

第二章

晶体结构 (Crystal Structure)

晶体结构有多种分类方法

按化学键类型来分类：例如离子键（Ionic Bond）、共价键

（Covalent Bond）、金属键（Metallic Bond）、范德瓦耳键（Van der Waals Bond）等。这方法的缺点是：①许多化合物晶体不是单一键型的，例如层状结构的石墨在层内是共价键与金属键之间的中间键型，而层之间却是范德瓦耳键型；②同一结构类型的晶体可能有不同的化学键，例如NaCl和TaC同属AX型晶体结构，但前者为离子键后者主要是金属键。

按化合物中各类原子的种类数目进行分类：例如单质晶体、二元化合物、多元化合物晶体等。方法的缺点是：一些形式上相同的化合物，但对称性却截然不同。例如NaCl和NiAs的晶体结构是不同的，但同属于AX型结构；而NaCl和FeO₂分属AX和AX₂型结构，但它们却具有相同的晶体结构。

考虑到晶胞的形状、大小与晶体生长习性间的联系等方面，将晶体结构分为等向型、层型和链型三种类型。

2.1 晶体结构符号

结构符号 (Structure Symbol)

它是由《结构报告》年刊编者提出的。这类符号由大写英文字母加上一个数字构成。

符号中的第一个大写字母表示结构的类型，后面的数字为顺序号，不同的顺序号表示不同的结构，例如A1是铜型结构，B2是CsCl型结构等，C3是FeS₂结构等。

符 号	晶 体 类 型	符 号	晶 体 类 型
A	主要是纯组元	E-K	更复杂的化合物
B	AB型化合物	L	合金
C	AB ₂ 型化合物	O	有机化合物
D	A _m B _n 型化合物	S	硅酸盐

Pearson符号

第一个小写英文字母表示所属晶系（用该晶系英文名的第一个字母），三斜（Triclinic）用另一个英文“三斜”字（Anorthic）的字母 *a*，菱方点阵仍用六方的 *h*。第二个大写英文字母表示它所属的布喇菲点阵类型（例如P、I、F、C等），第三个数字表示单胞中的原子数。

晶系	布喇菲点阵	Pearson符号	晶系	布喇菲点阵	Pearson符号
三斜	P	<i>a</i> P	四方	P	<i>t</i> P
单斜	P	<i>m</i> P		I	<i>t</i> I
	C	<i>m</i> C	六方	P	<i>h</i> P
正交	P	<i>o</i> P	菱方	R	<i>h</i> R
	C	<i>o</i> C	立方	P	<i>c</i> P
	F	<i>o</i> F		F	<i>c</i> F
	I	<i>o</i> I		I	<i>c</i> I

2.2 金属单质的晶体结构

在元素周期表中，共有70多种金属元素。

1	1																	2	
1	H																	He	
2	3	4											5	6	7	8	9	10	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	11	12											13	14	15	16	17	18	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112							
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub							
			镧族																
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			锕族																
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

- 金属
 - 非金属
 - 半金属

由于金属键不具有饱和性和方向性，使金属的晶体结构倾向于最大限度填满空间，即最紧密堆垛。

致密度 h

它是衡量堆垛紧密程度的，又称空间填充的效率 h (Efficiency of Space Filling)。它定义为晶体结构中单位体积中原子所占的体积。一般把原子简单地看作是一个刚性球，以最近邻的两个原子的中心定义为原子直径，如果一个单胞的体积为 W ，一个晶胞含有 n 个原子，则晶胞致密度 h 为

$$h = \frac{n \times V_{\text{原子}}}{W}$$

配位数 (Coordinative Number)

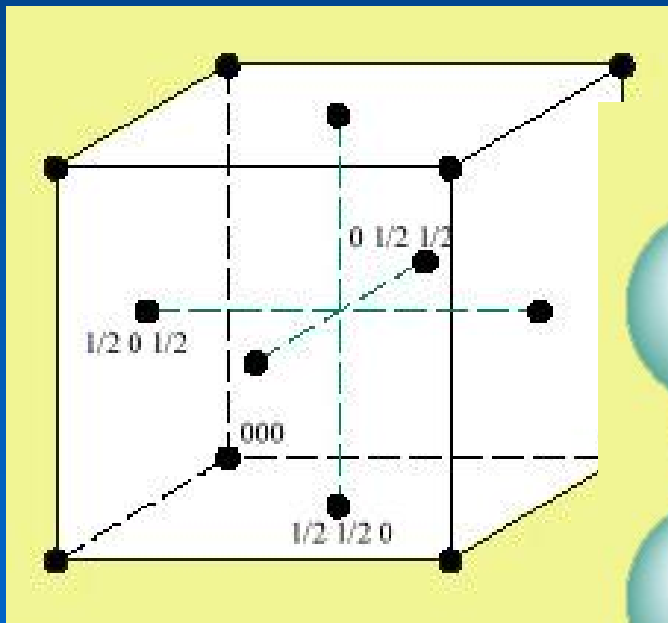
它是每个原子的最近邻数目 (Nearest Neighbors) 简称为 **CN**。单质晶体中最大的配位数为12，但在一些非单质的晶体中，CN可以大于12。因为金属结构一般有高的对称性，单质金属的CN没有11、10、9等数值。CN顺序分别为12、8、6、4、2、1。金属结构大部分是密堆的，它们的CN大多是12或8。它们对应是面心立方、密排六方和体心立方结构，大多数金属的晶体属于这些结构。

讨论晶体结构时只讨论其单胞就够了。

我们将用原子刚性球模型讨论每个单胞所含的原子数以及这些原子在晶体坐标中的点阵坐标，讨论晶体结构的配位数、原子半径与点阵常数关系、致密度、原子堆垛方式以及晶体结构中的间隙等。

2.2.1 面心立方结构

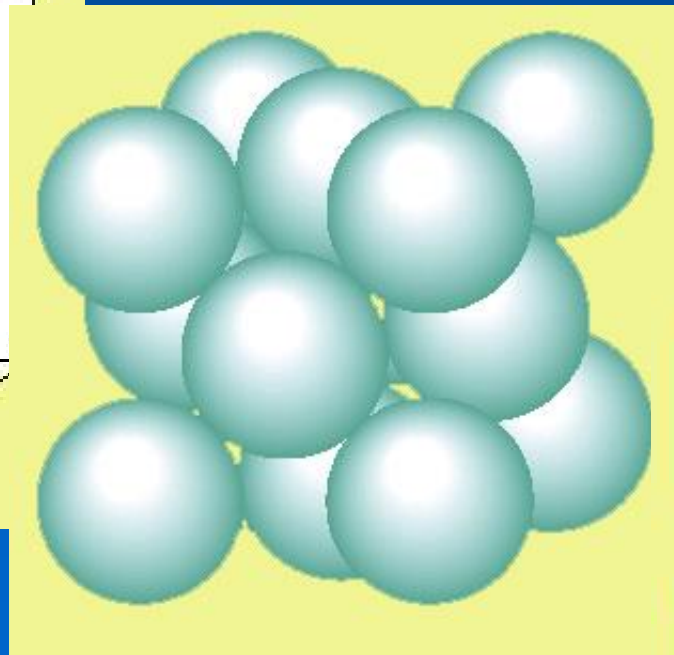
结构符号是A1，Pearson符号是cF4。



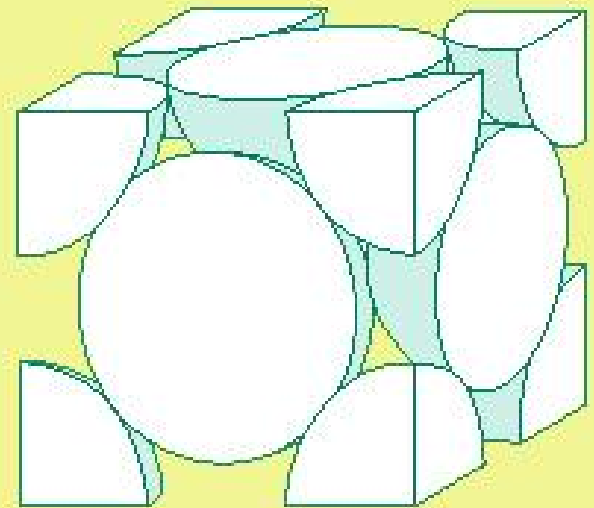
原子坐标为

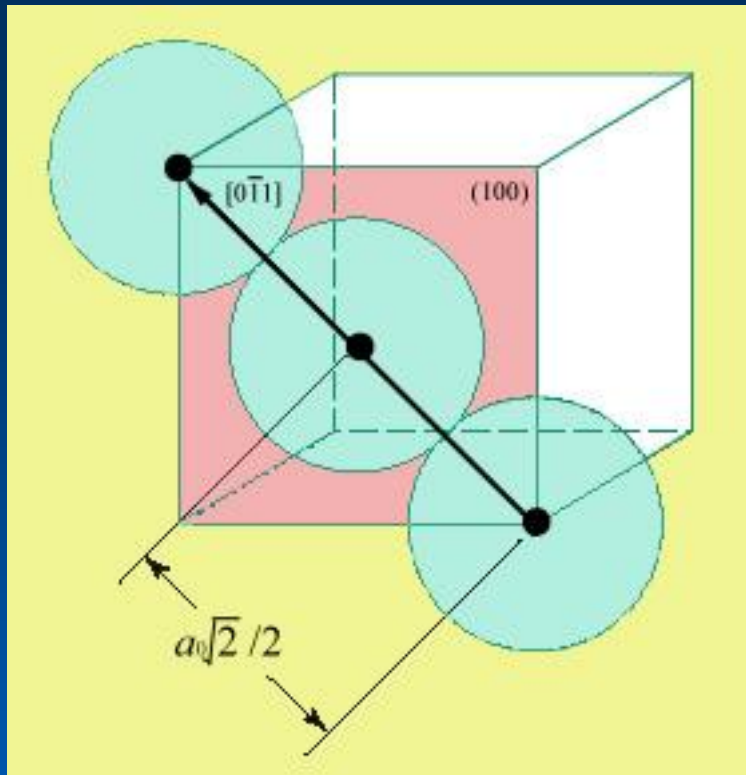
0 0 0, 0 1/2 1/2,

1/2 0 1/2和1/2 1/2 0



每个晶胞含4个原子



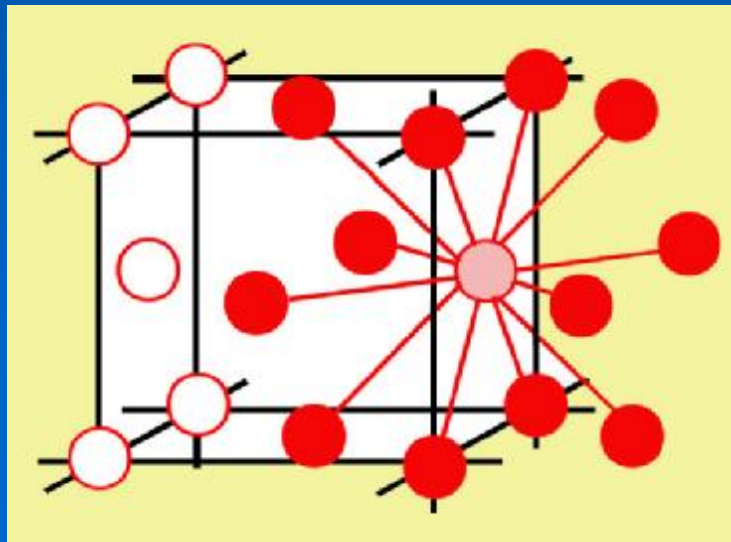


最紧密排列面是{111}，密排方向是 $\langle 110 \rangle$ 。原子直径是 $a/2\langle 110 \rangle$ 的长度，即

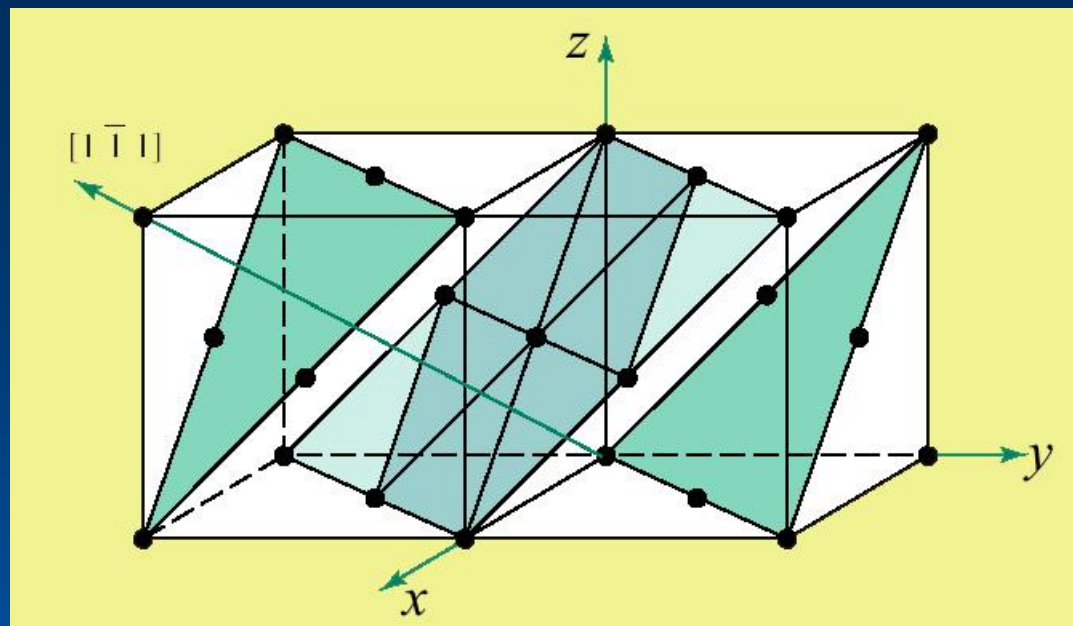
$$r = a\sqrt{2}/4$$

面心立方结构的晶胞体积为 a^3 ，晶胞内含4个原子，所以它的致密度 h 为

$$h = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi = 0.74$$

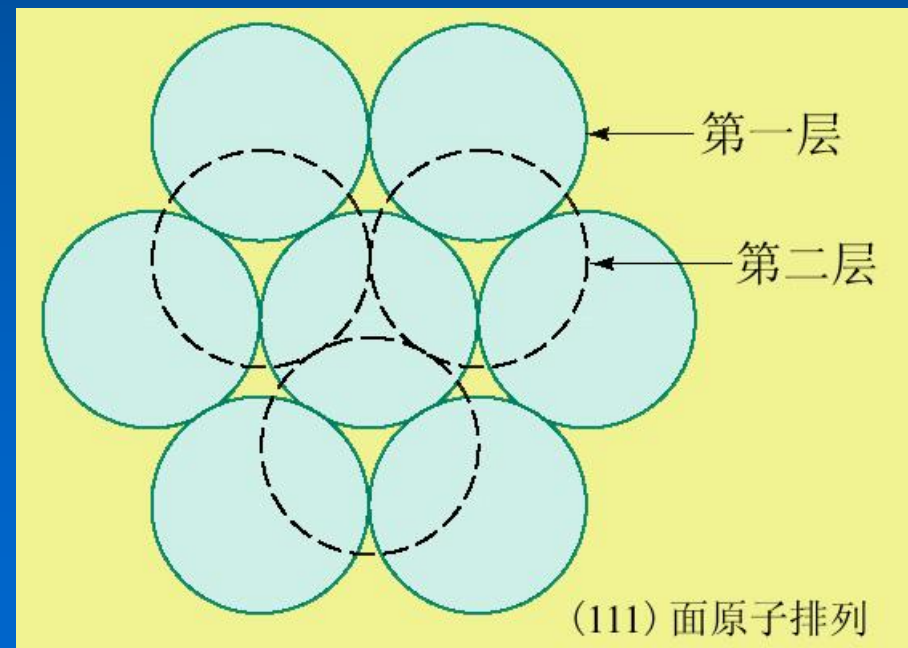


每个原子有个最近邻原子，它的配位数 (CN) 是12。

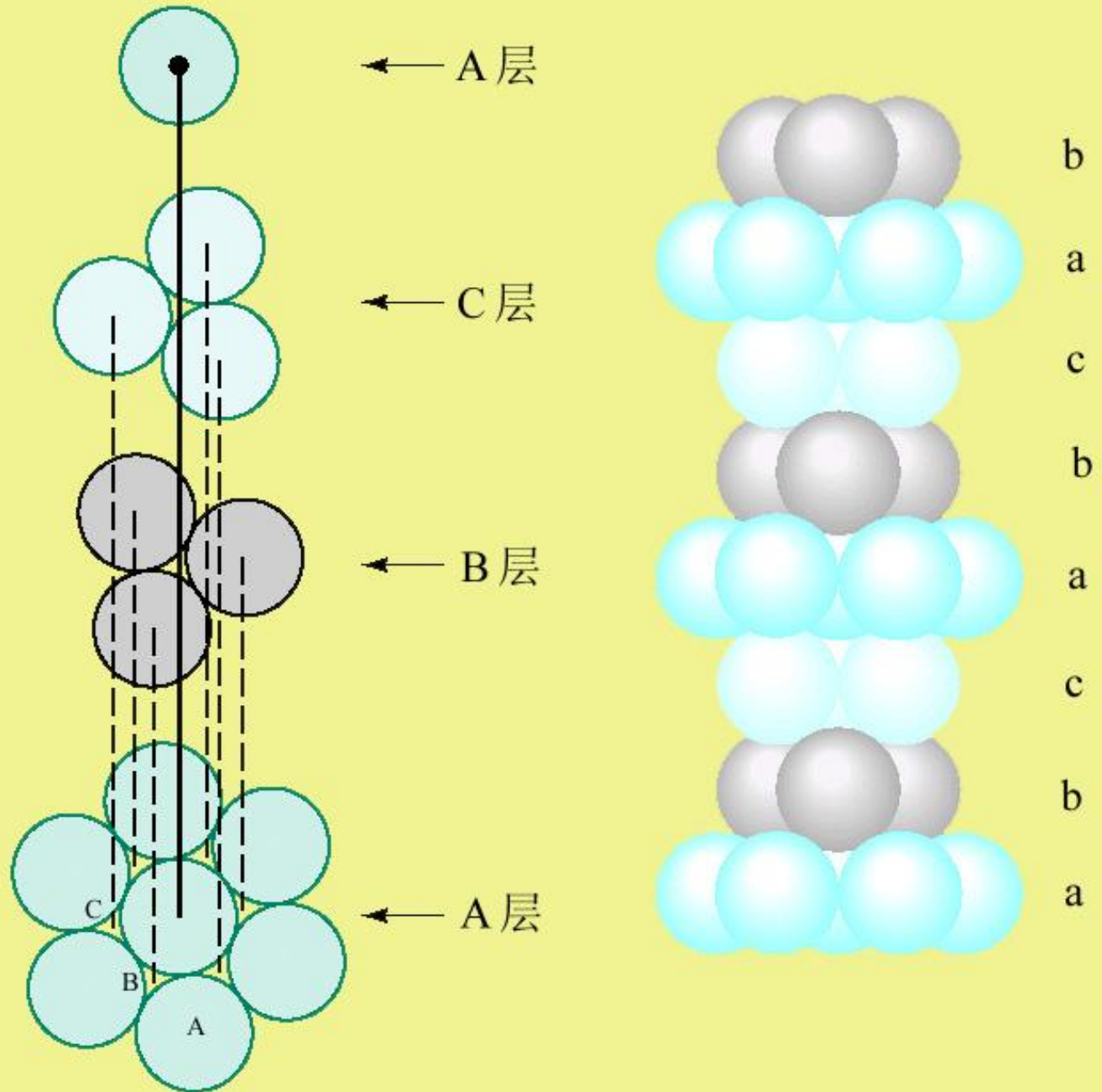


面心立方结构的最密排面是{111}，面心立方结构是以{111}最密排面按一定的次序堆积起来的。

第一层{111}面上有两个可堆放的位置： Δ 和 ∇ 位置，在第二层只能放在一种位置，在面上每个球和下层3个球相切，也和上层3个球相切。



第一层为A，
第二层放在B位置，第三层放在C位置，第四层在放回A位置。 $\{111\}$ 面按...abcabc...顺序排列，这就形成面心立方结构。

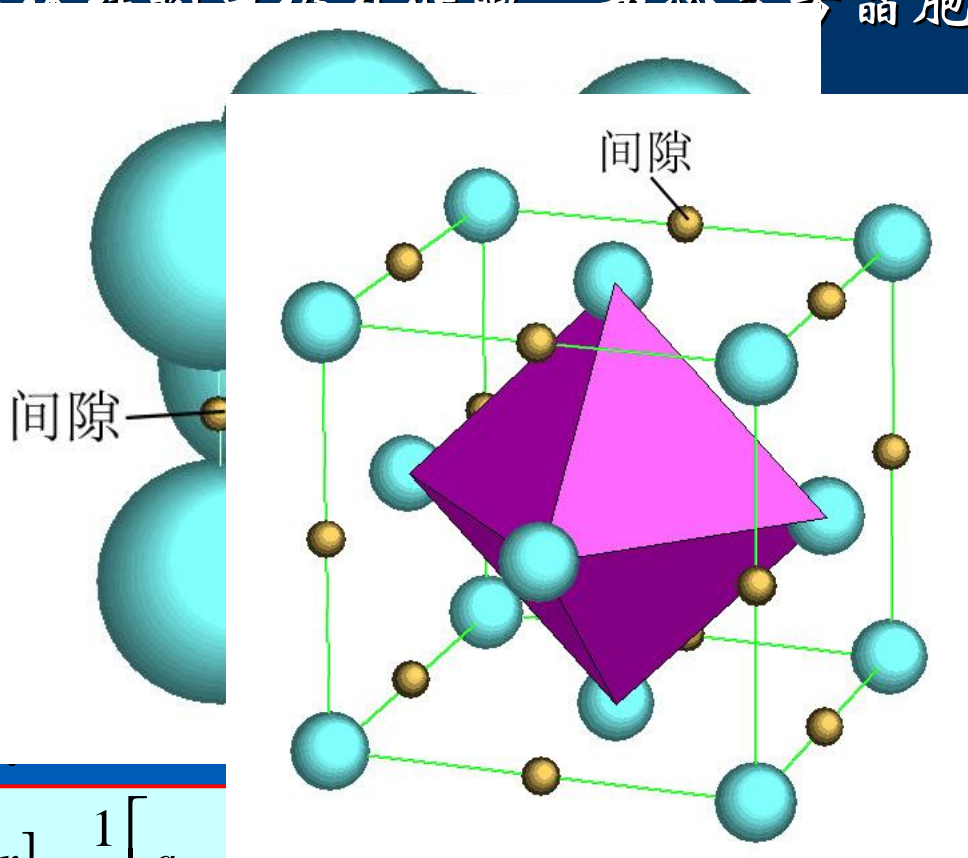


尽管面心立方结构是最紧密排列的结构，但它的致密度也只有0.74，说明晶体结构中仍有空隙。面心立方晶胞中有两种间隙：

八面体间隙

由6个原子组成及其等效位

在一个晶胞中而八面体间隙中心的方向为 $a\langle 100 \rangle$ 长度为一个间隙间隙半径为

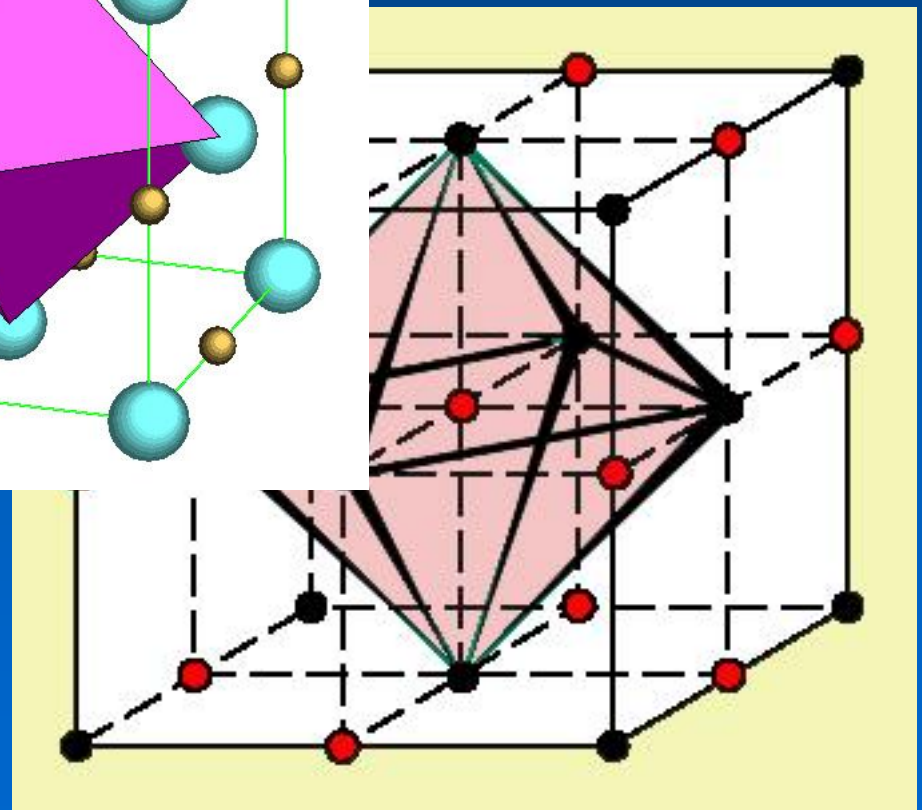


心位置是 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}[a - 2r] = \frac{1}{2}\left[a - \frac{4}{\sqrt{2}}r\right] = 0.414a$$

或

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}[a - 2r] = \frac{1}{2}[2\sqrt{2}r - 2r] = 0.414r$$



四面体间隙 (Tetrahedral Interstice)

是4个原子组成的四面体所围

的间隙。

它们的中心

其等效位置

在个晶胞内

四面体间

子中心的

在 $a\langle 111 \rangle$ /

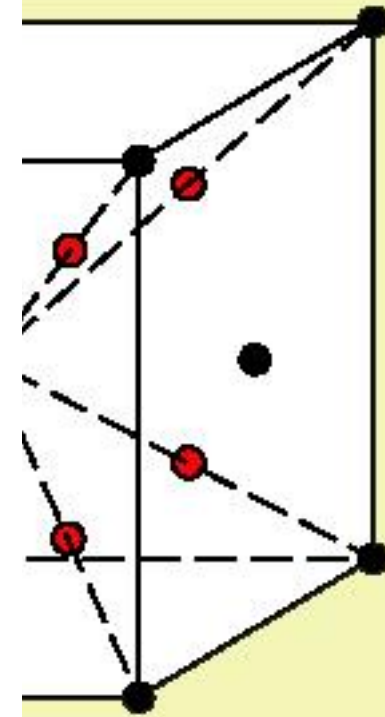
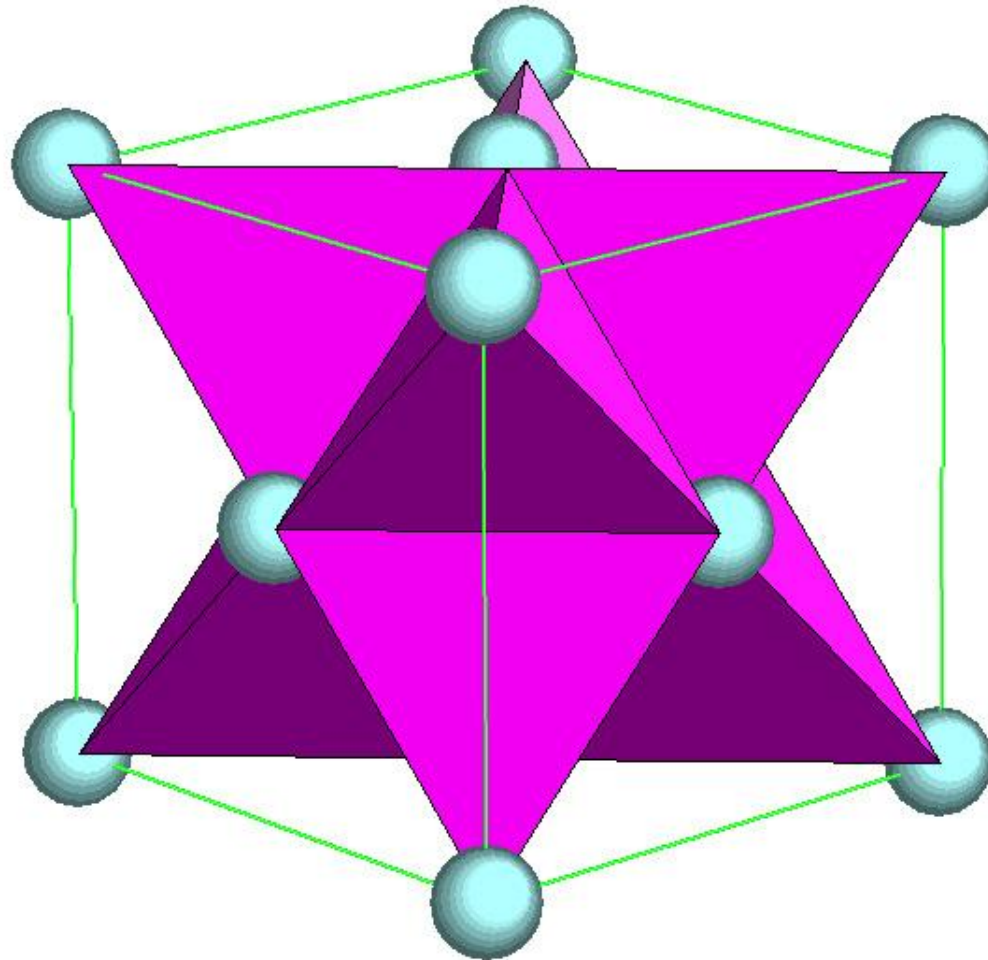
子半径和

径，所以

$$r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a - r_{\text{原子}}$$

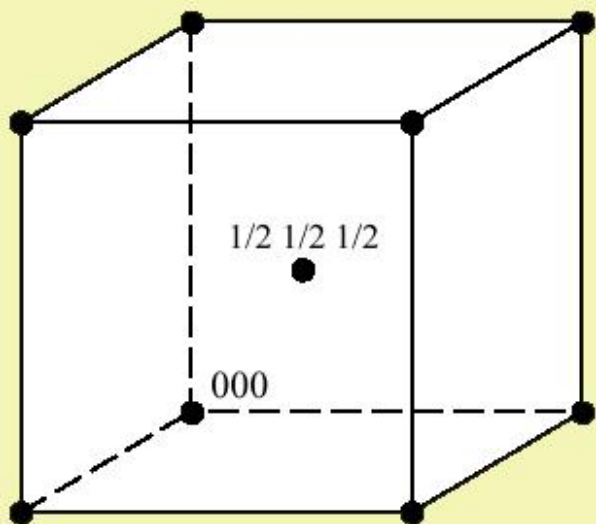
或

$$r_{\text{四面}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a - r_{\text{原子}}$$

