

浅谈晶体结构分析技术——中子衍射与 Rietveld 结构精修方法 *

包立夫

(陕西理工学院,陕西 汉中 723001)

摘 要:中子衍射技术是分析研究物质结构的重要手段之一。与 X 光衍射技术相比,中子衍射技术具有其独特的优势,尤其体现在对物质磁结构分析方面。针对中子衍射技术原理、特点以及对磁结构的分析做重点介绍。此外,针对衍射实验得到的晶体结构衍射图谱,提出合理的 Rietveld 结构精修手段和方案,从而进一步得到晶体结构相关信息。

关键词:中子衍射;Rietveld 结构精修;磁结构

中图分类号:O723+.5

中子的发现是 20 世纪物理学发展中的一个重要事件。把中子应用于研究物质结构的各门科学中,不仅引起原子核物理的飞跃发展,而且促成了粒子物理学的发展,并形成了一系列的交叉学科^[1-3]。中子衍射是中子散射技术的一个重要组成部分,它和 X 射线衍射已经成为人们研究物质微观结构的两大重要工具。但是,中子衍射技术具有其独特的优势。换句话说,对于物质某些特定的微观性质,只有采用中子衍射技术,材料的微观特性才得以体现。当然,对衍射图谱的进一步分析,研究人员习惯采用 Rietveld 结构精修方法。这种精修方法是一种数学拟合,需要通过软件来实现,例如,Fullpro、GSAS 等。虽然不同软件采用的精修方法不同,但是从结构本质上来讲,拟合的参数和精修的思路是相似的。因此,本文在介绍中子衍射技术的同时,也提出较为合理的精修方案,便于相关研究人员进一步得到晶体的微观信息。

1 中子衍射技术原理

中子衍射的原理和 X 射线衍射的原理类似。晶体的结构是内部原子呈现一定的周期性排列。晶体中这种有序排列的原子对于中子波而言相当于一个三维的光栅。当中子通过这种三维光栅时,会产生衍射现象。散射波会在特定的散射角形成干涉加

强,及形成衍射峰。衍射峰的位置和强度是与晶体中的原子位置、原子排列方式以及各个位置上原子的种类有关。对于磁性材料来说,中子衍射峰的位置还与原子的磁矩大小、方向和排列方式有关。

对于液体或者非晶态的物质,其结构没有长程有序的特点。所以,它们的中子衍射图谱中并不会出现衍射峰。但是,对于结构中存在短程有序的情况,在中子衍射图谱中还是会表现出少量表征短程有序的小峰。这些小峰仍可以从统计意义上为我们提供短程有序物质的原子配位信息。综上所述,可以利用中子衍射来研究物质的晶体结构和磁结构。

2 中子衍射分析手段的特点与优势

对于材料的分析,中子衍射与 X 射线衍射在研究的侧重点上还是有所不同。例如,中子衍射侧重于材料磁结构的测定、结构中轻元素的定位或者原子序数相近的元素的分辨等方面。此外,由于中子能够分辨同位素,尤其是对氢和氘的分辨率非常灵敏。所以,在有机物、聚合物和生物大分子的结构研究中,中子衍射具有其他分析手段所难以具备的优势。不过,目前中子源的强度低于 X 射线源,因而它的实验精度一般不如同类的 X 射线衍射实验,而且中子衍射的实验周期较长。表 1 是 X 射线分析手段和中子衍射分析手段的异同之处。除此之外,中子

* 基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(11504222);陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1111);陕西理工学院人才启动项目基金(SLGKYQD2-02)。

反应堆和加速的构建和维护耗资巨大,实验成本较高。所以,对于一般的结构研究,通常是遵循“先 X 射线再中子”的原则。但是,对于材料磁性和磁结构的分析,采用中子衍射的分析手段是必须的。见表 1。

表 1 中子衍射和 X 射线衍射分析的比较

实验目的	优先采用
主相的鉴定	XRD
晶体结构精修	XRD+NPD
轻元素的鉴定(H,Be,Li,B,C,N,O,F)	NPD
晶格畸变	XRD
轻元素的偏移	NPD
化学有序与无序	XRD+NPD
成分鉴定	XRD/NPD
磁性与磁结构	NPD

(XRD 为 X 射线衍射技术,NPD 为中子衍射技术)

