

无机非金属材料

结晶化学

陈焕矗 编著



无机非金属材料

结 晶 化 学

陈焕鑫 编著

山东教育出版社

一九八五年·济南

无机非金属材料
结 晶 化 学

陈焕鑫 编著

*

山东教育出版社出版
(济南经九路胜利大街)

山东省新华书店发行 山东新华印刷厂潍坊厂印刷

*

850×1168毫米32开本 15.625印张 2插页 370千字
1986年9月第1版 1986年9月第1次印刷
印数1—1,000

书号 13275·31 定价 2.70元

前 言

结晶化学,是材料制备科学的重要基础之一。大部分固体物质,是以结晶状态存在的。从原子的尺度上研究晶体的组成、结构与热力学环境之间的关系和规律,并运用这些规律来阐明有关的化学问题,以指导材料的制备工作,是结晶化学主要研究内容和任务。

本书是根据作者在山东大学晶体材料研究所,讲授“结晶化学”的讲稿改写而成的。在改写过程中,作者参阅了一些国内近期的有关论著,以及国外的有关课程内容,作了一些修改和补充,并收集了丰富的图表和附录。本书可作为高等学校材料专业的大学生、研究生的教学参考书,也可以作为从事无机材料研制的科技工作者的读物和手册,还可作为中学化学教师的进修用书。

由于水平所限,书中定有许多缺点和不足,敬希广大读者给予批评和指正。

编 者

1985年10月

目 录

第一章 绪论	1
§ 1—1 结晶化学在当代科学中的地位	1
§ 1—2 结晶化学中的实验方法	4
第二章 固体中的基元——元素和离子	9
§ 2—1 元素的起源和丰度	9
§ 2—2 元素的电子构型	16
§ 2—3 原子的结构和性质的关系	19
§ 2—4 原子的电离能、电子亲和能和电负性	36
§ 2—5 离子的形成和离子的电子排布	44
§ 2—6 离子半径	47
§ 2—7 离子极化	59
第三章 固体中键的性质	66
§ 3—1 实际晶体中的键	66
§ 3—2 离子键和点阵能	68
§ 3—3 共价键	80
§ 3—4 金属键和金属原子半径	92
§ 3—5 范德华力 (Van der Waals)	97
§ 3—6 氢键	102
§ 3—7 实际晶体中键的混合	109
第四章 非晶态固体	112
§ 4—1 晶态和非晶态	112
§ 4—2 非晶态固体生成的规律	112
§ 4—3 非晶态物质的结构与分析方法	120
第五章 原子构筑中的组合法则	124
§ 5—1 物质的凝聚	124

§ 5—2	互溶性和化合物的形成	125
§ 5—3	迪茨尔 (Dietzel) 关系	127
§ 5—4	模型结构 (Model structures)	130
§ 5—5	拉姆伯格 (Ramberg) 规则	132
§ 5—6	配位多面体及其排列	133
§ 5—7	鲍林规则	142
第六章	相图	148
§ 6—1	相律	148
§ 6—2	互溶体系	151
§ 6—3	共晶体系	155
§ 6—4	包晶体系	156
§ 6—5	形成同成分熔化化合物的体系	159
§ 6—6	液态分层体系	160
§ 6—7	固溶体的混合熵和自由能	160
§ 6—8	相图与材料制备	164
第七章	元素的晶体结构	170
§ 7—1	元素晶体结构的分类	170
§ 7—2	球的密堆积与金属单质的结构	172
§ 7—3	非金属元素的结构	178
§ 7—4	中间型元素的结构	190
第八章	二元化合物的晶体结构	191
§ 8—1	结构简化定律及结构的预言	191
§ 8—2	AX 型化合物的结构	193
§ 8—3	AX_2 型化合物的结构	202
§ 8—4	AX_2 型化合物的变型	211
§ 8—5	A_2X_3 型化合物的结构	212
§ 8—6	AX_3 、 AX_4 和 AX_6 型化合物的结构	219
第九章	三元化合物的结构	222
§ 9—1	ABX_3 型化合物的结构	222
§ 9—2	A_2BX_4 型化合物的结构	248

