

1. 德拜法

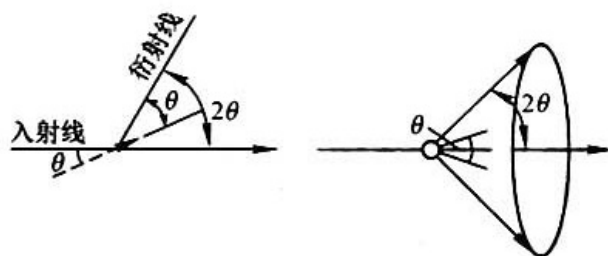
根据照相机构造原理的不同,粉末照相法可分为德拜法(德拜-谢乐法)、聚焦法和针孔法等几种,其中德拜法应用最广,本实验的目的是学习应用德拜法来测定晶格常数的方法。

X射线衍射仪从20世纪50年代开始使用,到现在已发展成由计算机控制,进行衍射测量并进行数据处理的完善的X射线衍射分析仪器。其中结构较为简单的粉末衍射仪(二圆)在大部分X射线实验室已取代了粉末照相机的地位。本实验中将作简单介绍,有条件的实验室可使用粉末衍射仪进行本实验。

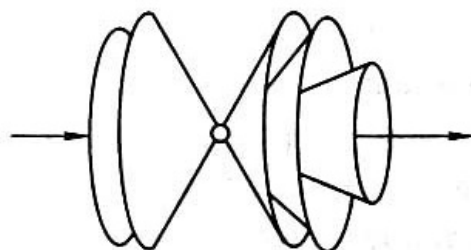
实验原理

1. 粉末样品的X射线衍射

粉末法所用样品,不管原来是否多晶,通常都制成粉末,粉末的粒度以通过250~300目的筛子为度,以使小晶粒在样品中完全随机排列,有各种可能的晶面取向,单色X射线与样品相遇时,总有一些面间距为 d_{hkl} 的晶面族满足布拉格定律的要求产生衍射。由于这些晶面与入射线和衍射线皆成 θ 角,故其衍射如图2.4.1-1所示,是以入射线方向为轴、圆锥角为 2θ 的圆锥面。而面间距为 $d_{h'k'l'}$ 的其他晶面族只要符合布拉格定律的要求,均可产生类似的圆锥形的衍射线组。图(c)中左边的两组圆锥形衍射线对应于入射线与晶面之间的夹角 θ 大于 45° 的情况,右边的圆锥对应于 θ 小于 45° 的情况。



