

晶体点缺陷基础

刘培生◎编著



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

晶体缺陷知识是固体科学的基本组成部分,是材料科学和凝聚态物理等学科的基础内容之一,对物质的制备、性能和应用等研究均有基础性的作用。本书较为全面而系统地介绍了有关晶体点缺陷的基本知识、基本研究方法、基本理论应用及其相关的研究成果。全书共分10章:第1章对晶体学的基础知识进行了简要的概述;第2章较为系统地介绍了不同晶体物质的各种结构类型;第3章简述了晶体中的各类缺陷,重点是晶体中存在的不同点缺陷;第4章是晶体点缺陷在物理方面的描写,主要是点缺陷热力学和缺陷平衡浓度的表征;第5章是晶体点缺陷在化学方面的描写,主要是缺陷反应和平衡反应的处理;第6章和第7章分别叙述了固溶体中的点缺陷以及氧化物中的点缺陷;第8章和第9章则分别叙述了晶体发生扩散时点缺陷的作用以及金属氧化过程中的点缺陷行为;第10章集中介绍了关于晶体点缺陷的各种实验研究方法。

本书可以作为广大涉及固体科学的科研人员和工程技术人员的参考书,同时也可以作为高等院校材料及相关专业,如物理、化学、机械、冶金、建筑等高年级本科生和研究生选用的专业课教材。

图书在版编目(CIP)数据

晶体点缺陷基础/刘培生编著. —北京:科学出版社,2010.6
ISBN 978-7-03-027490-8

I. ①晶… II. ①刘… III. ①晶体缺陷 IV. ①077

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 082335 号

责任编辑:牛宇锋/责任校对:桂伟利
责任印制:赵 博/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年5月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2010年5月第一次印刷 印张:27 3/4

印数:1—2 500 字数:539 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

物质的性能是由其内部结构所决定的，材料的所有物理和化学性质都取决于其精确结构与显微组织，所以，材料的性质必然与其缺陷结构及缺陷浓度相关。在高于 0 K 时，任何物质内部的原子都存在着热运动，这种热运动会导致原子对其平衡位置的偏离。此外，由于制备条件和环境因素等方面的影响，材料中总会含有一定量的杂质，尽管有时是很微量的，但总会受到力的作用。可见，实际的晶体材料结构中都会存在各种偏离理想晶体点阵的现象，这就是晶体中的缺陷，包括从原子、电子水平的微观缺陷（点缺陷）到显微缺陷（线缺陷、面缺陷、体缺陷）。晶体材料的许多性质，如光学性质、电学性质、磁学性质、力学性质等，都与固体的缺陷结构密切相关。各种功能材料，如半导体材料、光导材料、发光材料、热电材料、热敏材料等的物理性能都与固体中的点缺陷密切相关。可以说，控制了材料的缺陷就可以控制材料的性质，控制了固体中的点缺陷就可以控制功能材料的使用性能。因此，研究晶体中的点缺陷，掌握晶体点缺陷的基本知识，对于改进晶体材料的性质、提高晶体材料的性能、拓宽晶体材料的应用和开发新型的功能材料，都具有深远的意义。

如上所述，实际晶体中存在缺陷是不可避免的现象，其中，位错、晶界、表面等缺陷已被人们广泛、深入而系统地研究，不但有大量的著作对其进行了详细的论述，同时在很多的相关教材，如固体物理、金属物理、材料科学基础、固体理论、晶体缺陷等中也有相当全面的介绍。而晶体中的原子空位、间隙原子和置换原子等所谓点缺陷是晶体缺陷中最为简单和最为基本的类型，但该类对物质研究同样具有重要作用的缺陷似乎还没有得到同等程度的关注，其有关内容显得比较零散和缺乏足够的总体性和系统性。有些专著虽然涉及这些内容，但大都是用少量或部分的篇幅提及，其中或者分量很少，或者只是讨论一些专门的问题。相关教材的情况也同样如此。国外已有少量（国内没有）主要介绍点缺陷的书籍，其中在 1988 年出版的 *Point Defects in Materials* 主要是关于半导体中的点缺陷在物理方面的阐述；2000 年出版的 *Lecture Notes on Equilibrium Point Defects and Thermophysical Properties of Metals* 是针对金属中的点缺陷在物理方面的阐述，其他的著作则是汇编一个时期研究者独立工作的论文集或申请学位的论文，内容也主要是集中在某几个特定的问题上，如某几种半导体材料中的电子性缺陷等。迄今为止，尚未发现比较全面而系统地阐述晶体点缺陷的出版物。本书

