

# 分离 X 射线衍射线多重宽化效应的新方法和计算程序\*

钦 佩 娄豫皖 杨传铮 夏保佳

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050)

(2005 年 4 月 27 日收到 2005 年 8 月 25 日收到修改稿)

在近似函数的基础上, 提出并建立分离微晶与微应力、微晶与堆垛层错、微应力与堆垛层错二重宽化效应的最小二乘法和微晶-微应力-堆垛层错三重宽化效应的最小二乘法, 同时编制了相关的计算机求解系列程序, 这些方法适用于密堆六方(cph) 面心立方(fcc) 和体心立方(bcc) 结构, 还给出和讨论了几个应用实例.

关键词: 最小二乘法, 微结构, X 射线衍射, 计算程序

PACC: 6146, 6170P, 8140

## 1. 引 言

在多晶 X 射线衍射分析中, 如果样品的晶粒很小, 存在(微残余)应力或堆垛层错时, 都会引起衍射线的宽化. 如果三种效应分别单独存在, 分别求解微晶大小、残余应变(应力)或层错参数是相当方便的; 当微晶和微应力同时存在时, 目前可采用近似函数法、Fourier 分析和方差分析三种方法分离<sup>[1,2]</sup>. 由于后两者计算分析烦杂, 很少实际应用, 因此, 基于近似函数的作图法成为常用的方法. 美国的 Jade 程序中也仅如此<sup>[3]</sup>. 但由于测量误差和宽化的各向异性, 使得有时难以作直线图, 或产生较大的误差. 为此本文提出和建立分离微晶与微应力、微晶与堆垛层错、微应力与堆垛层错二重宽化效应的最小二乘法和分离微晶-微应力-层错三重宽化效应的最小二乘法, 同时编制了有关的求解系列程序.

## 2. 分离微晶和微应力宽化效应的最小二乘法

当微晶和微应力两种效应单独存在, 微晶大小( $D$ )和微应变( $\epsilon$ )可分别用下式求得

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{1/2}^c \cos\theta} \text{ 或 } \beta_{1/2}^c = \frac{0.89\lambda}{D \cos\theta} \quad (1)$$

$$\epsilon = \left(\frac{\Delta d}{d}\right)_{\text{平均}} = \frac{\beta_{1/2}^s \text{ctg}\theta}{4} \text{ 或 } \beta_{1/2}^s = 4\epsilon \text{tg}\theta, \quad (2)$$

其中  $\beta_{1/2} = B_{1/2} - \beta_{1/2}^0$ , 即实测的半高宽  $B_{1/2}$  扣除仪器宽化  $\beta_{1/2}^0$ , 单位为弧度, 角标  $c$  表示微晶,  $s$  表示微应力(变). 当这两种宽化效应单独存在, 可分别依据各线的  $\beta \cos\theta$  和  $\beta \text{ctg}\theta$  是否近似相同来鉴别. 当两者同时存在时, 设微晶宽化函数  $C_{(x)}$  和应力宽化函数  $S_{(x)}$  都为 Cauchy 函数<sup>[2]</sup>

$$\begin{cases} C_{(x)} = \frac{1}{1 + \alpha_c^2 x^2}, \\ S_{(x)} = \frac{1}{1 + \alpha_s^2 x^2}, \end{cases} \quad (3)$$

于是有

$$\beta = \beta_c + \beta_s. \quad (4)$$

把(1)和(2)式代入(4)式, 并乘以  $\frac{\cos\theta}{\lambda}$  得

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{0.89}{D} + \epsilon \cdot \frac{4 \sin\theta}{\lambda}. \quad (5)$$

若将  $\frac{\beta \cos\theta}{\lambda}$  对  $\frac{4 \sin\theta}{\lambda}$  作图, 可得一直线, 从直线与纵坐标的交点得微晶尺度  $D$ , 直线斜率即为  $\epsilon_{\text{平均}}$ .

值得提及的是, 由于宽化的各向异性, 以及测量误差, 常常会使  $\frac{\beta \cos\theta}{\lambda}$  对  $\frac{4 \sin\theta}{\lambda}$  作直线图有一定困难. 因此改用最小二乘法, 我们设

$$\begin{cases} Y_i = \frac{\beta_i \cos\theta_i}{\lambda} & a = \frac{0.89}{D}, \\ X_i = \frac{4 \sin\theta_i}{\lambda} & m = \epsilon. \end{cases} \quad (6)$$

\* 上海纳米专项基金(批准号 05nm05025)资助的课题.

(5) 式重写为

$$Y = a + mX, \quad (7)$$

其最小二乘法的正则方程组为

$$\begin{cases} \sum Y_i = an + m \sum X_i, \\ \sum X_i Y_i = a \sum X_i + m \sum X_i^2. \end{cases} \quad (8)$$

这是典型的二元一次方程组,其判别式(略去下标)为

$$\Delta = \begin{vmatrix} n & \sum X \\ \sum X & \sum X^2 \end{vmatrix}. \quad (9)$$

当  $\Delta \neq 0$  时,才能有唯一解

$$\begin{cases} a = \frac{\Delta_a}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum Y & \sum X \\ \sum XY & \sum X^2 \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{\sum Y \sum X^2 - \sum X \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}, \\ m = \frac{\Delta_m}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum Y \\ \sum X & \sum XY \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}. \end{cases} \quad (10)$$

此式对于不同晶系、不同结构均适用.从下述可知,对于存在层错的密堆六方,只有与层错无关(即  $h - k = 3n$  或  $hk0$ )的线条才能计算.

### 3. 堆垛层错引起的 X 射线衍射效应

微晶和微应力无论是单独存在还是同时存在,

上节讨论的方法适用各种晶系的不同结构的材料.然而,涉及堆垛层错则与结构相关.

