



材料分析测试方法A

第四章：多晶体分析方法

主讲人：陈祖煌

Email: zuhuang@hit.edu.cn

参考书目：材料分析方法（周玉编著）

材料分析测试技术（周玉、武高辉编著）

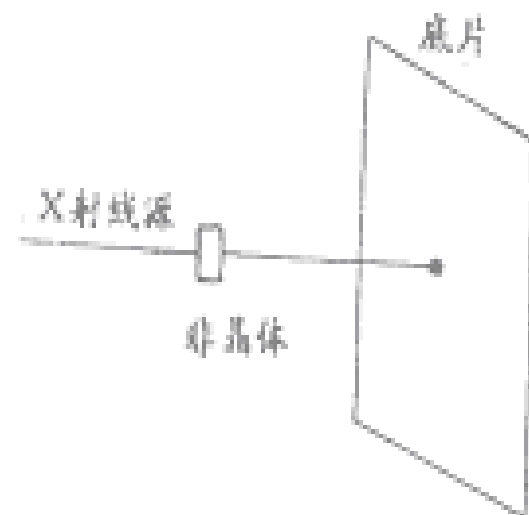
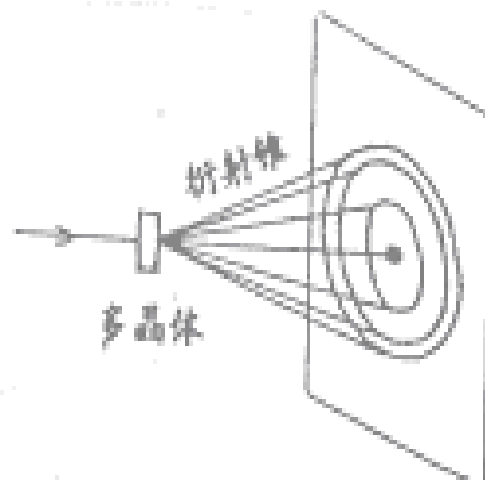
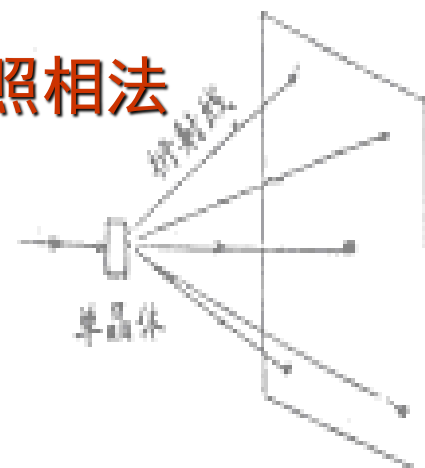
引言

X射线衍射方法包括:

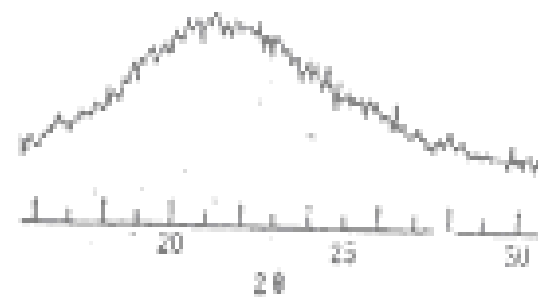
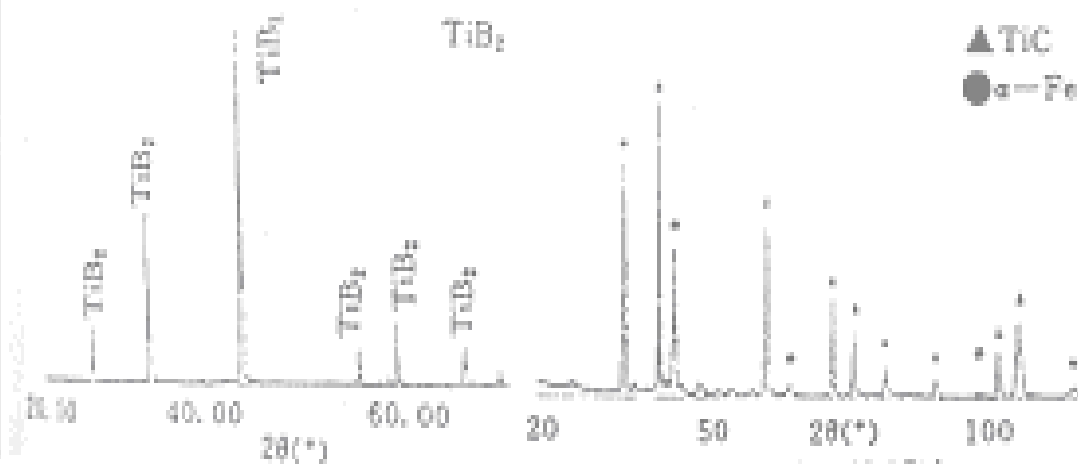
-
-
- 多晶体衍射方法 (粉末法)
 - 照相法
 - 德拜法 (德拜-谢乐法)
 - 聚焦法
 - 针孔法 (背射平板照相法)
 - 衍射仪法
-
- 单晶体衍射方法
 - 劳埃 (Laue) 法
 - 周转晶体法
 - 四圆衍射仪 (近年来在综合衍射仪法与周转晶体法基础上发展起来的单晶体衍射方法, 已成为单晶体结构分析最有效的方法。)
-

晶体衍射和非晶体散射效应

照相法



衍射仪法



石英玻璃(SiO_2)的衍射图

4-1, 多晶体分析方法

本章主要内容

- ▶ 第一节 德拜-谢乐法
- ▶ 第二节 其他照相法简介
- ▶ 第三节 X射线衍射仪

第一节 德拜-谢乐法

一、德拜花样的爱瓦尔德图解

多晶体中晶粒取向混乱分布，倒易矢量长度不等的倒易阵点(面间距不等的晶面) 将分别落在以倒易原点 O^* 为球心、倒易矢量长度为半径的一系列同心球面上，称这些球为倒易球

球，见图4-1

凡与反射球相截的倒易点对应的晶面均能产生反射，反射球与每个倒易球面的交线是一个圆，衍射线构成若干个以 O' 为顶点、以入射线为轴线的圆锥面，德拜花样为一系列同心衍射环或一系列衍射弧段

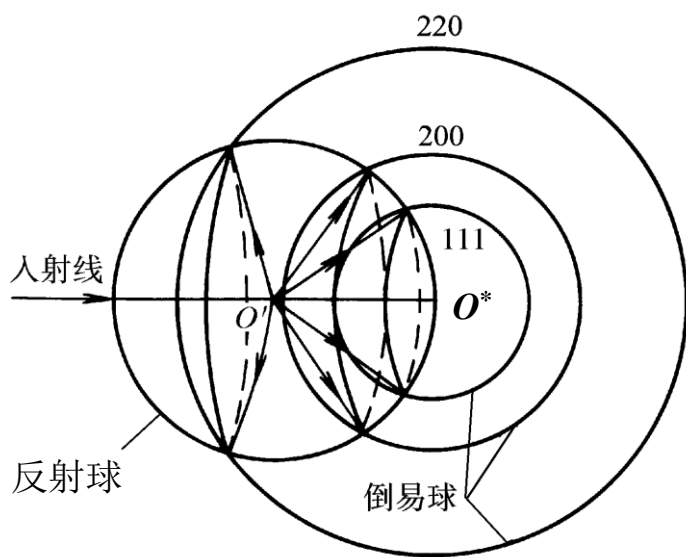
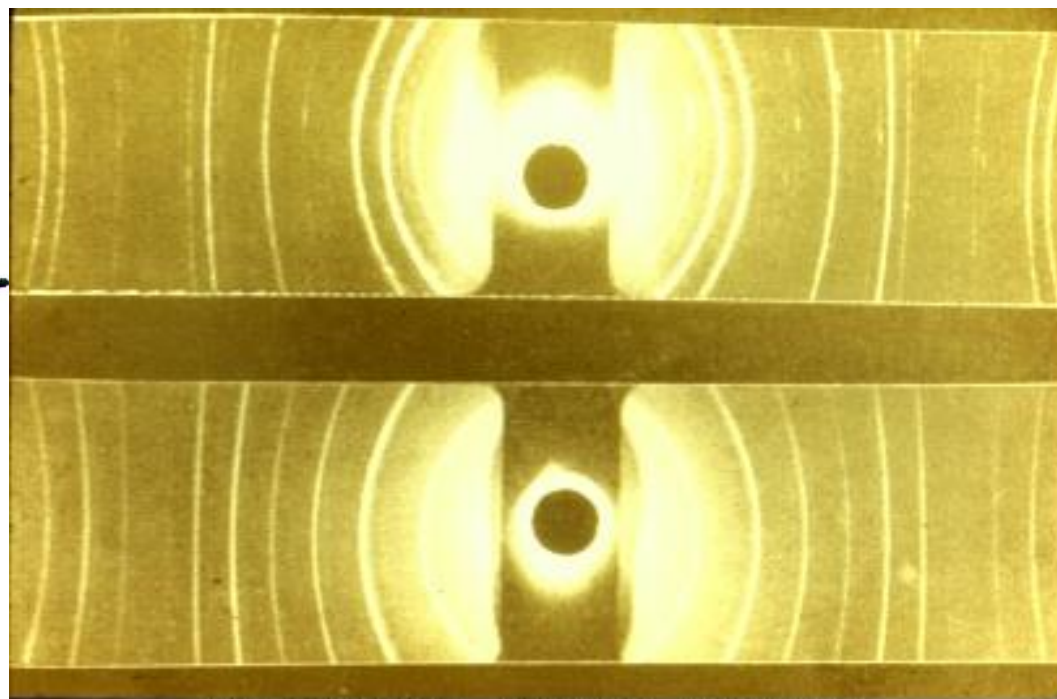
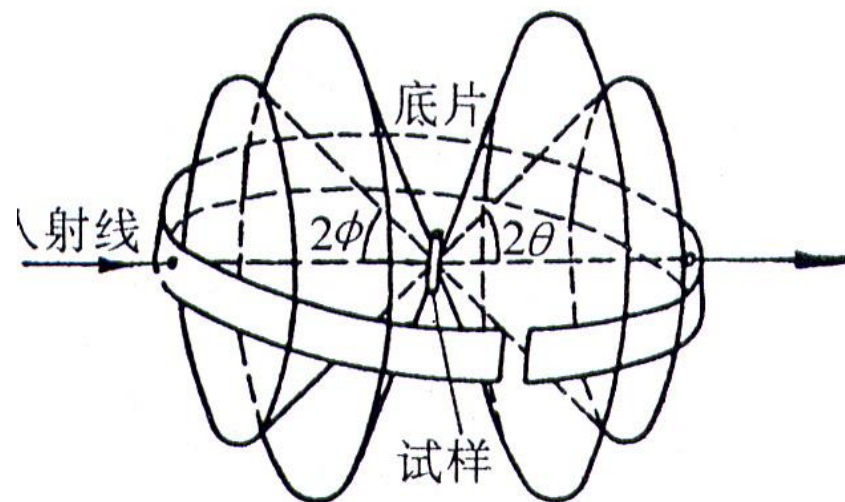


