

X射线分光晶体的本征参数及其测试

南京江南电子光学仪器研究所 梅 庆 学

摘 要

简介表征 X 射线分光晶体衍射特性的三个本征参数: 峰值衍射系数 (P), 积分反射系数 (R) 及衍射半宽度 (W), 介绍测量本征参数的双晶衍射仪及其调整要点, 以部分测试结果说明晶体衍射本征参数在研制光谱仪时配备适当的晶体和探索晶体元件制作工艺条件等方面的应用。

一、引 言

近年来, 随着生产实践及科学研究的发展, X 射线光谱分析技术在两个方面得到迅速发展。一方面是对固体材料进行定性定量化学分析, 发展了 X 射线荧光光谱分析和 X 射线微区分析技术, 在冶金、采矿、地质、石油、化工、半导体材料、轻工、生物、医学、考古……等领域得到广泛应用。另一方面是对 X 射线谱本身进行研究, 在高能物理学中关于等离子体的研究中对 X 射线辐射源进行绝对测量, 在 X 射线天文学中对天体进行研究时对 X 射线谱进行定量测量。

无论成分分析还是 X 射线谱的研究都离不开配备以 X 射线分光晶体的光谱仪。光谱仪的三要素是 X 射线分光晶体、探测器和运动机构, 其中以分光晶体最为重要。为了提高仪器的性能, 人们在分光晶体上做了许多工作。如用邻苯二钾酸氢钾 (KAP) 晶体使分析元素范围由先前的 Mg ($Z=12$) 扩大到 O ($Z=8$), 后来又发展了皂膜假晶体硬脂酸铅 (LS) 和甘六烷酸铅 (LCER) 等, 使元素分析范围进一步扩大到 B ($Z=5$) 和 Be ($Z=4$)。为了得到更高的衍射强度, 人们培养并应用新的分光晶体如异戊四醇 (PET) 和邻苯二钾酸氢铷 (RAP) 等分别取代石英 (SiO_2) 和邻苯二钾酸氢钾 (KAP)^[1]。为了提高分光晶体元件的衍射性能, 人们又摸索了种种晶体处理工艺条件^{[2][3][4]}, 人们还在继续研制新的 X 射线分光元件如马来酸氢十八烷 (OHM)^[5] 和 Fe-Mg 间隔假晶体^[6] 等, 希望发现更为理想的代用品, 以便在超软 X 射线区取代当今广泛使用的皂膜假晶。

在有关分析仪器的设计制作中, 分光晶体的选择配置及其聚焦形式直接影响 X 射线光谱仪的信号强度、分辨率和信号噪声比, 而这一切又都与分光晶体本身的衍射特性密切相关。

表征这种特性的是称之为衍射峰值系数 (P)、积分反射系数 (R) 和衍射半宽度 (W) 的三个晶体本征参数。

二、分光晶体的三个本征参数

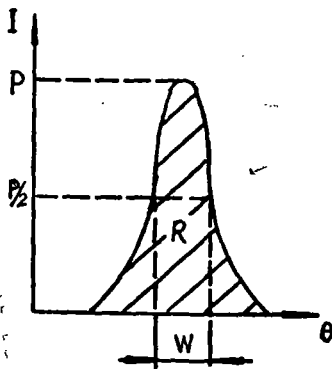
对于所有原子全都按精确位置排列的理想晶体, 其对 X 射线的衍射由布拉格 (Bragg) 定律确定^[7]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

n 为整数, 代表衍射级序, λ 为波长 (单位 \AA), d 为晶面间距 (单位 \AA), θ 为衍射角度。

实际晶体的原子并不都按精确位置排列, 晶体内往往有略微错向的所谓嵌镶结构, 引起衍射峰宽度的变化, 并使衍射强度亦受影响。

(图一) 表示一束平行而单色的 X 射线射到在布拉格角度附近摆动的晶体上所得到的衍射强度分布曲线。图中已把三个本征参数示出。为了得到这里所要求的单色的平行射线, 必须采用所谓双晶衍射仪。下面就来介绍双晶衍射参数。



