

X射线粉末衍射及应用

第一节 粉末衍射物相分析

第二节 粉末衍射指标化

第三节 粉末衍射结构分析

第四节 粉末衍射的其它应用

第一节 物相分析

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

ICDD – International Centre for Diffraction Data

索引： Alphabetical – 从物质名称检索。

Hanawalt – 从三条最强衍射线检索。

Fink – 按照d值大小排序检索。

卡片序号

三条最强线及第一条线d值和强度

化学式及名称

数据的可信度: 星号, i, O, 空白, C, R

23-22

d	3.22	4.52	5.26	NH ₄ I O ₃ Ammonium Iodate	★				
I/I ₁	100	90	65						
Rad. CuKα ₁ λ 1.54056 Filter Mono. Dia. 4.8 Cut off- I/I ₁ Diffractometer I/I cor. 4.8 Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25 Sec. 10, 7 (1972)				d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Orthorhombic S.G. P c 2 ₁ n (33) a ₀ 6.4095 b ₀ 9.1706 c ₀ 6.3811 A 0.6989 C 0.6958 α β γ Z 4 D _x 3.417 Ref. Ibid.				5.26	1	110	2.019	18	103
				4.586	65	020	1.971	<1	113
				4.523	90	101	1.862	14	042
				4.057	3	111	1.854	18	321
				3.220	100	121	1.848	20	123
				3.190	35	002	1.7428	1	312
				3.013	3	012	1.7394	<1	213
				2.865	1	201	1.6857	<1	133
				2.760	1	130	1.6097	10	242
				2.732	2	211	1.6022	4	400
εα nωβ = 1.785 εγ Sign (+) 2V large D = p Color Colorless Ref. Ibid.				2.626	14	220	1.5949	3	004
				2.618	11	022	1.5283	3	060
				2.533	1	131	1.5181	7	341
				2.427	1	221, 122	1.5150	10	143
The sample was prepared by evaporating a mixture of the solutions of NH ₄ OH and HIO ₃ . Pattern at 25°. Internal standard: N. At 85°C there is a first order transition to a non-polar phase. F ₃₀ =43.0(0.0137, 51). See following card				2.292	14	040	1.5072	7	303, 024
				2.260	20	202	1.4872	1	313
				2.206	2	032	1.4479	6	161
				2.088	1	132	1.4318	8	323, 402
				2.046	18	141	1.4281	6	204
				2.027	25	222, 301	1.4115	<1	214



d	3.22	4.52	4.59							
L	靶材及波长	10	65	Ammonium Ioda						
Rad.	CuK α_1	λ 1.54056	Filter Mono.	Dia.						
Cut off-		I/I ₁	Diffraction	I/I cor.	4.8					
Ref.	National Bureau of Standards,	Mono. 25 Sec. 10,	(1972)							
S	Orthorhombic	G. Pc2 ₁ n (33)								
	6.4095 b ₀	9.1706 c ₀	0.811 A	0.6989 C	0.4958					
	y		Z 4	D _h 3.417						
$\epsilon\alpha$	$n\omega\beta$	$=1.785$	sign (+)							
2V	large D	$\epsilon\mu$	Color	Colorless						
Ref.	Ibid.									
The sample was prepared by evaporating a mixture of the solutions of NH ₄ OH and HIO ₃ .										
Pattern at 25°. Internal standard: N.										
At 85°C there is a first order transition to a non-polar phase.										
F ₃₀ =43.0(0.0137,51).										
See following card										
					d	hkl	d-A	I/I ₁	hkl	
					5.26	1	110	2.019	18	103
					4.586	65	020	1.971	<1	113
					4.573	90	101	1.862	14	042
					4.057	3	111	1.854	18	321
					3.220	100	121	1.848	20	123
					3.190					312
					3.013					213
					2.800					133
					2.760	1	130	1.6097	10	242
					2.732	2	211	1.6022	4	400
					2.626	14	220	1.5949	3	004
					2.618	11	022	1.5282	3	060
					2.533	1	131		7	341
					2.427	1	221, 122		10	143
					2.292	14	040	1.5072	7	303, 024
					2.260	20	202	1.4872	1	313
					2.206	2	032	1.4479	6	161
					2.088	1	132	1.4318	8	323, 402
					2.046	18	141	1.4281	6	204
					2.027	25	222, 301	1.4115	<1	214

单色器类型：石墨
单色器或滤波片

相机
直径

实验方法能测
到的最大d值

衍射强度的
检测方式

样品最强线与刚玉最
强线强度比 (50/50)

参考文献



d	3.22	4.52	4.59	5.26	NH ₄ IO ₃ Ammonium Iodate																																																																																																									
1/l ₁	100	90	65	1																																																																																																										
<p>晶胞参数</p> <p>晶系</p> <p>空间群, Pna2₁</p> <p>a/b和c/b值</p> <p>理论密度</p> <p>单胞化学式量数</p> <p>光学数据</p>					<table border="1"> <thead> <tr> <th>1/l₁</th> <th>hkl</th> <th>d-A</th> <th>1/l₁</th> <th>hkl</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>110</td><td>2.019</td><td>18</td><td>103</td></tr> <tr><td>65</td><td>020</td><td>1.971</td><td><1</td><td>113</td></tr> <tr><td>90</td><td></td><td>1.862</td><td>14</td><td>042</td></tr> <tr><td></td><td></td><td>1.854</td><td>18</td><td>321</td></tr> <tr><td></td><td></td><td>1.848</td><td>20</td><td>123</td></tr> <tr><td>35</td><td>002</td><td>1.7428</td><td>1</td><td>312</td></tr> <tr><td></td><td></td><td></td><td><1</td><td>213</td></tr> <tr><td>1</td><td>201</td><td></td><td><1</td><td>133</td></tr> <tr><td>1</td><td>130</td><td></td><td>10</td><td>242</td></tr> <tr><td>2</td><td>211</td><td>1.6022</td><td>4</td><td>400</td></tr> <tr><td>14</td><td>220</td><td>1.5949</td><td>3</td><td>004</td></tr> <tr><td></td><td></td><td>5283</td><td>3</td><td>060</td></tr> <tr><td></td><td></td><td>5181</td><td>7</td><td>341</td></tr> <tr><td></td><td></td><td>5150</td><td>10</td><td>143</td></tr> <tr><td>14</td><td>040</td><td>1.5072</td><td>7</td><td>303,024</td></tr> <tr><td>20</td><td>202</td><td>1.4872</td><td>1</td><td>313</td></tr> <tr><td>2</td><td>032</td><td>1.4479</td><td>6</td><td>161</td></tr> <tr><td>1</td><td>132</td><td>1.4318</td><td>8</td><td>323,402</td></tr> <tr><td>18</td><td>141</td><td>1.4281</td><td>6</td><td>204</td></tr> <tr><td>25</td><td>222,301</td><td>1.4115</td><td><1</td><td>214</td></tr> </tbody> </table>	1/l ₁	hkl	d-A	1/l ₁	hkl	1	110	2.019	18	103	65	020	1.971	<1	113	90		1.862	14	042			1.854	18	321			1.848	20	123	35	002	1.7428	1	312				<1	213	1	201		<1	133	1	130		10	242	2	211	1.6022	4	400	14	220	1.5949	3	004			5283	3	060			5181	7	341			5150	10	143	14	040	1.5072	7	303,024	20	202	1.4872	1	313	2	032	1.4479	6	161	1	132	1.4318	8	323,402	18	141	1.4281	6	204	25	222,301	1.4115	<1	214
1/l ₁	hkl	d-A	1/l ₁	hkl																																																																																																										
1	110	2.019	18	103																																																																																																										
65	020	1.971	<1	113																																																																																																										
90		1.862	14	042																																																																																																										
		1.854	18	321																																																																																																										
		1.848	20	123																																																																																																										
35	002	1.7428	1	312																																																																																																										
			<1	213																																																																																																										
1	201		<1	133																																																																																																										
1	130		10	242																																																																																																										
2	211	1.6022	4	400																																																																																																										
14	220	1.5949	3	004																																																																																																										
		5283	3	060																																																																																																										
		5181	7	341																																																																																																										
		5150	10	143																																																																																																										
14	040	1.5072	7	303,024																																																																																																										
20	202	1.4872	1	313																																																																																																										
2	032	1.4479	6	161																																																																																																										
1	132	1.4318	8	323,402																																																																																																										
18	141	1.4281	6	204																																																																																																										
25	222,301	1.4115	<1	214																																																																																																										
<p>Rel. National Bureau of Standards, Mono. 25 (1972)</p> <p>Sys. Orthorhombic S.G. Pca2₁n (33)</p> <p>n_o 6.4095 b_o 9.1706 c_o 6.3811 A 0.6989 C 0.6958</p> <p>a β y Z 4 D_x 3.417</p> <p>Ref. Ibid.</p> <p>ca nωβ =1.785 εy Sign (+)</p> <p>2V large D Color Colorless</p> <p>Ref. Ibid.</p> <p>The sample was prepared by evaporating a mixture of the solutions of NH₄OH and HIO₃.</p> <p>Pattern at 25°. Internal standard: N.</p> <p>At 85°C there is a first order transition to a non-polar phase.</p> <p>F₃₀=43.0(0.0137,51).</p> <p>See following card</p>																																																																																																														