图4-1 粉末法的厄瓦尔德图解

德拜法的原理

在底片上所留的衍射花样：一对对的弧对。

根据弧对的位置 $\rightarrow \theta$ 角 $\rightarrow d \rightarrow$ 晶体结构。



德拜法所得衍射像，上半图是金，下半图是食盐

第一节 德拜-谢乐法

二、德拜相的拍照

(一) 相机、底片安装及试样

德拜相机如图4-2所示，X射线从光阑的中心进入，照射圆柱试样后再进入承光管

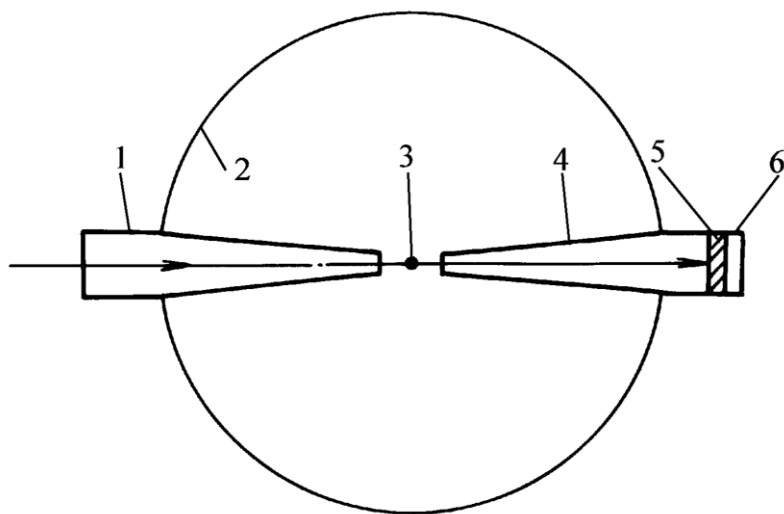


图4-2 德拜相机示意图

相机为圆筒形暗盒，直径一般为57.3mm或114.6mm；试样长约10mm、直径为0.2~1.0mm，在曝光过程中，试样以相机轴为轴转动，以增加参与衍射晶粒数

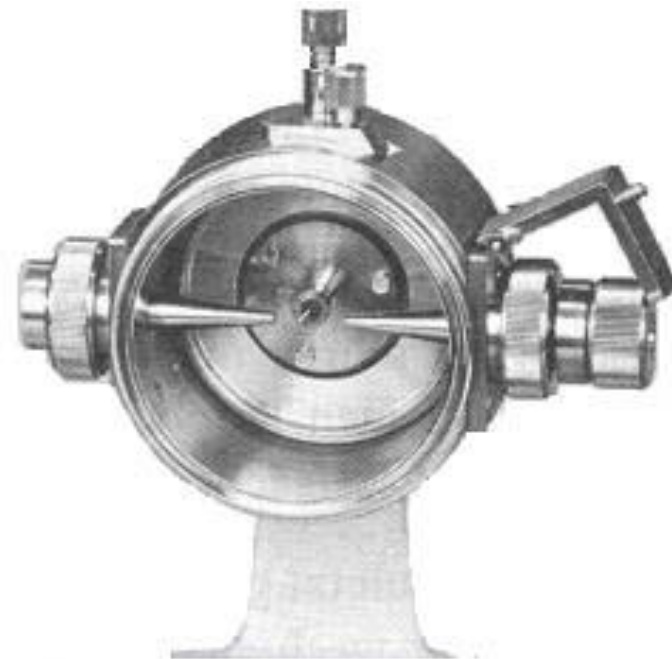
1. 光阑 2. 外壳 3. 试样 4. 承光管
5. 荧光屏 6. 铅玻璃

第一节 德拜-谢乐法

二、德拜相的拍照

相机圆筒常常设计为内圆周长为180mm和360mm，对应的圆直径为 $\phi 57.3\text{mm}$ 和 $\phi 114.6\text{mm}$ 。

这样的设计目的是使底片在长度方向上每毫米对应圆心角 2° 和 1° ，为将底片上测量的弧形线对距离 $2L$ 折算成 2θ 角提供方便。



德拜相机

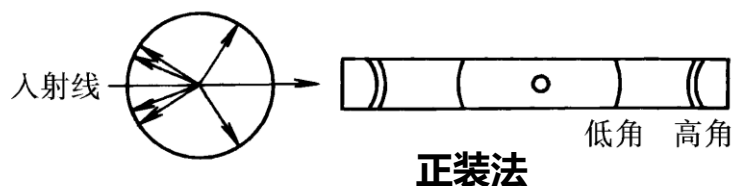
第一节 德拜-谢乐法

二、德拜相的摄照

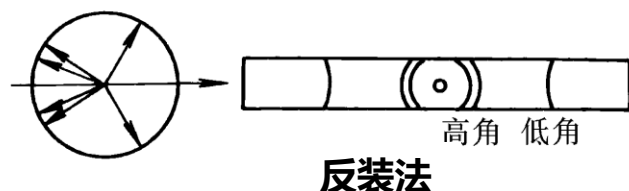
(一) 相机、底片安装及试样

底片围装在相机壳内腔，安装方法有3种，见图4-3

1) **正装法** X 射线从底片接口射入，从中心孔射出，几何关系及计算简单，**用于一般物相分析**



2) **反装法** X 射线从底片中心孔射入，从接口射出，谱线记录较全，底片收缩误差小，**适用于点阵参数测定**



3) **偏装法** X 射线从底片的两个孔射入、射出，可直接计算相机周长，能消除底片收缩等误差，**是较常用的方法**

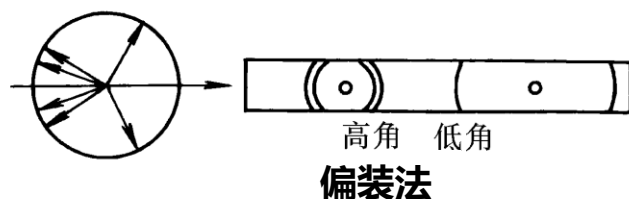
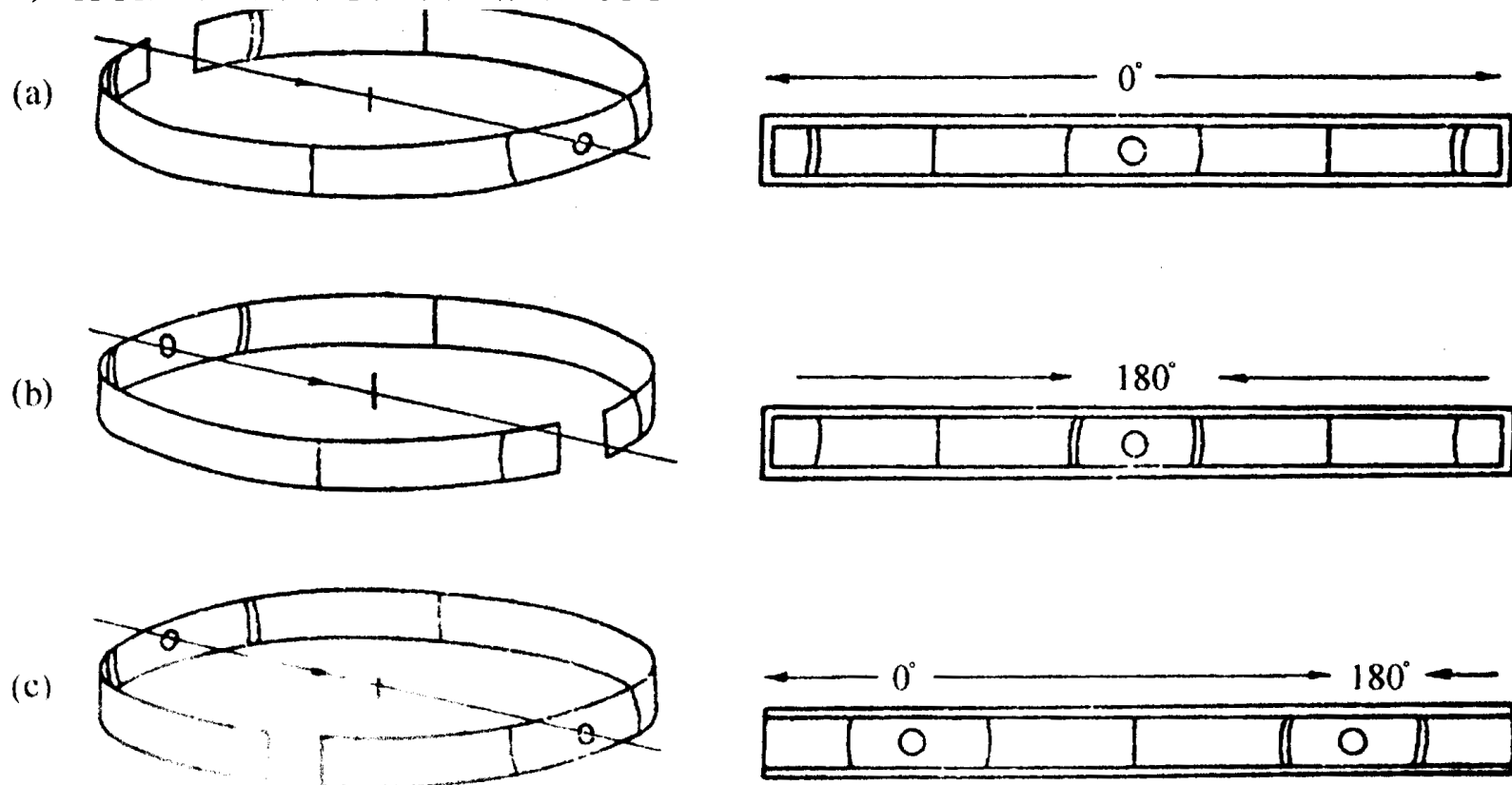


图4-3 底片安装法

第一节 德拜-谢乐法

二、德拜相的摄照

(一) 相机、底片安装及试样



底片安装法

(a) 正装法; (b) 反装法; (c) 不对称装法

第一节 德拜-谢乐法

二、德拜相的摄照

试样制备

要求: 首先, 试样必须具有代表性; 其次试样粉末尺寸大小要适中, **粒度约在微米数量级** (过粗, 参加衍射的晶粒数减少, 衍射线条不连续; 过细, 则衍射线条变宽, 不利于分析); 第三是试样粉末不能存在应力粉末

德拜法中的试样尺寸为直径在 $0.2 \sim 1\text{mm}$, 长为 $10 \sim 15\text{mm}$ 的**圆柱样品**, 制备方法有: (1) 用细玻璃丝涂上胶水后, 捻动玻璃丝粘结粉末。(2) 采用石英毛细管、玻璃毛细管来制备试样。将粉末填入石英毛细管或玻璃毛细管中即制成试样。

(3) 用胶水将粉末调成糊状注入毛细管中, 从一端挤出 $2\sim 3\text{mm}$ 长作为试样。

第一节 德拜-谢乐法

二、德拜相的摄照

(二) 摄照规程的选择

- 1) X 射线管阳极靶材 一般原则为 $Z_{\text{靶}} \leq Z_{\text{样}}$ ；若不能满足时，选择极限为 $Z_{\text{靶}} = Z_{\text{样}} + 1$ ； Z 极小的样品，选用Cu或Mo靶
- 2) 滤片 $Z_{\text{靶}} < 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 1$ ； $Z_{\text{靶}} > 40$ 时， $Z_{\text{滤}} = Z_{\text{靶}} - 2$
- 3) 管电压 管电压为阳极靶 K 系谱临界激发电压的3~5倍
- 4) 管电流 管电流不能超过许用的最大管电流
- 5) 曝光时间 通常通过试验确定，因为曝光时间与试样、相机及上述摄照规程的选择等诸多因素有关。如用Cu靶、小直径相机拍摄Cu试样，曝光时间为30min，若用Co靶拍摄Fe样品，则需2h

