

前 言

大多数工程材料属于晶体材料。《材料的晶体结构原理》一书讲述的是材料科学与工程领域必不可少的专业基本知识,是材料专业人才培养过程的必修课程。近些年来,包括晶体材料的各种新型材料及相关技术不断涌现,人们对晶体材料的认识水平也需要不断深化。材料是用以制造有用物件的物质。材料的工程化特征要求与材料专业相关的晶体结构基本知识和原理能够与科研及工程实践密切联系。

一方面,目前许多工科专业的相关教科书或专业著作,在一定程度上涉及了晶体结构或晶体学的知识,但由于专业的局限性,这些知识往往只注重或满足于为相关专业的主体服务,知识的系统性和完整性不够,如果读者的认识水平有限,则难免会对晶体结构产生片面的理解或误解;另一方面,一些晶体学专著又多从纯几何学或物理学的角度论述晶体结构,对工程材料的针对性不强,难以满足工科专业人员的需求。

近十几年来,学习材料科学与工程专业的人数不断增多,人员来源呈多元化,对晶体结构基础知识的了解和掌握的程度以及对本课程的要求不尽相同。同时,高新技术材料不断涌现,材料工程所涉及的学科面日益拓宽,现有的《材料的结构》一书(2001年冶金工业出版社出版)已经不能满足教学和读者的要求。基于上述原因,作者根据多年从事晶体结构教学的经验和材料领域科研工作的积累,对《材料的结构》一书的内容做了较大幅度的调整,重新编写了《材料的晶体结构原理》一书。本书力求从材料工程的角度出发,论述晶体材料的基本结构学问题,其内容强调基础性、启发性和实用性。本书的编写是基于读者已经具备了初级的晶体学、材料组织结构与相变、X射线衍射学等材料学方面的基础知识。

在本书的编写过程中,作者曾与北京科技大学余永宁教授就相关内容进行过深入探讨,受益匪浅。杨平教授在本书的编写过程中给予了积极的协助,德国亚琛工业大学金属学研究所的胡维平博士为本书提供了高分辨电镜照片。在此谨向他们表示衷心的感谢。作者同时感谢国家自然科学基金委员会对本书相关研究的资助(资助号:50372007、50571020)。

希望本书能对我国材料专业的相关教学和科研发展有一定的推动作用。由于作者认识水平十分有限,书中不妥之处,恳请读者给予指正。

作 者

2006年12月30日

目 录

1 晶体与晶体学	1
1.1 晶体学概述	1
1.1.1 引言	1
1.1.2 经典晶体学	2
1.1.3 近代晶体学	2
1.2 晶体与晶体材料	2
1.2.1 晶体的概念	2
1.2.2 晶体的基本特征	3
1.2.3 非晶体	5
1.2.4 液晶	6
1.2.5 准晶	6
1.2.6 晶体材料	8
1.3 晶体的基本对称性	9
1.3.1 对称操作	9
1.3.2 7种晶系	10
1.3.3 14种布拉菲点阵	10
1.3.4 不同晶系单胞边角关系的限制	11
1.4 X射线衍射基础	14
1.4.1 X射线衍射的布拉格方程	14
1.4.2 X射线衍射强度	16
1.4.3 X射线衍射的结构因子	17
1.4.4 晶体点阵类型所引发的系统消光	18
1.4.5 X射线衍射线与晶体所属晶系的关系	18
思考题	19
2 晶体学点群	20
2.1 点群	20
2.1.1 点群与平移群的概念	20
2.1.2 平移群	21
2.1.3 点群的用途及推导方法	21
2.2 7种晶系外延推演晶体学点群	22
2.2.1 三斜晶系	22
2.2.2 单斜晶系	22

2.2.3 正交晶系	24
2.2.4 四方晶系	25
2.2.5 三方晶系	26
2.2.6 六方晶系	26
2.2.7 立方晶系	27
2.3 晶体学点群的旋转群推导法	28
2.3.1 循环点群	28
2.3.2 二面体点群	28
2.3.3 立方点群	28
2.3.4 11 种中心对称点群	29
2.3.5 10 种非中心对称点群	29
2.4 劳厄群	30
2.4.1 中心对称定律	30
2.4.2 11 种劳厄群	30
2.4.3 X 射线衍射的多重性因子	31
思考题	32
本章附录	33
3 空间群	34
3.1 点式空间群	34
3.1.1 空间群概述	34
3.1.2 推导点式空间群	35
3.2 非点式操作	38
3.2.1 螺旋操作	38
3.2.2 滑移操作	40
3.2.3 空间群的商群与一般等效位置	42
3.3 各晶系空间群特征概要	43
3.3.1 三斜晶系	43
3.3.2 单斜晶系	45
3.3.3 正交晶系	48
3.3.4 四方晶系	53
3.3.5 三方晶系	56
3.3.6 六方晶系和立方晶系	58
3.4 国际表简介	59
3.4.1 国际表题头	61
3.4.2 国际表概阅	61
3.4.3 空间群的识别	67
思考题	67
本章附录	68

4 无机晶体结构分析	71
4.1 常见的无机晶体结构	71
4.1.1 单质晶体结构	72
4.1.2 AX 型化合物	74
4.1.3 AX ₂ 型化合物	75
4.1.4 AX ₃ 型化合物	77
4.1.5 结构转变及概率占位	79
4.1.6 拓扑密堆型化合物	80
4.1.7 其他复杂结构的化合物	81
4.2 X 射线衍射与晶体对称性	82
4.2.1 非点式对称性造成的系统消光	82
4.2.2 反常散射破坏中心对称定律	84
4.2.3 非中心对称性的物理性能判别	86
4.2.4 强度统计分布函数 $N(z)$ 检验法	87
4.2.5 空间群的衍射群	88
4.3 电子密度函数	88
4.3.1 电子密度函数的推导	88
4.3.2 电子密度函数的性质和形式	90
4.3.3 原子占位分析	91
4.4 帕特森函数	91
4.4.1 函数的定义	91
4.4.2 函数的物理意义	92
4.4.3 函数的基本特征	93
4.4.4 函数的对称性	93
4.4.5 函数图示例	94
4.5 常见无机晶体结构的测定	96
4.5.1 晶体结构模型分析法	96
4.5.2 帕特森函数法和电子密度函数法	96
4.5.3 实例分析	97
4.6 中子衍射结构分析	98
4.6.1 衍射用中子波	98
4.6.2 原子对中子的散射与吸收	99
4.6.3 中子结构分析特征	100
4.6.4 中子衍射试样	100
思考题	101
本章附录	102
5 晶体取向与多晶体织构	107
5.1 取向与织构	107

