

# 《X 射线粉末衍射实验技术基础》

**江超华**

**北京大学**

（宋友桂摘自微构实验室 <http://www.msal.net/ziliao/index.asp>，重新编辑 2007.06.23）

## 目录

### [前言](#)

### [第一章 X 射线衍射基础](#)

#### [1.1 概述](#)

#### [1.2 X 射线的产生](#)

#### [1.3 X 射线管工作条件的确定](#)

#### [1.4 X 射线光谱](#)

##### [1.4.1 连续光谱](#)

##### [1.4.2 特征光谱](#)

#### [1.5 物质对 X 射线的吸收，实验波长及滤波片的选择](#)

##### [1.5.1 线吸收系数](#)

##### [1.5.2 质量吸收系数](#)

##### [1.5.3 吸收系数与波长及元素的关系](#)

##### [1.5.4 实验波长的选择](#)

##### [1.5.5 滤波片](#)

#### [1.6 晶体对 X 射线的衍射](#)

##### [1.6.1 衍射几何方程](#)

##### [1.6.2 多晶 X 射线的衍射强度](#)

#### [1.7 X 射线的检测](#)

##### [1.7.1 荧光板](#)

##### [1.7.2 照相方法](#)

##### [1.7.3 正比计数管](#)

##### [1.7.4 闪烁计数管](#)

##### [1.7.5 固体检测器](#)

##### [1.7.6 位敏正比计数管](#)

##### [1.7.7 成像屏](#)

##### [1.7.8 X 射线电视](#)

#### [1.8 X 射线的防护](#)

### [第二章 多晶 X 射线衍射仪器](#)

#### [2.1 概述](#)

#### [2.2 两种衍射几何](#)

##### [2.2.1 平行光束型](#)

##### [2.2.2 聚焦光束型](#)

#### [2.3 两类 X 射线测量记录方法](#)

##### [2.3.1 照相机](#)

### [2.3.2 衍射仪法](#)

### [2.4 X 射线源](#)

### [2.5 几种常用粉末 X 射线衍射实验技术的比较](#)

## [第三章 MSAL 自动 X 射线衍射仪](#)

### [3.1 概述](#)

### [3.2 X 射线发生器](#)

#### [3.2.1 X 射线管](#)

#### [3.2.2 高压发生器及其控制电路](#)

#### [3.2.3 保护电路](#)

### [3.3 测角仪的光路系统](#)

### [3.4 X 射线强度测量记录系统](#)

#### [3.4.1 X 射线探测器](#)

#### [3.4.2 脉冲幅度分析器](#)

#### [3.4.3 计数率表](#)

### [3.5 衍射仪控制及衍射数据采集分析系统](#)

#### [3.5.1 衍射仪控制操作系统](#)

#### [3.5.2 衍射数据处理分析系统](#)

#### [3.5.3 各种 X 射线衍射分析应用程序（选购）](#)

## [第四章 多晶 X 射线衍射仪实验技术](#)

### [4.1 仪器条件的准备](#)

#### [4.1.1 X 射线光源条件](#)

#### [4.1.2 测角仪的校正（“对零”）](#)

#### [4.1.3 X 射线强度测量记录系统的调整](#)

### [4.2 具体实验条件的选定](#)

#### [4.2.1 发散狭缝](#)

#### [4.2.2 接收狭缝](#)

#### [4.2.3 防散射狭缝](#)

#### [4.2.4 扫描方式](#)

#### [4.2.5 长图记录仪记录条件的选择](#)

#### [4.2.6 数字记录时采样条件的选择](#)

### [4.3 样品的制备](#)

#### [4.3.1 对样品粉末粒度的要求](#)

#### [4.3.2 关于样品试片平面的准备](#)

#### [4.3.3 关于样品试片的厚度](#)

#### [4.3.4 制样技巧](#)

### [4.4 原始数据的初步处理](#)

#### [4.4.1 图谱的平滑](#)

#### [4.4.2 背底的扣除和弱峰的辨认](#)

#### [4.4.3 峰位的确定](#)

#### [4.4.4 衍射强度 I 的测量](#)

### [第五章 多晶 X 射线衍射仪的实验误差](#)

#### [5.1 衍射角测定中的系统误差](#)

##### [5.1.1 衍射仪方法的系统误差](#)

##### [5.1.2 测角仪测角的机械准确度](#)

#### [5.2 X 射线强度测量的误差](#)

##### [5.2.1 计数损失及校正](#)

##### [5.2.2 X 射线强度的计数统计误差](#)

### [第六章 粉末衍射方法的应用](#)

#### [6.1 概述](#)

#### [6.2 物相分析](#)

##### [6.2.1 X 射线衍射方法的依据](#)

##### [6.2.2 物相定性鉴定](#)

##### [6.2.3 物相定量分析](#)

#### [6.3 晶胞参数的精确测定及其应用](#)

##### [6.3.1 晶胞参数的精确测定](#)

##### [6.3.2 精确晶胞参数数据的应用](#)

#### [6.4 衍射线强度分布数据\(剖面数据\)的应用](#)

##### [6.4.1 Scherrer 公式](#)

##### [6.4.2 真实峰宽的测定](#)

### [参考文献](#)

### [附录](#)

#### [附录 1 常用物理常数和换算公式](#)

#### [附录 2 现代海洋沉积物中常见矿物名称对照表](#)

#### [附录 3 X 射线衍射分析用 X 射线管的特征波长及有关数据](#)

#### [附录 4 一些纯物质的衍射数据](#)

Al、Si、 $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>（方解石）、Ag、W、CaF<sub>2</sub>、NaCl、KCl、KBrO<sub>3</sub>、ZnO、CdO、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（刚玉）、TiO<sub>2</sub>（金红石）、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>

# 前言

欢迎来访微构分析实验室(MSAL)的技术资料室研习粉末 X 射线衍射实验技术。

如果您还未熟悉粉末衍射仪的实验技术,那么这里介绍的基本原理对您会有帮助的。这套资料由北京大学江超华教授执笔编写,愿它能帮助您尽快掌握粉末 X 射线衍射仪技术。在使用粉末衍射仪的过程中,如果您想进一步掌握 X 射线衍射知识,在此手册最后列的参考文献中您能找到所需要的有关章节。

多晶 X 射线衍射分析法常又称为粉末 X 射线衍射分析法,因为此法通常都要先把样品制成很细的粉末才便于实验使用。多晶 X 射线衍射分析法有着广泛的应用,它有很多独特的优点,不易用其它方法简单地代替,是一种重要的物理化学实验方法:

1. 它特别适用于物相分析,是物相分析的最主要而有力的方法。它依据分析对象的晶体结构数据(一般是晶面间距数据)来进行固态物质的相组成分析,因此结论常常比较准确。物相分析在物质材料的组成分析,结构与性能关系的研究,物质材料制备、生产过程的控制或性能控制等等方面都十分重要。多晶 X 射线衍射分析法不仅能完成对样品物相组成的定性鉴定,也能完成定量的分析,是一种完整的物相分析方法。它是固溶体(例如合金、类质同象矿物)研究中不可缺少的实验手段。

2. 它是测定晶态物质的晶体结构参数以及物质的一些与晶体结构参数有关的物理常数或物理量(如晶体的密度、热膨胀系数、金属材料中的宏观应力等)的重要方法。

3. 作为测定晶体结构的方法,多晶 X 射线衍射分析法现在也愈来愈受到重视,有了许多突破和进展。

4. 多晶 X 射线衍射分析法也是观测物质结构微小变化,研究物质的结构灵敏性质的有力工具。例如:研究薄膜的结构与性能的关系,催化剂的结构与催化性能的关系,研究亚微观晶粒的大小及其分布或晶粒中的缺陷,研究高分子材料或玻璃态物质的结晶度,研究金属材料中的微观应力等等。

5. 多晶 X 射线衍射分析法是织构分析的主要方法,织构分析在材料科学技术中有着重要的应用。

6. 多晶 X 射线衍射分析法也是非晶态物质结构的重要研究手段,是研究原子径向分布函数的主要方法。

此外,多晶 X 射线衍射分析法还有一些独特的优点,因而易于应用普及:

1. 用少量的晶态粉末或多晶块状样品便能得到其 X 射线衍射图。因为大多数样品是固态的,而大多数固态物质又都是晶态的或是准晶态的,而且常常本来就是粉末状的,或容易制成粉末状的,或具有部分平整表面的多晶块状样品,所以,多晶 X 射线衍射分析法所需的

样品,制备容易,用量很少,因而适用的范围很广。

2. 多晶 X 射线衍射分析法是一种非破坏性分析方法,分析过程一般不会使样品受到化学破坏,实验后的样品还能用于继后的其他的测试研究工作中。

3. 随着仪器技术的改进,自动化程度的提高,实验操作日益简化,多晶 X 射线衍射分析法容易掌握。对于一般的应用,不要求操作者必须具备专门的高深的理论知识。

因此,多晶 X 射线衍射分析法的应用范围遍及广泛的部门和领域,如地质、矿产、冶金、陶瓷、建材、机械、化学、石油、化工、电子、土壤、环保、药物、医学以至考古、刑侦分析等等诸多的方面。

粉末衍射仪是多晶 X 射线衍射分析法的基本仪器,它是很多科研机构、高等学校以及质量检测部门的必备设备。

自动粉末 X 射线衍射仪是计算机技术和衍射仪技术相结合形成的一种现代先进的自动化和智能化仪器。适用于各种普通的或高精度的 X 射线多晶衍射测定工作。配有多种实用程序,能自动控制衍射仪的操作,实时完成多晶衍射原始数据的采集、处理,以直接可用实验报告格式输出数据分析的结果。

微构分析实验室生产全套的自动粉末 X 射线衍射仪,从仪器维修、技术升级改造,到承接样品分析、图谱解析等多方面都可能为您提供技术服务。微构分析实验室期望得到您的关注和支持,共同为提高国内 X 射线分析技术的应用水平而携手共进。谢谢。

# 第一章 X 射线基础

## 1.1 概述

1895 年伦琴（W.C.Roentgen）研究阴极射线管时，发现管的对阴极能放出一种有穿透力的肉眼看不见的射线。由于它的本质在当时是一个“未知数”，故称之为 X 射线。这一伟大发现当即在医学上获得非凡的应用——X 射线透视技术。1912 年劳埃(M.Von Laue)以晶体为光栅，发现了晶体的 X 射线衍射现象，确定了 X 射线的电磁波性质。此后，X 射线的研究在科学技术上给晶体学及其相关学科带来突破性的飞跃发展。由于 X 射线的重大意义和价值，所以人们又以它的发现者的名字为其命名，称之为伦琴射线。

X 射线和可见光一样属于电磁辐射，但其波长比可见光短得多，介于紫外线与  $\gamma$  射线之间，约为  $10^{-2}$  到  $10^2$  埃的范围（图 1.1）。X 射线的频率大约是可见光的  $10^3$  倍，所以它的光子能量比可见光的光子能量大得多，表现明显的粒子性。由于 X 射线波长短，光子能量大的两个基本特性，所以，X 射线光学（几何光学和物理光学）虽然具有和普通光学一样的理论基础，但两者的性质却有很大的区别，X 射线与物质相互作用时产生的效应和可见光也迥然不同。

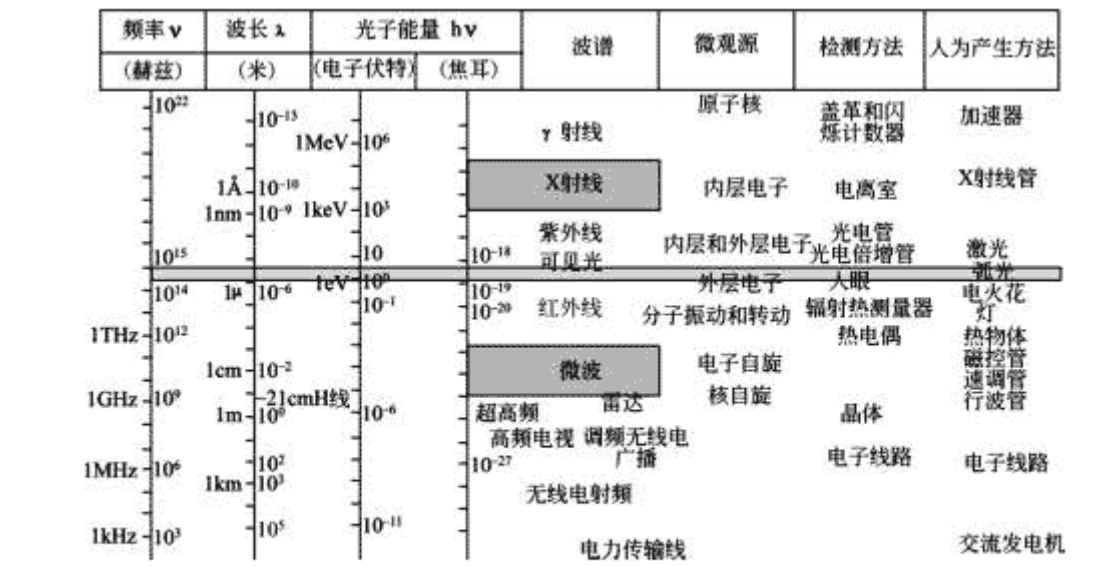


图 1.1 电磁波谱

X 射线和其它电磁波一样，能产生反射、折射、散射、干涉、衍射、偏振和吸收等现象。

但是，在通常实验条件下，很难观察到 X 射线的反射。对于所有的介质，X 射线的折射率  $n$  都很接近于 1（但小于 1），所以几乎不能被偏折到任一有实际用途的程度，不可能像可见光那样用透镜成像。因为  $n \approx 1$ ，所以只有在极精密的工作中才需考虑折射对 X 射线作用介质的影响。X 射线能产生全反射，但是其掠射角极小，一般不会超过  $20' \sim 30'$ 。

在物质的微观结构中，原子和分子的距离（1 ~ 10 埃左右）正好落在 X 射线的波长范围内，所以物质（特别是晶体）对 X 射线的散射和衍射能够传递极为丰富的微观结构信息。可以说，大多数关于 X 射线光学性质的研究及其应用都集中在散射和衍射现象上，尤其是衍射方面。X 射线衍射方法是当今研究物质微观结构的主要方法。

X 射线穿透物质时都会被部分吸收，其强度将被衰减变弱；吸收的程度与物质的组成、密度和厚度有关。在此过程中 X 射线与物质的相互作用是很复杂的，会引起多种效应，产生多种物理、化学过程。例如，它可以使气体电离；使一些物质发出可见的荧光；能破坏物质的化学键，引起化学分解，也能促使新键的形成，促进物质的合成；作用于生物细胞组织，还会导致生理效应，使新陈代谢发生变化甚至造成辐射损伤。然而，就 X 射线与物质之间的物理作用而言，可以分为两类：入射线被电子散射的过程以及入射线能量被原子吸收的过程。

X 射线散射的过程又可分为两种，一种是只引起 X 射线方向的改变，不引起能量变化的散射，称为相干散射，这是 X 射线衍射的物理基础；另一种是既引起 X 射线光子方向改变，也引起其能量的改变的散射，称为不相干散射或康普顿散射（或康普顿效应），此过程同时产生反冲电子（光电子）。

物质吸收 X 射线的过程主要是光电效应和热效应。物质中原子被入射 X 射线激发，受激原子产生二次辐射和光电子，入射线的能量因此被转化从而导致衰减。二次辐射又称为荧光 X 射线，是受激原子的特征射线，与入射线波长无关。荧光辐射是 X 射线光谱分析的依据。如果入射光子的能量被吸收，却没有激发出光电子，那么其能量只是转变为物质中分子的热振动能，以热的形式成为物质的内能。

综上所述，X 射线的主要物理性质及其穿过物质时的物理作用可以概括地用下图表示：

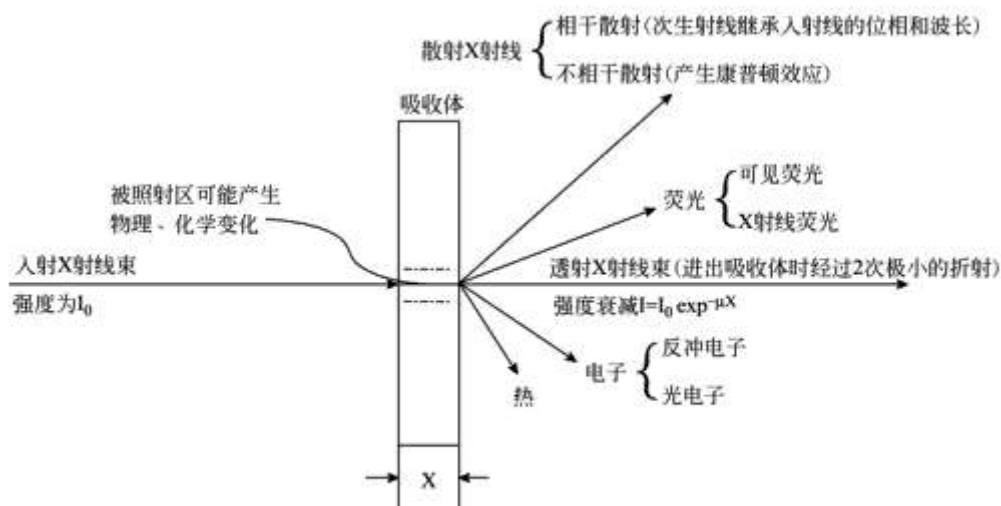


图1.2 X射线的物理性质和穿过物质时的作用

现在人们已经发现了许多的 X 射线产生机制， 其中最为实用的能获得有足够强度的 X 射线的方法仍是当年伦琴所采用的方法——用阴极射线（高速电子束）轰击对阴极（靶）的表面。各种各样专门用来产生 X 射线的 X 射线管工作原理可用下图表示：

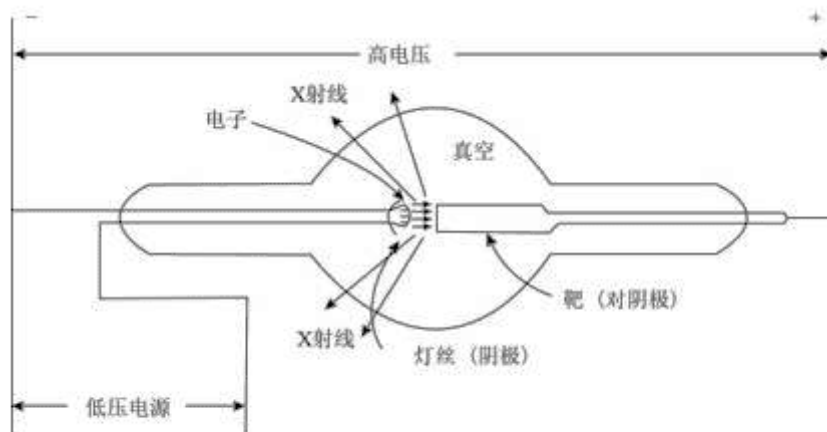


图1.3 X射线管的工作原理

## 1.2 X 射线的产生

X 射线管实际上是一只真空二极管， 它有两个电极：作为阴极的用于发射电子的灯丝（钨丝）和作为阳极的用于接受电子轰击的靶（又称对阴极）。X 射线管供电部分至少包含有一个使灯丝加热的低压电源和一个给两极施加高电压的高压发生器。由于总是受到高能电子的轰击，阳极还需要强制冷却。

当灯丝被通电加热至高温时（达  $2000^{\circ}\text{C}$ ），大量的热电子产生，在极间的高压作用下被加速，高速轰击到靶面上。高速电子到达靶面，运动突然受阻，其动能部分转变为辐射能，

以 X 射线的形式放出，这种形式产生的辐射称为轫致辐射。轰击到靶面上电子束的总能量只有极小一部分转变为 X 射线能，靶面发射的 X 射线能量与电子束总能量的比率  $\epsilon$  可用下面的近似公式表示：

$$\epsilon = 1.1 \times 10^{-9} Z V \quad (1.1)$$

式中  $Z$  为靶材组成元素的原子序数， $V$  为 X 射线管的极间电压（又称管电压），以伏特为单位。例如对于一只铜靶的 X 射线管，在 30KV 工作时， $\epsilon = 0.1\%$ ，而一只钨靶的 X 射线管在 100KV 条件下工作时，也不过  $\epsilon = 0.8\%$ 。可见 X 射线管产生 X 射线的能量效率是十分低的，但是，目前 X 射线管仍是最实用的发生 X 射线的器件。

因为轰击靶面电子束的绝大部分能量都转化为热能，所以，在工作时 X 射线管的靶必须采取水冷（或其他手段）进行强制冷却，以免对阴极被加热至熔化，受到损坏。也是由于这个原故，X 射线管的最大功率受到一定限制，决定于阳极材料的熔点、导热系数和靶面冷却手段的效果等因素。同一种冷却结构的 X 射线管的额定功率，因靶材的不同是大不相同的。例如，铜靶（铜有极佳的导热性）和钼靶（钼的熔点很高）的功率常为相同结构的铁、钴、铬靶的两倍。

在晶体衍射实验中，常用的 X 射线管按其结构设计的特点可分为三种类型：

1. 可拆式管——这种 X 射线管在动真空下工作，配有真空系统，使用时需抽真空使管内真空度达到 10—5 毫帕或更佳的真空度。不同元素的靶可以随时更换，灯丝损坏后也可以更换，这种管的寿命可以说是无限的。

2. 密封式管——这是最常使用的 X 射线管，它的靶和灯丝密封在高真空的壳体内。壳体上有对 X 射线“透明”的 X 射线出射“窗孔”。靶和灯丝不能更换，如果需要使用另一种靶，就需要换用另一只相应靶材的管子。这种管子使用方便，但若灯丝烧断后它的寿命也就完全终结了。密封式 X 射线管的寿命一般为 1000—2000 小时，它的报废往往并不是与因灯丝损坏，而是由于靶面被熔毁或因受到钨蒸气及管内受热部分金属的污染，致使发射的 X 射线谱线“不纯”而被废用。

3. 转靶式管——这种管采用一种特殊的运动结构以大大增强靶面的冷却，即所谓旋转阳极 X 射线管，是目前最实用的高强度 X 射线发生装置。管子的阳极设计成圆柱体形，柱面作为靶面，阳极需要用水冷却。工作时阳极圆柱以高速旋转，这样靶面受电子束轰击的部位不再是一个点或一条线段而是被延展成阳极柱体上的一段柱面，使受热面积展开，从而有效地加强了热量的散发。所以，这种管的功率能远远超过前两种管子。对于铜或钼靶管，密封式管的额定功率，目前只能达到 2 KW 左右，而转靶式管最高可达 90 KW。

## 1.3 X 射线管工作条件的确定

大多数晶体衍射实验都需要使用单一波长的 X 射线。特征谱线的存在，尤其是强度很大而且分得很开的  $K\alpha$  线的存在，给晶体衍射实验带来极大的方便。因为只要适当选择工作条

件，一只 X 射线管就可视为近似单色的辐射源。

如何确定 X 射线管的最佳工作条件呢？这需要分析特征光谱强度与连续光谱强度之比随着 X 射线管的工作电压的改变是如何改变的。实验证明，特征光谱的强度  $I_c$  是管电流  $i$  及管电压  $V$  的函数：

$$I_c = C \cdot i \cdot (V - V_k)^n \quad (1.2)$$

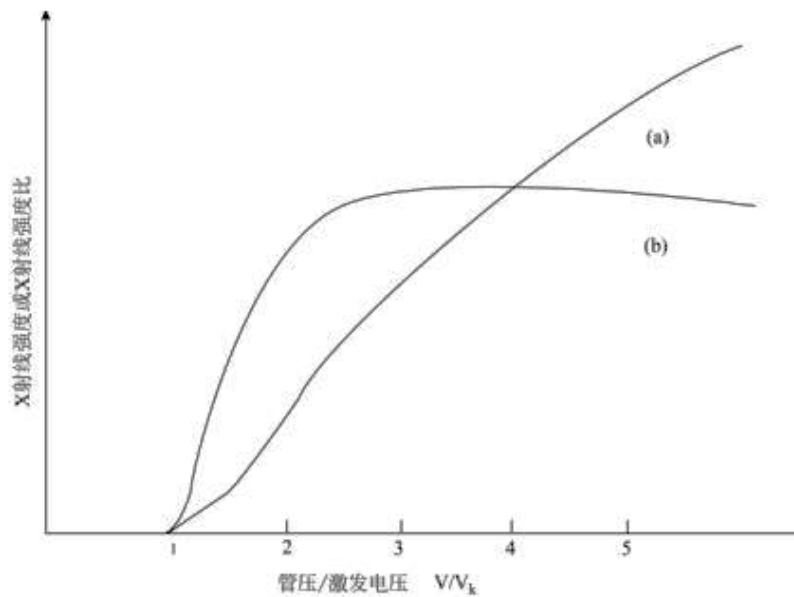
式中指数  $n$  约 1.5,  $V_k$  为特征谱线的激发电压,  $C$  为比例常数。设  $W$  为 X 射线管可以采用的最大功率, 则管电流  $i$  最多等于  $W/V$ , 故特征光谱的最大强度  $I_c$  将为：

$$\begin{aligned} I_c &= C \cdot W \cdot (V - V_k)^{1.5} / V \\ &= C \cdot W \cdot V_k^{0.5} \cdot (V/V_k - 1)^{1.5} / (V/V_k) \end{aligned} \quad (1.3)$$

$I_c$  作为  $V/V_k$  的函数可用图 1.4 中的曲线 a 表示：电压  $V$  越高，特征线的强度越大，但是它的增加变慢。连续光谱的总强度  $I_w$  是与  $W$ 、 $Z$ 、 $V$  成正比的（式 1.1），我们可推求特征光谱与连续光谱的强度比：

$$I_c / I_w = (1 / V_k^{0.5}) \cdot (V/V_k - 1)^{1.5} / (V/V_k)^2 / Z \quad (1.4)$$

图 1.4 中的曲线 b 给出了对于某一对阴极， $I_c / I_w$  作为  $V/V_k$  函数的曲线图：它初随  $V/V_k$  增大而迅速增加，直到  $V/V_k$  增至 3 左右以后，在一个比较大的范围内维持不变，而后缓慢地减小。对于给定的  $V/V_k$ ，对阴极元素的原子序数越大，则连续光谱所占的比例也越高，因为  $I_w$  正比于  $Z$ 。



曲线a: 某一特征 $K_\alpha$ 线的最大发射强度

曲线b:  $K_\alpha$ 线与连续谱线强度比

图 1.4 X 射线管发射强度与管工作电压的关系

从上面的分析可知：在实验中，当需要用一个管子的特征谱线（例如用其  $K\alpha$  线）作为单色辐射源时，最有利的管压应该为该特征谱线激发电压的三倍以上。但也不宜太高，若太高，连续光谱所占的比例也增加（虽然比较慢）。对于原子序数较小的对阴极，其  $K\alpha$  线的能量与其波长附近同宽度带连续光谱的能量相比较虽然较高，例如在 30KV 下工作的 Cu 靶 X 射线管，发射光束中  $CuK\alpha$  辐射的强度约为其附近连续光谱强度的 90 倍，但是在 X 射线管的光束总能量中，特征光谱只占很小的一个份额，因为  $I_c / I_w$  是远小于 1 的。所以，当需要使用“单色”射线时，除应选用适当的工作电压外，还必须选择适当的“单色化”手段。当同一宽带的连续光谱起作用时，必须注意到它的作用是否可以同  $K\alpha$  线单独作用相比拟。

当需要“白色”X 射线时，通常使用钨靶 X 射线管在 50KV 以上工作比较合适。在此条件下，光谱中只含有弱的钨的 L 线；K 线仅在电压高于 69KV 时才会出现，但是此时它们的强度还是很弱的，因为  $V/V_k$  才略大于 1。

## 1.4 X 射线光谱

由 X 射线管所得到的 X 射线，其波长组成是很复杂的。按其特征可以分成两部分：连续光谱和特征光谱（图 1.5），后者只与靶的组成元素有关。这两部分射线是基于两种不同的机制产生的。

### 1.4.1 连续光谱

连续光谱又称为“白色”X 射线，包含了从短波限  $\lambda_m$  开始的全部波长，其强度随波长变化连续地改变。从短波限开始随着波长的增加强度迅速达到一个极大值，之后逐渐减弱，趋向于零（图 1.5）。连续光谱的短波限  $\lambda_m$  只决定于 X 射线管的工作高压。

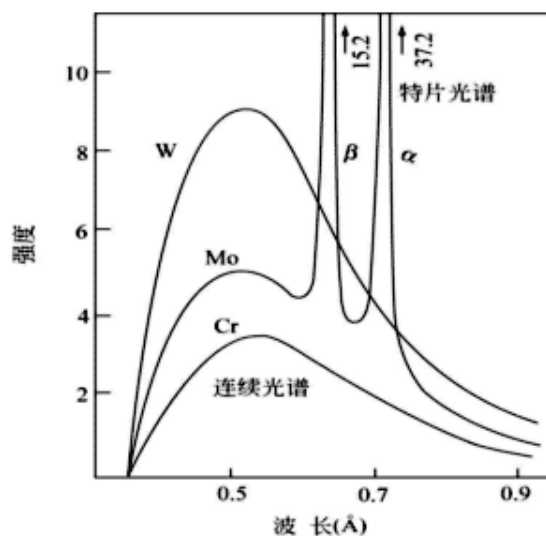


图 1.5 X 射线管产生的 X 射线的波长谱

目前还没有一个简单的理论能够对连续光谱变化的现象给予全面的清楚的解释，但应用量子理论可以简单说明为什么连续光谱具有一个短波极限。该理论认为，当能量为  $eV$  的电子和物质相碰撞产生光量子时，光量子的能量至多等于电子的能量，因此辐射必定有一个频率上限  $\nu_m$ ，此上限值应由下面的关系式决定：

$$h\nu_m = hC / \lambda_m = eV \quad (1.5)$$

式中  $h$  为普朗克常数， $C$  为光速。当  $V$  以伏特为单位，波长  $\lambda$  以埃为单位时，短波极限  $\lambda_m$  可以表示为：

$$\lambda_m = 12395 / V \quad (1.6)$$

如果一个电子射入物质后在发生有效碰撞（产生光量子）之前速度有所降低，则碰撞产生光量子的能量就会减小。由于多种因素使得发生有效碰撞的电子速度可以从零到初速连续的取值，因而出现了连续光谱，其波长自  $\lambda_m$  开始向长波长方向伸展。但是，量子论的这个解释并不能给出能量从电子传递到光子的机制。

实验指出，X 射线管对阴极所接受的能量与高压  $V$  成正比，而输出辐射能占所得总能量的百分数（式 1.1）又与原子序数  $Z$  以及高压  $V$  成正比，因此可推求出光谱的总能量（图 1.5 中某一连续谱线下的面积）是和  $ZV^2$  成正比的。可见，对于在一定条件（管电流  $i$  和管电压  $V$ ）下工作的管子，因为连续光谱的强度和对阴极元素的原子序数  $Z$  成正比，所以，当需要用“白色”辐射（即包含有所有波长的连续辐射）时，选择重元素金属作靶的管子将更为有效，例如，用钨靶所得的“白色”辐射总能量是铜靶的 2.6 倍。从图 1.5 中我们还应注意到，连续光谱是从短波极限处突然开始的，大部分能量都集中在接近短波极限的位置，高电压对连续光谱有利。随着使用电压的增加， $\lambda_m$  变短，“白色”辐射的能量相对更集中在短波极限一侧的一个范围内。在晶体衍射实验中，只有 Laue 法和能量色散型衍射仪需要使用连续光谱的 X 射线；而在其它的晶体衍射方法中，通常则要求使用“单色”X 射线，连续光谱对这些方法所得的结果是不利的。因为连续光谱是这些衍射方法的衍射图背景产生的主要原因，此时需要适当选取 X 射线管的工作条件，同时需要采取必要的手段来避免连续光谱的不利影响。

## 1.4.2 特征光谱

在连续光谱上会有几条强度很高的线光谱（图 1.5），但是它只占 X 射线管辐射总能量的很小一部分。特征光谱的波长和 X 射线管的工作条件无关，只取决于对阴极组成元素的种类，是对阴极元素的特征谱线。

阴极射线的电子流轰击到靶面，如果能量足够高，靶内一些原子的内层电子会被轰出，使原子处于能级较高的激发态。图 1.6b 表示的是原子的基态和 K、L、M、N 等激发态的能级图，K 层电子被轰出称为 K 激发态，L 层电子被轰出称为 L 激发态，依次类推。原子的激发态是不稳定的，寿命不超过  $10^{-8}$  秒，此时内层轨道上的空位将被离核更远轨道上的电

子所补充，从而使原子能级降低，这时，多余的能量便以光量子的形式辐射出来。图 1.6a 描述了上述激发机理。处于 K 激发态的原子，当不同外层的电子（L、M、N...层）向 K 层跃迁时放出的能量各不相同，产生的一系列辐射统称为 K 系辐射。同样，L 层电子被击出后，原子处于 L 激发态，所产生一系列辐射则统称为 L 系辐射，依次类推。基于上述机制产生的 X 射线，其波长只与原子处于不同能级时发生电子跃迁的能级差有关，而原子的能级是由原子结构决定的，因此，这些有特征波长的辐射将能够反映出原子的结构特点，我们称之为特征光谱。

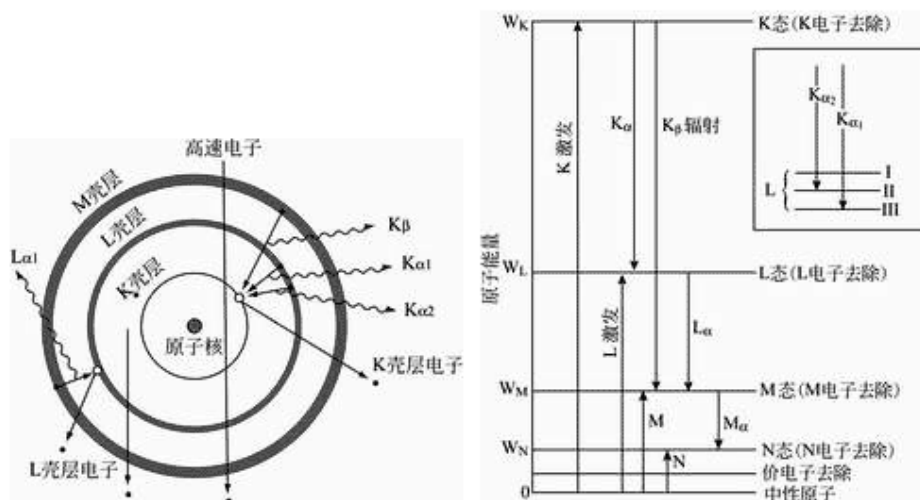


图1.6 元素特征X射线的激发机理

元素的每条线光谱都是近单色的，衍射峰的半高宽小于 0.01 埃。参与产生特征 X 射线的电子层是原子的内电子层，内层电子的能量可以认为仅决定于原子核而与外层电子无关，（外层电子决定原子的化学性质和它们的紫外、可见光谱），所以，元素的 X 射线特征光谱比较简单，且随原子序数作有规律的变化，特征光谱只取决于元素的种类而不论物质处于何种化学或物理状态。各系 X 射线特征辐射都包含几个很接近的频率。例如，K 系辐射包含  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  和  $K\beta$  三个频率， $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  波长非常接近，相距 0.004 埃，在实际使用时常常分不开，统称为  $K\alpha$  线， $K\beta$  线比  $K\alpha$  线频率要高，波长要短一些（见图 1.5）。 $K\alpha$  线是电子由 L 层跃迁到 K 层时产生的辐射，而  $K\beta$  线则是电子由 M 层跃迁到 K 层时产生的（图 1.6a）。实际上 L、M 等能级又可分化成几个亚能级，依照选择法则，在能级之间只有满足一定选律要求时跃迁才会发生。例如跃迁到 K 层的电子如果来自 L 层，则只能从 L II 和 L III 亚层跃迁过来；如果来自 M 层，则只能从 M II 及 M III 亚层跃迁过来。所以， $K\alpha$  线就有  $K\alpha_1$  和  $K\alpha_2$  之分， $K\beta$  线理论上也应该是双重的，但是  $K\beta$  线的两根线中有一根非常弱，因此可以忽略。

各个系 X 射线的相对强度与产生该射线时能级的跃迁机遇有关。由于从 L 层跃迁到 K 层的机遇最大，所以  $K\alpha$  强度大于  $K\beta$  的强度，而在  $K\alpha$  线中， $K\alpha_1$  的强度又大于  $K\alpha_2$  的强度。 $K\alpha_2$ 、 $K\alpha_1$  和  $K\beta$  三线的强度比约为 50 : 100 : 22。考虑到  $K\alpha_1$  的强度是  $K\alpha_2$  强度的两倍，所以， $K\alpha$  的平均波长应取两者的加权平均值：

$$\lambda_{K\alpha} = (2\lambda_{K\alpha_1} + \lambda_{K\alpha_2}) / 3 \quad (1.7)$$

## 1.5 物质对 X 射线的吸收，实验波长及滤波片的选择

X 射线穿过物质之后，强度会衰减。前面已经指出，这是因为 X 射线同物质相互作用时经历各种复杂的物理、化学过程，从而引起各种效应转化了入射线的部分能量。如下图所示：

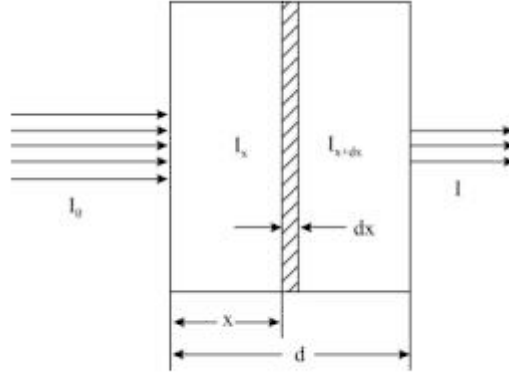


图1.7 X射线的衰减

### 1.5.1 线吸收系数

实验证明，X 射线穿透物质后的强度衰减与射线在物质中经过的距离成正比。假设入射线的强度为  $I_0$ ，进入一块密度均匀的吸收体，在  $x$  处时其强度为  $I_x$ ，当通过厚度  $dx$  时强度的衰减为  $dI$ ，定义  $\mu$  为 X 射线通过单位厚度时被吸收的比率，则有：

$$-dI = \mu I_x dx \quad (1.8)$$

考虑边界条件并进行积分，则得：

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (1.9)$$

式中  $\mu$  称为线衰减系数， $x$  为试样厚度。我们知道，衰减至少应被视为物质对入射线的散射和吸收的结果，系数  $\mu$  应该是这两部分作用之和。但由于因散射而引起的衰减远小于因吸收而引起的衰减，故通常直接称  $\mu$  为线吸收系数，而忽略散射的部分。

