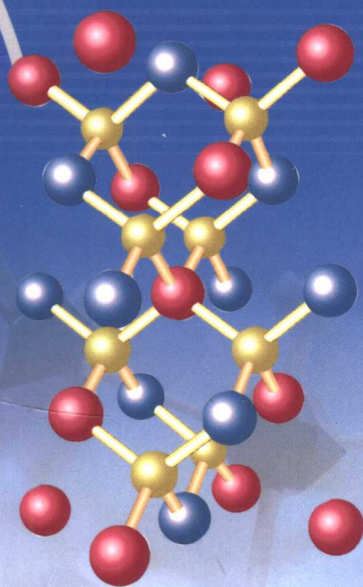


材料制备科学 与技术

朱世富 赵北君 编著



高等教育出版社

材料制备科学与技术

朱世富 赵北君 编著

高等教育出版社

内容简介

本书比较深入系统地阐述了材料制备科学与技术的基本理论知识和新材料、新技术的最新成果,包括晶体结构、晶体缺陷、成核理论、界面的平衡结构、晶体生长动力学、相平衡状态图、单晶材料的制备、薄膜材料的制备、陶瓷材料的制备、复合材料的制备和材料工程新技术,重点是先进人工晶体的材料制备科学与技术。全书共11章,第1~6章为材料制备科学基础理论知识部分,第7~11章为材料制备新技术与新材料部分。

本书既可作为材料科学与工程及相关专业本科生专业基础课或专业课教材,又可作为物理学、化学、化工和其他相关专业研究生的教材或参考书,也可作为有关教师、科研人员和工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料制备科学与技术/朱世富,赵北君编著. —北京:高等教育出版社,2006.1

ISBN 7-04-018257-2

I. 材... II. ①朱...②赵... III. 材料-制备-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 000974 号

策划编辑 庚 攻 责任编辑 贺 玲 封面设计 于 涛 责任绘图 尹文军
版式设计 范晓红 责任校对 朱惠芳 责任印制 孔 源

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100011
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京明月印务有限责任公司

开 本 787×1092 1/16
印 张 21.5
字 数 520 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2006年2月第1版
印 次 2006年2月第1次印刷
定 价 26.90元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究
物料号 18257-00

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

前 言

材料、能源和信息科学是现代文明的三大支柱。材料科学是研究材料的组成、结构、缺陷与性能关系及其变化规律的一门基础学科,材料制备技术则是研究材料制备新技术、新工艺以实现新材料的设计思想,并使其投入应用的一门应用学科,两者相结合、相互促进,形成材料制备科学与技术。

材料制备科学与技术正在发生深刻变化,科学与技术日益融合,新设计思想、新材料、新技术、新工艺相结合,开拓了许多高新技术前沿领域。材料制备科学与技术的现代研究成果包括大单晶体、薄膜、陶瓷、复合材料、超晶格量子阱、纳米材料与纳米技术等方面的新进展,正在并将继续在推进人类物质文明和精神文明过程中起到重要的先导作用。

本书主要集中阐述材料制备科学与技术的基本理论知识和新材料、新技术的最新成果,包括晶体结构、晶体缺陷、成核理论、界面的平衡结构、晶体生长动力学、相平衡状态图、单晶材料的制备、薄膜材料的制备、陶瓷材料的制备、复合材料的制备和材料工程新技术。全书编著过程始终把基础理论知识与实际材料,特别是高技术新材料的研究、制备与应用相结合的原则,重点是先进人工晶体材料制备科学与技术,在阐述有关国内外研究进展与前沿成果的同时,还引入了编著者多年来在该领域进行教学和科学研究中所积累的有关新知识、新经验、新成果,使读者既能了解到该学科的国际发展水平,又能看到我国的先进技术,从而增加学习的兴趣和动力。内容编排遵循理论联系实际的原则,深入浅出,既有基本原理的论述,又有实际操作方法和工艺、技术的介绍,还配有适当的基本原理和典型设备示意图及其相关习题。

