$, 故误差项 $B\Delta^2 \cot^2 \theta$ 可并入式 2.4.2 中. 误差项 $(-A\Delta^2)$ 可用文献[5]设计的方法来测定, 这个误差项比较小, 一般的工作可不考虑.

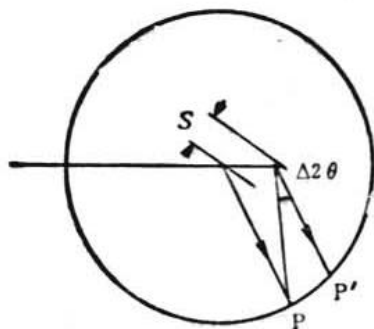


图 2.4.3 试样偏心引起的误差

粉末衍射仪法可能达到的精确度为 1×10^{-5} , 因此还需考虑折射修正、温度修正。读者可参看本章参考书目, 这里不再介绍这些修正。

2.4.3 消除误差的图解外推法

消除误差的数据处理方法有多种, 这里介绍较简单、常用的图解外推法。设我们所研究的是立方晶体, 对布喇格公式微分则有

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \Delta\theta \quad (2.4.4)$$

这个式子说明, θ 越大, Δa 愈小, 即用高角衍射线求得的点阵参数较精确, 当 $\theta = 90^\circ$ 时, $\Delta a = 0$ 。由于实验无法测得 $\theta = 90^\circ$ 的衍射线, 故可采用图解外推法。现将前述样品偏心、试样吸收、平板试样聚焦不完善和轴向发射度引起的部分误差 $\Delta\theta$ 代入式 (2.4.4), 考虑到前三种是主要的, 而且在 $\theta > 60^\circ$ 时 $\cot\theta \approx \cos\theta$, 可得

$$a_m = -K a_c \cos^2\theta + a_c,$$

K 为常数, a_c 为所求的真实值。用布喇格定律算出衍射峰对应的 a_m 值和相应的 $\cos^2\theta$ 值, 以 a_m 为纵坐标, $\cos^2\theta$ 值为横坐标, 在一张坐标纸上绘制 $a_m - \cos^2\theta$ 图, 得到的应是一条直线。将直线外推延伸至与纵坐标轴相交, 则交点处的纵坐标为所求的 a_c 值。

对于非立方晶系, 点阵参数不止一个, 利用外推法就不那么直接了, 一个较好的办法是逐次近似法, 这里不再作介绍了, 可参阅本章参考书。

§ 2.5 晶体取向的测定

在晶体的研究和实际生产中, 测定其晶面或晶向与外形的取向关系有时是必要的。晶体取向的测定有各种方法, 就衍射法来说, 有劳厄照相法和衍射仪法。本节介绍衍射仪法。关于劳厄法可阅读本章参考书。

2.5.1 衍射仪法测定晶体取向

用衍射仪法测定晶体取向用的是标识辐射, 并已知晶体结构参数, 例如已知晶面间距。测量方法有多种。这里我们仅介绍对衍射仪测角台 θ 轴和 2θ 轴能分别单独转动并配用一维旋转样品台的测量方法。

设被测样品晶体属立方系, 要求出 $\{111\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{100\}$ 反射面法线与晶体外形的角关系。根据 (111) 面间距和所用的标识辐射的波长, 计算出 θ_m 衍射角, 并将探测器固定在 $2\theta_m$ 角位置上, 脱开 2θ 连动, 并将试样一个表面与旋转样品台面贴紧, 启动衍射仪, 反复缓慢转动旋转样品台面和 θ 轴, 使探测器接收到衍射线束, 并使其计数强度达到最大值。根据布喇格定律, 此时应满足如图 2.5.1 所示的几何关系。图中 ON 为晶体外表面法线, ON' 为晶面族 (111) 法向, ON 、 ON' 所确定的平面与衍射仪圆共面。根据衍射仪的设计原理, 如果 (111) 晶面与外表面平行, 则 θ 轴所示的位置即为 F 的角度。但在图示情况下, 晶体外表面与晶面 (111) 夹角为 $\angle N'ON$ 。要使