5.1.1 晶体取向	107
5.1.2 晶体学织构	109
5.1.3 多晶织构存在的普遍性及其应用	110
5.2 取向分布函数的数学原理	111
5.2.1 极密度分布函数	111
5.2.2 取向分布函数的数学式	112
5.2.3 取向分布函数计算原理	112
5.2.4 多晶体极图的 X 射线测量原理	113
5.3 织构的表达与定量分析	114
5.3.1 立方晶系的取向空间	114
5.3.2 取向分布函数的表达方法	115
5.3.3 织构的定量分析	115
5.3.4 织构与宏观性质的定量关系	118
5.4 金属塑性变形过程中的取向变化	118
5.4.1 位错滑移造成的塑性变形	119
5.4.2 机械孪生造成的塑性变形	121
5.4.3 晶体取向在塑性变形过程中的变化	121
5.4.4 独立的滑移系	122
思考题	123
6 晶体中的点缺陷	124
6.1 点缺陷的热力学分析	124
6.1.1 点缺陷的基本热力学关系	124
6.1.2 平衡空位浓度的热力学分析	125
6.1.3 空位浓度的测量	126
6.1.4 自间隙原子的产生	128
6.2 晶体结构中点缺陷的组态	129
6.2.1 辐照条件下自间隙原子与空位的组态	129
6.2.2 被辐照结构中点缺陷的聚集和自组织	131
6.2.3 合金体系中持续点缺陷流引起的原子再分布	131
6.2.4 有序结构的点缺陷特征	132
6.2.5 空位对陶瓷光学性能的影响	133
6.3 受辐照晶体的回复与辐照损伤	134
6.3.1 辐照后的回复	134
6.3.2 辐照损伤	135
思考题	136
7 晶体位错的弹性性质	137
7.1 位错应力场	138
7.1.1 直螺位错的弹性场和能量	138

7.1.2 直刃位错的弹性场和能量	139
7.1.3 混型位错的弹性场和能量	140
7.1.4 各向异性介质中的位错	141
7.2 位错受力	142
7.2.1 位错在外应力场下的受力	142
7.2.2 位错的线张力	143
7.2.3 位错线承受的化学力	144
7.2.4 位错映像力	145
7.2.5 非自由表面附近位错的受力	148
7.2.6 薄膜覆盖物对平行于晶体表面螺位错的作用力	150
7.3 晶体中的位错结构	152
7.3.1 典型晶体结构中的位错	152
7.3.2 单质晶体结构中全位错的分解	153
7.3.3 非单质晶体中的位错	157
思考题	160
8 晶体界面的取向特性	161
8.1 晶界的空间几何特点	161
8.1.1 晶界的空间取向及其自由度	161
8.1.2 晶界取向差的表达方式	162
8.1.3 一般晶界取向差的计算方法	163
8.2 晶体界面取向的一般特征	164
8.2.1 常规晶粒界面	164
8.2.2 重合点阵的基本结构	165
8.2.3 重合点阵晶界及重合点阵缺陷	168
8.2.4 特征晶界的取向差及其重合点阵倒易密度	169
8.3 多晶体晶界的取向差分布	169
8.3.1 多晶体取向差分布的统计计算	170
8.3.2 多晶体取向差随机分布	170
8.3.3 多晶体取向差特征分布	171
思考题	173
参考练习题	174
术语索引	177
参考文献	183

1 晶体与晶体学

本章提要:简述了晶体学的学科划分和发展历史,对晶体的概念与特征做了系统的阐述,对晶体、非晶体、液晶、准晶等不同物质形态做了描述与分析。简述了晶体的基本点对称性和平移对称性。介绍了晶体对称性的基本类型。综述了7种晶系和14种布拉菲点阵及其划分方法,并论证了晶体主要点对称性与晶体单胞边角约束条件的因果关系。对晶体结构分析所需X射线衍射的相关基础概念做了扼要摘录。

1.1 晶体学概述

1.1.1 引言

我们生活在一个物质世界,要与周围各种物质打交道。从广义上讲,用以制造有用物件的物质称为材料,因此我们每个人都与材料密切相关。从晶体学的角度观察,世界上大多数材料都属于晶体材料。在工业生产和科学研究中经常要接触到晶体,如铁、铝、铜、镁、锌、镉等金属都是晶体材料。多数氧化物、氮化物、碳化物等陶瓷材料都可以保持良好的晶态。各种聚合物高分子材料也都会一定程度地呈现出晶体特征。因此,从事材料学科研究的专业人员要想掌握材料学的相关理论就不可避免地要学习晶体学或晶体结构方面的知识。

晶体学是一门基础科学,化工、冶金、半导体、电子、生物、药物、采矿、地质等专业领域和相关工业生产部门都涉及晶体学的知识。由于各种专业学科对晶体学知识有各自特殊的要求,所以各学科相关的专业著作常常只介绍了很不完整的晶体学基本知识。这在一定程度上局限了人们对晶体学知识全面深入的了解和掌握。

近些年来,工程材料的发展突飞猛进,各种新型材料及相关材料技术不断涌现。新材料的重要特征之一就是其结构越来越复杂,其种类越来越多样化,甚至其存在的结构形态也突破了人们传统的认识范围。材料科学与技术的高速发展迫使人们不断地提高对材料及相应晶体结构的认识水平。因此,比较深入、全面地掌握晶体结构方面的系统知识在材料界日益获得广泛的共识。

不同学科所涉及的晶体学知识大部分归属于结晶学的学科范畴,有时也把结晶学(crystallography)称为晶体学。结晶学是以晶体为研究对象的一门自然科学,通常分成晶体生成学、几何结晶学、晶体结构学、晶体化学和晶体物理学等五个部分。

晶体生成学主要研究天然及人工晶体的发生、成长和变化的过程与机理,以及控制和影响晶体生成的因素。几何结晶学研究晶体外表几何多面体的形状以及其相互之间的规律性。晶体结构学研究晶体内部结构中质点排布的规律性,以及晶体结构的不完善性等内容,这是本书主要论述的内容。晶体化学研究晶体的化学组成与晶体结构及晶体的物理、化学性质间关系的规律性。晶体物理学则研究晶体的各项物理性质及其产生的机理。

另外,从实验的角度出发,晶体学还可包括获取晶体结构有关信息的测量方法及其原理,如X射线晶体学。本书所阐述的材料的晶体结构原理是以工业用工程材料为背景,所涉及的内容

