



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

现代材料测试方法

李刚 岳群峰 林惠明 孙秋 编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

TB302/22

2013



普通高等教育“十二五”规划教材

现代材料测试方法

李 刚 岳群峰 林惠明 孙 秋 编

北方工业大学图书馆



C00338835

北 京

冶金工业出版社

2013



内 容 提 要

本书主要介绍材料组成、结构和形貌研究中有代表性的常用分析测试方法,包括X射线衍射分析、电子衍射分析、电子显微分析、光谱分析、核磁共振分析、热分析和粒度分析等分析方法以及这些方法在材料测试中的应用,着重论述分析测试方法的基本原理、样品制备及应用,在内容的组织上力求少而精,兼顾不同材料类别,并将理论知识与应用实例结合起来,力求每章内容独立、完整而又互相衔接。

本书力求能够适应现代社会对复合型人才培养的需要,可作为普通高校化学专业、材料学、材料加工工程专业本科生教材,也可供相关专业的研究生及科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代材料测试方法 / 李刚等编. —北京:冶金工业出版社, 2013. 8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6124-9

I. ①现… II. ①李… III. ①材料—测试方法—高等学校—教材 IV. ①TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 184566 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 马文欢 王雪涛 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-6124-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2013 年 8 月第 1 版, 2013 年 8 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 13 印张; 314 千字; 195 页

30.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

材料作为现代文明的重要支柱,对科学技术的进步和国民经济的发展起着关键的促进作用,世界各国对材料研究都给予了高度重视。材料的设计、制备和表征是材料研究中紧密联系的三个有机组成部分。材料的表征结果对材料设计和制备起到指导作用,因此材料测试方法在材料的发展中至关重要。随着科学技术的发展,人们对材料性能的要求越来越高,对材料性能与其组分和微观结构之间关系的研究越来越重视,现阶段许多新的研究方法不断涌现,测试手段越来越多样化。

在众多的材料测试手段中,本书主要介绍在材料组成、结构和形貌研究中具有代表性的、常用的分析测试方法,其中包括X射线衍射分析、电子衍射分析、电子显微分析、光谱分析、核磁共振分析、热分析和粒度分析等方法,着重论述上述分析测试方法的基本原理、样品制备及其在典型材料分析中的应用。在测试方法选取上力求少而精,在介绍各种测试方法时,力求删繁就简,尽量做到理论与实际应用的密切结合,每章内容独立而完整。在编写中力求做到通俗易懂,由浅入深,以使学生对材料的组成、结构和形貌表征中各种相关的、主要的分析方法有一个初步的认识和了解。在掌握各种分析方法的基本原理、仪器结构、应用研究对象的基础上,学生通过对本书的学习能够根据不同的研究对象选择相应的测试方法,对获得的测试结果进行初步分析,并初步具备从事材料设计及分析测试工作的能力。

本书是根据拓宽专业口径、加强专业基础的需要,为满足化学、材料学和材料加工工程专业的教学需求而编写的,希望能够适应化学、材料专业教学改革的要求,为化学、材料等专业本科生和研究生学习和科研工作提供指导。

本书由哈尔滨师范大学李刚、岳群峰、林惠明,哈尔滨工业大学孙秋等教师合作编写。在编写和出版过程中,得到哈尔滨师范大学省化学重点学科的大

力支持，在书稿写作的录入、校对和制图等工作中，研究生刘琳琳、王立斌、杨华光和陈翔等付出艰辛努力。此外，哈尔滨师范大学化学化工学院曲凤玉教授、崔凌飞副教授对本书的编写工作给予了大力支持，在此一并致以谢意。

