

第 10 章 X 射线衍射法

X 射线是一种波长在 $0.01\sim 100\text{ \AA}$ ($1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{ m}$) 的电磁波。它是原子内层电子在高速运动电子的轰击下跃迁而产生的光辐射，主要有连续 X 射线和特征 X 射线两种，一般常用波段为 $0.1\sim 2.5\text{ \AA}$ 用于晶体的 X 射线衍射，这个范围的 X 射线波长与晶体点阵面的间距大致相当。X 射线分析法分为 X 射线荧光法、X 射线吸收光谱法和 X 射线衍射法。本章主要简介 X 射线的产生及 X 射线衍射法的基本原理。

第 1 节 X 射线衍射法基本原理

10.1.1 X 射线的产生与 X 射线谱

X-射线由高能过程产生。如下高速运动的荷电粒子突然减速均产生 X-射线，即：(1) 用高能电子束轰击金属靶；(2) 加速电子或质子，用磁体突然改变其路径；(3) 在导体中突然改变电子的运动方向；(4) 核爆炸或宇宙射线的作用。

高速运动的电子轰击金属靶时，金属靶发射 X 射线分为两类：如果被靶阻挡的电子的能量不越过一定限度时，只发射连续光谱的辐射，这种辐射叫做轫致辐射；另外一种不连续的、只有几条特殊的线状光谱，这种发射线状光谱的辐射叫做特征辐射，又叫标识辐射。连续光谱的性质和靶材料无关，而特征光谱和靶材料有关，不同的材料有不同的特征光谱，这就是为什么称之为“特征”的原因。下面探讨一下 X 射线产生的机理。

1. 连续 X 射线谱

X 射线管(也称 X 光管)是最常用的 X 射线源之一。其构造如图 10-1 所示。在高真空($10^{-6}\sim 10^{-7}\text{ mm Hg}$) X 射线管内，加热钨(W)阴极而产生电子，这些电子在 $30\sim 70\text{ kV}$ 的电场中被加速。当高速电子冲击阳极(靶)时急骤减速，此时，电子仅 $1\sim 2\%$ 的动能转化为 X 射线，其余 $98\sim 99\%$ 的动能则以热能的形式释放，所以必须不断用水冷却阳极，以免烧坏 X 射线管，这又被称为水冷阳极。从金属靶射出的 X 射线是由各种波长、各种强度的 X 射线所组成的。连续 X 射线谱是由某一最短波长(短波限 λ_{min})开始的，包括各种 X 射线波长所组成的光谱，如图 10-2 所示。曲

线 1 是钨靶 X 光管在 50 kV 电压下所发射的连续 X 射线 ($\lambda_{min} = 0.248 \text{ \AA}$)。曲线 2、3 分别为 40 kV、30 kV 电压下发射的连续 X 射线。

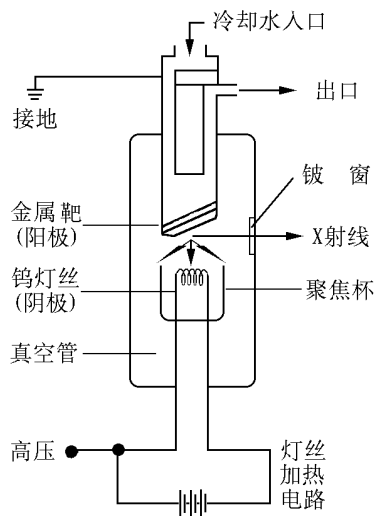


图 10-1 X 射线管及其热丝和靶的示意图

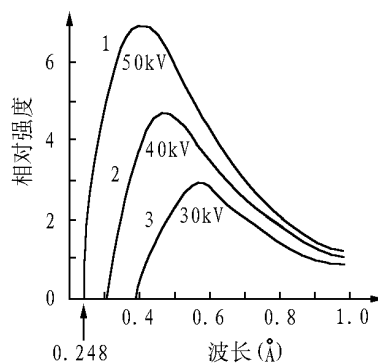


图 10-2 在连续 X 射线谱中，X 射线的强度、短波限与 X 光管电压的关系(钨靶 X 光管)

常用的金属靶材料有钼、钨、铜、铁等。如上所述，连续X射线的产生，主要是电子束撞击靶材料的原子所致。每发生一次碰撞，该电子当即被减速，随之产生了X射线光子。显然，该光子的能量就等于电子碰撞前后的动能之差。由于各电子与靶上原子碰撞时的能量损失各不相同，因此所产生的X射线光子的能量也就各不相同，在一个很宽范围内产生连续变化。其最大光子能量与电子在一次碰撞中失去全部动能的过程相对应。即：

$$h\nu_0 = hc/\lambda_0 = Ve \quad (10-1)$$

式中： V 为加速电压； e 为电子电荷； Ve 是电子的动能； h 为普朗克常数； c 是光速； ν_0 是电压为 V 时所能产生的波长最短的辐射频率； λ_0 为其对应的波长(λ_{min})。式 (10-1) 称为 Duane-Hunt 定律。将以上各常数代入式 (10-1) 得：

$$\lambda_{min} = 12.4/V \quad (V/\text{kV}, \lambda_{min}/\text{\AA}) \quad (10-2)$$

从式(10-2)中可看出 X 射线连续谱线中最短波长 λ_{min} (短波限)只与 X 光管的电压有关而与靶材料无关。

2. 特征 X 射线谱

当 X 光管的高压增加到一定的临界值时，处于高速运动中电子的动能，就足以激发靶原子的内层电子，这样便产生某些具有一定的波长和很大强度的谱线，叠加在连续 X 射线谱上。这些谱线的波长与激发它的电子速度无关，只与靶材料金属的原子序数有关。是被轰击的金属靶元素的某种特征，被称为特征 X 射线。由特征 X 射线所组成的光谱称为特征 X 射线谱，如图 10-3 所示。

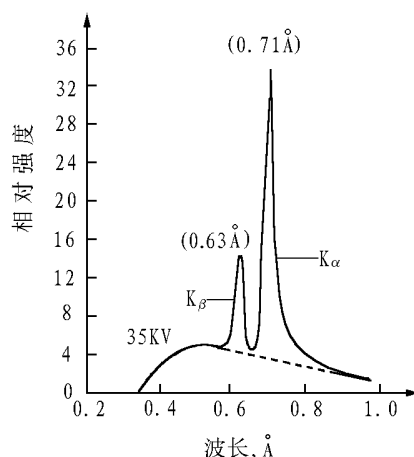


图 10-3 钨靶 X 射线管的特征 X 射线谱

特征 X 射线产生的机理与前面所述的原子发射光谱类似。所不同的是，特征 X 射线是由于原子内层电子被激发而产生的。施于 X 光管的电压愈高，电子的动能便愈大，当电压增到某一临界值 (不同原子其值不同) 时，高速运动的电子将金属靶原子的内层轨道上的电子激发到较高能级的外层轨道，甚至超越出原子，这时原子处于受激状态，外层电子当即跃迁到能级较低的内层轨道上来填补空位，同时伴随释放出量子化的能量 ($h\nu$)，并以 X 射线光量子的形式辐射出来，形成特征 X 射线。

由图 10-4 可看到，当 K 层电子被击发后，所有外层 (L 、 M 、 N ...等层) 电子都有可能跃迁到 K 层空位，同时辐射出 K 系特征 X 射线。

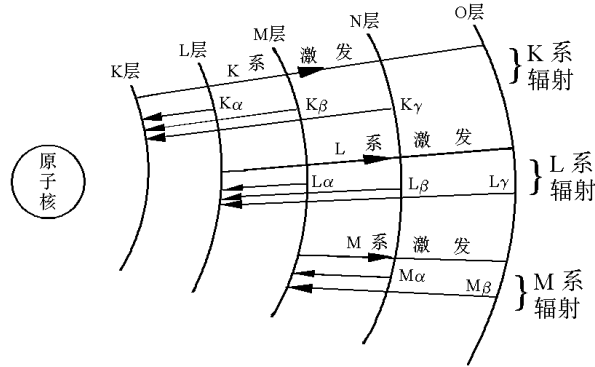


图 10-4 特征 X 射线产生示意图

这种由 L 层跃迁到 K 层辐射的 X 射线称为 K_α 射线，从 M 层跃迁到 K 层辐射的 X 射线称为 K_β 射线；从 N 层跃迁到 K 层辐射的 X 射线，称为 K_γ 射线。如由较外层电子跃迁到 L 层，则辐射 L 系特征 X 射线，同理，如由较外层电子跃迁到 M 层或 N 层，则辐射的射线，相应称为 M 系、 N 系的特征 X 射线。