包括晶体对称性原理、晶体内部原子排布规律性、晶体的取向、晶体的缺陷,以及晶体结构的测量原理等。

1.1.2 经典晶体学

经典晶体学开始于自然界矿物晶体,是从晶体外形分析晶体的组成和结构,归属于矿物学。后来逐步发展成为一门独立的科学。

经典晶体学的主要发展过程可简述如下。在早期人们对自然界晶体物质大量感性认识和观察积累的基础上,1669年丹麦人斯泰诺(N. Steno)发现并总结出**晶体面角守恒定律**。晶体外观很复杂,但其外观呈现出特定的规则,即遵守晶体面角守恒定律。分析发现,面角守恒定律反映了晶体结构内在的规律性。1801年法国人赫羽依(R.-J. Haüy)发现了晶体学基本定律,即**有理指数定律**。这一定律进一步揭示了晶体外形与内部构造的联系,同时也推动了晶体结构理论的形成与发展。1809年沃拉斯通(W.H. Wollaston)设计出反射测角仪,使测量精度得到提高,从而开始了大量测量晶体外形以推断内部结构的工作。这种精密仪器的出现使后来得以积累大量晶体测角资料。1805~1809年德国人韦斯(Ch.S. Weiss)研究了晶体外形的对称性并总结出**晶体对称定律**。他将晶体分为六大晶系,从而开始对晶体进行科学分类。同时他还推导出了**晶带定律**。1818~1839年韦斯和英国人米勒(W.H. Miller)确定了沿用至今的**晶面符号**。1830年德国人黑萨尔(L.F.Ch. Hessel)推导出了经典晶体学描述晶体外形对称性的32种点群。同时,人们按晶体对称元素的特征将晶体合理地划分为7个晶系。1855年法国人布拉菲(A. Bravais)用数学方法证明了空间共有且只能有14种点阵。1885~1890年俄国人费道罗夫(E.C. Фёдоров)以及德国人熊夫利斯(A.M. Schöflies)先后推导出了描述晶体结构对称性的230种空间群。到了19世纪的末期,晶体结构的几何晶体学理论已基本成熟,为后来的晶体结构分析奠定了理论基础。这些理论至今仍然成立。

1.1.3 近代晶体学

1895年德国物理学家伦琴(W.C. Röntgen)发现了X射线。1912年德国人劳厄(M. von Laue)用X射线做光源,用晶体做光栅,进行照射实验,进而发现了X射线在晶体中的衍射现象。这是一个具有划时代意义的实验。首先,它证实了晶体结构点阵理论的正确性;其次,它确定了X射线的本质,即X射线是电磁波。劳厄的实验奠定了近代晶体学的基础,使X射线成为认识晶体结构的重要手段,并形成了X射线晶体学。1913年英国的布拉格父子(W.H. Bragg和W.L. Bragg)和俄国人乌里夫(Г.В. Вульф)推导出了X射线衍射的最基本公式,即**布拉格公式**,这极大地推动了晶体结构的分析工作。20世纪20年代以后,人们收集X射线图谱,测量了各种有代表性无机物和结构简单的有机物的晶体结构。20世纪60年代,人们已能测定蛋白质大分子的晶体结构。同时,超高压、高分辨电子显微镜的出现使得人们能够在特定的条件下直接观测和分析晶体原子及其排列规律。现代测量工具及计算机使晶体结构分析的精度和速度都大大提高了。

1.2 晶体与晶体材料

1.2.1 晶体的概念

人们对晶体的认识开始于观察自然界中的晶体。最初人们认为,凡是具有规则几何外形的天然矿物均是晶体。当然这个定义不够严谨。影响晶体外形的主要因素有两个,即晶体的内部

结构和晶体生长时的物理化学条件。将一块外形不规则的晶体放在生长液中,在适宜的自由生长条件下,它能最终形成具有规则几何外形的晶体。晶体的这种性质受其内部结构的规律所支配,即晶体规则的几何外形是晶体内部结构规律性的外在反映。但是对于许多晶体来说,通常很难完全实现上述适宜的自由生长条件,因此晶体的实际外形,尤其是金属晶体外形往往是千变万化的。

一个单晶体的规则几何外形一定是一个凸形多面体,因而其比表面积比较小。多面体往往是晶体面指数较低的晶面,即密度较高的晶面。一方面,由于表面能的原因,密度较低的晶面不容易作为表面出现;另一方面,密度最高的晶向通常生长速度很快,所以针状或棒状晶体外形最长的方向往往就是这些晶向。晶体可以有单形和聚形两种理想外形。单形是由形状、大小、面指数相同的晶面构成的晶体外形,如六面体(氯化钠)、正八面体(明矾)等(见图 1-1a 和 b)。晶体共有 47 种单形。聚形是由两种或两种以上的晶面构成的晶体外形,如方柱多面体(水合硫酸镁,见图 1-1c)。

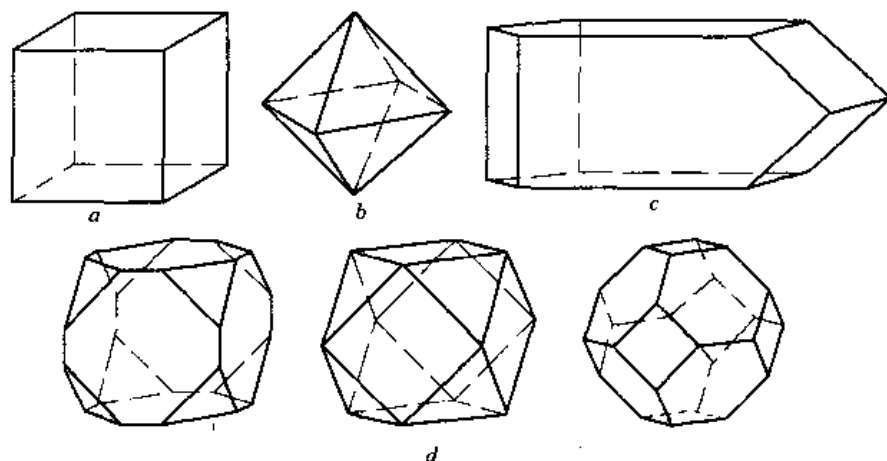


图 1-1 晶体的外形

a—氯化钠晶体; b—明矾晶体; c—水合硫酸镁晶体; d—金刚石聚形晶体

金刚石晶体外形可以如氯化钠呈六面体晶体形态(见图 1-1a),也可以如明矾呈八面体晶体形态(见图 1-1b)。然而在很多情况下,金刚石晶体的实际外形往往呈现由六面体晶体和八面体晶体以不同配合方式聚合而成的十四面聚形晶体(见图 1-1d)。

