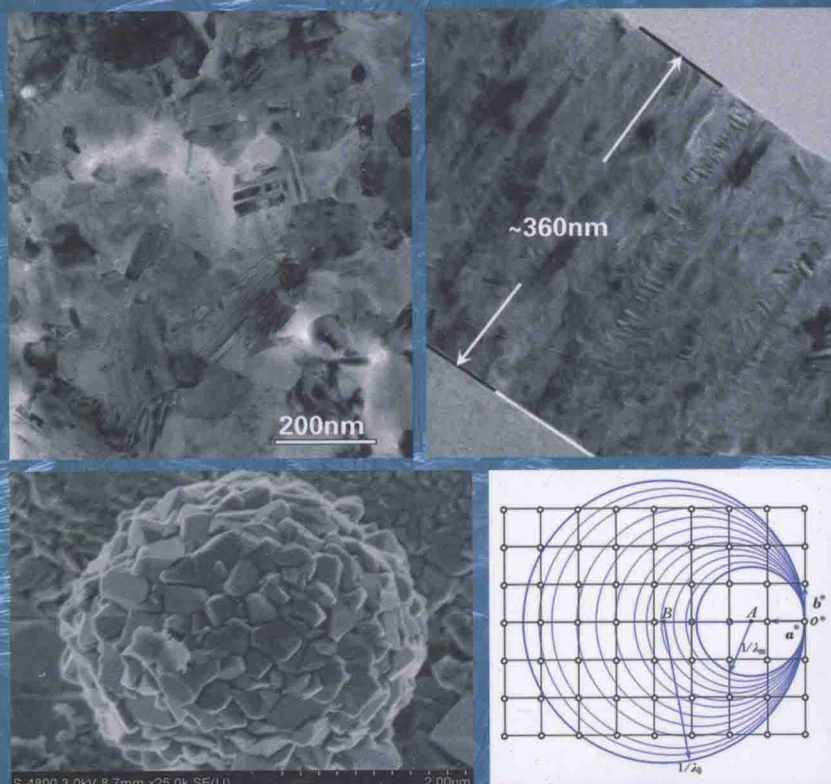


■ 高等学校理工科材料类规划教材

材料微结构分析原理与方法

PRINCIPLES AND METHODS IN MATERIALS MICROSTRUCTURE ANALYSIS

李晓娜 主编



大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

■ 高等学校理工科材料类规划教材

材料微结构分析原理与方法

PRINCIPLES AND METHODS IN MATERIALS MICROSTRUCTURE ANALYSIS

主 编 李晓娜

编 者 李晓娜 羌建兵 王存山

吴爱民 高晓霞

主 审 董 闯



大连理工大学出版社

DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

材料微结构分析原理与方法 / 李晓娜主编. — 大连:
大连理工大学出版社, 2014. 11

ISBN 978-7-5611-9583-3

I. ①材… II. ①李… III. ①工程材料—结构性能—
性能分析—高等学校—教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 239922 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84708943 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

大连力佳印务有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm	印张:28.5	字数:644 千字
2014 年 11 月第 1 版	2014 年 11 月第 1 次印刷	

责任编辑:于建辉

责任校对:许 蕾

封面设计:季 强

ISBN 978-7-5611-9583-3 定 价:56.00 元

序

这是一本期待已久的材料微结构分析方面的教科书,经过李晓娜等同事们数年的努力,终于和广大读者见面了。材料微结构分析是个涉猎较广的领域,需要全面了解晶体结构、测试原理以及以 X 光衍射和电子显微镜为代表的各种测试方法。而近年来,测试技术不断进步,尤其计算机技术的推广,很大程度上简化了相关理论体系和实验方法的运用,迫切需要从内容和形式上对整个教学体系做出调整。我和我的同事们从二十世纪九十年代中期起从事这个领域的教学,对教学内容和方法深有感悟,但一直苦于没有时间把教学经验总结到一本合适的教材。我的同事们能够在百忙之中完成这本教材,既是我个人宿愿,也是广大学生们的福音,我也很高兴能够作为主审参与这本教材的编撰。

本书具有如下特点。一是重点突出,内容全面。本书的重点在于晶体学、X 射线衍射和透射电子显微镜,这是传统微结构分析的基础,也是目前最为有用的结构分析理论和方法。如果课时有限,这部分内容可作为授课重点。在突出上述重点的同时,本书涵盖了几乎所有流行的微结构分析方法,对于学生拓展分析能力大有帮助。二是含有大量自制的插图,增加了“扩展阅读”部分以体现教材的先进性,并附有习题,有利于学生自学和教师课堂拓展。最后,基于我们教学团队多年的教学经验,淘汰了大量不常用的内容,突出了软件的使用。