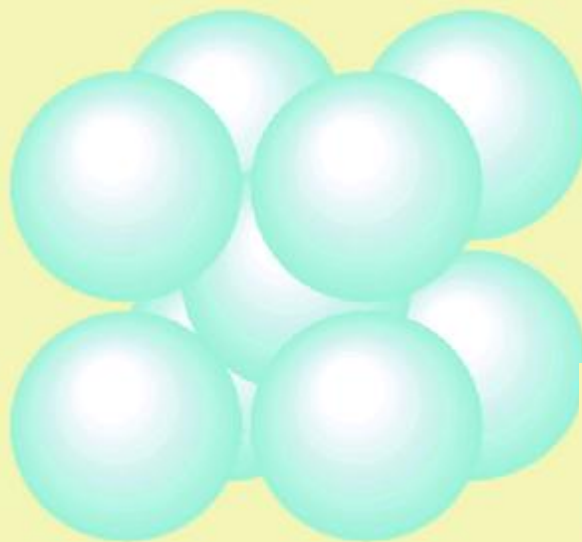


在八面体间隙和四面体间隙中常常可以容纳某些半径较小的溶质或杂质原子。具有面心立方结构的金属有铜、银、金、铝、铅、铯、 α -铁、 β -钴、 α -锰...等。

2.2.2 体心立方结构

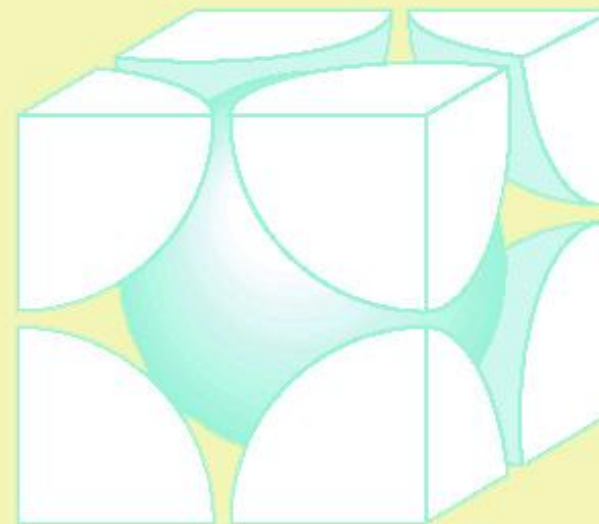


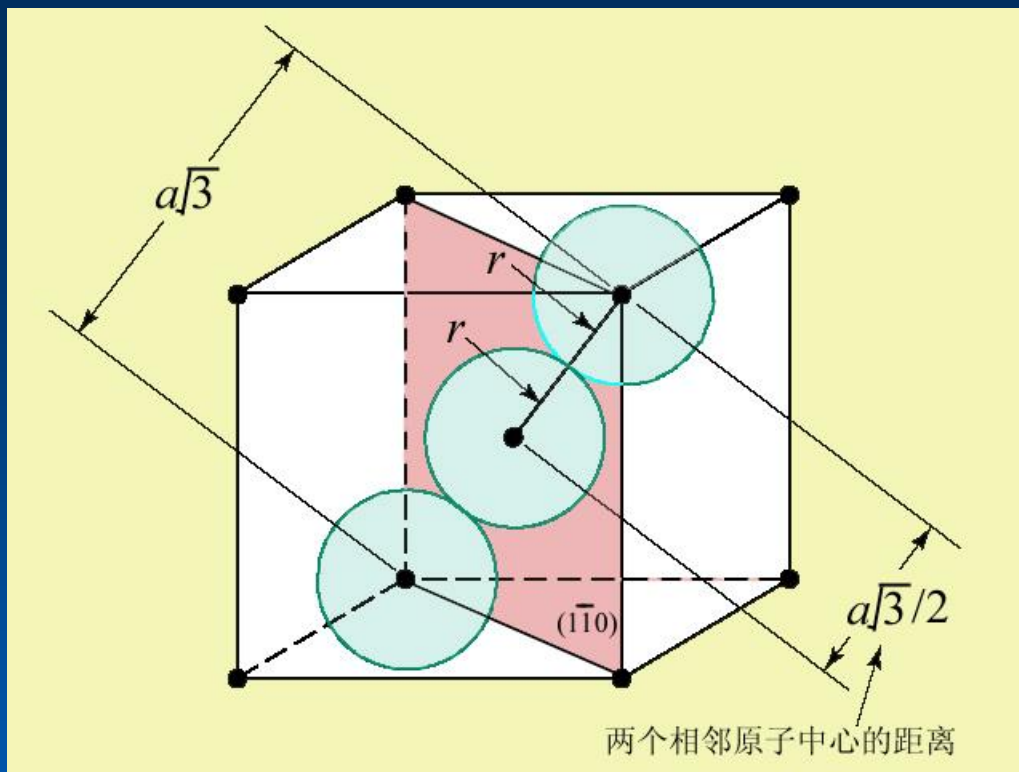
结构符号是A2, Pearson符号是cI2



每个晶胞含两个原子

原子的坐标是(000),
($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)。



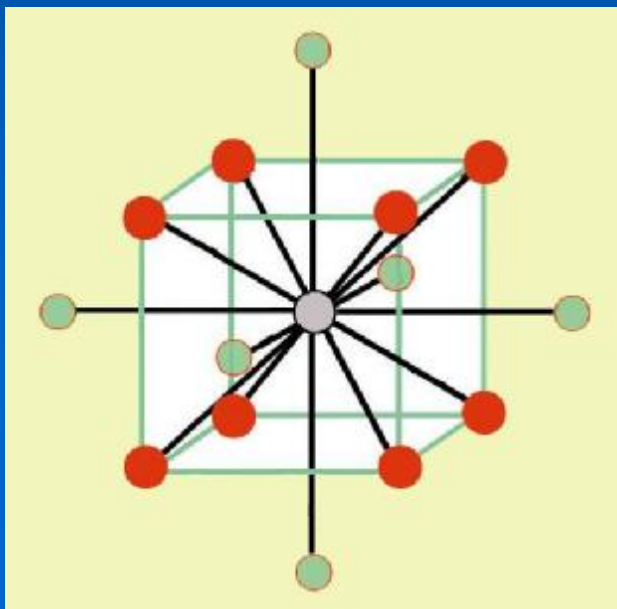


最紧密排列面是{110}，密排方向是<111>。原子直径是 $a/2\langle 111 \rangle$ 的长度，即

$$r = a\sqrt{3}/4$$

面心立方结构的晶胞体积为 a^3 ，晶胞内含2个原子，所以它的致密度 h 为

$$h = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{4}{3} a\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8} \pi = 0.68$$



每个原子有8个最近邻原子及6个次近邻原子。次近邻原子间的距离仅比最近邻原子距离约大15%，因此往往要考虑次近邻的作用，有时将配位数记为8+6，即有效配位数大于8。

扁八面体间隙

由6个原子组成的八面体所围的间隙，它的中心位置位于晶胞立方体棱边的中心及立方体6个面的中心。即 $1/2\ 1/2\ 1/2$ 及其等效位置。间隙中心与4个原子中心相距 $a\sqrt{2}/2$

另2个原子中心相距为 $a/2$ ，所以它不是正八面体而在一个方向略受压缩的扁八面体。

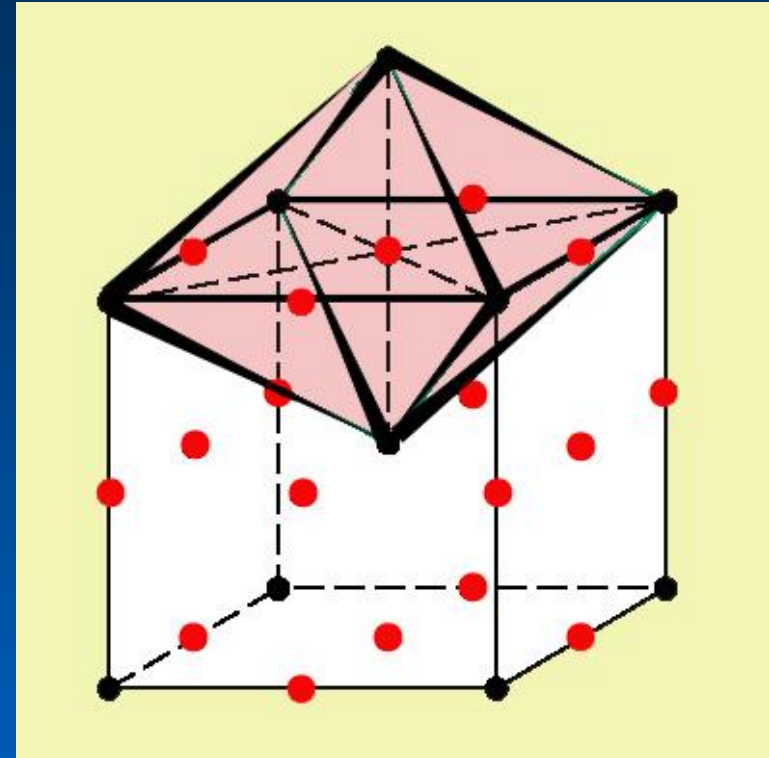
在一个晶胞内有6个八面体间隙。

八面体间隙半径 $r_{\text{八面}}$ 为：

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2}\left(a - \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) = 0.0670a$$

或

$$r_{\text{八面}} = \frac{1}{2}(a - 2r) = \frac{1}{2}\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r - 2r\right) = 0.1547r$$



四面体间隙

由4个原子围成，它们的中心的坐标是 $(1/2, 1/4, 0)$ 以及等效位置。每个晶胞有12个四面体间隙。这个四面体也不是正四面体，四面体的6个棱有2个长度为 a ，4个为 $a\sqrt{3}/2$ ，间隙中心距四面体的4个原子中心的间距为 $\sqrt{5}a/4$ ，间隙半径为 $r_{四面}$ 为

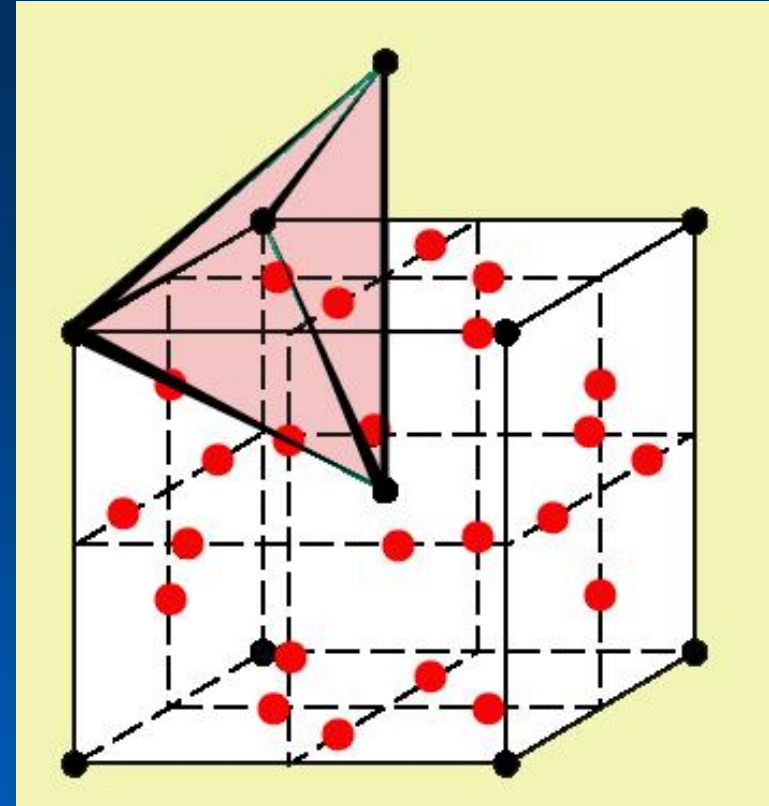
$$r_{四面} = \frac{a\sqrt{5}}{4} - r = \frac{a\sqrt{5}}{4} - \frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.126a$$

或

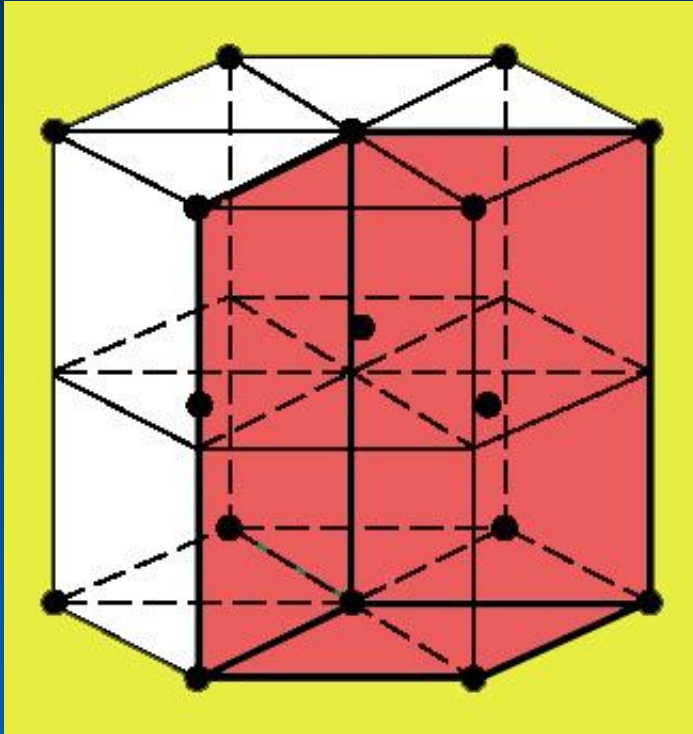
$$r_{四面} = \frac{\sqrt{5}}{4} \frac{4}{\sqrt{3}} r - r = 0.291r$$

虽然体心立方结构的致密度比面心立方结构的低，但它的间隙比较分散，每个间隙的相对体积比较小，因此在体心立方结构中可能填入杂质或溶质原子的数量比面心立方结构的少。

具有体心立方结构的金属有：钒、铌、钽、钼、钡、*b*-铁 ($>880^{\circ}\text{C}$) *a*-铁 ($<910^{\circ}\text{C}$)、*d*-铁 ($>1400^{\circ}\text{C}$)、*a*-钨...等。

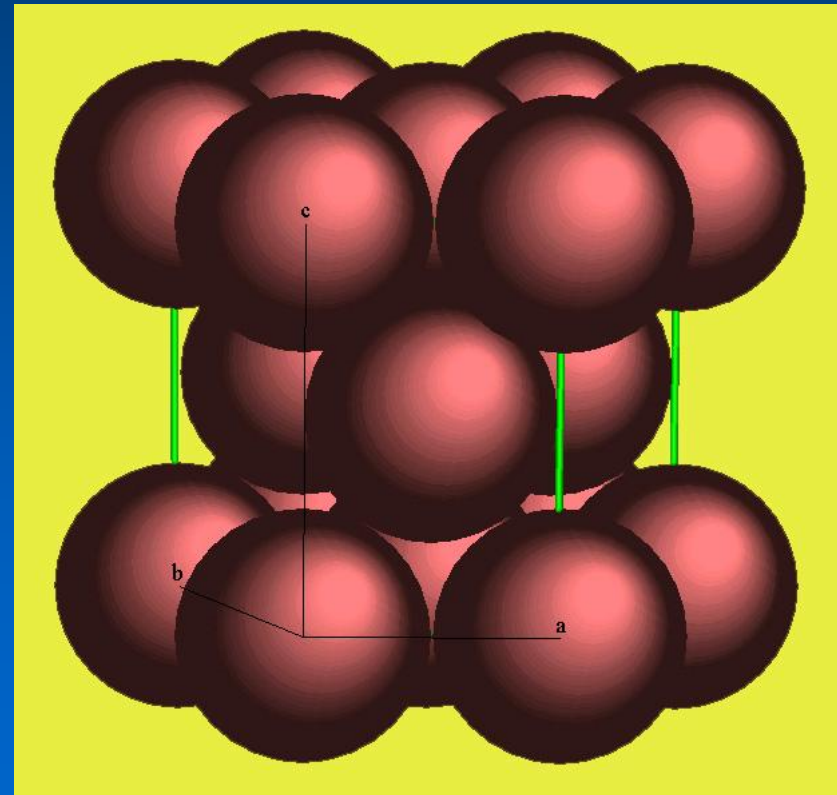


2.2.3 密排六方结构



结构符号是A3, Pearson符号是hP2

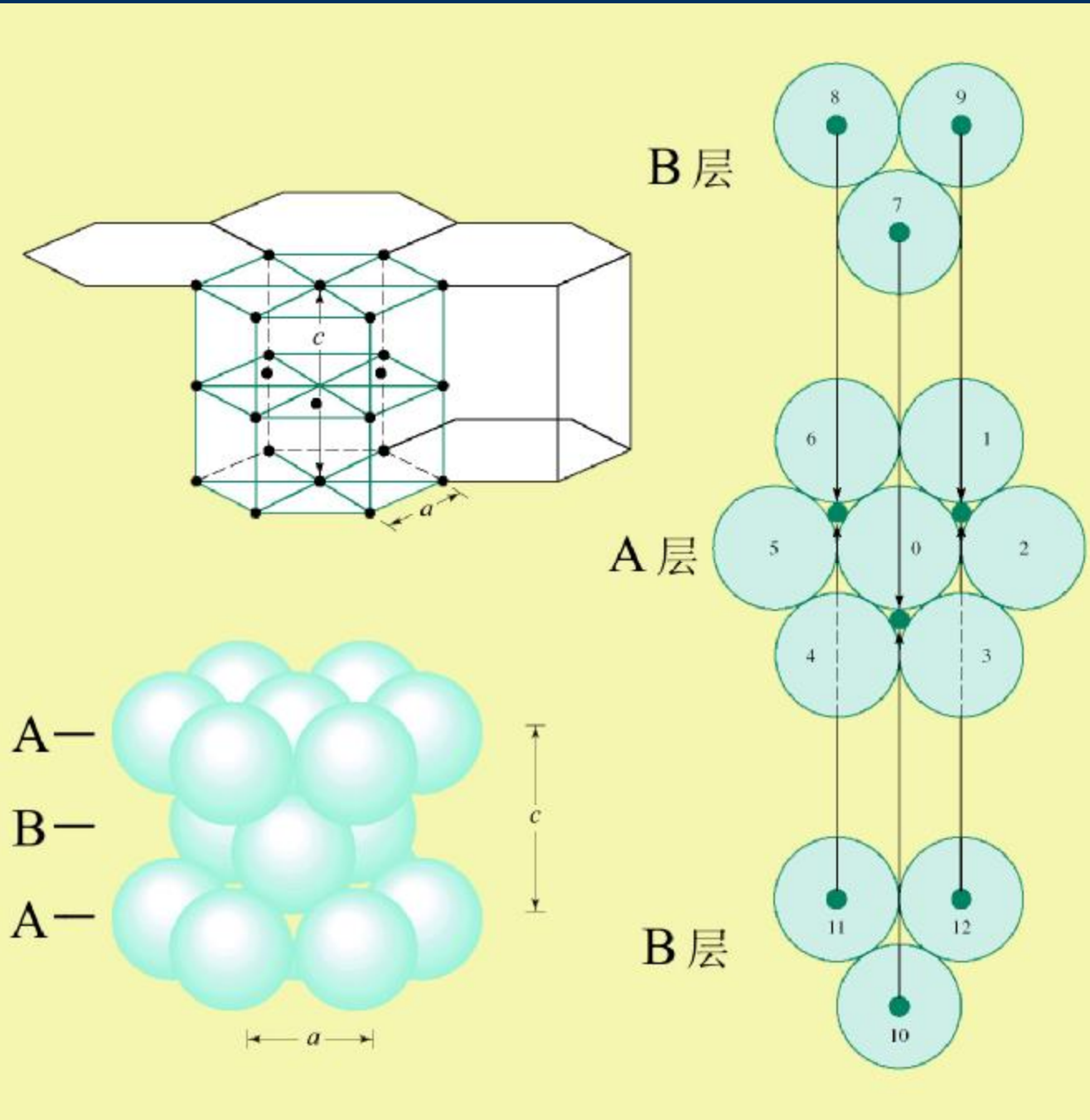
红色的六面体是晶胞，而六面棱柱仅为显示其对称性而给出的。虽然一个晶胞有两个原子，它们的位置的坐标是(0 0 0), $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$ 但它们共同组成一个结构基元，所以，他仍是P单胞。



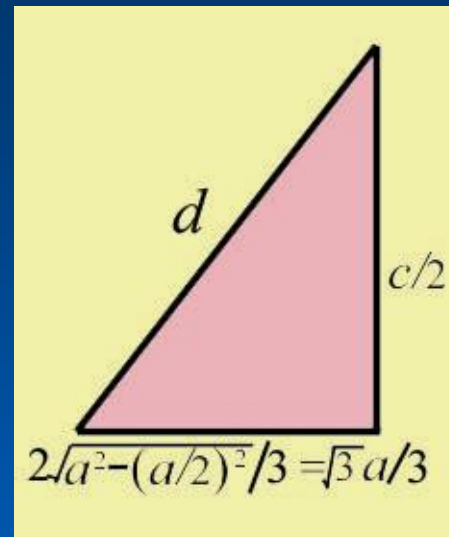
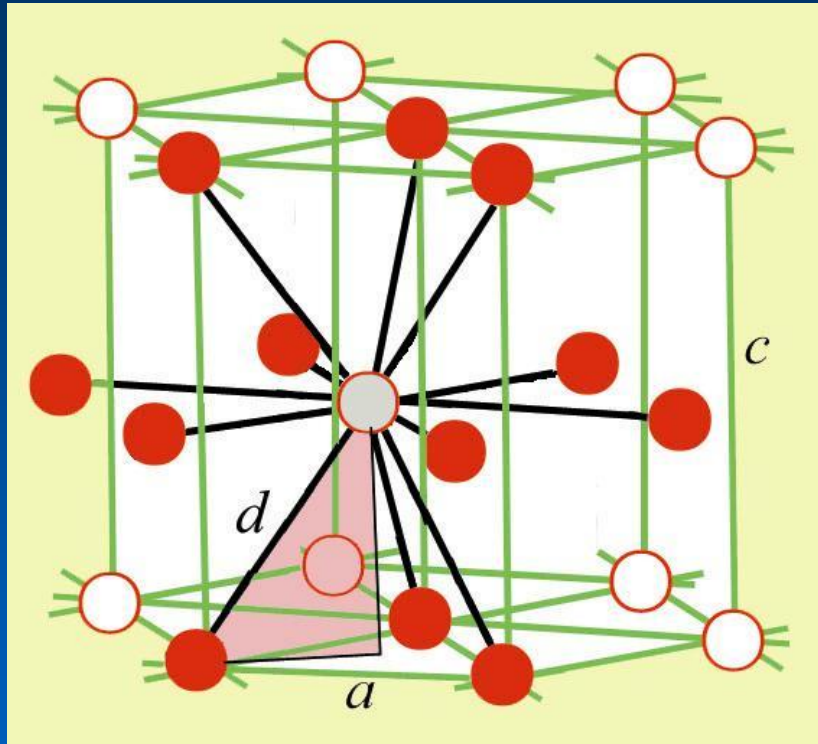
原子半径 $r=a/2$

密排六方结构也是一种密堆结构，它的(001)面和面心立方{111}面具有相同的最紧密排列方式，(001)面每两层就重复堆垛，即按...ABABAB...的顺序堆垛。

若每层的原子球都相切，则它的堆垛密度和配位数与面心立方的完全一样，即致密度为0.74，配位数为12。



在紧密堆积的情况下，即每层都紧密相切，这时，每个原子中心和它的最近邻原子的中心间的距离都是 a （图中的 $d=a$ ）。



$$d = a\sqrt{1/3 + (c/a)^2/4}$$

故理想轴比为

$$c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$$

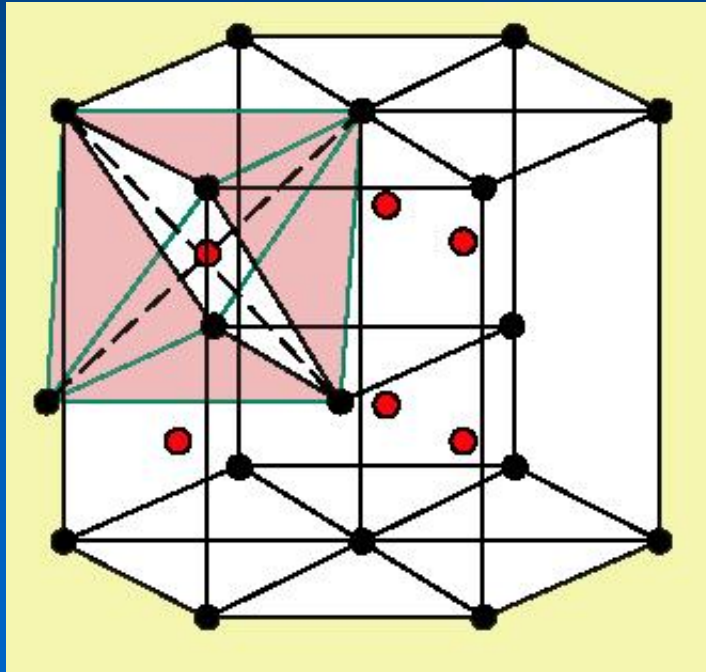
事实上大多数金属的轴比在1.58（铍）~1.89（镉）之间。当 $c/a \neq 1.633$ 时，图中的 $d \neq a$ ，即在(001)面上原子间的最近邻原子的距离和原子与相邻的上、下层最近邻原子的距离不等，因而CN变为6+6，这时致密度小于理想堆积时的0.74。

八面体间隙

中心位置坐标是 $(2/3, 1/3, 3/4)$ 及其等效位置。

一个晶胞中有2个八面体间隙。

如果是理想紧密堆积，八面体间隙半径为： $r_{\text{八面}} = 0.414r$

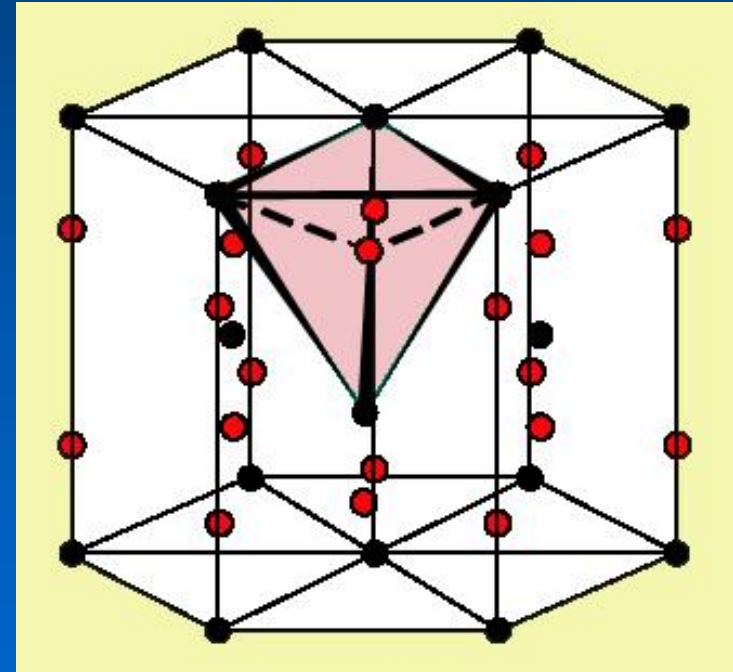


四面体间隙

中心位置坐标是 $(2/3, 1/3, 7/8)$ 及其等效位置。

一个晶胞含4个四面体间隙。

如果是理想紧密堆积，四面体间隙半径为 $r_{\text{四面}} = 0.2247r$



具有密排六方结构的金属有：镁（1.624）、锌（1.856）、镉（1.89）、*a*钴（1.593）、铍（1.585）、*a*钛（1.587）、*a*钴（1.622）...等。

2.3 非金属单质的晶体结构

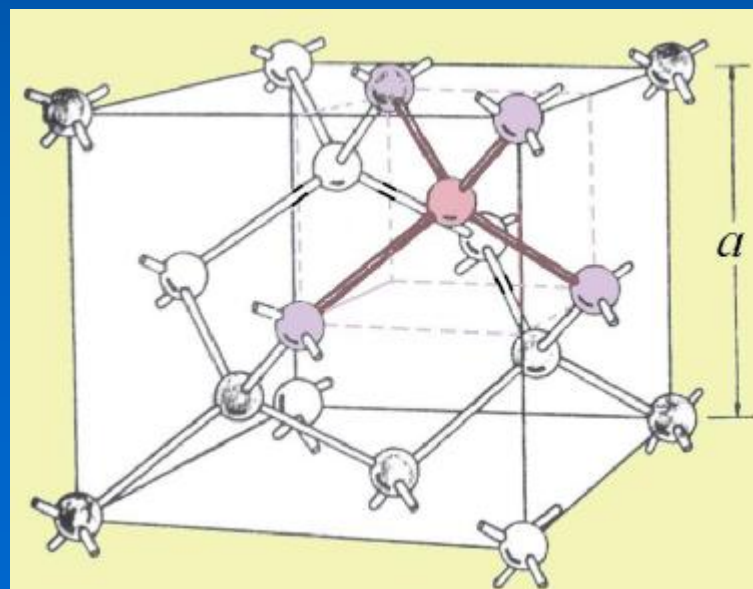
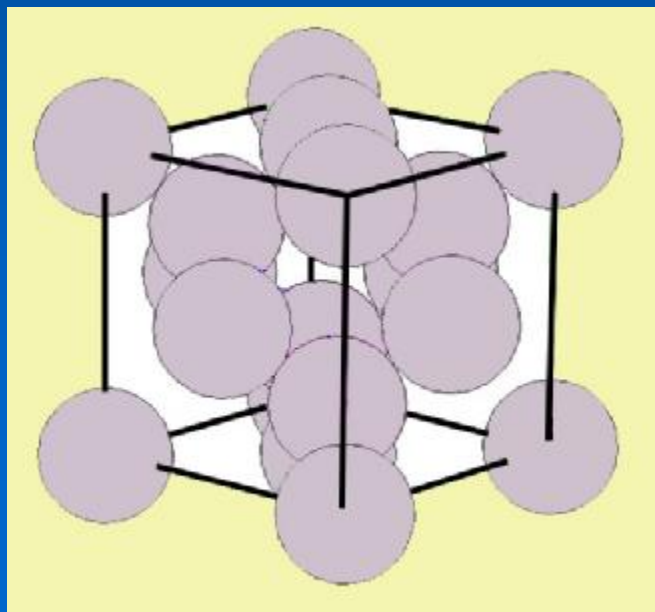
在非金属单质的分子和晶体中，原子间的结合键多为共价键。由于共价键具有饱和性。它的配位数和它的化学键数相等，并符合 $8-N$ 规律，其中 N 为该元素在周期表中的族数。

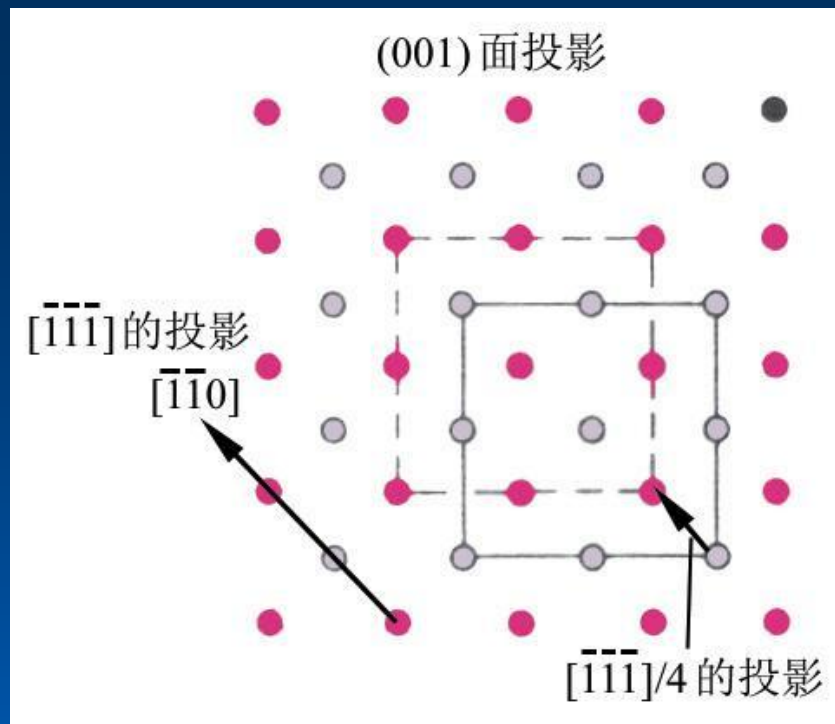
第IVA族元素。如碳、硅、锗和锡等。每个原子的共价键数目是 $8-4=4$ ，它们的配位数是4。