第一节 德拜-谢乐法

二、德拜相的摄照

(二) 摄照规程的选择

表4-1为拍摄粉末相的常用数据

表4-1 拍摄粉末相的常用数据

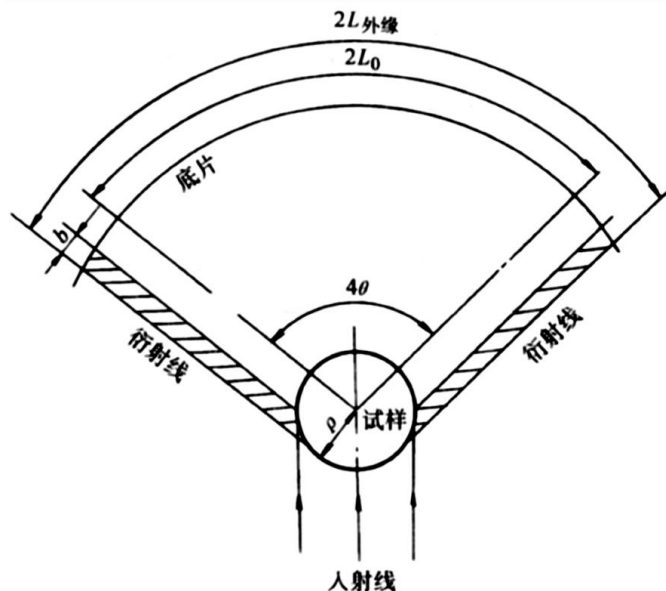
阳极靶	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
U_K , kV	5.98	7.10	7.71	8.29	8.86	20.0
U , kV	20~25	25~30	30	30~35	35~40	50~55
滤片	V	Mn	Fe	Co	Ni	Zr
$\lambda_{K\alpha1}$, nm	0.228970	0.193604	0.178897	0.165791	0.154056	0.070930
$\lambda_{K\alpha2}$, nm	0.229361	0.193998	0.179285	0.166175	0.154440	0.071359
$\lambda_{K\alpha}$, nm	0.229100	0.193736	0.179026	0.165919	0.154184	0.071073
$\lambda_{K\beta}$, nm	0.208487	0.175661	0.162079	0.150014	0.139222	0.063229
λ_K , nm	0.207020	0.174346	0.160815	0.148807	0.138059	0.061978

第一节 德拜-谢乐法

三、德拜相的误差及修正

(一) 试样吸收误差

试样对X射线的吸收将使衍射线偏离理论位置。X射线照射到半径为 ρ 的试样，产生顶角为 4θ 的衍射圆锥，底片上衍射弧对的平均理论间距为 $2L_0$ 。但由于试样吸收，使衍射线弧对间距增大，且衍射线有一定宽度 b ，见图4-4



弧对外缘距离为 $2L_{\text{外缘}}$ ，则有

$$2L_0 = 2L_{\text{外缘}} - 2\rho \quad (4-1)$$

上式可用于修正试样吸收引起的衍射线的位置误差

图4-4 试样吸收误差

第一节 德拜-谢乐法

三、德拜相的误差及修正

(二) 底片伸缩误差

由图4-5，利用弧对间距 $2L$ 可求出掠射角 $\theta = (2L/2\pi R)90^\circ$ ，但因相机精度、底片安装及底片伸缩等原因，而使 θ 角的计算出现误差

底片有效周长 C_0 的测量如图4-6所示，可得

$$C_0 = A + B \quad (4-2)$$

用 $2L_0$ 与 C_0 可得较准确 θ 值

$$\theta = \frac{90^\circ}{C_0} \cdot 2L_0 = K \cdot 2L_0 \quad (4-3)$$

式中， K 值对于某一底片是恒定的

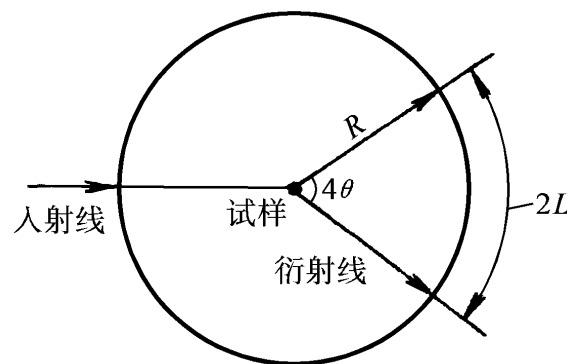


图4-5 德拜相机几何关系

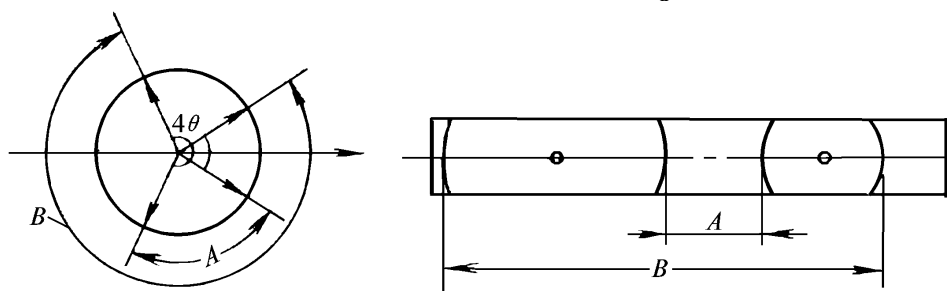


图4-6 有效周长的测量

第一节 德拜-谢乐法

四、立方系物质德拜相的计算

在测量计算之前，要判定底片安装方法，并区分高角区和低角区，计算步骤如下(参见图4-7)

1) 弧对标号 如图4-7所示，从低角区起按 θ 递增顺序标1-1'、2-2'、3-3'等

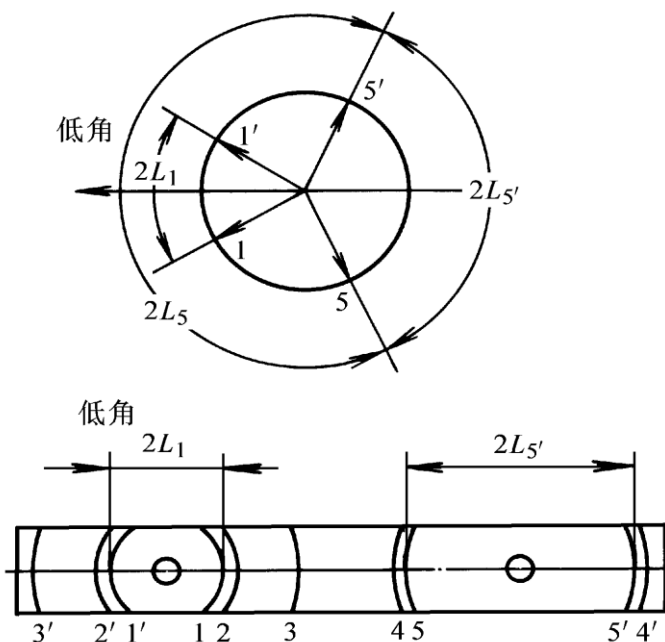


图4-7 德拜相的测量

2) 测量 C_0 在高低角区分别选一个弧对，测量 A 和 B ，用式(4-2)计算 C_0 (精确到0.1mm)

3) 测量并计算弧对间距 L_0 测量各弧对间距 $2L_1$ 、 $2L_2$ 、 $2L_3$ 等。低角区可直接测量，高角区弧对，如5-5'可改测 $2L_5'$ ， $2L_5 = C_0 - 2L_5'$ ，用式(4-1)进行修正计算 $2L_0$

第一节 德拜-谢乐法

四、立方系物质德拜相的计算

- 4) 计算 θ 用式(4-3)计算 $2L_0$ 系列对应的 θ 值系列
- 5) 计算 d 用布拉格方程计算 θ 值系列对应的 d 系列。若高角区 K_α 双线能分开, λ 取相应的数值; 否则取双线的权重平均值
- 6) 估计各衍射线的相对强度 I/I_1 I_1 是指最强线的强度, I 为任一线强度。目测将最强线强度定为100(即100%), 其余可定为90、80、50等
- 7) 查卡片 根据 d 系列和 I 系列, 对照物质标准卡片。如果这两个系列均与卡片符合很好, 则可确定物相。其中 d 系列是物相鉴定的主要依据
- 8) 标注衍射线条指数 根据卡片中 d 系列对应的晶面族指数 hkl 标注在相应的衍射线上
- 9) 计算 a 由立方系晶面间距公式有, $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$



衍射花样的指数化

衍射花样指数化就是确定每对衍射圆环所对应的干涉指数。不同晶系的指数化不是相同的，现以立方晶系为例介绍指数化的方法。

$$\text{将 } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{代入 } 2d \sin \theta = \lambda$$

$$\text{得 } \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$\text{令 } N = h^2 + k^2 + l^2$$

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \sin^2 \theta_3 : \cdots = N_1 : N_2 : N_3 : \cdots$$

把全部的干涉指数 hkl 按 $h^2+k^2+l^2$ 由小到大的顺序排列，并考虑系统消光就得到下列结果：

把立方晶系全部的干涉指数 hkl 按 $h^2+k^2+l^2$ 由小到大的顺序排列，并考虑系统消光就得到下列结果：

表 4-1 衍射线的干涉指数

衍射线 序号	简单立方			体心立方			面心立方			金刚石立方		
	hkl	N	N_i/N_1	hkl	N	N_i/N_1	hkl	N	N_i/N_1	hkl	N	N_i/N_1
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1	111	3	1
2	110	2	2	200	4	2	200	4	1.33	220	8	2.66
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66	311	11	3.67
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67	400	16	5.33
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4	331	19	6.33
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33	422	24	8
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33	333,511	27	9
8	300,221	9	9	400	16	8	420	20	6.67	440	32	10.67
9	310	10	10	411,330	18	9	422	24	8	531	35	11.67
10	311	11	11	420	20	10	333,511	27	9	620	40	13.33

单独从表中前6条衍射线是不能区分简单立方和体心立方的花样，因此需要更多的衍射线以及它们的相对强度来比较。

德拜法相对强度为：

$$I_{\text{相对}} = P |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M}$$

所以，可令

$$\xi = |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A(\theta) e^{-2M} \approx |F|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

则衍射线其相对强度为： $I_{\text{相对}} = P \xi$

对于相邻线条 θ 相差不大， ξ 值接近，因此 $I_{\text{相对}}$ 取决于 P 。

简单立方花样头两根线的指数为100及110，多重性因数分别为6及12，故应第二条衍射线强度较强；如CsCl为简单立方，头两根线的强度比为45:100
体心立方花样头两根线的指数为110及200，多重性因数分别为12及6，故应第一条衍射线强度较强；如 α -Fe为体心立方，头两根线的强度比为100:19

将简单立方和体心立方的 hkl 、 N 的比值、 $I_{\text{相对}}$ 列表如下：

衍射 线序 号	简单立方			体心立方			面心立方		
	HKL	N	N_i/N_1	HKL	N	N_i/N	HKL	N	N_i/N
1	100	1	1	110	2	1	111	3	1
2	110	2	2	220	4	2	200	4	1.33
3	111	3	3	211	6	3	220	8	2.66
4	200	4	4	220	8	4	311	11	3.67
5	210	5	5	310	10	5	222	12	4
6	211	6	6	222	12	6	400	16	5.33
7	220	8	8	321	14	7	331	19	6.33
8	221,300	9	9	400	16	8	420	20	6.67
9	310	10	10	411,330	18	9	422	24	8
10	311	11	11	420	20	10	333	27	9

根据强度比值不同来鉴别简单立方和体心立方。

第二节 其他照相法简介

一 对称聚焦照相法

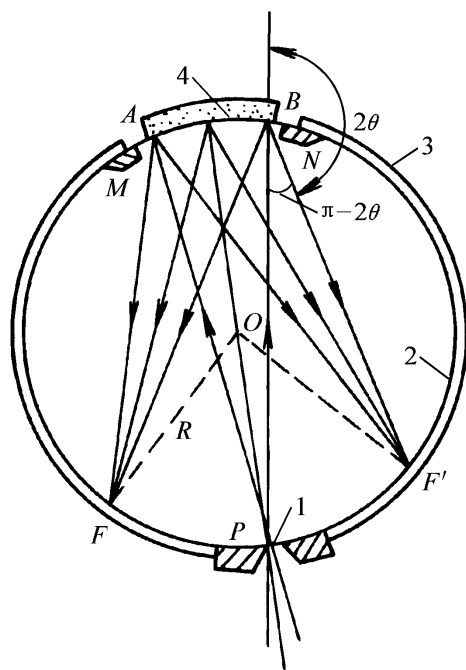
1 思路：

同类（HKL）面的衍射线分布在衍射圆锥上，单位弧长上的衍射强度较弱，底片曝光时间很长，若能将同类（HKL）面的衍射线集中于一点，则大大提高衍射强度。

第二节 其他照相法简介

一、对称聚焦照相法

如图4-8所示，该法要求光源、试样表面和聚焦点在同一聚焦圆上，此圆即为相机内腔。试样由块状多晶磨制或在硬纸板上粘涂粉末而成。发散的 X 射线照射到试样(AB 弧)，反射线必聚焦在 F 或 F' 点。



