A large, stylized, black 'X' logo with a white outline, positioned at the top left of the cover. It is partially overlaid by a horizontal dashed red line that extends across the top of the page.

射线多晶衍射数据 Rietveld精修及GSAS软件入门

Introduction to Rietveld Refinement with X-ray
Powder Diffraction Data and GSAS Software

郑振环 李强 编著

The background of the lower half of the cover features two circular X-ray diffraction patterns. Each pattern consists of a central bright spot surrounded by a ring of smaller, dimmer spots, all set against a light blue background. The patterns are slightly offset from each other and have a soft, ethereal appearance.

中国建材工业出版社

X 射线多晶衍射数据 Rietveld 精修及 GSAS 软件入门

郑振环 李强 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

X射线多晶衍射数据 Rietveld 精修及 GSAS 软件入门/
郑振环, 李强编著. —北京: 中国建材工业出版社,
2016. 6
ISBN 978-7-5160-1456-1

I. ①X… II. ①郑… ②李… III. ①多晶-X射线衍射—研究 IV. ①0721

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 090930 号

内 容 简 介

Rietveld 法全谱拟合已成为 X 射线多晶衍射修正晶体结构的重要方法。本书共分为四章, 侧重从操作示例介绍 Rietveld 法的基本原理和精修过程。第 1 章简要介绍 Rietveld 法的发展概况和基本原理。第 2 章介绍精修软件 EXPGUI-GSAS 的安装和使用界面。第 3 章介绍 Rietveld 法 X 射线多晶衍射数据的实验测试, 并以简单例子演示 EXPGUI-GSAS 精修过程以及结果的提取和图谱绘图。第 4 章给出了三个提高练习示例, 包括创建仪器参数文件、含非晶混合物的定量分析以及占位修正等。

本书具有很强的实用性, 可以作为材料、化学以及地质等领域学习 X 射线多晶衍射 Rietveld 法结构精修和 GSAS 软件的研究人员的入门参考书, 也可以作为本科生、研究生教学的实验教材。

X 射线多晶衍射数据 Rietveld 精修及 GSAS 软件入门

郑振环 李 强 编著

出版发行: 中国建材工业出版社

地 址: 北京市海淀区三里河路 1 号

邮 编: 100044

经 销: 全国各地新华书店

印 刷: 北京鑫正大印刷有限公司

开 本: 787mm×1092mm 1/16

印 张: 7.5

字 数: 110 千字

版 次: 2016 年 6 月第 1 版

印 次: 2016 年 6 月第 1 次

定 价: 38.60 元

本社网址: www.jcbs.com.cn 微信公众号: zgjcgycbs

本书如出现印装质量问题, 由我社市场营销部负责调换。联系电话: (010) 88386906

前言

X射线多晶衍射技术用于分析材料的相结构、相组成、晶粒大小、晶粒取向以及微结构等，是研究多晶材料结构与性能间关系的重要手段，广泛应用于材料、化学、物理、地质、建筑、航空航天以及医药等领域。但是X射线多晶衍射具有固有的缺点，衍射峰重叠严重，丢失了大量有用的结构信息。1967年荷兰晶体学家Hugo M. Rietveld提出了利用计算机对中子多晶衍射数据进行全谱拟合的方法，克服了过去多晶衍射数据仅利用积分强度的不足，充分利用了衍射谱的所有信息，可以获得多晶材料的结构信息。1977年，Rietveld法扩展到了X射线多晶衍射数据的分析。随着计算机的发展和普遍应用，Rietveld法得到了完善和广泛应用，目前已经成为X射线多晶衍射修正晶体结构的重要方法。

本书内容总共包含四章，侧重从操作示例介绍Rietveld法的基本原理和精修过程。第1章简要介绍了Rietveld法结构精修的发展概况、基本原理、精修策略及主要应用。第2章主要介绍常用精修软件EXPGUI-GSAS的安装、使用界面以及各种参数的意义。第3章简要介绍精修用X射线多晶衍射数据的测定要求以及实验条件的选择，并以简单例子演示EXPGUI-GSAS软件的操作过程、精修结果的提取以及精修图谱的绘图。第4章给出了三个提高练习示例，包括创建仪器参数文件、含非晶混合物的定量分析以及占位修正等。

