

发散 X 射线晶体衍射模拟研究

张建中 曹 燕 妮

南京大学物理系, 南京, 210008

1989 年 2 月 27 日收到

根据晶体的对称性、衍射几何和衍射规律,研究了复杂的发散 X 射线晶体衍射. 描述了模拟这种衍射的方法. 由计算机产生的背射层 Kossel 线花样与实验结果完全相符,并能识别出衍射图中所有线条的衍射指数. 完成了一套由计算机绘制的 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 取向的 Si 单晶的发散衍射标准图谱.

PACC: 6180C; 0785; 7870C

一、引 言

晶体衍射按入射光的发散情况区分有平行光法和发散光法两大类. 前者要求入射光尽可能平行或准平行. 许多传统的衍射如 Laue 法、Debye 法和回转法均属此类型. 它们的研究已很成熟并被广泛应用. 与此相比,发散光束的衍射研究正在发展中,它的开发尚不如平行光法普及. 主要的原因除强度的计算较困难外,发散束衍射花样纷乱复杂,衍射图难解释. 究竟有哪些晶面族实际参与衍射不清楚,判断特定的衍射很困难. 1970 年以来,随着重要的发散束衍射——背射层 Kossel 衍射曲线的类型能被精确确定^[1], 发散束衍射的利用和开发重新得到重视. 已有人把电子衍射和 X 射线衍射中的发散束问题统一为“K 线”问题(包括 Kikuchi 线, Kossel 线等)加以研究^[2]. 这些衍射的共同特点是点光源,射线充分发散,能满足 Bragg 条件的晶面族很多,可在一次实验中带来丰富的信息:既能单晶定向,又能精确测定点阵参数. 特别是同一晶形 $\{hkl\}$ 中各等效晶面族的衍射分开,无需运动底片便可避免多重性因子干扰. 在晶体衍射研究中,发散束方法有巨大潜力.

目前发散电子衍射的 Kikuchi 线已可用人工或计算机方法^[3]绘制成菊池图并详细标出衍射指数供参考,给实验带来很大方便. 而发散 X 射线衍射的 Kossel 线却无标准图参考,特别是使用最多的背射层 Kossel 线是四次曲线^[4],无法人工描绘画图,能否用计算机把这种复杂的衍射线及其组成的花样绘出并制成标准图供参考,是人们一直关心的.

我们根据发散束衍射几何和晶体的衍射规律和对称性,对这种衍射尝试了计算机模拟处理取得成功. 制备出标准取向的晶体发散衍射图谱,得到了全部衍射线指数. 这一突破使大量出现的非完整衍射线能够识别利用^[4],并使单晶的点阵常数外推法精密测定成为可能^[5].

二、原 理

图 1 为最常用的背射发散束衍射几何。\$S'\$ 为点光源，产生充分发散的 X 射线照射晶体。底片和样品表面平行，记录的衍射曲线称为腰 Kossel 线，一般情形下是四次曲线。\$O\$ 点为底片中心，它是光源 \$S'\$ 在底片上的投影。由于入射光含有各种倾角射线，样品受照区域所有晶面均满足衍射条件产生衍射。设某一 \$(hkl)\$ 晶面族和样品表面的倾角为 \$\phi\$，\$\theta\$ 为该晶面的 Bragg 角，\$\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta\$。过 \$S'\$ 点向 \$(hkl)\$ 作垂线并反向延长与底片交于 \$S\$ 点。根据 Newman^[1]，\$S\$ 即为四次曲线（指标 \$hkl\$）的坐标原点。曲线近似椭圆形，它的长轴通过底片中心 \$O\$ 和 \$S\$，定为 \$x\$ 轴。\$y\$ 轴过原点 \$S\$ 和 \$x\$ 轴垂直。在 \$xSy\$ 坐标系中，Newman 得到如下腰 Kossel 线方程（称为 Newman 方程）：

$$(x^2 + y^2) \cdot \cos^2 \alpha - x^2 \cdot \sin^2 \phi - \sec \phi \cdot \sin \alpha \cdot [\cos \phi \cdot \cos \alpha \cdot (y^2 \cdot \sec^2 \phi + x^2)^{1/2} \cdot (D + h) + x \cdot \sin \phi \cdot \sin \alpha \cdot (D - h)] = 0, \quad (1)$$

