

富铝莫来石相的 XRD 定量

郝建民

(信息产业部电子第四十六研究所 天津 55 信箱 300192)

摘要 本文利用已发表的单晶莫来石相的结构数据,分析了莫来石相计算衍射峰强度随铝硅原子比的变化,找到了强度不受铝硅原子比影响的组合衍射峰,100% (110) + 56% [(120) + (210)],实现了富铝莫来石的定量。

关键词 XRD 莫来石 定量

1 引言

莫来石是重要的陶瓷材料,它具有熔点高、熔点以下不软化和能承受连续的温度变化不剥落等优点。莫来石可通过高温分解硅线石和蓝晶石获得,也可以通过高温烧结氧化硅与氧化铝混合粉末等工艺而制备,其典型的化学组成为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$,但由于制备工艺不同,其化学组成往往偏离理想配比,且偏离后结构骨架不变,仍为莫来石结构;在这个体系中,未形成莫来石的部分常以无定形态存在,本文所说莫来石相的定量是指确定莫来石与无定性物混合体系中莫来石相的量,这项工作的难点在于:随着莫来石相中硅与铝原子比的变化,莫来石衍射峰的强度变化。这就需要先定出莫来石相中硅、铝和氧的原子坐标,再利用无标样法定量,而要完成这一任务,必须用 Rietveld 拟合法,事实上,现在的 Rietveld 法可同时定出相的含量及相关相的原子坐标及占位率,也就是说,Rietveld 拟合法可胜任这一工作。但是 Rietveld 拟合法有非常严格的测量程序,且需要一定的解析技巧,很难适合于大量样品的日常检验,本文巧妙利用单晶数据库中莫来石相的结构数据,找到了不随硅与铝原子比的变化而变化的组合强度,用该强度和—个纯的莫来石标样,就实现了富铝莫来石相的定量,该方法具有简单快速的特点,适合于大量样品的日常检验。

2 富铝莫来石相的强度

多相混合样品中, α 相(这里就指富铝莫来石相)的(HKL)晶面的X射线的衍射强度为⁽¹⁾:

$$I_{(HKL)\alpha} = \frac{K_c \cdot K_{(HKL)\alpha} \cdot \chi_\alpha}{V_\alpha^2 \rho_\alpha (\mu/\rho)_\alpha} \quad (1)$$

式中 K_c 为与样品无关的常数, ρ_α 、 V_α 分别为该相的密度和晶胞体积, $(\mu/\rho)_\alpha$ 为样品的质量吸收系数,与(HKL)晶面无关。对于莫来石与无定性物混合体系,由于硅与铝的原子序数接近,无定性物也是硅与铝的氧化物,所以这些量基本不受硅与铝原子比的变化影响,在这里都可以看成常量。 χ_α 该相的重量分数,正是我们所求的量。 $K_{(HKL)\alpha}$ 可表示为:

$$K_{(HKL)\alpha} = M_{(HKL)\alpha} |F_{(HKL)\alpha}|^2 LP_{(HKL)} \quad (2)$$

式中 $M_{(HKL)\alpha}$ 为多重数因子,对于确定的晶面,它有确定的值,是一个与衍射峰有关的量; $LP_{(HKL)}$ 为 Lorentz 和极化因子,是衍射角的函数,也是一个与衍射峰有关的量; $F_{(HKL)\alpha}$ 是结构因子,它受硅与铝原子比的变化最明显。为了计算它,我们查出了不同富铝程度莫来石相的结构参数,(见表1),从表中可以看出:随着硅与铝原子比变化,原子坐标发生一定变化,一些位置出现替位,但空间群 $P6mm$ 不变,原子总体的占位格局不变,所以从 X 射线衍射图上看,它仍是莫来石相。

表1 不同硅与铝原子比的莫来石相的结构参数

铝、硅 原子比	原子名称	Wyck	原子坐标			SOF
			X	Y	Z	
3:1 相当于 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (文献2)	Al1	2a	0	0	0	1
	Al2	4h	0.1485	0.3407	0.5	0.525
	Al3	4h	0.2610	0.2073	0.5	0.100
	Si1	4h	0.1485	0.3407	0.5	0.342
	Si2	4h	0.2610	0.2073	0.5	0.033
	O1	4h	0.3577	0.4235	0.5	1
	O2	2d	0.5	0	0.5	0.475
	O3	4h	0.4635	0.0465	0.5	0.198
O4	4g	0.1265	0.2197	0	1	

