

X 射线衍射对法精密测定晶胞参数

郭常霖 马利泰

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

用 X 射线多晶衍射的方法精密测定晶胞参数时, 通常要求用精密的实验方法绝对测得每条衍射线的衍射角 θ 值^[1]. 这一般要有精密的衍射仪或粉末照相设备, 并要对它们作严格的调节和校正. 因为绝对测定 θ 角首先要有精确的角度零点位置作标准, 并需根据衍射线形或强度分布严格地判断真正的峰值位置. 若能通过相对地测定两线角度差来求晶胞参数, 则无需参考零点, 且不必判断绝对峰值位置(只需各线都取同一线形位置), 故实验技术和方法比较简单.

在试样中加入内标作为参考标准虽可避免上述缺点, 但在不少新材料研究中常常遇到不可能或不希望加入内标的情况. 例如测定衍射线多而弱的粉末试样或多相化合物中某相的晶胞参数, 测定压电陶瓷片状成品试样在施加电场前后晶胞参数的变化, 测定单晶片状试样及外延层的晶胞参数等等. 此外, 若待测晶胞参数的试样很多, 且各试样的 X 射线衍射图又需先作相分析、衍射数据测定等工作时, 也希望能用不加入内标而又简单的相对测定方法.

Popović^[2,3] 和 Halliwell^[4] 等提出, 相对地测定一对对衍射线间衍射角之差 δ , 以精密确定晶胞参数, 这就是线对法. 线对既可选用同一晶面不同波长或不同级的衍射, 也可选择不同晶面同一波长或不同波长的衍射. Popović^[3] 用这一方法精密测定了立方晶系的高纯锆多晶的晶胞参数, 从十三条高角度 ($\theta > 50^\circ$) 的衍射线中组合选取了十二对衍射线, $15^\circ < \delta < 20^\circ$, 当测量误差 $\Delta\delta = \pm 0.002^\circ$ 时, 测定结果为 $a = 5.65664 \pm 0.00050 \text{ \AA}$, 相对误差为

0.01%.

鉴于相对测定 θ 角在实验技术上比较简单, 对仪器的要求不太高, 又可达到较好的精度, 故线对法有一定的优点和实用性. 我们对线对法作了进一步的研究, 并将电子计算机用于数据处理中, 得到了更满意的结果.

一、线对法原理

若两条衍射线的衍射角分别为 θ_1, θ_2 , 晶面指数分别为 $(h_1 k_1 l_1), (h_2 k_2 l_2)$, 对应的波长分别为 λ_1, λ_2 , 则对立方晶系可得

$$\begin{cases} 2a \sin \theta_1 = \lambda_1 \sqrt{N_1}, \\ 2a \sin \theta_2 = \lambda_2 \sqrt{N_2}, \end{cases}$$

其中 a 为晶胞参数, $N_1 = h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$, $N_2 = h_2^2 + k_2^2 + l_2^2$. 若设 $\delta = \theta_2 - \theta_1$, 则可得

$$a^2 = \frac{(N_1 \lambda_1^2 + N_2 \lambda_2^2 - 2 \lambda_1 \lambda_2 \sqrt{N_1 N_2} \cos \delta)}{(4 \sin^2 \delta)}. \quad (1)$$

晶胞测定相对误差为

$$\frac{\Delta a}{a} = \left\{ \frac{[K(1 + \cos^2 \delta) - 2 \cos \delta]}{[2 \sin \delta(1 - K \cos \delta)]} \right\} \cdot \Delta \delta, \quad (2)$$

其中

$$K = \frac{(2 \lambda_1 \lambda_2 \sqrt{N_1 N_2})}{(N_1 \lambda_1^2 + N_2 \lambda_2^2)} = \frac{(2 \sin \theta_1 \sin \theta_2)}{(\sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_2)}.$$

化简后得

$$\frac{\Delta a}{a} = - \left[\frac{(\cos \theta_1 \cos \theta_2)}{\sin \delta} \right] \cdot \Delta \delta, \quad (3)$$

$\Delta\delta$ 为 δ 角的测量误差, 由衍射线的线形、实验仪器和测量仪器的精度决定. 若给定一个 $\Delta\delta$ 值及 θ_2 值 (或 θ_1 值), 则可作出 $\frac{\Delta a}{a} \sim \delta$ 曲线

(图1)。从图1可知, δ , θ_2 或 θ_1 越大则 $\frac{\Delta a}{a}$ 越小。对于一定的 θ_2 (或 θ_1), $\frac{\Delta a}{a}$ 随 δ 的增大在开始时很快地减小, 而当 δ 大于 $7^\circ-25^\circ$ 时, $\frac{\Delta a}{a}$ 的减小逐渐变慢。