(a)单个晶粒中某一晶面的衍射 (b)多晶体不同晶面的衍射



(c)多晶体中的衍射

图 2.4.1-1 粉末法衍射圆锥的形成

2. 德拜法

德拜相机的示意图见图 2.4.1-2, 它由带盖圆筒相盒、样品夹、夹片机构、入射光阑(又称为准直器)、出射光阑(又称为吸收锥)、荧光屏等部分组成。

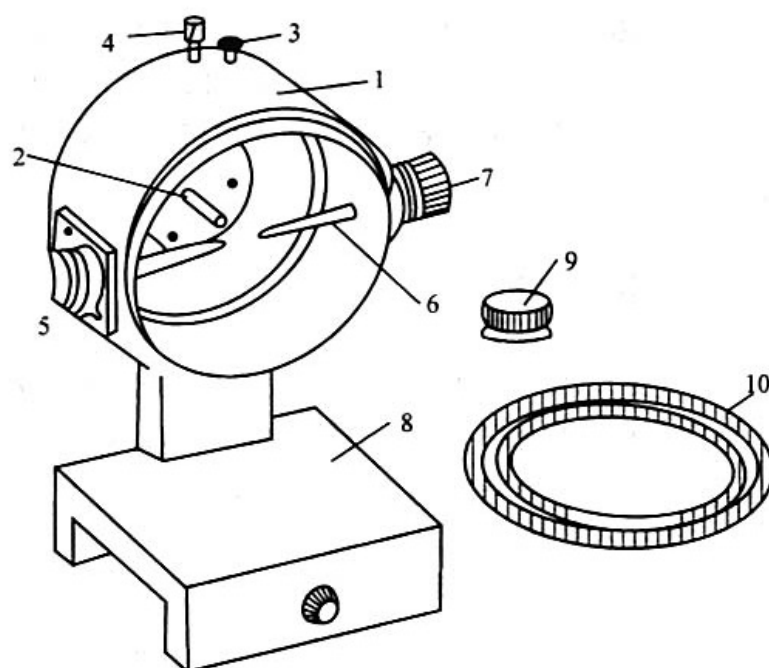


图 2.4.1-2 德拜相机示意图

1—圆筒相盒;2—样品夹;3—底片卡;4—调节细杆;5—入射光阑;
6—出射光阑(吸收锥);7—荧光屏;8—底座;9—放大镜;10—相盒盖

样品夹与圆筒相盒中心轴相连,可以手动或电动旋转,配合调节圆筒侧面的调节细杆能使样品与圆筒相盒同轴.夹片机构的作用是使底片紧贴于相盒内壁.入射光阑的作用是限制入射 X 射线束的发散度,光阑的孔径规格可根据需要选择,通常使入射束的宽度大于样品柱的直径,出射光阑的作用是吸收直射 X 射线和透过样品的透射 X 射线,以减弱底片的背底.入射光阑和出射光阑的轴线应在同一直线上,且与相机圆筒相盒的轴线垂直相交.光阑还附有带放大镜的镜头罩,套上后供调节样品柱位置时观察用.在吸收锥后部的荧光屏(后面装有防护用的铅玻璃)供对光时观察用.

当一圆筒状照相底片如图 2.4.1-3(a)那样与入射 X 射线处于正交位置时,图 2.4.1-1(c)中的各组衍射圆锥面便在底片上形成图 2.4.1-3(b)所示的一对对弧线,称为德拜衍射花样.由几何关系可得,对于围绕 X 射线出射口(透射区, $2\theta = 0^\circ$)的底片上的某一对弧线, θ_i 与弧线间沿赤道线的距离 $2l_i$ 的关系为

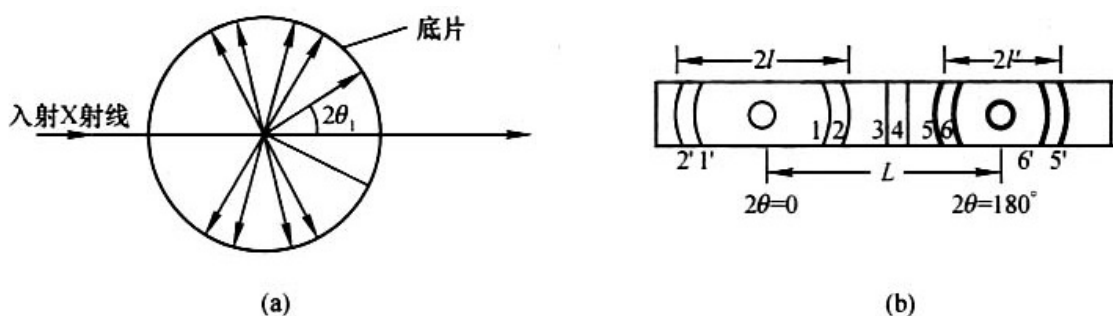


图 2.4.1-3 德拜相图的形成

$$4\theta_i = \frac{2l_i}{R} \quad \text{或} \quad \theta_i = \frac{l_i}{2R} \quad (1)$$

这些弧线是由低角度 ($\theta_i < 45^\circ$) 衍射产生的. 对于围绕入射口 (背散射区, $2\theta = 180^\circ$) 的各对弧线 (这些弧线为高角度衍射, $\theta_i > 45^\circ$), 则有

$$4\theta_i = 2\pi - \frac{2l'_i}{R} \quad \text{或} \quad \theta_i = \frac{\pi}{2} - \frac{l'_i}{2R} \quad (2)$$

