

X射线衍射仪固有角度刻度误差对点阵参数计算精确度影响的研究

徐晓明[†] 苗伟 陶琨

(清华大学材料科学与工程研究院中心实验室北京 100084)

(2013年12月31日收到; 2014年3月20日收到修改稿)

本文研究粉末衍射仪客观存在的固有角度刻度误差导致的测量角度变化对点阵参数计算精确度的影响, 它理论上代表着各台衍射仪(不同实验室)所得到的点阵参数的一致性的极限. 具体方法为利用多个带有角度随机误差的多晶硅计算谱, 模拟某种制造精度的多台衍射仪的测量结果, 并使用三种方法进行点阵参数的拟合计算, 从而进行分析.

关键词: X射线衍射仪, 固有角度刻度误差, 点阵参数, 精确度

PACS: 60.05.cp, 07.85.Jy, 52.70.La

DOI: 10.7498/aps.63.136001

1 引言

点阵参数是晶体的重要参数之一. 点阵参数的变化可以反映晶体的物理和化学状态的变化. 例如, 固溶度, 应变的变化^[1,2]等等. 用X射线衍射方法确定点阵参数是一种较好且应用较为广泛的方法^[3-5]. 在实际工作中, 晶体的点阵参数的变化往往都很微小, 一般在 10^{-4} — 10^{-5} nm的量级上. 这就需要精细的测量和正确的分析计算.

一般情况下, 做精确测定点阵参数工作有以下四个等级的工作. 第一个等级, 也是相对要求最低的工作, 是自己的多个类似样品连续测试, 相互比较. 这种情况下测试者主要需注意减小实验误差. 第二个等级, 自己的多个类似样品相互比较, 但部分测试是间隔一段时日后再次测, 例如期间需要进行样品的某种处理. 这种情况下, 除了实验误差, 还要注意仪器调整误差, 并采用相同的衍射几何参数和数据处理方法. 第三个等级, 要和他人的测试结果相比较, 这种情况下, 除物理因素偏差(如波长值偏差等)外, 其他误差因素都要考虑. 第四个等级, 也是要求最高的工作, 尽量求得真值, 这种情况所

有的误差因素都要予以考虑.

实际工作中, 大多数工作都希望尽量提高测试和计算结果的准确度, 并与他人的工作可相互比较, 即追求其一致性. 关于不同实验室测试和计算结果的一致性, 早在1960年, Parrish主持的国际晶体学会关于精确测定点阵参数的计划汇总^[6]中就介绍了, 对于相同的样品(包括金刚石, 硅和钨)由九个国家的十六个实验室测试的点阵参数的符合程度仅约为 $\pm 1.0 \times 10^{-4}$, 该测试结果的精确度远低于各实验室或文献中给出的精度.

实际上, 点阵参数的精确测定是早期很多学者研究的内容. 1975年, Hubbard等^[7]测定了标准参考材料纯硅粉的点阵参数, $a = 5.43088$ Å, 之后该点阵参数被广泛的引用和使用. 但是在其文章中并没有涉及关于仪器固有角度刻度误差的考虑. 到上世纪80年代, 美国国家标准局还专门举办粉末衍射的准确度的专题讨论会, 并出版相关文集^[8]. 我国的学者在点阵参数精确计算方面也做了大量工作. 早期, 陆学善曾讨论德拜相机精确测定点阵参数^[9]. 梁敬魁也在其著作^[2]中详细讨论了晶体点阵参数精确测量的相关内容. 郭常霖等^[10-12]对低

[†] 通讯作者. E-mail: xuxiaoming@mail.tsinghua.edu.cn

对称性晶系点阵参数的精确求解也提出了一些计算方法.

但近年来的多数文章, 在与其他文章中的点阵参数的比较中, 却很少关注衍射仪的固有角度刻度误差(即仪器所指示的角度和实际角度之间的误差)对计算所得的点阵参数精确度的影响. 这种误差来源于机械制造误差, 例如蜗轮蜗杆的制造误差. 实际工作中, 通常衍射仪生产厂家能保证的指示角度误差是 $\pm 0.02^\circ$. 如果配有蜗轮轴上的圆光栅, 指示角度准确度理论上可以提高到 $\pm 0.002^\circ$. 这样的角度测量精度对点阵参数的计算精确度有多大的影响, 是本文工作的主要目的. 理论上, 它也代表了各台衍射仪(各个实验室)的测量结果相互一致性的极限.

由于各衍射仪的此种随角度而变的制造误差是随机性的, 而且衍射仪生产厂家并不对其每一台产品提供校正曲线, 所以也不可能用很多台衍射仪进行实测比较, 只能用理论计算方法来模拟比较.