3 磁对称性和磁性晶体的中子衍射

对称性是物理学中的基本概念。在复杂的物理现象背后,只要系统增加一种对称性,对此系统的描述就可以简化一步。对称性越高的系统,描述起来就越简单,需要独立表征的系统参量就越少。对于晶体点阵对称性的数学描述,需要用点群和空间群的概念。点群的概念比较简单。首先,点群是一个许多元素的集合。在三维空间群的范畴内,32 种晶体结构对应着 32 种点群。从 32 种点群出发,可以推导出 14 种三维布拉维点阵,即布拉维格子。而空间群是点群的拓展,是为了研究复式晶格的分类而提出的概念。空间群的元素是一些列平移、旋转或晶面反射对称操作。

在 1955-1956 年间,别洛夫和陶戈尔提出磁对称群的概念。在磁对称群中引入了一个新的对称性:时间反演对称性。如果一个系统是时间反演对称性的,那么其中电流和磁矩是零。而时间反演对称性破缺意味着电流和磁矩不为零。时间反演变化操作可以和旋转、平移等操作构成时空对称操作。相应地,磁空间群和磁点群按磁矩分布可分为以下三类:1) 磁矩为零的点阵中 230 个空间群对应 32 个点群;2) 磁矩相同的点阵中 230 个空间群对应 32 个点群;3) 1191 个具有时空对称操作的空间群对应 58 个磁点群。因此,磁空间群总数为 1651 个^[4]。

对于磁性晶体材料的中子衍射实验,不仅能从中得到原子的衍射峰(晶体结构信息),还能得到附加的磁衍射峰(磁结构信息)。磁性材料的中子衍射的磁结构信息来源于中子和材料原子的未配对电

子的磁相互作用。由于中子的波长和电子半径处于同一个数量级,所以,中子与电子的磁相互作用可以用玻恩近似的方法处理。

对于简单的铁磁或者反铁磁材料,磁矩只有平行和反平行的情况,其微分散射截面为:

$$d\sigma=b^2+2bq\lambda q=p^2q^2$$

式中: b, p 分别为晶体和磁矩的散射长度; q 为磁散射矢量; λ 为入射中子方向单位矢量。对于,磁矩平行和反平行情况; λ 和 q 对其他方法的分量为零,所以

$$d\sigma=b^2+p^2q^2$$

于是,相应的结构因子为:

$$F_{hkl}^2 = F_{hkl}^{n^2} + F_{hkl}^{m^2}$$

其中:

$$F_{hkl}^{m^2} = \sum_j q_j p_j \exp[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]e^{-w_j}$$

为磁结构因子矢量。磁中子衍射的数据处理和晶体结构衍射数据处理并无差别。值得说明的是,铁磁材料的磁峰和晶体衍射峰是完全重合的,从一次测量上不可能单独获得磁峰的强度。所以,必须测量不同温度下的中子衍射,例如,比较居里温度点以下和居里温度点以上的两次实验结果,才能把磁峰和晶体衍射峰分离。

4 中子衍射技术在磁相变材料中的应用

通常来讲,在相变区域内的晶体结构和磁性信息是最受到重视的。因为在相变区域内,各种有序参量的变化过程都可以观察到。因此,采用合适的检测手段,晶体结构和磁性在温度、磁场甚至压力下的变化过程是可以被人们所知的。正如前文提到,中子衍射是分析晶体结构和磁性信息的一个重要手段^[5]。该项技术可以分析磁性材料在相变过程中晶体磁结构的变化。所以,采用中子衍射技术分析磁相变材料的相关信息是一种十分有效的方法。本节以过渡族金属化合物为例,简要说明中子衍射在分析磁相变材料中的应用。

在 255K 的温度处, $\text{Mn}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{P}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 体系发生铁磁-顺磁的转变,同时该化合物的晶体结构在相变前后发生变化,相比比例对外界磁场和温度的变化十分敏感。因此,磁热效应来自于一级磁结构耦合相变。那么,影响相变的机制究竟是什么呢?研

究者们通过中子衍射技术可以获得相关体系晶体结构、磁性甚至原子键长的相关信息,从而揭示了调控相变的机制。研究发现^[6-8],Ge 原子的添加可以使晶格常数 a 和 b 增加,导致层间金属原子键长增加,相变温度上升。相反地,当对体系施加压力时,晶格膨胀受到抑制,所以,相变温度降低。一些磁性信息也可以通过中子衍射技术得到。通过磁性结构的精修可以发现,在磁场的作用下,Mn 和 Fe 原子的磁有序度增加,使得体系的铁磁相更加稳定,宏观表现为磁场使体系的居里温度上升。以上的一些结论是唯有采用中子衍射技术手段才能得到的。因此,中子衍射分析方法对认识磁相变材料的晶体结构和磁结构信息是必不可少的。人们可以通过分析原子间距和占有率、原子磁矩随外界条件的改变,从而认识晶体结构相变、磁性原子间交换作用、局域环境改变影响磁结构耦合的深层次原因,最终认识到影响相变和相关效应的根源。