### 1.5.2 质量吸收系数

式 (1.9) 常常写成如下形式：

$$I_x = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (1.10)$$

式中  $\rho$  为吸收体的密度， $(\mu/\rho)$  称为质量吸收系数，它是物质固有的特性，对于一定波长的入射 X 射线，每种物质都具有一定的值。质量吸收系数常用  $\mu^*$  或  $\mu_m$  来表示。X 射线被物

质吸收的性质与物质的化学组成有关。在理想情况下，作为一级近似，元素的质量吸收系数可以认为与元素的物理化学状态无关，由两种元素以上组成的化合物、混合物、溶液等物质的质量吸收系数  $\mu_m$  可以由各组成元素的  $\mu/\rho$  进行线性加和得到。假定物质的各组成元素的  $\mu/\rho$  分别为  $(\mu_1/\rho_1)$ 、 $(\mu_2/\rho_2)$ 、 $(\mu_3/\rho_3)$  ... 其质量百分数分别为  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$  ... 则物质的  $\mu_m$  可按下式计算：

$$\mu_m = x_1 (\mu_1/\rho_1) + x_2 (\mu_2/\rho_2) + x_3 (\mu_3/\rho_3) + \dots \quad (1.11)$$

### 1.5.3 吸收系数与波长及元素的关系

元素的吸收系数是入射线的波长和吸收元素原子序数的函数。如图 1.8a 所示，对于一种元素其质量吸收系数  $\mu_m$  随着波长的变化有若干突变，发生突变的波长称为吸收限（或称吸收边）。在各个吸收限之间质量吸收系数随波长增加而增大。所以短波长的 X 射线（所谓硬 X 射线）穿透能力大，而长波长的 X 射线（所谓软 X 射线）则容易被物质吸收。对于 X 射线的实验技术来说，最有用的是第一吸收限，即 K 吸收限。质量吸收系数随着波长的变化有突变的原因，也就是元素特征光谱产生的原因。当入射 X 射线的能量足够把内层电子轰出时（即光电效应），能量便被吸收，并会部分转化为元素二次辐射的能量。各个吸收限之间的区域内质量吸收系数符合下面的近似关系：

$$\mu/\rho = K \lambda^3 Z^3 \quad (1.12)$$

式中  $K$  为常数。对于给定的波长  $\lambda$ ， $\mu_m$  随  $Z$  的增大也有类似的规律，如图 1.8b 所示。

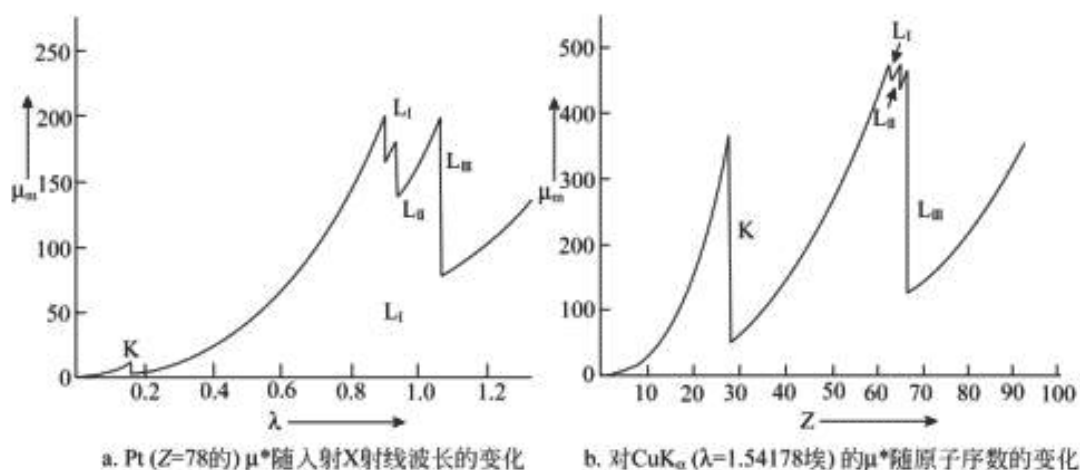


图 1.8 物质的质量吸收系数 ( $\mu^*$ )

## 1.5.4 实验波长的选择

在 X 射线衍射实验中：如果所用 X 射线波长较短，正好小于样品组成元素的吸收限，则 X 射线将大量地被吸收，产生荧光现象，造成衍射图上不希望有的深背景；如果所用 X 射线波长正好等于或稍大于吸收限，则吸收最小。因此进行衍射实验时应该依据样品的组成来合理地选择工作靶的种类：应保证样品中最轻元素（钙和原子序数比钙小的元素除外）的原子序数比靶材元素的原子序数稍大或相等。如果靶材元素的原子序数比样品中的元素原子序数大 2~4，则 X 射线将被大量吸收因而产生严重的荧光现象，不利于衍射分析。

## 1.5.5 滤波片

使 X 射线管产生的 X 射线单色化，常采用滤波片法。利用滤波片的吸收限进行滤波，除去不需要的  $K\beta$  线，使用滤波片是最简单的单色化方法，但只能获得近似单色的 X 射线。原子序数低于靶元素原子序数 1 或 2 的元素，其 K 吸收限波长正好在靶元素的  $K\alpha$  和  $K\beta$  波长之间，因此对于每种元素作为靶的 X 射线管，理论上都能找到一种物质制成它的  $K\beta$  滤波片。使用  $K\beta$  滤波片还可以吸收掉大部分的“白色”射线（图 1.8）。滤波片的厚度通常按  $K\beta$  的剩余强度为透过滤波片前的 0.01 计算，此时  $K\alpha$  通常被衰减掉一半。

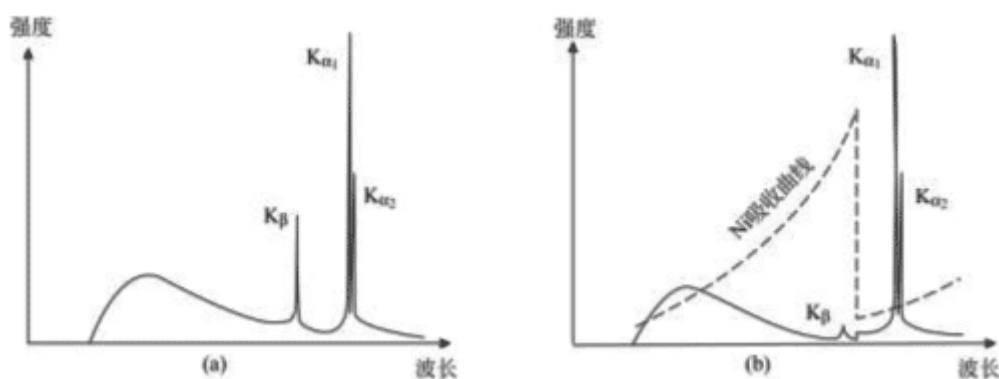


图 1.9 Cu 的 X 射线光谱在通过 Ni 滤片之前(a)和通过滤片之后(b)的比较  
(虚线为 Ni 的质量吸收系数曲线)

## 1.6 晶体对 X 射线的衍射

X 射线照射到晶体上发生散射，其中衍射现象是 X 射线被晶体散射的一种特殊表现。晶体的基本特征是其微观结构（原子、分子或离子的排列）具有周期性，当 X 射线被散射时，散射波中与入射波波长相同的相干散射波，会互相干涉，在一些特定的方向上互相加强，产

生衍射线。晶体可能产生衍射的方向决定于晶体微观结构的类型（晶胞类型）及其基本尺寸（晶面间距，晶胞参数等）；而衍射强度决定于晶体中各组成原子的元素种类及其分布排列的坐标。晶体衍射方法是目前研究晶体结构最有力的方法

## 1.6.1 衍射几何方程

联系 X 射线衍射方向与晶体结构之间关系的方程有两个：劳埃（Laue）方程和布拉格（Bragg）方程。前者基于直线点阵，而后者基于平面点阵，这两个方程实际上是等效的。

### 1 劳埃（Laue）方程

首先考虑一行周期为  $a_0$  的原子列对入射 X 射线的衍射。如图 1.10 所示（忽略原子的大小），当入射角为  $\alpha_0$  时，在  $\alpha_h$  角处观测散射线的叠加强度。相距为  $a_0$  的两个原子散射的 X 射线光程差为  $a_0 (\cos\alpha_h - \cos\alpha_0)$ ，当光程差为零或等于波长的整数倍时，散射波的波峰和波谷分别互相叠加而强度达到极大值。光程差为零时，干涉最强，此时入射角  $\alpha_0$  等于出射角，衍射称为零级衍射。

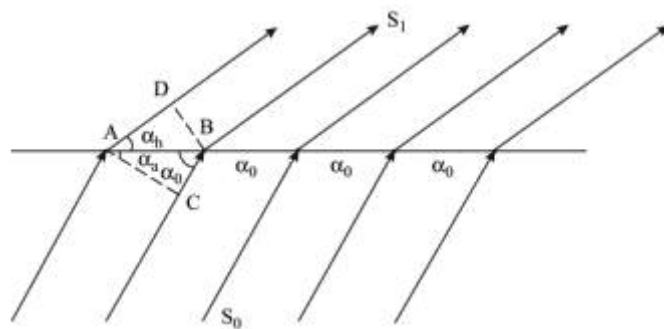


图 1.10 一行原子列对 X 射线的衍射

晶体结构是一种三维的周期结构，设有三行不共面的原子列，其周期大小分别为  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ ，入射 X 射线同它们的交角分别为  $\alpha_0$ 、 $\beta_0$ 、 $\gamma_0$ ，当衍射角分别为  $\alpha_h$ 、 $\beta_k$ 、 $\gamma_l$ ，则必定满足下列的条件：

$$\begin{aligned} a_0 (\cos\alpha_h - \cos\alpha_0) &= h\lambda \\ b_0 (\cos\beta_k - \cos\beta_0) &= k\lambda \\ c_0 (\cos\gamma_l - \cos\gamma_0) &= l\lambda \end{aligned} \quad (1.13)$$

式中  $h$ 、 $k$ 、 $l$  为整数（可为零和正或负的数），称为衍射指标， $\lambda$  为入射线的波长。式（1.13）是晶体产生 X 射线衍射的条件，称劳埃方程。衍射指标  $hkl$  的整数性决定了晶体衍射方向的分立性，每一套衍射指标规定了一个衍射方向。

### 2 布拉格方程

晶体的空间点阵可划分为一族平行且等间距的平面点阵（ $hkl$ ），或者称晶面。同一晶体不同指标的晶面在空间的取向不同，晶面间距  $d(hkl)$  也不同。设有一组晶面，间距为  $d(hkl)$ ，

一束平行 X 射线射到该晶面族上，入射角为  $\theta$ 。对于每一个晶面散射波的最大干涉强度的条件应该是：入射角和散射角的大小相等，且入射线、散射线和平面法线三者在同一平面内（类似镜面对可见光的反射条件），如图 1.11a 所示，因为在此条件下光程都是一样的，图中入射线  $s_0$  在 P, Q, R 处的相位相同，而散射线  $s$  在 P', Q', R' 处仍是同相，这是产生衍射的必要条件。

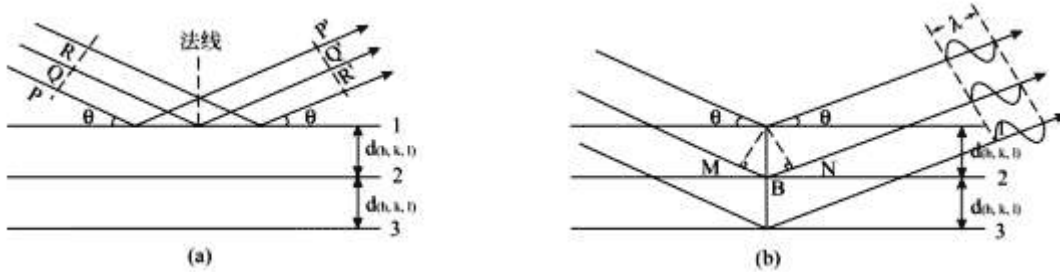


图 1.11 布拉格方程的推导

现在考虑相邻晶面产生衍射的条件。如图 1.11b 所示的晶面 1, 2, 3, ..... 间距为  $d(hkl)$ ，相邻两个晶面上的入射线和散射线的光程差为：MB + BN，而  $MB = BN = d(hkl) \sin\theta$ ，即光程差为  $2d(hkl) \sin\theta$ ，当光程差为波长  $\lambda$  的整数倍时，相干散射波就能互相加强从而产生衍射。由此得晶面族产生衍射的条件为：

$$2d(hkl) \sin\theta_n = n\lambda \quad (1.14)$$

式中  $n$  为 1, 2, 3, ..... 等整数， $\theta_n$  为相应某一  $n$  值的衍射角， $n$  则称衍射级数。式 (1.14) 称为布拉格方程，是晶体学中最基本的方程之一。

根据布拉格方程，我们可以把晶体对 X 射线的衍射看作为“反射”，并乐于借用普通光学中“反射”这个术语，因为晶面产生衍射时，入射线、衍射线和晶面法线的关系符合镜面对可见光的反射定律。但是，这种“反射”并不是任意入射角都能产生的，只有符合布拉格方程的条件才能发生，故又常称为“选择反射”。据此，每当我们观测到一束衍射线，就能立即想象出产生这个衍射的晶面族的取向，并且由衍射角  $\theta_n$  便可依据布拉格方程计算出这组平行晶面的间距（当实验波长也是已知时）。

由布拉格方程，我们可以知道如果要进行晶体衍射实验，其必要条件是：所用 X 射线的波长  $\lambda < 2d$ 。但是  $\lambda$  不能太小，否则衍射角也会很小，衍射线将集中在出射光路附近的很小的角度范围内，观测就无法进行。晶面间距一般在 10 埃以内，此外考虑到在空气中波长大于 2 埃的 X 射线衰减很严重，所以在晶体衍射工作中常用的 X 射线波长范围是 0.5 至 2 埃。对于一组晶面  $hkl$ ，它可能产生的衍射数目  $n$  决定于晶面间距  $d$ ，因为必须满足  $n\lambda < 2d$ 。如果我们把第  $n$  级衍射视为和晶面族  $hkl$  平行但间距为  $d/n$  的晶面的第一级衍射（依照晶面指数的定义，这些假想晶面的指数为  $nh, nk, nl$ ，在  $n$  个这样的假想晶面中只有一个是实际晶体结构的一个点阵平面），于是布拉格方程可以简化表达为：

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (d = d/n) \quad (1.15)$$

因为在一般情况下，一个三维晶体对一束平行而单色的入射 X 射线是不会使之发生衍

射的，如果要产生衍射，则至少要求有一组晶面的取向恰好能满足布拉格方程，所以对于单晶的衍射实验，一般采用以下两种方法：1.用一束平行的“白色”X 射线照射一颗静止的单晶，这样，对于任何一组晶面总有一个可能的波长能够满足布拉格方程；2.用一束平行的单色 X 射线照射一颗不断旋转的晶体，在晶体旋转的过程中各个取向的晶面都有机会通过满足布拉格方程的位置，此时晶面与入射 X 射线所成的角度就是衍射角。对于无织构的多晶样品（如微晶的聚晶体，很细的粉末等），当使用单色的 X 射线作入射光时，总是能够产生衍射的。因为在样品中，晶粒的取向是机遇的，所以任意一种取向的晶面总是有可能在某几颗取向恰当的晶粒中处于能产生衍射的位置，这就是目前大多数多晶衍射实验所采用的方法，称为“角度色散”型方法。对于多晶样品采用“白色”X 射线照射，在固定的角度位置上观测，则只有某些波长的 X 射线能产生衍射极大，依据此时的角度大小和产生衍射的 X 射线波长就能计算出相应的晶面间距大小，这就是所谓“能量色散”型的多晶 X 射线衍射方法。

## 1.6.2 多晶 X 射线的衍射强度

劳埃（Laue）方程和布拉格（Bragg）方程只是确定了衍射方向与晶体结构基本周期的关系，通过对衍射方向的测量，理论上我们可以确定晶体结构的对称类型和晶胞参数。而 X 射线对于晶体的衍射强度则决定于晶体中原子的元素种类及其排列分布的位置，此外，还与诸多其它的因素有关。

所谓衍射强度是指“积分强度”，积分强度是一个能量的概念，一个在理论上能够计算并且实验上也能测量的量。在晶体衍射的记录图中（照片、照片的光度计扫描图或衍射仪记录图等），照片的黑度或衍射仪记录图的强度曲线下面的面积，应该与检测点处的衍射线功率成正比，比例系数是仪器条件的函数。在理论上以检测点处通过单位截面积上衍射线的功率定义为某衍射线的强度（绝对积分强度）。纯物质衍射线强度的表达式很复杂，但是可以简明地写成下面的形式：

$$I = I_0 \cdot K \cdot |F|^2 \quad (1.16)$$

式中： $I_0$  为单位截面积上入射的单色 X 射线功率； $|F|$  称为结构因子，取决于晶体的结构以及晶体所含原子的性质。结构因子可由下式求算：

$$F_{hkl} = \sum f_n \cdot \exp[2\pi i (h x_n + k y_n + l z_n)] \quad (1.17)$$

式中  $f_n$  是晶体单胞中第  $n$  个原子的散射因子， $(x_n, y_n, z_n)$  是第  $n$  个原子的坐标， $h, k, l$  是所观测的衍射线的衍射指标，公式求和计算时需包括晶体单胞内所有原子； $K$  是一个综合因子，它与实验时的衍射几何条件，试样的形状、吸收性质，温度以及一些物理常数有关。对于粉末衍射仪而言（粉末衍射仪使用时将样品压成平板状，入射线和衍射线对样品平面的交角总是相等的）， $K$  由下式求算：

$$K = \frac{A}{32\pi R} \frac{I^4 \lambda^3}{m C^4} j \frac{1}{V^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-\mu} \frac{1}{\mu} \quad (1.18)$$

①    ② ③ ④    ⑤    ⑥    ⑦

式中:

因子①与实验条件有关: A 为样品受照射的面积, R 为衍射仪圆的扫描半径;

因子②是一些物理常数: e 为电子的电荷, m 为电子的质量, C 为光速,  $\lambda$  为实验时 X 射线的波长;

因子③称作多重性因子, 在粉末衍射中, 晶面间距相等的晶面其衍射角相等, 由于对称性的联系, 这些晶面可能有 j 种晶面指标;

因子④中 V 是单位晶胞的体积;

因子⑤是衍射仪条件下的洛伦茨偏振因子;

因子⑥为温度因子, 原子的热振动将使衍射减弱, 故衍射强度与温度有关;

因子⑦ 是衍射仪条件下的吸收因子, 它只和样品的吸收性质有关。

## 1.7 X 射线的检测

利用 X 射线和物质相互作用的一些效应, 我们可以有很多有效的检测 X 射线的方法。常用的检测手段如下:

### 1.7.1 荧光板

荧光板是将 ZnS、CdS 等荧光材料涂布在纸板上制成, 常用来确认光源产生的原射线束的存在。

### 1.7.2 照相方法

照相法是最早使用的检测并记录 X 射线的方法, 直到现在仍是一种常用的基本方法。X 射线与可见光一样, 能够使感光乳剂感光。当感光乳剂受到 X 射线照射后, AgBr 颗粒离解形成显影核, 经过显影而游离出来的单质银微粒使感光处变黑。

在一定的曝光条件下, 黑度是与曝光量成比例的。黑度也和波长有关。测量黑度的简单方法是目估, 较为准确的测量方法则需要事先制作好黑度标准, 或者用光电黑度计来扫描测量。

### 1.7.3 正比计数管 (PC)

正比计数管 (PC) 和电离室、盖革计数管都是气体器件，但后两者在 X 射线分析仪器中已经不常使用。PC 一般以一个内径约 25mm 的金属圆筒作为阴极，圆筒中心有一根拉成直线的钨丝作为阳极，筒内充满 0.5 至 1 个大气压的氩气或氙气，并加有 10% 左右的淬灭气体（一般为 CH<sub>4</sub>、乙醇或 Cl<sub>2</sub>）。圆筒的侧壁或一端设有入射 X 射线的“窗”，由于衍射实验使用的 X 射线的多为软 X 射线，因此要求窗壁极薄，所用窗口材料通常为云母片或者铍片。

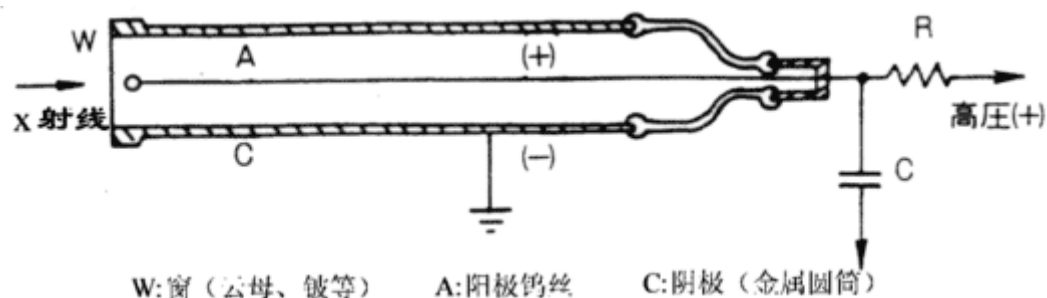


图 1.12 正比计数管的结构

在使用正比计数管时，两电极间需要加上 1000 至 2000 伏的直流高压。计数管在被 X 射线照射时，管内气体被电离，初始产生的离子对数目与 X 射线的量子能量成比例，在极间电压的作用下，离子定向运动并在运动过程中不断碰撞其它的中性气体分子，由此产生二次以至多次的电离并伴随着光电效应，此时电离的数目大量增殖从而形成放电（称为电子雪崩或气体放电），直到所有电荷都聚集到相应的电极上，放电才停止，每次放电的时间历程极短，约 0.2~0.5 微秒。因此，每当有一个 X 射线量子进入计数管时，两极间将有一脉冲电流通过。正比计数管工作在气体放电的正比区，脉冲电流在负载电阻上产生的平均电压降（即脉冲电压幅度）与入射 X 射线的量子能量成正比，故称正比计数管。

正比计数管在接收单一波长的射线时，每个 X 射线量子产生的电脉冲幅度实际上不是严格相同的，而是分布在以平均幅度为中心的比较狭窄的一个范围内的，根据 PC 的放电特性，平均幅度的大小由入射 X 射线的量子能量决定，若脉冲分布的宽度越窄，其能量分辨能力就越好。能量分辨能力可用能量分辨率  $\eta$  来表示，作为计数管的一个重要特性：

能量分辨率  $\eta = \frac{\text{分布的半高宽 } W}{\text{平均脉冲幅度 } h} \times 100\%$

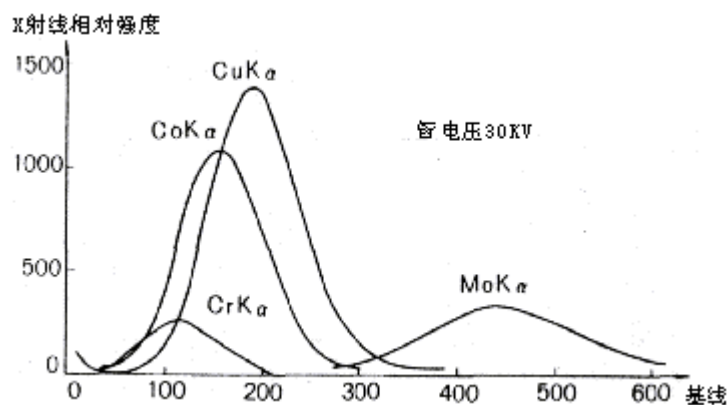


图 1.13 不同能量的 X 射线的脉冲幅度分布

### 1.7.4 NaI(Tl)闪烁计数管(SC)

X 射线衍射分析中使用的闪烁计数管，其闪烁体大多使用掺有 Tl 的 NaI 晶体。下图示出闪烁计数管的基本结构，它由三部分组成：闪烁体、光电倍增管和前置放大器。

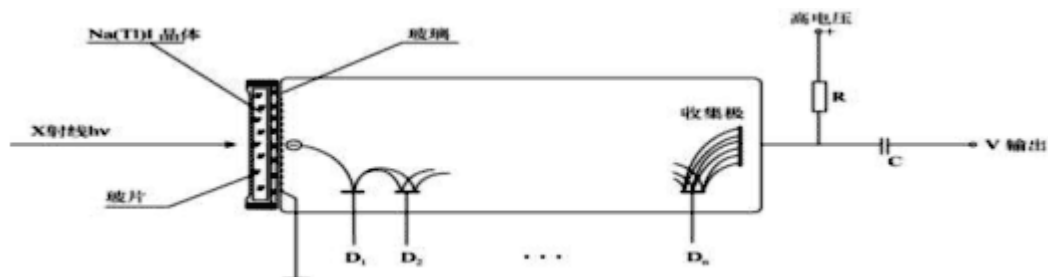


图 1.14 闪烁计数管的基本结构及工作原理

闪烁体是掺有 0.5% 左右的 Tl 作为激活剂的 NaI 透明单晶体的切片，厚约 1~2mm。晶体被密封在一个特制的盒子里，以防止 NaI 晶体受潮损坏。密封盒的一面是薄的铍片（不透光），用来作为接收 X 射线的窗；另一面是对蓝紫光透明的光学玻璃片。密封盒的透光面紧贴在端窗式的光电倍增管的光电阴极窗面上，界面上涂有一薄层光学硅脂以增加界面的光导率。NaI 晶体被 X 射线激发能发出 4200 埃（蓝紫色）的可见光，每个入射 X 射线量子将使晶体产生一次闪烁，每次闪烁将激发倍增管光电阴极产生光电子，这些一次光电子被第一级打拿极（D1）收集并激发出更多的二次电子，再被下一级打拿极（D2）收集，又倍增出更多的电子，如此，光电阴极发射的光电子经 10 级打拿极的倍增作用后，最后收集极能获得约为初始电子数目 105 倍的电子，从而形成可检测的电脉冲信号。

目前，闪烁计数管仍是各种晶体 X 射线衍射工作中通用性最好的检测器。它的主要优点是：对于晶体 X 射线衍射工作使用的各种 X 射线波长，均具有很高的接近 100% 的量子效率（图 1.15）；稳定性好；使用寿命长；此外，它和正比计数管一样具有很短的分辩时间（10<sup>-7</sup> 秒），因而实际上不必考虑检测器本身所带来的计数损失；它对晶体衍射用的软 X 射线也有一定的能量分辨力。因此现在的 X 射线衍射仪大多配用 SC。

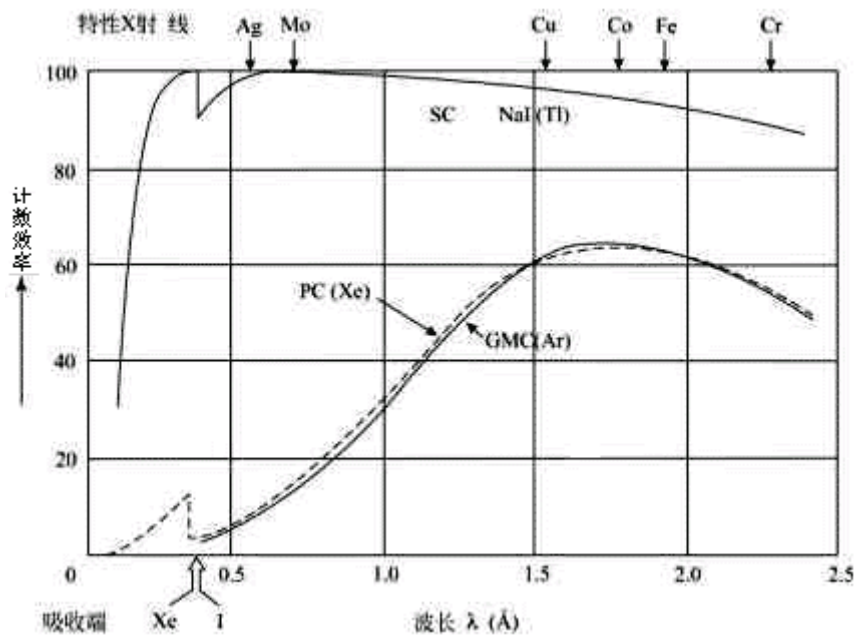


图 1.15 计数管计数效率的比较

## 1.7.5 固体检测器(SSD)

SSD 又称半导体检测器，图 1.16 示出 Si(Li)半导体检测器的基本结构。

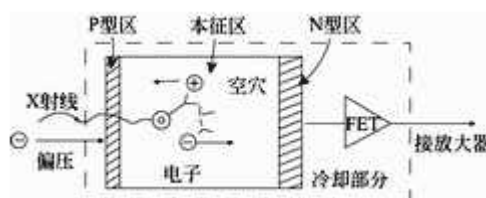


图 1.16 Si(Li)检测器的基本结构

SSD 的工作原理如下：当 X 射线照射半导体时，由于射线量子的电离作用，能产生一些电子-空穴对，以图 1.16 的结构为例，在本征区产生的电子-空穴对在电极间的电场作用下，电子集中在 n 区，空穴则聚集在 p 区，其结果将有一股小脉冲电流向外电路输出，本征区起着“电离箱”的作用。SSD 被电离产生一对电子-空穴对所需的能量约为 3.8eV，而 PC 约为 30eV，SC 约为 500eV，由此可见 SSD 与 PC 和 SC 三者相比，其能量分辨率最佳。现在，Si(Li) SSD 的能量分辨力可达 160eV。图 1.17 示出三种检测器能量分辨率的对比图。此外，SSD 的脉冲分辨时间约为 10<sup>-8</sup> 秒，可见 SSD 是性能极其优异的检测器。

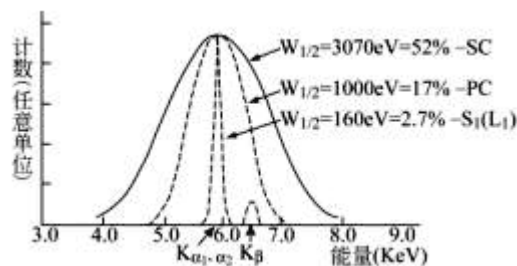


图 1.17 三种 X 射线检测器能量分辨力的比较

Si(Li)半导体检测器缺点是需要液氮温度(约 $-170^{\circ}\text{C}$ )下才能正常工作,且售价很高。现在已有可适用于 X 射线衍射工作的半导体电致冷 Si 检测器,能量分辨力为 300eV,是近年 X 射线检测实用技术的重要突破。

SSD 原是为核谱研究而发展的,有极佳的能量分辨本领,不仅作为射线计数器用来测量射线的强度,同时也能测量射线的能量。60 年代中 SSD 开始应用到 X 射线发射光谱分析(X 射线荧光分析),特别是用到电子探针中;应用到 X 射线衍射研究中,出现了能量色散型的 X 射线衍射仪。高能量分辨率的 SSD 用作衍射仪的 X 射线检测器,可以同时作为一种高效的(近乎 100%)“单色化”方法。滤波片、晶体单色器等物理“单色化”方法不可避免地会造成强度的损失,因而是低效率的;借助 SSD 的高能量分辨率仅对  $K\alpha$  进行测量,避免了强度的损失,从而能成倍地增加 X 射线的接收强度。在衍射仪上使用 SSD 还能实现 X 射线衍射和 X 射线能谱同时分析,这对于物相分析非常有价值。SSD 的这些优越性能在衍射分析中已引起人们的重视,现在,高能量分辨率的 SSD 已列为 X 射线衍射仪基本配置的一种选择。

### 1.7.6 位敏正比计数管(多丝正比计数管)

测量正比计数管阳极丝两端产生脉冲的时间差,有可能使正比计数管在丝线方向上具有位置分辨力,这就是一维的位敏正比计数管。从这基本思想出发,正比计数管的阳极采用并排平行的多根丝,便发展成为二维面积型的位敏正比计数管。这类器件的位置分辨能力可达 0.1mm,可以对整个窗口范围内的每个位置同时进行测量,不用扫描。所以可以在极短的(微秒级)的时间内同时完成 X 射线衍射的强度和方向的测量,高速记录 X 射线衍射图,动态跟踪 X 射线衍射图的变化。

### 1.7.7 成像屏(Imaging plate)

成像屏技术是 1990 年前后开始应用于 X 射线分析的新技术。一些荧光材料(掺 Eu 的

BaFBr) 有光刺激发光性质: 当受 X 射线照射时, 荧光体中的一些“色”中心受激发跃迁至亚稳态的能级上, 从而贮存了一部分被吸收的 X 射线的能量。而后, 当受到可见光或红外辐射刺激的时候, 将产生光刺激发光 (PSL), PSL 的强度正比于吸收 X 射线光子的数目。当把这些荧光粉涂在胶片上制成荧光屏时就可以把 X 射线产生的图像暂时贮存起来。这种荧光屏称为成像屏, 是一种新型的 X 射线面积型积分检测器。利用聚焦的 He-Ne 激光束逐点扫描屏的表面, 测量每点的 PSL 的强度, 通过检出系统便能读出成像屏贮存的 X 射线图像。

成像屏比照像底片的性能优越得多: 成像屏的荧光粉对 X 射线的吸收效率很高(对 CuK 射线接近 100%); 灵敏度高于 X 射线胶片 60 倍而背景约为其 1/300; 成像屏整个面积的响应十分均匀; 成像屏的线性动态范围为 1:10<sup>5</sup>, 实际上没有计数速率的限制。如此高的动态范围使得可以在很短的时间内在一块成像屏上记录一张完整的 X 射线衍射图。成像屏的出现使 X 射线分析的各种照相方法焕发新的生机。

## 1.7.8 X 射线电视

X 射线电视有两种方法: 1. 将 X 射线用荧光板转换成微弱的可见光图像, 通过光耦合由图像增强器倍增, 然后用电视系统接收并把图像送到计算机处理; 2. 直接使用 X 射线摄像管。X 射线电视的优点是能够进行 X 射线图像的直接连续观察、录像、远距离观察等。

## 1.8 X 射线的防护

X 射线对人体组织能造成伤害。人体受 X 射线辐射损伤的程度, 与受辐射的量(强度和面积)和部位有关, 眼睛和头部较易受伤害。

衍射分析用的 X 射线(属“软”X 射线)比医用 X 射线(属“硬”X 射线)的波长长, 穿透弱, 吸收强, 故危害更大。所以, 每个实验人员都必须牢记: 对 X 射线“要注意防护! ”。人体受超剂量的 X 射线照射, 轻则烧伤, 重则造成放射病乃至死亡。因此, 一定要避免受到直射 X 射线束的直接照射, 对散射线也需加以防护, 也就是说, 在仪器工作时对其初级 X 射线(直射束)和次级 X 射线(散射 X 射线)都要警惕。前者是从 X 射线焦点发出的直射 X 射线, 强度高, 它通常只存在于 X 射线分析装置中限定的方向中。散射 X 射线的强度虽然比直射 X 射线的强度小几个数量级, 但在直射 X 射线行程附近的区域都会有散射 X 射线, 所以直射 X 射线束的光路必需用重金属板完全屏蔽起来, 即使小于 1mm 的小缝隙, 也会有 X 射线漏出。

防护 X 射线可以用各种铅的或含铅的制品(如铅板、铅玻璃、铅橡胶板等)或含重金属元素的制品, 如含高量锡的防辐射有机玻璃等。

按照 X 射线防护的规定, 以下的要求是必须遵守的:

1. 每一个使用 X 射线的单位须向卫生防疫主管部申请办理“放射性工作许可证”和“放射性工作人员证”；负责人需经过资格审查。

2. X 射线装置防护罩的泄漏必须符合防护标准的限制：在距机壳表面外 5cm 处的任何位置，射线的空气吸收剂量率须小于  $2.5\mu\text{Gy} / \text{小时}$ （Gy — 戈瑞，吸收剂量单位）。在使用 X 射线装置的地方，要有明确的警示标记，禁止无关人员进入。

3. X 射线操作者要使用防护用具。

4. X 射线操作者要具备射线防护知识，要定期接受射线职业健康检查，特别注意眼、皮肤、指甲和血象的检查，检查记录要建档保存。

5. X 射线操作者可允许的被辐照剂量当量定为一年不超过 5 雷姆或三个月不超过 3 雷姆（考虑到全身被辐照的最坏情况而作的估算）。

请参照以下标准：

GB4792 — 84 《放射卫生防护基本标准》

GB8703 — 88 《辐射防护规定》

GWF01 — 88 《放射工作人员健康管理规定》

## 第二章 多晶衍射仪

### 2.1 概述

记录、分析物质 X 射线衍射图谱的仪器，形式多种多样，用途各异。但其构成，都可以纳入图 2.1 所示的框图里，其基本的组成部分如下：

1. X 射线源（通常是 [X 射线发生器](#)）—— 提供测量时所需的 X 射线（连续波长或单一波长），强度可调节控制。
2. 样品及样品位置取向的调整机构系统，样品须是单晶、粉末、多晶或微晶的固体块。
3. 衍射线方向和强度的测量系统（收集记录 X 射线的方法已在第一章中有所介绍）。
4. 衍射图的处理分析系统。现代的 X 射线衍射仪器一般都带有一套衍射图处理分析系统，极大地减少了繁琐的需人工数据处理的工作量。

