

# 固体材料XRD全图拟合相定量 分析

吕光烈

浙江大学分析测试中心

固体材料的相定性分析和相定量是多晶衍射分析中常用的二大主要任务。上世纪九十年代计算机搜配（profile-based search/match）方法问世以来，以往那种费神、繁琐的三强线，八强线线搜配相鉴定被高效率的计算机全谱搜配所取代，检索的准确性和速度大幅提高，至少在主要物相的鉴定分析上，多相固体材料的物相鉴定在各实验室已变得相对容易。

# 目前多相材料X射线衍射相定量分析中存在的问题

## ■ 内标法或K值法为主要相定量分析手段

在多相混合的固体材料中，组成相元素组成的不同，致使其X射线吸收系数存在差异，每个相的衍射强度与其丰度不是简单的线性关系。内标法与K值法都是为了解决多相体系中收基体效应对强度的影响。二种方法事先都需要选择标准样和掺杂用的内标化合物如刚玉粉等，制定标准曲线或测定K值。实际测量时往样品中添加内标物，均匀混样后，测定指定（内标物和待测物相） $hkl$ 衍射线积分强度。



# 目前多相材料X射线衍射相定量分析中存在的问题

## ■ 内标法与K值法局限性

1. 定量分析所选定的 $hkl$ 或 $hkl$ 衍射族不是一个不变量，标准样与待测样中相应物相晶胞内原子位置和微结构是不可能完全相同。作为一个物相，在晶胞内容相同条件下，整个衍射空间散射总量是一不变量。但每个 $hkl$ 衍射线的强度随晶胞中元素位置的变化而变化，这种变化与结构形成时条件有关。在多晶材料中，这种现象是很普遍的。许多新合成的化合物，往往不可能是单一物相，要找所谓标准样更是困难。

# 目前多相材料X射线衍射相定量分析中存在的问题

## ■ 内标法与K值法局限性

2. 织构和重叠峰的分离，对单个 $hkl$ 衍射峰而言，不确定范围比模型全谱拟合更大。现在有利利用晶体模型计算的RIR值（参比强度）进行分峰多相全定量。往往因分峰、织构使强度失真，及RIR值与实际样品本身的RIR值相差太大，致使定量结果与实际值差异甚大。内标法与K值法所依据的单一 $hkl$ 衍射线或 $hkl$ 衍射族是随晶体中原子精细结构和粉末样堆叠微结构不同有变化，不是一个不变量，再加上织构分峰等因素，不可能实行准确的多相定量分析。

# 多相全谱拟合相定量分析法

## ■原理

在单色X射线照射下，多相体系中各相在衍射空间的衍射花样相互叠加构成一维衍射图，各相散射量是与单位散射体内容（晶胞中原子）及丰度相关的不变量。但是每个相的 $hkl$ 衍射的散射量随单位散射体内原子或分子团精细结构和微结构变化而变化，并不是一个不变量。全谱拟合相定量分析是用散射总量替代单个 $hkl$ 散射量，用数学模型对实验数据进行拟合，分离各相散射量，实现定量相分析。拟合过程是不断调节模型中参数值，最终使实验数据与模型计算值间达到最佳吻合。全谱拟合分析中，对研究材料有用的模型参数是晶体结构参数和微结构参数，在多相情况还有各组成相的丰度值。



# 多相全谱拟合相定量分析法

- 拟合所用的表达式:

最小平方拟合残差最小量表达式:

$$S_y = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

$S_y$ —残差  $Y_i$ —数字化实验衍射图中第*i*个实验点的实验值  $Y_{ci}$ 是对应的模型计算值

# 多相全谱拟合相定量分析法

所有拟合用的模型都包含在下述表达式中：

$$Y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + Y_{bi}$$

多相共存样品，上式变为：

$$Y_{ci} = \sum_j s_j \sum_{jk} L_{jk} |F_{jk}|^2 \Phi_{jk}(2\theta_{ji} - 2\theta_{jk}) P_{jk} A_j + Y_{bi}$$