德拜法通常用金属靶产生的 K 系标识谱滤去 K_β 线后作为入射 X 射线. 可根据 K_{α_1} 、 K_{α_2} 这两条谱线产生的衍射来判断底片哪头是高角度衍射区. 在底片上, 这两条标识谱线产生的衍射线总是同时出现的, 在低角度区, 它们分不开, 合成一条线, 在高角度处它们才分开, 2θ 角越大, 分得越开, 而且靠近 $2\theta = 180^\circ$ 的那一条的颜色浅一半左右. 根据这一现象就可以判断一张粉末相哪一头是高角度.

高低角的辅助判据是样品的影子. 入射光束被样品遮住, 在低角度处产生较淡的样品影子, 此处 $2\theta = 0^\circ$.

如果粉末相上只有一个洞附近有衍射线而且都是单线, 另一洞附近没有衍射线或线条较宽而模糊, 则明锐线条附近的洞是 X 射线出射的洞, 此处 $2\theta = 0^\circ$.

德拜相机的相盒直径 $2R$ 通常为 57.30 mm (或 114.6 mm), 若 l 以 mm 为单位, θ 以度为单位, 则有

$$\theta_i = \frac{l_i}{2R} \cdot \frac{360^\circ}{\pi} = l_i$$

这就是说从德拜相上测得 l_i 的毫米数在数值上即为布拉格角的度数. 这样, 在测出 l 后不用计算就可以粗略地确定 θ 值.

对于精确测量, 如本实验的晶格常数的测定, 必须准确的定出 R , 才能算出 θ . 使用不对称法安装底片时 (本实验采用这一方法), 在底片上打两个孔洞, 分

别安装入射光阑与出射光阑,从而得出如图 2.4.1-3 所示的不对称衍射花样。 L 是可以准确测定的量, $L = \pi R$, 它准确地对应于 180° 角, 按比例关系, 我们有

$$\frac{l_i}{L} = \frac{2\theta_i}{180^\circ}$$

或

$$\theta_i = 90^\circ \cdot \frac{l_i}{L} \quad (3)$$

在这里只需测出 l 与 L 就可以准确算出 θ 了。

将求得的 θ_i 值和所用的标识谱线波长 λ 直接代入布拉格公式, 对 1 级衍射, 可得

$$d_i = \lambda / \sin \theta_i \quad (4)$$

对于立方晶系, 由面间距 d_i 和它的面指数 $(h_i k_i l_i)$ 之间关系, 可得

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \cdots = (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) : (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) : \cdots$$

考虑到 h_i, k_i, l_i 均为整数, 因此我们只需把各衍射线相应的 $\sin^2 \theta_1, \sin^2 \theta_2, \cdots, \sin^2 \theta_n$ 化成互质的整数比

$$\sin^2 \theta_1 : \sin^2 \theta_2 : \cdots : \sin^2 \theta_n = H_1 : H_2 : \cdots : H_n \quad (5)$$

那么

$$h_i^2 + k_i^2 + l_i^2 = H_i \quad (6)$$

令 $h_i \geq k_i \geq l_i$, 即可定出晶面指数 $(h_i k_i l_i)$, 又由于每一种立方结构都具有一组 $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ 的特征数列, 例如体心立方为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, $\cdots$, 面心立方为 1, 1.33, 2.67, 4.5, 5.33, $\cdots$, 因此根据计算的 $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ 值并借助于表 2.4.1-1 就可以很容易地对德拜衍射花样进行指数标定(亦称为指数化)及确定样品的点阵类型。

求得了各对衍射谱线相对应的 h_i, k_i, l_i 值, 代入布拉格公式, 即可求出晶格常数 a , 由于高角区测量误差小, 且实验误差主要来源于系统误差, 因此不能用通过各对衍射谱线得出的 a 值取平均的方法来得出 a , 一般用外推法, 即利用高角度衍射谱线得出的 a 值, 定出一个合适的外推函数, 并将曲线外推到 $\theta = 90^\circ$ 时求出 a , 或用最小二乘法进行数据处理。