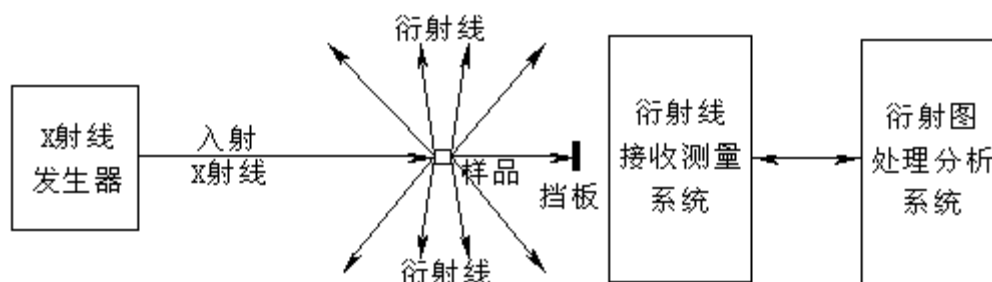


图 2.1 X 射线衍射分析仪器构成的基本框图

衍射分析的样品一般为单粒的晶体（单晶）或多晶样品，其中多晶样品最为普遍，如粉末状或块状的固态物质，绝大多数都是多晶物质，是许多晶态或准晶态物质的微细颗粒的聚集体。多晶样品的衍射图和单晶的不同。测量记录单晶样品的衍射图时入射 X 射线的方向必须以晶体的晶轴系为参考坐标，因此研究单晶衍射的仪器必须带有一套精细的用来精确调整控制晶体取向的机构；而研究多晶衍射的仪器这一部分的机构一般则比较简单。两类衍射仪器除样品部分之外，其他各部分都是相类似的。

多晶衍射仪器按其设计所采用的衍射几何来区分，有两大类型：平行光束型和聚焦光束型。多晶衍射仪器通常按其采用的 X 射线的检测记录方法分为两大类型：使用感光胶片的各种衍射照相机和应用不同的射线检测器的各种衍射仪。

## 2.2 两种衍射几何

多晶衍射仪按仪器设计所采用的衍射几何来区分，有两大类型：平行光束型和聚焦光束型。

### 2.2.1 平行光束型

平行光束型的衍射几何较为简单。入射于样品的 X 射线束为一束很细的，对于方向角度测量而言可以视为平行几何直线的射线，而样品的受照射面积相对于测量的距离而言可以看作一个几何点，例如，使用的 X 射线束的截面的线度在 0.8mm 或更小；样品制成针细的小棒或很薄的薄片置于光路上；检测的位置（感光软片或射线检测器的接收狭缝的位置）和样品受照射点的距离至少在几个厘米以上。

在这种布局下，如果样品是其中颗粒的取向完全机遇而且颗粒的大小足够微细的晶体粉末，根据晶体衍射的布拉格公式，我们知道，样品中同一物相的众多晶粒中的某一晶面组（ $d$  值相同），若其衍射角为  $\theta$ ，则只有其中少部分取向凑巧的晶粒，凑巧能使晶粒中的这一晶面组能凑巧能与以入射线为轴，半张角为  $\theta$  的锥面相切，这些晶粒才能产生这一晶面组的衍射。因此，不难想象在这样的条件下，样品中该物相的不同晶粒若能产生某一晶面组的衍射，这些衍射线将构成一个以入射线为轴，张角为  $4\theta$  的射线锥面。样品可能给出的全部衍射将形成一套同以入射线为轴的，有多种张角的射线圆锥面族（图 2.2），这些形成同轴锥面的衍射线是由间距不同的晶面组所衍射而成的。

这类多晶衍射仪器的衍射角测值容易进行校正，样品需用量可以很少；但其角度分辨能力受光束的直径和发散度的限制，且光源能量的利用效率极差。

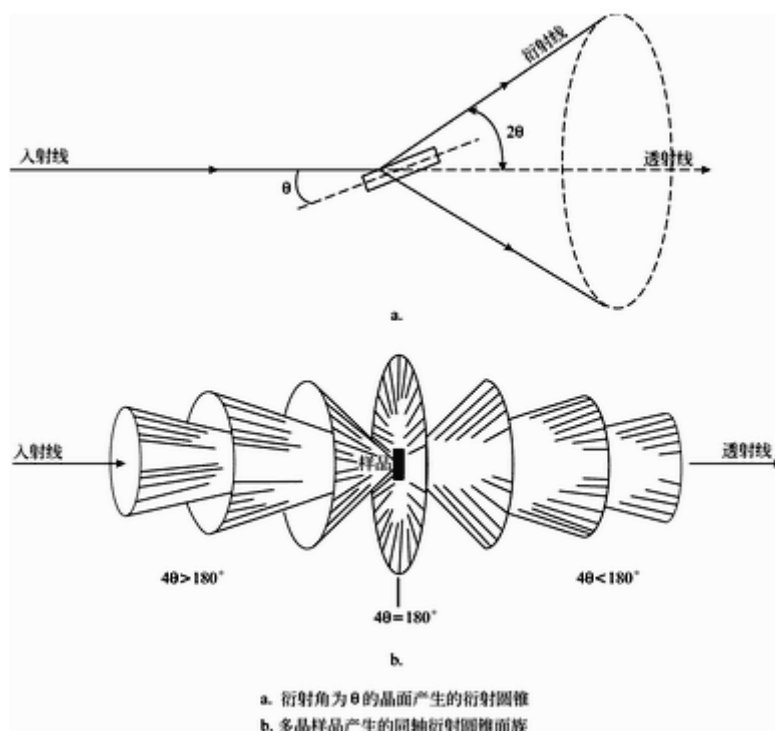


图 2.2 多晶样品对“单色”平行 X 射线束的衍射

## 2.2.2 聚焦光束型

聚焦光束型的多晶衍射仪器采用了晶体衍射的聚焦原理。聚焦原理示意说明在图 2.3 中：设在半径为  $r$  的圆  $C$  的圆周  $F$  点上，有一个仅在该圆平面上发散的 X 射线点光源；X 射线受发散狭缝  $F_s$  的限制，以发散角  $\alpha$  沿  $FO$  方向射出；样品粉末置于该圆周上的受照射区—弧段  $AB$  上。如此，在弧段  $AB$  中的任一点上能发生衍射的同一晶面族的衍射线，因为衍射角都是相同的，所以都应汇聚在该圆周上的同一点  $J$  上，不同晶面族的衍射线则分别聚焦于该圆周上不同的点上。（例如，图 2.3 中衍射角为  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$  的各衍射线分别汇聚在  $J_1, J_2, J_3 \dots$  等点上。）该圆称为聚焦圆。

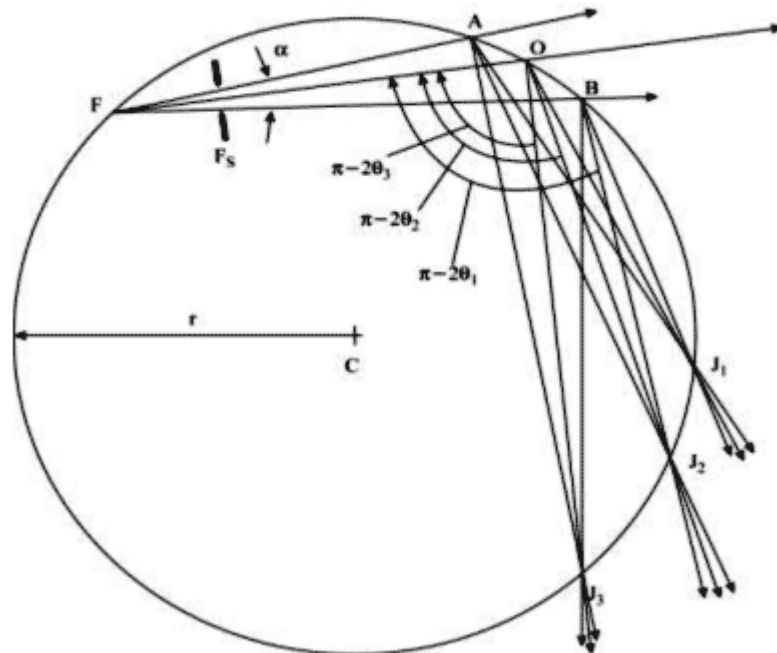


图 2.3 晶体衍射的聚焦原理

应用聚焦原理设计的粉末衍射仪器，有许多优点。实验时可以使用大发散角的点发散 X 射线束，样品受照射的表面可以很大，大大增加参与衍射的晶粒数目，有利于减小[强度测量的统计误差](#)。由于聚焦作用，样品表层中取向凑巧能使其某一晶面组满足衍射条件的各个晶粒所产生的这一衍射，能够同时聚焦集中在同一位置上，因而能得到强度很高的衍射线，有利于测量。而且，由于 X 射线源焦点的尺寸可以做得很小，所以聚焦型衍射仪有极好的角度分辨能力。此外，聚焦光束型的设计正好便于应用“弯晶单色器”，从而获得严格单色的粉末衍射图。但是，聚焦型的仪器由于衍射几何较为复杂，衍射角的校正也难于计算，而且需要样品的量较平行光束型的仪器多

## 2.3 两类 X 射线测量记录方法

X 射线的检测记录方法有几种类型：[感光胶片（照相法）](#)、[X 射线检测器](#)、[成像屏](#)等。

以感光胶片为测量记录手段的衍射仪器构成比较简单，从衍射方法创始至今，仍是基本的衍射仪器，它们通称为衍射照相机；与之相配合的，有专门用以测量底片上衍射点或者线的位置的灯箱，还有测量衍射点或者线条的黑度的设备（黑度标、微光度计等）。而采用各种射线检测器为测量记录手段的衍射仪器则都需要应用电子学方法。成像屏技术更是精密机械、激光、电子学和计算机技术结合的成果。这些衍射仪器都通称为衍射仪。

### 2.3.1 照相法

照相法采用感光底片来检测衍射线的方向和强度。有多种各具特点的衍射照相机，它们的区别在于所采用的衍射几何的不同以及感光软片的安放相对于样品的几何关系的不同。历史最悠久的粉末照相机（Debye-Scherrer 照相机）和各种平板照相机，均属[平行光束型](#)，前者软片作圆柱面状安放，样品处于柱面的轴上，X 射线垂直柱面轴线射到样品上（图 2.4），而后者软片作平面式安放，垂直于入射线，位于样品与射线源之间（背射式）或位于入射线穿透样品之后的光路上（透射式）（图 2.5）。

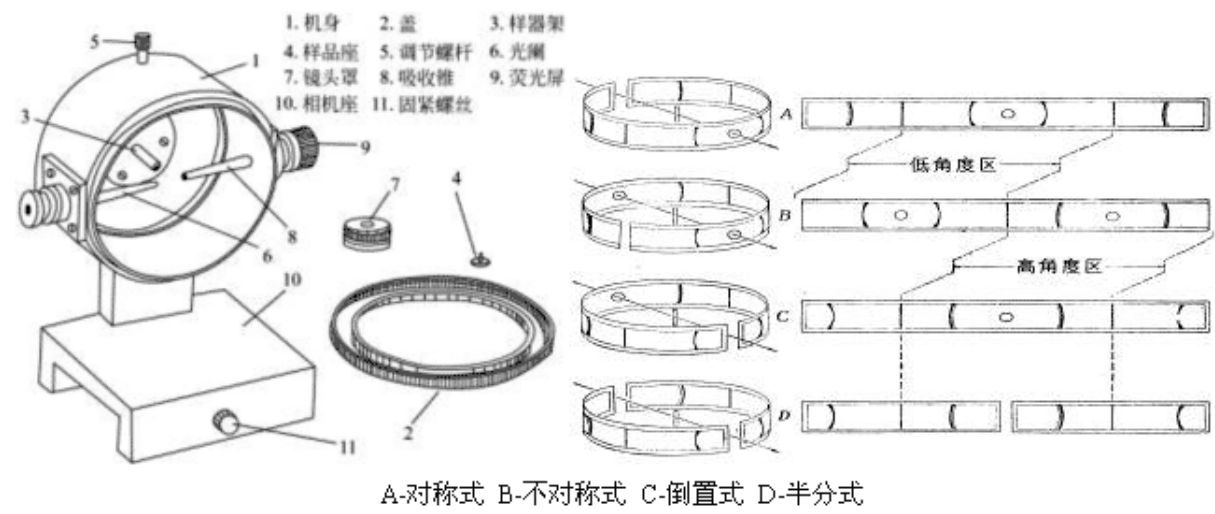


图 2.4 德拜-谢乐（Debye-Scherrer）照相机及其不同的底片安装方式的德拜图

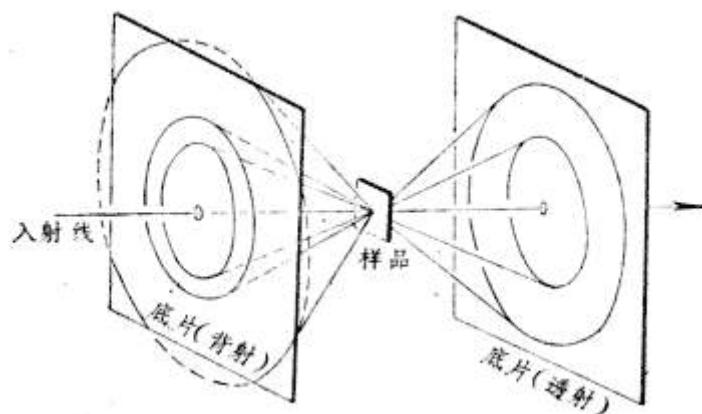
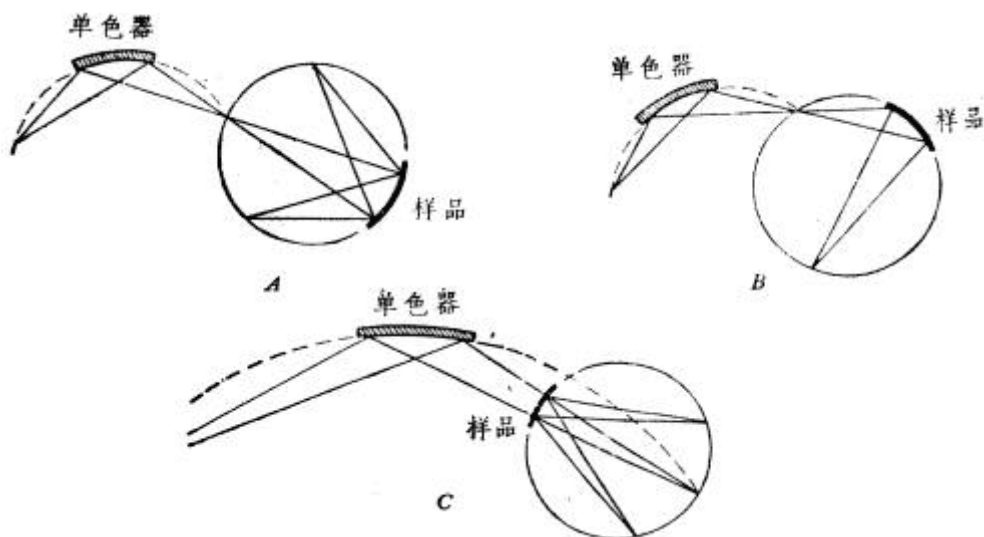


图 2.5 背射和透射平板照相法

由于射线源、样品、软片在聚焦圆上可以有多种布局，[聚焦光束型](#)相机也有几种型式。现在的聚焦相机均结合弯晶单色器技术来获得严格"单色" 的点光源，又称 Guinier 相机（图 2.6）。由于聚焦法的优点并使用晶体单色器，Guinier 相机能够得到分辨率极好的高质量多晶衍射图。



A-对称反射 B-非对称反射 C-透射

图 2.6 Guinier 相机的几种样品底片安装方式

## 2.3.2 衍射仪法

衍射仪法采用射线检测器来检测衍射强度或同时检测衍射方向以及衍射强度，通过仪器测量记录系统或计算机处理系统可以得到以图形或数字形式表达的多晶衍射图谱数据。现在常见的所谓“粉末衍射仪”以及新出现的各种新型衍射仪都是与射线检测技术以及计算机技术的发展分不开的，它们的特点是自动化和智能化。现在已有许多种类型的衍射仪，简要介

绍如下：

## 1 粉末衍射仪

粉末衍射仪是目前研究粉末的 X 射线衍射最常用而又最方便的设备。它的光路系统设计采用聚焦光束型的衍射几何，一般使用普通的 NaI(Tl)闪烁检测器或正比计数管检测器以电子学方法进行衍射强度的测量；衍射角的测量则通过一台精密的机械测角仪来实现。

衍射仪中聚焦原理的实现不像聚焦照相机那样直接明了，它不是直接按图 2.3 实现的。在图 2.3 中，各衍射线的位置和试样间的距离随衍射角的不同而异，而在实际的衍射仪的测角仪中，则如图 2.7 所示。检测器的接收狭缝 J 与样品中心的距离是固定的，

$$OJ = R = OF$$

这只有当符合条件：

$$r = R / (2 \sin\theta)$$

时，衍射角为  $\theta$  的衍射线才能聚焦在 J 处，进入接收狭缝，也就是说，要求样品表面的曲率半径  $r$  要随  $\theta$  的不同而改变。实际上这很难做到，但是当  $R$  取值较大并且限制光束的发散角  $\alpha$  不太大时，可以用平的试样表面代替弯的表面，即在图 2.7 中以切线段 A'B' 代替弧线段 AB，由此引起聚焦点的分散和位移并不严重，这是测角仪设计中的一个近似处理，这一近似使测角仪能以比较简单的结构按聚焦原理进行工作。

当入射线与样品的夹角  $\theta$  自  $0^\circ$  附近开始增加时，如果有衍射产生，聚焦点 J 应自 FO 的延线上的 P 点 ( $OP = R = OF$ ，此位置  $2\theta = 0^\circ$ ) 附近开始，沿以 O 为中心、R 为半径的圆周运动，而弧线段 AB 也以 O 为轴转动，并改变着曲率，且 OJ 与弧线段 AB 在 O 点的切线段 A'B' 的夹角恒为  $\theta$ ，所以 OJ 转过的角度即为  $2\theta$ 。因此，在测角仪中，只需检测器与样品以同一转轴 O 转动，样品平面与 O 轴重合，并要求  $OJ \equiv R \equiv OF$ ，且当样品表面转过  $\theta$  角时，检测器转过  $2\theta$  角，即检测器与样品表面角位移之比为 2:1，则能保证样品表面在任意的  $\theta$  位置时 OJ 与样品表面 (A'B') 间的夹角也为  $\theta$ ，如此便能保持上述的近似聚焦条件。 $2\theta$  可以根据检测器转过的角度直接读出。

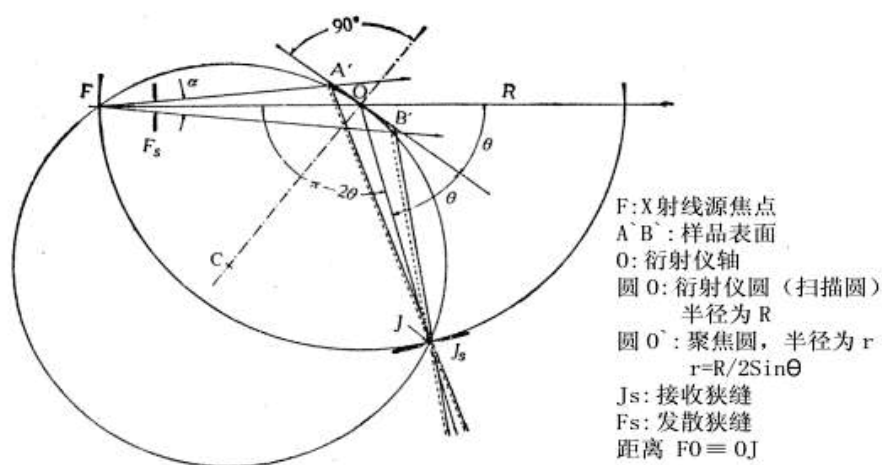


图 2.7 X 射线粉末衍射仪中平板样品的准聚焦 (忽略 X 射线的轴向发散)

在测角仪中,  $R$  称为扫描半径, 圆  $R$  称为扫描圆或衍射仪圆, 轴  $O$  称为测角仪轴。MSAL 生产卧式(扫描圆平行于水平面)和立式(扫描圆垂直于水平面)的测角仪, 扫描半径  $R$  均为 180mm。MSAL 的立式衍射仪可安装成两种扫描方式使用:  $\theta$ - $2\theta$  方式和  $\theta$ - $\theta$  方式; 也可安装成卧式使用。测角仪的角度测量准确度优于  $\pm 0.005^\circ$ 。粉末衍射仪能够连续测量记录的衍射角 ( $\theta$ ) 范围很大(一般  $2\theta$  可从  $1.5^\circ$  起直到  $160^\circ$  以上)。因为衍射仪是用“扫描方式”连续地或逐点步进地对不同角度位置上 X 射线强度依次进行测量的, 所以要求使用的 X 射线源的强度在整个实验过程中要高度地稳定, 否则, 需要对射线源的强度同时进行监测。

粉末衍射仪能直接记录到高质量、衍射角范围很宽的衍射数据, 并且由于它所采用的衍射几何的特点, 使得衍射数据的吸收校正很简单(吸收因子与衍射角无关), 因而特别有利于进行定量测定。它还便于添加特殊的附件来进行特殊条件下的衍射测量, 如高温、低温或高压等。现代的粉末衍射仪都是自动化和智能化的, 采集、处理衍射数据都是用计算机控制的。粉末衍射仪是现代应用最多的一种多晶衍射仪器。

## 2 微区衍射仪

微区衍射仪是按[平行光束型](#)衍射几何设计的, 使用特殊的大窗口闪烁检测器或环形窗口的正比检测器。工作时, 检测器沿入射线方向移动, 通过固定直径的环形狭缝对各衍射锥面的总强度依次地进行测量。由于它使用细平行光束, 故能对样品的一个微区(直径可小至  $30\mu\text{m}$ ) 进行衍射分析。

## 3 位敏正比检测器衍射仪

[位敏正比检测器](#) (PSPC) 是一种新型射线检测器。它不仅能进行粒子计数测量, 而且通过与它配合的一套时间分析系统能够同时得到粒子进入检测器窗口的位置坐标。因此用 PSPC 进行测量可以获得如用感光软片进行记录时同样丰富的信息。PSPC 得到的信息直接实时地由计算机系统进行处理, 能立即得到实验结果。应用 PSPC 已经成功地发展了一种新型的衍射仪——PSPC 衍射仪, 它对整个可测量范围内的衍射进行同时记录, 是一种高速多晶衍射设备, 特别适用于跟踪动态过程的衍射研究。

## 4 能量色散型 X 射线衍射仪

[半导体固体检测器](#) (SSD) 是一种具有极高能量分辨本领的射线强度检测器, 能用来测量软 X 射线的能量和波长。能量色散型 X 射线衍射仪 (EDXRD) 是一种以 SSD 为基础的一种新型衍射仪, 使用连续波长的 X 射线照射样品, 在一个固定的角度位置测量衍射线的波长谱, 从而计算各衍射晶面的间距  $d$  值。EDXRD 也是一种高速多晶衍射设备。

# 2.4 X 射线源

现在通常用于晶体衍射研究的 X 射线是利用 [X 射线管](#) 产生的, 此类“[X 射线发生器](#)”习惯上称为“X 光机”。

一般的 X 射线管制成密封真空管的形式, 阳极耗散功率为 1 至 2.5 千瓦, 需用水冷却,

但使用方便。高强度的 X 射线发生器其阳极不但需要用水冷却，而且要采用高速旋转阳极的方法以避免热量聚集在电子轰击靶面的焦点上，目前功率最高可达到 90 千瓦。

晶体衍射用 X 射线管的阳极材料常用的金属有 Mo、Cu、Fe、Co、Cr 五种，这些元素的特征 X 射线波长正好在晶体衍射适用的范围内：0.709 Å (Mo) 至 2.28 Å (Cr)，其中以 Cu 和 Mo 为靶材的 X 射线管可以实现的功率为最大，也最为常用。

粉末衍射仪和微区衍射仪需要逐点依次进行扫描，测量 X 射线强度的时间较长，所以要求 X 射线发生器的强度必须是高度稳定的。利用回旋加速器能得到超高强度的 X 射线，而且能连续调谐，这种特殊的 X 射线源为晶体衍射研究工作提供了更为有利的条件。

## 2.5 几种常用粉末 X 射线衍射实验技术的比较

研究粉末样品的 X 射线衍射最常用的实验方法目前除粉末衍射仪法外，还有粉末照相法和 Guinier 照相法。

[粉末照相法](#)即 Debye-Scherrer 照相法，其历史最悠久，从 1916 年 Debye 与 Scherrer 取得第一张粉末 X 射线衍射图，至今已有将近 90 年了，但是粉末照相法仍然是普遍使用的最基本的研究粉末衍射实验的方法。[Guinier 聚焦照相机](#)的设计中应用了弯晶单色器，从而使这种照相机能够得到分辨率很高的严格单色辐射的粉末衍射照片，其应用现在也越来越广。

而具有实用价值的采用 X 射线检测器作为 X 射线强度测量手段的粉末 [X 射线衍射仪](#)直到 1945 年才出现，当时使用的检测器是 Geiger-Muller 计数管，称为 X 射线谱仪。1947 年，W.Parrish 改进了狭缝系统的设计，提高了衍射仪的角度分辨能力；以后 Geiger-Muller 检测器又逐渐被性能更为优越的正比检测器和闪烁检测器所代替，并且使用了脉冲幅度分析技术。新的 X 射线强度测量系统比 Geiger-Muller 计数测量系统更为复杂，它对 X 射线波长有一定的甄别本领，如果和适当的滤波片配合使用，能够取得单色化较好的接收效果，大大改善粉末衍射图的峰高/背底比，几乎可以和使用晶体单色器所得的衍射图相媲美。现代的粉末衍射仪还通过使用石墨弯晶单色器来得到严格单色的 X 射线衍射图，或通过使用高能量分辨本领的 SSD；同时配有计算机系统，具有一定的自动工作和自动处理数据的功能。粉末衍射仪以其产生的粉末衍射数据的高质量（精确、高分辨），测量的迅速，自动化与智能化程度高等优异的性能，现在已成为应用最广、最普遍的一种粉末衍射实验技术。

粉末衍射仪法和粉末衍射照相法各有其优缺点，现比较如下：

### 1. 方法的特点

粉末衍射仪法是在一个平面内用检测器连续地逐点测量每一个角度位置的强度，因此得到的是空间中一个剖面上衍射强度的分布曲线；而照相法则是用底片同时记录可摄角度空间内的全部衍射线。所以，若只需研究样品的个别衍射的线条或仅监测其存在和变化，用粉末衍射仪法更显特别的方便和迅速；但在需观察衍射环的外貌特点时（是否不连续，样品中是否存在择优取向等），则用照相法较为方便。

## 2. 对样品的要求

两种方法样品的最少需用量差别很大。要得到一张好的衍射记录图，粉末衍射仪所需的粉末的体积至少为  $0.1\text{cm}^3$ ，如果对谱线的强度数据要求不高，则只用  $0.02\text{cm}^3$  体积的粉末即可，这和使用线焦点的聚焦型照相机时样品所需的最少量差不多。Debye-Scherrer 照相法需要的样品量很少，用  $0.0015\text{cm}^3$  便可以摄录一张很好的粉末照片。因此 Debye-Scherrer 照相法便于鉴定不均匀样品的物相组成——通过颗粒外观形状的差别或硬度、颜色、光性等的差异，用手检分离出少量颗粒，便足供照相所用了。而对于成块样品，则用衍射仪比较方便——不一定要把样品转变成粉末，只需加工出一个平面，便可用衍射仪进行检测。

两种方法中，把粉末制成试样（粉末棒或粉末平板）的手续都很简单，但若样品需要避免环境气氛的影响（如样品易潮和易氧化的情况），则用 Debye-Scherrer 照相法容易解决。

## 3. 强度数据的质量

用粉末衍射仪法获得的衍射强度数据的准确度远高于照相方法。用衍射仪能直接获得衍射线的剖面（Profile），而照相法只能间接地通过测微光度计测量底片谱线黑度的剖面来得到。衍射仪的 X 射线强度测量系统能在自宇宙的背底计数(1 计数/秒)至 104 计数/秒这样大的强度范围内有很好的线性；而在照相方法中借助黑度标用眼力对比可测定一张底片上的衍射强度范围仅为 20:1，由于黑度与 X 射线强度一般不呈线性关系，需经过黑度-强度校正后才能得到强度的数据。用多重底片法可以扩展强度的测量范围，但也增加了黑度-强度校正的复杂性。使用晶体单色器能够得到质量很好的衍射图。在粉末衍射仪中单色器可以有两种位置选择——放在入射侧或衍射侧的光路上，把单色器放在衍射侧可以避免由于单色器对入射线光谱剖面的影响而产生的衍射线剖面的畸变。在 Guinier 照相中只能放在入射侧，Debye-Scherrer 照相法则实际上不使用晶体单色器。在衍射仪方法中还可以应用电子学的脉冲幅度分析技术作为一种单色化手段，因而即使不用单色器，仅用滤波片结合正比检测器或闪烁检测器加脉冲幅度分析器，便能得到峰高/背底比很好的衍射图，常常可以和使用晶体单色器的效果相媲美。在衍射仪方法中应用高能量分辨本领的 SSD 是一种几乎无损失的高效率的单色化方法，能成倍地提高衍射线的接收强度，衍射图有极佳的峰高/背底比。

## 4. 衍射角 $2\theta$ 测量的准确度

在粉末衍射仪上用双重扫描法可以测量角度准至  $0.005^\circ$  ( $2\theta$ ) 的精度，而剖面重心的测量可以准至  $0.001^\circ$  ( $2\theta$ )；而在照相法中若用 114.6mm 直径的照相机，用游标尺测量衍射线的位置，对 Debye-Scherrer 照片可做到  $\pm 0.1\text{mm}$ （相当  $2\theta$  准到  $\pm 0.1^\circ$ ）的精度，对 Guinier 照片可做到  $\pm 0.05\text{mm}$ （相当  $2\theta$  准到  $\pm 0.025^\circ$ ）的精度。用测微光度计扫描照片测定衍射线的位置，准确度能比用游标卡尺测量时高些，但仍然不及衍射仪法。但是  $2\theta$  测量系统误差的高精确校正，衍射仪法较其他方法都复杂。在进行高精度  $2\theta$  测量时，无论用衍射仪法或照相法测量，都要求精心安排的实验步骤，都需要很长时间。

## 5. $2\theta$ 分辨能力

粉末衍射仪的记录图和 Guinier 照片都可以达到很好的分辨效果。在良好的校直条件下， $\text{CuK}\alpha_1$ 、 $\text{K}\alpha_2$  双重线在衍射仪图上于  $30^\circ(2\theta)$  附近的范围上便能显现出来，而在

Debye-Scherrer 照片上很少能在  $90^\circ(2\theta)$  以前的区域上能显现出来的。同一样品的衍射仪记录图和 Guinier 照片的光度计扫描图，其衍射峰的半高度宽仅为 Debye-Scherrer 照片的几分之一（在最佳分辨条件下进行比较），Guinier 照相机的分辨力几乎是 Debye-Scherrer 相机的五倍。

## 6. 速度

粉末衍射仪能立即得到数据，因此若只需观测若干个衍射时，实验时间节省，而照相方法则不能按这种方式进行。衍射仪特别便于进行在动态过程中跟踪测量某些衍射峰的变化。

## 7. 特殊条件

在衍射仪上，样品周围有较大的空间，较之照相方法易于添加一些附属装置以便在一些特殊条件下（高温、低温、气氛、高压等）研究样品的变化。

## 8. 设备

照相法需要备有一个暗室，冲洗底片等暗室工作是一件麻烦的事情。但它对 X 射线发生器的要求不象衍射仪那么高，照相设备的使用、调整等也较简单，设备费用较低。衍射仪法的设备复杂，费用昂贵，但技术先进，容易自动化、智能化。

通过上面的比较，可见粉末衍射实验方法的选择，要看样品的形式与量以及对数据的要求。下表中列出了一些典型情况中方法的适用性。

表 2-1 粉末衍射实验方法选择的比较

实验目的或实验条件	方 法
鉴定样品（人工解图）	D—S 照相法和衍射仪法
鉴定样品（计算机解图）	Guinier 照相法和衍射仪法
样品量十分有限，很少	D—S 照相法
衍射剖面的研究	衍射仪法
样品衍射线很多，很密集	Guinier 照相法和衍射仪法
准确测量衍射线相对强度	衍射仪法
晶胞参数，准至 $1/15000$	各法均可
晶胞参数，准确度要求高于 $1/15000$	Guinier 背射照相法和衍射仪法
低角度区（ $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 不能充分分辨） 峰的位移	Guinier 透射照相法和衍射仪法
样品中晶粒易于择优取向	D—S 照相法
样品需保护，隔绝空气	D—S 照相法
样品含大晶粒颗粒	D—S 照相法
有干扰：荧光（例如研究含 Fe 等元素而用 $\text{CuK}\alpha$ ）；在连续光谱中存在高次分谐波；样品具有放射性等	衍射仪法，用闪烁检测器或正比检测器加脉冲幅度分析器并联合使用晶体单色器
快速跟随相变	衍射仪法

# 第三章 粉末自动 X 射线衍射仪

## 3.1 概述

X 射线多晶衍射仪由 [X 射线发生器](#)、[测角仪](#)、[X 射线强度测量系统](#)以及[衍射仪控制与衍射数据采集、处理系统](#)四大部分组成。下图示出了 X 射线多晶衍射仪的构成方块图。

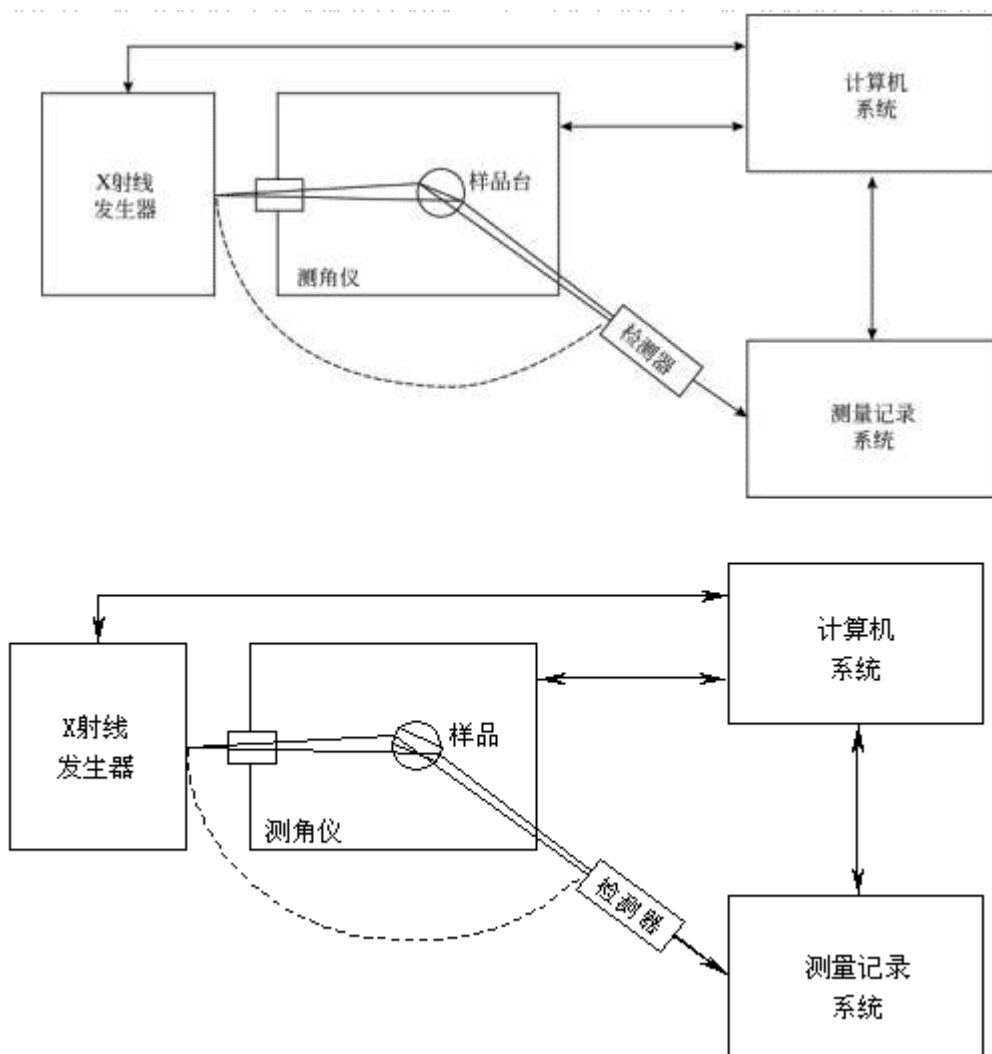


图 3.1 X 射线粉末衍射仪构造示意图

## 3.2 X 射线发生器

X 射线多晶衍射仪的 X 射线发生器是高稳定度的。它由 X 射线管、高压发生器、管压管流稳定电路和各种保护电路等部分组成。

### 3.2.1 X 射线管

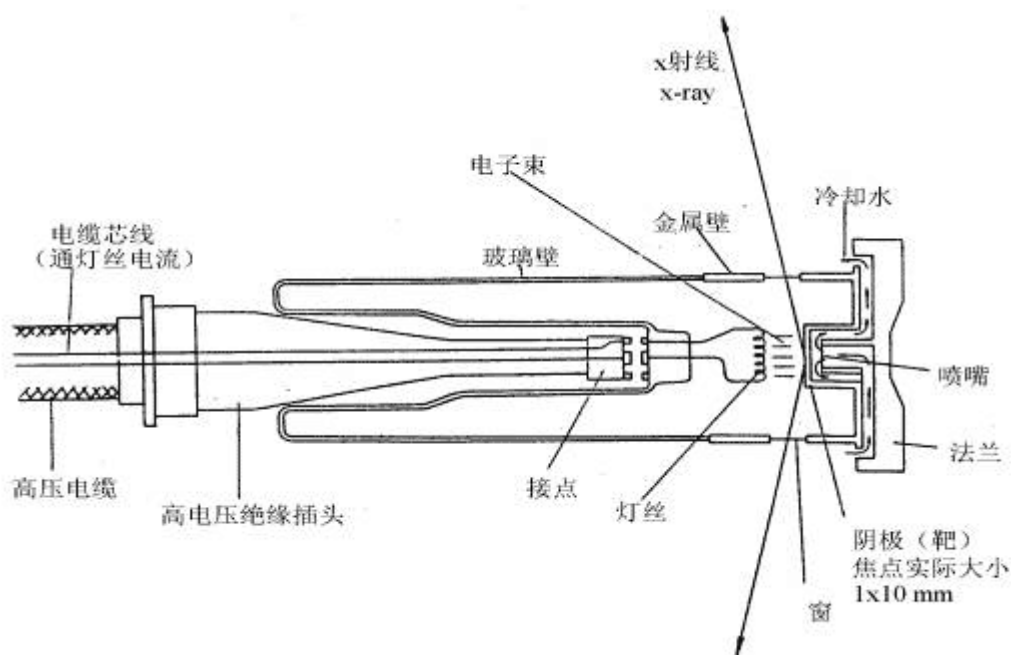


图 3.2 密封式衍射用 X 射线管结构示意图

衍射用的 X 射线管实际上都属于热电子二极管，有密封式和转靶式两种。前者最大功率不超过 2.5KW，视靶材料的不同而异；后者是为获得高强度的 X 射线而设计的，一般功率在 10KW 以上。密封式 X 射线管的结构如图 3.2 所示。X 射线管工作时阴极接负高压，阳极接地。灯丝附近装有控制栅，使灯丝发出的热电子在电场的作用下聚焦轰击到靶面上。阳极靶面上受电子束轰击的焦点便成为 X 射线源，向四周发射 X 射线。在阳极一端的金属管壁上一般开有四个射线出射窗口，实验利用的 X 射线就从这些窗口得到。密封式 X 射线管除了阳极一端外，其余部分都是玻璃制成的。管内真空度达  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  托 (Torr, 即 mmHg 柱)，高真空可以延长发射热电子的钨质灯的寿命，防止阳极表面受到污染。早期生产的 X 射线管一般用云母片作窗口材料，而现在的衍射用射线管窗口材料都用 Be 片 (厚 0.25~0.3mm)，Be 片对  $\text{MoK}\alpha$ 、 $\text{CuK}\alpha$ 、 $\text{CrK}\alpha$  分别具有 99%、93%、80%左右的透过率。

