

多晶 X 射线衍射图指标化的叠代修正法

郭常霖 黄月鸿

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1980年12月29日收到

提 要

本文提出了一种在粗略晶胞参数已知的情形下对化合物多晶衍射图进行指标化的叠代逼近法。当原始粗略晶胞参数误差不太大($<1-3\%$),衍射线测定值较精确($\Delta 2\theta < 0.04^\circ$)时,可以得到满意的结果。

一定的结晶物质在组分、状态、结构或外界条件不同时晶胞参数也不同,因此精确测定晶胞参数在材料研究工作中有重要的作用。精确测定晶胞参数需要利用多晶衍射图中高衍射角的衍射线,因而要求对这些线进行指标化。对于材料研究工作中经常遇到的中、低级晶系化合物,由于结构复杂、对称性低且衍射线多而密集,高角度线的指标化比较困难。

为了达到特定性能而研制的某些材料常常没有详细的多晶衍射及指标化数据,而可能发表有如下的一些数据:

1. 同类型结构相近的化合物的晶胞参数和晶体结构;
2. 待研究化合物文献报道过的较粗略的晶胞参数和晶体结构。

例如,文献[1,2]给出了数十种 $A_n A'_m B_m Nb_{10-m} O_{30}$ 填满型钨青铜结构铌酸盐系列铁电体的晶系和晶胞参数数据,其中 A, A' 代表 Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Pb 等, B 代表 Ti, W, Ta 等。晶胞参数只有 3—4 位有效数字,除个别外都无多晶衍射数据。几个典型的化合物还有晶体结构数据。又如文献[3]中给出了一系列磷硅酸盐快离子导体 $A_{1+x} Zr_2 Si_x P_{3-x} O_{12}$ 及不同的磷酸铈钠的晶系和晶胞参数数据(其中 A 代表 Na, Li, K, Ag 等),还给出了 $NaZr_2(PO_4)_3$ 的晶体结构,但都无多晶衍射数据,从其他文献及国际粉末衍射标准 JCPDS 卡片中也查不到。可见材料研究工作中常常需要在粗略的晶胞参数已知的情形下对化合物的多晶衍射线进行指标化。本文提出一种在这种情形下进行指标化的叠代修正法。

一、已知粗略晶胞参数的叠代修正法

若一化合物的精确晶胞参数已知,可根据晶面间距的计算公式

$$d^{-2} = a^{*2}h^2 + b^{*2}k^2 + c^{*2}l^2 + 2hkb^*c^* \cos \alpha^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*,$$

按 h, k, l 从小到大的次序算出所有可能晶面 (hkl) 的晶面间距计算值 d_c , 然后与从粉

末衍射测得的实验值 d_0 相比较,从而得出各衍射线的指标。式中 $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ 为倒易点阵晶胞参数。

当晶胞参数仅粗略知道时,计算的 d_c 值与实验的 d_0 值偏离较大。对于低角度区域,一定的衍射角 θ 范围内衍射线数目很少, d_c 与 d_0 值不太大的偏离不致于影响对 d_0 线指标的判断。故低角度衍射线的指标一般可以正确无误地得出。而在高角度区域,同样的 θ 角范围衍射线要密集得多, d_c 与 d_0 不大的偏离就可能使各线指标判断错误,甚至指标完全混乱。可见,为了正确判断高角区衍射线的指标,必须修正粗略的晶胞参数。

衍射线的指标肯定正确时,利用实验取得的精确的 θ 值或 d_0 值,可按我们提出的联立方程组法^[4]求得晶胞参数。但从 θ 角越小的线求得的晶胞参数越不精确。为此,必须利用低角度指标正确无误的衍射线的数据精化晶胞参数,然后用此参数扩大指标正确无误的 θ 角区。不断重复“精化晶胞参数—扩大指标正确无误差”的步骤,可以得到包括高角范围在内的全部衍射线的正确指标。