材料科学与技术不断发展，测试方法手段日新月异，书中内容难以包罗而有所取舍。限于编者的水平，疏漏和不妥之处，敬请读者批评指正。

编者
2013年1月

目 录

1 绪论	1
1.1 材料研究的作用和意义	1
1.2 材料测试方法的分类	2
1.2.1 化学成分分析	2
1.2.2 结构测定	3
1.2.3 形貌观察	3
1.3 本书的主要内容	4
思考题	4
参考文献	4
2 X 射线衍射分析	5
2.1 晶体结构简介	5
2.1.1 晶体的基本特点	5
2.1.2 点阵与点阵结构	6
2.1.3 晶体的宏观对称性	7
2.1.4 晶体的微观对称性	12
2.1.5 倒易点阵	13
2.2 X 射线的本质和 X 射线谱	14
2.2.1 X 射线的本质	14
2.2.2 X 射线谱	15
2.3 X 射线衍射方向	18
2.3.1 劳埃方程	18
2.3.2 布拉格方程	19
2.3.3 倒易点阵与厄瓦尔德图解	21
2.4 X 射线衍射强度	23
2.4.1 多晶体衍射强度	23
2.4.2 多晶体衍射强度的相关因子	25
2.5 X 射线衍射仪	26
2.5.1 X 射线测角仪	26
2.5.2 常用探测器	28
2.5.3 X 射线测量方法	29
2.6 物相分析	31

2.6.1 定性分析	31
2.6.2 定量分析	33
2.7 点阵参数的精确测定	35
2.7.1 误差来源	35
2.7.2 点阵参数的精确测定方法	36
2.8 晶粒尺寸与膜厚的测量	38
2.8.1 晶粒尺寸的测定	38
2.8.2 膜厚的测量	39
2.9 单晶结构分析	41
2.9.1 单晶衍射实验	41
2.9.2 晶体结构解析及结构精修	43
2.9.3 结构解析的实例	44
2.10 小角 X 射线散射	46
2.10.1 小角 X 射线散射原理	46
2.10.2 小角 X 射线散射的应用	48
思考题	49
参考文献	50
3 X 射线荧光光谱分析	52
3.1 X 射线荧光的产生	52
3.2 X 射线荧光光谱仪	53
3.2.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪	53
3.2.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪	54
3.2.3 全反射 X 射线荧光光谱仪	55
3.3 样品制备	57
3.3.1 固体样品的制备	58
3.3.2 粉体样品的制备	58
3.3.3 熔融样品的制备	58
3.3.4 薄样的制备	59
3.4 定性和半定量分析	59
3.4.1 定性分析	60
3.4.2 半定量分析	60
3.5 定量分析	61
3.5.1 定量分析基础	61
3.5.2 元素间的吸收-增强效应及其克服	62
3.5.3 举例	63
思考题	67
参考文献	67

4 电子显微分析	69
4.1 透射电子显微分析	69
4.1.1 透射电子显微镜的原理及结构	69
4.1.2 透射电子显微镜的试样制备	73
4.1.3 电子衍射的原理及衍射花样的标识	74
4.1.4 电子衍射衬度成像	76
4.1.5 会聚束电子衍射	78
4.1.6 高分辨电子显微术	81
4.1.7 电子能量损失谱	82
4.2 扫描电子显微镜	83
4.2.1 扫描电子显微镜的成像原理及结构	83
4.2.2 扫描电子显微镜的样品制备	86
4.2.3 扫描电子显微镜的应用	86
4.3 电子探针	87
4.3.1 电子探针分析的基本理论	88
4.3.2 仪器构造	89
4.3.3 点、线和面分析方法	89
4.3.4 定性和定量分析方法	90
4.4 扫描探针显微分析	90
4.4.1 扫描隧道显微镜	91
4.4.2 原子力显微镜	93
思考题	95
参考文献	95
5 光谱及波谱分析	97
5.1 原子吸收及发射光谱分析	97
5.1.1 原子吸收光谱	97
5.1.2 电感耦合等离子体发射光谱法	102
5.2 红外光谱	107
5.2.1 红外光谱的基本原理	107
5.2.2 红外光谱的装置	107
5.2.3 样品制备	108
5.2.4 基团频率与特征吸收峰	109
5.2.5 红外光谱解析	110
5.3 激光拉曼光谱	112
5.3.1 基本理论	112
5.3.2 仪器装置	113
5.3.3 测试方法	113