图 1-2a、b 给出了用高分辨率电子显微镜观察到的铝晶体中原子规则、有序排列的情况。X 射线衍射的结果表明,由结构基元(原子、离子、分子等)进行三维长程有序排列而构成的一切固体物质都是晶体。晶体与非晶体之间的主要差别在于它们是否有三维长程点阵结构。晶体的诸如物理性质、化学性质、几何形态等各种性质都与其内部长程的周期性结构紧密相连。

1.2.2 晶体的基本特征

1.2.2.1 晶体的不完整性

在实际晶体中,结构基元不可能完全按照理想、完整的长程有序进行排列,因此总会存在一定的不完整性。晶体中总是或多或少地存在着不同类型的结构缺陷,因此就形成了长程有序中的无序成分,如晶体中通常有空位、间隙原子、位错、晶界和亚晶界等缺陷。当然长程有序还是晶体的基本的特征,因此可以说晶体结构基元的长程有序排列中包含着结构缺陷,从而会使晶体在某些动态行为上明显地偏离理想晶态。

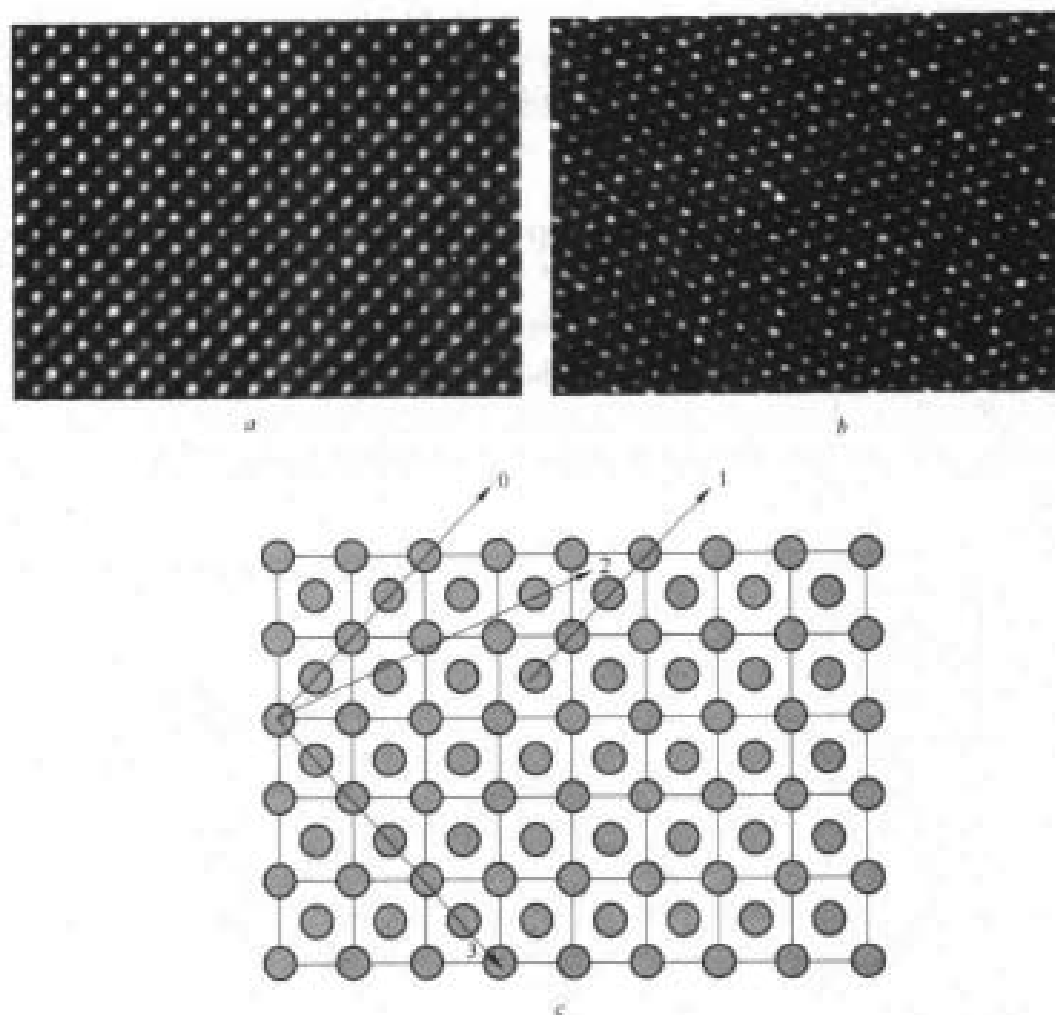


图 1-2 铝原子规则排列的微观结构
 a—高分辨率电子显微(100)面成像; b—高分辨率电子显微(111)面成像;
 c—晶体原子(100)面上有序排列示意性图

1.2.2.2 晶体存在的普遍性

晶体是由其结构基元在三维空间内按长程有序排列而成的固体物质,因此按这个概念来鉴别物质时可以发现,地球上大部分固体物质都属于晶体。不仅在地球上到处都是有机或无机晶体,而且在其他天体上不断地进行着晶体形成和破坏的演变过程。在整个宇宙中广泛地存在着晶体物质,例如飞落到地球上的陨石基本上是由晶体组成的。晶体不仅统治着无生命世界的物质,而且也存在于有生命的物质中,如在无数有生命的物质中,蛋白质是形成动物组织的主要物质。早在 20 世纪 60 年代,我国的科学工作者就首次成功地采用人工方法生长出世界上第一块纯净的蛋白质晶体,并测定了它的晶体结构,使得晶体结构的测定工作和生物的活动过程在微观尺度上联系起来。

1.2.2.3 晶体的基本共性

图 1-2c 给出了铝原子规则排列示意图。晶体中原子的任何周期性排列都会促成晶体具有一些共同的性质。

均匀性:即晶体不同部位的宏观性质相同,这反映了晶体性质的平移特性。当观察晶体某性质的方向从图中的方向 0 平移到方向 1 时,该方向上原子排列的规则不变,如排列密度不变,因

而所观察的性能不变。

各向异性:即在晶体的不同方向上具有不同的物理性质,反映了晶体性质的旋转特性。当观察晶体某性质的方向从图中的方向0转动到方向2时,该方向上原子排列的规则发生改变,如密度改变,因而所观察的性能也改变。

自限性:即晶体具有自发地形成规则几何外形的特征。不同晶体学平面作为表面时会因原子排列密度、键性质的不同而造成不同的表面能,热力学原理造成晶体会尽可能以低表面能的晶面作为表面。