阳极靶面上受电子束轰击的焦点呈细长的矩形状 (称线焦点或线焦斑)，从射线出射窗中心射出的 X 射线与靶面的掠出角为  $6^\circ$ 。因此，从出射方向相互垂直的两个出射窗观察靶面的焦斑，看到的焦斑形状是不一样的，由出射方向垂直焦斑长边的两个出射窗口观察，焦斑成线状，称为线光源；由另外两个出射窗口观察，焦斑如点状，称为点光源。粉末衍射仪要求使用线光源，因而在衍射仪安装管子的时候，须检查所使用的 X 射线出射窗是否为线焦点方向 (管子上有标记)。此外，还应选择使用适当掠射角 (要求测角仪或相机相对于靶面平面要有适当的倾斜角)。

密封管靶面的电子束焦点有三种规格：细焦点  $0.4 \times 8 \text{mm}^2$ ；普通焦点  $1 \times 10 \text{mm}^2$ ；大焦点

2×12mm<sup>2</sup>，常用的规格是“普通焦点”，实际上细焦点管更适用于衍射仪。X 射线管的额定功率因靶面的种类及厂家而异，下表给出了各种靶材的密封 X 射线管的额定功率。长时间连续运行时，使用功率建议在额定值的 80%以下，有利于管子寿命的延长。

表 3-1 密封式 X 射线管的额定功率

靶材种类	W	Mo	Cu	Co	Fe	Cr
细焦点 0.4×8mm <sup>2</sup>	2.0KW	2.0KW	1.5KW	1.3KW	0.9KW	1.3KW
普通焦点 1×10mm <sup>2</sup>	2.4KW	2.4KW	2.0KW	1.8KW	1.5KW	1.8KW
大焦点 2×12mm <sup>2</sup>	2.7KW	2.7KW	2.7KW	2.7KW	2.2KW	2.7KW

X 射线管消耗的功率只有很小部分转化为 X 射线的功率，99%以上都转化为热而消耗掉，因此 X 射线管工作时必须用水流从靶面后面加以冷却，以免靶面熔化毁坏。为提高靶与水的热交换效率，冷却水流是用喷嘴喷射在电子焦点的背面上的，流量要求>3.5 升/分。X 射线发生器的停水报警保护电路必须可靠。

### 3.2.2 高压发生器及其控制电路

给 X 射线管工作提供高压的高压发生器过去一直使用工频高压发生器，随着固体电路和电子技术的发展近年已多采用性能更佳的高频高压电源。

常用的工频高压发生器有三种基本电路形式（图 3.3）。X 射线管的工作电压（管压）和阳极电流（管流）均有稳定电路控制，以保持 X 射线管发生的 X 射线强度高度稳定。管压和管流的控制多采用“二次侧检测，一次侧控制”方式，即通过检测高压发生器输出侧实际施加于 X 射线管的工作电压 KV 和 X 射线管的阳极电流 mA 的值来反馈控制高压发生器输入侧的输入电压，使实际的 KV 和 mA 值与设定值相等。

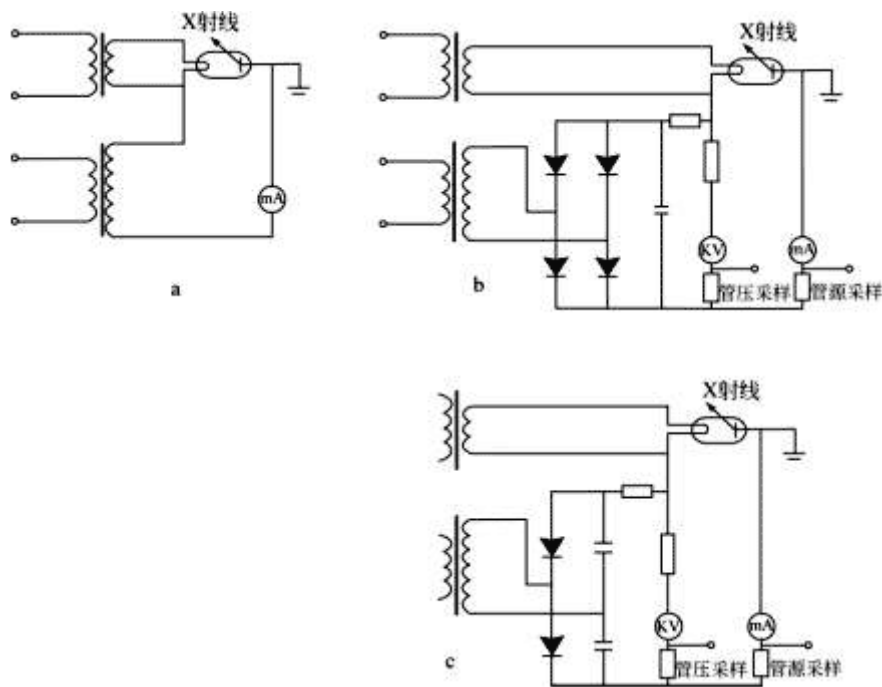


图 3.3 高压发生器的三种基本电路形式

a. 自整流电路；b.桥式整流电路；c.倍压整流电路

因为一般衍射线的强度不高，测量的统计误差都是比较大的（常大于 1%），所以对于大多数的 X 射线衍射工作，管电压和管电流具有 $\pm 0.1\%$ 的稳定度已可满足测量的要求。此外，仪器环境温度的变化影响空气的吸收性质，也会引起 X 射线强度的变化：当气温变化  $1^{\circ}\text{C}$  时，假设 X 射线从管的出射窗口到达检测器所通过的路程为 40cm，引起 X 射线强度的变化对  $\text{CuK}\alpha$  为 0.16%，对  $\text{CrK}\alpha$  为 1.55%，因此，若要求更高的强度稳定度，还必需同时稳定实验仪器的环境条件。

MSAL 的粉末 X 射线衍射仪可在电源波动 10% 的情况下工作，其管压和管流的稳定度（调整率）优于 $\pm 0.1\%$ （在电源电压  $220\pm 5\text{V}$  条件下，稳定度为 $\pm 0.03\%$ ）。

### 3.2.3 保护电路

MSAL 的粉末衍射仪其 X 射线发生器配置有下列的安全保护电路：

\*冷却水保护电路——冷却水流量不足时，将自动断开 X 射线发生器的电源，以免 X 射线管受到损坏。

\*功率过载保护电路——当管子的运行功率超过设定值时，自动切断 X 射线发生器的电源。

\*KV 过低和 KV 过高保护电路——当管压低于 10KV 或超过设定限制时，自动切断 X 射线发生器的电源。

\*报警蜂鸣器——当上列的保护电路起作用时，蜂鸣器将发出响声。

### 3.3 测角仪的光路系统

测角仪是衍射仪上最精密的机械部件，用来精确测量衍射角。图 3.4 表示的是“卧”式测角仪的光路，扫描圆平行水平面；“立”式测角仪的光路与此类似，不同的是其扫描圆垂直于水平面。X 射线源使用线焦点光源，线焦点与测角仪轴平行。测角仪的中央是样品台，样品台上有一个作为放置样品时使样品平面定位的基准面，用以保证样品平面与样品台转轴重合。样品台与检测器的支臂围绕同一转轴旋转，即图 3.4 的 O 轴。

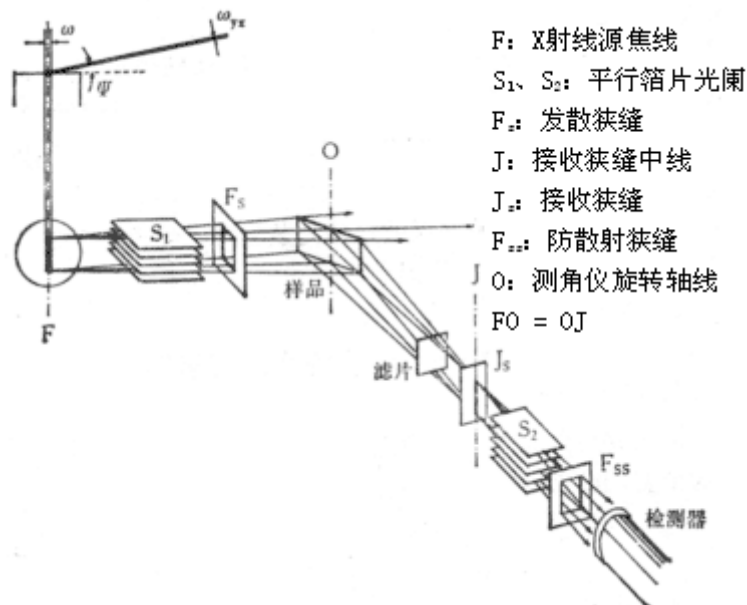


图 3.4 测角仪的光路系统

测角仪光路上配有一套狭缝系统：

(1) Sollard 狭缝：即图 3.4 中之 S1、S2，分别设在射线源与样品和样品与检测器之间。Sollard 狭缝是一组平行薄片光阑，实际上是由一组平行等间距的、平面与射线源焦线垂直的金属薄片组成，用来限制 X 射线在测角仪轴向方向的发散，使 X 射线束可以近似的看作仅在扫描圆平面上发散的发散束。MSAL 的衍射仪的 Sollard 狭缝的全发射角（2×薄片间距/薄片长度）为 4.5°。小的轴向发散引起的衍射角测量误差较小，峰形畸变也较小，减小轴向发散角有利于获得较佳的峰形、较佳的衍射角分辨率。

(2) 发散狭缝：即 FS，用来限制发散光束的宽度。

(3) 接收狭缝：即 JS，用来限制所接收的衍射光束的宽度。

(4) 防散射狭缝：即 FSS，用来防止一些附加散射（如各狭缝光阑边缘的散射，光路上其它金属附件的散射）进入检测器，有助于减低背景。

后三种狭缝都有多种宽度的插片可供使用时选择。滤波片一般设置在样品与接收狭缝之间。

整个光路系统应满足如下要求：

1. 发散、接收、防散射等各狭缝的中线、X 射线源焦线以及 Sollard 狭缝的平行箔片的法线等均应与衍射仪轴平行，并且它们的高度的中点以及检测器的窗口中心、样品的中心、

滤波片的中心等均应在衍射仪的扫描平面上。发散、接收、防散射等狭缝的中线位置不因更换狭缝插片（改变狭缝的宽度）而改变。

2. 自 X 射线源焦线 F 到衍射仪轴 O 的距离和 O 到接收狭缝中线 J 的距离相等： $FO = OJ$ ，以 F、O、J 三线严格共一平面时的位置作为  $2\theta$  等于零度的位置。发散狭缝的中线亦应在这个平面上。

3. 样品表面平面以轴 O 转动，且恒与轴 O 重合。当 J 作连续转动时，其转动的角速度与样品表面转的角速度之比为 2:1，以样品表面平面与 F 及 J 严格共一平面时的位置为接收狭缝对样品作 2:1 跟随转动的起始位置（亦称  $\theta$  的零度位置），在这个位置上入射 X 射线光束正好掠过样品表面。

可见，当上述要求满足后，则无论入射 X 射线束对样品表面取为怎样的  $\theta$  角，衍射的 X 射线束都能近似地聚焦进入接收狭缝中，而衍射角  $\theta$  就等于接收狭缝自零度位置起转过的角度的一半。

测角仪的检测器转臂和样品台的驱动采用齿轮、螺杆传动。螺杆每转动一圈，主齿轮转动一个齿，每齿的角间隔为  $1^\circ$ 。螺杆上带有一游标度盘，游标分 100 小格，故角度可以读准至  $0.01^\circ$ 。测角仪  $\theta$  或  $2\theta$  分度的准确度，可以用标准多面柱体或经纬仪标定，可校正角度至 1~2 秒。

上述各项对光路的要求，一部分在测角仪的设计与装配时已得到了足够精度的满足，而有一些则需在使用时通过校直操作来精细地满足（见第 4 章）。

## 3.4 X 射线强度测量记录系统

MSAL 的 X 射线粉末衍射仪的 X 射线强度测量系统配用 NaI 闪烁检测器，以及由放大器、脉冲幅度分析器、计数率表等单元电路组成。

### 3.4.1 X 射线检测器

常用于软 X 射线检测的检测器有：Geiger-Muller 检测器（GC）、正比检测器（PC）和 NaI(Tl)闪烁检测器（SC）。GC 和 PC 以及最早在 X 光强度测量中使用的电离室都是基于气体放电的气体器件。SC 却是基于完全不同的原理，它以晶体发光为基础，利用晶体受辐射激发产生的荧光闪烁通过光电倍增管转换成电脉冲讯号。

闪烁检测器是各种晶体 X 射线衍射工作中通用性能最好的检测器。它的主要优点是：对于晶体 X 射线衍射使用的 X 射线均具有很高甚至达到 100% 的量子效率；使用寿命长，稳定性好；此外，它和 PC 一样，具有很短的分辩时间（ $10^{-7}$  秒数量级），因而实际上不必考虑由于检测器本身的限制所带来的计数损失；它和 PC 一样，对晶体衍射工作使用的软 X 射线也有一定的能量分辨本领。因此通常 X 射线粉末衍射仪配用的是闪烁检测器。

由于 NaI 晶体容易受潮分解，为了保障检测器的寿命，使用时要注意实验室内的湿度。当长期不用时或室内湿度过高时要把闪烁检测器卸下保存在保干器中。如果晶体没有受潮分解，在正确的使用条件下，闪烁检测器的寿命可以说是无限长的。

Si(Li)固体检测器价格虽然比较昂贵，但是由于它的高能量分辨率可以大大提高衍射仪的性能：1.不必使用物理的单色方法（晶体单色器或滤波片）则可去除  $K\beta$  和连续谱，避免了  $K\alpha$  强度的损失，可以使衍射强度测值提高 1~3 倍；2.可以高效地滤除样品产生的荧光，获得极低背景的衍射图。

### 3.4.2 脉冲幅度分析器

衍射仪的射线强度测量系统都配置有脉冲幅度分析器，其目的是为了利用检测器的能量分辨本领对 X 射线按波长进行有选择的测量。所谓检测器的能量分辨本领，是指检测器接收某一能量的量子（某一波长射线的光量子），所输出脉冲信号的平均幅度与入射量子的能量成正比的特性。检测器的能量分辨本领在晶体 X 射线衍射强度的测量中有重要的价值。进入检测器的 X 射线，不仅有  $K\alpha$  线，还有其它波长的射线—— $K\beta$  线、连续光谱部分的 X 射线以及来自试样本身的荧光 X 射线等等。利用检测器的能量分辨特性，应用脉冲幅度分析器便可根据脉冲的幅度对信号进行甄别，仅对  $K\alpha$  线产生的脉冲信号进行测量。由于 PC 和 SC 的能量分辨本领还不够高，因此使用 PC 或 SC 时还要结合使用物理的“单色化”方法（ $K\beta$  滤波片、晶体单色器等），来排除或基本排除其他波长的 X 射线（ $K\beta$ 、连续光谱以及荧光）对衍射强度测量的影响，改善衍射图的背景。

脉冲幅度分析器实质上是一种脉冲电压幅度鉴别器，它由上限鉴别电路、下限鉴别电路和异或门（反符合线路）所组成（图 3.5a）。上、下限鉴别电路的线路是相同的，只是其触发电平的设置不一样，前者较后者设置得高一些，下限鉴别电路的触发电平称为“下限”或“阈值”，两个鉴别电路触发电平之差称为“道宽”或“窗宽”。

脉冲幅度分析器的工作原理图解如图 3.5b：设在某一段时间里，有幅值约几十毫伏的随机脉冲信号序列自检测器输入（A 点），这些脉冲信号的幅值和时间间隔都是不规则的，经过幅度比例放大后，它们的幅度放大到 2~3 伏左右（B 点）。幅度低于下限鉴别器触发电平的脉冲信号对上、下限两个鉴别器都无法驱动；幅度高于下限而低于上限鉴别器触发电平的脉冲信号只能驱动下限鉴别器；幅度高于上限鉴别器触发电平的脉冲信号则能同时驱动上、下限鉴别器（请比较 C、D 两点的脉冲数的差异并联系每个输入脉冲的幅度）。而对于异或门，只有当仅有一个输入端有输入时才有信号输出，所以在输出端 E 点，只有其幅值在上限与下限触发电平之间的脉冲信号才能引起输出。因此，在 E 点进行计数测量时，得到的将仅是幅度在“窗”内（即“道宽”内）的脉冲信号的个数，也就是说，当确定阈值和道宽后，只有某种波长的 X 射线产生的信号才能通过脉冲幅度分析器。

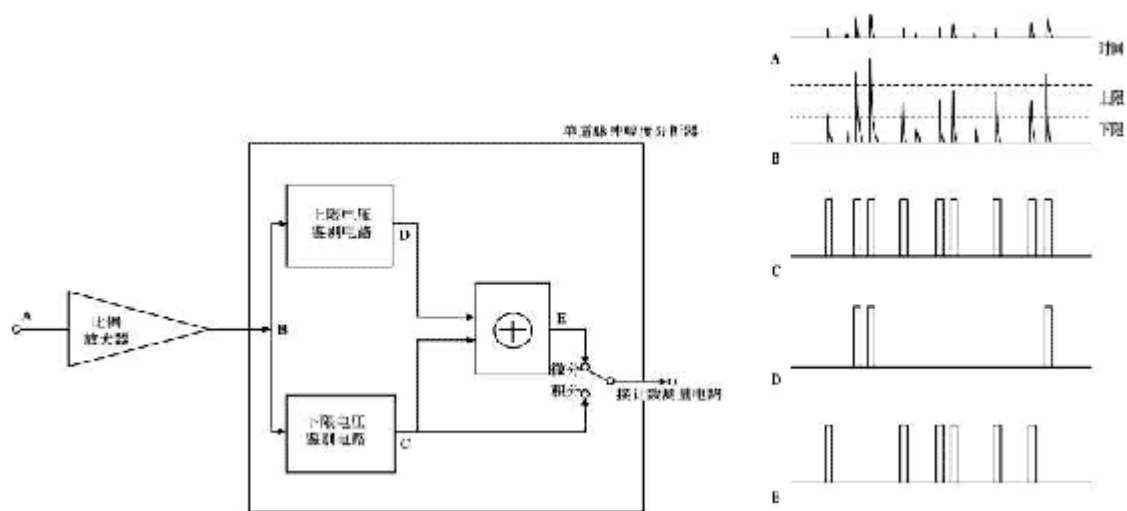


图 3.5a 脉冲幅度分析器的结构框图 图 3.5b 脉冲幅度分析器工作过程的分析

对于强度恒定的射线，只规定下限而上限不加限制（即道宽无限大）进行脉冲计数的测量，称为积分测量。当下限值自零附近开始逐步增加，此时可以进行积分测量，得到讯号幅度大小的一种分布曲线，称积分分布曲线。当用一个很小的道宽（例如用最大阈值的 1/100），而下限值自零附近开始逐步增加，此时进行的脉冲计数测量叫做微分测量或脉冲幅度分析或能谱分析，所得到的讯号幅度大小的分布曲线称微分分布曲线或能谱曲线。下图示出了用 SC 测得的  $\text{CuK}\alpha$  的积分曲线和能谱曲线。不同能量的 X 射线，其微分曲线的平均脉冲幅值与射线量子能量成正比（图 1.13）

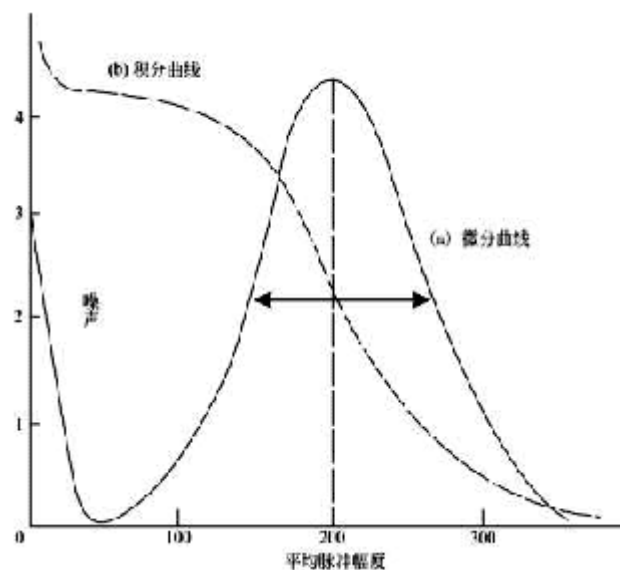


图 3.6 闪烁计数管的积分曲线和微分曲线（对  $\text{Cu K}\alpha$ ）

### 3.4.3 计数率表

在衍射仪方法中，X射线的强度用脉冲计数率表示，单位为每秒脉冲数（cps）。检测器在单位时间输出的平均脉冲数，直接决定于检测器在单位时间接收的光子数。如果检测器的量子效率为100%，而系统（放大器和脉冲幅度分析器等）又没有计数损失（漏计），那么每秒脉冲数便是每秒光子数。

脉冲计数率可以通过计数设备（如定标器、定时计数电路、定数计时电路）测量或简单地用计数率表来测量。

计数率表的电路是一种频率~电压线性变换电路，是以往应用模拟纪录的衍射仪的测量系统的基本电路。它能把随机输入的脉冲平均计数率转换成为与之成正比的直流电压模拟值，这样，借助于计数率表便能用mV记录仪测量记录扫描过程接收到的X射线强度的变化，得到衍射曲线。图3.7示出了计数率表的原理图。计数率表的工作原理可简述如下：脉冲序列输入先通过波形标准化电路，使每个输入脉冲都具有相等的幅度 $V_i$ ；每个幅度标准化了的脉冲经过T、D构成的晶体管泵电路将给予积分RC电路的电容以同样的电荷，所以，电容器C的电压 $V_o$ （或通过漏电阻R的电流）的值将正比于单位时间作用在输入端的脉冲平均数目N， $V_o = C'RN V_i$ 。因此指示 $V_o$ 或指示通过R的电流的仪表可以直接用计数率（脉冲数/秒）为单位来刻度。

改变计数率表的C'的大小可以改变计数率表的量程，而改变C的大小，可以改变积分RC电路的时间常数。增加积分电路的时间常数能减小计数率测量的误差，但也增大了建立平衡指示的时间，即增大了测量时间。因此在使用计数率表时需要在测量时间和计数精确性之间选择一个适当的RC的折中值。

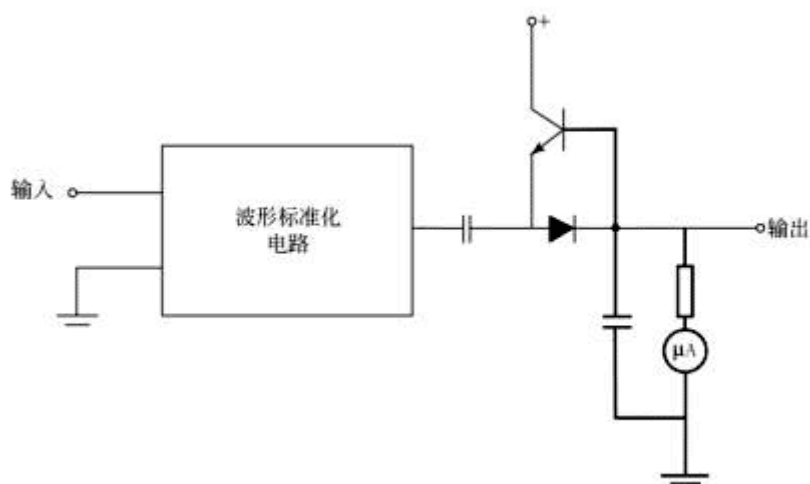


图 3.7 计数率表的原理图

## 3.5 衍射仪控制及衍射数据采集分析系统

数字化的 X 射线衍射仪其运行控制以及衍射数据的采集分析等过程都可以通过计算机系统以在线方式来完成，计算机配有一套衍射仪专用的控制与分析操作系统。

MSAL 的计算机系统是一个多处理器系统。它以一台奔腾以上的个人计算机为主机，通过一个硬件接口控制一台以 486 CPU 为处理器的前级计算机来完成对衍射仪的控制以及衍射数据的采集分析等工作。前级计算机根据主机的命令选择运行衍射仪的各种功能程序；主机以联机在线方式控制衍射仪的运行，Windows 图形界面，操作者用鼠标点选各种衍射仪操作命令，屏幕实时地显示采集的数据；屏幕上可以同时开启多个窗口，分别同时进行几项工作。主机还可以作为一台独立的个人计算机使用。MSAL 的衍射仪配有高分辨率的彩色显示屏，有很好的图形显示功能；配有一台彩色喷墨打印机，能打印中文和图形。也可以选配一台激光打印机作为打印文字或绘制衍射图的输出设备。

“MSAL-X 射线衍射分析操作系统”是套内容丰富的，并可随时扩展修改的粉末衍射仪操作与衍射分析实用软件系统。它包罗了一系列衍射仪操作的功能程序和许多衍射数据分析的应用程序，还有衍射工作常用数据表、操作步骤...的查询程序。

MSAL- X 射线衍射分析操作系统由两大功能组块构成：

### 3.5.1 衍射仪控制操作系统

功能主要是用来控制衍射仪的运行，完成粉末衍射数据的采集。主要有 6 个功能选择项：

1. 重叠扫描，有三种扫描方式选择：连续方式、定时步进方式或定数步进方式；
2. 强度测量，有两种测量方式选择：定时计数方式或定数计时方式；
3. 测角仪转动；
4. 测角仪步进或步退；
5. 2 $\theta$  显示值的校对；
6. 计数率测量；

### 3.5.2 衍射数据处理分析系统

由一些常用的衍射图处理程序集成，主要有 6 项：

1. 图谱处理；
2. 寻峰；
3. 求面积、重心、积分宽；

4. 减背景;
5. 衍射图比较 (多重衍射图的叠合显示);
6. 平滑处理。

7. 格式转换: 可以把本机采集的衍射数据文件转换成其他数据处理程序 (如 EXCEL, ORIGIN, GSAS 等) 能接受的文本格式文件。

系统还带有一本联机手册, 可以帮助解答一些问题, 查阅一些衍射分析常用数据。

### 3.5.3 各种 X 射线衍射分析应用程序 (选购)

1. X 射线衍射物相定性分析
2. X 射线衍射物相定量分析
3. 峰形分析
4. 晶粒大小测量
5. 晶胞参数的精密修正
6. 指标化
7. 径向分布函数分析

.....

## 第四章 多晶 X 射线衍射仪实验技术

### 4.1 仪器条件的准备

这里所指的仪器条件是指开始样品测定前应确定的仪器条件,在以后进行样品测定时一般不再调整改变。

#### 4.1.1 X 射线光源条件

##### 1 X 射线掠出角大小的确定

粉末衍射仪一般使用线状 X 射线源,安装 X 射线管时应该注意选择使用线焦点的出射窗。实际上 X 射线源总是有一定宽度的,射线源的有效宽度  $W_{yx}$  决定于 X 射线管中电子束轰击靶面的焦线宽度  $W$  和光束自靶面射出的出射角  $\psi$ :

$$W_{yx} = W \sin\psi$$

$\psi$  称为掠出角(参阅图 3.4)。光源的宽度是仪器最大分辨能力的根本限制,它会引起线切面宽化,但宽化是对称的,而且对于所有反射角都相同;对剖面的重心位置则无影响,实际上也不影响峰顶位置的测量。 $\psi$  取得愈小,  $W_{yx}$  也就愈小,对提高分辨率有利。但是,若  $\psi$  取得太小时, X 射线的发射强度将显著降低,并使得样品表面上入射线束强度分布显著不均匀,带来不良影响。照顾到以上方面的原因,故不同焦点的 X 射线管采用的出射角  $\psi$  不同。一般使用的出射角  $\psi$  列于下表中。

表 4-1 X 射线出射角

焦点 ( $\text{mm}^2$ )	$\psi$ ( $^\circ$ )	$W_{xy}$ (mm)
普通焦点 ( $1 \times 10$ )	6	0.1
细焦点 ( $0.4 \times 8$ )	10	0.07
宽焦点 ( $2 \times 12$ )	3	0.1

按表列的条件使用不同焦点规格的管子都能得到同样的分辨率;在相同的工作功率下用细焦点管可有较高的强度,而且最高扫描角度能提高若干度。

##### 2 X 射线波长的选择

选择合适的 X 射线波长(选择靶材),是进行 X 射线衍射实验首先要考虑的问题。应依据被测样品的元素的吸收性质,选择合适的 X 射线波长,亦即选择不同靶材的 X 射线管。

应避免使用能被样品强烈吸收的 X 射线，否则将激发样品放出强的荧光辐射，增高衍射图的背景。根据元素吸收性质的规律，可以得到一个简单的选靶规则——X 射线管靶材的原子序数要比样品中最轻元素（钙及比钙更轻的元素除外）的原子序数小或者相等，最多不宜大于 1。

X 射线管产生的连续光谱的短波限决定于 X 射线管的工作高压。不宜使用太多的电压，否则会导致衍射仪检测器的工作物质被短波部分激发，产生所谓“逃逸峰”，干扰低角度衍射峰的正确测量。逃逸峰是这样产生的：以使用 NaI(Tl) 检测器为例，因为碘的 K 吸收限能量为 28.5KeV，CuK $\alpha$  的能量约为 8KeV，故使用 Cu 靶而检测器前没有单色器时，能量在 36.5KeV 附近的连续光谱的衍射线被碘大部分吸收后，其能量衰减为 8KeV 左右，于是可以和 CuK $\alpha$  一样能通过脉冲幅度分析器而被测量，生成逃逸峰。强的 K $\alpha$  峰的前面常常能观察到逃逸峰。为了避免逃逸峰的产生，X 射线管的工作电压应低于  $(28.5 + 8) \text{KeV}$ ，即最高以不超过 36KV 为宜。

## 4.1.2 测角仪的校正（“对零”）

测角仪校正这一步骤的主要要求是：确定接收狭缝中线 J 与 X 射线源焦线 F 以及衍射仪轴 O 共一平面时的位置，即  $2\theta = 0.00^\circ$  的位置；确定样品表面相对接收狭缝以 1:2 的角速度关系作跟随运动的起点，即  $\theta = 0.00^\circ$  的位置。上述校正也称为测角仪的“对零”，“零位偏差”是衍射角测定中最大的一项系统误差来源，所以“对零”必须细心做好。除“对零”外，测角仪的校正总的要求还包括了其它一些工作。衍射仪只有在经过校正后才能以最好精度水平满足衍射仪的设计要求，这是衍射仪准确测量样品衍射线位置的必要条件，也是获得最大衍射强度、最佳的仪器分辨能力以及衍射线剖面畸变最小的必要条件。

### 1 测角仪校正的具体要求

用图 3.4 进行说明：

（1）F 应与 O 平行，并且 F 的中点与样品的中心应该同处于衍射仪扫描圆平面内，且满足  $FO = OJ$ ，在 BDX 系列衍射仪中，此项要求在测角仪器制造装配时已经满足了。

（2）要求 X 射线光束的水平发散角的垂直平分面能与轴 O 相重合，即要求发散狭缝的中线与 F、O 共处于同一平面上。

（3）要求精确确定  $2\theta$  等于  $0.00^\circ$  时接收狭缝的位置，即 F、O、J 共一平面时接收狭缝的位置（即  $2\theta$  校零）。

（4）要求精确确定样品表面平面与 J、F 共处一平面时样品台的位置（ $\theta = 0.00^\circ$ ，即  $\theta$  校零），并以此作为样品表面相对接收狭缝以 1:2 的角速度关系作跟随运动的起点

简而言之，校正步骤完成之后，当  $\theta = 0.00^\circ$  和  $2\theta = 0.00^\circ$  时，F、发散狭缝中线、样品表面平面以及 J 四者均能处在同一平面上，并且满足  $FO = OJ$ 。

### 2 测角仪校正的具体步骤

以北大仪器厂生产的水平测角仪的调整为例说明：

### 第一步：放好测角仪

按所需的 X 射线掠出角  $\psi$ ，安放好测角仪， $\psi$  角通常取  $6^\circ$ （对于普通焦点 X 射线光管）。测角仪的三个脚螺栓，在仪器第一次安装调试时已经调好了，不要随便调整。把各狭缝系统和检测器按规定位置装到测角仪上。注意应使  $FO = OJ =$  扫描半径（MSAL 衍射仪扫描半径  $=180\text{mm}$ ）。

### 第二步：用萤光屏“对光”

在样品台上放上萤光屏，并选用适当的发散狭缝插片（例如：用  $1/2^\circ$  的插片），启动 X 光机并打开 X 射线出射窗口，观察萤光屏上光照区的位置，通过测角仪正面的一对调节螺栓，转动测角仪的箱体（沿 O 轴转动整个狭缝系统），使 O 落在光照区的中部，直到用  $0.02\text{mm}$  宽的调零用狭缝时，光照区仍能与轴 O 重合为止。

注意：1. 进行这一步骤时，检测器光电倍增器不应加上高压处于工作状态；或者，可以在检测器前置一薄铝片（ $0.5\text{mm}$  左右即可）作吸收板来保护检测器。2. 在以后的步骤中，常需反复转动样品台（转动  $\theta$  游标螺杆）或检测器（转动  $2\theta$  游标螺杆）去寻找 X 射线最强的位置，为了减小机械啮合间隙的影响，均应按同一方向转动  $\theta$  或  $2\theta$  游标螺杆去寻找，如果旋过了一个需要位置，则应退回重新寻找。

### 第三步：样品台对零（即 $\theta$ 校零）和 $2\theta$ 校零

平板狭缝是二片经过精研（但不必抛光）的玻璃或金属平板，间隙为  $0.01\sim 0.02\text{mm}$  组成的平面狭缝。当测角仪经过大致校正之后，经发散狭缝入射的 X 射线照射在测角仪轴 O 上，此时在样品台上放上平行板狭缝，发散狭缝则用调零专用的狭缝插片（约  $0.02\text{mm}$ ），接收狭缝插片暂先拔去，检测器  $2\theta$  置于  $0.00^\circ$ ，在  $\theta = 0.00^\circ$  附近缓缓转动样品台，并根据需要再精细的调整 X 射线管和测角仪的相对位置（不同型号的测角仪其具体的调整操作各有其特点），直到检测器接收到的 X 射线的强度达到最大，则以此位置作为精确的样品台相对接收狭缝以 1:2 的角速度关系作跟随运动的起点（ $\theta = 0.00^\circ$  的位置）。因为这时检测器测接收的是直射，故 X 射线管工作条件需调至到 KV 和 mA 的最低档。校正完  $\theta$  位置后，换上调零专用的接收狭缝插片，在  $2\theta = 0.00^\circ$  附近缓缓转动检测器支臂，寻找 X 射线强度的最大位置，并以此作为精确的  $2\theta = 0.00^\circ$  的位置。用这样的手续使  $2\theta$  零度位置校准到  $\pm 0.01\sim 0.05^\circ$ ，只需几分钟。

对于高精度的晶面间距的测量工作，校正工作就要求做得更精确一些，至少在用上述平行板狭缝法确定了  $\theta$  与  $2\theta$  位置之后，把样品台转过  $180^\circ$ ，然后再用同样的手续测量一次  $\theta$  和  $2\theta$  的位置，最后取在两种样品台位置下确定的  $2\theta$  零位的平均位置，作为精确的  $2\theta = 0.00^\circ$  位置。如果要求达到更高的精确度，在进行上述的  $2\theta$  零度位置的测定时应直接使用实验时需用的接收狭缝插片，以避免由于更换狭缝时带来的狭缝中心的位移造成误差。而且，观察 X 射线的强度应使用定标器逐点测量，或者不用平行板狭缝法而改用刀口法（用单刀口和双刀口附件）。北大生产的衍射仪配有双刀口和单刀口附件，分别供采用刀口法精确确定  $\theta$  和  $2\theta$  的零位时之用。

