



## 石英单晶无衍射样品板的研制

罗 谷 风

(南京大学地球科学系)

**主题词:** 单晶无衍射样品板; 粉晶X射线衍射仪

**提 要:** 本文介绍了由作者首创, 以石英单晶片制成的一种用于粉晶X射线衍射仪上薄膜样品的底托——单晶无衍射样品板。与常规的玻璃板或者多孔素瓷板及银滤膜等样品底托相比, 后者因系结晶物质, 会产生自身的衍射峰; 玻璃板则在 $2\theta$  15—37°(Cu靶)间有一个宽大的衍射晕, 这些都影响样品衍射花样的准确测定。以平行于石英(11·21)面网切割制成的单晶片, 在所测定的 $2\theta$  3—135°范围内不存在任何衍射峰, 背景值分布十分平稳, 且明显低于玻璃样品板。使用这种新型的单晶无衍射样品板, 将有助于提高粉晶X射线衍射仪测定的精确度。

粉晶X射线衍射仪方法是研究结晶物质的重要手段之一。在粘土矿物的X射线衍射仪分析中, 常将样品制成定向薄膜, 通常以玻璃板作为底托<sup>[1]</sup>, 有的则用多孔素瓷板<sup>[2]</sup>或微孔银滤膜<sup>[3]</sup>为底托。在其他结晶物质的衍射仪分析中, 当样品量很少时, 也常将样品粉末涂布于玻璃板上, 或将样品粉末嵌入刻有格子状浅槽的玻璃板的浅槽中, 然后进行扫描测定。

由于玻璃是非晶态物质, 其内部原子的排布无长程有序, 因而不产生明锐的衍射峰。然而它具有某种短程有序性, 因而当它受X射线照射时, 除产生一定的背景外, 在 $2\theta$  15—37°(CuK $\alpha$ 辐射)间还出现一个宽大的衍射晕(图1)。显然, 当采用以玻璃板为底托的薄膜或嵌槽样品时, 由于样品层的厚度很小, 甚或有很大一部分玻璃板的表面无样品覆盖, 因而玻璃板所产生的衍射晕必然会与样品物质的衍射峰发生叠加, 导致背景被不均匀地抬高, 从而影响样品衍射峰之 $2\theta$ 值和强度值的准确测定。

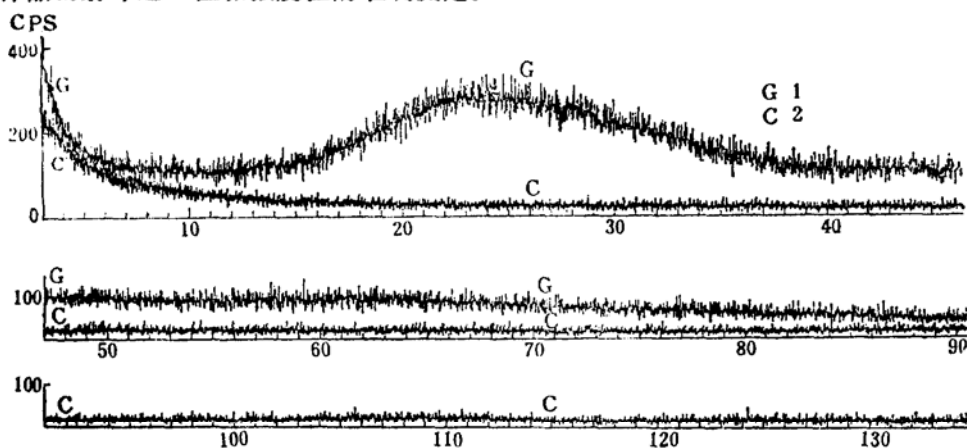


图1 玻璃板(G)与单晶无衍射样品板(C)的X射线衍射仪扫描图

Fig.1 X-ray diffractometer scanning patterns of glass slide(G) and single-crystal non-diffracted specimen holder(C)

1 G—玻璃板; 2 C—单晶无衍射样品板

至于晶体,众所周知,当它受到X射线的照射时,其符合布拉格公式关系的面网即会产生反射。所以,当以素瓷板或银滤膜作样品底托时,它们都会产生自身的衍射峰,造成与待测样品之衍射峰相互混杂甚至叠压,从而干扰和影响测定。当然,可以采用足够厚的样品层以使入射线不能达到底托,从而避免产生底托自身的衍射峰。但这样又会引起样品衍射峰的角度位移,影响测定的准确性。

然而,晶体中 $d < \lambda/2$ 的面网,因其在任何条件下都不可能满足布拉格公式而永远不会产生反射。因此,如果以其表面平行于某一 $d < \lambda/2$ 之面网的单晶片来代替玻璃板或素瓷板、银滤膜,那么,它既不会像玻璃板那样存在衍射晕,也不会像素瓷板或银滤膜那样产生自身的衍射峰。

