

固体化学基础

赵新华

北京师范大学

2005.9.

参考书

- 1 无机材料化学（上册）曾人杰，厦门大学出版社，2001年。
- 2 固体化学导论，苏勉曾，北京大学出版社。
- 3 固体化学及其应用，苏勉曾等译，复旦大学出版社。
- 4 固态化学，吕孟凯，山东大学出版社。

目录

- 第零章 绪言
- 1 物质的流动性和固体性
- 2 晶体的宏观特征
- 3 晶体的微观特征
- 4 非晶体的宏观特征
- 5 非晶体的微观特征
- 第一章 凝聚系统相图及其应用
- 1 相，相变与晶型转变
- 2 可逆与不可逆晶型转变
- 3 SiO_2 的晶型转变
- 4 晶型转变的控制
- 5 凝聚态二元系统相图
- 6 三元系统相图简介及其应用

- 第二章 晶体结构的对称性
- 1 晶体对称性的两个基本原理
- 2 晶体的宏观对称元素和对称操作
- 3 晶体学点群
- 4 晶体的点群与晶体的物理性质
- 5 晶系与晶体的空间点阵形式
- 6 晶体的微观对称元素
- 7 晶体的空间群
- 8 晶体结构的表达与应用

- 第三章 结晶化学
- 1 化学键与晶体结构
- 2 金属的结构类型
- 3 离子型化合物的结构模型
- 4 离子型结构的一般原则
- 5 重要的离子型化合物的结构类型
- 6 可以归结为密堆积结构的复杂化合物
- 7 非键电子效应

- 第四章 缺陷化学
- 1 实际晶体中的缺陷
- 2 点缺陷的热力学基础
- 3 点缺陷的分类与表示
- 4 色心及其应用
- 5 缺陷反应及缺陷反应方程式的书写原则
- 6 热缺陷的平衡浓度

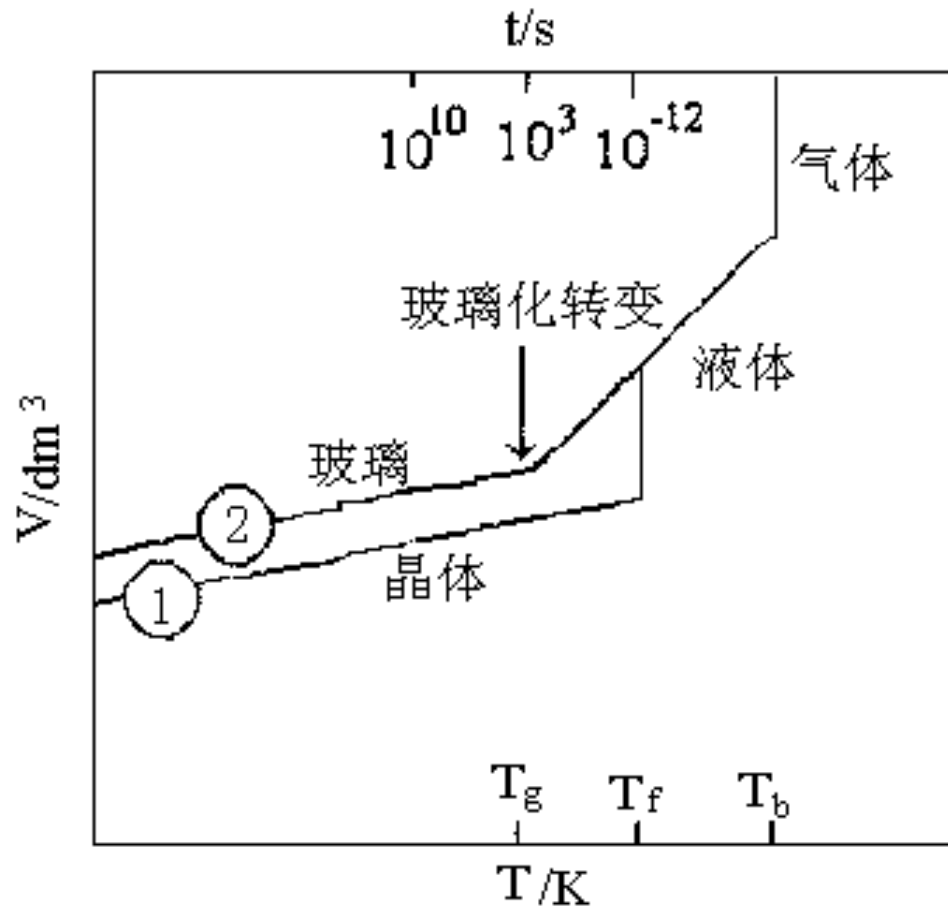
- 第五章 固溶体和非化学计量化合物
- 1 固溶体的定义与分类及固溶反应方程式的书写原则
- 2 影响置换固溶体固溶度的因素
- 3 置换式固溶体的生成机制
- 4 非化学计量化合物
- 5 非化学计量化合物的表征

- 第六章 固态材料的制备
 - 1 单晶的生长
 - 2 固体的扩散
 - 3 固相-固相反应与烧结
 - 4 薄膜材料的制备
 - 5 超细微粉的制备
- 第七章 固态物质的表征
 - 1 衍射技术
 - 2 显微镜技术
 - 3 热分析技术
 - 4 光谱技术
 - 5 固体磁共振技术

第零章 绪言

- § 0-1 物质的流动性和固体性
- 固体：分子或原子处于完全确定的平衡位置作热振动。具有确定的形状和稳定的结构即固体性。
- 气体：分子或原子不停地，自由地作长距离运动即流动性。
- 无确定的体积和形状
- 液体：有一定的体积但无确定的形状

途径 (1) 以足够低的冷却速度降温，准平衡态
途径 (2) 以足够快的冷却速度降温，非平衡态

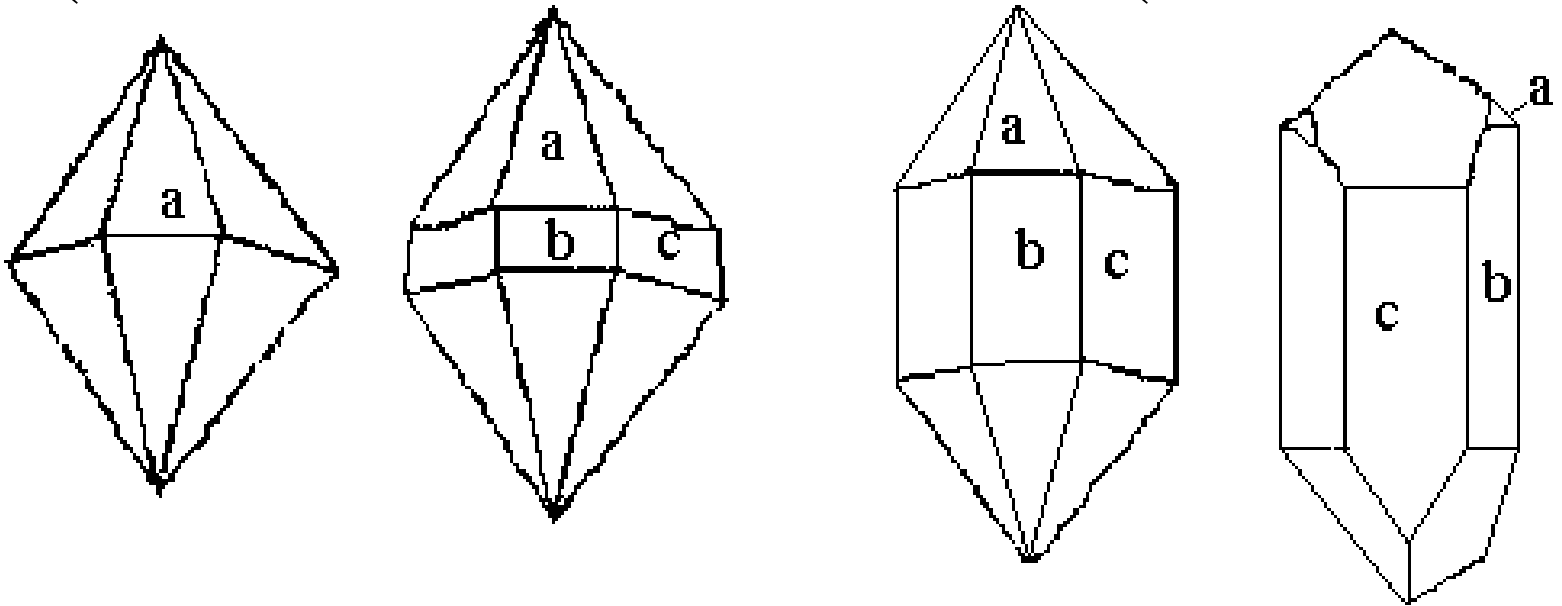


物质的冷却曲线

§ 0-2 晶体的宏观特征

(1) 自范性:

$$F(\text{晶面数}) + V(\text{顶点数}) = E(\text{晶棱数}) + 2$$



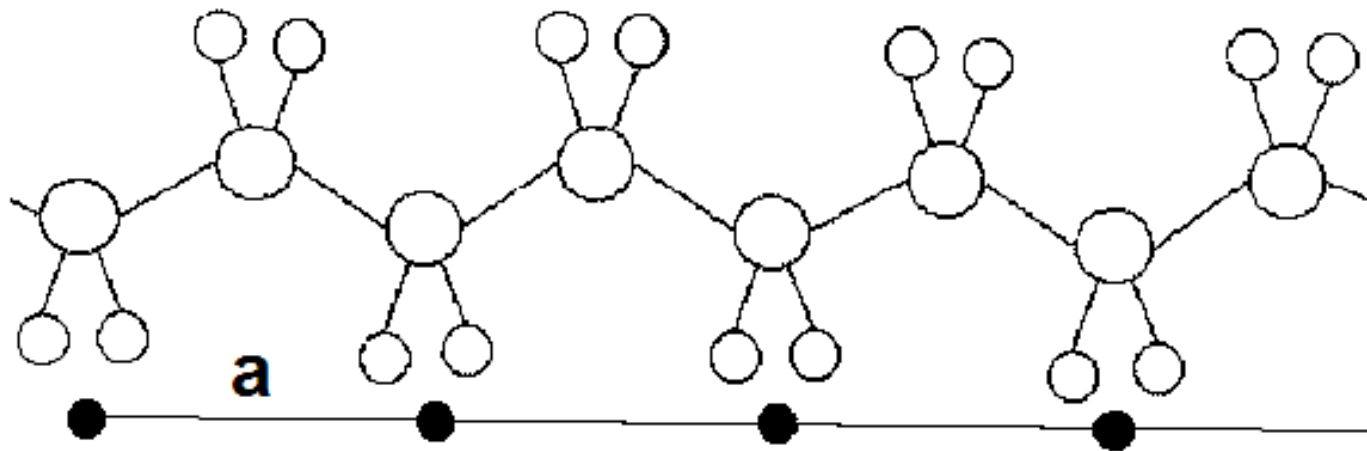
石英晶体在不同条件下生长的不同样品的外型

晶面夹角（或交角）守恒定律

- (2) 晶体的均匀性，来源于晶体中原子排布的周期性规则，宏观观察中分辨不出微观的不连续性。
- (3) 物理性质的异向性
- (4) 稳定性，晶体有固定的熔点。
- (5) 对称性

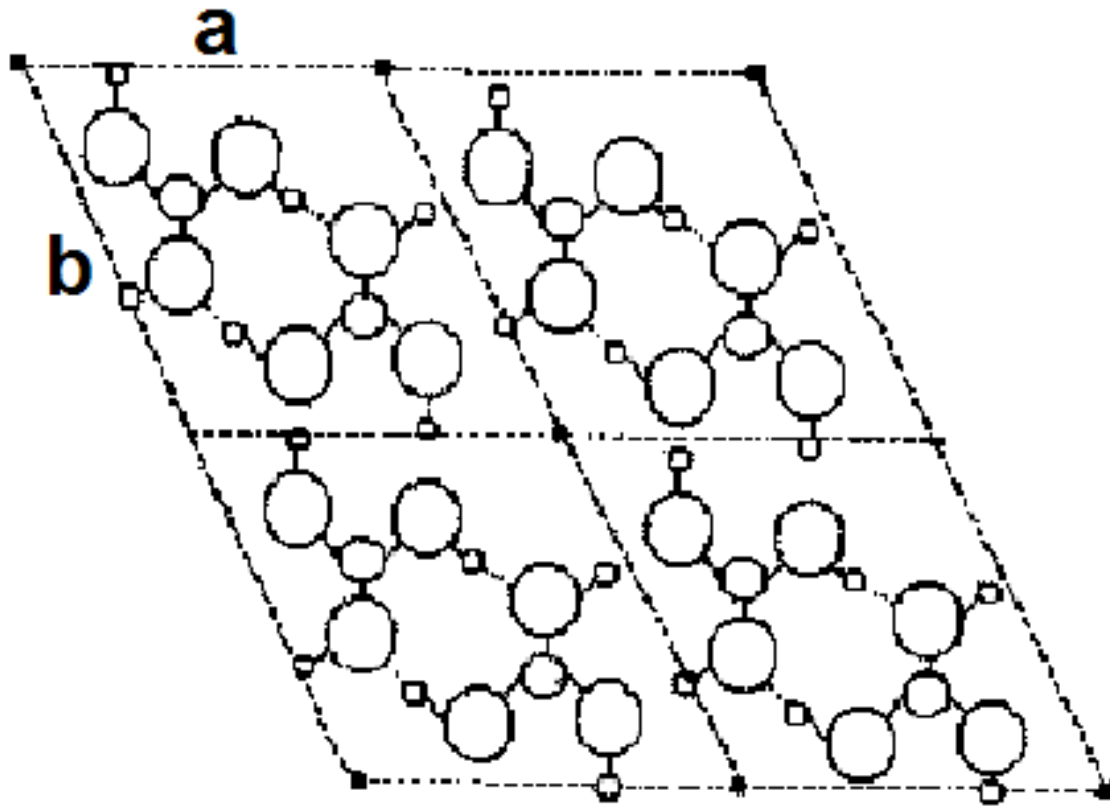
§ 0-3 晶体的微观特征

- (1) 晶体的点阵结构
- 晶体结构=点阵+结构基元
- 一维点阵，结构基元： $(-\text{CH}_2)_2$



伸展聚乙烯链的基本重复单位

二维点阵,结构基元: $[\text{B}(\text{OH})_3]_2$

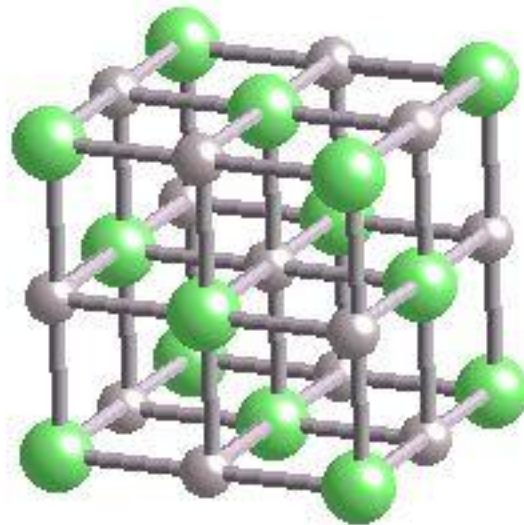


点阵参数

a, b, γ

硼酸晶体的层型结构

NaCl结构类型的晶胞



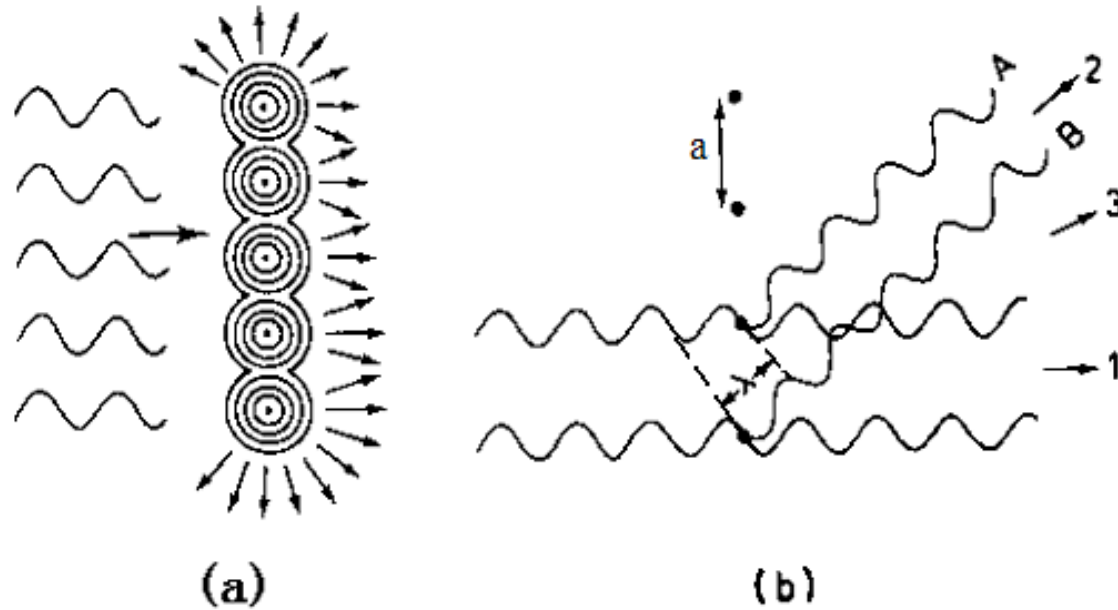
点阵参数:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

- 晶体的微观特征为：短程有序，长程也有序，具有点阵结构。



(2) 晶体的衍射性质：



- (a) 在晶体中原子的间距和x射线波长具有相同的数量级，晶格作为次级光源，辐射光，相干散射互相叠加，在某一方向上电磁波得到加强的现象叫作衍射；相应的方向叫衍射方向，是衍射线偏离入射线的角度；在衍射方向上前进的波叫衍射波。

(b) 劳厄方程

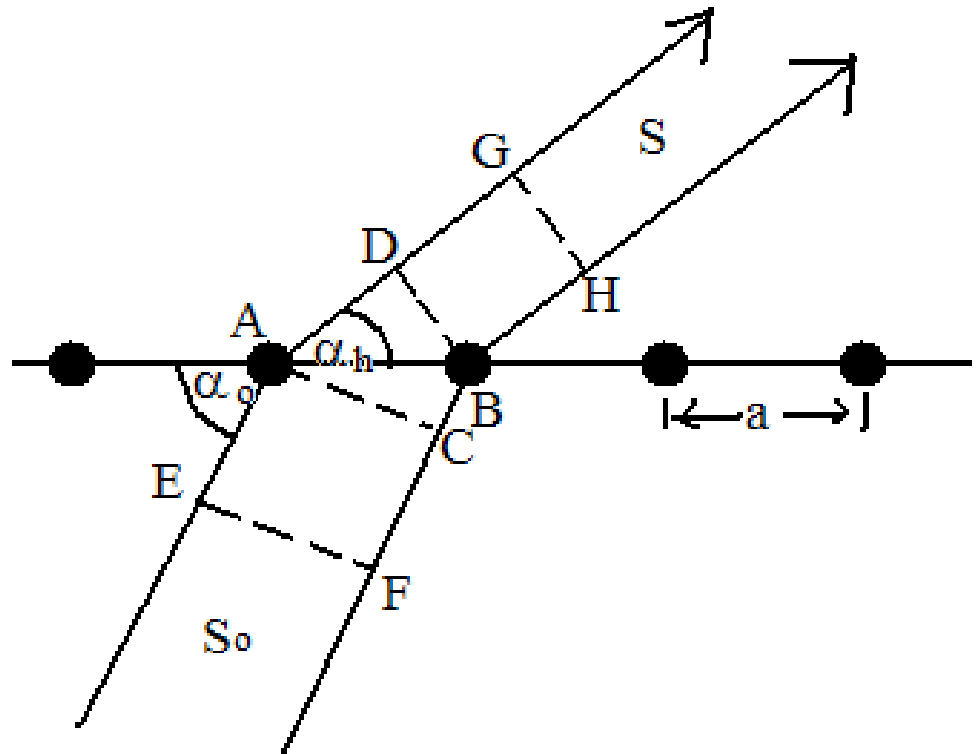
$$\Delta = AD - CB$$

$$= a \cos \alpha_h - a \cos \alpha_0$$

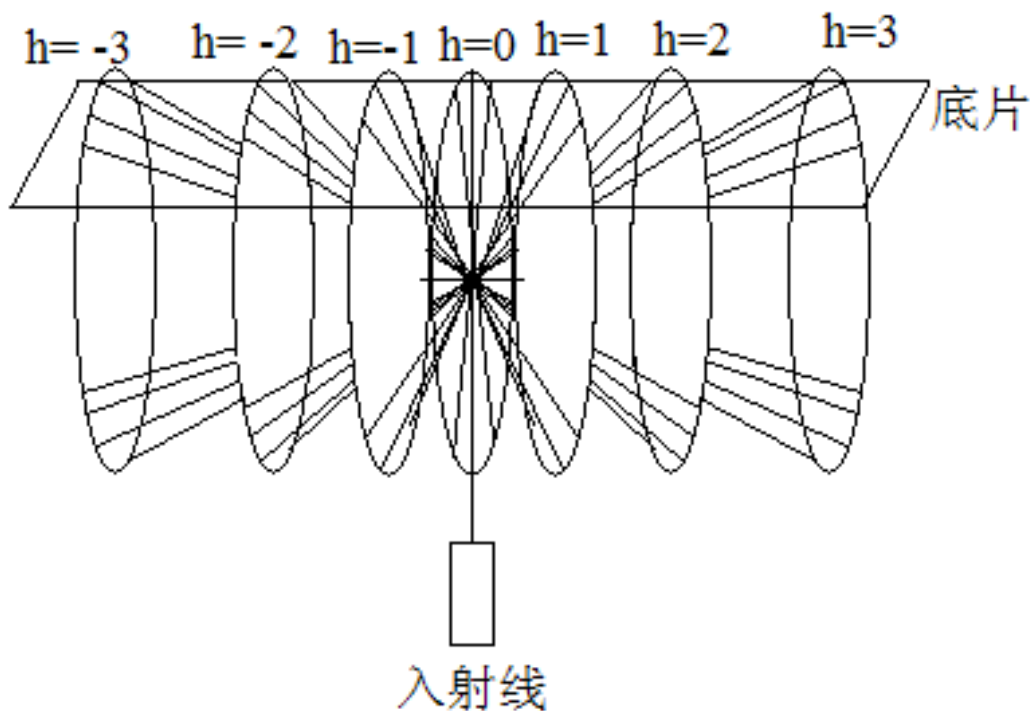
$$= a (\cos \alpha_h - \cos \alpha_0)$$

$$= h\lambda \quad (h=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

h 为波程差所含的波长的倍数。



次生波源x射线为球面波，以 \mathbf{a} 为轴线，和 \mathbf{a} 呈 α_h 角的圆锥面的各个方向均满足衍射条件。当 $\alpha_0=90^\circ$ ， $h=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3\dots$ 时，发生如右图的衍射。



推广到三维空间点阵(a,b,c, α , β , γ)的劳厄方程

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

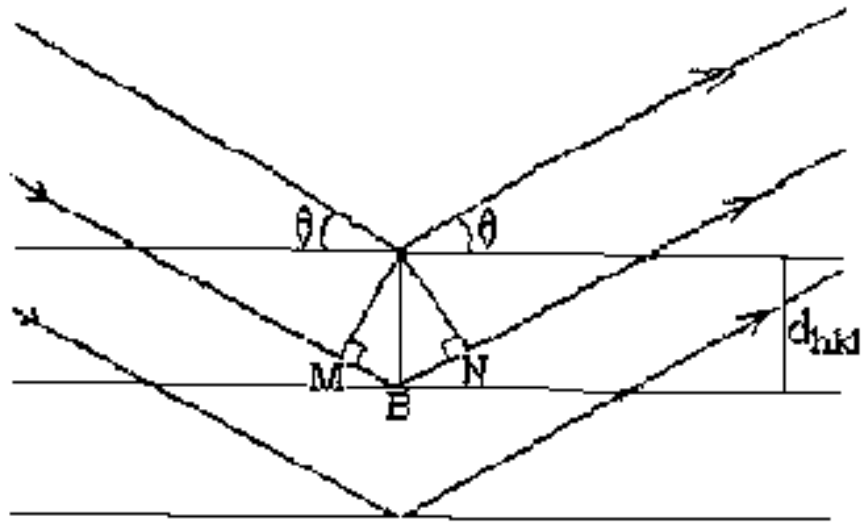
$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$$

$$(h, k, l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

(c) 布拉格方程

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad h, k, l: \text{整数}$$



平面点阵对 X 射线的衍射

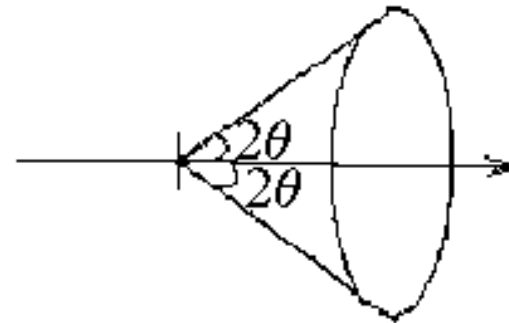
(b)多晶的x射线衍射

$$\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

- 多晶样品取向随机地聚在一起，衍射图形为以出射的x射线为轴心，张角为 $4\theta_{hkl}$ 的衍射圆锥，其截面为一个衍射圆。



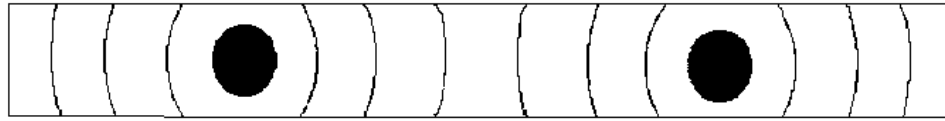
衍射线与出射线之间的夹角



张角为 $4\theta_{hkl}$ 的衍射圆锥

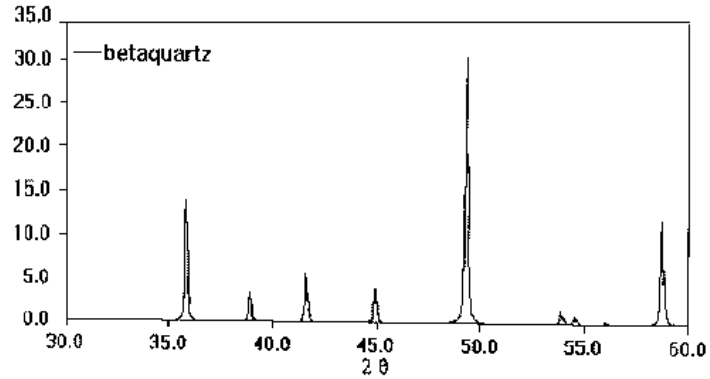
多晶X射线衍射实验方法

- 照相法



用照相法摄得的 x 射线粉末衍射谱图

- 衍射仪法



衍射仪法摄得的 x 射线粉末衍射谱图

§ 0-4 非晶体的宏观特征

- (1) 只有玻璃转化温度，无熔点。
- (2) 没有规则的多面体几何外型，可以制成玻璃体，丝，薄膜等特殊形态。
- (3) 物理性质各向同性。
- (4) 均匀性来源于原子无序分布的统计性规律，无晶界。

§ 0-5 非晶体的微观特征

- (a) 长程无序

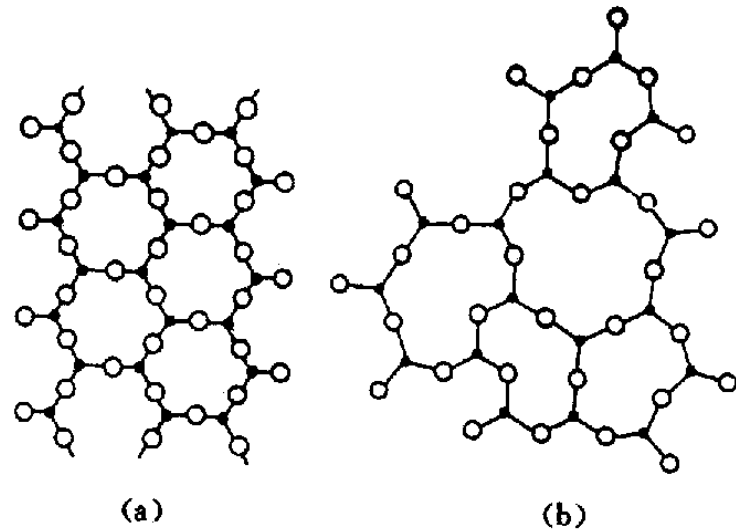
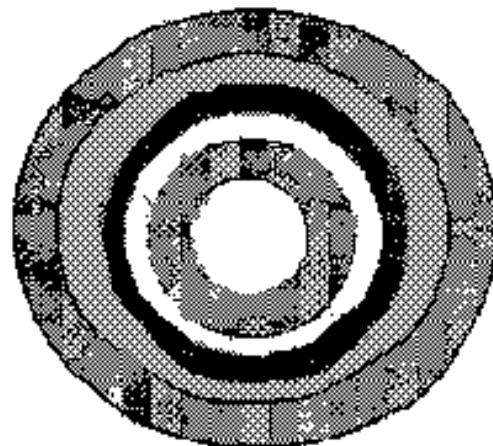
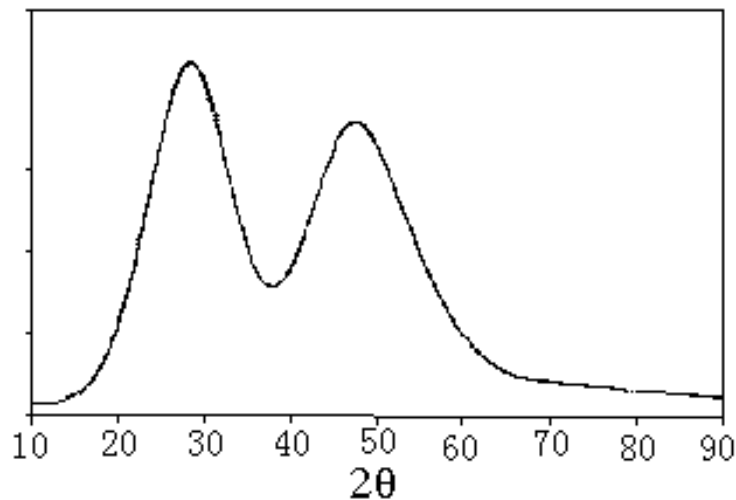
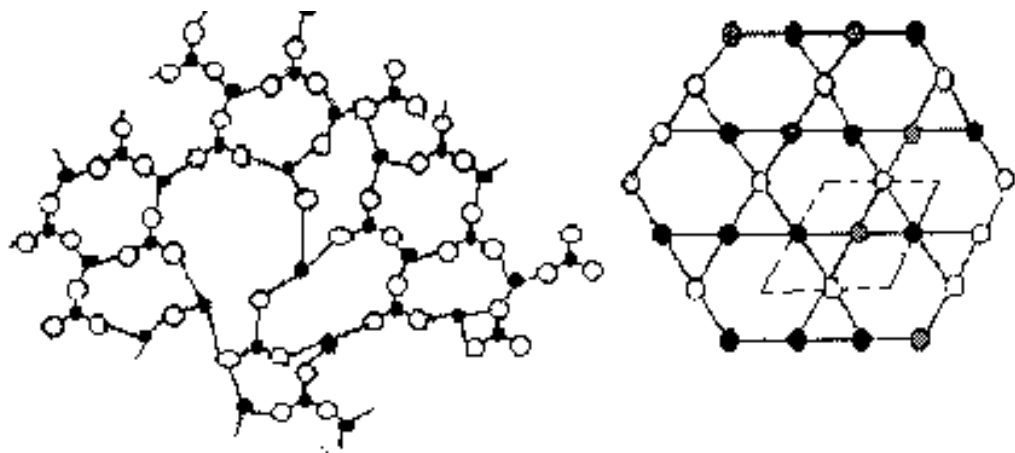


图 7.1 晶体(a)和玻璃体(b)的结构特点

- 衍射为弥散的晕
- 和宽化的衍射带



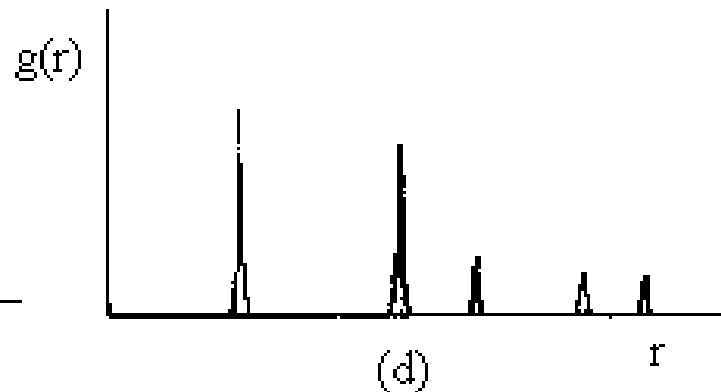
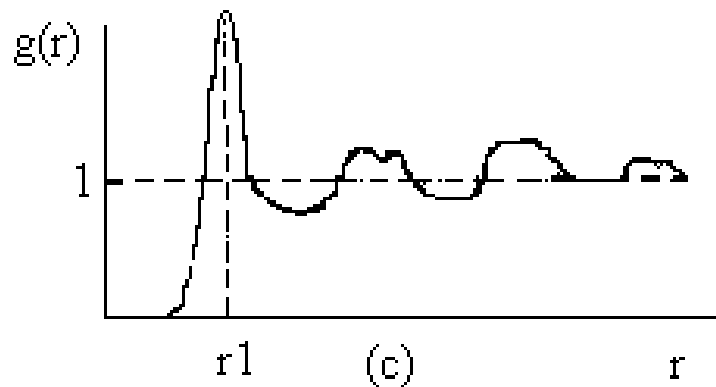
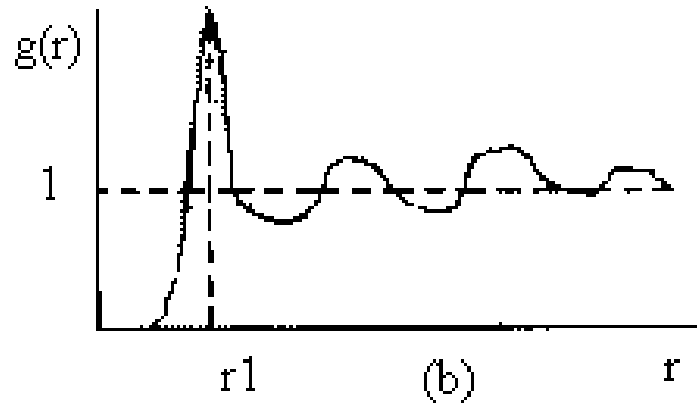
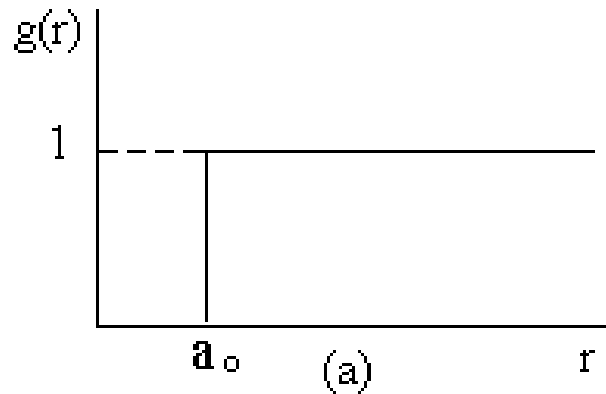
分立的衍射环弥散为无结构的晕



无定型石英粉的衍射

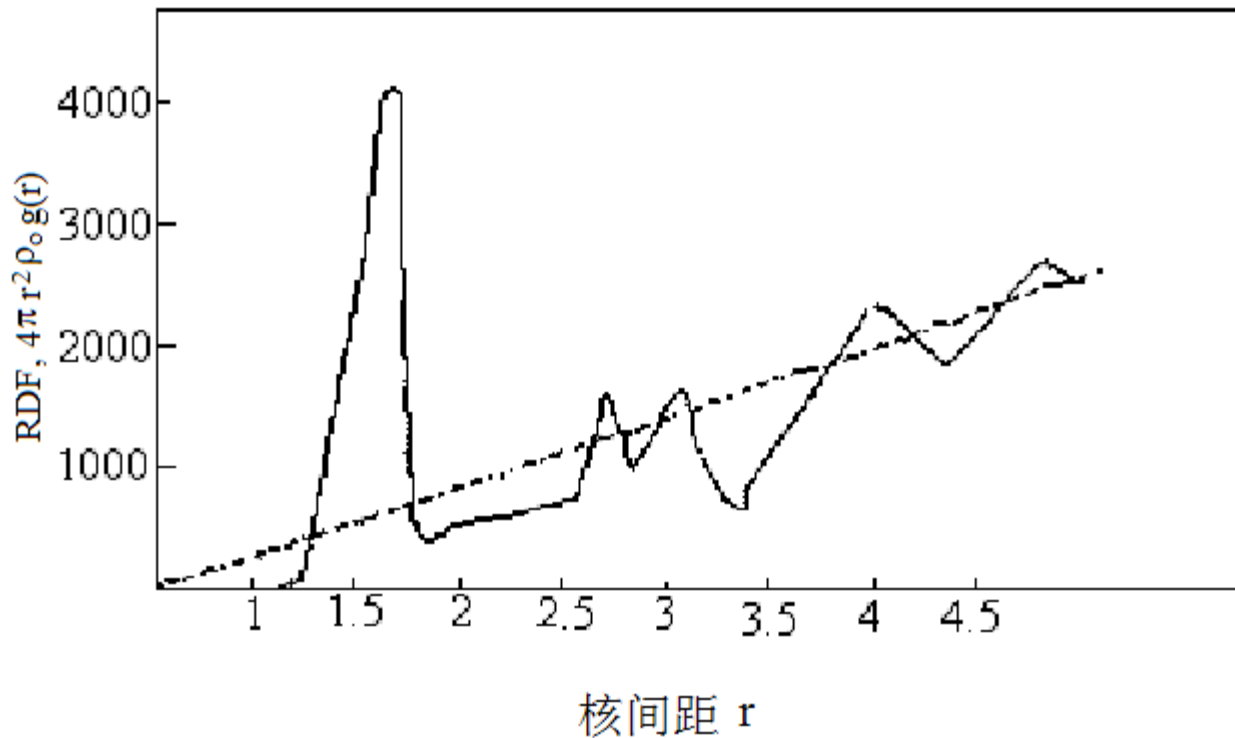
(b) 短程有序

- 双体概率分布函数:
- $g(r) = \rho_r / \rho_o; \rho_o = N/V$



例：石英玻璃的结构

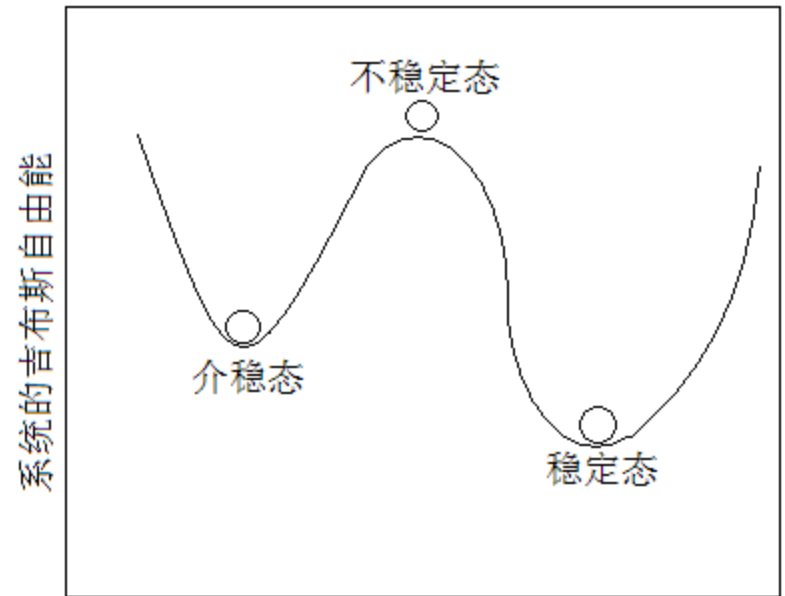
- $r(\text{Si-O}) = 1.62\text{\AA}; r(\text{O-O}) = 2.65\text{\AA}$



石英玻璃的径向分布函数图

第一章凝聚态系统相图及其应用

- § 1-1 相、相变
与晶型转变
- 同质多晶或同质多
相与晶型转变
- 介稳态与势垒、稳
定态



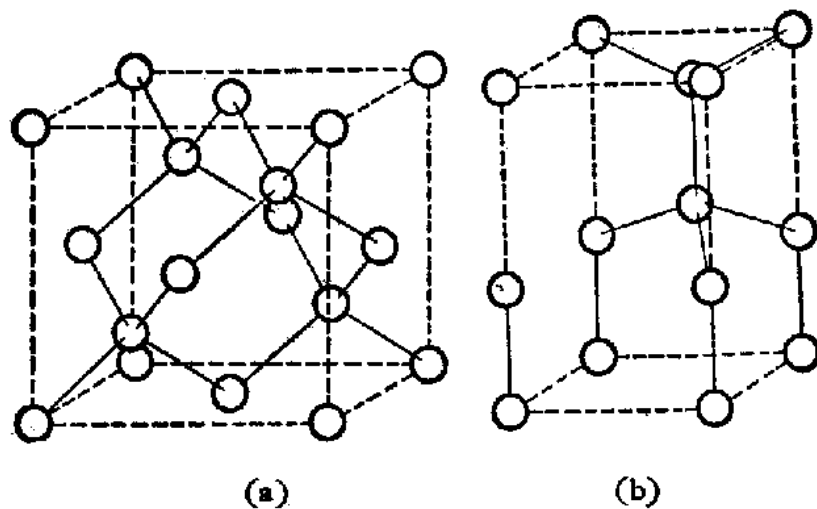
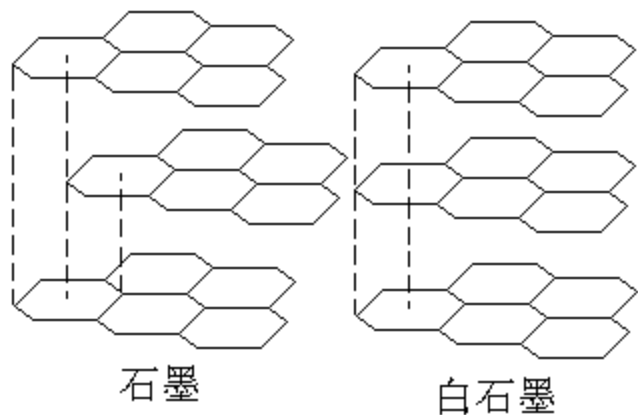
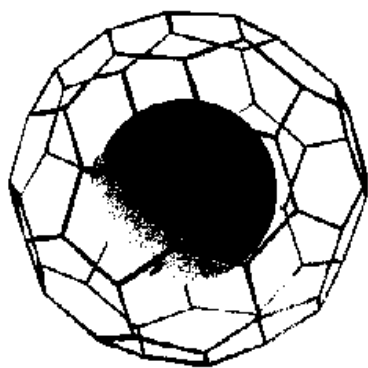


图 6.1.5 金刚石的结构
 (a) 立方金刚石 (b) 六方金刚石



§ 1-2 相变热力学

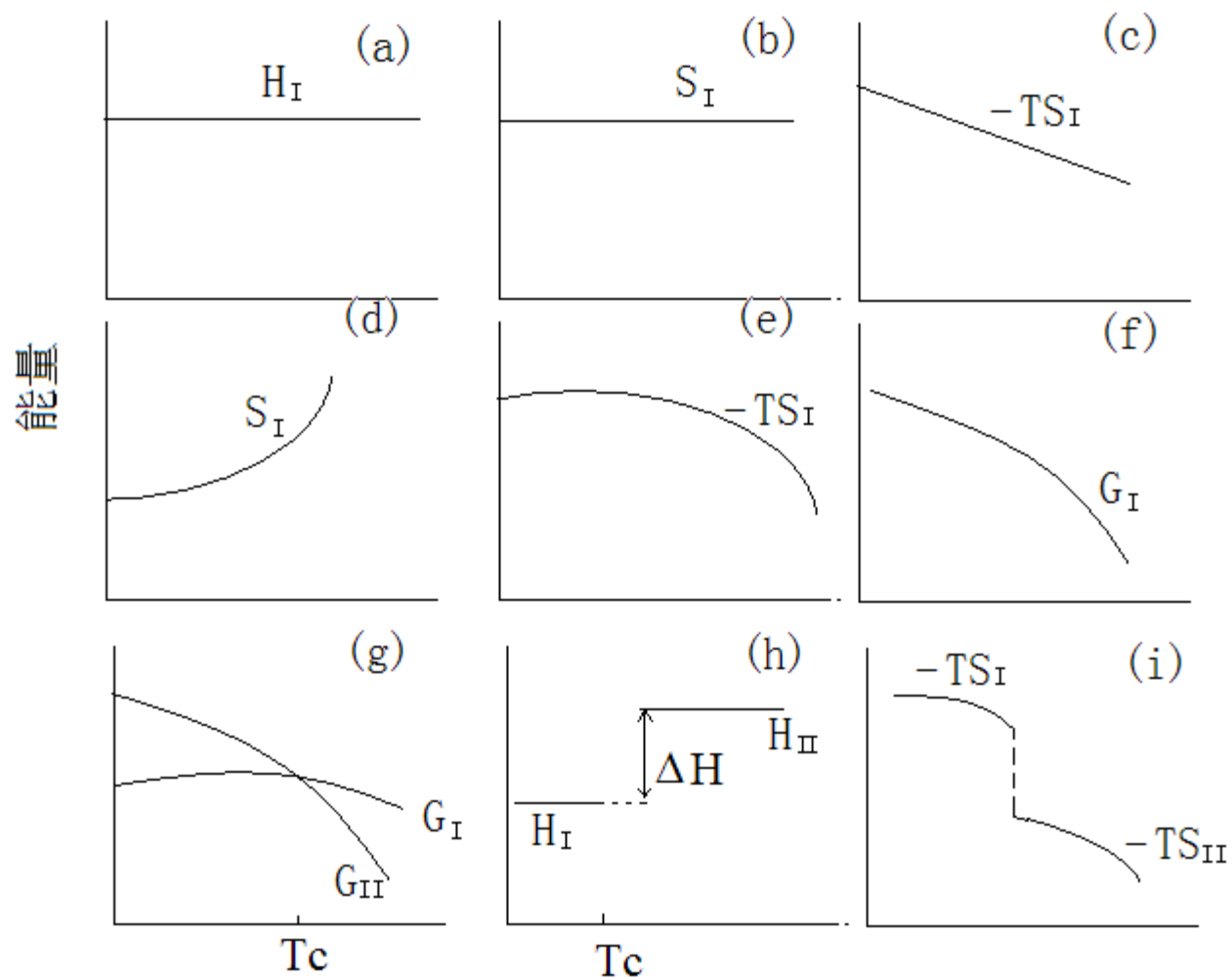
在相变平衡温度和压力下：

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 0$$

- 1 一级相变（不连续相变）：自由能对温度或压力的一阶偏导数出现不连续的相变定义为一级相变：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$



一级相变热力学函数随温度变化

- 具有一级相变特征的固体，当加热通过其相变点时，DTA曲线出现吸热峰。
- 一级相变体积的不连续变化引起密度的不连续变化；熵的不连续变化反映在相变点焓变的不连续变化。
- 在 $G_1=G_2$ 的温度 T_c 处， $\Delta G=0$
- 两相共存

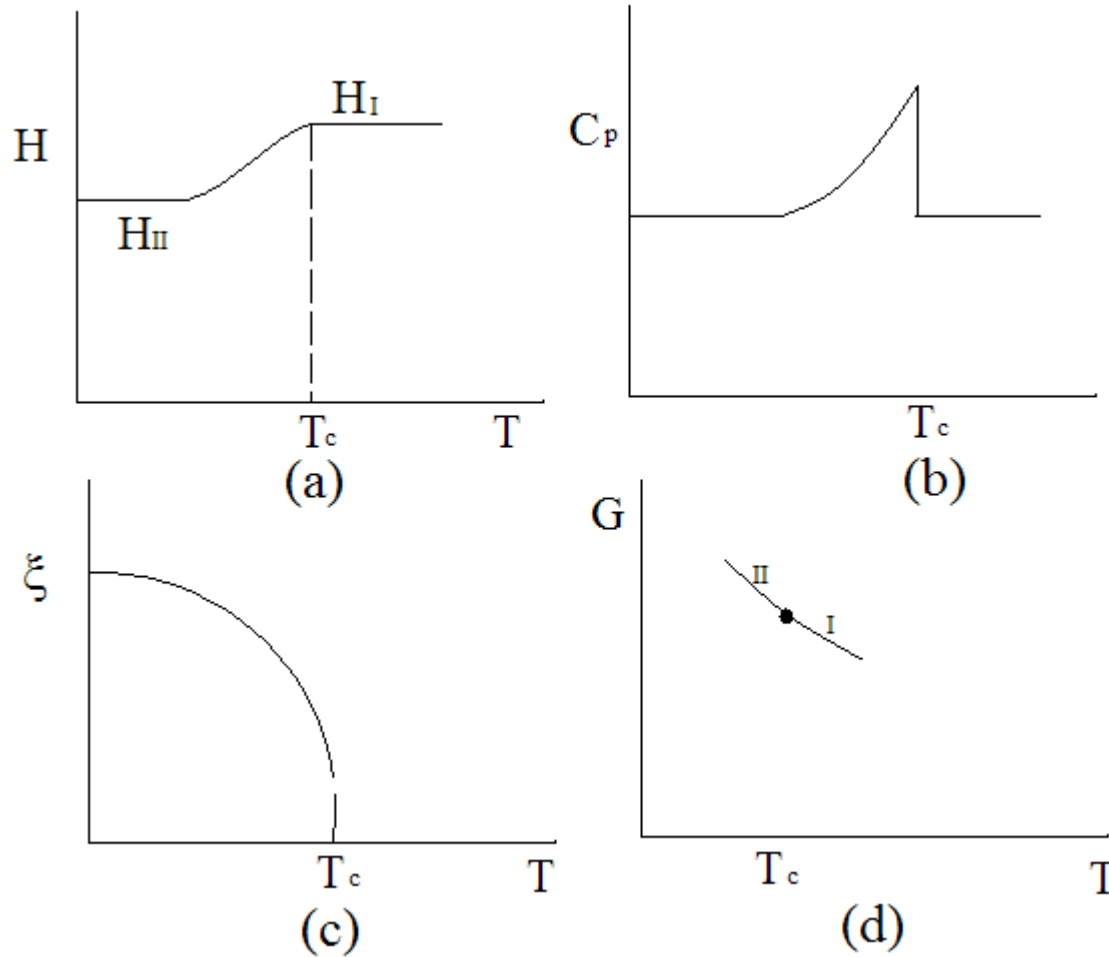
2 二级相变(连续相变)

- 吉布斯自由能的二阶偏导数不连续为特征:
- 等压热容; 压缩系数; 热膨胀系数变化的不连续为特征

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -V\beta$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = V\alpha$$

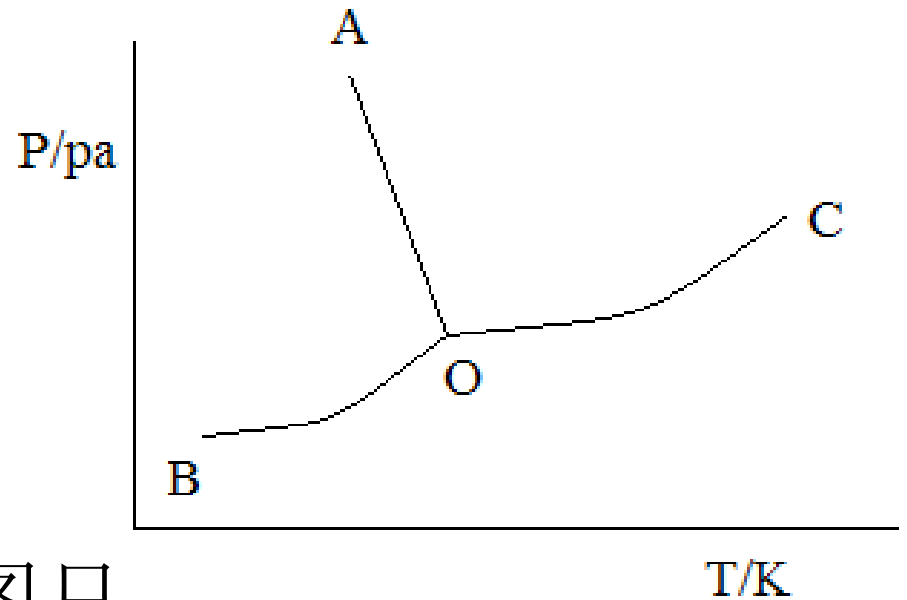


在二级相变时焓(a), 热容(b), 长程有序参数(c), 自由能(d)随温度的变化

§ 1-3 相律与相图

- 1 相律: $f=C-\Phi+2$
- 变量为温度和压力
- 单组分体系相图:
- $C=1$
- $f=3-\Phi$
- $\Phi=1, f=2$
- $\Phi=2, f=1$
- $\Phi=3, f=0$

严格地说, 平衡相图只能表示一级相转变



2 凝聚态系统相律

- 唯一变量为温度
- $f^* = C - \Phi + 1$
- $C = 1, \Phi = 1$
- $f^* = 1$
- $\Phi = 2$
- $f^* = 0$
- BaTiO_3 的晶型转变

三方 $\xleftrightarrow{183\text{K}}$ 单斜 $\xleftrightarrow{278\text{K}}$ 四方 $\xleftrightarrow{393\text{K}}$ 立方 $\xleftrightarrow{1733\text{K}}$ 六方

§ 1-4 可逆与不可逆晶型转变

- $G \approx U - TS$
- (1) 可逆晶型转变
- T_{tr} : 晶型转变温度
- T_{mI} : 晶型I的熔点
- T_{mII} : 晶型II的熔点

可逆晶型转变的特点:

$$T_{tr} < T_{mI} < T_{mII}$$

晶型I \leftrightarrow 晶型II \leftrightarrow 液相

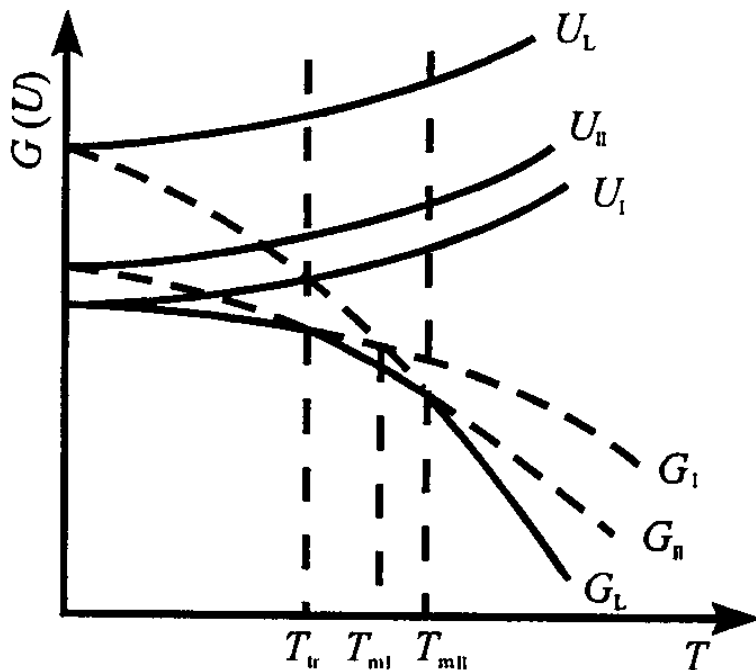


图 2-2 具有可逆晶型转变的某物质内能 U 与自由能 G 的关系^[2], 其中 $U_L > U_{II} > U_I$, $S_L > S_{II} > S_I$

(2) 不可逆晶型转变

- T_x 过冷温度
- T_{tr} : 晶型转变温度
- T_{mI} : 晶型I的熔点
- T_{mII} : 晶型II的熔点
- 不可逆晶型转变的特点:
- $T_{tr} > T_{mI} > T_{mII}$
- 阶段转变定律

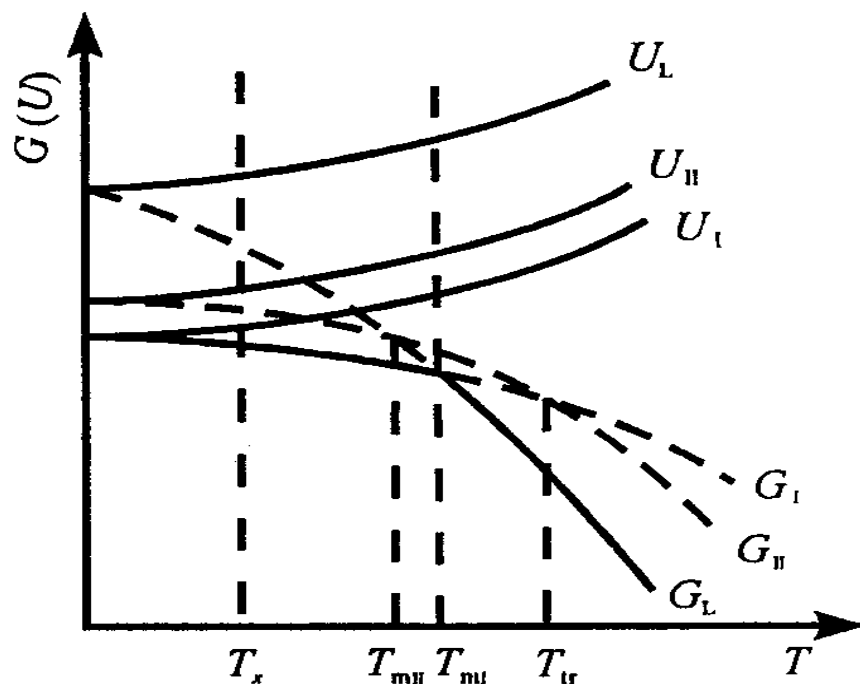
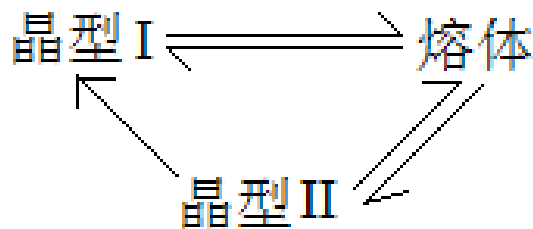


图 2-3 具有不可逆晶型转变的某物质的内能 U 与自由能 G 的关系, 其中 $U_L > U_{II} > U_I$, $S_L > S_{II} > S_I$



§ 1-5 SiO₂的晶型转变

- (1) 重构式与位移式晶型转变
- 一级配位
- 二级配位
- 位移式晶型转变: 仅二级配位发生变化
- 重构式晶型转变: 一级配位发生变化

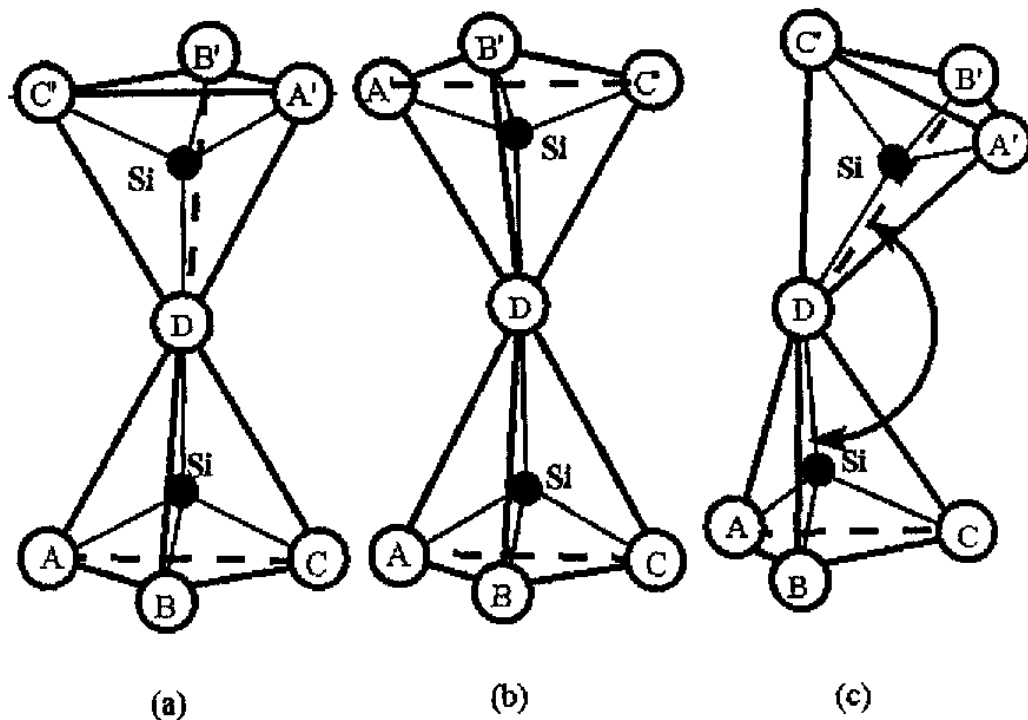


图 2-5 硅氧四面体的结合方式
(a) α -石英 (b) α -磷石英 (c) β -石英

重构式与位移式 晶型转变

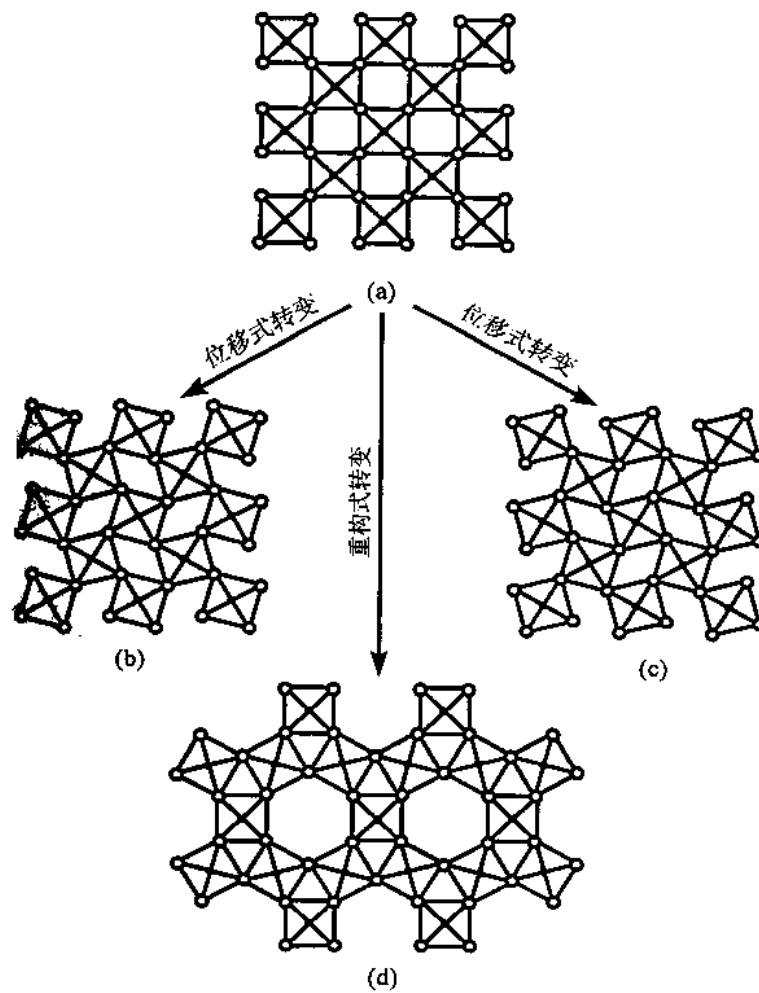
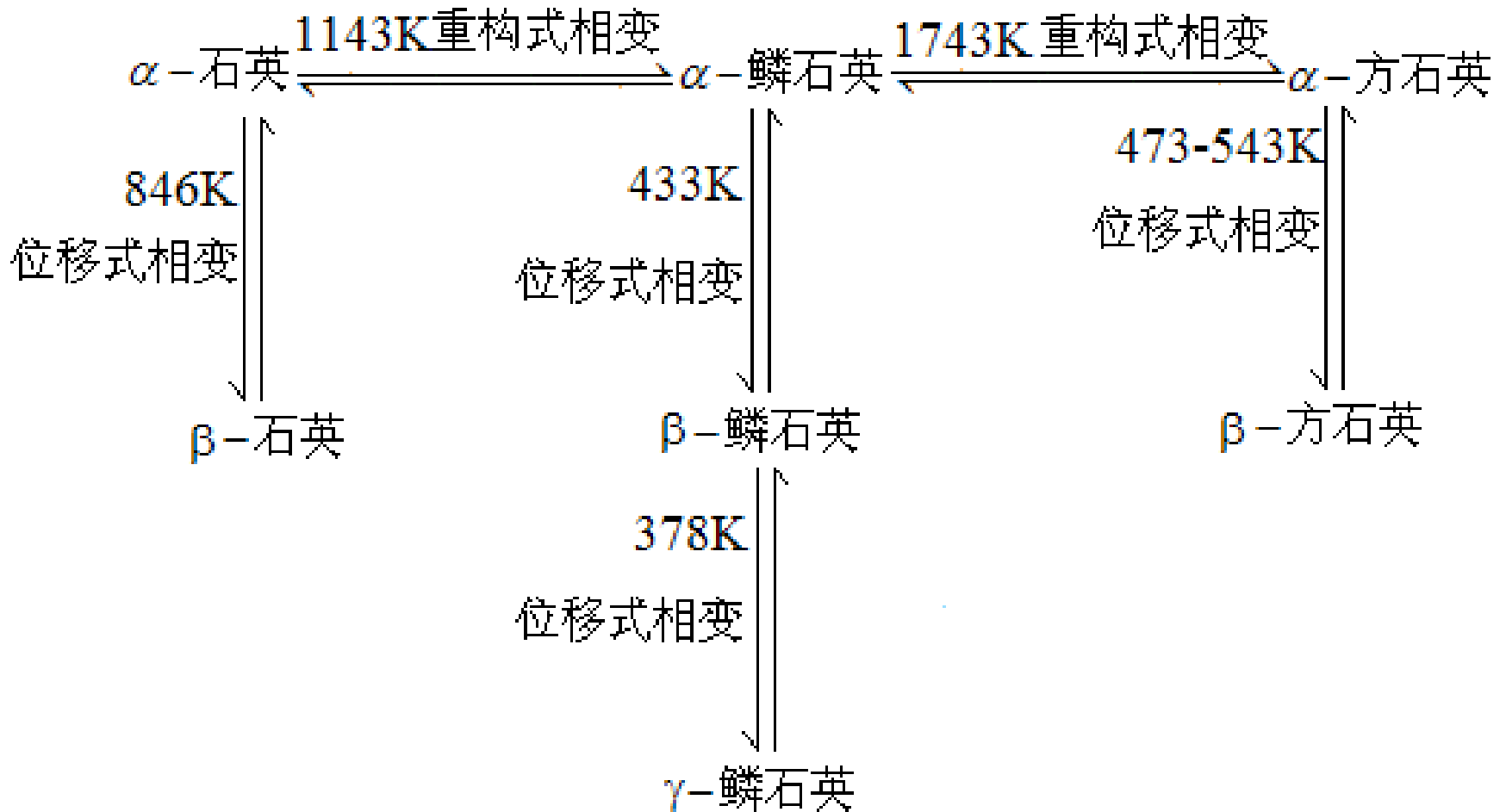


图 2-4 基本结构单元为 $[MO_4]$ 的金属氧化物 MO_2 的位移式转变与

(2) SiO_2 的晶型转变

- 高温： α 相；低温： β 相， γ 相；
- 一级相变；二级相变。



(3) SiO_2 的压力、温度相图

- 实线：热力学稳定态
- 虚线：热力学介稳态
- α 相之间为一级相变
- α 相与 β 相， β 相与 γ 相之间为二级相变

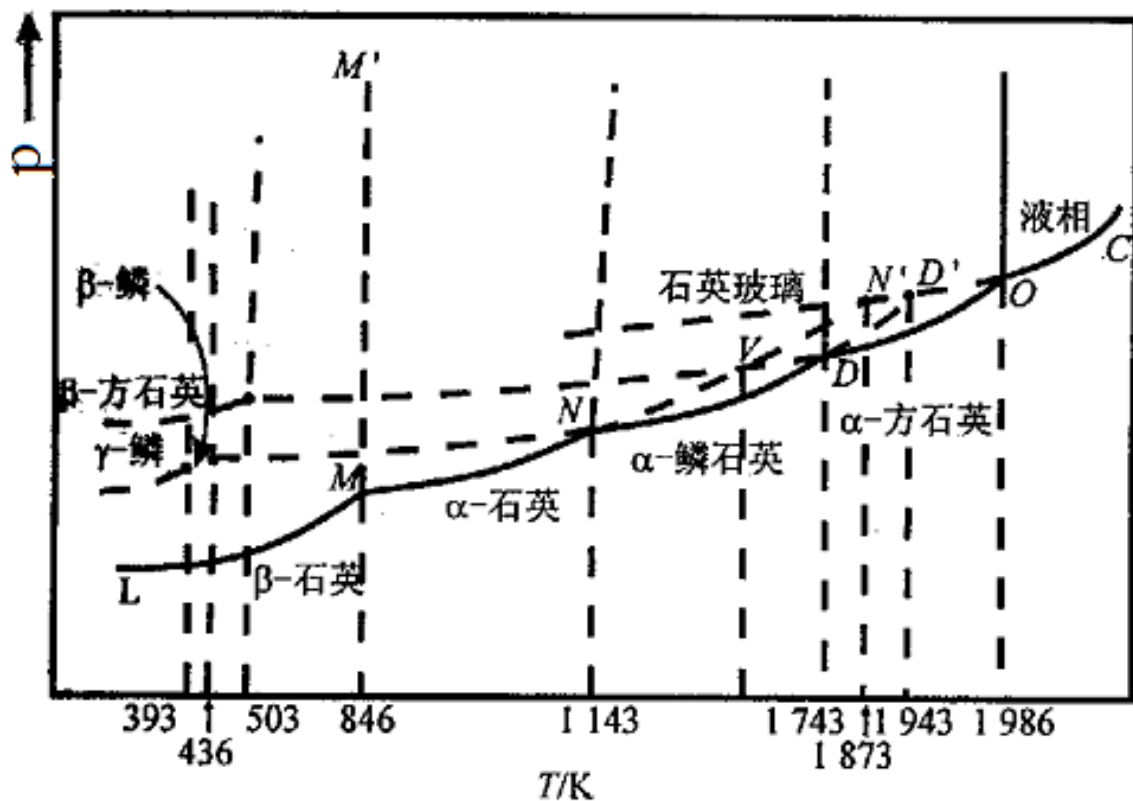


图 2-7 SiO_2 系统相图

- α -石英易过热，直到1873K熔融。
- 冷却时，若非足够慢，在非平衡态， α 相易转变为 β 相。介稳态 β 相， γ 相动力学稳定。

(4) 晶型转变的体积效应

• 克-克方程:

• $\Delta H > 0$: 从低温向高温的摩尔晶型转变热;

• $\Delta V > 0$: 热膨胀; $\Delta V < 0$: 热收缩.

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

重构式转变	温度/K	体积效应/%	位移式转变	温度/K	体积效应/%
α -石英 \rightarrow α -鳞石英	1273	+16.0	β -石英 \rightarrow α -石英	846	+0.82
α -石英 \rightarrow α - 方石英	1273	+15.4	γ -鳞石英 \rightarrow β -鳞 石英	390	+0.2
α -石英 \rightarrow 石 英玻璃	1273	+15.5	β -鳞石英 \rightarrow α -鳞石英	436	+0.2
石英玻璃 \rightarrow α -方石英	1273	-0.9	β -方石英 \rightarrow α -方石英	423	+2.8

例：硅砖的烧制与使用

- 硅砖成分：97~98天然石英，少量矿化剂（2%~3%CaO）。
- 烧结温度：1273K
- 使用温度：1143K~1743K

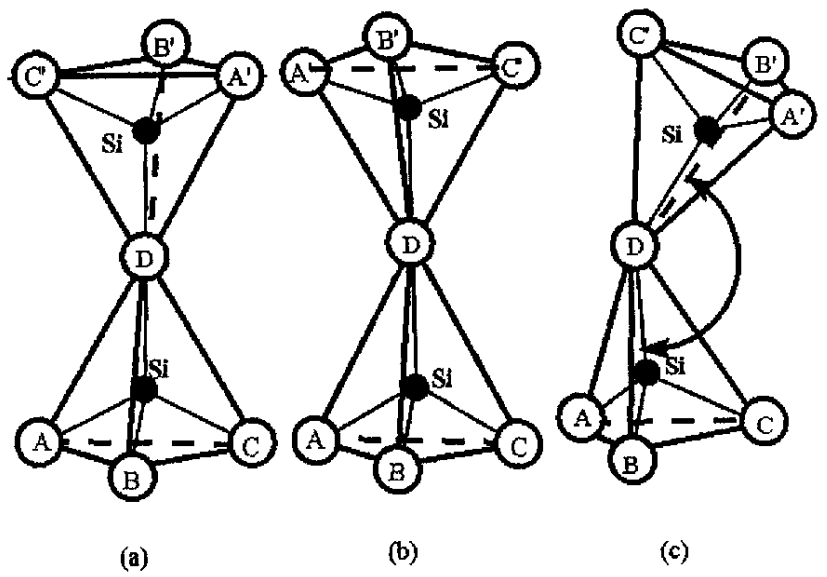
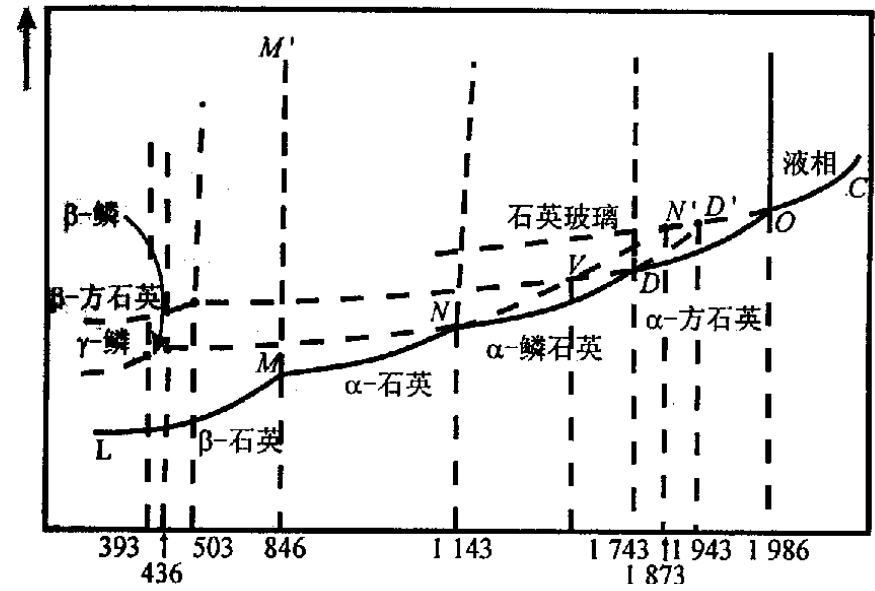


图 2-5 硅氧四面体的结合方式
 (a) α-方石英 (b) α-鳞石英 (c) β-石英

§ 1 - 6 晶型转变的

- (1) ZrO_2 的晶型转变和陶瓷增韧

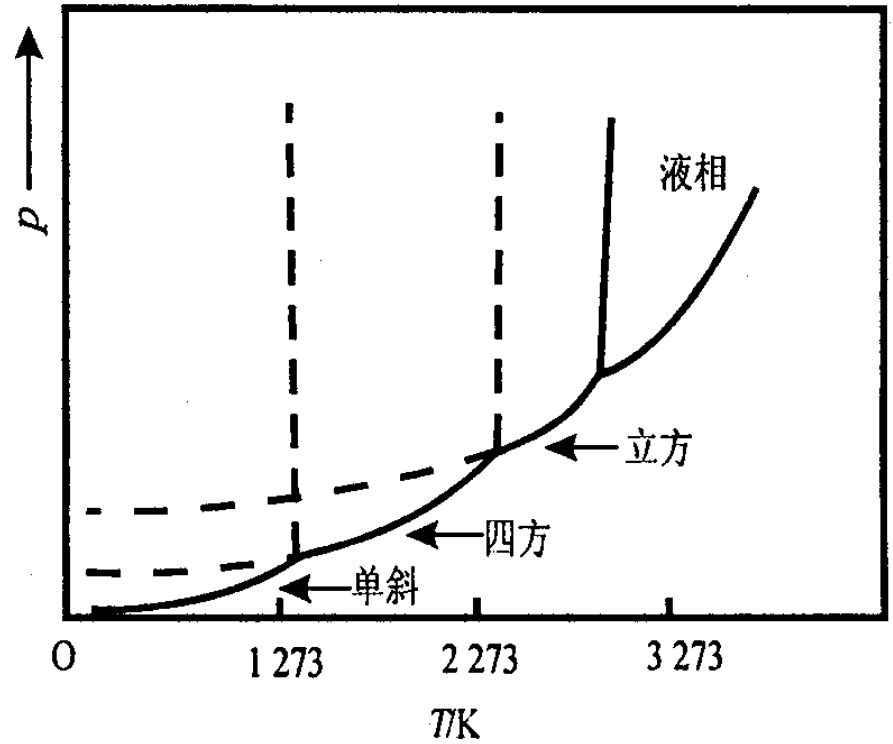


图 2-8 ZrO_2 系统相图的
 $p-T$ 关系^[6]

陶瓷微裂

- 由单斜到四方相的晶型转变有7%~9%的体积收缩（热收缩）

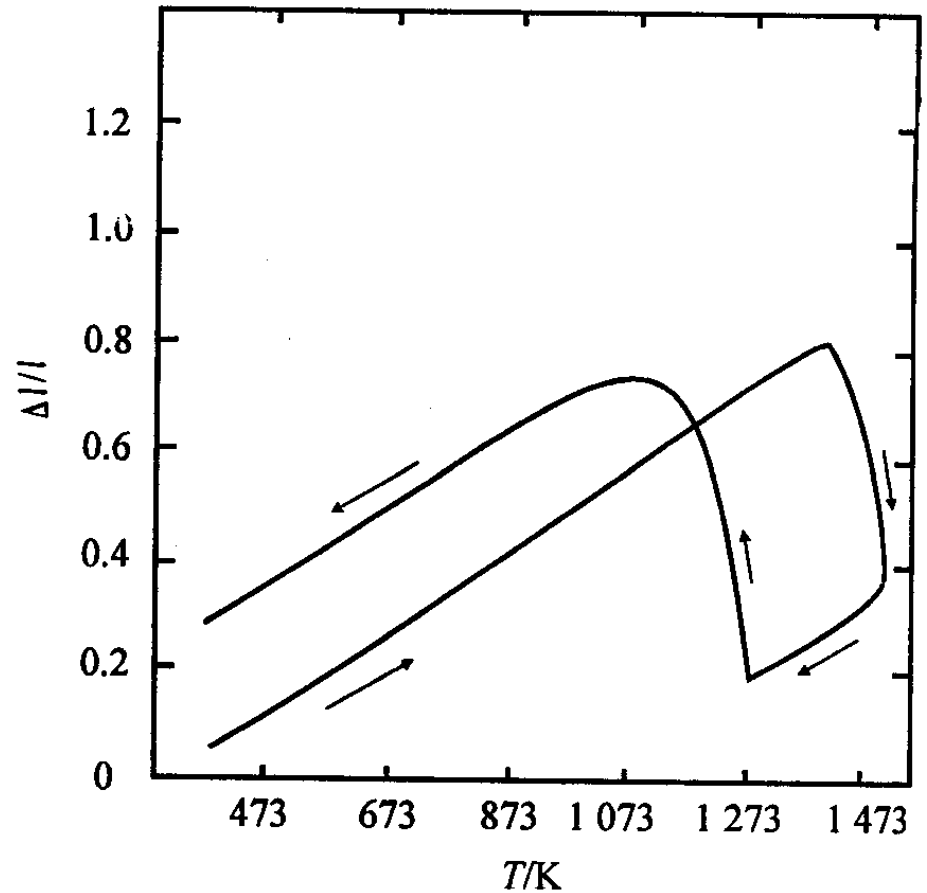


图 2-9 ZrO_2 的热膨胀曲线^[5], $\Delta l/l$ 为线膨胀率

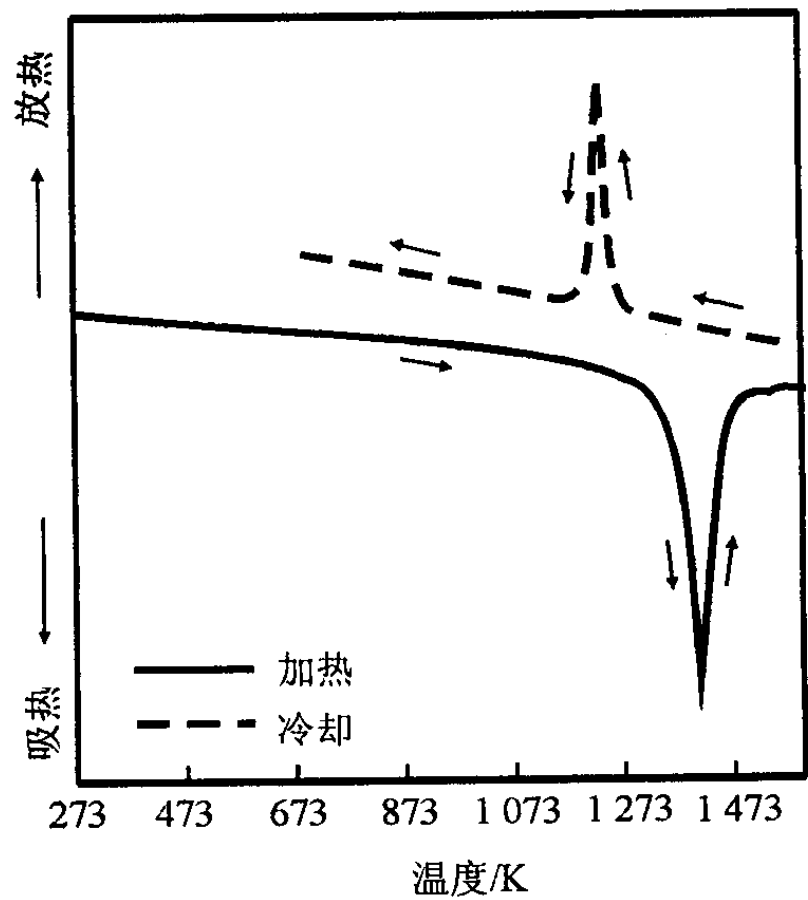


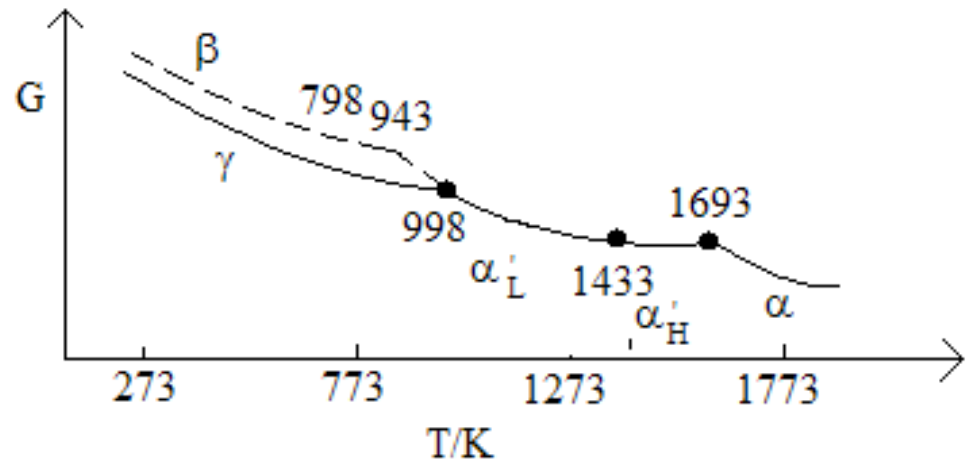
图 2-10 ZrO₂ 的差热曲线^[5]

陶瓷增韧

- (1) 应力抑制作用：立方晶系氧化物稳定 ZrO_2 。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ， CaO-ZrO_2 。
- (2) 部分稳定 ZrO_2 增韧。
- (3) 纳米陶瓷。应力抑制作用。

(2) 水泥的生产工艺

- β - C_2S 具有可贵的胶凝性。
- γ - C_2S 没有胶凝性。
- β - C_2S 到 γ - C_2S 的转变体积膨胀， C_2S 晶体粉碎。
- 采取急冷或应力抑制作用稳定 β - C_2S 。
- C_3S 是保证水泥有高度水化活性的最重要组成之一。高温水泥熟料急冷。

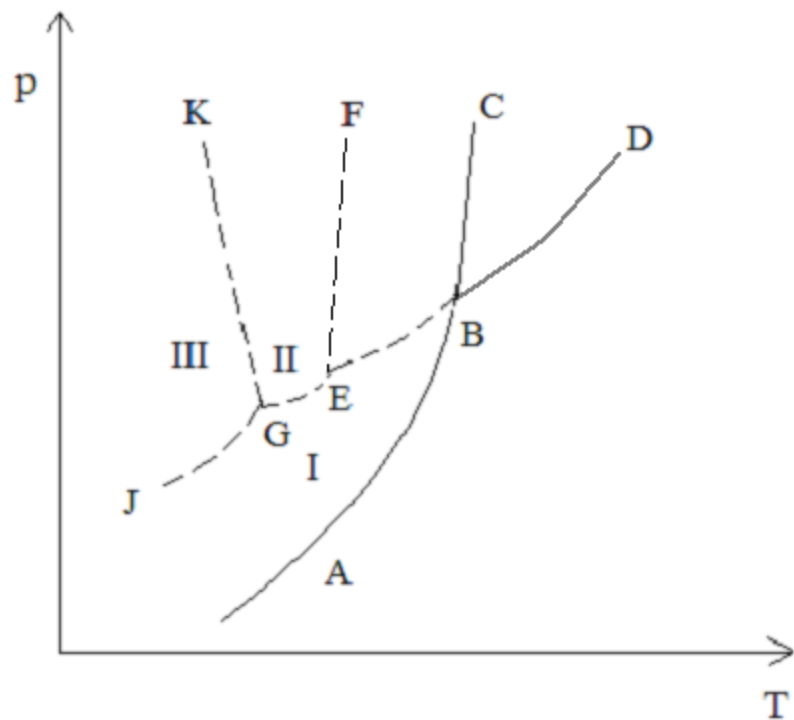


习题

1 右图是具有晶型转变的某物质相图，其中DB是液体的蒸发曲线，AB是晶型I的升华曲线，GE是晶型II的升华曲线，JG是晶型III的升华曲线，EF和BC分别为晶型II和I的熔化曲线。

试回答（1）哪种（些）晶型是稳定的，哪些晶型是介稳的？

（2）各晶型之间的转变是单向还是双向？为什么？（3）晶型III→晶型II的转变，体积是膨胀还是收缩？为什么？（4）请标明各相区的平衡性质，并分别说明相区ABEGJ和FEBC的性质。



- 2 请在 SiO_2 系统相图中，分别找出2个可逆晶型转变和2个不可逆晶型转变的例子，并说明理由。
- 3 试根据 SiO_2 系统相图说明（1）为什么在自然界中最常见的 SiO_2 变体是 β -石英？
（2）为什么在火山口附近可以找到已经存在了几万年的鳞石英和方石英？

- 4 人造水晶(β -石英)能不能直接从石英熔体中生长出来?为什么?
- 5 在实际生产过程中, 石英到鳞石英的转化为什么常常要加入2%~3%CaO 作为矿化剂?

