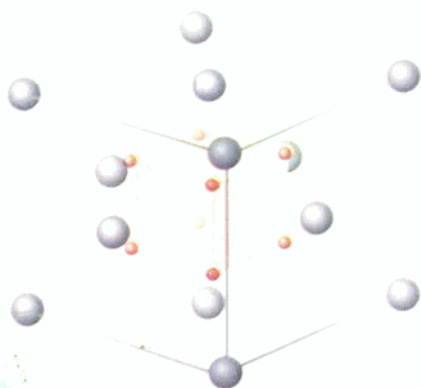


晶体材料 的

毛卫民 著

结构

JINGTI
CAILIAO
DE JIEGOU



冶金工业出版社

晶体材料的结构

毛卫民 著



北京
冶金工业出版社

1998

内 容 简 介

本书较为系统地阐述了晶体材料的各种对称性和常见晶体结构,尤其对无机晶体结构及其表述方法作了较为细致的介绍;并针对当前金属材料发展的特色增加了先进金属材料结构分析的内容;介绍和分析了金属间化合物材料以及一些新材料的结构,同时还论述了晶体取向分析、定量计算以及理论模拟的方法等。本书的背景侧重于金属晶体材料。借助本书,读者可从材料工程角度,对材料晶体学和晶体结构知识有较深入的了解和一定程度的知识更新;同时还可以对晶体材料的对称性、常见结构,尤其是金属晶体结构及其表述方法有较为系统的了解;熟悉简单晶体结构测量的基本原则,初步掌握晶体材料各向异性的表述方法、生成理论及其实际应用;为在材料科学与工程领域进行新工艺的开发和新材料的研究奠定良好的基础。

本书可作为材料专业本科生、硕士研究生的专业基础教材,以及材料专业博士研究生的专业参考书,也可作为材料专业科研人员、高等院校教师或冶金企业工程技术人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

晶体材料的结构/毛卫民著. —北京:冶金工业出版社,

1998.9 ISBN 7-5024-2242-0

I. 晶… II. 毛… III. 无机晶体材料—结构 IV. TB321

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第18112号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 李梅 张卫 美术编辑 王耀忠 责任校对 侯璐

北京新兴胶印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1998年9月第1版,1998年9月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;6.75印张;179千字;204页;1—1000册

14.00元

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前言

从广义上讲，用以制造有用物件的物质称为材料。世界上大多数材料均是晶体材料，我们每个人都与晶体材料密切相关。与晶体结构相关的知识是材料学科及相关学科重要的基础知识。近些年来，晶体材料作为工程材料得到了突飞猛进的发展，各种新型材料及相关技术不断涌现，促使人们需要不断地提高对晶体材料的认识水平。

在很多材料学的现有教科书或专业著作中，通常都有与材料相关的晶体学方面的介绍。由于重点在于材料学方面的内容，一些著作所介绍的晶体学知识往往比较简单，有时只注重或满足于为著作主体部分的引用服务。在这种情况下，如果读者的认识水平有限则难免会对材料晶体结构产生片面的理解或误解。目前在一些公开发表的文献上也时常看到对材料晶体结构比较含糊的描述，因而更容易引起认识上的混乱。另一方面，国内外现有的关于材料晶体结构的专著往往从纯晶体学或物理学的角度出发论述晶体的结构，有时一些著作过分偏重经典理论，离工程实践较远，因而不适合于工程材料专业的人员阅读。目前晶体材料已经新的基础上得到了很大的发展，进而使人们对先进晶体材料也有了一些新的观念和研究方法。基于上述原因，作者根据多年在材料专业“晶体结构”课堂教学方面的经验和对先进金属材料科研工作的积累，整理并编写此书以奉献给在材料领域工作的专业人员。

本书在结构对称性的描述上注意了晶体点对称性和平移对称性必然的内在联系，并对晶体点阵单胞常数作了相应的推导以利于读者掌握。为了便于读者了解空间群的概念，本书在介绍空间群时注重强调点群和商群的作用，并注意引用实际例证。与有机材料相比大多数无机材料的

1107776

结构相对比较简单，因此本书有可能在一定条件下适当介绍晶体材料结构分析的一般原则和方法。同时根据先进金属材料的发展，本书注意介绍了原子概率占位的概念及相关的分析方法。当前，晶体材料各向异性的开发与利用越来越受到人们的重视，因此本书对晶体材料各向异性的表述方法、理论计算原理及其实际应用也作了适当的介绍。总之，本书力争从材料工程的角度出发论述晶体基本的结构学问题，并注意增添一些晶体材料结构分析的新方法、新观念、新理论。希望本书能对我国相关材料的研究及相关专业教学的发展有积极的推动作用。

