

专题综述

特邀稿

X 射线粉末衍射全谱拟合(二)^①

马礼敦

(复旦大学分析测试中心 上海 200433)

在“X 射线粉末衍射全谱拟合(一)”中,已介绍了粉末衍射全谱拟合的基本理论,高分辨、高准确的 X 射线粉末衍射实验方法及粉末衍射从头晶体结构测定方法。本文将继续介绍粉末衍射全谱拟合在物相分析,材料微结构分析等方面的应用。

四 X 射线物相分析

X 射线物相分析是 X 射线粉末衍射各种应用中最多被人利用的,在材料研究中有着十分重要的作用。物相分析还有定性分析和定量分析两个层次。

在全谱拟合法用于结构精修以后,人们发现全谱拟合中的比例因子 S 可用来做物相定量分析,近年又将全谱拟合法用到物相定性分析,由于定性分析传统上是依靠衍射线的匹配(Matching)来进行的,因此被称为全谱匹配法。

1. 物相定性分析

一致公认,混合物的粉末衍射谱是由各组成物相的粉末衍射谱权重叠加出来的。在叠加过程中,各组成物相的各衍射线的位置不会发生变动,而衍射线的强度是随该物相在混合物中所占有的百分比(体积或重量),它的散射力及其它物相的吸收力而变的,权重因子就是这种强度变化的反映。因而,在传统方法中,一张衍射谱是用一套与各衍射峰位置及强度对应的 d 和 I 值来描绘的。做定性相鉴定就是将标准参比物的一组 d、I 值与未知物的一组 d、I 值做匹配对比,据匹配情况作出判断的。由于 I 值本身易受实验条件的影响而变化,一般用的又是衍射峰高而不是积分强度,因而 I 的值不太准,在匹配时只作参考,定性分析是以 d 的匹配情况作为主要依据的。此法没有考虑衍射线的形状,对于一个有严重峰重叠的样品,部分的衍射线被掩盖,匹配就不准,结果的可靠性就下降。全谱匹配使用了整个衍射谱,包括峰形,信息量加大,准确度就提高了。

1) 方法概要

这一方法是美国宾州大学地质科学系材料实验室的 Smith 等人^[27,28]提出的。

a. 要有一个包括各种标准参比物的数字粉末衍射谱的数据库,代替现在常用的 d-I 库(PDF 库)以作匹配的参考标准。

b. 设计几种符合指数(Figuer of Merit 简称为 FOM),用来定量判别标准参比物谱与未知物谱的匹配情况。FOM 值的大小说明未知物为该标准物的可能性的大小。

c. 将数据库中的每一标准谱去与未知物谱叠合,逐点对比,算出各种 FOM。

d. 把各参比物按算出的 FOM 的大小次序打印输出。

e. 在未知物谱中减去最大 FOM 的标准谱,把残余谱再重复 c、d、e 的步骤至作出全部鉴定。

① 此文为本刊特邀稿。1995 年 11 月 14 日收到。

2) 数据库

数据库内的每一标准谱的范围规定为 2θ 从 5° 至 75° , 数据点间隔为 $0.02^\circ(2\theta)$ 。每一标准谱的数据量很大, 叠合匹配时需逐点进行, 颇花时间, 故数据库内所含标准参比谱数不宜过多, 现每库包含 500 标准谱。不同类型化合物的标准谱可分在不同的数据库中, 检索时可以逐库进行。

存储的标准参比谱可以是实验直接测出的, 也可以是按晶体结构数据算出来的, 还可以从现有的 d, I 数据模拟出来。所有的标准谱均是扣除背景的, 且归一化到有相同的极大强度。

3) 符合指数的定义

Smith 等设计了三种用作拟合判据的 FOM, 定义式如下:

$$\text{FOM(AV)} = \frac{\sum_i I}{\sum_i [I(\text{ref}, i)/I(\text{unk}, i)]} \quad (24)$$

$$\text{FOM(AVS)} = \frac{\sum_i I}{\sum_i [\alpha I(\text{ref}, i)/I(\text{unk}, i)]} \quad (25)$$

$$\alpha = \sum [I(\text{ref}, i)] / \sum [I(\text{unk}, i)]$$

$$\text{FOM(PK)} = \text{MAX}_i [I(\text{ref}, i)/I(\text{unk}, i)] \quad (26)$$

$$\text{FOM(RM)} = \frac{\sum_i \text{MIN}[\alpha I(\text{ref}, i), I(\text{unk}, i)]}{\sum_i [\alpha I(\text{ref}, i)]} \quad (27)$$