设 E_K 、 E_L 、 E_M 分别表示 K 、 L 、 M 电子层的能量； $\lambda_{K\alpha}$ 、 $\lambda_{K\beta}$ 分别表示 K_α 、 K_β X 射线的波长。则 $\lambda_{K\alpha}$ 、 $\lambda_{K\beta}$ 可由下式求出：

$$\Delta E = E_L - E_K = h\nu_{K\alpha} = hc / \lambda_{K\alpha}$$

$$\Delta E = E_M - E_K = h\nu_{K\beta} = hc / \lambda_{K\beta}$$

即

$$\lambda_{K\alpha} = hc / E_L - E_K \quad \lambda_{K\beta} = hc / E_M - E_K \quad (10-3)$$

对每一种元素的原子来说，其各电子层能量是一定的，所以其特征 X 射线的波长也是一定的。如图 10-3- Mo K_α 为 0.7107 \AA ，Mo K_β 是 0.6323 \AA 。图 10-4 是简化了的产生特征 X 射线的示意图。实际上特征 X 射线还有精细的结构，如 K_α 谱线由 $K_{\alpha 1}$ 、 $K_{\alpha 2}$ 二条谱线组成， K_β 由 $K_{\beta 1}$ 、 $K_{\beta 2}$ 、 $K_{\beta 3}$ 等谱线组成。

前面曾提到，要产生特征 X 射线，加于 X 射线管上的电压必须达到某一临界值，这个临界值即为激发电压。以 K 系激发为例，当以 eV_K 能量的电子轰击 K 层电子时，设由 K 层电子激发到无穷远处所作的功为 W_K ，即

$$eV_K = W_K = h\nu_K = hc / \lambda_K$$

$$V_K = hc / e\lambda_K = 12.4 / \lambda_K \quad (10-4)$$

式中： eV_K 为一个高速电子的动能（激发 K 层电子）； $h\nu_K$ 为一个高速电子全部转化为 X 光量子的能量； c 为光速； V 为 X 光管电压(千伏, kV)； V_K 为激发 K 系射线所需施加的最低电压。式(10-4)表明特征 X 射线必须达到激发电压时才能产生。某些元素的激发电压列于表 10-1。

表 10-1 某些元素的激发电压，特征 X 光谱线及吸收边

K 系(波长单位埃, Å)							
元素	原子序数	激发电压 (千伏, kV)	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	λ_K 吸收边	K_{α}
Mg	12	1.30	—	—	9.5582	9.5117	9.8890
Fe	26	7.10	1.93597	1.93991	1.75653	1.74334	1.9397
Cu	29	8.86	1.54050	1.54433	1.39217	1.38043	1.5419
Mo	42	20.0	0.70926	0.71354	0.63225	0.68198	0.7107
Ag	47	25.5	0.55936	0.56378	0.49701	0.4858	0.5608
W	74	69.3	0.20899	0.21381	0.18459	0.1784	0.2106
Pt	78	78.1	0.18550	0.19037	0.16366	0.1581	0.1871

L 系(波长单位埃, Å)								
元素	原子序数	激发电压 (千伏, kV)	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	λ_L 吸收边(埃, Å)		
						$\lambda_{L I}$	$\lambda_{L II}$	$\lambda_{L III}$
Mg	12	—	—	—	—	197.300	—	220.534
Fe	26	—	17.602	17.602	17.290	14.650	17.188	17.504
Cu	29	—	13.333	13.333	13.056	11.172	12.841	13.2887
Mo	42	2.87	5.4059	5.412	5.1769	4.2984	4.7215	4.9141
Ag	47	3.79	4.1540	4.1622	3.9345	3.2540	3.5138	3.6983
W	74	12.1	1.47634	1.48738	1.28175	1.0256	1.0739	1.2154
Pt	78	13.9	1.31298	1.32422	1.11984	0.8932	0.9340	1.0732

从表 10-1 可看出，激发电压随特征 X 射线的种类及原子的种类而异。在原子内部，电子愈靠近原子核，则与核联系愈紧密，因此，激发 K 系射线所需电压比激发 L 系要高， L 系激发电压比 M 系要高。所以， K 系特征 X 射线总是伴随有 L 、 M …等系射线共同产生。

特征 X 射线的强度是管电流 i 与管电压 V 的函数, K 系辐射的强度公式为:

$$I(K\text{系辐射强度}) = Ci(V - V_K)^n \quad (10-5)$$

式中: C 为常数, n 也为常数, 其值约为 1.5~1.7; i 为 X 射线管管电流 (mA); V 为 X 射线管管电压 (kV); V_K 为 K 系激发电压 (kV)。为了在光谱中突出特征 X 射线, 以 K 系为例, 其工作电压须比对应 K 系激发电压 V_K 要大 3 到 5 倍。

10.1.2 X 射线衍射法

1. 基本原理

X 射线衍射法是目前测定晶体结构的重要手段, 应用相当广泛。晶体是原子或离子、分子呈周期性无限排列的三维空间点阵结构, 其点阵周期与 X 射线波长(\AA)相近, 数量级相同。因此, 晶体可被用作 X 射线的衍射光栅。这些大量的原子、离子或分子所产生的相干散射会发生光的干涉现象, 从而影响散射 X 射线强度的增强或减弱。干涉现象是由光栅散射的光线之间存在光程差(Δ)而引起的。只有当 Δ 为波长的整数倍时, 光的振幅才能互相叠加, 即光强增强, 否则就减弱, 甚至散射射线完全抵消。同样, 由于晶体中各原子所发射的散射线在不同方向上具有不同的光程差, 只有在某些方向, 即光程差等于入射 X 射线波长(λ)的整数倍时, 才得到最大程度的加强。这种由于大量原子散射波的叠加、互相干涉而产生最大程度加强的光束称为 X 射线的衍射线, 其最大程度地加强的方向, 称为衍射方向。

晶体可看成是由许多组平行的晶面族, 且每一晶面族(hkl)是一组相互平行、晶面间距 d_{hkl} 相等的晶面所组成的。如图 10-5 所示 1、2、3 为一组的三个平行晶面, 晶面 2 的入射和衍射 X 射线光程比晶面 1 多走一段 $DB + BF$ 距离, 而 $DB = BF = d \sin \theta$ 而。根据衍射条件, 只有当光程差(Δ)为波长整数倍时, 才能互相加强。即

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (10-6)$$

式中: $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ 等整数分别称为零级、一级、二级、三级衍射等; d_{hkl} 为二个相邻平行晶面的间距称晶面间距; θ 为掠射角。此公式称为布拉格(Bragg)公式。由于实验一般无法立即确认衍射线的衍射级数, 通常将 nh, hk, hl 用 H, K, L 表示 (即: $H = nh, K = nk, L = nl$), 此时, H, K, L 不再代表晶面指标, 而是衍射指标, Bragg 公式简化为:

$$2d_{HKL} \sin \theta_{HKL} = \lambda$$

或直接写成：

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (10-7)$$

式(10-7)为常用公式。公式中 d 不再表示晶面间距，而是干涉面间距的表示。

因为 $\sin \theta$ 的绝对值只能等于或小于 1，所以布拉格公式有下列关系：

$$\lambda/2d = |\sin \theta| \leq 1, \lambda \leq 2d \quad (10-8)$$

式(10-8)表明，只有 X 射线的波长小于或等于二倍晶面间距，才可产生衍射现象。布拉格公式在实验中有二个重要应用，即，(1) X 射线结构分析：应用已知波长(λ)的 X 射线来测量 θ 角，从而计算出晶面间距(d)；(2) X 射线光谱分析法：应用已知 d 的晶体来测量 θ 角，从而计算出特征 X 射线的波长(λ)，进而可在已有资料中查出试样中所含的元素。

