

热电材料计算机辅助 XRD 相分析方法与实现

李瑜煜, 张仁元

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510090)

摘要: 讨论了热电材料相分析的特点和基于数据库技术的计算机辅助 XRD 相分析方法; 并以 PDF2 粉末衍射文件为基准, 创建了热电材料相分析数据库, 实现了计算机辅助热电材料相分析; 利用 Origin 工具软件从衍射图谱中提取数据作为相分析标准数据的补充.

关键词: 计算机辅助相分析; 热电材料; 数据库; X 射线衍射

中图分类号: TP391. 77

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2007) 03-0042-04

热电材料是一种将热能和电能直接相互转换的新型半导体材料, 用不同组分的 N 型和 P 型热电体可组成半导体制冷和温差发电器. 与普通发电机或制冷器相比, 半导体制冷或温差发电器具有结构简单、无噪声、无污染、体积小、可靠性高及燃料适应性广等优点, 可利用废热余热发电, 尤其是在小温差、小功率的发电或制冷等方面特别见长, 具有其它方法无法实现的能力. 随着能源利用及环境保护问题日益突出, 具有无污染、无噪声、可作废余热回收的热电材料又成为研究热点^[1-2].

与其它材料研究一样, X 射线衍射进行材料物相组织鉴别是热电材料的研究必不可少的关键一步. XRD 相分析是将实验数据标准相比较来确定其相组成, 一般有手工分析和计算机分析; 目前已形成了超过 20 万多个衍射图和 PDF 卡的数据库. 当待分析样品为多相混合物时, 由于混合物的衍射花样为各相衍射花样的叠加, 须对物相逐一进行鉴定, 但手续比较复杂, 手工分析显得十分繁琐和艰辛, 而相分析软件均为进口软件, 价值不菲. 专业 XRD 相分析的费用较高, 同时针对热电材料的 XRD 相分析软件目前还未见报道, 作为高新技术的热电材料一般为复合物或复杂相组织, 本身检测就较一般材料的检测困难, 同时有不少的新相被发现, 而标准库中又没数据, 这给研究带来困难. 本文拟以 PDF2 粉末衍射文件为基准, 利用数据库技术就计算机辅助相分析进行实用性探讨, 以帮助热电材料的研究和开发^[3-4].

1 热电材料物相分析特点与方法

与其它材料研究一样, 热电材料的 X 射线物相分析是以晶体结构为基础, 通过比较晶体衍射花样来进行分析的. 对于晶体物质来说, 各种物质都有自己特定的结构参数 (点阵类型、晶胞大小、晶胞中原子或分子的数目、位置等), 结构参数不同则 X 射线衍射花样也就各不相同, 所以通过比较 X 射线衍射花样可区分出不同的物质. 当多种物质同时衍射时, 其衍射花样也是各种物质自身衍射花样的机械叠加. 它们互不干扰, 相互独立, 逐一比较就可以在重叠的衍射花样中剥离出各自的衍射花样, 分析标定后即可鉴别出各自物相. 要想得到准确的分析结果, 必须要有 X 射线衍射技术、晶体学、矿物学以及固体物理学等方面的基础知识, 同时要有丰富的测试经验才能准确地进行分析, 单纯从数据分析作最后判定, 有时是完全错误的, 这时需要借助化学成分分析, 精确测定点阵参数以及其它物理特性, 才能最后正确地判定其真正相结构.

作为高新技术的热电材料一般为复合物或复杂相组织, 与普通物质的相分析相比, 具有如下几个特点: 1) 为复合物或复杂相组织, 甚至同一相中有不同的晶形, 如 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 体系具有 4 种晶体结构: $\alpha-\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (03 相, $1.8 \leq x \leq 2.0$)、 $\alpha'-\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ($0'3$ 相, $x = 0.75$)、 $\beta-\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (P3 相, $1.1 \leq x \leq 1.2$)、 $\gamma-\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ (P2 相, $1.0 \leq x \leq 1.4$). 2) 由于热电材料的复杂相结构, 其重峰的机会较其它材料要高

收稿日期: 2007-05-14

作者简介: 李瑜煜 (1958-), 男, 副教授, 主要研究方向为热电材料、计算机在材料科学与工程中的应用.