2 方 法

根据纯硅粉的PDF卡片中硅的点阵参数, 计算出各个衍射峰 2θ 角度的理论值, 由于衍射仪存在的固有角度刻度误差会导致各衍射峰的角度与理论值存在一定差异(假设不存在其他误差), 所以本文利用计算机给各衍射峰 2θ 角度的理论值一个随机偏差, 并设定最大偏差上限, 再加上一组固定随角度而变的峰型参数以及PDF卡片中硅粉的相对强度, 即可以得到一个硅粉的数字计算图谱. 此图谱中, 各衍射峰峰位的误差是由随机函数自动确定的, 所以各个衍射峰峰位的误差是不同的. 重复计算多次, 每次均初始化随机函数, 则可得到多个误差不同的数字计算图谱. 用此组计算图谱模拟在不同衍射仪测量得到的衍射图谱, 其中设定的最大偏差为衍射仪的最大角度刻度误差. 然后根据计算谱(或衍射峰 2θ 角度值)来求解点阵参数.

本文用三种方法(函数外推法、Rietveld方法和不涉及结构的谱峰拟合法^[13])来计算硅的点阵参数, 进而研究衍射仪的固有角度刻度误差对所得点阵参数的一致性的影响. 具体计算过程如下:

选择卡号为27-1402的硅的PDF卡片, 卡片中 $a = 5.43088 \text{ \AA}$, 计算出各个衍射峰 2θ 角度的理论值 $2\theta_{\text{theo}}$. 设定一个最大角度偏差 X_{max} , 并给出一

个随机数 t , 且 $0 \leq t \leq 1$. 当 $t > 0.5$ 时, 则误差为正值; 当 $t < 0.5$ 时, 则误差为负值; 当 $t = 0.5$ 时, 则无误差; 当 t 等于0和1时, 则误差为最大. 所以带有角度刻度误差的各个衍射峰的 2θ 角度的计算值为

$$2\theta_{\text{cal}} = 2\theta_{\text{theo}} \times [1 + 2 \times (t - 0.5) \times X_{\text{max}}].$$

再加上一组固定随角度变化的峰型参数以及各个峰的相对强度, 计算出一个带有角度刻度误差的衍射谱.

为模拟实测数据, 在得到计算谱之后, 每点的强度再加上统计波动误差. 设每点的强度为 I , 再给一个随机函数 s , 且 $0 \leq s \leq 1$. 同样, 当 $s > 0.5$ 时, 则误差为正值; 当 $s < 0.5$ 时, 则误差为负值; 当 $s = 0.5$ 时, 则无误差; 当 s 等于0和1时, 则误差为最大. 所以计算谱上各点的强度为

$$I_{\text{cal}} = I + 2 \times (s - 0.5) \times \sqrt{I}.$$

然后根据计算的衍射图谱来求得纯硅的点阵参数.

2.1 函数外推法

一般函数外推法都选择尽可能高角度的衍射峰来计算点阵参数, 所以本文选用 90° 到 137° 之间的5个衍射峰, 并用 $\cos^2\theta$ 函数进行外推计算点阵参数. 设定各衍射峰 2θ 角度的最大偏差分别为 0.001° , 0.002° , 0.005° , 0.010° , 0.015° 和 0.020° . 对每个误差最大值计算100次(相当于模拟100台不同衍射仪测量得到的衍射图谱), 即对每个最大偏差得到100个点阵参数, 并求出点阵参数的平均值 \bar{a} 和点阵参数的偏差 Δa , 使得67%的点阵参数计算结果落在 $\bar{a} \pm \Delta a$ 的范围内.

2.2 Rietveld方法

首先根据PDF27-1402中的点阵参数得到各个衍射峰 2θ 角度的理论值, 设定最强峰的积分强度, 然后根据各个衍射峰强度的相对比, 峰形变化规律以及强度统计波动误差等因素得到一张理论图谱. 利用上述方法, 给予各个衍射峰的 2θ 角度的理论值一个随机偏差, 设定各衍射峰 2θ 角度的最大偏差为 0.002° 和 0.020° . 对每个误差最大值计算10次(相当于模拟10台不同衍射仪测量得到的衍射图谱), 即得到10个计算图谱, 用Rietveld方法进

行拟合, 对最大误差为 0.002° 和 0.020° 分别得到 10 个点阵参数, 并求出点阵参数的平均值 \bar{a} 和点阵参数的偏差 Δa . 由于仅有 10 个数据, 不具有充分的统计意义, 所以此处以 $\Delta a = (a_{\max} - a_{\min})/2$ 表示其误差概念.