本书共分为 11 章,其中第 1~6 章为朱世富编著,第 7~11 章为赵北君编著。

材料制备科学与技术内涵丰富,涉及的学科领域和范围非常广泛,知识技术又在不断发展更新,鉴于我们的知识水平有限,难免存在缺点甚至错误之处,恳请读者批评指正。

编著者

2005 年 8 月

目 录

第1章 晶体结构	1	5.2 光滑界面的生长	109
1.1 晶体学基础	1	5.3 粗糙界面的生长	116
1.2 空间点阵	2	5.4 晶体生长动力学统一理论	117
1.3 米勒指标	4	5.5 晶体生长形态学	118
1.4 密堆积与配位数	5	习题	122
1.5 晶体结合键型	8	第6章 相平衡状态图	124
1.6 元素晶体结构	10	6.1 相平衡与相图	124
1.7 几种典型晶体结构	12	6.2 二元系统相图	128
1.8 固溶体和中间相	18	6.3 三元系统相图	135
习题	20	6.4 三元共晶相图	138
第2章 晶体缺陷	21	6.5 三元合金相图的四相平衡转变	141
2.1 点缺陷	22	6.6 相图与晶体生长	144
2.2 线缺陷	27	习题	147
2.3 面缺陷	37	第7章 单晶材料的制备	149
习题	42	7.1 气相生长法	149
第3章 成核理论	44	7.2 水溶液生长法	153
3.1 相变驱动力	44	7.3 水热生长法	161
3.2 弯曲界面的平衡与相变位垒	48	7.4 熔盐生长法	164
3.3 均匀成核	54	7.5 熔体生长法	169
3.4 非均匀成核	59	习题	179
3.5 再结晶成核	64	第8章 薄膜材料的制备	180
3.6 单相固溶体的凝固	66	8.1 薄膜的形成机理	180
习题	73	8.2 物理气相沉积	187
第4章 界面的平衡结构	75	8.3 化学气相沉积	202
4.1 晶体的平衡形状	75	8.4 化学溶液镀膜法	210
4.2 生长界面结构的基本类型	78	8.5 液相外延镀膜法	215
4.3 柯塞尔模型	81	8.6 膜厚的测量与监控	217
4.4 杰克逊模型	84	习题	226
4.5 特姆金模型	94	第9章 陶瓷材料的制备	227
习题	98	9.1 陶瓷的组成相及其结构	228
第5章 晶体生长动力学	100	9.2 陶瓷的制备工艺	239
5.1 邻位面的生长——台阶动力学与 运动学	100	9.3 装置瓷	243
		9.4 电容器陶瓷	248

9.5 压电陶瓷	255	习题	297
9.6 铁氧体	260	第 11 章 材料工程新技术	299
9.7 高温陶瓷	264	11.1 低维材料	299
习题	269	11.2 纳米材料与制备技术	302
第 10 章 复合材料的制备	271	11.3 金属有机物化学气相沉积	307
10.1 复合材料的一般概念	271	11.4 化学束外延和原子层外延	309
10.2 颗粒增强复合材料	274	11.5 激光沉积与激光釉化	312
10.3 夹层增强复合材料	275	11.6 梯度功能材料	314
10.4 纤维增强复合材料	277	11.7 智能材料与结构	325
10.5 树脂基复合材料	282	习题	333
10.6 金属基复合材料	291	参考文献	334
10.7 陶瓷基复合材料	295		

第 1 章

晶体结构

晶体材料的成分不同其性能也不同,对同一成分的晶体可通过改变内部结构和组织状态的方法改变其性能,这促进了人们对材料内部结构的研究。晶体的结构决定于原子、分子和离子等的结合方式,按结合方式可将晶体材料分为离子晶体、金属晶体、共价晶体和分子晶体。本章首先介绍晶体结构。

1.1 晶体学基础

固体按结晶状态可分成两大类:晶态和非晶态。晶态固体内部的质点(原子、离子、分子)呈长程有序排列。当这种长程有序被打破时,晶态固体便熔化,这种熔化对应着一定的温度,即有固定的熔点。而晶体是晶态固体在空间的有限部分,所以按照这种观点,晶体即是具有格子构造的固体。

常见的晶体(单晶体),往往是呈凸多面体,围成凸多面体的面是光滑的。发育良好的晶体,显露在外表的晶面符合相互配置规则,对应晶面之间的夹角度数不变,晶体外形上的规则性反映其内部原子或分子排列的长程有序。晶体在其不同的部位上表现为具有相同的性质,并且在任何不同部位,在相互平行的方向上它们的性质都是相同的,这便是晶体均匀性的反映。晶体在其不同方向上的性质一般来说是有差异的,即是说晶体是各向异性的。所有的晶体还具有对称性、自限性和最小内能性。

晶体的分布是极其广泛的,不仅在地球上存在晶体,而且在其他天体上也存在着晶体。随着信息技术、空间技术、新能源技术等的发展,需要越来越多的具有特殊性能的晶体材料,但是天然晶

体无论在数量上还是质量上,都无法满足日益增长的需要,因此人工生长晶体的科学与技术近年来获得了突飞猛进的发展。目前,功能晶体材料是使用最多、规模最大的领域之一,其中硅(Si)、红宝石($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$)、铝石榴石(YAG)、铌酸锂(LiNbO_3)等单晶的生长已发展成为产业化、规模化。水晶($\alpha\text{-SiO}_2$)也能规模化进行人工合成生产,人工合成的水晶和天然水晶一样具有很好的压电性能,可作为红外和紫外窗口材料以及制作稳频器件等。人工合成金刚石,目前也已形成规模。近年来,人们还在致力于制备各种特殊功能的新型晶体材料,以满足高科技发展的需要。

