

SiC 多型体 X 射线定量 分析的 Rietveld 方法

刘红超 郭常霖

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(1996 年 3 月 11 日收到; 1996 年 7 月 1 日收到修改稿)

鉴于 SiC 多型体的主要衍射线完全重叠, 用常规 X 射线粉末衍射方法确定 SiC 陶瓷材料中多型体含量的分布是非常困难的. 提出以 X 射线粉末衍射全谱拟合的 Rietveld 方法进行 SiC 多型体定量分析, 阐述了原理及方法. 对含 3C, 4H, 6H 和 15R 4 种多型体衍射数据的定量分析结果表明: Rietveld 方法可对 SiC 材料中常见多型体的定量分析给出准确的结果. 还给出了各自的标准偏差, 并估计了该方法对各多型体能给出精确结果的最低含量.

PACC: 6150; 6110; 8130

1 引 言

SiC 陶瓷材料是一种性能很好的高温材料, 其性能取决于材料中 SiC 多型体的组成和结构^[1], 即不同多型体的相对含量和结构. 对 SiC 陶瓷材料的组成和结构的研究能更好地了解其结构、性能和工艺之间的关系, 从而改进制备工艺、提高性能. X 射线粉末衍射是研究陶瓷材料相组成和结构的有效工具. 但是, 由于 SiC 多型体的 X 射线粉末衍射的线条相互重叠严重, 特别是高强度线条的位置几乎完全重叠. 因此, 如何利用 X 射线粉末衍射进行 SiC 多型体分布的高精度定量研究是一项非常困难但很有意义的工作.

通常, 对 SiC 多型体的定量分析是通过计算选定的几条衍射线的强度来进行的. Dietzel 等^[2]采用衍射强度与多型体含量比的校正曲线法确定多型体的相对含量, 该方法需要纯的 β -SiC 标样, 结果受实验条件的影响很大. Kawamura^[3]选用对应于 6H 相、15R 相和 3C + 6H + 15R 混合相的三条强度高的衍射线来确定这三相的相对含量, 但该方法没有考虑到常见的 4H 相, 定量结果较差. Balloffet 等^[4]以校正曲线法确定 6H, 4H 的相对含量, 此法结果也不好, 而且忽略了其他相. Bartram^[5]发展了 Kawamura 的方法, 他选用了 6 条强线, 建立了强度和 3C, 6H, 4H 及 15R 相含量间的关系方程. Ruska 等^[6]采用了与他们相似方法, 同时以 6H 和 3C 衍射线实验强度比对方程的系数进行校正. Frevel^[7]等检验了 Ruska 方法的有效性, 发现该方法所得的结果精度很差、对低含量多型体 (小于 10%) 不能给出好的结果. 所有上述方法都是针对少数衍射线而进行的, 受实验条件和样品状态的影响较大; 对影响强度的因素, 如晶粒大小、择优取向等, 不能进行校正. 因此他们的结果可信度较低.

本工作采用 X 射线全谱拟合 Rietveld 方法^[8]进行 SiC 多型体的定量分析,克服了传统方法中需要标样以及对影响强度和峰位的因素无校正的不足,对常见的 4 种多型体, 3C, 4H, 6H 和 15R 的衍射数据定量分析表明该方法是可靠的。

2 基本原理

对有衍射束单色器的 Bragg-Brentano X 射线衍射仪,其收集的衍射数据中第 j 相 r 衍射线的积分强度(扣除背景后)为

$$I_{rj} = \left(\frac{I_0 \lambda^3}{32\pi R_0} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{V}{2} \right) \left(\frac{1}{V_{oj}^2} P_{rj} |F_{rj}|^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta_{rj} \cos^2 2\theta_a}{\sin^2 \theta_{rj} \cos \theta_{rj}} e^{-2M_{rj}} \frac{1}{\rho_j} \right) D_{rj} \frac{X_j}{\mu}, \quad (1)$$