2.3 不涉及结构的谱峰拟合方法

用 2.2 中得到的 2θ 角度的最大偏差为 0.002° 和 0.020° 的共 20 张计算谱进行拟合. 同样得到不同最大偏差对应的点阵参数的平均值 \bar{a} 和点阵参数的偏差 Δa , 其中 $\Delta a = (a_{\max} - a_{\min})/2$. 关于不

涉及结构的谱峰拟合方法详见文献 [13].

3 拟合结果与讨论

3.1 函数外推法

根据 2.1 中介绍的方法, 计算结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出, 用函数外推方法计算时, 当最大偏差从 0.001° 变化到 0.020° 时, 分别计算 100 次得到点阵参数的平均值均在设定中心值 5.43088 \AA 附近, 这说明用这种方法来模拟多台衍射仪的固有角度刻度误差对点阵参数计算的影响是合理的.

表 1 函数外推法计算不同最大偏差时计算谱点阵参数的计算结果

| 最大偏差 $X_{\max}/(^\circ)$ | 最大点阵参数 $a_{\max}/\text{\AA}$ | 最小点阵参数 $a_{\min}/\text{\AA}$ | 点阵参数平均值 $\bar{a}/\text{\AA}$ | 点阵参数偏差 $\Delta a/\text{\AA}$ |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0.001 | 5.43092008 | 5.43084711 | 5.43088286 | $\pm 1.9 \times 10^{-5}$ |
| 0.002 | 5.43097867 | 5.43079905 | 5.43088723 | $\pm 4.2 \times 10^{-5}$ |
| 0.005 | 5.43114626 | 5.43065800 | 5.43088305 | $\pm 9.5 \times 10^{-5}$ |
| 0.010 | 5.43124710 | 5.43043043 | 5.43088711 | $\pm 1.9 \times 10^{-4}$ |
| 0.015 | 5.43145692 | 5.43024995 | 5.43089020 | $\pm 2.7 \times 10^{-4}$ |
| 0.020 | 5.43192142 | 5.43003462 | 5.43087954 | $\pm 3.9 \times 10^{-4}$ |

当最大偏差为 0.020° 时, 点阵参数计算的精确度是在 3.9×10^{-4} 的量级, 即 $a \approx 5.43088 \pm 0.0004 \text{ \AA}$; 当最大偏差减小一个量级, 则对应的点阵参数的精确度也提高一个量级, 达到 4.2×10^{-5} 的量级, 即 $a \approx 5.43088 \pm 0.00004 \text{ \AA}$.

3.2 Rietveld 方法

首先用 Fullprof 软件对没有偏差的理论谱进行拟合, 得到峰形参数, 不对称因子等参数. 然用对有偏差的计算谱只拟合强度比例因子和点阵参数, 拟合得到结果如表 2 和表 3 所示. 其中表 2 为各衍射峰 2θ 角度的最大偏差为 0.020° 时拟合结果, 表 3 为各衍射峰 2θ 角度的最大偏差为 0.002° 的拟合结果. 表 2 中序号为 4 的计算谱的拟合结果如图 1 所示.

从表 2 和表 3 可以看出, 用 Rietveld 方法对有一定角度偏差的计算谱进行拟合时, 当最大偏差为 0.020° 时, 点阵参数计算的精确度是在 3.7×10^{-4} 的量级; 当最大偏差减小到 0.002° 时, 计算的点阵

参数的精确度可以达到 8.0×10^{-5} 的量级.

表 2 Rietveld 方法拟合最大偏差为 0.020° 时 10 个计算谱点阵参数的拟合结果

| 序号 | 点阵参数 $a/\text{\AA}$ |
|------------------------------|--------------------------|
| 1 | 5.430796 |
| 2 | 5.430845 |
| 3 | 5.430459 |
| 4 | 5.430482 |
| 5 | 5.430209 |
| 6 | 5.430947 |
| 7 | 5.430479 |
| 8 | 5.430927 |
| 9 | 5.430868 |
| 10 | 5.430716 |
| 最大点阵参数 $a_{\max}/\text{\AA}$ | 5.430947 |
| 最小点阵参数 $a_{\min}/\text{\AA}$ | 5.430209 |
| 点阵参数平均值 $\bar{a}/\text{\AA}$ | 5.430673 |
| 点阵参数偏差 $\Delta a/\text{\AA}$ | $\pm 3.7 \times 10^{-4}$ |