上面所讲的晶体的一些基本特征是对理想晶体而言的,实际上,晶体中原子总是在平衡位置附近进行热振动。晶体中总是包含着种种缺陷(点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等)。晶体中的原子还会在一定条件下产生扩散。因此,所看到的各种规则漂亮的晶体模型,只不过是晶体的—种近似而形象的表示,绝不能认为它们就是晶体的实际结构。

1.2 空间点阵

晶体中的原子或原子集团总是在三维空间中有规律地周期性重复排列,如果把每一个重复的单位用一个点来表示,就能形成一个有规则的三维点阵,即空间点阵。

空间点阵能正确地反映晶体内部结构的长程有序特征,它的正确性已为晶体 X 射线衍射实验结果证明。空间点阵中的任何一个点总是和点阵中的其他点有相同的周围环境。如果晶体是完全由一种相同原子组成的,点(亦称结点)可以是原子本身的位置,如图 1.1a 所示。如果晶体中含有多种原子。且多种原子构成基本的结构单元(基元),则结点可以代表基元的重心,如图 1.1b 中的实心黑点所示。在晶体结构中,并不要求原子集团本身具有规则的原子排列,但是要求构成和取向相同的原子集团必须处于空间点阵上。

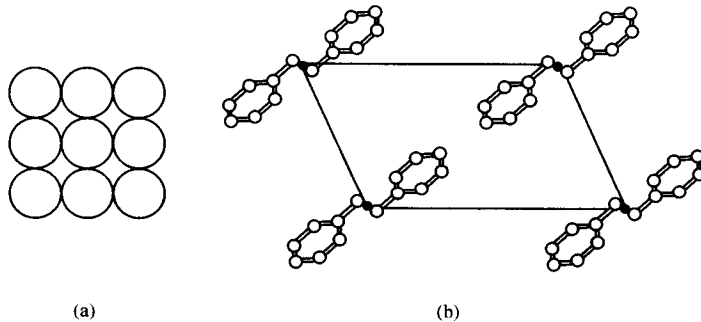


图 1.1 结点示例图

空间点阵可以看成在三个坐标方向上无数平行坐标轴的平面彼此相交所形成的格点的集合体,这种集合体是一些网格,通常称为晶格,如图 1.2 所示。空间点阵可分成无数等同的平行六面体,每个平行六面体称为晶胞。如果晶胞内只包含一个原子,晶体由完全相同的一种原子组成,则这种原子所组成的网格称为素格子或布喇菲格子,相应的晶胞为素单位或素胞(布喇菲原胞),如图 1.3 中虚线表示的单位。如果晶体的原胞内包含一个以上的原子(格点),晶体由两种或两种以上的原子组成,其中同种原子各自构成和结点相同的网点,不过这些网格相对地有位

移,形成所谓的复式格子,则这类晶胞称为结晶学原胞(复单位),如图 1.3 中实线表示的单位。

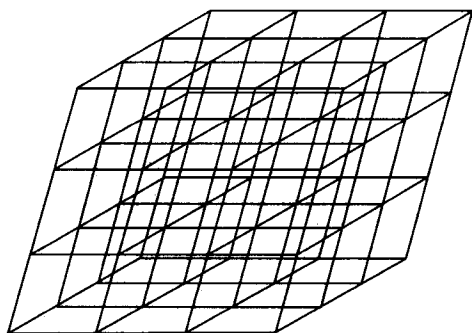


图 1.2 空间点阵中的平行六面体晶胞

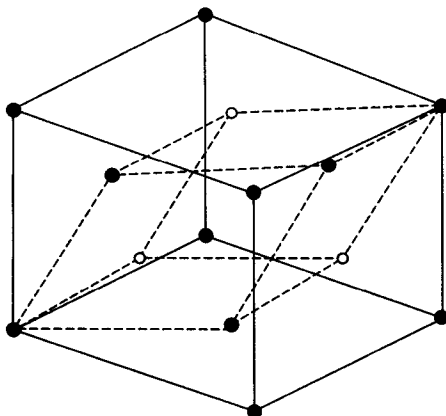


图 1.3 素单位和复单位

(虚线表示素单位,仅含有一个格点;实线表示复单位,含有一个以上的格点,采用它作晶胞是因为它能很好地表达出点阵的对称性)

从空间点阵中选晶胞的方法有多种,一般既要考虑周期性,又要反映对称性,同时还要考虑平行六面体的体积尽可能最小。根据上面的原则,结晶学中常选取最小重复单元的几倍作为原胞(晶胞)。按对称性的特点,空间点阵可以分为 14 种类型或 14 种格子,如图 1.4 所示,分别隶属于三斜、单斜、正交、六方、三方、四方、立方 7 个晶系。对任何一个晶系,由于对称性的要求,允许晶胞中的格点有所增加,但是每种型式都必须具有相同的轴,如立方晶系,包括简单立方、面心立方和体心立方格子三种型式。7 个晶系中,三斜晶系全无对称性,立方晶系的对称性最高。

