

获得正确长程有序参数的一个必要条件

张宏 姜小龙

(中国科学院上海冶金研究所)

有些金属合金在某一特定温度 T_c 发生有序-无序转变, 当 $T < T_c$, 晶格中第 j 类位置上发现第 i 种原子的几率高于合金中该种原子的平均浓度. 伴随着这种转变, 合金的某些物理性能亦发生明显变化. 金属互化物是特殊类型的有序合金, 其 T_c 高于熔点. 一旦冷却为固态时, 便呈现出原子组态的长程有序, 但同时总存在有一定的无序, 如热平衡无序、化学平衡无序、非平衡无序等. 这些组态无序往往对金属间化合物的物理性能有一定影响, 如某些 A-15 型超导化合物, 其组态无序对超导性能和其他一些物理性能有明显的影晌^[1,2]. 正确测定金属合金、金属互化物中原子组态的长程有序参数, 将有助于对各种物理变化过程的了解.

长程有序和长程有序参数可用多种物理方法测定, 而以 X 射线或中子的衍射强度分析最为普遍. 本文将讨论用 X 射线衍射方法获得的长程有序参数的可靠性, 并给出获得正确的长程有序参数数值的一个必要条件.

一、长程有序参数

若合金或金属互化物是由 n 种原子构成, 晶格中非等效位置构成的子晶格是 l 个. 若以 C_j 代表第 j 类子晶格所代表的位置占全部位置的百分数 ($j = 1, 2, \dots, l$), $\sum_{j=1}^l C_j = 1$; m_i 代表合金中第 i 种原子的浓度 ($i = 1, 2, \dots, n$), $\sum_{i=1}^n m_i = 1$; P_{ij} 代表第 j 类位置为第 i 种原子占据的占位几率. 若不计及其他晶格缺陷 (空位可认为是原子散射因数为零的特殊原

子), 并认为 m_i 也是待求的, 则变量 P_{ij} 和 m_i 的总数为 $ln + n$ 个. 但因

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^n P_{ij} - 1 &= 0 \quad (j = 1, 2, \dots, l); \\ \sum_{j=1}^l P_{ij} C_j - m_i &= 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \end{aligned} \right\} (1)$$

真正的独立变量是 $nl - l$ 个. 于是, 合金中原子的分布可由 $nl - l - t$ 个独立的 P_{ij} 和 t 个 m_i 来描述 ($t \leq n - 1$). 若各 m_i 均已知, 则合金中原子分布可由

$$nl - l - (n - 1) = (n - 1)(l - 1)$$

个独立的 P_{ij} 描述.

为描述原子在不同位置上占位情况, 人们常根据占位几率引入长程有序参数. 不同的作者对长程有序参数可以有不同的定义, 但对物理问题有实质意义的是占位几率. 长程有序参数的定义是无关紧要的, 因为它们都应当能还原成相同的占位几率, 不过某些定义可能在某些物理问题中更直观些. 鉴于我们的需要, 定义 Bragg-Williams 长程有序参数为

$$S_{ij} = \frac{P_{ij} - m_i}{1 - m_i}. \quad (2)$$

对于 $n = l$ 的系统, 显然在完全有序时, 所有的 $S_{ij} = 0$, 即原子在各格点均以平均浓度的几率占位. 在完全无序时, 若 $C_k = m_k$ ($k = 1, 2, \dots, n$), 对第 k 种原子应当就坐的第 k 类子晶格, $S_{kk} = 1$; 而对不应当就坐的第 k' 类子晶格, $S_{kk'} = -m_k / (1 - m_k)$. 将 (2) 代入 (1) 后, 得

$$\left. \sum_{i=1}^n S_{ij}(1 - m_i) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, l); \right\}$$

$$\sum_{j=1}^l S_{ij} C_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

这样,晶体中原子的分布可由 $(nl - n - t)$ 个独立的 S_{ij} 和 t 个 m_i 来描述, $t \leq n - 1$. 若 m_i 均已知,则由 $(n - 1)(l - 1)$ 个独立的 S_{ij} 描述.