德拜照相法所用的粉末样品要做成直径为 0.3 mm 长约 10 mm 的圆柱棒。照相时样品不动, 也可以转动。如用多晶细丝样品, 常因为其内部晶粒有择优取向, 使所得衍射线不是连续均匀的。

表 2.4.1-1 立方结构的 hkl 和 $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ 值

hkl	H	简单立方		体心立方		面心立方	
		hkl	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$	hkl	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$	hkl	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$
100	1	100	1	—	—	—	—
110	2	110	2	110	1	—	—
111	3	111	3	—	—	111	1
200	4	200	4	200	2	200	1.33
210	5	210	5	—	—	—	—
211	6	211	6	211	3	—	—
220	8	220	8	220	4	220	2.67
300	9	300	9	—	—	—	—
310	10	310	10	310	5	—	—
311	11	311	11	—	—	311	3.67
222	12	222	12	222	6	222	4
320	13	320	13	—	—	—	—
321	14	321	14	321	7	—	—
400	16	400	16	400	8	400	5.33
410	17	410	17	—	—	—	—
411	18	411	18	411	9	—	—
331	19	331	19	—	—	331	6.33
420	20	420	20	420	10	420	6.67
421	21	421	21	—	—	—	—
332	22	332	22	332	11	—	—
422	24	422	24	422	12	422	8
500	25	500	25	—	—	—	—
511	27	511	27	—	—	511.333	9
520	29	520	39	—	—	—	—
440	32	440	32	440	16	440	10.67

* $H = h^2 + k^2 + l^2$

—表示面族不衍射 X 射线

对体心立方,当 $(h+k+l)$ 为奇数时,无衍射.

对面心立方,当 h, k, l 有奇有偶时,无衍射.

实验内容

本实验学习 X 射线机和德拜相机的使用,用德拜法测定一立方晶系样品的晶格常数.

1. 样品的制备和安装

将粉末样品用树胶均匀地粘在直径为 0.1 mm 的玻璃丝上,制成直径 0.3 mm 长约 10 mm 的坚实圆柱棒.亦可直接用多晶细丝(直径应不大于 0.3 mm)作为样品.

用橡皮泥将样品棒固定在相盒中的样品夹头上,然后校直,反复旋转试样,调整试样棒位置使之与相盒轴线重合,直至样品在旋转时无偏斜扭摆现象.

2. 光路调整

按照 X 射线机操作程序(通冷却水、开启低压预热,开启高压逐步升高管压管流)使机器正常工作,在调光路时,X 射线功率应尽量小.

选择适当的滤波片.

将调好同轴的相机安装到相机座导轨上,并推至 X 射线管窗口前,装上转动皮带使试样转动.打开 X 射线管窗口闸门(注意:当不需要 X 射线时随时关上窗口闸门,以减少辐射,需要时再打开),调整相机俯仰和机架的左右、高低,将出射光阑的荧光屏上的光点移到中心,使其最亮,并看到光点中部有样品的影子.这时相机、样品和 X 射线束已准直.

取下相盒到暗室装底片.在装片过程中注意不要碰歪样品.将装好底片的相盒重新架到相机上并核查相机、样品、入射 X 射线束是否准直.

3. 拍摄

根据所用 X 射线管的靶材、样品的性质和实验的具体要求,选定管压管流(应小于管的额定功率),并确定相应的曝光时间,计时照相,用 1 kW 的 Cu 靶 X 射线管,一般需要 1~2 小时.

曝光结束后以相反程序关闭 X 射线机,但冷却水必须延长 5 分钟方可关闭.