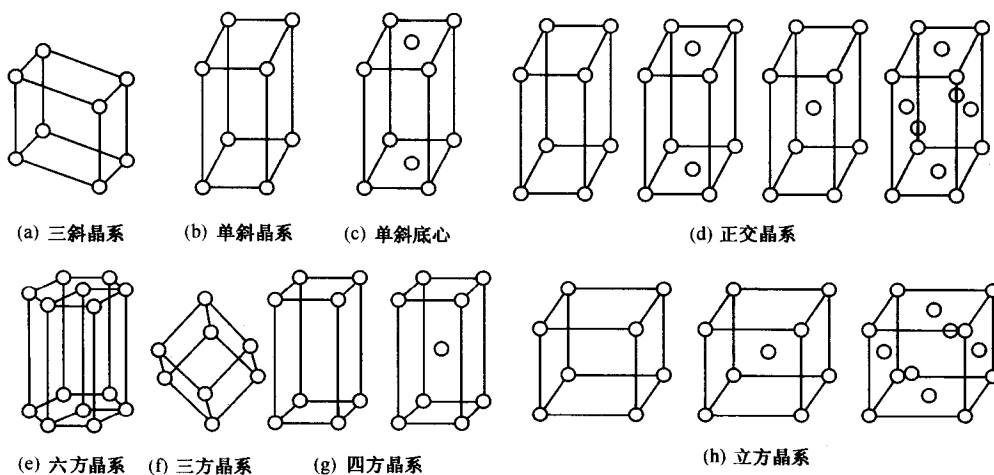


图 1.4 14 种空间点阵和 7 个晶系

还应该注意,虽然空间点阵的类型只有 14 种,但晶胞的种类却可以有很多种,因为和每个

格点相联系的原子集团的组成和结构是可以千变万化的。因此,晶体的结构一般也是比较复杂的。

1.3 米勒指标

晶体在不同方向上具有不同的物理化学性质,晶体的这种各向异性是其内部不同晶面(原子面)和晶向(原子列)上原子的排列方式和分布密度存在差异的直接结果。为了研究和表述的方便,通常把晶面及其方向与晶轴的关系,用三个整数来标定,这种表示晶面及其方向的三个整数,称为米勒指标(Miller indices)。所有平行晶面或平行方向都具有相同的米勒指标。获得晶面米勒指标的方法与获得其方向米勒指标的方法有些不同,一般说来,获得晶面米勒指标由下列步骤构成:

- (1) 使两个相邻晶面和晶胞的三个轴相交,从而得到三个截距。然后,用每个轴的单位平移量分别测量每个截距的长度,求得三个截距值。
- (2) 求出每个截距值的倒数。
- (3) 利用乘或除以一个公因子,使倒数值成为最小整数。
- (4) 用圆括号括起来,最后写成“(hkl)”的形式。

图 1.5a 给出了两个相邻平面与三个轴相交的情况。其中,单位平移量为 a 、 b 和 c 。第一个平面通过晶胞的原点,第二个平面与三个晶轴相交的截距分别为 a 、 b 和 $2c$ 。因此,截距值分别为 1、1 和 2,其倒数分别为 1、1 和 $1/2$,再乘以公因子 2,就得到 2、2、1,则该晶面的米勒指标为(221)。值得注意的是,如某一个米勒指标为 0,表明晶面与该轴平行。

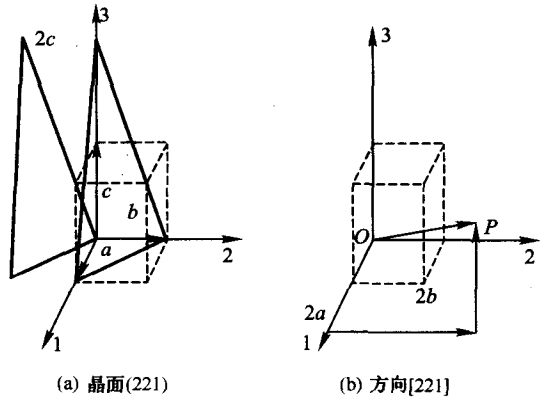


图 1.5 米勒指标的表达

获得方向米勒指标的步骤如下:

- (1) 从晶胞原点按要求引一条直线。
- (2) 用各自单位平移量分别测量该直线在三个晶轴上的投影值。
- (3) 通过乘或除以一个公因子,得到三个最小的整数。
- (4) 用方括号括起来,写成“[hkl)”的形式。

如图 1.5b 所示,直线 OP 在三个晶轴上的投影分别为 $1a$ 、 $1b$ 和 $\frac{1}{2}c$,用各自的单位平移量 (a 、 b 、 c)量度后得到 1、1、 $1/2$,再乘以公因子 2,便得到 2、2、1,于是就得出直线 OP 的方向米勒指标为[221]。这里需要值得注意的是,方向米勒指标没有取倒数的过程。

