

在定向仪上用衍射线对法精密测定晶胞参数

刘 来 保

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

一、原 理

在粉末照相或衍射法测定晶胞参数时,为了避免仪器的零点漂移,常采用线对法^[1,2].将线对法应用于定向仪测定晶胞参数,不仅能避免零点漂移,而且能克服因实测面与结晶面间的偏离而造成的 θ_{hkl} 角不真问题.因定向仪上的样品实测面与某结晶面往往是很难重合一致的,因此实测的 θ'_{hkl} 不能计算 d 值.而应用线对法就不存在这问题,因而线对法应用于定向仪测定晶胞参数更具实际意义.

文献[1,3]虽已推出粉末衍射法中利用线对法计算立方及非立方的晶胞参数的公式,但公式比较复杂.线对法应用于定向仪时,采用的是单晶样品,且都在相同波长条件下测定同一 (hkl) 面族中任意两级(m 与 n)晶面角差 $(\theta_2 - \theta_1 = \delta)$ 而计算 d ,因而可根据晶面整数定律,推出简单的通用计算式:

$$\operatorname{tg}\theta_1 = \frac{-\frac{m}{n} \sin \delta}{1 - \frac{m}{n} \cos \delta}, \quad (1)$$

或

$$\operatorname{ctg}\theta_1 = \frac{\frac{m}{n} - \cos \delta}{\sin \delta}. \quad (2)$$

只要测出角差 δ 就可直接根据(1)或(2)式计算 θ_1 或 θ_2 ,并计算出 d (或查表^[4]).再根据不同晶系公式(三斜、单斜晶系除外)求出被测样品的晶胞参数.

在选择被测晶面时,不同晶系选用不同的 (hkl) .立方系可选用同一 (hkl) 面族中任意二个晶面,如 (444) 、 (111) 或 (422) 、 (211) 晶面等.中级晶系可选用 $(hk0)$ 或 $(h00)$ 、 $(0k0)$ 与 $(00l)$ 面族中任意两个晶面的角差计算 d 和 a 、 c 值.正交晶系选用 $(h00)$ 、 $(0k0)$ 与 $(00l)$ 三面族中任意两个晶面进行.当然在选择晶面时应尽量选用 m/n 比值大, K_a 能分开为 K_{a_1} 和 K_{a_2} 的晶面,这样可以保证较高的精度.

人工生长的单轴晶棒状晶体,上述晶面恰好是棒表面显露几率比较高的晶面^[5],因此它具有实际应用的可能性.

二、测量误差及校正

线对法测量立方晶系晶胞参数时的相对误差可用下式表示:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{-\cos \theta_1 \cos \theta_2}{\sin \delta} \cdot \Delta \delta. \quad (3)$$

从(3)式可看出,对于立方晶系来说,其相对误差不仅与 δ 的测量误差 $\Delta \delta$ 有关,而且与 δ 、 θ_1 、 θ_2 本身的绝对值有关.很显然, δ 值与(1)式中的 m/n 是一致关系.其他晶系可近似地按此式进行分析^[3].(3)式中的 $\Delta \delta$ 包括系统误差和偶然误差.

两种误差具体分析如下: X射线束横向偏离样品轴心是系统误差的主要来源.如图1所示,图中 AB 为

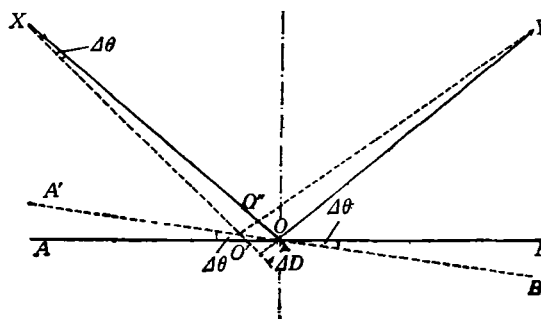


图1 X射线束横向偏心引起误差的几何关系

被测晶面(假定与某结晶面完全重合), O 为样品旋转轴心.若X射线正好打在 O 位,则入射角 $\angle XO'A = \angle YOB = \theta_{hkl}$,此时产生衍射,衍射角无误差.若X射线束心打在 AB 的 O' ,则入射角 $\angle XO'A' > \angle XO'A = \theta_{hkl}$,此时不会产生衍射.只有当 AB 转到 $A'B'$,使 $\angle XO''A'' = \angle XO'A = \theta_{hkl}$ 时才会衍射.因此,当X射线束心与样品台轴心偏离一距离 ΔD 时,其实际读数与理论 θ_{hkl} 值相差 $\pm \Delta \theta$,从图1可得到 $\Delta \theta = \angle BOB'$.很显然 $\angle BOB' = \angle O'XO''$,它与 ΔD 的关系为 $\pm \operatorname{tg} \Delta \theta = \Delta D/L'$.(其中 L' 为X射线源至晶面的

- 1) X射线束沿前进方向向右偏时 $\Delta \theta$ 角为负,相反为正.