$$\text{FOM(RD)} = 1.0 - \frac{\sum_i \text{ABS}[\alpha I(\text{ref}, i), I(\text{unk}, i)]}{\sum_i [\alpha I(\text{ref}, i)]} \quad (28)$$

a. FOM(AV): 用来估算拟合的完美程度。拟合是确定一个比例因子, 使标准谱乘上这一因子后与未知谱有最佳拟合, 亦即把标准参比谱匹配范围内的各点强度均乘上此比例因子, 求出各点的乘积强度, 再求出各乘积强度与未知谱上相应点的强度的差值, 要使正差值(即乘积强度大于未知谱强度)之和与负差值(即乘积强度小于未知谱强度)之和正好相等, 对完美的拟合此值为 1。

b. FOM(PK): 拟合是确定一个比例因子, 标准谱乘上这一因子后, 整个谱就能最好拟合未知谱, 但并不重叠, 此时参比谱与未知谱各点强度比值中之最大值即为 FOM(PK), 最佳值为 1。

c. FOM(R), 此值和 Rietveld 法中惯用的用来衡量参比谱拟合情况的 R 因子有关。式(27)中分子是参比谱与未知谱各点的强度重叠部分(也就是同一点上参比谱的强度值与未知谱的强度值中的小的值)之和, 而分母是参比谱各点强度之和, 若两者靠近, 则 FOM(RM) 趋于 1。此因子也可用式(28)定义。式(28)中的分母与式(27)相同, 分子为参比谱与未知谱各点强度值之差的绝对值之和, 若两者靠近, 此分式应趋于 0, 则 FOM(RD) 趋于 1。

4) 拟合匹配

在将标准参比谱叠合在未知谱上作匹配对比前, 先要定义一个强度阈值, 只有标准谱中强度大于此阈值的那些点才作匹配对比, 也才用于计算 FOM 值。此阈值是以最强线强度的分数来定义的, 若此值过大, 如为 0.5, 只有那些强度大于最强峰值一半的那些点才作对比, 较弱的峰都丢了, 可靠性不大, 但若此值过小, 衍射峰两侧的尾部包括过多, 则大大增加工作量, 故应选取适当。此值在循环匹配时可改变。

若实验者使用的狭缝系统(固定的和可变的)与标准参比谱所用不同, 则在匹配对比前需对强度作相应修正。

匹配时, 要给标准参比谱一个比例因子, 以使它与未知谱有最好的拟合, 也就是使 FOM 值变

得最大。

由于仪器条件(如仪器零位)或样品条件(如有固溶现象)会使衍射峰的位置发生移动,故在匹配对比时允许将谱作左右移动,以使峰位有更准确的匹配,也是使 FOM 达到最大。

实验得到的衍射谱线形往往是受到各种仪器因素及样品因素的影响的,如 X 射线波长、准直情况,样品位置的准确性、样品本身的透明度、固溶程度、晶粒大小、微应变的存在等。因而可用一个参数化的线形函数去与标准谱卷积,将卷积后的谱再与实验谱匹配。

在数据库中所有标准谱均与未知谱作过匹配对比,求得各自的 FOM 以后,则按 FOM 的大小序列打印输出。强度阈值,比例因子,左右移动量,线形参数及 FOM 值亦均打印输出。

5) 残谱顺序检索

在进行一次检索得到一张按 FOM 大小排列的可能物相表后,如确认 FOM 最大的第一物相存在于未知样中,则可将第一物相的衍射谱从未知谱中减去,然后对残谱进行第二次检索。可以再将第二次检出的第一物相从残谱中减去,得第二残谱,再进行第三次检索,可以再相减、检索,不断循环直至检出未知样中的所有物相。

残谱顺序检索法的好处是有益于低含量物相的检出。在 d-I 匹配法中,也有人用残谱顺序检索,但因没有线形的因素,效果不如全谱匹配法好。表 2 中所列为一个例子^[27]

2. 物相定量分析

在基本原理中已经提到,混合物的粉末谱是各组成物相的粉末谱的权重叠加,各相的权重因子是与该相在混合物中的体积或重量分数有关的,因而从拟合中找出各相的权重因子(也称定标因子),再按权重因子与重量分数的关系式,即可得出其重量分数。

依在全谱拟合过程中所用的已知参量的不同,可以将定量分析方法分为两大类,一类需要使用有关物相的晶体结构数据,实际上就是

Table 2. Sequential match and subtraction results for a sample of mixed bauxites. At each stage, the top candidate was used for the next subtraction. The active FOM is indicated in bold type.