在获得米勒指标的过程中,对于晶轴方向,原则上可以任意选定,但是一般总是采用右手定则取向。若遇到几组米勒指标时,其晶轴的选定必须前后一致。图 1.6 表示出了立方晶体的各种米勒指标。从图中可以看出,在立方晶体中,具有相同米勒指标的晶面和方向彼此垂直。

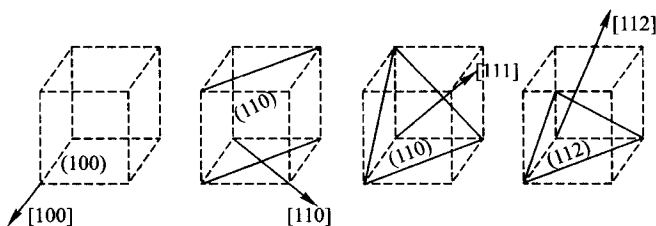


图 1.6 立方晶格中各种晶面和方向的米勒指标

在米勒指标的表达式中,人们总希望结晶学上等同的晶面或方向都具有相同的米勒指标,而不管晶轴如何取法。因此,出现了使用 $\{ \}$ 和 $\langle \rangle$ 这样的括号来表示米勒指标的情况,这里所用的 $\{ \}$ 括号表示晶面族(families of places),而 $\langle \rangle$ 表示方向族(families of directions)。例如,在立方晶体中, $\{100\}$ 同时代表 (100) 、 (010) 和 (001) 晶面;同样, $\langle 111 \rangle$ 同时代表 $[111]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 、 $[11\bar{1}]$,或相反方向 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向。

原则上,三个数字的米勒指标可以标识任何晶体的所有平面,不过在六方晶系中,表示晶胞通常用四个晶轴,如图 1.7 所示。因此,晶面指标也由四个数字组成,称为米勒-布喇菲指标(Miller Bravais indices)。其中,米勒-布喇菲指标 $(hkil)$ 中的前三个数字涉及底面上的轴,第四个数字与垂直轴相关。获得六方晶系的米勒-布喇菲指标的方法与上面所述的方法相似,不过在获得截距倒数并导出最小的整数方面有所不同,在六方晶格的米勒-布喇菲指标 $(hkil)$ 中存在着如下关系:

$$i = -(h + k)$$

在获得六方晶格方向指标时,四个轴的选择同样要满足上式提出的要求,即在 $[hkil]$ 中第三个数字等于前两个数字和的负值,这点很重要,因为如果没有这个条件,对于任何一个给定的方向,就会产生许多完全不同的指标表达式。

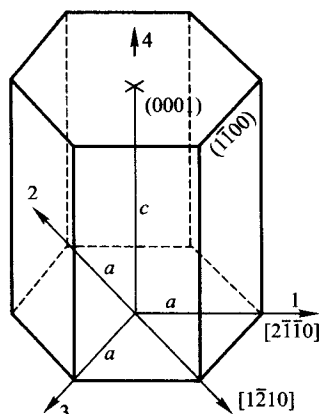


图 1.7 六方晶体中的各种米勒指标

1.4 密堆积与配位数

1.4.1 密堆积

如果晶体由完全相同的一种粒子组成,而粒子又可以看成为小圆球,则这些完全相同的小圆球最紧密的堆积方式称为密堆积。

小圆球最紧密的堆积可以这样设想:先把一些完全相同的小圆球平铺在平面上,使这些球相切,则任何一个球与 6 个球相切,每三个相切的球的中心构成一个等边三角形,并且每个球的周围有 6 个空隙,如此构成一层。第二层以同样的方式铺排,如果要作最紧密的堆积,只能把第二

层的球放在第一层相间的3个空隙上,因为在每个球周围的同一平面上只有相间的3个空隙的中心,才构成一个等边三角形。第二层的每个球和第一层的3个球紧密相切。至于第三层则有两种不同的堆法,所以密堆积有两种可能的方式。

1. 六角密堆积

这种堆积方式是把第三层的球放在第二层的3个相间的空隙上,并使第三层的球恰好在第一层球的上面,和第一层平行吻合,如图1.8a所示。第四层重复第二层与第一层的对应关系放在第三层上,和第二层平行吻合。如此每两层为一组,不断地堆积下去,在层的垂直方向上是个6度象转轴,所以称为六角密堆积,这个垂直方向的轴就是六方晶系中的 c 轴。

2. 立方密堆积

这种堆积方式也是把第三层放在第二层的3个空隙上,但和六角密堆积不同。立方密堆积方式的第三层的球是放在第二层的其他3个没有被第一层占据的空隙上面,所以第三层的球不在第一层球的顶上,如图1.8b所示,第四层的球对应放在第一层球的顶上,与第一层平行吻合。如此每三层为一组,不断地堆下去,形成面心立方结构,称为立方密堆积。层的垂直方向是个3度象转轴,也就是立方体的空间对角线。