本书适用于金属和无机非金属材料相关专业本科生教学,也可用于工科类研究生的一般性材料微结构授课。

董 闯

2014/7/22,于大连

前 言

材料性能的本质影响因素是其微观结构,所以材料微结构分析原理与方法是进行材料学研究的最基本工具。我们常常比喻:如果材料研究人员看不懂 X 射线衍射谱或透射电子显微镜照片,就好比医生看不懂病人的血液化验单或胸透照片。本书介绍的都是材料科学中必备的基础分析方法。

现代科学技术的发展日新月异,很多实验技术更新很快。在本书编写的过程中,既考虑让学生掌握基础的理论知识,又要为学生介绍较新型的实验技术,但是在有限的学时和书写篇幅内很难做到最好。本书尽量保持简明扼要的书写风格,将一些过时的分析方法和样品制备技术淘汰,引入很多分析实例,尽量让学生从晶体学基础出发,将所介绍的材料微结构分析方法应用到实际的材料学分析中。

“材料微结构分析原理与方法”(有时简称“材料分析方法”)是材料学科的主要专业基础课之一,同时也是机械、凝聚态物理、生物、航空航天、土木和化工等相关领域的重要选修课之一,所以本书具有非常广泛的应用范围。

本书共五篇三十章,主要内容包括:晶体学基础、X 射线衍射、透射电子显微学、扫描电子显微镜和电子探针,以及其他显微分析方法。本书将晶体学基础作为学习微结构分析方法的前提,只有从根本上了解晶体结构的本质,才能灵活使用微结构分析方法。微结构分析方法的论述没有局限在本科生的层次,在有些章节深入到研究生层次,如 X 射线衍射的组织分析部分和透射电子显微镜中的复杂电子衍射谱等。另外,本书还尽可能全面地介绍了其他相关的材料学显微分析方法,用于扩充学生的知识面,以适应材料分析多元化发展的要求。因此,本书同样适用于相关学科的研究生教学。

本书从立项到完成,历时整整五年。参与制定编写计划和编写教材的老师都已从事本课程教学十几年,具有丰富的经验。本书中 X 射线衍射的部分章节以及电子探针部分由关建兵编写,扫描透射电子显微镜部分由材料中心实验室高晓霞编写,其余部分均由李晓娜编写。本书的很多插图取自吴爱民

的课件,王存山参与了本书编写计划的制定,并在本书的编写过程给予了很多帮助。本书除照片外,其他插图都经郑月红、王苗、金璐杰、赵丽荣、丁建鑫、张坤同学重新绘制,他们还承担了资料收集和校对工作。全书由李晓娜统稿并最后定稿。

大连理工大学董闯教授精心审阅了书稿并提出了宝贵的建议,各位老师编写过程中付出了艰辛的努力,各位同学为本书的出版付出了辛勤的劳动,赵杰教授在本书出版过程中给予了大力帮助。另外,在本书编写过程中我们还参考了很多国内外相关教材和文献。在此一并表示衷心的感谢!

感谢“高等学校本科教学改革与教学质量工程建设项目(2014)——金属材料工程专业综合改革及建设”对本书的支持!

本书篇幅较长,涉及的范围也比较广,虽然我们抱着非常严谨的态度,但是由于编者水平有限,难免会有疏漏、错误和不妥之处,敬请广大读者批评指正!

您有任何意见或建议,请通过以下方式与大连理工大学出版社联系:

邮箱 jcjf@dutp.cn

电话 0411-84707962 84708947

编 者

2014 年 11 月

目 录

第 1 篇 晶体学基础

第 1 章 晶体简介 /3

- 1.1 晶体学发展历程 /3
- 1.2 晶体主要特征 /4
- 1.3 周期点阵 /6

第 2 章 晶体的对称性 /8

- 2.1 宏观对称性 /8
 - 2.1.1 宏观对称性的种类 /8
 - 2.1.2 点 群 /12
 - 2.1.3 晶 系 /14
 - 2.1.4 点群符号 /15
- 2.2 点阵描述 /17
 - 2.2.1 晶向指数 /17
 - 2.2.2 晶面指数 /18
 - 2.2.3 晶面间距与晶面夹角 /20