$s_j$ 是与每相丰度相关的标度因子，物理含义是实验数据脉冲数与模型计算电子衍射强度间换算因子。



# 多相全谱拟合相定量分析法

拟合分析获得的各相 $S_j$ 值与其丰度值间存在以下关系式：

质量百分比：

$$\omega_p = \frac{(SZMV)_p}{\sum_j (SZMV)_j}$$

式中S是标度因子（scale factor），Z是晶胞内化学式数，M是化学式分子量，V是晶胞体积。可以看出S，V比例于参加衍射的单胞数目N，Z和M比例于衍射样品质量。此二者相乘即是参加衍射样品质量。

# 多相全谱拟合相定量分析法

该表达式从另一个侧面表明，参加衍射样品在衍射空间散射总量与单位散射体晶胞中内容相关，是一不变量。再与某一hkl衍射峰 $I_K$ 的表达式比较：

$$I_K = S M_K L_K |F_K|^2 P_K A_K E_K$$

$$F_K = \sum_{j=1}^n f_j \exp[2\pi i(h_r^t r_j - h_k^t B_j h_k)]$$

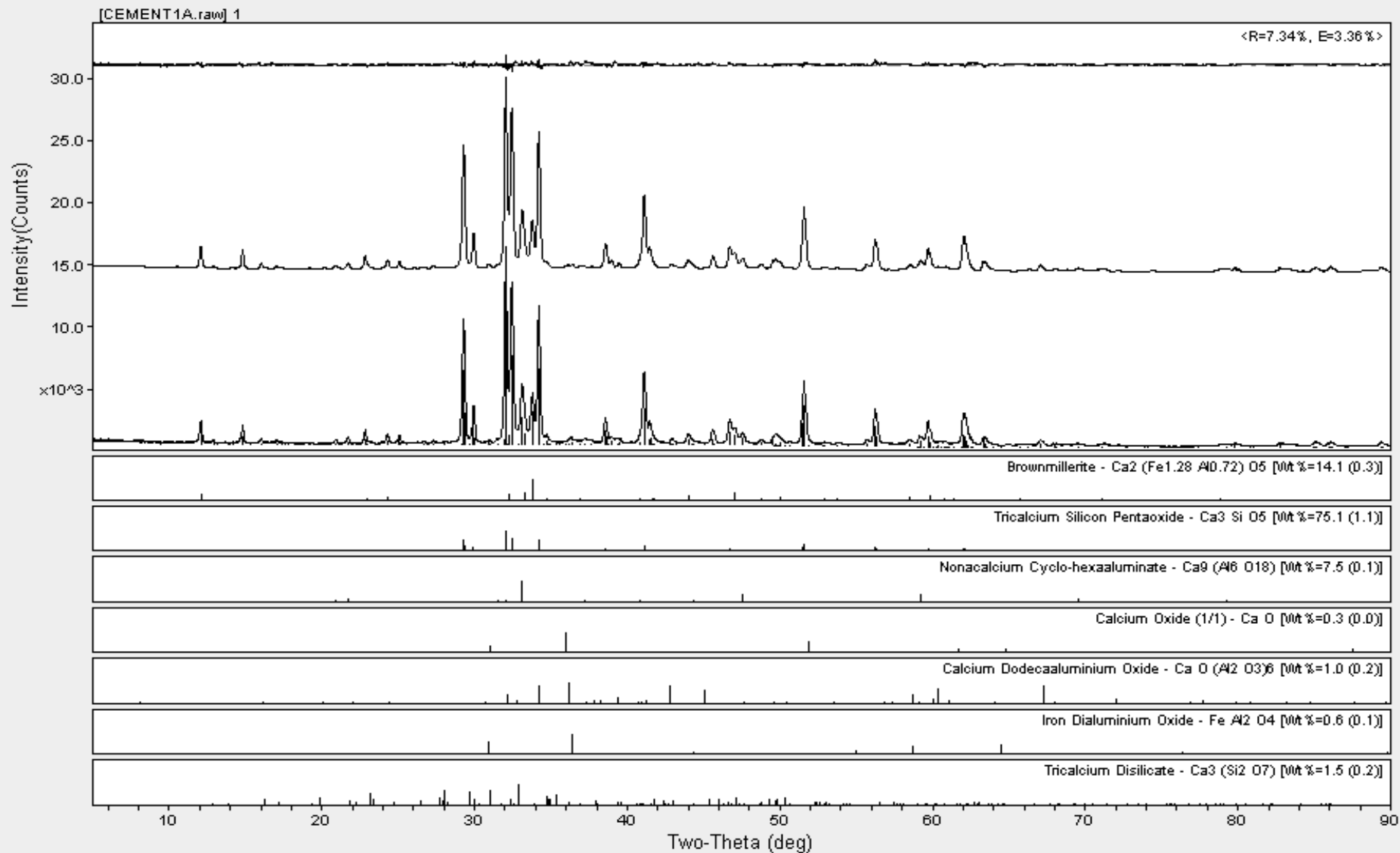
与 $I_K$ 有关的值，除与组成元素 $f_j$ 有关外，还与每个原子在晶胞中坐标位置有关，它不是一个不变量。