金刚石类型结构 锗、 α 锡以及碳的一种同素异型结构（金刚石）也具有这种结构。

结构符号是A4，Pearson符号是cF8

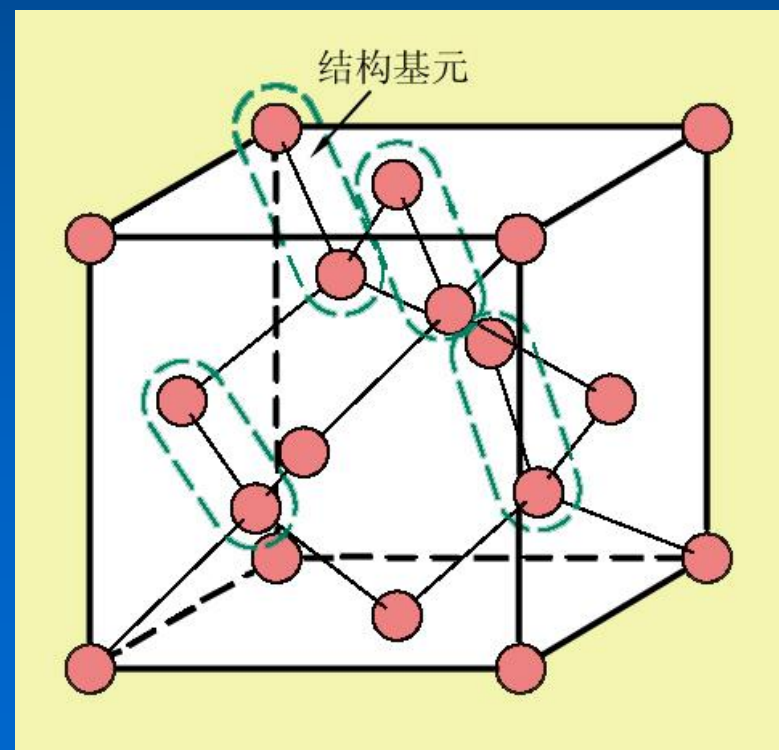
不能形成封闭的分子，只能构成三维空间无限延伸的大分子



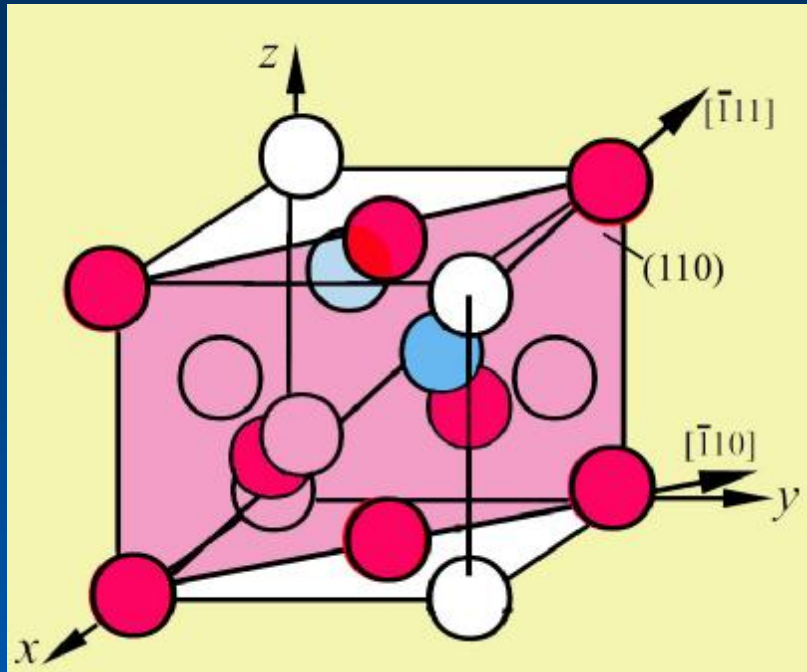


这种结构可以看成是由2个面心立方点阵穿插而成：这2个面心立方点阵（图中的灰色和红色点）沿体对角线相对位移 $a/4\langle 111 \rangle$ 。每个晶胞含8个原子。

在坐标为000和坐标为 $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 的原子的环境是不同的，它们不能独立抽象为一个布拉菲阵点，这两个点组合成一个结构基元，最后，它的布拉菲阵点仍为面心立方点阵。



并且堆垛方式也类似于fcc点阵，即.....AA'BB'CC'AA'BB'CC'.....。



虽然金刚石结构属于fcc的结构，堆但它的堆垛致密度却很低，只有0.34。最近邻原子中心距离是 $a[111]/4$ ，所以原子半径 $r = a\sqrt{3}/8$ 一个晶胞有8个原子，故结构的致密度 h 为：

$$h = 8 \frac{4\pi r^3}{3a^3} = 8 \frac{4\pi}{3} (\sqrt{3}/8)^3 = 0.34$$

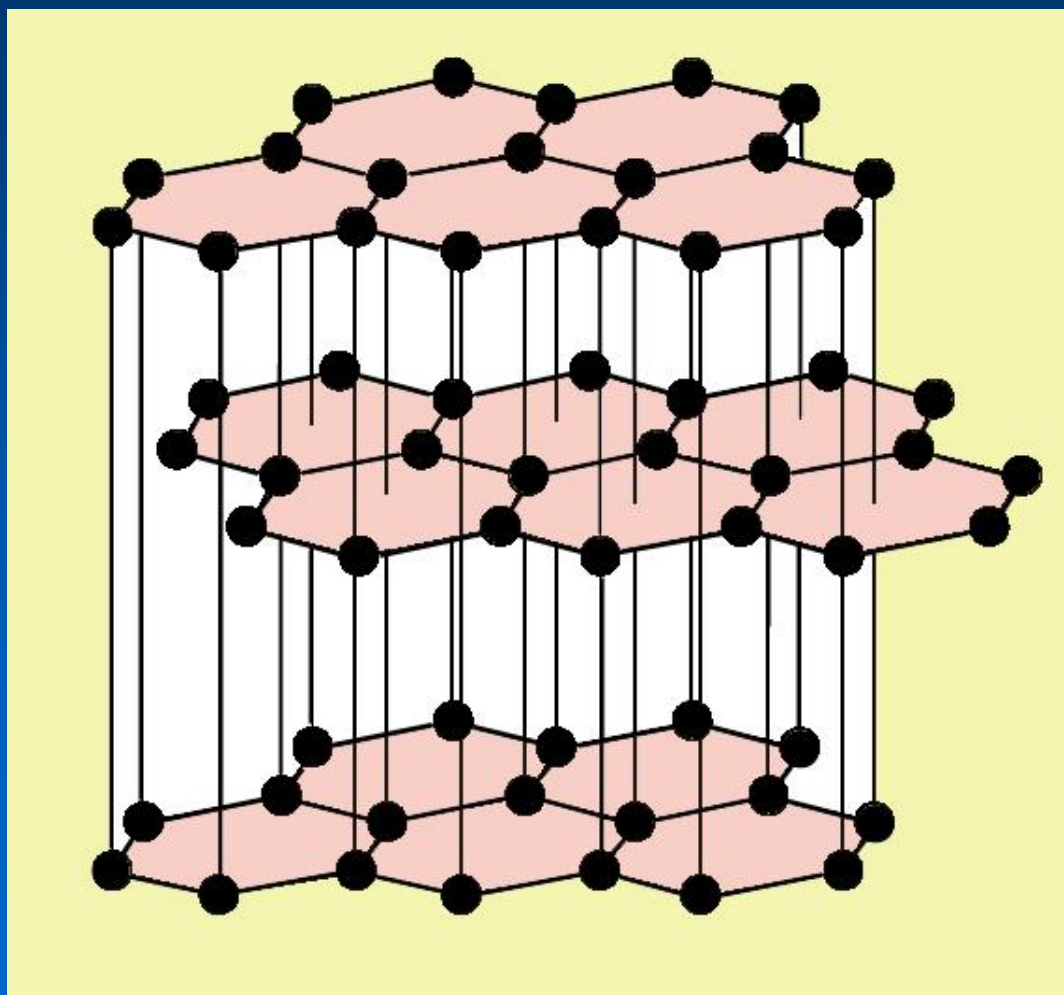
硅是重要的电子器材材料，它具有金刚石类型结构，锗、 α 锡以及碳的一种同素异型结构（金刚石）也具有这种结构。

石墨结构

每1个碳原子固定和平面上相邻的其他3个碳原子键合，但另1个键却不固定，活动于六边环的上方或下方的一个平面内。

在面上的3个键是共价键和金属键的混合，活动于六边环的上方或下方平面的一个键是范德瓦耳键。范德瓦耳键比较弱，所以石墨很容易逐层撕开。

结构符号是A9，Pearson符号是hP4

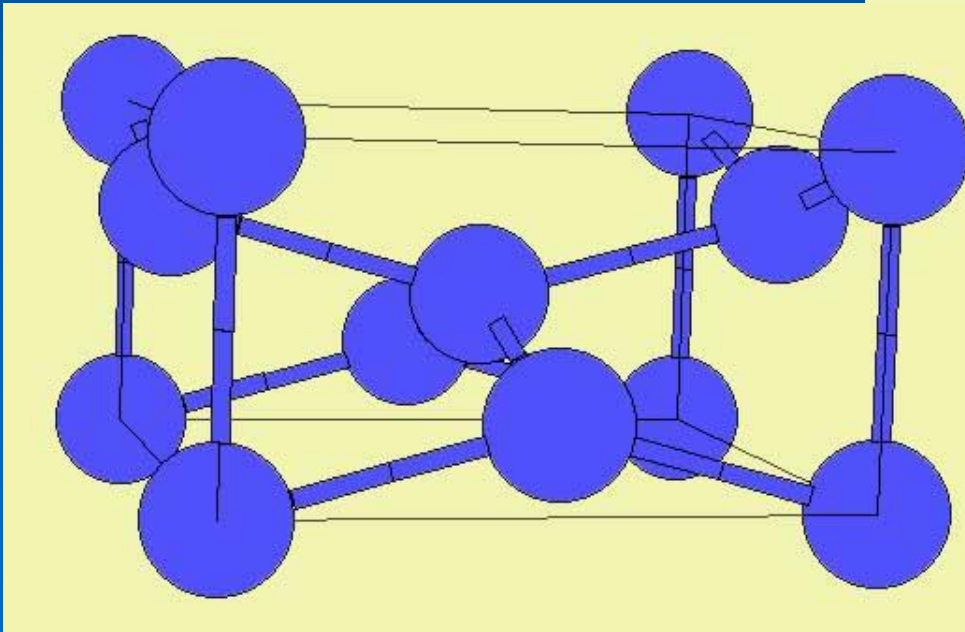
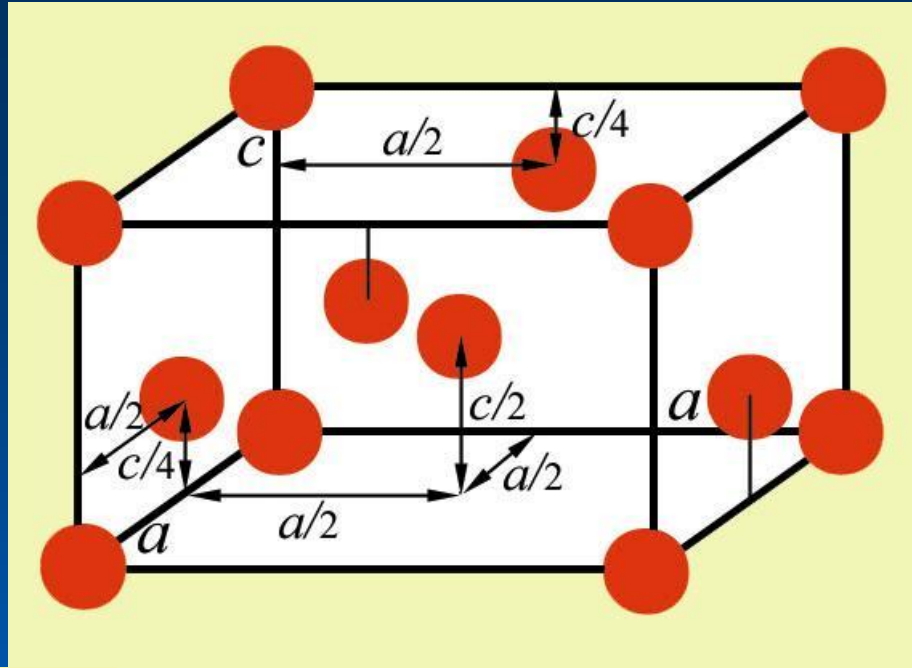


β 锡结构

它的结构是经过畸变的金刚石结构，成为四方系。一个原子与四个最近邻原子键合，构成一个大分子。一个晶胞含有四个原子。最近邻原子的距离是：

$$d = \sqrt{(a/2)^2 + (c/4)^2}$$

结构符号是A5，Pearson符号是tI4。



还有两个次近邻，故CN为4+2。
这类结构的致密度是很低的。

第V族以后的元素，原子在晶体中往往呈层状或链状排列，层内或链内以共价键结合，层与层之间或链与链之间则以金属键或范德瓦耳键结合。

第VA族如磷、砷、锑、铋等元素，共价键数目为 $8-5=3$ 。砷、锑、铋在室温下稳定存在的晶体结构是菱方（三方）晶系，磷在室温下加压晶体结构也变成菱方晶系。这种结构是由皱褶的层状原子层排列而成的。

第VIA族如硫、硒、碲等元素，每个原子的共价键数目为 $8-6=2$ 。这些元素的同素异构体很多，因而出现多种结构。因为 $CN=2$ ，一个原子与两个原子共价键合，所以它们多是由螺旋状的原子链所组成，原子链内是共价键合，而链之间是范德瓦耳键键合。

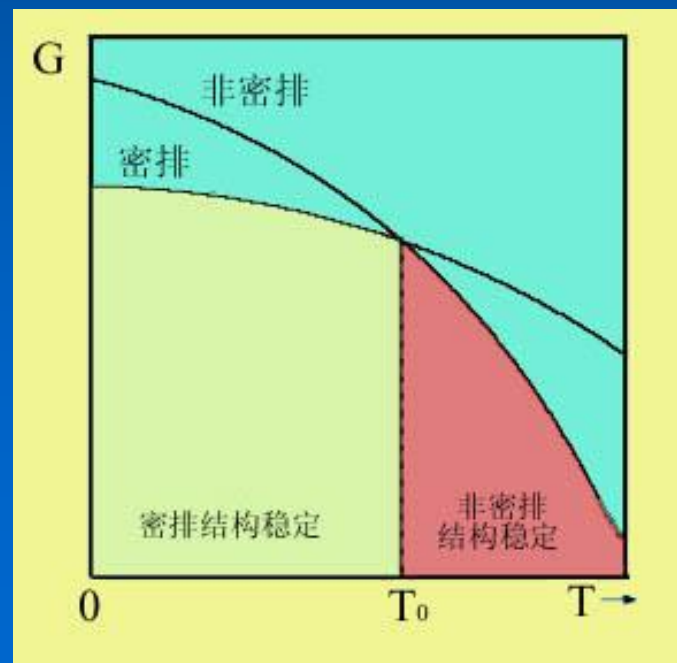
2.4 同素异构性 (Allotropy)

同素异构性又称同素异晶性。同素异构性是某些元素在温度或压力变化时，晶体结构发生变化的一种特性。一般 ns 、 np 、 $(n-1)d$ 及 $(n-2)f$ 电子态间能量差别很小的金属元素族，例如在周期表IIA族，过渡族、镧族、稀土等元素会出现同素异构性。在金属元素中，有37个元素具有同素异构性。具有同素异构的元素，一般在低温时以f.c.c., hcp等密排结构稳定存在，而高温时则以较不致密的结构稳定存在。

对于纯组元，摩尔吉布斯自由能 G_m 与摩尔熵 S_m 、摩尔焓 H_m 的关系是 $G_m = H_m - TS_m$ ，所以有

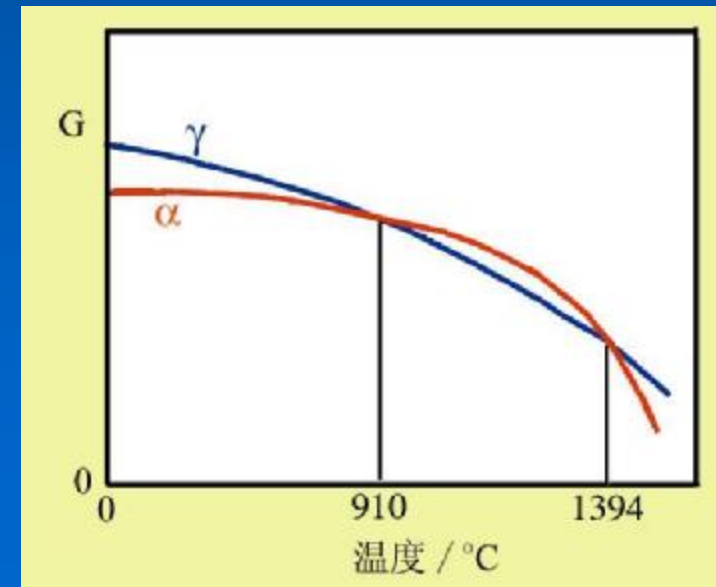
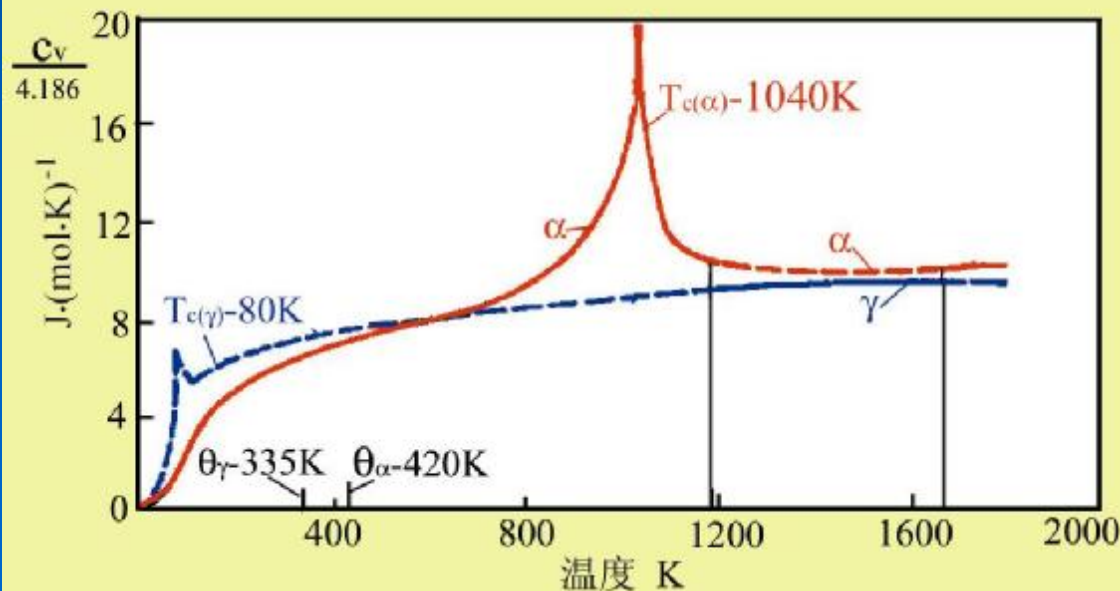
$$\left. \frac{dG_m}{dT} \right|_p = -S_m = -\int \left(\frac{C_p}{T} \right) dT$$

关系。因为熵总是取正值的，所以吉布斯自由能随温度升高而降低。非密排结构与密排结构的吉布斯自由能的曲线必会在某一温度(T_0)相交，因而就发生同素异构转变。



铁在1394°C以上体心立方结构 (δ -Fe) 稳定存在, 在1394~912°C 范围面心立方结构 (γ -Fe) 稳定存在, 但是912°C以下又重新回复到体心立方结构 (α -Fe)。后一转变看来不符合上述的从高温到低温由非密排转变为密排结构的规律, 这是 α -Fe的铁磁转变影响的结果。

体心立方铁的居里温度是768°C, 768°C以下是铁磁性, 由于磁无序的熵, 必须提供额外的热量, 所以比热有很突然的变化, 使它的熵大幅度增加, 从而体心立方铁的吉布斯自由能曲线的斜率更负, 所以和面心立方铁的吉布斯自由能曲线又再相交 (交点为912°C), 在这个温度以下, 体心立方铁又重新变成稳定相。



2.5 金属晶体中的原子大小

根据电子理论，在结合键不改变的情况下，原子所占的体积与晶体结构无关。事实上，除了锡、铈、钪等少数元素外，一般金属元素的同素异构转变所带来的体积变化很小，一般小于1%。因此，晶体堆垛的致密度不同原子半径应不相同，即原子半径应该和配位数有关。根据上述原则，以CN=12为标准，原子半径因CN不同的修正关系如下：

配位数CN	4	6	8	10	12	14	16
修正系数	0.78	0.96	0.97	0.986	1	1.02	1.022

这种修正对结构简单的元素是比较合适的，但对于具有复杂结构或非立方结构金属，如镓、铈、铈、铈、铈、 α 锰、铈等就不大适用，因为这些元素的CN很难精确确定。

为了消除CN对原子大小的影响，用原子结构体积（Volume of Structure per Atom） V_c ，它定义为每一原子所占的体积（包括了空隙体积）。另外，也可以由它反过来给出‘原子半径 r_v ’，即将原子结构体积拟合成一个球体时的半径， $r_v = (3V_c/4\pi)^{1/3}$ ，它不受CN的影响，可以在不同结构间进行相互比较。

例子：考察a-Fe→g-Fe（912°C）的原子半径及原子结构体积的变化。

912°C	点阵常数 a/nm	每晶胞原子数 n	结构体积 $a^3/n \text{ (nm)}^3$	原子半径 $r_v \text{ (nm)}$ $r_v = (3V_c/4\pi)^{1/3}$
a-Fe	0.2904	2	0.01225	0.1430
g-Fe	0.3646	4	0.01212	0.1425

相对体积变化为 $(a_g^3 - 2a_a^3) / a_g^3 \approx 1.06\%$ ， r_v 的相对差值也 $\approx 0.3\%$ 。

$$r_a = a\sqrt{3}/4 = 0.290\sqrt{3}/4(\text{nm}) = 0.12557\text{nm}$$

若按刚球模型：

$$r_g = a\sqrt{2}/4 = 0.364\sqrt{2}/4(\text{nm}) = 0.1287\text{nm}$$

原子半径的相对差值 $\approx 2.43\%$ ，由此可见，修正是必要的。

2.6 合金相的相结构

在金属中加入其它金属或非金属元素组成合金，合金组元间交互作用会形成具有一定结构和一定成分的**合金相**，它分为**固溶体** (Solid Solution) 和**中间相** (Intermediate Phase) 两大类。

位于相图端部的合金相，它的晶体结构保持纯组元的晶体结构，它称**端际固溶体** (Terminal Solid Solution) 或**一次固溶体** (Primary Solid Solution)，简称**固溶体**。其它在相图不和端际相连的都是**化合物**，它们的晶体结构和组成它们的组元不相同，简称**中间相**。中间相也可能有一定的固溶度 (Solid Solubility)，这种固溶体称为**二次固溶体**。

2.6.1 一次固溶体

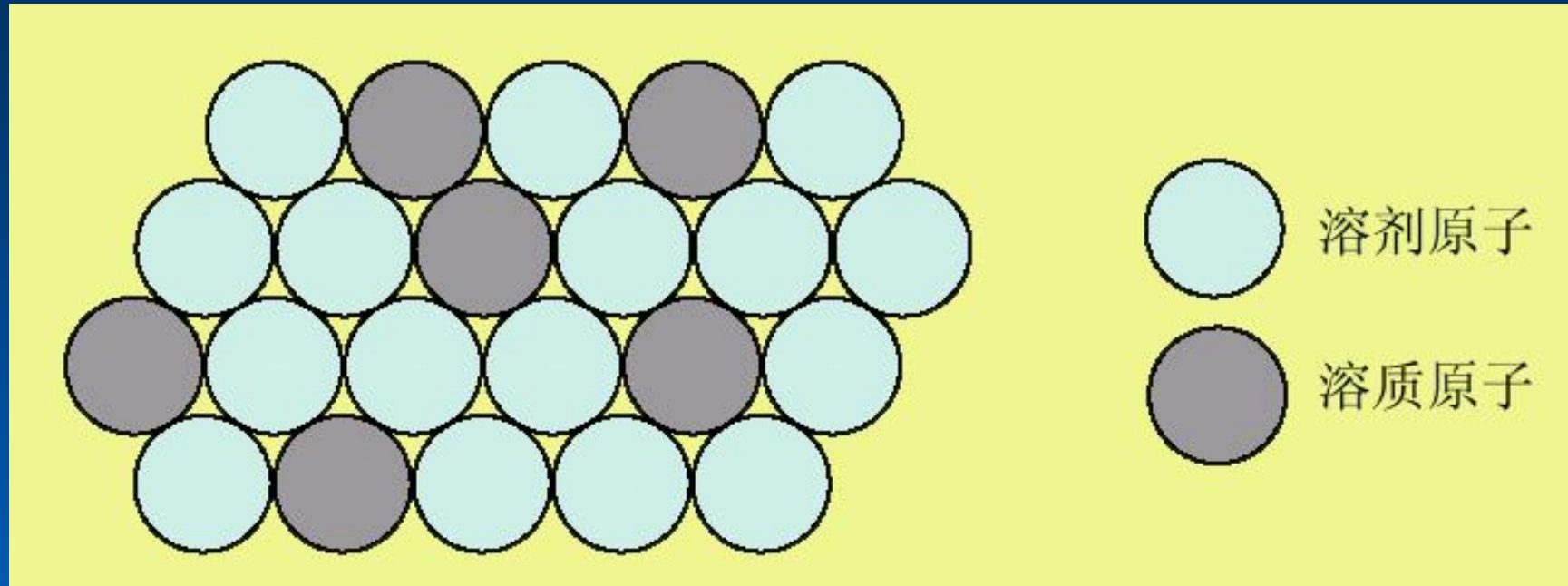
一次固溶体分为：

置换 (或代位) 固溶体 (Substitutional Solid Solution) ；

填隙固溶体 (Interstitial Solid Solutions) 。

置换固溶体

溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置所形成的固溶体。



一个溶质原子取代了溶剂原子在晶体结构中的位置必然会使晶格发生畸变，即在溶质原子周围产生了晶格的弹性应变。

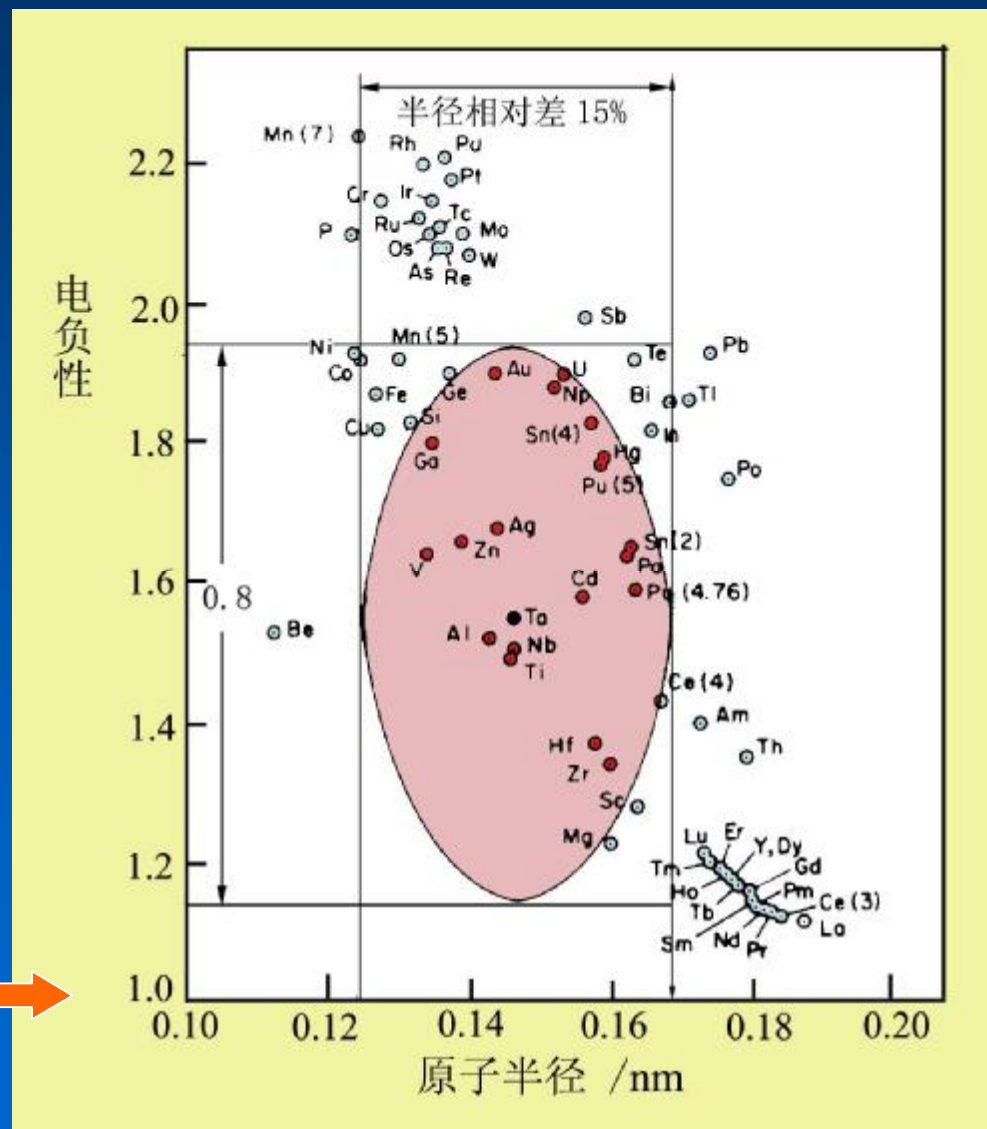
溶质原子加入后，使固溶体的点阵常数变化。点阵常数相对于成分变化趋势设想成线性关系，这称**费加**（Vegard）**定律**，事实上，由于固溶体溶剂与溶质组元的交互作用，往往偏离该定律，这种偏离有可能出现正偏差也有可能出现负偏差。

控制固溶体的固溶度的因素的半经验性规律。**休姆-罗瑟里** (Hume-Rothery) 指出, 为了能在比较大的成分范围形成置换固溶体, 必须遵守如下的条件:

① **尺寸因素 (Size Factor)**: 溶质和溶剂的相对尺寸差别 $\delta = (r_{\text{质}} - r_{\text{剂}}) / r_{\text{剂}}$ 必须小于 ~15%。

② **电负性价效应 (Electronegative Valency Effect)**: 两类原子的电负性必须相当。当电负性差小于 0.4~0.5 时, 才有可能获得较大的固溶度。

对 **钽** 综合考虑了尺寸和电负性因素的 **Darken-Gurry** 图。



还有两个在某些情况下起重要作用的因素：

③**价电子浓度**：定义为晶体结构中价电子总数对原子总数的比值。若溶质原子分数为 N ，溶剂和溶质的原子价分别为 V 和 v ，则价电子浓度（VEC）为： $VEC=xv+(1-x)V$ 。贵金属和铝与过渡金属组成的合金来说，把Fe、Co、Ni、Pd和Pt等认为是零价。