Warren<sup>[4]</sup>指出,密堆六方的滑移为(001)110,孪生系为{102}101,把实验线形  $F(x)$  展开为 Fourier 级数,将其余弦系数  $A_L^S$  对  $L$  作图,从曲线起始点的斜率求得微晶尺度  $D$ ,形变层错概率  $f_D$  和孪生层错概率  $f_T$  之间有三种组合,即

$$\text{当} \begin{cases} h - k = 3n \\ h - k = 3n \pm 1 \quad l = \text{偶数} \\ h - k = 3n \pm 1 \quad l = \text{奇数} \end{cases} \quad \begin{cases} - \left( \frac{dA_L^S}{dL} \right)_0 = \frac{1}{D}, \\ - \left( \frac{dA_L^S}{dL} \right)_0 = \frac{1}{D} + \frac{|l_0|d}{c^2} (3f_D + 3f_T), \\ - \left( \frac{dA_L^S}{dL} \right)_0 = \frac{1}{D} + \frac{|l_0|d}{c^2} (3f_D + f_T). \end{cases} \quad (11)$$

可见,当  $h - k = 3n$  时,无层错效应;  $h - k = 3n \pm 1$  时,当  $l$  为偶数时,衍射线严重宽化,当  $l$  为奇

数时,衍射线宽化较小.还能从半高宽计算  $f_D$  和  $f_T$ , 即

$$h - k = 3n \pm 1 \begin{cases} l = \text{偶数} & \beta_t = \frac{2l}{\pi} \text{tg}\theta \left( \frac{d}{c} \right)^2 (3f_D + 3f_T), \\ l = \text{奇数} & \beta_t = \frac{2l}{\pi} \text{tg}\theta \left( \frac{d}{c} \right)^2 (3f_D + f_T), \end{cases} \quad (12)$$

$\beta$  以弧度为单位,  $d$  为晶面间距,  $c$  为六方  $c$  轴的点阵参数.

对面心立方(fcc), Warren<sup>[4]</sup>把总的衍射贡献认

为是宽化( $b$ )和未宽化( $u$ )组分的和,并展开为 Fourier 级数,并得出结论:余弦系数表征线形宽化;正弦系数表征线形的不对称性,这种不对称性只表

现在线形底部附近 ,对取半宽度的计算无影响 ,常数项与形变层错概率  $f_D$  成正比 ,使峰巅位移<sup>[5]</sup>。其中峰位移  $\Delta(2\theta)$  的表达式为

$$\Delta(2\theta) = \frac{90}{\pi^2} \sum (\pm)L_0 \frac{1}{h_0^2(u+b)} \operatorname{tg}\theta \sqrt{3} f_D, \quad (13)$$

其中  $\sum (\pm)L_0 \frac{1}{h_0^2(u+b)} = \sum \frac{(\pm)L_0}{h_0^2(u+b)}$ ,  $h_0 = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ 。有关数据列入表 1 中。从表 1 可见 ,由于形变层错的存在 ,111 线峰  $2\theta_{111}$  向高角度方向位移 ,而  $2\theta_{200}$  向低角度方向位移。它们的二级衍射正好相反。由于  $f_D$  引起峰位移很小 ,用单线法测量会引起较大误差 ,故常用线对法 ,即

$$\begin{cases} \Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111}) = \frac{-90}{\pi^2} \sqrt{3} f_D \left( \frac{\operatorname{tg}\theta_{200}}{2} + \frac{\operatorname{tg}\theta_{111}}{4} \right), \\ \Delta(2\theta_{400} - 2\theta_{222}) = \frac{90}{\pi^2} \sqrt{3} f_D \left( \frac{\operatorname{tg}\theta_{400}}{4} + \frac{\operatorname{tg}\theta_{222}}{8} \right), \end{cases} \quad (14)$$

可见用线对峰位移法能求得形变层错概率  $f_D$ 。

当忽略微应力的影响 ,衍射线形 Fourier 级数展开的余弦系数可写为

$$A_L^S = 1 - L \left\{ \frac{1}{D} + \frac{(1.5f_D + f_T)}{ah_0(u+b)} \sum |L_0| \right\}, \quad (15)$$

其对  $L$  微分得

$$-\frac{dA_L^S}{dL} = \frac{1}{D} + \frac{(1.5f_D + f_T)}{ah_0(u+b)} \sum |L_0|. \quad (16)$$

将(16)式与(11)(12)式比较并结合(13)式得

$$\beta_i = \frac{1}{2\pi a} \sum \frac{|L_0|}{h_0(u+b)} \operatorname{tg}\alpha(1.5f_D + f_T), \quad (17)$$

$\beta_i$  的单位为弧度 ,  $\sum \frac{|L_0|}{h_0(u+b)}$  对各  $hkl$  衍射线之

值列入表 1。

表 1 具有层错的 fcc 结构粉末衍射线形的几个有关数据

$hkl$	$\sum \frac{(\pm)L_0}{h_0^2(u+b)}$	$\sum \frac{ L_0 }{h_0(u+b)}$	$\Delta(2\theta)$ 式(13)
111	$\frac{1}{4}$	$\sqrt{\frac{3}{4}}$	$\frac{90}{\pi^2} \sqrt{3} f_D \operatorname{tg}\theta_{111} \left( \frac{1}{4} \right)$
200	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{90}{\pi^2} \sqrt{3} f_D \operatorname{tg}\theta_{200} \left( -\frac{1}{2} \right)$
220	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	
311	$-\frac{1}{11}$	$\frac{3}{2} \sqrt{11}$	
222	$-\frac{1}{8}$	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	$\frac{90}{\pi^2} \sqrt{3} f_D \operatorname{tg}\theta_{222} \left( -\frac{1}{8} \right)$
400	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{90}{\pi^2} \sqrt{3} f_D \operatorname{tg}\theta_{400} \left( \frac{1}{4} \right)$

