基于全谱精修用途的 X 射线衍射数据校准方法

饶群力

(上海交通大学分析测试中心,上海 200240)

摘要:(X射线衍射仪(XRD)是材料表征的重要手段,不同品牌型号的衍射仪在不同测试 条件下的测量数据存在精确度和准确度的差异。如何评判这种仪器之间的差异对测量数据造 成的影响,目前没有一套简便易行的可操作的方法。为此,本案例开发的一种 XRD 数据校 准方法,用 Pearson VII 峰形函数模型拟合全谱衍射峰获得校准曲线,用以修正 XRD 测角误 差等,进一步提高全谱精修质量水平。案例以台式和立式两种 XRD 为例,对它们采集 LaB₆ (NIST660b)的数据进行了比较分析。)

关键词:X 射线衍射;衍射仪校准;峰形函数;测角误差;FWHM

1 引言

XRD 是一种高精密的光学仪器,作为重要的材料结构表征分析仪器,在使用过程中对 其测试精度和准确性有着极高的要求,特别是随着现代数据分析方法能力的提高,比如全谱 精修处理,对测试数据的精确度和准确度提出了近为苛刻的要求。然而设备存在固有仪器误 差,使用一段时间后,测试性能也难免有所下降,故而需要对其工作状态进行经常性地检验 和校准。

在各项性能中,角度准确度的优劣是其整机性能好坏的最重要指标之一,目前有多种 XRD 的角度检测方法^[1-7],如崔建军等加装用光电自准直仪和小角度激光干涉硬件的方式实 现校准^[2]。这些校准方法中较精确的是参照 JJG62-2014《多晶 X 射线衍射仪检定规程》^[3]。 然而由于该规程编制时间较早,已不能完全适应目前广泛使用的 Rietveld 精修等数据处理方 法。

本案例开发的 XRD 数据校准方法可以在实验室现有硬件设备条件下,通过对标准参考物质(SRM)。6的测定分析,判定和比较仪器工作状态,数据分析结果可以得到 20 偏移校准曲线,其可进一步用于相应设备的后续 Rietveld 等全谱数据精修处理。该方法适用于任何类型的 XRD 在某一特定测量条件下所采集数据的校准。

2 测试方法

分别使用一种台式和立式 XRD 进行数据采集,测试对象为 SRM 660b(NIST LaB6标样)^[8]。

台式 XRD 的测角仪半径为 145mm, 立式 XRD 的测角仪半径为 217mm;测试采用 0-0 扫描 模式,台式 XRD 加 1/16°防散射狭缝,立式 XRD 加 2.5°主、次索拉狭缝,扫描范围起始角 两台设备都自 20°起,终止角为每台设备允许的最大终止角,台式 135°,分别是立式:150°。 测试数据由 Topas 5 软件处理,峰形函数采用 Pearson VII 型分裂函数,对全部衍射峰进行峰 形拟合。





现代衍射仪为了提高衍射强度,大多采用准聚焦的 B-B 衍射几何,同时衍射仪的探测器为了接收更多的衍射信号,相比传统的单点探测器演变为多点探测器(线探测器),此时窗口扩大为一定的弧段,这样可以增大接收角度,提高接收效率。这种衍射几何配置尽管有明显的增强信号强度优势,但是也带来一些不利因素。最显著的问题是衍射峰形的对称性变差,这样衍射峰的峰位确定不像传统单点探测器按峰顶确定那样简单易行。因此,通过某些

软件的数据处理成为必不可少的一环。Topas 软件是其中专业化程度最高的软件之一,特别 是在峰形函数方面有较为细致的考量和分类,Pearson VII 就是其中考虑了峰形不对称性的峰 形函数模型。本案例的数据无论是立式还是台式 XRD 配置的都是线探测器,故对数据处理 选择 Pearson VII 函数模型进行拟合计算可充分考虑峰形不对称性影响。图 1 是立式 XRD 测 试原始数据,图 2 是 Topas5 软件对峰形的拟合结果。