§ 1-7 凝聚态二元系统相图

1 相率：唯一变量为
温度

- $f^* = C - \Phi + 1$
- $C = 2, \Phi = 1$
- $f^* = 2$
- $\Phi = 2$
- $f^* = 1$
- $\Phi = 3$
- $f^* = 0$

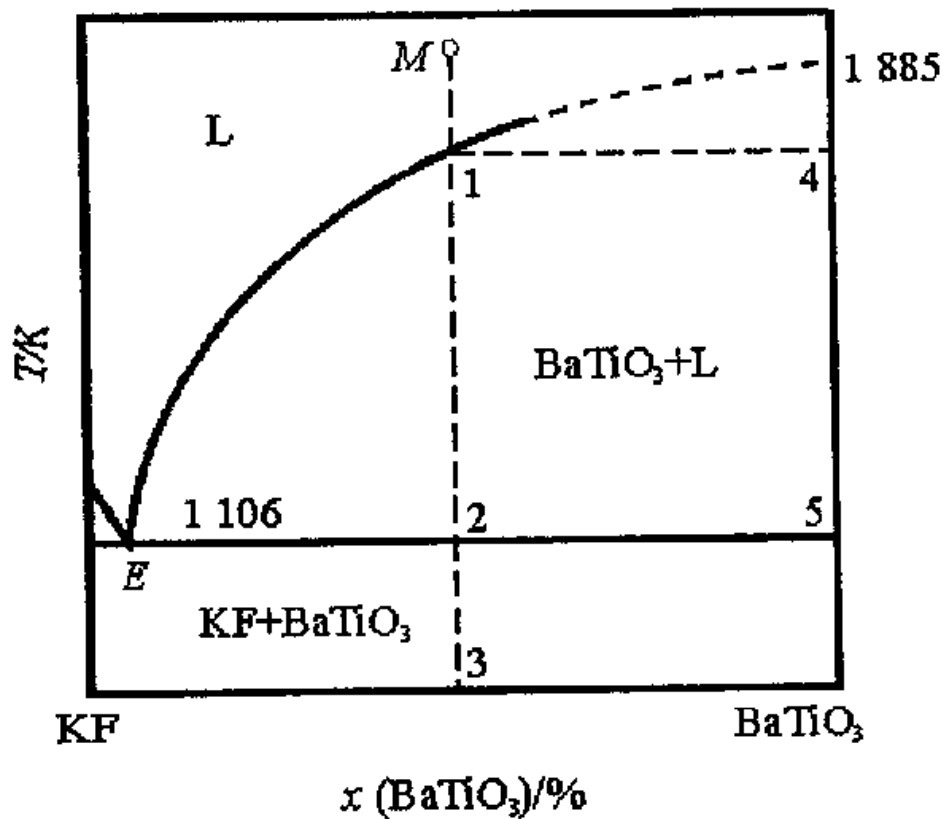


图 3-1 KF - BaTiO₃ 相图

三方 $\xleftrightarrow{183\text{K}}$ 单斜 $\xleftrightarrow{278\text{K}}$ 四方 $\xleftrightarrow{393\text{K}}$ 立方 $\xleftrightarrow{1733\text{K}}$ 六方

- 提拉法制
备立方单
晶 BaTiO_3
- 结晶过程
分析：

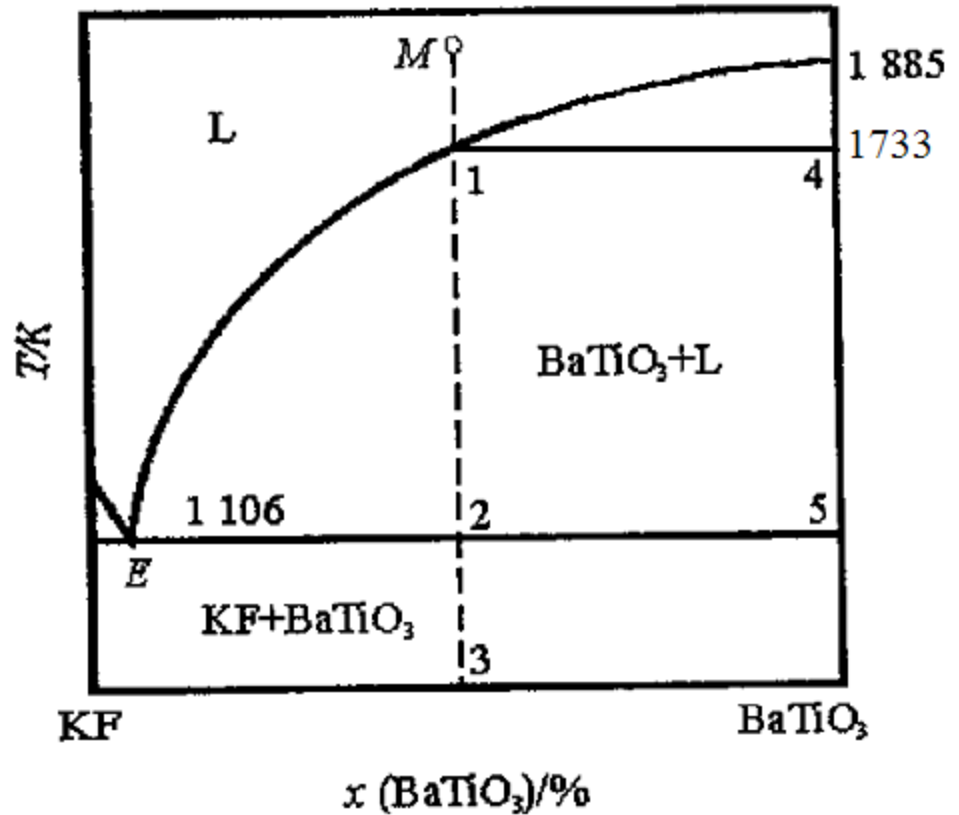
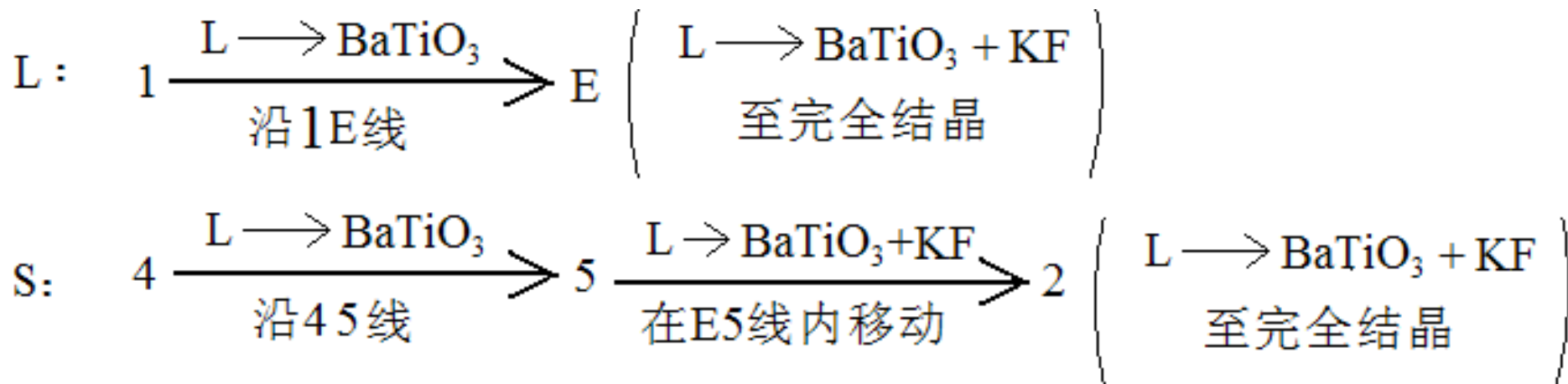


图 3-1 KF - BaTiO₃ 相图

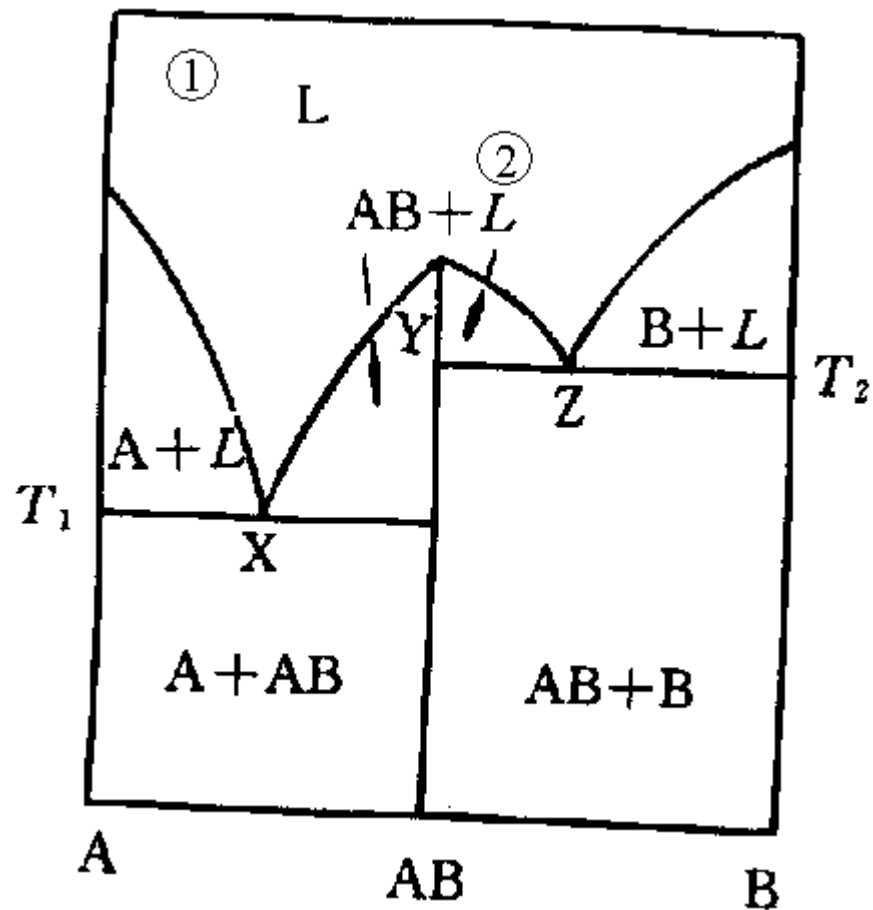


KF和BaTiO₃的物质的量用杠杆规则计算:

$$W(\text{KF})/W(\text{BaTiO}_3) = (3 \sim \text{BaTiO}_3) / (\text{KF} \sim 3)$$

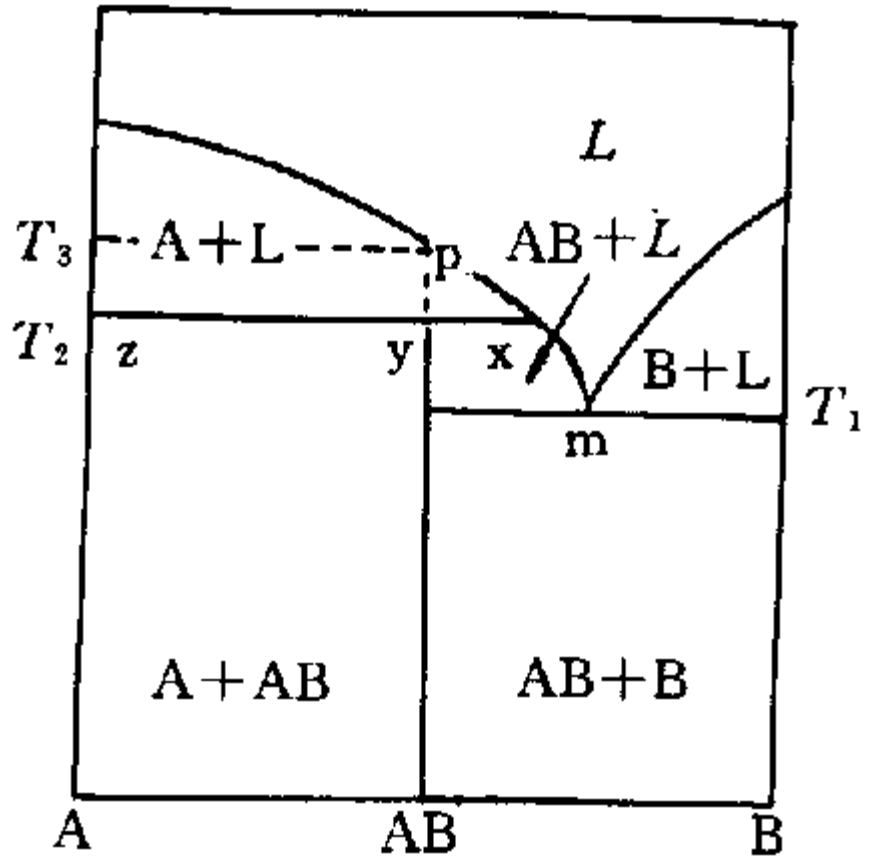
2 典型相图类型

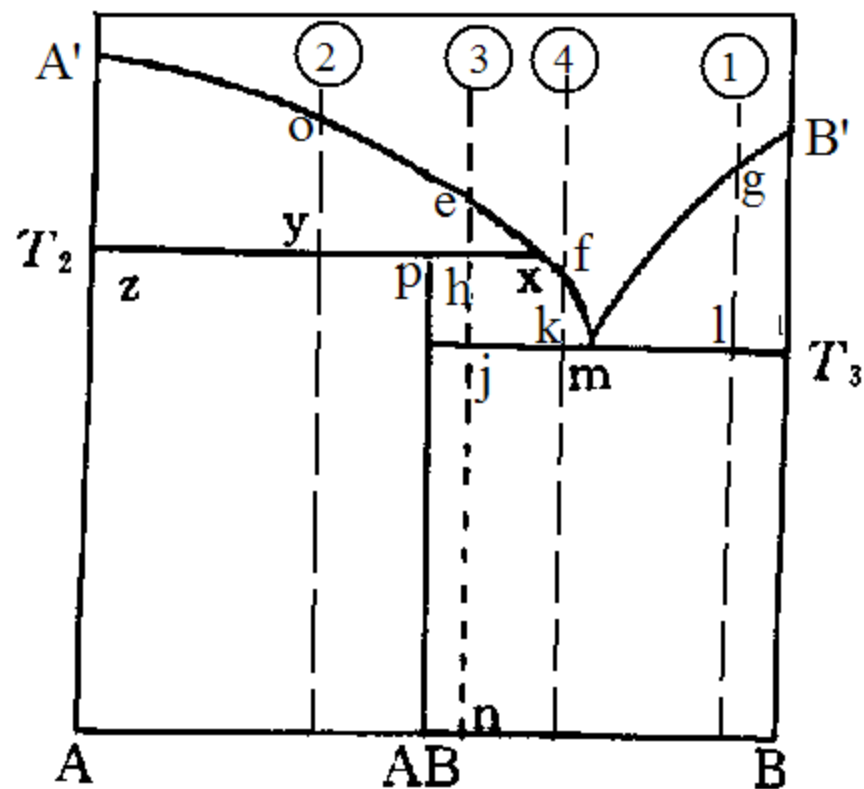
(1) 同成分熔化化合物的二元相图



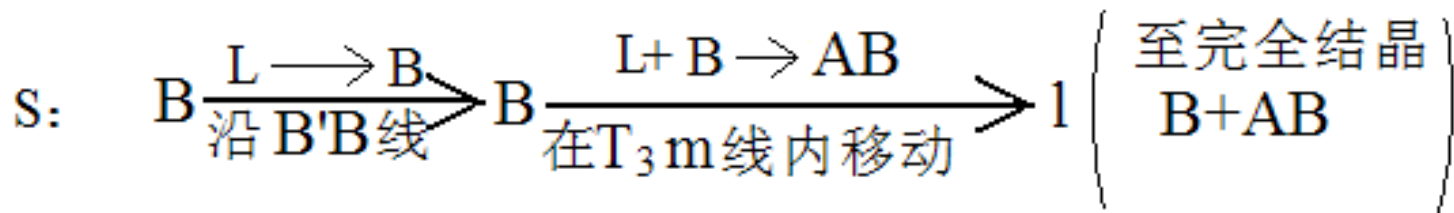
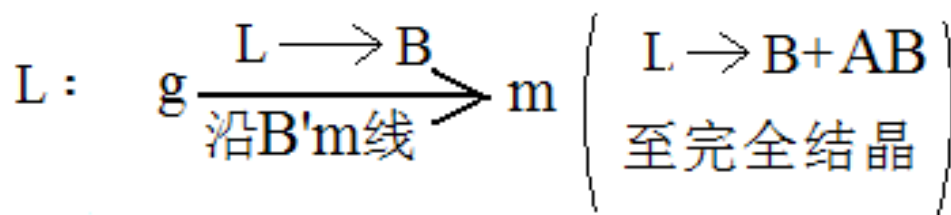
(2) 固液异组成熔化化合物的二元相图

- 在y点:
- $AB=A+L$

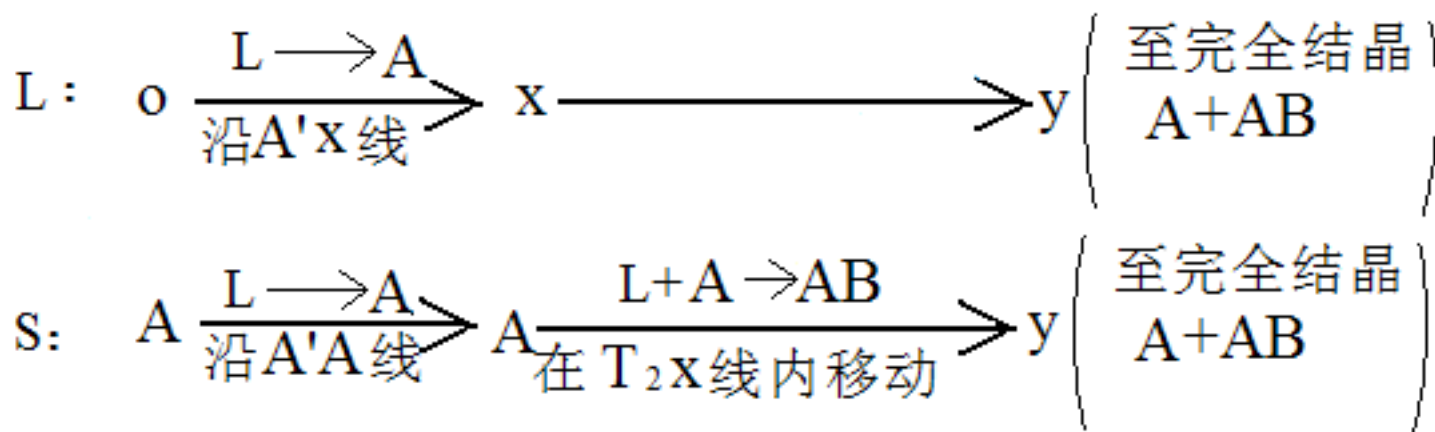




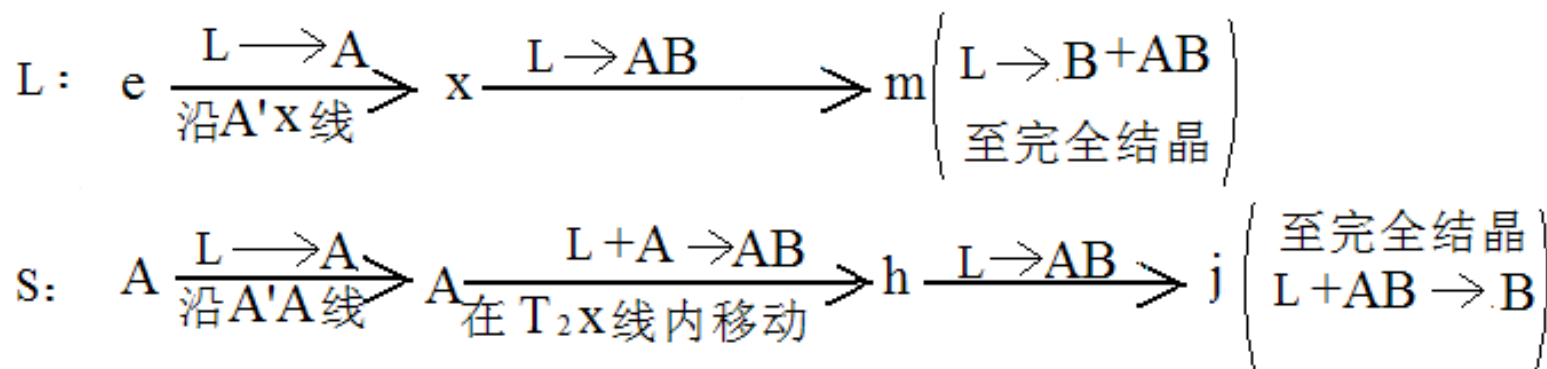
①



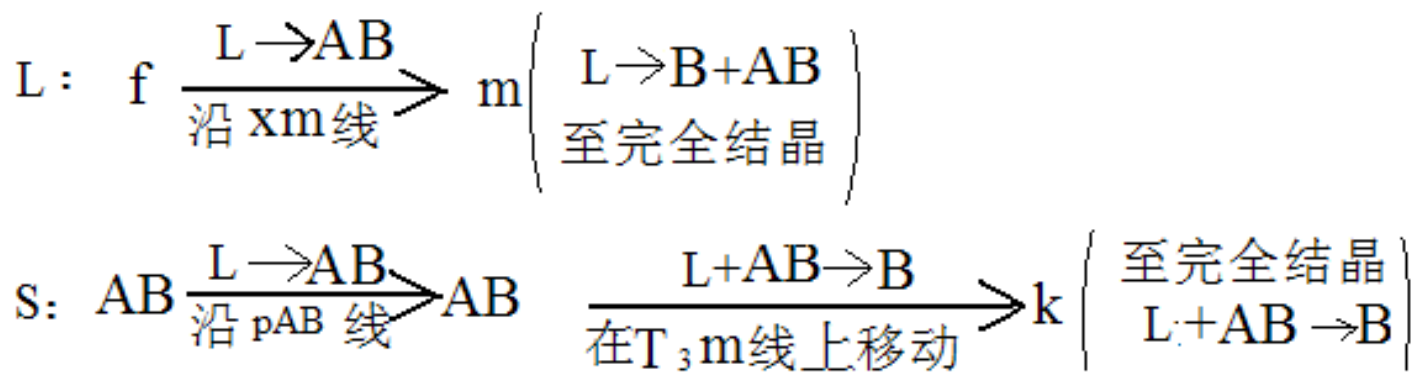
②

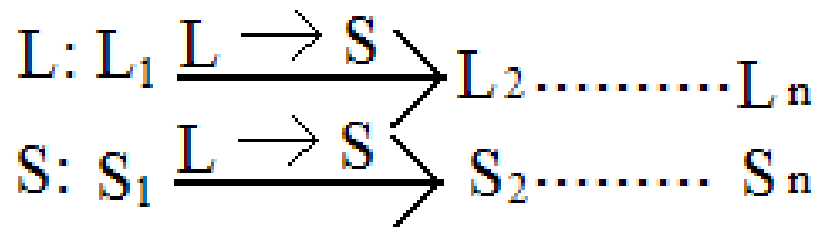


③



④





(3)
无限
固溶体二
元体系相
图

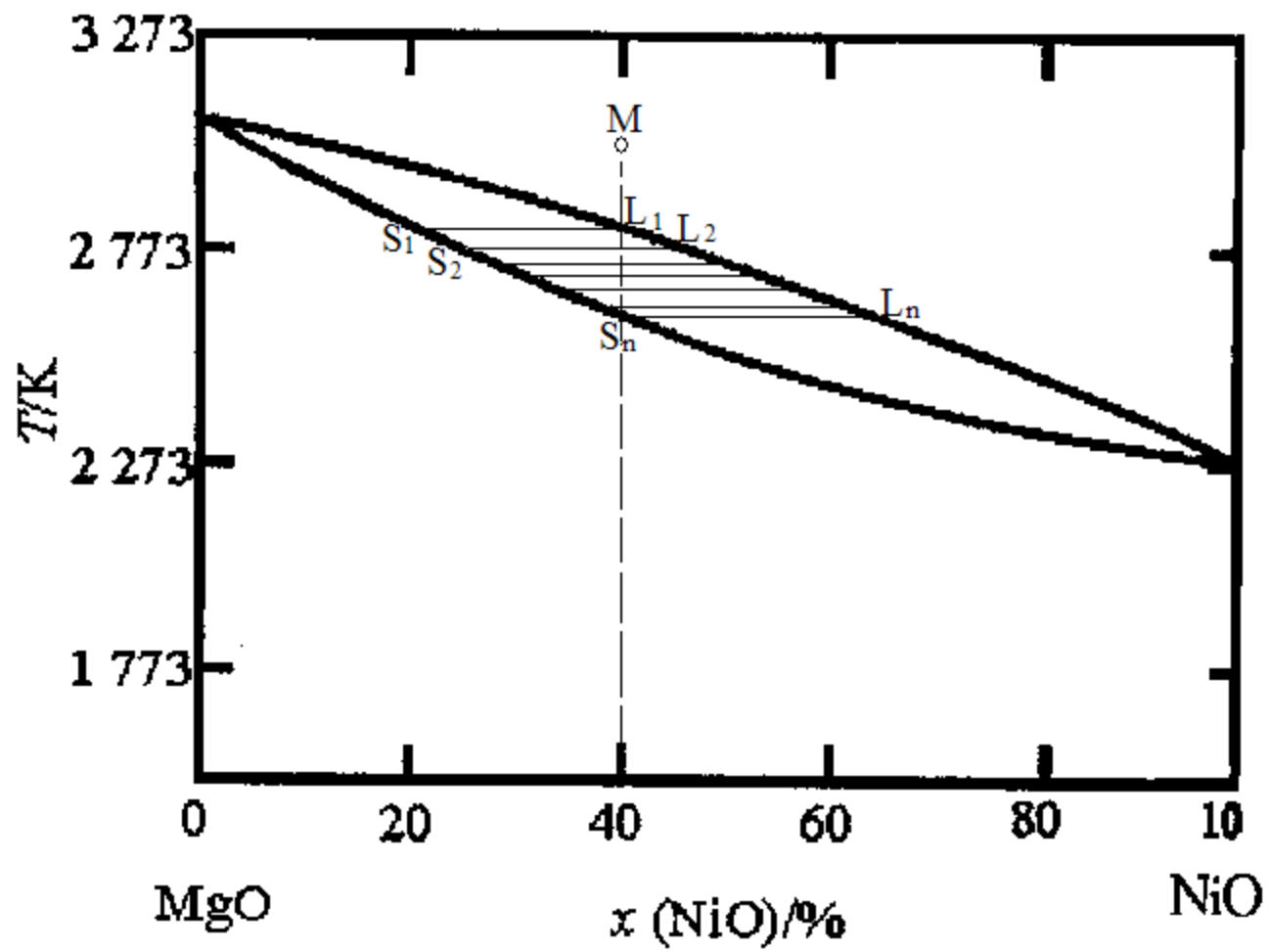


图 3-5 MgO-NiO 系统相图^[3]

(4) 有限固溶体二元相图

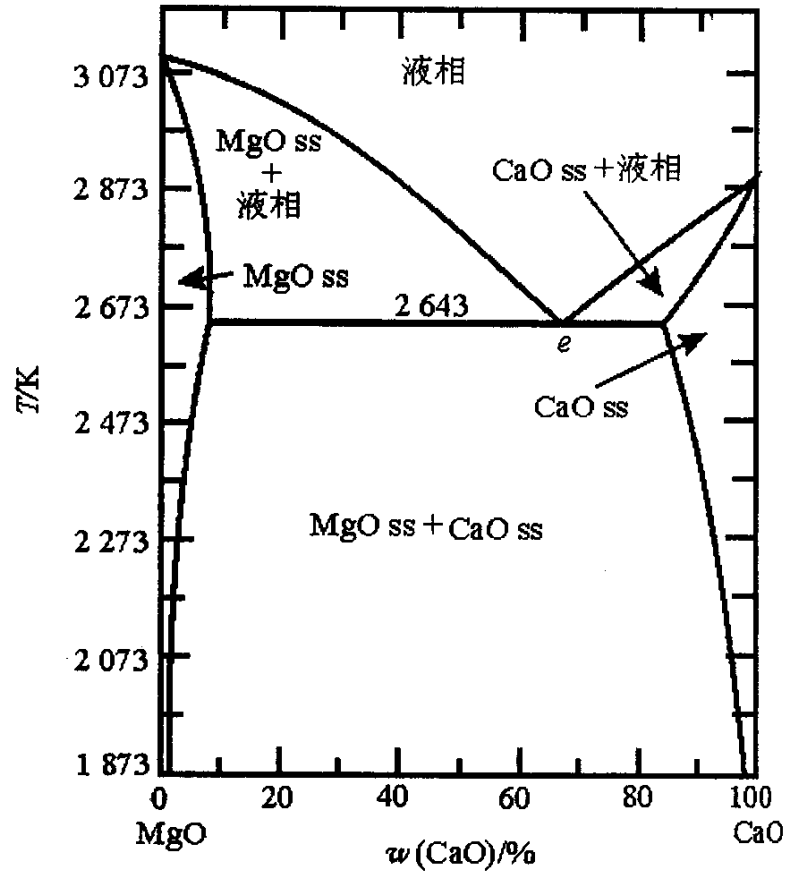
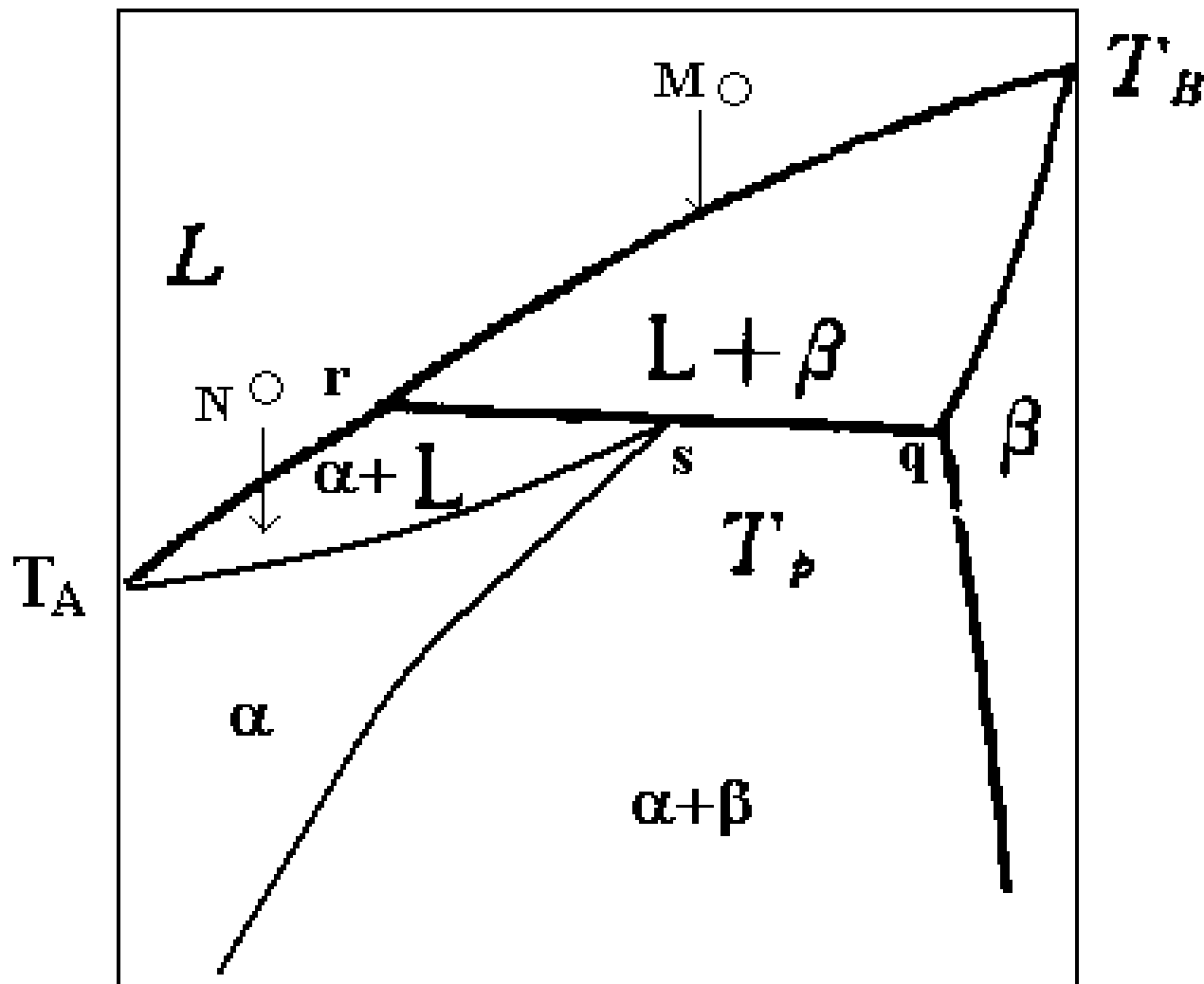


图 3-10 MgO-CaO 系统相图^[3]

参见 Doman R C, Barr J B, McNally R N,

(5) 有转溶反应的有限固溶体二元体系相图

在s点：
 $\alpha = \beta + L$



3 二元系统相图在材料制备中的应用

- (1) 提拉法制备立方单晶 BaTiO_3

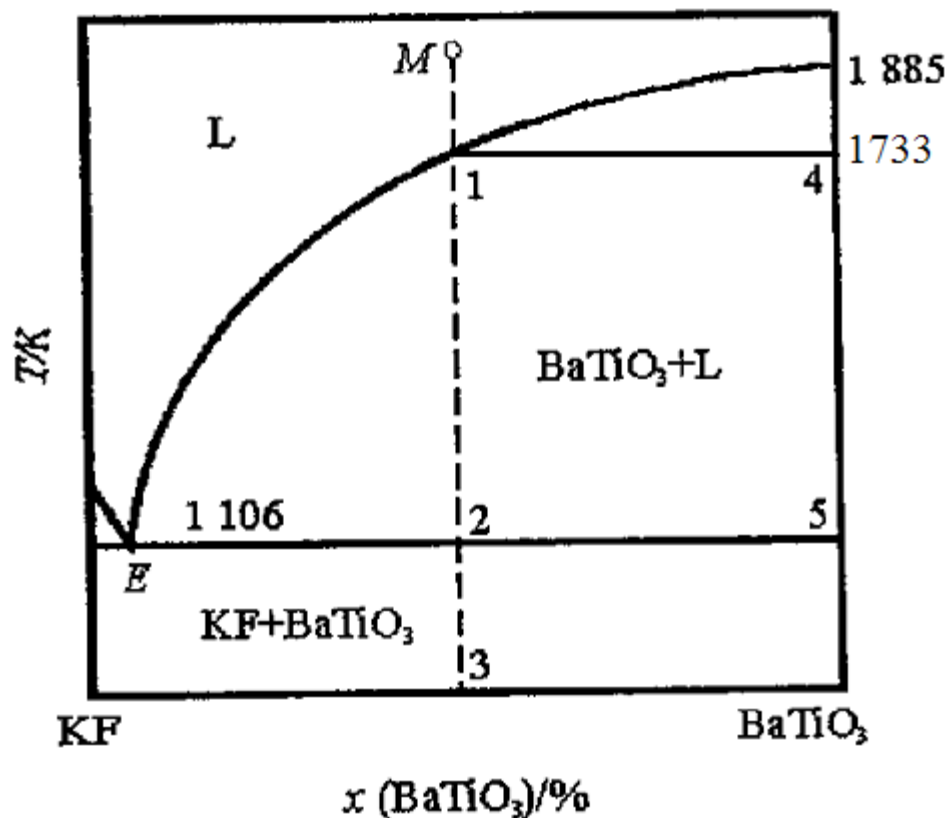


图 3-1 KF - BaTiO₃ 相图

三方 $\xleftrightarrow{183\text{K}}$ 单斜 $\xleftrightarrow{278\text{K}}$ 四方 $\xleftrightarrow{393\text{K}}$ 立方 $\xleftrightarrow{1733\text{K}}$ 六方

(2) 铌酸 锂单 晶的 制备

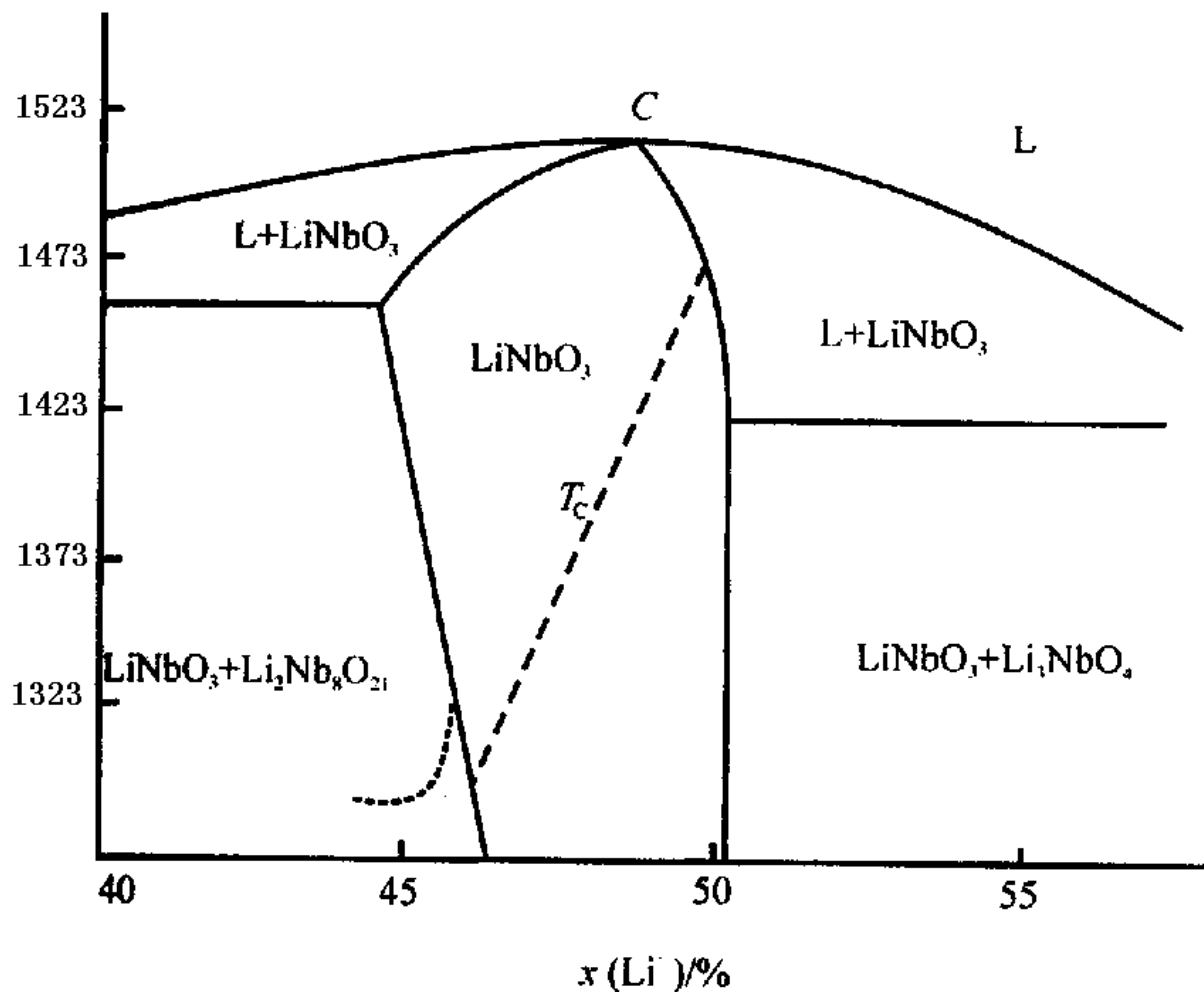


图 3-7(b) LiNbO_3 组成附近的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元
系统部分相图^[15,24]

- (3) 水泥，不一致熔融化合物 C_3A 单晶的制备

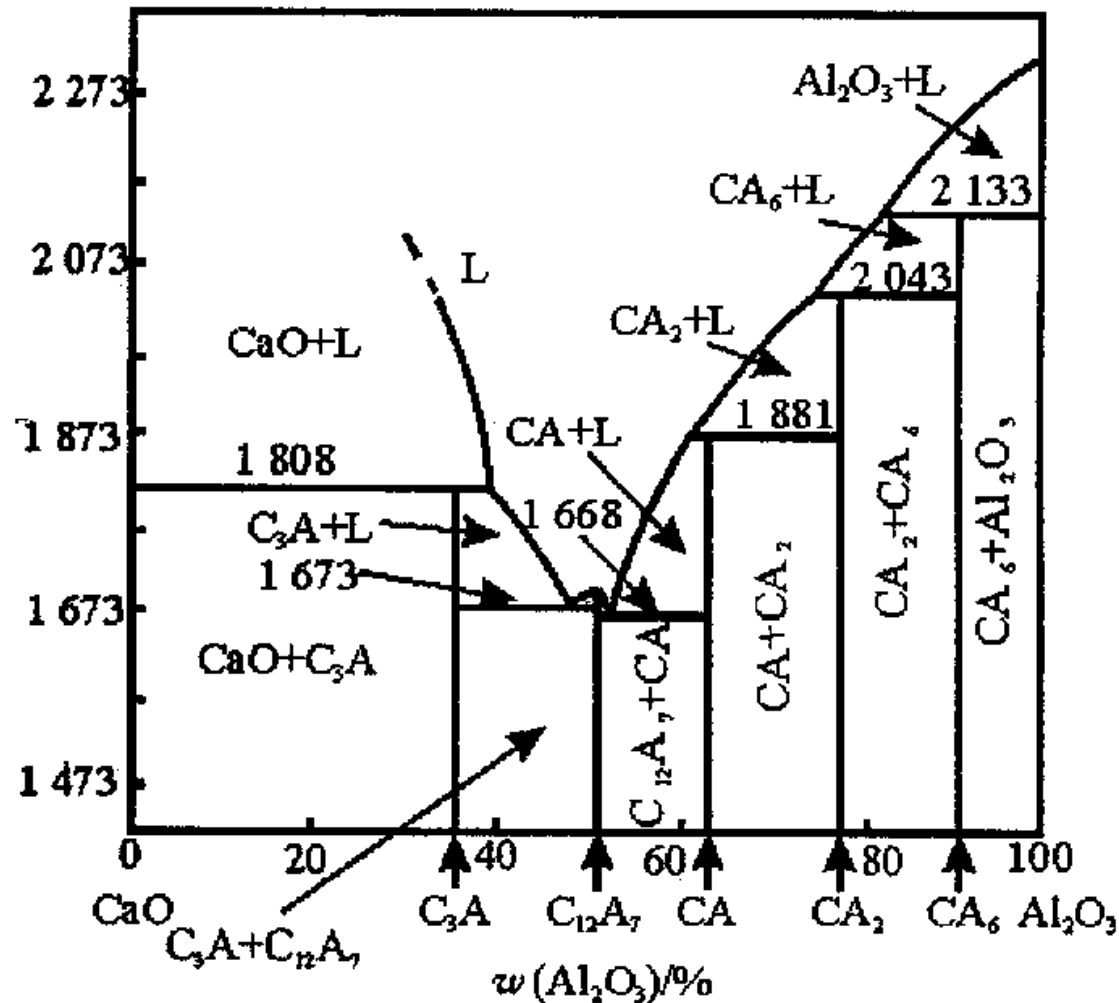


图 3-2 CaO-Al₂O₃ 系统相图, 纵标为温度 T, 横标为 Al₂O₃ 的质量分数 $w^{[7]}$

• (4) 熔盐
提拉水晶
(石英)
的方法

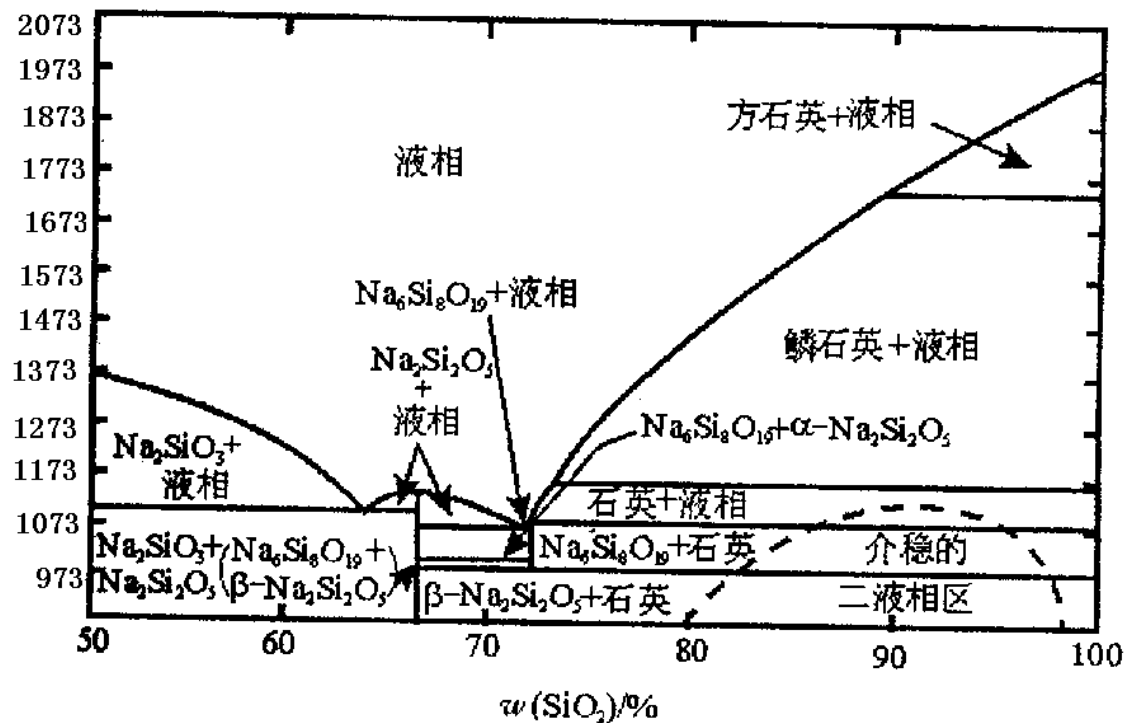
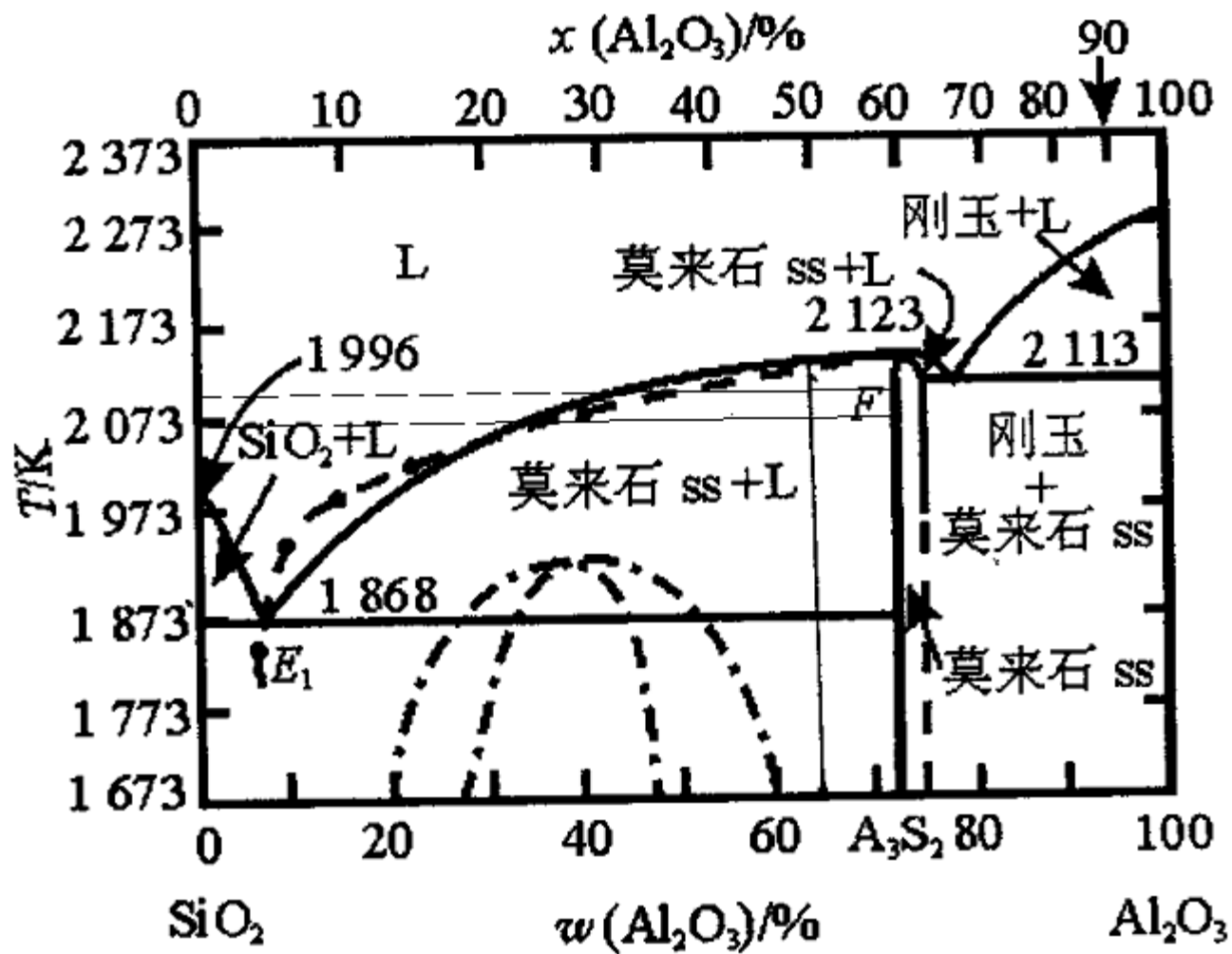


图 3-4 Na₂O-SiO₂ 系统富硅部分相图(本书作者对此图作了编辑)^[3]

(5) 高铝砖
(65% Al_2O_3)的
最高使用温度

硅砖不能与
 Al_2O_3 混用



• (6) 水泥中“黄心料”产生的原因和克服的办法。

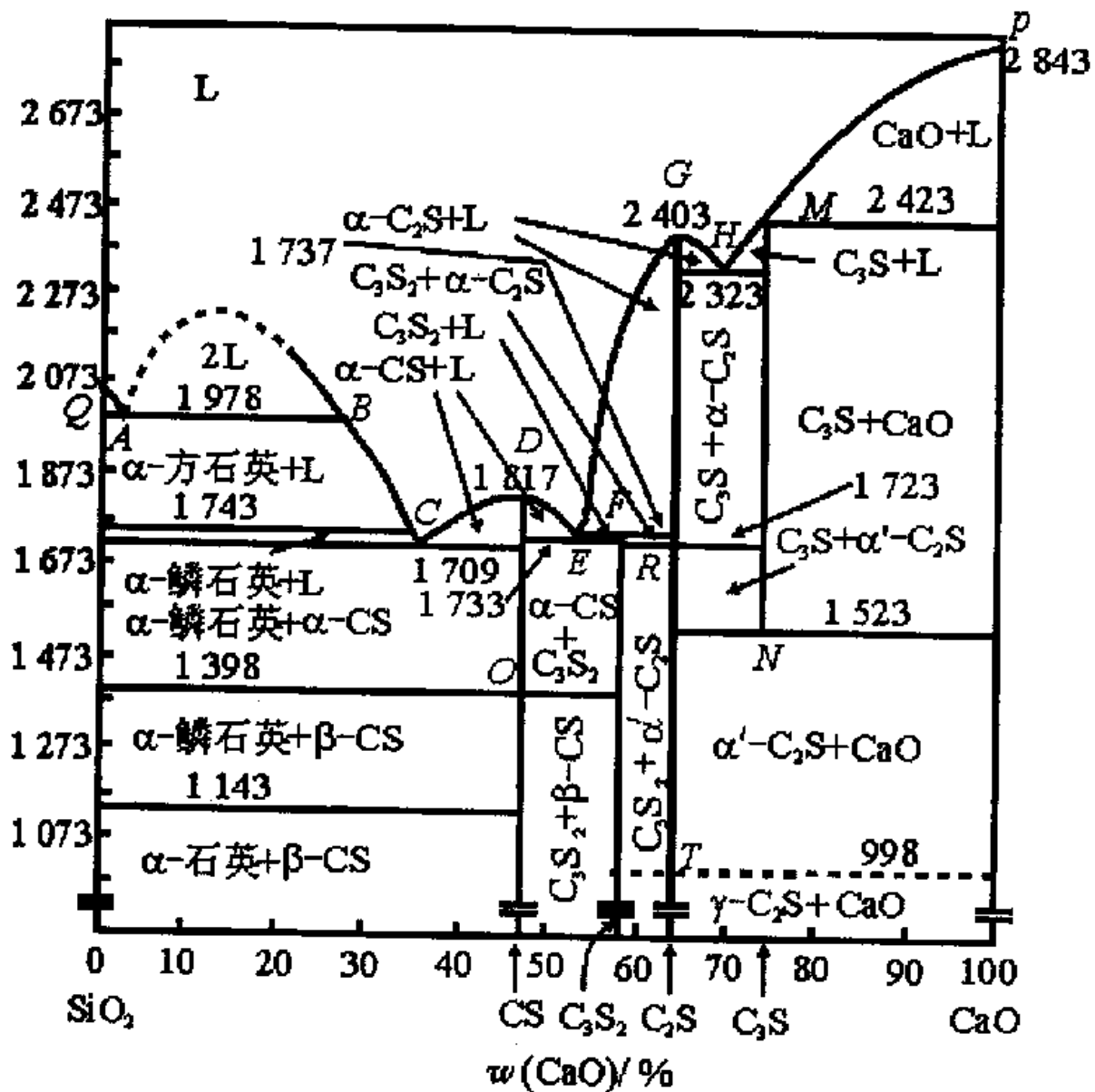


图 3-3 CaO-SiO₂ 系统相图^[7]

- (7) 耐火材料
- 硅砖镁砖不可混用。

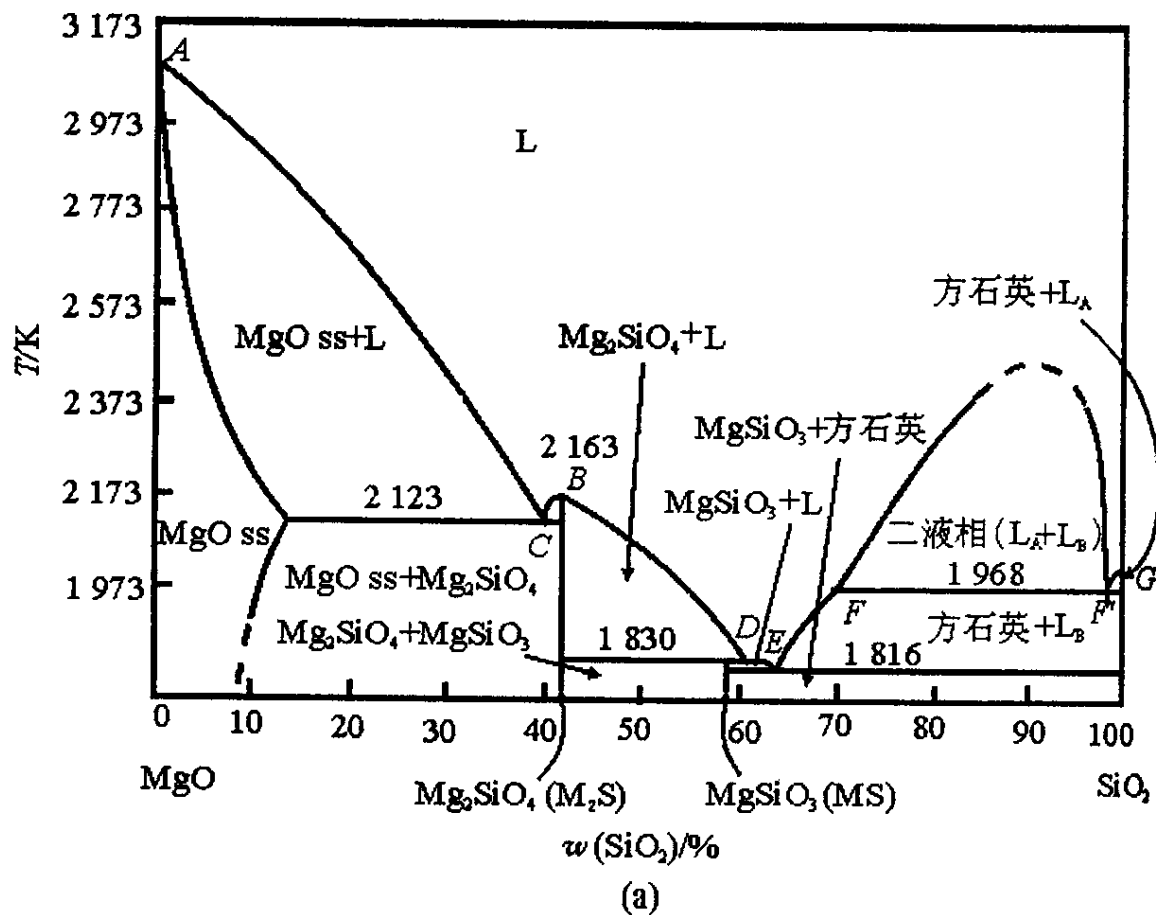


图 3-11(a) MgO-SiO₂ 系统相图(本书作者对此图作了编辑)^[3,7,10]

(8) 钙长石和钠长石的分级结晶现象

冷却速度对结晶相的影响：分级结晶，均匀的单相晶体，玻璃相。

热力学稳定态与过程无关

不同的冷却方式产生不同的介稳态

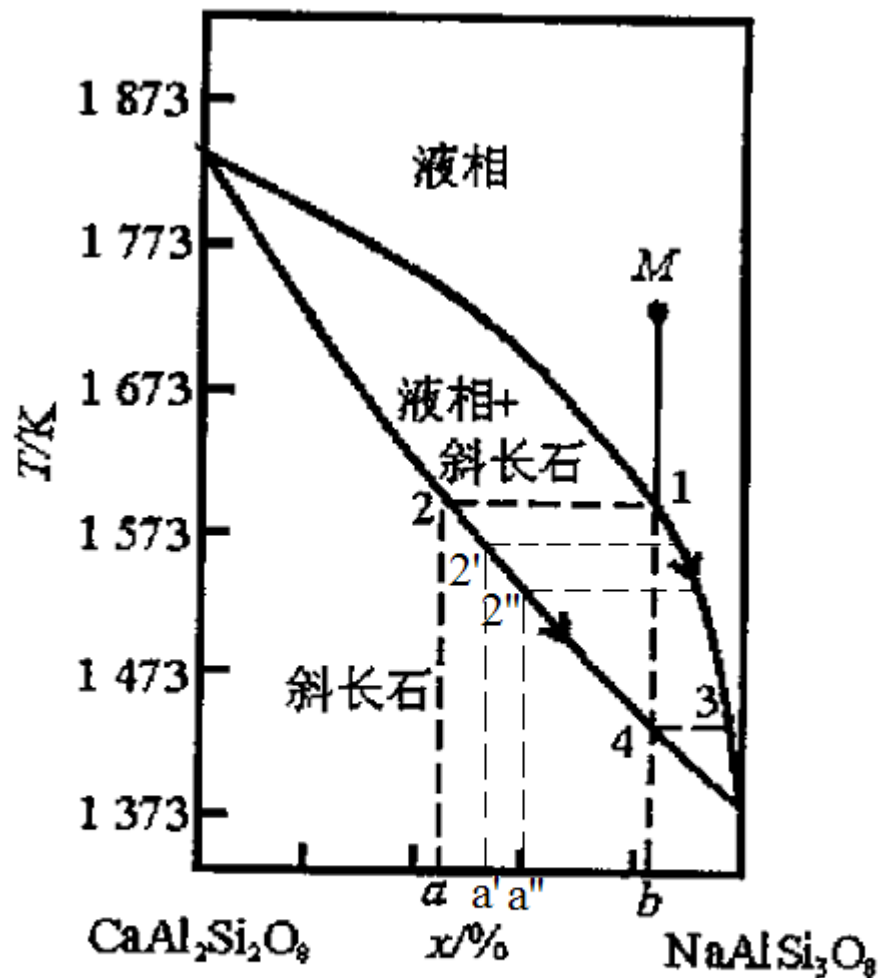


图 3-6 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 二元系统相图^[4]

(9) ZrO_2 晶型转变 的控制

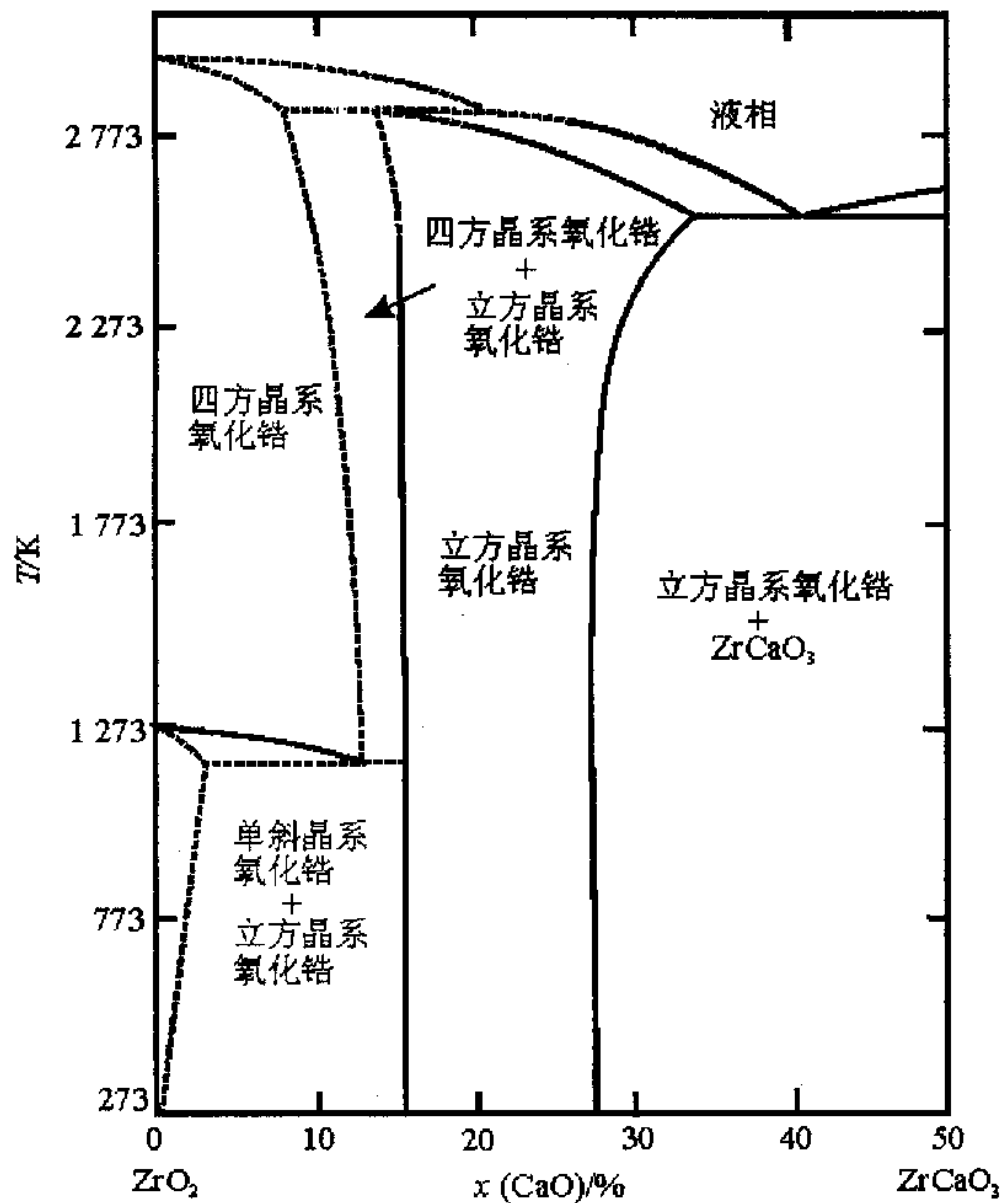


图 3-12 CaO-ZrO₂ 系统相图富锆部分^[3,10]

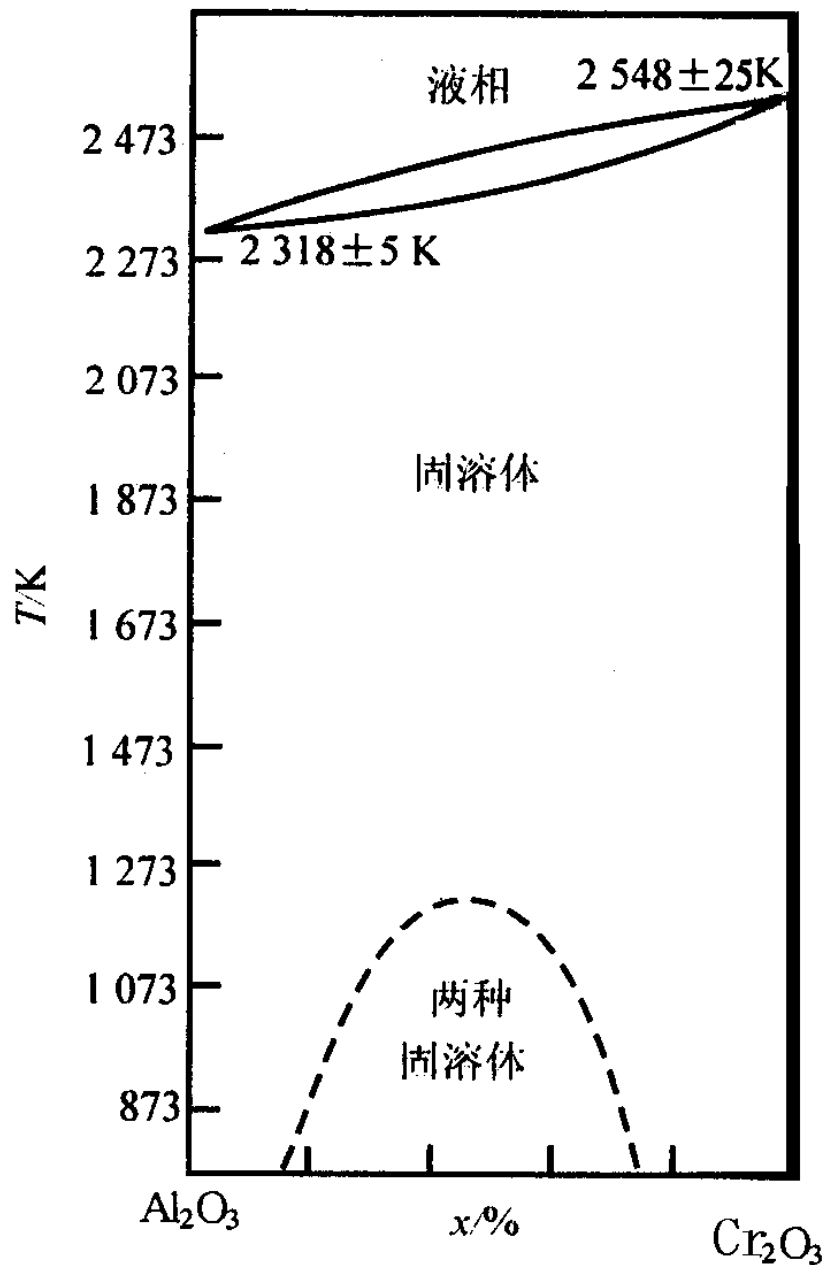


图 3-7(a) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

问题

- 1. 设计一个多元系统使石英的析出成为可能。
- 2. 根据 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 相图获得 C_3A 单晶。
- 3. 根据 $\text{BaTiO}_3\text{-KF}$ 相图制备 BaTiO_3 单晶。

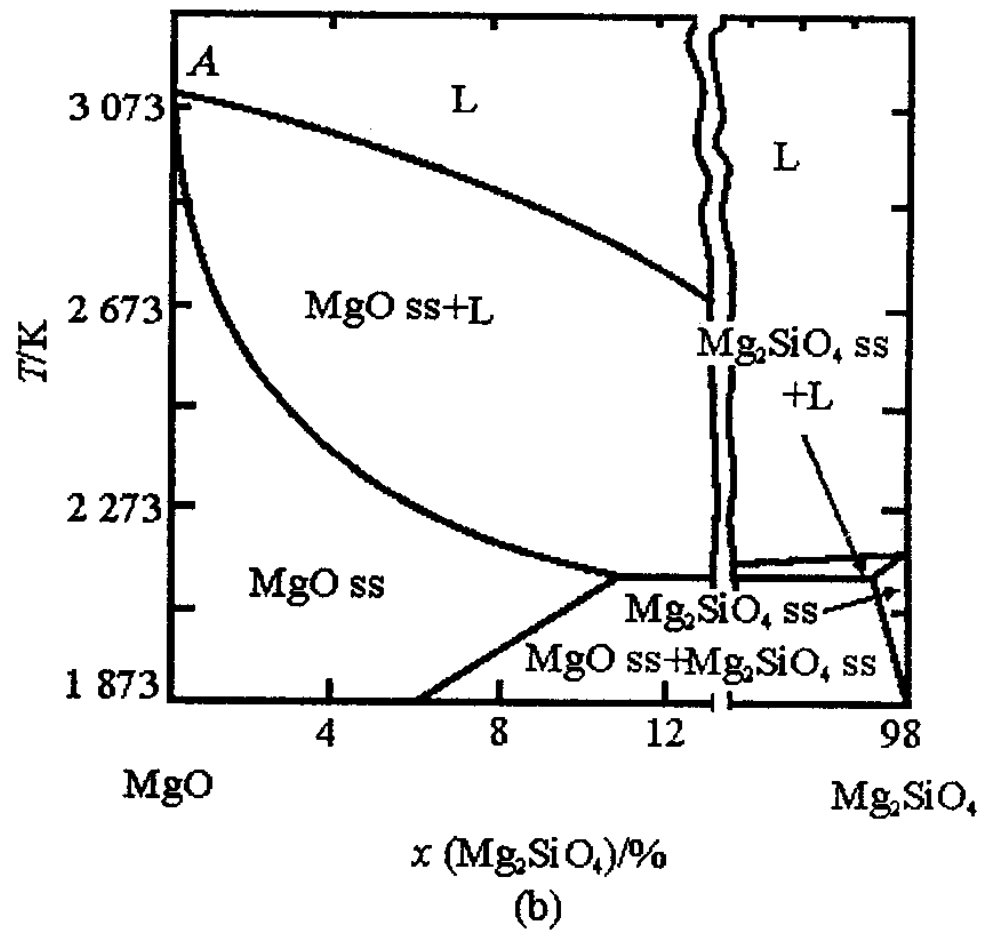
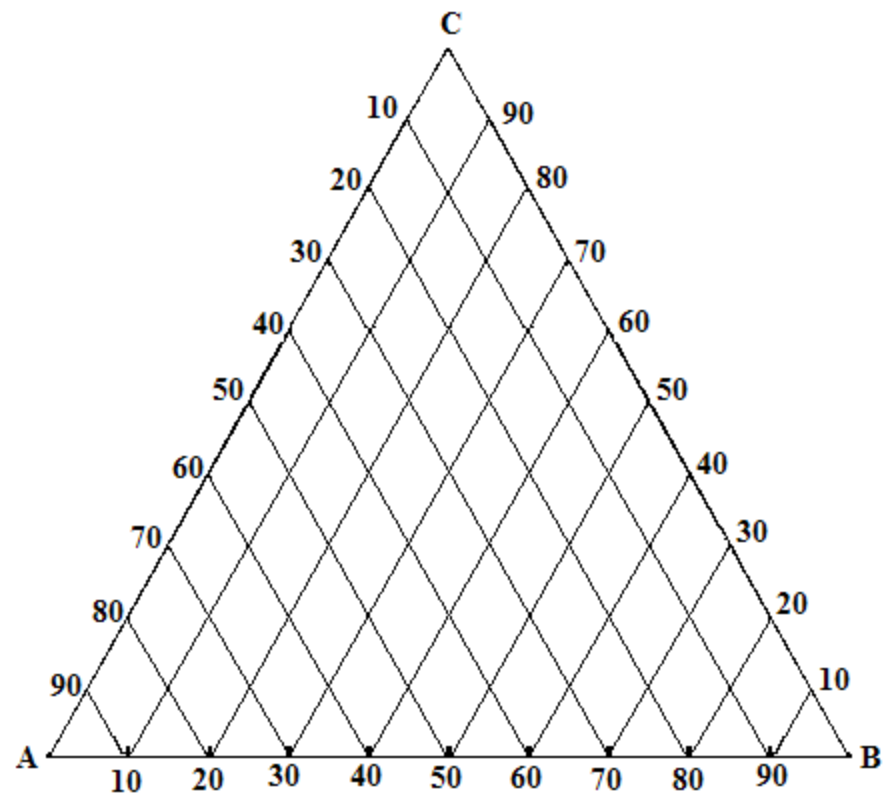
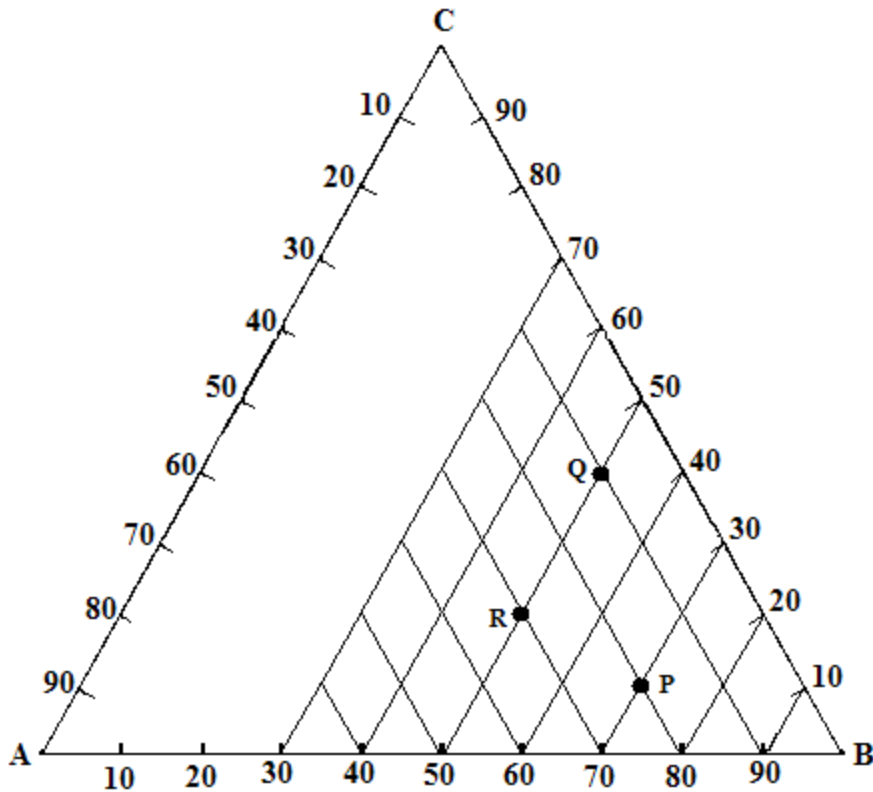


图 3-11(b) MgO - Mg₂SiO₄ 固溶体区放大图^[7,17]

§ 1-8 三元系统相图 简介及其应用

1 三角坐标图的组成表示法

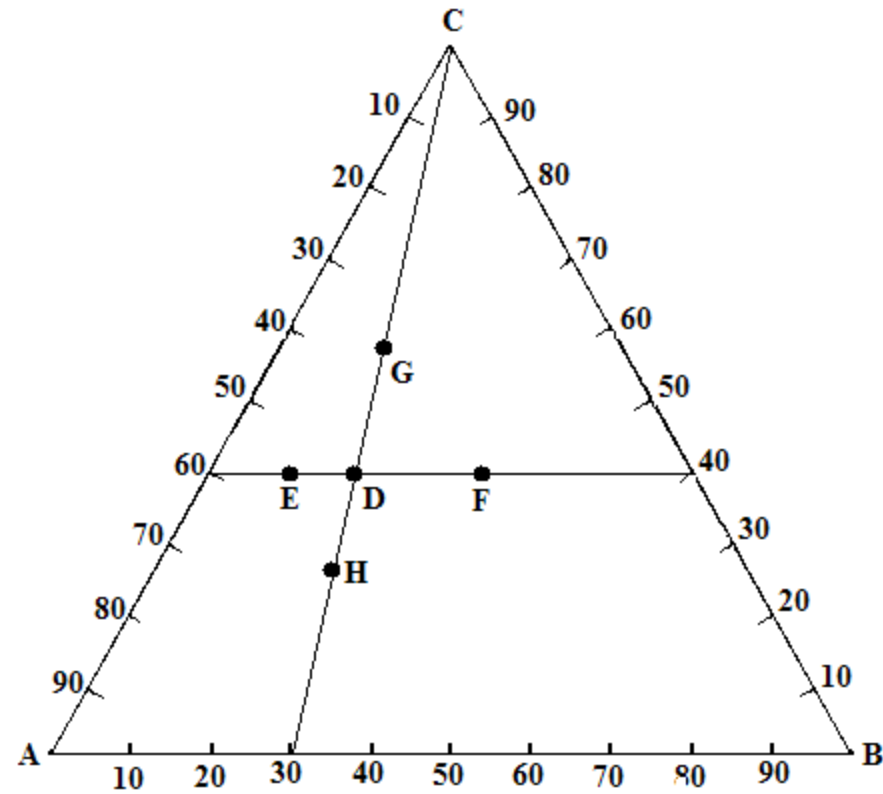
$$f^* = C - \Phi, C = 3, \Phi = 1, f^* = 2$$



- 顶点：单组分系统
- 边：双组分系统
- 三角形内的点：三组分系统
- 组成表示法

(1) 三角坐标图组成表示的规律

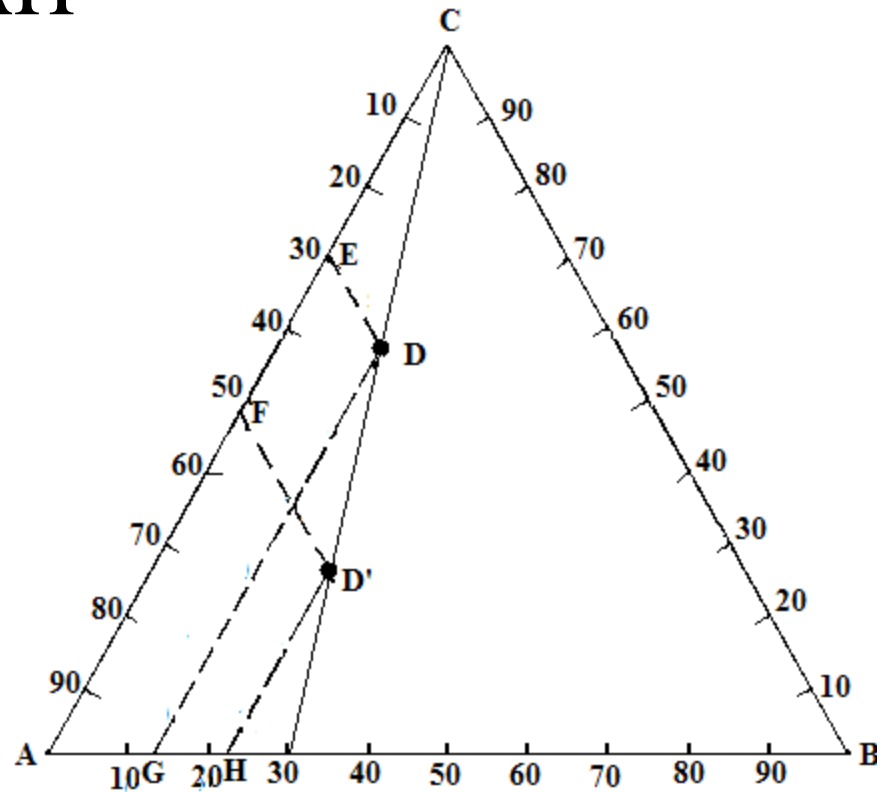
- 处在与某一边平行的同一直线上的各点相比较，所对顶角代表的组分之含量相同。
- 过某一顶点的任一直线上的各点相比较，另两个顶点所代表的组分的含量之比相同



证明：过C组分顶点的直线交AB边为30%，
该直线上的任何一点D，D'...所代表的A,B
组分含量的比例相等。

即证明 $CE/AG = CF/AH$

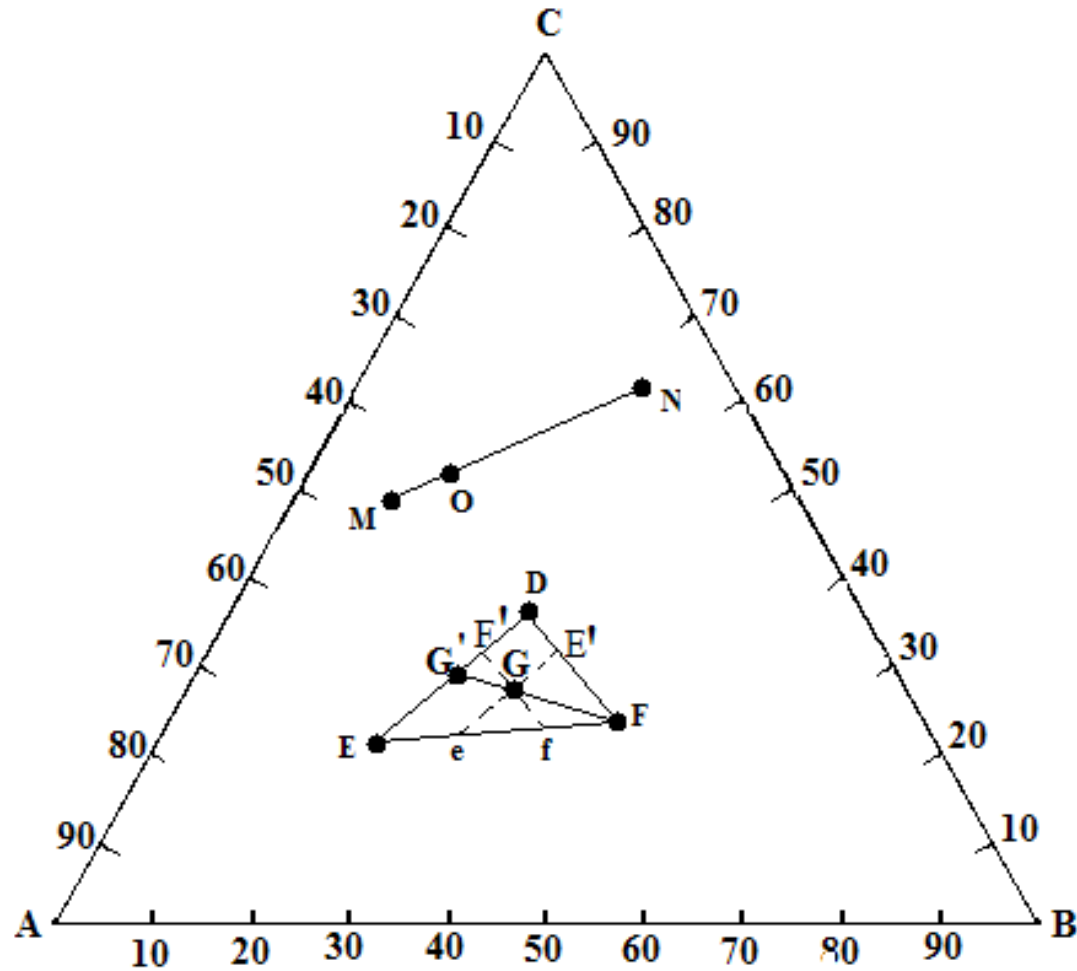
- $CE/CF = ED/FD'$
- $ED = AG$
- $FD' = AH$
- $ED/FD' = AG/AH$
- $CE/CF = AG/AH$
- $CE/AG = CF/AH$



(2) 重心规则:

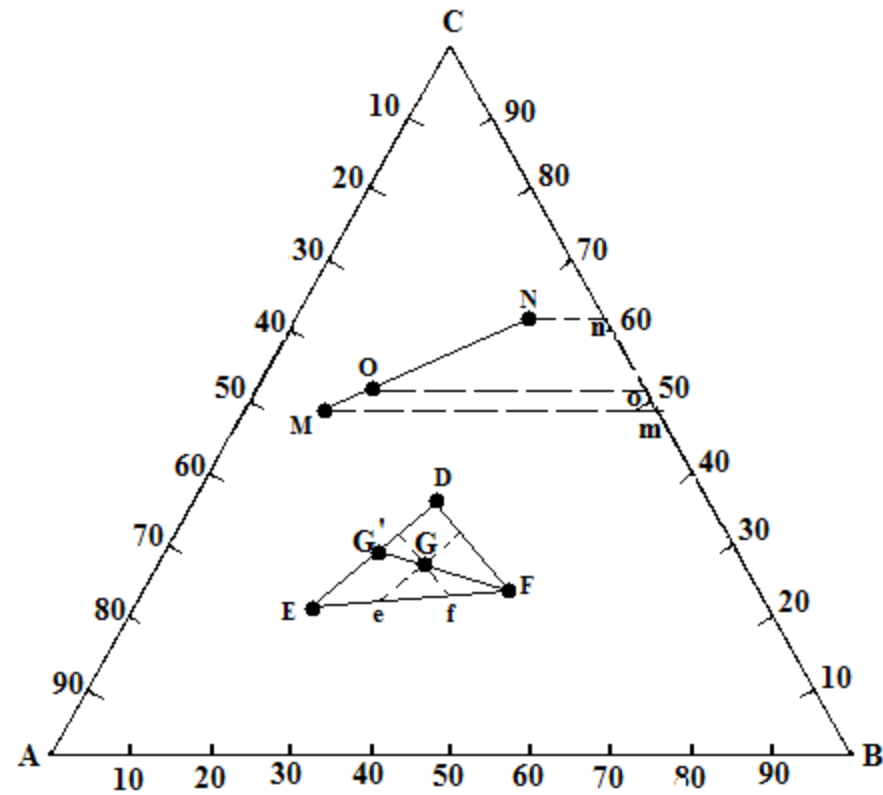
- 在A,B,C三组分系统中, 当M和N两个三组分物系点合并成一个新的三组分系统时, 新的物系点一定在M和N的连线上并符合杠杆规则。

当把三个组分不同的三组分系统D,E,F混合起来, 形成一个新的系统G, G点一定在 $\triangle DEF$ 中间, D,E,F在G点中的质量比值符合杠杆规则: $D: E: F = ef: Ff: Ee$



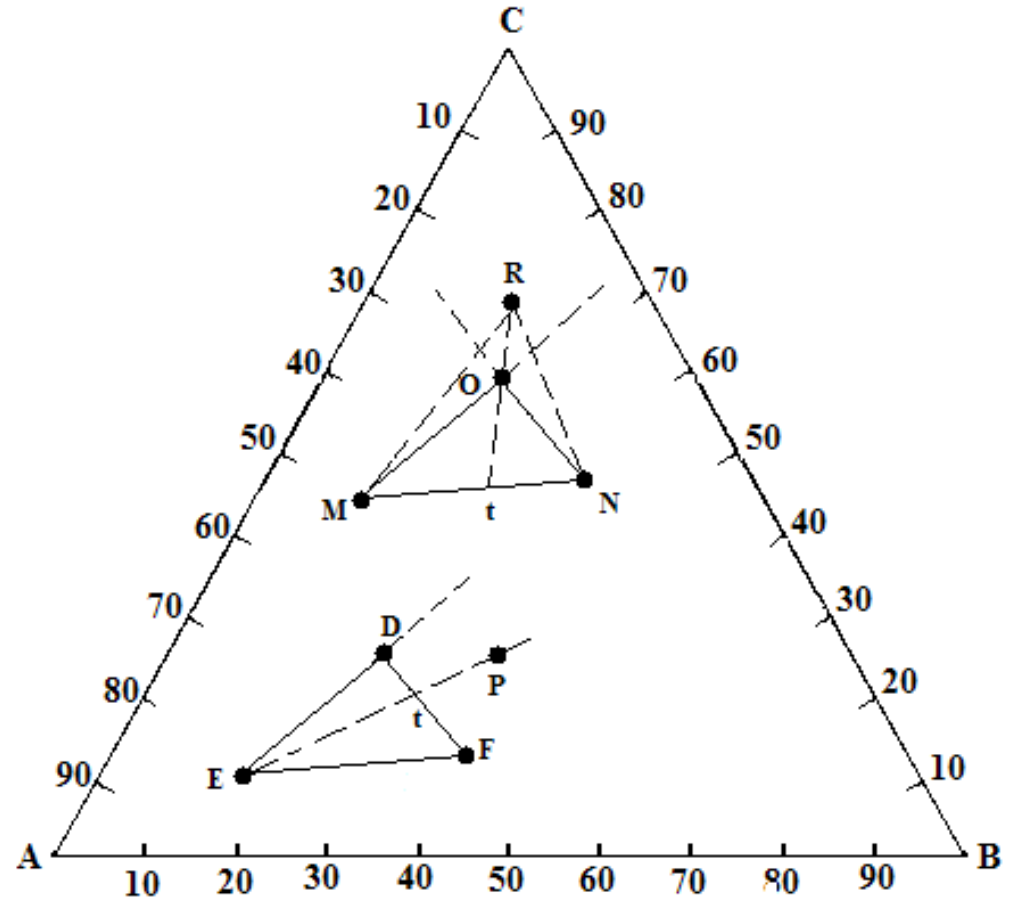
证明

- 设O,M,N 三点所代表的体系的量分别为 W, W_1 和 W_2 ,
 $W=W_1+W_2$
- 就组分C的含量而论, 体系中C的总量等于 W_1 和 W_2 中所含的C的分量之和:
- $W(B_o)=W_1(B_m)+W_2(B_n)$
- $(W_1+W_2) B_o =W_1(B_m)+W_2(B_n)$
- $W_1(B_o- B_m)= W_2(B_n-B_o)$
- $W_1/ W_2 = no / om=NO/OM$
- $W_1 \bullet OM = W_2 \bullet NO$
- 对于把三个组分不同的三组分系统D,E,F混合起来, 可先将D,E混合起来组成G'体系再于F混合起来组成G系统

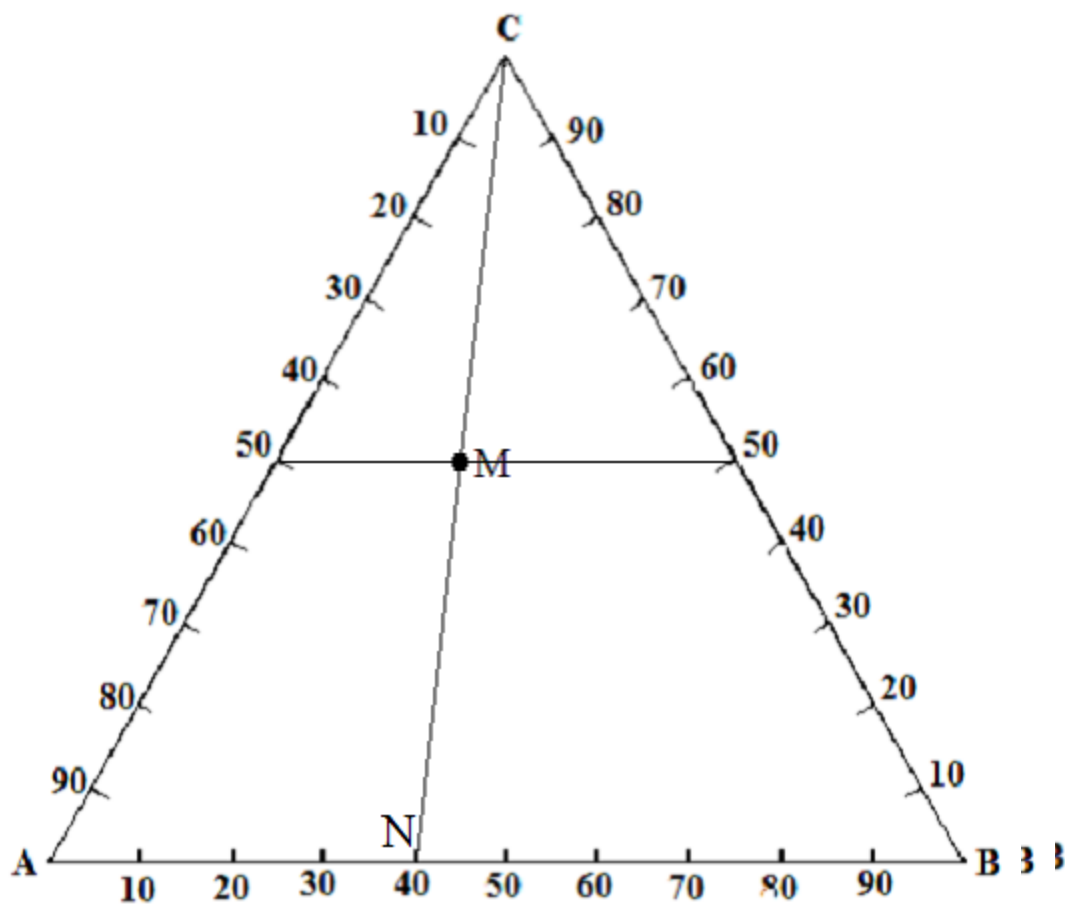


在ABC三元系统中，（1）如果P点与新的三元系统 $\Delta D E F$ 处于交叉位置或（2）如果R点和新的三元系统 $\Delta M N O$ 处于共轭位置；问：物系点P和R分别和三元系统 $\Delta D E F$ 和 $\Delta M N O$ 有什么数量关系？