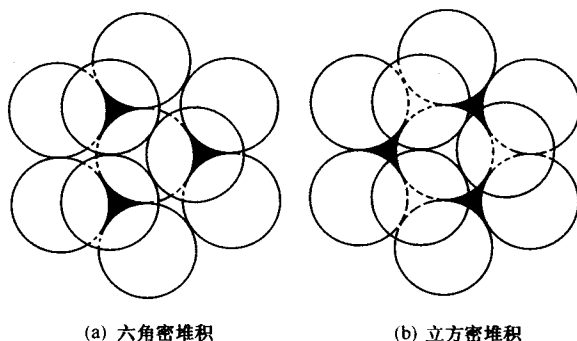


图 1.8 密堆积

在六角和立方密堆积中,每个球在同一层内和6个球相切,又分别和上、下两层的3个球相切,所以每个球的最邻近的球数为12个,即配位数是12,也是晶体结构中最大的配位数。如果球的半径不等,如晶体由两种原子组成,则不可能组成密堆积结构,因而配位数必然小于12。但是,由于周期性和对称性的特点,晶体的配位数不可能有11、10、9、7、5,而只可能为8、6、4、3、2。

1.4.2 配位数

晶体中,原子或离子周围所接触到的同种原子或异号离子的个数,称为原子配位数或离子配位数。配位数可以用来描写晶体内部粒子排列的紧密程度。配位数的概念对于离子化合物的意义很大。因为在一种晶格中,阳离子具有力求吸引最多阴离子的趋势,以期使其达到最大的稳定程度,但是被吸引的阴离子和阴离子之间,却因为带有同种电荷而产生排斥力,使其不能更近地接触,于是两种倾向彼此对抗,达到平衡时便成为稳定的晶格。所以,在一定的物理化学条件下,晶体中原子或离子所具有的配位情况,乃是引力和斥力相互作用达到平衡的结果。

由配位数的概念不难理解,决定一个粒子配位数的因素很多,例如温度、压力、阳离子类型、极化性能,以及阴、阳离子半径比值等。根据最紧密堆积和晶体具有最小内能原理,在晶格中阳离子主要填塞在由较大的阴离子作为最紧密堆积后所形成的空隙位置,而必须与阴离子紧密接触。因此,对于典型的离子化合物,在通常的温度压力下,如果不发生离子的变形或变形很小时,它们的配位情况主要取决于阴、阳离子的半径比值,在不同的半径比值下,阳离子应该具有的配位数可参考图 1.9 或表 1.1。

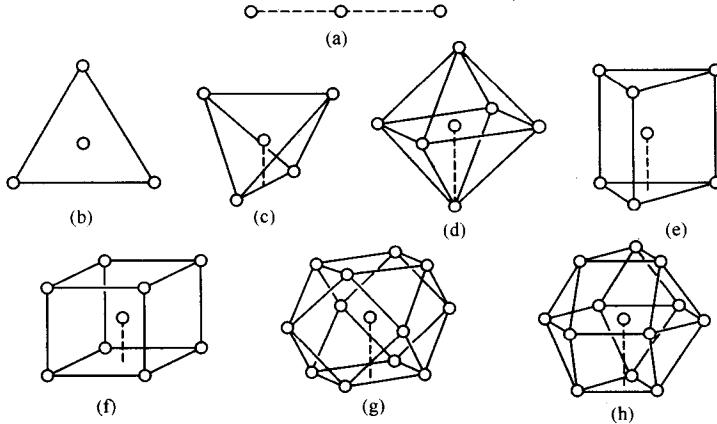


图 1.9 各种不同的配位形状

表 1.1 离子半径比值与配位数之间的关系

阳离子配位数	阳离子配位数形状	离子半径比值 r_A/r_X		实例
		r_A/r_X	r_X/r_A	
2	哑铃状(图 1.9a)	0.000 ~ 0.150	∞ ~ 6.45	干冰 CO_2
3	三角形(图 1.9b)	0.150 ~ 0.225	6.45 ~ 4.45	方解石 $\text{Ca}(\text{CO}_3)^*$
4	四面体形(图 1.9c)	0.225 ~ 0.414	4.45 ~ 2.41	白石英 SiO_2
6	八面体形(图 1.9d) 三方柱形(图 1.9e)	0.414 ~ 0.732	2.41 ~ 1.37	氯化钠 NaCl^{**}
8	立方体形(图 1.9f)	0.732 ~ 1.000	1.37 ~ 1.00	氯化铯 CsCl
12	立方八面体形(图 1.9g) 复七面体形(图 1.9h)	1		铜 Cu 钽 Os