为了在每次求晶胞参数时尽可能精确,实验测得的 d_0 值要尽可能准确。较弱的、较弥散的或重叠的线不易测准,一线邻近有一条或多条伴线时指标容易选错,故都不应选作求取晶胞参数的线。若实验中系统误差很大,应改进实验加以避免(如高吸收试样的稀释法)或指标化前先校正系统误差^[4],力求 d_0 值较准确。

因此指标化的叠代修正法步骤如下。从该化合物粉末衍射图中选取较强而明锐且近邻无伴线的衍射线约 20—30 条,按 θ 角从小到大分成若干角度区(各区域可有一重叠部分)。精确测得各线的 θ 角。用已知的粗略晶胞参数指标化 θ 角最小的第一区。由于实验测定总是有误差的,所以规定选取与 d_0 最接近的 d_c 线 d_c^1 的指标作为 d_0 实测线的指标。然后计算第一次修正的晶胞参数。用此参数指标化第二区,计算第二次修正的晶胞参数。不断重复此步骤,从而在高角度区得到精确的晶胞参数。最后,以此晶胞参数指标粉末衍射图中所有的衍射线。这次指标时需根据衍射实验的分辨率(如一般情况下的 $\Delta\theta_1 = 0.05^\circ$ 和单色聚焦照相时的 0.03° ^[5]),设定一个允许误差范围的分辨率窗口 $\Delta d_1 (=d_0 \cot \theta_0 \Delta\theta_1)$,凡是计算值 d_c 符合 $|d_c - d_c^1| < \Delta d_1$ 的线均取为该 d_0 线的指标。一个 d_0 值有数个指标的这种多重线在高角度出现较多,其中一些指标对应的晶面衍射有可能实际上并不存在(强度极弱),但在晶体结构未知时是无法判别出来的,都应算作该 d_0 线可能的指标。

叠代修正法计算是在国产 1001 型电子计算机上进行,程序用 FORTRAN IV 语言编写。输入数据为粗略晶胞参数、所有衍射线的 d_0 值、选作修正晶胞参数的线及其分区范围、分辨率窗口 Δd_1 。输出数据为修正晶胞参数及所有线的指标。

二、同类化合物晶体结构参数的利用

虽然指标多重线时选择最接近 d_0 值的 d_c^1 指标作为指标化解的规定并不完全合理,但我们在求取晶胞参数时用了联立方程组法的抛弃法程序^[4],能把少数多重线误差略大的数据在运算中弃除,故一般仍能得到较好的结果。只有在多重线太多而实验误差又太大时才会使指标化出现困难。

若待指标化化合物粗略的晶体结构参数已知或可用结构相似的同系列化合物晶体结构参数作为近似,则可利用比较某一多重线各晶面衍射强度计算值的办法选择最强线作为指标化的正确解,从而排除了上述多重线解中不合理的成分,可得到可靠的指标化结果和更精确的晶胞参数。

对多重线指标化时要先根据原始的粗略晶胞参数的误差及衍射线测量误差设定一个误差窗口 $\Delta\theta_2$ (一般为 $0.1-0.2^\circ$), 将在此 $\Delta d_2 (=d_0 \cot \theta_0 \cdot \Delta\theta_2)$ 范围内的所有 d_c 值 ($|d_c - d_0| < \Delta d_2$) 对应的晶面 (hkl) 衍射强度均计算出来并加以比较, 弃除弱线。由于只对同一多重线各晶面衍射强度作比较, 而这些晶面的 θ 值很接近, 故强度计算中 θ 的函数(如洛仑兹偏振因子、温度因子、吸收因子等)都可省略不算,

$$I_{hkl} = KP \left[\sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \right]^2$$

其中 ρ 为多重化因子, x_j, y_j, z_j 为晶胞中第 j 个原子的坐标。原子散射因子 f 可按国际晶体学表^[6]公式和数据计算。多重线的各线可以只有一条很强, 其余都极弱(如只是最强线强度的 1% 以下), 这是单线, 强度最强的 d_c 线指标就是实测线 d_0 的指标。若有两个以上晶面衍射强度相差不大, 则该多重线为重合线或伴线。对于强度相差不超过 5 倍的多重线在求取晶胞参数时应予抛弃不用, 另选它线。

