

X 射线衍射多相谱中某一物相点阵参数的直接求解方法

徐晓明 苗伟 陶琨[†]

(清华大学材料科学与工程研究院中心实验室, 北京 100084)

(2010 年 11 月 3 日收到; 2011 年 2 月 24 日收到修改稿)

介绍了一种新的求解点阵参数的方法——不涉及结构的谱峰拟和方法. 该方法适用于单一物相或多个物相衍射谱中某一物相点阵参数的直接求解, 可以避免外推函数的不同选择而造成的差异, 且快速准确. 根据此方法编写的应用程序已在实际工作中得到应用. 程序中还包括了调整样品表面离轴偏差和零度偏差以提高拟合精确度的功能.

关键词: X 射线衍射, 谱峰拟合, 点阵参数

PACS: 61.05. ep, 29.30. Kv, 02.60. Ed

1. 引言

点阵参数是结晶物质的重要晶体学参数之一. 实验表明, 晶体的点阵参数随着其化学成分和外界条件(包括温度、压力等)的变化在一定范围内变化^[1-3]. 这种变化与晶体的物理性质有着本质的联系, 它对于研究晶体物质的键能、密度、热膨胀、固溶体类型和性质、固态相变、宏观应力等都有着重要的意义. 但通常需要判别的点阵参数的变化很小, 一般在 10^{-5} nm 数量级, 要反映如此微小的变化, 必须对点阵参数进行精确测量和求解^[4]. 通常求解点阵参数的方法可以分成两大类, 一类是全谱结构优化拟合(Rietveld)方法, 另一类为先求出各衍射峰的峰位, 再求解点阵参数, 包括函数外推法、线对法等.

Rietveld 方法是 20 世纪 80 年代发展起来的, 其主要目的是研究材料及物质的晶体结构. 对于材料点阵参数的计算, 这是一种很好的方法, 但该方法对使用者在理论基础方面的要求较高(要对结晶学和所分析对象的基础理论有比较全面的掌握), 而且在多相谱中求某目标物相点阵参数时必须对所有物相进行处理, 不够方便.

用外推法计算点阵参数时, 由于衍射几何误差(试样透明误差、平试样误差、轴向发散误差、 2θ 零点误差、试样离轴误差等)随衍射角 θ 变化的函数

不完全相同, 用一种函数外推实际上不能消除各种误差, 因而外推函数的选择决定着点阵参数的计算结果^[5].

Popvic^[6]提出了最简单的立方晶系的线对法. 后来文献[7]把它推广应用于非立方晶系. 线对法最初的重要出发点是借以消除测角仪的零度调整误差, 因为对各条衍射线而言, 其零度误差是相同的. 但这种方法对其他衍射几何误差(如试样透明误差、平试样误差、轴向发散误差、试样离轴误差等)所带来的测量偏差并没有得到解决. 使用线对法时还应注意要使各点阵参数在方程中的权重大体相当, 否则会造成很大的误差.

本文提出了一种不涉及结构的谱峰拟合求解点阵参数的方法. 该方法可以直接求解多相谱中某一物相的点阵参数, 避免选择不合适的外推函数带来的误差. 根据本文的方法所编写的应用程序已在实际工作中得到应用.

2. 原理

本文所提方法的基本思路是将实测谱的目标物相的多个峰进行拟合, 调整点阵参数使得计算谱与实测谱误差最小, 从而得到所求物相的点阵参数. 拟合过程可以分为 4 个步骤.

步骤 1 对实测谱进行寻峰, 要求目标物相寻到的可用峰个数要多于可变的独立点阵参数的个

[†] 通讯联系人. E-mail: taokun@tsinghua.edu.cn

数,并且包含该物相各独立点阵参数的影响.例如对于六方晶系,衍射谱中该物相寻峰的个数不应少于两个,并且不得均为 $(hk0)$ 或 $(00l)$.将选定的衍射峰和标准卡片对照,从而确定目标物相各衍射峰的晶面指数 (hkl) .

步骤2 将去除本底的实测谱进行谱峰拟合,拟合过程中峰型函数采用柯西函数和高斯函数的组合,求出各选定衍射峰的强度和线型.由于拟合时可以只拟合目标物相各选定衍射峰强度10%以上的部分,所以选用高斯函数和柯西函数的组合来拟合衍射峰的峰型应该有足够的精度.

步骤3 根据各峰的晶面指数 (hkl) 和初始点阵参数,按照拟合得到的该峰的强度和线型,得出各峰的计算谱.将计算谱与去除本底的实测谱进行比较,计算出剩余差方因子 R_p 和加权剩余差方因子 R_{wp} .