DB#	SHIFT	FMAV2	FMP(MAX)	FMP(R)		PHASE
1	0	1.137	0.862	0.806	41-1478	Analcime
375	0	0.986	0.766	0.865	19-1178	Herschelite
135	6	0.831	0.214	0.801	38-0319	Synthetic
75	0	0.676	0.520	0.797	39-1375	Phillipsite
374	2	0.667	0.174	0.778	19-1180	Analcime
358	0	0.600	0.459	0.781	20-0759	Natrolite
Search results after subtraction of analcime						
375	0	0.875	0.102	0.900	19-1178	Herschelite
75	0	0.735	0.534	0.816	39-1375	Phillipsite
358	0	0.664	0.473	0.790	20-0759	Natrolite
205	0	0.638	0.193	0.711	34-0542	Synthetic
132	6	0.599	0.153	0.769	38-0322	Synthetic
Search results after subtraction of herschelite						
75	0	1.027	0.451	0.912	39-1375	Phillipsite
358	0	0.0940	0.763	0.901	20-0759	Natrolite
205	-1	0.729	0.160	0.743	34-0542	Synthetic
273	-7	0.683	0.361	0.792	27-0605	Cristobalite
371	-2	0.664	0.153	0.638	19-1185	Natrolite
Search results after subtraction of phillipsite						
358	0	0.878	0.046	0.984	20-0759	Natrolite
371	1	0.107	0.001	0.621	19-1185	Natrolite
333	-4	0.069	0.009	0.729	24-0027	Calcite
210	-1	0.045	0.001	0.673	33-1205	Tetranatr.
291	-3	0.020	0.020	0.444	26-0895	Z-K-Y (deh)
Search results after subtraction of natrolite						
333	-4	0.153	0.005	0.792	24-0027	Calcite
291	-3	0.113	0.113	0.401	26-0895	Z-K-Y (deh)
358	-1	0.062	0.002	0.835	20-0759	Natrolite
474	0	0.045	0.004	0.943	5-0586	Calcite
279	0	0.035	0.031	0.364	26-1885	Synthetic
Search results after subtraction of calcite						

Rietveld 方法。另一类不需知道有关物相的晶体结构数据,但需要知道各物相纯态时的标准谱,现分述如下:

279	3	0.031	0.028	0.418	26-1885	Synthetic
281	2	0.024	0.020	0.377	26-1883	Synthetic
358	-1	0.020	0.001	0.835	20-0759	Natrolite
371	-1	0.018	0.001	0.590	19-1185	Natrolite
59	-8	0.017	0.001	0.604	40-0101	Sodalite typ

1) 需知晶体结构数据的方法^[29,30,31]

一个混合样品中某 α 相的某 k 衍射的积分强度

$$I_{\alpha k} = I_0 \frac{\lambda^3 e^4 J_{\alpha k}}{16 \pi r m^2 c^4 V_{\alpha k}^2} |F_{\alpha k}| \left(\frac{1 + \cos^2 \theta_{\alpha k} \cos^2 2\theta_m}{2 \sin^2 \theta_{\alpha k} \cos \theta_{\alpha k}} e^{-2M_s V_s} \right) = S_{\alpha k} J_{\alpha k} L_{\alpha k} |F_{\alpha k}|^2 \quad (29)$$

式中

$$S_{\alpha k} = I_0 \frac{\lambda^3 e^4 V_{\alpha k}}{16 \pi r m^2 c^4 V_{\alpha k}^2} = K \frac{V_{\alpha k}}{V_{\alpha k}^2} \quad (30)$$

