

晶粒尺寸和应变的 X 射线粉末衍射法测定

骆 军 朱航天 梁敬魁[†]

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

摘 要 文章介绍了根据 X 射线粉末衍射线形测定试样晶粒度和点阵畸变(应变)的主要方法,并以 Co_3O_4 纳米材料晶粒度和应变的测量为例加以说明.通过与扫描电镜观察的统计结果进行比较,分析了各种方法计算晶粒尺寸的可靠性和适用性.

关键词 X 射线粉末衍射 晶粒尺寸 应变 纳米颗粒

Determination of crystallite size and strain by X-ray powder

LUO Jun ZHU Hang-Tian LIANG Jing-Kui[†]

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract The main methods to determine crystallite size and strain from X-ray powder diffraction data are presented, illustrated by measurements on Co_3O_4 nanoparticles. Through comparison with the size distribution determined from scanning electron microscopy, the reliability and applicability of these methods are analyzed.

Keywords X-ray powder diffraction, crystallite size, strain, nanoparticles

1 引言

众所周知,晶粒尺寸小到一定程度时会造成 X 射线峰形宽化.因此,基于 X 射线峰形宽化,可以反推出晶粒大小.通常,当晶粒尺寸在 100 nm 以下时,能够用 X 射线峰形宽化测得可靠的晶粒尺寸.纳米材料的发展,使得晶粒度表征变得更加常用和重要.如何利用常规 X 射线粉末衍射(XRD)技术,测量晶粒平均尺寸(甚至是某一方向的晶粒平均尺寸)成为众多物理学、化学和材料科学研究工作者面临的常见问题.

对于无缺陷、无畸变且晶粒足够大(约 $1\mu\text{m}$,晶粒太大,可能会出现不连续的衍射图)的多晶试样,理论上其 XRD 图谱应是宽度为弧秒量级的锐峰.由于实验条件和仪器设备的限制,包括所用 X 射线辐射光源焦点的大小和光谱的特性(非完全单色性)、实验所用的入射和接收光阑系统(水平发散狭缝、

Soller 狭缝垂直发散度以及接收光阑)、试样状态(平板或是圆柱形)和衍射光路调整不准确等仪器因素,以及试样本身的晶粒过细和由于点缺陷(填隙原子、置换原子、点阵空位)、位错、堆垛层错等点阵畸变产生的内应力等结构因素的综合影响,使实际测得的衍射峰形加宽.

实验测得的衍射线实际峰形 $h(\varepsilon)$ 是仪器权重函数 $g(\varepsilon)$ 和试样结构因素引起的峰形函数 $f(\varepsilon)$ 的卷积或卷迭^[1]:

$$h(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\eta) f(\varepsilon - \eta) d\eta. \quad (1)$$

这种卷积可以简化为

$$h(\varepsilon) = g(\varepsilon) * f(\varepsilon), \quad (2)$$

$g(\varepsilon)$ 是各种仪器因素的多重卷积造成的峰形.变量 ε 是衍射线上任何一点的衍射角 2θ , 它与理想衍射

2008-03-31 收到

[†] 通讯联系人. Email: jkliang@aphy.iph.ac.cn

角 $2\theta_0$ 存在角偏离。(1)式中的 ε 和辅助变量 η 与 2θ 有相同的量纲。

用 X 射线粉末衍射法测定试样的晶粒大小和应变,首先必须从实验测得的衍射峰形 $h(\varepsilon)$ 中得出试样结构因素所产生的衍射峰形 $f(\varepsilon)$,然后再从 $f(\varepsilon)$ 中取得晶粒尺寸和应变的信息。在同一实验条件下 $g(\varepsilon)$ 可用无晶粒细化和无应变的标准试样测定的衍射峰形来表示。因此 $f(\varepsilon)$ 可通过(2)式,从 $h(\varepsilon)$ 中解卷积而得。如果试样只存在晶粒尺寸增宽,或是只存在应变增宽,则可直接从 $f(\varepsilon)$ 求得晶粒尺寸或应变。如果两种增宽因素同时存在,则必须把这两种效应区分开。鉴于材料(尤其是纳米材料)的晶粒度和内应力对其物理性能有显著的影响,本文介绍应用 X 射线粉末衍射法测定材料的晶粒度和点阵应变的主要方法。

2 试样结构因素衍射线形 $f(\varepsilon)$ 的测定

如果要从粉末衍射峰形 $h(\varepsilon)$ 中准确地分离出试样的结构因素所产生的峰形 $f(\varepsilon)$,首先必须对

$$H(\zeta) = \sum_{\varepsilon} h(\varepsilon) \exp\left(-\frac{2\pi i \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m}\right) = \sum_{\varepsilon} h(\varepsilon) \cos \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m} + i \sum_{\varepsilon} h(\varepsilon) \sin \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m} = H_r(\zeta) + i H_i(\zeta), \quad (4)$$

$$G(\zeta) = \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) \exp\left(-\frac{2\pi i \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m}\right) = \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) \cos \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m} + i \sum_{\varepsilon} g(\varepsilon) \sin \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m} = G_r(\zeta) + i G_i(\zeta), \quad (5)$$

G 、 H 的下标 r 和 i 分别表示实部和虚部。

$$\begin{aligned} F(\zeta) &= \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)} = \frac{H_r(\zeta) + i H_i(\zeta)}{G_r(\zeta) + i G_i(\zeta)} = \frac{[H_r(\zeta) + i H_i(\zeta)] [G_r(\zeta) - i G_i(\zeta)]}{G_r^2(\zeta) + G_i^2(\zeta)} \\ &= \frac{H_r(\zeta)G_r(\zeta) + H_i(\zeta)G_i(\zeta) + i H_i(\zeta)G_r(\zeta) - i H_r(\zeta)G_i(\zeta)}{G_r^2(\zeta) + G_i^2(\zeta)} \\ &= F_r(\zeta) + i F_i(\zeta). \end{aligned} \quad (6)$$

Fourier 级数 $H_r(\zeta)$, $H_i(\zeta)$, $G_r(\zeta)$ 和 $G_i(\zeta)$ 可利用(4)式和(5)式,根据实验所测得的衍射峰形 $h(\varepsilon)$ 和仪器峰形 $g(\varepsilon)$ 求得。实验过程中,必须以很小的步长来测量衍射强度。在整个实验线形内要有足够多的间隔数,以确保在 $\pm \frac{1}{2} \varepsilon_m$ 范围外衍射强度降为 0。例如,为方便起见,在测出强度的谱线角范围 ε_m 内分成 60 等份,每一等份内的实验强度计数时间相等,并以这些实验强度数据作为 $H_r(\zeta)$, $H_i(\zeta)$, $G_r(\zeta)$ 和 $G_i(\zeta)$ 的 Fourier 系数。