式中 \$x, y\$ 为曲线上任一点坐标，\$D, h\$ 分别为底片和光源至样品表面的距离。由 Newman 方程可以看出，当 \$\phi = 0\$，即衍射晶面和样品表面平行时，衍射线退化为正圆；而 \$\phi \neq 0\$ 时，所有的腰 Kossel 线均为复杂的四次曲线。当拍照距离 \$D, h\$ 固定时，一条腰 Kossel 线的大小和形状仅由参数 \$\alpha\$ 和 \$\phi\$ 决定。前者和衍射面的 Bragg 角或衍射指数 \$hkl\$ 有关，后者和衍射面的取向或晶体的对称性有关，它影响衍射线在底片上的位置。某一晶体在特定波长的 X 射线照射下，可能出席的衍射指数能由衍射规律确定下来，而相应衍射面在空间的取向可由各晶面的面间角或衍射矢量间的夹角定出。因此用计算机模拟发散束衍射并给出衍射花样在原理上是可行的。

三、方 法

1. 确定可能出席的衍射指数

在波长为 \$\lambda\$ 的 X 射线照射下，某一晶体可能出席的衍射指数 \$hkl\$ 的数目是有限的。根据 Bragg 角 \$\theta < \pi/2\$，可以找到最高的衍射指数。例如对立方晶体，最高的 \$hkl\$ 受以下限制：

$$h^2 + k^2 + l^2 < \left(\frac{2a}{\lambda}\right)^2, \quad (2)$$

式中 \$a\$ 为点阵常数，\$\lambda\$ 为 X 射线波长。另一方面，衍射的系统消光规律还使满足(2)式的

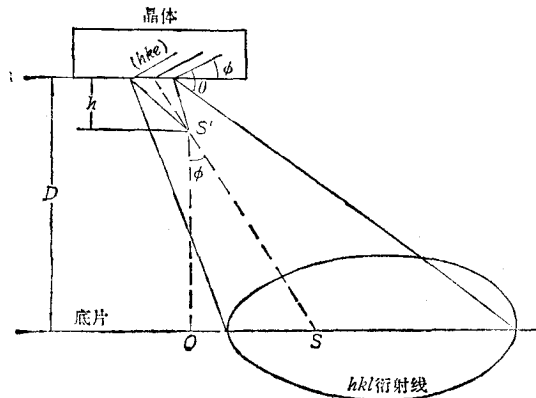


图 1 发散 X 射线背射衍射几何

一些衍射不出现。利用这些条件，便能确定可能出席的衍射指数类型，而相应衍射面的 Bragg 角可由 Bragg 定律求得。对立方晶体

$$\theta_{hkl} = \arcsin \left(\frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \right). \quad (3)$$

2. 确定衍射线的相对位置

由图 1 可以看出，某一 hkl 衍射线在底片上的位置与 S 点的位置有关。 S 是晶面 (hkl) 的法线和底片的交点，即 hkl 衍射矢量在底片上的极点，也是四次曲线的坐标原点。 S 在底片上的位置由两个参数决定：即 S 到底片中心 O 的距离 OS 和方位角 γ (图 2)。 OS 可如下计算：

$$OS = (D - h) \tan \phi, \quad (4)$$

式中 ϕ 为 (hkl) 对样品表面的倾角。如使样品表面和某一晶面 ($h_0k_0l_0$) 平行 (特定取向晶片)， ϕ 即为 (hkl) 和 ($h_0k_0l_0$) 两族晶面的夹角，可由晶体学的公式计算。如样品表面取向任意， ϕ 可通过晶体定向测得。