晶胞内容确定后，在整个衍射空间散射总量是与晶胞内容有关的不变量。总散射量在衍射空间的分布方式，也就是每个 $hkl$ 衍射强度除与晶胞中内容有关外，极大地决定于各原子在晶胞中位置。全谱拟合结构分析，也称Rietveld分析自上世纪六十年代问世以来，在模型的建立，计算方法上做了大量研究，现在可以讲该分析方法已相当完整。许多程序，特别是近年推出的程序与早期的相比，智能化程度大有提高，使用十分方便，特别是模型数据的输入也已经变得十分简单，因此用全谱拟合分析进行多相丰度分析在当今计算机十分普及条件下已变得相当便捷。

用全谱拟合进行多相丰度分析与一般Rietveld分析相比除需所有组成相的晶体结构模型外，其它的峰型模型，背底模型等都是共同的，算法也是一样的。



# 水泥定量分析图



从分析结果可以看出，某些相的丰度只有1%左右。再看理论计算谱线与实验谱线间的吻合得相当好，表明各组成相的晶体结构及所用的峰型模型等与实验样品间差别相当接近。图所示结果中各样品线吸收系数对结果的影响已做了校正。

# 多相全谱拟合相定量分析法

## ■ 散射体模型问题

从上面的分析讨论可知，全谱拟合多相定量分析法，关键是要有每个组成相的散射体模型，根据我多年研究，全谱拟合相定量分析，多数物相的结构模型可以在无机晶体数据库（ICSD）中查到，某些所谓找不到模型的物相或者是已知某种结构的类质同系物，适当变形也可以获得，特别是天然矿物，除粘土矿外，找不到结构模型的几乎很少碰到。困难的样品，是无序度高的粘土矿物或层状结构的人工合成化合物。此类化合物结构堆叠中的生长位错、堆叠位错和形变位错致使此类化合物某些衍射峰宽化、不对称，某些 $hkl$ 衍射峰位移，甚至强度变化，相变。但此类化合物基本层结构都是十分稳定的，找不到拟合模型或已有的模型无法实行满意的拟合。对此类化合物，我提出用“等效散射体”作为拟合模型参与相拟合分析。