(图一) 单色平行 X 射线束在单晶上的衍射曲线

峰值衍射系数 (P) 代表位于布拉格角度上的晶体的衍射量子数与入射量子数之比。其数学表达式为^[9]:

$$P = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} [I\sigma'(l)]^2 dl + \int_{-\infty}^{\infty} [I\pi'(l)]^2 dl}{\int_{-\infty}^{\infty} I\sigma'(l) dl + \int_{-\infty}^{\infty} I\pi'(l) dl} \quad (2)$$

其中 I' 为衍射模型函数, 脚标 σ 和 π 反映了对 X 射线束偏振的影响, 分别表示电矢量位于与晶面垂直和平行的平面内。

积分反射系数 (R) 由曲线下的面积表示, 以弧度为单位。它是由角度增量 $\Delta\theta$ 乘以在 $\theta + \Delta\theta$ 时的衍射量子数和反射量子数之比值而求得的。其数学表达式为^[9]:

$$R = \int_{-\infty}^{\infty} P(l) dl = \frac{2\delta}{\sin 2\theta_0} \cdot \frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} I\sigma'(l) dl \right]^2 + \left[\int_{-\infty}^{\infty} I\pi'(l) dl \right]^2}{\int_{-\infty}^{\infty} I\sigma'(l) dl + \int_{-\infty}^{\infty} I\pi'(l) dl} \quad (3)$$

其中 l 的角度值以 $2\delta/\sin 2\theta$ 为单位。

晶体反射的两个偏振分量之间的关系可写成 $C\sigma = f(\theta)C\pi$, 于是双晶积分反射就能以单晶积分反射来表示:

$$R = 2 \cdot \frac{1 + f^2(\theta)}{[1 + f(\theta)]^2} \cdot R_c \quad (4)$$

对理想的嵌镶晶体, $f(\theta) = \cos^2 2\theta$, 对无吸收的完整晶体为 $|\cos 2\theta|$ 。可是关于晶体

对X射线无吸收的假设对软X射线是不合适的,在该波长区X射线的吸收往往是强烈的。对有吸收的完整晶体, $f(\theta)$ 没有简单的数学表示式,需要从X射线衍射的动力学理论来求得。对有次级消光的非完整晶体, $f(\theta)$ 的形式与晶体的位错构造有关^[10]。除非知道 $f(\theta)$ 的具体数学表达,否则一般不能由双晶的测量结果来求得单晶的积分反射。

峰值半宽度(W)为衍射强度分布曲线峰值之半的宽度所对应的晶体回摆角度,以弧秒表示。

$$W = \alpha(\theta) W_c \quad (5)$$

$\alpha(\theta)$ 为与单晶衍射曲线形状有关的系数,通常 $1 \leq \alpha(\theta) < 2$ 。 W_c 为单晶衍射半宽度,当用单晶法不能测定 W_c 时,可从理论上推导出 $\alpha(\theta)$,再结合双晶测量结果来求出^[10]。

对完整晶体,其单晶衍射峰值半宽为^[11]:

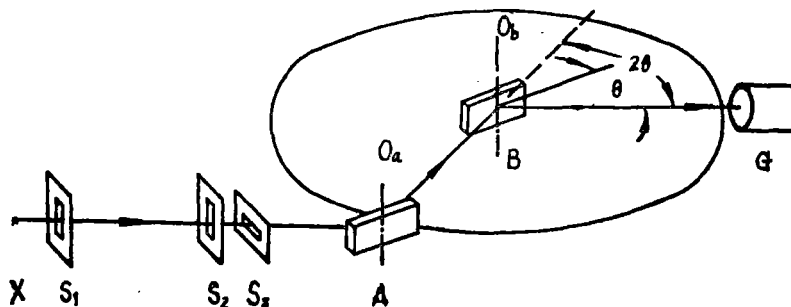
$$W_c = (2N\lambda^2/\pi\sin^2\theta\sigma) \cdot |F| \cdot K \frac{e^2}{mc^2} \quad (6)$$