对称聚焦法有利于摄取高 θ 角反射线，曝光时间短，分辨本领较高，故常用于点阵参数精确测定

图4-8 对称聚焦照相法 1-光阑 2-照相机壁 3-底片 4-试样

第二节 其他照相法简介

二 背射平板照相法

1 思路：

德拜法摄取的是衍射圆弧中的部分弧对，但当需要分析晶粒大小、择优取向、晶体完整性等一些信息时就需要拍摄整个圆环——平板照相法采用平板相匣（底片）达到此目的。

第二节 其他照相法简介

二、背射平板照相法(针孔法)

平板照相法分为透射和背射两种，图4-9为背射平板照相法示意图，由于聚焦圆直径很大，一般采用平面试样。该法要求**试样、光阑和衍射环A与B四点共圆，且试样与圆相切**

其衍射花样由同心衍射环组成，由于衍射环太少，不适用于物相分析，用于研究晶粒大小、择优取向、晶体完整性，及点阵参数精确测定

由图4-9由以下几何关系

$$L = D \tan(\pi - 2\theta) \quad (4-4)$$

$$b = D \tan^2(\pi - 2\theta) \quad (4-5)$$

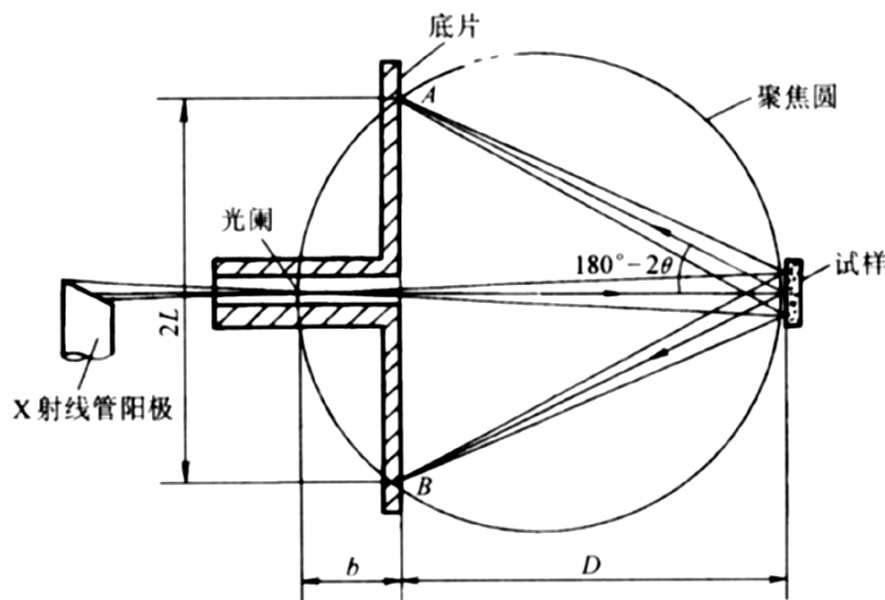


图4-9 背射平板照相法

第二节 其他照相法简介

三、晶体单色器：

目的：产生单色纯净的X射线，用于衍射分析时的光源

使单晶某个反射能力强的晶面平行于外表面，调整入射线方向而满足布拉格条件，能反射出强的单色光，弯曲单色

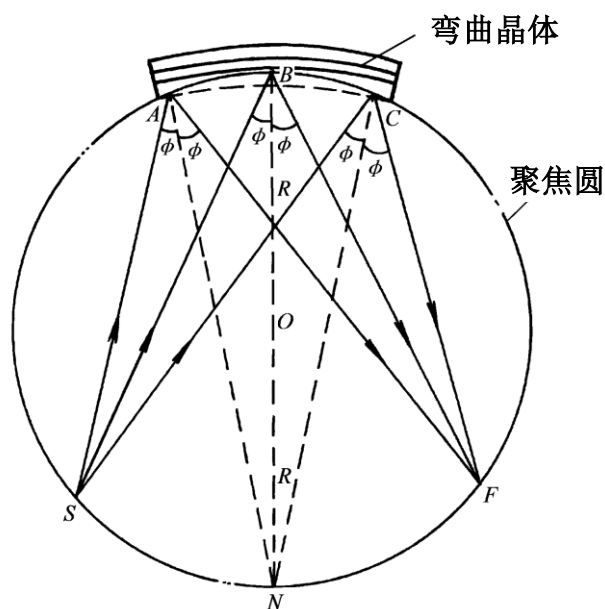


图4-10 弯曲晶体的衍射几何

晶体的反射效率较高，原理见图4-10。从光源S发射的X光，照射照射到弯曲单色晶体ABC各点，反射线将会聚与焦点F

目前 X射线衍射仪已普遍使用**石墨弯晶**单色器，其反射效率高，可获得背底极低的衍射图

第三节 X射线衍射仪

- 20世纪50年代以前，X射线衍射分析基本上是利用底片记录衍射花样，即各种照相技术
- 目前，X射线衍射仪已基本取代了照相法，广泛应用于诸多研究领域
- 衍射仪测量具有方便、快速、准确等优点，它与计算机结合，使其操作、数据测量和处理大体上实现了自动化
- X射线衍射仪主要由X射线发生器、测角仪、辐射探测器、记录单元和自动控制单元等组成，其中测角仪是仪器的核心部件

X射线衍射仪的测量原理：

利用德拜相机的光学原理。

德拜相机---利用底片记录衍射花样；

X射线衍射仪---用仪器接受衍射X-ray并加以记录——测量出所有晶面参与衍射的 2θ 角，并准确记录其对应的衍射线的强度 I ——再将其绘制成曲线，即可进行晶体结构分析。

德拜相机→衍射仪器

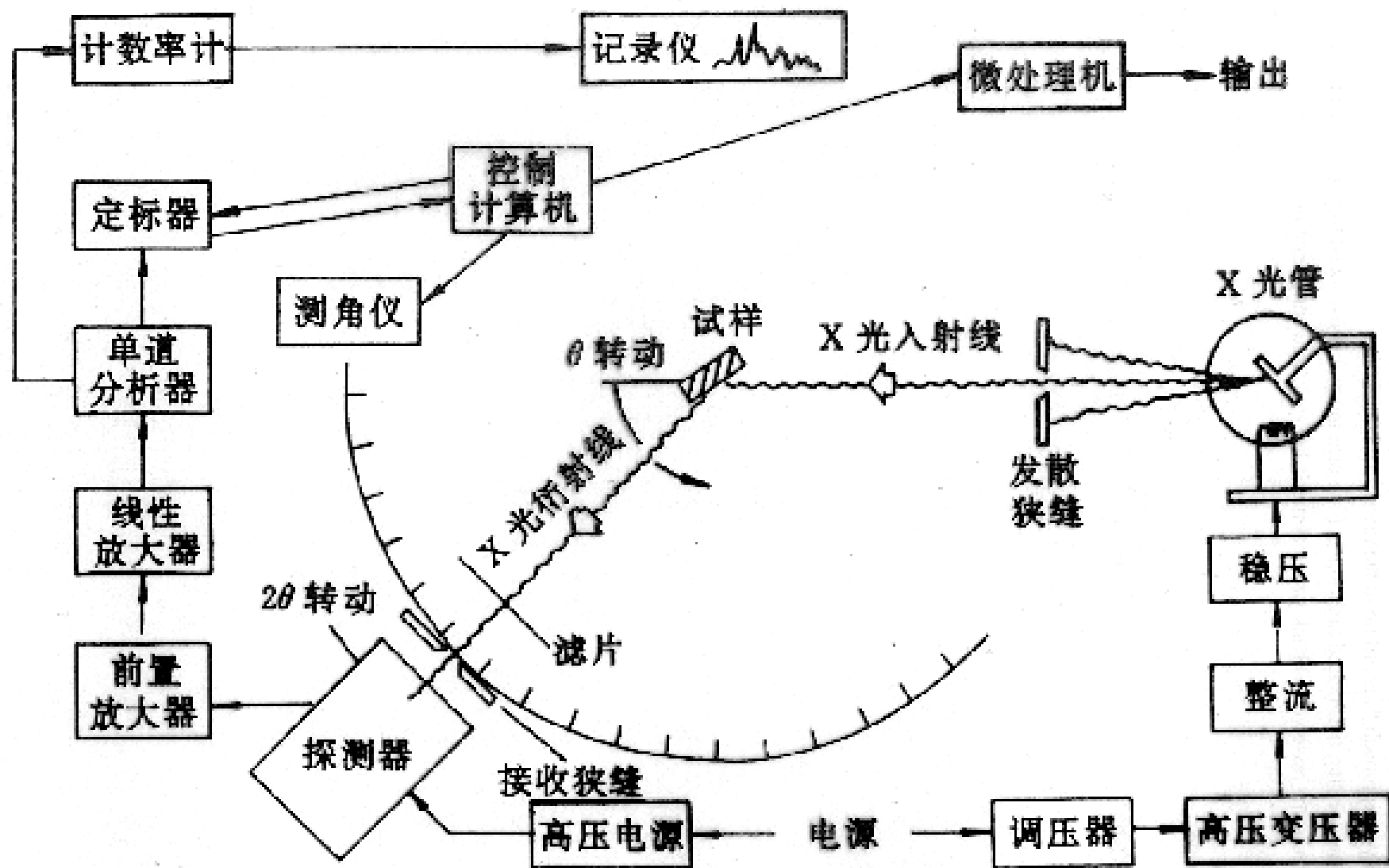
须解决几个技术问题：

- 1) X射线接收装置——计数管（探测器）；
- 2) 试样对衍射线的吸收大——使用板状试样，减小吸收；
- 3) 相同的 (hkl) 面的衍射线是全方位散射的（衍射线在空间为圆锥）——设法加以聚焦。
- 4) 计数管和试样的移动要满足布拉格条件——移动要满足 θ — 2θ 关系。

这些问题的解决关键是由几个机构来实现：

- 1) X射线测角仪——解决聚焦和测量角度的问题；
- 2) 辐射探测仪——解决记录和分析衍射线能量问题。

X射线衍射仪构成示意图



X射线衍射仪法

衍射仪记录花样与德拜法有很大区别

	接收X射线	试样	强度公式 吸收项	接受方式
衍射仪	辐射探测器	平板	$1/2\mu_1$	辐射探测器沿测角仪圆转动，逐一接收衍射
德拜法	底片感光	细丝	$A(\theta)$	同时接收衍射

- 相比之下，衍射仪法使用更方便，自动化程度高，尤其是与计算机结合，使得衍射仪在强度测量、花样标定和物相分析等方面具有更好的性能。

第三节 X射线衍射仪

一、X射线测角仪（是衍射仪的最核心部件，相当于照相机中的相机）

（一）概述

图4-12是测角仪示意图，平板试样 D 安装在可绕轴 O 旋转的试样台 H 上， S 处发射的一束发散X射线照射到试样上时，满足布拉格条件的晶面，其反射线形成一收敛光束，计数管 C 连同狭缝 F 随支架 E 绕 O 旋转，在适当位置接收反射线。测角仪保持试样-计数管联动，即样品转过 θ ，计数管恒转过 2θ