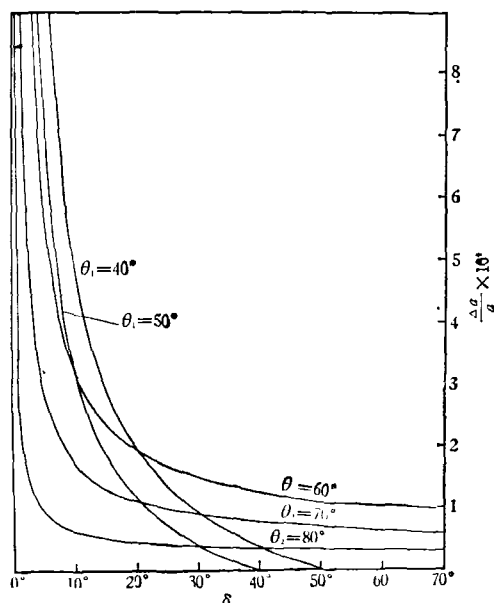


图1 晶胞参数测定相对误差 $\frac{\Delta a}{a}$ 随 δ 角的变化曲线

在一定的 $\Delta\delta$ 下, 对不同的 θ_1 为了达到相同的晶胞参数测定相对误差 $\frac{\Delta a}{a}$ 所要求的 δ 值不同。从(3)式可知

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2 \cos^2 \theta_1}{\left[\sin 2\theta_1 - \frac{2}{\Delta\delta} \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \right]} \quad (4)$$

对非立方晶系的中级晶系(四方、正交、六方), 若选晶面指数中带零的衍射线作线对, 则仍可用立方晶系线对公式求相应的不为零的指数所对应的晶胞参数。例如, 对正交晶系, 可选 $(h00)$ 类型线对求 a , $(0k0)$ 线对求 b , $(00l)$ 线对求 c 。对低级晶系, 不能用本文线对法求出所有独立的晶胞参数, 而需用我们所建立的适用于一切晶系晶胞参数测定的非立方晶系线对法, 详见文献 [5]。

二、线对法的数据处理

n 条衍射线组合成线对时将

$$N = \frac{1}{2} n(n-1)$$

组线对。要减小偶然误差的影响, 可选取较多的衍射线数 n , 这时可得到的晶胞参数数据 a_j 很多。最后的结果可用两种数据处理方法求得。

1. 选择法

只选取 δ 在某一角度区间或大于某一 δ_0 角的线对进行计算, 其余线对都会舍去不用。Popović 取条件 $15^\circ < \delta < 20^\circ$, 对所有线对均一视同仁, 从(4)式看显然是不合理的。对相同的相对偏差 $\frac{\Delta a}{a}$, 则 θ_1 大者 δ 小, θ_1 小者 δ 大。因此线对法选择的衍射线的 δ 值必须大于下式 δ_0 值,

$$\delta_0 = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{2 \cos^2 \theta_1}{\sin 2\theta_1 - \frac{2}{\Delta\delta} \left(\frac{\Delta a}{a} \right)_0} \quad (5)$$

晶胞参数最后结果为所取用的 N' 组线对 a_j 的平均值 \bar{a} 。

2. 抛弃法

将所有线对求出的 a_j 中偏离平均值 \bar{a}_0 一定百分数 p_1 (即 $a_j - \bar{a}_0 > p_1 \bar{a}_0$) 的少数偏差特别大的 a_j 抛弃, 然后求平均值, 得 \bar{a}_1 。这时抛弃的线对组数目占总线对数 N 的百分数为 q_1 。再将余下的线对的每一个晶胞参数 a_j 与 \bar{a}_1 相比, 并缩小偏离百分比为 p_2 , 抛弃偏离 \bar{a}_1 大于 $p_2 \bar{a}_1$ 的 a_j 值后再求平均值 \bar{a}_2 , 这时余下的线对数占总线对数 N 的百分数为 q_2 。可以不断进行这一抛弃程序, 直至已抛弃的 a_j 个数占总 a_j 的百分数 q_m 达一定值(如 30% 左右)时为止。

这种抛弃法的根据在于假定实验中大部分测定数据是较准确的, 只有少数较不准, 如图2所示的少数数据偏离外推直线较大。这些偏离较大数据与实验的偶然误差有关, 或因衍射线正处于 K_{α_1} , K_{α_2} 将分开而未分开或者 θ 角较小