试样的结构因素所产生的衍射峰形 $f(\varepsilon)$ 可根据下面的(7)式计算:

$$f(\varepsilon) = \sum_{\zeta} F_r(\zeta) \cos \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m} + \sum_{\zeta} F_i(\zeta) \sin \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m}. \quad (7)$$

XRD 数据进行预处理。如对衍射图谱进行平滑处理,扣除本底,并对入射光谱的色散效应进行校正,剥离 $K_{\alpha 2}$ 辐射。在此基础上,对(2)式进行解卷积求 $f(\varepsilon)$,从而得出试样结构因素产生衍射峰形的宽度。求 $f(\varepsilon)$ 的方法很多,其中主要有 Fourier 变换法、近似函数法和简化法等。

2.1 Fourier 变换法^[1]

设(2)式中 $h(\varepsilon)$, $g(\varepsilon)$ 和 $f(\varepsilon)$ 的 Fourier 变换分别为 $H(\zeta)$, $G(\zeta)$ 和 $F(\zeta)$,根据 Fourier 积分定理,并按 Stokes 法将积分关系用求和来代替,且 ε 的范围从 $\pm \infty$ 变为 $\pm \frac{1}{2} \varepsilon_m$ (ε_m 是衍射峰的延伸极限,即在 ε_m 之外,强度可认为已降到背底值)。再略去只影响衍射峰强度而不影响峰形的常数因子 $1/\sqrt{2\pi}$, $1/\varepsilon_m$ 和 $\Delta\zeta$,得到

$$f(\varepsilon) = \sum_{\zeta} \frac{H(\zeta)}{G(\zeta)} \exp\left(-\frac{2\pi i \varepsilon \zeta}{\varepsilon_m}\right), \quad (3)$$

其中

同样在 ε_m 角范围内分成 60 等分,得到

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{60} \sum_{\zeta} F_r(\zeta) \cos \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{60} + \frac{1}{60} \sum_{\zeta} F_i(\zeta) \sin \frac{2\pi \varepsilon \zeta}{60}. \quad (8)$$

Fourier 变换法数学推理严格,定义明确,所求的是结构因素所产生的衍射峰形 $f(\varepsilon)$,误差较小。但是它包含着大量而繁琐的计算工作,难以靠人工完成,必须靠计算机进行运算。随着计算技术的发展与完善,Fourier 变换法的使用将随之广泛。

2.2 近似函数法^[2]

近似函数法是用某种近似函数来取代(2)式中的三个峰形函数 $h(\varepsilon)$, $g(\varepsilon)$ 和 $f(\varepsilon)$ 以实现直接计算衍射线宽的方法。对于对称衍射线形用实验测得

的三个参数:衍射峰高 $I(0)$, 衍射峰面积 $A = \int I(2\theta) d(2\theta)$ 和衍射峰强度最大值一半的全宽(FWHM) 2ω , 以及由它们推导得到的积分宽度 $\beta = A/I(0)$ 和形状因子 $\varphi = 2\omega/\beta$ 来表征.

本文外文字母的上标 h, g 和 f 分别表示 $h(\varepsilon), g(\varepsilon)$ 和 $f(\varepsilon)$ 函数, 下标 c, G 和 V 分别表示 Cauchy 函数、Gaussian 函数和 Voigt 函数. $h(\varepsilon), g(\varepsilon)$ 和 $f(\varepsilon)$ 三个函数可用同一函数表征.

(1) 三个函数均为 Cauchy(即 Lorentz)函数

$$I_c(x) = I_c(0) \frac{\omega_c^2}{\omega_c^2 + x^2}, \quad (9)$$

$$I_c(0) = A_c/\pi\omega_c, \quad (10)$$

$$\beta_c = A_c/I_c(0) = \pi\omega_c, \quad (11)$$

$$\varphi_c = \frac{(2\omega)_c}{\beta_c} = \frac{2}{\pi} = 0.6366197, \quad (12)$$

$$\beta_c^h = \beta_c^g + \beta_c^f, \quad (13)$$

$$(2\omega)_c^h = (2\omega)_c^g + (2\omega)_c^f. \quad (14)$$

(2) 三个函数均为 Gaussian 函数

$$I_G(x) = I_G(0) \exp\left(-\frac{\pi x^2}{\beta_G}\right), \quad (15)$$

$$I_G(0) = A_G/\beta_G, \quad (16)$$

$$\beta_G = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} (2\omega)_G, \quad (17)$$

$$\varphi_G = \frac{(2\omega)_G}{\beta_G} = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} = 0.9394372, \quad (18)$$

$$(\beta_G^h)^2 = (\beta_G^g)^2 + (\beta_G^f)^2, \quad (19)$$

$$[(2\omega)_G^h]^2 = [(2\omega)_G^g]^2 + [(2\omega)_G^f]^2. \quad (20)$$

(3) 三个函数均为 Voigt 函数

Voigt 函数是 m 个 Cauchy 函数和 n 个 Gaussian 函数的卷积.

$$I_V(x) = \text{Re}\{\beta_c I_c(0) \mathcal{Y}_c(0) \exp[k^2(1-iy)^2] \text{Erfi}[k(1-iy)]\}, \quad (21)$$

其中 $k = \frac{\beta_c}{\sqrt{\pi}\beta_G}, y = \frac{\pi x}{\beta_c}$, erfc 为余概率函数 $k = 0$

为 Gaussian 函数 $k = \infty$ 为 Cauchy 函数.

$$I_V(0) = \beta_c I_c(0) I_G(0) \exp(k^2) \text{erfc}(k), \quad (22)$$

$$A_V = \beta_c \beta_G I_c(0) I_G(0), \quad (23)$$

$$\beta_V = \frac{A_V}{I_V(0)} = \frac{\beta_G}{\exp(k^2) \text{erfc}(k)} = \frac{\beta_G \exp(-k^2)}{\text{erfc}(k)} \quad (24)$$

$$\frac{\beta_G}{\beta_V} = \frac{\text{erfc}(k)}{\exp(-k^2)}. \quad (25)$$

取近似值

$$\beta_V^2 \approx \beta_c \beta_V + \beta_G^2, \beta_V \approx \beta_c + \frac{\beta_G^2}{\beta_V}, \frac{\beta_V}{\beta_G} = \frac{\beta_c}{\beta_G} + \frac{\beta_G}{\beta_V} = k\sqrt{\pi} + \frac{\beta_G}{\beta_V}, \quad (26)$$

$$(2\omega)_V \approx \frac{2\beta_G}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1+k^2} = \sqrt{\frac{(2\omega)_c^2}{\ln 2} + (2\omega)_c^2}, \quad (27)$$

由(25)和(27)式得

$$\varphi_V = \left(\frac{2\omega}{\beta}\right)_V \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{1+k^2} \text{erfc}(k)}{\exp(-k^2)}. \quad (28)$$

表1是文献[2]列出的 Voigt 函数 $k = 0-3.9$ 范围的 $(2\omega/\beta)_V$, k 和 β_G/β_V 数值, 同时表1也列出 β_c/β_V 的计算结果. 从表1可见, 当 $k=0$ 时, Voigt 函数还原为 Gaussian 函数, 当 k 趋向于无穷大时, Voigt 函数接近于 Cauchy 函数. 当 $k=3.9$ 时 β_c 比 β_G 约大7倍, $(2\omega/\beta)_V$ 比 $2\omega_c/\beta_c$ 约大1.5%. $k=3.9$ 时已接近于 Cauchy 函数.