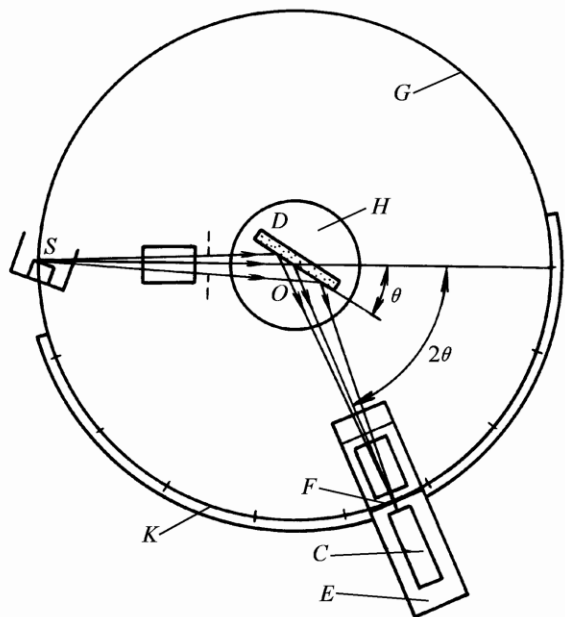


图4-12 测角仪构造示意图

G-测角仪圆 S-X射线源 D-试样 H-试样台
F-接受狭缝 C-计数管 E-支架 K-刻度尺

第三节 X射线衍射仪

一、X射线测角仪

(一) 概述

当试样和计数管连续转动时，衍射仪将自动绘出衍射强度随 2θ 的变化曲线(称衍射图)，见图4-13

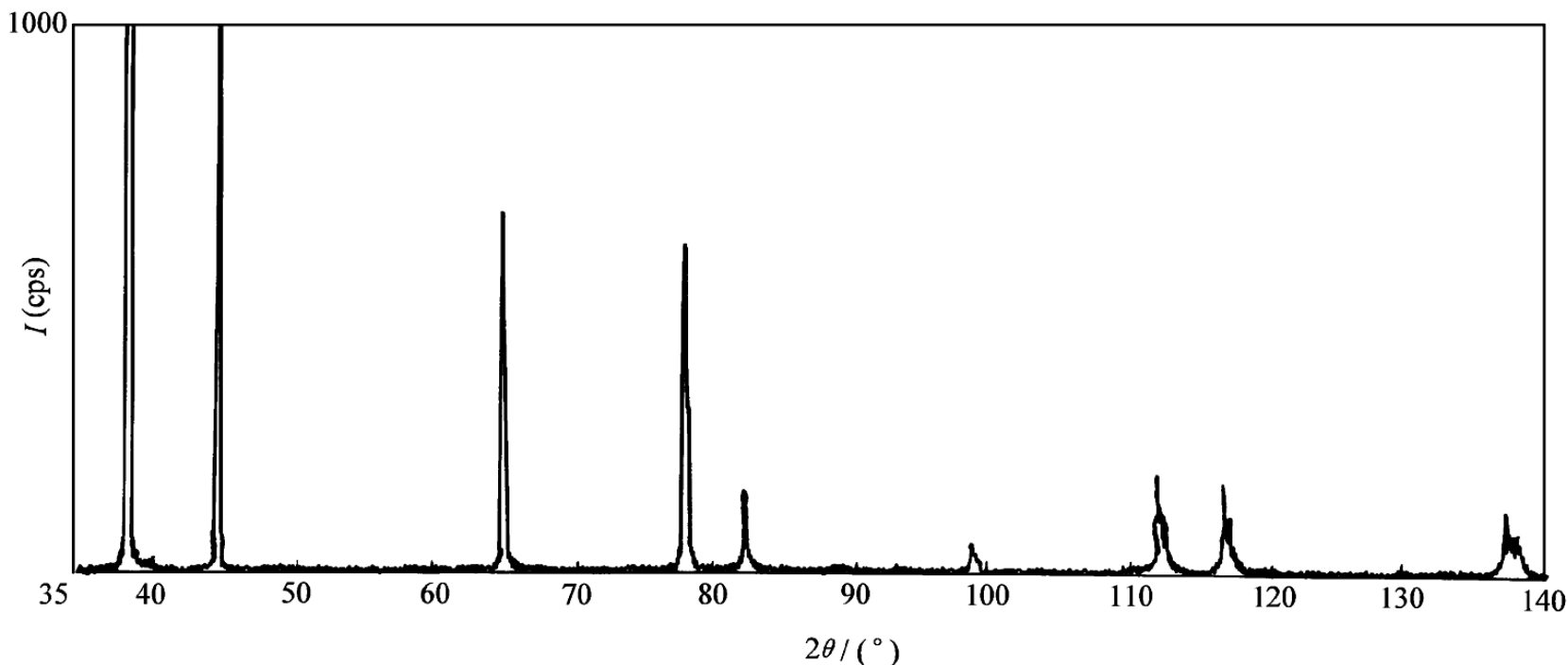


图4-13 铝粉的衍射图($\text{CuK}\alpha$ 照射)

第三节 X射线衍射仪

一、X射线测角仪

(二) 试样

粉末试样压在样品框内，其粒度约为微米至几十微米，过粗时衍射强度不稳定，过细时使衍射线宽化。也可采用块状样品，照射面需磨平浸蚀

(三) 光学布置

如图4-13， S 为线焦点； K 为发散狭缝， L 为防散射狭缝， F 为接收狭缝，作用是限制射线的水平发散度。 S_1 、 S_2 为为梭拉狭缝，用以限制射线在竖直方向的分散度

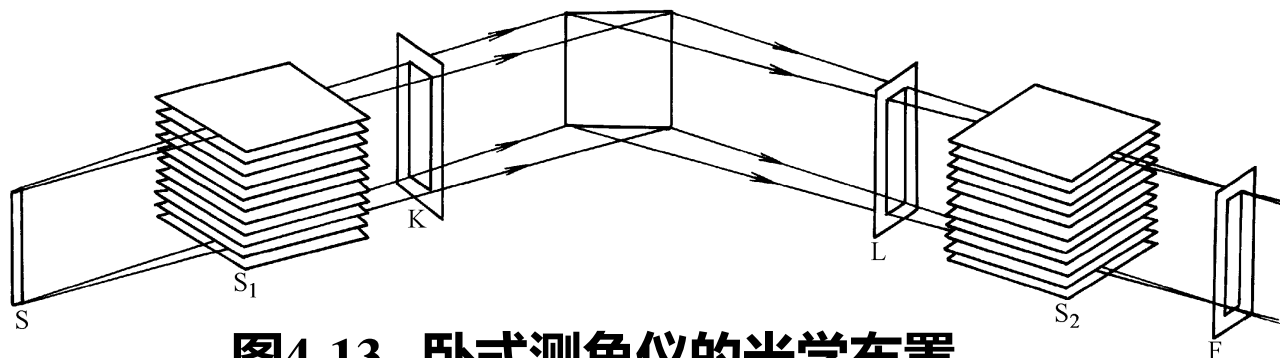
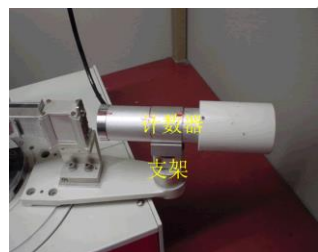
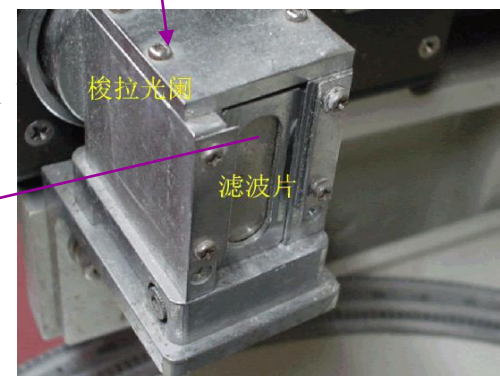
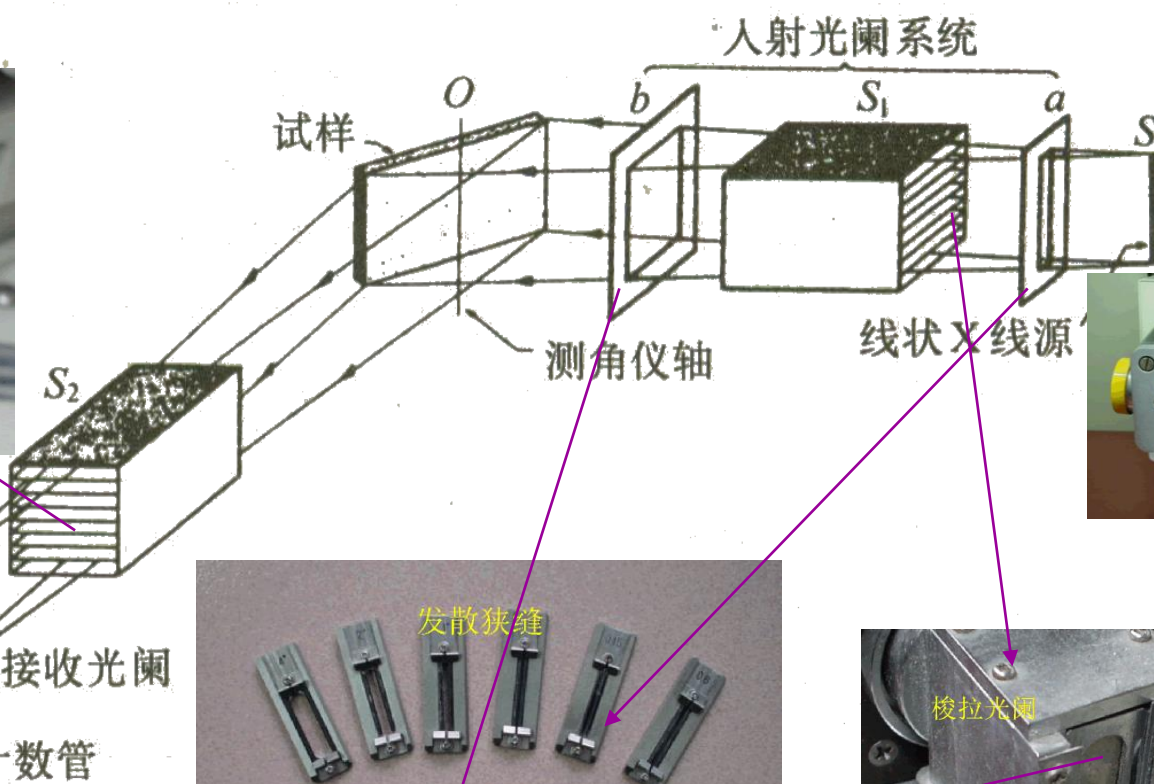
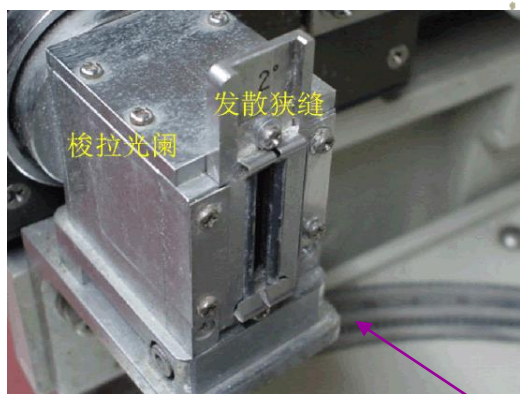