本书可以作为材料、化学以及地质等领域学习X射线多晶衍射数据Rietveld法结构精修和GSAS软件的入门参考资料，也可以作为本科生、研究生的实验教材。

本书第1章由李强教授编写，第2~4章由郑振环编写。书中一些

具体数据和操作示例来源于一些已经发表的文献，已列于参考文献，在此向原作者表示感谢。

由于作者的水平有限，书中难免存在错误和不足之处，诚恳地希望广大读者批评指正。

作者

2016年4月



中国建材工业出版社

China Building Materials Press

我们提供

图书出版、图书广告宣传、企业/个人定向出版、设计业务、企业内刊等外包、代选代购图书、团体用书、会议、培训，其他深度合作等优质高效服务。

编辑部

010-88385207

出版咨询

010-68343948

市场销售

010-68001605

门市销售

010-88386906

邮箱：jccbs-zbs@163.com

网址：www.jccbs.com.cn

发展出版传媒 服务经济建设

传播科技进步 满足社会需求

(版权专有，盗版必究。未经出版者预先书面许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。举报电话：010-68343948)

第 1 章 Rietveld 法结构精修	1
1.1 Rietveld 法结构精修发展概况	1
1.2 Rietveld 法基本原理	2
1.3 参数修正顺序与结果判据	5
1.3.1 参数修正的顺序	5
1.3.2 精修的数值判据	6
1.3.3 精修的图示判断	6
1.4 精修过程出现的问题和对策	8
1.5 Rietveld 法结构精修的应用	9
1.5.1 修正晶体结构	9
1.5.2 相变研究和点阵常数测定	9
1.5.3 物相定量分析	10
1.5.4 晶粒尺寸和微应变测定	10
第 2 章 EXPGUI-GSAS 软件安装与界面介绍	12
2.1 GSAS 软件简介	12
2.2 EXPGUI-GSAS 软件的安装	13
2.3 EXPGUI-GSAS 软件界面介绍	13
2.3.1 菜单栏	13
2.3.2 选项卡界面	22
2.3.3 EXPGUI 帮助内容	42
第 3 章 EXPGUI-GSAS 结构精修起步	44
3.1 精修前的准备工作	44

3.1.1	衍射数据的测定	44
3.1.2	衍射数据的转换	47
3.1.3	初始结构的获取	49
3.2	EXPGUI 精修简单示例	49
3.2.1	生成 EXP 文件	50
3.2.2	精修过程	52
3.2.3	常见问题	68
3.3	精修结果提取与绘图	70
3.3.1	精修结果提取	70
3.3.2	精修图谱绘图	73
第 4 章	EXPGUI-GSAS 提高练习	77
4.1	仪器参数文件的建立	77
4.1.1	基本知识	77
4.1.2	操作过程	78
4.2	物相 (含非晶) 定量分析	88
4.2.1	基本原理	88
4.2.2	衍射数据测试	88
4.2.3	精修过程	89
4.3	Le Bail 法拟合以及约束的使用	98
4.3.1	问题描述	98
4.3.2	精修过程	99
参考文献		112

第 1 章 Rietveld 法结构精修

1.1 Rietveld 法结构精修发展概况

Rietveld 法结构精修是荷兰晶体学家 Hugo M. Rietveld 在 1967 年提出的一种用多晶衍射数据全谱拟合修正晶体结构的方法。该方法在给定初始晶体结构模型和参数的基础上,利用一定的峰形函数来计算多晶衍射谱,用最小二乘法不断调整晶体结构参数和峰形参数,使计算谱和实验谱相符合,从而获得修正的结构参数。