在本书的编写过程中曾就一些问题与北京科技大学的余永宁教授和孙祖庆教授进行过讨论，受益匪浅，作者在此表示感谢。

由于作者的认识水平有限，书中谬误在所难免，恳请读者给予指正。

作者

1998年4月1日

目 录

第一章 晶体与晶体学

第一节 晶体学概述.....	(1)
一、引言.....	(1)
二、经典晶体学.....	(2)
三、近代晶体学.....	(3)
第二节 晶体与晶体材料.....	(4)
一、晶体的概念.....	(4)
二、液晶与非晶体.....	(5)
三、晶体的特征.....	(6)
四、晶体材料.....	(7)
第三节 晶体的基本对称性.....	(9)
一、对称操作.....	(9)
二、七种晶系.....	(9)
三、十四种布拉菲点阵.....	(10)
四、不同晶系的单胞.....	(12)
五、二维点阵.....	(16)
参考文献.....	(17)

第二章 晶体学点群

第一节 点群.....	(18)
一、点群与平移群的概念.....	(18)
二、点群的用途.....	(20)
三、点群的推导方法.....	(21)
第二节 属于每种晶系的晶体学点群.....	(22)
一、三斜晶系.....	(22)
二、单斜晶系.....	(23)
三、正交晶系.....	(26)

四、四方晶系.....	(28)
五、三方晶系.....	(30)
六、六方晶系.....	(31)
七、立方晶系.....	(32)
第三节 其他推导 32 种点群的方法.....	(34)
一、旋转群推导法.....	(34)
二、循环群推导法.....	(37)
第四节 劳厄群.....	(38)
一、中心对称定律.....	(38)
二、11 种劳厄群.....	(39)
三、二维点群和二维劳厄群.....	(40)
附录.....	(41)
附录一 表达 32 种点群对称性的极射赤面投影图.....	(41)
附录二 常用点对称操作的操作矩阵.....	(44)
参考文献.....	(44)

第三章 空间群

第一节 点式空间群.....	(45)
一、概述.....	(45)
二、推导点式空间群.....	(47)
第二节 非点式操作.....	(50)
一、螺旋操作.....	(51)
二、滑移操作.....	(55)
三、空间群的商群和点群.....	(57)
四、一般等效位置.....	(58)
第三节 各晶系空间群特征概要.....	(59)
一、三斜晶系.....	(60)
二、单斜晶系.....	(61)
三、正交晶系.....	(68)
四、四方晶系.....	(76)

五、三方晶系.....	(81)
六、六方晶系和立方晶系.....	(83)
七、二维空间群(平面群).....	(85)
第四节 国际表简介.....	(87)
一、国际表题头.....	(88)
二、国际表概阅.....	(89)
三、识别空间群.....	(96)
附录 230 种空间群的符号.....	(97)
参考文献.....	(101)

第四章 无机晶体结构分析

第一节 常见的无机晶体结构.....	(102)
一、单质晶体结构.....	(103)
二、AX 型化合物.....	(105)
三、AX ₂ 型化合物.....	(110)
四、AX ₃ 型化合物.....	(111)
五、结构转变及概率占位.....	(112)
六、拓扑密堆型化合物.....	(116)
第二节 晶体 X 射线衍射分析简述.....	(117)
一、单晶四圆 X 射线衍射仪原理简介.....	(118)
二、X 射线多晶衍射法识别晶系.....	(121)
三、单胞内的原子数.....	(123)
四、X 射线多晶衍射谱的指数化.....	(124)
第三节 X 射线衍射与晶体对称性.....	(125)
一、系统消光.....	(125)
二、反常散射破坏中心对称定律.....	(127)
三、物理性能判别非中心对称性.....	(130)
四、强度统计分布函数 $N(z)$ 检验法.....	(131)
五、空间群的衍射群.....	(133)

第四节	电子密度函数.....	(135)
一、	电子密度函数的推导.....	(135)
二、	电子密度函数的性质和形式.....	(137)
三、	原子占位分析.....	(139)
第五节	帕特森(Patterson)函数.....	(140)
一、	函数定义.....	(140)
二、	函数的物理意义.....	(141)
三、	函数的基本特征.....	(143)
四、	帕特森函数的对称性.....	(144)
第六节	常见无机晶体结构的测定.....	(146)
一、	概 述.....	(146)
二、	粉末衍射法获得的结构因子.....	(146)
三、	模型分析法.....	(149)
四、	帕特森函数法和电子密度函数法.....	(150)
五、	实例分析.....	(153)
第七节	中子衍射结构分析.....	(155)
一、	衍射用中子波.....	(155)
二、	原子对中子的散射与吸收.....	(156)
三、	结构分析特征.....	(158)
四、	中子衍射试样.....	(159)
附录	120种衍射群所对应的空间群及其消光规律.....	(160)
	参考文献.....	(167)