对体心立方(bcc)金属 ,Warren<sup>[4]</sup>也把总的衍射等于宽化( $b$ )和未宽化( $u$ )之和 ,并展开为 Fourier 级数 ,其余弦系数可写为

$$A_L^S = 1 - L \left\{ \frac{1}{D} + \frac{(1.5f_D + f_T)}{ah_0(u+b)} \sum |L| \right\}, \quad (18)$$

其对  $L$  微分得

$$-\frac{dA_L^S}{dL} = \frac{1}{D} + \frac{(1.5f_D + f_T)}{ah_0(u+b)} \sum |L|. \quad (19)$$

将(19)式与(11)(12)式比较则得

$$\beta_i = \frac{1}{2\pi a} \sum \frac{|L|}{h_0(u+b)} \operatorname{tg}\alpha(1.5f_D + f_T), \quad (20)$$

$\beta_i$  的单位同样为弧度 ,对 bcc 结构各  $hkl$  衍射线的  $\sum \frac{|L|}{h_0(u+b)}$  之值列入表 2。

表 2 含有层错的 bcc 结构粉末衍射各衍射线的  $\sum \frac{|L|}{h_0(u+b)}$  值

$hkl$	110	200	211	220	310	222	321	400
$\sum \frac{ L }{h_0(u+b)}$	$\frac{2}{3}\sqrt{2}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{\sqrt{6}}$	$\frac{2}{3}\sqrt{2}$	$4\sqrt{10}$	$2\sqrt{3}$	$\frac{5}{2}\sqrt{14}$	$\frac{4}{3}$

由本节可知(12)(17)和(20)式分别表示堆垛层错对密堆六方(cph)面心立方(fcc)和体心立方(bcc)粉末衍射线宽化的贡献。

#### 4. 分离微晶-层错 XRD 线宽化效应的最小二乘法

采用 Lorentzian 近似 ,同时受微晶和层错影响总的半高宽  $\beta$  为微晶宽化  $\beta_c$  和层错宽化  $\beta_i$  之和 ,即

$$\beta = \beta_c + \beta_i. \quad (21)$$

先讨论 cph 结构 ,把(1)和(12)式代入(21)式 ,并乘以  $\frac{\cos\theta}{\lambda}$  得

$$h - k = 3n \pm 1 \begin{cases} l = \text{偶数} & \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} (3f_D + 3f_T) + \frac{0.89}{D}, \\ l = \text{奇数} & \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} (3f_D + f_T) + \frac{0.89}{D}. \end{cases} \quad (22)$$

令

$$\begin{cases} Y = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} & f = 3f_D + 3f_T (\text{当 } l = \text{偶数}), \\ & f = 3f_D + f_T (\text{当 } l = \text{奇数}), \\ X = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} & A = \frac{0.89}{D}. \end{cases} \quad (23)$$

(22)式重写为

$$Y = fX + A. \quad (24)$$

类似(7)–(10)式的推导得

$$\begin{cases} A = \frac{\Delta_A}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum Y & \sum X \\ \sum XY & \sum X^2 \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{\sum Y \sum X^2 - \sum X \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}, \\ f = \frac{\Delta_f}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} n & \sum Y \\ \sum X & \sum XY \end{vmatrix}}{\Delta} = \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}. \end{cases} \quad (25)$$

求出  $D_{\text{even}}, f_{\text{even}}, D_{\text{odd}}, f_{\text{odd}}$  后,再由(23)式

$$\begin{cases} f_{\text{even}} = 3f_D + 3f_T, \\ f_{\text{odd}} = 3f_D + f_T, \end{cases} \quad (26)$$

联立求得  $f_D$  和  $f_T$ .

则有

$$\beta = \beta_f + \beta_s. \quad (27)$$

## 5. 分离微应力-层错二重宽化效应的最小二乘法

方法 1

将(2)和(12)式代入(27)式,并乘以  $\frac{\cos \theta}{\lambda}$  得对于 cph,  $h - k = 3n \pm 1$ ,采用 Lorentzian 近似,

$$\begin{cases} \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} (3f_D + 3f_T) + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda} & l = \text{偶数}, \\ \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} (3f_D + f_T) + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda} & l = \text{奇数}. \end{cases} \quad (28)$$

令

$$\begin{cases} Y = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} & f = 3f_D + 3f_T (\text{当 } l = \text{偶数}), \\ X = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} & f = 3f_D + f_T (\text{当 } l = \text{奇数}), \\ Z = \frac{4 \sin \theta}{\lambda} & A = \epsilon, \end{cases} \quad (29)$$

则得

$$Y = fX + AZ. \quad (30)$$

类似(7)–(10)式的推导得

$$\left\{ \begin{aligned} f &= \frac{\Delta_f}{\Delta} \frac{\left| \begin{array}{cc} \sum YZ & \sum Z^2 \\ \sum XY & \sum XZ \end{array} \right|}{\Delta} = \frac{\sum YZ \sum XZ - \sum Z^2 \sum XY}{(\sum XZ)^2 - \sum X^2 \sum Z^2}, \\ A &= \frac{\Delta_A}{\Delta} \frac{\left| \begin{array}{cc} \sum XZ & \sum YZ \\ \sum X^2 & \sum XY \end{array} \right|}{\Delta} = \frac{\sum XZ \sum XY - \sum X^2 \sum YZ}{(\sum XZ)^2 - \sum X^2 \sum Z^2}. \end{aligned} \right. \quad (31)$$

## 方法 2

将(2)和(12)式代入(27)式并除以  $4\text{tg}\theta$  得

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\beta \text{ctg}\theta}{4} &= \frac{l}{2\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 (3f_D + 3f_T) + \epsilon \quad l = \text{偶数}, \\ \frac{\beta \text{ctg}\theta}{4} &= \frac{l}{2\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 (3f_D + f_T) + \epsilon \quad l = \text{奇数}. \end{aligned} \right. \quad (32)$$