续表

铝、硅 原子比	原子名称	Wyck	原子坐标			SOF
			X	Y	Z	
3.02:0.99 (文献3)	Al1	2a	0	0	0	1
	Al2	4h	0.1487	0.3411	0.5	0.500
	Al3	4h	0.2604	0.2073	0.5	0.131
	Si1	4h	0.1487	0.3411	0.5	0.369
	O1	4h	0.3575	0.4227	0.5	1
	O2	2d	0.5	0	0.5	0.607
	O3	4h	0.4418	0.0522	0.5	0.131
	O4	4g	0.1273	0.2206	0	1
3.12:0.915 (文献3)	Al1	2a	0	0	0	1
	Al2	4h	0.1503	0.3410	0.5	0.500
	Al3	4h	0.2573	0.2031	0.5	0.160
	Si1	4h	0.1503	0.3410	0.5	0.340
	O1	4h	0.3548	0.4248	0.5	1
	O2	2d	0.5	0	0.5	0.519
	O3	4h	0.4300	0.064	0.5	0.160
	O4	4g	0.1303	0.2176	0	1
3.24:0.845 (文献4)	Al1	2a	0	0	0	1
	Al2	4h	0.1490	0.3403	0.5	0.560
	Al3	4h	0.2625	0.2053	0.5	0.130
	Si1	4h	0.1490	0.3403	0.5	0.250
	Si2	4h	0.2625	0.2053	0.5	0.060
	O1	4h	0.3590	0.4218	0.5	1
	O2	2d	0.5	0	0.5	0.390
	O3	4h	0.4498	0.0505	0.5	0.190
O4	4g	0.1273	0.2186	0	1	

为了弄清硅与铝原子比变化对莫来石相各衍射峰强度的影响,我们将表1中有关结构参数代入(2)式,可得出不同富铝情况下莫来石诸峰的计算 $K_{(HKL)_a}$,如果如表2所示。从该表可以看出:不同铝硅原子比相莫来石的 $K_{(HKL)_a}$ 相差很大,也就是说:同样是100%含量的莫来石,由于铝硅原子比不同,从理论上讲其X射线衍射强度就相差很多,而铝硅原子比是一个比莫来石含量更难得到的量,因为与莫来石伴生的无定形物的主要成分也是铝硅的氧化物,为此我们寻找一条新的途径来实现莫来石的定量。

首先我们分析了表2中莫来石相每个峰的 $K_{(HKL)_a}$ 随铝硅原子比的变化,有的峰随铝含量的增加而增加,而有的峰随之增加而减少,然后找出变化呈线性的峰,将斜率大于零和小于零的峰按适当权重加起来,得到不受铝硅原子比变化的衍射峰组合,在考虑测量可操作且方便的前提

下,最终确定:100%(110)+56%[(120)+(210)]的组合的 $K_{(HKL)_a}$ 是最佳组合,按照这个组合计算的 $K_{(HKL)_a}$ 也列于表2中,可以看出它基本不受铝硅原子比变化的影响。

表2 不同铝硅原子比莫来石相的计算 $K_{(HKL)_a}$

晶面指数	铝、硅原子比			
	3:1	3.02:0.99	3.12:0.915	3.24:0.845
(110)	58961	57629	67982	79211
(120)	81393	83852	69180	63880
(210)	128431	128431	120051	109695
(001)	24767	24608	23981	22600
(220)	51502	51502	51502	53312
(111)	67322	66872	63742	58560
(130)	18911	18750	19233	18113
(201)	23339	23508	27180	27727
(121)	84267	85133	79593	73034
(230)	28192	28360	28868	29380
(110) + 0.56* [(120) + (210)]	176413	176507	173951	176462

3 实验

采用DMAX-RC X射线衍射仪测量,由于莫来石晶粒呈纤维状,择优取向比较明显,在测量之前一定要将样品充分粉碎,这里采用振动磨粉碎,在粉碎过程中用去离子水作为介质,粉碎后用红外灯烘干,以得到干的细粉。图1为我们测量的正常态莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)和富铝莫来石的衍射图,从图中可以看出:富铝莫来石相的衍射强度发生明显变化,使得峰的强弱比都发生翻转。

