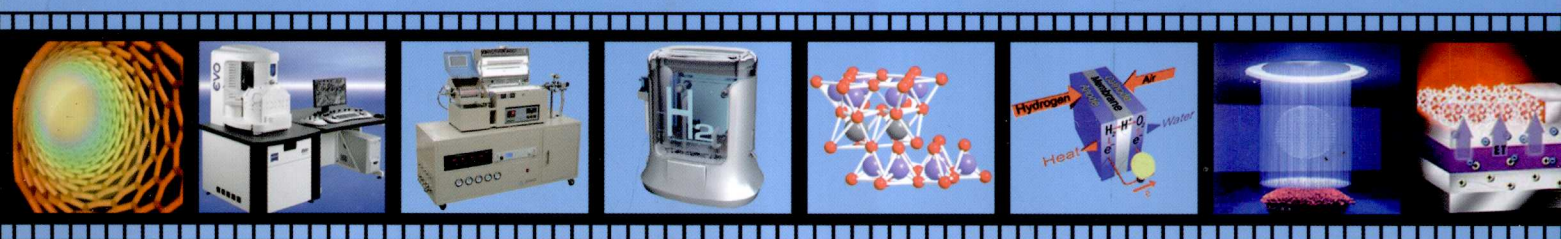


普通高等学校材料科学与工程学科规划教材

Research Progress of Modern Material Science and Technology

近代材料科学研究技术进展



主编 周 静

主审 陈 文 徐 庆



武汉理工大学出版社

WUTP Wuhan University of Technology Press

Research Progress of Modern Material Science and Technology

近代材料科学研究技术进展

主 编 周 静

副主编 沈 杰 祁琰媛 赵春霞

主 审 陈 文 徐 庆

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

【内容简介】

21 世纪以来,知识经济的蓬勃发展与信息网络化将促进材料科学技术的突飞猛进,对材料科学在近代的研究进展的关注显得尤为重要。

本书内容分为三篇共计十四章。第一篇,重点对材料的基础知识进行介绍,包括近代晶体化学、材料热力学与动力学和材料设计基础三方面;第二篇,着重介绍了目前最热门的几种新型材料,如信息功能材料、纳米材料、生物材料、能源材料等,分别阐述了其特点、分类和应用;第三篇,重点介绍了材料的最新制备和加工技术,包括新材料制备、成型与加工技术,纳米材料制备技术,薄膜制备技术,材料微细图形加工技术,以及材料测试技术。

本书供高等学校材料科学与工程学科的研究生教学使用,亦可供材料类学科相关专业本科生教学选用,还可供从事材料科学与工程领域科学研究与技术开发的相关专业人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

近代材料科学研究技术进展/周静主编. —武汉:武汉理工大学出版社,2012.12

ISBN 978-7-5629-3917-7

I. ① 近… II. ① 周… III. ① 材料科学-高等学校-教材 IV. ① TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 310015 号

项目负责人:田道全 责任编辑:田道全 万三宝
责任校对:万三宝 装帧设计:翰之林
出版发行:武汉理工大学出版社
地 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号
邮 编:430070
网 址:<http://www.techbook.com.cn>
经 销 者:各地新华书店
印 刷 者:荆州市鸿盛印务有限公司
开 本:880×1230 1/16
印 张:31
字 数:946 千字
版 次:2012 年 12 月第 1 版
印 次:2012 年 12 月第 1 次印刷
印 数:1—3000 册
定 价:58.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87515778 87515848 87785758 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

前 言

材料是人类生活和生产的物质基础,是人类认识自然和改造自然的工具,材料的历史和人类史一样久远。同时,材料科学的发展对人类社会影响巨大,是发展高新技术的基础和先导,是人类进化的标志之一。随着科学技术的进步,人类生活水平的提高,特别是由于世界人口的迅速增加,资源的加速枯竭,生态环境的不断恶化,21世纪对材料科学提出更高的要求。而知识经济的蓬勃发展与信息的网络化将促进材料科学技术的突飞猛进,因而撰写一本材料科学在近代的研究进展显得尤为重要。