从(3)可知,合金成分也可表成 S_{ij} 的函数,

$$m_i = m_i(S_1, S_2, \dots, S_q, \dots, S_{nl-l}) \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (4)$$

其中 $S_1, S_2, \dots, S_q, \dots, S_{nl-l}$ 是 $nl - l$ 个独立的 S_{ij} 的重新编号,显然仍有 $\sum_i m_i = 1$.

二、X 射线衍射强度

粉末法 X 射线衍射线的强度可表达为^[3]

$$I_{hkl} = KP_{hkl} L_p(\theta) F_{hkl}^2 e^{-2M} A,$$

式中 K 为一常数, hkl 是晶面指数, P_{hkl} 是晶面的多重性因数, $L_p(\theta)$ 是角因数, θ 是半衍射角, F_{hkl} 是结构因数, e^{-2M} 是温度因数, A 是吸收因数.

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{j'} \bar{f}_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \\ &= \sum_{j'} \sum_i P_{ij'} f_i e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \\ &= \sum_{j'} \sum_{i=1}^n [S_{ij}'(1 - m_i) + m_i] f_i e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \end{aligned}$$

其中 $\sum_{j'}$ 是对晶胞中所有阵点的求和, f_i 是第 i 种原子的原子散射因数, \bar{f}_j 是 j' 位置的平均原子散射因数, $\{S_{ij}'\}$ 和 $\{S_{ij}\}$ 具有相同的集合,显然,

$$I_{hkl} = I'_{hkl}(S_1, S_2, \dots, S_{(n-1)(l-1)}; m_1, m_2, \dots, m_{n-1}). \quad (5)$$

据此,第一,若 m_i 未知,可由(5)式得出所有的 S_q 和 m_i , 这可望在多相混合物中,在不能用其他方法精确测定其中某一相的化学成分时,有一定的意义. 第二,若 m_i 已知是 m_i^0 , 则可根据(5)式由较少的测量方程求出所有的 S_q . 第三,

即使 m_i 已知为 m_i^0 , 仍可先假定 m_i 为未知,由(5)式求出所有的 S_q 和 m_i , 再按下述分析,比较 m_i 和 m_i^0 , 可望给出一些有关 S_q 测量可靠程度的信息.

三、测量分析

从 X 射线衍射强度求得的长程有序参数和成分值的可靠性取决于各种因素,包括理论处理、实验过程等等,它们对不同的谱线有不同的影响,因此,在数据处理时常对不同的谱线赋以适当的权重因数 w_p , 然后在一定的置信度因数 R 下求解. 在实际分析中,各个作者取权重的方法并不统一. 可是,在一定的 R 下,分析结果是与所用的权重密切相关的. 有些因素,如晶粒从尤取向等,导致的权重因数又很难精确考虑,这就引起了一个问题:所选用的权重因数 w_p 是否恰当,这样求出的 S_q 是否可靠,这就需要一定的判断.

由(4)可得,

$$dm_i = \sum_{q=1}^{n-l} \frac{\partial m_i(S_1, S_2, \dots, S_q, \dots, S_{nl-l})}{\partial S_q} dS_q \quad (i = 1, 2, \dots, n),$$

$$\max |dS_q| \geq \frac{\max |dm_i|}{\max \left| \frac{\partial m_i}{\partial S_q} \right| \cdot (nl - l)},$$

其中 $\max |dm_i|$, $\max \left| \frac{\partial m_i}{\partial S_q} \right|$, $\max |dS_q|$ 分别代表 $|dm_i|$, $\left| \frac{\partial m_i}{\partial S_q} \right|$, $|dS_q|$ 中的最大者. 假定相应于 $\max |dm_i|$ 和 $\max |dS_q|$ 中 m_i 和 S_q 的真值为 m_i^0 和 S_q^0 , 则

$$\max |S_q - S_q^0| \geq \frac{\max |m_i - m_i^0|}{\max \left| \frac{\partial m_i}{\partial S_q} \right|_{S_q=S_q^0} \cdot (nl - l)}. \quad (6)$$

这表明,从 X 射线衍射强度分析所得的 $(nl - l)$ 个长程有序参数中至少误差最大的一个 S_q , 对其真值 S_q^0 的偏离满足(6)式,即(6)式给出了该 S_q 偏离其真值的下限. 对于该 S_q , 仅当 $\max |m_i - m_i^0| = 0$ 时,才有可能使该偏离的下

限为零,这时 S_q 才能在整个长程有序度定义域上有意义,否则表明在实验测量值 S_q 近旁一个范围内没有意义. $\max|m_i - m_i^0| \approx 0$ 表明所用的 w_p 中必存在可疑处,需据实际情况重作分析和修正.