得多. 3) 热电材料的物相分析本身检测就较一般的检测困难, 同时有不少的新相被发现, 而标准库中还未收录. 4) 掺杂是提高热电材料性能的主要手段和方法, 如银、铟和稀土元素等多种元素可作为热电材料的掺杂元素, 同时各元素可单个掺入或多元素复合掺入, 而新元素的掺入可以形成新相或新化合物, 因而其种类五花八门, 品种繁多, 不少相至今仍未研究清楚^[2].

目前已知的热电材料晶体物质已有上千种. 利用已公布的 PDF 标准 X 射线衍射花样图谱, 建成数据库. 当对某种材料进行物相分析时, 只要将实验结果与数据库中的标准衍射花样图谱进行对比, 就可以确定材料的物相. X 射线衍射物相分析工作就变成了简单的图谱对照工作. 但当物相为 3 相以上时, 人工检索并非易事, 利用计算机是行之有效的; 相分析软件并不能自动消除式样花样或原始卡片带来的误差. 如果物相为 3 种以上时, 计算机根据操作者所选择的 Δd 的不同, 所选出的具有可能性的花样可能超过 50 种, 甚至更多. 倘若一种相的某根衍射线条与另一相的某根衍射线重叠, 而且重叠的线条又为衍射花样中的三强线之一, 则分析工作就更为复杂. 所以使用者必须充分利用有关未知试样的化学成分、制备工艺条件等信息进行甄别. 多相混合物的衍射线条有可能有重叠现象, 但低角线条与高角线条相比, 其重叠机会较少^[5-6].

2 热电材料相分析数据库

2.1 数据库的设计

数据库为热电材料计算机辅助相分析的关键和

基础. 根据热电材料物相定性分析的特点和需要, 可确定所要建立的相分析数据库应该具备的功能包括以下 3 个方面: 1) 半自动检索. 根据用户手工输入的衍射实验数据, 进行匹配检索, 查找符合条件的 PDF 卡片号, 并输出检索结果. 2) 自动检索. 自动导入衍射实验参数, 根据 X 射线衍射仪获得的衍射强度数据电子文档, 自动进行匹配检索, 查找符合条件的 PDF 卡片号, 并输出检索结果. 3) 数据管理. 提供浏览、添加、删除、修改和查询记录, 实现对数据库的维护和管理. 根据上述系统功能和结构的分析, 将系统设计成如图 1 所示的树状结构形式, 整个系统由 3 大功能模块组, 每个模块根据需要又由若干个子模块组成. 根据文献资料介绍, 与热电材料相分析相关的相组织大约有 1 000 多种, 每个相组织约有近 500 个数据, 可见它属于中等规模的数据库. 为了满足上述要求, 同时又基于精干简练的原则, 选择了功能全面、性能稳定、处理速度快和兼容性好的 Visual FoxPro 7.0 作为开发工具, 研制了一套小型的热电材料 XRD 物相分析数据库, 能够快速地进行 X 射线衍射物相定性分析^[7-8].

根据以上所提到的各种系统功能, 考虑具体设计的实际情况、查询速度和存储空间等因素, 需要设计下述 3 个子数据库来满足系统运行的基本要求, 用于存储粉末衍射卡片的标准数据以及输入待测实验数据.

1) 热电材料 XRD 粉末衍射数据库

这是本系统中最重要数据库, 也是最大、最基础的数据库, 其形式类似于 Fink 索引, 存放热电材料 XRD 粉末衍射标准物相的全部数据, 即标准物相的名称、分子式、卡片号及八强线数据.