本书是为高等学校材料科学与工程学科的研究生教学而编写的一部教材。作者在查阅大量最新国内外相关书籍和文献的基础上,从以下三部分内容展开编写工作。第一,关于材料科学技术的基础理论,主要介绍了近代晶体化学、材料热力学与动力学和材料设计基础三方面的基本知识;第二,关于材料科学技术研究前沿,主要介绍了目前最热门的几种新型材料,包括信息功能材料、纳米材料、生物材料、能源材料、智能材料、高性能结构材料,分别阐述了其特点、分类和应用;第三,关于材料科学技术的研究方法,主要介绍了新材料制备、成型与加工技术,纳米材料制备技术,薄膜制备技术,材料微细图形加工技术,以及材料测试技术。

本书由周静教授担任主编,沈杰、祁琰媛、赵春霞担任副主编,金伟、胡斌、刘曰利等担任参编。全书由陈文教授、徐庆教授担任主审。作者在本书的编写过程中参考了材料类学科领域的许多教材、著作、论文和其他专业文献,其中部分已经列入到了本书的参考文献之中,在此对这些文献的作者表示真诚的感谢。

鉴于编者水平有限,书中难免有错漏或不当之处,欢迎读者不吝赐教,多提宝贵意见,便于我们在以后修订再版时加以改正。

编 者

2012年12月

目 录

第一篇 基础理论

1 近代晶体化学	(3)
1.1 晶体结构	(3)
1.1.1 基本概念	(3)
1.1.2 单质晶体结构	(8)
1.1.3 无机化合物结构与鲍林规则	(11)
1.1.4 硅酸盐晶体结构	(18)
1.1.5 高分子材料结构	(24)
1.2 晶体生长	(31)
1.2.1 晶体生长基本理论	(32)
1.2.2 晶体生长实验方法	(43)
1.3 应用晶体学	(47)
1.3.1 尖晶石结构材料及其应用	(47)
1.3.2 萤石型结构材料及其应用	(50)
1.3.3 钙钛矿结构材料及其应用	(51)
1.3.4 堇青石晶相陶瓷材料	(55)
1.3.5 储氢材料	(55)
1.4 固体缺陷	(57)
1.4.1 固体缺陷的类型及运动规律	(57)
1.4.2 组成缺陷与固溶体	(68)
1.4.3 非化学计量化合物与半导体	(71)
1.5 扩散理论	(75)
1.5.1 扩散动力学方程——菲克定律	(76)
1.5.2 扩散机制	(79)
1.5.3 反应扩散	(86)
2 材料热力学与动力学	(90)
2.1 材料热力学	(90)
2.1.1 相图热力学	(90)
2.1.2 相变热力学	(102)
2.2 材料动力学	(116)
2.2.1 相变形核	(116)

2.2.2 晶体长大	(120)
3 材料设计基础	(132)
3.1 新材料的计算机辅助设计	(132)
3.1.1 材料设计概述	(132)
3.1.2 现代材料设计的几个环节	(134)
3.1.3 材料设计的途径	(136)
3.1.4 现代材料设计的发展趋势及反思	(137)
3.2 材料计算及分子动力学模拟	(138)
3.2.1 材料计算的理论基础	(138)
3.2.2 几种常用的材料计算方法	(140)
3.2.3 材料研究的分子动力学模拟	(146)
3.3 人工神经网络及自动控制	(149)
3.3.1 人工神经网络概述	(149)
3.3.2 人工神经网络发展简史	(150)
3.3.3 人工神经元	(151)
3.3.4 人工神经网络构成的基本原理	(152)
3.3.5 人工神经网络的基本功能	(156)
参考文献	(156)

