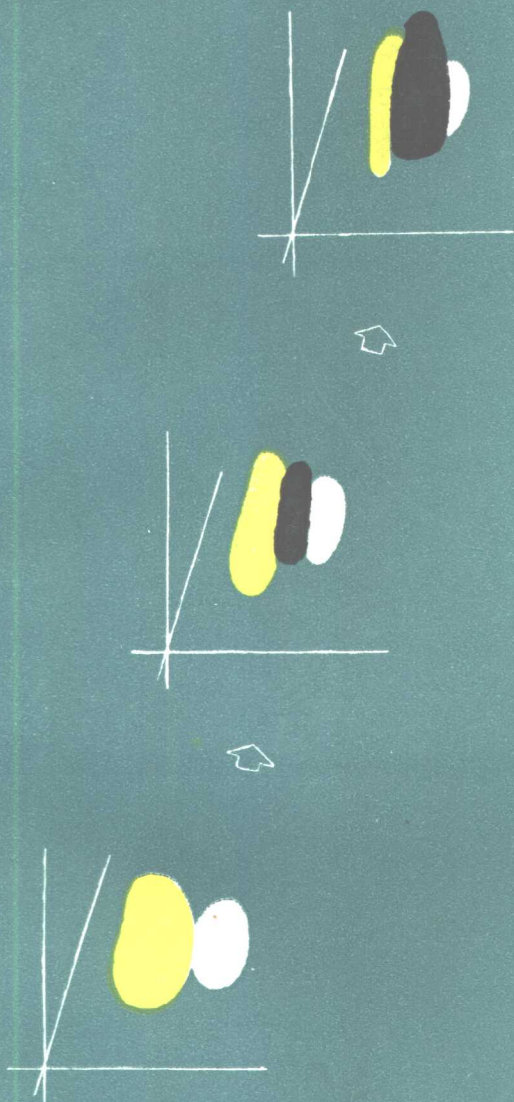


# 固体化学导论

苏勉曾 编著

北京大学出版社



# 固体化学导论

苏勉曾 编著

北京大学出版社

## 内 容 简 介

本书是国内自编的第一本固体化学方面的书籍,作者首先从现代物质结构的观点,讨论了几种重要类型的固体物质的化学键、结构和物性;讨论了固体化学中的核心问题——点缺陷。其次运用电子、空穴和缺陷运动及能带理论,论述了固体物质某些性质,包括固相中的扩散、化学反应、光学性质及表面现象等。最后着重介绍了晶体的制备、固体组成和结构的测定以及固体物性的表征等实验研究方法。

本书可作为化学、物理、材料科学及工程学等专业用书,也可以供这些方面的教师、研究人员和技术人员阅读参考。

## 固 体 化 学 导 论

苏 勉 曾 编 著

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

保定科技印刷厂印刷

华新书店北京发行所发行 各地新华书店经售

850×1168毫米 32开本 12.5印张 350千字

1987年2月第一版 1987年2月第一次印刷

印数: 00001—3,500册

统一书号: 13209.138 定价: 2.50元

# 目 录

## 第一章 绪论

- § 1-1 固体化学的任务..... (1)
- § 1-2 固体物质的分类..... (3)

## 第二章 离子键和离子晶体 ..... (10)

- § 2-1 几种典型的离子晶体结构..... (10)
- § 2-2 点阵能..... (12)
- § 2-3 晶体中的离子半径..... (19)
- § 2-4 密堆积原理..... (28)
- § 2-5 热化学计算用于预测离子化合物..... (36)
- § 2-6 含有共价键成分的离子键..... (38)
- 习 题 ..... (41)

## 第三章 共价键和原子晶体 ..... (44)

- § 3-1 价键理论..... (45)
- § 3-2 分子轨道理论..... (48)
- § 3-3 共价键的对称性..... (53)
- § 3-4 双原子分子..... (53)
- § 3-5 杂化轨道..... (57)
- § 3-6 共价键晶体的结构..... (59)
- § 3-7 硅酸盐的结构..... (62)
- 习 题 ..... (67)

## 第四章 金属键和金属晶体 ..... (69)

- § 4-1 金属的自由电子模型..... (69)
- § 4-2 金属的近自由电子论..... (72)