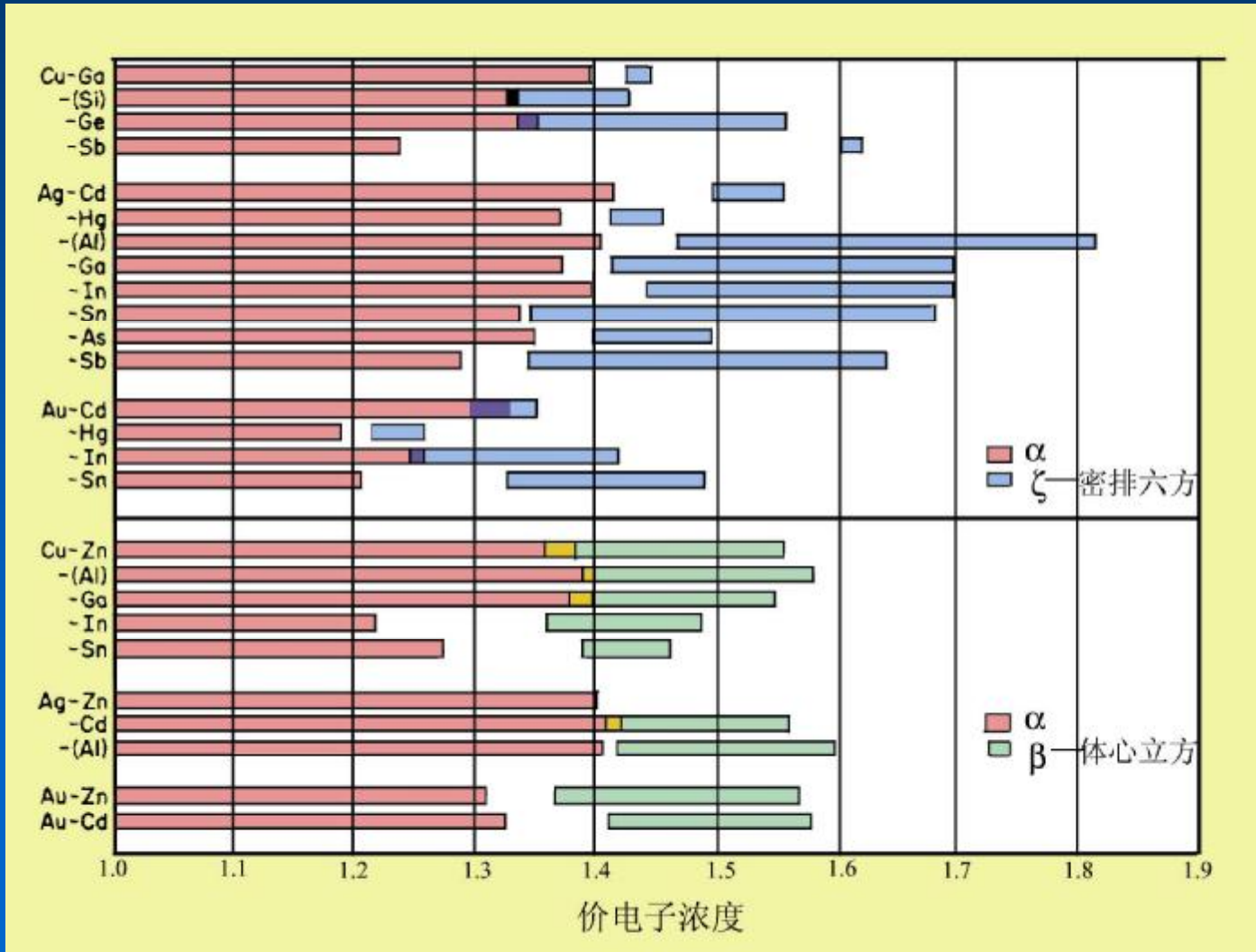
④**相对价效应**：两元素的固溶度与它们的相对价有关。以**低价**元素为**溶剂**时，溶质的固溶度总是**大于****高价**元素为**溶剂**时的固溶度，这称之为相对价效应。当两种高价元素形成合金时，相对价效应则不一定正确。

两组元要获得**完全互溶的固溶体**（连续固溶体），除了满足上述的条件外，一个**必要条件**是**两组元的晶体结构要相同**。



银基合金一次固溶体的最大固溶度对应的VEC约为1.4。金基合金则对应为1.2~1.3，铜基合金的初次固溶体的最大固溶度对应的VEC稍为分散，但大体也在1.4附近。

出现立方结构中间相的合金系的一次固溶体的固溶度比出现密排六方结构中间相的合金系的略高。

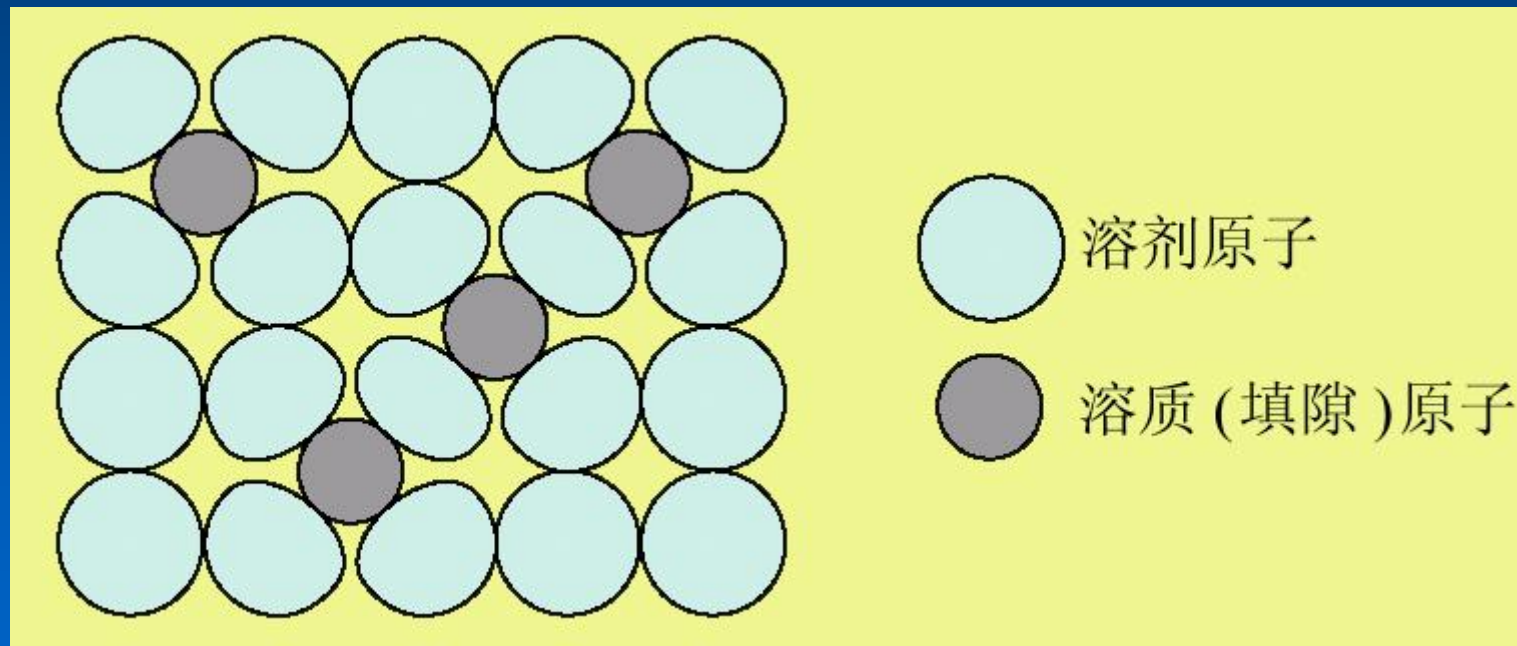


贵金属
(Cu, Ag, Au) 为基的
一次固溶体的
最大固溶度
范围



填隙固溶体

尺寸很小的溶质原子，在固溶体中处在晶胞的间隙位置，形成填隙固溶体。对于金属，它的间隙尺寸很小，只有如**氢、氧、氮、碳和硼**（它们原子半径都小于0.1nm分别是0.046、0.060、0.071、0.077和0.097nm）才有可能作为溶质与金属构成填隙固溶体。



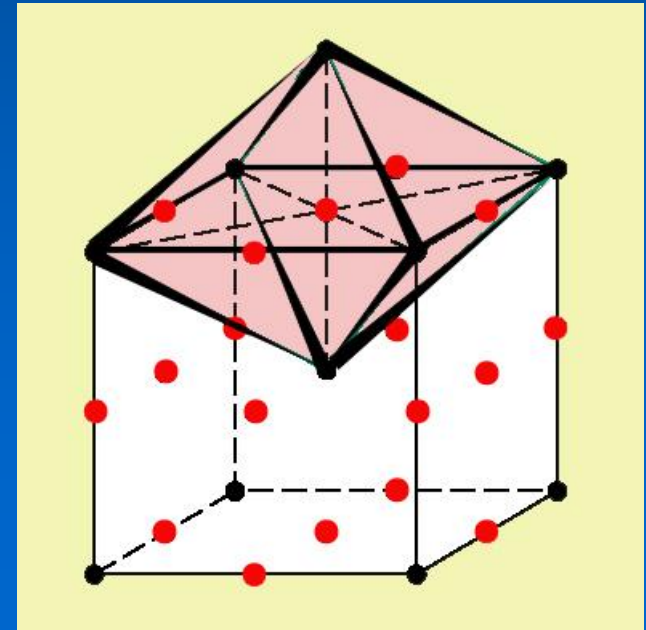
即使是原子半径最小的几种元素，它们的原子半径都比金属晶体结构中的间隙半径大得多，会引起很大的晶格畸变，所以，填隙固溶体的溶解度都是非常低的。

面心立方结构中最大的间隙是八面体间隙，溶质处在这些间隙位置。

对于体心立方结构，虽然八面体间隙尺寸在一个方向上比四面体间隙小，但在另一个方向上都比四面体间隙大得多，所以填隙型溶质原子也处在八面体间隙中。溶质原子在八面体间隙引起的畸变是不均匀的，它是一种四方畸变。如果溶质原子在晶体中所有的八面体间隙位置随机分布，在宏观上的畸变还是均匀的，整体仍保持体心立方结构；但如果溶质原子是择优分布，例如都处在X轴（或其它轴）上的八面体间隙上，则在宏观上晶体结构就变成体心四方。

由于体心立方结构的间隙尺寸比面心立方结构的小，所以其填隙固溶体的溶解度更低。

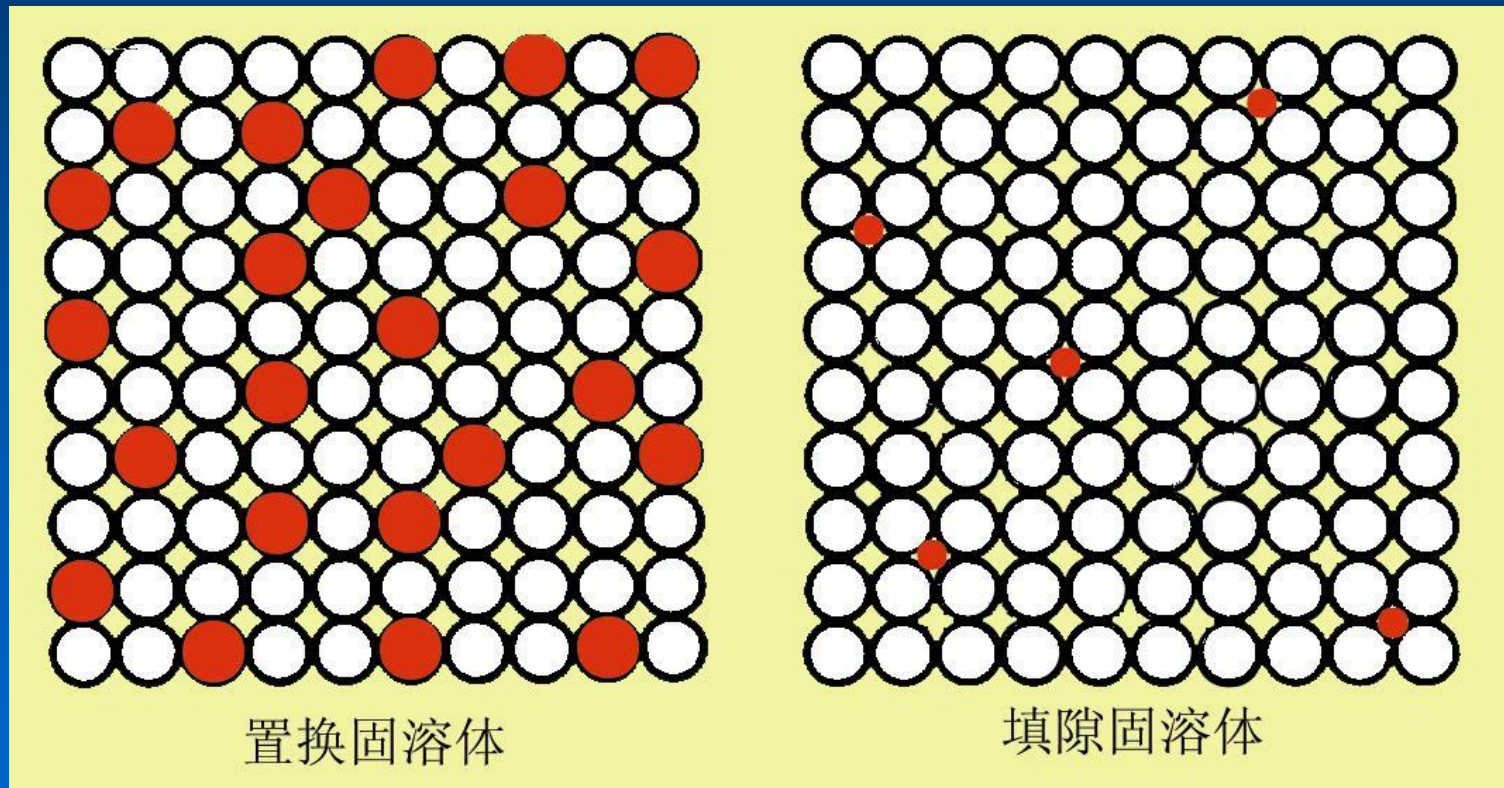
在多元系中，根据溶质原子大小，有些原子置换溶剂原子位置，另一些小原子则处在填隙位置，固溶体可以是置换又是填隙型的。



固溶体的微观不均匀性

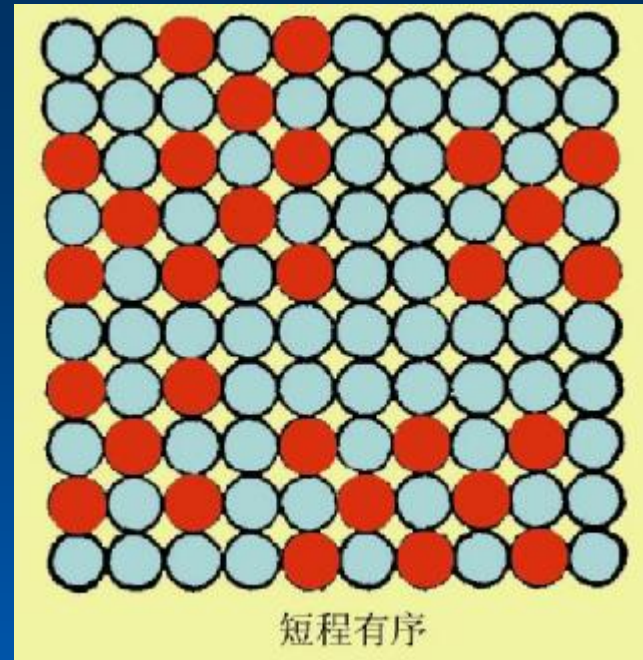
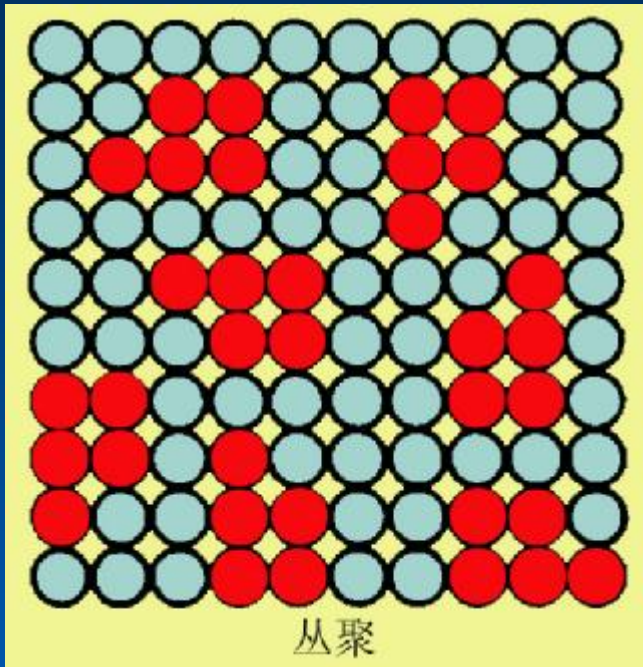
在固溶体中，溶质原子分布可能是无序（Random）的，即它们呈统计分布，也可能是部分和完全有序（Ordered）的，但完全有序的固溶体，通常把它归类为化合物，在后面讨论。

完全无序分布的固溶体



溶质原子完全无序分布仅是一种理想情况。处于热力学平衡的固溶体可认为在宏观尺度是均匀的，而在原子尺度是不均匀的。

固溶体中溶质原子的不均匀分布会形成丛聚 (Cluster) 或短程有序。



引入短程序参数 a 来描述固溶体的微观不均匀性。若 A、B 形成固溶体， x_A 是 A 组元的摩尔分数， P_A 为在 B 原子周围存在 A 原子的几率，则 a 定义为：

$$a = 1 - \frac{P_A}{x_A}$$

若 $P_A = x_A$ ，则 $a = 0$ ，固溶体是完全无序的；若 $P_A > x_A$ ，则 $a < 0$ ，出现短程有序；若 $P_A < x_A$ ，则 $a > 0$ ，出现丛聚。

2.6.2 中间相

在相图上凡不和相图端际相连接的相，通称中间相，它们都是化合物。

中间相分成3类：

- (1) 正常价化合物 (Valence Compound)
- (2) 电子化合物 (Electron Compound)
- (3) 尺寸因素化合物 (Size-Factor Compound)

实际上，不同的合金相之间并没有严格的分界线，有些相同时具有不同类相的特征。

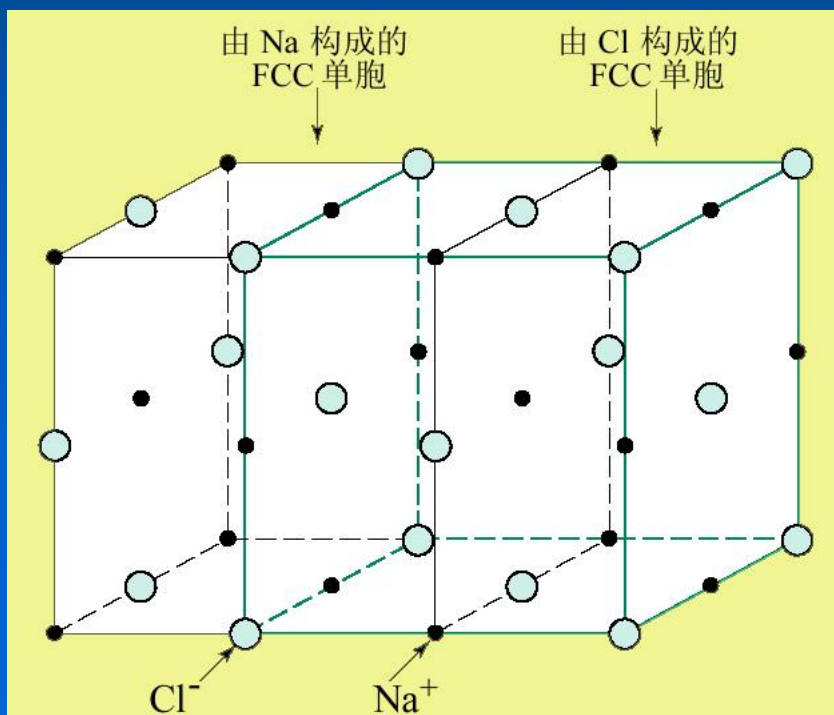
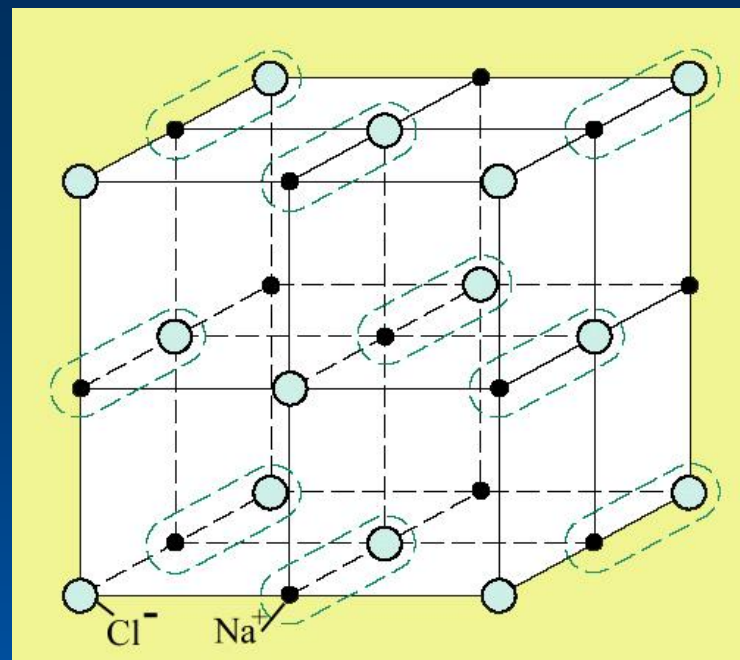
正常价化合物 (Valence Compound)

正常价化合物中正离子的价电子数正好能使负离子具有稳定的电子层结构，即 $A_m B_n$ 化合物中，若 e_A 和 e_B 分别是正离子和负离子在非电离状态下的价电子数，则有 $me_A = n(8 - e_B)$ 的关系。它的结合一般是离子键。但金属之间也有正常价化合物。正常价化合物的晶体结构主要有如下几种类型：

① NaCl型结构

NaCl型结构是面心立方结构。点阵的结构基元是由1个钠离子和1个氯离子组成。

结构符号为B1，Pearson符号为cF8

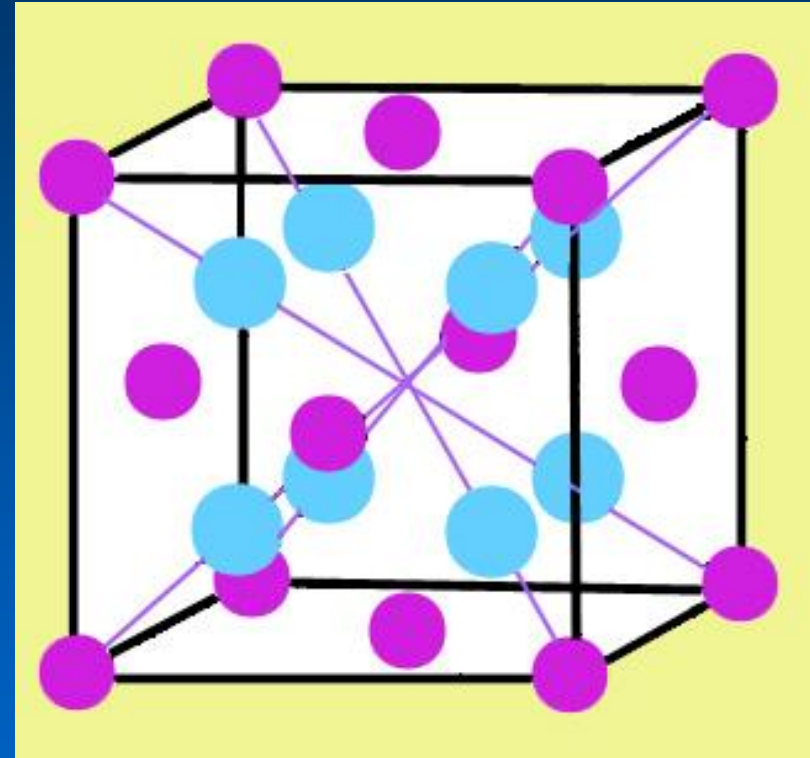
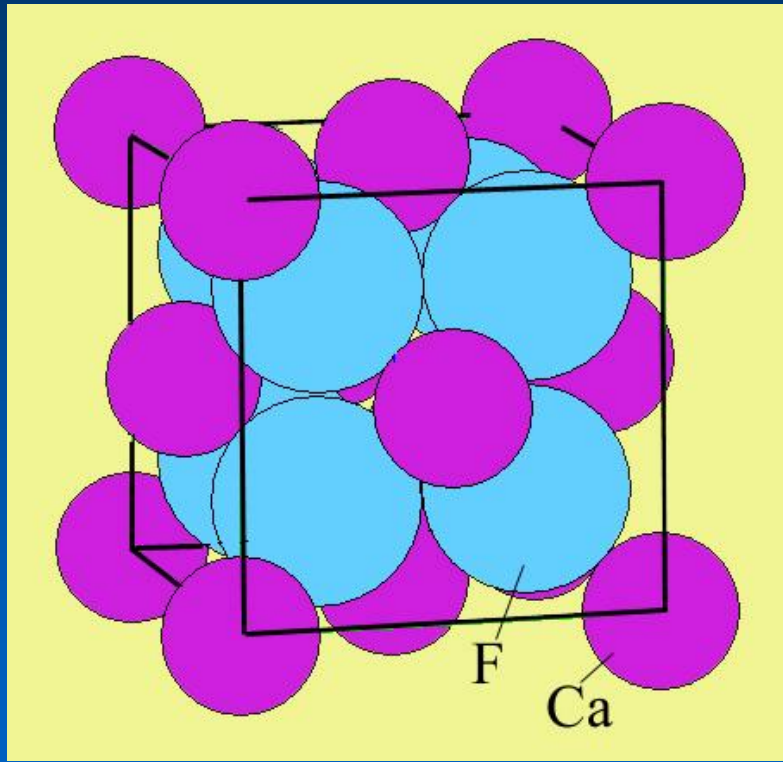


NaCl型结构可以想象为2个互相穿插的fcc点阵，每个点阵由一种离子构成，每个点阵占据另一点阵的八面体间隙位置。

这类化合物的例子如HfC、HfN、VC、TiC、ZrC、PbS、PbSe、UC、UO、VO等。

②CaF₂型结构

这种结构可以看作是F原子处在由Ca原子组成的面心立方点阵的四面体间隙中。结构基元由一个Ca原子和两个F原子构成。

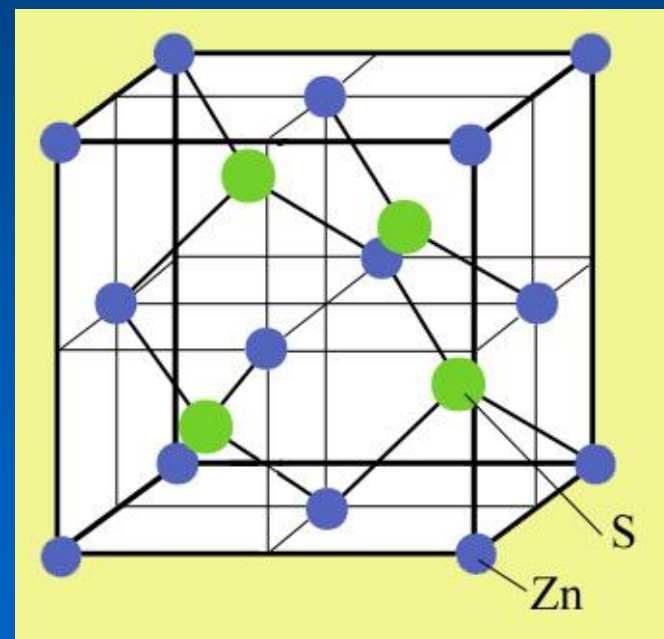
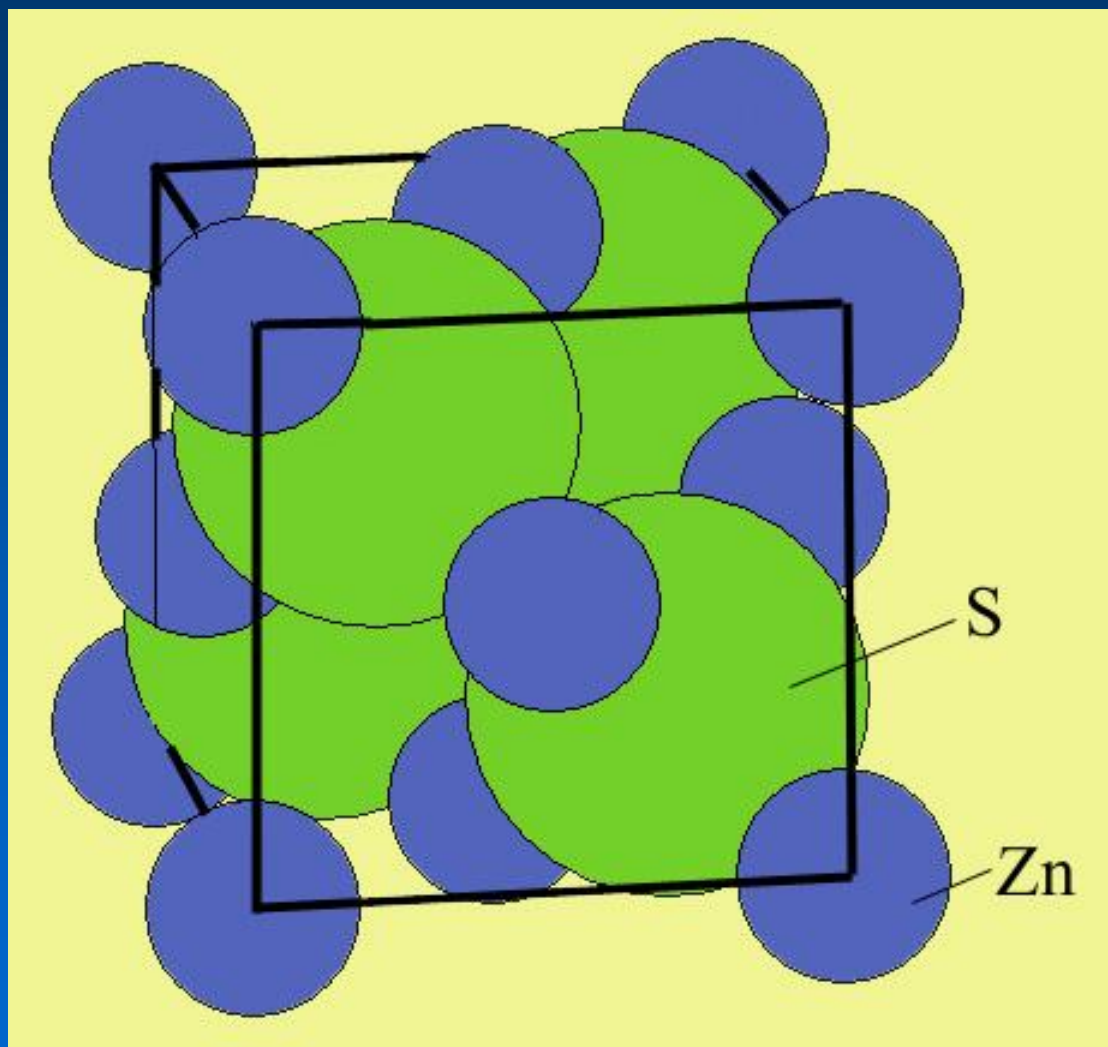


结构符号为C1，Pearson符号为cF12

这类化合物的例子如Be₂B、Be₂C、Mg₂Si、Mg₂Pb、CoSi₂、z-NiSi₂、UN₂、UO₂、VO₂及稀土的氢氧化物等。

③闪锌矿型 (ZnS) 结构

它是面心立方结构。

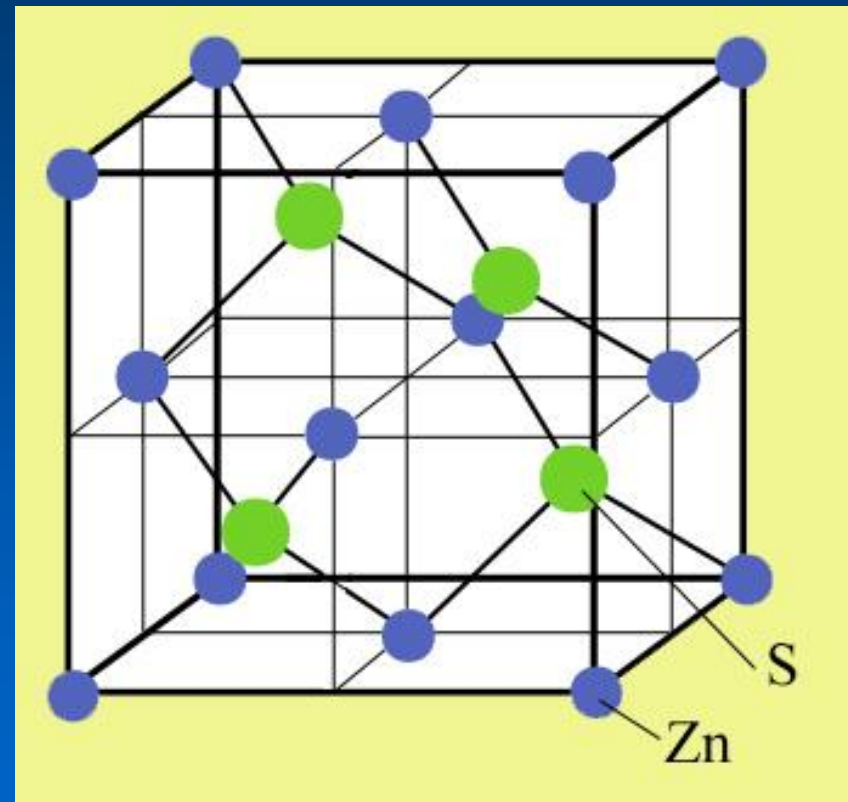


这种结构可以看作是S原子处在由Zn原子组成的面心立方点阵的4个四面体间隙中，即有一半四面体间隙被占据，上层和下层的S原子的位置交叉错开。

点阵的结构基元是由1个锌原子和1个硫原子组成。一个单胞内有8个原子。

这种化合物的例子如AlSb、CdS、CdSe、CdTe、CuFeS₂、GaP、GaSb、InAs、InP、InSb、*b*-MnS、*b*-SiC、ZnO、ZnS、ZnSe等。

