

衍射仪法精确测量粉末晶体点阵常数

梁敬魁

(中国科学院物理研究所)

一、引言

晶体点阵常数的精确测量，目前大部分仍是应用粉末衍射法。照相法衍射线偏离正确位置的原因，消除方法以及点阵常数的精确测量已有了很多的讨论和综述^[1-7]。五十年代随着衍射仪的普遍应用，对用衍射仪精确测量粉末晶体点阵常数进行了一系列探讨^[8-11]。本文综述衍射仪法产生衍射线偏离的原因及消除的方法，并讨论和实验验证用薄膜试样、高功率X射线衍射仪精确测量点阵常数可能达到的精确度。

二、衍射角 θ 位置的确定

当用衍射仪记录衍射线时，通常用来表示衍射角 θ 的有：相应于衍射线强度最大值的 θ_m 和相应于衍射线强度重心的 θ_c 。

1. 衍射线峰值位置 θ_m 的确定

衍射线强度的分布基本上可用高斯函数表示，也就是说，在接近衍射线峰值位置，特别是对于高角度半高宽较大的衍射线，衍射强度的降低通常小于衍射强度测量的精确度，因而靠强度记录的最大值所相应的衍射角 θ 作为 θ_m 是不准确的。为了准确地确定 θ_m 值，一般说来，根据衍射线峰形分布，在衍射强度最大值的50—95%范围，扣除衍射背底后，在峰值两边取强度相等点的连线的中点，将这些中点连线外推到与衍射曲线相交，其相应的角度即为衍射线峰值位置 θ_m 。虽然这些中点连线的函数

是未知的，但一般情况下是接近于直线（对于对称型或三角型的衍射曲线，则是严格的直线），如图1所示。

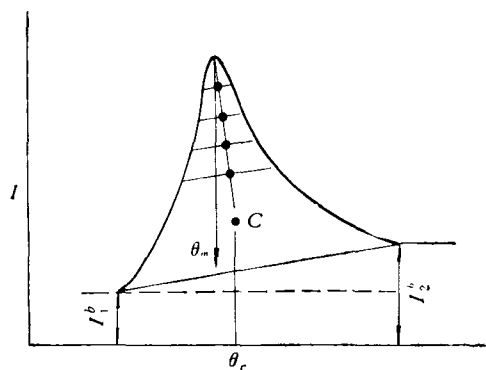


图1 衍射线峰值与重心位置的确定方法

2. 衍射线重心位置 θ_c 的确定

θ_c 是整个衍射曲线重心所相应的衍射角，如图1中的C点与 θ_c 。由于它是依靠整个衍射曲线来确定，因而具有较高的准确性。 θ_c 可用下式表示：

$$\theta_c = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \theta I(\theta) d\theta}{\int_{-\infty}^{\infty} I(\theta) d\theta} \approx \frac{\sum_{i=1}^n I_i h_i \theta_i}{\sum_{i=1}^n I_i h_i}$$

$$= \frac{\sum_{i=1}^n I_i^0 h_i \theta_i - \sum_{i=1}^n I_i^b h_i \theta_i}{\sum_{i=1}^n I_i^0 h_i - \sum_{i=1}^n I_i^b h_i}$$

式中 I_i ——在衍射角 θ_i 位置的衍射强度；
 I_i^0 ——在衍射角 θ_i 位置，包括背底在内的实际记录强度；
 I_i^b ——在衍射角 θ_i 位置的背底强度；

h_i ——试样移动的角度,在阶梯扫描记录时为步宽。

三、系统误差的由来及其消除方法

系统误差从其产生的原因可以分为三类:几何因素、物理因素和记录系统的滞后性。由于仪器的几何条件以及物理因素所产生的衍射

角系统偏离分别见表1与表2。

作为一级近似,仪器的几何因素对衍射线峰值位置 θ_m 和重心位置 θ_c 的影响是相同的,即 $\Delta\theta_m \approx \Delta\theta_c$ 。作为二级近似, $\Delta\theta_m$ 与 $\Delta\theta_c$ 的关系为

$$\Delta\theta_m = \Delta\theta_c + \frac{V_G f'''}{2f''}$$

式中 V_G ——仪器的几何因素所引起的均方

表1 仪器的几何因素所产生的衍射角偏离^[9,10]