步骤4 调整点阵参数,使得计算谱逐步逼近实测谱.当剩余差方因子 R_p 和加权剩余差方因子 R_{wp} 达到最优时,可得到该物相的点阵参数.可以采用手动方法(即点击鼠标)调整点阵参数,也可以采用半自动方法进行点阵参数的调整拟合.调整过程中是将各可调参数分别调整,按照 R_p 和 R_{wp} 最优时得到该物相的点阵参数.

为了解决实际应用中不同样品可能出现的问题,根据本文所提方法编写的应用程序提供了多种辅助功能.

在寻峰过程中,选定目标物相衍射峰的个数必须不大于该物相在测定角度范围内PDF卡片所给出的峰数.程序可以自动识别各衍射峰的晶面指数 (hkl) .目标物相衍射峰之所以不是要求必须选定所有的衍射峰,是考虑到某些衍射峰可能和其他物相的衍射峰重叠;或是该衍射峰极弱而不利于提高拟合精度.因为本方法是求解点阵参数,不是进行结构拟合,不需要所有的峰都进行计算.

对于固溶体样品,实测角度与PDF卡片给出的角度偏移可能很大(例如可达 $0.5^\circ-1^\circ$),应该首先进行初步的固溶体调整,得到初始的点阵参数,再进行谱峰拟合求解点阵参数.应用程序中已包含此功能.

由于本方法不涉及结构,所以衍射峰“根部”的拟合不佳不会影响求解点阵参数的结果,因此拟合时可以只拟合目标物相各选定衍射峰强度10%以上的部分,从而使 R_p 和 R_{wp} 对点阵参数的调整更加

敏感.

应用程序设计中,还有调整样品表面离轴误差和测角仪机械零点误差的选项,可以优化拟合结果.参照Rietveld方法的一般顺序,通常情况下,本方法在调整过程中先调整机械零点误差和表面离轴偏差,再调整点阵参数.但是对于某些特殊的样品,也可以不完全按照上述顺序调整,很可能是调整完点阵参数后再调整其他选项.反复调整,直到 R_p 和 R_{wp} 最佳时得到该物相的点阵参数.

为求解多相衍射谱中某一物相的点阵参数,程序包含了几种特殊功能.使用特殊功能键可以选取适用的衍射峰,组成一个只含所需峰的衍射谱;也可以去除不适用的峰,再进行处理;还可以只扫描该物相选定的衍射峰,而不是全谱,再将各衍射峰连成一张图谱进行求解.这几种方法均快速而不降低求解点阵参数的精度.由于程序具有“可以只拟合目标物相各选定衍射峰强度峰值10%以上的部分”的功能,所以对于一个多物相的谱,只要其中的某个目标物相具有不受其他峰干扰且满足要求的峰,就可以针对这种峰直接使用本功能(不选其他峰)求解该目标物相的点阵参数而不降低拟合结果的精度,即不受其他物相的峰存在的影响,也不受该目标物相未选用峰的影响.

3. 实验数据和拟合实例

以ZnO粉末样品为例,测量使用的仪器为日本理学公司2500型X射线衍射仪.测量条件为步进扫描, $10^\circ-120^\circ$,步长为 0.02° ,每步停留1s.将测量数据分别使用Rietveld方法、不涉及结构的谱峰拟合方法和函数外推法(外推函数选择的权重函数为 $\sin\theta - 1/(\sin\theta)^{1.5}$)进行计算,所得结果如表1所列.

表1 不同方法计算得到ZnO粉末的点阵参数

方 法	a/nm	c/nm
Rietveld 法	0.324943	0.520604
不涉及结构的谱峰拟合法	0.324950	0.520596
函数外推法	0.324969	0.520644

从表1可以看出,选用三种方法得到的点阵参数相差不大.其中Rietveld方法和不涉及结构的谱峰拟合法得到点阵参数的最大相对误差只有0.002%,说明此方法求解点阵参数可以得到比较正

确的结果.

对于单一物相衍射谱,以 SiO_2 粉末样品为例,拟合结果如图 1 所示.从图 1 可以看出,用该方法得到的计算值与实验值符合很好,拟合得到的剩余差方因子 R_p 和加权剩余差方因子 R_{wp} 的值很小,分别为 5.1% 和 7.6% (如上所述,只拟合衍射峰强度峰值 10% 以上的部分),所以得到的点阵参数应该是准确的.