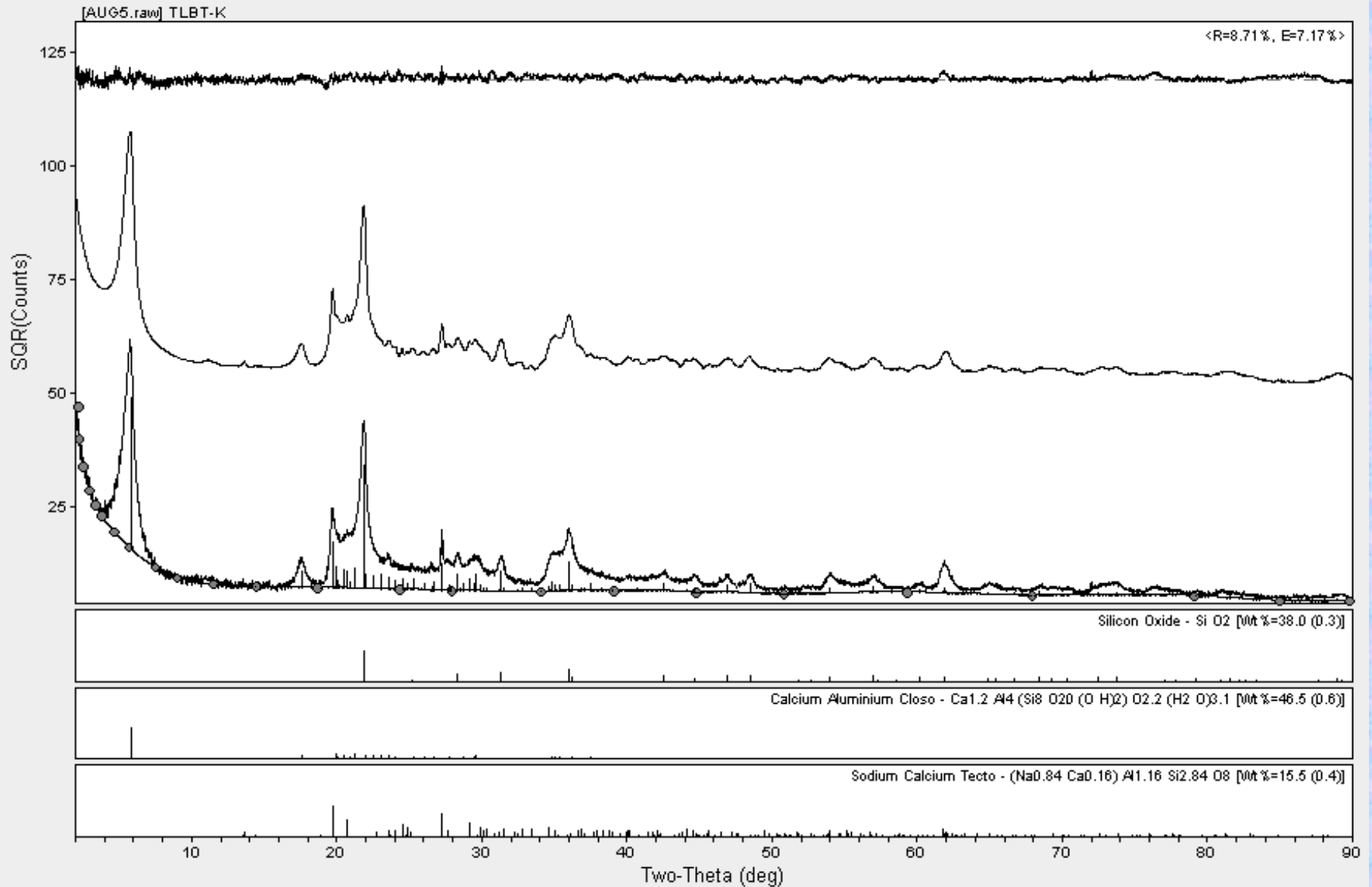
“等效散射体”与一般的散射体相比较，我们注意的只是晶胞中内容并不重视晶胞中原子分布是否符合晶体学规则，键长键角等是否合理，并将对称性变异至三斜晶系，拟合修正过程中，让晶胞内原子都参与结构拟合修正，关心的是拟合是否合理和满意。因对单位散射体内原子位置的修正移动不加任何约束，许多位置若从晶体结构角度看是不合理的结果。这种不合理的原子分布被看成是原子在晶胞中有序分布的单胞因堆叠无序导致衍射效应异常。拟合结构修正，可以使实验测定值与计算值间达到吻合，得到晶胞中原子分布状态，使堆叠无序引起衍射异常的平均结果，并不反映单层结构中原子的真实图像，但这种状态并不影响散射种类。

