



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

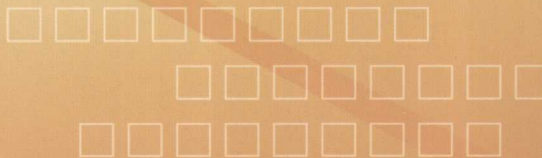
# 材料科学 研究与测试方法

CAILIAO KEJUE YANJIU YU CESHU FANGFA

朱和国 王恒志 © 编著



东南大学出版社  
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS





普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 材料科学研究与测试方法

朱和国 王恒志 编著  
操光辉 主审

东南大学出版社  
·南京·

## 内 容 提 要

本书首先介绍了晶体学基础知识,然后系统介绍了 X 射线的物理基础、X 射线衍射的方向与强度、多晶体 X 射线衍射分析的方法、X 射线衍射仪及其在物相鉴定、宏微观应力与晶粒尺寸的测定、多晶体的织构分析等方面的应用;介绍了电子衍射的物理基础、透射电子显微镜的结构与原理、衍射成像、运动学衬度理论、高分辨透射电子显微技术、扫描电子显微镜的结构与原理、电子探针及其应用;介绍了 AES、XPS、STM、LEED 等常用表面分析技术和 TG、DTA、DSC 等常用热分析技术的原理、特点及其应用;最后简单介绍了光谱分析技术,包括原子光谱、红外光谱、激光光谱等。书中研究和测试的材料包括金属材料、无机非金属材料、高分子材料、非晶态材料、金属间化合物、复合材料等。对每章内容作了提纲式的小结,并附有适量的思考题。书中采用了一些作者尚未发表的照片和曲线,同时在实例分析中还注重引入了一些当前材料界最新的研究成果。

本书是教育部评选的普通高等教育“十一五”国家级规划教材,可作为材料科学与工程学科本科生的学习用书,也可供相关学科与专业的研究生、教师和科技工作者使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

材料科学研究与测试方法/朱和国,王恒志编著.  
南京:东南大学出版社,2008.3  
ISBN 978-7-5641-1104-5

I. 材… II. ①朱…②王… III. ①材料科学—研究方法—高等学校—教材②工程材料—测试—高等学校—教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 003463 号

东南大学出版社出版发行  
(南京四牌楼 2 号 邮编:210096)

出版人:江 汉

网 址: <http://press.seu.edu.cn>

电子邮件: [press@seu.edu.cn](mailto:press@seu.edu.cn)

新华书店经销 南京玉河印刷厂印刷

开本:787 mm×1092 mm 1/16 印张:21.50 字数:537 千字

2008 年 4 月第 1 版 2008 年 4 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5641-1104-5/TH·10

印数:1~3000 册 定价:33.00 元

本社图书若有印装质量问题,可直接与读者服务部联系。电话(传真):025-83792328

# 前 言

众所周知,材料、信息和能源是现代科学技术重点发展的三大领域,而材料又是信息和能源发展的物质基础,是重中之重,可以说没有先进材料就没有现代科技。然而,对材料的科学研究与测试方法的合理选择又是获得先进材料的核心环节,是材料科学的工作者必须掌握的基本知识。

《材料科学研究与测试方法》是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是材料科学与工程本科专业的基础课程,是作者在十多年的教学经验基础上并参考了国内外同类教材的最新发展编著而成的,书中采用了一些作者尚未公开发表的图片和曲线。全书主要包括晶体学基础、X射线的衍射分析及应用、电子衍射分析及应用、表面分析技术、热分析技术和光谱分析技术等内容。书中所涉及的材料包括金属材料、无机非金属材料、高分子材料、非晶材料、复合材料等。对每章内容均作了提纲式的小结,便于读者复习和掌握所学内容,对一些重要的研究方法,还列举了相关的研究实例,帮助读者领会材料科学研究的思路,懂得该研究什么、为何研究及怎样研究。全书力求深度适中,表述繁简结合,通俗易懂。

本书由南京理工大学一线教师合作编著,共11章,其中第1~6章、第8章和第9章由朱和国博士执笔;第7章和第4.8节由王恒志博士执笔;第10章由杜宇雷博士、李玮、朱和国共同完成;第11章由王新龙博士执笔。全书由朱和国统稿,上海大学材料学院洪堡学者操光辉博士任主审。

在编著过程中,作者参考和应用了其他一些材料科学工作者的研究成果、资料和图片,在此表示深深的敬意和感谢。在此还要感谢东南大学材料学院博士生导师吴申庆教授在百忙之中给予的精心指点和无私帮助;感谢东南大学材料学院余焜教授给本书提出的宝贵意见。感谢吴旭、陈湜、徐彩萍、杨军、张立奎、周熙等研究生对本书所做的工作;感谢颜银标教授、孙强金高工所给予的大力支持;最后还要感谢潘春丽女士在文字处理方面的全力帮助。