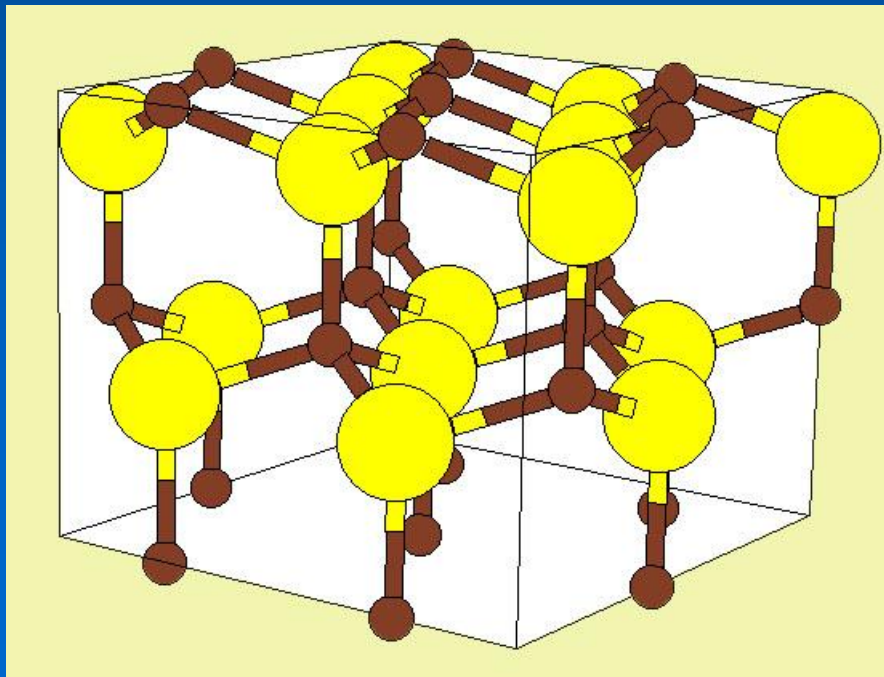
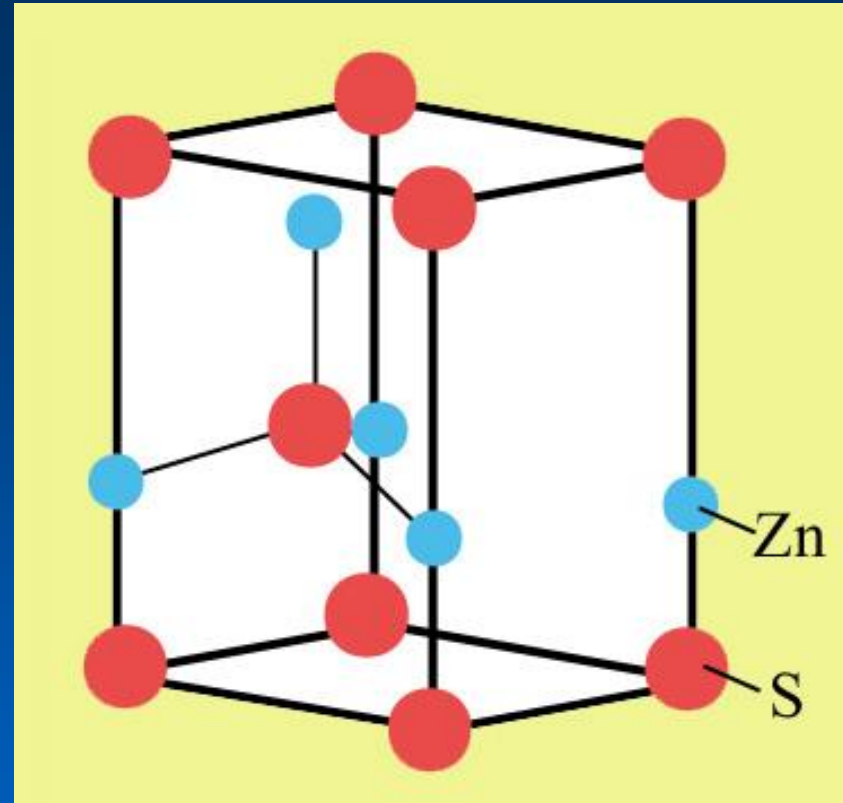
结构符号为B3，Pearson符号为cF8



④ 纤维锌矿型 (ZnS) 结构

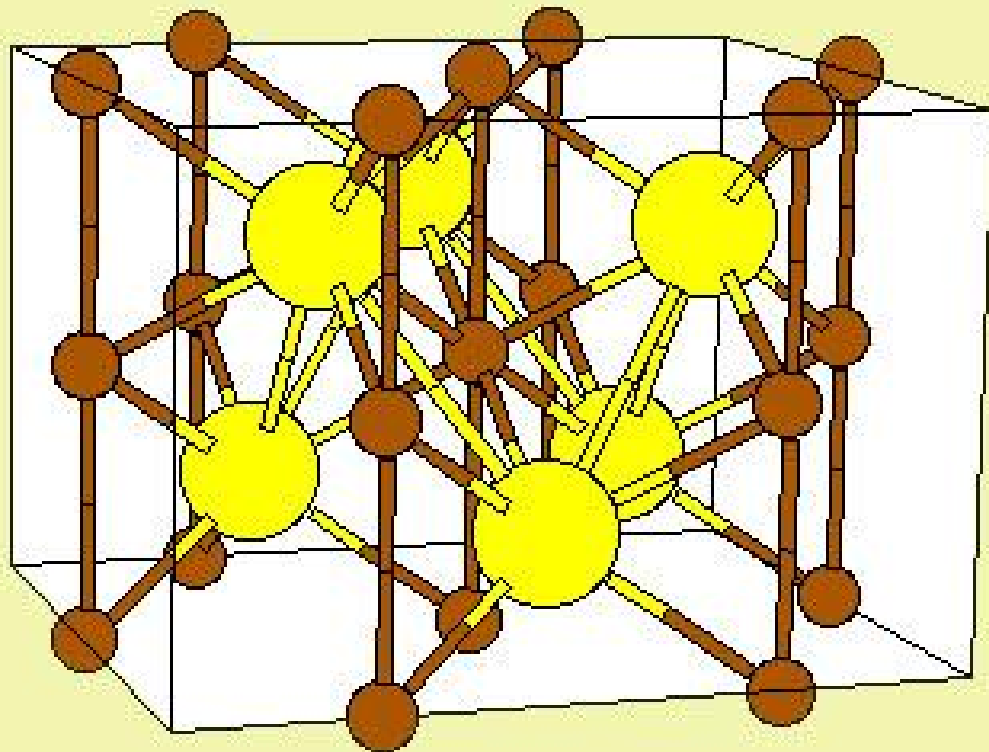
结构符号为B4, Pearson符号为hP4

这种结构可想象为Zn及S各自构成密排六方点阵, 这两个点阵个沿c轴错开 $c/3$ 。即每个点阵占据另一点阵的四面体间隙位置。点阵的结构基元是由2个锌原子和2个硫原子组成。他仍为P单胞, 一个单胞内有4个原子。



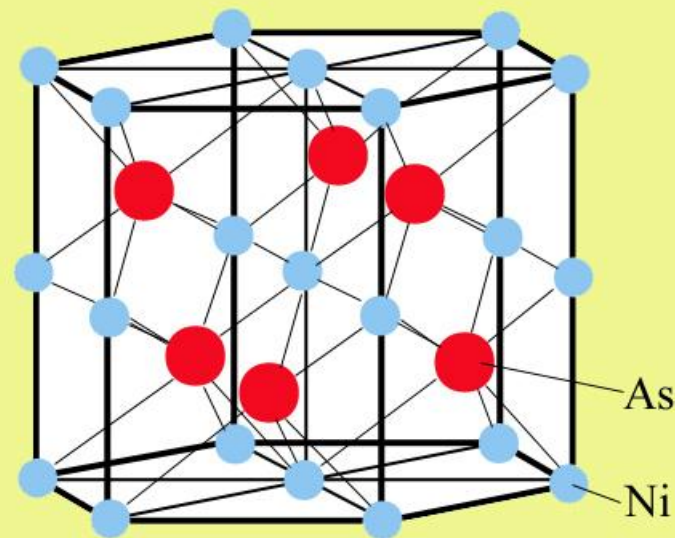
这类化合物的例子如AlN、BeO、CdS、CuH、InN、g-MnS等。另外, 很多本征半导体如GaAs、GaSb、InSb、AlP等也具有这种结构。

⑤NiAs型结构



结构符号为 $B8_1$ ，
Pearson符号为 $hP4$

它是六方结构，是P单胞，一个单胞内有4个原子。

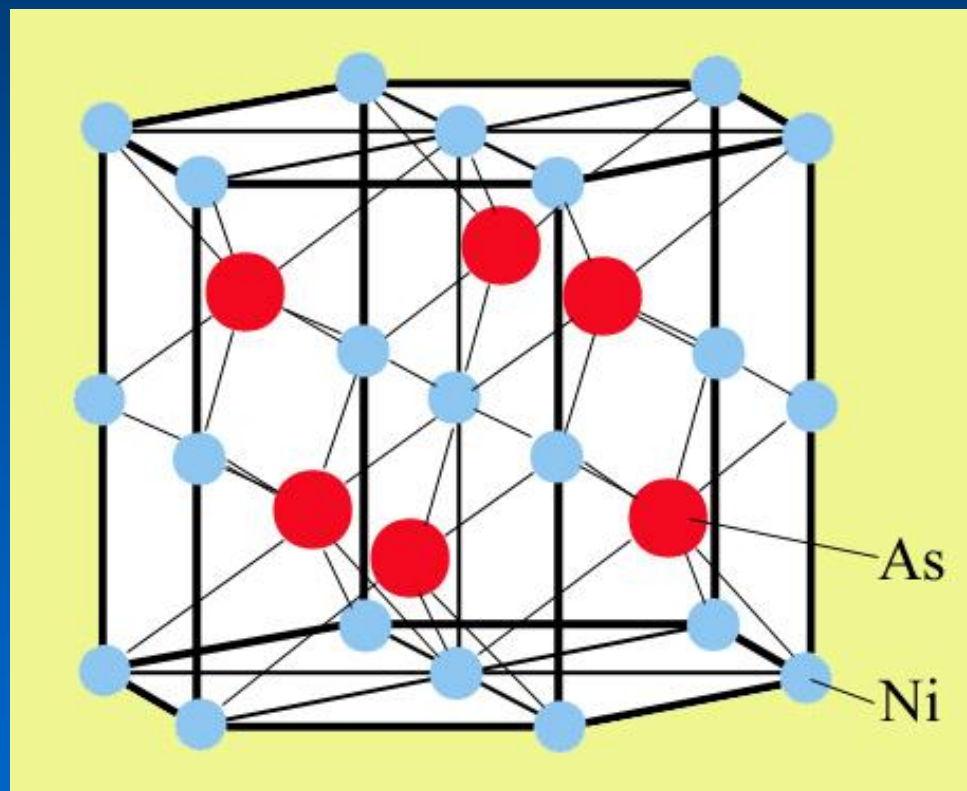


这种结构可以看作是Ni原子处在由As组成的密排六方的八面体间隙位置中。一个密排六方单胞有两个八面体间隙，所以，一个单胞内有4个原子。

点阵的结构基元是由2个Ni原子和2个As原子组成,仍为P单胞。

过渡金属与非金属组成的许多化合物具有这种结构，其中不少是导体。这类化合物的例子如CrS、CoS、CoSb、CoSc、CoTe、CrH、CrSe、NiS、FeS、FeSe、MnSb、NiTe、TiS、VS、VSb等。

结构符号为 $B8_1$ ，Pearson符号为 $hP4$



电子化合物

这类相的稳定性范围的控制因素是VEC，有很宽的固溶度。主要有电子化合物（或称Hume-Ruthery相）和间隙化合物两类。

①Hume-Ruthery相

这类相最早在IB族的贵金属（Cu、Ag、Au）与IIB、IIIB、IVB族元素所形成的合金（例如Cu-Zn、Cu-Al、Au-Mg、Ag-Sn等）时发现的，后来又在过渡元素形成的合金系（例如Fe-Al、Ni-Al、Co-Zn）等合金系中也发现这类化合物。

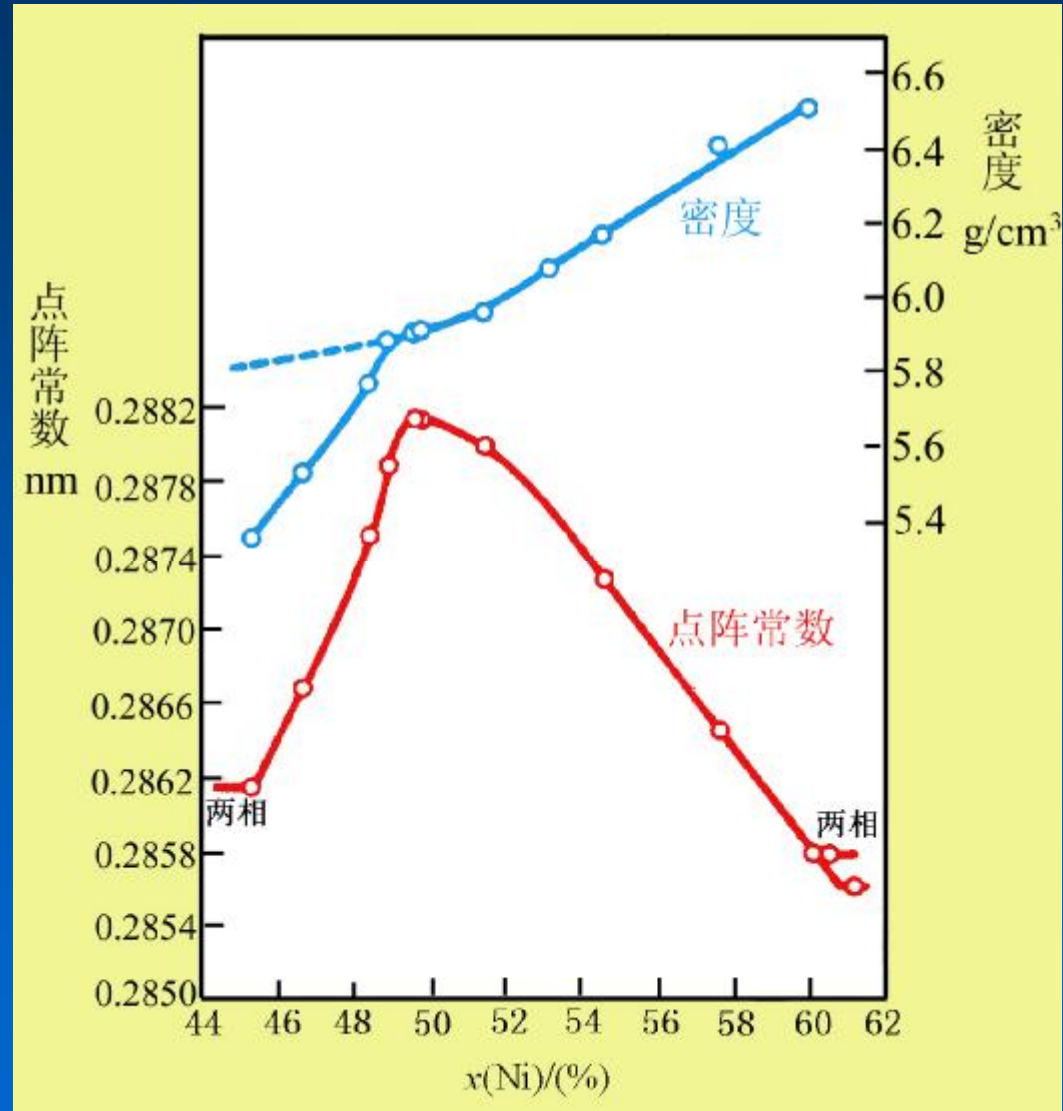
电子浓度	相	晶体结构	出现的条件
$3/2=21/14$	<i>b</i>	bcc	组成电子相的2个组元的原子尺寸相差大时
	<i>z</i>	hcp	组成电子相的2个组元的原子尺寸相差小时
	<i>b</i> -Mn	复杂立方	少数合金出现
$21/13$	<i>g</i> 相	复杂立方	(<i>g</i> 黄铜结构)
$7/4=21/12$		密排六方	(<i>c/a</i> 约为1.55~1.58)

电子浓度	21/14			21/13	21/12
结构	bcc	β -Mn(A13)	hcp	γ 黄铜 (D8 ₂)	hcp
合金	CuBe	Cu ₃ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
	CuZn	Ag ₃ Al	Cu ₃ Ge	Cu ₅ Cd ₈	CuCd ₃
	Cu ₃ Al	Au ₃ Al	AgZn	Cu ₅ Hg ₈	Cu ₃ Sn
	Cu ₃ Ga	CoZn ₂	AgCd	Cu ₉ Ga ₄	Cu ₃ Si
	Cu ₃ Sn		Ag ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	AgZn ₃
	Cu ₃ Si		Ag ₃ Ga	Cu ₃₁ Sn ₈	AgCd ₃
	CoAl		Ag ₇ Sb	Cu ₃ Sn ₈	Ag ₃ Sn
	AgCd		Au ₃ Sn	Ag ₅ Zn ₈	Ag ₅ Al ₃
	Ag ₃ Al			Ag ₅ Hg ₈	AuZn ₃
	Ag ₃ In			Ag ₅ Cd ₈	AuCd ₃
	AuMg			Ag ₉ In ₄	Au ₃ Sn
	AuZn			Mg ₅ Zn ₂₁	AuAl ₃
	FeAl			Fe ₅ Zn ₂₁	Au ₅ Al ₃
	CoAl			Ni ₅ Cd ₂₁	
	NiAl			Pt ₅ Be ₂₁	

为了保持最佳电子能量(即保持电子浓度不变),当电子浓度保持不变时,合金可能产生空位。这是结构空位,它不同于下面将要讨论的热空位。

有意义的例子是电子浓度为 $3/2=21/14$ 的 β 相。如NiAl和CoAl,是电子浓度为 $3/2$ 的电子相,为了使电子浓度不超过 $3/2$,当铝原子含量超过50%时,必产生空位(空位亦为零价),以使镍原子数目和空位数目之和与铝原子数目相当。这有过量的空位存在,这又称**缺位固溶体**。

在 g 黄铜结构的 g -CuAl、 g -CuGa中也有类似的情况。



② 间隙化合物

间隙化合物通常是由原子半径比较大的过渡金属 (M) 与原子半径比较小的非金属 (X=H, B, C, N, O) 等组成的化合物, 非金属原子占据金属原子的结构间隙位置。黑格 (H ägg) 按M和X的原子相对大小 R_X/R_M 来讨论这类化合物, X占据的位置一般情况是

$R_X/R_M=0.23$, 占据四面体间隙, CN=4

$R_X/R_M=0.41\sim 0.59$, 占据八面体间隙, CN=6

如果 R_X/R_M 大于0.59, 例如硼化物和硅化物以及铬、锰、铁、铝的碳化物, 则会形成复杂的结构。由于是从几何尺寸提出的规律, 所以, 一直认为形成间隙化合物的控制因素主要是原子尺寸因素。后来发现, 在这类化合物中电子浓度起非常重要的作用, 所以, 把这类化合物放在电子化合物中讨论。

这类化合物的结构与化合物的价电子浓度有很明确的关系。这里的VEC是价电子数 (包括过渡金属及非金属的价电子, 例如Ti、V、Cr、Mn、Fe和Co的价电子数分别是4、5、6、7、8和9) 与框架原子数 (即并非处在间隙位置的原子) 的比值, 而过渡族金属的价电子是把d或f电子计算入内。

例： V_2C ，V的价电子数为5，C的价电子数为4，框架原子数为2，所以 V_2C 的 $VEC=(2\times 5+4)/2=7$ 。

间隙化合物的晶体结构类型及价电子浓度

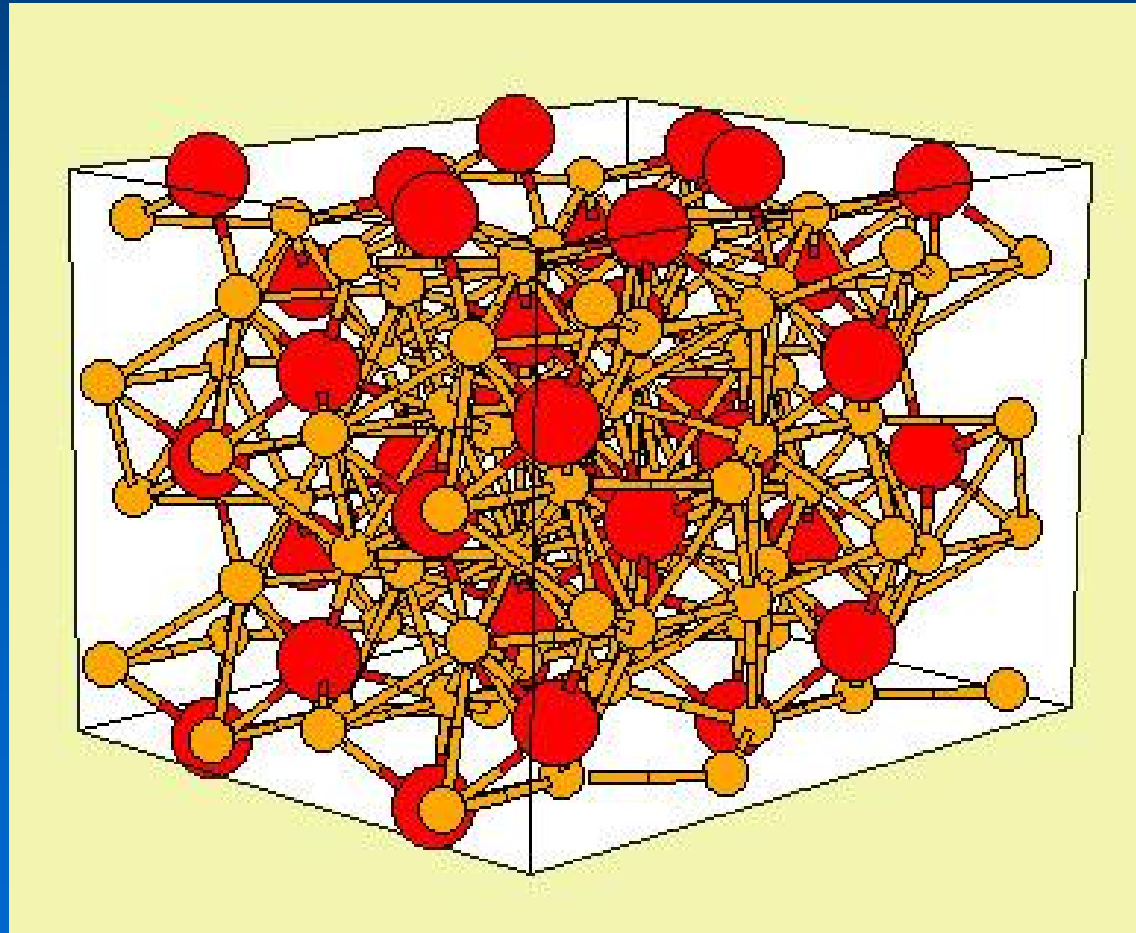
晶体结构	间隙化合物/金属	电子浓度
bcc	Ti, Zr, Hf	4
	V, Nb, Ta	5
	Cr, Mo, W	6
hcp	V_2C, Nb_2C, Ta_2C /Re	7
	Nb_2N, Ta_2N	7.5
	Mo_2C, W_2C /Ru, Os	8
fcc	TiC, ZrC, HfC /Fe	8
	Mo_2N, W_2N	8.5
	VC, NbC, TaC /Co, Rh, Ir	9
	TiN, ZrN, HfN	9
	VN, $NbN_{0.94}$ /Ni, Pd, Pt	10
六方P	WC, NbN	10

VEC在4~6之间，是体心立方结构；VEC在7~8之间是密排六方结构，VEC在8~10之间是面心立方结构。注意：电子浓度在7~8之间的 M_2X 一般是密排六方结构，但电子浓度大于8时，例如 Mo_2N 和 W_2N ，则是面心立方结构。电子浓度与结构的关系甚至对纯金属也有效。

$R_X/R_M \geq 0.59$ 还出现一些结构复杂的间隙化合物。例如铁碳系中的一个重要相 Fe_3C （又称渗碳体）就是这种相，它具有正交结构。

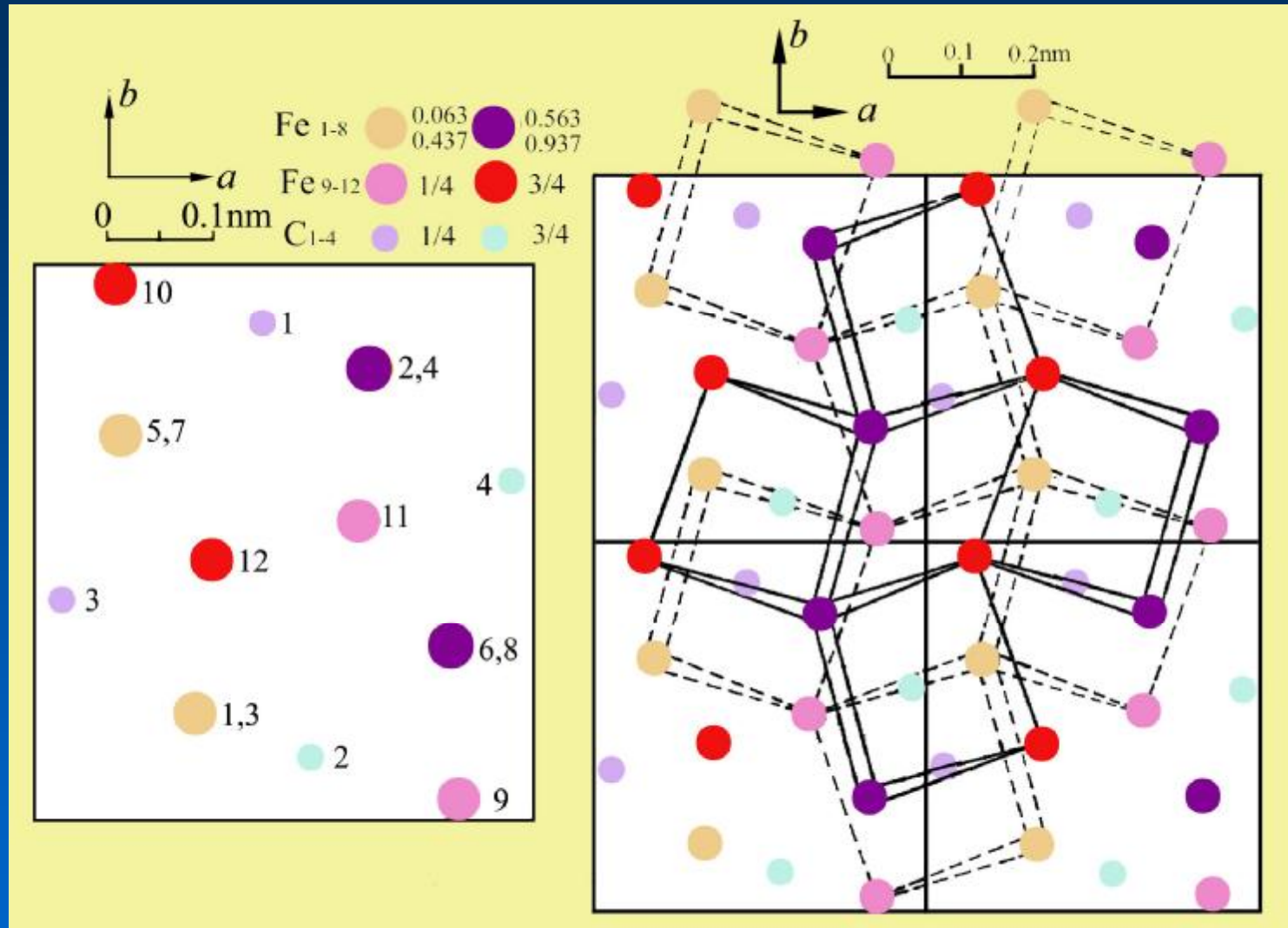
Fe_3C 结构

是一种复杂的正交结构，一个单胞内有16个原子，这16个原子构成一个结构基元，它是P单胞。



结构符号是 DO_{11} ，Pearson符号是 $oP16$

Fe_3C 的晶体结构可以看作由6个铁原子构成的三角棱柱和在柱内的一个碳原子连接而成，角上的铁原子为2个三角棱柱共享。
 Fe_3C 的晶体结构的结构单元是4个取向不同的这样的三角棱柱构成。三角棱柱在 c 轴方向分两层，每层三角棱柱体都有2种取向。



Fe_3C 中各铁原子之间是纯金属键，铁原子和碳原子之间可能同时存在金属键和离子键。

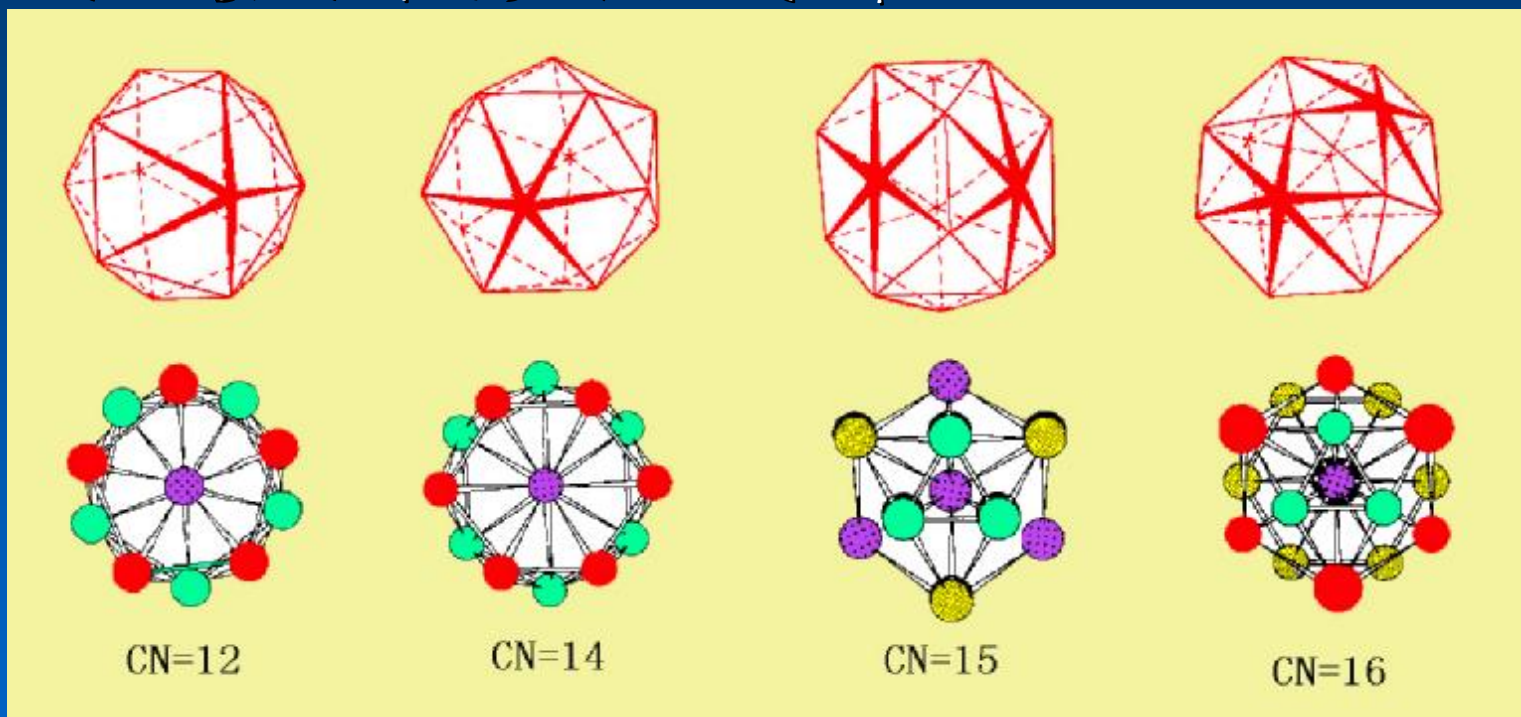
间隙化合物类似离子或共价键材料，具有硬度高、脆及高熔点的特点，但在高温时力学性能则和金属相似，有较好的塑性。某些化合物如 $\text{NbC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ （NaCl型）是超导体，它的临界温度比较高，为17.5K；Pd、Pd-Ag和Pd-Cu是非超导体。但它们与氢形成的间隙化合物则是超导体。过渡族的硼化物和磷化物经快冷获得的非晶态，它的力学性能和电学性能与钢相似。