图4-13 卧式测角仪的光学布置



线焦点S——可使较多的入射线能量照射到试样上；

狭缝光阑a——限制入射X射线的水平发散度；

梭拉光阑 S_1 ——限制了入射X射线的垂直发散度；

狭缝光阑b——控制入射线在试样上的照射面积；

试样——与线焦点S平行；

梭拉光阑 S_2 ——限制了衍射线的垂直发散度；

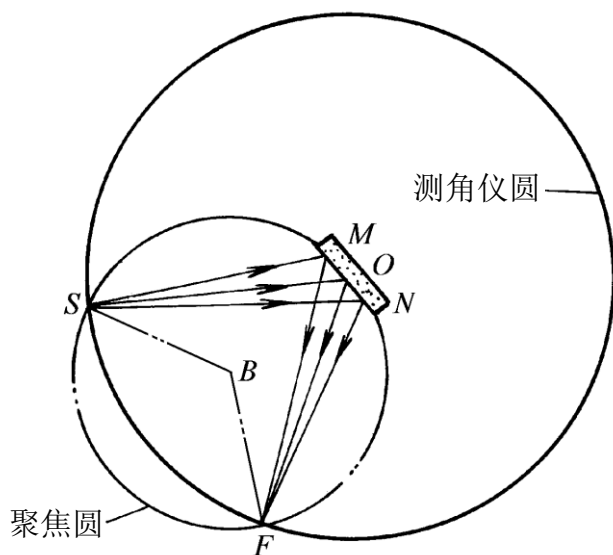
接受狭缝F——限制了衍射线的水平发散度，
控制衍射线进入计数器的辐射能量。

第三节 X射线衍射仪

一、X射线测角仪

(四) 衍射几何

发散的入射线和平板试样的相对位置，使衍射线刚好在测角仪圆周上收敛。如图4-15所示，为使聚焦良好的X射线进入计数管，要求X射线管焦斑 S 、试样被照射表面 MON 、衍射线会聚点 F ，必须位于同一聚焦圆上



聚焦圆直径随 θ 改变而变化， θ 较小时其直径较大

工作时试样和探测器保持 θ - 2θ 联动，在X射线照射的大量晶粒中，只有平行于试样表面的晶面(hkl)才可能发生衍射

图4-15 测角仪的聚焦几何

第三节 X射线衍射仪

衍射几何的关键问题：

1) 满足**Bragg**方程反射条件

在任何方位上总有一些
(hkl)晶面满足布拉格条件，
所以衍射线是四面八方的。

2) 满足衍射线的聚焦条件

为达到聚焦的目的，使X
射线的焦点 **S**，样品表面**O**，
计数器接收光阑**F**位于聚焦
圆上。

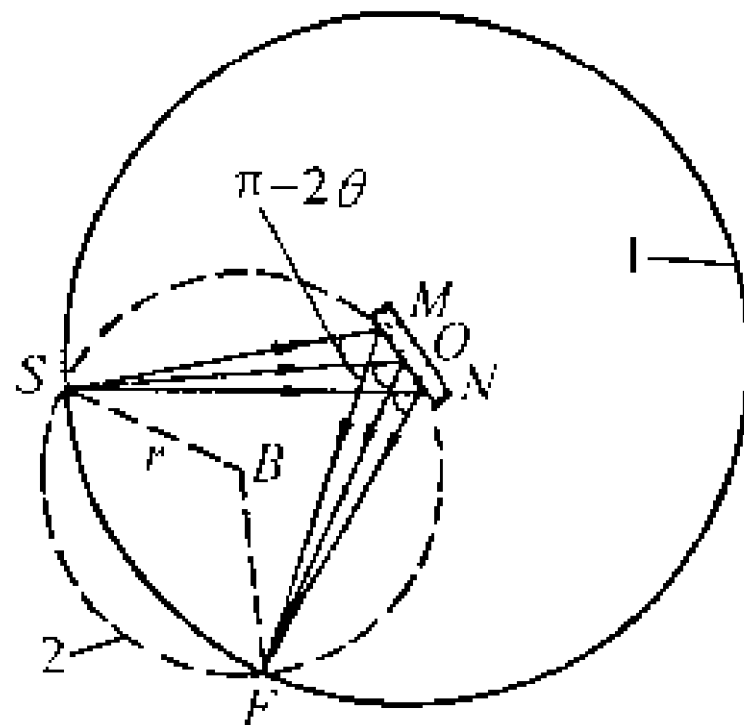


图 4-7 测角仪的聚焦几何
1—测角仪圆； 2—聚焦圆

第三节 X射线衍射仪

测角仪的聚焦几何

- 测角仪的衍射线的聚焦条件是根据**聚焦原理**设计的。
- 根据聚焦原理：“同一圆周上的同弧圆周角相等”，当一束X射线从S照射到试样表面AOB上，它们的同一（HKL）的衍射线的会聚点F必落到同一聚焦圆上。这时圆周角 $\angle SMF = \angle SOF = \angle SNF = \pi - 2\theta$ 。

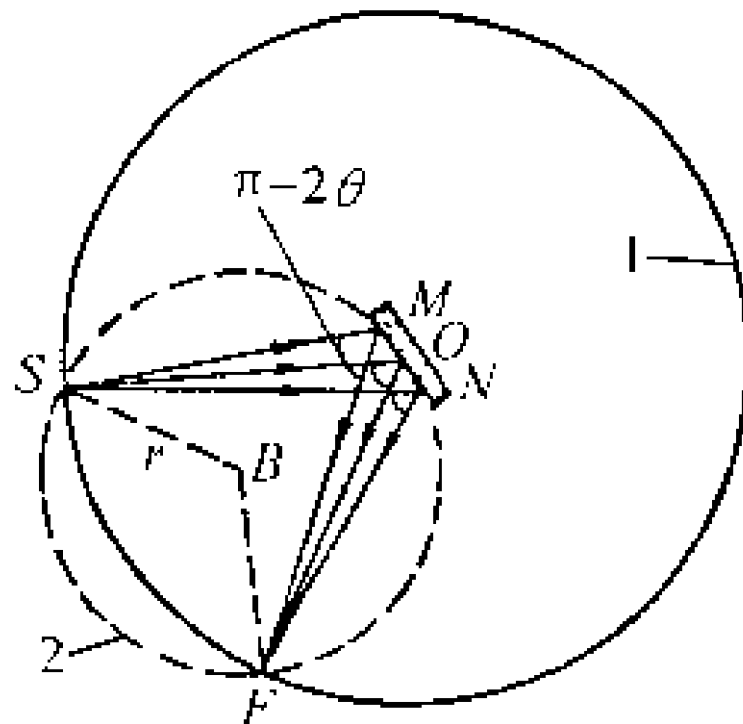


图 4-7 测角仪的聚焦几何

1—测角仪圆； 2—聚焦圆

第三节 X射线衍射仪

任何方位的(hkl)晶面分为两种情况：
平行于表面的(hkl)晶面和不平行于
表面的(hkl)晶面

平行于表面的(hkl)晶面且满足布拉
格条件才能进入计算管

不平行于表面的(hkl)晶面即使满足
布拉格条件由于聚焦条件也不能进
入计算管

因此，衍射仪的衍射来自平行于表
面方位的(hkl)晶面

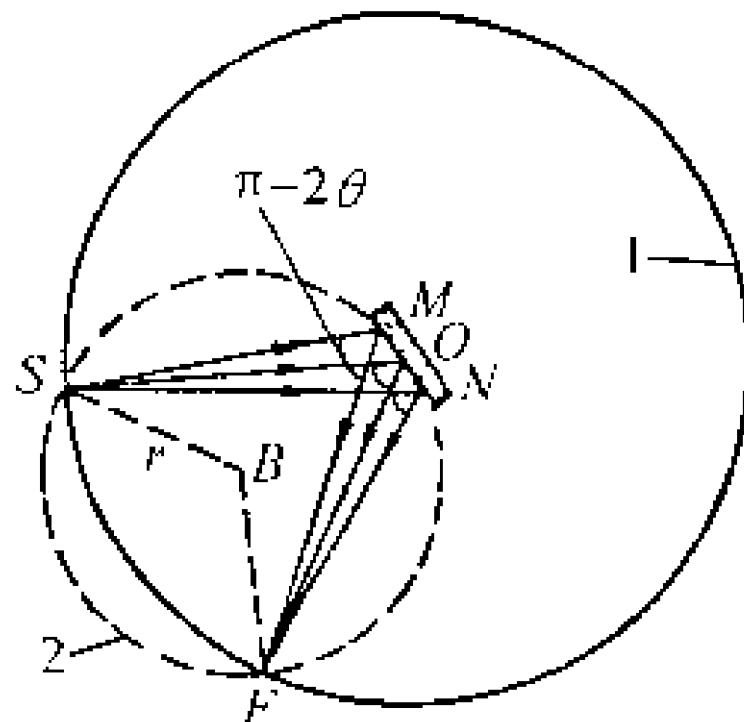


图 4-7 测角仪的聚焦几何
1—测角仪圆； 2—聚焦圆

第三节 X射线衍射仪

为了保证聚焦，试样表面曲率与聚焦圆应当相同。但聚焦圆半径变化，如何解决？平板试样，始终与聚焦圆相切，即聚焦圆的圆心永远位于试样表面的法线上。

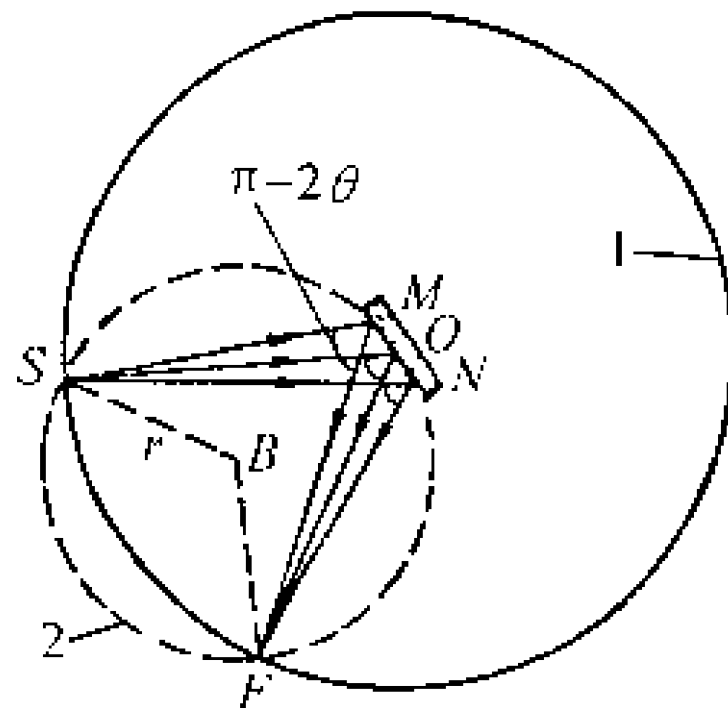


图 4-7 测角仪的聚焦几何
1—测角仪圆； 2—聚焦圆

第三节 X射线衍射仪

为了做到这一点，还必须让试样表面与计数器保持一定的对应关系，即当计数器处于 2θ 角的位置时，试样表面与入射线的掠射角应为 θ 。为了能随时保持这种对应关系，衍射仪应使试样与计数器转动的角速度保持1:2的速度比，这便是 θ - 2θ 连动的主要原因之一。