4. 冲洗底片

5. 测量衍射线位置

将所得的德拜相底片放在比长仪上,并将底片上一对弧线自低角度向高角度(如何确定底片的哪一头是高角度区?)成对地编号,对选定的参考点 O ,定出每条衍射线(弧)在赤道线(各弧线中点的连线)上的位置 b_i, b_i' (低角区)、 b_j, b_j' (高角区).对于高角区, K_{α_1} 和 K_{α_2} 的衍射线已分开,应分别测量并代入各自的波长 $\lambda_{\alpha_1}, \lambda_{\alpha_2}$ 进行计算,对于 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双线未分开的低角区,则应取波长的加权平均值 $\lambda_0 = \frac{1}{3}(2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})$ 进行计算.

取下相盒到暗室装底片.在装片过程中注意不要碰歪样品.将装好底片的相盒重新架到相机上并核查相机、样品、入射 X 射线束是否准直.

3. 拍摄

根据所用 X 射线管的靶材、样品的性质和实验的具体要求,选定管压管流(应小于管的额定功率),并确定相应的曝光时间,计时照相,用 1 kW 的 Cu 靶 X 射线管,一般需要 1~2 小时.

曝光结束后以相反程序关闭 X 射线机,但冷却水必须延长 5 分钟方可关闭.

4. 冲洗底片

5. 测量衍射线位置

将所得的德拜相底片放在比长仪上,并将底片上一对弧线自低角度向高角度(如何确定底片的哪一头是高角度区?)成对地编号,对选定的参考点 O,定出每条衍射线(弧)在赤道线(各弧线中点的连线)上的位置 b_i, b'_i (低角区)、 b_j, b'_j (高角区).对于高角区, K_{α_1} 和 K_{α_2} 的衍射线已分开,应分别测量并代入各自的波长 $\lambda_{\alpha_1}, \lambda_{\alpha_2}$ 进行计算,对于 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双线未分开的低角区,则应取波长的加权平均值 $\lambda_0 = \frac{1}{3}(2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2})$ 进行计算.

6. 数据处理

(1) 德拜相机有效半径的准确值

由测得的衍射线位置,易得出出射孔与入射孔的中心分别为 $\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^m (b_i + b'_i)$ 和 $\frac{1}{2n} \sum_{j=m+1}^{m+n} (b_j + b'_j)$, m 和 n 分别为低角度区和高角度区衍射线的对数,因而

$$L = \frac{1}{2n} \sum_{j=m+1}^{m+n} (b_j + b'_j) - \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^m (b_i + b'_i) \quad (7)$$

$$R = L/\pi \quad (8)$$

(2) 计算出每对衍射线对应的布拉格角 θ_i ,将衍射线条指标化,确定样品的点阵类型,算出晶格常数.

7. 误差与误差的修正

分析实验的系统误差,用直线外推法或最小二乘法求出 a 的准确值.

(1) 德拜法的误差

为了获得高准确度的晶格常数,就要对所有可能引起误差的因素,包括全部的几何因素和物理因素都加以考虑并消除它们的影响.如果某些系统误差没有考虑,测量的准确度必会受到限制.若测得的晶格常数准确度不够,则尽管精确

度很高,它的实际意义也是有限的.

德拜法的系统误差主要有三个来源:

1) 底片的收缩和相机半径测不准

实验中我们已采用不对称装片法,并由式(7)得出 L ,由式(3)计算 θ_i ,已能有效地消除这一误差.

2) 试样轴偏离中心

试样轴偏心是指德拜相机的试样轴偏离圆筒暗盒的中心轴,它引起 θ 的系统误差.这一误差可用更换更精密的相机或进行更精确的数据处理来消除.可以推导出试样轴偏心产生的系统误差为

$$\Delta\theta = D\sin 2\theta \quad (9)$$

式中 D 是由相机结构确定的与 θ 无关的常数.

3) 试样的吸收

X射线射入试样后由于吸收其强度逐渐减弱.在吸收严重时,只有面向入射线的一层样品产生衍射,而其他部分没有衍射.这种情况有点与试样轴偏心类似,可以导出试样吸收产生的系统误差为

$$\Delta\theta = \frac{K}{R} \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \sin 2\theta = E\theta \sin 2\theta \quad (10)$$

式中 K 是一个由吸收系统确定的与 θ 无关的常数.