误差产生的原因		衍射线重心位置偏离 $\Delta\theta_c$	均方偏离 V_G	外推函数
样品表面偏离聚焦圆	X射线源在水平方向的发散度	$-\frac{l_p^2 \sin 2\theta}{24R^2}$	$\frac{l_p^2 \sin^2 2\theta}{720R^2}$	$\cos^2 \theta$
	试样表面全部被人射线照射	$-\frac{\gamma^2 \text{ctg} \theta}{12}$	$\frac{\gamma^2 \text{ctg}^2 \theta}{180}$	$\text{ctg}^2 \theta$
	试样表面偏离测角仪零点 $\alpha \neq 0$ (如果样品被辐照面积的重心在测角仪的转动轴上)	0	$\frac{\gamma^2 \cos^2 \theta \sin^2 \alpha}{12 \sin^4 (\theta \mp d)}$	—
	试样表面与测角仪转轴发生倾斜 $\omega \neq 0$ (如果试样被辐照面积的重心在试样的赤道线上)	0	$\frac{h^2 \text{tg}^2 \omega \cos^2 \theta}{48R^2}$	—
试样平面偏离测角仪的转轴		$\pm \frac{s \cos \theta}{R}$	0	$\cos \theta \text{ctg} \theta$
入射线与反射线在垂直方向的发散度 假设X射线源焦点的高度 f ,样品被辐照的高度 p ,接收缝隙的高度 g 均相等 $f = p = g = 2h$		$\frac{h^2}{6R^2} [Q_1(q) \text{ctg} 2\theta + Q_2(q) \text{cosec} 2\theta]$ $q = \frac{\Delta \cdot R}{h}$ Δ 为索勒缝隙的张角 Q_1, Q_2 与 q 的关系见图2	$\frac{h^4}{R^4} (a \text{ctg}^2 2\theta + b \text{ctg} 2\theta \text{cosec} 2\theta + c \text{cosec}^2 2\theta)$ 没有索勒缝隙 $a = 0.089, b = 0.156, c = 0.106$ 单索勒缝隙 $q = 2$ $a = 0.058, b = 0.083, c = 0.062$ 双索勒缝隙 $q = 2$ $a = 0.037, b = 0.050, c = 0.043$ a, b, c 值随 q 的减小而减小	$-\left(\frac{Q_1 - Q_2}{2}\right) \frac{h^2}{6R^2} + \left(\frac{Q_1 + Q_2}{2}\right) \frac{h^2}{6R^2} \cos^2 \theta$
探测器的零点位置不准确		土常数	0	$\text{ctg} \theta$
探测器窗口(接收狭缝)宽度		0	$\frac{b_c^2}{48R^2}$	—
X射线源焦点投影宽度		0	$\frac{b_j}{5.57R^2}$	—

表中符号说明: l_p ——样品被照射部分宽度; R ——测角仪半径; γ ——入射线水平方向发散度; s ——样品表面偏离测角仪轴的数值; $\alpha = \left(\frac{\psi}{2} - \varepsilon\right)$; ψ ——探测器旋转角度; ε ——入射线与样品表面夹角; b_c ——探测器窗口宽度; b_j ——焦点投影半宽度; $\Delta = d/l$; d ——索勒缝隙片间距离; l ——索勒缝隙长度; (—)号表示衍射角偏小, (土)号表示衍射角偏差可正可负, 取决于仪器偏差方向。

表2 物理因素所产生的衍射角偏离^[8,10]