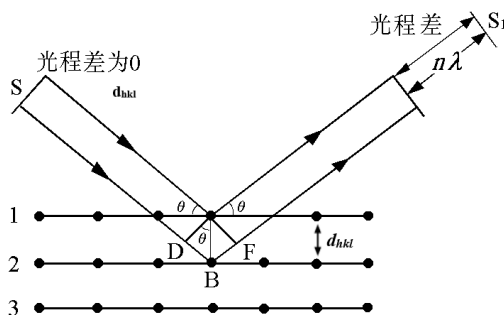


图 10-5 晶体产生 X 射线衍射的条件

2. 倒易点阵概念

借助于倒易点阵概念能够最方便地解释衍射现象。一个平面可用垂直于该平面的一条线（法线）表示，这条线的方向可表示该平面的空间方位。同时，该法线的长度单位等于它所代表的平面面间距的倒数 $1/d_{hkl}$ 。

当对某一晶体的每一组晶面画法线时，这些法线都从同一起点出发，则这些法线的终点（交点）构成一个点阵列。这个点阵列称为倒易点阵，因为每一点离原点的距离是它代表的平面的面间距的倒数，如图10-6所示。

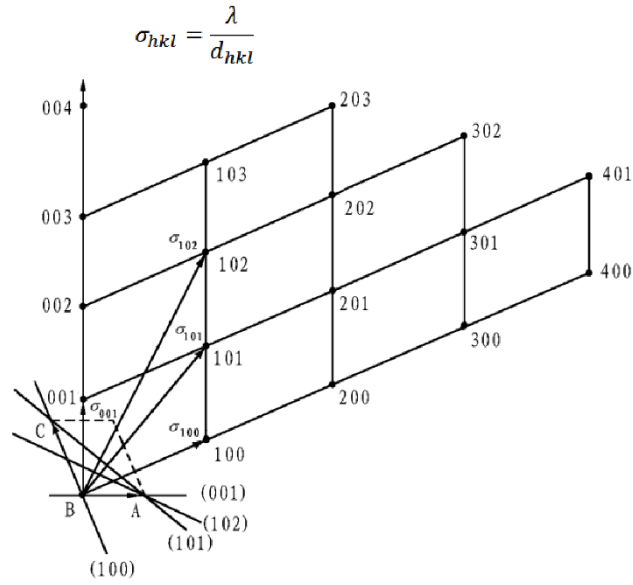


图 10-6 晶体的单胞内几个面的侧视图和这些面的法线及倒易点分布

图10-6中标示在 origin 附近一个晶胞内几个晶面的交线, 这些晶面是(100)、(101)、(102)和(001)面。在倒易空间中则是相应符号的倒易点, 如100、101、102和001等。

图10-6中带箭头的线表示倒易点阵矢量 σ_{hkl} , 其定义为:

$$\sigma_{hkl} = \lambda / d_{hkl} \quad (10-9)$$

倒易点阵列在三维空间用三个单位矢量来描述, 即:

$$a^* = \sigma_{100} = \lambda / d_{100} ; \quad b^* = \sigma_{010} = \lambda / d_{010} ; \quad c^* = \sigma_{001} = \lambda / d_{001} \quad (10-10)$$

它们的方向由三个单位矢量的轴间角 α^* 、 β^* 、 γ^* 规定。

倒易点阵单位与正点阵单胞的关系表示为:

$$a^* = \frac{b \times c}{V}; \quad b^* = \frac{c \times a}{V}; \quad c^* = \frac{a \times b}{V}, \quad \text{其中 } V \text{ 为晶胞的体积。}$$

用掠射角与其它参数最清楚的关系形式来描述布拉格方程, 可写成:

$$\sin \theta_{hkl} = (\lambda / d_{hkl}) / 2 \quad (10-11)$$

式中分子 λ / d_{hkl} 可作为直角三角形的一边, 分母数值 2 作为直角三角形的斜边, 其夹角为 θ , 如图 10-7(a)所示。公式(10-11)中各量的物理含义可用图 10-7(b)来说明。图中圆的直径 \overline{ASO} 代表入射 X 射线方向 \mathbf{S}_0 。另外一条通过圆心又平行于 \overline{AP} 且与入射线成 θ 角的直线(图中的 (hkl))代表满足布拉格条件的晶面。与晶面形成 θ 角并与入射线形成 2θ 角的直线 \overline{SP} 代表衍射线的方向 \mathbf{S} 。直线 \overline{OP} 则代表位于圆

周上的倒易点阵点 P_{hkl} 的倒易点阵矢量。只有当倒易点阵点位于“反射球”的球面上时,才能满足布拉格条件。“反射球”是指将该圆围绕它自己的直径 \overline{ASO} 旋转而形成的球体。因此,在做 X 射线衍射实验时,可将晶体放在半径为某一单位 ($1/\lambda$) 的反射球中心,此晶体倒易点阵的中心在直射线离开球体的点 O。因为倒易点阵与晶体间有固定的关系,所以,如果晶体旋转,则可看成为倒易点阵也随之旋转。每当一个倒易点阵点与反射球相交时,即从球心位置的晶体发出反射,此反射通过相交的倒易点阵点,比如 \overline{SP} 。

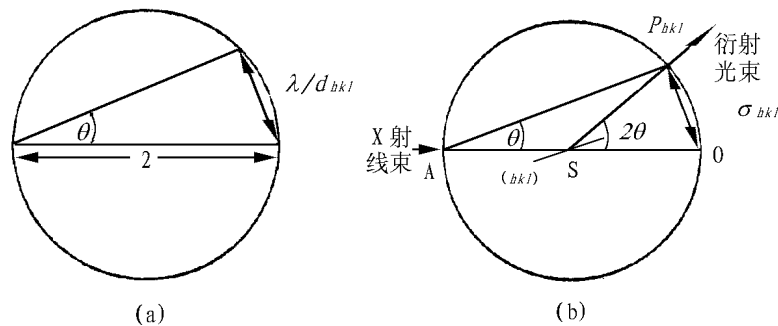


图 10-7 表示衍射条件的图解

3. 衍射图

在转晶法中,单色 X 射线照射到一个围绕以晶轴线旋转的单晶上,其反射线处在与旋转轴同轴的圆锥体的表面。如有一立方晶系单晶围绕 $\langle 001 \rangle$ 轴旋转,这与围绕倒易点阵 c^* 轴旋转方向一致,其反射球和倒易点阵如图 10-8 所示。衍射线的方向取决于倒易点阵与反射球的交点位置,垂直于旋转轴的同一倒易点阵层内的所有倒易点阵点与反射球的交点处在一个圆周上。同理,将晶体重新安装使其围绕另外的轴旋转,就可测出倒易点阵其他方向的分布。如此反复,反射球和倒易点阵相互作用给予我们一个完整的衍射空间,据此复原整个倒易点阵。

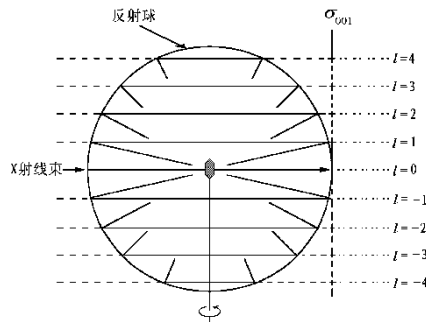


图 10-8 旋转晶体的倒易点阵结构

与四圆 X 射线衍射法中，二维面探收集到的是单晶各衍射指标 hkl 的独立衍射点信息不同，在 X 射线粉末衍射法中，粉末是许多细小晶体集合的俗称。因为这些晶体粉末的取向是杂乱无章的，其衍射线构成连续锥面，锥面在二维面探上形成一个张角为 4θ 的同心圆，如图 10-9 所示。倒易点阵点构成一个以 σ_{hkl} 为半径、围绕倒易点阵原点的球。这些球与反射球交割，形成衍射。如果所用特征 X 射线的波长较短，那么，只有在少数几个角度时才能发生 X 射线的衍射。实际的角度取决于 X 射线的波长和晶体各晶面的间距。从图 10-9 可知 $1/d_{hkl} \leq 2/\lambda$ ，或 $d_{hkl} \geq \lambda/2$ 。 $\lambda/2$ 又称为 X 射线衍射的检测限或分辨率。