N 为单位体积的单胞数, $|F|$ 为结构因子, K 为偏振因子, e 、 m 、 c 为普通的物理常数。

在固体材料成分分析仪器如X射线显微分析仪、扫描电子显微镜等由于有标准样品供分析时比较之用,对晶体的衍射本征参数仅需了解其相对值,用双晶衍射参数便可以了。但在定量X射线谱的研究中,由于不可能有标样,就要求确切掌握晶体衍射本征参数的绝对值,就必须准确测定有关波长区的单晶衍射参数。笔者工作主要与前者有关,故下面着重谈谈双晶衍射参数有关的问题。

三、仪器、调整及测试

双晶衍射仪主要布置形式有两种(〈图二〉、〈图三〉)^[12]。〈图二〉是两晶体平行布置的(n 、 $-n$)排列,〈图三〉是两晶体对称而不平行的(n 、 $+n$)排列。此外还有不对称反射及透射双晶排列等^[13],但它们与晶体本征参数测试的关系不大。我们的双晶衍射仪布置取(1 、 -1)排列,这是因为从一级衍射可得到较高的衍射强度,更重要的是,这种排列具有无色散的优点,所测得的晶体衍射曲线与入射的光谱波长无关^[14],这对摆动曲线宽度的测定尤为有



(图二) (n 、 $-n$)双晶衍射仪布置示意图

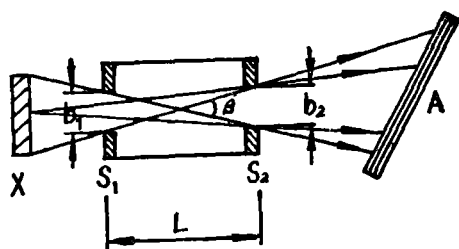
利。此外,晶体的调整也与光束的调整及仪器的垂直发散无关^[14],从而便于仪器的调整。

〈图二〉中X为X射线源, S_1 、 S_2 为垂直狭缝, S_3 为水平狭缝, S_1 、 S_2 和 S_3 共同组成准直系统。A为第一晶体,作用是把经准直系统准直的光束单色化。B为待测晶体。A和B应为材料、晶面及完整性相同的晶体。G为可绕B转动的探测器。A、B、G构成一聚焦圆。A、B两晶体均可前后平移、仰俯及旋转。B晶体尚能绕其表面中心法线转动。晶体B与探测器G安置在测角仪上。让探测器G停留在 2θ 角度上(θ 为晶体B对单色X射线 $K\alpha_1$ 的衍射角),晶体B在 θ 附近回摆扫描,记录其衍射信号强度就可得到衍射强度分布曲线。

双晶仪调整的关键是:

(一) 准直系统参数的确定

如〈图四〉所示,仅当X射线的水平发散角 β 比 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 在晶体A上的衍射角度差小时才可能得到平行、单色的 $K\alpha_1$ 射线束。据图



(图四) X射线束准直平面示意图

$$\Delta\theta = -\frac{n}{2d_A \cos\theta} \cdot \Delta\lambda \quad (8)$$

令 $\Delta\lambda = \lambda_{K\alpha_2} - \lambda_{K\alpha_1}$, 则仅当 $\beta \leq \Delta\theta$ 时方能产生纯净的 $K\alpha_1$ 射线束。由(7)及(8)式

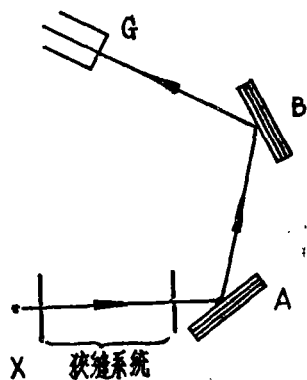
$$\frac{2b}{L} \leq -\frac{n}{2d_A \cos\theta} \cdot \Delta\lambda \quad (9)$$