表 1 列出 LaB6 不同晶面的衍射峰实测值与标准卡片上的相应值以及二者的差值。由于 散焦效应,准聚焦衍射几何常常会有表现出一定的仪器固有角度偏差,这种偏差随 20 而变 化,并且也因仪器型号而不同。在不同工作条件下,这种偏差也会表现在偏离程度和偏离变 化趋势上有所不同。因此,20 偏差实际上反映了某特定场合仪器的工作状态。图 3 是 20 偏 差图,偏差计算方法见表 1 第四列。对图中数据点用三次多项式拟合给出了 Δ20 变化趋势。 Pearson VII 峰形函数对由于平板样品的散焦作用的造成峰形不对称有较充分的考量,故而在 趋势图上可以看到,20=100°以下,拟合峰位值偏大,而 100°以上,峰位值偏小。

表 1	SRM660b	各晶面的衍射峰位值	(立式 XRD)
-----	---------	-----------	----------

	LaB6 晶面指数	SRM660b(卡片号 34-0427) 的对应 LaB6 晶面指数 20 峰 位值	立式 XRD 实测 20 峰 位值	Δ2θ=实测值-标样值
Ż	100	21.354	21.39384	0.03984
	110	30.387	30.42422	0.03722
	111	37.445	37.47697	0.03197

200	43.517	43.54358	0.02658
210	48.969	48.98633	0.01733
211	53.995	54.01622	0.02122
220	63.218	63.23802	0.02002
300	67.564	67.56572	0.00172
310	71.757	71.75743	0.00043
311	75.849	75.85731	0.00831
222	79.869	79.88708	0.01808
320	83.849	83.85512	0.00612
321	87.793	87.79611	0.00311
400	95.665	95.67583	0.01083
410	99.64	99.64	0
411	103.656	103.6587	0.00268
331	107.755	107.744	-0.01102
420	111.94	111.9256	-0.01442
421	116.25	116.2375	-0.01252
332	120.725	120.7154	-0.00962
422	130.416	130.3934	-0.02262
500	135.794	135.7821	-0.01192
510	141.773	141.753	-0.02002
511	148.67	148.6516	-0.01842



图 4 由 Topas5 软件对台式 XRD 采集数据用 Pearson VII 分裂函数模型拟合的结果



图 5 台式 XRD 衍射峰偏离值随 2 θ 的变化

图 4 是台式 XRD 经 Topas5 软件对峰形的拟合结果。表 2 列出来台式 XRD 的实测衍射 峰位和其偏差值。图 5 是根据表 2 数据的作图,从趋势曲线可以看出,偏差值也是随 20 的 增加而由正变负。在 20 约 100°两侧,偏差随 20 的减小而增加。由于在 20 角 100°处实测衍 射峰获得了最好的近似对称性,而随 20 偏离该角度不对称性加重,因而偏差值也相应增大, 这符合平板样品散焦的一般规律。仔细对比图 5 和图 3 可以发现:图 3 的偏差幅度在整个 20: 20-150°范围内只有约 0.06°,而图 5 的则达到 0.2°以上。这其中的主要原因还是由于台式 XRD 的衍射半径小,造成其角度分辨率不足。

LaB6 晶面指数	SRM660b(卡片号 34-0427) 的对应 LaB6 晶面指数 20 峰 位值	台式 XRD 实测 20 峰 位值	Δ2θ=实测值-标样值
100	21.354	21.47063	0.11663
110	30.387	30.49582	0.10882
111	37.445	37.54676	0.10176
200	43.517	43.605	0.088
210	48.969	49.04885	0.07985
211	53.995	54.07477	0.07977
220	63.218	63.29179	0.07379

表 2 SRM660b 各晶面的衍射峰位值(台式 XRD)