由于作者的水平有限,对本书中的疏漏和错误之处,敬请广大读者批评指正。

**朱和国**

**2007.12 于南京**

# 目 录

<b>1 晶体学基础</b> .....	1	<b>2 X射线的物理基础</b> .....	39
1.1 晶体及其基本性质 .....	1	2.1 X射线的发展史 .....	39
1.1.1 晶体的概念 .....	1	2.2 X射线的性质 .....	39
1.1.2 空间点阵的四要素 .....	1	2.2.1 X射线的产生 .....	39
1.1.3 布拉菲阵胞 .....	2	2.2.2 X射线的本质 .....	40
1.1.4 典型晶体结构 .....	4	2.3 X射线谱 .....	41
1.1.5 晶体的基本性质 .....	7	2.3.1 X射线连续谱 .....	42
1.1.6 准晶体简介 .....	7	2.3.2 X射线特征谱 .....	43
1.2 晶向、晶面及晶带 .....	8	2.4 X射线与物质的相互作用 .....	46
1.2.1 晶向及其表征 .....	8	2.4.1 X射线的散射 .....	46
1.2.2 晶面及其表征 .....	9	2.4.2 X射线的吸收 .....	47
1.2.3 晶带及其表征 .....	11	2.4.3 吸收限的作用 .....	50
1.3 晶体的宏观对称及点群 .....	11	本章小结 .....	51
1.3.1 对称的概念 .....	11	思考题 .....	52
1.3.2 对称元素及对称操作 .....	11	<b>3 X射线的衍射原理</b> .....	53
1.3.3 对称元素的组合及点群 .....	16	3.1 X射线衍射的方向 .....	53
1.3.4 晶体的分类 .....	17	3.1.1 劳埃方程 .....	53
1.3.5 准晶体的点群及其分类 .....	17	3.1.2 布拉格方程 .....	55
1.3.6 点群的国际符号 .....	19	3.1.3 布拉格方程的讨论 .....	56
1.3.7 点群的圣佛里斯符号 .....	19	3.1.4 衍射矢量方程 .....	59
1.4 晶体的微观对称与空间群 .....	20	3.1.5 布拉格方程的厄瓦尔德图解 .....	60
1.4.1 晶体的微观对称 .....	20	3.1.6 布拉格方程的应用 .....	61
1.4.2 晶体的空间群及其符号 .....	22	3.1.7 常见的衍射方法 .....	61
1.5 晶体的投影 .....	23	3.2 X射线的衍射强度 .....	63
1.5.1 球面投影 .....	23	3.2.1 单电子对X射线的散射 .....	63
1.5.2 极式网与乌氏网 .....	25	3.2.2 单原子对X射线的散射 .....	65
1.5.3 晶带的极射赤面投影 .....	28	3.2.3 单胞对X射线的散射 .....	67
1.5.4 标准极射赤面投影图(标准 极图) .....	30	3.2.4 单晶体的散射强度与干涉 函数 .....	72
1.6 倒易点阵 .....	30	3.2.5 多晶体的衍射强度 .....	74
1.6.1 正点阵 .....	31	3.2.6 影响多晶体衍射强度的其他 因数 .....	75
1.6.2 倒点阵(倒易点阵) .....	31	本章小结 .....	78
1.6.3 正倒空间之间的关系 .....	31	思考题 .....	80
1.6.4 倒易矢量的基本性质 .....	33	<b>4 X射线的多晶衍射分析及其应用</b> .....	81
1.6.5 晶带定律 .....	34	4.1 X射线衍射仪 .....	81
1.6.6 广义晶带定律 .....	35		
本章小结 .....	35		
思考题 .....	37		

4.1.1	测角仪	81	5.3.1	电子散射	144
4.1.2	计数器	83	5.3.2	电子与固体作用时激发的 信息	146
4.1.3	计数电路	85	5.4	电子衍射	149
4.1.4	X射线衍射仪的常规测量	86	5.4.1	电子衍射与X射线衍射的 异同点	150
4.2	X射线物相分析	87	5.4.2	电子衍射的方向——布拉格 方程	151
4.2.1	物相的定性分析	87	5.4.3	电子衍射的厄瓦尔德图解	151
4.2.2	物相的定量分析	94	5.4.4	电子衍射花样的形成原理及 电子衍射的基本公式	152
4.3	点阵常数的精确测定	98	5.4.5	零层倒易面及非零层倒易面	153
4.3.1	测量原理	98	5.4.6	标准电子衍射花样	154
4.3.2	误差源分析	99	5.4.7	偏移矢量	156
4.3.3	测量方法	99	本章小结		158
4.4	宏观应力的测定	103	思考题		160
4.4.1	内应力的产生、分类及其衍射 效应	103	6	透射电子显微镜	161
4.4.2	宏观应力的测定原理	104	6.1	工作原理	161
4.4.3	宏观应力的测定方法	107	6.2	电磁透镜	162
4.4.4	应力常数K的确定	109	6.2.1	静电透镜	162
4.5	微观应力及晶粒大小的测定	111	6.2.2	电磁透镜	162
4.5.1	衍射线的宽化	111	6.3	电磁透镜的像差	164
4.5.2	衍射线形的卷积合成及其 宽度表征	112	6.3.1	球差	164
4.5.3	$K_{\alpha}$ 双线分离——Rachinger 图解法	114	6.3.2	像散	165
4.5.4	物理宽度与仪器宽度的分离	116	6.3.3	色差	165
4.5.5	微观应力宽度与晶粒细化 宽度的分离	117	6.4	电磁透镜的景深与焦长	167
4.6	非晶态物质及其晶化后的衍射	119	6.4.1	景深	167
4.6.1	非晶态物质结构的主要特征	119	6.4.2	焦长	167
4.6.2	非晶态物质的结构表征 及其结构常数	120	6.5	电镜分辨率	168
4.6.3	非晶态物质的晶化	122	6.5.1	点分辨率	168
4.7	膜厚的测量	124	6.5.2	晶格分辨率	169
4.8	多晶体的织构分析	125	6.6	电镜的电子光学系统	170
4.8.1	织构及其表征	125	6.6.1	照明系统	170
4.8.2	丝织构的测定	127	6.6.2	成像系统	172
4.8.3	板织构的测定	130	6.6.3	观察记录系统	173
4.8.4	反极图的测绘与分析	134	6.7	主要附件	173
本章小结		136	6.7.1	样品倾斜装置(样品台)	173
思考题		138	6.7.2	电子束的平移和倾斜装置	174
5	电子显微分析的基础	140	6.7.3	消像散器	174
5.1	光学显微镜的分辨率	141	6.7.4	光栏	175
5.2	电子波的波长	142	6.8	透射电镜中的电子衍射	176
5.3	电子与固体物质的作用	143	6.8.1	有效相机常数	176