表1 Voigt 函数 $k = 0-3.9$ 范围的 $2\omega/\beta$, β_G/β 和 β_c/β 值

$2\omega/\beta$	k	β_G/β	β_c/β	$2\omega/\beta$	k	β_G/β	β_c/β
0.9395	0.0	1.000	0	0.6682	2.0	0.2544	0.9018
0.8977	0.1	0.8965	0.1589	0.6658	2.1	0.2451	0.9123
0.8628	0.2	0.8090	0.2869	0.6636	2.2	0.2356	0.9187
0.8326	0.3	0.7346	0.3906	0.6617	2.3	0.2267	0.9242
0.8079	0.4	0.6708	0.4756	0.6600	2.4	0.2185	0.9295
0.7866	0.5	0.6157	0.5457	0.6585	2.5	0.2108	0.9341
0.7681	0.6	0.5678	0.6038	0.6570	2.6	0.2036	0.9383
0.7530	0.7	0.5259	0.6525	0.6557	2.7	0.1969	0.9423
0.7397	0.8	0.4891	0.6935	0.6546	2.8	0.1905	0.9454
0.7282	0.9	0.4565	0.7282	0.6535	2.9	0.1846	0.9489
0.7184	1.0	0.4276	0.7579	0.6525	3.0	0.1790	0.9518
0.7099	1.1	0.4017	0.7832	0.6516	3.1	0.1737	0.9544
0.7026	1.2	0.3785	0.8051	0.6507	3.2	0.1687	0.9568
0.6961	1.3	0.3576	0.8240	0.6499	3.3	0.1640	0.9593
0.6903	1.4	0.3387	0.8405	0.6492	3.4	0.1595	0.9612
0.6854	1.5	0.3216	0.8550	0.6486	3.5	0.1553	0.9634
0.6812	1.6	0.3060	0.8678	0.6480	3.6	0.1513	0.9654
0.6774	1.7	0.2917	0.8789	0.6474	3.7	0.1474	0.9667
0.6740	1.8	0.2786	0.8889	0.6469	3.8	0.1438	0.9685
0.6709	1.9	0.2665	0.8975	0.6464	3.9	0.1403	0.9698

如果衍射线形属 Voigt 函数,则可利用表 1 的

$(2\omega/\beta)_V$ k 和 β_C/β_V 值,通过 $\frac{\beta_C}{\beta_V} = k \sqrt{\pi}$ 和 $\frac{\beta_C}{\beta_V} = \frac{\beta_C}{\beta_V} \times \frac{\beta_C}{\beta_V}$ 关系式求 β_C/β_V ,从而获得表征衍射线形的参数:

Cauchy 函数和 Gaussian 函数的积分宽度的分量.

对于 $h(\varepsilon)$ 和 $g(\varepsilon)$ 衍射线形,假如衍射峰形为 Voigt 函数,则从实验所测得的 $(2\omega/\beta)$ 比值,根据表 1,就可以获得 Cauchy 和 Gaussian 组分 β_C/β_V 和 β_C/β_V . 但为了避免从表 1 内插获取 $h(\varepsilon)$ 和 $g(\varepsilon)$ 衍射线形的线宽 β_C/β_V 和 β_C/β_V 值,文献 [3] 拟合下列经验关系式,其最大误差约为 1%,大多数情况远小于 1%.

$$\frac{\beta_C}{\beta_V} = a_0 + a_1\varphi + a_2\varphi^2, \quad (29)$$

$$\frac{\beta_C}{\beta_V} = b_0 + b_{1/2}\sqrt{\left(\varphi - \frac{2}{\pi}\right)} + b_1\varphi + b_2\varphi^2, \quad (30)$$

其中 $\varphi = (2\omega/\beta)_V$, $\mu_0 = 2.0207$, $\mu_1 = -0.4803$, $\mu_2 = -1.7756$,

$b_0 = 0.6420$, $b_{1/2} = 1.4187$, $b_1 = -2.2043$, $b_2 = 1.8706$.

假如需要的话, $f(\varepsilon)$ 衍射线形 β_C/β_V 和 $(2\omega/\beta)_V$ 也可用下列经验关系式计算,其准确度也在 1% 以内.

$$\frac{\beta_C}{\beta_V} = -\frac{\sqrt{\pi}k}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\pi k^2 + 4} - 0.234k \exp(-2.176k), \quad (31)$$

$$\left(\frac{2\omega}{\beta}\right)_V = \sqrt{\frac{1+k^2}{\pi}} [-k\sqrt{\pi} + \sqrt{\pi k^2 + 4}] - 0.1889 \exp(-3.5k). \quad (32)$$

近似函数法不能得到真正的结构因素产生的峰形 $f(\varepsilon)$,其物理意义也不是很明确,其准确度取决于所选用的函数与实际峰形半高宽吻合的程度,但此法比较简便易行,因而得到广泛应用.

2.3 简化法

简化法是直接依据实验测定的衍射线形的宽度,不需要求解试样结构因素所产生的衍射线形 $f(\varepsilon)$. 表征衍射线形的宽度有:半高宽(FWHM) 2ω , 积分宽度 β 和均方差宽度 $W(\omega)$ 等, $W(\varepsilon) =$

$$\frac{\int (\varepsilon - \varepsilon')^2 f(\varepsilon) d\varepsilon}{\int f(\varepsilon) d\varepsilon}, \quad \varepsilon' \text{ 为衍射峰的质心. } W(\varepsilon) \text{ 计算}$$

繁琐,工作量大,且物理意义也不甚明确,不被常用. 如果只研究同一试样在不同条件下晶粒尺寸和应变的相对变化,由于积分宽度 β 和 2ω 数值相近,且它们对 $h(\varepsilon)$, $g(\varepsilon)$, $f(\varepsilon)$ 三者的关系是相同的, 2ω 值可以从衍射图谱上直接读出,比较方便. 因此作为定性比较,常用的是 2ω 值. 在极限情况下,如果 $h(\varepsilon)$, $g(\varepsilon)$ 和 $f(\varepsilon)$ 全为 Cauchy 或 Gaussian 函数线形,则可从 $(2\omega)_C^h$ 和 $(2\omega)_G^g$ 或 $(2\omega)_C^h$ 和 $(2\omega)_G^g$ 的实验值分别用式(14)或(20)求相应的半高宽 $(2\omega)_C^h$ 或 $(2\omega)_G^g$ 值.