尺寸因素化合物（Size-Factor Compound）

很多金属间化合物组元原子间距 d_{AB} （A原子和B原子间最短距离）和浓度权重平均原子半径 \bar{R} （ A_mB_n 化合物中 $\bar{R}=(mR_A+nR_B)/(m+n)$ ）之间是密切相关的。代表结构特征的轴比 c/a 及 b/a 和致密度都处在很窄的范围。近700种不同结构的化合物的平均致密度是 0.74 ± 0.04 ，这些都表明，在很多化合物的稳定结构中，原子尺寸起很大作用，并且倾向于紧密堆垛。

化合物同时存在两种（或以上）尺寸不同的原子，若利用两种原子大小不同配合，尽量以四面体堆垛就可以提高空间的利用率，获得CN比12大的（例如CN=12, 14, 15, 16等）并且致密度大于0.74的结构。这类相称之为拓扑密堆相（Topologically Close-packed Phase）。

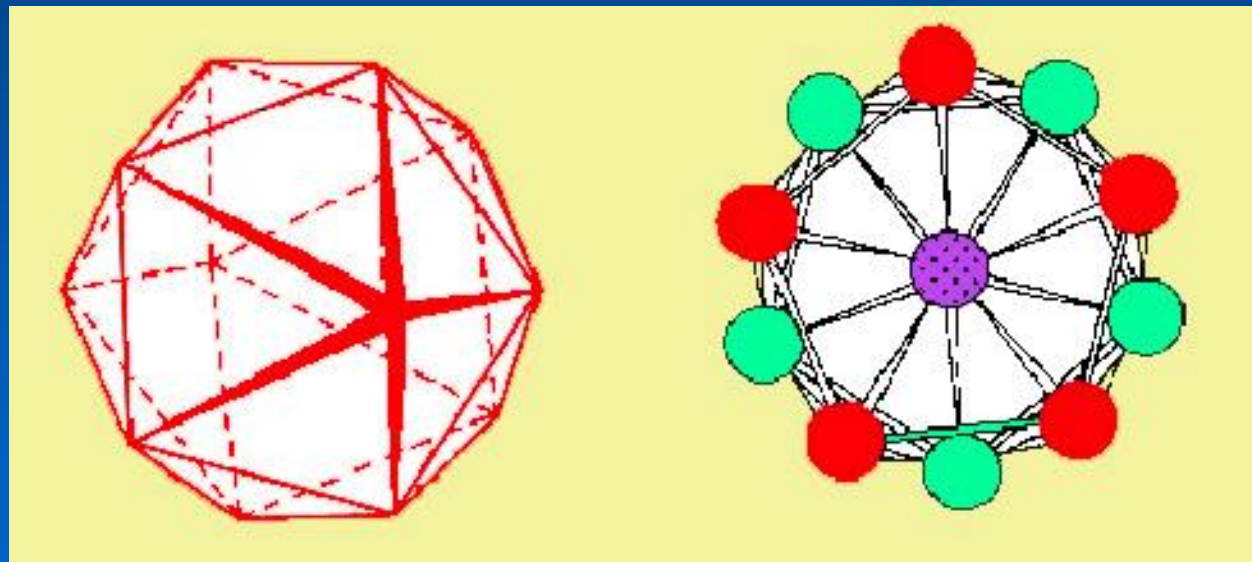
拓扑密堆相是由不规则的四面体填充空间的密堆结构。卡斯珀 (Kasper) 提出一些可以满足上述堆垛方式的规则多面体, 这些多面体具有如下特征: (1) 多面体的每个面都是三角形, (2) 多面体是凸形的, (3) 多面体每一个角和5~6个棱相连接。这些多面体称**Kasper配位多面体**。满足这些条件的多面体只有4种:



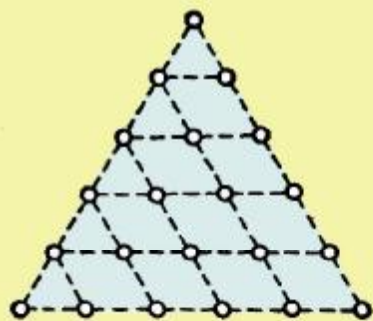
面数	20	24	26	28
5(6)个面配成的顶点数	12(/)	12(2)	12(3)	12(4)
棱边数	30	36	39	42
面数 (F)、棱数 (E) 和顶点数 (V) 符合尤拉 (Euler) 方程:				$V-E+F=2$

从Kasper配位多面体中心与多面体每一顶点连接构成相互连接的四面体。拓扑密堆相可以看成由Kasper配位多面体堆垛而成。较大的原子占据多面体的中心位置，位于多面体角上的原子可能处在5边形（或6边形）中心轴线的延长线上，它的表面配位数为5（或6）。

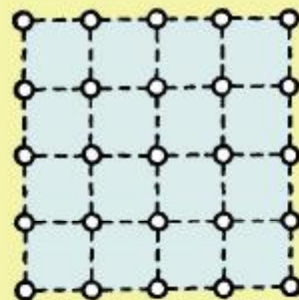
如果多面体顶角的表面配位数都为5，则总配位数为12；如果多面体顶角有一些表面配位数为6，则总配位数大于12。



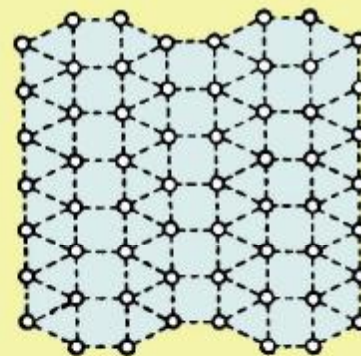
拓扑密堆相结构又可看成由原子密排层堆垛的层状结构。主层由较小的原子排列，排列成三角形、四角形和六角形网络图案，尺寸较大的原子常组成次层，次层原子位置对应着主层最大空隙处。



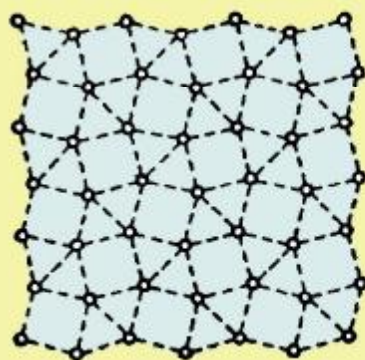
$$3^6$$



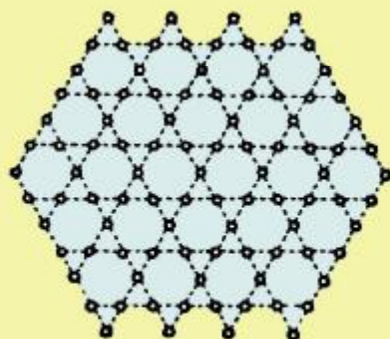
$$4^4$$



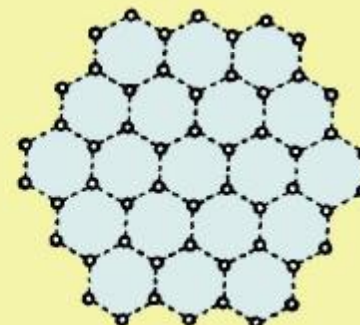
$$3^3 \cdot 4^2$$



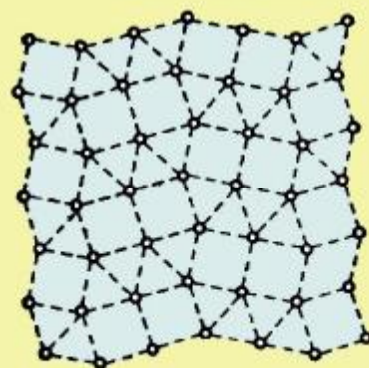
$$3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$$



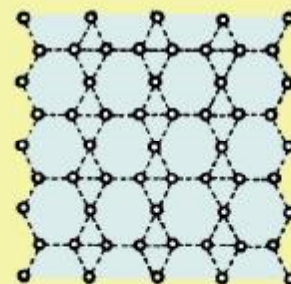
$$6 \cdot 3 \cdot 6 \cdot 3$$



$$6^3$$



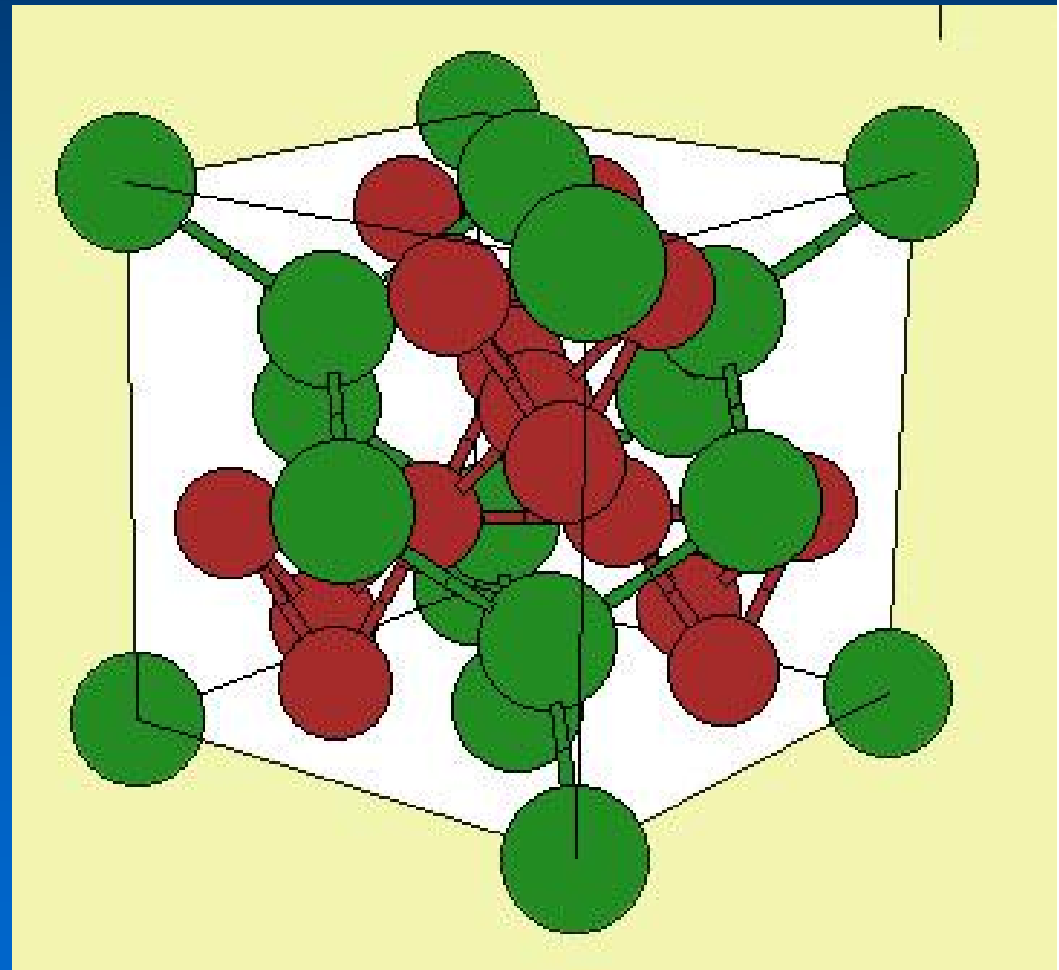
$$3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$$



一个 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$, 两个 $3^2 \cdot 6^2$

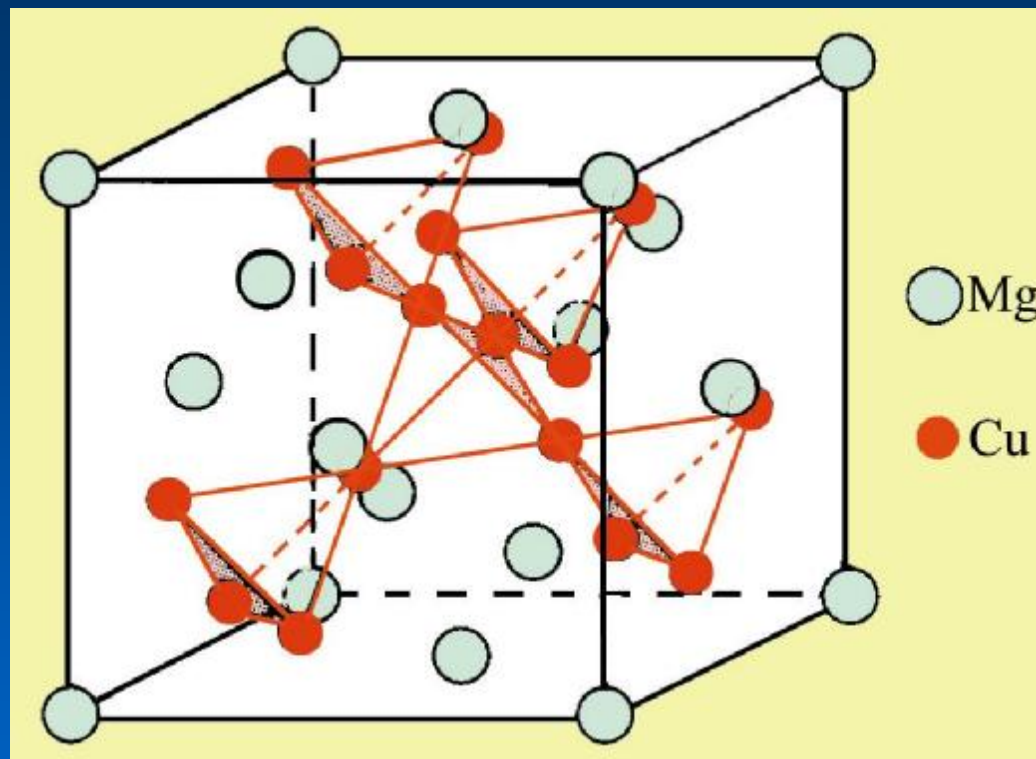
Laves相

借助于两种不同大小的原子配合排列成的 AB_2 型密堆结构。理论上Laves相的A原子和B原子半径比值 r_A/r_B 为1.255，实际上这比值约在1.05~1.68范围内。Laves相的晶体结构的典型代表是 $MgCu_2$ （立方）型、 $MgZn_2$ （六方）型和 $MgNi_2$ （六方）型等3种结构。最多的是 $MgCu_2$ 型结构，其次为 $MgZn_2$ 型结构，极少数为 $MgNi_2$ 型结构。



是立方结构，一个晶胞中含8个Mg原子，16个Cu原子。可以把晶胞分为8个小立方体，Mg原子处在大立方体8个角、6个面心以及在晶胞内相间的4个小立方体中心位置，另外4个小立方体内各有1个以Cu原子组成的四面体，四面体中心和小立方体中心重合。

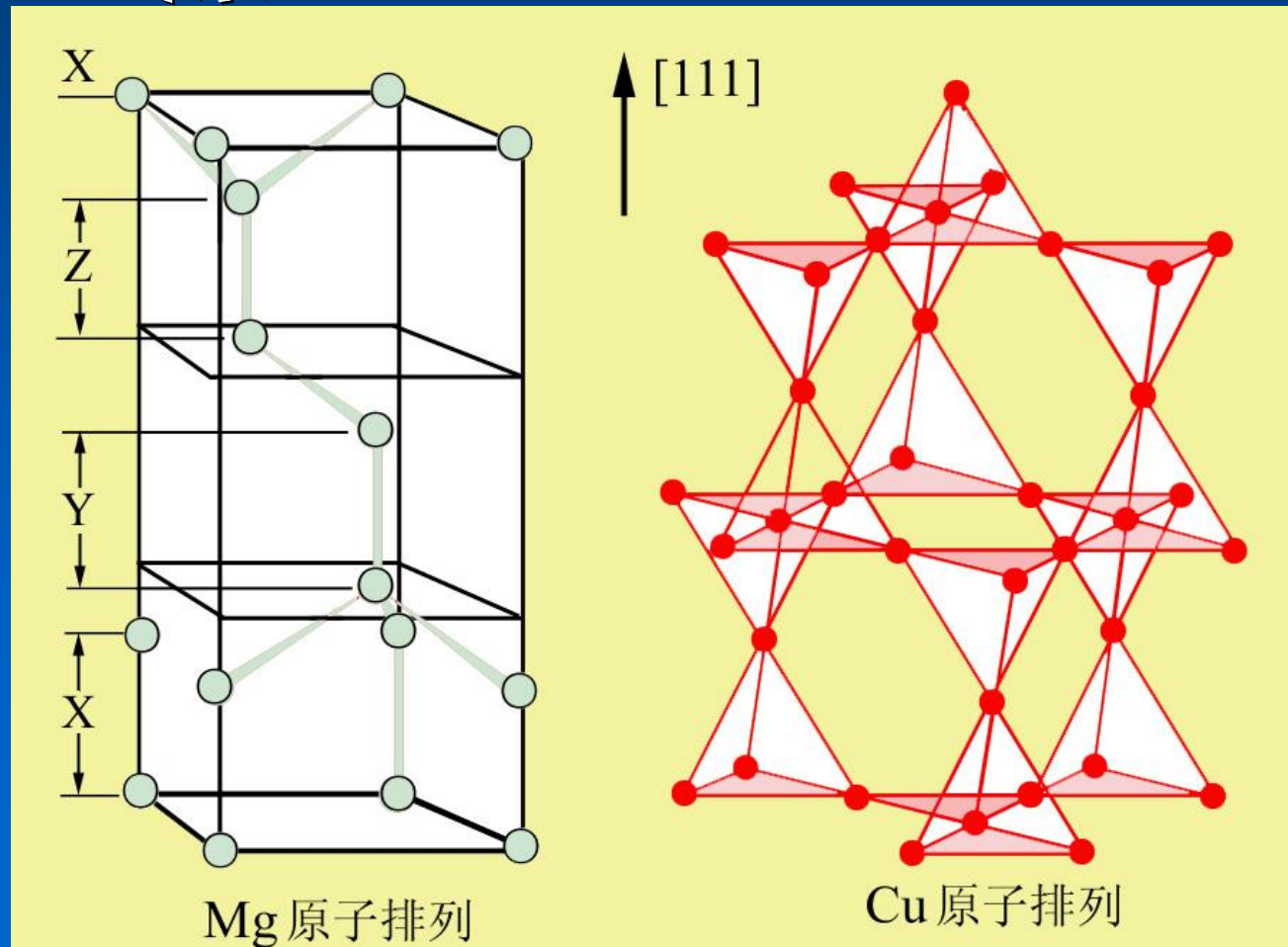
结构符号是C15，Pearson符号是cF24



每个Mg原子有4个Mg原子和12个Cu原子近邻，CN=16；每个Cu原子有6个Mg原子和6个Cu原子近邻，CN=12。

若沿[111]方向观察，Mg原子构成具有六方网络的双层原子（这两层的原子上、下对应），每3个双层作重复排列，即XYZXYZ……排列。第1双层X；第二双层Y，它等同于X层，但沿侧向有所偏移；第3双层Z也等同于X层，侧向亦有所偏移；第四双层回复到X层位置。Cu原子组成四面体，四面体顶点与顶点相连接，形成层状，每一密排层成3·6·3·6网络。

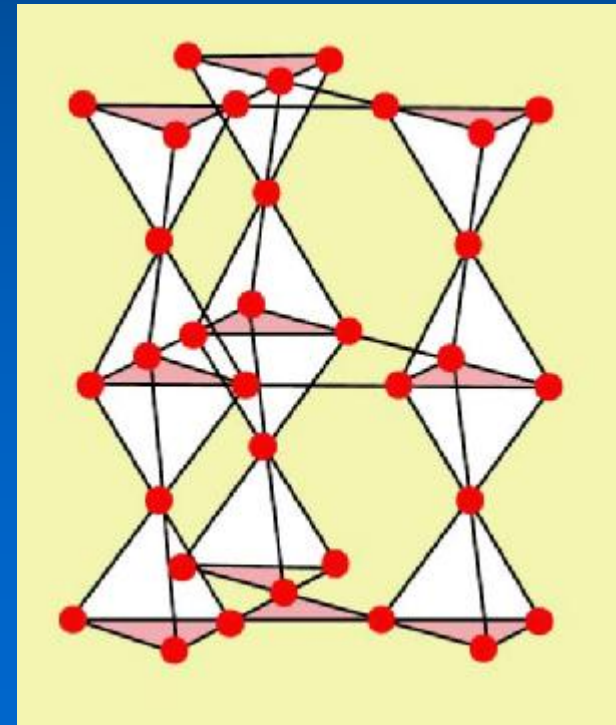
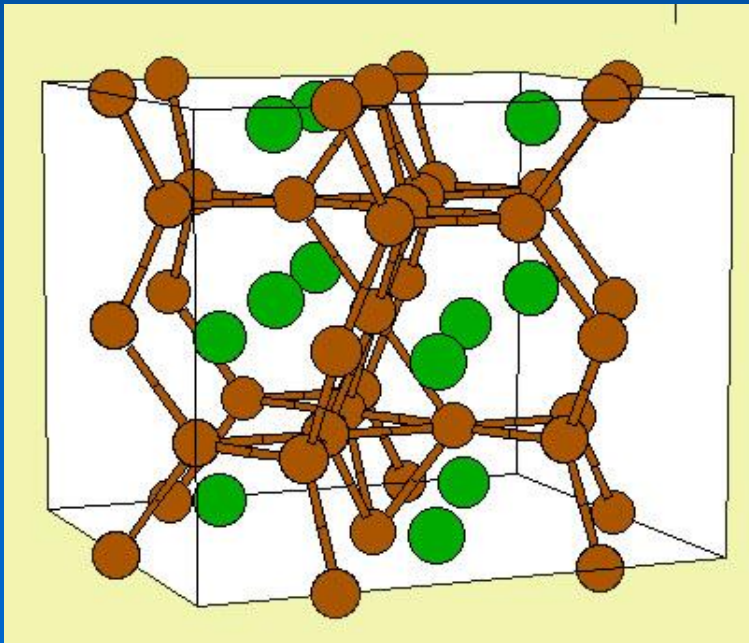
Mg原子层和Cu原子层穿插在一起，较大的Mg镶嵌在小四面体之间的空隙中。



MgZn₂型结构

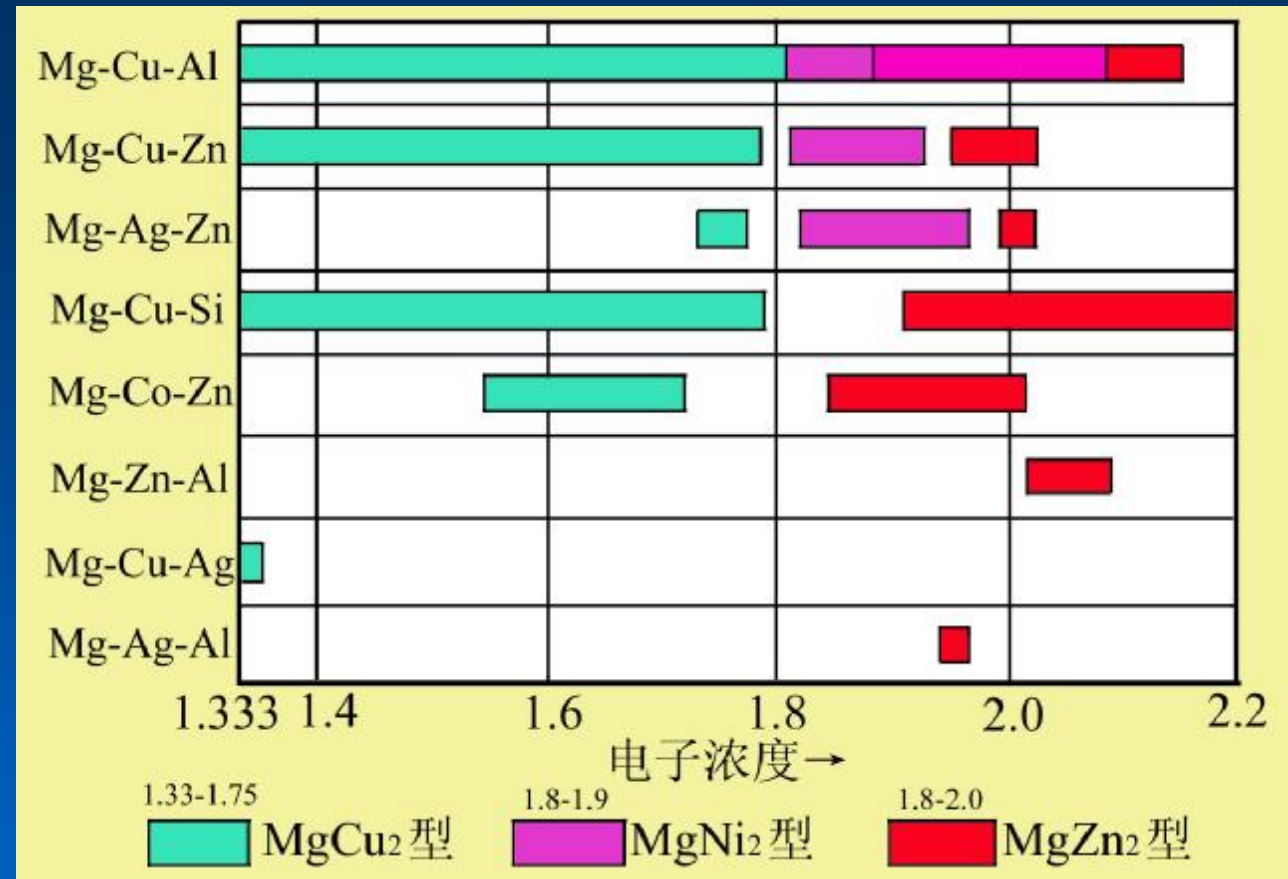
是密排六方结构，。每个晶胞有12个原子，Mg (A) 和Zn (B) 原子的配位数分别为16和12。它也可看作由CN16和CN12配位多面体相互配合堆垛起来的。如沿[001]方向观察，它又可看成是由A和B原子层按一定次序排列而成。A原子构成六方网络的双原子面，堆垛顺序为XYXY...；B原子组成小四面体，四面体顶与顶、底与底相连接，每一密排层成3·6·3·6网络。A原子层和B原子层穿插在一起，较大的A原子镶嵌在小四面体之间的空隙中。

结构符号是C14, Pearson符号是hP12



除了尺寸因素之外，电子浓度对Laves相的结构类型和稳定性亦起重要作用。

从电子浓度的观点来看，也可以把Laves相看作是一种电子相。



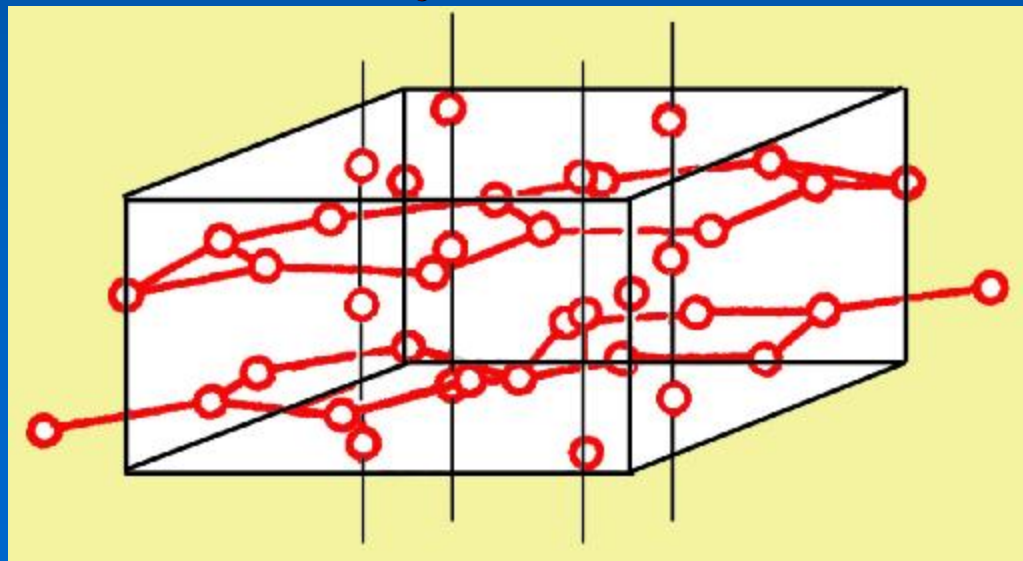
合金钢中原子尺寸较小的合金元素锰、镍、铬可以置换铁的位置与尺寸大的合金元素钨、钼、铌等形成 $(W, Mo, Nb)(Fe, Ni, Mn, Cr)_2$ 的Laves相。高合金的不锈钢、铁基高温合金和镍基高温合金中会出现Laves相，对这些合金的性能有**损害**，所以通过控制合金成分加适当热处理来控制Laves相的出现。一些耐热钢常利用Laves相作**强化相**。

S相

S相分子式写作 AB 或 A_xB_y ，因S相有一定的成分范围，其分子式只是大致的比值。组元A为V，VI，VIII族过渡金属，组元B为VIIA和VIII族元素，如FeCr、FeV、FeMo、CrCo、MoCrNi、WCrNi、 $(Cr,Mo,W)_x(Fe,Co,Ni)_y$ 等。

S相的结构比较复杂，具有四方点阵， $c/a \approx 0.52$ 。每个单胞有30个原子。30个原子构成一个结构基元，所以它的单胞仍是P单胞。晶胞中的原子处于5种不同的位置，沿[001]方向以4层重复排列。第1层是底面，第2、3、4层在c轴方向的高度分别为 $c/4$ 、 $c/2$ 和 $3c/4$ 。

结构符号为 $D8_b$ ，Pearson符号是 $tP30$



在二元合金系中，要形成S相，两组元A和B原子原子尺寸的相对差值应小于13%；S相出现在 $s+d$ 层电子浓度在6.2~7.2范围。对此有争议，认为很可能只能高达5.76。S相浓度范围比较宽，加入第三组元会影响S相存在的浓度范围和温度范围。经验得知，出现S相的二元系的两组元之一的晶体点阵必为体心立方，另一为面心立方或密排六方点阵。S相是硬度高，脆性的相，在耐热钢和高温合金中会出现S相，它的存在会降低钢和合金的塑性和韧性，一般都应避免它的析出。