误差产生的物理原因		衍射线重心偏离 $\Delta\theta_c$	衍射线峰值偏离 $\Delta\theta_m$
试样对X射线的吸收	<无限厚>的试样(X射线没有穿透整个试样)	$-\frac{\sin 2\theta}{4\mu R}$	$\Delta\theta_c + \frac{\sin^2 2\theta}{32\mu^2 R^2} \cdot \frac{f'''}{f''}$
	有限厚度的试样	$-\frac{\sin 2\theta}{4\mu R} + \frac{t \cos \theta}{(e^{2\mu t/\sin \theta} - 1)R}$	$\Delta\theta_c + \left[\frac{\sin^2 2\theta}{16\mu^2 R^2} - \frac{t^2 \cos^2 \theta e^{2\mu t/\sin \theta}}{R^2 (e^{2\mu t/\sin \theta} - 1)^2} \right] \frac{f'''}{f''}$
	试样对X射线吸收可忽略 $\mu \approx 0$	$-\frac{t \cos \theta}{2R}$	$\Delta\theta_c + \frac{t^2 \cos^2 \theta}{24R^2} \cdot \frac{f'''}{f''}$
洛伦兹极化因数的影响	单线	$1.43 \frac{W_\lambda^2}{\lambda_c^2} \operatorname{tg}^2 \theta_c \left[\operatorname{tg} \theta_c + \frac{8 \operatorname{ctg} 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right]$	$0.18 \frac{W_\lambda^2}{\lambda_m^2} \operatorname{tg}^2 \theta_m \left(\operatorname{tg} \theta_m + \frac{8 \operatorname{ctg} 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right)$
	α_1 与 α_2 双线	$\operatorname{tg}^2 \theta_c \left[\operatorname{tg} \theta_c + \frac{8 \operatorname{ctg} 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right] \cdot \left[\frac{1.43c}{1+c} \cdot \frac{W_{\alpha_1}^2}{\lambda_c^2} + \frac{1.43}{1+c} \cdot \frac{W_{\alpha_2}^2}{\lambda_c^2} + \frac{c}{(1+c)^2} \left(\frac{\beta}{\lambda_c} \right)^2 \right]$	-
光谱色散的影响	单线	$-0.715 \frac{W_\lambda^2}{\lambda_c^2} \operatorname{tg}^3 \theta_c$	-
	α_1 与 α_2 双线	$-\frac{1}{2} \operatorname{tg}^3 \theta \left[\frac{1.43c}{1+c} \cdot \frac{W_{\alpha_1}^2}{\lambda_c^2} + \frac{1.43}{1+c} \cdot \frac{W_{\alpha_2}^2}{\lambda_c^2} + \frac{c}{(1+c)^2} \cdot \left(\frac{\beta}{\lambda_c} \right)^2 \right]$	-
X射线通过滤波片后光谱分布的变化		$\frac{4.29\mu(\lambda_c)tW_\lambda^2}{\lambda_c^2} \operatorname{tg} \theta_c$	$\frac{0.4\mu(\lambda_m)tW_\lambda^2}{\lambda_m^2} \operatorname{tg} \theta_m$
X射线的折射率		$a_{cor} = a_{ob1}(1 + \Delta n) \quad \Delta n = 2.71 \times 10^{-6} \lambda^2 \rho \frac{\sum Z}{\sum A}$	

表中符号说明: λ_c, λ_m ——相应于谱线重心和峰值的波长; c ——双线 α_1 与 α_2 积分强度比; W_λ ——谱线半宽度, 参见文献[10, 12]的附录; $\mu(\lambda_c)$ ——当 $\lambda = \lambda_c$ 时滤波片线吸收系数, $\beta = \lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1}$; t ——滤波片厚度; Δn ——折射率校正项; ρ ——样品密度; $\sum Z$ ——单胞中全部原子的原子序数和; $\sum A$ ——单胞中全部原子的原子量总和。