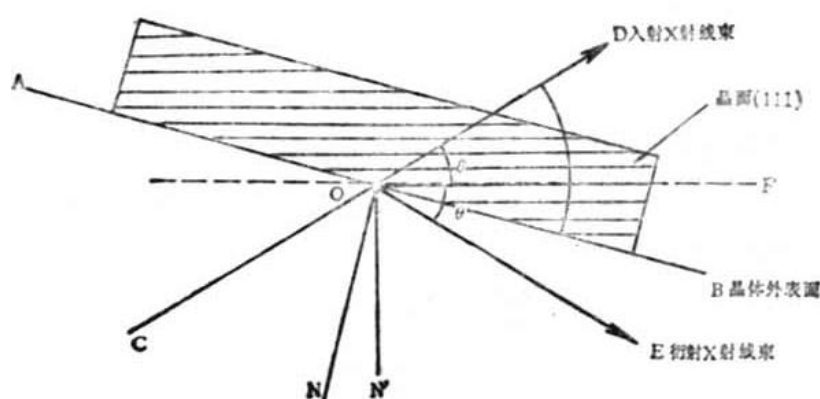


图 2.5.1 晶体发生布喇格反射时晶面法线、外表面法线的几何关系

其满足布喇格定律，须将 θ 轴由 F 位置转到 B 位置，且有 $\angle NON' = \theta' - \theta$ ， θ' 为 θ 轴指示角位置， θ 为计算值。此时在晶体表面上作一与衍射仪圆面平行的直线，设为 AB，并把它当作晶体外形棱边。由于 AB 与 ON 垂直，故与 (111) 晶面法线夹角为 $90^\circ - (\theta' - \theta)$ 。这样晶体的 (111) 与晶体外形夹角取向关系就确定了。

用同样的办法可测定 {100} 晶面法线与外表面法线的另一夹角。

取一张描图纸盖在吴氏网上，以试样表面为投影面，作反射面 (111) 的极射投影，并标出晶体 AB 棱的坐标，如图 2.5.2 所示，图中中心 N 点为外表面法线，N' 点为晶面 (111) 极射投影点，L'L 为 AB 棱的极射投影，且 NN'L (及 L') 均在吴氏网的同一赤道上。

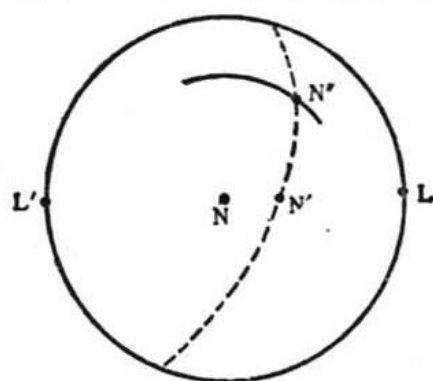


图 2.5.2 晶体取向的极射投影方法示意图

由立方系晶体夹角关系可知，{111} 与 {100} 夹角为 54.7° 。{100} 与外表面夹角测出后，(100) 的极射投影可这样来进行：以吴氏网的中心为心，作半径等于 (100) 面与外表面法线的夹角的圆弧，然后心对心地在吴氏网上转动极射投影图，使这圆弧与包含 (111) 极射投影点 N' 的大圆相交于 N''，并使 N' 与 N'' 的夹角为 54.7° ，则 N'' 点就是 (100) 面的极射投影点。可用类似的办法来确定 (110) 的极射投影点。这样晶体主要晶面与外形空间的取向关系就确定了。

需要说明，在样品台上装一精密三元测角器，而不必分动 θ 轴，同样可进行晶体取向测定（请参阅本章参考书）。

值得指出的是衍射仪测定晶体取向时，已不完全满足衍射设计时的聚焦条件，为此在测量工作中可采用小的发散狭缝或针孔狭缝。

利用衍射仪法测定晶体取向既简捷又迅速，测量准确度比劳厄照相法高，适合于进行大量的测定工作。但是衍射仪法没有底片作永久性记录，因此在研究工作中，用劳厄照相法测定晶体取向仍有它不可取代之处。