第二节 粉末衍射指标化

- 立方晶系指标化

立方晶系: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl}^2 = a^2/(h^2 + k^2 + l^2)$$

$$d(h00) = d(0h0) = d(00h)$$

$$d(hh0) = d(h0h) = d(0hh)$$

$$d(hk0) = d(kh0) = d(h0k) = d(k0h) = d(0hk) = d(0kh)$$

$$d(hkl) = d(hlk) = d(khl) = d(klh) = d(lhk) = d(lkh)$$

由衍射指数之间的关系，有：

$$d_{100} = 2^{1/2}d_{110}, \quad d_{100} = 3^{1/2}d_{111}$$

$$d_{100} = 2d_{200}, \quad d_{100} = 5^{1/2}d_{210}$$

考虑 θ 与衍射指数的关系：

$$\sin^2\theta \propto h^2 + k^2 + l^2 = \mathbf{M} \text{ (衍射线线数)}$$

P格子线数比：

1:2:3:4:5:6:8:9:10:11:12:13:14:16:17:18:19:20:21:22:24:25:26:27

I格子线数比：

1:2:3:4:5:6:7:8:9:10:11:12:13:14:15:16:17:18:19:20:21:22:23:24

F格子线数比：

3:4:8:11:12:16:19:20:24:27:32:35:36:43:48

Cu₂O的衍射峰的衍射指数:

(110), (111), (200), (211), (220), (221), (310), (311), (222), (321)

衍射线数比: 2:3:4:6:8:9:10:11:12:14

Cu₂O空间群为Pn3m

对于(hk0)的衍射面, $h+k=2n+1$ 时, 衍射消光。

(100), (210), (320)等不出现。

- 四方晶系指标化

四方晶系: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hk0}^2 = a^2/(h^2 + k^2)$$

$$d(h00) = d(0h0), \quad d(hk0) = d(kh0)$$

$$d(hkl) = d(khl)$$

由衍射指数之间的关系, 有:

$$d_{100} = 2^{1/2}d_{110}, \quad d_{100} = 2d_{200},$$

$$d_{100} = 5^{1/2}d_{210}, \quad d_{001} = 2d_{002}$$

由立方相衍生的四方相：

立方闪锌矿结构的三个强衍射峰指数为：

(111) , (220) , (311)

由闪锌矿结构衍生的二倍有序超结构 CuInS_2 为四方相：

$$a \approx a_c, \quad c \approx 2a_c$$

几个强衍射峰指数为：(112), (220), (204), (312), (116)等。

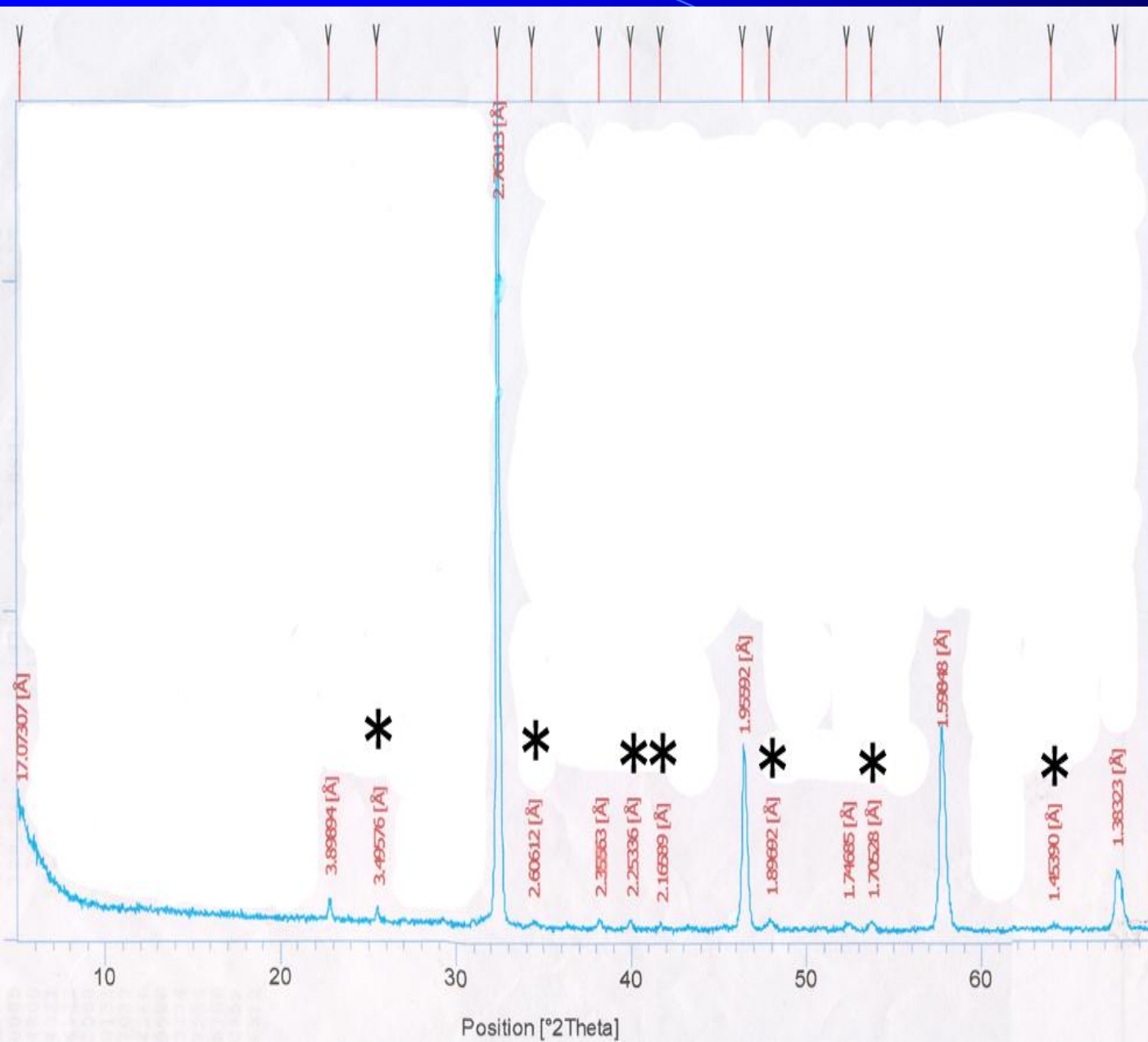
钙钛矿结构的三个强衍射峰指数为：(110), (200), (211)。

具有三倍钙钛矿超结构的 $\text{TaBa}_2\text{LaCu}_2\text{O}_8$ 为四方相：

$$a \approx a_c, \quad c \approx 3a_c$$

衍射强峰指数为：(103), (110), (200), (213)等

• 粉末衍射图指标化示例



取立方晶系:

