

测定单晶点阵常数的赝 Kossel 法

张 建 中

(南京大学物理系)

摘 要

利用双元素 X 射线点光源发散束方法(赝 Kossel 法),能从非完整的赝 Kossel 线获取晶面间距的信息;采用计算机模拟,能全面完成赝 Kossel 线的指标化.应用这两项简便技术,便能从一张背射赝 Kossel 衍射花样照片上得到足够多的 d 值,从而可以实现单晶点阵常数的精密测定.

晶体的点阵常数是研究晶体的结构、相变、缺陷等方面的重要参量.它的精密测定方法可分为多晶法和单晶法两类.前者是用粉末作试样,其优点是简便、快速,能在一次实验中记录许多衍射,并可用外推法消除系统误差,缺点是破坏样品,人为地引入应力和表面效应.近年来,用单晶法测定点阵常数有新的发展,出现了 Bond^[1]法、多重衍射法^[2]和 X 射线/光学干涉仪法^[3]等,它们可以克服多晶法的缺点,得到精确的晶面间距 d 值.但这些方法的实验难度很高,对样品取向和仪器条件要求苛刻,而且一次实验只能记录个别衍射.

X 射线点光源发散束的背射赝 Kossel 法^[4]是一种简便实用的单晶法.它不破坏样品,拍照和分析容易.它的最大优点是能在一次实验中提供大量衬度好的衍射线(称为赝 Kossel 线),并可同时测定各衍射面的取向和面间距,兼有劳厄法和德拜法的功能.同时它又能把同一晶形 $\{hkl\}$ 中的各等效衍射线分开,避免了多重性因子的干扰.在这一点上,它比德拜法优越.从理论上说,用赝 Kossel 方法进行单晶点阵常数的精密测定,并用外推法消除系统误差是可能的.

然而,由于衍射几何方面的原因(例如受靶管的遮挡和底片中心孔的影响),使一张背射赝 Kossel 衍射照片上许多线条是不完整的.传统的多次曝光法^[5]不能从这些衍射线中获取晶

面间距 d 的信息.而用曲线拟合方法把底片线条上的点的坐标代入赝 Kossel 线的 Newman 方程^[6],由计算机逼近求解参数 d ,也需要线条完整或基本完整,以保证测量点的分布有代表性,否则运算不会收敛或误差很大.因此,一张照片上的赝 Kossel 线虽多,但真正能利用的却很少.由于 d 值不够多,事实上很难运用外推法实现点阵常数的精密测定.

近年来,双元素发散束 X 射线的研究工作取得了进展^[7],利用两种元素激发的双重特征谱线,可以很方便地从不完整的赝 Kossel 衍射线测得晶面间距 d 值.底片上线条的利用率大大提高,单晶点阵常数的外推测定可很容易实现.

一、测量原理

图 1(a) 是双元素背射赝 Kossel 衍射的示意图. S 是点 X 射线源,由聚焦的电子束轰击双元素靶,形成能激发出两种元素的 K_{α} 射线,并以充分发散的形式投向晶体.由于入射光中含有各种倾角的射线,可使所有晶面的 Bragg 反射条件都能满足,因而能产生许多衍射锥.背射的衍射锥不共顶点,它们在底片上形成近似椭圆的四次曲线^[6],即赝 Kossel 线.又由于入射光中含有两种特征波长 λ_1 和 λ_2 ,因此每一条赝 Kossel 线由双线组成.如果底片经一次