6.8.2 选区电子衍射 .....	177	8.2.2 放大倍数 .....	234
6.9 常见的电子衍射花样 .....	178	8.2.3 景深 .....	234
6.9.1 单晶体的电子衍射花样 .....	178	8.3 表面成像衬度 .....	234
6.9.2 多晶体的电子衍射花样 .....	181	8.3.1 二次电子成像衬度 .....	235
6.9.3 复杂的电子衍射花样 .....	182	8.3.2 背散射电子成像衬度 .....	236
6.10 透射电镜的图像衬度理论 .....	188	8.4 二次电子衬度像的应用 .....	237
6.10.1 衬度的概念与分类 .....	188	8.5 背散射电子衬度像的应用 .....	239
6.10.2 衍射衬度运动学理论与 应用 .....	191	8.6 电子探针 .....	240
6.10.3 非理想晶体的衍射衬度 .....	196	8.6.1 电子探针波谱仪 .....	240
6.10.4 非理想晶体的缺陷成像 分析 .....	197	8.6.2 电子探针能谱仪 .....	243
6.11 透射电镜的样品制备 .....	205	8.6.3 能谱仪与波谱仪的比较 .....	244
6.11.1 基本要求 .....	205	8.7 电子探针分析及应用 .....	245
6.11.2 薄膜样品的制备过程 .....	206	8.7.1 定性分析 .....	245
本章小结 .....	207	8.7.2 定量分析 .....	247
思考题 .....	209	8.8 扫描电镜的发展 .....	247
<b>7 薄晶体的高分辨像 .....</b>	<b>211</b>	本章小结 .....	248
7.1 晶格条纹像的形成 .....	212	思考题 .....	249
7.2 相位传递函数与 Scherzer 聚焦 ..	215	<b>9 表面分析技术 .....</b>	<b>250</b>
7.2.1 相位传递函数 .....	215	9.1 俄歇电子能谱分析 .....	250
7.2.2 相位传递函数曲线的影响 因素 .....	218	9.1.1 俄歇电子能谱仪的结构原理 ..	250
7.2.3 加速电压对相位传递函数的 影响 .....	222	9.1.2 俄歇电子谱 .....	251
7.2.4 球差系数对相位传递函数的 影响 .....	222	9.1.3 定性分析 .....	252
7.3 高分辨像举例 .....	223	9.1.4 定量分析 .....	253
7.3.1 晶格条纹像 .....	223	9.1.5 化学价态分析 .....	254
7.3.2 一维结构像 .....	225	9.1.6 AES 的应用举例 .....	254
7.3.3 二维晶格像 .....	226	9.1.7 俄歇能谱仪的最新进展 .....	256
7.3.4 二维结构像 .....	227	9.2 X 射线光电子能谱仪 .....	257
本章小结 .....	229	9.2.1 X 射线光电子能谱仪的工作 原理 .....	257
思考题 .....	229	9.2.2 X 射线光电子能谱仪的系统 组成 .....	257
<b>8 扫描电子显微镜及电子探针 .....</b>	<b>230</b>	9.2.3 光电子能谱 .....	259
8.1 扫描电镜的结构 .....	230	9.2.4 光电子能谱中峰的种类 .....	260
8.1.1 电子光学系统 .....	231	9.2.5 X 光电子谱仪的功用 .....	264
8.1.2 信号检测处理、图像显示和 记录系统 .....	232	9.2.6 XPS 的应用举例 .....	266
8.1.3 真空系统 .....	233	9.2.7 XPS 的发展趋势 .....	269
8.2 扫描电镜的主要性能参数 .....	233	9.3 扫描隧道电镜 .....	269
8.2.1 分辨率 .....	233	9.3.1 STM 的基本原理 .....	269
		9.3.2 STM 的工作模式 .....	270
		9.3.3 STM 的特点 .....	271
		9.3.4 STM 的应用举例 .....	272
		9.4 低能电子衍射 .....	274

9.4.1	低能电子衍射的基本原理	275	11.3.1	基本原理	307
9.4.2	低能电子衍射仪的结构与 花样特征	276	11.3.2	仪器	308
9.4.3	LEED的应用举例	276	11.3.3	原子荧光光谱法的优点	308
	本章小结	278	11.4	紫外—可见分光光度法	308
	思考题	280	11.4.1	基本原理	308
<b>10</b>	<b>热分析技术</b>	<b>281</b>	11.4.2	基本概念	309
10.1	热分析技术的发展史	281	11.4.3	紫外—可见分光光度计	310
10.2	热分析方法	281			
10.2.1	热重分析法(TG)	282	11.4.4	紫外—可见分光光度法 应用	311
10.2.2	差热分析法(DTA)	283	11.5	红外光谱	311
10.2.3	差示扫描量热法(DSC)	286	11.5.1	基本原理	312
10.3	热分析测量的影响因素	288	11.5.2	红外光谱仪	313
10.3.1	实验条件	288	11.5.3	试样的处理和制备	314
10.3.2	试样特性	289	11.5.4	红外光谱法的应用	314
10.4	热分析的应用	290	11.6	激光 Raman 光谱法	315
10.4.1	块体金属玻璃	290	11.6.1	基本原理	315
10.4.2	硅酸盐	292	11.6.2	激光 Raman 光谱仪	315
10.4.3	陶瓷反应合成	293	11.6.3	Raman 光谱的应用	316
10.4.4	内生型复合材料	294			
10.4.5	含能材料	295	本章小结		316
10.5	热分析技术的新发展	296	思考题		317
10.5.1	联用技术	296	<b>附录</b>		<b>318</b>
10.5.2	温度调制式差示扫描 量热技术	298	附录 1	常用物理常数	318
10.5.3	动态热机械分析技术	298	附录 2	晶体的三类分法及其对称 特征	318
	本章小结	298	附录 3	32 种点群对称元素示意图	319
	思考题	299	附录 4	宏观对称元素及说明	320
<b>11</b>	<b>光谱分析技术</b>	<b>300</b>	附录 5	32 种点群的习惯符号、国际符号 及圣佛里斯符号	321
11.1	原子发射光谱	300	附录 6	质量吸收系数 $\mu_m$	322
11.1.1	基本原理	300	附录 7	原子散射因子 $f$	323
11.1.2	仪器	301	附录 8	原子散射因子校正因子 $\Delta f$	324
11.1.3	分析方法	304	附录 9	粉末法的多重因素 $P_{hkl}$	324
11.1.4	应用	305	附录 10	某些物质的特征温度 $\Theta$	324
11.2	原子吸收光谱	305	附录 11	德拜函数 $\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}$ 之值	325
11.2.1	基本原理	305	附录 12	应力测定常数	325
11.2.2	仪器	305	附录 13	常见晶体的标准电子衍射 花样	326
11.2.3	干扰与去除	306			
11.2.4	分析方法	306	<b>参考文献</b>		<b>331</b>
11.2.5	应用	307			
11.3	原子荧光光谱法	307			