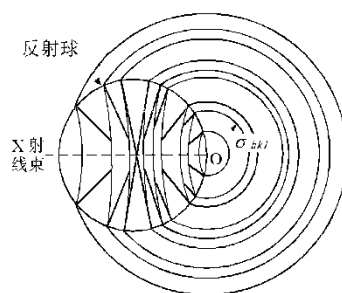


图 10-9 粉末衍射原理图。

倒易点阵原点 O 周围倒易点阵点产生的一系列同心球和它们与反射球的相交

第 2 节 X 射线衍射装置

X 射线衍射装置根据试样的状态可分为多晶(粉末)衍射装置和单晶衍射装置。多晶(粉末)用德拜—谢乐相机或粉末 X 射线衍射仪；魏森堡相机、劳埃相机、自动四圆衍射仪是单晶 X 射线衍射装置。早期的衍射仪用的探测器有正比计数器、盖革管、闪烁计数器等点探测器，之后发展的固体高能探测器、多点集成探测器、二维面探等，大大提高了 X 射线衍射信息接收的效率和灵敏度。

10.2.1 衍射仪构造

X 射线衍射仪主要由发生 X 射线的 X 射线源，测量角度 2θ 的测角仪，测量 X 射线强度的计数—记录装置和控制台等装置组成的。如图 10-10 所示。

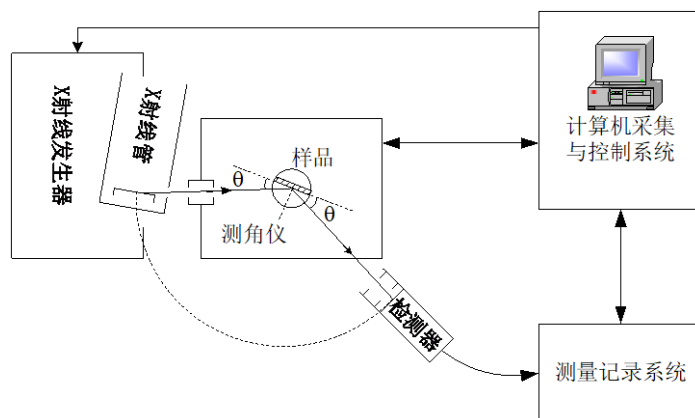


图 10-10 衍射仪方框图

1. X 射线发生装置

(1) X 射线管或称 X 光管。其构造和作用机理如图 10-1 所示。有封闭式和可拆式两种。封闭式 X 射线管是真空管型，使用方便，靶面焦斑大小一般为 $1 \times 10 \text{ mm}^2$ 、功率约为 2 kW ；而可拆式 X 射线管功率大，约 $12 \sim 18 \text{ kW}$ ，焦斑细约为 $0.4 \times 8 \text{ mm}^2$ 。

X 射线管尚需用水喷射冷却靶背面以交换热量，防止管被烧毁。X 射线管的窗口一般用铍作为材料，它对 X 射线吸收很小，但窗口极薄易破裂，且 Be 被氧化后生成剧毒 BeO ，所以操作时，应倍加小心，切勿用手触摸窗口。X 射线的取出角(掠射角)为 $3 \sim 12^\circ$ ，一般固定在 6° 处使用。

(2) 高压发生器。X 射线管的负高压由高压发生器通过高压电路输入。一般封闭式 X 射线管的管压为 $20 \sim 50 \text{ kV}$ 、最大管电流为 50 mA ；旋转阳极 X 射线管(可拆式)的管压为 $20 \sim 60 \text{ kV}$ 、最大管电流为 200 mA 。

高压发生器由高压(升压)变压器、整流电路、平滑电路、管压稳定电路、管流稳定电路等组成，其装置如图 10-11 所示。

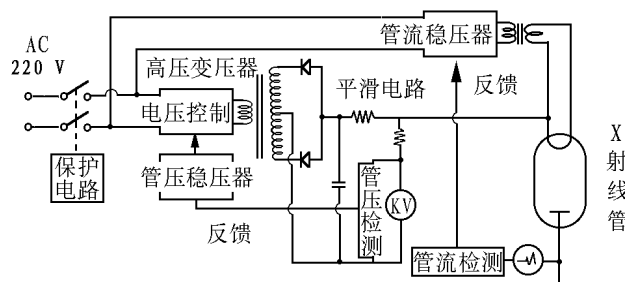


图 10-11 X 射线发生装置的方框图(次级检测初级控制方式)

(3) 各种保护电路。为了设备和人身的安全，在 X 射线发生装置中装有各种保护电路，如：

①水继电器：当水压不足或管路堵塞水量不足时，为防止靶的过热，水继电器将切断电源，停止工作。

②过负荷继电器：当使用功率超过靶的允许功率时，自动切断电源，停止工作。开机前应根据所选用 X 射线管功率设定相应的数值。

③高压继电器：当输出高压超过所使用 X 射线管的最高工作电压时，高压继电器会自动切断电源，停止工作。

④低压继电器：低压继电器是灯丝保护用继电器。当加热灯丝的输出功率超过灯丝额定值时，也会自动切断电源而停止工作。

⑤警告灯：当 X 射线产生时，警告灯点亮表示有 X 射线。

⑥X 射线辐射防护罩：为了保障人身安全，当产生 X 射线之后，如果 X 射线辐射防护罩门被打开，X 射线就会立即中断

2. 测角仪

测角仪是按照分光几何学制作的精密机械装置。

(1) 聚焦法的基本原理

图 10-12 为衍射仪光学系统原理图，对于 X 射线穿透的小试样进行分析时，利用图 10-12(a)采用准直管的平行光束法。而通常使用的是图 10-12(b))聚焦法。聚焦法的分辨率比平行光束法高，且 X 射线衍射强度也高。