式中 R_0 为样品与探测器间的距离, λ 为 X 射线的波长, m 为电子质量, e 为电子电荷, c 为光速, V 为受 X 射线照射的试样体积, D_{rj} 为对影响衍射线强度的各种因子所作的校正, X_j 为 j 相在样品中所占的重量份数, μ 为样品的质量吸收系数, ρ_j 为该相的密度, V_{oj} 是 j 相的单位晶胞体积。

Rietveld 方法是以一定的晶体结构为基础,对粉末衍射图谱以峰形函数进行全谱拟合的方法.该方法能对影响强度和峰位的因素进行校正.样品的衍射谱中,每一点 i 的强度计算公式为

$$Y_i = \sum_{j=1}^n S_j J_j A_j \sum_{r=1}^k L_r |F_r|^2 \Phi(2\theta_d - 2\theta_r) P_r + Y_{bi}, \quad (2)$$

式中 S_j 称为标度因子, L_r 包括 Lorentz 因子、多重性因子, ϕ 为峰形函数, J_j 为表面粗糙度校正项, A_j 为吸收校正项,对 SiC 多型体,其吸收系数是基本相等的,可忽略该项校正, P_r 为择优取向校正项, F_r 为结构因子,包括温度因子, Y_{bi} 为该点的背景强度.这些参数,包括晶胞参数,在拟合过程中可不断地予以修正.注意式中外层求和对样品中所有的相,内层求和是对各相对 i 点有贡献的各衍射。

对比(1), (2)式,不难得出

$$S_j = CX_j / \rho_j V_{oj}^2, \quad (3)$$

式中 C 为对确定试样中各常数之积.(3)式可写作

$$X_j = S_j \rho_j V_{oj}^2 / C. \quad (4)$$

对一确定样品中的相分析,可将已知相的相对含量归一化,那么由 Rietveld 方法中给出的标度因子和(4)式就很容易得到各相间的相对含量:

$$x_j = S_j \rho_j V_{oj}^2 / \sum_{k=1}^n S_k \rho_k V_{ok}^2, \quad (5)$$

式中 ρ 和 V 对每一个相都是常数, S 为经过多种校正后得到的标度因子,这样就减少了传统方法中直接计算积分强度和种种变换所引入的误差.在实际计算中,常以计算密度代替实际密度.虽然这样处理会引入一定的误差,但由于不同相在同一试样中具有相似的微结构,误差会相互抵消些,对最终结果的影响将不会很明显.因此, Rietveld 对样品中相的相对含量的确定是一种高精度的无标样方法.如果测试前加入一试样中不含有的标准相(s),还可以确定样品中各相的绝对含量及无定形相与含量低的杂相的含量,

$$X_j = X_s S_j \rho_j V_{oj}^2 / S_s \rho_s V_{os}^2, \quad (6)$$

$$X_{\text{amorph. \& Minor.}} = 1 - \sum_{k=1}^n X_k. \quad (7)$$

这对于研究纳米材料中 SiC 多型体的相对含量和晶化率是非常有意义的。

由以上可以看出, X 射线全谱拟合 Rietveld 相定量分析方法较之于传统的定量方法有以下优点:

1) 对衍射图谱中所包括的所有衍射峰进行拟合, 从而减少了仪器因素、择优取向、消光等对结果的影响, 而且拟合中所引入的校正模型能对这些影响强度和衍射峰位的因素进行有效的校正。