$V_{\alpha k}$ 、 $V_{\alpha k}$ 依次为 α 相在混合物中的体积及 α 相的晶胞体积。 $J_{\alpha k}$ 、 $L_{\alpha k}$ 及 $|F_{\alpha k}|$ 分别为 α 相 k 衍射的多重性因子,角因子,及包含温度因子的结构振幅,另 m_s 、 W_s 、 M_s 、 Z_s 、分别为 α 相在样品中的质量、重量分数、 α 相的化学式质量及 α 相晶胞中所含化学式的量。

$$\text{由于 } V_{\alpha k} = \frac{m_{\alpha k}}{\rho_{\alpha k}}, V_{\alpha k} = \frac{Z_{\alpha k} M_{\alpha k}}{\rho_{\alpha k}}$$

$$\text{则 } S_{\alpha k} = K \frac{m_{\alpha k}}{Z_{\alpha k} M_{\alpha k} V_{\alpha k}}, m_{\alpha k} = \frac{S_{\alpha k} Z_{\alpha k} M_{\alpha k} V_{\alpha k}}{K} \quad (31)$$

$$W_{\alpha k} = \frac{m_{\alpha k}}{\sum_p m_p} = \frac{S_{\alpha k} Z_{\alpha k} M_{\alpha k} V_{\alpha k}}{\sum_p S_p Z_p M_p V_{p k}} \quad (32)$$

对于一定的物相, Z 、 M 、 V_u 是一定的,在拟合中求出各相的 S_p ,就可按式(32)算出各相的重量分数。

S_p 是怎样从全谱拟合得到的呢? 已经知道全谱拟合是要使下式最小:

$$M = \sum_i W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (5)$$

Y_{ci} 的计算式为:

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_k I_k G_{ki} \quad (4)$$

对于多相体系:

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_p \sum_k I_{pk} G_{pki} \quad (33)$$

$\sum_p$ 表示对物相加和,将式(29)代入:

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \sum_p S_p \sum_k J_{pk} L_{pk} |F_{pk}|^2 G_{pki} \quad (34)$$

可见要经拟合求出最佳 S_p 得重量分数,就必须先知道晶体结构数据,从而计算出 $|F_{pk}|$ 、 J_{pk} 及 L_{pk} ,再通过 Y_{ci} 与 Y_{oi} 有最好拟合而得到合适的 S_p 。如未知物中有些相并不知道或是非晶相,则必须加入一定重量分数的内标物才能使用上式。非晶相也可用一个背景多项式来模拟,而从强度数据中减去,其含量可从晶态物质的总含量与 1 之差来求得。

J. C. Taylor^[32] 认为在定量分析中,基体吸收是不能忽略的,因而在上式中引入一个粒子吸收校正因子 τ_p ,式(32)变为:

$$W_a = \frac{m_a}{\sum_p m_p} = \frac{S_a Z_a M_a V_{a\mu} / \tau_a}{\sum_p S_p Z_p M_p V_{p\mu} / \tau_p} \quad (35)$$

K. El-Sayerd^[33]又提出了一种两步法。第一步是经拟合先将混合物的衍射谱分解得到精确的积分强度,峰位和半高宽。拟合时使用对开的线形函数。第二步是将前步得到的各积分强度作最小二乘结构精修,得到各相的定标因子 S_p ,进而求出重量分数。使用以上的方法,亦必须有精确的有关物相的晶体结构数据。如结构数据不完全,此法不能用,如晶体结构数据不准确,则所得结构亦将不准确。

2) 需知物相纯态标准谱的方法

这一方法是 Smith^[34]提出的,其依据是:混合物的粉末谱是各组成物粉末谱的权重叠加。故混合物衍射谱上某一点的强度

$$I_{\text{mix}}(2\theta) = \sum_p W_p C_p I_p(2\theta) \quad (36)$$

式中 W_p 、 C_p 、 $I_p(2\theta)$ 分别为混合物中物相 P 的重量分数,参考强度比及纯 P 相衍射谱在某 2θ 处的强度(已扣除背景及经平滑)。拟合就是使下式最小:

$$\delta(2\theta) = I_{\text{mix}}(2\theta) - \sum_p W_p C_p I_p(2\theta) \quad (37)$$

C_p 、 $I_p(2\theta)$ 事先求得,拟合就是改变 W_p 使 $\delta(2\theta)$ 最小以求 W_p 的过程。

拟合好坏的判断用 R 因子

$$R = \frac{\sum_i |I_o(2\theta)_i - I_c(2\theta)_i|}{\sum_i I_o(2\theta)_i} \quad (38)$$

在拟合时图谱可作左右移动,以使峰位很好拟合,得出各相之最佳 W_p 。

纯相的标准衍射谱 $I_p(2\theta)$ 应该与未知样有相同的实验条件,都应该扣除背景及经过平滑,采集数据的间隔均相同,为 $0.02^\circ(2\theta)$ 。