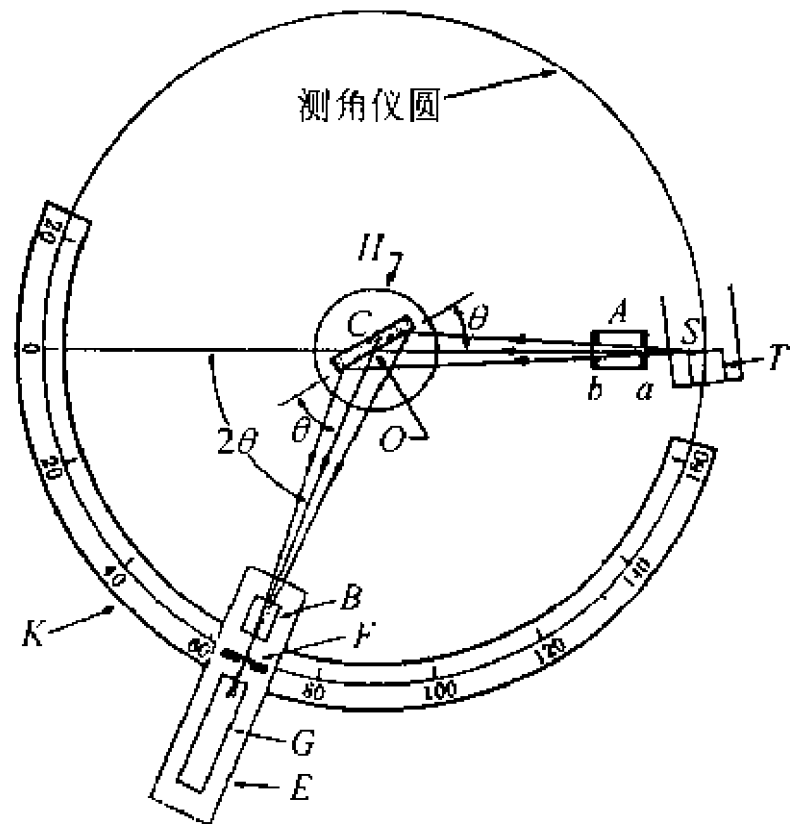
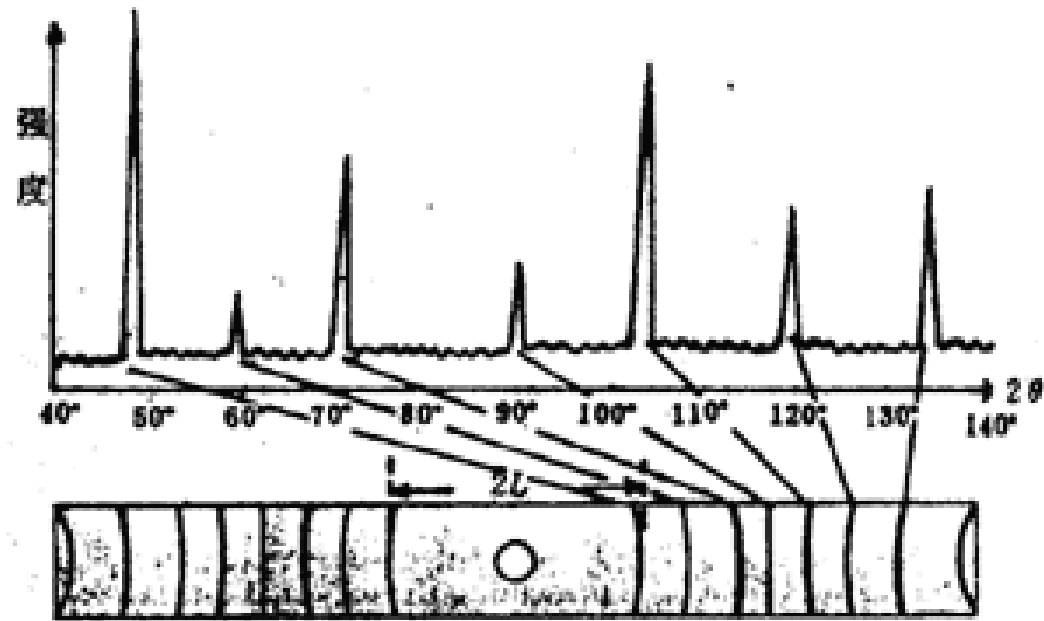


图 4-6 测角仪构造示意图

第三节 X射线衍射仪



- 衍射仪法和德拜照相法的花样比较

第三节 X射线衍射仪

一、X射线测角仪

(五) 弯晶单色器

测角仪与晶体单色器联用，能更好地消除 K_{β} 线，降低因连续X射线及荧光辐射而产生的背底，现普遍使用反射本领很强的石墨弯晶单色器

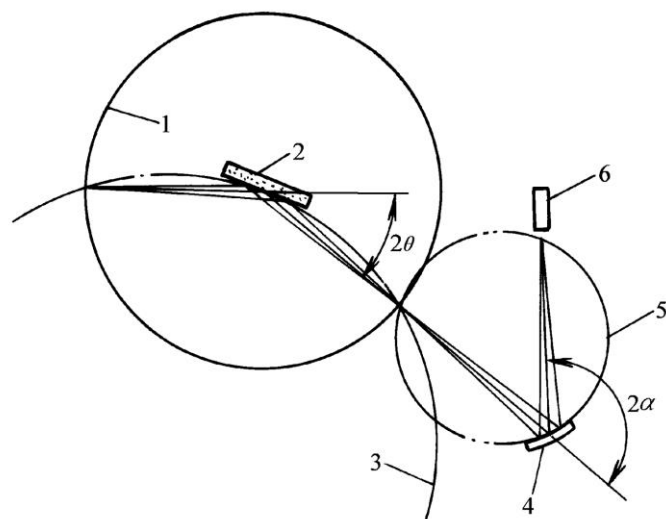


图4-16 测角仪的聚焦几何

如图4-15，试样产生的衍射线入射到弯曲晶体上，调节单晶至合适的方位即可产生二次衍射，衍射线在进入计数管中

使用单色器时，偏振因数应改为 $(1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha)/2$ ，其中 2α 是单色晶体的衍射角

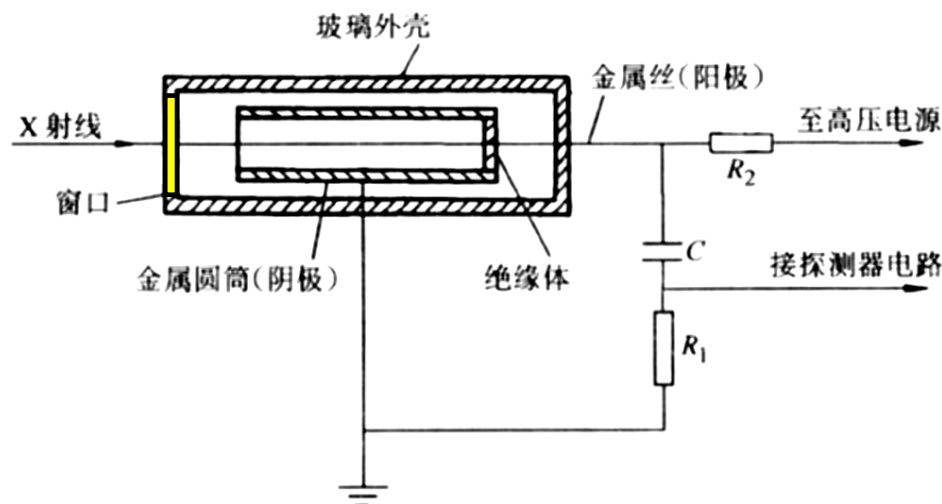
1-测角仪圆 2-试样 3-一次聚焦圆 4-单色晶体 5-二次聚焦圆 6-计数管

第三节 X射线衍射仪

二、探测与记录系统

(一) 探测器

1) 正比计数器(PC) 如图4-17, 金属圆筒阴极和金属丝阳极间加有(600~900V) 的电压, 玻璃外壳内充惰性气体, 窗口由云母或铍等低吸收系数材料制成。利用X射线光子使计数器内惰性气体电离, 所形成的电子流在外电路中产生一个电脉冲。脉冲大小与入射X射线光子能量成正比, 可与脉冲高度分析器联用。



反应快、能量分辨率高、
背底脉冲低、计数率高、
性能稳定; 但对温度比较
敏感, 电压稳定度要求高

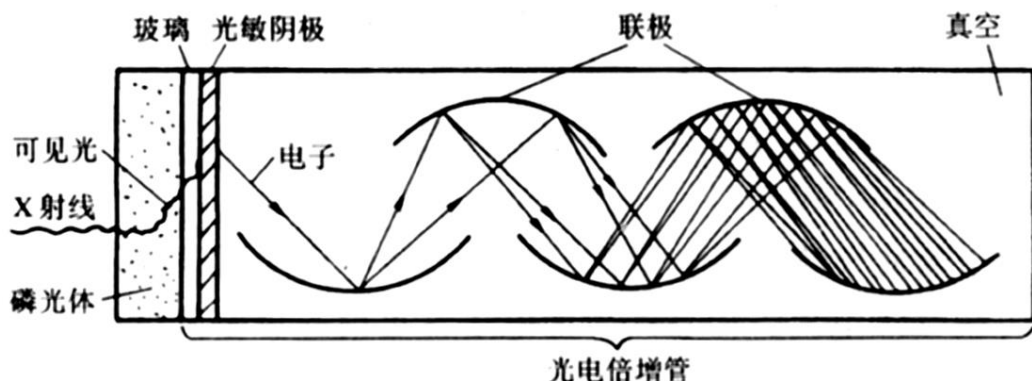
图4-17 正比计数管及其基本电路

第三节 X射线衍射仪

二、探测与记录系统

(一) 探测器

2) 闪烁计数器(SC) 主要由磷光体和光电倍增管组成。磷光体一般为加入约0.5% 的铯活化的碘化钠单晶体；光电倍增管有光敏阴极和10个联极，每个联极递增100V正电压，最后一个联极与测量电路连接。**工作原理**：利用X射线能激发磷光体发射可见荧光，并通过光电倍增管转换和放大为能够测量的电流；由于输出的电流和X光子的能量成正比，因此也可与脉冲高度分析器联用，从而用来测量衍射线的强度



优点是分辨时间短，计数效率高；缺点是背底脉冲(热噪声)较高，晶体易受潮而失效

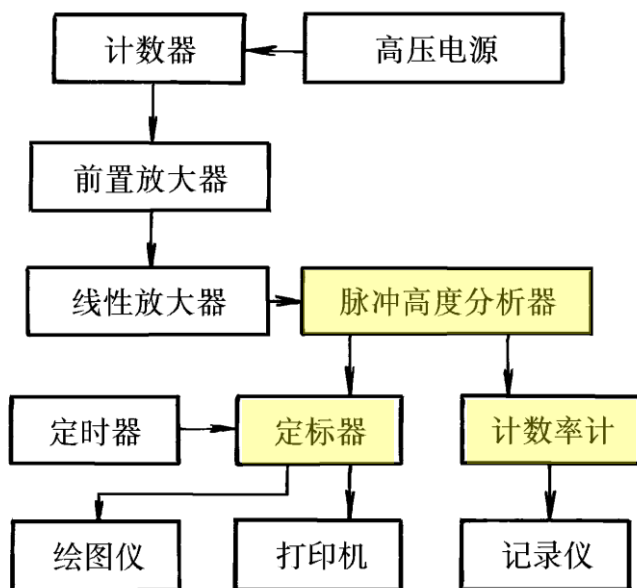
图4-18 闪烁计数器构造示意图

第三节 X射线衍射仪

二、探测与记录系统

(二) 计数测量的主要电路

计数器主要功能是将X射线的能量转换为电脉冲信号，再将输出的电脉冲信号转变为操作者能直接读取或记录的数据，计数测量电路框图如图4-18所示



数据，计数测量电路框图如图4-18所示

以下简要介绍其主要部分——脉冲高度分析器、定标器和计数率计的工作原理

图4-18 测量电路框图

第三节 X射线衍射仪

(二) 计数测量的主要电路

- 1) 脉冲高度分析器 由线性放大器、下限甄别电路、上限甄别电路和反符合电路组成。对探测器测到的脉冲信号进行甄别，**消除衍射分析不需要的干扰脉冲，从而降低背底及提高峰背比**
- 2) 定标器 定标器是对设定时间内的输入脉冲技术的电路，其作用是**计算来自计数器的脉冲数目**。有定时计数和定数计数2种方式，测量脉冲的总数越大，测量误差越小，故比较相对强度时采用定数计数较合理，但为节省分析时间和使用方便，以使用定时计数为多
- 3) 计数率计：**测量单位时间内的脉冲数，这与定标器不同，定标器是测量一段时间的脉冲数**。由脉冲整形电路、 RC 积分电路和电压测量电路组成。其作用是把输入的脉冲信号转换为直流电压输出，再由记录仪画出强度随衍射角变化的曲线(衍射图)。时间常数要合理设定，否则会使衍射峰形状畸变和峰位滞后

