

用双晶衍射仪作小角散射测量

魏 铭 鉴

武汉工业大学, 武汉, 430070

1989年2月28日收到

双晶衍射仪的分辨本领高, 测量范围小, 最适合作小角散射测量。可是长期以来都认为它的背底较重, 能掩盖小角散射的信号而未能普遍应用。本文指出这种背底主要来自两个方面: 一是第二晶体的荧光; 一是晶体摆动曲线的尾部效应。前者可以用波高分析器来扣除。本文提出一种对尾部效应的扣除方法。经实验验证, 这个方法是满意的。

RACC: 6110F; 7870C; 0785; 6140

一、引 言

小角散射是测量偏离入射线束方向很小角处的衍射线。可是目前使用的狭缝衍射仪, 其入射线束有一定的发散度, 因而都存一个最低可测角 α , 小于这个角的衍射线湮没在很强的透射束中无法测出。常用的四狭缝衍射仪 α 大约是 5 分, 用 Kratky 狭缝系统也只能测到 0.5 分, 而且由于入射线束发散, 其测量的角精度也只能到这个数量级, 这对低角区的测量影响很大。双晶衍射仪采用高度完整晶体的反射作射线源, 其角发散度只有几秒, 是理想的准平行光束。它不仅测量的角精度高, 而且能测出湮没在透射束内的衍射线。即使使用大面积的照射进行测量, 也不会影响测量的范围, 用来作小角散射测量是很合适的。但主要问题是晶体的摆动曲线拖了个较长的“尾巴”, 能反射一些偏离中心较远地方的散射线, 造成背底, 使一些弱的衍射线难以测出^[1]。本文提出一种如何扣除这部分背底, 由实测数据中提出小角散射信息的方法。

二、基 本 原 理

双晶衍射仪测小角散射的基本原理如图 1 所示。由射线源 S 发出的 X 射线, 有一定的发散角 α , 经第一晶体 C_1 反射后变成一束准平行光束, 用这束光作为原光束射到样品 A 上, 在 A 上产生吸收和小角散射。经过样品 A 的透射线束和小角散射线束再被第二晶体 C_2 反射到计数器 D 中被记录下来。计数器的窗口开得足够大, 使由 C_2 反射的射线都能进入计数器。晶体 C_2 可绕竖轴转动, 当 C_2 处在对透射束满足 Bragg 条件时只反射透射线不反射其它方向的射线, 因此记录的只是透射线。当 C_2 转到对某个衍射线满足 Bragg 条件时, 只反射这条衍射线。因此即使在透射线束的区域内, 只要衍射束和透射束的方向不同就能分辨出来, 因此能测量湮没在透射区的衍射线。若连续转动晶体 C_2 , 就

可逐一地测出各个方向的射线(包括透射线和衍射线),所以可测量出小角散射。 C_1 和 C_2 是选用高度完整的晶体,反射角位置的精度可达几秒,是其它常规衍射仪无法比拟的。

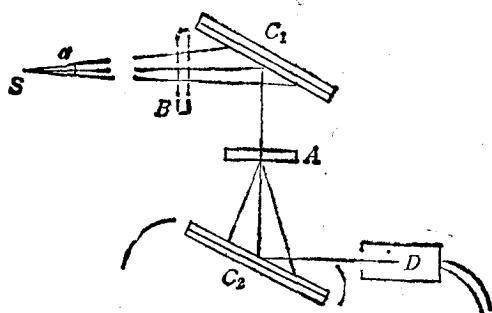


图1 用双晶衍射仪测小角散射的光路图

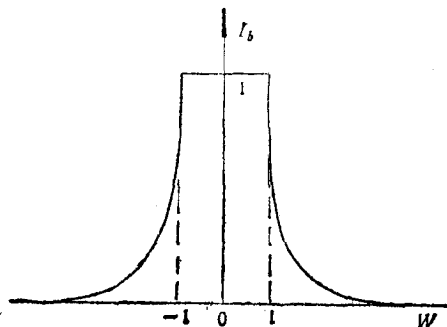


图2 完整晶体的反射本领

三、背底形成的原因

造成背底的原因主要有以下两种:

1. 荧光辐射 主要是指由 C_2 晶体产生的荧光,它直接进入计数器,由于测量时计数器的窗口开得较大,造成较大背底。但常用的硅单晶体其荧光波长为7.12埃,比常用的铜的辐射1.54埃大得多,完全可用波高分析器除去。