5.3.4 拉曼光谱在材料研究中的应用	115
5.4 核磁共振波谱	116
5.4.1 核磁共振的基本原理	116
5.4.2 核磁共振波谱仪及实验要求	117
5.4.3 核磁共振氢谱	118
5.4.4 核磁共振碳谱	118
5.4.5 固体核磁共振波谱	119
5.4.6 核磁共振波谱在材料研究中的应用	119
思考题	122
参考文献	123
6 电子能谱分析	124
6.1 X射线光电子能谱法	124
6.1.1 X射线光电子能谱法的基本原理	124
6.1.2 X射线光电子能谱的仪器结构	125
6.1.3 X射线光电子能谱法的分析方法	126
6.2 俄歇电子能谱法	131
6.2.1 俄歇电子能谱法的基本原理	132
6.2.2 俄歇电子能谱的仪器装置	132
6.2.3 俄歇电子能谱法的分析方法	133
6.3 紫外光电子能谱法	136
6.3.1 紫外光电子能谱法的基本原理	136
6.3.2 紫外光电子能谱的仪器装置	136
6.3.3 紫外光电子能谱法的应用	137
思考题	139
参考文献	139
7 热分析	140
7.1 热分析的物理基础与分类	140
7.1.1 热量传递的一般规律	140
7.1.2 物质受热过程中发生的变化	141
7.1.3 热分析的分类	142
7.2 热重分析	142
7.2.1 热重分析的原理	142
7.2.2 热重分析仪	143
7.2.3 热重曲线分析	144
7.2.4 影响热重曲线分析的因素	145
7.3 差热分析	146
7.3.1 差热分析的原理	146

7.3.2 差热分析仪	147
7.3.3 差热曲线分析	147
7.3.4 影响差热曲线分析的因素	148
7.4 差示扫描量热分析法	148
7.4.1 差示扫描量热分析法的原理	149
7.4.2 差示扫描量热曲线	150
7.4.3 影响差示扫描量热曲线分析的因素	151
7.5 热分析技术的应用	151
思考题	153
参考文献	153
8 颗粒度分析	154
8.1 粒度的概念及表述	154
8.1.1 粒度的概念	154
8.1.2 粒径分布的表达	155
8.1.3 粉体颗粒试样的提取和分散	158
8.2 激光粒度分析法	159
8.2.1 激光粒度分析法的原理	160
8.2.2 激光粒度分析法的应用	162
8.2.3 激光粒度仪的性能特点	166
8.3 其他常见粒度分析仪简介	166
8.3.1 颗粒图像处理仪	166
8.3.2 电阻法颗粒计数器	166
8.3.3 沉降仪	167
8.4 粒度仪的正确使用	168
8.4.1 全面评价粒度仪性能的指标	168
8.4.2 测试结果可靠性的判断	169
8.4.3 对粒度仪器及其测量结果的正确认识	169
思考题	170
参考文献	170
9 比表面积和孔结构检测方法	171
9.1 比表面积的检测	171
9.1.1 气体吸附法	171
9.1.2 流体透过法	174
9.2 孔率的检测	175
9.2.1 孔率的表征	175
9.2.2 孔率的测定	175
9.3 孔径及孔径分布的检测	179

9.3.1 断面直接观察法	179
9.3.2 气泡法	179
9.3.3 透过法	180
9.3.4 气体渗透法	180
9.3.5 液-液法	182
9.3.6 气体吸附法	183
思考题	185
参考文献	185
附 录	186
附录1 32个点群和230个空间群	186
附录2 各晶系对称型的国际符号中各序位所代表的方向	189
附录3 不同晶系的晶面间距公式	190
附录4 各晶系晶面夹角的计算公式	190
附录5 晶体结构中各种对称轴、螺旋轴的图示符号	191
附录6 晶体结构中各种对称面、滑移面的图示符号	192
附录7 粉末法的多重性因数 P_{hkl}	192
附录8 常用的熔剂及其性质和应用	193
附录9 ICP 发射光谱常见分析元素仪器检出限	193
附录10 化合物中官能团所对应的红外吸收谱带	194
附录11 各种烯烃的特征吸收谱带	194
附录12 红外光谱区域可能出现的振动类型和对应的基团	195
附录13 DTA 和 DSC 在工业中的应用	195

1 绪 论

材料在人类社会进步中起着非常重要的作用,从早期的石器时代、青铜器时代、铁器时代使用单一简陋的材料,经过数千年的演变,逐步发展到现代的金属与合金、无机非金属材料、有机高分子材料、复合材料、生物材料和光电子材料等先进的多功能材料,材料的每一步更新,都对社会发展起到巨大的推动作用。材料、信息与能源被誉为当代文明的三大支柱。各国都将材料作为 21 世纪优先发展的领域之一,将新材料、信息技术和生物技术作为新技术革命的主要标志。材料科学本身就是一个多学科交叉的新兴学科,材料科学工作者必须具有广泛而坚实的多学科基础知识,才能够适应当今材料科学不断向前发展的需要。