式中 n 为衍射级序,通常取 $n=1$,由(9)式可见对特定的特征谱线,晶体A和准直系统长度 L 确定后, b 值即可确定。

(二) 晶体A衍射角度的调整

为确定经晶体A衍射的射线束只含 $K\alpha_1$ 成分,必须加以验证。其方法是(见〈图五〉)在探测器G前聚焦圆周上加一宽度适当的垂直狭缝,调整晶体A使之衍射 $K\alpha_2$ 射线,记下G接收到最强讯号的衍射仪角度 θ_2 ,再细心调整晶体A,使之衍射 $K\alpha_1$ 射线,亦记下G最强讯号对应的衍射仪角度 θ_1 ,从简单几何关系有

$$\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1 = 4(\theta_{K\alpha_2} - \theta_{K\alpha_1}) \quad (10)$$



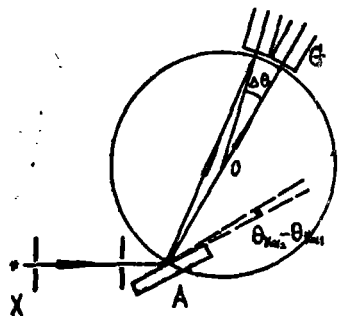
(图三) $(n, +n)$ 双晶排列示意图

$$\beta = \frac{b_1 + b_2}{L}$$

一般取 $b_1 = b_2 = b$, 于是

$$\beta = \frac{2b}{L} \quad (7)$$

对晶面距为 d_A 的晶体A, $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 双线的衍射角度差由(1)式微分得到:



(图五) 晶体A衍射角度调整示意图

这里 $\theta_{K\alpha_2}$ 和 $\theta_{K\alpha_1}$ 分别为晶体 A 对 $K\alpha_2$ 和 $K\alpha_1$ 的衍射角度。

倘测量结果符合(10)式且衍射仪角度 θ_1 和 θ_2 处记录的 $k\alpha_1$ 和 $k\alpha_2$ 的强度比为 2:1, 则说明调整是正确的, 就可把晶体 A 固定在这个角度位置上。否则, 还必须继续耐心调整, 直至符合这两个条件为止。

(三) 晶体 A、晶体 B 及测角仪中轴的平行调整

大致是调整测角仪中轴线与晶体 A 平行, 然后再安上晶体 B, 让晶体 B 向晶体 A “看齐”, 同时还要将晶体 A、B 及探测器 G 安置在同一水平上。这种调整必须借助适当的狭缝反复细心地进行。调整不正确将影响测试结果^{[11], [14]}。

(四) 待测样品 B 的安置

待测分光晶体的安置不当将引起晶面的变形, 从而将导致谬误的测量结果, 而待测的晶体多数呈薄片状, 极易变形。我们采用凡士林把晶体薄片自然地粘附在样品座上, 较好地解决了这个问题。厚而重的晶体样品可用松香石蜡胶在样品座上。