从固体科学中相关研究的最一般意义出发,较为体系化地介绍该领域普遍涉及且最为基础的晶体点缺陷知识,而略去了那些不明显具有广泛性的内容,以及那些带有不确定性和不太成熟的内容。因此,本书是尝试较为系统而全面地集中介绍关于一般性晶体点缺陷在各方面的相关知识的读物。

在本书的编写过程中,作者参阅和利用了国内外最近二十年来的有关资料(包括其中的图表),在此谨向这些文献的作者表示衷心的感谢。本书的写作得到国家图书馆以及其他许多本领域学者的热情帮助和支持,其中有部分书稿内容由本组的几位研究生录入和校对,参与者有马晓明、徐德慈、夏凤金、段翠云、陈一鸣、罗军、崔光、程肯、张艺巧等,有的问题还曾与作者的一些同事及本领域的很多专家进行过探讨和请教,同样也对他们致以诚挚的谢意。

在本书有关晶体结构的内容中,构成晶体的质点使用“原子”这个词汇具有一般的意义;只有在强调这些质点的荷电性时,才相应地使用“离子”这个词汇。因此,在一般情况下这两个词汇并没有本质的区别。

本书在表示缺陷符号时采取了通用的 Kröger-Vink 方法。大家知道,其中符号的上角标表示的是有效电荷:正电荷表示为“ $\cdot$ ”,负电荷表示为“ $'$ ”,无电荷表示为“ $\times$ ”。在一些文献中,对应于表示无电荷的“ $\times$ ”号通常省略。但本书并没有在此时省略这一“ $\times$ ”标记,而是在不用关注缺陷荷电性的场合,将缺陷符号上角标的“ $\cdot$ ”、“ $'$ ”、“ $\times$ ”都作了省略。这样是为便于将缺陷的“不荷电”和“读者不用关注荷电性”这两种情形区分开来。

晶体缺陷知识是材料科学和凝聚态物理等学科的基础内容之一,本书较为全面而系统地介绍了有关晶体点缺陷的基本概念、基本知识、基本研究方法、基本理论应用及其相关的一些研究结果(注:近几年对半导体材料点缺陷的研究取得了很多成果,相关专家可以考虑总结整理撰写新的对应专著,以更好地满足读者对该方面的需要。本书则是在相关章节穿插了一些关于半导体材料点缺陷的基本内容)。本书既属于学科基础性质的读物,同时又能指导相关的实践。通过对本书的阅读,使读者对晶体缺陷有一个比较全面和系统的认识,特别是对晶体点缺陷的了解。可以借助于晶体点缺陷的知识,去研究晶体的相关性质,解决相关方面的问题,从而在晶体材料的实际应用以及晶体材料的性能改进等方面开展一些工作(这是最具有实质意义的工作,因为物质的应用才是研究的最终目标,而性能研究则为其应用奠定基础)。所以,本书的读者对象可以是广大涉及固体科学的科研工作者和工程技术人员,也可以作为高等院校材料类和相关专业,如物理、化学、机械、冶金、建筑等高年级本科生和研究生的专业课教材。

作者尝试较为全面而系统地介绍晶体点缺陷的相关基础性内容,具有较强的

探索性，加之知识面和学术水平等方面的限制，因而书中难免有不足之处，对此还望读者批评指正。

作 者

liu996@263.net

2009 年 6 月

目 录

前言

第 1 章 晶体学基础	1
1.1 引言	1
1.2 物态变化	1
1.3 晶体的宏观特征	3
1.4 非晶态与晶态之间的转化	5
1.5 晶体的空间点阵	5
1.5.1 晶体的特征和空间点阵	5
1.5.2 晶胞、晶系和点阵类型	8
1.5.3 布拉维点阵与复式点阵	15
1.5.4 晶胞（单胞）和原胞	15
1.6 晶面指数和晶向指数	17
1.6.1 三指数表示法	17
1.6.2 四指数表示法	21
1.7 晶面间距	24
1.8 晶带	25
1.9 准晶、非晶和液晶	25
1.9.1 准晶	25
1.9.2 非晶	27
1.9.3 液晶	27
第 2 章 晶体的结构	29
2.1 引言	29
2.2 布拉维格子	29
2.3 常见晶体结构及其几何特征	32
2.3.1 常见的晶体结构	32
2.3.2 几何特征	32
2.4 晶体结构中的间隙	35
2.5 晶体原子的堆垛方式	38
2.6 主要晶体结构类型	39
2.6.1 元素的晶体结构	39
2.6.2 纯金属的晶体结构	44