§ 4-3	金属中电子的分布	(75)
§ 4-4	布洛赫函数	(79)
§ 4-5	布里渊区和能带	(81)
§ 4-6	原子能级和晶体能带间的联系	(85)
§ 4-7	导体、绝缘体和半导体的能带论	(88)
§ 4-8	半导体能带隙和本征载流子浓度	(92)
	习 题	(97)
<b>第五章 固体中的点缺陷</b>		(99)
§ 5-1	缺陷的分类	(100)
§ 5-2	缺陷的表示符号	(104)
§ 5-3	本征缺陷	(106)
§ 5-4	杂质缺陷	(109)
§ 5-5	电子和空穴	(111)
§ 5-6	点缺陷的局域能级	(118)
§ 5-7	缺陷的缔合	(121)
§ 5-8	价键和点缺陷	(124)
	习 题	(134)
<b>第六章 缺陷的类化学平衡</b>		(136)
§ 6-1	缺陷的化学平衡	(138)
§ 6-2	非整比化合物	(140)
§ 6-2-1	晶体的点缺陷和化学整比性	(142)
§ 6-3	点缺陷的实验测定	(144)
§ 6-4	固体中低浓度点缺陷的控制	(152)
§ 6-5	本征缺陷的生成和质量作用定律	(156)
§ 6-6	缺陷平衡常数的测定	(162)
§ 6-7	杂质缺陷和质量作用定律	(165)
	习 题	(170)
<b>第七章 固体中的扩散</b>		(172)
§ 7-1	绪 言	(172)

§ 7-2	固体中扩散的机理	(175)
§ 7-3	空位扩散和自扩散	(181)
§ 7-4	互扩散	(186)
§ 7-5	相关系数	(188)
§ 7-6	扩散和离子导电	(190)
§ 7-7	费克第二定律	(194)
§ 7-8	固体中扩散的实例	(198)
§ 7-9	固体中扩散系数的实验测定	(200)
习 题		(201)

## 第八章 固相反应 (204)

§ 8-1	概 论	(204)
§ 8-1-1	热分解反应	(207)
§ 8-1-2	固-固相反应	(208)
§ 8-2	单一物相中的反应	(212)
§ 8-3	多相体系中的反应	(217)
§ 8-4	粉末反应	(221)
§ 8-5	烧结反应	(223)
§ 8-6	固相的复分解反应	(225)
§ 8-7	有气体参加的固相反应	(227)
习 题		(234)

## 第九章 固体表面化学 (237)

§ 9-1	绪 言	(237)
§ 9-2	表面的热力学性质	(239)
§ 9-3	比表面自由能的估算	(242)
§ 9-4	表面上的扩散	(245)
§ 9-5	表面的蒸发和凝聚	(246)
§ 9-6	气体在固体表面上的吸附	(249)
§ 9-7	表面化学反应	(256)
§ 9-8	表面的电子结构	(258)
习 题		(261)

<b>第十章 固体的光学性质</b> .....	(263)
§ 10-1 无机绝缘体的光吸收 .....	(263)
§ 10-1-1 绝缘体中杂质的光吸收 .....	(265)
§ 10-2 碱金属卤化物晶体的色中心 .....	(268)
§ 10-3 半导体的光学性质 .....	(271)
§ 10-4 掺杂半导体的光学性质 .....	(274)
§ 10-4-1 $p-n$ 结的辐射过程 .....	(276)
§ 10-5 光电现象 .....	(277)
§ 10-6 晶体的发光 .....	(281)
§ 10-6-1 发光中心 .....	(281)
§ 10-6-2 位形坐标图 .....	(285)
习 题 .....	(289)

<b>第十一章 相平衡和晶体制备</b> .....	(290)
§ 11-1 相律 .....	(290)
§ 11-2 一组分体系的相图 .....	(293)
§ 11-2-1 有晶形转变的一组分体系 .....	(296)
§ 11-2-2 有介稳物相的一组分体系 .....	(298)
§ 11-3 二组分体系的相图 .....	(300)
§ 11-3-1 完全互溶的二组分体系 .....	(300)
§ 11-3-2 有低共熔点的完全不互溶的二组分体系 .....	(302)
§ 11-3-3 有低共熔点的部分互溶的二组分体系 .....	(303)
§ 11-3-4 有转熔(包晶)反应的部分互溶的二组分体系 .....	(304)
§ 11-3-5 生成同成分熔融化合物的二组分体系 .....	(305)
§ 11-3-6 生成异成分熔融化合物的二组分体系 .....	(308)
§ 11-4 单晶的制备 .....	(310)
§ 11-4-1 由纯物质生长单晶 .....	(311)
§ 11-4-1-1 提拉法 .....	(311)
§ 11-4-1-2 坩埚下降法 .....	(312)
§ 11-4-1-3 无坩埚区熔法 .....	(313)