经过校正的测角仪，工作一段时间之后，或者更换 X 射线管之后，应进行  $2\theta$  零位的检

查并进行再校正。

### 3 测角仪校正工作的检查

测角仪的校正是否达到要求，其检定方法在国家计量检定规程 JJG 692-89《多晶 X 射线衍射仪》中有规定。在实验室里，可以用一些结晶良好的纯物质来进行检定。

#### 1. 衍射角测量准确度的检查

使用纯物质，常用的纯物质有：

高纯度的单质——硅、钨、铝、银、金等 化合物—— $\alpha$ -石英、ZnO、CdO、NaCl 等

检定测角仪衍射角测量准确度的样品片要制作处理需很精细。由于样品本身带来的误差、仪器的系统误差以及测量误差等的影响，仪器的读数和标准的数据会有一些的偏离，但作为衍射角测量准确度的检定，应该满足误差在 $\pm 0.05^\circ 2\theta$  的范围内。

#### 2. 衍射角分辨能力的检查

校正良好的测角仪，对结晶良好的样品，当发散狭缝用  $1/2^\circ$  度、接收狭缝用 0.1mm、扫描速度为  $1/2^\circ$  度/分的情况下（用记录仪记录时，时间常数选 1 秒），CuK $\alpha$  的衍射线在  $2\theta$  为  $30^\circ$  左右时已能观察到 K $\alpha_1$  和 K $\alpha_2$  的分离，而且在整个扫描范围上均有符合要求的分辨能力。图 4.1 为使用 CuK $\alpha$  射线在经过良好校正的 BDX 型 X 射线衍射仪上检测得到的  $\alpha$ -石英在  $67\sim 69^\circ 2\theta$  范围上的“五指峰”，五个峰分辨十分清楚。“五指峰”分别是指 212（ $d = 1.382\text{\AA}$ ）、203（ $d = 1.375\text{\AA}$ ）和 301（ $d = 1.372\text{\AA}$ ）衍射的 K $\alpha_1$  线和 K $\alpha_2$  线，其中 203 的 K $\alpha_2$  衍射线和 301 的 K $\alpha_1$  衍射线重合，所以看上去只有五个峰。

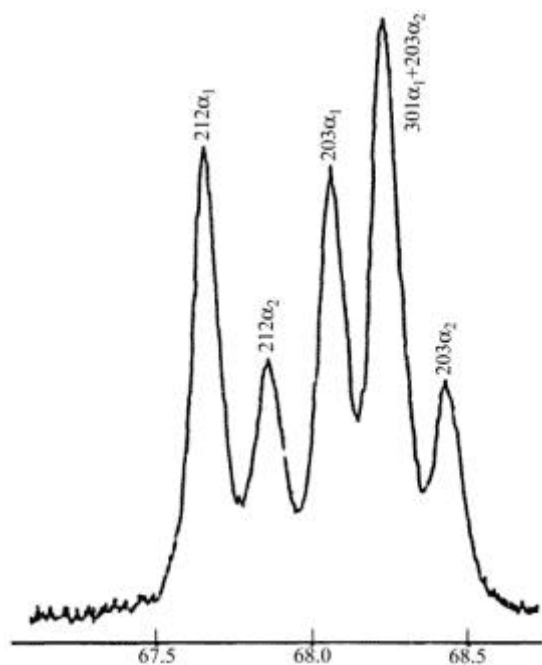


图 4.1  $\alpha$ -石英在  $67\sim 69^\circ 2\theta$  范围上的“五指峰”

除  $\alpha$ -石英外，下列物质也有一些  $d$  值很接近的衍射线组，常被用来鉴定粉末衍射仪的角度

分辨能力：

硝酸钾 ( $\text{KNO}_3$ )

1. 111 ( $d = 3.78\text{\AA}$ ) 和 021 ( $d = 3.73\text{\AA}$ ) 的衍射线组

2. 130 ( $d = 2.662\text{\AA}$ )、112 ( $d = 2.647\text{\AA}$ ) 和 022 ( $d = 2.632\text{\AA}$ ) 的衍射线组

白钨矿 ( $\text{CaWO}_4$ )

强线 312 ( $d = 1.5921\text{\AA}$ ) 和弱线 303 ( $d$  值差为  $0.0045\text{\AA}$ )，强度比  $I(312)/I(303) \sim 30$

### 3. 正负扫描重合性的检查

测角仪零位的检验还可以正、负两个方向扫描的重合性进行检查。通过校正良好的测角仪在正角度范围上扫描与在样品转过  $180^\circ$  后在负角度上扫描所得到的同一衍射线的剖面应当一样， $2\theta$  值一般可在  $0.01^\circ$  范围内重合。

如果用上述的办法检验均不满意，则校正步骤可酌情重复进行。但是，不管校正工作进行何等精细，总会存在一些不精确之处，统称为“校正不良”，其对测量的影响将在[第五章](#)中作介绍。

## 4.1.3 X 射线强度测量记录系统的调整

对于衍射工作使用的每种 X 射线波长，都需要为脉冲幅度分析系统确定一组适用的工作条件。这些条件包括：

1. 检测器的工作电压
2. 放大器的增益（放大倍数）
3. 分析器的工作阈值和道宽

如果 X 射线测量系统的脉冲幅度分析器工作条件选得正确，将能有效地改善衍射图的峰高/背底比。脉冲幅度分析器的脉冲信号通过率对于衍射线为 90%，而对于背景区信号的通过率仅为 10~20%（对于一般类型的样品，即无严重的荧光辐射、无放射性、无强的 Compton 散射的样品）。

### 1 确定一组适用工作条件的一般步骤

为脉冲幅度分析系统确定一组适用的工作条件，需要先将检测器放在一个已知的 X 射线衍射位置上（例如对于  $\text{CuK}\alpha$  样品用  $\alpha\text{-SiO}_2$  时， $2\theta = 26.62^\circ$ ）。

检测器的工作高压和系统对信号的总放大倍数，这两者决定了信号幅度的绝对值大小。高压值过低，会造成 X 射线信号将和仪器噪音信号无法分辨；但如果高压和系统的增益过高，X 射线信号的幅度很大，噪声计数也将增大，而且 X 射线信号幅度的分布将变宽，而超过分析器道宽的最大值，这里的关键是要适当的选择检测器工作高压。以闪烁检测器为例，适宜的 SC 工作高压应取其光电倍增管特性测试时所用的高压（在光电倍增管的产品说明书中给出）高出 100~200 伏左右，系统对信号的总增益用约几十倍左右，此时输入分析器

的 X 射线信号平均幅度约为 2 伏左右。

当估计所选择的检测器的工作高压与放大器增益不会过高或过低时,便可测定此条件下的被测波长的 X 射线的能谱曲线,再根据测得的能谱曲线就可确定分析器的工作阈值和道宽。从图 3.6 可以看到检测器对单色 X 射线的能谱曲线具有 Gauss 曲线的形状,在阈值低于一个低限时,计数率便增加,这个阈限就是系统噪声信号幅度的上限,分析器的工作阈值应选得比噪声幅度上限稍高一些。选择合适的道宽,应该使得被测波长的脉冲信号绝大多数能通过,我们知道,对于 Gauss 曲线,其最大值处宽度等于其半高度宽  $W$  的区域峰面积为曲线下总面积的 0.758,宽度等于  $1.5W$  的区域为 0.923,宽度等于  $2.0W$  的区域为 0.981,通常,在无其它相近波长辐射的干扰时,分析器的通道宽度可取  $1.5W$  左右,以能谱峰计数率最大的幅值为中心对称的设置。从而分析器的工作阈值和道宽就确定了。用更小范围的道宽并不能进一步提高系统对信号接收的选择性,却使被测波长信号的通过率受到明显的损失。在有干扰的情况下(例如样品有二次荧光辐射或低能量的射线),分析器的通道范围可以适当的减小,牺牲一些通过率,并且不对称地设置。若测得的能谱峰半高宽  $W$  的 1.5 倍大于道宽最大值(2.0 伏)太多,则应适当降低放大器的增益,必要时也要降低检测器的工作高压,然后再重复上述的方法以确定道宽和阈值。在选定的阈值条件下,系统的噪声计数应小于 10cps(计数/秒)。如果如上述条件所确定的分析器的工作阈值比噪声信号低,可能的原因是检测器的高压用的太低或系统的噪声太大。

## 2 具体步骤

实际工作中不必测出能谱曲线便可以简易地确定测量系统的工作条件,具体步骤如下:

第一步:检测器高压和放大器增益条件的摸索

脉冲幅度分析器阈值置 0.5 至 1.0 伏,分析器处于“积分”工作状态;检测器放在一个有强峰出现的位置上(例如:对于纯 Si,  $2\theta = 28.42^\circ$ ; 对于  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>,  $2\theta = 26.62^\circ$ ),然后通过定标器观测 X 射线的定时积分读数,摸索检测器高压和放大器增益条件。为此,可以在一定的放大器增益条件下,逐步增加检测器的高压,或者在一定的检测器高压下,逐步增加放大器的增益,观察 X 光计数随高压或放大器的增加而增加的趋势。在这两种情况下均可观察到计数率的增加有一个停顿,这相应于检测器高压工作曲线或放大曲线(图 4.2)的坪。每一个高压和增益的组合应在相应曲线坪的中部(不必测出检测器的工作高压曲线或其放大器增益曲线);系统的噪声计数应小于 10cps(计数/秒)。

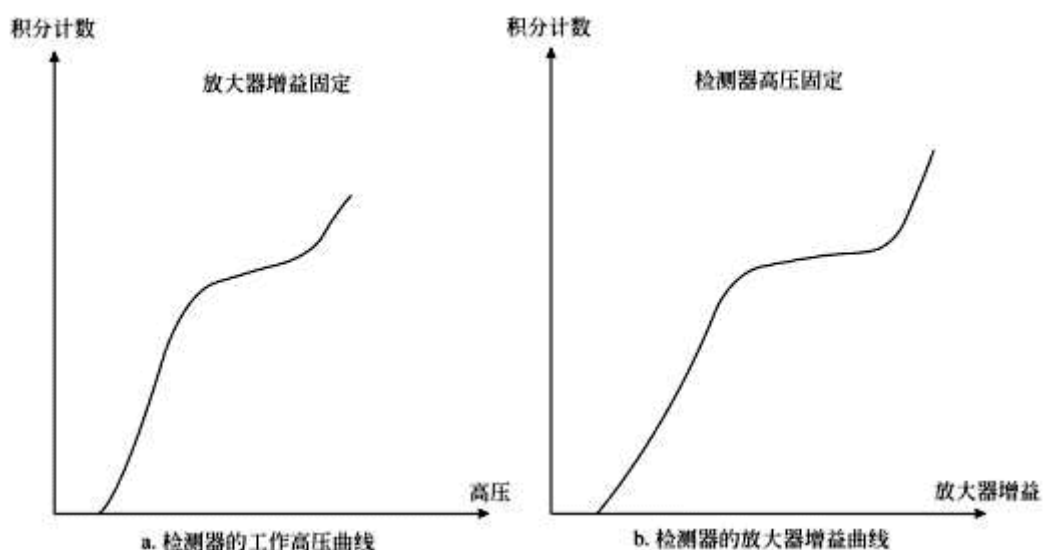


图 4.2 检测器高压工作曲线和增益曲线

第二步：如果选定了一组探头的检测器高压以及放大器增益条件，则观察比较在此条件下的“积分”计数和道宽置某一值时的“微分”计数读数。如果这两个读数接近相等，则应适当减小道宽；反之，则应增加道宽。如此，直到 X 射线脉冲通过率达到 90%。这样，便可得到一套适用的高压—增益—阈值—道宽条件。如果分析器的道宽已增至最大而“微分”读数仍太小，则应适当降低阈值和检测器的工作高压或放大器增益，再找一组高压和增益条件，直到分析器的道宽可以允许 X 光脉冲的通过率在 90% 以上。

用这种简易步骤，只需几分钟即可找到一套适用的条件，而效果与由根据测定高压曲线、增益曲线、微分曲线来进行工作条件的选择差不多。

## 4.2 具体实验条件的选定

在实际进行衍射实验测量前，还有一些具体的实验条件，需要操作者根据样品的衍射能力和实验的目的（对数据的要求）临时选定。

### 4.2.1 发散狭缝

发散狭缝的宽度决定了入射 X 射线束在扫描平面上的发散角  $\alpha$ 。实际用的样品表面是一个平面，相当于在图 2.7 中用切线 A'B' 代替聚焦圆上的 AB 弧，这一近似会引起衍射线剖面的畸变，使剖面向低角度一侧不对称地宽化和位移。此影响随  $\alpha$  增大而迅速增加，剖面重心的位移正比于  $\alpha^2 \cot \theta$ ，峰顶的位移量较之为小，但和重心一样，其位移量随  $2\theta$  的减小而增加，在  $2\theta = 180^\circ$  时为零。

发散狭缝有固定宽度和宽度自动连续变化两种。

使用固定狭缝宽度的发散狭缝时有一个狭缝宽度的选择问题。选用大的  $\alpha$  角可以增加样品的受照面积，提高衍射线的强度，不过在低角度区域，有效的  $\alpha$  实际上不取决于发散狭缝的宽度而取决于样品表面的最大宽度，这时使用发散狭缝的目的是为了限制光束不要照射到样品以外地方，以免引起大量的附加散射或线条。一般衍射仪所附的样品框的装样窗孔，其宽度为 20mm，故在低角度范围上  $\alpha$  不可以用得很大，样品表面受照区的宽度  $L$  为：

$$L = \left[ \frac{1}{\sin(\theta + \alpha/2)} + \frac{1}{\sin(\theta - \alpha/2)} \right] * R \sin(\alpha/2) \approx \alpha R / \sin \theta$$

( $\alpha$ : 弧度单位) 按上式可以计算得到不同  $\alpha$  角的发散狭缝所适用的最低的  $2\theta$  角，结果列于表 4-2 中 (对于  $R = 180\text{mm}$  的衍射仪)。为了获得较大的衍射强度，在较高的  $2\theta$  角度时可以用较大  $\alpha$  角的发散狭缝。

表 4-2 扫描的起始角 ( $2\theta$ ) 与发散狭缝的孔角  $\alpha$

发散狭缝孔角 $\alpha$	所适用的最低 $2\theta$ 角 ( $^\circ$ )	相应的最大间距 $d$ ( $\text{\AA}$ )		
		MoK $\alpha$	CuK $\alpha$	CoK $\alpha$
10' ( $1/6^\circ$ )	2.9	14.0	29.5	34
30' ( $1/2^\circ$ )	8.5	4.8	10.4	12
1 $^\circ$	17.0	2.4	5.2	6.05
2 $^\circ$	34.5	1.2	2.6	3.0
3 $^\circ$	56.2	0.8	1.6	1.9
4 $^\circ$	72.8	0.6	1.3	1.5

扫描半径  $R = 180\text{mm}$ ;  $L = 20\text{mm}$

### 4.2.2 接收狭缝

接收狭缝是为了限制待测角度位置附近区域之外的 X 射线进入检测器，它的宽度对衍射仪的分辨能力、线的强度以及峰高/背底比有着重要的影响作用。

使用窄的接收狭缝可以获得较好的分辨能力。BDX 系列衍射仪配备的最窄的接收狭缝为 0.08mm，与常用的 X 射线源有效宽度的大小相近。选用较宽的接收狭缝，仅能增加峰的积分强度和峰高，但峰高/背底比降低，并使线剖面对称地宽化，不过，宽化的量与  $\theta$  的大小无关，不影响剖面重心的位置。但对于部分分离的  $K\alpha$  双重线，宽化将导致  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  线的重叠加深，使  $K\alpha_1$  的峰顶趋向较高的角度，使双重线相互靠近。

衍射仪配备的接收狭缝其宽度最大为 2.0mm，这种特宽狭缝可用于记录特别弥散的峰，还可用于测量衍射线的积分强度。用宽的接收狭缝能同时接收一个衍射束的全部能量，以此法测定线的积分就避免记录线的剖面，求剖面的面积等繁琐的步骤了。

### 4.2.3 防散射狭缝

防散射狭缝是光路中的辅助狭缝，它能限制由于不同原因产生的附加散射进入检测器。例如光路中空气的散射、狭缝边缘的散射、样品框的散射等等。此狭缝如果选用得当，可以得到最低的背底，而衍射线强度的降低不超过 2%。如果衍射线强度损失太多，则应改较宽的防散射狭缝。

### 4.2.4 扫描方式

#### 1. 定速连续扫描

试样和接收狭缝以角速度比 1:2 的关系匀速转动。在转动过程中，检测器连续地测量 X 射线的散射强度，各晶面的衍射线依次被接收。计算机控制的衍射仪多数采用步进电机来驱动测角仪转动，因此实际上转动并不是严格连续的，而是一步一步地（每步  $0.0025^\circ$ ）跳跃式转动，在转动速度较慢时尤为明显。但是检测器及测量系统是连续工作的。

连续扫描的优点是工作效率较高。例如以 20 每分钟转动  $4^\circ$  的速度扫描，扫描范围从  $20^\circ \sim 80^\circ$  的衍射图 15 分钟即可完成，而且也有不错的分辨率、灵敏度和精确度，因而对大量的日常工作（一般是物相鉴定工作）是非常合适的。但在使用长图记录仪记录时，记录图会受到计数率表 RC 的影响，须适当地选择时间常数。

#### 2. 步进扫描

试样每转动一步（固定的  $\Delta\theta$ ）就停下来，测量记录系统开始测量该位置上的衍射强度。强度的测量也有两种方式：定时计数方式和定数计时方式。然后试样再转过一步，再进行强度测量。如此一步步进行下去，完成指定角度范围内衍射图的扫描。

用记录仪记录衍射图时，采用步进扫描方式的优点是不受计数率表 RC 的影响，没有滞后及 RC 的平滑效应，分辨率不受 RC 影响；尤其它在衍射线强度极弱或背底很高时特别有用，在两者共存时更是如此。因为采用步进扫描时，可以在每个  $\theta$  角处作较长时间的计数测量，以得到较大的每步总计数，从而可减小计数统计起伏的影响。

步进扫描一般耗费时间较多，因而须认真考虑其参数。选择步进宽度时需考虑两个因素：一是所用接收狭缝宽度，步进宽度至少不应大于狭缝宽度所对应的角度；二是所测衍射线线形的尖锐程度，步进宽度过大则会降低分辨率甚至掩盖衍射线剖面的细节。为此，步进宽度不应大于最尖锐峰的半高度宽的 1/2。但是，也不宜使步进宽度过小。步进时间即每步停留的测量时间，若长一些，可减小计数统计误差，提高准确度与灵敏度，但将损失工作效率。

## 4.2.5 长图记录仪记录条件的选择

对于用长图记录仪记录衍射图的衍射仪，记录衍射图时需要考虑四个参数——扫描速度、时间常数、计数率表和记录仪的满刻度量程以及走纸速度。

扫描速度和计数速率表线路的时间常数 RC 的选择和当时使用的接收狭缝宽度有关，三者需要适配才能记录到基本无畸变的衍射图。用长图记录仪记录时，RC 对图谱有很大的影响，记录仪的响应时间虽也会有影响，但通常都能满足要求（例如 XWC-100 型记录仪笔的响应时间为 0.5 秒）。计数速率表线路的时间常数 RC 是用来衡量计数速率表的示值 V 趋向最终指示值  $V_0$  响应快慢的一个参数，当观察时间  $t = 2.3RC$  时， $V = 0.9V_0$ ，因此对于某一选定的扫描速度和接收狭缝宽度，RC 必须选值合适，记录仪的笔才能较正确、及时地跟上检测器扫描时接收到的 X 射线强度的变化，否则将导致峰位置的显著位移（沿扫描方向）和使峰的后沿拖长，并使峰高降低。为此通常选择 RC 等于或小于接收狭缝的时间宽度 t 的一半，t 指接收狭缝（宽度为 J）通过一个被测位置的时间，故当扫描速度为 S，扫描半径为 R 时，接收狭缝的时间宽度 t 为：

$$t = \frac{J}{S} \cdot \frac{360}{2\pi R}$$

在  $R = 180\text{mm}$ ，J 以 mm 为单位，S 以度/分为单位，则合理的 RC（单位：秒）数值的大小应满足：

$$RC \leq |10J/S|$$

由于存在 X 光量子计数率的自然起伏，当计数率测量值较小时将有一个很可观的计数统计误差。可以证明，计数率表测值 n 的相对标准偏差  $\sigma_r$  应满足以下关系式：

$$\sigma_r = (2nRC)^{1/2}$$

可见，衍射强度曲线总是锯齿状起伏的。为了使记录仪记录的谱图线条平滑，可以选用较大的 RC。但是，相应地就只能选用较慢的扫描速度或较大的接收狭缝，牺牲了时间和仪器分辨能力。

由此可见，接收狭缝宽度、扫描速度和 RC 等条件的选择，常常需要在 2 $\theta$  测量的准确度，衍射线的接收强度、分辨能力和记录所费的时间等方面的要求来权衡，这些要求显然不可能同时得到最大限度的满足。

计数率表满表量程的确定一般取决于样品最强峰的强度。如果样品的最强峰相对其它峰的强度十分悬殊，则可以按次强峰的强度决定量程，让最强峰“溢出”图框外，这样可以保证大多数的弱峰在图面上有足够的可察高度。做定量分析时，更应选择合适的量程，使记录到的峰在图面上占有较大的幅度，利于面积的测量。选择较高的量程，衍射曲线的“抖动”显得较小，而选择较低的量程，记录图的起伏则显得大。

记录仪走纸速度的选择，主要是由  $2\theta$  测量的精度要求决定的。对于定性分析工作，一般按每度 ( $2\theta$ ) 0.5 或 1cm，根据扫描速度来决定走纸速度。为获得精确的角度测量或峰面积测量，则应按  $2\theta$  每度 5cm 至 10cm 来选定。

### 4.2.6 数字记录时采样条件的选择

数字化的衍射仪用计算机进行衍射数据采集，可选定连续扫描方式，也可以选择步进扫描方式。这两种方式都要适当选择采集数据的“步宽”（或称“步长”），步宽应当大大小于衍射峰的半高宽。此外，对前者还要选定“扫描速度”，而对后者则要选择“定时计数”还是“定数计时”测量方式。为了降低计数统计误差造成的计数起伏，克服不可避免的仪器性能随时间的漂移变化，用计算机进行数字测量衍射图时还可以采用重复扫描叠加技术。

衍射仪的工作条件对仪器  $2\theta$  分辨能力和衍射峰强度的影响可从表 4-3 中清楚地看到。若干典型的记录目的与衍射仪实验条件的选择列于表 4-4 中，可供参考。一般使用 0.1~0.2mm 宽的接收狭缝，扫描速度  $2^\circ/\text{分}$  ( $2\theta$ )，已能得到具有很好分辨率的衍射图了，而所费时间也不算太多。

表 4-3 衍射仪工作条件与仪器分辨率及接收条件的关系

因 素	增加仪器分辨率	提高接收强度
X射线出射角 $\psi$	$3^\circ$ 或更小	不小于 $6^\circ$
发散狭缝宽度 (发散角 $\alpha$ )	适当小	大
接收狭缝宽度	小	大
样品的吸收	用薄层粉末样品	厚层粉末样品
轴向发散角 $\delta$	小	大
计数率表RC (对记录仪)	小	
采数步宽 (对计算机)	小	

表 4-4 记录目的与衍射仪工作条件的选择

记 录 目 的	发散狭缝 (度) *1	接收狭缝 (mm)	扫描速度 (度/分)	时间常数 (秒) *2	样品厚度
定性鉴定样品的主要组分，记录大角度范围的衍射图。	2 (中等)	0.2~0.6 (中到大)	2或4	~1	厚
定性鉴定样品的少量组分，记录大角度范围的衍射图。	4 (大)	0.2~0.4 (中等)	2	~1	厚
对尖锐的峰进行准确的积分强度的测量。	4 (大)	0.4 或特宽	1/8, 1/4或 定点测量	>5	厚
对宽的峰进行准确的积分强度的测量。	4 (大)	0.6 (大)	1/4, 1/2	>5	厚
为取得细节清楚分辨良好的一小段衍射图。	1 (小)	0.08~0.2 (小)	1/8, 1/4	3	薄
为研究衍射峰的宽化。	1 (小)	0.08 (小)	1/8	3	薄
精确测定晶胞常数。	1 (小)	≤0.24 (小)	1/8	>5	薄

\*1. 发散狭缝的宽度还受扫描起始角的限制。\*2. 若用计算机采集数据，则不受 RC 的影响。

## 4.3 样品的制备

对于样品的准备工作，必须有足够的重视。常常由于急于要看到衍射图，或舍不得花必要的功夫而马虎地准备样品，这样常会给实验数据带入显著的误差甚至无法解释，造成混乱。下图示出了一个由于制样方法不当而得不到正确的衍射图的例子。

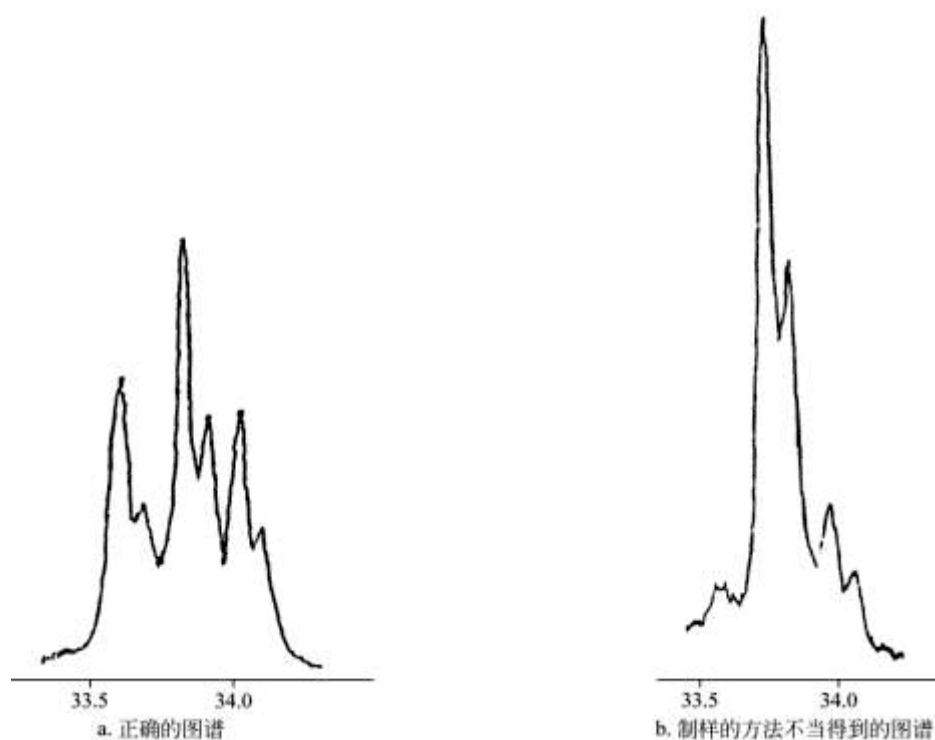


图 4.3 制样方法的不当而得到错误衍射图 ( $\text{KNO}_3$  的一段衍射图)

准备衍射仪用的样品试片一般包括两个步骤：首先，需把样品研磨成适合衍射实验用的粉末；然后，把样品粉末制成有一个十分平整平面的试片。整个过程以及之后安装试片、记录衍射谱图的整个过程，都不允许样品的组成及其物理化学性质有所变化。确保采样的代表性和样品成分的可靠性，衍射数据才有意义。

### 4.3.1 对样品粉末粒度的要求

任何一种粉末衍射技术都要求样品是十分细小的粉末颗粒，使试样在受光照的体积中有足够多数目的晶粒。因为只有这样，才能满足获得正确的粉末衍射图谱数据的条件：即试样受光照体积中晶粒的取向是完全机遇的。这样才能保证用照相法获得相片上的衍射环是连续的线条；或者，才能保证用衍射仪法获得的衍射强度值有很好的重现性。此外，将样品制成很细的粉末颗粒，还有利于抑制由于晶癖带来的择优取向；而且在定量解析多相样品的衍射

强度时，可以忽略消光和微吸收效应对衍射强度的影响。所以在精确测定衍射强度的工作中（例如相定量测定）十分强调样品的颗粒度问题。对于衍射仪（以及聚焦照相法），实验时试样实际上是不动的。即使使用样品旋转器，由于只能使样品在自身的平面内旋转，并不能很有效的增加样品中晶粒取向的随机性，因此衍射仪对样品粉末颗粒尺寸的要求比粉末照相法的要求高得多，有时甚至那些可以通过 360 目（38 $\mu\text{m}$ ）粉末颗粒都不能符合要求。对于高吸收的或者颗粒基本是个单晶体颗粒的样品，其颗粒大小要求更为严格。例如，石英粉末的颗粒大小至少小于 5 $\mu\text{m}$ ，同一样品不同样片强度测量的平均偏差才能达到 1%，颗粒大小若在 10 $\mu\text{m}$  以内，则误差在 2~3% 左右。但是若样品本身已处于微晶状态，则为了能制得平滑粉末样面，样品粉末能通过 300 目便足够了。

对于不同吸收性质的粉末，颗粒度可以认为“足够细”的尺寸要求是各不相同的，因为样品受到 X 射线照射的有效体积和可以忽视样品中微吸收效应的颗粒上限都取决于样品的吸收性质。Brindley 对此作过详细的分析，他在衍射分析中对粉末的颗粒度按  $\mu D$  值进行分级（ $\mu$  为物质的线吸收系数，D 为晶体的平均直径）。

细 颗 粒：  $\mu D < 0.01$

中等颗粒：  $0.01 < \mu D < 0.1$

粗 颗 粒：  $0.1 < \mu D < 1$

十 分 粗：  $\mu D > 1$

表 4-5 列出了不同  $\mu$  值的物质粉末颗粒分级。在 Brindley 的分级中，“细”表示大多数颗粒周围的吸收性质是均匀的，其差异可以忽略（微吸收效应可以忽略）；对中等以上的颗粒，则需要考虑“微吸收效应”；而“十分粗”的样品，衍射实际上只局限在表面一层的晶粒，此时，粉末照片开始出现不连续的点状线，“粉末吸收效应”等概念失去意义。

表 4-5 粉末颗粒度的分级与其线吸收系数  $\mu$  和晶粒尺寸 D 的关系（据 Brindley）

晶粒尺寸D $\mu\text{m}$	线吸收系数 $\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				
	1	10	100	1000	10000
10	←—细—→   ←—中—→   ←—粗—→   ←—十分粗—→				
1	←———细———→   ←—中—→   ←———粗———→				
0.1	←—————细—————→   ←———中———→				
0.01	←—————细—————→				

当晶粒尺寸小于 1000 埃时，衍射仪就可察觉衍射线的宽化（对于粉末照相法，需晶粒小于 200~300 埃才能观察到宽化）。所以，要测量到良好的衍射线，晶粒亦不宜过细，对于粉末衍射仪，适宜的晶粒大小应在 0.1~10 $\mu\text{m}$  的数量级范围内。

### 4.3.2 关于样品试片平面的准备

粉末衍射仪要求样品试片的表面是十分平整的平面。试片装上样品台后其平面必须能与衍射仪轴重合，与聚焦圆相切。试片表面与真正平面的偏离（表面形状不规则、不平整、凸出或凹下、很毛糙等等）会引起衍射线的宽化、位移以及使强度产生复杂的变化，对光学厚度小的（即吸收大的）样品其影响更为严重。但是，制取平整表面的过程常常容易引起择优取向，而择优取向的存在会严重地影响衍射线强度的正确测量。实际实验中，当要求准确测量强度时，一般首先考虑如何避免择优取向的产生而不是追求平整度。

通常采用的制作衍射仪试片的方法都很难避免在试片平面中导致表层晶粒有某种程度的择优取向。多数晶体是各向异性的，把它们的粉末压入样品框窗孔中很容易引起择优取向，尤其对那些容易解理成棒状、鳞片状小晶粒的样品，例如云母、黄色氧化铅、 $\beta$ -铝等，对于这类样品，采用普通的压入法制作试片，衍射强度测量的重现性很差，甚至会得到相对强度大小次序颠倒过来的衍射图谱。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；或者通过加入各向同性物质（如  $\text{MgO}$ ， $\text{CaF}_2$  等）与样品混合均匀，混入物还能起到内标的作用。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；而且对于具有十分细小晶粒的金属样品，采用形变的方法（碾、压等等）把样品制成平板使用时也常常会导致择优取向的织构，需要考虑适当的退火处理。

然而，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”。

### 4.3.3 关于样品试片的厚度

样品对 X 射线透明度的影响，跟样品表面对衍射仪轴的偏离所产生的影响类似，会引起衍射峰的位移和不对称的宽化，此误差使衍射峰位移向较低的角度，特别是对线吸收系数  $\mu$  值小的样品，在低角度区域引起的位移  $\Delta(2\theta)$  会很显著。对于吸收可忽略的样品，若厚度为  $X_t$ ，则  $2\theta$  的位移为：

$$|\Delta(2\theta)|_{\text{rad}} = X_t \cdot \cos\theta / R$$

（单位：弧度），因此如果要求准确测量  $2\theta$  或要求提高仪器分辨率能力，应该使用薄层粉末样品。但是如果为了获得最大的接收强度和要求强度测量有很好的重现性，样品的厚度应满足：

$$X_t \geq (3.2 / \mu) (\rho / \rho') \sin\theta$$

(单位: cm), 式中  $\rho$  与  $\rho'$  分别为粉末的真正密度和表现密度。依据上式, 通常仪器所附的制作样品的样品框的厚度 (1.5~2 mm) 对于所有样品的要求均已足够了。

### 4.3.4 制样技巧

对于制样来说没有通用的一种方法, 通常需依据实际情况有针对性地进行选择。然而无论用何种方法, 都需要满足一个前提条件——在制成样品试片直至衍射实验结束的整个过程中, 必须保证试片上样品的组成及其物理化学性质和原样品相同, 必须确保样品的可靠性。

#### 1. 粉末样品的制备

虽然很多固体样品本身已处于微晶状态, 但通常却是较粗糙的粉末颗粒或是较大的集结块, 更多数的固体样品则是具有或大或小晶粒的结晶结构或者是可以辨认出外形的粗晶粒, 因此实验时一般需要先加工成合用的细粉末。因为大多数固体颗粒是易碎的, 所以最常用的方法是研磨和过筛, 只有当样品是十分细的粉末, 手摸无颗粒感, 才可以认为晶粒的大小已符合要求。持续的在研钵或在球磨中研磨至 <360 目的粉末, 可以有效的得到足够细的颗粒。

制备粉末需根据不同的具体情况采用不同的方法。对于一些软而不便研磨的物质 (无机物或者有机物), 可以用干冰或液态空气冷却至低温, 使之变脆, 然后进行研磨。若样品是一些具有不同硬度和晶癖的物质的混合物, 研磨时较软或易于解理的部分容易被粉化而包裹较硬部分的颗粒, 因此需要不断过筛, 分出已粉化的部分, 最后把全部粉末充分混合后再制作实验用的试样。样品中不同组分在各粒度级分中可能有不同的含量, 因此对多相样品不能只筛取最细的部分来制样 (除非是进行分级研究)。如果样品是块状而且是由高度无序取向的微晶颗粒组成的话, 例如某些岩石、金属以及蜡和皂类样品, 在粉末照相法中可以直接使用, 在衍射仪中也可以直接使用, 不过需加工出一个平面。金属和合金样品常可碾压成平板使用, 但是在这种冷加工过程中常会引起择优取向, 需要考虑适当的退火处理。退火的时间和温度, 以仅发生复原过程为原则。过高的退火温度有可能导致重结晶过程的发生, 某些挥发性组分的损失以及其它的物理化学的变化。岩石以及金属或合金块内常常可能存在织构, 为了结果的可靠, 还是应该磨成粉末或锉成细屑。锉制金属细屑可以用细的整形锉刀, 锉刀要清洁, 锉时锉程要小, 力量要轻, 避免样品发热, 制得的锉屑还应考虑退火处理以消除切削过程冷加工带来的点阵应力。

样品粉末的制备方法还可以根据样品的物理化学性质来设计, 例如 NaCl 粉末可以利用酒精使 NaCl 从它的饱和溶液中析出的办法制得, 由此得到的样品衍射分析效果极佳。

一些样品本身的性质会影响衍射的图谱, 工作时亦应予以注意。例如, 有些软的晶态物质经长时间研磨后会造成点阵的某些破坏, 导致衍射峰的宽化, 此时可采用退火处理; 有的样品在空气中不稳定, 易发生物理化学变化 (例如易潮解、风化、氧化、挥发等), 则需有专门的制样器具和必要的保护、预防措施; 对于一些各向异性的晶粒, 采用混入各向同性物质的方法, 同时还可进行内标。

## 2. 制作粉末衍射仪试片的技巧

粉末衍射仪要求样品试片具有一个十分平整的平面,而且对平面中的晶粒的取向常常要求是完全无序的,不存在择优取向(在粘土分析中有时又要求制作定向的试片)。制作合乎要求的衍射仪试片常用的方法

通常很细的样品粉末(手摸无颗粒感),如无显著的各相异性且在空气中又稳定,则可以用“压片法”来制作试片。先把衍射仪所附的制样框用胶纸固定在平滑的玻璃片上(如镜面玻璃,显微镜载玻片等),然后把样品粉末尽可能均匀地洒入(最好是用细筛子—360 目筛入)制样框的窗口中,再用小抹刀的刀口轻轻刮紧,使粉末在窗孔内摊匀堆好,然后用小抹刀把粉末轻轻压紧,最后用保险刀片(或载玻片的断口)把多余凸出的粉末削去,然后,小心地把制样框从玻璃平面上拿起,便能得到一个很平的样品粉末的平面。此法所需样品粉末量较多,约需 0.4cm<sup>3</sup>。

“涂片法”所需的样品量最少。把粉末撒在一片大小约 25×35×1mm<sup>3</sup> 的显微镜载片上(撒粉的位置要相当于制样框窗孔位置),然后加上足够量的丙酮或酒精(假如样品在其中不溶解),使粉末成为薄层浆液状,均匀地涂布开来,粉末的量只需能够形成一个单颗粒层的厚度就可以,待丙酮蒸发后,粉末粘附在玻璃片上,可供衍射仪使用,若样品试片需要永久保存,可滴上一滴稀的胶粘剂。