在得不到纯样作标准衍射谱时,可以用某种程序(如 SIMUL^[35])将 PDF 的 $d-I$ 数据转变为一张模拟衍射谱,或用 POWD^[35] 从晶体结构数据出发,得到计算谱。当然,在做这种模拟时,要对线形做某种假设。

参考强度比(英文缩写为 RIR) C_p 是这样得到的;将纯相与纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉)按 1:1 的比例配成试样,进行扫描并处理。暂定该相的参考强度比为 1,用程序从衍射图求出该相及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的权重因子 W_{ref} 和 $W_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$,然后按下式求出该相的 C_p :

$$C_p = \frac{W_{\text{ref}}}{W_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}} \quad (39)$$

此 DIR 是最强峰间的峰高比,而不是积分强度比,故此值不能与用其它方法得到的 RIR 比较。

从上面看出用这种方法要对 3 组样品进行扫描,(1)各纯相,(2)各纯相与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1:1 的混合物,(3)未知物。

若未知物中有非晶相,则亦需用加入内标物的方法来解决。这一问题的问题是,纯相实验谱中会含有择优取向、线宽、结晶度等与实验条件有关的影响,在精修中对前述影响应进行理论修正,以最大限度消除这些影响,使结果比较理想。

Taylor^[36]考虑了前述两类方法的优缺点,提出了在传统的 Rietveld 法的基础上,允许使用实测的纯相谱的方法,集中了上两法的优点而避免了它们的缺点。

下面是定量分析的一个例子,引自 Taylor 对煤燃烧烟雾的分析^[37],烟雾中含有 11 种矿物杂质,衍射线重叠严重,而主成分又是无定形物,背景很高,峰很弱,是不易分析的,他得到了较好的结

果,结果列于表 3、图 3。

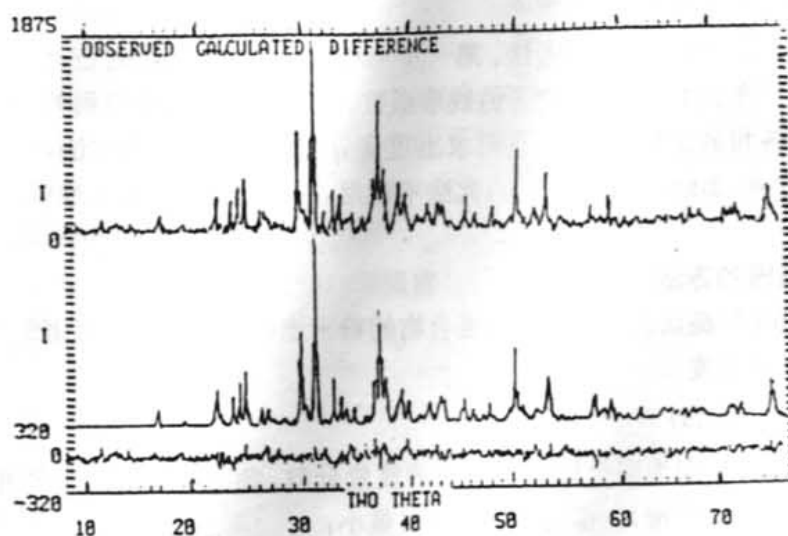


Figure 3. Fly Ash ADDlication
Table 3. SO Results for Fly Ash

Phase	Formula	W1*	W*	T(A)*	Brindlev Factor	W2*
Quartz	SiO ₂	13.9(2)	0.017(1)	2930(309)	1.046	5.28(8)
Anhydrite	CaSO ₄	8.8(2)	0.019(2)	2432(402)	0.986	3.34(8)
NaCl	NaCl	7.3(1)	0.039(3)	1030(76)	1.016	2.77(4)
Corundum	Al ₂ O ₃	6.5(6)	0.11(5)	449(142)	1.032	2.47(32)
Spinel	MgAl ₂ O ₄	11.0(6)	0.45(7)	185(17)	1.038	4.18(23)
Sillimanite	Al ₂ SiO ₅	2.4(2)	0.14(5)	381(91)	1.040	0.91(8)
Glauberite	Na ₂ SO ₄ CaSO ₄	13.2(4)	0.013(3)	5325(3500)	1.018	5.02(15)
Thenardite	Na ₂ SO ₄	13.1(4)	0.043(6)	940(120)	1.044	4.98(15)
Periclase	MgO	10.1(3)	0.025(3)	1663(246)	1.040	3.84(11)
O-tridymite	SiO ₂	4.1(1)	0.035(4)	1145(132)	1.053	1.56(4)
Hematite	Fe ₂ O ₃	9.6(3)	0.24(2)	269(14)	0.646	3.65(11)
AMORPHOUS	—	—	—	—	—	62.0(12)