方位角 γ 为 OS 线 (和四次曲线长轴重合) 和通过底片中心 O 的某一参考线的夹角。为方便计算，可令参考线通过另一衍射面 ($h_1k_1l_1$) 的法线在底片上的极点 S_1 (它是 $h_1k_1l_1$ 衍射线的坐标原点)。于是方位角 γ 表示底片上任意两条衍射线长轴间的夹角。利用球面三角形 $O'S_1S'$ 的关系 (见图 3，其中 O' 、 S_1' 、 S' 分别为矢量 $S'O$ 、 $S'S_1$ 和 $S'S$ 在某一参考球面上的极点，该球球心为 S' 。)

$$\cos \gamma = \frac{\cos \beta - \cos \phi \cdot \cos \phi_1}{\sin \phi \cdot \sin \phi_1}, \quad (5)$$

式中 ϕ_1 为 ($h_1k_1l_1$) 和 ($h_0k_0l_0$) 的夹角， β 为 (hkl) 和 ($h_1k_1l_1$) 的夹角，均可由晶体学中面间角公式计算。于是 γ 可计算出来。

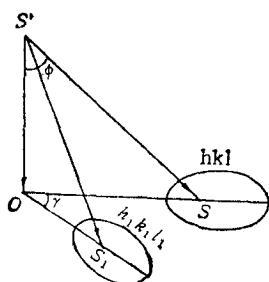


图 2 由衍射矢量极点确定衍射线相对位置

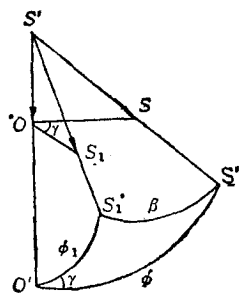


图 3 利用球面三角形确定方位角 γ

至此，我们已能确定某一衍射花样中需要处理的衍射指数范围及衍射曲线在底片上的相对位置。下面的问题就是要根据预先设定的一系列 hkl 的 θ 、 ϕ 值，用计算机模拟出相应 Kossel 线，并按相对配置，把它们一一画出来。值得一提的是，许多重要晶体的对称性大都已知，它们的特定取向晶面和其它晶面的关系有标准极图参考，面间角 ϕ 和方位角 γ 可从极图上读出，这可省去繁琐的计算。

3. 衍射曲线作图

Newman 方程(1)给出了四次曲线上任一点的直角坐标 x 、 y 之间的隐函数关系，不

能直接用于计算机作图。鉴于求解 $y = f(x)$ 关系困难, 可用极坐标 ρ, δ 关系。令 $x = \rho \cos \delta$, $y = \rho \sin \delta$, 则方程(1)化为 $\rho = \rho(\delta)$ 形式:

$$\rho(\delta) = \frac{(D+h) \cdot \sin 2\alpha \cdot (1 - \sin^2\phi \cdot \cos^2\delta)^{1/2}}{2 \cos \phi \cdot (\cos^2\alpha - \sin^2\phi \cdot \cos^2\delta)} + \frac{(D-h) \sin^2\alpha \cdot \cos \delta \cdot \tan \phi}{\cos^2\alpha - \sin^2\phi \cdot \cos^2\delta}, \quad (6)$$

自变量 δ 在 $0-2\pi$ 之间变化。选取适当的步长作图, 就可得到光滑的赝 Kossel 衍射曲线。

四、实 验

作为实例, 我们研究了完整 Si 单晶的三种标准取向的背射发散束衍射花样。选用的晶体表面取向分别为 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 。根据(6)式设计了一套 Basic 作图程序, 在 IBM-PC 微机机上操作。图形可直接屏幕拷贝也可用绘图仪画出, 十分方便。

Si 属面心立方点阵金刚石结构, 衍射的系统消光规律为除以下衍射: hkl 全为奇数; hkl 全为偶数, 且 $\frac{h+k+l}{2} =$ 偶数外, 其余衍射均不出现。Si 的点阵常数 $a = 5.43$