表3 Rietveld方法拟合最大偏差为0.002°时10个计算谱点阵参数的拟合结果

| 序号 | 点阵参数 $a/\text{Å}$ |
|----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 5.430898 |
| 2 | 5.430903 |
| 3 | 5.430975 |
| 4 | 5.431008 |
| 5 | 5.430883 |
| 6 | 5.430889 |
| 7 | 5.430909 |
| 8 | 5.430891 |
| 9 | 5.430843 |
| 10 | 5.430905 |
| 最大点阵参数 $a_{\text{max}}/\text{Å}$ | 5.431008 |
| 最小点阵参数 $a_{\text{min}}/\text{Å}$ | 5.430843 |
| 点阵参数平均值 $\bar{a}/\text{Å}$ | 5.430910 |
| 点阵参数偏差 $\Delta a/\text{Å}$ | $\pm 8.0 \times 10^{-5}$ |

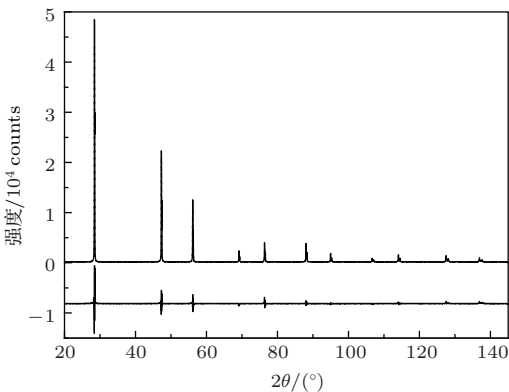


图1 Rietveld方法拟合最大偏差为0.02°的计算谱(序号为4的计算谱)的拟合结果

3.3 不涉及结构的谱峰拟合方法

根据2.3中介绍的方法, 计算结果如表4和表5所示. 其中表4为各衍射峰 2θ 角度的最大偏差为0.020°时拟合结果, 表5为各衍射峰 2θ 角度的最大偏差为0.002°的拟合结果.

从表4和表5可以看出, 用不涉及结构的谱峰拟合方法对有一定角度偏差的计算谱进行拟合, 当最大偏差为0.020°时, 点阵参数计算的精确度是在 5.0×10^{-4} 的量级; 当最大偏差减小到0.002°时,

计算的点阵参数的精确度可以达到 1.0×10^{-4} 的量级.

由于后两种方法(即Rietveld方法和不涉及结构的谱峰拟合方法)使用相同的计算谱进行拟合, 比较两种方法的拟合结果可以看出, 这两种方法得到的点阵参数的计算结果非常接近, 都在其误差范围之内. 这表明不涉及结构的谱峰拟合方法求解点阵参数也具有较高的精确度.

表4 不涉及结构的谱峰拟合方法拟合最大偏差为0.020°时10个计算谱点阵参数的拟合结果

| 序号 | 点阵参数 $a/\text{Å}$ |
|----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 5.4306790 |
| 2 | 5.4309017 |
| 3 | 5.4306872 |
| 4 | 5.4300898 |
| 5 | 5.4301115 |
| 6 | 5.4310918 |
| 7 | 5.4307143 |
| 8 | 5.4310782 |
| 9 | 5.4308664 |
| 10 | 5.4308745 |
| 最大点阵参数 $a_{\text{max}}/\text{Å}$ | 5.4310918 |
| 最小点阵参数 $a_{\text{min}}/\text{Å}$ | 5.4300898 |
| 点阵参数平均值 $\bar{a}/\text{Å}$ | 5.4307269 |
| 点阵参数偏差 $\Delta a/\text{Å}$ | $\pm 5.0 \times 10^{-4}$ |

表5 不涉及结构的谱峰拟合方法拟合最大偏差为0.002°时10个计算谱点阵参数的拟合结果

| 序号 | 点阵参数 $a/\text{Å}$ |
|----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 5.4308962 |
| 2 | 5.4309207 |
| 3 | 5.4310537 |
| 4 | 5.4310374 |
| 5 | 5.4308962 |
| 6 | 5.4308800 |
| 7 | 5.4309098 |
| 8 | 5.4309044 |
| 9 | 5.4308528 |
| 10 | 5.4309560 |
| 最大点阵参数 $a_{\text{max}}/\text{Å}$ | 5.4310537 |
| 最小点阵参数 $a_{\text{min}}/\text{Å}$ | 5.4308528 |
| 点阵参数平均值 $\bar{a}/\text{Å}$ | 5.4309307 |
| 点阵参数偏差 $\Delta a/\text{Å}$ | $\pm 1.0 \times 10^{-4}$ |

综合比较三种方法点阵参数的计算结果, 我们可以看出, 当最大角度偏差为 0.020° 时, 点阵参数计算的一致性只能保证在 4×10^{-4} — 5×10^{-4} 的量级上, 如果当最大角度偏差减小到 0.002° 时, 点阵参数计算的一致性提高半个到一个量级.