§ 11-4-1-4 焰熔法	(314)
§ 11-4-2 由溶液中生长单晶	(315)
§ 11-4-3 由助熔剂熔体中生长单晶	(319)
§ 11-4-4 水热法生长单晶	(321)
§ 11-4-5 在气相中生长单晶	(323)
§ 11-4-5-1 升华法	(323)
§ 11-4-5-2 化学气相运输法	(324)
§ 11-4-5-3 气相分解法	(328)
§ 11-4-6 气-液-固相生长法	(329)
§ 11-5 晶体的掺杂	(330)
习 题	(331)

## 第十二章 固体化学中的实验方法 (334)

§ 12-1 物质的提纯	(334)
§ 12-1-1 重结晶法	(336)
§ 12-1-2 化学沉淀法	(337)
§ 12-1-3 离子交换法和吸附色层法	(338)
§ 12-1-4 溶剂萃取法	(339)
§ 12-2 固体物质的组成分析	(340)
§ 12-2-1 湿法化学分析	(341)
§ 12-2-2 分光光度法	(342)
§ 12-2-3 中子活化分析	(344)
§ 12-2-4 X射线荧光光谱	(345)
§ 12-2-5 X射线激发光学荧光光谱	(346)
§ 12-2-6 电子探针X射线微区分析	(347)
§ 12-2-7 火花源质谱	(350)
§ 12-2-8 离子探针微区分析	(351)
§ 12-3 固体物质的结构分析	(353)
§ 12-3-1 光学法测定固体的形貌和光学特性	(354)
§ 12-3-2 固体表面的鉴定	(355)
§ 12-3-3 固体颗粒的大小和形状	(356)
§ 12-3-4 X射线衍射	(358)



§ 12-3-5	低能电子衍射.....	(365)
§ 12-3-6	俄歇电子能谱.....	(368)
§ 12-3-7	光电子能谱.....	(370)
§ 12-3-8	透射电子显微镜.....	(371)
§ 12-3-9	扫描电子显微镜.....	(373)
§ 12-3-10	核磁共振波谱.....	(375)
§ 12-3-11	电子自旋共振波谱.....	(378)
§ 12-3-12	红外光谱和拉曼光谱.....	(380)
习 题	.....	(385)
附录1	物理和化学常数.....	(386)
附录2	分子能量单位.....	(387)
附录3	SI基本单位的名称和符号.....	(387)
附录4	某些SI导出单位的名称、符号和定义.....	(388)
附录5	非SI单位换算为SI单位的换算系数.....	(389)
附录6	固体化学参考书目.....	(389)

# 第一章 绪 论

## § 1-1. 固体化学的任务

固体化学是研究固体物质（包括材料）的制备、组成、结构和性质的科学。它的形成和发展是最近几十年的事，是同现代科学技术的发展和需要密切相关的。虽然早在本世纪20年代就已经开始研究有固体物质参加的化学反应，但由于当时的研究课题有限，又缺少探测固相内部微量组分和微观结构的实验手段，所以固体化学的发展比较缓慢，到了60年代，一些新技术领域的兴起，要求越来越多的具有特殊性能的固体材料，化学家积极地参加了各种结构材料及功能材料的研究；新技术又向化学家提供了各种现代化的实验手段（如各种能谱、波谱和电镜等），使之能够深入认识固体物质的体相内和表面上的组成和结构，测试其物理和化学性质，这时固体化学才开始了一个蓬勃发展的新阶段。

我们知道，材料是人类各个历史阶段的里程碑，是社会进步的物质基础，也是世界文明得以继续发展的关键。能源、信息和材料是现代文明的三大支柱，而材料又是能源和信息的物质基础。材料是指包括金属、无机非金属和有机高分子在内的各类化学物质，主要是固态物质，它们构成了现代发达社会的物质基础。例如，化石能源供不应求，而每秒射到地面上的太阳光的能量为31万千焦，相当于世界发电量的十几万倍，每平方米上相当于