第五章 晶体取向与多晶体织构

第一节	取向与织构.....	(168)
一、	晶体取向.....	(168)
二、	晶体学织构.....	(171)
三、	多晶材料各向异性的利用.....	(174)
第二节	取向分布函数的数学原理.....	(175)
一、	极密度分布函数.....	(175)

二、取向分布函数.....	(177)
三、完整极密度分布计算取向分布函数原理.....	(179)
第三节 织构的表达与定量分析.....	(185)
一、立方晶系的取向空间.....	(185)
二、取向分布函数的表达方法.....	(187)
三、织构的定量分析.....	(189)
四、六方晶系与四方晶系的取向空间.....	(193)
第四节 塑性变形晶体学与变形织构.....	(195)
一、位错滑移.....	(195)
二、机械孪生.....	(198)
三、晶体在塑性变形过程中的转动.....	(199)
四、多晶体冷变形织构.....	(201)
五、变形织构的理论计算.....	(202)
参考文献.....	(203)

第一章 晶体与晶体学

第一节 晶体学概述

一、引言

在工业生产和科学研究中人们经常要接触到晶体,如铁、铝、铜等金属都是晶体材料,因而需要掌握晶体学基础知识。在冶金行业里,人们熟知 α -铁、钼、钨等是体心立方金属(b.c.c.), γ -铁、铝、铜等是面心立方金属(f.c.c.),镁、锌、镉等是密排六方金属(c.p.h.)。另外可用晶面晶向指数所确定的晶体内的各种平面和方向描述和分析晶体结构及其某些性质,同时可以用X射线测定晶体的结构类型和点阵常数,这样就可以对金属的晶体结构有一个初步的认识。若要深入了解和研究晶体结构的许多细节以及复杂晶体的结构,则还需要进一步系统地掌握晶体学的知识。尤其在材料科学与技术飞速发展的今天,新材料不断涌现,晶体材料结构方面的知识越来越显现出其重要性。

晶体学是一门边缘科学,它涉及许多门学科,如数学、化学、固体物理学、生物学等。晶体学也是一门基础科学,在工业生产上,如化工、冶金、半导体、电子、生物、药物、采矿、地质等部门,都需要晶体学的知识。由于各种专业学科对晶体学知识往往有各自特殊的要求,所以在各学科的有关专业著作内常常只包含有部分晶体学基本知识,这在一定条件下会限制人们对晶体学作深入了解。

上述各个学科所涉及的晶体学知识大部分归属于结晶学的范畴,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,通常分成五部分:

(1) 晶体生成学(Crystallogeny)。研究天然及人工晶体的发

生, 成长和变化的过程与机理, 以及控制和影响它们的因素。如金属学中涉及金属的结晶, 合金的凝固等有关部分。

(2) **几何结晶学(Geometrical Crystallography)**。研究晶体外表几何多面体的形状以及其间的规律性。如采矿学、地质学等常需要这方面的知识。

(3) **晶体结构学(Crystallogy)**。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(如晶体的对称性、原子在晶体点阵中的位置及晶体缺陷等)。

(4) **晶体化学(Crystallochemistry)**。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。

(5) **晶体物理学(Crystallophysics)**。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。作为具有工业应用背景的材料, 晶体材料所涉及的晶体学通常包括研究晶体内部原子排布规律性及其对称性, 晶体的取向、晶体的缺陷和晶体结构的测量方法等。本书将不涉及晶体缺陷方面的内容。

二、经典晶体学

经典晶体学开始于自然界矿物晶体, 从晶体外形分析晶体的组成和结构属于矿物学。后来发现晶体学问题涉及许多领域, 各种学科都会遇到晶体学问题。因此晶体学逐步发展成为一门独立的科学。

经典晶体学的发展过程主要可简述如下。1669年丹麦斯泰诺(Nicolaus Steno)发现晶体面角守恒定律。晶体外观很复杂, 但经分析发现它反映了晶体结构的内在规律, 因而总结出了晶体面角守恒定律。1801年法国赫羽依(René Just 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(William Hyde 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 年德国韦斯(Christian Samuel Weiss)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,同时还推导出了晶带定律。1818~1839 年韦斯和英国米勒(William Hallowes Miller)确定了沿用至今的晶面符号。1830 年德国黑萨尔(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。1885~1890 年首先是俄国费道罗夫(Е. С. Федоров),然后是德国熊夫利斯(Arthur Moritz Schöflies)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点阵理论已基本成熟,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。