多晶衍射法具有固有的缺点:其衍射峰重叠比较严重,从而引起晶体结构信息的损失。由于难以分离得到精确的衍射强度值,利用多晶衍射数据获得晶体结构准确数据往往比较困难。长期以来,晶体结构信息通常由单晶衍射获得。1967 年 Rietveld 根据中子多晶衍射数据,首次提出由逐点扫描获得峰形强度对晶体结构进行修正的方法。该方法采用计算机程序逐点比较计算值和实验值,通过调整结构参数和峰形参数使计算谱和实验谱相符,从而获得修正的晶体结构。该方法通过一定的间隔点取衍射数据,从一个衍射峰可以取若干个强度数据点,从而有足够多的衍射强度点,克服了以往多晶衍射只能使用衍射峰的总积分强度、损失峰形信息的缺点。由于多晶衍射比单晶衍射制样容易且实验技术简单,多晶衍射数据 Rietveld 法结构修正很快引起人们的关注。由于中子衍射峰形简单、对称性较好,且基本符合高斯分布,在 20 世纪 70 年代初,Rietveld 法结构精修在中子多晶衍射修正晶体结构方面得到了广泛的应用。1977 年,Rietveld 法全谱拟合修正晶体结构成功应用于 X 射线多晶衍射。20 世纪 80 年代,随着高分辨同步辐射多晶衍射的发展,衍射图谱的准确性和分辨率得到了提高,Rietveld 法得到了很大的发展。另外,Rietveld 法在理论上也得到了发展,扩展至多晶粗结构的从头测定。到 20 世纪 90 年代,文献上已有许多这方面工作的报道,采用

Rietveld 全谱拟合修正了近 2000 个晶体结构。目前, Rietveld 法除了修正晶体结构外, 还扩展至多晶衍射传统应用领域的定量分析、晶粒度测定和微结构分析等方面。

应用 Rietveld 法进行多晶结构修正的主要辐射源有中子源、常规密封管 X 射线和同步辐射等。从目前的应用来看, 常规 X 射线多晶衍射的准确度不如中子衍射和同步辐射, 主要是由于峰形函数较为复杂, 还没有一个普遍适用的表达式, 但其仪器配备数量众多, 实验数据易于获得, Rietveld 法结构精修中较大一部分是常规 X 射线多晶衍射的结果。

1.2 Rietveld 法基本原理

图 1-1 给出了 CeO_2 多晶衍射谱的 Rietveld 法精修结果示例。一张多晶衍射谱可以看成是由具有一定强度和强度分布的若干衍射峰组成。Rietveld 法在全谱范围内以一定的 2θ 间隔 (如 0.01°) 对实验测得的衍射强度 (Y_o) 进行离散化, 获得 $2\theta_i$ - Y_{oi} 数据列。在假定晶体初始结构已知的基础上, 以一定的结构参数和峰形参数通过理论计算对应 $2\theta_i$ 下的强度值 Y_{ci} , 通过最小二乘法不断地调整修正参数来使得计算的强度值和实验值的差值 M 最小, 从而获得修正后的晶体结构参数和其他峰形信息。离散条件下, 差值 M 的计算公式为:

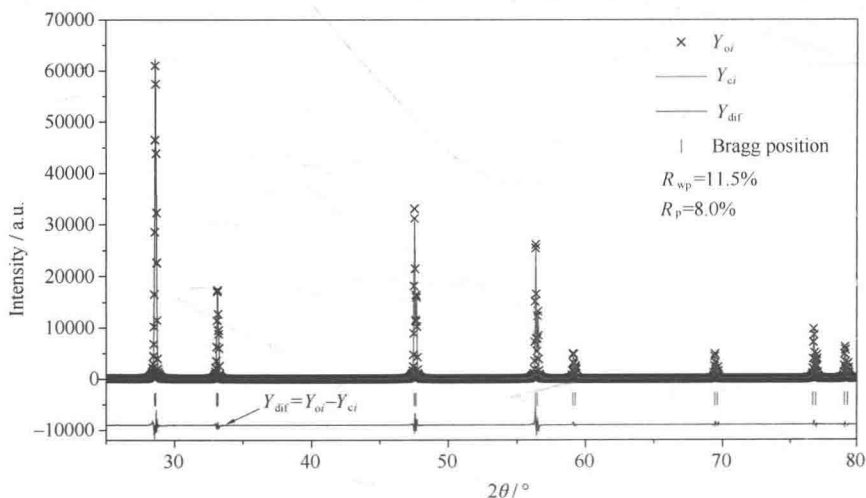


图 1-1 CeO_2 多晶衍射谱 Rietveld 法精修结果示例

$$M = \sum_i W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (1-1)$$

式中, W_i 为基于统计的权重因子。 Y_{lim} 为最低强度值的四倍。当 $Y_{oi} > Y_{lim}$ 时, $W_i = 1/Y_{oi}$; 当 $Y_{oi} \leq Y_{lim}$ 时, $W_i = 1/Y_{lim}$ 。