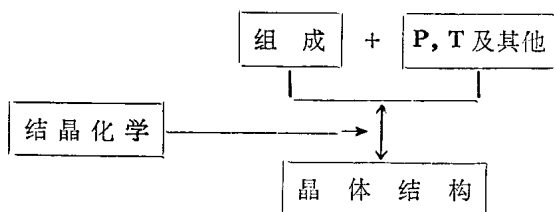
§ 9—3	ABX ₄ 型化合物的结构	272
§ 9—4	温度和压力对结构的影响	296
第十章	四元化合物及硅酸盐的结构	298
§ 10—1	〔石榴石〕的结构	298
§ 10—2	〔磷灰石〕的结构	301
§ 10—3	硅铝氧氮体系 (Sialons)	305
§ 10—4	硅酸盐的结构	310
第十一章	结构内部和结构之间的关系	324
§ 11—1	晶体中的缺陷及缺陷类型	324
§ 11—2	离子晶体中点缺陷的电荷平衡及缺陷数目	328
§ 11—3	点缺陷的运动及离子导电现象	332
§ 11—4	色心	336
§ 11—5	点缺陷的实验方法	338
§ 11—6	结构间的关系——同晶型和多晶型现象	340
附录		345

第一章 绪 论

§1-1 结晶化学在当代科学中的地位

1. 结晶化学的定义

结晶化学不是晶体学，不是晶体的结构分析，也不仅仅是晶体的化学分析，而是主要涉及晶体在原子尺度上的结构与组成和（热力学）环境关系的理论，可用下面的图来表示：



要揭示组成和结构之间的关系，首先涉及键型、结构型式以及它们的变异，进而涉及到原子的数量关系和大小关系。而要研究这些关系，就必须用晶体材料。晶体的结构，又紧密地与晶体的化学组成相联系。在化学上，各种各样的物质非常繁多，因此所遇到的晶体结构情况也非常复杂。一种物质在不同的条件下，具有不同的晶体结构，不同的物质也可有相同的晶体结构。结晶化学就是利用晶体的结构，以及与其有关的一些数据来阐明化学中有关问题的。

2. 结晶化学的现状及其在材料科学中的地位

人们对晶体的最初认识是从天然的水晶、金刚石和建筑材料开始的。从结晶化学的发展来看，可以分为古典结晶化学（1784—1912）和现代结晶化学（1912—至今）两个阶段。在古典

结晶化学阶段，提出了有理数定律，确定了 14 种空间点阵型式，导出了 32 种宏观对称类型，进而推导出 230 个空间群。空间群理论是古典结晶化学中关于晶体结构规律性的最高的最完备的发展。但是由于受到当时实验条件的限制，无法测定晶体的精细结构。因此，古典结晶化学仅限于对晶体的外形和化学组成关系的研究上。

到 1912 年，德国的劳厄(Laue)和他的学生发现了晶体对 X 射线的衍射，提供了直接测定晶体结构的实验方法。从此，结晶化学进入了一个新的阶段——现代结晶化学阶段，它所研究的内容深入到晶体的结构与化学组成的关系上。尽管如此，但在结晶化学中仍没有严格的基本原则，所以说，结晶化学是一门高度发展的经验科学。这是因为一块晶体是大量物质的集合体，即使在结晶学上最小的单位——单胞中，往往有几十个原子，这就意味着有许多个核和成千的电子，是一个难于求解的多体问题。