2.6.3	离子晶体结构	47
2.6.4	共价晶体结构	57
2.6.5	合金的晶体结构	59
2.6.6	几种重要的多元晶体结构	62
2.6.7	硅酸盐结构	66
2.7	晶体中的电子结构	70
2.7.1	晶体的结合键	70
2.7.2	固体中的电子状态	70
2.7.3	晶体中的电子能态	71
2.7.4	离子键与晶格能	72
2.7.5	轨道相互作用简介	74
2.7.6	固体中的能带	75
2.7.7	离子键近似	79
2.7.8	哈伯德 (Hubbard) 模型	81
2.8	晶体结构符号	81
第3章	晶体中的点缺陷	84
3.1	引言	84
3.2	晶体缺陷的类型	85
3.2.1	按几何形态分类	85
3.2.2	按缺陷来源分类	88
3.2.3	按热力学分类	89
3.3	点缺陷	90
3.3.1	亚晶格 (亚点阵) 的概念	90
3.3.2	点缺陷的名称	91
3.3.3	点缺陷的类型	91
3.3.4	本征缺陷和非本征缺陷	96
3.3.5	金属中的点缺陷	97
3.3.6	离子晶体和氧化物中的点缺陷	98
3.3.7	点缺陷对晶体性能的影响	99
3.3.8	离子晶体中的点缺陷与颜色	100
3.4	点缺陷的符号表示	101
3.4.1	符号表示的方法	101
3.4.2	特殊缺陷的说明	105
3.4.3	本征缺陷的再描述	105
3.5	线缺陷	108
3.5.1	刃位错 (刃型位错)	109
3.5.2	螺位错 (螺型位错)	110
3.5.3	位错的描述	112

3.6	面缺陷	113
3.6.1	表面	114
3.6.2	晶界	114
3.6.3	相界	119
3.6.4	堆垛层错	119
第4章	晶体点缺陷物理	121
4.1	引言	121
4.2	热平衡点缺陷的几何组态	121
4.2.1	热缺陷的基本类型	121
4.2.2	点缺陷的几何组态	124
4.3	热平衡点缺陷的统计理论	126
4.3.1	热力学依据	127
4.3.2	热力学假定	128
4.3.3	按统计理论处理热平衡缺陷	128
4.3.4	体积和振动频率改变的影响	134
4.3.5	点缺陷的平衡浓度	134
4.3.6	金属中热平衡点缺陷的浓度	140
4.4	点缺陷的形成能和形成熵	143
4.4.1	点缺陷的形成能	143
4.4.2	点缺陷的形成熵	148
4.5	点缺陷的运动和结合	151
4.5.1	点缺陷的迁移	151
4.5.2	点缺陷的结合	158
4.5.3	点缺陷的消失	160
4.6	点缺陷的迁移能和迁移熵	160
4.6.1	点缺陷的迁移能	160
4.6.2	点缺陷的迁移熵	161
4.7	金属中的淬火空位	161
4.7.1	加热时的空位浓度	161
4.7.2	淬火后的空位浓度	162
4.7.3	退火恢复	163
4.8	金属辐照产生的点缺陷	163
4.8.1	辐照效应	163
4.8.2	粒子碰撞	165
4.8.3	原子碰撞的级联过程	170
4.8.4	性能影响和辐照损伤	170
4.8.5	辐照后缺陷的回复	171