通过理论计算衍射强度值 Y_{ci} , 需要知道不同晶面 (HKL) 衍射峰的位置 ($2\theta_k$)、积分强度 (I_k) 以及强度分布 (下标 k 表示晶面指数 (HKL) 的缩写, 代表一个衍射)。其中衍射峰的位置和积分强度可以通过晶体的结构参数和原子组成计算出来, 而强度分布与实验条件关系密切, 很难使用理论计算, Rietveld 法采用经验上设定的特定峰形函数 (G_k) 表示。在 $2\theta_i$ 处的强度值 Y_{ci} 采用下式计算:

$$Y_{ci} = S \sum_k L_k |F_k|^2 G_{ki}(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A^*(\theta) + Y_{bi} \quad (1-2)$$

式中, S 为标度因子或比例因子, L_k 为洛伦兹因子、偏振因子和多重性因子的乘积, P_k 为择优取向函数, $A^*(\theta)$ 为试样吸收系数的倒数, F_k 为 (HKL) 衍射的结构因子 (包括温度因子在内), Y_{bi} 为背底强度。衍射峰位置 $2\theta_k$ 根据布拉格衍射公式由晶面间距 d_k 计算:

$$2d_k \sin\theta_k = n\lambda \quad (1-3)$$

式中, n 为衍射级数, λ 为入射的 X 射线波长。衍射峰的晶面间距 d_k 根据初始结构模型的晶胞参数 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) 以及晶面指数 (HKL) 计算:

$$\frac{1}{d_k^2} = \frac{1}{v^2} [H^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + K^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + L^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2HKabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2KLa^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2HLab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)] \quad (1-4)$$

$$v = abc (1 + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2} \quad (1-5)$$

在 Rietveld 法中选择合适的峰形函数 G_k 是全谱拟合成功的一个关键因素。X 射线多晶衍射谱的峰形由仪器因素和样品因素形成。一般认为, 前者与高斯函数大致近似, 后者可以使用洛伦兹函数描述。因此, 通过高斯函数和洛伦兹函数的组合, 可以很好地拟合衍射峰形。表 1-1 列出了几种 X 射线多晶衍射峰形函数, 其中应用广泛的为 Pseudo-Voigt 和 Pearson VII 函数。Pseudo-Voigt 函数由高斯函数和洛伦兹函数按 $(1-\eta)/\eta$ 比例简单的线性组合而成。Pearson VII 函数改变指数 m 可

以调整高斯函数和洛伦兹函数的比重。

峰形函数中，衍射峰的半高宽 H_k 是其重要的参数。不同衍射峰的 H_k 并不相同，而是随着 θ 改变，其关系可用 Cagliotti 方程表示：

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W + P / \cos^2 \theta_k \quad (1-6)$$

式中， U 、 V 、 W 和 P 是修正参数。

背底强度 Y_{bi} 可以通过在实测图谱中选择一些点进行线性插值或通过特定背底函数得到。前者适用于衍射峰分离较好的情况，后者用于背底随着 2θ 改变的情况，一般为低阶多项式，如：

$$Y_{bi} = \sum_m B_m (2\theta_i)^m \quad (1-7)$$

其中， B_m 是系数，在背底拟合过程中确定， m 为多项式项数。

表 1-1 常用的 X 射线多晶衍射峰形函数

函数名称	函数表达式
Gaussian (G)	$\frac{2\sqrt{\ln(2)}}{\sqrt{\pi}H_k} \exp\left[-\frac{4\ln(2)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]$
Lorentzian (L)	$\frac{2}{\pi H_k} \left[1 + \frac{4}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]^{-1}$
Pseudo-Voigt	$\eta L + (1 - \eta)G$
Pearson VII	$\frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{H_k \sqrt{(m-0.5)\pi^{1/2}}} \left[1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^{-m}$

由于多晶样品在制备过程中，难免会形成择优取向，因此有时还需要对衍射强度进行择优取向校正。校正函数 P_k 有多种形式，例如：

$$P_k = \exp(-G \alpha_k^2) \quad (1-8)$$

$$P_k = \exp[G(\pi/2 - \alpha_k)^2] \quad (1-9)$$

$$P_k = (G^2 \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha_k / G)^{-1.5} \quad (1-10)$$