〈表一〉是我们测试的部分 X 射线分光晶体的双晶衍射本征参数。〈图六〉为相应的双晶衍射图谱。曲线下的序号与〈表一〉的序号相对应。

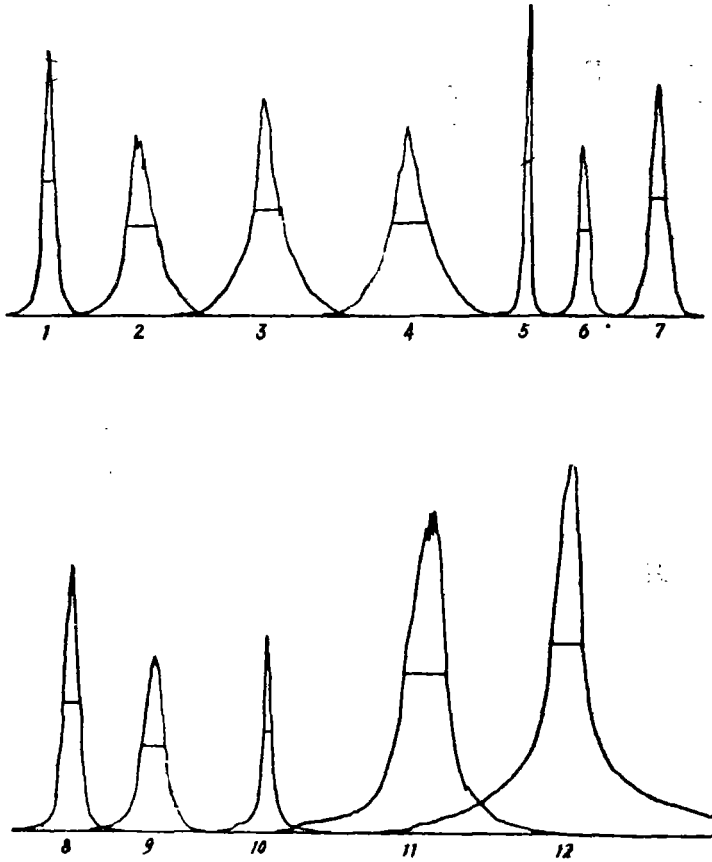
(表一) 用双晶衍射仪测定的部分晶体衍射本征参数

序号	晶体	晶面	晶面距 2d (Å)	第一晶体	条 件	P(%)	W	R ($\times 10^{-5}$ 弧 度)
1	LiF	200	4.0267	LiF(200)	新鲜解理	57	17"	6.2
2	LiF	200	4.0267	LiF(200)	淬 火	51	51"	12
3	LiF	200	4.0267	LiF(200)	303#砂磨蚀	56	1' 29"	30
4	LiF	200	4.0267	LiF(200)	280#砂磨蚀	52	2' 4"	40
5	SiO ₂	101	6.6862	SiO ₂ (101)	研磨腐蚀	60	13"	4.7
6	SiO ₂	100	8.510	SiO ₂ (100)	研磨腐蚀	24	19"	0.5
7	PET	002	8.742	PET(002)	新鲜解理	68	34"	12
8	云 母	002	19.84	云母(002)	新鲜解理	18	26"	1.4
9	TlAP	100	25.9	TlAP(100)	新鲜解理	69	41"	15
10	KAP	100	26.632	KAP(100)	新鲜解理	43	14"	4.4
11	LS		100	SiO ₂ (101)	新 捞 制	21	1' 24"	9.5
12	LCER		140	SiO ₂ (101)	新 捞 制	21	59"	10

表中所有数据全部用 $\text{CuK}\alpha_1$ 特征谱线, 除 LS(硬脂酸铅)和 LCER(廿六烷酸铅)外, 所有数据全都是用同样的材料、晶面且完整性尽可能一致的第一晶体和第二晶体来进行测定的。LS 和 LCER 由于其晶面距 2d 很大, 特征谱线衍射角度很小, 准直系统难以满足分辨要求, 故用 $\text{SiO}_2(101)$ 作为第一晶体以便测出供参考的数据。

表中数据可以说明几个问题:

(一) 1、2、3、4 栏列出氟化锂晶体经不同工艺处理条件后的参数。数据表明研磨腐蚀后, 衍射半宽(W)及积分反射系数(R)增大了, 而且磨料粒度越大, 这种效果越显著。