等所致。在组成线对时，那些误差较大的测定数据常会在结果中引入误差(还要视 $\Delta\theta = \Delta\theta_1 - \Delta\theta_2$ 而定， $\Delta\theta$ 为线对角差， $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2$ 分别为两线的角差，可正可负)，而 $\theta_1, \theta_2, \delta$ 较小时结果的误差更易受 $\Delta\theta$ 的影响。抛弃偏离平均值很大的线对法数据显然改善了结果，但 q_m 的选取取决于实验的精度。实际计算可以发现，逐步进行这一抛弃程序时，最后结果是逐步收敛的。当实测综合误差为 ± 0.02 毫米时(见下节)， q_m 值可取 30%，测定误差小时 q_m 可取小值。不断抛弃时，数据的收敛性及 q_m 的取值根据亦可从图 3 看出。

由于计算工作量较大，我们用 PET-2001 型小型电子计算机处理数据。为了将线对法与其他方法比较，还编制了最小二乘法求晶胞参数的程序。

三、测定实例

对从德拜照相、透射四重聚焦照相及衍射仪收集到的多个试样衍射数据用线对法处理，进行晶胞参数的测定，其中多数是高角度线太弱的试样，也有非立方晶系的试样(如正交晶系的铈酸锶钡钠、酒石酸钾钠和三斜晶系的兰晶石)^[6]，结果表明线对法可得到满意的结果。为了同其它方法对比，本文选取立方晶系钷镓石榴石 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 单晶作为测定试样。经仔细研磨后制样，于直径为 57.3 毫米的德拜粉末相机中拍照，采用不对称装片法(以便与其他绝对测定 θ 角的方法作比较)。实验用 Cu 靶，未加滤片。 K_{α_1} 波长 $\lambda_1 = 1.54050 \text{ \AA}$ ， K_{α_2} 波长 $\lambda_2 = 1.54433 \text{ \AA}$ ， K_{α} 权重平均波长

$$\lambda_3 = 1.54178 \text{ \AA}.$$

选取较强的非重叠衍射线 23 条($16^\circ < \theta < 80^\circ$)，其中 $\theta > 63^\circ$ 的五个晶面衍射的 K_{α} 双线可分开。

衍射线位置用比长仪测定，实测综合误差为 ± 0.02 毫米，部分较弱的线或 K_{α} 线刚分但还未全分时误差可大到 ± 0.04 毫米。本文未用更精密的测定手续的目的是试验在一般测定精

度时，利用我们的数据处理方法可得到的晶胞参数的精度。显然只要实测综合误差越小，得到的晶胞参数越精确。例如实测误差减小一个数量级时，晶胞参数一般大约提高一个数量级。

由于 GGG 试样对 X 射线的吸收很大，对 CuK_{α} 的 μ_m 达 243 厘米²/克，故低角度线偏差很大。对高角区($44^\circ < \theta < 80^\circ$)的 12 条线，线对法、最小二乘法和图解外推法(图 2)的结果如表 1 所示。可见线对法与其他方法结果接近，相对误差约万分之一。如果在衍射线测量的 θ 角数据中引入零点误差、线形判读位置误差(指判读位置与真正峰值偏离，但各线均按同一标准判读)时，线对法结果不受影响，而绝对测定 θ 角方法的结果就变了。可见线对法是简单、实用的。

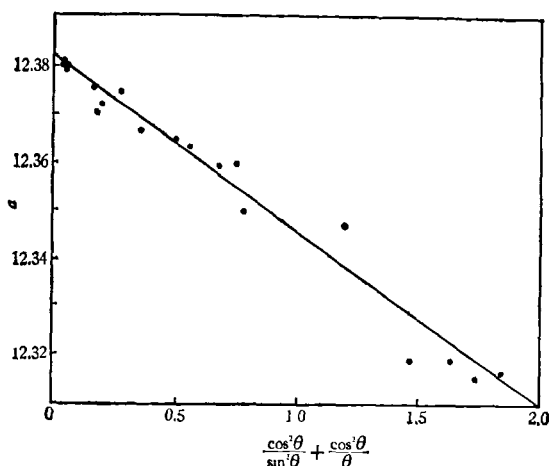


图 2 钷镓石榴石晶胞参数的图解外推法

表 1

	线对法		绝对测定 θ 角的方法	
	抛弃法 ($q_m = 30\%$)	选择法 (δ_0 按 5 式)	外推法	最小二乘法
a	12.384	12.383	12.382	12.381