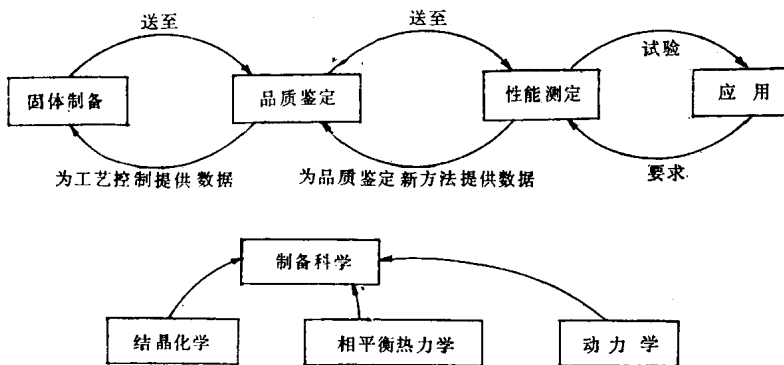
因此，学习和研究结晶化学必须善于对实验现象和数据作出经验概括，善于处理一些现象和数据的联系和关系，使之半定量化。

在现代科学技术中，涉及结晶化学的问题很多。例如光通讯需要激光材料和光导纤维材料；电子工业需要大量高质量的硅、砷化镓单晶材料；各种换能器和探测器需要的功能材料；电子计算机所需要的记忆材料；宇航工业需要耐高温保护材料；化学工业中的催化剂；特种合金，高强度耐腐蚀的结构材料等等。它们的合成与质量的提高无一不是以结晶化学知识为基础的。

特别是材料科学的发展，在较大程度上得力于晶体结构理论所提供的观点和知识。物质或分子的性能与组成有关，并由组成通过结构而起决定作用。组成并不直接决定结构，同种组

成可以有不同的结构，不同的组成也可以有相同的结构。结构不同，往往使得物质的性能出现明显的差别。在这个意义上来说，结晶化学是材料科学的支柱和研究指南。

材料科学（或固态科学）包括三个学科：制备，品质鉴定和性质。三者有如下的关系：



制备科学在结晶化学、相平衡热力学和动力学的基础上，使得人们能够在一个单胞水平上(1000 pm)进行原子和分子设计，使之合乎我们的要求。热电陶瓷，合成金刚石，离子导体和金属玻璃等，正是利用了“分子设计”制得的。

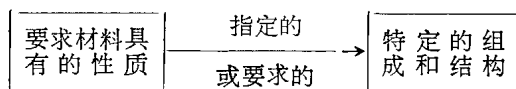
在分子生物学上，多肽螺旋结构的测定以及血红蛋白、溶菌酶和羧肽酶三维结构的测定，为分子生物学奠定了基础。蛋白质晶体的生长和结构测定，对癌症的起因与治疗具有指导性的意义。

特别是在最近 25 年中，测定晶体结构的设备和技术迅速发展，测量精度大为提高，结晶化学知识不论在深度和广度上都向前推进了一大步。化学发展到今天这样的水平（不论是无机还是有机），晶体结构知识在其中起着重要作用。

§1-2 结晶化学中的实验方法

1. 结晶化学中的合成手段

材料科学工作者的任务，是制备具有特殊物理化学性质和机械性质的技术材料。新的固体材料的创造，需要在原子或分子水平上进行，这叫做分子工程。分子设计可以概括如下：



材料的结构和组成，可以通过结晶化学的基本概念(相图)和热力学等来预言。换句话说，特定的结构和组成要求特定的环境(压力、温度等)。因此，在固态材料的制备当中，创造一个特定的环境是非常重要的和首要的步骤。但是，仅靠结晶化学的知识还不能帮助我们有效地进行分子工程的工作，还需借助于现代的实验技术。下面介绍一下创造一个环境(压力和温度等)的各种不同技术。图 1-2-1 示出 7 种有代表性的实验装置所采用的温度、压力范围，特别是对于陶瓷材料的制备，总是逃不出这个范围。