对称性:即晶体在某几个特定方向上所表现出的物理、化学性质完全相同的性质。当观察晶体某性质的方向从图中的方向0平移到方向3时,方向3上原子排列的规则与方向1相同,如排列密度相同,因而所观察的性能不变。

固定的熔点:晶体三维长程有序排列的特性使得其结构中原子间的键合类型单一,或只有有限的几种。当温度上升造成某类结合键不能维持而遭破坏时,晶体中这一类的结合键会同时全都被破坏,使得晶体原子因在特定温度点可以实现互相流动而转变成液体。

1.2.2.4 晶体的转化

晶体与非晶体在一定的条件下可以互相转化,使物质的结构特征发生质的变化。如玻璃调整其内部结构可使其基元的排列方式向晶体转化,称为**退玻璃化或晶化**。晶体内部结构基元的周期性排列遭到破坏,也可以向非晶质体转化,称为**玻璃化或非晶化**。含有放射性元素的矿物晶体,由于受到放射性蜕变时所发生的 α 射线的作用,使晶体结构遭到破坏,而转化为非晶质矿物。激冷凝固可造成金属固体的非晶状态,非晶态金属在高温下加热又可以转变成晶态。

1.2.2.5 晶态的稳定性

当晶体内部的结构基元为长程有序的排列且处于平衡位置时,其内能为最小。因此,对于同一物质的不同凝聚态来说,晶态是最稳定的。晶体玻璃化作用的发生,必然与能量的输入或物质成分的变化相关联;而晶化过程却完全可以自发产生,从而转向更加稳定的晶态。由此可见,晶化是自发过程而非晶化是非自发过程。比如先将许多乒乓球随便放满一个足够大的方盒子;若再将这些乒乓球拿出来重新整齐地紧密排放在方盒子里,则会发现同样数量的乒乓球已不足以填满方盒子。此时乒乓球的总位能降低了,且所有乒乓球占据的总体积也减少了。可见,自发的长程有序化排列过程不仅会使物质的能量降低,而且可以使其密度升高。

1.2.3 非晶体

非晶质状态是物质的一种结构状态,也称为**非晶态、无定型态或玻璃态**。非晶态固体物质的结构基元仅具有短程有序的排列,即一个结构基元在较小的范围内与其近邻的几个结构基元间保持着有序的排列,而没有长程有序的排列。这些固体物质被称为**非晶体**。

非晶体物质有一些共同的性质。它们没有固定的熔点,通常会在一定的温度范围内从液态经过熔融状态到固态,期间发生的是一个连续变化的过程。这个温度范围被称为**转变区**。各向同性也是非晶体或玻璃态的物质共有的特性,这种各向同性反映在光学、力学、电学及热学等许多方面。另外,非晶体物质没有规则稳定的几何外形,并且没有内在的晶界或相界。

通常的晶体物质从液态冷却至熔点后释放出全部的结晶潜热而转变成晶态固体物质。如果液态物质在凝固过程中具备如下条件则有可能转变成非晶态:凝固时相变位垒很高,相变潜热不能及时得到释放;液体接近凝固温度时黏度很大,原子不容易交换位置;结晶核的形核功很大,熔体中没有促进结晶的非自发核心;物质原子的配位数较小等。由此可见,非晶态的物质并不处于稳定状态,且具有较高的内能。从结构化学的角度看,离子键、金属键及共价键的物质均不容

易生成非晶态。物质原子的结合键的性质处于小配位数的离子-共价键或金属-共价键之间的过渡键合状态时容易生成非晶态。

常见的非晶体有玻璃、石蜡、沥青等。玻璃物质可由硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等盐类组成,也可以由纯氧化物、氟化物等组成。在高分子材料中也大量存在非晶体或玻璃态的物质。由于具有黏度特性,以及表面特性、光学特性、电学特性、磁学特性等种种优良的性能,非晶体可以被人们在许多特定的场合加以利用。例如,新型玻璃材料在光通信、光学仪器、激光设备、微电子工业、功能建筑材料、化工结构材料和生物医学等方面得到了越来越广泛的开发与应用。

晶体通常具有的缺陷会使其长程有序受到一定程度的破坏。另外,超细晶材料的长程有序范围也会受到局限,因此要在晶体与非晶体之间或长程有序与短程有序之间划分出绝对严格的界限有时也是困难的。

1.2.4 液晶

根据晶体的概念可以将物质划分为晶体与非晶体。然而实际上某些有机物质的原子或分子具有一或二维长程有序排列,因而它既不完全符合晶体的概念又不是非晶体。举例来说,液晶是介于固态与液态之间的各向异性的流体,是一种具有特定分子结构的有机化合物凝聚体。通常固态有机晶体被加热后变成各向同性的透明液体。但某些固体有机化合物加热至某 T_1 温度后变成黏稠状而稍微有些混浊的各向异性液体,称为**液态晶体**或**液晶**。若再加热至特定的 T_2 温度则变成各向同性的透明液体。

液晶物质的分子基本是细长的,现记载的液晶物质已有 3000 种以上。最早发现的液晶是胆留醇苯甲酸酯 $C_{27}H_{45}O \cdot CO \cdot C_6H_5$,其 T_1 温度是 146°C , T_2 温度是 178.5°C 。液晶的物理性质及化学性质已经被人们广泛利用。如用液晶制作的液晶显示器具有电力消耗低、显示鲜明、分辨率高、可靠性高、品质优良、成本低、电光响应快(0.1 s)、热稳定性较好等优点,因而得到了大量使用。

1.2.5 准晶

1.2.5.1 准晶及其旋转对称性

人们熟知,晶体只有 1 次、2 次、3 次、4 次和 6 次旋转对称性,不可能存在 5 次或其他的旋转对称性,否则将破坏晶体的长程有序结构。但是人们在实践中发现了具有 5 次或其他旋转对称性的、类似晶体的物质,这种物质通常被称为**准晶**,即准周期性晶体。

1984 年,Shechtman 在经过急冷处理的 Al-Mn 合金中发现了 5 次对称电子衍射花样,这是一种非寻常的衍射花样。随后人们在 Al-Fe、Al-Ni、Al-Fe-Cu、Al-Co-Cu、Al-Mn-Si、Al-Li-Cu-Zr、Cr-Ni-Si、V-Ni-Si 合金以及不锈钢中也先后观察到了 5 次、8 次、10 次、12 次等非寻常衍射花样。到目前为止,人们已经观察到了几十种准晶结构。

