

## 确定 X 射线衍射线重心时的一个新的误差项

陶 琨

(清华大学材料科学研究所)

对粉末法衍射线线位的重心法的误差问题,过去曾进行了大量的研究,得出了各种误差的定量校正计算公式,并有不少文章认为重心法的相对准确度(波长误差除外)最高<sup>[1-3]</sup>。

本文提出重心法的一个新的误差项,这项误差来源于:(1)对于任何实际晶体,它的点阵常数的数值都有一分布,我们用“点阵常数(及晶面间距)分散度”表示。因此,任何晶面的衍射都由于此分布而具有一定的真实宽度。(2)衍射角与晶面间距的关系为非线性的。故此误差项,称为“点阵常数分散度误差”。具体如下:

由布喇格公式可得

$$\frac{\Delta(2\theta)}{\Delta d} = -\frac{4}{\lambda} \frac{\sin^2 \theta}{\cos \theta}, \quad (1)$$

即在一条有一定真实宽度的衍射线内,相同的  $\Delta(2\theta)$  在高角度端对应着较小的  $\Delta d$ ; 而在低角度端对应着较大的  $\Delta d$ 。衍射线形都是以线性刻度的  $2\theta$  为横坐标。因此,如图 1 所示,不等距且逐渐增大的  $\Delta(2\theta)$  才对应着相等的  $\Delta d$  值。所以,晶面间距的重心值所对应的  $2\theta$  值,必然低于衍射线形重心的  $2\theta$  值。换言之,用衍射仪步进记录时(或连续扫描图形以等距分割计算时),这些相等的  $2\theta$  的步进间距对于

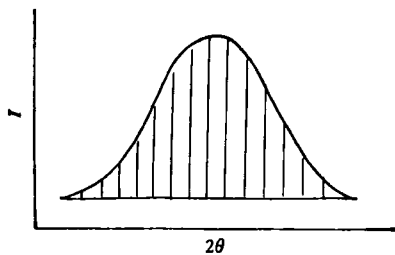


图 1 晶面间距分散度误差示意图

最后所求的  $d$  值而言,并不具有相等的权重。

但是,现行应用的计算衍射线重心的公式是<sup>[4]</sup>

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\sum 2\theta \cdot I(2\theta) \cdot \Delta(2\theta)}{\sum I(2\theta) \cdot \Delta(2\theta)}, \quad (2)$$

并且用此  $\langle 2\theta \rangle$  值按布喇格公式求晶面间距  $d$  值。

因此,现行的上述计算方法并没有考虑在一条衍射线内的  $\Delta d$  与  $\Delta\theta$  的非线性关系;其结果在理论上就不等于按重量百分数计算的晶面间距平均值。而既然用重心法,则所求的当然就应是样品的按重量(或体积)百分比计算的  $d$  的平均值。

此外,按重心法测定衍射线位的一些理论,认为用各项现有校正公式校正后,由各衍射线单独得出的点阵常数应一致。但从(1)式可见,  $\Delta\theta/\Delta d$  随  $\theta$  而变化,因而各衍射线具有不同的点阵常数分散度误差,故必须另作校正。

校正的方法如下:实测时不可能以相同的  $\Delta d$  取点,故仍以等距的  $\Delta(2\theta)$  取点,而将(2)式改为

$$\langle 2\theta \rangle_{\text{校正}} = \frac{\sum 2\theta \cdot I(2\theta) \cdot \Delta(2\theta) \cos \theta / \sin^2 \theta}{\sum I(2\theta) \cdot \Delta(2\theta) \cos \theta / \sin^2 \theta}, \quad (3)$$

即把等距的  $\Delta(2\theta)$  值乘以它的权重因子,然后再作计算,从而校正此项误差。至于其它误差,仍可照常校正。

原有公式(2)相对于公式(3)的偏差

$$\Delta \langle 2\theta \rangle = \langle 2\theta \rangle - \langle 2\theta \rangle_{\text{校正}}$$

可计算如下:

设衍射线的宽度是由纯  $d$  值分散度造成

的,并设该衍射线形符合高斯分布函数,然后给以不同的半高宽设定值,用计算机按 Simpson 公式解出(2)式的“点阵常数分散度误差”之值(见图 2)。

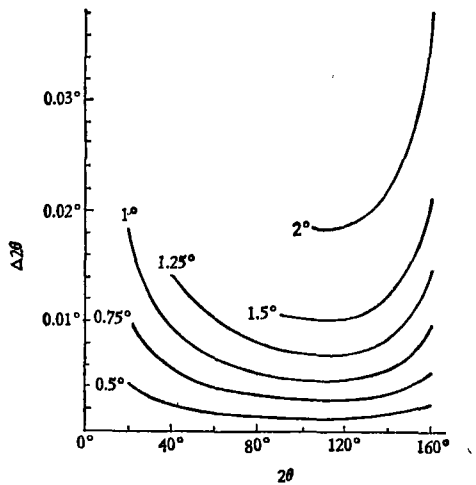


图 2 现行衍射角重心公式的“晶面间距分散度偏差”  
( $\Delta\langle 2\theta \rangle = \langle 2\theta \rangle + \langle 2\theta \rangle_{\text{校正}}$ ; 衍射线的纯  $d$   
值分散度宽度(半高宽)分别为 0.5°, 0.75°,  
1°, 1.25°, 1.5°, 2°)

由图 2 可知: (1)晶体愈不完整,晶面间距分散度愈大,则衍射线真实宽度愈大,此项误差也就愈大。(2)由于  $\cos\theta/\sin^2\theta$  在  $0^\circ-90^\circ$  范围内始终随  $\theta$  值的增加而下降,此项偏差始终为正偏差,即不作此项误差校正而按原有公式(2)计算得到的  $\langle 2\theta \rangle$  值始终偏大,而晶面间距值却偏小。(3)在  $\theta$  值趋近于  $0^\circ$  和  $90^\circ$  时,由于  $\cos\theta/\sin^2\theta$  的斜率均趋近于  $-\infty$ ,即在一条衍射线内,两端的相等的  $\Delta\theta$  所对应的  $\Delta d$  的差别增大,因而此项偏差急剧增大。在  $\theta$  略大于  $45^\circ$  处偏差最小。(4)在高角度端,此偏差和洛仑兹因子的影响方向相同,因而不能相互抵消,同时,此误差不能采用将  $\theta$  外推到  $90^\circ$  的方法消除。(5)在低角度端,由于是  $\sin^2\theta$  起作用,故误差增大速度更快。但实际上同样的晶面间距分散度在低角度造成的衍射线的总宽度小,因而减小了它的影响,实际起影响的是高角度区。(6)峰值法无此影响。

为了对此项误差的实际影响作出估计,我们用钨样品作了验证分析实验。取垂熔钨块,将其两表面研磨平整,用氢气保护进行  $1500^\circ\text{C}$

退火。晶粒度约 2 微米。将第一表面(A 面)轻度腐蚀,表面仍维持高度平整,实验证实其  $K_\alpha$  双线分离情况已接近单晶硅粉末样品。B 面用砂纸研磨,以造成塑性变形(仍维持高度宏观平整)。用衍射仪对 A, B 两面的 110, 200, 220, 321 和 400 衍射线作步进扫描,记录每步的衍射强度计数。以 A 面结果作无晶面间距分散度的理想线形  $g(x)$ , B 面结果作综合线形  $h(x)$ , 用计算机以斯托克斯(Stokes)法<sup>[4]</sup>求出真实线形  $f(x)$ , 然后求出  $f(x)$  的半高宽,结果见表 1。

表 1 塑性变形钨的  $f(x)$  的半高宽及  $d$  值  
分散度误差  $\Delta 2\theta$

$hkl$	110	200	220	321	400
$2\theta(\text{度})$	40	58	88	131	153
$f(x)$ 半高宽(度)	0.24	0.28	0.50	1.20	1.93
现行公式的误差 $\Delta\langle 2\theta \rangle(\text{度})$	$\sim 0.001$	$\sim 0.001$	$\sim 0.001$	$\sim 0.007$	$\sim 0.026$

由表 1 可知,在低、中角度区,此误差可以忽略不计。但在高角度区则急剧增大。在  $2\theta$  为  $153^\circ$  处,纯线形半高宽已达  $1.93^\circ$ ,  $\Delta\langle 2\theta \rangle$  已达  $0.026^\circ$  (此样品 400 衍射线的  $h(x)$  的半高宽约为  $2.5^\circ$ , 而某些样品的相应值可达  $5^\circ$ , 这时误差将更大)。

由表 1 得出的  $0.026^\circ$  的偏差的影响可粗略估计如下:

现代稍好的衍射仪的  $2\theta$  刻度准确度可达  $\pm 0.005^\circ$ , 作校正曲线则可更佳。零点准直误差一般亦可不低于  $\pm 0.005^\circ$ , 则此  $0.026^\circ$  的误差已远大于这两项误差。对于所用钨样品,此  $0.026^\circ$  约相当于响应偏差中的偏振误差、洛仑兹因子误差及色散偏差的总和。若不作此项校正,而用  $2\theta$  大于  $90^\circ$  的衍射线外推求点阵常数,则将造成近  $1/10^4$  的误差。若采用重心法测定宏观应力,也需要考虑此项校正,因为宏观应力的测定对象往往畸变严重,若用准聚焦法测定形变钢样的全部应力分量,则忽略此项误差可能导致近 10 公斤/平方毫米的应力误差。

本文初稿承清华大学范玉殿、潘金生及中国科学院上海冶金研究所姜小龙等同志提出过宝贵意见,特此致谢。

## 参 考 文 献

- [1] A. J. C. Wilson, *Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry*, Philips Technical Library, Eindhoven, (1963).
- [2] W. Parrish, *X-Ray Analysis Papers*, 2nd ed., Centrex Publishing Company, Eindhoven, (1965), 82, 142.
- [3] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed., John Wiley and Sons, (1974), Chapter 5, 8.
- [4] A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc. London*, 61(1948), 382.

## 第十届固体中原子碰撞国际会议简介

第十届固体中原子碰撞国际会议于 1983 年 7 月 18—22 日在西德 Bad Iburg 举行,有 24 个国家的 300 余名科学工作者参加,其中包括粒子与固体相互作用理论的奠基者 Lindhard 教授、沟道效应的发现者 Davies 博士和 Andersen 教授、上届会议主席 Remillier 教授等。会议适逢沟道效应发现 20 周年, Davies 博士就此在全体宴会上发表了即席讲演。

会议期间还举行了固体中原子碰撞会议的国际常设委员会全体会议,讨论并通过了组织委员会对本届会议的安排和下届会议及增补委员等问题。

大会收到 250 多篇论文,其中 9 篇为特邀报告,17 篇为口头报告,其余以大字报张贴。

特邀报告反映了各专题的当前世界水平与展望。报告依次为:分子、离子引起固体的电子发射,西德 K. O. E. Groenveld; 低能反射粒子的电荷态,荷兰 A. Boers; 溅射粒子的激发和电荷态,丹麦 J. Nørskov; 离子与表面的动力学相互作用,日本 Y. H. Ohtsuki; 掠射快离子与表面相互作用研究的新发展,西德 H. Winter; 离子束引起原子混合,中国王忠烈; 离子束混合与辐射损伤,英国 A. Marwick; 低能离子散射的定量结构分析,日本 A. Aono; 通过电子过程的绝缘体的溅射,美国 T. A. Tombrello。

口头报告中 3 篇关于离子束与固体表面相互作用,2 篇(表面)沟道效应,2 篇离子、分子离子与薄膜相互作用,2 篇能量损失和阻止本领,2 篇级联碰撞,3 篇溅射效应,3 篇沟道粒子辐射,都颇具代表性。

以大字报形式张贴的论文中,34 篇关于能量损失、歧离和阻止本领;30 篇沟道-尾流势;16 篇沟道辐射;54 篇溅射效应;11 篇离子束混合;21 篇高能离子表面效应;26 篇低能离子表面效应;29 篇辐射损伤;30 篇二次电子发射-电荷态-激发态。几个动向:

### 1. 离子散射与表面、界面研究

十多年来,利用高能 (MeV)、中能 (100KeV)、低能 (KeV) 离子与固体表面的散射,配合其它手段,研究固体表面原子的位置、再构、覆盖、弛豫等过程,国际上很活跃。特邀报告 3 篇。会上,低能离子散射研究表面问题引人注目,有 26 篇文章,2 篇特邀报告。日本 Aono 教授评述了低能离子的散射的定量结构分析。

### 2. 溅射效应及机理的研究

从原子碰撞运动的观点研究溅射现象已 20 多年,人们对它仍保持浓厚的兴趣。有文章 54 篇,多于历届会议。会上还进行了一次关于热峰效应的专题讨论会。对于偏离 Sigmund 的线性理论的现象, Yamamura 提出的 Matsunami 公式能较好地符合实验。对于合金、化合物、绝缘体的溅射效应及其温度相关性,人们进行了广泛的研究。Tombrello 教授的报告,揭示了通过电子过程的溅射机制。目前可说已进入“新一代”的溅射研究,即:极低能( $\sim 100\text{eV}$ )离子和高能( $> \text{MeV}$ )离子的溅射效应;溅射中激发态原子和分子形成机理;非线性现象和理论以及具有应用前景的化学溅射和激光溅射等。

### 3. “离子束混合”机理及其应用的研究

这是近几年国际上较活跃的领域。有人预测,离子束混合可能是离子束表面改性的下一代,特别在改善金属表面性质上将起重要作用。特邀报告 2 个,从原子碰撞混合模型和辐射损伤的角度讨论了离子束混合的机理。

### 4. 沟道辐射

会议表明,目前对这个课题的理论和实验研究都处于初始阶段,国际上仅有少数实验室开展这项工作,美、丹、日、法等国的许多科学家很重视这项研究。

(王忠烈)