0.2—1千瓦。新的能源工业要求能有效地利用太阳能，就需要解决制备高效和稳定的光电或光化学能量转换材料的问题。航天技术要求能抗氧化、耐辐射和耐腐融的高温高强度的陶瓷或复合材料。信息的产生、传输、收集、处理、存貯和显示等技术需要多种激光、光导、换能以及传感材料，而且要具备单色性好、强度高、信息容量大、灵敏度高特性。半导体晶体硅的问世以及在硅晶体上发展起来的集成电路，已经形成了年产值达数百亿美元的工业，开创了一个信息时代，并正在加速人类文明历史的进程。固体材料的化学特性的研究和应用也是很重要的，目前大约有70%的化学工业生产是依靠具有特定表面化学活性的催化剂来进行的。

固体化学和固体物理以及材料工程学等学科互相交叉渗透，互相补充配合，而形成了现代固体科学和技术，共同担负着解决新材料的科学技术问题。其中固体物理侧重研究构成固体物质的原子、离子及电子的运动和相互作用，提出各种模型和理论，以阐明固体的结构和物性。固体化学则着重研究实际固体物质的化学反应、合成方法、晶体生长、化学组成和晶体结构，研究固体中缺陷及其对物质的物理及化学性质的影响等；探索固体物质作为材料实际应用的可能性。材料工程学的任务则是解决如何将固体物质制成可以实际使用的结构和功能材料或器件，使之具有指定的形态（如纤维、薄膜、陶瓷体、集成块等）和规定的结构和性能，如具有特定的热、力、光、电、声、磁、化学活性等功能。固体化学是以固体物理的成就为基础而发展起来的，两门学科的研究内容有许多交叉，但是它们的任务又有明确的分工。一般说来，固体物理强调各类物质的共同规律性，而固体化学则注意固体物质随组成变化的特性；固体物理研究固体中性质的连续变化，固体化学则关心的是由于化学反应而产生的突变；固体物理探索固体性质与结构之间的定量关系，而固体化学着重于对固体性质的定性认识。

固体化学研究的内容很广泛，而且研究课题与固体物理以及其他科学技术互相交叉渗透。从国际性学术刊物《固体化学杂志》的征稿范围可以反映出固体化学的这种状况。该刊规定它所刊载的研究论文是关于固体的化学、结构、热力学、电子学、磁学和光学方面的性质和过程的研究，包括理论性和实验性的研究。

固体化学在我国发展较晚，开展固体化学的研究也有一定的困难。因为化学工作者一般不掌握上述那些边缘科学的知识，也缺少那些实验技术和设备，在一些小的或非综合性的单位里，这种困难会更多一些。但是我们可以充分发挥我国社会主义制度的优越性，在人才的培养上我们可以采取两个办法：现有的化学工作者再学习一些其他科学，特别是固体物理方面的课程，同时有计划地在化学专业或材料科学专业里培养固体化学的学生；在实验技术和设备上可以开展各单位之间的协作，充分利用已有的现代化大型物理仪器。这样就可以迅速地把固体化学在我国建立和发展起来。

## § 1-2 固体物质的分类

从固体材料的化学组成来区分，主要有无机、有机和金属三大类材料。无机固体化学是以研究无机和金属材料为任务的，包括固体单质（硅、碳等）、二元或者多元化合物、金属和合金等。

固体物质可以按照其中原子排列的有序程度，分类为晶态固体和非晶态固体。晶态固体具有长程有序的点阵结构，如氯化钠、砷化镓等，其中的组成原子或基元是处于按一定格式空间排

列的状态。非晶态固体则象液体那样，只在几个原子间距的量级的短程范围内具有原子有序的状态。如玻璃和许多聚合物可以看作是过冷的液体，它们中间的原子的排列是没有一定的格式的。

我们也可以按照固体中原子之间结合力的本质（即化学键）的类型来给固体物质分类，即把固体物质分为离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体等。

### 离子晶体

离子晶体是由正、负离子以离子键结合起来的晶体，如 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 等。构成这类晶体的基本质点是正、负离子，它们之间以静电作用力（库仑力）相结合。正、负离子相间排列，互相结合，使异电荷离子之间的吸引力达到最大，同电荷离子之间的排斥力达到最小。

典型的金属元素与非金属元素形成的化合物，如 $\text{CsI}$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{FeO}$ 等是离子晶体；一些三元或多元化合物，如尖晶石类（ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）和钙钛矿类（ $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ）的化合物，也是离子晶体。