- 2.2.4 晶 带 /20

2.3 晶体微观对称性及空间群 /21

- 2.3.1 晶体的微观对称性 /21
- 2.3.2 空间群 /26

2.4 实际晶体结构 /30

- 2.4.1 实际晶体结构举例 /30
- 2.4.2 常用晶体学手册及
软件介绍 /32

第 3 章 倒易点阵 /35

- 3.1 倒易点阵的定义 /35
- 3.2 基本性质 /36
- 3.3 倒易点阵与正点阵的转换 /37
- 习 题 /43
- 参考文献 /45

第 2 篇 X 射线衍射分析

第 1 章 X 射线物理基础 /49

- 1.1 X 射线衍射分析简史 /49
- 1.2 X 射线的本质与产生 /49
 - 1.2.1 X 射线的本质 /49
 - 1.2.2 X 射线的产生 /50
 - 1.2.3 两种 X 射线 /51
- 1.3 X 射线与物质的交互作用 /54
 - 1.3.1 散射现象 /55
 - 1.3.2 吸收现象 /56
- 1.4 X 射线防护 /60

第 2 章 X 射线衍射几何 /61

- 2.1 X 射线衍射现象 /61

2.2 劳厄方程和布拉格方程 /62

- 2.2.1 劳厄方程 /62
- 2.2.2 布拉格方程 /65
- 2.2.3 布拉格方程的讨论 /67

2.3 衍射方程的厄瓦尔德图解 /68

2.4 X 射线衍射方法 /69

第 3 章 X 射线衍射强度 /72

- 3.1 单个电子的散射强度 /73
- 3.2 原子的散射强度 /74
- 3.3 晶胞的散射强度 /75
 - 3.3.1 结构因子 /75

- 3.3.2 几种典型晶体点阵的消光规律 /76
- 3.4 晶体的散射强度 /80
 - 3.4.1 理想小晶体的散射 /80
 - 3.4.2 真实晶体的散射强度 /82
- 3.5 多晶体的衍射强度 /84
 - 3.5.1 参加衍射的晶粒数 /84
 - 3.5.2 多重性因子 /84
 - 3.5.3 单位弧长的衍射强度 /85
 - 3.5.4 影响衍射强度的其他因素 /86
- 3.6 粉末多晶体衍射强度的计算与应用 /88

第4章 粉末多晶体X射线衍射仪 /90

- 4.1 测角仪 /91
- 4.2 计数器 /92
- 4.3 单色器 /94
- 4.4 测量条件 /95

第5章 X射线物相鉴定 /99

- 5.1 标准X射线衍射卡片 /99
 - 5.1.1 卡片介绍 /99
 - 5.1.2 索引方法 /101
- 5.2 物相鉴定 /102
- 5.3 物相含量分析 /104
 - 5.3.1 基本原理 /104
 - 5.3.2 分析方法 /106

第6章 点阵常数的精确测定 /112

- 6.1 粉末衍射线的指标化 /112
 - 6.1.1 立方晶系晶体的指标化 /112
 - 6.1.2 非立方晶系晶体的指标化(解析法) /114
- 6.2 点阵常数的精确测定 /115
 - 6.2.1 点阵参数测定中的误差来源 /115
 - 6.2.2 点阵参数的精确测定方法 /118

第7章 X射线宏观应力分析 /123

- 7.1 基本原理 /123
 - 7.1.1 残余应力的分类 /123
 - 7.1.2 测量原理 /124
- 7.2 宏观应力测定 /125
 - 7.2.1 基本公式 /125
 - 7.2.2 测量方法 /127
 - 7.2.3 样品要求 /131
 - 7.2.4 测量参数 /131
 - 7.2.5 定峰法 /132

第8章 亚晶粒大小和显微畸变的测定 /135

- 8.1 衍射线的宽化 /135
 - 8.1.1 仪器引起的宽化 /135
 - 8.1.2 物理宽化 /135
 - 8.1.3 谱线线形的卷积合成 /137
- 8.2 亚晶尺寸和微观应力的测定 /138
 - 8.2.1 K_{a1} 和 K_{a2} 双线的分离 /138
 - 8.2.2 几何宽化与物理宽化的分离 /139
 - 8.2.3 细晶宽化与显微畸变宽化的分离 /140