1.2.5.2 准晶的特征

人们虽然对准晶结构还没有完整的了解,但准晶的特点却非常显著。非寻常电子衍射花样是发现准晶的依据,因此是准晶的重要特征。其次,至今观察到的准晶没有长程的平移对称性、没有单一的晶体单胞,因而不符合传统意义晶体对三维长程平移对称性的要求。目前只在合金系统中发现了准晶,因此认为非单质物质中不同原子尺寸的配合有利于形成准晶。多数准晶结构的合金均处于热力学非平衡状态,制备准晶时所采用的急冷措施是造成准晶不稳定或亚稳定状态的重要原因。在有些合金中,也会在慢冷或时效过程中出现准晶。许多准晶结构呈现硬度高、耐腐蚀的特点,因此准晶结构材料也可应用作工程材料。

1.2.5.3 准晶的结构

对于 n 次旋转轴, 一次操作的转动角度 θ 为 $360^\circ/n$ 。当 $n=5$ 时, 有 $\theta=360^\circ/5=72^\circ$ 。令 $\cos 72^\circ = \frac{1}{2\tau}$, 则有 $\tau = \frac{1}{2}(1+\sqrt{5}) = 1.618\cdots$, 其中 τ 为 5 次旋转操作的特征参数。

现借助兔子繁殖原理介绍一下与 5 次旋转对称性相关的非波那契数列。设大兔子为 L , 大兔子每个月可生一个小兔子 S , 即 L 转变成 LS ; 一个月后小兔子 S 就可以转变成大兔子 L , 即 S 转变成 L , 并随后开始生小兔子 S , 即 L 再次转变成 LS 。由此可以得出如下以非波那契数列表示的兔子繁殖规律为:

月 序	兔子生存状态	大小兔子比 L/S	兔子总数 N_n^{L+S}
1	L	1/0	1
2	LS	1/1	2
3	LSL	2/1	3
4	$LSLS$	3/2	5
5	$LSLSLSL$	5/3	8
6	$LSLSLSLSLS$	8/5	13
7	$LSLSLSLSLSLSLSL$	13/8	21
8	$LSLSLSLSLSLSLSLSLSLSLS$	21/13	34
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
n	$\cdots$	$(N_{n-1}^S + N_{n-1}^L)/N_{n-1}^S$	$2N_{n-1}^S + N_{n-1}^L$
$\vdots$		$\vdots$	
∞		$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5}) = \tau$	

其中 N_{n-1}^S 为第 $n-1$ 月小兔子总数, N_{n-1}^L 为大兔子总数, 且有 $(N_{n-1}^S + N_{n-1}^L)/N_{n-1}^S = 1 + N_{n-1}^S/N_{n-1}^L$ 。兔子总数 N_n^{L+S} 随时间的演变即是 1202 年意大利数学家菲波那契发表的非波那契数列。利用兔子繁殖原理可以归纳 5 次对称准晶的一些结构现象。

在 5 次对称性准晶中存在一些特征晶面, 其面间距或大 (L) 或 (S), 大小相间, 并不相等。且有 $L/S = \tau$, $(L+S)/L = \tau$; 不论 L 与 S 值是多少, 相关比值 τ 不变。该特征晶面大、小面间距的分布状态与上述兔子生存状态的分布规律相同 (参见图 1-3)。这些都是维持 5 次对称性的条件。由图 1-3 可以看出, 该晶体结构没有单一的结构单胞, 特征晶面间距及分布的非规律性也使得长程平移对称性不可能存在。但是这种结构可以在电子束照射下产生 5 次对称性的衍射花样, 进而成为人们所说的准晶。