2) 以晶体结构为基础, 采用一定的峰形函数进行全谱拟合, 在衍射峰严重重叠和宽化等复杂情况下, 也能进行定量相分析。

3) 可同时得到晶体结构和微结构等参数, 能对样品的组成和结构进行深入的研究。

4) 由于对背景也采用多项式进行拟合, 可更准确地确定峰强度。

5) 仅通过各相的标度因子和一些常数就可得到相含量, 减少了计算过程中误差的传递, 得到精确的结果。

6) 由于可引入模型进行校正, 样品的制备要求相对较低。

因此, X 射线粉末衍射全谱拟合的 Rietveld 方法对 SiC 多型体的定量分析是非常有效和适用的。

3 数 据 处 理

鉴于纯的 SiC 多型体很不容易得到, 因此以模拟的 SiC 多型体 X 射线粉末衍射数据作为研究对象, 采用 KCl 作标准物质, 在 Rigaku Dmax/III BX 射线衍射仪以步进方式收集衍射数据, 由程序拟合得到仪器函数。SiC 多型体的晶体结构参数自 Structure Report 查得, 表 1 给出了晶体结构参数。由于缺乏温度因子的确切数据, 各原子的温度因子设定为 0.8。在一定的晶粒大小和微应力条件下, 以 Warren-Averbach 方法得到多型体的真实衍射峰(true profile), 再与仪器函数卷积, 加上背景和计数偏差(每点加或减计数的平方根), 即可得到多型体的 X 射线粉末衍射图谱。在仪器函数和晶体结构确定后, 需输入衍射峰合成程序的参数有: 各多型体的相对含量、各相的晶粒大小及微应力、背景多项式系数、衍射角峰位和步进长度。这样所得到的数据与实验所获得的数据比较, 除了因样品状态如层错等引入的差别外, 其他相差无几。本文计算中各多型体的晶粒大小为 50 nm, 微应力为 0.1%, 衍射角范围为 30—100°(2θ), 步长为 0.05°。

Rietveld 方法的计算程序采用改进的 DBWS9411 程序^[9]。将衍射数据和初始结构模型作为初始输入数据, 用 DBWS9411 程序对晶胞参数、峰形参数等共 40 个参数进行精修。峰形函数用准 Vogt 函数, 计算峰宽度为 8H_k(半高峰宽度)。背景采用四次多项式近似, 当所有参数的偏移小于其 10% 标准偏差时, 即认为精修过程结束。

表 1 SiC 多型体的晶体结构参数

多型体	3C	4H	6H	15R
空间群	$F\bar{4}3m$	$P6_3mc$	$P6_3mc$	$R\bar{3}m$
晶胞参数	$a = 4.3593$	$a = 3.0810$ $c = 10.061$	$a = 3.0817$ $c = 15.1183$	$a = 3.079$ $c = 37.78$
原子坐标 Si		Si $2a(0,0,0)$	Si $2a(0,0,0)$	Si $3m(0,0,0)$
	$4a(0,0,0)$	$2b(1/3,2/3,1/4)$	$2b(2/3,1/3,0.1667)$	$(0,0,2/15)$
C		C $2a(0,0,3/16)$	$2b(1/3,2/3,0.3332)$	$(0,0,6/15)$
	$4b(1/4,1/4,1/4)$	$2b(1/3,2/3,7/16)$	C $2a(0,0,0.1254)$ $2b(2/3,1/3,0.2919)$ $2b(1/3,2/3,0.4584)$	$(0,0,9/15)$ $(0,0,13/15)$ $Z_C = Z_{Si} + 1/20, x, y \text{ 为零}$

4 结果与讨论

图 1(a)是第二号数据的衍射谱和拟合谱图.图 1(b)是其局部放大图.表 2 列出了表示拟合质量的 R 因子.从图 1 和表 2 可以看出:X 射线粉末衍射 Rietveld 方法对重叠严重的 SiC 多型体衍射谱能给出很好的拟合结果.这样,Rietveld 方法就能为解决这类衍射图谱提供有效的途径.

表 2 SiC 多型体衍射谱 Rietveld 拟合的 R 因子值

样品号	1	2	3	4	5
R_{exp}	6.88	6.90	6.89	6.90	6.88
R_{wp}	9.01	8.29	8.52	8.41	8.89

基于 Rietveld 拟合程序给出的标度因子和晶胞参数,计算了各相的重量百分含量,列入表 3.同时,由标度因子的标准偏差计算了各相含量的标准偏差,其值也列入表 3.