5 Rietveld 精修方法

Rietveld 精修是一种多晶衍射全谱线性拟合法。所谓全谱线性拟合即是在建设的晶体结构模型与结构参数的基础上,结合某种峰形函数来计算多晶衍射谱,调整这些结构参数与峰形参数使计算的多晶衍射谱与实验衍射谱相符合,从而获得结构参数和峰形参数的方法。这一逐渐逼近实验谱的过程称为拟合。由于拟合是对整个衍射谱进行的,所以称为全谱拟合。

在精修过程中,可变动的精修参数很多,概括起来可以分为两类:1)结构参数:包括晶胞参数、各原子的分数坐标、各原子位置的占有率、原子的温度因子等;2)峰形参数:包括峰形参数、峰宽参数、不对称参数、择优取向参数、背底参数、消光校正参数和零点校正参数等。当然,并不是每一次精修拟合中一定要同时改变所有的参数,应视解决的问题不同而变,如果其中有些参数已知,则不需改变。

在精修拟合的过程中,由于需要精修的参数很多,如果一开始就同时对多个参数进行精修,则参数的改变途径会很多。虽然最小二乘法形式上已经降到极小,但是其收敛是极小的。这时会表现为一些原子间距、键角等数值不合理。相应地,一些关联因子(例如,占位因子)也会出现不合理的数值。因此,精修通常总是分步进行的。先精修 1~2 个参数,将其他

固定在初值。在最小二乘法极小后,再增加 1~2 个参数,这样逐步增加,直到全部参数都被修正。一般来讲,先精修的参数通常是“定标因子”和“零位校正”,接下来是“背底参数”和“晶胞参数”,其后是“原子坐标”、“占有率因子”和“相应的温度因子”。最后是各种的线性峰形参数,例如,高斯峰宽中的 U 、 V 、 W ,洛伦兹峰宽中的 X 、 Y 、 Z 、 PV 等。除此之外,适当的约束条件也是必要的。所谓引入约束条件,就是在精修中对结构中某些几何或者化学关系作出约定。

6 总结

中子衍射技术已经成为现代材料分析技术中不可缺少的一部分。在探测材料磁性和磁结构方面,中子衍射技术有着独特的优势和可靠性。为了进一步得到晶体微观信息,中子衍射图谱需要通过 Rietveld 结构精修的方法来解析。需要注意的是,衍射样品和实验条件等因素会影响衍射图谱的形状,以至影响精修结果。排除这些人为因素之外,不同的研究机构 and 人员通常采用不同的精修软件和方法。目前,Rietveld 结构精修软件种类较多,导致 Rietveld 结构精修的方法不尽相同。本文提出的精修策略具有一定的普适意义,供相关研究人员参考。

参考文献:

- [1] 马礼敦.近代X射线多晶体衍射—实验技术与数据分析[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 张昌盛,彭梅,孙光爱.中子散射:理解工程材料的必要工具[J].物理,2015(3):169-178.
- [3] 韩松柏,刘蕴韬,陈东风.中国先进研究堆中子散射大科学装置[J].科学通报,2015(22):2068-2078.
- [4] 韩文泽,焦学胜,胡瑞,等.高分辨粉末中子衍射仪进展[J].中国原子能科学研究院年报,2009(5):252-253.
- [5] 孙立梅,韩松柏,刘蕴韬,等.新型稀土永磁材料 $Nd_2Fe_{17-x}Nb_xAl_y$ 的中子衍射分析及磁性能研究[J].原子能科学技术,2015(10):1729-1733.
- [6] Manosa L, González-Alonso D, Planes A, et al. Giant solid-state barocaloric effect in the Ni-Mn-In magnetic shape-memory alloy[J]. Nature Mater, 2010, 9(6):478-481.
- [7] Caron L, Trung NT, Brück E. Pressure-tuned magnetocaloric effect in $Mn_{0.93}Cr_{0.07}CoGe$ [J]. Phys. Rev. B, 2011, 84(2):945-949.
- [8] Manosa L, González-Alonso D, Planes A, et al. Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La-Fe-Si-C compound[J]. Nat. Commun, 2011, 2(1):1145-1154.
- [9] 赵丕琪,王培铭,刘贤萍.基于 Rietveld 法硅酸盐水泥熟料定量结果的准确性分析[J].功能材料,2015(5):5095-5100.