4.9 点缺陷对晶体性能的影响	172
4.9.1 对晶体密度的影响	172
4.9.2 对晶体电性能的影响	173
4.9.3 对晶体光性能的影响	173
4.9.4 对晶体比热容的影响	173
第5章 点缺陷化学	175
5.1 引言	175
5.2 点缺陷的基本知识	175
5.2.1 点缺陷的基本类型	175
5.2.2 点缺陷热力学	176
5.3 缺陷反应的表示	183
5.3.1 点缺陷反应式的规则	183
5.3.2 点缺陷反应式的合理选择	185
5.4 点缺陷平衡	186
5.4.1 本征缺陷	187
5.4.2 非本征缺陷	199
5.4.3 异价缺陷	204
5.4.4 非本征缺陷浓度与杂质浓度的关系	206
5.5 非整比化合物	208
5.5.1 非整比化合物的构成方式	208
5.5.2 非整比化合物的基本类型	209
5.5.3 非整比相的组成范围	216
5.5.4 非整比结构的能态	218
5.5.5 非整比缺陷平衡及其近似处理	219
5.5.6 与非整比缺陷相关的两个概念	222
5.5.7 非整比化合物的研究方法	222
5.6 基本缺陷反应	224
5.6.1 整比化合物的基本缺陷反应式	224
5.6.2 非整比化合物的基本缺陷反应式	225
5.7 点缺陷的缔合和缺陷簇	227
5.7.1 缔合缺陷的形成	227
5.7.2 缔合缺陷的性质	228
5.8 色心	229
5.8.1 色心的概念	229
5.8.2 色心的形成	229
5.8.3 色心的性质	234

第 6 章 固溶体中的点缺陷	235
6.1 引言	235
6.2 固溶体的特点	235
6.2.1 固溶体的形成	235
6.2.2 固溶体的基本特征	236
6.2.3 固溶体与其他构成的区别	236
6.2.4 固溶反应的书写	237
6.3 固溶体的类型	238
6.3.1 置换型固溶体和间隙型固溶体	238
6.3.2 连续固溶体和有限固溶体	239
6.3.3 无序固溶体和有序固溶体	240
6.4 置换型固溶体	241
6.4.1 影响置换型固溶体固溶度的因素	241
6.4.2 置换型固溶体的生成机制和“组分缺陷”	244
6.4.3 对置换型固溶体的总结	248
6.4.4 同质多晶和类质同晶	249
6.5 间隙型固溶体	250
6.5.1 间隙型固溶体的形成条件	250
6.5.2 常见的间隙型固溶体	251
6.6 固溶体的性能和作用	251
6.6.1 固溶体的物理性能	252
6.6.2 固溶体的力学性能	253
6.6.3 固溶体的稳定性	254
6.7 非整比化合物与固溶体的联系	255
6.8 固溶体的研究方法	256
6.8.1 X 射线粉末衍射法	256
6.8.2 差热分析法	257
6.8.3 相图法	258
6.8.4 密度法	258
第 7 章 氧化物中的点缺陷	263
7.1 引言	263
7.2 氧化物结构与点缺陷	264
7.2.1 氧化物的晶体结构	264
7.2.2 氧化物中的点缺陷类型	268
7.3 氧化物缺陷平衡	273
7.3.1 点缺陷平衡热力学	273
7.3.2 氧化物中的点缺陷平衡	277

7.3.3 掺杂离子对点缺陷平衡的影响	280
7.3.4 缺陷平衡的能带理论	282
7.4 掺杂对氧化物缺陷性质的影响	287
7.4.1 在 n 型半导体氧化物中的掺杂	288
7.4.2 在 p 型半导体氧化物中的掺杂	291
7.5 复杂缺陷	291
7.5.1 缺陷簇	292
7.5.2 扩展缺陷	293
7.6 半导瓷	294
7.6.1 准化学反应	295
7.6.2 半导瓷的能带结构	296
7.6.3 BaTiO ₃ 半导瓷缺陷研究 (举例)	299
第 8 章 点缺陷与晶体扩散	303
8.1 引言	303
8.2 扩散规律和扩散方程	303
8.2.1 浓度梯度作用下的扩散	303
8.2.2 电位梯度作用下的扩散	305
8.3 原子扩散理论和扩散微观机制	306
8.3.1 扩散与原子的随机行走	306
8.3.2 菲克定律的微观形式及扩散系数 D 的微观表示	308
8.3.3 扩散的微观机制	310
8.4 扩散系数 D 和扩散激活能 Q 的热力学关系	316
8.4.1 原子激活几率和激活能的概念	317
8.4.2 间隙机制中 D 和 Q 的热力学关系	318
8.4.3 空位机制中 D 和 Q 的热力学关系	318
8.4.4 简单立方晶格空位机制的热力学关系	320
8.5 自扩散和杂质原子扩散	321
8.5.1 自扩散	321
8.5.2 杂质原子的扩散	322
8.6 扩散的影响因素	323
8.6.1 扩散介质结构与性质的影响	323
8.6.2 化学键的影响	324
8.6.3 结构缺陷的影响	324
8.6.4 温度的影响	325
8.6.5 杂质的影响	325
8.6.6 气氛及其他影响因素	326
8.7 离子晶体中的扩散	327