第二篇 研究前沿

1 信息功能材料	(159)
1.1 半导体材料	(159)
1.1.1 硅材料	(159)
1.1.2 GaAs 和 InP 材料	(160)
1.1.3 半导体超晶格、量子阱材料	(161)
1.1.4 宽带隙半导体材料	(163)
1.2 信息功能陶瓷材料	(166)
1.2.1 电子片式元件及材料	(167)
1.2.2 电子封装陶瓷基片材料	(169)
1.2.3 微波介质陶瓷	(170)
1.2.4 压电、铁电材料	(171)
1.2.5 铁电薄膜	(177)
1.2.6 信息功能陶瓷与器件的集成化、机敏化	(185)
1.3 信息载体材料	(185)
1.3.1 光纤通信材料	(185)
1.3.2 磁性和磁光存储材料	(191)
1.3.3 超高密度光存储材料	(194)

2 纳米材料	(198)
2.1 纳米材料概述	(198)
2.2 零维纳米材料	(200)
2.2.1 零维纳米材料的定义及特点	(200)
2.2.2 典型的零维纳米材料—— C_{60}	(204)
2.3 一维纳米材料	(206)
2.3.1 一维纳米材料的定义及特点	(206)
2.3.2 典型的一维纳米材料——碳纳米管	(206)
2.4 二维纳米材料	(212)
2.4.1 二维纳米材料的定义及特点	(212)
2.4.2 典型的二维纳米材料	(215)
2.5 三维纳米材料	(221)
2.5.1 三维纳米材料的定义及特点	(221)
2.5.2 典型的三维纳米材料	(229)
2.6 纳米复合材料	(232)
2.6.1 纳米复合材料的定义及特点	(232)
2.6.2 典型的纳米复合材料	(237)
2.7 纳米材料的研究开发及展望	(241)
3 生物材料	(243)
3.1 生物医用材料	(243)
3.1.1 生物医用金属材料	(244)
3.1.2 生物医用高分子材料	(245)
3.1.3 生物陶瓷	(246)
3.1.4 生物医用复合材料	(248)
3.1.5 生物衍生材料	(251)
3.2 仿生材料	(251)
3.2.1 仿生复合材料	(252)
3.2.2 仿生陶瓷材料	(252)
3.2.3 仿生纳米材料和仿生涂层材料	(253)
3.2.4 仿生有机材料	(254)
4 能源材料	(255)
4.1 太阳能电池	(255)
4.1.1 太阳能电池的工作原理	(255)
4.1.2 太阳能电池的分类	(260)
4.1.3 染料敏化太阳能电池	(271)
4.2 燃料电池材料	(275)
4.2.1 燃料电池概述	(275)
4.2.2 燃料电池的主要种类及其研究现状	(276)
4.2.3 固体氧化物燃料电池的特点及工作原理	(280)

4.2.4 固体氧化物燃料电池材料	(281)
4.3 相变储能材料	(285)
4.3.1 相变材料的分类及特点简介	(285)
4.3.2 相变储能技术的应用	(288)
4.3.3 相变储能材料的遴选原则	(290)
4.3.4 相变储能材料存在的问题	(290)
5 智能材料	(291)
5.1 智能材料的基本概念	(291)
5.1.1 引言	(291)
5.1.2 智能材料的内涵、定义与特征	(292)
5.1.3 智能材料的分类	(293)
5.1.4 智能材料的设计、合成与评价	(294)
5.2 智能材料的几种基础材料	(296)
5.2.1 形状记忆材料	(296)
5.2.2 压电智能材料	(306)
5.2.3 智能高分子材料	(314)
5.3 智能材料的应用展望及趋势	(320)
5.3.1 智能材料的应用领域	(320)
5.3.2 智能材料的发展	(321)
6 高性能结构材料	(322)
6.1 新型高比强轻金属材料	(322)
6.1.1 Al 合金材料	(322)
6.1.2 Mg 合金材料	(324)
6.1.3 Ti 合金材料	(326)
6.1.4 超细晶粒硬质合金材料	(329)
6.1.5 先进高温合金材料	(330)
6.2 结构陶瓷及陶瓷基复合材料	(330)
6.2.1 复相陶瓷	(330)
6.2.2 相变增韧陶瓷	(331)
6.2.3 高性能多孔陶瓷材料	(336)
6.2.4 层状三元碳化物和氮化物陶瓷	(337)
6.2.5 碳纤维复合材料	(337)
6.3 高分子结构材料	(338)
6.3.1 具有高强、高韧的高分子结构材料	(338)
6.3.2 低成本化的特种工程塑料	(338)
6.3.3 热塑性树脂基连续纤维复合材料	(340)
6.3.4 热塑性树脂结构微孔材料	(341)
参考文献	(342)

第三篇 研究方法

1 新材料制备、成型及加工技术	(347)
1.1 SHS 技术	(347)
1.1.1 自蔓延高温合成(SHS)技术的起源与发展	(347)
1.1.2 SHS 技术的基本概念	(348)
1.1.3 SHS 技术研究与发展的方向	(348)
1.1.4 SHS 技术研究的最新动向	(350)
1.2 SPS 技术	(352)
1.2.1 SPS 技术特点	(353)
1.2.2 电火花烧结技术的应用及发展前景	(356)
1.3 织构技术	(358)
1.3.1 金属材料的织构及其形成	(358)
1.3.2 陶瓷材料的织构	(359)
1.3.3 织构的研究方法	(360)
1.3.4 材料织构研究的重要意义	(361)
1.4 功能梯度复合材料	(361)
1.4.1 功能梯度材料的产生	(361)
1.4.2 功能梯度材料的特性和分类	(362)
1.4.3 功能梯度材料的制备方法	(363)
1.4.4 功能梯度材料的性能评价	(365)
1.4.5 梯度功能材料的应用与发展前景展望	(365)
1.5 有机-无机复合材料	(366)
1.5.1 有机-无机复合材料的制备技术	(366)
1.5.2 有机-无机纳米复合材料分类	(369)
1.5.3 有机-无机纳米复合材料的问题	(371)
1.5.4 有机-无机纳米复合材料的稳定化设计	(371)
1.6 微波烧结技术	(372)
1.6.1 微波与材料的相互作用	(372)
1.6.2 微波烧结的优点	(373)
1.6.3 微波烧结在材料研究中的应用	(374)
1.6.4 微波烧结工程陶瓷的应用	(374)
1.7 激光精细加工技术	(375)
1.7.1 激光加工的特点	(375)
1.7.2 激光加工的类型和应用	(375)
1.7.3 准分子激光加工	(376)
1.7.4 激光加工系统的基本概念	(377)
1.8 其他成型加工技术	(378)
1.8.1 超微粉料的制备方法	(378)
1.8.2 成型制备技术新工艺	(379)
1.8.3 陶瓷原位凝固胶态成型工艺	(381)

1.8.4	焊接成型技术	(384)
1.8.5	表面成型技术	(385)
2	纳米材料制备技术	(387)
2.1	量子点结构材料生长技术	(387)
2.1.1	量子结构材料的概念及特点	(387)
2.1.2	量子结构材料生长技术	(387)
2.2	碳纳米管及阵列的制备技术	(392)
2.2.1	碳纳米管的合成	(392)
2.2.2	碳纳米管阵列的制备	(398)
2.3	纳米粉、线、块和阵列的制备	(399)
2.3.1	低维纳米材料的制备	(399)
2.3.2	多维纳米材料的制备	(405)
2.4	扫描微探针和原子操作	(407)
2.4.1	扫描探针显微镜	(407)
2.4.2	扫描探针显微镜的工作原理	(408)
2.4.3	STM的局限性与发展	(411)
2.4.4	扫描微探针和原子操作制备纳米材料	(411)
2.5	自组装技术	(416)
2.5.1	分子自组装	(416)
2.5.2	自组装纳米材料的方法	(419)
2.5.3	自组装技术在纳米材料制备中的应用	(422)
2.5.4	静态自组装和动态自组装	(423)
3	薄膜制备技术	(424)
3.1	LB膜制备技术	(424)
3.2	MBE分子束外延技术	(427)
3.3	金属有机化学气相沉积(MOCVD)	(429)
3.3.1	MOCVD法原理	(429)
3.3.2	MOCVD法的特点	(430)
3.3.3	MOCVD技术现状	(430)
3.4	溅射法	(434)
3.4.1	基本原理	(434)
3.4.2	溅射装置	(436)
3.5	化学气相沉积(CVD)	(439)
3.5.1	激光化学气相沉积	(440)
3.5.2	光化学气相沉积	(440)
3.5.3	等离子体增强化学气相沉积	(441)
3.6	脉冲激光沉积法	(443)
3.6.1	PLD的基本原理及物理过程	(443)
3.6.2	PLD技术的特点	(444)
3.7	溶胶-凝胶法	(445)