图 1-4 给出了人们在快冷 Al-Mn 合金中观察到的 5 次对称电子衍射现象 (图 1-4a), 并因此构建出了原子排列的结构图 (图 1-4b)。图中白圈

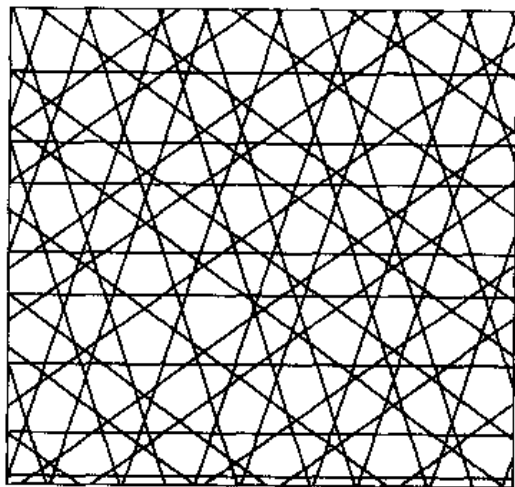


图 1-3 5 次对称性准晶特征晶面的结构

为铝原子位置,黑圈为锰原子位置。有关准晶的结构理论和生成理论还在人们不断的探索和研究之中。

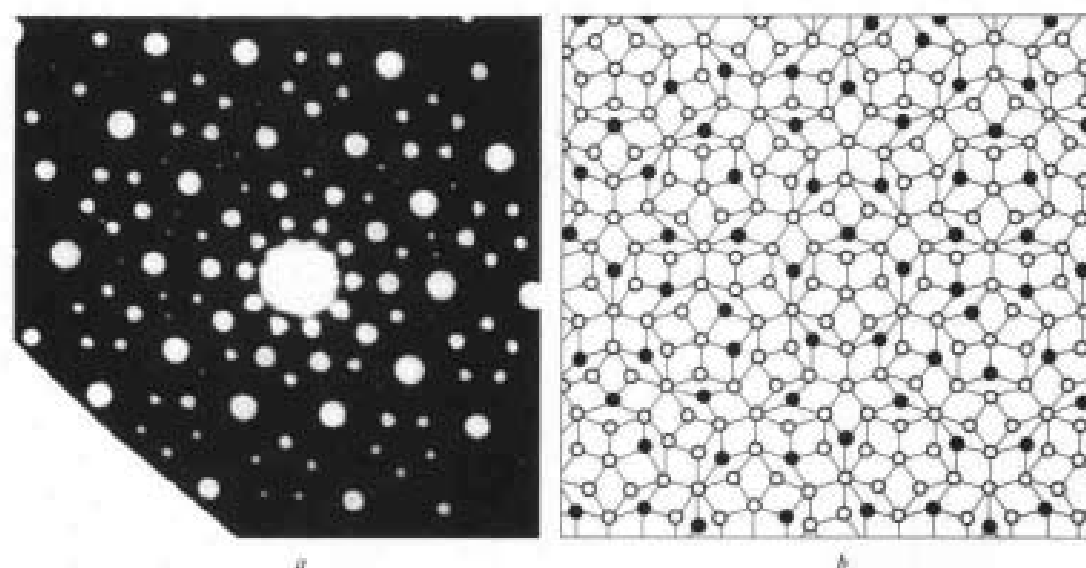


图 1-4 Al-Mn 合金中观察到的 5 次对称的准晶结构

a—5 次对称电子衍射;b—原子排列的结构图

1.2.6 晶体材料

由于晶体存在的普遍性和晶体的特殊性能,晶体特征的工程材料被广泛地应用到各个工业领域。以重量计算,这些工程材料中大多是多晶体材料,如常用的钢铁、有色金属、陶瓷、水泥、工程塑料等许多结构材料。作为功能材料,晶体具有能量及信息的转换、存储和输运的特殊功能,因而在电子、自动化、计算机、航空航天、能源、生物工程等工业领域里得到了广泛的应用。其中软磁电工钢、导电铜材、电容器铝箔、介电陶瓷、超导陶瓷、稀土磁性合金等均是用量很大的多晶功能材料。另外,单晶体功能材料也被广泛地应用于尖端科学技术的许多领域。

1.2.6.1 半导体晶体

第一代半导体晶体是锗、硅等单晶体,第二代为Ⅲ—V族化合物,如砷化镓、磷化镓等单晶体掺杂后可制成半导体作大规模集成电路。

1.2.6.2 磁性单晶薄膜

电子计算机中存储系统所用的磁性薄膜可用单晶体制作,如生长于非磁性单晶衬底钆镓石榴石 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 上的稀土铁石榴石 $Re_3Fe_5O_{12}$ 。

1.2.6.3 光学晶体

一些单晶体可作光学透镜、棱镜,如 $NaCl$ 、 KBr 、 LiF 、 $\alpha-SiO_2$ 等。方解石 $CaCO_3$ 、 $NaNO_3$ 、 TiO_2 等还可以做偏光镜。

1.2.6.4 X 射线单色器用晶体

非单色 X 射线照射到单晶体上会按布拉格衍射条件反射出单色 X 射线而滤掉其他不满足布拉格方程的 X 射线,因而可以用于特定的 X 射线实验装置上。

1.2.6.5 激光晶体

一些单晶体可作激光的工作物质。例如,红宝石晶体 $Cr-Al_2O_3$ 中渗入 $Nd-Y_3Al_5O_{12}$ 后,晶体

中某一些离子可受激成为激活离子,因而能产生激光。

1.2.6.6 光电晶体

铌酸锂 LiNbO_3 等晶体在外电场作用下其折射率会改变,因而可用做光电调制材料。

1.2.6.7 硬质晶体

硬质晶体包括人工合成金刚石、氮化硼 BN、宝石 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等,其硬度非常高,可做工具材料。

1.2.6.8 绝缘晶体

云母是优良的绝缘晶体,属于层状硅酸盐,是某一族矿物的总称。如白云母 $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 、金云母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 等。另外,人工合成的云母 $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$ 使用温度可达 1100°C ,而且耐酸、碱腐蚀,化学稳定,是重要的绝缘材料。

1.2.6.9 其他晶体

除上述晶体材料外,晶体材料还有声光晶体、非线性光学晶体、磁光晶体、压电晶体、热释电晶体、铁电晶体、闪烁晶体、色心晶体、敏感晶体、多功能晶体、光存储晶体、热光晶体、光色晶体、超导晶体、快离子导体晶体、混晶晶体等。它们都是把单晶体或多晶体的种种特殊性能应用到各个工业领域里。可见,晶体的应用十分广泛,因而有必要对晶体的结构做深入、系统的了解,以便从错综复杂、名目繁多的各种晶体材料中掌握规律性的东西,进而指导晶体材料的研究、生产及应用。

1.3 晶体的基本对称性

对称性是晶体最重要的基本特征之一,也是研究晶体结构的重要基础。相关的初步知识已为人们所熟悉。为方便本书对晶体对称性系统性的分析和讨论,这里就晶体对称性的基础知识做一简要的概括。

1.3.1 对称操作

晶体是由原子或原子团在三维空间中规则地重复排列而成的固体。若对晶体实施某种操作,则会使晶体各原子的位置发生变化。人们定义使各原子的位置发生变换,变换后晶体的结构与变换前正好相同的操作称为对称操作。晶体基本的对称操作有点操作和平移操作。对晶体实施对称操作时通常把晶体视为三维无限大的物体。

由于历史的原因,实际存在许多表示晶体对称性的符号系统,但人们通常采用国际上统一规定的国际符号系统来表示晶体的对称性。另外,熊夫利斯符号系统也常常可以见到。本书主要采用这两种符号系统。

在一般的对称操作过程中,空间有许多点在动,且操作前后状态一样。但点操作要求操作中至少有一个点不动。在对称操作过程中保持空间至少有一个不动点的操作称为点对称操作。具体的点对称操作有恒等操作、平面反映操作、旋转操作、反演操作和旋转反演操作,其中平面反映和旋转反演操作属于复合操作。旋转轴只能是 1 次、2 次、3 次、4 次和 6 次的;平面反映操作也称为镜面操作 m ,它等同于一个 2 次旋转反演操作 $\bar{2}$ 。反演操作为 $\bar{1}$,其他的旋转反演操作可为 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ 。相对应的对称操作元素分别为镜面、旋转轴、反演中心、旋转反演轴等,恒等操作没有对称操作元素。在三维空间内若能通过旋转把一个位置转换到另一位置,则这两个位置彼此同宇。否则这两个位置是不同宇的。图形符号 $\bigcirc$ 与 $\odot$ 即表示两个符号所在位置不同宇,不同宇的两个位置间一定经历了奇数个反演操作。这里可以借助左、右手的关系理解同宇的概念。旋转操作作用于左手时,不论怎样的旋转都不能把左手转成右手;而带有一次反演的操作则可以把左手转

变成右手,如平面反映就可以把左手转变成右手。左手和右手呈镜面对称,是不同字的。

1.3.2 7种晶系

根据实际晶体主要的点对称特征可以把所有晶体划分成7种晶系。表1-1给出了7种晶系的名称、主要点对称特征及其相应单胞各边的长度和各边之间夹角的关系。表中表示对称性的符号是国际符号,括号内符号则是相应的熊夫利斯符号。特别要注意的是,边、角关系中不等号“ $\neq$ ”的意思是指对称条件不要求这里是等号,并不是说不允许相等。在实际测量时由于实验的误差,也可能测不出相差极小的点阵常数及各边之间夹角的差别,或者晶体某些边或夹角确实相等;但分析测得的原子排列结构可能会发现晶体实际上没有很高的对称性,不属于高对称性的晶系。因此,原则上讲,即使是单胞的边角关系符合高对称性晶系的条件也不能说明相应的晶体一定属于该晶系。这里需要强调指出,晶体所具有的点对称性决定了晶体所属的晶系,而不是其单胞的边角关系。这将在下面“不同晶系单胞边角关系的限制”中给予证明。