此外, Rietveld方法是目前学者公认的计算点阵参数较好的方法, 但是由于衍射仪的固有角度刻度误差导致角度测量在各个衍射峰处的变化是随机的, 没有规律的, 也是必然存在的, 所以即使是Rietveld方法也不可能完全消除这种误差.

当然在拟合计算过程中没有考虑其他的偏差和误差, 例如衍射几何偏差、测角仪调整误差等等, 否则点阵参数计算的精确度可能还会降低.

4 结 论

在只考虑衍射仪固有角度刻度误差, 而不考虑衍射仪和实验的其他偏差和误差的情况下, 通过用不同的方法, 对大量计算谱的进行拟合计算, 得到点阵参数计算的精确度. 当衍射仪固有角度刻度误差为 0.020° 时, 点阵参数计算的精确度只能保证在 4×10^{-4} — 5×10^{-4} 的量级上; 如果当固有角度刻度误差减小到 0.002° 时, 点阵参数计算的精确度提高半个到一个量级. 理论上, 即使使用各种方法消除衍射几何偏差, 仪器调整误差和各种实验误差, 也不可能消除这种对各台衍射仪均客观存在的, 且是随机分布的角度刻度误差的影响. 所以使用上述

三种方法得到的点阵参数的准确度也不可能超越这个极限.

参考文献

- [1] FEWSTER P F 1999 *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* **10** 175
- [2] Liang J K *Crystal structure determination by X-ray powder diffraction* (Vol. 2) (Beijing: Science Press) p486 (in Chinese) [梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 (下) (北京: 科学出版社) p486]
- [3] Chen X C, Zhou J P, Wang H Y, Xu P S, Pan G Q 2011 *Chin. Phys. B* **20** 096102
- [4] Li G N, Rao G H, Huang Q Z, Gao Q Q, Luo J, Liu G Y, Li J B, Liang J K 2014 *Chin. Phys. B* **23** 036401
- [5] Wang Z C, He L H, Cuevas F, Latroche M, Shen J, Wang F W 2011 *Chin. Phys. B* **20** 067502
- [6] Parrish W 1960 *Acta Cryst.* **13** 838
- [7] Hubbard C R, Swanson H E, Mauer F A 1975 *J. Appl. Cryst.* **8** 45
- [8] Block S, Hubbard C R 1980 *Proceedings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction* Maryland June 11–15, 1979
- [9] Lu X S 1980 *Acta Phys. Sin.* **29** 273 (in Chinese) [陆学善 1980 物理学报 **29** 273]
- [10] Guo C L, Ma L T 1982 *Chin. Sci. Bull.* **8** 467 (in Chinese) [郭常霖, 马利泰 1982 科学通报 **8** 467]
- [11] Guo C L, Huang Y H 1981 *Acta Phys. Sin.* **30** 124 (in Chinese) [郭常霖, 黄月鸿 1981 物理学报 **30** 124]
- [12] Guo C L, Huang Y H 1986 *J. Chin. Ceram. Soci.* **14** 129 (in Chinese) [郭常霖, 黄月鸿 1986 硅酸盐学报 **14** 129]
- [13] Xu X M, Miao W, Tao K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 086101 (in Chinese) [徐晓明, 苗伟, 陶琨 2011 物理学报 **60** 086101]

Study on the effect of X-ray diffractometer inherent angle scale error on the precision of lattice parameter calculation

Xu Xiao-Ming[†] Miao Wei Tao Kun

(Center for Testing and Analyzing of Materials, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 31 December 2013; revised manuscript received 20 March 2014)

Abstract

This paper studies the effect of measuring angle error in X-ray powder diffractometer, which is caused by diffractometer inherent angle scale error resulting from mechanical manufacture, on the precision of calculated lattice parameter. It represents the theoretical limit of the consistency of the lattice parameters obtained by different diffractometers and laboratories. We use the calculated polysilicon diffraction patterns with random angle error to simulate the results measured by many sets of diffractometers of some manufacturing precision, then calculate and analyze the lattice parameters by three methods.

Keywords: X-ray diffractometer, inherent scale error, lattice parameter, precision

PACS: 60.05.cp, 07.85.Jy, 52.70.La

DOI: [10.7498/aps.63.136001](https://doi.org/10.7498/aps.63.136001)

[†] Corresponding author. E-mail: xuxiaoming@mail.tsinghua.edu.cn