# 1 晶体学基础

## 1.1 晶体及其基本性质

### 1.1.1 晶体的概念

晶体是指其内部的原子、分子、离子或其集团在三维空间呈周期性排列的固体。而这些周期性排列的原子、分子、离子或其集团是构成晶体结构的基本单元,称晶体的结构基元。如果将结构基元抽象成一个几何点,则可将晶体结构抽象成无数个在三维空间呈规则排列的点阵,该点阵又称空间点阵。图 1-1 即为一般晶体抽象而成的空间点阵。

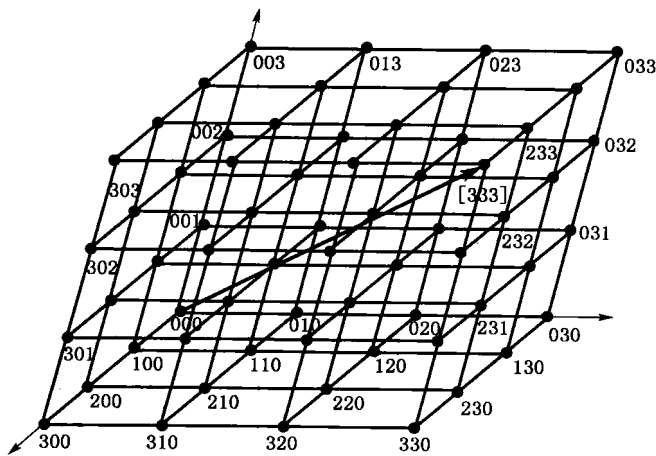


图 1-1 一般空间点阵

### 1.1.2 空间点阵的四要素

(1) 阵点 即空间点阵中的阵点。它代表结构基元的位置,是晶体结构的相当点,就其本身而言,仅具有几何意义,不代表任何质点。空间点阵具有无穷多个阵点。

(2) 阵列 即阵点在同一直线上的排列。任意两个阵点即可构成一个阵列,同一阵列上阵点间距相等,阵点间距为该方向上的最小周期,平行阵列上的阵点间距必相等,不同方向上的阵点间距一般不相等。空间点阵具有无穷多个阵列。

(3) 阵面 即阵点在同一平面上的分布。任意不在同一阵列上的三阵点即可构成一个阵面。单位阵面上的阵点数称面密度,相邻阵面间的垂直距离称面间距,平行阵面上的面密度和面间距均相等。空间点阵具有无穷多个阵面。

(4) 阵胞 即在三维方向上两两平行并且相等的六面体。是空间点阵中的体积单元。

空间点阵可以看成是这种平行六面体在三维方向上的无缝堆砌。注意：①阵胞有多种选取方式，主要反映晶体结构的周期性；②当阵点仅在阵胞的顶角上，一个阵胞仅含一个阵点，代表一个基元时，该阵胞又称物理学原胞，原胞的体积最小，三维基矢设为  $a_1, a_2, a_3$ 。

### 1.1.3 布拉菲阵胞

为了同时反映晶体结构的周期性和对称性，通常按以下原则选取阵胞：

- (1) 反映晶体的宏观对称性；
- (2) 尽可能多的直角；
- (3) 相等的棱边和夹角尽可能多；
- (4) 满足上述条件下，阵胞体积尽可能最小。

按以上原则选取阵胞时，法国晶体学家布拉菲(A. Bravais)通过研究发现空间点阵的阵胞只有 14 种，此时阵点不仅可在阵胞的顶点，还可在阵胞的体内或面上，阵胞的体积也不一定为最小，可能是原胞体积的整数倍。布拉菲阵胞又称晶胞，或惯用胞，或结晶学原胞。图 1-2 为 14 种布拉菲阵胞，三维基矢设为  $a, b, c$ 。