Å。如用 Cu 靶 K_{α} 射线, $\lambda = 1.54$ Å。于是由(2)式可判断 Si 的最高衍射指数应为 444 型。因此只可能有下列衍射类型对衍射花样起贡献, 它们是

$$\begin{aligned} &111, 220, 311, 400, 331, 422, \\ &333, 511, 440, 531, 620, 533, \\ &444. \end{aligned}$$

当选取不同取向的样品表面时, 可以预期衍射花样的对称性必然不同, 而且实际出席的衍射数目和类型也不可能完全相同。这是可以理解的, 例如, 有些晶面对样品表面的倾角太大(极端情况 $\phi = 90^\circ$), 它们的衍射线不能被底片记录。当用计算机处理这些衍射时, 就会自动出现“溢出”(over flow) 信号, 表明它们在这种取向的衍射花样中不存在。

图 4 (a)–(c) (见图版 I) 是用计算机得到的标准衍射花样图。图中曲线旁的数字即为该线的衍射指数。考虑到 444 衍射的 Bragg 角很高 ($\theta_{444} = 79.3^\circ$), 它的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双线分得很开。作图时分别用 K_{α_1} 和 K_{α_2} 的波长处理, 给出这两条双线。

为与真实情况比较, 对这三种取向的晶片衍射花样进行了实拍, 见图 4 (d)–(f) (见图版 II)。可以看到, 计算机绘出的衍射花样和实际情况完全一致。

表 1 列出了由计算机识别的全部实际出席的衍射指数 (K_{α} 线)。

用这样的方法还能处理 K_{β} 线的衍射花样, 只需改变波长参数(或 Bragg 角)即可。由于 K_{β} 线较弱, 一般不常使用, 图 4 (a)–(c) 中未画出。

需要指出的是这一方法不但能提供复杂的发散束衍射花样图, 还彻底解决了这种衍射的指标化困难。底片上那些非完整、甚至严重缺损线条的衍射指数都能参照计算机标准图一一确定下来, 其它的办法是无能为力。

这一方法不仅适用于立方晶体, 对非立方晶体同样适用。

表 1 Si 单晶发散衍射花样中实际出席的衍射指数(条件同图 4)

晶体 $\theta(^{\circ})$	$\langle 100 \rangle$ 晶片	$\langle 110 \rangle$ 晶片	$\langle 111 \rangle$ 晶片
79.3	444 444 444 444	444 444	
68.4	335 335 335 335	533 353 533 353 335 335	533 353 335
63.8	026 026 206 206	620 260 602 602 062 062	206 026 062 602 620 260
57.0	315 315 315 315 135 135 135 135	513 513 153 153 351 351 531 531	315 135 153 351 531 513 513 153 135 531 351 315
53.4	044 044 404 404	440	440 404 044
47.5	115 115 115 115	511 511 151 151 333 333	151 511 115 333
44.0	224 224 224 224		224 422 242
38.2		331 331	313 133 331
34.6	004		

周兵同志为实验提供了热情帮助,作者谨致谢意。

- [1] B. A. Newman, *J. Appl. Cryst.*, 3(1970), 191.
 [2] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, Chap. 14, (1981), North-Holland publishing company, 2nd. revised edition.
 [3] P. Pirous, I. M. Boswarva, *Phys. Stat. Sol.*, 26a(1974), 407.
 [4] 张建中, *物理学报*, 38(1989), 502.
 [5] H. M. Berg, E. L. Hall, *Advances in X-Ray Analyses*, 18(1974), 454.

SIMULATION STUDY OF DIVERGENT BEAM X-RAY DIFFRACTION BY CRYSTALS

ZHANG JIAN-ZHONG CAO YAN-NI

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 27 February 1989)

ABSTRACT

According to the crystal symmetry, diffraction geometry and the diffraction laws, the complicated divergent beam X-ray diffraction has been studied. A method for simulating such diffraction is described. The computer generated pseudo-Kossel line patterns are exactly consistent with those recorded in experiment and the indices of all diffraction lines in the patterns can be identified. A set of standard divergent diffraction diagrams related to $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ oriented Si single crystals are completed successfully by computer.

PACC: 6180C; 0785; 7870C