第三节 X射线衍射仪

三、X射线衍射仪的常规测量

(一) 衍射强度的测量

- 1) 连续扫描 计数器与计数率计连接，测角仪以 θ - 2θ 联动，选定合适的角速度，从较低的 2θ 扫描至所需的角度，以较快的速度获得一幅真实的衍射图，结果见下图所示
- 连续扫描的测量精度受扫描速度和时间常数的影响。该法常用于物相定性分析或全谱测量。

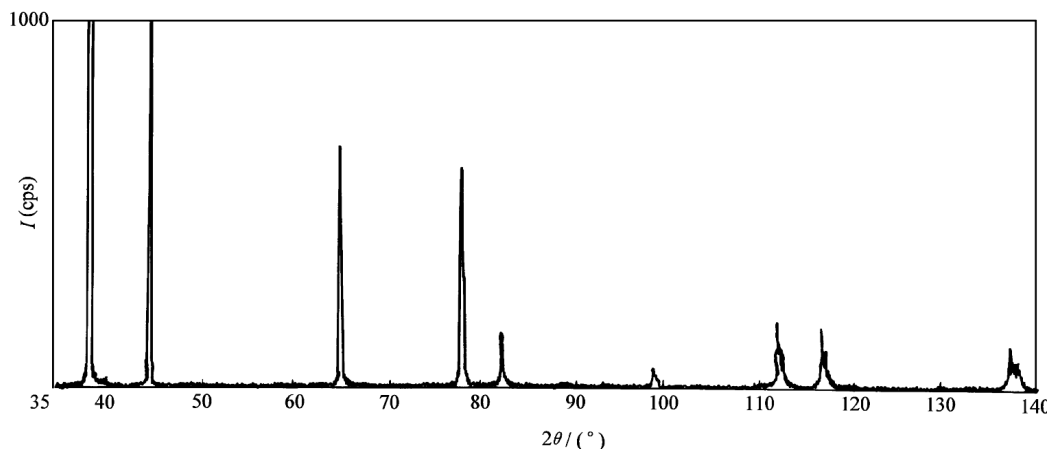


图4-13 铝粉的衍射图($\text{CuK}\alpha$ 照射)

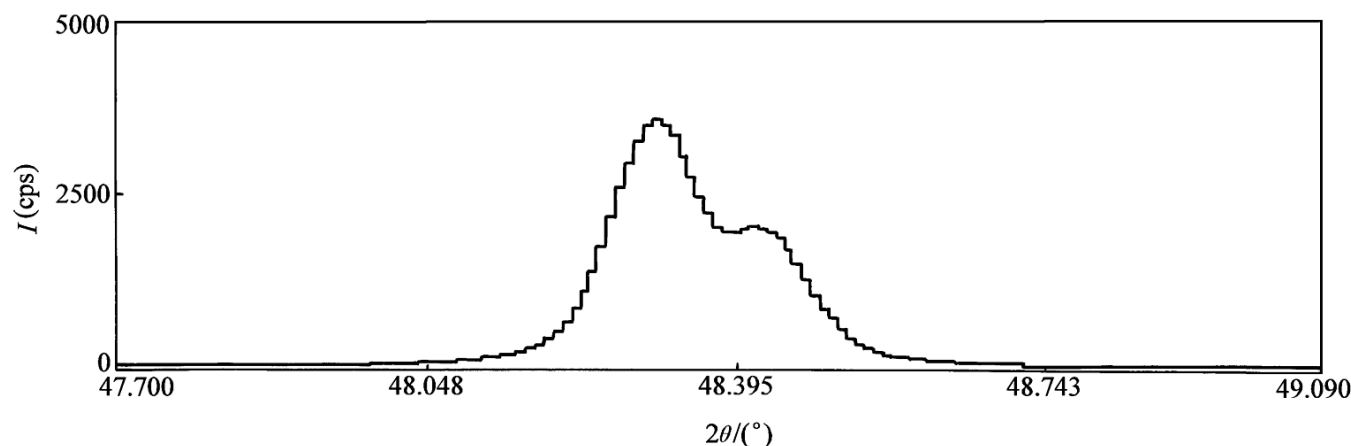
第三节 X射线衍射仪

三、X射线衍射仪的常规测量

(一) 衍射强度的测量

2) 步进扫描 **计数器与定标器连接**，按设定的步进宽度、步进时间，测量各 2θ 角对应的衍射强度，测量结果见图4-21

步进扫描不使用计数率计，无滞后效应，测量精度较高，步进宽度和步进时间是决定测定精度的重要参数，**该法用**



于 2θ 角范围不大的衍射峰的强度、位置测量和获取线性分析所需数据

图4-21 步进扫描衍射图

第三节 X射线衍射仪

三、X射线衍射仪的常规测量

(一) 衍射强度的测量

3) 衍射强度公式

衍射仪采用平板试样，当 θ 较小时，试样被照射的面积较大，但X射线穿透有效深度较小；当 θ 较大时，照射表面积较小，但穿透深度却较大，故大体维持辐照体积恒定

表现为**吸收因数与 θ 无关**，吸收因数为 $1/2\mu_l$

故得单相多晶体 HKL 衍射线强度为

$$I = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi R} \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{V}{V_0^2} P |F_{HKL}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \frac{e^{-2M}}{2\mu_l} \quad (4-6)$$

第三节 X射线衍射仪

三、X射线衍射仪的常规测量

(二) 实验参数的选择：与德拜法中一样的实验参数：阳极靶和滤波片的选择；X射线管的电压和电流。与**德拜法不同**的实验参数：

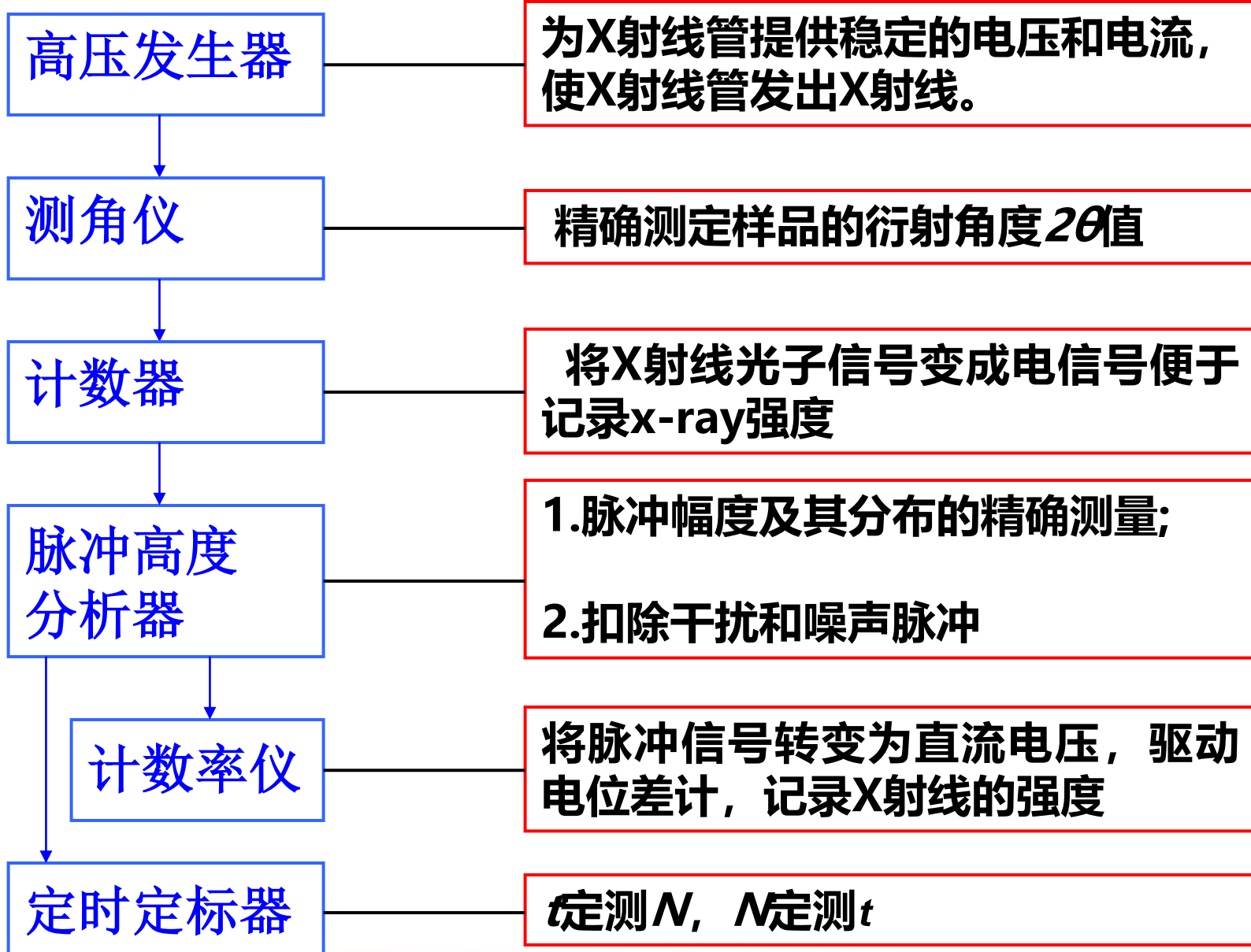
- 1) **狭缝宽度** 增加狭缝宽度可使衍射强度增大，但导致分辨率下降。物相分析时，选用发散狭缝 K 和防散射狭缝 L 0.5° 或 1° ；接收狭缝 F 对峰强度、峰背比、特别是分辨率有明显影响，在衍射强度足够的情况下，选择较小的狭缝，常选用0.2mm或0.4mm
- 2) **扫描速度** 提高扫描速度，可节约测试时间，但会导致强度和分辨率下降、衍射峰位移(向扫描方向)和不对称宽化。常用的扫描速度为 $3^\circ \sim 4^\circ/\text{min}$
- 3) **时间常数** 增大时间常数带来的问题和增大扫描速度相似；但时间常数过小使背底波动加剧，导致弱峰难以识别，相分析是通常选用的时间常数为1~4s

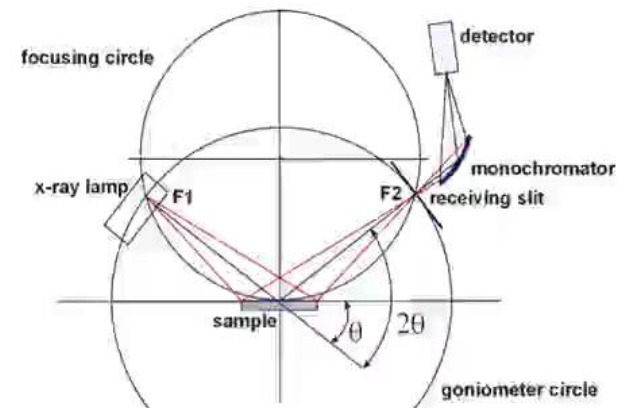


综合以上分析，可以得出：

- 1.为了提高分辨本领，必须选用低速扫描和较小的接受狭缝光阑；
- 2.要想强度测量精确度最大，应选用低速扫描和中等接受狭缝光阑；
- 3.对不同的扫描速度，要注意采用适当的记录纸带运动速度与之相配合。

X射线衍射仪的主要组成及功用





X-ray powder diffraction equipment and data collection

Cement Chemistry and Sustainable Cementitious Materials

Dr. Ruben Snellings

总结

- 通过比较德拜法和衍射仪法的试样, 衍射花样, 接收形式, 花样分析方法等可以充分理解X射线衍射多晶结构分析
- 花样标定方法(着重掌握立方晶体的标定方法)

总结

- 衍射仪法的特点：**试样是平板状**
- **存在两个圆(测角仪圆,聚焦圆)**
- **衍射是那些平行于试样表面的平面提供的**
- **相对强度计算公式不同**
- **接收射线是辐射探测器(正比计数器...)**
- **测角仪圆的工作特点：试样与探测器以1:2的角速度转动;射线源,试样和探测器三者应始终位于聚焦圆上**