8.7.1 离子晶体中的缺陷	327
8.7.2 离子晶体的扩散机制	328
8.7.3 离子迁移率	329
8.7.4 离子电导率与扩散系数的关系	331
8.7.5 优势扩散	333
第9章 点缺陷与金属氧化	336
9.1 引言	336
9.2 氧化物中的扩散	336
9.2.1 扩散方程	337
9.2.2 扩散系数	339
9.2.3 扩散的微观机制	342
9.2.4 杂质在氧化物中的扩散	344
9.3 氧化物的电导率	344
9.4 氧化物的烧结和蠕变	347
9.4.1 氧化物的烧结	347
9.4.2 氧化物的蠕变	348
9.5 典型氧化物与缺陷相关的性质	350
9.5.1 铁的氧化物	350
9.5.2 高温氧化保护膜的形成	352
9.6 金属的氧化机制	353
9.6.1 氧化机理	354
9.6.2 迁移机理	356
9.7 金属氧化动力学	363
9.7.1 氧化动力学规律的一般条件	363
9.7.2 氧化过程的抛物线生长理论	364
9.8 纯金属的高温氧化	380
9.8.1 镍的氧化	380
9.8.2 锌的氧化	381
9.8.3 形成离子导体的金属氧化	383
9.9 合金的高温氧化	384
9.9.1 Hauffe-Wagner 理论	384
9.9.2 掺杂对合金氧化的作用	385
第10章 点缺陷实验研究	387
10.1 引言	387
10.2 衍射法	387
10.2.1 X射线衍射法	388
10.2.2 电子衍射和中子衍射	392

10.3	显微术	394
10.3.1	扫描隧道显微镜	394
10.3.2	高分辨电子显微术	395
10.3.3	场离子显微术	395
10.4	点缺陷浓度的测定	399
10.4.1	正电子湮灭	399
10.4.2	热膨胀法	400
10.5	点缺陷形成能和形成熵的测定	401
10.5.1	比热容实验法	401
10.5.2	热膨胀实验法	402
10.5.3	淬火实验法	403
10.6	空位形成能和迁移能的测定	405
10.6.1	电阻法	405
10.6.2	体积法	408
10.6.3	比热容法	409
参考文献		411
附录 1	国际单位制 (SI)	414
附录 2	单位换算系数	416
附录 3	基本常数表	417
附录 4	元素的相对原子质量	418
附录 5	有效离子半径	420
附录 6	某些物质的标准摩尔生成热力学量及热容 (25°C)	424
附录 7	元素周期表	428

第 1 章 晶体学基础

1.1 引言

固体是物质存在于自然界中的主要形态之一，人类用于制造各种器具、设备、装置、构架以及其他许多功能设施的材料都是固体（后来人们将液晶物质称为液晶材料，这是一个例外）。固体物理、固体化学和材料工程学共同形成了现代固体科学和技术，进而去解决新材料的科学技术问题。现代科技发展所需各种材料的设计、制备和检测等，都需要固体理论为之提供知识基础。

固体材料按其原子（离子或分子）的聚集状态，可以分为晶体（物质内部的原子排列为长程有序结构）和非晶体两大类。通常情况下，多数固态物质都为晶体。根据结合键类型的不同，晶体又可以分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体。晶体中的原子（离子或分子）在三维空间的具体排列方式称为晶体结构。材料的性质通常都与其晶体结构有关，因此研究和控制材料的晶体结构，对制造、使用和发展材料具有重要的意义。

金属和非金属通常都是晶体，因此研究材料科学首先要熟悉晶体的特征及其描述方法，其中特别是空间点阵、晶体取向和晶体中的原子堆垛等方面的内容。这些知识既是学习材料科学相关课程的基础，也是学习其他许多专业课程（如 X 射线衍射、电子衍射、固体物理等）的基础。

晶体科学是以晶体为研究对象的自然科学。在自然界和人工合成的材料中，晶体材料的分布和应用都非常广泛。晶体科学是随着数学、物理学、化学、地质学、材料科学以及现代测试分析技术和方法的进步而发展的。19 世纪末到 20 世纪 70 年代，X 射线的发现与应用使得对晶体的研究从晶体几何形态发展到对晶体内部结构的认识，从此晶体理论日臻成熟。