2. 摆动曲线的尾部效应 按动力学理论^[2],晶体 C_1, C_2 的反射强度曲线如图2所示。图2中 W 为偏离严格 Bragg 位置的偏离参量, I_b 为晶体的反射本领。由图2可见,在 $|W| < 1$ 的区域, $I_b = 1$,称为全反射区。在 $|W| > 1$ 时,按指数下降,拖一个较长的“尾巴”,因此尽管全反射区很窄,但在全反射区以外,也有部分射线被反射。把这个现象称为“尾部效应”,因为透射束总是很强的,它的尾部效应可能造成较重的背底。这部分背底只能用数学方法来扣除。

四、尾部效应的扣除和求得散射强度

扣除尾部效应的方法是先按上述衍射过程逐步分析每步中尾部效应的影响,再用数学方法从中解出其小角散射部分。

设入射在晶体 C_1 上射线的强度分布为 $I_0(\theta)$, θ 为射线束的角变量(图1中的 α 区);设 C_1 的反射本领为 $I_b(\theta)$,则由 C_2 反射后的强度分布为 $I_0(\theta)I_b(\theta)$ 。这束射线再射到样品 A 上,在 A 上会产生小角散射和吸收效应。其结果分析如下:

设样品 A 的小角散射本领为 $H(\theta)$,因为入射到样品 A 上的每一束射线都会产生小角散射,所以总的小角散射强度分布为入射束强度和 $H(\theta)$ 的卷积,即 $I_0(\theta)I_b(\theta) * H(\theta)$ 。而吸收则只改变入射线的强度,无角分布,可用 $\delta(\theta)$ 函数表示。因为每条射线都会被吸收,所以只考虑吸收的强度分布为 $I_0(\theta)I_b(\theta) * \delta(\theta)\exp(-\mu t)$ 。考虑到小角散

射也会被吸收,所以透过 A 后的强度分布 $I_1(\theta)$ 为

$$I_1(\theta) = I_0(\theta)I_b(\theta) * [\delta(\theta) + H(\theta)]\exp(-\mu t), \quad (1)$$

式中 $*$ 表示卷积; μ 为样品的线吸收系数; t 为样品厚度. 这束射线再被晶体 C_2 反射, 因为 C_2 是转动的, 在每个角位置都将反射 $I_b(\theta)$ 的射线(C_2 和 C_1 相同), 所以还是个卷积关系. 因此最后进入计数器的强度曲线 $I_2(\theta)$ 为

$$\begin{aligned} I_2(\theta) &= I_1(\theta) * I_b(\theta) \\ &= I_0(\theta)I_b(\theta) * [\delta(\theta) + H(\theta)]\exp(-\mu t) * I_b(\theta) \\ &= I_a(\theta) + I_0(\theta)I_c(\theta) * H(\theta)\exp(-\mu t), \end{aligned} \quad (2)$$

式中 $I_c(\theta) = I_b(\theta) * I_b(\theta)$ 为两个晶体反射本领的卷积, 称为摆动曲线^[3], 可以实测. $I_a(\theta)$ 中无小角散射部分, 是透射束的强度分布. 因为 δ 函数和任何函数的卷积还是这个函数, 所以 $I_a(\theta)$ 为

$$I_a(\theta) = I_0(\theta)I_c(\theta)\exp(-\mu t). \quad (3)$$

应当指出这里用的变量都是 θ . 实际上在不同位置上它表示不同的空间方向, 但因它都是表示偏离中心位置的角度, 故不会误解. 由 C_2 反射后的射线直接进入计数器 D , 所以 $I_2(\theta)$ 就是实测的强度曲线.

由(2)式可见, 实测的强度曲线由两部分组成, 一是透射束 $I_a(\theta)$, 一是衍射线束((2)式等号右端第二项). 在常规小角散射测量中, $I_a(\theta)$ 是不可测区, 不作测量, 同时又将 $I_c(\theta)$ 视为 δ 函数, 这样(2)式就直接是小角散射强度曲线. 而在这里 $I_a(\theta)$ 的影响较大. 由(3)式可见, $I_a(\theta)$ 由两部分组成, 可看作是 $I_0(\theta)\exp[-\mu t]$ 被 $I_c(\theta)$ 整形. 它的高为 $I_0(\theta)\exp(-\mu t)$, 随着 θ 的增大拖一个长尾巴, 如图 3 所示. 因为 I_0 很强, 尾巴可能拖的较长, 造成背底, 须设法扣除. 为了消除这项的影响, 将样品放在晶体 C_1 前面(图 1 中 B 处)再测一次, 用两次测量的差求 $H(\theta)$.