令

$$\left\{ \begin{aligned} Y &= \frac{\beta \text{ctg}\theta}{4} & f &= 3f_D + 3f_T (\text{当 } l = \text{偶数}), \\ & & f &= 3f_D + f_T (\text{当 } l = \text{奇数}), \\ X &= \frac{l}{2\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 & A &= \epsilon, \end{aligned} \right. \quad (33)$$

则得

$$Y = fX + A. \quad (34)$$

类似(7)~(10)式的推导得

$$\left\{ \begin{aligned} A &= \frac{\Delta_A}{\Delta} = \frac{\left| \begin{array}{cc} \sum Y & \sum X \\ \sum XY & \sum X^2 \end{array} \right|}{\Delta} = \frac{\sum Y \sum X^2 - \sum X \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}, \\ f &= \frac{\Delta_f}{\Delta} = \frac{\left| \begin{array}{cc} n & \sum Y \\ \sum X & \sum XY \end{array} \right|}{\Delta} = \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}. \end{aligned} \right. \quad (35)$$

比较可知(10)(25)(31)和(35)式(7)(24)(30)和(34)式,其形式是对应一致的,这给编制计算程序带来方便,但必须注意其符号的物理意义.

## 6. 分离微晶-微应力-层错三重宽化效应的最小二乘法

对于密堆六方结构的样品,当  $h - k = 3n \pm 1$

时,仍采用 Lorentzian 近似,衍射线总的半高宽  $\beta$  为

$$\beta = \beta_f + \beta_c + \beta_s. \quad (36)$$

把(1)(2)和(12)式代入(36)式并乘以  $\frac{\cos\theta}{\lambda}$  得

$$h - k = 3n \pm 1 \left\{ \begin{aligned} l = \text{偶数} & \quad \frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin\theta}{\lambda} (3f_D + 3f_T) + \frac{0.89}{D} + \epsilon \frac{4\sin\theta}{\lambda}, \\ l = \text{奇数} & \quad \frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left( \frac{d}{c} \right)^2 \frac{\sin\theta}{\lambda} (3f_D + f_T) + \frac{0.89}{D} + \epsilon \frac{4\sin\theta}{\lambda}. \end{aligned} \right. \quad (37)$$

令

$$\begin{cases} Y = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} & f = 3f_D + 3f_T (\text{当 } l = \text{偶数}), \\ X = \frac{2l}{\pi} \left(\frac{d}{c}\right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} & f = 3f_D + f_T (\text{当 } l = \text{奇数}), \\ Z = \frac{4 \sin \theta}{\lambda} & A = \frac{0.89}{D}, \\ & B = \epsilon. \end{cases} \quad (38)$$

(37)式重写为

$$Y = fX + A + BZ. \quad (39)$$

最小二乘法的正则方程为

$$\begin{cases} \sum XY = f \sum X^2 + A \sum X + B \sum XZ, \\ \sum Y = f \sum X + An + B \sum Z, \\ \sum YZ = f \sum XZ + A \sum Z + B \sum Z^2. \end{cases} \quad (40)$$

写成矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \sum X^2 & \sum X & \sum XZ \\ \sum X & n & \sum Z \\ \sum XZ & \sum Z & \sum Z^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f \\ A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum XY \\ \sum Y \\ \sum YZ \end{pmatrix}. \quad (41)$$

当该三元一次方程组的判别式

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum X & \sum XZ \\ \sum X & n & \sum Z \\ \sum XZ & \sum Z & \sum Z^2 \end{vmatrix} \neq 0, \quad (42)$$

才有唯一解

$$\begin{cases} f = \frac{\Delta_f}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum XY & \sum X & \sum XZ \\ \sum Y & n & \sum Z \\ \sum YZ & \sum Z & \sum Z^2 \end{vmatrix}}{\Delta}, \\ A = \frac{\Delta_A}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum XY & \sum XZ \\ \sum X & \sum Y & \sum Z \\ \sum XZ & \sum YZ & \sum Z^2 \end{vmatrix}}{\Delta}, \\ B = \frac{\Delta_B}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} \sum X^2 & \sum X & \sum XY \\ \sum X & n & \sum Y \\ \sum XZ & \sum Z & \sum YZ \end{vmatrix}}{\Delta}. \end{cases} \quad (43)$$

从公式推导可知,只有当  $h - k = 3n \pm 1$ ,  $l =$  偶数和  $l =$  奇数的衍射线数目  $m_{\text{even}}$  和  $m_{\text{odd}}$  均满足  $\geq 3$  时,才能求解。

以上关于分离微晶-层错、微应力-层错的两重宽化效应和微晶-微应力-层错的三重宽化效应的方法,虽然仅对密堆六方结构推导,但推导结果也适用于面心立方和体心立方结构,不过应注意存在重要差别,详见下节。

## 7. 分离二重和三重宽化效应的计算程序

### 7.1. 密堆六方、面心立方和体心立方层错宽化效应比较

将(12)(17)(20)式作比较,并考查下列各式:

对于 cph,  $h - k = 3n \pm 1$

$$\begin{cases} \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left(\frac{d}{c}\right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} (3f_D + 3f_T) \\ \quad + \frac{0.89}{D} + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda} \quad l = \text{偶数}, \\ \frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2l}{\pi} \left(\frac{d}{c}\right)^2 \frac{\sin \theta}{\lambda} (3f_D + f_T) \\ \quad + \frac{0.89}{D} + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda} \quad l = \text{奇数}, \end{cases} \quad (44)$$

对于 fcc

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{2\pi a} \sum \frac{|L_o|}{h_o(u+b)} \frac{\sin \theta}{\lambda} (1.5f_D + f_T) + \frac{0.89}{D} + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda}. \quad (45)$$