三、叠代修正法实例

用正交晶系的文石 (CaCO_3) 作为指标化实例。先取国际粉末衍射标准 (JCPDS 卡 5-453) 的指标及晶胞参数^[7]

$$a = 4.959 \text{ \AA}, b = 7.968 \text{ \AA}, c = 5.741 \text{ \AA}$$

算出所有 38 线的理论 d 值(表 1), 按线序交替加、减给定的误差值 $\Delta d (=d \cot \theta \Delta\theta)$ 后作为实际有误差的实验值 d_0 。将理论晶胞参数加、减一定的百分误差作为实际可取得的粗略晶胞参数。若误差为 1% 时,

$$a = 4.905 \text{ \AA}, b = 8.048 \text{ \AA}, c = 5.798 \text{ \AA}$$

选取强度较强的 23 条线作为修正晶胞参数的线(表 1 的 d 值下带一横的线), 分成三区。取 $\Delta 2\theta = 0.03^\circ, 0.04^\circ, 0.05^\circ$ 等五种误差值, 叠代修正后每次晶胞参数值如表 2 所示。

用 1% 误差的晶胞参数指标 I 区线时, 指标错误的线数一般为 3 条(占 30%), 由于用联立方程法的抛弃法求晶胞参数, 故不影响结果^[4]。用第一次修正参数指标 II 区时错 25%, 用第二次修正参数指标 III 区时错 8%, 用最后修正参数指标全部线时无错误。最后指标结果列于表 1, 比原标准卡片上多出的指标用下划一横线(实线及虚线)表示。

若实际可取得的粗略晶胞参数与理论值偏差小, 如 0.3% ($a=4.943 \text{ \AA}, b=7.947 \text{ \AA}, c=5.759 \text{ \AA}$), 经计算发现晶胞参数最后修正结果及指标化都与上例表 2 相近, 只是更快地收敛逼近理论值, 且一开始错的指标就少到 10% 左右。相反, 若晶胞参数偏差大到 10%, 则第一区指标化已出现太多错误, 以至于无法继续修正和指标化。

如果在这一例子中加上晶体结构参数作衍射强度判别(文石的晶体结构参数取自文献^[8]), 则结果更好, 一开始指标就几乎没有出现错误。从最后的指标化结果发现, 表 1

表 1 CaCO_3 (文石) 多晶衍射叠代修正法指标化结果

分 区	晶面间距理论 计算值 $d(\text{\AA})$	I/I_0 (卡片值)	叠代修正法指 标化结果	分 区	晶面间距理论 计算值 $d(\text{\AA})$	I/I_0 (卡片值)	叠代修正法指 标化结果
I 区	4.2102	2	110	II 区	1.7284	15	231, <u>023</u>
	3.3951	100	111		1.6975	3	222
	3.2731	52	021		1.5578	4	311
	2.8705	4	002		1.5325	2	<u>051</u> , 232
	2.7317	9	121		1.4990	4	241
	2.7006	46	012		1.4755	3	321
	2.4795	33	200, <u>102</u>		1.4668	5	151
	2.4105	14	031		1.4098	5	312, <u>014</u>
	2.3717	38	112		1.4034	3	330
	2.3413	31	130		1.3659	3	242, 331
	2.3289	6	022		1.3585	3	114
	2.1887	11	211		1.3280	2	<u>060</u> , <u>143</u>
	2.1051	23	220		1.2608	6	332, <u>034</u>
	1.9764	65	221		1.2398	7	400, <u>341</u> , <u>204</u>
	1.8819	32	041		1.2236	5	<u>053</u> , 134
III 区	1.8764	25	202		1.2058	6	062, 243
	1.8143	23	132		1.1889	5	153
	1.7595	4	141		1.1712	6	162, 260
	1.7421	25	113		1.1594	3	421