1.1 材料研究的作用和意义

材料是指可以用来制造有用的构件、器件或其他物品的物质。不论哪种材料,都具有一定的性能,如大多数金属材料具有一定的导电性、强度、塑性、硬度和韧性;无机非金属材料耐压强度高、硬度大、耐高温、抗腐蚀,但韧性差,大多为电绝缘体;高分子材料韧性好,但相对于金属材料来说强度、弹性模量很低,但其独特的结构和易加工的特性,使其具有其他材料不可比拟、不可取代的优异性能,从而广泛用于国民经济各个领域,并已成为现代社会生活中衣食住行各个方面不可或缺的材料。材料的性能是材料内部要素在一定外界因素作用下的综合反映,物质的微观组成和结构决定了材料的性能和效能。现代材料科学的发展在很大程度上依赖于对材料性能与其组分、结构及微观组织关系的理解。因此,对材料微观层次上的表征技术手段就成为了材料科学的重要组成部分。

材料科学与工程研究的是有关材料的制备、组成、组织结构与材料性能和用途之间的关系。材料科学与工程包括四个基本要素,即合成与生产过程、材料组成与结构、性质及使用效能。四个基本要素相互联系,构成一个有机的整体,如图 1-1 所示。

一种材料的综合性能取决于该材料的化学组成和其内在的组织结构。物质的电子结构、原子结构和化学键结构是决定材料性质的基础。如金刚石和石墨,二者的化学成分相同,但材料内部结构则不同,前者为四面体结构,后者是层状结构,两者表现出完全不同的性能。从中可以看出,微观结构对材料性能的影响是很大的。因此在材料研究中,材料的化学组成和材料结构分析是非常重要的。对多晶的体系而言,材料的组织结构还包括晶粒(相)的大小、形态、含量、界面、取向关系及内应力等。这些因素也极

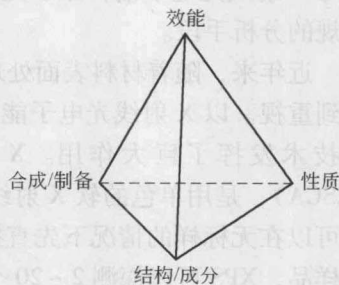


图 1-1 材料科学与工程四个要素的关系

大地影响着材料的性能。例如,同一种材料其纤维状结构与其粒状结构相比在韧性、抗折强度等性能上有很大的提高和改善。对材料组织从宏观到微观不同层次的表征技术构成了材料科学与工程的一个重要组成部分,它为材料设计与制造工艺提供依据,是获得具有优异使用性能材料的关键。

要对材料的化学成分、元素分布、晶体结构、组成相的形貌、各相之间的取向关系和界面状态,以及晶体缺陷等有一个正确和全面的了解,就需要借助各种材料测试技术。从狭义上说,测试技术就是某种研究方法,如X射线衍射分析、X射线荧光光谱、红外光谱、拉曼光谱和电子显微术等,还包括实验数据(信息)的获取和分析。每一种实验方法都要借助相应的仪器,因此研究方法也可称为测试材料组成和结构的仪器方法。

材料测试方法及其应用是一门实验技术方法很强的课程,一般是在学习过结晶学、材料化学、材料物理等材料基础知识之后开设的一门非常重要的专业基础课。学生需要掌握各种材料测试方法的基本原理、仪器结构、图谱分析等,并在具体的研究中加入运用和体会。

1.2 材料测试方法的分类

随着现代科学技术的发展,材料测试方法层出不穷,在研究中应根据不同的需要合理选择。材料测试方法的选择与所研究材料的组成、结构及其层次密切相关。材料从尺度上来讲,可分为宏观结构、显微结构、亚微观结构和微观结构四个不同的层次。每个层次上研究所需的测试技术和手段各不相同。虽然材料测试方法非常多,依据不同的分类标准,可以有很多分类形式,但从材料结构研究的主要方面来说,主要有三个,即成分分析、结构测定和形貌观察。