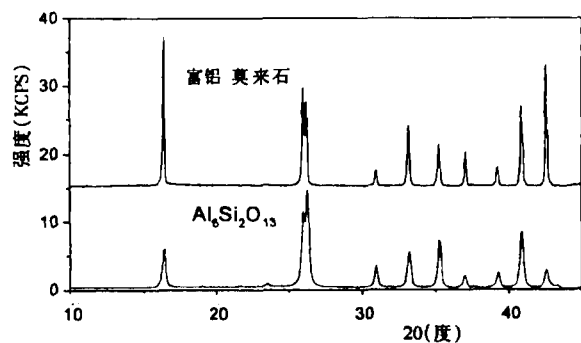


图1 莫来石相的X射线衍射图

利用上述衍射仪,在适当的条件下(这里为 $DS = SS = 1^\circ$, $RS = 0.15\text{mm}$, 50kV , 150mA),我们测量了正常态莫来石的100%(100)+56%[(120)+(210)]衍射积分强度,其为302313。对于任意一莫来石与硅铝的氧化物组成的材料体系,不管形成的莫来石是否富铝,(下转第30页)

化层,而且表面 Ga/As 比更接近化学计量比。因此,在异丙醇溶液中对 GaAs 进行硫钝化,是一种有效可行的方法。

参考文献

1. C.J.Sandhoff et al. *Appl. phys. lett.* 51 (1) p. 33, 1987
2. J.Chno et al. *Phys. Rev. B* Vol. 42 No. 17P. 1194,

1990

3. A.J.Howard et al. *J. Vac. Sci. Tech. A* 12 (4) P. 1063 (1994)
4. D.Brigg, *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Chap. 4, p518 Heyden, London, 1977
5. S.Tanuma, C.J.Powell and D.R.Penn, *Surf. Interface Anal.*, 17, 927, 1991
6. Z.L.Yuan, et al, *Appl. Phys. Lett.* 71, 3081, 1997

XPS studies on GaAs (100) surface passivated by Na₂S

Ren Diansheng^{1,2} Li Yucheng² Wang Wei¹ Yan Ruyue²

(1. College of Chemical Engineering of Tianjin University Tianjin 300072)

(2. Tianjin Electronic Materials Research Institute, PO Box 55 Tianjin 300192)

Abstract GaAs surface was passivated using Na₂S·9H₂O aqueous and various alcohol solutions (ethanol and isopropanol). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the chemical states, thickness of sulfides layer on the GaAs surface treated in different sulfur containing solutions. It was found that the native oxide layer of GaAs surface is removed, gallium sulfide and As sulfide are formed. Ga-S and As-S bonds of GaAs treated with alcohol-based sulfur containing solutions are stronger than that treated in an aqueous solution. The model of passivation is also briefly discussed in this paper.

Key words GaAs Passivation XPS

(上接第 27 页)

也不用管其它相是结晶相还是无定形相,只要在测量正常态莫来石相同的条件下测量试样莫来石的 100%(110) + 56%[(120) + (210)]衍射积分强度,用该积分强度除以 302313,就是该样品中莫来石相的百分含量。

4 结论

由于铝硅原子比不同,莫来石结构材料的 X 射线衍射峰的强度发生很大变化,这就使得定量分析材料中莫来石的量存在根本困难,本文利用已发表的单晶莫来石相的结构数据,分析了莫来

石相计算衍射峰强度随铝硅原子比的变化,找到了强度不受铝硅原子比影响的组合衍射峰,100%(110) + 56%[(120) + (210)],实现了富铝莫来石的定量。作为一个例子说明:单晶结构数据对于从事粉末衍射的工作者是非常重要的。

参考文献

1. Rons Jenkins, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, 80 ~ 82, 360 ~ 362, 1996
2. Balzar D, *American Mineralogist*, 78 (1993) 1192 ~ 1196
3. Ban T, *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (1992) 227 ~ 230
4. Angel R J, *American Mineralogist*, 71 (1986) 1462 ~ 1482

The Quantitative Analysis of Aluminum-rich Mullite

Hao Jianmin

(Tianjin Electronic Materials Research Institute P.O.Box55 300192)

Abstract The relationship between the calculated XRD intensity and the ratio of the aluminum atoms to the silicon atoms was analyzed by the published single crystal structure data. The sum of intensities of a group of peaks 100% (100) + 56%[(120) + (21)], which is not influenced by the ratio of the aluminum atoms to the silicon atoms, was discovered. A quantitative analysis method of aluminum-rich mullite was established.

Key words XRD Mullite