$$a = 3.899 \text{ \AA}$$

(100) 3.899

(110) 2.763

(111) 2.253

(200) 1.956

(201) 1.747

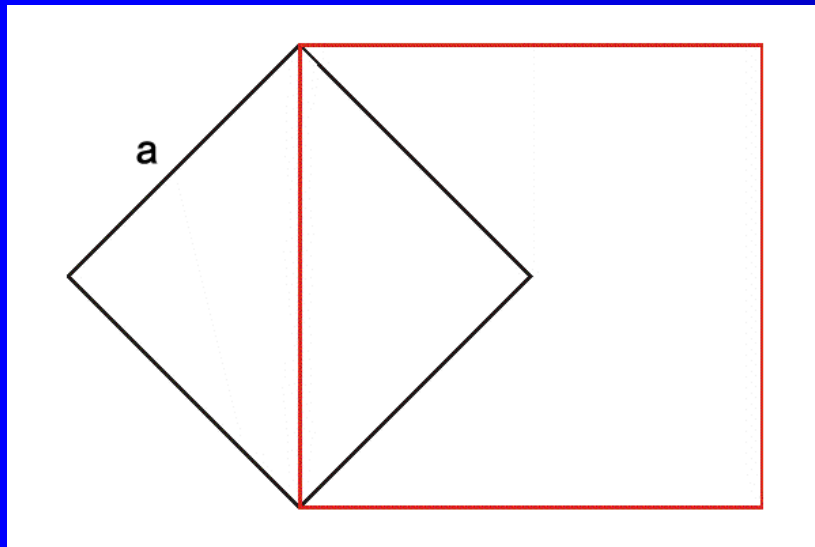
(211) 1.598

(220) 1.383

取四方晶系:

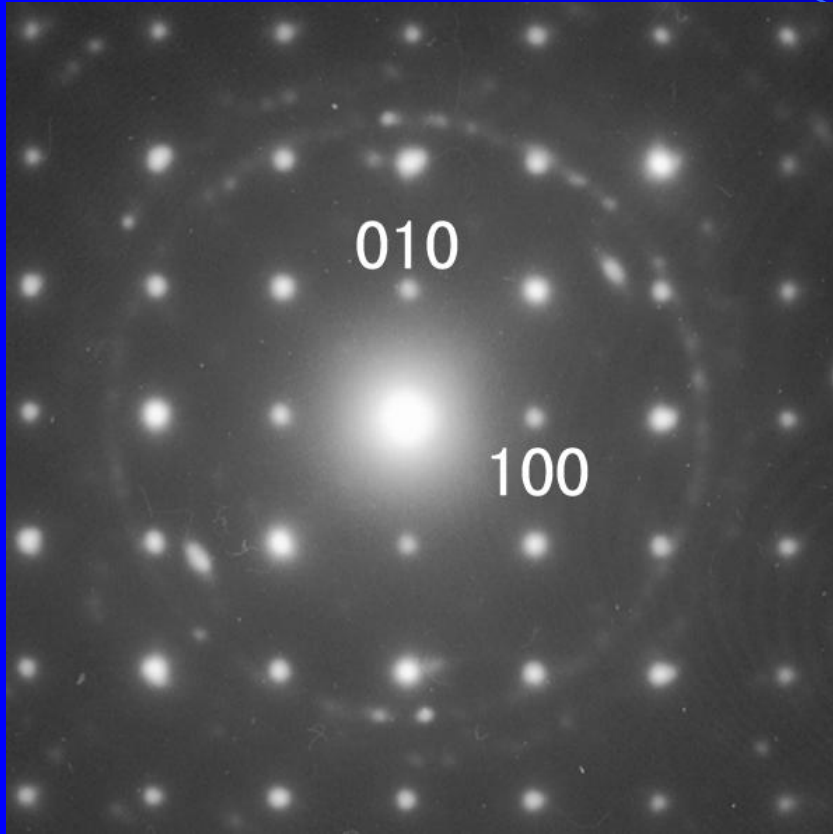
$$a_t = 2^{1/2} a = 5.514 \text{ \AA}$$

$$c_t = 2a = 7.798 \text{ \AA}$$

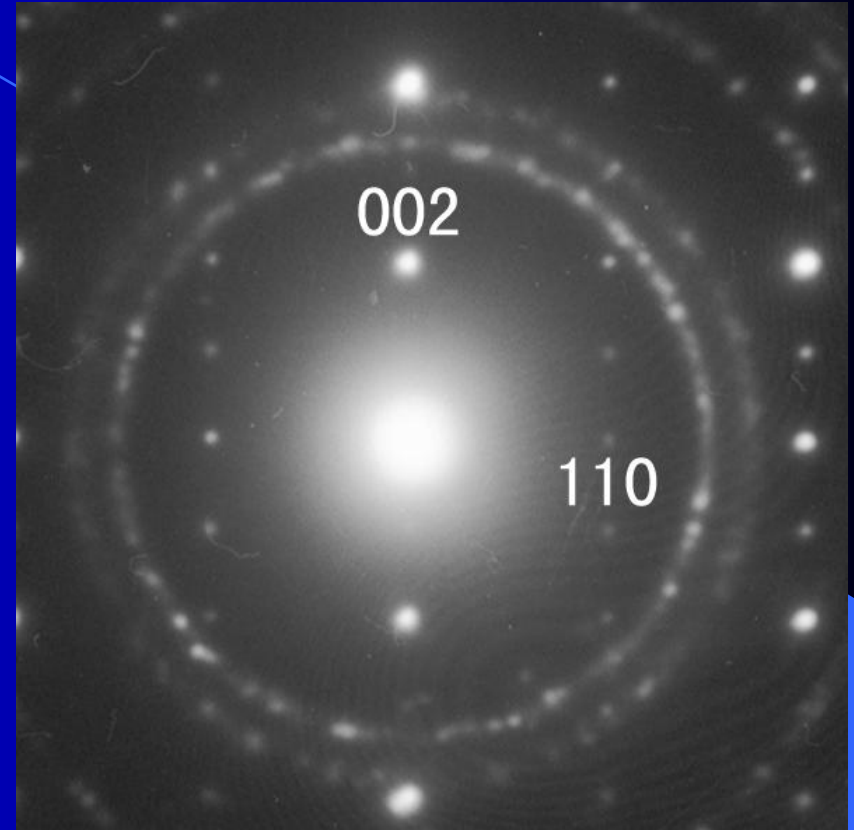


(110)	3.899
*(111)	3.496
(112), (020)	2.763
*(201), (003)	2.606
*(121), (103)	2.355
(202)	2.253
*(113)	2.166
(220), (004)	1.956
*(221), (023)	1.897
(114), (222), (130)	1.747
*(131)	1.705
(132), (024)	1.598
*(115), (133)	1.454
(224), (040)	1.383