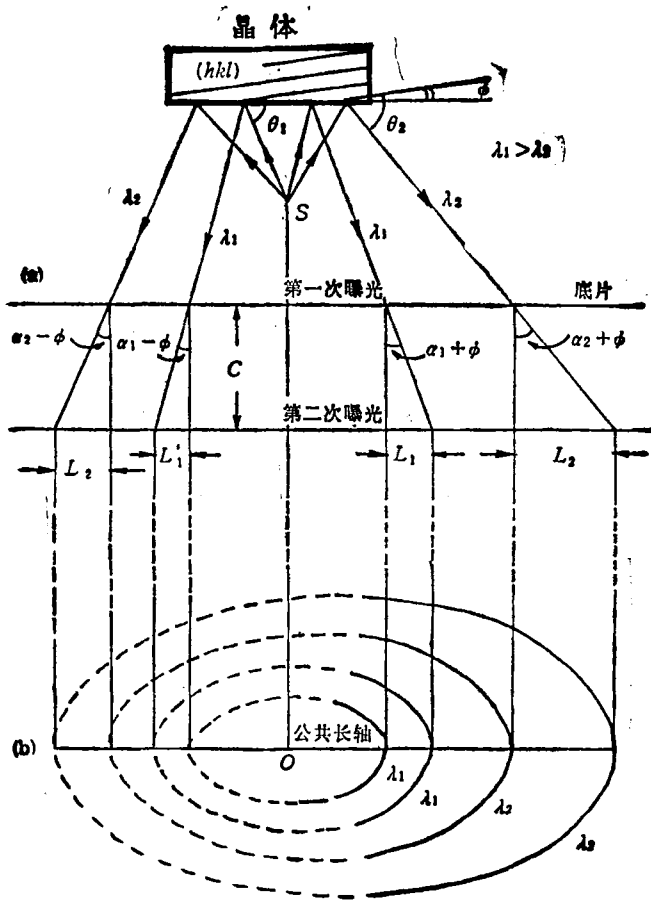


图 1
(a) 展 Kossel 衍射几何; (b) 展 Kossel 线示意图(双辐射,两次曝光)

曝光后平移 C 距离再曝光一次,同一 hkl 的展 Kossel 线将变成四条曲线. 令 L_1, L_2, L'_1, L'_2 分别为两次曝光中的 λ_1, λ_2 的线条沿它们在底片上的公共长轴两端移动的距离 [见图 1(b)], 由图 1(a) 的衍射几何关系及 Bragg 条件可建立以下方程组:

$$\begin{cases} \tan(\alpha_1 + \phi) = \frac{L_1}{C}, & (1) \\ \tan(\alpha_1 - \phi) = \frac{L'_1}{C}, & (2) \\ \tan(\alpha_2 + \phi) = \frac{L_2}{C}, & (3) \\ \tan(\alpha_2 - \phi) = \frac{L'_2}{C}, & (4) \\ 2d \cos \alpha_1 = \lambda_1 & (5) \\ 2d \cos \alpha_2 = \lambda_2, (\lambda_1 > \lambda_2), & (6) \end{cases}$$

式中 ϕ 为 (hkl) 衍射面对样品表面的倾角.

$\alpha_i = \frac{\pi}{2} - \theta_i (i = 1, 2)$, θ_i 为与 λ_i 有关的 Bragg 角, C 为底片平移距离, 通常由精密块规厚度决定. 由(1),(2)式或(3),(4)式可得到

$$\alpha_i = \arctan\left(\frac{L_i}{C}\right) + \arctan\left(\frac{L'_i}{C}\right). \quad (7)$$

因此,如果某条展 Kossel 线是完整的,只需从底片上量出该线在两次曝光中沿长轴两端的移动距离 L_i 和 L'_i ,就能求得 α_i (或 θ_i),从而可由(5)或(6)式计算出晶面间距 d 值. 这就是传统的两次曝光法原理. 由于它避免了四次曲线带来的麻烦,方法很简单,又能自动消除掉底片和样品至光源距离这两个不易测准的量,所以精度很高. 但它要求展 Kossel 线完整,至少整个长轴能够测量. 如前所述,这个条件在很多情况下是不能满足的,底片上只出现部分线条,

如图 1(b) 中的实线所示。对这种大量存在的非完整层 Kossel 线, 在双元素两次曝光条件下, 由(1),(3)式, 可令

$$A \equiv \alpha_2 - \alpha_1 = \arctan \left(\frac{L_2}{C} \right) - \arctan \left(\frac{L_1}{C} \right), \quad (8)$$

再利用(5),(6)两式, 可得

$$d = \frac{1}{2 \sin A} [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 - 2\lambda_1\lambda_2 \cos A]^{1/2}. \quad (9)$$