对于 bcc

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{2\pi a} \sum \frac{|L|}{h_o(u+b)} \frac{\sin \theta}{\lambda} (1.5f_D + f_T) + \frac{0.89}{D} + \epsilon \frac{4 \sin \theta}{\lambda}. \quad (46)$$

可见三种结构的层错宽化效应的表达式有相似之处,其差别在于:1)层错概率的关系上,对于 cph,  $h - k = 3n$  和  $hk0$  与层错无关,当  $h - k = 3n \pm 1$ ,  $l =$  偶数时  $f = 3f_D + 3f_T$ , 而  $l =$  奇数时  $f = 3f_D + f_T$ ; 对于 fcc 和 bcc 则都是  $f = 1.5f_D + f_T$ 。2)层错项的系数的差异,对于 cph,  $l =$  偶数和  $l =$  奇数时形式相同但取值不同,对于 fcc 和 bcc 形式相同,但取值不同,

分别来源于表 1 和表 2.3)另外对于 cph 可以求得  $f_D$  和  $f_T$  对 fcc 在求得  $f$  后, 可据(14)式之一求出  $f_D$ , 进而求得  $f_T$  而对 bcc 只能求得  $f = 1.5f_D + f_T$ .

### 7.2. 计算程序系列结构

计算程序系列结构见图 1.