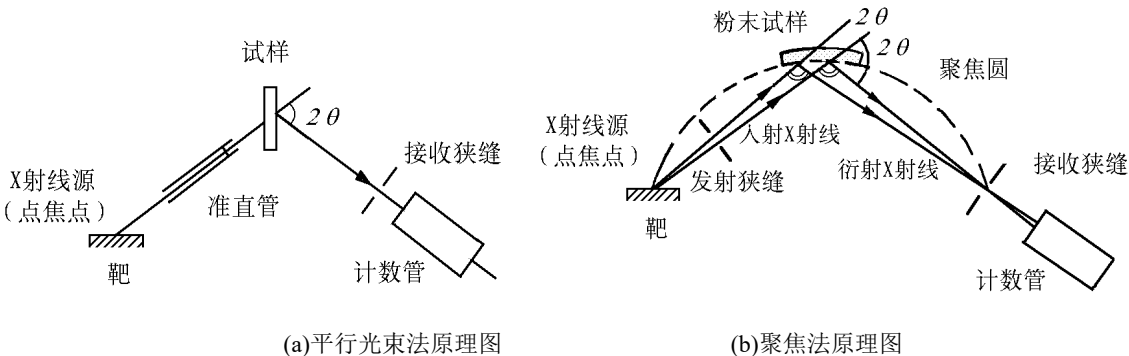


图 15-12 衍射仪的光路原理图

如图 10-12(b)所示，设想有一个聚焦圆，试样的曲面与聚焦圆相切。从位于聚焦圆周上的 X 射线源，发射出 X 射线照射到位于测角仪主轴上的试样，经试样衍

射的 X 射线聚焦在聚焦圆周的一点上，接受狭缝或计数装置放在这个位置上。测角仪在任何的位置都应满足聚焦条件。

(2) 测角仪

图 10-13 为测角仪基本结构和各组件的相对位置图；图 10-14 为旋转 X 射线衍射仪水平测角仪的光学系统图。

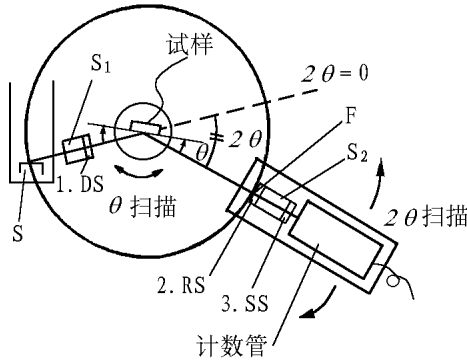


图 10-13 测角仪基本结构

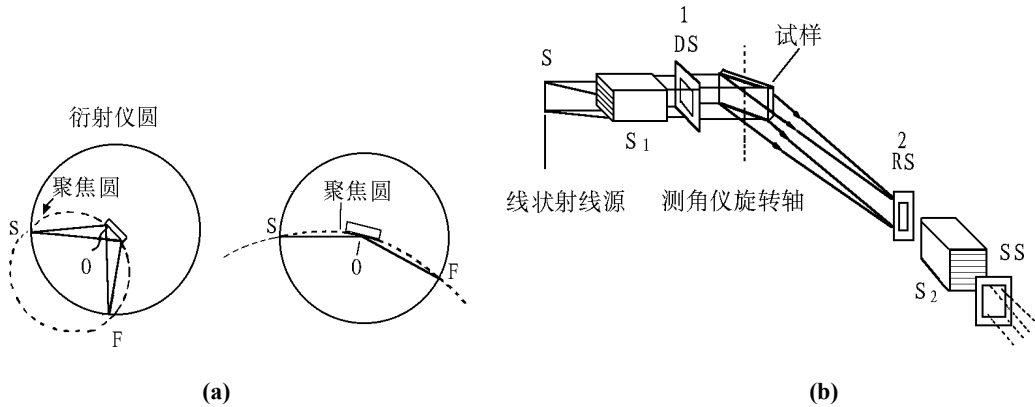


图 10-14 X 射线衍射仪光学系统图

①衍射仪一般利用线焦斑作为 X 射线源(S)，如采用焦斑为 $1 \times 10 \text{ mm}^2$ 的常规 X 射线管，当出射角为 6° 时，有效焦宽为 0.1 mm ，成为 $0.1 \times 10 \text{ mm}^2$ 的线状 X 射线源。

②从 S 发散的 X 射线，其水平方向的发射角被第一个狭缝(DS，发散狭缝)所限制后，照射试样。

③从试样上衍射的 X 射线束，在 F 处聚焦在这个位置上的第二个狭缝(RS，接收狭缝)。

④第三个狭缝(SS，防散射狭缝)是防止空气散射等非试样散射 X 射线进入计

数管。SS 与 DS 配对。

⑤ S_1 、 S_2 为索拉狭缝，是由一组等间距相互平行的薄金属片组成，它限制入射 X 射线和衍射线的垂直方向发散。索拉狭缝装在索拉狭缝盒的框架里。它也作其它狭缝插座用，即插入 DS、RS 和 SS 以及滤光片。狭缝安排顺序一般为 DS、RS 和 SS。但使用晶体单色器时，顺序改为 DS、SS 和 RS。

⑥Bragg-Brentano 聚焦法

标准的聚焦法应满足两个条件：

(a) X 射线源至测角仪的旋转轴(试样表面)之间的距离等于测角仪旋转轴至接收狭缝之间的距离，称测角仪的半径，通常为 185 mm。

(b) 将试样磨成细粉末，填装在试样板内，并把试样表面放在与聚焦圆相切的位置。聚焦圆是一个通过 X 射线源 S、测角仪旋转轴 O 和接收狭缝 F，这样三点的假想圆如图 10-14(a)所示。聚焦圆半径随 2θ 示变化。为了保证试样表面始终与聚焦圆相切，直射光束中心线与试样表面所成角度 θ 始终等于直射光束中心与衍射线所成角度 2θ 的一半。为了满足这个条件，水平测角仪的旋转机构保证以 1 : 2 的速度旋转，称为倍角旋转机构。图 10-15 为新型 x-射线的衍射光路，样品不动，入射、衍射光路在垂直面旋转。一般采取对称 Bragg-Brentano 聚焦法，此时入射角 ω 与衍射角 θ 相等。

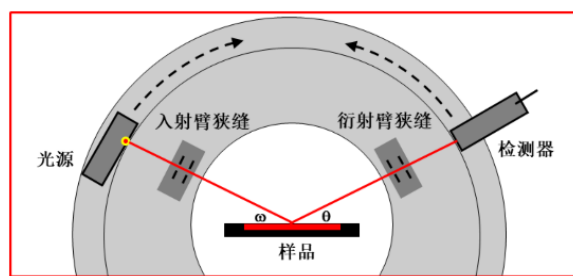


图 10-15 x-射线衍射仪 Rigaku Ultima IV 垂直光路系统简图

3. 计数记录装置

衍射线经狭缝进入 X 射线探测器，转换成电信号，最终自动保存在计算机中。如图 10-10 所示。

10.2.2 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪简介

目前应用较多的粉末 X 射线衍射仪基本上有 Rigaku、Philips 等公司的产品，实验室对每台仪器都建立有工作规程。此处，以日本理学公司的 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪为例做一简单介绍。

组合式多功能 X 射线衍射仪 Rigaku Ultima IV 通常采用金属铜为阳极靶材料，是一种高性能多功能的粉晶 X 射线衍射仪，它采用了理学独创的 CBO 交叉光学系统，一台仪器可以进行从普通粉末样品到包括 In-Plane 在内的薄膜样品测试。采用组合式结构，通过对各个单元的不同组合，可以进行各种测试。其技术参数为：1. X 射线发生器功率为 3 kW； 2. 测角仪在垂直面旋转（对称聚焦法）；3. 测角仪最小步进为 1/10000 度；4. 测角仪配程序式可变狭缝；5. 小角散射测试组件； 6. 多点集成高能探测器等。

仪器的主要操作步骤有开、关机、进样、设置扫描参数等。具体操作步骤、数据的下载等详见实验部分。

10.2.3 使用 X 射线衍射仪注意事项

1. X 射线有电离作用，对人体有伤害，所以工作时要十分小心，防止 X 射线的辐射；
2. X 射线管窗口脆弱、有毒，严禁触碰，防止中毒及导致真空系统漏气；
3. 轻开轻关仪器窗门，确保仪器的窗门处于关闭状态，才开始测试。仪器工作中，不得触碰窗门，以免引发仪器保护而自动断电；
4. 应避免 X 射线管受到冲击、震动；
5. 测角仪系精密机械设备，对计数管/检测器臂和试样轴不应施加外力；
6. 应保持测角仪的清洁，保证没有灰尘及试样残留物。

第 3 节 物相定性分析和晶胞参数的测定

从粉末衍射图上可以得到的实验物理量有峰位置 (2θ)、峰强度 (I) 和峰型 (半

峰宽 FWHM)。其可用于物相定性分析、单胞参数精确测定、结晶度分析、物相的定量分析、晶粒度计算等。本节仅关注与本实验部分相关的粉末物相定性分析和单胞参数精确测定。

10.3.1 定性分析

任何结晶物质都有其特定的化学组成和结构参数，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，每一种晶相都有特定的衍射花样，而且不会因为与其它物质混合在一起而发生变化，这使得通过 X 射线衍射法进行物相分析变为可能。当 X 射线照射到晶体粉末样时，产生特定的一组衍射峰，对应一系列特定的面间距 d 和相对强度 I/I_0 。其中 d 与晶胞形状、点阵类型和晶胞参数有关。 I/I_0 与质点的种类、个数及位置有关。任何一种结晶物质的衍射数据 (d 和 I/I_0) 是晶体结构的必然反应。将实验获得多晶衍射数据 “ $d(2\theta) - I/I_0$ ” 值和已知物相的衍射数据或图谱进行对比，一旦二者相符，则表明待测物相与已知物相是同一物相。进行比对时需要注意 d 值比 I/I_0 重要， d 为主， I/I_0 为辅。在衍射数据中， d 值通常可以测得很准。但各衍射峰的强度受到样品结晶程度、样品纯度、粉末颗粒度、取向择优等多种因素的影响，样品的相对衍射强度 I/I_0 与理想状态可能有较大的不同。因此，在进行数据匹配时，主要要求 d 值相符合，而 I/I_0 要求变化趋势相符即可；注意样品的部分衍射线可能因为仪器实验的灵敏度、分辨率和样品的择优取向等的缺失。在多相混合物中，注意低含量相峰少而弱；同时注意 PDF 卡片数据的可靠性，带星卡片可靠性高。

物相分析识别的是晶态物质存在的结构状态，其他的化学分析只能给出物质的化学元素、含量等。应用计算机检索和粉末衍射数据库比对时，由于实验误差，有时匹配率高的 PDF 卡/ICDD 卡并不是样品的物相，纯粹从衍射数据分析有可能得出错误的结论，对一些对称性高的简单无机化合物样品尤其要注意认真分析。原因是一些晶态物质结构相同、组成相似，单胞参数相近。要得到物相分析的正确结论，还需要了解试样的物理性质、试样的采集过程、合成前驱体、试样可能含有的化学元素等样品信息。