虽然实际线形不可能是纯 Gaussian 型或 Cauchy 型,但对于 Debye - Scherrer 衍射几何照相法,特别是低吸收试样和背反射角,衍射线形接近于 Gaussian 函数. 而对于高分辨的 Bragg - Brentano 衍射几何的衍射仪,则其衍射线形更接近于 Cauchy 函数,通常可用 Bragg - Brentano 型测角仪测得的衍射线的 FWHM 定性评估试样的晶粒度.

简化法虽然测量结果的准确性不高,物理意义也不明确,但由于简便,定性比较某一体系试样的晶粒度和应变仍在实际工作中获得使用.

3 $f(\varepsilon)$ 线形宽化与试样结构参数的关系

3.1 $f(\varepsilon)$ 线形宽化与晶粒尺寸的关系

如果试样无应变,只有晶粒细化引起 $f(\varepsilon)$ 线形宽化,则晶粒尺寸 D 可用 Scherrer 关系式表征^[4]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{L_s \cos\theta_{hkl}}, \quad (33)$$

式中 λ 和 θ 分别为辐射波长和 Bragg 衍射角, K 为常数, L_s 为晶粒细化产生的衍射线宽度,用 2θ 标度,单位为弧度. L_s 取 FWHM 即 2ω 时, $K = 0.89$; L_s 取积分宽度时, $K = 1$. 由 $f(\varepsilon)$ 线形宽度所测定的 D_{hkl} 值是指衍射区内衍射面 (hkl) 法线方向的晶粒尺寸的某种权重平均. 由晶粒细化造成的 $f(\varepsilon)$ 宽化的线形,一般认为与 Cauchy 函数相符合,常用 Cauchy 函数拟合.

3.2 $f(\varepsilon)$ 线形积分宽度与微观应变的关系

Wilson^[5] 定义晶体点阵的微观畸变(应变) $e \approx \frac{\Delta d}{d}$, 应变乘以弹性模量即为应力,推导得无晶粒细化增宽,且只有由于微观畸变产生的线形,它接近于 Gaussian 函数线形. 其积分宽度 β_C 与晶体点阵畸变

(应变) e 的关系如下:

$$\beta_c = 4e \operatorname{tg} \theta, e = \beta_c / 4 \operatorname{tg} \theta, \quad (34)$$

定义表观畸变

$$\eta = \beta_c \cot \theta, \quad (35)$$

$$\text{则 } \beta_c = \eta \operatorname{tg} \theta, \eta = 4e. \quad (36)$$

如果晶体点阵畸变用均方差增宽 $W(\varepsilon)$ 表示, 则点阵畸变均方差 $\langle e^2 \rangle$ 为

$$\langle e^2 \rangle = W(\varepsilon) / 4 \operatorname{tg} \theta, \quad (37)$$

式中 β_c 和 $W(\varepsilon)$ 均是以弧度为单位的标度值.

表观畸变 η 与均方差根畸变 $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ 的关系为

$$\eta = 2 \sqrt{2\pi} \sqrt{\langle e^2 \rangle} = 5.0 \sqrt{\langle e^2 \rangle}, \quad (38)$$

$$e = 1.25 \sqrt{\langle e^2 \rangle}. \quad (39)$$

3.3 晶粒细化与点阵畸变同时存在

(1) 如果晶粒细化的 $f(\varepsilon)$ 线形和晶格点阵畸变(应变)的 $f(\varepsilon)$ 线形都假设为 Cauchy 函数, 则根据(33)式和(34)式 $f(\varepsilon)$ 线形的积分宽度 β_c 是晶粒细化和点阵应变所产生的积分宽度相加, 即

$$\beta_c = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} + 4e \operatorname{tg} \theta, \quad (40)$$

$$\beta_c \cos \theta = \frac{K\lambda}{D_{hkl}} + 4e \sin \theta. \quad (41)$$

$f(\varepsilon)$ 线形宽化用积分宽度 β_c 来表征, 常数 $K = 1/D$ 为衍射晶面法线方向的尺寸, β_c 以弧度为单位, 则可用 $\beta_c \cos \theta$ 对 $\sin \theta$ 作图, 截距求 D , 斜率求点阵畸变 e .

(2) 如果晶粒细化和点阵畸变的 $f(\varepsilon)$ 线形都假设为 Gaussian 函数, 则 $f(\varepsilon)$ 线形的积分宽度为 β_c . 对于 Gaussian 函数, 总积分宽度的平方等于(33)式和(34)式积分宽化平方之和, 得

$$\beta_c^2 = \left(\frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \right)^2 + (4e \operatorname{tg} \theta)^2, \quad (42)$$

$$\beta_c^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{K\lambda}{D_{hkl}} \right)^2 + 16e^2 \sin^2 \theta. \quad (43)$$

同理可用 $\beta_c^2 \cos^2 \theta$ 对 $\sin^2 \theta$ 作图, 截距求晶粒尺寸 D , 斜率求点阵畸变 e .

(3) 理论分析和实验结果都倾向于晶粒细化接近于 Cauchy 函数增宽的线形, 而点阵畸变则近似于 Gaussian 函数增宽线形. 实验测得的衍射线的积分宽度 β 是 Cauchy 型函数积分宽度 β_c 和 Gaussian 型

函数积分宽度 β_G 的卷积^[6,7]

$$\beta = \beta_c \frac{\exp[-(\beta_c/\beta_G)^2/\pi]}{1 - \operatorname{erf}[(\beta_c/\beta_G)/\sqrt{\pi}]}, \quad (44)$$

其中 erf 为误差函数, $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-w^2} dw$, 且

$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$, $\operatorname{erfc}(x)$ 为互补误差函数. 经化简得满意的近似^[8]

$$\frac{\beta_c}{\beta} = 1 - \left(\frac{\beta_c}{\beta} \right)^2, \quad (45)$$

利用(45)式, 根据(33)式和(34)式, 得

$$\frac{K\lambda}{\beta D \cos \theta} = 1 - \frac{16e^2}{\beta^2 \cot^2 \theta}, \quad (46)$$

$$\frac{\beta^2}{\operatorname{tg}^2 \theta} = 16e^2 + \frac{K\lambda}{D} \left(\frac{\beta}{\operatorname{tg} \theta \sin \theta} \right). \quad (47)$$

根据(47)式, 让 $\beta^2/\operatorname{tg}^2 \theta$ 对 $\beta/(\operatorname{tg} \theta \sin \theta)$ 作图, 纵坐标截距为 $16e^2$, 斜率为 $K\lambda/D$, 从而可分别求得晶粒尺寸和点阵应变.