电子衍射



[001]方向
 $a = 5.5\text{\AA}$



[$1\bar{1}0$]方向
 $c = 7.8\text{\AA}$

第三节 粉末衍射结构分析

• 空间群的确定

一、测定空间群的方法和步骤

- 1、对多晶粉末样品的衍射图指标化。
- 2、根据衍射指标结果，根据衍射消光规律，判断空间群。

二、空间群测定中的一些问题

- 1、先确定点阵类型，再判断可能存在的滑移面及螺旋轴。点阵对称性的衍射规律可能会掩盖其它对称性的衍射规律。如对于I格子，衍射条件为 $h+k+l=2n$ ， $h00$ 衍射要满足 $h = 2n$ ，空间群 $I222$ 和 $I2_12_12_1$ 无法通过衍射消光判断。

2、衍射消光规律通常无法判断有无对称中心、旋转轴和反映面。根据衍射规律能够完全确定下来的空间群有58种。对于其它172种空间群，表现出62种衍射规律，根据衍射规律通常得到几个可能的空间群。

3、由于晶体选轴的不同，确定空间群时，消光规律得到的对称性必须和晶体的取轴结合起来。

如：点群 D_{2h} 的第16号空间群 $Pnma$ 也可以表示成： $Pnam$, $Pmnb$, $Pmnc$, $Pbnm$, $Pcmn$ 。

点群 C_{2v} 的第9号空间群 $Pna2_1$ 也可以表示为： $Pbn2_1$, $Pc2_1n$, $P2_1cn$, $P2_1nb$, $Pn2_1a$ 。

空间群判断实例

GdPS₄的指标化结果：四方I格子， $a = 1.072, c = 1.9096\text{nm}$

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
5.3510	100	2	0	0	2.1820	26	2	0	8
4.7830	12	0	0	4	2.1430	55	4	2	4
4.6720	14	2	0	2	2.0200	14	2	2	8
3.8360	8	2	1	3	1.8960	14	4	4	0
3.7940	9	2	2	0	1.8820	14	4	1	7
3.5650	66	2	0	4	1.8700	4	4	3	5
2.9890	16	2	1	5	1.7990	2	2	0	10
2.9720	57	2	2	4	1.7829	7	4	0	8
2.9400	14	3	2	1	1.7621	4	4	4	4
2.7390	5	2	0	6	1.7569	3	6	0	2
2.6940	2	3	2	3	1.6949	11	6	2	0
2.6820	19	4	0	0	1.6918	18	4	2	8
2.5790	4	4	0	2	1.6738	10	6	0	4
2.5790	4	4	1	1	1.5978	21	6	2	4
2.3980	40	4	2	0	1.5256	9	2	0	12
2.3880	17	0	0	8	1.4869	7	6	4	0
2.3740	6	2	1	7	1.4848	16	4	4	8
2.3390	48	4	0	4	1.4755	3	6	3	5
2.3260	6	4	2	2	1.4675	17	2	2	12

考虑特殊衍射类型：

1、 c 方向：

($hk0$)型衍射为(200)、(220)、(400)、(420)、(440)、(620)、(640)等，垂直 c 方向可能存在 a 、 b 滑移面。对于I格子， a 、 b 共存，垂直 c 方向的滑移面为 a 。

(001)型衍射只出现(004)、(008)，对于四方晶系，对应 4_1 螺旋轴，可初步判断 c 方向对称元素为 $4_1/a$ 。

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
5.3510	100	2	0	0	2.1820	26	2	0	8
4.7830	12	0	0	4	2.1430	55	4	2	4
4.6720	14	2	0	2	2.0200	14	2	2	8
3.8360	8	2	1	3	1.8960	14	4	4	0
3.7940	9	2	2	0	1.8820	14	4	1	7
3.5650	66	2	0	4	1.8700	4	4	3	5
2.9890	16	2	1	5	1.7990	2	2	0	10
2.9720	57	2	2	4	1.7829	7	4	0	8
2.9400	14	3	2	1	1.7621	4	4	4	4
2.7390	5	2	0	6	1.7569	3	6	0	2
2.6940	2	3	2	3	1.6949	11	6	2	0
2.6820	19	4	0	0	1.6918	18	4	2	8
2.5790	4	4	0	2	1.6738	10	6	0	4
2.5790	4	4	1	1	1.5978	21	6	2	4
2.3980	40	4	2	0	1.5256	9	2	0	12
2.3880	17	0	0	8	1.4869	7	6	4	0
2.3740	6	2	1	7	1.4848	16	4	4	8
2.3390	48	4	0	4	1.4755	3	6	3	5
2.3260	6	4	2	2	1.4675	17	2	2	12

2、*b*方向:

(h0l)型衍射为(200)、(004)、(202)、(204)、(206)、(400)、(402)、(008)、(404)、(208)、(2010)、(408)、(602)、(604)、(2012)等, 垂直*b*方向可能存在a、c滑移面, 对于I格子, a、c共存, 垂直*b*方向的滑移面为c。

d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
5.3510	100	2	0	0	2.1820	26	2	0	8
4.7830	12	0	0	4	2.1430	55	4	2	4
4.6720	14	2	0	2	2.0200	14	2	2	8
3.8360	8	2	1	3	1.8960	14	4	4	0
3.7940	9	2	2	0	1.8820	14	4	1	7
3.5650	66	2	0	4	1.8700	4	4	3	5
2.9890	16	2	1	5	1.7990	2	2	0	10
2.9720	57	2	2	4	1.7829	7	4	0	8
2.9400	14	3	2	1	1.7621	4	4	4	4
2.7390	5	2	0	6	1.7569	3	6	0	2
2.6940	2	3	2	3	1.6949	11	6	2	0
2.6820	19	4	0	0	1.6918	18	4	2	8
2.5790	4	4	0	2	1.6738	10	6	0	4
2.5790	4	4	1	1	1.5978	21	6	2	4
2.3980	40	4	2	0	1.5256	9	2	0	12
2.3880	17	0	0	8	1.4869	7	6	4	0
2.3740	6	2	1	7	1.4848	16	4	4	8
2.3390	48	4	0	4	1.4755	3	6	3	5
2.3260	6	4	2	2	1.4675	17	2	2	12

3、 $a + b$ 方向:

(hhl)型为(004)、(220)、(224)、(008)、(228)、(440)、(444)、(448)等, 满足 $2h+l=4n$, 垂直 $a + b$ 方向存在d 滑移面。

根据以上结果, 可以判断GdPS₄空间群为I4₁/acd。

• 结构分析示例

一、CdTe结构分析

对化学式为CdTe的X射线粉末衍射数据指标化，结果表明属于面心立方格子，根据测得的密度，计算得到的晶胞的化学式量数为4。说明每个晶胞有4个Cd和4个Te，它们分别占据两个重复数为4的等效点位置。

考虑衍射指数，(111)可以排除 $(a+b)$ 方向的 c 滑移面，(200)可以排除 a 方向的 d 滑移面和 4_1 螺旋轴

查《X射线晶体学国际表》第I卷，符合以上条件的面心立方格子空间群有5个，其等效点系最小的重复数为：F23 (4)，Fm3 (4)，F43m (4)，F432 (4)，Fm3m (4)。

属于面心立方格子空间群的部分等效点系：

+ (0,0,0), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)