4 材料微细图形加工技术	(447)
4.1 光刻技术	(447)
4.1.1 光刻掩模制作工艺	(448)
4.1.2 涂胶工序	(448)
4.1.3 曝光技术	(449)
4.1.4 显影技术	(454)
4.2 刻蚀技术	(455)
4.3 高能束刻蚀技术	(457)
4.3.1 离子束刻蚀	(457)
4.3.2 等离子体刻蚀	(458)
4.3.3 反应离子刻蚀	(458)
4.3.4 激光刻蚀	(459)
4.4 LIGA 技术	(460)
4.5 其他微细图形加工技术	(461)
4.5.1 微细立体光刻技术	(461)
4.5.2 准分子激光微细加工技术	(462)
5 材料测试技术	(463)
5.1 X 射线衍射分析技术	(463)
5.2 中子衍射技术	(465)
5.3 光谱分析技术	(466)
5.3.1 紫外光谱	(466)
5.3.2 红外光谱	(468)
5.3.3 拉曼光谱	(469)
5.3.4 布里渊散射	(469)
5.4 表面能谱分析技术	(470)
5.4.1 俄歇电子能谱(AES)	(470)
5.4.2 光电子能谱(XPS)	(470)
5.4.3 二次离子质谱(SIMS)	(471)
5.5 电子显微分析技术	(471)
5.5.1 透射电子显微分析	(472)
5.5.2 扫描电子显微分析	(477)
5.5.3 原子力显微分析	(478)
5.5.4 电子探针微区成分分析	(479)
参考文献	(480)

第一篇 基础理论

Park 1 Basic Theory

- ▶ 1 近代晶体化学
Modern Crystal Chemistry
- ▶ 2 材料热力学与动力学
Thermodynamics and Kinetics of Materials
- ▶ 3 材料设计基础
Foundation of Material Design

1 近代晶体化学 Modern Crystal Chemistry

1.1 晶体结构

材料的结构,从宏观到微观可分成不同的层次,即宏观组织结构、显微组织结构及微观结构。材料的性能依赖于材料本身的结构,了解材料的结构是了解材料性能的基础。材料一般是以固体状态使用的。按固体中原子排列的有序程度,固体有非晶态结构、晶态结构两种基本类型。晶态结构是指原子在短程及长程都是完全有序的结构。金属材料绝大多数为晶态结构。无机陶瓷材料大部分也具有晶态结构。高分子材料大部分则是非晶态结构的或部分结晶结构的。本章主要从微观层次出发,介绍结晶学的基本知识,描述晶体中质点空间排列的科学基础;从认识论的角度出发,首先认识质点排列规则的理想晶体,建立理想晶体中质点空间排列的立体构型,进一步理解晶体的组成-结构-性质之间的相互关系及规律,为了解实际材料结构以及材料设计、开发和应用奠定必要的基础。

1.1.1 基本概念

晶体(crystal)是离子、原子或分子有规律地排列所构成的一种物质,其质点在空间的分布具有周期性和对称性。对高分子材料,由于分子是长链大分子,所以呈周期性排列的质点不大可能是整个大分子,而是大分子中的结构单元或链节。

1. 空间点阵

把组成晶体的质点抽象为几何学上的点,由这些等同的几何点的集合所形成的格子称为空间格子,也称为空间点阵。点阵结构中,每个点代表的实体内容称为晶体的结构单元。所以晶体结构可表示为:

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{结构单元}$$

2. 晶胞和晶系

在空间格子中划分出一个个大小和形状完全一样的平行六面体,以代表晶体结构的基本重复单位,这种三维空间中具有周期性排列的最小单位称为晶胞。见图 1.1。

晶胞的形状和大小可以用 6 个参数来表示,即晶胞参数,它们是 3 条边棱的长度 a 、 b 、 c 和 3 条边棱的夹角 α 、 β 、 γ ,见图 1.1。晶胞参数确定之后,晶胞和由它表示的晶格也随之确定,方法是将该晶胞沿三维方向平行堆积即构成晶格。

空间点阵中所有点阵的周围环境都是相同的,或者说,所有点阵都具有等同的晶体学位置。布拉菲(Bravais)通过数学运算指出:依据晶胞参数之间关系的不同,可以把所有晶体的空间点阵划归为 7 类,即 7 个晶系,见表 1.1。按照

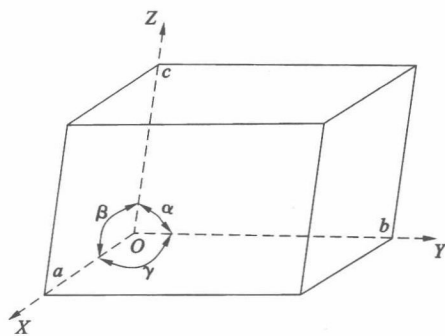


图 1.1 晶胞坐标及晶胞参数

点阵在空间排列方式的不同,有的只占据晶胞的顶点,有的还占据上下底面的面心、各面的面心或晶胞的体心等位置,因此,7个晶系共包括14种点阵,称为布拉菲点阵(Bravais lattice)。

表 1.1 布拉菲点阵的结构特征

晶系	晶胞参数关系	点阵名称	阵点坐标
三斜 (triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	$[0,0,0]$
单斜 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	$[0,0,0]$ $[0,0,0] \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right]$
斜方(正交) (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方 体心斜方 底心斜方 面心斜方	$[0,0,0]$ $[0,0,0] \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ $[0,3,0] \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right]$ $[0,0,0] \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right] \left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right] \left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$
三方(菱方) (rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单三方	$[0,0,0]$
四方(正方) (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	$[0,0,0]$ $[0,0,0] \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$
六方 (hexagonal)	$a = b = d \neq c$ ($a = b \neq c$) $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方	$[0,0,0]$
立方 (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	$[0,0,0]$ $[0,0,0] \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$ $[0,0,0] \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right] \left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right] \left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right]$

综上所述,晶体结构是指晶体中原子或分子的排列情况,由空间点阵与结构基元所构成,晶体结构的形式是无限多的。空间点阵是把晶体结构中原子或分子等结构基元抽象为周围环境相同的点阵之后,描述晶体结构的周期性和对称性的图像。

3. 晶面和晶向

晶体是由其组成质点在空间按照一定的周期规律性地排列而构成的。可将晶体点阵在任何方向上分解为相互平行的结点平面,这样的结点平面称为晶面。晶面上的结点,在空间构成一个二维点阵。同一取向的晶面,不仅相互平行、间距相等,而且结点的分布也相同。不同取向的结点平面其特征各异。任何一个取向的一系列平行晶面,都可以包含晶体中所有的质点。

在对称性高的晶体(如立方晶系)中,往往有并不平行的两组以上的晶面,它们的原子排列状况是相同的,这些晶面构成一个晶面族。同一晶面族各平行晶面的间距相等。

晶体点阵也可在任何方向上分解为相互平行的结点直线组,质点等距离地分布在直线上。位于一条直线上的质点构成一个晶向。同一直线组中的各直线,其质点分布完全相同,故其中任何一直线,可作为直线组的代表。不同方向的直线组,其质点分布不尽相同。任一方向上所有平行晶向可包含晶体中所有质点,任一质点也可以处于所有晶向上。与直线组概念相似,晶体中原子排列周期相同的所有晶面为一个晶面族。晶面指数和晶向指数对了解晶体中位错的形成与运动、晶体变形等具有重要意义。