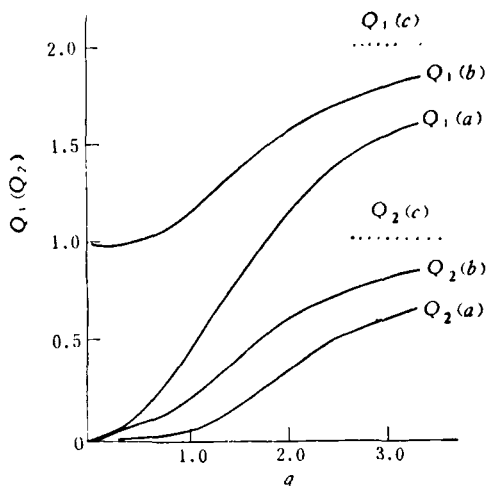


图2 Q_1 与 Q_2 随 q 的变化

(a) 双索勒缝隙; (b) 单索勒缝隙; (c) 没有索勒缝隙

偏离, 其表达式见表1;

f'', f''' ——当 $\Delta\theta_m = 0$ 时, 理想衍射函

物理

数的二次与三次导数。

在衍射线峰形分布已经测得的情况下, 用下式表示二级近似的修正项更为方便。

$$\begin{aligned} \frac{V_G f'''}{2f''} &\approx \frac{T_{1\delta} - T_{2\delta}}{T_{1\delta} + T_{2\delta}} \cdot \frac{V_G}{\delta} \\ &\approx \frac{3}{2} \frac{C_{1\delta} - C_{2\delta}}{C_{1\delta} + C_{2\delta}} \cdot \frac{V_G}{\delta}, \end{aligned}$$

式中 $T_{1\delta}, T_{2\delta}$ ——偏离衍射线峰值 $\pm\delta$ 处的斜率;

$C_{1\delta}, C_{2\delta}$ ——偏离衍射线峰值 $\pm\delta$ 处的衍射强度。

测试系统的滞后性主要有衍射线记录系统与机械系统的滞后。测试系统的滞后性可用双向扫描所得结果取平均值, 或用阶梯扫描逐点记录以及规定测量时测角仪的转动方向, 标准试样校正等方法加以消除。

四、点阵常数的精确测量

1. 测试方案的确定

从以上所列的用衍射仪所引起的衍射线畸变中可以看出：从处理消除误差的角度，存在着四种不同类型的误差，第一类是可以透过衍射角外推到 90° 加以消除的，如试样平面偏离聚焦圆或测角仪的转轴，试样对入射X射线的吸收，探测器零点位置不准确等原因产生的误差。第二类是无法通过外推到 $\theta = 90^\circ$ 加以消除的误差。如洛伦兹极化因数，X射线光谱色散，入射线通过滤波片后光谱分布的改变，以及晶体对X射线的折射率等只能靠算法加以修正。第三类误差是可以透过实验的方法加以消除的，如测试系统的滞后性。第四类误差是可以透过外推法消除一部分，剩余部分靠计算加以校正，如入射线与反射线在垂直方向的发散度。

近代，随着精密加工工业的发展和高功率X射线源的应用，测角仪加工的高精度和使用小张角的双索勒缝隙，由于仪器的几何因素所引起的偏差 $\Delta\theta_c$ 或 $\Delta\theta_m$ 可以降低，当 $\theta > 50^\circ$ 时，水平方向发散度用 1° 狭缝，试样平面偏离聚焦圆所产生的 $\Delta\theta_c \approx \Delta\theta_m < 0.001^\circ$ 。试样平面偏离测角仪的转轴如为 $10\mu\text{m}$ ，则

$$\Delta\theta_c \approx \Delta\theta_m < 0.001^\circ.$$

在用双索勒缝隙， $q \approx 1$ 的情况下，入射线与反射线在垂直方向的发散度如图3所示， 2θ 在 $60-140^\circ$ 范围内， $\Delta\theta_c$ 或 $\Delta\theta_m$ 也不会超过 0.001° 。探测器的零点位置可准确调整，并通过用Si薄膜试样测量衍射线的对称位置进行校验。同时，在实际工作中，当处理实验结果时，这一误差是容易发现的，因为它与 $\text{ctg } \theta$ 呈线性关系。