有序固溶体（超结构）

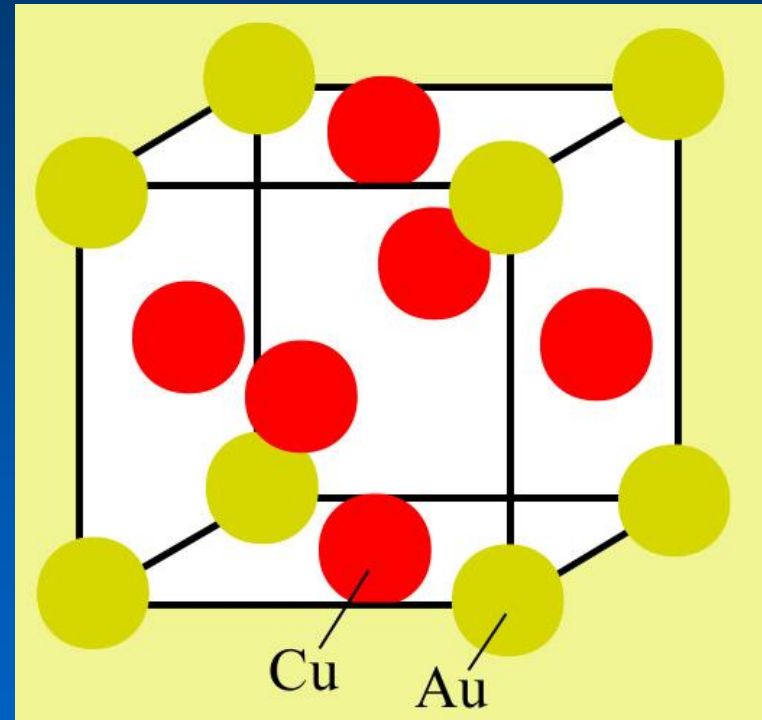
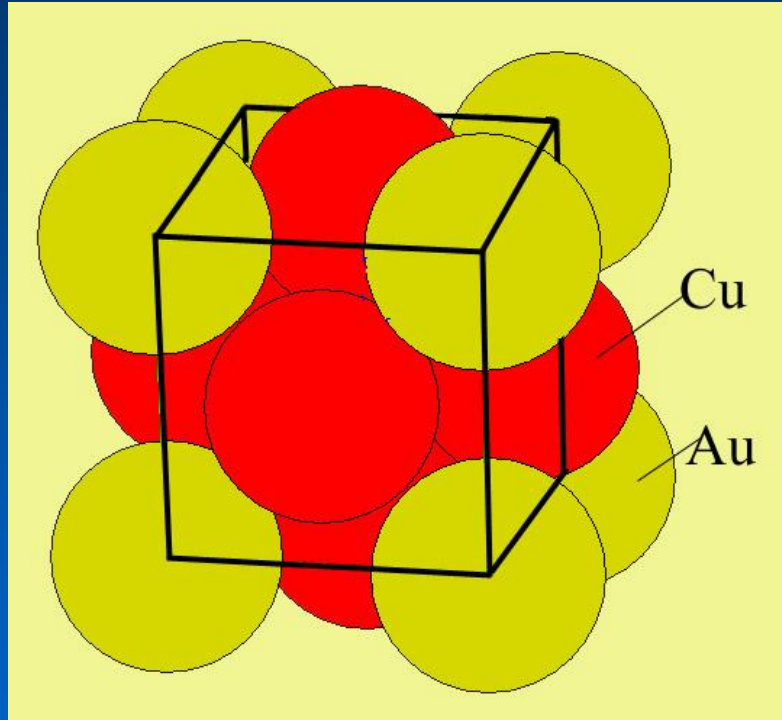
某些在高温具有短程有序的固溶体，当其成分接近一定的原子比（例如AB， AB_2 ， AB_3 等），在低于一定的临界温度 T_c 时，可以转变为长程有序固溶体，因为在X射线衍射时，有序固溶体与无序时相比，出现一些新衍射环，所以也称之为**超结构**。

因为有序的固溶体与其完全无序的固溶体是密切相关的，所以，按完全无序的晶体结构类别来分类讨论有序的固溶体的结构。

①面心立方结构为基的超结构。这类超结构主要有 Cu_3Au 型、 CuAu 型及 CuPt 型等三种结构。

Cu_3Au 型 (L1_2 型)

结构符号是 L1_2 ，Pearson符号是 $cP4$



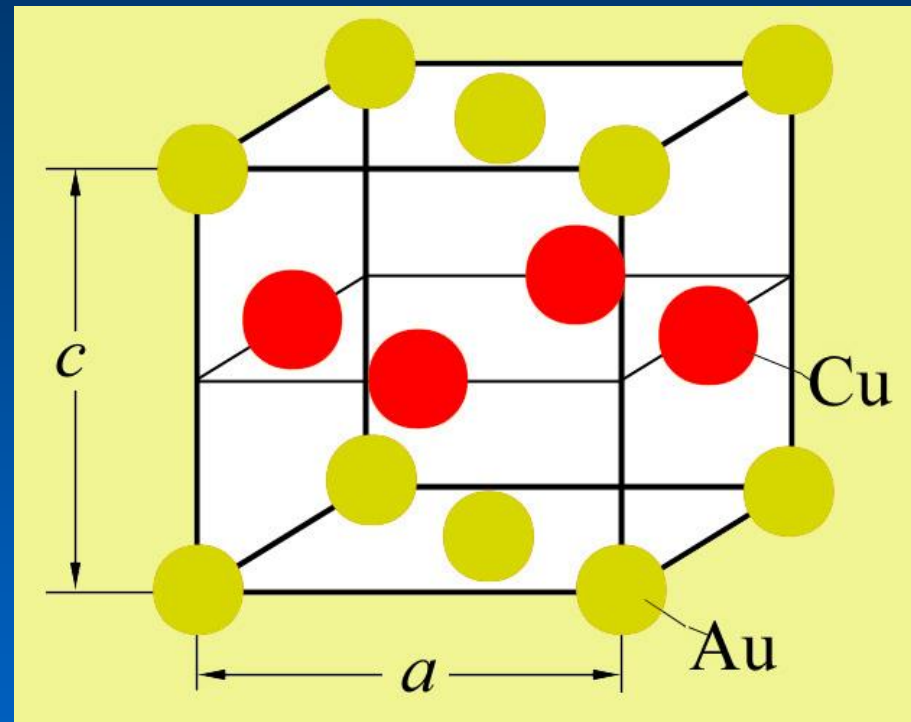
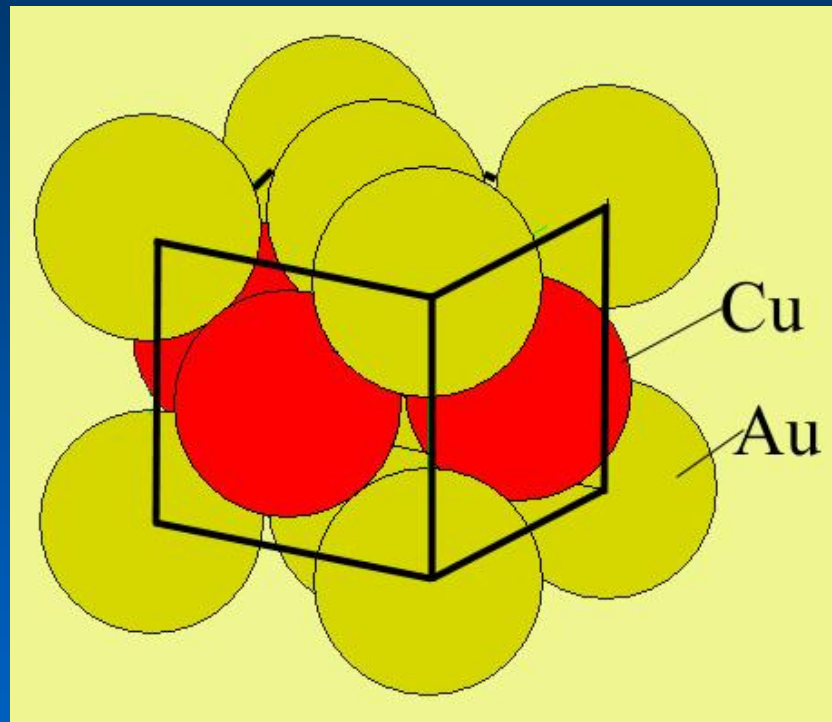
因为Cu和Au的这种有序排列，使得这种晶体结构的布喇菲点阵由F点阵变为P点阵，结构基元由一个Au原子和三个Cu原子组成。

这类超结构已在近60种合金中发现，例如 $a'\text{AlNi}_3$ 、 AlZr_3 、 Au_3Cu 、 Cu_3AuI 、 CoPt_3 、 Cr_3Pt 、 Fe_3Ga 、 FePd_3 、 Ni_3Fe 、 Ni_3Mn 、 Sn_3U 等。

CuAu I型 (L1₀型)

这种结构可以想象在面心立方点阵中，Cu和Au原子在(002)面按一层Cu一层Au分层排列。

结构符号是L1₀，Pearson符号是tP4



因为Cu原子比较小，Cu和Au的这种有序排列，使 c 轴比 a 轴短 $c/a=0.92$ ，畸变成四方点阵，并变成P点阵，结构基元由一个Cu和一个Au原子组成。

这类超结构的例子如AgTi、AlTi、CuAuI、 θ -CdPt、NiPt、 γ' -FePd、 θ -MnNi等

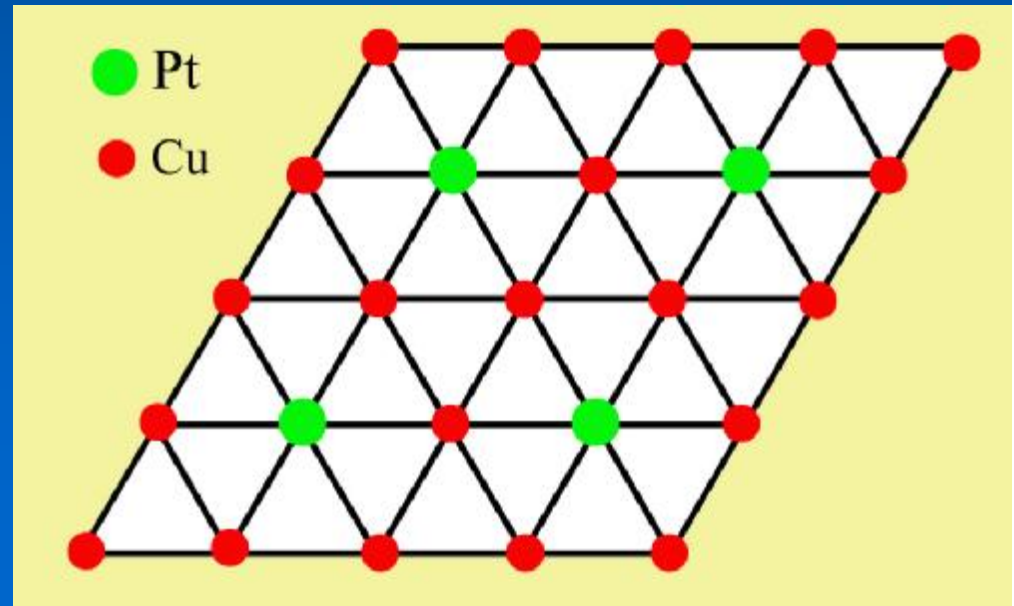
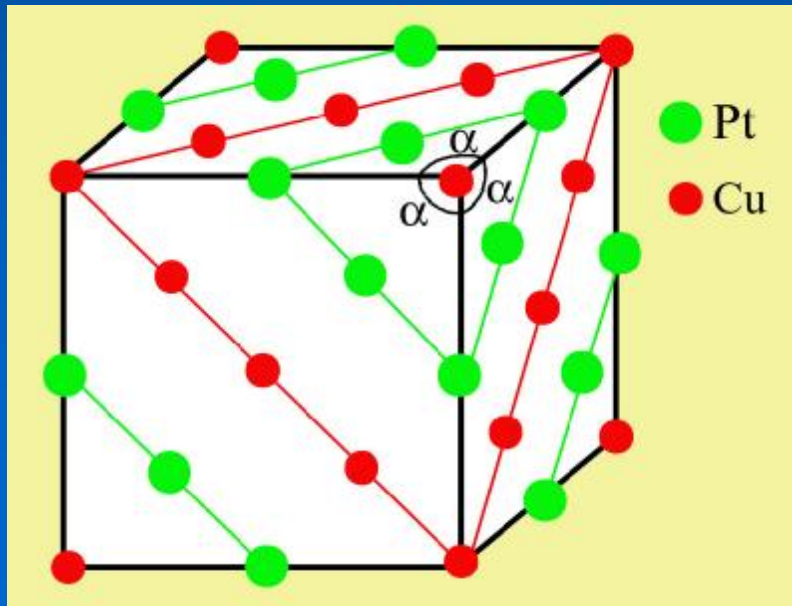
CuPt型 (LI_1 型)

这种结构可以想象在面心立方点阵中，Cu和Pt原子在(111)面按一层Cu和一层Pt分层排列。由于Cu和Pt的原子尺寸不同，使立方点阵歪扭成菱形点阵。一个晶胞有32个原子。

当铂原子超过50%时，多余的Pt原子又在以Cu排列的(111)面有序地取代Cu的位置。当合金成分恰好是 Cu_3Pt_5 时，则原来富Cu的原子面呈完全有序排列。

结构符号是 LI_1 ，Pearson符号是和 $hR32$

Cu_3Pt_5 在Cu占据的(111)中的有序排列情况

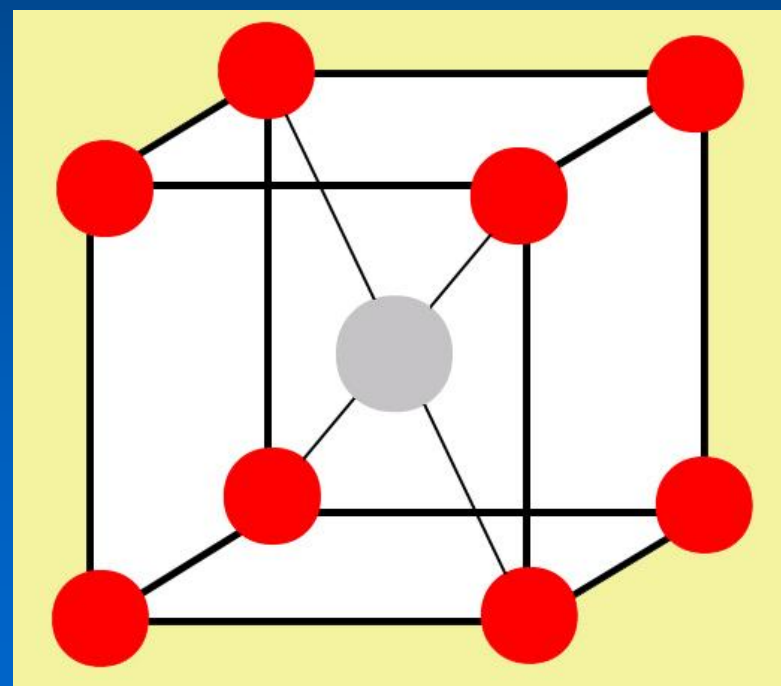
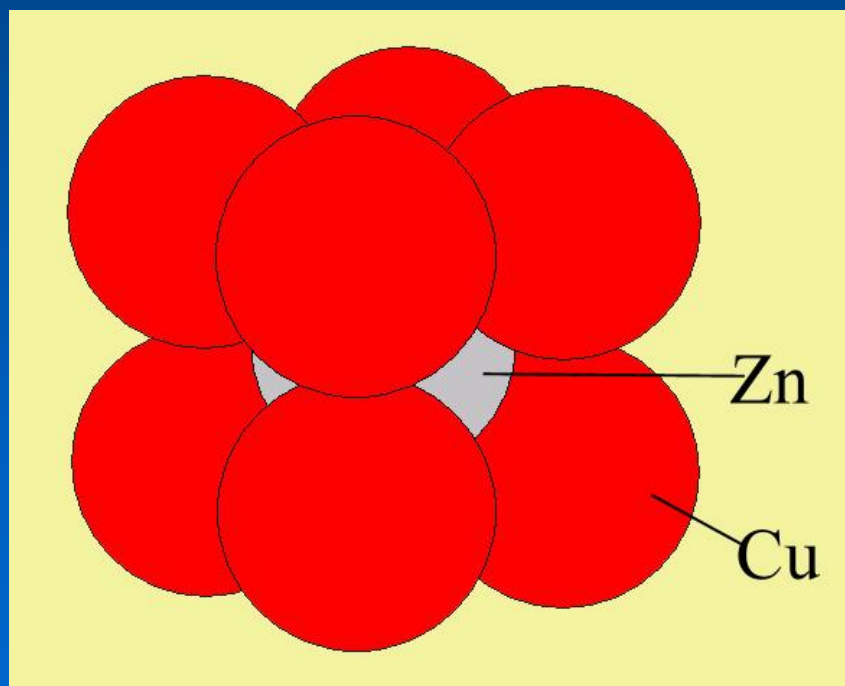


②体心立方结构为基的超结构。这类超结构主要有CuZn型和Fe₃Al型两种。

CuZn型 (B2型)

在体心立方点阵中，铜原子占据体心位置，锌原子占据顶角位置，或者相反。一个晶胞含两个原子，这两个原子（Cu和Zn）组成结构基元。

结构符号是B2，Pearson符号是cP2



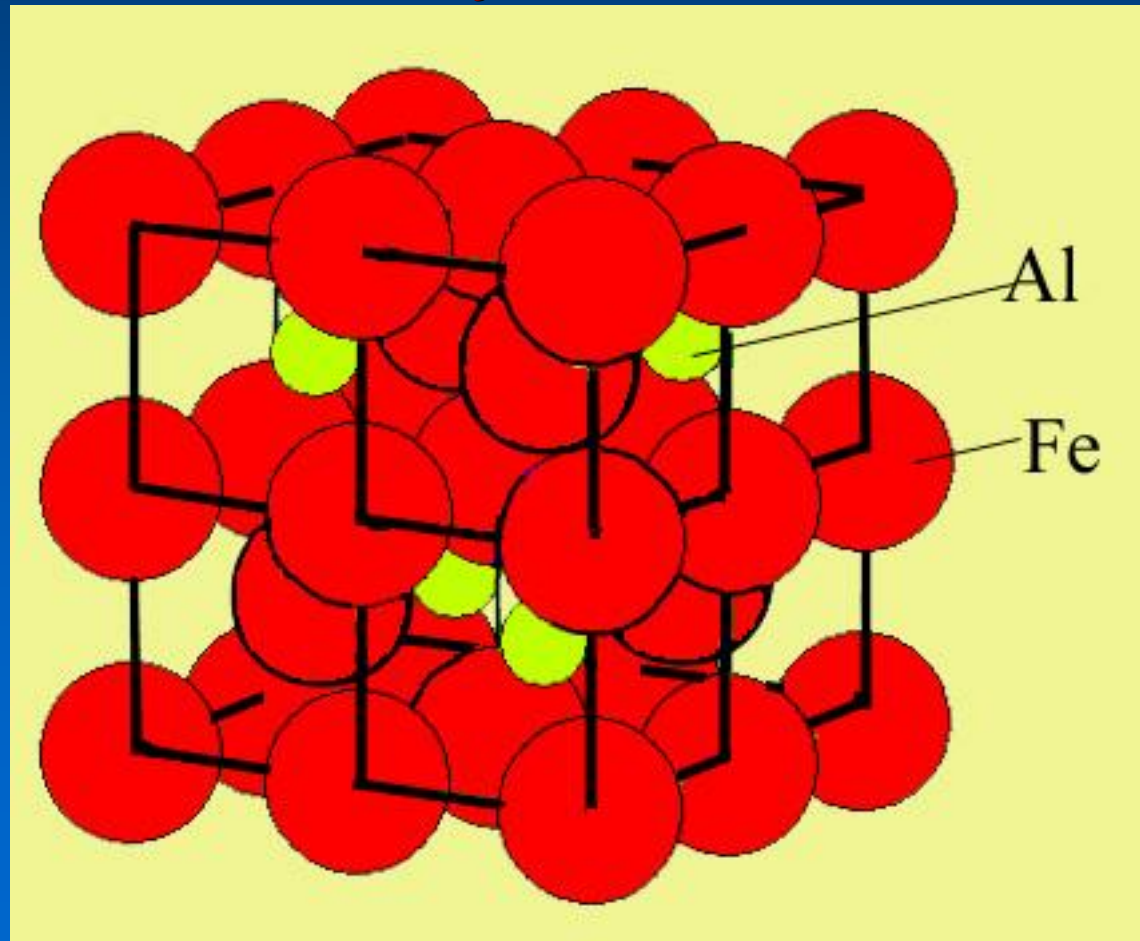
这类超结构的例子如AgCd、AgZn、AgMg、CoTi、NiTi、FeAl、FeCo、FeTi、FeV、 β -NiAl、AuZn、CuBe等。

Fe₃Al型 (DO₃型)

由8个体心立方单胞组成的一个大单胞，8个体心立方单胞的角是Fe原子，8个体心立方单胞的中心有4个由Fe原子占据，另4个由Al原子占据，它们在上下两层的位置交替变化。

结构符号是DO₃，Pearson符号是cF16

8个体心立方单胞合并成一个大单胞，含16个原子。结构基元由三个Fe原子和1个Al原子组成，这样，变成一个大面心立方晶胞。

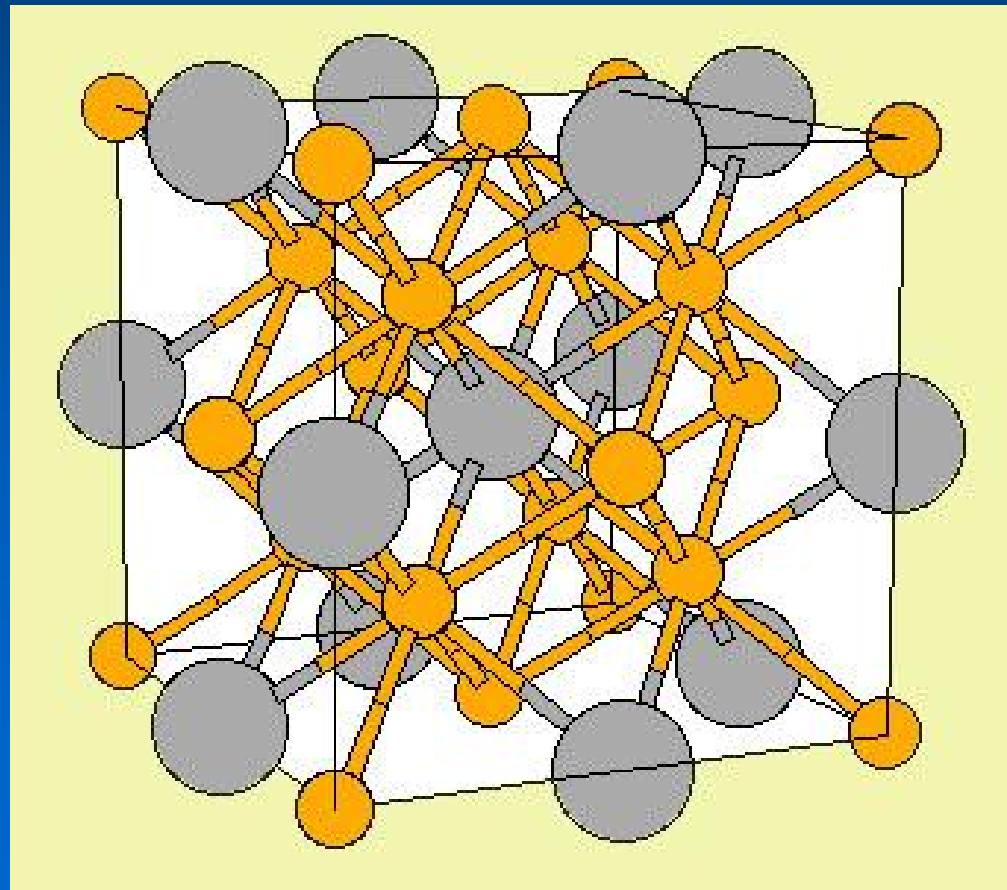


还可以从另一角度看这个结构：

由8个体心立方单胞组成一个大单胞，大单胞的的棱的中心和大单胞的体心由Al原子占据，余下的位置由Fe原子占据。12条棱各有一个Al原子，但每条棱由四个大单胞共享，所以，属于这个大单胞的只有三个Al原子，再加上中心的一个Al原子，在这个大单胞中共有四个Al原子；余下的12个原子是Fe原子。

如果把前面的视图从第二层取单胞，把原点取在Fe原子上，就得出现在这个视图。

注意：上面的视图把Fe原子描称红色，并且Fe原子比Al原子大，事实上是Al原子大于Fe原子的。



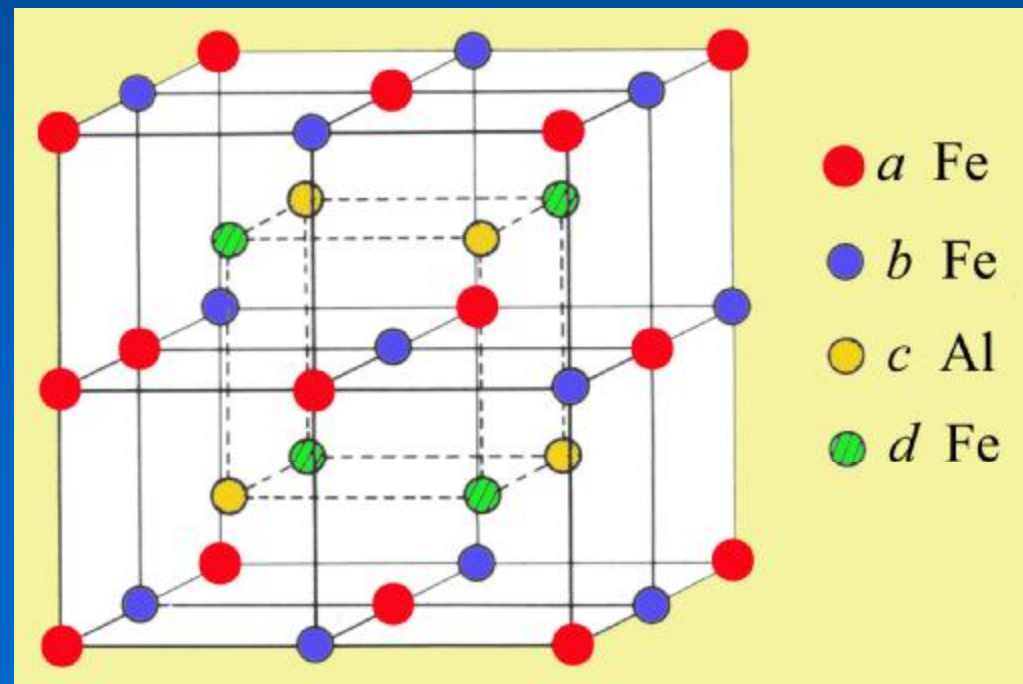
把阵点分成4种位置。 a 位置是大单胞的8个顶点及6个面心等位置； b 位置是大单胞的6个棱中点及大单胞的中心点等位置； c 和 d 位置是各小单胞的4个中心位置，但它们是交错分布的。

在 Fe_3Al 型超结构中，铁占据 a 、 b 、 d 位置，铝占据 c 位置。当Al原子超过25%后，铝占据 d 位置，直到原子为50%时，就演变成如CuZn型（B2）超结构。

这类超结构的例子如 Fe_3Si 、 $\gamma\text{-Cu}_3\text{Sn}$ 、 Cu_3Al 、 Mn_3Si 、 Ni_3Sn 等，还有三元的 Cu_2MnAl 、 Cu_2MnGa 、 Cu_2MnSn 、 Ni_2TiAl 等。

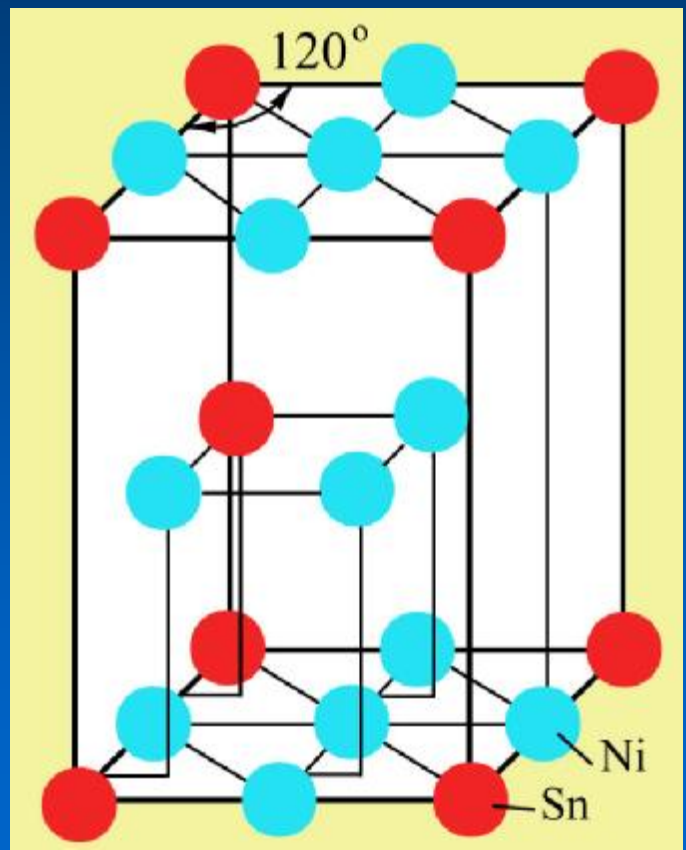
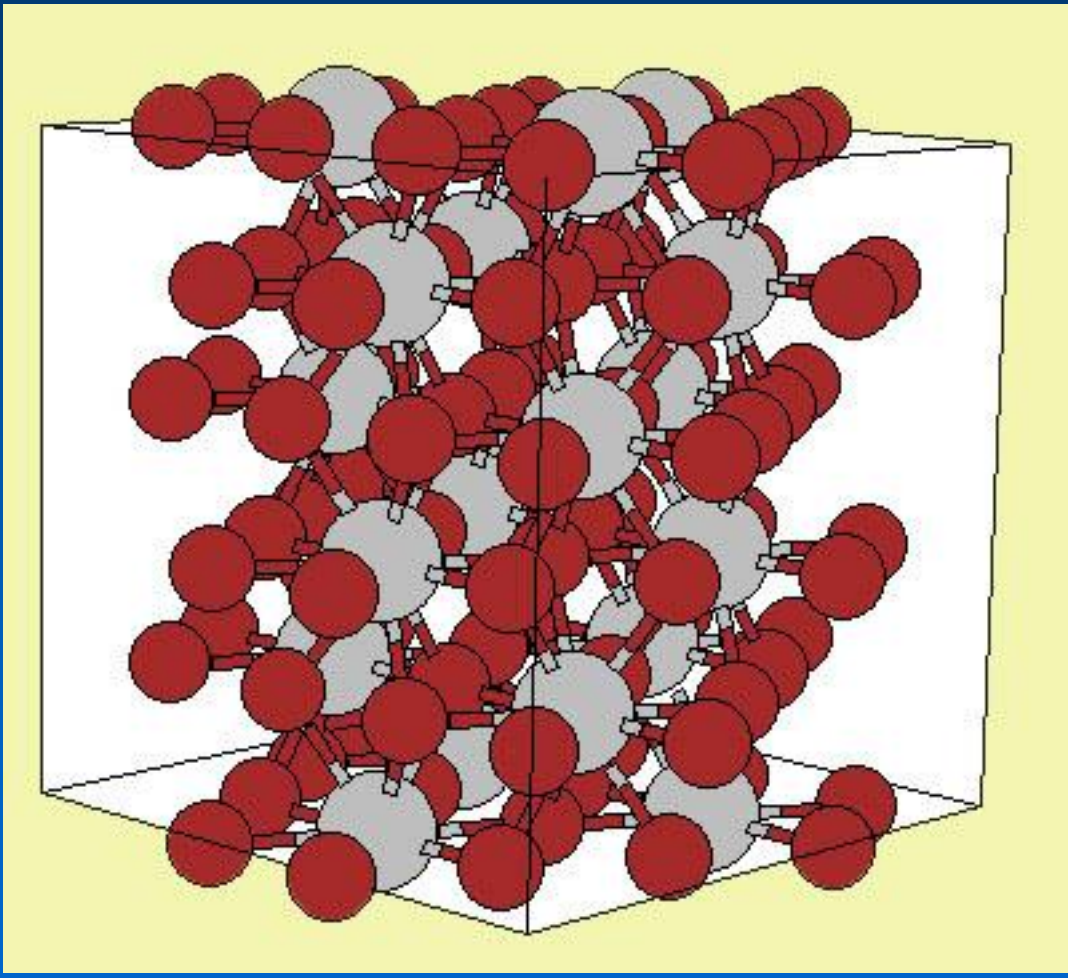
对于三元化合物，例如 Cu_2MnAl 的结构是：铜原子占据 a 、 b 位置，锰和铝分别占据 c 和 d 位置。