(图六) 各晶体对 $\text{CuK}\alpha_1$ 的双晶衍射图谱
〔曲线下序号与(表一)相对应〕

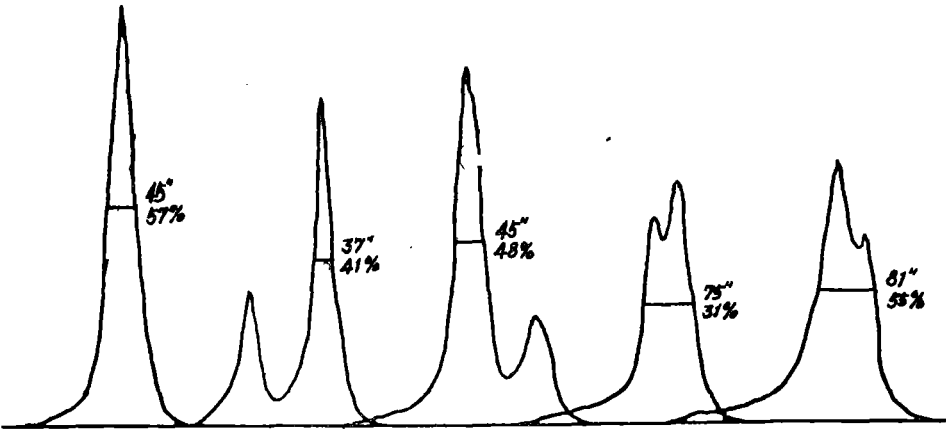
另外, 淬火也起到类似的作用。从而可以断定, 只要适当地调整工艺处理条件, 就有可能制成成分率满意而衍射强度较高的晶体分光元件。这与文献^{[2][3][4]}所报导的是相吻合的, 但这是从另一角度来解释了所取得的结果。

(二) 季戊四醇 $\text{PET}(002)$ 和石英 $\text{SiO}_2(100)$ 是晶面距相近的两种不同晶体材料。 PET 的衍射峰值系数(P)、衍射半宽度(W)及积分反射系数 R 均较 $\text{SiO}_2(100)$ 的为高, 这表明在 X 射线光谱仪上用 $\text{PET}(002)$ 晶体预期会得到较 $\text{SiO}_2(100)$ 为高的衍射强度。事实上, 若干 X 射线分析仪器的光谱仪已经用 $\text{PET}(002)$ 来取代 $\text{SiO}_2(100)$ 了。但是, 由于 $\text{SiO}_2(100)$ 的衍射半宽度 W 较小, 在对谱线分辨率要求较高的场合, 采用 $\text{SiO}_2(100)$ 将仍是适宜的^[1]。

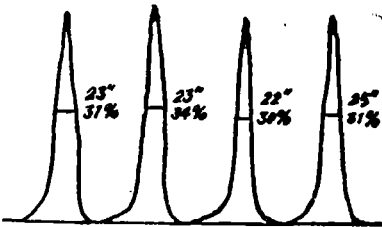
(三) 邻苯二钾酸氢铊 $\text{TlAP}(100)$ 和邻苯二钾酸氢钾 $\text{KAP}(100)$ 是一对晶面间距相近的邻苯晶体。目前的光谱仪上仍普遍使用 KAP 。 TlAP 的(W)、(P)、(R)均较 KAP 大, 所以在光谱仪上配备 TlAP 元件的结果将是分辨率略逊而强度明显提高。由于它们适用的分析波长范围内谱线密度较稀, 对分光晶体的分辨率要求较低, 而 TlAP 和 KAP 沿 (100) 面的解理性、真空性能及长期稳定性均相仿, 所以可以相信, TlAP 晶体最终将会取代 KAP 。

以上数点说明通过双晶衍射仪测定晶体衍射本征参数，就能有依据地在设计制作X射线光谱仪时确定合适的晶体品种；在具体进行固体材料的显微光谱化学分析对象的要求选择最适宜的晶体元件；有把握地试验和确定晶体元件制备的工艺条件，从而收到最佳效果。

顺便指出，由于双晶衍射仪的仪器宽度很小，它用于原材料的选取也是有意义的。〈图七〉是一块氟化锂单晶各点的双晶衍射曲线。晶体材料衍射半宽度通常在 $30''$ 以下，普通衍射仪仪器宽度一般为数分，不可能反映晶材的缺陷。这里双晶衍射的结果表明晶材各点之间的衍射性能相去甚远，说明这块氟化锂的完整性太差，这样的晶体材料是不适用于分光元件的制作的。〈图八〉是完整性较好的氟化锂单晶各点的双晶衍射曲线一例。