如果能够测定 2 条以上衍射线的宽化, 则可从其宽化的数值与 $1/\cos \theta$ 或 $\operatorname{tg}^2 \theta$ 的关系, 判断试样线形加宽主要是由晶粒细化使衍射线形加宽, 或是主要由于应变所致. 对于正交晶系, 如果测定了一系列的 $(h00)$ ($0k0$) 和 $(00l)$ 衍射线的宽化, 则可确定晶粒形状和应变分布.

3.4 利用一条衍射线的宽化测定晶粒度和应力^[3]

基于晶粒细化引起衍射线增宽接近于 Cauchy 函数的线形, 而点阵畸变的衍射线增宽则接近于 Gaussian 函数的线形, Langford 等^[3]提出: 假设衍射线形为 Voigt 型函数, 利用实验测得的待测试样和标准试样(无晶粒细化和点阵畸变)的半高宽 $(2\omega)^h$ 和 $(2\omega)^G$, 衍射线的积分强度 A 和峰值 I_0 , 求积分宽度 $\beta^h = (A/I_0)^h$ 和 $\beta^G = (A/I_0)^G$, 计算形状因子 $\varphi^h = (2\omega/\beta)^h$ 和 $\varphi^G = (2\omega/\beta)^G$. 根据实验所得的数据, 通过表 1 的内插或利用关系式(29)、(30)和相关常数, 分别求出 $(\beta_c/\beta)^h$ 和 $(\beta_c/\beta)^G$, 以及 $(\beta_c/\beta)^G$ 和 $(\beta_c/\beta)^h$, 继而求得 β_c^h 和 β_c^G , 以及 β_c^h 和 β_c^G . 利用(13)式和(19)式求得待测试样由结构因素引起的 Cauchy 函数积分宽度 β_c^f 和 Gaussian 函数积分宽度 β_c^G . 根据(33)式和(34)式, 求出该试样的晶粒度和应变.

这一方法仅从一条符合 Voigt 函数分布的衍射线中分离出 Cauchy 函数组分的积分宽度 β_c 和 Gaussian 函数积分宽度 β_G , 同时求得试样的晶粒度和应变. 如果应用这一方法测定不同 (hkl) 的多条衍射线, 则可以获得晶粒形状和晶体点阵应变的分布.

这一方法的误差取决于衍射峰形是否符合 Voigt 函数分布和实验条件. 首先仪器几何宽度 β^g 不能太大. 一般情况下, 结构因素线宽 β^f 对 β^g 的 Gaussian 组分对误差的敏感度比 Cauchy 组分小, 所以单线法对应变的估算值比晶粒度精确. 长时间的计数, 特别是在本底和峰值邻近位置, 以及用单色器消除 $K_{\alpha 2}$ 辐射, 均可提高结果的准确度. 除了线形不对称性相对很大以外, 线形的不对称性引起的系统误差只有百分之几. 一般情况下, 所得结果的综合误差小于 20%. 单线法由于简便, 且所得结果的误差也不太大, 在实际工作中获得较广泛的应用.

4 示例

4.1 仪器几何宽度的测定

一般情况下, 由于衍射仪的几何性质, 影响衍射线的峰形和位置偏离理想状态, 致使实际测得的衍射峰形宽化^[9]. 为了去除衍射仪本身带来的峰形宽化, 需要测量无应变、无晶粒细化的标准样品的峰形. 以标准样品的峰形宽度作为某一几何条件下仪器的几何宽度, 然后从待测样品的峰形中扣除仪器几何宽度, 得到待测样品的结构因素所产生的衍射峰形, 最后计算得到待测样品的晶粒尺寸和应变. 本实验采用无应变、无晶粒细化的 LaB_6 作为标准样品, LaB_6 具有简单立方结构, 点阵常数 $a = 4.15695 \text{ \AA}$, 衍射线分布均匀, 是较为理想的测量仪器几何宽度的标准样品.

实验所用衍射仪为 Rigaku D/max 2500, 采用 $Cu K_{\alpha}$ 辐射 (50 kV \times 250 mA) 和石墨单色器. 测角仪半径为 185 mm. 为了得到高质量的衍射数据, 发散狭缝发散角度为 0.5° , 接收狭缝宽度为 0.15 mm, 限制垂直方向的 Soller 狭缝为 5° (根据收集衍射数据的起始 2θ 角度、发散狭缝发散角度和测角仪半径, 可以计算得到试样表面被辐射的宽度, 从而确定合适的发散度或起始收集数据角度. 在我们的实验条件下 2θ 小于 20° 时, 辐射宽度大于样品的宽度, 因此采用 20° 之后的衍射图谱来计算晶粒尺寸^[9]. 数据采用步进方式收集, 角度范围为 $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$, 步长为 $2\theta = 0.02^\circ$, 采样时间每步 2s.

测得衍射数据经扣除背底并剥离 $K_{\alpha 2}$ 后, 提取衍射峰强度 I 、面积 A 及半高宽 2ω 等信息, 并计算其积分宽度 β 以及 $2\omega/\beta$, β_c 和 β_c^g 值, 其中 β_c 和 β_c^g 值分别由 (29) 式和 (30) 式计算得到. LaB_6 的衍射图谱如图 1 所示, 所得 LaB_6 标准样品的数据见表 2.