1 近代晶体化学

4. 最紧密堆积原理与最紧密堆积方式

晶体中各质点间的相互结合,可以看作是球体的堆积。按照晶体中质点的结合应遵循势能最低的原则,从球体堆积的几何角度来看,球体堆积的密度越大,系统的势能越低,晶体越稳定,即球体最紧密堆积原理。该原理是建立在质点的电子云分布呈球形对称以及无方向性的基础上的,故只有典型的离子晶体和金属晶体符合最紧密堆积原理,而不能用最紧密堆积原理来衡量原子晶体的稳定性。

根据质点的大小不同,球体最紧密堆积方式分为等径球和不等径球两种情况。等径球最紧密堆积有六方最紧密堆积和面心立方最紧密堆积两种。等径球最紧密堆积时,在平面上每个球与6个球相接触,形成第1层(球心位置标记为A),见图1.2。第3层球放在第2层球形成的弧线三角形空隙上方,即第3层球的球心正好在第1层球的正上方,亦即第3层球与第1层球的排列位置完全相同,球体在空间的堆积是按照ABAB……的层序来堆积。从这样的堆积中可以取出一个六方晶胞,故称为六方最紧密堆积,见图1.3。如果是第3层球放在C位正上方,与第2层球相互交错,在空间形成ABCABC……的堆积方式。从这样的堆积中可以取出一个面心立方晶胞,故称为面心立方最紧密堆积,见图1.4(a)。面心立方堆积中,ABCABC……重复层面平行于(111)晶面,见图1.4(b)。两种最紧密堆积中,每个球体周围同种球体的个数均为12。

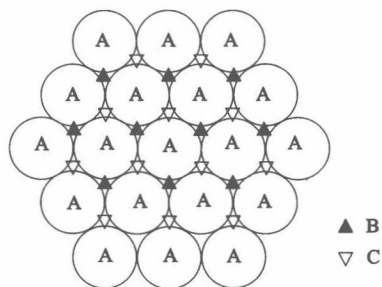
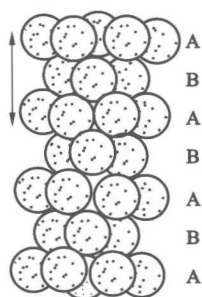
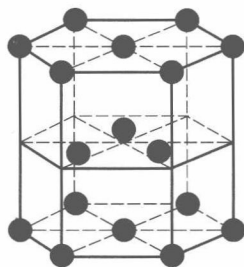


图1.2 六方密堆积的平面图



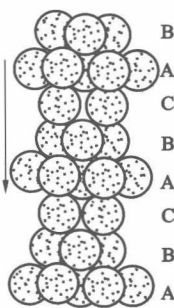
(a)



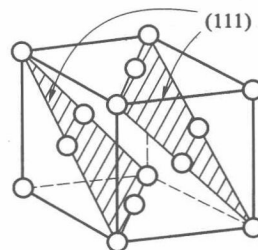
(b)

图1.3 六方最紧密堆积

(a) ABAB...堆积;(b) 晶胞



(a)



(b)

图1.4 面心立方最紧密堆积

(a) ABCABC...堆积;(b) 晶胞及密堆面的堆积方向

为了表达最紧密堆积中总空隙的大小,通常采用空间利用率(也称为原子堆积系数)来表征。其定义为:晶胞中原子体积与晶胞体积的比值。两种最紧密堆积的空间利用率均为74.5%,空隙占整个空间的25.95%。

最紧密堆积只是在不考虑晶体中质点相互作用的物理化学本质的前提下,从纯几何角度对晶体结构的一种描述。实际上,晶体中的质点在结合时,其质点的相对大小,对键性、键强、配位关系、质点间的交互作用等有着决定性的影响。因此,离子晶体的结构不能单从密堆积方面来考虑。

