

X 射线衍射仪精确测定点阵常数的研究

沧州师范专科学校物理系 王洪信

摘要 X 射线衍射测定晶体点阵常数是基本的实验方法. 用普通 X 射线衍射仪粉末法测定硅点阵常数, 比较了不同测试方法和计算方法, 以定点扫描三点抛物线法定峰、 $\cos^2\theta$ 外推法计算结果最佳.

0 引言

X 射线衍射仪粉末法测定晶体点阵常数是迅速发展的常用实验方法. 但是由于不可避免的系统误差, 使此法迄今还不完善, 测定的点阵常数没达到所期望的程度. Klug 等总结了前人的工作^[2], 结论为用普通衍射仪单边扫描加外推仅达 $1/5 \times 10^4$ 的精确度. 陶琨等人提出了多种测试方案^[3,4], 并采用实验的方法消除一些系统误差^[3], 提高了普通衍射仪一般方法的准确度. 本工作采用不同的测试方案与计算方法交叉对比优选, 确定较好的测试方法, 为完善衍射仪法提供一参考途径. 由于 Desliattes 等^[2], 用 X 射线/光学干涉仪法直接测量得出了 $a_{\text{Si}} = 5.431\,065\,2 \pm 0.000\,001\,7\,\text{\AA}$, 并求得高准确度的 $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.540\,5981\,\text{\AA}$. 为衍射仪粉末法测硅点阵常数的工作进展提供了标准.

1 测试原理^[3,4,5]

根据晶体中某一晶面族 (hkl) 的衍射角 θ , 满足布拉格方程: $2d\sin\theta = \lambda$, 可由此求此晶面族的面间距 d_{hkl} , 然后根据晶面间距与点阵常数的关系, 求得点阵常数 a . 对于立方晶系有: $a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = d \sqrt{N}$ $N \equiv h^2 + k^2 + l^2$ 由布拉格方程得:

$$a = \frac{\lambda}{2d\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda}{2d\sin\theta} \sqrt{N}$$

还可求得: $\Delta d/d = \text{ctg}\theta \Delta\theta$, 对立方晶系有 $\Delta a/a = \Delta d/d = -\text{ctg}\theta \Delta\theta$, 可见点阵常数 a 的偏差 Δa 与 $\text{ctg}\theta$ 成正比、与 $\Delta\theta$ 成正比. 所以要精确测定点阵常数必须适当选择衍射角 θ 减小 $\Delta\theta$ 才能使 Δa 最小, 然后外推至 $\theta = 90^\circ$ 处时 $\Delta a = 0$, 即可求得真实的 a . 在各种可外推消除的误差中, 均与 $\cos^2\theta$ 或 $\text{ctg}^2\theta$ 成正比, 故可以选用 $\cos^2\theta$ 做为外推函数.

测试方法采用连续扫描法和定点扫描法. 定峰位常用方法有重心法、峰值法、积分强度中心法, 本工作采用峰值法. 连续扫描用半宽高峰值法定峰, 其定峰迅速, 直观性强, 缺点是受记录系统影响大, 主观性强, 精确度低. 定点扫描定峰采用三点抛物线法, 其受记录系统影响较小, 主观因素亦少, 且可经洛伦兹—偏振因子校正, 精确度高.

2 测试参数与测试结果^[3,4]

日本理学电机 4503A 衍射仪, 经仔细调整机器, 0° 误差小于 0.01° . X 射线管管压

35 kV,管电流 15 mA. 取用角 3° ,发散狭缝 1° ,接收狭缝 0.3 mm,计数器高压 0.8 kV. 连续扫描采用半高宽法定峰,扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$. 定点扫描采用定点定时计数,计数时间 20~40s,每点连续记三次求平均. 采取正、反向定点求平均,可消除齿轮啮合误差及定点角度误差. 然后经洛仑兹-偏振因子修正定出峰值.

定点扫描抛物线法采用 $\cos^2\theta$ 外推、最小乘法选择最佳外推曲线,采用科亨最小二乘法与 $50^\circ\sim 70^\circ$ 衍射峰 $\cos^2\theta$ 外推法计算. 连续扫描用 $\cos^2\theta$ 外推法和衍射线计算. 并将各种法加以比较.

表 1 测试结果比较(各测量值校正到 25°C ,单位: \AA)

计算法→ 测试法↓	$\cos^2\theta$ 外推法	科亨最小二乘法	$50^\circ\sim 70^\circ$ 衍射 $\cos^2\theta$ 外推法	衍射线对法
抛物线法	$5.430\,954\pm 0.000\,030$	$5.431\,002\pm 0.000\,071$	$5.430\,888\pm 0.000\,042$	——
连续扫描法	$5.430\,933\pm 0.000\,160$	——	$5.430\,857\pm 0.000\,646$	$5.430\,433\pm 0.000\,262$

2.1 测量结果的精确度和准确度的估计与比较

抛物线 $\cos^2\theta$ 外推法精确度为 $1/2\times 10^5$. 科亨最小二乘法测量值比 $\cos^2\theta$ 外推法大,其精确度为 $1/8\times 10^4$. 而 $50^\circ\sim 70^\circ$ 衍射线 $\cos^2\theta$ 外推法精确度为 $1/1.3\times 10^5$. 可见前者精确度较高,后者次之,中间最低.

连续扫描 $\cos^2\theta$ 外推法精确度为 $1/3.4\times 10^4$,衍射线对法的精确度为 $1/2\times 10^4$,显然比抛物线法相差一个数量级. 可见用抛物线法测量的 a 值最佳.

2.2 误差消除情况^[4,6]

本实验对抛物线法大部分误差可用外推或计算消除. 仅有垂直发散不可外推部分尚未消除. 其他误差可忽略,对于连续扫描,除了上述不可消除的误差外,尚有齿轮啮合误差、2:1 联动误差、洛仑兹偏振误差、记录系统误差不可消除.

3 结论

用普通衍射仪粉末法精确测定点阵常数,采用经洛仑兹-偏振因子校正的抛物线拟合定峰法,计算方法以 $\cos^2\theta$ 外推为好. 方法是可行的,结果是可靠的.

参 考 文 献

1 Klug H P, Alrxander L E. X-Ray Diffranction Procedurdsfor Polycrystalline and Amorpheus Matreials znd. ed. 1974

2 Deslattres R D, Henis A. Phys Rev Lett, 1973, 31, 972

3 陶琨. 清华大学学报, 1980. 20(2)

4 梁敬魁. 物理通讯, 1980(3)

5 南京大学. 粉晶 X 射线分析. 北京: 地质出版社, 1981

6 天津大学金相教研室. 理化检验, 1979(2)