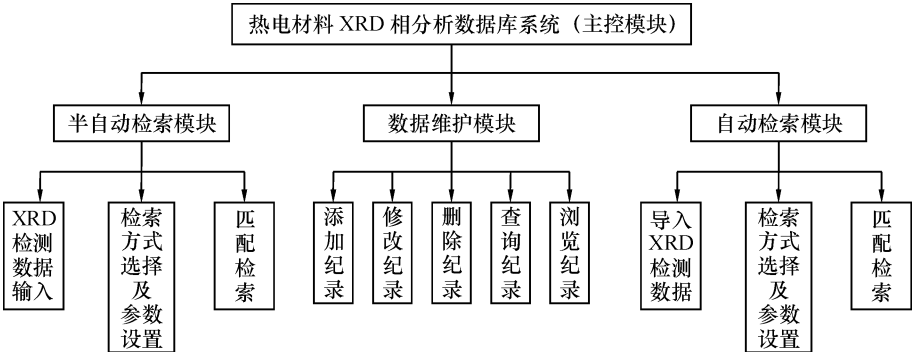


图 1 物相分析数据库系统功能模块示意图

2) 半自动输入子数据库

在半自动功能模块中, 要求用户手工输入待测样品的实验数据, 包括 d 值、峰位、峰高、半高宽、衍射峰面积、积分强度、积分宽度和峰强比, 该库的作

用就是用于接收上述信息.

3) 自动导入子数据库

在自动检索功能模块中, 需要导入待测的衍射强度数据, 该库用于存放以上数据, 并根据用户填写

的衍射实验参数,自动生成衍射角度、 d 值、峰强比等信息.

2.2 应用程序设计

1) 半自动检索模块程序设计

本模块要实现的功能是在人工辅助下利用计算机替代人工进行数据检索匹配.具体是将待测的实验数据和粉末衍射卡片中标准物相的八强线数据分别存放在两个不同的子数据库中,在考虑实验允许的误差范围内,对两个表的数据进行逐一匹配检索,最后输出符合条件的记录,以供用户参考.具体的实现过程是:用户输入待测数据,选择检索方式及误差范围,以八强线检索方式为例,系统首先将待测数据按峰强比由大到小的顺序存放在一数组中,然后指针指向卡片子数据库第一个记录,如果该记录中的八强线在误差范围内均能在数组中找到,说明该记录所对应的物相符合条件,对该记录作一个记号,完成后指针指向下一个记录,但如果记录中的八强线只要有 5 个在数组中无法找到,该记录对应的物相不符合条件,指针直接指向下一个记录,如此类推,当完成一次子数据库的扫描之后,把全部有记号的记录输出.这种算法相对较为简单,在很大程度上避免了漏检的可能,但有可能出现误检,因此最终输出的检索结果仍需要人工做最后判定.

2) 自动检索模块程序设计

自动检索的实现方法与半自动检索基本相同,唯一区别在于其待测数据是从外部文件导入,无须用户手工输入.鉴于不同的 X 射线衍射仪存放实验数据电子文档的文件格式不尽相同,本系统需要首先把实验所测得的衍射强度数据存储于 txt 文件中,使用导入命令,在文件对话框内选取该文本文件,系统获得待测数据后,将存放在自动导入子数据库中,然后根据用户所填写的衍射实验参数,包括 X 射线波长、起始角度、终止角度和扫描步宽等,自动计算出每个衍射强度数据所对应的衍射角度、 d 值、峰强比,对所得数据进行峰值判断,按照选择的峰强比范围取出符合要求的晶面间距数值,用于物相的检索,其检索的实现过程与上述半自动检索的完全相同.

3) 数据管理模块程序设计

本模块管理、维护的对象是粉末衍射卡片子数据库,提供浏览、查询、添加、删除和修改的功能.粉末衍射卡片子数据库中每一行记录代表一物相,以该物相的 PDF 卡片号作为唯一标识,称为主码.浏览、查询、删除和修改的操作针对表中已有的卡片号进行,而添加则必须是新数据,不允许添加重复卡片

号,所有的操作均可在提示栏中获得提示信息.

3 标准数据的采集

作为高新技术的热电材料一般为复合物或复杂相组织,本身检测就较一般的检测困难,同时有不少的新相被发现,而所能找到的 PDF2 标准库中又找不到标准记录,这给研究带来困难.经研究和反复试验,笔者找到了一种简单可行的方法,具体是以国际上权威刊物发表的论文的 XRD 图谱作为参考基准,从中提取所需要的数据,利用工具软件 Origin 7.0 进行数据导入和数据提取功能,并将所提取的数据添加到所研制的数据库中作为参考标准.具体是,首先打开工具软件 Origin 7.0 的图形窗口,建立图形文件,并参考所提取的 XRD 图谱图形的坐标范围设置好图形坐标范围,然后从权威论文中提取 XRD 图谱图形,将所提取 XRD 图谱图形以粘贴的形式附加到 Origin 图形中,并将坐标系统放大 10 倍,以手工形式将所提取的 XRD 图谱图形与 Origin 图形严格对准,然后用数据捕捉靶捕捉峰值点,提取物相的衍射角,并用布拉格方程式 (1) 计算其晶面间距 $d^{[3]}$:

$$2d_i \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

并以式 (2) 并联立方程组计算其晶面指数 h 、 k 、 l

$$\sin \theta_i = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2} \quad (2)$$

式 (1)、(2) 中 d 为晶面间距, θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长, a 为晶格常数, n 、 i 为自然数.这种方法的精度主要依靠提取 XRD 图谱图形与 Origin 图形严格对准,若原误差为 0.5°, 由于坐标系统放大了 10 倍,故其误差降低到原来的 10%,即精度提高了 10 倍,这对一般的 XRD 分析其精度已经能达到要求.

4 结语

本文利用计算机软件技术及数据库技术,并以 PDF2 粉末衍射文件为基准,研制一套热电材料辅助物相分析软件,以帮助热电材料的研究和开发.所创建的数据库收录了热电材料的八强线记录,可以实现自动判相,同时软件也具有普通的数据管理功能,可以对数据库的数据进行查询和修改.同时还基于工具软件 Origin 具有标准数据提取补充和等功能.该软件具有人机交互、操作简单、功能齐全等特点.软件已经应用于研究中,证明其使用方便、快速,准确性较高,大大地减轻了人工相分析的工作量,对相分析起到很大的帮助作用.但由于资料 and 知识等因素所限,数据库有待扩充和在以后的应用中不断完善.

参考文献:

[1] 李瑜煜, 张仁元. 钴基热电材料研究现状与展望 [J]. 电源技术, 2006(8): 689-692

[2] YASUTH RO O, ISH KAWA R. Crystal structure, electric and magnetic properties of Cobaltite β - $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ [J]. Journal Solid State Chem, 2002, 166: 177-181

[3] 常铁军. 材料近代分析测试方法 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999: 50-73

[4] CHU G, GONG Y F, YOU H J. Multi-peak match intensity ratio method of quantitative X-ray diffraction phase analysis [J]. Acta Metallurgica Sinica (English letters), 2003, 16 (6): 489-494

[5] HANAWALT J D, RINN H W. Identification of crystalline materials Classification and use of X-ray diffraction patterns [J]. Powder Diffraction, 1986(1): 2-6

[6] LIN Shao-fan, LU Xiang-jun, FAN Wei et al. A novel search/match system for X-ray powder diffraction data [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory System, 1993 (20): 85-91.

[7] 郝云飞, 卓栋涛, 林少凡. 粉末 X 射线衍射谱图的计算机物相分析 [J]. 天津理工学院学报, 2002, 18(2): 69-73

[8] 焦敏杰, 邹文彪, 郑文龙, 等. 中文 Visual FoxPro 6.0 函数与命令参考大全 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999: 1-150

Computer Aided XRD Phase Analysis of Thermoelectric Materials

LI Yu-yu, ZHANG Ren-yuan

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract The characteristics of the thermoelectric material phase analysis and the methods of computer aided XRD phase analysis were discussed based on database technology. The Database of the thermoelectric material phase analysis was established based on the document of the PDF2 powder XRD diffraction. The parameter was picked up by using Origin 7.0 to supplement the standard data of the thermoelectric material phase analysis.

Key words computer aided phase analysis; thermoelectric material; database; X-Ray powder diffraction (XRD)

(上接第 23 页)

Solution and Perturbation Analysis of the Nonlinear Matrix Equation $X + A^* F(X)A = Q$

CHEN Xue-song

(Faculty of Applied Mathematics, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract The nonlinear matrix equation $X + A^* F(X)A = Q$ is investigated. Sufficient conditions for the existence and uniqueness of a positive semidefinite solution are derived. Also conditions are given under which the solution depends continuously on the matrices A and Q . New perturbation estimates for the equation are obtained.

Key words matrix equation; existence of solutions; perturbation analysis