距离,对于丹东生产的 YX-1 型定向仪来说, L 约为 160mm)。根据此式可算出 X 射线束中心必须调准到 ΔD 小于 0.02mm, 否则 $\Delta\theta$ 会大于 25''。

对于 X 射线左右偏心所引起的误差, 主要采用标准面进行校正。通常定向仪自带加工好的(1011)标准石英片, 这种片子是不能满足上述要求的, 因这种片子需要机械加工, 本身的误差就很大, 因此最好用晶体的自然结晶面, 因为这种晶面偏差是分子级的。

应当指出, 通过上述校正, 若系统误差还不能完全消除, 则也可不必考虑它的影响, 因为它对本方法测量精度的影响无关紧要, 因此种偏心所引起的系统误差同仪器的零点漂移性质相当, 它的偏离正负相同, 即同向偏离。根据线对法的特点, 它们的误差关系为 $\Delta\delta = \Delta\theta_2 - \Delta\theta_1 < \Delta\theta_2$ (或 $\Delta\theta_1$)^[1], 即 $|\Delta\delta| = |\Delta\theta_2| - |\Delta\theta_1| < |\Delta\theta_2|$ 。通常 $\Delta\theta_2 \approx \Delta\theta_1$, 故 $\Delta\delta \approx 0$ 。由此证明应用线对法后的测量误差主要为偶然误差。

一般仪器的偶然误差主要决定于仪器本身的精度和实验条件的稳定性。对于 YX-1 型定向仪来说, 在一般不加单色器的情况下, 精度为 30'', 在加单色器后, 精度可达 15''。本工作是在加单色器条件下完成的。在相同条件下, 其重复实验误差不会大于 15'', 而

且对样品的平面度及形状没有严格要求。因此, 如以 NaCl 单晶体测量 $\theta_{600}-\theta_{400}$ 为例, $\Delta\delta = 15''$, $\Delta a = 4.7 \times 10^{-4} \text{ \AA}$, 其相对精度为 $\Delta a/a = 7 \times 10^{-3}$, 这与文献 [6, 8] 中的相对精度值相当。在实际测量过程中, 均应采用多次测量数据的平均值, 以保证相对精度。

三、应用实例

为了检验此方法的精度, 作者将天然产的 NaCl 单晶体的 {400} 晶形中的六个自然面的 $\theta_{600}-\theta_{400}$ 进行了测定, 并取其平均值, 其数据见表 1, 结果与文献 [6] 相符。此外, 对另一些晶体以同样的方法进行了测定和计算, 其部分数据见表 1。

另外, 对一根用提拉法生长的含有 Cr_2O_3 的红宝石的几个部位进行了 $\theta_{0,0,12}-\theta_{0,0,6}$ 的测定, 并求出 C 值。红宝石分子式为 $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$, 其数据列于表 2。其 C 值随 Cr_2O_3 含量的增加而线性增加。

本方法旨在充分利用简单的定向仪设备, 以较高的测量精度和不破坏样品为前提进行晶胞参数的测定。它的应用范围是以测定晶棒或晶片不同部位的晶

表 1 实测的几种晶体晶胞数据

数据 晶体	类别	采用晶面	δ (度)	θ_2 (度)	d (Å)	a 或 c (Å)
NaCl		600-400*	21.919	55.035	0.9399	$a = 5.6394$
Nd:YAG		800-400	15.963	30.794	1.5046	$a = 12.0368$
AgGaS ₂		600-200	37.950	53.491	0.9583	$a = 5.7498$
		008-004	19.440	36.918	1.2823	$c = 10.2584$

* 采用晶面 600-400 而不用 600-200, 目的是要利用 K_{α_1} 线, 其他都利用 K_{α} 线或 K_{α} 线计算时换算成 K_{α_1} 线。

表 2 实测红宝石数据

数据 部位	类别	δ^* (度)	$\theta_{0,0,12}$ (度)	d (Å)	C (Å)	Cr_2O_3 含量 ^[7]	
						%	x
头		24.501	45.330	1.0831	12.9972	0.056	0.177
中上		24.511	45.345	1.0828	12.9936	0.049	0.155
中下		24.511	45.345	1.0828	12.9936	0.048	0.152
尾		24.516	45.354	1.0826	12.9912	0.044	0.139

* 采用 K_{α_1} 线测量。

(下转第234页)