（图七）较不完整的LiF单晶各点的双晶衍射曲线



（图八）较完整的LiF单晶各点的双晶衍射曲线

四、结 论

衍射峰值系数(P)、积分反射系数(R)和衍射半宽度(W)是反映 X 射线分光晶体衍射性质的三个本征参数。它们可以用(1,-1)排列的双晶衍射仪来测量。对测量结果的对比分析可有助于 X射线光谱仪设计的和研制及实际应用。为了得到准确的测量结果，双晶衍射仪本身参数的确定及仪器的严格调整是相当重要的。

应当指出，(2)式和(3)式中包含 σ 分量和 π 分量，在(1,-1)平行布置中，由于接连受

到两晶体的衍射,必然要在测量结果中引进偏振误差。为克服这一点,Evans^[16]等不久前提出以式

$$R_{ab}^{\parallel} + R_{ab}^{\perp} = 2R_c \quad (11)$$

所表征的反射积分绝对测定法。他们证明了在寻常平行反射双晶衍射布置上测得的反射积分 R_{ab}^{\parallel} 和第二晶体绕单色X射线束方向旋转 $\pi/2$ 弧度后测得的反射积分 R_{ab}^{\perp} 之和与偏振无关。这种测量方法可用以测定晶体积分反射系数的绝对值。这种数据资料是定量X射线谱学所需要的。

鉴于作者学识水平及经验都极其有限,文中谬误不妥之处想必甚多,十分欢迎同志们批评指正。

在有关双晶衍射仪及其测试方面曾不止一次地得到中国科学院上海冶金研究所许顺生同志的指导和帮助,特表谢意。

参 考 文 献

- [1] Reed, S. J. B: Electron Microprobe analysis, Cambridge University, 83, 85, (1975)
- [2] Birks, L. S. & R. J. Seal: "X-Ray Properties of Plastically Deformed LiF", J. Appl. phys. 28, 541-3, (1957)
- [3] White, J. E.: "X-Ray Diffraction by Elastically Deformed Crystals," J. Appl. phys. 21, 855-9, (1950)
- [4] Priestly, E. F.: "New Method for Increasing X-Ray Reflection Power of Lithium Fluoride Crystals", Brit. J. Appl. phys. 10, 141-2, (1959)
- [5] Ruderman, J. W., K. I. Ness & J. C. Lindsay: Appl. phy. Lett. 7, 17, (1965)
- [6] Beaman, D. R. & J. A. Isasi: Electron Beam Microanalysis, ASTM, (1972)
- [7] Bragg, W. L., ed: The Crystalline State, Bell, London, (1933)
- [8] Birks, L. S.: Electron Probe Microanalysis, John Wiley & Sons, New York/London 75, (1963)
- [9] Compton, A. H. & S. K. Allison: X-Ray in Theory and Experiment, 2ed. Van Nostrand, New York, 723-725 (1954)
- [10] Burek, A.: "Crystals for Astronomical X-Ray Spectroscopy," Space Science Instrumentation, 2, Nos. 1-3, 53, (1976)
- [11] James, R. W.: The Optical Principles of The Diffraction of X-Rays, 65, 312, (1954)
- [12] Azaroff, L. V.: X-Ray Spectroscopy, McCraw-Hill, Inc. (1974)
- [13] 中国科学院上海冶金研究所物理室X光组: "晶体缺陷的X射线貌相术观察", 1974

年晶体生长研究工作会议资料, 15, 17, (1974)

[14] Schnopper, N. W.: "Spectral Measurements with Aligned and Misaligned Two-Crystal Spectrometers", J. Appl. phys. 36, 1415 & 1423(1965)

[15] Evans, K. D; B. Leigh & M. Lewis, ; "The Absolute Determination of the Reflection Integral of Bragg X-Ray Analyser Crystals. Two-reflection Methods", X-Ray Spectrometry, 6, N3, 132—7, (1977)