* W1 is the set of weight percentages from the unspiked pattern, W is the halfwidth parameter $W(U=V=0)$, T is the Scherrer particle thickness and W2 is the final quantitation including the amorphous glass component.

用全谱拟合来做物相定量分析,与传统方法相比,概括起来有下列几方面的优点:

- 有能力修正消光和择优取向的影响,仪器构造等因素造成的系统误差,使强度值较准确。全谱拟合有平均作用,可进一步减少它们的影响。
- 能较传统法更有效的处理峰重叠问题。
- 有在全谱范围内拟合背景的能力,可使强度数据更准确。
- 依据比例因子 S_p 的标准偏差,可以修正传入相分析结果中的误差。

五 晶粒大小与微应变的测定

依据衍射线的宽度来测定试样的平均晶粒大小及微应变是粉末衍射的一项重要应用。虽然,这两个参数与衍射线宽的关系式并不复杂,但测定过程却是一个复杂的数据处理过程。衍射线宽受到众多因素的影响,概括起来可大概分为由各种仪器因素引起的仪器部分和由样品的结构特征造成的样品部分。对我们感兴趣的样品部分,还可进一步分为由晶粒大小、微应变、层错等引起的各部分。实测衍射线形或线宽是这众多因素卷积的结果,只有从中分离出与晶粒大小及微应变有关的部分。

分,才能依据公式算出晶粒大小和微应变,这一分解的过程就是反卷积的过程。经多年研究,提出了许多反卷积的方法,如图解法(Rachinger 法^[38,39,40]及 Jones 法^[41]等)、博立叶分析法^[42,43]及方差法等。已经知道,在全谱拟合中,除了包括各种与晶体结构有关的参数以外,还包括了与衍射线形及线宽有关的函数和参数,其中当然包含了与晶粒大小、与微应变有关的信息,可用来求取晶粒大小和微应变等参数。全谱拟合的过程是一个假设和改变各种参数使算出的衍射谱与试样谱良好符合的过程,则正好与反卷积的过程相反,是一个各种因素的合成过程。

现在认为,能与 X 射线衍射线形符合良好的函数是 Voigt 函数(VF)或是 Pseudo-Voigt 函数(PV)与 Pearson VII 函数(P7),实际上,这几个函数都是由高斯函数(GF)与洛伦兹函数(LF)按一定方式组合出来的,如 PV 函数就是 LF 和 GF 按一定比例 η 线性加和得到的。经过研究发现 L 和 G 两部分的线宽有着不同的表达式,其中的各项与影响线宽的各种因素有着不同的关系。Madsen 和 Hill^[44]认为峰宽的高斯部分 Γ_g 可用 Caglioti 函数模拟:

$$\Gamma_g = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (12)$$

他们认为系数 U 是与应变有关的,而 V 和 W 只和仪器有关。现用一个粒子较粗(无晶粒大小加宽)同时无应力加宽的样品经过拟合得出 U_1, V_1, W_1 ,对未知样拟合时将 V、W 设定为 V_1, W_1 不变,仅改变 U,则从 U 及 U_1 可按式求出均方根应变 e_{rms} :

$$e_{rms} = \pi \sqrt{\frac{U - U_1}{720 \cdot 2 \ln 2}} \quad (40)$$

而洛伦兹部分用下式模拟:

$$\Gamma_L = \gamma \sec \theta \quad (41)$$

同样先用无晶粒加宽的样品,求出可调参数 γ_L ,再求出未知样之 γ ,则晶粒平均大小 D 按下式求取:

$$D = \frac{180}{\pi} \left(\frac{\lambda}{\gamma - \gamma_L} \right) \quad (42)$$

不同作者在不同情况下对 Γ_g 和 Γ_L 使用不同的函数形式。Thompson 等^[45]研究同步辐射高分辨的 Debye-Scherrer 几何的粉末衍射,认为在高分辨、高准直情况 Γ_g, Γ_L 的表达式可简化为:

$$\Gamma_g = V \tan \theta, \Gamma_L = X / \cos \theta$$

Γ_g 和仪器加宽有关,也和应变加宽有关,而 Γ_L 只和晶粒大小加宽有关。

Ahtee^[46], Hill^[47]提出了更完整的形式,并把与各项有关的因素做了较全面的分析

$$\Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta + Z \quad (44)$$

波长分布 晶粒大小 光源

微应变 层错

$$\Gamma_g = (T \cot^2 \theta + U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{\frac{1}{2}} \quad (45)$$

样品透射 微应变 光源

平板样品 接收狭缝

轴发散

准直误差

$$\Gamma_{tot} = (\Gamma_g^2 + 2.69269 \Gamma_g \Gamma_L + 2.42843 \Gamma_g^2 \Gamma_L^2 + 4.47163 \Gamma_g^2 \Gamma_L^3 + 0.078425 \Gamma_g \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{\frac{1}{2}} \quad (46)$$

可看出晶粒大小仅和 L 部分有关,而微应变是和 L、G 两部分都有关。 Γ_L, Γ_g 和 Γ_{tot} 与 2θ 的关系及三者间的关系可见图 4。

在 H. Toraya^[48]提出的一种用全谱拟合对重叠反射作反卷积的方法中,峰宽参数用的是积分宽度 β 。半峰宽 H 与积分宽 β 之间有如下关系:

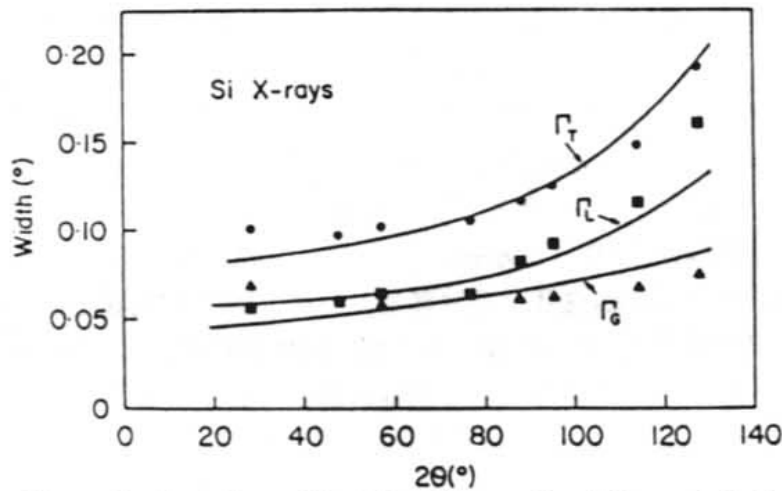


Figure 4. Variation with diffraction angle of the peak full width at half maximum of the total peak, Γ_T , the Lorentzian component, Γ_L , and the Gaussian component, Γ_G , determined by Rietveld refinement of data for silicon collected on a typical Bragg - Brentano diffractometer on a conventional X - ray source. From Hill and Madsen(1988).

$$H_{PV} = \left[\eta \frac{2}{\pi} + (1-\eta) 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \right] \beta \quad (47)$$

$$H_{PT} = \frac{(2 \sqrt{2^{\frac{1}{2}} - 1}) \Gamma(R)}{\sqrt{\pi} \Gamma(R - \frac{1}{2})} \beta \quad (48)$$

他对晶粒提出了两种模型,一是各相同性,即为球形,二是各相异性,假设为圆柱形。对球形,设直径为 D_s ,由此引起的积分宽度 β_s 是随 $(\cos\theta)^{-1}$ 变的。而由应变引起的积分宽度 β_e 是随 $\tan\theta$ 变的。若两种均为洛伦兹线形,则总宽度 β 与 β_s, β_e 的关系为:

$$\beta = \beta_s + \beta_e = \frac{4\lambda}{3D_s \cos\theta} + 4e \tan\theta \quad (49)$$

式中之 D_s, e 是拟合中的可变参数。若晶粒为圆柱形,直径为 D_c ,高为 H ,则有下列关系:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\lambda}{H \cos\theta} \quad \Psi = 0 \\ \beta &= \frac{\pi \sin\Psi}{D_c} \left[\frac{8}{3} + 2q \cos^{-1}q - \frac{\sin^{-1}q}{2q} - \frac{5}{2} (1-q^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{3} (1-q^2)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \frac{\lambda}{\cos\theta} \quad 0 \leq \Psi \leq \varphi \\ \beta &= \frac{\pi \sin\Psi}{D_c} \left(\frac{8}{3} - \frac{\pi D_c}{4H} \cot\Psi \right)^{-1} \frac{\lambda}{\cos\theta} \quad 0 \leq \Psi \leq \pi/2 \end{aligned} \quad (50)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{D_c}{H} \right) \quad q = \frac{H}{D_c} \tan\Psi \quad (51)$$

式中 Ψ 是圆柱轴与散射矢量间的夹角, D_c, H 是拟合中的可变参数。

分析衍射线形、线宽除了可测定晶粒大小,微应变之外,也可用来分析样品的一些其它微结构参数,如堆垛层错^[49],反相畴^[26],显微双晶层错^[50]等。

在本文第一部分全谱拟合理论中,曾介绍了衍射强度的择优取向校正,实际上,公式(19)~(21)不但可用来校正衍射强度,而且也是择优取向的一种表达工具。公式中有两个参数 G 和 α , α 是择优取向方向与 k 衍射倒易矢量间的夹角,而 G 是试样中随意取向的晶粒的百分数,则 $P = 1 - G$ 即为择优取向晶粒的百分数,故 P 与 α 说明了取与衍射矢量成 α 角方向上的极密度大小^[51]。

精确测定点阵常数也是粉末衍射传统应用中的一个重要方面。这在晶体结构测定中是首先要

解决的问题。在本文第一部分介绍分峰与求初始结构时介绍了 Pawley^[17], Toraya^[18]及 Aleball^[19]分峰的方法,事实上,这几种方法正是在精修点阵参数的同时从重叠峰中萃取各衍射峰强度的。他们提出的方法,程序首先是用来精修晶体的点阵常数的。近年, Toraya 有进一步的研究和发展^[52,53]。

从以上的讨论可以看出全谱拟合在 X 射线粉末衍射中已有很广的应用,它可做的工作面较传统法宽,它得出的结果较传统法有更高的质量,其应用尚在不断发展,有很大潜力。Hill^[47]曾把 1991 年以前的工作做过一个总结,现转录过来作参考,见表 4。当然,1991 年至今又是五年,全谱拟合各方面有了更多发展,其达到的水平已超过表 4 所述,从本文所引文献可看到一点端倪,但文献数量颇大,能引用的只是很小的一部分,不能包括全部,有兴趣的读者请多关心近期文献。

Table 4. Range of Applications of Rietveld Analysis

Factor	From	To
Elements:	carbon ^a	plutonium ^b
Compounds:	inorganic/minerals	organic/biological
Sample mass:	<1mg(X-rays)	>50g(neutrons)
Phases:	1	5(crystal structure) ^c 8(phase analysis) ^d
Data sets:	1	20 ^e
Unit cell volumes:	24 Å ^{3f}	5330 Å ^{3g}
Structural parameters:	2(i. e., cell edge a, b)	>180g
Temperatures:	<5K(many)	1800K ^h
Pressures:	0.001kbar	55kbar(neutrons) ^f 3 Mbar(X-rays) ⁱ
Time scales:	<20s ^j	several days
Environments:	air/O ₂ /H ₂ etc	autoclaves electrochemical cells magnetic fields
Instruments:	X-rays: sealed-tube synchrotrons transm/reflect. energy dispersive	neutrons, ^k CW(reactor) TOF(spallation) (chopper)

a Boysen (1985); b Goldstone et al. (1989); c Kisi et al. (1989); d Hill, Tsambourakis and Madsen (unpublished results); e Maichle et al. (1988); f Loveday et al. (1990); g Fitch et al. (1982), Baerlocher (1984); h Frey et al. (1990); i Yamanaka and Ogata (1991); j Hill and Madsen (1987); k CW=constant wavelength, TOF=time-of-flight.

参考文献

- [27] D. K. Smith, S. Q. Hoyle, G. G. Johnson Jr., Adv. X-ray Anal., **36** 287-299(1993)
- [28] D. K. Smith, G. G. Johnson Jr., S. Q. Hoyle, Adv. X-ray Anal., **34**, 377-385(1991)
- [29] R. J. HILL, L. J. Howard, J. Appl. Cryst., **20**, 467-474(1987)