但是,实际上要找到这样合适的单晶片并非一件易事,首先,由于X射线的线光源本身和衍射仪的狭缝系统都有一定的宽度,而且通常的衍射仪又都是按衍射原理设计的,衍射光束并不严格聚焦,再加上晶体本身或多或少总存在有晶格缺陷,因而每个衍射峰实际上都有相当的角宽度分布,而且后者的大小还随实验条件的改变而变化。这样,除开这些可能有衍射分布的角度范围之后,所留下的能保证不存在衍射的角度间隙就相当有限了。特别是对于一块定向面网的单晶片而言,其整个面积都能充分有效地参与反射X射线,因而反射一旦产生,其强度将远远超过粉晶。在相同实验条件下,前者的峰高可达后者的数百倍,而许多在粉晶条件下无法得到显示的极弱衍射峰此时也都明显可见,相应地各衍射峰的角宽度则明显加宽<sup>(4)</sup>,与此同时,在测试大单晶时还必须考虑二次衍射以至多次衍射的效应,亦即由于二次或多次衍射的效果,可以在禁止衍射的角度位置上实际出现衍射峰。所有这些因素都使得一个单晶中有效的无衍射间隙更趋于十分狭窄。如果切割晶片时方向再稍有偏差,就极易产生衍射。其次,无衍射单晶片本身所产生的背景应当尽可能地低而平坦。最后,要能实际用作样品底托,这样的单晶片还须有足够大的尺寸及足够高的机械强度和化学稳定性,同时最好还能耐高温。

作者根据对众多不同晶体所作的理论分析和计算,最终在 $\alpha$ -石英单晶中选出了(11·21)这一最佳的有效无衍射面网,其 $d = 0.2563 \text{ \AA}$ 。按此面网方向(或与此面网对称等同的面网方向)切割制成的单晶片经实践检验( $\text{CuK}\alpha$ , 40kV, 30mA, DS  $1^\circ$ , SS  $1^\circ$ , RS 0.15mm),在所测定的 $2\theta$  3—1035°范围(按理论分析实际上可扩大到0—180°的全部范围)内,不存在任何值得怀疑的衍射,包括小角度范围在内的各个角度上的背景值,都明显低于日本理学出品的玻璃样品板,且分布十分平稳,20°以后基本上为一强度等于20 CPS(计数/秒)的水平线(见图1)。此外,石英片的机械强度和化学稳定性显然也都优于玻璃板和银滤膜,同时,它还有良好的耐高温性能,完全能满足粘土矿物样品热处理的要求。

综上所述可见,作者上述所选定的其表面平行于(11·21)面网的石英单晶片,完全可以用作粉晶X射线衍射仪方法中的样品底托,并可称之为单晶无衍射样品板。它的性能在所有各个方面均优于玻璃样品板,而且,在许多方面也优于多孔素瓷板和微孔银滤膜样品托。它主要的不足之处则是它与玻璃样品板一样,当用于制备粘土样的定向薄膜时会出现分异沉降现象。然而,由于它不会产生自身的衍射峰,且背景十分低平,因而可以采用减小样品薄膜的厚度来消除因分异沉降所造成的影响。同时,还能因此而消除由于厚样品层所引起的 $2\theta$ 误差。所以,在粉晶X射线衍射仪方法中,石英单晶无衍射样品板是一种理想的新型样品底

托, 它可以有助于提高测定的精确度。

#### 参 考 文 献

- [1] Nagelschmidt, G., 1941. Identification of clays by aggregate diffraction diagrams. *J. Sci. Instrum.* 18, 100-101.
- [2] Kintner, E.B. & Diamond, S., 1956. A new method for preparation and treatment of oriented aggregate samples of soil clays for X-ray diffraction analysis. *Soil Sci.* 81, 111-120.
- [3] Poppe, L.J. & Hathaway, J.C., 1979. A metal-membrane mount for X-ray powder diffraction. *Clays Clay Min.* 27, 152-153
- [4] 罗谷凤, 1983, 一种极罕见的(405)长石双晶在我国的首次发现. *矿物学报*, 第3期, 第19—26页。

## Development of the Non-diffraction Holder Made of Quartz Crystal

Luo Gufeng

(Department of Earth Sciences, Nanjing University)

**Key words:** Single-crystal non-diffracted specimen holder; X-ray diffractometric powder technique

#### Abstract

A new type of X-ray powder diffractometric specimen holder made of quartz crystal plate parallel to (1 1 . 21) is recommended in this paper. A comparison of this new specimen holder with the holders available indicates that for this holder, instead of having a wide diffraction halo which is shown in the diffractometric curve of glass slide or diffraction peaks produced by specimen holder themselves which are present for unglazed ceramic tile or silver membranaceous filter, there is only an extremely low and smooth background in its diffractometric curve. It is undoubted that this new single-crystal non-diffracted specimen holder invented by the author would be helpful to the improvement of accuracy on determining diffraction patterns in the X-ray diffractometric powder technique.