表 2 不同实验误差时晶胞参数修正值的相对误差

$\Delta 2\theta$	第一次修正值 (I 区)	第二次修正值 (II 区)	第三次修正值 (III 区)	最后修正值与理论 值的相对误差(%)
0.03°	$a = 4.939$	4.961	4.956	0.06
	$b = 8.021$	7.963	7.968	0.00
	$c = 5.764$	5.759	5.740	0.02
0.04°	$a = 4.945$	4.959	4.955	0.08
	$b = 8.039$	7.961	7.969	0.01
	$c = 5.739$	5.758	5.740	0.02
0.05°	$a = 4.942$	4.960	4.951	0.16
	$b = 8.041$	7.958	7.965	0.04
	$c = 5.738$	5.759	5.753	0.21

比标准卡片多出的 9 个指标中有四个衍射强度极弱(虚线表示), 故可略去。另外五个指标确系国际标准卡遗漏的(下划实线表示)。特别应指出的是这五条遗漏线都是多重线, 其中有两条比各自多重线对应的另一条线还强 ($I_{(023)}/I_{(231)} = 2.1$, $I_{(051)}/I_{(232)} = 6.3$), 其余三条二重线强度相近。

另外, 我们还用一个晶胞参数较特殊的正交晶系化合物 $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 作为例子, 晶胞参数^[9]

$$a = 5.431 \text{ \AA}, b = 5.459 \text{ \AA}, c = 41.36 \text{ \AA}.$$

因 a, b 很接近, 故衍射图中有许多很靠近的双线(伴线)组, 加之 c 轴特别大, 指标化不容易。选取 24 条线(低角度尽量选单线)按理论晶胞参数计算各线正确的 d 值, 加、减不同

的误差 $\Delta d (= d \cot \theta \Delta \theta)$ 及给晶胞参数一定误差 (0.1—0.4%) 后, 用本文方法修正晶胞参数和指标化。结果发现 $\Delta 2\theta = 0.01^\circ, 0.02^\circ, 0.03^\circ$ 时, 晶胞参数最后修正值与原理论值偏差都可在 0.04% 之内, 历次指标错误约 10%, 最后指标无错。但 $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ 以上时, 修正的晶胞参数 a, b 值颠倒, 偏差 0.15%, 故指标出现混乱, 最后约有 20% 指标有问题。

综上所述, 本文的叠代修正指标化方法在粗略晶胞参数偏差不过分大 ($<1-3\%$, 取决于不同晶系和晶胞参数的大小) 及衍射线的实验测定值较精确 ($\Delta 2\theta < 0.04^\circ$) 的情况下, 可以得到相当满意的结果。我们用此方法对实际材料研究中的多个化合物进行了指标化, 取得了成功^[9,10]。

参 考 文 献

- [1] T. Ikeda, T. Haraguchi, Y. Onodera and T. Saito, *Japan. J. Appl. Phys.*, **10**(1971), 987.
- [2] F. W. Ainger, W. P. Bickley and G. V. Smith, *Proceedings of the British Ceramic Society*, **18**(1970), 221.
- [3] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **11**(1976), 173.
- [4] 郭常霖, 黄月鸿, *物理学报*, **30**(1981), 124.
- [5] 郭常霖, 郭荣发, *物理*, **10**(1981), 482.
- [6] J. A. Ibers and W. C. Hamilton, *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV(1974), p. 71.
- [7] Joint Committee on Powders Diffraction Standards, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, (1978).
- [8] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure*, Vol. 2(1964), p. 364.
- [9] 郭常霖, 吴毓琴, *物理学报*, **28**(1980), 1490.
- [10] 郭常霖等, *科学通报*, **25**(1980), 632; *硅酸盐学报*, **8**(1980), 314.

AN ITERATIVE CORRECTION METHOD FOR INDEXING THE X-RAY POWDER DIFFRACTION PATTERNS

GUO CHANG-LIN HUANG YUE-HONG

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, we suggest an iterative correction method for indexing powder diffraction patterns when the rough unit-cell dimensions are known. When the error of the original rough unit cell dimensions is not very large ($<1-3\%$) and the measurement data of diffraction line are precise ($\Delta 2\theta < 0.04^\circ$), satisfactory results can be obtained.