式中， G 为择优取向修正参数， α_k 为择优取向晶面与衍射面间的夹角。

在式 (1-2) 中，结构因子 F_k ，由式 (1-11) 给出：

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(Hx_j + Ky_j + Lz_j)] \exp(-M_j) \quad (1-11)$$

$$M_j = 8\pi^2 u_s^2 \sin^2 \theta_i / \lambda^2 \quad (1-12)$$

式中， x_j 、 y_j 和 z_j 是第 j 原子的位置参数， N_j 占位多重性因子， u_s^2 是第

j 原子平行于衍射矢量的热位移均方根。

1.3 参数修正顺序与结果判据

1.3.1 参数修正的顺序

根据上述基本原理可知, Rietveld 法需要修正的参数众多, 可以分成结构参数和峰形参数两类。结构参数有: 晶胞参数、原子坐标、温度因子、原子占位分数和标度因子等, 峰形参数有: 峰宽参数、-不对称参数、择优取向参数、背底参数、消光校正、试样偏离及零位校正等。在具体操作过程中, 这些参数逐一释放参与修正, 表 1-2 给出了参数修正的建议顺序。当然, 在实际软件操作过程中, 并没有固定的精修顺序, 需要在修正过程中根据精修结果调整修正顺序, 可参考后续章节的示例操作。

表 1-2 Rietveld 法参数修正的建议顺序

参数	线性	稳定性	修正顺序	备注
标度因子	是	稳定	1	如果结构模型不正确, 比例常数可能是错的
试样偏离	否	稳定	1	如果试样非无限吸收, 将引起零点偏离
平直背底	是	稳定	2	—
点阵常数	否	稳定	2	如果给定的点阵常数不正确, 将引起衍射峰位错误, 从而导致虚假最小 R 值
复杂背底	否	稳定	2 或 3	如果背底参数多于模拟需要, 将可能引起偏差相互抵消, 导致修正失败
W	否	差	3 或 4	U 、 V 、 W 具有高的关联性, 不同数值的组合可能会导致实质上相同的结果
原子位置	否	好	3	图示和衍射指数可以评估是否存在择优取向
占有率和温度因子	否		4	两者具有关联性
U 、 V 等	否	不稳定	最后	U 、 V 、 W 具有高的关联性, 不同数值的组合可能会导致实质上相同的结果
温度因子各向异性	否	不稳定	最后	—
仪器零点	否	稳定	1 或 4 或不修正	对于稳定的测角仪, 零点偏差不具有重要意义, 试样的不完全吸收也会引起零点偏离

1.3.2 精修的数值判据

为了判断精修过程中参数调整是否合适, 根据计算谱和实验谱数据设计出一些数值判据, 称为 R 因子, 有以下几种:

$$R_F = \sum_k |\sqrt{I_{ok}} - \sqrt{I_{ck}}| / \sum_k \sqrt{I_{ok}} \quad (1-13)$$

$$R_B = \sum_k |\sqrt{I_{ok}} - \sqrt{I_{ck}}| / \sum_k I_{ok} \quad (1-14)$$

$$R_p = \sum |Y_{oi} - Y_{ci}| / \sum Y_{oi} \quad (1-15)$$

$$R_{wp} = [W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 / W_i Y_{oi}^2]^{1/2} \quad (1-16)$$

$$R_E = [(N - P) / W_i Y_{oi}^2]^{1/2} \quad (1-17)$$

$$\chi^2 = (R_{wp} / R_E)^2 \quad (1-18)$$

式中, N 为实验谱数据点数目, P 为修正的参数数目。

在这些数值判据中, 精修结果中最常给出的为 R_p 和 R_{wp} 。其中判据 R_{wp} 根据 Y_o 和 Y_c 计算, 反映的是计算值和实验值之间的差别, 最能反映拟合的优劣, 在精修过程中指示着参数调整的方向。一般认为, R_{wp} 值低于 10%, 精修结果被认为是可靠的。 R_F 和 R_B 是根据衍射峰的积分强度计算, 由于积分强度是由结构参数计算, 因此该因子用于判断结构模型正确性。另一个重要的数值判据是拟合优度 χ , 由 R_{wp} 及其期望值 R_E 计算, 用于判断拟合的质量。其理想值为 1, 当 χ 为 1.0~1.3 时, 可以认为修正结果是满意的; 如果 $\chi > 1.5$, 说明结构模型不良, 或是精修收敛在一个伪极小值; 如果 $\chi < 1$, 则说明实验测得的衍射数据质量不够好, 也可能是背底太高。