1.2 物态变化

物质由气态冷却凝结成液态，然后进一步冷却该液体直至固化为固态。这一过程可以表示为物质体积对温度的 V - T 曲线，见图 1.1。图 1.1 所示曲线是从右向左依次发展的，曲线上的明显转折标志着随温度的下降发生了相变。在沸点 T_b 首先发生气相（它的体积取决于密封容器的大小）凝结成液相（体积确定，但形状取决于容器）的相变。接着继续冷却使液体的体积以连续的方式减小，

V - T 曲线的斜率等于液体体积的体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 。当温度足够低时 (平衡相变对应于物质的熔点 T_f , 非平衡相变对应于物质的玻璃化转变温度 T_g), 发生液体到固体的转变。然后, 物质一直保持固态到 $T=0\text{K}$ 。固体的 V - T 曲线斜率小, 对应的体膨胀系数低。

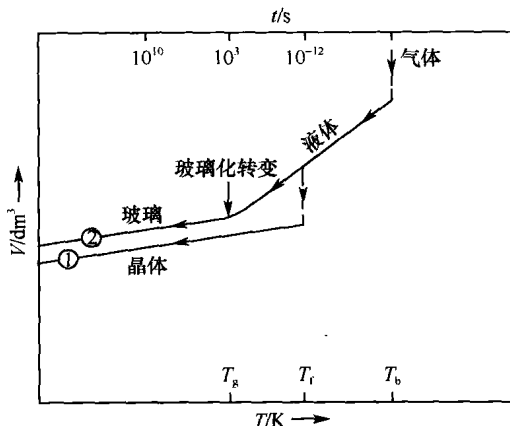


图 1.1 原子集合体凝聚成固态的两种冷却方式

① 平衡到达晶态; ② 快冷非平衡到达非晶态

液态可以通过两种方式固化: 一是不连续地转变为晶态固体; 二是连续地转变为非晶态固体。在图 1.1 中, 用①和②标明从这两种完全不同的固化过程得到的两种固体。过程①发生在凝固点 (或熔点) 温度 T_f , 液体到晶体的转变可由物质体积的突然收缩 (V - T 曲线上表现为突变) 来表明。这是冷却速率足够低时降温过程中经常出现的情况。但在足够高的冷却速率下, 大多数物质遵循②的途径, 在经过 T_f 时没有发生相变, 液相一直保持到较低的温度 T_g (称为玻璃化转变温度)。这种液态到非晶态的转变发生在非晶态转变温度 T_g 附近一个狭窄的温度区间内, 物质体积发生连续性的变化, 对应的 V - T 曲线变化缓慢。

晶体和非晶体中的原子都处在完全确定的平衡位置附近, 并围绕平衡位置做振动, 而气体和液体中的原子则可自由地做长距离的不断平移运动。这在宏观上对应于晶体和非晶体具有的固体性与气体和液体具有的流动性之间的区别。固体不能流动, 有确定的形状和体积, 并具有抵抗切应力的弹性硬度。

宏观上固体是连续态的物质, 但微观上实际是由分离的原子所组成。固体内部十分复杂, 每立方米中包含 10^{29} 个原子和更多的电子, 而且它们之间存在很强的相互作用。

固体的宏观性质就是如此大量的粒子之间的相互作用和集体运动的总体表现。固体中的原子、电子的相互作用集中反映在化学键上。各向异性材料, 如石

墨或辉铜矿等往往具有硬度低而熔点高的性质，这似乎有悖于硬度与晶格能之间的正比关系，其原因在于一些力学性能（如硬度和解理性等）取决于物质中存在的化学键中的最弱的那部分键，而固体的熔点和化学反应性则取决于化学键中的最强的键。