5. 配位数(coordination number)与配位多面体

一个原子(或离子)周围同种原子(或异号离子)的数目称为原子或离子的配位数,用CN来表示。当不等径球密堆积时,大球首先按最紧密方式堆积,小球填充在大球密堆积形成的四面体或八面体空隙中,那么究竟多大的球可以填充于四面体空隙,多大的球可以填充于八面体空隙呢?这取决于离子间的相对大小。在NaCl晶体中, Cl^- 离子按照面心立方最紧密方式堆积, Na^+ 离子填充于 Cl^- 离子形成的八面体空隙中。这样,每个 Na^+ 离子周围有6个 Cl^- 离子,即 Na^+ 离子的配位数为6,见图1.5。而在CsCl结构中,每个 Cs^+ 离子位于8个 Cl^- 离子简单立方堆积形成的立方体空隙中,即 Cs^+ 离子的配位数为8,见图1.6。这是因为离子堆积过程中,为了满足密堆积原理,使系统能量最低而趋于稳

定,每个离子周围都应尽可能多地被其他离子所包围。而 Cs^+ 离子半径(0.182 nm)大于 Na^+ 离子半径(0.110 nm),使得它周围可以容纳更多的异号离子。由此可见,晶体结构中正、负离子的配位数的大小由结构中正、负离子半径的比值来决定,根据几何关系可以计算出正离子配位数与正、负离子半径比之间的关系,其值列于表 1.2。因此,如果知道了晶体结构是由何种离子构成的,则从 r_+/r_- 比值就可以确定正离子的配位数及其配位多面体的结构。

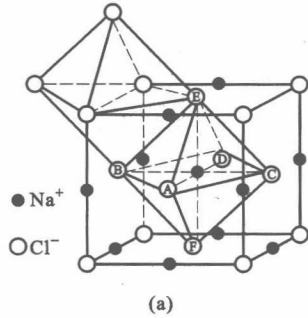


图 1.5 NaCl 晶体中的八面体结构及其离子在平面上的排列

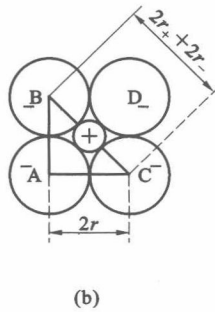


图 1.6 CsCl 晶体结构

表 1.2 正离子配位数与正、负离子半径比之间的关系

r_+/r_-	正离子配位数	配位多面体形状	实例
0.000~0.155	2	哑铃形(直线形)	干冰 CO_2
0.155~0.225	3	平面三角形或四面体形	BN 、 B_2O_3 、 CdI_2
0.225~0.414	4	四面体形	$\alpha\text{-ZnS}$ 、 SiO_2 、 GeO_2
0.414~0.732	6	八面体形	NaCl 、 MgO 、 TiO_2
0.645~1.000	8	四方反棱柱形	
0.732~1.000	8	立方体形	CsCl 、 ZrO_2 、 CaF_2
1.000	12	立方八面体形、变七面体形	CaTiO_3 、 Cu 、 Cs

注:表中 r_+/r_- 的取值范围是 $0.155 \leq r_+/r_- < 0.225$ 时配位数为 3,其他类同。在实际晶体中,正离子在其半径允许的情况下,总是要有尽可能多的配位数,使得正、负离子间接触而负离子间稍有间隔,以保证系统处于稳定状态。

值得注意的是在许多硅酸盐晶体中,配位多面体的几何形状不像理想的那样有规则,甚至在有些情况下可能会出现较大的偏差。在有些晶体中,每个离子周围的环境也不一定完全相同,所受的键力也可能不均衡,因而会出现一些特殊的配位情况,表 1.3 给出了一些正离子与 O^{2-} 离子结合时常见的配位数。

表 1.3 正离子与 O^{2-} 离子结合时常见的配位数

配位数	正离子
3	B^{3+}
4	Be^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Si^{4+} 、 P^{5+}
6	Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+}
8	Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Th^{4+} 、 U^{4+} 、 TR^{3+}
12	K^+ 、 Na^+ 、 Ba^{2+} 、 TR^{3+}

注:表中 TR^{3+} 代表稀土离子。

对于典型的离子晶体而言,在常温、常压条件下,如果正离子的变形现象不发生或者变形很小时,其配位情况主要取决于正、负离子的半径比,否则,应该考虑离子极化对晶体结构的影响。

6. 离子极化

在离子晶体中,通常把离子视作刚性的小球,这是一种近似处理,这种近似仅在典型的离子晶体