1.3.3 精修的图示判断

由于多晶衍射数据精修过程中有时候会出现伪最小值, 因此仅通过 R 因子来判断并不可靠, 需结合实时拟合图示来判别。从全谱的实验值、计算值以及它们之间的差值, 来判断峰形参数正确性或结构模型的错误。图 1-2 为若干拟合峰形与实验峰形比较。当计算所得的衍射强度太高时, 实验值和计算值差值为负 (图 1-2 (b)), 而计算强度太低时, 差值为正 (图 1-2 (c))。当衍射角计算值太大时, 实验和计算强度的差

值特征为正-负 (图 1-2 (d)), 而衍射角计算值太小时, 强度差值特征为负-正 (图 1-2 (e))。出现衍射角不正确, 可能来源于点阵常数不正确、样品偏离和零点偏移。图 1-2 (f) 和图 1-2 (g) 给出了半高宽对计

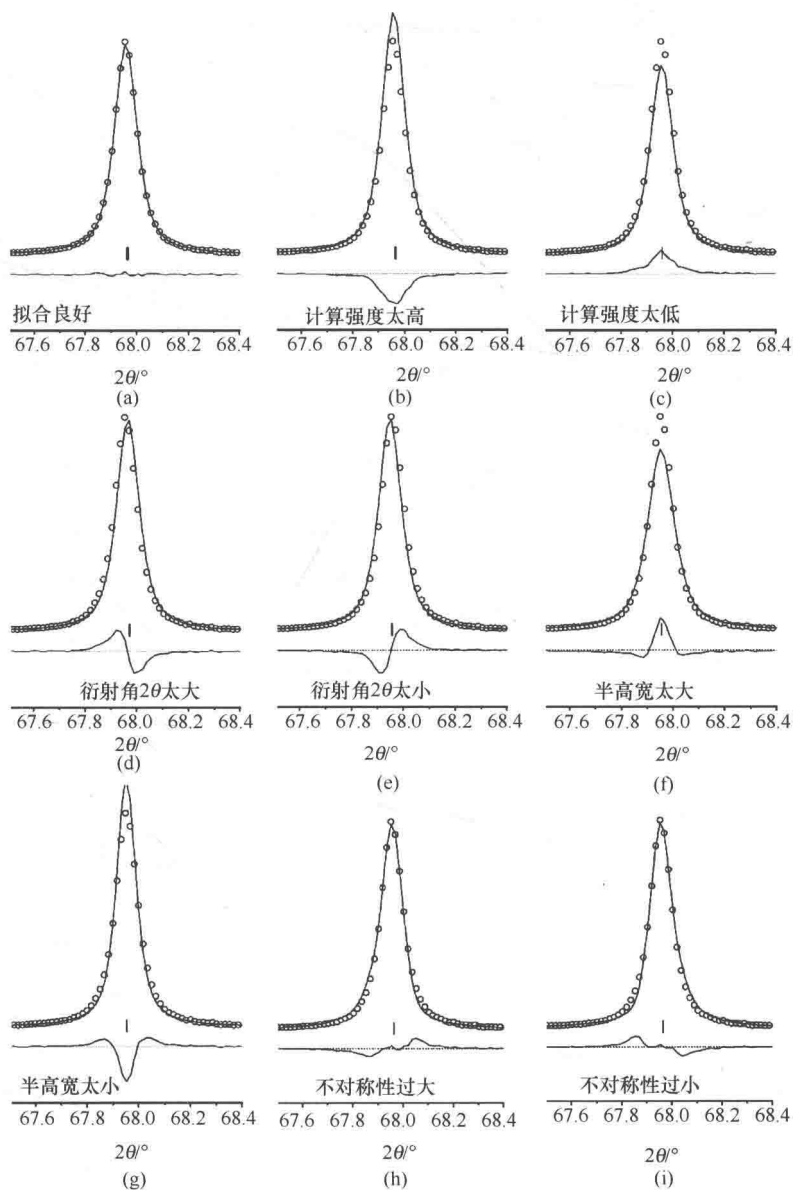


图 1-2 若干拟合峰形和实验峰形的比较

圆圈—实验谱数据点, 实线—计算值, 底部—两者的差值

算值的影响，半高宽太大，强度差值特征为负-正-负，相反，若半高宽太小，则为正-负-正。半高宽偏差，主要由于衍射峰存在各向异性宽化。最后为不对称性的影响，如果不对称性过大，则强度差值为负-平-正（图 1-2 (h)），如果不对称过小，差值则为正-平-负（图 1-2 (i)）。