X 射线物相分析与单一地做元素分析不同，其目的是分析各组元所处化学状态（成分及物相），对多成分构成样品，能区别混合物或固溶体形式存在，还可区

别物质的同素异构体。X 射线物相分析的特点是样品用量少，且不破坏和消耗样品、样品形态可粉状或块状。X 射线物相分析方法简便快速，要求试样必须是结晶态，对混合物中的微量相难以检测。X 射线物相分析检测限因样品差异，在 0.1%-10%之间。对于没有 ICDD 卡（PDF 卡）的样品无法进行物相分析。

10.3.2 晶胞参数的精确测定

用 X 射线衍射法测定单胞参数的依据是衍射峰的位置，即 2θ 。如果各衍射峰已经指标化，根据 Bragg 公式和面间距公式，可以计算得到单胞参数。以立方晶系为例，其面间距公式为：

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (10-12)$$

结合 Bragg 公式 (10-7) $2d \sin\theta = \lambda$

可得：

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (10-13)$$

衍射指标 hkl 为一组整数，光源的波长 λ 在实验中可认为固定不变，所以要精确的单胞参数 a 值，就必须精确测定衍射峰的 2θ 值。

通过衍射花样进行定性分析，需要 8 条以上清晰的衍射峰。根据公式(10-13)，每条衍射峰，均能通过其衍射指数 hkl ，衍射角 θ 值和 X 射线的特征波长 λ ，得到一个单胞参数值 a 。但是这些 a 值总有微小的差别，这是测量误差导致的。

对公式(10-7)两边求导得：

$$\Delta d = -\cot\theta \Delta\theta \times d \quad (10-14)$$

由上式可知，面间距的测量误差与衍射角的正切值、衍射角的测量误差和面间距 d 值成正比关系。参考 (10-12) 式，对于立方晶系可推得如下关系：

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \Delta\theta \quad (10-15)$$

因此，衍射角越大，衍射角的正切值越小， a 值的误差相应减小。因此，精确测量晶胞参数需要选用高角度的衍射峰。

衍射仪法测量单胞参数的误差来源有很多，仪器本身有测角仪的机械零点误差、 $2\theta/\theta$ 匹配误差、光源的轴向发散误差、计数测量滞后误差等，样品有平板试样误差、偏心误差、试样透明度误差、试样粗糙度误差等。实际测量时，不能全面消除各种误差。现代的衍射仪一般带有自动调整功能，可减小零点误差。测量误差可

通过条件设置，如步进扫描模式、减小步长（ 0.01° ）、增加扫描时间等减小误差。

其中，平板试样误差、偏心误差、透明度误差和轴向发散误差其经验公式与 $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}$ 或 $\cos^2\theta$ 成正比关系，可知当衍射角 $\theta \rightarrow 90^\circ$ ，则 $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}$ 或 $\cos^2\theta \rightarrow 0$ 。

以立方晶系为例其各种实验误差对点阵参数的影响，有下列关系式：

$$\frac{\Delta a}{a} \approx -\cot\theta \cdot \Delta\theta + \frac{s}{R} \cdot \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{2\mu R} + \frac{1}{24} a^2 \cdot \cot^2\theta + \frac{1}{72} \Delta^2 \cot^2\theta \quad (10-16)$$

其中，s 表示平板样的偏心距离；R 表示测角仪聚焦圆半径； μ 为样品的线吸收系数。式中各误差项，当 2θ 接近 180° 时均趋近于零，并且近似正比于 $\cos^2\theta$ 。

由于 X 光管和检测器都有一定的体积，在实际测量过程中， $\theta \rightarrow 90^\circ$ 的衍射条件是不能实现。精确计算晶胞参数可选用下列方法。

(1) 高角度线法。为得到尽量高角度的衍射线，可以增加扫描范围、选用适当长波长的 $K\alpha$ 射线，必要是可以利用仪器的 $K\beta$ 射线，使 $\theta > 60^\circ$ 的区域出现尽可能多的衍射峰，使其中最大的衍射峰靠近 90° 。比如，用 $\text{Cu-K}\alpha_1$ 射线测 Ni 的单胞参数，其 420 衍射的 Bragg 角 $\theta = 77.83^\circ$ ，几乎达到仪器的检测极限。

(2) 外推函数法。式（10-16）中 Δa 与 θ 的函数不完全相同，选哪一种函数外推都不能绝对消除系统误差，即会存在残余误差。对立方晶系的样品而言一般选 $\cos^2\theta$ 或 $\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}$ 作外推函数。因为第一项和第二项的零点误差和偏心误差，可正可负，可精确调整的话，误差的决定项为后三项。对 μ 小的样品，第三项贡献大，外推函数选 $\cos^2\theta$ 。对 μ 大的样品，以 $\cot^2\theta$ 为主。

外推函数法对立方晶系样品的具体操作是：i) 定性分析并对各衍射峰指标化；ii) 根据公式（10-13）得到各高角度衍射角 θ_i 对应的 a_i 值；iii) 以 $\cos^2\theta$ 为横坐标，以 a 为纵坐标，取点作图，外推至 $\cos^2\theta = 0$ ，即 $2\theta=180^\circ$ ，得到对应的 a_0 值。可利用最小二乘法求回归直线 $y = a_0 + b_0x$ ，其中 a_0 为截距，即单胞参数值； b_0 为斜率。

实验 1 X 射线粉末衍射法

1. 实验目的

- (1) 掌握 X-射线衍射原理；
- (2) 了解粉末 X-射线衍射仪的结构和使用方法；
- (3) 掌握 X 射线粉末法物相定性分析；
- (4) 掌握等轴晶系样品单胞常数精确测量方法。

2. 实验原理

(1) 多晶粉末衍射

粉末/多晶 X 射线衍射是指用单色化的 X 射线照射任意取向晶态粉末样品，部分晶面取向满足布拉格衍射条件 ($2d\sin\theta = \lambda$) 的微晶颗粒产生衍射。其衍射方向为入射线延长线与衍射线夹角 2θ 的方向上。由于粉末样品，取向随机，某特定晶面产生的衍射线分布在以入射线方向为轴，顶角为 4θ 的衍射圆锥母线上。晶体有不同的面间距值，随着测角仪从低角度到高角度不断地扫描，产生的衍射线被探测器同步接收。样品在仪器的检测限内测得样品各衍射指标的衍射线，形成完整的衍射花样，衍射图的 x 轴记录衍射峰的位置 (2θ)，y 轴记录每个衍射峰的强度。

(2) 物相定性分析

通过 X 射线粉末衍射花样鉴别出待测样品的晶相结构，称为物相定性分析。每种晶态物质都有特定的组成（原子种类和个数）、所属晶系、晶格类型、晶胞参数和原子坐标等，而这些与其 X 射线衍射的衍射角和衍射强度有着对应关系。特定的晶态物质有其特定的衍射花样，可以象根据指纹来鉴定人一样用衍射图来鉴别晶体物质。即将未知物相的衍射花样与已知物相的衍射花样相比较。

已知物相的衍射花样 1999 年由纸质卡片集转化成电子数据库，简称 PDF (Powder Diffraction File)，由国际衍射数据中心 ICDD (International Center for Diffraction Data) 出版发行。物相的 PDF 卡片包含两部分内容：第一部分为基本信息，包括如卡片号、物相化学名、化学式、样品来源、测试条件、物相的晶体学参数（晶系、空间群、单胞参数等）；第二部分为衍射数据表，列出各衍射峰的衍射角 2θ 、面间距值、相对强度、衍射指标等。此外，PDF 数据来源多样，各数据均