第9章 非晶材料X射线分析及结晶度测定 /142

- 9.1 非晶材料X射线分析 /142
- 9.2 结晶度测定 /144

第10章 织构测量 /146

- 10.1 织构的分类 /146
- 10.2 织构的简易测量 /146
- 10.3 织构的精确测量 /147
 - 10.3.1 极射赤面投影 /147
 - 10.3.2 极图的测量 /149
 - 10.3.3 反极图及其测量 /153
 - 10.3.4 三维取向分布函数 /155
- 习 题 /156
- 参考文献 /159

第3篇 透射电子显微镜

第1章 电子光学基础 /167

- 1.1 显微镜的分辨率 /167
- 1.2 电磁透镜 /169
 - 1.2.1 短磁透镜的聚焦原理 /169
 - 1.2.2 电磁透镜的设计 /171
 - 1.2.3 磁透镜的焦距与光学性质 /172
- 1.3 电磁透镜的像差 /172
 - 1.3.1 几何像差 /172
 - 1.3.2 色差 /174
 - 1.3.3 电磁透镜的分辨率 /174
- 1.4 透镜的景深和焦长 /175
 - 1.4.1 景深 /175
 - 1.4.2 焦长 /176

第2章 透射电子显微镜 /178

- 2.1 透射电子显微镜的发展简史 /178
- 2.2 透射电子显微镜和光学显微镜的比较 /178
- 2.3 透射电子显微镜的基本结构 /180
- 2.4 透射电子显微镜的实际分辨率 /191
- 2.5 透射电子显微镜的样品制备 /192
 - 2.5.1 粉末样品的制备 /193
 - 2.5.2 薄膜样品的制备 /195
 - 2.5.3 透射电子显微镜样品制备的其他方法 /201

第3章 电子与物质的相互作用 /204

- 3.1 电子的弹性散射 /205
- 3.2 电子的非弹性散射 /206
 - 3.2.1 透射电子 /206
 - 3.2.2 等离子体激发 /207
 - 3.2.3 声子激发 /207
- 3.3 辐照损伤 /207

第4章 电子衍射 /208

- 4.1 电子衍射与X射线衍射的区别 /208

- 4.2 电子衍射基本原理 /209
 - 4.2.1 阿贝成像原理 /209
 - 4.2.2 布拉格定律图解 /210
 - 4.2.3 晶带定律 /210
 - 4.2.4 电子衍射的强度 /211
 - 4.2.5 电子衍射基本公式 /216
- 4.3 倒易点阵平面的画法 /218
- 4.4 选区电子衍射 /219
 - 4.4.1 有效相机常数 /219
 - 4.4.2 磁转角 /220
 - 4.4.3 选区电子衍射 /220
- 4.5 单晶电子衍射 /223
 - 4.5.1 单晶电子衍射花样的产生及其几何特征 /223
 - 4.5.2 单晶电子衍射花样的标定 /225
- 4.6 多晶电子衍射 /237
 - 4.6.1 多晶电子衍射花样的产生及其几何特征 /237
 - 4.6.2 多晶电子衍射花样的标定 /238
 - 4.6.3 多晶织构样品的电子衍射花样 /240
- 4.7 单晶、多晶和非晶电子衍射谱比较 /241

第5章 复杂电子衍射谱 /244

- 5.1 超点阵结构 /244
- 5.2 长周期结构 /245
- 5.3 会聚束电子衍射 /246
- 5.4 二次衍射 /248
- 5.5 波纹图 /249
- 5.6 高阶劳厄带 /252
 - 5.6.1 高阶劳厄带的种类 /252
 - 5.6.2 高阶劳厄带的应用 /253
- 5.7 菊池线 /254

- 5.7.1 菊池线的产生 /254
- 5.7.2 菊池线的几何特征 /256
- 5.7.3 菊池花样应用 /258
- 5.8 孪晶 /260

第6章 透射电子显微术图像衬度 /266

- 6.1 质厚衬度 /267
- 6.2 衍射衬度 /269
 - 6.2.1 电子衍射像的运动学理论 /269
 - 6.2.2 电子衍射像的动力学理论 /285
- 6.3 相位衬度 /289
 - 6.3.1 高分辨透射电子显微术的发展史 /290

- 6.3.2 相位衬度的成像原理 /290
- 6.3.3 高分辨透射电子显微镜在材料科学中的应用 /295

第7章 扫描透射电子显微镜 /298

- 7.1 扫描透射电子显微镜的工作原理 /298
- 7.2 扫描透射电子显微镜的特点 /299
- 7.3 扫描透射电子显微镜的应用 /300
- 习题 /302
- 参考文献 /304