三、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 年德国劳厄(Max. von Laue)用 X 射线作光源,用晶体作光栅,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,同时它奠定了近代晶体学基础,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 年英国布拉格父子(W.H. Bragg 和 W.L. Bragg)和俄国吴里夫(Г.В. Вульф)推导出了 X 射线衍射的最基本公式,即布拉格公式,极大地推动了晶体结构的分析工作。20 年代以后人们收集 X 射线图谱,测量各种有代表性无机物和结构简单的有机物的晶体结构。60 年代人们已能测定蛋白质大分子的晶体结构,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。

第二节 晶体与晶体材料

一、晶体的概念

人们对晶体的认识开始于认识自然界中的晶体。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:晶体的内部结构和晶体生长的物理化学条件。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。晶体的这种性质是受其内部结构规律所支配的,即晶体规则的几何外形是晶体内部结构规律的外在反映。但是对于许多晶体来说,通常很难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。由于表面能的原因,密度较低的晶面(如第三章第二节介绍的滑移面或垂直于螺旋轴的面)则不容易作为表面出现。另一方面,密度最高的晶面往往生长速度最快,所以针状或棒状晶体外形最长的方向往往就是这些晶面。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,如正方体(氯化钠)、正八面体(明矾)等(图 1-1a, 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,图 1-1c)。

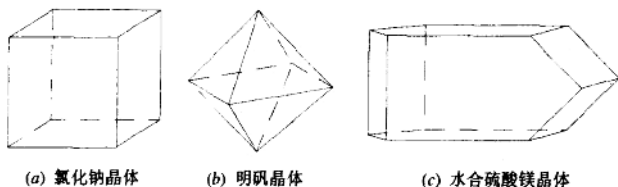


图 1-1 晶体的外形

晶体 X 射线衍射的结果表明, 晶体是结构基元(原子, 离子, 分子等)具有三维长程有序排列的一切固体物质。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。晶体的各种性质(如物理性质、化学性质、几何形态等)都与其内部点阵结构紧密相联。

二、液晶与非晶体

根据晶体的概念可以将物质划分为晶体与非晶体。但实际上晶体与非晶体的划分有时并不是十分容易的事。某些有机物质其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 T_1 温度后变成粘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 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三千种以上。最早发现的液晶是胆甾醇苯甲酸酯 $C_{27}H_{45}OCO C_6H_5$, 其 T_1 温度是 $145^{\circ}C$, T_2 温度是 $178.5^{\circ}C$ 。液晶的物理性质及化学性质可利用, 如用液晶作液晶显示器, 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(0.1s)并有热稳定性等优点, 因而得到了广泛的应用。

常见的非晶体有玻璃、石蜡、沥青等。虽然它们也都是固体物质, 但是它们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, 这些固体物质均称为非晶体。但在晶体与非晶体之间要划分出绝对严格的界限也是困难的。晶体通常具有的缺陷结构, 因而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, 因此有时很难在长程有序与短程有序之间划分一个明确的界限。

三、晶体的特征

1. 晶体的不完整性

在实际晶体中，结构基元不可能完全按着理想、完整的长程有序排列。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。

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，因此在整个宇宙中广泛地存在着晶体物质，如飞落到地球上的陨石基本上也是由晶体组成的。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。如在无数生物的物质中，蛋白质占有显著的特殊地位。蛋白质是形成动物组织的主要物质。早在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。

3. 晶体的基本共性

晶体中原子的周期性排列促成晶体具有一些共同的性质，如均匀性，即晶体不同部位的宏观性质相同(平移特性)；各向异性，即在晶体的不同方向上具有不同的物理性质(旋转特性)；自限性，即晶体具有自发地形成规则的几何外形的特征；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等等性质。同时晶体还具有固定的熔点。

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，即固体物质的

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,晶体结构遭到破坏,而转化为非晶质矿物;激冷也可造成金属固体的非晶状态。

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。例如将许多乒乓球随便放满一个足够大的方盒子,若将这些乒乓球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,即乒乓球的总位能降低了。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。

四、晶体材料

由于晶体存在的普遍性和晶体的特殊性能,晶体被广泛地应用到各个工业领域。金属材料大多是晶体材料,如常用的钢铁材料、有色金属材料等许多结构材料已为人们所熟知。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。其中软磁硅钢、电子铝箔、稀土永磁材料等均是用量很大的多晶体功能材料。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. 半导体晶体

第一代锗、硅,第二代III-V族化合物砷化镓(GaAs)、磷化镓(GaP)等单晶体掺杂质后可制成半导体作大规模集成电路。

2. 磁性单晶薄膜

电子计算机中存储系统所用磁性薄膜可用单晶体制作,如