表 3 由 Rietveld 定量相分析 SiC 多型体的含量(wt%)及标准偏差

数据编号	6H	4H	3C	15R
1 实际含量	74.94	4.08	0.98	20.01
检出含量	75.53(0.68)	3.55(0.34)	0.92(0.35)	20.00(0.44)
2 实际含量	24.95	25.05	24.97	25.03
检出含量	25.15(0.58)	24.49(0.37)	25.60(0.36)	24.76(0.44)
3 实际含量	49.95	30.06	14.98	5.01
检出含量	50.30(0.65)	29.24(0.41)	15.24(0.41)	5.22(0.43)
4 实际含量	34.95	50.07	9.97	5.01
检出含量	35.51(0.64)	49.19(0.44)	10.40(0.42)	4.90(0.38)
5 实际含量	55.94	2.07	29.97	13.02
检出含量	54.85(0.60)	2.01(0.33)	30.15(0.42)	12.99(0.36)

注:括号中的数字是相应的标准偏差(σ).

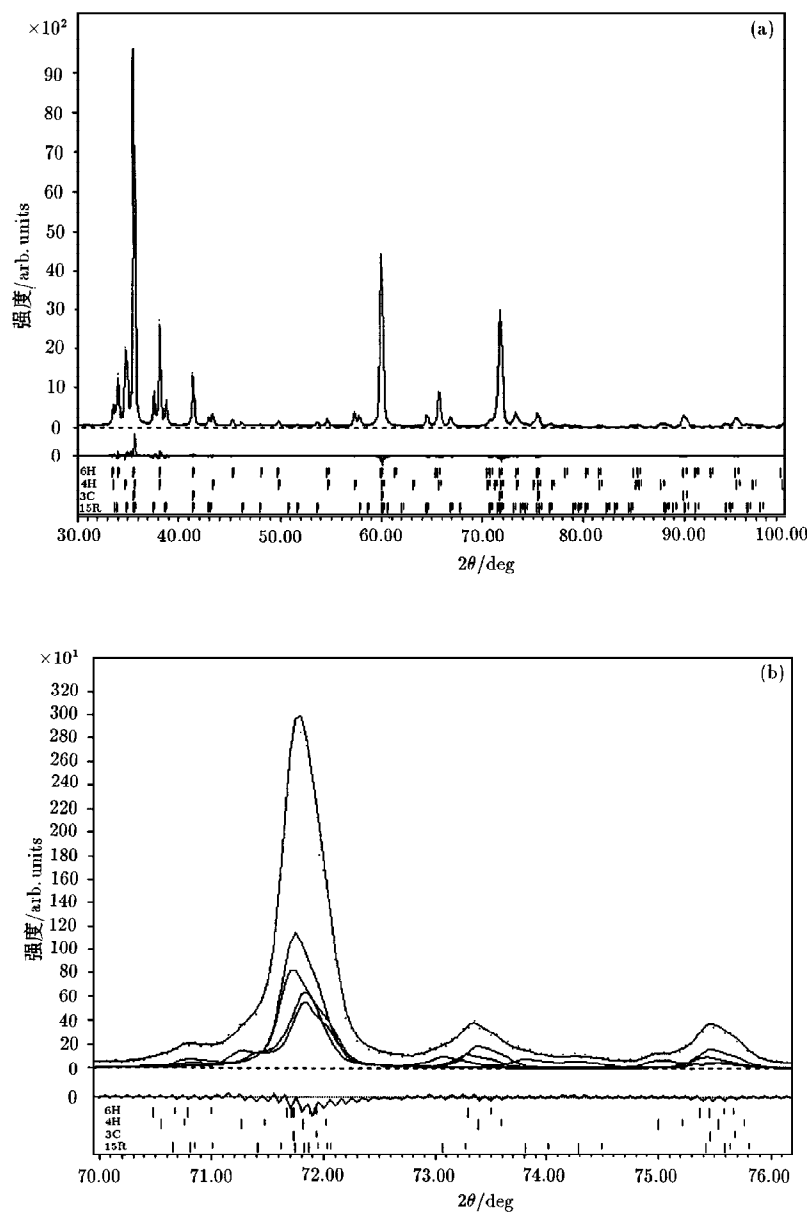


图 1 第二号数据的衍射谱图 各图中下方的竖直短线标识各多型体的衍射峰位,(b)为(a)的局部放大图,标识了多型体衍射峰位的排列顺序

由表 3 可以看出,Rietveld 定量分析方法对 SiC 多型体的定量分析能给出相当精确的结果.表 3 中定量分析结果的最大相对误差是 1 号数据的 4H 相出现的,为 13%,但其差值仍小于 2σ (一般情况下,小于 3σ 即认为结果是可靠的).

由表 3 还可以看出,Rietveld 定量方法对各样品数据中每一种 SiC 多型体含量的标准偏差值都比较一致,这表明该方法对 SiC 多型体的定量分析是可靠的.由各多型体含量的

标准偏差值, 可以得出 Rietveld 方法对 SiC 多型体定量分析的平均标准偏差: 6H 为 0.63%, 4H 为 0.38%, 3C 为 0.39%, 15R 为 0.41%。如果以 2σ 值作为对定量分析能给出精确结果的低限, 则当 SiC 常见 4 种多型体的含量分别大于 1.26%, 0.76%, 0.78%, 0.82% 时, Rietveld 定量分析方法能给出可靠的结果。实际样品分析中, 由于受到来自样品状态和衍射仪多种因素的影响, 其值可能会偏大些。

5 结 论

X 射线粉末衍射全谱拟合的 Rietveld 方法能精确地定量确定 SiC 常见 4 种多型体 (6H, 3C, 4H 和 15R) 的分布。

- [1] B. Palosz, S. Stelmakh *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, **166—169**(1994), 603; *Zur. Kristallogr.*, **210**(1995), 731.
- [2] A. Dietzel, H. Jagodzinski and H. Scholze, *Ber. Deut. Keram. Gesell.*, **37**(1960), 524.
- [3] T. Kawamura, *Mineralog. J.*, **4**(1965), 333.