(6) 式给出了获得正确权重因数 w_p 和正确的长程有序参数的一个必要条件,即由 (5) 和 (4) 式所得的 m_i 中 $\max|m_i - m_i^0| = 0$. 应指出,这只是一个必要条件而决非充分条件,因为 (6) 式给出的是下限而非上限. 事实上,与 $\max|m_i - m_i^0| = 0$ 相应的 w_p 不一定是唯一的,因而该条件并不一定意味着 $S_q - S_q^0 = 0$.

对于 m_i 未知的情况,若求得的 m_i 不在实际相图允许存在的区域内,可以断定所用的权重因数是可疑的,因而所得的长程有序参数也必有疑.

四、二元合金和金属互化物中的应用

对于 $n = l = 2$ 的系统,其原子组态可由 S_{11} (或 S_{21}), S_{22} (或 S_{12}), m_1 (或 m_2) 中任意两个来描述. 若 $m_1(m_2)$ 已知,仅需 S_{ij} 中任一个便可描述. 在完全有序时 $S_{11} = S_{22} = 1$, 完全无序时 $S_{11} = S_{22} = 0$. 下面,将 S_{11} , S_{22} 定义在 $[0, 1]$ 上.

由 (3) 式可得

$$\frac{S_{11}}{S_{22}} = \frac{C_2 m_1}{C_1 m_2}, \quad m_1 = \frac{C_1 S_{11}}{C_1 S_{11} + C_2 S_{22}},$$

(6) 式成为

$$\max|S - S^0| \geq \frac{|m_1 - m_1^0|}{2m_1^0(1 - m_1^0)} S^0,$$

式中 $\max|S - S^0|$ 指 $|S_{11} - S_{11}^0|$ 和 $|S_{22} - S_{22}^0|$ 中较大者. 若 $m_1 - m_1^0 \approx 0$, 意味着 S^0 只能处于

$$\left[0, \frac{S}{1 + \frac{|m_1 - m_1^0|}{2m_1^0(1 - m_1^0)}} \right]$$

和

$$\left[\frac{S}{1 - \frac{|m_1 - m_1^0|}{2m_1^0(1 - m_1^0)}}, 1 \right],$$

而不在整个 $[0, 1]$ 上存在,这就使得测量值 S 本身变得无意义. 为使得 S^0 能存在于整个定义域而使 S 值亦在整个定义域上有意义,必须使 $m_1 - m_1^0 = 0$. 对 $m_1 - m_1^0, S^0$ 相同的情况下,不难得出 AB 合金中测得的长程有序参数可望比 $A_x B_{1-x}, x \approx 1/2$ 的合金效果更好.

应用于 A-15 型化合物,其计量比成分为 $A_{0.75} B_{0.25}$, 即 $C_1 = 0.75, C_2 = 0.25$. 对某一 Nb₃Ir 试样 ($m_1 = 0.75, m_2 = 0.25$) 的 X 射线衍射强度的数据进行最小二乘法处理分析,采用 A, B 两种不同的权重因数,得到不同的结果 (见表 1).

表 1

权重类型	S_{6c}	S_{2a}	m_1	m_1^0	$\max S - S^0 $	S_{6c}^0 可能存在的区域	S_{2a}^0 可能存在的区域
A	0.95	0.85	0.77	0.75	$\geq 5.3\% S^0$	$[0, 0.90], [1, 1]$	$[0, 0.81], [0.90, 1]$
B	0.80	0.93	0.72	0.75	$\geq 8.0\% S^0$	$[0, 0.74], [0.87, 1]$	$[0, 0.86], [1, 1]$

计算结果表明,所得的 S_q 和 m_i 确实随所采用的 w_p 的不同而显著不同, A 权重类型给出的 S 对其真值的最大偏离小于 B 权重类型所得的结果,一般地可认为 A 要比 B 合理,所得的 S 也较为可靠些. 但两者都未能给出 $m_1 = m_1^0$, 因而这两种权重因数可能都须进一步修正.