如图 1 所示, 当样品放在 B 处时, 入射线先经过样品, 再进入双晶反射. 重复上面的逐级分析可得这时的实测强度曲线 $I_3(\theta)$ 为

$$\begin{aligned} I_3(\theta) &= \{I_0(\theta) * [\delta(\theta) + H(\theta)]\exp(-\mu t)\} [I_b(\theta) * I_b(\theta)] \\ &= I_a(\theta) + [I_0(\theta) * H(\theta)]I_c(\theta)\exp(-\mu t). \end{aligned} \quad (4)$$

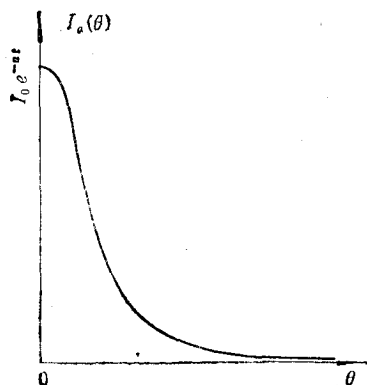


图 3 $I_a(\theta)$ 的图形

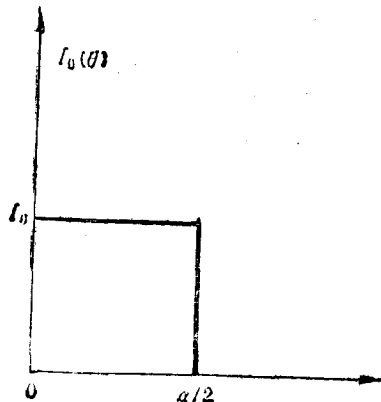


图 4 入射线束的强度曲线

上式等号右端第一项为透射束 $I_c(\theta)$, 第二项为 $I_0(\theta)$ 和 $H(\theta)$ 卷积后再被 $I_c(\theta)$ 整形. 对这一项可作如下估计: 因 $I_0(\theta)$ 为人射线束, 发散度为 α , 强度可认为是个常数, 如图 4 所示. α 一般在 2—3 分的范围, 以 $I_c(\theta)$ 宽得多. $I_0(\theta) * H(\theta)$ 的形状还要比 $I_0(\theta)$ 宽, 所以被 $I_c(\theta)$ 整形后的函数, 可以近似地取其零点的值(中心处的值)再乘以 $I_c(\theta)$, 即

$$[I_0(\theta) * H(\theta)] I_c(\theta) = \alpha I_0 H(0) I_c(\theta). \quad (5)$$

在 α 区域内 $I_0(\theta)$ 为常数, 下面记作 I_0 . 于是(4)式可写作

$$I_3(\theta) = I_c(\theta) + \alpha I_0 H(0) I_c(\theta) \exp(-\mu t). \quad (6)$$

其角分布由 $I_c(\theta)$ 确定, 和透射束相同. 可见当存在小角散射时, 透射束会增强.

由(2)式和(6)式相减得

$$I_2(\theta) - I_3(\theta) = [I_c(\theta) * H(\theta) - \alpha H(0) I_c(\theta)] I_0 \exp(-\mu t).$$

由于 $I_2(\theta)$ 和 $I_3(\theta)$ 都是测量的相对强度值. 因此式中的比例因子 $I_0 \exp(-\mu t)$ 可以略去. 于是

$$I_2(\theta) - I_3(\theta) = I_c(\theta) * H(\theta) - \alpha H(0) I_c(\theta). \quad (7)$$

为求出 $H(0)$, 令(7)式中 $\theta = 0$. 用同样近似取

$$I_c(\theta) * H(\theta)|_{\theta=0} = I_c(0) \beta H(0) = \beta H(0), \quad (8)$$

式中 $I_c(0) = 1$. 由于相对强度 $H(\theta)$ 也是个相对分布, β 为摆动曲线的半宽度^[4], 于是(7)式变为

$$I_2(0) - I_3(0) = (\beta - \alpha) H(0). \quad (9)$$

由此可得

$$H(0) = [I_2(0) - I_3(0)] / (\beta - \alpha). \quad (10)$$

将(10)式代入(7)式中得

$$I_2(\theta) - I_3(\theta) = I_c(\theta) * H(\theta) - \frac{\alpha}{\beta - \alpha} [I_2(0) - I_3(0)] I_c(\theta). \quad (11)$$

由此解得

$$I_c(\theta) * H(\theta) = I_2(\theta) - I_3(\theta) + \frac{\alpha}{\beta - \alpha} [I_2(0) - I_3(0)] I_c(\theta), \quad (12)$$

式中 $\alpha/(\beta - \alpha)$ 对一定的实验条件为常数. $I_2(\theta)$ 和 $I_3(\theta)$ 可依实验测出. $I_c(\theta)$ 的形状和 $I_3(\theta)$ 相同, 只是 $I_c(0) = 1$, 所以可由 $I_3(\theta)$ 归一化而得. 于是由(12)式退卷积可求得 $H(\theta)$. 这就是我们要求的结果. 有了 $H(\theta)$ 就可进行各种分析.