表 1-1 7种晶系的主要点对称特征及其单胞的边角关系

序 号	晶 系	对 称 性	边 长 关 系	各边之间夹角关系
1	三 斜	$1(E)$ 或 $\bar{1}(i)$	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
2	单 斜	$2(C_2)$ 或 $\bar{2}(\sigma)$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
3	正 交	两个 $2(C_2)$ 或 $\bar{2}(\sigma)$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4	四 方	$4(C_4)$ 或 $\bar{4}(S_4^3)$	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5	立 方	两个 $3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6	三 方 (或菱形)	$3(C_3)$ 或 $\bar{3}(S_6^5)$	$a = b \neq c$ ($a = b = c$)	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ($\alpha = \beta = \gamma$)
7	六 方	$6(C_6)$ 或 $\bar{6}(S_6^5)$	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

1.3.3 14种布拉菲点阵

在空间中由几何点即阵点排列成的无限阵列,其中每一点与其他所有的这种点有完全相同的环境,这种阵列称为点阵。所有晶体都具有平移不变性,或称平移对称性。借助点的平移可产生这种点阵。晶体被定义为原子的三维长程有序排列,即周期性排列。所谓周期性就是平移对称性。平移对称性可理解为点平移后其环境不变。三维空间内单位平移矢量构成的平行六面体即为点阵的单胞。若单胞只含有一个阵点则称为初基单胞。

7种晶系是从点对称性的角度出发对所有晶体做粗略划分。若从晶体的平移对称特性出发,则所有晶体可能具有14种不同的点阵,或称为14种以法国晶体学家 A. Bravais 命名的布拉菲点阵。

设有某一点阵,若用其初基单胞即可反映出该点阵的平移对称性,又可反映出相应晶系所具有的点对称特征对初基单胞边角关系的限制,则这种点阵称为初基点阵。初基点阵所展示的平移矢量为初基平移矢量。参照表1-1所示各晶系单胞边角关系,可以得出7种初基布拉菲点阵,每种晶系对应一个初基点阵。应注意的是,三方晶系取六角坐标系时与六方晶系的平移对称性相同,因此它们对应的点阵是等价的;这些初基点阵用 P 作为标记。 P 也代表它们的初基单胞或称 P 单胞。对三方晶系还存在一种菱形单胞的初基点阵,用 R 作为标记。另外,还有其他7种布拉菲点阵。这7种点阵是在原初基点阵内加入一些新的阵点,通过点阵有心化而获得。阵点不能随意加入,加入新阵点后,首先要看新的阵点排列是否还构成点阵,即这一点阵是否可以

形成无限阵列并且所有阵点都有完全相同的环境;同时所得到的点阵还应确实是一个新的点阵。这类新点阵的单胞变成了多个阵点的复式单胞,属于非初基单胞。这种单胞形式也能够体现出相应晶系所具有的点对称特征对其单胞边角关系的限制。

在讨论上述 7 种初基点阵以外的其他布拉菲点阵时,使用这种复式单胞很方便,所以常被人们采纳,被称为惯用单胞。在这种点阵划分方法中,一方面,凡属于同一晶系的空间点阵都选用相同的参考轴,所以全部惯用的复式单胞都可以表现出与相应的初基点阵单胞相同的点对称特征和相应的平移对称性;另一方面,由复式单胞构成的新点阵中仍可找出只有一个阵点的初基单胞,并且可以通过该初基单胞的点阵矢量平移将整个空间点阵再现出来。但是这种单胞本身不能以简洁清晰的方式反映出晶系主要的点对称特征对其单胞边角关系的限制。点对称性对于晶体结构分析十分重要,需要从单胞上直接反映出来,以使人们很容易想像出晶体的结构特征,所以研究晶体结构时对于有心点阵通常不选用其初基单胞,而选用复式单胞。但有心点阵的初基平移矢量仍取其初基单胞的平移矢量。表 1-2 给出了描述晶体平移对称性的 14 种布拉菲点阵,其中初基 P 和 R 点阵的单胞只有一个阵点,体心 I 点阵的单胞有两个阵点,面心 F 点阵的单胞有四个阵点,底心 C 或 B 点阵的单胞有两个阵点。

表 1-2 14 种布拉菲点阵

晶 系	初 基	底 心	体 心	面 心
三 斜	P			
单 斜	P	B		
正 交	P	C	I	F
四 方	P		I	
立 方	P		I	F
六 方	P			
三方(菱形)	R			

点阵所表达的晶体平移对称性包括晶体内每一个原子的平移对称性,也包括各原子间每一个空隙位置的平移对称性。因此,点阵是实际晶体所具备的平移对称性的高度抽象和概括,点阵内阵点与阵点之间的关系等同于实际晶体内所具有相应平移对称性几何点之间的关系。切忌把阵点只是简单地理解成真实晶体中原子的位置。实际上,有很多种晶体单胞在其所对应的点阵单胞的阵点位置上并没有原子。

1.3.4 不同晶系单胞边角关系的限制

如表 1-1 所示,分析 7 种晶系时给出了晶系对相应单胞常数的限制条件。这种限制条件反映出了相应晶体可能的平移规律,即平移对称性。划分 14 种布拉菲点阵时,一个重要的着眼点在于显示晶体平移对称性特征的同时也要直接表现出晶系主要的点对称特征对点阵单胞边角关系的限制,即需保持晶体的点对称特征明显可辨。由此可见,划分晶系和点阵的出发点虽然不同,但必须不同程度地兼顾晶体的点对称性和平移对称性。这同时也反映出晶体两种对称性密不可分、不可分割的内在联系。

表 1-1 所列 7 种晶系单胞不同的边角关系,是由其主要点对称性决定的。下面简要证明这 7 种晶系的单胞边角关系,以说明对单胞边角关系的限制是相应晶系点对称特征的必然结果,而不是该点对称特征存在的原因。

平行六面体是空间三维物体周期性重复的基本单元,或称单胞;决定该单胞的基本参数是平行六面体的三个边长 a 、 b 、 c 和三边间的夹角 α 、 β 、 γ 。三斜晶系因为对称性很低,对构成其单胞