晶体和非晶体是按固体材料组成的原子排列差异而划分的。非晶体和晶体的最主要区别在于前者结构具有长程无序、短程有序的特点，且其状态属于热力学的亚稳态。晶体中，原子在平衡位置形成一个平移的周期阵列，这种原子位置显示出长程有序。在非晶体中，每个原子的近邻原子的排列也具有一定的规律，呈现出一定的几何特征。例如，在许多非晶体中，仍然较好地保留着相应的晶体中所存在的近邻配位和一定结构的单元。在非晶态锗中保留着晶态锗的四面体结构单元，包括配位数、原子间距、键长和键角等。但非晶态材料中的这种短程有序的结构单元，或多或少都有某种程度的变形。例如，非晶硅中的四面体键长的变化约为5%，键角的变化为 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 。正是由于大量的这种具有某种程度变形的短程有序的结构单元的无序堆积，组成了非晶态材料的整体。因此，非晶态材料结构的主要特征是长程无序而短程有序。非晶体和晶体同样具有高度的短程有序，这是化学键维持固体的结果。

1.3 晶体的宏观特征

晶体的宏观特征可概括为4条，即几何外形规则、晶面角守恒、熔点固定和各向异性，下面分别予以介绍。

1. 几何外形规则

晶体都具有一定的几何外形，如食盐（NaCl）具有规则的立方外形，石英具有六方柱状的外形（图1.2）。封闭的规则几何多面体外形标志着内部结构的

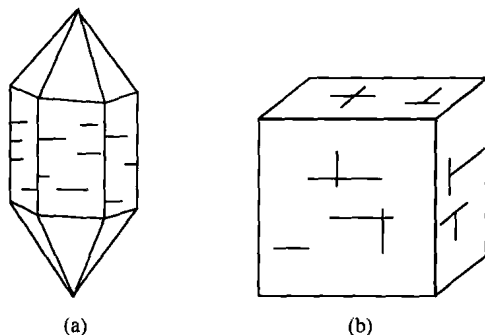


图 1.2 晶体的几何外形
(a) 石英；(b) 食盐

规则性。然而，晶体的外形也会受到外界条件的影响。例如，这些宏观几何外形会受到生长条件的影响。当这些条件发生变化时，就可能形成各种不规则的形状。可见，晶体的结晶形貌除了与晶体结构有关外，晶体生长时的物理及化学条件对其也有一定影响，同一种晶体在不同生长条件下可以有不同的结晶形貌。

2. 晶面角守恒

在适当条件下，晶体能自发地发展成为一个凸多面体形的单晶体，围成这样一个多面体的面称为晶面。实验测定表明，对于同一物质的各种不同晶体样品，相应的各晶面之间的夹角保持恒定。如图 1.3 所示，石英晶体的不同样品中 a 与 c 两晶面间的夹角总是 $113^{\circ}08'$ ， b 与 c 两晶面间的夹角总是 $120^{\circ}00'$ ，可见晶面角才是晶体外形的特征因素。这一普遍的现象被概括为晶面角守恒定律：属于同一晶种的晶体，两个对应晶面间的夹角恒定不变。这一规律表明，同种晶体内部结构的规则性相同。

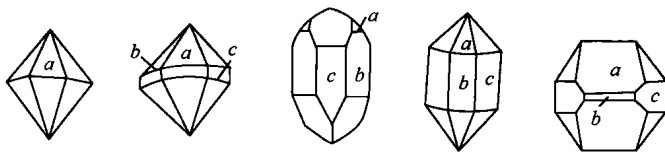


图 1.3 石英晶体的若干外形

因为晶面的相对大小和形状都是不重要的，重要的是晶面的相对方位，故可用晶面法线的取向来表征晶面的方位，以法线之间的夹角来表征晶面之间的夹角。

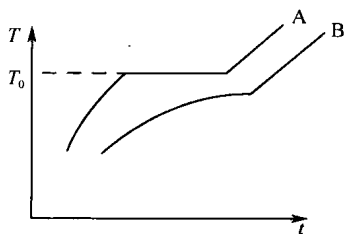


图 1.4 熔化时温度随时间的变化曲线

A—晶体；B—非晶体

3. 熔点固定

晶体和非晶体的宏观性质有很大的不同，其中最明显的一个区别在于固体熔化过程中晶体有固定的熔点，而非晶体没有。非晶体的熔化过程是随着温度的升高而逐渐完成的，如图 1.4 所示。

当温度达到熔点时，继续加热晶体，温度不会持续升高，而是等到全部熔化后才继续升高。这是因为熔化的过程就是晶体长程有序解体的过程，破坏长程有序所需的能量就是溶解热。可见，固定的熔点表明晶体内部结构的规则性是长程有序。

4. 各向异性

晶体和非晶体在宏观性质上的另一个明显区别是前者为各向异性（同一晶体