F23 4a (0,0,0); 4b (1/2,1/2,1/2); 4c (1/4,1/4,1/4); 4d (3/4,3/4,3/4)

Fm3 4a (0,0,0); 4b (1/2,1/2,1/2)

F43m 4a (0,0,0); 4b (1/2,1/2,1/2); 4c (1/4,1/4,1/4); 4d (3/4,3/4,3/4)

F432 4a (0,0,0); 4b (1/2,1/2,1/2)

Fm3m 4a (0,0,0); 4b (1/2,1/2,1/2)

Cd和Te分别占据以上4个位置之一，即它的结构类型为NaCl型或ZnS型。根据衍射强度及相应的衍射指数可以判断为何种结构类型。

二、 KMgF_3 的结构分析

粉末衍射指标化结果表明， KMgF_3 属于简单立方格子，由晶胞内离子的总体积和晶胞体积比较可以判断晶胞中只有一个化学式量。

重复数为3的F可以放在立方格子6个面的中心或12条棱的中心。把F离子放在面心位置，坐标为 $(1/2, 1/2, 0)$ ， $(1/2, 0, 1/2)$ ， $(0, 1/2, 1/2)$ 。由于K和Mg离子半径相差很大，它们无序占位的可能性很小，只能分别放在 $(0, 0, 0)$ 和 $(1/2, 1/2, 1/2)$ ，才能满足立方对称性。

从晶胞中的空隙考虑， $(0, 0, 0)$ 的位置与12个F离子配位，空隙较大； $(1/2, 1/2, 1/2)$ 的位置与6个F离子配位，空隙较小。前者适于K离子，后者适于Mg离子。

比较(100)和(200)的结构因子:

1、K(0,0,0), Mg(1/2,1/2,1/2)

$$F_{100} = f_K - f_{Mg} - f_F \approx 18 - 10 - 10 = -2$$

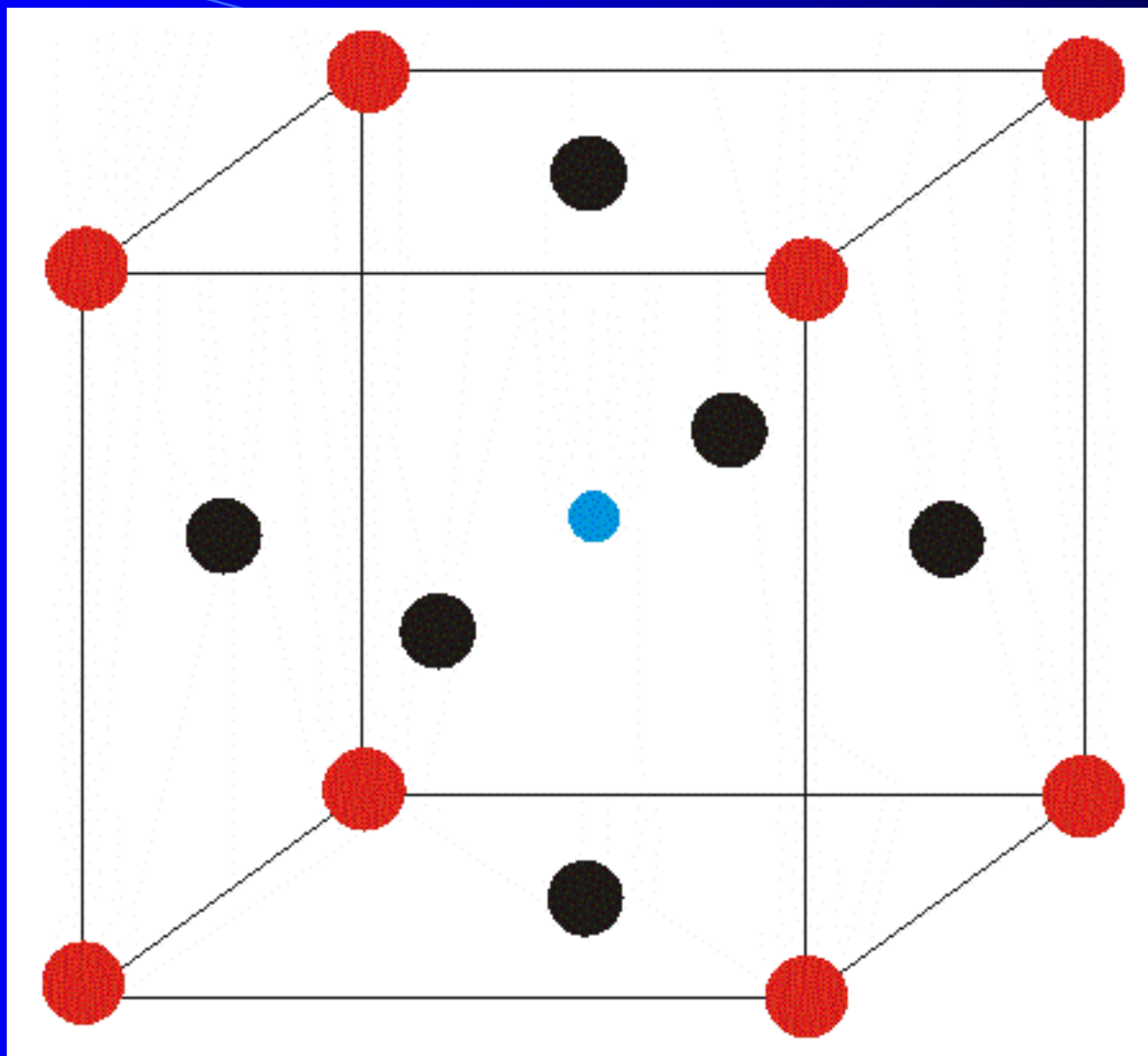
$$F_{200} = f_K + f_{Mg} + 3f_F \approx 18 + 10 + 30 = 58$$

2、K(1/2,1/2,1/2), Mg(0,0,0)

$$F_{100} = f_{Mg} - f_K - f_F \approx 10 - 18 - 10 = -18$$

$$F_{200} = f_K + f_{Mg} + 3f_F \approx 18 + 10 + 30 = 58$$

比较两种情况的 $|F_{100}|^2/|F_{200}|^2$, 前者更符合实际情形, KMgF₃结构中的离子位置为: K(0,0,0), Mg(1/2,1/2,1/2), F(1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2)。