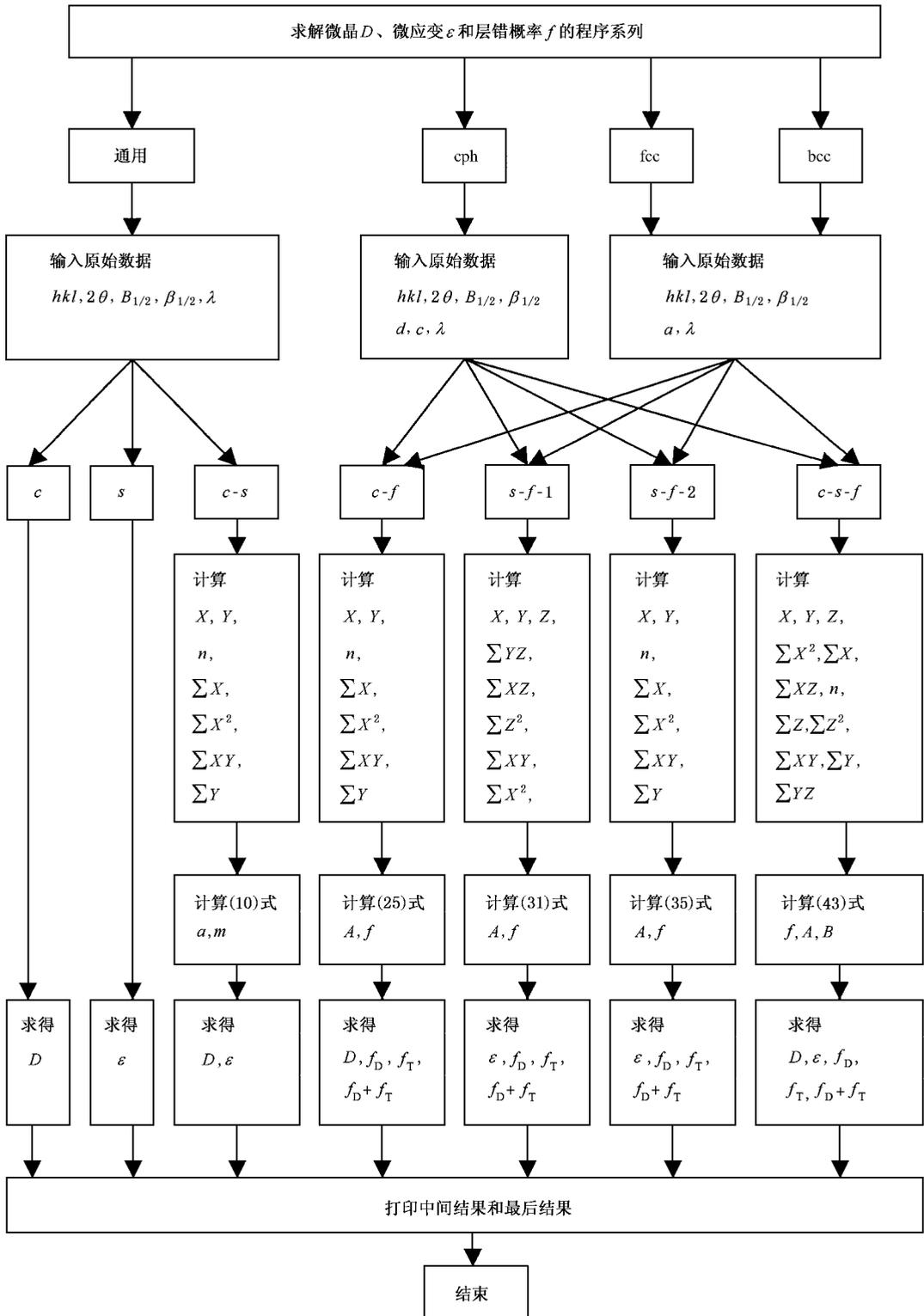


图 1 计算程序系列结构

## 8. 几个测定实例

### 8.1 球磨贮氢合金 $M_mB_5$ 的微结构

图 2 给一具体例子, 即  $M_mB_5$  合金在球磨 30min 前(a)后(b)的 X 射线衍射花样, 属  $CaCu_5$  六方结

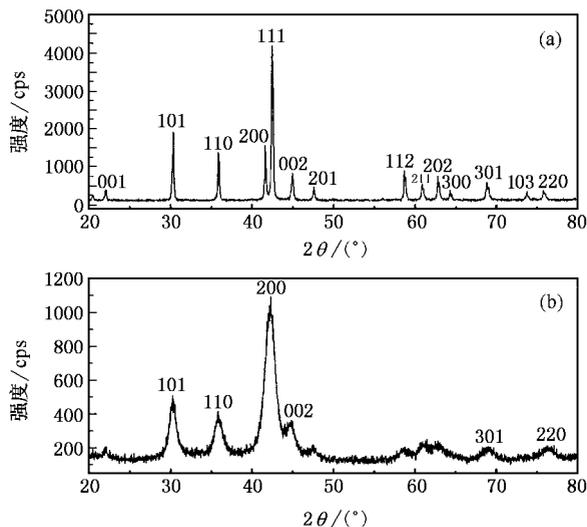


图 2 Ni-MH 电池负极材料  $M_mB_5$  球磨 30min 前(a)后(b)的 XRD 花样,  $CuK\alpha$  辐射

构, 各衍射线指标化结果示于图中. 球磨后各线条明显宽化, 200 和 111 条线已无法分开, 有关数据列入表 3 中.

首先, 按(1)和(2)式分别求得  $D_{hkl}$  和  $\epsilon_{hkl}$ , 由表 3 的  $D_{hkl}$  和  $\epsilon_{hkl}$  两列求得,  $\bar{D}_{hkl} = (77.19 \pm 13.91) \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = (1.15 \pm 0.23) \times 10^{-2}$ .

其次, 利用表 3 的数据, 借助 OriginPro 程序作  $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} - \frac{4 \sin \theta}{\lambda}$  图, 见图 3, 获得  $D = \frac{0.89}{5.88439 \times 10^{-3}} = 151 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 5.466 \times 10^{-3}$ .

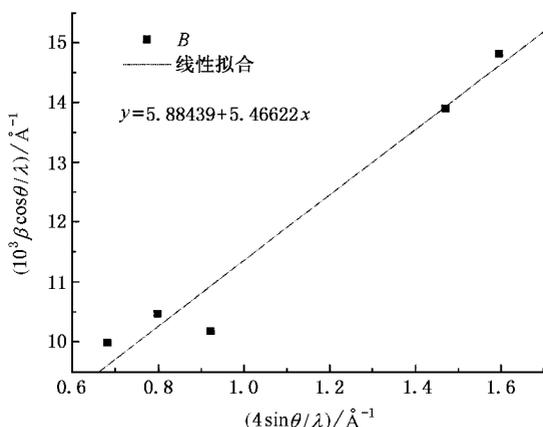


图 3  $M_mB_5$  合金球磨 30min 后, 表 3 数据线性拟合

表 3  $M_mB_5$  球磨 30min 后衍射数据( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )

$hkl$	$2\theta(^{\circ})$	$B_{1/2}(^{\circ})$	$\beta_{1/2}^0(^{\circ})$	$\beta/\text{rad}$	$D_{hkl}/\text{ \AA}$	$\epsilon_{hkl}$	$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} / \text{ \AA}^{-1}$	$\frac{4 \sin \theta}{\lambda} / \text{ \AA}^{-1}$
101	30.46	1.014	0.10	$15.952 \times 10^{-3}$	89.15	$1.46 \times 10^{-2}$	$9.983 \times 10^{-3}$	0.6815
110	35.82	1.081	0.11	$16.947 \times 10^{-3}$	85.09	$1.31 \times 10^{-2}$	$10.459 \times 10^{-3}$	0.7978
200	41.60	1.081	0.12	$16.773 \times 10^{-3}$	87.52	$1.10 \times 10^{-2}$	$10.170 \times 10^{-3}$	0.9213
301	69.02	1.689	0.20	$25.988 \times 10^{-3}$	64.08	$0.94 \times 10^{-2}$	$13.889 \times 10^{-3}$	1.4698
220	75.90	1.858	0.20	$28.938 \times 10^{-3}$	60.14	$0.93 \times 10^{-2}$	$14.800 \times 10^{-3}$	1.5955

最后, 把有关数据代入(10)式用最小二乘法求得

$$a = \frac{0.0593014 \times 6.6557156 - 5.4659430 \times 0.0685457}{5 \times 6.6557156 - 5.4659430^2} = 5.8866 \times 10^{-3},$$

$$m = \epsilon = \frac{5 \times 0.0685457 - 5.4659430 \times 0.0593014}{5 \times 6.6557156 - 5.4659430^2} = 5.4645 \times 10^{-3},$$

$$D = \frac{0.89}{a} = \frac{0.89}{5.8866 \times 10^{-3}} = 151(\text{ \AA}) = 15.1(\text{ nm})$$

综合三种方法的结果如下:

$$D/\text{nm} \quad \epsilon$$

单线计算平均法  $7.7 \pm 1.4 \quad (11.5 \pm 2.3) \times 10^{-3}$

作图法 15.1  $5.466 \times 10^{-3}$

最小二乘法 15.1  $5.465 \times 10^{-3}$

可见作图法与最小二乘法惊人地一致, 至于  $D$

$= (7.7 \pm 1.4) \text{nm}$  和  $15.1 \text{nm}$  的差别是可以理解的, 因为真实宽化是微晶和微应力两种效应的贡献, 同理  $\epsilon = (11.5 \pm 2.3) \times 10^{-3}$  是不可信的.

### 8.2. Ni-MH 电池初始正极材料 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 微结构

Ni-MH 电池初始正极材料  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  属于六方

结构, 空间群  $P\bar{3}m1$ . 实际应用掺  $\text{Co}$  和  $\text{Zn}$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{\AA}$ ,  $a = 3.118 \text{\AA}$ ,  $c = 4.662 \text{\AA}$ ,  $c/a = 1.495$ , 属于近密堆六方微晶和层错同时存在的样品, 其四种不同来源样品的原始数据如表 4 所示.