第4篇 扫描电子显微镜与电子探针显微分析

第1章 扫描电子显微镜概述和发展历史 /313

- 1.1 扫描电子显微镜概述 /313
- 1.2 扫描电子显微镜的发展历史 /313

第2章 电子与物质的交互作用 /315

- 2.1 电子与固体物质的相互作用区 /315
 - 2.1.1 原子序数的影响 /315
 - 2.1.2 入射电子束能量的影响 /316
 - 2.1.3 样品的倾斜角效应 /316
- 2.2 电子束与样品相互作用产生的信号 /316
 - 2.2.1 非弹性散射机制 /317
 - 2.2.2 背散射电子 /318
 - 2.2.3 二次电子 /319
 - 2.2.4 吸收电子 /320
 - 2.2.5 透射电子 /321
 - 2.2.6 特征X射线 /321
 - 2.2.7 俄歇电子 /322
 - 2.2.8 阴极荧光 /322

第3章 扫描电子显微镜的原理、结构和性能 /323

- 3.1 扫描电子显微镜的工作原理 /323
- 3.2 扫描电子显微镜的结构 /324
 - 3.2.1 电子光学系统 /324
 - 3.2.2 扫描系统 /325
 - 3.2.3 信号的检测及放大系统 /326

- 3.2.4 图像的显示与记录系统 /326
- 3.2.5 真空系统与电源系统 /326
- 3.3 扫描电子显微镜的主要性能 /326
 - 3.3.1 分辨率 /326
 - 3.3.2 景深 /329
 - 3.3.3 放大倍率 /329
 - 3.3.4 加速电压 /330
- 3.4 扫描电子显微镜样品的制备 /332

第4章 表面形貌衬度原理及其应用 /334

- 4.1 二次电子检测器 /334
- 4.2 二次电子成像原理 /335
- 4.3 二次电子形貌衬度的应用举例 /337

第5章 原子序数衬度原理及其应用 /339

- 5.1 背散射电子检测器 /339
- 5.2 背散射电子像衬度原理 /340
- 5.3 背散射电子像衬度的应用举例 /342
- 5.4 吸收电子衬度原理及应用 /343

第6章 电子背散射衍射 /344

- 6.1 EBSD的结构及基本原理 /344
 - 6.1.1 EBSD系统的组成 /344
 - 6.1.2 EBSD系统硬件 /345

6.1.3 菊池带 /345	7.1.1 理论基础 /356
6.1.4 取向标定原理 /346	7.1.2 仪器构造 /356
6.1.5 菊池带的自动识别原理 /347	7.2 X射线谱仪——能谱仪与波谱仪 /358
6.2 EBSD 的分辨率 /348	7.2.1 能谱仪 /359
6.3 取向显微术及取向成像 /349	7.2.2 波谱仪 /362
6.4 EBSD 样品的制备 /349	7.2.3 波谱仪与能谱仪的比较 /366
6.5 EBSD 数据采集与处理步骤 /350	7.3 电子探针分析 /366
6.6 EBSD 的应用 /350	7.3.1 电子探针用样品与标样 /366
6.6.1 物相鉴定及相含量测定 /350	7.3.2 电子探针分析方法 /368
6.6.2 晶体取向信息 /351	7.3.3 电子探针微区分析应用举例 /375
6.6.3 应变信息 /354	习 题 /376
第 7 章 电子探针显微分析 /355	参考文献 /377
7.1 电子探针仪的理论基础与构造 /356	

第 5 篇 其他显微分析方法

第 1 章 能谱分析类 /385

1.1 俄歇电子能谱 /385
1.1.1 俄歇电子能谱的基本分析原理 /385
1.1.2 俄歇电子能谱仪的结构 /386
1.1.3 俄歇电子能谱仪的应用 /388
1.2 X 射线光电子能谱 /390
1.2.1 X 射线光电子能谱的测量原理 /391
1.2.2 X 射线光电子能谱的结构 /392
1.2.3 X 射线光电子能谱的应用 /393
1.3 X 射线荧光光谱 /396
1.3.1 X 射线荧光光谱的原理 /396
1.3.2 X 射线荧光光谱的结构 /397
1.3.3 X 射线荧光光谱的应用 /399
1.3.4 几种表面微区成分分析技术的对比 /400
1.4 电子能量损失谱分析 /400
1.4.1 电子能量损失谱的原理 /401
1.4.2 电子能量损失谱仪的基本结构 /401