综上所述,德拜法的误差主要是试样轴偏心和吸收引起的系统误差,把两者加在一起,有

$$\Delta\theta = (D + E\theta)\sin 2\theta. \quad (11)$$

对立方晶系而言

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta\theta}{\tan \theta} = -2(D + E\theta)\cos^2 \theta \quad (12)$$

或

$$a = a_c - 2(D + E\theta)a_c\cos^2 \theta \quad (13)$$

(2) 图解外推法

若偏心误差远大于吸收误差(对一般相机,样品的吸收不严重时), E 可忽略不计,则 a 是 $\cos^2 \theta$ 的线性函数,把每对衍射线求得的 a 对 $\cos^2 \theta$ 作图,并将所得直线外推到 $\cos^2 90^\circ$ 即可获得 a 的准确值 a_c .

若吸收误差远大于偏心误差(吸收严重时或使用精密相机时), a 为 $\theta\cos^2 \theta$ 的线性函数,用与上面类似的直线外推法可得出 a_c .

如果偏心误差和吸收误差的重要性差不多,则可用 a 对 $\cos^2 \theta$ 或 $\theta\cos^2 \theta$ 作曲线外推至 $\theta = 90^\circ$ 求出 a_c ,两种方法所得结果相近.

图解外推法直观易做,但由人作图时也引入了新的误差,在有条件的实验室,可用计算机对实验数据进行曲线拟合,求出最佳的外推曲线。

(3) 最小二乘法

选取适当的系统误差修正公式,应用最小二乘法求最佳外推直线,可给出经过系统误差修正的结果。

考虑到高角度衍射数据精度较高的情况,可给高角度数据加权重或只选高角度区的数据进行计算。

对高角度区,在计算 $\sin^2 \theta$ 及 δ 时,必须将非 K_{a_1} 的衍射线全部归一化至 K_{a_1} 衍射时的情况,转换关系由布拉格公式导出,为

$$(\sin^2 \theta)_{a_1} = (\sin^2 \theta)_{a_2} \left[\frac{\lambda_{a_1}}{\lambda_{a_2}} \right]^2 \quad (14)$$

8. 粉末衍射法

实验也可用粉末衍射仪进行,试样做成平板状。衍射峰的位置,即布拉格角 θ ,可直接由衍射强度-衍射角曲线 $I(\theta)$ 的峰值位置确定。在精确测量中必须认真调整仪器以减小系统误差,在 $I(\theta)$ 曲线上确定峰位前,先要对 $I(\theta)$ 曲线进行必要的角度校正(考虑偏振因子、体积因子、洛伦兹因子等与角度 θ 有关的因子),然后用抛物线法或其他方法确定峰位,再将衍射峰指标化,用与德拜法相同的方法算出晶格常数 a 。

考虑到试样平面对衍射仪测角台中心轴的偏离、试样的吸收、平板试样对聚焦条件的近似,以及 X 射线轴向发散度等因素,系统误差可归纳为

$$\Delta d/d = k \cos^2 \theta$$

可用德拜法中所述的图解外推法或最小二乘法进行系统误差修正,求出晶格常数的准确值 a_c 。

思考题

1. X 射线在晶体上产生衍射的条件是什么?
2. 立方晶系中晶面间距与晶格常数有何关系?
3. 德拜法所用样品是多晶还是单晶? 所用 X 射线是单色光还是白光(连续谱)? 为什么?
4. 如何由德拜相图计算出立方晶体的晶格常数?
5. 对同一样品来说, X 射线波长 λ 变大或变小时衍射花样如何变化? 怎样才能在高角区得到较多的衍射线,以提高晶格常数 a 的测量精度?
6. 在测量过程中,怎样才能测准各对衍射线的间距 $2l$? 若有差错,如何检