因此, 只要读出 λ_1 和 λ_2 的不完整线条在两次曝光中沿长轴一端的移动距离 L_1 和 L_2 , 就能计算出晶面间距 d 值。

需要指出的是, 在同一晶形 $\{hkl\}$ 中, 各等效晶面对样品表面的取向和倾角不一定相同, 它们的衍射线是分开的。同一 d 值可由几个等效衍射计算。此外, 完整的层 Kossel 线也可用(9)式来求 d 值。这样, 某个 (hkl) 晶面族的 d 值, 可以有几种独立的测算途径。通过统计平均, 可以减少偶然误差。当不同的 (hkl) 的 d 值获得后, 就能象德拜法那样, 通过外推, 求得消除系统误差的单晶的点阵常数值。

二、实验方法

为了检验这一方法的可行性, 并与其它的单晶方法的测量结果相比较, 实验中选用完整的区熔 Si 单晶为样品。它的 $\langle 001 \rangle$ 取向背射层 Kossel 衍射花样如图 2 所示。为了充分利用各衍射线条(包括完整和不完整的层 Kossel 线), 需要定出它们的衍射指数, 即要知道它们是由哪一个晶面族产生的衍射。以往的方法只能标定少量完整线条, 这对点阵常数的外推是不利的。为克服这一困难, 我们用计算机模拟方法成功地模拟出复杂的层 Kossel 衍射花样, 各曲线的衍射指数能一次全面地标定出来。图 3 是图 2 的模拟结果。曲线旁的数字为该层 Kossel 的衍射指数。

模拟法的原理是: 由 (hkl) 晶面族产生的层 Kossel 线满足下面的四次曲线方程 (Newman 方程):

$$(x^2 + y^2) \cdot \cos^2 \alpha - x^2 \cdot \sin^2 \phi - \sec \phi \cdot \sin \alpha \cdot [\cos \phi \cdot \cos \alpha \cdot (y^2 \cdot \sec^2 \phi + x^2)]^{1/2} \cdot (D + h) + x \cdot \sin \phi \cdot \sin \alpha$$