1.4.3 电子能量损失谱的应用 /402

第 2 章 光谱分析类 /404

2.1 红外光谱 /404
2.1.1 红外光谱仪的工作原理 /404
2.1.2 红外光谱与分子振动 /406
2.1.3 红外光谱 /408
2.1.4 影响基团频率的因素 /409
2.1.5 红外光谱分析应用 /409
2.2 拉曼光谱 /410
2.2.1 拉曼光谱概述及原理 /410
2.2.2 拉曼光谱仪的工作原理 /411
2.2.3 拉曼光谱的特点 /412
2.2.4 红外光谱与拉曼光谱比较 /413
2.2.5 拉曼光谱分析应用 /414
2.3 紫外-可见吸收光谱 /415
2.3.1 紫外-可见吸收光谱的产生机理 /416
2.3.2 紫外-可见吸收光谱法的特点及其影响因素 /418
2.3.3 紫外-可见吸收光谱仪的工作原理 /418

- 2.3.4 紫外-可见吸收光谱法的应用 /418

第3章 探针型显微镜分析类 /420

- 3.1 场离子显微镜与原子探针 /420
 3.1.1 场离子显微镜的结构 /420
 3.1.2 场离子显微镜的成像原理 /421
 3.1.3 原子探针 /423
 3.1.4 场离子显微镜的应用 /424
 3.2 扫描隧道显微镜与原子力显微镜 /425

扩展阅读

- 1 五次对称与准晶 /12
- 2 含五次等非周期对称性的点群 /13
- 3 点群的极射赤面投影图表示 /14
- 4 六方晶系指数标定及高维空间晶体学 /18
- 5 晶体学的局限性以及基于第一近邻多面体团簇的结构描述方法 /43

- 3.2.1 扫描隧道显微镜 /425

- 3.2.2 原子力显微镜 /430

参考文献 /433

附录 /434

- 附录 I 晶面间距计算公式 /434
 附录 II 晶面夹角计算公式 /434
 附录 III 质量吸收系数 μ_m/ρ /435
 附录 IV 原子散射因子 f /436
 附录 V 粉末法的多重性因子 P_{HKL} /437
 附录 VI 标准电子衍射花样 /437

- 6 粉末多晶体 X 射线衍射分析方法之照相法 /97
- 7 常用 X 射线物相分析软件——MDI Jade 的简介 /110
- 8 球差校正电子显微镜 /176
- 9 电子衍射的计算机分析 /242

第 1 篇

晶体学基础

材料的性能取决于其微观结构,因此对材料微观结构的研究是妥善应用材料的前提。目前应用的固体材料大多数属于晶体,晶体材料的周期性分布规律与不同的基元(原子或原子团)相结合,能够得到实际晶体中千差万别的结构,进而形成了晶体各种各样的宏观特性。而非晶体材料的组成原子混乱分布,仅存在短程有序,它的性能按照统计规律来显示,所以其结构描述和性能分布相对简单。研究晶体结构的方法一般可直接用于非晶体。因此,本篇着重介绍晶体学基础知识,包括晶体简介、晶体的对称性和倒易点阵。主要内容有:

(1)详细介绍了晶体学的发展历程、晶体的主要特征、晶体和非晶体的差别和周期点阵相关内容;

(2)详细介绍了晶体的宏观、微观对称性,晶体的点群和空间群概念及表示法,晶系和点阵描述相关概念,简要介绍了点群和空间群的推导;

(3)详细介绍了倒易空间概念,基本性质和正、倒空间对应性。

通过本篇内容的学习,读者对晶体学基础会有较系统的了解,为学习晶体结构分析方法打下基础。

晶体简介

1.1 晶体学发展历程

“晶体(Crystal)”来源于希腊文的“冰”,可见人类最早认识晶体是从冰开始的,认为晶体是具有规则外形的天然矿物。

经典的晶体对称群理论发展得很早,在没有实验证实的情况下,经典晶体学的理论推导已经开始并基本完善了,下面是它发展的一个基本年表:

(1)1669年丹麦科学家斯丹诺(Steno)发现了晶体的面角守恒定律。该定律认为:晶体从外表面长大,各晶面平行向外发展,因而在生长过程中,各晶面大小虽然都在变化,但晶面间夹角不变。同一物质的不同晶体,其晶面的大小、形状和个数可能不同,但相应的晶面间夹角是相同的。