选取 $42^\circ < \theta < 80^\circ$ 的 13 条线用线对法得到 78 个 a 值，数据列于图 3(其中 $a = 12.703$ ， $\delta = 0.86^\circ$ 的点在图外，未列出)。可见 δ 角越小的线对，统计上的误差越大。以最小的 θ_1 的线与所有其余 12 条线组合成线对所得到的数

据接近在一条曲线A上, 该曲线形状与图1的 $\theta_1 = 40^\circ$ 的曲线相似. 取用大量线对时, 可发现所有数据较均匀地分布在平均值的两侧. a_i 与平均值 12.385 \AA 偏差在 ± 0.005 以内的共 55 个点, 占总数据的 70%. 而 $\delta > 22^\circ$ 的 23 个点中 a_i 与平均值偏差在 ± 0.002 以内的共 21 个点, 占 90%. 只有在 $\delta < 2^\circ$ 时, 有些数据偏大, 以致全部数据均参与平均时 \bar{a}_0 值偏大. 用本文的选择法和抛弃法则可得到较好的结果.

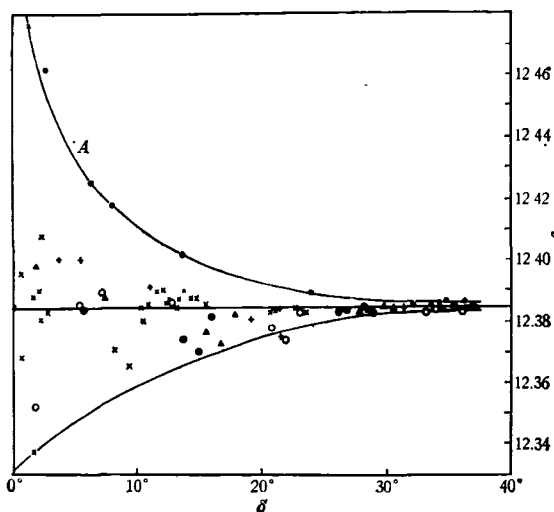


图3 轧镍石榴石试样的十三条衍射线 ($42^\circ < \theta < 80^\circ$) 所有组合线对求得的 a 值与 δ 角关系(同一 θ_i 值的线用同一符号, 按 θ_i 从小到大次序的前五个 θ_i 符号为 \bullet 、 \circ 、 $+$ 、 \blacktriangle 、 \odot , 其余高 θ_i 值均用 \times 号)

Popović 等的线对法中未考虑吸收的影响. GGG 试样的吸收很大, 故表 1 中的线对法晶胞参数结果偏大些. 对于吸收很大的试样可采取以下三种办法减小吸收的影响:

(1) 试样稀释法. 在试样中均匀混入吸收很小的物质来降低试样的吸收系数. 这些物质可以是非晶态物质, 故不产生多余的衍射线.

(2) 选择合适的人射线波长. 一般试样对短波长的 X 射线吸收小. 有时需要选择恰处于某试样吸收边长波侧的 X 射线, 才能得到最小的吸收系数, 如对 LiNbO_3 等铌酸盐, 只能选 Mo 靶.

(3) 吸收校正. 线对法测量数据是两线角度之差 δ , 而 θ_1, θ_2 可以相差很大, 故不能采用

通常用于绝对测定法中校正吸收误差的外推法和最小二乘法. 分析吸收对 δ 角的影响可发现, 线对法的吸收系统误差也可以用特殊的计算办法予以校正. 本文只举德拜照相情形为例, 其他情形可按此原则作类似的分析, 推出有关的 $\Delta\theta'$ 表达式即可.

四、线对法的吸收校正

设德拜法试样半径为 r , 照相机半径为 R . 若由于试样的吸收, 入射 X 射线只能穿透试样的边缘部分 (图 4), 临界穿透角为 α . A 点为试样无吸收时衍射线中心位置, E, F 点为由于吸收所产生的衍射线两侧位置, 故这时中心位置在 B 点. 可见衍射线的吸收位移 $\Delta S = AB$. 由图 4 可知

$$\Delta S = r \sin(\alpha - 2\theta) + \frac{1}{2} [r - r \sin(\alpha - 2\theta)].$$

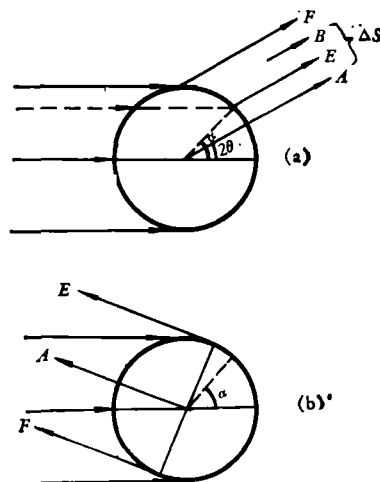


图4 试样吸收很大时衍射线位移的示意图
(a) $2\theta < \alpha + 90^\circ$; (b) $2\theta > \alpha + 90^\circ$

因此由吸收引起的角度偏移为

$$\Delta\theta' = \frac{\Delta S}{R} = \frac{r}{2R} [\sin(\alpha - 2\theta) + 1] = D[\sin(\alpha - 2\theta) + 1], \quad (8)$$

式中 α 随试样吸收情况而异, 事先是不知道的, 只能用试探的办法求得. 当只考虑吸收系统误

表2 不同 θ 角度区域经吸收校正后的晶胞参数

θ 角度区域	90°	80°	70°	60°	50°	45°	44°	43°	40°	吸收校正后的 a
$16^\circ < \theta < 80^\circ$ (全角区)	12.392	12.386	12.385	12.384	12.383	12.383	12.383	12.383	12.384	12.383
$16^\circ < \theta < 50^\circ$ (低角区)	12.410	12.398	12.394	12.390	12.388	12.387	12.387	12.386	12.387	12.386
$44^\circ < \theta < 80^\circ$ (高角区)	12.383	12.381	12.381	12.381	12.382	12.382	12.382	12.382	12.382	12.382

差时,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) + D \sin 2\theta [\sin(\alpha - 2\theta) + 1].$$

可用最小二乘法求出在所设定的 α 值时系统误差的漂移常数 D , 代入 (8) 式, 可得不同 θ 值时的 $\Delta\theta'$, 预先校正每一条衍射线的 θ 角实验值. 但需注意, 图 4 中, 当 $2\theta \geq \alpha + 90^\circ$ 时, $\Delta\theta' = 0$, 不用 (8) 式校正. 然后以校正后的数据用线对法求晶胞参数. 可设定一系列的 α 值得得一系列晶胞参数 a , 如表 2 所示. 可见随 α 减小, a 值开始减小, 而后再升高. 取低角区和高角区 a 值最接近者(或低角区 a 的最低值)

即为代表该试样实际吸收校正值. 从表 2 可知, 不同 θ 角区域吸收校正后晶胞参数均有改善.

本文在测定精度 ($\Delta\delta = \pm 0.02^\circ$) 比文献 [3] 低 9/10 的情况下仍达到了 $\frac{\Delta a}{a}$ 万分之一的精度, 可见这一方法是比较满意的.

参 考 文 献

- [1] H P Klug and L E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Second Ed, (1974), 566
- [2] S. Popović, *J. Appl. Cryst.*, 4(1971), 240.
- [3] S. Popović, *J. Appl. Cryst.*, 6(1973), 122
- [4] M. A. G. Halliwell, *J. Appl. Cryst.*, 5(1972), 240.
- [5] 郭常霖、马利泰, 科学通报, 25(1980), 862.

离子镀铟制造透明导电电极

金昭廷 谢淑云 彭传才

(国防科学技术大学)

离子镀膜技术是继电子束真空蒸发镀膜、真空溅射之后发展起来的一种新的镀膜技术. 它综合利用了真空蒸发及溅射两种镀膜原理和技术, 具有比纯真空蒸发或真空溅射更为突出的优点. 因此, 已被国内外电子、轻工、激光、精密机械、宇航等部门所采用.

液晶显示中透明电极图形的制作, 是研究和生产液晶显示器件的关键技术之一, 对提高液晶显示器件的质量、降低成本等都有重要的影响. 目前常用的制作透明导电电极技术, 都程度不同地存在着质量难于控制、操作烦琐、成品率较低等弊病, 尤其是制作微细透明电极图形就更为突出. 为此, 我们设想在液晶显示透

明电极图形制作中, 采用在氧气氛中离子镀铟, 然后在空气中继续氧化形成氧化铟透明导电电极, 并采用剥离技术形成所需的电极图形. 经过实践, 已经获得成功. 采用本技术有如下特点: (1) 玻璃变形小, 平整度好, 膜的附着力强, 透过率高. (2) 膜厚均匀, 方阻一致性好. (3) 采用剥离技术能够制作出图形清晰、精度高、线条细(几十微米)的透明电极图形, 并且不用化学腐蚀, 操作简便. (4) 淀积速率快(几秒到几十秒)、周期短、效率高. (5) 铟比氧化铟成本低、约为氧化铟价格的四分之一. (6) 离子镀铟设备简单, 可用普通真空镀膜机改装.