有质量评价。如 * — 数据高度可靠；i — 已指标化和估计强度，但可靠性不如*级；O — 可靠性较差；C — 衍射数据来自理论计算。

物相分析可通过计算机自动检索已知物相数据库获得结果。对于复杂样品，可根据匹配率并结合样品的化学组成和物理特征，确定样品的正确物相。

(3) 单胞参数精确测定

单胞参数是晶体的重要参数之一，一定的化学组成在一定的外界条件下，多数固态物质有稳定的晶体结构，其晶胞参数也是确定的。晶体的晶胞参数在成分、物理条件发生变化时发生改变。如二元固溶体合金其单胞参数在单质金属晶体的单胞参数之间发生变化。无机材料基质在少量金属元素掺杂之后其结构不变，但单胞参数发生微小变化。这种结构上的微小变化与晶体的物理性质如光学性质、力学性质等和化学性质的变化有着本质联系，可以用于晶态物质的键能、密度、热膨胀、固溶体成分、催化剂、宏观应力等的研究。必须指出的是，单胞参数的这些变化及其微小，一般仅为 10^{-4} Å 数量级。要准确获得如此微小的变化，必须精确测量粉末衍射花样。了解 X 射线粉末衍射法的误差来源，并尽量减小实验误差，利用高角度线、外延法计算精确的晶胞参数。

衍射仪法测定晶胞参数的依据是衍射线的位置，及衍射角 2θ 。在衍射线已经指标化的情况下，Bragg 非常结合面间距公式，计算得出晶胞参数。由于低级晶系晶体的衍射花样很复杂，高角度衍射线的衍射指标不易标定，一般宜进行高、中级晶系晶体的单胞参数测定。下面列出几种晶系的面间距公式：

$$\text{立方晶系: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

$$\text{四方晶系: } \frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^c}$$

$$\text{立方和三方晶系: } \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \times \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^c}$$

指标化就是标出各条衍射线的指标 hkl 。下面以立方晶系为例说明 X 射线衍射线指标化。公式 (10-13) 还可以表达成：

$$\sin^2\theta_{hkl} = \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (10-14)$$

可见，对同一实验而言，立方晶系样品的 $\sin^2\theta_{hkl}$ 与 $h^2 + k^2 + l^2$ 成正比关系。根据晶体衍射的消光规律，简单格子 P 的衍射指标 hkl 可以是任意整数，其 $h^2 +$

$k^2 + l^2$ 加和值为 1、2、3、4、5、6、8、9、10、11、12、13、... 等任意三个整数的平方和，其中缺 7，15，23 等，其衍射指标分别为 100、110、111、200、210、220、221、222、300、... 等。对体心立方格子 I，其 hkl 值须加和 $h+k+l$ 为偶数，否则消光（衍射强度为零），因此，其 $h^2 + k^2 + l^2$ 加和值为 2、4、6、8、10、12、14、16、18、20 等（不缺 7，15，23 等）。面心立方格子 F 的 hkl 值须全奇数或全偶数，否则消光，衍射峰不出现。其 $h^2 + k^2 + l^2$ 加和值为 3、4、8、11、12、16、19、20、24、... 等，衍射峰呈现二密一疏的特点。根据实验得到的 $d(2\theta) - I/I_0$ 表，通过各衍射线 $\sin^2\theta_{hkl}$ 的比值，推导其各衍射线 $h^2 + k^2 + l^2$ 的整数值，判定立方晶系样品的 Bravais 格子类型，并对各衍射线进行指标化。假设立方晶系样品其点阵参数相同，不同点阵格子的样品衍射花样和衍射指标如图（10-16）所示。

简单立方	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(221)	(300)	(301)	(311)	(222)	(302)	(321)	(400)	(322)	(410)	(331)	(402)	(421)	(332)	(422)	(500)	(430)
体心立方($h+k+l$ =偶数)																								
面心立方(h,k,l 全奇数或全偶数)																								

图 10-16 立方晶系衍射线指标化

例如，用 Cu 靶的 $K\alpha$ 射线（波长为 1.5418 Å）对金属 W 进行粉末衍射，得到 XRD 衍射花样，通过数据处理得到 $d(2\theta) - I/I_0$ 表，计算各 $\sin^2\theta_{hkl}$ 的值，得：

$$\begin{aligned} & \sin^2\theta_1: \sin^2\theta_2: \sin^2\theta_3: \sin^2\theta_4: \sin^2\theta_5: \sin^2\theta_6: \sin^2\theta_7: \dots \\ & = 0.1185: 0.2371: 0.3555: 0.4740: 0.5924: 0.7107: 0.8282: \dots \\ & = 1: 2.0008: 3: 4: 4.4928: 5.9975: 6.9890: \dots \end{aligned}$$

即： $h^2 + k^2 + l^2$ 的比值应为 1: 2: 3: 4: 5: 6: 7: ...; 不缺 7!

说明金属 W 为体心立方点阵，其各衍射线的 $h^2 + k^2 + l^2$ 值为 2、4、6、8、10、12、14、...; 各衍射线的指标为：110、200、211、220、310、222、321、...。

3. 仪器与试剂

仪器：Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪。仪器外观如 10-17 所示。

试剂：Si、CaF₂、MgO、ZnO、TiO₂、CeO₂、 α -Al₂O₃ 等。



图 10-17 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪

4. 实验步骤

(1) 试样的制备

采用有底或无底样品板，将微晶粒度约为 40 μm 的（定量分析要求颗粒度 $\sim 10 \mu\text{m}$ ），粉末填入样品板试样填充区，试样应均匀填放在试样板凹槽内并压实，制备好的平板样应平整、表面与样品板上表面齐平。如果试样量太少不够填满试样填充区时，可先在玻璃试样架凹槽里先滴一层用醋酸戊酯稀释的火棉胶溶液，然后将试样粉末撒在上面，待干燥后，进行测试。多晶样品如果是固体同样要使样品的上表面成平面，使其表面与样品板的上表面齐平，避免系统偏心误差。制备好的样品示例如图 10-18c 所示。

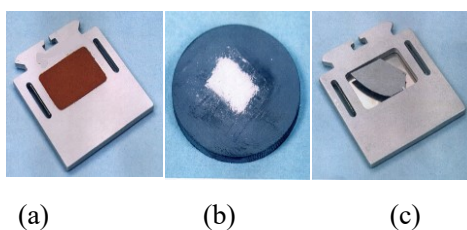


图 10-18 样品制备示例

(2) 放置样品

a. 按仪器门上的“**Door Lock**”按钮（图 10-17 所示仪器门上的**黄色按钮**），待提示音由“长音”转为“短音”后向左、右**平拉开**仪器门。b. 样品板以无槽的长端插入样品台；有效测试区域为距样品台半圆形端面 5-15 mm 之间；被测平面应与半圆形端面的下沿(下平面)等高。c. 关仪器门，再按一下“**Door Lock**”按钮（门上锁，并使提示音消失）。

（3）设置实验参数

a. 打开“My Computer”，在“D:\DATA”目录下找到文件目录，如，Teaching Experiment，在该目录下再建立自己的相关数据目录。如：“D:\DATA\ Teaching Experiment\year-month-date”


b.然后双击图 10-19 中“Standard Measurement”图标，准备测试。出现如图 10-20 的标准测试对话框。然后，点击图 10-20 对话框左上角的图标（或双击“Condition”栏下有数字的栏目的空白处）。出现如图 10-21 所示测试条件选择对话框。在其中分别输入要测试的起始角度(例，Start angle=10°)、结束角度(例，Stop angle=140°)、每分钟测试速度(例，Scan speed=10 deg/min)。（Sampling W., KV, mA 以及光路中的 slit 配置均不必更改。）输入完毕，点击窗口右上角的“×”关闭窗口，完成条件设置。