可见因 201 和 202 线条强度太弱难以获得可靠的半高宽数据,  $h - k = 3n \pm 1$ ,  $l =$  偶数和  $l =$  奇数的衍射线数均只有一条, 故不能直接按 (25) 式

表 4 四种不同来源的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  样品的原始数据

$hkl$	$2\theta(\text{^\circ})$	$\beta_{1/2}(\text{^\circ})$	OMG 的 $B_{1/2}(\text{^\circ})$	KL 的 $B_{1/2}(\text{^\circ})$	JMCS 的 $B_{1/2}(\text{^\circ})$	HNXT 的 $B_{1/2}(\text{^\circ})$
001	19.020	0.130	0.741	0.623	0.604	0.725
100	33.120	0.191	0.331	0.273	0.292	0.319
101	38.560	0.216	1.014	0.975	0.780	1.101
102	51.961	0.271	1.657	1.364	1.287	1.297
110	59.140	0.283	0.469	0.429	0.390	0.522
111	62.716	0.287	0.663	0.585	0.546	0.667

求解. 由于晶粒形状为矮胖柱体, 故可按下述简化方法, 由  $D_{001}$  下两式得  $D_{101}$  和  $D_{102}$ , 即

$$D_{101} = \frac{D_{001}}{\cos \phi_{Z101}} = 1.9732 D_{001}, \quad (47)$$

$$D_{102} = \frac{D_{001}}{\cos \phi_{Z102}} = 1.3127 D_{001}, \quad (48)$$

$\phi_z$  为衍射面与 (001) 面的夹角, 将它们代入 (22) 式得

$$\frac{\beta_{102} \cos \theta_{102}}{\lambda} = \frac{2}{\pi} \times 2 \left( \frac{d_{102}}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta_{102}}{\lambda} \times (3f_D + 3f_T) + \frac{0.89}{D_{102}}, \quad (49)$$

$$\frac{\beta_{101} \cos \theta_{101}}{\lambda} = \frac{2}{\pi} \left( \frac{d_{101}}{c} \right)^2 \frac{\sin \theta_{101}}{\lambda} \times (3f_D + f_T) + \frac{0.89}{D_{101}}, \quad (50)$$

其中的  $d_{hkl}$  用表 6 中的值, 即可计算求得  $f_D$ ,  $f_T$  和  $f_D + f_T$ , 结果列于表 5.

表 5 四种不同来源的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  样品的计算结果

	$D_{001}/\text{nm}$	$D_{100}/\text{nm}$	$D_{110}/\text{nm}$	$D_{111}/\text{nm}$	$D_{100}/D_{001}$	晶粒形状	$f_D/\%$	$f_T/\%$	$f_D + f_T/\%$
OMG	13.0	58.6	48.6	24.5	4.508	均为底面平	4.51	1.25	5.76
KL	16.2	100.0	61.9	30.9	6.173	行于六方基	5.51	-1.03	4.48
JMCS	16.8	81.2	84.5	35.5	4.833	面 (001) 的矮	2.83	1.24	4.07
HNXT	13.4	64.1	37.8	24.2	4.784	胖柱体状晶	7.13	-3.66	3.47

### 8.3. Ni-MH 电池正极材料 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 活化前后微结构对比

图 4 给出 Ni-MH 电池中正极材料  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  活化前 (a) 后 (b) 的 X 射线衍射花样. 对比可知, 活化后发生了巨大变化, 除 001 外, 各条衍射线都明显宽化, 特别是 100, 110, 111 等线更是如此. 其原始数据列入表 6.

活化前的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  中存在微晶-层错二重宽

化效应, 按第 4 节的方法求解; 但在活化后, 由于  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}} \text{NiOOH}$  可逆相变, 而存在微应力, 这时  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  中存在微晶-微应力-层错三重宽化效应, 按理可用第 6 节的方法求解, 但因  $h - k = 3n \pm 1$ ,  $l =$  偶数 (2 类) 和  $l =$  奇数 (3 类) 的衍射线数目  $m_{\text{even}}$  和  $m_{\text{odd}}$  不能满足  $\geq 3$  的条件, 而无法求解. 但可用 001, 100, 110 和 111 诸线数据按分离微晶-微应力二重宽化效应的方法 (即 (10) 式) 求得  $\bar{D}$  和  $\bar{\epsilon}$ , 然后

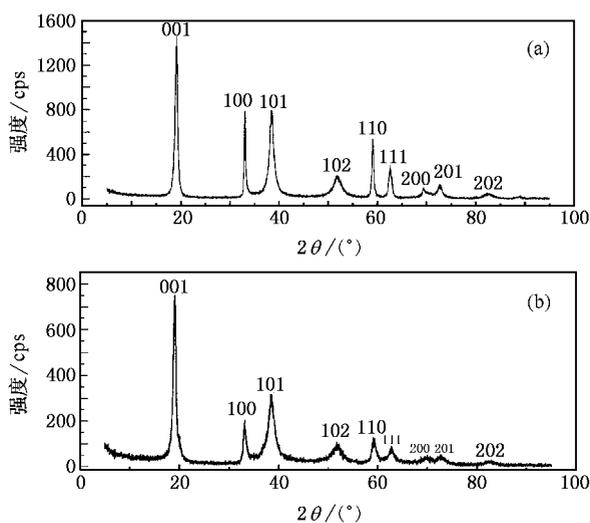


图 4  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  活化前(a)后(b)的 XRD 花样,  $\text{CuK}\alpha$  辐射

代入(40)式三个方程求解,分别求得3个 $f_{\text{even}}$ 和3个 $f_{\text{odd}}$ ,再求平均值 $\bar{f}_{\text{even}}$ 和 $\bar{f}_{\text{odd}}$ ,进而求得 $f_D$ , $f_T$ ,结果列于表7.