注: r_A 为阳离子半径, r_X 为阴离子半径。

* C^{4+} 的配位数为 3; 而 Ca^{2+} 则等于 6, 具有八面体形的配位。

** 这种配位形式如红镍矿(NiAs)中的 As, 但它的阳离子 Ni 则具有八面体形的配位。

根据表 1.1 中的数据, 可以计算出晶体中离子的配位数。例如 NaCl , $r_A/r_X = 0.102/0.181 = 0.56$, 介于 0.414 ~ 0.732 之间, 所以配位数为 6。又如 CsCl , $r_A/r_X = 0.167/0.181 = 0.92$, 介于 0.732 ~ 1 之间, 所以配位数应为 8, 实际晶体结构也确实如此。

根据实际材料归纳起来, 绝大多数阳离子的配位数都为偶数, 尤以 6 为最多, 其次是 4、8、12 等, 显然这是因为偶数配位数才能使结构达到稳定的缘故。但是在实际晶格中, 每个离子周围的

环境不一定完全相同,所受的键力也不一定均衡,因此在偶然的情况下,也可能会有 5、7、9、11 等异常的配位数出现,因此单纯依靠表 1.1 中的数值,是不可能完全解决实际问题的,还必须借助实验精确测定和计算才行,这点必须注意。常见的一些阳离子的可能配位数列于表 1.2 中。

表 1.2 常见阳离子的可能配位数

配位数	阳离子
4	Be^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Si^{2+}
6	Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , TR^{3+}
8	Zr^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , TR^{3+}
12	Ca^{2+} , Na^+ , TR^{3+}

注:表中所列仅为常见的配位数,特殊情况下的特殊配位数未予考虑。

1.5 晶体结合键型

所谓结合键是指原子结合成分子或固体的方式和结合力的大小,或者说是指组成物质整体的质点(原子、分子或离子)间的相互作用力的方式和作用力的大小。由于质点相互作用时,其吸引力和排斥力情况的方式和大小不同,便形成了不同类型的结合键,晶体的结合键可以分为共价键、离子键、金属键和范德华键(Van Der Waals bond)。

1. 共价键

有些同类原子,例如周期表 IV A、V A、VI A 族中大多数元素或电负性相差不大的原子互相接近时,原子之间不产生电子的转移,此时借共用电子对所产生的力结合,形成共价键。金刚石、单质硅、SiC 等属于共价键。研究表明,一个硅原子与 4 个在其周围的硅原子共享其外壳层能级的电子,使外层能级壳层获得 8 个电子,每个硅原子通过 4 个共价键与 4 个邻近原子结合,如图 1.10 所示。对于硅来说,所形成的四面体结构中,每个共价键之间的夹角约为 109° ,在外力作用下,原子发生相对位移时,键将遭到破坏,因

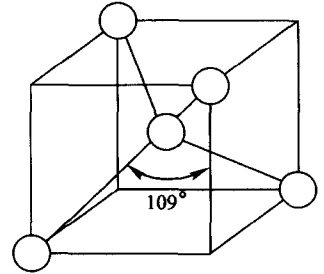


图 1.10 Si 形成的四面体

此硅材料具有脆性。为使共价键材料中的电子运动产生电流,必须破坏共价键,需加高温、高压,故共价键材料具有很好的绝缘性。金刚石中碳原子间的共价键非常牢固,其熔点高达 3750°C ,是自然界中最坚硬、最难熔的固体。

2. 离子键

大部分盐类、碱类和金属氧化物在固态下是不能导电的,熔融时可以导电,这类化合物为离子化合物。当两种电负性相差大的原子(如碱金属元素与卤族元素的原子)相互靠近时,其中电负性小的原子失去电子,成为正离子,电负性大的原子获得电子成为负离子(阴离子),两种离子靠静电引力结合在一起形成离子键。

由于离子的电荷分布是球形对称的,因此它在各方向上都可以和相反电荷的离子相互吸引,即离子键没有方向性。离子键的另一个特性是无饱和性,即一个离子可以同时和几个异号离子

相结合。例如,在 NaCl 晶体中,每个 Cl^- 离子周围都有 6 个 Na^+ 离子,每个 Na^+ 离子周围也有 6 个 Cl^- 离子等距离排列着,离子晶体在空间三个方向上不断延续就形成了巨大的离子晶体。NaCl 晶体结构如图 1.11 所示。

离子型晶体中,正、负离子间有很强的电的吸引力,所以有较高的熔点,离子晶体如果发生相对移动,将失去电平衡,使离子键遭到破坏,故离子键材料是脆性的。离子的运动不像电子那么容易,故固态时导电性很差。

3. 金属键

金属原子的结构特点是外层电子少,容易失去。当金属原子相互靠近时,其外层的价电子脱离原子成为自由电子,为整个金属所共有,它们在整个金属内部运动,形成电子气。这种由金属阳离子和自由电子之间互相作用而结合的结构称为金属键。金属键的经典模型有两种,一种认为金属原子全部离子化,一种认为金属键包括中性原子间的共价键及阳离子与自由电子间的静电引力的复杂结合,如图 1.12a、b 所示。