要获得高温，需要各种技术和各种不同的炉子。电炉可分为三类：(1)电阻炉：在这种类型的炉子中，金属的(象 Kanthal，镍铬，铂或钨)及半导体的(象 SiC，石墨，MoSi₂)加热元件都可以使用，电能——热能的转换效率为 100%。这种炉子可以在真空、惰性气氛、大气气氛下，或在高压条件下使用。各种不同的加热元件的最高温度如下：

Kanthal——1300℃，	镍铬合金——1200℃，
(坎萨尔 Cr, Al, Co 合金)	
SiC——1500℃，	铂——1600℃，

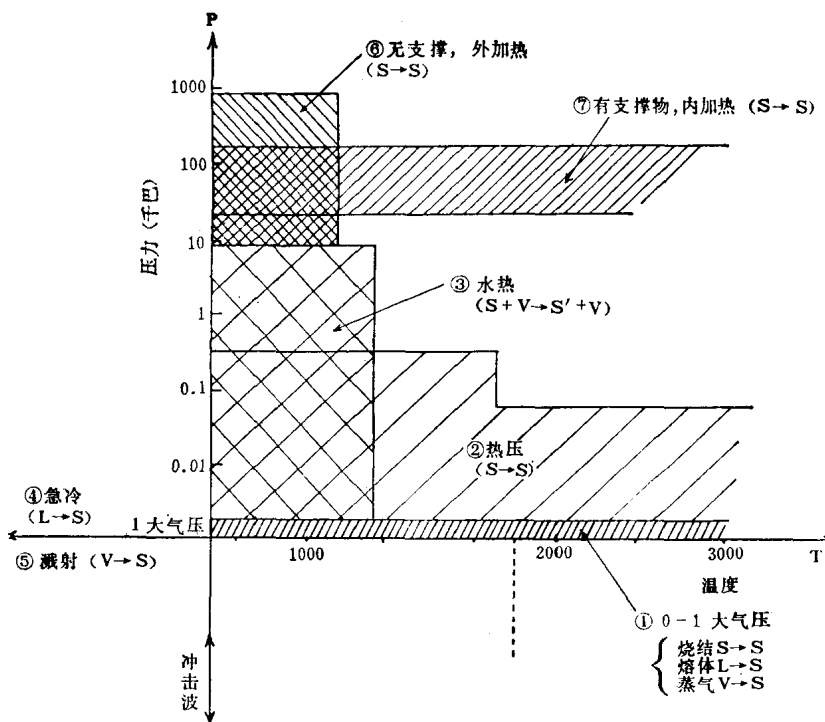


图 1-2-1 材料合成技术的 7 种主要制备装置的温度——压力范围

① 大气压，高温炉 ② 真空热压装置，使用石墨模子 ③ 水热容器，用于 H_2O 、 N_2 、 O_2 ，以及腐蚀性液体（甚至 H_2SO_4 、 HF ），封在 Au 或 Pt 管内 ④ 急冷，负压装置 ⑤ 溅射，负压装置 ⑥ 无支撑物，外加热 ⑦ 有支撑物，内加热

MoSi_2 ——1800℃，

钨——2000℃，

（真空或惰性气氛）

石墨——3000℃（真空）。

（2）感应炉：在这种系统中，高频电流通过水冷的铜线圈耦合到坩埚（或材料）上而被感应加热。感应圈的大小和形状可以是各种各样的，最高温度可达 2000—2500℃，但电—热转

换效率很低（低于 10%）。这种方法特别适于区域提纯和区域致匀法。这种炉子可用于真空，惰性气氛以及大气下工作。(3) 电弧炉：通过两个或几个电极之间打火，维持一个持续的电弧以获得高温。这种炉子可在真空和惰性气氛下使用，在某些情况下也可在大气气氛下使用。其电—热转换效率较低（20%），最高温度大于 3000℃。因这种炉子使用起来不很方便，因此，在世界上没有广泛地被采用。另外，还有感应等离子和电弧等离子技术，这些技术可以获 3500℃以上的高温。