上述两种方法很简便,最常用,但仍很难避免在样品平面中晶粒会有某种程度的择优取向。

制备几乎无择优取向样品试片的专门方法:

喷雾法。把粉末筛到一只玻璃烧杯里,待杯底盖满一薄层粉末后,把塑料胶喷成雾珠落在粉末上,这样,塑料雾珠便会把粉末颗粒敛集成微细的团粒,待干燥后,把这些细团粒自烧杯扫出,分离出细于 115 目的团粒用于制作试片,试片的制作类似上述的涂片法,把制得的细团粒撒在一张涂有胶粘剂的载片上,待胶干后,倾去多余的颗粒。用喷雾法制得的粉末细团粒也可以用常规的压片法制成试片。或者直接把样品粉末喷落在倾斜放置的涂了胶粘剂的载片上,得到的试片也能大大地克服择优取向,粉末取向的无序度要比常规的涂片法好得多。塑合法。把样品粉末和可溶性硬塑料混合,用适当的溶剂溶解后,使其干固,然后再磨碎成粉。所得粉末可按常规的压片法或涂片法制成试片。

无择优取向粘土试片的制作方法,可参考 C.S.Huthison, 1974 《Laboratory Handbook of Petrographic Techniques》P226,上面介绍了四种重现性较好的方法。I.Bajwa 和 D.Jenkins 的压滤法(Clays Minerals, 1978, 13, 127)效果很好,省时、快捷,制备一个样品通常只需五分钟,但需用一个特制的压滤器。上述这些方法也可参考用于制作其它具有强烈择优取向物质的试片。

## 4.4 原始数据的初步处理

直接从衍射仪得到的数据，是对应于一系列  $2\theta$  角度位置的 X 射线强度数据。我们要了解有关物质结构的信息，必须对这些原始数据进行一些初步处理。本节将介绍计算机或人工处理时应遵循的原则。

1. 图谱的平滑
2. 背底的扣除
3. 衍射峰的辨认
4. 各晶面族的衍射角  $2\theta$  的实验值测定
5. 衍射强度  $I$  的测量

原始衍射数据经过这些初步处理之后才能用于进一步的分析计算。如物相定性鉴定、物相定量分析、精确测定晶面间距和晶胞参数、晶体颗粒大小及其分布、晶体缺陷以及晶体结构的研究...等等。

### 4.4.1 图谱的平滑

原始的 X 射线衍射数据（或记录图）中，包含有程度不等的无规则的计数起伏，主要来源于 X 射线强度的测量误差（X 射线强度的测量误差将在[第五章](#)中讨论），因此先要进行数据“平滑”去处理这些计数起伏，才能进行扣除背底、辨认弱峰、读出峰顶位置和求取峰的净强度等工作。

实验数据平滑实际上是一个信号估计问题，需要滤去噪声和净化数据（去除异常数据）。每个  $2\theta$  位置上的 X 射线强度的“真值”可通过该位置及与其相邻的若干个点的测量值来估计。

对于用记录仪获得的原始衍射图，如果 RC 用得比较大，则记录曲线会比较匀滑；但如果 RC 用得较小，衍射强度比较弱，那么记录到的笔迹将是一条由锯齿状的、小幅度起伏频繁的曲线形成的带，此时，平滑工作实际上是凭经验目估进行的，根据这条原始的记录笔迹带的平均中线，重新描绘出一条较为匀滑的曲线。

如果原始数据是数字记录的，则平滑工作可由计算机完成。常用的平滑方法是“移动平滑法”，即依次将每个  $2\theta$  位置上的强度值和它左右相邻的各  $n$  个数据点（共  $2n+1$  个数据点）按某种算法计算出一个估计值作为该点上的平滑值。每次参与计算的数据点个数（ $=2n+1$ ）称为“平滑宽度”或“平滑窗口”。移动平滑法通过数字计算取得平滑的效果，是一种数字滤波法。数字 Fourier 变换滤波法也是一种重要的数据平滑方法。常用的移动平滑法算法如下：  
A 取算术平均值——稳健的统计处理方法是取其“截尾”算术平均值（即  $2n+1$  个数据点的最大值与最小值剔除后再求算术平均值）为平滑值，称作“移动平均平滑法”

A 取  $2n+1$  个数据点的中值为平滑值，称作“移动中值平滑法”

取  $2n+1$  个数据点的多项式拟合曲线在该点位置上的函数值作为该点的平滑值，称作“移动拟合平滑法”

取  $2n+1$  个数据点的加权平均值为平滑值，称作“移动加权平均平滑法”：

$$\bar{I}_i = \frac{\sum_{j=1}^N C_j I_{[i+j-(N+1)/2]}}{\sum_{j=1}^N C_j}$$

式中  $C_j$  是权， $I_i$  是原始强度， $N$  为与  $I_i$  一起参加平滑的数据点的总数， $N = 2n+1$ 。权  $C_j$  的确定，可以按不同的原则，选用什么样的权函数要从平滑效果来考虑。当权函数  $C_j = 1$ ，加权平均值即算术平均值。移动多项式拟合平滑实际上也是一种移动加权平均平滑，其算法式子和移动加权平均平滑的算法式子相同，2 次、3 次和 4 次、5 次...多项式各有相同的一套权系数，对于 2 次（3 次）多项式移动拟合平滑，当  $N = 5$  时

$$\begin{array}{cccccc} j = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ C_j = & -3 & 12 & 17 & 12 & -3 \end{array}$$

移动平滑法的计算实质上是权函数和实验数据的卷积。卷积使数据平滑化，但也将引起峰形失真（衍射峰变宽，峰高变矮）。平衡窗口越大平滑效果越好，但峰的失真越大。一般而言，平衡窗口不应大于峰的半高全宽的 1.5 倍。平滑效果越好的算法引起峰的失真也越严重。移动平均平滑法和移动中值平滑法仅适用于强度变化缓慢的区域，如背景区；对峰区，特别是峰顶区，应使用移动拟合平滑法或移动加权平均平滑法。

## 4.4.2 背景的扣除和弱峰的辨认

背景线具有怎样的特点呢？如果样品是结晶良好的物质，衍射图的背底应该是很平的，只有在接近直射光的极低角度部分才迅速上升；如果样品中含有无定形物质或高度分散的晶体，则会呈现一个或多个很宽的弥散的并且可能互相重叠的散射晕，这些晕的剖面具有近似 Gauss 曲线的形状。

经过平滑后衍射曲线图的背景线仍然保留有一些小的起伏，主要仍是由于计数的统计起伏带来的，还有部分是由于光源强度的微小波动而来的。这些起伏对背景的扣除和弱峰的辨认很有妨碍。通常需要先给衍射图确定一条“背景带”，然后才能画出背底线和对弱峰进行甄别。确定衍射图的背景线，现在只有一些约定的方法。对于一张全衍射图，一种确定背景线的方法是取“背景带”的中线为背景线：通常先将整张衍射图分成等角度的间隔，其大小一般应小于这些弥散晕的宽度而大于重叠峰群中最宽峰的宽度，然后沿每个间隔的最低点，先描出背景带的下限线（描绘时应考虑上述关于背底线的特点来进行），设这条下限线上各点的强度为  $B(2\theta)$ ，则上限线上各点的强度应为：

$$B_{(2\theta)} + 2Q \times B_{(2\theta)}^{0.5}$$

式中  $Q$  为与依据计数统计误差计算的置信度有关的系数，称置信因子：

置信度%	50.0	68.3	90.0	95.0	95.5	99.0	99.7
置信因子 $Q$	0.6745	1.000	1.644	1.960	2.000	2.576	3.000

根据用上述方法确定的背景带，找到各个中点，描绘出圆滑的背景带中心平分线，便可得到衍射图的背景线，再以这条线为基线，扣除背底强度，则求得各衍射线的净强度。

只有强度超过背景带上限的峰才可以认为是可信的。显然背景带的宽度与  $Q$  值有关， $Q$  值取得越大，辨认出的弱峰就越可信。例如  $Q = 0.675$  时，置信度为 50%；若  $Q = 1.64$ ，则置信度为 90%。

### 4.4.3 峰位的确定

在衍射图上，每一条衍射线的强度剖面表现为一个高出背景线的强度峰。由于 X 射线管发出的光源总有一定的宽度，再加上仪器等因素的影响，因而任一峰都有一定的宽度，而且两边往往是不对称的或不完全对称的。确定衍射峰  $2\theta$  的位置（峰位），可用以下几种方法。

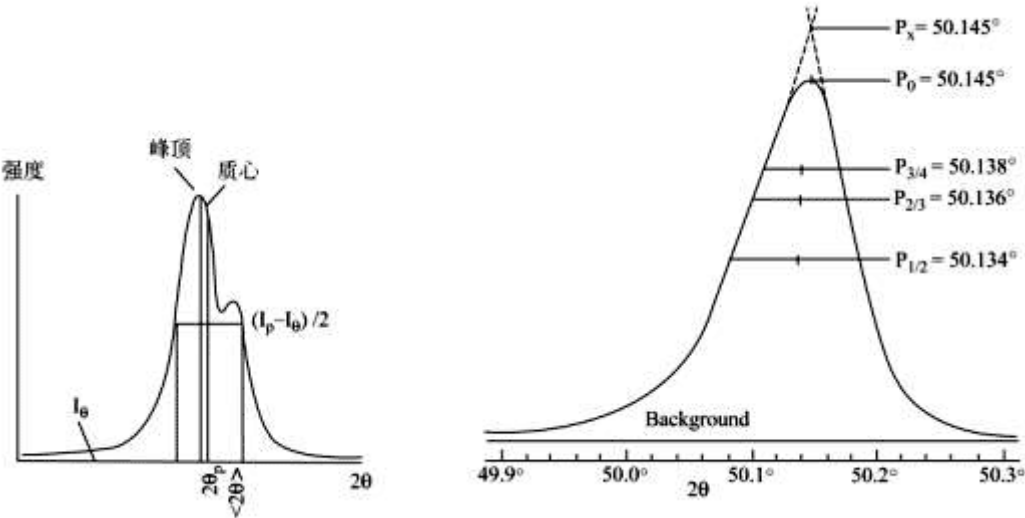


图 4.4 确定衍射峰位置的方法

- (1) 峰顶法：以峰顶的位置（图 4.4 的  $P_0$ ）作为衍射峰的峰位。
- (2) 交点法：在衍射峰的两翼最接近直线的部分，各引一条延长线，以它们交点（图 4.4 中的  $P_x$ ）的  $2\theta$  位置为峰位。
- (3) 弦中点法：以衍射峰的半高宽（在背景线以上衍射峰高度的一半处之峰宽）之中点（图 4.4 中的  $P_{1/2}$ ）为峰位，或者以峰高 2/3 处宽度的中点或 3/4 峰高处宽度的中点（图 4.4 中的  $P_{2/3}$  和  $P_{3/4}$ ）为峰位。
- (4) 中心线峰法：按衍射峰的若干弦的中点连线进行外推，与衍射峰曲线相交于一点，以此点的  $2\theta$  为峰位。

(5) 重心法：亦称矩心法，它是以背景线之上整个衍射峰面积之重心  $2\theta$  为峰位，重心的  $2\theta$  记为  $\langle 2\theta \rangle$ ，定义为

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta \cdot I_{2\theta} d(2\theta)}{\int I_{2\theta} d(2\theta)}$$

式中  $I(2\theta)$  为  $2\theta$  处减去背景的衍射强度。如果强度数据是按步宽  $\Delta(2\theta)$  数字采集的，则

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\sum 2\theta \cdot I_{2\theta}}{\sum I_{2\theta}}$$

#### (6) 微分法

用计算机对衍射数据进行数字处理，自动确定峰位（寻峰）常用一级微分或二级微分法。原则上一个峰的峰巅位置能从数据的一级微分符号从正变负的位置来确定；或者从数据的二级微分负区绝对值最大点的位置来确定。此外，二级微分负区的宽度应等于峰的两腰拐点间的距离，这个距离近似为峰的半高度宽，也可用二级差分负区宽度的中心位置作为峰的位置（类似弦中点法）。

在 XD98 衍射分析系统的数据处理程序中，峰位是按二级微分负区绝对值最大来确定的，并取最大值点及其左右相邻的各两个点共 7 个点通过抛物线拟合曲线后用内插法求抛物线顶点的位置作为峰位来提高峰位  $2\theta$  的读出精度。

人工读图时，确定峰位常用前三种方法。其中以峰巅法最为方便，因此最常用，但缺点是峰巅的位置存在着统计上的不确定性，亦即对同一衍射峰进行重复扫描时，峰巅的位置会略有变化。重心法的  $\langle 2\theta \rangle$  的实验系统误差便于进行理论分析并加以估算，所以它在精确的实验工作中有重要的价值，通常只在精确测定晶胞参数时采用。

### 4.4.4 衍射强度 I 的测量

在衍射仪技术中，所测得的计数或计数率对应的是  $2\theta$  位置上的 X 射线强度，称为实验绝对强度，其单位是计数/秒 (cps)，也可使用任意单位（如记录图上强度坐标的绝对长度 cm）。

但是所谓衍射线的强度，指的是被相应晶面族衍射的 X 射线的总能量，是积分强度。它应该与衍射线剖面之下、背景线之上所包围的面积成正比，而不是与峰的高度成正比。在实际工作中，作为一个近似方法，积分强度有时可用峰顶的净高度 ( $I_p - I_B$ ) 与峰的半高度宽  $W$  的乘积  $(I_p - I_B) \cdot W$  来计算（即用一个三角形来近似一个衍射峰剖面）。如果要求不高，则衍射强度也可以简便地用峰巅高度来测量（即假定峰的面积比例于峰高），例如在大多数物相定性鉴定工作中，常用峰巅高度来比较各衍射线的相对强度，以最强峰的峰高为 100。

常用的“衍射强度”有两种定义：

1. 峰高强度——以减去背景后的峰巅高度代表一个衍射峰的强度。此法虽然简便，但

实际上各衍射线剖面的形状是  $2\theta$  的函数，其面积并不与峰高成正比；而且，它最大的缺点是受实验条件的影响相当大，且受  $K\alpha$  线重叠度的影响。在不同实验条件下，峰高可有明显的变化，也与峰的宽化有关，只是因为方法简便，故在对衍射强度的测量误差要求不严格时（如在定性物相分析中），常常使用峰高强度。

2. 积分强度——以整个衍射峰的背景线以上部分的面积作为峰的强度。它代表着相应晶面族衍射 X 射线的总能量。它的优点是尽管峰的高度和形状可能随实验条件的不同而变化，但峰的面积却比较稳定，计数统计误差较小。此外，当用  $K\alpha$  双重线的总面积来代表衍射线的积分强度时，可以不必考虑  $\alpha_1$  与  $\alpha_2$  峰的分离问题。因此在定量分析等要求强度测量误差小的情况下，都采用积分强度。

积分强度测量方法有：

（1）按长图记录仪所得的峰形状，用通常的方法来求其面积。如可用计算法、称重法或平面积分器等。

（2）近似计算，以峰顶的净高度（峰顶高度减背底）与峰的半高全宽的乘积来近似代表衍射峰的积分宽度。此种处理的实质是认为峰面积近似等于其高与峰高相等、中位线与峰半高宽相等的等腰三角形的面积。

（3）使用宽度足够的接收狭缝直接测量整个衍射束的光量。

（4）计数累加——用减去背景的强度计数值累加。可用计算机处理，也可用定标器直接累加（此时注意背底计数的扣除）。XD98X 射线的控制分析系统配有专用的“净”积分强度的测量程序和求峰面积的计算程序。

最后还应指出，一般 X 射线衍射线都是  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  双重线，而且还常有不同衍射峰的重叠，这两个因素都会造成峰位的偏移，以及使衍射强度增加，因而若需要精确地确定峰位和强度时，常常有必要进行重叠峰的分离，然后才确定单个峰的峰位及面积。

## 第五章 X 射线衍射仪的实验误差

### 5.1 衍射角测定中的系统误差

衍射角测定中的系统误差有三方面的来源：一是物理因素带来的，如 X 射线经过不同介质时折射的影响，在空气中波长色散的影响等等，这是所有衍射实验方法都不可避免的，不过这些影响只有在极高精度的衍射测量中才需要考虑，本章亦不作介绍；第二方面的来源，是测量方法的几何因素，即衍射仪方法的系统误差；第三方面则是每台衍射仪的机械测角仪本身的测角误差。

#### 5.1.1 衍射仪方法的系统误差

在上一章介绍的实验条件涉及到衍射仪方法的六个几何因素：光源宽度、接收狭缝宽度、光束的轴向发散、样品的形状（平板状样品）、样品的透明性以及校正不良等。前两项主要引起峰形变宽，其他各项均引起峰形的畸变和位移，造成  $\theta$  测定的误差， $K\alpha$  双重线的重叠程度影响峰形宽度，也会引起峰位的位移。这些因素的影响在上章已作了些介绍，本节对后三个因素的影响再作些进一步的阐述。

“校正不良”项是一个统称，指测角仪经调整后的各项几何条件在实际上仍存在的各种不理想之处带来的影响。每台测角仪在制造、装配及使用前的校正等方面总会有些不完美之处，不能理想地满足测角仪光路设计的全部要求，这就会或多或少地影响衍射图的测量，造成峰形的畸变、宽化和位移。校正不良造成峰位移主要的两个具体原因是接收狭缝零度位置校正的不正确[即标称的  $2\theta = 0.00^\circ$  与真正的零度有偏离 ( $\Delta J$ ) 以及样品平面对测角仪轴有偏离 ( $\Delta S$ )]。 $\Delta J$  与  $\Delta S$  引起线剖面位置（重心或峰顶）的位移  $\Delta(2\theta)$ ：

$$\Delta(2\theta) = \frac{\Delta J}{R} - \frac{2 \cdot \Delta S \cdot \cos \theta}{R}$$

（单位：弧度），在此  $\Delta(2\theta)$  正值表示测量值偏大， $\Delta J$  以反扫描的方向偏离，而  $\Delta S$  则偏于聚焦圆外。

$\Delta J$  与  $\Delta S$  造成的  $2\theta$  测量误差，是衍射仪法中最大的一项系统误差。例如，对于  $R = 180\text{mm}$  的衍射仪， $\Delta J$  为  $0.03\text{mm}$  时会造成  $\pm 0.01^\circ$  的  $\Delta(2\theta)$ ，而如果样品表面对测角仪轴偏离  $\pm 0.07\text{mm}$ ，当  $2\theta = 20^\circ$  时  $\Delta(2\theta)$  可达  $\pm 0.05^\circ$ 。由  $\Delta J$  引入的  $\Delta(2\theta)$  对于所有的角度是一个固定值，而由  $\Delta S$  引入的  $\Delta(2\theta)$  与  $\cos \theta$  成比例，在低角度区影响大，而在  $2\theta = 180^\circ$  时为零。 $\Delta J$  可以通过仔细校正来减小。 $\Delta S$  实际上由两个原因造成：

（1）样品平面安置的基准面相对测角仪轴的偏离，这一偏差在测角仪制造时便固定了，对

于大多数测角仪用户来说这一偏离不能加以调整，但可以设法测定，引入修正值加以修正

(2) 样品片的平面的平面度不够(微有弯曲或变形)，因此，每一片样品片平面的平面度都要经常地细心检查；或样品平面制作不良，这点在关于样品一节中已提到了。

2:1 跟随的不正确主要来自 2:1 跟随起点 ( $\theta = 0.00^\circ$ ) 置定的不准确，对于零位校正精确的测角仪，此偏差不会引起线的位移，但会引起宽化和峰高的显著下降(对积分强度的影响却没有规律，有增有减)。如果测角仪同时还存在  $\Delta J$  和  $\Delta S$ ，则 2:1 跟随起点不正确的置定还会导致线剖面重心或峰顶的位移进一步的增加，趋向较高的角度，其影响随  $2\theta$  的降低而迅速增加，同向的不正确跟随引起的剖面畸变和位移大于逆向的不正确跟随。

X 射线对样品的穿透深度，等效于样品表面偏离聚焦圆之外，它和“校正不良”中的  $\Delta S$  影响有相似之处，其影响大小取决于样品的吸收性质。此外，使用平板状样品导致的误差与入射线束在扫描平面内的发散角  $\alpha$  的大小有关，入射线束在轴向的发散引起的误差也必需校正。

综合上述因素，峰重心的位移量，可用下公式表示：

$$\Delta_{(2\theta)} = - \left\{ \frac{\sin 2\theta}{2\mu R} - \frac{2t \cos \theta}{R [\exp(2\mu t / \sin \theta) - 1]} \right\} \quad \text{-----①-----}$$

$$- \frac{\alpha^2 \cot \theta}{6} - \frac{h^2}{3R^2} [Q_1(q) \cot 2\theta + Q_2(q) \csc 2\theta] \quad \text{--②--} \quad \text{-----③-----}$$

式中  $\mu$  为样品的线吸收系数 (cm<sup>-1</sup>)；R 为测角仪的扫描半径 (cm)；t 为试样的厚度，当 t 大于临界厚度时[当  $t = (3.2/\mu)(\rho/\rho') \sin \theta$  时，射线强度衰减为原强度的 0.01 (按球的最密堆积  $\rho' = 0.74\rho$ ， $\rho$  为样品晶体的密度， $\rho'$  为粉末试样的表现密度)，此厚度称临界厚度]，式中大括号内的第二项可以忽略； $\alpha$  为发散狭缝的散角；2h 为线状射线源的有效高度即样品受照射部分的高度 (cm)； $q = (R/h)(b/l)$ ，b 为 soller 狭缝中平行箔片的间距，l 为箔片的长度， $2 \times b/l$  为 soller 狭缝的垂直发散角； $Q_1$  和  $Q_2$  是 q 的颇复杂的函数，对于确定的测角仪狭缝系统，它们是一个常数。

公式右边分为三部分：大括号的部分为吸收的影响；第二部分为扫描平面内入射线束发散角的影响；第三部分为轴向发散的影响。该式指出，衍射仪的这三项系统误差都是负偏差。以纯硅为例，当发散狭缝为  $1^\circ$ ， $2^\circ$ ， $4^\circ$  时，(111) 晶面对  $CuK\alpha$  的衍射线 ( $2\theta = 28.47^\circ$ ) 的校正值分别为  $-0.05^\circ$ ， $-0.08^\circ$ ， $-0.22^\circ$ 。

根据公式可以看到：晶面间距 d 的相对误差  $\Delta d/d$  基本上具有  $\cos 2\theta$  的依赖性 (或认为具有  $\cos \theta \times \cot \theta$  的依赖性)，当  $2\theta$  趋向  $180^\circ$  时，大部分系统误差趋向于零。

## 5.1.2 测角仪测角的机械准确度

每台测角仪，由于制造方面的原因，其角度刻度总不可避免地带有误差，即度盘与游标显示的读数和真正转过的角度不会绝对相同，一般测角仪的角度准确度只保证 $\pm 0.01^\circ$ 。测角仪测角的机械准确度可以用光学方法（标准多面棱柱体或经纬仪）进行校准，校准值可准至 $\pm 1''$ ，测角仪转角位置的重现性能保证 $\pm 0.0025^\circ$ 。

## 5.2 X 射线强度测量的误差

衍射仪 X 射线强度测量值的误差主要有：

1. 由于样品中晶粒取向的机遇性造成的误差，具有统计性
2. 由于样品中晶粒可能存在一定程度的择优取向，影响相对强度的测量
3. 由于强度测量系统的计数损失（漏计）造成的系统误差
4. 由于量子计数的自然起伏造成的计数统计误差

前三者在原始数据中不易直接察觉，其中计数损失一项可以通过数据处理加以校正，也可以在计数电路中增加死时间校正电路。而计数统计误差实际上并非一种测量误差，而是 X 射线量子发射在时间上随机性的表现，即使是恒稳强度的射线，其连续记录的强度数据总是伴随着无规则的、不等小幅度的、频繁的起伏。

关于 X 射线强度的统计误差的理论是处理衍射数据的基本原则，本节将着重介绍。而计数损失问题，一般在使用 GC 检测器的时候，需要重视；而由于样品方面的原因只有在制样时设法克服。

### 5.2.1 计数损失及校正

当计数速率很高时，由于计数测量系统（主要是其检测器的）分辨时间的限制，会造成计数损失。在使用 GC 时，这项误差十分显著，必须加以校正；但在使用 PC 或 SC 时，它们的分辨时间很短，即使在计数率高达 104 量子/秒时这项误差仍可忽略。

计数率真实值  $n$  与观察值  $n_G$  之间的非线性可按下式进行校正：

$$n = n_G / (1 - \tau_{yx} \times n_G)$$

$\tau_{yx}$  是测量系统的有效分辨时间，它首先取决于检测器的分辨时间  $\tau$ ，此外还与使用条件有关，用于衍射仪的 GC 的  $\tau = 170$  微秒， $\tau_{yx} = 270$  微秒。利用上式进行强度校正时，对于峰高表示的强度容易实行；但若用于对积分强度进行校正时则较难进行，因为校正值随计数率连续变化，不过对于 GC，在不太高的计数范围内（ $< 800$  量子/秒），也可以近似地（ $\pm 5\%$  的准确度）按线性处理，令  $n = b \times n_G$ ， $b$  由实验决定。

## 5.2.2 X 射线强度的计数统计误差

### 1. 计数的标准误差

由于 X 射线量子的发射在时间上是随机的，所以在相同的时间段  $t$  内，对“恒定”强度的射线进行测量，不会得到完全相同的量子数目  $N$ ，这就是所谓量子计数的自然起伏。所以对于 X 射线，所谓“恒定”强度只有统计平均的意义。

对“恒定”强度的射线进行多次测量，各强度观测值和平均值之间的偏差，服从高斯分布，其表现如同测量中的偶然误差。理论上可以证明，计数测量值的标准误差为：

$$\sigma = \sqrt{N} = \sqrt{N}$$

计数率测量值的标准误差为：

$$\sigma_R = \sqrt{N} \div t = \sqrt{N} \div t$$

计数测量值的相对标准误差为：

$$\sigma_r = 1 / \sqrt{N} = 1 / \sqrt{N}$$

可见总计数越大，测量值的相对标准误差  $\sigma_r$  就越小；如果计数率很小，又要求测量有高的精密度，那就需要很长的测量时间。

根据误差的高斯分布理论，可以计算出个别测量值  $N$  与真值之差小于某一值  $\Delta p$  的几率  $p$ ，这个几率可以作为测量值可靠性（可信赖程度或者说置信度）的一个指标。对于不同的几率  $p$ ，设  $\Delta p / \sigma = Q$ ， $Q$  值如下：

$p\%$ : 50 68.3 90 95 99 99.7 ...

$Q$ :. 0.675 1.00 1.64 1.96 2.58 3.00 ...

于是，我们可以计算出强度测量值对应于某一置信度的相对误差  $\epsilon_p$ ：

$$\epsilon_p = \Delta p / N = Q\sigma / N = Q / \sqrt{N} = Q\sigma$$

### 2. 强度测值统计误差的计算

前面已经指出，置信度为  $p$  的强度的计数测量值  $N$  的相对误差  $\epsilon_p$  为：

$$\epsilon_p = Q / \sqrt{N}$$

根据误差传递的公式，净衍射强度的相对误差为：

$$\epsilon_p = Q \sqrt{N_T + N_B} / (N_T - N_B)$$

式中  $N_T$  为峰高连背底的总计数， $N_B$  为背底的总计数，净衍射强度  $N_d = N_T - N_B$

两个净强度计数  $N_1$ 、 $N_2$  之比  $N_1 / N_2$  的相对误差为：

$$\epsilon_p = \sqrt{\epsilon_{p1}^2 + \epsilon_{p2}^2}$$

式中  $\epsilon_{p1}$  和  $\epsilon_{p2}$  分别为净强度计数  $N1$  与  $N2$  的相对误差。

若强度是用计数率表测量的，个别强度计数率  $n$  的测量值的相对误差  $\epsilon_p$  为：

$$\epsilon_p = Q / \sqrt{2nRC}$$

$RC$  为计数率表的时间常数，并可推导得出净强度计数率表测量值  $n_d = n_T - n_B$  的相对误差为  $\epsilon_p$ ：

$$\epsilon_p = Q[\sqrt{n_T + n_B} / (n_T - n_B)] / \sqrt{2RC}$$

两个净强度计数率表测定值  $n1$ 、 $n2$  之比  $n1 / n2$  的相对误差为：

$$\epsilon_p = \sqrt{\epsilon_{p1}^2 + \epsilon_{p2}^2}$$

式中  $\epsilon_{p1}$  和  $\epsilon_{p2}$  分别为净强度计数率表测量值的相对误差。

# 第六章 粉末衍射方法的应用

## 6.1 概述

晶体的 X 射线衍射图谱实质上是对晶体微观结构形象的一种精细复杂的变换，因此 X 射线衍射方法是在微观结构的深度上对晶态物质进行观察研究的不可缺少的基苯工具。大多数固态物质（以及某些液体）都是晶态或者准晶态物质，它们常以细粒或者微细的晶粒聚集体形式存在，即使是大颗粒的晶体，一般也不难得到它们的粉末状样品，所以多晶物质的 X 射线衍射分析法的应用非常广泛。从多晶 X 射线衍射数据中所能获得的关于晶体结构的信息虽然不如单晶体衍射丰富，但是由于样品容易得到，多晶 X 射线衍射法的应用更为广泛而有效。

本章仅对该法的几个主要应用方面作一点原理性的介绍，其中包括物相分析、晶胞参数精确测定及其应用以及衍射线强度分布数据的应用等。

## 6.2 物相分析

当需要对某物质的性质进行研究时，不仅需要知道它的元素组成，更为重要的是了解其物相组成。X 射线衍射方法可以说是对晶态物质进行物相分析的最权威方法。

### 6.2.1 X 射线衍射方法的依据

正如本章开始所指出的那样，晶体的 X 射线衍射图谱是对晶体微观结构精细的形象变换，每种晶体结构与其 X 射线衍射图之间有着一一对应的关系，任何一种晶态物质都有自己独特的 X 射线衍射图，而且不会因为与其它物质混合在一起而发生变化，这就是 X 射线衍射法进行物相分析的依据。

由 Bragg 方程知道，晶体的每一衍射都必然和一组间距为  $d$  的晶面组相联系：

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (6.1)$$

另一方面，某晶体的每一衍射的强度  $I$  又与结构因子  $F$  模量的平方成正比：

$$I = I_0 \cdot K \cdot |F|^2 \cdot V \quad (6.2)$$

式中  $I_0$  为单位截面积上入射线的功率； $V$  为参与衍射晶体的体积； $K$  为比例系数，与[诸多因素](#)有关。上式的适用条件将在后文中指出。我们知道，每种晶体结构中可能出现的  $d$  值是

由晶胞参数  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  所决定的，它们决定了衍射的方向。 $|F|^2$  也是由晶体结构决定的，它是晶胞内原子的性质和原子坐标的函数，它决定了衍射的强度。 $d$  和  $|F|^2$  都是晶体结构所决定的，因此每种物质都有其特有的衍射图谱。由此可以肯定，混合物的衍射图谱不过是其各组成物质物相图谱的简单叠合，我们必定可以通过对混合物衍射图的解释、辨认，进行物相鉴定。从上式可以看到：每一衍射线的强度还与  $V$  有关，在混合物的情况则应与该衍射线所对应物相的含量有关，可见 X 射线衍射方法不仅能进行物相组成的定性鉴定，还可以完成物相含量的定量测定。

## 6.2.2 物相定性鉴定

通常我们只要辨认出样品的粉末衍射图谱分别和哪些已知晶体的粉末衍射图“相关”，我们就可以判定该样品是由哪些晶体混和组成的。这里的“相关”包括两层含义：

- (1) 样品的图中能找到组成物相对应出现的衍射峰，而且实验的  $d$  值和相对应的已知  $d$  值在实验误差范围内一致；
- (2) 各衍射线相对强度顺序原则上也应该是一致的。

显然，要把这一原理付诸应用，需要积累大量的各种已知化合物的衍射图数据资料作为参考标准，而且还要有一套实用的查找对比方法，才能迅速完成未知物衍射图的辨认、解释，得出其物相组成的鉴定结论。

作为 X 射线衍射参考标准谱的基本要求是：它必须是一种纯物质自身以及所用记录方法的真正代表，衍射图必须有良好的重现性；该物质必须是单相的，是经过精密的化学组成分析后确定其化学式的。目前，这种参考标准图不仅能通过实验得到，而且也能通过计算机计算得到。现在，内容最丰富，规模最庞大的多晶衍射数据库是由 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 编纂的《粉末衍射卡片集》(PDF)。1938 年，Hanawalt、Rinn、Fraval 三人系统发表了第一批约 1000 余种重要化合物的粉末衍射数据，并提出了一种简单的检索方法；在此基础上，1942 年由美国材料试验学会 (ASTM) 和美国 X 射线与电子衍射学会 (美国晶体学会的前身)，联合编辑出版了第一版 PDF 卡 (又称为 ASTM 卡片集，每物一卡)，收集有约 2800 种化合物的数据，为 X 射线衍射物相鉴定方法的应用准备了条件；而后 PDF 卡不断增补修订，自 1957 年起，每年增补一批数据卡片，称为“集” (Set)，并删除一些旧的数据卡。参加编纂工作的专业协会陆续增加，至 1964 年，正式成立了国际 JCPDS 继续负责 PDF 卡的编纂审订工作 (故现在 PDF 卡又称为 JCPDS 卡片集)。1950 年 PDF 卡扩充到约 4000 种化合物；至 1971 年已有 21 集，化合物超过 21500 种；至 1987 年增至 37 集，化合物总数超过 50000 种。PDF 数据卡片的数目现在以每年 2000 张的速度增长，并且增长速度越来越快。

标准粉末衍射数据的丰富，使 X 射线衍射物相鉴定法在日常的鉴定工作中变得越来越有把握，但是也使得查对解释工作变得更加耗费时间，在解释过程中可能会碰到更多的“似是而非”的物质，可以开列出的“嫌疑者”名单更长。因此，在进行物相鉴定的时候，有关样

品的成份来源、处理过程及其物理化学性质的数据资料对于确定鉴定结论十分重要，同时也应充分利用其它实验方法相配合。高准确度的多晶衍射  $d \sim I$  数据，有助于减少“嫌疑者”的数目，使用衍射仪或 Guirier 相机能得到质量比 Debye 相机高得多的数据。这些都能增加物相鉴定的确定性。

由于固溶现象、类质同象、化学成份偏离、结构畸变等等复杂情况的存在，常常可能碰到待分析样品中某些组成物的衍射数据与标准数据不一致的情形。因此，在解释一个未知样品的衍射图时，判断某物质是否与其标准衍射数据“符合”的依据，不仅仅在于根据数据的实验误差范围，而有时考虑到被检出物质物相的结构特点，可以允许有较大的偏差，判断是它和参考卡片是否有相同的一套衍射指标。

JCPDS 编有多种形式的 PDF 卡索引，可以通过多种方法进行检索，这是使用这一丰富数据库的钥匙。此外，还有不少专题的粉末衍射数据集，例如关于矿物的甚至某一范围的矿物（如粘土矿物、稀土矿物、盐矿物以及分散元素矿物等等）的专集，在一些专门鉴定的工作中是很方便的。

现在可以使用计算机进行 PDF 卡检索，自动解释样品的粉末衍射数据，并已有多种“全自动衍射仪”问世。但是用计算机解释衍射图时，对  $d \sim I$  数据质量的要求更为严格，而且计算机的应用并不意味着可以降低对分析者工作水平的要求，它只能帮助人们节省查对 PDF 卡的时间，给人们提供一些可供考虑的答案，正式的结论必须由分析者根据各种数据资料加以核定才能得出。

从以上的介绍可见，多晶 X 射线衍射物相鉴定方法原理简单，容易掌握，应用时不必具有专门的理论基础，而且它是一种非破坏性分析，不消耗样品。多晶 X 射线衍射法是对晶态物相进行分析鉴定的“特效”手段，尤其是对同质多象、多型、固溶体的有序-无序转变等的鉴别，现在还没有可以替代它的其它方法。不过，用此法进行物相鉴定有时也要通过较为复杂的程序和步骤，并不是靠“一张图、一张卡片”便能够得到答案的，有的分析对象（如粘土）其组成物相大多具有相近的结构，鉴定时必须综合比较样品经不同物理化学处理或不同分离手续之后衍射图的变化，并参考其它实验方法的结果（如化学成份鉴定、热分析、电子显微镜等等）才能得出较为正确、详尽的鉴定结论；对于具有等结构的物质的鉴别更是如此。对于有机物，其种类数目之大如同天文数字，相比之下现有的 PDF 卡内的数据实在很贫乏，所以此法用于有机晶体的鉴定还大受限制，但是用在样品间的对照鉴定上还是很有特点的。

## 6.2.3 物相定量分析

### 1. 衍射强度与物相含量的关系

假定样品中晶粒的粒度足够细小，得以保证在受照体积中晶粒的数目非常大；又如果样品中晶粒的取向是完全随机的，在受照体积中将有各种可能取向的晶粒；此外如果样品对 X 射线是完全透明的，在这些条件下，(6.2) 式的正确性是显然的，即在同一实验条件下，一

种晶体的任一衍射线的强度与实际参加衍射的晶粒总体积  $V$  成正比，因此我们可以把 (6.2) 式进一步简写成：

$$I = I_0 \cdot K' \cdot V \quad (6.3)$$

此处  $K'$  为包含  $|F|^2$  在内的一个系数，它取决于实验条件以及晶体结构，并与若干基本物理常数有关，对于指定的某一衍射线在同一实验条件下，它是一个常数。对于一个含有多种物相的样品，若它的某一组成物相  $i$  的体积分数为  $f_i$ ，则  $i$  相的某一衍射线 ( $h$ ) 的衍射强度  $I_i(h)$  按 (6.3) 式可写为：

$$I_i(h) = I_0 \cdot K' \cdot V \cdot f_i \quad (6.4)$$

设纯物相  $i$  的 ( $h$ ) 线的强度为  $I_{i,p}(h)$ ，由 (6.4) 式可得出 (因为  $f_i = 1$ )：

$$I_{i,p}(h) = I_0 \cdot K' \cdot V$$

$$I_i(h) = I_{i,p}(h) \cdot f_i \quad (6.5)$$

(6.4) 或 (6.5) 式实际上指出了衍射线强度与被分析物相在样品中含量的关系，但如果要据此建立一种物相分析的实用方法，还需要对它的前提条件进行分析。此关系式对样品的粒度和晶粒取向的机遇性的要求，可以通过适当的样品制备方法来满足；而“完全透明”的前提却是无法满足的，因为实际上晶粒对 X 射线是有吸收的，样品表层晶粒受照的 X 射线强度与内部是不同的。必须根据实验条件考虑吸收的影响，才能导出实用的公式。