实际上 $I_c(\theta)$ 是非常窄的. 若将 $I_c(\theta)$ 近似地视为 δ 函数, 则(12)式变为

$$H(\theta) = I_2(\theta) + I_3(\theta) + K I_c(\theta), \quad (13)$$

式中 $K = \frac{\alpha}{\beta - \alpha} [I_2(0) - I_3(0)]$ 对同一实验为常数. 这样不作退卷积也可粗略的得到 $H(\theta)$. 原则上讲, 这样得到的强度曲线 $H(\theta)$, 也比一般方法的精度高.

五、结果讨论

1. 上面的分析虽然是对双晶衍射仪进行的, 但若将 $I_c(\theta)$ 理解为狭缝的宽度, 原则

上也适用于狭缝系统的测量。在狭缝系统中没有 $I_e(\theta)$ 的尾部效应, 但缝宽很大, 其测量精度受(12)式中卷积的影响, 不会太高。

2. 按方程(9), 由于 $\alpha > \beta$, 所以实测的 $I_1(0)$ 大于 $I_2(0)$ 。这和实测的结果是一致的。这点在常规小角散射中是看到的, 因为它不测透射区。由方程(9)还可看到有两种情况可使 $I_3(0)$ 等于 $I_2(0)$; 一是 $\alpha = \beta$, 一是不存在小角散射 ($H(\theta) \equiv 0$)。因为 $\alpha > \beta$, 为证明这点, 作者对无小角散射的硅单晶片作了测量, 结果和预计的完全一样, 确实为 $I_3(0) = I_2(0)$ 。

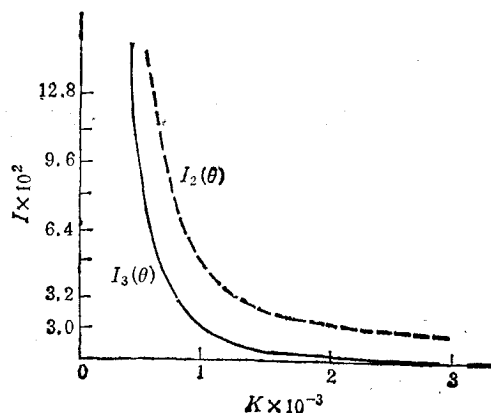


图5 实测强度曲线

3. 作为一个实例, 对超细镍粉作成的标样进行了测量, 用单晶硅的(111)反射, 实测其摆动曲线的半高宽为 $\beta = 10.4$ 秒。其实测强度曲线如图5所示。虚线为 $I_2(\theta)$, 实线为 $I_3(\theta)$ 。按(13)式算出 $H(\theta)$, 再对 $H(\theta)$ 按 Guinier^[2] 作图法求得粒径为 555 埃, 和电子显微镜观察的 500 埃粒径很一致。

- [1] A. Guinier & G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Ray*. New York, Joun Wiley, (1955), p. 109.
- [2] Z. G. Pinsker, *Dynamical Scattering of X-Ray in Crystals*, Springer-Uerlay Berlin Heidelberg, New York, (1978), p. 220.
- [3] 许顺生、冯端主编, *X射线衍射貌相学*, 科学出版社, (1987), 163 页.
- [4] J. R. Patel, R. S. Wagner, S. Moss, *Acta. Met.*, 10(1962), 754.
- [5] 黄胜涛主编, *固体X射线学(二)*, 武汉大学出版社, (1984), 184 页.

MEASUREMENT OF SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING WITH DOUBLE CRYSTAL DIFFRACTOMETER

WEI MING-JIAN

Wuhan University of Technology, Wuhan, 430070

(Received 28 February 1989)

ABSTRACT

Double crystal diffractometer applied to measure SAXS is very satisfactory, since it has high resolving power and relatively small measure area. But for a long time it has not been used widely, because it has comparatively strong background which may cover the signal of SAXS. We point out that this background results from two kinds of its sources, one is the fluorescence come from the second crystal; the other is the effect of tail part of the rocking curve of crystal used. The contribution of the first source can be subtracted by a pulse height analyser. We present here a method that can subtract the effect of the tail part of rocking curve. Experiment demonstrates that this method is satisfactory.

PACC: 6110F; 7870C; 0785; 6140