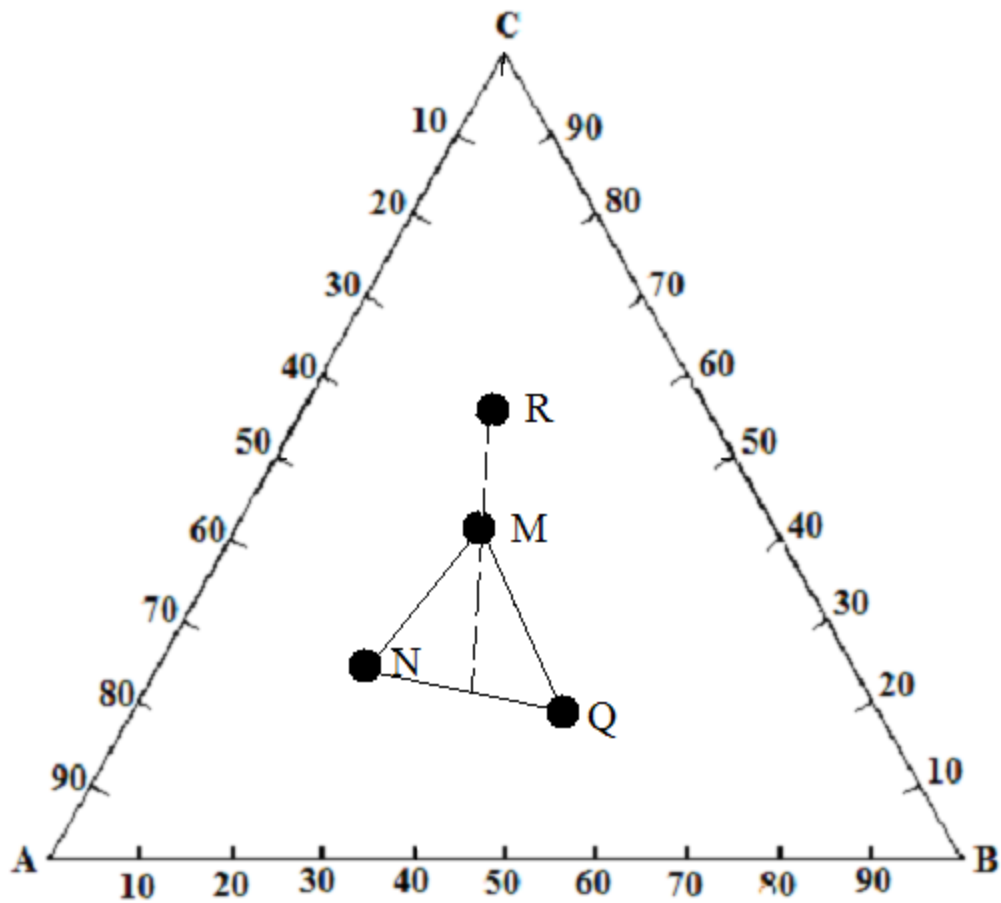
- 设D, E, F和M, N, O, P, R, t既表示组成又表示质量，则质量
- (1) $P=t-E$;
- $t=D+F$;
- $P=D+F-E$
- (2) $O=M+N+R$
- $R=O-(M+N)$



如何用化合物
A,B,C制备组成
M的混合物？图
中的字母既表示
组成又表示质量



在A,B,C三元系统中，组成为R的混合物与组成为M,N,Q的混合物之间有什么样的质量关系？

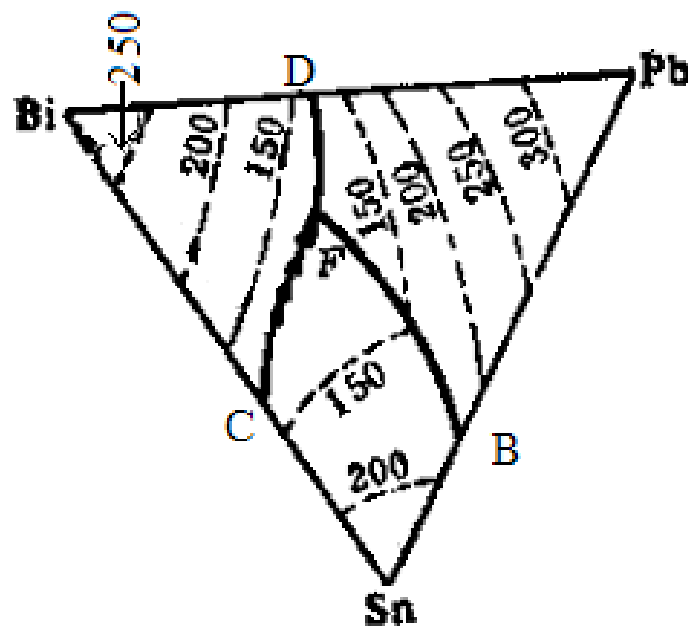
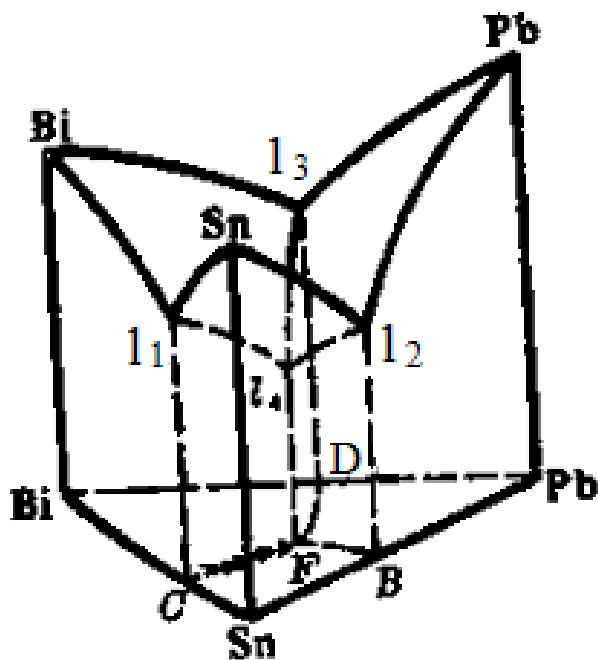


2 三元凝聚态体系相图

$$f^* = C - \Phi + 1, \Phi = 1; f^* = 3,$$

$$f^* = 0, \Phi = 4;$$

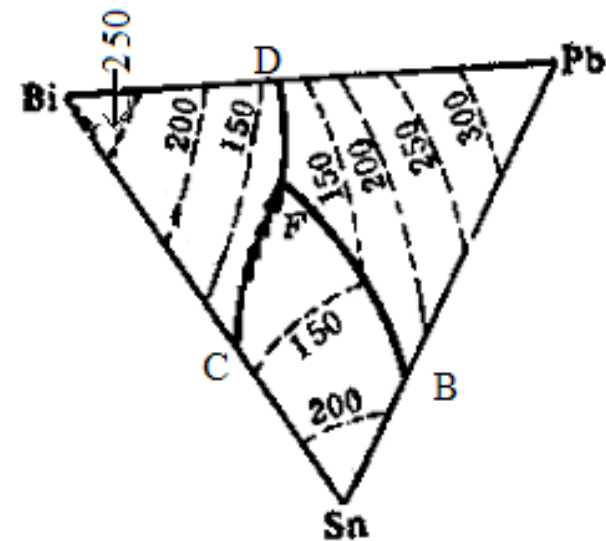
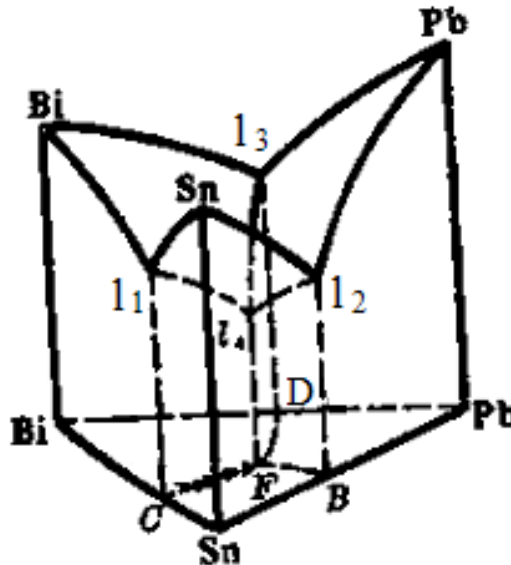
- 三角棱柱三维相图：棱柱的高为温度坐标。
- 棱柱的三个竖直面为二元凝聚态体系相图。
- 棱柱的水平面为三元体系等温面相图
- 立体图的投影平面图每一个点代表组成和温度。

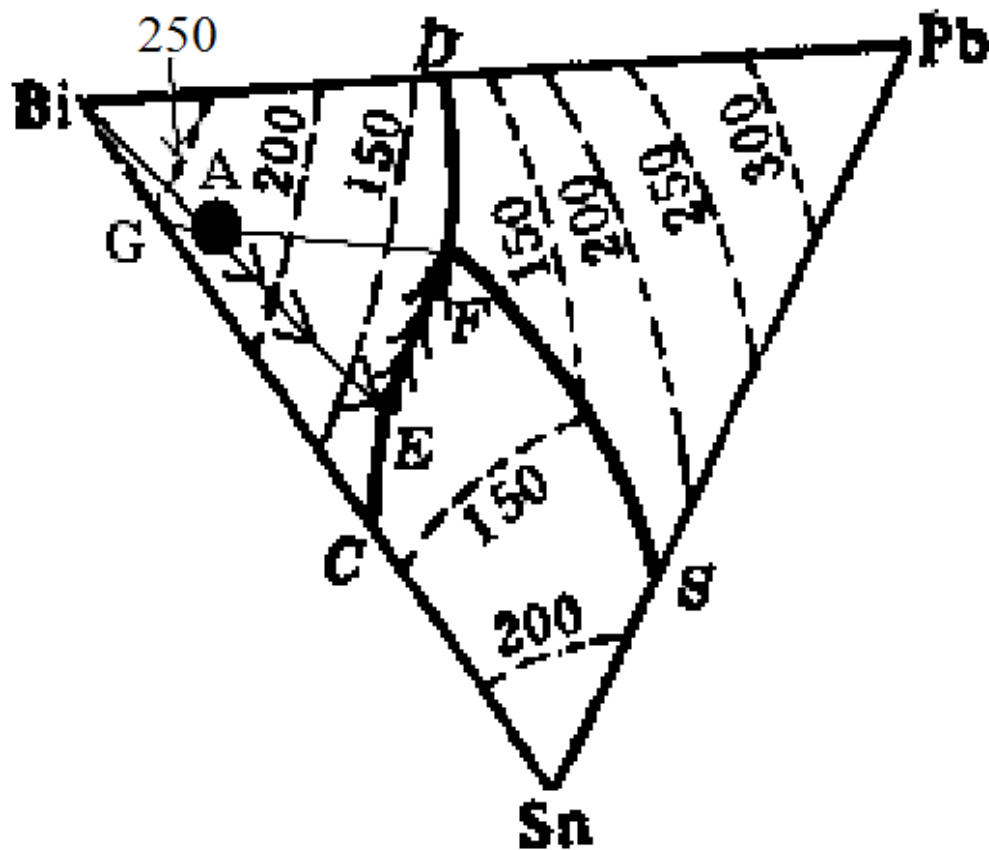
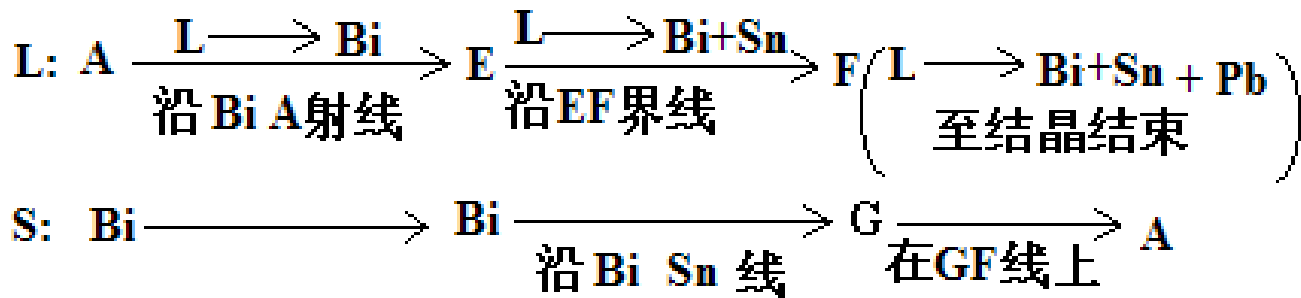


(1)三元低共熔相图

- 投影图:顶角-线: 单组分体系-温度相图, $f^*=1$ 。边, $f^*=1$: 二组分体系熔度曲线; 二元低共熔点: 三相共存, $f^*=0$; 二元低共熔线, 三相共存, $f^*=1$; 三元低共熔点, 四相共存, $f^*=0$; 面: 曲面: 三组分体系熔度界面, $f^*=2$ 。
- Bi-Sn-Pb三元相图:
- 在三个最低共熔二元系统中, 分别加入第三组分, 达到三元低共熔点 l_4 。Bi,Sn,Pb,L四相共存, $f^*=0$ 。
- 温度低于三元低共熔点 l_4 , 液相消失, $f^*=1$, 温度继续下降。

Bi $l_1l_4l_3$, Sn $l_1l_2l_4$, Pb $l_2l_3l_4$ 三个熔度曲面, 其覆盖的组成范围分别为Bi,Sn,Pb的初晶区。CF,BF,DF分别为液相限的投影。

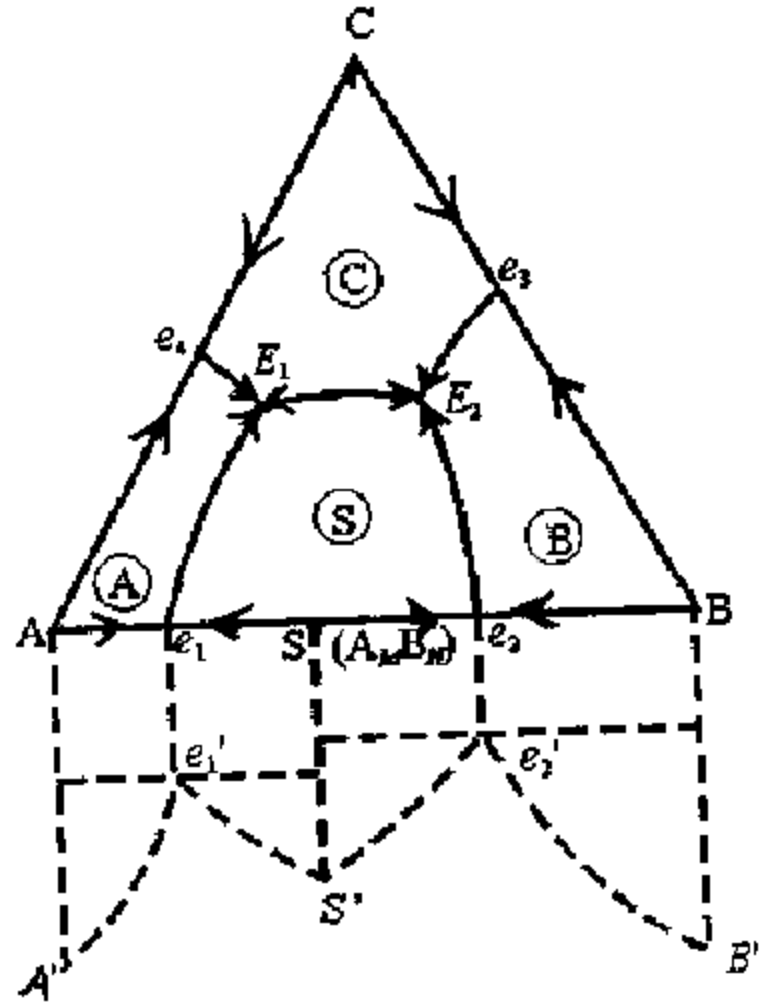




• 背向性法则：当某组成A的熔体到达结晶温度时，首先析出晶相Bi。随着结晶的进行，液相组成点沿着BiA的延长线，背离A点而去。两相的量符合“杠杆规则”。

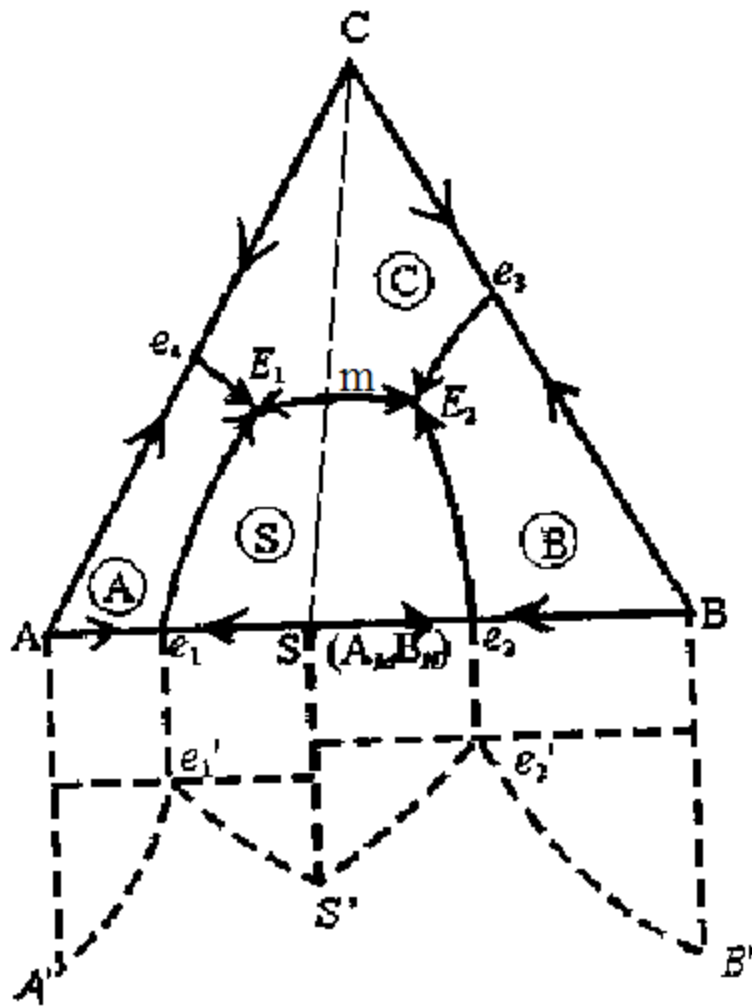
(2) 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

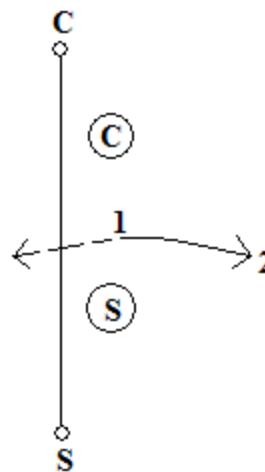
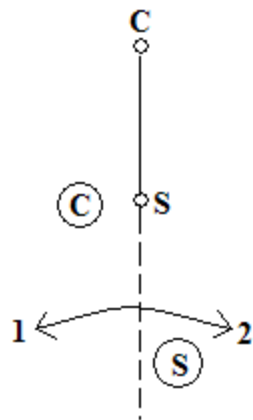
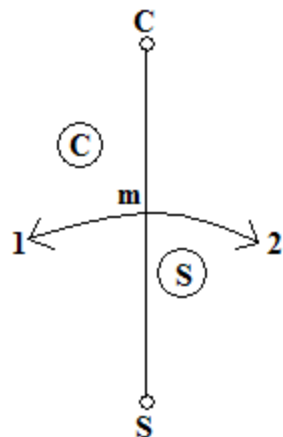
- $S(A_mB_n)$: 一致熔融化合物。
- e_1, e_2, e_3, e_4 分别对应于分二元系统 AS, BS, AC, BC 的低共熔点。
- 箭头表示温度下降的方向。
- E_1, E_2 分别对应于三元系统的低共熔点。
- A, B, C, S 的初晶区。 $f^*=2$ 。



(3)划分副三角形和三角形规则

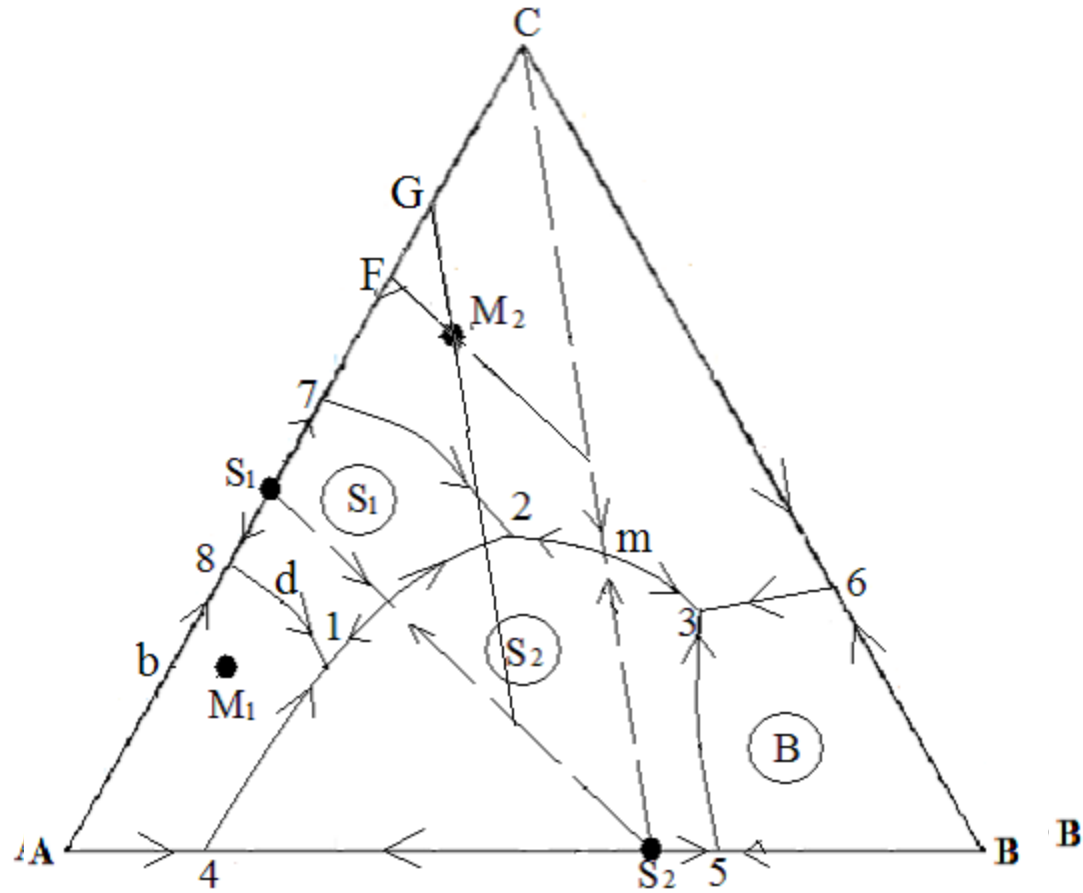
- $\Delta ACS, \Delta BCS$ 分别对应于两个具有最低共熔点的分三元系统。
- 原始熔体组成点所在的副三角形的3个顶点所表示的物质即为其结晶产物，与这三个晶相对应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。



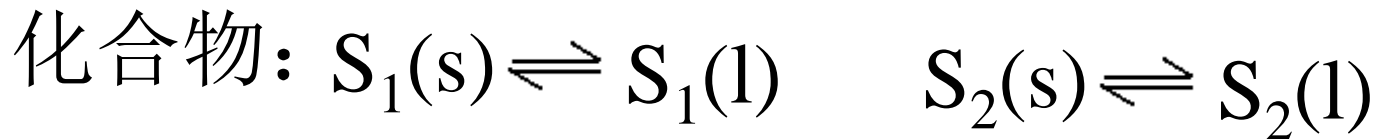


- 连线规则
- 两个晶相组成点之间的联（结）线。CS连线组成一个二元系统。m点为CS二元系统的低共熔点或鞍心点。连线与相应相区界线交点是连线上的温度最低点，又是该界线上的温度最高点。
- 在三元系统里，由两个晶相的初晶区相交而成的界线（或其延长线），如果和这两个晶相组成点的连线（或其延长线）相交，则界线上的温度随着离开上述交点而下降。

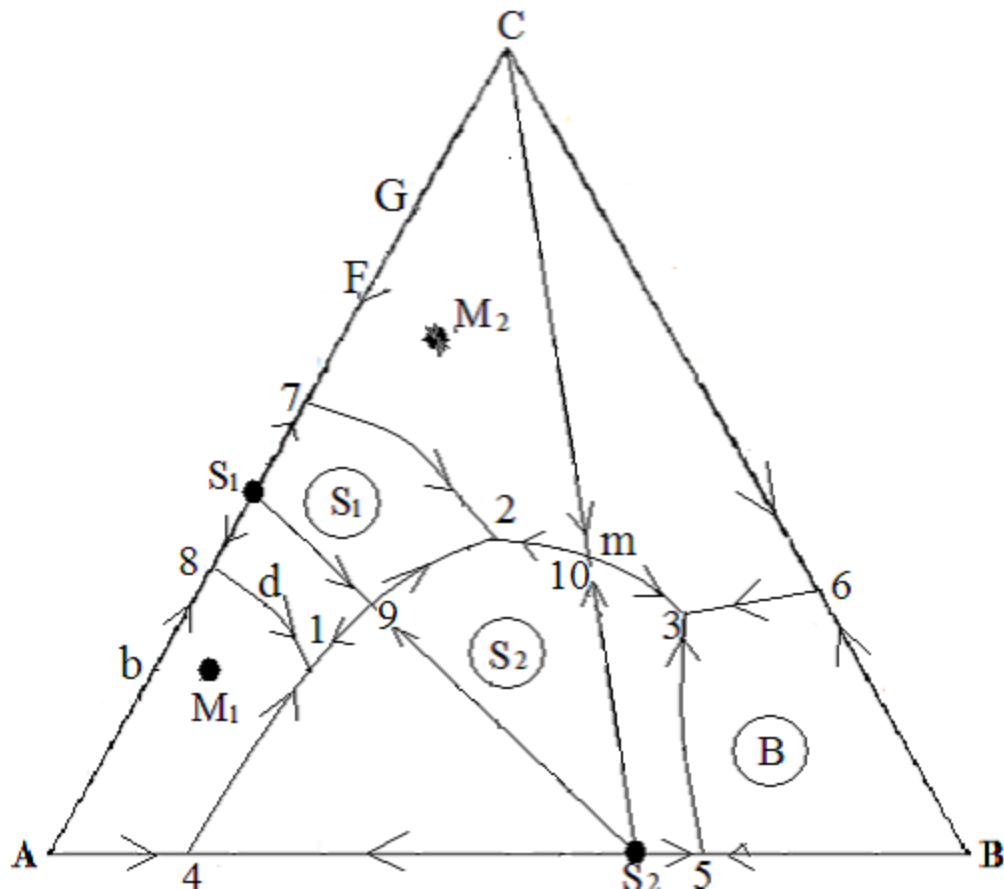
问题：根据左图说明（1） S_1 和 S_2 的性质；（2）在图中划分副三角形并用箭头表示各界线的温度下降方向和性质；（3）指出各无变量点的性质并写出各点可能发生的平衡过程；（4）加热组成为 M_1 的三元固相混合物预计会在哪一温度时开始出现液相？试分别用式子和文字表达点 M_1 的加热过程；（5）试计算熔体 M_2 结晶结束时的各晶相百分含量（用线段表示）。



答 (1) S_1, S_2 都是一致熔融 (固液同组成)



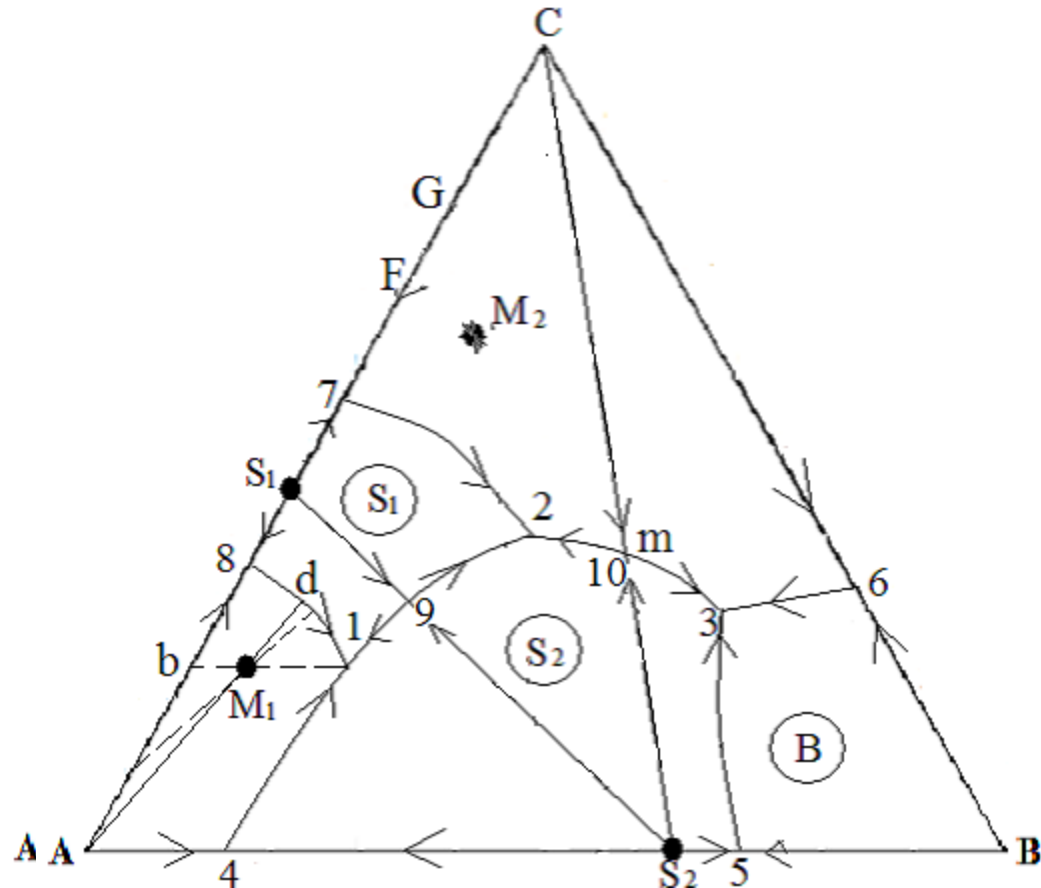
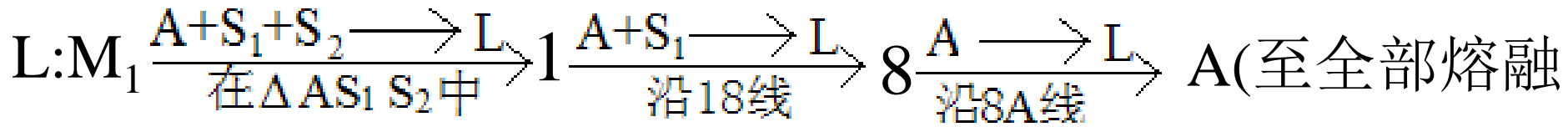
- (2) 在 $\triangle AS_1S_2$ 中,
- 81线: $L \rightleftharpoons A(s) + S_1(s)$
- 41线: $L \rightleftharpoons A(s) + S_2(s)$
- 91线: $L \rightleftharpoons S_2(s) + S_1(s)$
- 在 $\triangle CS_1S_2$ 中,
- 72线: $L \rightleftharpoons C(s) + S_1(s)$
- 10 2线: $L \rightleftharpoons C(s) + S_2(s)$
- 92线: $L \rightleftharpoons S_2(s) + S_1(s)$



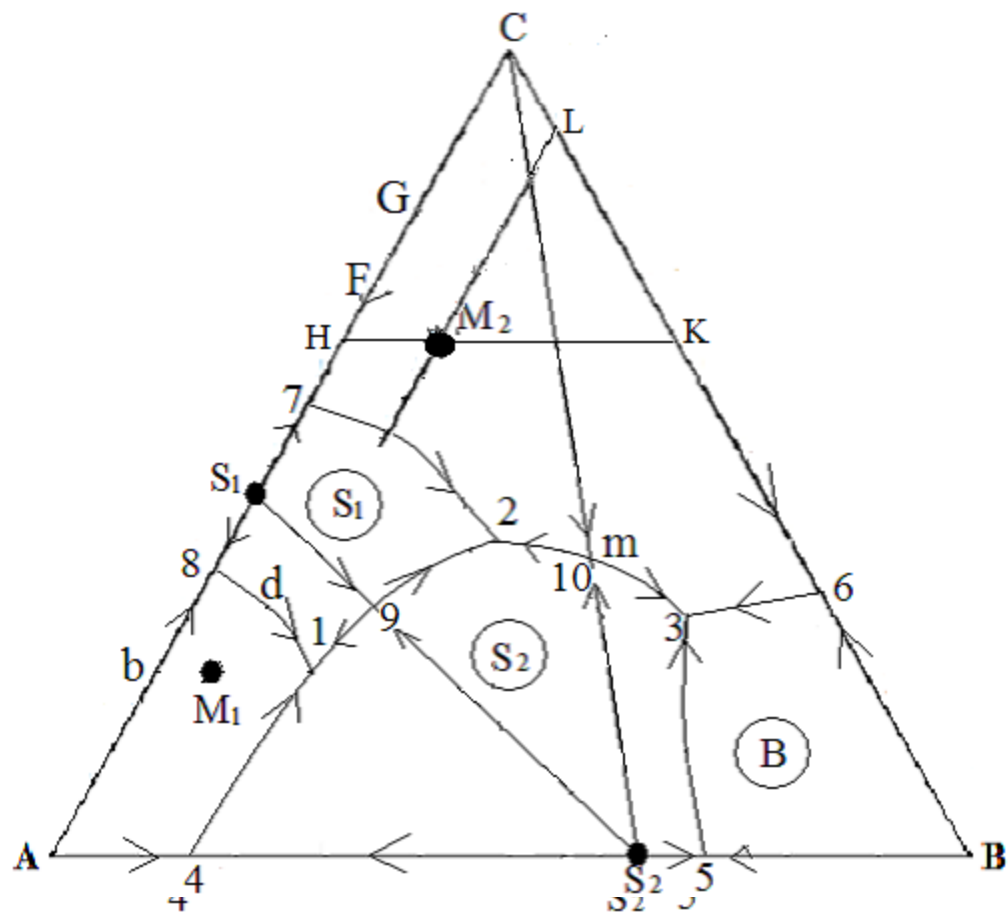
(3) 1,2,3 为三元无变量点，分别为三个副三角形的最低共熔点

- 1: $L \rightleftharpoons A(s) + S_1(s) + S_2(s)$
- 2: $L \rightleftharpoons C(s) + S_1(s) + S_2(s)$
- 3: $L \rightleftharpoons C(s) + B(s) + S_2(s)$
- 4,5,6,7,8 分别为二元体系无变量点，
- 4: $L \rightleftharpoons A(s) + S_2(s)$

(4) 加热组成为 M_1 的三元固相混合物预计会在 T_1 温度时开始出现液相

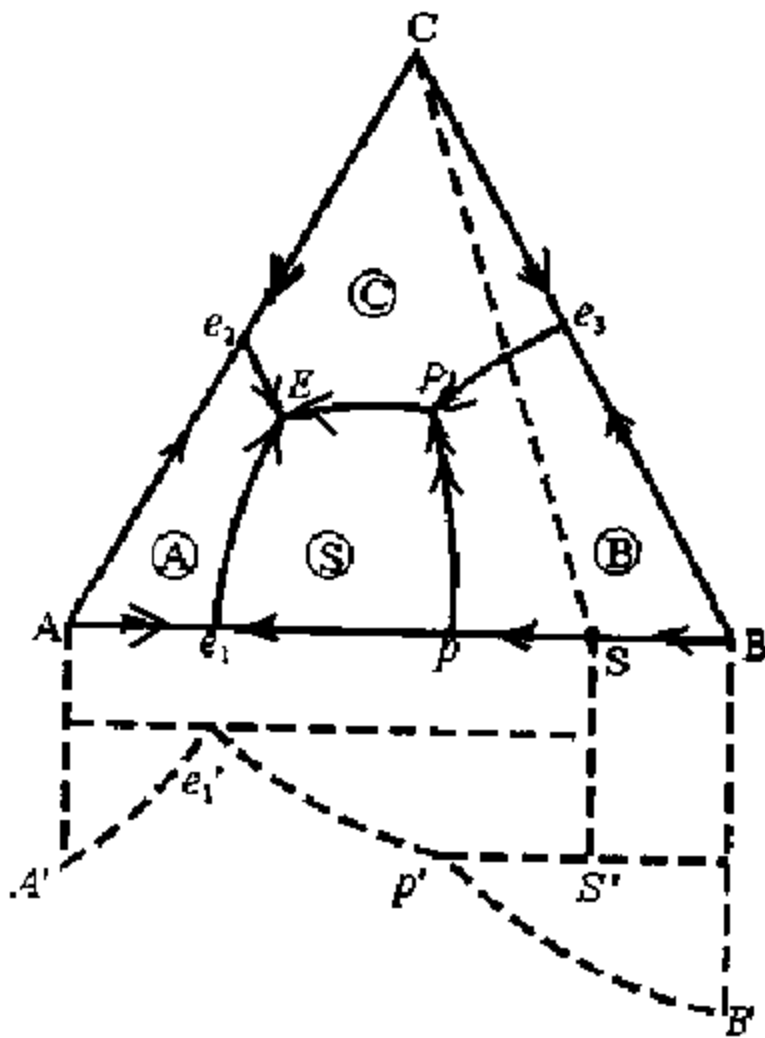


- (5)
- M_2 的组成:
- $S_1:S_2:C=CG:GF:S_1F$
- $A:B:C=LK:CL:BK$



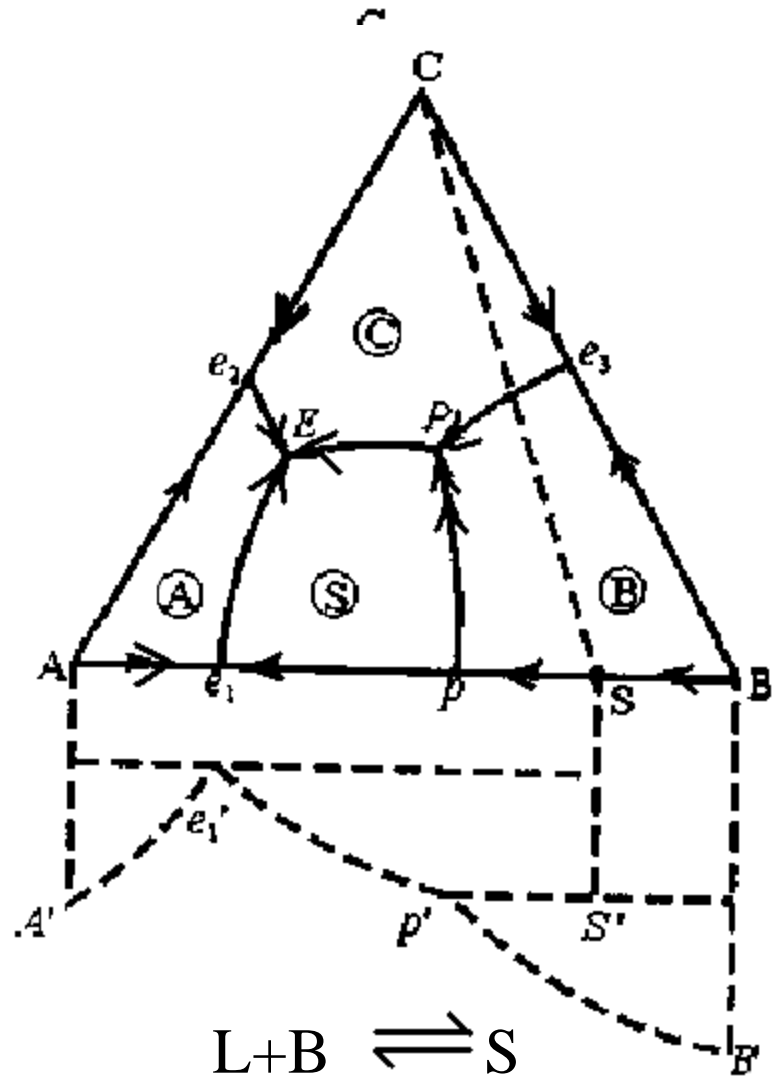
(4)具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图的特征

- S的组成落在自己初晶区之外
- 连线CS不与对应的相区界线相交。CS不代表真正的二元系统。
- E点处于相应三角形ACS的重心位置，是低共熔点
- P点处于相应三角形BCS的交叉位置，是单转熔点。pP是转熔线，以双箭头表示。



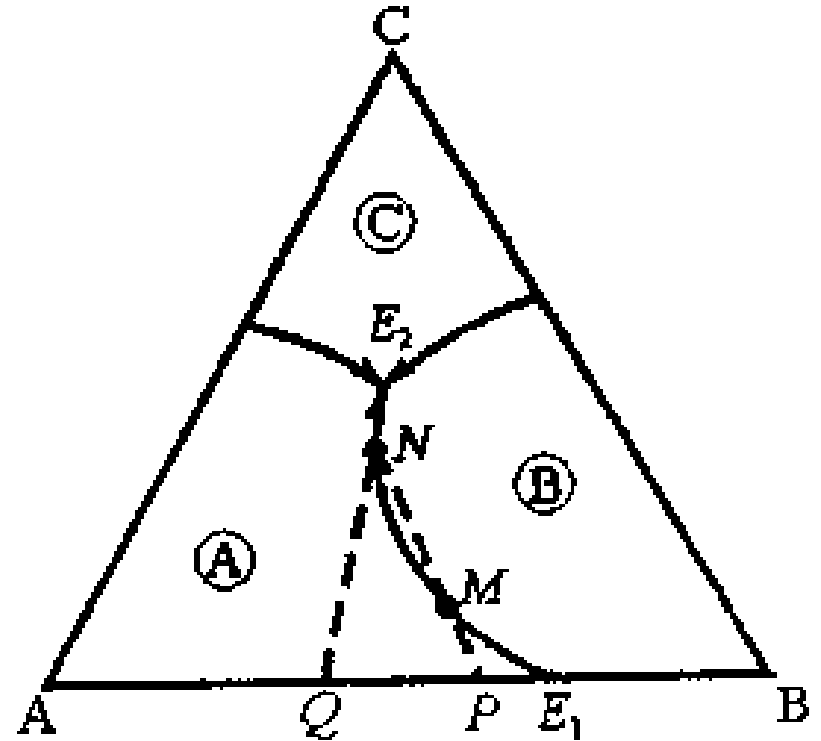
(5)切线规则

- 从界线上任意一点作该界线的切线，与对应的连线（或其延长线）相交，若交点在相应的两个晶相组成点之间，则冷却时在切点处进行的是低共熔反应；若交点在连线之外，则在切点处进行的是转熔反应，远离交点的哪个晶相被转熔。



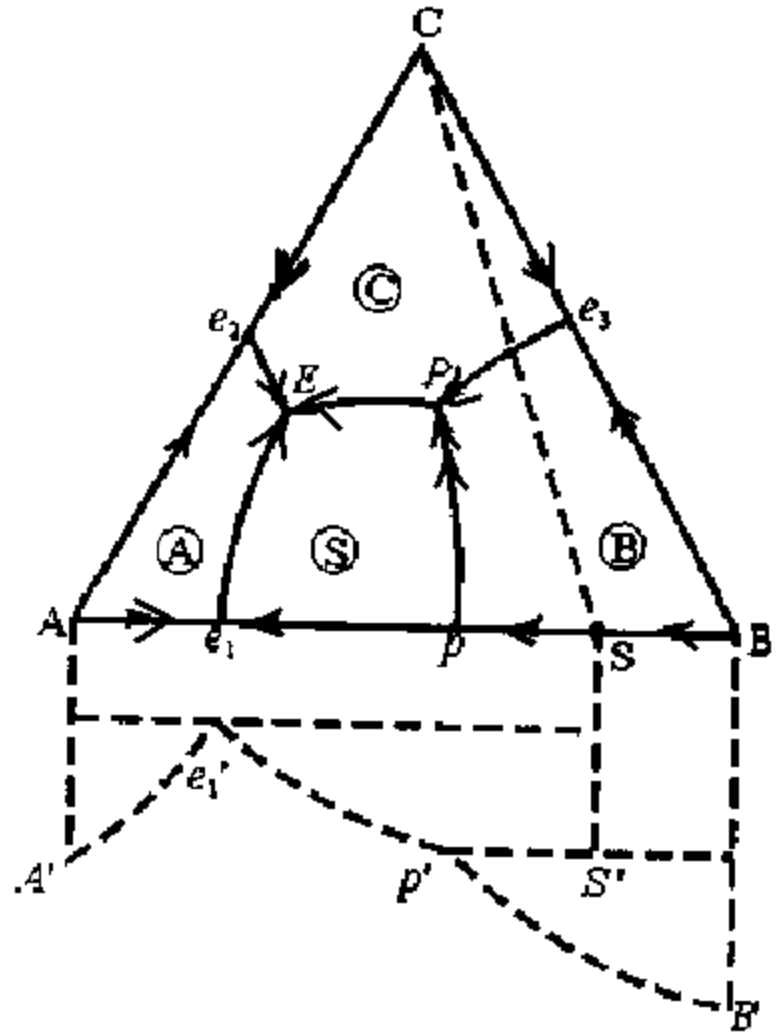
切线规则

- 判断结晶时固相的瞬时组成：组成为共熔界线的某一点的液相，开始结晶时的固相瞬时组成为过该点的切线与二晶相组成点联线的交点的组成。

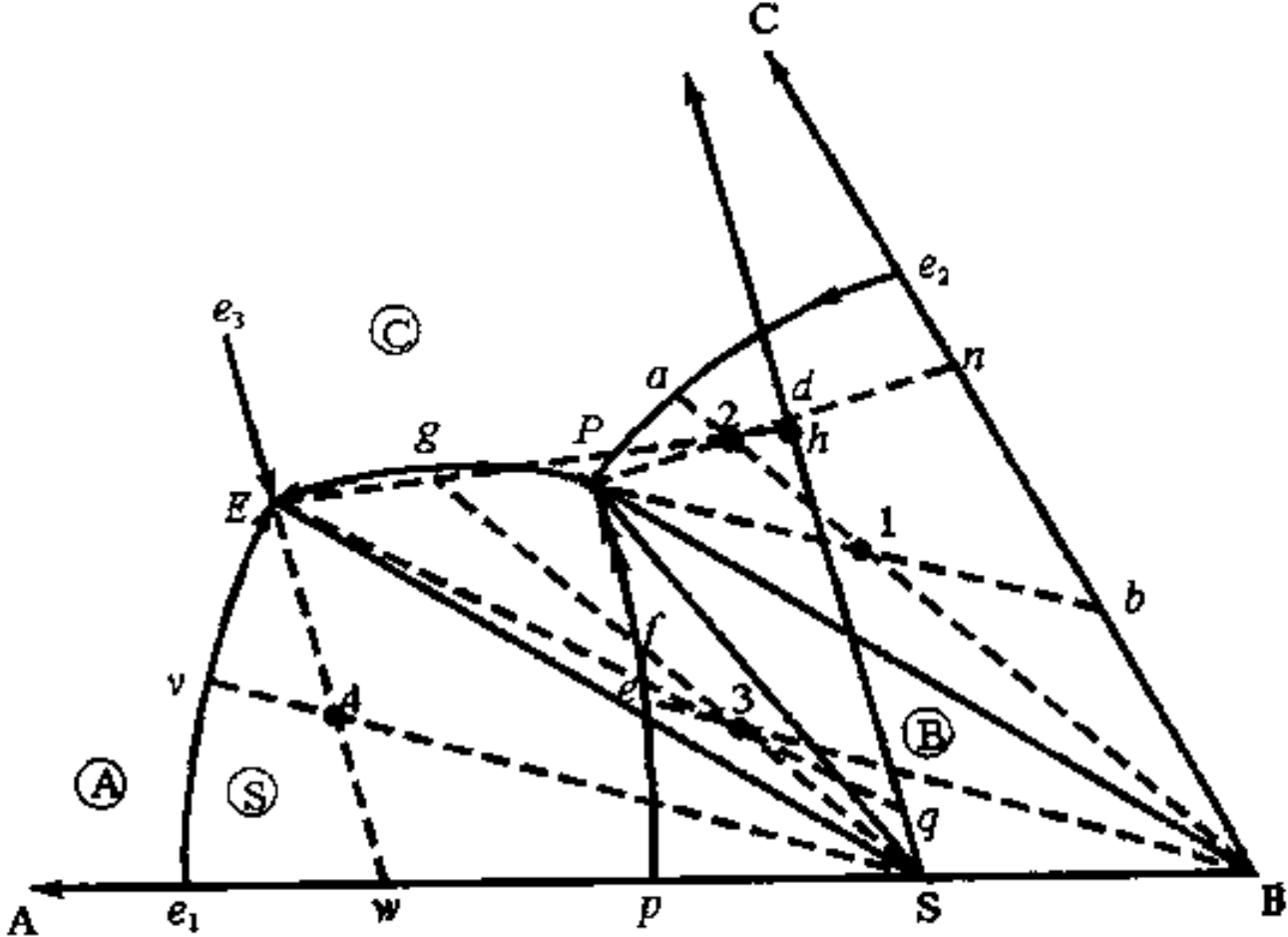


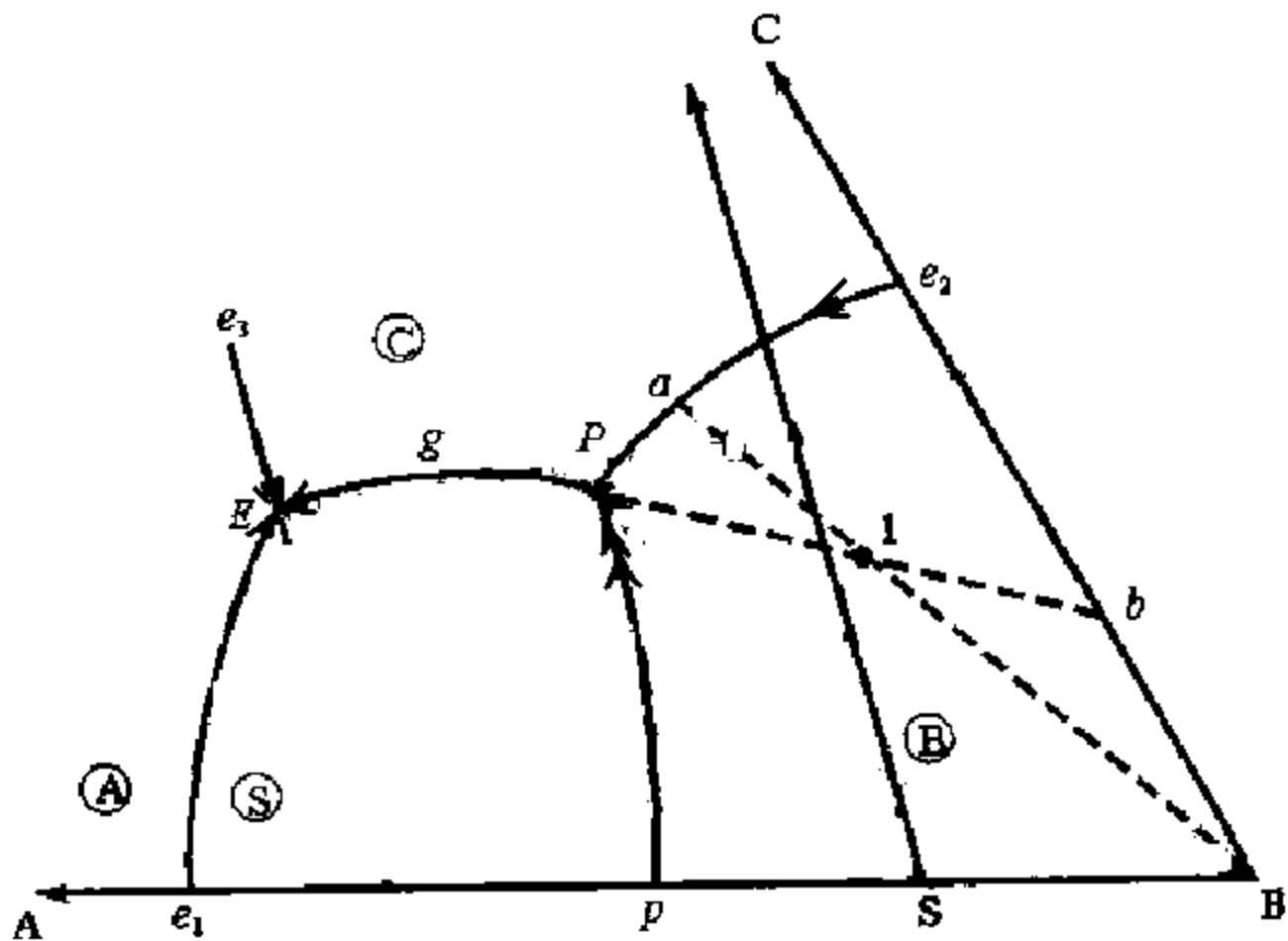
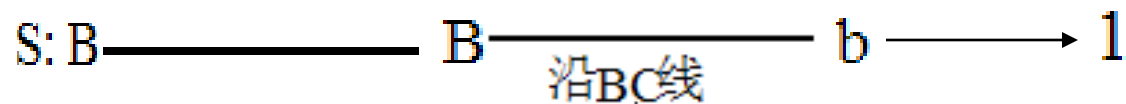
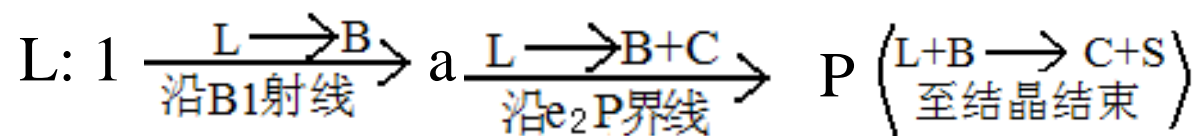
(6) 单转熔点P

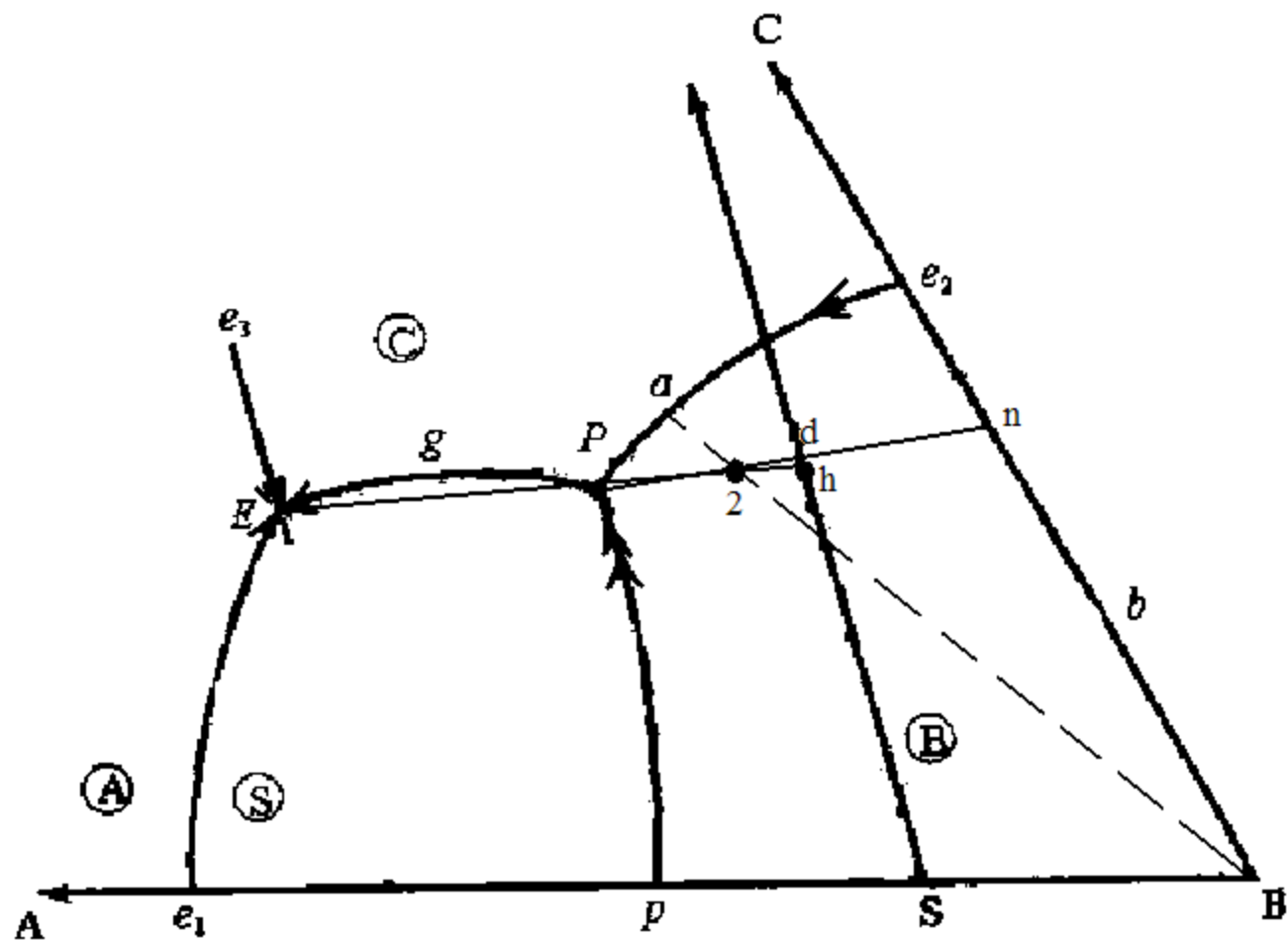
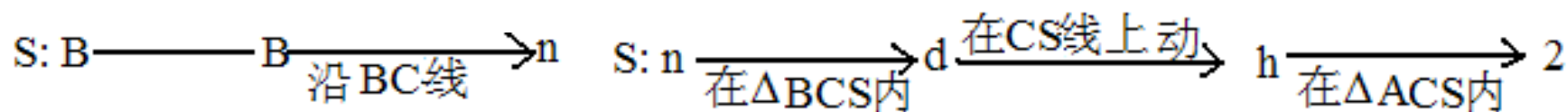
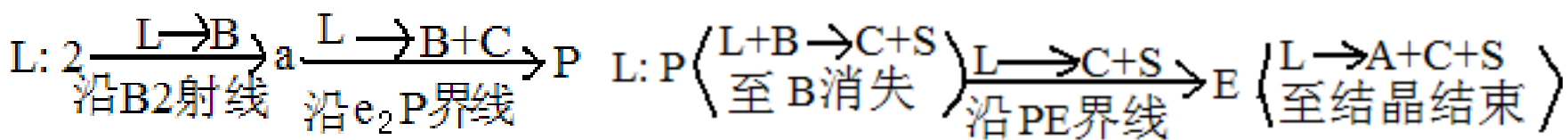
- 不在相应副三角形之内，处于相应副三角形的交叉位置。
- 双升点，三元转熔点。
- 单转熔过程：
 $L_P + B \rightleftharpoons C + S$
- 析出第三种晶相，四相平衡。

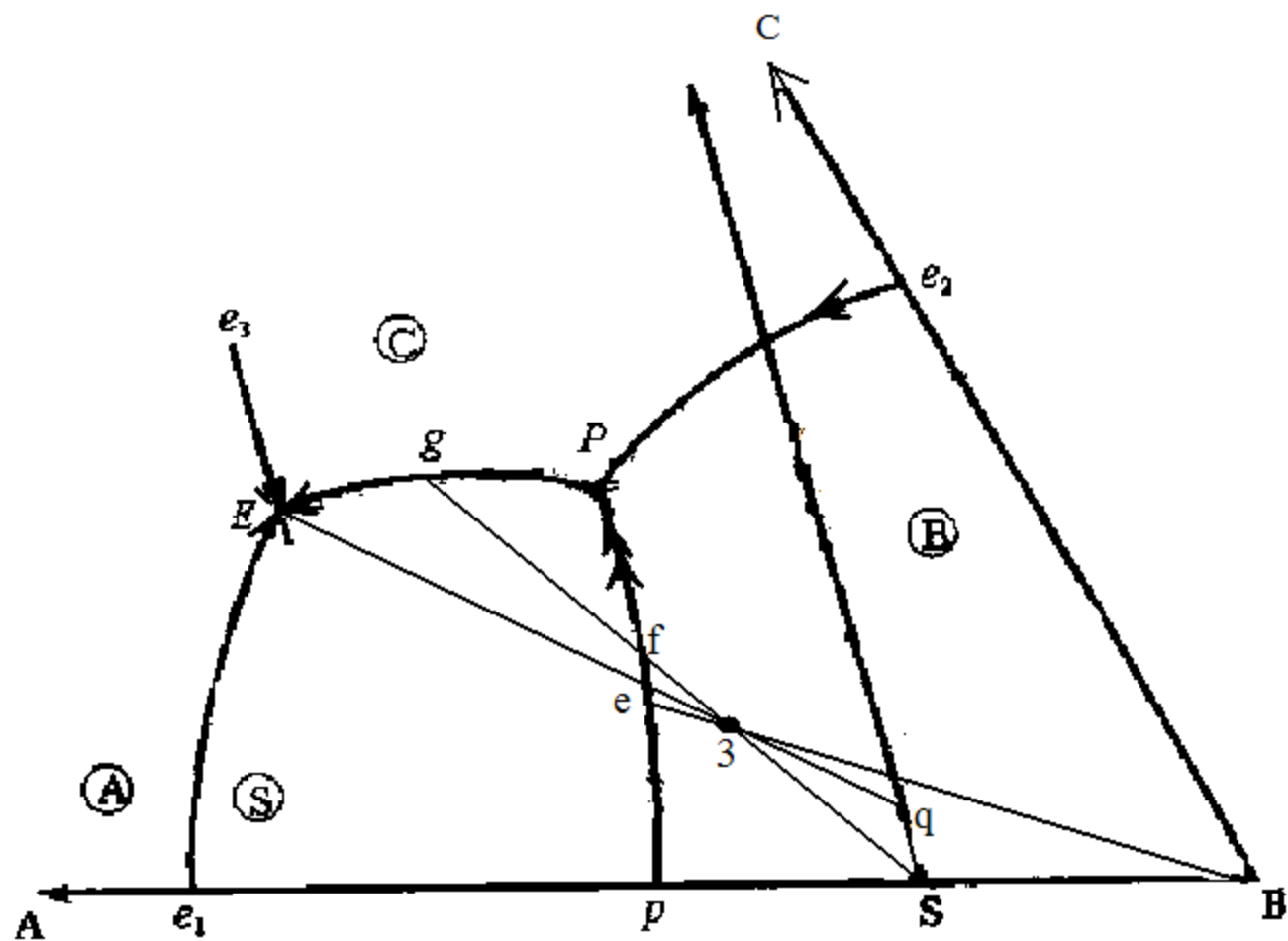
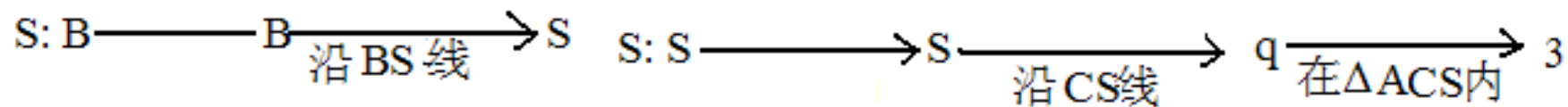
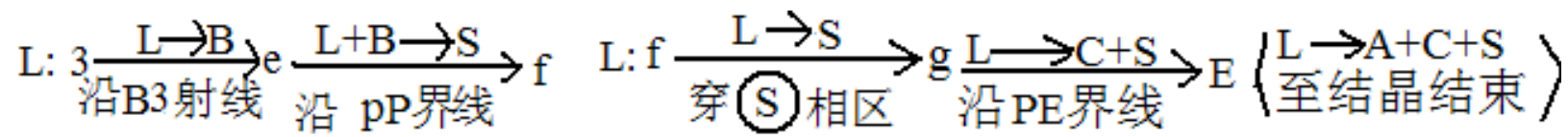


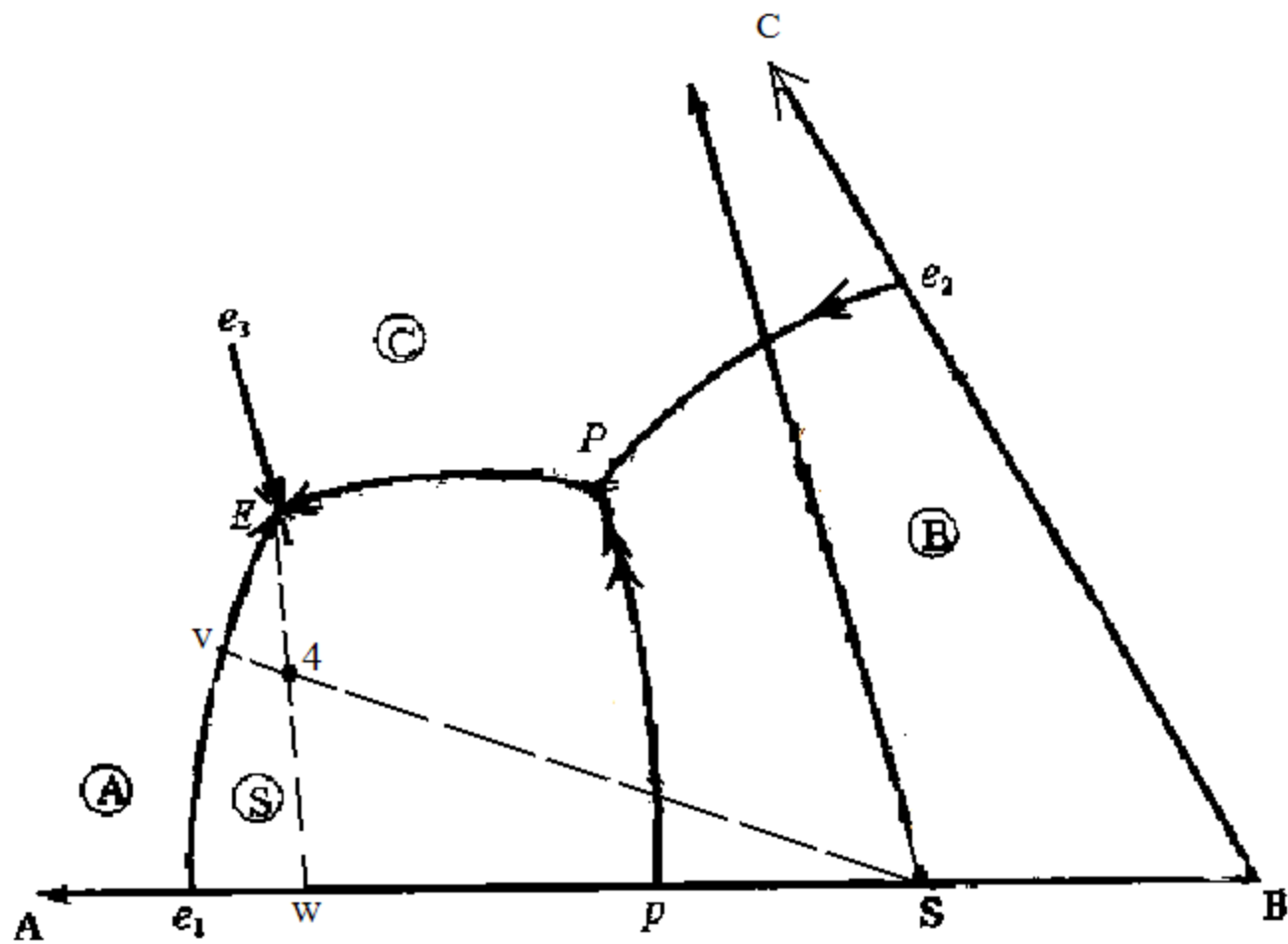
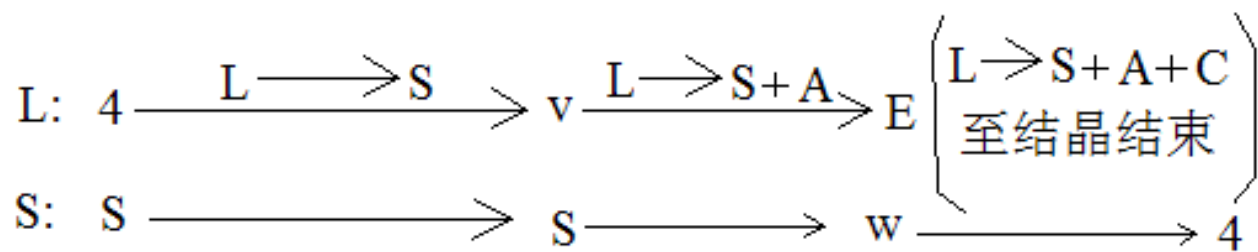
具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图





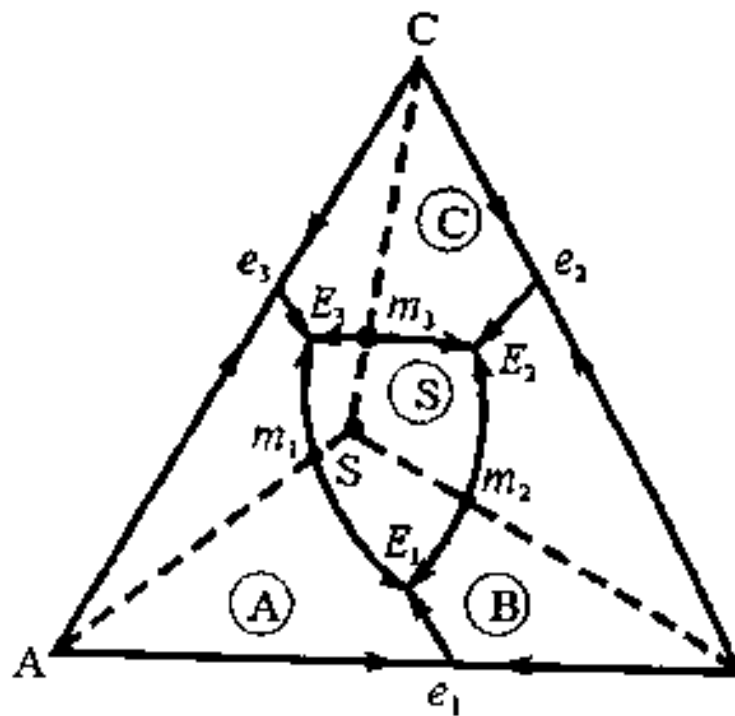






(7) 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

- S一致熔融三元化合物，其组成点落在自己的初晶区内。
- S点是三元化合物液相面的温度最高点。
- 可以简化成三个低共熔点三元相图。

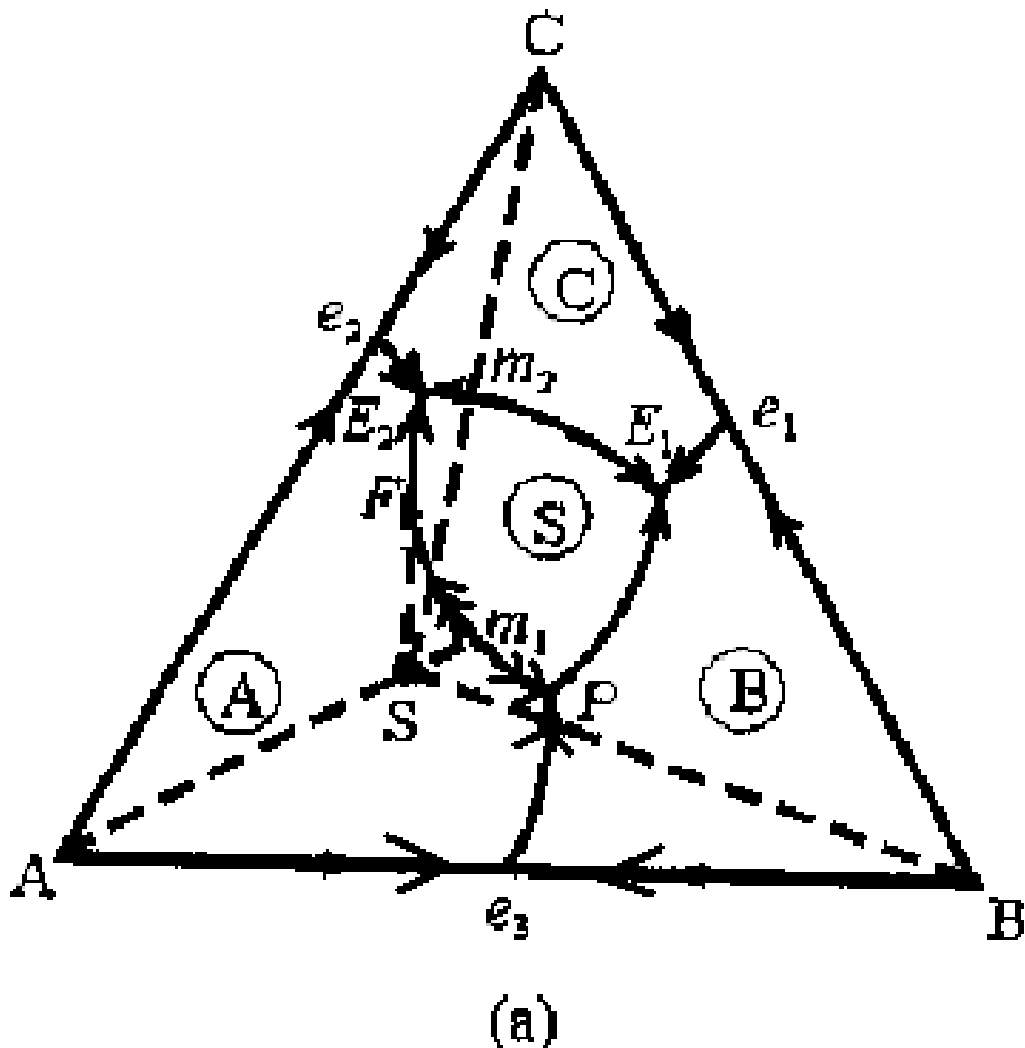


(8) 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

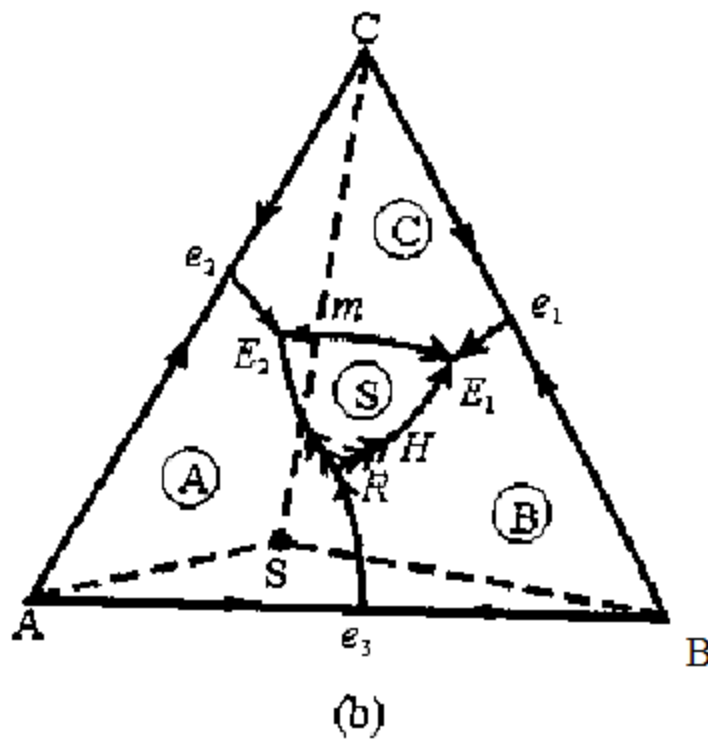
- 特征：S化合物的组成点落在其初晶区之外。

第一种类型：具有双升点P：单转熔反应： $L_p + A = B + S$ 。根据联线规则， m_1 为马鞍点。

根据切线规则， m_1F 和 m_1P 为转熔线： $L + A = S$ 。 FE_2 为低共熔反应： $L = A + S$ 。



第二种类型：具有双降点R：双转熔反应： $L_R + A + B = S$ 。根据联线规则，m为马鞍点。



问题：根据左图说明（1） S_1 和 S_2 的性质；（2）在图中划分副三角形并用箭头表示各界线的温度下降方向和性质；（3）指出各无变量点的性质并写出各点可能发生的平衡过程；（4）熔体 M_2 会在哪一温度时开始出现晶相？试分别用式子表达点 M_2 的结晶热过程；（5）试计算在第三次结晶过程开始前将其淬冷，各晶相百分含量（用线段表示）。

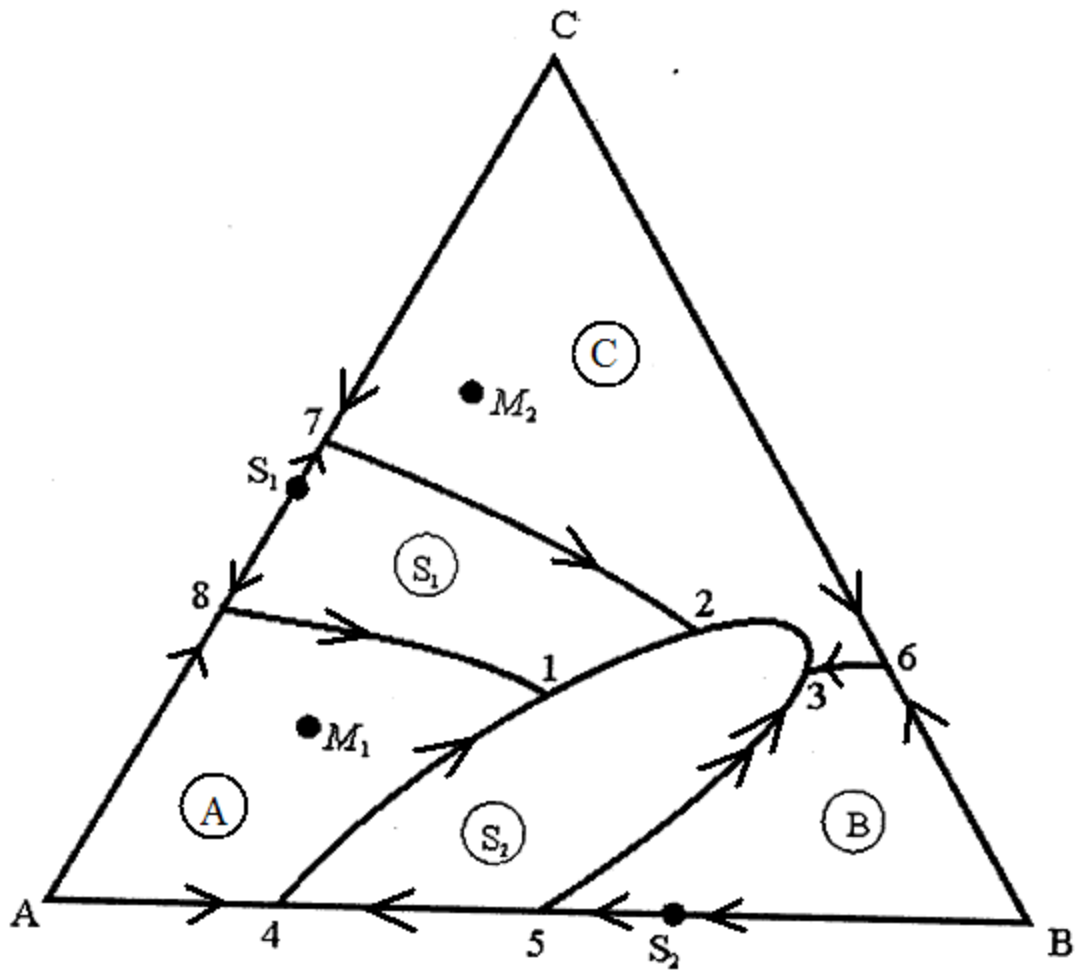


图 3-47 某三元系统相图

平衡:

•3: $L=B+C+S_2$;

•4: $L=A+S_2$;

•6: $L=B+C$;

•7: $L=C+S_1$;

•8: $L=A+S_1$.