1.2.1 化学成分分析

材料的化学成分分析除了传统的化学分析方法外,还包括紫外、可见光、红外光谱、质谱,核磁共振,气相色谱、液相色谱,电子探针,电子自旋共振,X射线荧光光谱,俄歇与X射线光电子谱,原子光谱等。这些成分分析方法都非常成熟,较为普及,已成为常规的分析手段。

近年来,随着材料表面处理技术的飞速发展,材料表层结构及成分的测试分析越来越受到重视。以X射线光电子能谱、俄歇电子能谱、低能离子散射谱为代表的表面分析测试技术发挥了巨大作用。X射线光电子能谱(XPS)又称为化学分析光电子能谱(ESCA),是用单色的软X射线轰击样品,产生光电子,通过对逸出光电子能量的测定,就可以在无标样的情况下先直接确定元素及元素含量。由于光电子自由程非常短,对于固体样品,XPS可以探测2~20个原子层深度的范围。因此,XPS已成为金属材料、无机非金属材料和高分子材料中进行表面分析时不可缺少的工具之一。俄歇电子能谱(AES)是用具有一定能量的电子束(或X射线)激发样品俄歇效应,产生俄歇电子。能够保持特征能量(没有能量损失)而逸出材料表面的俄歇电子,仅能发生在几个原子层内,通过检测俄歇电子的能量和强度,就可以确定样品表层元素成分,同时也能确定样品表面的化学性质。

1.2.2 结构测定

衍射分析方法是材料结构测定的主要方法。衍射分析方法主要有 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、穆斯堡谱、 γ 射线衍射等。其中应用最普遍的是 X 射线衍射, 这一技术包括衍射仪法、(粉末) 照相机法、劳埃法和四圆衍射仪法等。

在 X 射线衍射仪中, 一束波长为 $0.05 \sim 0.2\text{nm}$ 的平行 X 射线照射到样品上, 与样品相互作用产生相干散射 (弹性散射), 相干散射相互干涉产生衍射, 衍射遵循 Bragg 方程, 即:

$$2d\sin\theta = \lambda$$

式中, d 是晶面间距; θ 为入射线或衍射线与晶面的夹角; λ 为 X 射线的波长。X 射线的衍射强度是入射线强度、样品晶胞参数、衍射角和样品量等多个参数的函数。通过衍射图可以进行物相的定性、定量分析, 点阵常数测定, 应力测定, 晶粒度和织构的测定。X 射线也能确定非晶材料和多层膜的成分深度分布、膜的厚度。通过 X 射线衍射技术还可以对单晶定向和单晶结构进行研究, 确定其化学键 (键长、键角等)。在研究中为了得到更强的 X 射线源, 可以通过同步辐射来获得。电子束也可以作为照射源, 电子与物质的相互作用强度要比 X 射线高四个数量级, 而且电子束可以在磁场、电场中汇聚, 因此电子衍射可以用于观察和测定细微晶体或材料的亚微米尺度结构。

热分析技术也是研究金属和高分子材料结构的一种重要手段。热分析技术的基础是, 当物质在加热或冷却的过程中, 随着物质的物理状态或化学状态的变化, 通常伴有相应的热力学性质 (如热焓、比热、导热系数等) 或其他性质 (如质量、电阻、力学性质等) 的变化, 因此可通过测定这些性质的变化来研究物质物理变化或化学变化过程。目前热分析已经发展成为系统的分析方法, 包括差热分析法、差示扫描量热法、热重法、动态热机械法和热机械分析法等。