过去,在一些实验分析中常根据一对超点阵线和基线的比较来测定长程有序参数,这相

应于其他谱线的权重因数为零. 有些作者^[4]考虑到衍射强度随长程有序参数的变化情况和权重因数的影响,认为对某些化合物只用少数几条低角度衍射线来确定长程有序参数是不够的,应尽可能地选用多条衍射线,这就要求合理地给出权重因数,才能获得正确的长程有序参数. 利用这里所建议的方法可望对 w_p 系作一定的筛选. 对 $\max|m_i - m_i^0|$ 远大于零的 w_p ,

可认为明显存疑,在此基础上需对实验再作分析,修正 w_p 再作计算,直至 $\max |m_i - m_i^0| \approx 0$, 此时得到的长程有序参数方可认为可靠.

由此,根据(5)和(4)式计算而得的 m_i 和真值 m_i^0 相等或相近,应是得到正确长程有序参数的一个必要条件.

参 考 文 献

- [1] 尹道乐,物理, 4 (1975), 31.
 [2] D. Dew-Hughes, *Cryogenics*, 15 (1975), 435.
 [3] 许顺生,金属X射线学,上海科学技术出版社,(1962), 107.
 [4] R. Flükiger et al., *J. Less-Common Met.*, 50 (1976), 253.

X 射线荧光光谱法非破坏测定二元合金薄膜的成分

程建邦 郑德娟 欧通桃 郝贡章

(中国科学院物理研究所) (冶金部有色金属研究院)

一、引 言

用X射线荧光光谱法测定二元合金薄膜的组分时,通常是先制备一系列不同成分的薄膜,经化学分析标定后作为标样,以此来确定标准曲线,然后对待测薄膜进行测定、比较^[1,2]. 近年来某些作者推荐利用单组分薄膜标样的方法^[3,4]. 这些方法不足之处在于制备薄膜标样要增加较大的工作量. 用质子背散射方法来测定薄膜组分虽具有它独特的优点,但是在测定膜主成分时其准确度常常不够满意,此外,它还要与加速器联用,因此应用上也受到限制.

本文采用 L. Bergel 及 F. J. Cadieu^[5] 推荐的利用滤纸片标样的方法,测定了非晶态钆钴合金薄膜的原子组百分比.

二、基本 原 理

当样品足够薄时, A, B 两元素合金薄膜分析线的X射线强度 I_A, I_B 的比值与 A, B 两元素表面密度 m_A, m_B 的比值成正比.

$$\frac{I_A}{I_B} = K \frac{m_A}{m_B},$$

式中 K 为常数.

标样与样品具有不同基片,因此其本底也

有较大的差异. 为了校正和扣除本底,可以采用简单的内插外推法或利用下述公式^[5]:

$$B = \frac{N_1 + N_3}{B_1 + B_3} \cdot B_2,$$

$$A = N_2 - B,$$

式中 N_1, N_3 和 B_1, B_3 分别为膜片及空白基片分析线两侧的计数; B_2 和 N_2 分别为空白基片和薄膜的分析线峰值计数; B 为本底, A 为分析线净强度,即公式中的 I .

三、钆钴合金薄膜组份的测定及其结果

以钆钴合金薄膜为例阐明该方法的测定过程.

1. 仪器与测量条件

本法所用仪器是非利浦 PW1400 型单道X射线光谱仪,铈靶, LiF [晶面指数 (200)] 分光晶体. 测定 Gd L_{α} 线及本底 [Gd L_{α} 峰值角度 $\pm 1^\circ(2\theta)$] 时管压为 60kV, 管流 50mA, 流气正比计数器. 测定 Co K_{α} 线及本底 [Co K_{α} 峰值角度 $\pm 3^\circ(2\theta)$] 时管压为 50kV, 管流 60mA, 正比与闪烁复合计数器. 测定时间均为 20 sec. 镀金面罩: $\phi 25\text{mm}$ (测纸片标样用) 和 $\phi 5\text{mm}$ (测薄膜用).

2. 纸片标样的制作

按不同的原子百分比,准确分取钆和钴的