表 6  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  活化前后的 X 射线衍射数据

$hkl$	类别	$2\theta(^{\circ})$	$\beta_{1/2}^0(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	活化前的 $B_{1/2}(^{\circ})$	活化后的 $B_{1/2}(^{\circ})$
001	1	19.020	0.130	4.662	0.660	0.659
100	1	33.120	0.191	2.713	0.330	0.776
101	3	38.560	0.216	2.339	0.991	1.600
102	2	51.961	0.271	1.760	1.887	2.165
110	1	59.140	0.283	1.566	0.472	1.012
111	1	62.716	0.287	1.4887	0.708	1.176
200	1	69.398	0.307	1.3565	0.850	1.741
201	3	72.782	0.320	1.3000	1.182	1.765
202	2	82.224	0.330	1.7000	1.655	2.353

表 7  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  活化前后的 X 射线衍射计算结果

	$D_{001}/\text{nm}$	$D_{100}/\text{nm}$	$D_{110}/\text{nm}$	$D_{111}/\text{nm}$	$\bar{D}/\text{nm}$	$\bar{\epsilon}$	$f_D/\%$	$f_T/\%$	$f_D + f_T/\%$
活化前	15.0	59.0	47.8	21.9	7.6	—	5.5	-13.9	-8.4
活化后	15.1	14.0	12.4	10.4	18.8	$2.40 \times 10^{-3}$	9.3	-4.1	5.2

由这些结果可知:1)活化使晶粒明显细化,特别是垂直于 $c$ 晶轴方向的尺度大大减小,从而使微晶形状从矮胖柱状晶转化为近乎等轴晶.2)由于电池充放电时发生 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \xrightleftharpoons[\text{放电}]{\text{充电}} \text{NiOOH}$ 的可逆相变,使活化后正极 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 中存在微应变(微应力).3)活化前后层错结构和层错概率都发生明显变化.这三点是活化前后 XRD 花样发生巨大变化的原因.

## 9. 结 论

基于近似函数法建立起来的分离微晶-微应力宽化效应的最小二乘法适用于各种晶系及各种晶体结构.尽管对于密堆六方结果而建立分离微晶-层错、微应力-层错二重宽化效应的最小二乘法,只要

$h - k = 3n \pm 1$ , $l =$  偶数和  $l =$  奇数的衍射线条数目  $m_{\text{even}}$  和  $m_{\text{odd}}$  均满足  $\geq 2$  就能求解,当  $m_{\text{even}}$  或  $m_{\text{odd}} < 2$  时,可用提出的简化方法计算;分离微晶-微应力-层错三重宽化效应的最小二乘法,只要当  $m_{\text{even}}$  和  $m_{\text{odd}}$  均满足  $\geq 3$  就可以求解,当这个条件不能满足,可以通过与层错无关的  $h - k = 3n$  和  $hk0$  的诸线条通过分离微晶-微应力二重宽化效应的最小二乘法求得  $\bar{D}$  和  $\bar{\epsilon}$ ,然后代入分离三重宽化效应的有关公式也可求解层错概率.

上述对于密堆六方建立起来的分离二重和三重效应的最小二乘法能用于面心立方和体心立方结构,情况也比较简单,没有  $l$  为偶数和奇数的问题, $m \geq 2$  或 3 也易满足,但必须注意层错概率项和其系数项与 cph 的差别,以及 fcc 和 bcc 间的差别.

[1] Klug H P, Alexander L E 1974 *X-ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*( John Wiley & Sons ) 618—708  
 [2] Wang Y H 1987 *Elements of X-ray diffraction technology* ( Beijing :

Press of Atomic Energy ) 258—274 ( in Chinese ) [ 王英华 1987 X 光衍射技术基础 北京 : 原子能出版社 ] 258—274 ]  
 [3] Materials Data Inc. 2004 *Jade 6.0 XRD Pattern Processing*( USA : Materials Data Inc. )

- [ 4 ] Warren B E 1969 *X-Ray diffraction* ( Reading , Massachusetts , Menlo Park , California London . :Addison-Wesley ) 275—313
- [ 5 ] Qiu L , Hu Y H 1998 *X-Ray diffraction Technology and Equipments* ( Beijing : Press of Metallurgy ) 121—187 ( in Chinese ) [ 邱 利、胡玉和 1998 X 射线衍射技术及设备( 北京 :冶金工业出版社 ) 121—187 ]
- [ 6 ] Longford J I , Boultif A , Auffredic J P *et al* 1993 *J. Appl. Cryst.* **26**( 1 ) 22—33
- [ 7 ] Lou Y W , Ma L P , Xia B J , Yang C Z 2006 *Science in China ser. E : Engineering & Material Science* ( received )( in Chinese ) [ 娄豫皖、马丽萍、夏保佳、杨传铮 中国科学( E 辑 )工程科学 材料科学( 已接收 )
- [ 8 ] Delmas C , Tessier C 1997 *J. Mater. Chem.* **7** 1439

## New computing methods and programs for separating multiple-broadening effects of X-ray diffraction lines \*

Qin Pei Lou Yu-Wan Yang Chuan-Zheng Xia Bao-Jia

( Shanghai Institute of Micro-system and Information Technology , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China )

( Received 27 April 2005 ; revised manuscript received 25 August 2005 )

### Abstract

The least square method and corresponding computing programs for separating twofold broadening effects due to the crystallite-microstress , crystallite-stacking faults , microstress-stacking faults and three-fold effect of crystallite-stress-faults have been proposed and established. The least square method can be applied to closed packing hexagonal ( cph ) , face-centered cubic ( fcc ) and body-centered cubic ( bcc ) structures. A few examples are presented and discussed.

**Keywords** : least square method , micro-structure , XRD , computing programs

**PACC** : 6146 , 6170P , 8140