1.2.3 形貌观察

材料形貌观察主要是依靠显微镜。光学显微镜利用可见光作为照明束, 由于受可见光波长范围的限制, 能分辨的最小尺度约为 200nm , 主要是在微米量级上对材料进行观察。为突破光学显微镜分辨本领的极限。人们采用电子作为照明束, 扫描电子显微镜与透射电子显微镜则把观察的尺度延伸到亚微米和纳米层次上。尽管透射电子显微镜的试样制备比较复杂, 但是对研究晶体材料的微观组织结构特征, 如位错、层错等晶体缺陷十分有用。扫描电子显微镜由于其景深较大, 在对材料的断口形貌分析上发挥了很大的作用。随着扫描电子显微镜分辨率的不断提高, 现在可以直接观察部分结晶高聚物的球晶大小完善程度、共混物中分散相的大小、分布与连续相 (母体) 的混溶关系等。20 世纪 80 年代初期发展的扫描隧道显微镜 (STM), 可以原位观察固体表面单个原子的排列。不但使对金属、半导体和超导体等的表面几何结构与电子结构及表面形貌观察成为可能, 而且可直接观察样品具有周期性和不具有周期性特征的表面结构、表面重构和结构缺陷。针对扫描隧道显微镜不能直接观测绝缘体表面形貌的问题, 20 世纪 80 年代中期发展了原子力显微镜 (AFM)。原子力显微镜不仅可以获得绝缘体表面的原子级分辨率图像, 还可以测量、分析样品表面纳米级力学性质, 如表面原子间力, 表面的弹性、塑性、硬度、黏着力和摩擦

力等。

在选择适当的材料测试方法时,首先是考虑采用什么测试方法才能得到所需要的信息,考虑这些信息是整体统计性还是局域性的,是宏观尺度、纳米尺度还是原子尺度;同时,也要考虑所采用测试方法的分辨率(横向、纵向),以及选用仪器的具体情况。

1.3 本书的主要内容

为了更好地理解和掌握相关测试分析方法的原理和应用,本书首先介绍材料的晶体结构基础知识。在此基础上,本书主要介绍材料测试方法中常见的一些方法和手段,其中包括:X射线衍射分析、X射线荧光光谱分析、透射电子显微分析、扫描电子显微镜、原子吸收及发射光谱分析、红外光谱、激光拉曼光谱、核磁共振波谱、X射线光电子能谱法、俄歇电子能谱法、紫外光电子能谱法、热分析(热重分析、差热分析、差示扫描量热分析法)和颗粒度分析等。本书在选取测试方法时,力求包含材料组成、结构和形貌分析等方面中常用的方法。

思考题

- 1-1 阐述材料的制备、组成、组织结构与材料性能和用途之间的关系。
- 1-2 材料研究的主要任务和对象是什么?
- 1-3 如何理解现代研究方法的重要性?
- 1-4 常见的结构分析方法、组成分析方法和形貌分析方法有哪些?

参考文献

- [1] 吴刚. 材料结构表征及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 王培铭, 许乾慰. 材料研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [3] 朱永法, 宗瑞隆, 姚文清, 等. 材料分析化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [4] 左演声, 陈文哲, 梁伟. 材料现代分析方法 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2000.
- [5] 周志朝, 杨辉, 朱永花, 等. 无机材料显微结构分析 [M]. 2版. 杭州: 浙江大学出版社, 2000.
- [6] 马礼敦. 高等结构分析 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2002.

2 X 射线衍射分析

1895 年,德国物理学家伦琴在研究真空管高压放电现象时发现了 X 射线,开辟了物质分析测试方法的新篇章。1912 年,劳厄等揭示了 X 射线的电磁波本质,证明了晶体中原子排列的规则性。英国物理学家布拉格父子从反射的观点出发,提出了 X 射线“选择反射”的观点,导出了著名的布拉格方程,并首次利用 X 射线衍射方法测定了 NaCl 的晶体结构。

电子计算机控制的全自动 X 射线衍射仪及各类附件的出现,提高了 X 射线衍射分析的速度与精度,扩大了其研究领域,也使 X 射线衍射分析成为确定物质的晶体结构、进行物相的定性和定量分析、精确测定点阵常数、晶体解析等最有效、最准确的方法。此外,还可通过线形分析研究多晶体中的缺陷,应用动力学理论研究近完整晶体中的缺陷,由漫散射强度研究非晶态物质的结构,利用小角度散射强度分布测定大分子结构及微粒尺寸等。X 射线衍射分析反映出的信息是大量原子散射行为的统计结果,此结果与材料的宏观性能有良好的对应关系。

2.1 晶体结构简介

2.1.1 晶体的基本特点

任何物质均是由原子、离子或分子组成的。晶体有别于非晶体物质,晶体是指内部原子、离子或分子具有严格的周期性有序排列。虽然不同物质晶体中的原子、离子或分子的排列方式各不相同、千差万别,呈现出各种不同的性质,但晶体具有一些基本属性,这些基本性质是一切晶体所共有的。主要有以下几个基本特点:

(1) 自限性。自限性指晶体在适当的条件下可以自发地形成几何多面体的性质。晶体上的平面为晶面,晶面的交棱为晶棱,晶棱汇聚形成晶体多面体的顶角。晶体的多面体形态,是其格子构造在外形上的反映。

(2) 均一性。其指同一晶体内部不同的部分具有相同的性质。例如,晶体中任意不同部位的密度都是完全相同的。同样,它们在相应方向上的光学、电学、热学等性能也完全相同。

(3) 异向性。晶体的性质在不同方向上有差异的特性。例如,蓝晶石的硬度随方向不同有显著差别。沿着晶体延长方向小刀能刻动,但在垂直晶体延长方向小刀刻不动。因为,同一晶体在不同方向上质点的排列一般是不一样的,因此晶体的性质也随晶体方向不同而有差异。

(4) 对称性。其指晶体中相等的晶面、晶棱和顶角,以及晶体物理化学性质在不同方向上或位置上有规律地重复出现。晶体的这种宏观对称性是由晶体内部格子构造的对称性所决定的。

(5) 最小内能性。在相同的热力学条件下, 晶体与同组成的气体、液体及非晶态固体相比内能为最小。因此, 晶体相对于气体、液体及非晶态固体是稳定的。

2.1.2 点阵与点阵结构

为准确描述晶体的空间结构, 将晶体中无限个相同的点构成的集合称为点阵; 空间点阵只是一个几何图形, 它不等于晶体内部具体质点的格子构造, 它是从实际晶体内部结构中抽象出来的无限个几何图形, 如图 2-1 所示, 虽然对于实际晶体来说, 不论晶体多小, 它们所占的空间总是有限的, 但在微观上, 可以将晶体想象成等同点在三维空间是无限排列的。

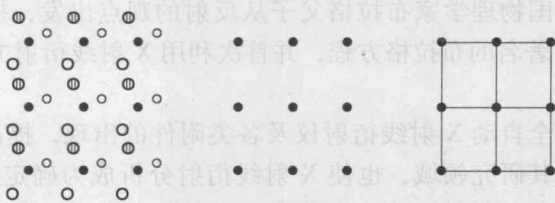


图 2-1 晶体的某一平面结构图示及空间格子示意图

空间点阵有下列几种要素:

(1) 结点。结点指空间点阵中的点, 它们代表晶体结构中的等同点 (或相当点)。在实际晶体中, 在结点的位置上为同种质点所占据。但是, 就结点本身而言, 它们并不代表任何质点, 它们是只有几何意义的几何点。

(2) 行列。行列指结点在直线上的排列 (见图 2-2)。空间点阵中任意两结点连接起来就是一条行列方向。行列中相邻结点间的距离称为该行列的结点间距 (如图 2-2 中的 a)。在同一行列中结点间距是相等的, 在平行的行列上结点间距也是相等的。不同方向的行列, 其结点间距一般是不等的, 行列结点在某些方向上分布较密, 而在另一些方向上则较稀。

(3) 面网。结点在平面上分布即构成面网, 见图 2-3。空间点阵中不在同一行列上的任意三个结点就可连成一个面网, 或者说, 任意两个相交的行列就可决定一个面网。面网上单位面积内结点的数目称为面网密度。任意两个相邻面网的垂直距离称为面网间距 (也称晶面间距)。相互平行的面网, 它们的面网密度和面网间距相等; 互不平行的面网, 它们的面网密度和面网间距一般不等。而且, 面网密度大的面网其面网间距也大, 反之, 面网间距就小, 如图 2-4 所示。

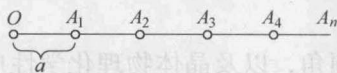


图 2-2 空间格子的行列

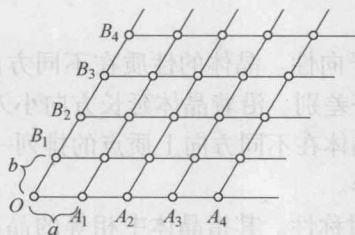


图 2-3 空间格子的面网