在衍射仪条件下 (即试样为平板型，入射线和衍射线与试样平面的夹角始终保持相等)，可以证明吸收的影响与  $\theta$  无关，而仅与试样本身的总吸收性质和被测定物相的吸收性质有关，可以推导出 (证明从略)：

$$I_i(h) = I_{i,p}(h) \cdot \frac{\mu_i^*}{\bar{\mu}^*} \cdot x_i \quad (6.6)$$

式中  $x_i$  为物相  $i$  的重量分数。(6.6) 式是 X 射线衍射物相定量分析的基础公式。分数式中分子为物相  $i$  的质量吸收系数，分母为样品的“平均质量吸收系数”，其定义为：

$$\bar{\mu}^* = \sum_{j=1}^n (x_j \cdot \mu_j^*) \quad (6.7)$$

引入“平均质量吸收系数”意味着假定样品中每一颗微晶粒都有着吸收性质完全相同的环境； $n$  为样品组成物相的数目； $x_j$  为样品中第  $j$  物相的重量百分数。(6.6) 式中与吸收有关的项是分数式，其值大小与  $\theta$  无关。对于其它的多晶衍射实验方法，也可推导出相应的强度公式，但是吸收项通常是  $\theta$  和实验几何条件的复杂函数。X 射线粉末衍射仪的各种不同的实用的物相定量分析方法均由 (6.6) 式出发得到。

从 (6.6) 式可以看到，多相样品中某组分  $i$  的某衍射线 ( $h$ ) 的强度  $I_i(h)$ ，一般并不是简单地正比于该相物质所占的重量分数  $x_i$ ，因为样品的“平均质量吸收系数”是样品组成的函

数，称为基体效应。如何处理（6.6）式中出现的基体效应是建立一种实用定量方法的关键。

## 2. 比强度法

下面介绍一类最常用的 X 射线衍射物相定量方法，一般统称为比强度法。该法有两个基本的常用方程——内标方程和外标方程。

当分析一个 n 相样品中某一物相 i 的含量时，若样品中先掺入已知量的参考物 s 作为第 (n+1) 个相，设其重量分数为  $x_s$ ，物相 i 的重量分数仍用  $x_i$  表示，应用（6.6）式可得出：

$$I_s(\underline{k}) = I_{s,p}(\underline{k}) \cdot \frac{\mu_s^*}{\mu} \cdot x_s$$

$$I_i(\underline{h}) = I_{i,p}(\underline{h}) \cdot \frac{\mu_i^*}{\mu} \cdot x_i$$

$I_s(\underline{k})$  表示掺入 s 后的样品中参考物 s 的衍射线 ( $\underline{k}$ ) 的强度，由此便可推出：

$$\frac{I_i(\underline{h})}{I_s(\underline{k})} = k_i \frac{x_i}{x_s} \quad (6.8)$$

其中

$$k_i = \frac{I_{i,p}(\underline{h})}{I_{s,p}(\underline{k})} \cdot \frac{\mu_i^*}{\mu_s^*} \quad (6.9)$$

（6.8）式称为比强度法的内标方程，系数  $k_i$  是一个常数，其值由（6.9）式确定。 $k_i$  决定于物质 i 和参考物 s 本身的组成和结构，而与样品的总吸收性质无关，称为物质 i 对 s 的比强度，因为当  $x_i = x_s$  时，自（6.8）式可得

$$k_i = \left. \frac{I_i(\underline{h})}{I_s(\underline{k})} \right|_{x_i = x_s} \quad (6.10)$$

比强度 k 的定义方式类似于比热、比重一类物理量，物相 i 的比强度  $k_i$  是以参考物 s 的一条衍射线的强度  $I_s(\underline{k})$  为参照来表示的物相 i 的某一条衍射线的强度。

内标方程可以直接用于定量测定，依据此方程所建立的方法称为内标法。由于实验时需要加入参考物来解决基体效应带来的困难，故此法又叫做基体冲洗法。

由（6.9）或（6.10）式可知，比强度 k 可以由理论计算或通过实验测定得到。当有了物质 i 的比强度 k 值以后，实验时只需要测定样品的  $I_i(\underline{h})$  和  $I_s(\underline{k})$ ，便能够根据（6.8）式确定物相 i 在样品中的含量了。但是，由（6.8）式计算得到的  $x_i$  是掺入参考物之后 i 相在样品中的重量分数，i 相在原样品中的重量分数应为：

$$w_i = x_i / (1 - x_s)$$

当分析一个已知含有 n 个物相的多相样品时，如果各组成物相均有一衍射线其比强度能够被测定，且在该样品中这些衍射线的强度分别为  $I_1, I_2, I_3, \dots, I_i, \dots, I_n$ ，共 n 个强度数

据，我们可以得到其中任一相  $i$  的重量分数  $x_i$  的表达式，应用 (6.6) 式，我们将得到  $n$  个方程式：

， ， ……，

$$x_1 = \frac{I_1}{k_1'} \cdot \frac{k_i'}{I_i}, \quad x_2 = \frac{I_2}{k_2'} \cdot \frac{k_i'}{I_i}, \quad \dots, \quad x_n = \frac{I_n}{k_n'} \cdot \frac{k_i'}{I_i}$$

在这组方程式中

$$k_i' = I_{i,p} \cdot \mu_i^*$$

将这组方程左、右分别全部相加，又因为

$$\sum_{j=1}^n x_j = 1$$

故可推出：

$$x_i = \frac{I_i}{k_i'} \div \left\{ \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{k_j'} \right\} \quad (6.11)$$

将 (6.11) 式中各相的  $k'$  值以对某参考物的比强度  $k$  值代换，该式仍然成立，可推出：

$$x_i = \frac{I_i}{k_i} \div \left\{ \sum_{j=1}^n \frac{I_j}{k_j} \right\} \quad (6.12)$$

(6.12) 式称为比强度法的外标方程。应用此式进行定量测定时，毋需先将参考物掺入样品中，只需事先测定样品各组分物相对某一共同参考物的比强度即可。

### 3. 参考比强度 $I/I_{col}$

从内标方程或外标方程的应用，我们可以了解到有可能也有必要建立一种标准化的比强度数据库以便随时都能够利用 X 射线衍射仪的强度数据进行物相的定量测定。如今 JCPDS 协会约定以刚玉 ( $\alpha$ -  $Al_2O_3$ ) 为参考物质，以各物相的最强线对于刚玉的最强线的比强度  $I/I_{col}$  为“参考比强度” (RIR)，并将 RIR 列为物质的多晶 X 射线衍射的基本数据收入 PDF 卡片中。虽然目前收集的 RIR 还不够丰富，但是 RIR 数据库的建立对于广泛地应用多晶 X 射线衍射进行物相定量分析是有很意义的。根据 RIR 的定义可知，其数据值可以由理论计算或通过实验直接测定得到。目前除刚玉外，美国 NBS 还推荐了若干种其它物质（如红锌矿 ( $ZnO$ )，金红石 ( $TiO_2$ )， $Cr_2O_3$  以及  $CeO_3$  等）作为可供选择的参考物质。一种物质对于不同参考物质的 RIR，均可换算成相对于刚玉的 RIR，因为这些参考物对刚玉的 RIR 都是已知的。

以内标方程或外标方程为基础的实用的 X 射线衍射物相定量方法，都属比强度法，这类方法的前提是必须有比强度数据，也就是必须要有被测定物相的纯样品（所谓标准样品）。而这个要求有时是很难实现的，因为一些物相根本无法得到可供比强度测定用的纯样品。因

此，在（6.6）式的基础上还发展了其它几种方法，这些方法不要求事先准备标准样品，例如无标样法、吸收/衍射直接定量法、微量直接定量法和 Compton 散射校正法等，但是这些方法都不如比强度法应用普遍。

X 射线衍射物相定量方法能对样品中各组成物相进行直接测定，适用范围很广，但其缺点是由于衍射强度一般较弱，所以样品中的少量物相不易检出，即方法的灵敏度不高，对吸收系数大的样品则更不灵敏，在目前普通衍射用 X 射线发生器的功率条件下，一般说来最低检出限不会优于 1%。

## 6.3 晶胞参数的精确测定及其应用

精确的晶胞参数数据能够反映一种物质的不同样品间在结构上的细微差异，或者一种晶体的结构在外界物理化学因素作用下产生的微小变化。它有很多重要的应用，例如在相图研究、固溶体研究、晶体的密度、热膨胀系数的测定、金属材料中应力的测定以及矿物学中类质同象系列的研究等方面，均需要有精确的晶胞参数数据。随着实验技术的发展，现在测定晶胞参数能够达到很高的准确度和精密度，测量的相对误差达到 1/20000 已经不再能称为高精度的测定，好的测定工作应该能取得相对误差达到 1/50000 或者 1/100000 的结果，而且甚至有的可以达到 1/200000，但是我们在采纳一个高精度数据的时候，对它的测定条件仍然需要进行仔细的审查。

### 6.3.1 晶胞参数的精确测定

晶胞参数需由已知指标的晶面间距来计算，因此，如果要精确测定晶胞参数，我们首先要对晶面间距测定中的系统误差进行分析。晶面间距  $d$  的测定准确度取决于衍射角的测定准确度，可以分为两方面对此进行讨论。

#### 1 衍射角的测量误差 $\Delta\theta$ 与 $d$ 值误差 $\Delta d$ 的关系

微分 Bragg 方程可以得到：

$$\frac{\Delta d}{d} = -\Delta\theta \cot \theta \quad (6.13)$$

这是个很重要的关系式，它给出了  $d$  值的相对测定误差和  $\theta$  的关系。从上式可见，对于在较高角度下产生的衍射，同样大小的  $\Delta\theta$  值引起的  $\Delta d$  值较小，当  $\theta$  接近  $90^\circ$  时，由  $\Delta\theta$  产生的  $\Delta d$  也趋于零（请参考表 6-1）；另一方面，由上式我们可以看到，较高角度衍射的衍射角对晶体  $d$  值的变化或差异更加敏感（请参考表 6-2）。所以，无论是为了精确测定晶胞参数或者是为了比较结构参数的差异或变化，原则上都应该尽可能使用高角度衍射线的的数据。因此实际进行测定时，需要选择适当的 X 射线波长，使得样品能在背射区域内有强度较高的线条可供测量。

表 6-1 当  $\Delta\theta = 0.01^\circ$  时，对于不同衍射角的晶面所引入的  $d$  值测定的相对误差  $\Delta d/d$

$\theta$ (度)	10	20	40	60	80
$\Delta d/d$ (%)	0.099	0.048	0.021	0.010	0.003

表 6-2 当  $\Delta d/d = 0.001$  时，不同衍射角的衍射线的位移  $2\Delta\theta$

$\theta$ (度)	$-2\Delta\theta$ (度)	线的位移 (mm) (对于 57.3mm 的 Debye 相机)	$\text{CuK}_{\alpha 1}-\text{CuK}_{\alpha 2}$ 双重线间的间距 (2 $\theta$ 度)
10	0.020	0.01	0.05
20	0.042	0.02	0.10
40	0.096	0.05	0.24
60	0.198	0.10	0.49
80	0.650	0.325	1.61

## 2 衍射角测定中的系统误差

所谓“精确测定”包括了两方面的要求：首先测定值的精密度要高（即测定值的重现性好），偶然误差要小；其次要求测定值要正确，系统误差也要小，并且要进行校正。多晶衍射仪和 Guinier 相机（90mm）的  $\theta$  角测定值对于尖锐并且明显的衍射线有很好的精度，可以达到  $\pm 0.01^\circ$  的水平，而 Debye 相机测定误差是相同直径 Guinier 相机的四倍。只是前两者的几何条件较为复杂，不易进行校正。

衍射角测定中的系统误差有几方面的来源：一是物理因素带来的，如 X 射线折射的影响，波长色散的影响等；二是测量方法的几何因素产生的。前者仅在极高精度的测定中才需要考虑，而后者引入的误差则是精确测定时必须进行校正的。[衍射仪的衍射角测定误差](#)已在第五章讨论过了。用 Debye 相机进行精确测定时，仪器方法的几何因素如半径误差，底片收缩，样品偏心，以及样品的吸收等都能引入显著的系统误差，在此不作详细叙述。

## 3 精确测定晶胞参数的方法

为了精确测定晶胞参数，必须得到精确的衍射角数据，衍射角测量的系统误差很复杂，通常用下述的两种方法进行处理：

### (1) 用标准物质进行校正

现在已经有许多可以作为“标准”的物质，其晶胞参数都已经被十分精确地测定过。因此我们可以将这些物质掺入被测样品中制成试片，应用它已知的精确衍射角数据和测量得到的实验数据进行比较，便可求得扫描范围内不同衍射角区域中的  $2\theta$  校正值。这种方法简便易行，通用性强，但其缺点是不能获得比标准物质更准确的数据。

### (2) 精心的实验测量辅以适当的数据处理方法

要取得尽可能高精度的衍射角数据首先需要特别精细的实验技术，把使用特别精密、

经过精细测量校验过的仪器和特别精确的实验条件结合起来。例如，如果是使用衍射仪，应当对样品台的偏心、测角仪  $2\theta$  的角度分度误差等进行测量，确定其校正值；对测角仪要进行精细的校直；对样品框的平面度（特别是金属框片）要严格检查；要精心制备极薄的样品；采用两侧扫描；实验在恒温条件下进行等等，这样得到的实验数据可以避免较大误差的引入。虽然仍不可避免地包含有一定的系统误差，但是在此基础上辅以适当的数据处理方法，可以进一步提高数据的准确性。

修正晶胞参数的方法。假定实验测量的系统误差已经为零，那么从实验的任一晶面间距数据求得的同一个晶胞参数值在实验测量误差范围内应该是相同的；但实际上每一个计算得到的晶胞参数值里都包含了由所使用的  $\theta$  测量值系统误差所引入的误差（例如，若被测物质属立方晶系，其  $\theta$  角测定十分准确，那么依据任何一个  $\theta$  数据所计算的  $a_0$  值都应在测量误差范围之内，而与  $\theta$  值无关，然而实际上  $a_0$  的计算值是与所依据的  $\theta$  值相关的），从第五章关于  $\theta$  角测量的系统误差的分析中可以看到，大多数引起误差的因素在  $\theta$  趋向  $90^\circ$  时其影响都趋向于零，因此我们可以通过解析或作图的方法外推求出接近  $90^\circ$  时的  $\theta$  数据，从而利用它计算得到晶胞参数值。

例如对于立方晶系，晶胞参数  $a_0$  的实验值  $a_\theta$  包含有系统误差  $\Delta a_0$ ，是  $\theta$  的某种形式的函数  $E(\theta)$ ，即  $\Delta a_0 = E(\theta)$ 。现在已经证明，对于 Debye 法得到的数据， $E(\theta)$  正比于函数  $[(\cos 2\theta / \sin \theta) + (\cos 2\theta / \theta)]$ ；而对于衍射仪法， $E(\theta)$  近似地正比于  $\cos 2\theta$  或  $\cos \theta \cdot \cot \theta$ 。从每一个已知  $(hkl)$  衍射线的  $\theta$  值我们都能计算得到一个  $a_\theta$ ， $a_\theta = a_0 + E(\theta)$ ，因此若把实验得到的各  $a_\theta$  值（尽可能用高角度衍射线的  $\theta$  值进行计算）对  $E(\theta)$  作图，实验点应该落在一条直线附近，将这一直线外推至  $E(\theta) = 0$  即  $\theta = 90^\circ$  时得到的  $a_\theta$  值应该等于或者最接近真实值  $a_0$ 。对于其它晶系，虽然通常不使用图解法外推，但可以通过解析的方法推求出当  $\theta = 90^\circ$  时的实验值。

## 6.3.2 精确晶胞参数数据的应用

精确的晶胞参数数据有很多重要的应用。有时也直接使用精确的晶面间距数据，这是因为晶面间距值能简单地由衍射角测值计算得到，而且当结构有微小变化或差异时，某些晶面的  $d$  值的变化或差异比晶胞参数更大。

### 1 固溶体类型的研究

固溶体也就是固态溶液，它是指在固态条件下，在一种组分内“溶解”有其它的组分，由此所组成的呈单一物相的均匀固体，也就是说，固溶体是由两种或两种以上物质组成的。其中含量较高的组分可以看作固态的溶剂，而其它的组分则为溶质，固溶体就是由溶质均匀地“溶解”在固态溶剂的结构中后而形成的。固溶体大多数为晶体，二元金属固溶体是最简单的合金也是最简单的固溶体。

根据溶质点在溶剂晶格中所占位置的不同，通常可将固溶体分为填隙式、置换式和缺位式。填隙式固溶体是指溶质的原子只充填于溶剂晶格原子间的空隙中间而形成的固溶体，此

类固溶体种类不多，多数是过渡元素原子空隙间包含 C、B、N 和 H 原子等生成的间隙物相，其溶质的原子都具有很小的半径，典型的例子如碳在  $\gamma$ -铁中生成的奥氏体，碳原子充填在晶格内铁原子之间的空隙中；置换式固溶体是指溶质的原子代替了部分溶剂晶格中的相应原子并占有其配位位置而形成的固溶体，如矿物和离子化合物中广泛存在的各种混晶，其成分可连续变化，从而组成类质同象系列；缺位式固溶体较为少见，在这类固溶体中并不是每个结构位置都有质点占据，而是有空位存在着，如  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ （磁黄铁矿）等非化学比化合物。

固溶体类型的确定主要依据实验计算的晶胞内所含原子的总质量。从实验测量的晶胞参数和密度值便可以计算得到晶胞的总质量；从晶胞的总质量和固溶体的元素重量组成可以计算出单位晶胞中的各种原子或离子的数目；从而可以得知是否与结构位置的数目相当。现以一种奥氏体为例，其元素重量组成为： $\text{Fe}\% = 86.5\%$ ， $\text{Mn}\% = 12.1$ ， $\text{C}\% = 1.34$ ，结构为面心立方， $a_0 = 3.631$  埃，密度测值  $\rho = 7.83$  克 / 厘米，则其晶胞的总质量  $m$  为：

$$m = \rho \cdot a_0^3 = 7.83 \times 3.631^3 \times 10^{-24} \text{ 克}$$

根据重量组成计算得一个晶胞内各种原子的数目  $n$  如下：（ $N$  为 Avogadro 常数）

$$n = m \times N \times \text{Fe}\% / \text{Fe} = m \times N \times 86.56\% / 55.85 = 3.5$$

$$n = m \times N \times \text{Mn}\% / \text{Mn} = m \times N \times 12.10\% / 54.93 = 0.5$$

$$n = m \times N \times \text{C}\% / \text{C} = m \times N \times 1.34\% / 12 = 0.25$$

故在一个晶胞内各种原子的总数为 4.25，这个数目比这个结构中一个晶胞内的原子数目 4 大，Fe 和 Mn 原子有相近的半径，其原子数目之和正好为 4，占据了全部的结构位置，所以碳原子只能处于它们的间隙空间中，从碳的原子半径考虑这是可能的。

## 2 固溶体成分的测定

固溶体的结构参数随着其成分的改变而改变，在固溶度范围内变化是连续的，因而它的各种性质的变化也是连续的。因此若事先已知或者建立了固溶体的成份与结构参数关系的某种实验曲线，就可以利用精确的结构参数进行固溶体成份的测定；与此相仿，也可以利用精确的结构参数进行固溶体其他性质的测定。下面以矿物学中的例子进行说明。在矿物晶体中，类质同象现象十分普遍，从固溶体的观点看来，类质同象混晶就是置换式固溶体。现在已经积累了较丰富的各种矿物类质同象系列的成分与结构关系的实验曲线或公式。对于对称度较高的等轴晶系和部分中级晶系的晶体，大多直接采用晶胞参数，因为它可以根据较多的衍射线来求得尽可能精确的数值；对于低级晶系和部分中级晶系的晶体往往用某一特定衍射线的  $d$  值来进行测定，因为单测定一个  $d$  值较测定其晶胞参数简单，而且某些  $d$  值随成分的改变更为显著。例如，天然生成的闪锌矿（立方的  $\beta$ -ZnS）大都含有作为同晶置换的铁，成分中的 FeS 的含量增多时  $a_0$  会相应增大，其中的关系式为

$$a_0 = 5.4093 + 0.0005637x - 0.000004107x^2$$

式中  $x$  为 FeS 的摩尔百分含量，按此关系可以用 X 射线精确测定  $a_0$  从而求得闪锌矿中 FeS 的含量。顺便指出，参考闪锌矿中 FeS 的固溶极限与温度的关系，则可进而根据闪锌矿中 FeS 的含量推知该矿物形成时的温度（图 6.1）。这一应用被称为 X 射线地质温度计。由闪锌矿的成份数据求得的矿物生成温度的精确度为  $\pm 50^\circ\text{C}$ 。

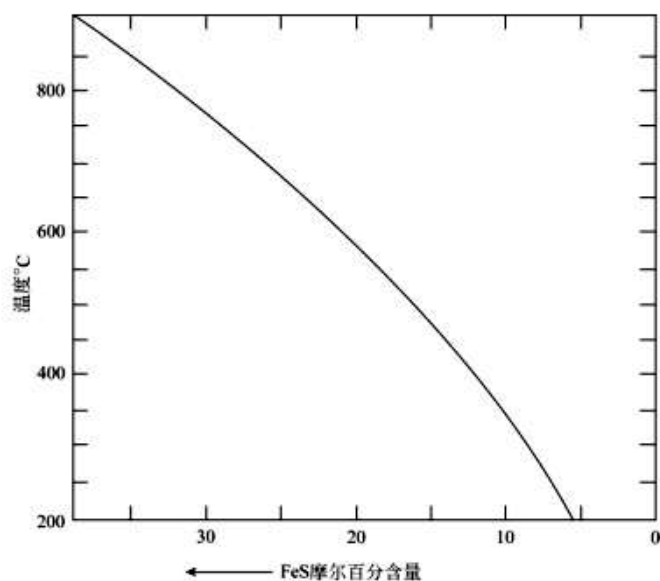
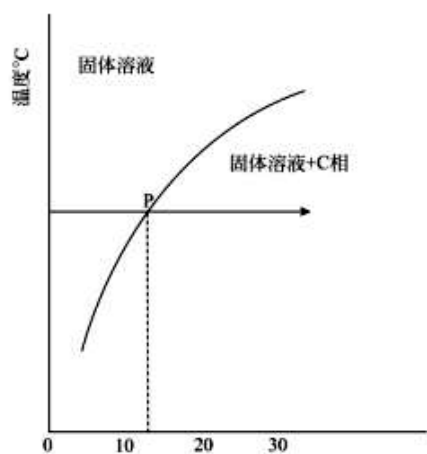


图 6.1 闪锌矿中 FeS 的固溶极限与温度的关系

### 3 固溶度的测定

充分应用固溶体的结构参数随成分连续变化关系的原理，可以进行固溶度的测定，例如可以精确测定合金体系相图从单相区到两相区的相界。

这里以二元合金体系为例。假定我们要测定某二元合金体系（如图 6.2a 的情况），当 B 含量较少时为单相区，该相是 B 在 A 中的固溶体；当 B 逐渐增加，在温度 T 时含量大于 P 点时出现新相 C。可以想象，随着 B 含量的增加，开始时衍射图只有晶体 A 的衍射线，达到 P 点处 C 相的线条才出现，但此时 C 相含量很少，它的衍射线强度很弱，很难测准 P 点的横坐标。然而我们可以通过测定 A 相固溶体的结构参数  $a_0$ （也可以用它某一晶面的  $d$  值）随体系中 B 含量的变化，对于每一个温度都将能得到类似图 6.2b 的关系曲线，曲线表明其结构参数经折点后则不随 B 含量的增加而变化，这一点所对应的 B 的含量能测定得较为准确，此点即该温度下相图中单相区与两相区的界点 P。



6.2a A-B 二元合金相图中的一种情况

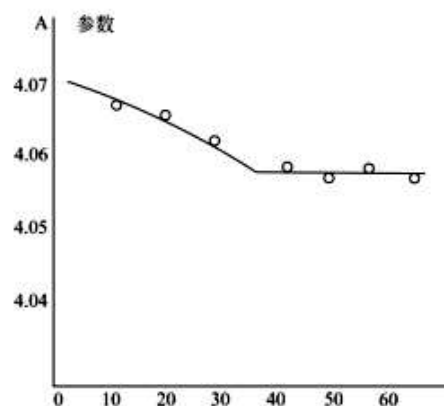


图 6.2b 固溶体的晶胞参数随溶质和增加而改变，  
达到溶度限度后保持不变

#### 4 金属材料中宏观应力的测量

金属材料中的应力可以区分为宏观应力和两种微观应力,这些应力对材料的性能有不同的影响。这三种应力对应于材料晶体结构三种情况的畸变,这些畸变能分别对 X 射线衍射线产生下列效应——线条位移、线条宽化和线条强度降低,因此可以利用 X 射线衍射方法来测量金属材料中各种应力,事实上也只有 X 射线衍射方法才能对各种应力进行区别测量。

金属材料受外力产生形变,如果形变发生在材料的弹性极限以内,则在材料内部很大的范围内(包括成千上万个晶粒的宏观尺度范围内)会受到相当均匀的应力作用,同时发生相应的应变,造成晶粒中晶面间距的变化,此种情况下的应力称为金属材料的第一种应力或宏观应力。宏观应力和晶面间距的变化相联系,因此用 X 射线衍射方法测定出晶面间距的变化之后,用有关的理论公式便可以计算出金属中的宏观应力。但是由于 X 射线只有一定的穿透能力,因此用此法测定的应变实际上只能反映材料中接近表面部分的情况。专门用于应力测量的便携 X 射线衍射设备,称为 X 射线应力测定仪。

#### 5 测定有关的晶体性质数据

晶体的一些性质参数往往是直接和晶胞参数或晶面间距相联系的,例如密度、热膨胀系数等,然而这些数据有时不能用通常的方法进行测定或不能精确地测定,例如对于粉末状或疏松多孔材料的密度等,但是,运用 X 射线衍射方法能方便地进行测定。根据每个晶胞所含每种原子的数目和由晶胞参数计算得到的晶胞容积,便可计算出该晶体的理论密度;测定不同温度下晶体不同指标晶面间距的变化,不仅能计算出晶体的热膨胀系数,而且能方便地研究不同方向的热膨胀系数。

### 6.4 衍射线强度分布数据(剖面数据)的应用

衍射仪不仅能方便地测量得到晶体各衍射线的衍射角和积分强度,而且还能精细地给出每一个衍射方向在角度上强度的分布数据[即线剖面(diffraction line profile 或称剖面)的数据],在坐标图上画出一些“峰”来。从剖面的数据我们能够得到许多关于结构缺陷方面的信息。

理想完善的晶面,其反射线的实验剖面函数  $h(\theta)$  应该十分接近卷积函数  $g(\theta)$  (实验时使用特征波长 X 射线的色散曲线  $\lambda(\epsilon)$  和衍射仪的测试函数  $g'(\theta)$  的卷积):

$$g(\theta) = \int \lambda(\epsilon) \cdot g'(\theta - \epsilon) d\epsilon$$

简化表示为:

$$g(\theta) = \lambda(\theta) \cdot g'(\theta)$$

然而带有结构缺陷的晶面(如晶粒过细、存在结构畸变或存在结构面的堆垛层错等等),其反射线的实验剖面函数  $h(\theta)$  则应该是由结构缺陷引入的衍射剖面函数  $f(\theta)$  和  $g(\theta)$  的卷积:

$$h(\theta) = f(\theta) \cdot g(\theta)$$

$h(\theta)$  通常较  $g(\theta)$  宽, 这是由于结构缺陷引入  $f(\theta)$  所致。一般称  $f(\theta)$  为衍射线的真实剖面函数或真实宽化函数, 而  $g(\theta)$  则称为 (包括各种实验测试条件在内的) 测试函数或仪器宽化函数。

因此, 通过对实验剖面函数  $h(\theta)$  数据的解析处理, 有可能求得反映结构缺陷的真实剖面函数  $f(\theta)$ , 从而对结构中各种形式的缺陷进行研究。微细晶粒 (平均粒度 < 1000 埃) 的平均大小、粒度分布、微观应力 (第二类应力)、结构面的堆垛层错等信息, 都能通过对衍射剖面  $f(\theta)$  的分析得到一定结果。本节仅介绍如何通过剖面宽化的分析, 测定微细晶粒的平均大小。

### 6.4.1 Scherrer 公式

假定晶体结构中并没有其它类型的缺陷, 引起衍射线的宽化的原因仅仅是晶粒尺寸效应 (即由于晶粒的尺寸很小而导致的剖面宽化), 那么, 可以证明真实剖面的半高宽  $\beta(2\theta)$  与垂直于衍射平面方向上的平均晶粒厚度  $L$  有如下关系:

$$\beta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

式中的  $K$  为比例系数, 其值与推引公式时对晶粒形状的假设以及某些其它简化假设有关, 大小接近于 1, 这便是 Scherrer 公式。应用 Scherrer 公式可以计算由晶粒尺寸效应引起的真实剖面的积分宽度, 或者根据真实剖面的积分宽度计算垂直于衍射平面方向上的平均晶粒厚度。衍射峰的“宽度”也常用积分宽度来进行比较, 若  $I_{\max}$  为“净”峰高, 则衍射峰的积分宽度  $\beta_i(2\theta)$  为:

$$\beta_i(2\theta) = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_{\max}}$$

Scherrer 公式是一个近似公式, 使用时  $K$  值一般常取值 0.9 或 1, 通常严格追究它的数值意义不大, 因为所谓的“平均大小”本身也没有统一的定义。Scherrer 公式是一个很重要而且很常用的关系式, 它给出了衍射线真实“宽度”与晶粒在衍射方向上“平均厚度”之间的简单关系。由 Scherrer 公式可见, 对于给定的晶体厚度  $L$ , 真实峰宽将随  $1 / \cos \theta$  成正比, 即由晶粒尺寸效应引起的宽化,  $\theta$  值越大则越显著。例如当  $\lambda = 1.54$  埃、 $L = 200$  埃, 而  $2\theta = 20^\circ$  时,  $\beta(2\theta) = 0.0083$  弧度 (即  $0.47^\circ$ ); 而在  $2\theta = 160^\circ$  时, 真实峰宽  $\beta(2\theta) = 0.044$  弧度 (即  $2.5^\circ$ )。Scherrer 公式主要用于估计晶粒对于指定晶面方向上的平均厚度, 故又常写成下面的形式:

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

## 6.4.2 真实峰宽的测定

衍射仪记录得到的衍射线剖面曲线  $h$  实际上是衍射峰真实的（或者说是“纯”的）剖面函数  $f$  与仪器宽化函数  $g$  的卷积，它们都是  $(2\theta)$  的函数。Scherrer 公式中的  $\beta$  要从  $f(2\theta)$  曲线来确定。从函数  $h(2\theta)$  和  $g(2\theta)$  的数据求解  $f(2\theta)$  函数（即所谓“校正仪器宽化”）需要用解卷积的方法，一般可以用 Stokes 法。Stokes 法是一种严格的方法，依据 Fourier 分析的原理，用数值方法求解  $f(2\theta)$ ，但数据处理的工作量很大，常使用简化的方法。本小节介绍一种最简化的校正仪器宽化方法求“纯”衍射剖面宽度，步骤如下：

### 1. 求“纯” $K\alpha$ 波长 X 射线的实验衍射剖面

实验得到的衍射峰常是  $K\alpha_1$  和  $K\alpha_2$  的双重线，在低角度区域它们严重重叠，而仅在高度角区域才能分离， $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  的重叠妨碍我们求算单一波长的剖面，所以首先需要对实验数据进行  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  双重线分离。 $K\alpha_1$  和  $K\alpha_2$  衍射线的重叠是简单的代数加和的关系，其衍射线的强度比大约是 2:1，对于指定的晶面它们各自的衍射角之差也是已知的，因此我们可以通过适当的简单计算（如 Rachinger 分离法），把  $K\alpha_2$  的衍射强度从实验的双重线强度数据中予以扣除，从而求得“纯” $K\alpha_1$  线的衍射数据。

### 2. 仪器宽化函数的测定

为了进行仪器宽化的校正，需要事先准备好仪器宽化函数  $g$  的数据。我们可以选取一种结构近于完美的晶体，用相同的一组实验条件，测定它在待校正的实验衍射峰角度附近的一个衍射峰剖面。我们假定结构近于完善的晶体的“纯”衍射剖面的宽度趋近于零，因此它的实验剖面便可视为在这一角度附近、这一组实验条件下的仪器宽化函数  $g$ ，此时所得到的实验数据也必须进行  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  双重线分离，求得它对于“纯” $K\alpha_1$  波长的衍射剖面数据。

### 3. 校正仪器宽化

通过上述两个步骤，实际上只是准备好了  $h$  和  $g$  的数据。用衍射仪测得的高角度衍射线的剖面（ $h$  或  $g$ ）其特点接近 Cauchy 函数：

$$y = A / (1 + k^2 X^2)$$

式中  $A$  和  $k$  为常数。而由晶粒尺寸效应产生的剖面宽化函数  $f$  也近似于 Cauchy 函数。数学解析可以证明：如果  $f$  和  $g$  均为 Cauchy 函数，其积分宽度分别为  $\beta$  和  $b$ ，则其卷积  $h$ （ $h = f \cdot g$ ）的积分宽度  $B$  等于  $(\beta + b)$ 。因此， $\beta = B - b$ 。所以，作为一种简化方法，我们可以从实验测得的宽化衍射剖面数据（ $h$ ）和结晶良好晶体的无宽化的衍射剖面数据（ $g$ ），经过分离  $K\alpha_2$  重叠后，分别求取其积分宽度  $B$  和  $b$ ， $B$  和  $b$  之差便是 Scherrer 公式所需的  $\beta$ 。在较低的角度区域， $g$  和  $h$  的形式和 Cauchy 函数有较大的偏离，故对于低角度的  $h$  数据使用这种简化方法求得的  $\beta$  将有较大的误差。

## 参考文献

1. Klug, H. P. and L. E. Alexander, 1974, 《X 射线衍射技术 (多晶体和非晶质材料)》, 盛世雄等译, 1986, 冶金工业出版社
2. Parrish, W. (ed.), 1965, 《X-Ray Analysis Papers》
3. Guener, A., 1952, 《X 射线晶体学》, 施士元译, 1959, 科学出版社
4. 许顺生, 1962, 《金属 X 射线学》, 上海科技出版社
5. 南京大学地质学系矿物岩石学教研室, 1980, 《粉晶 X 射线物相分析》, 地质出版社
6. 俞旭, 江超华, 1984, 《现代海洋沉积矿物及其 X 射线衍射研究》, 科学出版社
7. 叶大年, 金成伟, 1984, 《X 射线粉末法及其在岩石学中的应用》, 科学出版社
8. 王英华, 1987, 《X 光衍射技术基础》, 原子能出版社
9. 王守仁, 1977, 《核仪器电子技术》, 原子能出版社
10. 华尔斯, Y., 1958, 《误差理论简介》, 杨肇濂译, 科学出版社
11. 江超华, X 射线强度计数测量的统计误差, 《化学通报》1980, 4, 217

(宋友桂摘自微构实验室 <http://www.msal.net/ziliao/index.asp>, 重新编辑 2007.06.23)

# 附录

## 附录 1 常用物理常数和换算公式

名 称	标记	数值	单 位	
			SI	CGS
光 速	c	2.99792458	$\times 10^8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\times 10^{10} \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
电子质量	m	9.109534	$\times 10^{31} \text{kg}$	$\times 10^{-28} \text{g}$
电子电荷	e	1.6021892	$\times 10^{-19} \text{C}$	$3 \times 10^{-10} \text{esu}$
普朗克常数	h	6.626176	$\times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$	$\times 10^{-27} \text{erg}\cdot\text{s}$
玻尔兹曼常数	k	1.380662	$\times 10^{-23} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$\times 10^{-16} \text{erg}\cdot\text{K}^{-1}$
阿佛加德罗常数	N	6.022045	$\times 10^{23} \text{mol}^{-1}$	$\times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
气体常数	R	8.31441	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\times 10^7 \text{erg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

热功当量 (15℃)  $J_{15} = 4.1855 \pm 0.0004 \text{ J}\cdot\text{cal}^{-1}$

冰点 (绝对温度)  $T_0 = 273.16 \pm 0.01 \text{ K}$

辐射剂量单位  $1\text{R} = 1 \text{ esu}\cdot\text{cm}^{-3}$  (空气, 标准状态)

$= 2.083 \times 10^9 \text{ 离子对}\cdot\text{cm}^{-3}$  (空气, 标准状态)

$= 1.61 \times 10^{12} \text{ 离子对}\cdot\text{g}^{-1}$  (空气, 标准状态)

$= 83.8 \text{ erg}\cdot\text{g}^{-1}$  (空气, 标准状态)