图 10-19 测试控制程序标识

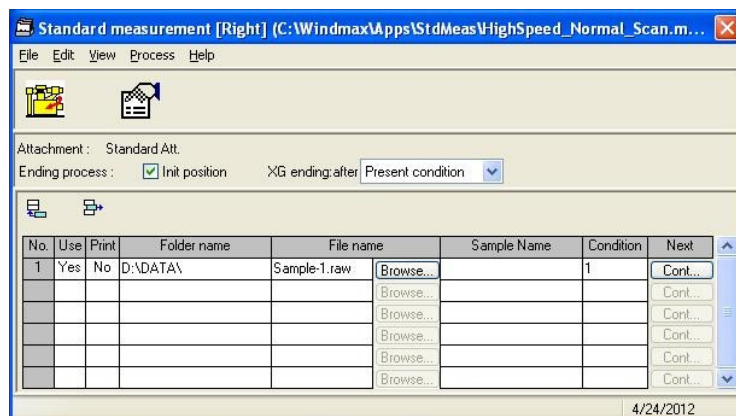


图 10-20 标准测试对话框

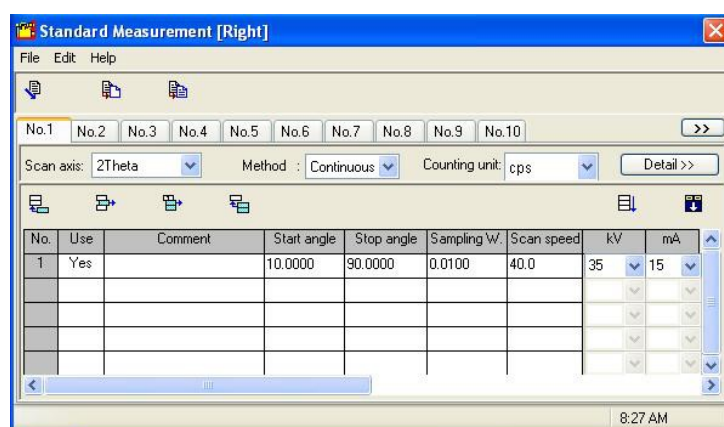


图 10-21 测试条件选择对话框

c. 根据表 10-2 确定样品的测试模式。condition 栏目数字的意义如表 10-2 所示。不同的条件编号代表不同的测试要求。如，No.1 和 No.4 用于常规的物相分析，但预设的工作电流电压不同，分别是 35kV/15mA 和 40kV/30mA，希望衍射峰强、峰背比高就选 4 号条件。其他衍射条件还有如 No.2 用掠射法对多晶膜样品进行分析；No.3 用小角度扫描对大晶胞样品进行特征峰分析。对于入射线低角度照射，特别要注意电流、电压的选择和狭缝的选择，以保护监测器。各条件的预设参数参见表 10-2。注：“2”和“3”测试前需将仪器左臂上狭缝更换为 DHL 5mm，测试完后请换回 DHL 10mm 狭缝!! 并将 Condition 改回“1”!!

d. 在图 10-20 的“File name”栏点击“Browse”按钮，设置存储目录（如，D:\DATA\Teaching Experiment\S-2022），输入样品文件名 sample name。注意：可以用作文件名的标准字符为：字母、数字、减号、下划线。文件名中切勿出现小数点，否则将因丢失扩展名而无法打开文件。


e. 全部设置完后，可点菜单 “File” --“Save”保存。

表 10-2 Rigaku Ultima IV 预设测试模式及其条件配置

Condition	测试模式	样品及扫描模式 说明	扫描范围 2 θ	Sampling W 步长
No.1	Normal scan	θ - θ 扫描,对应衍射信号强的样品	4 - 159°	0.02
No.2	Grazing scan	掠射 2 θ 扫描, 左臂 Ω 起始角固定 $\geq 0.5^\circ$	4 - 159°	0.02
No.3	Small angle scan	低角度扫描模式,对应大单胞样品	0.5 - 10°	0.02
No.4	Normal scan	θ - θ 扫描, 对应衍射信号较弱的样品	4 - 159°	0.02
No.5	Normal scan	对应单晶衬底分段避峰测试	4 - 159°	0.02

Condition	电压 (kV)	电流 (mA)	DHL Slit (限高狭缝)	DS Slit (发散狭缝)	Sct Slit (防散射狭缝)	Rec Slit (接收狭缝)
No.1	35	15	10 mm	1/2 deg	Open	Open
No.2	40	30	5 mm	0.05 mm	Open	Open
No.3	35	15	5 mm	0.05 mm	Open	Open
No.4	40	30	10 mm	1/2 deg	Open	Open
No.5	40	30	10 mm	1/2 deg	Open	Open

(4) 测试样品

a. 点击图 10-20 “Standard Measurement” 窗口左上角的  (Execute Measurement)黄色图标开始测试。(初次开机时，测试前的初始化约需 1 分钟；注意屏幕右上角出现的信息小窗口中的提示，初始化时的 3 个提示均点 OK（一个“10 mm”，两个“open”）。测试窗口(黑色背景)不要最大化，以免遮挡屏幕右上角的信息小窗口。

测试结束：仪器内左臂上红灯熄灭，两臂下降回到起始位置，信息小窗口中显示 “Standby Now!” 时，即可按钮开门换样。（“Standby Now!” 结束后，信息小窗口会消失）

b. 更换样品，进行同一条件下其他样品测试。在 “Standard Measurement” 窗口中的 “File name” 栏输入新的文件名，继续 “1” 的操作进行下一个测试。

c. 按仪器室提供的数据上传、下载办法对实验数据进行网络传输。仪器室计

算机不得插入个人移动盘进行任何操作！

(5) 仪器的电压、电流的升降操作

a. 每日第一位操作者请做如下操作按仪器左侧的“LAMP”按钮打开仪器内照明灯；打开计算机的显示器。在“XG Operation”窗口中，按如下顺序直接输入数字并点左侧“Set”图标升高仪器的电压、电流：先升电压：20KV → 35KV；后升电流：2mA → 15mA。

b. 每日最后一位操作者请做如下操作（待机操作）：1) 降仪器的电流、电压：在“XG Operation”窗口中，点“Min.value”按钮，再点“Set”按钮。2) 关闭计算机的显示器；3) 按仪器左侧的“LAMP”按钮关闭仪器内照明灯。

5. 结果处理

(1) 将样品数据*.raw 格式转化成*.mdi 格式；

(2) 双击打开 X'pert HighScore 软件；

(3) 点击 File - Open 读入 *.mdi，右键点击空白处出现如图 10-22 的数据处理快捷框；对数据进行如：背景扣除、 $K\alpha_2$ 扣除、平滑等处理；

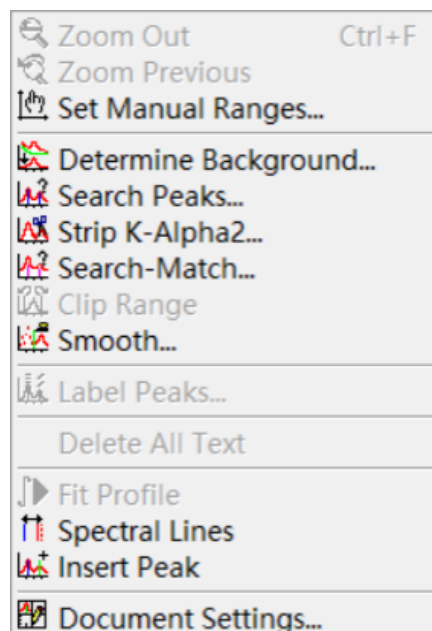


图 10-22 数据处理快捷键

(4) 点击 Search Peaks 寻峰；

(5) 点击 Search-Match，应用计算机自动检索对样品物相定性分析，以匹配图形的方式输出分析结果。如果可能的物相结果较多，需参考匹配率值 Score 及样

品的物理、化学特征综合分析，最终确定样品物相的 PDF 卡片，记录卡片号；

(6) 点击 Reports—Create Word Report—Default 输出 $d-I/I_0$ 峰表和定性分析结果文件；

(7) 根据样品的峰表 $d-I/I_0$ 数据，对立方晶系样品进行衍射线指标化，并在图中对各衍射峰标注衍射指标(hkl)；

(8) 对已指标化的样品，选取 4 条以上较高角度的衍射线数据，通过高角度法或外延函数法进行样品晶胞参数的精确计算。

6. 注意事项

参阅第十五章仪器使用部分所述的各有关注意事项。

7. 思考题

(1) 说明粉末 X-射线衍射法与其它分析方法的区别？

(2) 如何根据试样的衍射图来鉴定物相？其依据是什么？

(3) 粉末 X-射线衍射为什么用铜靶而不是钼靶？

(4) 用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪做 XRD 实验，衍射花样出现不能与 PDF 卡片匹配的弱小峰。分析可能的原因。

参考文献

- [1] 林梦海,谢兆雄.结构化学[M].北京:科学出版社,2014.
- [2] 江超华 多晶 X 射线衍射技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2014.
- [3] 潘超,王英华,陈超. X 射线衍射技术[M].北京:化学工业出版社,2016.
- [4] 黄继武,李周.多晶材料 X 射线衍射—实验原理、方法与应用（第二版）[M].北京:冶金工业出版社,2021.
- [5] 裴光文. 单晶,多晶和非晶物质的 X 射线衍射[M].济南:山东大学出版社,1989.