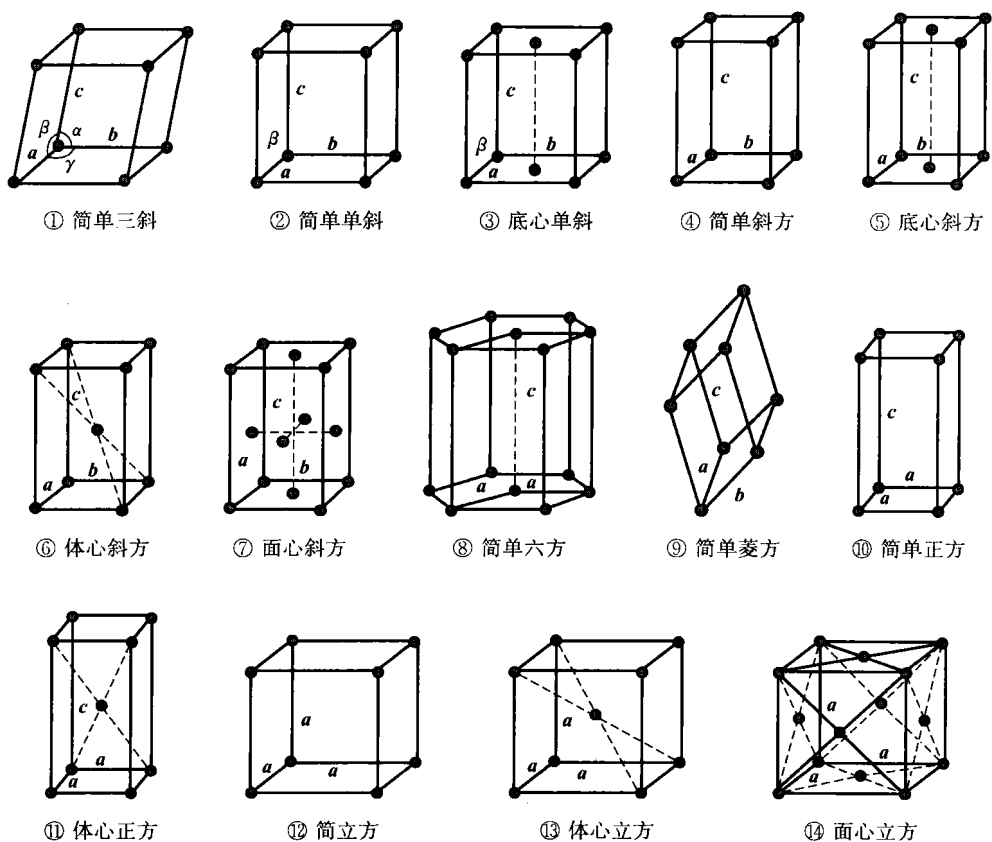


图 1-2 布拉菲点阵示意图

晶胞的形状与大小用相交于某一顶点的三个棱边上的点阵周期  $a, b, c$  以及它们之间的夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  来表征，其中  $\alpha, \beta, \gamma$  分别为  $b$  与  $c, c$  与  $a, a$  与  $b$  的夹角。 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

称为晶格常数。

14种布拉菲阵胞根据点阵参数的特点分为立方、正方、斜方、菱方、六方、单斜及三斜七大晶系。根据阵点在阵胞中的位置特点又将其分为简单(P)、底心(C)、体心(I)和面心(F)四大点阵类型。

(1) 简单型。阵点分布于六面体的8个顶点处,符号为P。

(2) 底心型。阵点除了分布于六面体的8个顶点外,在六面体的底心或对面中心处仍分布有阵点,符号为C。

(3) 体心型。阵点除了分布于六面体的8个顶点外,在六面体的体心处还有一个阵点,符号为I。

(4) 面心型。阵点除了分布于六面体的8个顶点外,在六面体的6个面心处还各有一个阵点,符号为F。

各点阵如表1-1所示。

表 1-1 晶系及点阵类型

晶系	点阵参数	布拉菲点阵	点阵符号	阵胞内阵点数	阵点坐标
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方	P	1	000
		体心立方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		面心立方	F	4	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
正方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正方	P	1	000
		体心正方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
斜方晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方	P	1	000
		体心斜方	I	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
		底心斜方	C	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
		面心斜方	F	4	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
菱方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱方	R	1	000
六方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方	P	1	000
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜	P	1	000
		底心单斜	C	2	$000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	P	1	000

注意:

① 空间点阵是为方便研究晶体结构而进行的一种数学抽象,反映了晶体结构的几何特征,它不能脱离具体的晶体结构而单独存在。

② 空间点阵的阵点仅具几何意义,并非具体的质点,它可以是结构基元的质心位置,也

可以是结构基元中任意等价的点。

③ 晶体的结构复杂、种类繁多,但从中抽象出来的空间点阵只有 14 种。

④ 晶体结构=空间点阵+结构基元。

⑤ 原胞包含一个基元,而非一个原子。

⑥ 一种点阵可代表多种晶体结构。结构基元可以由一个或多个等同质点的不同的形式进行排列和结合。

### 1.1.4 典型晶体结构

晶体结构根据其对应点阵的特点,可分为简单点阵和复式点阵两类。简单点阵即点阵结构仅有一种结构形式,常见的有简立方、体心立方和面心立方 3 种;而复式点阵则是由两种同类或异类原子形成的点阵结构套构而成,常见的有密排六方结构、金刚石结构、NaCl 结构、CsCl 结构以及闪锌矿结构等。

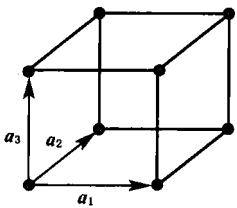


图 1-3 简单立方

#### 1) 简单立方(sc)结构

图 1-3 为简单立方示意图。简立方的边长为  $a$ , 基矢为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ,  $a = b = c$ , 阵点仅在立方体的 8 个顶点上, 体内无阵点, 每个阵点为其周围 8 个阵胞共有, 单个阵胞拥有  $8 \times 1/8 = 1$  个阵点, 或 1 个结构基元。当结构基元为原子时, 该原胞含有一个原子, 其坐标为  $(0, 0, 0)$ , 每个原子占有的体积为  $a^3$ 。简单立方阵胞也是该点阵的一种原胞。该原胞的三维基矢  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  分别与阵胞基矢  $a$ 、 $b$ 、 $c$  相等。即:

$$\begin{cases} a_1 = a \\ a_2 = b \\ a_3 = c \end{cases} \quad (1-1)$$

原胞体积 = 阵胞体积 =  $a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = abc = a^3$ 。

#### 2) 体心立方(bcc)结构

体心立方的边长为  $a$ , 阵点除了在 8 个顶点外, 立方体的体心还分布有一个阵点, 每个阵胞含有 2 个阵点, 当结构基元为原子时, 则该阵胞含有 2 个原子, 坐标分别为  $(0, 0, 0)$  和  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。原胞选取如图 1-4 所示, 原胞基矢  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  与阵胞基矢的关系为:

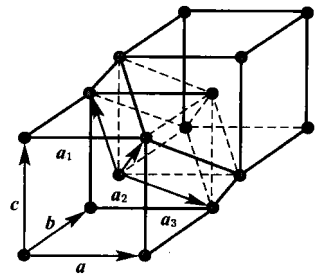


图 1-4 体心立方结构及其原胞

$$\begin{cases} a_1 = \frac{1}{2}(-a + b + c) \\ a_2 = \frac{1}{2}(a - b + c) \\ a_3 = \frac{1}{2}(a + b - c) \end{cases} \quad (1-2)$$

原胞体积为  $a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{2}a^3$ , 为体心立方阵胞的一半。晶体结构为体心立方的常见

元素有:Mo、W、Li、Na、K、Cr、 $\alpha$ -Fe等。

### 3) 面心立方(fcc)结构

面心立方的边长为  $a$ ,除了 8 个顶点有阵点外,6 个面的中心均有一个阵点,每个阵胞含有 4 个阵点,其坐标分别为  $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。该阵胞的原胞选取如图 1-5 所示,原胞基矢  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  与阵胞基矢  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的关系为

$$\begin{cases} a_1 = \frac{1}{2}(b+c) \\ a_2 = \frac{1}{2}(c+a) \\ a_3 = \frac{1}{2}(a+b) \end{cases} \quad (1-3)$$

原胞的体积  $a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{4}a^3$ ,仅为阵胞体积的 1/4。晶体结构为面心立方的常见元素有 Al、Cu、Au、Ag、 $\gamma$ -Fe 等。

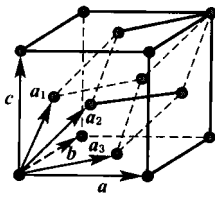


图 1-5 面心立方结构及其原胞

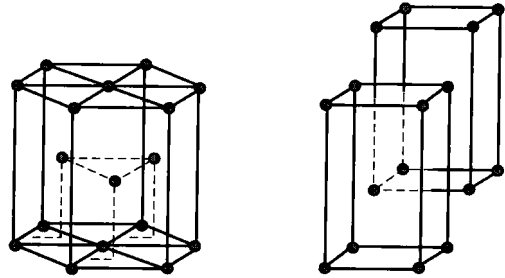


图 1-6 密排六方结构

### 4) 密排六方结构

通常由六棱柱表示。底边边长为  $a$ ,阵点位于上下正六边形的中心和 6 个顶点处,另 3 个位于六棱柱的中截面上,其在底面上的投影处于相隔三角形的重心处,共含六个阵点。顶角、底心上的阵点与中截面上阵点的周围环境不同,因而,密排六方结构可看成是由 3 个单位平行六面体组成,每个平行六面体又由两个简单六面体套构而成,故密排六方结构是复式格子。结构基元由两个原子组成。原胞的选取可与晶胞相同,为平行六面体,原胞含有一个基元,共两个原子,其坐标分别为  $(0, 0, 0)$  和  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ 。具有密排六方结构的元素有 Mg、Be、Cd、Zn 等。

### 5) NaCl 结构

NaCl 的晶体结构如图 1-7 所示,是典型的离子晶体,每个基元由一个 Na 离子和一个 Cl 离子组成,晶胞共有 4 个基元 8 个离子,Na 离子分布于立方体的顶角和六个面的面心,形成面心立方结构,Cl 离子的分布也构成了面心立方结构,沿棱边平移半个棱边长。因此,NaCl 晶体的空间点阵是由 Na 离子和 Cl 离子两个面心立方结构沿棱边平移半个棱边长套构而成。其空间点阵为面心立方。原胞的选取可等同于面心立方,若以  $\text{Na}^+$  的面心立方选基矢,则平行六面体的顶点为  $\text{Na}^+$ ,而六面体的体心为  $\text{Cl}^-$ ,原胞含有一个基元(一个  $\text{Na}^+$

和一个  $\text{Cl}^-$ ), 其坐标分别为  $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 见图 1-7(b)。具有 NaCl 晶体结构的还有 KCl、AgBr、PbS 等。

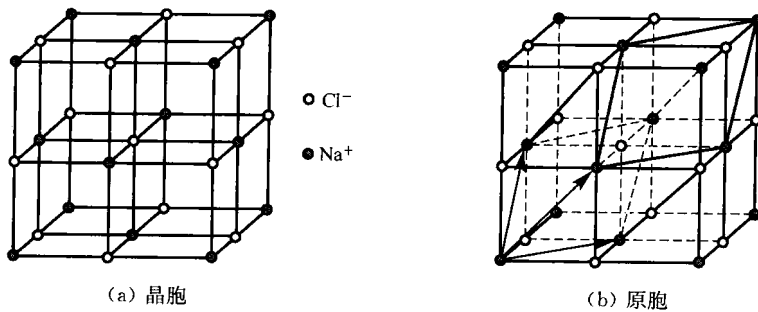


图 1-7 NaCl 结构

### 6) CsCl 结构

晶胞如图 1-8 所示。  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Cs}^+$  分别位于立方体的顶角和体心, 每个晶胞含有一个基元,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Cs}^+$  分别构成简立方结构, 并沿立方体的空间对角线平移  $\frac{1}{2}$  的长度套构而成。其空间点阵为简立方。该点阵的原胞选取可同于晶胞, 含有一个基元(一个  $\text{Cl}^-$  和一个  $\text{Cs}^+$ )。当  $\text{Cl}^-$  的坐标为  $(0, 0, 0)$  时, 则  $\text{Cs}^+$  的坐标为  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 或相反。常见的还有 TiBr、AlTi、BeCu 等。