(2)斯丹诺的老师巴尔托林(Bartolini)偶然发现冰洲石碎块也和大块晶体一样具有斜方六面体外形,因此发现了晶体具有解理性。解理性是晶体的宏观特性之一。

(3)1784年法国科学家阿羽衣(Haüy)提出了著名的晶胞学说。即每种晶体都有一个形状一定的、最小的组成细胞,称为晶胞。很遗憾这个学说并没有说提到晶胞的具体构成。

(4)1805~1809年,德国科学家魏斯(Weiss)用实验方法总结出晶体对称定律,指出晶体只有1、2、3、4、6五种旋转对称轴。晶体对称定律可以由空间点阵给出证明,它是空间点阵的必然结果。

(5)1818~1839年,德国学者密勒(Miller)创立了用以表示晶面空间方向的晶面符号。

(6)1830年,德国学者赫塞尔(Hessel)推导出了描述晶体外形对称性的32种点群。1869年,俄国科学家加多林(Гадолин)用数学方法证明了晶体多面体外形的对称性有32种,称为32种对称型(即点群:Point group)。

(7)1855年法国科学家布拉菲(Bravais)提出空间点阵学说。指出:在晶体内部,组成粒子(原子、分子或离子)排成规则的空间点阵,而晶胞是其中一个重复单元,晶体中只存在14种布拉菲点阵。

(8)1885~1890年,俄国科学家费多罗夫(Фёдоров)以俄文发表了他的230种空间群的推导工作。1891年,德国科学家熊夫利(Schönflies)也推导出了230种空间群。他们独立推导,方法不同,但结果完全相同。至此,晶体结构的对称性理论已基本完成。

(9)1895年,德国物理学家伦琴(Röntgen)发现了X射线,并于1901年获得第一个诺贝

尔物理学奖。

(10)1912年劳厄(Laue)完成X射线衍射实验,推导出著名的劳厄方程。用实验证实了晶体学理论的正确性,进一步推动了理论的深入发展。1914年获诺贝尔物理学奖。

(11)1912~1914年布拉格父子(William Henry Bragg, William Lawrence Bragg)推导出了布拉格方程并且完成首批晶体结构的测定。1915年获诺贝尔物理学奖。

(12)1916年德拜(Debye)和谢乐(Scherrer)创立了晶体学衍射法(X射线粉末法)。德拜获1936年诺贝尔化学奖(液体和气体中的X射线和电子衍射)。

(13)1929年鲍林(Pauling)提出鲍林法则。1954年获诺贝尔化学奖(化学键的本质)。

(14)1934年傅立叶(Fourier)法和帕特森(Patterson)函数法在晶体学结构分析中得到应用。

(15)数学家霍普特曼(Hauptman)和卡尔(Karle)将直接法应用于晶体结构分析中。1985年获诺贝尔化学奖(用直接法获得相角)。

(16)1984年以色列科学家丹尼尔·舍特曼(Daniel Shechtman)在急冷凝固的Al-Mn(Mn的原子分数为14%)中发现含五次旋转轴的二十面体点群对称性。确定准晶是一种介于晶体和非晶体之间的固体。准晶具有与晶体相似的长程有序的原子排列,但是不具备晶体的平移对称性。该发现导致国际晶体学学会于1992年对晶体进行了重新定义。由于准晶对物质结构的重大推动作用,舍特曼于2011年获诺贝尔化学奖。

1.2 晶体主要特征

按照宏观形态可将物质分为三类,即固态物质、液态物质和气态物质。固态物质又可分为晶态和非晶态两大类,分别称为晶体和非晶体。由于非晶态一般为亚稳态,所以自然界的大多数固态物质都是晶体。

由于准晶的发现,1992年,国际晶体学学会在提到晶体时采用了新的表述:“晶体是指任何能给出基本上明确衍射图的固体,而非周期性晶体是指无周期性的晶体”。

本书涉及的晶体为传统的狭义晶体,即指物质内部质点(原子、离子、分子或原子团)在三维空间呈周期性重复排列,存在长程有序。晶体通常具有的规则几何外形,是晶体内部规则构造的外在表现。

晶体具有如下基本性质:

(1)对称性:在某些特定方向上具有异向同性,即相同的性质在不同方向或位置上有规律地重复出现,该现象称为对称性。显然,这是物质内部质点高度有序排列的结果,它使得晶体不仅具有方向上的旋转对称性,而且具有微观上的平移对称性,空间点阵就是平移对称性的几何描述。从某种意义上说,以下叙述的自范性、均一性和各向异性都是晶体对称性的反映。

(2)自范性:也称自限性。晶体具有自发地形成封闭的几何多面体外形,并以此为其占有空间范围的性质称为自范性。由于外部条件的限制,晶体的规则多面体外形可能表现不出来或表现得充分,但是,只要外部条件合适,它还是会转变为规则多面体外形的。因此,就本质而言,晶体的自范性是没有例外的。

(3)均一性:由于晶体内部粒子具有周期性规则排列,因而在晶体的各个不同部位取出

相同的足够大的体积,其中粒子性质和排列方式是可以相互重复的,所以由此决定的各项宏观性质也是相同的,这就是晶体的均一性。例如,晶体的各部分都具有相同的密度,这就是均一性的体现。非晶体、液体和气体也有由统计平均而来的均一性,但这与晶体的均一性有本质上的不同。

(4) 各向异性:因观测方向不同而导致晶体性质有所差异的性质称为各向异性。晶体内部粒子沿不同方向看有不同的排列情况,例如粒子间距离不相同,从而导致在不同方向上表现出不同的宏观性质。所以,各向异性也是晶体内部粒子规则排列的反映。非晶体、液体和气体,从统计结果看是各向同性的。

(5) 稳定性:晶体内部粒子的规则排列,使得晶体的内能最小,所以它是稳定状态。在这种情况下,无论使粒子间距离增大或减小,都将导致内能的增加。晶体稳定性的表现之一是所有晶体都有确定的熔点。

晶体的主要特性都来源于微观质点的规则排列。晶体在微观上具有空间点阵结构,延伸到整个晶体,这叫长程有序(Long-range order);而非晶体中只有某种近程配位,这叫短程有序或近程有序(Short-range order)。晶体和非晶体在微观结构上的区别就在于是否具有长程有序。图 1.1 所示是晶体 SiO_2 和非晶体 SiO_2 的微观结构差异。图中空心的点代表 O,实心的点代表 Si。图 1.1(a) 是晶体 SiO_2 的一个二维截面:晶体 SiO_2 是原子晶体,没有单个小分子;每个 Si 处在 4 个 O 形成的正四面体的中心,形成 Si—O 正四面体结构;每个 O 连接 2 个 Si,即 2 个 Si—O 正四面体通过顶点上的 O 相连;Si—O 键的键长和键角一直保持一致。图 1.1(b) 是非晶体 SiO_2 的一个二维截面:非晶体 SiO_2 中,保持了一定的短程有序,即每个 O 连接 2 个 Si,但是 Si—O 键的键长和键角有微小差别。在晶体 SiO_2 中任意画一条直线,直线上的原子排布都是周期性的,即长程有序;在非晶体 SiO_2 中任意画一条直线,直线上的原子排布都不具有周期性,即无长程有序。

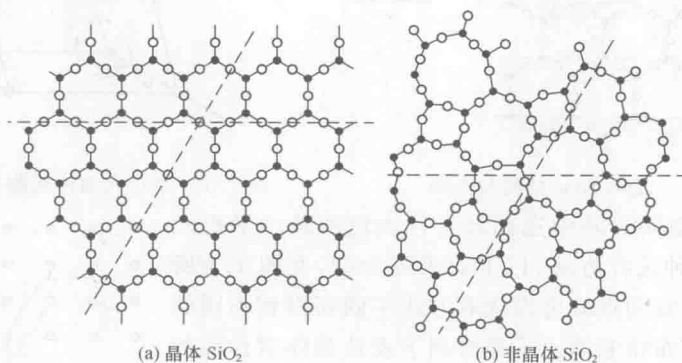


图 1.1 晶体 SiO_2 和非晶体 SiO_2 微观结构的差异

(空心的点代表 O,实心的点代表 Si)

常见晶体不一定是单晶体,很多以多晶体形式出现,含有大量取向不同的晶粒,晶体的各向异性就被掩盖,反而表现出准各向同性。实际晶体里还含有许多缺陷,如杂质、空位、位错、层错和晶界等,它们会在一定程度上干扰和破坏晶体结构的完整性,进而带来性能上的一些变化。在本书的晶体学基础部分我们仅仅处理理想晶体,即没有任何缺陷的无限大晶体。