•单转熔点:

•1: $L+A=S_1+S_2$

•2: $L+S_1=S_2+C$

•5: $L+B=S_2$

•2~9: $L=C+S_2$

•9~3: $L+C=S_2$

3:三元低共熔点; 4,6,7,8: 二元低共熔点, 1, 2, 5: 单转熔点; 9: 转折点。

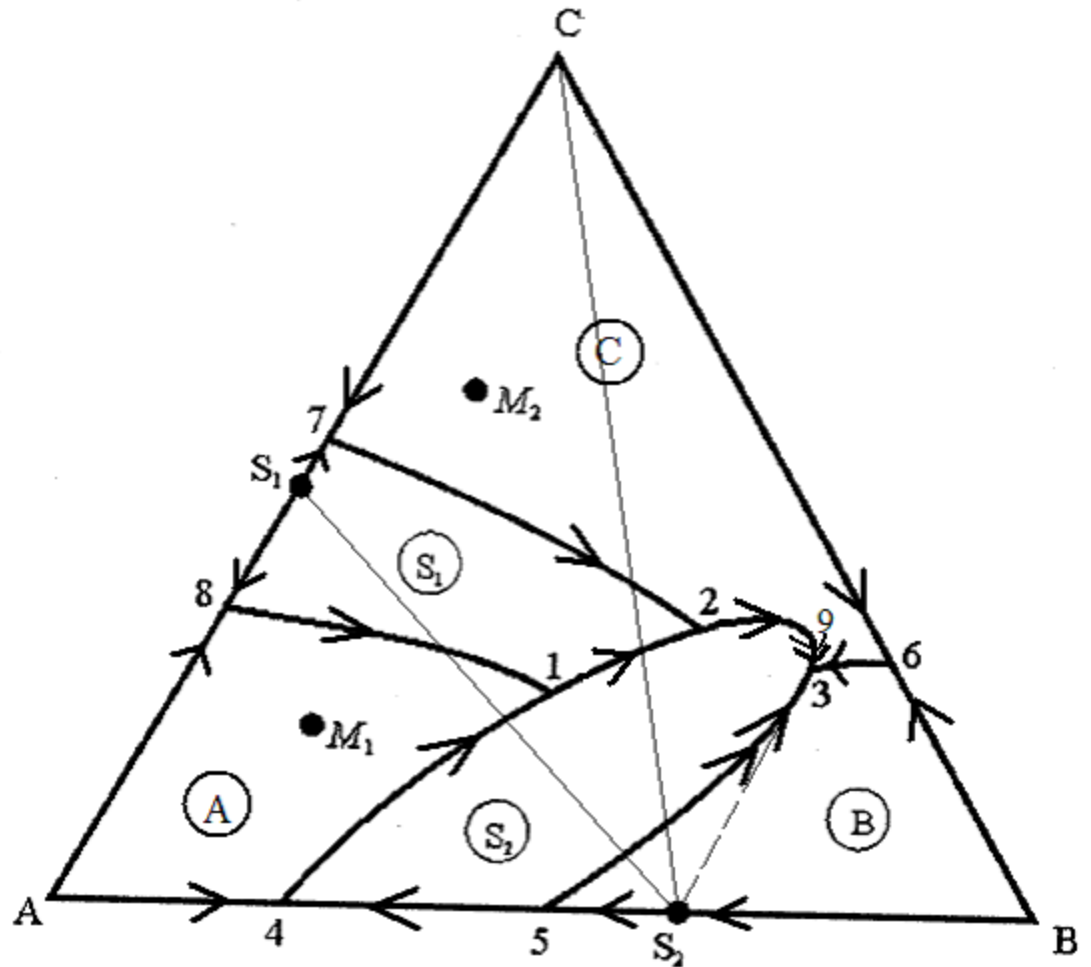
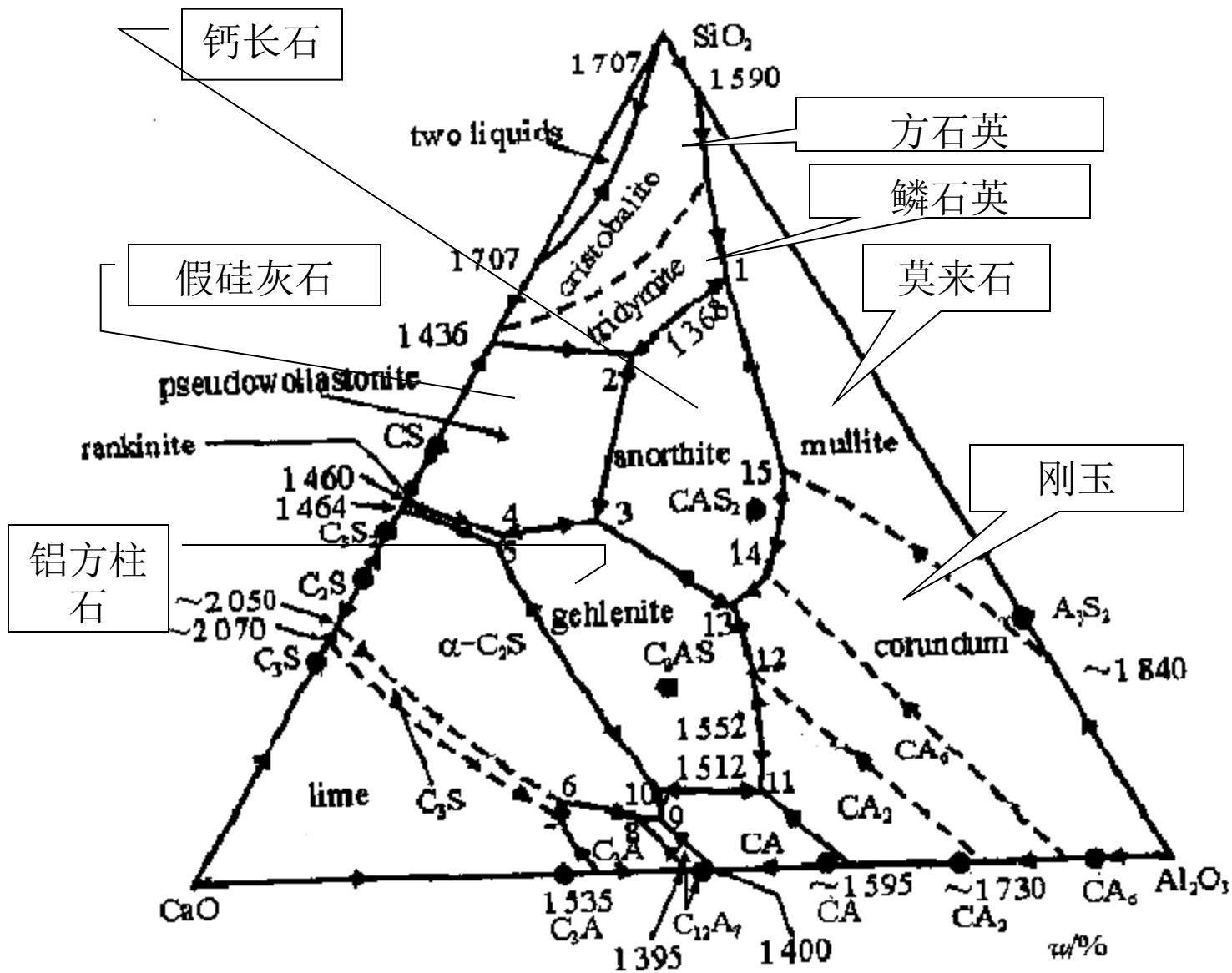


图 3-47 某三元系统相图

• CaO-
Al₂O₃-
SiO₂
系统
相图



钙长石

方石英

鳞石英

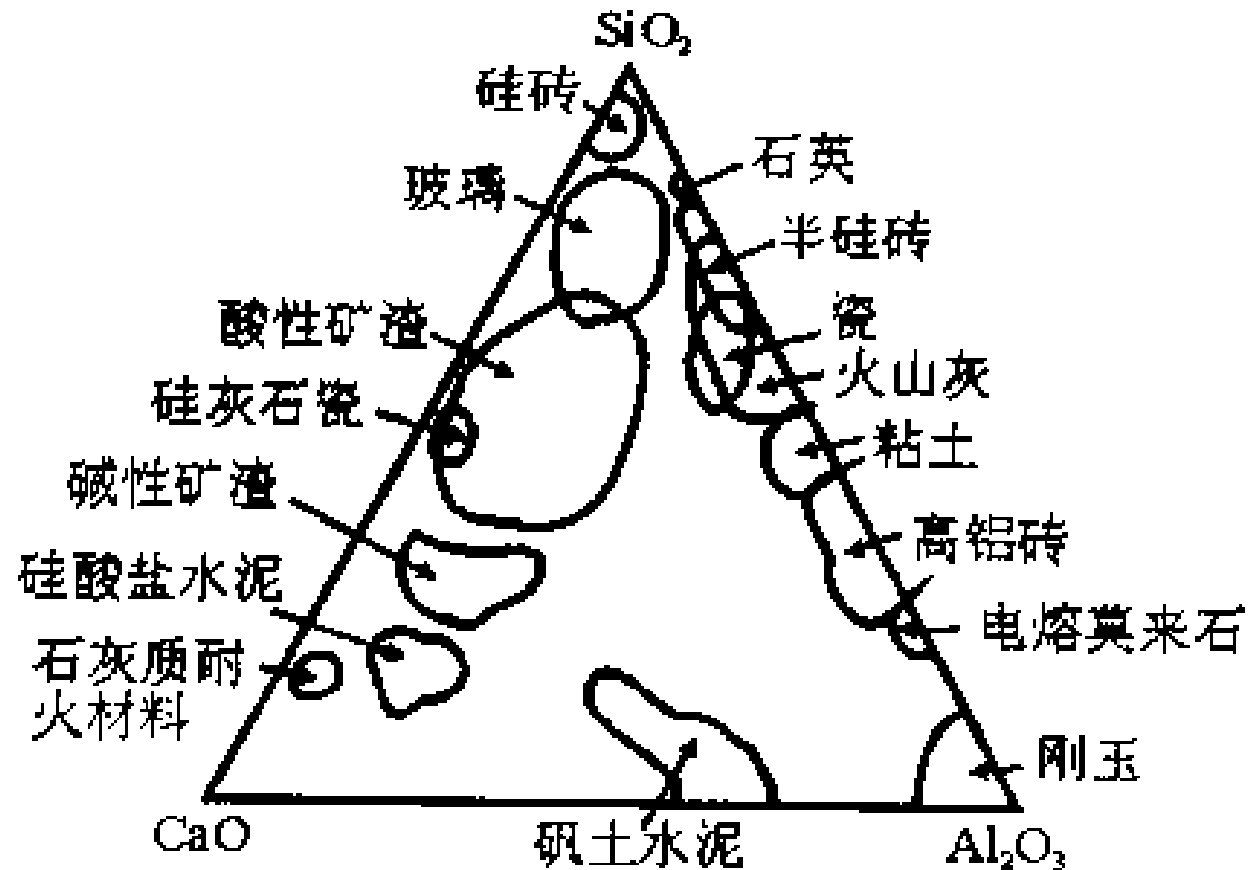
假硅灰石

莫来石

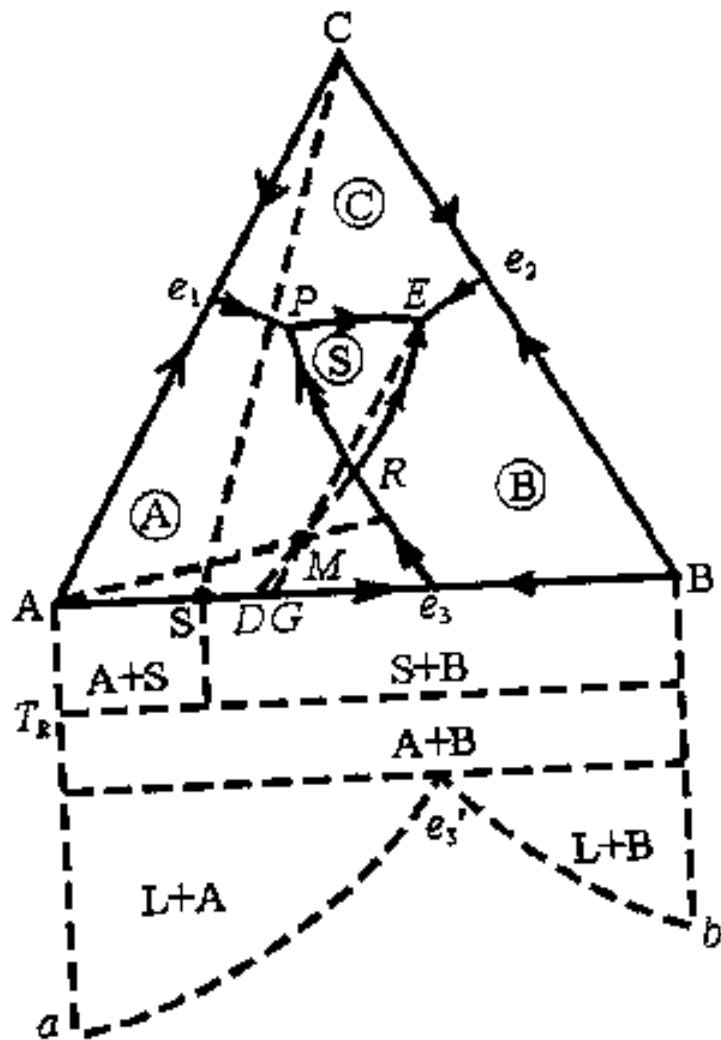
铝方柱石

刚玉

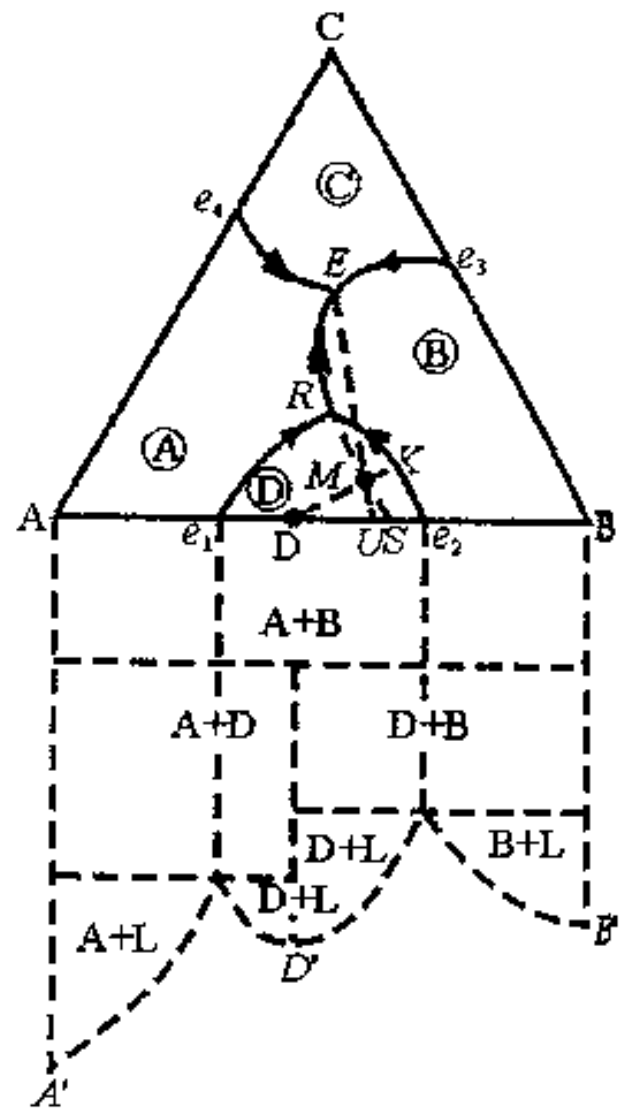
CaO-Al₂O₃-SiO₂系统各种材料组成范围示意图



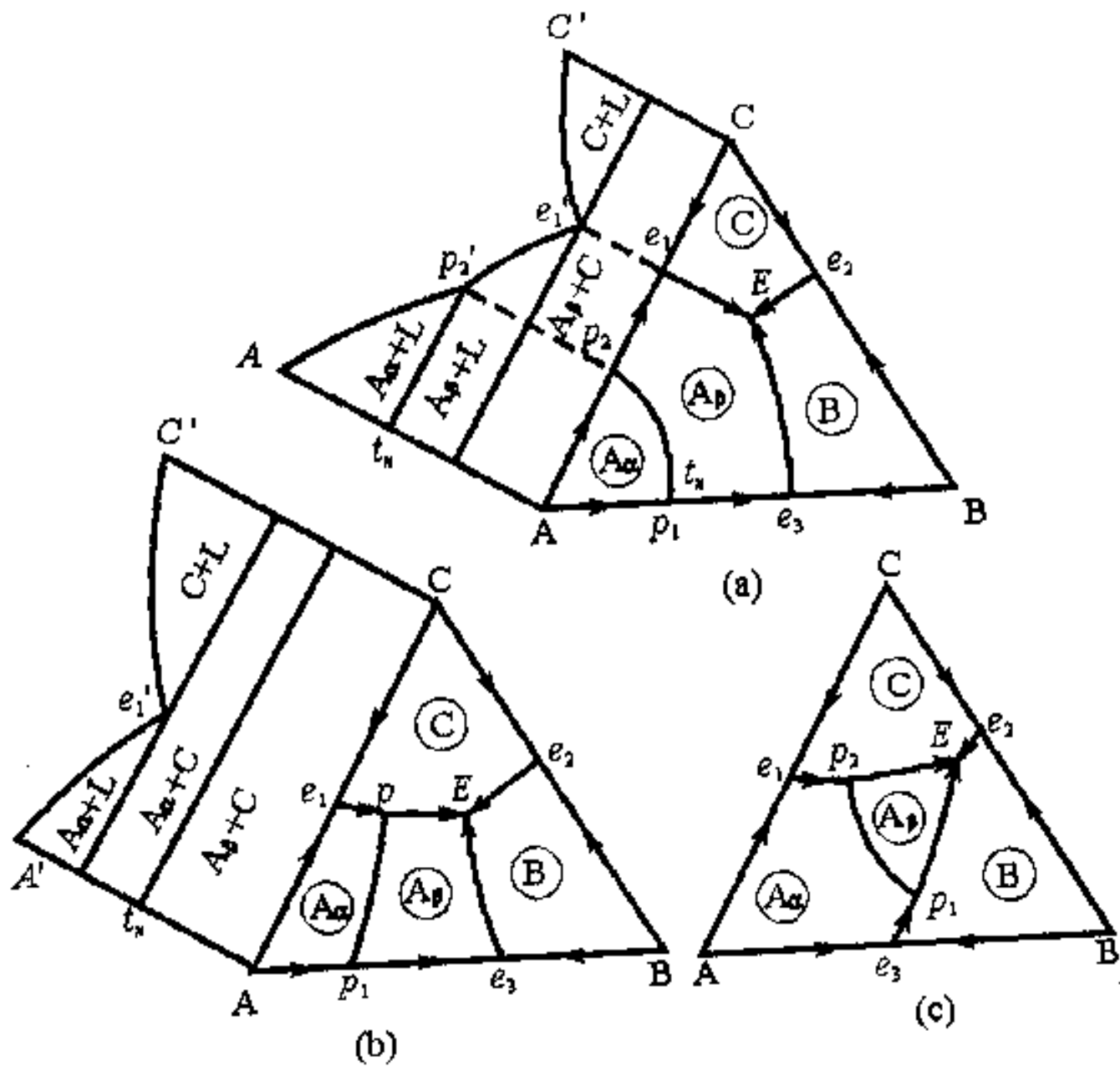
(9) 具有一个高温分解低温稳定二元化合物的三元系统相图



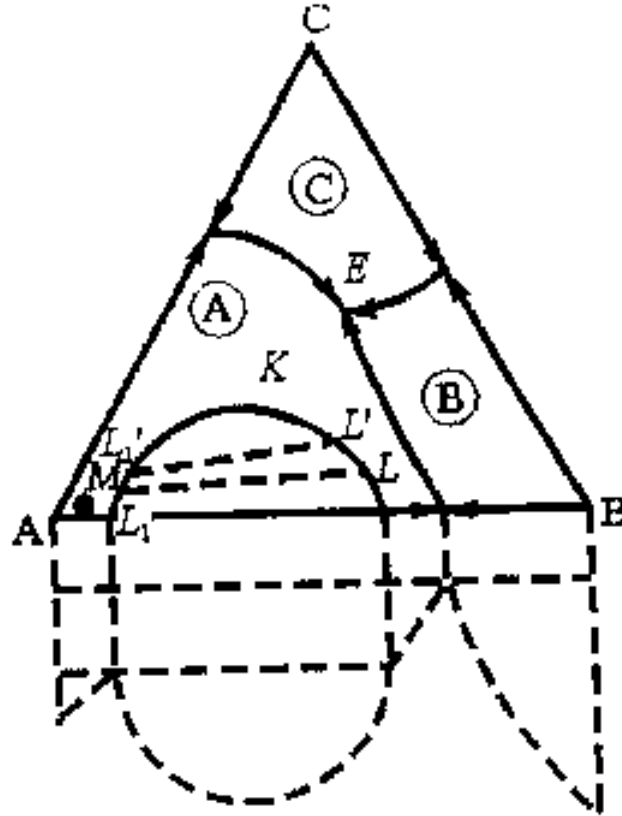
(10) 具有一个高温稳定低温分解二元化合物的三元系统相图



• (11) 单组元有晶型转变的简单三元系统相图

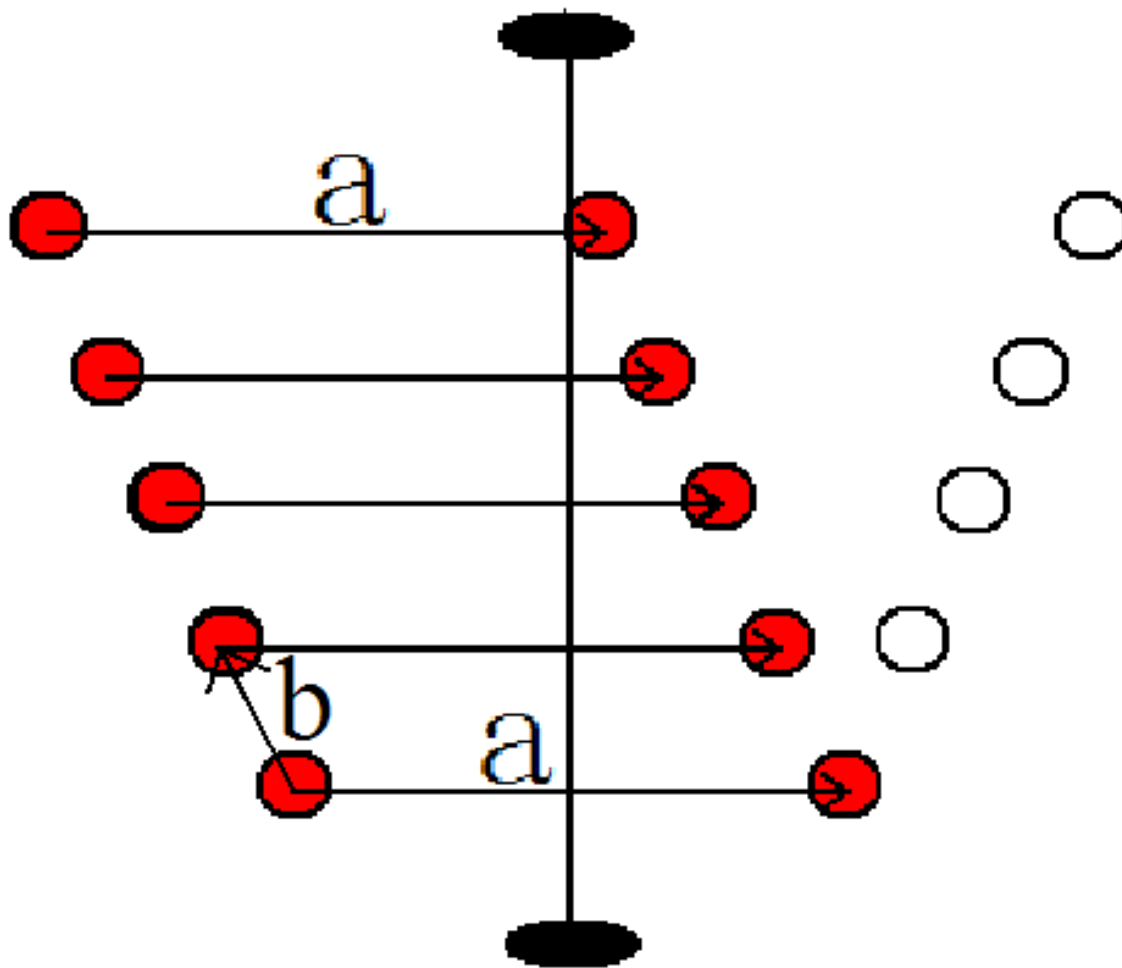


(12) 具有液相分层的三元系统相图



第二章 晶体结构的对称性

- § 2- 1. 晶体对称性的两个基本原理
- 1 对称元素取向定理：在晶体结构中任何对称轴必须与点阵结构中的一组直线点阵平行，与一组平面点阵垂直；任何对称面必须与一组平面点阵平行，与一组直线点阵垂直。



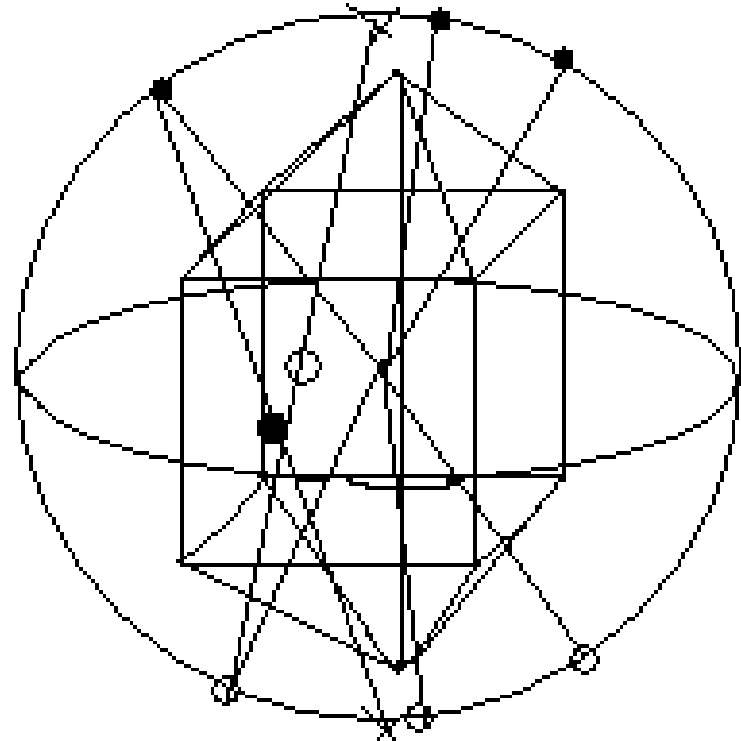
对称元素取向定理的说明

2 对称轴轴次定理

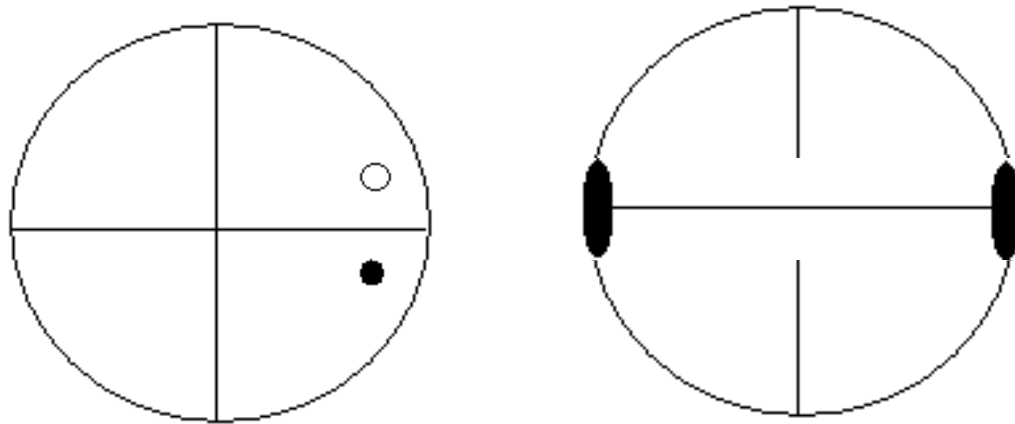
- 晶体中不存在五重轴及高于六次的对称轴。
- 参阅晶体结构与测定，李奇，陈光巨，中国科学技术出版社，2004年，ISBN 7-5046-3723-8
- 即所有对称轴仅限于1，2，3，4，6。

§ 2-2 晶体的宏观对称元素和对称操作

- (1) 点对称操作和对称元素
- 极赤投影图
- 投影基圆
- 晶面的极点
- 投影球的极点
- 极射赤平投影点
- 坐标系

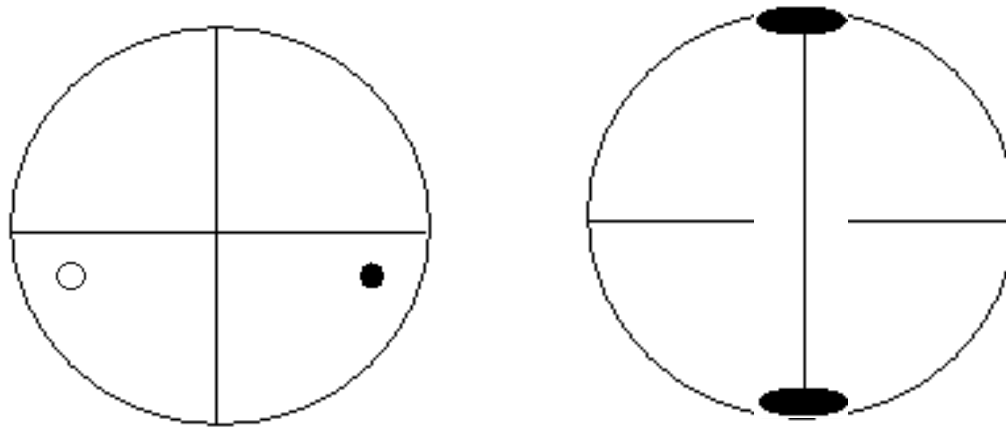


二次旋转轴：旋转 $2 [0 1 0]$



$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R_{ij} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

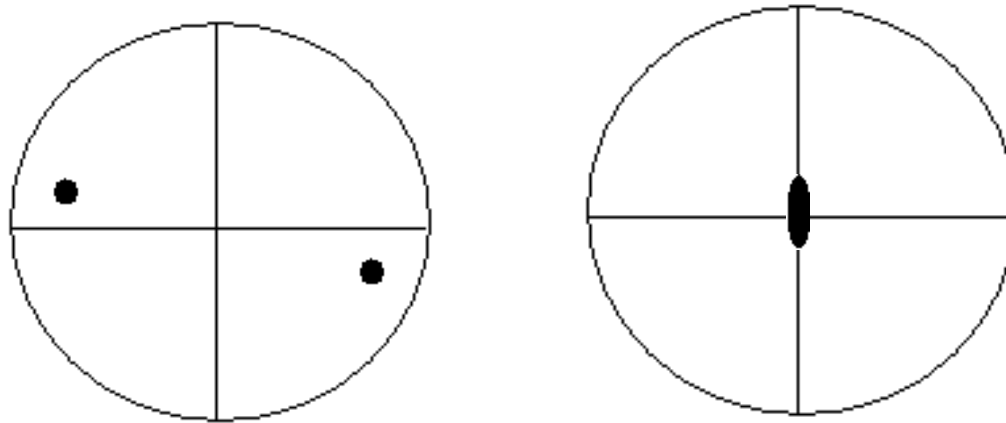
二次旋转轴：旋转 $2 [1 0 0]$



$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R_{ij} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

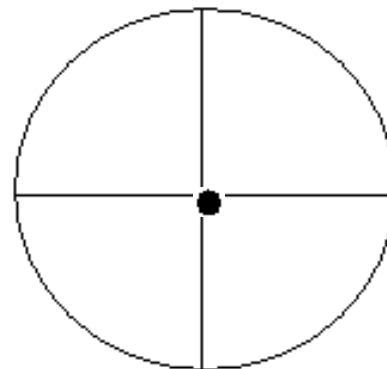
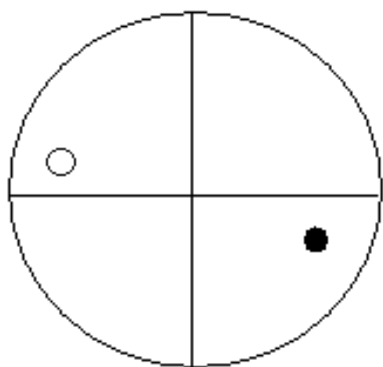


二次旋转轴：旋转 $2 [0 0 1]$



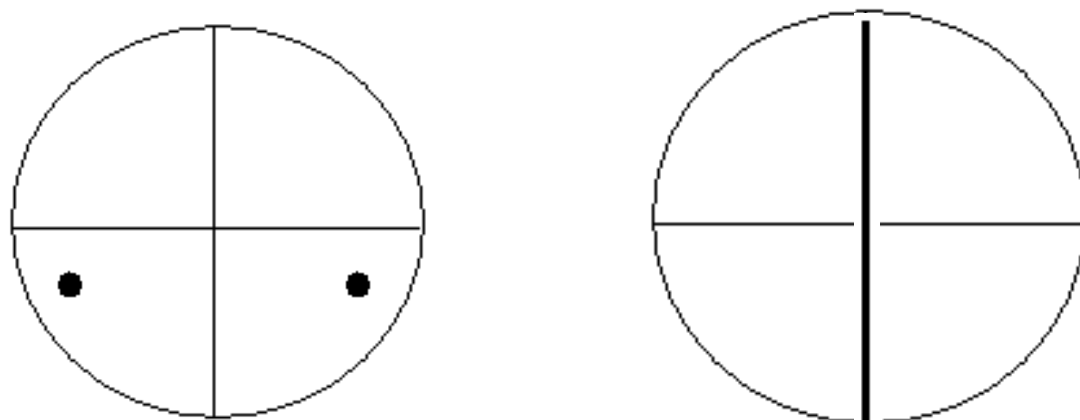
$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R_{ij} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

对称中心：反演 i



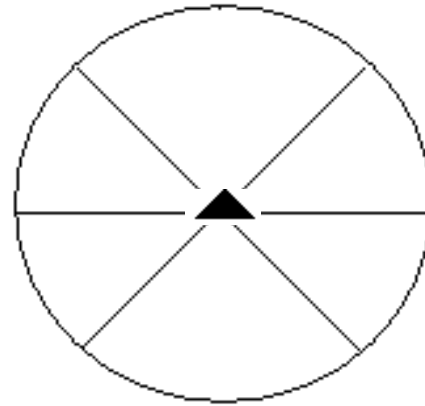
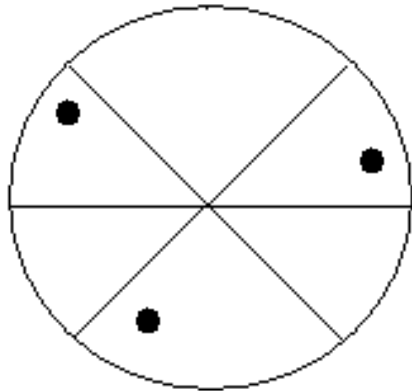
$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R_{ij} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

对称面：反映 $\sigma[0\ 1\ 0]$



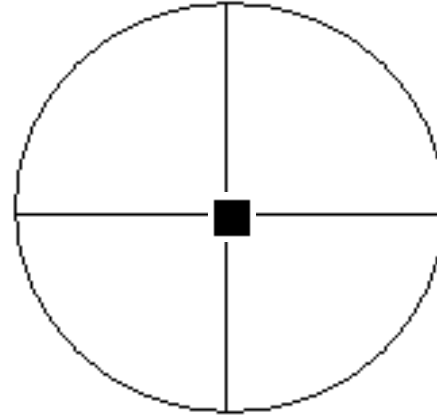
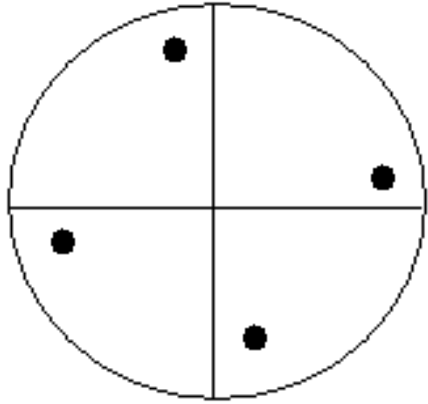
$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = R_{ij} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

三次旋转轴：旋转 $3^+ [0 0 1]$



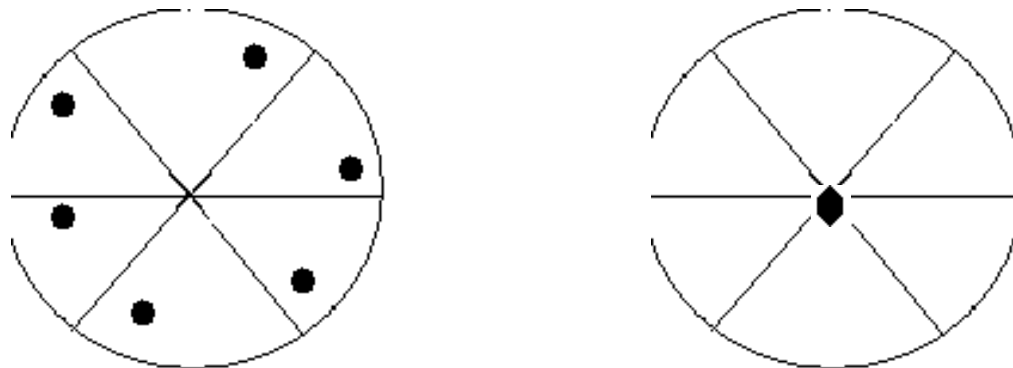
$$R_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

四次旋转轴：旋转 $4^+ [0 0 1]$



$$R_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

六次旋转轴：旋转 $6^+ [0 0 1]$

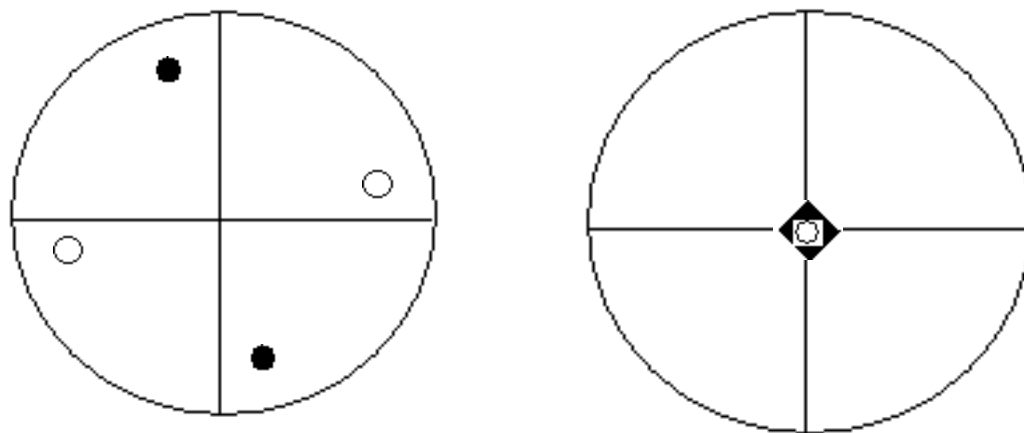


$$R_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

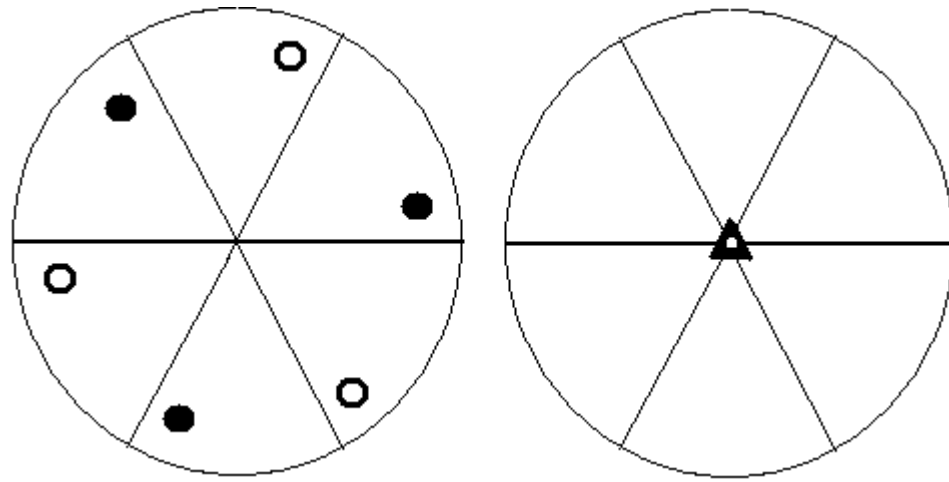
- 六次旋转轴：旋转 $6^2 [0\ 0\ 1] = 3^+[0\ 0\ 1]$
- 六次旋转轴：旋转 $6^3 [0\ 0\ 1] = 2[0\ 0\ 1]$
- 六次旋转轴：旋转 $6^4 [0\ 0\ 1] = 3^-[0\ 0\ 1]$
- 六次旋转轴：旋转 $6^- [0\ 0\ 1]$

$$R_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

独立的对称元素： $\bar{4}$

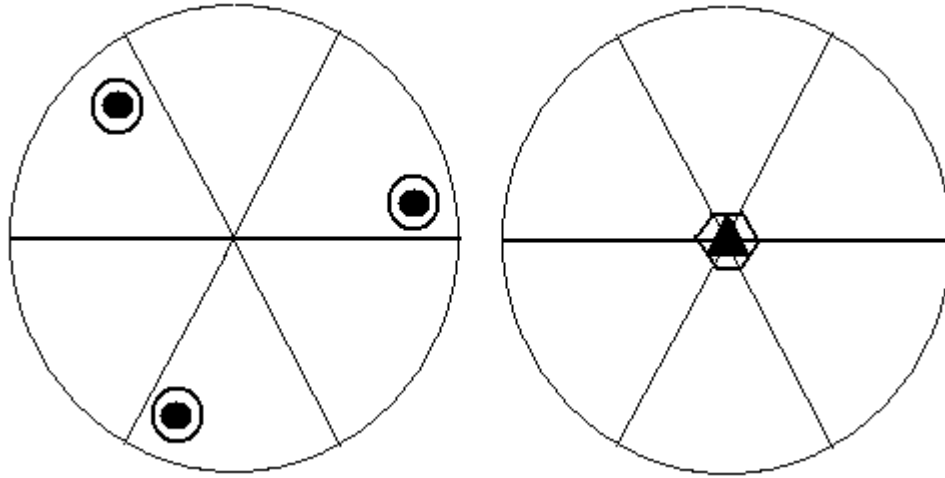


$$R_j = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$



$$\bar{3} = 3 + i$$

$$R_{ij} = (3)(i) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$



$$\bar{6} = 3 + \sigma$$

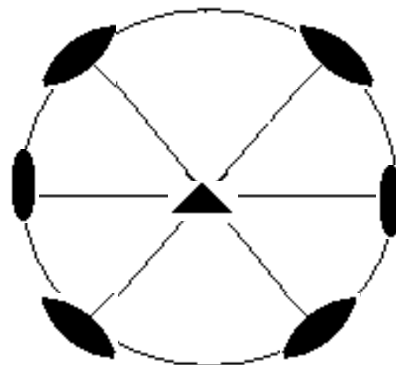
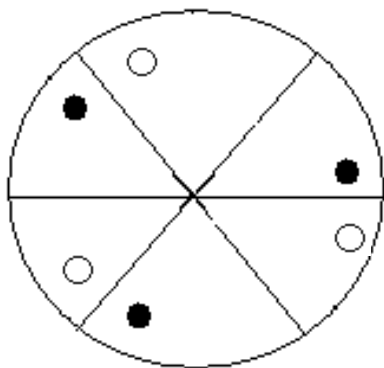
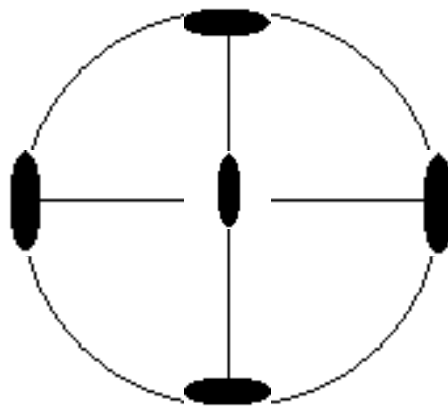
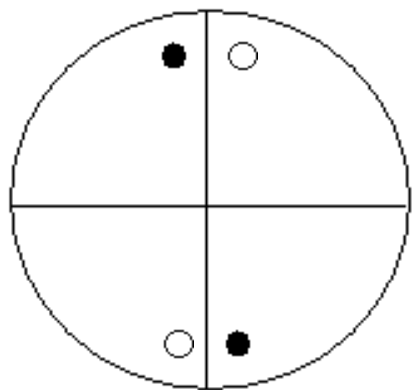
$$R_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

- 1=1, 不动

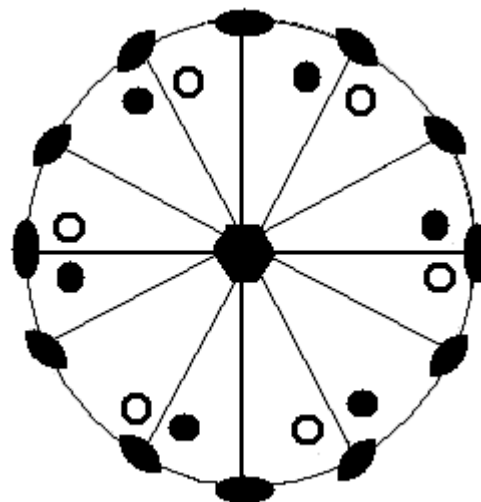
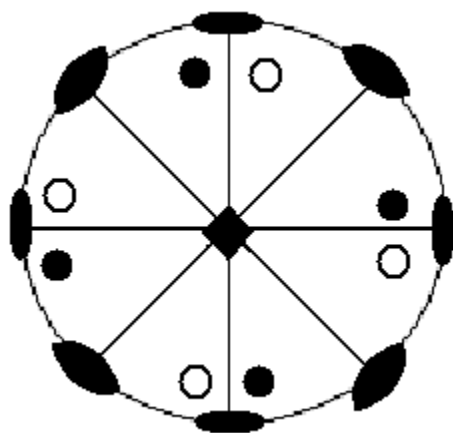
§ 2-3. 晶体学点群

- (1) 第一类点群, 12个轴式点群:
- 其中包括: 5个回转群: C_1-1 , C_2-2 , C_3-3 , C_4-4 , C_6-6 ;
- 4个双面群: D_2-222 , D_3-32 , D_4-422 , D_6-622
- 2个等轴回转群: $T-23$, $O-432$
- 1个 $S_4-\bar{4}$ 群。

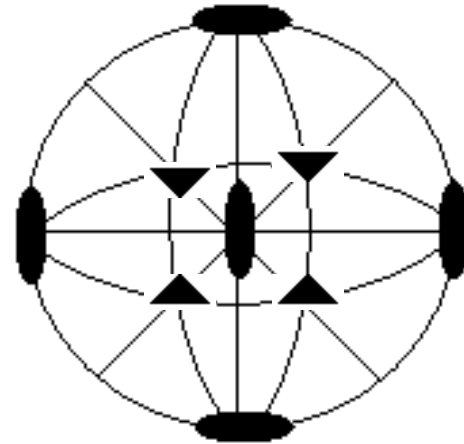
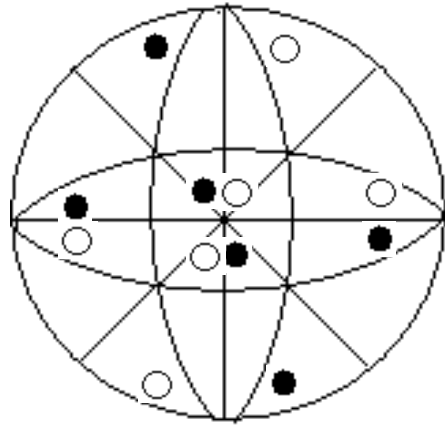
D_2 点群和 D_3 点群



D_4 -422点群和 D_6 -622点群



T-23点群

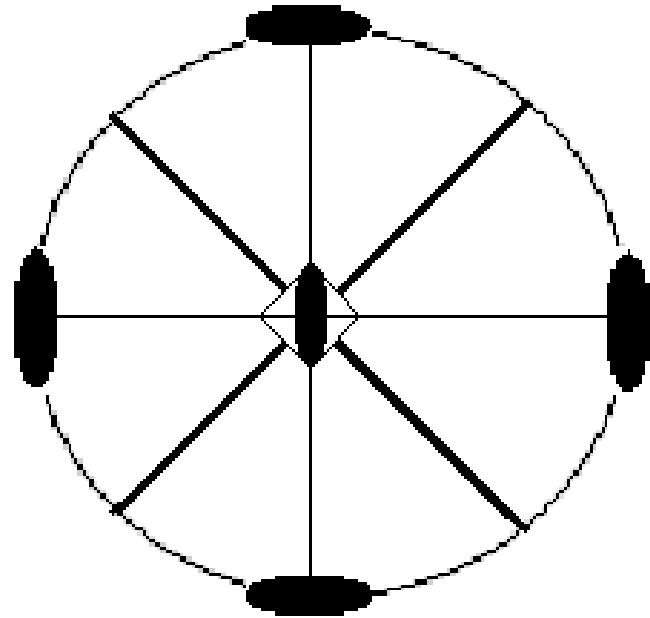
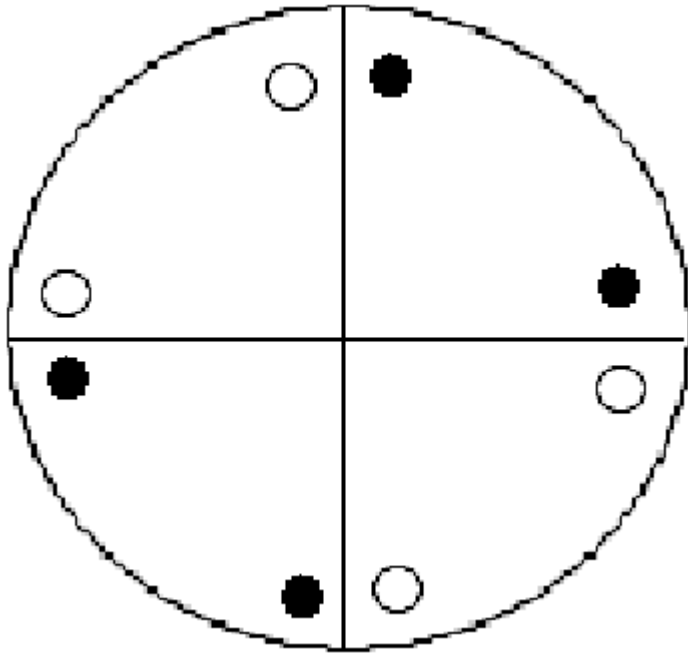


- 和O-43点群
- $23 \xrightarrow{2[110]} 43$ (or 432)

(2) 第二类点群：包括11个劳埃点群；

- $C_i-\bar{1}$; $C_{2h}-2/m$; $C_{4h}-4/m$; $C_{6h}-6/m$;
- $D_{2h}-mmm$; $D_{3h}-\bar{6}m2$; $D_{4h}-4/mmm$; $D_{6h}-6/mmm$;
- $T_h-m\bar{3}$; $O_h-m\bar{3}m$; $D_{3d}-\bar{3}m$;
- 其他第二类点群9个：
- $C_{3i}-\bar{3}$; $C_{3h}-\bar{6}$; C_s-m ;
- $C_{2v}-mm2$; $C_{3v}-3m$; $C_{4v}-4mm$; $C_{6v}-6mm$;
- $D_{2d}-\bar{4}2m$; $T_d-\bar{4}3m$

$D_{2d}^{-4} 2m$



(3) 国际记号中三个位的方向

晶系	国际记号中三个位的方向			
立方	a	a+b+c	a+b	
六方	c	a	2a+b	
四方	c	a	a+b	
三方	c	a	按六方格子	
正交	a	b	c	
单斜	b			
三斜	a			

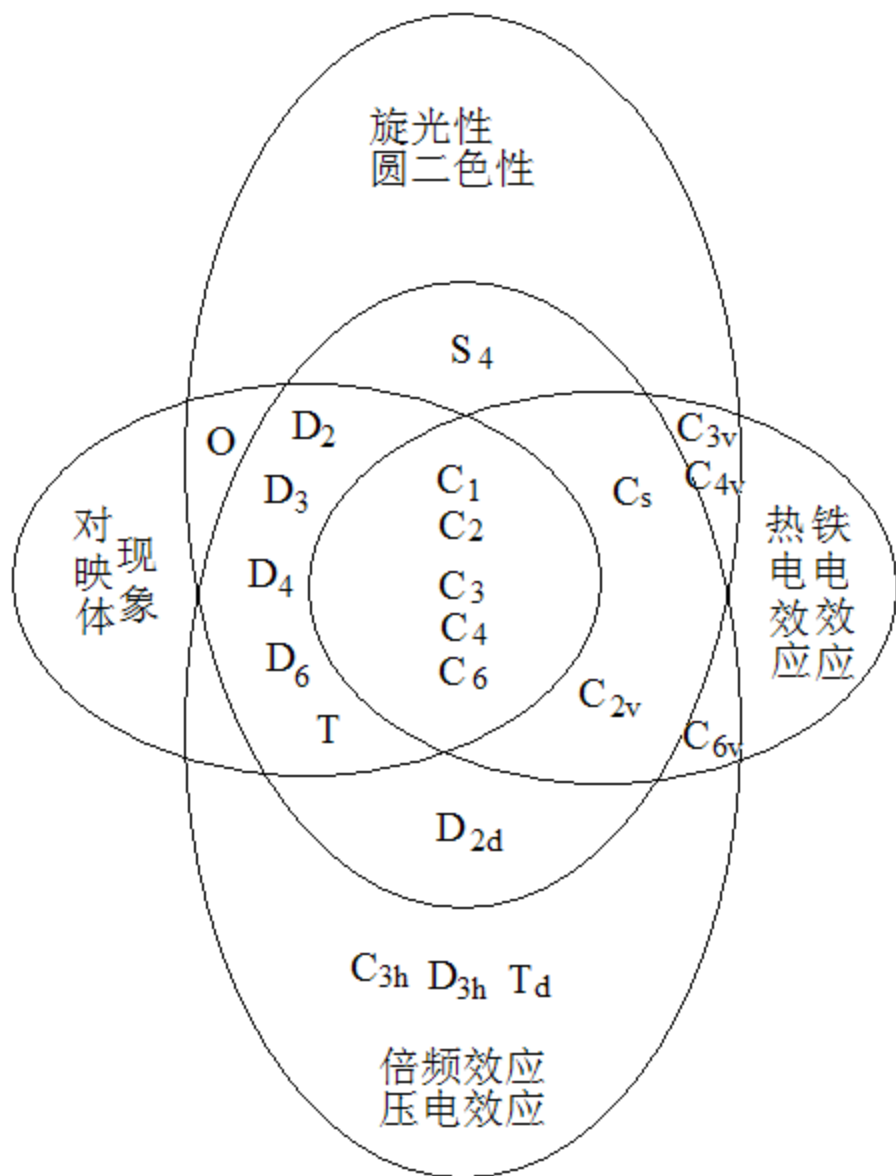
(4) 晶系、点阵形式与32个晶体学点群， P63

- 参考书：结构化学基础，349页，（第二版）周公度，段连运，北京大学出版社，1997年

§ 2-4 晶体的点群与晶体的物理性质

- 1 晶体的手性：对映体现象。
- 2 旋光性：将偏振光的振动平面旋转一定的角度的性质。光学活性物质，手性分子。
- 3 压电效应：晶体受到压缩或扭转而能诱发产生偶极矩的现象。
- 3 二次谐波倍频效应：光波通过晶体产生出频率为入射光二倍的光的效应。
- 4 热电效应和铁电效应：晶体受热或在电场作用下改变晶体电偶极矩的现象。

点群物理性质间的相互关系



§ 2-5 晶系与晶体的空间点阵形式:

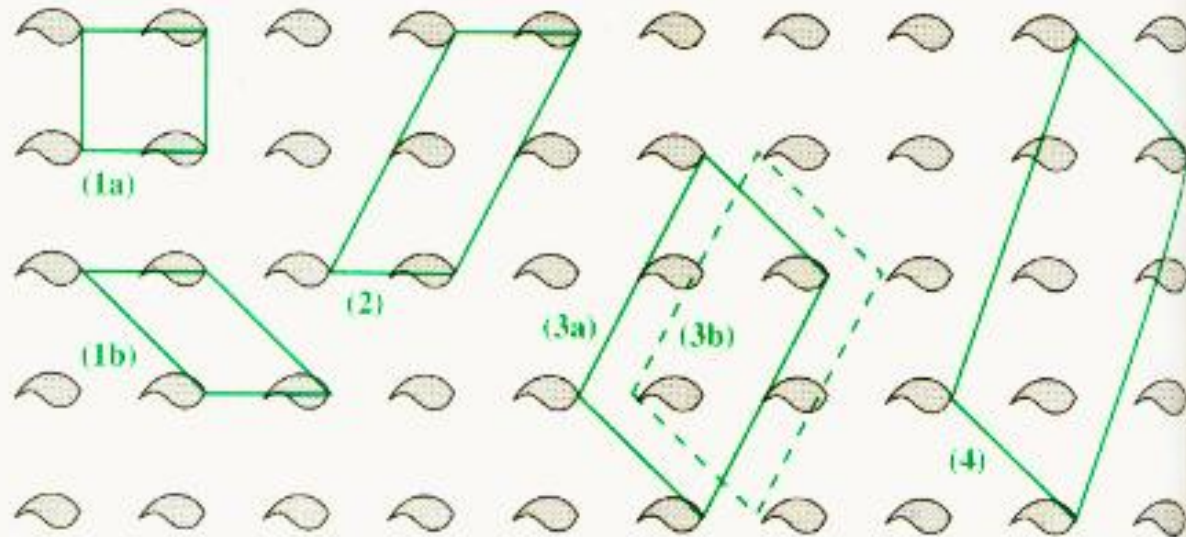
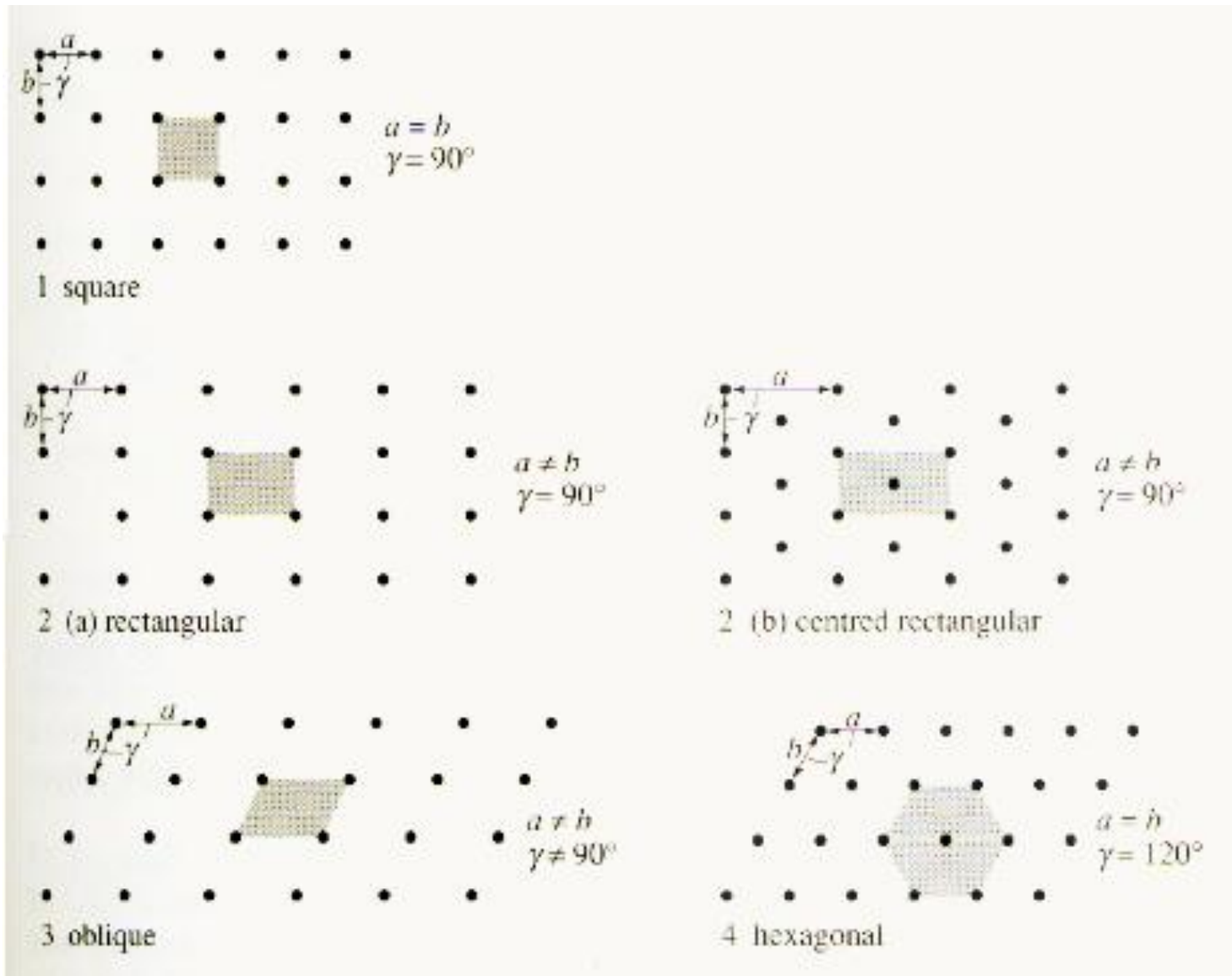


Figure 1.12 Choice of unit cells in a square two-dimensional lattice.

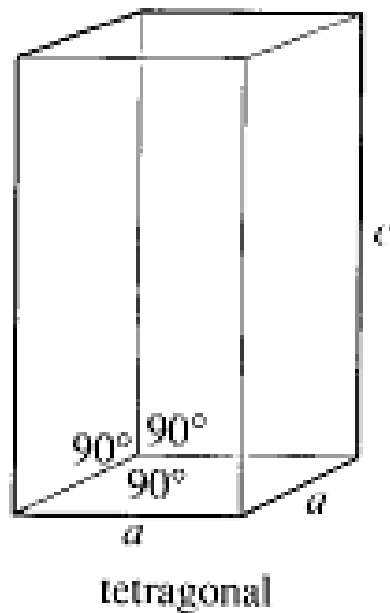
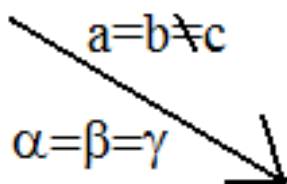
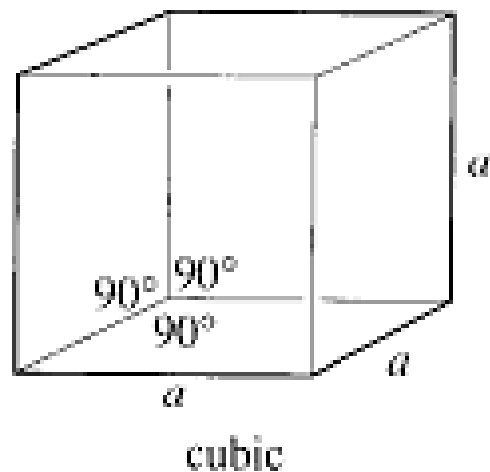
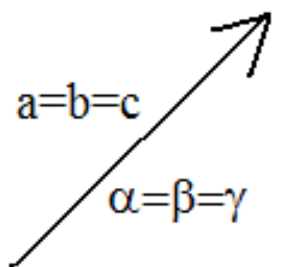
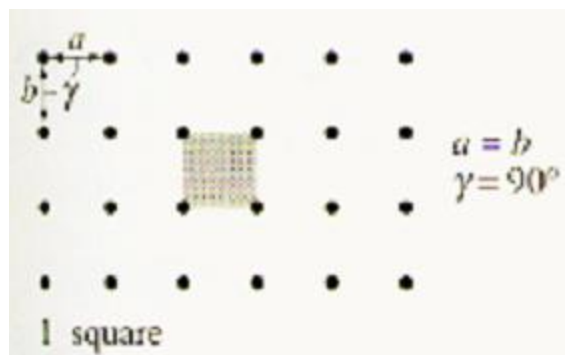


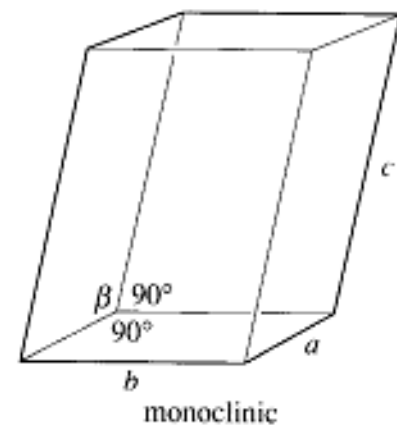
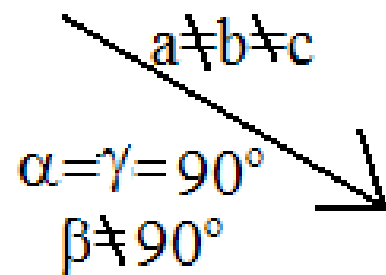
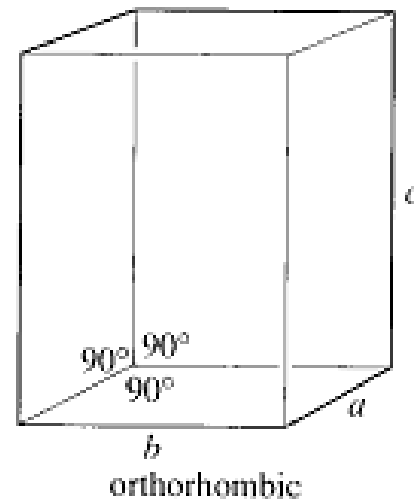
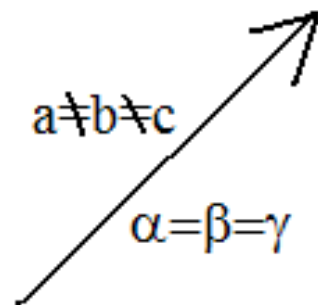
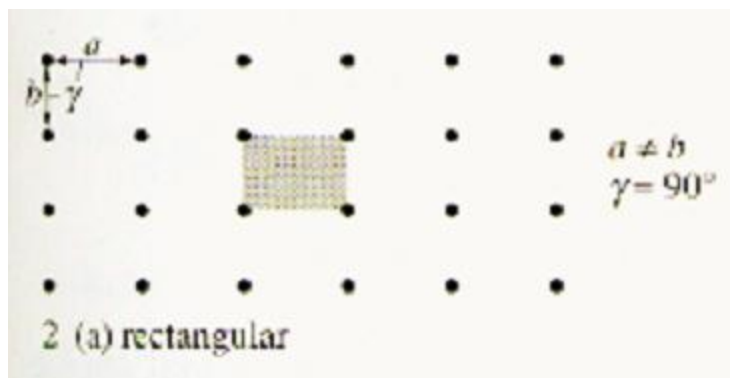
Figure 1.13 Choice of unit cell in a centred rectangular lattice.

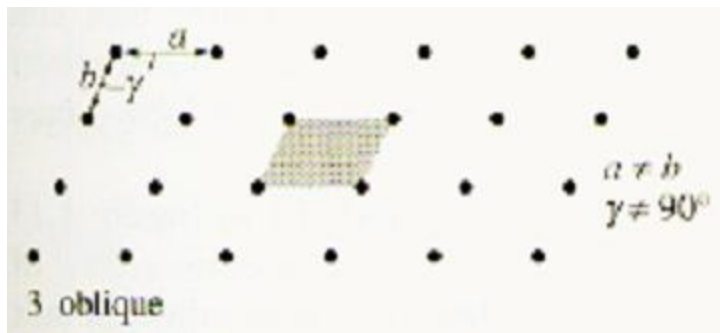
(1) 5个平面点阵形式:



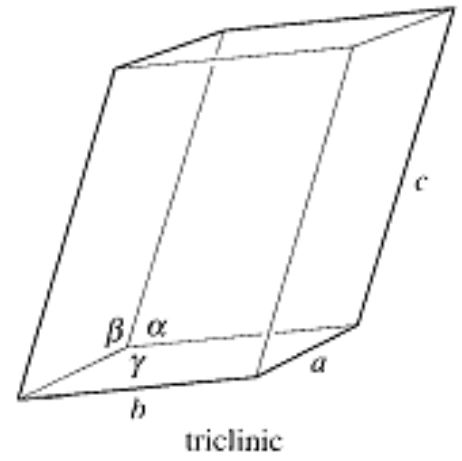
(2) 七种点阵空间素格子和七个晶系



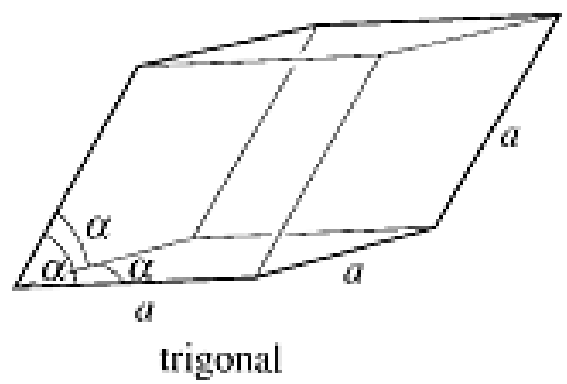


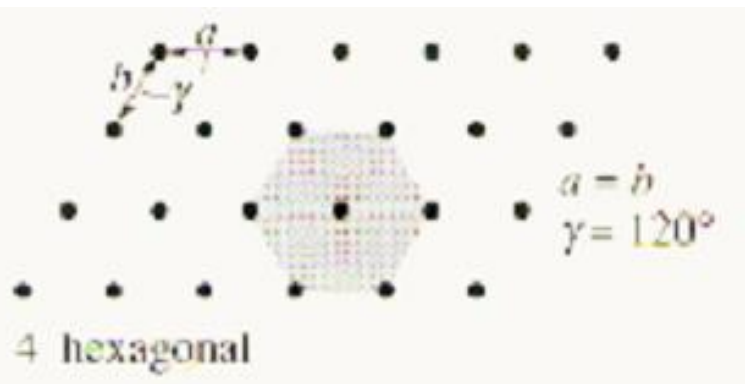


$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

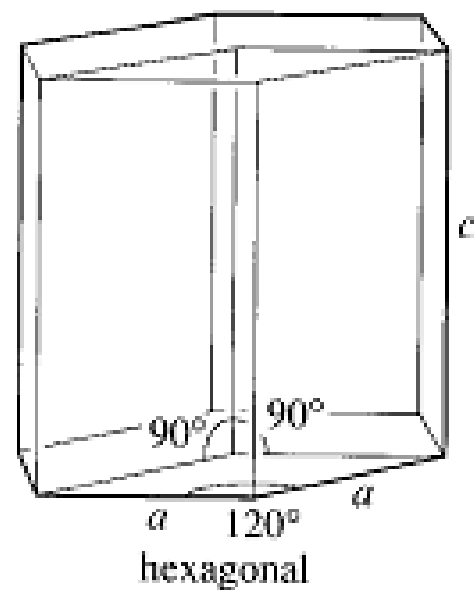


$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma$





$$\begin{array}{l}
 a=b \neq c \\
 \alpha=\beta=90^\circ \\
 \gamma=120^\circ
 \end{array}
 \rightarrow$$



七种点阵空间素格子

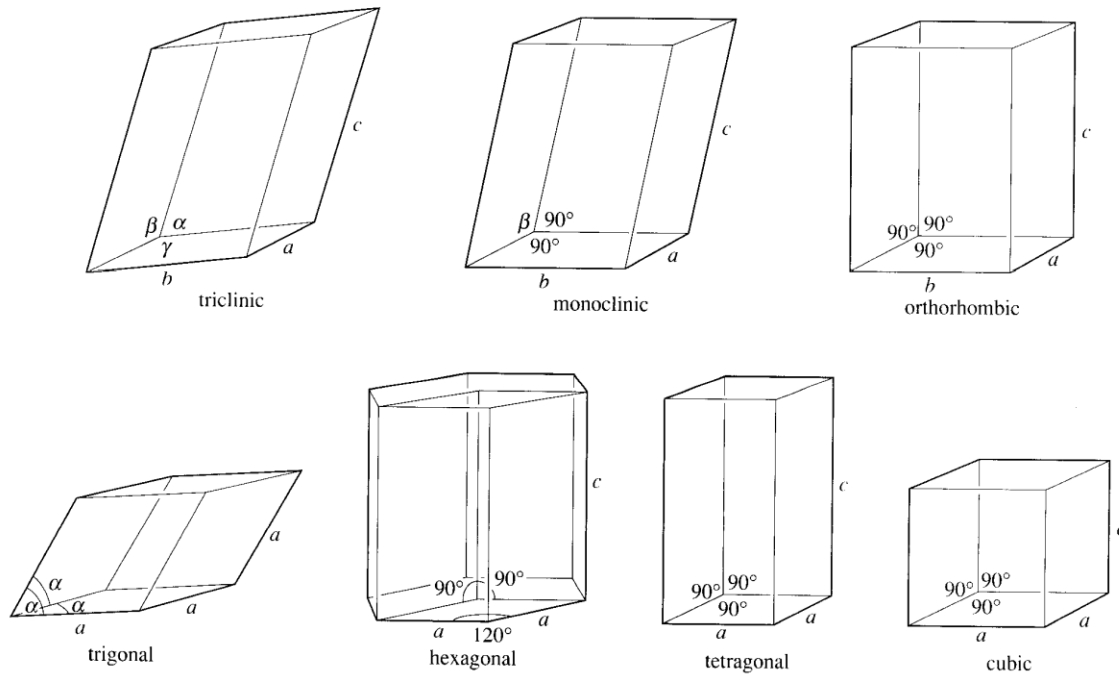


Figure 1.15 The unit cells of the seven crystal systems.

(3) 复格子类型

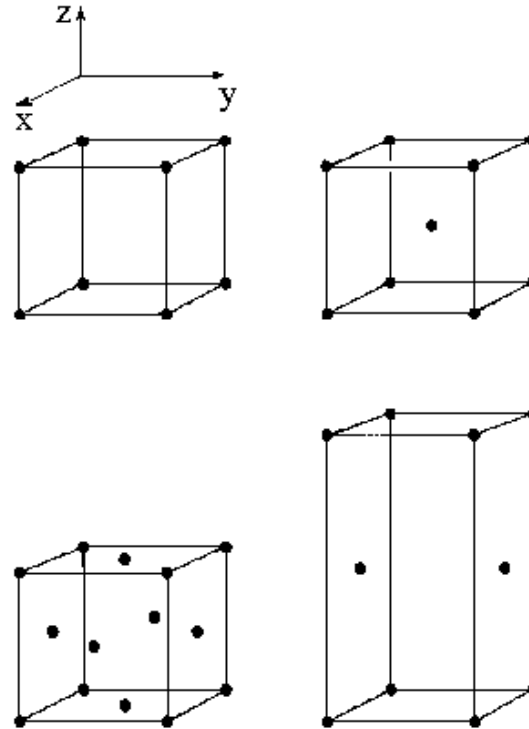


Figure 1.16 Primitive (P), body-centered (I), face-centered (F) and face-centered (C or A shown) unit cells.

(4) 14种点阵形式

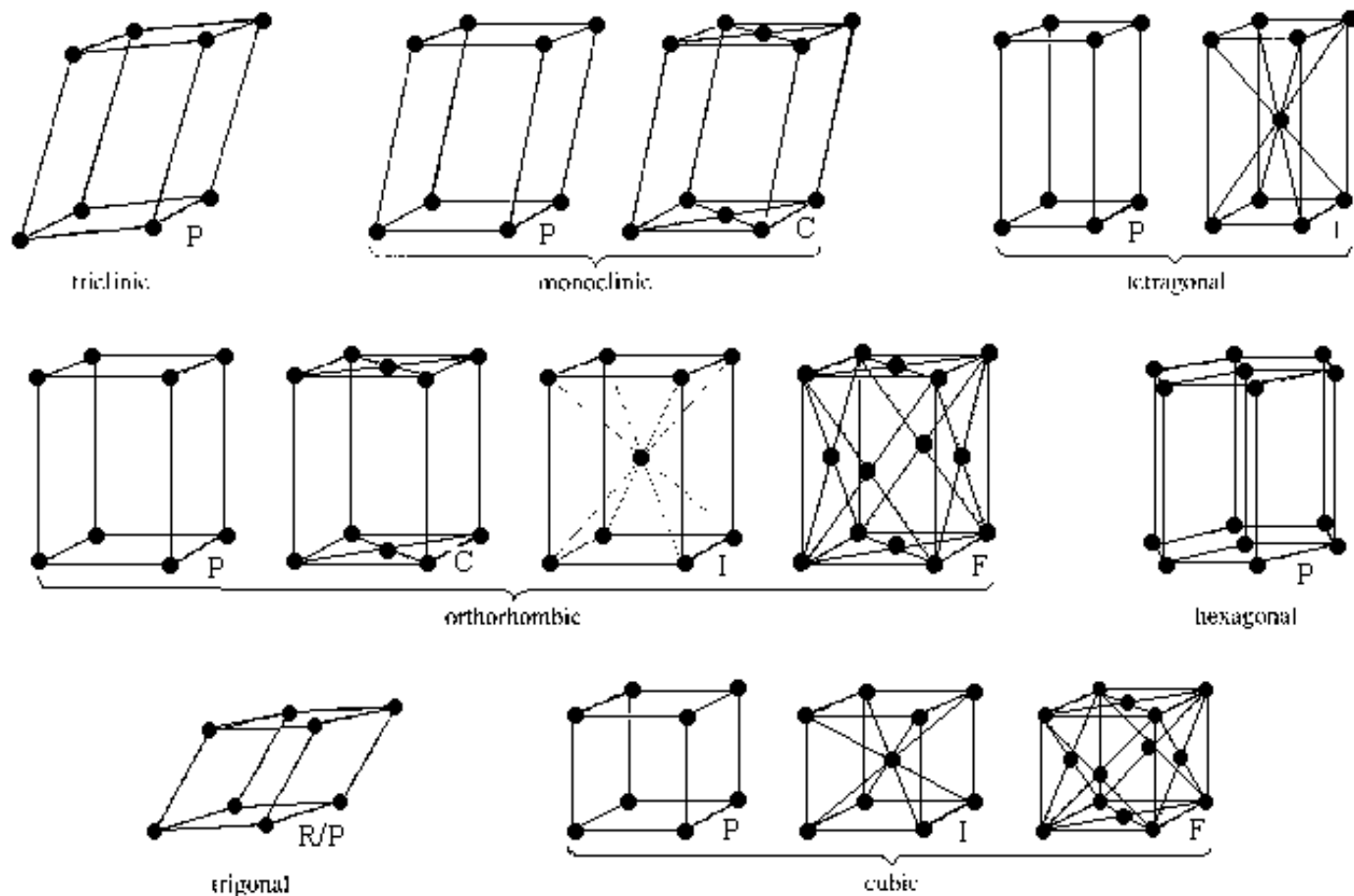
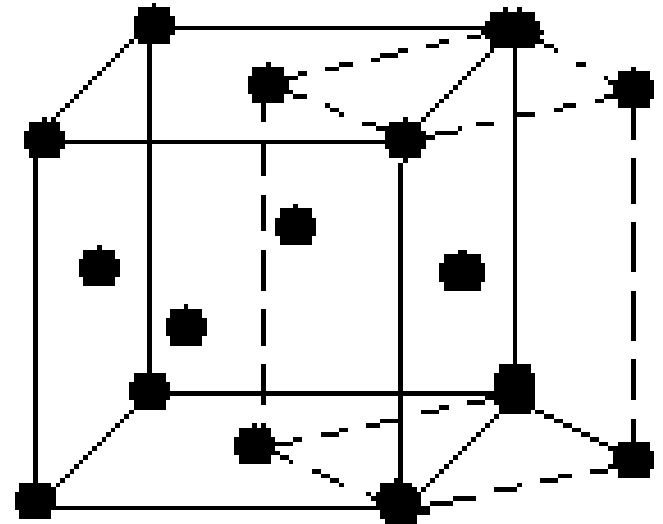
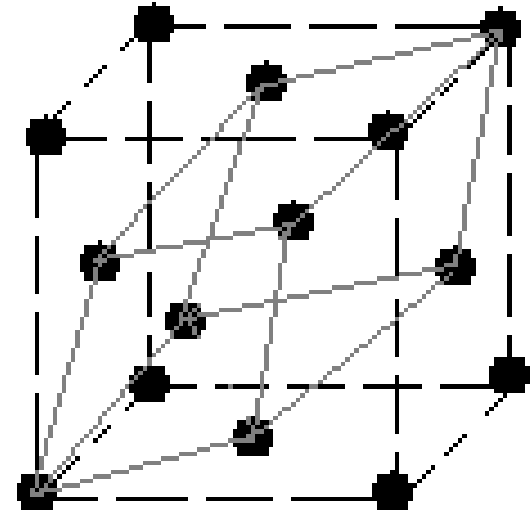


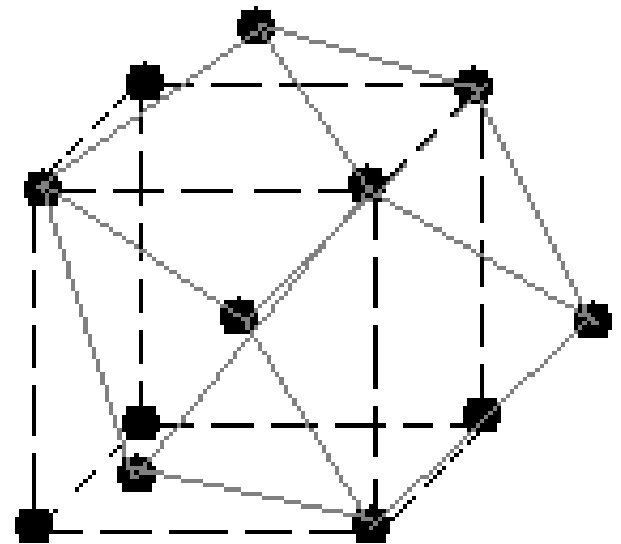
Figure 1.17 The 14 Bravais lattices.

讨论

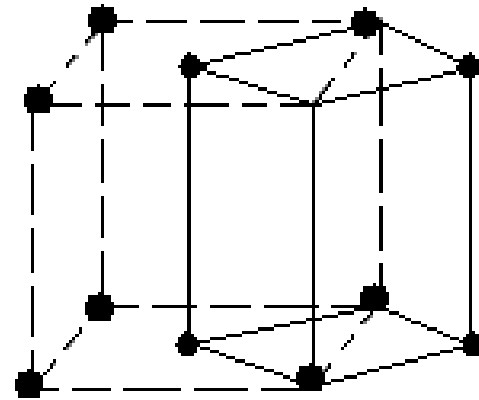
- 立方面心中的三方素单位
- 立方面心中的四方体心复单位



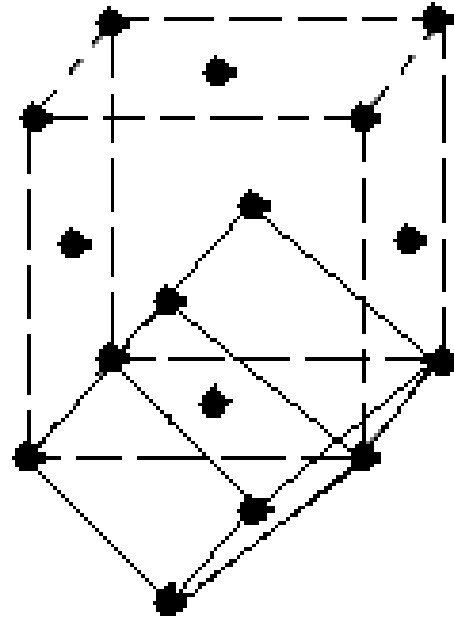
- 立方体心中的三方素单位



- 四方底心格子转化为四方素格子



- 和四方面心转化为四方体心格子



(5) 晶胞

- 尽可能保持晶体内部结构的对称性。
- 晶胞体积尽可能小。
- 晶胞参数：晶胞的大小形状；
- 原子的坐标参数：各个原子的分数坐标位置

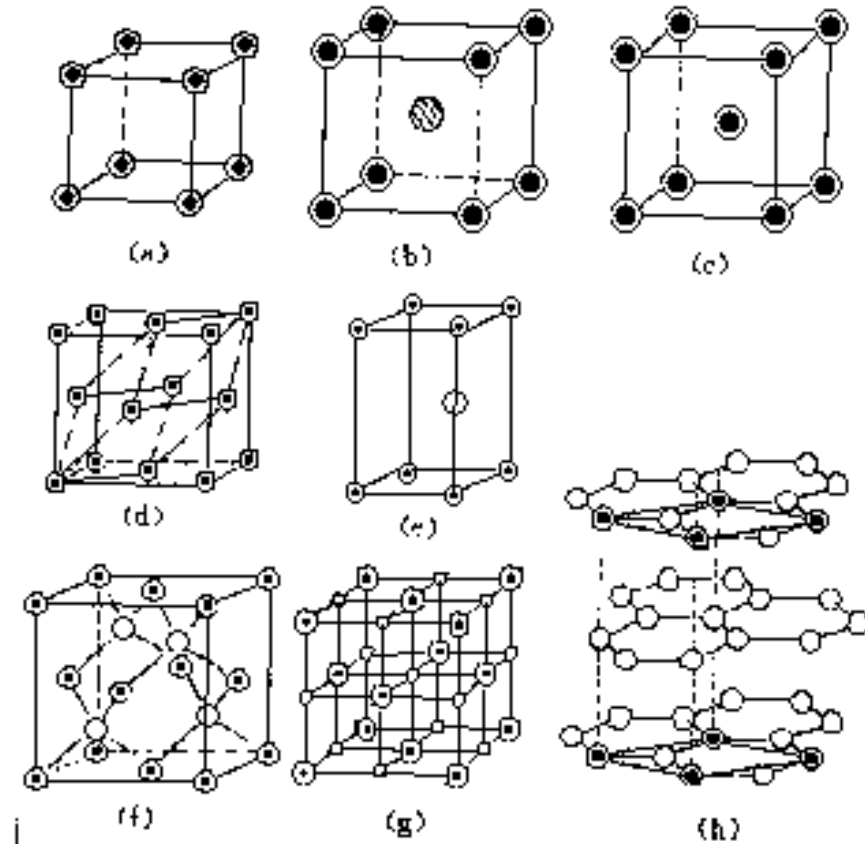


图 7.4 三维周期排列的结构及其点阵(黑点代表点阵点)

(a) Po (b) CsCl (c) Na (d) Cu (e) Mg

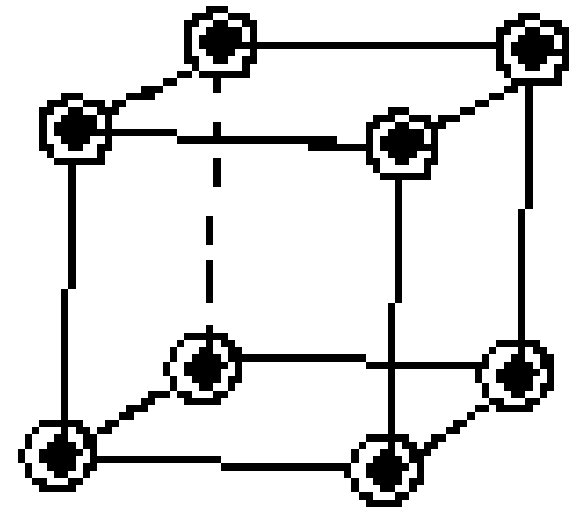
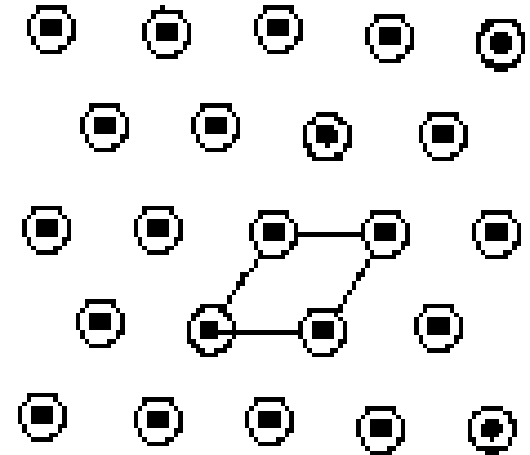
(f) 金刚石 (g) NaCl (h) 石墨

晶系与空间点阵型式

记号	晶系	晶胞参数的限制	空间点阵形式
a	三斜	----	aP 简单三斜
m	单斜	$\alpha=\gamma=90^\circ$	mP 简单单斜 mC (mA, mI) C心单斜
o	正交	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	oP 简单正交 oC(oA,oB) C心正交 oI 体心正交 oF 面心正交
h	三方	a=b $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	hP 简单六方 hR R心六方
	六方		hP 简单六方
t	四方	a=b $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	tP 简单四方 tI 体心四方
c	立方	a=b=c $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	cP 简单立方 cI 体心立方 cF 面心立方

§ 2-6.晶体的微观对称元素

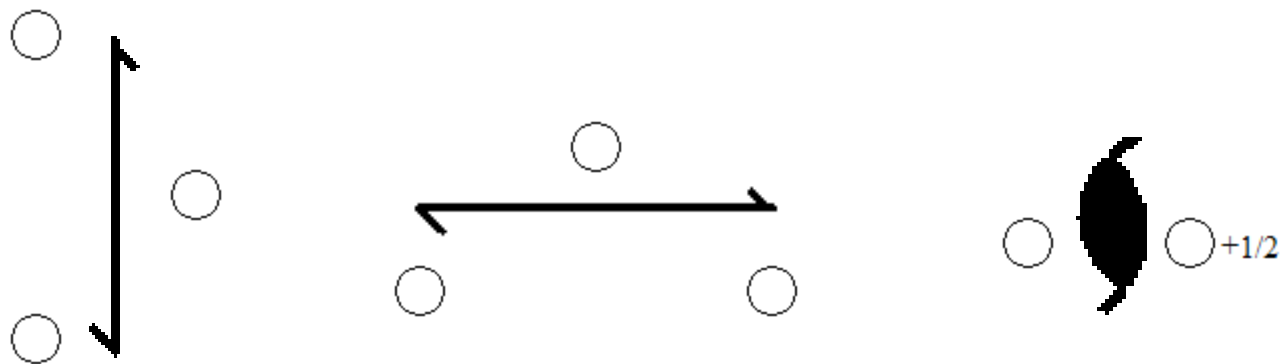
- (1) 平移是一切点阵都具有的对称动作，它所具有的对称元素是点阵本身。
- (2) 螺旋轴：



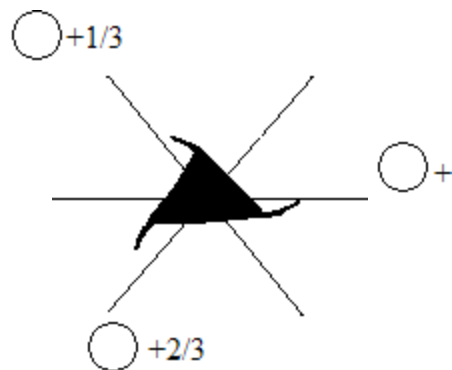
- n_m 螺旋轴：旋转 $2\pi/n$ ；螺距 $t=(m/n)T$ 。
- 基本操作： $[(2\pi/n) \ t] = [(2\pi/n) \ (m/n)T]$
- $(n_m)^n = E$

2_1 螺旋轴:

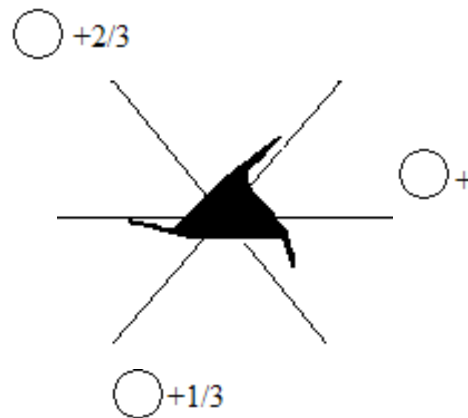
$2_1[1\ 0\ 0]$; $2_1[0\ 1\ 0]$; $2_1[0\ 0\ 1]$



3_1 螺旋轴: $3_1[0\ 0\ 1]$



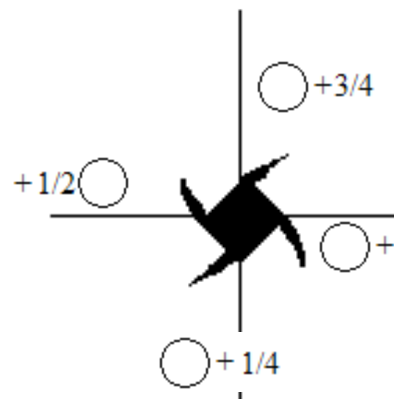
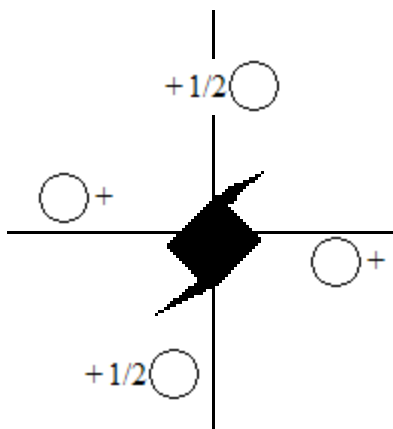
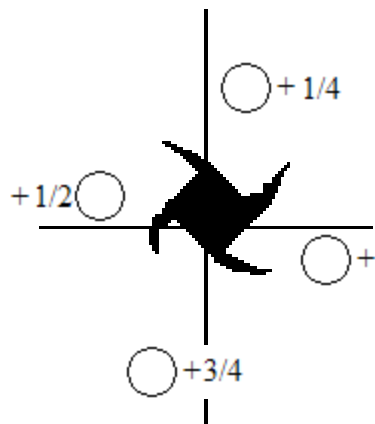
$3_2[0\ 0\ 1]$



4_1 螺旋轴;

4_2 螺旋轴;

4_3 螺旋轴;



• 6_1

6_2

6_3

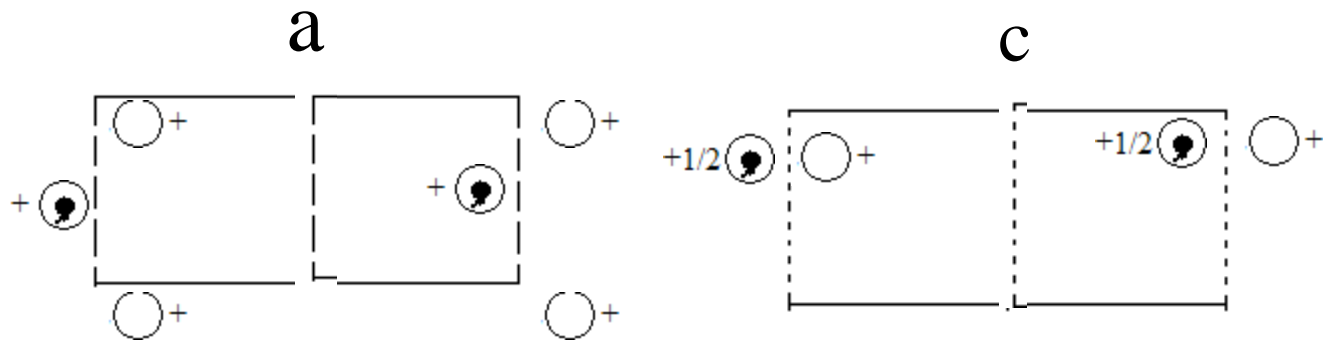
6_4

6_5

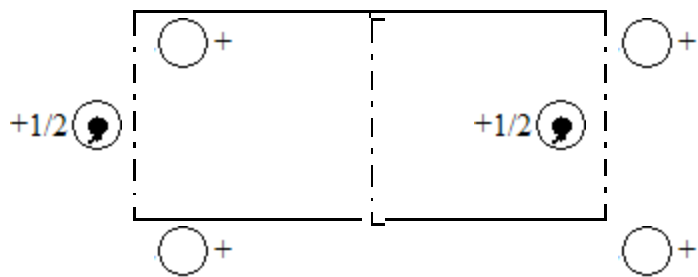


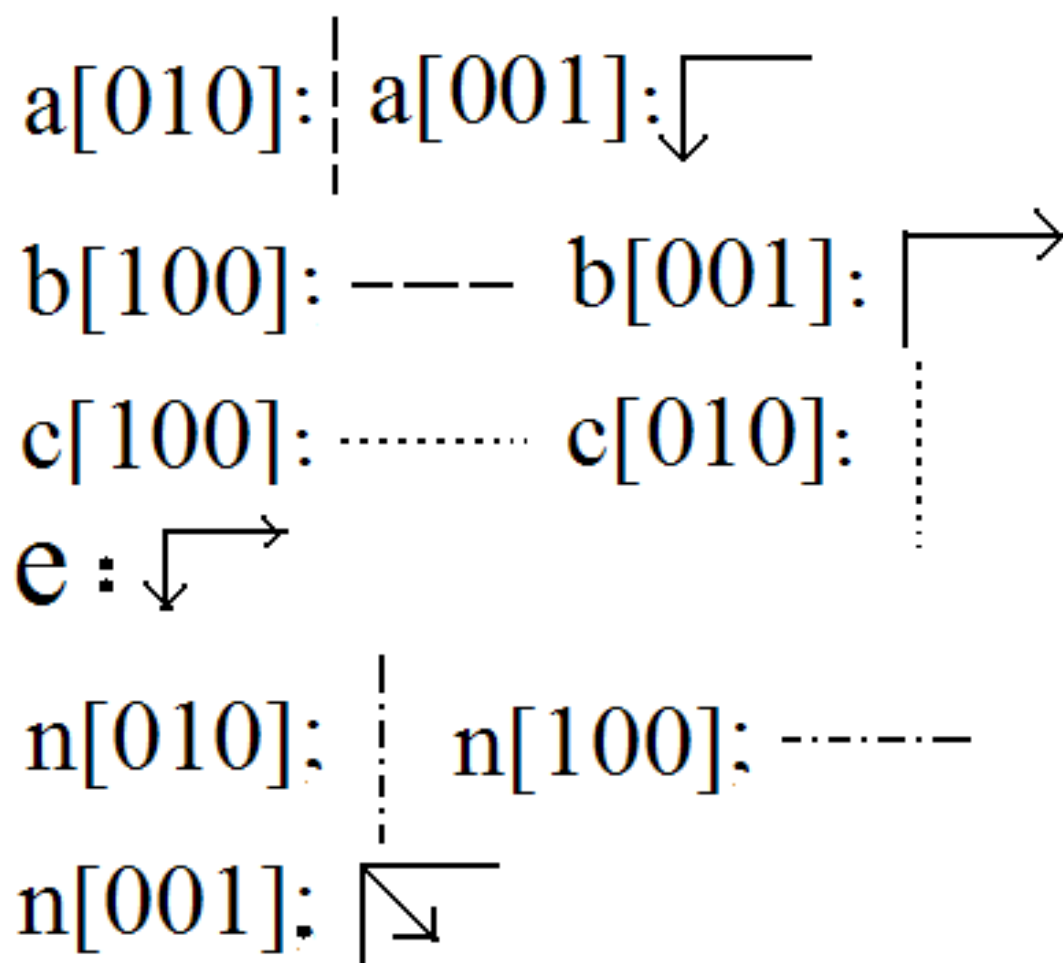
(3) 轴线滑动面: a; b; c; e

(4) 对角滑动面: n; d



n[010]



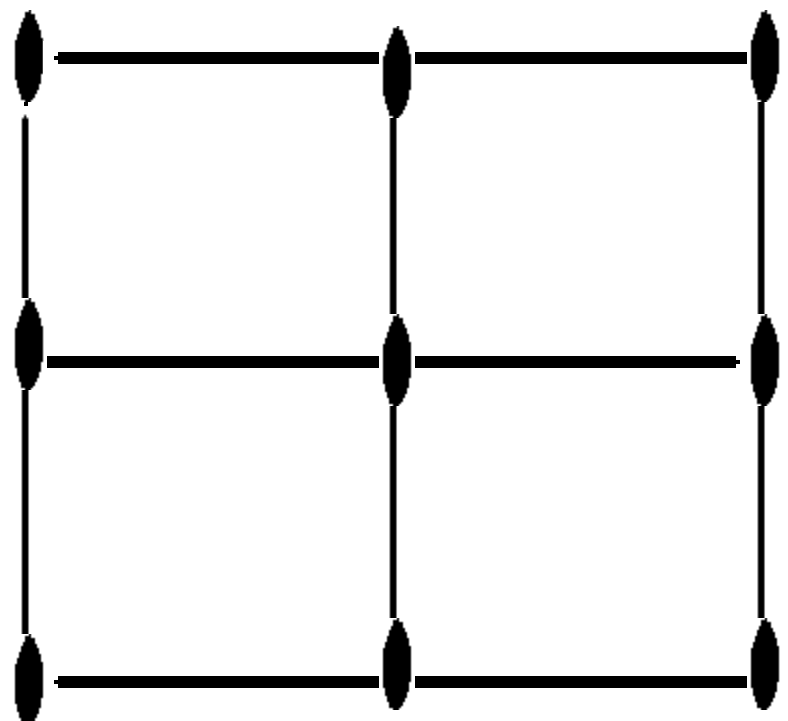
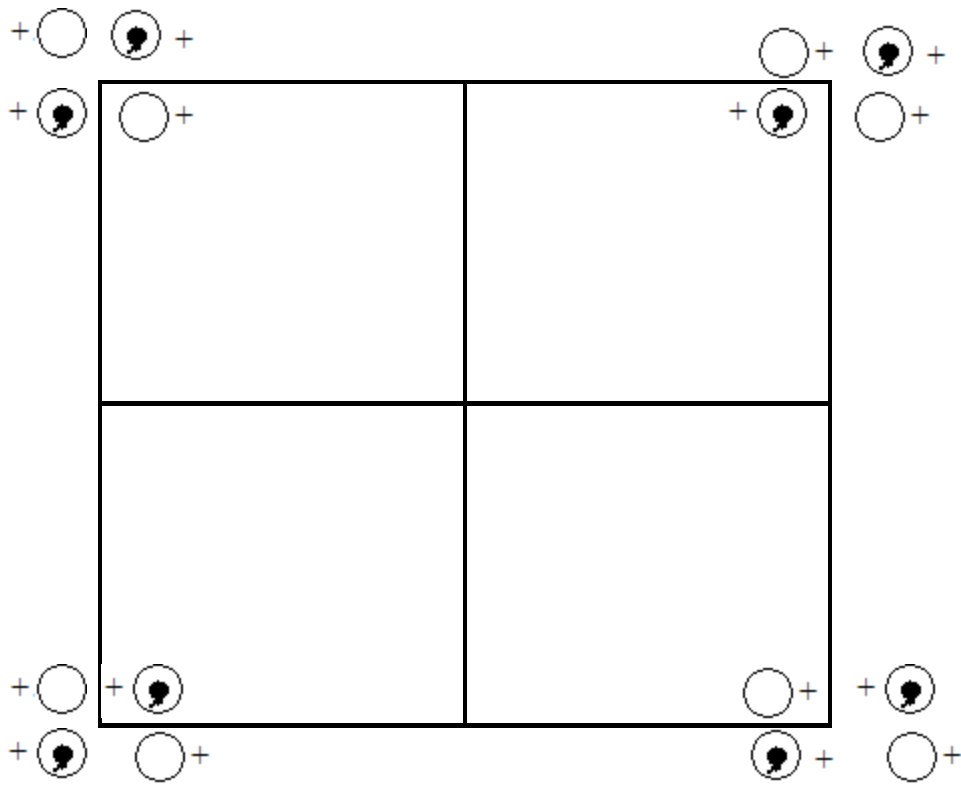


d: 金刚石滑移面
 1/4滑移面

§ 2-7. 晶体的空间（点）群

- 使某个三维周期性晶体变换成它自己（复原）的几何对称操作（平移，点对称操作，以及这两者的组合）的集合。
- 同形群：若一个空间群仅比一个点群多了平移部分，我们便称该点群与该空间群互为同形群。
- 与 C_2 同形的空间群有： C_2^1-P2 ; $C_2^2-P2_1$; C_2^3-C2 。
- 点式空间群：同一种晶系中每一种空间点阵形式与晶体学点群相互组合得到的空间群。

1 点式空间群导出： C_{2v}^1 -pmm2(25)



2 空间群的表示方法

- (1) 国际记号和熊夫利记号:

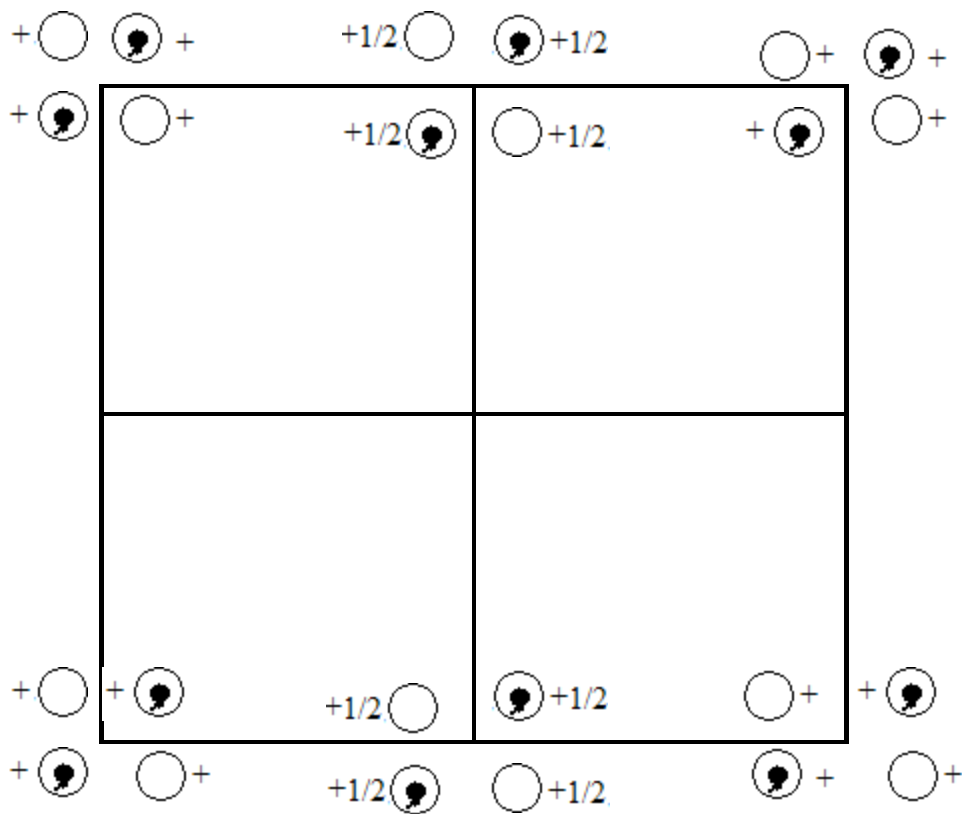
- C_{2h}^1-P2/m

- 与空间群同型的点群:

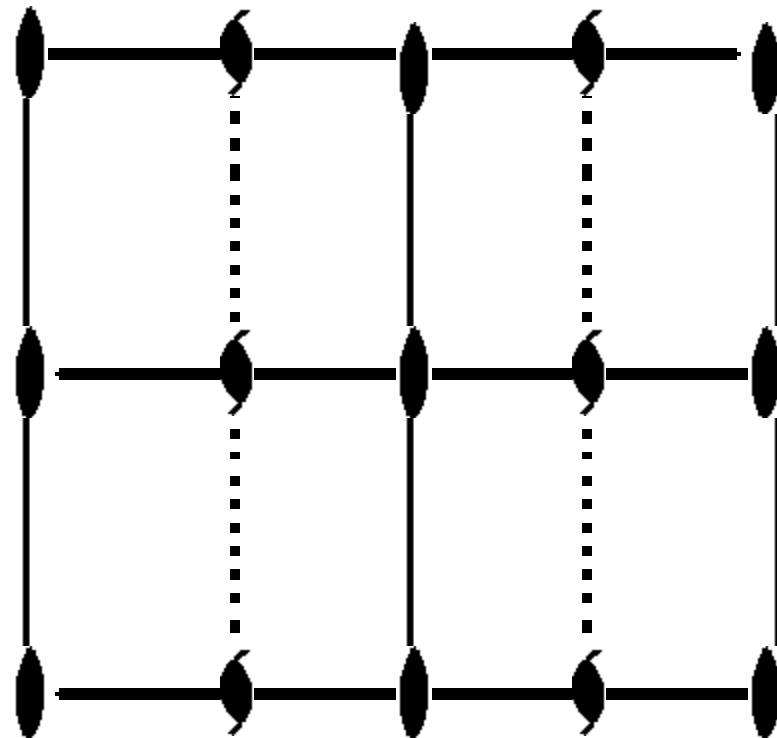
- 与 C_{2h}^1-P2/m ; $C_{2h}^2-P2_1/m$; C_{2h}^3-C2/m ; C_{2h}^4-P2/c ; $C_{2h}^5-P2_1/c$; C_{2h}^6-C2/c 空间群同型的点群: $C_{2h}-2/m$

(2) 空间群的表示方法

C_{2v}^{14} -Amm2(38)



(1) 等效点系分布图



(2) 对称元素分布图

(3) 点式空间群与非点式空间群的分布

晶系	晶体学点群	空间点阵形式	空间群个数	点式空间群个数	非点式空间群个数
三斜	1, -1	P	2	2	0
单斜	2,m,2/m	P, C	13	6	7
正交	222,mm2,mmm	P,C,I,F	59	13(Cmm2),(Amm2)	46
四方	4, -4 ,4/m, 422,4mm, -42m, 4/mm	P, I	68	16 (P -42m, P-4n2), (I-42m, I-4n2)	52
三方	3,-3,32,-3m, 3m	P,R	25	13(P312,P321),(P-31m, P-3m1), (P3m1,P31m)	12
六方	6,-6,6/m, 622,6mm, -62m, 6/mmm	P	27	8(P-6m2,P-62m)	19
立方	23,m-3,432, -43m,m3m	P,I,F	36	15	21

习题

- 针对空间群(1) D_2^1 -P222(16); (2) D_2^2 -P222₁(17); (3) C_{2v}^1 -Pmm2(25); (4) D_2^6 -C222(21); (5) D_{2h}^1 -Pmmm(47)回答下列问题:
 - (1) 空间群所属的晶系, (2) 晶格类型, (3) 与空间群同型的点群都是什么? 点群分别用国际记号和熊夫利记号表示。

(4) 空间群表的识别:

左页第一行: 标题: HM简略符号, 熊夫利符号, 点群符号, 晶系名称;

第二行: 序号, HM完全符号, pattern symmetry;

第三行: 唯一性轴, 单胞的选择 (单斜, 正交, 四方, 六方)。

- 空间群的图示
- [1]对称元素配置图: 沿某一基矢垂直于纸面投影, 其他基矢不平行与纸面时用下标 p 注明。三斜, 单斜, 正交都有三幅沿三个基矢投影的图
- [2]一般等效点系配置图: 对应于左上图。

- [3]原点的位置：有利于突出结构的对称性
- [4]无对称单元：无对称单元包含了为充分描述晶体结构所必需的一切信息。
- [5]对称操作：所有基本对称操作的类型及相应的对称元素的方向和位置。分操作组。
- 右页：
- [1]选用的生成操作：可生成所有的一般位置

[2]Wyckoff位置

- 位置：一般等效点位置（坐标为x,y,z的点相对于空间群的晶体学轨道）；特殊等效点位置（位于空间群的点式对称性上或位于 $4_2, 6_2, 6_3, 6_4$ 的点）空间群中的某些对称操作把点X变成它自己，另一些操作把点X变成另一些点。

Generators selected (1); $r(1,0,0)$; $r(0,1,0)$; $r(0,0,1)$; $r(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates
	$(0,0,0) + (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$
8 <i>j</i> 1	(1) x, y, z (2) \bar{x}, y, \bar{z} (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) x, \bar{y}, z

4 <i>i</i> m	$x, 0, z$	$\bar{x}, 0, \bar{z}$
4 <i>h</i> 2	$0, y, \frac{1}{2}$	$0, \bar{y}, \frac{1}{2}$
4 <i>g</i> 2	$0, y, 0$	$0, \bar{y}, 0$
4 <i>f</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
4 <i>e</i> $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
2 <i>d</i> $2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
2 <i>c</i> $2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}$	
2 <i>b</i> $2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0$	
2 <i>a</i> $2/m$	$0, 0, 0$	

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $c2mm$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{a}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$
 Origin at $0, 0, z$

Along $[100]$ $p2mm$
 $\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}$
 Origin at $x, 0, 0$

Along $[010]$ $p2$
 $\mathbf{a}' = \mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}$
 Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $C1m1$ (Cm , 8)	(1; 4)+
	[2] $C121$ ($C2$, 5)	(1; 2)+
	[2] $C1$ ($P\bar{1}$, 2)	(1; 3)+
IIa	[2] $P12/a1$ ($P2/c$, 14)	1; 3; (2; 4) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[2] $P12/a1$ ($P2/c$, 13)	1; 2; (3; 4) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[2] $P12/m1$ ($P2/m$, 11)	1; 4; (2; 3) + $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
	[2] $P12/m1$ ($P2/m$, 10)	1; 2; 3; 4
IIb	[2] $C12/c1$ ($c' = 2c$) ($C2/c$, 15); [2] $I12/c1$ ($c' = 2c$) ($C2/c$, 15)	

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $C12/m1$ ($c' = 2c$ or $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + 2\mathbf{c}, c' = 2c$) ($C2/m$, 12); [3] $C12/m1$ ($\mathbf{b}' = 3\mathbf{b}$) ($C2/m$, 12)

Minimal non-isomorphic supergroups

I	[2] $Cmcm$ (63); [2] $Cmce$ (64); [2] $Cmmm$ (65); [2] $Cmme$ (67); [2] $Fmmm$ (69); [2] $Immm$ (71); [2] $Ibam$ (72); [2] $Imma$ (74); [2] $I4/m$ (87); [3] $P31m$ (162); [3] $P3m1$ (164); [3] $R3m$ (166)
	II [2] $P12/m1$ ($\mathbf{a}' = \frac{1}{2}\mathbf{a}, \mathbf{b}' = \frac{1}{2}\mathbf{b}$) ($P2/m$, 10)

Reflection conditions

General:

hkl : $h+k = 2n$
 $h0l$: $h = 2n$
 $0kl$: $k = 2n$
 $hk0$: $h+k = 2n$
 $0k0$: $k = 2n$
 $h00$: $h = 2n$

Special: as above, plus

no extra conditions

no extra conditions

no extra conditions

hkl : $h = 2n$

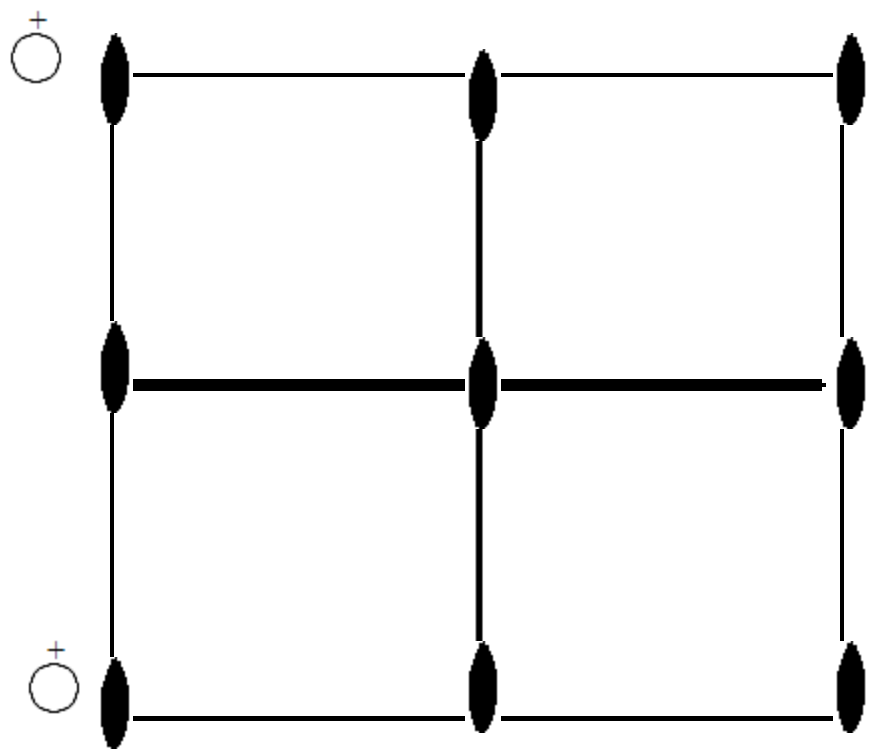
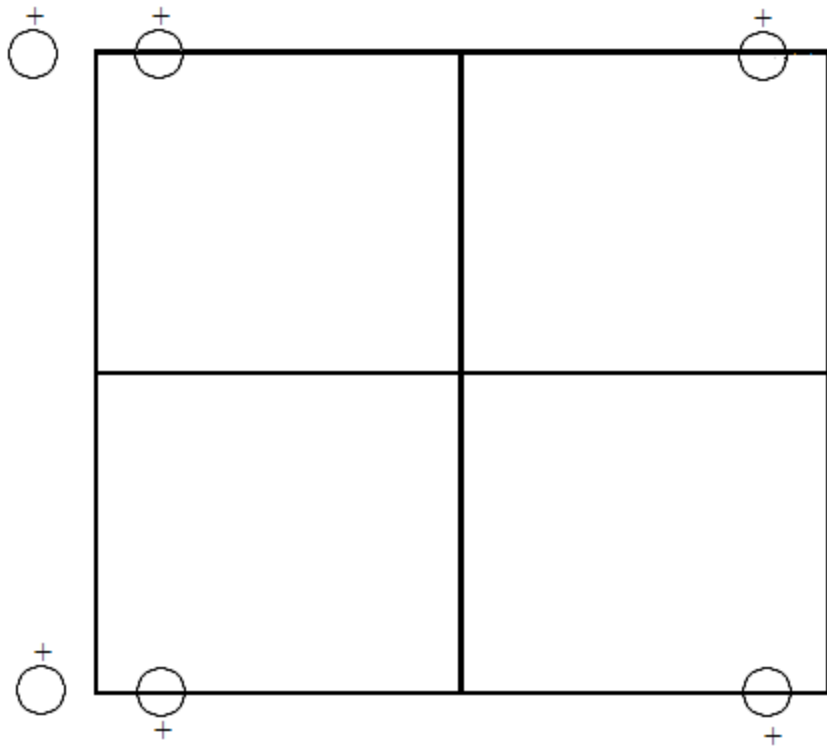
hkl : $h = 2n$

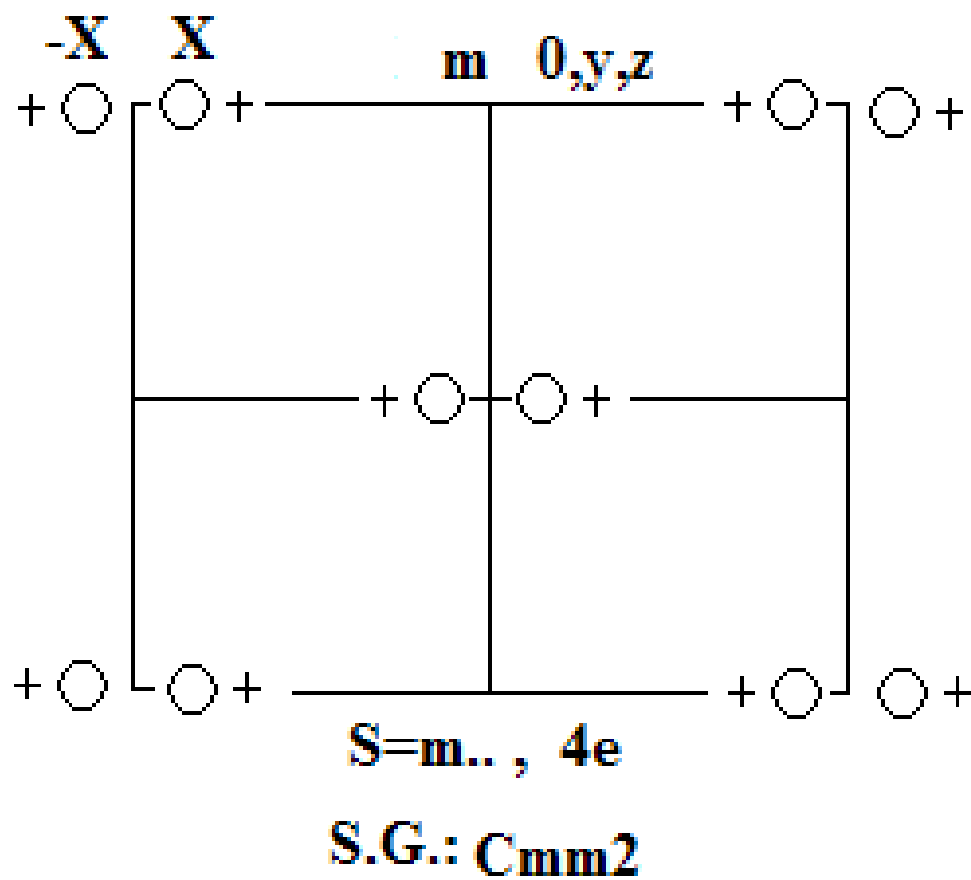
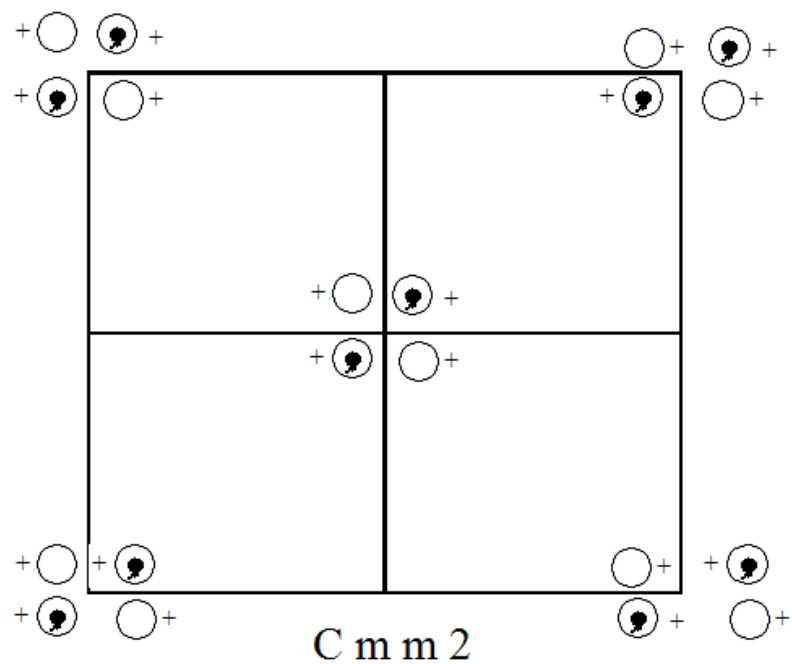
no extra conditions

no extra conditions

no extra conditions

no extra conditions





空间群P mm2的Wyckoff位置

多重性	Wyckoff位置	位置对称性	坐标
4,z	i	1	$x,y,z;-x,-y,z;$ $x,-y,z;-x,y,z$
2	h	m	$1/2,y,z;1/2,-y,z$
2	g	m	$0,y,z;0,-y,z$
2	F	m	$x,1/2,z;-x,1/2,z$
2	e	m	$x,0,z;-x,0,z$
1	d	mm2	$1/2,1/2,z$
1	c	mm2	$1/2,0,z$
1	b	mm2	$0,1/2,z$
1	a	mm2	$0,0,z$

一般位置多重性 $M = n_c \cdot h$

特殊位置多重性 $M = n_c \cdot h / h_s$

n_c : 每个单胞的阵点数; h : 空间群的同形点群的阶;
 h_s : 位置对称群的阶。

- 取向关系确定的位置对称性符号:
- 例: C_{2v} 中的 $4d$ 位置: 位置对称性是镜面, 取向垂直与 $[010]$
- $4e$ 位置: 位置对称性是镜面, 取向垂直与 $[100]$
- 点是确定取向关系的记号。
- 位置字母: 位置编码。

CONTINUED

No. 12 $C2/m$

Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$;
 $t(0, 0, 1)$; $t(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$;
 (2); (3)

Positions

Multiplicity,

Wyckoff letter,

Site symmetry

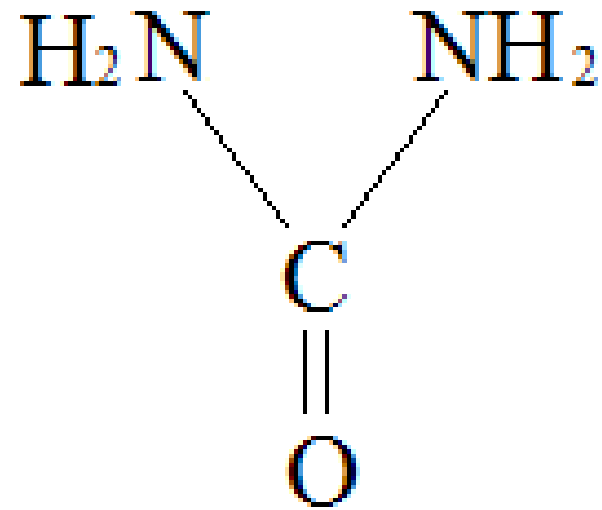
8 j 1 $(0, 0, 0) +$ (1) x, y, z (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

Coordinates

 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) +$ (2) \bar{x}, y, \bar{z} (4) x, \bar{y}, z

$4 g 2$	$0, y, 0$	$0, \bar{y}, 0$
$4 f \bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$
$4 e \bar{1}$	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$
$2 d 2/m$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	
$2 c 2/m$	$0, 0, \frac{1}{2}$	
$2 b 2/m$	$0, \frac{1}{2}, 0$	
$2 a 2/m$	$0, 0, 0$	

- (5) 多重性的应用：
- 晶体结构中的任意原子团或分子，都必须具有它所在的位置的对称性，对称性高的原子团可放在位置对称性较低的威克夫位置，反之，则不行。
- 尿素的空间群： $P-42_1m$
- $Z=2$
- $2 c \quad 2.m$
- $2 b \quad -4$
- $2 a \quad -4$



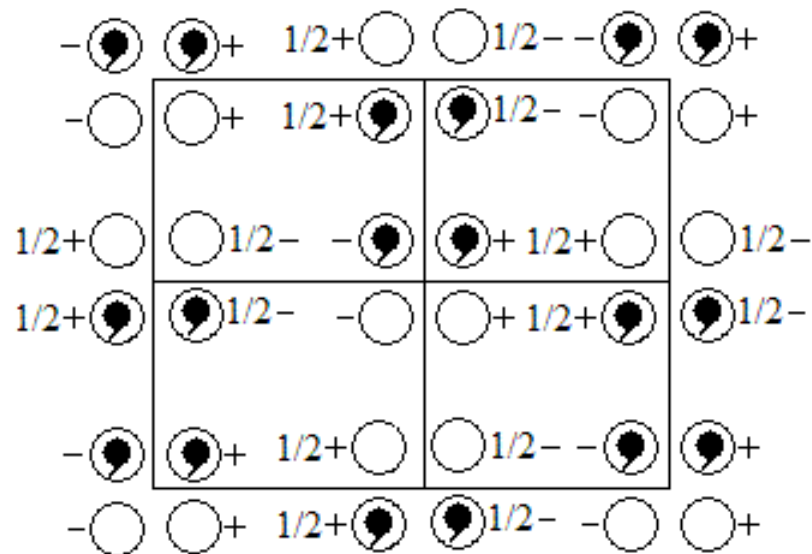
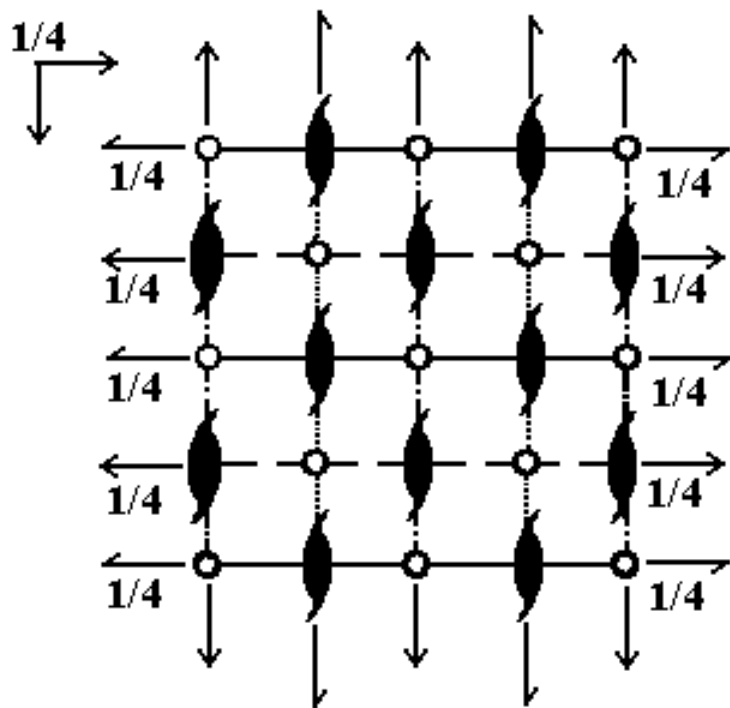
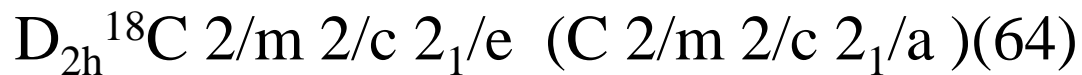
§ 2- 8. 晶体结构的表达及应用

- 1 晶体结构的表征
 - (1) 确定化学式
 - (2) 测定晶胞参数： $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$.
 - (3) 结构类型：空间群，不对称单位的原子坐标参数
 - (4) 晶胞中含化学式数目 Z
 - (5) x射线理论密度和测定密度
 - (6) 计算键参数和描述原子的配位多面体

2 晶体结构的应用

- 由晶体学数据转化为分子结构参数：键长，键角，分子几何构型。

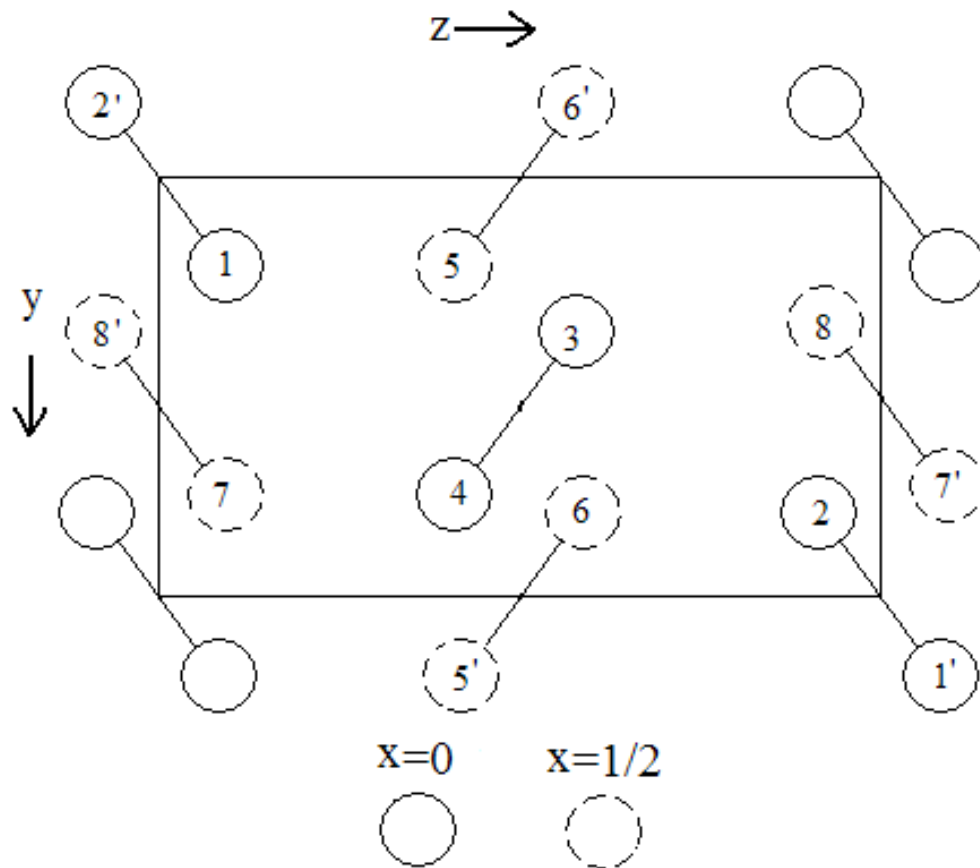
晶系	正交晶系
空间群	D_{2h}^{18} -Cmce (64)
晶胞参数 (110K) /pm	A=713.6;b=468.6;c=978.4
晶胞中分子数	Z=4[I ₂]
碘原子坐标参数 (x;y;z)	0; 0.15434; 0.11741



等效点原点 $(0, 0, 0) + (1/2, 1/2, 0) +$

等效点位置: $8 f m.. 0,y,z; 0,-y+1/2,z+1/2$

$0,y+1/2,-z+1/2; 0,-y,-z$



- 1: 0; 0.15434; 0.11741
- 2: 0; 0.84566; 0.88259
- 3: 0; 0.34566; 0.61741
- 4: 0; 0.65434; 0.38259
- 5: 0.5; 0.15434; 0.38259
- 6: 0.5; 0.84566; 0.61741
- 7: 0.5; 0.65434; 0.11741
- 8: 0.5; 0.34566; 0.88259

(1) 计算分子键长：I-I

- $R_{1-2} = [(x_1 - x_2)^2 a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2]^{1/2}$
- $R_{3-4} = 271.5 \text{ pm}$ (I-I分子键长)
- 碘原子的共价单键半径： $r_{\text{I}} = 271.5 \text{ pm} / 2 = 136 \text{ pm}$
- 分子间接触距离：
- 层内分子间距离： $r_{1-4} = 349.6 \text{ pm}$
- 层间分子间距离： $r_{1-7} = 426.9 \text{ pm}$ (范德华半径218pm)
- 分子大小和形状：长 $= 2r_{\text{I}} + 1/2 r_{\text{范}}$
 $= 2 \times 272 + 218 = 708 \text{ pm}$ 。
- 最大处直径 $= 2 \times 218 = 436 \text{ pm}$ 。

- 晶体的理论密度:
- 晶体的密度 D =晶胞中包含的质量/晶胞体积
- $= (8 \times 127.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) / \text{晶胞体积}$
- $= (8 \times 127.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) / (a \times b \times c)$
- $= (8 \times 127.0 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) / (327.0 \times 10^{-24} \text{cm}^{-3})$
- $= 5.16 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} (110\text{K})$

第三章 晶体化学

- § 3- 1晶体的结构类型(Structural model)
- 1.类质同晶(isomorph)和同质多晶(polymorph)
- 具有相同的化学式类型，占据同一空间群的相同等效点系的两种化合物互相称为类质同晶化合物。具有相同的结构类型。
- 同一种物质具有不同的晶体结构的现象为同质多晶现象 (polymorphism)

晶体结构类型符号举例

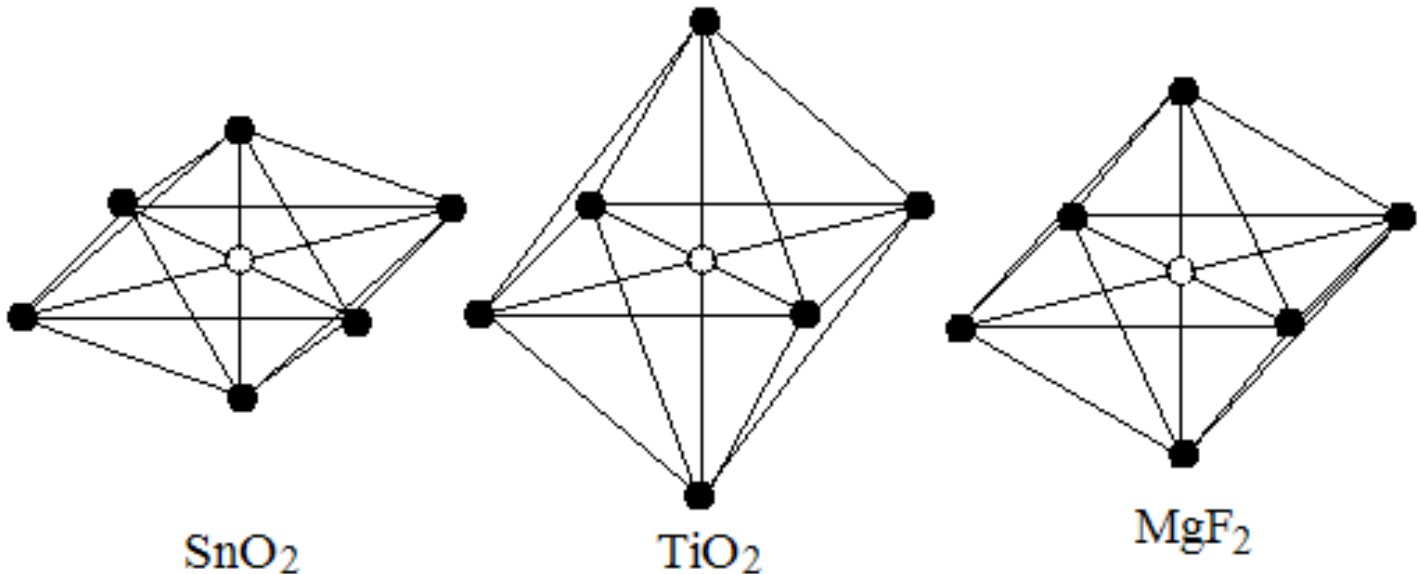
化学式	结构类型	例
单质	A1: fcc (S.G: Fm-3m, 4a) A2: bcc (S.G: Im-3m, 2a) A3: hcp (S.G: P6 ₃ /mmc, 2c) A4: 金刚石型 (Fd3m, 8a)	Cu, Ag, Au; W, Cr; Mg, Zn, Cd; Si, Ge
AB	B1 B2 B3 B4	NaCl, TiN; CsCl, NiTi; 闪锌矿 纤锌矿
AB ₂ or A ₂ B	C1	CaF ₂ , Mg ₂ Si

§ 3- 2.无参数结构和带原子参数的结构

- 无参数结构
- A1: s.p.:F $m\bar{3}m(225)$,坐标: $4a(0,0,0)$;
- A3:s.p.:P $6_3/mmc(194)$,坐标: $2c (0,0,0; 1/2, 2/3, 1/2)$
- B1:s.p.:F $m\bar{3}m(225)$,Cl-坐标: $4a(0,0,0)$ Na⁺坐标: $4b(1/2,1/2,1/2)$

带原子参数的结构

- 金红石型 TiO_2 :s.p.:p $4_2/mnm$, $Z=2$, Ti坐标:
 $2a(0,0,0;1/2,1/2,1/2)$; O坐标: $4f(x,x,0;-x,-x,0;1/2+x,1/2-x,1/2;1/2-x,1/2+x,1/2)$
- TiO_2 : $x=0.33$; SnO_2 : $x=0.26$; MgF_2 : $x=0.31$



练习

- 画出下列结构类型晶胞图与沿c轴的投影图:
- A1: s.p.:F $m\bar{3}m(225)$,坐标: $4a(0,0,0)$;
- A3:s.p.:P $6_3/mmc(194)$,坐标: $2c(0,0,0; 1/2, 2/3, 1/2)$
- B1:s.p.:F $m\bar{3}m(25)$,Cl⁻坐标: $4a(0,0,0)$ Na⁺坐标: $4b(1/2,1/2,1/2)$

§ 3-3 化学键与晶体结构

- (1) 共价键与共价型晶体
- (a) 原子的电负性和共价键的部分离子性
- 离子键百分比: Δ/D (鲍林公式)
- Δ : 离子作用能 = $23 (\Delta\chi)^2$; D : 生成物键能
- 例: $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2 = \text{HCl}$
- $\Delta = 18.6$
- $\Delta/D = 18.6/103.2 = 18.1$
- 离子键百分比 = $16(\Delta\chi) + 3.5 (\Delta\chi)^2$ (汉内-史密斯)
- $\Delta\chi$: 电负性差值
- 离子键百分比 = $16(3.0-2.1) + 3.5(3.0-2.1)^2 = 17.2$
- H-Cl: 极性共价键

(b) 共价型晶体

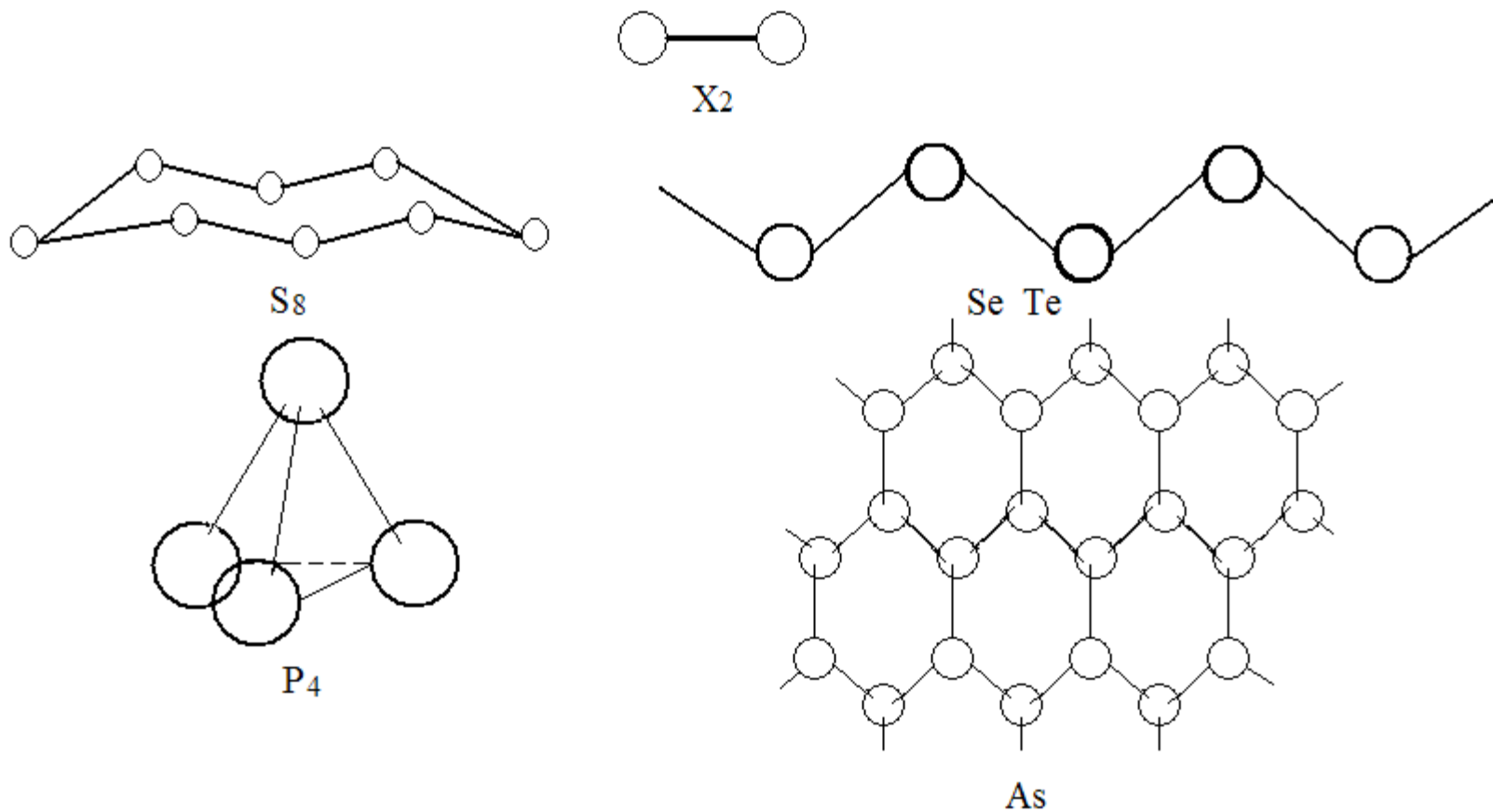
- 共价键的饱和性: $A:B$; $A\leftarrow B$; $A\bullet B^+$; $A\vdots B^+$;
- $CN=V$ 或 $CN=8-N$ 规则,
- 共价键的方向性:
- | | | | | | |
|-------|------|--------|--------|-----------|---------|
| | sp | sp^2 | sp^3 | d^2sp^3 | dsp^2 |
| • 夹角: | 180 | 120 | 109.5 | 90 | 90 |
| • 配位数 | 2 | 3 | 4 | 6 | 4 |
- 与离子型晶体相比, 配位数小。

单键，重键与键能

键	键能/ 千卡/摩尔	原子间距 /Å	原子半径 /Å
C-C	83	1.54	0.77
C=C	146	1.33	0.665
C≡C	200	1.20	0.600
N-N	38	1.48	0.74
N=N	100	1.24	0.62
N≡N	226	1.10	0.55

(2) 非金属单质的结构特征

- 8-N规则:



非金属单质的晶体结构

- 单原子稀有气体，最紧密堆积结构
- B_{12} 20面体为结构基元，共价晶体，结构复杂。
- VA族元素除N外符合8-N规则，生成分子，形成分子晶体。有多种变体，形成复杂的混合键型晶体结构。
- 同族元素从上向下由分子型向金属型晶体转变

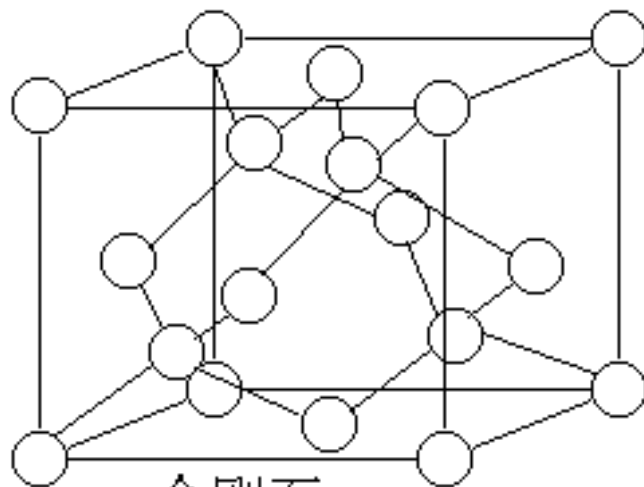
第VA族元素单质的结构

	三方晶胞参数		层内原子间距 离 $d/\text{Å}$	层间原子间距 离 $d'/\text{Å}$	d'/d
	$a/\text{Å}$	$\beta/^\circ$			
P	3.524	57.25	2.13	3.27	1.54
As	4.1320	54.12	2.517	3.120	1.24
Sb	4.5067	57.11	2.908	3.355	1.15
Bi	4.746	57.23	3.072	3.529	1.15

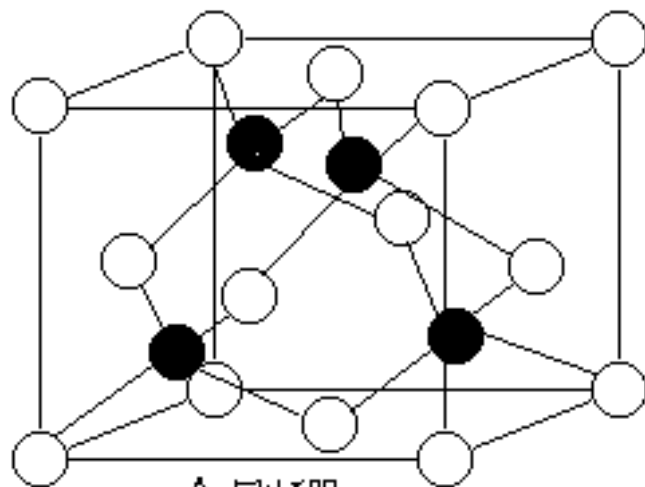
- VIA族元素符合8-N规则，生成大分子，形成分子晶体。分子间作用力，无方向性，无饱和性。
- VIIA族元素符合8-N规则，生成分子，形成分子晶体。

碳单质

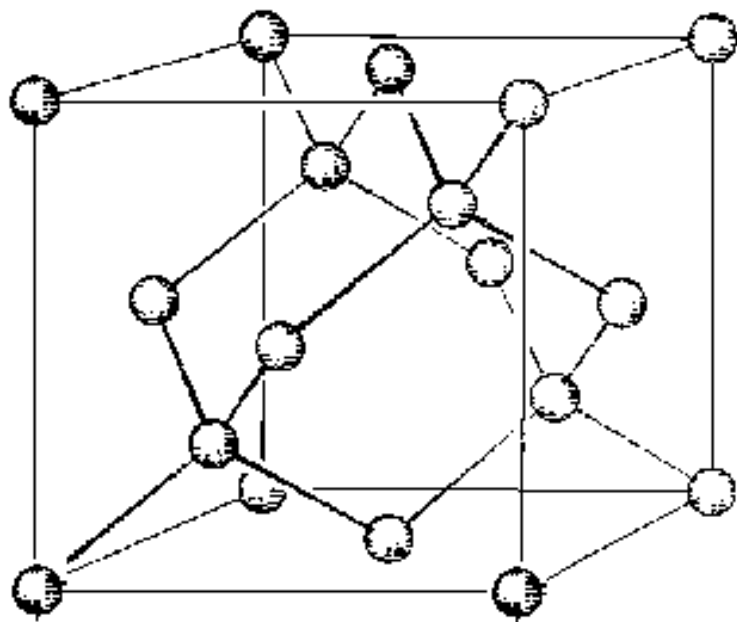
- Sp^3 杂化：金刚石结构：
IVA族元素单质及其
半导体化合物：



金刚石



金刚硼

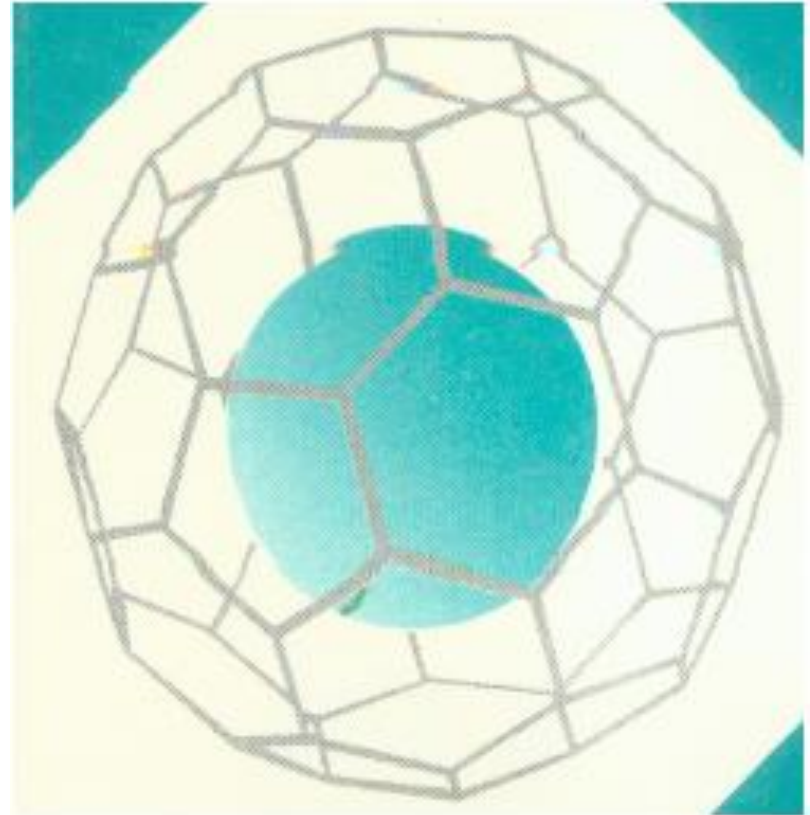


金刚石结构 (C, Si, Ge, Sn)

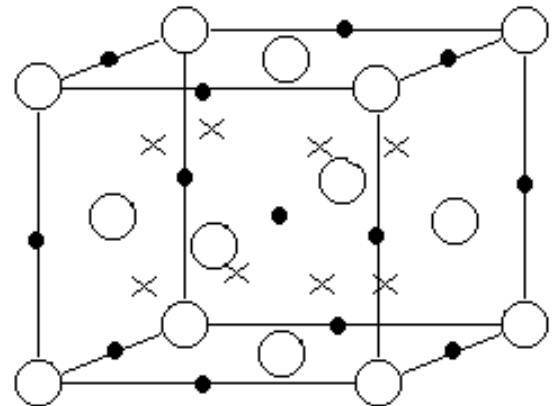
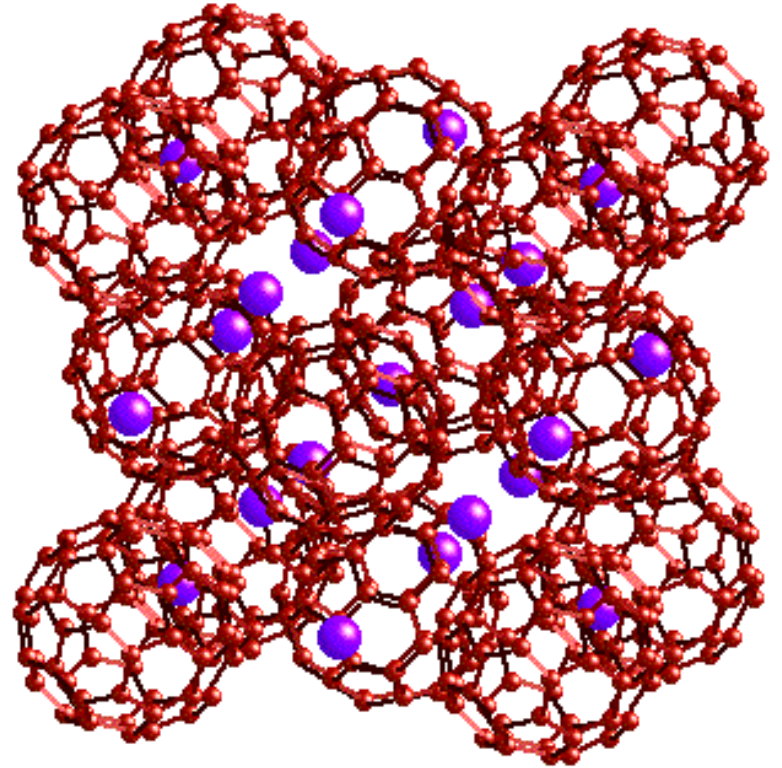
共价晶体

sp^2 杂化

- 石墨结构：IVA族元素单质及其等电子体化合物，离域 π 键。层型分子之间为范德华力。混合键型集体结构类型。
- xsp^2+yp^3 杂化： C_{60} 原子簇，足球烯，立方面心晶体结构



- 球烯的固体化合物：
 K_3C_{60} ；
- 常温下的晶体结构：
分子间力，立方面
心晶胞。



(3) 晶体结构与化学键

d^2sp^3 杂化: $FeS_2: Fe^{VI}[S_2]^{IV}$

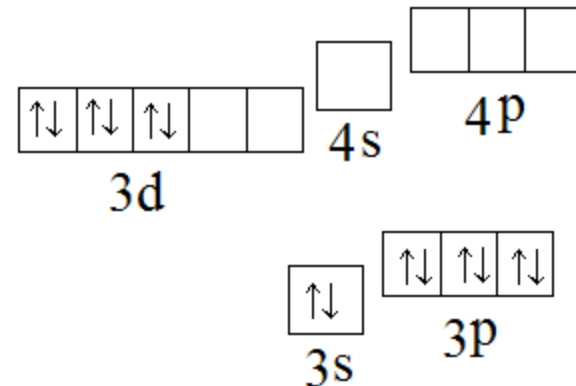
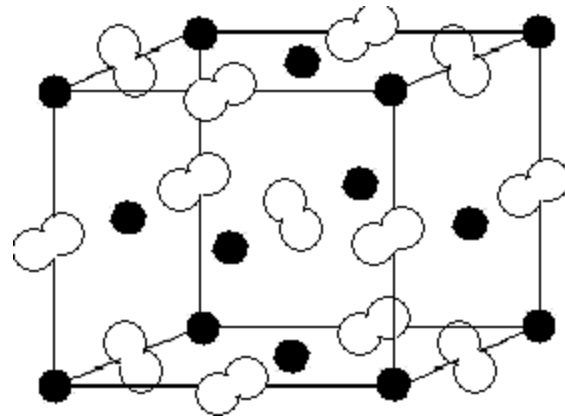
NaCl结构类型

$Fe^{2+}: d^2sp^3$ 杂化

$S^{2-}: sp^3$ 杂化

共价晶体结构

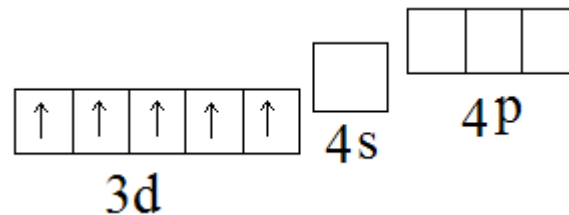
逆磁性，因此为共价晶体



- MnS_2 : NaCl结构类型

- 顺磁性, $\mu_B=5.92$

- 离子晶体。



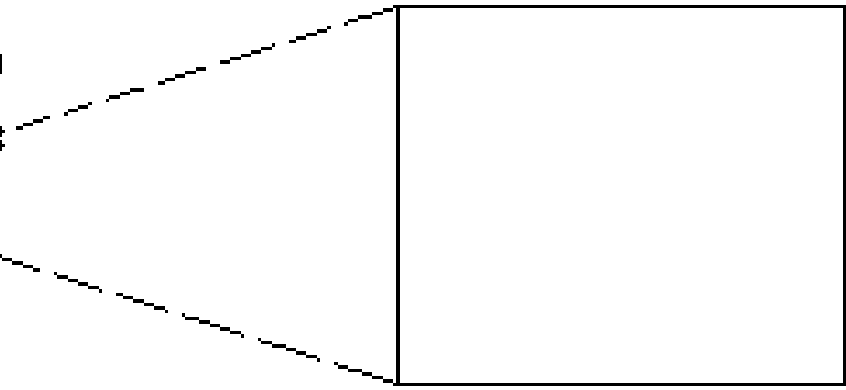
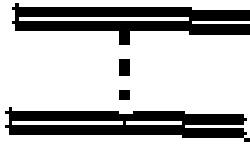
- 混合键型晶体结构

- 晶体结构类型与化学键类型没有一定的关系, 物理性质有很大不同。

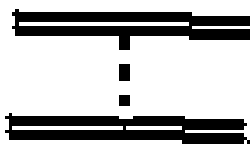
(4) 金属键与金属晶体

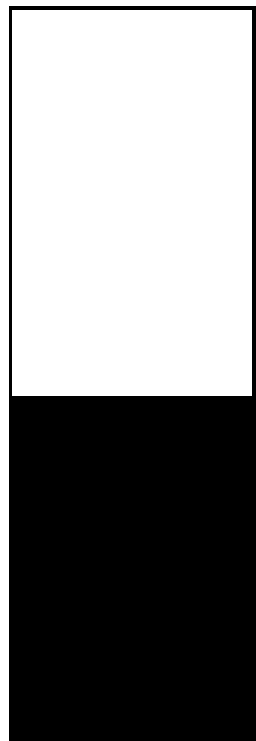
- (a)自由电子“气”模型
- 无方向性，无饱和性，配位数受几何因素限制。
- (b)能带理论：在晶体场中电子的能量状态。

Cl^- 3p

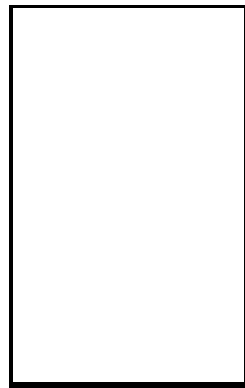


Na^+ 3s





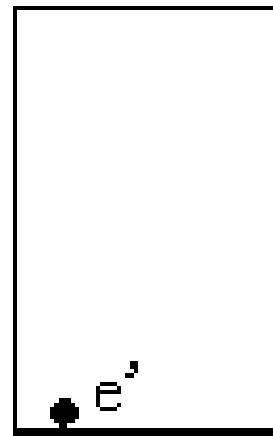
金属



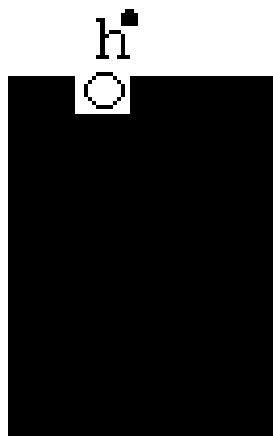
绝缘体



本征半导体



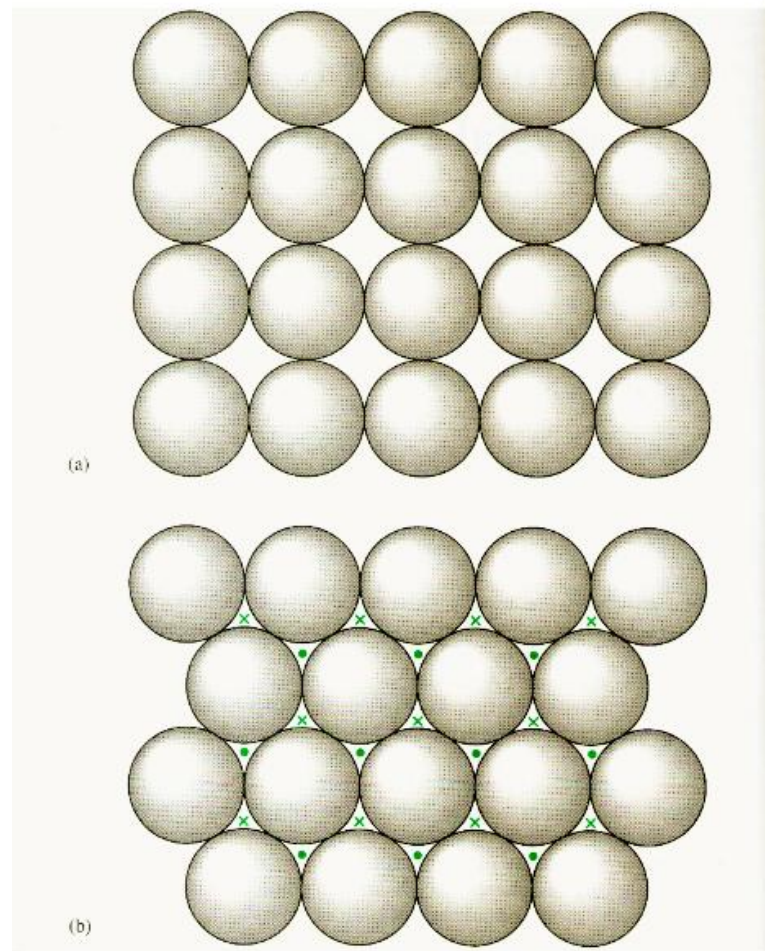
电子缺陷



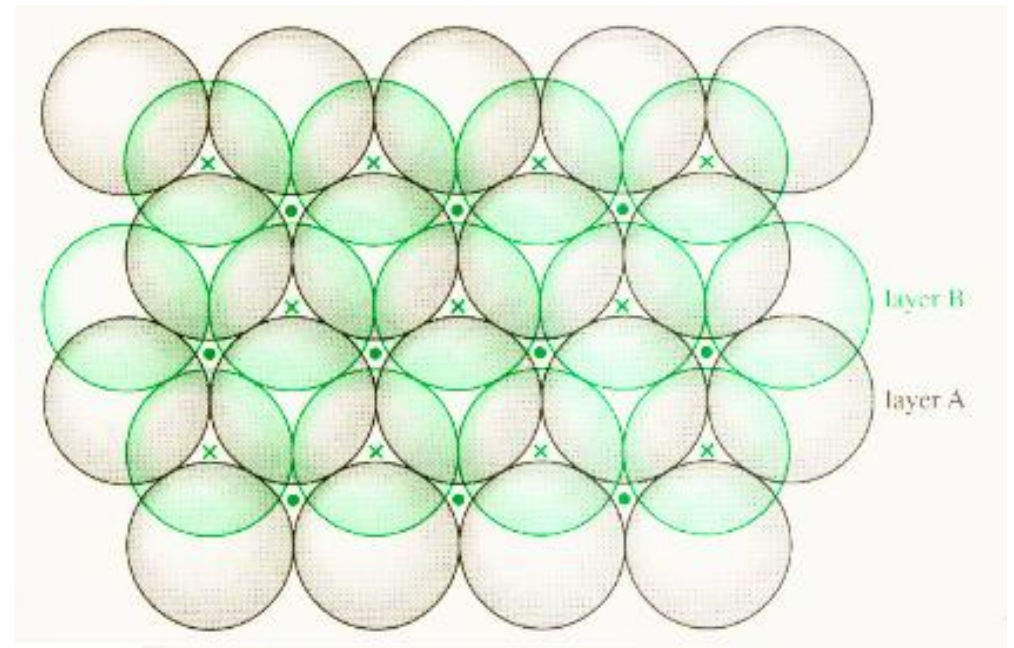
§ 3- 2.金属的结构类型

(1)等径园球最紧密堆积模型 (理论模型)：

- 园球：最高对称性
- 等径园球：只有一种最简单的结构基元。
- 密置层与最紧密密置层
- 最紧密密置层的三个位置：a:球，b:下三角，c:上三角



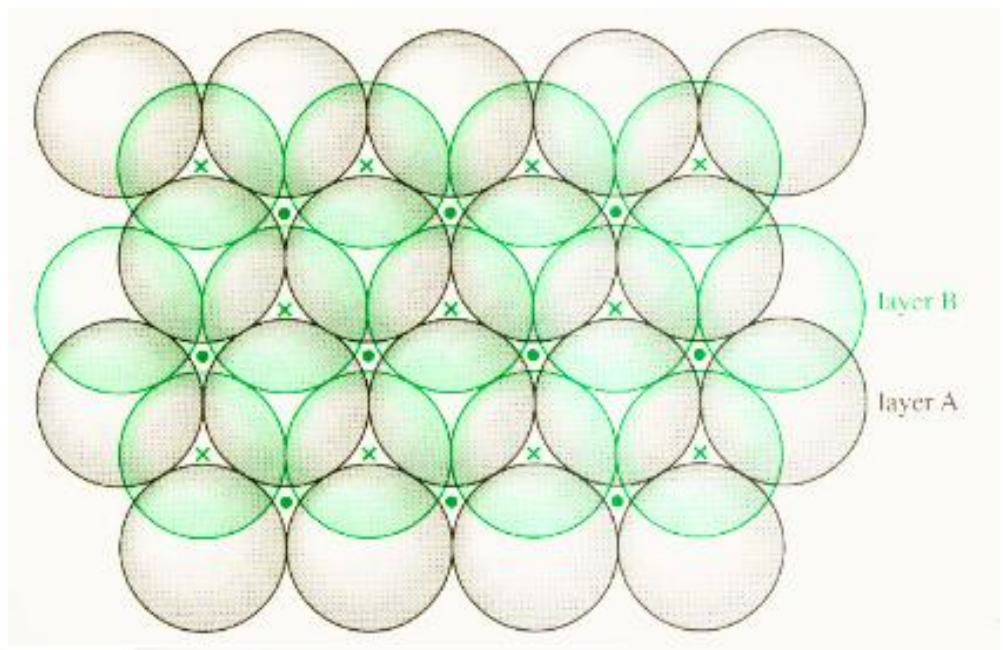
- AB二层最紧密
置层最紧密堆积
- 生成二种四面体
空隙(T_+ , T_-), 一
种八面体空隙
(Oct)



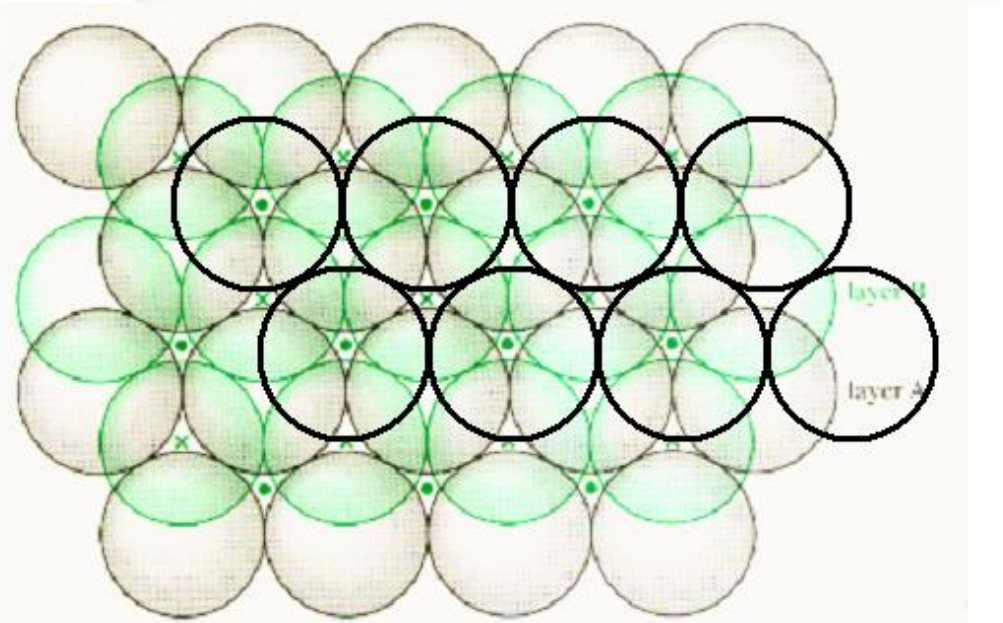
第三层密置层有两种堆积位置： a, c。

ABA: 六方密堆积:

- hcp: hexagonal closed packing

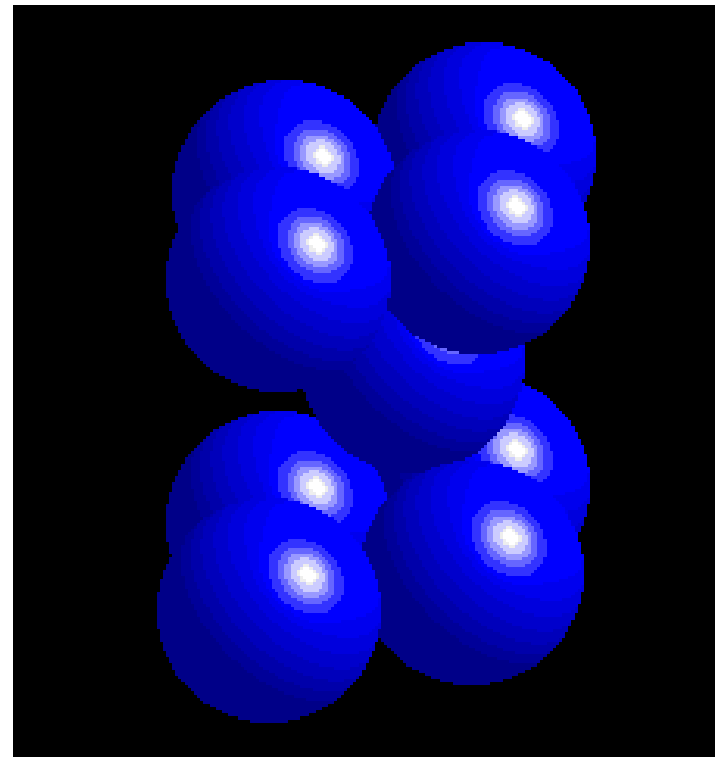
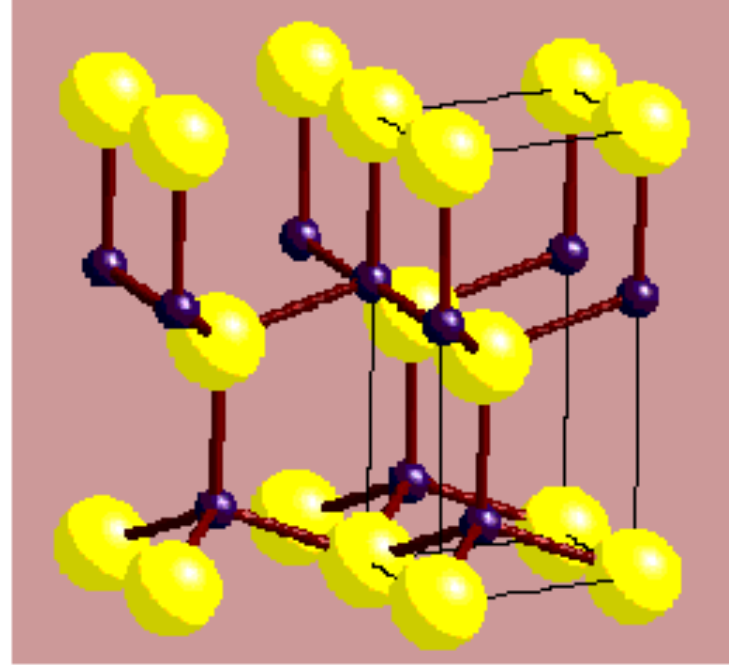


ABC: 面心立方密堆积:
ccp: cubic closed packing



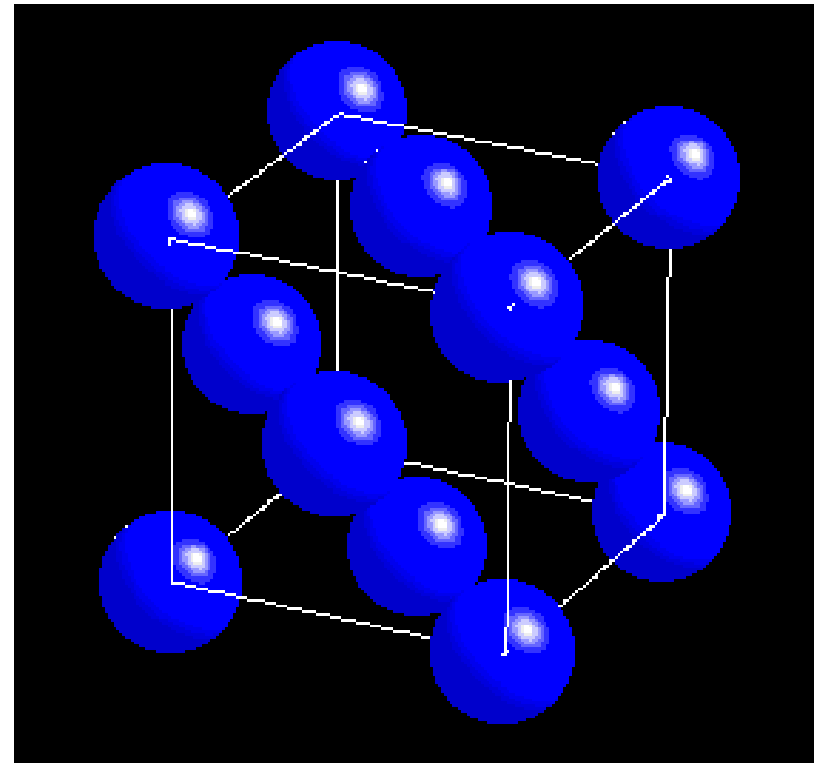
hcp的结构特点

- 6_3 螺旋轴为密置层堆积方向。
- 六方素格子，点阵点数为1，有两个球。
- $\text{Oct} = \text{晶格中球数}$
- $\text{T} = \text{T}_+ + \text{T}_- = 2 \times \text{晶格中球数}$



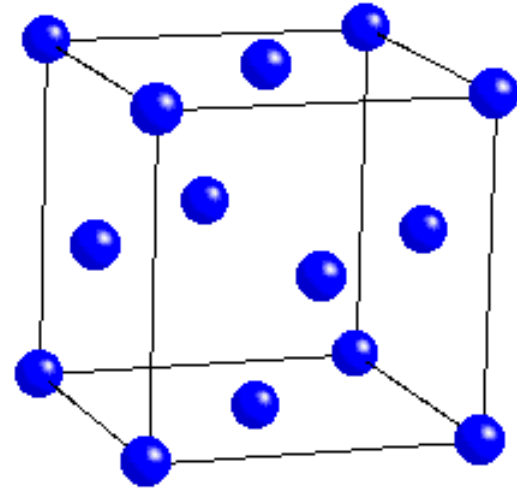
ccp的结构特点

- 3个4次轴，4个3次轴，6个2次轴，1个对称中心，12个对称面。
- 面心立方晶格fcc，沿4个3次轴[111]为4个密堆积方向，每个球的配位数为12，点阵点数为4。
- $\text{Oct} = \text{晶格中球数}$
- $\text{T} = \text{T}_+ + \text{T}_- = 2 \times \text{晶格中球数}$



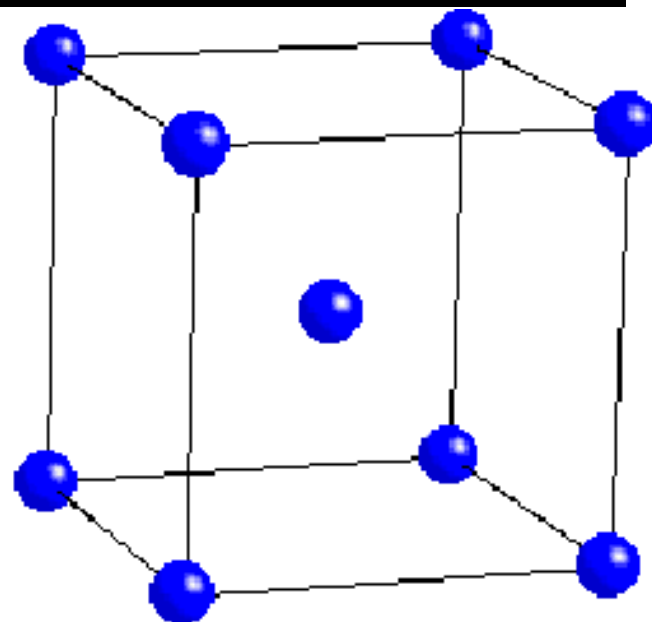
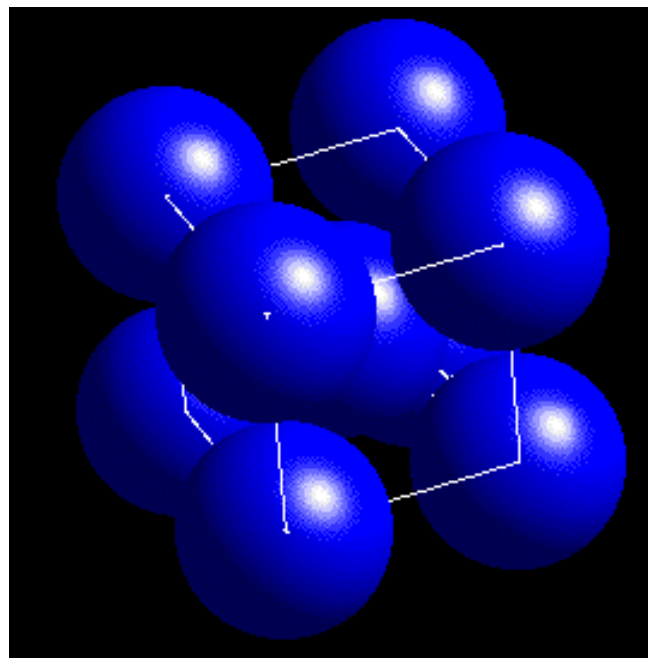
(2) 金属的结构类型

- A1: 晶格类型:CF;
堆积方式: ccp;堆积
密度: 74.05%; 空
间群: $F m\bar{3}m (225)$;
原子位置: $4a m\bar{3}m$
 $0,0,0$ 。
- Al, Ca, Ni, Cu, Sr,
Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au,
Pb, Ce, Yb, Ac, Th.
- 计16种



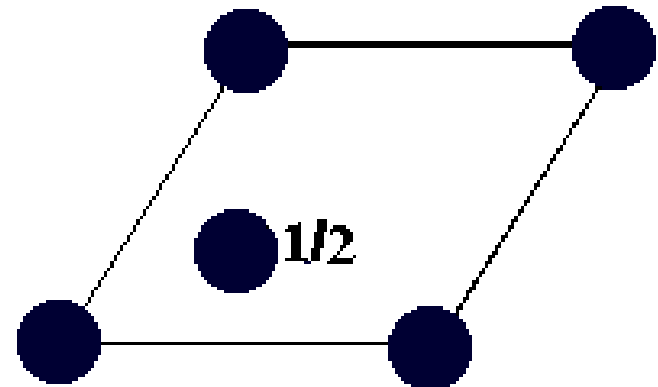
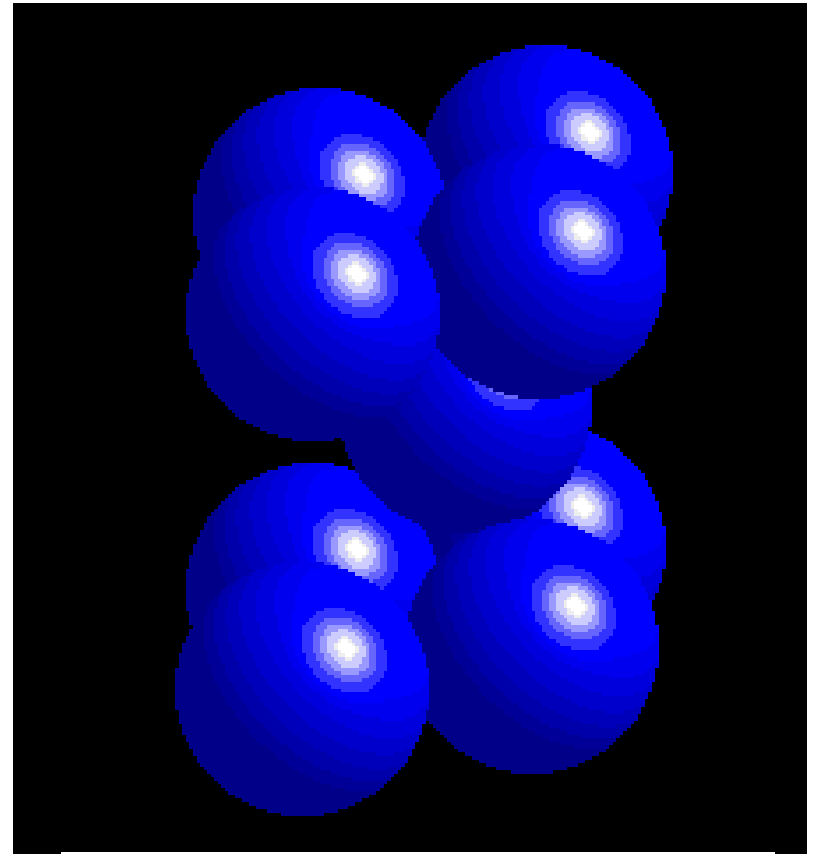
A2: 晶格类型: CI;
堆积方式: bcp;堆积
密度: 68.02%; 空
间群: $Im\bar{3}m(229)$;
原子位置: $2a m\bar{3}m$
 $0,0,0$ 。

Li, Na, K, V, Cr, Fe,
Rb, Nb, Mo, Cs, Ba,
Ta, W, Eu,
计14种



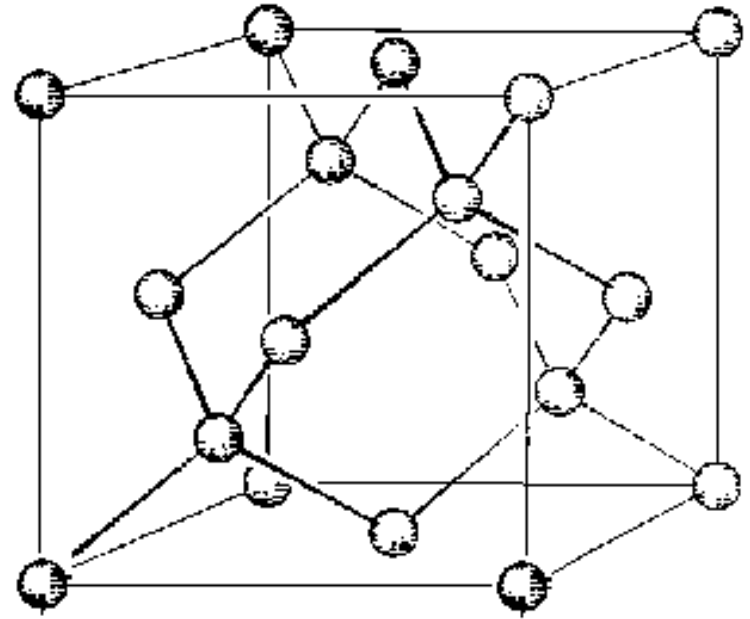
A3: 晶格类型:hp;堆积方式: hcp;堆积密度: 74.05%; 空间群: $P6_3/mmc$ (194);原子位置: $2c -6m2 0,0,0; 1/3,2/3,1/2$ 。

Be, Mg, Sc, Ti, Co,
Zn, Y, Zr, Tc, Ru, Cd,
La, Hf, Re, Os, Tl, Pr,
Nd, Pm, Sm, Gd, Tb,
Dy, Ho, Er, Tm, Lu,
计27种。



A4:晶格类型:CF;
堆积方式:四面体
共享顶角;堆积密
度:34.01%;空间
群: $Fd-3m(227)$,原
子位置: $8a-43m$
 $0,0,0;1/4,1/4,1/4;$

Ge, Sn



§ 3-3. 离子型化合物的结构模型

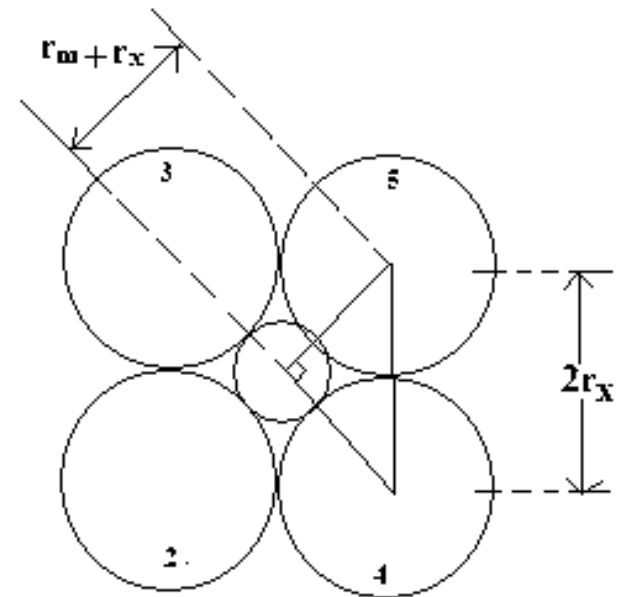
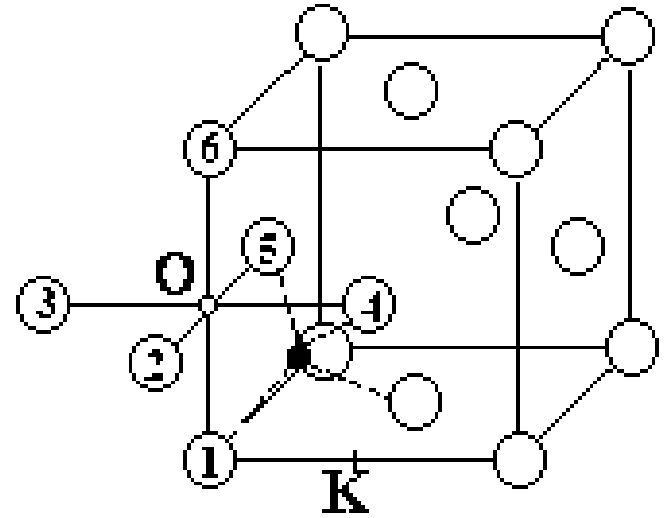
- 1 离子键的结构特征：
- 正，负离子静电作用，无方向性，无饱和性。配位数取决于几何因素。正，负离子半径不相等。

2 密堆积结构的填隙模型

- 构型的规整性
- ccp:AacbBbacCcbaA
- hcp:AacbBbcaA
- A,B,C:不同取向的密置层
- a, b, c:空隙，与密置层字母相同表示四面体空隙，否则为八面体空隙。

3 离子半径比规则

- (1) 正离子必须与相邻的负离子接触
- (2) 相邻的负离子可以接触也可以不接触
- 正八面体配位
- $(2r_x)^2 + (2r_x)^2 = [2(r_m + r_x)]^2$
- $r_m/r_x = \sqrt{2} - 1 = 0.414$



正立方体配位

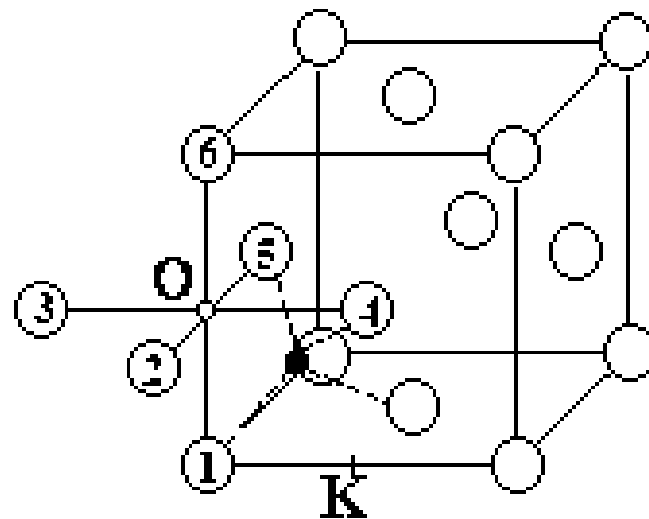
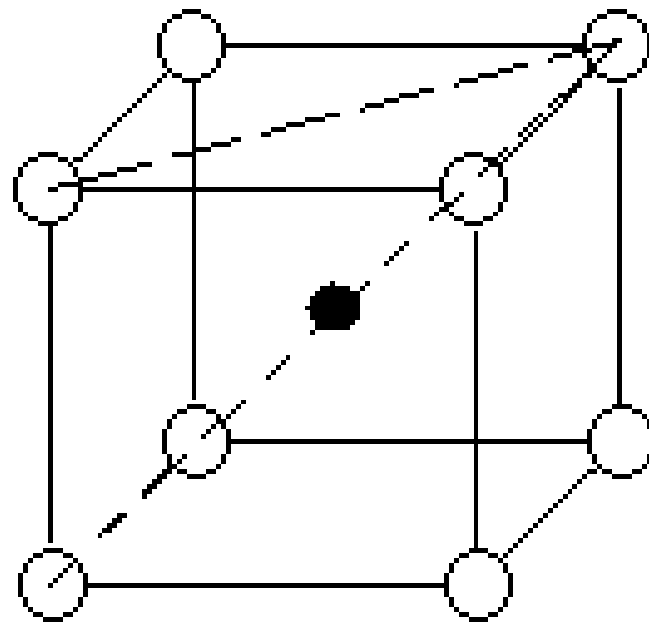
$$[2(r_m+r_x)]^2=3(2r_x)^2$$

$$r_m/r_x=\sqrt{3}-1=0.732$$

- 正四面体配位
- 5—K是1/8立方体的对角线，等于 $2(r_m+r_x)$

- $(2r_x)^2+(\sqrt{2}r_x)^2=[2(r_m+r_x)]^2$

- $r_m/r_x=1/2(\sqrt{6}-2)=0.225$

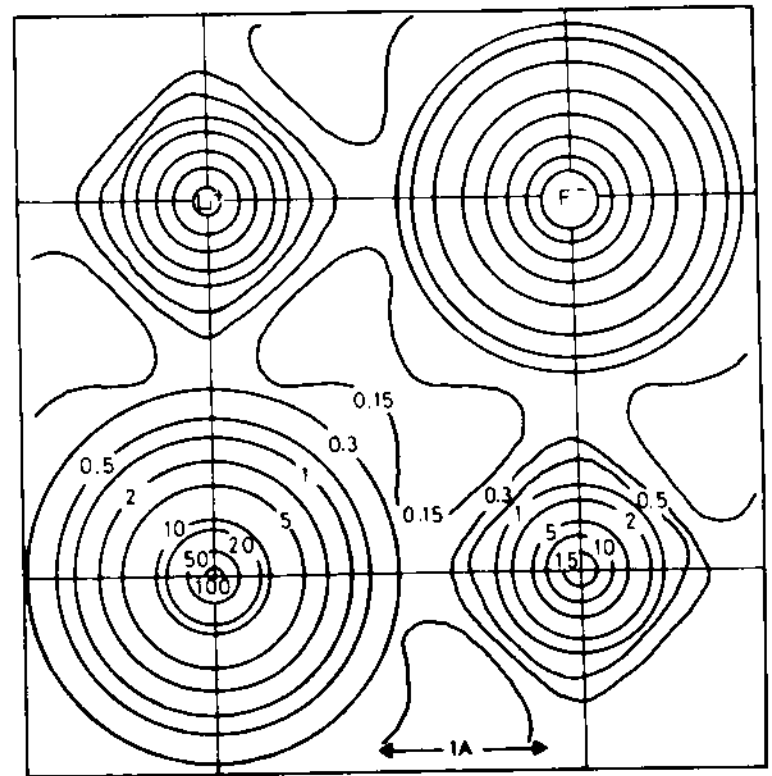


离子半径比规则

• 配位体	配位数	半径比
• 三角形	3	0.155~0.255
• 四面体	4	0.255~0.414
• 八面体	6	0.414~0.732
• 立方体	8	0.732

4 离子半径

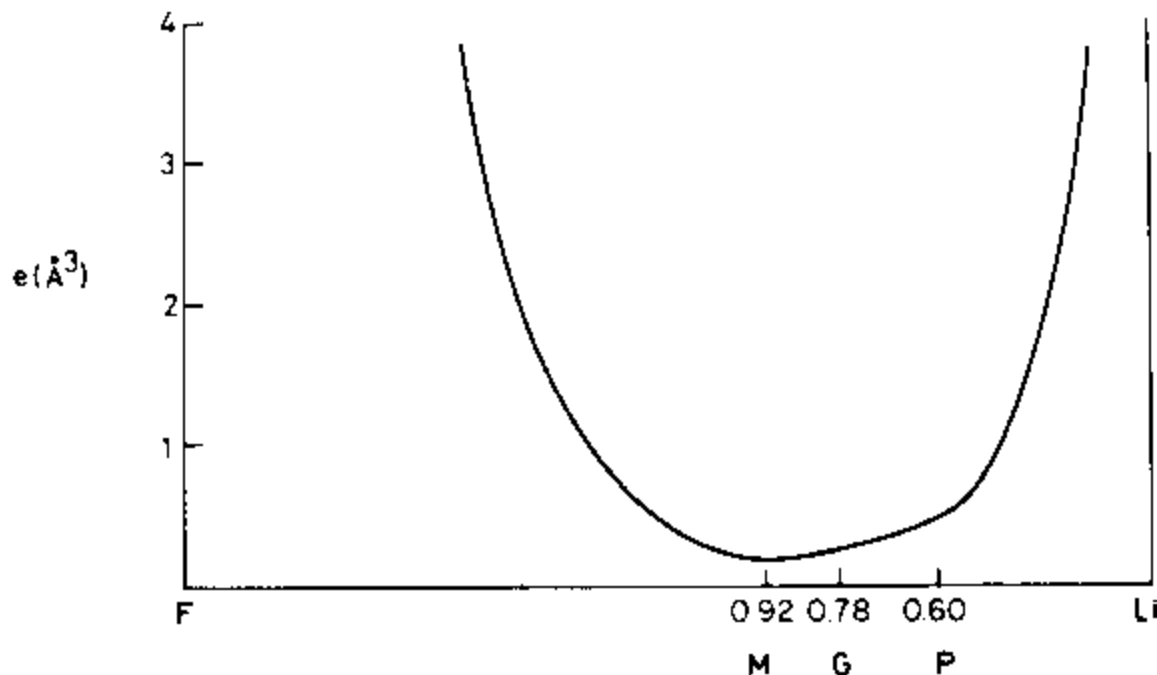
- 离子基本是球形的
- 离子可以看成两部分组成：中心实体和外层球体。外层球体可压缩，有很大的弹性。
- 对离子规定其半径是困难的。



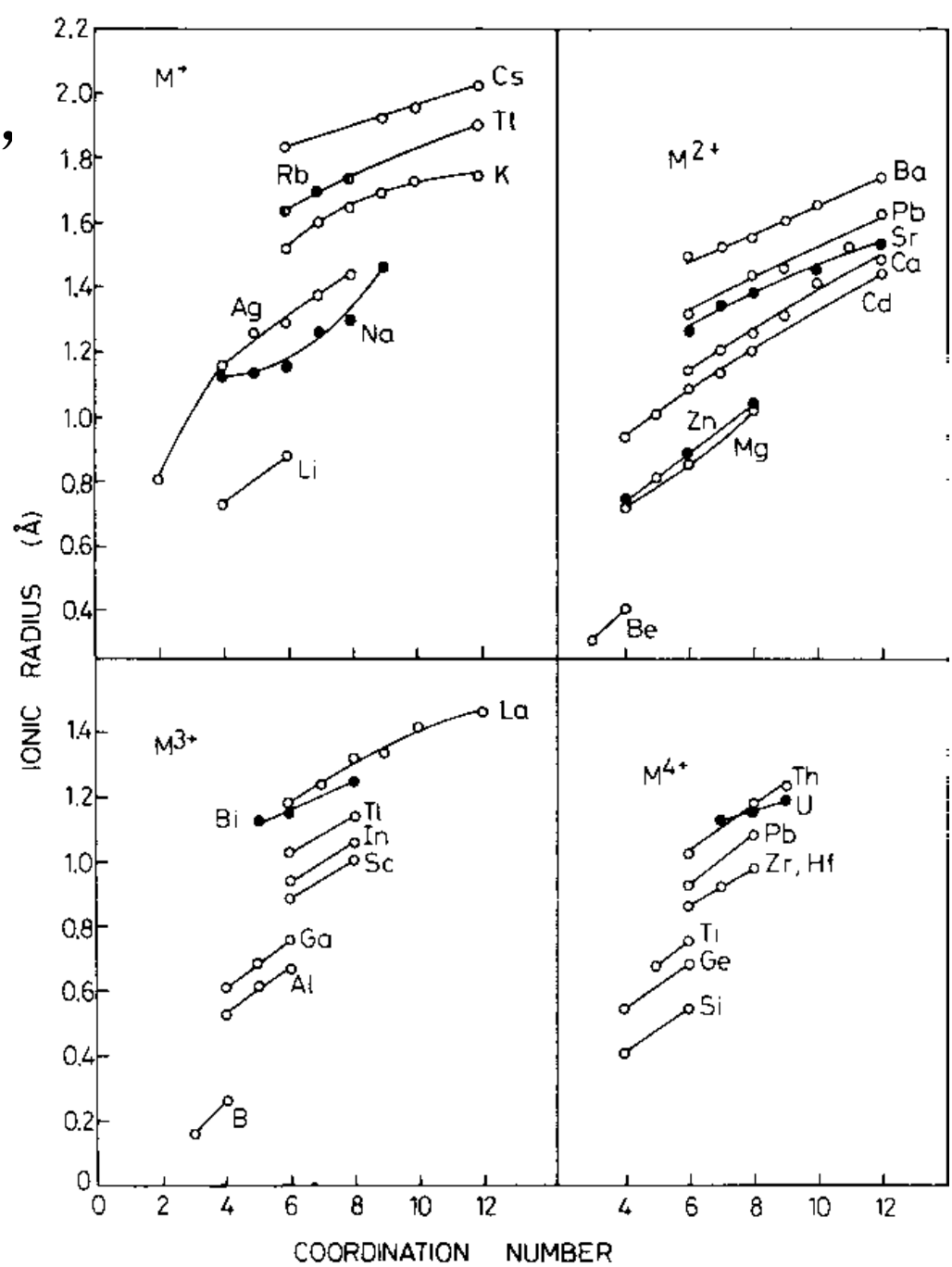
Shannon第一套半径标准： $r_o=1.40\text{\AA}$ ，与Pauling半径相关。

Shannon第二套半径标准： $r_F^-=1.19\text{\AA}$ ，与电子密度测定值相关。

- 离子半径具有加和性
- 和自恰性
- 不可混合使用不同表提供的半径数据



- 离子半径与元素在周期表中的位置，形式电荷，配位数和电子自旋状态有关。
- 主族元素同族元素原子半径随原子序数增加而增大。
- 对任何等电子系列的正离子，半径随电荷增加而减小。
- 正离子半径随氧化态升高而减小。
- 正离子半径随配位数增大而增大。
- 给定过渡金属离子小于主族离子



5. Pauling的静电价规则

- 静电键强度 (e.b.s.) : 对于一个正离子 M^{m+} , 被 n 个负离子 X^{x-} 围绕, 与每一正离子-负离子键有效联系的正电荷的量:
- $e.b.s. = m/n$.
- 对于每一个负离子, 周围静电键强度的总和必须与负离子上的负电荷平衡:
- $\sum m/n = x$

例：判断 MgAl_2O_4 ，包括八面体的 Al^{3+} 和四面体的 Mg^{2+} ；每个氧原子被3个 Al^{3+} 离子和一个 Mg^{2+} 离子按四面体配位是否合理。

- 对 Mg^{2+} ：e. b. s. = $2/4 = 1/2$
- 对 Al^{3+} ：e. b. s. = $3/6 = 1/2$
- 因此： $\sum \text{e. b. s.} = (3 \text{ Al}^{3+} + 1 \text{ Mg}^{2+}) = 2$
- 例：在硅酸盐结构中三个 SiO_4 四面体能否共用同一个顶点氧？
- 对Si: e.b.s. = $4/4 = 1$
- $\sum \text{e. b. s.} = 1 \times 3 = 3$
- 所以，三个 SiO_4 四面体不能共用同一个顶点氧。

静电键强度延伸到非离子性结晶体 (e)键价和键长

- 中心原子i与相邻原子j间的键价
- $b_{ij}=(R_o/R)^N$
- R :键长; R_o :单位键价的键长值; N : 常数
- 中心原子i的价

- $$V_i = \sum_j b_{ij}$$

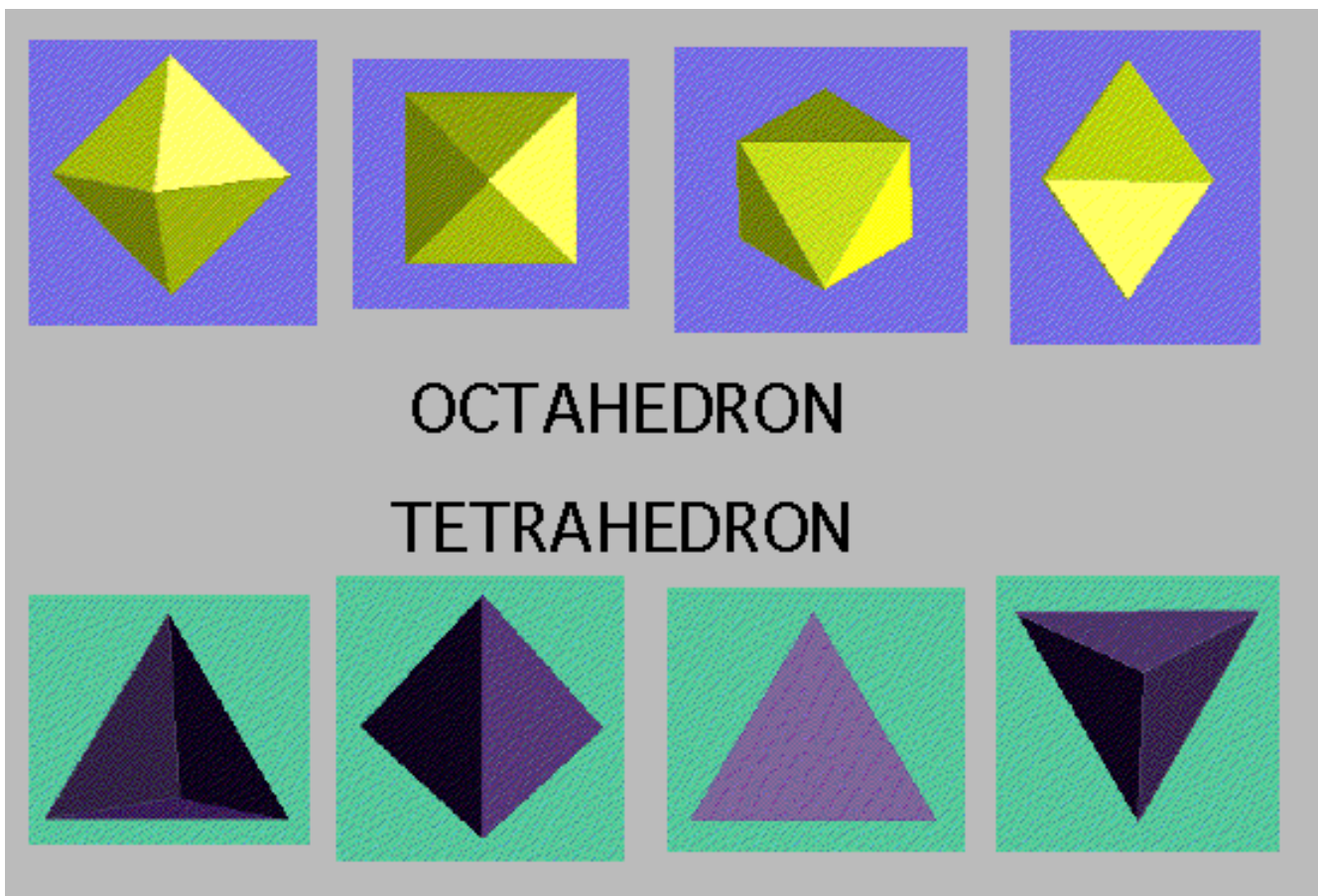
6. 离子型结构的一般原则

- (a) 离子是荷电的有弹性的和可极化的球
- (b) 配位数尽可能高，相反电荷的相邻离子保持接触
- (c) 相似离子尽可能远，高度对称结构
- (d) 局部电中性占优势，一个离子的价等于它与相反电荷相邻离子间静电键强度的总和。

应用

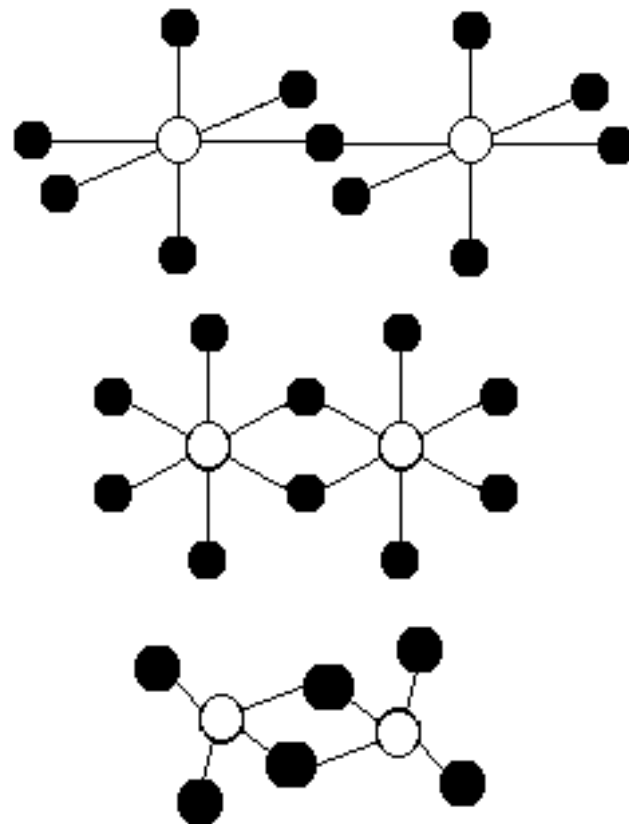
- 核对结构的正确性
- 定出氢原子位置
- 在硅铝酸盐结构中区别 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的位置等

7. 阳离子配位多面体建造模型



	共用一个公共的		
	顶点	边	面
两个四面体	2.00MX	1.16Mx	0.67MX
两个八面体	2.00MX	1.41MX	1.16Mx

- 共用棱或面会降低结构的稳定性
- 八面体共顶点
- 八面体共边
- 四面体共边

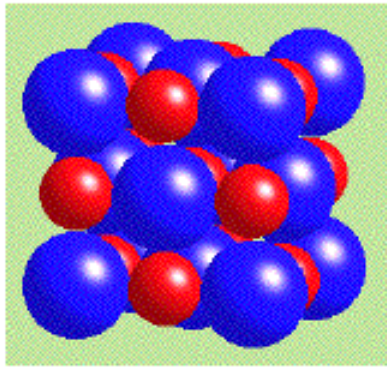


作业

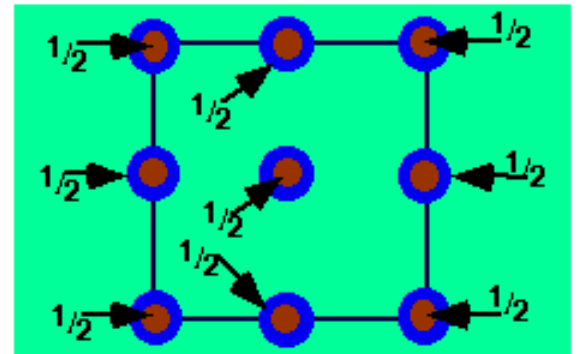
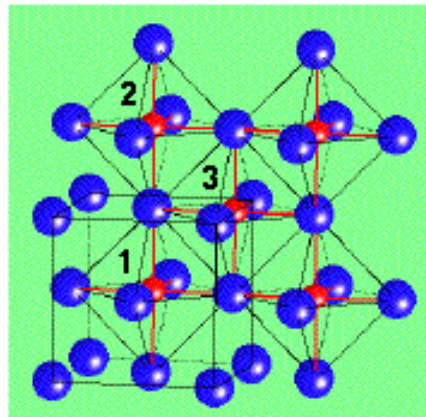
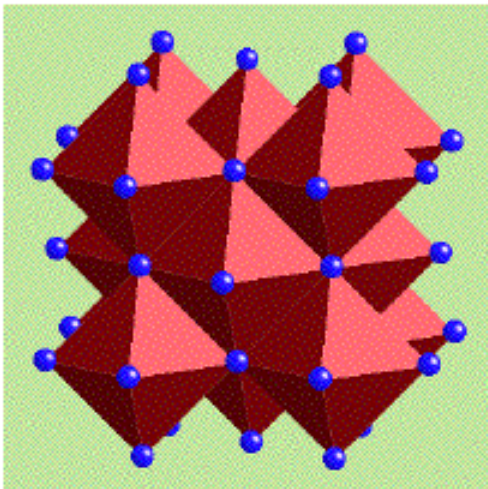
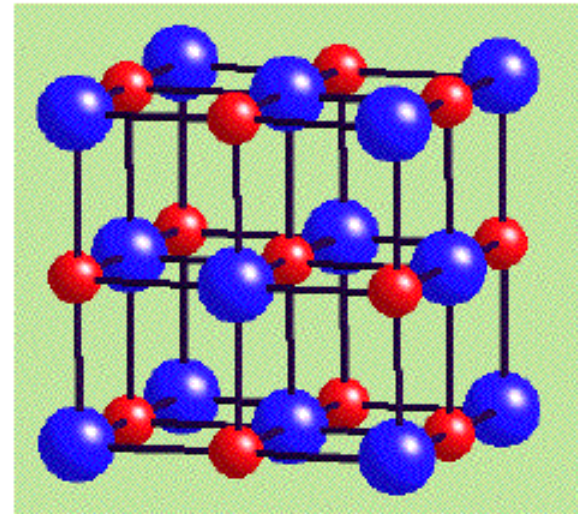
- 1 矿物钙铝石榴石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 具有石榴石结构带有8配位Ca，八面体Al和四面体Si。确定氧的可能配位数和环境，并证明结构服从Pauling静电价规则。
- 2 碱土金属氧化物的晶胞参数分别为4.213 Å(MgO), 4.8105 Å(CaO), 5.160 Å(SrO), 5.539 Å(BaO)。假设 (1) $r_{\text{O}(2-)} = 1.26 \text{ \AA}$; (2) $r_{\text{O}(2-)} = 1.40 \text{ \AA}$, 对每种氧化物计算(a)正离子 $r_{\text{M}(2+)}$ 半径的两个值, (b)两个半径比 $r_{\text{M}(2+)}/r_{\text{O}(2-)}$ 的值。评定半径比规则对这些氧化物在预言 M^{2+} 八面体配位中的效用。

§ 3-4 简单离子晶体结构类型

(1) B 1: NaCl

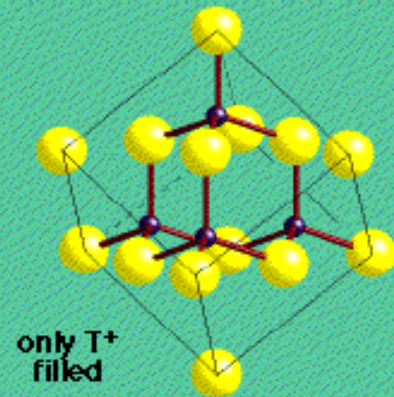
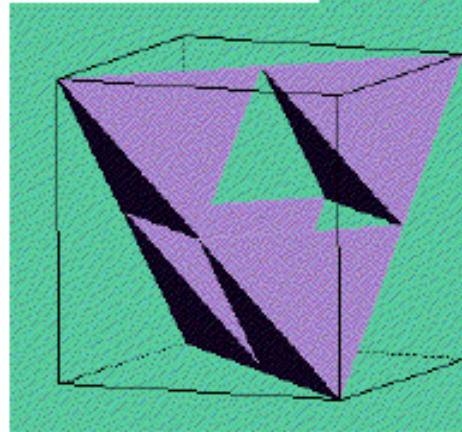
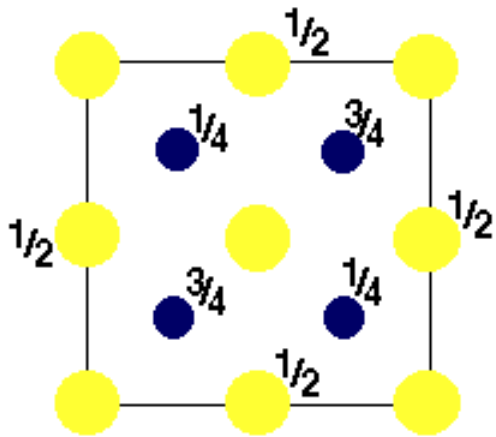
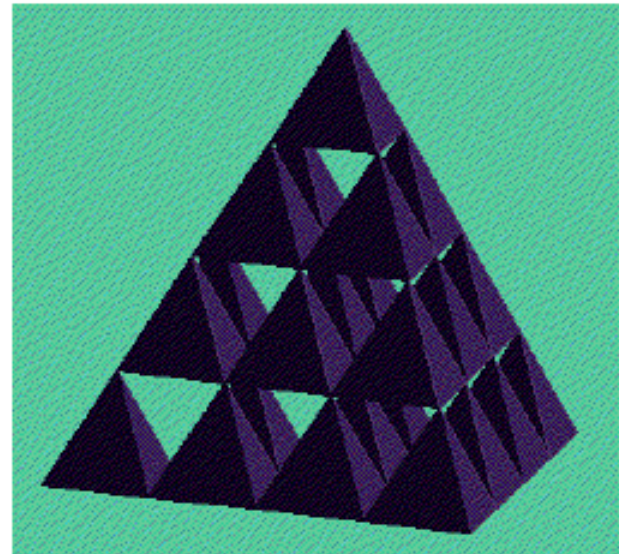
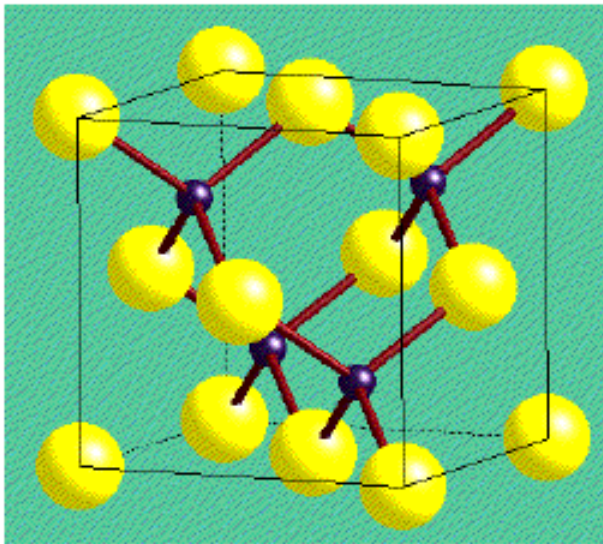


NaCl
Rock Salt
(Halite)



(2) B3:立方ZnS

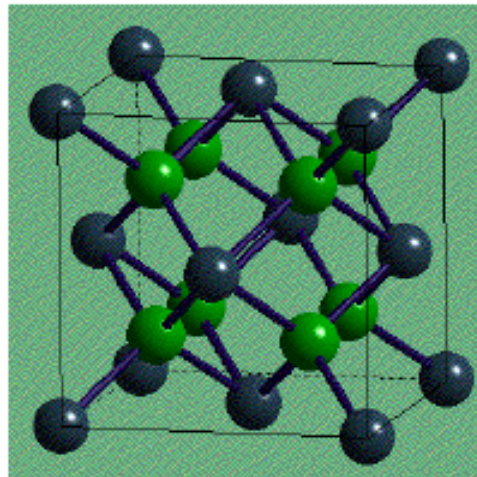
- S.p.: T_d^2 -F-43m(216); Zn^{2+} 坐标: 4a: 0,0,0; S^{2-} 坐标: 4c: $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$.
- 堆积顺序: AaBbCcA
- 配位多面体连接:
- $[ZnS_4]$; $[SZn_4]$



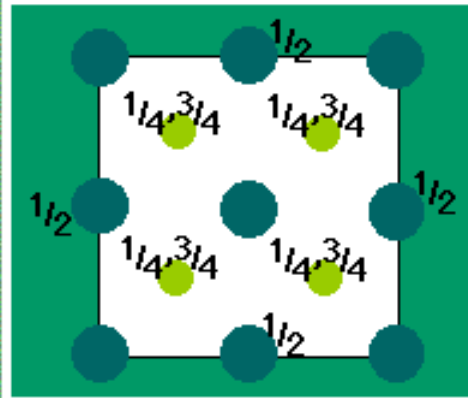
only T⁺
filled

(3) CaF_2 (萤石) 和 Na_2O (反萤石)

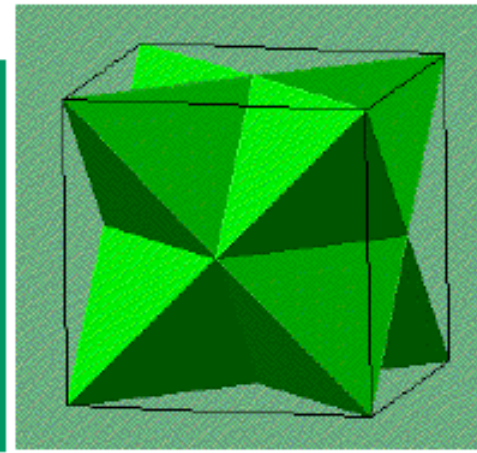
- S.p.: $\text{O}_h^5\text{-Fm-3m}(225)$; Ca^{2+} (O^{2-})坐标:
 $4a(0,0,0)$; F^- (Na^+)坐标: $8c(1/4,1/4,1/4;$
 $1/4,1/4,3/4)$.
- 堆积顺序: AabBbaCcaA
- 配位多面体连接:
- $[\text{CaF}_8]$; $[\text{FCa}_4]$



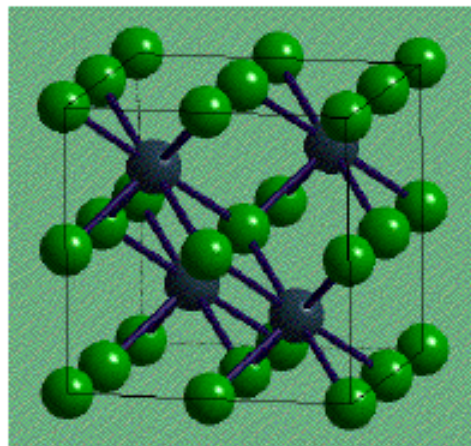
Fluorite A-cell



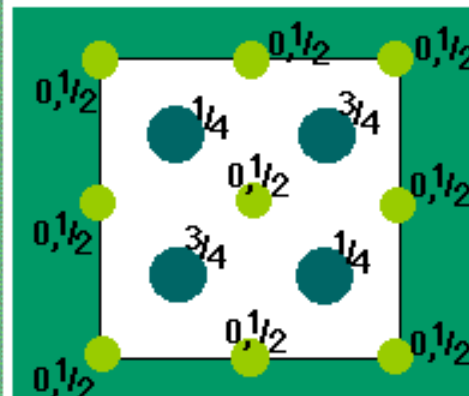
Plan view



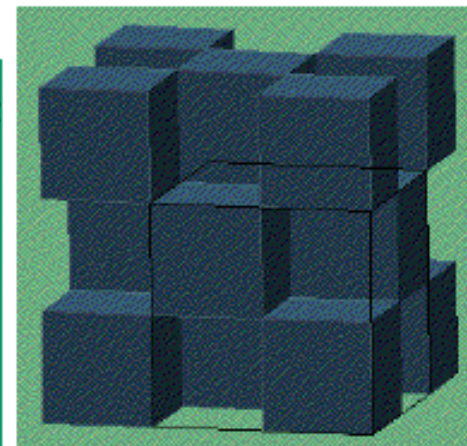
FCa_4 Tetrahedra



Fluorite B-cell

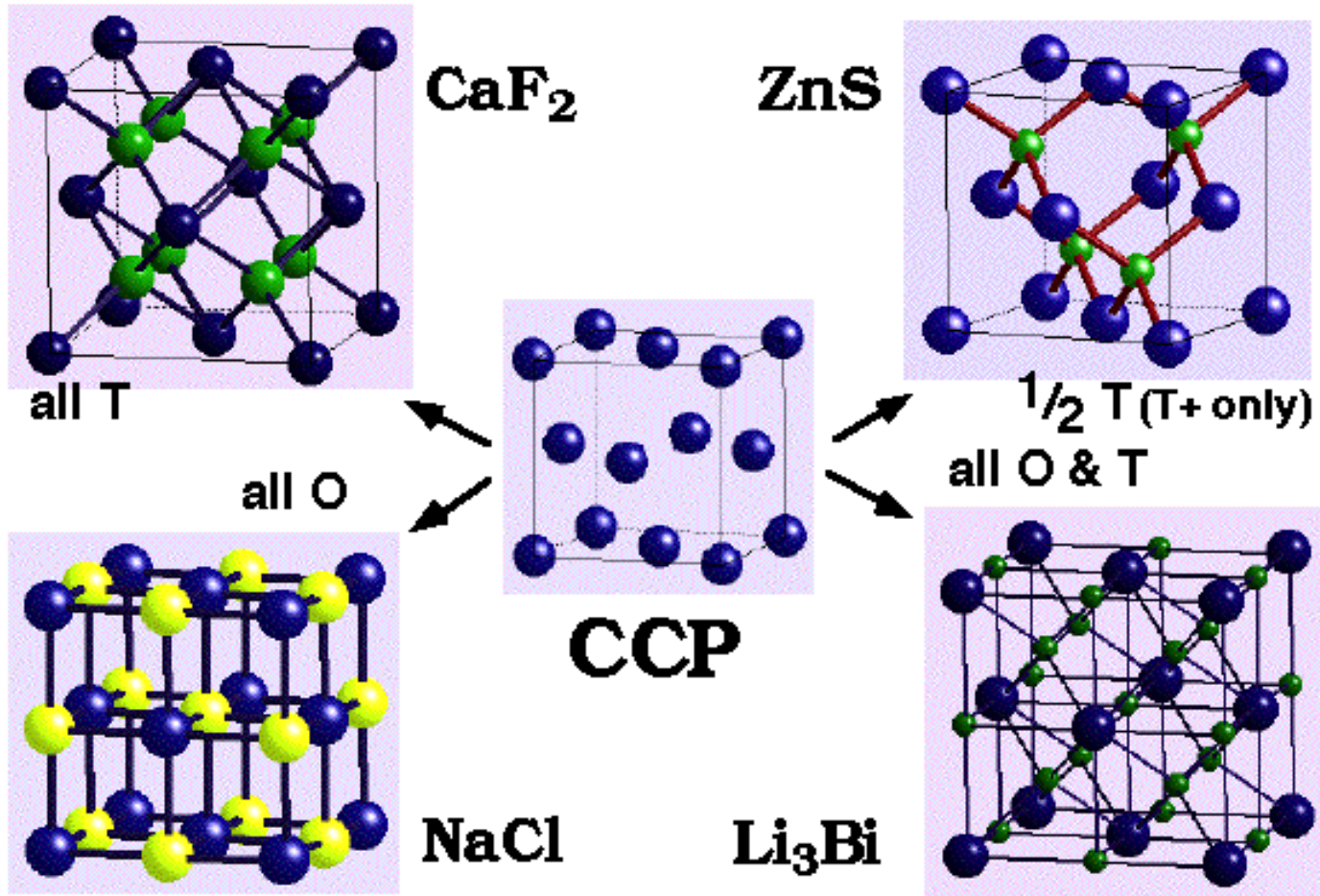


Plan view



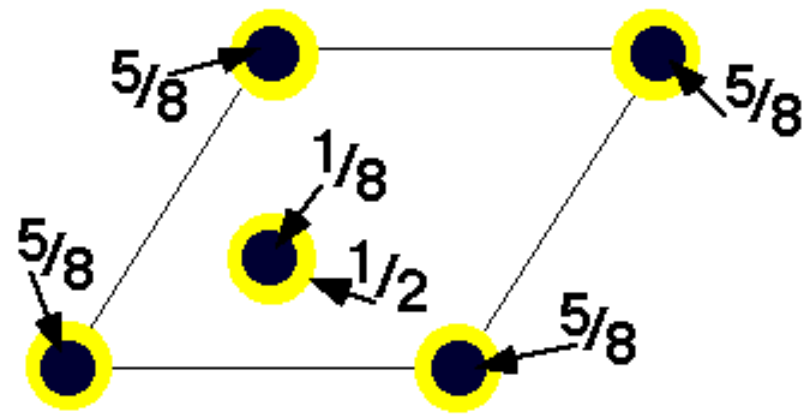
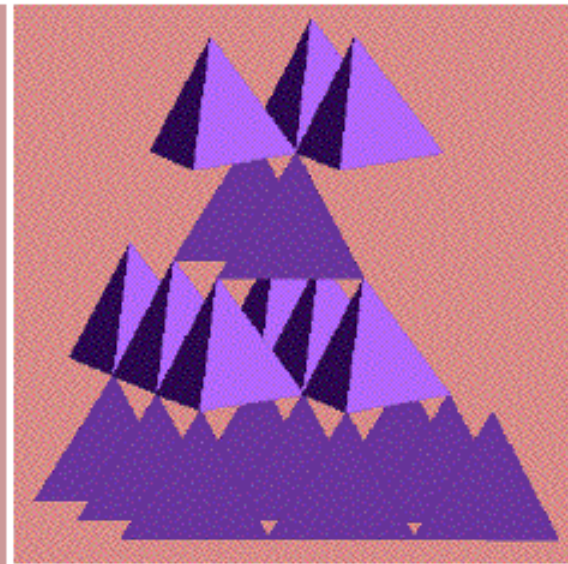
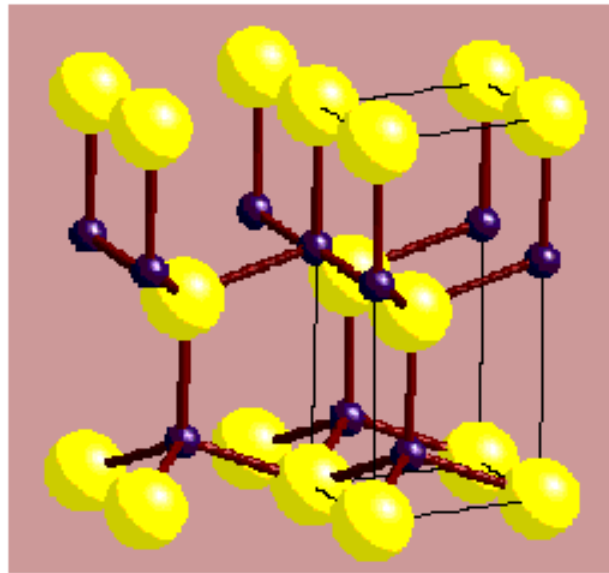
CaF_8 Cubes

(4) ccp填隙结构类型



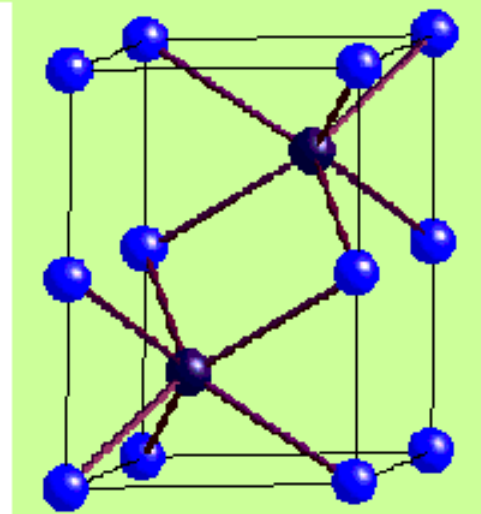
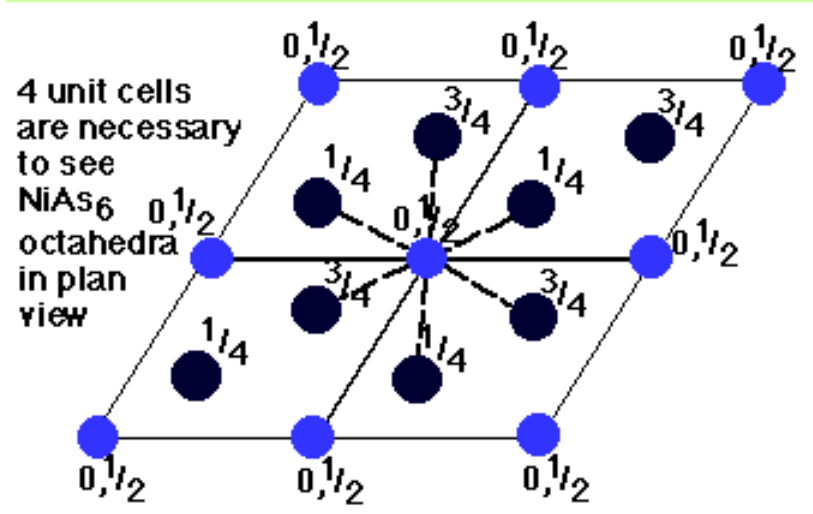
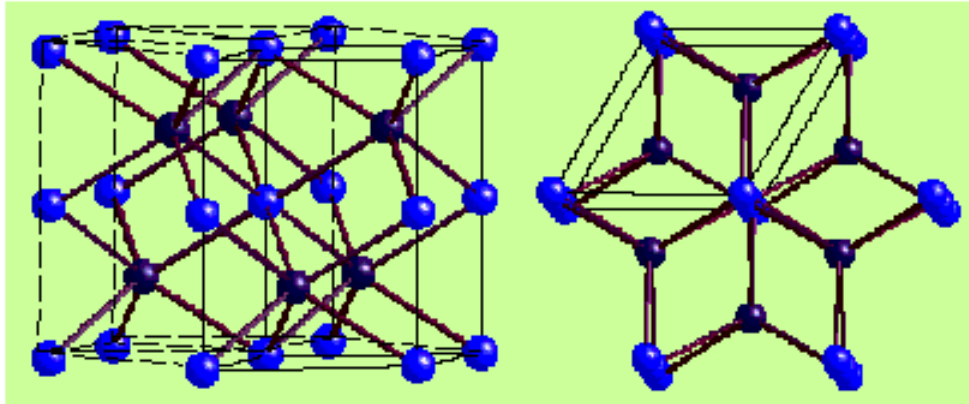
(5) B4: 纤锌矿 (六方ZnS)

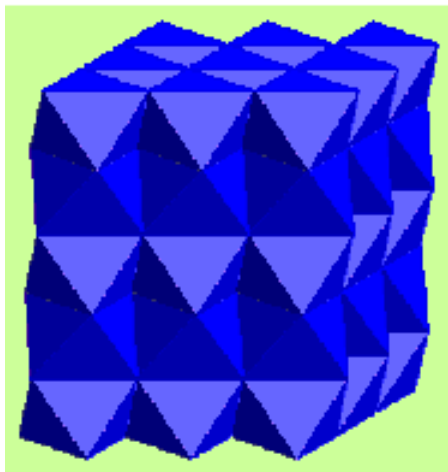
- S.p.: C_{6v}^4 -P6₃mc(186); Zn²⁺, S²⁻坐标: 2b: (0,0,1/2+z); (2/3,1/3,z). Zn²⁺:z=1/8; S²⁻:z=1/2
- 堆积顺序: AaBbA
- 配位多面体连接:
- [ZnS₄]; [SZn₄]



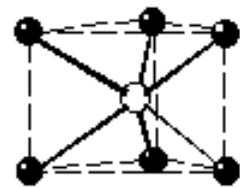
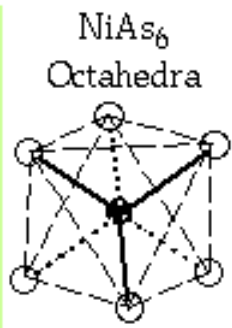
(6) NiAs类型

- S.P.: $P6_3/mmc(194)$; Ni坐标: 2a:
(0,0,0);(0,0,1/2); As坐标: 2d:(1/3,2/3,3/4);
(2/3,1/3,1/4).
- 堆积顺序: AcBcA
- 配位多面体连接:
- $[\text{NiAs}_6]$ 八面体; $[\text{AsNi}_6]$ 三角棱柱

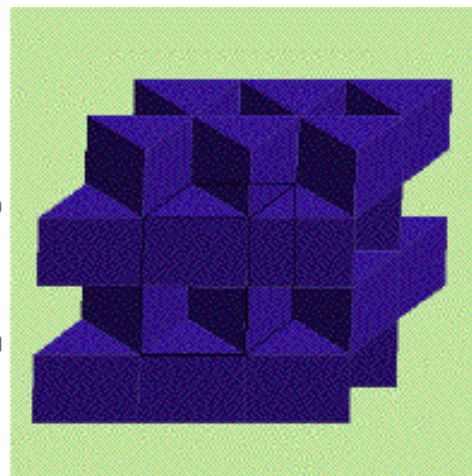




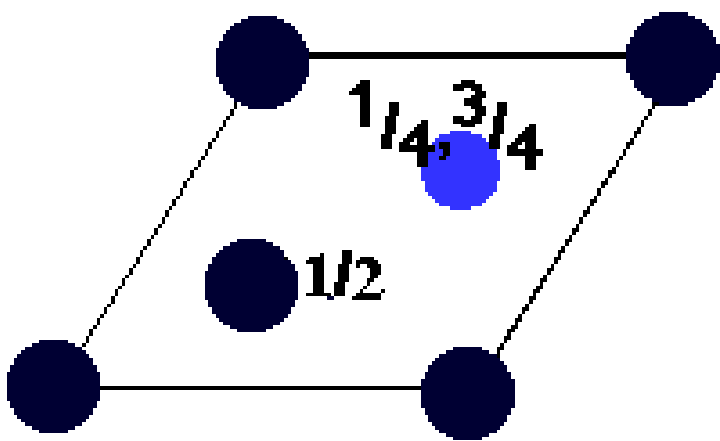
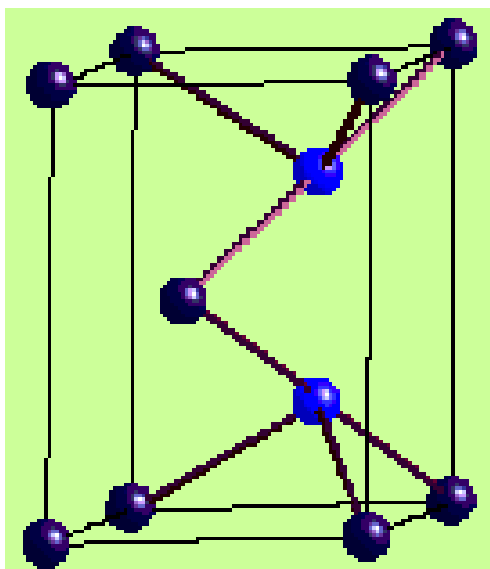
NiAs₆ Octahedra



AsNi₆
Trigonal
Prisms



AsNi₆ Trigonal Prisms

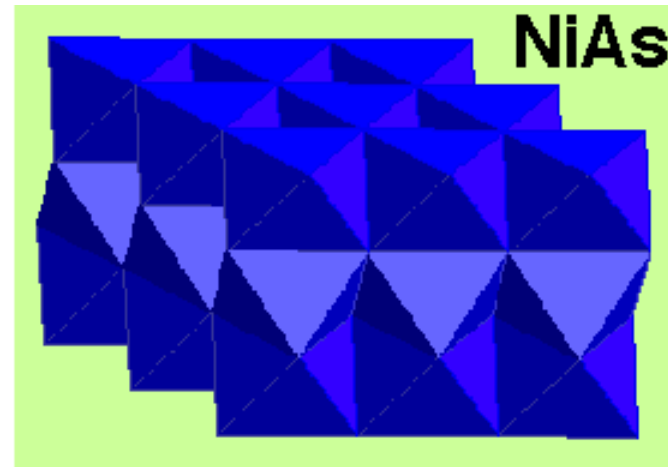
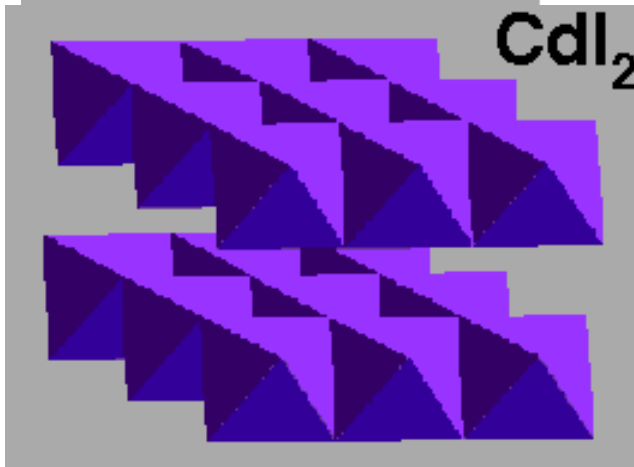
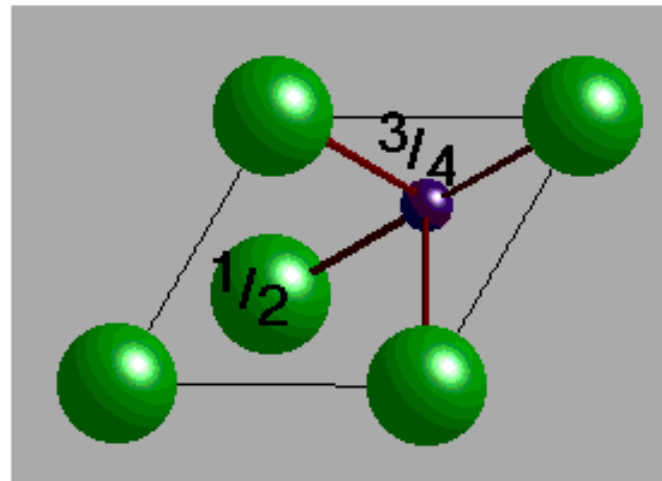
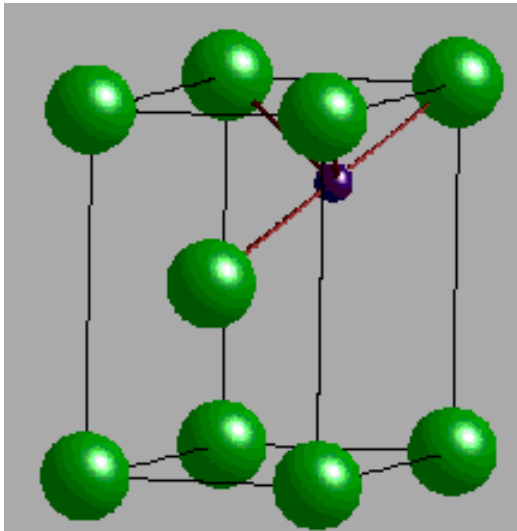


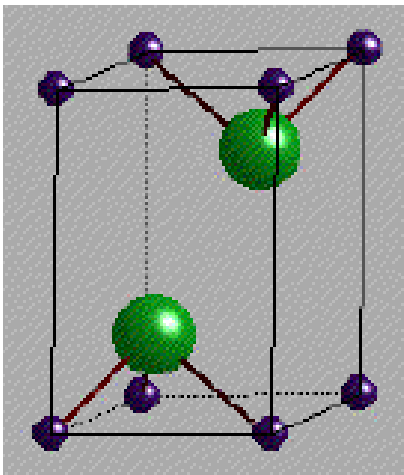
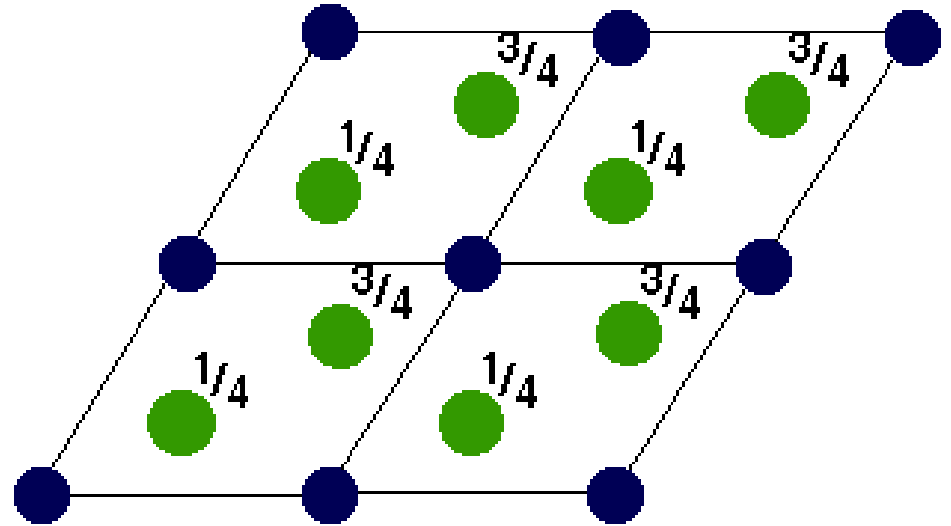
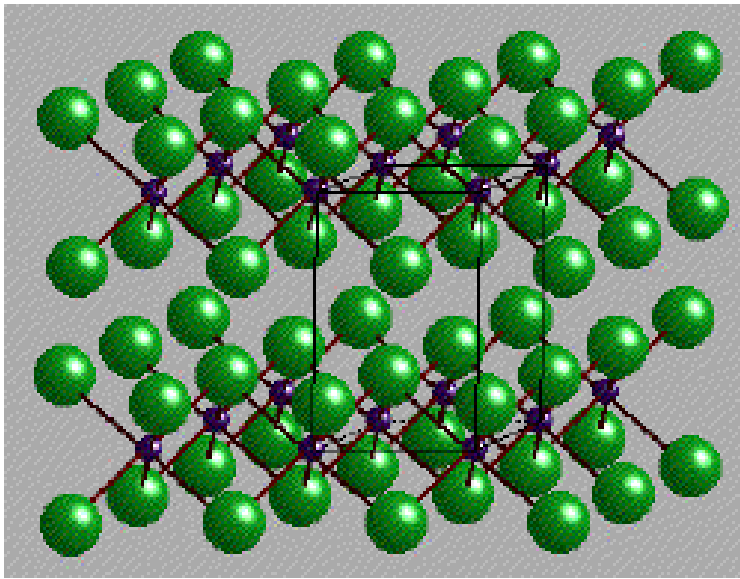
1/4, 3/4

1/2

(7) AB_2 or A_2B 结构类型 ($CdI_2, CdCl_2, TiO_2$)

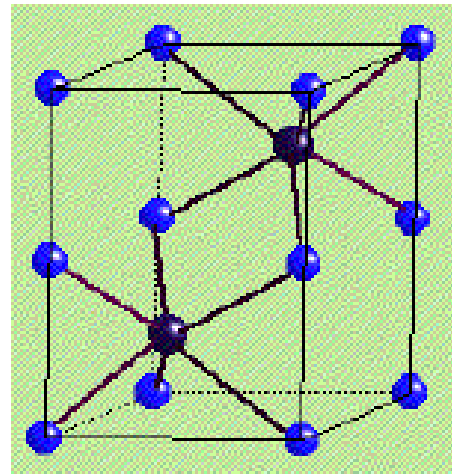
- CdI_2 : s.p.: C_{3v}^1 -P $\bar{3}m1$ (164); Cd坐标: 1a: (0,0,0); I坐标: 2d: $(1/3, 2/3, z)$; $(2/3, 1/3, -z)$.
- 堆积顺序: /AcB/A; 结构块: /AcB/





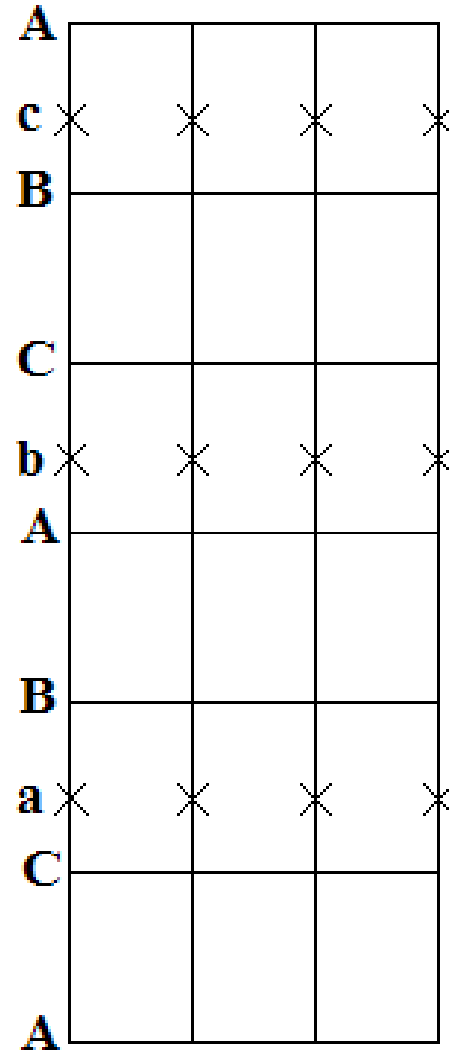
Comparison
 CdI_2 vs

NiAs

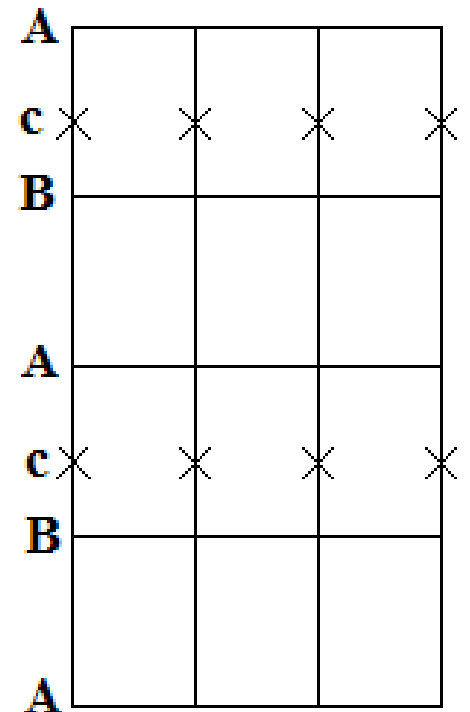


密堆积填隙示意图

- CdCl_2 : 堆积顺序:
- AcBCbABaCA ;
结构块:
 $/\text{AcBCbABaCA}/$

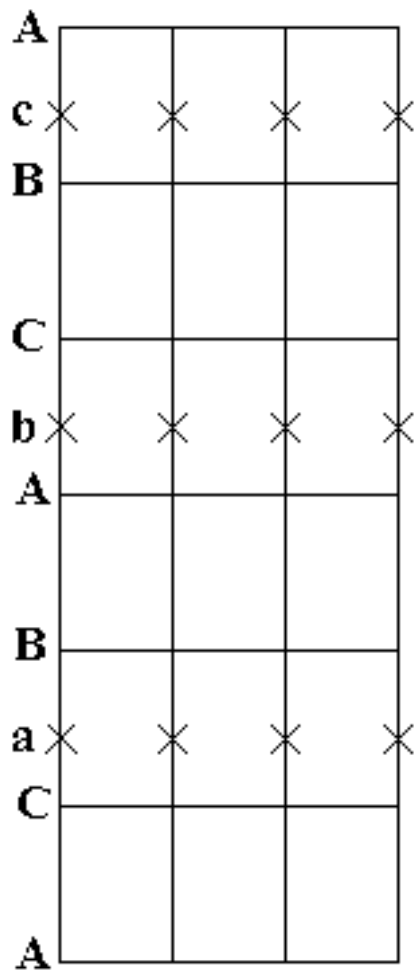


CdCl_2

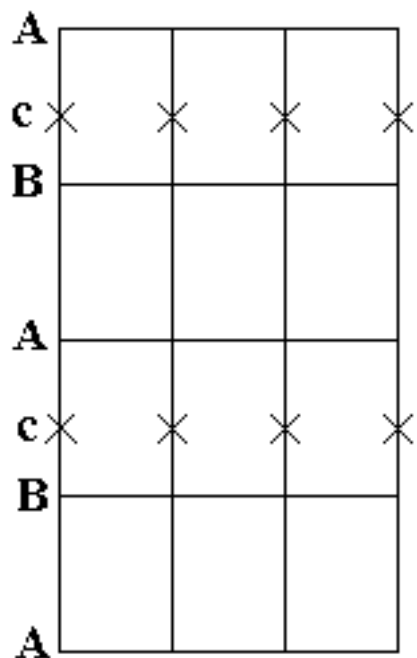


CdI_2

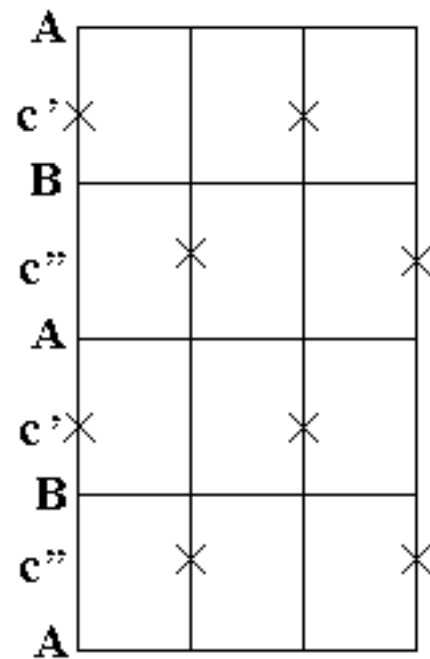
从填隙模型角度讨论 CdCl_2 , CdI_2 , TiO_2 的关系



CdCl_2



CdI_2



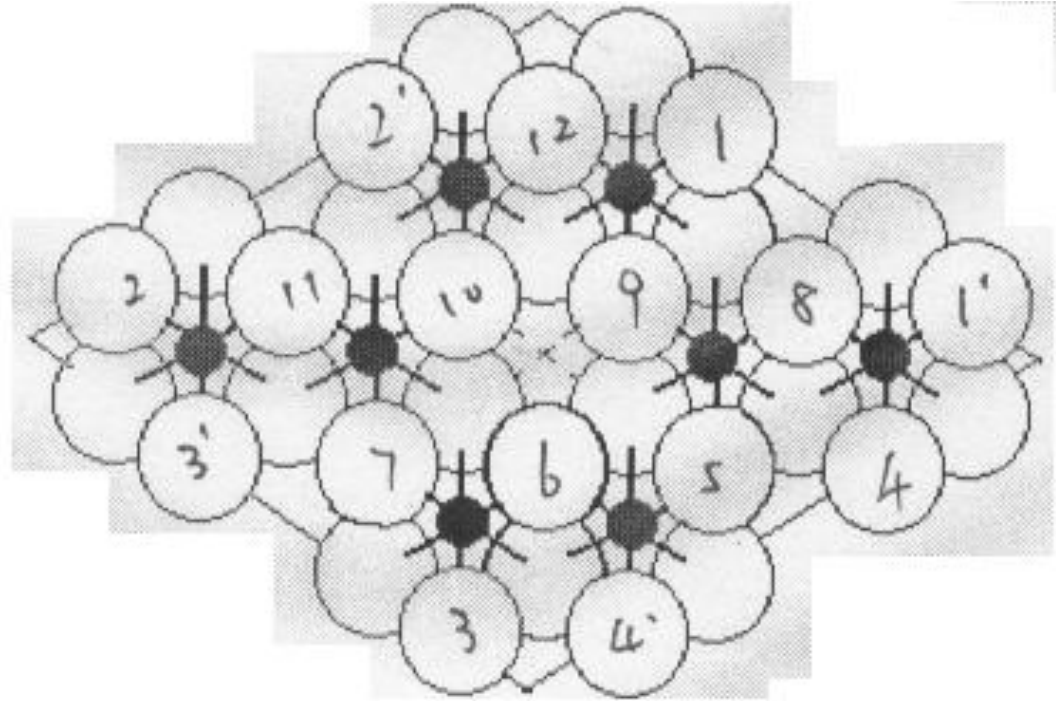
TiO_2

MoS₂型结构

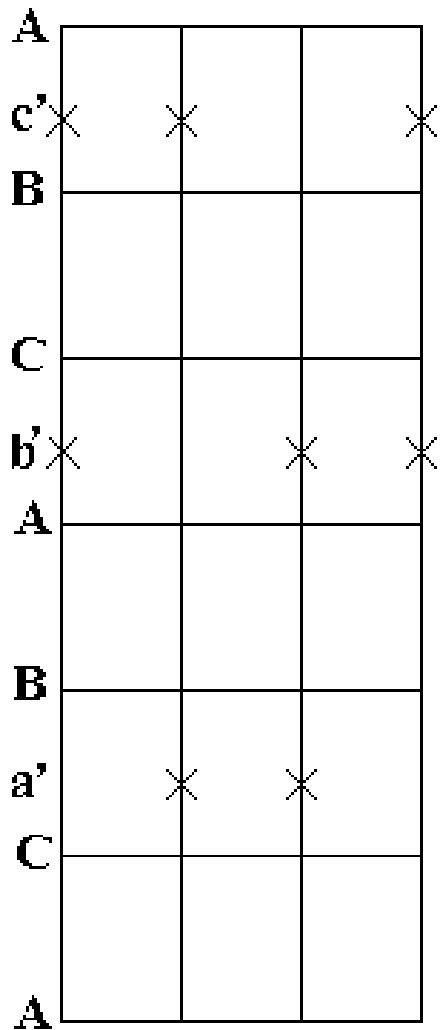
- 六方MoS₂型结构：/AbABaB/...
- 六方密堆积，Mo处在三方棱柱配位体空隙，空隙占有率为1/2，层型结构，2层一个周期。
- 三方MoS₂型结构：/AbABcBCaC/...
- 立方密堆积，Mo处在三方棱柱配位体空隙，空隙占有率为1/2，层型结构，3层一个周期。

TiCl₃的结构类型

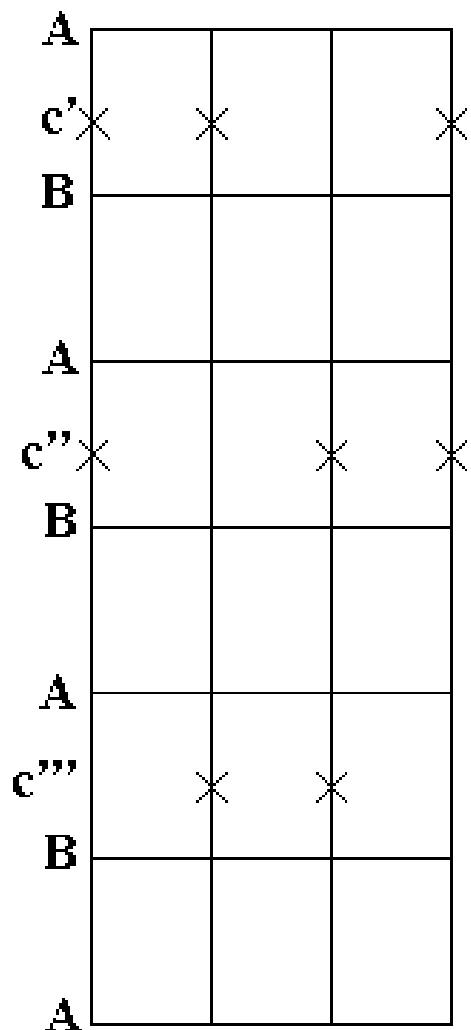
- α - TiCl₃ ; β - TiCl₃ ; γ - TiCl₃
- α - TiCl₃ , γ - TiCl₃ 具有相同的层型分子结构。
- [TiCl₆]八面体共边连接, 钛原子呈六角型排列, 中心空着一个八面体空隙。层型分子中Ti:Cl=2:3



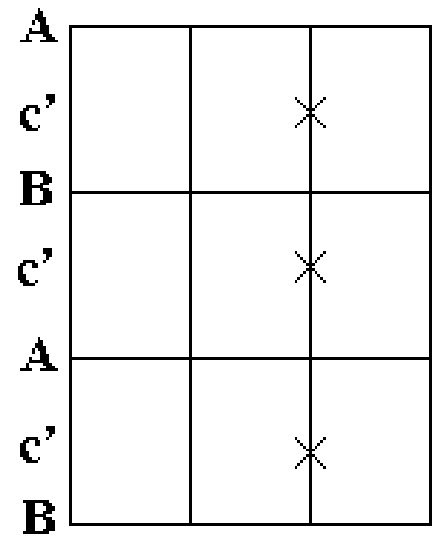
α -TiCl₃ 氯原子ABAB六方密堆积； γ -TiCl₃ 氯原子ABCABC立方密堆积



γ -TiCl₃



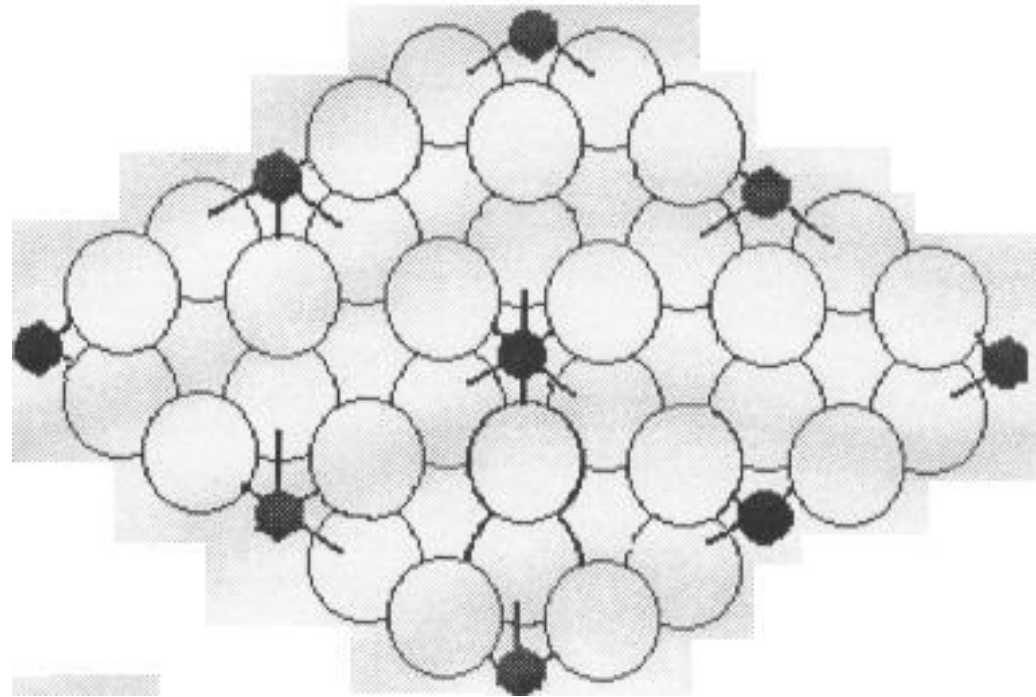
α -TiCl₃



β -TiCl₃

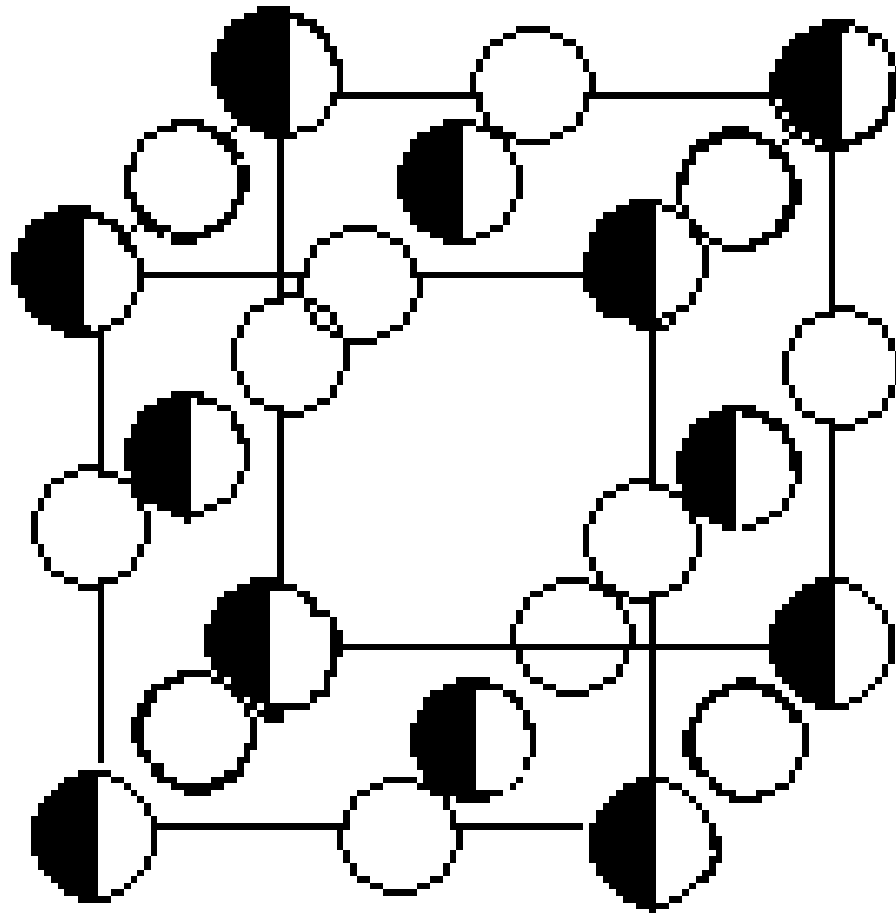
β -TiCl₃的结构类型

- 金属原子占据的八面体周围，八面体空隙呈六角型排布，金属原子配位多面体共面相连，连接成链状分子。氯原子按照六方密堆积排列。



7. 可以归结为密堆积结构的复杂化合物

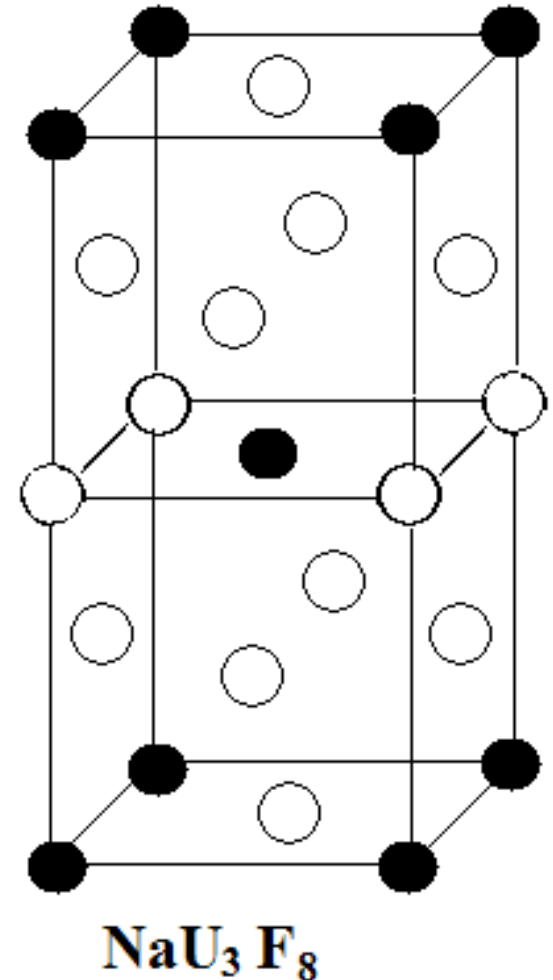
- (1) 可以归结为ccp简单结构的复杂化合物：高温下 NH_4^+ , CN^- , BF_4^- 等离子基团，自由转动；NaCl结构：
- 金属离子无序化 $\text{LiFeO}_2 \Rightarrow (\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}$
- CaF_2 结构：
- 金属离子无序化 $\text{NaYF}_4 \Rightarrow (\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2})\text{F}_2$



(2)多元化合物的原子有序-无序转变:

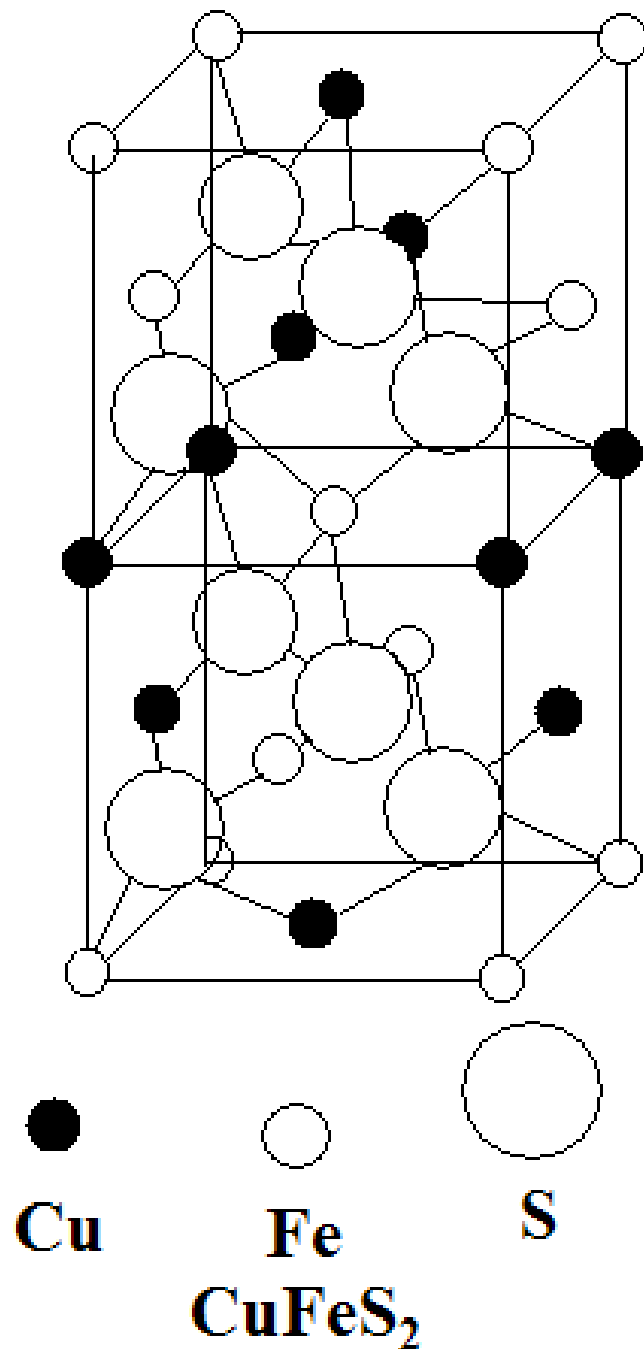
离子排列的有序化,产生离子位置的分离,简单的结构类型变成复杂的晶体结构

- 阳离子配置图: U^{5+} 离子○占据 CaF_2 结构一半的顶角位置(棱上)和5/6的面心位置;
 Na^+ 离子占据其余1/6的面心位置(体心)和1/2的顶角位置●。
- 有序化,四方体心结构,晶胞参数沿c轴较 CaF_2 结构增大一倍。



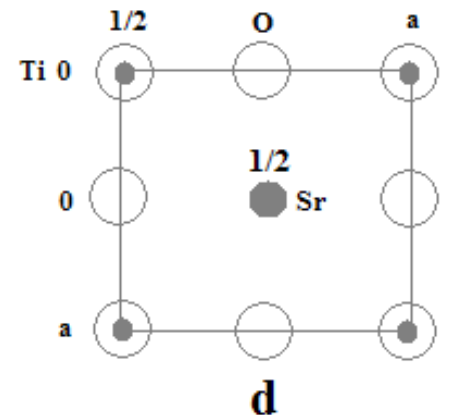
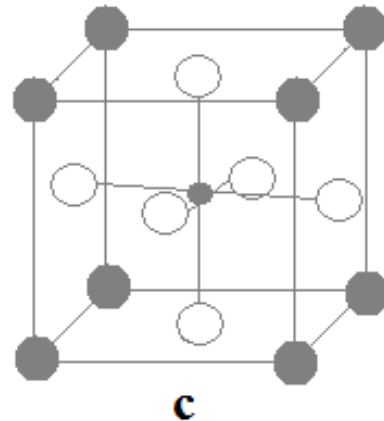
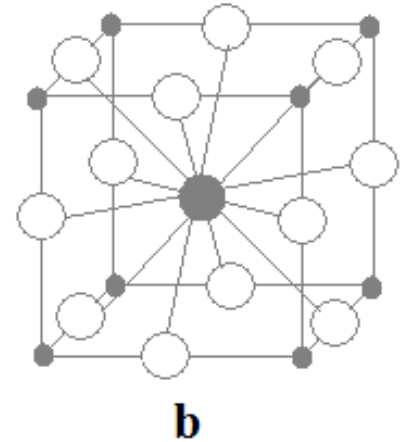
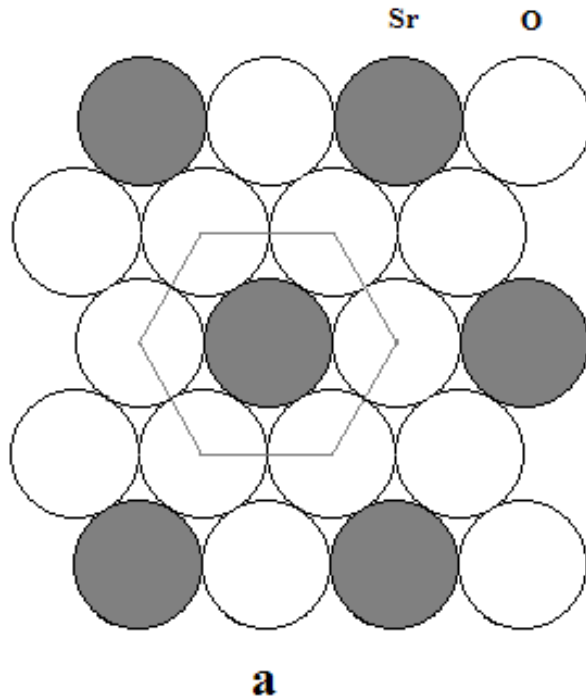
黄铜矿($\text{Cu}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{S}$)

- 立方硫化锌结构。
- 有序化，Fe原子占据立方硫化锌结构1/2的顶角位置，1/2面心位置（体心），Cu原子占据立方硫化锌结构其余1/2的顶角位置（棱上），1/2面心位置（底心）
- 四方体心结构，晶胞参数沿c轴较ZnS结构增大一倍。



(3) 钙钛矿型结构与钙钛矿型结构的衍生物

- O^{2-} 离子和半径较大的A离子共同按立方密堆积排列，B离子半径较小，位于立方密堆积的八面体空隙。
- B离子八面体配位，A离子配位数为12。



钙钛矿型结构的几何条件

- 对于 ABO_3
- $r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$
- $r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O); t = (r_A + r_O) / [\sqrt{2}(r_B + r_O)]$
- 当 $0.77 \leq t \leq 1.0$ 时，氧化物和氟化物的钙钛矿型结构；
- 对于氯化物： $0.79 \leq t \leq 0.90$ 钙钛矿型结构
- 随着 t 值的减小，晶系对称性下降，可以变为正交晶系， CaTiO_3
- $t > 1.0$ 时，六方稳定
- $t < 0.77$ 时，钛铁矿结构： $\text{FeTiO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ 结构， O^{2-} 六方密堆积，金属原子填如八面体空隙，占有率 $2/3$ 。

- BaTiO₃的相变及性质

- 转变温度/°C 晶系 性质



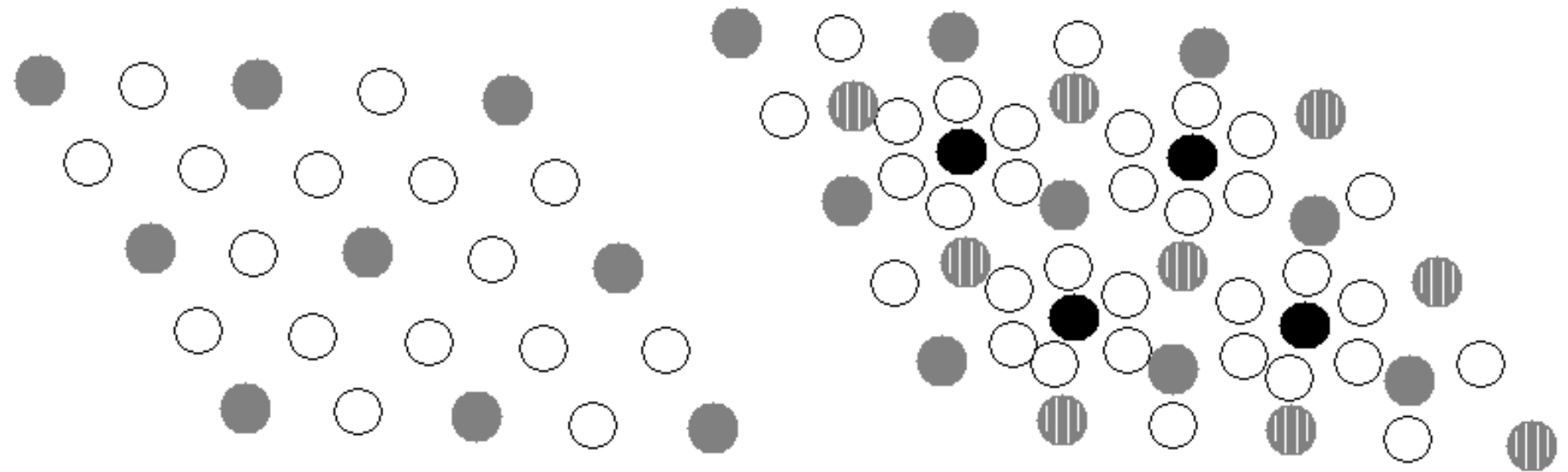
• 铁电体

居里点 非铁电体

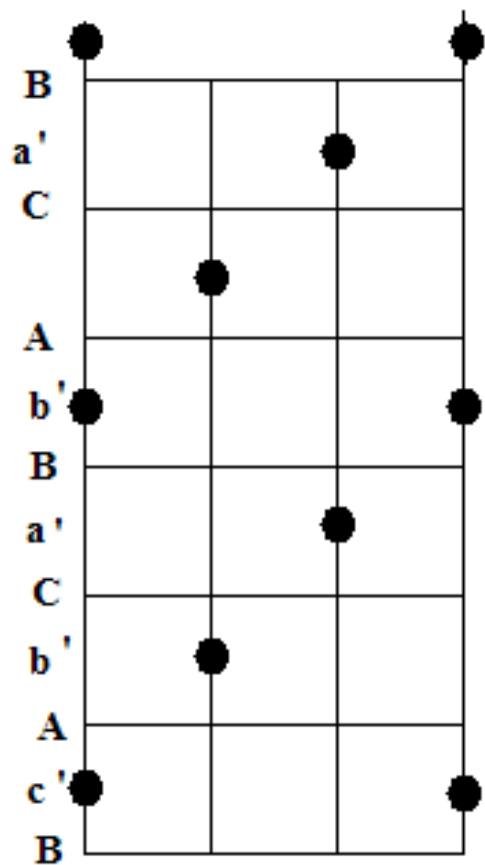
钙钛矿类型化合物

对于 $M_xM_y'X_{3x}$ 类型化合物，当M与X半径相当时，MX混合排列密置层。只有一种混合方式排列密置层。

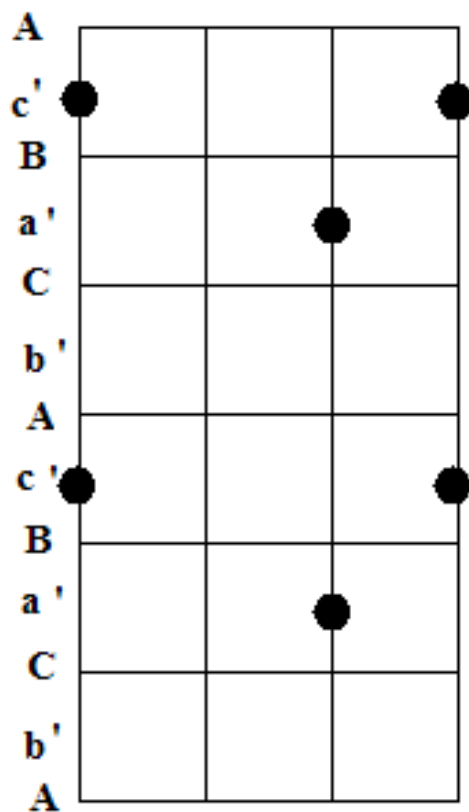
对 $MM_{y/x}'X_3$ 而言，由 X_6 围成的八面体空隙与M的数目相等。



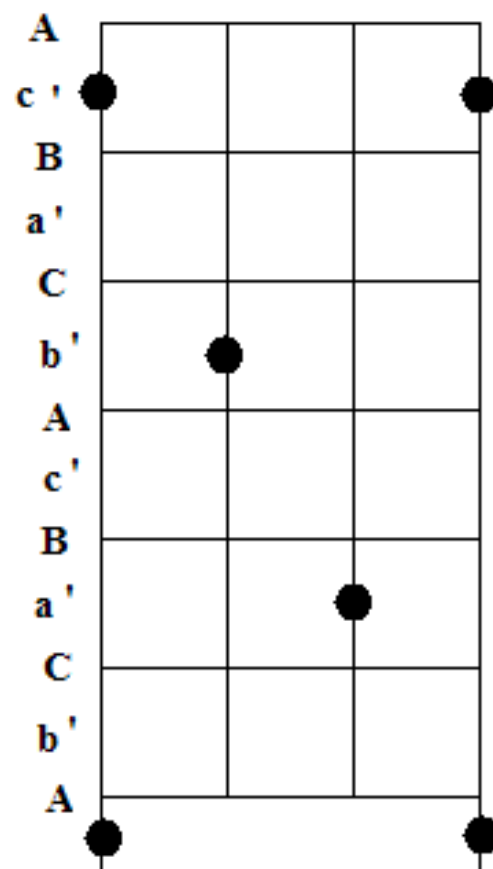
ccp堆积



BaTiO_3
 $y/x=1$

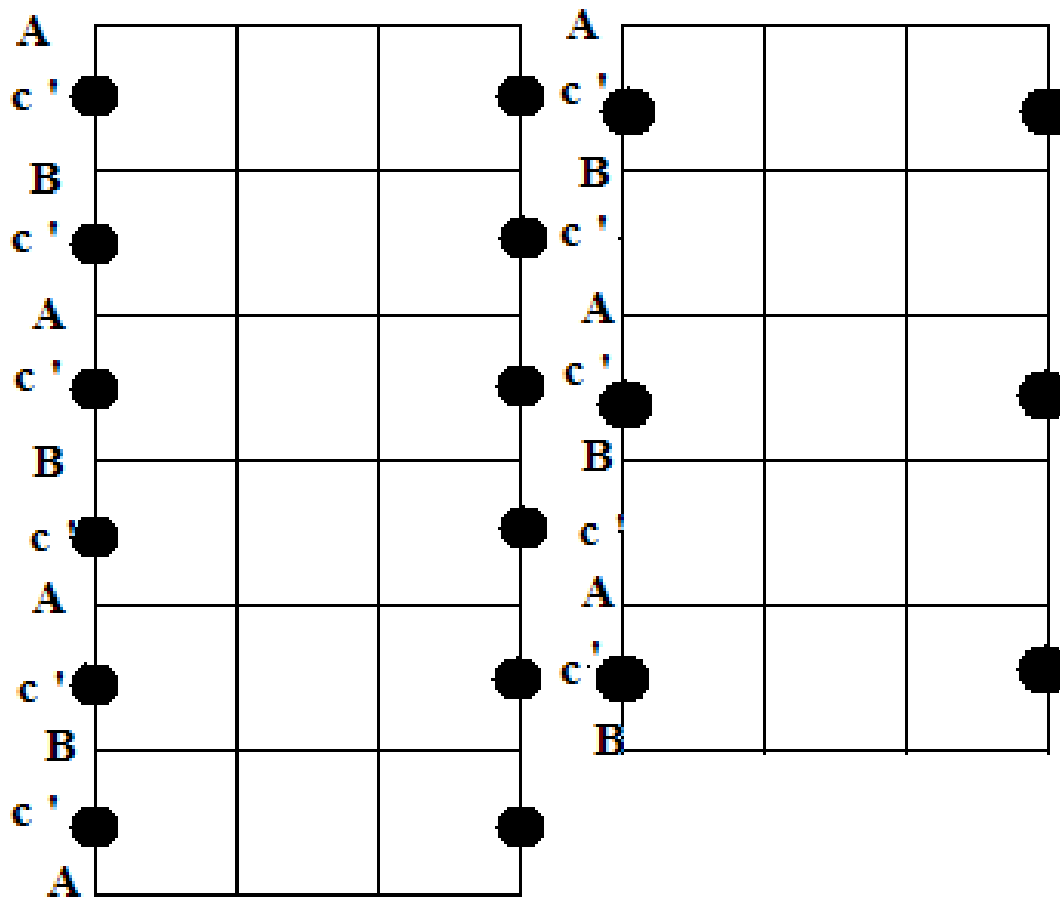


$\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$
 $y/x=2/3$



K_2PtCl_6
 $y/x=1/2$

hcp堆积



BaNiO₃
 $y/x=1$

K₂GeF₆
 $y/x=1/2$

4 非键电子效应

- (1) 姜-泰勒效应

- 第一过渡系 $d^4 \sim d^7$ 金属的高，低自旋离子半径不同。

- 晶体场稳定化能CFSE影响离子占位：

- 铬铁尖晶石 $\text{Cr}_2^{\text{VI}}[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4]$ 的八面体过剩稳定化能： Cr^{3+} 为 157.6kJ/mol ； Fe^{2+} 为 16.76kJ/mol 。

- (2) 惰性电子对效应：

- $\text{PbO} [\text{O}_4\text{-Pb-O}_4]$ ； $\text{SnS} [\text{S}_3\text{-Sn-S}_3]$ ； $\text{TlI} [\text{TlI}_5]$

(3) 范德华力

- 范德华力与极化力的平方成正比： $U_3(r) = -3/4(a^2I)r^{-6}$; I: 电离能； a: 极化率。
- 范德华半径大，与温度，压力有关，变化5%以内。
- 没有方向性和饱和性，取密堆积形式。
- 分子晶体的性质

(4) 氢键

- X-H.....Y:键长: X...Y距离; 键能: H....Y的能量, 范德华力。
- 有方向性, 有饱和性。
- 分子间氢键, 分子内氢键。
- 超分子结构

作业

- 1 矿物钙铝石榴石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 具有石榴石结构带有8配位Ca，八面体Al和四面体Si。确定氧的可能配位数和环境，并证明结构服从Pauling静电价规则。
- 2 碱土金属氧化物的晶胞参数分别为 4.213Å (MgO), 4.8105Å (CaO), 5.160Å (SrO), 5.539Å (BaO)。假设 (1) $r_{\text{O}(2-)} = 1.26\text{Å}$; (2) $r_{\text{O}(2-)} = 1.40\text{Å}$, 对每种氧化物计算(a)正离子 $r_{\text{M}(2+)}$ 半径的两个值, (b)两个半径比 $r_{\text{M}(2+)}/r_{\text{O}(2-)}$ 的值。评定半径比规则对这些氧化物在预言 M^{2+} 八面体配位中的效用。

作业

- 完成右表

负离子排列	间隙位置			结构类型
	T_+	T_-	Oct	
c.c.p.	/	/	1	
	1	/	/	
	/	/	1/2	
	/	/	1/3	
	1	1	/	
h.c.p.	1	/	/	
	/	/	1	
	/	/	1/2	
	/	/	1/3	
	/	/	2/3	
c.c.p.(CaO ₃ 层)	/	/	1/4	

第四章缺陷化学

- 1 实际晶体中的缺陷：
- 电子-孔穴对（激子）缺陷；
- 原子（零维，点）缺陷；
- 位错（一维，线）缺陷
- 晶界和表面（二维，面）缺陷

2 点缺陷的热力学基础

- $\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_w$
- ΔG_f : 摩尔缺陷自由能变;
- ΔH_f : 摩尔缺陷生成焓;
- ΔS_w : 摩尔缺陷结构熵变。
- $S = k \ln W$
- W : 几率, 正比与 10^{23} 。
- $\Delta H_f > 0$; $\Delta S_w > 0$

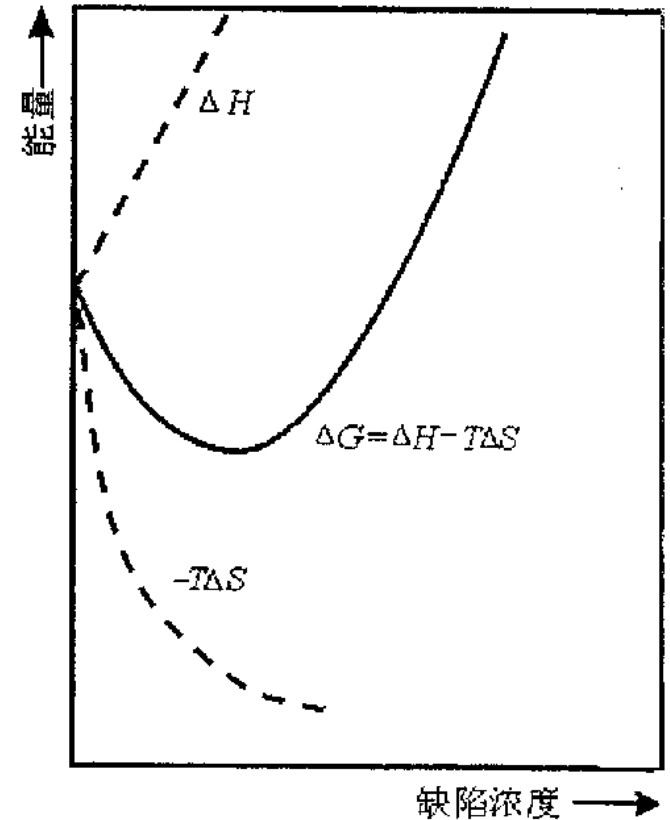


图 4-1 在完整点阵结构的晶体中引入缺陷后能量的变化

3 点缺陷的分类与表示

- 本征缺陷：物理缺陷，热缺陷，缺陷浓度与温度成正比，化学计量缺陷；
- (1) 弗伦克尔 (Frankel) 缺陷：缺陷对
- $Ag_{Ag} = Ag_i + V_{Ag}$
- 自填隙原子

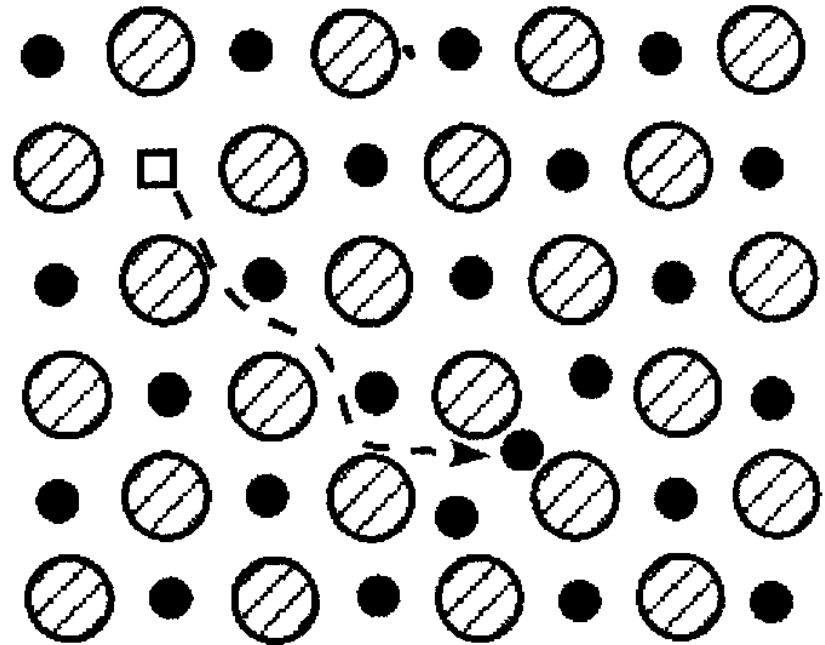
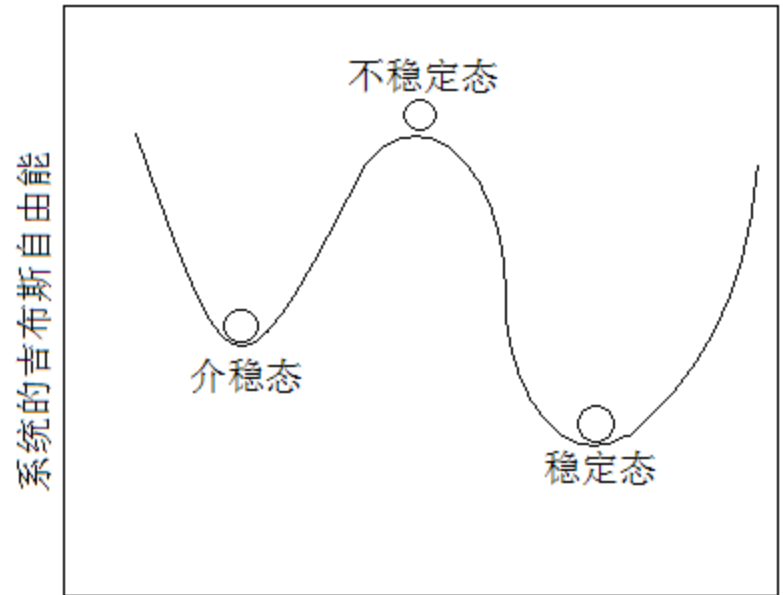


图 4-2 弗伦克尔缺陷^[3]

- 缺陷的产生和复合是动态平衡的过程，在一定温度下达到平衡浓度。
- 正、负离子半径差别较大，共价性较强的晶体易形成弗仑克尔（Frankel）缺陷：如：
 AgCl , AgBr , AgI 。



- 萤石(CaF_2)和反萤石(Na_2O)结构易形成填隙阴离子 F_i 和空位:
- $F_F = F_i + V_F$
- 或填隙阳离子 Na_i 和空位:
- $\text{Na}_{\text{Na}} = \text{Na}_i + V_{\text{Na}}$

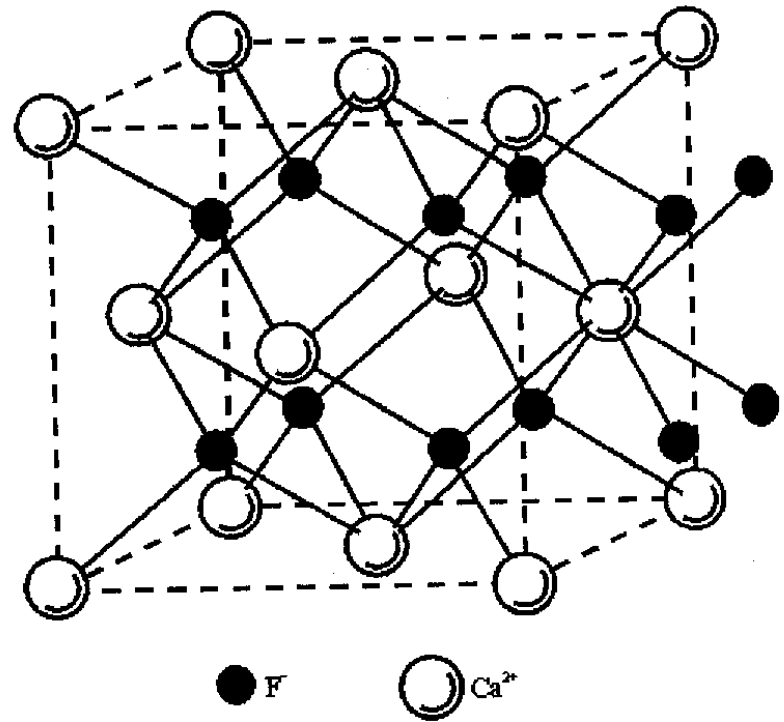


图 4-4 萤石(CaF_2)型结构

(2)肖特基(Schottky) 缺陷

- 热缺陷，体相原子向表面或界面扩散的过程。
- $\text{NaCl}(b) = \text{Na}(f) + \text{Cl}(f) + V_{\text{Cl}}(b) + V_{\text{Na}}(b)$
- 空位缺陷对
- 高温碱金属卤化物晶体中。

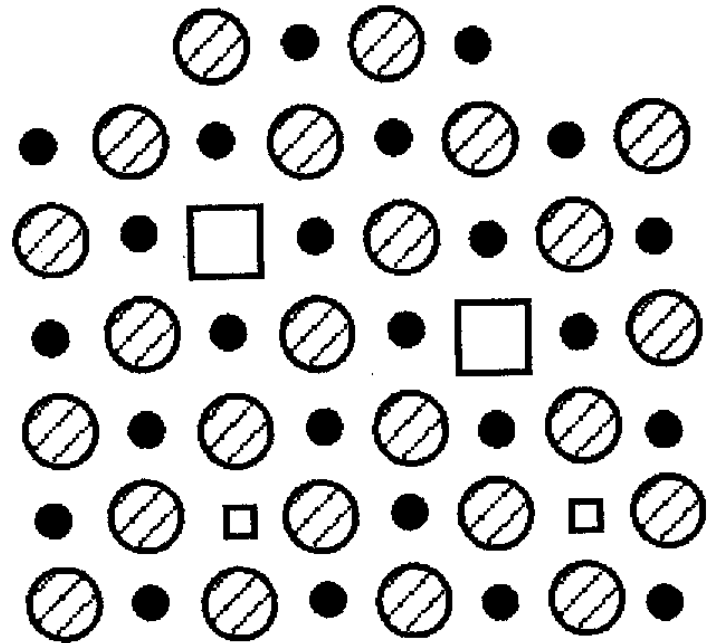
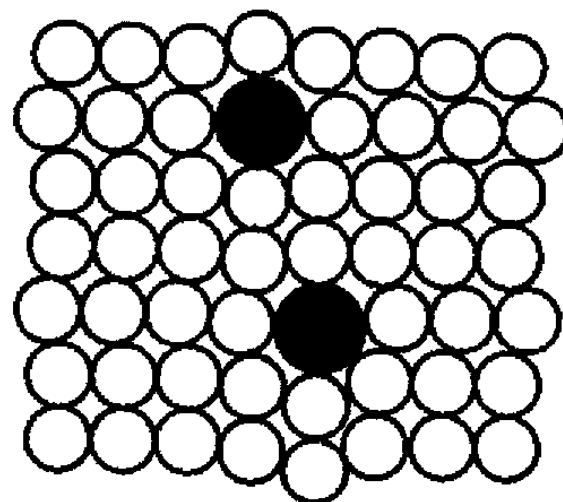


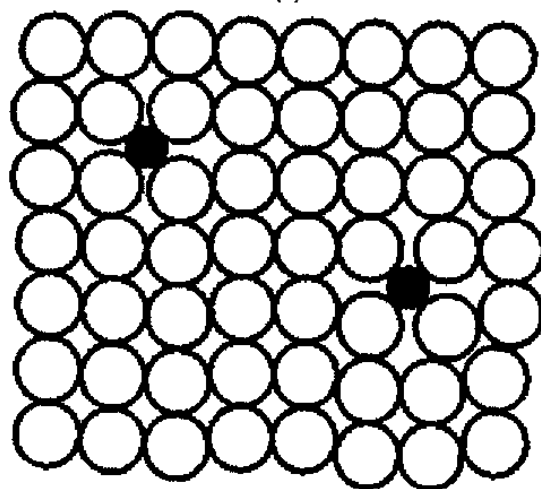
图 4-5 肖特基缺陷^[3]

(3) 化学缺陷：杂质缺陷

- 在一定温度下有一定固溶度
- 取代型固溶体
- 填隙型固溶体



(a)



(b)

图 4-6 杂质缺陷

(a) 置换型; (b) 填隙型^[3]

- 杂质缺陷使晶体结构局部畸变，产生空位，
- 引起原子价态的变化。

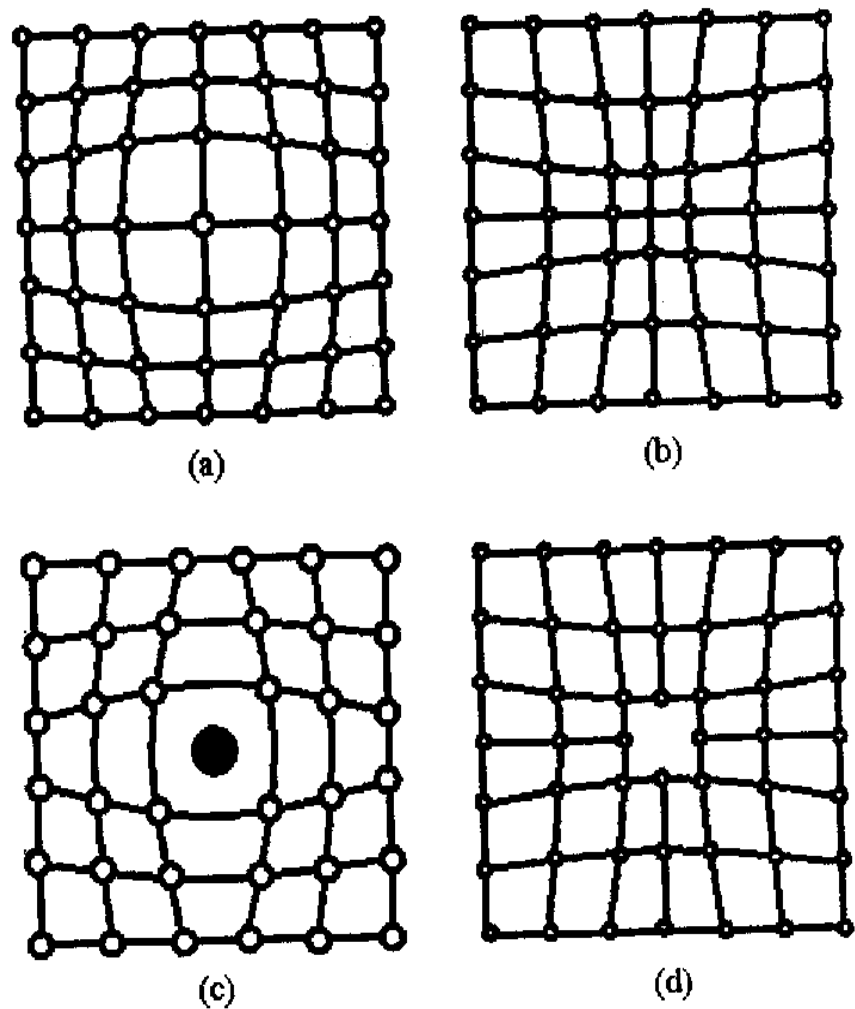


图 4-7 晶格畸变的几种情况

(a)、(b)置换型；(c)填隙型；(d)产生空位^[9]

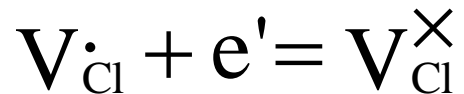
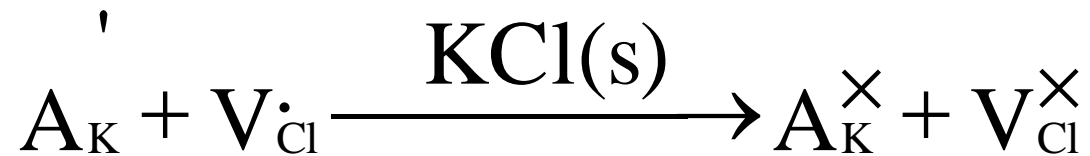
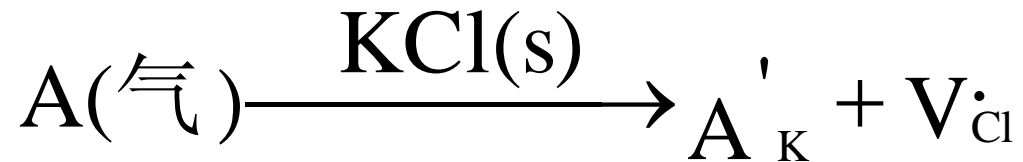
(4) 缺陷的表示

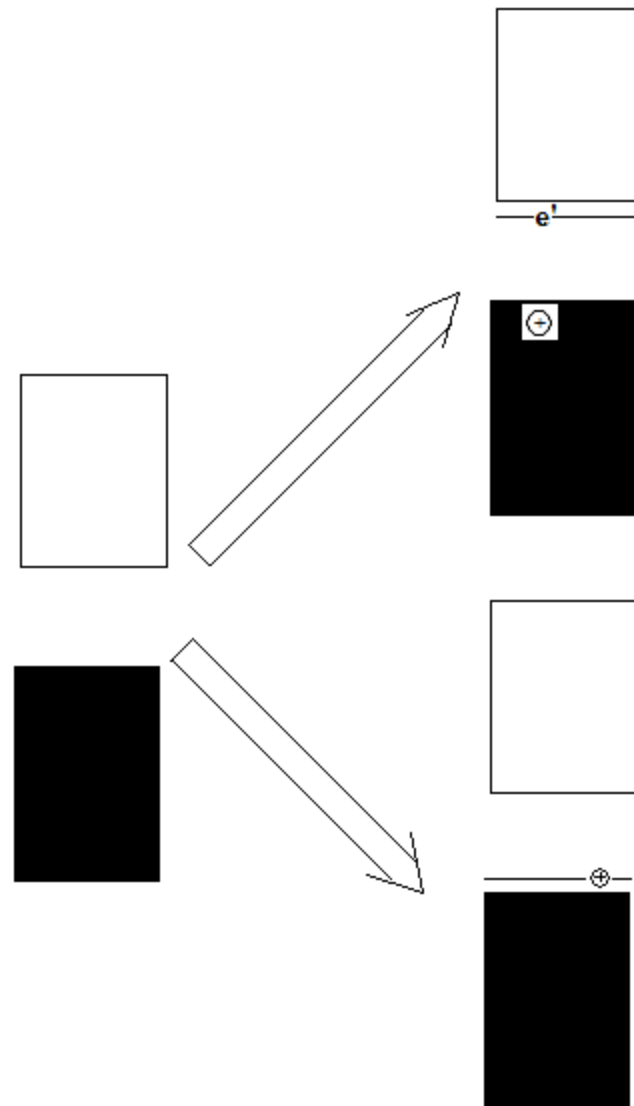
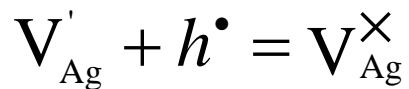
- 无缺陷状态: 0
- 晶格结点空位: V_M, V_X
- 填隙原子: A_i, X_i
- 错位原子: 在AB中, A_B, B_A
- 取代原子: 在MX中 N_M
- 电子缺陷: e', h'
- 带电缺陷: $V_M', V_X', A_i', X_i', A_B^\times, B_A^\times, N_M^{(n-m)}$

4 色心及色心的应用

(1) 产生色心的机理

- F心[$V_X^\bullet + e'$]





- AX色心的光谱数据

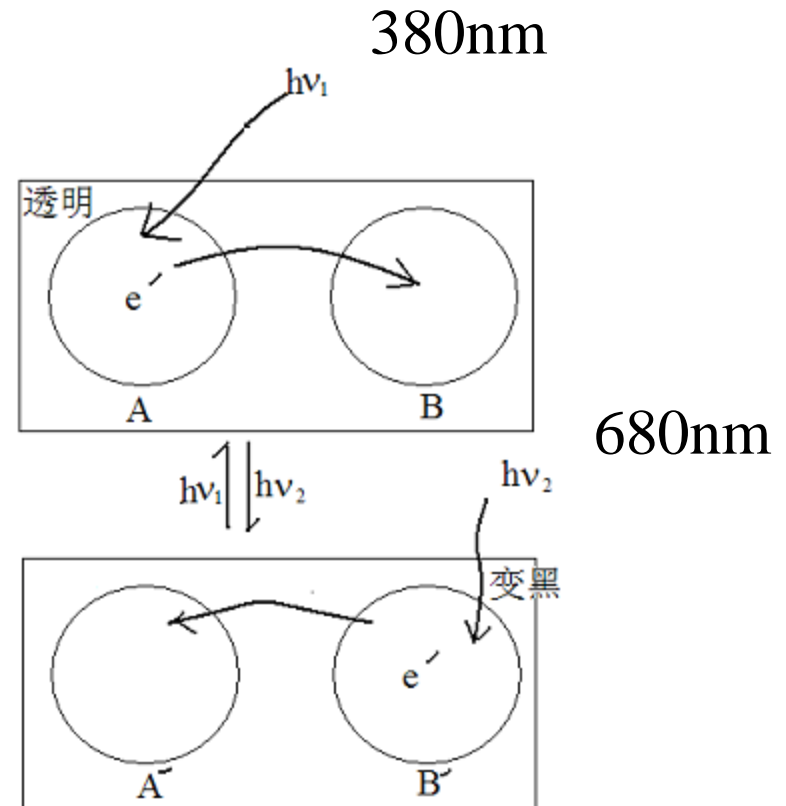
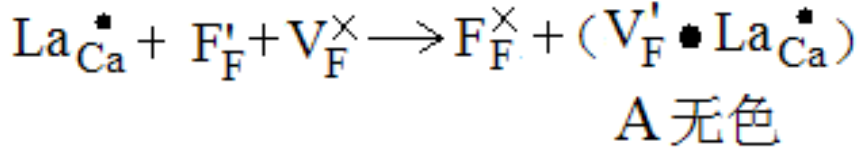
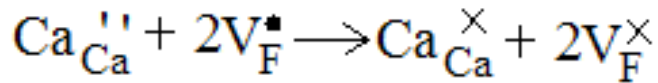
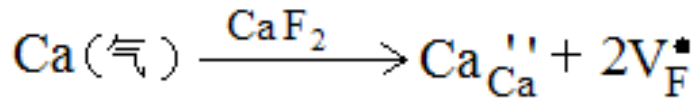
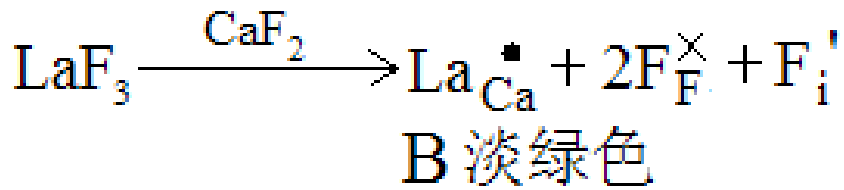
化合物	氟化物		氯化物		溴化物	
	λ_{\max}	颜色	λ_{\max}	颜色	λ_{\max}	颜色
Li	224	/	388	黄绿	459	橙色
Na	344	/	459	橙色	539	紫红
K	459	橙色	563	紫色	620	蓝绿
Rb			620	蓝绿	689	蓝绿

(3) 色心的类型 (缺陷的缔合)

色心名称	形成	符号
α 中心	阴离子空位	V_X^\bullet
F中心	阴离子空位缔合电子	$[V_X^\bullet + e']$
F'中心	F中心缔合电子	$[V_X^\bullet + 2e']$
V_1 中心	阳离子空位缔合空穴	$[V_M' + h^\bullet]$
V_2 中心	相邻的两个阳离子空位缔合两个孔穴	$[2V_M' + 2h^\bullet]$
F_A 中心	杂质阳离子A缔合阴离子空位	$[V_X^\bullet + A_B^\times]$

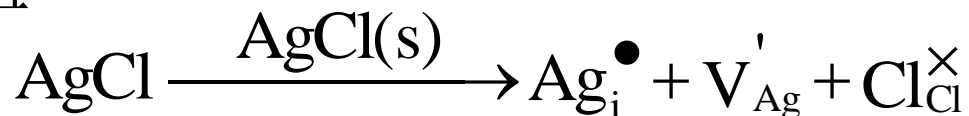
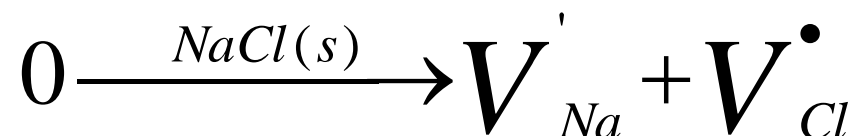
(4)色心的应用

- 光学材料着色，宝石着色
- 色心激光晶体
- 光敏材料，光致变色材料：信息存储与读写。



5 缺陷反应及缺陷反应方程式的书写原则

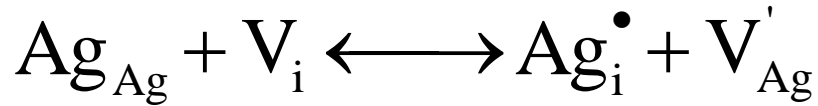
- 反应物由生成缺陷主要成分的物质组成
- 箭头表示反应方向
- 箭头上表示基质的化学式
- 生成物主要由缺陷组成



- 质量守恒，电荷平衡
- 生成物阴，阳离子子晶格格位数的比值与基质子晶格格位数的比值不变。
- 例如：当少量的 CaCl_2 掺入 NaCl 晶体中， Ca^{2+} 离子占据 Na^+ 的位置，写出缺陷反应方程式。

6 热缺陷的平衡浓度(格位浓度: n_i/N)

- (1) Frankel缺陷



$$\frac{[\text{Ag}_i^\bullet][\text{V}'_{\text{Ag}}]}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}][\text{V}_i]} = K_F$$

$$\frac{n_i}{N} = \sqrt{K_F}$$

$$K_F = \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{kT}\right)$$

$$[\text{Ag}_i^\bullet] = [\text{V}'_{\text{Ag}}] = \frac{n_i}{N}$$

$$\frac{n_i}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{2kT}\right)$$

$$[\text{Ag}_{\text{Ag}}] = [\text{V}_i] \approx 1$$

$$\frac{n_i}{N} \approx \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2kT}\right)$$

Frankel缺陷生成焓(以一种缺陷活化能为主)

- 化合物 $H_f(\text{J}) \times 10^{-19}$
- AgCl 2.564 154kJ/mol
- AgBr 1.923
- α -AgI 1.122
- AgCl在熔点456°C的Frankel缺陷浓度~0.6%

(2) Schotky缺陷 (对MX生成一对空位的活化能)

$$\frac{n_v}{N} \approx \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{2kT}\right)$$

• 设 $\Delta H_s=200\text{kJ/mol}$

T/K	$[D]_G$	$[D]_V/\text{cm}^{-3}$
300	3.87×10^{-18}	7.26×10^4
500	3.57×10^{-11}	6.67×10^{11}
700	3.45×10^{-8}	6.47×10^{14}
900	1.57×10^{-6}	2.94×10^{16}

表 4—3 不同温度和生成自由能条件下的弗仑克尔缺陷浓度

生成能/J \ 温度/K	1. 60×10^{-19}	3. 20×10^{-19}	6. 40×10^{-19}	9. 61×10^{-19}	1. 28×10^{-18}
373	2×10^{-7}	3×10^{-14}	1×10^{-27}	3×10^{-41}	1×10^{-54}
773	6×10^{-4}	3×10^{-7}	1×10^{-13}	3×10^{-20}	8×10^{-37}
1073	4×10^{-3}	2×10^{-5}	4×10^{-10}	8×10^{-5}	2×10^{-19}
1273	1×10^{-2}	1×10^{-4}	1×10^{-8}	1×10^{-12}	1×10^{-16}
1473	2×10^{-2}	4×10^{-4}	1×10^{-7}	5×10^{-12}	2×10^{-19}
1773	4×10^{-2}	1×10^{-4}	2×10^{-6}	3×10^{-9}	4×10^{-12}
2073	6×10^{-2}	4×10^{-3}	1×10^{-5}	5×10^{-8}	2×10^{-10}
2273	8×10^{-2}	6×10^{-3}	4×10^{-5}	2×10^{-7}	1×10^{-9}

化合物	反应	生成能×10 ⁻¹⁹ /J
AgBr	$\text{Ag}_{\text{Ag}} \rightleftharpoons \text{Ag}_i \cdot + V_{\text{Ag}}'$	1.76
BeO	$0 \rightleftharpoons V_{\text{Be}}'' + V_{\text{O}} \cdot\cdot$	9.61
MgO	$0 \rightleftharpoons V_{\text{Mg}}'' + V_{\text{O}} \cdot\cdot$	9.61
NaCl	$0 \rightleftharpoons V_{\text{Na}}' + V_{\text{Cl}} \cdot$	3.52~3.84
LiF	$0 \rightleftharpoons V_{\text{li}}' + V_{\text{F}}$	3.84 ~4.23
CaO	$0 \rightleftharpoons V_{\text{ca}}'' + V_{\text{O}} \cdot\cdot$	9.61
CaF ₂	$\text{F}_{\text{F}} \rightleftharpoons V_{\text{F}} \cdot + \text{F}_i'$	3.68 ~4.49
	$\text{Ca}_{\text{Ca}} \rightleftharpoons V_{\text{ca}}'' + \text{Ca}_i \cdot\cdot$	11.2
	$0 \rightleftharpoons V_{\text{ca}}'' + 2V_{\text{F}} \cdot$	8.81
UO ₂	$\text{O}_{\text{O}} \rightleftharpoons V_{\text{O}} \cdot\cdot + \text{O}_i''$	4.81
	$\text{U}_{\text{U}} \rightleftharpoons V_{\text{U}}'''' + \text{U}_i \cdot\cdot\cdot$	15.2
	$0 \rightleftharpoons V_{\text{U}}'''' + 2V_{\text{O}} \cdot\cdot$	10.3

(3)影响热缺陷浓度的因素

- 生成能增加一个数量级，缺陷浓度由 10^{-7} 减小到 10^{-54}
- 温度增加 1100°C ，缺陷浓度增加 10^5 倍
- 不同结构类型，生成不同缺陷的活化能不同。典型 NaCl 晶体形成肖特基缺陷，氧化物晶体形成肖特基缺陷浓度低。
- 萤石型晶体形成阴离子添隙的弗仑克尔缺陷

作业

- 用缺陷符号表示下列原子点缺陷和离子点缺陷：
- 具有 CaF_2 结构的 ZrO_2 中的弗仑克尔（Frankel）缺陷；具有岩盐结构的 MgO 中的肖特基(Schottky)缺陷。

作业

- P183(5)

第五章 固溶体和非化学计量化合物

- 一 固溶体的定义和分类及固溶反应的书写原则
- 1 固溶体的定义：在固态条件下一种组元因“溶解”了其他组元而形成的单相晶态固体。

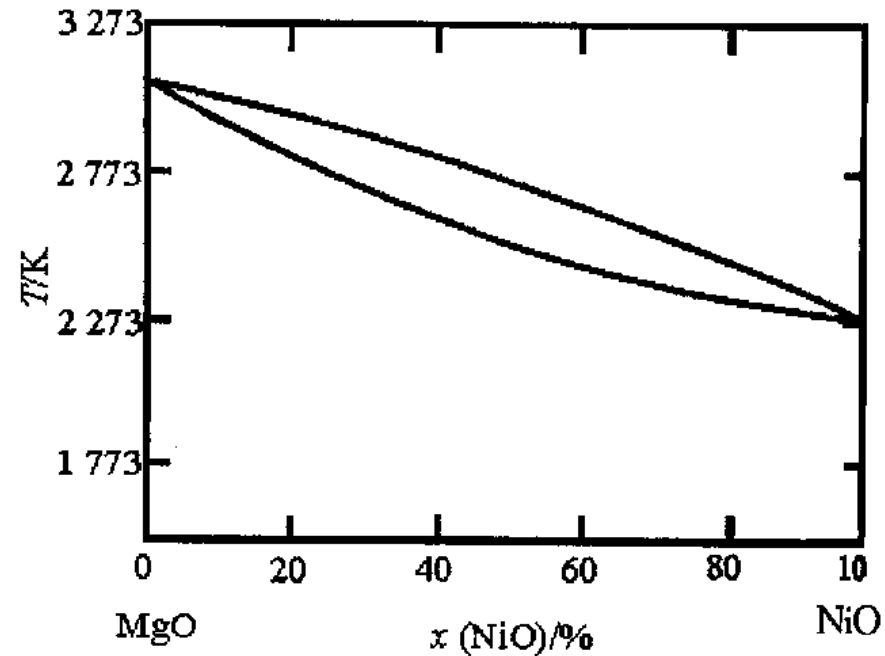


图 3-5 MgO-NiO 系统相图^[3]

2 固溶体的分类

- 连续固溶体, 例如:
- $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$
- $0 \leq x \leq 1$
- 有限固溶体
- $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$
- $0 \leq x \leq 0.05$
- $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$
- $0 \leq x \leq 0.05$

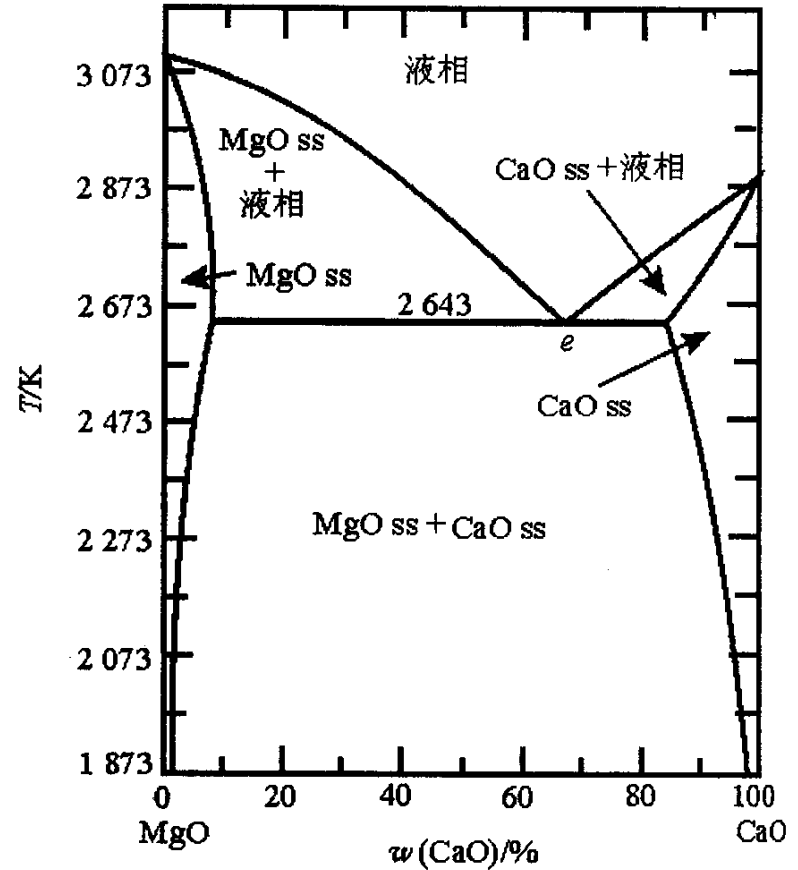
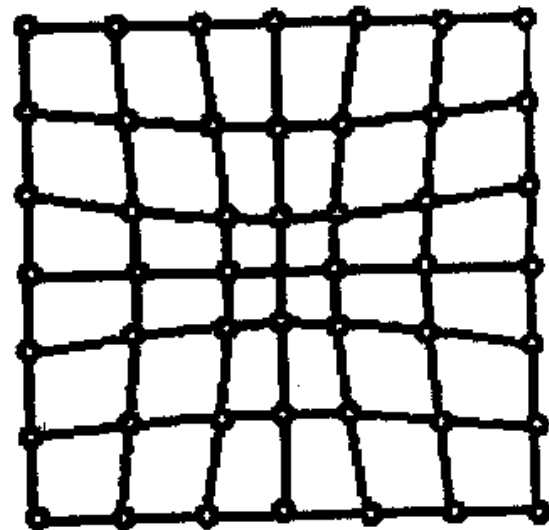
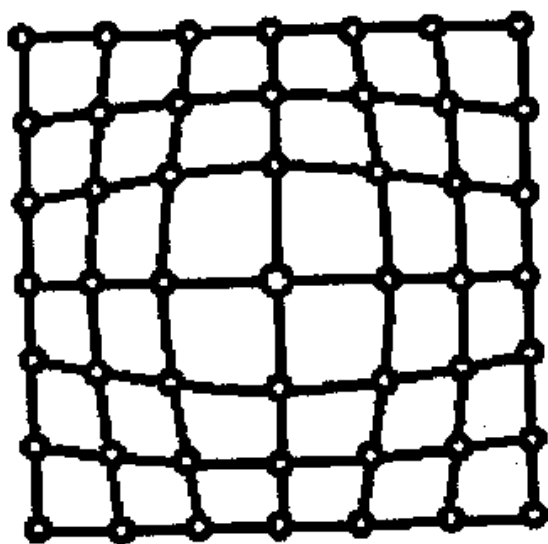


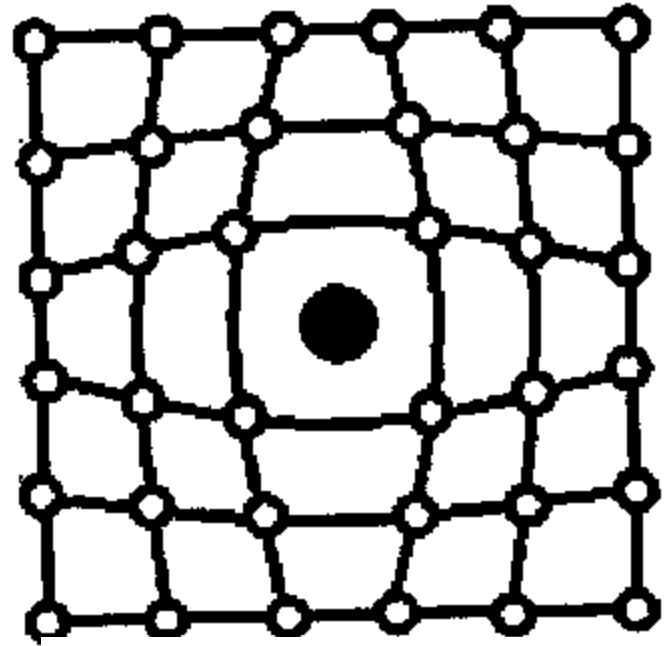
图 3-10 MgO-CaO 系统相图^[3]

参见 Doman R C, Barr J B, McNally R N,

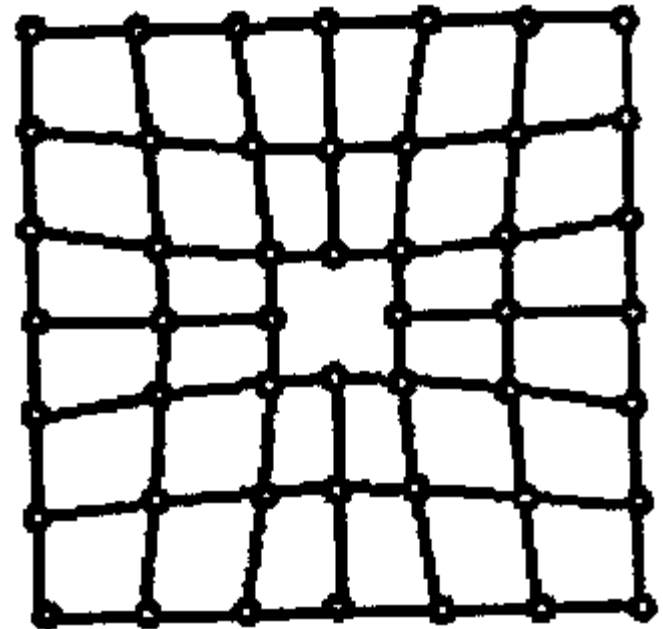
- 置换型固溶体
- 主晶格：基质
- 取代缺陷：溶质：
- $(\text{Al}_{2-y}\text{Cr}_y)\text{O}_3$
- $\text{Cr}_{\text{Al}}^\times$
- 取代几率为 y



- 填隙固溶体
- $\text{Pd}(\text{H}_x)_I$
- 填隙能力
- 多孔 > 八面体 > 四面体
- 沸石 > 金红石 TiO_2 > MgO



- 空位固溶体（化合物）



3 固溶体的特点

- 单相体系，溶质混溶于基质，与基质具有相同的结构
- 固溶体结构发生畸变，因此生成缺陷能级
- 固溶体的组成在较大的范围内是可以变化的，性质随组成变化。
- 例如MgO(ss):
- $(\text{Mg}_{1-2x}\text{Si}_x)\text{O}$
- 和 Mg_2SiO_4 。

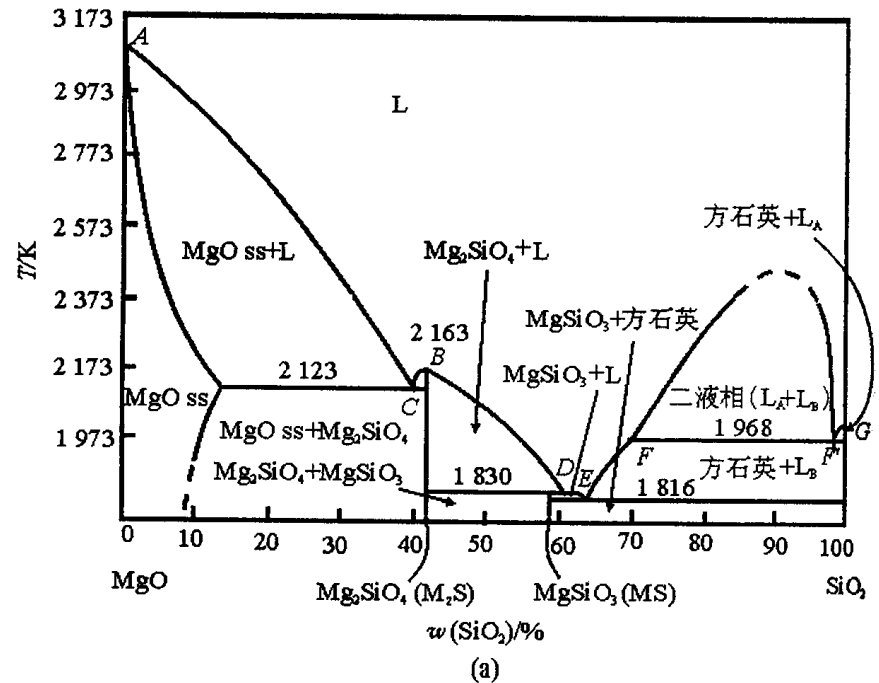
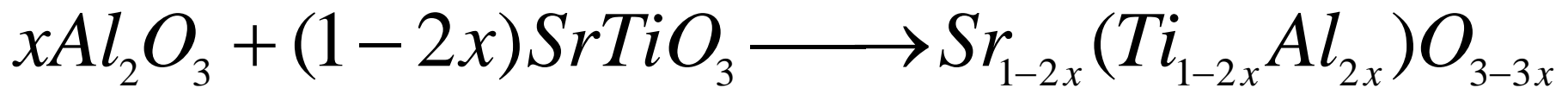
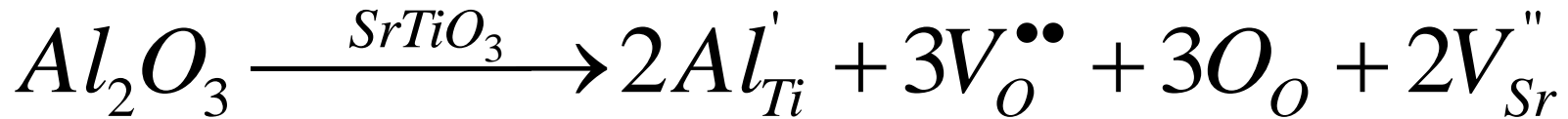
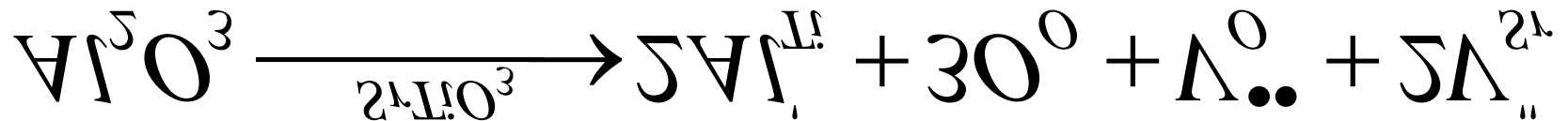
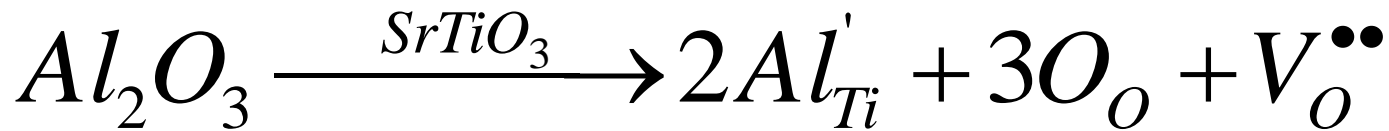
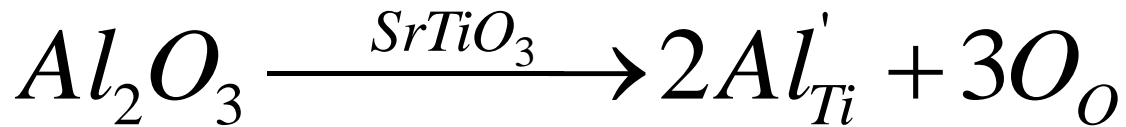


图 3-11(a) MgO-SiO₂ 系统相图(本书作者对此图作了编辑)^[3,7,10]

3 固溶反应的书写原则

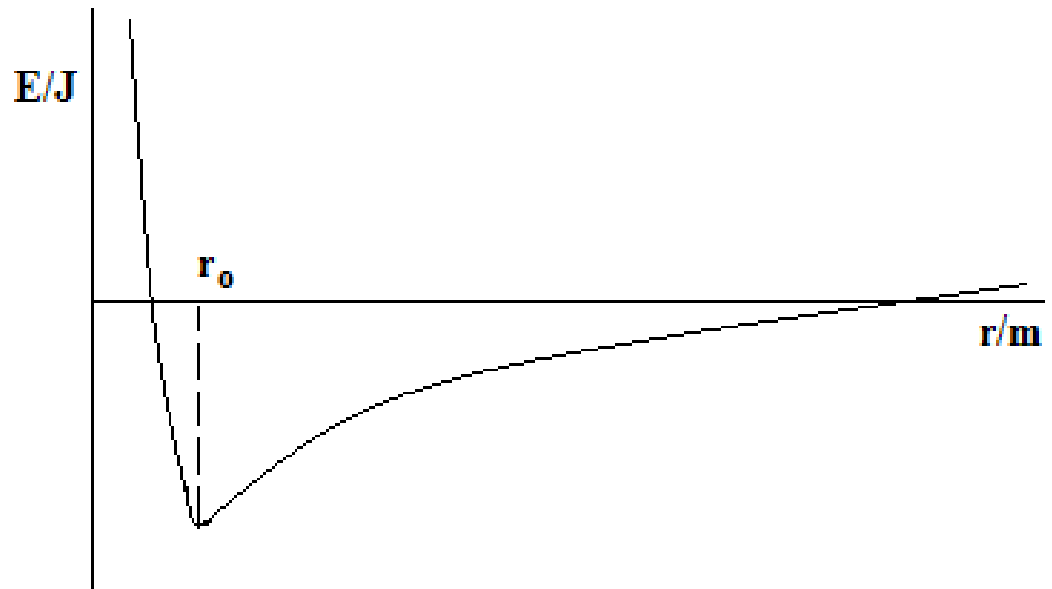


二 影响置换型固溶体固溶度的因素

- 1 离子尺寸
- 15%规律： $(R_1 - R_2) / R_1$
- 当溶质和基质的原子半径相对差值超过14%~15%时尺寸因素不利于固溶体的生成。
- 尺寸效应是生成置换固溶体的必要条件

系统	离子	半径 /nm	半径差 /nm	$(R_1 - R_2)/R_1/\%$	固溶情况
MgO-NiO	Mg ²⁺	6.6	0.4	5.7	连续固溶体
	Ni ²⁺	7.0			
NiO-CaO	Ca ²⁺	10.0	3.0	30.0	有限固溶体
MgO-BeO	Be ²⁺	2.7	3.9	59.0	很有限固溶体
BeO-CaO			7.3	73.0	一个中间化合物
BaO-BeO	Ba ²⁺	13.6	10.9	80.0	三个中间化合物

- $E = -Ar^{-1} + Br^{-n}$
- A: 马德仑常数
- r: 原子间距
- B: 排斥能系数
- n: 大约为10
- 核间距减小晶体结构受到破坏



2 离子价

- 电中性原理：晶体在总体上保持电中性。

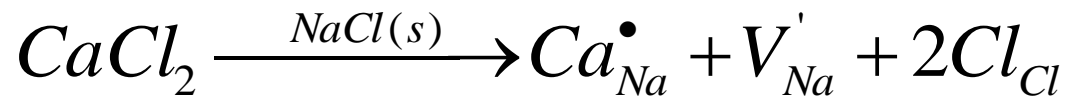
- 等价置换：

- 复合置换： $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$

- $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Al}_{2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_8 \xrightarrow{\text{NaCl}(s)} K_{\text{Na}} + \text{Cl}_{\text{Cl}}$

- 离子价相同或同号离子 \leftrightarrow 的离子价总和相同时生成连续固溶体。

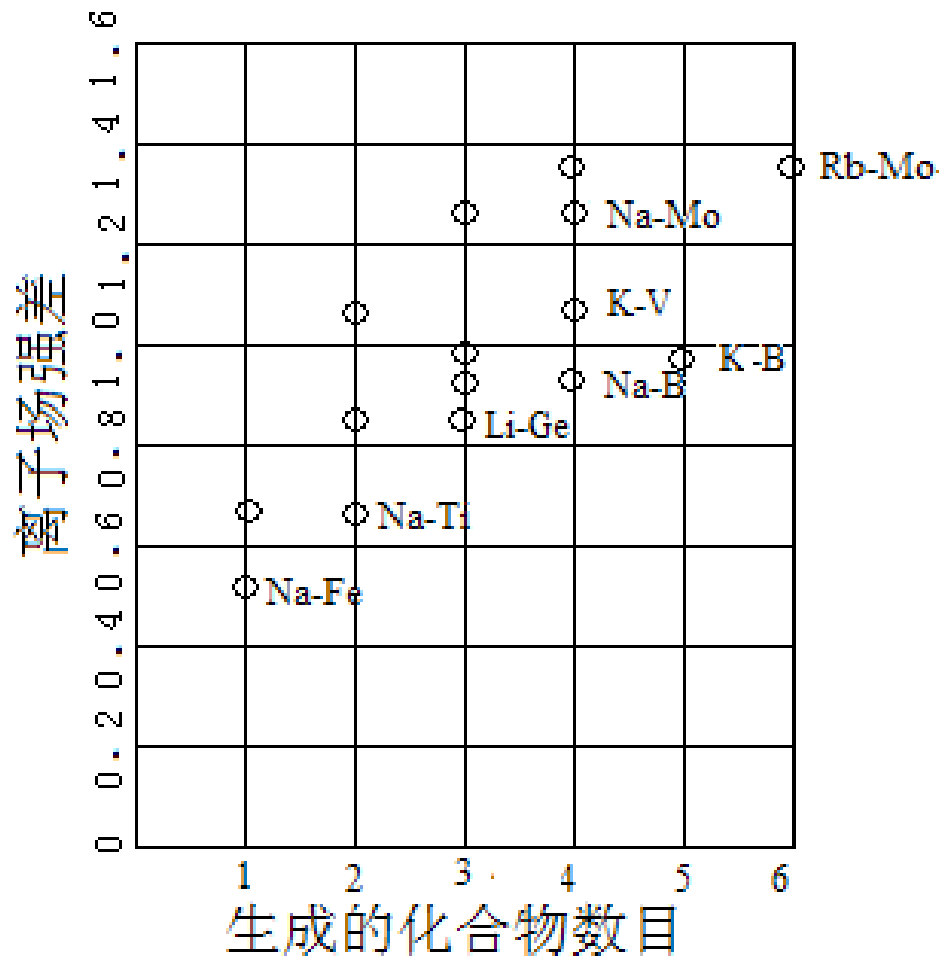
- 异价置换：



- 离子价差对固溶度和生成中间化合物倾向的影响：
- $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 有限固溶体， 一个中间化合物
- MgO-TiO_2 不互溶 三个中间化合物
- $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$ 不互溶 四个中间化合物

3 场强因素

- 电场强度： Z/d^2
- Z ：正离子的价数； d ：正、负离子半径之和。
- 离子场强差： $\Delta(Z/d^2)$
- 对于氧化物，正离子场强差越大，生成的化合物越多，越不易生成固溶体。



4 电负性相近原则

- 电负性差值大于0.4，生成固溶体可能性小
- 杂质原子倾向于占据电负性相近的原子所占据的格点位置。
- $(\text{Ag}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Br}_{1-y}\text{Cl}_y)$
- 如果杂质原子电负性具有中间值，进入何种位置取决于几何结构因子。
- $(\text{Mg}_{2-2x}\text{Fe}_{2x})(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{O}_4$

5 晶体结构因素

- 晶体结构相似有利于生成置换固溶体
- PbTiO_3 和 PbZrO_3 具有钙钛矿结构，形成连续钙钛矿固溶体
 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$
- 晶体结构不相似只能生成有限固溶体

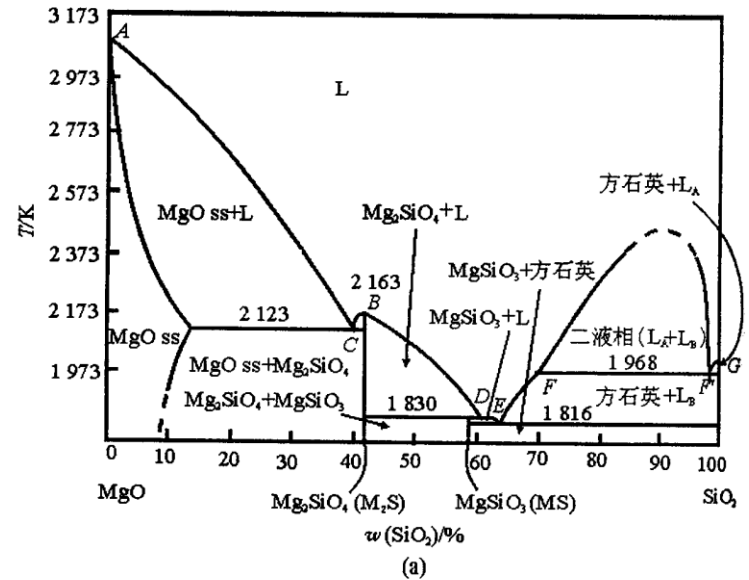
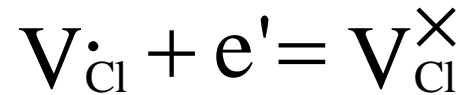
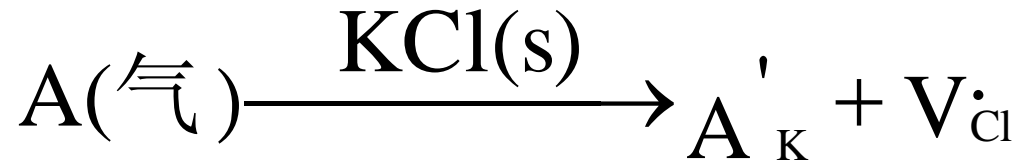


图 3-11(a) MgO-SiO₂ 系统相图(本书作者对此图作了编辑)[3.7.10]

习题

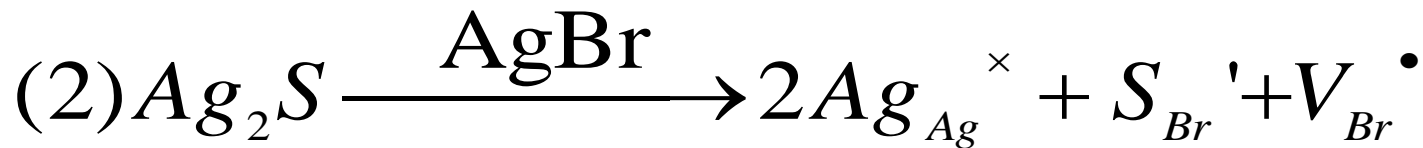
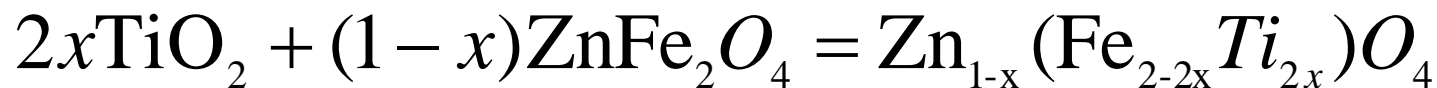
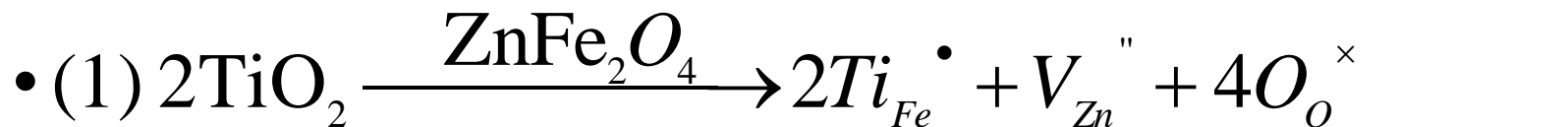
- 1. 用缺陷反应方程式描述生成F色心的机理。



2. 写出下列过程的缺陷方程和固溶反应方程式:

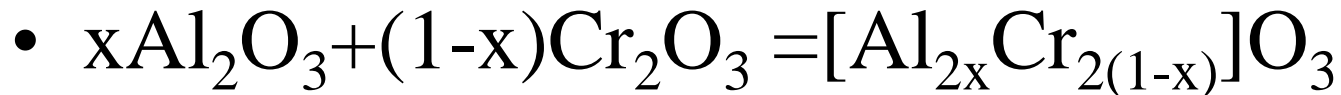
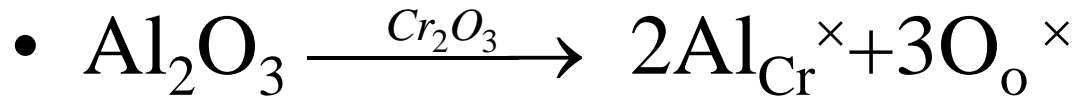
(1) 少量 TiO_2 溶入 ZnFe_2O_4 , 高价的 Ti^{4+} 取代 Fe^{3+} , 生成金属不足置换固溶体。

(2) Ag_2S 溶于富 AgBr 相区。形成非金属不足置换固溶体。



6 置换型固溶体的生成机制

- (1) 等价等数置换固溶体



- (2) 异价不等数置换固溶体(空位机构)

- 低价正离子置换高价正离子

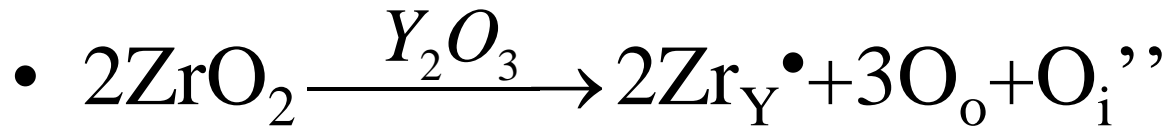


- 高价正离子置换低价正离子



(3) 异价不等数置换固溶体(填隙机构)

- 高价阳离子置换低价阳离子

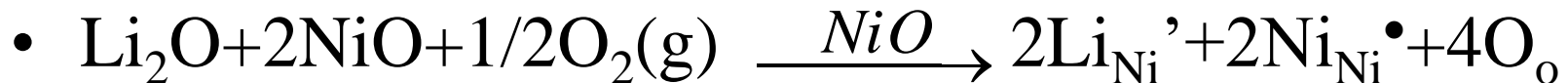


- 低价正离子置换高价正离子

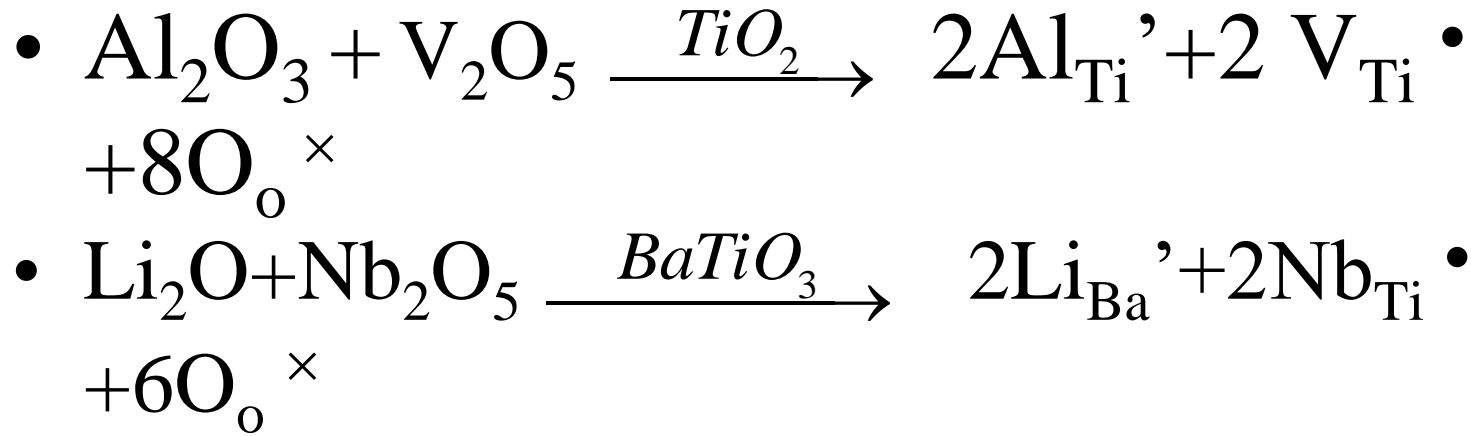


- (4) 异价等数置换固溶体(变价机构)

- 对于易变价金属置换

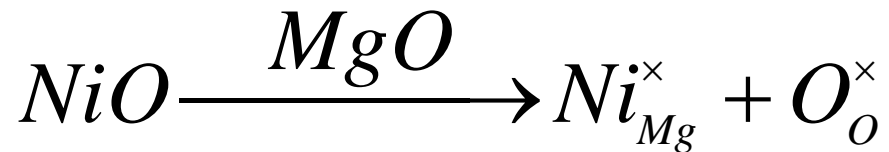


(5) 异价等数置换固溶体 (补偿机构)



习题

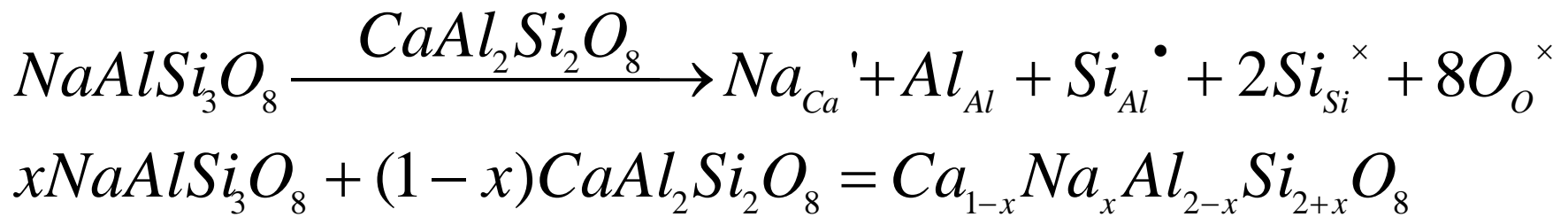
- 1. 写出下列固溶反应的缺陷方程和固溶反应方程式：
- (1) 少量NiO溶于MgO; (2) 少量Cr₂O₃溶于Al₂O₃; (3) 少量PbZrO₃溶于PbTiO₃.



3. 写出下列复合置换固溶反应的缺陷方程和复合置换固溶反应方程式：

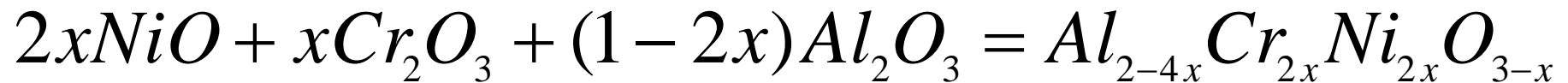
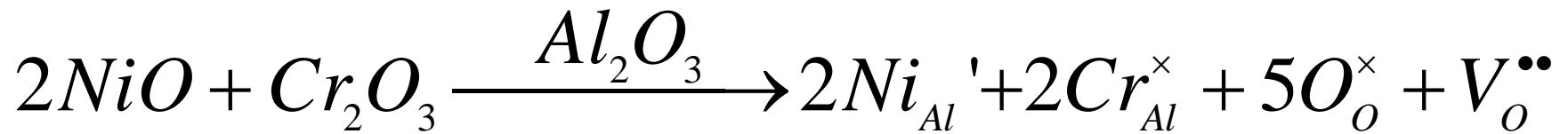
(1) 钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和 钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 生成连续固溶体斜长石 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ 。

(2) 塞仑是以 Si_3N_4 为基质的 Al_2O_3 固溶体



习题

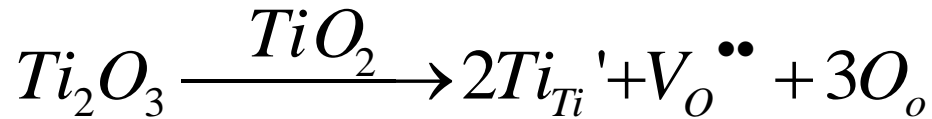
在氧化铝中掺杂摩尔百分数分别为0.5%的NiO和0.02%的Cr₂O₃,制成金黄色的人造黄玉,经分析是形成了置换型固溶体。试写出固溶反应式 and 人造黄玉的固溶分子式。



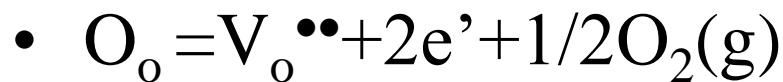
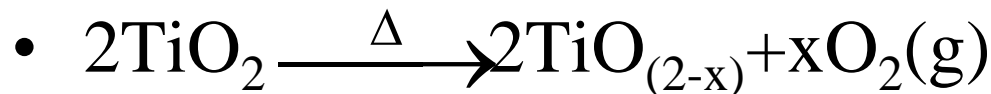
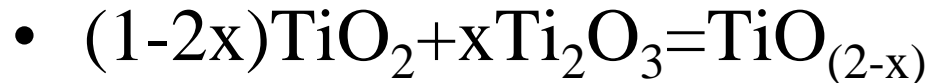
7 非化学计量化合物

- (1)晶体点缺陷与非化学计量化合物
- 本征缺陷不影响化合物的化学计量关系
- Schottky, Frankel缺陷只有结构缺陷，无组成缺陷。
- 杂质缺陷产生的填隙和空位缺陷会导致化学计量的偏离。
- 环境气氛影响化学组成的改变，产生填隙和空位缺陷会导致化学计量的偏离。

(2) 阴离子空位(M_aX_{b-x})型非化学计量化合物



- 异价不等数置换发生在同一种元素不同价态离子中



$$K = \frac{[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} n^2}{[\text{O}_\text{O}]}$$

- 氧分压较低时得到

- 灰黑色非化学计量

$$n = 2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$$

- 化合物，产生色心。

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$$

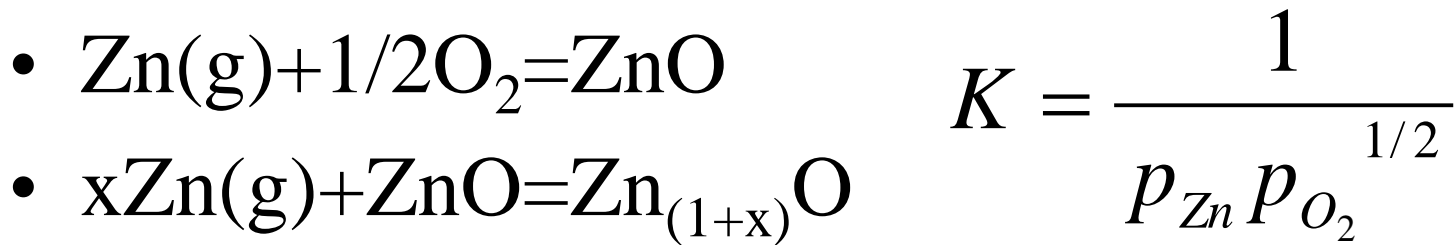
(3) 阳离子填隙($M_{a+y}X_b$)型非化学计量化合物

- 在无氧条件下,
- $x\text{Zn}(\text{g}) + \text{ZnO} = \text{Zn}_{(1+x)}\text{O}$
- 假设 Zn_i^\times 完全电离
- $\text{Zn}(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{ZnO}} \text{Zn}_i^{\bullet\bullet} + 2\text{e}'$,

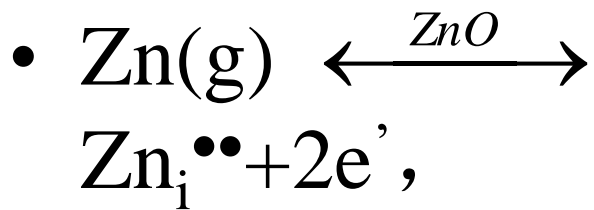
$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}]n^2}{p_{\text{Zn}}}$$

$$[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{Zn}}^{\frac{1}{3}}$$

在有氧条件下



- 假设 $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$ 完全电离



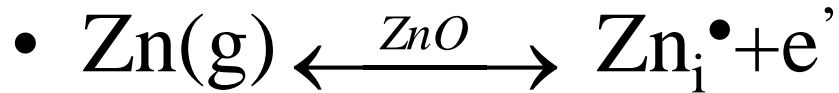
$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] n^2}{p_{\text{Zn}}}$$

$$p_{\text{Zn}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

$$[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{Zn}}^{1/3}$$

$$[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

假设 Zn_i^\times 只发生一级电离



$$K = \frac{[Zn_i^\bullet]n}{p_{Zn}}$$

$$[Zn_i^\bullet] \propto p_{Zn}^{\frac{1}{2}}$$

$$K = \frac{1}{p_{Zn} p_{O_2}^{1/2}}$$

$$p_{Zn} \propto p_{O_2}^{-1/2}$$

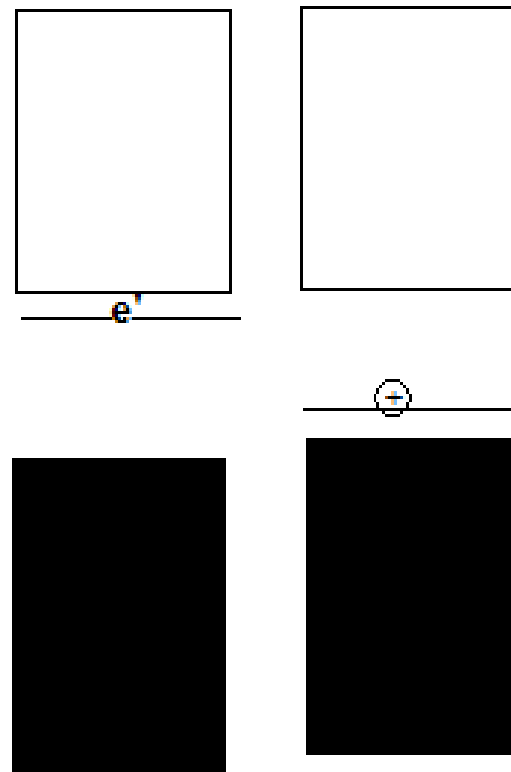
$$[Zn_i^\bullet] \propto p_{O_2}^{-1/4}$$

电导率 $\sigma \propto n$; $n = [Zn_i^\bullet] \sigma \propto p_{O_2}^{-1/4}$

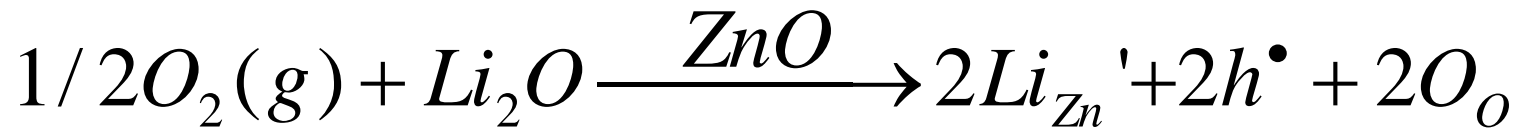
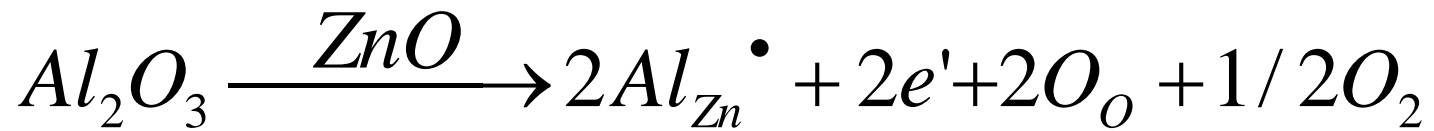
- $\lg \sigma \sim \lg p_{O_2}$ 作图证明为单电荷填隙锌
- $ZnO(s) = Zn_i^\bullet + e' + 1/2 O_2(g)$

(4) 缺陷能级

- 施主缺陷与施主缺陷能级
- $\text{Zn}(\text{g}) = \text{Zn}_i^\bullet + e'$
- 受主缺陷与受主缺陷能级
- $\text{Ni}_{\text{Ni}}^\bullet = \text{Ni}_{\text{Ni}} + h^\bullet$



(5) 氧化锌气敏材料的研制

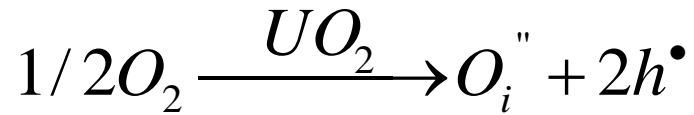


- $e' + h^{\bullet} = 0$

练习

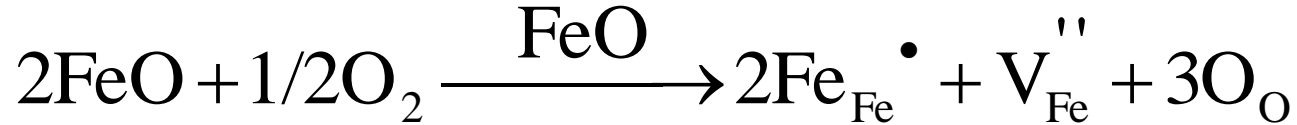
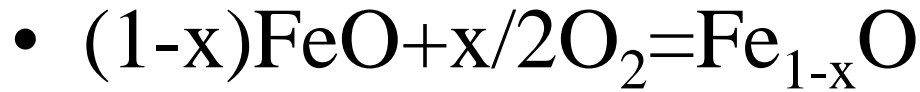
- 1 在还原性气氛中，氧化锌被锌还原成金属过剩化合物
- 2 在还原性气氛中，氟化钙被金属钙还原成金属过剩化合物
- 写出上述缺陷反应方程式和类化学反应方程式并判断上述化合物是何种类型半导体？

(6) 阴离子填隙 (M_aX_{b+y}) 型非化学计量化合物



- $1/2O_2(g) = O_i$
- $O_i = O_i' + h^\bullet$
- $O_i' = O_i'' + h^\bullet$
- 即 $1/2O_2(g) = O_i'' + 2h^\bullet$
- $UO_2 + y/2O_2 = UO_{2+y}$
- $[O_i''] \propto p_{[O_2]}^{1/6}$

(7) 阳离子空位 ($M_{a-y}X_b$) 型非化学计量化合物



$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][V_{\text{Fe}}'']p^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$[V_{\text{Fe}}''] \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}$$

- 还原性气氛， n型半导体
- 阴离子空位(M_aX_{b-x})型非化学计量化合物
- $O_o = V_o^{\bullet\bullet} + 2e' + 1/2O_2(g)$
- 阳离子填隙($M_{a+y}X_b$)型非化学计量化合物
- $ZnO(s) = Zn_i^\bullet + e' + 1/2O_2(g)$
- 氧化性气氛， p型半导体
- 阴离子填隙 (M_aX_{b+y}) 型非化学计量化合物
- $1/2O_2(g) = O_i^{\prime\prime} + 2h^\bullet$
- 阳离子空位 ($M_{a-y}X_b$) 型非化学计量化合物
- $1/2O_2 = V_{Fe}^{\prime\prime} + 2h^\bullet + O_o$

8 固溶体的性质

- 电性能：等价等数置换一般情况下介电性能改变不大，改善结构性能，例如
- $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ 。
- 异价置换提高导电性，例如： Y_2O_3 掺杂的 ZrO_2 陶瓷是高温发热体。
- 光学性能：透明陶瓷。例如PLZT, MgO 掺杂的 Al_2O_3 陶瓷或 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷。
- 人造宝石：主晶体； Al_2O_3 , TiO_2 。

习题

- 某些固体（如氧化镍，氧化钴）能从气相中吸附与阴离子组成相同的气态分子 X_2 （如 O_2, Cl_2 等），随即这些气态分子又转变为化学吸附态原子。这样在表面便生成 X^- 和相应的阳离子空位，表面处的晶体分子式变为 $M_{1-y}X$ 。（1）试讨论这种晶体中的各种阳离子空位 V_M, V_M' 和 V_M'' 以及准自由电子孔穴 h^\bullet 的生成机制；（2）试写出有关的缺陷反应方程式和相应的平衡常数；（3）试推导出晶体中各种空位的浓度随气相分压 p_{X_2} 变化的关系式；（4）请讨论当 p_{X_2} 逐渐增大时，空位和各类缺陷浓度的变化趋势。

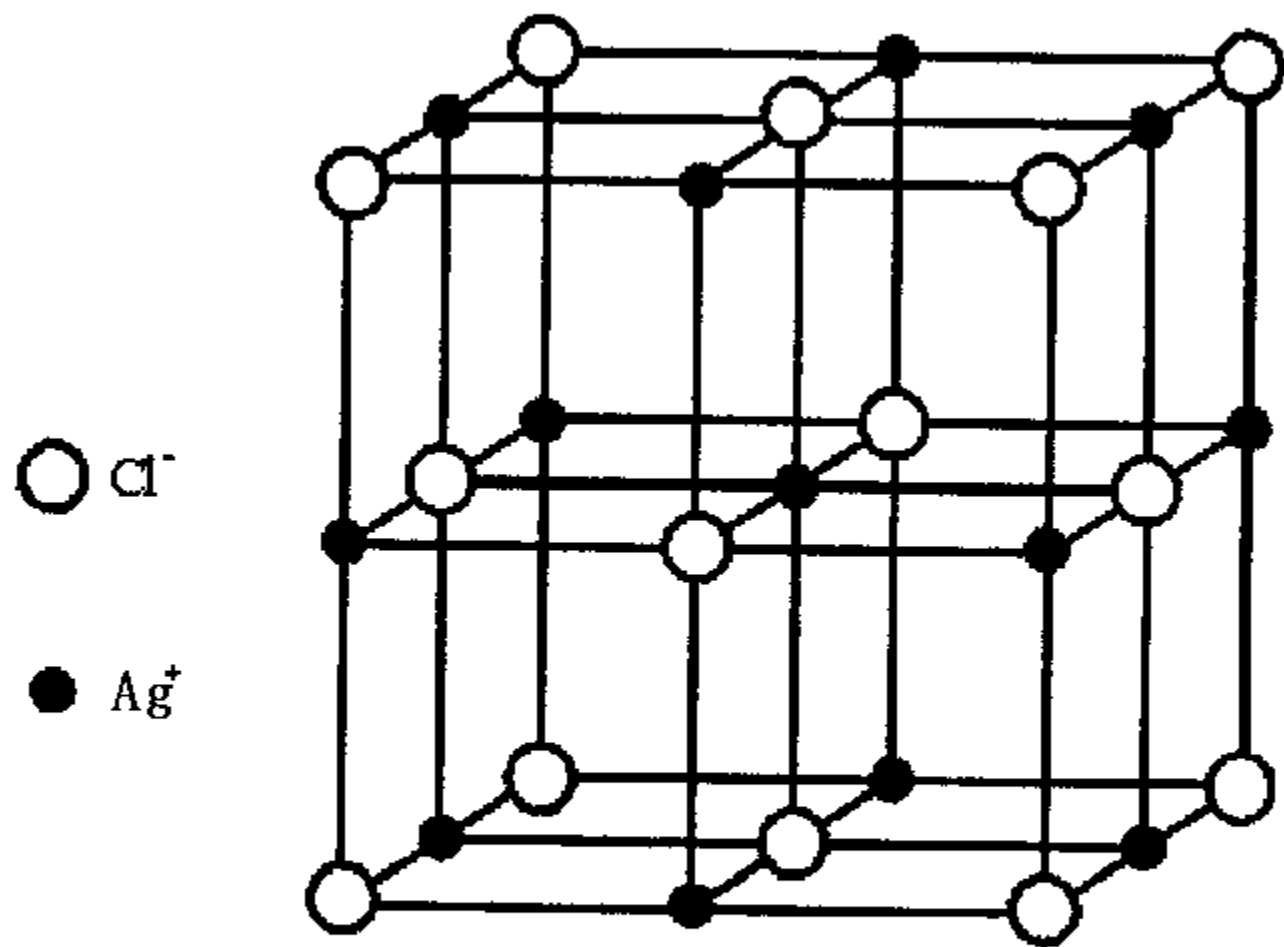
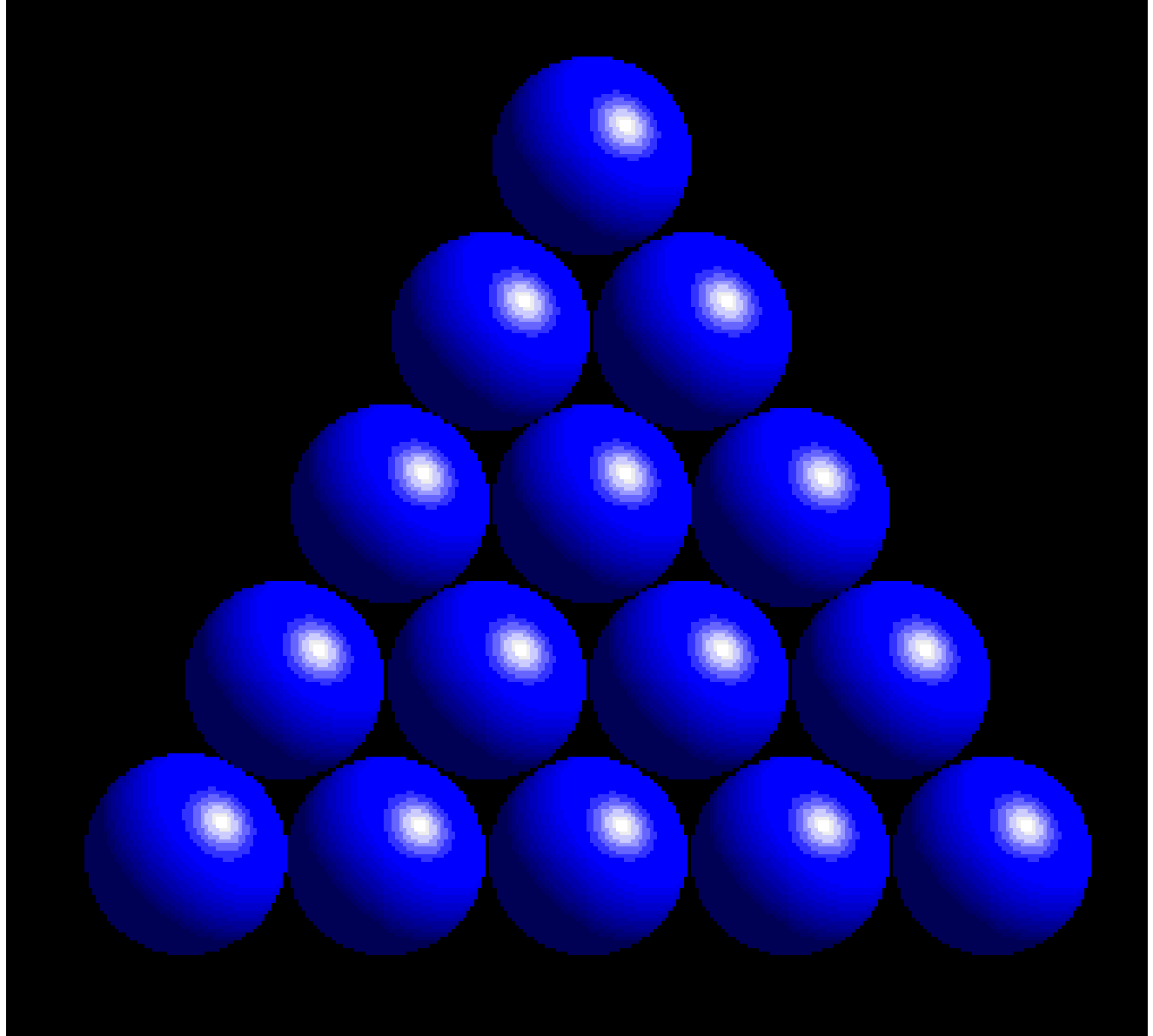


图 4-3 氯化银的晶体结构



第一章 固态材料的制备

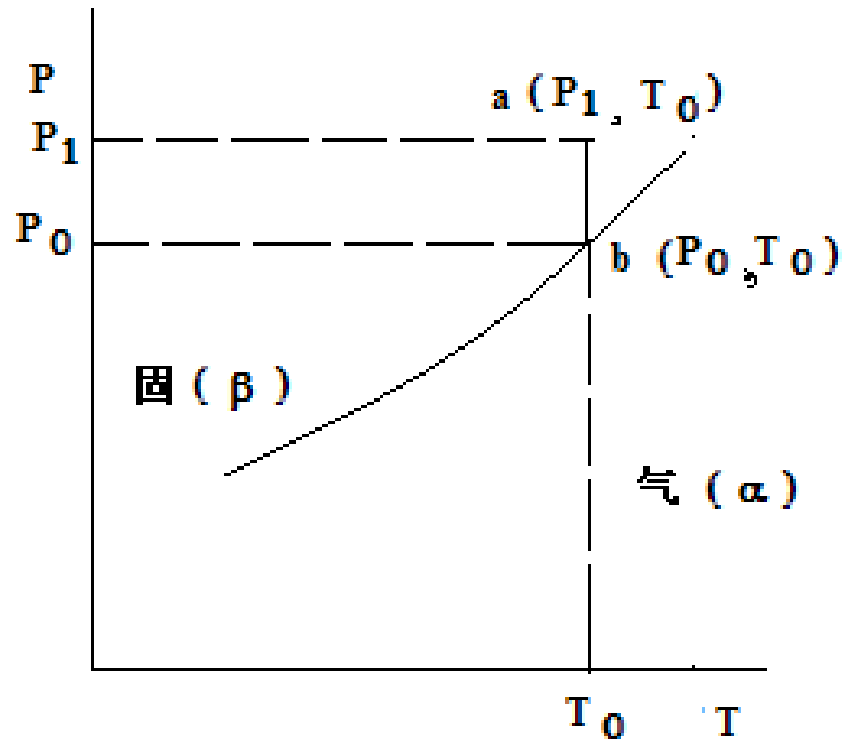
- § 1-1 单晶生长
- 1 相变驱动力
- (1) 晶体生长系统
 - (a) 固体(α) \longrightarrow 晶体(β)
 - (b) 液体 (溶液)(α) \longrightarrow 晶体(β)
 - (c) 气体(α) \longrightarrow 晶体(β)

(2) 单晶生长的驱动力: $\Delta G = G_{\alpha} - G_{\beta}$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dT = 0$$

$$\int_b^a dG = G_{\beta} - G_{\alpha} = -\Delta G = \int_{P_1}^{P_0} VdP$$



相变驱动力示意图




设：气体为理想气体，1摩尔气体与固相平衡

$$\Delta g = g^{\alpha} - g^{\beta} = - \int_{P_1}^{P_0} \frac{RT}{P} dp$$

$$= RT \ln \frac{P_1}{P_0}$$

- 过饱和比 $\frac{P_1}{P_0} = \alpha$
- 过饱和度 $\frac{P_1 - P_0}{P_0} = \alpha - 1 = \sigma$

$$\Delta g = RT \ln \alpha = RT \ln(1 + \sigma) \approx RT \sigma$$

- 对于气-液或气-固单相体系
- 过饱和度是过饱和分压强的相对比值；
- 对溶液多相体系可类推，度是过饱和浓度的相对比值。
- 控制的外界条件为组分分压，浓度和温度。 

设生长体系为熔体：1摩尔熔体的自由能为 $G^m(T)$,相应晶体的自由能为 $G^c(T)$

- 固液平衡相变时： $\Delta G = \Delta H_m - T_m \Delta S = 0$
- $\Delta H_m = T_m \Delta S = L_m$ （摩尔相变潜热）
- 自发相变时： $G^m(T) > G^c(T) \iff T = T_m - \Delta T$
- $\Delta G = G^m(T) - G^c(T)$
- $= \Delta H - (T_m - \Delta T) \Delta S$
- $\approx \Delta H_m - T_m \Delta S + \Delta T \Delta S$
- $\approx \Delta T \Delta S = L_m \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right)$
- $\Delta T = T_m - T$

相变驱动力

- 在固-气，固-液生长系统中：分压,过饱和度和度
- 在固-溶液生长系统中：浓度,过饱和度和度
- 在固-熔体生长系统中：温度,过冷度

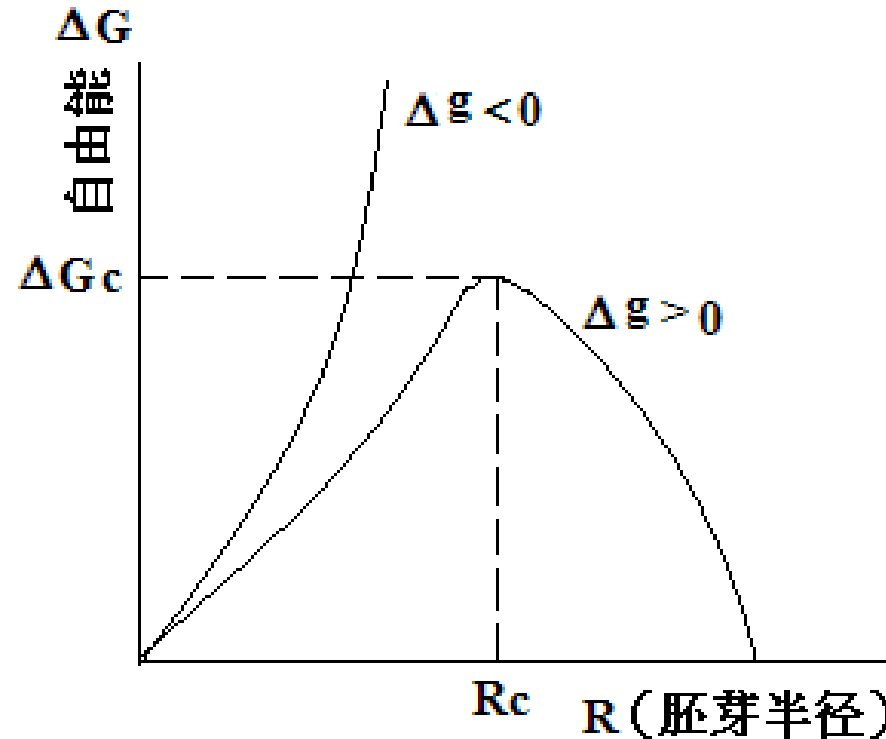
2 成核（过冷蒸气 → 晶核）

- $\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$
- $= -n\Delta g + \varphi$
- φ : 表面能; σ : 比表面能

$$= 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_l \cdot RT \ln \frac{P}{P_e}$$

临界核
半径

$$r^* = \frac{2\sigma V_l}{RT \ln \frac{P}{P_e}}$$



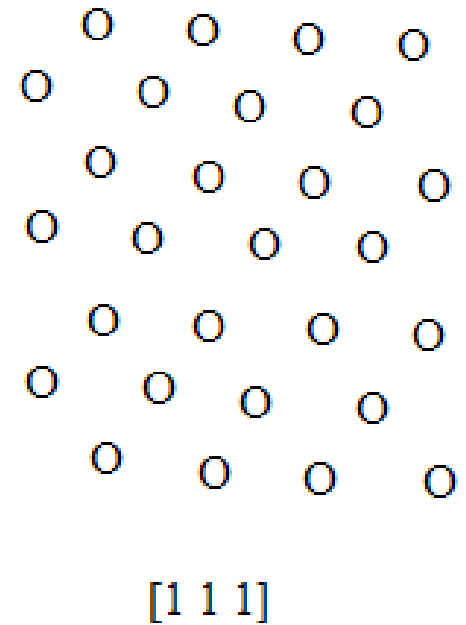
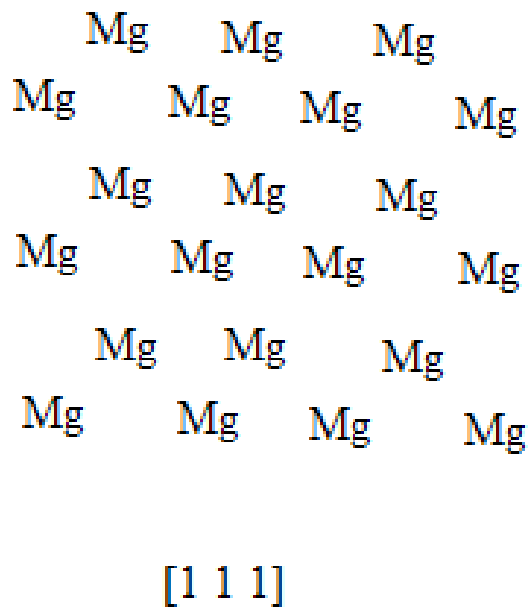
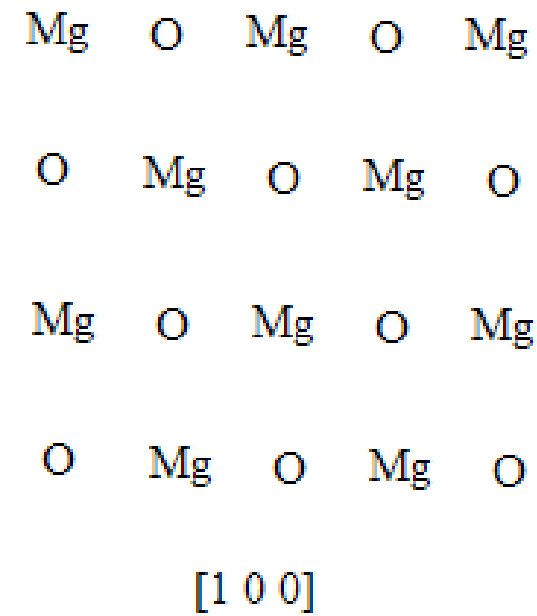
体系自由能与胚芽半径的关系

影响临界晶核半径的因素

- 过饱和比: $\ln(p/p_e)$ (与温度, 浓度, 压力等有关) 呈反比;
- 比表面能: σ (与物质的性质, 成核催化剂类型有关) 呈正比。

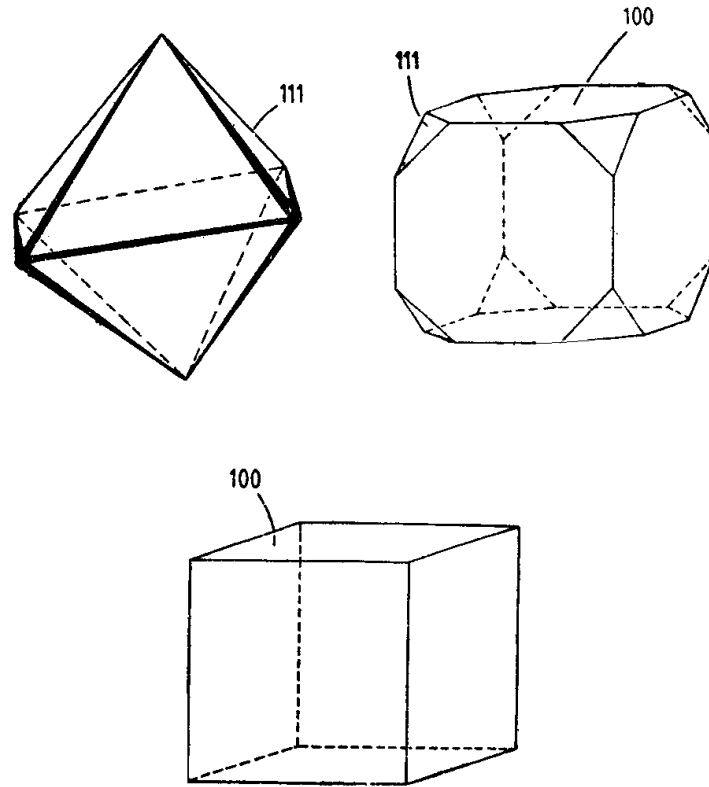
3 晶体生长

(1) 表面结构与反应性

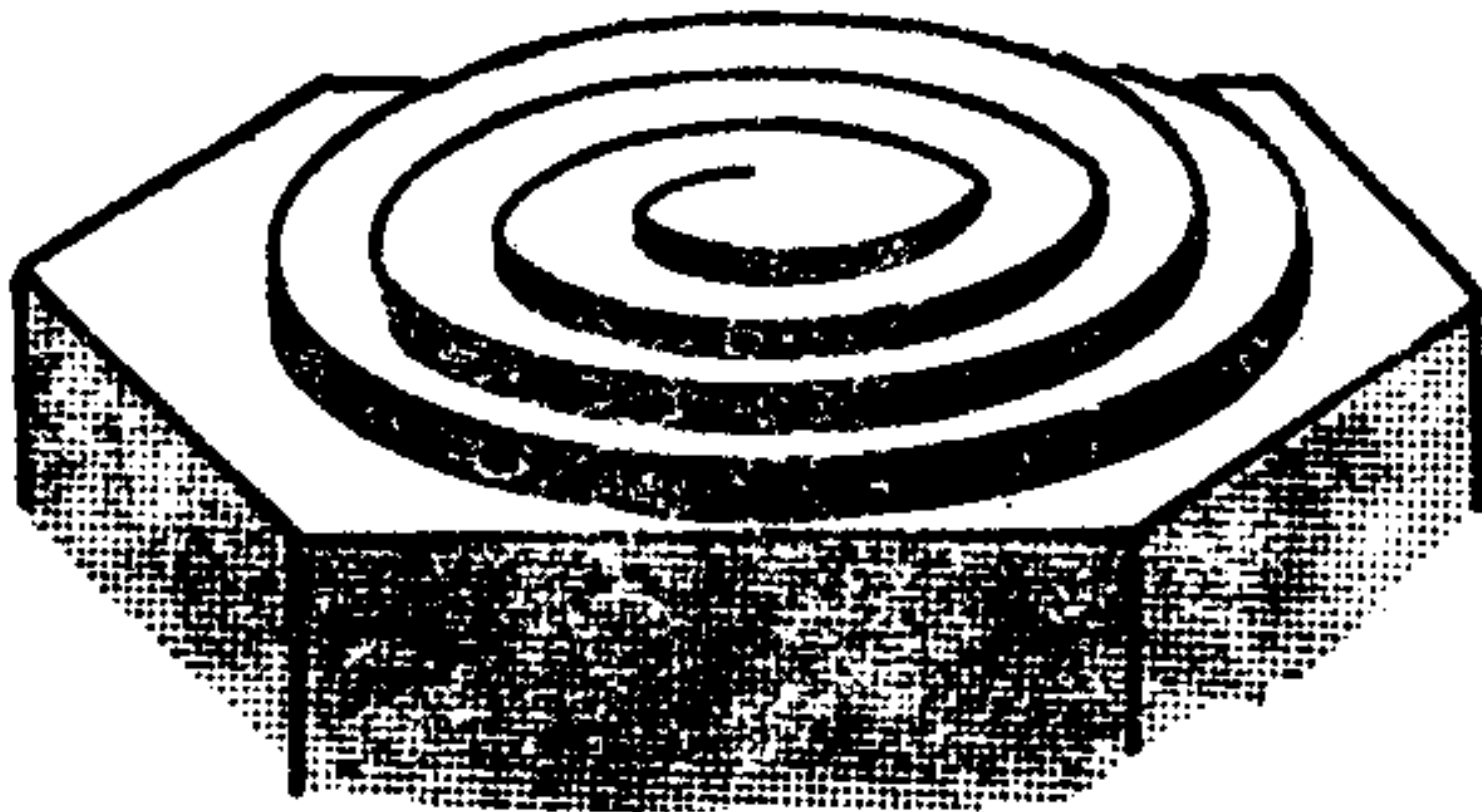


- 氧化镁单晶的晶面结构

在晶体中生长最慢的那些晶面是最重要的面。



晶体表面螺旋位错对晶体生长的影响



(2) 扩散:

- 扩散 (Fick)第一定律
- 单位时间内生长到生长界面的质量
 $dm/dt=DA(dc/dx)$
- $=DA(C_{\text{本体}}-C_{\text{表面}}) / \sigma$
- dc/dx : 垂直于界面的浓度梯度
- σ : 扩散层厚度; D :扩散常数。
- 如果 R 为晶体表面结晶的线速度
- $dm/dt = RA\rho$
- ρ : 晶体的密度
- $R=D (C_{\text{本体}}-C_{\text{表面}}) / \rho \sigma$

当体扩散为限速步骤时

- 影响晶体生长的因素：
- 过饱和度
- 扩散层厚度
- 扩散系数

(3) 单晶生长方法

- 1 溶液法：降温法（溶解度及溶解度的温度系数较大的物质）；
- 蒸发法（溶解度的温度系数较小或为负值的物质）；
- 凝胶法：溶解度极微的物质；
- 水热法：在常温下溶解度极小，在高温，高压和矿化剂存在的情况下在水中的溶解度增加的物质；
- 助熔剂法：高温溶液法，选择助熔剂。

- 2 熔体法：
 - 提拉法，坩埚下降法，区熔法，焰熔法。
- 3 高温高压法：动压（爆炸）法，静压法。

(4) 薄膜材料的制备

- 1 物理方法：阴极溅射法；真空蒸发法。
- 2 化学方法：电沉积，无电沉积，阳极氧化，热氧化。
- 化学气相沉积(CVD)法；金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)法。
- 3 金刚石薄膜的制备：热丝化学气相沉积(HCVD)法；直流等离子体 CVD (DCPCVD)法；电子回旋共振CVD (ECRCVD)法；燃烧火焰法。

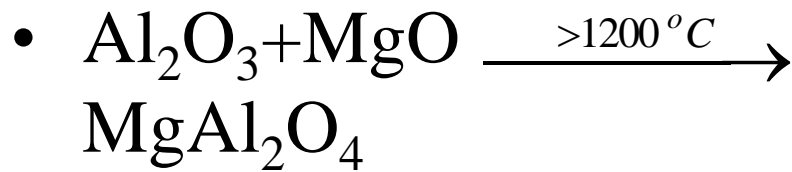
§ 1-2 固相-固相反应与烧结

- 1 固相-固相反应的特点
- 固相-固相反应的推动力：原子化学势的局域变化 $\Delta G_i < 0$ ，反应速度与浓度无关而与晶体的结构，缺陷，物质的化学活性和能量状态密切相关。
- 外界因素：温度，压力，外加电场。

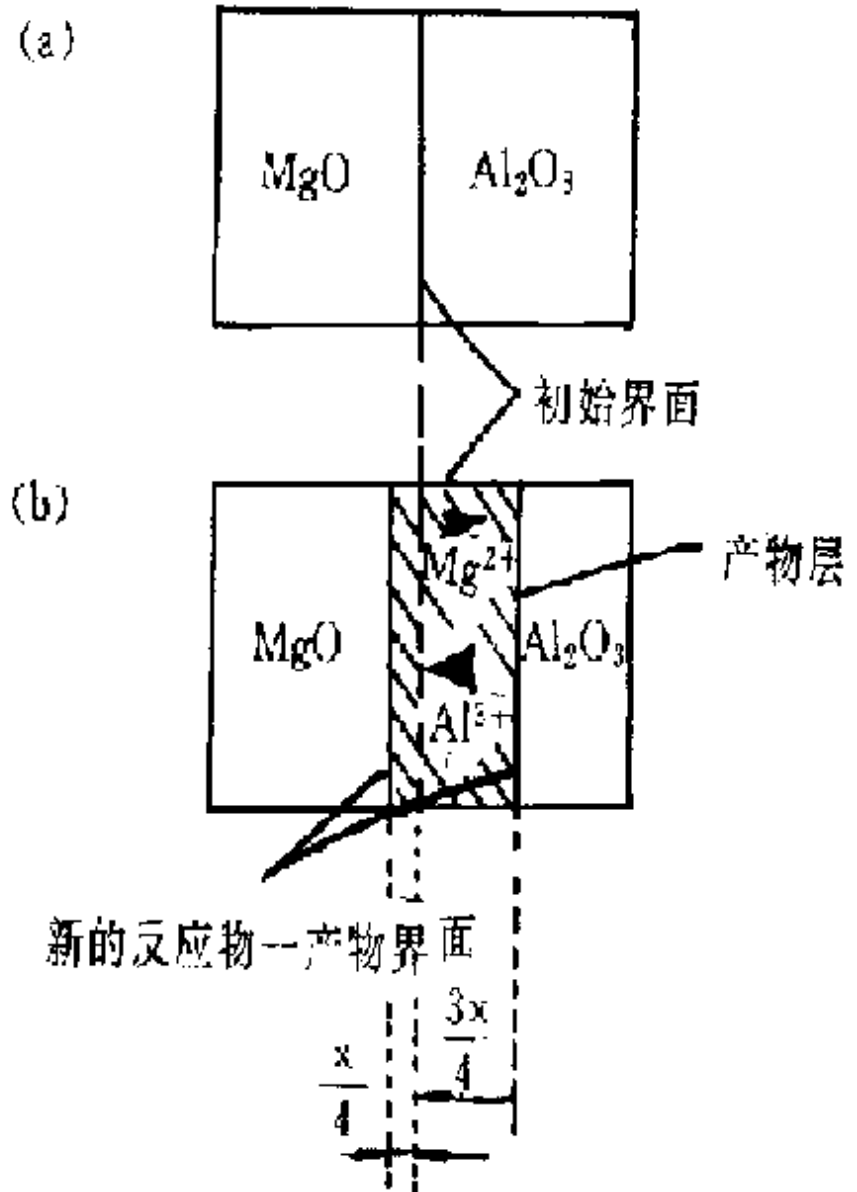
- 2 固相反应步骤:
- 晶界上原子规模的化学反应；新相成核生成产物层；固体的扩散及新相的生长。
- 将反应物粉碎并混合均匀或预先压制成型，均可增大反应物之间的接触面积，使原子或离子的扩散运输比较容易进行，增大反应速度。

3 固相反应

- 单晶体之间的反应
(反应熵很小, 反应界面很小, 反应速度慢, 等温反应)



- 接触 \rightarrow 成核 \rightarrow 扩散 \rightarrow 成长

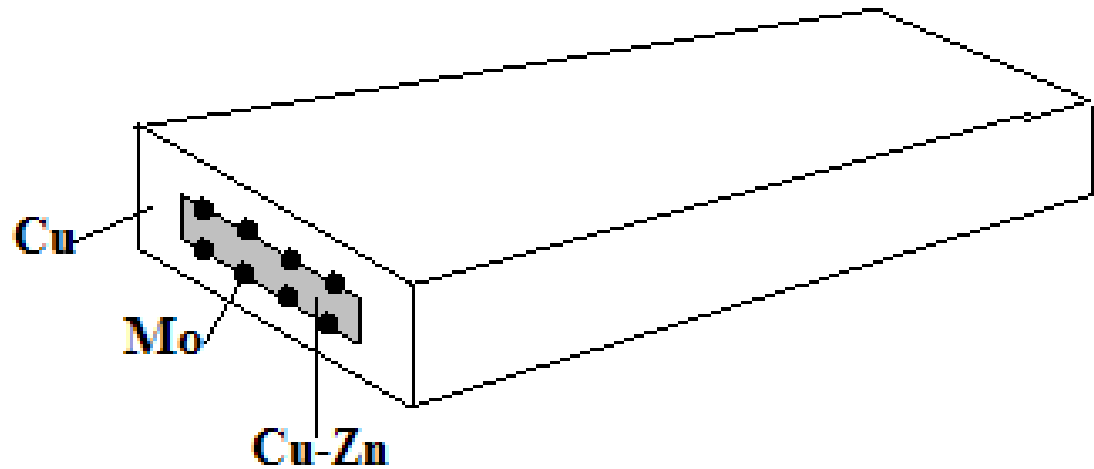


- 成核反应：结构重排反应，活化能高

化合物	氧堆积方式	阳离子填隙位置
MgO	ccp	oct
Al ₂ O ₃	hcp	oct
MgAl ₂ O ₄	ccp	Oct:Al ³⁺ , T:Mg ²⁺

4 固体的扩散

- 扩散是由于体系内存在化学势梯度或电化学势梯度所发生的原子或离子的定向流动和互相混合的过程

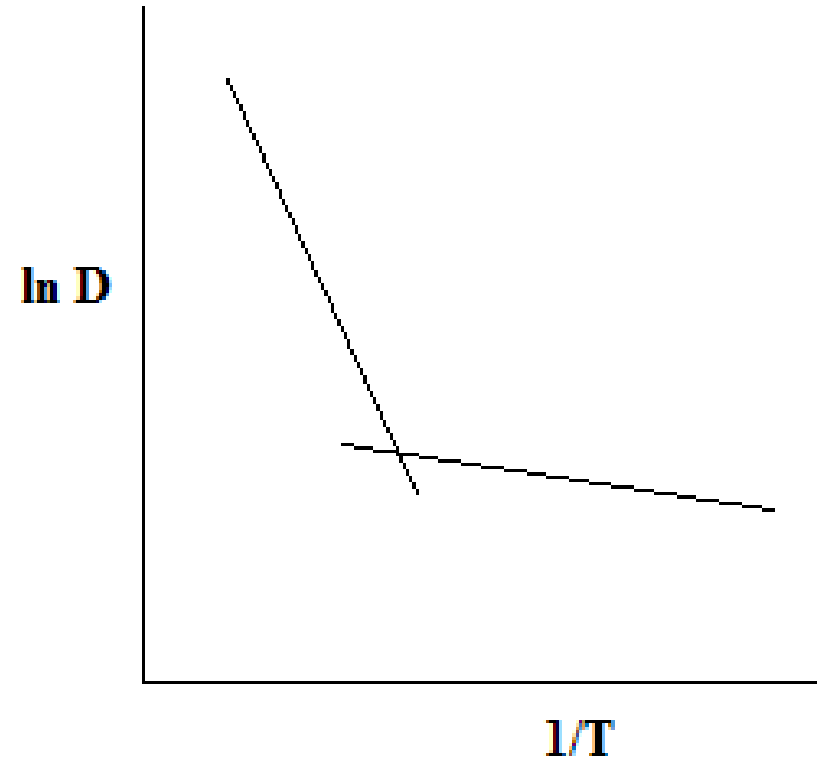


$$\frac{dx}{dt} = KDx^{-1}$$

$$x^2 = K' Dt$$

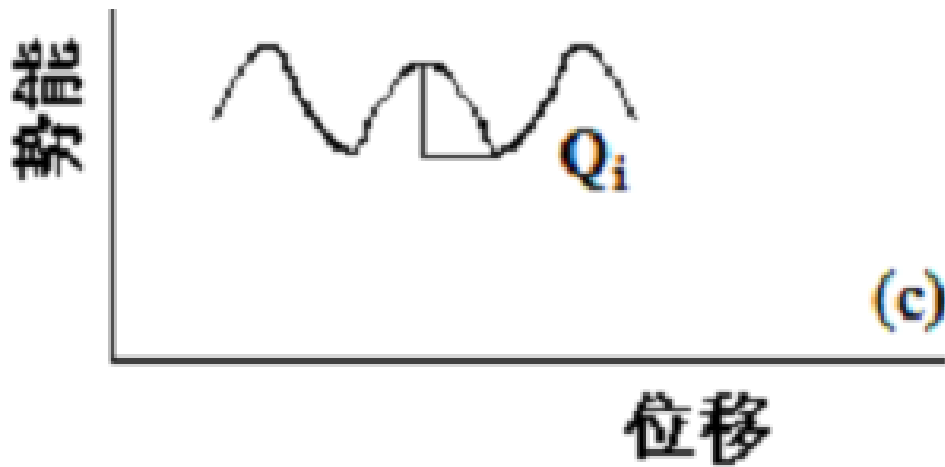
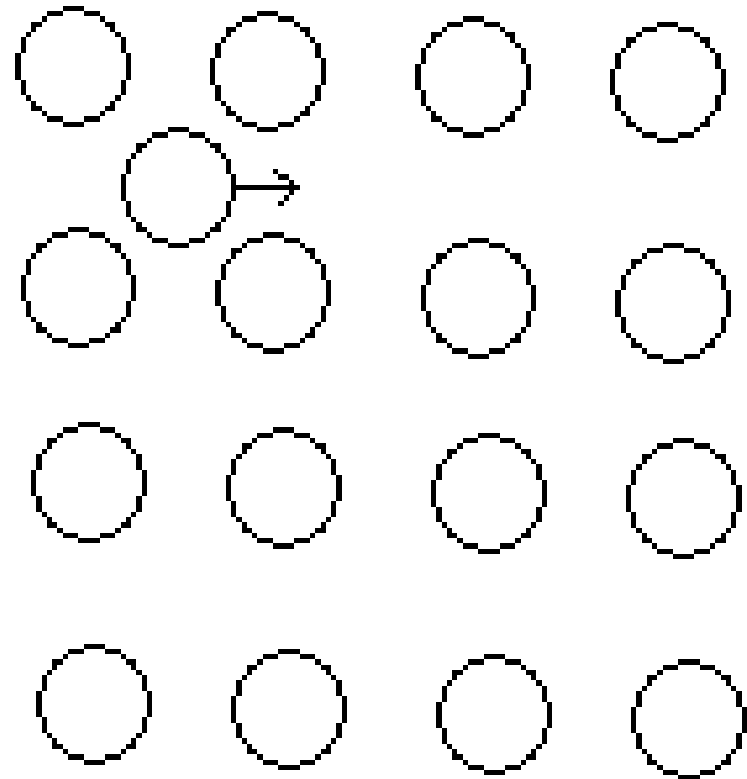
(1) 扩散系数(D)与温度(T)的关系

- $D=D_0 \exp(-Q/T)$
- Q : 扩散活化能
- 一般情况下
- $Q=125\sim 135\text{kJ/mol}$
- $1\sim 2\text{eV}$

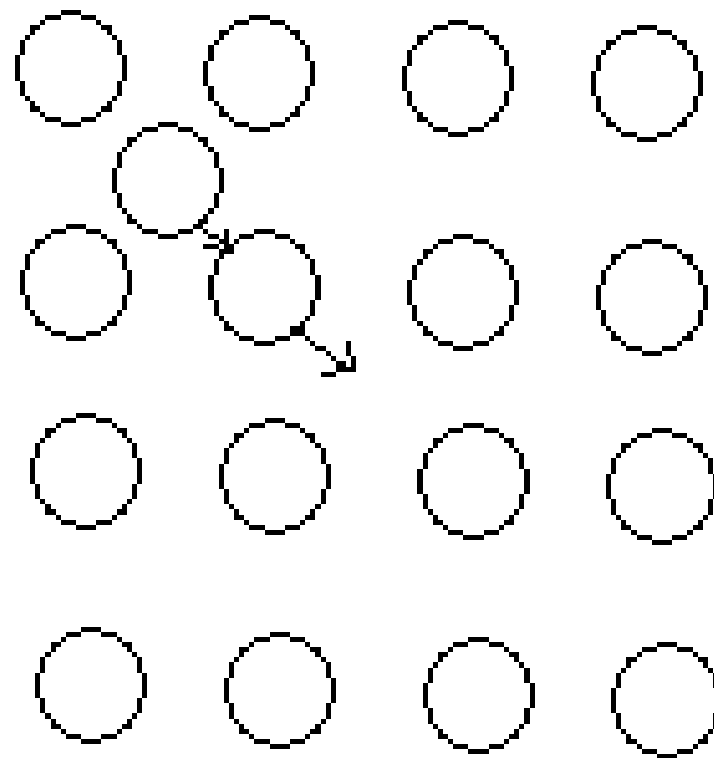


(2) 扩散机理与扩散活化能

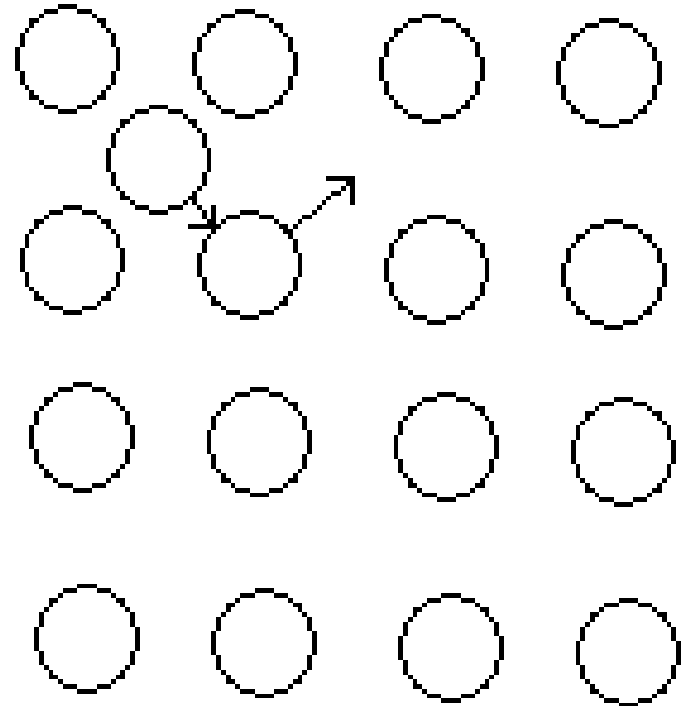
- 体扩散(D_b)
- 活化能:
- $Q_b: 46 \text{ kcal/mol}$
- 直接间隙扩散



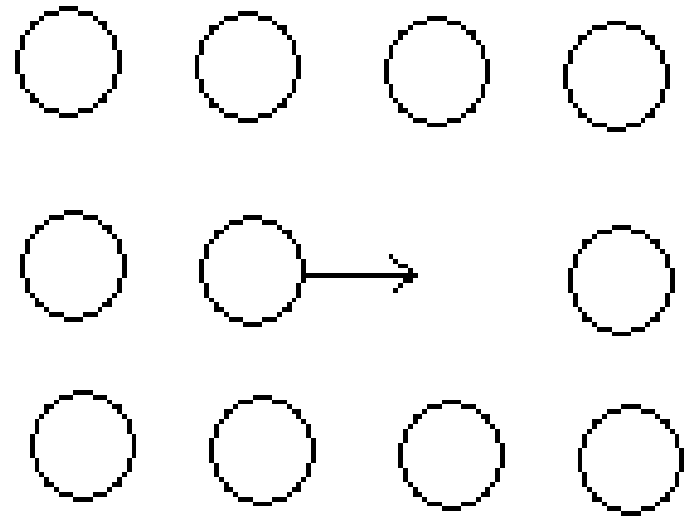
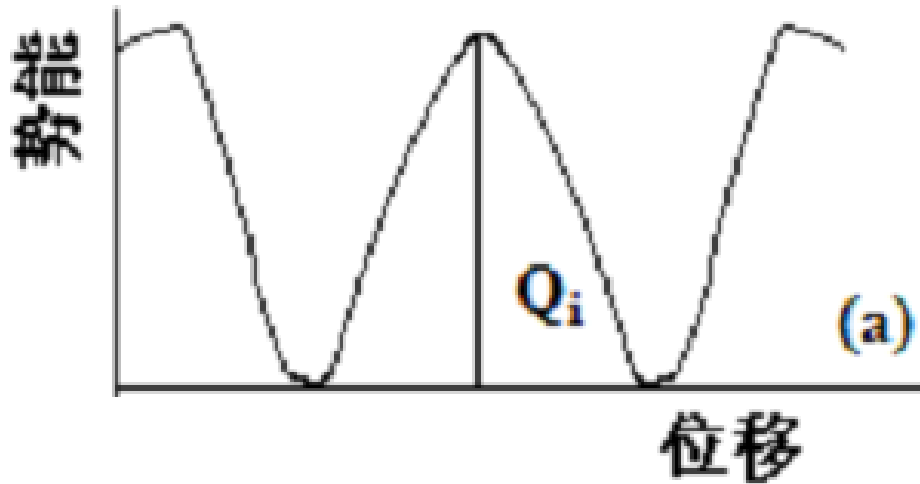
- 间接直线间隙扩散



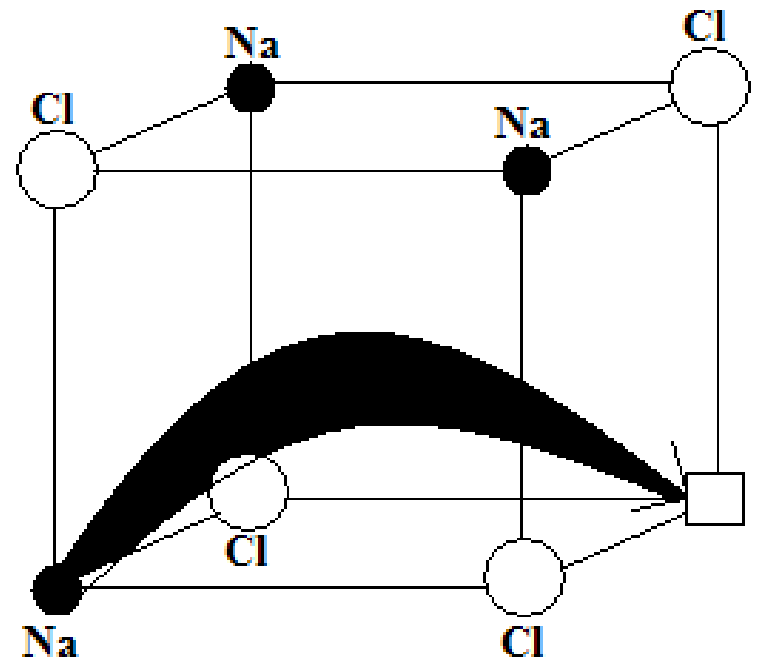
- 间接非直线间隙扩散



- 空位扩散机理

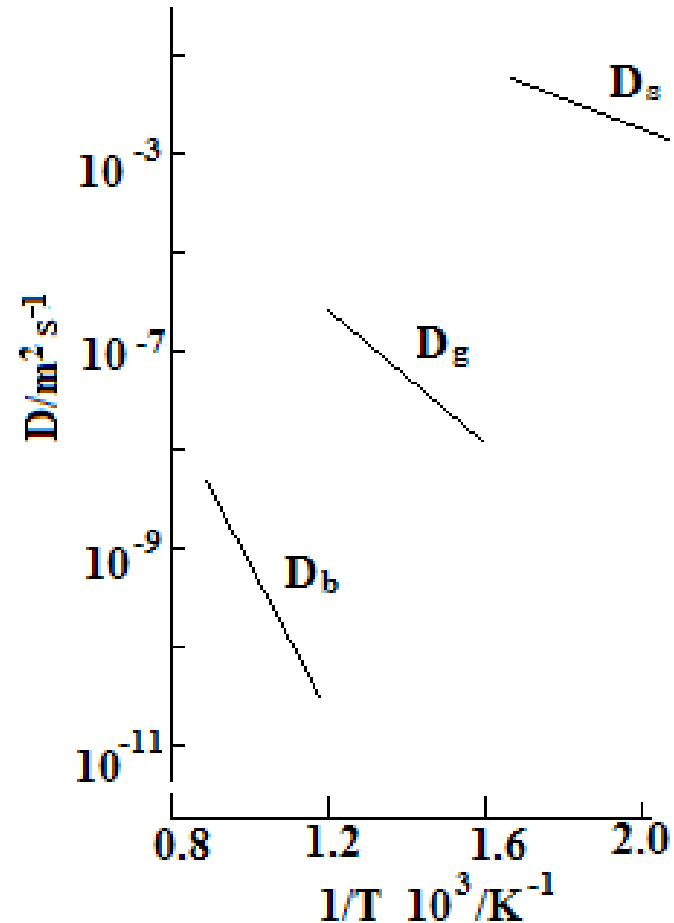


- NaCl的阳离子迁移活化能：0.65-0.85eV
- 阴离子迁移活化能：0.90-1.10eV



短程扩散

- 晶界扩散(D_g)
- Q_g : 20 kcal/mol
- 表面扩散(D_s)
- Q_s : 10 kcal/mol
- 位错扩散(D_d)
- Q_d : 19-20 kcal/mol



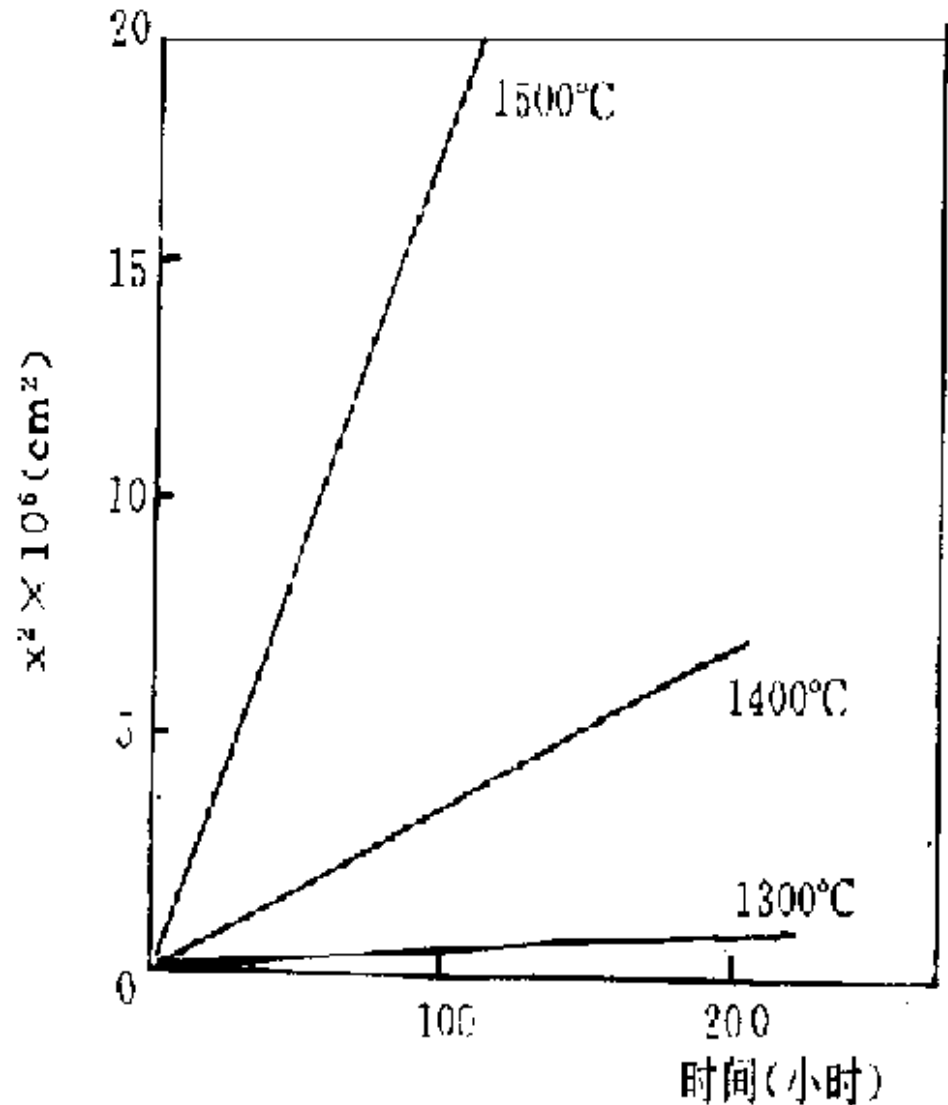
• 金属银的扩散系数

(3) 扩散输运过程:

$$\frac{dx}{dt} = KDx^{-1}$$

$$x^2 = K'Dt$$

- X: 产物厚度; D: 扩散系数; t: 时间; K, K': 速度常数。



5 影响固-固反应速度的因素

- 固体之间的接触面积及其表面积
- 产物相的成核速度（结构差异与温度）
- 离子通过产物相的扩散速度（温度，晶体结构，缺陷）

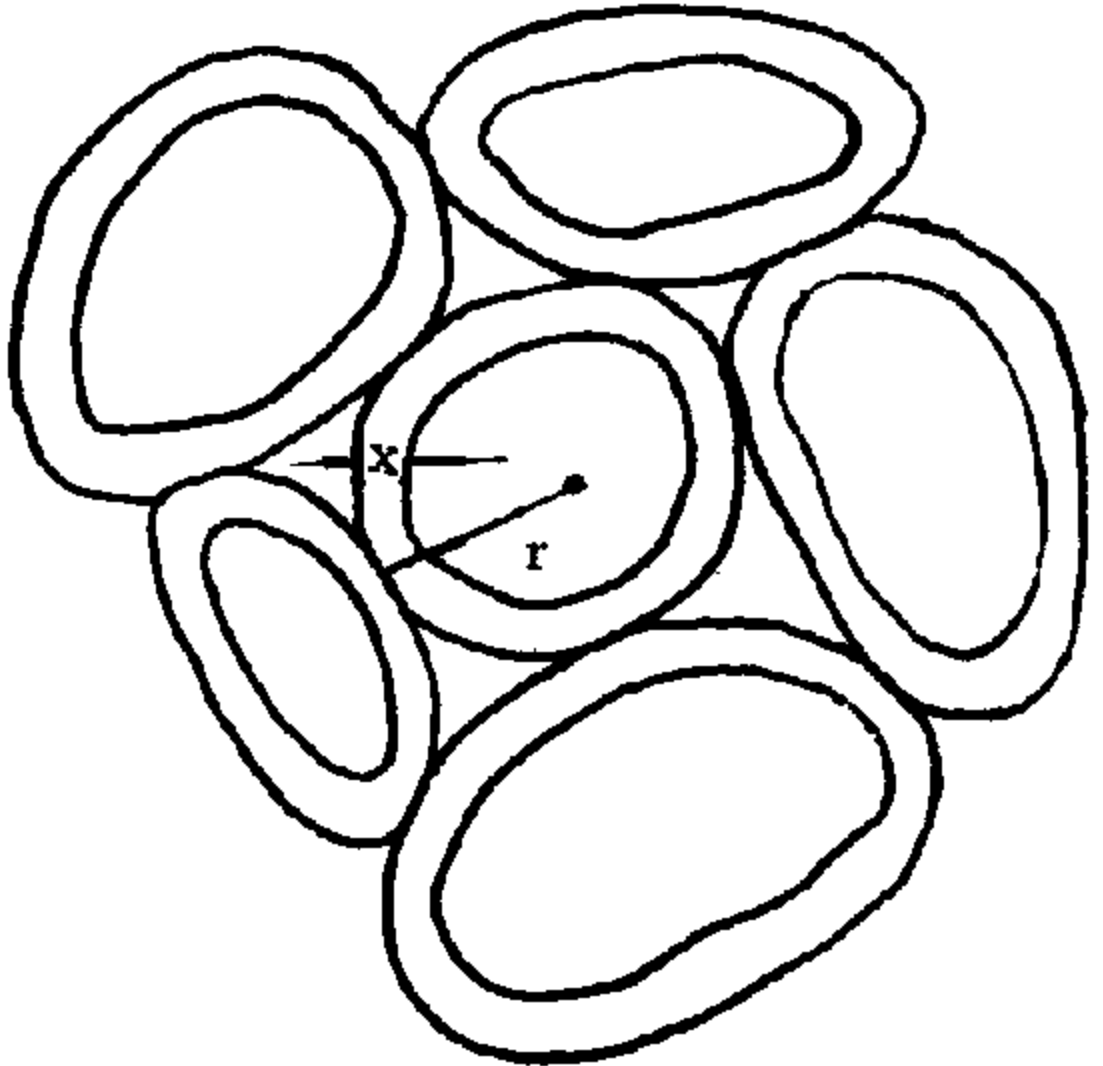
§ 1-3 粉末反应

- 扩散控制过程
- 假设理想状态

$$V = \frac{4}{3} \pi (r - x)^3 \text{ 或}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 (1 - \alpha)$$

$$x = r(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})$$



将上式代入扩散速度抛物线公式：

$$\frac{dx}{dt} = KDx^{-1}$$

$$x^2 = K' Dt$$

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \left(\frac{K' D}{r^2}\right)t$$

加速固相反应的措施

- (1) 增加粉末的细度，增加反应物的接触面积（粉碎，混匀，压片）
- (2) 提高成核速度（提高温度，降低反应活化能，制造固体缺陷，改变合成路线）
- (3) 提高扩散速度（提高温度，增加固体缺陷，缩短扩散距离）
- (4) 将固-固反应转化为固-气，固-液等软化学合成反应。

参考书：无机合成与制备化学，徐如人，庞文琴，高等教育出版社，2001年。

- § 1-4 烧结：
- 通过高温处理，使晶粒尺寸变大及材料致密化的过程
- （1）初期模型：表面，晶界，晶格物质扩散到颈部。
- （2）中期模型：一部分晶粒生长，另一部分晶粒缩小或消失。气孔率降到5%。
- （3）后期模型：一部分晶粒生长，另一部分晶粒缩小或消失。烧结体致密度达到或接近理论密度。

§ 1-3 超细微粉的制备

- 1 气相法：蒸发-冷凝法；辉光放电冷凝原位加压法；气相化学反应法。
- 2 溶液法：软化学合成-共沉淀法；醇盐水解法；喷雾热解法；溶胶-凝胶法；

3 微乳液法合成

参考书：微乳化技术及应用，崔正刚，殷福珊，中国轻工业出版社，1999

- (1) 微乳液
- 例：地板抛光蜡液，机械切削油，香油，干洗剂。
- 组成：水，油，大量表面活性剂，助表面活性剂。
- 外观透明或半透明，经高速离心分离，不分层，均相分散体系。

- 两种不互溶液体形成的，热力学稳定的，各向同性的，外观透明或半透明的分散体系。微观上由表面活性剂界面膜所稳定的一种或两种液体的液滴所构成。

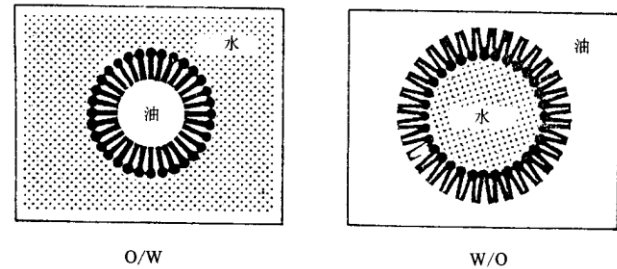
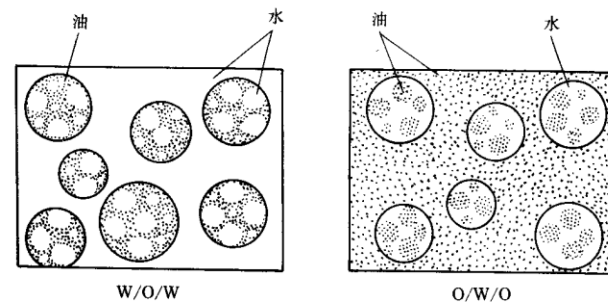


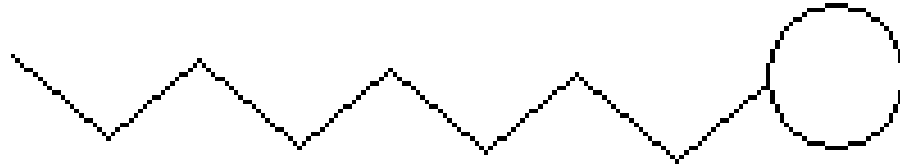
图 1-2 水包油(O/W)型和油包水(W/O)型简单乳状液的结构示意图



特点:

- (a)热力学稳定的分散体系，10~100nm，外观透明，高速离心机分离不分层。
- (b)由表面活性剂（助表面活性剂），油，水（盐水）组成。
- (c)微观结构：O/W; W/O。用来制备纳米粒子的微乳体系往往是W/O型体系。

(2) 表面活性剂 (surfactant) : 双亲分子



- 链尾, 直链或支链 头基, 正, 负离子
- 碳氢链或碳氟链, 或极性非离子
- 憎水基hydrophobic 亲水基hydrophilic ,
- 或亲油基lipophilic 头基head group
- 作为溶质能使溶液的表面张力显著降低的物质为表面活性剂。
- 1/5体积的乙醇能使水的表面张力从73mN/m降低到40mN/m。但加入质量分数为0.001%的表面活性剂就可以达到同样的效果。

(a)表面活性剂的分类

- 阴离子表面活性剂
- 羧酸盐型 $[R_f\text{COO}^-M^+]$: (双2-乙基己基磺基琥珀酸钠) (AOT) 等,
- 磺酸盐型 $[R_f\text{SO}_3^-M^+]$: (十二烷基磺酸钠) (SDS); (十二烷基苯磺酸钠) (SDBS);
- 硫酸酯盐型 $[R_f\text{OSO}_3^-M^+]$: (十二烷基硫酸钠)
- 磷酸酯盐型 $[R_f\text{OP}(\text{O})\text{O}_2^{2-}M^+_2, (\text{R}_f\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-M^+]$
- R:脂肪烃基或芳烃基; M^+ : 无机阳离子或有机阳离子。

- 阳离子表面活性剂：
 - 胺盐
 - 季胺盐：十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）
 - 氮苯
 - 咪唑啉型
- 两性表面活性剂：两性离子型表面活性剂：丙烯酸十一烷基甜菜碱

- 非离子表面活性剂：
 - 聚乙二醇型
 - 多元醇型
 - 亚砷型
 - 聚醚型:辛基苯基聚氧乙烯醚（曲拉通，Triton X-100;X:100,200,305,770）。
- 助表面活性剂：中等碳链的脂肪醇

(b) 表面活性剂的HLB值

- 在水-油-表面活性剂体系中，当表面活性剂的亲水性远大于亲油性时，表面活性剂表现为水溶性；反之，表现为油溶性。当亲水性和亲油性相当时，则亲水性与亲油性达成平衡（ $HLB=7$ ）。
- 对大多数多元醇脂肪酸酯 $HLB=20(1-S/A)$
- S 为酯的皂化值； A 为脂肪酸的酸值。
- 对含聚氧乙烯和多元醇的非离子表面活性剂 $HLB=(E+P)/5$
- E 和 P 分别为分子中聚氧乙烯和多元醇的质量分数。

离子型表面活性剂的基数加和法

$HLB=7+\Sigma$ 各个基团的基团数。

参考书：微乳化技术及应用， p27, 崔正刚，
殷福珊， 中国轻工业出版社， 1999

• 表 HLB基团数

• 基团	HLB基团数
• $-\text{SO}_4\text{Na}$	38.7
• $-\text{SO}_3\text{Na}$	11
• $-\text{COOK}$	21.1
• $-\text{COONa}$	19.1
• $-\text{CH}-$	-0.475
• $-\text{CH}_2-$	-0.475
• $-\text{CH}_3-$	-0.475

(c)影响HLB的因素

- (i) 非离子表面活性剂在水油两相中的溶解度是温度的函数。
- 在水-油-表面活性剂三元体系中，低温下得到O/W型乳液；高温下则得到W/O型乳液。此种变形时的温度为相转变温度(PIT)或称HLB温度。
- (ii) 油相和水相的性质对HLB有影响。
- (iii) 对于离子型表面活性剂，改变亲水基的反离子种类或加入助表面活性剂影响HLB。

(d) 聚结速度与HLB

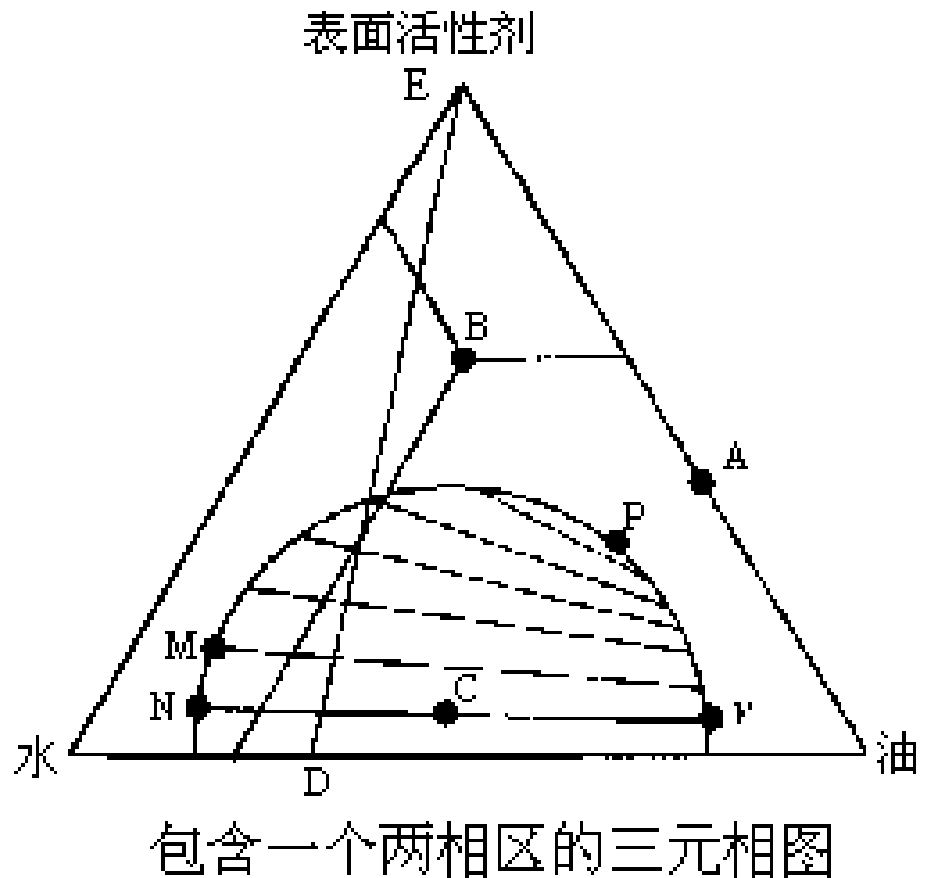
$$\ln\left(\frac{A_1 k_{w/o}}{A_2 k_{o/w}}\right) = 2.2\theta(HLB - 7)$$

- 设A微乳液珠碰撞因子。当水、油两相粘度相等时， $A_1=A_2$ ，机械作用对油包水和水包油两种不同液滴的聚结速度的影响相同。
- $K_{w/o}$ 和 $k_{o/w}$ 分别为w/o和o/w液滴的聚结速度常数。最后聚结速度快的将成为连续相。
- θ ：表面活性剂的覆盖度。

- 因此, $HLB=7, k_{w/o}=k_{o/w}$, 既可行成W/O也可形成O/W;
- $HLB>7, k_{w/o}>k_{o/w}$, 形成W/O乳液;
- $HLB<7, k_{w/o}<k_{o/w}$, 形成O/W乳液;

(3) 实验制备方法

- (a) 选择适当的微乳体系
- 三组分体系相图
- 顶角：组成
- 边：二元体系
- 面：三元体系
- 单相区
- 两相区：连结线, 褶点



(b) 典型三元相图

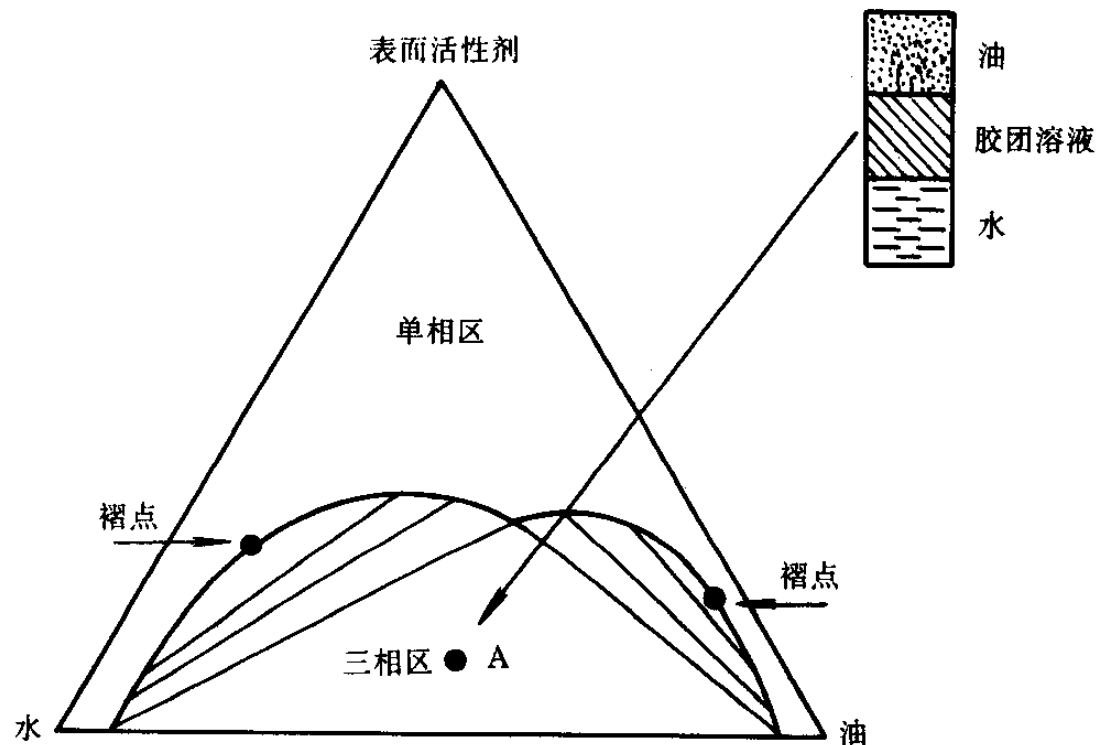
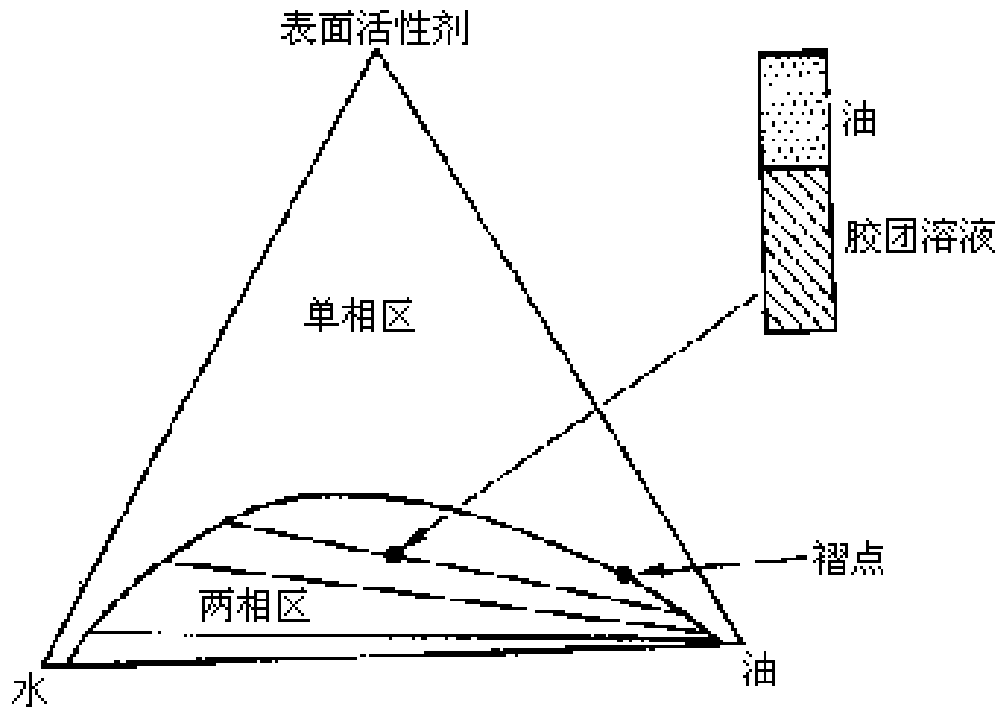


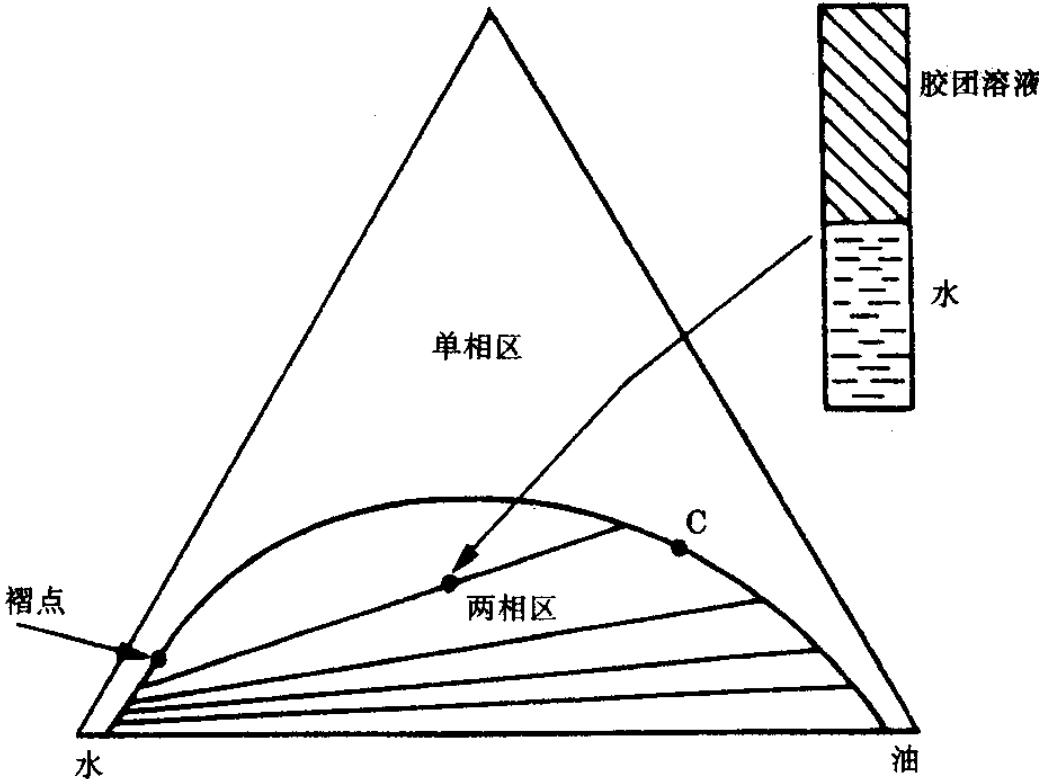
图 2-7 Winsor III型体系相图

(c) 三组分微乳体系相图：Winsor I



典型的 Winsor I 型 (S_1) 体系相图

Winsor II



典型的Winsor II型(S₂)体系相图

Winsor III

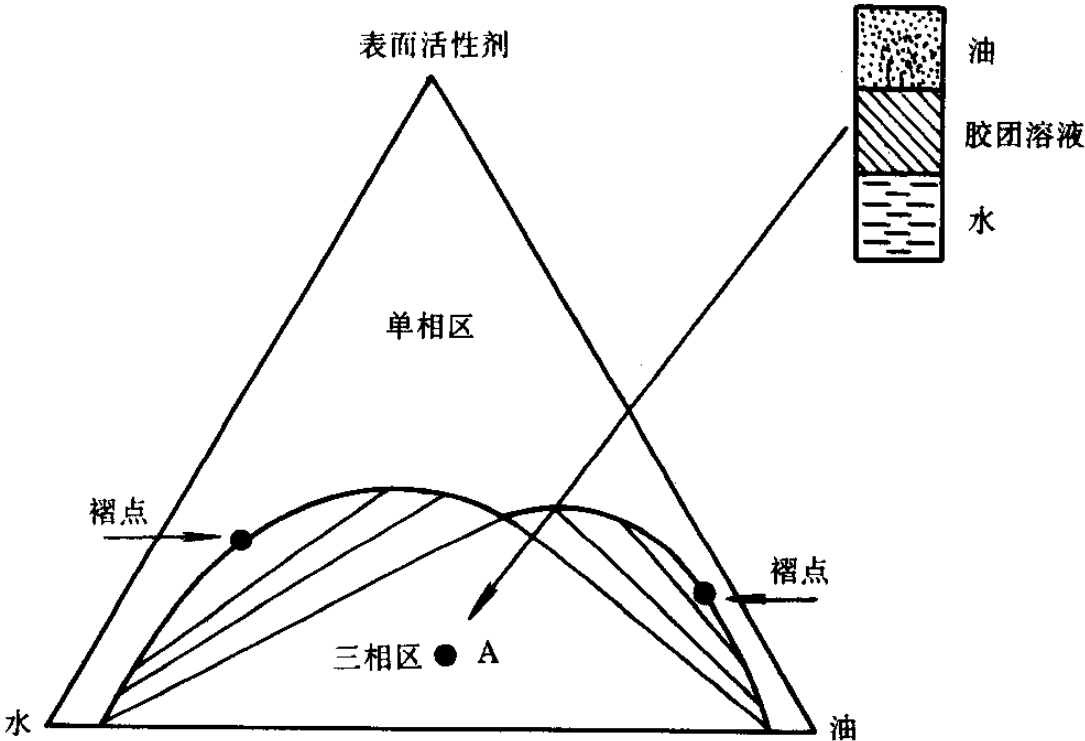
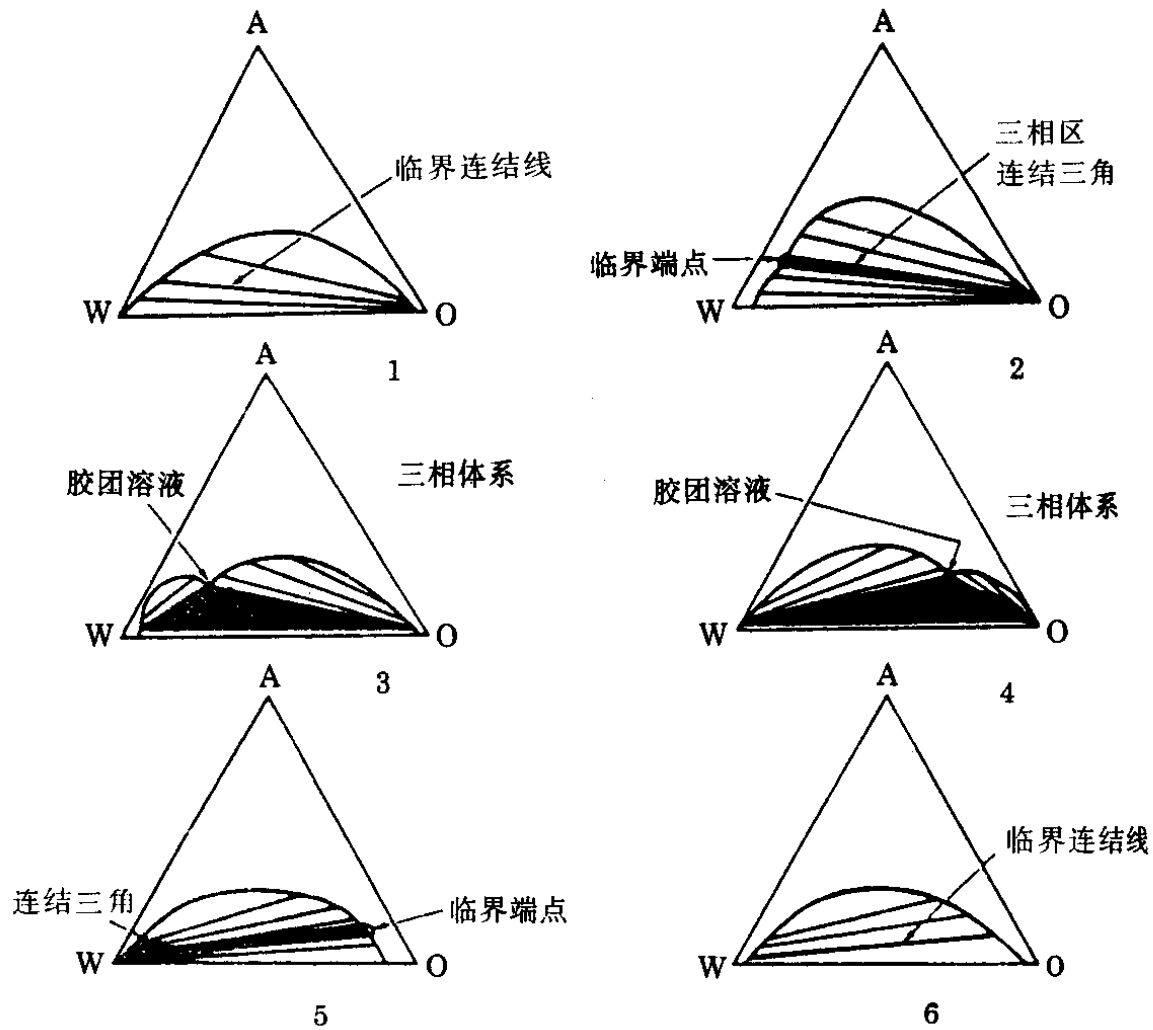


图 2-7 Winsor III型体系相图

三相区的出现与微乳类型的转变

- 表面活性剂在水相（油相）中的不均匀分布决定了体系的类型
- 改变表面活性剂的亲水性和亲油性就可以改变微乳液的类型：改变表面活性剂的结构（亲水/亲油性），改变温度，盐度，同系物油的结构。

三相区的出现及微乳液类型的转变



微乳体系的 I → III → II 连续转型示意图

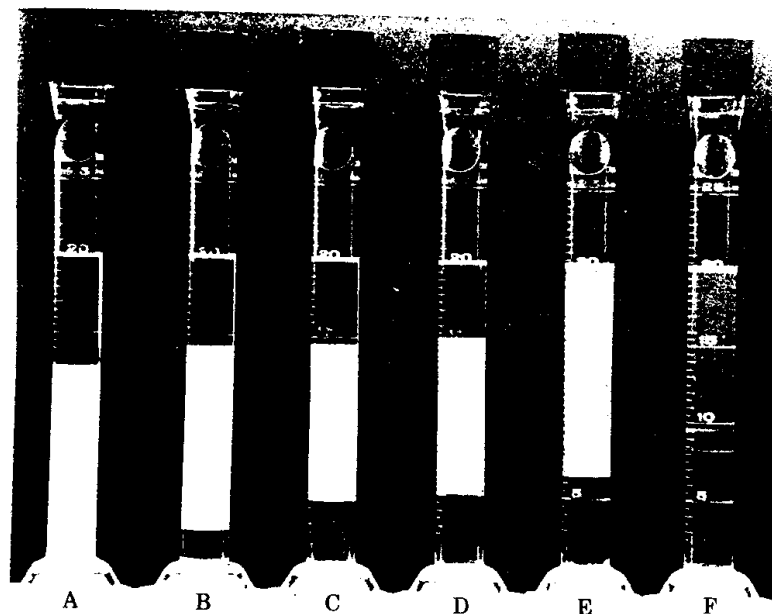


图 2-10 低表面活性剂浓度时胶团溶液的
相行为随NaCl浓度的变化

体 系: 1.6%十二烷基硫酸钠, 2.4%正戊醇,
盐水/己烷=50%(体积分数), $t=25^{\circ}\text{C}$

含盐量: A. 56g/l; B. 58g/l; C. 58.5g/l;
D. 59g/l; E. 62g/l; F. 65g/l

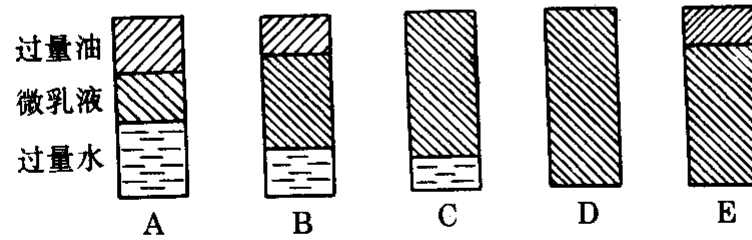
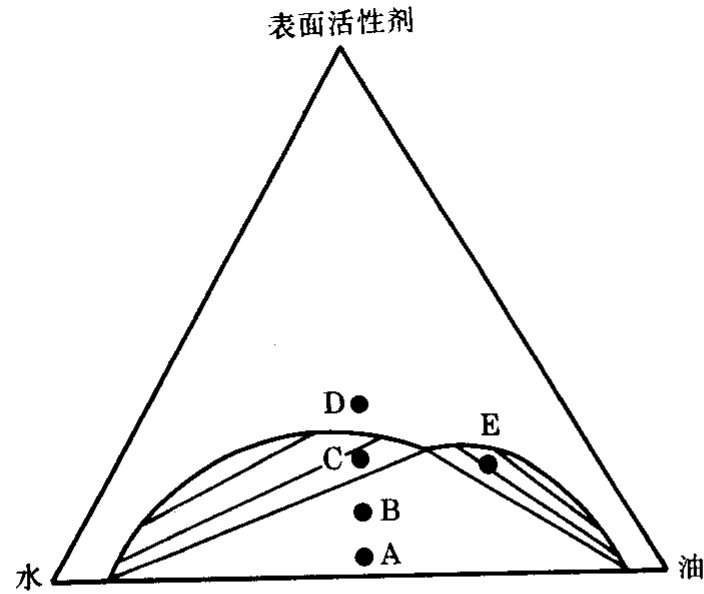
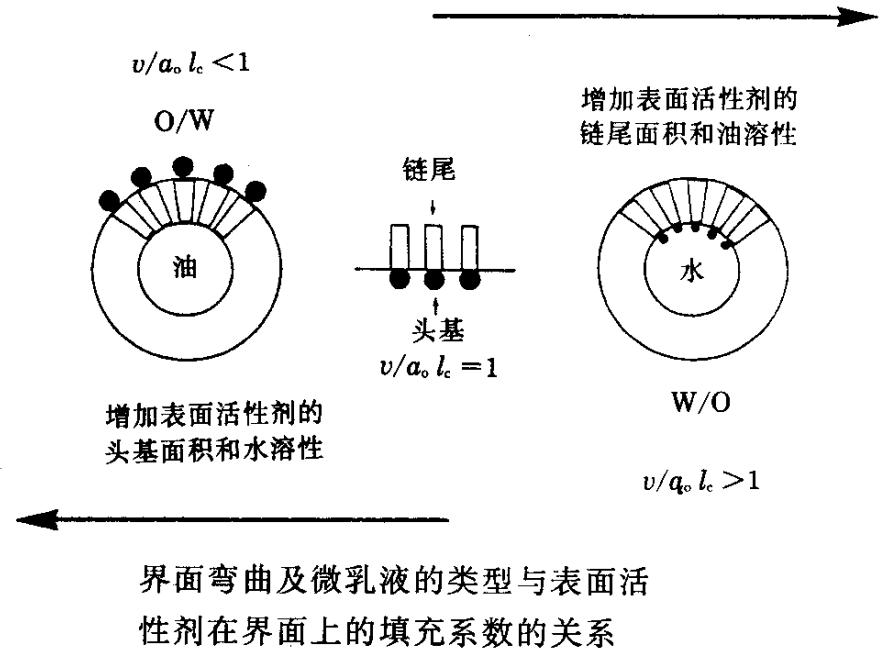


图 2-15 微乳体系的广义Winsor类型与体系总组成的关系
 试管A和B: 含过量油/微乳/过量水三相; 试管C: 含微乳/过量水两相;
 试管D: 含单相微乳; 试管E: 含过量油/微乳两相

4 微乳法制备机理

- 纳米反应器
- $W=[H_2O]/[表面活性剂]$
- 水核半径随 W 增大而增大

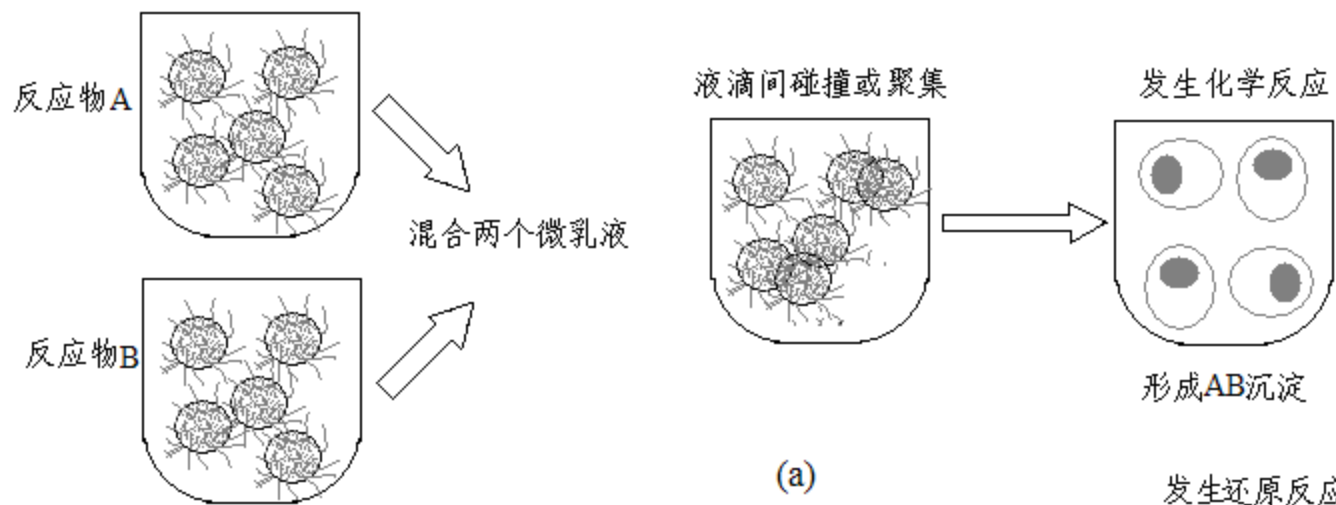


例：由草酸盐制备 LaNiO_3 纳米粉

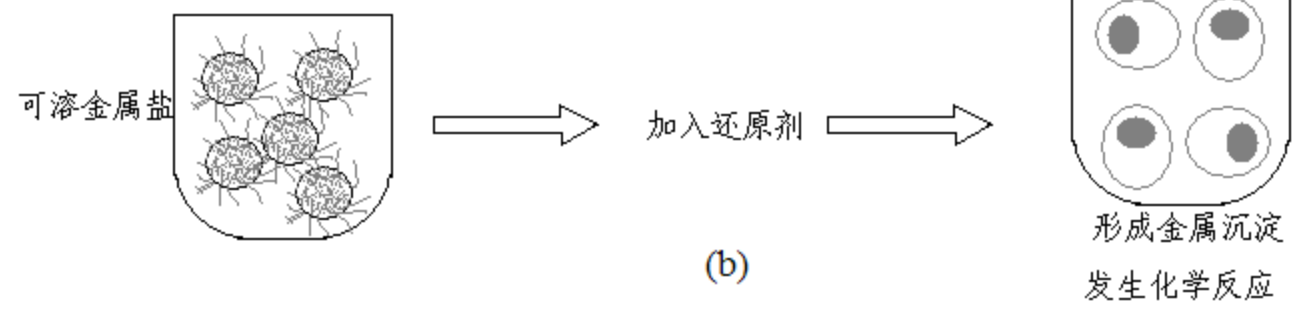
- 微乳液A:非离子表面活性剂NP-5（带5个环氧乙烷的壬基酚醚），石油醚和含等摩尔量的硝酸镧和硝酸镍的混合水溶液。
- 微乳液B： NP-5-石油醚-草酸水溶液。
- 混合→反应6~7小时→离心分离→
- 丙酮洗涤→ 110°C 干燥过夜→ 800°C 灼烧20小时 →慢慢冷到室温→ LaNiO_3 纳米粉

其他应用

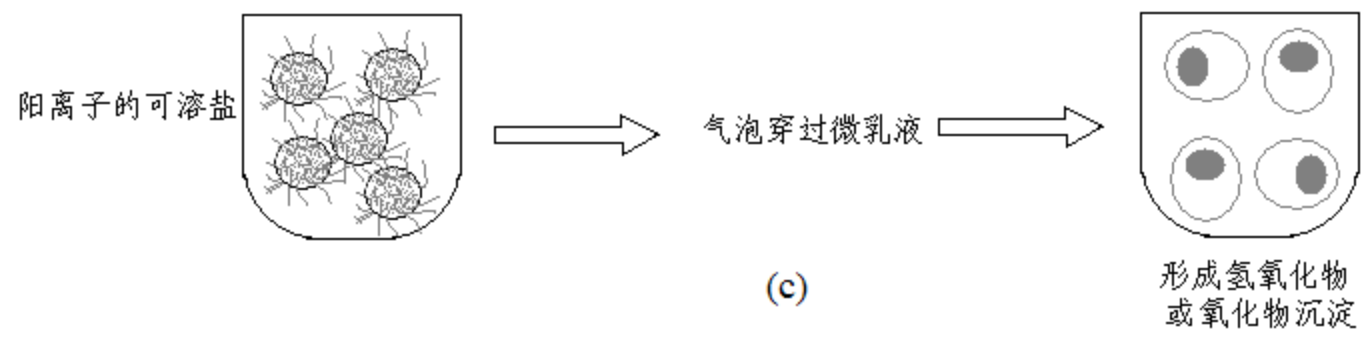
- 微乳凝胶
- 含酶微胶囊颗粒
- 微乳聚合制备多孔材料



(a)



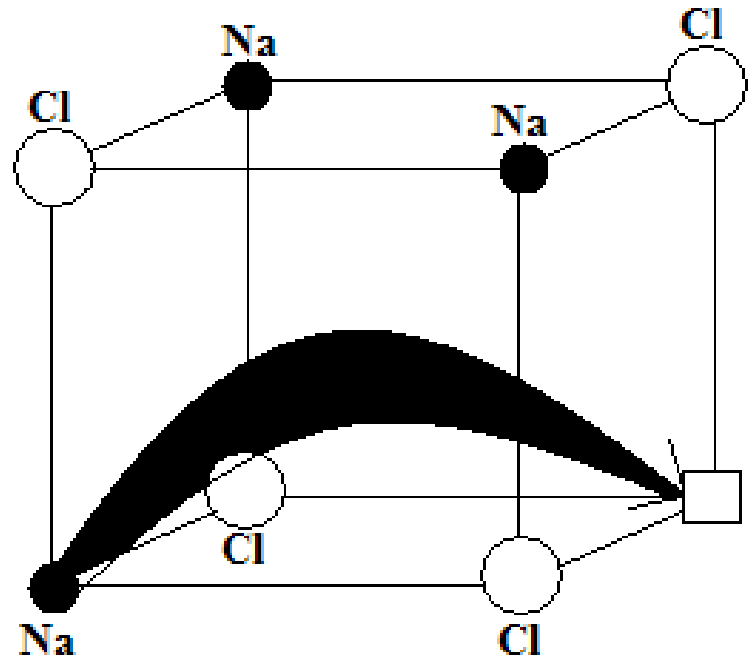
(b)



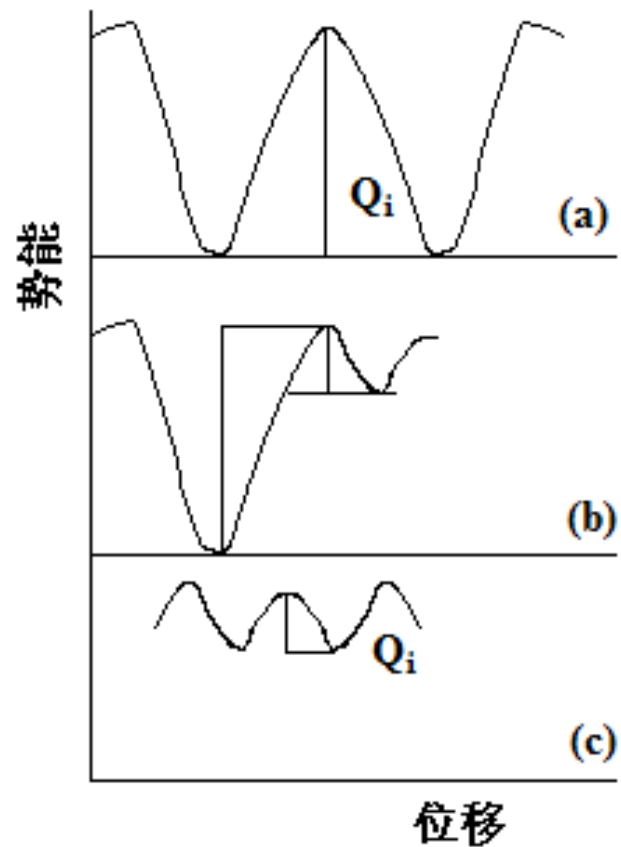
(c)

(3) 扩散活化能

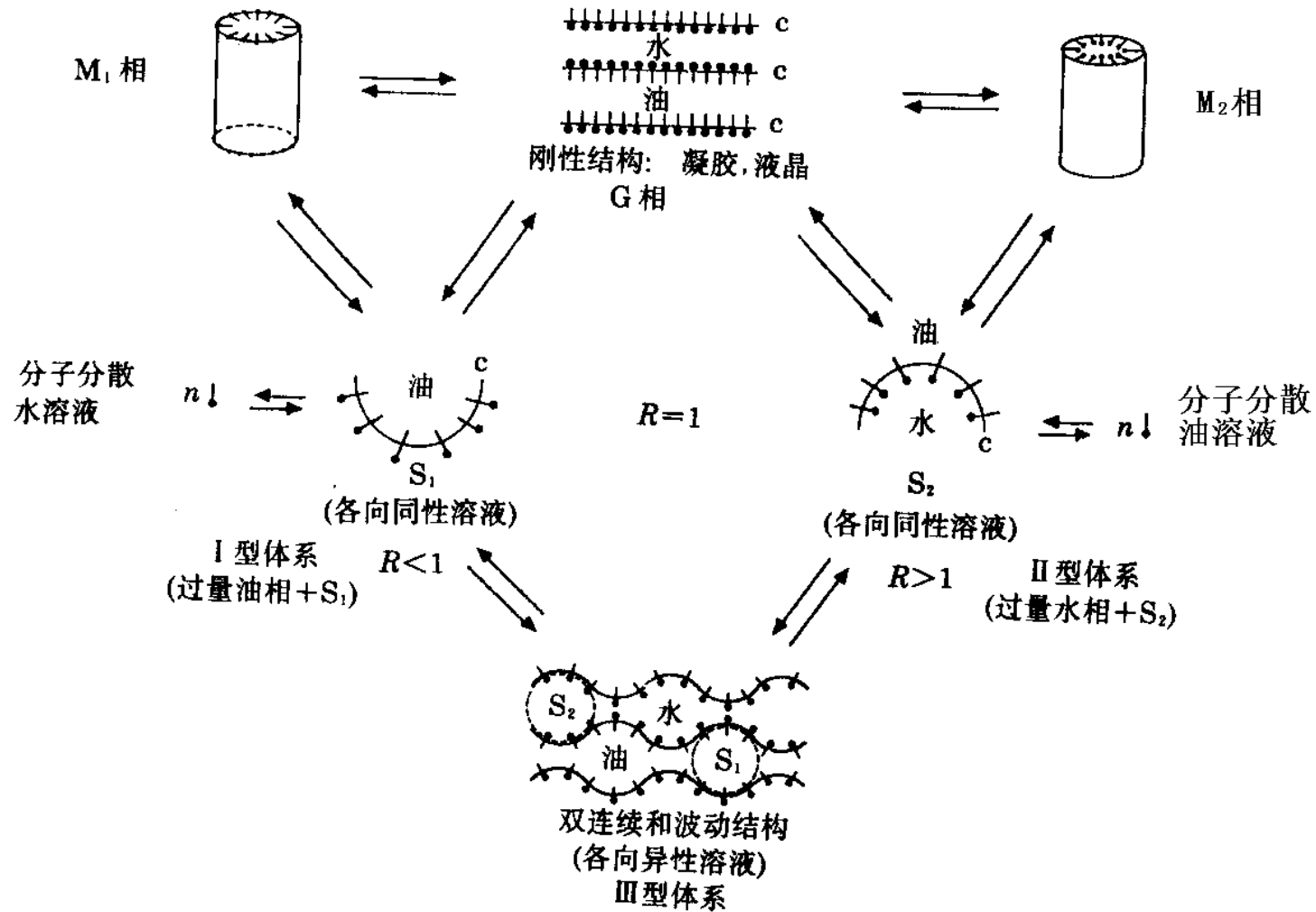
- NaCl的阳离子迁移活化能：0.65-0.85eV
- 阴离子迁移活化能：0.90-1.10eV



- (a) 空位扩散机理势能曲线
- (b) 由格位到间隙扩散势能曲线
- (c) 间隙扩散机理势能曲线



(4) 微乳液体系的微观结构



水-油-表面活性剂体系的胶团间平衡和缔合相变化