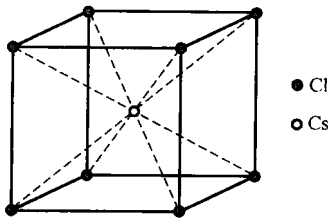


图 1-8 CsCl 结构

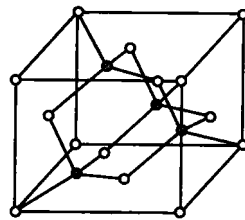


图 1-9 闪锌矿结构

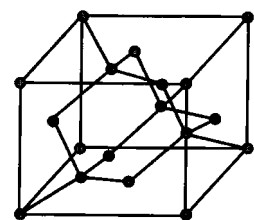


图 1-10 金刚石结构

### 7) 闪锌矿结构

闪锌矿结构如图 1-9 所示。两种异类原子分别构成面心立方结构, 并沿空间对角线方向平移  $\frac{1}{4}$  的长度套构而成, 晶胞中含有 4 个基元。闪锌矿结构的空点阵为面心立方。原胞的选取可同于面心立方, 每个原胞中含有一个基元(两个异类原子)。具有闪锌矿结构的还有 CuF、CuCl、AgI、ZnS、CdS 等。

### 8) 金刚石结构

金刚石结构如图 1-10 所示。是由两套面心立方沿空间对角线平移  $\frac{1}{4}$  的长度套构而成, 晶胞共有 8 个同类原子, 其坐标分别为:  $(0, 0, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 、 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ 、 $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ 、 $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 。金刚石结构的空点阵为面心立方, 原胞的选取也可同于面心立方, 每个原胞中含有一个基元(两个同类原子), 具有金刚石结构的还有 Si、Ge、Sn 等。

### 1.1.5 晶体的基本性质

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的性质,由晶体内部质点排列的周期性决定。基本性质如下:

#### 1) 均匀性

是指同一晶体的各个不同部位均具有相同性质的特性。换言之,在晶体中任取两个形状、大小和取向均相同的,且微观足够大、宏观足够小的体积元,它们的性质均相同。这是由晶体内部质点排列的周期性,同一晶体的不同部位具有相同的质点分布所决定的。注意:①均匀性不是晶体独有的特性,液体和气体也具有均匀性,但其均匀性来源于原子分子热运动的随机性;②晶体的均匀性不含有各向同性,而气体、液体的均匀性含有各向同性。

#### 2) 异向性

是指晶体的性质因方向的不同而有所差异的特性。这是由于同一晶体的不同方向上的质点排列一般是不同的,因而晶体的性质随测试方向的不同而有所不同。例如单晶石英的弹性模量和弹性系数在不同测试方向上具有不同的数值。再如蓝宝石,在平行于晶体延长方向上的硬度(5.5 GPa)远小于其垂直方向上的硬度(6.5 GPa),故蓝宝石又称二硬石。

#### 3) 对称性

指晶体中的相同部分(几何要素如晶面、晶棱、顶点等)或性质在不同方向或位置上有规律地重复出现的特性。该特性与晶体的异向性不矛盾,它是由晶体内部质点排列的对称性决定的。

#### 4) 自限性

是指晶体在一定条件下能自发地形成封闭的凸几何多面体的特性。凸几何多面体的平面为晶面,晶面的交棱为晶棱,晶棱的会聚为顶点,且三者数量上符合欧拉定律:晶面数+角顶数=晶棱数+2。该特性是晶体内部质点的规则排列在外形上的反映,因此,晶面、晶棱、角顶分别对应于点阵中的阵面、阵列和阵点。

#### 5) 最小内能

是指晶体在相同的热力学条件下,与同种物质的非晶体相(非晶体、准晶体、液体、气体)相比,具有最小内能的特性。内能包括质点的动能和势能(位能)。动能是由质点的热运动决定的,与其热力学条件(温度、压力等)相关,因此它不是可比量。势能是由质点间的相对位置与排列决定的,是比较内能大小的参量。晶体内部的质点规则排列是各质点间的引力与斥力相平衡的结果,晶体内的质点均已达到平衡位置,其势能最小,因而晶体具有最小内能。无论使质点间的距离增大或缩小,均会导致质点间的相对势能增大。

#### 6) 稳定性

是指晶体在相同的热力学条件下,相同化学组成的同种物质,晶体与非晶体相比最为稳定。这是由于晶体具有最小的内能,晶体内的质点均在其平衡位置所决定的。非晶体有自发向晶体转变的趋势,但晶体不可能自发地转变成其他物态(非晶体)。

此外,晶体还具有固定的熔点,在一定的条件下能对 X 射线产生衍射效应等性质。晶体具有这些基本性质,均源于其内部质点排列的周期性。

### 1.1.6 准晶体简介

质点排列长程有序,但无周期重复的物质称为准晶体。准晶虽无周期性,但有准周期

性,有严格的位置序,具有准点阵结构,不是非晶态,也不是一种新的物质态,而是一种特殊的晶体。具有晶体所不具有的五次或六次以上的对称,如五次、八次、十次或十二次对称等。根据物质在三维空间中呈现准周期性的维数可将准晶分为三维、二维和一维三大类。图1-11为 $C_{60}$ 的结构,是由20个六边形环和12个五边形环组成的球形三十二面体,其中五边形环仅与六边形环相邻,不相互联接,共有60个顶角,每个顶角占据一个C原子,故称 $C_{60}$ 结构,它就是一种具有五次对称的准晶体的三维结构。

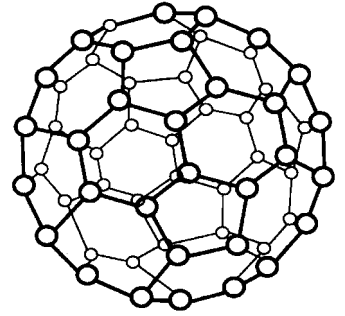


图1-11  $C_{60}$ 结构

## 1.2 晶向、晶面及晶带

### 1.2.1 晶向及其表征

布拉菲点阵中每个阵点的周围环境均相同,所有阵点可以看成分布在一系列相互平行的直线上见图1-12,称任一直线为晶列,晶列的取向称为晶向。



图1-12 点阵中的平行列

晶向的表征步骤:

(1) 建立坐标系,见图1-13(a),以所求晶向上的任意阵点为原点,一般以布拉菲阵胞(晶胞)的基矢量 $a, b, c$ 为三维基矢量。

(2) 在所求晶向上任取一阵点 $R$ ,则 $\overrightarrow{OR} = ma + nb + pc$ ,  $m, n, p$ 为整数。

(3) 约化 $m, n, p$ 为互质整数 $uvw$ ,并用“ $[ ]$ ”括之,即为该晶列的晶向指数 $[uvw]$ 。当指数为负数时,负号标于其顶部。

晶体中原子排列情况相同,但空间位向不同的一组晶向称为晶向族。同一晶向族中的指数相同,只是排列顺序或符号不同。如在立方系中,面对角线共有: $[110], [101], [011], [\bar{1}\bar{1}0], [\bar{1}0\bar{1}], [0\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}10], [1\bar{1}0], [0\bar{1}1], [01\bar{1}], [\bar{1}01], [10\bar{1}]$ 12种,形成 $\langle 110 \rangle$ 晶向族;体对角线共有 $[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}1\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]$ 8种,构成 $\langle 111 \rangle$ 晶向族。但需注意的是,离开立方系,改变晶向指数的顺序,所表示的晶向可能不再是同一个晶向族了,如在正交系中, $[001], [010], [100]$ 三个晶向上的原子间距分别为 $a, b, c$ ,原子排列和性质已不相同,故其不再属于同一个晶向族。此外,凡互相平行、方向一致的晶向,其晶向指数完全相同;互相平行,而方向相反的晶向,其晶向指数的数字和排列顺序相同但符号相反。



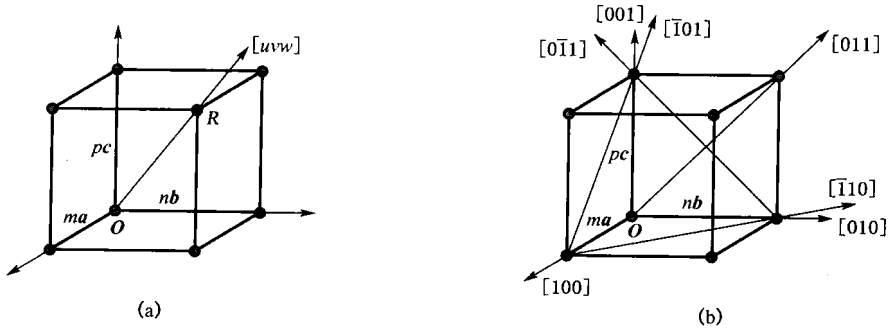


图 1-13 简立方及其常见晶向

### 1.2.2 晶面及其表征

晶面是指布拉菲点阵中任意 3 个不共线的阵点所在的平面,该平面是包含无限多个阵点的二维点阵,称之为晶面。

晶面的表征步骤:

- (1) 建立坐标系。以不在所求晶面上的任意阵点为原点,以布拉菲阵胞(晶胞)的基矢  $a, b, c$  为三维基矢量。
- (2) 得所求晶面的三个面截距值。
- (3) 取三面截距值的倒数,并取整约为互质数  $hkl$ ,用“( )”括之,  $(hkl)$  即为该晶面的晶面指数,又称密勒指数。当指数为负整数时,负号标于其顶部。

晶体中原子排列情况相同,晶面间距也相等,但空间位向不同的一组晶面称为晶面族。与晶向族相似,构成晶面族的各晶面的指数数字相同,只是排列顺序和符号不同而已。如立方系中,见图 1-14 所示,6 个表面:  $(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (00\bar{1})$  构成了同一个  $\{100\}$  晶面族; 12 个对角面:  $(110), (101), (011), (\bar{1}\bar{1}0), (\bar{1}0\bar{1}), (0\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}10), (1\bar{1}0), (0\bar{1}1), (01\bar{1}), (\bar{1}01), (10\bar{1})$  构成  $\{110\}$  晶面族。但需注意的是,离开立方系时,数字相同,而顺序不同的晶面指数所表示的晶面就不一定属于同一个晶面族了,如在正交系中,晶面  $(100), (010), (001)$  上的原子排列情况和晶面间距均不相同,故其不属于同一个晶面族。此外,凡互相平行的晶面,其晶面指数相同,或指数的数字和排列顺序相同,但符号相反。

以上采用三指数法表征立方晶系比较适用,但是,对于六方晶系时,取  $a_1, a_2$  和  $c$  为坐标轴,  $a_1, a_2$  两轴成  $120^\circ$ , 如图 1-15 所示: 此时六方晶系的 6 个侧面上阵点的排列规律完全等同,应属同一晶面族,即各晶面指数除了顺序和符号外,其数字应该相同,但实际上 6 个侧面的晶面指数分别为:  $(100), (010), (\bar{1}10), (\bar{1}00), (0\bar{1}0), (1\bar{1}0)$ 。这与前面晶面族的定义不吻合,同样过底心的三条对角线阵点排列完全相同,属于同一个晶向族,也应用相同的指数,实际上为  $[100], [010], [110]$ 。为此,通过增加一根轴  $a_3$ , 采用四轴制  $a_1, a_2, a_3$  和  $c$  表征时即可解决这个问题,其中  $a_1, a_2, a_3$  互成  $120^\circ$ , 且  $a_3 = -(a_1 + a_2)$ , 这样 6 个侧面的晶面指数分别为:  $(10\bar{1}0), (01\bar{1}0), (\bar{1}100), (\bar{1}010), (0\bar{1}10), (1\bar{1}00)$ , 它们的数字相同,只是排列顺序和符号不同,同为一个晶面族  $\{1100\}$ 。同样过底心的三条对角线指数分别为:  $[2\bar{1}\bar{1}0], [\bar{1}2\bar{1}0], [11\bar{2}0]$ , 与晶向族的定义吻合,同属晶向族  $\langle 1120 \rangle$ 。