获得高压的最简单的方法是给材料一个单轴向的压力和切力，使用砧子可以产生高达 2.2 百万巴的压力。高压技术可以和高温技术相结合，为此，使用石墨模子与砧子，可以同时获得高温高压。

2. 结晶化学中的鉴定方法

随着科学事业的迅速发展，各种确定结构的方法和仪器不断出现，特别是一些能谱仪和离子束技术的应用，为快速、准确地确定固体物质的结构提供了可能性。下面简单介绍一些在结晶化学中常用的方法。

(1) 衍射法

① X射线衍射

X射线能量一般为 $\sim 10^4$ eV，根据衍射图样可以确定晶体结构，适用于所有固体物质。

粉末X射线衍射，用于确定晶体的对称性和晶胞的大小以及物相鉴定。

单晶X射线衍射，用以确定晶胞内原子的位置。

② 电子衍射

射线束为高能电子，能量为 $10^4 \sim 10^5$ eV，根据电子衍射谱，可以分析固体表面几十个原子厚度范围内的结构，主要用于测定表面层原子的配置及吸附状态。

如果待测物质的量很少；或者晶粒非常小，衍射时仅能给出依稀可辨的粉末相环；或者是衬在别材料上面的薄涂层。属于这三种情况之一者，应使用粉末电子衍射，而不用X衍射。

如果单个晶体太小不便于操作，则可使用单晶电子衍射法进行测定。

③ 低能电子衍射

入射线为能量在 $10 \sim 10^2$ eV 的电子束，由于它的能量低，穿透固体表面的厚度小，可用于研究固体表面数个原子层厚度上的结构情形，它同样也是研究吸附现象的主要工具。

④ 中子衍射

入射线为中子，能量为 10^4 eV。由于中子衍射强度取决于核而不是取决于核外电子，所以通过对中子衍射图样的分析，可以得到晶体内部原子的分布情况。

凡属于下面三种情况之一者，都需要用中子衍射法：i. 区别两个原子序很靠近，因而X射线散射因数也很靠近的原子的位置；ii. 确定在很重的元素存下轻元素 H, D, Li 的位置；iii. 测定具有某种顺磁性的离子的排列。

(2) 电子能谱法

① X射线谱分析法

入射电子能量为 $10^4 \sim 10^5$ eV。通过分析由电子束和固体的相互作用而产生的特征X射线的能量，而得到有关元素性质的信息。可用于所有固体中的元素分析。

② 俄歇电子谱

该方法是根据放出的俄歇电子流的能量来分析有关的电子状态。俄歇电子能量在 $10^2 \sim 10^3$ eV。一般用来测定固体的表面状态，常用来鉴定和定量固体表面所含的原子种类和数量。

③ 低能电子乱散射法

通过分析入射电子射线和乱散射线之间的能量差，而得

到有关信息。入射电子能量为 10 eV。主要用来测定固体 表面上的吸附状态。

(3) 红外吸收光谱

用能量为 0.05~0.5 eV 的红外线照射被测物质,由得到的图谱可以探知有关分子的振动状态。可用来测定几乎所有的固体,主要用来测定分子结构和确定吸附分子的类型。

因为吸收带的移动直接依赖于键长而与结构无关,因此在结晶化学中,红外吸收光谱常用来区别同种离子的不同配位。也常用来区别X射线检测不出来的结构上的微小变化。

(4) 扫描电子显微镜

电子束能量为 $10^4 \sim 10^6$ eV,其放大倍数远远超过了光学显微镜,故可以直接观察固体表面的精细结构。由于二次电子效应,还可以获得更多的有关结构的信息。又因为有扫描装置,故可以观察固体表面的立体形状。

