

谷 智 介 万奇 周万城 编著

Materials Science

高等学校教材 · 材料科学与工程

材料制备原理与技术

MATERIALS
SCIENCE &
ENGINEERING
TEXTBOOKS
FOR
HIGHER
EDUCATION

西北工业大学出版社

材料制备原理与技术

谷 智 介 万奇 周万城 编著

西北工业大学出版社

【内容提要】 本书着重介绍与无机材料制备、晶体生长和薄膜沉积相关的基础理论和基本概念。内容包括无机材料的基础知识,材料的晶体化学基础、点缺陷以及非晶态结构,相平衡基础和相平衡的应用,无机材料制备中的高温动力学过程基础,晶体生长的物理基础和晶体生长的方法与技术,薄膜沉积方法和技术等。

本书是材料学专业的本科基础教材,在内容编排上遵循理论联系实际的原则,尽可能做到内容精简、突出重点、阐明难点,可供相关专业的高等学校师生以及相关工程技术人员使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料制备原理与技术/谷智,介万奇,周万城编著. —西安:西北工业大学出版社,2013.12
ISBN 978-7-5612-3887-5

I. ①材… II. ①谷… ②介… ③周… III. ①材料制备 IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 315252 号



出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:15.625

字 数:376 千字

版 次:2014 年 1 月第 1 版

2014 年 1 月第 1 次印刷

定 价:33.00 元

前 言

材料、能源和信息科学是现代文明的三大支柱。材料制备原理是研究材料的组成、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,两者相互结合、相互促进,形成材料制备科学与技术。

为适应高等教育按系设置宽口径专业的改革需要,实现加强基础、拓宽知识的大学本科教育培养目标,本课程将原来属于三个不同专业的教材内容融合在一门课程中消化。从分析物理现象和化学现象的联系着手,论述无机非金属材料制备原理与技术的基本理论知识,探讨无机非金属材料的组成、结构、缺陷与性能和工艺之间的有机联系,探索无机材料制备、晶体生长和薄膜沉积过程中的热力学和动力学规律。

本书的内容分为 10 章,包括无机材料物理化学、陶瓷制备工艺、晶体生长技术和薄膜沉积技术等内容。无机材料物理化学部分主要阐述晶体的结构与缺陷、相平衡、非晶态固体等内容,陶瓷制备工艺部分主要阐述固体材料制备过程中的物质传递、固体与固体反应形成新的固体和烧结等内容,晶体生长技术部分主要阐述晶体生长热力学、界面的平衡结构、晶体生长动力学、单晶材料的制备等内容,薄膜沉积技术部分主要阐述薄膜沉积的原理、物理气相沉积和化学气相沉积的原理与方法等内容。

笔者在编著过程中始终把握基础理论知识与实际材料的研究、制备与应用相结合的原则。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。

材料制备原理与技术内涵丰富,涉及的学科领域和范围非常广泛,知识技术又在不断地发展更新,鉴于知识水平有限,难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

编著者

2013 年 10 月

目 录

第 1 章 晶体化学基础	1
1.1 化学键	1
1.2 离子晶体的晶格能	4
1.3 离子晶体结构的影响因素	6
1.4 鲍林离子晶体规则	12
思考题	14
第 2 章 晶体的点缺陷	15
2.1 点缺陷的类型	15
2.2 点缺陷的符号表示法	18
2.3 缺陷化学反应表示法	19
2.4 点缺陷的热力学平衡	20
2.5 固熔体	22
2.6 非化学计量化合物	24
2.7 点缺陷与电子-空穴对	26
思考题	28
第 3 章 熔融态和玻璃态	29
3.1 熔体结构	29
3.2 熔体性质	31
3.3 玻璃的通性	36
3.4 玻璃的形成	38
3.5 玻璃的结构	46
3.6 硅酸盐玻璃	49
3.7 玻璃中的分相现象	52
思考题	57
第 4 章 相平衡与相图	58
4.1 相与相平衡	58

4.2 单元系统相图	60
4.3 二元系统相图	65
4.4 三元系统相图	76
思考题	93
第5章 扩散过程	94
5.1 固体中的扩散机构	94
5.2 扩散动力学方程	95
5.3 扩散系数	97
5.4 扩散系数与温度、杂质的关系	99
5.5 氧化物中的扩散	101
5.6 影响扩散系数的其他因素	105
思考题	106
第6章 固相反应	107
6.1 固相反应的特点及分类	107
6.2 固相反应动力学方程	110
6.3 影响固相反应的因素	117
思考题	120
第7章 烧结过程	121
7.1 烧结的推动力和传质机理	121
7.2 固相烧结动力学	126
7.3 液相烧结动力学	132
7.4 晶粒生长与二次再结晶	137
7.5 影响烧结的因素	142
思考题	148
第8章 晶体生长的物理基础	149
8.1 成核理论	149
8.2 界面的平衡结构	157
8.3 晶体生长动力学	168
思考题	181
第9章 晶体生长的方法与技术	182
9.1 气相生长法	182
9.2 水溶液生长法	184

9.3 水热生长法	191
9.4 熔盐生长法	192
9.5 熔体生长法	196
思考题	205
第 10 章 薄膜沉积的方法与技术	206
10.1 物理气相沉积蒸发法	206
10.2 物理气相沉积溅射法	217
10.3 物理气相沉积的其他方法	232
思考题	241
参考文献	242

第 1 章 晶体化学基础

无机非金属材料多数是以结晶状态存在的物质——晶体。不同的晶体具有不同的性质，晶体所具有的性质是由晶体的内部结构决定的，如果内部结构发生了变化，性质也将产生变化。晶体的结构是由构成晶体的原子或离子在三维空间中的堆积方式所决定的，故晶体的结构又与晶体的化学组成相联系，化学组成的改变，意味着构成晶体的质点(原子或离子)在本质上存在差异，从而在结构中的排列组合方式也发生变化。因此，晶体化学的任务，主要就是研究晶体的组成、内部结构和性质之间的关系。

1.1 化学键

原子之间以什么力构成分子、构成物质是化学键理论的核心。在分子或晶体中，两个或多个原子(或离子)之间的强烈相互作用，称为化学键。元素原子依靠化学键结合而聚合成晶体。目前，已确知的化学键有离子键、共价键和金属键。其中，离子键是依靠静电库仑力作用形成的化学键。共价键由两个或多个电负性相差不大的原子依靠共有若干电子所构成。金属键由金属中的“自由电子”和金属正离子组成的晶格之间的相互作用力构成。另外，分子之间还普遍存在范德华引力，是一种较弱的相互作用，一般不把它归入化学键。有时分子间或分子内的某些 F, O, N 与 H 组成的基团之间还可形成氢键，氢键也是一种较弱的键，但比范德华键要强，并具有方向性与饱和性。

1.1.1 离子键

金属原子将其外层的一个或一个以上的价电子转移到非金属原子时，形成具有较稳定电子组态的正、负离子，正负离子之间由于库仑引力而相互吸引，但当它们充分靠近时，离子的核外电子云之间将产生斥力。当引力与斥力平衡时，就形成稳定的离子键。离子键既可存在于气态分子中，也可存在于晶体中，前者称离子型分子，后者称离子型晶体。离子键没有方向性及饱和性。每一个正离子容许几何上可能放置的最大数目的负离子包围在其周围；同样，每个负离子也将被最大数目的正离子所包围。

1.1.2 共价键

原子相互接近时，原子轨道相互重叠变成分子轨道，原子核之间的电子云密度增加，电子同时受到两个核的吸引，使体系能量降低，这样形成的化学键称共价键。共价键可由价键理论和分子轨道理论来描述。虽然这两个理论最终并不矛盾，但实际上它们从不同的观点处理化学键问题。

海特勒-伦敦用量子力学方法对氢分子的处理是价键理论的理论基础。将处理氢分子基态的结果推广到其他双原子或多原子分子体系，当这些分子的原子相互接近时，那些尚未配对

且自旋相反的电子可两两配对形成共价键。价键理论认为：

(1)若 A, B 两原子的外层原子轨道(价电子轨道)各有一个未配对电子,则当 A, B 两原子接近时,这两个原子的电子以自旋反平行配对,而形成共价单键。若 A, B 两原子的外层原子轨道(价电子轨道)各有两个或三个未配对电子,则这些电子两两配对形成共价双键或共价三键。

(2)若 A 原子的外层原子轨道有 n 个未配对电子, B 原子的外层原子轨道只有一个未配对电子,则 1 个 A 原子可与 n 个 B 原子化合形成 AB_n 型分子。

(3)共价键具有饱和性:已配对的电子不能再与另外的电子配对。

(4)共价键具有方向性:原子形成分子时,电子云重叠愈多,形成的共价键愈牢固,故共价键的形成将尽可能采用能实现电子云最大重叠的方向。

分子轨道理论是以变分法处理氢分子离子 H_2^+ 为基础发展起来的。分子轨道理论认为,一般分子中每个电子的轨道运动状态也可用适当的单电子波函数来描述。这种分子中描述单电子运动状态的波函数叫分子轨道。对某一分子,若能获得它的一系列分子轨道和相应的能级,就可像处理多电子原子一样,按电子排布原理,将分子中的电子填入分子轨道,得到分子的电子构型、分子中电子的概率分布以及能级的高低。

1.1.3 金属键

较早论述金属中的化学键理论为金属的自由电子模型。该理论认为金属都为电离能低,电负性小的元素,这些元素的原子内层电子受束缚较强,只能在较狭窄的区域内活动,称“定域电子”,而其外层电子则受束缚较弱,可以电离出来,并可在整个晶体中比较自由地运动,称“自由电子”或“离域电子”。这些脱离了原子的“自由电子”不属于个别原子,而是由所有原子所共有。同时,失去外层电子的金属原子形成金属离子。金属离子与“自由电子”相互吸引,形成金属晶体,金属的这种结合力称为金属键。金属键的特性是无方向性和饱和性。

1.1.4 分子间作用力

除了原子间强烈的相互作用——化学键(作用能在 $120 \sim 600$ kJ/mol)——之外,分子间还存在较弱的相互作用,作用能在几十 kJ/mol 以下,比化学键小一两个数量级,这种作用不需要电子云重叠,无方向性和饱和性,在分子间普遍存在。这种分子间较弱的相互作用,称为分子间作用力,又称范德华力。由于使用分子间势能比分子间作用力更方便,故通常用分子间势能来讨论分子间作用力。

分子间作用力的来源主要有三种。

1. 取向力

取向力也称葛生(Keesom)力或静电力。极性分子有永久偶极矩,取向力由极性分子永久偶极矩间的静电引力作用引起,可根据静电理论计算这种平均静电作用能:

$$E_{\text{取}} = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3KTR^6} \quad (1-1)$$

式中 μ_1, μ_2 —— 两个相互作用分子的偶极矩;

K —— 玻耳兹曼常数;

T —— 绝对温度;

R ——两个分子重心间距离。

2. 诱导力

诱导力又称德拜(Debye)力。极性分子的永久偶极矩将诱导邻近非极性分子发生电荷位移,产生诱导偶极矩,诱导力由永久偶极矩和诱导偶极矩的相互作用引起。

两个同种分子的相互平均诱导作用能为

$$E_{\text{诱}} = \frac{2\alpha\mu^2}{R^6} \quad (1-2)$$

两个异种分子的相互平均诱导作用能为

$$E_{\text{诱}} = \frac{\alpha_1\mu_2 + \alpha_2\mu_1}{R^6} \quad (1-3)$$

式中 μ, μ_1, μ_2 —— 分子的偶极矩;

$\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ —— 分子极化率;

R —— 两个分子重心间距离。

3. 色散力

色散力也称伦敦(London)力。取向作用、诱导作用至少有一个分子是极性分子,但许多非极性分子之间仍然存在吸引力,原因是非极性分子之间虽然无永久偶极矩,但电子与原子核的运动,其运动方向和位移大小在不断变化,可产生瞬时正、负电荷中心不重合,形成瞬时偶极矩,它可诱导另一个分子出现瞬时偶极矩,彼此发生瞬时吸引,其作用能大小为

$$E_{\text{色}} = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (1-4)$$

式中 I_1, I_2 —— 两分子极化力;

α_1, α_2 —— 两分子极化率;

R —— 两个分子重心间距离。

取向力和诱导力只存在于极性分子,色散力则在极性分子或非极性分子中都存在。这些作用力不仅存在于不同分子间,而且还存在于同一分子内的不同原子或基团之间。

1.1.5 氢键

分子中以共价键与电负性大的原子 X 相连的氢原子还可以与另一个电负性大的原子 Y 形成一种较弱的键: $X-H \cdots YR$, 这种键称为氢键。X, Y 原子可以是 F, O, N 等电负性大而半径小的原子。如 $F-H \cdots F$; $O-H \cdots O$; $N-H \cdots N$; $N-H \cdots F$; $N-H \cdots O$ 等结构中的“ \cdots ”即表示氢键。在特殊情况下,电负性大的 Cl(半径较大)和半径小的 C(电负性较小)也可有弱的氢键,如 $N-H \cdots Cl$; $C-H \cdots C$ 等。

一般认为, $X-H$ 基本上是共价键,而 $H \cdots Y$ 则是一种很强的范德华键。因为 X 电负性大, H 带部分正电荷而半径又特别小,可对另一个电负性大的 Y 原子产生强的静电吸引而形成氢键。由于 H 特别小, X, Y 相对较大,当 H 和 X, Y 接触后,第三个电负性大的原子就难再接近 H,故氢键又呈饱和性。为减少 X, Y 之间的斥力, $X-H \cdots Y$ 要尽可能在一条直线上,故氢键具有方向性。也可说氢键是种较强的、具有饱和性和方向性的范德华键。

氢键的强弱与 X, Y 的电负性大小有关,电负性愈大,氢键愈强。同时与 Y 的半径也有关,半径愈小,氢键愈强。

氢键这一名称有两层意义,一是指 $X-H\cdots Y$ 结构,如键长是指 $X\cdots Y$ 间的距离,通常比共价键长,但比范德华键短;二是指 $H\cdots Y$ 的结合,如氢键的键能是指 $H\cdots Y$ 结合被破坏时所需要的能量。氢键的键能一般比共价键能小,但又比一般分子间相互作用力大,它的形成不像共价键那样需要严格的条件,它的结构参数如键长、键角和方向性等各方面都可在相当大的范围内变化,具有一定的适应性和灵活性。

大部分氢键 $X-H\cdots Y$ 中的 $X-H$ 与 Y 分别为两个分子中的组成部分,这种氢键称分子间氢键,如 H_2O, HCl, HF 等;但也有的氢键是在分子内形成的,称为分子内氢键,如邻位羟基苯酚。

1.2 离子晶体的晶格能

由正负离子靠静电作用力结合在三维空间有规则排列所构成的晶体称为离子晶体。在离子晶体中,由于把晶体结合在一起的力完全起因于静电力,因此离子晶体中表征离子键强度的晶格能可用晶体中所有静电吸引和排斥加起来计算来获得。

晶体晶格能的定义为:0 K 时,1 mol 化合物中的正、负离子由相互远离的气态离子结合成离子晶体时所释放的能量。它也等于将 1 mol 晶体转化为气态离子所需要的能量。

假设晶体中键的作用力完全是离子键力,则可根据离子晶体中离子的电荷、离子的排布等结构数据计算晶格能。根据库仑定律,两个相距为 r 的正、负离子之间的吸引能为

$$U_{\text{吸引}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1-5)$$

式中 e ——电子电荷;

Z_1, Z_2 ——正、负离子电价;

r ——正、负离子间的平衡距离。

当两个离子相互接近时,电子云之间将产生排斥,排斥能可近似表示为

$$U_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n} \quad (1-6)$$

式中 B ——比例系数;

n ——玻恩指数,其数值大小与离子的电子层结构有关,见表 1-1。

当正负离子属于不同类型时, n 取平均值,如 $NaCl$ 晶体的 n 为 8。

表 1-1 玻恩指数

离子的电子层结构类型	He	Ne	Ar, Cu^+	Kr, Ag^+	Xe, Au^+
n	5	7	9	10	12

综合考虑吸引能和排斥能,一对正、负离子间的势能为

$$U = U_{\text{吸引}} + U_{\text{排斥}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (1-7)$$

U 明显随离子间距而变化,当离子的吸引力和排斥力相等时,总势能最低,达到平衡,晶体相对稳定, r 为平衡距离 r_0 ,根据 $r = r_0$ 时 U 的一阶导数为零,可得

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (1-8)$$

因此,一对正、负离子在平衡距离时具有的势能为

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-9)$$

式(1-9)为一对正、负离子间的平衡势能,但还不是晶体的晶格能。在晶体中,正、负离子按一定规律排布,每个离子周围都有许多正、负离子和它作用,在计算晶格能时,这些相互作用都要加以考虑。如图1-1所示为NaCl晶体结构示意图,当 Na^+ 和 Cl^- 最近的距离为 r_0 时,每个 Na^+ 周围具有的离子为:6个距离为 r_0 的 Cl^- ,12个距离为 $\sqrt{2}r_0$ 的 Na^+ ,8个距离为 $\sqrt{3}r_0$ 的 Cl^- ,6个距离为 $\sqrt{4}r_0$ 的 Na^+ ……

这样,在1 mol NaCl型晶体结构中,每个离子所处势场的势能为

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots\right) \quad (1-10)$$

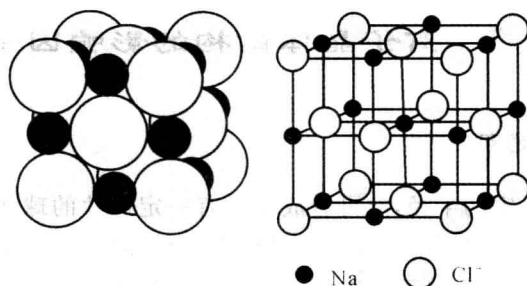


图1-1 NaCl晶体结构

设马德隆(Madelung)常数 $A = \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots\right)$, A 是与离子晶体构型有关的常数,如表1-2所示。

表1-2 各类晶体的 Madelung 常数

晶体结构	配位数	晶系	Madelung 常数
氯化钠 NaCl	6:6	立方	1.747 6
氯化铯 CsCl	8:8	立方	1.762 7
闪锌矿 ZnS	4:4	立方	1.638 1
纤锌矿 ZnS	4:4	立方	1.641 3
萤石 CaF_2	8:4	立方	2.519 4
金红石 TiO_2	6:3	四方	2.408 0
刚玉 Al_2O_3	6:4		4.171 9

这样,式(1-10)可表示为

$$U = -\frac{AZ_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-11)$$

1 mol 二元型晶体结构中有 N_0 (阿伏伽德罗常数) 对正负离子, 则晶体的总势能为

$$U = -\frac{N_0 A Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-12)$$

晶体的晶格能为

$$U_{\text{晶}} = -U = \frac{N_0 A Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-13)$$

晶格能的大小反映了晶体中质点结合的强度及晶格的稳定性, 离子晶体的许多性质如硬度、热膨胀系数、熔点、溶解度等都与晶格能密切相关。由式(1-13)所示的晶格能公式可知, 由于玻恩指数都比较大, $(1-1/n)$ 对晶格能的影响比电价数、马德隆常数及正负离子之间的平衡距离要小得多。因此, 不同离子晶体间如果其电价数相同, 离子构型也相同, 则 r_0 (一般为正负离子半径之和) 大时, 其晶格能较小, 熔点较低, 热膨胀系数较大。如同为 NaCl 构型的 MgO, CaO, SrO 和 BaO 晶体, 随着碱土金属离子半径的增加, 其晶格能由 MgO 到 BaO 逐渐降低, 其硬度和熔点也逐渐下降。

1.3 离子晶体结构的影响因素

1.3.1 球体最紧密堆积

原子和离子都具有一定的半径, 故可看成是具有一定尺寸的球体。在由无方向性和饱和性的金属键、离子键、范德华键等构成的晶体结构中, 为使晶体具有最小的内能而构成稳定的结构, 原子、离子或分子总是倾向于密堆积结构。这样的堆积结构可用球体的密堆积规律来描述。

1.3.1.1 等径球体的最紧密堆积

等径球体的最紧密堆积可从密堆积层来了解。如图 1-2 所示。

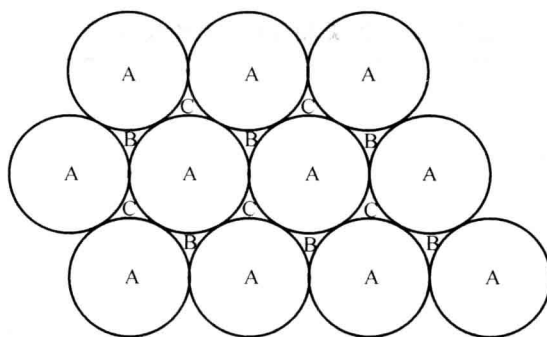


图 1-2 密堆积层的结构

将许多等径球最紧密排在一起, 就构成密堆积层。在每层密堆积层中, 每个球周围有六个球与其接触, 此时, 每三个彼此相接触的球之间存在呈弧线三角形的空隙, 每个球周围有六个这样的空隙, 其中半数空隙的尖角指向图的下方(其中心位置标为 B), 半数空隙的尖角指向图的上方(其中心位置标为 C)。将第二层球堆上去时, 为保证最紧密堆积, 就要将圆球放在 B 或

C 位置,即第二层球应放在第一层的空隙上,但空隙只用去一半。当第三层球放上去时,为保持密堆积,有两种方法。一种是每个球正好堆在第一层 A 球位置上面,即第三层球与第一层球的位置正对着,依次堆上去成为 ABABAB……堆积,这种堆积可取出一个六方晶胞,故又称六方最紧密堆积,如图 1-3 所示。另一种是将第三层球放在正对第一层未被占用的空隙上方,即第一层在 A 位,第二层在 B 位,而第三层在 C 位上,依次堆上去成为 ABCABC……堆积,这种堆积可取出一个面心立方晶胞,这种堆积称面心立方最紧密堆积,如图 1-4 所示。在这两种堆积方式中,每个球体所接触到的同种球体的个数均为 12 个。

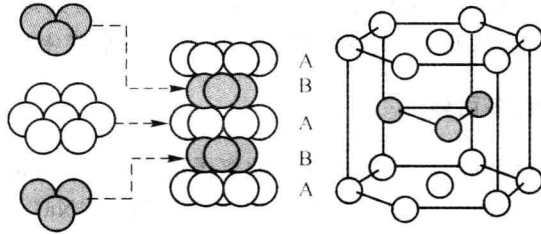


图 1-3 六方最紧密堆积

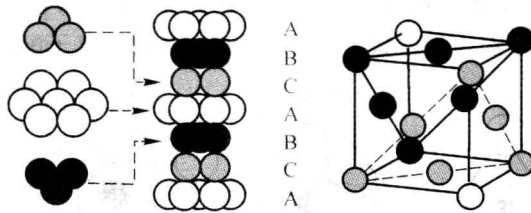


图 1-4 立方最紧密堆积

1.3.1.2 密堆积中的空隙

尽管以上的两种堆积方式都为最紧密堆积,但球体之间仍存在一定的空隙。等径球体的各种最紧密堆积形式具有相同的堆积密度。如果用空间利用率,即一定空间中圆球所占体积的百分数表示球堆积的紧密程度,则六方最紧密堆积和面心立方最紧密堆积的空间利用率都是 74.05%。

在各种最紧密堆积中,球间的空隙数目和大小也相同。根据包围空隙的球体配位情况,可将空隙分成两种类型,一为四面体空隙,一为八面体空隙。四面体空隙由 4 个球体环围而成,第二层的一个球放在第一层的 3 个球围成的空隙之上,这 4 个球就构成了四面体空隙。八面体空隙由 6 个球环围而成,球体中心连线构成八面体形,如图 1-5 所示。在体积上,八面体空隙稍大于四面体空隙。

如图 1-2 所示,每个球的周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。而每个八面体空隙由 6 个球组成,每个

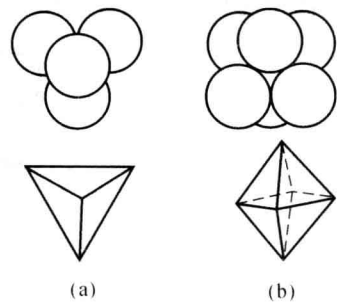


图 1-5 四面体空隙和八面体空隙
(a)四面体空隙; (b)八面体空隙

四面体空隙由 4 个球组成,因此一个球体周围的八面体空隙不是都属于它,只有 1 个($6 \times 1/6$)八面体空隙属于一个球体,类似地,只有 2 个($8 \times 1/4$)四面体空隙属于一个球体。因此,对于由 n 个等径球堆积成的体系,共有 $2n$ 个四面体空隙和 n 个八面体空隙。

1.3.1.3 不等径球体的最紧密堆积

在不等径球的堆积中,球体有大有小,通常可认为由较大的球体作为等径球的最紧密堆积,然后较小的球体填入由大球紧密堆积形成的空隙之中,其中小球填入四面体空隙,稍大的球填入八面体空隙,如果八面体空隙还不够大,则做紧密堆积的大球的堆积方式稍加改变,使空隙增大,较小的球便于填放,此时,大球的堆积方式就不是最紧密堆积。

1.3.2 配位数和配位多面体

一个原子或离子临近周围同种原子或异种离子的个数,称为原子配位数或离子配位数。如 NaCl 晶体结构中, Cl^- 按面心立方最紧密堆积方式排列,而 Na^+ 就填充在 Cl^- 所形成的八面体空隙中,每个 Na^+ 周围有 6 个 Cl^- ,因此 Na^+ 的配位数为 6。

配位多面体是指在晶体结构中,与某一个正离子(或原子)成配位关系而相邻结合的各个负离子中心连线所构成的多面体。正离子处于配位多面体的中心,各个配位负离子处于配位多面体的顶角上。图 1-6 分别为配位数为 3,4,6,8,12 时的负离子配位多面体形状。

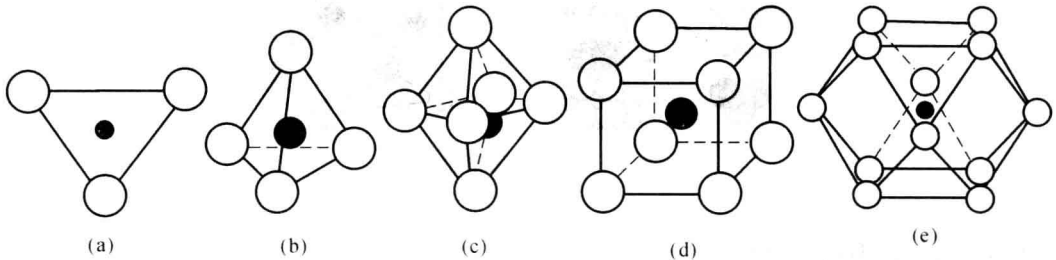


图 1-6 常见负离子配位多面体形状

(a)三角体; (b)四面体; (c)八面体; (d)立方体; (e)立方八面体

通常,负离子半径较大,倾向于最紧密堆积,较小的正离子填入空隙中。而配位数的大小与正离子半径和负离子半径的比值有关。例如,当正离子填入负离子形成的八面体空隙中时,正、负离子的相对位置有三种不同的情况,如图 1-7 所示。

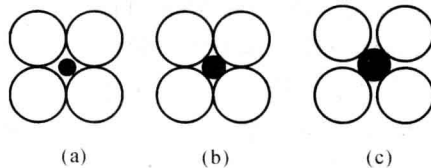


图 1-7 八面体配位中正、负离子接触情况

(1) 负离子与负离子相接触,正离子与负离子相脱离(正离子在负离子堆积的空隙中可自由移动),如图 1-7(a)所示。这种情况下,彼此接触的负离子之间的斥力,因平衡它的正离子远离而增大,能量增加,使体系处于非稳定状态。故这样的堆积结构并不能稳定存在,即使在

晶体的形成过程中出现了这样一种状态,体系也将根据能量最低原理,改变排列状态,以保证正、负离子接触而成稳定结构。

(2)负离子与负离子相接触,正离子与负离子也接触,如图1-7(b)所示。这种情况下,体系处于平衡状态,结构稳定。

(3)正离子与负离子相接触,负离子之间脱离接触,如图1-7(c)所示。这种情况下,正离子半径大于空隙临界值而将空隙撑大,负离子不是最紧密堆积,导致静电力不平衡,引力大于斥力,但过剩的引力可由更远的离子作用来平衡。故这种状态并不影响结构的稳定性及正离子配位数。但在晶体中,每个正离子的周围总是要尽可能紧密地围满负离子,每个负离子的周围也要尽可能紧密地围满正离子,否则这个系统便不稳定。因此,在正离子半径达到一定程度后,原来有六个负离子围着的正离子,要被八个负离子所包围,即配位数由6上升到了8。

在图1-7(b)所示的情况下,由几何关系: $(2r^+)^2 + (2r^-)^2 = (2r^+ + 2r^-)^2$,可计算出: $r^+/r^- = 0.414$ 。在图1-7(a)所示的情况下, $r^+/r^- < 0.414$,正离子的配位数将由6变为4或更小。由类似的几何关系,当正离子周围有八个负离子并正好负离子与负离子相接触,正离子与负离子也相互接触时,可计算出: $r^+/r^- = 0.732$ 。

因此,当 $0.414 \leq r^+/r^- < 0.732$ 时,正离子的配位数为6。而当 $r^+/r^- \geq 0.732$ 时,正离子的配位数为8或更多。用类似的几何关系可以计算出形成不同配位结构时 r^+ 与 r^- 之比的极限值,如表1-3所示。

表 1-3 配位数和离子半径比关系

离子半径比 r^+/r^-	0.155~0.225	0.225~0.414	0.414~0.732	0.732~1.00	≥ 1.00
配位数	3	4	6	8	12
配位多面体 形状	三角体	四面体	八面体	立方体	立方八面体 或复七面体

因此,在离子晶体的密堆积结构中,离子总是根据其半径大小来选择配位数或配位多面体。即在一个确定的负离子密堆积结构中,只能被具有一定半径范围的正离子填充,才不会改变原来的结构类型。一旦知道晶体由什么离子组成,从 r^+/r^- 比值就可确定正离子的配位数和所形成的负离子配位多面体的结构。但实际上,除了正、负离子半径比,还有许多因素影响离子的配位数,如温度、压力、极化性能等。在许多复杂的晶体中,配位多面体的几何形状并不像理想的那样有规则,有时甚至会出现较大的偏差。

1.3.3 离子极化

从几何堆积角度可以将离子作为刚性小球处理,在电学上则将离子作为点电荷处理。实际上,在外电场作用下,离子的正、负电荷中心将离开原子核而不再重合,正电荷向外电场的阴极方向偏转,负电荷向外电场的阳极方向偏转,使核外电子云变形而产生偶极矩,这样,整个离子就不再是个球体。大小也产生变化,这种现象称为极化,如图1-8所示。在晶体中,带电离子在其周围形成一定的电场,必然要对其周围离子产生吸引或排斥作用,使周围离子的电子云变形,正负电荷中心不再重合,产生离子极化。

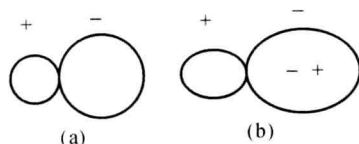


图 1-8 离子极化作用示意图

(a)未极化；(b)已极化

离子晶体中,每个离子都具有双重作用,即自身被其他离子极化和极化周围另一个离子。前者称为极化率,后者称为极化力。

离子的极化率表征的是离子的可极化性。离子在单位强度的电场中产生的诱导偶极矩为

$$\mu = \alpha E \quad (1-14)$$

式中 α ——极化率

E ——电场强度。

则离子极化率为

$$\alpha = \mu / E \quad (1-15)$$

式中, $\mu = l \times e$, l 为正负电荷中心距。一般有如下规律:

- (1)离子半径愈大,极化率愈大;
- (2)负离子的极化率一般比正离子大;
- (3)正离子价数愈高,一般极化率愈小;
- (4)负离子价数愈高,极化率愈大;
- (5)正离子最外层为 18 电子构型时(如 Cu^+ , Ag^+ , Zn^+ , Cd^+ , Hg^+),极化率也较大。

离子的极化力表征的是一个离子极化别的离子的能力。可用 $f \propto Z/r$ (Z 为离子所带电荷, r 为离子半径)表示,一般有如下规律:

- (1)高价正离子有较强的极化力;
- (2)同价正离子,半径愈小极化力愈大;
- (3)负离子的极化力一般小于正离子极化力,复杂负离子(络合负离子)的极化力更小;
- (4)正离子最外层为 18 电子构型时,极化力较小。

一般来说,正离子半径小,电价较高,极化力表现明显,不易被极化,而负离子则正好相反,常显示出被极化的现象。

正负离子相互极化的结果是电子云产生变形和重叠,使离子间的距离缩短,离子键中出现共价键成分。随着极化的逐渐增强,离子键中的共价键成分逐渐增多,使无方向性和饱和性的离子键逐渐变成有方向性和饱和性的共价键,导致晶体结构对称性降低,使原来高度对称的堆积结构转向链状、层状或架状结构,同时配位数降低。因此,离子极化也是决定晶型的重要因素之一。

1.3.4 电负性

1.3.4.1 原子电离能

原子的电离能用于衡量一个原子或离子丢失电子的难易程度。使一个处于能量最低状态