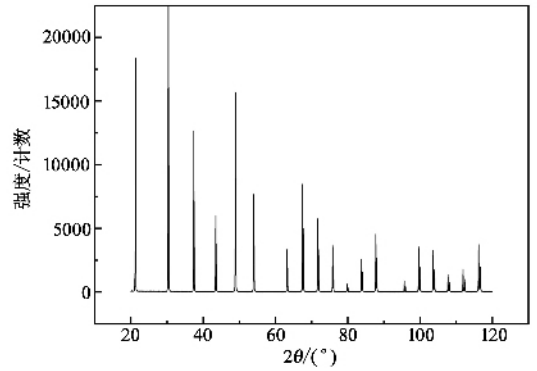


图 1 LaB_6 标准样品的 XRD 图谱

表 2 LaB_6 标准样品的峰位置 2θ 、半高宽 $(2\omega)^g$ 、积分宽度 $(\beta)^g$ 以及 $(2\omega/\beta)^g$, β_c^g 和 β_c^f 值

$2\theta / (^\circ)$	hkl	$(2\omega)^g / (^\circ)$	$(\beta)^g / (^\circ)$	$(2\omega/\beta)^g$	β_c^g	β_c^f
21.329	100	0.076	0.106	0.7170	0.0809	0.0451
30.348	110	0.073	0.098	0.7449	0.0664	0.0495
37.403	111	0.067	0.090	0.7444	0.0611	0.0453
43.469	200	0.073	0.095	0.7684	0.0573	0.0539
48.919	210	0.071	0.091	0.7802	0.0514	0.0545
53.947	211	0.067	0.090	0.7444	0.0611	0.0453
63.180	220	0.070	0.091	0.7692	0.0547	0.0519
67.508	300	0.069	0.091	0.7582	0.0579	0.0492
71.706	310	0.070	0.093	0.7527	0.0608	0.0489
75.804	311	0.070	0.094	0.7447	0.0638	0.0474
79.824	222	0.074	0.100	0.7400	0.0693	0.0491
83.800	320	0.078	0.102	0.7647	0.0627	0.0569
87.747	321	0.076	0.103	0.7379	0.0721	0.0450
95.633	400	0.073	0.101	0.7228	0.0753	0.0447
99.602	410	0.083	0.113	0.7345	0.0802	0.0538
103.620	411	0.087	0.118	0.7373	0.0828	0.0571
107.705	331	0.089	0.120	0.7417	0.0825	0.0595
111.891	420	0.095	0.131	0.7252	0.0968	0.0589
116.204	421	0.095	0.135	0.7037	0.1085	0.0519

粉末衍射线随衍射角度的增加而宽化, 因此必须考虑衍射峰形半高宽随衍射角的变化. 对于 LaB_6 标准样品, 它的衍射峰形半高宽随衍射角的变化, 表示了仪器几何宽度随衍射角的分布情况. 文献 [9] 给出了各种根据理论推导的半高宽与衍射角的关系式. 我们利用这些关系式对 LaB_6 标准样品进行拟合, 发现只有以下两个关系式拟合结果较好:

$$(2\omega)^2 = U_1 \text{tg}^2 \theta + V_1 \text{tg} \theta + W_1, \quad (48)$$

$$(2\omega)^2 = U_2 (\text{tg} \theta - 0.6)^2 + V_2 (\text{tg} \theta - 0.6) + W_2. \quad (49)$$

为了便于在图中表示, 我们分别以 (48) 式和 (49) 式标注以上两个公式, 式中 U_1, V_1, W_1 和 U_2, V_2, W_2 都作为可调参数来处理. 2ω 和 β 拟合结果分别如图 2 和图 3 所示, 说明仪器几何宽度随衍射角的变化与理论推导基本吻合. (49) 式拟合结果更好

一些,其原因可能是(48)式是对中子衍射推导的,而(49)式是对X射线衍射推导的^[9]。

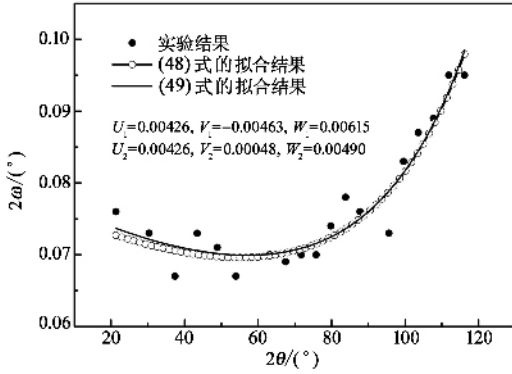


图2 LaB₆ 标准样品的半高宽 2ω 随峰位置 2θ 的变化

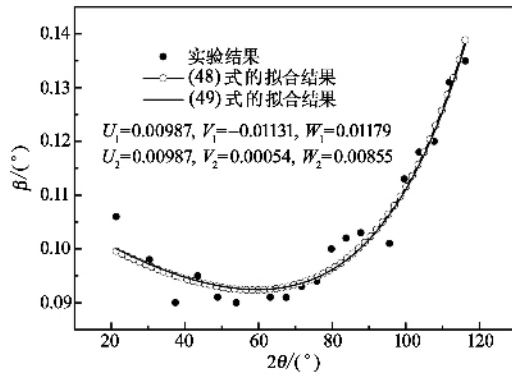


图3 LaB₆ 标准样品的积分宽度 β 值随峰位置 2θ 的变化

4.2 待测试样衍射数据的收集

待测样品 Co₃O₄ 纳米颗粒的 XRD 测量和前期数据处理与 LaB₆ 标准样品相同。Co₃O₄ 属立方晶系,具有尖晶石型结构,空间群为 Fd3m,点阵常数 $a = 8.0843 \text{ \AA}$ 。所得衍射图谱如图 4 所示,部分数据(删去(531)、(620)、(711)等强度低的衍射数据)列于表 3 中。

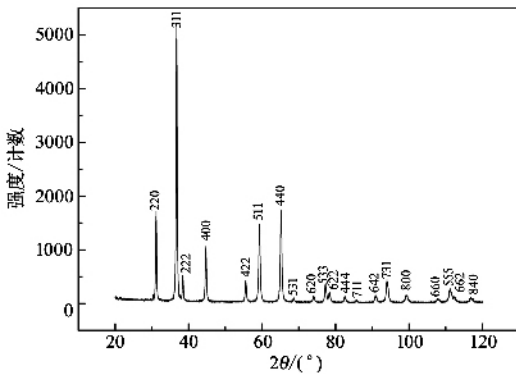


图4 Co₃O₄ 纳米颗粒的 XRD 图谱

表3 Co₃O₄ 纳米颗粒的峰位置 2θ , 半高宽 $(2\omega)^h$, 积分宽度 $(\beta)^h$, 以及 $(2\omega/\beta)^h$, β_c^h 和 β_c^h 值

$2\theta / (^\circ)$	hkl	$(2\omega)^h / (^\circ)$	$(\beta)^h / (^\circ)$	$(2\omega/\beta)^h$	β_c^h	β_c^h
31.140	220	0.283	0.369	0.7669	0.2243	0.2081
36.717	311	0.301	0.403	0.7469	0.2706	0.2056
38.416	222	0.291	0.380	0.7658	0.2324	0.2131
44.680	400	0.328	0.457	0.7177	0.3479	0.1954
55.535	422	0.342	0.436	0.7844	0.2404	0.2657
59.231	511	0.355	0.494	0.7186	0.3747	0.2125
65.117	440	0.359	0.490	0.7327	0.3507	0.2307
77.218	533	0.400	0.556	0.7194	0.4204	0.2405
82.520	444	0.379	0.535	0.7084	0.4223	0.2136
93.986	731	0.519	0.705	0.7362	0.4969	0.3389
107.797	660	0.568	0.773	0.7348	0.5481	0.3686
111.144	555	0.498	0.714	0.6975	0.5866	0.2603