(5) 热分析

热分析是根据物质的热化学和热物理性质的不同,在对试样进行动态热处理过程中,测量物质的组成、结构和基本性质的变化。常用的热分析方法可以分为:①差热分析(DTA);②热重分析(TG)③膨胀计法;④差示扫描量热(DSC)。因为热分析方法是动态热学分析法,所以能对许多固体物质作出鉴定,可以给出有关固体物质的相转变、比热、膨胀系数、解离压等方面的信息。

第二章 固体中的基元—— 元素和离子

§ 2-1 元素的起源和丰度

1. 早期宇宙中元素的形成

现代流行的一种宇宙演化理论是大爆炸理论 (Big-Bang Theory), 它认为宇宙是由离今大约 1.3×10^9 年以前, 一个具有极高温 ($> 10^{10}$ K) 和密度 (10^5) 的原始火球爆炸而产生的。爆炸以后, 在宇宙中充满了各种各样的基本粒子, 它们之间存在着强烈地相互作用。随着宇宙的膨胀, 它的温度和密度迅速下降, 几秒钟之后温度就降到 10^{10} K, 随着温度的继续下降, 相继出现各种核聚变反应。首先, 中子与质子结合成氘核 $n(p, \gamma)d$ 。氘核、中子、质子又发生反应产生 ${}^3\text{H}, {}^3\text{He}$ 。以后又逐步产生 ${}^4\text{He}, {}^7\text{Li}$ 等原子核。当几乎全部中子已和质子结合时, 氦的质量应约占宇宙总质量的 25%。实际观测得到的恒星和星系中原始氦丰度与此相当符合。1965 年发现, 在宇宙中存在着 7 cm 波长附近温度约为 3 K 的各向同性微波黑体辐射, 它被认为是宇宙大爆炸时残留下来的, 这是大爆炸模型的最强有力的证据。

宇宙间各种元素的丰度是宇宙发展过程中所发生的各种核反应的结果。人们曾对从月球上和陨石中取得的样品进行过分析; 利用光谱分析还可以了解太阳和其他恒星表面元素的丰度。根据这些数据, 我们可以近似地估计各种元素的质量在宇宙总质量中所占的比例——宇宙元素丰度。图 2-1-1 为宇宙元

素丰度曲线。尽管这条曲线并不是对整个宇宙观测的数据作出的，但它至少反映了我们所观测的区域中元素丰度的情况。

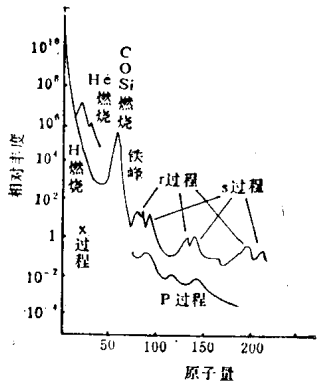


图 2-1-1 宇宙元素丰度曲线

图中标出了产生各种元素的核反应过程

2. 恒星演化过程中元素的形成

绝大多数元素是在恒星演化过程中形成的。伯比奇(Burbidge)等人系统地提出了一系列合成元素的核反应，为这方面的研究奠定了基础。后来许多学者又在这方面进行了研究和补充。下面是恒星演化过程中几个重要的核反应过程。

(1) 氢燃烧过程

恒星产生于星际气体和尘埃，这些物质在重力作用下聚集起来。恒星的核心部分受重力作用而被压缩，其温度和压强逐渐升高。当温度升高到 $(1\sim3)\times 10^6\text{ K}$ 和密度 $\rho\sim 10^2\text{ g/cm}^3$ 时，就引起了氢核的聚变，被称为氢燃烧。

氢是恒星中最轻、最多的核燃料，它燃烧时发出大量的光和热。聚变所放出的巨大能量阻止了恒星的收缩，使它保持稳定。这时，恒星相当于一个重力约束下的聚变反应堆。氢燃烧的主要形式是P—P链和CNO环。质量 $M\leq M_0$ (M_0 表示太阳质量)的恒星主要通过P—P链进行氢的聚变。P—P链中