离子晶体是为数极多的正、负离子的集合体，晶体中并不存在有单个的分子，上述化学式只是反映相应晶体中的化学组成。离子晶体中的各个离子可以近似地看作是带电的圆球，电荷在球上的分布是均匀对称的，异性离子可以从任何方向互相靠近并结合。因此，决定离子晶体结构的因素就是正、负离子的电荷多少、半径大小以及离子间的最密堆积原则。离子之间的配位数较大。

正、负离子都分别具有一种相应于惰性原子的构型，晶体中没有可以自由运动的电子，而离子又被紧紧地束缚在晶格点上，因此，离子晶体在低温下不导电、不传热，但是它的熔体却可以产生离子导电。某些离子晶体在高温下也可能产生离子导电现象。

象,可见光的能量也不足以使离子的外层电子激发,因此,纯的离子晶体对紫外—可见光是无色透明的。由于离子键能较大,正、负离子之间的结合比较牢固,离子键能约为 $800\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (200千卡/摩尔)。因而离子晶体熔点比较高、硬度也较大,但是当它受到机械力的作用时,离子之间的位置一旦发生滑动,位移仅仅是 $1/2$ 晶胞的长度时,原来的异性离子相间排列就变成同性离子的相邻排列,吸引力就变成推斥力,晶体结构就被破坏。因此,离子晶体比较脆,容易破碎。

### 共价键晶体 (原子晶体)

无机非金属材料中有许多是共价键晶体,即组成晶体的原子之间是靠共价键结合起来的。例如硅(Si)、金刚石(C)、碳化硅(SiC)、硫化锌(ZnS)、锑化铟(InSb)等,都是属于共价键晶体。原子之间的共价键结合是靠相邻原子电子云的重叠而形成共用电子对,各原子间的共价键有一定的方向性和饱和性,从而规定了原子间结合的方位和配位数。例如,在金刚石中,每个碳原子与其近邻的四个碳原子之间,是按照四面体的中心与四个顶角之间的配位方式而结合起来的。共价晶体的结构稳定,硬度较高。共价键能由中等到很高的都存在,约 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (20千卡/摩尔),因此,共价键晶体的熔点由中等到很高都有。成键的电子均束缚在原子之间,不能自由运动,因此,共价键晶体不导电。

### 金属晶体

组成金属晶体的原子,部分地失去其电子,而以正离子的形式密堆积地排列成点阵结构,游离的电子弥散于整个晶体点阵之中,形成所谓电子云或电子气。整个晶体就是靠这些自由电子与正离子之间的引力结合起来的。金属晶体中原子的排列,主要是由几何因素决定,即原子之间的配置要符合最密堆积的原理,因此,原子的配位数很大,可以由8到12,合金和金属间化合物中的

原子结合也是这样。

由于金属中存在有大量的自由电子，因此，金属具有优良的导电性和传热性。当温度升高时，正离子的热振动激化而干扰自由电子的运动，使金属的电阻加大，金属通常具有正的电阻温度系数。自由电子容易被可见光激发，所以金属不透明而有光泽。金属键没有方向性，正离子之间的相对位置可以改变，而不导致结构的破坏。因此，金属晶体可以接受锻压、切削等加工，虽然发生形变而不破碎。

### 分子晶体

构成晶体的结构单元是分子，分子内的原子是靠共价键结合，但是分子与分子之间是靠范德华力而结合成晶体。如固态的 $N_2$ 、 $H_2$ 、干冰(固态 $CO_2$ )和 $I_2$ 等都是分子晶体。范德华力是分子偶极矩之间的作用力，也包括非极性分子的瞬时偶极、诱导偶极之间的作用力。这种范德华力很弱，范德华键能只有 $8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (2千卡/摩尔)，因此，这类分子晶体的熔点均较低，在室温下已经是气体或是很容易升华的固体(如碘)，它们的质地软，可以压缩，也不导电。这类晶体很少有什么实际的技术用途。我们这里指的是以范德华力为主要结合力而构成的晶体，几乎没有作为固体材料而使用的，但是这种范德华力在各种固体材料中的确是普遍存在的，如粉末颗粒之间，如滑石、云母等层状硅酸盐的层与层之间，都包含有范德华力。