$= 2.58 \times 10^{-4} \text{ C}\cdot\text{kg}^{-1}$  (空气, 标准状态)

$$\begin{aligned}\text{吸收剂量} \quad 1 \text{ rad} &= 100 \text{ erg} \cdot \text{g}^{-1} \\ &= 10^{-2} \text{ Gy}\end{aligned}$$

$$1 \text{ kX} = 1.00202 \text{ \AA}$$

$$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$$

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} = 4.186 \times 10^7 \text{ erg}$$

$$1^\circ = \frac{\pi}{180} \text{ rad}$$

$$1 \text{ rad} = 57.29578^\circ$$

$$\log_{10} N = \frac{1}{\log_e 10} \log_e N = 0.43429448 \times \log_e N$$

## 附录 2 现代海洋沉积物中常见矿物名称对照表

中文名称	英文名称	化学式	晶系	备注
奥长石	Oligoclase	90-70% Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]· 10-30%Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	三斜	更长石
白铁矿	Marcasite	FeS <sub>2</sub>	正交	
白钨矿	Scheelite	Ca[WO <sub>4</sub> ]	四方	钙钨矿
白云母	Muscovite	KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH, F) <sub>2</sub>	单斜	
白云石	Dolomite	CaMg[CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	三方	
板钛矿	Brookite	TiO <sub>2</sub>	正交	
钡长石	Celsian	Ba[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	单斜	
钡钙锰矿	Todorokite	(Ba, Ca)Mn <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O	单斜	
贝得石	Beidellite	Al <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	单斜	
变杆沸石	Gonnardite	Na <sub>2</sub> Ca[Al <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>20</sub> ]·7H <sub>2</sub> O	正交	纤沸石
变多水高岭石	Metahalloysite	Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub> ·0.5-1.5H <sub>2</sub> O	单斜	
长石	Feldspar		(族名)	
赤铁矿	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	三方	
磁铁矿	Magnetite	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	等轴	
磁赤铁矿	Maghemite	γ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	等轴	
磁黄铁矿	Pyrrhotine	Fe <sub>1-x</sub> S	六方	
磁锰铁矿	Vredenburgite	(Mn, Fe, Zn)(Mn, Fe) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	等轴	
蛋白石	Opal	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	非晶质	
地开石	Dickite	Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub>	单斜	
电气石	Tourmaline		(族名)	
独居石	Monazite	(Ce, La)[PO <sub>4</sub> ]	单斜	磷铈镧矿
多水高岭石	Halloysite	Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub> ·4H <sub>2</sub> O	单斜	埃洛石、叙永石
鲕绿泥石	Chamosite	(Fe <sup>2+</sup> , Mg, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>5</sub> Al[AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH, O) <sub>8</sub>	单斜	
方沸石	Analcite (Analcime)	Na[AlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]·H <sub>2</sub> O	等轴	
方解石	Calcite	Ca[CO <sub>3</sub> ]	三方	
方镁石	Periclase	MgO	等轴	

方英石	Cristobalite	SiO <sub>2</sub>	四方	白硅石
沸石	Zeolite		(族名)	
符山石	Vesuvianite (Idocrase)	Ca <sub>10</sub> (Mg, Fe) <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>5</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	四方	
斧石	Axinite	(Ca, Mn, Fe) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ](BO <sub>3</sub> )(OH)	三斜	
钙长石	Anorthite	10-0%Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] 90-100%Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	三斜	
钙沸石	Scolecite	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ] <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	单斜	
钙锰矿	Rancieite	CaMn <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ·3H <sub>2</sub> O	六方	
钙钛矿	Perovskite	CaTiO <sub>3</sub>	单斜	
钙交沸石	Phillipsite	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ca, K, Na) [Al <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> O <sub>32</sub> ] <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	单斜	钙十字沸石
钙镁橄榄绿	Monticellite	CaMg[SiO <sub>4</sub> ]	正交	
钙十字沸石	Phillipsite	( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Ca, K, Na) [Al <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> O <sub>32</sub> ] <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	单斜	钙交沸石
杆沸石	Thomsonite	NaCa <sub>2</sub> [Al <sub>5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>20</sub> ] <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	正交	
橄榄石	Olivine (Peridote)	(Mg, Fe) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	正交	
刚玉	Corundum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	三方	
高岭石	Kaolinite	Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>8</sub>	单斜	
锆石	Zircon	Zr[SiO <sub>4</sub> ]	四方	
铬铁矿	Chromite	(Mg, Fe)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	等轴	
铬云母	Fuchsite	K(Al, Cr) <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH, F) <sub>2</sub>	单斜	
铬尖晶石	Picotite	(Mg, Fe)(Al, Cr) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	等轴	
铬绿帘石	Tawmawite		(绿帘石亚种)	
更长石	Oligoclase	90-70% Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ] 10-30%Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	三斜	奥长石
钴土	Asbolane	(含钴的含水氧化锰)	非晶质	
光卤石	Carnallite	KMgCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	正交	
硅灰石	Wollastonite	Ca <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]	三斜	
硅线石	Sillimanite	Al[AlSiO <sub>4</sub> ]O	正交	
贵橄榄石	Chrysolite	(Mg, Fe) <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	正交	
海绿石	Glauconite	(K, Na, Ca) <sub>21</sub> (Fe, Al, Mg) <sub>2</sub> [(Si, Al)Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	单斜	
海泡石	Sepiolite (Meerschaum)	Mg <sub>8</sub> H <sub>6</sub> [Si <sub>12</sub> O <sub>30</sub> ](OH) <sub>10</sub> ·6H <sub>2</sub> O	正交	

褐帘石	Orthite (Allanite)	$(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	单斜	
褐锰矿	Braunite	$(\text{Mn}^{4+}, \text{Si})[\text{Mn}^{2+}]_2\text{O}_4$	四方	
褐铁钒	Hohmannite	$\text{Fe}[\text{SO}_4](\text{OH}) \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	三斜	
褐铁矿	Limonite	针铁矿、水针铁矿和纤铁矿等混合物		
褐云母	Anomite	(黑云母亚种)	单斜	
黑锰矿	Hausmannite	$\text{Mn}^{4+}[\text{Mn}^{2+}]_2\text{O}_4$	四方	
黑钨矿	Wolframite	$(\text{Fe}, \text{Mn})[\text{WO}_4]$	单斜	
黑云母	Biotite	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	
黑锌锰矿	Chalcophanite	$\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三斜	
红柱石	Andalusite	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$	正交	
滑石	Talc	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	单斜	
黄玉	Topaz	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F})_2$	正交	黄晶
黄铁矿	Pyrite	$\text{FeS}_2$	等轴	
辉石	Pyroxene		(族名)	
辉钼矿	Molybdenite	$\text{MoS}_2$	六方	
钾盐	Sylvine	$\text{KCl}$	等轴	
钾芒硝	Aphthitalite	$\text{NaK}[\text{SO}_4]$ 或 $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2 - \text{KNa}_3[\text{SO}_4]_2$	三方	
假象赤铁矿	Martite	(赤铁矿亚种, 呈磁铁矿假象)		
尖晶石	Spinel	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	等轴	
交沸石	Harmotome	$\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	单斜	
胶磷矿	Collophane (Sombrierite)	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	非晶质	
角闪石	Amphibole		(族名)	
金红石	Rutile	$\text{TiO}_2$	四方	
金刚石	Diamond	$\text{C}$	等轴	
金云母	Phlogopite	$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{F}, \text{OH})_2$	单斜	
堇青石	Cordierite (Dichroite, Iolite)	$\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	正交	
镜铁矿	Specularite	(赤铁矿亚种)		
绢云母	Sericite	(白云母亚种)	单斜	
科石英	Coesite	$\text{SiO}_2$	单斜	
拉长石	Labradorite	$50\text{-}30\%\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot$ $50\text{-}70\%\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	三斜	

蓝晶石	Kyanite (Disthene)	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$	三斜	
蓝闪石	Glaucophane	$\text{Na}_2(\text{Mg, Fe})_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	单斜	
锂辉石	Spodumene (Triphane)	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	单斜	
锂云母	Lithionite		单斜	磷云母
锂硬锰石	Lithiophorite	$(\text{Al, Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$	单斜	
磷灰石	Apatite	$\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F, Cl, OH})$	六方	
磷钇矿	Xenotime	$\text{Y}[\text{PO}_4]$	四方	
磷石英	Tridymite	$\text{SiO}_2$	正交	
磷云母	Lepidolite	$\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH, F})_2$	单斜	锂云母
磷海绿石	Skolite	$\text{K}(\text{Mg, Fe, Ca})(\text{Al, Fe})_3\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}$	单斜	
菱镁矿	Magnesite	$\text{Mg}[\text{CO}_3]$	三方	
菱锰矿	Rhodochrosite	$\text{Mn}[\text{CO}_3]$	三方	
菱铁矿	Siderite	$\text{Fe}[\text{CO}_3]$	三方	
绿辉石	Omphasite	$(\text{Ca, Na})(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	单斜	
绿帘石	Epidote (Pistacite)	$\text{Ca}_2(\text{Al, Fe})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	单斜	
绿磷石	Celadonite	$\text{KMgFe}^{3+}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	单斜	
绿泥石	Chlorite		(族名)	
绿柱石	Beryl	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	六方	
绿纤石	Pumpellyite	$\text{Ca}_4\text{Mg}_5\text{Si}_6\text{O}_{23}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	
绿高岭石	Nontronite	$\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	单斜	
芒硝	Mirabilite	$\text{Na}[\text{SO}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	单斜	
毛沸石	Erionite	$(\text{Ca, Mg, Na, K}_2)[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	六方	
镁橄榄石	Forsterite	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$	正交	
镁钠闪石	Torendrikite	$\text{Na}_2(\text{Fe, Mg})_3\text{Fe}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$	单斜	
镁铁闪石	Cummingtonite	$(\text{Mg, Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$	单斜	
镁铁橄榄石	Hortonolite	$(\text{Fe, Mg})_2[\text{SiO}_4]$	正交	
蒙脱石	Montmorillonite	$(\frac{1}{2}\text{Ca, Na})_{0.66}(\text{Al, Mg, Fe})_4[(\text{Si, Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	单斜	
锰矾	Szmikite	$\text{Mn}[\text{SO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	单斜	
锰钒矿	Hollandite	$\text{BaMn}_4\text{O}_8$	单斜	
锰铜矿	Crednerite	$\text{Cu}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$	单斜	

锰方解石	Manganocalcite	$(\text{Ca}, \text{Mn})[\text{CO}_3]$	三方	
钠长石	Albite	$100\text{-}90\%\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 0\text{-}10\%\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	三斜	
钠闪石	Riebeckite	$\text{Na}_2[\text{Fe}^{2+}]_3[\text{Fe}^{3+}]_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	
钠云母	Paragonite	$\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	
钠水锰矿	Birnessite	$(\text{Na}, \text{Ca})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	六方	
霓石	Aegirine	$\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	单斜	
培长石	Bytownite	$30\text{-}10\%\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot 70\text{-}90\%\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	三斜	
硼砂	Borax	$\text{Na}_2[\text{B}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	
偏孟酸矿	Vernadite	$\text{Mn}(\text{OH})_4$ 或 $\text{MnO}(\text{OH})_2$	假四方	
葡萄石	Prehnite	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	正交	
普通辉石	Augite	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$	单斜	
普通角闪石	Hornblende	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5[\text{Si}_6(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$	单斜	
蔷薇辉石	Rhodonite	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})_5[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$	三斜	
羟锰矿	Pyrochroite	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	三方	
羟铁矿	Amakinite	$(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{OH})_2$	三方	
羟锰铅矿	Quenselite	$\text{PbMnO}_2(\text{OH})$	单斜	
曲晶石	Cyrtolite	(锆石变种)		
日光榴石	Helvine	$\text{Mn}_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$	等轴	
软锰矿	Pyrolusite	$\beta\text{-MnO}_2$	四方	
锐钛矿	Anatase	$\text{TiO}_2$	四方	
山软木	Palygorskite (Attapulgite)	$(\text{Mg}, \text{Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	单斜	
闪锌矿	Sphalerite	$\text{ZnS}$	等轴	
蛇纹石	Serpentine		(族名)	
十字石	Staurolite	$(\text{Fe}, \text{Mg})_2(\text{Al}, \text{Fe})_9[\text{SiO}_4]_4\text{O}_6(\text{O}, \text{OH})_2$	单斜	
石膏	Gypsum	$\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	单斜	
石墨	Graphite	$\text{C}$	六方	
石盐	Halite	$\text{NaCl}$	等轴	
石英	Quartz	$\text{SiO}_2$	三方	
石榴子石	Garnet		(族名)	
水云母	Hydromica		(族名)	

水白云母	Hydromuscovite	$(K, H_3O)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$	单斜	
水黑锰矿	Hydrohausmannite	$Mn_3O_4$ 和 $MnO(OH)$ 的混合物		
水黑云母	Hydrobiotite	$(K, H_3O)(Fe, Mg)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	单斜	
水铝石英	Allophane	$mAl_2O_3 \cdot nH_2O \cdot pH_2O$	非晶质	
水锰矿	Manganite	$Mn^{2+}Mn^{4+}O_2(OH)_2$	单斜	
四方纤铁矿	Akaganeite	$\beta\text{-FeO(OH)}$	四方	
钛铁矿	Ilmenite	$FeTiO_3$	三方	
天青石	Celestite	$Sr[SO_4]$	正交	
铁辉石	Ferrosilite	$Fe_2[Si_2O_6]$ 同质二象的统称		
铁闪石	Grunerite	$Fe_7[Si_4O_{11}]_2(OH)$	单斜	
铁橄榄石	Fayalite	$Fe_2[SiO_4]$	正交	
铁黑云母	Lepidomelane	(黑云母亚种, 富含铁)		
透长石	Sanidine	$K[AlSi_3O_8]$	单斜	
透辉石	Diopside	$CaMg[Si_2O_6]$	单斜	
透闪石	Tremolite	$Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$	单斜	
歪长石	Anorthoclase	$(Na, K)[AlSi_3O_8]$	三斜	
顽火辉石	Enstatite	$Mg_2[Si_2O_6]$	单斜	
微斜长石	Microcline	$K[AlSi_3O_8]$	三斜	
文石	Aragonite	$Ca[CO_3]$	正交	霏石
锡石	Cassiterite	$SnO_2$	四方	
纤铁矿	Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeO(OH)}$	正交	
霞石	Nepheline	$Na_3K[AlSiO_4]_4$	六方	
纤锌锰矿	Woodruffite	$(Zn, Mn)_2Mn_5O_{12} \cdot 4H_2O$	四方	
泻利盐	Epsomite	$Mg[SO_4] \cdot 7H_2O$	正交	
榍石	Sphene (Titanite)	$CaTi[SiO_4](O, OH, F)$	单斜	
玄武闪石	Basaltichornblende	$(Na, K)_{0.5-1}Ca_2(Mg, Fe)_{3-4}(Fe^{3+}, Al)_{2-1}[Al_2Si_6O_{22}](O, OH, F)_2$	单斜	
阳起石	Actinolite	$Ca_2(Mg, Fe)_5[Si_8O_{22}](OH)_2$	单斜	
叶腊石	Pyrophyllite	$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$	单斜	
伊利石	Illite	$K_{1-1.5}Al_4[Si_{7-6.5}Al_{1-1.5}O_{22}](OH)$	单斜	
隐钾锰矿	Cryptomelane	$KMn_8O_{16}$	四方	
隐钠锰矿	Manjiroite	$NaMn_8O_{16} \cdot nH_2O$	单斜	

萤石	Flourite	$\text{CaF}_2$	等轴	
硬玉	Jadeite	$\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	单斜	
硬锰矿	Psilomelane	$(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$	单斜	
硬石膏	Anhydrite	$\text{Ca}[\text{SO}_4]$	正交	
硬柱石	Lawsonite	$\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	正交	
黝锰矿	Polianite	呈柱状晶体的软锰矿	四方	
黝帘石	Zoisite	$\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$	正交	
玉髓	Chalcedony	隐晶质石英的总称	隐晶质	
云母	Mica		(族名)	
晕长石	Peristerite	$\text{An}_0$ 和 $\text{An}_{30}$ 混合物		
皂石	Saponite (Soapstone)	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	单斜	
针锰矿	Groutite	$\alpha\text{-MnO}(\text{OH})$	正交	
针铁矿	Geothite	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	正交	
珍珠陶土	Nacrite	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	单斜	
正长石	Orthoclase	$\text{K} [\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	单斜	
直闪石	Anthophyllite	$(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$	正交	
蛭石	Vermiculite	$(\text{Mg}, \text{Ca})_{0.7}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6$ $[(\text{AlSi})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	单斜	
中长石	Andesine	$70\text{-}50\%\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot$ $30\text{-}50\%\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	三斜	
重晶石	Baryte (Barite)	$\text{Ba}[\text{SO}_4]$	正交	
柱红石	Priderite	$(\text{K}, \text{Ba})(\text{Ti}, \text{Fe})_8\text{O}_{16}$	四方	
铅硬锰矿	Coronadite	$\text{MnPbMn}_6\text{O}_{14}$	四方	
锌皂石	Sauconite	皂石亚种	单斜	
高铁绿高岭石	Ferro-nontronite	蒙脱石亚种含以上 $\text{Fe}_2\text{O}_3 30\%$ (红海洼地见之)	单斜	
	Ishiganeite	$4\text{MnO}_2 \cdot \text{RO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	?	(隐钠 锰矿和 钠水锰 矿混合 结构)

### 附录 3 X 射线衍射分析用 X 射线管的特征波长及有关数据

对阴极(靶)元素		<i>Ag</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>
原子序数		47	42	29	27	26	24
$K_{\alpha 1}$ ( $\text{\AA}$ )		0.55941	0.70930	1.54056	1.78897	1.93604	2.28970
$K_{\alpha 2}$ ( $\text{\AA}$ )		0.56380	0.71359	1.54439	1.79285	1.93998	2.29361
$K_{\alpha}$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>*1</sup>		0.56087	0.71073	1.54184	1.79026	1.93735	2.29100
$K_{\beta 1}$ ( $\text{\AA}$ )		0.49707	0.63229	1.39222	1.62079	1.75661	2.08487
K 吸收限 $\lambda_k$ ( $\text{\AA}$ )		0.4859	0.6198	1.3806	1.6082	1.7435	2.0702
K 系激发电压 $V_k$ (KV)		25.5	20.0	8.86	7.71	7.10	5.98
X 光管工作电压 (KV)		>55	50 – 55	35 – 40	30	25 – 30	20 – 25
能吸收 该靶 K 系 辐射,产生 严重荧光的 元素	$K_{\alpha}$	<i>Ru, Tc, Mo</i>	<i>Y, Sr, Rb</i>	<i>Co, Fe, Mn</i>	<i>Mn, Cr, V</i>	<i>Cr, V, Ti</i>	<i>Ti, Sc, Ca</i>
	$K_{\beta}$	<i>Pd, Rh</i>	<i>Nb, Zr</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>V</i>
$K_{\beta}$ 滤光片元素 及其 K 吸收限 $\lambda_k$ ( $\text{\AA}$ ) 和原子序数 Z		<i>Pd</i> (46) $\lambda_k$ 0.5092	<i>Zr</i> (40) $\lambda_k$ 0.6888	<i>Ni</i> (28) $\lambda_k$ 1.4869	<i>Fe</i> (26) $\lambda_k$ 1.7429	<i>Mn</i> (25) $\lambda_k$ 1.8964	<i>V</i> (23) $\lambda_k$ 2.2690
$K_{\beta}$ 滤光片的厚 度 <sup>*2</sup> (mm)		0.08	0.0678	0.0170	0.0166	0.0168	0.0169
$K_{\beta}$ 经滤片后的 衰减分数		0.9	0.968	0.984	0.989	0.992	0.994

本表大部分数据均取自 Bearden, J. A. (Rev. Mod. Phys., 39, 78 (1967)) , 但单位调整为  $\text{\AA}$ 。

\*1  $K_{\alpha}$  称平均 K 线波长, 按习惯取  $K_{\alpha} = (2/3) K_{\alpha 1} + (1/3) K_{\alpha 2}$

\*2  $K_{\beta}$  滤光片的厚度按  $K_{\alpha}$  线减弱 50% 计算 (对单质箔而言)。

X 光管管流一般最大只使用额定值的 0.8 左右, 以利管子的寿命。

## 附录 4 一些纯物质的衍射数据

以下是一些常用于校正衍射仪的纯物质的衍射数据表。此表中给出了他们对 Cu K $\alpha$ 、Cu K $\alpha$ 1 的衍射角  $\theta$  的计算值（以  $2\theta$  值列出，计算时未作折射校正），参考比强度值（对刚玉,数值后注“计算”者为计算值，注“（PDF）”者是 JCPDS 的 PDF 中的数据，为按峰高测量强度的实验值）以及其它有关数据。

物质:

Al、Si、 $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>（方解石）、Ag、W、CaF<sub>2</sub>、NaCl、KCl、KBrO<sub>3</sub>、ZnO、CdO、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（刚玉）、TiO<sub>2</sub>（金红石）、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>

符号:

d 晶面间距，单位：埃（Å），由晶胞参数计算得

I/I<sub>1</sub> 相对强度（对最强峰的峰高比）

a<sub>0</sub>、b<sub>0</sub>、c<sub>0</sub> 晶胞参数

dx X 光管密度，单位：g/cm<sup>3</sup>

$\mu$  线吸收系数，单位：cm<sup>-1</sup>（对 Cu K $\alpha$ ）

I<sub>abs/rel</sub> 绝对/相对强度

I<sub>rel</sub> 相对强度

I/I<sub>cor</sub> 参考比强度（对刚玉）

## Al 铝

$2\theta$ (度) Cu K $\alpha$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
38.47	2.338	100	111
44.74	2.024	47	200
65.14	1.431	22	220
78.23	1.221	24	311
82.44	1.169	7	222
99.08	1.0124	2	400
112.05	0.9289	8	331
116.57	0.9055	8	420
137.46	0.8266	8	422

物质信息:

空间群 Fm3m  $a_0 = 4.0494$  Å (25°C)

样品纯度>99.9%

dx 2.70  $\mu$ 131.2 Iabs/rel / Irel I/Icor 3.619 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 4-787. (1993)

## Si 硅

$2\theta$ (度) CuK $\alpha$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
28.44	3.1355	100	111
47.30	1.9201	55	220
56.12	1.6375	30	311
69.13	1.3577	6	400
76.38	1.2459	11	331
88.03	1.1086	12	422
94.95	1.0452	6	511
106.72	0.9600	3	440
114.09	0.9180	7	531
127.55	0.8587	8	620
136.90	0.8282	3	533

物质信息：空间群  $Fd\bar{3}m$   $a_0 = 5.43088 \pm 0.00004$  Å (25°C)

样品纯度>99.99%

$d_x$  2.33  $\mu$ 141.20  $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $I/I_{cor}$  4.70 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 27-1402. (1993)

## $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 石英

$2\theta$ (度) CuK <sub>a</sub> $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
20.86	4.2550	16	10.0
26.64	3.3435	100	10.1
36.54	2.4569	9	11.0
39.46	2.2815	8	10.2
40.30	2.2361	4	11.1
42.45	2.1277	6	20.0
45.79	1.9799	4	20.1
50.14	1.8180	13	11.2
50.62	1.8017	<1	00.3
54.88	1.6717	4	20.2
55.32	1.6592	2	10.3
57.23	1.6083	<1	21.0
59.96	1.5415	9	12.1
64.04	1.4529	2	11.3
65.79	1.4184	<1	30.0
67.74	1.3821	6	21.2
68.14	1.3750	7	20.3
68.32	1.3719	5	30.1
73.47	1.2879	2	10.4
75.66	1.2559	3	30.2
77.68	1.2283	1	22.0
79.88	1.1998	2	21.3
80.05	1.1978	<1	22.1
	.....		

物质信息：空间群  $Fm\bar{3}m$   $a_0 = 4.91344$  Å  $c_0 = 5.40524$  Å (25°C)

样品纯度>99.9% 自然样品

$d_x$  2.65  $\mu$ 91.3  $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $1.93 \times 10^{-3}$   $I/I_{cor}$  4.10 (计算) \*, 3.41 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 46-1045. (1993)

\*按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst., 9 167-74 (1976)

## CaCO<sub>3</sub> 方解石

$2\theta$ (度) Cu K <sub>α</sub> λ=1.54060 Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
23.02	3.86	12	012
29.41	3.035	100	104
31.42	2.845	3	006
35.97	2.495	14	110
39.40	2.285	18	113
43.15	2.095	18	202
47.12	1.927	5	024
47.49	1.913	17	018
48.51	1.875	17	116
56.55	1.626	4	211
57.40	1.604	8	122
58.07	1.587	2	1.0.10
60.68	1.525	5	214
60.99	1.518	4	208
61.35	1.510	3	119
63.06	1.473	2	125
64.68	1.440	5	300
65.60	1.422	3	0.0.12
69.23	1.356	1	217
70.24	1.339	2	0.2.10
72.87	1.297	2	128
73.73	1.284	1	306
	.....	1	

物质信息：空间群  $Rc$   $a_0 = b_0 = 4.989$  Å  $c_0 = 17.062$  Å (26°C)

样品纯度  $d_x$  2.71  $\mu$ 192.3  $I^{abs/rel} / I^{rel}$  0.712×10<sup>-3</sup>  $I/I_{cor}$  3.11 (计算)\*<sup>1</sup>, 2.00 (PDF), 2.98 (Chung)\*<sup>2</sup>

摘自 JCPDS, PDF 5-586. (1993)

\*<sup>1</sup> 按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, **J. Appl. Cryst.** **9** 167-74 (1976)

\*<sup>2</sup> 实验值, 按 F. H. Chung, **J. Appl. Cryst.** **7**, 519,  $I$  为积分强度. (1974)

# $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 刚玉

$2\theta$ (度) Cu K <sub>α1</sub> $\lambda=1.54060 \text{ \AA}$	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
25.58	3.4797	45	012
35.15	2.5508	100	104
37.78	2.3795	21	110
41.68	2.1654	2	006
43.36	2.0853	66	113
46.18	1.9643	1	202
52.55	1.7401	34	024
57.50	1.6016	89	116
59.74	1.5467	1	211
61.12	1.5151	2	122
61.30	1.5110	14	018
66.52	1.4045	23	214
68.21	1.3737	27	300
70.42	1.3360	1	125
74.30	1.2756	2	208
76.87	1.2392	29	10.10
77.23	1.2343	12	119
80.42	1.1932	1	217
80.70	1.1897	2	220
83.22	1.1600	1	306
84.36	1.1472	3	223
85.14	1.1386	<1	131
86.36	1.1257	2	312
	.....		

物质信息：空间群  $Rc$   $a_0 = b_0 = 4.7587 \text{ \AA}$   $c_0 = 12.9929 \text{ \AA}$  (26℃)

样品纯度：在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中 1400℃退火 4 小时 光谱分析 K、Na、Si<0.1%

Ca、Cu、Fe、Mg、Pb<0.01% B、Cr、Li、Mn、Ni<0.001%

$d_x$  3.99  $\mu$ 124.9  $I^{abs/rel} / I^{rel}$  0.518×10<sup>-3</sup>\*  $I/I_{cor}$  1.0 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 46-1212. (1993)

\*按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst. 9 167-74 (1976)

## Ag 银

$2\theta$ (度) CuK $\alpha$ $\lambda$ =1.54060 Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
38.12	2.359	100	111
44.28	2.044	40	200
64.43	1.445	25	220
77.47	1.231	26	311
81.54	1.1796	12	222
97.89	1.0215	4	400
110.50	0.9375	15	331
114.93	0.9137	12	420
134.89	0.8341	13	422

物质信息：空间群  $Fm\bar{3}m$   $a_0 = 4.0862$  Å (25°C)

样品纯度>99.99%

$d_x$  10.50  $\mu$ 2289.0  $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $1.26 \times 10^{-3}$ \*  $I/I_{cor}$  16.9 (计算)\*, 5.20 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 4-783. (1993)

\* 按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst., 9 167-74 (1976)

## W 钨

$2\theta$ (度) CuK $\alpha$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
40.26	2.238	100	110
58.28	1.582	15	200
73.20	1.292	23	211
87.02	1.1188	8	220
100.65	1.0008	11	310
114.93	0.9137	4	222
131.18	0.8459	18	321
153.60	0.7912	2	400

物质信息：空间群  $Im\bar{3}m$   $a_0 = 3.1648$  Å

样品纯度

$d_x$  19.262  $\mu$ 3328.2  $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $3.62 \times 10^{-3}$ \*  $I/I_{cor}$  38.3 (计算)\*, 18.0 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 4-806. (1993)

\* 按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst., 9 167-74 (1976)

## CaF<sub>2</sub> 萤石

$2\theta$ (度) CuK <sub>α</sub> λ=1.54060 Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
28.28	3.153	94	111
47.02	1.931	100	220
55.77	1.647	35	311
68.65	1.366	12	400
75.87	1.253	10	331
87.40	1.115	16	422
94.24	1.0512	7	511
105.81	0.9657	5	440
113.08	0.9233	7	531
115.56	0.9105	1	600
126.22	0.8637	9	620
135.26	0.8330	3	533

物质信息：空间群  $Fm\bar{3}m$   $a_0 = 5.4626$  Å (25°C)

样品纯度：合成 光谱分析 As、B、Fe、Mg、Si、Sr<0.001% Ag、Cu<0.0001%

$d_x$  3.18 μ  $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $I/I_{cor}$  2.40 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 4-864. (1993)

## NaCl 食盐

$2\theta$ (度) Cu K $_{\alpha 1}$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
27.34	3.26	13	111
31.69	2.821	100	200
45.45	1.994	55	220
53.85	1.701	2	311
56.48	1.628	15	222
66.23	1.410	6	400
73.07	1.294	1	331
75.30	1.261	11	420
83.97	1.1515	7	422
90.41	1.0855	1	511
101.19	0.9969	2	440
107.81	0.9533	1	531
110.05	0.9401	3	600
119.50	0.8917	4	620
127.17	0.8601	1	533
129.89	0.8503	3	622
142.24	0.8141	2	444

物质信息：空间群  $Fm\bar{3}m$   $a_0 = 5.6402$  Å (25℃)

样品纯度 试剂级样品自盐酸中重结晶 2 次  $d_x$  2.16  $\mu$   $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $I/I_{cor}$  4.40

摘自 JCPDS, PDF 5-628. (1993)

## KCl 钾盐

$2\theta$ (度) Cu K $\alpha_1$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
28.31	3.15	100	200
40.53	2.224	59	220
50.20	1.816	23	222
58.64	1.573	8	400
66.39	1.407	20	420
73.73	1.284	13	422
87.63	1.1126	2	440
94.50	1.0490	6	600
101.45	0.9951	2	620
108.59	0.9486	3	622
116.00	0.9083	1	444
123.93	0.8727	2	640
132.68	0.8410	6	642

物质信息：空间群  $Fm\bar{3}m$   $a_0 = 6.2931$  Å (25°C)

样品纯度>99.9%

$d_x$  1.99  $\mu$ 249.2  $I^{abs/rel} / I^{rel}$  0.724 $\times 10^{-3}$   $I/I_{cor}$  5.59 (计算)\*, 3.90 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 4-587. (1993)

\*按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst. 9 167-74 (1976)

# KBrO<sub>3</sub>

$2\theta$ (度) Cu K <sub>α1</sub> λ=1.54060 Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
20.21	4.39	60	101
27.77	3.21	100	012
29.68	3.008	70	110
32.93	2.718	10	003
36.16	2.482	2	021
41.07	2.196	50	202
44.90	2.017	8	113
47.46	1.914	10	211
47.86	1.899	16	104
51.50	1.776	20	122
52.65	1.737	12	300
57.32	1.606	8	024
61.62	1.504	12	220
63.54	1.463	2	303
65.60	1.422	4	131
65.91	1.416	12	214
67.69	1.383	2	205
68.88	1.362	10	312
71.67	1.3158	4	228
75.65	1.2561	2	125
76.86	1.2393	6	116
81.32	1.1822	4	321
81.61	1.1788	4	134
84.41	1.1467	4	232
	.....		

物质信息：空间群  $R3m$   $a_0 = 6.014 \text{ Å}$   $c_0 = 8.156 \text{ Å}$  (25℃)

样品纯度：光谱分析 Rb<0.1% Ba<0.01% Al、Ca、Mg、Si<0.001%

$d_x$  3.257  $\mu$   $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $I/I_{cor}$

摘自 JCPDS, PDF 7-242. (1993)

## ZnO 红锌矿

$2\theta$ (度) Cu K $\alpha_1$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
31.77	2.814	57	100
34.42	2.603	44	002
36.25	2.4759	100	101
47.54	1.9111	23	102
56.60	1.6247	32	110
62.86	1.4771	29	103
66.38	1.4072	4	200
67.96	1.3782	23	112
69.10	1.3583	11	201
72.56	1.2380	2	004
76.96	1.0931	4	202
81.37	1.0638	1	104
89.61	1.0423	7	203
92.78	1.0159	3	210
95.30	0.9846	6	211
98.61	0.9766	4	114
102.95	0.9556	2	212
104.13	0.9381	5	105
107.43	0.9069	1	204
110.39	0.8826	3	300
116.28	0.8677	8	213
121.57	0.8370	4	302
125.19	0.8293	1	006
	.....		

物质信息：空间群  $P6_3mc$   $a_0 = b_0 = 4.0494$  Å  $c_0 = 5.20661$  Å (26°C)

样品纯度：光谱分析 Mg、Si、Ca<0.001%

$d_x$  5.68  $\mu\text{m}^2$   $I^{\text{abs/rel}} / I^{\text{rel}}$   $1.72 \times 10^{-3}$   $I/I_{\text{cor}}$  5.43 (计算) \*<sup>1</sup>, 5.2 (H. S.) \*<sup>2</sup>

摘自 JCPDS, PDF 36-1451. (1993)

\*<sup>1</sup> 按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst. 9 167-74 (1976)

\*<sup>2</sup> 按 C. R. Hubbard 与 D. K. Smith, Adv. in X-ray Anal. Vol. 20, 27-39, 为积分强度比. (1976)

## CdO 方镉矿

$2\theta$ (度) Cu K $_{\alpha 1}$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
33.00	2.712	100	111
38.29	2.349	88	200
55.26	1.661	43	220
65.91	1.416	28	311
69.29	1.355	13	222
81.99	1.1742	5	400
91.30	1.0772	9	331
94.39	1.0499	13	420
106.98	0.9584	11	422
116.96	0.9036	9	333
136.27	0.8300	5	440

物质信息：空间群  $Fm\bar{3}m$   $a_0$  4.6953 Å (25°C)

样品纯度：光谱分析 极微量量的 Ca、Mg、Cu、Ag、Na、Si

$d_x$  8.24  $\mu$   $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $I/I_{cor}$  8.60 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 5-640. (1993)

## TiO<sub>2</sub> 金红石

2 $\theta$ (度) Cu K $\alpha$ $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
27.45	3.247	100	110
36.09	2.487	50	101
39.19	2.297	8	200
41.23	2.188	25	111
44.05	2.054	10	210
54.32	1.6874	60	211
56.64	1.6237	20	220
62.74	1.4797	10	002
64.04	1.4528	10	310
65.48	1.4243	2	221
69.01	1.3598	20	301
69.79	1.3465	12	112
72.41	1.3041	2	311
[74.41]	[1.2739]	1	[320]
76.51	1.2441	4	202
79.82	1.2006	2	212
82.34	1.1702	6	321
84.26	1.1483	4	400
87.46	1.1143	2	410
89.56	1.0936	8	222
90.71	1.0827	4	330
95.28	1.0425	6	411
96.07	1.0271	4	420
	.....		

物质信息：空间群  $P4_2/mnm$   $a_0 = 4.5933$  Å  $c_0 = 2.9592$  Å (25°C)

样品纯度：杂质不超过 0.001%，其另两种多晶型锐钛矿和板钛矿在 700°C 转变为金红石

$d_x$  4.25  $\mu$ 549.11  $I^{abs/rel} / I^{rel}$  0.356 $\times 10^{-3}$   $I/I_{cor}$  3.05 (计算)\*, 3.40 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 21-1276. (1993)

\*按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst. 9 167-74 (1976)

## Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 绿铬矿

2 $\theta$ (度) Cu $\lambda=1.54060$ Å K $\alpha_1$	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
24.48	3.633	75	012
33.59	2.666	100	104
36.19	2.480	95	110
39.78	2.264	12	006
41.46	2.176	40	113
44.19	2.048	10	202
50.20	1.816	40	024
54.87	1.672	90	116
58.40	1.579	14	122
63.44	1.465	25	214
65.12	1.4314	40	300
72.93	1.2961	20	1.0.10
76.82	1.2398	18	220
79.07	1.2101	8	306
84.09	1.1731	14	312
84.22	1.1488	10	0.2.10
86.53	1.1239	10	134
90.21	1.0874	18	226
95.31	1.0422	16	2.1.10
109.00	0.9462	14	324
110.59	0.9370	12	410
118.63	0.8957	14	1.3.10
120.26	0.8883	8	3.0.12
	.....		

物质信息：空间群  $Rc$   $a_0 = 4.958$  Å  $c_0 = 13.953$  Å (26°C)

样品纯度：在敞口的铬管中 1250 退火 2 小时，光谱分析 Ca、Mg<0.001% Si、Cu<0.0001%

$d_x$  5.23  $\mu$ 940.0  $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $0.209 \times 10^{-3}$   $I/I_{cor}$  2.39 (计算) \*, 1.80 (PDF)

摘自 JCPDS, PDF 6-504. (1993)

\*按 C. R. Hubbard 与 E. H. Evans, J. Appl. Cryst. 9 167-74 (1976)

## CeO<sub>2</sub> 方铈矿

$2\theta$ (度) Cu K <sub>α1</sub> $\lambda=1.54060$ Å	$d$ (Å)	$I/I_1$ (峰高比)	$hkl$
28.55	3.124	100	111
33.08	2.706	29	200
47.49	1.913	51	220
56.33	1.632	44	311
59.10	1.562	5	222
69.41	1.353	5	400
76.74	1.241	15	331
79.08	1.210	6	420
88.45	1.1044	12	422
95.43	1.0412	9	511
107.28	0.9565	5	440
114.75	0.9146	13	531
117.34	0.9018	7	600
128.40	0.8556	7	620
138.00	0.8251	6	533
141.55	0.8185	5	622

物质信息：空间群  $Fm\bar{3}m$   $a_0 = 5.4110$  Å (26°C)

样品纯度>99.9%，痕量 Pr 和 Cu

$d_x$  7.22  $\mu$ 2082.9  $I^{abs/rel} / I^{rel}$   $0.785 \times 10^{-3}$   $I/I_{cor}$  14.1 (计算)

摘自 JCPDS, PDF 4-593. (1993)