- [4] Y. Balloffet *et al.*, Report AECL-3673 (Whiteshell Nuclear Research Establishment, Pinawa, Manitoba, 1971).
- [5] S. F. Bartram, Quantitative Analysis of SiC Polytypes by X-Ray Diffraction, Technical Report 75CRD022 (General Electric Company, Schenectady, N. Y., 1975).
- [6] J. Ruska, L. J. Gauckler, J. Lorenze *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **14**(1979), 2013.
- [7] L. K. Frevel, D. R. Petersen and C. K. Saha, *J. Mater. Sci.*, **27**(1992), 1913.
- [8] 刘红超、郭常霖, 物理学进展, **9**(1996), 421.
- [9] 刘红超、郭常霖, *Materials Letters*, **26**(1996), 171.

X-RAY POWDER DIFFRACTION RIETVELD METHOD IN QUANTITATIVE DETERMINATION OF SiC POLYTYPES

LIU HONG-CHAO GUO CHANG-LIN

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050)

(Received 11 March 1996; revised manuscript received 1 July 1996)

ABSTRACT

It is very difficult to obtain SiC polytypes distribution by normal X-ray powder diffraction quantitative phase analysis methods. The whole pattern fitting Rietveld method is introduced to address this problem. The principle and advantages of Rietveld method in determining SiC polytypes distribution are described. The final results show that the distribution of the most common four SiC polytypes, 6H, 4H, 3C and 15R, can be given accurately. The detection limits of each polytypes are also estimated based on their standard deviations

PACC: 6150; 6110; 8130