# 应用实例

## ■ 天然膨润土矿定量分析

天然膨润土是由层状结构的蒙脱石， $\alpha$ -石英、长石等矿物组成的，其中蒙脱石层堆叠中充满旋转位错和堆叠位错，迄今连它们的晶系都是所谓膺晶系，如膺六方等。但它的单个层片中原子的排列是清楚的。我们选用四个二八面体层堆叠的结构作为等效单晶胞，并用三斜晶系，赋予每个原子在散射体中有充分移动的自由度。结果如图二所示，两者吻合相当好。

# 天然膨润土定量分析图

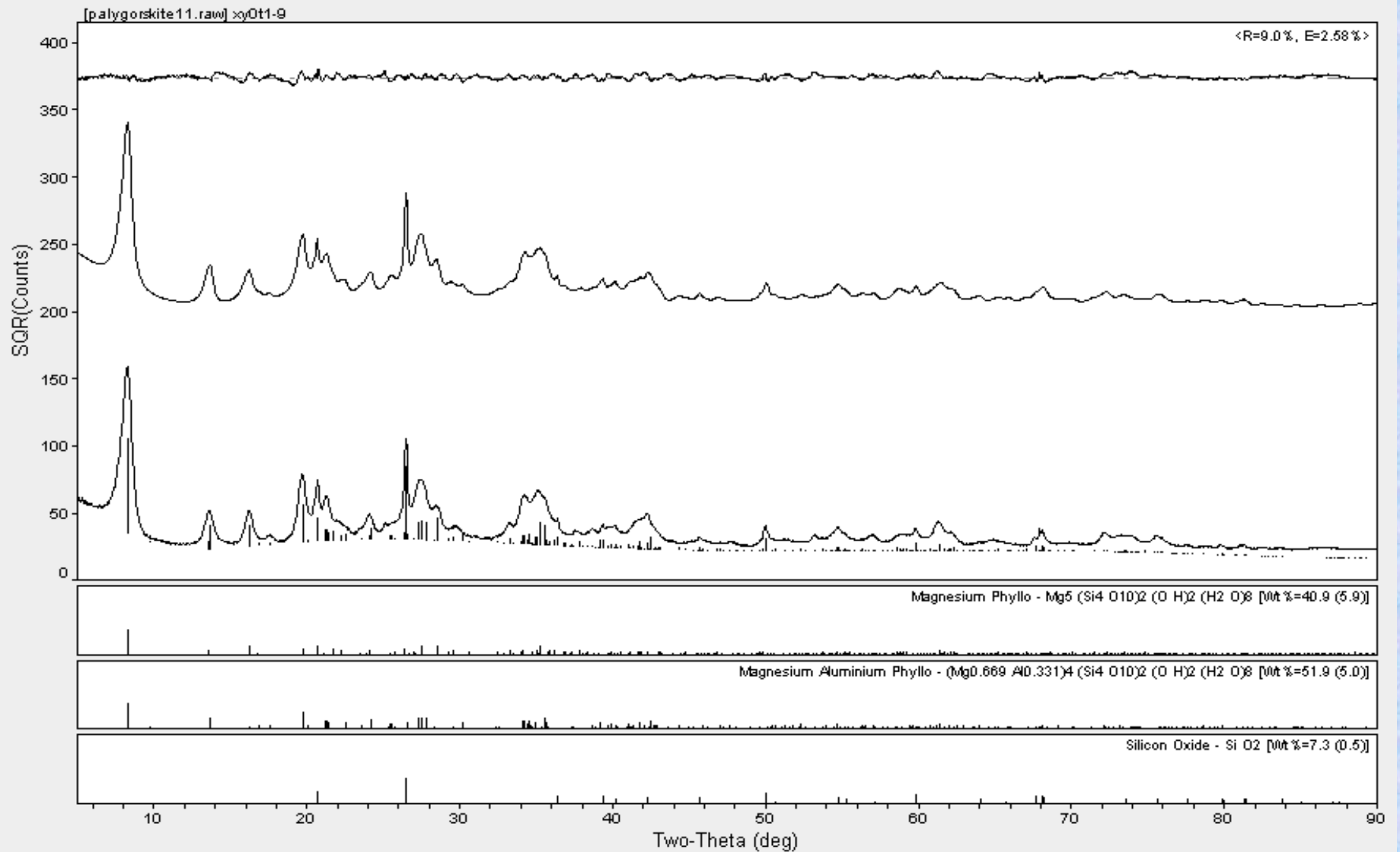




## ■ 天然高岭土和凹凸棒矿物的相定量

这两种矿物与膨润土中蒙脱石不同，它们属多型矿物，即有多种晶型结构存在，每种晶型结构本身堆叠位错率高。在分析中，我们通常不是只选一个结构模型，而是根据实际衍射图，选二个晶型结构模型，并在拟合修正时让晶胞中每个原子位置参与修正，取得了非常好的结果。但这里有一点要指出，如高岭土，修正结果往往可以得到丰度不同的单斜和三斜两种结构的结果，因为这二种结构的衍射图十分接近，总量结果我认为是对的，单斜或三斜分量结果的准确型只能供参考。修正过程相互侵占是不可避免的。结构修正中的含意是二种结构标度因子间出现相关。