4.3 待测试样结构因素宽化

4.3.1 简化法

本实验中 Co₃O₄ 纳米颗粒由化学溶液法合成,可认为基本无应变,因此可由 Scherrer 公式直接计算其晶粒尺寸。扣除仪器本身几何宽化,也就是扣除 LaB₆ 标准样品的半高宽后,利用(33)式计算的结果见表 4。

表4 利用 Scherrer 公式计算 Co₃O₄ 纳米颗粒的晶粒尺寸 D

$2\theta / (^\circ)$	hkl	$2\omega / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	扣除仪器宽化后的 $2\omega / (^\circ)$	扣除仪器宽化后的 $\beta / (^\circ)$	由 2ω 计算的 D / nm	由 β 计算的 D / nm
31.140	220	0.283	0.369	0.211	0.272	38.7	33.7
36.717	311	0.301	0.403	0.233	0.312	35.5	29.8
38.416	222	0.291	0.380	0.223	0.289	37.3	32.3
44.680	400	0.328	0.457	0.255	0.363	33.2	26.3
55.535	422	0.342	0.436	0.274	0.346	32.3	28.8
59.231	511	0.355	0.494	0.286	0.403	31.6	25.2
65.117	440	0.359	0.490	0.289	0.399	32.2	26.2
77.218	533	0.400	0.556	0.329	0.460	30.6	24.6
82.520	444	0.379	0.535	0.302	0.434	34.6	27.1
93.986	731	0.519	0.705	0.445	0.604	25.9	21.4
107.797	660	0.568	0.773	0.479	0.653	27.8	22.9
111.144	555	0.498	0.714	0.404	0.585	34.4	26.7

4.3.2 近似函数单线法

由表 2 和表 3 中列出的 LaB₆ 标准样品及 Co₃O₄ 纳米颗粒不同衍射晶面的 β_c 和 β_c 值(根据实验所测得的半高宽 2ω 和积分宽度 β ,应用经验关系式(29)和(30)计算而得),并分别通过公式(13)和(19)计算得到扣除仪器宽化因素后结构因素引起的衍射线宽化 β_c^f 和 β_c^f 值,列于表 5 中。然后利用公式(33)和(34)分别求出 Co₃O₄ 纳米颗粒的晶粒尺寸 D 和应变 e 。计算结果见表 5。

表5 利用近似函数法计算 Co_3O_4 纳米颗粒的晶粒尺寸 D 和点阵应变 e

$2\theta/(\text{°})$	β_c^l	β_c^r	D/nm	e
44.680	0.2919	0.1878	32.7	0.002
59.231	0.3173	0.2068	32.0	0.002
65.117	0.2946	0.2250	35.5	0.002
77.218	0.3547	0.2357	31.8	0.001
82.520	0.3575	0.2066	32.8	0.001
93.986	0.4223	0.3358	30.6	0.001
107.797	0.4653	0.3637	32.2	0.001
111.144	0.4926	0.2535	31.7	0.001

4.4 待测试样晶粒度与应变测量

假设 Co_3O_4 纳米颗粒同时存在晶粒细化与点阵畸变两种峰形宽化因素时,由 Co_3O_4 纳米颗粒的衍射峰位置 2θ 和扣除仪器宽化后的积分宽度 β (见表4) 根据公式(47), 让 $\beta^2 \text{tg}^2\theta$ 对 $\beta/(\text{tg}\theta \sin\theta)$ 作图. 并进行线性拟合, 结果见图5. 因为其纵坐标截距为 $16e^2$, 斜率为 $K\lambda/D$, 从而可以求得晶粒尺寸和点阵应变分别为 $D = 34.6 \text{ nm}$ 和 $e = 0.0014$.

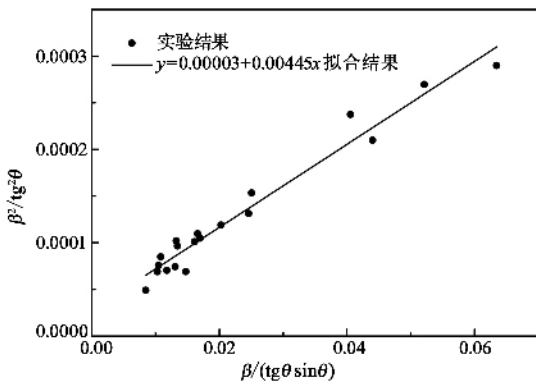


图5 Co_3O_4 纳米颗粒的 $\beta^2 \text{tg}^2\theta$ 与 $\beta/(\text{tg}\theta \sin\theta)$ 关系

4.5 测量结果比较

为了便于比较上述各种方法测定的 Co_3O_4 纳米颗粒尺寸的可靠性, 图6给出了 Co_3O_4 纳米颗粒的扫描电镜相片. 我们随机采集了100个颗粒的直径值, 对其尺寸分布进行了统计分析. 分析结果表明, Co_3O_4 纳米颗粒的平均直径约为 30.6 nm (标准偏差为 4.15 , 相对标准偏差为 13.5%), 如图7所示, 其尺寸分布基本符合 Gauss 分布. 利用近似函数法计算的晶粒尺寸(平均值 32.4 nm)与扫描电镜观察的统计结果非常接近, 大多数衍射线计算结果与统计结果的差别在 7% 以内, 仅有一条线得到的晶粒尺寸相差较大(16%). 而简化法计算的结果(平均值 27.3 nm)差别相对较大. 我们认为, 这种差别的原因主要来自于仪器几何宽度的影响. 利用标准样

品并选取合适的函数, 从而最大可能地扣除仪器几何宽度的影响, 才可能利用 X 射线衍射峰形宽化计算得到较为准确的晶粒尺寸. 目前, 一些商业程序, 比如 TOPAS, 可以不用标准样品校正仪器宽度, 而是通过已知的仪器参数计算并扣除仪器的几何宽度, 有效地简化了实验的过程.

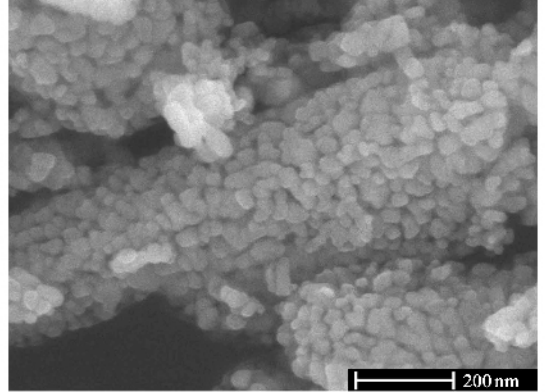


图6 Co_3O_4 纳米颗粒的扫描电镜相片

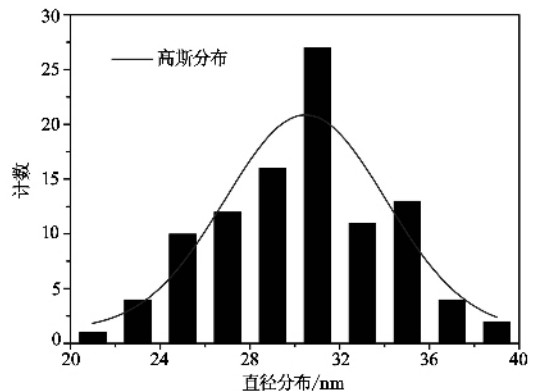


图7 Co_3O_4 纳米颗粒的尺寸分布

5 结论

本文介绍了利用 X 射线衍射峰形宽化测量纳米颗粒晶粒尺寸和应变的基本原理和主要方法. 以 Co_3O_4 纳米颗粒为例, 给出了各种方法的计算结果, 并与扫描电镜观察的统计结果进行了比较. 结果表明, 为了得到较为精确的晶粒尺寸, 需要充分考虑仪器的几何宽度. 近似函数法正是由于较好地去除了仪器的宽化因素, 得到的晶粒尺寸与电镜观测的统计结果非常接近(误差在 10% 以内). 利用简化法计算得到的晶粒尺寸虽然相对来说误差较大, 但是由于其简便性, 仍然在实际工作中, 特别是在不同条件下制备试样并进行相对比较时, 被广泛应用.

参考文献

[1] Klug H P , Alexander L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials ,2nd edition. New York :John Wiley & Sons ,1974. Chapter 5 and 9
 [2] Langford J I. J. Appl. Cryst. ,1978 ,11 : 10
 [3] de Keijser T H , Langford J I , Mittemeijer E J *et al.* J. Appl. Cryst. ,1982 ,15 :308
 [4] Scherrer P. Nachr. Ges. Wiss. Gottingen ,1918 ,2 :98

[5] Wilson A J C. X-ray optics. London :Methuen ,1949. 37 ;Proc. Phys. Soc. ,1963 ,81 :41
 [6] Ruland W. Acta Cryst. ,1965 ,18 :581
 [7] Schoening F R L. Acta Cryst. ,1965 ,18 :975
 [8] Halder N C , Wagner C N. J. Acta Cryst. ,1966 ,20 :312
 [9] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(上册). 科学出版社 ,2003. 第四章

· 物理新闻和动态 ·

控制锰酸盐的绝缘体 – 金属相变

$Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 及其类似的钙钛矿结构化合物被称为巨磁电阻锰酸盐. 它们展现出许多奇妙的物性(包括电荷有序、条纹相、轨道有序、磁有序、半金属性、相分离和超巨磁电阻等) ,近十年来一直吸引着凝聚态物理学工作者的研究兴趣. 奇妙的物理现象起源于材料中晶格、电荷、轨道以及自旋自由度的相互作用 ,而在相近的能量尺度上 ,这些相互作用的竞争决定了系统的基态. 其中由温度、磁场、压力以及光辐照扰动所引起的绝缘体 – 金属相变最为引人关注. 最近 ,来自美国 Lawrence Berkeley 国家实验室的 Rini 等 ,通过直接激发 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 中的 71 meV (17THz) 声子模式 ,实现了绝缘体相和金属相之间的超快速切换. 在从稳定的绝缘相向亚稳金属相(非平衡)转变的过程中 ,观察到了 5 个数量级的电阻瞬态下跌.

与光辐照直接激发电子的情况不同 ,Rini 等声子模式激发的结果是晶格大幅度的动态畸变. 借助于几何“容忍因子” $\Gamma = (Pr-O)$ 键长 / $\sqrt{2}$ (Mn-O 键长) ,可以定量地描述立方晶格的正交畸变. 当实验者以 17.5 μm (相当于 71 meV) 的中红外高能脉冲辐照样品种时 ,首先激发的是 Mn-O 键的伸缩模式. Mn-O 键大幅度的伸缩直接调制容忍因子. 而正是容忍因子控制了铁磁金属相和顺磁绝缘相之间的竞争. 能带电子从 Mn^{3+} 离子向 Mn^{4+} 的跳跃转移 ,需经 O(2p) 电子的中介.

Mn-O-Mn 键角 θ 可因 Γ 的减小而减小(对于立方对称 $\Gamma = 1$ $\theta = 180^\circ$) 进而减小上述跳跃转移的几率. 专家认为 ,Rini 等关于 Mn-O 声子模式的成功实验 ,将有助于 Cu-O 高温超导体的机理研究.

(戴闻 编译自 Nature 2007 449 72 和 Editor's Summary)



北京欧普特科技有限公司

光学元件库 – 欧普特科技

欢迎访问:

www.goldway.com.cn

北京欧普特科技有限公司严格参照国际通常规格及技术指标 ,备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考) 供国内各大专院校 ,科研机构 ,试验室随时选用 ,我公司同时可为您的应用提供技术咨询. 我公司可以提供美国及欧洲产的优质红外光学材料 ,如硒化锌 ,硫化锌 ,多光谱硫化锌等.



- 光学透镜 :平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等.
- 光学棱镜 :各种规格直角棱镜 ,及其他常用棱镜.
- 光学反射镜 :各种尺寸规格的镀铝 ,镀银 ,镀金 ,及介质反射镜. 直径 5mm—200mm.
- 光学窗口 :各种尺寸规格 ,材料的光学平面窗口 ,平晶. 直径 5mm—200mm.
- 紫外石英光纤 :进口紫外石英光纤 ,SMA 接口光纤探头 ,紫外石英聚焦探头.
- 国产滤光片 :规格为直径 5mm—200mm.(紫外 ,可见 ,红外) 及窄带干涉滤片.
- 进口光学滤光片 :长波通滤光片/短波通滤光片 波长 :400—1000nm ,窄带干涉滤光片

地址 北京市海淀区知春路 49 号希格玛大厦 B 座#306 室 电话 010 - 88096218/88096217 传真 010 - 88096216

网址 :www.goldway.com.cn E-mail :kevinchen@goldway.com.cn shinan@goldway.com.cn zengan@goldway.com.cn

联系人 陈镛先生 施楠小姐 ,曾安小姐 ,郑海龙先生