### 氢键晶体

在一个化合物的分子中，一个氢原子在与一个原子A键合的同时，由于电子对偏向于A原子，使得氢原子变成一个带正电的质子，因此，还能与本分子内或其他分子内的一个电负性很强的B原子(如F、O、N原子)相互作用，形成一个附加键，这种附加键叫做氢键。含有这类氢键的化合物就是氢键晶体。氢键的键能

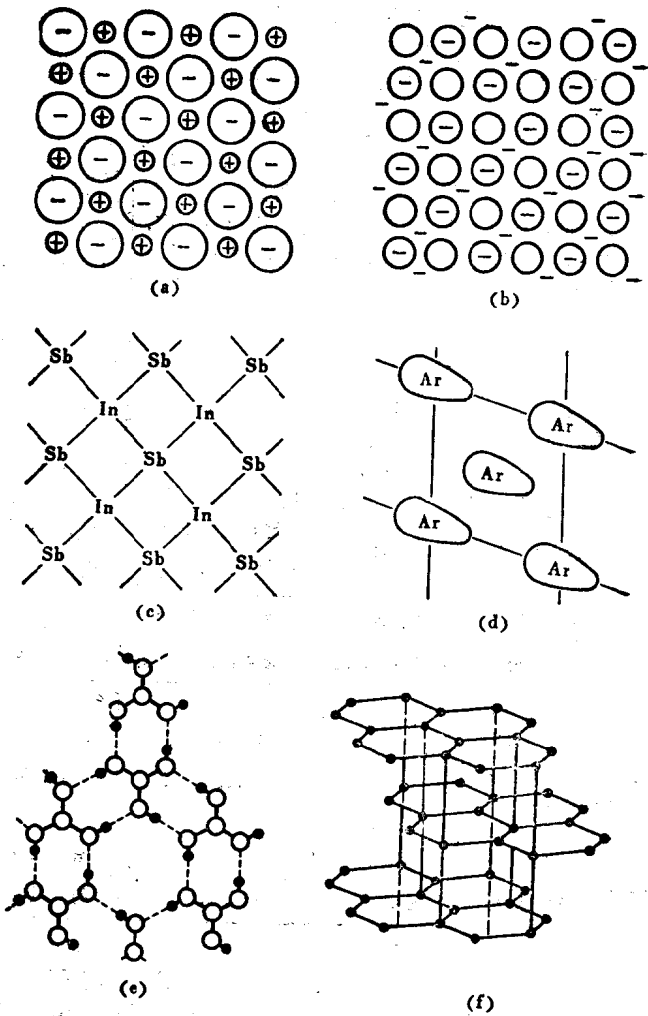


图1-1 晶体的类型

(a) 离子晶体(氯化钠), (b) 金属, (c) 共价键晶体(硅化钢),  
 (d) 分子晶体(固态氩), (e) 氢键晶体(硼酸), (f) 混合键晶体(石墨)。



表1-1 各种类型晶体的特征

晶体类型	离子晶体	共价晶体	金属晶体	分子晶体
结构特征	正、负离子相间地最密堆积，靠静电力结合。键能较高，约 $800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (200千卡/摩尔)	组成原子之间靠共价键结合，键有方向性和饱和性。键能由中到高，约为 $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20千卡/摩尔)	正离子最密堆积，以自由电子气为结合力，键无方向性，配位数高。键能约为 $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20千卡/摩尔)	组成分子之间靠范德华力结合，键能低，约为 $8-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2-10千卡/摩尔)
举例	NaCl CaF <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si InSb PbTe	Na Cu W	Ar H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>
热学性质	熔点高	熔点高	熔点由低到高，热传导性良好	熔点低，热膨胀率高
力学性质	强度高，硬度高，质地脆	强度和硬度由中到高，质地脆	具有各种强度和硬度，压延性好	强度低，可以压缩，硬度低
电学性质	低温下绝缘，某些晶体有离子导电现象，熔体导电	绝缘体或半导体，熔体也不导电	固体和熔体均为良导体	固体和熔体均为绝缘体
光学性质	多无色透明，折射率较高	透明晶体具有高折射率	不透明，高反折射率	呈现组成分子的性质

大约为  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (5千卡/摩尔)。这个数值比起离子键或共价键的键能是很小的，但是在许多情况下还是起作用的。氢键的存在使物质的熔点和沸点要比没有氢键的同类化合物为高。例如，由于氢键使水分子  $\text{H}_2\text{O}$  之间发生缔合，从而使冰要比干冰稳定得多，熔点也高得多。又如铁电晶体磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )