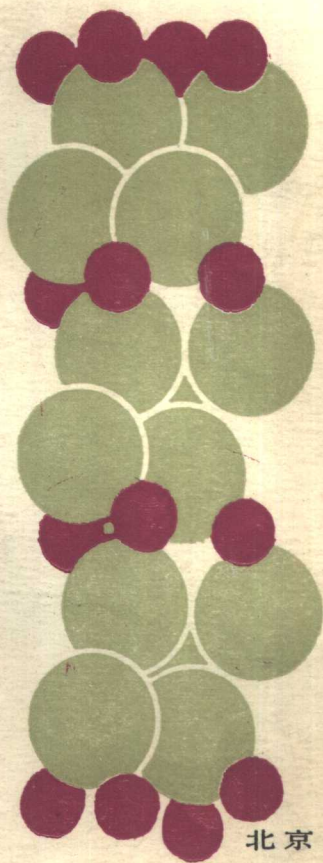


固体化学基础

● 崔秀山 编著 ●



北京理工大学出版社

固体化学基础

崔秀山 编著

北京理工大学出版社

内 容 简 介

本书从化学的角度以点阵和倒易点阵理论为贯穿全书的主线，以晶体结构和晶体缺陷为重点内容，系统介绍晶体的宏观对称性和微观对称性、晶体的X射线衍射和晶体结构、固体能带理论、晶体缺陷、缺陷的类化学平衡、点缺陷的扩散和迁移等方面的内容。本书可作为高等学校理工科化学、结晶学、应用化学、材料科学等专业的本科生和研究生的教材，也可供从事固体化学、结构化学、应用化学、材料科学等方面的研究人员参考。

固体化学基础

崔秀山 编著

※

北京理工大学出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

通县向阳印刷厂印刷

※

787×1092毫米 32 开本 9.625 印张 216 千字

1991年3月第一版 1991年8月第一次印刷

ISBN 7-81013-420-5/O·75

印数： 1-2000 册 定价：2.50 元

前 言

固体化学是一门新兴的综合性学科，它是在近代以能源、信息、材料为中心的高技术发展应运而生的。固体化学通过对固体材料的综合研究，为各种具有特殊结构和优异性能的新材料的研制和开发提供理论和方法。固体化学与现代科学技术的发展密切相关，在我国开展固体化学的研究成为现代科学技术发展的迫切需要。在高等学校有关专业开设固体化学课程，培养固体化学专门人才成为当务之急。北京理工大学自 80 年代以来，在化学工程系开设了固体化学课程，本书是在编者多年来从事该课程教学工作的基础上编写而成的。固体化学的内容非常丰富，覆盖面非常宽广，并涉及许多艰深的理论和专门的领域。本书只是作为固体化学的一本入门书，它仅限于对固体化学中一些最基本理论、概念、方法的论述和重要应用的实例。本书可作为理工科大学化学、应用化学、材料科学等专业的本科生和研究生的普及性教材，也可作为从事材料科学和固体化学研究的科技工作者的基础性读物。

本书在制定大纲、编写和审稿过程中，始终得到北京理工大学校长朱鹤荪教授的热情关怀和指导，他在百忙之中审阅了全书，并提出了许多宝贵的建议。在此，谨向他表示最诚挚的谢意。还要特别感谢最尊敬的导师唐有祺教授，感谢邵美成、周公度、谢有畅、林炳雄和桂琳琳教授，我从他们的讲课和著作中，得到了许多最宝贵的知识，本书的出版是与

他们对我的辛勤培育和指导分不开的。在本书的编写过程中，得到了北京理工大学化工与材料学院周馨我教授、范广裕副教授和王朝果、刘佐才、邓百鸣等各位老师的支持和帮助，作者在此一并致以衷心的感谢。由于作者水平和经验有限，书中难免有缺点和错误，欢迎读者批评指正。

编 者

1990年9月

于北京理工大学

目 录

绪论	1
第一章 点阵和晶体	4
§ 1-1 晶体结构的周期性与点阵	4
§ 1-2 晶体与晶面指数	14
§ 1-3 晶体的宏观对称性	16
§ 1-4 32个点群及其国际记号	29
§ 1-5 7个晶系和14种空间点阵	39
第二章 晶体的微观对称性	48
§ 2-1 晶体的微观对称元素	49
§ 2-2 230个空间群及其国际记号	60
第三章 晶体的X射线衍射	71
§ 3-1 X射线的产生及其性质	71
§ 3-2 倒易点阵	78
§ 3-3 X射线衍射的方向	92
§ 3-4 X射线的衍射强度	107
§ 3-5 系统消光	112
§ 3-6 空间群的确定	118
§ 3-7 倒易点阵在坐标变换中的应用	129
§ 3-8 晶体点阵格子与倒易点阵格子之间的对应关系	136
第四章 晶体结构	144
§ 4-1 金属晶体	144
§ 4-2 共价晶体	159
§ 4-3 离子晶体	165
§ 4-4 氢键型晶体和分子型晶体	188

§ 4-5	混合键型晶体	191
第五章	能带论	195
§ 5-1	一维周期场中电子运动的近似分析	196
§ 5-2	三维周期势场中的电子运动	212
§ 5-3	金属, 半导体和绝缘体	220
第六章	晶体缺陷	228
§ 6-1	缺陷的主要类型	228
§ 6-2	缺陷的符号表示法	243
§ 6-3	本征缺陷和杂质缺陷	248
§ 6-4	电子缺陷	253
§ 6-5	点缺陷的局域能级	258
§ 6-6	点缺陷的缔合	262
第七章	缺陷的类化学平衡	266
§ 7-1	缺陷的化学平衡	266
§ 7-2	非化学整比化合物	273
§ 7-3	控制晶体中低浓度点缺陷的方法	278
第八章	点缺陷的扩散和迁移	283
§ 8-1	点缺陷的运动	283
§ 8-2	晶体中的扩散定律	288
§ 8-3	扩散和离子电导率	295

绪 论

能源、信息和材料号称现代社会的三大支柱。现代科学技术的发展需要种类众多、数量巨大的新型材料。这些新材料绝大多数是结构特殊、性能各异的固体物质。因此，材料科学成为现代高技术发展的重要基础和组成部分。刚诞生不久的新学科固体化学与历史悠久的古老学科固体物理学共同成为材料科学的理论基础。固体物理学是从物理学的角度来研究固体材料的组成、结构及性能间的关系。随着现代材料科学的发展，对各种特殊结构和性能的新材料的要求越来越高，仅从物理学的角度来研究固体材料是远远不够的。固体化学发挥其从化学的角度来探讨固体材料的合成、组成、结构、性能及其相互关系的特长，对材料科学的发展起着越来越大的作用。它广泛吸收了结构化学、量子化学、物理化学、冶金学以及固体物理学等学科的研究成果，并将光谱、能谱、质谱、X射线衍射以及光、电、磁等现代大型精密仪器作为研究手段，开辟了物理学和化学结合、基础科学与现代高技术结合的崭新的研究领域。这必将对材料科学的发展产生重大影响。

固体化学是一门综合性学科，它涉及的内容非常丰富，覆盖的领域极为宽广，很难用一句话来概括它所包含的全部内容。一般说来，固体化学是从化学的角度研究固体材料的合成、结构、性质及应用的学科。固体化学的研究内容大体可分成以下三个方面：

1. 关于固体结构方面的研究

结构从广义上讲是从原子结构到宏观结构各个层次结构的通称。

固体化学主要研究固体的微观结构，包括原子结构、分子结构、晶体结构、缺陷结构和表面结构等。其中原子结构和分子结构主要是量子化学的研究内容，固体化学重点研究晶体结构、缺陷结构和表面结构。固体材料通常是晶态物质，有些非晶态物质也是重要的固体材料。晶体结构包括晶体的理想结构（空间点阵结构）和晶体的实际结构（不理想的、有缺陷的结构）是固体化学研究的中心内容。晶体的空间点阵结构决定了晶体的共同特性，而一切实际晶体都会有某些类型的缺陷。研究表明，缺陷的存在可以对晶体的性能产生极大的影响。固体物质的输运、固相间的扩散和化学反应的发生，没有缺陷的存在是不可想象的。因此，关于缺陷的研究，在固体化学中占有特别重要的地位。

2. 关于固体性质的研究

结构决定性能，性能反映结构。对固体结构与性能关系的研究是固体化学的一个基本问题。在现代科学技术中，如空间技术、激光、能源、计算机、电子技术等都需要各种具有特殊结构和特殊性能的材料。设计并合成出具有耐高温、耐腐蚀、耐老化、高强度、高韧性等的结构材料和具有特殊的光学、电学、声学、力学、磁学、热学等性能的功能材料，都要依赖对固体结构与性能的研究成果。

3. 关于固相反应的研究

凡是有固体物质参加的反应都属于固相反应。它主要包括固-固反应、固-液反应、固-气反应、固体表面催化反应等。固体化学主要研究固相反应的热力学、动力学和反应机

理；固体材料的合成、单晶体的培养；固体元件中的外延层、 $p-n$ 结的生成反应；在高温、高压、强辐射、强磁场等特殊条件下的固相反应等。许多固体材料的合成依赖于固相反应的进行。因此，对固相反应的研究也是固体化学的一个重要内容。应该指出，固体化学中所用的许多合成方法是独特的，单晶、粉末、烧结块等各类形态的固体都有其专门的制备方法。此外，晶体缺陷和晶体的表面结构都对固体的反应性能有显著影响。

固体化学还特别重视各种衍射方法和显微技术，并把它们作为重要的研究手段。X射线衍射法的发现，为研究固体结构提供了一种威力空前的方法。几乎所有的晶体结构都是用X射线衍射法测定的。所有的晶体都有它们特征的X射线粉末衍射图谱，这可以用作晶体物质的指纹鉴定。毫无疑问，X射线衍射法是固体化学中最重要和最有用的一种技术。

第一章 点阵和晶体

§1-1 晶体结构的周期性与点阵

一、晶体结构的周期性与点阵

晶态是物质存在的一种基本形式，我们会经常遇到各种各样的固体物质，其中绝大多数都是晶体。尽管晶体种类繁多、性质各异，但是所有晶体都具有下列共同特征：确定的熔点；能自发地形成规则的多面体外形；各向异性，即在晶体中不同的方向上具有不同的物理性质；均匀性，即同一块晶体各部分的宏观性质相同；能对X射线产生衍射效应等。而非晶态物质不具备晶体的以上特性，那么晶体和非晶体的不同特征是由什么决定的呢？

X射线衍射法对大量晶体的研究结果充分表明：晶体的特性是由晶体结构的周期性所决定的。晶体结构的周期性表现在一切晶体，无论其外形如何，它内部的原子（或离子、分子）总是作有规则的排列，即按照一定的方式在空间作周期性的重复。晶体结构的周期性是晶体结构最基本的特征，它决定了晶体的许多共同特性。根据晶体结构的周期性可给晶体定义如下：

凡是原子（或分子、离子）在空间按一定规律作周期性排列构成的物质都叫做晶体。

晶体的各向异性是由于晶体内部各个不同方向上微粒排

列不同而引起的；而非晶体都不具有晶体那样的周期性结构，所以它们都是各向同性的。晶体的均匀性来源于晶体中原子周期性地排布，由于周期很小，宏观观察分辨不出微观的不连续性。气体、液体和玻璃体也有均匀性，那是原子杂乱无章地分布的统计平均的效果。

为了便于集中讨论和描述晶体内部原子排列的周期性，可以先把晶体中按周期性重复的那一部分原子，抽象成一个几何点来代表它，集中讨论周期重复的方式。然后再考虑重复周期中所包含的具体内容，即把原子、分子和离子安放上去，便可得到整个晶体结构。这就是说，关于晶体结构的周期性的讨论最简便的方法就是用几何点来讨论。而这些由晶体中无限多个重复周期抽象出来的几何点在三维空间按一定规律排列便构成了点阵。

二、点 阵

1. 晶体结构中微粒排列的一般规律

一定的微粒在同一方向的直线上皆以相等的间距周期性地重复出现。这就意味着这些重复出现的微粒所在点的周围环境是完全相同的。而把晶体中周围环境完全相同的点抽取出来便构成了点阵。

2. 点阵的定义

根据晶体结构中微粒排列的一般规律可给点阵定义如下：一组无限的、周围环境完全相同的点列。

点阵中的每一个点称为点阵点。根据点阵的定义，在一个点阵中的点阵点的数目是无限多的，而不管那种晶体其大小都是有限的，怎么能抽象出无限多个点阵点来呢？这是因为实际晶体中重复的周期都是很小的，如晶体结构中的基本

重复单位即晶胞的体积约在 $10^{-23} \sim 10^{-21} \text{cm}^3$ 之间。一颗 0.1cm 大小的氯化钠晶体就含有约 10^6 个小晶胞，因此可以近似地把它看作是由无限多个小晶胞组成的，也即能从晶体结构中抽取无限多个点阵点来。应当指出，点阵中的点阵点虽然只是抽象的几何点，但它们都是从具体的晶体微观结构中抽象出来的，而每一种晶体都有它特殊的结构，因此从不同种类晶体中抽象出来的点阵不尽相同，而从每一种晶体结构中却只能抽象出一个点阵与其对应。由此可知，点阵能够充分而形象地体现晶体中的微粒在三维空间中周期性地重复排列的情况。

3. 点阵的性质

根据点阵的定义容易推出它的两条基本性质：

(1) 点阵是由无限多个周围环境完全相同的等同点组成的；

(2) 从点阵中任意一个点阵点出发，按连接其中任意两个点阵点的矢量进行平移，当矢量的一端落在任意一个点阵点时，矢量的另一端必定也落在点阵中的另一个点阵点上。换句话说，可以把点阵看作是一种无限的图形，当按连接其中任意两个点阵点所得矢量将整个点阵平移时整个点阵图形必能复原。

点阵的这两条基本性质也正是判断一组点是否为点阵的依据。

4. 直线点阵、平面点阵与空间点阵

(1) 直线点阵(一维点阵)

分布在同一直线上的点阵称为直线点阵(一维点阵)。设在直线点阵中连接相邻两个点阵点的矢量为 \mathbf{a} ，由于点阵是一组无限的周围情况完全相同的点列，该直线点阵通过矢量

\mathbf{a} 进行平移，即每一个点阵点都移动了一个向量 \mathbf{a} ，则每一个点阵点都与它相邻的一个点阵点重合，也就是说整个点阵复原了。同理，直线点阵在按矢量 $m\mathbf{a}$ ($m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 平移后都能使点阵复原。能使一个点阵复原的全部平移矢量组成的一个平移群(它符合数学上群的定义)称为和该点阵对应的平移群。与直线点阵对应的平移群为：

$$T_m = m\mathbf{a}, \quad m=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1-1)$$

其中 \mathbf{a} 称为直线点阵的基本向量或素向量。

点阵和平移群有一一对应的关系。它表现在用平移群 T 中的任意一个向量作用到任意一个点阵点上，若向量的一端落在任意一个点阵点上时，则其另一端必定也落在另一个点阵点上；而连接任意两个点阵点所得的向量必可在平移群中找到。由此可知，一个点阵所对应的平移群能够反映出该点阵的全部特征。实际上，点阵是反映结构周期性的几何形式，平移群的表达式则是反应结构周期性的代数形式。

(2) 平面点阵(二维点阵)

若点阵分布在同一个平面上就称为平面点阵或二维点阵。仅分摊到一个点阵点的素格子如图 1-1 所示，任取一个点阵点 O ， A 为与 O 相邻的一个点阵点，则 $\mathbf{a} = \overrightarrow{OA}$

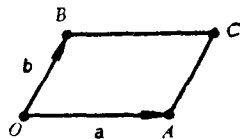


图 1-1 平面点阵素格子

必贯穿上述平面点阵中一个周期为 \mathbf{a} 的直线点阵。若将向量 \mathbf{a} 安放在平面点阵中的每一个点阵点上，则这个平面点阵便分解为一组平行的、周期和间距相等的直线点阵。设与上述直线点阵 OA 相邻的直线点阵为 OB ，且 $\overrightarrow{BC} = \mathbf{a}$ ，设 $\overrightarrow{OB} = \mathbf{b}$ ，则向量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 可确定一个平行四边形 $OACB$ 。平面点阵按确定的平行四边形划分后所形成的格子称为平面格子。在

平行四边形内部没有点阵点，点阵中的所有点阵点都位于平行四边形的顶点处。平面点阵可借助向量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 划分成无数并置的平行四边形。由于每个平行四边形有四个顶点，而每一个顶点又为四个平行四边形格子单位共用，因此每一个平面格子单位分摊到 $4 \times 1/4 = 1$ 个点阵点。这种只包含一个点阵点的格子叫素格子，规定平面点阵素格子的一套向量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 称为平面点阵的一套素向量。

与上述平面点阵对应的平移群可用下式表示：

$$\mathbf{T}_{mn} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} \quad (m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1-2)$$

其中 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 为平面点阵中两个独立而不平行的基本向量。

事实上，将平面点阵划分成素单位的可能性是很多的。但是有时为了了一定的目的，将平面点阵按复单位划分，即每一个格子单位分摊到一个以上的点阵点。如图 1-2 所示，平行四边形 I 和 II 都只分摊到一个点阵点，故它们都是素单位；平行四边形 III 分摊到两个点阵点，故它是复单位。

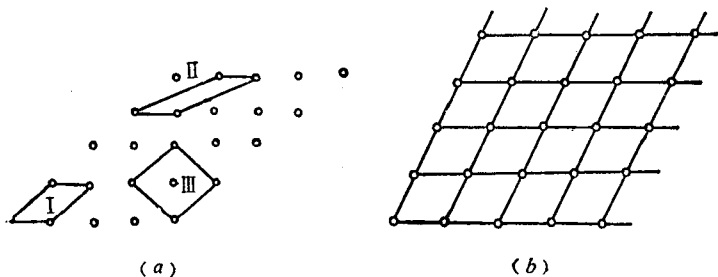


图1-2 平面点阵单位及平面格子

(a) 平面点阵单位 (b) 平面格子

(3) 三维点阵(空间点阵)

分布在三维空间的点阵叫空间点阵。

整个空间点阵可按其不相平行的任意三个单位素向量 a 、 b 、 c 划分成无数并置的平行六面体单位。空间点阵按确定的平行六面体单位划分后所形成的格子称为空间格子。点阵中每个点阵点都位于平行六面体格子的顶点处。每个平行六面体有八个顶点，而每个顶点上的点阵点被八个这样的平行六面体格子单位所共用。因此，每个平行六面体格子单位只分摊到 $8 \times (1/8) = 1$ 个点阵点，称为空间点阵的素单位。空间点阵素单位的一套素向量 a 、 b 、 c 也称为该点阵的一套素向量。事实上，将空间点阵按素单位划分的可能性也是很多的。为了一定的目的，有时也将空间点阵按复单位划分。在复单位中，有些点阵点可处在体心或面心位置上。与上述空间点阵对应的平移群可用下式表示：

$$T_{mnp} = ma + nb + pc \quad (m, n, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (1-3)$$

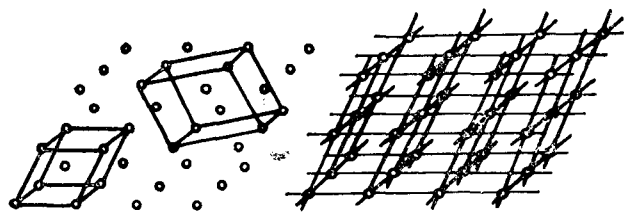


图1-3 空间点阵单位

三、平面点阵与空间点阵的性质

1. 平面点阵的性质

(1) 平面点阵必可分解为一组平行的、周期和间距相等的直线点阵。设在一平面点阵中任取一点 O ，而 A 为与 O 相邻

的一点，则向量 $\mathbf{a} = \vec{OA}$ 的直线必贯穿上述平面点阵中一个周期为 \mathbf{a} 的直线点阵，将向量 \mathbf{a} 作用于平面点阵的每一点上，则这个平面点阵便分解为一组平行的、周期和间距相等的直线点阵。又设与 \vec{OA} 不共线并与 O 邻近的另一一点为 B ，则向量 $\mathbf{b} = \vec{OB}$ 的直线也必贯穿上述平面点阵中一个周期为 \mathbf{b} 的直线点阵。再将向量 \mathbf{b} 作用于平面点阵的每一个点上，则将平面点阵划分为无数并置的平行四边形。因为每个平行四边形单位都是由向量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 构成的，它们都是全等的，所以每一个平行四边形相应边上的高也相等，即平面点阵可分解为一组平行的直线点阵，间距相等，周期也相等。

(2) 从平面点阵中必可取出一个平行四边形的素单位来。因为 A 和 B 都是与 O 最邻近的点，所以 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 都是素向量，而由 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 所决定的平行四边形单位必为素单位。在这个平行四边形内不可能再有点阵点，即此平行四边形必是不带心的，所以是素单位。

(3) 不论素单位取法如何，平行四边形素单位的面积恒不变。因为不论取法如何，平行四边形素单位只包括一个点阵点，而平面点阵中点阵点的密度是到处都是一样的，因此每个点阵点分摊到的面积都相等，所以不论素单位取法如何，其点阵单位的面积不变。

(4) 直线点阵的间距越大，则直线点阵的周期越短。因为平行四边形素单位面积都相等，平行的直线点阵素单位向量的长度又相等，所以直线点阵的间距越大，直线点阵的周期越短。

2. 空间点阵的性质

(1) 空间点阵必可分解为一组平行的、素单位面积和间距相等的平面点阵。在空间点阵中任取两个互不平行的素向