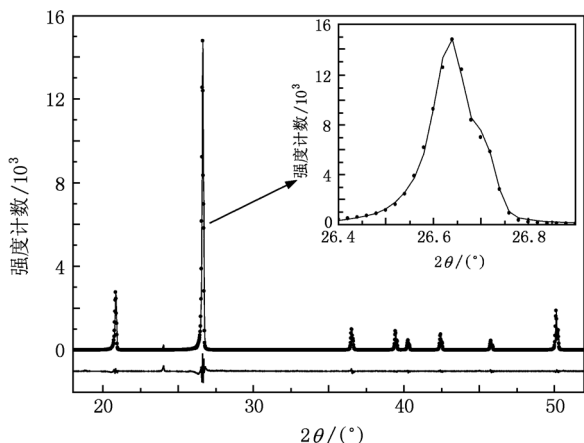


图 1 SiO_2 样品 X 射线衍射谱拟合结果 实线为实验值,圆点为计算值

由于本方法是通过拟合得到样品的点阵参数,而不是求解方程,所以点阵参数的调整灵敏度与点阵参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 以及样品表面离轴误差和测角仪机械零点误差的步距有关.程序中 a, b, c 的单步步距为点阵参数的 $1/50000$, α, β, γ 的单步步距为 0.02° ,而样品表面离轴误差和测角仪机械零点误差的步距分别为 $5 \mu\text{m}$ 和 0.002° .在对 SiO_2 粉末样品拟合过程中发现:如果测角仪机械零点误差调整为 0.002° , R_p 和 R_{wp} 分别由 5.1% 和 7.6% 迅速增加至 7.7% 和 9.2%;如果样品表面离轴误差调整为 $5 \mu\text{m}$, R_p 和 R_{wp} 分别由 5.1% 和 7.6% 迅速增加至 8.9% 和 10.3%;当点阵参数调整一个步长时, R_p 和 R_{wp} 也相应增加.由此可知,程序中各参数调整灵敏度还是相当高的.

对于多个物相衍射谱中求解某一物相点阵参数,下面以一个混合粉末样品为例予以说明.经定性分析,确定该样品中含有 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{KCl}, \text{ZnO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ 五个物相,如图 2 所示.如果只求解其中 ZnO 物相的点阵参数,而不考虑其他物相,可以按照上述本文提出的点阵参数的求解方法进行求解,即寻峰时只选取 ZnO 物相的适用的衍射峰,求解时只针

对这些峰进行拟合,从而得到 ZnO 物相的点阵参数,计算结果如图 3 所示(只拟合衍射峰强度峰值 10% 以上的部分).

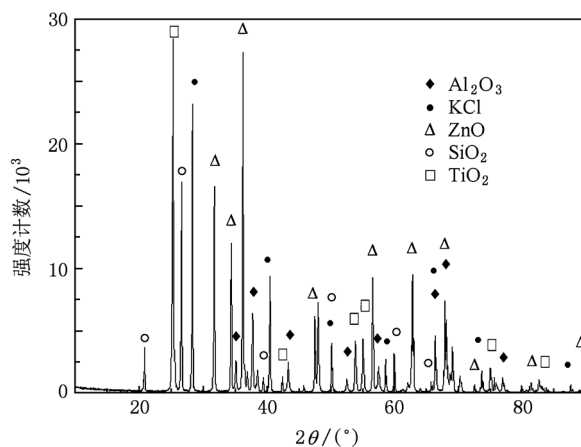


图 2 含有 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{KCl}, \text{ZnO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2$ 五个物相的混合样品的 X 射线衍射谱

从图 3 可以看出,拟合后的计算曲线与 ZnO 物相的实测曲线符合很好.从拟合结果分析,本方法计算得到的点阵参数应该是准确的.这表明本文提出的方法可以方便快捷且准确地得到多相谱中某一物相的点阵参数,不受其他物相衍射峰的干扰.因此,本文提出的方法在实际工作中有着较为广泛的应用.

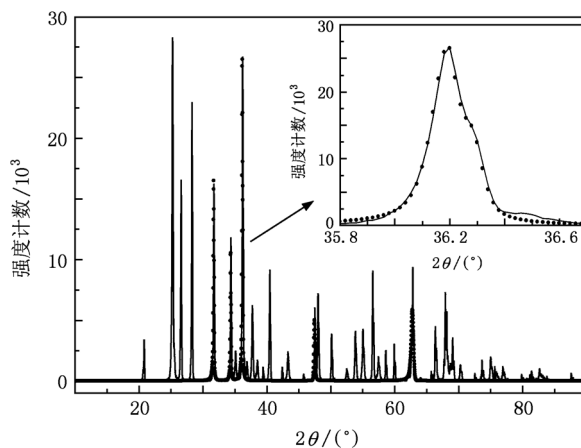


图 3 混合样品中 ZnO 物相的 X 射线衍射谱拟合结果 实线为实验值,圆点为计算值

4. 讨 论

本文提出的不涉及结构的谱峰拟合求解点阵参数方法是一种新的计算点阵参数的方法.该方法

在拟合过程中不必考虑晶体的精细结构,而是根据实际测量的衍射峰线型和强度设置初始值并进行谱峰拟合,简化了工作,也提高了速度.

本文提出的这种方法适用于单一物相或多相衍射谱中某一物相点阵参数的求解.对于多相衍射谱,可以采用上述应用程序的辅助功能来解决有关问题,因此该方法使用范围较为广泛.由于该方法不用选择外推函数,因而避免了因函数选择不同而带来的误差,提高了点阵参数计算的准确性和稳定性.对于存在织构的样品,即使测量过程中使用旋转样品台,仍不可避免会存在各衍射峰的相对强度与 PDF 卡片的差异.在使用本方法进行拟合时,初始值都是自动由原谱得到,因此相对强度不需要符合卡片数据,从而不受择优取向的影响.

此外,应用程序中已经考虑了测角仪零点误差和样品表面离轴误差,在拟合过程中可以调节这两个选项,从而得到样品表面离轴误差以及测角仪零点调整误差.

本文提出的这种方法与先求出各衍射峰的峰位,再用方程求解点阵参数的方法有不同之处.方程求解法中,如果某一个峰位有较大偏差,任何情况下都会影响结果.而在本文所提出的方法中,如

果多个峰都拟合很好,而有一个峰偏差较大,由于 R_p 和 R_{wp} 的特性,偏差大的那一个峰对结果基本没有影响.

但是,目前我们实用的程序中还没有考虑衍射仪刻度误差(2θ 角度指示值的绝对误差)及多种衍射几何误差(如试样透明误差、平试样误差等)导致的角度偏移的校正.进一步的工作是将整个拟合调整过程尝试做成全自动调节模式,同时还应在程序中添加多种衍射几何误差导致的角度偏移的校正,并研究使三方晶系、单斜晶系和三斜晶系的物相也能简单、快速且准确得到点阵参数.

5. 结 论

通过对多个实际样品衍射谱的拟合和点阵参数的求解,验证了本文提出的不涉及结构的谱峰拟合求解点阵参数的方法对于立方晶系、四方晶系、正交晶系和六方晶系的物相可以简单适用,且有较高的准确性和稳定性.上述的程序及辅助功能均已在我们编写的应用程序中实现,并在实际工作中得到应用.

- [1] Wang Q X, Yang J R, Sun T, Wei Y F, Fang W Z, He L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3726 (in Chinese) [王庆学、杨建荣、孙涛、魏彦锋、方维政、何力 2005 物理学报 **54** 3726]
- [2] Liu T, Tan S L, Zhang H, Qin Y, Zhang P X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4424 (in Chinese) [刘婷、谈松林、张辉、秦毅、张鹏翔 2008 物理学报 **57** 4424]
- [3] Chen Z, Chen C L, Wen X L, Wen J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6277 (in Chinese) [陈钊、陈长乐、温晓莉、文军 2008 物理学报 **57** 6277]
- [4] Liao L B, Li G W 2008 *X-ray Diffraction Method and Their Application* (Beijing: Geological Publishing House) p93 (in Chinese) [廖立冰、李国武 2008 X 射线衍射方法与应用 (北京:地质出版社) 第 93 页]
- [5] Wang Y H 1993 *Elements of X-ray Diffraction Technology* (Beijing: Atomic Energy Press) p212 (in Chinese) [王英华 1993 X 光衍射技术基础 (北京:原子能出版社) 第 212 页]
- [6] Popvic S 1973 *J. Appl. Cryst.* **6** 122
- [7] Guo C L, Ma L T 1982 *Chin. Sci. Bull.* **27** 467 (in Chinese) [郭常霖、马利泰 1982 科学通报 **27** 467]

Direct method of determining the lattice parameters of a phase from X-ray diffraction pattern of multi-phase

Xu Xiao-Ming Miao Wei Tao Kun[†]

(Center for Testing and Analyzing of Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 3 November 2010; revised manuscript received 24 February 2011)

Abstract

A new method of determining lattice parameters by peak fitting of X-ray diffraction pattern, without involving structure parameters, is introduced. The method can be applied to a single phase and one phase in multi-phase diffraction patterns. It can avoid getting different fitting results caused by using different extrapolation functions, and can get a more accurate result in a short time. The application program of the method has been used in the practical work. For improving the fitting accuracy, the program can also adjust off-axis deviation of the sample surface and the goniometric mechanical zero.

Keywords: X-ray diffraction, peak fitting, lattice parameter

PACS: 61.05.cp, 29.30.Kv, 02.60.Ed

[†] Corresponding author. E-mail: taokun@tsinghua.edu.cn