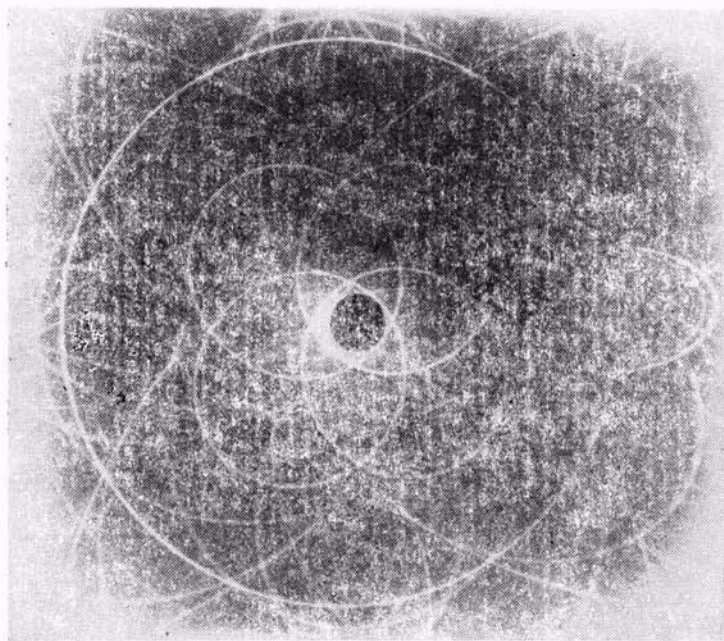


图 2 Si 单晶 $\langle 001 \rangle$ 背射层 Kossel 衍射花样

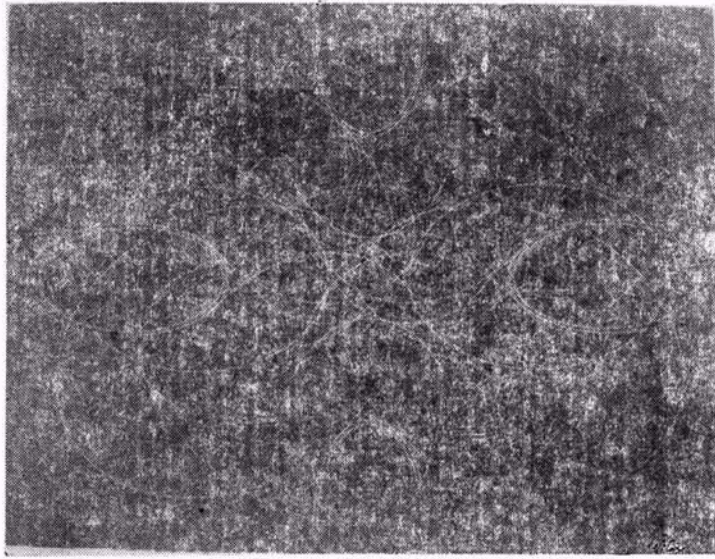


图3 图2衍射花样的模拟和指标化结果

$$\cdot (D - h)] = 0. \quad (10)$$

(10)式是由Newman^[6]在1970年根据复杂的背射层Kossel衍射几何得出的,其中的 (x, y) 是层Kossel线上任一点的坐标, D, h 分别为底片及样品到光源的距离, ϕ 为晶面倾角, $\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta$, θ 为Bragg角. 由(10)式可以看出,当实验条件固定(即 D, h 不变)时,一条层Kossel线的形状和大小仅由 ϕ 和 α 两个参量确定. ϕ 与晶体的对称性有关, α 与晶面的Bragg角有关. 对特定取向的晶体,各 (hkl) 晶面对样品表面的取向可参照标准极图确定, θ 值可通过查表或计算得到. 利用(10)式,先编好一套作图程序,只要输入各个 (hkl) 的 ϕ 及 θ 值,就能由计算机自动绘出各条层Kossel线,相应的衍射指数也就可以同时确定下来. 这种方法快速简单(实际作图是在微机上进行),还能把不完整的衍射线指数标定出. 这些断裂线条在层Kossel衍射照片上大量出现是无法避免的.

对比图2和3可以看出,在照片上出现的大量纷乱的层Kossel线中,只有三组衍射—— $\{026\}, \{115\}$ 和 $\{004\}$ 的线条是完整的,其余线条都是不完整的,例如 $\{444\}, \{335\}, \{135\}$ 等. 仅凭三组完整线条得到的三个 d 值去外推显然是不够的,还需要更多的特别是高角区($\theta >$

60°)线条. 仔细观察发现,在那些不完整的线条中, $\bar{1}35, \bar{3}15, \bar{3}35$ 和 444 等的长轴一端位置可以确定,因而可用本文介绍的双辐射两次曝光法求 d . 特别是 $\{335\}$ 和 $\{444\}$ 都是高角区线条,对点阵常数精密测定是不可缺少的.

实验在理学4180E1细聚焦X光机上进行. 双元素辐射由自制的Ni-Cu靶^[7]产生. 底片上线条沿长轴移动距离用比长仪(精度 $1\mu\text{m}$)测量. 底片的中心点用Ellis法^[8]确定(所有线条的长轴都通过中心点). 两次曝光中底片平移距离用厚度为 15.620mm 的精密块规控制. 底片平移的平行度用He-Ne激光镜面反射校正. 由于传统的外推法求点阵常数是用粉末样品,因此单晶的外推函数很少有人研究. 目前外推函数是借用多晶的Nelson-Riley函数(简称N-R函数)^[9]: $\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$. 该函数对各种误差考虑周全,线性范围广,能从低角区延伸到高角区. Berg^[9]曾用它外推过单晶数据,效果良好. 本文也选用此函数外推,并用线性回归加以检验.

表1给出各晶面族的 d 值测算结果及外推函数值. 由各个 d 值可求得相应的 $a (= \sqrt{N}d)$ 值. 利用 a 和N-R函数的线性关系,用最小二乘法原理可计算出 $\theta \rightarrow 90^\circ$ 时消除系统

表1 区熔 Si 单晶晶面间距 Kossel 法测定表*

| N | $\{hkl\}$ | θ° | $d(\text{\AA})$ | $a = d\sqrt{N}(\text{\AA})$ | $\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ |
|-----|-----------|----------------|-----------------|-----------------------------|--|
| 48 | 444 | 79.3163** | 0.783888 | 5.430934 | 0.059806 |
| 43 | 335 | 68.4489** | 0.828198 | 5.430857 | 0.258018 |
| 40 | 026 | 63.7750 | 0.858687 | 5.430813 | 0.393114 |
| 35 | 135 | 57.0579** | 0.917874 | 5.430216 | 0.649298 |
| 27 | 115 | 47.4889 | 1.044973 | 5.429841 | 1.170342 |
| 16 | 004 | 34.5780 | 1.357288 | 5.429153 | 2.317800 |

* $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1.5405981 \text{\AA}$, $\lambda_{\text{NiK}\alpha_1} = 1.65784 \text{\AA}$.

** 由双辐射法导出的 d 值,测试温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

误差的外推值。

令 $x = \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$, $y = a$, 则 a 的外推值为

$$a_{\text{外推}} = \frac{\Sigma x^2 \cdot \Sigma y - \Sigma x \cdot \Sigma xy}{n \cdot \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2} = 5.43097 \text{\AA},$$

式中 $n = 6$, 为外推点数。考虑到折射引起的修正^[10], $\Delta a = 0.00004 \text{\AA}$, 最后得到 Si 单晶的点阵常数为

$$a_{\text{Si}} = 5.43101 \text{\AA}.$$

为检验外推的直线关系是否合理,进行了线性回归^[11], 相关系数为

$$r = \frac{L_{xy}}{\sqrt{L_{xx} \cdot L_{yy}}},$$

式中 L_{xx} , L_{yy} 分别为 x , y 的离差平方和, L_{xy} 为 x , y 的离差乘积之和, 即

$$L_{xx} = \Sigma(x - \bar{x})^2, L_{yy} = \Sigma(y - \bar{y})^2,$$

$$L_{xy} = \Sigma(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y}).$$

分别算出这些量后, 可求得

$$r = -0.989.$$

查《回归分析方法》一书^[11]附表 1 的相关系数检验表, 可看出 $|r|$ 值已超过显著水平指数为 0.01 时所要求的 0.917. 这表明线性回归合理, 外推函数适用。

将本方法和其他一些单晶方法所得到的 a_{Si} 值进行比较(换算到 $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1.5405981 \text{\AA}$), 结果如表 2 所示。虽然表中所列各法的样品条

表2 区熔 Si 单晶点阵常数(25°C)

| 方法 | $a_{\text{Si}}(\text{\AA})$ | 文献 |
|------------|-----------------------------|------|
| 干涉仪法 | 5.4310652 | [3] |
| Bond 法 | 5.431062 | [1] |
| 多重衍射法 | 5.43091 | [2] |
| 膜 Kossel 法 | 5.43101 | (本文) |

件、测试手段、仪器精度等各不相同, 这种比较只是参考性的, 但仍能看出简便的膜 Kossel 外推法可得到很好的结果。

感谢吴建国、任宏同志对实验工作的热情帮助。

- [1] W. L. Bond, *Acta Cryst.*, 13(1960), 814.
- [2] B. J. Isherwood, C. A. Wallace, *Nature*, 212(1966), 173.
- [3] P. D. Deslattes, A. Hennis, *Phys. Rev. Lett.*, 31(1973), 912.
- [4] H. Yakowitz, *Advances in Electronics and Electron Physics, Suppl.*, Ed. by L. Marton, New York, Academic Pr., 6(1969), 361.
- [5] T. Ellis et al., *Lab. Tech. Document. Rept.*, ML-TDR-64-075 (1964).
- [6] B. A. Newman, *J. Appl. Cryst.*, 3(1970), 191.
- [7] 范得培、张建中、丘第荣, *物理*, 15(1986), 59.
- [8] J. B. Nelson, D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc. London*, 57(1945), 160.
- [9] H. M. Berg, E. L. Hall, *Advances in X-Ray Analyses*, 18(1974), 454.
- [10] A. J. C. Wilson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36(1940), 485.
- [11] 中国科学院数学研究所数理统计组编, *回归分析方法*, 科学出版社, (1974).

1989 年第 5 期《物理》内容预告

两种中微子实验与 1988 年诺贝尔奖金物理学奖(吴为民); 北京正负电子对撞机工程(叶铭汉); 氧化物高温超导体结构比较(储睇等); 光折变铁电晶体研究的国际动向(许煜寰); 光折变效应和 BaTiO_3 晶体(张治国); 黑洞温度的奇异特性(薛国良); 金属多层膜间

固相反应非晶化的机理(刘文等); 低能电子直线加速器的应用(赖启基); 薄 SiO_2 膜厚度的椭圆测量方法(张瑞智等); 半导体电子态理论(I)(夏建白); 赫兹和电磁波的发现(张之翔)。