# 凹凸棒定量分析图

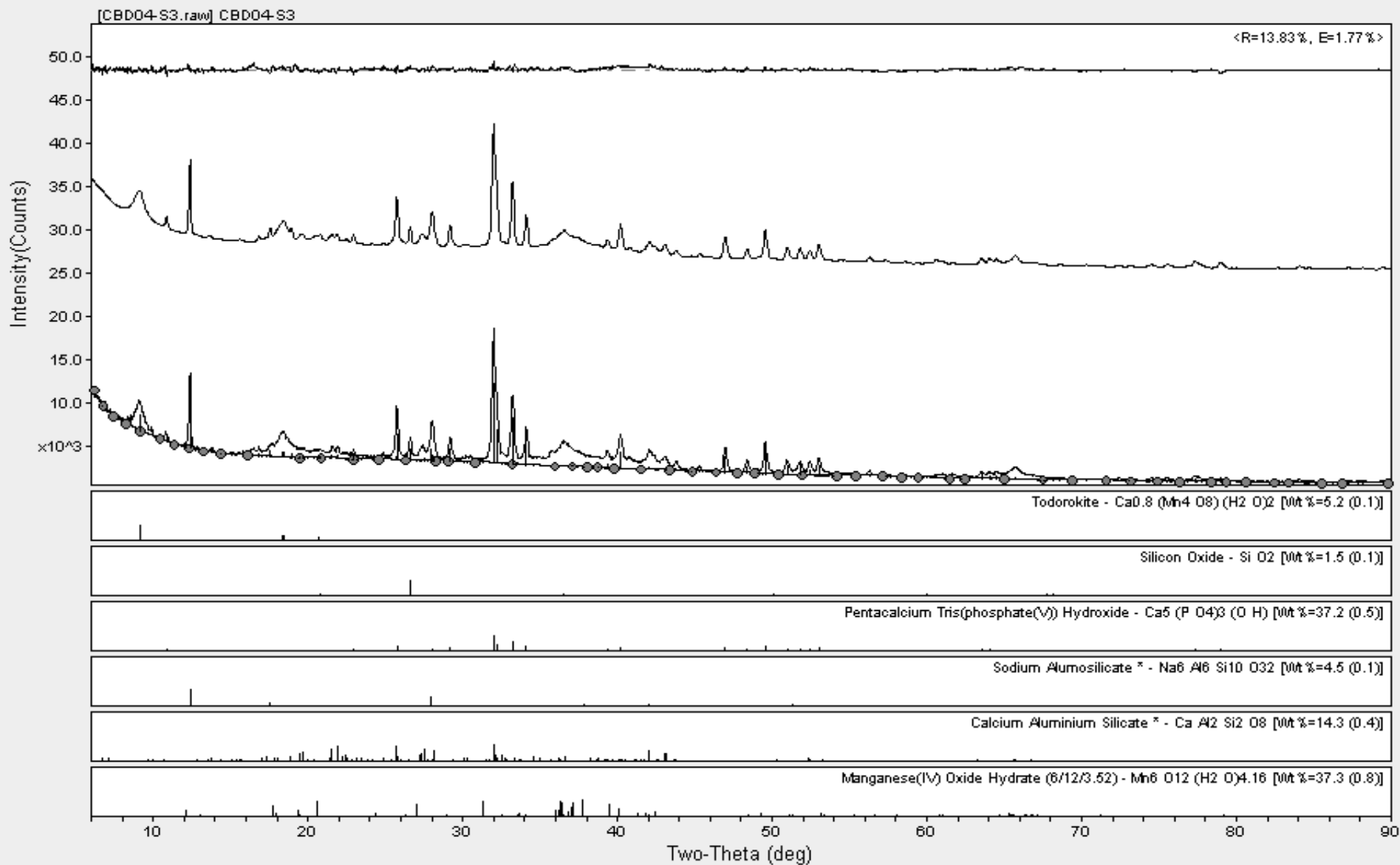


## ■ 海洋锰结核矿的相定量

深海锰结核矿的XRD衍射图呈现极其弥散状态，应该说除晶粒细小外，堆叠无序度极高。但仔细分析，我们不能将其看成完全无序，只有近程序的非晶态结构。主要矿物羟锰矿，在衍射图中，只呈现几个弥散峰。它是高有序度的钡镁锰矿（Todorokite）的前期结构，或者说是其堆叠无序结构。有序的钡镁锰矿 $[\text{Mn}_6\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_3]$ 单胞是由六个锰氧八面体共边连接的环形结构，沿B轴方向延伸堆叠形成一维隧道形结构，隧道中间充满水。由此，我推想羟基锰矿的基本结构单元也应与钡镁锰矿相同，但它的层堆叠呈现高度无序状态，应该也是隧道结构，中间充满水。因此我直接选用钡镁锰矿的结构模型作为参与全谱拟合修正用的初始单位散射体。修正结果表明，全谱拟合匹配良好，多样品分析结果自相关性好，与化学元素分析结果间有很好的可比性。



# 海洋锰结核矿的定量相分析图



# 全谱拟合分析相定量准确度及实验和分析中应注意的事项

## ■ 样品制备与实验数据采集

实验样品应按粉末衍射要求，在充分研磨基础上，保证粉末的细度，要求在10 $\mu\text{m}$ 以下。对粒子粗或粒子分布不均匀样品得到的实验数据，往往得不到好的拟合分离结果。制样时要尽量减少织构。数据采集除保证足够强度以为，要保证在整个散射空间强度分布失真度要小，引起失真原因多数是仪器色散，狭缝使用不当。

# 全谱拟合分析相定量准确度及实验和分析中应注意的事项

- 单位散射体内容要准确

单胞体积和对称性相同，单胞内容不同，即MZ不同也可以拟合分析。

- 其他注意事项

全谱拟合分析中应注意，丰度低，特别是峰型弥散样品，拟合中蚕食背底，致使丰度异常增加现象。另外要注意温度因子，织构因子与标度因子S间相关问题，相关意味着S失真。



谢 谢