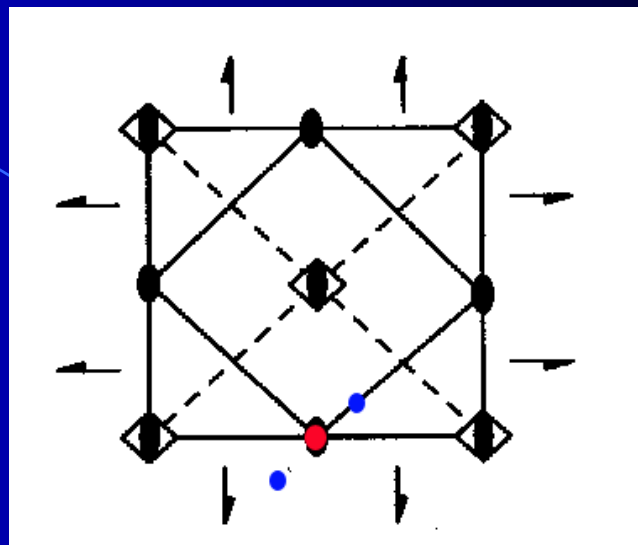
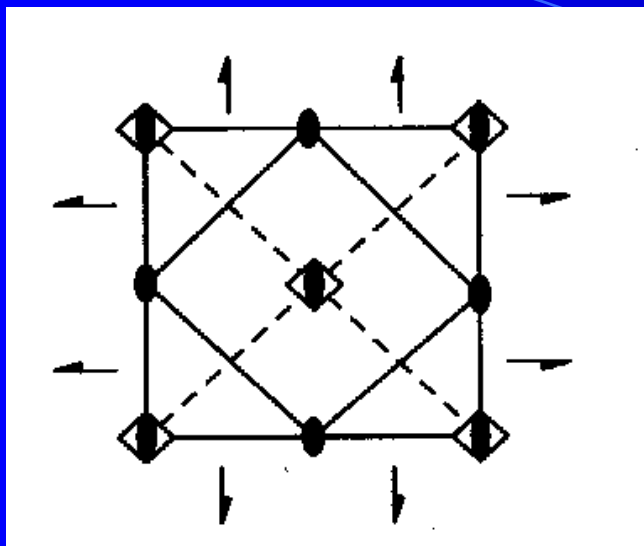
KMgF_3 的晶体结构

三、尿素晶体及分子结构分析

由粉末相指标化结果，尿素晶体属于四方简单格子。从晶体外形等确定其点群为 D_{2d} 。与该点群同形的空间群（简单格子）有八个。

考察衍射指数， $(0kl)$ 衍射出现了 (011) , (021) , (002) , (012) , (031) , (003) , (013) , (041) , (004) 等，可以排除垂直于 a 方向的 c, b, n 滑移面的存在。 $(h00)$ 只出现了 (200) ，可以确定平行于 a 方向有 2_1 轴。 (hhl) 型衍射出现了 $(11\bar{1})$, (112) 等，说明在 $a+b$ 方向没有 c 滑移面。尿素空间群为 $P42_1m$

由密度测量算出晶胞的化学式量数为2，即一个晶胞中有2个O，2个C，4个N，8个H。要满足晶体的对称性，C，O只能放在重复数为2的等效位置上。

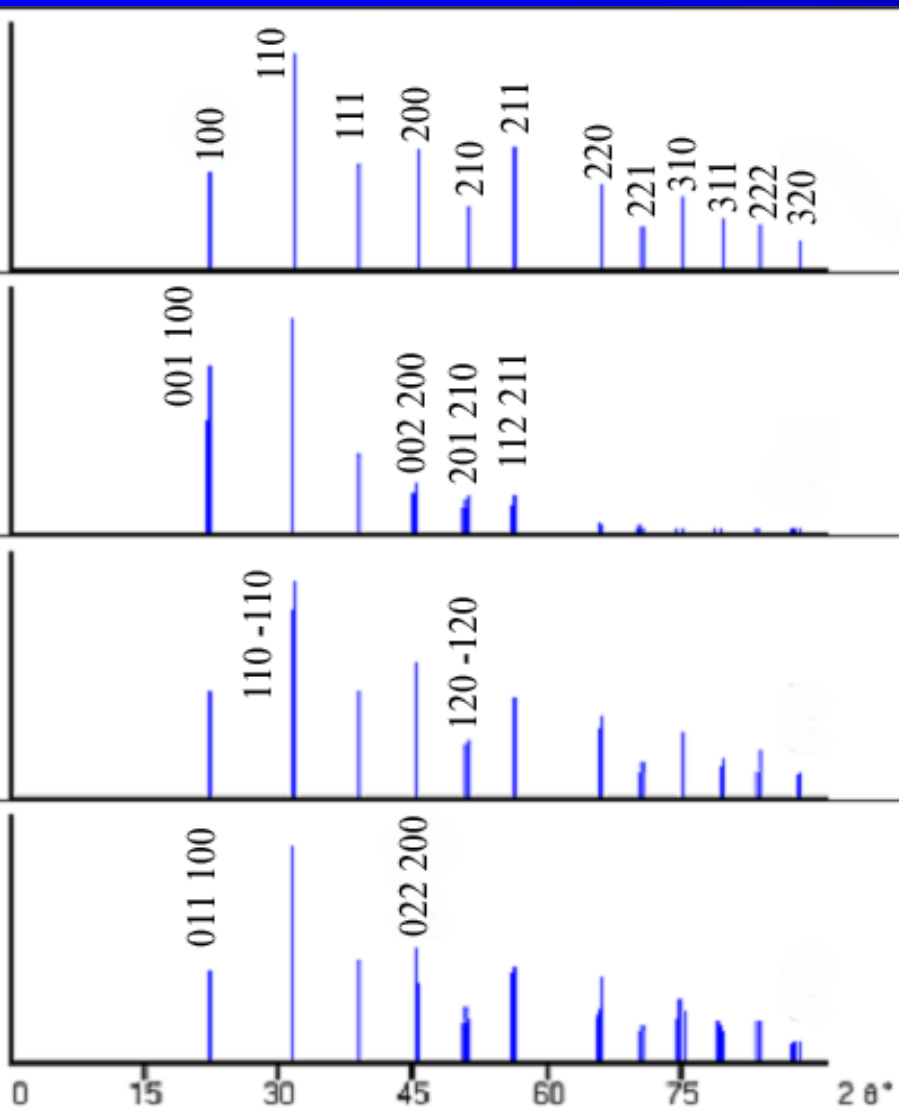


为与化学式相一致，C和O只能放在 $2c$ (mm) 位置上，N放在反映面上，尿素分子的对称性为 C_{2v} 。

通过X射线衍射和中子衍射强度可以测得各原子在晶体中的位置，同时也可以得到相应的尿素分子结构。

第四节 粉末衍射的其它应用

- 相变（或晶格畸变）研究



BaTiO₃

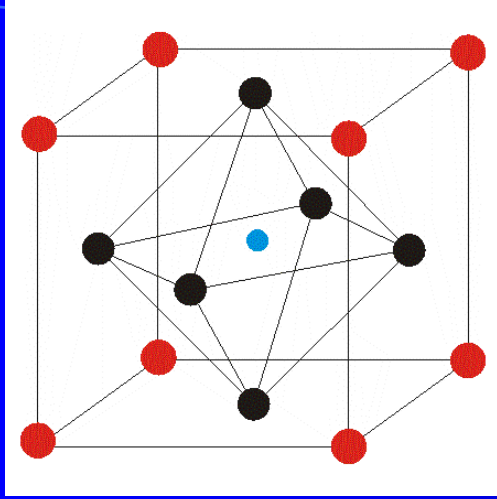
Pm3m, a=4.006Å

P4mm, a=3.994Å, c=4.033 Å

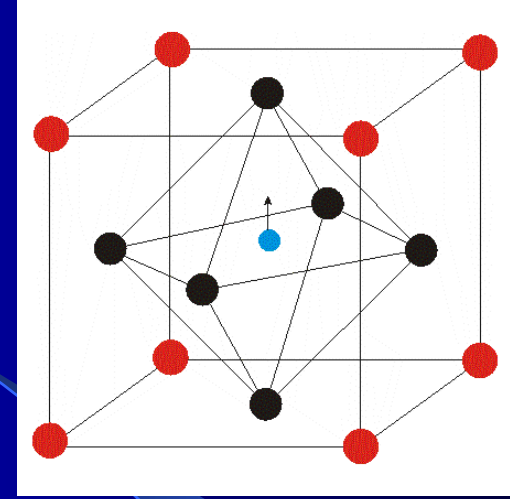
R3m, a=4.004Å, α=89.87°

Amm2, a=3.987, b=5.675, c=5.69Å

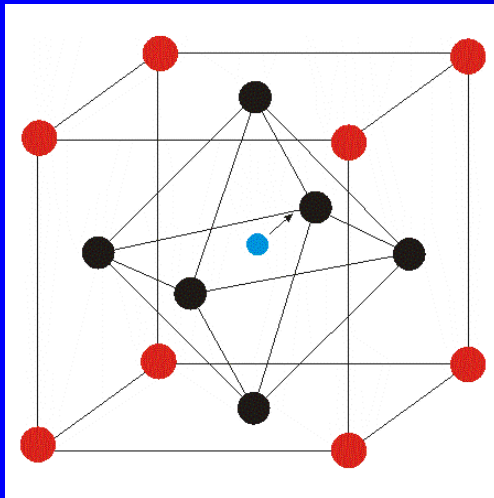
$b \approx c \approx 2^{1/2}a$



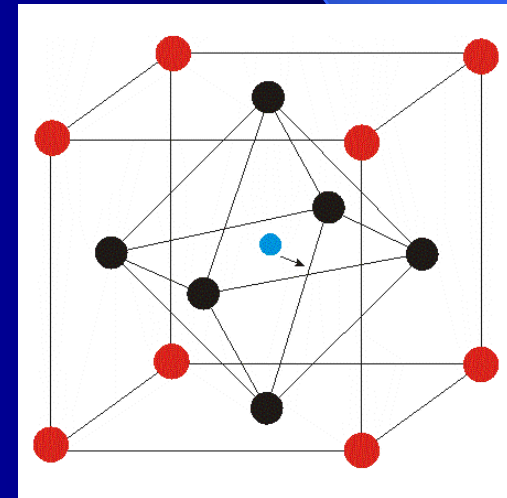
BaTiO₃ (Pm3m)



沿C4移动, 变为P4mm



沿C3移动, 变为R3m



沿C2移动, 变为Amm2

- 固溶体的研究

能固溶溶质原子而不改变溶剂晶体结构的固体晶态物质称为固溶体。根据固溶体中的原子种类，有二元、三元和四元固溶体等。多元固溶体有时可看作是准二元固溶体，如 $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ 可看作是CdS-CdSe准二元体系。溶剂和溶质无限固溶称为连续固溶体，反之称为有限固溶体。

一、固溶体类型的确定

固溶体的类型依据溶质原子在固溶体结构中的位置通常分为置换固溶体，间隙式固溶体和缺位式固溶体三种类型。确定固溶体类型通过精确测定格子参数，通过以下两种方法之一进行判断。

1、根据溶质原子 r_A 和溶剂原子 r_B 及格子参数和固溶浓度的关系进行判断。对置换式固溶体，如 $r_A < r_B$ ，格子参数随着固溶浓度的增大而减小，反之增大。间隙式固溶体($r_A \ll r_B$)的格子参数一般随固溶浓度的增加而增大。缺位式固溶体一般随缺位的浓度增加而减小。

2、精确测定格子参数和密度 ρ ，计算晶胞中原子数 n ：

$$n = \rho V N_0 / M$$

V 为晶胞体积， N_0 为阿佛加德罗常数， M 为平均摩尔质量。

如 n_0 为该晶体结构晶胞中的原子数，则

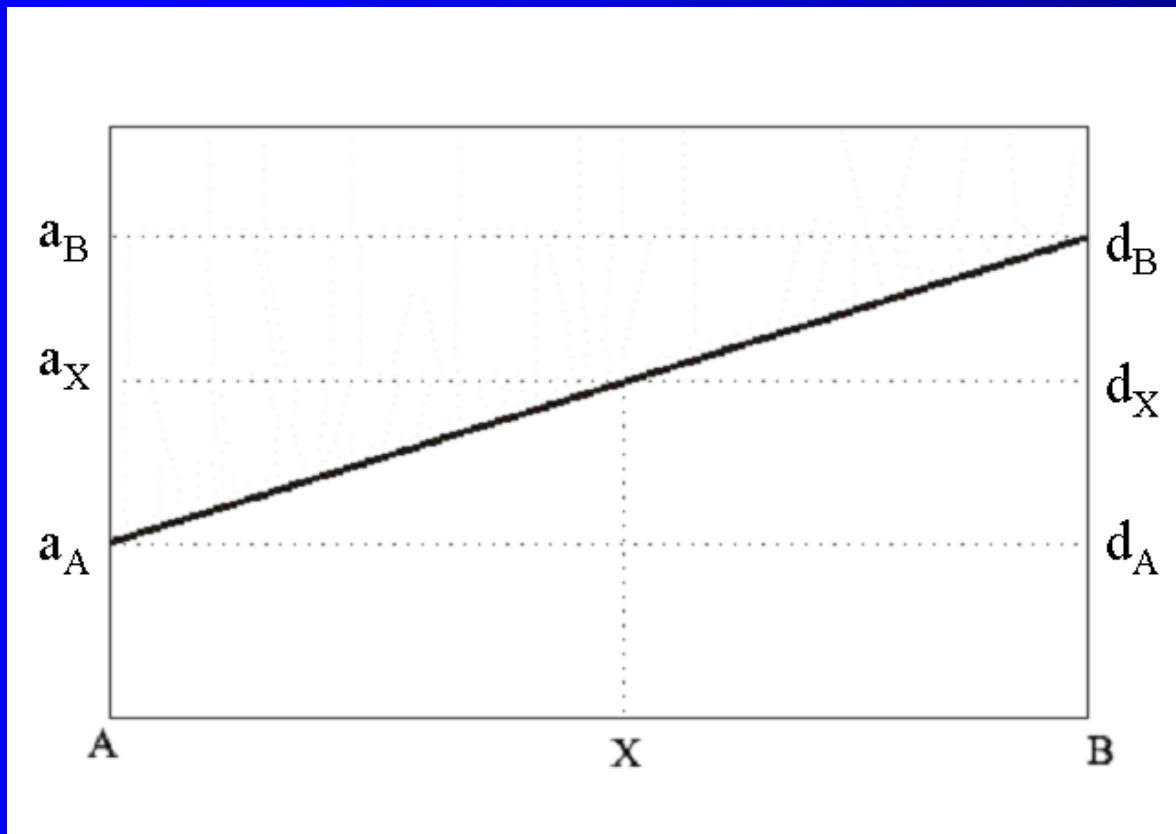
$n = n_0$ 置换式固溶体

$n > n_0$ 间隙式固溶体

$n < n_0$ 缺位式固溶体

二、固溶体组分测定

Vegard定律：固溶体的晶格参数与组分（固溶浓度）近似成线性关系。



$$x = (a_X - a_A) / (a_B - a_A)$$

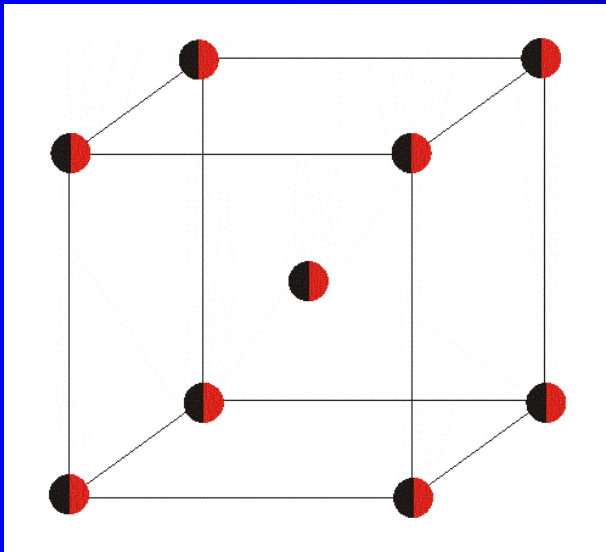
或

$$x = (d_X - d_A) / (d_B - d_A)$$

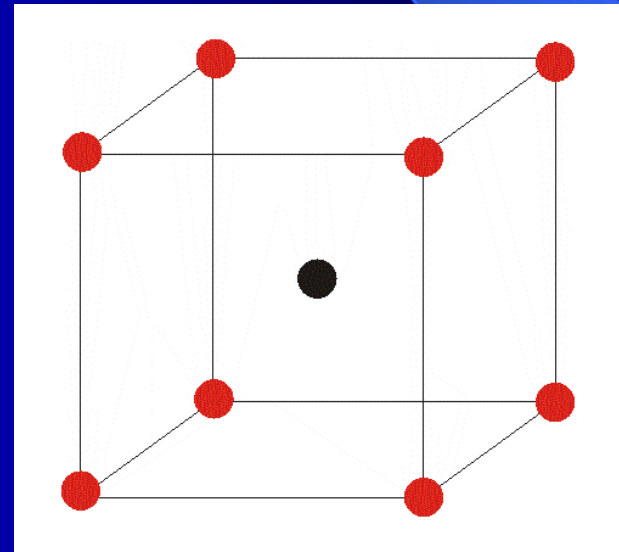
三、无序与有序固溶体

对于某些固溶体，在高温下A，B两种原子无序排列，称为无序固溶体。当温度冷却到临界温度 T_c 下，两种原子有序排列，称为有序固溶体。

FeAl合金



无序的体心立方格子



有序的简单立方格子

无序固溶体: $f = 0.5f_{\text{Fe}} + 0.5f_{\text{Al}}$

$$F = f [1 + e^{i\pi(h+k+l)}]$$

$$h + k + l = 2n+1, F = 0$$

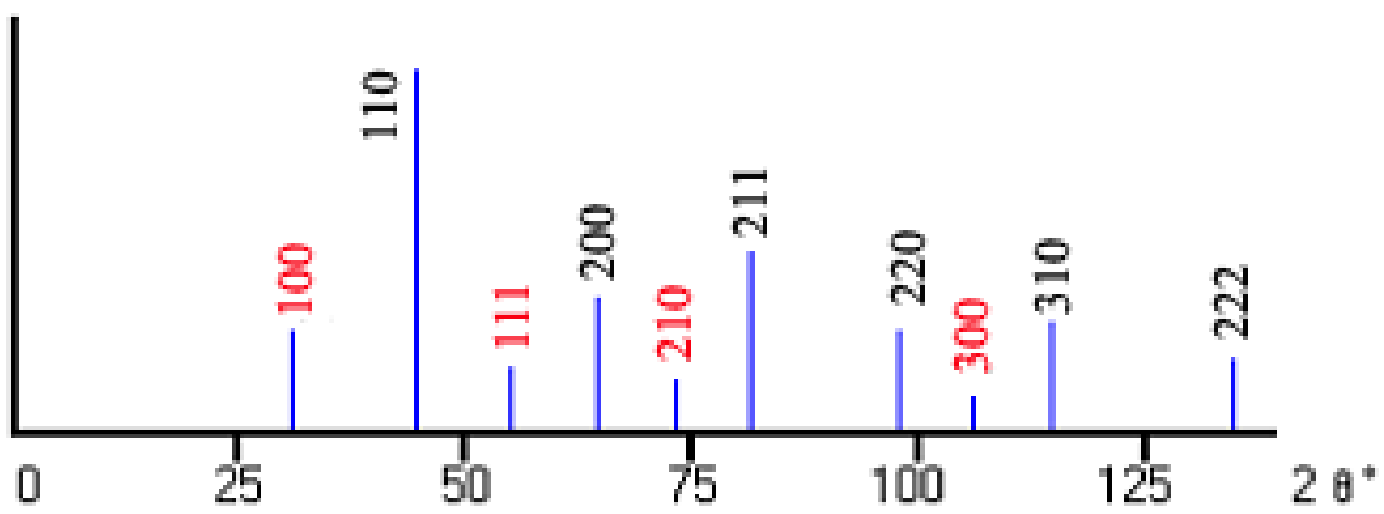
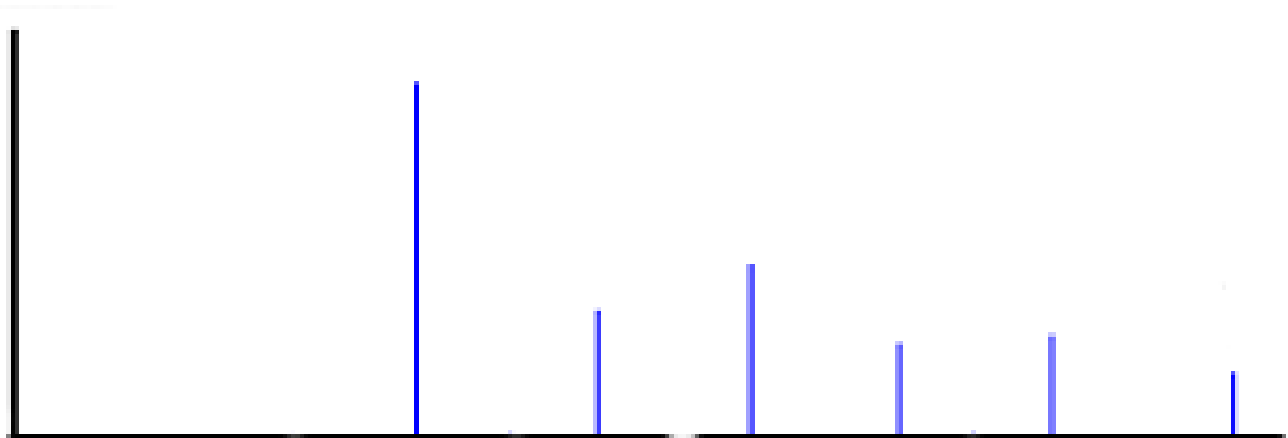
$$h + k + l = 2n, F = 2f$$

有序固溶体:

$$F = f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}}e^{i\pi(h+k+l)}$$

$$h + k + l = 2n+1, F = f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}}$$

$$h + k + l = 2n, F = f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}}$$



定义一个参数S（长程有序度）来描述结构中长程有序的程度：

$$S = (r_A - c_A)/(1 - c_A)$$

r_A 为A位置被A原子占据的分数， c_A 为晶体中A原子的分数。

完全有序时， $S = 1$

完全无序时， $S = 0$

对于部分有序化的FeAl合金，结构因子

$$F = f_{\text{Fe}} + f_{\text{Al}}, \quad h + k + l = 2n$$

$$F = S(f_{\text{Fe}} - f_{\text{Al}}), \quad h + k + l = 2n + 1$$

- 晶粒大小的测定

Scherrer公式: $L_{hkl} = 0.89\lambda/B\cos\theta$

λ 为X射线波长, θ 为Bragg角, B 为衍射峰最大值的半高宽(弧度), L_{hkl} 为垂直于衍射面(hkl)方向的微晶尺寸。

衍射线宽化主要影响因素:

- 1、仪器因素引起增宽。
- 2、 $K\alpha$ 双线引起宽化
- 3、晶格畸变引起宽化。