Cu_2MnAl 超结构有明显的铁磁性，而它的组元Cu、Mn和Al都不具有铁磁性，可以看出有序排列也同时改变电子结构。



③以密排六方结构为基的超结构

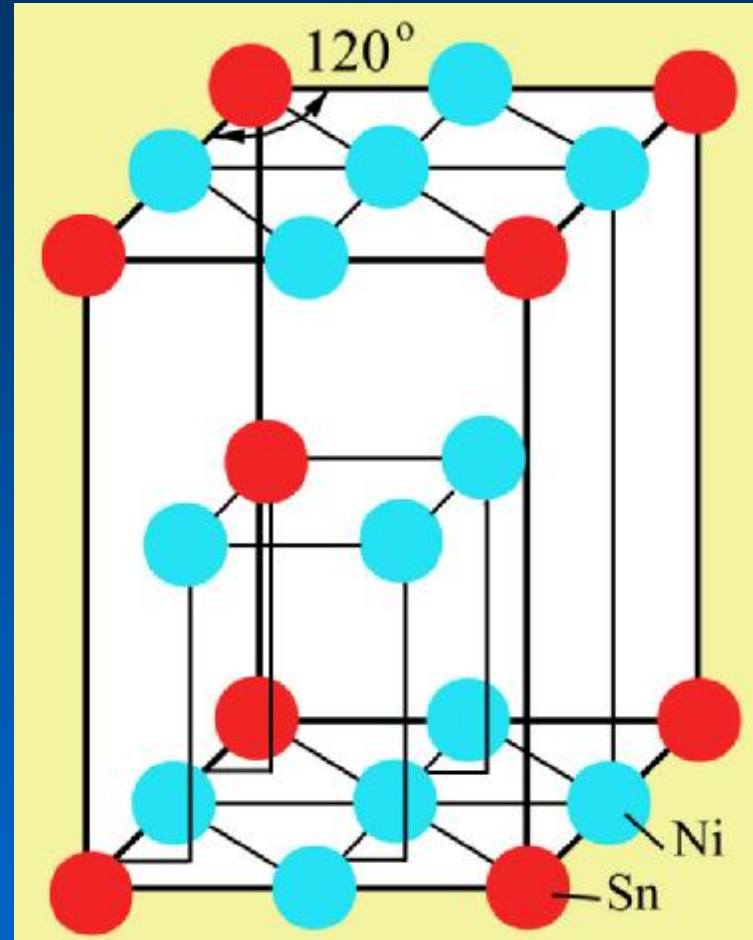
Ni_3Sn 型 (DO_{19} 型)



结构符号是 DO_{19} ，Pearson符号是 $hP8$

由4个密排六方单胞组成一个大单胞，锡原子占据大单胞8个顶点以及一个小单胞内的位置，其余点阵位置全部由镍原子占据。大单胞内共有8个原子，但它们的环境都不相同，所以这8个原子组成结构基元，大单胞就是这种结构的单胞。

这类超结构的例子如
 Cd_3Mg 、 Mg_3Cd 、 Co_3Mo 、 Co_3W 、
 Ni_3In 、 Ni_3Sn 、 Pt_3V 、 Mn_3Ge 等。

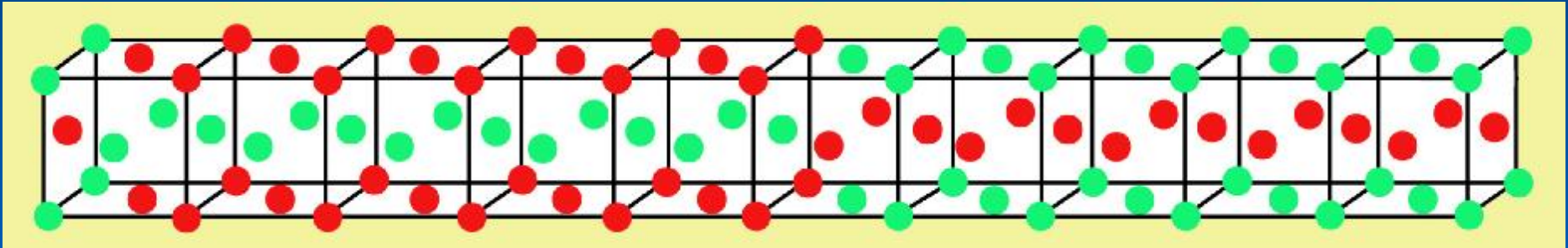


④长周期超结构 (Long-period Superlattice)

有些有序的超结构以一定大小的区域改变其位向交替地在一维或二维周期排列，这称为长周期超结构。

一维长周期超结构。例子：CuAuII型结构

这种超结构单胞中原子排列和CuAuI相同，但沿着[010]方向经过5个晶胞后有五晶胞的取向是(010)面作 $(a+b)/2$ 位移；然后按此方法不断重复。



每5个单胞位相改变一次。同一位相的有序区域称有序畴 (Ordered Domain)，也称反向畴 (Antiphase Domain)。两个不同位相之间的界面称反相畴界 (Antiphase Domain Boundary)。如果忽略了有序排列所引起的微量尺寸变化，两个反向畴界之间距离为 Mb ， M 是超结构的半周期，在现在讨论的例子 $M=5$ 。在某些 AB_3 合金有二维长周期超结构，它们的原子在两个方向作周期排列，反相畴界的间隔分别为 M_1a 和 M_2b 。

有序参数

以 U_{AA} 、 U_{BB} 表示同类原子之间的**交互作用能**，
 U_{AB} 表示一对异类原子之间的交互作用能，
若异类原子之间相互吸引大于同类原子之间吸引，则形成有序固溶体，即：

$$U_{AB} < \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$$

长程有序参数 S
(Long-range Order Parameter)

$$S = (P - x_A) / (1 - x_A)$$

A原子的摩尔分数

在A应该占据的位置找到A原子的几率

完全有序时， $P=1$ ，长程有序参数 $S=1$ ；

完全无序时， $P=x_A$ ， $S=0$ 。

对长周期超结构，虽然它在局部范围完全有序，但长程有序参数 S 却为0。

短程有序参数 (Short-range Order Parameter) S

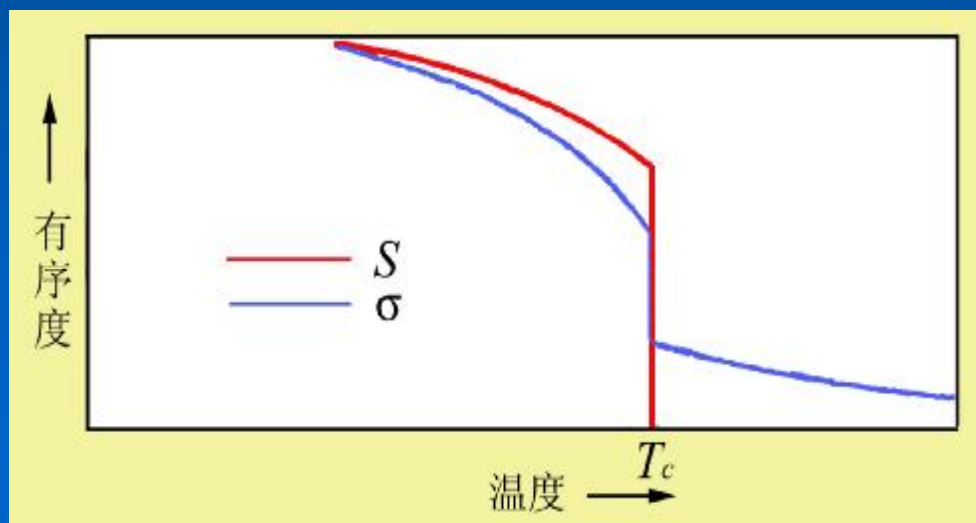
定义为

$$S = (q - q_r) / (q_m - q_r)$$

最近邻的异类原子摩尔分数

最大有序和最大无序时最近邻的异类原子分数

完全有序时, $S=1$;
完全无序时, $S=0$ 。



S 和 S 的区别:

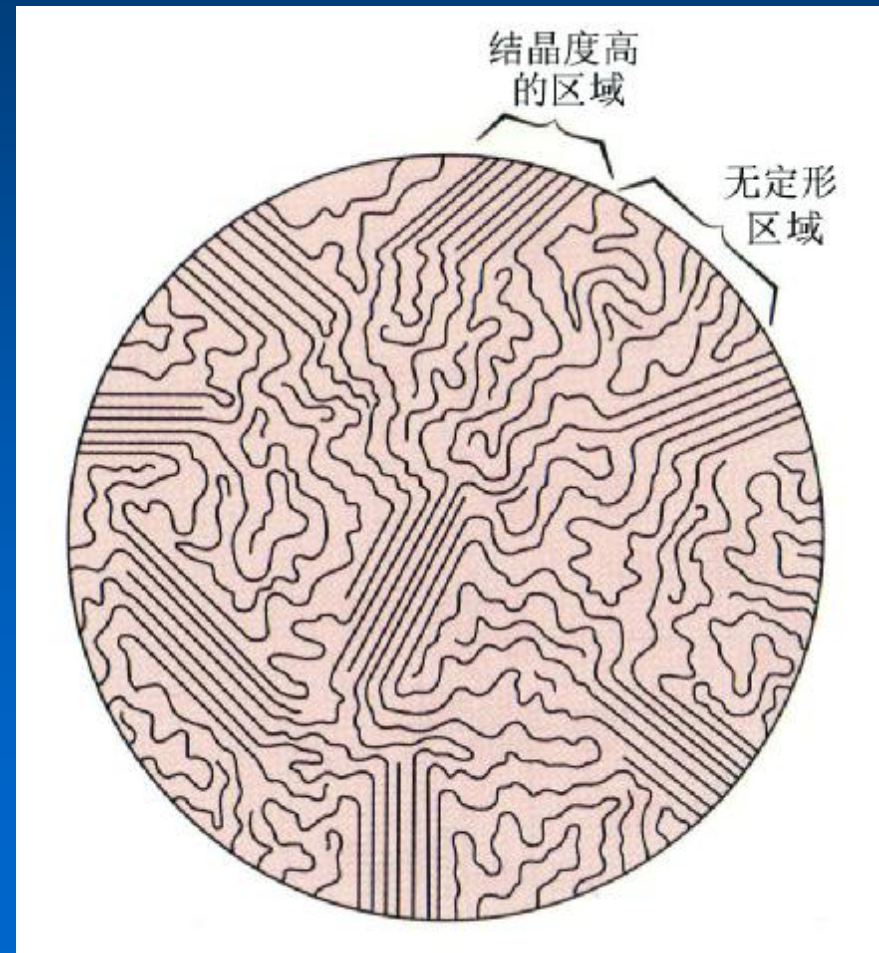
S 针对整个点阵排列,
 s 针对近邻原子排列。
对任何超结构,随着温度上升,无论长程有序参数和短程有序参数都降低,直到有序-无序转变的临界温度 T_c 时,长程有序参数 S 降为零,而短程有序参数 s 仍不会完全为零,随温度升高, s 也继续降低。

聚合物分子的排列

聚合物的分子是长链，它很难全部结晶，所以它的结构往往是晶态与非晶态的混合。

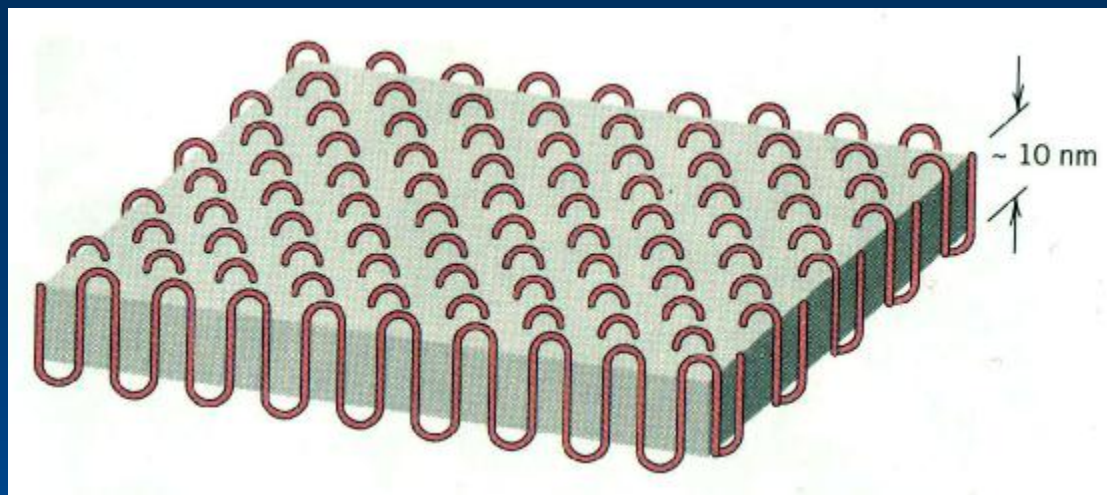
缨状微晶胞模型

由结晶度高的区域和非晶态区域组成，长链分子在晶区内及非晶区内延伸穿过，在晶区内基本规则排列（也存在非晶区），在非晶区内不规则排列



折叠链结晶模型

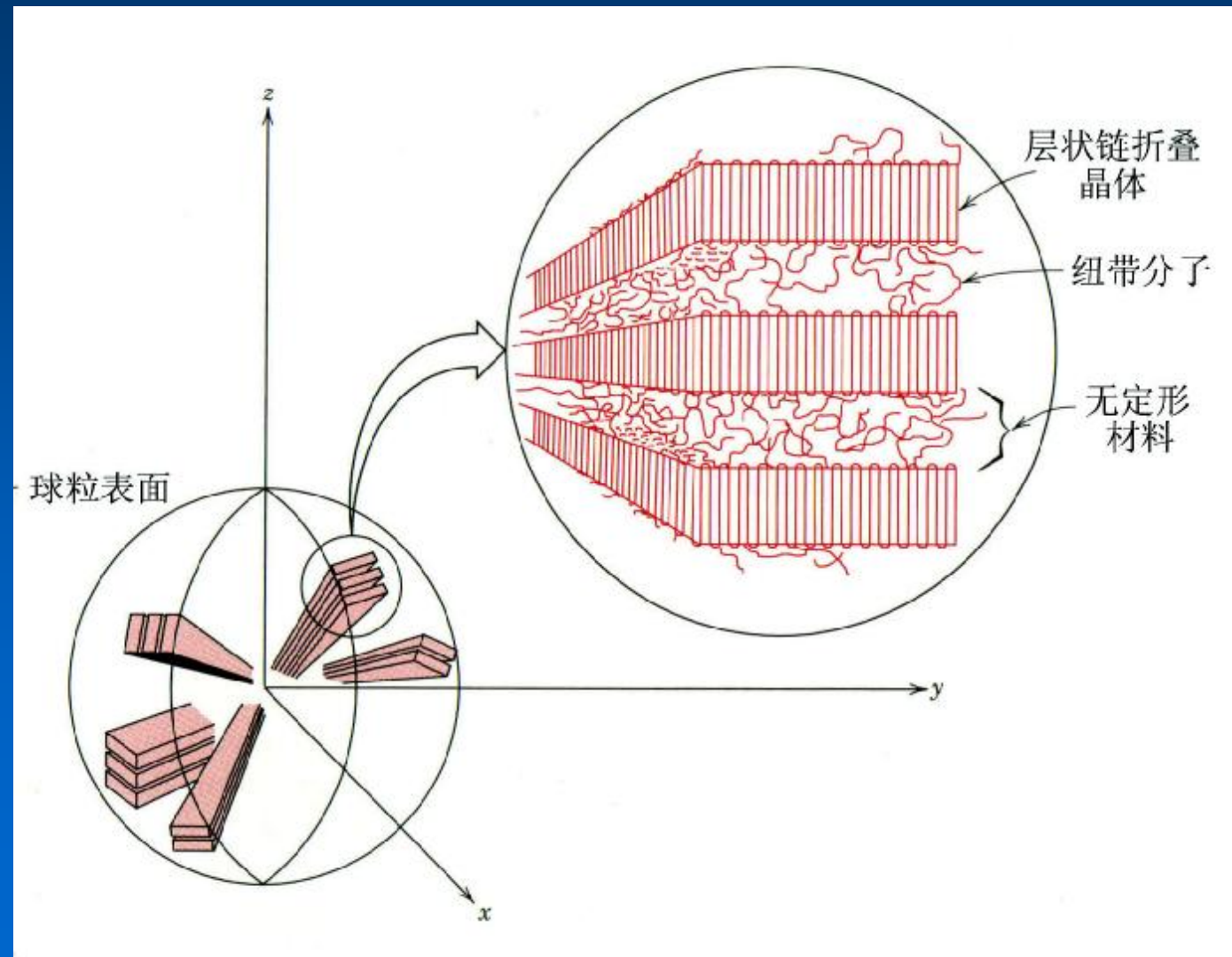
折叠成盘状，厚度约为10~20nm，长度约为10~20 μ m。一个分子链可以从一个晶区进入另一个晶区。



聚乙烯单晶的电子显微照片
20,000 \times



球粒结晶聚合物 球内是一组折叠层小晶粒以幅射状排列，晶粒间有少量非晶态。相邻球晶通过非晶材料相互贯通。



2.7 晶体缺陷 (Crystal Defect)

晶体结构完整地有规则排列只是理想情况。由于原子的热振动以及晶体的形成过程、加工过程及使用过程受到种种条件的影响，在实际的晶体结构中，原子（离子、原子团）并非完整地完全有规律排列的，它存在各种不完整性，即晶体缺陷。根据缺陷的尺寸特征，可以分为三类：

- ①点缺陷 (Point Defect)：晶体中的空位、间隙原子、杂质原子等是点缺陷。
- ②线缺陷 (Line Defect)：晶体中的位错就是线缺陷。
- ③面缺陷 (Plane Defect)：晶体中的晶界、相界、晶体表面、堆垛层错等是面缺陷。

尽管从整个晶体来看，原子（离子，原子团）是规则排列的，但在微观区域却存在不规则性（缺陷），这些不规则性对晶体很多物理化学过程以及性质起重要作用，它们在这些过程中常常扮演主要角色，而晶体的规则性只退居为舞台的背景。

关于线缺陷及面缺陷将在第6章和第7章详细讨论，这里只讨论点缺陷。

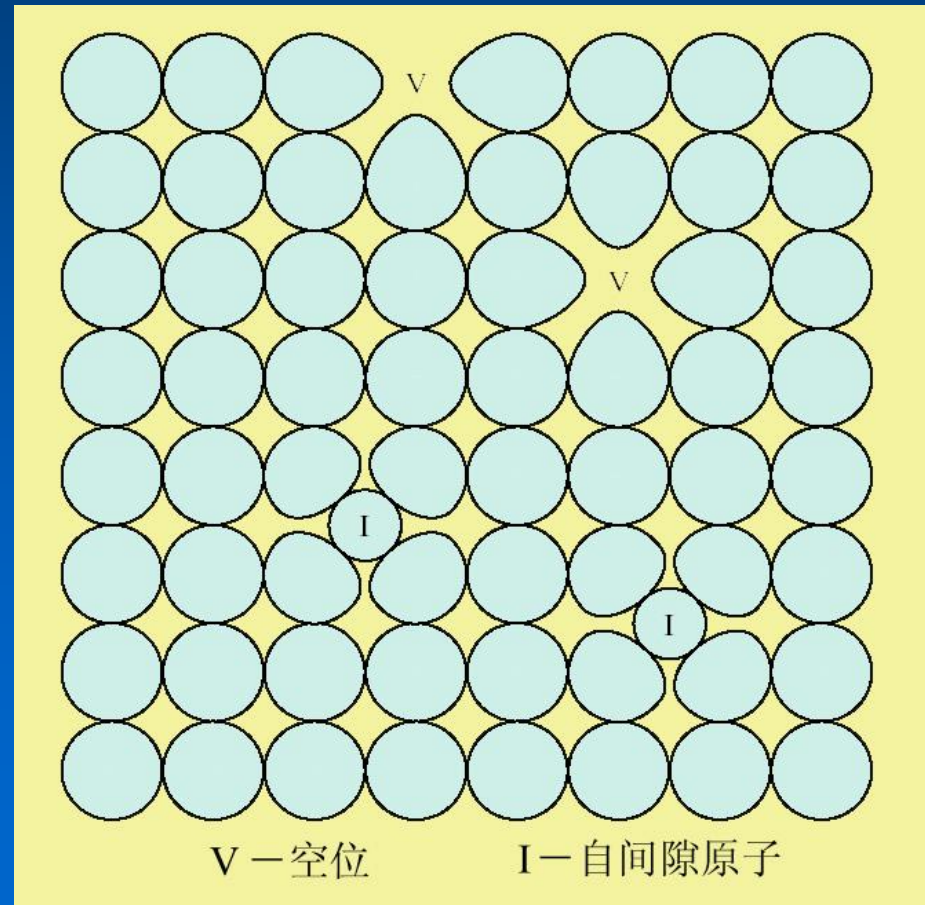
点缺陷

包括空位 (Vacancy)、自间隙原子 (Self-interstitial Atom) 或称自间隙 (Interstitialcy)。

空位是晶体中一个空的点阵位置，自间隙是一个原子挤入正常点阵之间的间隙中的原子。

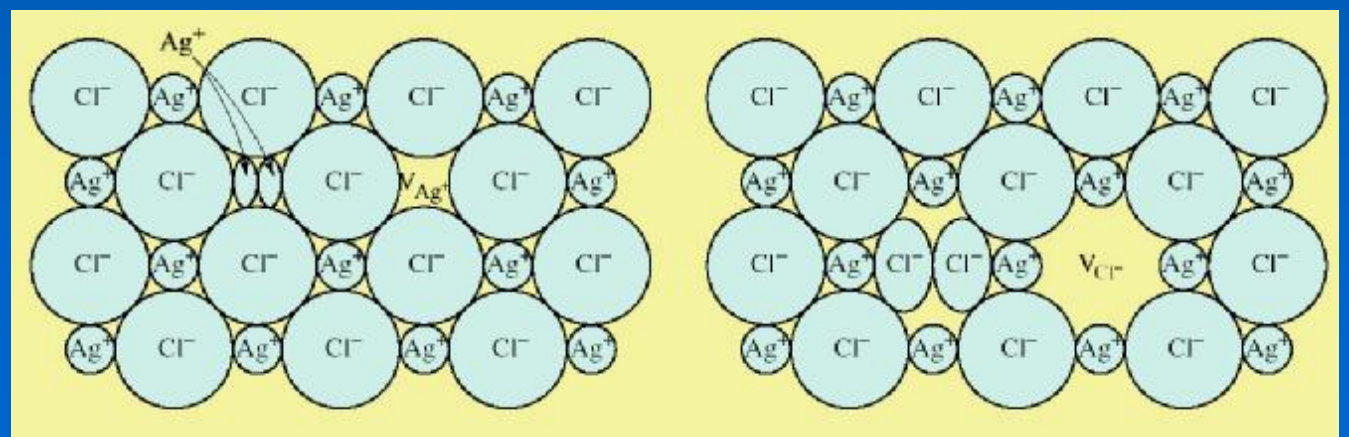
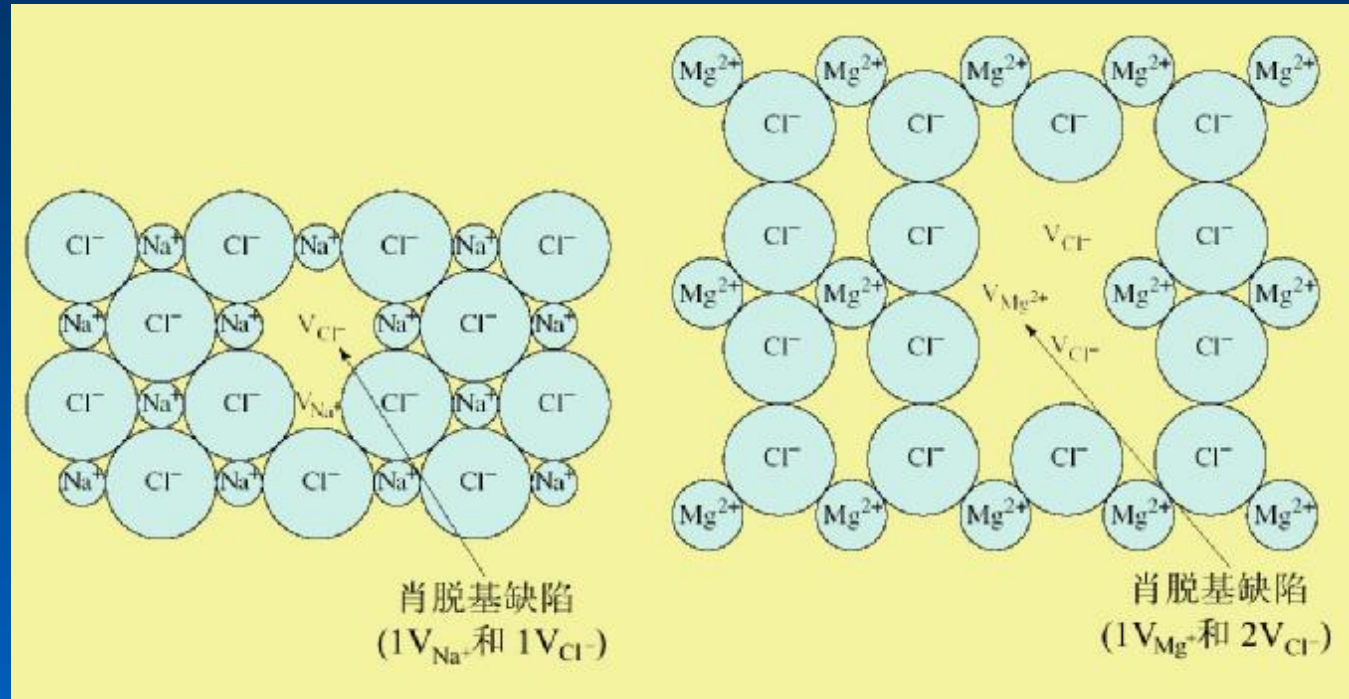
空位、自间隙等点缺陷的存在都会破坏晶体的规则排列，它们使邻近的原子发生位移，即晶体发生畸变，从而产生点阵应变能。使晶体的内能增加。

图中空位和自间隙附近的原子变形是示意表示产生的畸变。一般来说，自间隙原子本身也会产生畸变。



对于离子晶体，为了维持电性的中性，要出现空位团，空位团由正离子和负离子空位组成，其电性也是中性的，这称作肖脱基 (schottky) 缺陷。

另外，在产生空位是同时产生相同反性电荷的自间隙以保持晶体电的中性，这种缺陷称弗伦克尔 (Frenkel) 缺陷。



空位和自间隙存在使晶体的内能（和焓）增加，也使振动熵增加。产生一个空位（自间隙）所增加的焓及增加的振动熵分别称空位（自间隙）形成焓 ΔH_f 及形成熵 ΔS_f 。另一方面，空位（自间隙）的存在破坏了晶体的规则排列，因而有比完整晶体更大的组态熵。

设在 N 个点阵位置中有 n 个空位（自间隙）存在，引起系统的自由能变化 ΔG 为

$$DG = n(DH_f - TDS_f) - TDS_m = nDG_f - TDS_m$$

式中 ΔG_f 是空位形成自由能， ΔS_m 是组态熵变化。 ΔS_m 可表达为

$$DS_m = k \ln W = k \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

代回上式，得

$$DG = nG_f - Tk \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

利用Stirling近似式 $\ln N! \approx N \ln N - N$ 简化上式，并对 n 取导，求最小值

$$\frac{dDG}{dn} = DG_f + Tk \ln \frac{n}{N-n} = 0$$

因 n 比 N 小得多，空位浓度 $x_v=n/N\approx n/(N-n)$ ，故空位的平衡浓度 x_v 为

$$N_v \approx \frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{DG_f}{kT}\right) = \exp\left(\frac{DS_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{DH_f}{kT}\right)$$

讨论间隙原子的平衡浓度的方法按是相同的，只要把上式的形成焓形成和熵换成间隙原子的就可以了。

金属中的空位平衡浓度是很低的，即使在接近熔点温度也只有约 10^{-4} 。例如铝的 $\Delta H_f=73.3\times 10^3\text{J/mol}$ ， $\Delta S_f=20\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ，计算所得在靠近熔点的温度（933K）时的平衡空位浓度 $N_v=8.7\times 10^{-4}$ 。

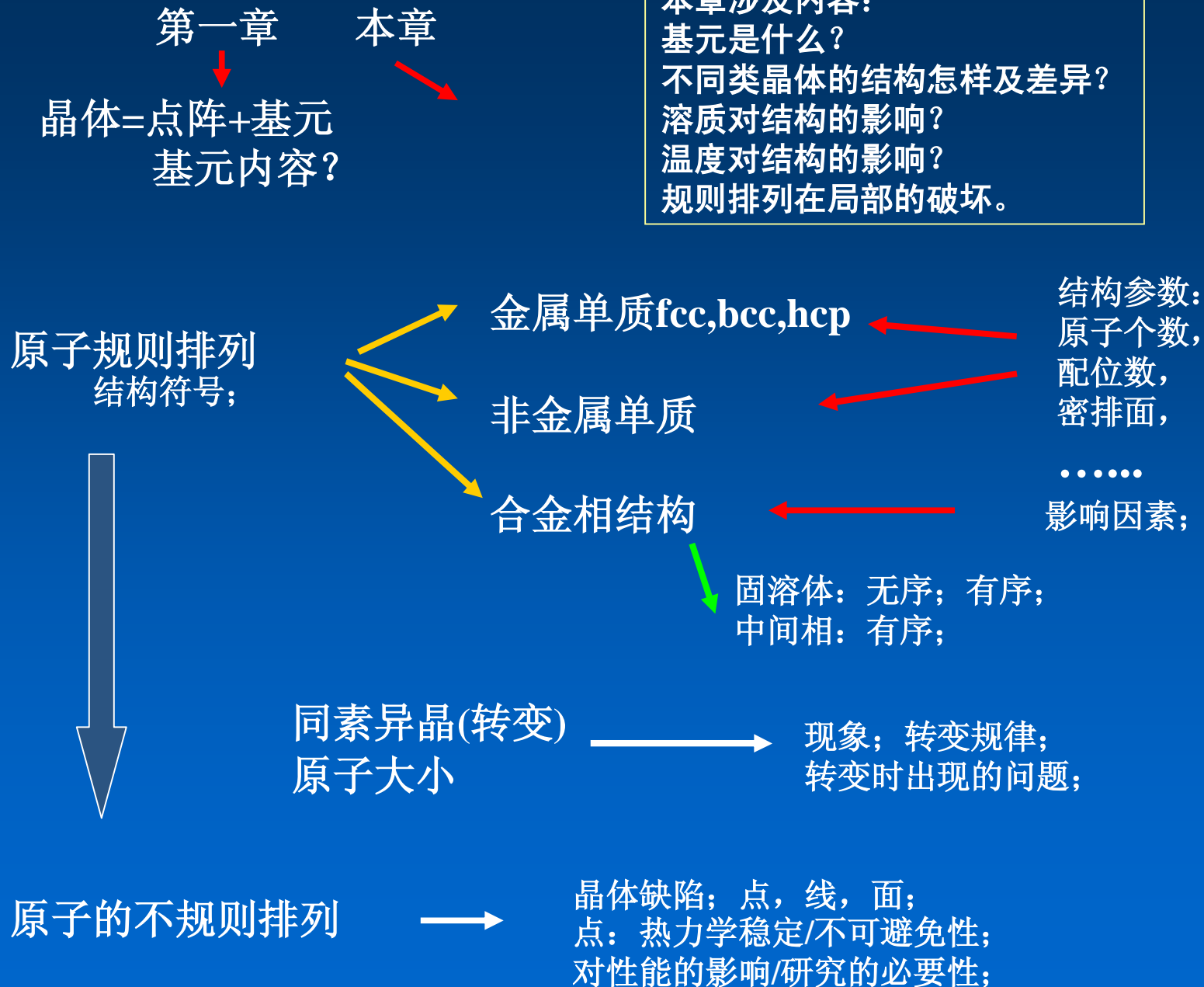
间隙原子的形成焓比空位的约大一个数量级，所以它的平衡浓度更是非常低，一般在接近熔点时也只有 10^{-15} 。

产生高空位浓度（过饱和空位）的方法

- 1) 激冷；
- 2) 大变形；
- 3) 辐射；



2 晶体结构



问题：在晶体中产生一个空位需要形成自由能（包括形成焓和热熵），为什么空位会有平衡浓度？解释为什么要获得极纯的物质是极其困难的？5分