1.4 精修过程出现的问题和对策

应用 Rietveld 法修正晶体结构时，常会遇到各种问题，造成精修无法进行，下面列出一些常见的问题及其对策。

(1) 实验数据背底拟合不好。可以尝试不同的背底函数和背底扣除法。

(2) 计算峰形和实验数据不完全一致。可以通过图示观察差值情况，对比图 1-2 中的情况，对峰形参数进行调整，并进一步修正；或者更换峰形函数，重新修正。

(3) 计算与实验图谱峰位不一致。使用内标法测量晶体的点阵常数，也可检查零点位置和样品偏差参数。

(4) 在计算图谱上，衍射峰尾过早截断。可以尝试降低峰强截断值。

(5) 实验衍射谱中存在部分衍射峰相对强度太高，但没有偏低的峰。这可能是由于数据统计性较差，如粉末样品中存在大的颗粒，可以通过再次对粉末进行研磨过筛的方法，重新测量实验谱。

(6) 在衍射谱中存在少量未被指标化的衍射峰。这可能由于给定的晶体结构的晶系不正确，可以尝试晶胞的某个轴加倍或三倍。另外一种可能是存在第二相，可以尝试对其指标化，采用多相共存进行修正。

(7) 修正结构无法收敛。需要仔细检查计算谱和实验谱的差异，峰形是否很好拟合，峰位是否相符，背底是否合理，标度因子是否正确等。检查结构模型是否完整，是否需要加入新的原子。可以尝试在精修初期只修正少量参数，尝试加入几何限制，或者设置原子热振动参数在合理的数值，固定不修正。另外还需检查衍射数是否足够支持参数修正的数目。

(8) 结构上具有不合理的原子间距或热振动因子。可以尝试应用合理的原子间距限制, 尝试固定热振动参数在合理的数值, 并限制相似原子使用相同的热振动参数进行修正。

(9) 晶体结构参数修正收敛, 但是衍射强度有误差或者原子热振动参数不合理。检查洛伦兹偏振因子校正是否正确, 是否进行了吸收校正。检查是否存在择优取向, 在修正时加入择优取向校正。

1.5 Rietveld 法结构精修的应用

1.5.1 修正晶体结构

Rietveld 法在多晶衍射数据修正晶体结构方面已经取得了广泛的应用。对于 X 射线多晶衍射, 当采用满意的峰形函数以及半高宽随衍射角变化函数的情况下, 即使是常规的 X 射线源, 也有可能在很短时间内修正一个晶体结构。由于粉末试样比单晶试样容易制备, 且单晶衍射消光产生的系统误差比多晶严重, 因此有效消除峰重叠产生的信息损失后, 在许多应用中, 多晶衍射修正晶体结构可以与单晶法相媲美。

1.5.2 相变研究和点阵常数测定

许多固体材料在发生相变时会产生应力, 若采用单晶衍射法研究, 可能会因晶体开裂而无法进行, 而多晶衍射不存在该问题, 因此可以在很宽的温度范围内研究物质的相变。相变有重构型和位移型两种。位移型相变通常只有原子位置的微小变化, 其热效应很小, 很难用其他方法测定。位移型相变时只反映在衍射峰的宽化和峰形的变化, Rietveld 法可以通过峰形判断结构的变化, 因此是研究位移型相变十分有力的手段。

对于晶体结构复杂的低级晶系, 由于多晶衍射峰重叠, 特别是对点阵常数测量具有重要意义的高角度范围更严重, 影响了测量的精确性。Rietveld 法通过全谱拟合分离重叠峰, 衍射线的晶面指数可以正确标定, 同时衍射峰位经过衍射仪的零点校正, 因此 Rietveld 法可以精确测