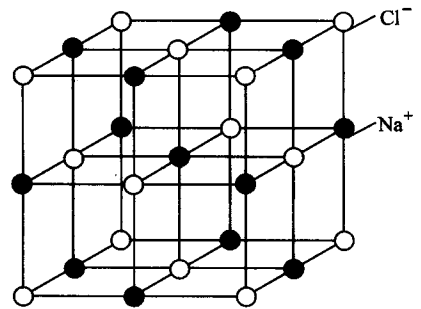


图 1.11 NaCl 的晶体结构

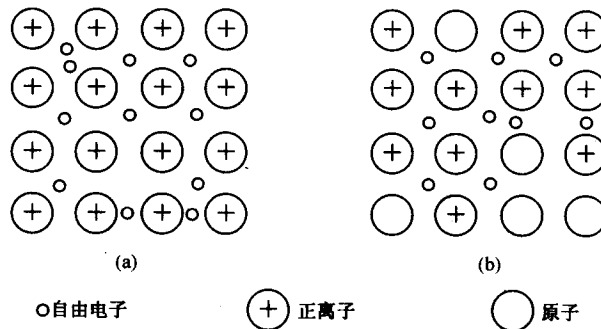


图 1.12 金属键模型

金属键无方向性和饱和性,故金属的晶体结构大多具有高对称性,利用金属键可解释金属所具有的各种特性。当金属内原子面之间发生相对位移,金属键仍旧保持,故金属具有良好的延展性。在一定电位差下,自由电子可在金属中定向运动,形成电流,显示出良好的导电性。随着温度升高,阳离子(或原子)本身振幅增大,阻碍电子通过,使电阻升高,因此金属具有正的电阻温度系数。固态金属中,不仅阳离子的振动可传递热能,而且电子的运动也能传送热能,故比非金属具有更好的导热性。金属中的自由电子可吸收可见光的能量,被激发、跃迁到较高能级,因此金属不透明。当它跳回到原来能级时,将所吸收的能量重新辐射出来,使金属具有金属光泽。

4. 范德华键

许多物质的分子具有极性。分子的一部分往往带正电荷,而另一部分往往带负电荷,一个分子的正电荷部位和另一分子的负电荷部位间以微弱静电力相吸引,使之结合在一起,称为范德华键,也称分子键。分子晶体因其结合键能很低,所以其熔点很低。金属与合金间这种键不多,而聚合物通常链内以共价键结合,而链与链之间以范德华键结合。

1.6 元素晶体结构

如表 1.3 所示,元素的晶体结构可以分为三类。周期表左面的元素属于第一类。它们都是金属,具有面心立方、六方和体心立方等密堆积型的晶体结构,如图 1.13 所示。

表 1.3 元素的晶体结构

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Li	Be											B hex	C			
b	c															
Na	Mg											Al f	Si	P	S	Cl
b	c															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
b	fc	fc	c	b	bc	cub	bf	cf	fc	f	hex	orh				
								Rh								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru		Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
b	f	c	cb	b	c	c	c	cub	f	f	hex	tet				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	Wb	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
b	b	cf	c	b	cub	c	c	f	f	f	rho	cf	f			
			Th			U	Os									
			f			orh	c									
第一类结构											第二类结构			第三类结构		

注: b 表示体心立方结构; c 表示六方密堆积结构; f 表示面心立方密堆积结构; cub 表示立方结构; hex 表示六方结构; orh 表示正交结构; tet 表示四方结构; rho 表示三方结构。

从表 1.3 左面可以看出 I A 族元素,即碱金属元素(Li、Na、K、Rb 和 Cs)形成的晶体均为体心立方结构,每个元素的配位数为 8。II A 族元素,即碱土金属元素(Be、Mg、Ca、Sr 和 Ba)形成的晶体大部分为六方密堆积结构,每个原子配位数为 12。从 III B 一直到 II B,这八族元素属于过渡金属,其晶体结构既有体心立方、面心立方结构,又有六方密堆积结构,但仔细比较就可以发现,这里存在着一个晶格结构型式的过渡,一开始主要是体心立方和六方密堆积结构,最后完全过渡到面心立方结构。面心立方密堆积和六方密堆积一样,都是最紧密的堆积方式,其配位数也都是 12。

上面的结果清楚地表明,由于金属键的作用,金属的晶体结构具有最紧密的堆积方式,因此其配位数也特别高。

周期表右面的元素属于第三类结构。它们是非金属,易于形成共价键,这类结构的配位数不超过 8,并遵守 8 - N 规则。因此,对于 VII A 族元素(卤族元素),在其晶体结构中,原子具有最低配位数 1,图 1.14a 中碘的晶体结构就是这样。在 VI A 族元素 S、Se 和 Te 的晶体结构中,每个原子配位数为 2,从而形成链状结构,图 1.14b 所示 Te 的晶体结构就是这样。在 V A 族元素 P、As、Sb