图4与图5分别是洛伦兹极化因数与色散所产生的衍射线重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化。如表2所示，物理因素对衍射线峰值位置的影响 $\Delta\theta_m$ 远比对重心位置影响 $\Delta\theta_c$ 小得多。当衍射角 θ 小于 70° 的情况， $\Delta\theta_m$ 仅有 10^{-4} 量级，可以不加修正。

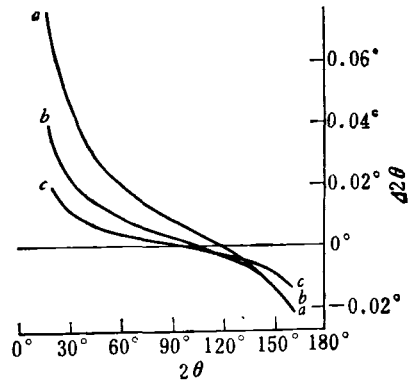


图3 垂直方向发散度产生的衍射重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

- (a) 没有索勒缝隙;
 (b) 单索勒缝隙;
 (c) 双索勒缝隙 } $q = 4/3, h = 5 \text{ mm}, R = 170 \text{ mm}$

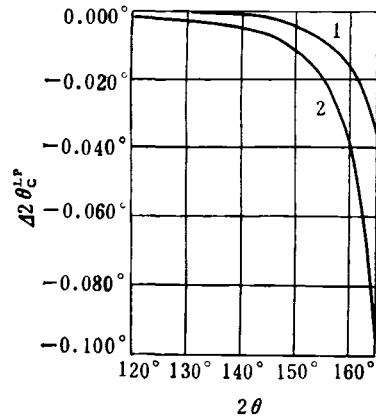


图4 洛伦兹极化因数产生的衍射线重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

1— CuK_β 辐射; 2— CuK_α 辐射

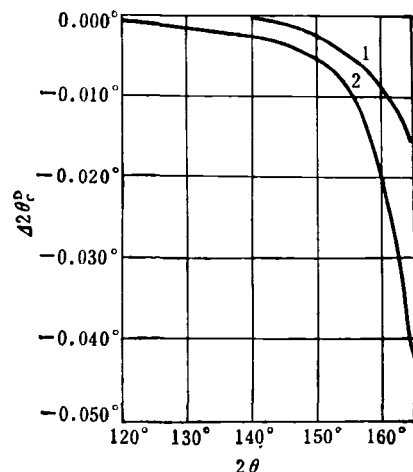


图5 色散产生的衍射线重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

1— CuK_β 辐射; 2— CuK_α 辐射

综上所述,如果我们用足够强的X射线发生器,仅测量点阵常数,不考虑衍射强度,用薄膜试样,在50—70°范围收集衍射线峰值位置 θ_m ,当试样厚度 $<40\mu\text{m}$ 时,则 $\Delta\theta_m$ 不超过 0.002° .这与精密的测角仪的精确度 $\Delta(2\theta)=0.005^\circ$ 相当,因而可以不用任何校正,点阵常数测量的准确度就取决于测角仪的准确度.

2. 示例

(1) 样品的制备

YAG:Nd晶体经粉碎后轻易通过325目.将玻璃胶纸或涂有加拿大胶的聚脂薄膜贴在样品架上,使胶面与基准面重合,而后在其上粘一薄层试样细粉,其厚度小于 $40\mu\text{m}$,因而试样的吸收所产生的误差就可以不计.

(2) 实验条件

用转动靶RU-1000X射线发生器,使用功率为40kV,300mA,CuK α 辐射,Ni滤波片,所用的测角仪是半径为335mm的SG-9R型,测角仪的零点经仔细调整,并用Si薄膜样品经 $\pm\theta$

的校验,狭缝系统为 $1^\circ, 1^\circ, 0.3\text{mm}$,双索勒缝隙, $q\approx 4/3$,在 2θ 为110—140°(SG-9R型测角仪在RU-1000上使用时的最高记录角度)范围内记录相应于CuK α_1 和CuK α_2 的衍射线(其波长分别为 1.54051Å 和 1.54433Å).用闪烁计数器,阶梯扫描,每步 2θ 为 0.01° ,每次记录10秒或20秒,衍射角取峰值位置.每个样品进行二次实验,其衍射角 $2\theta_m$ 符合程度在 $\pm 0.005^\circ$ 以内.

在相同情况下,用NaCl标准样品校验测角仪,结果表明:在实验误差范围内与NaCl通常采用的点阵常数 $a=5.6394\text{Å}$ 符合得很好.

(3) 结果

表3是不同含 x 量的 $\text{Y}_{3(1-x)}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的点阵常数,从表3可以看到:含不同Nd量的YAG晶体在不同的衍射角位置不加修正所求得的点阵常数与平均值的平均偏差不超过 $\pm 0.0003\text{Å}$,即相对误差为 3×10^{-5} ,同时是无规则的偏离.这与衍射仪测量衍射峰值偶然误差 $\Delta(2\theta)\approx 0.005^\circ$ 相一致.这说明在这种情况下,系统误

表3 $\text{Y}_{3(1-x)}\text{Nd}_{3x}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的点阵常数*

成份 $h^2+k^2+l^2$ 辐射		$x=0, 28.5^\circ\text{C}$		$x=0.55, 26.5^\circ\text{C}$		$x=1.47, 26.0^\circ\text{C}$		$x=1.97, 26.8^\circ\text{C}$	
		$2\theta_m$	$a(\text{Å})$	$2\theta_m$	$a(\text{Å})$	$2\theta_m$	$a(\text{Å})$	$2\theta_m$	$a(\text{Å})$
212	CuK α_2	138.848	12.0090	138.820	12.0101	138.802	12.0108	138.742	12.0132
	CuK α_1	138.092	12.0093	138.064	12.0104	138.050	12.0110	137.992	12.0131
208	CuK α_2	136.044	12.0090	136.024	12.0099	136.000	12.0109	135.960	12.0126
	CuK α_1	135.342	12.0092	135.316	12.0104	135.300	12.0111	135.254	12.0131
206	CuK α_2	134.698	12.0089	134.664	12.0104	134.646	12.0112	134.596	12.0134
	CuK α_1	134.022	12.0090	133.986	12.0106	133.964	12.0116	133.920	12.0135
200	CuK α_2	130.824	12.0090	130.792	12.0105	130.810	12.0097	130.738	12.0131
	CuK α_1	130.210	12.0089	130.176	12.0106	130.160	12.0113	130.118	12.0134
198	CuK α_2	129.586	12.0089	129.550	12.0106	129.550	12.0106	129.492	12.0135
	CuK α_1	128.982	12.0091	128.950	12.0107	128.940	12.0112	128.892	12.0136
192	CuK α_2	125.992	12.0087	125.976	12.0095	125.950	12.0109	125.912	12.0130
	CuK α_1	125.438	12.0087	125.414	12.0100	125.392	12.0112	125.352	12.0134
点阵常数平均值(Å)		12.0090 \pm 0.0001		12.0103 \pm 0.0003		12.0110 \pm 0.0003		12.0132 \pm 0.0002	
经折光率校正20°C 的点阵常数(Å)		12.0084 \pm 0.0001		12.0099 \pm 0.0003		12.0107 \pm 0.0003		12.0128 \pm 0.0002	

* 膨胀系数取 $7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. YAG:Nd晶体与化学成份是中国科学院物理研究所晶体学室YAG晶体生长小组提供的.

差是可以略而不计。因而这种方法十分简便，而点阵常数的测量仍可达到较高的精确度。

图 6 是 $Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 点阵常数随成份的变化，化学成份是经过化学分析确定的，其准确度为 5%。每增加 1at.% Nd^{3+} ，点阵常数增加约 0.0020 Å。可以应用这个结果，测定 YAG:Nd 晶体中 Nd^{3+} 的含量。

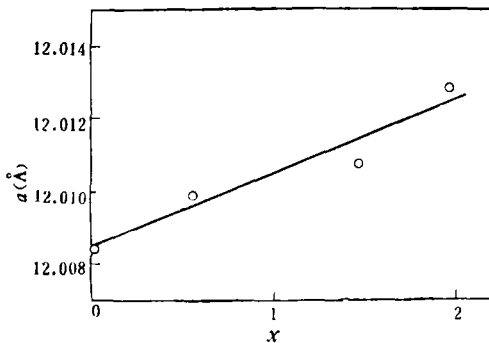


图 6 $Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 点阵常数随成份的变化

五、结 论

1. 应用高功率 X 射线发生器、高精度测角

仪、双索勒缝隙， $q = \frac{\Delta \cdot R}{h} \approx 1$ ，水平方向发散度小于 1° ，薄膜试样，精确收集 $\theta = 50-70^\circ$ 范围衍射线的峰值 θ_m ，不加任何修正，有可能获得点阵常数相对误差为 3×10^{-5} 的精确度。

2. 对于一般常用的 X 射线衍射仪，如果试样在这个角度范围内存在着强的衍射线，也可以获得满意的结果。

3. 当几何系统不能分开相当于 K_{α_1} 与 K_{α_2} 的衍射线时，同时 X 射线发生器的强度足够大，为了减小洛伦兹极化因数，光谱色散等所产生的衍射角偏离，对于点阵常数的精确测量用 K_{α} 辐射为宜。

4. 当用实验方法不能消除全部系统误差时，可根据实验条件进行校正，或用外推法以消除系统误差。但用外推法时，只能用 $\cos^2 \theta$ 或 $\cos \theta \cdot \text{ctg} \theta$ 函数外推，而不能像照相法那样用 Nelson 和 Riley 函数 $\frac{\cos^2 \theta}{2} \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right)$ 外推。

参 考 文 献

- [1] A. J. Bradley, A. H. Jay, *Proc. Phys. Soc.*, **44** (1932), 563.
- [2] A. Taylor, H. Sinclair, *Proc. Phys. Soc.*, **57** (1945), 108, 126.
- [3] J. B. Nelson, D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57** (1945), 160.
- [4] А. Ф. Иевиньш, Я. К. Озел, Прецизионное определение параметров элементарной ячейки кристаллов асимметрическим методом, Изд. АНЛССР., Рига, 1956.
- [5] L. V. Azaroff, M. J. Buerger, *The Powder Method in X-ray Crystallography*. McGraw Hill, New York, 1958.
- [6] 陆学善, 物理学报 **29**(1980), 273.
- [7] P. A. Tempest, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977), 238.
- [8] A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc.*, **78**(1961), 249.
- [9] E. R. Pike, *J. Sci. Instr.*, **34**(1957), 355.
- [10] Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин, Рентгеновская дифрактометрия, ГИФМЛ, Москва, 1963.
- [11] Д. М. Хейкер, Л. С. Зевин, *Кристаллография*, **1**(1956), 740.
- [12] М. А. Блохин, Физика Рентгеновских лучей, Изд. 2, ГИТТЛ. Москва, 1957.

(上接第 294 页)

5. 描述交流电导特性的 Mott 模型不适用于本材料。

6. Elliott 模型能较好地解释交流电导之实验结果。

参 考 文 献

- [1] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*,

ed. London, (1974), 231.

- [2] A. E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids*, **32** (1979), 29-52.
- [3] I. G. Austin, N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **18** (1969), 41.
- [4] M. Pollak, T. H. Geballe, *Phys. Rev.*, **122**(1961), 1742.
- [5] S. R. Elliott, *Phil. Mag.*, **36** (1977), 1291-1304.