300	67.564	67.61503	0.05103
310	71.757	71.80729	0.05029
311	75.849	75.89911	0.05011
222	79.869	79.91796	0.04896
320	83.849	83.88814	0.03914
321	87.793	87.82707	0.03407
400	95.665	95.69138	0.02638
410	99.64	99.65516	0.01516
411	103.656	103.6654	0.0094
331	107.755	107.7493	-0.0057
420	111.94	111.9231	-0.0169
421	116.25	116.2258	-0.0242
332	120.725	120.6937	-0.0313
422	130.416	130.363	-0.053







图 7 台式 XRD 的 FWHM 随 2θ 的变化

Topas 软件按 Pearson VII 峰形模型拟合还可以给出衍射峰半高宽 (FWHM)的数据。图 6 是立式 XRD 的 FWHM 随衍射角的变化曲线。可以看出在整个衍射角范围内,FWHM 在 0.1-0.18°之间波动,在 100°附近达到极小值,这与平板样品在 100°附近散焦效应最小有关,FWHM 在整个测角范围内的变化二次曲线变化,符合 B-B 衍射几何的一般特征。图 7 是台式 XRD 的结果。从图上数据点的分布来看,没有出现明显的 100°处极小值特征规律,但大部分角度的 FWHM 数据小于 0.06°,值得注意的是 130°附近出现 0.1665°的异常极值。这种 20-FWHM 非特征规律的变化趋势可能因台式 XRD 的转角仪采用的是非罗兰圆扫描工作原 理有关。

4 结论

本案例开发了一种 X 射线衍射仪的数据校准方法,针对两种不同类型的衍射仪进行了 校准分析比较。分析结果表明:无论哪种类型的衍射仪,20 角度偏差都符合由正到负的一 般特征变化规律,但是从绝对偏离值来看,立式 XRD 的小于台式 XRD 的,即前者的角度 分辨率优于后者;对于 FWHM 的绝对偏离值,立式 XRD 大于台式 XRD,但是立式的 FWHM 随 20 变化的规律更符合 B-B 衍射几何转角衍射仪的一般特性,而台式 XRD 表现出规律性 不强的变化趋势则可能与其采用了非罗兰圆转角仪有关。两种仪器得到的校准曲线都可以用 于后续在相同测试条件下采集数据的误差校准。

参考文献:

[1]Cline J P, Mendenhall M H, Black D, et al. The Optics and alignment of the divergent beam

laboratory x-ray powder diffractometer and its calibration using NIST standard reference materials[J] Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2015, 120, DOI: 173 222 49 17 10.6028/jres.120.013

- [2]崔建军,高思田,邵宏伟 等. X 射线衍射仪角度校准的光学新方法[J]. 天津大学学报, 2014, 47(8): 747-752
- [3]国家质量监督检验检疫总局. 多晶 X 射线衍射仪检定规程: JJG629 2014[S]北京: 中国质检出版社, 2014: 1
- [4]Chantler C T, Tran CQ, Cookson D J. Precise measurement of the lattice spacing of LaB6 standard powder by the x-ray extended range technique using synchrotron radiation[J] Physical Review A Atomic, Molecular, and Optical Physics, 2004,69(4), DOI:42101421011-421001910.1103/Phys Rev A. 69.042101
- [5]Dudka A P. Calibration of X-Ray diffractometer by the experimental comparison method[J] Crystallography Reports, 2015, 60(4), DOI:60160981510.1134/S1063774515040100.

[6]马礼敦. X 射线粉末衍射仪性能的评估[J]. 上海计量测试, 2007, 34(2): 15. 18.

- [7]李军, 韦敏习, 杨国洪. 基于X射线衍射仪的X光晶体参数标定[J]. 核电子学与探测技术, 2013, 33(3): 316-320.
- [8]艾瑞克·J·米特梅耶, 乌多·韦尔泽尔. 现代衍射方法[M]. 饶群力, 尧仁良, 译. 北京: 科学 出版社, 2023: 382-386.